

3D05 He-HCN 錯体の分子間振動遷移の観測と分子間ポテンシャル

(九大院理¹・九大情基センター²) ○原田賢介¹・南部伸孝²・田中桂一¹

【序論】

He-HCN は極めて弱く結合した分子錯体であり、その結合エネルギー D_0 は 9.4 cm^{-1} である。結合が弱いため HCN 部分は自由回転に近い運動をしている¹⁾。この HCN の内部回転遷移や He と HCN の分子間伸縮振動遷移をミリ波領域で観測することにより分子間ポテンシャルについての知見が得られる。我々はこれまでに $j=1-0$ の内部回転基本音を観測・解析して実験値を再現する分子間ポテンシャルを報告した¹⁾。ここで j は HCN の内部回転の角運動量子数である。また

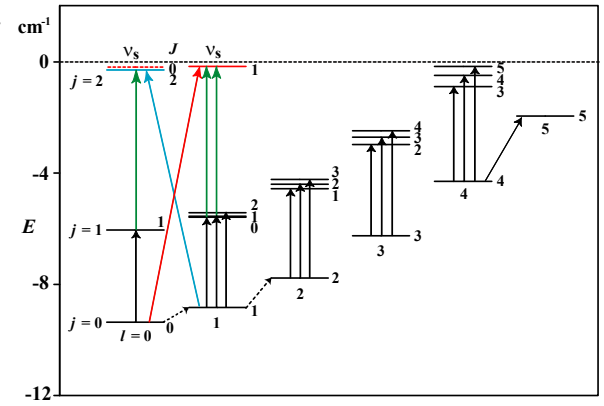


図 1. He-HCN の分子間振動遷移

解離限界付近に存在する分子間伸縮第 1 励起状態への分子間伸縮振動遷移を観測した(図 1)が、以前に報告した分子間ポテンシャルを用いた解析法¹⁾では遷移周波数を説明することは困難であった。今回、新たな解析法を用い観測遷移を精度良く再現する分子間ポテンシャルを得たので報告する。

【観測データ】

He-HCN のエネルギー準位および観測された分子間振動遷移を図 1 に示した。 l は錯体全体の回転の角運動量子数、 J は全角運動量子数である。内部回転基本音¹⁾ $j=1 \leftarrow 0$ (黒矢印)、倍音 $j=2 \leftarrow 0$ (青矢印)、分子間伸縮 ν_s (赤矢印)のほかにホットバンド $j=2 \leftarrow 1$ 、差バンド $\nu_s \leftarrow j=1$ (緑矢印)が観測された。また純回転遷移(点線)も MBER 法²⁾により報告されている。観測データは、

- (1) 解離限界以下に計 22 個の準位が存在し、そのうち 21 準位が観測されている、
 - (2) 内部回転遷移のみならず分子間伸縮振動遷移が観測されており、
- 分子間ポテンシャルを実験的に検証する良いモデルである。

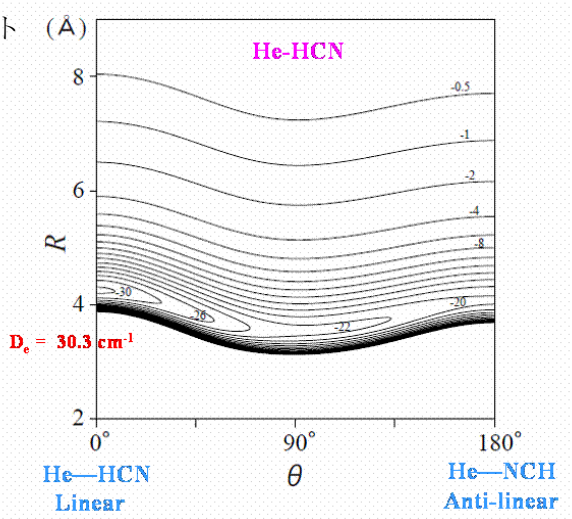


図 2. He-HCN の分子間ポテンシャル

【解析と考察】

観測された分子間振動遷移および純回転遷移の遷移周波数と超微細構造を再現するように分子間ポテンシャル $V(R, \theta)$ を決定した。 R は He と HCN の重心間距離、 θ は HCN 軸と錯体軸のなす角度である。これまでの解析法¹⁾では、理論計算³⁾で報告された分子間ポテンシャル $V_{\text{CCSD(T)}}(R, \theta)$ に外側から係数をかけ、実験値を再現するように

$$V(R, \theta) = V_{\text{CCSD(T)}}(R', \theta) \sum \epsilon_l P_l(\cos \theta) \quad \text{ここで} \quad R' = R \sum \gamma_l P_l(\cos \theta) \quad (1)$$

係数 ϵ_l, γ_l を決定していた。しかしこの方法では分子間伸縮振動の観測周波数を説明できなかった。そこで今回ポテンシャルパラメーターを直接決定する手法を用いた。

解析に用いた分子間ポテンシャル(2)は近距離項 V^{sh} と遠距離項 V^{as} よりなる。近距離項(3)は Born-Mayer 反発ポテンシャル $\exp(D-BR)$ に一般展開 $G(R, \theta)$ を掛けたものを用い、遠距離項(4)は通常の $1/R^6 \sim 1/R^8$ の展開式に Dumping 関数 f_n を掛けたものを用いた。近距離項のパラメーター9個、 $d_1 \sim d_4, b_0, b_2, g_{00}, g_{20}, g_{22}$, 遠距離項のパラメーター6個 $c_{30}, c_{32}, c_{71}, c_{73}, c_{82}, c_{84}$ を21本の観測周波数および超微細構造を再現するように決定した。解析の標準偏差は93 kHzであった。観測線幅800kHzと比較し実験精度内である。

得られたポテンシャル曲面を図2に示す。He-HCNはポテンシャル極小ではHe-HCN直線構造を持ち、解離エネルギー D_e は 30.3 cm^{-1} である。基底状態からの解離エネルギー D_0 は 9.32 cm^{-1} である。図2のポテンシャル曲面の $\theta=0^\circ, \theta=90^\circ, \theta=180^\circ$ における動径方向の断面を図3に示す。赤線は今回得られたポテンシャル、黒線は理論計算(CCSD(T))の結果³⁾である。今回のポテンシャル極小は理論計算より 1 cm^{-1} ほど深い。

D化物He-DCNについても同様の測定および解析を行いH種と良く対応するポテンシャルパラメーターを得た。併せて報告する。

He-DCNでは解離限界の上
に遠心バリアによる回転前
期解離を起こす準位が存在
し興味を持たれる。

He-HCN および He-DCN
の遠距離パラメーター
 $c_{30}, c_{32}, c_{71}, c_{73}$ を表1に示す
が両者の一致はよい。
実験値はCCSD(T)計算³⁾の
結果と良く一致している。

References

1. Harada et al. J. Chem. Phys., 117, 7041 (2002).
2. Drucker et al. J. Phys. Chem., 99, 2646 (1995).
3. Toczylowski et al. J. Chem. Phys., 114, 851 (2001).

$$V(R, \theta) = V^{\text{sh}}(R, \theta) + V^{\text{as}}(R, \theta) \quad (2)$$

$$V^{\text{sh}}(R, \theta) = G(R, \theta) \exp[D(\theta) - B(\theta)R] \quad (3)$$

$$G(R, \theta) = \sum_{n=0}^3 R^n \sum_{\ell=0}^4 g_{n\ell} P_\ell(\cos \theta)$$

$$D(\theta) = \sum_{\ell=1}^4 d_\ell P_\ell(\cos \theta)$$

$$B(\theta) = \sum_{\ell=0}^4 b_\ell P_\ell(\cos \theta)$$

$$V^{\text{as}}(R, \theta) = - \sum_{n=6}^9 \sum_{\ell=0}^{n-4} f_n(|B(\theta)R|) \frac{c_{n\ell} P_\ell(\cos \theta)}{R^n} \quad (4)$$

$$f_n(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}.$$

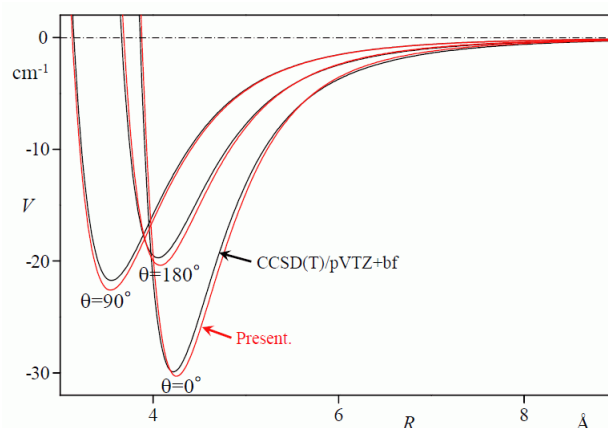


図3. He-HCNの動径方向ポテンシャル

表1. He-HCNの遠距離ポテンシャルパラメーター

	He-HCN	He-DCN	CCSD(T)	
c_{60}	18.425(62)	19.35(10)	19.1	au
c_{62}	6.11(33)	6.917(43)	6.3	au
c_{71}	33.17(58)	36.75(35)	33.7	au
c_{73}	20.31(90)	24.64(43)	24.7	au