

## 6 ハロゲン化金属塩中でのアンモニウムイオンの 回転状態の計算

(名工大工)

○尾崎芳昭

[序] アンモニウムイオンのような球形分子が比較的高い対称性をもつ格子内にあるとき、まわりとの分子間相互作用に基づき分子回転の束縛の程度はさまざまである。ここでは、 $(\text{ND}_4)_2\text{PdCl}_6$ などの6ハロゲン化金属塩中<sup>1)</sup>でのアンモニウムイオンの回転運動を調べる。正四面体型球形分子がまわりの基本的な立方格子中にあるとき、分子および格子の対称性から分子間ポテンシャルの形が決定される。展開の最初の2項より、4通りのタイプの結晶場が表現される。1体近似での回転エネルギーの計算より、どのタイプに当たる分子配向が安定性をもつかを検討する。

[計算方法] 立方対称の格子中の正四面体型分子の配向ポテンシャルは

$$V(\omega) = \beta_4 V_4(\omega) + \beta_6 V_6(\omega) \quad (1)$$

と表現される ( $\omega$  は分子の配向を示す Euler 角)。  $V_4(\omega)$ ,  $V_6(\omega)$  は正八面体対称で作られる関数である。その展開係数  $\beta_4$ ,  $\beta_6$  と、4通りの安定姿勢 Td, D2d, C3v, C2v との間に対応関係がある (図1)。  $\beta_4 < 0, \beta_6 < 0$  とその近傍で Td が、  $\beta_6 > 0$  の大部分で D2d が、そして  $\beta_4 > 0, \beta_6 < 0$  のかなりの部分で C3v が対応している。なお、C2v は C3v に準ずるため以下では省略する。 Td, D2d, C3v に対して、それぞれ 2,6,8 個の等価な配向をとることから、特有なトンネル分裂の回転準位が現れる。

[結果] (1)式のポテンシャルにおいて、 $\beta_6 > 0$  ( $\beta_4 = 0$ ) に対するエネルギー変化を示す (図2)。D2d に対応する部分を取り出した。熱容量からは 14 meV 程度の回転エネルギーが見出されており、そのときのエネルギー構造の詳細が推測されうる。

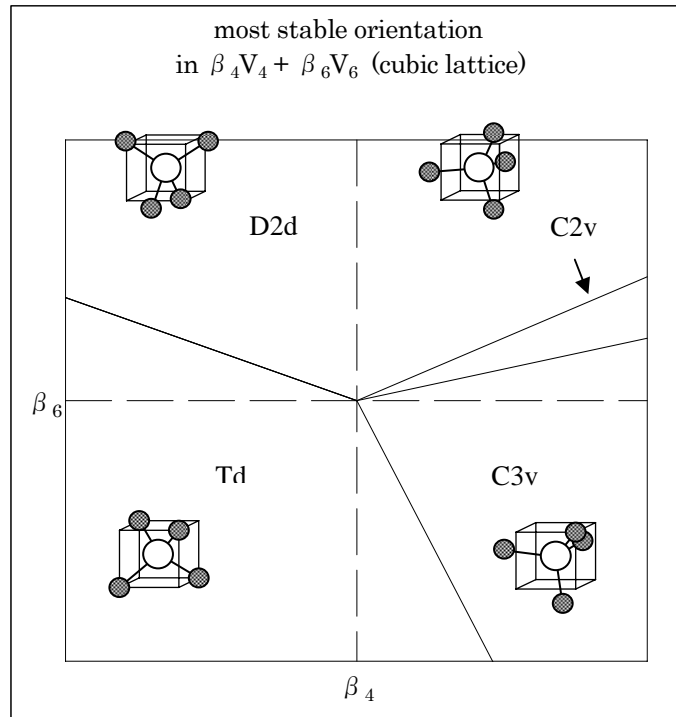


図 1

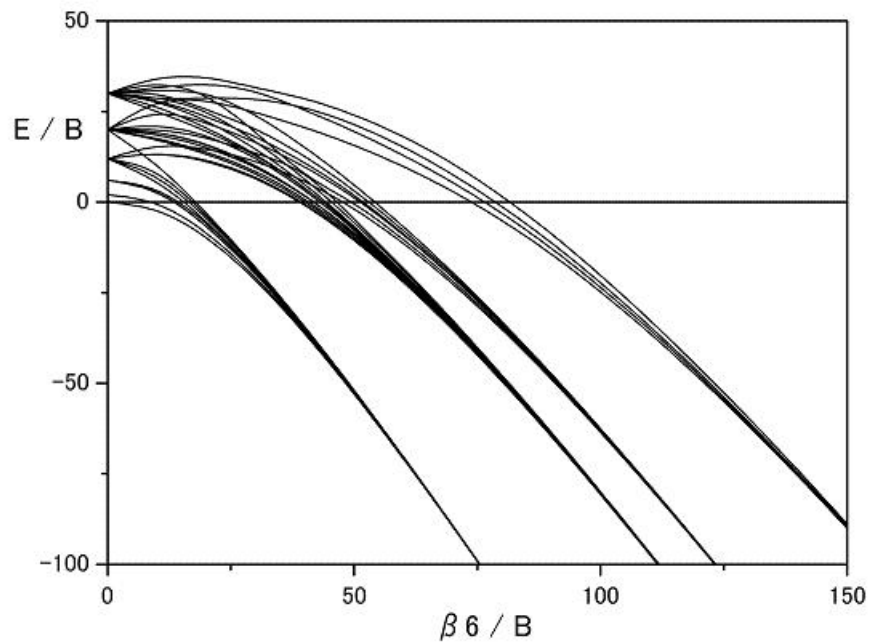


図 2

1) T. Matsuo, Pure Appl. Chem. **75**, 913 (2003).