

## Ne-NO および He-NO クラスターの分子間相互作用ポテンシャル

(東大院総合) ○住吉吉英、遠藤泰樹

**【序】** 星間空間におけるパラ水素や He との衝突による NO ラジカルの回転励起や回転脱励起過程の研究と関連して、NO と希ガス原子やパラ水素との分子間相互作用ポテンシャルを決定する研究が衝突散乱実験を中心に活発に行われてきた。一方、高分解能の分光実験からは、衝突散乱実験と相補的な情報が得られるため、大域的に分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定する目的には分光学的な情報も重要である。NO と希ガス原子からなる Ar-NO クラスターのマイクロ波分光による研究は Mills らによって初めて行われた[1]。我々はその複雑な振動回転スペクトルを分子間伸縮振動運動と NO のクラスター内回転運動を同時に考慮した自由回転子モデルを用いた解析によって、超微細構造まで実験精度内で再現する事に成功し、高精度な分子間相互作用ポテンシャルを決定した[2]。

最近我々は、Ne-NO および He-NO についてもフーリエ変換マイクロ波分光法を用いた高分解能分光研究を行い、Ar-NO と同様の解析手法を適用して、それらの分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定した。

### 【観測と分子間相互作用ポテンシャルの決定】

Ne-NO 及び He-NO の純回転遷移及び分子間振動回転遷移の観測にはフーリエ変換マイクロ波分光装置を用いた。バッファーガスにそれぞれ Ne および He を用いた以外は基本的に Ar-NO[2]と同様の条件で超音速ジェット中に生成した。ただし、Ar クラスターの生成は背圧数気圧程度で行ったのに対し、Ne クラスターでは 10 気圧程度に、更に He クラスターでは 30 気圧程度にまで加圧する必要があった。

エネルギー準位を記述するための分子固定座標は、希ガス原子(ここでは Rg と表記する)と NO の重心を結ぶ軸  $\mathbf{R}$  と NO 軸と  $\mathbf{R}$  が成す角  $\theta$  とで定義される Jacobi 座標を用いる (Rg...NO の配置が  $\theta = 0^\circ$ )。NO ラジカルの電子スピンを含む単体の全角運動量  $j$  の  $\mathbf{R}$  への射影を量子数  $P$  で表すとき、基底状態である  $j = 0.5$  では  $P = \pm 0.5$  が存在する。 $P = -0.5$  がエネルギー的に低いが、2つの状態は近接している。Ne-NO では両状態内の純回転遷移とそれらの間を結ぶ振動回転遷移を超微細構造も含め合計 56 本観測した。一方、He-NO については  $P = -0.5$  状態の最も低い純回転遷移のみを超微細構造も含め 6 本観測した。

Rg-NO の相互作用ポテンシャルは、非直線構造 ( $\theta \neq 0^\circ$ ) において NO の不対電子が分子平面に存在するか ( $A'$ )、あるいは面外 ( $A''$ ) に存在するかにより 2つにわかれる。これら 2つのポテンシャルの和  $(V_{A'} + V_{A''})/2$  と差  $(V_{A''} - V_{A'})/2$  に対応した、平均ポテンシャル  $V_{\Pi}(R, \theta)$  と差ポテンシャル  $V_2(R, \theta)$  を定義する。これらのポテンシャルは、斥力相互作用項  $V_{\alpha}^{\text{sh}}(R, \theta)$  と  $R^{-6}$  の距離依存性をもつ引力相互作用項  $V_{\alpha}^{\text{as}}(R, \theta)$  の和として表し ( $\alpha = \Pi$  は  $V_{\Pi}$ 、 $\alpha = 2$  は  $V_2$  に対応)、それぞれの項は更に、

$$V_{\alpha}^{\text{sh}}(R, \theta) = G_{\alpha}(R, \theta) \exp[B_{\alpha}(\theta)R] \quad (1)$$

$$V_{\alpha}^{\text{as}}(R, \theta) = \sum_{l=m}^{l_{\text{max}}} f_{\alpha}(|B_{\alpha}(\theta)R|) \frac{C_{\alpha}^l}{R^6} P_l^m(\cos \theta) \quad (2)$$

の関数形で近似した。また角度依存性を考慮するためにルジャンドル陪関数  $P_l^m$  を用いて、それぞれ  $B_{\alpha}(\theta) = \sum_l b_{\alpha}^l P_l^1(\cos \theta)$  および  $G_{\alpha}(R, \theta) = \sum_{l=m} (g_0^l + g_1^l R) P_l^m(\cos \theta)$  のように展開した。ただし  $P_l^m$  の  $m$  は  $V_{\Pi}(R, \theta)$  では  $m=0$ 、 $V_2(R, \theta)$  では  $m=2$  である。 $b_{\alpha}^l$ 、 $g_{0,\alpha}^l$ 、 $C_{\alpha}^l$  などの係数は最小 2 乗法解析における最適化パラメータである。(2)式中の係数  $f$  は、近距離における引力相互作用を過大評価しないように  $R \rightarrow 0$  で  $f(R) \rightarrow 0$  となる damping 項である。

最小 2 乗法による解析では、RCCSD(T)/aug-cc-pVQZ+bf レベルの *ab initio* 計算で得られた結果を初期値とした。決定したポテンシャルパラメータを Table に示す。右側には初期値として用いた *ab initio* 計算の値を示した。Ne-NO クラスタについては、結合エネルギーの角度依存性と結合距離に関する係数を精度よく決定する事ができた。一方、He-NO については現在のところ  $P = -0.5$  状態内の純回転遷移しか観測できていないため、決定できるパラメータは極めて限られており、また残差も実験精度より大きい。これについては、精度よくポテンシャルを決定するために、現在より多くの遷移を観測すべく測定を進めている。

講演では決定した一連の Rg-NO (Rg: Ar, Ne, He) の分子間ポテンシャルの詳細とそれらの違いについて議論する。

**Table Optimized Potential Parameters <sup>a</sup>**

	Ne-NO		He-NO	
	Fitted	<i>ab initio</i>	Fitted	<i>ab initio</i>
$g_{0,\Pi}^0 \times 10^{-7} (\text{cm}^{-1})$	4.1176 (11)	4.1252843	1.5012960 (50)	1.5107684
$g_{0,\Pi}^1 \times 10^{-7} (\text{cm}^{-1})$	-0.7391 (47)	-0.7328221		
$g_{0,\Pi}^2 \times 10^{-7} (\text{cm}^{-1})$	6.0415 (17)	6.0372272		
$g_{0,\Pi}^3 \times 10^{-7} (\text{cm}^{-1})$	-0.2774 (12)	-0.2700049		
$C_{\Pi}^0 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^6)$	-1.3807 (14)	-1.33784		
$C_{\Pi}^1 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^6)$	-0.0969 (35)	-0.17171		
$C_{\Pi}^2 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^6)$	-0.3550 (12)	-0.32031		
$g_{0,2}^2 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1})$	-6.6487 (12)	-6.65795	-2.0812 (60)	-2.17414
$g_{0,2}^3 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1})$	-3.6159 (18)	-3.64311		
$g_{0,2}^4 \times 10^{-5} (\text{cm}^{-1})$	-8.9560 (53)	-8.76397		
$\sigma_{\text{fit}} (\text{kHz})$	12.4		239	

<sup>a</sup> The numbers in parentheses are 1  $\sigma$ .

## 【文献】

- [1] P. D. A. Mills, C. M. Western, and B. J. Howard, *J. Chem. Phys.* **90**, 4961 (1986).  
 [2] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **127**, 184309 (2007)  
 住吉吉英、遠藤泰樹 2007 年分子科学討論会予稿集 3D06