

# 4P018 He-HCN および H<sub>2</sub>-HCN の分子間ポテンシャル

(九大院理) ○原田賢介・山中里沙・萩 健介・田中桂一

## Intermolecular Potential Energy Surface of He-HCN and H<sub>2</sub>-HCN.

Kensuke HARADA, Risa YAMANAKA, Kensuke HAGI, and Keiichi TANAKA (Kyushu University)

The internal rotation bands of the He-HCN and H<sub>2</sub>-HCN complexes have been measured by millimeter-wave absorption spectroscopy combined with a pulsed-jet expansion technique. The potential energy surfaces of these complexes are fitted to reproduce the observed transition frequencies. For He-HCN, the bound states over the zero point dissociation energy were observed. Quasi-bound levels are also predicted and discussed. For the H<sub>2</sub>-HCN complex, we have observed the internal rotation bands of the *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN. Averaging the intermolecular potential energy surface by CCSD(T) level *ab initio* calculation for the orientations of the hydrogen molecule, we obtained the effective intermolecular potential for *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub>-HCN. We multiplied the scaling function to the *ab initio* effective potential and fitted the scaling parameters to reproduce the observed internal rotation transition frequencies. We will discuss the difference of the intermolecular potentials of *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub>-HCN.

He-HCN および H<sub>2</sub>-HCN は弱く結合した分子錯体で、HCN 部分および H<sub>2</sub> 部分は自由回転に近い運動をしている。我々は、これらの分子錯体の内部回転バンドをミリ波ジェット分光法により観測し、観測スペクトルを再現するように分子間ポテンシャルをフィットした。本研究では得られた分子間ポテンシャルとそれから予想される各分子錯体の性質について議論する。

【He-HCN】ミリ波ジェット分光法により観測された He-HCN のエネルギー準位を図 1 に示した。ここで  $j$  は HCN の内部回転の角運動量量子数、 $l$  は錯体全体の回転の角運動量量子数、 $J$  は全角運動量量子数である。

$j = 1 \leftarrow 0$  の内部回転基本音および解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態 ( $j = 2$ ) および分子間伸縮第 1 励起状態 ( $v_s$ ) への分子間振動遷移を観測した<sup>1,2)</sup>。D 化物についても同様の遷移を観測し、両同位体種について観測スペクトルを再現するように分子間ポテンシャル  $V(R, \theta)$  をフィットした。 $R$  は He と HCN の重心間距離、 $\theta$  は HCN 軸と錯体軸のなす角度である。得られた分子間ポテンシャルを図 2 に示す。動径方向の極小におけるポテンシャルが  $\theta$  に対してどう変化するかを示した図である。極小は He-HCN 直線構造を持ち、解離エネルギー  $D_e$  は  $29.9 \text{ cm}^{-1}$  である。今回得られたポテンシャルは、HCN 部位の内部振動については平均を取ったものであり、He-HCN と He-DCN では内部振動の効果により異なっても良い。MEP にそったポテンシャルの高さは H 種と D 種で大部分の領域で  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  以内で一致しており、 $\theta = 0^\circ$  (He-HCN 直線構造) の付近のみ  $0.53 \text{ cm}^{-1}$  D 種の方が

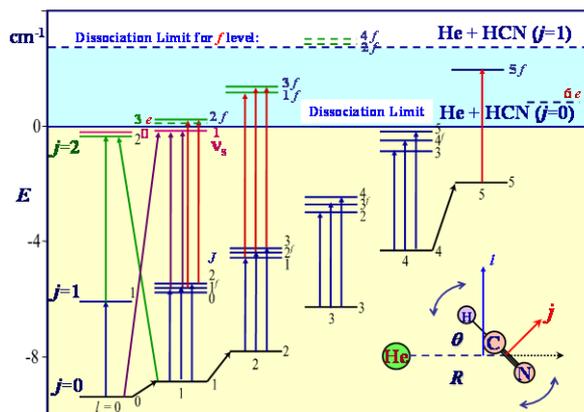


図 1. He-HCN のエネルギー準位

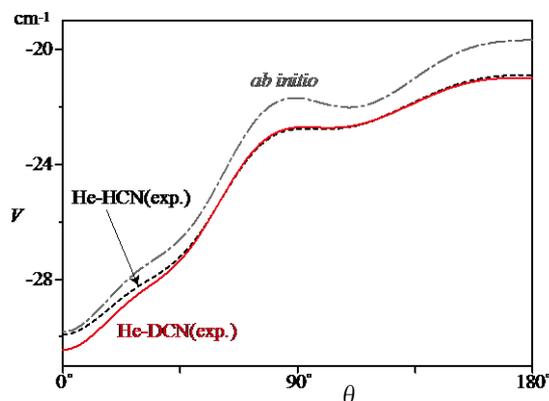


図 2. MEP にそった分子間ポテンシャル

低い。Ab initio 計算より報告されているポテンシャルと比べ今回得られたポテンシャルは  $0.1 \sim 1.2 \text{ cm}^{-1}$  全体に低く、異方性は  $1.1 \text{ cm}^{-1}$  小さい。分子間ポテンシャルから計算すると H 種で 4 つ、D 種で 3 つの結合状態がゼロ点解離エネルギー ( $D_0=9.32 \text{ cm}^{-1}$ ) より上に存在する。これらの準位への遷移も図 1 に示すように観測された。これらの準位は、

$-(-1)^J$  のパリティを持ち、 $f$  準位とラベルされる。パリティ対称性は、解離の過程では保存されるためこれらの準位は HCN 分子の回転が 1 つ励起された状態(図 1 点線)にしか解離できない。そのため、これらの準位は全エネルギーが正であるにもかかわらず安定な結合状態である。さらに遠心バリアーにより回転前期解離を起こす準位の存在が表 1 に示すように予想される。解離寿命は Hazi と Taylor の方法により計算した。内部回転の緩和を伴う前期解離は通常の回転前期解離より 1 桁遅く、解離の早さはポテンシャル異方性 ( $V_1$ ) と HCN の回転定数  $b$  の比の二乗 ( $V_1/b^2$ ) に比例する。

【H<sub>2</sub>-HCN】 観測した *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN の内部回転基本音を図 3 に示すように帰属した。まず H<sub>2</sub> をクラスター軸 ( $z$  軸) とそれに垂直な  $x$  軸 (面内) および  $y$  軸 (面外) に配向させたときの様々な HCN の配向  $\theta_1$  および分子間距離  $R$  について CCSD(T) レベルの ab initio 計算を行った。それぞれの水素の配向についてのポテンシャルを  $V_z(R, \theta_1) \cos^2 \theta_2 + V_x(R, \theta_1) \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi + V_y(R, \theta_1) \sin^2 \theta_2 \sin^2 \phi$  と結合したものを分子間ポテンシャルとして計算した。ここで  $\theta_2$  は H<sub>2</sub> とクラスター軸のなす角、 $\phi$  は H<sub>2</sub> と HCN のねじれ角である。H<sub>2</sub> の内部回転の波動関数がパラおよびオルト状態では球面調和関数  $Y_{00}$  および  $Y_{10}$  に極めて近くなるとしてそれぞれの状態で期待値を計算すると、パラおよびオルト状態の有効ポテンシャルは  $(1/3)V_z + (1/3)V_x + (1/3)V_y$  および  $(3/5)V_z + (1/5)V_x + (1/5)V_y$  となる。

オルト種では有効ポテンシャルに次のようにスケールリングファクターを掛け

$$V^{\text{eff}}(R, \theta_1) = V_{\text{CCSD(T)}}^{\text{eff}}(\gamma_0 R, \theta_1) (\varepsilon_0 + \varepsilon_1 P_1(\cos \theta_1) + \varepsilon_2 P_2(\cos \theta_1))$$

実測を再現するように  $\gamma_0$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  をフィットした。0.8~8.2  $\text{cm}^{-1}$  の波数範囲で 14 本の回転および内部回転遷移が帰属されている。パラメーター 4 個でこれらの遷移を  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  の精度で再現した。得られたオルト種の有効ポテンシャルを図 4 に、計算から得られたパラ種の有効ポテンシャルを図 5 に示す。オルト種の方が結合が強い。オルト種は HCN の N 側、パラ種は H 側に水素が付く。オルト種の PES は観測された内部回転状態の波動関数から  $\theta_1=90^\circ$  と  $180^\circ$  付近のみが良く決まっていると考えられる。

1. JCP, 117, 7041(2002).

2. 分子構造討論会 3D05 (2007).

Metastable States of He-HCN						
$j$	$l$	$J$	$E(\text{cm}^{-1})$	$V_{\text{max}}(0^\circ)$	$\Delta v(\text{MHz})$	$\Gamma(\text{ns})$
<i>e</i> -state (HCN: $j=0$ , $0 \text{ cm}^{-1}$ )						
1	5	6	0.741	2.848	89	1.8
2	1	3	0.312	0.453	7500	0.021
<i>f</i> -state (HCN: $j=1$ , $2.956 \text{ cm}^{-1}$ )						
2	3	2	3.007	$V_{\text{max}}+2b$ 3.118	11	14
2	3	4	3.244	3.918	10	16

表 1. 前期解離する状態とその寿命

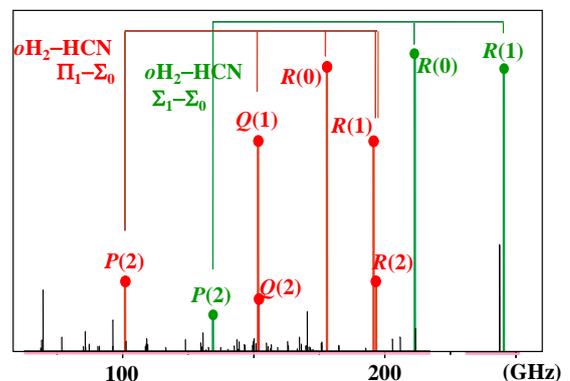


図 3. H<sub>2</sub>-HCN の分子間振動遷移

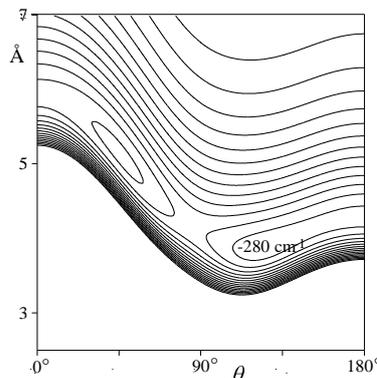


図 4. *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN の PES

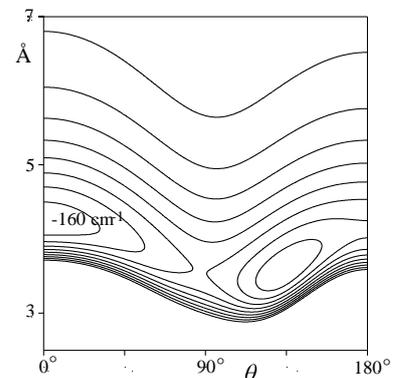


図 5. *para*-H<sub>2</sub>-HCN の PES