

4P016

He-HCN の解離限界付近のエネルギー準位と有効分子間ポテンシャル
(九大院理・九大宇宙天気センター) ○原田賢介・田中桂一

Effective intermolecular potential function of He-HCN and energy levels near the dissociation limit.

(Kyushu University) Kensuke HARADA and Keiichi TANAKA

The He-HCN complex is a weakly bound complex. We have observed the the $j=1-0$ and $2-1$ internal rotation and intermolecular stretching bands of He-HCN and He-DCN by millimeter-wave absorption spectroscopy. The upper state of several observed transitions were found to be located above the "dissociation limit" (D_0). These levels are bound due to the parity conservation. The potential energy surface (PES) fitted to the observed transitions has a global minimum in the linear He--HCN configuration with a depth of 29.9 cm^{-1} and has a saddle point at the anti-linear He--NCH configuration. Life times of several quasi-bound levels are predicted for both isotopic species.

【序論】

He-HCNは極めて弱く結合した分子錯体 ($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$)で、HCN部分は自由回転に近い運動をしている。我々のミリ波分光で決定されたHe-HCNのエネルギー準位を図1に示す。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。

矢印は観測された遷移で、 $j=1-0$ の内部回転基本音(青矢印)ばかりでなく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(図1 緑、赤、紫矢印)も観測された。赤矢印で示す遷移の上側の準位は、通常の解離エネルギー(D_0)より高いエネルギーを持つが、 $(-1)^l$ のパリティを持ち、 f 準位とラベルされる。解離過程ではパリティは保存されるため f 準位は HCN 分子の回転が1つ励起された状態(D_1)にしか解離できない。そのため D_0 から D_1 の間に存在する f 準位は安定な結合状態である。

観測された分子間振動遷移の遷移周波数を再現する有効分子間ポテンシャルを決定し、解離限界付近に存在する前期解離する準位の寿命を予想したので報告する。

【解析】

解析には次式で示す Born-Mayer 反発ポテンシャルと、 $1/R^6$ から $1/R^9$ までの遠距離漸近展開引力項を Tang-Toennies ダンピング関数 f_n で結合したポテンシャルを用いた。

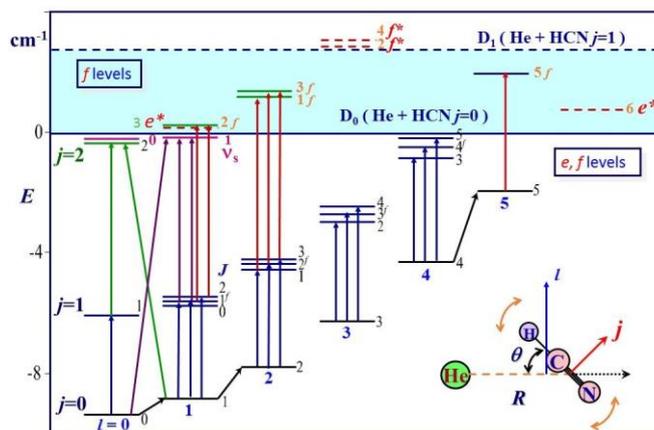


Fig. 1. He-HCN のエネルギー準位

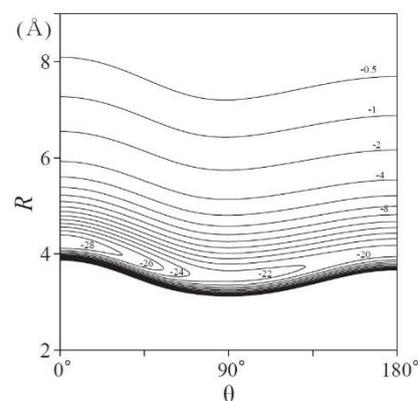


Fig. 2. He-HCN の分子間ポテンシャル

$$V(R, \theta) = g \exp[d - \beta R] - \sum_{n=6}^9 \frac{f_n}{R^n} c_n \quad (1)$$

R は He と HCN の重心間距離、 θ は HCN とクラスター軸のなす角である。 d, β, c_n は θ の関数でさらにルジャンドル関数 $P_n(\cos\theta)$ で展開した。振動回転線 27 本を再現するようにパラメーター 17 個を決定した。実験値を再現する有効分子間ポテンシャルの等高線図を図 2 に示す。解析の標準偏差は 32kHz で観測線幅の 1/25 であった。

【考察】

得られた図 2 の有効分子間ポテンシャルは、He—HCN 直線構造の位置に $D_e = 29.9 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギー極小を持ち、 9 cm^{-1} 上の He—NCH 直線構造の所にポテンシャル鞍点を持つ。ゼロ点振動準位は鞍点のさらに 11.5 cm^{-1} 上にあり $D_0 = 9.316 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。

得られた遠距離ポテンシャルパラメーターを表 1 に示す。遠距離項は H 種および D 種で良く対応しており、Hutson により見積もられた誘起力と分散力²⁾の和とも良く対応している。物理的に意味のある遠距離パラメーターが得られていると考えられる。誘起力および分散力は同じ R, θ 依存性を持つため、実験的には独立に決めることは出来ず、得られた遠距離項は両方の効果を合わせたものと考えられる。今回得られた c_{73} が Hutson の値と異なるのは、今回の値が、実験的に決定できなかった c_{93} の効果を含むためである。

今回の解析で、解離限界付近のエネルギー準位を再現する分子間ポテンシャルが得られたので解離限界付近に存在する準安定状態を予想できる。準安定状態のエネルギーと寿命 τ は Hazi-Taylor の stabilization method³⁾によって計算した。結果をまとめて表 2 に示す。 ΔE は解離状

態 (e 状態では D_0 、 f 状態では D_1) よりエネルギーがどれだけ高いかを示す。 ΔV は解離準位からのバリアの高さで、これらの状態はすべてトンネル効果により前期解離する準位である。寿命は準安定状態の波動関数の phase shift のエネルギー依存性をフィットする方法でも見積もったが、表 2 とほぼ同じ値が得られた。表 2 の前期解離する準位のうち、 $J=6$ の回転前期解離する状態は、寿命による線幅の広がり $\Delta \nu$ が 1MHz ほどで、スペクトルの線幅の広がりとして検出できる可能性があるため、ミリ波・ミリ波二重共鳴による測定を計画中である。

¹J. Chem. Phys. **117**, 7041(2002). ²J. Chem. Phys. **105**, 440 (1996). ³Phys. Rev. **A1**, 1109 (1970).

Table 1 Long Range Potential Parameters of He-HCN (in au unit)

		He-HCN	He-DCN	Theory ^a
R ⁻⁶	C_{60}	16.353(60)	16.924(42)	15.0
	C_{62}	4.480(123)	5.673(96)	3.8
R ⁻⁷	C_{71}	28.593(98)	29.124(130)	26.0
	C_{73}	26.19(30)	27.244(77)	10.7
R ⁻⁸	C_{80}	280.4(40)	230.4(29)	
	C_{82}	484.2(86)	379.9(75)	
	C_{84}	118.01(52)	115.17(114)	
R ⁻⁹	c_{91}	906.3(134)	822.0(86)	

$c_6(\theta) = c_{60} + c_{62}P_2(\cos\theta)$ a) J. Chem. Phys. 1996, 105, 440.
 $c_7(\theta) = c_{71}P_1(\cos\theta) + c_{73}P_3(\cos\theta)$

Table 2. Metastable States of He-HCN

j	l	J	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$\Delta V(0^\circ)$	$\Delta \nu(\text{MHz})$	$\tau(\mu\text{s})$
He-HCN e -state ($D_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$)						
0	6	6	0.7509	2.848	1.11	0.143
2	1	3	0.32	0.453	67.	0.0024
He-HCN f -state ($D_1 = 2.956 \text{ cm}^{-1}$)						
2	3	2	0.0061	0.162	0.146	1.09
2	3	4	0.2978	0.962	0.074	2.2