

1Pp048 He-HCN 錯体の分子間伸縮及び内部回転バンドの観測による分子間ポテンシャル曲面の決定

(九大院理・分子研・九大情基センター)

○原田賢介・田中桂一・田中武彦・南部伸孝・青柳睦

He-HCN の分子間伸縮及び内部回転バンドを観測し、分子間ポテンシャルを実験的に決定したので報告する。He-HCN は解離エネルギー D_0 が約 9 cm^{-1} の極めて弱く結合した分子錯体である。HCN 部位は自由回転に近い運動をしている。分子間伸縮の第一励起状態及び内部回転の第二励起状態は解離エネルギーのごくわずかに下に存在すると推定されている⁽¹⁾。

「実験」

HCN を 0.3% 含む He ガスを二連パルスジェットノズルから押し圧 20 atm で噴射した。多重反射光学系によりミリ波ビームを超音速ジェット中で 10 往復させ、生成した He-HCN の分子間振動遷移による吸収を観測した。回転温度は 3K であった。150-300 GHz 領域を観測し、以前報告した He-HCN の $j=1 \leftarrow 0$ の内部回転基本音⁽¹⁾に加え、今回新たにホットバンド ($j=2 \leftarrow 1$) 及び倍音 ($j=2 \leftarrow 0$) を観測した。さらに分子間伸縮バンド ν_s 及び差バンド $\nu_s \leftarrow j=1$ を観測した (図 1)。スペクトルは窒素核の核四極子相互作用により 2~3 本に分裂して観測された。

He-HCN のエネルギー準位を図 2 に示す。エネルギー準位は HCN の内部回転の量子数 j 、クラスターの回転量子数 l 、全角運動量量子数 J ($J=j+l$) により表される。今回観測された遷移はすべて $j=2, l=0, J=2$ 準位あるいは $\nu_s, j=0, l=1, J=1$ 準位に関連する遷移である。コンビネーションディフレンスから今回の帰属が確認された。分子間伸縮の第一励起状態 (ν_s) 及び内部回転第二励起状態 ($j=2$) は解離エネルギーの 0.26 cm^{-1} 及び 0.36 cm^{-1} 下に存在する。

図 1 観測されたスペクトル

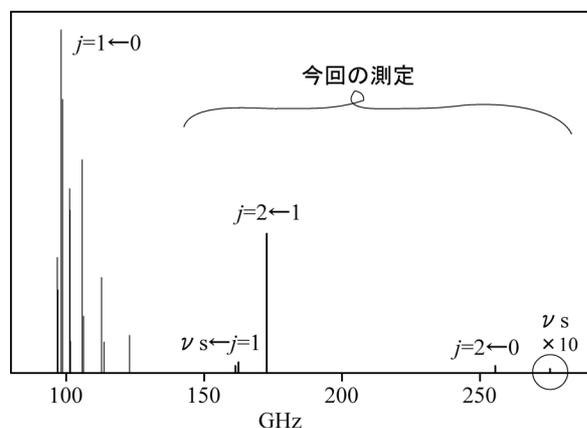
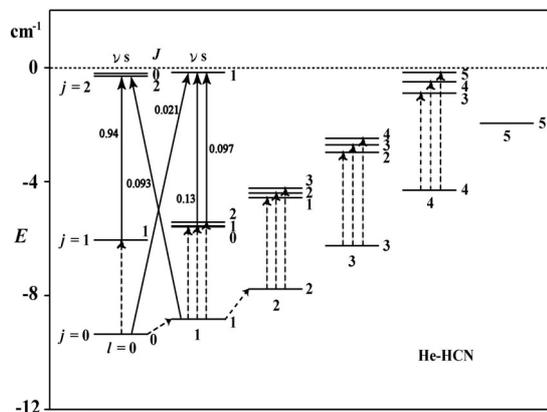


図 2 He-HCN のエネルギー準位 (実線が今回観測された遷移)



「解析」

高精度理論計算²⁾で報告されたポテンシャル $V_{\text{CCSD(T)}}(R, \theta)$ に係数をかけ、

$$V(R, \theta) = V_{\text{CCSD(T)}}(R', \theta) \sum \varepsilon_n P_n(\cos \theta) \quad \text{ここで } R' = R \sum \gamma_n P_n(\cos \theta)$$

実験で観測した遷移周波数及び核四極子分裂を再現するように最小自乗法により係数 ε_n , γ_n を決定した。 R は重心間の結合距離、 θ はクラスター軸と HCN 軸のなす角である。さらに遠距離引力ポテンシャルの $1/R^6$ の分散力項の係数 C_6 も決定した。HCN 部位の回転定数 b 及び HCN 軸方向の核四極子相互作用定数 eQq_m は HCN 分子の値に固定した。

「考察」

決定した He-HCN の分子間ポテンシャル面を図 3 に示す。このポテンシャルは観測された遷移周波数を標準偏差 300kHz で再現する。He が HCN の H 側についていた位置が最もエネルギーが低く解離エネルギー(D_e)は 30.5cm^{-1} である。He-NCH 構造($\theta=180^\circ$)の所に 1cm^{-1} 程度の浅い極小を持つ。ポテンシャルの谷(Minimum Energy Path)に沿っては $\theta=40^\circ$ 、 $\theta=95^\circ$ に傾斜が緩やかな所がある。今回のポテンシャルは理論計算²⁾の結果より 0.2 から 2.5cm^{-1} 低い。He-HCN の基底状態は内部回転のポテンシャル障壁より 11.8cm^{-1} 大きな零点エネルギーを持つため、他の希ガスと HCN との錯体とは異なり HCN がほぼ自由回転している。

$\theta=90^\circ$ (図 3 点線)での動径方向のポテンシャル($l=1$ の遠心ポテンシャルを加えたもの)を図 4 に示す。図中の赤線は分子間伸縮振動第一励起状態($\nu_s, j=0, l=1, J=1$ 準位)の波動関数の動径方向の確率密度である。分子間伸縮第一励起状態は解離限界の 0.26cm^{-1} 下にある。波動関数は動径方向にノードを持ち 12\AA 以上の極めて広い領域まで広がっている。今回のポテンシャルから予想すると、He-HCN では回転前期解離を起こす準位は存在しない。前期解離による線幅の広がり実験でも観測されなかった。

本研究により He-HCN の解離限界以下に存在するほとんど全ての準位に関連する遷移が観測され、遷移周波数を再現する分子間ポテンシャルが決定された。

- 1) K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, S. Nanbu, and M. Aoyagi, J. Chem. Phys. **117**, 7041 (2002).
- 2) R. R. Toczykowski, F. Doloresco, and S. M. Cybulski, J. Chem. Phys. **114**, 851 (2001).

図 3 He-HCN の分子間ポテンシャル

図 4 動径方向ポテンシャルと波動関数の確率密度

