

分子錯体は分子間 (van der Waals, vdW) 振動とよばれる大振幅振動を持つ。この vdW 振動の観測は分子錯体のポテンシャル曲面 (PES) を知る上で重要である。vdW 振動は、通常、遠赤外領域にあるが、結合力の弱い錯体ではミリ波領域に振動数が低下する。我々は超音速ジェット法を組み合わせたサブミリ波ジェット分光法を開発して、Ar・HCN 錯体の vdW 振動遷移を吸収分光法で直接観測した。この観測により PES の高精度な実験的検証が可能となった。

Ar・HCN は弱い結合エネルギー (150 cm^{-1}) を持つ。HCN 部分の内部回転振動数は 5 cm^{-1} ほどであり (図 1)、内部回転の励起により錯体の構造が大きく変化する。Ar・HCN および Ar・DCN の内部回転遷移の基本音 ($j=1-0$) と倍音 ($j=2-1$) を多数、観測した⁽¹⁻³⁾。内部回転

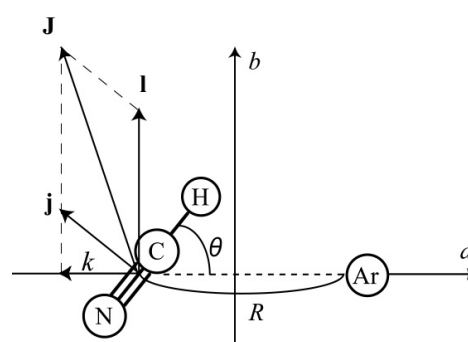


図1 Ar・HCN 錯体

状態は HCN の配向により幾つかの副準位 (Σ , Π , Δ 状態) に分裂する。この解析により、Ar・HCN は基底状態 ($j=0$) で直線型、内部回転の第 1 励起状態 ($j=1$) では T 型、第 2 励起状態 ($j=2$) では HCN がより自由回転に近い構造を持つ事が分かった。大きな電気双極子能率を持つ HCl の錯体 Ar・HCl は基底状態で直線構造を、また π 電子系を持つ無極性の HCCH の錯体 Ar・HCCH は T 型の構造を持つ。Ar・HCN クラスタは両者の中間の性質を持ち、直線型と T 型のエネルギーが極めて近い特異な分子間ポテンシャルを持つ。

観測された内部回転遷移を解析し、Ar・HCN 錯体の分子間振動に関する 2 次元 PES, $V(R, \theta)$ を実験的に決定した。内部回転の量子数 $j=2$, 錯体全体の回転の量子数 $J=7$ 以下の計 55 の準位のエネルギー値に合わせて最少二乗解析し、H-種について 14 個 D-種について 9 個の PES の係数を決定した。初期値として高精度の *ab initio* 計算により求められた PES⁽⁴⁻⁵⁾ を用い、最小エネルギー経路 (MEP) に沿ったエネルギーの深さ $E(R, \theta)$ と MEP の位置 $R_{\min}(\theta)$ とを内部回転の角度 θ の関数として展開した。HCN の内部回転の実効的慣性モーメントを変数とした。また遠達力は距離 R の -6 から -7 乗の項まで考慮しその係数は *ab initio* 計算の結果に固定した。Ar・HCN と

Ar・DCNでは基本的に異なるPESを持つとして取り扱った。また、観測された信号は窒素核の超微細構造により分裂しているが、HCN軸方向の相互作用定数はHCN分子の値に固定した。決定されたPESは実測の遷移をMMW分光の精度(50kHz)で再現する。

決定したポテンシャルを図2に、またMEPに沿ったポテンシャルの断面を図3に示す。Ar・HCNのPESは最少エネルギー経路に沿って3つの極小点を持つ。直線形は最深であり結合エネルギー(D_0)は約147 cm^{-1} である。更にT型($\theta = 59, 107^\circ$)に二つの極小点(-132, -126 cm^{-1})を持つ。反直線形(Ar・NCH)に鞍部を持ち、PESの異方性は36 cm^{-1} である。HCN分子の零点振動のためにAr・DCNはAr・HCNと異なるPESを持ちD種のPESの方がH種よりもわずかに深い。他の希ガス原子とHCNの錯体と比べるとAr・HCNの結合はHe・HCN ($D_0=30 \text{ cm}^{-1}$)およびNe・HCN($D_0=63 \text{ cm}^{-1}$)より数倍深く、また異方性(He, Ne=9, 17 cm^{-1})も大きい。これは希ガス原子の分極率(He, Ne, Ar=0.2, 0.4, および1.7 $\text{\AA}^3$)の大きさにほぼ比例している。このために、He・HCNでは基底状態($j=0$)でHCN部分はほぼ自由回転をしているが、Ar・HCNの基底状態($j=0$)ではHCNはクラスター軸により強く配向して大振幅の振動をしている。基底状態($j=0$)のHCN部分の平均振幅は約36度である。

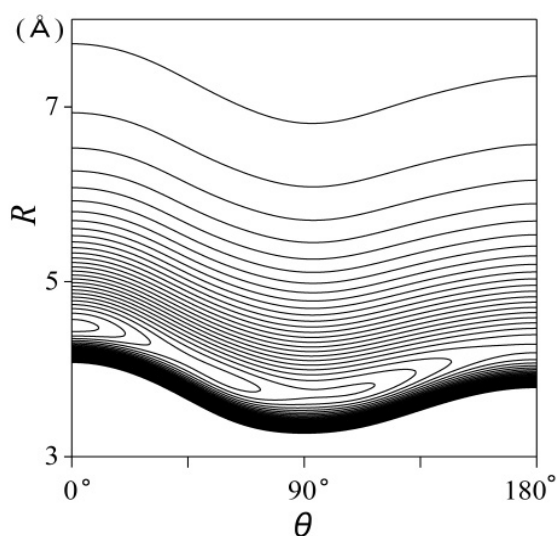


図2 ポテンシャル $V(R, \theta)$

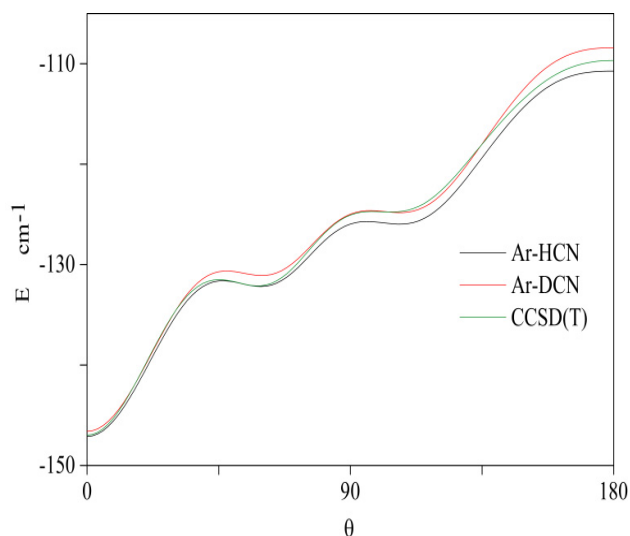


図3 MEPに沿ったポテンシャル

文献

- 1) JCP **104** 9747, (1997) 2) JCP **113** 1524, (2000) 3) JMS in press (2003)
- 4) JCP **110** 1416, (1991) 5) JCP **114** 851, (2001)