

(九大院理・分子研・九大情基センター)

○原田賢介・田中桂一・南部伸孝・青柳睦

Ne-HCN は結合エネルギー $D_e=62.6\text{cm}^{-1}$ でゆるく結合した分子錯体である¹⁾。ゼロ点準位は HCN 回転に関するポテンシャル鞍点の 6.4cm^{-1} 上にあるため、基底状態で HCN 部位は内部回転している。我々は $^{20}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ 内部回転バンド(図 1) を測定し報告した¹⁾。添字は内部回転角運動量子数 j を表す。上記遷移は $j=1-0$ の内部回転基本音に対応する。分子間相互作用のため j の錯体軸方向成分 K の値により準位は分裂するが、 K の値が 0 及び ± 1 のときそれぞれ Σ 及び Π 状態と名前付けしている。分子間ポテンシャル $V(R, \theta)$ は Ne と HCN の重心間距離 R と HCN 軸と分子錯体軸のなす角 θ の関数である。前回の解析では内部回転座標 θ に関する分子間ポテンシャルパラメーターを決定したが、動径方向 R に関するパラメーターは決定出来なかった。

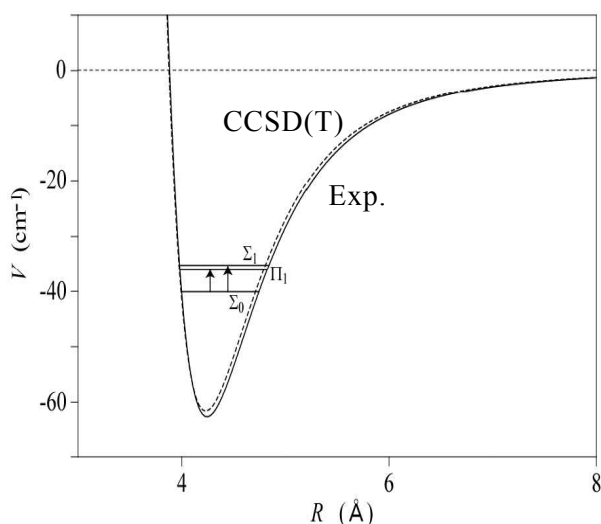
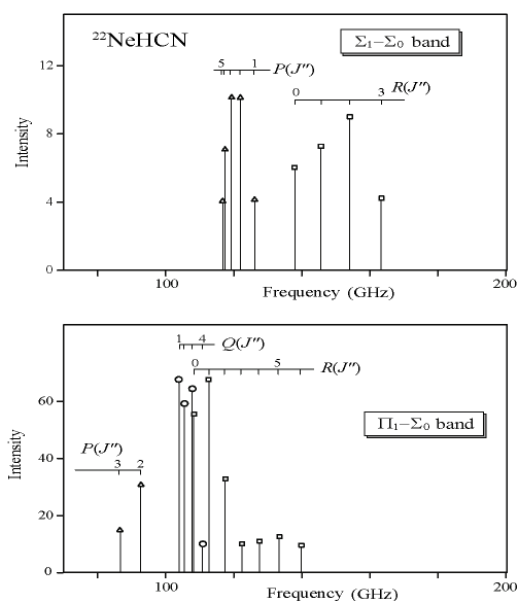
本研究では同位体存在比 10% の $^{22}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ 内部回転バンドの測定・解析を行い、 $^{20}\text{Ne-HCN}$ 及び $^{22}\text{Ne-HCN}$ 両同位体種を同時解析することにより両同位体種の内部回転遷移を実験精度で説明する分子間ポテンシャル面を決定した。特に R に関する遠距離相互作用のポテンシャルパラメーターを決定したので報告する。

「実験」

HCN を 0.5% 含む Ne ガスをパルスジェットノズルから押し圧 15 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 Ne-HCN の内部回転遷移による吸収を観測した。回転温度は 3K であった。115-165 GHz 領域で $^{22}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの遷移を P(5)から P(1)及び R(0)から R(3)の計 9 本観測した。86-140 GHz 領域では $\Pi_1-\Sigma_0$ バンドの遷移を P(3), P(2), Q(1)から Q(4), 及び R(0)から R(6)の計 13 本観測した。シグナ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。 $^{20}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ バンドのバンドオリジンは 3.556cm^{-1} 及び 4.424cm^{-1} である¹⁾。 $^{22}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ バンドのバンドオリジンは $^{20}\text{Ne-HCN}$ の 0.043cm^{-1} 及び 0.0063cm^{-1} 下に下記のようなパターンで観測された(図 2)。

図 1

Ne-HCN の分子間ポテンシャルと内部回転遷移

図 2 $^{22}\text{Ne-HCN}$ の内部回転バンド

「解析」

高精度理論計算(CCS(D(T)/avqz+(33221))²)で報告されたポテンシャル $V_{\text{CCSD(T)}}(R, \theta)$ にルジャンドル多項式で展開した角度に依存する係数をかけ、

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

同位体で同じポテンシャル曲面を持つとして、実験で観測した遷移周波数の中心値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。さらに角度依存項を含む遠距離引力ポテンシャルに

$$- \eta_6 (C_{60} + \eta_{62} C_{62} P_2(\cos \theta)) / R^6 - \eta_7 (C_{71} P_1(\cos \theta) + C_{73} P_3(\cos \theta)) / R^7$$

の形でパラメーターを加え、係数 η_6 , η_{62} 及び η_7 を決定した。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」

得られた Ne-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 ²⁰Ne-HCN 及び ²²Ne-HCN の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ 内部回転バンドの観測周波数を標準偏差 44kHz で再現する。Ne が HCN の H 側についての位置が最もエネルギーが低く結合エネルギー(D_e)は 62.6cm^{-1} である。Ne-NCH 構造($\theta=180^\circ$)の所にポテンシャル鞍点があり、エネルギーは平衡位置より 16.4cm^{-1} 高い。ポテンシャルの谷(Minimum Energy Path, MEP)に沿ったルート上のポテンシャルの高さを図 4 にプロットした。今回の結果が実線、理論計算²⁾の結果を点線で示す。 $\theta=100^\circ$ の所に 0.12cm^{-1} の深さの小さな極小がある。また $\theta=40^\circ$ には傾斜が緩い所がある。今回のポテンシャルは理論計算²⁾の結果より全体に 1cm^{-1} ほど低い。

²²Ne-HCN は ²⁰Ne-HCN より基底状態で 0.0025\AA 分子間結合距離が短く零点エネルギーは 0.3275cm^{-1} 低い。ポテンシャル曲面の動径方向 R の異なる情報を持っている。従って同位体のスペクトルを同時解析することにより遠距離相互作用に関するパラメーター η_6 , η_{62} 及び η_7 を決定する事が出来る。得られた $\theta=0^\circ$ での動径方向のポテンシャル曲線を図 1 に示した。今回の結果が実線、理論計算の結果が点線である。 $\theta=0^\circ$ ではポテンシャルの遠距離部分は理論計算と比べ 0.035\AA 長距離側にシフトしている。今回の結果を基に推定すると分子間伸縮の第一励起状態は基底状態の 24.1cm^{-1} 上に存在すると予想される。この状態を観測することにより R 方向のポテンシャルについてさらに詳細な情報が得られる。現在観測を計画中である。

- 1) 奥村 顕人・原田 賢介・田中 桂一・田中 武彦, 分子構造総合討論会 **1P61** (2000).
- 2) R. R. Toczyłowski, F. Doloresco, and S. M. Cybulski, J. Chem. Phys. **114**, 851 (2001).

図 3 Ne-HCN の分子間ポテンシャル

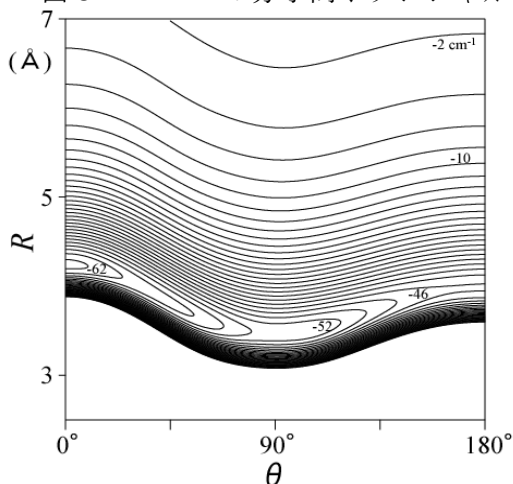


図 4 MEP に沿った分子間ポテンシャル

