

2P124 Ne-HCN の内部回転遷移のミリ波ジェット分光と 分子間ポテンシャルの決定

(九大院理・九大情基センター) ○原田賢介・萩 健介・田中桂一・南部伸孝

【序論】

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り、結合が弱いため HCN 部分は比較的自由に内部回転している。

図.1 に Ne-HCN のエネルギー準位を示す。 j は HCN の内部回転の角運動量量子数である。 Ne との相互作用のため j の錯体軸方向成分 K の値により各内部回転準位は Σ 、 Π 、 Δ の副準位に分裂し、 $|K|$ が 0、1、2 のときそれぞれ Σ 、 Π 、 Δ

と名前を付ける。我々はこれまでに $^{20}\text{Ne-HCN}$ 及び $^{22}\text{Ne-HCN}$ の $j = 1-0$ の内部回転バンドの観測により(青線矢印)分子間ポテンシャルを決定した¹。本研究ではさらに両同位体種の $j = 2-1$ 遷移(赤線矢印)を観測し、 $j = 2$ 状態のエネルギー準位を決定した。また分子間ポテンシャルを改良し、分子間伸縮励起状態など解離限界付近までのエネルギー準位を推定した。

【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 15atm、繰り返し周波数 80Hz で真空槽内に噴射した。真空槽は拡散ポンプにより高速排気した。多重反射光学系によりミリ波をジェット中で 10 往復させ、生成した Ne-HCN の吸収を高感度検出した。分子間ポテンシャルから Ne-HCN の $j=2-1$ の遷移周波数を予想し、165~192 GHz 領域を測定した。

【観測されたスペクトル】

観測した遷移を図.2 に示す。スペクトルの強度と間隔、超微細構造のパターンをもとに帰属を行い、計 46 本のシグナルを $^{20}\text{Ne-HCN}$ の $\Sigma_2 \leftarrow \Sigma_1$ 、 $\Pi_2 \leftarrow \Sigma_1$ 、 $\Sigma_2 \leftarrow \Pi_1$ 、 $\Pi_2 \leftarrow \Pi_1$ 、 $\Delta_2 \leftarrow \Pi_1$ バンドに帰属した。また 8 本のシグナルを $^{22}\text{Ne-HCN}$ の $\Delta_2 \leftarrow \Pi_1$ バンドに帰属した。観測されたエネルギー準位は、予想値と 300 MHz 以内で一致した。

【解析と考察】

理論計算²で報告されたポテンシャル $V_{\text{CCSD}}(R, \theta)$ に $P_m(\cos \theta)$ で展開した角度に依存する係数をかけ、

$$V(R, \theta) = V_{\text{CCSD}}(R, \theta) \sum \epsilon_m P_m(\cos \theta)$$

$$\text{ここで } R' = R \gamma_m P_m(\cos \theta), \quad m = 0 \sim 5$$

同位体で同じポテンシャルを持つとして、 $j = 1-0$

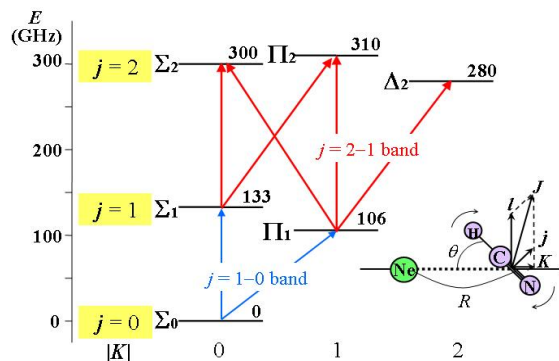


図.1 エネルギー準位

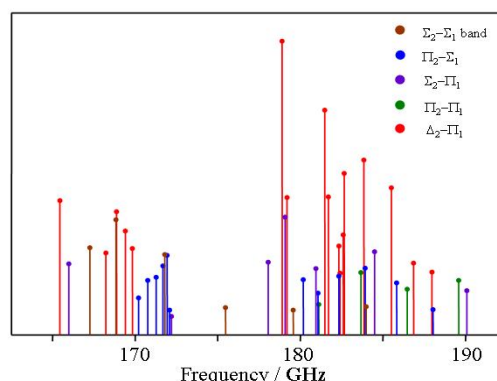


図.2 $j = 2-1$ に帰属したスペクトル

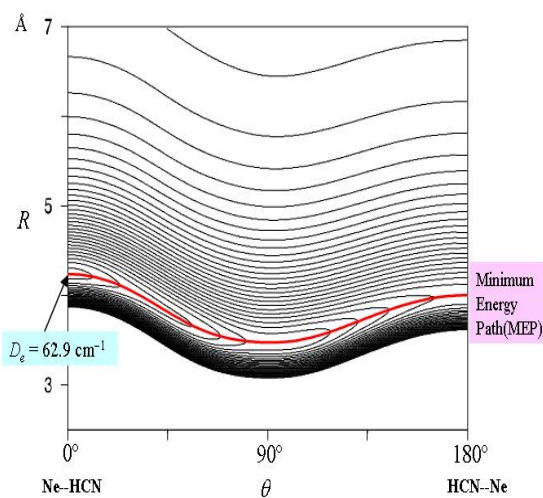


図.3 ポテンシャル曲面

及び 2-1 遷移の観測周波数及び超微細構造を再現するように最小自乗法により係数 ϵ_m, γ_m を決定した。さらに遠距離引力ポテンシャル定数を後述するように決定した。解析の標準偏差は 220 kHz であった。得られたポテンシャル曲面を図. 3 に示す。 R は重心間の結合距離、 θ はクラスター軸と HCN のなす角である。 R が 4.2 Å、 $\theta = 0^\circ$ のときにエネルギーは最小となり、結合エネルギーは $D_e = 62.9 \text{ cm}^{-1}$ である。ポテンシャルの谷に沿った Minimum Energy Path (MEP) 上のエネルギー V_m を θ

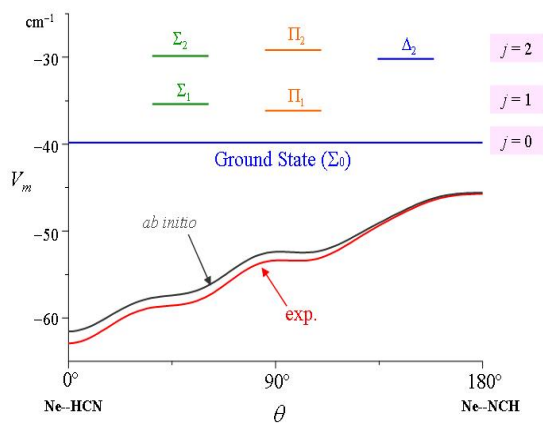


図.4 MEP に沿ったエネルギー

に対してプロットしたものを図. 4 に示す(赤線)。Ne \cdots HCN と向いた構造($\theta = 0^\circ$)でエネルギー極小をとり、Ne \cdots NCH 構造($\theta = 180^\circ$)で最もエネルギーが高い。ポテンシャル異方性 $V_m(180^\circ) - V_m(0^\circ)$ は 17.2 cm^{-1} である。*ab initio* 計算² は結合エネルギーを過小評価している。

今回決定した分子間ポテンシャルより遠距離引力項

$$V_{as} = (c_{60} P_0(\cos\theta) + c_{62} P_2(\cos\theta)) / R_6 + (c_{71} P_1(\cos\theta) + c_{73} P_3(\cos\theta)) / R_7$$

の定数 c_{nl} は表 1. のようになる。 c_{nl} は誘起項と分散力項の和として表されるとすると、誘起項は双極子モーメントや分極率などから計算でき、分散力項は表 1 のように見積もられる。Ne-HCN の場合はどの項も分散力の寄与が誘起力より 4~9 倍大きい。

表 1. 遠距離引力パラメーター (au)

	c_{nl}	c_{nl}^{ind}	c_{nl}^{disp}
c_{60}	-37.126	-3.688	-33.438
c_{62}	-17.565	-3.688	-13.877
c_{71}	-150.430	-20.098	-130.332
c_{73}	-71.461	-13.398	-58.063

図.5 に $\theta = 0^\circ$ のポテンシャルエネルギーと $K = 0$ のエネルギー準位を示す。解離限界までに $j = 5$ までの

内部回転準位、 $\nu = 3$ までの分子間伸縮準位があると推定される。分子間伸縮励起状態の動径方向波動関数は図に示すようにノードを持つ。 Σ_2 準位の波動関数の確率密度 $|\psi|^2$ を図.6 に示す。Ne \cdots HCN 構造と Ne \cdots NCH 構造の両方に大きな密度を持ち、 $\theta = 90^\circ$ 付近にも密度を持っていることがわかる。

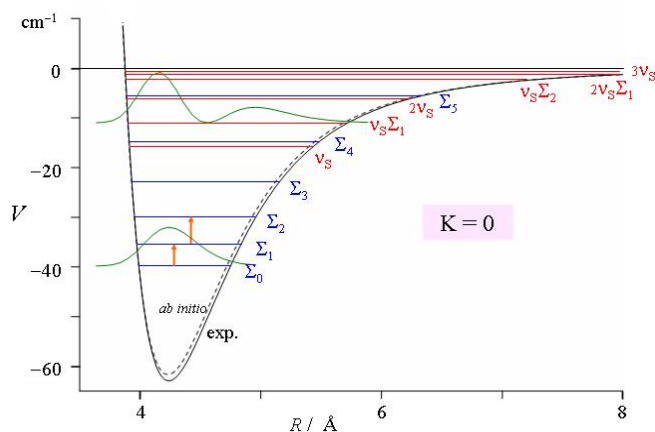


図.5 $\theta = 0^\circ$ のときのエネルギー

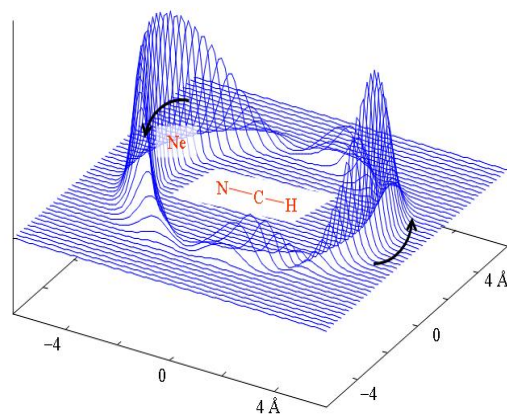


図.6 Σ_2 準位の確率密度

[1] 原田賢介・田中桂一・南部伸孝・青柳睦、分子構造総合討論会 (2004) 広島。

[2] R. R. Toczyłowski, F. Doloresco, and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **114**, 851 (2001).