

## アルカリハライド表面上での球形分子の回転状態

(名工大工)

○尾崎芳昭

[序] 表面 (NaCl (100) 面) への吸着層におけるメタン分子が作る構造や各吸着分子の回転運動に関して、Quattrocci ら<sup>1)</sup>によって赤外スペクトルで調べられた。ここでは、吸着層内での分子間ポテンシャルに基づく計算から、球形分子の分子配向や回転運動を明らかにする。

[計算方法] 正四面体型分子が平面内で正方格子を形成するとき、配向ポテンシャルの中で、1体で決まる部分は次のような展開項で与えられる。ここで、最初の2項を関数 $V_4^s(\omega)$ ,  $V_6^s(\omega)$ を使って表現している。

$$V(\omega) = \beta_4 V_4^s(\omega) + \beta_6 V_6^s(\omega) \quad (1)$$

( $\omega$  : 分子の配向を示すオイラー角)。係数 $\beta_4$ ,  $\beta_6$ の組合せにより、回転状態は $T_d$ ,  $D_{2d}(2)$ ,  $C_{2v}(4)$ の配向が安定となる領域のいずれかにはいる。これはこのポテンシャル内でそれぞれ、2,2,4個の等価な配向をとりうる。近接分子すべてが同じ配向をとるとき、 $T_d$ および $D_{2d}(2)$ はそれぞれ図1の左および右に示したようになる。

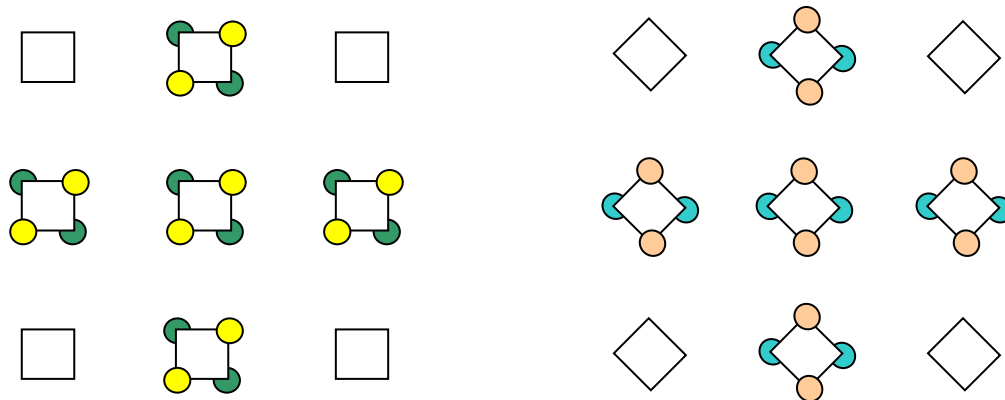


図 1

[結果] (1)式のポテンシャルに対し、 $\beta_4^2 + \beta_6^2 = \text{一定}$ の下、 $\beta_4 - \beta_6$  map上で円周に沿って動いたときのエネルギー変化を示す (図2)。0°は4次項のみ、90°は6次項のみに対応する。240°付近での安定位置はいわゆるdipodの分子姿勢 (4つのプロトンのうち2つが表面に接近する配置) に当たる。文献1)で提案されているのは2つ目の $D_{2d}(2)$ である。文献でさらに提案されている、tripodの分子姿勢 (3つのプロトンが共に表面に近づく形) がここでは現れない (対称性が低いため)。ただし、3つ目の姿勢 $C_{2v}(4)$ にやや近いといえる。それぞれトンネル分裂が現れる。回転エネルギーが直接的に測定されていないため、どの場合に対応するかは確定しにくい。また、表面からの直接的な相互作用の効果の影響も無視できないと考えられる。

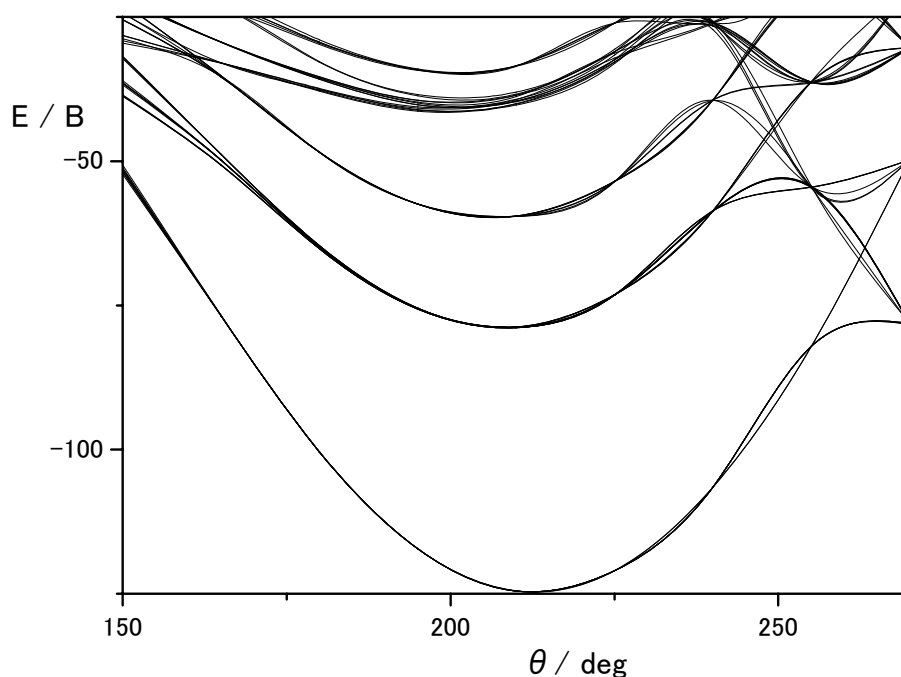


図2

1) L.M. Quattrocci and G.E. Ewing, J. Chem. Phys. **96**, 4205 (1992).