

ヘリウム及び水素を含む分子クラスターの分子間相互作用の研究

原田, 賢介
九州大学大学院理学研究院化学部門量子化学研究室

田中, 桂一
九州大学大学院理学研究院化学部門量子化学研究室

<https://doi.org/10.15017/11069>

出版情報 : 九州大学極低温実験室だより. 6, pp.13-18, 2005-08. 九州大学理学部極低温実験室
バージョン :
権利関係 :

ヘリウム及び水素を含む分子クラスターの分子間相互作用の研究

九州大学理学研究院化学部門量子化学研究室 原田賢介・田中桂一

[序論]

He 液滴中の物性及び反応制御は今最も興味を持たれ研究が進展しつつある領域の一つである。1990年 Tonnie 達により 1000-10000 個の He からなる 50-100Å の直径の He 液滴を制御して生成し液滴中に分子をトラップする技術が開発された¹⁾。1992年 He 液滴中にトラップした SF₆ 分子の赤外スペクトルが報告された²⁾が、He 液滴中では凝縮相中にもかかわらず SF₆ の回転状態は量子化されていた。回転定数は不思議なことに気相中の回転定数の約 1/3 の値になっていた。He 液滴の他の興味深い性質としては、液滴中で化学反応を起こさせると余剰エネルギーは He を蒸発させることにより素早く緩和されるので反応経路中のわずかな極小にも反応を停止させることが出来る。これを利用して化学反応を制御できる可能性がある。不思議な物性への興味と反応制御への応用可能性のためこれ以降 He 液滴中の分子及びクラスターの分光は急速に進展した。表 1 に過去報告されているデータの一部分を示す³⁾。液滴中では回転状態は量子化されている。表の分子は大きく 2 つのグループに分かれ回転定数は H₂O, NH₃, HCN, HCCH など比較的コンパクトな分子では、気相中の 70-100% の値となる。一方 SF₆ や HCCCN などかさ高い分子では気相中の 20-40% まで減少する。現在まで様々な議論がなされているが、現象の解明にはまだほど遠い。

表 1. He液滴中の分子の回転定数

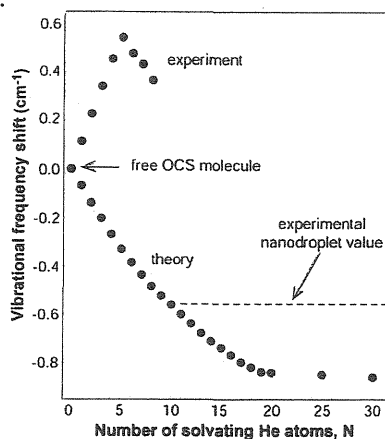
Molecule	B ₀	B in ⁴ He _N	B/B ₀ (%)
H ₂ O	27.8,14.5,9.3	...	100
HF	20.56	...	100
NH ₃	9.96	7.5	75
HCN (v=0)	1.48	1.20	81
HCN (v=1)	1.47	1.18	80
DCN	1.20	1.00	83
HCCH	1.18	1.048	89
DCCH	0.99	0.86	87
HCCCH ₃	0.29	0.072	25
OCS	0.20	0.073	37
CF ₂ CCH	0.19,0.096	0.10,0.036	53,38
HCCCN	0.15	0.052	35
(CHO) ₂	1.89,0.15,0.14	0.70,0.05,0.05	37,33,36
SF ₆	0.091	0.034	36
(CH ₂) ₂ SiCCH	0.065	0.014	22
(HCN) ₂	0.058	0.019	33

M. Hartmann et al., Phys. Rev. Lett. 75, 1566 (1995)

2002年に Tang と Mckellar は OCS 分子に He が 1-8 個着いたクラスター (He)_N-OCS の赤外スペクトルを気相中 (超音速ジェット中) で観測し報告した⁴⁾。図 1 に CO 伸縮振動数の N による変化を示す。回転定数及び赤外振動数の変化はクラスターが、超流動 He 液滴中の状態へ変化していく途中過程を表していると考えられる。He はこの場合まず OCS の軸の周りを取り巻く様

に 5 個までついて行き 6 個目及び 7 個目は 0 側に付き 8 個目は S 側に付くと推定されている。図中赤で示してあるディフュージョンモンテカルロ法による理論計算結果は、実験値をよく再現しているとは言えないが、He が 20 個ほど着くと超流動状態へ変化していく可能性を示している。

図 1.



我々の研究室では、He や H₂ と分子間の相互作用の解明を目指して研究を進めている。このためにはミリ波領域で分子間振動遷移を測定するのが最も直接的な方法である。最近我々が研究している He-HCN 及び H₂-HCN クラスタについて以下解説する。

[He-HCN クラスタのミリ波分光]

HCN は OCS と異なり表 1 の最初のグループに属している。He 液滴中では回転定数は 20% ほど減少するのみである。理論計算(ディフュージョンモンテカルロ法)による予想⁵⁾では、液滴中では、平均 15 個の He が第一溶媒和圏に存在するが、そのうちわずかに平均 2.4 個が、HCN と結合した常流動状態であり、他の He は超流動状態であるといわれている。すなわちコンパクトで回転しやすく比較的少数の He が着いた状態で超流動性を示す可能性があると考えられている系である。このため (He)_N-HCN の内部回転遷移を N が大きなクラスターまで観測して行くことにより超流動状態への変化の様子を直接観測できる可能性がある。N が比較的小さいクラスターに関しては理論計算可能なため、超流動状態を直接量子化学計算できる可能性のある系としても注目される。

実験

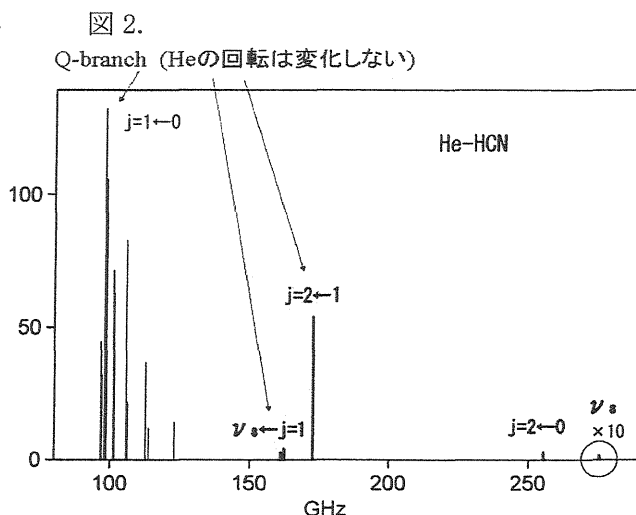
He に HCN を 0.3% 混ぜたサンプルガスをパルスノズルより押し圧 20atm で高真空中に吹き出し、断熱膨張により超音速ジェット中に He-HCN クラスタを生成した。後進行波管(BWO)からのミリ波を多重反射光学系を用いて超音速ジェット中を 10 往復させ生成した He-HCN クラスタの HCN 部位の内部回転遷移による吸収を観測した。ミリ波のパワーは液体 He 冷却の InSb ボロメーターで検出した。

観測されたスペクトル

He-HCN の観測された分子間振動遷移を図 2 に示す。HCN の内部回転の角運動量子数を j とすると、 $j=1 \leftarrow 0$ の内部回転基本音が 100GHz 付近に⁶⁾、ホットバンド $j=2 \leftarrow 1$ が 175GHz に、倍音 $j=2 \leftarrow 0$ が 260GHz に観測されている。さらに分子間伸縮バンド ν_s が 280GHz に、差バンド $\nu_s \leftarrow j=1$ が 163GHz に観測され

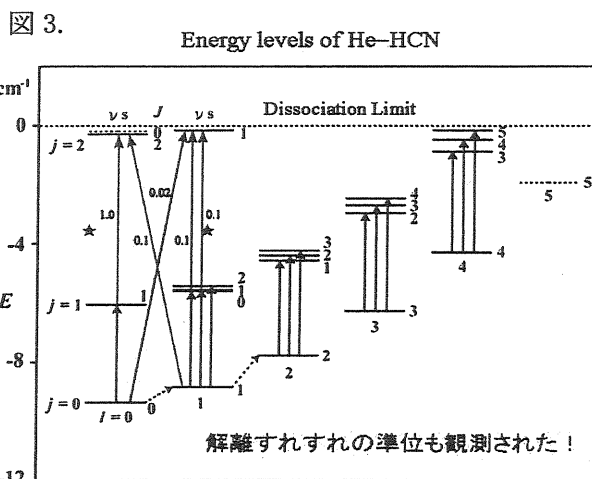
た。このスペクトルは帰属を進めていくと通常分子クラスターの分子間振動遷移と異なり、極めて異常なパターンを示していることがわかった。HCN 周りの He の回転の角運動量を I で表す。250GHz 以上の 2 本を除いて観測された全ての遷移は I に関しては Q-branch ($\Delta I=0$ の遷移) である。通常分子クラスターで観測される P, R-branch ($\Delta I=-1, +1$ の遷移) は強度を持たずほとんど観測されない。

すなわち外部よりミリ波を照射し HCN の回転を励起してやっても He が HCN の周りを回転する状態はほとんど影響を受けず変化しないことを示している。スペクトルの強度から計算すると外部からの回転励起に対し 99.5% のクラスターは、He の回転状態を変えないことがわかる。超流動の 2 流体モデルでよく知られた現象の 1 つは、外部から回転振動を加



えても超流動 He はそのままの回転状態を保つ(粘性が 0)という現象がある。(He)_N-HCN クラスターの He 原子は 1 個着いた段階からこれにかなり近い性質を示す。もちろん 0.5% とはいえ回転状態を変える確率があるというのは 1 個目の He が常流動状態である証拠である。2 個、3 個と He の数を増やしたときにどこで超流動性が出現するか極めて興味深い。

スペクトルのもう 1 つ異常な点は、 $\nu=1-0$ バンドは 13 本の吸収線よりなるが、 $\nu=2-1$, $\nu=2-0$, ν_s バンドはそれぞれたった 1 本、 $\nu_s - \nu=1$ バンドは 2 本の吸収線よりなる。これについては He-HCN のエネルギー構造により説明できる。He-HCN のエネルギー準位を図 3 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 I 、全角運動量子数 J ($J=j+1$) により表される。



He-HCN は結合エネルギーがわずか 9.4 cm⁻¹ しかないため解離限界以下に存在する準位は図に示すものに限られる。 $\nu=1-0$ の内部回転基本音は、図の黒矢印で示す $\Delta I=0$ の 13 本が観測された⁶⁾。 $\nu=1$ の $I=5$ の準位は解離限界より上にある。内部回転の第二励起状態 ($\nu=2$) は青線で示す 1 準位、分子間伸縮の第一励起状態 (ν_s) は赤線で示す 2 準位が解離限界以下に存在する。 $\nu=2$ への遷移は図中青矢印の 2 本が、 ν_s への遷移は図中赤矢印の 3 本が観測された。 ν_s , $\nu=0$ 準位への遷移は強度が弱く観測されなかった。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 ($\nu=2$) は解離限界のわずか 0.26 cm⁻¹ 及び 0.36 cm⁻¹ 下に存在する。

解析

分子間ポテンシャルを直接含む分子間振動・回転ハミルトニアン

$$H_{rv} = b j^2 - d j^4 + (\hbar^2 / 2 \mu R^2) (J - j)^2 - (\hbar^2 / 2 \mu) (\partial^2 / \partial R^2) + V(R, \theta)$$

の行列を対角化して分子間振動回転エネルギーを計算した。高精度理論計算⁷⁾で報告されたポテンシャル $V_{CCSD(T)}(R, \theta)$ に係数をかけ、

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

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 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 4 に示す。横軸はクラスター軸と HCN 軸のなす角 θ で、0° は He-HCN 直線構造、90° は T 型、180° は He-NCH 直線構造に対応する。このポテンシャルは観測された遷移周波数を標準偏差 300 kHz で再現する。He が HCN の H 側についた位置が最もエネルギーが低く解離エネルギー (D_0) は 30.2 cm⁻¹ である。He-NCH 構造 ($\theta=180^\circ$) の所にも 1 cm⁻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。理論計算²⁾の結果とは 2.5cm^{-1} 以内で一致する。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 HCN 錯体とは異なり HCN はほぼ自由回転している。基底状態($j=0$, $l=0$)の波動関数の確率密度を図5に示す。He-NCH 構造の所にも10%ほどの確率密度を持っており He は自由回転に近いことがわかる。波動関数はかなり広がっており図よりわかるように HCN を中心に直径 15\AA ぐらいの範囲内に基底状態の波動関数の確率密度は分布している。

観測された分子間振動第一励起状態ではどうなっているだろうか? $\theta=90^\circ$ 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)と分子間伸縮振動第一励起状態(ν_s , $j=0$, $l=1$, $f=1$ 準位)の波動関数の動径方向の確率密度を図6に示す。解離限界のわずか 0.26cm^{-1} 下にある分子間伸縮第一励起状態の波動関数は動径方向にノードを持ち、HCN を中心に直径 30\AA ぐらいの範囲に波動関数の確率密度は広がっている。He 液滴が、直径 50\AA ぐらいの範囲に約1000個の He が存在する状態であることを考えると波動関数の広がりがいかに大きいかわかる。He の数を増やしていったときに分布がどのように変化して行くか極めて興味深い。

それではさらに多数の He がついた分子クラスターの分子間振動遷移は

図4.

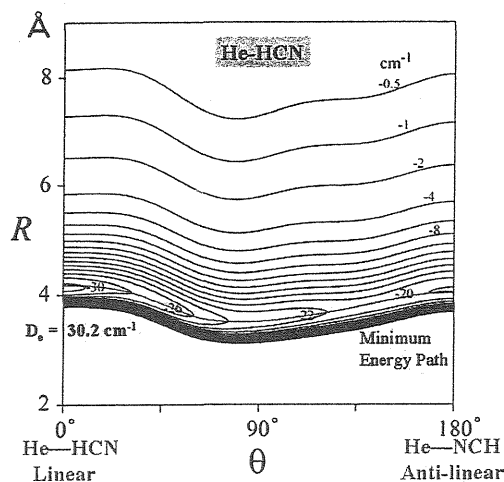


図5.

Probability Density of the Wave Function in the Ground State

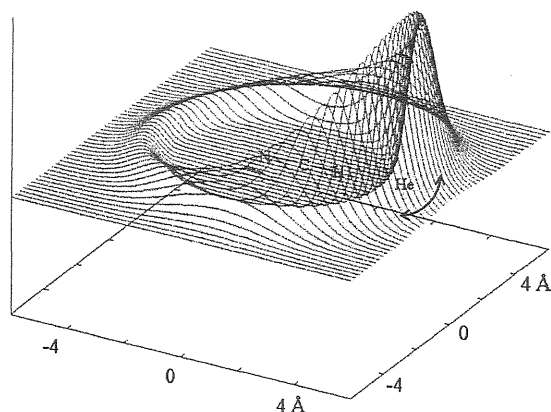
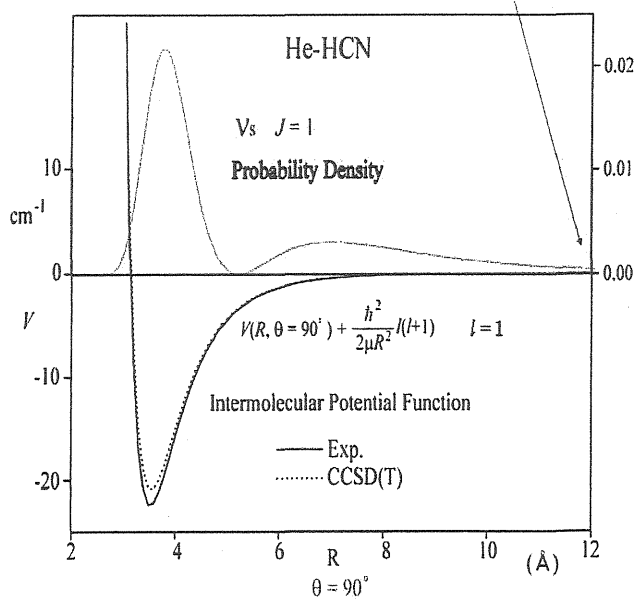


図6.

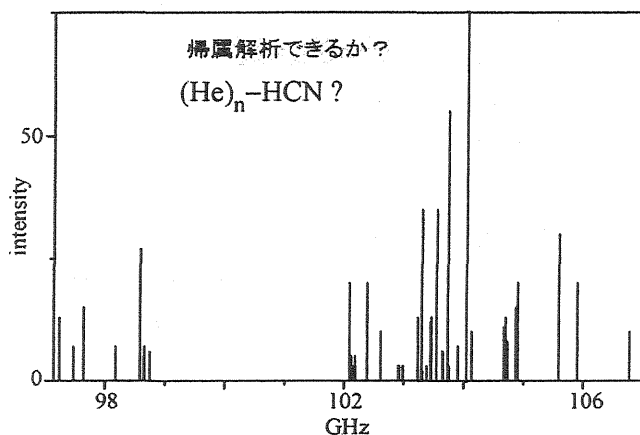
$R=12\text{\AA}$ でも波動関数の確率密度がある。



観測できるであろうか？

図 7.

現在の検出感度で $\text{He}_2\text{-HCN}$, $\text{He}_3\text{-HCN}$ は観測できておかしくないと考えられる。実際、40atm の押し圧をかけてミリ波吸収を観測したところ 97-107GHz 付近に図 7 のような弱い遷移が観測された。強く表れる $(\text{HCN})_2$ や He-HCN の吸収線は取り除いて図示した。このうち約 10 本の吸収線には、HCN の超微細構造と思われる分裂が観測されており、

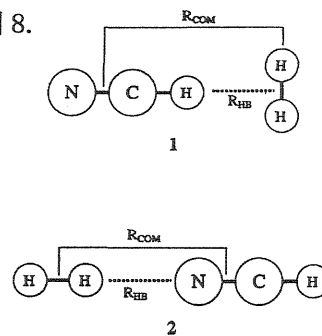


押し圧の条件から考えると HCN と He を含むクラスター $\text{He}_2\text{-HCN}$ や $\text{He}_3\text{-HCN}$ の可能性がある。しかし構造が極めて複雑であること及び $\text{He}_2\text{-HCN}$ の振動回転状態を計算し予測する手法が確立していないため、現在の所未帰属である。特に理論面からの研究の進展が重要である。実験技術に関しても、現在共振器を用いてさらに検出感度を高めた系を製作中である。実験、理論両面の進展により He 液滴の超流動の実態を明らかにできると期待される。

[水素 HCN クラスターのミリ波分光]

水素を含む分子クラスターも量子効果が大きく効いてくる系として興味深い。例えば He 液滴中で、水素と HCN のクラスターの CH 伸縮振動を赤外領域で観測すると、四極子を持つため分子間相互作用が大きいと予想されるオルト水素 ($j=1$) と HCN のクラスターではスペクトルのレッドシフトが小さく、四極子を持たないため分子間相互作用が小さいと予想されるパラ水素 ($j=0$) と HCN のクラスターではレッドシフトが大きいという一見矛盾する結果が得られた⁸⁾。これは、オルト水素 (o) H_2 はスペクトルへの影響が小さい HCN の N 側につき、パラ水素 (p) H_2 は HCN の H 側に付いているからであろうと推定されている。図 8 は理論計算で報告されている HCN の H 側及び N 側に付いたときの極小構造である⁹⁾。

図 8.



分子構造を直接決定するため我々は (o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ 及び (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ の回転スペクトルをミリ波領域で観測した¹⁰⁾。観測されたスペクトルを図 9 に示す。(o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ の $J=4-3$ 遷移は 100590MHz に、(p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ の $J=4-3$ 遷移は 90933MHz に観測された。観測された回転スペクトルのパターンより、(o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ 及び (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ は平均的には HCN の軸上に水素が結合した直線分子であることがわかった。スペクトルは窒素核の核四極子相互作用による超微細構造を示す。(o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ のシグナルは対応する (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ のシグナルより約 8 倍強く (o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ の方が (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ より結合エネルギーが大きく多数生成していることがわかる。 $J=3-2$ から $J=6-5$ までの 4 本の回転遷移を (o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ 及び (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ について観測し、 (o) $\text{H}_2\text{-NCH}$ 及び (p) $\text{H}_2\text{-HCN}$ の回転定数 B_0 を 12899.708(15)MHz 及び 11770.553(11)MHz と決定した。これより H_2 及び HCN の重心間の結合距離 R_{COM} は 3.9613(35)Å 及び 4.229(11)Å と決定

された。オルト水素からパラ水素に変わると結合距離が 0.3 Å (7%) ほど大きくなるのは、HCN の重心から H 端までの距離が N 端までの距離より 0.4 Å ほど長いいためパラ水素は H 端にオルト水素は N 端に結合すると考えると合理的に説明できる。さらに直接的に各原子の座標を決定するため D 化物の測定を現在行っている。

このクラスターの分子間振動遷移の観測も興味深い。現在 70–180 GHz 領域で (o)H₂-NCH 及び (p)H₂-HCN の分子間振動遷移によると思われる特異な超微細構造を示す遷移が数十本観測されているが、H₂-NCH の分子間振動遷移を帰属解析する計算手法が未開拓のため未帰属のままである。水素と HCN の分子間相互作用を解明するには是非解決すべき問題点である。

He 液滴中の観測では水素分子が 2 個 HCN につくと、N 側にオルト水素が 2 個着いたもの [(o)H₂]₂-HCN と、H 側にパラ水素 N 側にオルト水素が直線上に着いたもの (p)H₂-HCN-(o)H₂ がほぼ同程度生成すると報告されている。現在検出が容易と思われる直線型 (p)H₂-HCN-(o)H₂ の検出を進めている。このような強度の弱い遷移を効率よく探索するためには装置をさらに高感度にする必要がある。現在共振器を用いてさらに検出感度を高めた系を製作中であり、これにより新たな進展が期待できると思われる。

以上ヘリウム及び水素を含む分子クラスター研究の最近の進展について述べたが、この分野には現在の理論・解析手法では帰属困難なスペクトルが多数残されている。高感度化を目指す実験手法の開拓とともに特に理論・解析手法の開拓が重要である。

[謝辞] この研究を行うに当たりお世話になった九州大学理学部極低温実験室及び分子科学研究所(1998–2000年)の皆様に深く感謝する。

- 1) J. P. Tonnies and A. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998).
- 2) S. Goyal, D. L. Schutt, and G. Scoles, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 933 (1992).
- 3) M. Hartmann, R. E. Miller, A. F. Vilesov, and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566 (1995).
- 4) J. Tang, Y. Xu, A. R. W. Mckellar, and W. Jäger, *Science* **297**, 2030 (2002).
- 5) Y. Kwon, P. Huang, M. V. Patel, D. Blume, and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **113**, 6469 (2000).
- 6) K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, S. Nanbu, and M. Aoyagi, *J. Chem. Phys.* **117**, 7041 (2002).
- 7) R. R. Toczyłowski, F. Doloresco, and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **114**, 851 (2001).
- 8) D. T. Moore, M. Ishiguro, and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 5144 (2001).
- 9) D. T. Moore, M. Ishiguro, L. Oudejans, and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 5137 (2001).
- 10) M. Ishiguro, T. Tanaka, K. Harada, C. J. Whitham, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001).

図 9.

