九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# 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が持たれ研究が進展しつつある領域の一つ である。1990 年 Tonnies 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<sup>1)</sup>。1992 年 He 液滴中にト

ラップした SF<sub>6</sub>分子の赤外スペクトルが 報告された<sup>2)</sup>が、He 液滴中では凝縮相 中にもかかわらず SF<sub>6</sub>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

表 1.	He液滴中の分子の回転定数		
Molecule	B <sub>0</sub>	$B$ in ${}^{4}\text{He}_{N}$	<i>B</i> / <i>B</i> <sub>0</sub> (%)
H₂O	27.8,14.5,9.3		100
HF	20.56		100
NH <sub>3</sub>	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
HCCCH3	0.29	0.072	25
OCS	0.20	0.073	37
CF <sub>3</sub> CCH	0.19,0.096	0.10,0.036	53,38
HCCCN	0.15	0.052	35
(CHO) <sub>2</sub>	1.89,0.15,0.14	0.70,0.05,0.05	37,33,36
SF <sub>6</sub>	0.091	0.034	36
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCCH	0.065	0.014	22
(HCN) 2	0.058	0.019	33

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

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ーの一部を示す<sup>3)</sup>。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H<sub>2</sub>0, NH<sub>3</sub>, 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 SF<sub>6</sub>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。 図 1.

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)<sub>N</sub>-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<sup>4)</sup>。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ユ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。

我々の研究室では、HeやH<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>-HCN クラスターについて以下解説する。

[He-HCN クラスターのミリ波分光]

HCN は 0CS 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(ディフユージョンモンテカルロ法)による予想<sup>5)</sup>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 とされている系である。このため(He)<sub>N</sub>-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 クラスターを生成した。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 クラスターの 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<sup>6)</sup>、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 $v_s$  が 280GHz に、 差バンド $v_s \leftarrow j=1$  が 163GHz に観測され 図 2.

差バンド $v_s \leftarrow j=1$  が 163GHz に観測され た。このスペクトルは帰属を進めて いくと通常の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 1で表す。250GH z 以上の 2 本を 除いて観測された全ての遷移は 1に 関しては Q-branch ( $\Delta I=0$  の遷移)で ある。通常の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

Q-branch (Heの回転は変化しない)



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、外部から回転摂動を加

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)<sub>N</sub>-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、j=1-0 バンドは 13 本の吸収線よりなるが、j=2-1, j=2-0,  $v_s$ バンドはそれぞれたった1本、 $v_s = j=1$ 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<sup>-1</sup> 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。j=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<sup>6)</sup>。j=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(j=2)は青線で示す 1 準位、分子間伸縮の第一励起状態 ( $v_s$ )は赤線で示す 2 準位が解離限界 以下に存在する。j=2への遷移は図



中青矢印の2本が、v<sub>s</sub>への遷移は図中赤矢印の3本が観測された。v<sub>s</sub>, *F*=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(v<sub>s</sub>)及び内部回転第二励起状 態(*j*=2)は解離限界のわずか0.26cm<sup>-1</sup>及び0.36 cm<sup>-1</sup>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

 $H_{rv}=bj^2 - dj^4 + (\hbar^2/2\mu R^2)(J-j)^2 - (\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial R^2) + V(R, \theta)$ 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<sup>7)</sup>で報告されたポテンシャル  $V_{ccsp(T)}(R, \theta)$ に係数をかけ、

 $V(R, \theta) = V_{CCSD(T)}(R', \theta) \Sigma \varepsilon_n P_n(\cos \theta)$  ここで  $R' = R \Sigma \gamma_n P_n(\cos \theta)$ 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  $\varepsilon_n$ ,  $\gamma_n を決定した。R は重心間の結合距離、 <math>\theta$  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 $\theta$ 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 300kHz 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<sub>e</sub>)は 30.2 cm<sup>-1</sup> である。He-NCH 構造( $\theta$ =180°)の所にも 1cm<sup>-1</sup>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θ=40°、θ=95°に 傾斜が緩やかな所がある。 理論計算<sup>2)</sup>の結果とは2.5cm<sup>-1</sup>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 11.8 cm<sup>-1</sup>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( 产0, 1=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 15Å 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? θ=90° での動径方向のポ テンシャル(1=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(v<sub>s</sub>, *j*=0, 1=1, 1=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<sup>-1</sup>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 30Å 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 50Å 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 5.

Probability Density of the Wave Function in the Ground State



図 6.

R=12Åでも波動関数の確率密度がある。



-16-

観測できるであろうか?
現在の検出感度で He<sub>2</sub>-HCN,
He<sub>3</sub>-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(HCN)<sub>2</sub>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He<sub>2</sub>-HCNやHe<sub>3</sub>-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He<sub>2</sub>-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<sup>8)</sup>。これは、オルト水素(o)H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sup>9</sup>。

分子構造を直接決定するため我々は(o)H<sub>2</sub>-NCH 及び(p)H<sub>2</sub>-HCN の回転スペクトルをミリ波 領域で観測した<sup>10)</sup>。観測されたスペクトルを図9に示す。(o)H<sub>2</sub>-NCH の*F*4-3 遷移は 100590MHz に、(p)H<sub>2</sub>-HCN の*F*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)H<sub>2</sub>-NCH 及び(p)H<sub>2</sub>-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)H<sub>2</sub>-NCH のシグナルは対応する(p)H<sub>2</sub>-HCN のシグナルより約8倍強く(o)H<sub>2</sub>-NCH の方が(p)H<sub>2</sub>-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)H<sub>2</sub>-NCH 及び(p)H<sub>2</sub>-HCN について観測し、(o)H<sub>2</sub>-NCH 及び (p)H<sub>2</sub>-HCN の重心間の結合距離 R<sub>COM</sub>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 0.3Å(7%)ほども大きくなるのは、HCN の重心から H 端までの距離が N 端までの距離よ り 0.4Å ほど長いためパラ水素は 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70-180GHz 領域で(o)H<sub>2</sub>-NCH 及び (p)H<sub>2</sub>-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、H<sub>2</sub>-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)H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-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)H<sub>2</sub>-HCN-(o)H<sub>2</sub>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)H<sub>2</sub>-HCN-(o)H<sub>2</sub>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. Toczylowski, 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).