He-DCN の解離限界付近の準位間の分子間振動遷移の ミリ波ジェット分光 (九大院理)○原田賢介・高城正徳・田中桂一

Millimeter-Wave Spectroscopy of the vdW Bands of He-DCN Near the Dissociation Limit. Kensuke HARADA, Masanori TAKAGI, and Keiichi TANAKA (Kyushu University)

We have measured the internal rotation bands of the He-DCN complex by millimeter-wave absorption spectroscopy combined with a pulsed-jet expansion technique and reported the potential energy surface (PES) to reproduce the observed transition frequencies. In the present study, we have extended the measurement to the transitions to the bound states above the "dissociation limit" (D_0) and observed several such transitions in the ground state of the He-DCN complex. The rovibrational levels of He-DCN with e label dissociate to the DCN molecule with J = 0 and the He atom (D_0), while those with f label, due to the parity conservation, to the DCN molecule with J = 1 and the He atom which is higher in energy by $2B_{DCN}$ than D_0 . The PES obtained in the present analysis indicates that three f levels in the j = 1 and 2 excited states are bound above the "dissociation limit" (D_0).

【序論】He-DCN は極めて弱く結合した分子錯体($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$)で、DCN 部分は自由回転に近い運動をしている。He-DCN のエネルギー準位を図1に示した。ここでjは DCN の内部回転の角運動量量子数、lは錯体全体の回転の角運動量量子数、Jは全角運動量量子数である。

我々は *j* = 1←0 の内部回転基本音およ び解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態(*j* = 2)への分子間振動遷移 *j* = 2←1 を観測した¹⁾ (図 1 細線矢印)。

今回、図1太線矢印で示す $j=2\leftarrow 1$ 内部回転遷移を観測したので報告す る。これらの遷移の上側の準位は、 $-(-1)^J のパリティーを持ち、f準位とラ$ ベルされる。これらの準位は分子間ポテンシャルからの計算では、He 原子と DCN の基底状態への通常の解離エネルギー(図中1 点鎖線)より高いエネ





ルギーを持っていると予想される。パリティー対称性は、解離の過程では保存されるためこれらの準位は DCN 分子の回転が1つ励起された状態(図中2点鎖線)にしか解離できない。そのためこれらの準位は全エネルギーが正であるにもかかわらず安定な結合状態である。同様の結合状態は、He-HF 分子の赤外スペクトルの観測により、He-HF 分子の HF 振動励起状態について観測されている²⁾。

【実験】 DCN を 0.3% 含む He ガスをパルスジェットノズルから押し圧 25 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 He-DCN の内 部回転遷移による吸収を観測した。回転温度は 3K 程度と推定される。

今回観測された $j = 2 \leftarrow 1$ 内部回転ホットバンドの l = 3 の遷移を図 2 に示す。146 GHz 付近で観 測された $J = 4 \leftarrow 3$ の遷移である。シグナルは窒素核の核四極子相互作用により分裂していた。 S/N = 6、線幅 0.8 MHz で観測された。138.6 GHz では、 $J = 2 \leftarrow 3$ の遷移が観測された。超微細分裂 は観測されなかったが、上準位を共有する J = $2 \leftarrow 2$ 遷移が、 $j = 1 \leftarrow 0$ 基本音の観測から得られた 対応するエネルギー間隔離れた位置(146.0 GHz)に 観測されたことにより帰属が確認された。

【解析と考察】観測された分子間振動遷移の遷 移周波数を再現するように分子間ポテンシャル V(R, θ)をフィットした。R は He と DCN の重心



間距離、θは DCN 軸と錯体軸のなす角度である。すでに報告した解析法³⁾を用い、近距離項8個、 遠距離項8個のポテンシャルパラメーターを30本の観測周波数および超微細構造を再現するよう にフィットした。解析の標準偏差は144 kHz であった。図3に得られたポテンシャル曲面の MEP

(Minimum Energy Path)にそったエネ ルギーの高さが、クラスター軸と DCN 分子のなす角 θ に対してどのように変化 するかを示した。He-DCN はポテンシャ ル極小では He—DCN 直線構造を持ち、 解離エネルギー D_e は 30.4 cm⁻¹である。 基底状態からの解離エネルギー D_0 は 9.57 cm⁻¹である。今回得られたポテンシ ャルは、DCN 部位の内部振動について は平均を取ったものになっているため



He-DCN と He-HCN では内部振動の効果 図 3. He-DCN の MEP にそった分子間ポテンシャル により異なっても良い。MEP にそったポテンシャルの高さはH種とD種で大部分の領域で0.1 cm⁻¹ 以内で一致しており、 $\theta = 0^{\circ}$ (He—DCN 直線構造)の付近のみ 0.53 cm⁻¹ D 種の方が低い。*Ab initio* 計算 ⁴⁾より報告されているポテンシャルと比べ今回得られたポテンシャルは 0.6~1.3 cm⁻¹全体に 低く、異方性は 0.7 cm⁻¹小さい。

得られた分子間ポテンシャルから計算すると今回観測された内部回転遷移の上側のj = 2, l = 3, J = 2準位、j = 2, l = 3, J = 4準位はそれぞれ 1.286 cm⁻¹, 1.547 cm⁻¹通常の He 原子と DCN の基底状態への解離限界よりエネルギーが高い。角運動量の結合則より単純に考えると、内部回転の第二励起状態j = 2でl = 3では、さらに $J = 1 \ge 3 \ge 5$ のe準位が存在するはずであるが、これらは DCN の基底状態に解離するため結合性ではない。得られたポテンシャルからは、内部回転第1励起状態にも J = l = 5の状態が解離限界より上に存在すると予想される。さらに遠心バリアーにより回転前期解離を起こす準位の存在が予想される。解離エネルギーについての知見を得るためこれらの準位への遷移の検出を現在試みている。

- 1. 高城正徳・原田賢介・田中桂一・田中武彦、第3回分子分光研究会(2003).
- 2. C. M. Lovejoy and D. J. Nesbitt, J. Chem. Phys. 93, 5387 (1990).
- 3. 原田賢介・南部伸孝・田中桂一、分子構造総合討論会 3D05 (2007).
- 4. R. R. Toczylowski, F. Doloresco, and S. Cybulski, J. Chem. Phys. 114, 851(2001).