

He-DCN 錯体の $j = 2 \leftarrow 1$ 内部回転バンドのミリ波ジェット分光 Millimeter-wave spectroscopy of internal rotation hot band of the He-DCN complex

(九大院理) ○高城正徳、原田賢介、田中桂一、田中武彦

Masanori Takagi, Kensuke Harada, Keiichi Tanaka and Takehiko Tanaka

Department of Chemistry, faculty of Science, Kyushu University

The He-DCN complex is a weakly bound complex with the binding energy (D_e) of 9 cm^{-1} . In the present work, we have observed the $j = 2 \leftarrow 1$ internal rotation hot band of He-DCN. A pulsed jet millimeter-wave spectrometer was used for the observation. The millimeter-wave radiation passed twenty times through the jet expansion using a confocal optical path to attain high sensitivity. Six transitions belonging to the internal rotation hot band were observed in the frequency region of 136-147 GHz. Most of the lines were split into hyperfine components due to the nuclear quadrupole interaction of the nitrogen nucleus. Energy levels for $j = 2$ are located only by $0.24 \sim 1.6 \text{ cm}^{-1}$ lower than the dissociation limit. Intermolecular potential energy function of He-DCN were fitted to reproduce the observed internal rotation transition frequencies.

【序論】

He-HCN 錯体は解離エネルギーが約 9 cm^{-1} の極めて弱く結合した分子錯体である。結合が弱いため錯体内部で HCN 部位はほぼ自由回転をしている。これまでに He-HCN の $j = 1 \leftarrow 0$ 内部回転遷移を観測し (Fig.1 鎖線矢印)、分子間ポテンシャルを実験的に決定した^{1,2}。ここで j は HCN 部位の内部回転の量子数である。本研究では He-DCN のポテンシャルを決定し、解離限界付近でのダイナミクスを解明するために $j = 2 \leftarrow 1$ ホットバンドを観測したので報告する。

【実験】

実験には White 型多重反射ミリ波ジェットセルを用いた。DCN 0.4%、He 99.6%の混合ガスをパルスノズルより押圧約 20 atm、繰り返し 40 Hz で真空槽中に噴射し、拡散真空ポンプで排気した。断熱膨張により冷却し、He-DCN を生成した。後進行波管からのミリ波を多重反射光学系によりジェット中を 10 往復させ、ジェット中に生成した He-DCN の吸収を InSb 検出器で観測した。回転温度は 3 K であった。

【結果および考察】

He-DCN のエネルギー準位は DCN の内部回転の量子数 j 、錯体全体の回転量子数 l 、全角運動量量子数 J により表される。Toczyłowski 達の *ab initio* 計算より求められた He-DCN の分子間ポテンシャルエネルギー曲面 (PES)³ より $j = 2 \leftarrow 1$ の内部回転ホットバンドの遷移周波数を予測し、136 – 147 GHz 領域で観測した。 $\Delta l = 0$ 、 $l = 0 \sim 2$ の 6 本の遷移 (Fig.1 実線矢印) を観測した。Fig.2 に $(j, l, J) = (2, 0, 2) \leftarrow (1, 0, 1)$ のスペクトルを示す。窒素核の核四極子相互作用により 3 本に分裂している。 $j = 2$ 準位は解離限界の $0.24 \sim 1.6 \text{ cm}^{-1}$ 下に存在する。He-HCN 錯体では $j = 2$ 準位は解離限界下には 1 つしか存在しないが、He-DCN では $l = 0 \sim 2$ の 3 つが存在する。これは DCN の回転定数が HCN より小さいためである。一方、分子間伸縮振動励起準位は He-HCN では解離限界以下に 2 つ存在するが、He-DCN では存在しない。これは $j = 2$ 準位との相互作用により解離限界の上まで押し上げられるためと思われる。

解析は Toczyłowski 達の分子間ポテンシャル $V_{\text{CCSD(T)}}(R, \theta)$ を初期値としてこれに次のように外部係数をかけた。

$$V = V_{\text{CCSD(T)}}(R', \theta) \sum f_n P_n(\cos \theta) : R' = R \sum g_n P_n(\cos \theta)$$

ここで R は He と DCN の重心間距離、 θ は分子軸と DCN のなす角である。実験によって得られたスペクトルを再現するように最小自乗法により外部係数 f_n , g_n を決定した。得られたポテンシャルは観測された遷移周波数を標準偏差約 4.5 MHz で再現する。

解離限界の 0.88 cm^{-1} 上に $j = 2, l = 5, J = 4$ の準位が遠心ポテンシャルにより捕捉されて存在すると予想される。この前期解離過程に関連した $(j, l, J) = (2, 5, 4) \leftarrow (1, 5, 5)$ 遷移 (Fig.1 一点鎖線矢印) を観測できる可能性があり実験を進めている。

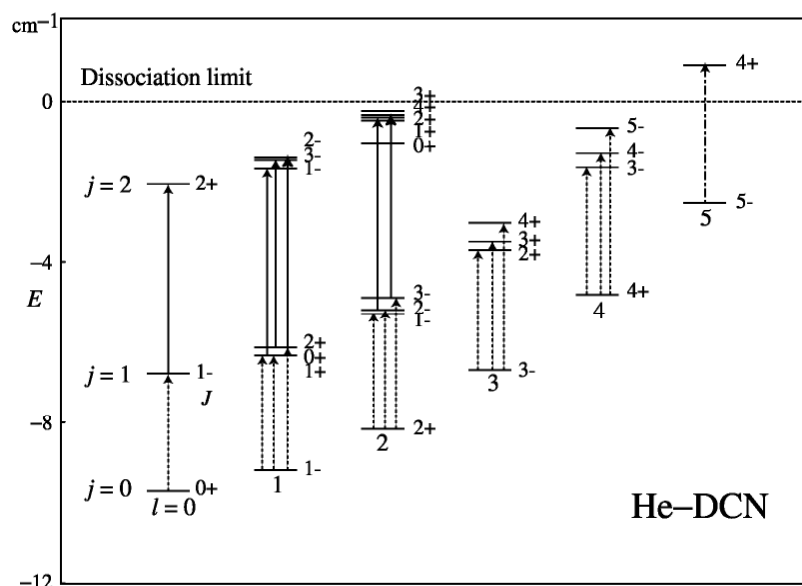


Fig.1 エネルギー準位と観測された遷移

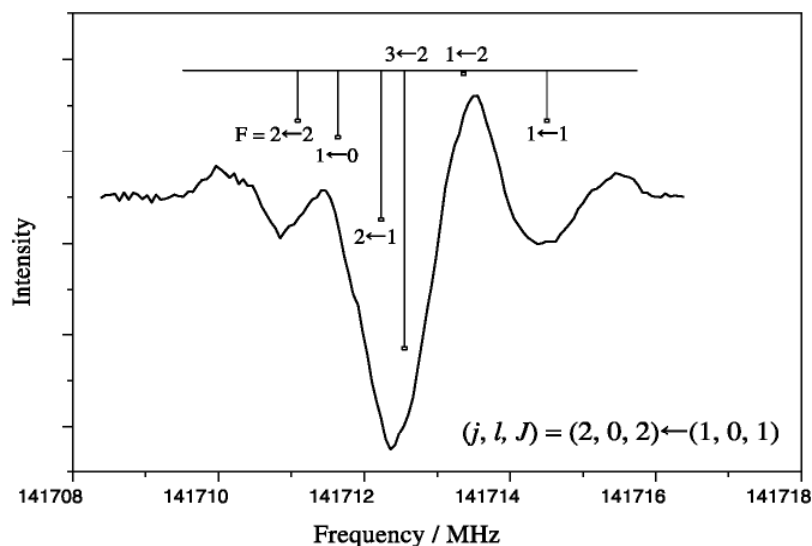


Fig.2. $j = 2 \leftarrow 1$ 内部回転遷移

- 1.K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, S. Nanbu, M. Aoyagi, J. Chem. Phys. 117, 7041(2002)
- 2.原田賢介, 高森政聡, 田中桂一, 田中武彦 分子構造総合討論会 1P014 (2001)
- 3.R. R. Toczyłowski, F. Doloresco, and S. Cybulski, J. Chem. Phys. 114, 851(2001)