

FTMW-millimeter wave 2重共鳴分光法による Ar-SH の vdW 振動遷移の観測

(東大院総合) ○住吉吉英、 遠藤泰樹

Observation of rovibrational transitions of the vdW mode of Ar-SH by FTMW-millimeter wave double resonance spectroscopy

(The Univ. of Tokyo) ○Yoshihiro Sumiyoshi and Yasuki Endo

Abstract

Rovibrational transitions of the vdW mode of the Ar-SH complex have been observed by applying an FTMW-millimeter wave (MMW) double resonance technique recently developed to expand the observable region beyond 40 GHz. Rovibrational transitions to the $P=1/2$ excited state have been observed in the frequency region from 80 to 110 GHz. Observed rovibrational frequencies are in good agreement with those calculated using the previously determined potential energy surface[1,2]. Differences of about 1% indicate the validity of the previous analysis based on the results of the FTMW experiment and *ab initio* calculations. Detailed features of the $P=1/2$ state have been obtained from the present observation, in which the parity splitting is quite large in contrast to the ground state, and consequently rotational structure is well described by the case (b) coupling scheme.

【序】 これまでラジカル錯体 Ar-SH について、フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いて純回転遷移を観測し、その観測結果と高精度の *ab initio* 計算とを併用し、分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定した。その相互作用ポテンシャルは等方的で、更にポテンシャル曲面上に2つの極小点が存在するなど、等原子価の Ar-OH では見られない、Ar-SH に特異な性質を報告した[1]。また同位体 Ar-SD の FTMW の観測結果も同時に解析を行い、ゼロ点振動の分子間相互作用への影響についても議論した[2]。更に我々は最近開発した FTMW-millimeter wave (MMW) 2重共鳴分光法を用いて、vdW 変角振動モードの振動回転遷移の観測に成功した。超微細構造まで分離した振動回転遷移の観測から $P=1/2$ の振動励起状態の詳細なエネルギー構造を明らかにした。

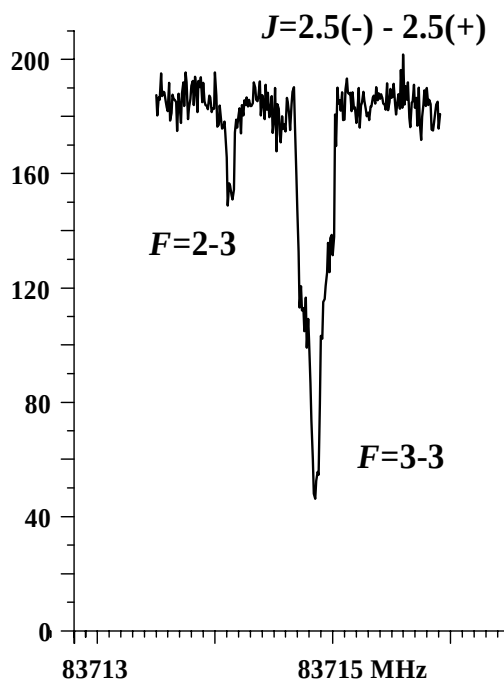


図 1

【実験】 Ar-SH 錯体の vdW 振動運動の観測には FTMW-MMW2 重共鳴分光法を適用した。この手法は、通常の FTMW 分光法により振動基底状態の回転準位間を結ぶ自由誘導減衰信号をモニターすると共に、マイクロ波キャビティ内にミリ波を入射させ、その周波数を掃引しながら FID 信号の強度変化を測定するというものである。ミリ波の周波数が vdW 振動準位間に一致するとモニターしている回転準位間のコヒーレンスが壊れ、FID 信号が減衰し、振動回転スペクトルが得られる。実際に観測した 2 重共鳴スペクトルの例を図 1 に示す。これは $P=1/2 \leftarrow 3/2$, $J=2.5(-) \leftarrow 2.5(+)$ に対応する $Q^+(2.5)$ 遷移で、 $\Delta F=0, -1$ の超微細分裂も観測されている。この 2 重共鳴分光法は、分布数でなくコヒーレンスを変化させているところが特徴で、原理的に 100% の強度変化を起こさせる事が可能である。例に挙げた図 1 のスペクトルにおいても、大きな強度変化(約 80%) が観測されている。今回の実験では、 $P=1/2$ 状態の $N=0 \sim 4$ への振動回転遷移を観測した。図 2 に観測した遷移を示す。

Energy level diagram of Ar-SH

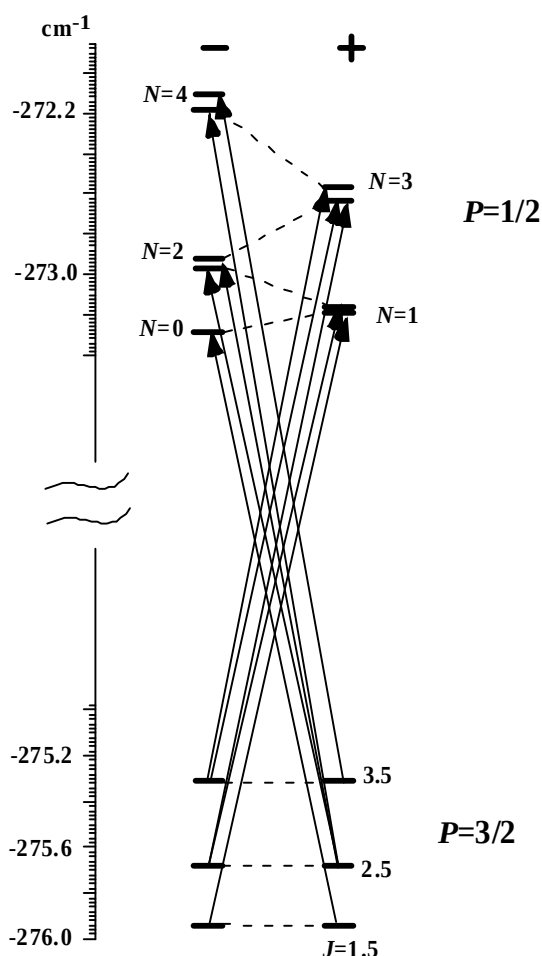


図 2

【観測結果と考察】実際に観測した振動回転遷移の周波数は、先に決定したポテンシャル曲面を用いて計算した値と非常に良く一致した。その差は 1% 程度であった。これは先に報告した分子間相互作用ポテンシャルの妥当性を示すものである。 $P=3/2$ の基底状態及び、 $P=1/2$ の振動励起状態のエネルギー構造を模式的に図 2 に示した。図中では、各回転状態をパリティ毎に左右に分けて書いた。 $P=3/2$ 状態は SH ラジカルの電子軌道角運動量の錯体軸成分が保存し、そのエネルギー構造は、半整数の回転量子数で表されるのに対して、 $P=1/2$ 状態ではパリティ分裂が非常に大きく、軌道角運動量がほぼ消失し、整数の量子数であらわされるエネルギー構造であることがわかった。これは $P=3/2$ 状態の波動関数が直線構造(Ar...HS)に大きな存在確率をもつのに対して、 $P=1/2$ 状態では、より曲がった構造において大きな存在確率を持つことを反映していると解釈できる。現在、より信頼性の高いポテンシャル曲面を得るために、 $P=3/2$ と $P=1/2$ 両状態のデータの同時解析を進めている。解析手法の詳細と最終的なポテンシャル曲面については講演で報告する。

[1] *J. Chem. Phys.*, **113**, 10121 (2000)

[2] *J. Mol. Spectrosc.*, in press (2003)