

Ar-HCN 分子錯体の $j = 3-2$ 内部回転バンドのミリ波ジェット分光

(九大院理) ○松下想・田中桂一・原田賢介

Millimeter-wave Spectroscopy of the $j = 3-2$ Internal Rotation Band of the Ar-HCN Complex

(Kyushu Univ.) So Matsushita, Keiichi Tanaka, Kensuke Harada

The Ar-HCN complex produced in a pulsed supersonic jet expansion has been observed by millimeter-wave spectroscopy in 160–280 GHz region. The 68 lines were assigned to the $j = 3-2$ internal rotation band. The $|k|$ sublevels of the $j = 3$ internal rotation state were found to be located at $E_{\Sigma_3} = 618.396$ GHz, $E_{\Pi_3} = 614.116$ GHz, $E_{\Delta_3} = 674.055$ GHz, and $E_{\Phi_3} = 622.716$ GHz from the ground state. The 19 intermolecular potential parameters were fitted to reproduce observed internal rotation transition frequencies. The potential anisotropy on the minimum energy path was determined to be 37.27 cm^{-1} .

【序論】

Ar-HCNは結合エネルギー 149 cm^{-1} で弱く結合した分子錯体である(図1に構造を示す)。結合エネルギーが通常の化学結合と比べて小さいため、錯体内のHCN分子はArとの結合を保ちながら内部回転する。内部回転の角運動量量子数を j 、そのクラスター軸への射影を k とおくと、 j と k でラベルされる内部回転のエネルギー準位は図2のように表され、 Σ 以外の準位はそれぞれ e, f の2つの準位に分かれる。これまでにAr-HCNの $j = 1-0^{(1)}$ 、 $j = 2-1^{(2)}$ のミリ波ジェット分光が報告されている。また、D置換されたAr-DCNについても、 $j = 1-0^{(3)}$ 、 $j = 2-1$ の吸収スペクトルの観測が行われている。本研究ではミリ波ジェット分光法により、Ar-HCNの $j = 3-2$ の内部回転スペクトルを測定・帰属し、内部回転準位のエネルギー構造を決定した。また内部回転遷移周波数を再現する分子間ポテンシャルを求めたので報告する。

【実験】

H_2SO_4 と NaCN よりHCNを合成した。Ar中に2% HCNを混合したサンプルガスを、ジェットノズルから押し圧7気圧で多重反射セル中に噴出させ、断熱膨張によりジェット冷却し、Ar-HCN分子錯体を生成させた。ミリ波をジェット中で10往復させてInSb検出器に入射し、Ar-HCNの吸収スペクトルを観測した。

ミリ波の光源には発振領域80–110 GHzのGunn発振器を用い、倍周器および三倍周器を用いて、160–220 GHzおよび250–280 GHzの領域を測定した。

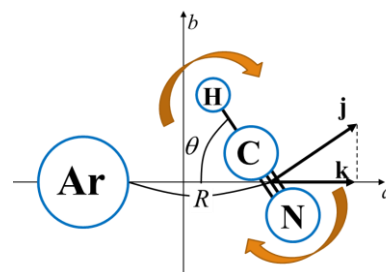


図1: Ar-HCNの構造

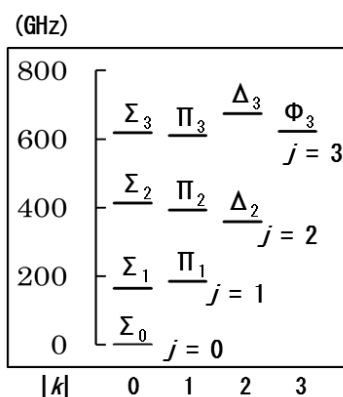


図2: Ar-HCNの内部回転準位

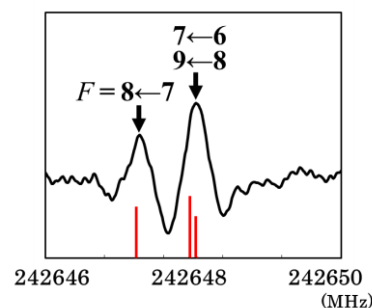


図3: Ar-HCNのスペクトル
($\Pi_3^e \leftarrow \Delta_2^e$ R(7))

【観測されたスペクトル】

得られたスペクトルのうち 68 本を $j = 3-2$ の吸収スペクトルに帰属した（各副準位に関する遷移の帰属本数を表 1 に示す）。これより、 $j = 3$ の k が 0~3 の副準位のエネルギーが表 1 のように決定された。

図 3 にスペクトルの一例を示す。N 原子核の核四極子相互作用によりスペクトルは分裂している。F は回転の角運動量 J と N 原子の核スピン I の合成角運動量であり、N 原子では $I = 1$ なので、スペクトルは Stick に示すように 3 本に分裂するが、実測では 2 本に分かれて観測された。

【解析と考察】

解析には以下の式で表される分子間ポテンシャルを用いた。

$$V(R, \theta) = g_{00} \exp[D + \beta R] + \sum_{n=6,7,8} \frac{f_n}{R^n} C_n$$

一項目が近距離反発項（ボルン-マイヤーポテンシャル）、二項目が遠距離漸近展開項である。また D 、 β 、および C_n は θ の関数である。近距離項のパラメーター 12 個、遠距離項のパラメーター 7 個を内部回転遷移周波数を再現するようにフィットした。解析の標準偏差は 1.9 MHz であった。

図 4 に分子間ポテンシャルの等高線図を示す。点線は MEP（Minimum Energy Path、ポテンシャルの谷）である。図 5 に MEP 上での分子間ポテンシャルの値を示した。今回のポテンシャルは ab initio 計算より 39 cm^{-1} 深い。Ar-HCN の分子間ポテンシャルの異方性（ $\theta=0^\circ$ と $\theta=180^\circ$ のエネルギーの差）は 37.27 cm^{-1} と求まった。

本研究で決定した Ar-HCN の $j = 3$ の内部回転副準位のエネルギーは図 2 のようになり、 Σ_3 から Φ_3 へ滑らかには変化していない。分子間伸縮振動励起状態（ ν_s ）が基底状態の 1243 GHz 上にあると予想され、この状態との相互作用によって Σ_3 、 Π_3 が押し下げられている可能性がある。

現在までに測定・帰属の行われた遷移は内部回転遷移であり、これらを解析することで分子間ポテンシャルの θ 依存性が精度よく決定できる。一方、分子間ポテンシャルの動径方向依存性（ R 依存性）を精度良く決定するには、 Σ_3 の 625 GHz ほど上にある ν_s への吸収スペクトルを測定する必要がある。今後、さらに高い j の準位や ν_s への遷移の帰属を行い、分子間ポテンシャルをさらに正確に決定していくことを目指している。

表 1: $j = 3$ の各副準位に関する遷移の帰属本数およびエネルギー

準位	帰属本数	エネルギー (GHz)
Σ_3	10本	618.396
Π_3^e	16本	610.865
Π_3^f	11本	617.366
Δ_3^e	4本	674.130
Δ_3^f	5本	673.980
Φ_3^e	5本	623.141
Φ_3^f	17本	622.290

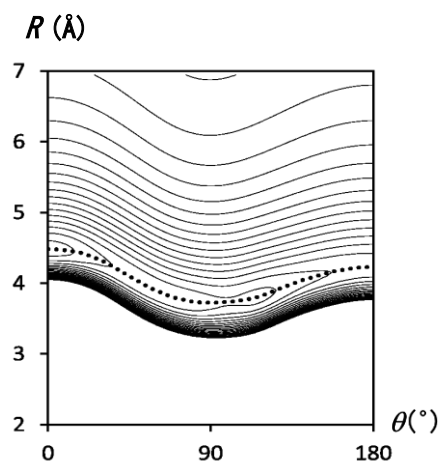


図 4: $V(R, \theta)$ の等高線図

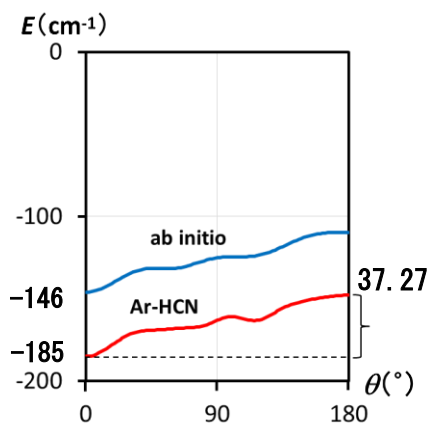


図 5: MEP 上の分子間ポテンシャル

- 1) K. Uemura et al., J. Chem. Phys., **104**, 9747 (1996)
- 2) A. Mizoguchi et al., J. Mol. Spectrosc., **222**, 74 (2003)
- 3) K. Tanaka et al., J. Chem. Phys., **113**, 1524 (2000)