

He-DCN の解離限界付近のエネルギー準位と分子間ポテンシャル

(九大院理・九大宇宙惑星センター) ○原田賢介・塚本朗・田中桂一

Energy Levels Near the Dissociation Limit and Intermolecular Potential of He-DCN.

Kensuke HARADA, Akira TSUKAMOTO, 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 levels near the dissociation limit (D_0) of He-DCN. Energies from the ground state of all bound states and one of quasi-bound state have been determined by millimeter-wave spectroscopy. The long range potential parameters obtained by the PES fitted to the observed transition frequencies are consistent with the theoretical and empirical long range parameters of He-HCN.

【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。図 1 に He-DCN のエネルギー準位を示す。 j は DCN の内部回転の角運動量、 l は錯体全体の回転の角運動量、 J は全角運動量を表す。我々はこれまで内部回転の基本音 ($j = 1 - 0$) とホットバンド ($j = 2 - 1$) の遷移 (黒矢印) をミリ波分光法により観測した。^{1,2)}

本研究では、さらに解離限界付近の遷移 (図 1、赤矢印) を新たに測定した。これにより He-DCN 間の分子間ポテンシャルを、高次の遠距離項まで含んで精度良く決定したので報告する。

【実験】 DCN を 0.3% 含む He ガスを押し圧 18 atm でパルスジェットノズルから噴射した。220 GHz までのミリ波を、多重反射光学系を用いて超音速ジェットを横切り 10 往復させた。ジェット中に生成した He-DCN 錯体の純回転及び内部回転遷移による吸収を観測した。錯体の回転温度は 3 K 程度である。

【観測されたスペクトル】 図 1 に赤線で示す 8 本の遷移を今回、観測した。これにより 6 つの微細構造の準位 (図 1、赤太線) を新たに検出した。

これまでに観測された準位の内 4 つは解離限界 D_0 より上に存在する。これは次の事実による。各準位は $(-1)^{J-j-l}$ の偶奇性で与えられる elf -ラベルを持つが、全角運動量 J とパリティ $(-1)^{J+l}$ の保存により elf -ラベルは

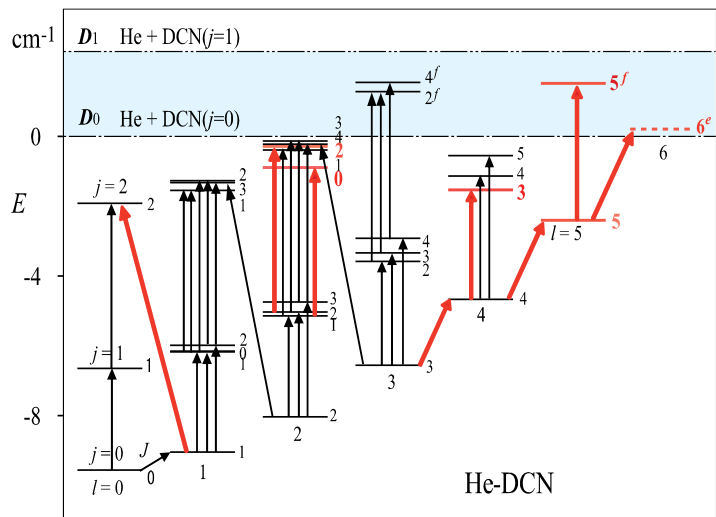


図 1. He-DCN のエネルギー準位と観測遷移

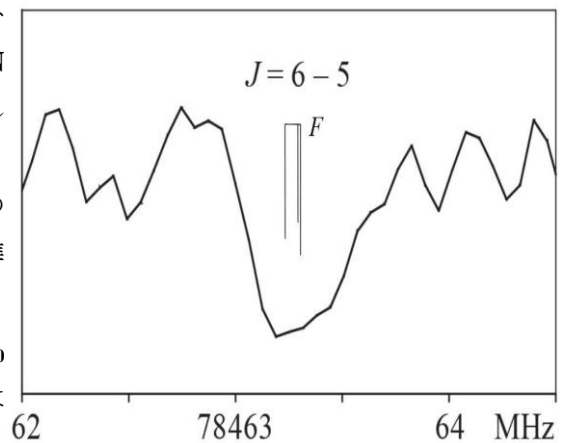


図 2. 純回転遷移 ($l = 6 - 5, j = 0$)

錯体の解離後も保持される。従って e -準位は D_0 ($\text{He} + \text{DCN } j = 0$) へ解離するが、 f -準位は別な解離限界 D_1 ($\text{He} + \text{DCN } j = 1$) へと解離する。

観測された 3 つの準位は D_0 の上に存在する f -準位であり、他の 1 つ (図中赤破線) は、 D_0 の上に存在する準安定な e -準位である事が分かった。図 2 に 78.46 GHz で観測された純回転遷移 ($l = 6 - 5, j = 0$) を示す。残留ドップラーによる線幅 0.5 MHz を持ち、N 核の電気四極子による超微細分裂は分離しては観測されなかった。

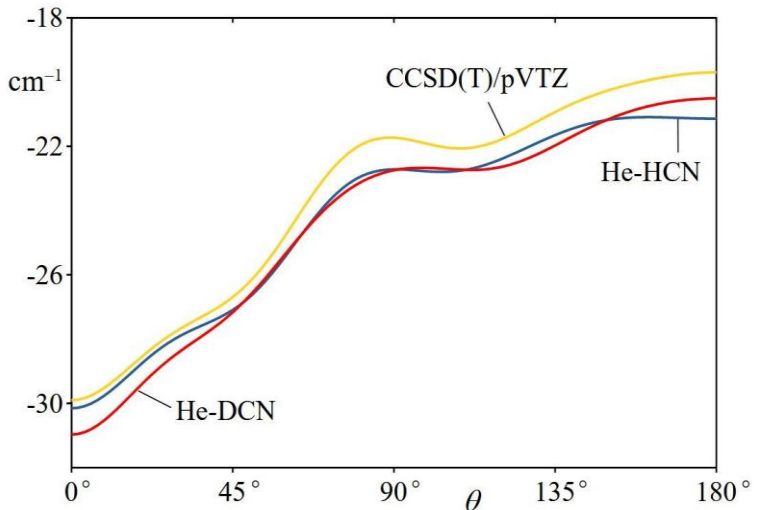


図 3. 分子間ポテンシャルの MEP 断面

【解析と考察】 測定した 36 本の遷移周波数を解析し、分子間ポテンシャル $V(R, \theta)$ を決定した。 R は He と DCN の重心間距離、 θ は DCN と錯体の軸とのなす角度である。ポテンシャル展開の近距離項と遠距離項 ($C_{60} \sim C_{95}$) のそれぞれ 10 個を求めた。解析の標準偏差は 170 kHz である。決定した遠距離項 C_{nl} 、すなわち $R^{-n}P_l(\cos \theta)$ の係数

($C_{60} \sim C_{73}$) を表 1 に示すが H 種の値³⁾ や摂動計算結果と良く一致する。

表 1. Long range potential parameters (au)

	He-DCN	He-HCN	摂動法
C_{60}	16.88(18)	16.558(26)	14.973
C_{62}	5.77(26)	5.320(61)	3.77
C_{71}	27.50(45)	26.343(67)	25.967
C_{73}	14.9(31)	14.31(97)	10.685

図 3 に MEP (Minimum Energy Path) に沿った $V(R, \theta)$ の断面を示す。He-DCN は極小位置で直線構造 ($\theta = 0$) を持ち解離エネルギー D_e は 30.97 cm^{-1} で、基底状態からの D_0 は 9.56 cm^{-1} である。BO 近似では D_e の値は H 種と一致するはずであるが、得られた D 種の値は H 種より 0.8 cm^{-1} ほど小さい。これは H/DCN 部分の分子内振動を無視したためと思われる。

H 種では、分子間伸縮の励起状態 ($\nu_s = 1$) が解離限界 D_0 以下に観測されたが³⁾、D 種では見つからなかった。しかし、解離限界付近の $j = l = 2, J = 0$ 準位の波動関数は、動径方向へ大きく広がった確率密度を持つ。He と DCN の重心間距離は 4.8 \AA であり、基底状態 ($j = 0$) よりも 0.5 \AA 大きい。また平均振幅 1.2 \AA は基底状態の 2 倍である。これは内部回転の第 2 励起状態 ($j = 2$) に伸縮振動の励起状態 ($\nu_s = 1$) が 29% 混合しているためである。

図 1 に点線で示す $j = 0, l = J = 6$ 準位は e -ラベルを持ち、 e -準位の解離限界 D_0 の 0.212 cm^{-1} 上にある。しかし、この準位への遷移が 78.46 GHz 領域で、通常の残留ドップラーの線幅 0.50 MHz で観測された (図 2)。この準位は遠心バリアーにより束縛された準安定状態であることが分かった。すなわち有限の寿命を持ちトンネル効果により $\text{He-DCN} \rightarrow \text{He} + \text{DCN}, j = 0$ と解離する。しかし遠心バリアーが 2.9 cm^{-1} と高いために準位の寿命は 0.7 msec と長く、線幅に 0.2 kHz のわずかな影響しか与えない。

1). 原田・南部・田中、分子科学討論会, 3D05 (2007).

2). 原田・高城・田中、分子分光研究会 (2011). 3). 原田・田中、分子分光研究会, L13 (2021).