

2A20 He-HCN の解離限界付近の分子間振動遷移のミリ波二重共鳴分光

(九大院理) ○原田賢介・田中桂一

【序論】He-HCN は極めて弱く結合した分子錯体($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$)で、HCN 部分は自由回転に近い運動をしている。He-HCN のエネルギー準位を図 1 に示した。ここで j は HCN 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(図 1 青矢印)を観測した¹⁾。純回転遷移は MBER 法²⁾により報告されている。また解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態($j=2$)および分子間伸縮第 1 励起状態(v_s)への分子間振動遷移(図 1 緑、紫矢印)を観測した³⁾。

今回、さらに図 1 赤矢印で示す $j=2-1$ 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

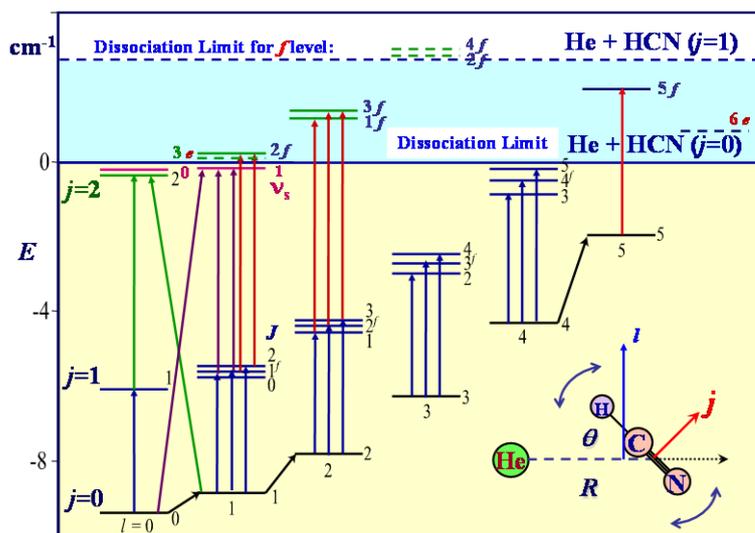


図 1. He-HCN のエネルギー準位

と HCN の基底状態への通常の解離エネルギーより高いエネルギーを持っていると予想される。これらの準位は HCN 分子の回転が 1 つ励起された状態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⁴⁾。

【実験】 通常の解離エネルギーより上に存在する準位への遷移は下の準位のポピュレーションが少なく強度が弱いためミリ波二重共鳴法により帰属を確定した。図 2 に用いた装置を示す。観測する $j=2-1$ 遷移と一準位を共有する $j=1-0$ 遷移をポンプする。ポンプ光はビームスプリッターによりプローブ光と重ねて多重反射セルに入射する。ポンプ光の偏光面はプローブ光の偏光面と 90° 異ならせておき検出器の直前でワイヤグリッド偏光子を用いてポンプ光をカットしプローブ光のみを InSb 検出器で観測した。HCN 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 で噴射して He-HCN 錯体を生成し、ポンプ光を入射したときのシグナルの強度変化を観測した。回転温度は 3K 程度と推定される。

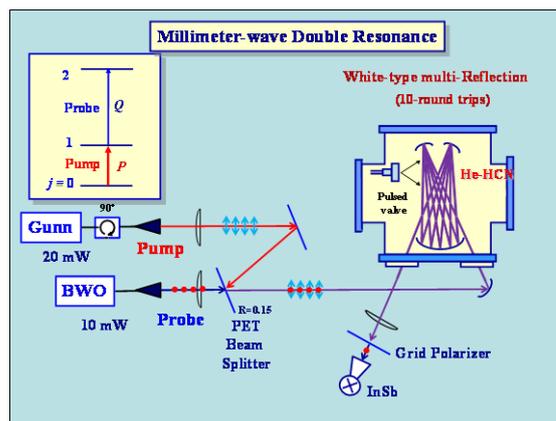


図 2. ミリ波・ミリ波二重共鳴

今回観測された $l=2$ の $j=2-1$ 内部回転遷移を図 3 に示す。176GHz 付近で観測され S/N=3、線幅 0.8 MHz で観測された。この遷移の下準位と、上準位を共有する $j=1-0$ 遷移をポンプすると、下準

位のポピュレーションがポンプされるため、図に示すようにシグナルの強度が2倍に増加した。これよりこの遷移は $J=1^f-1^e$ の遷移と帰属された。同様に $J=3^f-2^f$ 及び 3^f-3^e 遷移も観測された。

【考察】これらの遷移の上準位は、通常解離エネルギーより $J=1$ で 1.34cm^{-1} 、 $J=3$ で 1.56cm^{-1} 上にあるが、いずれの遷移でも線幅の広がりも観測されておらず、早い解離は起こさない準位であることが分かる。解離の課程では全角運動量 J 、エネルギー E 、及びパリティが保存される。

He-HCN ではパリティは $(-1)^{j+l}$ で表される。 e, f のラベルは、 $(-1)^j$ がパリティに等しいとき e 、 $(-1)^j$ がパリティに等しいとき f となる。よって $(-1)^{j+l-J}$ により e, f が決まる。全角運動量とパリティが保存されるため解離過程で e, f ラベルも保存される。

解離が起こると内部回転 j は、骨格の回転 l に変換され全角運動量は保存される。余剰エネルギーは解離座標

(分子間伸縮座標) の運動エネルギーへ移ってゆき全エネルギーは保存される(図4)。骨格の回転エネルギーは $R=\infty$ では0に収斂するため、無限遠 $R=\infty$ における系のエネルギーはどの J でも分子間の相対運動エネルギーと HCN の回転エネルギーの和で表される。無限遠で e レベルの一番下の状態は $j=0, J=l$ 準位であるが、 f 準位の最低状態は $j=1, J=l$ 準位である。よって e と f 準位は異なる解離限界を持ち、 f 準位は HCN の回転の第1励起状態へしか無輻射的には解離できない。

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 $V(R, \theta)$ を決定した。得られた分子間ポテンシャルから計算すると解離限界より上に存在すると予想される結合性の f 準位は、今回観測された4つのみである(表1)。これらの状態のエネルギーは0より大きく HCN の $j=1$ 状態のエネルギー 2.956cm^{-1} より低い。分子間距離 $\langle R \rangle$ 、平均二乗振幅 $\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2}$ は他の結合状態と近い値を取る。このうち $l=1$ の結合性 f 準位の波動関数の確率密度を図5に示すが、明らかに結合状態であることが分かる。このような準位の観測は、分子錯体の振動基底状態では初めての例である。遠心バリアーで捕捉された準安定状態(図1点線)についても議論する。

1. JCP, 117, 7041 (2002).
2. JPC, 99, 2646 (1995).
3. 分子構造総合討論会 3D05 (2007).
4. JCP, 93, 5387 (1990).

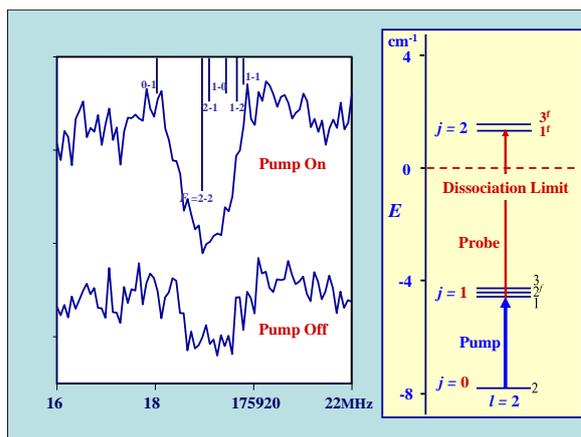


図3. 観測されたスペクトル

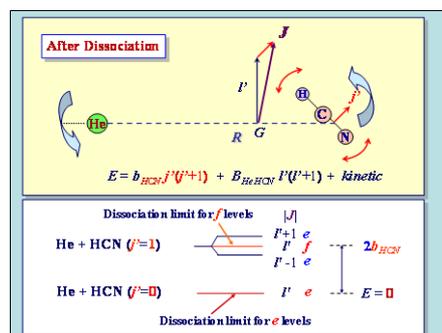


図4. He-HCN の解離過程

f States over the Dissociation Limit						
j	l	J	$E(\text{cm}^{-1})$	$eQq_f(\text{MHz})$	$\langle R \rangle (\text{\AA})$	$\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2} (\text{\AA})$
f-state (HCN: $j=1, 2.956\text{cm}^{-1}$)						
1	5	5	2.1890	-1.290	4.467	0.764
2	1	2	0.4257	0.651	4.199	0.582
2	2	1	1.3410	-0.471	4.352	0.593
2	2	3	1.5642	0.314	4.242	0.600

表1. 解離限界より上にある結合性 f 準位

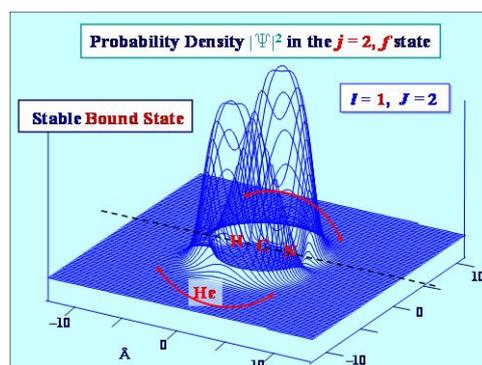


図5. 波動関数の確率密度