

## Ne-DCN の内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九大院理) ○小山田直子、原田賢介、田中桂一

## 【序論】

Ne-HCN は解離エネルギーが約  $63 \text{ cm}^{-1}$  と弱く結合した分子錯体である。結合が弱いために HCN 部位は内部回転をしている。これまでに Ne-HCN は FTMW 分光法<sup>1)</sup>により純回転遷移が観測されている。また高精度な *ab initio* 計算<sup>2)</sup>が行われている。HCN 部位の内部回転の角運動量量子数を  $j$  で表わす。当研究室では Ne-HCN 錯体の  $j = 1 \leftarrow 0$ <sup>3)</sup> および  $2 \leftarrow 1$  の内部回転遷移を観測し報告した<sup>4)</sup>。また Ne-DCN の  $j = 1 \leftarrow 0$  の基本音を観測し報告した<sup>5)</sup>。本研究では、Ne-DCN の内部回転ホットバンド  $j = 2 \leftarrow 1$  を観測し、Ne-DCN の分子間ポテンシャルを決定することを目的とした。H 種と D 種の分子間ポテンシャルを比較し、また *ab initio* 計算の結果と比較したので報告する。

## 【実験及び観測されたスペクトル】

DCN の濃度 1~0.5%、Ne 20 atm の混合ガスを口径 0.8mm のパルスジェットノズルから繰り返し周波数 30~40Hz、押し圧 17~20atm で真空槽内に噴出した。真空槽は油拡散真空ポンプにより高速排気した。多重反射光学系によりミリ波をジェット中で 10 往復させ、生成した Ne-DCN の内部回転ホットバンド  $j = 2 \leftarrow 1$  による吸収を InSb 検出器によって観測した。光源には 40kHz の周波数変調をかけ、検出器の出力を位相敏感検波器で  $2f$  検波後、ジェットの噴出と同期してコンピュータで 2 重ゲート積分した。Ne-DCN の  $j = 1 \leftarrow 0$  遷移の解析結果より  $j = 2 \leftarrow 1$  の遷移周波数を予測し、140~173GHz 領域を測定した。

Ne-DCN の  $j = 1$  と  $2$  の準位では分子間ポテンシャルの異方性により内部回転状態がそれぞれ、 $\Sigma_1$ ,  $\Pi_1$  状態と  $\Sigma_2$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Delta_2$  状態に分裂する (Fig. 1)。<sup>20</sup>Ne-DCN の  $\Delta_2 - \Pi_1$  遷移を 15 本、 $\Pi_2 - \Pi_1$  遷移を 8 本、 $\Delta_2 - \Sigma_1$  遷移を 1 本、 $\Pi_2 - \Sigma_1$  遷移を 9 本、 $\Sigma_2 - \Sigma_1$  遷移を 4 本帰属した。また <sup>22</sup>Ne-DCN の  $\Delta_2 - \Pi_1$  遷移を 5 本帰属した。Combination Difference の一致によりこれらの遷移の帰属を確認した。観測された  $\Delta_2 - \Pi_1$  バンドの  $R(1)$  のスペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルは <sup>14</sup>N 核の核四極子相互作用により 3 本に分裂している。線幅は 400kHz、S/N=25 で観測された。

## 【解析と考察】

得られたスペクトルを最小自乗解析した。Fig.1 に示したように、Ne-DCN の  $\Sigma_2$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Delta_2$  状

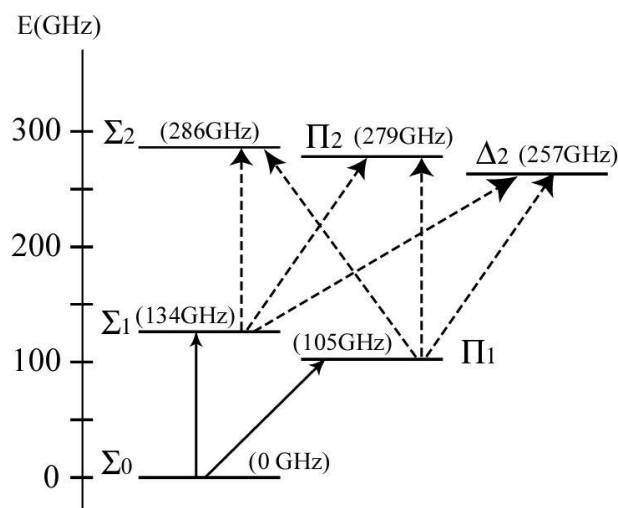


Fig.1 Ne-DCN のエネルギー準位図  
(括弧内の数字はそれぞれの状態の最低エネルギー)

態はそれぞれ $\Sigma_0$ 状態よりも286GHz、279GHz、257GHz上にあることがわかった。

Ne-HCN と比べて Ne-DCN の $\Sigma_2$ 状態は13.8GHz、 $\Pi_2$ 状態は20.8GHz、 $\Delta_2$ 状態は30.5GHzエネルギーが低い。Ne-HCN ではエネルギーが低い順に $\Delta_2$ 、 $\Sigma_2$ 、 $\Pi_2$ であったのに対して、Ne-DCN ではエネルギーが低い順に $\Delta_2$ 、 $\Pi_2$ 、 $\Sigma_2$ と、 $\Sigma_2$ と $\Pi_2$ のエネルギー準位の順番が入れ替わる。これはNe-DCNの方がNe-HCNよりもポテンシャルの異方性が大きいことによると思われる。

実測スペクトルを再現するようにNe-DCNの分子間ポテンシャル曲面(PES)を決定した。ポテンシャルの谷(Minimum Energy Path : MEP)に沿ったエネルギー $V_m$ をDCNと分子間軸のなす角 $\theta$ に対してプロットしたものをFig. 3に示す。Ne-DCNおよびNe-HCNの $V_m$ とCCSD(T) / avqz + (33221) レベルの*ab initio*計算による $V_m$ を示している。 $\theta=0^\circ$ の時、つまりNe $\cdots$ DCNの構造をとるときに最もエネルギーが低く、Ne $\cdots$ NCDの構造をとるときに最もエネルギーが高くなる。 $\theta=180^\circ$ ではNe-DCNとNe-HCNのポテンシャルの深さは変わらないが、 $\theta=0^\circ$ ではNe-DCNの方がNe-HCNよりも $1.043\text{cm}^{-1}$ ポテンシャルが深い。Ne-DCNの解離エネルギー $De$ は $64.061\text{cm}^{-1}$ である。

$\theta=0^\circ$ と $\theta=180^\circ$ でのエネルギー差を分子間ポテンシャルの異方性の尺度として考えると、Ne-DCNのポテンシャルの異方性は $18.428\text{cm}^{-1}$ であり、Ne-HCNの異方性は $17.258\text{cm}^{-1}$ である。CCSD(T) / avqz + (33221)レベルの*ab initio*計算は異方性を $15.894\text{cm}^{-1}$ と過小評価している。また、Ne-DCNの零点振動準位は $-40.88\text{cm}^{-1}$ であり、角度方向のポテンシャル障壁 $V_m(180^\circ)$ よりも $4.8\text{cm}^{-1}$ 高い。

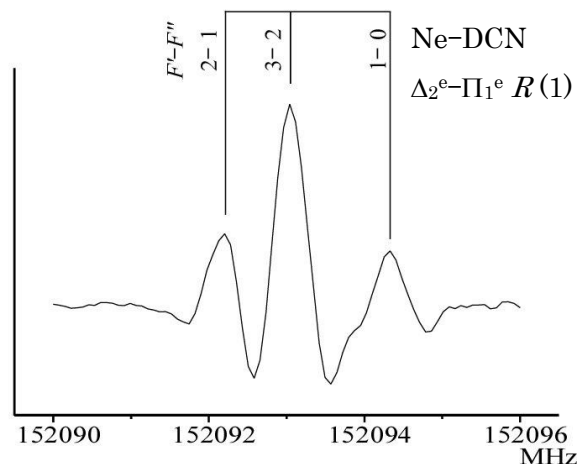


Fig.2 観測したスペクトル

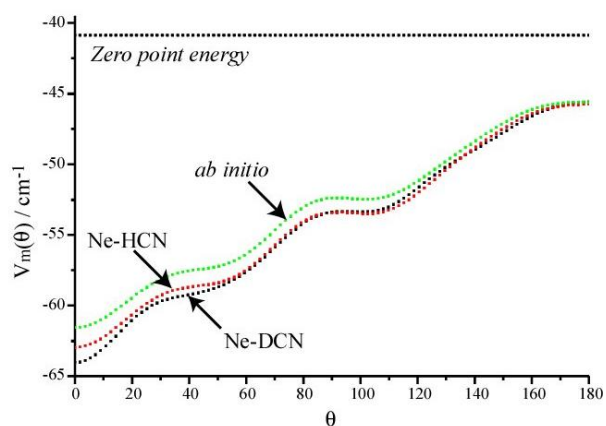


Fig.3 ポテンシャルの谷に沿ったエネルギー

- 1) H.S.Gutowsky et al, *J. Chem. Phys.* **98**, 6801 (1993)
- 2) R.R.Toczyłowski et al, *J. Chem. Phys.* **114**, 851 (2001)
- 3) 原田賢介、田中桂一、南部信孝、青柳睦、分子構造総合討論会 (2004)
- 4) 萩健介、修士論文 (2007)
- 5) 高城正徳、修士論文(2004)