

希ガス-CS 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(東大院・総合) ○栗原瑞貴、中島正和、遠藤泰樹

Fourier-transform microwave spectroscopy of Rg-CS complexes

(The University of Tokyo) ○Mizuki Kurihara, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】

当研究室では、単純な原子-二原子分子の系のなかで、van der Waals(vdW)相互作用により弱く結ばれた vdW 錯体について多くの研究を行ってきた。最近、新井田は Ar-CS の 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面(3D PES)を決定した[1]。これは、このような希ガス-二原子分子錯体について、高精度な *ab initio* 計算の結果を初期値として、その分子のダイナミクスを計算し、実験で観測された遷移周波数を再現するよう 3D PES を決定したものである[2]。

vdW 錯体の特徴的な運動に大振幅振動がある。これは希ガス-二原子分子系の二原子分子が希ガスに対して大きく振動することができるからである。今回とりあげた Rg-CS 錯体は、CS という不安定分子を含む基本的な閉殻系分子錯体である。様々な希ガスとこの不安定分子との大振幅振動の解析から、分子まわりの分子間ポテンシャルにどのような希ガスのサイズ依存性が存在するのかを解明することができるとともに、分子間相互作用とそのダイナミクスをより詳しく知ることができると期待される[3]。

そこで本研究では、パルス放電ノズル超音速ジェット法と組み合わせたフーリエ変換型マイクロ波(FTMW)分光器を用いて Rg-CS 錯体(Rg=Ne,Kr)の回転遷移を観測することで、これらの錯体を同定しその分子定数、さらに分子間ポテンシャルを決定し、それらを既知の系である Ar-CS と比較することを目指した。今回はそのなかでも Kr-CS の観測結果について報告する。

【実験】

サンプルガスには二硫化炭素 0.1 %とクリプトン 5.0 %をアルゴン中に希釈したものをを用いた。このサンプルガスを背圧 4.0 atm、印加電圧 1.3 kV でパルス放電ノズルを通し、真空チャンバー内に噴射し、超音速ジェット中に Kr-CS を生成した。この時、マイクロ波とジェットの向きは平行とした。K=1←0 の b-type 遷移の観測には FTMW 分光法を用い、K=2←1 の b-type 遷移の観測には FTMW-ミリ波二重共鳴分光法を用いた。

これらの手法を用いてクリプトンの同位体種 ^{82}Kr 、 ^{84}Kr 、 ^{86}Kr 、それぞれについて、錯体の回転遷移の観測を行なった。

表.1 観測した回転遷移の数

【結果】

それぞれの同位体種の錯体の回転遷移を合計 142 本観測した。観測した遷移の内訳を表.1 に示す。ここで v_s は CS 分子の伸縮振動の量子数を表している。FTMW 分光法で観測したスペクトルの一例として、三つの同

	v_s			
	0	1	2	3
$^{82}\text{Kr-CS}$	18	6	7	0
$^{84}\text{Kr-CS}$	21	21	21	14
$^{86}\text{Kr-CS}$	19	7	8	0

位体種の錯体の $J, K=4, 1 \leftarrow 4, 0$ の遷移を図.1 に示す。また二重共鳴分光法で観測したスペクトルの例として $J, K=2, 1 \leftarrow 2, 0$ 遷移をモニターしながら観測した $J, K=2, 2 \leftarrow 2, 1$ 遷移を図.2 に示す。

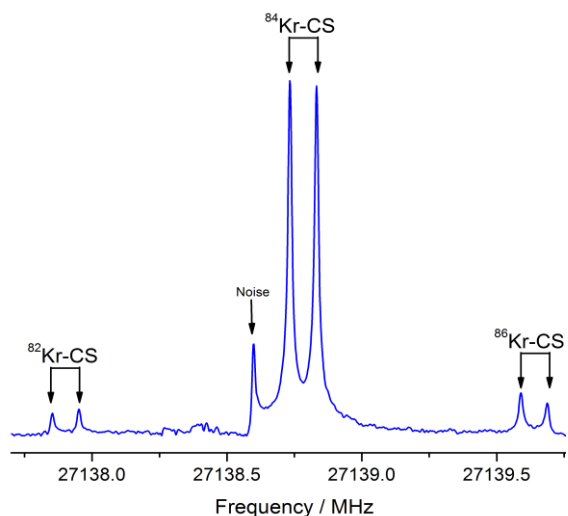


図.1 $J, K=4, 1 \leftarrow 4, 0$ の遷移

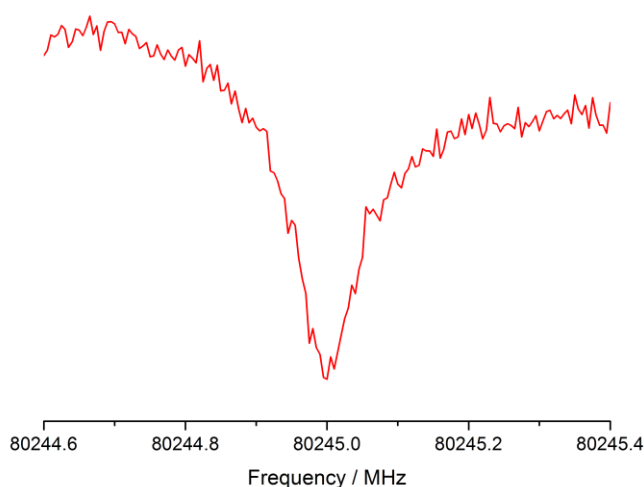


図.2 $J, K=2, 2 \leftarrow 2, 1$ の遷移

【解析及び考察】

まず非対称コマ分子のハミルトニアンを用いた解析を行ない、スペクトルの帰属と分子定数をそれぞれの同位体種の錯体について決定した。一例として $^{84}\text{Kr-CS } v_s=0$ の分子定数を表.2 に示す。決定した分子定数より Kr-CS は T 字型の平衡構造をとることが分かった。同様に $v_s=0$ におけるそれぞれの同位体種の分子定数も標準偏差 10 kHz 前後と実験誤差内で決定することができた。これらから計算された慣性欠損 ΔI は $10.4 \text{ u}\text{\AA}^2$ と Ar-CS と同程度の大きさだが、 Δ_{JK} は 0.95 MHz と $1/5$ 倍程度になっている。これは Rg-CS 系は一般的には大きな大振幅振動をしているが、変角振動に対しては希ガスに依存してその振幅が小さくなっているためと考えられる。

現在、 Kr-CS 錯体については、CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ レベルの *ab initio* 計算で求めたポテンシャル面のデータを初期値とし、自由回転子モデルを用いて観測した全ての遷移を同時に最小自乗解析することで、3D PES を実験的に決定することを進めている。また、今後 Ne-CS 錯体の観測も行なう予定である。

表.2 決定した分子定数 / MHz

$^{84}\text{Kr-CS } v_s=0$	
A	27955.5754(29)
B	1038.06(14)
C	980.71(14)
Δ_J	0.009029(59)
Δ_{JK}	0.95905(24)
Δ_K	33.52971(79)
δ_J	0.0005063(61)
δ_K	2.099(73)

$$\sigma_{\text{fit}} = 4.34 \text{ kHz}$$

- [1] C. Niida *et al.*, J. Chem Phys. **140**, 104310 (2014)
- [2] Y. Sumiyoshi *et al.*, Mol. Phys. **108**, 2207 (2010)
- [3] K. Suma *et al.*, J. Chem Phys. **120**, 6935 (2004)