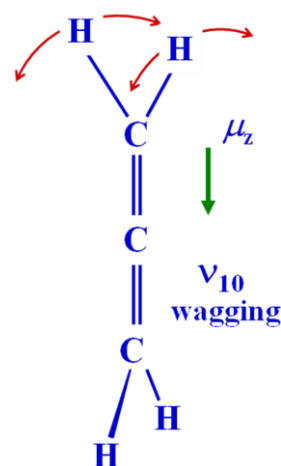


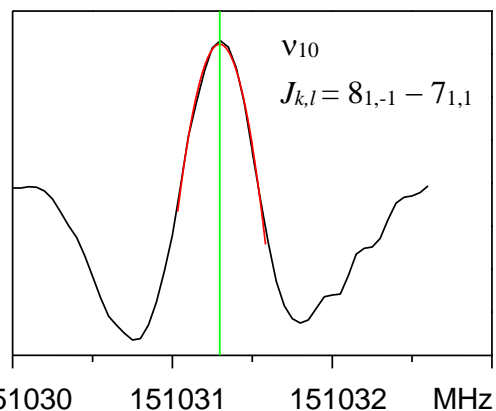
**Millimeterwave Spectroscopy of Vibrationally Induced  
Rotational Transitions of Allene**  
(Kyushu Univ., IMS) K. Tanaka, K. Harada and E. Hirota

Vibrationally induced rotational transitions of allene in the  $\nu_9$  (rocking, 999  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{10}$  (wagging, 841  $\text{cm}^{-1}$ ), and  $\nu_{11}$  (skeletal bending, 335  $\text{cm}^{-1}$ ) vibrational states with the selection rules  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta k = 0$  and  $\Delta l = \pm 2$  were measured in the millimeter region of 80-400 GHz although allene is a non-polar molecule. Nine *R*-branch transitions for the  $K = 0$  stack were observed in each of the  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$  and  $\nu_{11}$  states, as well as sixteen-twelve transitions between the  $kl = \pm K$  Coriolis components in each of  $K=1 - 7$  stacks of the  $\nu_{10}$  state. The signals for  $K = 1$  stack ( $kl = -1/1$ ) were split into *l*-type doublings ( $A_1$ - $A_2$ / $B_1$ - $B_2$ ). From an analysis of the present MMW results combined with those of a Fourier transform infrared study, accurate molecular constants in the ground and excited vibrational states were determined including the  $A\zeta$  Coriolis interaction constants, which is not obtainable from the infrared data due to the  $\Delta k = \Delta l$  selection rule. The parity doubling ( $A_1/A_2$ ) constant for  $\nu_{10}$ ,  $Kl = -1$  state was determined to be  $q_A = 9.4743(13)$  MHz which is caused by the  $(\Delta k, \Delta l) = (2, -2)$  interaction characteristic to a  $D_{2d}$  molecule. The energy levels in the  $\nu_{10}$  state are strongly perturbed by the Coriolis interaction with the  $\nu_4$  (twist, 848  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $\nu_9$  states.

**<序論>** アレン分子( $\text{H}_2\text{CCCH}_2$ )は $D_{2d}$  対称性を持つ対称コマ分子である。永久電気双極子を持たないので通常の回転遷移は観測されないが、縮重振動が励起されると $z$  ( $S_4$ )-軸方向に小さな電気双極子 $\delta\mu_z$ が誘起される(図1)。これにより選択側( $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta k = 0$ ,  $\Delta l = \pm 2$ )を持つ”回転遷移”が生じる。これらを観測し、赤外遷移( $\Delta k = \Delta l$ )の結果と合わせると、通常は求められない対称コマ分子の $z$ -軸周りの回転定数 $A$ や遠心力歪定数 $D_K$ が決定できる。また振動励起状態についても $\Delta k = \Delta l$ の選択則のため赤外遷移からは決定できない1次のコリオリ定数 $A\zeta$ を決定できるので重要である。我々は先に $\nu_9$  (rocking, 999  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{10}$  (wagging, 841), and  $\nu_{11}$  (skeletal bending, 353) 状態の $K=0$ および $\nu_{10}$ 状態の $K=2$ の振動誘起回転遷移を測定し速報を報告した(図2)<sup>1)</sup>。さらに $K=1$ および 3-7 準位に測定を拡張し基底状態の回転定数 $B_0$ や遠心力歪定数 $D_{K0}$ を春の分子分光研究会で報告した<sup>2)</sup>。今回 151030 151031 151032 MHz は振動励起状態の解析および分子定数について報告する。 図2.  $K=1$ の振動誘起回転遷移



**Fig. 1**  
**Induced Dipole Moment**



**<実験>** 280-400 GHz 帯の測定には分子研のミリ波分光装置 (3.5m フリースペース型吸収セル) を、また 60-280 GHz 領域の測定には九大の多重反射ミリ波分光装置 (有効光路長 12m) を用い、周波数変調法により 2 次微分線形の吸収スペクトルを観測した。アレンガス (純度 97%) をセル中に 50mTorr ほど封入し強い吸収線が多数観測されたが大多数は不純物 (isobutane, propylene, propyne 等) のものであった。過去の赤外スペクトルの結果を基に振動誘起回転遷移の遷移周波数を予想し、 $K=1$  および  $K=3-7$  の振動誘起回転遷移の観測・帰属を行った。線幅 (ドップラー幅) は 350kHz ほどであった。 $K=1$  については  $k=1$ ,  $l=1$  の  $B_1-B_2$  分裂の上側 ( $e$ -parity) に関連する振動誘起遷移 (図 2) は観測されたが、下側 ( $f$ -parity) に関連する遷移は予想位置には観測されず、過去の赤外スペクトル<sup>3)</sup> の  $Q$  枝の帰属に矛盾があると考えられる。このため新たに  $\nu_{10}$  バンドの  ${}^{\nu}Q_0(J)$  および  ${}^{\nu}Q_2(J)$  遷移を赤外半導体レーザーで観測した (図 3)。帰属を確定するには振動誘起回転遷移が観測される必要があり、広範囲を探索中である。

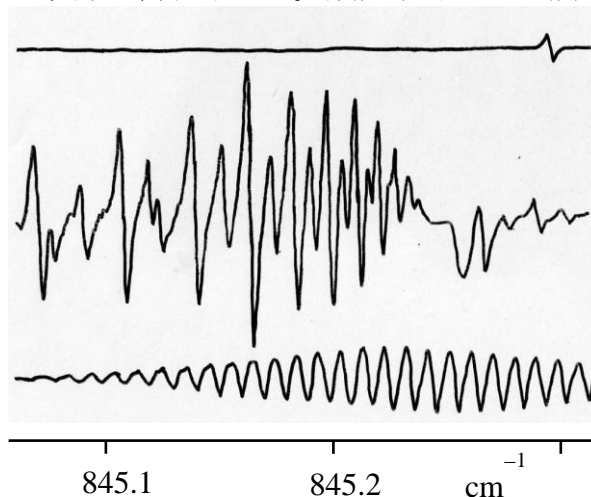


図 3.  $\nu_{10}$  バンドの  ${}^{\nu}Q_0(J)$  の観測スペクトル

**<結果>** 約 100 本の振動誘起回転遷移を 120-390GHz 領域で観測した。 $\nu_{10}$  状態の  $K=2-7$  準位はコリオリ項により 2 つ ( $\Delta l = \pm 1$ ) に分裂する。

$K=1$  準位は  $l$ -型 2 重項により更に核スピン重率の異なる 4 つの準位 ( $A_1/A_2$ ,  $B_2/B_1 = 7/3$ ) に分裂する。振動誘起遷移と  $\nu_{10}$  バンドの FTIR 分光<sup>3)</sup> の結果から得られる振動励起状態の Combination Difference を同時解析して  $\nu_{10}$  状態の分子定数を決定した (表 1)。 $\nu_{10}$  状態は、 $\nu_9$  ( $a$ -型) および  $\nu_4$  ( $b$ -型: twist,  $848 \text{ cm}^{-1}$ ) 状態とのコリオリ相互作用により大きな摂動を受けているため<sup>4)</sup>、今回はサブバンドごとに解析を行った。解析の標準偏差は振動誘起回転遷移について 50 kHz、赤外データについて 8 MHz 程度であり、実験精度内である。解析より  $\nu_{10}$  状態の回転定数  $B$  やコリオリ定数  $A\zeta$  などの分子定数を精度良く決定できた。 $A\zeta$  は振動誘起遷移の測定で初めて決定できる

Table 1. Subband Constants of the  $\nu_9$  band of allene

$K$	$B$ (MHz)	$A\zeta$ (MHz)	$\eta_J$ (MHz)
0	8879.32215(45)		
1 <sup>e</sup>	8876.51564(83)	2259.8418(57)	-2.69086(30)
2	8879.53632(37)	2330.4831(28)	0.397640(84)
3	8878.56130(80)	2444.6185(89)	0.19812(17)
4	8877.52757(96)	2598.2375(49)	0.149673(95)
5	8876.1234(10)	2786.2154(36)	0.143099(63)
6	8874.4367(13)	3002.2943(25)	0.128040(43)
7	8872.3638(17)	3240.6874(21)	0.117436(37)

定数である。各サブバンドにおいて  $A\zeta$  が大きく変化しているのは、 $\nu_{10}$  状態と  $\nu_9$  状態の  $a$ -type コリオリ相互作用の影響である。 $D_{2d}$  分子に特徴的な  $(\Delta k, \Delta l) = (2, -2)$  相互作用による  $Kl = -1$  状態の  $l$ -型 2 重項分裂 ( $A_1-A_2$  分裂) の定数は  $q_A = 9.4743(13) \text{ MHz}$  と符号を含めて決定された。

**文献:** 1) *CPL* **153**, 237 (1988). 2) 分子分光研究会 2016, L23, 東工大.

3) *JMS* **110**, 326 (1985). 4) *JMS* **141**, 309 (1990).