

3P021

Ar-DCN 分子錯体の $j = 2-1$ 内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九大院理) ○渡部玲於、田中桂一、原田賢介

Millimeter-wave spectroscopy of the $j = 2-1$ internal rotation band of the Ar-DCN complex
R.Watanabe, K. Tanaka, and K. Harada (Faculty of Science, Kyushu University)

The $j = 2 - 1$ internal rotation hot band of the Ar-DCN complex has been measured by millimeter-wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion technique. The $\Delta_2 \leftarrow \Sigma_1$, $\Delta_2 \leftarrow \Pi_1$, $\Pi_2 \leftarrow \Pi_1$, and $\Sigma_2 \leftarrow \Pi_1$ transitions have been observed and analyzed using the effective intermolecular potential. The potential depth on the minimum energy path (MEP) of Ar-DCN is 6 cm^{-1} deeper than that of Ar-HCN. The empirical potential on MEP is 60 cm^{-1} deeper than the intermolecular potential reported by CCSD(T) ab initio calculation.

【序論】

Ar-DCN は結合エネルギー 149 cm^{-1} で分子間結合した分子錯体で、結合が弱いため図 1 のように DCN 分子は錯体中で内部回転運動している。DCN の内部回転角運動量量子数を j とする。図 2 に Ar-DCN の内部回転準位を示す。ここで DCN の内部回転角運動量 j の分子間軸方向成分 $k = 0, \pm 1, \pm 2$ の内部回転準位を $\Sigma_j, \Pi_j, \Delta_j$ と表記する。図 2 に矢印で示す内部回転遷移のうち基本音 $j = 1 \leftarrow 0$ のスペクトルはすでに観測されており、 Σ_1 と Π_1 のエネルギー準位はそれぞれ 189 GHz 、 195 GHz と決定されている。本研究では $j = 2 \leftarrow 1$ ホットバンドをミリ波ジェット分光法により観測し、基本音とホットバンドを同時解析して effective な分子間ポテンシャルを決定し、 $j = 2$ 内部回転準位の運動状態を明らかにしたので報告する。

【実験】

D_2SO_4 と NaCN より DCN を合成し測定に用いた。DCN を 2%Ar 中に混ぜたものをサンプルとして使い、ジェットノズルより押圧 7 気圧で噴出させてジェット冷却し、Ar-DCN 分子錯体を生成させた。多重反射光学系を用いてミリ波をジェット中で 10 往復させ Ar-DCN の吸収スペクトルを観測した。ミリ波の光源には BWO(後進行波管)もしくはガン発振器と倍周器を

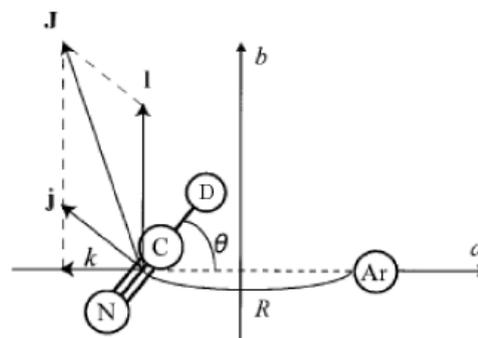


図 1. Ar-DCN の内部回転

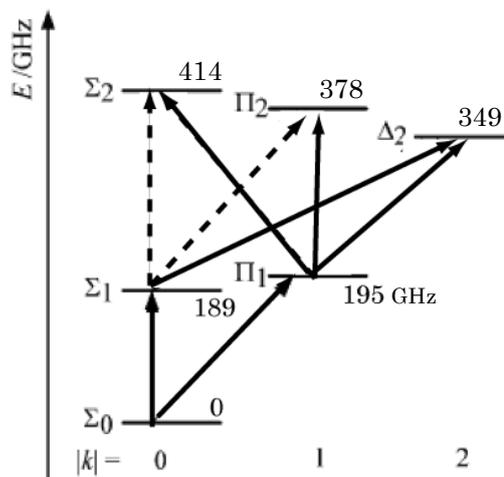


図 2. Ar-DCN の内部回転遷移
(実線は帰属済み、点線は未帰属の遷移)

組み合わせたものを用い、それぞれ BWO では 150GHz から 170GHz の領域を、ガン発振器の倍波では 179GHz から 181GHz の領域を測定した。積算回数は広領域を測定する時は 10 回、精密測定では 40 回とした。BWO による測定によって得られたスペクトルのうち一本を図 3 に示した。この遷移は $\Delta_2^e \leftarrow \Pi_1^e$ の $J=2 \leftarrow 1$ の遷移である。S/N は 13.75、線幅は 209MHz であった。

【結果】

今回の測定では $\Delta_2^e \leftarrow \Sigma_1^e$ の R ブランチ 5 本、P ブランチ 3 本、 $\Delta_2^f \leftarrow \Sigma_1^e$ の Q ブランチ 4 本、 $\Delta_2^e \leftarrow \Pi_1^e$ の R ブランチ 5 本、 $\Delta_2^f \leftarrow \Pi_1^e$ の R ブランチ 4 本、 $\Pi_2^f \leftarrow \Pi_1^e$ の Q ブランチ 6 本、 $\Sigma_2^e \leftarrow \Pi_1^e$ の P ブランチ 1 本を帰属した。図 3 に示す $j=2 \leftarrow 1$ 遷移のうち今回帰属した遷移を実線、未帰属の遷移を点線で示した。

解析には次のハミルトニアンを用いた。

$$H = bj^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}(J-j)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, \theta)$$

ここで b は DCN の回転定数、 μ は換算質量である。ポテンシャル $V(R, \theta)$ にはボルン-マイヤーポテンシャルと遠距離漸近展開項を Tang-Toennies ダンピング関数で結合した以下のようなポテンシャルを用いた。

$$V(R, \theta) = e^{D(\theta)-B(\theta)R} \left[-f_6 \frac{c_6(\theta)}{R^6} - f_7 \frac{c_7(\theta)}{R^7} - f_8 \frac{c_8(\theta)}{R^8} \right]$$

$d_0, d_1, d_2, d_3, d_4, b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, \alpha_{60}, \alpha_{62}, \alpha_{71}, \alpha_{73}$ の 14 個のパラメータで $j=1 \leftarrow 0, j=2 \leftarrow 1$ のすべての観測スペクトルを標準偏差 0.576MHz でフィットすることができた。図 4 にポテンシャルの等高線図、図 5 にポテンシャル極小を通る内部回転経路(MEP)におけるポテンシャルの高さを示す。今回得られた Ar-DCN のポテンシャルは Ar-HCN のポテンシャル^{2,3)}より 6cm^{-1} 低く θ 依存性は良く一致している。また Ab initio 計算のポテンシャルより 60cm^{-1} ほど低い。

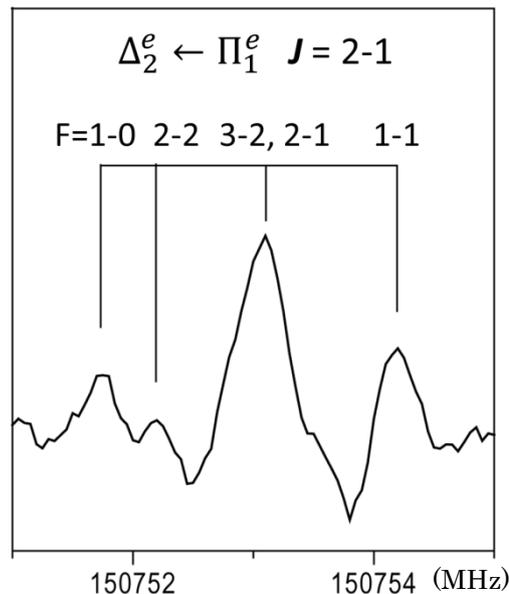


図 3. ArDCN の観測スペクトル

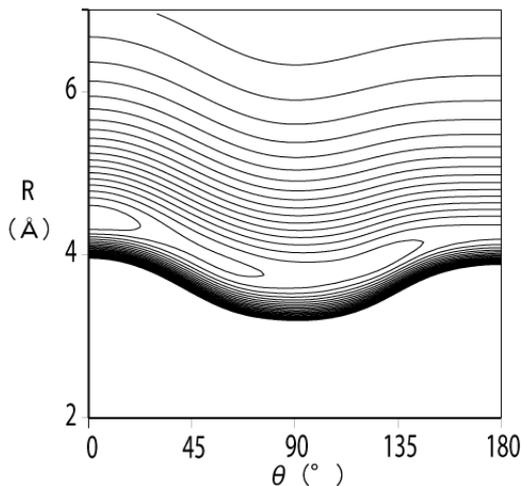


図 4. Ar-DCN のポテンシャル等高線図

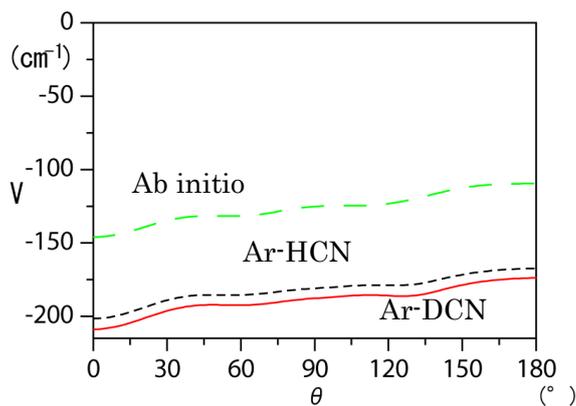


図 5. Ar-DCN の MEP 上のポテンシャル

- 1) Tanaka et al., J. Chem. Phys. **113**, 1524 (2000).
- 2) A. Mizoguchi et al., J. Mol. Spectrosc., **222** (2003), 74-85.
- 3) K. Uemura et al, J. Chem. Phys., **104** (1996), 9748.