

Ar-HCN分子錯体の $j=3-2$ 内部回転バンドの ミリ波ジェット分光Ⅱ：超微細構造の解析

¹九大院理, ²九大宇宙天気センター

○松下想¹, 田中桂一², 原田賢介^{1,2}

Millimeter-wave spectroscopy of the $j=3-2$ internal rotation band of the Ar-HCN complex

○So Matsushita¹, Keiichi Tanaka², Kensuke Harada^{1,2}

¹Faculty of Science, Kyushu Univ., Japan

²Space Weather Center, Kyushu Univ., Japan

【Abstract】 The Ar-HCN complex produced in a pulsed supersonic jet expansion has been observed by millimeter-wave spectroscopy in 160-310 GHz region. The 128 lines were assigned to the $j=3-2$ internal rotation band. The $|k|$ sublevels of the $j=3$ internal rotation state were found to be located at $E_{\Sigma_3} = 618.398$ GHz, $E_{\Pi_3} = 614.118$ GHz, $E_{\Delta_3} = 674.056$ GHz, and $E_{\Phi_3} = 622.713$ GHz from the ground state. The 18 intermolecular potential parameters were fitted to reproduce observed internal rotation transition frequencies.

【序】 Ar-HCN は、結合エネルギー 149 cm^{-1} で弱く結合した分子錯体である (Fig. 1)。結合エネルギーが通常の化学結合と比べて小さいため、錯体内の HCN 分子は Ar との結合を保ちながら内部回転する。内部回転の角運動量子数を j 、そのクラスター軸への射影を k とおくと、 j と k でラベルされる内部回転のエネルギー準位は Fig. 2 のように表される。 Σ 以外の準位はそれぞれ e 、 f の 2 つの準位にパリティ分裂する。これまでに Ar-HCN の $j=1-0$ ^[1]、 $j=2-1$ ^[2] バンドのミリ波ジェット分光が報告されている。また、D 置換された Ar-DCN についても、 $j=1-0$ ^[3]、 $j=2-1$ の吸収スペクトルの観測が行われている。本研究ではミリ波ジェット分光法により、Ar-HCN の $j=3-2$ の内部回転スペクトルを測定・帰属し、内部回転準位のエネルギー構造を決定し、内部回転遷移周波数を再現する分子間ポテンシャルを求めた。またスペクトルの超微細構造についても解析を行ったので報告する。

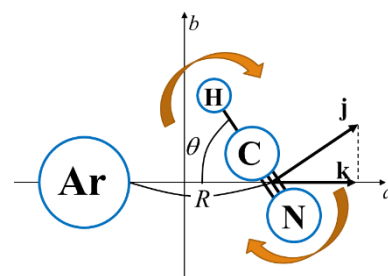


Fig.1: Structure of Ar-HCN

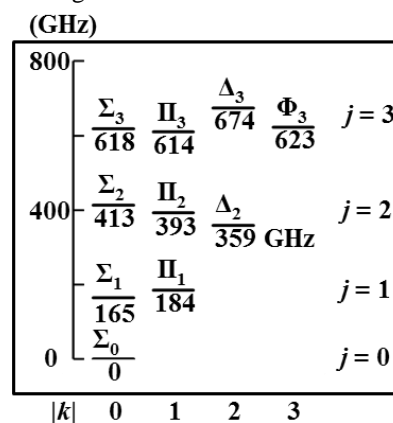


Fig.2: Internal Rotation Energy

Levels of Ar-HCN

【実験】 Ar 中に 2% HCN を混合したサンプルガスを、ジェットノズルから押し圧 7 気圧で多重反射セル中に噴出させ、断熱膨張によりジェット冷却し、Ar-HCN 分子錯体を生成させた。ミリ波をジェット中で 10 往復させて InSb 検出器に入射し、Ar-HCN の吸収スペクトルを観測した。ミリ波の光源には発振領域 80-110 GHz の Gunn 発振器を用い、倍周器および三倍周器を用いて、160-310 GHz の領域を測定した。

【結果・考察】得られたスペクトルのうち、128本を $j=3-2$ の吸収スペクトルに帰属した。Fig.3 にスペクトルの一例を示す。N 原子核の核四極子相互作用によりスペクトルは分裂している。F は回転の角運動量 J と N 原子の核スピン I の合成角運動量であり、N 原子では $I=1$ なので、スペクトルは Stick に示すように3本に分裂するが、実測では2本に分かれて観測された。

解析には下記の分子間ポテンシャルを用いた。

$$V(R, \theta) = g \exp[D + \beta R] + \sum_{n=6,7,8} \frac{f_n}{R^n} C_n$$

一項目は近距離反発項 (Born-Mayer ポテンシャル)、二項目は遠距離漸近展開項である。また D 、 β 、および C_n は θ の関数である。近距離項のパラメーター11個、遠距離項のパラメーター7個を 345本の内部回転遷移周波数を再現するようにフィットした。解析の標準偏差は 2.39 MHz であった。

Fig.4 に分子間ポテンシャルの等高線図を示す。赤線は MEP (Minimum Energy Path、ポテンシャルの谷) である。本研究で決定した Ar-HCN の $j=3$ 内部回転副準位のエネルギーは Fig.2 のようになり、 Σ_3 から Φ_3 へ滑らかに変化していない。分子間伸縮振動励起状態 (ν_5) が基底状態の 1265 GHz 上にあると予想され、この状態との相互作用によって Σ_3 、 Π_3 が押し下げられている可能性がある。

現在までに測定・帰属の行われた遷移は内部回転遷移であり、これらを解析することで分子間ポテンシャルの θ 依存性を精度よく決定できる。分子間ポテンシャルの動径方向依存性 (R 依存性) を精度良く決定するには、 Σ_3 の 647 GHz ほど上にある ν_5 の吸収スペクトルを測定する必要がある。今後、さらに高い j の準位や ν_5 への遷移の帰属を行い、分子間ポテンシャルをさらに正確に決定していくことを目指している。

N 核の核四極子相互作用による超微細分裂の解析は一次摂動計算により行った。HCN の核四極子相互作用定数を $eQq_{\text{HCN}} = eQq_0 + eQq_j j^2$ と展開すると、 $eQq_0 = -4.715(41)$ MHz、 $eQq_j = -0.042(10)$ MHz のとき、Ar-HCN の核四極子分裂を $\sigma = 79.7$ kHz で再現する。しかし今回帰属した $j=3-2$ のスペクトルの一部には、超微細構造が一次摂動からの予測と合わないものが見られた (Fig.5)。この原因については現在解析中である。

【参考文献】

- [1] K. Uemura et al., J. Chem. Phys., **104**, 9747 (1996)
- [2] A. Mizoguchi et al., J. Mol. Spectrosc., **222**, 74 (2003)
- [3] K. Tanaka et al., J. Chem. Phys., **113**, 1524 (2000)

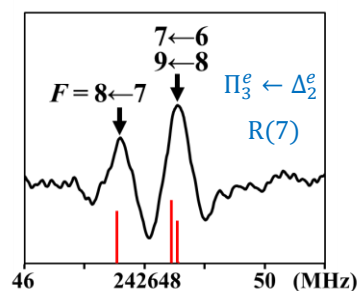


Fig.3: Observed spectrum

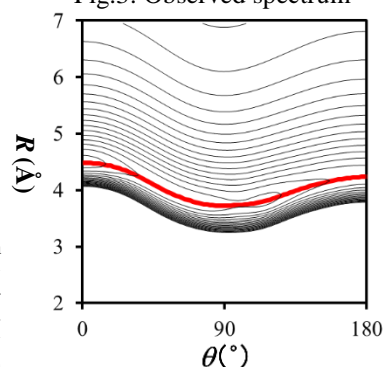


Fig.4: Intermolecular Potential of Ar-HCN

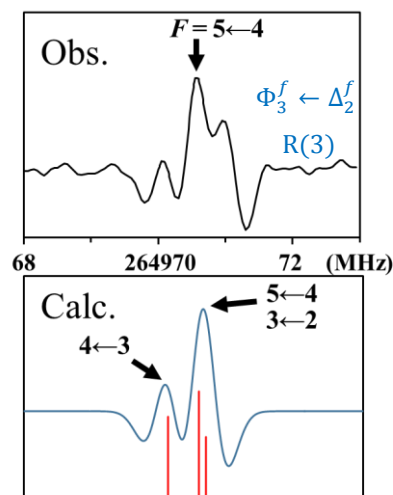


Fig.5: Hyperfine structure