

<序論>

He-DCN 錯体は解離エネルギーが約 9 cm^{-1} の極めて弱く結合した分子錯体である。結合が弱いため錯体内部で DCN 部位はほぼ自由回転をしている。これまでに He-DCN の $j = 1 \leftarrow 0$ 及び $j = 2 \leftarrow 1$ 内部回転遷移を観測し (Fig. 1 鎖線矢印) 報告した^{1,2}。ここで j は HCN 部位の内部回転の量子数、 l は錯体全体の回転量子数である。これまで観測した遷移はいずれも $\Delta l = 0$ の遷移である。今回、 $\Delta l \neq 0$ の遷移を観測した。この観測により基底状態の量子数 l の異なる回転準位間のエネルギー差及び分子間ポテンシャルを決定したので報告する。

<実験>

実験には White 型多重反射ミリ波ジェットセルを用いた。DCN 0.4%、He 99.6%の混合ガスをパルスノズルより押圧 20 atm、繰り返し 40 Hz で真空槽中に噴射し、拡散真空ポンプで高速排気した。倍周器を取り付けた Gunn 発振器からのミリ波を多重反射光学系によりジェット中を 10 往復させ、InSb 検出器で観測した。ジェット中に生成した He-DCN 錯体の回転温度は 3 K であった。

<結果及び考察>

He-DCN のエネルギー準位は DCN の内部回転の量子数 j 、錯体全体の回転量子数 l 、全角運動量量子数 J ($J = j + l$) により表される。Toczyłowski 達の *ab initio* 計算により求められた He-DCN の分子間ポテンシャルエネルギー曲面 (PES)³ より $\Delta l \neq 0$ の遷移を予測し、189 – 213 GHz 領域で観測した。 $\Delta l = -1$ のスペクトルを 2 本観測した (Fig.1 実線矢印)。そのうち $(j, l, J) = (2, 2, 4) \leftarrow (0, 3, 3)$ のスペクトルを Fig. 2 に示す。積算時間は 15 分間で S/N 5 で観測された。 $\Delta l \neq 0$ 遷移の観測により基底状態 ($j = 0$) の $l = 1 \sim 2$ 、及び $2 \sim 3$ 間のエネルギー差はそれぞれ 30.4、42.2 GHz と決定できた。

解析は Toczyłowski 達の分子間ポテンシャル $V_{\text{CCSD(T)}}(R, \theta)$ を初期値として次のように外部係数をかけて補正する方法により行った。

$$V = V_{\text{CCSD(T)}}(R', \theta) \sum_n \varepsilon_n P_n(\cos \theta) : R' = R \sum_n \gamma_n P_n(\cos \theta)$$

ここで R は He と DCN の重心間距離、 θ は分子軸と DCN のなす角である。実験によって得られたスペクトルを再現するように最小二乗法により外部係数 ε_n 、 γ_n を決定した。得られたポテンシャルは遷移周波数を標準偏差 5 MHz で再現する。

Fig.1 のエネルギー準位はこの PES により計算されたものである。He-HCN と比較すると、H 種では $j = 2$ の準位は解離限界の下に $l = 0$ の一つしか存在しないが He-DCN では $l = 0 \sim 2$ の三つが存在する。これは DCN の回転定数が HCN よりも小さいためである。一方、分子間伸縮振動励起準位 v_s は He-HCN で解離限界以下に 2 準位が存在するが He-DCN では存在しない。これは He-DCN では v_s 準位が $j = 2$ 準位との相互作用により解離限界の上まで押し上げられるためである。

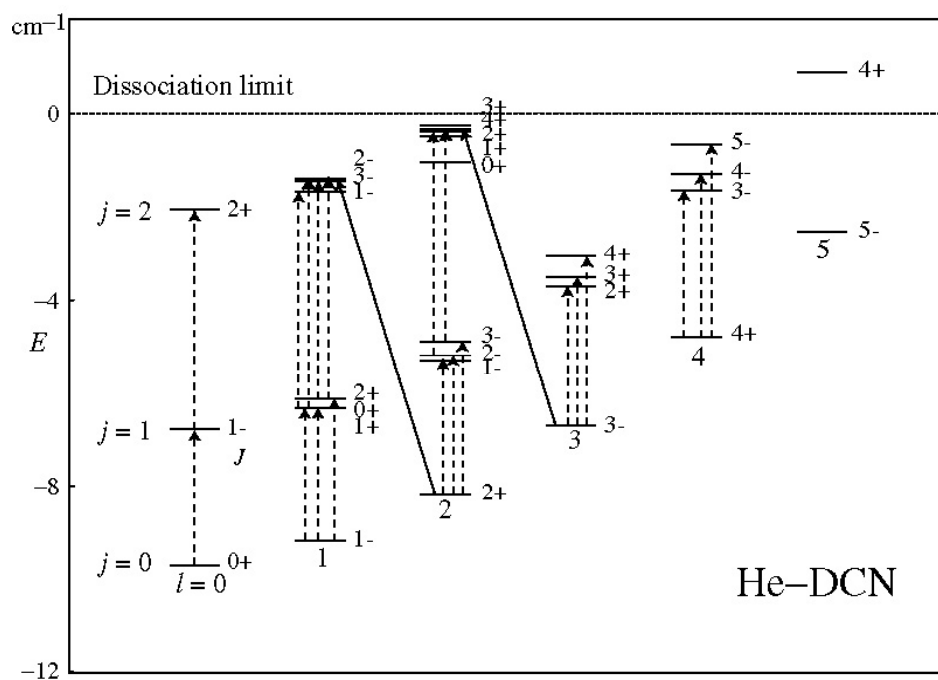


Fig.1 エネルギー準位と観測された遷移

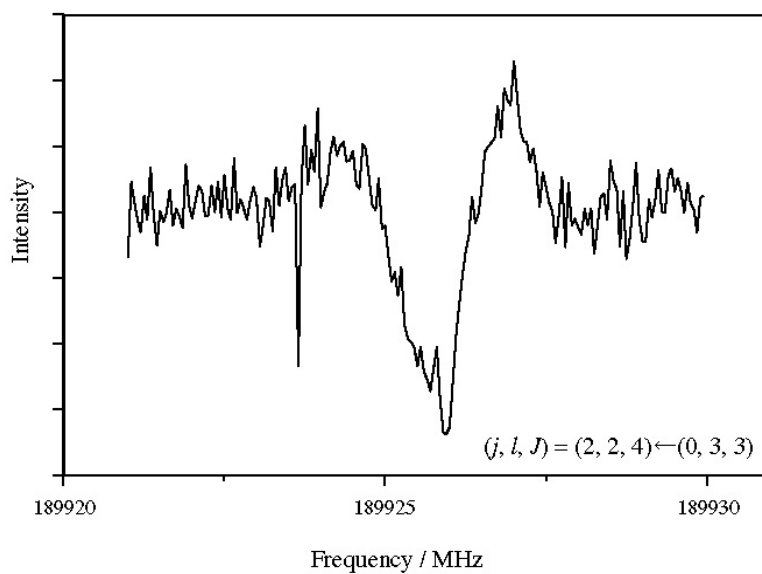


Fig.2 $j = 2 \leftarrow 0$ ($\Delta l = -1$) 内部回転遷移

1. 原田賢介, 高森政聡, 田中桂一, 田中武彦 分子構造総合討論会 1P014 (2001)
2. 高城正徳, 原田賢介, 田中桂一, 田中武彦 第3回分子分光研究会 (2003)
3. R. R. Toczyłowski, F. Doloresco, and S. Cybulski, J. Chem. Phys. 114, 851 (2001)