

FTMW-ミリ波 2重共鳴分光法を用いた Ar-SH の vdW 振動回転遷移の観測

(東大院総合) 住吉吉英、遠藤泰樹

【序】これまでラジカル錯体 Ar-SH について、フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いて純回転遷移を観測し、その観測結果と高精度の *ab initio* 計算とを併用し、分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定した。その相互作用ポテンシャルは等方的で、更にポテンシャル曲面上に 2 つの極小点が存在するなど、等原子価の錯体である Ar-OH では見られない、Ar-SH に特異な性質が見られることを報告した[1]。また同位体 Ar-SD の FTMW 分光実験の結果も同時に解析を行い、重水素置換による分子間相互作用の変化についても議論した[2]。今回我々は最近開発した FTMW-ミリ波 2 重共鳴分光法を用いて、Ar-SH の vdW 変角振動モードの振動回転遷移を観測することができた。超微細構造まで分離した精密な観測により、 $P=1/2$ の変角振動励起状態の詳細なエネルギー構造が明らかになった。

【実験】 Ar-SH 錯体の生成手法に関しては、ここでは省略する[1]。vdW 振動回転遷移の観測には、新たに開発した FTMW-ミリ波 2 重共鳴分光法を適用した。この手法は、通常の FTMW 分光法により振動基底状態の回転準位間を結ぶ自由誘導減衰(FID)信号をモニターしながら、マイクロ波キャビティ内に別のミリ波を入射し、その周波数を掃引しながら FID 信号の強度変化を測定するものである。ミリ波の周波数が vdW 振動準位間の遷移に一致するとモニターしている回転準位間のコヒーレンスが壊れ、FID 信号が減衰し、振動回転スペクトルが得られる。実際に観測した 2 重共鳴スペクトルの例を図 1 に示す。図の縦軸が FID 信号の積分強度で、その変位が 2 重共鳴信号として観測されている。これは基底状態の純回転遷移 $P = 3/2$

$3/2, J = 3.5(-) - 2.5(+)$ をモニターして観測し

た $P = 1/2 - 3/2, J = 2.5(-) - 2.5(+)$ に対応する $Q^+(2.5)$ の振動回転遷移で、 $\Delta F = 0, -1$ の超微細分裂も観測されている。この 2 重共鳴分光法は、状態の分布数でなくコヒーレンスの変化を観測しているところが特徴で、原理的に 100% の強度変化を起こせる事が可能である。図に示した観測例では、遷移モーメントの大きな $F = 3 - 3$ の遷

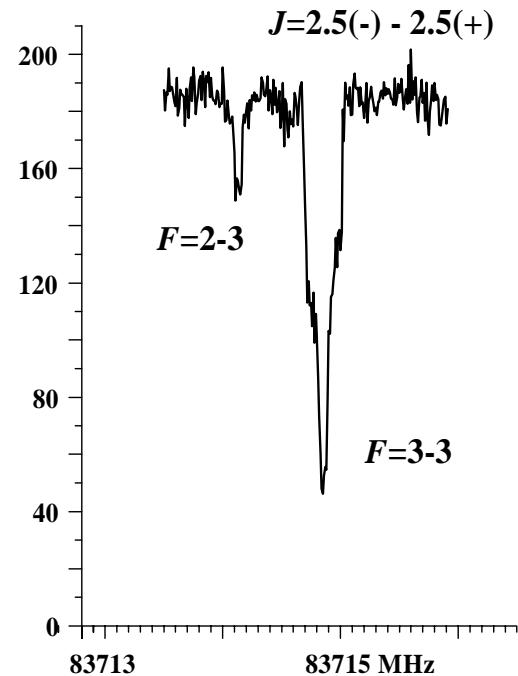


図 1

移で、大きな強度変化(約 80%)が観測されている事がわかる。今回の実験では、 $P = 1/2$ 状態の $N = 0$ から $N = 4$ までの振動回転遷移を観測した。図 2 に観測した遷移を示す。

【観測結果と考察】

先に決定したポテンシャル曲面によると $P = 1/2$ 状態は基底状態より約 3 cm^{-1} 上に存在すると予想された。実際に観測された振動回転遷移の周波数は、その予想値と非常に良く一致し、その差は 1% 程度であった。これは先に報告した分子間相互作用ポテンシャル[2]の妥当性を示すものである。図 2 に $P = 3/2$ の基底状態及び、 $P = 1/2$ の振動励起状態のエネルギー構造を模式的に示した。図中では、各回転状態をパリティ毎に左右に分けて書いた。 $P = 3/2$ 状態は SH ラジカルの電子軌道角運動量の錯体軸成分が保存し、その回転エネルギー構造は、半整数の回転量子数 J で表されるのに対して、 $P = 1/2$ 状態では、パリティ分裂の大きさが回転定数と同程度まで大きくなり、軌道角運動量がほぼ消失している。その結果、 $P = 1/2$ 状態では整数の量子数 N であらわされる回転エネルギー構造になっていることが明らかになった。これは $P = 3/2$ 状態の波動関数が直線構造(Ar...HS)に大きな存在確率を持つのに対して、 $P = 1/2$ 状態では、大振幅の変角振動運動を反映して、より曲がった構造において大きな存在確率を持つためと解釈できる。これまでに得たポテンシャル曲面を更に改良するために、Ar-SH の $P = 3/2$ と $P = 1/2$ 状態及び Ar-SD の $P = 3/2$ 状態の全観測データの同時解析を行った。最小二乗の残差は、 $P = 3/2$ 状態で 30kHz、 $P = 1/2$ 状態では 100kHz 程度であった。ただし、実験精度を考慮し $P = 1/2$ のデータの重みは $P = 3/2$ の 1/10 倍とした。現状では、残差は実験精度($P = 3/2$ で 10kHz, $P = 1/2$ で 30kHz 以下)より数倍大きく、その回転量子数依存性には明らかに遠心力歪効果に由来すると考えられる系統性が認められる。現在ポテンシャル関数の改良も含め解析を進めている。

【参考文献】

- [1] Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, **113**, 10121 (2000)
- [2] Y. Sumiyoshi, Y. Ohshima, and Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.*, in press (2003)

Energy level diagram of Ar-SH

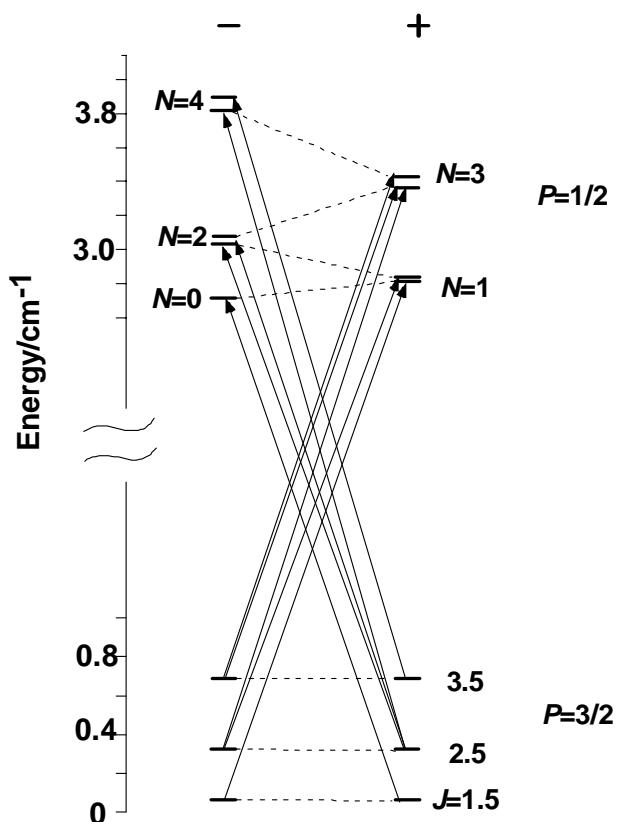


図 2