

### 3P021

(*o*)H<sub>2</sub>-HCN 分子錯体の内部回転遷移のミリ波二重共鳴分光  
 (九州大院・理) ○山中 里沙・萩 健介・原田 賢介・田中 桂一

[序]

H<sub>2</sub>-HCN は H<sub>2</sub> と HCN が弱く結合した分子錯体で、H<sub>2</sub> と HCN がそれぞれ内部回転をしている(図 1)。H<sub>2</sub> は水素原子の核スピンの配向によって *ortho* 及び *para* 水素が存在する。ミリ波分光<sup>[1]</sup>により H<sub>2</sub>-HCN の基底状態では(*o*)H<sub>2</sub> では HCN の N 側に結合し、(*p*)H<sub>2</sub> は HCN の H 側に結合すると報告した。また、(*o*)H<sub>2</sub>-HCN については  $\nu_1$ (CH 伸縮)バンドの高分解能赤外スペクトル<sup>[2]</sup>が報告されている。(*o*)H<sub>2</sub> では内部回転角運動量が  $j_{H_2} = 1$  であるので、 $j_{H_2}$  の分子軸成分  $k_{H_2} = 0, 1$  により、HCN の内部回転の基底状態( $j_{HCN}=0$ )では  $\Sigma_0$  と  $\Pi_0$  の二つの準位が生じる(図 2)。 $\Sigma_0$  ( $k_{H_2} = 0$ )状態の方がエネルギーが低く、 $\Pi_0$  ( $k_{H_2} = 1$ )状態は  $40\text{cm}^{-1}$  程上にあると理論計算より推定されている。 $k_{H_2} = 0$  状態で HCN の内部回転の第一励起状態( $j_{HCN}=1$ )では  $\Sigma_1$ 、 $\Pi_1$  の二つの準位が生じる。(*o*)H<sub>2</sub>-HCN の  $\Sigma_1-\Sigma_0$  及び  $\Pi_1-\Sigma_0$  内部回転遷移については当研究室で予備的な実験を行った<sup>[3]</sup>。本研究では強い未帰属線についてミリ波二重共鳴分光法により帰属を確定した。

[実験]

HCN 0.5%、H<sub>2</sub> 25%およびバッファーガスとして Ne 75%を含む混合ガスをパルスノズルより真空槽内に噴射し H<sub>2</sub>-HCN 分子錯体を生成した。プローブ光のミリ波を入射し、多重反射光学系により超音速ジェット中を 10 往復し H<sub>2</sub>-HCN 分子錯体の  $Q(2)$  内部回転遷移による吸収を観測した。さらにポンプ光のミリ波をプローブ光に重ねて多重反射セルに入射し、分子間振動遷移と下の準位を共有する基底状態  $\Sigma_0$  の  $J=2 \leftarrow 1$  の純回転遷移をポンプし  $Q(2)$  遷移の強度がどのように変化するかを観測した。ポンプ光の偏光面はプローブ光の偏光面から  $90^\circ$  回転して入射し、検出器の直前でグリット偏光子によりポンプ光をカットし、プローブ光のみを検出した。

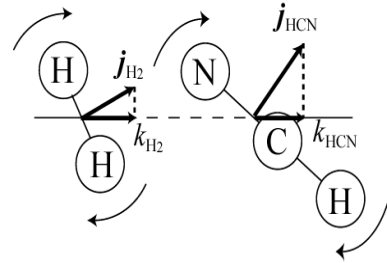


図 1(*o*)H<sub>2</sub>-HCN の模式図

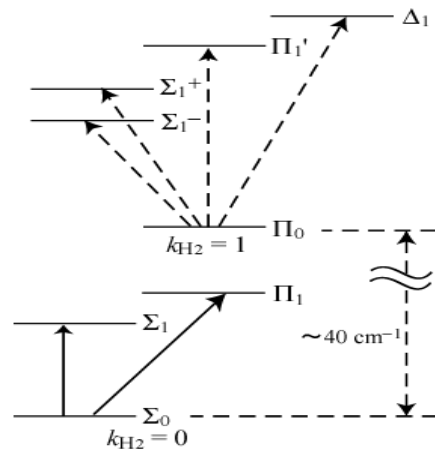


図 2 (*o*)H<sub>2</sub>-HCN のエネルギー準位

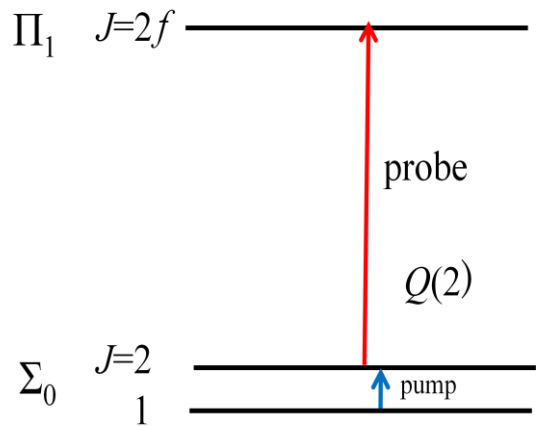


図 3 二重共鳴の模式図

[結果と考察]

$Q(2)$ は基底状態の  $J=2 \leftarrow 1$  回転遷移をポンプしたときに強度が2倍に増加した(図4)。これは基底状態の  $J=2$  状態の分布が  $J=2 \leftarrow 1$  遷移の励起により増加する為であり、これよりプローブ光で観測している分子間振動遷移は基底状態の  $J=2$  からの遷移であることがわかる。二重共鳴による強度変化とスペクトルのパターンより、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$  及び  $\Pi_1 - \Sigma_0$  バンドのスペクトルを帰属した。 $\Pi_1 - \Sigma_0$  については  $P(2)$ 、 $Q(1)$ 、 $Q(2)$ 、 $R(0)$ 、 $R(2)$ 、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$  バンドについては  $P(2)$ 、 $R(0)$  を帰属した(図5)。 $\Pi_1 - \Sigma_0$  バンドの帰属したスペクトルを赤、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$  バンドの帰属したスペクトルは緑、未帰属のスペクトルを黒で表した。未帰属のスペクトルは  $(p)\text{H}_2\text{-HCN}$  のスペクトルである可能性があるため、現在パラ水素を用いた実験を計画中である。これらのスペクトルを解析し、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$  及び  $\Pi_1 - \Sigma_0$  バンドのバンドオリジン、回転定数及び核四極子相互作用定数を決定した(表1)。核四極子相互作用定数と回転定数より  $\Sigma_1$ 、 $\Pi_1$  それぞれの準位の平均分子間距離  $\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$  と内部回転の平均二乗振幅  $\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  を求めた。 $\text{HCN}$  の内部回転が励起されると平均二乗振幅が非常に大きくなる事がわかる(表2)。

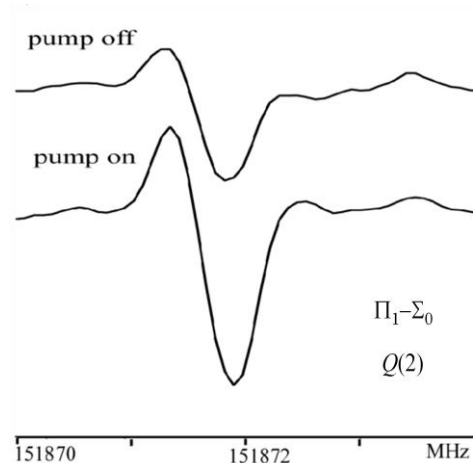


図4  $\Pi_1 - \Sigma_0 Q(2)$ の観測スペクトル

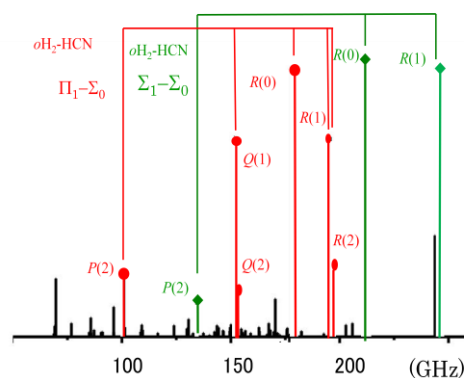


図5 観測したスペクトル

			(MHz)
$\Sigma_0$	$B$		12911.055(13)
	$eQq$		-2.640(35)
$\Sigma_1$	$\nu$		185890.16(26)
	$B$		12817.53(13)
	$eQq$		0.211(48)
$\Pi_1$	$\nu$		164595.307(34)
	$B$		13068.164(10)
	$eQq$		-0.414(95)

表1 決定した分子定数

$\Sigma_0$	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	3.961 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	33.02°
$\Sigma_1$	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	4.13 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	56.57°
$\Pi_1$	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	4.05 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	51.24°

表2 分子間距離と平均振幅

[1]M. Ishiguro, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001).

[2]D.T.Moore, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 5137(2001).

[3]萩健介 修士論文(2007).