

オルト水素の内部回転励起状態の観測

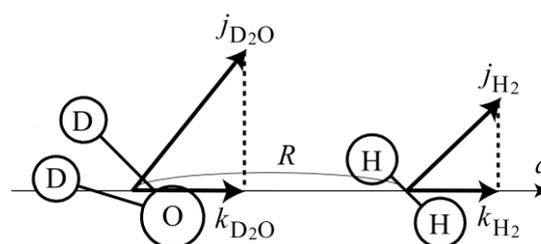
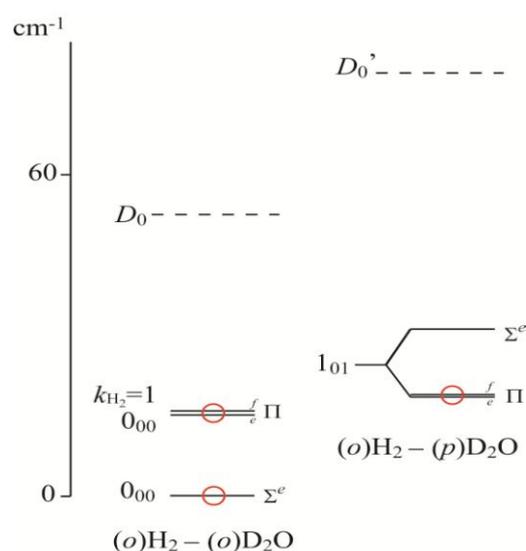
(九大院理¹, 台湾交通大², 九大宇宙天気科学センター³)岩崎 喜也¹, 原田 賢介¹, 田中 桂一^{2,3}Millimeter wave spectroscopy of the (o)H₂-D₂O complex: Observation of the rotational spectrum in the internal rotation excited state of the (o)H₂ part(Kyushu University¹, National Chiao Tung University², ICSWSE³)Yukiya Iwasaki¹, Kensuke Harada¹, Keiichi Tanaka^{2,3}

The rotational transitions in the internal rotation excited state with $k_{H_2} = 1$ of the (o)H₂-D₂O complex have been observed by millimeter wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion technique. In the $k_{H_2} = 1$ state, the (o)H₂ part is rotating around the intermolecular axis. The intermolecular distances and force constants were calculated from the rotational and centrifugal distortion constants with the pseudo-diatomic approximation.

[序論]

水素-水錯体は弱く結合した分子錯体で結合エネルギーはオルト水素-水錯体で約 60cm^{-1} である。平衡構造は水の O 原子に水素分子の H 原子が配向した平面 C_{2v} 構造である。水素及び水は内部回転運動(Fig. 1)をしており、(o)H₂-H₂O の振動回転準位の理論計算¹⁾から推定すると (o)H₂-D₂O は Fig. 2 に示すような内部回転準位をもつ。過去報告された(o)H₂-H₂O の赤外スペクトル²⁾では錯体中の水の ν_2 基本音が観測されている。我々はこれまで(o)H₂-H₂O および(o)H₂-D₂O 錯体についてミリ波ジェット分光法により $\Sigma(0_{00})$ 、 $\Sigma(1_{01})$ および $\Pi(1_{01})$ 状態の純回転スペクトルを観測し報告してきた³⁾。水の内部回転状態を水の回転量子数 $j_{ka, kc}$ を用いて表すと、 0_{00} 状態は水の内部回転の基底状態、 1_{01} 状態は水の c 軸回りの回転が励起された状態である。(o)H₂ の内部回転角運動量 j_{H_2} は 1 なので、その分子間軸方向成分 k_{H_2} は 0 または 1 の値を取る。D₂O の角運動量 j_{D_2O} の分子間軸方向成分を k_{D_2O} とし、 $k = k_{H_2} + k_{D_2O}$ の値が $0, \pm 1, \pm 2$ の状態を Σ, Π, Δ 状態とよぶ。 $\Sigma(0_{00})$ 、 $\Sigma(1_{01})$ および $\Pi(1_{01})$ 状態ではいずれも $k_{H_2} = 0$ である。今回、水素分子の回転方向が異なる $k_{H_2} = 1$ の $\Pi(0_{00})$ 状態の回転スペクトルを(o)H₂-D₂O 錯体で測定し、分子定数を決定したので報告する。

[実験] 重水を入れたバブラーに 3:1 の混合比の Ne ガスと H₂ ガスを通し、押し圧 14 atm~20 atm、

Fig 1. (o)H₂-D₂O 錯体の内部回転角運動量Fig 2. (o)H₂-D₂O 錯体のエネルギー準位図

繰り返し周波数 50Hz でパルスジェットノズルより真空槽内に噴射し、断熱膨張により H₂-D₂O 錯体を生成させた。White 型多重反射セルにより超音速ジェット中でミリ波を 10 往復させ、錯体による吸収を InSb 検出器で検出した。

[観測されたスペクトル]

観測された(*o*)H₂-D₂O のシグナルを Fig. 3 に示す。70~206GHz の周波数範囲で 2 本にパリティ分裂したスペクトルが Fig. 3 の赤線で示すように $J=2-1$ から $J=5-4$ まで新たに計 8 本観測された。分裂幅の J 依存性より Π 状態と帰属されたが、分裂の上下どちらが e, f 成分であるかは決定できなかった。 $\Sigma(0_{00})$ 状態のシグナルと比べ 1/20 の強度で観測された。D 原子の eQq による分裂は観測されなかった。

Fig.2 でこれまで回転遷移が観測された(*o*)H₂-D₂O の状態に赤丸を付けた。新たに遷移が観測された状態を、 Π 状態であることおよびシグナルの強度より $k_{H_2} = 1$ の $\Pi(0_{00})$ 状態と帰属した。*(o)*H₂-H₂O の理論計算では $\Pi(0_{00})$ 状態は $\Sigma(0_{00})$ 状態の 15 cm⁻¹ 程度上にあると推定されている¹⁾。 $\Pi(0_{00})$ と $\Sigma(0_{00})$ のエネルギー差は(*o*)H₂ の回転の向きの違いによるエネルギー差なので、D 種でも同程度と考えると、今回観測されたシグナルはボルツマン因子から予想されるよりも 100 倍ほど強い。これは $\Pi(0_{00})$ 状態から $\Sigma(0_{00})$ 状態への衝突緩和が遅いためと考えられる。

[結果及び考察]

観測された周波数を最小二乗解析し分子定数を決定した。決定した分子定数を Table 1 に示す。分子定数より擬似二原子分子近似を用いて分子間距離 R と力の定数 k を算出した。分子間距離は基底状態 $\Sigma(0_{00})$ では $R=3.61 \text{ \AA}$ であるが、 $\Pi(0_{00})$ 状態では 0.17 \AA 増加している。また、力の定数は $\Sigma(0_{00})$ 状態では $k=504 \text{ mN/m}$ であるが $\Pi(0_{00})$ 状態では 33% 減少している (Table 2)。 $\Sigma(0_{00})$ および $\Pi(0_{00})$ 状態間のコリオリ相互作用は観測されなかった。 $\Sigma(0_{00})$ 状態では H₂ は分子間軸を含む面で回転しており、 $\Pi(0_{00})$ 状態では H₂ は分子間軸に垂直に回転している。また $\Sigma(0_{00})$ および $\Pi(0_{00})$ 状態では水の内部回転角運動量は 0 である。今回の結果から水分子の配向を決定することはできないが、分子間距離が $\Pi(0_{00})$ 状態で減少せず増加すること及び $\Sigma(0_{00})$ とのコリオリ相互作用が観測されない事実はこれらの状態で水分子の平均的配向に大きな変化があることを示している。

Ref. 1) *J. Chem. Phys.* **134**, 044314 (2011). 2) *J. Chem. Phys.* **110**, 156 (1999).
3) *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RD08, (2001).

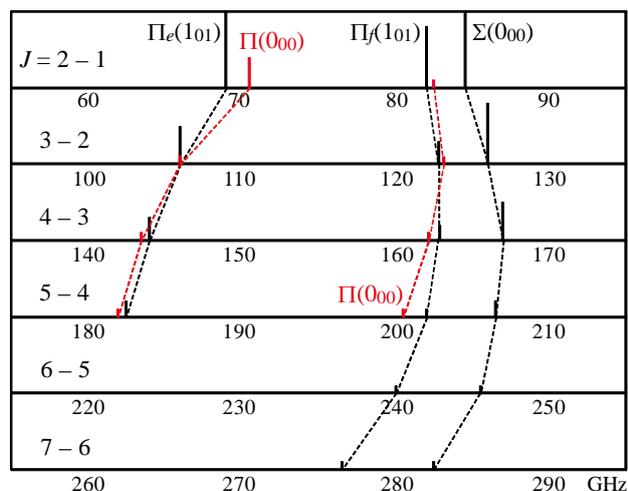


Fig 3. (*o*)H₂-D₂O の観測されたスペクトル

Table 1. H₂-D₂O 錯体の $\Pi(0_{00})$ 状態の分子定数 (MHz)

Constants	$\Pi(0_{00})$	$\Sigma(0_{00})$
B	19183.635(23)	21176.324(14)
D	10.0661(36)	9.0501(17)
H	0.48174(20)	-0.013031(79)
q	2565.194(62)	

Table 2. H₂-D₂O 錯体の分子間距離及び力の定数

	$\Sigma(0_{00})$	$\Pi(0_{00})$	$\Pi(1_{01})$
$R(\text{\AA})$	3.61	3.78	3.66
$k(\text{mN/m})$	504	337	562