

分子のオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の検出

¹東工大理学院, ²台湾交通大○金森英人¹, Zeinab Dehghani¹, 溝口麻雄¹, 遠藤泰樹²Detection of the radiative transition between *ortho-para* states of a molecule○ Hideto Kanamori¹, Zeinab T. Dehghani¹, Asao Mizoguchi¹, Yasuki Endo²¹ Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan² Department of Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan

【Abstract】 Thorough the detailed analysis of the hyperfine resolved rotational transitions, we have been pointed out that there exists not a little *ortho-para* mixing interaction in the molecular Hamiltonian of S_2Cl_2 . Using the *ortho-para* mixed molecular wave functions derived from the Hamiltonian, we calculated the transition moment and frequency of the *ortho-para* forbidden transitions in the cm- and millimeter-wave region, and picked up some promising candidates for the experimental detection. In the experiment, the S_2Cl_2 vapor with Ar buffer gas in a supersonic jet condition was used with FTMW spectrometer at National Chiao Tung Univ. As a result, seven hyperfine resolved transitions in the cm-wave region were detected as the *ortho-para* forbidden transition at the predicted frequency within the experimental error range. The observed intensity was 10^{-3} times smaller than that of an allowed transition, which is consistent with the prediction.

【序】 分子におけるオルト-パラ対称性は、量子統計が広義のパウリの原理として、分子の核スピン関数と回転波動関数に課す厳密な保存則である。 C_2 (180度回転) 対称性を有しているすべての分子はオルト-パラ対称性を有しているため、分子の状態は核スピン関数の偶奇性と回転準位の偶奇性と組み合わせによって、オルトかパラのいずれかの準位に2分化される。そのため核スピンと回転状態の偶奇性を相補的に同時に換える相互作用が存在しない限り、オルト-パラ状態は変換することはない。孤立した分子と電磁波との相互作用では、この要請を満たすことができないとされてきた。しかしながら、我々は今までにおこなった S_2Cl_2 分子の許容 MW 遷移の解析から、分子内ハミルトニアン^aの超微細相互作用によって、オルト-パラ状態が大きく混合した状態となっていることを見だし^[1,2], このような状態間の MW 遷移の可能性を追求してきた。

【方法 (理論)】 S_2Cl_2 の量子状態は2つの ^{35}Cl 核スピン (3/2) を合成した $I=0,2$ の核スピン関数と C_2 ^b 操作で対称な回転状態との積で表され

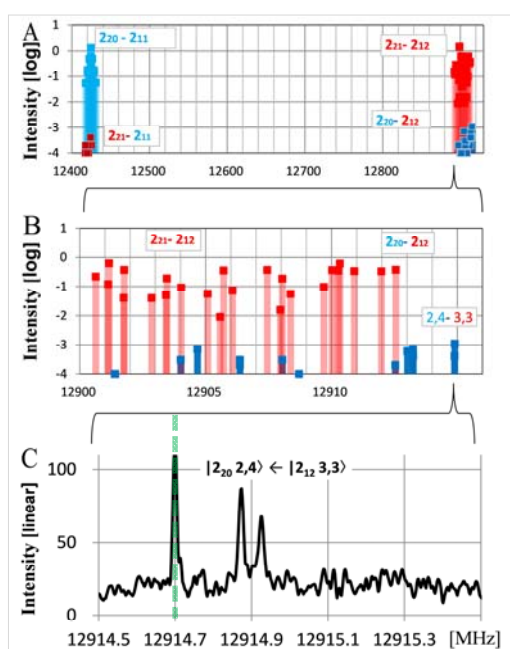


Fig. 1 Predicted and observed MW transitions of S_2Cl_2
 A) Predicted rotational spectrum of $J=2_2-1_1$
 B) Enlarged spectrum of ${}^o|2_{21}\rangle \leftarrow {}^o|2_{12}\rangle$ and ${}^p|2_{20}\rangle \leftarrow {}^o|2_{12}\rangle$ with hyperfine structures.
 C) Observed spectrum of ${}^p|2_{20},2,4\rangle \leftarrow {}^o|2_{12},3,3\rangle$ with a doublet profile due to Doppler effect. The singlet peak at 12914.7MHz is a spurious noise appearing at the zero beat frequency.

るパラ状態と $I=1,3$ と反対称回転状態の積のオルト状態のいずれかとなる. 本研究では, 先の解析結果[1,2]に基づき, 分子の回転・超微細構造ハミルトニアンを以下のように, オルト-パラ相互作用に関して対角な項 $H_{(0)}$ と非対角な項 H_{op} に分けた.

$$H = H_{rot} + H_{hf} = H_{(0)} + H_{op}$$

具体的な H_{op} 項としては Cl 核の四重極相互作用の非対角成分 χ_{ab} と χ_{bc} が相当する[1]. このエネルギー行列を対角化して得られる混合状態の波動関数を使って, 禁制遷移とされるオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の周波数と強度を直接計算した. 一例として, 図 1 に非対称コマ分裂した回転遷移, ${}^o p |J_{KaKc}\rangle = {}^p |2_{20}\rangle \leftarrow {}^p |2_{11}\rangle$ と ${}^o |2_{21}\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}\rangle$ の結果を示す. 図 1 A では, 各回転線は数十本の超微細構造線が重なっているが, 拡大した図 1 B では, 分裂した許容遷移の間に, 3 桁ほど弱いオルト-パラ禁制遷移が存在している. その中で, 強度が大きくかつ許容遷移から最も離れている ${}^o p |J_{KaKc}, I', F''\rangle = {}^p |2_{20}, 2, 4\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}, 3, 3\rangle$ 遷移を測定候補の 1 つとして選択した.

【方法 (実験)】 実験には台湾交通大の 6 - 20 GHz 帯の FTMW 分光器を用い, Ar をバッファガスとする S_2Cl_2 試料をパルス分子ジェットとして噴出し, 衝突フリーの条件の下で検出測定を試みた. その結果, 数万ショットの信号を積算することによって, 計 7 本の超微細構造分裂したオルト-パラ遷移を 3 つの回転遷移で観測することができた. スペクトルの例として先に予測した ${}^p |2_{20}, 2, 4\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}, 3, 3\rangle$ 遷移の結果を図 1 C に示す. また, 観測した遷移を図 2 の回転準位図に矢印として書き込んだ.

【結果・考察】 FTMW 分光器で観測された強度から遷移モーメントの定量的な議論は難しいが, 今回観測された禁制遷移は許容遷移と比較して, オーダー的には予想どおり 3 桁小さいものであった. その遷移強度の主たる起源は ${}^p |2_{20}\rangle - {}^o |2_{21}\rangle$ 間, および ${}^p |1_{11}\rangle - {}^o |1_{10}\rangle$ 間のオルト-パラ混合によるものであると解釈され, それぞれのエネルギー差 ΔE , および混合度 $|c_{op}|^2$ を図 2 中に示した.

今回の観測結果は孤立した分子のオルト-パラ禁制遷移が電気双極子相互作用で可能であること実証した最初の例となる. このことから, オルト-パラ状態の変換が自然発光過程を通して起きることが予想される. また, 観測された周波数が従来のオルト-オルト, およびパラ-パラ遷移のスペクトル測定から予測された周波数と測定誤差範囲 5kHz で一致したことは, 分子のオルト系列とパラ系列の間に off-set エネルギーがあったとしても, それは 5kHz 以下であることを実証したこととなる.

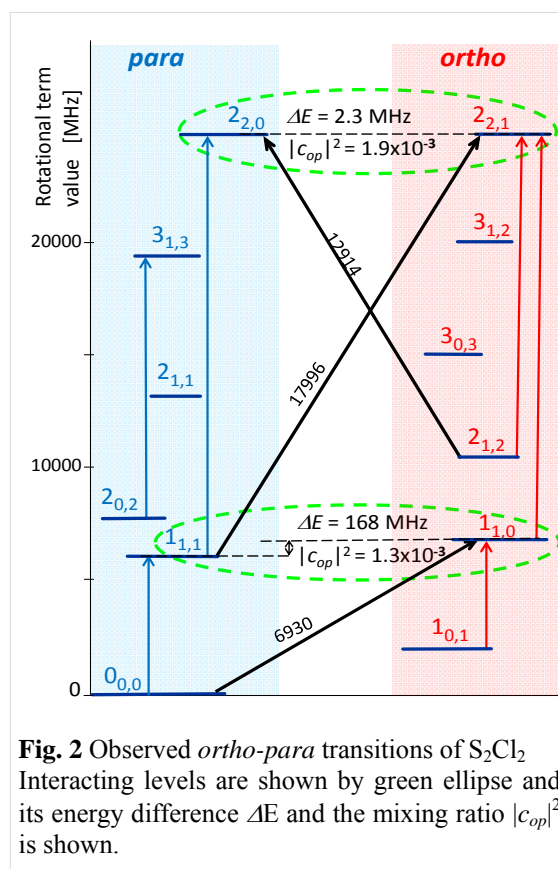


Fig. 2 Observed *ortho-para* transitions of S_2Cl_2 . Interacting levels are shown by green ellipse and its energy difference ΔE and the mixing ratio $|c_{op}|^2$ is shown.

【参考文献】

- [1] A. Mizoguchi, S. Ota, H. Kanamori, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, J. Mol. Spectrosc, **250**, 86 (2008)
 [2] Z. T. Dehghani, S. Ota, A. Mizoguchi and H. Kanamori, J. Phys. Chem. A, **117**(39), 10041, (2013)