

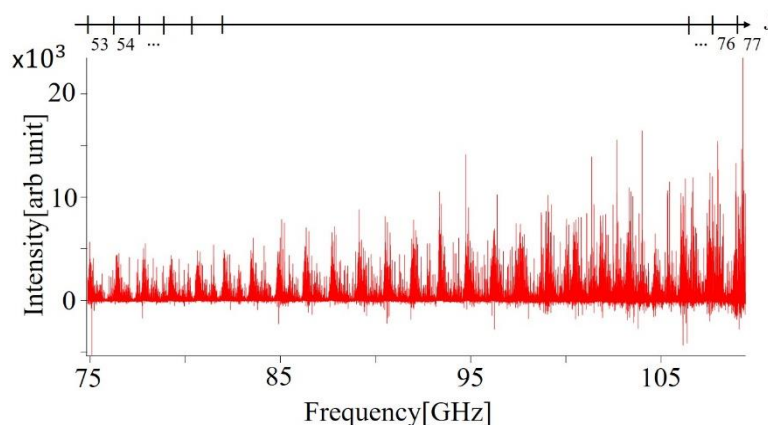
chirped FT分光器を用いたヨードベンゼンのミリ波分光

¹東工大・理, ²上智大院・理工○原 奈緒子¹, 金森 英人¹, 久世 信彦²chirped FT mm-wave spectroscopy of C₆H₅I○Naoko Hara ¹, Hideto Kanamori ¹, Nobuhiko Kuze ²¹ Department of physics, Tokyo Institute of Technology, Japan² Department of Materials and Life sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 Chirped FTMW spectroscopy allows us to observe high resolution molecular rotational spectrum in the cm-wave region very efficiently. Recently, its measurable region is extended to the mm-wave region. Here, we present rotational spectroscopy of C₆H₅I in the whole W-band region 75-110 GHz by using this new method. The C₆H₅I sample in a waveguide cell was measured at room temperature. Hundreds lines are assigned and analyzed by an asymmetric rotor Hamiltonian including quadrupole interaction, then the centrifugal constants are newly determined and the rotational constants and hyperfine constants are improved.

【序】今回、最近開発されたミリ波Wバンド全領域[75-110GHz]の広範囲にわたるスペクトル測定を可能にする chirped FTMW 分光器を用いて、ヨードベンゼンの回転スペクトル測定を行った。ヨードベンゼンのセンチ波(12~25[GHz])領域では、量子数 $J=8 \sim 18, Ka=0 \sim 2$ の範囲での回転遷移 8 本について、超微細構造を分離したスペクトルが測定されており、回転定数 A, B, C と四重極相互作用定数 χ_{aa}, χ_{bb} が報告されていた[1]。しかしながら、低い J, Ka の遷移しか観測していないため、遠心力歪定数が決まっておらず、ミリ波帯の遷移周波数予測には十分な状況ではなかったため、chirped FTMW 分光器を用いてミリ波領域の回転遷移スペクトルを測定した。測定された数千本のスペクトルの中には一部超微細構造分裂と見られる分裂も確認されたので、四重極相互作用を考慮した非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析することとした。

【実験】近年、マイクロ波分光測定において有力な手法として用いられるようになってきた chirped FTMW 分光器は、cm 波領域に限定されていた。今回用いた chirped FTMW 分光器は、74.88~109.44[GHz]をたくさんのセグメントに分割し、1セグメントあたりの chirp 周波数の範囲を狭くすることによって、比較的小さなパワーでの FID の測定を可能にしている。セグメントごとの FID の観測時間は 4.0[μ s]とし、実行的周波数分解能を 60[kHz]とした。全領域の掃引時間約 0.01 秒で、500000 回積算することで、1回のスペクトル測定とした。サンプルは 50cm の導波管セルにヨードベンゼンの圧力を 0.5[mTorr]とするゆっく

Fig. 1. Rotational spectrum of C₆H₅I

りとしたフローの条件とし、室温 17[°C]で行った。

Molecular constants	Ref[1][MHz]	This work[MHz]
A	5671.89(73)	5669.21(28)
B	750.416(2)	750.4145(11)
C	662.627(1)	662.6365(10)
Δ_J	-	0.00001943(15)
Δ_{JK}	-	0.0001616(13)
Δ_K	-	0.3(48)
δ_J	-	2.490(55)E-06
δ_K	-	0.123(44)E-03
χ_{aa}	-1892.1(22)	-1870.4 (35)
χ_{bb}	976.2(15)	62.0(36)
σ_{fit}	-	0.248

Table. 1. C₆H₅I molecular constants

マ分子のハミルトニアンを用いて、最小二乗法より回転定数 A, B, C と遠心力歪定数 Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K 、四重極相互作用定数 χ_{aa} , χ_{bb} を決定した。その結果を Table.1 に示す。[1]と比べて新たに遠心力歪定数を決定でき、回転定数 A, B については誤差を小さくすることができた。現在はまだ解析途中で、これからさらにスペクトルの帰属を増やし、分子定数の誤差をより小さくしていく予定である。

四重極相互作用分裂については、I 核の核スピン ($I=5/2$) によって回転遷移が 6 本に分裂するが、ミリ波領域では 2 本または 3 本に分かれている状態で観測されるものが多かった。四重極相互作用分裂の大きさは、対称コマ極限では $[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1]$ と表されるが、今回のスペクトルについても Fig.2 に示されるように、量子数 J が小さくなると分裂は大きくなり、 K_a が大きくなると分裂が大きくなるという J, K_a 依存性が確認される。今後はより多くの超微細構造分裂の帰属を増やし、四重極相互作用の非対角項を決定することによって、分子定数のさらなる改善を目指す。

【参考文献】

- [1] A.M. Mirri, W.Caminati, Chem.Phys.Lett.8,5,409(1971).
 [2] H.M.Pickett, J.Mol.Spectrosc. 148,371-377(1991).

【結果・考察】 スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。これまでに a-type R 遷移 ($\Delta J=+1$, $\Delta K_a=0$) のうち量子数 $J=53\sim 81$, $K_a=0\sim 18$ にわたる 217 本について、帰属を行った。その一部に超微細構造分裂 ($\Delta F=1$) が見られた。

論文[1]のセンチ波帯の回転遷移 8 本と今回のミリ波 217 本を用いてスペクトル解析を行った。解析には SPFIT [2] の四重極相互作用を入れた非対称コ

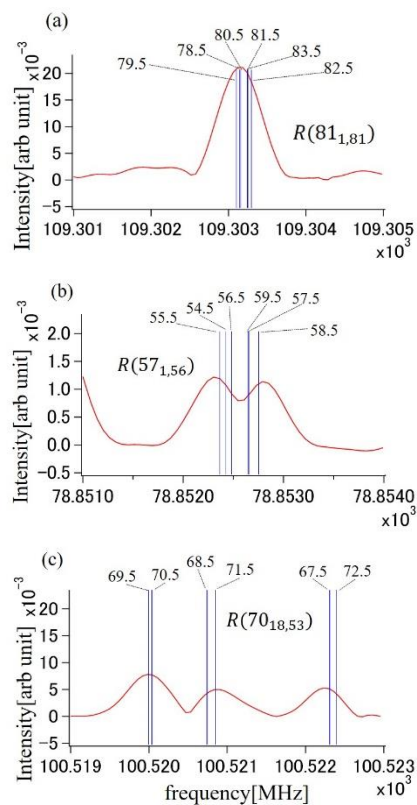


Fig. 2. Examples of Hyperfine structure
 Blue lines are hyperfine structure calculated with Table.1 by SPFIT
 (a) degenerated pattern, (b) doublet pattern, and (c) triplet pattern