

核四重極子相互作用による S_2Cl_2 のオルト-パラ状態間の混合

(東工大院理工) ○溝口麻雄、太田真司、金森英人

【序】 S_2Cl_2 分子は C_2 対称の平衡構造を持つキラル分子であり、二つの幾何異性体間に 5000cm^{-1} 程度のポテンシャル障壁が存在している。この結果、トンネル効果が非常に小さく、分子に対するパリティ非保存の検証に用いることが可能であるとして注目されている。¹⁾ また、ノーマル種は等価な塩素核を有する分子として Fermi-Dirac 統計に従うため、2つの合成核スピンの偶奇性によってオルト-パラ状態に分類できる。一般にオルト-パラ状態間には相互作用が存在しないために、2つの状態間の混合はないとされている。しかし、 S_2Cl_2 分子のように対称性の乏しい分子に対しては核四重極子相互作用によりそれらの状態間に行列要素が存在することになる。本研究では、超微細分裂をより詳細に観測し、解析することで、核四重極子結合定数の非対角成分 χ_{ab} , χ_{ac} , χ_{bc} を考慮した解析を行ない、核四重極子相互作用によるオルト-パラ状態間の混合について定量的な情報を得た。

これまでに行なわれた回転遷移及び超微細分裂についての観測は、Marsden らによってシュタルク変調型マイクロ波分光器を用いて行なわれ²⁾、回転定数、4次の遠心力歪定数、および核四重極子結合定数の対角成分 χ_{aa} , χ_{bb} - χ_{cc} が決定されている。

【実験】超微細分裂の測定にはフーリエ変換マイクロ波分光器を用いた。 S_2Cl_2 の蒸気圧が低いため、パルスノズルを介して真空槽へ導入する直前に S_2Cl_2 のバブラーを設置し Ar ガスを通過させることで、十分な蒸気圧を得た。測定は、 $J < 11$, $K_a < 3$ の b -type の回転遷移 12 本に対して、超微細分裂により広がった数十 MHz の領域をより詳細に掃引した。観測した超微細分裂の一例を図 1(a) に示す。また、解析において他の回転準位からの二次摂動的な影響を正確に考慮するために、2m の吸収セルとミリ波分光器を用いて、high- J ($J < 60$), high- K ($K_a < 23$) の遷移を測定し、6 次の遠心力歪定数まで決定した。

【解析】スペクトルの帰属に対しては Combination Difference 法を用いることで、回転遷移 $J=2_{20}-1_{11}$, $1_{11}-0_{00}$, $1_{10}-1_{01}$ について量子数 F の値を決定した。最小二乗解析に用いるプログラムには基底関数としては、 $I=3/2$ を持つ等価な 2 つの Cl 原子が存在するため、 $|JK(I_1I_2)IFM_F\rangle$ の結合様式で Wang 型のものを用いた。また、実効ハミルトニアンとしては回転と遠心力歪項 H_{ROT} に加えて、核四重極子相互作用 H_Q 、核スピン回転相互作用 H_{NSR} 、核スピン-核スピン相互作用 H_{NSS} を考慮した。また、図 1(c) に示すように、 $J=1_{11}-0_{00}$ に対して 6 本の吸収線が観測されたことから、回転準位 0_{00} 内の副準位 $(I, F)=(0, 0)$ と $(2, 2)$ が分裂していることが分かる。しかし、一次摂動では上記のどのハミルトニアンもこれら 2 つの準位に分裂させる項は存在しない。そのため、他の準位からの二次摂動的な影響、つまり量子数 J の異なる回転準位からの影響を考慮する必要がある。以上の結果、ある F に対してエネルギー行列の基底関数として Fermi-Dirac 統計に従う全ての J, I の組を $\Delta J \leq 2$ の範囲内で選び出したものを用いた。

【結果と考察】最小二乗解析の結果、観測した回転遷移の超微細分裂パターンを標準偏差 4kHz の精度で再現する分子定数を決定した。決定した分子定数を用いて算出した遷移周波数

¹⁾ R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, and M. Willeke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4195-4198(2001)

²⁾ C. J. Marsden, R. D. Brown, and P. D. Godfrey, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 399-401(1979)

が図 1(b)のようになり、観測した超微細分裂をよく再現していることが分かる。

最小二乗解析の結果、各回転状態に対する波動関数は、オルト、パラ状態が混在した基底関数の線形結合で表される。それゆえ、ある準位の波動関数に対して線形結合の係数の二乗、 $|c_n|^2$ が基底関数間の混合の割合を示すことになる。例えば、表 1 に示したパラ回転状態 $J=0_{00}$ の 2 つの副準位に注目すると、 $(I, F)=(0, 0)$ 準位では他のパラ状態($I=0, 2$)の基底関数による $|c_n|^2$ は 10^{-6} の次元であるのに対して、オルト状態($I=1, 3$)の基底関数は 10^{-12} の次元となり、ほぼ純粋なパラ状態であることがわかる。一方、 $(2, 2)$ 状態については、オルト状態からの $|c_n|^2$ が $10^{-6} \sim 10^{-7}$ となり、他のパラ状態からの $|c_n|^2$ は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ と比べてより大きな値を示した。このことは、 $(2, 2)$ 状態のエネルギーを下げるのにオルト-パラ状態の混合が大きく寄与することを示している。

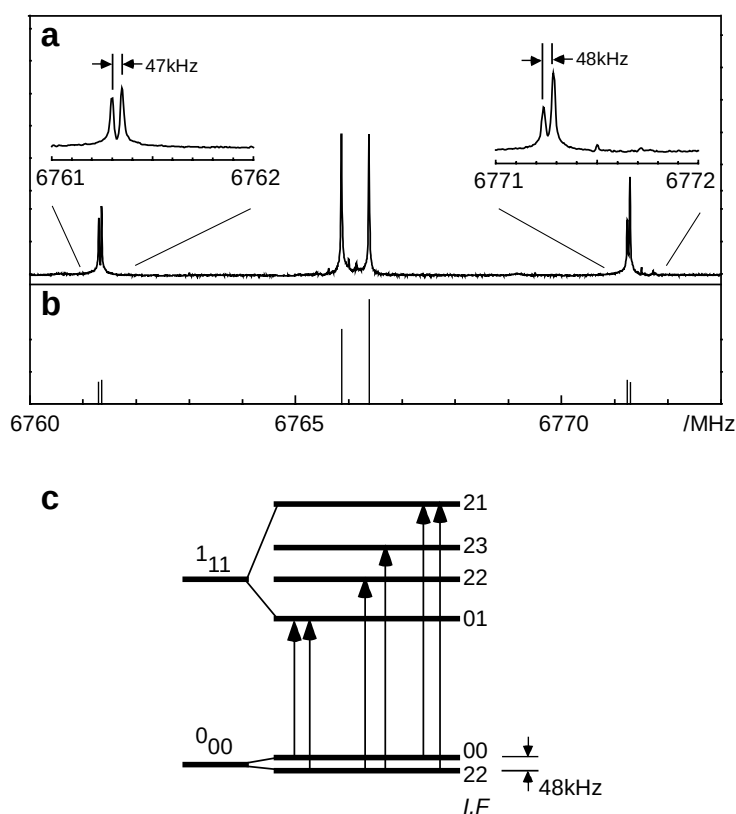


図.1 S_2Cl_2 の超微細分裂 ($J = 1_{11}-0_{00}$)

(a)観測したスペクトル、(b)分子定数からの計算値、(c)エネルギー準位と遷移の関係

表 1. $J=0_{00}$ 状態における基底関数の混合比

$J=0_{00}, I=0, F=0$				$J=0_{00}, I=2, F=2$			
para		ortho		para		ortho	
J_{KaKc}, I	$ c_n ^2$	J_{KaKc}, I	$ c_n ^2$	J_{KaKc}, I	$ c_n ^2$	J_{KaKc}, I	$ c_n ^2$
$0_{00}, 0$	0.999 998 4	$1_{01}, 1$	6.86E-12	$0_{00}, 2$	0.999 994 6	$2_{12}, 3$	0.000 003 23
$2_{11}, 2$	0.000 001 2	$1_{10}, 1$	2.69E-13	$2_{11}, 0$	0.000 000 25	$2_{12}, 1$	0.000 001 38
$2_{02}, 2$	0.000 000 2			$2_{02}, 0$	0.000 000 05	$2_{21}, 3$	0.000 000 28
$2_{20}, 2$	0.000 000 2			$2_{20}, 0$	0.000 000 04	$2_{21}, 1$	0.000 000 12
				$2_{02}, 2$	2.5E-13	$1_{01}, 1$	1.0E-11
				$2_{20}, 2$	5.8E-13	$1_{01}, 3$	8.8E-12
				$2_{11}, 2$	1.6E-12	$1_{10}, 1$	3.8E-12
				$1_{11}, 2$	6.9E-13	$1_{10}, 3$	3.4E-12