

1D03 CO 二量体のミリ波分光：新しい状態の観測

(SIMS NRC Canada) ○唐 健*, A.R.W. McKellar

【序】CO 二量体は 1979 年に実験室マイクロ波分光によって観測された。(CO)₂ の星間空間での存在も考えられ、星間塵の生成に重要な星間化学の役割を果たしていると思われる。しかし、電波望遠鏡で 1979 年と 1999 年に二つの研究グループは(CO)₂ を探し続けたが、星間空間にまだ検出されていない。一方、CO 二量体は結合エネルギーが非常に近い異性体を持つ、振動回転構造について実験と理論計算に対してかなりのチャレンジになっていた。90 年代末から、赤外レーザー分光によって CO 二量体の実験的な解明はかなり進展した。それによって、ミリ波領域の遷移も新たに観測でき、低いエネルギー準位が次々と見出された。本研究では、CO 二量体の新しい状態のミリ波分光について報告する。

【実験】(CO)₂ は 10% から 40% の CO と 3 から 5 気圧の Ne の混合ガスの超音速分子ビームで生成した。ガン発振器で 75~105 GHz のミリ波を発生、反射ミラーでミリ波光を同軸で一往復させ、(CO)₂ の吸収を InSb 検出器で検出した。130~175 GHz の周波数範囲の測定については Köln の Winnewisser グループと共同研究を行った。

【結果と討論】75~105 GHz の範囲で系統的なサーベイによって、これまで知られていなかった遷移のシリーズ $e-a$ が観測された。その遷移強度はこの周波数範囲において最も強かった(図 1)。130~175 GHz での観測結果を配慮して、回転量子数を帰属した。関与する上の準位は今まで知られていなかったかなり低いエネルギー準位 e であることが分かった。

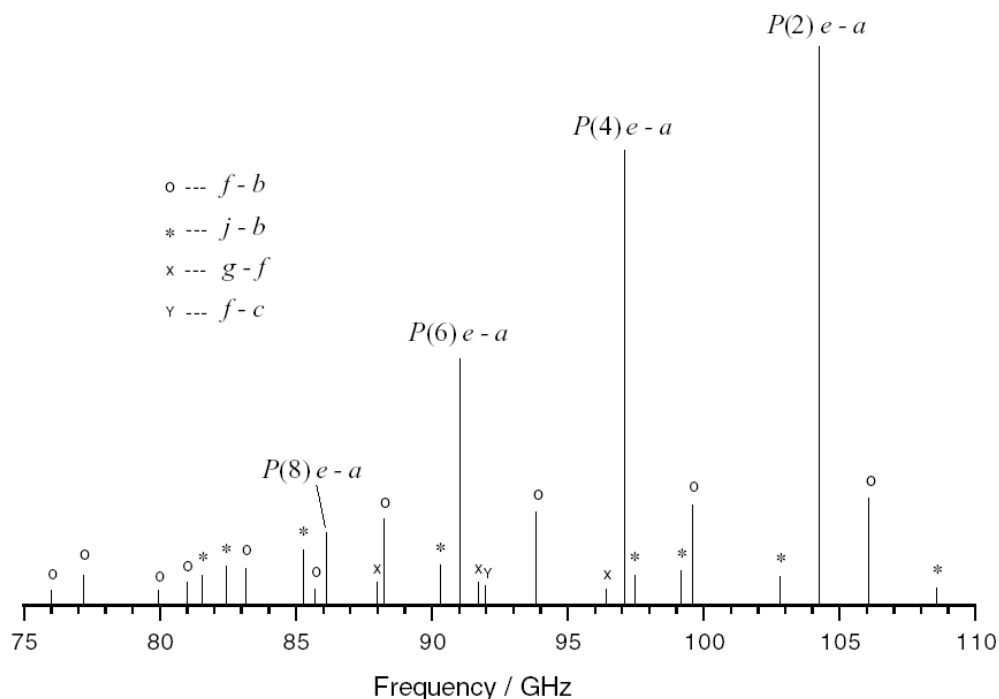


図 1. 周波数 75–110GHz の範囲で観測された CO 二量体のミリ波スペクトル。新しく見出した $e-a$ 遷移はこの範囲において最も強度の強いシリーズである。

* 現在：岡山大学理学部化学科

このように、我々は既に観測された(CO)₂の六つの状態 (*a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *j*) のほかに三つの新たな状態 (*e*, *g*, *k*) を見出した (参考文献1)。特にその中の *e* 状態のエネルギーは基底状態 *a* より 3.73 cm⁻¹ 高いのみである (図2)。分子の回転定数から見積もった分子間距離が *a* と *e* 状態はほぼ同じで、同一異性体に所属することはわかった。これは *e*-*a* シリーズの強い遷移強度の原因であり、多数の CO 二量体異性体が存在することの証拠でもある。

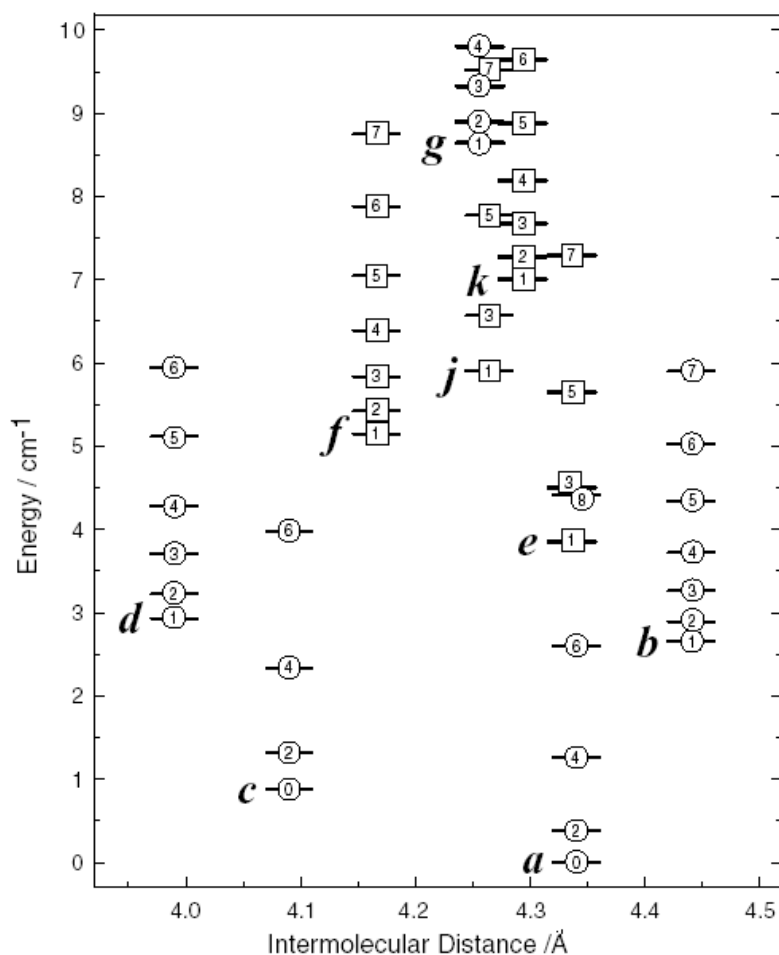


図2. 観測された CO 二量体の 10 cm⁻¹ までのエネルギー準位。横軸は分子回転定数から見積もった分子間距離である。丸円の中の数字は A⁺対称性を持つ状態 (*a*, *b*, *c*, *d*, *g*) の回転量子数 *J* で、四角の中の数字は A⁻対称性を持つ状態 (*e*, *f*, *j*, *k*) の回転量子数 *J* である。

【参考文献】

1. J. Tang, A. R. W. McKellar, L. A. Surin, D. N. Fourzikov, B. S. Dumesh, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **214**, 87-93 (2002).
2. G. W. M. Vissers, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4767-4771 (2004).
3. L. A. Surin, D. N. Fourzikov, B. S. Dumesh, G. Winnewisser, J. Tang, and A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* **223**, 132-137 (2004).

最近、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ のレベルでの *ab initio* 計算によって、CO 二量体には三つの低いエネルギー (-135.5, -124.2, -123.1 cm⁻¹) の異性体が存在することが分かった。そのポテンシャルを使って、我々の観測したミリ波スペクトルとかなり一致する計算結果を得た (参考文献2)。

そのほか、¹³CO 同位体二量体のミリ波分光も行って、同じような強い遷移を新たに見出した (参考文献3)。

CO 二量体の *e*-*a* 遷移シリーズは強い遷移強度を持つ基底状態からのミリ波スペクトルであるため、電場望遠鏡を用いて星間空間で CO 二量体の検出に有力な候補と期待できる。