

1D07 フーリエ変換マイクロ波分光による CF_3SF_5 の分子構造と分子内回転
 (神奈川工大¹・総研大²) 安食賢¹, 小池聡¹, 川嶋良章¹, 廣田榮治²

【序】 CF_3SF_5 (Fig. 1) は、大気中で濃度は低いものの温室効果は二酸化炭素の約 20000 倍である上に大気中の寿命は 3500 年と見積もられ、今後の温暖化への影響が懸念されている分子であると報告されている。¹⁾ CF_3SF_5 のマイクロ波スペクトルは 1952 年に Kisliuk と Silvey²⁾ によって報告され、1985 年には Marsden³⁾ らが電子線回折とマイクロ波分光により研究し、分子構造を決定している。今回、サンプリング速度の速い装置を用いて周波数精度の向上や S/N 比の向上を目指すために、プログラム言語 LabVIEW を用いた Data acquisition (DAQ) system によるフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光システムを構築した。この FTMW 分光計を用いて CF_3SF_5 の回転スペクトルを測定し、分子構造および分子内回転に関する知見を得たので報告する。



Fig. 1

【実験】 使用した DAQ は「Multifunction I/O」、「Timing I/O」、「Digitizer」によって構成されている。Multifunction I/O はチャンバー内の共鳴位置を検出するためにサンプリング速度の遅い A/D 変換器として使用した。Timing I/O は各スイッチやノズルドライバーなどのタイミングパルスを出力する。Digitizer は FID 信号を測定するためにサンプリング速度 64MS/s で 14bit の分解能のものを使用した。シンセサイザーやアッティネーターなどは GPIB を用いることで制御している。(Fig. 2 を参照)

市販の CF_3SF_5 をアルゴンまたはネオンガスで 1% に希釈して試料とし、これを背圧 1 atm で分子線噴射ノズルから共振器セル内に噴射させて回転スペクトルの測定を行った。4.3 ~

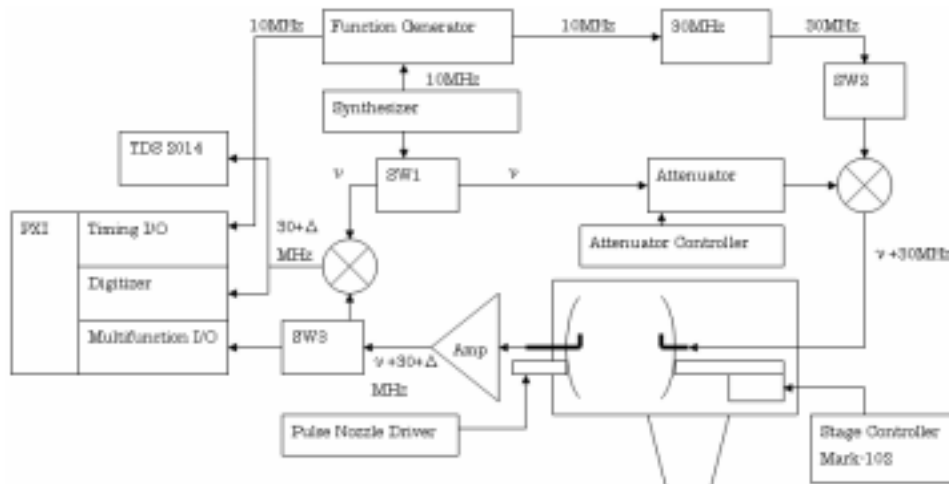


Fig.2. Block diagram of FTMW spectrometer

19.7 GHz の周波数領域を 20 回積算しながら掃引した結果、対称コマのスペクトルパターンに合致した $J = 2 - 1$ から $11 - 10$ 遷移が観測された。Kisliuk, Silvey が報告した回転定数 $B = 1097.6 \pm 0.4$ MHz を確認した。内部回転運動によるものと考えられ分裂線を多数観測した。遷移 $J = 7 - 6$ を Fig. 3 に示す。

【結果と考察】測定の結果、4.3 ~ 19.7 GHz の周波数領域に対称コマのスペクトルパターンに合致した $J = 2 - 1$ から $9 - 8$ 遷移が観測された。1D06 で示すように CF_3SF_5 は C_{3v} 対称性を

もつ CF_3 と C_{4v} 対称性の SF_5 が結合してできた分子で、その内部回転ポテンシャルは 12 回あるいはその整数倍の対称性をもつと予想される。その結果、 $(m=0, K=0)$ を中心に、 $(m=6, K=0)_{\pm}$ 、および $(m=3, K=-1)_{\pm}$ と $(m=-3, K=1)_{\pm}$ が大きな分裂を与えていると考えられる。また $(m=0, K=0)$ を中心に $(m=3, 9, \dots; K \neq 1)$ や 4 種類の内部回転状態 $(m=1, 11, \dots; 2, 10, \dots; 4, 8, \dots; 5, 7, \dots)$ と $(K=0, 1, 2, \dots)$ の組み合わせが小さく分裂して現れているものと考えられる。

一方 ^{34}S および ^{13}C 同位体種のスペクトルを帰属し、結合距離 $r_s(\text{C-S})$ を $1.895(1)\text{\AA}$ と決定した。この値は、電子線回折およびマイクロ波スペクトルの研究³⁾からえられた値($1.887(8)\text{\AA}$)と比べると、はるかに高い精度であるが、よく一致していることがわかった。

【参考文献】

- 1) W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D. E. Oram, S. A. Penkett, R. Mulvaney, C. A. M. Brenninkmeijer, *Science* **289**, 611 (2000).
- 2) P. Kisliuk and G. A. Silvey, *J. Chem. Phys.* **20**, 517 (1952).
- 3) C. J. Marsden, D. Christen, and H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **131**, 299 (1985)

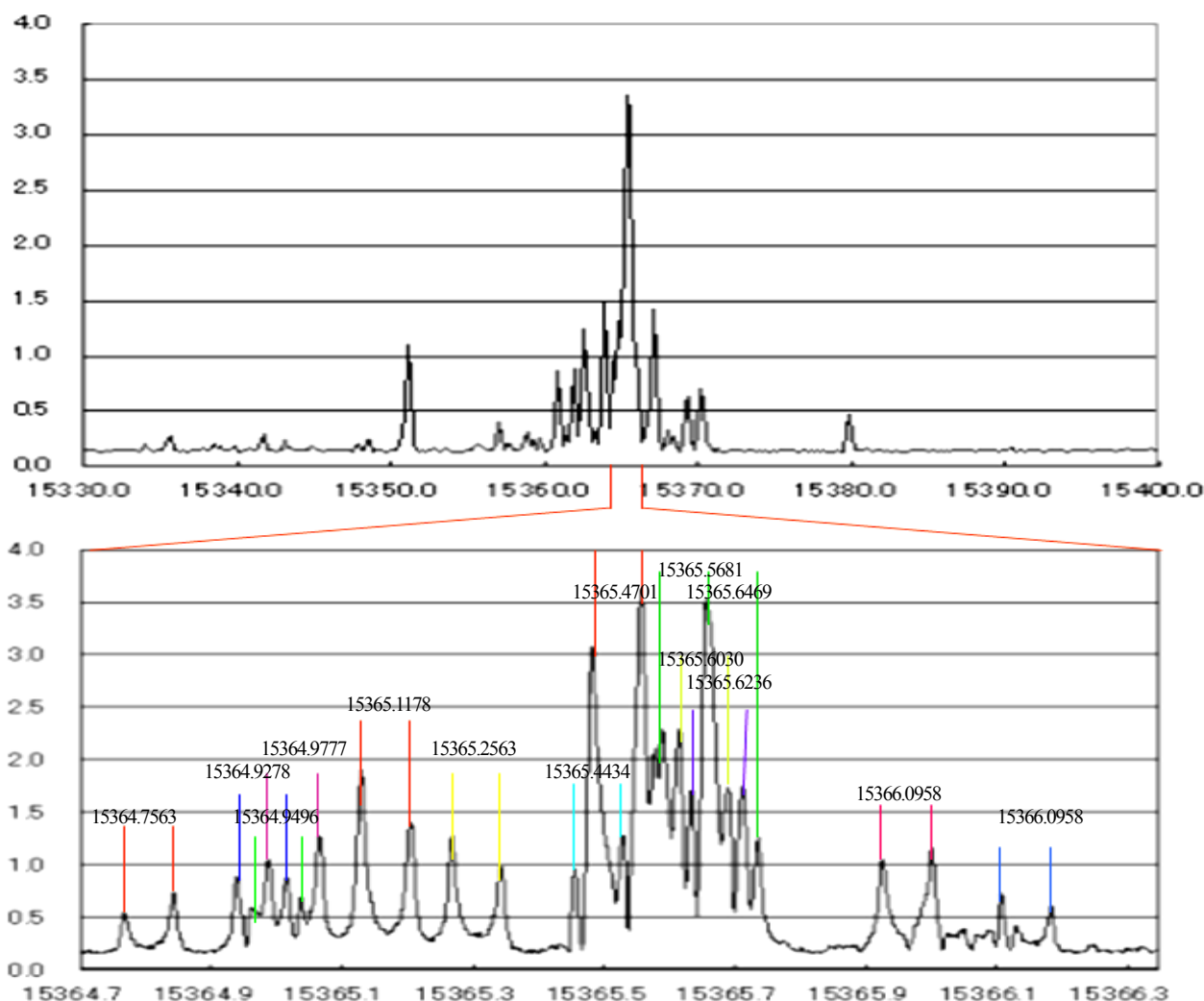


Fig. 3. Rotational spectrum of the transition $J=7-6$ of CF_3SF_5 (top figure) survey spectrum, (bottom figure) the center spectrum