

CF<sub>3</sub>SF<sub>5</sub>の内部回転・回転スペクトル解析と回転緩和(総研大<sup>\*</sup>、神奈川工大<sup>\*\*</sup>) ○廣田榮治<sup>\*</sup>、川嶋良章<sup>\*\*</sup>、安食 賢<sup>\*\*</sup>

## 1. 序

標記分子は近年地球大気中で新たに検出された有力な (global warming potential GWP が大きい) グリーンハウスガスであり、注目を集めている。またこの分子は C<sub>3v</sub>、C<sub>4v</sub> 対称性をもつ 2 個の回転子が、それぞれの対称軸を共有するように結合して形成されており、ポテンシャル関数が 12 回以上の対称性をもつことから、内部回転は自由回転に近いと推定されている。同様の理由から熱力学的にも特異な振舞が期待される。このように CF<sub>3</sub>SF<sub>5</sub> は大気科学、分子科学双方の観点から興味深く、分子構造の詳細を明らかにすることが緊要と考え、フーリエ変換マイクロ波スペクトルを観測して、その予備的な解析結果を 2004 年の分子構造総合討論会で報告した。今回さらに内部回転・回転スペクトルの帰属をすすめ、最小二乗法解析して内部回転ポテンシャルの詳細を明らかにした。またマイクロ波スペクトルの観測結果は、パルスジェットによって生成した分子線中では、内部回転・回転状態間の緩和が特異的に進行することを示している。これらの結果について報告する。

## 2. ハミルトニアン行列要素

スペクトル解析に用いたハミルトニアン行列要素は昨年報告したものと本質的に同じであるが、1~2 追加した項があるので、これらを含めて以下に再録する。基底関数は内部回転 (自由回転) 波動関数  $|m\rangle$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) と対称コマの回転波動関数  $|J, k\rangle$  の積である。ただし、 $m = 0, k = 0$  の場合を除く非縮重種 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> に対しては、1 次結合:

$$|m, J, k\rangle_{\pm} = [ |m, J, k\rangle \pm |-m, J, -k\rangle ] / \sqrt{2} \quad (1)$$

を用いた。また以下では簡単のために  $J$  を省略して、 $(m, k)$  あるいは  $(m, k)_{\pm}$  の表現を用いる。考慮した行列要素は

$$\begin{aligned} \langle m, J, k | \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 | m, J, k \rangle &= BJ(J+1) + (A-B)k^2 + F(m-\rho k)^2 + (1/2)V_{12} \\ &\quad + J(J+1)[G(m-\rho k)^2 + L(m-\rho k)k - D_{JK}k^2 - D_JJ(J+1) + U_{12}], \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 | m \pm 12, J, k \rangle = -(1/4)V_{12} - (1/2)U_{12}J(J+1), \quad (2b)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_2 | m \pm 6, J, k \pm 2 \rangle = U_{6A} \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)][J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{1/2}, \quad (3a)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_2 | m \mp 6, J, k \pm 2 \rangle = U_{6B} \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)][J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{1/2}, \quad (3b)$$

$$\langle m, J, k | \mathbf{H}_3 | m \pm 3, J, k \mp 1 \rangle = U_3 [J(J+1) - k(k \mp 1)]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle m, J, k | \mathbf{H}_4 | m, J, k \pm 4 \rangle &= D_4 \{ [J(J+1) - k(k \pm 1)][J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)] \\ &\quad \times [J(J+1) - (k \pm 2)(k \pm 3)][J(J+1) - (k \pm 3)(k \pm 4)] \}^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

である。Eq.(2a) の 2 行目と Eq.(2b) は、Kivelson が対称コマの内部回転サテライトを説明するために導入した遠心力歪補正項である。Eqs.(3a), (3b)は、振動回転相互作用によつ

て誘起される  $\cos 6\alpha, \sin 6\alpha$  ( $\alpha$  は内部回転角) の“ポテンシャル項”に起因する。同様に  $\cos 3\alpha, \sin 3\alpha$  の項から生ずるのが Eq.(4)である。Eq.(5)は  $C_{4v}$  対称コマに固有の遠心力項で、最初 Amat と Henry (1960) によって指摘されたものである。Eqs.(2b), (3a), (3b), (5) はゼロ次のハミルトニアン Eq.(2a)の1行目の固有値に内在する  $(m, k)$  と  $(-m, -k)$  の縮退を1次で取り除く。実際最初の3つの行列要素によるペアのシリーズが観測され、それぞれ  $(6, 0)_{\pm}, (3, 1)_{\pm}, (3, -1)_{\pm}$  に帰属した。最後の行列要素: Eq.(5) は  $(0, 2)_{\pm}$  シリーズにのみ適用されるが、明確には帰属されていない。

### 3. 最小二乗解析

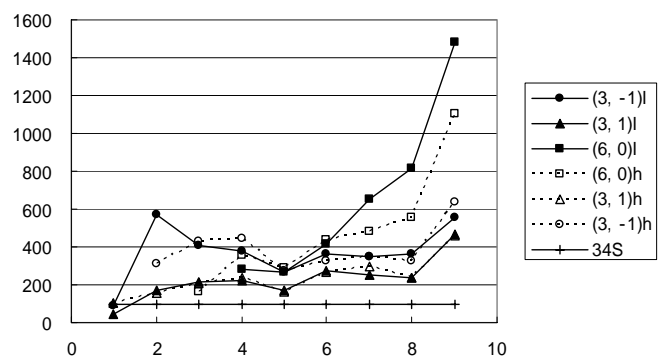
上記3個のシリーズに次いで、測定された中でもっとも低い遷移  $J=2 \leftarrow 1$  まで明確に観測されている“中心”シリーズを  $(0,0)$  に帰属した。以上4個のシリーズを  $B, G, L, U_{12}, D_{JK}, D_J, U_{6A}, U_{6B}$  をパラメータとして最小二乗解析した。この段階では、内部回転ポテンシャル  $V_{12}$  を独立に決定できなかつたので、これを  $0$  から  $10 \text{ cm}^{-1}$  まで変化させ、上記4個以外のシリーズの周波数を予測し観測データと比較した。その結果  $(1,0), (2,0), (3,0)$  が中心のクラスターの低周波数側に現れていることが分かった [(4,0) にも対応する観測線があるが、他のシリーズと重なっており、帰属はやや不確実である]。以上帰属したスペクトル線の周波数を最小二乗解析してえた分子定数を以下に示す ( $V_{12}$  は  $\text{cm}^{-1}$  単位、他は MHz、括弧内は標準偏差)。

$B$	1097.5524 (22)	$D_{JK}$	-0.02981 (90)	$A = 1836.4951,$
$V_{12}$	17.09 (58)	$D_J$	0.0000403 (90)	$F = 8473.9976$
$G$	0.001685 (59)	$U_{6A}$	0.2885 (12)	$\rho = 0.3175752$
$L$	0.00096 (26)	$U_{6B}$	0.1464 (32)	(いずれも電子線
$U_{12}$	-0.07550 (64)	$D_4$	0.0016 (16)	回折の値に固定)

$U_3$  は決定できていない。えられた内部回転ポテンシャル  $17.09 (58) \text{ cm}^{-1}$  は、最近の ab initio 計算の結果 [W. Xu, C. Xiao, Q. Li, Y. Xie and H. F. Schaefer III, *Mol. Phys.* **102**, 1415-1439 (2004)] と良く一致している。

### 4. 内部回転・回転緩和

上記3個のシリーズ:  $(3,1), (3,-1), (6,0)$  のうち前2者の相対強度には顕著な異常は見られず、強度比は核スピン統計的比率  $36:24$  と良く一致している。これに対し、 $(6,0)$  のシリーズは、高い  $J$  の遷移で明らかに強度が増大している (右図参照)。永久双極子モーメントは対称軸に垂直な成分をもたないので、 $m$  や  $k$  が変化する過程は起こり難いと思われる。とくに  $m$  の変化はより大きなエネルギー移動を伴うので、緩和速度は小さいと思われる。



**Fig. Relative intensities vs  $^{34}\text{S}$  species**  
 sample :  $0.5\% \text{CF}_3\text{SF}_5 / \text{Ne}$   
 Backing pressure : 2 atm