

(九大院理) ○萩 健介、原田賢介、田中桂一

## 【序論】

H<sub>2</sub>-HCN はゆるく結合した分子錯体である。*ab initio* 計算 [1] によると結合エネルギーは (*ortho*)H<sub>2</sub>-HCN で  $D_e = 173.2 \text{ cm}^{-1}$ 、(*para*)H<sub>2</sub>-HCN で  $D_e = 145.3 \text{ cm}^{-1}$  であり、H<sub>2</sub> および HCN 部分は錯体内で自由回転に近い内部回転をしている。H<sub>2</sub> 分子の分極率 ( $\alpha_{\parallel} = 0.93 \text{ \AA}^3$ 、 $\alpha_{\perp} = 0.788 \text{ \AA}^3$ ) は Ar、Ne の分極率 ( $\alpha_{\text{Ar}} = 1.64 \text{ \AA}^3$ 、 $\alpha_{\text{Ne}} = 0.398 \text{ \AA}^3$ ) の間であるが、H<sub>2</sub> は電気四極子モーメント ( $Q = 0.66 \times 10^{-26} \text{ cgs}$ ) を持っているために (希ガス)-HCN クラスタよりも結合エネルギーが強い。我々は H<sub>2</sub>-HCN の基底状態における純回転遷移をミリ波分光 [2] およびフーリエ変換マイクロ波分光 [3] により報告した。この結果、基底状態において水素分子は、(*ortho*)H<sub>2</sub> では HCN の N 側に結合し、(*para*)H<sub>2</sub> では HCN の H 側に結合していることが明らかになった。

68~210 GHz の範囲で測定を行い、約 70 本のスペクトルを観測した。このうち 8 本のシグナルは (*ortho*)H<sub>2</sub>-HCN および (*para*)H<sub>2</sub>-HCN の基底状態  $\Sigma_0$  の純回転線である [2]。残りのシグナルを Fig. 2 に示す。これらのシグナルは Fig. 1 に示す内部回転遷移、または励起状態での純回転遷移であると考えられる。H<sub>2</sub>-HCN は H<sub>2</sub> および HCN の内部回転により準位が Fig. 1 のように複雑に分裂する。今回は Fig. 1A の実線で示す (*ortho*)H<sub>2</sub>-HCN の内部回転バンド  $\Sigma_1-\Sigma_0$  および  $\Pi_1-\Sigma_0$  を帰属し、バンドオリジンおよび回転定数、核四極子相互作用定数を決定したので報告する。

## 【実験】

HCN 0.5%、H<sub>2</sub> 25%、Ne 74.5% の混合ガスを、押し圧 15 atm、繰り返し周波数 50 Hz で真空槽内に噴射した。真

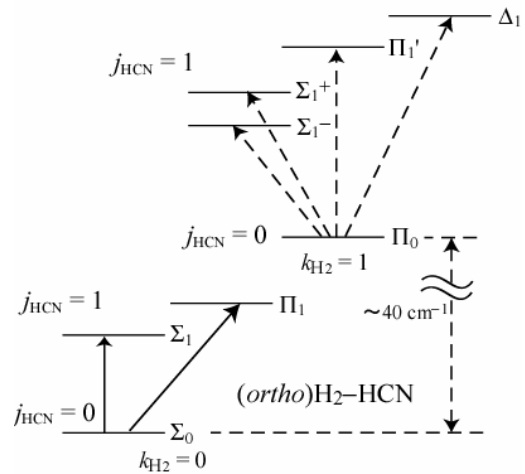
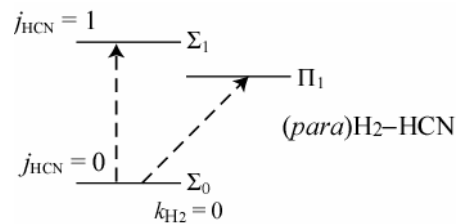
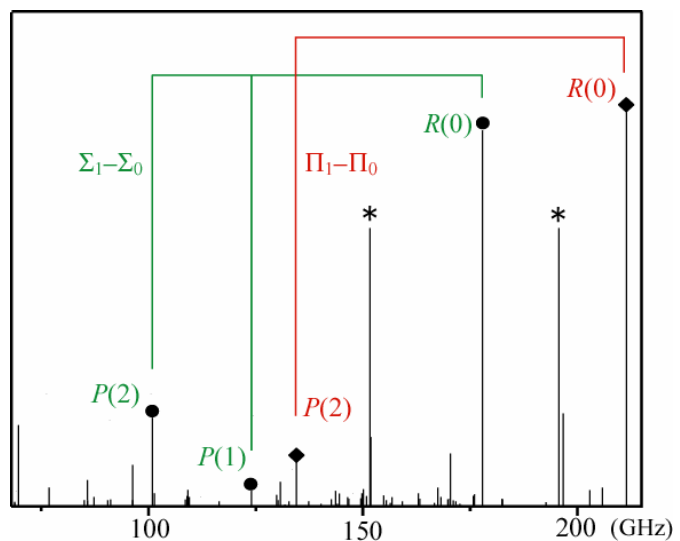
Fig. 1A (*ortho*)H<sub>2</sub>-HCN ( $j_{\text{H}_2} = 1$ ) の内部回転準位Fig. 1B (*para*)H<sub>2</sub>-HCN ( $j_{\text{H}_2} = 0$ ) の内部回転準位

Fig. 2 観測スペクトルのスティックダイアグラム

空槽は拡散真空ポンプにより高速排気した。多重反射光学系によりミリ波をジェット中で10往復し、 $\text{H}_2\text{-HCN}$  の内部回転遷移による吸収を InSb 検出器により観測した。

### 【結果】

Fig. 2 に示した、3本のシグナル(●印)を超微細構造の分裂のパターンから(*ortho*)  $\text{H}_2\text{-HCN}$  の  $\Sigma_1\text{-}\Sigma_0$  バンドの  $P(1)$ 、 $P(2)$ 、 $R(0)$  に、2本のシグナル(◆印)を  $\Pi_1\text{-}\Sigma_0$  の  $P(2)$ 、 $R(0)$  と帰属した。

$\Sigma_1\text{-}\Sigma_0$  バンドの  $P(2)$  のスペクトル(Fig. 3)は  $^{14}\text{N}$  核の核四極子相互作用により3本に分裂している。 $\Sigma_0$  状態の純回転スペクトル[2]が測定されているため、 $P(2)$  と  $R(0)$  は combination difference (Fig. 4 の破線)をとることにより、 $\Sigma_1\text{-}\Sigma_0$ 、 $\Pi_1\text{-}\Sigma_0$  の両バンドとも帰属が確定した。

最小自乗解析により(*ortho*) $\text{H}_2\text{-HCN}$  の  $\Sigma_1\text{-}\Sigma_0$  のバンドオリジンを 149.766147(28) GHz と決定した。この値は Ne- $\text{HCN}$  (133 GHz) よりも大きく、Ar- $\text{HCN}$  (165 GHz) よりも小さい。また  $\Sigma_1$  状態の回転定数を 14059.721(21) MHz と決定した。この値は  $\Sigma_0$  状態 (12911.057 MHz) よりも 8.9% 大きい。 $\Sigma_1$  の  $eQq$  の値 (0.109(55) MHz) から HCN 部分の平均自乗振幅は  $\theta = 55.8^\circ$  と計算される。 $\Sigma_0$  では  $\theta = 32.65^\circ$  である。これは HCN の内部回転が励起されると大きな構造変化が起こり、T型構造の寄与が大きくなるためと考えられる。

$\Pi_1\text{-}\Sigma_0$  バンドについても同様の解析を行い、バンドオリジンを 196.469210(31) GHz と決定した。このことから  $\Pi_1$  のほうが  $\Sigma_1$  よりも 46.70 GHz 高いことがわかった。

$\Pi_1^f$  への遷移である  $Q$ -branch および(*para*) $\text{H}_2\text{-HCN}$  の内部回転遷移は現在のところ帰属ができていないため、今後  $Q$ -branch および(*para*) $\text{H}_2\text{-HCN}$  についてさらなる測定と帰属を行う予定である。また、Fig. 2 中に  $^{14}\text{N}$  核の核四極子相互作用による分裂を示す強い未帰属のスペクトル(\*印)が残っている。この未帰属のスペクトルは(*ortho*) $\text{H}_2\text{-HCN}$  の  $\Pi_0$  からの遷移などの可能性が考えられる。このスペクトルについても分裂のパターンなどから帰属を行う予定である。

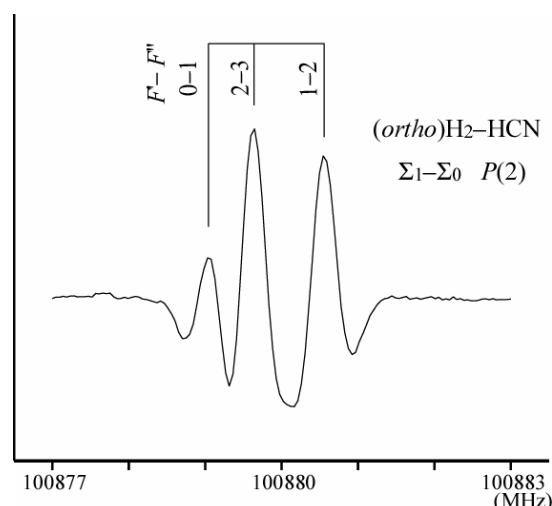


Fig. 3 観測したスペクトル

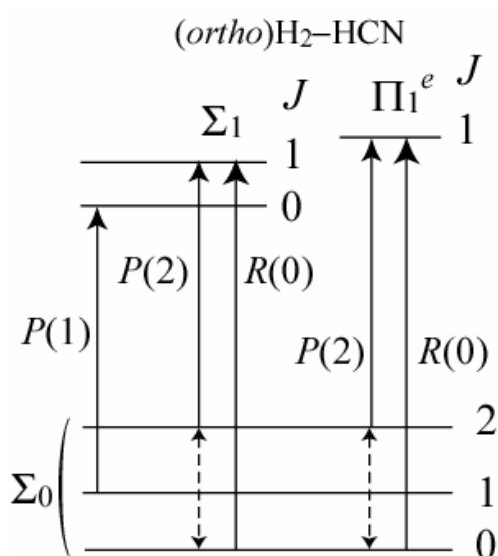


Fig. 4 観測したエネルギー準位

[1] D. T. Moore, M. Ishiguro, L. Oudejans, and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **115**, 5137 (2001).

[2] M. Ishiguro, T. Tanaka, K. Harada, C. J. Whitham, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001).

[3] International Symposium on Molecular Spectroscopy, **WF09** (2002), Ohio, USA.