

## H<sub>2</sub>F<sup>+</sup>のサブミリ波分光

(岡山大学大学院自然<sup>a</sup>, Waterloo 大学<sup>b</sup>) ○藤森隆彰<sup>a</sup>・川口建太郎<sup>a</sup>・天竺堯義<sup>b</sup>

SUBMILLIMETER-WAVE ROTATIONAL SPECTROSCOPY OF H<sub>2</sub>F<sup>+</sup>

(Okayama Univ.<sup>a</sup>, Univ. of Waterloo<sup>b</sup>) Ryuji Fujimori<sup>a</sup>, Kentarou Kawaguchi<sup>a</sup>, Takayoshi Amano<sup>b</sup>

Five pure rotational transitions of H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> were observed in the 473-774 GHz range with a backward-wave oscillator based submillimeter-wave spectrometer. The H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> ion was generated in an extended negative glow discharge in a gas mixture of hydrogen fluoride (generated by heating potassium hydrogen fluoride (HF<sub>2</sub>K) granular powder) at 150 °C-160 °C and hydrogen in an argon buffer. A simultaneous analysis of the rotational lines with 120 combination differences for the ground state derived from the infrared spectra (Schäfer & Saykally(1984) and Fujimori et al.(2010)) was carried out to determine the precise molecular constants for the ground state. The rotational transition frequencies that lie below 2 THz were calculated, together with their estimated uncertainties to facilitate future astronomical identifications. Recently, H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> was detected in NGC 6334I and Sgr B2 with Herschel Space Observatory, and HF has been detected in a wide variety of interstellar clouds using the same telescope. In view of ubiquity of HF, the high cosmic-ray ionization rate of H<sub>2</sub>, and the proton affinity of HF, the H<sub>2</sub>F<sup>+</sup> ion may be detectable in diffuse molecular clouds.

【序】宇宙空間でのフッ素の水素に対する相対存在量は  $6.7 \times 10^{-8}$  である。これは塩素の半分である。これまでに検出された F を含む星間分子は AlF, HF, CF<sup>+</sup>のみである。最近、ハーシェル宇宙望遠鏡を用い、H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>が2つの天体で初めて検出された。これとよく似た分子 H<sub>2</sub>F<sup>+</sup>の  $\nu_1, \nu_3$  振動バンド<sup>1)</sup>は、Schäfer & Saykally が速度変調を用いた吸収レーザー分光により検出し、 $\nu_2$  バンド<sup>2)</sup>は我々がフーリエ変換型分光器(FT)を用いた吸収分光で観測しラインの帰属を行った。しかし、サブミリ波 THz 領域での天文観測に必要な純回転遷移は全く知られていない。基底状態の combination differences をこれらの  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  振動バンドの遷移周波数から求め基底状態の純回転遷移周波数を予測し、それに基づき回転スペクトルの観測を試みた。

【実験】H<sub>2</sub>F<sup>+</sup>の純回転遷移の測定は、後進行波管(BWO)を用いたサブミリ波分光器<sup>3)</sup>を使って行った。サブミリ波周波数は、ガン発振器からのミリ波にフェイズロックをかけて安定化した。周波数変調と放電変調の二重変調を用い、extended negative glow セル中でイオンを生成した。DC 放電電流は約 18 mA、放電部分は-60 °C に冷却した。H<sub>2</sub>F<sup>+</sup>生成の主反応は H<sub>3</sub><sup>+</sup> から HF へのプロトン移動反応である。

HF は、タンマン管に入れた HF<sub>2</sub>K をス

テンレスパイプの中に入れタンマン管の部分をリボンヒーターで 150-160 °C まで加熱して発生させ、Ne を流してセルの中に導入した(図 1)。導入した Ne+HF と Ar, H<sub>2</sub> との混合ガスを放

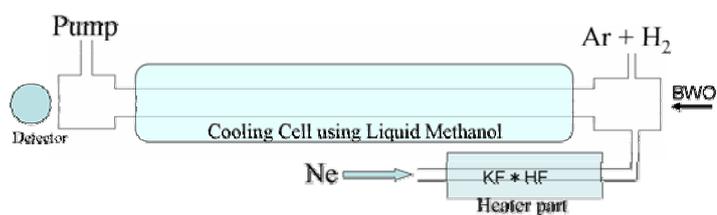


図 1. 実験配置図

電した。サブミリ波は InSb のホットエレクトロンボロメータを使って検出した。最初に、天竺研で測定できる 280-860 GHz の範囲内で二番目に強いと予想される  $2_{02}-1_{11}(p)$  の遷移を探し、磁場を 160-180 Gauss かけ 655371.786(15) MHz に検出した。サブミリ波領域で一番強いと予想される  $1_{10}-1_{01}(o)$  の遷移は 760928.937(10) MHz に検出できた。この 1 本の遷移を測定するため、東工大の金森博士より BWO を借りて図 2 のようなシグナルを得ることに成功した。残り 3 本のスペクトル線は、弱かったが、それぞれ  $2_{20}-3_{13}$  473160.854(25) MHz,  $3_{31}-4_{22}$  581005.956(35) MHz,  $3_{30}-4_{23}$  773946.615(40) MHz に検出できた。HF の proton affinity(484 kJ/mol)は CO(594 kJ/mol),  $N_2$ (494 kJ/mol)よりも小さく、不純物があれば  $H_2F^+$  は生成しにくいと、リーク等に注意して実験を行った。スペクトルが  $H_2F^+$  によるものかどうかは、水素を必要とすること、100-180 Gauss の磁場で強度が一桁以上強くなる振る舞いが、他の陽イオンと同じであることから確認した。一日の実験を終え、翌日、 $H_2+Ar$  のみの放電で  $H_2F^+$  のスペクトルが、しかも室温で、検出された。 $H_2$  なしではシグナルは見えないことと、セルを一晩排気した後も信号が見えることから、パイレックスガラス管壁に吸着(溶融)した HF が、放電によりたたき出され、 $H_2$  と反応し  $H_2F^+$  が生成したと考えられる。

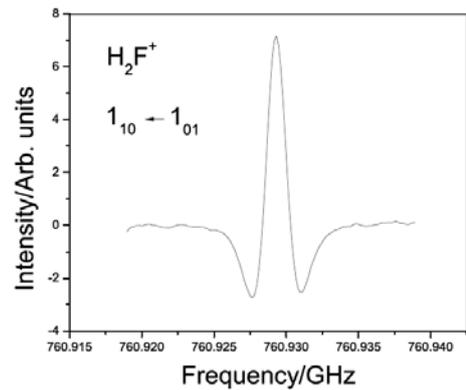


図 2.  $H_2F^+$  の  $1_{10}-1_{01}$  遷移

【解析】最初に検出した  $2_{02}-1_{11}$  遷移は、予想周波数の誤差範囲外に検出された。レーザー分光(周波数精度  $\delta\nu \sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$ )による  $\nu_1, \nu_3$  バンドの測定精度が十分ではないと考えられ、我々が測定した FT-IR( $\delta\nu \sim 0.001 \text{ cm}^{-1}$ )を用いて得た  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  バンドからの combination differences に対して相対重率を正しくおくことにより、予想周波数の精度を上げた。今回検出した 5 本の遷移

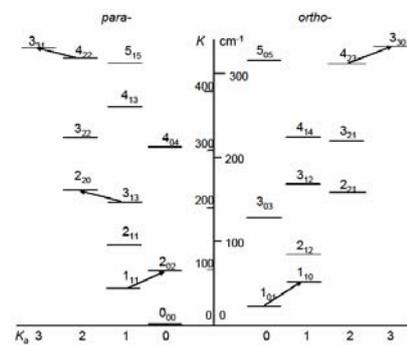


図 3.  $H_2F^+$  のエネルギー準位

を図 3 に示す。これらのスペクトル線と赤外スペクトルから求めた 120 の combination differences を用い基底状態の分子定数を決定し、ハーシェル望遠鏡で検出しようする 2 THz 以下に予想される遷移の周波数を正確に計算した。宇宙空間で検出される可能性がもっとも高い遷移は、図 3 の  $1_{11}-0_{00}$  (1305314.96 MHz) である。よく似た  $H_2Cl^+$  は dense cloud で検出された<sup>4)</sup>。その理由は、(1) HCl の proton affinity が、CO よりも小さいながらも、 $N_2$  などに比べて大きいことと、(2) 光学的に厚いところでは  $HCl^+$  が多く存在していて  $H_2$  との反応により  $H_2Cl^+$  を生じること、及び(3) 電子密度が低いため解離性再結合反応の反応速度が遅いこと、が上げられる。 $H_2F^+$  は  $N_2$  や CO の存在量が多い場所では存在しにくく、生成に欠かせない  $H_3^+$  の存在量は宇宙線によるイオン化の確率が高いところでは多いと予想される。天体の候補としては、diffuse molecular cloud が考えられる。

<sup>1)</sup>E. Schäfer and R. J. Saykally, J. Chem. Phys. 81, 4189 (1984) <sup>2)</sup>R. Fujimori, Y. Hirata, K. Kawaguchi, and I. Morino, The 65th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, RE02 (2010) <sup>3)</sup>T. Amano and T. Hirao, J. Mol. Spectrosc. 233, 7 (2005) <sup>4)</sup>D. C. Lis et al., A&A 521, L9 (2010)