

(*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及び(*o*)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O 分子錯体の  
内部回転励起状態のミリ波ジェット分光

(九大院理<sup>1</sup>, 台湾交通大<sup>2</sup>, 九大宇宙天気科学センター<sup>3</sup>)

岩崎 喜也<sup>1</sup>, 原田 賢介<sup>1</sup>, 田中 桂一<sup>2,3</sup>

Millimeter wave spectroscopy of the internal rotation excited states  
of the (*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and (*o*)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O complexes

(Kyushu University<sup>1</sup>, National Chiao Tung University<sup>2</sup>, ICSWSE<sup>3</sup>)

Yukiya Iwasaki<sup>1</sup>, Kensuke Harada<sup>1</sup>, Keiichi Tanaka<sup>2,3</sup>

The rotational transitions in the internal rotation excited states with  $k_{H_2} = 1$  of the (*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and (*o*)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O complexes have been observed by millimeter wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion technique. In the  $k_{H_2} = 1$  state, the (*o*)H<sub>2</sub> part is rotating around the intermolecular axis. The intermolecular distances and force constants were calculated from the rotational and centrifugal distortion constants with the pseudo-diatomic approximation.

[序論] 水素-水錯体は弱く結合した分子錯体で結合エネルギーはオルト水素-水錯体で約  $60\text{cm}^{-1}$  である。平衡構造は水の O 原子に水素分子の H 原子が配向した平面  $C_{2v}$  構造である。水素及び水は内部回転運動をしており、振動回転準位の理論計算<sup>1</sup>から(*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O は Fig. 1 に示すような内部回転準位をもつ。我々は (*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O および(*o*)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O 錯体の  $0_{00}$  ( $\Sigma$ )、 $1_{01}$  ( $\Sigma$ )および  $1_{01}$  ( $\Pi$ )状態の回転スペクトルを報告した<sup>2</sup>。水の内部回転状態は水の回転量子数  $j_{ka, kc}$  を用いて表される。(*o*)H<sub>2</sub> の内部回転角運動量  $j_{H_2}$  は 1 なので、その分子間軸方向成分  $k_{H_2}$  は 0 または 1 の値を取り  $k = k_{H_2} + k_{D_2O}$  の値により  $\Sigma, \Pi, \Delta$  状態となる。昨年の分子科学討論会で、我々は水素分子の回転方向が基底状態と異なる  $k_{H_2} = 1$  の  $0_{00}$  ( $\Pi$ ) 状態の回転スペクトルを (*o*)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O 錯体で測定し分子定数を報告した<sup>3</sup>。

本研究では H 種の  $k_{H_2} = 1$  の  $0_{00}$  ( $\Pi$ ) 状態の回転遷移を測定したので報告する。今回観測した遷移はスピン重率により D 種の 3/8 の強度をもつ。

[実験] 水を入れたバブラーに 3:1 の混合比の Ne ガスと H<sub>2</sub> ガスを通し、押し圧 14 atm~20 atm、繰り返し周波数 50Hz でパルスジェットノズルより真空槽内に噴射した。生成した H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 錯体の吸収を White 型多重反射セルにより超音速ジェット中でミリ波を 10 往復させて検出した。

[観測されたスペクトル] 今回観測された(*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O のシグナルを Fig. 2 に黒丸を付けて示した。70~290GHz の周波数範囲で 2 本にパリティ分裂したスペクトルが  $J = 2 - 1$  から  $4 - 3$  まで新た

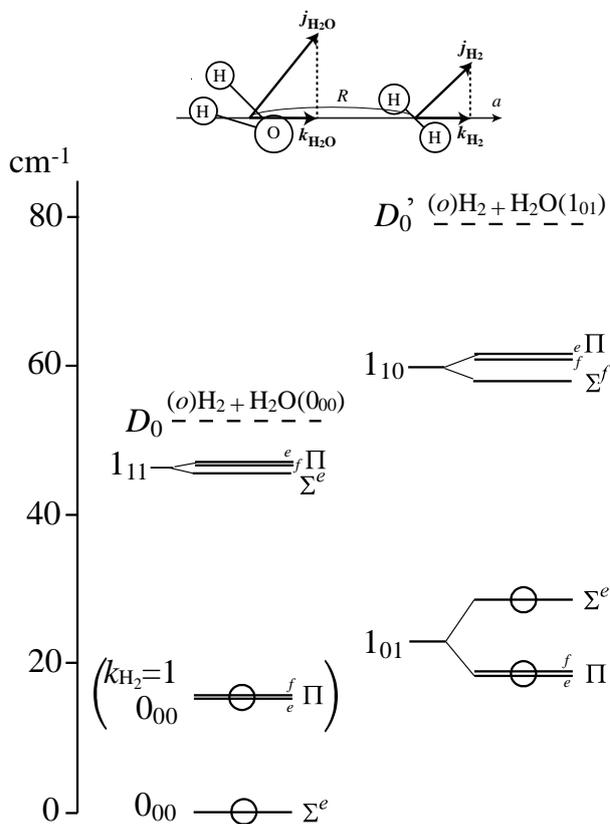


Fig 1. (*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 錯体の内部回転準位

に計 5 本観測された。分裂幅の  $J$  依存性より  $\Pi$  状態と归属されたが、分裂の上下どちらが  $e, f$  成分であるかは決定できなかった。基底状態のシグナルと比べ 1/20 の強度で観測された。  $\Pi$  状態であることおよびコリオリ相互作用の影響が観測されないことから  $k_{H_2} = 1$  の  $0_{00}(\Pi)$  状態と归属した。 Fig.1 でこれまで回転遷移が観測された状態に丸印を付けたが、この状態は  $(o)H_2$  の内部回転が励起された中で最も低い状態の 1 つである。これ以外

の  $\Pi$  状態では水の内部回転による近接した  $\Sigma$  状態が存在するためコリオリ相互作用の影響が大きいはずである。理論計算ではこの状態は基底状態の  $15 \text{ cm}^{-1}$  程度上にあると推定されている<sup>1)</sup>。観測されたシグナル強度は 3K のボルツマン分布から予想されるより 100 倍強い。これは基底状態への衝突緩和が遅いためと考えられる。 Table 1. オルト水素・水錯体の分子間距離及び力の定数

[結果及び考察]

$(o)H_2-H_2O$  は遠心力効果が大きく、分子定数の収斂が悪い。今回 H 種と D 種でシグナルが対応して現れることより归属の正しさを確認できた。観測周波数を最小二乗解析し分子定数を決定した。分子定数より擬似二原子分子近似を用いて分子間距離  $R$  と力の定数  $k$  を算出し Table 1 に示した。基底状態

$0_{00}(\Sigma)$  では分子間距離は  $3.60 \text{ \AA}$  であるが、 $0_{00}(\Pi)$  状態では  $0.17 \text{ \AA}$  増加する。また、力の定数は基底状態では  $k = 434 \text{ mN/m}$  であるが  $0_{00}(\Pi)$  状態では 24 % 減少する。 $0_{00}$  の  $\Sigma$  および  $\Pi$  状態間の相互作用は観測されなかった。 $\Sigma$  状態では  $H_2$  は分子間軸を含む面内で回転し、 $\Pi$  状態では  $H_2$  は分子間軸の回りで回転している。状態間のコリオリ相互作用は  $-2B \langle 0_{00} \Pi | 0_{00} \Sigma \rangle \{J(J+1)\}^{1/2}$  となるが、この項が小さくなるには、水分子の内部回転波動関数の重なり積分  $\langle 0_{00} \Pi | 0_{00} \Sigma \rangle$  が 0 に近くなる必要がある。 $0_{00}(\Pi)$  状態と  $0_{00}(\Sigma)$  状態で水分子の配向に大きな変化があることがわかる。理論計算<sup>1)</sup>では、 $0_{00}(\Sigma)$ 、 $1_{01}(\Sigma)$ 、 $1_{01}(\Pi)$  状態はオルト水素に水の酸素が配向した構造に内部回転波動関数の極大があり、今回観測された  $0_{00}(\Pi)$  状態はオルト水素に水の水素が配向した所に波動関数の極大があると報告されているが、今回の水の配向が異なるという実験結果と一致する。 [まとめ] 今回我々は、 $(o)H_2-H_2O$  および  $(o)H_2-D_2O$  分子錯体のミリ波分光により基底状態 ( $0_{00}(\Sigma)$  及び  $1_{01}(\Pi)$  状態) とはオルト水素の回転方向が異なる内部回転励起状態の回転遷移を初めて観測した。この状態は水素が分子軸の回りに回転 ( $k_{H_2} = 1$ ) し、水部位の配向も基底状態とは異なる。分子間結合距離も基底状態より  $0.17 \text{ \AA}$  長く結合エネルギーも 20-30% 小さい。

Reference: 1) *J. Chem. Phys.* **134**, 044314 (2011). 2) *Int. Symposium on Mol. Spectrosc.* RD08,(2001). 3) 分子科学討論会, 1A19 (2012).

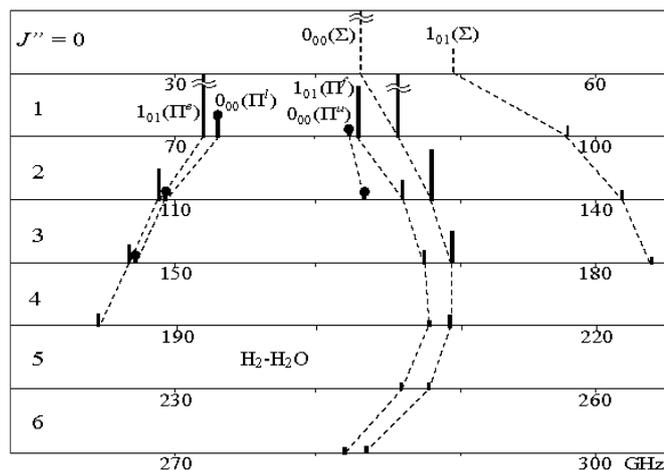


Fig 2.  $(o)H_2-H_2O$  の観測されたスペクトル