

# H<sub>2</sub>-DCN 分子錯体のマイクロ波分光

(九大院理・九大宇宙セ・東大院総合)

○田中桂一、石黒正純・原田賢介、住吉吉英、中島正和、遠藤泰樹

## Microwave Spectroscopy of the H<sub>2</sub>-DCN Molecular Complex

(Kyushu Univ. Dep. Chem, SERC, Univ. of Tokyo)

○K. Tanaka, M. Ishiguro, K. Harada, Y. Sumiyoshi, M. Nakashima, and Y. Endo

Fourier-Transform microwave spectroscopy was applied to observe the  $J = 1 - 0$  rotational line of the H<sub>2</sub>-DCN complex containing the *ortho* as well as *para* hydrogen molecule. Rotational spectra of H<sub>2</sub>-DCN up to  $J = 5 - 4$  were also observed in the millimeter-wave region. From the observed rotational constants, the center-of-mass distance of H<sub>2</sub> and DCN was derived to be 4.00356 (43) Å for the *ortho* species and 4.1596 (36) Å for the *para* species. The hyperfine splitting due to the magnetic interaction between the hydrogen nuclear spin of the H<sub>2</sub> part was observed for the *ortho* species, but not for the *para* species. From the observed nuclear spin-spin coupling constant  $d = 24.66(68)$  kHz of *ortho*-H<sub>2</sub>, the average value of  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle = 0.439(10)$  was derived indicating the nearly-free rotation of H<sub>2</sub> in the complex. The nuclear quadrupole interaction constants, due to N and D nuclei, show that the DCN part execute a floppy motion with a large mean square amplitude of about 30 and 25 degree in the *ortho* and *para* species, respectively. The isotope effect on rotational constants confirmed the totally different configurations in the *ortho* and *para* species: H<sub>2</sub> is attached to the D end of DCN in the *para* species, while to the N end in the *ortho* species.

**<序論>** H<sub>2</sub>-HCN錯体は弱く結合した分子錯体で結合エネルギー ( $D_0$ ) はオルト H<sub>2</sub>-HCN 錯体で約 60cm<sup>-1</sup>である。H<sub>2</sub> および HCN は錯体内で大振幅の内部回転運動をしている (図1)。He液滴中の赤外分光によると、パラ(*p*)H<sub>2</sub>-HCN 錯体ではH<sub>2</sub>はHCNのH側に結合しているが、オルト(*o*)H<sub>2</sub>-HCN錯体ではN側に結合していると報告されている<sup>1)</sup>。

我々は先に H<sub>2</sub>-HCN 錯体の回転スペクトル ( $J = 1-0 \sim 7-6$ )を測定し H<sub>2</sub>-HCN 錯体の構造を回転分光により初めて確認した<sup>2,3)</sup>。また、ミリ波領域で内部回転遷移を観測して、H<sub>2</sub> および HCN の錯体内での内部運動状態を明らかにした<sup>4)</sup>。本研究では H<sub>2</sub>-DCN 錯体の回転遷移をフーリエ変換マイクロ波分光およびミリ波分光により測定したので報告する。

**<実験>** 22-24 GHz の測定には東大のフーリエ変換マイクロ波分光装置を、70-120 GHz 領域の測定には九大の多重反射ミリ波ジェット分光装置を用いた。また、40 GHz 領域の測定には FTMW-MMW の 2 重共鳴分光法を用いた。測定には H<sub>2</sub>:Ne=1 : 3 の混合ガス中(10-15 atm)に DCN を 0.5%混入しパルスノズルからセル内に噴射した。

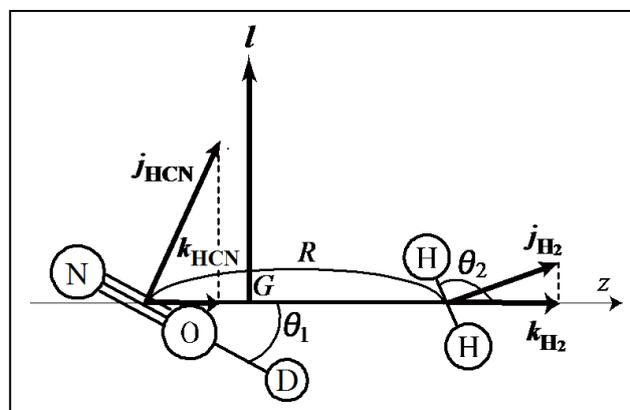


図1. H<sub>2</sub>-DCN の内部回転運動

**<結果>** H<sub>2</sub>-DCN の *p*-, *o*-H<sub>2</sub> 種の  $J=1-0$  回転スペクトルを 22-25 GHz 領域で、また  $J=3-2\sim 5-4$  回転遷移を 70-120 GHz 領域で測定した。

*p*-H<sub>2</sub> の内部回転の量子数  $j_{H_2}$  は零であり基底状態は  $\Sigma$ -対称性を持つ。一方、*o*-H<sub>2</sub> は回転量子数  $j_{H_2}=1$  を持ち、基底状態は  $\Sigma$  ( $k_{H_2}=0$ ) と  $\Pi$  ( $k_{H_2}=\pm 1$ ) の可能性があるが(図 1)、パリティ分裂は観測されず基底状態は  $\Sigma$ -対称性を持つ事が分かった。

回転スペクトルは N および D 核の核四極子相互作用による超微細構造を示す (図 2)。得られた相互作用定数を表 1 に示す。この解析によると DCN は大振幅振動をしておりその平均二乗振幅  $\langle \theta \rangle$  は *p*-種で 25 度、*o*-種で 30 度である。*(o)*H<sub>2</sub>-DCN のスペクトルの超微細構造は更に 3 本に分裂している(図 2, 下段)。これは *o*-H<sub>2</sub> のプロトン ( $I_{H_2}=1$ ) の核スピン-スピン相互作用に起因する。観測された相互作用定数  $d = 24.66(68)$  kHz であり、これは分子内の水素核間の相互作用定数  $d_H = 57.67$  kHz<sup>5)</sup> と  $d = d_H \langle P_2(\cos \theta) \rangle$  の関係がある。 $\theta$  は H<sub>2</sub> と錯体軸 ( $z$ ) のなす角度である(図 1)。これより H<sub>2</sub> の内部回転の平均値  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle = 0.439(10)$  が得られるが、これは  $j_{H_2}=1, k_{H_2}=0$  状態の値 (0.40) に一致し H<sub>2</sub> が錯体軸 ( $z$ ) を含む面内ではほぼ自由回転をしている事を示す。

得られた回転定数および遠心力歪定数を表 1 に示す。回転定数から得られる重心間距離は 4.160 および 4.003 Å で *p*-種の方が *o*-種よりも約 0.16 Å 長く、錯体の構造の違い H<sub>2</sub> の位置に対応している。遠心力歪定数は *p*-種の方が *o*-種よりも 2.3 倍ほど大きくより緩い分子間結合を持つと推測される。分子間伸縮振動の振動数は、*p*-と *o*-種で 16 および 26 cm<sup>-1</sup> である。*o*-種の力の定数 ( $k=0.76$  μdyne/Å) は Ne-HCN と、また *p*-種 (0.23 μdyne/Å) は He-HCN と同程度である。

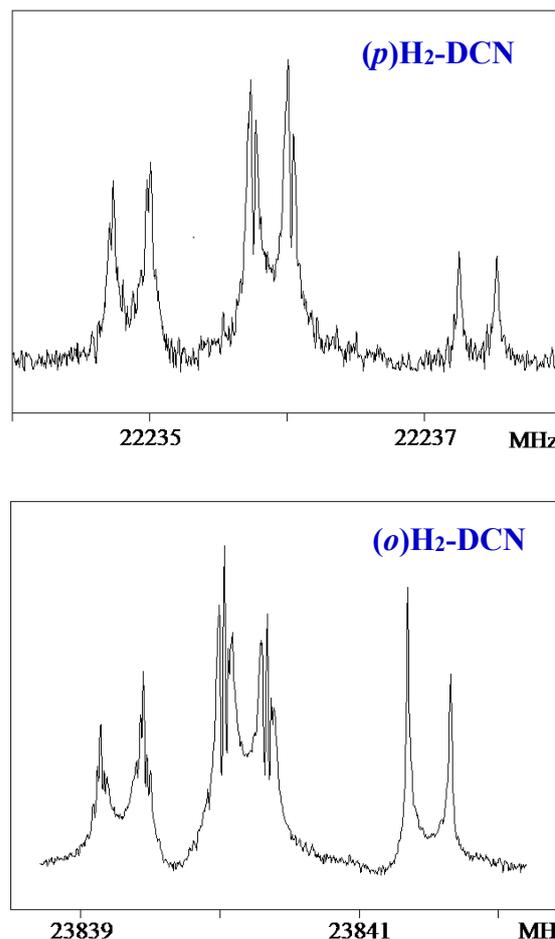


図 2. H<sub>2</sub>-DCN の  $J=1-0$ , FTMW スペクトル

Table I. Molecular Constant

	<i>(p)</i> H <sub>2</sub> -DCN	<i>(o)</i> H <sub>2</sub> -DCN	Unit
$B_0$	11162.0242(71)	11941.7800(38)	MHz
$D_0$	23.3930(40)	10.9923(24)	MHz
$eQq_N$	-3.474(57)	-2.9067(65)	MHz
$eQq_D$	162.2(100)	137.9(76)	kHz
$d$	—	24.66(68)	kHz

文献 : 1) *J. Chem. Phys.* **115**, 5114 (2001). 2) *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001). 3) *Chem. Phys. Lett.* **554**, 33 (2012). 4) Columbus Meeting, WH01 (2011). 5) *Phys. Rev.*, **87**, 395 (1957).