

# H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 分子錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(九大院理<sup>1</sup>, 九大宇宙天気科学センター<sup>2</sup>, 静岡大理<sup>3</sup>)

○原田 賢介<sup>1,2</sup>, 田中 桂一<sup>2</sup>, 久保田裕文<sup>3</sup>, 岡林利明<sup>3</sup>

Fourier-transform microwave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex  
(*Kyushu University*<sup>1</sup>, *ICSWSE*<sup>2</sup>, *Shizuoka University*<sup>3</sup>)

Kensuke Harada<sup>1,2</sup>, Keiichi Tanaka<sup>2</sup>, Hirofumi Kubota<sup>3</sup>, Toshiaki Okabayashi<sup>3</sup>

Fourier-transform microwave spectroscopy was applied to observe the  $J=1-0$  rotational transition of the *ortho*-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex and isotopologues in the ground state (for H<sub>2</sub> in the  $j_{\text{H}_2}=1$  state and for H<sub>2</sub>O in the ground state) to obtain precise molecular constants. Observed spectra were split into three hyperfine components, confirming the complexes are the *ortho*-H<sub>2</sub>/*para*-D<sub>2</sub> species. The nuclear spin-spin coupling constant determined from the splitting is similar to 0.4 times of that for the free H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> molecule, which is expected for pure  $k_{\text{H}_2}=0$  state. For the *ortho*-H<sub>2</sub> species, the nuclear spin-rotation coupling constant was also determined.

**[序論]** 水素-水錯体 (図 1) 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 54cm<sup>-1</sup> 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<sub>2v</sub> 構造である。水素及び水は内部回転運動をしており、理論計算 (DVR 計算) より図 2 に示すような内部回転準位をもつと報告されている。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は  $j_{\text{H}_2}=1$  なので、その分子間軸方向成分は  $k_{\text{H}_2}=0$  または 1 の値を取り  $k = k_{\text{H}_2} + k_{\text{D}_2\text{O}}$  の値により  $\Sigma, \Pi, \Delta$  状態となる。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  $\Sigma(0_{00}), \Pi(0_{00}), \Sigma(1_{01}), \Pi(1_{01})$  状態(図中○印)の回転スペクトルを報告した<sup>2)</sup>。

今回、(o)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、(o)H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O、(p)D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、(p)D<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O、の  $\Sigma(0_{00})$  状態(図中◎)の  $J=1-0$  遷移をフーリエ変換マイクロ波分光法 (FTMW) で測定し、超微細構造定数を決定して、H<sub>2</sub> の内部回転に関する知見を得たので報告する。

**[実験]** 測定には静岡大学のフーリエ変換マイクロ波分光装置を用いた。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 12 atm、繰り返し周波数 3.3Hz でパルスジェットノズルより真空槽内に FTMW 共振器のマイクロ波伝搬方向と平行に噴射した。生成した H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 錯体の  $J=1-0$  遷移の自動誘導放出信号を積算 50-100 回で観測した。回転温度は 1K 以下と推定される。

**[観測されたスペクトル]** 今回観測された(o)H<sub>2</sub>-(p)H<sub>2</sub>O の  $\Sigma(0_{00})$  状態の  $J=1-0$  シグナルを図 3 に示した。マイクロ波伝搬方向と平行にサンプルを噴射しているため、2 つのドップラー成分に分裂して観測される。それぞれのドップラー成分は、(o)H<sub>2</sub> の核スピン・核スピン相互作用により、3 つに分裂して観測された。これより(o)H<sub>2</sub> 種のスペクトルであることが確認された。(p)D<sub>2</sub>-(p)H<sub>2</sub>O

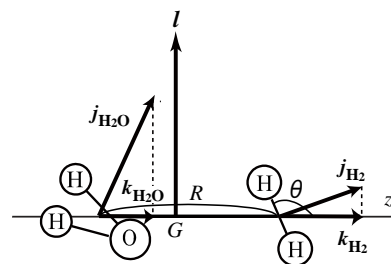


図 1. H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 分子錯体

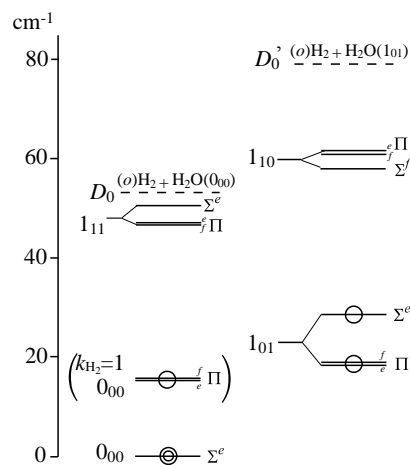


図 2. H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の内部回転準位

の  $\Sigma(0_{00})$  状態の  $J=1-0$  シグナル(図 4)も(*p*)D<sub>2</sub>の核スピン・核スピン相互作用で 3 本に分裂して観測された。積算 100 回で、S/N=70、線幅 18kHz(FWHM)で観測された。*(o)*H<sub>2</sub>O の超微細構造の観測のため *(o)*H<sub>2</sub>-*(o)*H<sub>2</sub>O の  $\Pi(1_{01})$  状態より 11 cm<sup>-1</sup> 上にある  $\Sigma(1_{01})$  状態の  $J=1-0$  遷移も 49471MHz 付近で積算 1500 回で探索したが、観測できなかった。

**[結果及び考察]** 解析には核スピン・核スピン相互作用および核スピン・回転相互作用を含む回転のハミルトニアンを用いた。決定した分子定数を表 1 に示す。回転定数より疑似 2 原子分子近似で分子間距離  $R$  を求め表 2 に示した。分子間距離は 3.6 Å で、D<sub>2</sub>O の置換では  $R$  はほとんど変化しないが、(*p*)D<sub>2</sub> の置換では 0.17 Å 短くなる。

*(o)*H<sub>2</sub> の核スピン・核スピン相互作用定数  $d$  は *(o)*H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O で 24.68(100) kHz、*(o)*H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O で 22.26(100) kHz と決定された。オルト水素分子の相互作用定数は  $d_H=57.671(24)$  kHz と報告されている<sup>3)</sup>。

*(o)*H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 錯体では、オルト水素の核スピン・核スピン相互作用の( $\Sigma 0_{00}$ )状態での平均値が観測されるので、 $d = d_H \langle P_2(\cos\theta) \rangle$  の関係がある。 $\theta$  は分子間軸と H<sub>2</sub> の角度である。

(*p*)D<sub>2</sub> の核スピン・核スピン相互作用定数  $d$  は(*p*)D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O で 10.74(90) kHz、(*p*)D<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O で 10.42(90) kHz と決定された。( *p* )D<sub>2</sub> の核スピン・核スピン相互作用  $d_D$  と核四極子相互作用  $eQq_D$  は分離して決定出来ず、

$d = [d_D + (1/10)eQq_D] \langle P_2(\cos\theta) \rangle$  の関係がある。実際には、核四極子相互作用の寄与が大部分(89%)である<sup>3)</sup>。

$d_H$ ,  $d_D$ ,  $eQq_D$  が分子間結合によりほとんど変化しないと仮定すると、 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$  の値は表 2 のように見積られ、純粋な  $j_{H_2}=1$ ,  $k_{H_2}=0$  状態の期待値 0.4 に近い。

*(o)*H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、*(o)*H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O については核スピン・回転相互作用定数  $c$  が決定された。( *p* )D<sub>2</sub> 種では核スピン・回転相互作用の影響は小さく、観測されなかった。*(o)*H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の核スピン・回転相互作用は(*o*)H<sub>2</sub>の核スピン・内部回転相互作用  $c_H$  とコリオリ相互作用  $\beta_1$  の 2 次摂動により生じ、 $c = 2c_H [ \sum \beta_1 / (E_{\Pi} - E_{\Sigma}) ]$  の関係がある。理論計算で計算されている  $\Pi$  励起状態との相互作用を考えると、決定した  $c$  の符号とオーダーをほぼ説明できる。

1) *J. Chem. Phys.* **134**, 044314 (2011). 2) 分子分光研究会, L3 (2013). 3) *Phys. Rev.* **90**, 260 (1953).

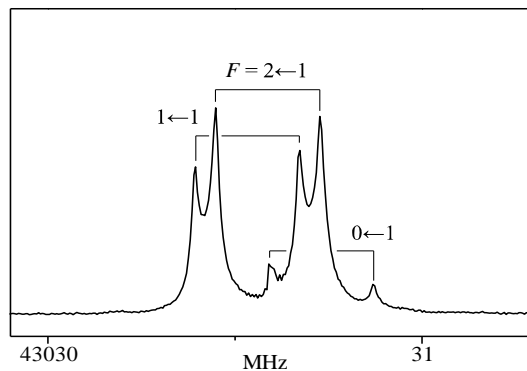


図 3. (*o*)H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の J=1-0 遷移

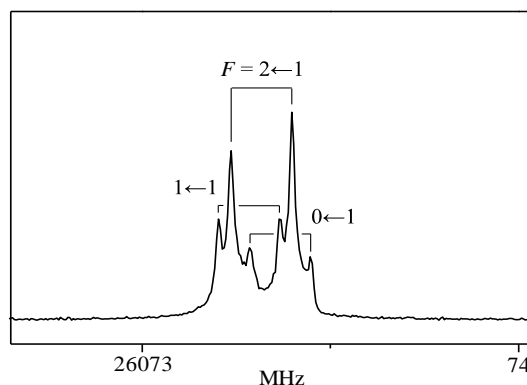


図 4. (*p*)D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の J=1-0 遷移

Table 1. 分子定数

	$B(\text{MHz})$	$d(\text{kHz})$	$c(\text{kHz})$
( <i>o</i> )H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	21515.2920(16)	24.68(100)	-11.7(25)
( <i>o</i> )H <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O	21158.1931(16)	22.26(100)	-10.2(25)
( <i>p</i> )D <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	13036.6559(15)	10.74(90)	
( <i>p</i> )D <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O	12877.4776(15)	10.42(90)	

Table 2.  $R$  および  $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$

	$R(\text{\AA})$	$\langle P_2(\cos\theta) \rangle$
( <i>o</i> )H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	3.600	0.428(17)
( <i>o</i> )H <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O	3.612	0.386(17)
( <i>p</i> )D <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	3.432	0.425(35)
( <i>p</i> )D <sub>2</sub> -D <sub>2</sub> O	3.428	0.412(35)