

# (*o*)H<sub>2</sub>-HCN 分子錯体の内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九州大院・理) ○原田 賢介・田中 桂一

## Millimeterwave spectroscopy of the internal rotation bands of (*o*)H<sub>2</sub>-HCN

(Kyushu University) ○Kensuke HARADA and Keiichi TANAKA

The *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub>-HCN complexes have different structures, H<sub>2</sub> is attached to the nitrogen and hydrogen end of HCN, respectively, for (*o*)- and (*p*)-H<sub>2</sub> complexes<sup>[1, 2]</sup>. We have measured the  $j=1-0$  internal rotation band of (*o*)H<sub>2</sub>-HCN, where  $j$  is the quantum number for the HCN internal rotation. We assigned most of intense lines to the  $\Sigma_1-\Sigma_0$  and  $\Pi_1-\Sigma_0$  bands using the double resonance of the internal rotation transitions and the ground state rotational transitions, although some assignments were still tentative<sup>[3]</sup>. In the present study, we have confirmed the assignment using the double resonance of the internal rotation transitions and the rotation transitions in the internal rotation excited states.

**[序論]** H<sub>2</sub>-HCNはH<sub>2</sub>とHCNが弱く結合した分子錯体で、H<sub>2</sub>とHCNはそれぞれ内部回転をしている(図1)。H<sub>2</sub>は、内部回転状態 $j_{H_2}$ により異なる核スピン $I_{H_2}$ を持ち、 $j_{H_2}=0$ では *para*- ( $I_{H_2}=0$ ),  $j_{H_2}=1$  では *ortho*-水素 ( $I_{H_2}=0$ )である。従って(*o*)H<sub>2</sub>-HCN 錯体の基底状態 ( $j_{HCN}=0$ )<sup>[1, 3]</sup>には、 $j_{H_2}$ の分子軸成分( $k_{H_2}=0,1$ )により二つの準位、 $\Sigma_0$  ( $k_{H_2}=0$ )と $\Pi_0$  ( $k_{H_2}=1$ ), が存在し、 $\Pi_0$ 準位の方が $\Sigma_0$ 準位より40 cm<sup>-1</sup>程高いエネルギーを持つ。 $\Sigma_0$ 準位からは、HCNの内部回転の励起状態( $j_{HCN}=1, k_{HCN}=0,1$ )の副準位 $\Sigma_1, \Pi_1$  ( $k_{HCN}=0,1$ )への二つ内部回転遷移 $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ が生じる(図2)。

我々は、先に図3の様な(*o*)H<sub>2</sub>-HCNの内部回転遷移を報告した<sup>[3]</sup>。図中の●印は帰属の確かな信号であるが、△印は直接の帰属の証拠がない。錯体の内部運動は自由度が高く、通常の方法による遷移周波数と強度の予測が極めて難しい。本研究では、更に錯体の内部運動の励起状態での純回転遷移および、純回転-内部回転遷移の二重共鳴効果の観測を行い、これらの未確定信号の帰属を確定する事を目的とした。

**[実験]** HCN, H<sub>2</sub>, Ne (0.5, 25, 75%) の混合ガスをパルスノズルより真空槽内に噴射しH<sub>2</sub>-HCN錯体を生成した。回転温度は3K程である。50-250 GHz

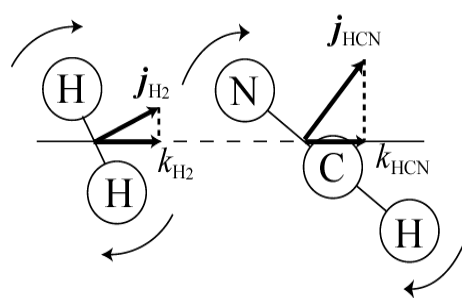


図1 (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転

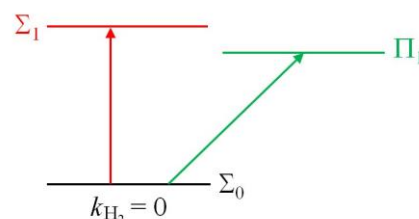


図2 (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転準位

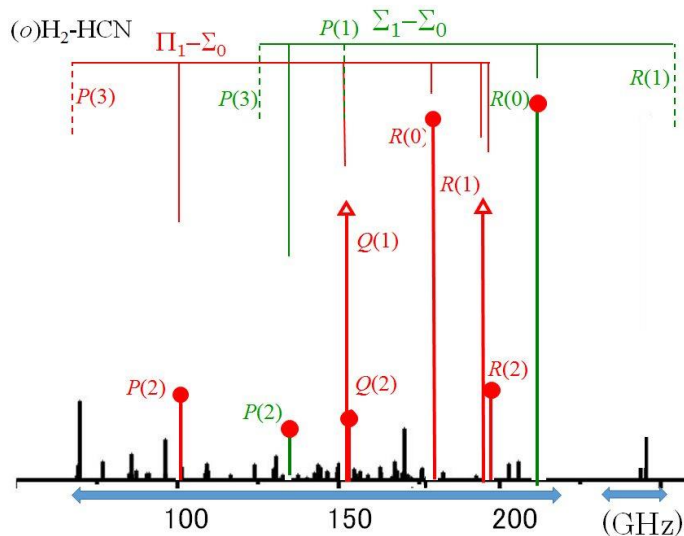


図3. (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転遷移

ミリ波を White-型多重反射セルに入射し、超音速ジェット中を 10 往復させた。二重共鳴効果の観測には偏光面が  $90^\circ$  異なる 2 つの MMW 波を重ねて吸収セルに入射し、出射後、グリット偏光子を用いてプローブ光のみを検出した。MMW 波のビームが太く ( $50 \phi$ ) 遷移の飽和が容易でない、従って二重共鳴効果は、カスケード型励起の場合のみに観測され、V-,  $\Lambda$ -型励起の時は観測出来なかった。

### [結果と解析]

図 4 に実験に関連するエネルギー準位を示す。図中の実線矢印がこれまで帰属された内部回転遷移である。

- 1)  $\Pi_1^e$  状態の  $J=3-2$  回転遷移 (太実線矢印) の強度は、 $\Pi_1-\Sigma_0$  バンドの  $R(1)$  内部回転遷移をポンプすると、二重共鳴により 3 倍に増加した (図 5)。これより  $R(1)$  の帰属を確定した。
- 2)  $\Pi_1^f$  状態の  $J=2-1$  純回転遷移 (太白抜矢印) を測定した (図 6)。この周波数を足すと  $\Pi_1-\Sigma_0$  バンドの  $Q(1)$  と  $Q(2)$  の周波数の差が基底状態  $\Sigma_0$  の回転遷移  $J=2-1$  と一致する。これより  $Q(1)$  と  $Q(2)$  の帰属が確定した。
- 3)  $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $R(1)$  の帰属のために、 $P(2)$  と  $\Sigma_1$  状態の  $J=2-1$  回転遷移との二重共鳴信号の観測を目指したが検出できなかった。更に周波数範囲を広げて  $\Sigma_1-\Sigma_0$  の  $R(1)$  線を探している。

帰属の確定した  $\Pi_1-\Sigma_0$  および  $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの内部回転遷移 (計 8 本) と純回転遷移 (計 8 本) を解析して表 1 の分子定数を求めた。 $\Pi_1$ -および  $\Sigma_1$  状態のエネルギー、 $J=1$  状態の回転定数  $B_1$ 、および  $\Pi_1$  状態の  $I$ -型二重項定数  $q_1$  等である。今後 ( $p$ ) $H_2$ -HCN 錯体の帰属を進めていく予定である。

[1]M. Ishiguro, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001).

[2]M. Ishiguro, et al., *Chem. Phys. Lett.* **554**, 33 (2012).

[3]山中, et al, 分子科学討論会, 3P021 (2010).

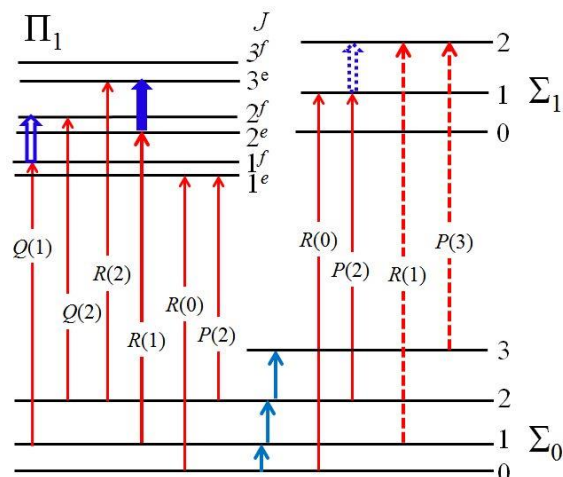


図 4. (o)  $H_2$ -HCN の二重共鳴

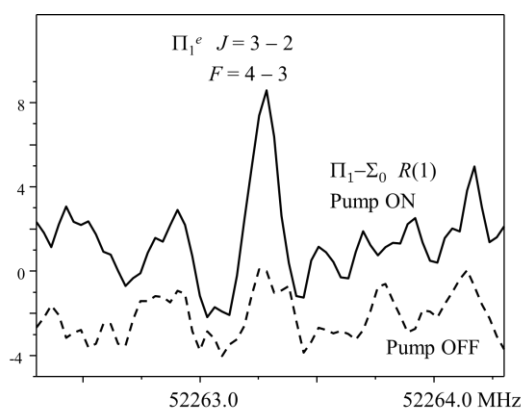


図 5.  $\Pi_1^e J=3-2$  遷移の二重共鳴効果

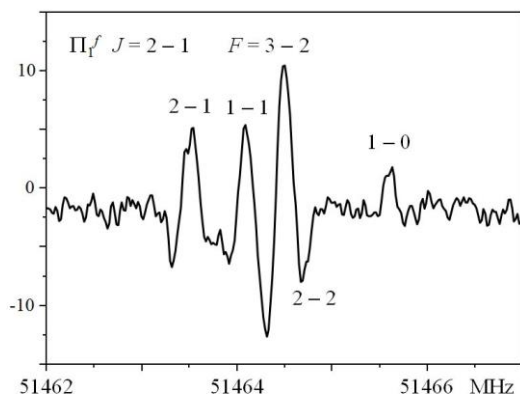


図 6.  $\Pi_1^f J=2-1$  純回転遷移

表 1. Molecular Constants of (o) $H_2$ -HCN

$E_{\Pi_1}$	165600.844	MHz
$E_{\Sigma_1}$	187359.563	MHz
$B_1$	12082.627	MHz
$q_{\Pi_1}$	972.818	MHz
$eQq_{\Pi_1}$	0.51	MHz