

$S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ と $S_2^{35}\text{Cl}_2$ の高精度マイクロ波分光で得られた超微細構造定数と オルト-パラ対称性

(東工大院理^a, 国立台湾交通大^b) ○原奈緒子^a・金森英人^a・遠藤泰樹^b

Study of *ortho-para* symmetry through the comparison of hyperfine constants of $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ and $S_2^{35}\text{Cl}_2$
by microwave spectroscopy

(Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan^a,
Department of Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan^b)
Naoko Hara^a, Hideto Kanamori^a, Yasuki Endo^b

【Abstract】 $S_2^{35}\text{Cl}_2$ has *ortho-para* symmetry based on permutation symmetry of identical particles. Previous studies have reported the existence of interactions between *o-p* states in molecules and the detection of optical transitions between *ortho* and *para* levels. On the other hand, $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ doesn't have *o-p* symmetry. The purpose of this study is to investigate the difference depending on the existence of *o-p* symmetry between the effective Hamiltonian of these two molecules. The measurement of hyperfine splitting have advantage in the centimeter-wave band where the Doppler width is narrow and can be observed separately. Hyperfine structure splitting of low quantum states was measured using resonator type FTMW spectrometer combined supersonic jet at National Chiao Tung University. The nuclear quadrupole coupling constants χ and the nuclear spin-rotation coupling constant C were determined by analyzing spectrum. And then, the determined molecular constants of Cl nuclei of the two molecules were compared. It was shown with this experimental accuracy that there was no difference with or without *o-p* symmetry in the nuclear quadrupole coupling term H_Q from the comparison of χ and the nuclear spin-rotation coupling term H_{NSR} from the comparison of C .

【序】 $S_2^{35}\text{Cl}_2$ 分子には等価粒子の交換対称性に基づいたオルト-パラ(*o-p*)対称性がある。先行研究では分子内の *o-p* 状態間相互作用の存在[1]、及び *o-p* 準位間光学遷移の検出[2]が報告されている。一方で、その同位体である $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 分子は *o-p* 対称性を持たない。そこでこの2つの分子の実効的ハミルトニアンにおいて、*o-p* 対称性の有無による相違点を探ることを目的とした。核四重極相互作用項 H_Q の非対角項が *o-p* 状態間相互作用に関係するため、*o-p* 対称性の有無による相違点が出る項として核四重極相互作用項（超微細構造項）が挙げられる。そのため、超微細構造分裂の高精度マイクロ波分光を行い、核四重極相互作用定数を決定することとした。

【実験・結果】 超微細構造分裂の測定は、ドップラー幅が狭く1本1本分かれて観測できるセンチ波帯域が有利である。国立台湾交通大学の超音速ジェットを用いた cm 波帯の共振器型 FTMW 分光器を用いて、回転状態が比較的低い純回転遷移について、超微細構造分裂したスペクトルを測定した。632本（回転量子数 $J=2\sim 10, Ka=0\sim 4$ ）のピークについて、量子数の帰属を行い、最小二乗法を用いて実効的ハミルトニアンを決定した。（測定値－計算値）の標準偏差は0.4kHzとすることができ、超微細構造項としては、核四重極相互作用項 H_Q の定数 χ 、核スピン回転相互作用項 H_{NSR} の定数 C を決定した。結果は表1に示す。

【解析・考察】 今回決定した分子定数と $S_2^{35}\text{Cl}_2$ の分子定数[4]を比較して、2つの分子の Hamiltonian についての議論を行う。2つの分子では慣性主軸が異なるため、 χ を対角化し

Cl-S 結合軸を z 軸とする(x - y - z)直交座標系に変換して比較を行う。

まず2つの分子の ^{35}Cl 核の核四重極相互作用定数 χ_{ii} ($i=x,y,z$) を比較した結果を図1に示す。 χ_{ii} は核四重極モーメント Q と電場勾配テンソル q_{ii} を用いて $q_{ii} = \chi_{ii}/eQ$ と表されるため q_{ii} の比として表している。 q_{ii} の比は誤差範囲で1なので、有意な差はない。すなわち、核四重極相互作用項 H_Q において測定精度を超える o - p 対称性の有無による相違は検出されなかった。次に ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核の χ_{ii} を比較した結果を図2に示す。 ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核では核四重極モーメント Q が異なるため、原子での値の比： $Q^{(35)}/Q^{(37)}=1.2686(4)$ [3]を用いて規格化している。その結果 χ_{ii} の比は誤差範囲で1となり、この場合測定精度を超える o - p 対称性の有無による相違は検出されなかった。核スピン回転相互作用については、解析で決定できた2つの分子の ^{35}Cl 核の対角項について比較した結果を図3に示す。核スピン回転相互作用定数 C は核の g 因子 g_I と回転定数 B_i を用いて $C_{ii}=g_I B_i R_{ii}$ ($i=a,b,c$) と表されるため、 R_{ii} の比として表している。その結果、誤差範囲で1を越えることはなかったので、核スピン回転相互作用項 H_{NSR} についても o - p 対称性の有無による相違は検出されなかった。

- 【参考文献】 [1] A.Mizoguchi, S.Ota, H.Kanamori, Y.Sumiyoshi, and Y.Endo, J.Mol.Spectrosc.,250,86(2008)
 [2]H.Kanamori, Z.T.Deighani, A.Mizoguchi, Y.Endo, Phys.Lett.Rev. 119,173401 (2017)
 [3]Atomic Data and Nuclear Data Tables 111–112 1-28 (2016).
 [4]金森英人,遠藤泰樹,分子科学討論会(名大,2019)

表 1 今回決定した超微細構造定数

	$S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$			
	$^{35}\text{Cl}(1)$	Ref[1]	$^{37}\text{Cl}(2)$	Ref[1]
χ_{aa}	-7.1679(8)	-7.176(5)	-7.2032(8)	-7.196(5)
$\chi_{aa} * K^2$	0.75(22)	-	0.62(22)	-
$\chi_{aa} * J^2$	-0.14(2)	-	-0.09(2)	-
χ_{bb}	-16.389(1)	-16.379(6)	-11.874(1)	-11.874(7)
χ_{cc}	23.557(1)	23.555(6)	19.077(1)	19.070(7)
$(\chi_{bb} - \chi_{cc}) * J^2$	0.12(2)	-	0.088(17)	-
χ_{ab}	-48.98(3)	-48.0(6)	38.87(3)	39.3(5)
χ_{bc}	-22.19(8)	-23.8(11)	-17.58(8)	-15.0(10)
χ_{ac}	-30.63(2)	-30.69(16)	23.52(2)	23.68(11)
C_{aa}	1.08(5)	0.8(2)	0.81(5)	0.8(2)
C_{bb}	0.43(2)	-	0.36(2)	-
C_{cc}	0.41(2)	-	0.34(2)	-

$\sigma_{\text{fit}} = 0.398[\text{kHz}]$

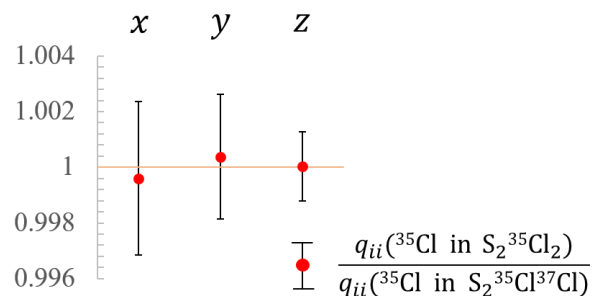


図 1 2つの分子の ^{35}Cl 核の χ_{ii} の比較

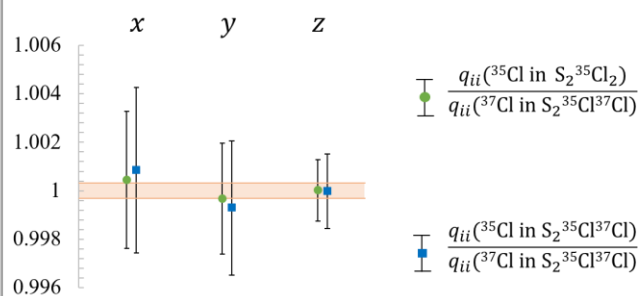


図 2 ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核の χ_{ii} の比較

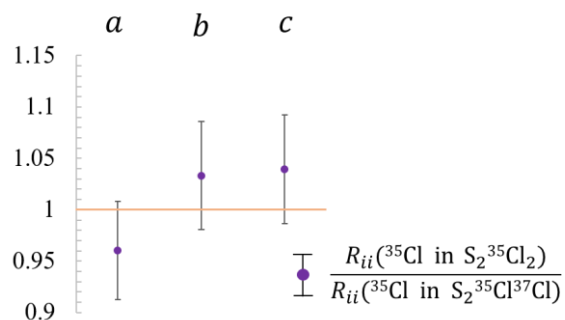


図 3 2つの分子の ^{35}Cl 核の C_{ii} の比較