

(*o*)H<sub>2</sub>-HCN の内部回転バンド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 only two lines,  $R(0)$  and  $P(2)$ , were assigned to the  $\Sigma_1$ - $\Sigma_0$  band<sup>[3]</sup>. In the present study, we have extended measurement and assigned  $R(1)$  and  $P(3)$  lines of the  $\Sigma_1$ - $\Sigma_0$  band, from which we have determined the rotational constant of the  $\Sigma_1$  state.

**[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、H<sub>2</sub>-HCNの回転スペクトル[1, 2]を報告後、(*o*)H<sub>2</sub>-HCN錯体のHCN内部回転遷移の帰属を進めてきた。

内部回転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、 $\Sigma_1$ - $\Sigma_0$ バンドの $P(2), R(0)$ および $\Pi_1$ - $\Sigma_0$ バンドの $P(2), Q(1), Q(2), R(0), R(1), R(2)$ 遷移を帰属した[3]。 $\Sigma_1$ 状態は、 $J=1$ 準位の位置のみがわかっており、回転定数は、決定できていなかった。本研究では、光源がなくこれまで未観測であった周波数領域を観測し、新たに、 $\Sigma_1$ - $\Sigma_0$ バンドの $P(3)$ と $R(1)$ を帰属し、 $\Sigma_1$ 状態の回転定数を決定

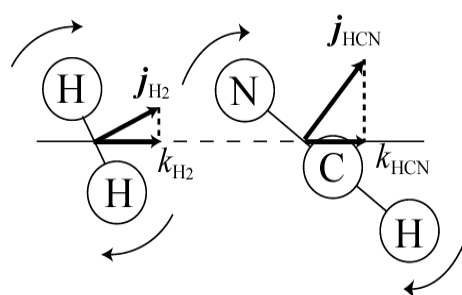


図 1. (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転

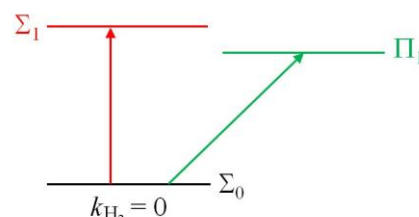


図 2. (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転準位

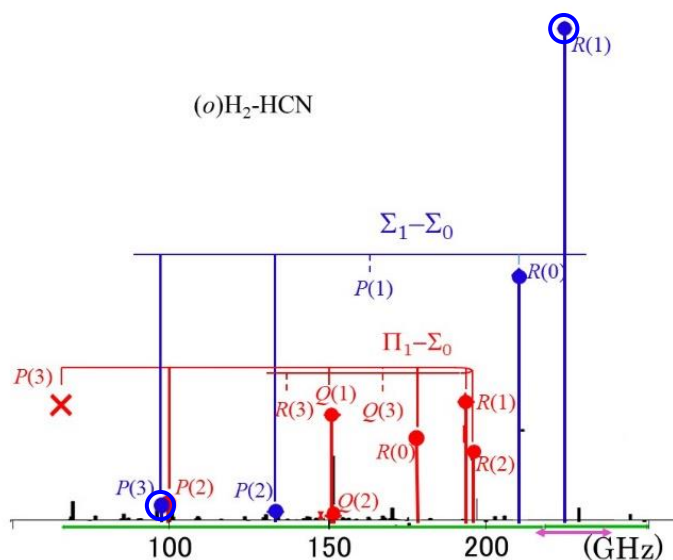


図 3. (*o*) H<sub>2</sub>-HCN の内部回転遷移

したので報告する。

**[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。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 往復させ観測した。岡山大、静岡大より光源を借りて、これまで未観測であった 218.5-231.5 GHz の領域を観測し、光源が弱く感度良い観測が行われていなかった 231.5-240 GHz 領域を再測定した。図 3 に紫矢印で今回観測した領域を示す。これを含めて、これまで 68-251 GHz の範囲（緑線の範囲）が連続に観測されている。

**[結果と解析]**

今回新たに掃引した領域のうち 226.1 GHz に非常に強い遷移が観測された（図 4）。これまでの観測でもっとも強い  $\Sigma_1-\Sigma_0 R(0)$  遷移のさらに 2 倍の強度で観測された。この遷移を  $\Sigma_1-\Sigma_0 R(1)$  と仮定すると、基底状態の  $J=2-1$  と  $3-2$  回転遷移の周波数より  $\Sigma_1-\Sigma_0 P(3)$  遷移は 98.7 GHz に観測されるはずである。98.7 GHz にコンビネーションディファレンスが 200kHz 以内で一致する遷移が観測されたことにより  $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $P(3)$  と  $R(1)$  の帰属が確定した(図 3、青 2 重丸)。

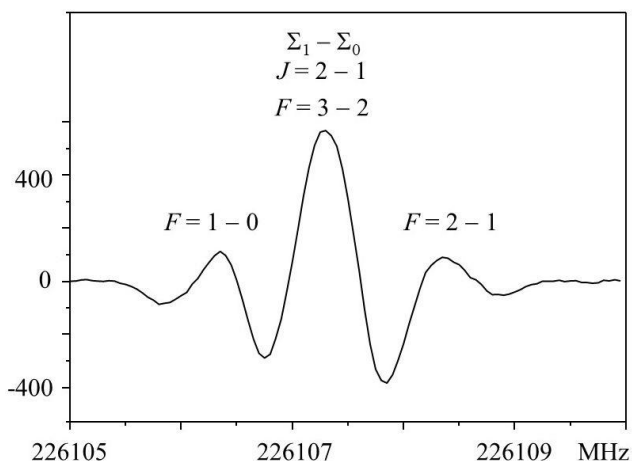


図 4.  $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $R(1)$  遷移

$\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $P(2)$  と  $R(0)$  より  $\Sigma_1$  の  $J=1$  状態の位置が定まり、 $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $P(3)$  と  $R(1)$  より  $\Sigma_1$  の  $J=2$  状態の位置が定まるので、 $\Sigma_1$  状態の回転定数が決定できる。

帰属されたすべての遷移周波数を最小自乗法解析し、表 1 の分子定数を決定した。解析には  $I$ -型 2 重項分裂を含む通常の回転のハミルトニアンを用い、 $\Sigma_1-\Pi_1$  状態間のコリオリ相互作用は解析に含めていない。

$\Sigma_1$  状態の回転定数は、 $\Pi_1$  状態の回転定数より 14 % 小さい。これは重心間を結ぶクラスタ軸を含む面内で HCN が回転しているか、クラスタ軸の回りを HCN がプロペラのように回転しているかによる重心間距離の違いを表していると考えられる。現在、 $\Sigma_1$  状態の遠心力歪定数の決定のため、 $\Sigma_1-\Sigma_0$  バンドの  $R(2)$  遷移の探索を進めている。

表 1.

(0)H <sub>2</sub> -HCN の分子定数		
$E_{\Sigma_1}$	190813.96(11)	MHz
$B_{\Sigma_1}$	10402.952(25)	MHz
$E_{\Pi_1}$	165582.164(78)	MHz
$B_{\Pi_1}$	12105.017(28)	MHz
$D_{\Pi_1}$	37.6678(21)	MHz
$q$	980.215(87)	MHz
$q_J$	-373.312(23)	MHz
$\sigma = 132$ kHz		

**[謝辞]** 岡山大より Gunn 発信器、静岡大より Klystron をお借りした。ご厚意に深く感謝する。

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

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

[3]原田・田中, 分子分光研究会, L03 (2019).