

ラジオ波-マイクロ波二重共鳴分光法を用いた クロロアセトニトリルの遠心力歪定数の解析

山 口 静 夫* 鈴 木 正 夫**

Analysis of the Centrifugal Distortion Constants of Chloroacetonitrile by the use of Radio Frequency- Microwave Double Resonance.

Shizuo YAMAGUCHI and Masao SUZUKI

The technique of the radio frequency-microwave double resonance spectroscopy has been applied in the analysis of the complex high J rotational spectrum of an asymmetric rotor modifying the modulation system of a conventional Stark modulation microwave spectrometer. The a-type Q -branch transitions of CH_2ClCN have been pumped by the high-power radio frequency field applied to the Stark septum, and the 22 P -branch lines of the b-type up to $48_8 \leftarrow 49_7$ transition have been assigned in the frequency region from 28 to 43 GHz. The rotational constants and the centrifugal distortion constants of the ^{35}Cl species in the ground vibrational state have been determined by the least squares fitting procedure.

シュタルク変調マイクロ波分光器の変調系を改良し、ラジオ波-マイクロ波二重共鳴分光法を行なって非対称コマ分子の高い回転準位間の複雑なスペクトルを解析することを試みた。 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ のa-typeの Q 枝を、高出力のラジオ波でポンピングして、28-43 GHzの領域にあるb-typeの P 枝を観測する方法で $48_8 \leftarrow 49_7$ に至る22本の二重共鳴スペクトルを測定した。そして振動基底状態の回転定数、6次の項を含む8つの遠心力歪定数を、最小二乗法によって決定した。

1. 序 論

マイクロ波分光によって決定される精度の高い遠心力歪定数から、分子内振動の知見を得ること

ができるので、直線分子、対称コマ分子、非対称コマ分子等について、研究が進められている¹⁾。一方、最近種々の分子の振動回転スペクトルが、赤外レーザを用いて解析^{2,3)}されるようになったのだが、レーザの可変波長域が狭いという制約のため、測定したスペクトルが、高い回転準位間の遷移を多数ともなって現われ、遠心力歪効果の影響で複雑なパターンとなる領域のものであっても、これを用いて解析を進めなければならないことが多く、ドップラー幅の周波数精度を有するレーザ分光²⁾の特長を生かす点からもこの遠心力歪効果の解析は重要である。また、高い準位の回転スペクトルは強度が強いので、気相分子を検出してガス分析を行なったりする場合、このスペクトルを利用できると都合が良い。そこで、種々の分子について、回転定数と同様、正確な遠心力歪定数を決定しておくことが望まれている。遠心力歪

* 電子工学科助手

** 電子工学科教授

昭和55年10月4日受理

定数を決定するには、センチ波領域から、ミリ波領域にかけて、広帯域のマイクロ波分光を行ない、低い準位間の遷移から、高い準位間のものへと、順次帰属を進めていく Bootstrap 法⁴⁾が、一般に用いられる。ところが、非対称コマ分子のスペクトルパターンは複雑で、かつ遠心力歪効果によって、剛体分子の模型にもとづいて計算される遷移周波数より大きくずれるので、回転定数が判明している場合でも、これを帰属することは容易ではない。

ラジオ波-マイクロ波 (RF-MW) 二重共鳴分光法^{5,6)}は、二つの準位間の予備的知見をもとに、多数のスペクトルの中から目的とするものだけを観測できるので、この問題点を解決するには適したものである。そこで、50 kHz シュタルク変調マイクロ波分光器の変調系を改良して、シュタルク電極に 10~300 MHz のラジオ波を加え得るようにした。そして、28~43 GHz の領域で、高い準位間の回転スペクトルを選択的に帰属して、遠心力歪定数を決定することを試みた。測定に用いた分子は、 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ であって、これは、偏長球コマ分子に属し、双極子モーメントの μ_a と μ_b 成分を持つ。この分子については、1961 年、K. Wada 等により回転定数や、 D_J 、 D_{JK} 、 D_K 等の遠心力歪定数、及び核四極子結合定数が報告⁷⁾されているのだが、ここで報告された値によって計算した遷移周波数と実測値を比較すると、高い準位間の遷移については不一致があるので、 δ_J 、 δ_K ならびに、6 次の遠心力歪効果の寄与を考慮した解析を行う必要がある。

2. 実 験

2-1. RF-MW 二重共鳴分光法

図 1 に示すような、双極子モーメントの μ_a 成分にもとづく a-type の遷移と、 μ_b 成分による b-type の遷移が許容される偏長球非対称コマ分子の回転エネルギー準位系を考える。ここで P, Q, R は、 $\Delta J = -1, 0, +1$ の遷移を意味し、左肩の添字 p, q, r は、 $\Delta K = -1, 0, +1$ を意味する。

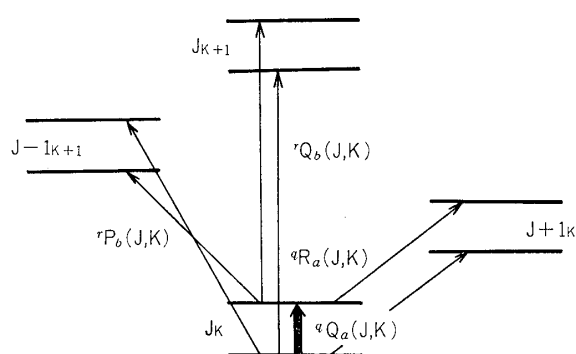


図 1 RF-MW 二重共鳴に利用する非対称コマ分子の回転エネルギー準位系

また右下の a は、a-type、b は b-type の遷移で、 (J, K) は、回転準位を示している。高い J と K の準位では、分子の非対称性にもとづく K の準位の分裂幅が小さく、図中、 ${}^aQ_a(J, K)$ と示す型の遷移は、ラジオ波領域に入るようになる。これに共鳴する ν_p のラジオ波により、この遷移をポンピングすると、この準位に関する周波数 ν_s^0 のマイクロ波領域のスペクトルは

$$\nu_s = \nu_s^0 \pm \frac{\nu_p^0 - \nu_p}{2} \pm r \quad (1)$$

$$r = \frac{\mu \cdot E_p^0}{2h} \quad (2)$$

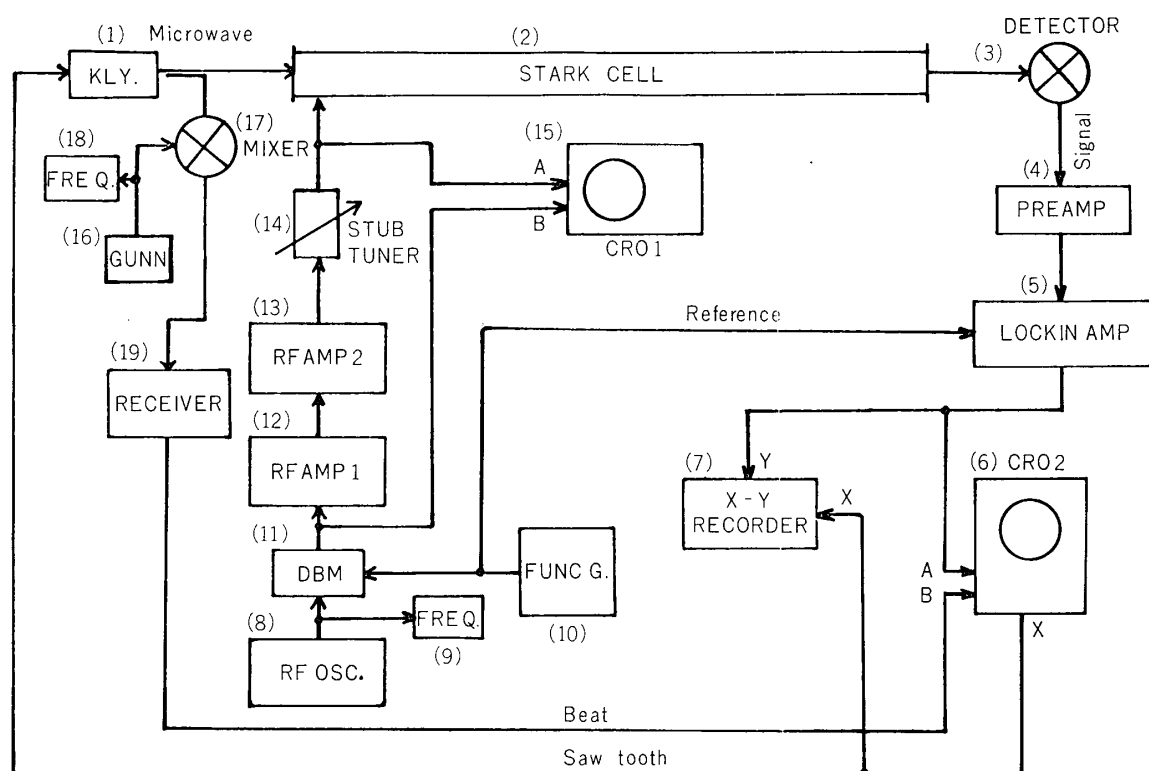
と示すように二つに分裂する⁵⁾。ここで μ は、遷移 ${}^aQ_a(J, K)$ についての双極子モーメントの行列要素で、 E_p^0 は、ラジオ波の電界の強さである。(1) 式の第 2 項 $(\nu_p^0 - \nu_p)$ は、ラジオ波の周波数と、遷移周波数 ν_p^0 とのずれである。複号は、関係するエネルギー準位の相対的配置できまるが共振条件を満たすとこの項は寄与しないのでスペクトルは、 $\pm r$ の分裂を示す。このラジオ波領域の遷移については、遠心力歪効果の影響が小さいと考えられるので、剛体コマ近似による回転定数が判明している場合、共振条件を得ることは困難ではない。方形波により振幅変調したラジオ波でポンピングすると、マイクロ波領域の吸収スペクトルは、変調周波数と同じ周波数の振幅変調を受けることになる。そこで、これを検出し、狭帯域増幅器により増幅し、位相敏感検波すると二重共鳴スペクトルのみを、多数の妨害するスペク

トルの中から選択的に観測することができる。図 1 の ${}^qQ_a(J, K)$ をポンピングすると、図中に示す、 ${}^qR_a(J, K)$, ${}^rP_b(J, K)$, ${}^rQ_b(J, K)$ の他、 ${}^qR_a(J-1, K)$, ${}^rP_b(J+1, K-1)$, ${}^rQ_b(J, K-1)$, ${}^rR_b(J, K)$, ${}^rR_b(J-1, K-1)$ 等の遷移も二重共鳴スペクトルとして観測できるが、これ等の現われる領域は、互いに大きくずれるので容易に識別できる。

2-2. RF-MW 二重共鳴分光装置

測定装置の構成を図2に示す。クライストロン

(1)からは、オシロスコープ(6)のX軸から取り出した鋸歯状波により掃引されたR-バンド領域のマイクロ波が発振し、これが導波管セル(2)に入る。導波管セルは、長さ3mの通常使われるX-バンドのシュタルクセルである。導波管内のシュタルク電極には、50kHzの方形波で振幅変調したラジオ波を加えるのだが、まず信号発生器(8)より生じたラジオ波を、ダブルバランスド・ミキサ(11)によりパルス変調する。変調は、フランクショーン・ジェネレータ(10)より得られる



- (1) Klystron, OKI 30 V 12, 35 V 11, 40 V 12. (2) X-Band Stark Cell 3 m.
- (3) Detector, 1 N 53. (4) Preamplifier, PAR 113.
- (5) Phase Sensitive Detector, PAR 128 A. (6) Oscilloscope, IWATSU SS-5215.
- (7) X-Y Recorder, NATIONAL VP-6421A.
- (8) RF Oscillator, HP 8654 A. (9) Frequency Counter; TAKEDA RIKEN TR-5123.
- (10) Function Generator, YHP 3310 A.
- (11) Double Balanced Mixer, NIHON KOUSIUHA MX-BNCT-01.
- (12) RF Amplifier, ELECTRONIC NAVIGATION 601L.
- (13) RF Amplifier, BOONTON2 30 A.
- (14) Stub tuner, WEINSCHEL ENGINEERING DS 109 H.
- (15) Oscilloscope, TEKTRONIX 475.
- (16) Gunn Oscillator, ECHO ELECTRONICS EGM-10BC. (17) Mixer, 1N53.
- (18) Frequency Counter, TAKEDA RIKEN TR-5501 B+5023.
- (19) All Wave Receiver, Japan Radio Co. NRD-1E.

図 2 RF-MW 二重共鳴分光装置の構成

方形波で行なうが、この信号は、同時に位相敏感検波増幅器 (5) の参照信号として用いられる。変調されたラジオ波は、広帯域電力増幅器 (12, 13) で、数 10 V の振幅に増幅する。セル内の電極にラジオ波を加えるに当っては、増幅器の出力側と、電極との間のインピーダンス整合^{5,6)}を改善するためスタブ整合器 (14) を用いる。印加電圧の振幅は、オシロスコープ (15) を用いて測定する。ダイオード 1N 53 (3) により検出した二重共鳴信号は、前置増幅器 (4) で増幅され、帯域フィルターを通り、位相敏感検波増幅器 (5) で位相検波され、次いでオシロスコープ (6)、および、X-Y 記録計 (7) に表示される。

吸収スペクトルの周波数を測定するに当っては、クライストロンより発振したマイクロ波の一部を方向性結合器で取り出し、これを、X-バンドのガン・オッシレータ (16) より得られる基準のマイクロ波とともに、ダイオード 1N 53 を用いたミキサ (17) に加える。ここから得られるビート信号を全波受信器 (19) で受け、この出力を吸収スペクトルとともにオシロスコープ (16) 上に重ねて表示する。そして、周波数カウンタ (18) で測定した基準周波数の値と、全波受信器の同調周波数の値から、スペクトルの周波数を求める。周波数の測定精度は、線幅 1 MHz の場合 ± 0.1 MHz 以下である。この方式による二重共鳴分光装置は、シュタルク電極に矩形波電界を加えると、シュタルク変調法に切換えることができるので、二つの変調法によるスペクトルを対比させながら測定を進める上で都合が良い。

$\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ のスペクトルは、セルをドライアイスで冷却し、 10^{-3} torr の圧力で測定した。

3. 測定結果及び考察

3-1. 二重共鳴スペクトルと b-type P 枝の帰属

K. Wada 等により報告された回転定数⁷⁾を用いて $J=50$ までの a-type と、b-type の遷移周波数をまず試算した。図 3 に、500 MHz 以下に現われる qQ_a 系列の遷移を示すダイヤグラムを、また図

4 に、70 GHz 以下に現われる b-type のスペクトルのダイヤグラムをそれぞれ示す。この分子は、Cl 原子を含んでいるので、回転スペクトルは、Cl 原子の核四極子相互作用により微細構造に分裂するが、報告されている核四極子結合定数⁷⁾により、 qQ_a 系列の分裂幅を計算すると、図 3 に示す範囲の遷移についてはこれを無視できる。一方、図 4 からわかるように、28~43 GHz 領域に入る b-type の高い準位間の遷移は、 rP_b 系列のものである。図 1 に示したエネルギー準位の関係を考慮して、 ${}^rP_b(J, K)$ に対をなす、 ${}^qQ_a(J-1, K+1)$ または、 ${}^qQ_a(J, K)$ の遷移を選定した。28~43 GHz 領域では、表 1 に示すような遷移が観測対象になることがわかる。振幅約 20 V の qQ_a 枝に共鳴するラジオ波を加えながら rP_b 枝の計算値に近い領域で、二重共鳴スペクトルをさがした。この様子を図示すると、図 5 のようになる。すなわち、シュタルク変調法では ν_s 軸に b-type のスペクトルが多数密集して現われるのだが、二重共鳴分光法では、 ν_p 軸に示した周波数で、 ${}^qQ_a(J, K)$ の遷移をポンピングしながら測定するので、 ν_p と ν_s の交点、すなわち、共振条件を満たす場合のみスペクトルが現われる。この領域には、振動励起状態や、 ^{37}Cl 同位体によるものを含め、この他多数のスペクトルがあるのだ

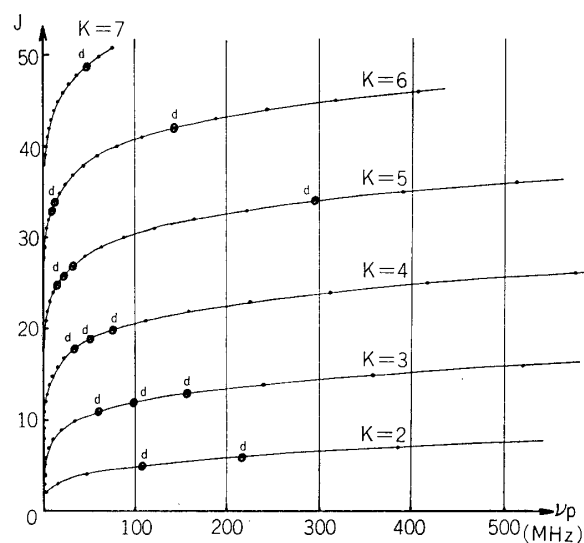
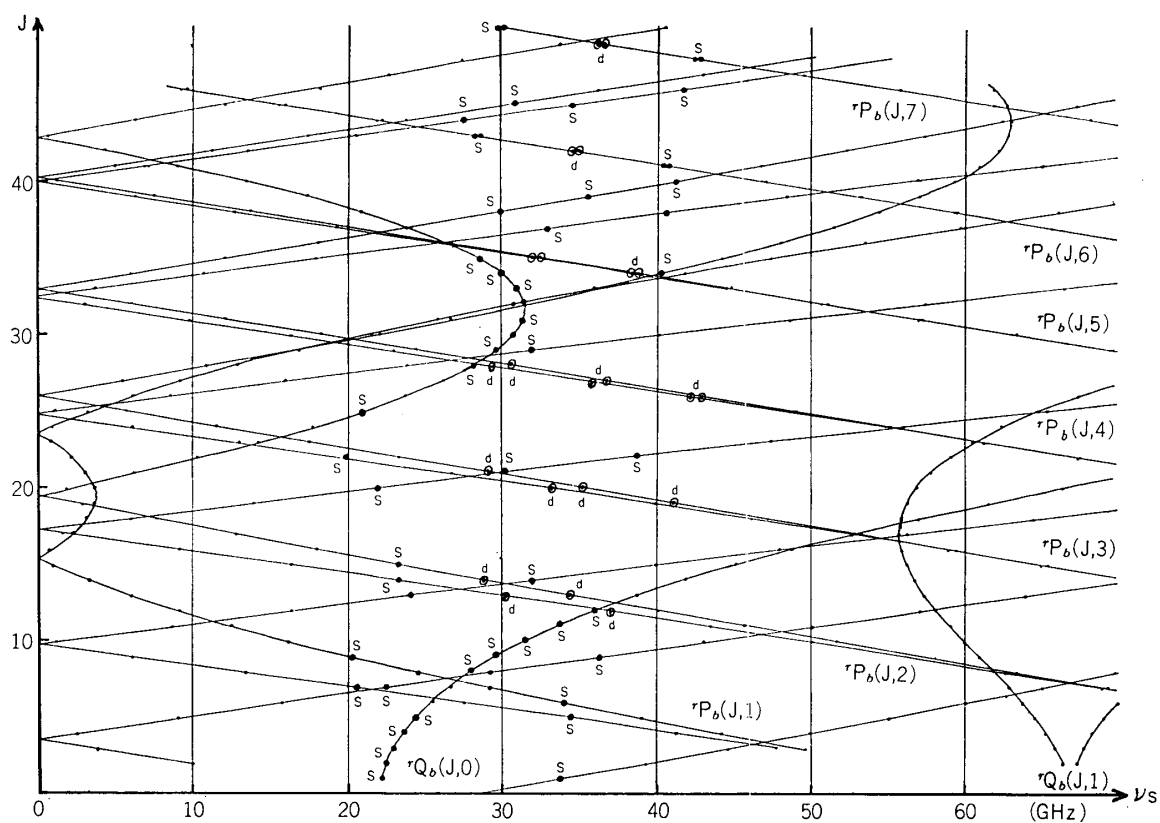


図 3 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ の Q 枝: a-type
d: ポンピングした遷移

図 4 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ の b-type の遷移

d: 二重共鳴法によって帰属した遷移

s: シュタルク変調法で測定した遷移

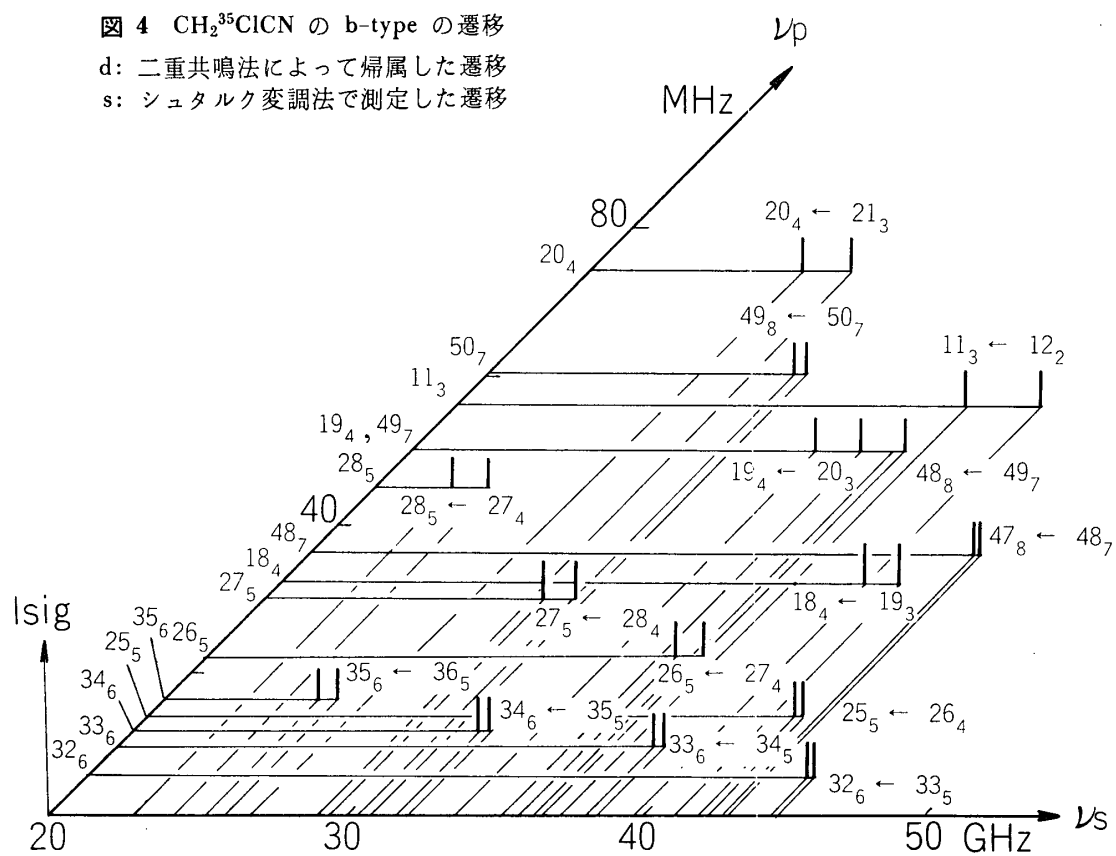


図 5 二重共鳴スペクトルの二次元表示

 J_k : ラジオ波によりポンピングした Q 枝

表 1 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ の RF-MW 二重共鳴法により帰属したスペクトル

pumped transition $J' \leftarrow J$	$\nu_P^{\text{a)}}$	$V_{P-P}^{\text{b)}}$	observed transition $J' \leftarrow J$ $F' \leftarrow F$	$\nu_{\text{obs}}^{\text{a)}}$
$11_{38} \leftarrow 11_{39}$	58.29	35.	$11_{39} \leftarrow 12_{210} \begin{cases} 19/2 \leftarrow 21/2 \\ 25/2 \leftarrow 27/2 \\ 21/2 \leftarrow 23/2 \\ 23/2 \leftarrow 25/2 \end{cases}$	37 117.97 37 117.06
$12_{39} \leftarrow 12_{310}$	96.11	12.	$\begin{cases} 12_{310} \leftarrow 13_{211} \begin{cases} 21/2 \leftarrow 23/2 \\ 27/2 \leftarrow 29/2 \\ 23/2 \leftarrow 25/2 \\ 25/2 \leftarrow 27/2 \end{cases} \\ 12_{310} \leftarrow 13_{212} \begin{cases} 25/2 \leftarrow 27/2 \\ 23/2 \leftarrow 25/2 \\ 27/2 \leftarrow 29/2 \\ 21/2 \leftarrow 22/2 \end{cases} \end{cases}$	30 359.64 30 358.21 34 484.91 34 482.98
$13_{310} \leftarrow 13_{311}$	154.72	17.	$13_{310} \leftarrow 14_{213} \begin{cases} 27/2 \leftarrow 29/2 \\ 25/2 \leftarrow 27/2 \\ 29/2 \leftarrow 31/2 \\ 23/2 \leftarrow 25/2 \end{cases}$	28 894.99 28 892.94
$18_{414} \leftarrow 18_{415}$	32.80	40.	$18_{414} \leftarrow 19_{317} \dots\dots$	41 312.97
$19_{415} \leftarrow 19_{416}$	50.12	30.	$\begin{cases} 19_{415} \leftarrow 20_{318} \dots\dots \\ 19_{416} \leftarrow 20_{316} \dots\dots \end{cases}$	35 292.21 33 364.07
$20_{416} \leftarrow 20_{417}$	73.93	10.	$20_{416} \leftarrow 21_{319} \begin{cases} 41/2 \leftarrow 43/2 \\ 39/2 \leftarrow 41/2 \\ 43/2 \leftarrow 45/2 \\ 37/2 \leftarrow 39/2 \end{cases}$	29 300.61 29 300.15
$25_{520} \leftarrow 25_{521}$	14.65	30.	$\begin{cases} 25_{521} \leftarrow 26_{422} \dots\dots \\ 25_{520} \leftarrow 26_{423} \dots\dots \end{cases}$	42 290.95 42 877.11
$26_{521} \leftarrow 26_{522}$	21.0	—	$\begin{cases} 26_{522} \leftarrow 27_{423} \dots\dots \\ 26_{521} \leftarrow 27_{424} \dots\dots \end{cases}$	35 921.66 36 707.40
$27_{522} \leftarrow 27_{523}$	31.32	30.	$\begin{cases} 27_{523} \rightarrow 28_{424} \dots\dots \\ 27_{522} \leftarrow 28_{425} \dots\dots \end{cases}$	29 490.75 30 531.84
$34_{529} \leftarrow 34_{530}$	298.07	25.	$\begin{cases} 33_{628} \leftarrow 34_{529} \dots\dots \\ 33_{627} \leftarrow 34_{530} \dots\dots \end{cases}$	38 208.99 38 504.19
$34_{628} \leftarrow 34_{629}$	11.14	12.	$\begin{cases} 34_{629} \leftarrow 35_{530} \dots\dots \\ 34_{628} \leftarrow 35_{531} \dots\dots \end{cases}$	31 873.51 32 264.66
$42_{636} \leftarrow 42_{637}$	134.98	15.	$\begin{cases} 41_{735} \leftarrow 42_{636} \dots\dots \\ 41_{734} \leftarrow 42_{637} \dots\dots \end{cases}$	34 154.55 34 293.52
$49_{742} \leftarrow 49_{743}$	43.63	25.	$\begin{cases} 48_{841} \leftarrow 49_{742} \dots\dots \\ 48_{840} \leftarrow 49_{743} \dots\dots \end{cases}$	36 485.45 36 533.17

a) Units are in MHz.

b) The peak-to-peak voltage of the radio frequency used for the pumping.
Units are in volts.

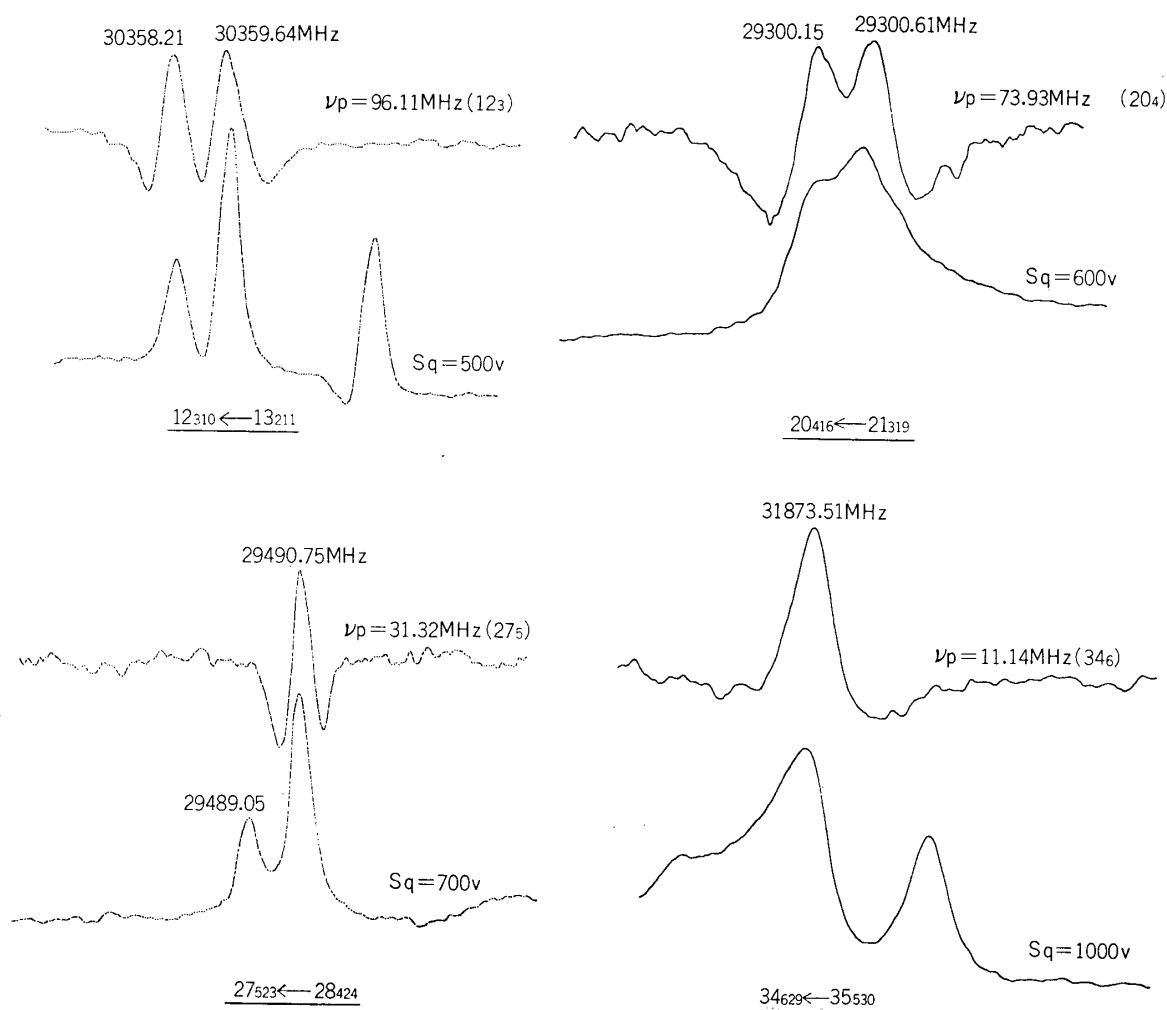
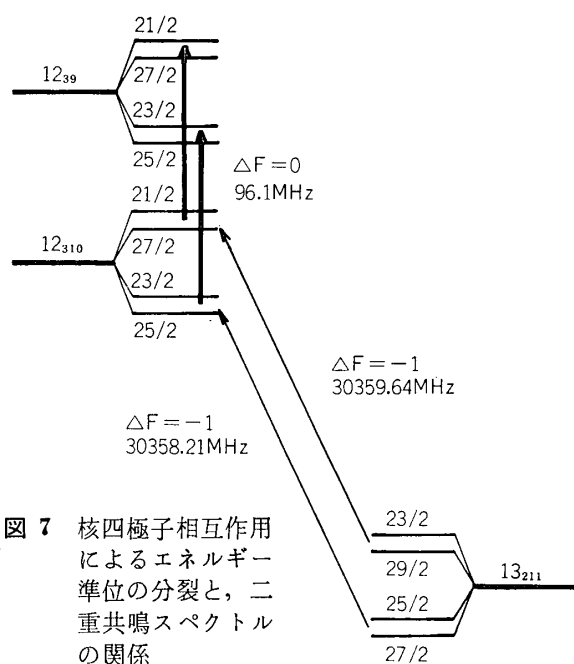
図 6 $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ の RF-MW 二重共鳴スペクトルとシュタルク変調スペクトル

図 7 核四極子相互作用によるエネルギー準位の分裂と、二重共鳴スペクトルの関係

が、これ等は現われず、目的とするものだけを、選択的に観測できるのである。

測定したスペクトルのうち、 $12_{310} \leftarrow 13_{211}$ 、 $20_{416} \leftarrow 21_{319}$ 、 $27_{523} \leftarrow 28_{424}$ 、 $34_{629} \leftarrow 35_{530}$ 等を図6に示す。図中に示したシュタルク変調方式で測定したものと対応させると、隣接した他の遷移と明瞭に識別できることがわかる。 $12_{310} \leftarrow 13_{211}$ や、 $20_{416} \leftarrow 21_{319}$ では、核四極子相互作用によるスペクトルの分裂が見られる。これは、図7に示す 12_{39} 、 12_{310} 、 13_{211} 、 13_{210} のエネルギー準位の関係からわかるように、a-typeのQ枝は $\Delta F=0$ の遷移確率が大いので、96.1 MHzのラジオ波で4つの微細構造の準位がポンピングされるのに対し、マイクロ波領域のP枝は、 $\Delta F=-1$ の遷移が強く、これが、 $(F=21/2 \leftarrow 23/2, 27/2 \leftarrow 29/2)$

と、($F=23/2 \leftarrow 25/2$, $25/2 \leftarrow 27/2$) の微細構造に分裂しているからである。これに対し、 $27_{523} \leftarrow 28_{424}$, $36_{629} \leftarrow 35_{530}$ においては、この分裂幅が小さいため重なって、1本のスペクトルになる。

こうして測定した高い回転準位間の二重共鳴スペクトルを表1に示す。表中の遷移周波数は、(1)式の($\nu_p^0 - \nu_p$)の項による誤差をさけるため、併用したシュタルク変調方式を用いて測定した値である。

次に、二重共鳴法で帰属できない遷移について、シュタルク変調方式を用いて、帰属を進めた。まず低い準位間の遷移周波数と、二重共鳴法で帰属した遷移周波数を用い、回転定数と遠心力歪定数について、最小2乗法による最適化をはかり、これ等の値の精度を向上させた。次に、これを用いて、図4に示す各系列の遷移周波数を算出し、スペクトルを測定したのであるが、実測値との一致

はきわめて良かった。スペクトル線は、核四極子相互作用により2本ないし4本に分裂しているものが多く、この分裂幅を計算値に対応させて帰属の正しさを確認することができた。図4には、こうして、帰属した遷移の回転準位をdとsの記号で示してある。dは、二重共鳴法によるもの、sは、シュタルク変調法によるものである。

正確な遠心力歪定数を決定するに当っては、実測される遷移周波数が、Cl原子の核四極子結合相互作用の摂動を受けているので、この効果を取除いた遷移周波数を算出しなければならない。この分子は、C-Cl結合軸とa軸との角度が、 38° となるので、核四極子結合定数の非対角要素 χ_{ab} の値が大きくなる。 χ_{aa} , χ_{bb} の値から、これを見積ると、 χ_{ab} の値は、70 MHz程度となるので、(ee)-(oe), (eo)-(oo)のエネルギー準位間に偶然縮重があると、この寄与を考慮せねばならな

表2 核四極子相互作用の微細構造と核四極子結合定数 (単位: MHz)

$J'K'_{-1}K'_{+1} \leftarrow JK_{-1}K_{+1}$	$F' \leftarrow F$	ν_{obs}	ν_{calc}
$1_{10} \leftarrow 1_{01}$ (22 422.32) ^{a)}	3/2 — 3/2	22 437.42	22 437.51
	3/2 — 5/2	22 428.75	22 428.81
	5/2 — 3/2	22 427.12	22 427.12
	3/2 — 1/2	22 421.86	22 421.86
	5/2 — 5/2 } 1/2 — 3/2 }	22 419.15 ^{b)}	{ 22 418.98 22 418.52
	1/2 — 1/2		22 403.33
		22 403.34	22 403.33
$2_{11} \leftarrow 2_{02}$ (22 727.80) ^{a)}	5/2 — 5/2	22 735.33	22 735.21
	3/2 — 5/2 } 7/2 — 5/2 }	22 734.18 ^{b)}	{ 22 734.06 22 733.61
	7/2 — 7/2		22 724.84
	3/2 — 1/2	22 719.17	22 719.03
	1/2 — 1/2	22 719.33	22 717.43
$5_{14} \leftarrow 5_{05}$ (24 625.35) ^{a)}	11/2 — 11/2	24 629.76	24 629.82
	9/2 — 9/2	24 627.68	24 628.22
	13/2 — 13/2	24 622.51	24 622.56
	7/2 — 7/2	24 620.43	24 620.51
$\chi_{aa} = -34.8 \pm 1.5$ MHz			
$\chi_{bb} = -6.4 \pm 0.9$ MHz			
$\chi_{cc} = 41.2 \pm 0.6$ MHz			

a) Unperturbed transition frequency.

b) These are omitted in the least squares fitting.

表 3 回転定数と遠心力歪定数を決定した遷移 (単位: MHz)

$J'K'_{-1}K'_{+1} \leftarrow JK_{-1}K_{+1}$	$\nu_{\text{unp}}^{\text{a)}}$	$\nu_{\text{calc}}^{\text{b)}}$	$\delta^{\text{c)}}$	$J'K'_{-1}K'_{+1} \leftarrow JK_{-1}K_{+1}$	$\nu_{\text{unp}}^{\text{a)}}$	$\nu_{\text{calc}}^{\text{b)}}$	$\delta^{\text{c)}}$
3 0 3 2 0 2	17 985.17	17 985.14	0.04	14 3 11 15 2 14	23 406.25	23 406.24	0.01
3 1 2 2 1 1	18 449.17	18 449.23	-0.05	25 2 24 24 3 21	21 248.68	21 248.66	0.02
4 0 4 3 0 3	23 965.80	23 965.65	0.15	28 2 27 27 3 24	28 669.53	28 669.57	-0.04
4 1 4 3 1 3	23 386.39	23 386.25	0.14	29 2 28 28 3 25	30 279.61	30 279.56	0.05
4 1 3 3 1 2	24 595.15	24 595.11	0.04	30 2 29 29 3 26	31 422.37	31 422.33	0.04
4 2 3 3 2 2	23 995.82	23 995.74	0.08	31 2 30 30 3 27	32 081.89	32 081.94	-0.05
4 2 2 3 2 1	24 026.47	24 026.49	-0.02	32 2 31 31 3 28	32 246.60	32 246.60	0.00
5 0 5 4 0 4	29 933.59	29 933.77	-0.18	33 2 32 32 3 29	31 908.89	31 908.90	-0.01
5 1 5 4 1 4	29 226.79	29 226.94	-0.15	34 2 33 33 3 30	31 065.75	31 065.79	-0.04
5 1 4 4 1 3	30 737.67	30 737.62	0.05	35 2 34 34 3 31	29 718.59	29 718.50	0.09
5 2 4 4 2 3	29 990.51	29 990.52	-0.01	36 2 35 35 3 32	27 872.20	27 872.26	-0.06
5 2 3 4 2 2	30 051.77	30 051.94	-0.17	19 4 16 20 3 17	33 364.07	33 364.18	-0.11
6 0 6 5 0 5	35 886.55	35 886.50	0.05	21 4 18 22 3 19	19 996.86	19 996.95	-0.09
6 1 6 5 1 5	35 063.88	35 063.82	0.06	29 3 26 28 4 25	32 013.78	32 013.76	0.02
6 2 5 5 2 4	35 982.66	35 982.55	0.11	18 4 14 19 3 17	41 312.97	41 312.91	0.06
6 2 4 5 2 3	36 089.64	36 089.82	-0.18	19 4 15 20 3 18	35 295.21	35 295.12	0.09
7 2 5 6 2 4	42 142.25	42 142.37	-0.12	20 4 16 21 3 19	29 300.38	29 300.39	-0.01
1 1 0 1 0 1	22 422.32	22 422.27	0.05	32 3 30 31 4 27	31 755.44	31 755.43	0.01
2 1 1 2 0 2	22 727.80	22 727.84	-0.04	33 3 31 32 4 28	36 416.64	36 416.59	0.05
3 1 2 3 0 3	23 192.05	23 191.93	0.12	34 3 32 33 4 29	40 831.24	40 831.19	0.05
4 1 3 4 0 4	23 821.35	23 821.38	-0.03	25 5 21 26 4 22	42 290.95	42 290.99	-0.04
5 1 4 5 0 5	24 625.35	24 625.22	0.13	26 5 22 27 4 23	35 921.66	35 921.77	-0.11
8 1 7 8 0 8	28 203.38	28 203.28	0.10	37 4 33 36 5 32	33 041.42	33 041.50	-0.08
9 1 8 9 0 9	29 832.95	29 833.01	-0.06	38 4 34 37 5 33	40 767.03	40 767.04	-0.01
11 1 10 11 0 11	33 844.34	33 844.38	-0.04	26 5 21 27 4 24	36 707.40	36 707.26	0.14
12 1 11 12 0 12	36 257.64	36 257.67	-0.03	27 5 22 28 4 25	30 531.83	30 531.84	-0.01
7 0 7 6 1 6	22 551.59	22 551.60	-0.01	38 4 35 37 5 32	30 394.89	30 394.98	-0.09
8 0 8 7 1 7	29 390.08	29 390.01	0.07	39 4 36 38 5 33	36 213.75	36 213.81	-0.06
9 0 9 8 1 8	36 291.59	36 291.60	-0.01	40 4 37 39 5 34	41 931.54	41 931.51	0.03
6 2 5 7 1 6	20 652.43	20 652.53	-0.10	33 6 28 34 5 29	38 208.98	38 209.11	-0.13
13 1 12 12 2 11	24 256.76	24 256.76	0.00	45 5 40 44 6 39	34 907.20	34 907.21	-0.01
5 2 3 6 1 6	34 131.48	34 131.51	-0.03	44 5 39 43 6 38	27 819.48	27 819.48	0.00
6 2 4 7 1 7	29 325.04	29 325.10	-0.06	46 5 41 45 6 40	42 128.49	42 128.46	0.03
7 2 5 8 1 8	24 743.88	24 743.88	0.00	33 6 27 34 5 30	38 504.19	38 504.13	0.06
8 2 6 9 1 9	20 410.09	20 410.15	-0.06	34 6 28 35 5 31	32 264.66	32 264.57	0.09
12 3 10 13 2 11	30 358.92	30 358.86	0.06	45 5 41 44 6 38	30 636.10	30 636.16	-0.06
13 3 11 14 2 12	23 435.13	23 435.13	0.00	46 5 42 45 6 39	36 897.64	36 897.56	0.08
20 2 18 19 3 17	22 091.30	22 091.35	-0.05	40 7 34 41 6 35	40 437.20	40 437.13	0.07
21 2 19 20 3 18	30 361.56	30 361.55	0.01	41 7 35 42 6 36	34 154.54	34 154.63	-0.09
22 2 20 21 3 19	38 813.86	38 813.78	0.08				

$J'K'-1K'+1 \leftarrow JK-1K+1$	$\nu_{\text{unp}}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{calc}}^{\text{b)}$	$\delta^{\text{c)}$
40 7 33 41 6 36	40 542.11	40 542.11	0.00
41 7 34 42 6 37	34 293.52	34 293.59	-0.07
48 8 41 49 7 42	36 485.45	36 485.66	-0.21
49 8 42 50 7 43	30 222.46	30 222.58	-0.12
47 8 39 48 7 42	42 764.60	42 764.57	0.03
48 8 40 49 7 43	36 533.22	36 533.04	0.18
49 8 41 50 7 44	30 284.98	30 284.85	0.13

a) Unperturbed transition frequencies.

b) Calculated transition frequencies.

c) $\delta = \nu_{\text{unp}} - \nu_{\text{calc}}$

い^{9,10)}. しかし, $1_{10}-1_{01}$, $2_{11}-2_{02}$ や, $5_{14}-5_{05}$ では, この寄与を無視できると考えられるので, 表 2 に示すような微細構造の遷移周波数から, 一次の摂動論⁹⁾を用いて, 核四極子結合定数を, $\chi_{bb} = -6.4 \pm 0.9$ MHz, $\chi_{cc} = 41.2 \pm 0.6$ MHz と決定した. 分裂を示すスペクトル線に対しては, 一次の摂動論により, 補正を加えたが, 分裂を示さないものについては, 測定値をそのまま無摂動の遷移周波数とした. この結果を表 3 に示す. なお, 低い準位間のスペクトルは, N 原子の核四極子相互作用により幅広くなっていたが, これによる分裂は観測できなかったのこの効果は無視した.

3-2. 遠心力歪定数

表 3 の結果を用いて, 遠心力歪定数の解析を行なった. Watson の 6 次の遠心力歪効果を含めたハミルトニアン¹¹⁾は, 次のように示される.

$$\begin{aligned}
 H = & \tilde{A}P_z^2 + \tilde{B}P_x^2 + \tilde{C}P_y^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 \\
 & - 2\delta_J P^2 P_{xy}^2 - \delta_J \{P_z^2 P_{xy}^2 + P_{xy}^2 P_z^2\} \\
 & + H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 \\
 & + 2h_J P^4 P_{xy}^2 + h_{JK} P^2 \{P_z^2 P_{xy}^2 + P_{xy}^2 P_z^2\} \\
 & + h_K \{P_z^4 P_{xy}^2 + P_{xy}^2 P_z^4\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\text{ここで, } P_{xy}^2 = P_x^2 - P_y^2 \quad (4)$$

である.

まず, 近似的な回転定数と遠心力歪定数を用いて, (3) 式のハミルトニアンを直接対角化し, 遷移周波数を計算する. 次に, これと実測したものとの一致が良くなるように, 最小 2 乗法を用いて⁴⁾,

回転定数 \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} , 4 次の遠心力歪定数, Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K , 6 次の遠心力歪定数 H_J , H_{JK} , H_K , h_J , h_{JK} , h_K 等を修正する. これを繰返して, 真の値に収束させるのであるが, この計算は, 東京工芸大学電算機室の OKITC SYSTEM 50/40 を用いて行なった. まず, 4 次の項まで考慮して, 最小 2 乗法による最適化を行なった. しかし, 高い準位間の遷移で一致が悪くなるので, Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , の高次項に当る H_J , H_{JK} , H_K を含めて再度計算を行なうと, 標準偏差が, 測定誤差の範囲に入ることがわかった. さらに, h_J , h_{JK} , h_K 等の 6 次の非対角項を加えても, 標準偏差は収束せず, 算出された値は, 誤差と同じ次数の値となったので, これ等非対角項を, 無視した. H_{KJ} については, $K=8$ までの遷移しか測定していないので, この寄与は小さいと考え無視した.

こうして, 表 3 に示す 88 本のスペクトル線から, $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ の振動基底状態の回転定数と遠心力歪定数を表 4 に示すように決定した. この値により計算した遷移周波数と, 実測値との差は, 表 3 の最後の列に示してあるように小さく, これから計算される標準偏差 88 kHz は, 測定誤差の範囲に入る. ここで決定した回転定数と, 遠心力歪定数の誤差より生じる遷移周波数の偏差値を

表 4 振動基底状態の回転定数と遠心力歪定数

	$\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$		
\tilde{A}	25	271.372	$\pm 0.013^{\text{a)}$ MHz
\tilde{B}	3	150.761	± 0.002
\tilde{C}	2	848.447	± 0.002
Δ_J		1.7001	± 0.0074 kHz
Δ_{JK}		-54.15	± 0.18
Δ_K		751.0	± 1.1
δ_J		0.34949	± 0.00046
δ_K		6.717	± 0.035
H_J		-0.0157	± 0.0019 Hz
H_{JK}		-0.847	± 0.061
H_K		63.5	± 5.6
st. dev.			88 kHz

a) Errors are one standard deviation.

$J \leq 50$ の範囲で求めると、最大の偏差値を与えるものでも 3 MHz 以下で、大部分のものは 1 MHz 以下となった。さらに高い精度を必要とする場合や、6 次の非対角項の値を決定するには測定領域を拡大して、他の系列の遷移周波数を測定せねばならないが、ずれの大きなものでも数 MHz の範囲に実測値が入ると予想できるので、隣接するスペクトルによって帰属に任意性が生じることは無いであろう。

4. 結 論

ここで測定した $\text{CH}_2^{35}\text{ClCN}$ のような双極子モーメントの μ_a 成分と μ_b 成分を有する非対称コマ分子は、多種多様なものがあって、8.2~40 GHz の領域のシュタルク変調マイクロ波分光器を用いて、マイクロ波スペクトルが測定され回転定数の決定されているものが多い。しかし、ミリ波分光の行なわれているものは少なくまた、センチ波領域に現われる多数の高い回転準位の P 枝を帰属することも行なわれていないので、基本的な分子種を除いて、遠心力歪定数の知見が、得られているものの数は少ない。高い回転準位間のスペクトルをシュタルク変調法で測定すると、低い回転準位間のものと違って、シュタルク成分が明瞭に分離しないので、図4に示すような複雑なパターンを示す場合は、類似のシュタルク効果を示すものが多数現われ帰属することは容易ではない。しかし、ここで示したように、RF-MW 二重共鳴分光法を用いると、限られた周波数領域のス

ペクトルを無駄なく使って、この問題点を解決できる。さらにシュタルク電極に加えるラジオ波の周波数領域を拡大すると、それだけ適用範囲も広がる。

文 献

- 1) W. Gordy and R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", *Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Part II*, p. 205, edited by W. West (John Wiley & Sons, New York 1970).
- 2) E. D. Hinkley, K. W. Nill, and F. A. Blum, "Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules", *Topics in Applied Phys., Vol. 2*, p. 127, edited by H. Walther (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1976) K. Shimoda, *ibid.*, p. 198.
- 3) M. Takami and M. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4089 (1980).
- 4) K. Yamada and M. Winnenwischer, *Z. Naturforsch.*, **31a** 131 (1976).
- 5) F. J. Wodarczyk and E. B. Wilson, *J. Mol. Spectrosc.*, **37**, 445 (1971).
- 6) M. Suznki, A. Guarnieri and H. Dreizler, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 1181 (1976).
- 7) K. Wada, K. Kikuchi, C. Matsumura, E. Hirota, and Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 337 (1961).
- 8) R. Schwarz, H. Dreizler and A. Guarnieri, *Z. Naturforsch.*, **30a**, 180 (1975).
- 9) J. K. Bragg, *Phys. Rev.*, **74**, 533 (1948).
- 10) M. Suznki and A. Guarnieri, *Z. Naturforsch.*, **31a**, 1242 (1976).
- 11) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1935 (1967).