

リン原子を含む短寿命分子のマイクロ波分光

総合研究大学院大学

数物科学研究科 構造分子科学専攻

平 尾 強 司

理学博士

平成八年度

目次

| | |
|---|----|
| 1. 序論 | 1 |
| 1. 短寿命分子の高分解能分光法 | 1 |
| 1. 1 化学反応と短寿命分子種 | 1 |
| 1. 2 短寿命分子種の分光研究と関連分野 | 2 |
| 1. 3 マイクロ波分光法 | 3 |
| 2. リン原子を含む短寿命分子 | 6 |
| 2. 1 窒素とリンの化学的対比 | 6 |
| 2. 2 ホスフィンの酸化反応中間体 | 7 |
| 3. 非対称コマラジカルの回転遷移 | 9 |
| 3. 1 非対称コマラジカルの微細相互作用 | 9 |
| 3. 2 非対称コマラジカルの超微細相互作用 | 10 |
| 3. 3 分子の対称性と回転スペクトルの超微細分裂 | 11 |
| 2. 実験装置 | 17 |
| 参考文献、図 | |
| 3. H_2PO のマイクロ波スペクトルと分子構造 | 21 |
| 1. 序論 | 21 |
| 2. 実験 | 24 |
| 2. 1 $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルの検出と同定 | 24 |
| 2. 2 $\text{H}_2\text{P}^{18}\text{O}$ の回転スペクトル | 26 |
| 3. 解析 | 28 |
| 3. 1 角運動量の結合様式 | 28 |
| 3. 2 ハミルトニアン、特に ac 非対角項について | 28 |
| 3. 3 スペクトル線の帰属 | 31 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 4. 議論 | 33 |
| 4. 1 H_2PO の生成条件 | 33 |
| 4. 2 H_2PO の r_0 構造 | 34 |
| 4. 3 H_2PO の電子励起状態 | 34 |
| 4. 4 H_2PO の核スピンの主軸 | 36 |
| 4. 5 H_2PO のスピン密度 | 36 |
| 4. 6 H_2PO の超微細相互作用定数 | 37 |
| 5. まとめ | 39 |
| 参考文献、図表 | |
| 4. PD_2 のマイクロ波スペクトル | 67 |
| 1. 序論 | 67 |
| 2. 実験 | 69 |
| 3. 解析と結果 | 71 |
| 4. 議論 | 73 |
| 4. 1 核スピン-回転相互作用定数 | 73 |
| 4. 2 重水素核による超微細相互作用 | 74 |
| 4. 3 中心原子のスピン密度 | 74 |
| 5. まとめ | 77 |
| 参考文献、図表 | |
| 5. まとめ | 97 |
| 謝辞 | |

1. 序論

1. 短寿命分子の高分解能分光法

1. 1 化学反応と短寿命分子種

化学反応は、化合物の結合の切断、再形成により別の化合物を生成する過程である。化学反応は、人為的なものや自然界のものまで広く存在しているが、多くの反応の詳細についてはいまだに未知の部分が多い。反応中間体は、化学反応の途中で一時的に生成する活性な化合物であり、その反応や、構造、特性は、化学反応を解明する重要な手がかりである。

化学反応は、出発化合物が同じであっても、反応物の相対比率、あるいは反応系の物理的条件（温度、圧力、外からのエネルギーの供給の有無等）などにより生成する反応中間体が異なるため、生成速度や生成物の量などが異なってくる。実際の反応条件下での反応中間体を生成し、その構造、寿命、生成条件などの情報を得ることは、反応を単なる化学式の移り変わりとして捕らえていたものを、より実際的なミクロの分子レベルの推移として詳細に追うことを可能にする。

高分解能分光法は、短寿命分子種（反応中間体）の同定と、その物理的性格づけを行う有力な手法である。気相中での反応中間体の同定は、従来の反応経路の再検討を提言する。さらに、実験室の分光法による反応中間体の研究成果は、地球の大気圏、星間空間などの、地上とは異なった特殊な環境での化学反応の研究に役立つ。

1. 2 短寿命分子種と分光研究

反応中間体のうち、結合が不完全なもの（不対電子を持つもの）、いわゆるフリーラジカルは、二十世紀初頭にはすでにその存在が認められて

いた。¹ しかし、反応中間体は通常の実験条件では他の化合物と反応しやすいため、一般に寿命が短く化学的には不安定である。そのため、実験系における反応中間体の濃度は低く、通常の化学的手法による識別は困難である。反応中間体を見る実験的方法としては、質量分析法や分子分光法などが挙げられるが、特に各種波長帯にわたる様々な分光法は、短寿命分子種を物理的に明らかにする方法であり、短寿命分子種の分子構造や寿命、生成条件などを与える。

簡単な短寿命分子種の分光学的研究例は、1920～1930 年代の発光スペクトルの研究から始まる。より寿命の短い分子の分光を可能にし、また分解能が画期的に向上したのは、1940 年代に閃光光分解法が導入されてからである。その後、熱分解、光分解、放電分解等の短寿命分子の生成方法が試みられ、^{1,2} 短寿命分子、フリーラジカルはマイクロ波から紫外線、X 線まであらゆる波長領域での分光の対象となってきた。

フリーラジカルでは、不対電子の存在により引き起こされる微細・超微細相互作用をはじめとする数々の相互作用が分子の運動に影響を与える。これらの相互作用は分子全体の運動に比べてエネルギー的に小さく、それらを測定するには高い分解能をもつ分光器が必要である。

気相におけるフリーラジカルを研究する分光学的手法としては、先に述べた可視、紫外領域の分光法に加えて、1960 年ごろより活発に行われている電子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance, ESR)、² 本研究でも使用したマイクロ波分光法、レーザー磁気共鳴分光法 (Laser Magnetic Resonance, LMR)、レーザー誘起分光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF)、光-光、光-マイクロ波二重共鳴レーザー分光法³ などがある。

ESR 分光は、フリーラジカルに外部磁場を印加し、Zeeman 効果により生じた副準位間に相当するマイクロ波を共鳴させる分光法である。この分光法は、主に液相または固相で適用されていたが、気相分子にも適用できることが Radford により示された。⁴ ESR 分光では、ラジカルの微細・超微細相互作用をスペクトルの分裂として測定でき、Zeeman 効果を解明

することで分子の g 因子を決定できる。

一方 LMR 分光は、回転あるいは振動準位の Zeeman 効果を利用した磁気共鳴分光法である。LMR 分光法の感度は非常に高く、例えば Evenson らは、OH ラジカルを測定した際に使用した遠赤外レーザー分光器の感度を検出可能最小密度として 10^6 個/cm³ を得た。⁵ しかし、掃引できる外部磁場の大きさが限られ（波数にして $1\sim 2\text{cm}^{-1}$ 程度）、測定の対象となる分子の静磁場での遷移エネルギー差がレーザー光の波長にほぼ一致している必要があることや、Zeeman 効果の高次項までも考慮する必要があるため、詳細な解析を行っても静磁場の回転準位の精度を Gauss 以下まで決定できないことなどが難点である。

いずれの分光法も、気相分子の構造に関する情報を与えてくれるが、外場のない状態でのフリーラジカルの回転準位や超微細相互作用定数を、同時にかつ精度よく決定する方法としては分解能が不十分なことが多い。

1. 3 マイクロ波分光法

マイクロ波分光法は、永久双極子モーメントをもつ気体分子にのみ適用できる。周波数分解能と検出感度がきわめて高いため、短寿命分子種の構造の研究が可能になる。検出感度は吸収セル内の圧力が 10mTorr 程度の場合、ミリ波・サブミリ波領域での検出可能最小密度にして 10^7 個/cm³、濃度にして数十～数 ppb にまで到達している。

典型的なマイクロ波スペクトルの半値幅は数百 kHz と狭い。この分解能は、後述する回転スペクトルの微細・超微細構造（数百～数 MHz）の分離を可能にする（微細・超微細構造が与える知見については後述する）。

現在使用されるマイクロ波分光器の方式としては、Stark 変調分光器などの分子変調分光器、光源変調分光器、Fourier 変換分光器などがある。そのうち、古くから用いられてきた Stark 変調法は、比較的大きい双極子モーメントをもつ分子にのみ適用可能であること、導波管セルを使用するのでマイクロ波の減衰が大きい高周波数領域では使用できないことや、

吸収セルの外部で分子を生成させることなどにより、短寿命分子の分光法としては不適當である。

Fourier 変換法は、分解能、感度ともに先述の Stark 変調型分光器よりもよい。重い分子の回転スペクトルや分子の超微細分裂の測定に適している。また、超音速分子ビーム法と組み合わせることで、van der Waals 分子等の短寿命分子の回転スペクトルの測定も可能である。しかしこの方法は、ミリ波・サブミリ波領域での良質なパルス形成が技術的に困難であること、短時間での広範囲の周波数領域の測定が困難であることなどにより、ミリ波・サブミリ波領域での分光には用いられない。

一方、周波数変調法は、サブミリ波領域までの高い周波数まで適用できる方法である。分子の吸収強度は遷移周波数の二、三乗に比例するので、周波数が高くなるに従い実効的感度を高くできる。従って、特に軽い短寿命分子の回転スペクトルの測定に適している。またマイクロ波領域では、測定セル中での放電分解法などと組み合わせることで短寿命分子の研究も可能になる。

マイクロ波分光法による短寿命分子種の研究は、1970 年代以降に活発になった。マイクロ波分光法を利用した初めての短寿命分子種の測定は、1955 年の Townes らによる OH ($X^2\Pi_1$) の A -型二重項間の遷移である。⁶ 彼らは、吸収セルの外部で水蒸気を放電し、その生成物を吸収セルに導いて Zeeman 変調型分光器 (吸収係数にして $\sim 10^{-8}\text{cm}^{-1}$ の検出感度をもつ) で測定した。その十年後、二例目にあたる SO ($X^3\Sigma^-$) の検出が報告された。^{7,8} Powell と Lide⁷ は、酸素をマイクロ波放電し、OCS や H₂S と反応させ SO を生成し、Stark 変調型分光器によりセンチ波領域の回転遷移を測定した。一方 Winnewisser ら⁸ は、放電管に SO₂ を導入して放電させ、生成物を吸収セルに導き、ミリ波領域における SO の回転スペクトルを直接検出 (video 検出) した。当時 OH や SO が測定できたのは、これらの分子の寿命が比較的長く (OH: 1/3s、SO: 1s)、吸収セルの外部で分子を生成させた後、セル内に十分な量の分子を送り込めたからである。この

後の 1973 年に Woods は、ガラスでできた管状の自由空間型セルと直流グロー放電を組み合わせた短寿命分子、特にイオン種の測定に適した方法を提案した。⁹ この方法は、短寿命分子種の効率的、かつ定常的な生成が可能にし、寿命が数百 μs 程度の分子種についてもマイクロ波分光法の適用が可能となった。¹⁰

2. リン原子を含む短寿命分子

2. 1 窒素とリンの化学的対比

リンは周期律表で V 族に属する元素であるが、同族の窒素と化学的特徴が全く異なる。例えば、リンの酸化物およびオキソ酸の化合物は、窒素のそれらに比べ種類も多く、酸化・重合などの反応性にも富む。

N_2O , NO , NO_2 等の酸化窒素系化合物 (NO_x) は、標準状態において安定に存在する。特に、 NO , NO_2 は不対電子を持ちながら、それらの空気中での反応は遅い。一方、これらに対応するリンの酸化物、 PO ,¹¹ PO_2 ,¹² P_2O^{13} (PO_x) は、重合により安定な P_4O_6 , $(\text{PO}_2)_n$, P_4O_{10} などに変化する。このため、 NO_x の存在は古くから広く知られているが、 PO_x については、近年高分解能分光によりようやくその存在が認められた。オキソ酸についても同様のことが言える。亜硝酸 (HNO_2)、硝酸 (HNO_3) はもちろん、 HNO についても高分解能分光で詳しく研究されている。¹⁴⁻¹⁷ しかし対応するリンの化合物の場合、気相での存在が確認されているのは HPO のみであり、¹⁸ HPO_2 , HPO_3 は近年固体アルゴン中における赤外分光法でその存在が確認された程度である。¹⁹ リンのオキソ酸で安定なのは P_4O_{10} が水和した際に生ずる混合物であり、これは単に水やオルトリン酸 (H_3PO_4) のみでなく、 H_3PO_2 , H_3PO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ などを含む複雑な系であることが知られている。

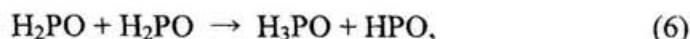
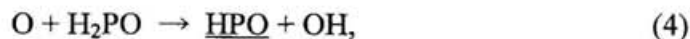
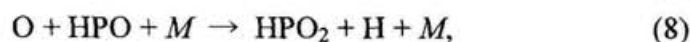
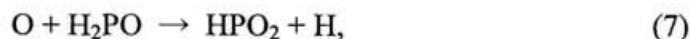
価電子の等しい窒素化合物に比べ、リンの化合物が多様に存在し、かつ反応性の高い理由として、例えばリンの化合物の方が電子励起状態のエネルギー準位が低くなることや、リンの $3d$ 原子軌道が存在する点などが指摘されている。しかし、 d 軌道の結合に関する寄与など不明瞭な場合が多い。この点に関する実験的報告が少ない理由は、含リン分子の高い反応性による、単純な含リン分子の検出の困難さにあり、これにより反応論や分光学・分子構造学の分野における研究が、窒素化合物の場合に比べ制限されてきた。

2. 2 ホスフィンの酸化反応中間体

ホスフィン (PH_3) はアンモニア (NH_3) の類似分子であるが、水素結合をもつ NH_3 にくらべ沸点は低く (240K と 184K)、常温では気体である。アンモニアの酸化反応については詳細な研究が数多く行われている。例えば、アンモニアと酸素原子が反応すると、始めに NH_2 と OH が生成し、 NO , HNO 等を経て、窒素、水などを生成する。²⁰ 一方ホスフィンの酸化反応過程については、多様な反応中間体を経て、最終的に P_4O_{10} と H_3PO_4 を中心とした混合物が生成することが知られている。しかし、その反応過程は、質量分析法や赤外マトリックス法、量子化学計算などにより研究されているのみであり、詳細には知られていない。

ホスフィンと酸素原子の反応系については、質量分析法²¹ と赤外マトリックス分光法¹⁹ を用いて研究されている。Hamilton と Murrells は、²¹ ホスフィンの濃度 $[\text{PH}_3]$ を一定にし、それとマイクロ波放電により生成させた酸素原子を濃度 $[\text{O}]$ を変化させながら反応させ、その反応生成物の量について質量分析器で調べた。この際、(a) $[\text{PH}_3] \leq [\text{O}]$ の場合では $[\text{O}]$ の増加に伴い $m/e=47, 48, 49, 50$ のピーク (それぞれ PO^+ , HPO^+ , H_2PO^+ , H_3PO^+ に相当) が増加し、(b) $[\text{PH}_3] \geq [\text{O}]$ ではこれらのピークが減少し、代わりに $m/e=63, 64$ のピーク (それぞれ PO_2^+ , HPO_2^+ に対応) が増加することが判明した。またホスフィンは酸素原子により僅かに分解し、 PH_2 , PH などが生成した。この結果から、Hamilton と Murrells は、主にホスフィンは酸素原子と反応し、始めに H_2PO を生成させ、これが酸素原子と反応してその他の反応中間体を生じるのではないかと主張した。すなわち、



(a) $[\text{PH}_3] \leq [\text{O}]$ (b) $[\text{PH}_3] \geq [\text{O}]$ 

ここで、下線が付いている分子種は気相中での存在が認められているものである (PO ,¹¹ PO_2 ,^{12,22} HPO^{18})。しかし、それ以外の分子種 (H_2PO , H_3PO , HPO_2) の存在は、固相中においては赤外マトリックス分光法^{19,23} により確認されているが、気相中において直接確認された例はない。またこの反応系の量子化学計算は報告されていない。

一方、ホスフィンの酸化反応中間体の分子構造については、 PH ,²⁴ PH_2 ,²⁴ PO ,²⁵ PO_2 ,^{26,27} HPO ,²⁸⁻³⁰ H_2PO ,³¹⁻³³ H_3PO ,^{34,35} HOPO^{36} など、多数の量子化学計算による報告があるが、電子数の少ない PH ,²⁴ PH_2 ,²⁴ PO^{25} などの場合を除き、その計算レベルは低い。しかし、先述のように高分解能分光法の適用例は少なく、ほとんどの分子は赤外マトリックス分光法により基準振動数が知られている程度であり、^{19,23} 精度の高い分子構造が得られていない。そのため、化学反応論のみならず分光学、分子構造論の上でもこれらの反応中間体に関する詳細な実験的研究が期待されている。

本研究では、酸化反応中間体のうちで、気相中におけるその存在が知られていなかった H_2PO についてマイクロ波分光法による研究を行い分子構造を精密に決定した。またリンを含む基本的なラジカルである PD_2 について、重水素置換に伴う微細・超微細相互作用に対する影響を検討した。これらの結果をそれぞれ対応する窒素化合物の場合と比較し、窒素、リンを含むラジカル種における分子構造論的差異について考察した。

3. 非対称コマラジカルの回転遷移^{3,37,38}

今回研究対象としている分子は非対称コマラジカルである。その純回転遷移を考える際には、閉殻分子の場合の回転項およびその遠心力歪みの項の他に、ラジカルが持つ不対電子の回転に対する影響を考慮する必要がある。それらは電子と回転の相互作用（微細相互作用）および電子と原子核の相互作用（超微細相互作用）に大別される。ここでは、非対称コマラジカルの回転遷移にみられる微細および超微細相互作用について概説する。

3. 1 非対称コマラジカルの微細相互作用

一般に不対電子をもつ分子では、不対電子の軌道角運動量と電子スピンの間の相互作用（スピン-軌道相互作用）、電子スピンと分子全体の回転で生じる磁場との間の相互作用（スピン-回転相互作用）、および電子スピンドおしの相互作用（スピン-スピン相互作用）の三種類の相互作用を生ずる。このいずれもが電子スピンの磁気的な相互作用であり、後述する核スピンによる磁気的相互作用に比べエネルギーが大きく、微細相互作用と呼ばれる。

スピン-軌道相互作用は、不対電子軌道の角運動量の主軸成分が厳密に量子化する場合のみ回転運動に寄与する。そのため、直線ラジカルや対称コマラジカルでは考慮しなくてはならない場合があるが、非対称コマラジカルでは軌道角運動量の主軸成分が保存されることはないので、スピン-軌道相互作用があらわには現れない。スピン-スピン相互作用は、電子スピンの磁気モーメントと他の電子スピンにより生じる磁場との相互作用であるため、電子スピン状態が三重項以上の時のみ考慮する必要がある。本研究で取り扱う H_2PO と PD_2 に限れば、いずれの場合も二重項非対称コマラジカルであるから、考慮する必要がない。

スピン-回転相互作用は、非対称コマラジカルのもっとも重要な微細相互作用である。そのハミルトニアンは回転と電子スピンの角運動量を用

いて次のように与えられる。

$$H_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (N_{\alpha} S_{\beta} + S_{\beta} N_{\alpha}) \quad (9)$$

スピン-回転相互作用は、二原子または多原子直線ラジカルの場合と同様に、直接的なスピンと回転の相互作用による部分と、他の電子励起状態との軌道-回転相互作用による二次摂動で扱われる部分とに分けられる。通常回転スペクトルから得られるスピン-回転相互作用定数はこれらを併せた実効的なものである。しかし、通常前者は後者に比べて無視できるほどに小さいため、スピン-回転相互作用定数 $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ は以下のように二次摂動により見積もることができる。³⁹

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = 4 \sum_n k_n \frac{\langle 0 | B_{\alpha\alpha} L_{\alpha} | n \rangle \langle n | A_{SO} L_{\alpha} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (10)$$

ここで、

$B_{\alpha\alpha}$: 回転定数, A_{SO} : スピン-回転相互作用定数,

L_{α} : 軌道角運動量演算子の α 軸成分,

$E_n - E_0$: 基底状態と n 番目の電子励起状態とのエネルギー差,

である。整数 k_n は一つの電子が励起して他の電子軌道に入る際、不對電子が存在する電子軌道に入る場合はその電子は下向きの電子スピンとなって入るので-1、空の軌道に入る場合は+1 になる。さらに、電子励起の際に分子骨格が変わらないとすると、

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} \approx 4 \sum_n k_n \frac{B_{\alpha\alpha} A_{SO} \langle 0 | L_{\alpha} | n \rangle \langle n | L_{\alpha} | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (11)$$

となる。

3. 2 非対称コマラジカルの超微細相互作用

ラジカルの超微細相互作用は原子の核スピンが関与する電磁氣的相互

作用である。一般には軌道角運動量と核スピンの相互作用（核スピン-軌道相互作用）、電子スピンの作る磁気双極子と核スピンの作る磁気双極子の間の相互作用（磁気双極子相互作用）、Fermi 接触項、核スピンの作る磁気双極子と分子全体の回転で生ずる磁場との相互作用（核スピン-回転相互作用）などがある。

磁気双極子相互作用は、原子核スピンとその周りの動径分布を持つ不対電子のスピンの相互作用である。磁気双極子相互作用の大きさは不対電子と原子核の距離 (r) の三乗に反比例するので、不対電子の角度分布を予想できれば不対電子の動径分布を示す目安を与える。

不対電子が原子の s 軌道に分布する場合、原子核中心 ($r=0$) においても不対電子が分布し、核スピンと相互作用する。これが Fermi 接触項である。

通常核スピン-回転相互作用は非常に小さい（数～数 10kHz）。しかし核スピンの磁気双極子が大きい場合は、核スピン-回転相互作用の項は無視できなくなる。この項は微細相互作用のスピン-回転相互作用に対応し、電子スピンを核スピンの置き換えればスピン-回転相互作用と同様の取り扱いができるので、電子励起状態に関する情報や回転の g 因子を見積もることが可能である（核スピン-回転相互作用に関しては第 4 章で議論する）。

3. 3 分子の対称性と回転スペクトルの超微細分裂

分子構造が予測されない場合でも、分子に含まれる等価な核スピンによる超微細分裂に基づいて、分子構造がどのような対称性を持つか推定することができる。ここでは等価な水素原子を含む H_2XY 型の平面ラジカル (C_{2v}) の回転スペクトルを例にとる。

水素核は Fermi 粒子 (Fermion) であり、一対の水素核の交換 (C_2 対称操作に対応) により全波動関数の符号の反転が要請される。Born-Oppenheimer 近似を仮定すると、 H_2XY 型分子の全波動関数 Ψ は、

$$\Psi = \Psi_{ele} \Psi_{vib} \Psi_{rot} \Psi_n \quad (12)$$

と記述できる。このうち電子の波動関数 Ψ_{ele} は、分子の電子状態（不対電子の軌道の対称性）が A_1 または A_2 のとき C_2 対称操作について対称、 B_1, B_2 は反対称である。また、振動の波動関数 Ψ_{vib} は、この場合対称性が保たれるのでここでは考慮しない。

次に水素の合成核スピンの波動関数 Ψ_n は $\psi(+,+)$, $\psi(-,-)$, $\psi(+,-)$, $\psi(-,+)$ （ $+, -$ は、水素の核スピンの正負を示す）を基底にして、

$$\Psi_n = \psi(+,+), \psi(-,-), (\psi(+,-) + \psi(-,+))/\sqrt{2}, \quad (13-a)$$

$$(\psi(+,-) - \psi(-,+))/\sqrt{2} \quad (13-b)$$

のように示すことができる。はじめの三つ（(13-a)、 A_1 対称）は核スピンの交換により対称であり、残り（(13-b)、 B_2 対称）は反対称である。これに対応する水素核スピンの合成量子数は、角運動量の結合様式を $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$ として(13-a)が $I=1$ 、(13-b)が $I=0$ である。

回転の波動関数 Ψ_{rot} は、対称コマ分子の回転の波動関数を基底に表記される。対称コマ分子の回転の波動関数は、Euler角 ϑ, χ, ϕ で記述できるが、分子軸と C_2 対称軸が一致する場合、分子軸周りの回転角 ϕ （量子数は K ）のみで記述できる。その他の成分を無視すれば、

$$\Psi_{rot} \propto \exp(iK\phi) = \cos(K\phi) + i \sin(K\phi) \quad (14)$$

となる。ここで、 K は回転の角運動量についての主軸成分の量子数である。ゆえに K が偶数のとき、 Ψ_{rot} は C_2 対称操作に対して対称となる。非対称コマの場合も同様に考えることができる。分子の対称軸が a 軸に対応する場合は回転の副準位を示す整数 K_a が、 c 軸に対応すれば K_c が回転の波動関数の対称性を支配し、分子の対称軸が b 軸に対応するときは、 $(K_a + K_c)$ が偶数のときが対称、奇数のとき反対称になる（分子の回転は常に D_2 対称性（表 1-1）に属する）。

表 1-1 D_2 対称の指標表

| | E | C_2^a | C_2^b | C_2^c | K_a | K_c |
|-------|-----|---------|---------|---------|-------------|-------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | <i>even</i> | <i>even</i> |
| B_a | 1 | 1 | -1 | -1 | <i>even</i> | <i>odd</i> |
| B_b | 1 | -1 | 1 | -1 | <i>odd</i> | <i>odd</i> |
| B_c | 1 | -1 | -1 | 1 | <i>odd</i> | <i>even</i> |

例えば CH_2CN ,⁴⁰ CH_2F ,⁴¹ H_2NO ⁴² (すべて電子状態が 2B_1) などの平面分子種では a 軸の対称軸をもつので、 K_a が偶数の回転準位では $I=1$ 、奇数の準位では $I=0$ が対応し、水素核の超微細相互作用によりスペクトルがそれぞれ三本、一本に分裂する。

一方、分子が C_2 対称軸を持たない場合は、等価な核スピンの交換をできないので、どの回転準位も $I=0$ と $I=1$ が対応する。

このように、その回転スペクトルの超微細分裂から、この分子が C_{2v} 対称性をもつか否かを判別できる。

- ¹ G. Herzberg, (a) *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1950). (b) *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton (1966). (c) *The Spectra and Structure of Simple Free Radicals. An Introduction to Molecular Spectroscopy*, Cornell University Press, New York (1971).
- ² 例えば、A. Carrington, *Microwave Spectroscopy of Free Radicals*, Academic, London (1974).
- ³ 例えば、E. Hirota, *et al.* *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- ⁴ H. E. Radford, (a) *Phys. Rev.* **122**, 114 (1961). (b) *Phys. Rev.* **126**, 1035 (1962).
- ⁵ K. M. Evenson, R. J. Saykally, D. A. Jennings, R. F. Curl, and J. M. Brown, "Far Infrared Laser Magnetic Resonance", in *Chem. Biochem. Appl. Lasers*, Vol.5, ed. by C.B. Moore, Academic, New York (1980).
- ⁶ G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, Jr., and C. H. Townes, *Phys. Rev.* **100**, 1735 (1955).
- ⁷ F. X. Powell and D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **41**, 1413 (1964).
- ⁸ M. Winnewisser, K. V. L. Sastry, R. L. Cook, and W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **41**, 1687 (1964).
- ⁹ R. C. Woods, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 282 (1973).
- ¹⁰ 例えば、S. Saito, *Appl. Spectrosc. Rev.* **25**, 261 (1989).
- ¹¹ K. Kawaguchi, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79**, 629 (1983).
- ¹² K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota, and N. Ohashi, *J. Chem. Phys.* **82**, 4893 (1985).
- ¹³ P. Hamilton, *et al.*, to be published.
- ¹⁴ K. Takagi and S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 81 (1972).
- ¹⁵ S. Saito and K. Takagi, *Astrophys. J.* **175**, L47 (1972).
- ¹⁶ S. Saito and K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 199 (1973).
- ¹⁷ K. V. L. N. Sastry, P. Helminger, G. M. Plummer, E. D. Herbst, and F. C. De Lucia, *Astrophys. J. Suppl.* **55**, 563 (1984).
- ¹⁸ S. Saito, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **84**, 1157 (1986) and references

therein.

- ¹⁹ R. Withnall and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **92**, 4610 (1988).
- ²⁰ 例えば、N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.* **19**, 319 (1987).
- ²¹ P. Hamilton and T. P. Murrells, *J. Chem. Phys.* **90**, 182 (1986).
- ²² H. -B. Qian, P. B. Davies, I. K. Ahmad, and P. A. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 255 (1995).
- ²³ R. Withnall and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **91**, 784 (1987).
- ²⁴ K. Balasubramanian, Y. S. Chung, and W. S. Glaunsinger, *J. Chem. Phys.* **98**, 8859 (1993).
- ²⁵ D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **101**, 8877 (1994).
- ²⁶ C. J. Cramer and G. R. Famini, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 405 (1990).
- ²⁷ S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier and I. R. Gould, *Chem. Phys.* **140**, 27 (1990).
- ²⁸ O. Topia, M. Allavena, and M. Larzilliere, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 25 (1978).
- ²⁹ M. S. Gordon, J. A. Boatz, and M. W. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **88**, 2998 (1984).
- ³⁰ L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **88**, 5569 (1984).
- ³¹ M. T. Nguyen and T. -K. Ha, *Chem. Phys.* **131**, 245 (1989).
- ³² B. F. M. de Waal, O. M. Aagaard, and R. A. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9471 (1991).
- ³³ C. J. Cramer and M. H. Lim, *J. Phys. Chem.* **98**, 5024 (1994).
- ³⁴ C. Yang, E. Goldstein, S. Breffle, and S. Jin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **259**, 345 (1992).
- ³⁵ J. S. Kwiatkowski and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.* **96**, 6636 (1992).
- ³⁶ L. L. Lohr and R. C. Boehm, *J. Phys. Chem.* **91**, 3203 (1987).
- ³⁷ C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover, New York (1955).
- ³⁸ W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- ³⁹ R. F. Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 779 (1962).
- ⁴⁰ S. Saito, S. Yamamoto, W. M. Irvine, Z. M. Ziurys, H. Suzuki, M. Ohishi, and N. Kaifu, *Astrophys. J.* **334**, L113 (1988).

-
- ⁴¹ Y. Endo, C. Yamada, S. Saito, and E. Hirota, J. Chem. Phys. **79**, 1605 (1983).
⁴² H. Mikami, S. Saito, and S. Yamamoto, J. Chem. Phys. **94**, 3415 (1991).

2. 実験装置

本章では、本研究で使用したマイクロ波分光器について概説する。本研究で使用したマイクロ波分光器^{1,2}のブロック図を図2-1³に示す。本装置は、大きく分けて光源部、検出および信号処理の部分、短寿命分子の生成の部分より成る。

光源は、ミリ波クライストロン（岡谷電気製、70-120GHzの周波数範囲を使用）、あるいはその出力を逡倍器（Millitech社製、二倍周、三倍周、四倍周器）により逡倍した出力である。これを用いて140-470GHzの周波数領域でスペクトルを測定した（実際には600GHz付近まで測定可能である）。クライストロンの出力は、50kHzの両面方形波により周波数変調してある。逡倍器出力は、ホーンで広げられテフロンレンズで集光、平行光線になり、測定セル内に導かれ、セル内の分子と相互作用した後、再度レンズで絞られ、液体ヘリウムで4.2Kに冷却したインジウム-アンチモン（InSb）光伝導型検出器（QMC社製）に集光した。検出器出力はプリアンプで増幅した後、さらに100kHzで位相検波され、二次微分形のスペクトルとしてコンピューターに入力した。クライストロン出力の周波数は、位相同期により安定化したYIG発信機のセンチ波帯出力（8-12GHz）を基準として決定した。測定周波数中心の±数MHzの周波数範囲を掃引するために、クライストロンのリペラ電圧に5Hzのノコギリ波電圧を乗せた。基準のセンチ波帯出力の周波数は、周波数カウンターにより直読した。

測定セルは、長さ2m、直径10cmのPyrex製円筒状ガラス管である。セルの両端にはテフロン製の集光レンズを装着してある。セル内の両端にステンレス製の円筒状電極を一對設置した。セルの外部から試料ガスを導入した際にこの電極間に直流電圧を印加することにより試料ガスを放

電させた。セルの外側には直径 2mm の銅線のソレノイドコイルを装着し、セルに磁場を印加し、フリーラジカルの Zeeman 効果を観測できるようにした。このソレノイドコイルの外部に密着して銅製の冷却ジャケットを設置し、ジャケットにハンダ付けした銅パイプに液体窒素を流すことでセルを冷却した。さらに全体を発泡スチロール (180cm×40cm×30cm) で覆い、セルと外界を熱的に遮断した。本研究では、フリーラジカルの回転スペクトルを対象にしているので、地磁気を補正する必要があった。そのため、さらに一对のヘルムホルツコイルをセルの外側の上下に設置した。磁場の補正は、O₂ の磁気双極子遷移 ($J_N=1_1-0_1$, 118750MHz) をモニターして、ヘルムホルツコイルおよびソレノイドコイルに印加する直流電圧を調整し、地磁気が分子のスペクトルに影響を与えないようにした。セルの温度は、冷却ジャケットの外側に熱電対 (アルメル-クロメル熱電対) を付着して測定した。セル内の圧力を低圧 (数十 mTorr) に保ち、さらに排気速度を上げる目的でセルの下流に拡散ポンプ (ULVAC 社製 ULK-06A, 有効排気速度 490l/s) を設置し、さらにその下流に油回転ポンプ (ULVAC 社製 D-330K) を設置した。

本研究で使用した分光器は、測定条件 (光源出力、周波数の安定性、検出器の雑音特性等) が良好である場合、吸収係数が $\gamma_{min} = 7.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ の遷移も検出可能である。これは、最小検出可能密度が 10^7 個/cm³、セル内の分子の数にして 10^{11} 個に相当し、この分光器が非常に高感度であることを示すとともに、³ 結果として低濃度である短寿命分子種の研究に適していることを示唆している。⁴

¹ S. Saito and M. Goto, *Astrophys. J.* **410**, L53 (1993).

² S. Yamamoto and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **89**, 1936 (1988).

³ 齋藤、尾関、*固体物理*、**31**, 101 (1996).

⁴ S. Saito, *Appl. Spectrosc. Rev.* **25**, 261 (1989).

サブミリ波分光器

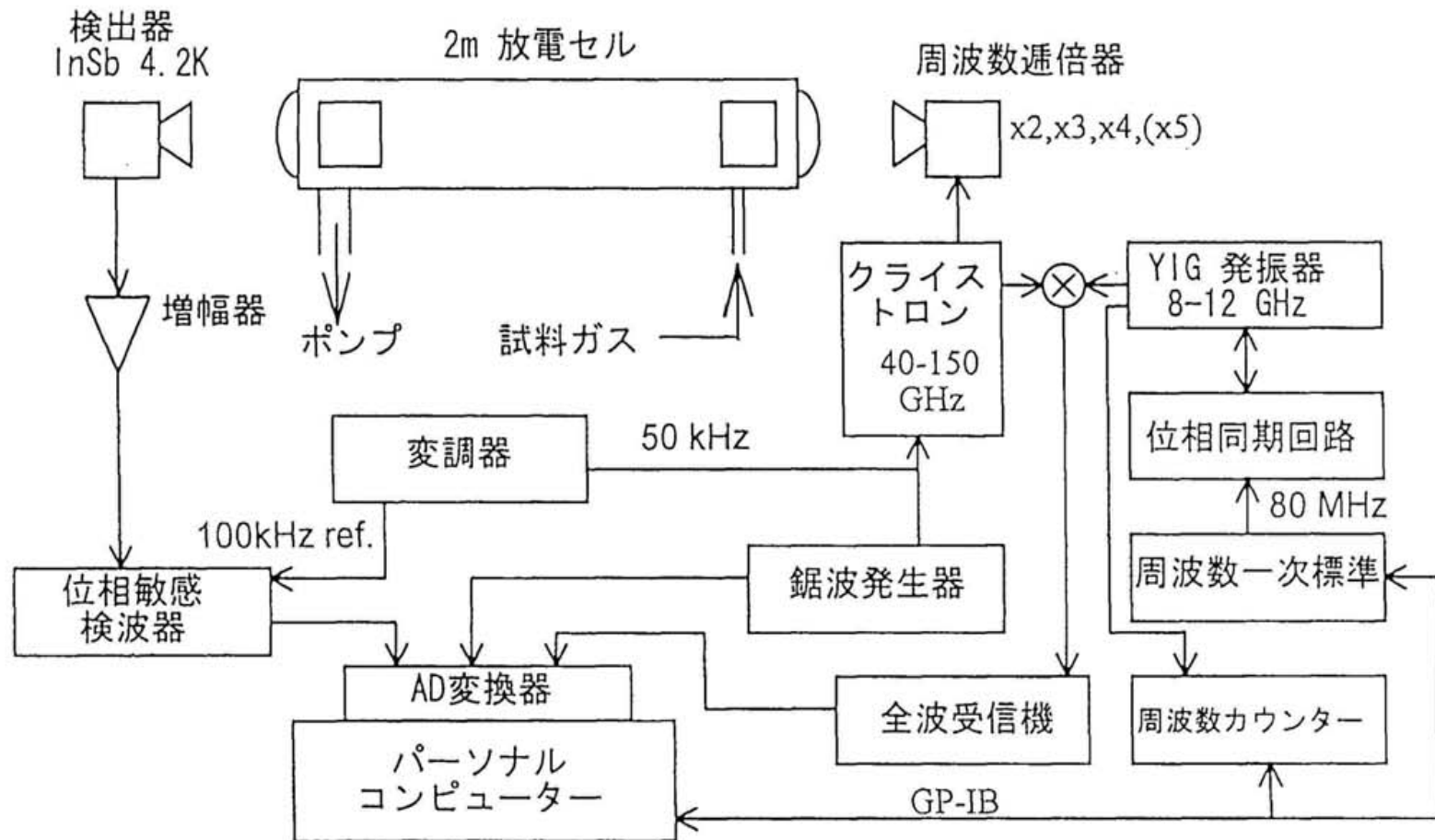
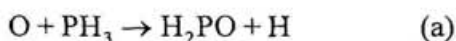


Figure 2-1 Block diagram of microwave spectrometer.

3. H₂PO のマイクロ波スペクトルと分子構造

1. 序論

ジヒドロフォスフォルラジカル (H₂PO) がホスフィン (PH₃) の酸化反応過程の重要な中間体のひとつであることは既に述べた。2. 2で紹介したように、このラジカルが存在を示唆する実験研究例は少なく、質量分析法による結果¹ や固相における赤外分光法の結果² のみである。Hamilton と Murrells¹ は、マイクロ波放電で生成した酸素原子 (³P) を PH₃ と反応させ、その反応生成物を質量分析器で調べ、H₂PO は反応の初期段階に次の反応様式に従い直接生成する、と結論した。



Withnall と Andrews² は、H₃PO と H₂POH の PO 伸縮振動の帰属³ を基に 1147cm⁻¹ の吸収線を H₂PO の PO 伸縮振動に帰属した。この周波数は、PO 結合が高い二重結合性を持つことを示し、したがって、H₂PO が平面構造を取る可能性を示唆している。

一方、H₂PO についての量子化学計算による研究は数多く報告され、特に分子構造に関する報告が多い。⁴⁻⁹ これら量子化学計算の結果は、いずれも、基底状態における H₂PO の構造を傘型 (\tilde{X}^2A') と予想している。Boatz ら⁵ は、H₃PO の分解反応の中間体として、H₂PO の分子構造と H₃PO との相対エネルギーを計算した。UHF/3-21G*レベルで計算した結果、H₂PO の PO 結合長は 1.613 Å となり、単結合性の高い結果を得た。Nguyen と Ha⁶ は、H₂PO の分子構造、基準振動数、Fermi 接触項、電子状態について計算した。その結果 H₂PO の PO 結合長は、UHF/6-31G**のレベルでは 1.589 Å になったのに対し、UMP2/6-31G**では 1.495 Å となり、計算レベルによりおよそ 0.1 Å も異なる結果を与えた。また彼らは UHF/6-

31G**レベルでの分子構造を用いて UHF レベルの基準振動計算を行い、PO 伸縮振動数を 601cm^{-1} と予測し、実測の結果 (1147cm^{-1})² が誤りである可能性を示唆した。de Waal ら⁷ は、ROHF/6-31G*レベルでの H₂PO の分子構造とリン原子の超微細相互作用定数 (Fermi 接触項および磁気双極子相互作用定数) を計算した。この結果、このラジカルは不対電子が占める可能性のある二つのほぼ縮重した a' 分子軌道をもち、そのどちらかを不対電子が占めるかによって、二つの安定構造、すなわち不対電子が酸素に局在化し PO 結合長が長くなる酸素中心型 ($C_s(1)$) と、不対電子が非局在化し PO 結合長が短めの zwitterionic のリン中心型 ($C_s(2)$, $C_s(1)$ に比べおよそ 800cm^{-1} 不安定) になることを示した。Cramer と Lim⁹ は、リン原子と水素原子の Fermi 接触項を UMP2/6-311G**レベルで計算し、UHF/6-31G**レベルの分子構造の場合では 206.8G および 37.3G、また UMP2/6-31G**レベルの分子構造の場合では 456.1G と 28.9G の結果を得た。また彼らは今までの理論計算の結果を総括し、de Waal らの計算結果⁷ において H₂PO の分子構造が二種類の安定点を示すのは、ROHF レベルでの一電子占有および二電子占有の a' 分子軌道を別々に扱ったことによる人為的結果である、との結論に達した。

H₂NO (\tilde{X}^2B_1) は、H₂PO の等価電子分子であるが、これまで多くの実験的研究が報告されている。¹⁰⁻¹⁵ Mikami ら¹⁵ は、H₂NO のマイクロ波スペクトルを測定し、この分子は電子基底状態において基本的には平面構造 (C_{2v}) をとるが、慣性欠損がわずかに負の値 ($\Delta_0 = -0.0051\text{u}\text{\AA}^2$) をとることから、この分子はポテンシャルとして、平面でのエネルギーがゼロ点振動のエネルギーよりも低い double-minimum ポテンシャルである可能性を指摘した。一方 Ricca ら¹⁶ は、H₂NO の量子化学計算を行って Mikami らの結果¹⁵ を支持するとともに、Walsh の分子軌道と分子構造に関する理論¹⁷ を H₂NO に適用し、この分子の構造について検討した。すなわち、H₂NO の擬似平面性は、傘型化を促進する不対電子軌道の ($a'-b_1$) π^* 軌道と、平面化を促進するその他の分子軌道とのバランスの上に成り

立っている。この理屈を H_2PO に当てはめた場合、この分子が傘型になることが説明できる。すなわち、 H_2NO では不対電子軌道とすぐ下の分子軌道とのエネルギー差は $2b_1-1b_1$, $2b_1-2b_2$ でそれぞれ 6.18eV, 2.52eV であるが、 $^{16}\text{H}_2\text{PO}$ では $10a'-9a'$, $10a'-3a''$ のエネルギー差は 4.9eV, 1.15eV であるので、⁶ 不対電子軌道 ($10a'$) の影響が H_2PO の場合では強く分子の形が傘型になる。

この章では、 H_2PO と $\text{H}_2\text{P}^{18}\text{O}$ のマイクロ波スペクトルの測定およびそこから得られた分子定数を基に、分子構造やスピン密度等について議論する。

2. 実験

2. 1 $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルの検出と同定

本研究で使用したマイクロ波分光器については第二章で述べた。¹⁸ セルは長さ 2m の自由空間型セルを使用した。当初、炭素とリンを含むラジカルの回転スペクトルの検出を目的として、それぞれ 25mTorr の PH_3 と CO をセルに導入し、50mA の電流で直流グロー放電を行いながら、260～265GHz の周波数範囲を調べた。そのとき、図 3-1 のような 11 本の吸収線を見出した。この吸収線群は、外部磁場に対して Zeeman 効果を示す常磁性分子のスペクトル線の振舞を示し、既知のラジカルの回転スペクトルには帰属できなかった。この吸収線群は、 PH_3 と CO の代わりに PH_3 と N_2O 、 PH_3 と ^{13}CO といった混合ガスでも再現した。しかし、 PH_3 と C^{18}O または O_2 混合ガスでは再現できなかったため、このラジカルは炭素原子を含まないと考えられた。さらに、 N_2O や CO の代わりに CO_2 を用いた場合、吸収線群の強度は約四倍強くなった。吸収線群を再現するための最適なセルの温度、および放電電流は、それぞれ -100°C 、20mA であった。基本的には温度を下げた方が相対強度は強くなるが、温度が -100°C 付近より低くなると、その割合は減少し、また安定な放電を維持するのが難しくなる。これは、 PH_3 の融点 (-133°C) 付近になるためセル内の PH_3 の分圧が低下し、放電を維持できなくなるためと思われる。また放電電流については、電流が高すぎると著しく吸収線の強度が低下し、低いほど強くなるが、20mA を下回ると安定に放電しなかった。この吸収線群の最適条件では、 PH ,¹⁹ PH_2 ,²⁰ HPO ²¹ など生成する。しかし、これらの分子は酸素分子の存在下でも検出可能な量以上生成され、これらの分子の最適条件とこの吸収線群を与える分子の最適条件とは明らかに異なっていることから、今回得られた吸収線は、 PH^{19} や PH_2^{20} の振動励起状態の回転スペクトルではない。また 2m の自由空間セル内に粉末状の赤リンを配し、 H_2 と O_2 の混合ガスを導入して放電したが、吸収線群を観測でき

なかった。

測定周波数範囲を 250~270GHz に広げ、最適条件を保ちながらスペクトル線の探索を続けたところ、253.5GHz 付近に 8 本 (図 3-2(a))、257.3~258.2GHz の周波数領域におよそ 60 本 (図 3-2(b)) の常磁性の振舞を示す吸収線を見出した。これらの吸収線群は、はじめに見出した 262GHz 付近の吸収線群 (図 3-2(c)) と同様の挙動を示した。測定範囲をさらに 140~380GHz にまで拡張し同様に探索を行ったところ、およそ 36.8GHz おきに 253-262GHz の吸収線群と同じ振舞を示すスペクトル線を見出した (図 3-3)。各スペクトル線のパターンから、この吸収線群を非対称コマラジカルの a 型遷移と帰属し、 $(B+C)$ をおよそ 36.8GHz と見積もった。さらに、得られた吸収線群は、①おおまかに数百 MHz の大きさに (図 3-1 では(a), (b)のグループと(c), (d)のグループに) 分裂し、②次に 10MHz 程度の間隔に (図 3-1 での(a)と(b), (c)と(d)のように) 分裂し、③さらに数 MHz 程度の間隔で 2~4 本に (図 3-1 での(a), (b), (c), (d)それぞれのよう)に) 分裂していた。そのうち①の数百 MHz の大きい分裂は、二重項ラジカルの微細分裂と考えた。今回の反応系には水素、酸素、リンが含まれていることから、②の 10MHz 程度の分裂をリン核 ($I_P=1/2$) による超微細分裂、③の数 MHz の分裂を二つの水素核 ($I_H=1/2$) による超微細分裂とみなすことができた。このような分裂様式を示すラジカルの候補として H_2PO (C_{2v} または C_s) かあるいは HPOH が考えられた。これらの分裂パターンは、全体的には多少変化するものの、 K_a の偶奇に依存しないため、このラジカルは二つの等価な水素を交換する二回対称軸をもたない、つまり H_2PO (C_{2v}) ではない (第一章 3. 3 参照)。また HPOH であるならば、その不対電子はリン原子上に局在化するので、二つの水素核の超微細分裂では、リン原子に近い方 ($I_H(1)$) がもう一方 ($I_H(2)$) よりも際立って大きい (図 3-4(a)) と予想されるので、このラジカルは HPOH ではない。よって、③の分裂様式は二つの等価な水素核による超微細分裂 (図 3-4(b)) とみなされ、一連の吸収線群をリンを含む新しい傘型ラジカル $\text{H}_2\text{PO}(\tilde{X}^2A')$

の回転スペクトルに帰属した。この帰属の正当性は、*ab initio* 計算の結果^{7,22} を基にそれぞれの分子の回転定数を計算し、(B+C)を実測値と比較した結果からも示される (表 3-1 参照)。

H₂PO が傘型構造を持つ場合、帰属した *a* 型遷移の他に *c* 型遷移の観測が期待される。精密な解析の後 *c* 型遷移について予想し、測定を行ったが、該当する吸収線を見出すことができなかった。このことは、P-H 結合の結合モーメント (0.36D²³) が小さく、図 3-5 に示すように PO 結合がほぼ *a* 軸と平行であり、この分子の *c* 軸方向の双極子モーメントは小さいと考えられる。本研究では 140~380GHz の周波数領域において *a* 型の *R* 枝遷移のみおよそ 1000 本の吸収線 ($N=4-3 \sim N=10-9$, $K_a=5$ まで) を測定した。

2. 2 H₂P¹⁸O の回転スペクトル

2. 1 で検出した H₂P¹⁶O の回転スペクトルから、H₂P¹⁶O の 3 つの回転定数を精度よく求めることができる。しかし H₂PO は 4 つの独立の構造パラメータを持つので、そのすべてを決定することはできない。分子構造を決定するために H₂P¹⁸O の回転スペクトルを測定した。

H₂P¹⁸O の回転定数の予想は、PH 結合長を *ab initio* 計算⁷ の結果に固定し、H₂P¹⁶O の 3 つの回転定数から導いた H₂PO の構造に基づいた。その回転定数と、H₂P¹⁶O の回転定数およびその 4 次の遠心力歪定数である Δ_N , Δ_{NK} から H₂P¹⁸O の Δ_N , Δ_{NK} を以下の関係式を基に予想した。²⁴

$$\Delta_N \propto \left[\frac{1}{2}(B+C) \right]^3 \quad (1)$$

$$\Delta_{NK} \propto A \left[\frac{1}{2}(B+C) \right]^2 \quad (2)$$

残りの 4 次の遠心力歪定数は H₂P¹⁶O の値に固定した。スピン回転相互作用定数は回転定数と比例関係にあるとして H₂P¹⁶O の値より見積もった (第一章 3. 1 参照)。スピン回転相互作用の遠心力歪定数、および超微細相互作用定数はいずれも H₂P¹⁶O の値に固定した。これらの分子定数を基に H₂P¹⁸O の回転スペクトルを予想した。

$\text{H}_2\text{P}^{18}\text{O}$ は、 $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$ の場合と同様に、 PH_3 と C^{18}O_2 (ICON 社製、99%) の混合ガスの直流グロー放電により生成した。予想した回転遷移周波数を基に、 a 型 R 枝回転遷移 ($N=10-9$) に該当する周波数領域の 340GHz 付近を測定したところ、 $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルに類似する、 $\text{H}_2\text{P}^{18}\text{O}$ のものと思われる吸収線群を観測した。この吸収線群は対応する $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$ の回転スペクトルに比べ強度が半減していた。これは、セル内にもれた外部からの空気か、あるいは放電によりセルの内壁からたたき出された水の酸素との同位体置換反応のため、と思われる。最終的には、140～380GHz の周波数領域において a 型の R 枝遷移のみおよそ 250 本の吸収線 ($N=7-6 \sim N=10-9, K_a=2$ まで) を測定した。

3. 解析

3. 1 角運動量の結合様式

H₂PO ラジカルにおいて考慮すべき角運動量は、回転 **N**、電子スピン **S**、リンの核スピン **I_P**、および二つの「等価な」水素の核スピン **I_H(1)**, **I_H(2)** である。等価な水素核についてはその合成スピン

$$\mathbf{I}_H = \mathbf{I}_H(1) + \mathbf{I}_H(2) \quad (3)$$

で相互作用を記述することができる。角運動量の結合様式は分子の運動に対する相互作用の大きさに従って、以下の様にする。

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{F}_1 = \mathbf{J} + \mathbf{I}_P, \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_H \quad (4)$$

$I_H = 0, 1$ なので、結果として 1 個の回転準位が 16 個 ($= 2 \times 2 \times (1+3)$) に分裂する。

3. 2 ハミルトニアン、特に *ac* 非対角項について

本研究では、二重項非対称コマ用のハミルトニアン^{25,26} を解析に使用した。

$$H = H_{rot} + H_{sr} + H_{hfs}(P) + H_{hfs}(H) \quad (5)$$

ただし、 H_{rot} は遠心力歪を含む回転のハミルトニアンである。

$$H_{rot} = H_{rot}^{(2)} + H_d^{(4)} + H_d^{(6)}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} H_{rot}^{(2)} &= A\mathbf{N}_a^2 + B\mathbf{N}_b^2 + C\mathbf{N}_c^2 \\ &= \frac{1}{2}(B+C)\mathbf{N}^2 + \left[A + \frac{1}{2}(B+C)\right]\mathbf{N}_a^2 + \frac{1}{2}(B-C)(\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} H_d^{(4)} &= -\Delta_N \mathbf{N}^4 - \Delta_{NK} \mathbf{N}^2 \mathbf{N}_a^2 - \Delta_K \mathbf{N}_a^4 \\ &\quad - 2\delta_N \mathbf{N}^2 (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) - \delta_K \left[\mathbf{N}_a^2 (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) + (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) \mathbf{N}_a^2 \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} H_d^{(6)} &= \Phi_N \mathbf{N}^6 + \Phi_{NK} \mathbf{N}^4 \mathbf{N}_a^2 + \Phi_{KN} \mathbf{N}^2 \mathbf{N}_a^4 + \Phi_K \mathbf{N}_a^6 \\ &\quad + 2\phi_N \mathbf{N}^4 (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) + \phi_{NK} \mathbf{N}^2 \left[\mathbf{N}_a^2 (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) + (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) \mathbf{N}_a^2 \right] \\ &\quad + \phi_K \left[\mathbf{N}_a^4 (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) + (\mathbf{N}_b^2 - \mathbf{N}_c^2) \mathbf{N}_a^4 \right], \end{aligned} \quad (9)$$

また、 H_{sr} はスピン-回転相互作用のハミルトニアン、 $H_{hfs}(P)$, $H_{hfs}(H)$ はリンおよび水素の超微細相互作用のハミルトニアンである。従来の C_s 対称性のラジカルは対称面が ab 面の平面ラジカルであり、スピンのテンソル、および回転のテンソルは c 軸周りのユニタリー変換で主軸に変換されるので、スピン-回転相互作用項や磁気双極子相互作用項は ab の非対角要素を与える。しかし、H₂PO では図 3-5 の様に ac 面が対称面であるから、スピン-回転相互作用項や磁気双極子相互作用項は ac の非対角項を含む。よって、スピン-回転相互作用およびリンの磁気双極子相互作用のハミルトニアン $H_{sd}(P)$ は、それぞれ、

$$\begin{aligned} H_{sr} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (N_{\alpha} S_{\beta} + S_{\beta} N_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha\alpha} N_{\alpha} S_{\alpha} + \frac{1}{2} \varepsilon_{ac} (N_a S_c + S_c N_a) + \frac{1}{2} \varepsilon_{ca} (N_c S_a + S_a N_c) \end{aligned} \quad (10)$$

$$H_{sd}(P) = \mathbf{S} \cdot \begin{pmatrix} T_{aa} & 0 & T_{ac} \\ 0 & T_{bb} & 0 \\ T_{ac} & 0 & T_{cc} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{I}_P \quad (11)$$

となる。ただし、(10)の非対角項 $\varepsilon_{ac}, \varepsilon_{ca}$ は、独立に決まらない値であり、通常 $\frac{1}{2}(\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ca})$ の形で定義される。²⁷

これらの非対角項により、スピン-回転相互作用では $\Delta J = \Delta F_1 = \Delta F = 0$, $\Delta N = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0, \pm 1$ の条件で、リンの磁気双極子相互作用では $\Delta F_1 = \Delta F = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta K = 0, \pm 1$ の条件で相互作用する。非対称コマの回転の波動関数（基底関数）は、対称コマの基底関数の線形結合で表現される。非対称コマラジカルについても、対称コマラジカルの基底関数 $|N, K, S, J, I_P, F_1, I_H(1), I_H(2), I_H, F\rangle$ の線形結合でよい。対称コマラジカルの基底関数を簡略化して $|N, K, S, J\rangle$ と表記すると、近偏長コマラジカルについての(10)のハミルトニアンの行列要素は、

$$\begin{aligned}
 & \langle N, K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle \\
 &= \mp \frac{\Gamma(NSJ)(2K \pm 1)}{4N(N+1)} \sqrt{(N \mp K)(N \pm K + 1)} \cdot \frac{i}{2} (\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ca})
 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
 & \langle N-1, K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle \\
 &= \mp \frac{(N \pm 2K + 1)}{8N} \sqrt{(N \mp K)(N \mp K - 1)} \cdot \frac{i}{2} (\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ca})
 \end{aligned} \quad (13)$$

となる。ただし、

$$\Gamma(NSJ) = 2\langle \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} \rangle = \begin{cases} -N & (J = N + \frac{1}{2}) \\ N+1 & (J = N - \frac{1}{2}) \end{cases} \quad (14)$$

である。(12), (13)について、 K と $-K$ を置き換えると、

$$\langle N, -K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, -K, S, J \rangle = \langle N, K \mp 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle \quad (15)$$

$$\langle N-1, -K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, -K, S, J \rangle = -\langle N-1, K \mp 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle \quad (16)$$

であるから、

$$\begin{aligned}
 & \langle N, K \pm 1, S, J, \pm | H_{sr} | N, K, S, J, \pm \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left[\langle N, K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle + \langle N, -K \mp 1, S, J | H_{sr} | N, -K, S, J \rangle \right] \neq 0
 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
 & \langle N-1, K \pm 1, S, J, \pm | H_{sr} | N, K, S, J, \mp \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \left[\langle N-1, K \pm 1, S, J | H_{sr} | N, K, S, J \rangle - \langle N-1, -K \mp 1, S, J | H_{sr} | N, -K, S, J \rangle \right] \neq 0
 \end{aligned} \quad (18)$$

となり、 $\mathbf{E}^{\pm} \leftrightarrow \mathbf{O}^{\pm}$ の行列要素が結びつく。ただし、

$$|N, K, S, J, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|N, K, S, J\rangle \pm |N, -K, S, J\rangle]. \quad (19)$$

同様に(12)から、 T_{ac} を含む行列要素についても求めることができ、

$$\Delta F = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \begin{cases} \Delta N = 0, \pm 2 & \Delta K = \pm 1 & \pm \leftrightarrow \pm \\ \Delta N = \pm 1 & \Delta K = \pm 1 & \pm \leftrightarrow \mp \end{cases} \quad (20)$$

のとき行列要素をもつ。一例として、 $N=4_{22}, J=4.5, F=5.0 \leftrightarrow N=6_{15}, J=5.5, F=5.0$ 間の相互作用を図 3-5 に示す。この 2 準位間のエネルギー差はおよそ 6GHz であり、相互作用の大きさは約 120kHz である。この大きさは、マイクロ波分光法で十分検出可能である。このような T_{ac} による局所的な相互作用の大きさは、今回測定した準位では最大 300kHz 程度であった。

3. 3 スペクトル線の帰属

H₂P¹⁶O のスペクトルを見出したはじめの段階では、 a 型の回転遷移であると帰属したが、微細、超微細構造はもちろん $K_a=1$ 以外の K 構造すら帰属できなかった。 $K_a=1$ を帰属できた理由は、図 3-3 の様に、非対称コマの a 型の回転遷移では、その他の吸収線群から周波数的に上下に離れて存在するからである。そこで、 $N=4-3$ から $N=10-9$ の $K_a=1$ について微細、超微細分裂を平均した周波数を求め、最小二乗法による解析を行い、得られた仮の分子定数と強度を手がかりに $K_a=0, 2, 3, \dots$ の順で K 構造を予想した。用いた最小二乗法のプログラムは、3. 2 で述べたハミルトニアンを基に平面分子用のプログラム^{28,29} を改造したものである。仮の $A, B, C, \Delta_N, \Delta_{NK}$ を得た後、H₂P¹⁶O のスピン-回転相互作用定数 ϵ_{aa} を類似分子の CH₂Cl の値、-3522MHz³⁰ に固定して H₂P¹⁶O の微細構造を予想し、超微細分裂を平均して得た周波数を基に最小二乗法解析を行い、上記の分子定数を改良するとともに ϵ_{aa} と ϵ_{bb} を仮に決定した。リンと水素の超微細相互作用については、*ab initio* の値^{6,7} を初期値として微細相互作用のときと同様に帰属を行った。H₂P¹⁸O の回転線については、H₂P¹⁶O の解析結果より得た予想の分子定数 (2. 2 参照) をもとに帰属を行った。

H₂PO の回転スペクトルは微細、および超微細構造分裂が分光器の周波数分解能より小さい場合が多かった。より多くの分子定数を精度よく決定するには、このような分離が不十分なスペクトル線の情報が不可欠であったため、こういった吸収線については、分離できない各成分の相対強度をもとに全体の周波数を計算した。³¹ 最終的には、H₂P¹⁶O の成分を

922 本帰属し、このうちの 792 本を、H₂P¹⁸O については、252 本の成分を帰属し 234 本をそれぞれ最小二乗解析に用いた。この際、周波数測定精度が 60kHz (3 σ) 程度であることを考慮し、残差が 60~100kHz の吸収線については重みを 0.1、それより大きい残差の場合は重みをゼロとした。

解析の際遠心力定数 Δ_K を HPO の値 (29.1MHz)²¹ に固定した。この値は、 K_a の変わる c 型遷移の測定値がなければ決定できないからである。スピン-回転相互作用の遠心力項のうち $^s\Delta_{NK}$, $^s\Delta_K$ については、解析の最終段階において寄与が小さいことが判明し、0.0 に固定した。リン原子を含むラジカルでは、その回転運動に対してリンの核スピン-回転相互作用の寄与が無視できないと考えられ、検討したが、その寄与は小さく、0.0 に固定した。また、 $I_H=0$ の成分と $I_H=1$ の成分を同時に解析できたことから、この分子では反転運動による分裂による寄与は小さいと推定した。³² この結果は、de Waal ら⁷ の主張するように、H₂PO ラジカル of 反転運動のポテンシャルが非常に大きいことと矛盾しない。

最小二乗法による解析の結果、H₂P¹⁶O, H₂P¹⁸O の標準誤差 (*rms*) はそれぞれ 29, 28 kHz となった。これは、周波数の測定誤差程度の大きさである。測定周波数を表 3-2,3 に、決定した分子定数を表 3-4 にそれぞれ示す。

4. 議論

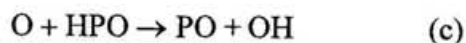
4. 1 H_2PO の生成条件

本研究では、 H_2PO の気相における存在をマイクロ波分光法によりはじめて立証した。

本研究では、2m の自由空間型セル内で PH_3 (分圧 25mTorr) と CO_2 (分圧 25mTorr) の混合ガスを 20mA で放電することにより、 H_2PO を効率よく生成した。一方、ターボポンプを使用することで排気速度を上げた 1m の自由空間型セルを用い、酸素 (分圧 7mTorr) のマイクロ波放電 (2450MHz, 40W) 生成物を PH_3 (分圧 7mTorr) と反応させた場合には、 CO_2 を用いなくても H_2PO は生成するが、2m セルの場合に比べ 1/10 程度の強度しか得られなかった。また、上記のいずれの条件下でも同時に PH ,¹⁹ PH_2 ,²⁰ HPO ,²¹ PO^{33} の吸収線を検出した。これらの分子は、ホスフィンと酸素の混合ガスを放電することでも容易に得られる。また、ホスフィン (分圧 25mTorr) と CO_2 (分圧 25mTorr) を放電する際、 H_2PO の場合よりも最適の放電電流は高い (HPO : 50mA, PO : 100mA 以上)。

また、 CO_2 を使用した場合は CO や N_2O を用いた場合に比べ、4 倍程度強い吸収線を得ることができた。これは、 CO_2 を放電した際に生成する活性酸素原子の量が適当になるため、と考えられる。 CO_2 , CO , N_2O , O_2 の酸素の解離エネルギーはそれぞれ 531, 1075, 167, 490.4 kJ/mol²³ であるから、放電電流や分圧を一定にした場合、活性酸素の生成量は $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{O}_2 < \text{N}_2\text{O}$ の順に多くなり、 CO_2 で適当になると予想される。副生成物の PO の生成量は、 CO の場合 CO_2 の場合と比べ半分程度であるが、 N_2O , O_2 の場合は 1.5 倍以上に増加する。

以上の結果は、① H_2PO の生成には活性酸素原子を必要とするものの、② H_2PO が酸素原子に対して活性であるため、その量が多すぎると H_2PO がさらに反応して PH , PH_2 , HPO , PO などを生成することを示す。これは、質量分析法の結果¹



と矛盾しない。

4. 2 H₂PO の r_0 構造

分子内の一つの原子を同位体置換した場合、振動数が変化するので厳密には分子の r_0 構造は変化するが、その変化は通常非常に小さい。従って同位体置換した分子の回転定数も分子構造の決定に使用できる。二つの酸素同位体種の回転定数（計 6 つ）から、H₂PO の 4 つの r_0 構造パラメータを最小二乗法により決定した。結果を表 3-5 に示す。この結果は、超微細分裂のパターンから推定したように、H₂PO が傘型ラジカルであることを直接的に示している。表 3-5 には、*ab initio* 計算による H₂PO の分子構造と H₂PO の類似分子の分子構造を併記し、比較した。この表が示すように、今回得られた r_0 構造は、Nguyen と Ha の UMP2/6-31G** レベルでの結果⁶ や、de Waal らの ROHF/6-31G* レベルでの C_s(2) 型構造、⁷ Cramer と Lim の UMP2/6-31G** レベルでの結果⁹ とよく一致した。この結果は、量子化学計算により H₂PO の分子構造を研究する場合は、電子相関を考慮する必要があること、および HF 法を用いた de Waal らの結果⁷ が不適切であることを示唆する。また H₂PO の PO 結合長は、PO ラジカルのそれよりも長く、³³ H₂POH の場合³⁴ よりも短い。この傾向は H₂NO の場合¹⁵ と同様である。得られた PO 結合長は比較的短く、二重結合性を帯びていることを示す。この結果は、赤外スペクトルの実測の帰属² が正しいことを示している。

4. 3 H₂PO の電子励起状態

基底状態の H₂PO では、不対電子が入っている分子軌道は、ピラミッド軸（図 3-5 で H⁺, H, O を含む面に垂直な軸）にほぼ平行な向きに存在するので、 σ' 対称である。したがって H₂PO の電子基底状態は A' である。こ

のことは、ラジカルの g 因子からも示される。 g_s を自由電子の g 因子とすると、ラジカルの g 因子とスピン-回転相互作用定数 ε_{aa} は以下の関係にある。³⁵

$$g_{aa} = g_s - \varepsilon_{aa} / 2 B_{aa} \quad (21)$$

H₂PO の g_{aa} , g_{bb} , g_{cc} の値はそれぞれ 2.0065, 2.0081, 2.0019 であり、 g_{cc} がもっとも自由電子の g 因子の値 (2.0023) に近く、このことから不対電子が c 軸方向に局在化することが示される。また、各方向の g 因子の平均値は 2.0055 となり、H₂PO の誘導体の実験値 (2.003~2.005)⁷ と良く一致する。また H₂PO のスピン-回転相互作用定数 ε_{aa} にみられる関係式、

$$|\varepsilon_{aa}| > |\varepsilon_{bb}| \gg |\varepsilon_{cc}| \gg \frac{1}{2} |\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ca}| \quad (22)$$

からも自明である。ここで非対角項 $\frac{1}{2} |\varepsilon_{ac} + \varepsilon_{ca}|$ が非常に小さくなるのは、ピラミッド軸 (図 3-3 において H⁺, H, O 原子を含む面に垂直な軸) がほぼ c 軸に平行であるからである。

一方、 ε_{aa} は基底状態と電子励起状態の間の二次摂動の式で定義されるが (第一章 3. 1、式(10))、ただ一個の電子励起状態が基底状態と相互作用すると仮定した場合、 ε_{aa} から相互作用する電子励起状態のエネルギーを見積もることができる。この分子のスピン-軌道相互作用定数 A_{SO} はリン、酸素原子の値 ($A_{SO}(\text{P})=275.2$, $A_{SO}(\text{O})=151\text{cm}^{-1}$ ³⁶) と後述するスピン密度 ($\rho(\text{P})$, $\rho(\text{O})$) を用い、以下の式より 200cm^{-1} と見積もった。

$$|A_{SO}| = |A_{SO}(\text{P}) \cdot \rho(\text{P})| + |A_{SO}(\text{O}) \cdot \rho(\text{O})| \quad (23)$$

軌道角運動量の a , b 軸成分がそれぞれ A'' , A' 対称性に属するので、仮に $\left| \langle 0 | L_a | 1 \rangle \right|^2$ を 1 とおいた場合、 ε_{aa} , ε_{bb} から相互作用する A'' , A' 準位は 94000 , 69000cm^{-1} となる。実際には $\left| \langle 0 | L_a | 1 \rangle \right|^2$ の値は 1 よりも小さいので、基底状態と相互作用する A'' , A' 準位はこれらの値よりも低いところに存在する

と予想される。この分子の電子遷移は実測例がなく、*ab initio* 計算による見積もり (A'' :9200, A' :39000cm⁻¹)⁶ と、H₂PO の誘導体であるジフェニルフォスフォルラジカル (Ph₂PO) の値 (30000cm⁻¹)³⁷ が紹介されているのみであり、今後の電子スペクトル測定への情報になるであろう。

4. 4 H₂PO の核スピンの主軸

表 3-5 に示すように、本研究においてリンの磁気双極子相互作用定数の非対角項 T_{ac} を決定することができた。この結果を用いて、磁気双極子相互作用テンソルの主軸を決定できる。計算の結果、主値 T_{xx} , T_{yy} ($=T_{bb}$), T_{zz} はそれぞれ -170.5, -162.4(15), 332.9MHz であり、不対電子がリン原子の p_z 軌道に局在化した場合の条件

$$2T_{xx} \approx 2T_{yy} \approx -T_{zz} \quad (24)$$

を満たしている。この条件は、原子の p_z 軌道の X, Y, Z 軸からみた角度成分の期待値 $\langle 1 - 3\cos^2 \beta \rangle$ がそれぞれ -2/5, -2/5, 4/5 であることから導かれる。

³⁸ 一方、 b 軸周りの a 軸から c 軸への回転角は $\pm 20.44^\circ$ であり、ピラミッド軸が c 軸より 14.04° だけ傾いていることから、 Z 軸をピラミッド軸とほぼ平行 (6.4° 以内) になるようにとることができる (図 3-5 参照)。

水素核については、磁気双極子相互作用定数の非対角項 T_{ac} が無視できるほどに小さく、かつ $T_{aa} \approx -T_{bb}$, $T_{cc} \approx 0$ であった。この関係は、平面ラジカルの p_z 軌道に対する α -水素核の条件に対応するもので、³⁹ 不対電子軌道がピラミッド軸に平行であることと矛盾しない (なお、絶対値については 4. 6 で議論する)。

4. 5 H₂PO のスピン密度

ラジカルの超微細相互作用定数を、原子の超微細相互作用定数を基準 (100%) として比較することにより、分子内におけるスピン密度を見積もることができる (第一章参照)。リン原子の Fermi 接触項と磁気双極子項はそれぞれ 13306, 917.0MHz³⁸ であるから、リン原子上の s 性および p

性のスピン密度は、それぞれ 7.7, 45.4% となる。ここで、リン原子上の *s* 性スピン密度は、通常の π ラジカルの場合 ($\sim 1\%$) に比べて高く (例えば H₂PO の等価電子分子である H₂NO の窒素原子の場合は 1.5%¹⁵ である)、 σ ラジカルである NO₂,⁴⁰ PO₂,⁴¹ NH₂(\tilde{A}^2A_1),⁴² PH₂(\tilde{A}^2A_1)⁴³ などに匹敵する。 σ ラジカルでは、中心原子上で *s-p* 混成を形成するため、その *s* 性スピン密度は 10% 前後と π ラジカルの場合に比べ高くなる。⁴⁴ H₂PO では、リン原子の *p_z* 軌道がピラミッド軸方向に傾いているため、*s-p* 混成軌道を形成し、リン原子の *s* 性スピン密度は大きくなる。

また水素核の Fermi 接触項は正であるが、これは *s-p* 混成により水素核の *s* 軌道にも不対電子が存在するためである。水素原子の Fermi 接触項を 1420MHz⁴⁵ とすると、*s* 性スピン密度は 7.7% となる。水素 (二つ) とリンをあわせて 68.5% となるから、残り 31.5% が酸素についてのスピン密度となる。この結果は、不対電子が H₂PO の O 原子上に局在化していないことを示し、4. 2 で示した様に、PO 結合が二重結合性の高いことと矛盾しない。

4. 6 H₂PO の超微細相互作用定数

今回得られた H₂PO の超微細相互作用定数は、*ab initio* 計算の結果 (表 3-6) や H₂PO の誘導体についての測定値とよく一致する。本研究で得られたリンの Fermi 接触項は 1023.43MHz であるが、この値は、ESR により得られた H₂PO の誘導体の典型的な値 1010-1090MHz⁷ とよく一致し、X₂PO 型ラジカルにおけるリンのスピン密度が配位子に依存せず >P-O 骨格に固有であることを示している。Nguyen と Ha は UMP2/6-31G* の分子構造で CIS/DZP レベルの計算により、リン、水素の Fermi 項をそれぞれ 859.1, 75.9MHz と報告している。⁶ Cramer と Lim は、UMP2/6-311G** レベルで各 Fermi 項を 1278, 81.0MHz と見積もっている。⁹ de Waal らは、リン原子の Fermi 項と磁気双極子相互作用定数 ($2A_{dip}$) を ROHF/6-31G* レベルの C_s(2) 構造の場合について 942, 333MHz を得ている。⁷ これらの結果は、本

研究で得られた $a_F(P)$, $T_{ZZ}(P)$, $a_F(H)$ の実測値 1023.43, 332.9, 109.27 MHz によく一致する。これらの値は、高いレベルの量子化学計算はよい分子構造を与え、同時によい超微細相互作用定数も与えることを示す。

水素核の磁気双極子相互作用は、主に隣接する原子核上の不対電子に起因し、その大きさは原子核上のスピン密度に依存する。表 3-7 に基底状態の XH_2 , H_2XO ($X=N, P$) の水素核の T_{aa} または T_{bb} , T_{XX} または T_{YY} , $r(XH)$, X 原子核のスピン密度の値を記す。ただし、各分子の主値は、 NH_2 ⁴⁶ の場合を除いて各分子の $\angle HXH$ から $T_{ab}(H)$ を見積もることによって得た。 NH_2 ,^{46,47} H_2NO ¹⁵ では、窒素原子上のスピン密度が倍近く異なるにもかかわらず、水素核の双極子相互作用定数はほぼ $r(NH)$ の三乗に逆比例している。この関係は、等価電子分子間、例えば NH_2 ^{46,47} と PH_2 ^{20,48} の間においてもほぼ成立する。しかし、これを主値で比較した場合、等価電子分子同士での相関は失われるが、隣接する原子核上のスピン密度にほぼ比例することがわかる。

5. まとめ

H_2PO ラジカルの気相中における存在をマイクロ波分光法により初めて明らかにした。 H_2PO ラジカルは PH_3 と CO_2 の直流グロー放電によりきわめて効率的に生成することを示した。

得られた H_2PO の回転スペクトルを解析し、回転定数、微細相互作用定数、超微細相互作用定数を高い精度で決定した。回転スペクトルの超微細分裂の様式や、得られた回転定数から導き出される分子構造 (r_0 構造) から、気相における H_2PO の分子構造が傘型であることを明らかにした。またこのラジカルは二重結合性の高い PO 結合をもち、 H_2PO の超微細相互作用定数から導き出される不対電子のスピン密度や不対電子が入っている p 軌道の方向などの結果とも一致した。

本研究で得られた分子構造に関する知見は、従来の量子化学計算で論じられてきた問題点、すなわち、計算レベルの精度により異なる安定構造が得られる点についても最終的な解答を与えた。また、得られた超微細相互作用定数は今後の高精度量子化学計算の良い指針となるであろう。

- ¹ P. A. Hamilton and T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **81**, 1531 (1985).
- ² R. Withnall and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **92**, 4610 (1988).
- ³ R. Withnall and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **91**, 784 (1987).
- ⁴ S. Yabushita and M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 321 (1985).
- ⁵ J. A. Boatz, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **91**, 1743 (1987).
- ⁶ M. T. Nguyen and T.-K. Ha, *Chem. Phys.* **131**, 245 (1989).
- ⁷ B. F. M. de Waal, O. M. Aagaard, and R. A. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9471 (1991).
- ⁸ K. E. Edgecombe, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **226**, 157 (1991).
- ⁹ C. J. Cramer and M. H. Lim, *J. Phys. Chem.* **98**, 5024 (1994).
- ¹⁰ C. J. W. Gutch and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 751 (1965).
- ¹¹ J. Q. Adams, S. W. Nicksic, and J. R. Thomas, *J. Chem. Phys.* **45**, 654 (1966).
- ¹² S. P. Mishra and M. C. R. Symons, *J. Chem. Res.* **5**, 174 (1977).
- ¹³ P. B. Davies, P. Dransfeld, P. Temps, and H. C. Wagner, *J. Chem. Phys.* **81**, 3763 (1984).
- ¹⁴ J. Baker, V. Butcher, J. M. Dyke, and A. Morris, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **86**, 3843 (1990).
- ¹⁵ (a) H. Mikami, S. Saito, and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **94**, 3415 (1991). (b) H. Mikami, Ph.D. Thesis, Nagoya Univ. (1993).
- ¹⁶ A. Ricca, J. Weber, M. Hanus, and Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.* **103**, 274 (1995), and references cited therein.
- ¹⁷ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 2306 (1953).
- ¹⁸ S. Saito and M. Goto, *Astrophys. J.* **410**, L53 (1993).
- ¹⁹ M. Goto and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 443 (1993).
- ²⁰ (a) Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 204 (1983). (b) M. Kajita, Y. Endo, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 66 (1987).
- ²¹ S. Saito, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **84**, 1157 (1986).
- ²² S. P. So, *J. Phys. Chem.* **94**, 2344 (1990).

- ²³ 日本化学会編、化学便覧 II、第二版、丸善 (1975).
- ²⁴ M. R. Aliev, *Opt. Spectrosc.* **33**, 858 (1973).
- ²⁵ J. K. G. Watson, "Aspects of Quartic and Sextic Centrifugal Effects on Rotational Energy Levels," in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol.6, ed. by J. R. Durig, Marcel Dekker, New York (1977).
- ²⁶ I. C. Bowater, J. M. Brown, and A. Carrington, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **333**, 265 (1973).
- ²⁷ J. M. Brown and T. J. Sears, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 111 (1979).
- ²⁸ S. Saito, S. Yamamoto, W. M. Irvine, L. M. Ziurys, H. Suzuki, M. Ohishi, and N. Kaifu, *Astrophys. J.* **334**, L113 (1988).
- ²⁹ Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **74**, 1568 (1981).
- ³⁰ Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *Can. J. Phys.* **62**, 1347 (1984).
- ³¹ S. Saito, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 138 (1983).
- ³² N. Inada, H. Ozeki, K. Saito, and S. Saito, 分子構造総合討論会, 3P2a36, 福岡 (1996).
- ³³ J. E. Butler, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 161 (1983).
- ³⁴ J. S. Kwiatkowski and T. Leszczynski, *J. Phys. Chem.* **96**, 6636 (1992).
- ³⁵ R.F.Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 779 (1962).
- ³⁶ H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbation in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic, New York (1986).
- ³⁷ T. Sumiyoshi, A. Henne, P. Lechtben, and W. Schnabel, *Z. Naturforsch.* **39a**, 434 (1984).
- ³⁸ J. R. Morton and K. F. Preston, *J. Mag. Res.* **30**, 577 (1978).
- ³⁹ J. R. Morton, *Chem. Rev.* **64**, 453 (1964).
- ⁴⁰ W. C. Bowman and F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **77**, 92 (1982).
- ⁴¹ K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota, and N. Ohashi, *J. Chem. Phys.* **82**, 4893 (1985).
- ⁴² G. W. Hills and J. M. Cook, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 456 (1982).
- ⁴³ M. Kakimoto and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 173 (1982).
- ⁴⁴ E. Hirota, *et al.*, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer-Verlag, Berlin (1985).

-
- ⁴⁵ C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1955).
- ⁴⁶ P. B. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, H. E. Radford, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **353**, 299 (1977).
- ⁴⁷ M. Tonooka, S. Yamamoto, K. Kobayashi, S. Saito, *J. Chem. Phys.* **106**, 2563 (1997).
- ⁴⁸ J. M. Berthou, B. Pascat, H. Guenebaut, and D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **50**, 2265 (1972).

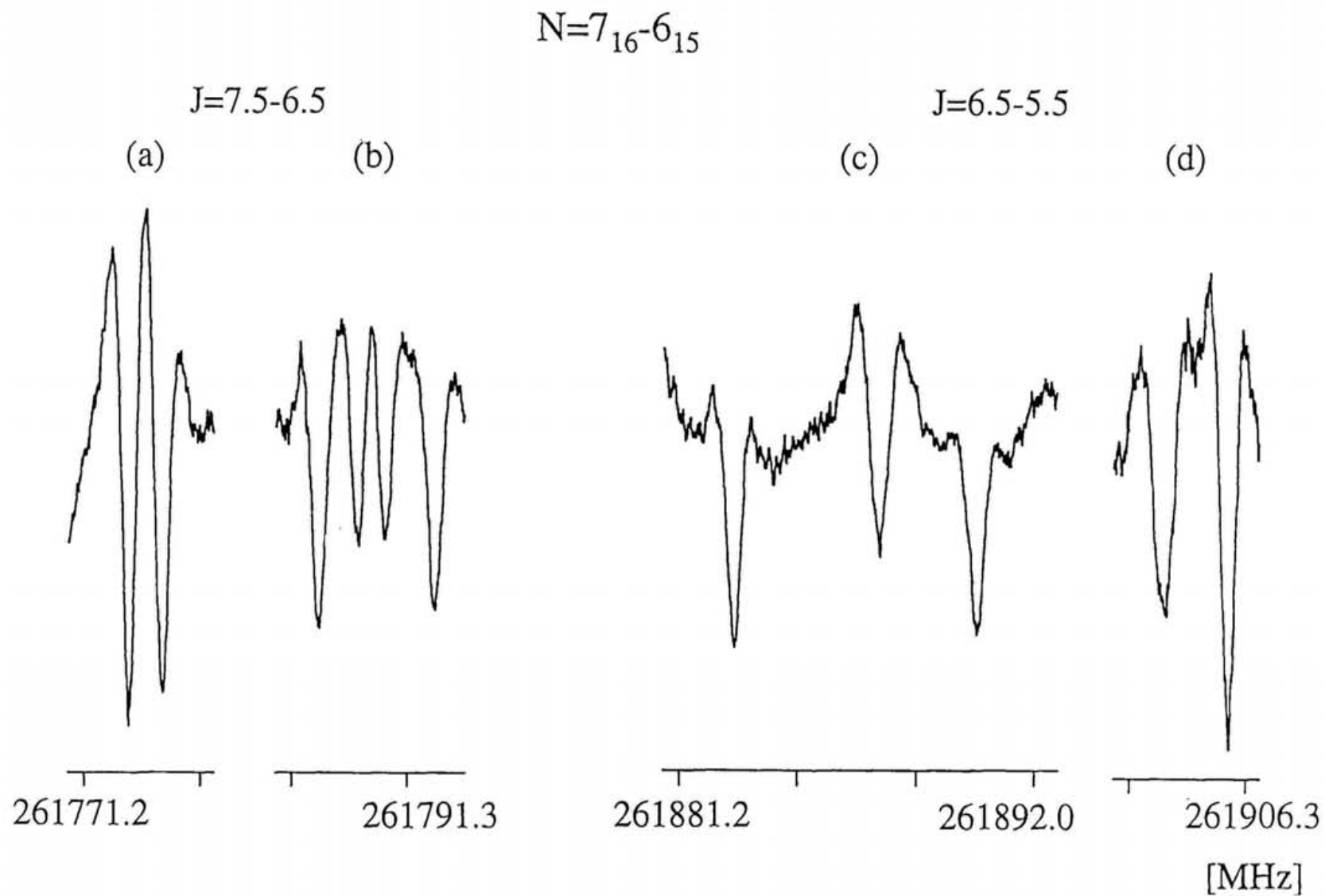
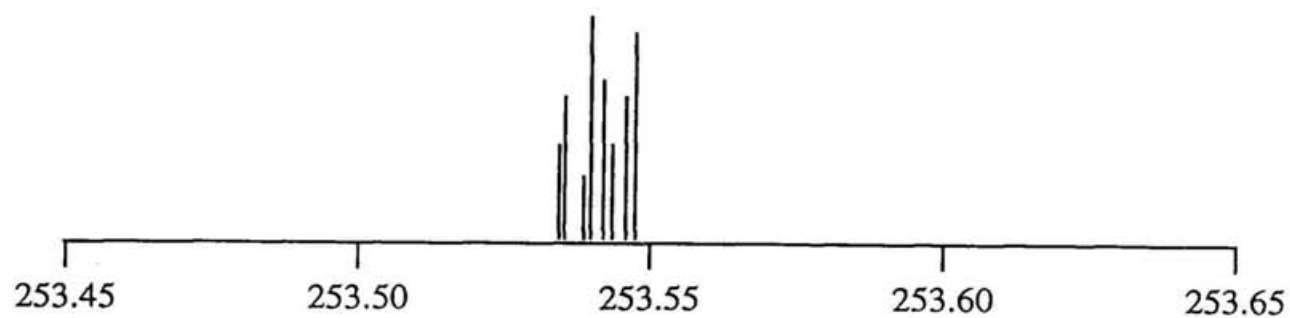
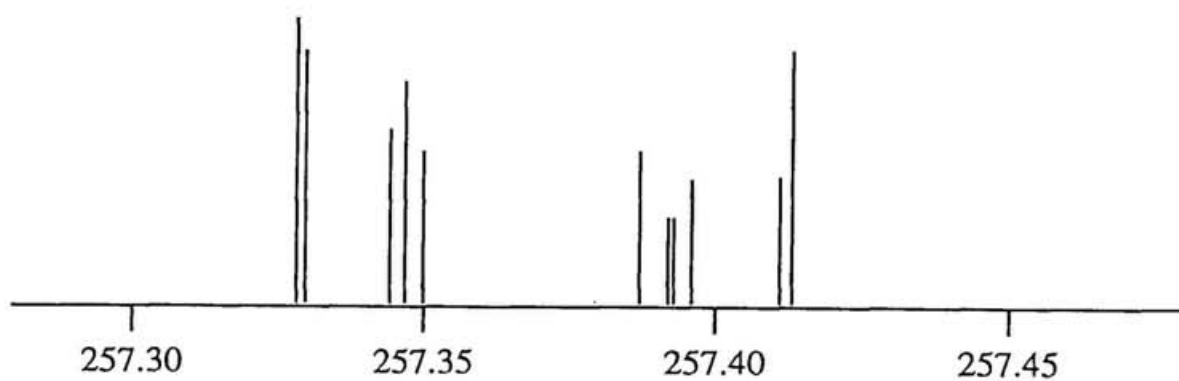


Figure 3-1 An example of the spectral lines for $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$.

(a) $N=7_{17}-6_{16}$



(b) $N=7_{07}-6_{06}$



(c) $N=7_{16}-6_{15}$

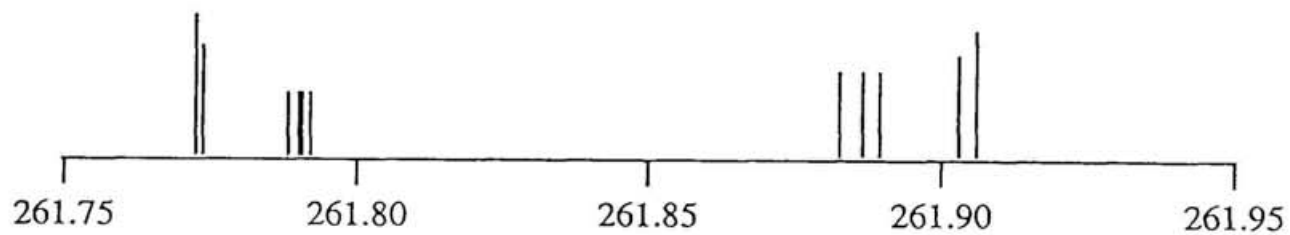


Figure 3-2 Stick diagrams of observed spectral lines in the 253 to 262 GHz regions for $\text{H}_2\text{P}^{16}\text{O}$.

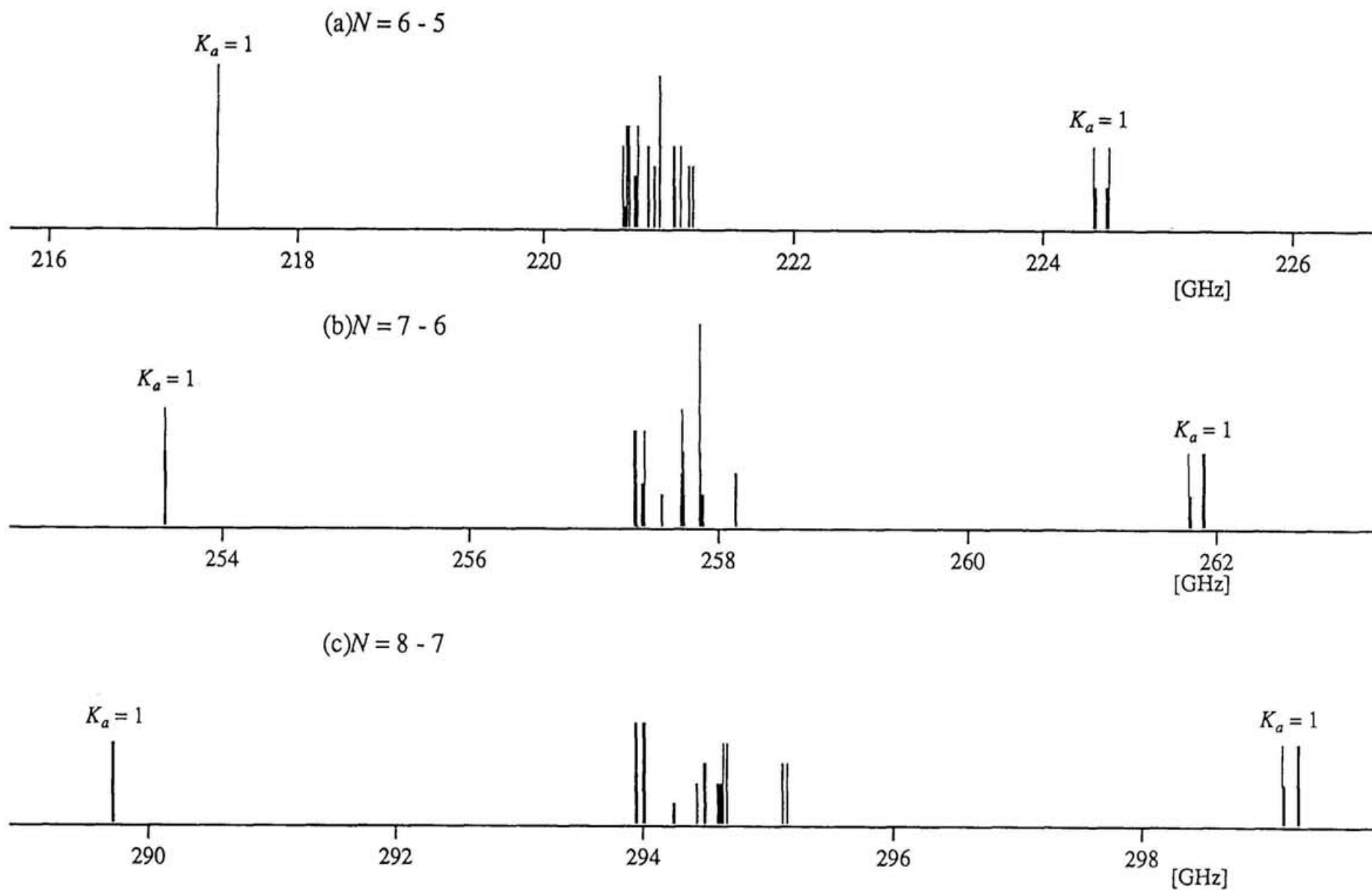
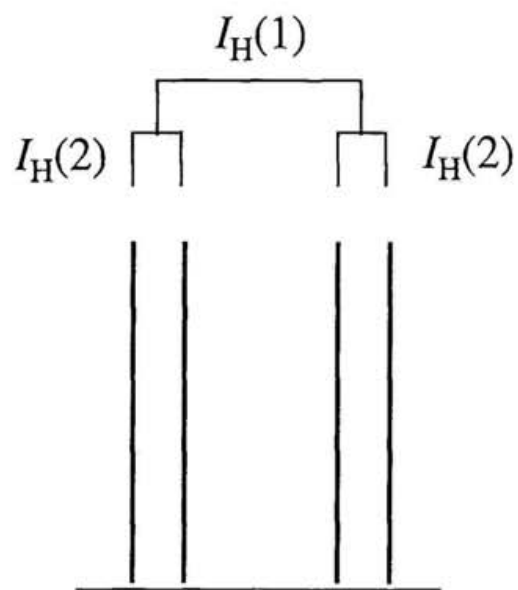
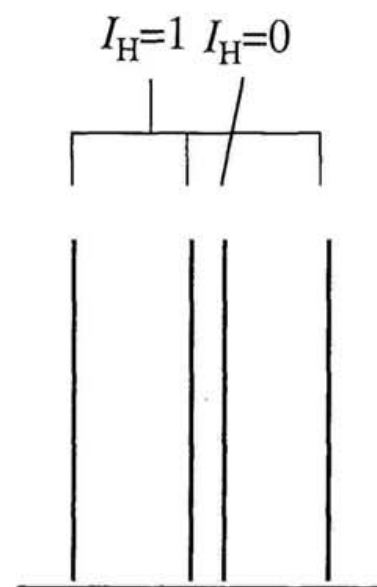


Figure 3-3 Spectral patterns of $N = 6 - 5$, $7 - 6$, and $8 - 7$ transitions of H_2PO .



(a) HPOH



(b) $H_2PO (C_s)$

Fig. 3-4 Hyperfine splitting scheme of two hydrogen nuclei.

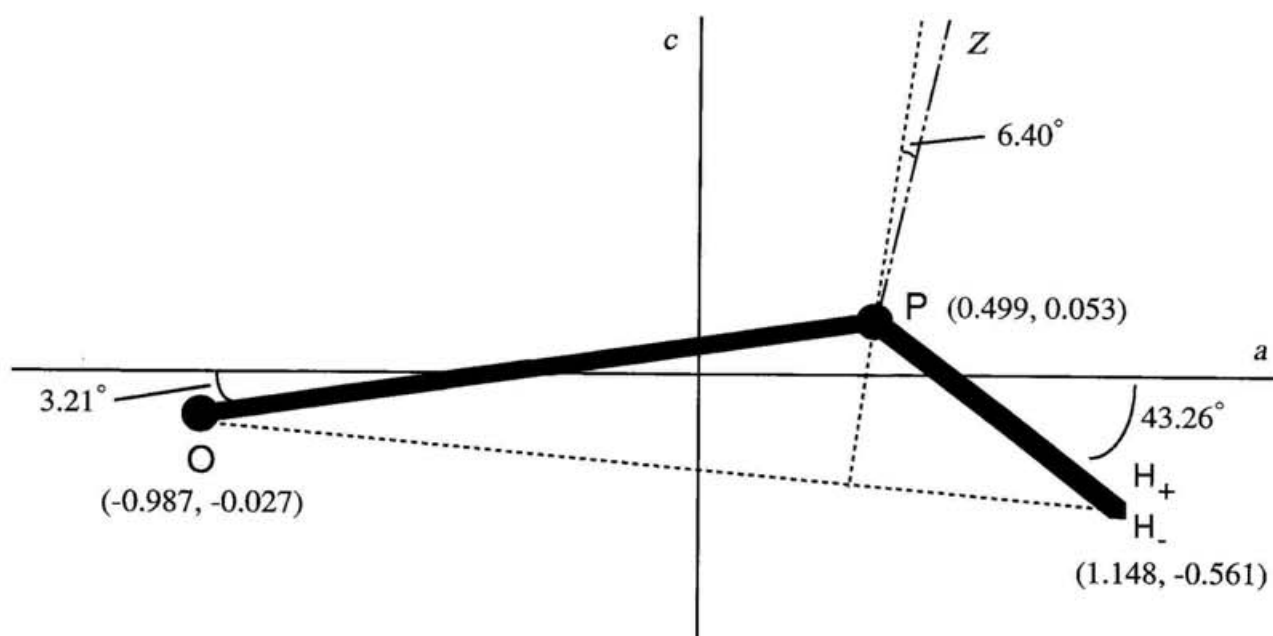


Figure 3-5 Molecular structure of H_2PO .

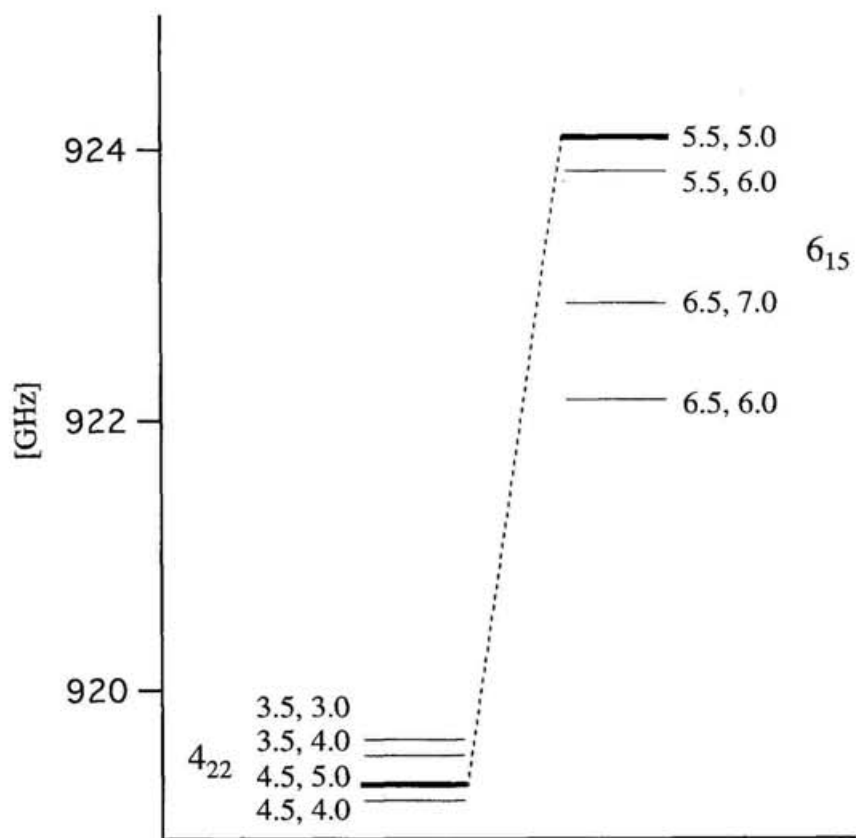


Figure 3-6 Off-diagonal spin-dipolar interaction of phosphorus atom.

Table 3-1 Comparison of Rotational Constants for H₂PO isomers.^a

| | Observed | H ₂ P=O ^b | H ₂ P-O ^c | <i>trans</i> -HPOH ^d |
|--------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>A</i> | 156.1 | 163.7 | 136.0 | 193.8 |
| <i>B</i> | 19.0 | 19.4 | 16.6 | 16.2 |
| <i>C</i> | 17.8 | 18.2 | 16.2 | 14.9 |
| <i>B + C</i> | 36.8 | 37.6 | 32.8 | 31.1 |
| Δ^e | -1.44 | -1.37 | -2.96 | 0 |

^aAll values except Δ are in GHz.

^bCalculated from the geometry of C_s(2) isomer in ref.7.

^cCalculated from the geometry of C_s(1) isomer in ref.7.

^dCalculated from ref.22.

^eIn u·Å². Δ means the inertial defect, derived from the following expression;

$$\Delta = I_c - I_a - I_b.$$

Table 3-2 Observed rotational transitions of H₂P¹⁶O (in MHz)^a

| $N'_{Ka''Kc''}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka''Kc''}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|---------------------------------|-------|---------|-------|------------|---------------------|---------------------------------|-------|---------|-------|------------|----------------------|
| $N=4-3$ | | | | | | $N=5-4$ | | | | | |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 4.0 | | 147199.529 | .032 ^c | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 5.0 | | 183951.850 | .025 ^c |
| | 3.5 | 4.0 | 5.0 | | | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 147203.725 | .025 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 183954.910 | .023 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 4.0 | 3.0 | 147202.978 | .021 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 5.0 | 4.0 | 183954.317 | .014 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 3.0 | | 147229.797 | .086 ^d | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 4.0 | | 183978.016 | .057 ^c |
| | | | | | | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 147234.618 | .029 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 4.0 | 5.0 | 183982.122 | .015 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 147230.108 | .001 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 4.5 | 4.0 | 3.0 | 183974.391 | .035 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 3.5 | 3.0 | 2.0 | 147225.742 | -.020 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 4.0 | | 184017.472 | -.020 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 3.0 | | 147264.336 | -.034 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 4.0 | 5.0 | 184010.192 | .007 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 147255.425 | -.021 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 184020.166 | -.007 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 147269.085 | -.033 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 4.0 | 3.0 | 184024.451 | -.013 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 2.0 | | 147295.057 | .003 ^c | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 3.0 | | 184044.840 | -.055 ^c |
| | 2.5 | 2.0 | 1.0 | | | | 3.5 | 3.0 | 2.0 | | |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 2.0 | 3.0 | 147286.351 | -.005 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 184039.305 | .014 |
| 4 ₀₄ 3 ₀₃ | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 147289.368 | -.017 | 5 ₀₅ 4 ₀₄ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 184041.075 | .007 |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 3.5 | 4.0 | | 144944.776 | -.015 ^c | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 4.5 | 5.0 | | 181149.420 | -.178 ^{c,e} |
| | 3.5 | 4.0 | 5.0 | | | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | |
| | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 3.5 | 3.0 | | 144938.981 | -.052 ^c | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | |
| | 3.5 | 3.0 | 4.0 | | | | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 144941.127 | -.049 ^c | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | |
| | 3.5 | 3.0 | 2.0 | | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 2.5 | 3.0 | | 144902.645 | .030 ^c | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 4.0 | | 181135.246 | .021 |
| | 2.5 | 3.0 | 4.0 | | | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 3.0 | | 181136.395 | -.005 ^c |
| | | | | | | | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 144904.274 | .003 ^c | | 3.5 | 3.0 | 2.0 | | |
| | 2.5 | 3.0 | 2.0 | | | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 4.0 | 5.0 | 181134.521 | .014 |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 2.5 | 2.0 | | 144899.086 | .056 ^c | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 4.0 | 3.0 | 181137.039 | .039 |
| | 2.5 | 2.0 | 1.0 | | | | | | | | |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 2.5 | 2.0 | 3.0 | 144894.317 | -.003 | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 181133.340 | -.010 |
| 4 ₁₄ 3 ₁₃ | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 144895.067 | -.020 | 5 ₁₅ 4 ₁₄ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 181133.857 | -.025 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 4.0 | | 149628.122 | .043 ^c | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 5.0 | | 187019.113 | .013 ^c |
| | 3.5 | 4.0 | 5.0 | | | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 149630.488 | .077 ^{c,d} | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 187020.872 | .020 ^c |
| | 3.5 | 4.0 | 3.0 | | | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 3.0 | | 149649.107 | -.021 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 4.0 | | 187039.985 | .026 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 149652.479 | -.031 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 4.0 | 5.0 | 187043.251 | .014 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 149651.163 | -.030 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 187041.369 | .027 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 3.5 | 3.0 | 2.0 | 149648.163 | -.001 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 4.5 | 4.0 | 3.0 | 187038.490 | .029 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 3.0 | | 149682.761 | -.020 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 4.0 | | 187105.437 | -.005 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 149676.955 | .005 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 4.0 | 5.0 | 187100.352 | -.005 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 149685.512 | -.125 ^c | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 187106.986 | -.020 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 149688.767 | -.045 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 4.0 | 3.0 | 187110.286 | -.021 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 2.0 | | 149712.147 | .022 ^c | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 3.0 | | 187130.624 | -.035 ^c |
| | 2.5 | 2.0 | 1.0 | | | | 3.5 | 3.0 | 2.0 | | |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 2.0 | 3.0 | 149704.442 | .024 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 3.0 | 4.0 | 187125.743 | -.040 |
| 4 ₁₃ 3 ₁₂ | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 149706.583 | .022 | 5 ₁₄ 4 ₁₃ | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 187127.123 | .147 ^e |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | | | | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | | | | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|-----------------------------|----------|--|-----|-------|---------|-------|------------|---------------------|-----------------------------|----------|-----|-----|-------|---------|-------|------------|----------------------|
| $N=6-5$ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 5.5 | 6.0 | | | 220664.091 | .009 ^c | 6_{25} | 5_{24} | 5.5 | 6.0 | | | | 220928.803 | -.038 ^c |
| | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | | | 5.5 | 5.0 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | 220666.228 | .050 ^c | 6_{25} | 5_{24} | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | | 220929.679 | -.035 ^c |
| | | | 5.5 | 6.0 | 5.0 | | | | | | 5.5 | 6.0 | 5.0 | | | | |
| | | | | | | | | | | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 5.5 | 5.0 | | | 220686.324 | .015 ^c | | | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| | | | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | | | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | 220689.896 | -.004 | 6_{25} | 5_{24} | 4.5 | 5.0 | | | | 220883.237 | .022 ^c |
| 6_{06} | 5_{05} | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | 220683.231 | .001 | | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 5.0 | | | 220729.507 | -.050 | 6_{25} | 5_{24} | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | | 220881.895 | .019 |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | 220723.521 | -.016 | 6_{25} | 5_{24} | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | | 220884.400 | .019 |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | 220731.111 | .015 | 6_{25} | 5_{24} | 4.5 | 4.0 | | | | 220890.367 | -.029 ^c |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | 220734.967 | -.040 | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 4.0 | | | 220753.888 | -.019 ^c | 6_{25} | 5_{24} | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | | 220888.367 | .055 ^c |
| | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | | | | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | 220750.075 | -.008 | | | | | | | | | |
| 6_{06} | 5_{05} | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | 220751.178 | .014 | 6_{24} | 5_{23} | 5.5 | 6.0 | | | | 221188.732 | -.203 ^{c,e} |
| | | | | | | | | | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 5.5 | 6.0 | | | 217347.344 | -.033 ^c | 6_{24} | 5_{23} | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | | 221189.795 | -.102 ^{c,e} |
| | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | | | 5.5 | 6.0 | 5.0 | | | | |
| | | | 4.5 | 5.0 | | | | | | | | | | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 5.5 | 5.0 | | | 217350.242 | -.047 ^c | 6_{24} | 5_{23} | 5.5 | 5.0 | | | | 221191.517 | -.143 ^c |
| | | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | | | 6_{24} | 5_{23} | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | | 221192.244 | -.067 ^{c,d} |
| | | | | | | | | | | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | 217351.095 | -.007 ^c | 6_{24} | 5_{23} | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | 221192.968 | -.011 |
| | | | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | | | | | | | | | | |
| | | | 4.5 | 4.0 | | | | | 6_{24} | 5_{23} | 4.5 | 5.0 | | | | 221157.629 | .027 ^c |
| | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | | | | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | 217348.196 | .096 ^{c,d} | 6_{24} | 5_{23} | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | | 221156.187 | .145 ^c |
| | | | 5.5 | 6.0 | 5.0 | | | | 6_{24} | 5_{23} | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | | 221158.873 | -.067 ^d |
| | | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | | | | | | | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | 217345.693 | .021 | 6_{24} | 5_{23} | 4.5 | 4.0 | | | | 221163.938 | -.081 ^{c,d} |
| | | | | | | | | | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | | | |
| 6_{16} | 5_{15} | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | 217349.075 | -.016 ^c | 6_{24} | 5_{23} | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | | 221161.835 | -.055 ^c |
| | | | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | | | | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | | |
| | | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | | | | | | | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 6.0 | | | 224402.311 | .044 ^c | 6_{34} | 5_{33} | 5.5 | 6.0 | | | | 221047.588 | .141 ^{c,e} |
| | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | | | 5.5 | 6.0 | 7.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | 224403.672 | .035 ^c | 6_{34} | 5_{33} | 5.5 | 5.0 | | | | 221041.884 | .040 ^c |
| | | | 5.5 | 6.0 | 5.0 | | | | | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 5.0 | | | 224421.570 | -.003 | 6_{33} | 5_{32} | 5.5 | 5.0 | | | | 221043.237 | -.057 ^c |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | 224424.512 | -.028 | | | 5.5 | 5.0 | 6.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | 224422.646 | .011 | 6_{34} | 5_{33} | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | 224420.052 | .007 | | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 5.0 | | | 224505.777 | -.033 | 6_{33} | 5_{32} | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | 221044.531 | -.168 ^{c,e} |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | 224501.397 | -.048 | | | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | 224506.662 | .010 | | | 5.5 | 5.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | 224509.749 | -.002 | | | | | | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 4.0 | | | 224528.102 | .017 ^c | 6_{34} | 5_{33} | 4.5 | 5.0 | | | | 220832.636 | .042 ^c |
| | | | 4.5 | 4.0 | 3.0 | | | | | | 4.5 | 5.0 | 4.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 4.0 | 5.0 | | 224524.739 | -.010 | 6_{33} | 5_{32} | 4.5 | 5.0 | 6.0 | | | | |
| 6_{15} | 5_{14} | | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | 224525.514 | .054 | | | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|-----------------------|
| 7 ₂₅ 6 ₂₄ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 7.0 6.0 | 258131.514 | .001 ^c | 7 ₄ 6 ₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 7.0 6.0 | 257545.090 | -.109 ^{c,f} |
| 7 ₂₅ 6 ₂₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 6.0 | 258135.558 | -.051 ^c | 7 ₄ 6 ₄ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 257555.958 | .137 ^{c,f} |
| 7 ₂₅ 6 ₂₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 7.0 5.0 | 258133.952 258136.976 | -.074 ^d .034 | 7 ₄ 6 ₄ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 6.0 5.0 | 257554.083 | -.009 ^{c,f} |
| 7 ₂₅ 6 ₂₄ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 258141.895 | .035 ^c | 7 ₅ 6 ₅ | 6.5 6.5 | 7.0 7.0 | 8.0 | 257880.265 | -.004 ^{c,f} |
| 7 ₂₅ 6 ₂₄ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 6.0 5.0 | 258140.205 | -.052 ^c | 7 ₅ 6 ₅ | 6.5 6.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 257871.364 | -.021 ^{c,f} |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 6.5 6.5 6.5 6.5 | 7.0 7.0 7.0 7.0 | 8.0 7.0 6.0 | 257847.865 | -.154 ^{c,g} | 7 ₅ 6 ₅ | 6.5 6.5 6.5 | 6.0 6.0 6.0 | 7.0 6.0 5.0 | 257344.488 | .083 ^{c,f,g} |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 7.0 | 257851.438 | -.228 ^{c,e} | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 6.0 | 257342.992 | -.048 ^f |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 6.5 6.5 6.5 | 7.0 7.0 7.0 | 8.0 7.0 6.0 | 257851.438 | -.228 ^{c,e} | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 5.5 | 6.0 6.0 5.0 | 7.0 5.0 | 257345.653 | -.109 ^{c,f} |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 7.0 | 257844.494 | .048 ^c | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 6.0 5.0 | 257360.281 | .043 ^f |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 7.0 | 257845.364 | .079 ^{c,d} | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 257358.184 | -.023 ^f |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 5.0 | 257719.643 | .126 ^{c,e} | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 257359.199 | .012 ^f |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 7.0 6.0 | 257718.484 | -.007 ^c | 7 ₅ 6 ₅ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 257361.188 | -.006 ^f |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 7.0 6.0 | 257722.250 | -.270 ^{c,e} | $N=8-7$ | | | | | |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 5.0 | 257723.467 | .049 ^c | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 | 293936.913 | -.007 ^c |
| 7 ₃₅ 6 ₃₄ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 6.0 4.0 | 257725.086 | .261 ^{c,e} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 8.0 7.0 | 293938.240 | .045 ^c |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 4.0 | 257728.694 | -.134 ^{c,e} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 7.0 | 293952.512 | -.031 ^c |
| 7 ₃₄ 6 ₃₃ | 5.5 5.5 | 5.0 5.0 | 6.0 5.0 | 257727.175 | -.114 ^{c,e} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 6.0 | 293955.127 | .007 |
| 7 ₄ 6 ₄ | 6.5 6.5 6.5 | 7.0 7.0 7.0 | 8.0 7.0 6.0 | 257854.355 | .029 ^{c,f} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 293950.334 | -.037 |
| 7 ₄ 6 ₄ | 6.5 6.5 6.5 | 6.0 6.0 6.0 | 7.0 6.0 5.0 | 257847.865 | -.259 ^{c,f,g} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 6.5 6.5 | 7.0 7.0 | 7.0 | 293998.537 | .006 ^c |
| 7 ₄ 6 ₄ | 5.5 5.5 | 6.0 6.0 | 5.0 | 257546.631 | .167 ^{c,f} | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 6.5 6.5 | 7.0 7.0 | 8.0 6.0 | 293994.189 | .028 |
| | | | | | | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 6.5 6.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 294001.784 | .039 |
| | | | | | | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 5.0 | 294017.902 | .103 ^{c,e} |
| | | | | | | 8 ₀₈ 7 ₀₇ | 6.5 6.5 | 6.0 6.0 | 7.0 6.0 | 294016.143 | .117 ^{c,e} |
| | | | | | | 8 ₁₈ 7 ₁₇ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 | 289707.210 | -.010 ^c |
| | | | | | | 8 ₁₈ 7 ₁₇ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 8.0 7.0 | 289708.268 | .025 ^c |
| | | | | | | 8 ₁₈ 7 ₁₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 7.0 | 289712.901 | .010 ^c |
| | | | | | | 8 ₁₈ 7 ₁₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 6.0 | 289713.896 | .047 |
| | | | | | | 8 ₁₈ 7 ₁₇ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 289712.024 | -.042 |

(Continued)

| $N'_{Ka'Ke'}$ | $N''_{Ka''Ke''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Ke'}$ | $N''_{Ka''Ke''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|-----------------|------------------|-------|---------|-------|------------|----------------------|-----------------|------------------|-------|---------|-------|------------|----------------------|
| 8 ₁₈ | 7 ₁₇ | 6.5 | 6.0 | | 289725.740 | .015 ^c | 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 6.5 | 7.0 | 8.0 | 295143.944 | .004 |
| | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | | 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 6.5 | 7.0 | 6.0 | 295146.987 | .030 |
| 8 ₁₈ | 7 ₁₇ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 289724.451 | .022 ^c | 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 6.5 | 6.0 | | 295152.048 | .051 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 8.0 | | 299126.504 | -.038 ^c | 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 295150.683 | -.034 ^c |
| | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 8.0 | 8.0 | 299127.486 | .043 ^c | | | | | | | |
| | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 7.5 | 8.0 | | 294661.675 | .034 ^c |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 7.0 | | 299141.812 | .029 | | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 7.0 | 8.0 | 299143.911 | -.081 ^d | | | 7.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 7.0 | 7.0 | 299142.419 | -.111 ^c | | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 7.5 | 7.0 | 6.0 | 299140.462 | -.139 ^c | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 7.5 | 7.0 | | 294660.228 | -.174 ^{c,e} |
| | | | | | | | | | 7.5 | 7.0 | 8.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 6.5 | 7.0 | | 299247.400 | .024 ^c | | | 7.5 | 7.0 | 7.0 | | |
| | | 6.5 | 7.0 | 7.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | 6.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 6.5 | 7.0 | 8.0 | 299244.210 | .030 | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 6.5 | 7.0 | | 294589.116 | .013 ^c |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 6.5 | 7.0 | 6.0 | 299249.826 | -.053 | | | 6.5 | 7.0 | 6.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 6.5 | 6.0 | | 299264.354 | -.017 ^c | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 6.5 | 7.0 | 8.0 | 294588.240 | -.002 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | | | | 6.5 | 7.0 | 7.0 | | |
| 8 ₁₇ | 7 ₁₆ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 299262.702 | -.003 ^c | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 6.5 | 6.0 | | 294593.192 | .047 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 7.5 | 8.0 | | 294479.168 | .052 ^c | 8 ₃₆ | 7 ₃₅ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 294592.009 | .016 ^c |
| | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 7.5 | 8.0 | 8.0 | 294479.708 | -.047 ^c | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 7.5 | 8.0 | | 294669.112 | -.053 ^c |
| | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 7.5 | 7.0 | | 294482.785 | -.013 ^c | | | 7.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| | | 7.5 | 7.0 | 6.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 7.5 | 7.0 | 8.0 | 294483.498 | -.038 ^c | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 7.5 | 7.0 | | 294667.662 | -.305 ^{c,e} |
| | | 7.5 | 7.0 | 7.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | 8.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 6.5 | 7.0 | | 294493.792 | -.032 ^c | | | 7.5 | 7.0 | 7.0 | | |
| | | 6.5 | 7.0 | 7.0 | | | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 6.5 | 7.0 | | 294597.030 | -.086 ^{c,d} |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 6.5 | 7.0 | 8.0 | 294492.406 | -.060 | | | 6.5 | 7.0 | 6.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 6.5 | 7.0 | 6.0 | 294495.012 | .060 ^d | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 6.5 | 7.0 | 8.0 | 294596.163 | -.089 ^{c,d} |
| | | | | | | | | | 6.5 | 7.0 | 7.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 6.5 | 6.0 | | 294500.926 | .024 ^c | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 6.5 | 6.0 | | 294601.080 | -.039 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 5.0 | | |
| 8 ₂₇ | 7 ₂₆ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 294499.644 | -.049 ^c | 8 ₃₅ | 7 ₃₄ | 6.5 | 6.0 | 7.0 | 294599.918 | -.047 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | 6.0 | | |
| 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 7.5 | 8.0 | | 295107.170 | .015 ^c | 8 ₄ | 7 ₄ | 7.5 | 8.0 | | 294633.895 | -.008 ^{c,f} |
| | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | | |
| 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 7.5 | 8.0 | 8.0 | 295107.768 | -.065 ^{c,d} | | | 7.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 7.5 | 7.0 | | 295113.645 | -.107 ^{c,e} | 8 ₄ | 7 ₄ | 7.5 | 7.0 | | 294629.295 | .021 ^{c,f} |
| | | 7.5 | 7.0 | 6.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | 8.0 | | |
| 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 7.5 | 7.0 | 8.0 | 295114.668 | -.037 ^c | 8 ₄ | 7 ₄ | 7.5 | 7.0 | 7.0 | 294629.817 | -.038 ^{c,f} |
| | | 7.5 | 7.0 | 7.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | 6.0 | | |
| 8 ₂₆ | 7 ₂₅ | 6.5 | 7.0 | | 295145.575 | -.015 ^c | 8 ₄ | 7 ₄ | 6.5 | 7.0 | | 294424.326 | .042 ^{c,f} |
| | | 6.5 | 7.0 | 7.0 | | | | | 6.5 | 7.0 | 6.0 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'} N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'} N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|--|--|---------|-------|--------------------------|---|---------------------------------|--|---------|-------|--|---------------------------------|
| 8 ₄ 7 ₄ | 6.5 7.0 8.0 6.5 7.0 7.0 | | | 294423.306 | -.069 ^{c,df} | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 325877.916 | -.002 ^c |
| 8 ₄ 7 ₄ | 6.5 6.0 6.5 6.0 5.0 | | | 294430.609 | .428 ^{c,ef} | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 325875.562 325879.552 | -.011 -.022 |
| 8 ₄ 7 ₄ | 6.5 6.0 7.0 6.5 6.0 6.0 | | | 294428.855 | -.074 ^{c,df} | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 325884.930 | .017 ^c |
| 8 ₅ 7 ₅ | 7.5 8.0 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 8.0 7.5 8.0 7.0 | | | 294624.709 | .047 ^{c,f} | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 325883.780 | -.052 ^c |
| 8 ₅ 7 ₅ | 7.5 7.0 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 294618.163 | -.004 ^{c,f} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 336460.529 | -.024 ^c |
| 8 ₅ 7 ₅ | 6.5 7.0 6.5 7.0 7.0 | | | 294240.001 | .069 ^{c,df} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 336461.322 | .018 ^c |
| 8 ₅ 7 ₅ | 6.5 7.0 8.0 6.5 7.0 6.0 | | | 294239.029 294240.758 | -.002 ^f -.076 ^{df} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 8.0 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 8.0 8.5 8.0 7.0 | | | 336473.888 336475.710 336474.484 336472.848 | .012 -.034 -.042 -.040 |
| 8 ₅ 7 ₅ | 6.5 6.0 6.5 6.0 5.0 | | | 294250.162 | -.050 ^{c,f} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 8.0 8.0 | | | 336585.658 | .030 ^c |
| 8 ₅ 7 ₅ | 6.5 6.0 7.0 6.5 6.0 6.0 | | | 294248.632 | -.144 ^{c,ef} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 336583.045 336587.753 | .041 .030 |
| 8 ₅ 7 ₅ | 6.5 6.0 6.0 | | | | | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 336600.680 | .025 ^c |
| N=9-8 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 330482.506 | -.045 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 336599.356 | .001 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 330483.596 | .022 ^c | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 331239.908 | .008 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 8.0 8.5 8.0 8.0 | | | 330495.407 | -.039 ^c | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 331240.451 | -.018 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 7.0 | | | 330497.574 330493.595 | -.018 -.052 | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 8.5 8.0 8.5 8.0 7.0 | | | 331244.209 | -.042 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 330540.337 | -.000 ^c | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 8.0 | | | 331245.054 | .018 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 330536.822 330542.960 | .001 -.026 | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 331270.028 | -.005 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 330556.175 | -.135 ^{c,e} | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 331268.688 331271.166 | -.009 .030 |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 330554.717 | -.163 ^{c,e} | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 331277.152 | .016 ^c |
| 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 325863.210 | -.037 ^c | 9 ₂₈ 8 ₂₇ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 331276.139 | -.014 ^c |
| 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 325864.340 | .074 ^{c,d} | 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 332136.580 | -.011 ^c |
| 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 8.0 8.5 8.0 8.0 | | | 325869.261 | -.022 ^c | 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 332137.151 | -.047 ^c |
| 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 7.0 | | | 325870.370 325868.309 | .046 -.082 ^d | 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 8.5 8.0 8.5 8.0 7.0 | | | 332144.274 | -.068 ^c |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|---------------------------------|---|---|---|--------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 8.5 8.5 | 8.0 8.0 | 9.0 8.0 | 332145.403 | .037 ^c | 9 ₄ 8 ₄ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 331286.927 | -.012 ^{cf} |
| 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 8.0 | 332196.568 | .003 ^c | 9 ₄ 8 ₄ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 8.0 | 331282.169 | .035 ^{cf} |
| 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 7.0 | 332194.924 332197.969 | .012 .039 | 9 ₄ 8 ₄ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 7.0 | 331285.934 | -.053 ^{cf} |
| 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 332203.077 | .031 ^c | 9 ₅ 8 ₅ | 8.5 8.5 | 9.0 9.0 | 10.0 | 331385.658 | .022 ^{cf} |
| 9 ₂₇ 8 ₂₆ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 7.0 | 332201.971 | -.010 ^c | 9 ₅ 8 ₅ | 8.5 8.5 | 9.0 9.0 | 8.0 | 331380.814 | .024 ^{cf} |
| 9 ₃₇ 8 ₃₆ | 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 | 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 8.0 | 10.0 9.0 8.0 8.0 9.0 8.0 7.0 | 331484.817 | .015 ^c | 9 ₅ 8 ₅ | 8.5 8.5 8.5 8.5 | 8.0 8.0 8.0 8.0 | 9.0 8.0 8.0 7.0 | 331104.857 | -.019 ^{cf} |
| 9 ₃₇ 8 ₃₆ | 7.5 7.5 7.5 7.5 | 8.0 8.0 8.0 8.0 | 9.0 9.0 8.0 7.0 | 331449.923 | .169 ^{ce} | 9 ₅ 8 ₅ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 7.0 | 331103.961 | -.068 ^{cf} |
| 9 ₃₇ 8 ₃₆ | 7.5 7.5 7.5 | 8.0 8.0 8.0 | 9.0 8.0 7.0 | 331453.827 | .085 ^{cd} | 9 ₅ 8 ₅ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 8.0 | 331111.334 | -.006 ^{cf} |
| 9 ₃₇ 8 ₃₆ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 7.0 | 331452.788 | -.046 ^c | 9 ₅ 8 ₅ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 8.0 7.0 | 331110.164 | -.104 ^{cf} |
| 9 ₃₆ 8 ₃₅ | 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 | 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 8.0 | 10.0 10.0 9.0 8.0 9.0 8.0 7.0 | 331498.559 | -.090 ^{cd} | $N=10-9$ | | | | 366958.495 | .020 ^c |
| 9 ₃₆ 8 ₃₅ | 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 8.5 | 9.0 9.0 9.0 9.0 8.0 8.0 | 10.0 10.0 9.0 8.0 9.0 7.0 | 331464.317 | -.054 ^c | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.5 | 10.0 10.0 | 11.0 | 366959.296 | -.012 ^c |
| 9 ₃₆ 8 ₃₅ | 7.5 7.5 7.5 | 8.0 8.0 8.0 | 9.0 8.0 7.0 | 331468.315 | .006 ^c | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.5 | 9.0 9.0 | 9.0 | 366969.008 | .035 ^c |
| 9 ₃₆ 8 ₃₅ | 7.5 7.5 | 7.0 7.0 | 6.0 | 331467.317 | -.083 ^{cd} | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.5 | 9.0 9.0 | 10.0 8.0 | 366970.668 366967.413 | -.077 -.080 ^d |
| 9 ₄ 8 ₄ | 8.5 8.5 8.5 | 9.0 9.0 9.0 | 10.0 9.0 8.0 | 331425.398 | -.014 ^{cf} | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 8.5 8.5 | 9.0 9.0 | 9.0 | 367011.588 | .003 ^c |
| 9 ₄ 8 ₄ | 8.5 8.5 8.5 | 8.0 8.0 8.0 | 9.0 8.0 7.0 | 331422.426 | -.028 ^{cf} | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 8.5 8.5 | 9.0 9.0 | 10.0 8.0 | 367008.739 367013.846 | .016 .078 ^d |
| 9 ₄ 8 ₄ | 7.5 7.5 | 8.0 8.0 | 9.0 7.0 | 331282.826 | -.014 ^{cf} | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 8.5 8.5 | 8.0 8.0 | 9.0 8.0 | 367026.289 | .016 ^c |
| | | | | | | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 8.5 8.5 | 8.0 8.0 | 9.0 8.0 | 367025.208 | .028 ^c |
| | | | | | | 10 _{1,10} 9 ₁₉ | 9.5 9.5 | 10.0 10.0 | 11.0 | 362000.444 | .019 ^c |
| | | | | | | 10 _{1,10} 9 ₁₉ | 9.5 9.5 | 10.0 10.0 | 10.0 9.0 | 362001.429 | .034 ^c |
| | | | | | | 10 _{1,10} 9 ₁₉ | 9.5 9.5 | 9.0 9.0 | 9.0 | 362006.490 | -.021 ^c |
| | | | | | | 10 _{1,10} 9 ₁₉ | 9.5 9.5 | 9.0 9.0 | 10.0 8.0 | 362007.547 362005.559 | -.028 -.044 |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|-----------------------------|-----------------|---------|-----------|------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|---------|-----------|------------|----------------------|
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 | 362016.646 | .004 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 9.5 | 9.0 10.0 | 369227.215 | .165 ^{c,e} |
| | | 8.5 | 9.0 9.0 | | | | | 9.5 | 9.0 9.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 10.0 | 362014.387 | .003 | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 | 369294.832 | -.054 ^c |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 8.0 | 362018.275 | .038 | | | 8.5 | 9.0 9.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 8.0 | 362023.795 | -.005 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 10.0 | 369293.346 | .070 ^d |
| | | 8.5 | 8.0 7.0 | | | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 8.0 | 369296.182 | -.037 |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 8.0 9.0 | 362022.889 | .005 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 8.0 | 369301.388 | .027 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 8.0 | | | | | 8.5 | 8.0 7.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 10.0 | 373771.445 | -.005 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 8.0 9.0 | 369300.492 | .037 ^c |
| | | 9.5 | 10.0 11.0 | | | | | 8.5 | 8.0 8.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 10.0 10.0 | 373772.088 | .004 ^c | 10 ₃₈ | 9 ₃₇ | 9.5 | 10.0 | 368314.562 | .024 ^c |
| | | 9.5 | 10.0 9.0 | | | | | 9.5 | 10.0 11.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 | 373783.307 | -.018 ^c | | | 9.5 | 10.0 10.0 | | |
| | | 9.5 | 9.0 9.0 | | | | | 9.5 | 10.0 9.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 10.0 | 373784.562 | -.051 | 10 ₃₈ | 9 ₃₇ | 9.5 | 9.0 | 368315.653 | .009 ^c |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 8.0 | 373782.202 | -.024 | | | 9.5 | 9.0 10.0 | | |
| | | | | | | | | 9.5 | 9.0 9.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 | 373899.175 | .122 ^{c,e} | | | 9.5 | 9.0 8.0 | | |
| | | 8.5 | 9.0 9.0 | | | 10 ₃₈ | 9 ₃₇ | 8.5 | 9.0 | 368306.799 | .041 ^c |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 10.0 | 373896.973 | .084 ^d | | | 8.5 | 9.0 10.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 8.0 | 373900.804 | -.005 | | | 8.5 | 9.0 9.0 | | |
| | | | | | | | | 8.5 | 9.0 8.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 8.0 | 373912.412 | .038 ^c | 10 ₃₈ | 9 ₃₇ | 8.5 | 8.0 | 368310.587 | .001 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 7.0 | | | | | 8.5 | 8.0 7.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 8.0 9.0 | 373911.366 | .031 ^c | 10 ₃₈ | 9 ₃₇ | 8.5 | 8.0 9.0 | 368309.922 | .079 ^{c,d} |
| | | 8.5 | 8.0 8.0 | | | | | 8.5 | 8.0 8.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 10.0 | 367986.957 | .009 ^c | 10 ₃₇ | 9 ₃₆ | 9.5 | 10.0 | 368338.185 | -.086 ^{c,d} |
| | | 9.5 | 10.0 11.0 | | | | | 9.5 | 10.0 11.0 | | |
| | | 9.5 | 10.0 10.0 | | | | | 9.5 | 10.0 10.0 | | |
| | | 9.5 | 10.0 9.0 | | | | | 9.5 | 10.0 9.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 9.0 | 367991.623 | .037 ^c | 10 ₃₇ | 9 ₃₆ | 9.5 | 9.0 | 368339.399 | -.095 ^{c,d} |
| | | 9.5 | 9.0 8.0 | | | | | 9.5 | 9.0 10.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 9.0 10.0 | 367992.384 | -.002 ^c | | | 9.5 | 9.0 9.0 | | |
| | | 9.5 | 9.0 9.0 | | | | | 9.5 | 9.0 8.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 | 368027.539 | .007 ^c | 10 ₃₇ | 9 ₃₆ | 8.5 | 9.0 | 368331.684 | -.033 ^c |
| | | 8.5 | 9.0 9.0 | | | | | 8.5 | 9.0 10.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 10.0 | 368026.296 | .053 | | | 8.5 | 9.0 9.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 8.0 | 368028.567 | -.028 | 10 ₃₇ | 9 ₃₆ | 8.5 | 8.0 | 368335.403 | -.079 ^{c,d} |
| | | | | | | | | 8.5 | 8.0 7.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 8.0 | 368034.825 | -.028 ^c | 10 ₃₇ | 9 ₃₆ | 8.5 | 8.0 9.0 | 368334.760 | .023 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 7.0 | | | | | 8.5 | 8.0 8.0 | | |
| 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 8.0 9.0 | 368034.045 | .013 ^c | | | | | | |
| | | 8.5 | 8.0 8.0 | | | 10 ₄ | 9 ₄ | 9.5 | 10.0 | 368224.611 | -.054 ^{c,f} |
| | | | | | | | | 9.5 | 10.0 11.0 | | |
| 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 9.5 | 10.0 | 369217.832 | .038 ^c | | | 9.5 | 10.0 10.0 | | |
| | | 9.5 | 10.0 11.0 | | | | | 9.5 | 10.0 9.0 | | |
| | | 9.5 | 10.0 10.0 | | | 10 ₄ | 9 ₄ | 9.5 | 9.0 | 368222.838 | .028 ^{c,f} |
| | | 9.5 | 10.0 9.0 | | | | | 9.5 | 9.0 10.0 | | |
| 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 9.5 | 9.0 | 369226.004 | -.001 ^c | | | 9.5 | 9.0 9.0 | | |
| | | 9.5 | 9.0 8.0 | | | | | 9.5 | 9.0 8.0 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}$ | $N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}$ | $N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|-----------------|------------------|-------|---------|-------|------------|---------------------|-----------------|------------------|-------|---------|-------|------------|----------------------|
| 10 ₄ | 9 ₄ | 8.5 | 9.0 | | 368129.652 | .032 ^{cf} | 10 ₅ | 9 ₅ | 9.5 | 9.0 | | 368153.080 | .070 ^{c,df} |
| | | 8.5 | 9.0 | 10.0 | | | | | 9.5 | 9.0 | 10.0 | | |
| | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | | | | 9.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| | | 8.5 | 9.0 | 8.0 | | | | | 9.5 | 9.0 | 8.0 | | |
| 10 ₄ | 9 ₄ | 8.5 | 8.0 | | 368133.033 | -.046 ^{cf} | 10 ₅ | 9 ₅ | 8.5 | 9.0 | | 367949.470 | -.003 ^{cf} |
| | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | 8.5 | 9.0 | 10.0 | | |
| | | | | | | | | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| 10 ₄ | 9 ₄ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 368132.366 | .040 ^{cf} | | | 8.5 | 9.0 | 8.0 | | |
| | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 10 ₅ | 9 ₅ | 8.5 | 8.0 | | 367954.340 | -.007 ^{cf} |
| | | | | | | | | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 10 ₅ | 9 ₅ | 9.5 | 10.0 | | 368156.654 | .017 ^{cf} | 10 ₅ | 9 ₅ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 367953.583 | .065 ^{cf} |
| | | 9.5 | 10.0 | 11.0 | | | | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| | | 9.5 | 10.0 | 10.0 | | | | | | | | | |
| | | 9.5 | 10.0 | 9.0 | | | | | | | | | |

^aAll transitions follow the selection rule: $\Delta J = \Delta F_1 = \Delta F = +1$.

^bDifference between the observed and calculated frequencies.

^cUnresolved Lines.

^dWeight is 0.1.

^eNot included in the fit.

^fThe K -doublings were not resolved.

^gNot included in the fit because of overlap with other lines of different K_a .

Table 3-3 Observed rotational transitions of H₂P¹⁸O (in MHz)^a

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|-----------------------------|----------|---------|-------|------------|----------------------|-----------------------------|----------|---------|-------|------------|--------------------|
| $N=7-6$ | | | | | | $N=8-7$ | | | | | |
| 7_{07} | 6_{06} | 6.5 | 7.0 | 239652.998 | .078 ^{c,d} | 8_{08} | 7_{07} | 7.5 | 8.0 | 273775.446 | .026 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{07} | 6_{06} | 6.5 | 7.0 | 239654.676 | .056 ^c | 8_{08} | 7_{07} | 7.5 | 8.0 | 273776.761 | -.009 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{07} | 6_{06} | 6.5 | 6.0 | 239671.801 | -.019 ^c | 8_{08} | 7_{07} | 7.5 | 7.0 | 273791.445 | -.018 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | | |
| 7_{07} | 6_{06} | 6.5 | 6.0 | 239674.911 | -.001 | 8_{08} | 7_{07} | 7.5 | 7.0 | 273794.101 | -.008 |
| 7_{07} | 6_{06} | 6.5 | 6.0 | 239669.198 | .009 | 8_{08} | 7_{07} | 7.5 | 7.0 | 273789.232 | .002 |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 6.0 | 239713.146 | -.077 ^d | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 7.0 | 273833.982 | .010 |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 6.0 | 239708.178 | .026 | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 7.0 | 273829.738 | .005 |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 6.0 | 239714.234 | -.005 | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 7.0 | 273834.574 | .002 |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 6.0 | 239717.667 | .008 | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 7.0 | 273837.568 | .005 |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 5.0 | 239734.381 | -.061 ^{c,d} | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 6.0 | 273852.816 | .013 ^c |
| | | 5.5 | 5.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | | |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 5.0 | 239731.462 | -.121 ^c | 8_{08} | 7_{07} | 6.5 | 6.0 | 273850.865 | -.054 ^c |
| 7_{07} | 6_{06} | 5.5 | 5.0 | 239732.347 | .000 | | | 6.5 | 6.0 | | |
| 7_{17} | 6_{16} | 6.5 | 7.0 | 236329.698 | -.005 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 7.5 | 8.0 | 270054.627 | -.005 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{17} | 6_{16} | 6.5 | 7.0 | 236330.761 | .176 ^{c,e} | 8_{18} | 7_{17} | 7.5 | 8.0 | 270055.695 | .057 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{17} | 6_{16} | 6.5 | 6.0 | 236333.492 | .028 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 7.5 | 7.0 | 270059.874 | .019 ^c |
| | | 6.5 | 6.0 | | | | | 7.5 | 7.0 | | |
| | | 5.5 | 6.0 | | | | | | | | |
| 7_{17} | 6_{16} | 5.5 | 6.0 | 236335.430 | .004 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 7.5 | 7.0 | 270060.671 | -.052 |
| | | 5.5 | 6.0 | | | 8_{18} | 7_{17} | 7.5 | 7.0 | 270059.088 | -.016 |
| 7_{17} | 6_{16} | 5.5 | 6.0 | 236336.911 | -.025 | 8_{18} | 7_{17} | 6.5 | 7.0 | 270064.920 | .010 ^c |
| | | 5.5 | 6.0 | | | | | 6.5 | 7.0 | | |
| 7_{17} | 6_{16} | 5.5 | 5.0 | 236340.253 | .021 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 6.5 | 7.0 | 270062.688 | .032 |
| | | 5.5 | 5.0 | | | 8_{18} | 7_{17} | 6.5 | 7.0 | 270066.508 | -.000 |
| 7_{17} | 6_{16} | 5.5 | 5.0 | 236338.607 | -.046 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 6.5 | 6.0 | 270070.792 | -.002 ^c |
| | | 5.5 | 5.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 7.0 | 243463.741 | -.019 ^c | 8_{18} | 7_{17} | 6.5 | 6.0 | 270069.493 | -.013 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 6.5 | 6.0 | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 7.0 | 243464.926 | .062 ^{c,d} | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 8.0 | 278212.872 | -.029 ^c |
| | | 6.5 | 7.0 | | | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 6.0 | 243481.017 | .057 | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 8.0 | 278213.811 | .000 ^c |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 6.0 | 243483.620 | .018 | | | 7.5 | 8.0 | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 6.0 | 243481.849 | .042 | | | | | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 6.5 | 6.0 | 243479.556 | .043 | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 7.0 | 278228.204 | -.045 |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 6.0 | 243567.108 | -.018 | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 7.0 | 278230.497 | -.045 |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 6.0 | 243563.426 | .044 | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 7.0 | 278228.972 | -.001 |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 6.0 | 243567.634 | -.031 | 8_{17} | 7_{16} | 7.5 | 7.0 | 278226.990 | .008 |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 6.0 | 243570.366 | -.036 | | | | | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 5.0 | 243586.398 | .017 ^c | 8_{17} | 7_{16} | 6.5 | 7.0 | 278323.271 | -.002 ^c |
| | | 5.5 | 5.0 | | | | | 6.5 | 7.0 | | |
| 7_{16} | 6_{15} | 5.5 | 5.0 | 243584.062 | -.047 ^c | 8_{17} | 7_{16} | 6.5 | 7.0 | 278319.957 | .006 |
| | | 5.5 | 5.0 | | | 8_{17} | 7_{16} | 6.5 | 7.0 | 278325.820 | -.016 |
| | | 5.5 | 5.0 | | | | | | | | |
| | | | | | | 8_{17} | 7_{16} | 6.5 | 6.0 | 278340.167 | -.008 ^c |
| | | | | | | | | 6.5 | 6.0 | | |
| | | | | | | 8_{17} | 7_{16} | 6.5 | 6.0 | 278338.461 | .009 ^c |
| | | | | | | | | 6.5 | 6.0 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b |
|---------------------------------|----------------------------|---------|-------|------------|---------------------|------------------------------------|---|---------|-------|------------|----------------------|
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 7.5 8.0 7.5 8.0 9.0 | | | 274183.726 | -.013 ^c | 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 307923.098 | .120 ^{c,e} |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 7.5 8.0 8.0 7.5 8.0 7.0 | | | 274184.400 | .027 ^c | 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 307921.541 | .015 |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 274186.927 | -.022 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 303766.717 | -.014 ^c |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 274187.643 | .026 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 303767.759 | -.007 ^c |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 6.5 7.0 6.5 7.0 7.0 | | | 274191.939 | -.029 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 8.5 8.0 8.5 8.0 8.0 | | | 303772.266 | .076 ^{c,d} |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 6.5 7.0 8.0 | | | 274190.666 | -.027 | | 8.5 8.0 7.0 | | | | |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 6.5 7.0 6.0 | | | 274193.062 | .036 | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 303779.797 | -.028 ^c |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 6.5 6.0 6.5 6.0 5.0 | | | 274198.404 | -.016 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 303777.487 | -.035 |
| 8 ₂₇ 7 ₂₆ | 6.5 6.0 7.0 6.5 6.0 6.0 | | | 274197.193 | -.031 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 8.0 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 303781.518 | .080 ^d |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 7.5 8.0 7.5 8.0 9.0 | | | 274650.853 | -.009 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 303786.357 | -.006 ^c |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 7.5 8.0 8.0 7.5 8.0 7.0 | | | 274651.486 | -.032 ^c | 9 ₁₉ 8 ₁₈ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 303785.202 | -.080 ^{c,d} |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 7.5 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 274656.547 | -.001 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 312947.399 | -.046 ^c |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 274657.424 | .002 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 8.0 8.5 8.0 8.0 | | | 312961.004 | .041 ^c |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 6.5 7.0 6.5 7.0 7.0 | | | 274678.095 | -.004 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 7.0 | | | 312962.646 | .033 |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 6.5 7.0 8.0 | | | 274676.569 | .024 | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 8.5 8.0 7.0 | | | 312959.568 | -.001 |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 6.5 7.0 6.0 | | | 274679.321 | -.065 ^d | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 313061.968 | .012 ^c |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 6.5 6.0 6.5 6.0 5.0 | | | 274683.961 | -.006 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 8.0 9.0 7.5 8.0 7.0 | | | 313059.002 | -.196 ^c |
| 8 ₂₆ 7 ₂₅ | 6.5 6.0 7.0 6.5 6.0 6.0 | | | 274682.685 | -.006 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 8.0 7.0 7.5 7.0 6.0 | | | 313064.104 | -.023 |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 9.0 8.5 9.0 10.0 | | | 307850.378 | .103 ^{c,e} | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 313077.035 | .015 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 9.0 9.0 8.5 9.0 8.0 | | | 307851.405 | .037 ^c | 9 ₁₈ 8 ₁₇ | 7.5 7.0 8.0 7.5 7.0 7.0 | | | 313075.656 | -.016 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 8.0 8.5 8.0 8.0 | | | 307863.878 | .101 ^{c,e} | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 10.0 9.5 10.0 11.0 | | | 341872.090 | -.048 |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 8.0 9.0 8.5 8.0 7.0 | | | 307866.098 | .080 ^d | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 10.0 10.0 9.5 10.0 9.0 | | | 341873.032 | -.005 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 8.5 8.0 7.0 | | | 307861.895 | -.000 | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.0 9.5 9.0 9.0 | | | 341883.385 | -.001 ^c |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 8.0 7.5 8.0 8.0 | | | 307906.383 | .023 ^c | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.0 10.0 9.5 9.0 8.0 | | | 341885.267 | -.001 |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 8.0 9.0 | | | 307902.681 | .035 | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 9.5 9.0 8.0 | | | 341881.795 | -.020 |
| 9 ₀₉ 8 ₀₈ | 7.5 8.0 7.0 | | | 307909.161 | .047 | 10 _{0,10} 9 ₀₉ | 8.5 9.0 8.5 9.0 9.0 | | | 341924.695 | -.005 ^c |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc} \cdot N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | $N'_{Ka'Kc} \cdot N''_{Ka''Kc''}$ | J'' | F_1'' | F'' | Obs.Freq. | O.-C. ^b | | |
|-----------------------------------|-----------------|---------|-------|-----------|--------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|-------|-----------|--------------------|-------------------|---------------------|
| 10 _{0,10} | 9 ₀₉ | 8.5 | 9.0 | 10.0 | 341921.668 | .017 | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 10.0 | 342639.825 | .016 ^c | |
| 10 _{0,10} | 9 ₀₉ | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 341927.087 | .091 ^d | | | 9.5 | 10.0 | 11.0 | | |
| 10 _{0,10} | 9 ₀₉ | 8.5 | 8.0 | | 341939.505 | .017 ^c | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 10.0 | 10.0 | 342640.311 | -.012 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | 9.5 | 10.0 | 9.0 | | |
| 10 _{0,10} | 9 ₀₉ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 341938.300 | -.049 ^c | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 9.5 | 9.0 | | 342644.649 | .129 ^{c,e} |
| | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | | | | 9.5 | 9.0 | 10.0 | | |
| | | | | | | | | | 9.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| | | | | | | | | | 9.5 | 9.0 | 8.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 9.5 | 10.0 | | 337464.233 | .002 ^c | | | | | | | |
| | | 9.5 | 10.0 | 11.0 | | | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 | | 342674.387 | .035 ^c |
| | | | | | | | | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 9.5 | 10.0 | 10.0 | 337465.317 | .078 ^{c,d} | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 | 10.0 | 342673.073 | -.015 |
| | | 9.5 | 10.0 | 9.0 | | | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 342675.570 | .185 ^e |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 9.5 | 9.0 | | 337470.038 | -.074 ^{c,d} | | | | | | | |
| | | 9.5 | 9.0 | 9.0 | | | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 8.0 | | 342681.000 | -.005 ^c |
| | | | | | | | | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 9.5 | 9.0 | 8.0 | 337469.115 | -.128 ^e | | | | | | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 | | 337479.035 | -.024 ^c | 10 ₂₉ | 9 ₂₈ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 342680.223 | .034 ^c |
| | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | | | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 8.0 | | 337485.898 | .023 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 9.5 | 10.0 | | 343556.874 | -.006 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | 9.5 | 10.0 | 11.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 | 10.0 | 337476.813 | .009 | | | 9.5 | 10.0 | 10.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 337480.639 | .004 | | | 9.5 | 10.0 | 9.0 | | |
| 10 _{1,10} | 9 ₁₉ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 337484.885 | -.068 ^{c,d} | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 9.5 | 9.0 | | 343564.885 | -.032 ^c |
| | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | | | | 9.5 | 9.0 | 10.0 | | |
| | | | | | | | | | 9.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| | | | | | | | | | 9.5 | 9.0 | 8.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 10.0 | | 347663.732 | -.086 ^{c,d} | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 | | 343620.677 | .026 ^c |
| | | 9.5 | 10.0 | 11.0 | | | | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 10.0 | 10.0 | 347664.452 | -.012 ^c | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 | 10.0 | 343618.984 | -.079 ^d |
| | | 9.5 | 10.0 | 9.0 | | | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 343622.069 | .111 ^e |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 | | 347675.748 | .001 | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 8.0 | | 343626.853 | .044 ^c |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 | 10.0 | 347677.461 | .041 | | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 | 9.0 | 347676.255 | -.050 | | | | | | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 9.5 | 9.0 | 8.0 | 347674.712 | -.130 ^e | 10 ₂₈ | 9 ₂₇ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 343625.915 | .024 ^c |
| | | | | | | | | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 | | 347781.722 | .092 ^{c,d} | | | | | | | |
| | | 8.5 | 9.0 | 9.0 | | | | | | | | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 | 10.0 | 347779.334 | -.001 | | | | | | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 347783.462 | -.004 | | | | | | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 8.0 | | 347795.154 | .086 ^{c,d} | | | | | | | |
| | | 8.5 | 8.0 | 7.0 | | | | | | | | | |
| 10 ₁₉ | 9 ₁₈ | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 347793.981 | -.010 ^c | | | | | | | |
| | | 8.5 | 8.0 | 8.0 | | | | | | | | | |

^aAll transitions follow the selection rule: $\Delta J = \Delta F_1 = \Delta F = +1$.^bDifference between the observed and calculated frequencies.^cUnresolved Lines.^dWeight is 0.1.^eNot included in the fit.

Table 3-4 Molecular constants of H₂PO and H₂P¹⁸O (MHz)^a

| | H ₂ PO | H ₂ P ¹⁸ O |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| <i>A</i> | 156124.2(30) | 156048.0(75) |
| <i>B</i> | 19010.1609(103) | 17660.014(21) |
| <i>C</i> | 17822.2169(101) | 16630.892(20) |
| Δ_N | 0.0206096(118) | 0.017894(18) |
| Δ_{NK} | 0.47936(19) | 0.42022(61) |
| Δ_K | 29.1(Fixed) ^b | 29.1(Fixed) ^b |
| δ_N | 0.0013899(104) | 0.001133(17) |
| δ_K | 0.3584(48) | 0.3098(96) |
| Φ_{KN} | 0.0000184(83) | 0(Fixed) |
| ϵ_{aa} | -1321.889(106) | -1318.69(91) |
| ϵ_{bb} | -221.073(48) | -205.225(75) |
| ϵ_{cc} | 13.087(43) | 12.205(56) |
| $ \epsilon_{ac} + \epsilon_{ca} /2$ | 1.5(20) ^c | 3.4(22) ^c |
| $a_F(^{31}P)$ | 1023.43(87) | 1022.5(15) |
| $T_{aa}(^{31}P)$ | -109.14(27) | -107.7(26) |
| $T_{bb} - T_{cc}(^{31}P)$ | -433.9(30) | -435.8(55) |
| $ T_{ac}(^{31}P) $ | 164.7(83) ^c | 140(31) ^c |
| $a_F(^1H)$ | 109.27(25) | 110.02(56) |
| $T_{aa}(^1H)$ | -6.60(22) | -6.2(18) |
| $T_{bb} - T_{cc}(^1H)$ | 6.0(18) | 10.5(46) |

^aValues in parentheses are three standard deviations in units of the last quoted figure.

^bFixed to the HPO value in Ref. 21.

^cRelative signs of $(\epsilon_{ac} + \epsilon_{ca})/2$ and T_{ac} were determined to be the same by a least squares fit.

Table 3-5 Comparison of geometries of H₂PO and related molecules

| molecules | r _{P-O} (Å) | r _{P-H} (Å) | ∠HPH (degree) | ∠HPO (degree) | methods |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| H ₂ PO | 1.4875(4) | 1.4287(14) | 102.56(14) | 115.52(10) | MW ^{a,b} |
| (UHF/3-21G*) | 1.613 | 1.398 | 97.1 | 103.3 | <i>ab initio</i> ^c |
| (UHF/6-31G**) | 1.589 | 1.402 | 97.3 | 103.9 | <i>ab initio</i> ^d |
| (UMP2/6-31G**) | 1.495 | 1.405 | 98.7 | 118.5 | <i>ab initio</i> ^d |
| (UHF/6-311G**) | 1.5765 | 1.4047 | 98.7745 | 104.3770 | <i>ab initio</i> ^e |
| (C _s (1),ROHF/6-31G*) | 1.616 | 1.400 | 96.2 | 101.6 | <i>ab initio</i> ^f |
| (C _s (2),ROHF/6-31G*) | 1.471 | 1.397 | 100.1 | 116.3 | <i>ab initio</i> ^f |
| PO | 1.476370(15) | | | | IR ^g |
| HPO | 1.480(15) | 1.456(9) | | 103.5(75) | MW ^{a,h} |
| <i>cis</i> -H ₂ POH | 1.6584 | 1.4171 | 92.32 | 101.64 | <i>ab initio</i> ⁱ |
| PH | | 1.42140(22) | | | MW ^{a,j} |
| PH ₂ | | 1.418 | 91.7 | | Optical ^k |

^aValues in parentheses are three standard deviations in units of the last quoted figure.

^bPresent study.

^cRef. 5. ^dRef. 6. ^eRef. 8. ^fRef. 7. ^gRef. 33

^hRef. 21. ⁱRef. 34. ^jRef. 18. ^kRef. 47.

Table 3-6 Hyperfine constants of ^{31}P and ^1H atoms in $\text{H}_2\text{PO}^{\text{a}}$

| method | $a_F(^{31}\text{P})$ | $T_{zz}(^{31}\text{P})$ | $a_F(^1\text{H})$ |
|---|----------------------|-------------------------|-------------------|
| MW ^b | 1023.43 | 332.9 ^c | 109.27 |
| <i>ab initio</i> | | | |
| CISD/DZP//UMP2/6-31G** ^d | 859.1 | | 75.9 |
| C _s (1),ROHF/6-31G* ^e | 135 | 34 | |
| C _s (2),ROHF/6-31G* ^e | 942 | 333 | |
| UHF/6-311G** ^f | 578.9 | | 104.4 |
| UMP2/6-311G** ^f | 1278 | | 81.0 |

^aAll values are in MHz.

^bPresent study.

^cThe spin-dipole parameter T_{zz} is transformed from T_{aa} , T_{cc} , and T_{ac} . See text.

^dRef. 6.

^eRef. 7.

^fRef. 9.

Table 3-7 Comparison of the hyperfine coupling constants of proton
in nitrogen and phosphorus-centered radicals.^a

| | H ₂ PO | PH ₂ | H ₂ NO | NH ₂ |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| T_{XX} (MHz) ^b | 26.7 ^c | 54.2 | 30.4 ^c | 63.13 |
| $r(XH)$ (Å) | 1.4287 | 1.418 ^d | 1.01 | 1.0245 ^e |
| p -character on X (%) | 45.4 | 84.8 | 38.8 | 78.9 |
| reference | f | 20 | 15 | 46 |

^a X means the nitrogen or phosphorus atoms for the corresponding molecules.

^b Estimated values except for NH₂. T_{XX} of NH₂ is from reference 46. See text.

^c T_{YY} instead of T_{XX} .

^d Reference 48.

^e Reference 47.

^f This work.

4. PD₂ のマイクロ波スペクトル

1. 序論

PH₂ ラジカルは、リン原子を含む最も基本的なラジカルの一つであり、やはりホスフィン酸化反応中間体の一つである。分子の電子遷移の分光は多数報告されている。¹⁻⁷ PH₂, PD₂ ラジカルを最初に分光学的に確認・報告したのは Ramsay¹ である。彼は、PH₃ (PD₃) の閃光光分解により PH₂ (PD₂) を生成し、 $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2B_1$ 電子遷移の吸収スペクトルを測定した。得られた吸収バンドの間隔が ~ 970 (690) cm⁻¹ であり、一般の PH (PD) の伸縮振動数よりも低かったことに基づき、これを変角振動 (ν_2) バンドに帰属した。しかし通常は振動量子数が増加するにつれバンドの間隔が狭くなるが、PH₂ (PD₂) の場合では、ある一定の量子数以上では間隔が広がっている。後に、Barrow ら^{8,9} はこの現象が非直線三原子分子での Renner-Teller 効果によることを示した。非直線三原子分子の Renner-Teller 効果は、PH₂ (PD₂) 以外には、NH₂¹⁰ などで観測されているにすぎない。

PH₂ の回転構造については電子スペクトル、⁶ レーザー磁気共鳴 (LMR) 分光、¹¹⁻¹⁴ IMF 分光、¹⁵ マイクロ波分光^{16,17} 等、多数の報告例があり、その分子構造や微細、超微細構造についてはよく知られている。特に Endo らは、PH₂ の回転準位にはリンの核スピン-回転相互作用が大きく関与していることを発見した。¹⁶ 核スピン-回転相互作用は、基底状態と相互作用する電子励起状態がエネルギー的に近くなる場合に大きい。そのため、重水素置換体である PD₂ の回転準位にも核スピン-回転相互作用が大きく寄与すると考えられた。また PH₂ は、分子の対称性が C_{2v} に属し、等価な水素核が C₂ 対称軸 (b 軸) による対称操作で交換される。第一章で述べたように、この場合は回転準位により核スピンの波動関数と回転の波動関数がそれぞれの対称性により選択的に結びつき、結果として回転準位

の対称性で水素による超微細分裂のパターンが交替する。PH₂の場合は、*b* 型遷移のみを示すので、その多くは Q 枝遷移であるが、超微細分裂のパターンの交替が観測されている。^{16,17}

一方 PD₂ の回転構造に関しては二例の報告があるにすぎない。^{7,18} そのうち Hayakashi は、PD₂ のマイクロ波スペクトルを測定し、*b* 型の Q 枝遷移をミリ波・サブミリ波領域で測定し、およそその分子定数を決定した。

¹⁸ 本研究では、PD₂ の回転スペクトルのうち新たに *b* 型の R 枝遷移を測定し、重水素の超微細相互作用定数を精度よく決定した。またリンの核スピン-回転相互作用定数の重水素置換依存性について考察した。

2. 実験

本研究で用いたマイクロ波分光器については既に第二章で述べた。¹⁹セルは 2m の自由空間型セルを用い、陰極には長さ 50cm のホロー・カソードを使用し、放電の安定化を図った。PD₂は、Goto と Saito の報告した PD ラジカル²⁰の生成条件を参考に Hayakashi の手法¹⁸を改良し生成させた。PD₂はセル内に 4 つの Pyrex 製ボート（長さ約 10cm、深さ約 1cm）に分けていた約 40g の粒状（径 2～5mm）の赤リン（高純度化学研究所製、99%）をおき、ここに重水素ガスを導入して放電・生成した。当初粉末状の赤リンを使用した¹⁸が、表面積あたりの熱容量が小さく放電による加熱で黄リンに変性し、放電そのものを不安定にした。赤リンは、放電により活性化した水素分子と反応するため、その反応熱で気化する。そのため、赤リンを入れたボートが陰極に近すぎる場合は粒の表面が早く不適切な状態になるので、赤リンのボートをセルの真中付近に置いた。生成条件は Hayakashi の帰属した Q 枝遷移（ $N = 3_{22} - 3_{13}$, $J = 3.5 - 3.5$, $F_1 = 4.0 - 4.0$, $F = 5.0 - 5.0$, 341889MHz）をモニターして決定した。¹⁸ 放電電流が大きいほど強い強度を与えるが、200mA 以上ではその効果は小さくなる。最適条件は、重水素ガス圧 25mTorr、放電電流 200mA、セルの温度は-100℃であった。

本研究では、Hayakashi の結果¹⁸を用いて測定周波数を予想した。重水素の超微細相互作用定数は PH₂ の水素の値¹⁷を基に導出した。Hayakashi¹⁸は *b* 型 Q 枝遷移のみを測定したが、PD₂の分子定数を精度よく決定するために *b* 型 R 枝遷移の測定を行った。分光器の光源出力の大きい 500GHz 以下の周波数領域において観測可能な PD₂の *b* 型 R 枝回転遷移は、

$$N = \begin{cases} 1_{11} - 0_{00}, & 2_{02} - 1_{11}, & 3_{13} - 2_{02} & (I_D = 1) \\ 2_{12} - 1_{01}, & 3_{03} - 2_{12} & & (I_D = 0, 2) \end{cases} \quad (1)$$

であり（図 4-1）、このうち最も容易に測定できる回転遷移は $N = 1_{11} - 0_{00}$

($I_D = 1$) である。また、超微細分裂の帰属には、吸収線の周波数間隔とその相対強度を手がかりとした。ここでは予想を基に作成した $N = 1_{11} - 0_{00}$, $J = 1.5 - 0.5$, $F_1 = 2.0 - 1.0$ ($I_D = 1$) の遷移成分を図 4-2(a)に示す。予想周波数と相対強度を基に、PD₂の *b* 型 R 枝回転遷移である $N = 1_{11} - 0_{00}$ ($I_D = 1$) の周波数領域 (210GHz 付近) を観測したところ、図 4-2(b)に示すように予想の～10MHz 以内の周波数領域に数本の吸収線群を見出した。この吸収線群は、図 4-2(a)に示した予想と類似のパターンを示した。またこの吸収線群は重水素ガスを放電したときのみ再現し、PD ラジカル回転遷移²⁰とは異なったため、これを PD₂ の回転線に帰属した。この仮の帰属を基に $N = 2_{02} - 1_{11}$ ($I_D = 1$) および $N = 2_{12} - 1_{01}$ ($I_D = 0, 2$) について同様の手順で観測を行い、それぞれ 311, 341GHz の周波数領域で常磁性分子のよる強い強度の吸収線群を見出し測定した。これらを Hayakashi の結果¹⁸とあわせて最小二乗法で解析し、分子定数を改善した後、残りの $N = 3_{13} - 2_{02}$ ($I_D = 0, 2$), $3_{03} - 2_{12}$ ($I_D = 1$) の遷移周波数および上記の三つの回転遷移についての「禁制遷移」の周波数を予想した。通常 R 枝遷移の場合、強度の強い回転遷移の選択律は

$$\Delta J = \Delta F_1 = \Delta F = +1 \quad (2)$$

である。しかし(1)に上げた回転遷移では回転量子数 N が小さく、(2)の選択律以外の遷移も十分な強度を持つ。ここではこれらを「禁制遷移」と呼ぶ。この結果、新たに約 130 本の吸収線を測定・帰属した。

3. 解析と結果

第一章やこの章の序論でも述べたように、PD₂は等価な重水素核をもつので、回転の対称性により超微細分裂のパターンが交替する。ただし、PH₂の場合と異なり、PD₂ではC₂対称操作でBose粒子(Boson)の重水素核が交換されるので、全体の波動関数の対称性は不変であることを要請される。したがって、PH₂の場合とは逆に、対称な回転準位には反対称な核スピンの波動関数($I_D=1$)が対応し、回転準位は12本($=2 \times 2 \times 3$)に分裂する。また、反対称な回転準位には対称な核スピンの波動関数($I_D=0, 2$)が対応し、回転準位は24本($=2 \times 2 \times (1+5)$)に分裂する。ここで I_D は等価な重水素核スピンの合成スピンである。まとめると、

| 回転準位の対称性 | 核スピン関数の対称性 |
|--|--------------------------|
| <i>sym.</i> (K_a, K_c) = (<i>even, even</i>), (<i>odd, odd</i>) | <i>asym.</i> $I_D = 1$ |
| <i>asym.</i> (K_a, K_c) = (<i>even, odd</i>), (<i>odd, even</i>) | <i>sym.</i> $I_D = 0, 2$ |

となる。

本研究で考慮した角運動量の結合様式は、

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{F}_1 = \mathbf{J} + \mathbf{I}_p, \quad \mathbf{I}_D = \mathbf{I}_D(1) + \mathbf{I}_D(2), \quad \mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_D \quad (3)$$

である。

解析には、第三章で用いたのと同様なハミルトニアンを使用した。ただし、PD₂では、 a と c の非対角要素を考慮する必要はない。またスピン-回転相互作用のハミルトニアン H_{sr} は四次の遠心力項を含む。

$$H_{sr} = H_{sr}^{(2)} + H_{sr}^{(4)}, \quad (4)$$

$$H_{sr}^{(2)} = \varepsilon_{xx} \mathbf{N}_x \mathbf{S}_x + \varepsilon_{yy} \mathbf{N}_y \mathbf{S}_y + \varepsilon_{zz} \mathbf{N}_z \mathbf{S}_z, \quad (5)$$

$$H_{sr}^{(4)} = {}^s\Delta_N \mathbf{N}^2 (\mathbf{N} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{2} {}^s\Delta_{NK} \{ \mathbf{N}^2 \mathbf{N}_z \mathbf{S}_z + \mathbf{N}_z \mathbf{S}_z \mathbf{N}^2 \} + {}^s\Delta_{KN} \mathbf{N}_z^2 (\mathbf{N} \cdot \mathbf{S}) + {}^s\Delta_K \mathbf{N}_z^3 \mathbf{S}_z \\ + {}^s\delta_N (\mathbf{N}_+^2 + \mathbf{N}_-^2) (\mathbf{N} \cdot \mathbf{S}) + \frac{1}{2} {}^s\delta_K \{ (\mathbf{N}_+^2 + \mathbf{N}_-^2) \mathbf{N}_z \mathbf{S}_z + \mathbf{N}_z \mathbf{S}_z (\mathbf{N}_+^2 + \mathbf{N}_-^2) \} \quad (6)$$

PD₂は近偏平コマであるから、本来は $x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow a, z \leftrightarrow c$ のような対応が

回転エネルギーの計算に適するが、本研究では近偏長コマとして扱い、 $x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow c, z \leftrightarrow a$ のように対応させた。

今回の測定では、*b* 型の R 枝遷移を 5 組（超微細分裂成分にして 130 本あまり）測定した。これらを Hayakashi の測定した Q 枝遷移（超微細分裂成分にして 250 本あまり）¹⁸ とあわせて最小二乗法により解析し、32 個の分子定数を決定した。重水素の核四極子相互作用は極めて小さく、この解析では無視した。PD₂ では、P-D 結合が *a* 軸から 44.2° 回転している。⁷ このため、水素の磁気双極子テンソルに非対角項 $T_{ab}(D)$ が存在し、その大きさは 8.15MHz 程度と見積もられる。しかし、この分子定数は、今回得られた吸収遷移にはほとんど寄与しなかったため最小二乗解析には含めなかった。また、測定データに対する重みの掛けかたは第三章と同じ手法を用いた。測定周波数を表 4-1 に、決定した分子定数を表 4-2 に示す。また測定した $N = 1_{11} - 0_{00}, J = 1.5 - 0.5, F_1 = 2 - 1$ および $N = 2_{12} - 1_{01}, J = 2.5 - 1.5, F_1 = 3.0 - 2.0$ の超微細分裂と表 4-2 の分子定数を基に計算した値をそれぞれ図 4-3, 4 に示す。重水素核の超微細分裂は非常に小さく、R 枝遷移についてもその多くが分離できなかった。しかし、相対強度を考慮した最小二乗法による解析により、非常に高精度の重水素核の超微細相互作用定数を得た。得られた標準誤差は 31kHz となり、これはマイクロ波分光法の測定精度に対応する。決定した分子定数の間の相関はおおむね高かった（～0.9）。これは、回転構造を決定するのにはまだ測定データの量が不十分であるためか、あるいは PD₂ が近偏平コマ分子であるにもかかわらず、近偏長コマ分子の基底関数を使用して解析したため、と考えられる。

4. 議論

4. 1 核スピン-回転相互作用定数

PH₂の結果から予想した通り、PD₂では回転に対する核スピン-回転相互作用の寄与は大きい。今回、*b*型R枝遷移を新たに測定した結果、値の小さい C_{cc} を含め、三つの相互作用定数全てを良い精度で決定した。

一般に二次摂動の式から核スピン-回転相互作用定数 C_{aa} 、電子スピン-回転相互作用定数 ε_{aa} 、回転定数 B_{aa} の間には以下の関係がある。¹⁶

$$C_{aa} = 4 \sum_n \frac{\langle 0 | B_{aa} \mathbf{L}_a | n \rangle \langle n | a \mathbf{L}_a | 0 \rangle}{E_n - E_0} \approx 4 B_{aa} a \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_a | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_a | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{aa} = 4 \sum_n \frac{k_n \langle 0 | B_{aa} \mathbf{L}_a | n \rangle \langle n | A_{SO} \mathbf{L}_a | 0 \rangle}{E_n - E_0} \approx 4 B_{aa} A_{SO} \sum_n \frac{k_n \langle 0 | \mathbf{L}_a | n \rangle \langle n | \mathbf{L}_a | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (8)$$

ただし、 a は核スピン-軌道相互作用定数であり、リンの磁気双極子相互作用定数が π ラジカルの場合

$$2T_{aa} \approx 2T_{bb} \approx -T_{cc} \quad (9)$$

を満たすことから、以下のように見積もられる。

$$a = 2g_N \beta \beta_N \langle 0 | r^{-3} | n \rangle \approx \frac{T_{cc}}{\langle 0 | 1 - 3 \cos^2 \theta | n \rangle} \approx \frac{5}{4} T_{cc} \quad (10)$$

また $k_n = \pm 1$ である。単純な二準位系の摂動を考えた場合、(7), (8)の両式から C_{aa}, ε_{aa} がいずれも B_{aa} に比例することがわかる。したがって、

$$\left| \frac{C_{aa}}{\varepsilon_{aa}} \right| \approx \left| \frac{a}{A_{SO}} \right|. \quad (11)$$

PH₂,¹⁷ PD₂についてこの三つの分子定数の比例関係が一番よく再現されているのは a 軸成分であり(表4-2)、ここでの仮定を一番よく支持すると考えられる。(11)を用い、 $A_{SO} = 216.4 \text{ cm}^{-1}$,⁹ $a \approx \frac{5}{4} T_{cc} = 777.16 \text{ MHz}$ として

C_{aa} を見積もると 0.535MHz となる。この値は実測値 0.4821(97)MHz とほぼ一致する。

4. 2 重水素核による超微細相互作用

本研究では、PD₂の重水素核の超微細相互作用定数を初めて決定できた。これらの値は H と D の g 因子の比²¹ によく一致した。Fermi 接触項が負の値になっているのは、リン原子の p_z 軌道に入っている不対電子による、スピン分極 (spin polarization) が原因である。

π ラジカルにおける α -水素の磁気双極子相互作用定数の関係は、

$$T_{XX} \approx -T_{YY}, T_{ZZ} \approx 0. \quad (12)$$

である。²² PD₂ の場合、水素の磁気双極子相互作用テンソルの非対角項 $T_{ab}(D)$ を 8.15 MHz と見積もれば、その主値は $T_{XX}=8.01$, $T_{YY}=-8.85$, $T_{ZZ}(=T_{cc})=-0.833$ MHz となり、(12) が成り立つ。(12) は異なる対称性の電子状態でも、不対電子軌道と平行な軸を Z 軸にとれば適応できるが、 β -水素の場合 (CH₂N²³ など) や電子状態が三重項状態の場合 (CH₂,²⁴ CD₂²⁵ など) は成立しない。

等価電子分子の ND₂ の重水素の磁気双極子相互作用定数と比較すると、例えば T_{XX} では ND₂ と PD₂ でそれぞれ 10.01, 8.01 MHz となり、PD₂ の方が小さい。ここで、ND₂ においては $T_{aa}(D)=2.874$, $T_{bb}(D)=-2.108$ MHz であり、 $T_{ab}(D)$ を 9.30 MHz と仮定した。²⁶ この傾向は、前章で述べた NH₂ と PH₂ の結果とほぼ一致する。ただし、いずれの結果も磁気双極子相互作用テンソルの非対角項を仮定しているので、より精度の高い議論を行うには NHD, PHD ラジカルの超微細分裂を測定することが必要と考えられる。

4. 3 中心原子のスピン密度

ここでは前章の結果を踏まえて、本研究の結論として、ホスフィン、アンモニアの酸化反応中間体として考えられるラジカルのスピン密度につ

いて考察する。リンを含むラジカルのうち、回転構造とスピン密度の知られているものとして、今までに PH (PD),²⁷ PH₂¹⁷ (PD₂), PO,²⁸ PO₂,²⁹ H₂PO が知られている。これらの分子のリン、酸素のスピン密度について表 4-3 に示す。ここで PO₂ の電子状態は、電子準位と振動準位の Coriolis 相互作用により「純粋な」基底状態の ²A₁ と励起状態(\tilde{A})の ²B₁ が混合したもので、²⁹ このラジカルのスピン密度について、以下のように評価した。このラジカル Coriolis 相互作用が無視できるほど小さい場合、このラジカルの不対電子は基底状態ならば *p_y* 軌道、 \tilde{A} 状態ならば *p_z* 軌道に入っていると考えられる。前者の場合、リン原子の磁気双極子相互作用定数は

$$-2T_{aa} = T_{bb} = -2T_{cc} \quad (12)$$

となる。³⁰ 一方後者の場合は、

$$-2T_{aa} = -2T_{bb} = T_{cc} \quad (13)$$

である。³⁰ PO₂ のリンの磁気双極子相互作用定数は $T_{aa} = -141.0$, $T_{bb} = 216.6$, $T_{cc} = -75.6$ MHz であるから、²⁹ 関係式

$$T_{aa} : T_{bb} : T_{cc} \approx -2 : 3 : -1 \quad (14)$$

が成り立つ。Coriolis 相互作用により *p_y* と *p_z* が同時に存在し、それぞれの不対電子が入っているものと仮定すれば、*p_y* と *p_z* のスピン密度の比が 5 : 1 のときに(14)が成り立つので、*p_y* に 32.8%、*p_z* に 6.6%、合計 39.4% となる。またこれらに対応する窒素化合物(NH³¹ (ND), NH₂³² (ND₂),²⁶ NO,³³ NO₂,³⁴ H₂NO³⁵)については既に知られており、これらのラジカル窒素と酸素のスピン密度を表 4-4 に示す。

リン、窒素の Pauling の電気陰性度は 2.1, 3.0 であり、³⁶ 電気陰性度から単純に推定すればスピン密度は窒素中心分子の方が高いように思われる。しかし二つの表を比較すると、中心原子のスピン密度はリンの方が窒素のそれよりも若干高い。この理由の一つとして、リンと窒素の外殻

電子軌道 ($3p$ と $2p$) の大きさの違いが挙げられる。これは、リンと酸素の間に多重結合を作りにくいことやリン原子の外殻電子軌道が大きいことによる結果であると考えられる。この現象は珪素を含む有機化合物にも見られる。³⁷ p_π 軌道のスピンドensityが高くなることは、言い換えれば不対電子が原子上に局在し、結合への分布が小さいことであり、弱い多重結合を形成することと矛盾しない。また他の分子との結合の形成（例えば van der Waals 錯体の形成の初期段階など）がスピンドensityに依存することを考慮すると、このスピンドensityの傾向は、リン原子を含む化合物の方が不安定であることと対応する。

5. まとめ

本研究では、 PD_2 のマイクロ波スペクトルを測定し、精度の高い分子定数を決定した。特に、解析の際に、 PH_2 の場合と同様に、リン核の核スピン-回転相互作用定数を考慮する必要があった。

その結果、回転定数に加え、スピン-回転相互作用定数、リン核および重水素核の超微細相互作用定数を高い精度で決定することができた。

-
- ¹ D. A. Ramsay, *Nature (London)*, **178**, 374 (1956).
 - ² H. Guenebaut and B. Pascat, *J. Chim. Phys.* **61**, 592 (1964).
 - ³ H. Guenebaut, B. Pascat and J. -M. Berthou, *J. Chim. Phys.* **62**, 867 (1965).
 - ⁴ B. Pascat, J. -M. Berthou, and H. Guenebaut, *C. R. Acad. Sci. Paris B*, **263**, 1397 (1966).
 - ⁵ R. N. Dixon, G. Duxburg, and D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. London A*, **296**, 137 (1967).
 - ⁶ J. M. Berthou, B. Pascat, H. Guenebaut, and D. A. Ramsay, *Can. J. Phys.* **50**, 2265 (1972).
 - ⁷ M. Vervloet and J. M. Berthou, *Can. J. Phys.* **54**, 1375 (1976).
 - ⁸ T. Barrow, R. N. Dixon, and G. Duxbury, *Mol. Phys.* **27**, 1217 (1974).
 - ⁹ A. Alijah and G. Duxbury, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 208 (1994).
 - ¹⁰ K. Dressler and D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **27**, 971 (1957).
 - ¹¹ P. V. Davies, D. K. Russell, and B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 43 (1976).
 - ¹² P. V. Davies, D. K. Russell, B. A. Thrush, and H. E. Radford, *Chem. Phys.* **44**, 421 (1979).
 - ¹³ G. W. Hills and A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **71**, 1141 (1979).
 - ¹⁴ A. R. W. McKellar, *Faraday Discuss.* **71**, 63 (1981).
 - ¹⁵ M. Kakimoto and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 173 (1982).
 - ¹⁶ Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 204 (1983).
 - ¹⁷ M. Kajita, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 66 (1987).
 - ¹⁸ S. Hayakashi, Master Thesis, Nagoya Univ. (1993).
 - ¹⁹ S. Saito and M. Goto, *Astrophys. J.* **410**, L53 (1993).
 - ²⁰ M. Goto and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 443 (1993).
 - ²¹ I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific, Oxford (1988).
 - ²² J. R. Morton, *Chem. Rev.* **64**, 453 (1964).
 - ²³ S. Yamamoto and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **96**, 4157 (1992).
 - ²⁴ H. Ozeki and S. Saito, *Astrophys. J.* **451**, L97 (1995).

-
- ²⁵ H. Ozeki and S. Saito, J. Chem. Phys. **104**, 2167 (1996).
- ²⁶ M. Kanada, S. Yamamoto, and S. Saito, J. Chem. Phys. **94**, 3423 (1991).
- ²⁷ M. Goto and S. Saito, Chem. Phys. Lett. **211**, 443 (1993).
- ²⁸ K. Kawaguchi, S. Saito, and E. Hirota, J. Chem. Phys. **79**, 629 (1983).
- ²⁹ K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota, and N. Ohashi, J. Chem. Phys. **82**, 4893 (1985).
- ³⁰ J. R. Morton and K. F. Preston, J. Mag. Reso. **30**, 577 (1978).
- ³¹ F. C. Van den Heuvel, W. L. Meerts, and A. Dymanus, Chem. Phys. Lett. **92**, 215 (1982).
- ³² M. Tonooka, S. Yamamoto, K. Kobayashi, and S. Saito, J. Chem. Phys. **106**, 2563 (1997).
- ³³ P. Kristiansen, J. Mol. Spectrosc. **66**, 177 (1977).
- ³⁴ W. C. Bowman and F. C. De Lucia, J. Chem. Phys. **77**, 92 (1982).
- ³⁵ (a) H. Mikami, S. Saito, and S. Yamamoto, J. Chem. Phys. **94**, 3415 (1991). (b) H. Mikami, Ph. D Thesis, Nagoya Univ. (1993).
- ³⁶ 化学便覧 II, 丸善 (1975).
- ³⁷ Y. Apeloig, 'Theoretical aspects of organosilicon compounds', in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai and Z. Rappoport Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.

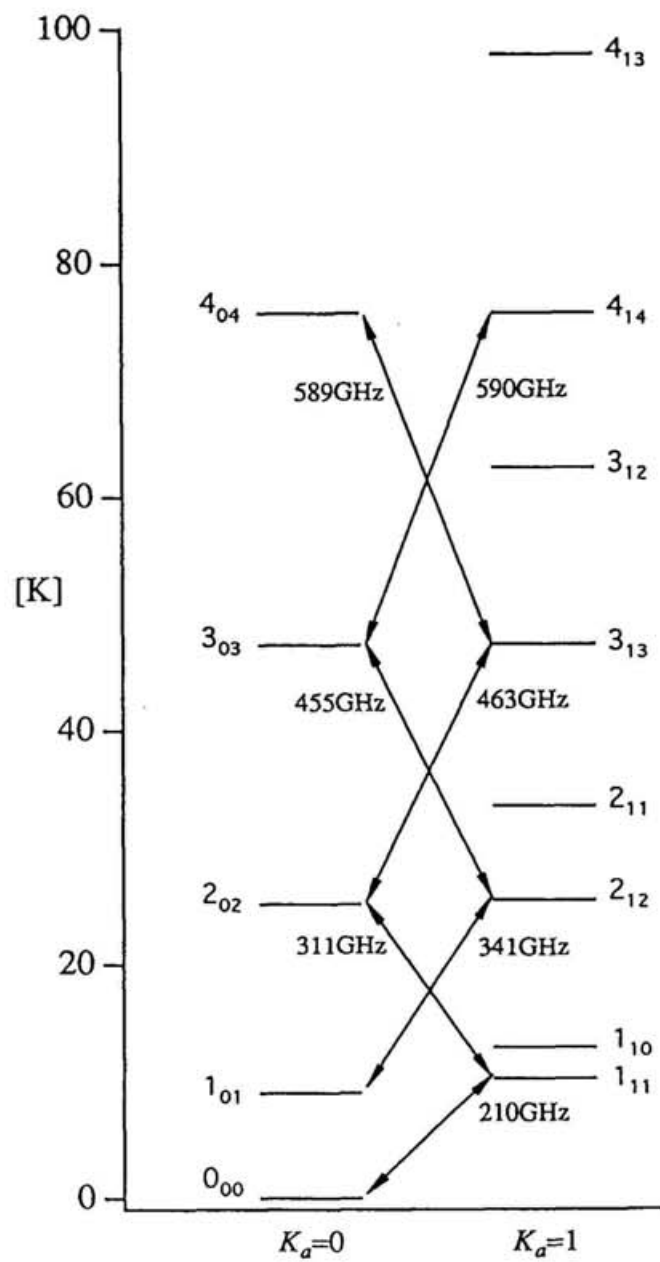


Figure 4-1 Rotational energy level diagram of PD_2 in ground state.

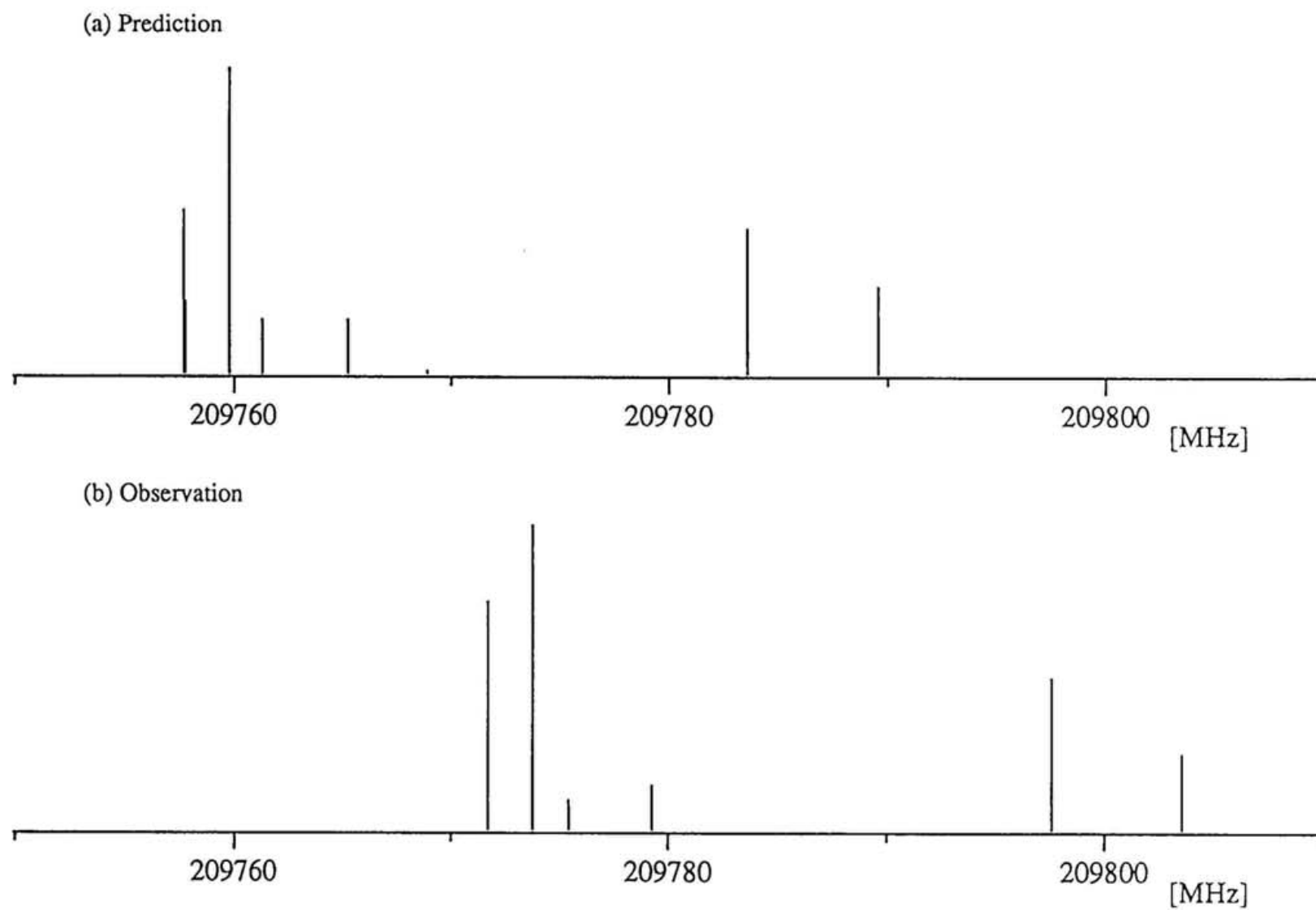


Figure 4-2 Stick diagrams of $N=1_{11}-0_{00} J=1.5-0.5$ transitions of PD_2 .

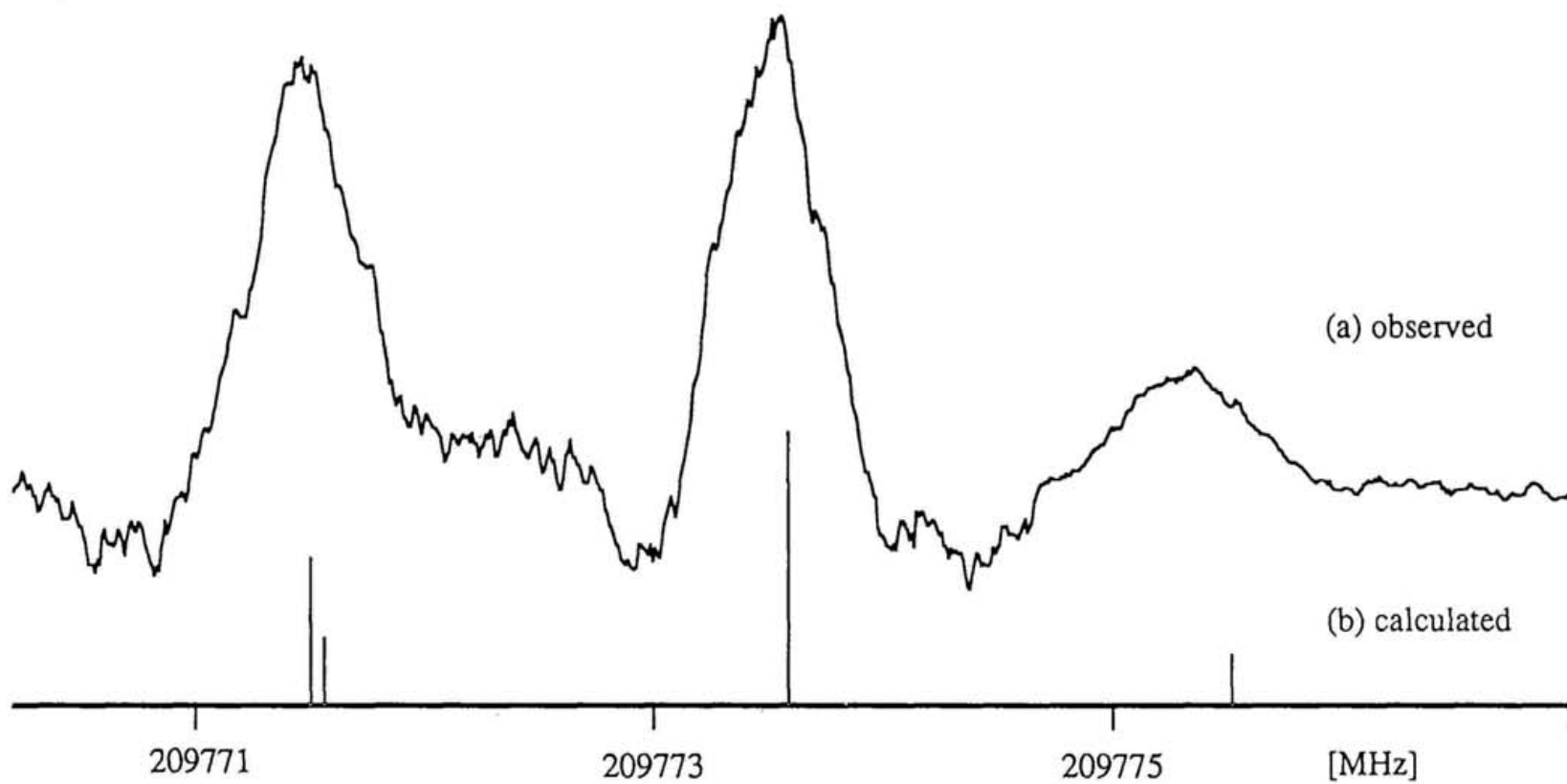


Figure 4-3 $N=1_{11}-0_{00}$, $J=1.5-0.5$, $F_1=2-1$ transitions of PD_2 .

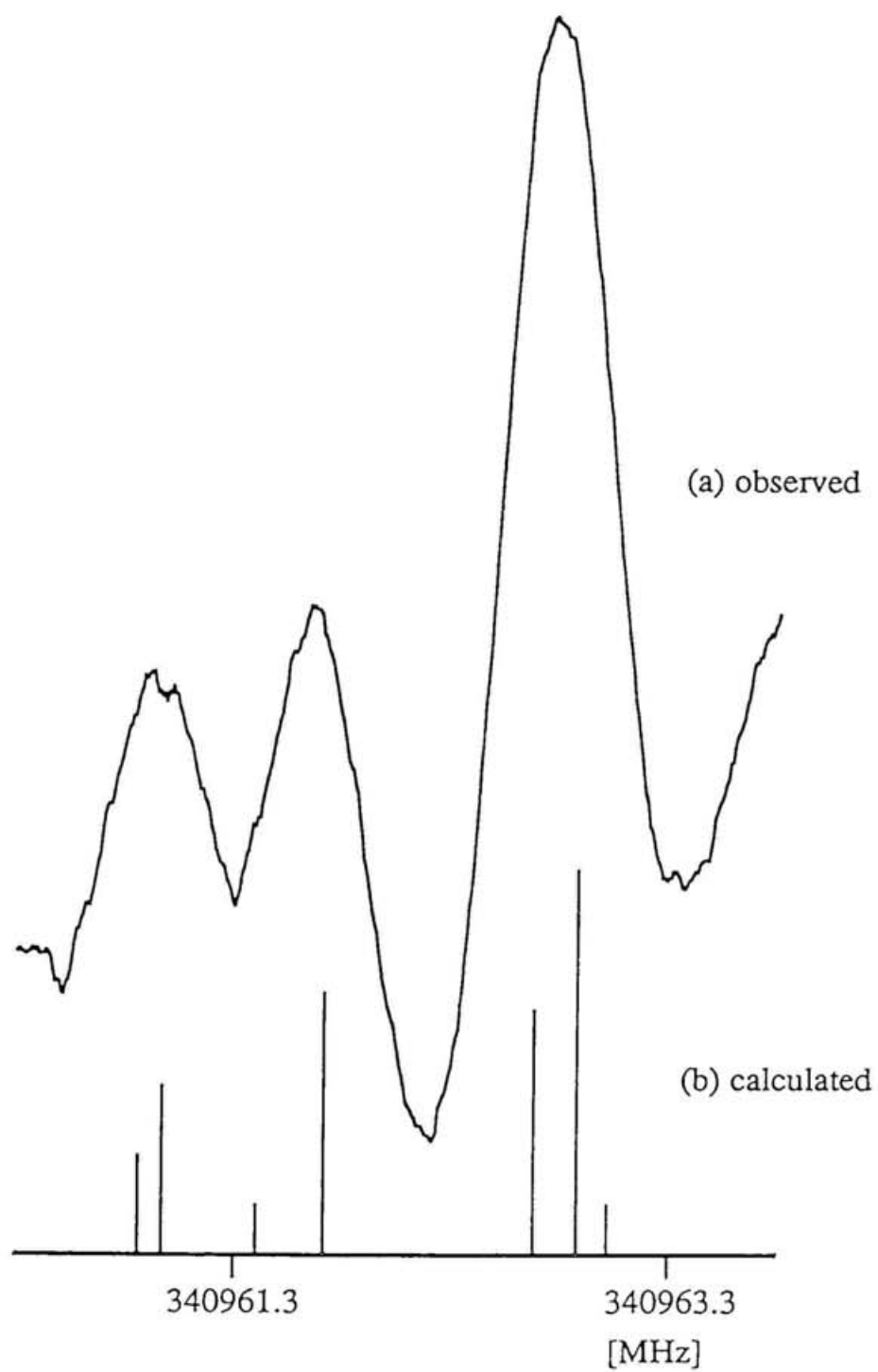


Figure 4-4 $N=2_{12}-1_{01}$, $J=2.5-1.5$, $F_1=3.0-2.0$ transitions of PD_2 .

Table 4-1 Observed rotational transitions of PD₂ (in MHz).

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''}J'$ | | | | | | | | | | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-------------------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|------------|--------------------|--------|---------|------|-------|-------|-----------|--------------------|
| <i>R</i> -Branch | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 2.0 | 1 | 209773.737 | -.021 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 209771.686 | -.010 ^b | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1 | | | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 209775.424 | .092 ^c | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 209779.248 | -.010 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | .0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 209797.597 | .016 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | .0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 209803.551 | .001 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 209592.841 | -.017 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1 | 209587.730 | .077 ^d | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1.0 | 1 | 209594.265 | .019 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 209585.227 | -.051 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1 | 209598.734 | -.093 ^d | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 213000.799 | -.008 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 212991.439 | .128 ^c | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1 | 212987.685 | -.031 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1.0 | 1 | 212990.384 | .019 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 212993.258 | .031 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1 | 212998.895 | .004 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | .0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 213205.517 | -.012 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | 1.0 | .0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 213203.611 | -.002 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | .0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1 | 213282.390 | .027 | | | | | | | |
| 1 ₁₁ | 0 ₀₀ | .5 | .5 | .0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 213274.829 | .046 | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 4.0 | 3.0 | 1 | 311436.758 | -.030 ^b | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 1 | | | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | | | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 311441.975 | -.002 | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 311440.169 | .064 ^c | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 2.0 | 1 | 311392.179 | .042 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 311391.162 | -.000 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1 | 311391.162 | -.349 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 311397.043 | -.088 ^c | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 311394.657 | .147 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 2.0 | 1 | 309795.097 | .012 | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 309793.836 | -.189 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 309792.092 | .018 | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | .0 | 2.0 | 1.0 | 1 | 309831.384 | -.095 ^c | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | .0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 309828.016 | -.089 ^c | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | .0 | .0 | 1.0 | 1 | 309826.261 | -.150 ^d | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | .0 | 1 | 310112.932 | .004 ^b | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | | | | | | | | |
| 2 ₀₂ | 1 ₁₁ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 313022.104 | -.028 | | | | | | | |
| 3 ₁₃ | 2 ₀₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 5.0 | 4.0 | 1 | 462671.818 | -.015 ^b | | | | | | | |
| 3 ₁₃ | 2 ₀₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 1 | | | | | | | | | |
| 3 ₁₃ | 2 ₀₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 1 | | | | | | | | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''J'}$ | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|------------|--------------------|
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 3.5 2.5 | 3.0 2.0 | | 4.0 3.0 | | 1 | 462633.014 | -.028 ^b |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 3.5 2.5 | 3.0 2.0 | | 3.0 2.0 | | 1 | | |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 3.5 2.5 | 3.0 2.0 | | 2.0 1.0 | | 1 | | |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 4.0 3.0 | | 1 | 463122.510 | -.009 ^b |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 3.0 2.0 | | 1 | | |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 2.0 1.0 | | 1 | | |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 3.0 2.0 | | 1 | 463157.192 | .014 ^b |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 2.0 1.0 | | 1 | | |
| 3 ₁₃ 2 ₀₂ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 1.0 .0 | | 1 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | | | 0 | 340963.054 | .005 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 5.0 4.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 1.0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 4.0 3.0 | | 2 | 340961.650 | -.007 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 1.0 .0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 3.0 2.0 | | 2 | 340960.913 | .006 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 2.0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 4.0 4.0 | | 2 | 340969.088 | -.011 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 3.0 3.0 | | 2 | 340966.493 | -.019 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 3.0 2.0 | | 2.0 2.0 | | 2 | 340964.690 | .131 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | | | 0 | 340914.775 | .037 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 1.0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 4.0 3.0 | | 2 | 340913.842 | -.018 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 3.0 2.0 | | 2 | 340911.989 | -.029 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 2.0 1.0 | | 2 | 340911.989 | .703 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 3.0 3.0 | | 2 | 340920.488 | .011 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 1.0 2.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 1.0 | | 2.0 2.0 | | 2 | 340916.995 | -.035 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 2.0 | | | | 0 | 340732.358 | .044 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 2.0 | | 4.0 4.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 2.0 | | 3.0 3.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 2.5 1.5 | 2.0 2.0 | | .0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | | | 0 | 342346.808 | .019 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 2.0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 4.0 3.0 | | 2 | 342348.832 | .037 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 3.0 2.0 | | 2 | 342347.783 | .020 |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 3.0 3.0 | | 2 | 342344.848 | .043 ^b |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 2.0 2.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 2.0 1.0 | | 1.0 1.0 | | 2 | | |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 1.0 .0 | | | | 0 | 342413.130 | .132 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 1.0 .0 | | 3.0 2.0 | | 2 | 342416.343 | -.274 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 1.0 .0 | | 2.0 2.0 | | 2 | 342411.403 | -.258 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 1.0 .0 | | 1.0 2.0 | | 2 | 342408.070 | -.270 ^d |
| 2 ₁₂ 1 ₀₁ | 1.5 .5 | 1.0 1.0 | | | | 0 | 342677.878 | -.403 ^d |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}$ | $N''_{Ka''Kc''}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F'' | F''' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------------------|------------------|------|-------|--------|---------|-------|--------|-------|------------|----------------------|
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2 | 342679.571 | .007 ^b |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 2 | 342674.412 | -.056 ^b |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | .5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2 | | |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 343133.890 | -.043 ^b |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₁₂ | 1 ₀₁ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | 343145.193 | -.078 ^c |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | | | 0 | 455450.471 | .047 ^b |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 6.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 5.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 4.0 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | | | 0 | 455417.823 | .611 ^{b,d} |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 5.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 4.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 3.5 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | .0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | | | 0 | 455208.262 | .116 ^{b,d} |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 5.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 4.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 1.0 | .0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 4.0 | 3.0 | 2 | 455228.238 | -.008 ^b |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₀₃ | 2 ₁₂ | 2.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 1.0 | 2 | | |
| <i>Q-Branch^e</i> | | | | | | | | | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 174231.510 | -.010 ^b |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 174268.293 | .025 ^b |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 176747.014 | .000 ^b |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 176689.868 | -.082 ^{b,c} |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₃₁ | 4 ₂₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ | 2 ₀₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 173327.501 | -.018 ^b |
| 2 ₁₁ | 2 ₀₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ | 2 ₀₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}N''_{Ka''Kc''J'}$ | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|---------------------------------|---------|--------|---------|------|-------|-------|------------|---------------------|
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 173478.111 | -.022 ^b |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 1.5 1.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 175646.530 | .254 ^{b,d} |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 1.5 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 1.5 1.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | | |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 1.5 1.5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 175275.652 | .019 ^b |
| 2 ₁₁ 2 ₀₂ | 1.5 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 240418.608 | .004 ^b |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 240427.753 | .025 ^b |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 246864.770 | .020 ^b |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 246853.181 | -.020 ^b |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₄₀ 4 ₃₁ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 277251.203 | .044 ^b |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 277335.417 | .029 ^b |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 282854.338 | -.036 ^b |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 282701.211 | -.042 ^b |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₃₁ 3 ₂₂ | 2.5 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 288562.806 | -.001 ^b |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 288661.257 | -.011 ^b |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 4.5 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 289912.878 | .003 ^b |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 289752.346 | -.012 ^b |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 4 ₂₂ 4 ₁₃ | 3.5 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}$ | $N''_{Ka''Kc''}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------|------------------|------|-------|--------|---------|------|-------|-------|------------|----------------------|
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 341888.811 | -.013 ^b |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 342032.923 | -.044 ^b |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 346436.670 | -.032 ^b |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 346169.643 | -.013 ^b |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | | |
| 3 ₂₂ | 3 ₁₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 7.0 | 7.0 | 1 | 382914.859 | -.096 ^{b,c} |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 382971.963 | .017 ^b |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 387246.014 | .036 ^b |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 387162.486 | -.053 ^b |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₄₂ | 5 ₃₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 7.0 | 7.0 | 1 | 392252.142 | -.540 ^{b,d} |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 392287.541 | -.498 ^{b,d} |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 1 | 398605.912 | .031 ^b |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 398554.610 | -.009 ^b |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | | |
| 5 ₅₁ | 5 ₄₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 164597.172 | -.007 ^b |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Ke'}$ | $N''_{Ka''Ke''}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------|------------------|------|-------|--------|---------|------|-------|-------|------------|--------------------|
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 164671.865 | .012 ^b |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 166440.120 | .036 ^b |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 166301.909 | -.016 ^b |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₂₁ | 3 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 162585.046 | .006 ^b |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 162604.819 | .035 ^b |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 167712.463 | -.002 ^b |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 167682.085 | -.006 ^b |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₃₀ | 3 ₂₁ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 238081.259 | .004 ^b |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Xe}$ | $N''_{Ka''Xe}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------|-----------------|------|-------|--------|---------|------|-------|-------|------------|--------------------|
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 238236.150 | -.020 ^b |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 243855.863 | -.014 ^b |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | | | 0 | 243484.077 | .040 ^b |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 2 ₂₁ | 2 ₁₂ | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 314287.555 | .031 ^b |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 314441.204 | .046 ^b |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 317145.174 | .001 ^b |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | | | 0 | 316857.446 | .015 ^b |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 3 ₁₂ | 3 ₀₃ | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | 0 | 329246.737 | -.040 ^b |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 7.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Ke'}$ | $N''_{Ka''Ke''}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------|------------------|------|-------|--------|---------|------|-------|-------|------------|---------------------|
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 329298.717 | -.015 ^b |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 335177.234 | .023 ^b |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 335095.156 | -.028 ^b |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₄₁ | 4 ₃₂ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | | | 0 | 333924.856 | -.036 ^b |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 8.0 | 8.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 7.0 | 7.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 6.0 | 6.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | | | 0 | 333933.363 | .022 ^b |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 7.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 5.5 | 5.5 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | 0 | 341166.628 | .430 ^{b,d} |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 7.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 341155.249 | .354 ^{b,d} |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 5 ₅₀ | 5 ₄₁ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |

(Continued)

| $N'_{Ka'Kc'}$ | $N''_{Ka''Kc''}$ | J' | J'' | F_1' | F_1'' | F' | F'' | I_D | Obs.Freq. | O.-C. ^a |
|-----------------|------------------|------|-------|--------|---------|------|-------|-------|------------|--------------------|
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | | | 0 | 356704.172 | -.033 ^b |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 7.0 | 7.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 356792.297 | .021 ^b |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 4.5 | 4.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | | | 0 | 360866.119 | .044 ^b |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 6.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | | | 0 | 360725.029 | .010 ^b |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 5.0 | 5.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 4.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2 | | |
| 4 ₃₂ | 4 ₂₃ | 3.5 | 3.5 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | | |

^aDifferences between observed frequency minus calculated one.

^bUnresolved lines

^cWeight is 0.1.

^dNot include in fit.

^eAll Q-branches are taken from ref.18.

Table 4-2 Molecular Constants of PD₂ (in MHz).^a

| | This work | Hayakashi ^b |
|---------------------------|------------------|------------------------|
| A | 145536.057(24) | 145534.661(53) |
| B | 121346.943(34) | 121345.481(47) |
| C | 65353.104(25) | 65351.51 ^c |
| Δ_N | 4.1018(43) | 7.234 ^c |
| Δ_{NK} | -13.5257(61) | -13.430(10) |
| Δ_K | 23.1075(47) | 23.0304(96) |
| δ_N | 1.8245(15) | 1.8323(15) |
| δ_K | -0.4155(23) | -0.4344(30) |
| Φ_N | 0.00122(23) | 0.0024 ^c |
| Φ_{NK} | -0.00692(47) | 0.00105(81) |
| Φ_{KN} | 0.00660(87) | -0.0050(15) |
| Φ_K | 0.00320(51) | 0.00821(81) |
| ϕ_N | 0.000208(53) | 0.00086 ^c |
| ϕ_{NK} | 0.0 ^c | -0.00379(43) |
| ϕ_K | 0.00259(20) | 0.00591(60) |
| \mathcal{E}_{aa} | -4465.040(60) | -4461.87(14) |
| \mathcal{E}_{bb} | -1217.417(77) | -1214.61(19) |
| \mathcal{E}_{cc} | -5.575(44) | -2.382 ^c |
| $^s\Delta_N$ | 0.1194(36) | 0.330 ^c |
| $^s\Delta_{NK}$ | -0.5364(130) | -0.568 ^c |
| $^s\Delta_{KN}$ | 0.0 ^c | 0.0470 ^c |
| $^s\Delta_K$ | 1.8879(100) | 1.864(13) |
| $^s\delta_N$ | 0.0608(21) | 0.0661(33) |
| $^s\delta_K$ | 0.0782(65) | 0.0701(96) |
| $a_F(\text{P})$ | 208.376(48) | 207.2(71) |
| $T_{aa}(\text{P})$ | -300.093(84) | -300.17(15) |
| $T_{bb}-T_{cc}(\text{P})$ | -943.353(141) | -943.43(27) |
| C_{aa} | 0.483(27) | 0.455(51) |
| C_{bb} | 0.247(31) | 0.218(80) |
| C_{cc} | 0.056(22) | 0.0 ^c |
| $a_F(\text{D})$ | -7.450(38) | (-7.52) ^d |
| $T_{aa}(\text{D})$ | -0.172(91) | (-0.16) ^d |
| $T_{bb}-T_{cc}(\text{D})$ | -1.516(145) | (-1.52) ^d |

^aValues in parentheses are three standard deviations in units of the last quoted figure.

^bRef. 18.

^cFixed.

^dPredicted values. See text.

Table 4-3 Spin densities of H_xPO_y ($x = 1, 2; y = 0 - 2$) radical. (%)

| | PH | PH ₂ | PO | PO ₂ | H ₂ PO |
|----------------|-----------|-----------------|-----------|--------------------------|-------------------|
| P ^a | 86.7(1.0) | 84.8(1.6) | 67.5(0.7) | 51.9 ^b (12.5) | 53.1(7.7) |
| O | - | - | 32.5 | 24.1 ^b | 31.5 |
| references | 27 | 17 | 28 | 29 | this work |

^a The values in parentheses are the *s*-character spin density on the phosphorus atom.

^b Estimated values. See text.

Table 4-4 Spin densities of H_xNO_y ($x = 1, 2; y = 0 - 2$) radical. (%)

| | NH | NH ₂ | NO | NO ₂ | H ₂ NO |
|----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-------------------|
| N ^a | 81.6(1.1) | 79.4(1.5) | 66.9(1.2) | 44.0(8.1) | 40.3(1.5) |
| O | - | - | 33.1 | 28.0 | 59.7 |
| references | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |

^a The values in parentheses are the *s*-character spin density on the nitrogen atom.

5. まとめ

H_2PO は、 PH_3 と酸素原子の反応の第一段階に生成する最も重要な化合物の一つであるが、気相中における存在は確認されていなかった。本研究では、気相中における H_2PO の存在をマイクロ波分光法により初めて証明した。また、 PH_3 と CO_2 の放電により H_2PO がきわめて効率的に生成することを見い出した。

得られた回転スペクトルを解析し、 H_2PO の分子定数を高い精度で決定できた。水素の超微細相互作用によるスペクトルの分裂様式は、気相中において H_2PO が傘型構造をとることを示唆した。この点は、回転定数から得られる分子構造 (r_0 構造) から確認できた。PO 結合は二重結合性が高かった。これは、不対電子の入る p 軌道の向きや、超微細相互作用定数から得られるスピン密度とも一致する。これらの結果により、 H_2PO の分光学的、また分子構造論的特徴を詳細に明らかにすることができた。これらの結果は、ホスフィン酸化反応過程の解明に役立ち、今後のリンなどを含む多原子ラジカルについての量子化学計算の良い指標になるであろう。

PH_2 は、リンを含む基本的なラジカルであるが、本研究では、 PD_2 の回転スペクトルを測定し、精度の高い分子定数を決定した。 PH_2 と同様に、解析の際にリン核の核スピン-回転相互作用定数を考慮する必要があった。その結果、回転定数やスピン-回転相互作用定数、リン核および重水素核の超微細相互作用定数などを高い精度で決定することができた。

謝辞

はじめに、本研究において有益な議論と適切なご指導をしてくださった、分子科学研究所の齋藤修二教授に深く感謝いたします。また齋藤教授には、私をリサーチ・アシスタント (RA) にご推挙していただきましたことを、この場を借りてお礼申し上げます。

H₂PO の論文投稿の際に大変お世話になりました、静岡大学の谷本光敏教授と日本学術振興会研究員の I. Ahmad さんに感謝いたします。谷本教授には、私の修士課程以降にも公私にわたり大変お世話になりました。また、本研究において有益なご助言・ご助力をしてくださった、Koeln 大学の高野秀路さん、A. Saleck さん、分子科学研究所の尾関博之さん、藤原英夫さん、小林かおりさん、Chicago 大学の唐健さん、名古屋中央研究所の後藤真宏さんに感謝いたします。

総合研究大学院大学の並木恵一さん、荒木光典さん、広島大学の稲田直美さん、その他分子科学研究所の皆様には、本研究の際にご協力いただき、ありがとうございました。

最後に、私に研究の機会を与えてくださった、私の家族に感謝いたします。