

メタンの永久電気双極子モーメントの広帯域測定

(慶大理工) ○奥田祥子・佐々田博之

Extensive Measurements of Permanent Electric Dipole Moments of Methane
(Keio Univ.) Shoko Okuda, Hiroyuki Sasada

The first- and second-order Stark shifts are measured for 24 transitions in the ν_3 band of methane. A spectrometer with a difference-frequency-generation source and an optical frequency comb has a tunable range of 86.7 to 93.1 THz (2890 to 3103 cm^{-1}), a spectral resolution of 400 kHz, and a relative frequency uncertainty of 10^{-11} . The analysis considering not only the Coriolis interaction but also higher order rotation-vibration interactions gives the vibration-induced permanent electric dipole moment (PEDM) of $|P_{\text{vib}}| = 15\sim 20$ mD. In addition, Stark effects of the ground state due to the rotation-induced PEDM are also observed.

メタン分子(CH_4)は正四面体型の無極性分子である。しかし回転運動や振動運動により永久双極子モーメントが誘起される。このことは、1953年に水島らが「3重縮退振動でメタンが永久双極子モーメントを持つ」と理論的に予想して以来⁽¹⁾、現在に至るまで様々な理論研究や実験が行われている⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。 ν_3 バンド $P(7)$ E 遷移は、その遷移周波数がHe-Neレーザーの発振周波数と偶然一致するため、この効果が初めて観測された⁽²⁾。また振動基底状態でも回転誘起の永久双極子モーメントが予想され、回転遷移の強度やシュタルクシフトの測定から永久双極子モーメントが決定されてきた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。佐々田らは1.66 μm 帯の $2\nu_3$ バンドの7本の遷移でシュタルク効果を観測し、振動誘起永久双極子モーメントのコリオリ準位依存性を明らかにした⁽⁶⁾。しかし、 ν_3 バンドでは高分解分光計の開発が遅れていたため、最近までバンド全体にわたる研究は行われていなかった。

我々は、波長1064 nmのNd:YAGレーザーと1550 nmの外部共振器型半導体レーザー(ECLD)を用いた差周波発生法により0.3~1 mW程度の中赤外光を得ている。国際原子時に同期した光周波数コムによる光源周波数の安定化と飽和吸収分光法により、スペクトル分解能は 10^9 、周波数決定精度は 10^{11} を得ている。本研究では、この分光計を使用して87.5~92.8 THz (2927~3095 cm^{-1})にある ν_3 バンドの20本の遷移で1次のシュタルクシフトを、4本の遷移で2次のシフトを観測した。図1は $P(8)$ $E^{(1)}$ 遷移のシュタルク変調スペクトルである。ここで M は J の電場方向への射影である。直線偏光と電場の向きを平行と垂直にして、 $\Delta M = 0$ と $\Delta M = \pm 1$

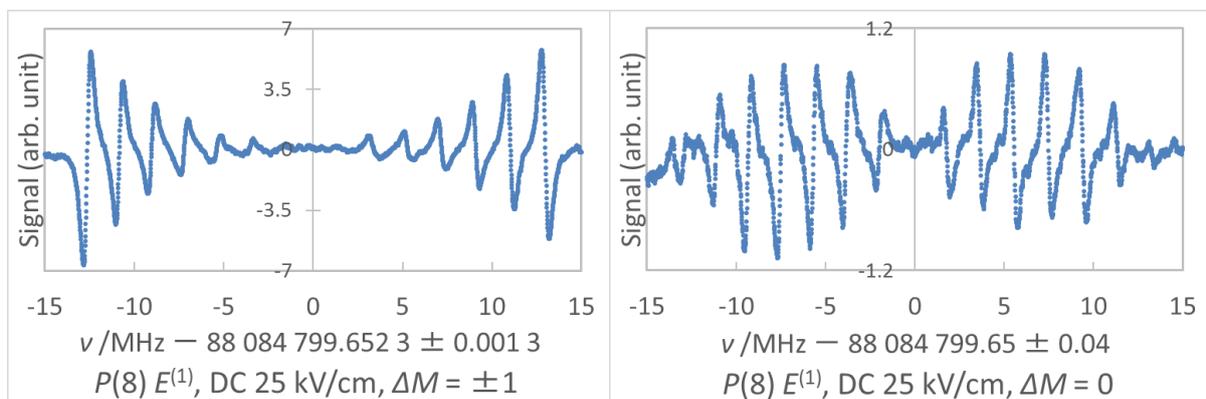


図1 メタンの ν_3 バンド $P(8)$ $E^{(1)}$ 遷移のシュタルク変調スペクトル。
印加した電場は25 kV/cmである。左図が $\Delta M = \pm 1$ 、右図が $\Delta M = 0$ の遷移である。

1 の遷移を観測した。1 次のシュタルク効果により、それぞれ上準位の $M = -7, \dots, -1, 1, \dots, 7$ の計 14 本のスペクトル線が記録されている。 $\Delta M = 0$ と $\Delta M = \pm 1$ の遷移周波数を比較し、上準位のシュタルクシフトを決定した。

測定されたシュタルクシフトから永久双極子モーメントを求めた。従来の解析では、振動励起状態のコリオリ相互作用までを考慮した波動関数を使用し、永久双極子モーメントを決めていた。しかしこの方法による解析では、振動誘起の永久双極子モーメントの値が 5~30 mD の広範囲にわたり不規則に変動した。そこで我々は、さらに高次の振動回転相互作用を含むハミルトニアンを作り対角化した。表 1 は 2 つの方法で求めた各振動励起状態のシュタルク係数 C とその相対偏差 δ ($\delta = (|C_{\text{up-to-Coriolis}}| - |C_{\text{this-work}}|) / |C_{\text{this-work}}|$) を示す。1 次のシュタルクシフトは C を用いて $\Delta E = -CPM\varepsilon / J(J+1)$ と表される。ここで ε は外部電場、 P は永久電気双極子モーメントである。 C は、対称コマ分子では、 J の分子軸方向の射影 K に相当する量である。 $J < 2$ ではコリオリ相互作用まで考慮すれば正しい波動関数が得られるが、 $J \geq 3$ では同じ J に 2 個以上の E 対称種の準位があり、その間の高次の振動回転相互作用で C が大きく変化することがわかった。現在、基底状態と励起状態の両方のシュタルク効果を考慮した解析を行っている。

表 1 2 つの解析法によるシュタルク係数 C 及び相対偏差。

$J_R \Gamma$	$ C_{\text{up-to-Coriolis}} $	$ C_{\text{this-work}} $	δ	$J_R \Gamma$	$ C_{\text{up-to-Coriolis}} $	$ C_{\text{this-work}} $	δ
$1_2 E$	0.8660	0.8660	0	$6_6 E$	0.02946	0.02467	0.19
$2_2 E$	0.2887	0.2887	0	$6_7 E$	0.08157	0.09592	-0.15
$3_2 E$	0.04124	0.05267	-0.22	$7_6 E$	0.008837	0.01447	-0.4
$3_4 E$	0.1856	0.1970	-0.06	$7_7 E$	0.09942	0.07585	0.3
$4_4 E$	0.1559	0.1299	0.20	$7_8 E^{(1)}$	0.01078	0.008968	0.20
$4_5 E$	0.1039	0.1299	-0.20	$7_8 E^{(2)}$	0.05717	0.07329	-0.22
$5_4 E$	0.03779	0.05293	-0.3	$8_7 E$	0.03184	0.04263	-0.25
$5_5 E$	0.1039	0.08240	0.3	$8_8 E^{(1)}$	0.01397	0.007636	0.8
$5_6 E$	0.02624	0.01985	0.3	$8_8 E^{(2)}$	0.07411	0.05325	0.4
$6_5 E$	0.02855	0.03811	-0.25	$8_9 E$	0.01981	0.01608	0.23

左から上準位、従来の解析法によるシュタルク係数 $C_{\text{up-to-Coriolis}}$ 、本研究で求めた $C_{\text{this-work}}$ 、相対偏差 δ である。

ここで J は全角運動量子数、 R は回転の角運動量子数、 Γ は正四面体群の既約表現である。

$J_R = 7_8$ 及び 8_8 は 1 つの J_R 準位内に 2 つの E 対称種があるため $E^{(1)}$ 、 $E^{(2)}$ で区別している。

参考文献

- (1) M. Mizushima and P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, **21**, 705 (1953).
- (2) K. Uehara, K. Sakurai, and K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **26**, 1018 (1969).
- (3) A. J. Dorney and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 135 (1972).
- (4) I. Ozier, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1329 (1971).
- (5) E. H. Wishnow, G. S. Orton, I. Ozier, and H. P. Gush, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **103**, 102 (2007).
- (6) H. Sasada, K. Suzumura, and G. Ishibashi, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9027 (1996).