

第16回 分子分光研究会

講演要旨集

2016年 5月13日(金), 14日(土)

東京工業大学 大岡山キャンパス

The 16th Symposium on Molecular Spectroscopy

May 13-14, 2016

Ookayama Campus

Tokyo Institute of Technology

日本分光学会 高分解能分光部会

講演プログラム

2016年5月13日(金) 会場: 東京工業大学大岡山キャンパス (本館 H345)

10:00-10:05

開会の辞

[座長: 小山貴裕]

10:05-10:25 L1 中島正和 (東大院総合)

「 C_2 負イオンの $X^2\Sigma_g^+(v=4-6)$ 準位」

10:25-10:45 L2 岩野栄, 川嶋良章, 廣田榮治 (神奈川工大/総研大)

「分子錯体 N_2-ES と N_2-DMS の FTWM 分光」

10:45-11:05 L3 山田耕一, スティーブン・ロス, 伊藤文之(産総研/UNB)

「 C_{60}^+ の ^{13}C 置換体: 回転スペクトルの予測」

11:05-11:15

休憩

[座長: 大島康裕]

11:15-11:55 S1 【招待講演】 前田はるか先生 (青山学院大学)

「発散しない Rydberg 原子波束」

11:55-13:20

休憩

[座長: 金森英人]

13:20-14:00 S2 【招待講演】 宗宮健太郎先生 (東京工業大学)

「重力波検出器」

14:00-14:10

休憩

[座長: 中島正和]

14:10-14:30 L4 荒木光典, 高野秀路, 坂井南美, 山本智, 小山貴裕, 久世信彦, 築山光一(東京理科大学/日本大学/理化学研究所/東京大学/上智大学)

「宇宙電波観測による低質量星形成領域 L1527 における炭素鎖分子 HC_3N の ^{13}C 同位体存在量比の精密観測」

14:30-14:50 L5 川口建太郎, S. Muller, J. H. Black, 天竺堯義(岡山大理/Onsala 天文台/Waterloo 大)

「赤方偏移天体($z=0.89$)におけるフッ素化合物のアルマ電波観測」

14:50-15:05 L6 S. Yu, B. J. Drouin, J. C. Pearson, T. Amano (Jet Propulsion Laboratory/ California Institute of Technology/ Univ. of Waterloo)

「A Combined Dunham Analysis of the Rotational and Electronic Transitions of CH^+ : Revisiting the Λ -doubling in the $A^1\Pi$ State」

15:05-15:25

休憩

[座長: 西山明子]

15:25-15:45 L7 黒田真司, 中野拓海, 笠原俊二(神戸大学)

「高分解能レーザー分光によるフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に関する研究」

15:45-16:05 L8 馬場正昭(京大院理)

「高分解能レーザー分光によるコロネン分子の S_1 および S_0 状態の振電構造」

16:05-16:25 L9 平田通啓, 笠原俊二, 多田康平, 石渡孝, 廣田榮治(神戸大院理/神戸大分子フォト/広島市大院情報/総研大)
「NO₃ ラジカル B-X 遷移 15900 cm⁻¹ バンドの高分解能レーザー分光」

16:25-16:40 休憩

[座長: 荒木光典]

16:40-17:00 L10 福島勝, 石渡孝, 廣田榮治(広島市大/総研大)
「NO₃ の 2C-R4WM 分光」

17:00-17:20 L11 国重沙知(京大院理)
「ベンゼン重水素置換体の電子振動回転構造の決定」

17:20-17:40 L12 Wook Yoon, Sang Kuk Lee (Pusan National University)
「Vibronic Spectroscopy of Chlorofluorobenzyl Radicals Generated in Corona Discharge」

17:40-18:00 L13 Nikesh S. Dattani, Michal Tomza, Giovanni Limanni (Kyoto University, Oxford University/ ICFO Institut de Ciencies Fotonique/ Max Planck Institute for Solid State Researchs)
「An Improved Empirical Potential For The Highly Multi-Reference Sextuply Bonded Transition Metal Benchmark Molecule Cr₂」

18:30- 懇親会 会場: 大岡山キャンパス内

2016年5月14日(土) 会場: 東京工業大学 大岡山キャンパス (本館 H345)

[座長: 福島勝]

09:30-09:50 L14 来栖諄, 八木令於名, 笠原康利, 石川春樹(北里大院理/北里大理)
「フェノールカチオンの微視的水和構造に対する温度効果」

09:50-10:10 L15 加藤凌太, 石川春樹(北里大院理/北里大理)
「二重共鳴を利用した発光スペクトルの分解」

10:10-10:30 L16 Nikesh S. Dattani, Sandeep Sharma, Ali Alavi (Kyoto University, Oxford University/ Cambridge University, Max Planck Institute For Solid State Research)
「Full CI Benchmark Potentials For The 6e⁻ System Li₂ with a CBS Extrapolation From aug-cc-pCV5Z and aug-cc-pCV6Z Basis Sets Using FCIQMC and DMRG」

10:30-10:45 休憩

[座長: 住吉吉英]

10:45-11:05 L17 唐健, 川口建太郎(岡山大学理学部化学科)
「NO₃ ラジカルの振動波数と強度のパッケージによる計算」

11:05-11:25 L18 川崎博之, 金森英人(東工大院理工)
「p-H₂ 結晶中の CH₃F-(ortho-H₂)_n に対する pump-probe 分光」

11:25-11:45 L19 饗場悠太, 金森英人(東工大院)
「2色励起 OPO レーザーの開発と 赤外-赤外 2重共鳴分光への適用」

11:45-12:05 L20 奥田祥子, 佐々田博之(慶大理工)
「メタンの永久電気双極子モーメントの広帯域測定」

12:05-13:30 休憩

[座長: 唐健]

13:30-13:50 L21 小林かおり, 堀之内菜美(富山大院理工)
「イソオキサゾールのマイクロ波分光」

13:50-14:10 L22 尾関博之, 戸高智志, 伊原博音, 宮原凜央, 小林かおり, 大石雅寿(東邦大・理
/富山大院・理/国立天文台)
「ヒダントインのミリ波分光」

14:10-14:30 L23 田中桂一, 原田賢介, 廣田栄治(九大院理/分子研)
「アレン分子縮重振動状態のミリ波分光」

14:30-14:40 休憩

[座長: 星野翔麻]

14:40-15:00 L24 中島一樹, 西山明子, 御園雅俊(福岡大理/電通大情報理工)
「光周波数コムを利用したナフタレン励起振電状態の高分解能分光」

15:00-15:20 L25 西山明子, 浅原彰文, 吉田悟, 中嶋善晶, 美濃島薫(電通大/JST/ERATO 知的光
シンセサイザ/JSPS)
「デュアルコム分光法の高分解能 Rb 原子分光への応用」

15:20-15:40 L26 大久保章, 岩國加奈, 山田耕一, 稲場肇, 大苗敦, 洪鋒雷, 佐々田博之(産総研
物理計測/慶應大理工/産総研環境管理/横国大理工)
「デュアルコム分光法によるアセチレン $\nu_1+\nu_3$ バンド圧力幅係数のオルト-パラ
依存性の観測」

15:40 閉会の辞

Program

May 13, 2016 (Friday) Venue: H345, Ookayama Campus, Tokyo Institute of Technology

10:00-10:05 Opening Remarks

[Chair: Takahiro Oyama]

10:05-10:25 L1 Masakazu Nakajima (Univ. Tokyo)

“Observation of the $X^2\Sigma_g^+$ ($v = 4-6$) levels of the C_2 anion”

10:25-10:45 L2 Sakae Iwano, Yoshiyuki Kawashima, Eizi Hirota (Kanagawa Inst.Tech./ Grad. Univ. Adv. Studies)

“FTMW spectroscopy of N_2-ES and N_2-DMS complexes”

10:45-11:05 L3 Koichi M.T. Yamada, Stephen C Ross, Fumiyuki Ito (AIST/ UNB)

“ ^{13}C -substituted C_{60}^+ : Predictions of the rotational spectra”

11:05-11:05 BREAK

[Chair: Yasuhiro Ohshima]

11:15-11:55 S1 Haruka Maeda (Aoyama Gakuin Univ.)

“Nondispersing Rydberg Wave Packets” (Invited)

11:55-13:20 BREAK

[Chair: Hideto Kanamori]

13:20-14:10 S2 Kentaro Somiya (Tokyo Institute of Technology)

“Gravitational wave detector” (Invited)

14:00-14:10 BREAK

[Chair: Masakazu Nakajima]

14:10-14:30 L4 Mitsunori Araki, Shuro Takano, Nami Sakai, Satoshi Yamamoto, Takahiro Oyama, Nobuhiko Kuze, Koichi Tsukiyama (Tokyo University of Science/ Nihon University/ The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)/ The University of Tokyo/ Sophia University)

“The precise observations of the ^{13}C isotopic abundance ratios of carbon chain molecule HC_3N in the low-mass star forming region L1527 by radio observations”

14:30-14:50 L5 K. Kawaguchi, S. Muller, J. H. Black, T. Amano (Okayama Univ./ Onsala Obs./ Univ. of Waterloo)

“ALMA observations of fluorine-bearing molecules at redshift $z=0.89$ toward PKS 1830-211”

14:50 15:05 L6 S. Yu, B. J. Drouin, J. C. Pearson, T. Amano (Jet Propulsion Laboratory/California Institute of Technology/ Univ. of Waterloo)

“A Combined Dunham Analysis of the Rotational and Electronic Transitions of CH^+ : Revisiting the Λ -doubling in the $A^1\Pi$ State”

15:05-15:25 BREAK

[Chair: Akiko Nishiyama]

15:25-15:45 L7 Shinji Kuroda, Takumi Nakano, Shunji Kasahara (Kobe Univ.)

“High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of fluorene”

15:45-16:05 L8 Masaaki Baba (Kyoto Univ.)

“Electronic and vibrational structures in the S_1 and S_0 states of coronene by high-resolution spectroscopy

16:05-16:25 L9 Michihiro Hirata, Shunji Kasahara, Kohei Tada, Takashi Ishiwata, Eizi Hirota (Kobe Univ./ Hiroshima City Univ./ The Grad. Univ. for Adv. Studies)

“High-resolution laser spectroscopy of NO_3 radical; $B-X$ transition 15900 cm^{-1} band”

16:25-16:40 BREAK

[Chair: Mitsunori Araki]

16:40-17:00 L10 Masaru Fukushima, Takashi Ishiwata, Eizi Hirota (Hiroshima City University/ Graduate University for Advanced Studies)

“2C-R4WM spectroscopy of NO_3 ”

17:00-17:20 L11 Sachi Kunishige (Kyoto Univ.)

“Determination of electronic, vibrational and rotational structures of deuterated benzenes.”

17:20-17:40 L12 Young Wook Yoon, Sang Kuk Lee (Pusan National University)

“Vibronic Spectroscopy of Chlorofluorobenzyl Radicals Generated in Corona Discharge”

17:40-18:00 L13 Nikesh S. Dattani, MichaL Tomza, Giovanni Limanni (Kyoto University, Oxford University/ICFO Institut de Ciencies Fotonique/Max Planck Institute for Solid State Researchs)

“An Improved Empirical Potential for The Highly Multi-Reference Sextuply Bonded Transition Metal Benchmark Molecule Cr_2 ”

18:30- DINNER PARTY

May 14, 2016 (Saturday) Venue: H345, Ookayama Campus, Tokyo Institute of Technology

[Chair: Masaru Fukushima]

09:30-09:50 L14 Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa (Kitasato Univ.)

“Temperature effect on the microscopic hydration structures of phenol cation”

09:50-10:10 L15 Ryota Kato, Haruki Ishikawa (Kitasato Univ.)

“Double resonance facilitated decomposition of emission spectra”

10:10-10:30 L16 Nikesh S. Dattani, Sandeep Sharma, Ali Alavi (Kyoto University, Oxford University/ Cambridge University, Max Planck Institute For Solid State Research)

“Full CI Benchmark Potentials For The $6e^-$ System Li_2 with a CBS Extrapolation From aug-cc-pCV5Z and aug-cc-pCV6Z Basis Sets Using FCIQMC and DMRG”

10:30-10:45 BREAK

[Chair: Yoshihiro Sumiyoshi]

- 10:45-11:05 L17 Jian Tang, Kentarou Kawaguchi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University)
“Calculation for the vibration frequencies and intensities for the NO₃ radical with program packages”
- 11:05-11:25 L18 Hiroyuki Kawasaki, Hideto Kanamori (Tokyo Institute of Technology)
“Pump-probe spectroscopy of CH₃F-(*ortho*-H₂)_n clusters in solid *p*-H₂”
- 11:25-11:45 L19 Yuta Aiba (Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)
“IR-IR double resonance by using two color pumped OPO LASER”
- 11:45-12:05 L20 Shoko OKUDA, Hiroyuki SASADA (Keio Univ.)
“Extensive Measurements of Permanent Electric Dipole Moments of Methane”

12:05-13:30 BREAK

[Chair: Jian Tang]

- 13:30-13:50 L21 Kaori Kobayashi, Nami Horinouchi (Univ. Toyama)
“Microwave spectroscopy of isoxazole”
- 13:50-14:10 L22 Hiroyuki Ozeki, Satoshi Todaka, Hiroto Ihara, Rio Miyahara, Kaori Kobayashi, Masatoshi Ohishi (Toho Univ./ Toyama Univ./ NAOJ)
“MW-spectroscopy of Hydantoin”
- 14:10-14:30 L23 Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Eizi Hirota (Kyushu University/ Institute for Molecular Science)
“Submillimeterwave spectroscopy of Allene in the degenerate vibrational states”

14:30-14:40 BREAK

[Chair: Shoma Hoshino]

- 14:40-15:00 L24 Kazuki Nakashima, Akiko Nishiyama, Masatoshi Misono (Fukuoka Univ./ Univ. of Electro-Communications)
“High resolution spectroscopy of higher vibronic band of naphthalene referenced to an optical frequency comb”
- 15:00-15:20 L25 Akiko Nishiyama, Akihumi Asahara, Satoru Yoshida, Yoshiaki Nakajima, Kaoru Minoshima (UEC/ JST/ ERATO Intelligent Optical Synthesizer (IOS)/ JSPS)
“Application of the Dual Comb Spectroscopy to High-Resolution Spectroscopy of Rubidium Atom”
- 15:20-15:40 L26 Sho Okubo, Kana Iwakuni, Koichi M. T. Yamada, Hajime Inaba, Atsushi Onae, Feng-Lei Hong, Hiroyuki Sasada (NMIJ AIST/ Keio Univ./ EMRI AIST/ Yokohama National Univ.)
“Ortho-para dependence of pressure broadening coefficient observed in the C₂H₂ v₁+v₃ band by dual-comb spectroscopy”

15:40- Concluding Remarks

講演要旨

Abstracts

C₂ 負イオンの X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) 準位

(東大院総合) 中島正和

Observation of the X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) levels of the C₂ anion

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima

Excitation spectra of the (2,4), (3,5), and (4,6) bands of C₂⁻ were observed for the B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ system by laser-induced fluorescence spectroscopy. Spin-doublets were clearly resolved for high N transitions in the spectra. The ν = 4 and 5 levels of the X²Σ_g⁺ state were first observed in this study, and the term energy of the X²Σ_g⁺(ν = 6) level was experimentally determined for the first time. The determined vibrational term energies and rotational constants for the X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) levels are consistent with those predicted from the reported Dunham coefficients.

【序】C₂ 負イオンの電子スペクトルは 1968 年に Herzberg と Lagerqvist によって B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ 遷移の発光スペクトルが報告[1]されて以来、光電子脱離分光や吸収分光による高分解能分光研究が為されてきた。C₂⁻ は分光学的に最もよく知られた負イオン分子であるといえるが、そのエネルギー準位に関する実験データは未だ満足なものではない。図 1 にはこれまでに報告されている B – X 遷移の振電バンドを示す。図からも分かる通り、X²Σ_g⁺(ν = 4, 5) 準位は実験的に観測されていない^注。また、X²Σ_g⁺(ν = 6 – 10) および B²Σ_u⁺(ν = 5 – 7) 準位は観測されているものの、振電基底状態からのエネルギーは実験的に決定されておらず、X²Σ_g⁺(ν = 6) 準位からの相対値のみが知られている。そこで本研究では、B – X 遷移を通して C₂⁻ の X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) 準位を直接観測することで、これらの準位についての分子定数を決定することを目的とした。

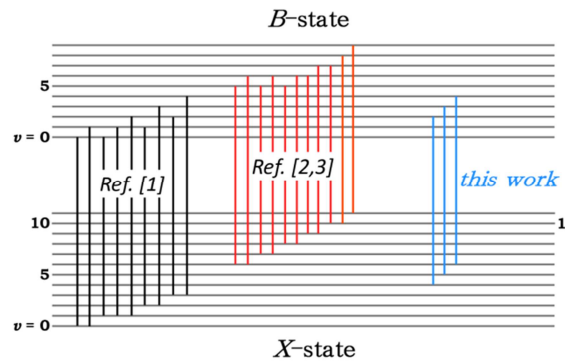


図 1: これまでに観測されている C₂⁻ の B – X バンド

【実験】アセチレンを He ガスで 0.8% に希釈したプレミックス・ガスを、直径 1 cm のホローカソードを有する室温のフロー放電セル中に導入し、-3000 V、幅 7 μs のパルス電圧の印加により、1 kΩ のバラスト抵抗を通して放電することで C₂ 負イオンを生成した。電圧印加終了から約 5 μs 後にホローカソード内部にナノ秒色素レーザー光を照射し、励起電子状態 B²Σ_g⁺ からのレーザー誘起蛍光 (LIF) を検出することで B – X 遷移の励起スペクトルを測定した。セル中のサンプルガス全圧を数 torr 程度に保って実験を行っている。

C₂⁻ の B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ 遷移の観測では、放電ガス中に大量に混在する中性 C₂ のスペクトルによる干渉が避けられない。特に C₂ の Swan バンドは C₂⁻ の B – X 遷移と同じく (3σ_g) – (2σ_u) 軌道間の遷移

^注 B – X 遷移の (3,4) バンドを観測したという報告 [S.-S. Yu *et al.*, *Chinese Phys.* **12**, 1009 (2003).] も存在するが、報告された ν = 4 準位の回転定数が Dunham 係数から計算される値と大幅に異なっているため、既報のバンドには含めていない。

であることから、励起状態の蛍光寿命 (~100 ns) で両者を区別することは困難である。そこで 0.5 m の分光器を FWHM ~ 5 nm のバンドパスフィルターとして用い、 $B-X$ 遷移の $\Delta v = +1$ バンド (490~480 nm) の蛍光のみを検出することで、 C_2^- のスペクトルを選択的に測定している。

【結果と考察】既報の Dunham 係数[3]から、DCM 色素の発振領域に存在すると予測された C_2^- の $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 遷移 $\Delta v = -2$ シーケンス, (2,4), (3,5) および(4,6)バンドの励起スペクトルを測定した。例として(2,4)バンドのスペクトルと回転温度 300 K におけるシミュレーションを図 2 に示す。量子数 N が大きい回転線ではスピン分裂がはっきりと観測されることから、2 重項分子の $\Sigma - \Sigma$ 遷移のスペクトルであることが確認できた。 $^2\Sigma$ のハミルトニアンを用い、観測されたスピン分裂まで

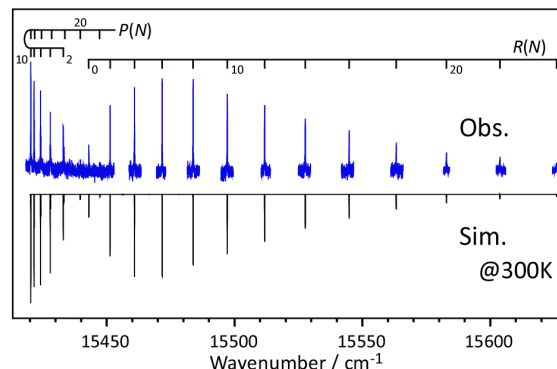


図2: C_2^- の $B-X$ (2,4)バンド

を含めて最小自乗フィットすることで、各振電準位の分子定数を決定した (表 1)。スピン分裂を分解して観測できなかったラインについては、読み取った中心周波数を 2 つのスピン成分の平均値としてフィットをしている。バンドごとのフィットの標準偏差は 0.005 cm^{-1} 程度であり、スペクトル分解能 $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ よりも一桁程度小さい値に収まっている。

決定した $v=4\sim 6$ 準位のエネルギーと回転定数は、これまでに報告されている Dunham 係数[3] から計算される値と非常によく一致しており、今回観測したバンドの帰属が正しいことを確認することが出来た。また、観測したスペクトル中では摂動によるレベルシフトは確認されなかった。

表1: C_2^- 基底電子状態の分子定数(cm^{-1})

| | T_v^a | B_v | $D_v \times 10^6$ | $\gamma_v \times 10^3$ |
|-------|-----------------------------|--------------|-------------------|------------------------|
| $v=4$ | 6890.403(17) ^{b)} | 1.671549(35) | 6.604(27) | 3.6(23) |
| $v=5$ | 8554.107(25) ^{c)} | 1.654625(38) | 6.772(54) | 3.38(13) |
| $v=6$ | 10194.177(38) ^{d)} | 1.63759(13) | 6.73(32) | 5.0(fixed) |

^{a)} 最低振電状態からの項値。本研究で決定したバンド・オリジンと参照文献[2]の励起振電状態項値より算出。

^{b)} $T_{2-4} = 15439.3797(17) \text{ cm}^{-1}$. ^{c)} $T_{3-5} = 15649.0328(18) \text{ cm}^{-1}$. ^{d)} $T_{4-6} = 15846.6424(23) \text{ cm}^{-1}$.

【参考文献】 [1]G. Herzberg & A. Lagerqvist, *Can. J. Phys.* **46**, 2363 (1968). [2]P.L. Jones *et al.*, *J. Chem. Phys.* **73**, 4419 (1980). [3]R.D. Mead *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 1723 (1985).

分子錯体 N_2 -ES と N_2 -DMS の FTMW 分光

(神奈川工大^a, 総研大^b) ○岩野栄^a・川嶋良章^a・廣田榮治^b

FTMW spectroscopy on the N_2 -ES and N_2 -DMS complexes
(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Advanced Studies^b)
Sakae Iwano^a, Yoshiyuki Kawashima^a, Eizi Hirota^b

The ground-state rotational spectra of the nitrogen molecule-ethylene sulfide (N_2 -ES) and nitrogen molecule-dimethyl sulfide (N_2 -DMS) complexes were investigated by Fourier transform microwave spectroscopy. The rotational spectra were observed for the normal, $^{15}N_2$, and ^{15}NN species of both the complexes; the b -type transitions of the N_2 -ES and the c -type transitions of the N_2 -DMS were assigned. We concluded that the N_2 moiety was located in the plane perpendicular to the C-S-C plane and bisecting the CSC angle of the ES or DMS. The distances R_{cm} between the centers of mass of the constituents were determined to be 3.817 and 3.803 Å for N_2 -ES and N_2 -DMS, respectively. The potential barrier V_3 obtained for the ortho and para states of the $^{15}N_2$ -DMS was 741 (10) cm^{-1} .

【序】近接距離における分子間力の詳細を明らかにするため、対称性の高い分子：エチレンオキシド(EO)、エチレンスルヒド(ES)、ジメチルエーテル(DME)、ジメチルスルヒド(DMS)を選び、これらと希ガス、CO、 N_2 、 CO_2 との2分子錯体をフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により系統的に研究してきた。¹⁾ N_2 分子を含む錯体では、これまでに N_2 -EO²⁾と N_2 -DME についての結果を報告した。今回、 N_2 -ES および N_2 -DMS 錯体を取り上げ、回転スペクトルを測定・帰属したので報告する。

【実験】市販のESあるいはDMS 0.5%を1.5%の N_2 と混合し、アルゴンで希釈した。背圧を3~5気圧として、5~25GHzの周波数領域を0.25MHz毎に20回積算して、掃引した。精密測定は積算回数100~1000で行った。 $^{15}N_2$ 種および ^{15}NN 種は ^{15}N と ^{14}N の比が50%のチッ素分子の試料を用いてスペクトル測定を行った。

【計算】 N_2 -ESと N_2 -DMS錯体の分子定数を、Gaussian09を用いMP2/6-311++G(d,p)レベルで計算した。最適化構造では、図1(a)と(b)に示したように、 N_2 -ESと N_2 -DMS錯体ともに、 N_2 分子はESやDMSの重原子平面CSCに対して垂直に配位している。 N_2 分子を含む対称面は N_2 -ESでは a - b 面、 N_2 -DMSでは a - c 面である。

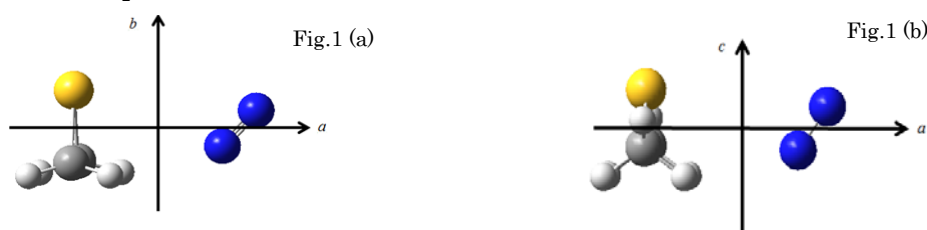


Fig.1 (a) and (b) Molecular structures of the N_2 -ES and N_2 -DMS, respectively.

【結果と考察】**1. N_2 -ES のスペクトル** 観測された吸収線から、ESの単量体とその同位体種およびAr-ES錯体のスペクトルを取り除き、 N_2 -ESのスペクトルとした。 $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移の超微細構造(hfs)に注目し、量子化学計算から予想される周波数の近傍：9050MHzに4本、9048MHzに3本の吸収線を見出し、前者をオルト N_2 -ES錯体、後者をパラ N_2 -ESに帰属した。さらにその他の b 型遷移を検出したが、hfsが複雑なので、 $^{15}N_2$ -ES錯体を先に取り上げることとした。 $^{15}N_2$ -ES錯体でも同様に、8952MHzおよび8954MHzに $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を測定し、

強度の強い前者をオルトに、後者をパラに帰属した。最終的に *b* 型遷移を、オルトでは 35 本、パラでは 47 本帰属した。測定された遷移周波数を非対称コマ分子のハミルトニアン (A-reduction) で解析した。¹⁵NN と ES 混合気体で測定された $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を図 2(a) に示す。中央に測定された 2 本のスペクトル線は ¹⁵NN-ES の inner 型と outer 型である。明らかに ¹⁵NN-ES(inner)の方が(outer)より強度が強い。¹⁵NN-ES (inner) と(outer)でそれぞれ *b* 型遷移を 26 本、22 本測定帰属し、解析を行った。いずれの錯体においても *a* 型遷移は測定できなかった。 N_2 -EO 錯体ではオルトとパラの他に強度の異なる 2 種類のスペクトルが測定されているが、 N_2 -ES 錯体ではこのようなスペクトルは測定できなかった。得られた回転定数から分子間距離を $R_{cm} = 3.817 \text{ \AA}$ と決定した。

2. N_2 -DMS のスペクトル 観測された吸収線から、DMS とその同位体種および Ar-DMS 錯体のスペクトルを取り除き、 N_2 -DMS のスペクトルとした。 N_2 -ES 錯体の場合と同様、 $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移の hfs に注目して掃引したところ、7046 MHz に 4 本、7005 MHz に 3 本の hfs 吸収線を見出し、前者をオルト N_2 -DMS 錯体と後者をパラ N_2 -DMS と帰属した。¹⁵ N_2 -DMS 錯体でも同様に $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を測定し、オルトでは *c* 型遷移 33 本を、パラでは 28 本帰属した。測定された遷移周波数を非対称コマ分子のハミルトニアン (A-reduction) で解析した。¹⁵NN と DMS の混合気体で測定された $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移のスペクトルを図 2(b) に示す。中央に測定された 2 本のスペクトル線は ¹⁵NN-DMS inner と outer によるものである。¹⁵NN-DMS (inner) と(outer)でそれぞれ *c* 型遷移を 23 本、22 本測定帰属し、解析を行った。いずれの同位体においても *a* 型遷移は測定されなかった。得られた回転定数から分子間距離 $R_{cm} = 3.803 \text{ \AA}$ をえた。

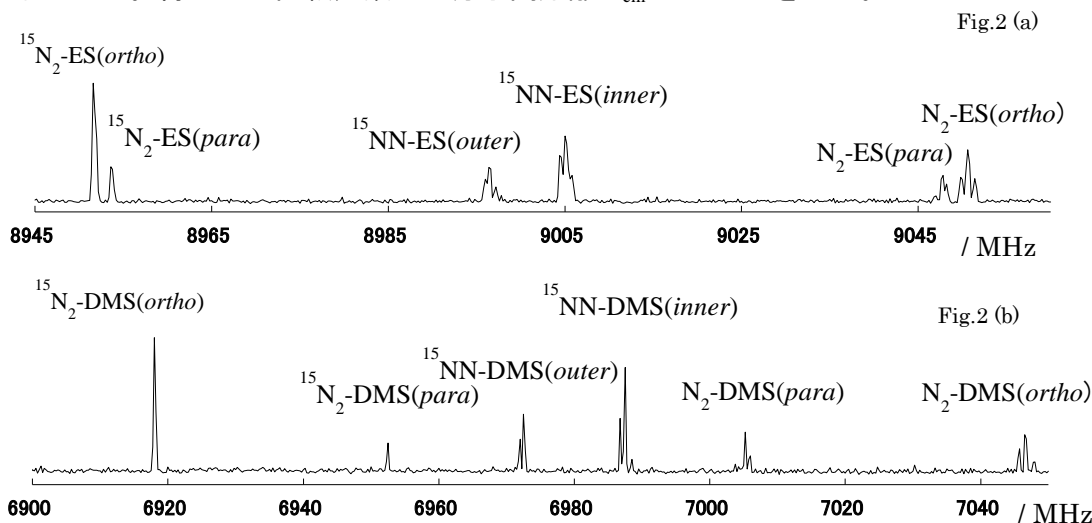


Fig.2 (a) and (b) Observed spectra of the $J = 1 \leftarrow 0$ transitions for the N_2 -ES and the N_2 -DMS, respectively.

¹⁵ N_2 -DMS の $K_a=2$ および 3 の遷移は、DMS の 2 個のメチル基内部回転によって分裂して観測された。この分裂から V_3 をオルトとパラで $741 (10) \text{ cm}^{-1}$ と求めた。メチル基内部回転障壁 V_3 は、DMS 単体の $752.57(84) \text{ cm}^{-1}$ 、類似錯体 Ar-DMS の $736.17(32) \text{ cm}^{-1}$ 、CO-DMS の $745.5(30) \text{ cm}^{-1}$ と比べてよく似た値であった。

NBO 解析の結果、類似錯体を含めて電荷移動による安定化エネルギーCT ($=\Delta E_{\sigma\sigma^*}$) と結合エネルギー E_B の間には良い相関のあることが分かった。

【文献】¹⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).

²⁾ Y. Kawashima and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13855 (2013).

C_{60}^+ の ^{13}C 置換体：回転スペクトルの予測
(産総研^a, UNB^b) ○山田耕一^a・Stephen C. Ross^b・伊藤文之^a

^{13}C -substituted C_{60}^+ : Predictions of the rotational spectra
(AIST^a, UNB^b) Koichi MT Yamada^a, Stephen C Ross^b, Fumiyuki Ito^a

1. Introduction

On the basis of laboratory spectra using mass-selected He-tagging spectroscopy, Maier and coworkers recently [1] reported that two diffuse interstellar bands can be assigned to the C_{60}^+ ion. Stimulated by their work we consider the possibility of high resolution spectroscopy of C_{60}^+ . The C_{60}^+ ion is spherical and rotational transitions are therefore not expected. However, if one carbon atom is substituted by ^{13}C the centre of mass will no longer coincide with the centre of charge and we expect a sizable dipole moment and thus the possibility of rotational spectroscopy in the MW region. We denote singly substituted species as $^{13}C_{60}$. Because C_{60} is composed of 60 carbon atoms the number density of $^{13}C_{60}$ in natural abundance is comparable with that of the normal species. It is therefore worth predicting the rotational spectrum of $^{13}C_{60}^+$.

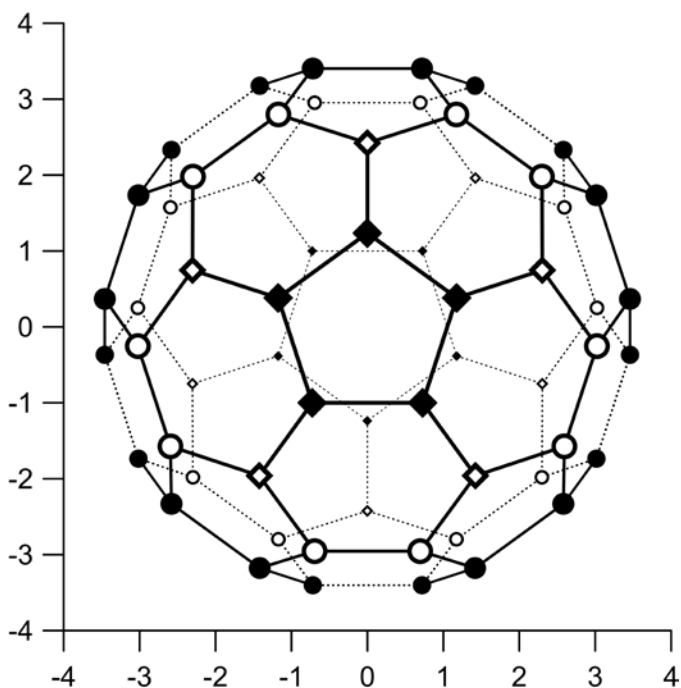


Figure 1. View of C_{60}^+ along a C_5 axis. Scales in Å. “Axial” atoms are shown by solid diamonds (◆), “satellite” atoms by open diamonds (◇), “ring” atoms by open circles (○), and “equatorial” atoms by solid circles (●).

2. The rotational constants and the dipole-moment of $^{13}C_{60}^+$: I_h Model

Due to the very large number of electrons in this system it is reasonable to assume that the structure of the C_{60}^+ ion (Fig.1) is not very different from that of neutral C_{60} of I_h symmetry. Because the positions of each carbon atom are equivalent in this assumption, the $^{13}C_{60}^+$ ion is a prolate symmetric-top. The predicted rotational constants are $A=82.98$ MHz and $B=82.81$ MHz. From the shift of the center-of-mass due to the isotope substitution the dipole moment can easily be calculated to be 0.006 D.

3. The rotational constants and the dipole-moment of $^{13}C_{60}^+$: D_{5d} Model

In 1990 Ceulemans and Fowler [2] pointed out that the structure of the C_{60}^+ ion may be distorted by the Jahn-Teller effect. In fact the matrix isolation spectra of C_{60}^+ by Kern *et al.* [3] indicate that in its ground electronic state the ion is of D_{5d} symmetry. By calculating the

structure using Density Function Theory (DFT) with the B3LYP functional we found that the locations of the 60 carbon atoms can be classified into four categories by their distance, R , from the center of mass. These categories are illustrated in Fig. 1. The 10 atoms of the two pentagons containing the C_5 -axis have the largest value of R . We denote these as “axial” atoms and pentagons. In Fig. 1 the axial-atoms are shown by solid diamonds. The 10 atoms directly connected to the axial-pentagons have the second largest value of R . We denote these as “satellite” atoms and they are shown by the open diamonds. The 20 atoms of the satellite hexagons which belong to neither “axis” nor “satellite” sets are of medium R and we denote them “ring” atoms and show them by open circles. Finally, the remaining 20 atoms have the shortest R and are shown by the solid circles in Fig. 1. Due to their locations we denote these as “equatorial” atoms.

The singly substituted ions, $^{13}\text{C}_{60}^+$, can therefore be classified into four categories depending on which class of atom is substituted. Furthermore, $^{13}\text{C}_{60}^+$ is an asymmetric-top either without symmetry, *i.e.* of C_1 -symmetry (chiral), or of C_s -symmetry with a symmetry plane passing through the substituted carbon atom.

The predicted rotational constants, symmetry, and dipole-moments for singly substituted C_{60}^+ are given in Table 1.

Table 1: Rotational constants predicted for $^{13}\text{C}_{60}^+$ (Model D_{5d}) by DFT (B3LYP) for each radius category of the substituted carbon[†]

| category | axis | satellite | ring | equator |
|------------------|----------------|----------------|-------|---------|
| symmetry | C_s | C_s | C_1 | C_1 |
| Number | 10 | 10 | 20 | 20 |
| $R/\text{\AA}$ | 3.57 | 3.56 | 3.55 | 3.53 |
| A/MHz | 84.2 | 84.1 | 84.1 | 84.1 |
| B/MHz | 83.1 | 83.2 | 83.2 | 83.3 |
| C/MHz | 83.1 | 83.1 | 83.1 | 83.1 |
| μ_a/D | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.001 |
| μ_b/D | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.005 |
| μ_c/D | 0 [‡] | 0 [‡] | 0.000 | 0.000 |

[†] The dipole moments are predicted from the shift of the center-of-mass due to isotopic substitution.

[‡] Vanish by symmetry.

References

- [1] K. M. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, J. P. Maier, *Nature*, **523** (2015) 322–323.
- [2] A. Ceulemans, P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1221–1234.
- [3] B. Kern, D. Strelnikov, P. Weis, A. Böttcher, M.M. Kappes, *J. Phys. Chem.* **117** (2013) 8251–8255.

発散しない Rydberg 原子波束

(青学大理工) ○前田はるか

Nondispersing Rydberg Wave Packets

(Aoyama Gakuin Univ.) Haruka Maeda

When exposed to a weak, near resonant microwave field, Rydberg atoms are evolved into what are so-called “non-dispersing” Rydberg wave packets (NDWP). Electron motion of the NDWP is phase-locked to the driving field, and they retain the periodical motion for times in excess of a few μs . In the present talk we will report a simple physical picture of what the NDWP is and then a few simple experimental demonstration of coherent control of Rydberg atoms (and molecules) by making use of forced synchronization of electron motion with the microwave fields.

微弱な近共鳴マイクロ波を Rydberg 原子に照射することによって生成される Rydberg 波束は、従来のブロードバンド短パルスレーザーをもちいて励起される「通常の」波束とは異なり非常に長寿命であり、デコヒーレンスに対してロバストであるという特徴を持つ。本講演では発散しない波束の特徴、及びそれを利用した幾つかの原子（分子）の量子制御の例などを紹介する。

原子・分子等多準位系にレーザーなどのコヒーレント電磁波を用いて生成される量子波束の運動を高度に制御する原理の研究や技術の創出は、原子（・分子）の量子制御を行う上で一つの鍵を握る。

ブロードバンドの短パルスレーザーを用いて生成される「通常の」原子波束はいったん生成された後、クーロンポテンシャル中を「自由に」運動するため、外部からの擾乱によって短時間のうちに壊れてしまうという性質を持つ。一方、微弱な近共鳴マイクロ波を Rydberg 原子に照射することによって生成される発散しない波束では、マイクロ波に強制的に位相同期された電子が、少なくとも 50,000 回 ($\sim 3 \mu\text{s}$) 以上、軌道運動する様子が観測されており、この様にして生成された波束がデコヒーレンスに対してロバストであることが判明した [1, 2]。このことを利用した、発散しない原子波束の量子メモリ [3] への応用の可能性 [4] などが議論されている。

その他、電子の強制位相同期現象を利用することで原子の内部エネルギーの制御や原子配向、角運動量状態の制御などが可能であることが実験的に実証されており、同様な原理に基づく二原子分子の回転制御など、分子への応用も示唆されている [5]。本講演では発散しない波束に関する簡単な物理、及び、それを利用した上述の幾つかの原子（分子）の量子制御実験の例などを紹介する。

参考文献

- [1] H.Maeda and T.F. Gallagher, PRL 92, 133004 (2004).
- [2] H.Maeda and T.F. Gallagher, PRA 75, 033410 (2007).
- [3] E.A. Shapiro et al., PRL 98, 050501 (2007).
- [4] J. Ahn et al., Science 287, 463 (2000).
- [5] J.H.Kim et al., PRA 63, 043420 (2001).

S1

重力波検出器

(東京工業大学理学院物理学系^a) 宗宮健太郎^a

Gravitational wave detector

(Tokyo Institute of Technology^a) Okentaro Somiya^a

A gravitational wave is a spacetime ripple caused by a massive astronomical event like a blackhole merger or a supernova explosion. The existence of the wave was predicted by Albert Einstein based on his famous General Relativity in 1916 and was observed for the first time in 2015 using two large scale laser-interferometric telescope LIGO in the US. Japanese and European detectors (KAGRA and Virgo, respectively) are to join the observation in the next 2-3 years to establish the global gravitational-wave network that enables more frequent observation and more accurate localization of the sources.

The sensitivity of each detector is at last determined by three fundamental noise sources, which are seismic motion of the ground, Brownian motion of the mirrors and suspensions, and quantum fluctuation of photons. Each detector employs different techniques to suppress the influence of those noise sources, and the strain sensitivity is as good as 10^{-24} (1/rtHz). While the other two detectors use somewhat conventional techniques, the Japanese KAGRA employs more advanced techniques, namely (i) underground facility, (ii) cryogenics operation, and (iii) quantum non-demolition. With those advanced techniques, the sensitivity of KAGRA will be even better than that of LIGO at around 100Hz where the detectors are most sensitive to the compact binary star inspirals.

In the lecture, I will explain what kind of techniques are used to achieve such a high sensitivity. I will also show the audience the current status of the Japanese detector KAGRA that is currently under development.

重力波は1916年にアインシュタインが予言した時空のさざ波である。予言からおおよそ100年経過した2015年には、米国のLIGO検出器により、ブラックホール連星からの重力波が観測され、いよいよこれから重力波天文学の扉が開かれようとしている。日本のKAGRAと欧州のVirgoも2、3年以内には観測に加わるはずで、そうなるとより多くの重力波が観測されるだけでなく、3-4台の同時観測による波源の位置の推定も可能となる。

重力波検出器は、高出力レーザーを用いた基線長3-4kmのマイケルソン干渉計となっており、その感度は、地面振動、熱雑音、量子雑音、という3つの原理的な雑音によって制限される。各国の検出器は異なる手法により雑音の軽減を行っており、検出器の歪みスペクトル感度は最もよい周波数帯で10のマイナス24乗台が実現されている。日本のKAGRAは、干渉計全体を地下に設置することで地面振動を軽減、干渉計の光学素子を20Kの極低温に冷却することで熱雑音を軽減、光の輻射圧を利用した量子制御により一部の帯域で量子雑音を軽減する予定である。これらの技術は欧米の検出器でも導入されていない最先端の技術であり、100Hz付近ではLIGOを上回る感度が期待できる。

本講演では、10のマイナス24乗という極限的な感度を実現するために開発されたさまざまな技術について説明し、現在建設中のKAGRAの状況について紹介する。

S2

宇宙電波観測による低質量星形成領域 L1527 における
炭素鎖分子 HC₃N の ¹³C 同位体存在量比の精密観測

○荒木光典¹, 高野秀路², 坂井南美³, 山本智⁴, 小山貴裕¹, 久世信彦⁵, 築山光一¹

¹東京理科大学、²日本大学、³理化学研究所、⁴東京大学、⁵上智大学

The precise observations of the ¹³C isotopic abundance ratios of carbon chain molecule HC₃N in the low-mass star forming region L1527 by radio observations

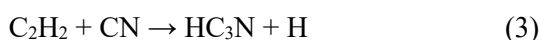
Mitsunori Araki¹, Shuro Takano², Nami Sakai³, Satoshi Yamamoto⁴, Takahiro Oyama¹, Nobuhiko Kuze⁵, and Koichi Tsukiyama¹

¹Tokyo University of Science, ²Nihon University, ³The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), ⁴The University of Tokyo, ⁵Sophia University

We observed the three ¹³C isotopic species of HC₃N in a warm carbon-chain chemistry (WCCC) region, the low-mass star-forming region L1527, with the high signal-to-noise ratios using Green Bank 100 m telescope and Nobeyama 45 m telescope to explore the production scheme of HC₃N. The spectral lines of the $J = 5-4$, $9-8$, $10-9$, and $12-11$ transitions in the 44–109 GHz region were measured to determine isotopic abundance ratios. The abundance of the normal species HCCCN was determined from the line intensities of the weak hyperfine components of the $J = 5-4$ transition. The isotopic abundance ratios were precisely determined to be $1.00 : 1.01 \pm 0.03 : 1.35 \pm 0.04 : 86.4 \pm 2.2$ for $[H^{13}CCCN] : [HC^{13}CCN] : [HCC^{13}CN] : [HCCCN]$. It was found that the abundance of $H^{13}CCCN$ is equal to that of $HC^{13}CCN$, and it was suggested that HC₃N is mainly formed by the reaction scheme *via* C₂H₂ and C₂H₂⁺ in L1527.

【序】不飽和炭素鎖分子は、黒鉛とダイヤモンドに次ぐ炭素の第三の形態であるといわれ、その歴史はフラーレンより古い。これらは、暗黒星雲でこれまで多く発見されてきたが、より進化が進み原始性が誕生した星形成領域でも発見されてきている。その代表例が、低質量星形成領域 L1527 である[1]。

不飽和炭素鎖分子の代表種であるシアノポリインの生成機構として、C₂H₂ あるいは C₂H₂⁺ から HC₃N が生成する“二炭素成長機構”が、暗黒星雲では受け入れられている。



特に、暗黒星雲 TMC-1 では HC₃N について ¹³C 同位体種の測定からこの機構が明らかになっている[2]。しかし、星形成領域での機構は明らかではなく、それを探るためには、¹³C 同位体存在量比の精度の高い観測が必要である。そこで、我々は、最も短いシアノポリインである HC₃N の同位体存在量比を精密に導出した。そして、その生成機構を推定した。

【観測】42–44 GHz 帯の $J = 5-4$ 回転遷移は、100 m グリーンバンクの望遠鏡を用いて観測を行なった。2015 年 2 シーズンにわたり、延べ 43 時間の観測を行ない、各 ¹³C 同位体種におい

て、 $S/N = 33\text{--}44$ が達成できた (図 1 上)。また、分子雲内の励起温度 (分子の回転温度) を決定するために、より高い回転遷移 $J = 10\text{--}9$ と $9\text{--}8$ の測定を、野辺山 45m 電波望遠鏡を用いて行った。

【結果と考察】 HCC^{13}CN について、回転遷移 $J = 5\text{--}4$ 、 $9\text{--}8$ 、 $10\text{--}9$ の電波強度 (T_{MB}) を合わせて解析し、励起温度を 12.1 K と求めた。柱密度 (存在量) の導出には、この励起温度をすべての同位体種に適用した。

親分子 HCCCN は、電波強度が強く光学的に厚いため、自己吸収が起こり、真の柱密度を求めにくい。しかし、この分子の場合、最も強度の強いライン (図 1 下中) は、核四極子相互作用による超微細構造 $F = 6\text{--}5$ 、 $5\text{--}4$ 、 $4\text{--}3$ のブレンドラインで、その両側に強度がその $1/73$ である $F = 4\text{--}4$ と $5\text{--}5$ のラインが存在する。今回、それらを観測することができた (図 1 下左右)。それらは光学的に薄いため、親分子の柱密度を正確に求めることができた。得られた柱密度は、各 ^{13}C 同位体と親分子の間の比の導出を可能にした。

その結果、同位体存在量比を

$$[\text{H}^{13}\text{CCCN}] : [\text{HC}^{13}\text{CCN}] : [\text{HCC}^{13}\text{CN}] : [\text{HCCCN}] = \\ 1.00 : 1.01 \pm 0.03 : 1.35 \pm 0.04 : 86.4 \pm 2.2$$

と決定できた。もし、存在量比が、 HC_3N と $^{13}\text{C}^+$ による同位体交換反応で決められていたとすると、

$$[\text{H}^{13}\text{CCCN}] < [\text{HC}^{13}\text{CCN}] < [\text{HCC}^{13}\text{CN}]$$

となるはずであるが、それは今回の結果とは異なる。よって、これら同位体存在量比は、同位体交換反応によるものではない。 H^{13}CCCN と HC^{13}CCN の存在量が等しいことから、低質量星形成領域 L1527 でも、 HC_3N は二炭素成長機構 (反応(1)~(3)) によって生成していることが示唆される。

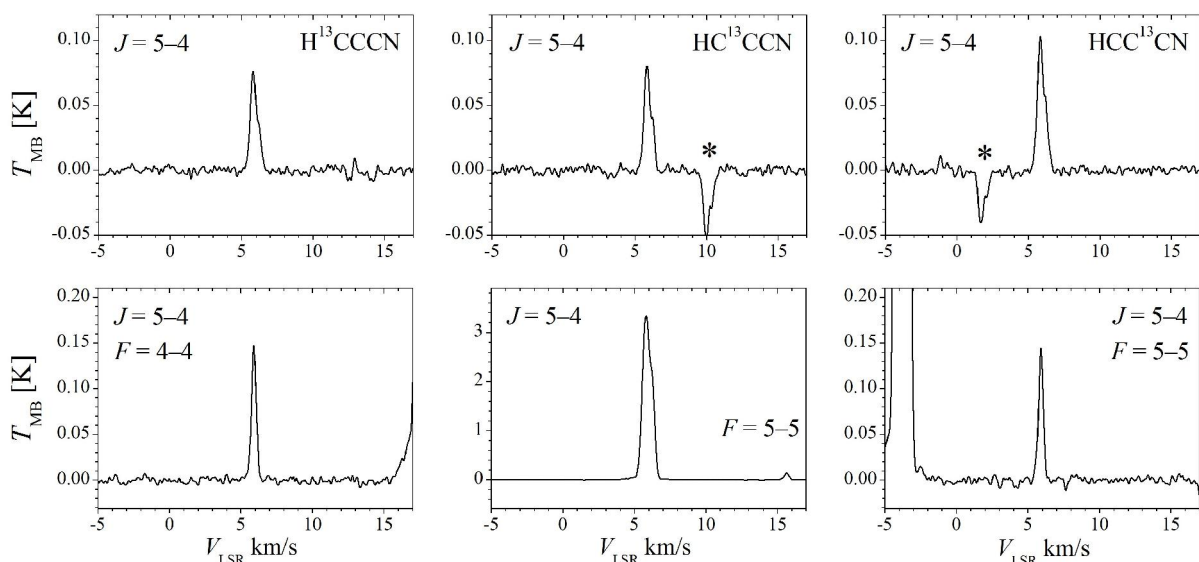


図 1、 HC_3N の各 ^{13}C 同位体の $J = 5\text{--}4$ 回転遷移におけるライン強度 (横軸は視線速度)

参考文献

- [1] Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., & Yamamoto, S. 2008, *ApJ*, 672, 371.
- [2] Takano, S., Masuda, A., Hirahara, Y., et al. 1998, *A&A*, 329, 1156.

赤方偏移天体 (z=0.89) におけるフッ素化合物のアルマ電波観測

(岡山大^a, Onsala Obs.^b, Chalmers 工科大^c, Waterloo 大^d) 〇川口建太郎^a, S. Muller^b,
J. H. Black^c, 天竺堯義^d

ALMA observations of fluorine-bearing molecules at redshift z=0.89 toward the quasar PKS 1830-211

(Okayama Univ.^a, Onsala Obs.^b, Chalmers Univ. Technology^c, Univ. of Waterloo^d) Kentarou Kawaguchi^a, Sebastien Muller^b, John H. Black^c, and Takayoshi Amano^d

ALMA 電波望遠鏡を用いた赤方偏移天体方向 (準星 PKS 1830-211, $z(\Delta\lambda/\lambda)=0.89$ 周波数は $1/1.89$ になる) での HF, CF⁺ の検出、H₂F⁺ の探査について報告する。観測により得られた分子の存在量からフッ素化合物の化学過程、存在量比 [CF⁺]/[HF], [H₂F⁺]/[CF⁺] について考察した。また本観測では H₂Cl⁺ のオルソ遷移が観測でき、存在量比 [H₂F⁺]/[H₂Cl⁺] < 1/16 が F と Cl の宇宙存在度比 1/6 から異なっているのは主に生成反応の違いによるとした。

Among fluorine containing molecules, HF is chemically stable and is found to be ubiquitous in interstellar space by Herschel observations. CF⁺ was first detected in 2005 and later recognized as a significant molecule in diffuse molecular clouds. However, the ion has not been detected in extragalactic sources. Pure rotational transitions of H₂F⁺ were searched in Galactic clouds, but not detected.¹ The present paper reports detections of pure rotational transitions of HF J=1-0, CF⁺ J=2-1 and search for H₂F⁺ 1₁₀-1₀₁ at a red-shifted cloud ($z=\Delta\lambda/\lambda=0.89$) toward the quasar PKS 1830-211 with the Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA). The transition frequencies of HF (1232 GHz) and H₂F⁺ (782 GHz) are not observable from ground based telescopes because of atmospheric absorption. So we observed the highly red-shifted cloud, where the original frequency becomes $1/1.89$, and the object has the radial velocity of 0.56 times the speed of light estimated from the relativistic Doppler formula. So far many molecules have been detected in the cloud toward PKS 1830-211, as reported by Muller et al.²

ALMA observations were carried out on 2014 Aug. and 2015 May. HF and CF⁺ were detected as shown in Figs. 1 and 2. The abundances (column densities) of HF and CF⁺ have been determined to be $>3.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectively, where the lower limit is given for HF from the saturated line shape. H₂F⁺ has not been detected, so we estimated the upper limit abundance of the ion to be $<8.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

The ionization energies of F atom and HF are higher than that of H, so these species are not ionized in (diffuse) clouds. The reaction of F and H₂ produces HF, which is subjected to two main decay channels in the cloud, (1) reaction with C⁺ to produce CF⁺ (2) reaction with H₃⁺ to produce H₂F⁺. By considering the production and decay (recombination reaction with electron) processes, the abundance ratio of H₂F⁺ and CF⁺ is given in steady state as follows,

$$\frac{[\text{H}_2\text{F}^+]}{[\text{CF}^+]} = \frac{k_f(\text{H}_2\text{F}^+)k_e(\text{CF}^+)[\text{H}_3^+]}{k_f(\text{CF}^+)k_e(\text{H}_2\text{F}^+)[\text{C}^+]} = 1.7 \frac{k_e(\text{CF}^+)[\text{H}_3^+]}{k_e(\text{H}_2\text{F}^+)[\text{C}^+]} = 1.6 \frac{[\text{H}_3^+]}{[\text{C}^+]}$$

where the k_f and k_e are the formation and the recombination rate constant with electron, and electron density is assumed to be equal to carbon. The H_3^+ ion has not been observed in the present source, so the abundance was estimated by using the cosmic ray ionization rate of $\zeta=2\times 10^{-16} s^{-1}$. Thus H_2F^+ abundance was estimated to be 3.5 % of CF^+ , that is, $1.9\times 10^{11} cm^{-2}$ which is about 1/4 of the present upper limit.

In the present observation, H_2Cl^+ ortho line was also detected, giving the column density of $9.1 \times 10^{12} cm^{-2}$ and $[H_2F^+]/[H_2Cl^+] = 1/16$. Since the cosmic abundance ratio of F and Cl is 1/6, the observed smaller abundance is thought to be due to difference in the formation mechanisms of two ions. In the case of H_2Cl^+ , there are two kinds of formation routes, (i) $Cl^+ + H_2 \rightarrow HCl^+ + H$, $HCl^+ + H_2 \rightarrow H_2Cl^+ + H$, (ii) $HCl + H_3^+ \rightarrow H_2Cl^+ + H$ (i) is due to the fact that ionization energies of Cl and HCl are smaller than that of H. The present result indicates that major formation route for H_2Cl^+ is through HCl^+ . In fact the HCl^+ ion has been detected in diffuse clouds.

¹K. Kawaguchi et al. Mol. Spectrosc. Symposium, 2014, Tokyo, and ApJ in press, 2016

²S. Muller et al. A&A, 535, 103 (2011)

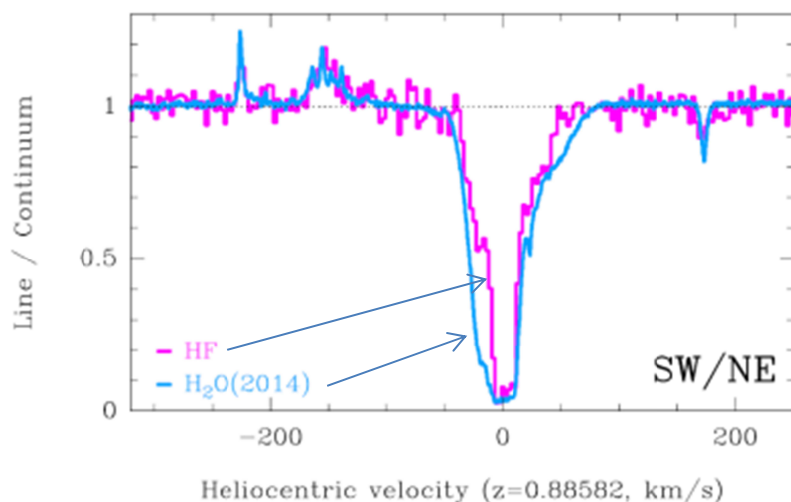


Fig. 1 Observed absorption of HF and H_2O toward PKS 1830-211. The SW image has been divided by that toward the NE image

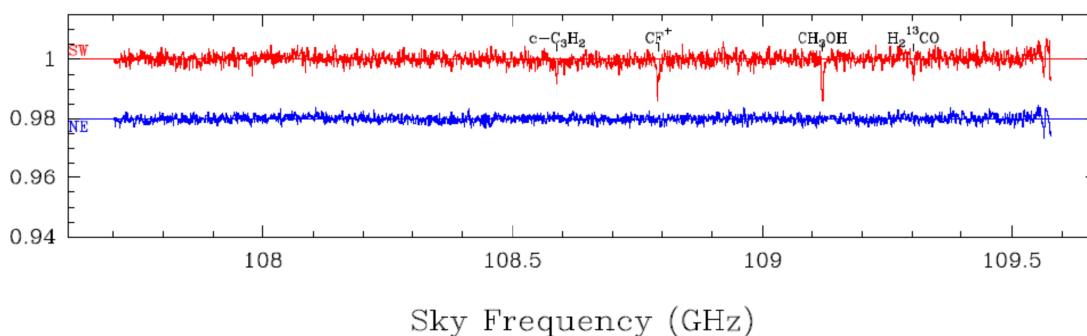


Fig. 2 A part of observed ALMA spectra toward PKS 1830-211 SW (upper) and NE (lower) cloud

A Combined Dunham Analysis of the Rotational and Electronic Transitions of CH⁺: Revisiting the Λ -doubling in the $A^1\Pi$ State

Shanshan Yu, Brian J. Drouin, and John C. Pearson,
Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91109, USA

TAKAYOSHI AMANO*†
Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, ON, Canada N2L 3G1

Introduction

The $J = 1 - 0$ lines of $^{12}\text{CH}^+$ and $^{13}\text{CH}^+$ and the $J = 1 - 0$ and $J = 2 - 1$ lines of $^{12}\text{CD}^+$ were observed in the laboratory [? ?]. More recently several THz transitions were detected with a JPL THz spectrometer based on frequency multiplication technique [?]. Still number of lines available from pure rotational transitions is limited, so the conventional analysis to determine the spectroscopic parameters has not been quite successful. One way of alleviating this difficulty is employing a Dunham analysis of all the available data.

Before the successful laboratory detection of the $J = 1 - 0$ transition of CH⁺, a Dunham analysis of the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ band was carried out by Müller, and astronomically important predictions of the pure rotational transition frequencies were made [?]. See references concerning some historical development of both astronomical and laboratory measurements of CH⁺ cited in Ref. [?]. In this investigation, the newly obtained rotational lines are incorporated in addition to the electronic data in the Dunham analysis.

Observation of THz lines

The experiment was performed at Jet Propulsion Laboratory (JPL) by using the JPL THz spectrometer. THz radiation sources are frequency multiplier chains developed at JPL or purchased from Virginia Diodes. For production of CH⁺, an extended negative glow discharge in a gas mixture of CH₄ (~ 0.5 mTorr) diluted in He (~ 60 mTorr) was used. The optimum discharge current was about 15 mA and the axial magnetic field of 160 Gauss was applied. The discharge cell was cooled down to liquid nitrogen temperature.

Analysis

The vibration-rotation energy of diatomic molecules is expressed as

$$E(v, J) = hY_{kl}(v + 1/2)^k [J(J + 1) - \Lambda^2]^l, \quad (1)$$

where Y_{kl} are the Dunham coefficients that depend on the masses. Watson formulated the mass dependences of

the Dunham coefficients [?].

$$Y_{kl} = \mu_C^{-(k+2l)/2} U_{kl} \{1 + m_e \Delta_{kl}^a / M_a + m_e \Delta_{kl}^b / M_b\}, \quad (2)$$

where m_e is the mass of electron, M_a and M_b are the masses of atoms a and b , respectively. μ_C is the charge modified reduced mass defined

$$\mu_C = M_a M_b / (M_a + M_b - C m_e), \quad (3)$$

where C is the charge number, for CH⁺ $C = 1$.

In the analysis, the pure rotational transitions in the ground state and the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ band lines [? ? ? ? ?] were subject to the least squares fitting to determine the mass independent Dunham coefficients.

In the fitting, how to treat the Λ -doubling needs an additional consideration. The Λ -doubling splittings in $^1\Pi$ electronic states have been expressed as $\pm(1/2)qJ(J + 1)$ in most investigations. However, it should be noted that the e -levels of $^1\Pi$ state interact with $^1\Sigma^+$ states, while the f -levels with $^1\Sigma^-$ states. For CH⁺, the e -levels of $A^1\Pi$ are pushed upward largely from the interaction with the ground $X^1\Sigma^+$ state. The $^1\Sigma^-$ states are not known experimentally, and they, if any, should lie high over the $A^1\Pi$ state.

In general, there may be several $^1\Sigma$ states to interact with the $A^1\Pi$ states, and the “ Λ -doubling” energy term is given,

$$E_\Lambda = +(1/2)qJ(J + 1) \text{ for } e \text{ levels} \quad (4)$$

$$E_\Lambda = -(1/2)q'J(J + 1) \text{ for } f \text{ levels}, \quad (5)$$

where q and q' are defined as

$$q = 4B^2 \sum_i \frac{|\langle \Lambda = 1 | L_+ | \Lambda = 0; ^1\Sigma^+(i) \rangle|^2}{E(A^1\Pi) - E(^1\Sigma^+(i))} \quad (6)$$

$$q' = 4B^2 \sum_i \frac{|\langle \Lambda = 1 | L_+ | \Lambda = 0; ^1\Sigma^-(i) \rangle|^2}{E(^1\Sigma^-(i)) - E(A^1\Pi)}. \quad (7)$$

The electric dipole transitions are allowed between the levels of opposite parity. The P - and R -branches occur between the e -levels and between the f -levels, and the Q -branch transitions are allowed between e - and f -levels. Therefore, in principle, B , q , and q' in the excited state cannot be determined independently. If no low-lying $^1\Sigma^-$ electronic states exist, as ab initio calculations suggest, the q' term could be negligible. If the rotational constant obtained from the $A - X$ band by neglecting

*Present address: Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology

†Electronic address: tamano@jpl.nasa.gov

TABLE I: Mass independent Dunham parameters determined by a least-squares fit of the pure rotational and electronic $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transitions (in MHz).

| | $A^1\Pi$ state | $X^1\Sigma^+$ state |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|
| U_{01} | 331611.5(173) | 397355.0(28) |
| U_{02} | -50.005(185) | -36.758(42) |
| U_{03} | -0.00169(40) | 0.00228(50) |
| U_{04} | 0.00014(24) | 0.00014(24) |
| U_{10} | 5.380881×10^7 (121) | 8.268447×10^7 (157) |
| U_{11} | -24597.9(116) | -13387.3(119) |
| U_{12} | -3.126(169) | 0.987(122) |
| U_{13} | 0.000284(76) | -0.00154(58) |
| U_{20} | -3.04946×10^6 (107) | -1.65652×10^6 (131) |
| U_{21} | -617.3(49) | 83.0(65) |
| U_{22} | 0.473(53) | -0.128(52) |
| U_{23} | -0.000389(24) | 0.00048(27) |
| U_{30} | 4.80×10^3 (40) | 7.60×10^3 (50) |
| U_{31} | 126.84(63) | -3.09(105) |
| U_{40} | 7951.(48) | -191.(61) |
| $U_{01}\Delta_{01}^H$ | -1.4867×10^6 (189) | -3.6697×10^6 (42) |
| $U_{02}\Delta_{02}^H$ | 5.4×10^2 (31) | 8.73×10^2 (39) |
| $U_{10}\Delta_{10}^H$ | -2.0466×10^8 (83) | -1.3155×10^8 (93) |
| $U_{11}\Delta_{11}^H$ | 1.012×10^5 (55) | 1.093×10^5 (57) |
| $U_{20}\Delta_{20}^H$ | 7.53×10^6 (27) | -2.01×10^6 (30) |
| $U_{01}\Delta_{01}^C$ | -8.1×10^5 (29) | -3.1616×10^6 (62) |
| $U_{10}\Delta_{10}^C$ | 8.46×10^7 (133) | -7.6×10^7 (21) |
| U_{00} | 7.2353307×10^8 (147) | |
| $U_{00}\Delta_{00}^H$ | 7.4063×10^8 (85) | |
| $U_{00}\Delta_{00}^C$ | -1.77×10^8 (31) | |

^aThe numbers in parentheses indicate the standard deviation from the fits in the last digits shown.

the contributions from the interaction with $1\Sigma^-$ states agrees with the one determined from the pure rotational spectra in the ground state, the assumption that the q' term was negligible could be verified. In this analysis, only the Q -branch transitions of the $A - X$ band system are included in the least-squares analysis by neglecting the Λ -doubling.

Results and Discussion

The mass independent parameters have been obtained as listed in Table I. It is somewhat difficult to grasp the

meaning of these mass independent Dunham parameters. It is more intuitive to convert back to the Y_{kl} coefficients for each isotopologue, and further to the conventional spectroscopic parameters. From these parameters, as shown in Table II, the conventional spectroscopic parameters are derived for each isotopologue. The molecular constants obtained from the conventional fits are listed in Table III for comparison. From the Dunham fit, the higher-order centrifugal distortion constant, H , was not determined very well, and the accuracy of B and D is not as good as the one obtained from the conventional individual fit. The Dunham fit is sometimes difficult, and the Dunham coefficients determined need careful scrutiny. In this analysis of CH^+ , the agreement between the two sets of constants is reasonable.

TABLE II: Derived spectroscopic constants for $^{12}\text{CH}^+$ and its isotopologues (in MHz).

| | $^{12}\text{CH}^+$ | $^{13}\text{CH}^+$ | $^{12}\text{CD}^+$ |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B_0 | 417652.0(28) | 415190.3(28) | 226785.35(110) |
| D_0 | 41.417(42) | 40.925(42) | 12.157(10) |
| H_0 | 0.0018(31) | 0.0018(31) | 0.00033(49) |

TABLE III: Molecular constants for CH^+ and its isotopologues determined with the conventional energy expression^a (in MHz).

| | $^{12}\text{CH}^+$ | $^{13}\text{CH}^+$ | $^{12}\text{CD}^+$ |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| B_0 | 417651.536(23) | 415189.9201(199) | 226785.2370(85) |
| D_0 | 41.4062(27) | 40.9521(62) | 12.15398(128) |
| H_0 | 0.003699(55) | 0.00589(39) | 0.000561(47) |

^aThe fits were carried out with the 0-0 band of the $A - X$ system in addition to the rotational lines.

With these Dunham coefficients, the transition frequencies for the vibration-rotation band can be calculated with improved accuracy. These results should be useful for determining the potential energy curves of this fundamental ion [?].

[1] T. Amano. *Astrophys. J.*, **716**, L1–L3 (2010).
[2] T. Amano. *J. Chem. Phys.*, **133**, 244305 (2010).
[3] S. Yu, B. J. Drouin, J. C. Pearson, and T. Amano. In *The 70th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Paper RD06, Urbana-Champaign, IL, USA (2015).
[4] H. P. S. Müller. *Astron. Astrophys.*, **514**, L6–L9 (2010).
[5] J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 411–421 (1980).
[6] A. Carrington and D. A. Ramsay. *Phys. Scripta*, **25**, 272–274 (1982).
[7] R. Hakalla, R. Kepa, W. Szajna, and M. Zachwieja. *Eur.*

Phys. J. D, **38**, 481–488 (2006).
[8] R. Hakalla, R. Kepa, W. Szajna, and M. Zachwieja. *Acta Physica Polonica A*, **111**, 821–834 (2007).
[9] Z. Bembenek. *J. Mol. Spectrosc.*, **181**, 136–141 (1997).
[10] Z. Bembenek, H. Cisak, and R. Kepa. *J. Phys. B.*, **20**, 6197–6205 (1987).
[11] Z. Bembenek. *J. Mol. Spectrosc.*, **182**, 439–443 (1997).
[12] Y. S. Cho and R. J. Le Roy. *J. Chem. Phys.*, **144**, 024311 (2016).

高分解能レーザー分光によるフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に関する研究

(神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b) ○黒田真司^a・中野拓海^a・笠原俊二^{a,b}

High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of fluorene

(Graduate School of Science, Kobe Univ.^a, MPRC, Kobe Univ.^b)

Shinji Kuroda^a, Takumi Nakano^a, Shunji Kasahara^{a,b}

Rotationally-resolved high resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition have been observed for fluorene. Sub-Doppler excitation spectra were measured by crossing a single-mode UV laser beam perpendicularly to a collimated molecular beam. For the 0-0 band, more than 1200 rotational lines were assigned, and the molecular constants were determined with high accuracy. The observed spectrum was in good agreement with the calculated spectrum from the determined molecular constants.

【序】単色性の良いレーザー光を光源とした高エネルギー分解能分光実験を行うと、電子励起状態にある分子を回転線まで分離して観測することができる。観測された回転線の規則性からは分子構造についての情報が得られ、また回転線の位置・強度・線幅などの異常からは励起状態における状態間相互作用に関する情報が得られる。多原子分子の電子励起状態では、内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などの状態

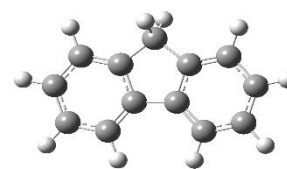


図 1. フルオレンの構造

間相互作用があることが知られており、近年ナフタレンの S_1 状態で高分解能レーザー分光実験の結果から、状態間相互作用に関する議論がなされている[1]。これに対してフルオレン(図1)の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移については、J. T. Yi らによっていくつかの振電バンドで高分解分光の報告がなされているが[2]、状態間相互作用に関する知見は得られていない。そこで、本研究ではフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移について、高分解能スペクトルの観測と磁場によるスペクトルの変化の観測を行った。

【実験】光源には $Nd^{3+}:YVO_4$ レーザー(Coherent Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29)を用いた。その出力光を第2次高調波発生用外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(エネルギー幅 2 MHz、出力 30 mW)を得た。市販のフルオレン結晶(Nakalai 98%)をヒーターで 110°C まで加熱して蒸気とし、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー($\phi 2$ mm)とスリット(1 mm)に通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と紫外レーザー光を真空チャンバー内で直交させ、交点での励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出して、分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石によって磁場を 0.94 T まで印加して、スペクトルの磁場による変化も観測した。

【結果と考察】観測されたフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0_0^0 バンドの高分解能蛍光励起スペクトルを図 2 に示す(バンドオリジン: 33775.5 cm^{-1})。回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。フルオレンの $0-0$ バンドの蛍光寿命は 15.6 ns と報告されており[3]、寿命幅は 10 MHz と算出できる。そのため、残りの 15 MHz は主に残留ドップラー幅に起因すると考えられる。図 2(A)のスペクトルのパターンから qP 、 qQ 、 qR 枝を帰属することができ、遷移モーメントの向きが a 軸に平行である a -type 遷移(遷移選択則 $\Delta K=0$ 、 $\Delta J=0$ 、 ± 1)であることが分かった。実測スペクトルの回転温度は 8 K であり、J. T. Yi らが報告しているスペクトルの回転温度 2.8 K に比べて、回転温度が高くなっている。そのため、回転量子数が大きな領域まで回転線を観測でき、より多くの回転線を帰属することができた。解析の結果、1200 本以上の回転線を帰属することに成功し、分子定数を高い精度で決定することができた。決定した分子定数を表 1 に示す。これらの定数は J. T. Yi らが報告している値と良い一致を示している。決定した分子定数から計算したスペクトルも図 2 に示した。また、磁場を 0.94 T 印加した $0-0$ バンドのスペクトルも観測した。ナフタレンなどの多環芳香族分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移については、 S_2 状態との J - L coupling によって微小なゼーマン広がり観測されている。今回のフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の測定では、そのようなゼーマン広がり観測されなかった。

【References】

- [1] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, M. Baba, J.Chem. Phys. **130**, 194304 (2009)
 [2] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)
 [3] A. R. Auty, A. C. Jones, D. Phillips, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1219 (1986)

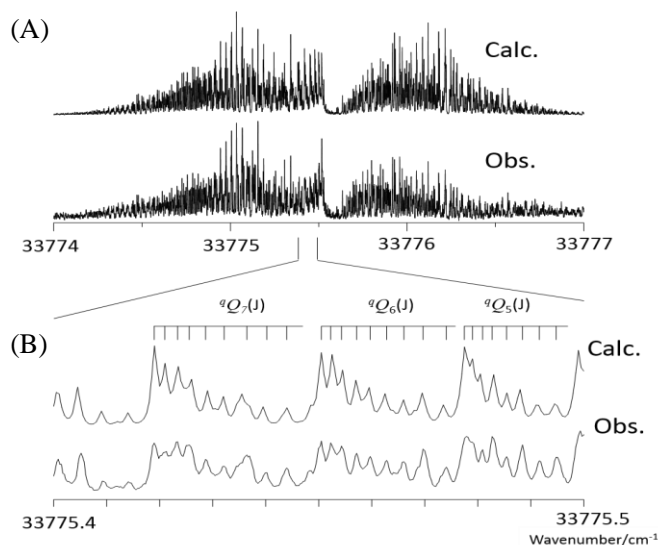


図 2. (A)はフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0-0$ バンドの高分解能蛍光励起スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc. 回転温度 8 K、半値全幅 40 MHz とした)、(B)は qQ 枝の一部の領域を拡大したスペクトルとその帰属

| | S_0 | S_1 |
|--|----------------------|----------------------|
| $A(\text{cm}^{-1})$ | 0.072511(46) | 0.070065(46) |
| B | 0.0195696(15) | 0.0197923(15) |
| C | 0.0154670(11) | 0.0154914(11) |
| κ | -0.85616 | -0.84238 |
| $I_a(10^{-46} \text{ kgm}^2)$ | 38.605 | 39.953 |
| I_b | 143.042 | 141.433 |
| I_c | 180.984 | 180.697 |
| $\Delta = I_c - I_a - I_b$ | -0.663 | -0.689 |
| $\nu_0(\text{cm}^{-1})$ | - | 33775.5377(2) |
| standard deviation(cm^{-1}) | - | 0.0003 |
| fitted lines | - | 1281 |

表 1. 決定した $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0-0$ バンドの分子定数

高分解能レーザー分光によるコロネン分子の S_1 および S_0 状態の振電構造

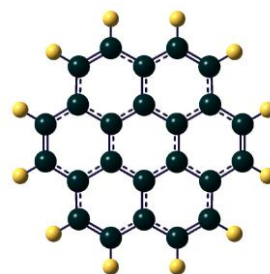
(京大院理) ○馬場正昭

Electronic and vibrational structures in the S_1 and S_0 states of coronene by high-resolution laser spectroscopy

(Kyoto Univ.) Masaaki Baba

We observed fluorescence excitation spectra and dispersed fluorescence spectra of jet-cooled coronene- h_{12} and $-d_{12}$. The results were consistent with the six-fold symmetric planar molecular structure (D_{6h}). The electronic, vibrational and rotational level structures will be discussed on the basis of the results of theoretical calculations.

【序】コロネンは、6つのベンゼン環を環状に連結した特徴ある分子で興味深い。X線結晶構造解析では分子は平面6回対称(D_{6h})であることが示されているが、特定の低温固体の分光学的研究では2回対称になっていることも示唆されており、気体孤立分子についての詳細な研究が重要である。今回我々は、超音速ジェット中のコロネン分子のけい光励起スペクトルおよび分散けい光スペクトルを正確に測定し、振電構造の解析を行った。結果的には、分子の対称性についての決定的な証拠は得られなかったが、 D_{6h} の構造であると仮定した解析結果は、実験結果と矛盾しなかった。ここではその結果を示し、孤立コロネン分子の電子、振動、回転エネルギー構造について議論する。

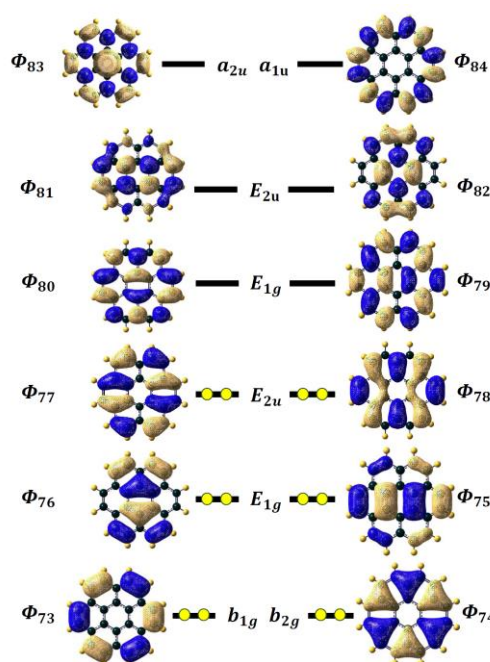


【実験】市販のコロネン- h_{12} と $-d_{12}$ を 180°C に加熱し、Heガスと混合してパルスノズルから真空中に噴射し、超音速ジェットを生成する。これにパルスレーザー光を照射して励起された分子からのけい光を検出し、レーザー光の波長を変化させて、けい光励起スペクトルを測定した。また、特定の振電バンドにレーザー光の波長を固定し、掃引型分光器(Nikon P250)を用いて分散けい光スペクトルを測定した。光源には、エキシマレーザー(Coherent, Compex Pro 110, $\Delta t = 5$ ns, 308 nm, 200 mJ)励起の波長可変色素レーザー(Lambda Physik, LPD3000, $\Delta E = 0.1$ cm^{-1})を用いた。

【結果と考察】

図1は、量子化学理論計算で得られたコロネンの分子軌道を示したものであるが、これを基に S_1 状態の性

図1 コロネンの分子軌道



質を予測し、 $S_1 \leftrightarrow S_0$ 遷移のスペクトル構造を考察する。図2は、超音速ジェット中のコロネン- h_{12} と $-d_{12}$ の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のけい光励起スペクトルである。理論計算の結果から、 S_1 状態は ${}^1B_{2u}$ 状態であると考えられ、 0_0^0 バンドは禁制である。スペクトルに見られる主要な振電バンドは、 S_1 状態の e_{2g} 振動準位への遷移に帰属される。このバンド強度は S_3 ${}^1E_{2u}$ 状態との振電相互作用によるものである。そのため輻射遷移速度は小さく、測定されたけい光寿命もかなり長い(~ 400 ns)。このことは、同時に無輻射遷移はさほど速くなく、けい光量子収率は比較的大きいことも示唆している。図3は、コロネン- h_{12} と $-d_{12}$ で観測された分散けい光スペクトルである。 S_1 状態の e_{2g} 振動準位を励起しているため、分散けい光スペクトルにも S_0 状態の e_{2g} 振動準位への遷移の振電バンドが強く観測されている。その振動エネルギーは D_{6h} を仮定した理論計算 (DFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) の結果と良い一致を示したので、コロネン分子は S_0 状態では平面6回対称の形であると考えるよ。

さらに、回転準位構造も D_{6h} を仮定した S_1 状態 (TDDFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) および S_0 状態 (DFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) の理論計算の結果を用いて得られた分子構造とコリオリ相互作用パラメーターによって説明できる。図4は、コロネン- h_{12} と $-d_{12}$ のけい光励起スペクトルで観測される振電バンドを高分解能で観測したものであるが、バンド形状が振電バンドによって著しく異なることがわかる。これは、二重縮退している e_{2g} 振動の準位間に働くコリオリ相互作用の強さが振動モードによって大きく異なることによると考えられる。図の点線は計算で得られた回転定数とコリオリ相互作用パラメーターを用いてバンド形状を予測したもので、実測とおよそ一致している。

結論として、ジェット冷却した孤立コロネン分子の $S_1 \leftrightarrow S_0$ 遷移のスペクトルは、平面6回対称 (D_{6h}) の構造を仮定することによって良く説明される。また、重水素置換による分子構造の変化は小さく、電子、振動、回転エネルギー構造変化はその質量差だけで理解できる。

図2 コロネン分子のけい光励起スペクトル

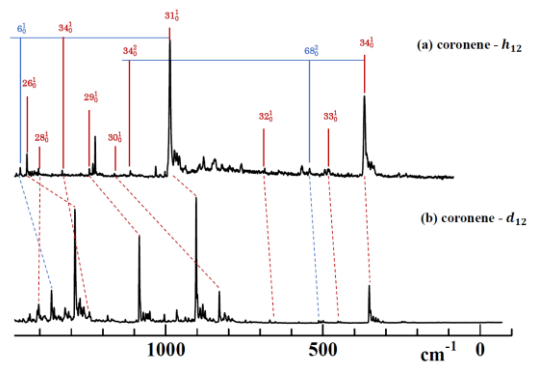


図3 分散けい光スペクトル

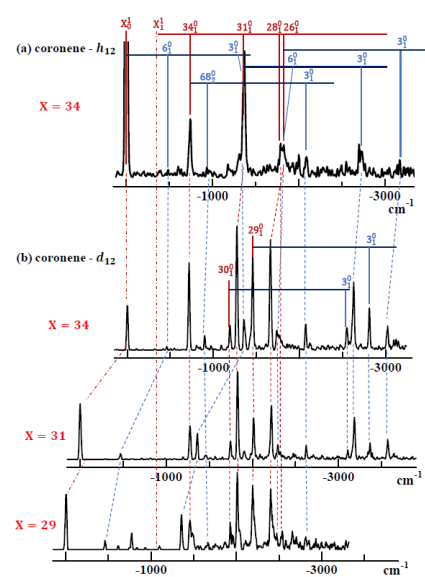
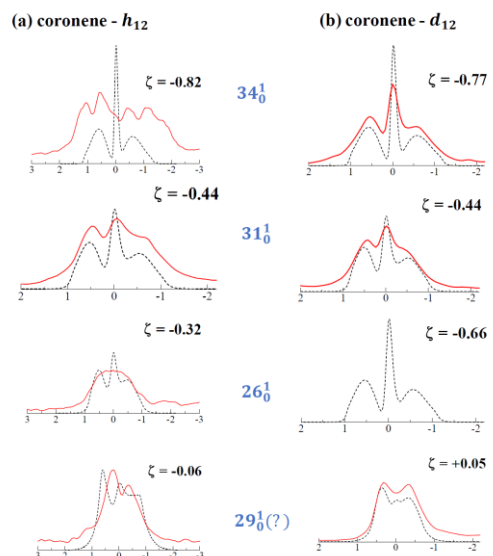


図4 振電バンドの回転形状



NO₃ ラジカル *B-X* 遷移 15900 cm⁻¹ バンドの高分解能レーザー分光

(神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b, 広島市大院情報^c, 総研大^d)

○平田 通啓^a・笠原 俊二^b・多田 康平^b・石渡 孝^c・廣田 榮治^d

High-resolution laser spectroscopy of NO₃ radical; *B-X* transition 15900 cm⁻¹ band

(Kobe Univ.^a, Hiroshima City Univ.^b, The Grad. Univ. for Adv. Studies^c)

Michihiro Hirata^a, Shunji Kasahara^a, Kohei Tada^a, Takashi Ishiwata^b, Eizi Hirota^c

NO₃ radical is one of the important models for understanding the intramolecular interactions in polyatomic radical species. Recently, we observed the rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of NO₃ around 15100 cm⁻¹ and analyzed the vibronic interaction of 0-0 band of *B-X* transition [1, 2]. In this study, we focused on the transition to the vibrationally excited *B*²E' state around 15900 cm⁻¹ and observed the rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of NO₃ in 15890-15920 cm⁻¹. More than 2000 rotational lines, which seemed to have less regularity, were observed in this region. Then, we observed the Zeeman splitting of the rotational lines to assign clearly. We assigned a part of the rotational lines based on the observed Zeeman splitting patterns and the combination difference from the reported molecular constants of the ground state [3]. We found several vibronic bands in this region, which are similar to the 0-0 band.

【序】 NO₃ ラジカルには 3 つの電子状態(*X*²A'₂, *A*²E", *B*²E')が存在している事が知られている。これら 3 つの電子状態は互いに相互作用を起こす為、NO₃ は Jahn-Teller 効果などの状態間相互作用の解明という観点から興味深い分子である。近年、当グループの多田らは *B-X* 遷移 0-0 バンド(~15100 cm⁻¹)の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、*B* 状態の相互作用に関する知見を得ている[1, 2]。現在、我々は 15900 cm⁻¹ 付近の振電バンドに着目し、振動励起状態でのエネルギー準位構造および状態間相互作用の解明を試みている。本研究では、新たに 15890-15920 cm⁻¹ の高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行い、以前に観測した 15860-15890 cm⁻¹ と併せて、基底状態の分子定数[3]を用いた combination difference と Zeeman 分裂のパターンから回転線の帰属を行った。観測された一部の回転線の帰属に成功し、0-0 バンドでの結果と同様にこの領域には複数の振電バンドが存在している事を確認したので報告する。

【実験】 光源には Nd: YVO₄ レーザー(Coherent, Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素リングレーザー(Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz)を用いた。試料として N₂O₅ を使い、-5°C で N₂O₅ 蒸気と Ar を混合させ、パルスノズルから真空チャンバー内部に噴出させた。パルスノズルの先端に設置したヒーターで N₂O₅ を約 300°C に加熱し、N₂O₅ の熱分解(N₂O₅→NO₃+NO₂)によって NO₃ を発生させた。発生した NO₃ はスキマー(直径 2 mm)とスリット(幅 1 mm)によって並進方向の揃った分子線とし、分子線とレーザー光を直交させる事でドップラー効果による線幅の広がりを減少させた。これにより、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを得た。観測された回転線の線幅は 30 MHz 程度であった。また、Zeeman 分裂の測定の際には分子線とレーザー光の交点に設置したヘルムホルツコイルに電流を流し、磁場を発生させた。色素レーザー光の一部を導入し、NO₃ の蛍光励起スペクトルと同時に周波数安定化エタロンの透過パターンと I₂ 分子のドップラーフリー吸収スペクトルを測定する事で、絶対波数を 0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。

【結果と考察】 NO₃ の B 状態の振動励起状態への遷移である 15890-15920 cm⁻¹ の領域において、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。この領域には 2000 本以上の回転線が観測され、1 つの振電バンドとして予測されるよりも回転線が多く、非常に複雑なスペクトルである事が分かった。これは 0-0 バンドと同様の傾向であり、複数の振電バンドが重なって存在している為と考えられる。振電バンドがどのように分布しているかを確認する為、電子基底状態(v''=0)の N''=1, k''=0 の回転準位からの遷移について帰属を行った。

N''=1, k''=0 の回転準位はスピン回転相互作用によって 2 つの準位(J''=0.5, J''=1.5)に分裂する。B-X 遷移の遷移選択則 $\Delta k = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ を考慮すると、これらの準位からの遷移として Fig.1 に示した 3 種類が考えられる。電子基底状態の分子定数[3]を用いると、これらの準位のエネルギー差は 0.0247 cm⁻¹ であると計算できる為、この間隔を持つ 2 本の回転線は 3 種類の遷移のいずれかであると考えられる。

観測したスペクトルには、この間隔を持つ 2 本の回転線が複数確認された。これらの 2 本組の帰属を確実にする為、Zeeman 分裂のパターンの違いから帰属を行った。0.0247 cm⁻¹ の間隔を持つ 2 本組の Zeeman 分裂のスペクトルの一例を Fig.2 に示す。このスペクトルから低波数側の回転線は分裂せず、高波数側の回転線は 2 本に分裂する事が分かり、²E'_{1/2} の J'=0.5 への遷移であると帰属出来た。このようにして、その他の 0.0247 cm⁻¹ の間隔を持つ 2 本組についても帰属を行った。帰属を行った結果から、観測された領域には ²E'_{1/2} と ²E'_{3/2} が存在している事が分かった。発表では、以前に測定した 15860-15890 cm⁻¹ の領域と併せて帰属を行った結果を報告する。

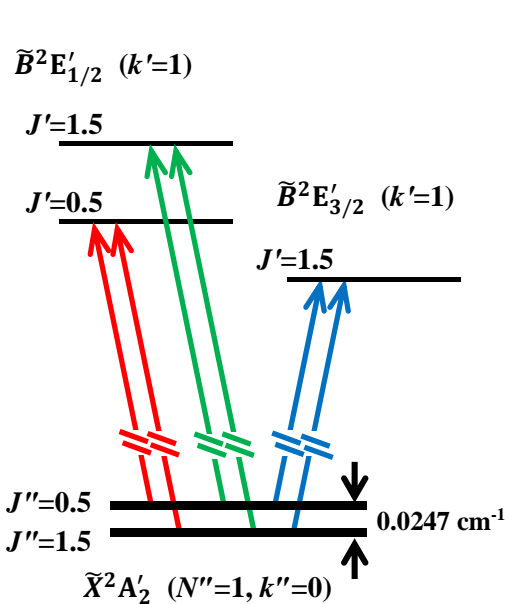


Fig.1

基底状態の N''=1, k''=0 の回転準位から B 状態の ²E'_{1/2} と ²E'_{3/2} への遷移を表した模式図

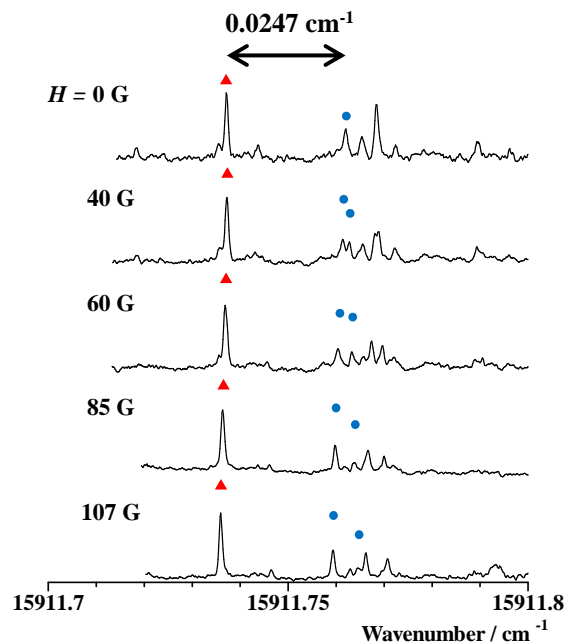


Fig.2

Zeeman 分裂のスペクトル π -pump ($H // E$), $\Delta M_J = 0$

- [1] K. Tada, W. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.*, **141**, 184307 (2014)
- [2] K. Tada, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Mol. Spectrosc.*, **321**, 23 (2016)
- [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 (1998)

NO₃ \tilde{B}^2E' – \tilde{X}^2A_2' 遷移の 2C-R4WM 分光
2C-R4WM spectroscopy of the \tilde{B}^2E' – \tilde{X}^2A_2' transition of NO₃

福島 勝¹⁾、石渡 孝¹⁾、廣田 栄治²⁾

¹⁾広島市大・情報、総研大

Masaru Fukushima¹⁾, Takashi Ishiwata¹⁾, and Eizi Hirota²⁾

¹⁾Hiroshima City University, ²⁾The Graduate University for Advances Studies

We have generated NO₃ from pyrolysis of N₂O₅ following supersonic free jet expansion, and carried out two color resonant four wave mixing (2C-R4WM) spectroscopy of the \tilde{B}^2E' – \tilde{X}^2A_2' electronic transition. One laser was fixed to pump NO₃ to a ro-vibronic level of the \tilde{B}^2E' state, and the other laser (probe) was scanned across two levels of the \tilde{X}^2A_2' electronic state lying at 1051 and 1492 cm⁻¹, the ν_1 (a_1') and ν_3 (e') fundamentals, respectively. The 2C-R4WM spectra have unexpected back-ground signal of NO₃ (stray signal due to experimental set-up is also detected) similar to laser induced fluorescence (LIF) excitation spectrum of the 0-0 band, although the back-ground signal was not expected in considering the 2C-R4WM scheme. Despite the back-ground interference, we have observed two peaks at 1051.61 and 1055.29 cm⁻¹ in the ν_1 region of the spectrum, and the frequencies agree with the two bands, 1051.2 and 1055.3 cm⁻¹, of our relatively higher resolution dispersed fluorescence spectrum, the former of which has been assigned to the ν_1 fundamental. Band width of both peaks, ~ 0.2 cm⁻¹, is broader than the double of our experimental spectral-resolution, 0.04 cm⁻¹ (because this experiment is double resonance spectroscopy), and the 1051.61 cm⁻¹ peak is attributed to a Q branch band head (a line-like Q branch) of the ν_1 fundamental. The other branches are suspected to be hidden in noise of the back-ground signal. The 1055.29 cm⁻¹ peak is also attributed to a Q band head. The 2C-R4WM spectrum of the 1492 cm⁻¹ band region suggests an a_1' vibrational level present at 1499.79 cm⁻¹, which is consistent with our dispersed fluorescence spectrum.

我々は NO₃ \tilde{B}^2E' – \tilde{X}^2A_2' 遷移の単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルの解析を通して、基底 \tilde{X}^2A_2' 電子状態の振動構造の解明を進めている。これまで、我々は、全対称 ν_1 振動準位領域のスペクトルを注意深く測定したところ、従来、単一と認識されていた ν_1 基音振動領域に2つの振電バンドが存在することを明らかにした [1]。これら2つのバンドは次の4つの特徴をもつ。(1) 2つのバンドのうち的一方は ν_1 に帰属される。(2) この ν_1 バンドは通常とは逆の同位体シフト ($\nu_1(^{14}\text{NO}_3) < \nu_1(^{15}\text{NO}_3)$) を示す。(3) 他方の新たに観測されたバンドは $^{14}\text{NO}_3$ では ν_1 基音バンドの高エネルギー側に存在するのに対して、 $^{15}\text{NO}_3$ では低エネルギー側に存在する。(4) 新たなバンドは ν_1 基音バンドと比較しうる強い遷移強度をもつ。これらの結果から、我々はこの新たな振電バンドは全対称 (a_1') 振動準位への遷移であり、3 ν_4 (a_1') 準位への遷移に帰属されると結論した。一方、Stanton は、この領域には ν_3 (e') 準位が存在すると計算により予測している。この ν_1 基音領域に加えて、我々は 1500 cm⁻¹ 領域のスペクトルも測定している [1]。この領域には、赤外分光により 1492 と 1499 cm⁻¹ にオリジンをもつ、それぞれ e' と a' 準位が観測されている [2, 3] が、ケイ光スペクトルでは後者のみが観測されている [1]。今回、2C-R4WM 分光法 (Two Color Resonant Four Wave Mixing Spectroscopy) を用いて、レーザーの分解能でスペクトルを測定することにより、その帰属などの実験的確認を試みた。

今回の 2C-R4WM では、1台の YAG:Nd³⁺ レーザーの2倍波で2台の色素レーザーを

励起し、一方をポンプ光、他方をプローブ光として用いた。2C-R4WM は、ボックスタイプの光学配置を採用し、ポンプ光を2つ（50 : 50）に分け、ボックス配置の底辺に配置し、プローブ光はボックスの別の1つの隅に配置した。2C-R4WM により生じる一種の位相共役光は、残りの1隅に発生することになる。光学フィルターをサンプルとし、位相共役光のアライメントを行った。位相共役光の観測は、散乱光などの影響をさけるため、信号発生地点から約 6 m ほど離れた地点で行った。ポンプ光は $\text{NO}_3 \tilde{B}^2\text{E}' - \tilde{X}^2\text{A}_2'$ 遷移の $N' = 1$ からの振動回転遷移に固定し、プローブ光を 1050 および 1500 cm^{-1} 領域で掃引した。

試行錯誤の結果、 ν_1 バンド領域（ 1050 cm^{-1} ）に、ケイ光スペクトルで観測した2つのバンドを、さらに 1500 cm^{-1} 領域に1つのバンドが観測できた。2つの領域に共通して2つの予想外な点があった。その1つは 2C-R4WM スペクトルにバックグラウンド信号があること、他方はバンド幅が 0.2 cm^{-1} とレーザー分解能（ 0.04 cm^{-1} ）より大きい、ということである。

(1) 前者の 2C-R4WM のバックグラウンド信号は、非共鳴条件でも発生している。さらに、 $\text{NO}_3 \tilde{B}^2\text{E}' - \tilde{X}^2\text{A}_2'$ 遷移の吸収スペクトルはブロードであり、明確な回転構造は認められず、レーザー誘起ケイ光（LIF）励起スペクトルでもブロードなバックグラウンド信号が存在する。したがって、2C-R4WM のバックグラウンド信号は $\tilde{B}^2\text{E}'$ 状態でのダイナミクスに起因すると考えられるブロードな吸収スペクトルと、2C-R4WM と共に形成される Transient Grating (Laser Induced Grating; LIS) によるものと考えられる。

(2) NO_3 の赤外 ν_3 バンドの Q_0 スペクトルでは、 $N' = 1$ からの遷移は、 $N' = 3$ からの遷移と重なりバンドヘッドを形成している。したがって、後者の観測された 2C-R4WM 信号が 0.2 cm^{-1} 程度なのは、ポンプが $N' = 1$ と 3 の2つの準位を励起しており、2C-R4WM 信号にこれら2準位の遷移が重なり、 Q ヘッドとして観測されているためと考えている。

今回の 2C-R4WM 遷移は $\tilde{X}^2\text{A}_2'$ 状態の $N' = 1, K' = 0 (a_1')$ 準位から $\tilde{B}^2\text{E}'$ 状態の $J = 1.5, K' = 1 (a_1')$ へポンプ（励起）し、 ν_1 バンド領域の場合、 $\tilde{X}^2\text{A}_2'$ 状態の $\nu_1 (a_1')$ もしくは $\nu_3 (e')$ へのダンプ遷移を観測している。このダンプ遷移の前者はポンプの逆過程なので $\Delta G = 0$ （もしくは、 $\Delta k = -1$ 、ここで k は符号付 K ）の遷移、ダンプの后者は $\Delta G = +3$ （ $\Delta k = -3$ ）となり、どちらも許容な垂直遷移となる。理論によれば、2C-R4WM の遷移強度は、ポンプとダンプ遷移で表されることが示唆されている [4]。したがって、両者は回転構造と強度に関してほぼ似たスペクトルになり、残念ながら、今回の ν_1 バンド領域の 2C-R4WM スペクトルでは、遷移の終準位を帰属することはできない。

1500 cm^{-1} 領域には 1499.75 cm^{-1} に1つのバンドしか観測されなかった。上記のように、今回のスキームでは $\tilde{X}^2\text{A}_2'$ 状態の a_1' と e' 準位への遷移が許容である。仮に 1050 cm^{-1} 領域に $\nu_3 (e')$ 基音が観測され、 1500 cm^{-1} 領域に観測された準位が $\nu_3 + \nu_4$ の結合準位である場合、振動項（Franck-Condon 因子など）は共通なので、赤外ホットバンドと同様 [2, 3]、この結合準位に属する少なくとも e' と a_1' の2つのバンドが観測されるはずである。したがって、今回観測した 1499.75 cm^{-1} バンドは**単独の** a_1' もしくは e' 準位への遷移と解釈できる。赤外分光では 1499 cm^{-1} に a' 準位が確認されており、仮に今回観測された準位が e' の場合、オリジンが 1497 cm^{-1} となり一致しないため、観測された準位は a_1' と考えられる。赤外で最も強く観測される 1492 cm^{-1} バンドは、ケイ光スペクトルでも、2C-R4WM でも観測されていない。これは $\tilde{B}^2\text{E}'$ 状態のゼロ準位から 1492 cm^{-1} 準位への遷移が Franck-Condon 因子などにより抑制されているためと考えている。

[1] 福島、石渡、第 13 回分子分光研究会 L17 (2013)、第 7 回分子科学討論会 2A20 (2013)、他。

[2] K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 117, 13732 (2013). [3] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 310, 99 (2015).

[4] S. Williams *et al.*, *J. Chem. Phys.* 102, 8342 (1995) and 106, 3090 (1997).

ベンゼン重水素置換体の電子振動回転構造の決定

(京大院理^a) ○国重沙知

Determination of electronic, vibrational and rotational structures of deuterated benzenes.

(Kyoto Univ.^a) Sachi Kunishige

Mass-selected REMPI and LIF spectroscopy of deuterated benzenes were carried out. The rotational structure of spectra of them in 6^1 state was affected by Coriolis interaction constants. And vibronic spectra of them varied with the symmetry or the number of D atoms of molecules. From these results I will discuss the effect of deuteration on benzene,

【序】紫外領域においては、電子・振動・回転の各状態の性質がスペクトルの様相を決定する。ベンゼンの水素原子を重水素置換したときにも、その位置や数に応じ、各状態に変化が見られる。これらの変化を捉えるため、様々な観点からベンゼンについて研究を行った。

まず基底状態の構造を調べるためにマイクロ波分光を一部の重水素置換体について行い、 S_0 のゼロ点準位においては C-H と C-D の結合長の差が、幾何的計算上でほぼ 0 となることを突きとめた[1]。その結果を元に $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移において、 6^1 準位の高分解能 REMPI スペクトルを測定し、回転定数を決定した[2]。重水素化ベンゼンの回転構造は、振電準位の縮退有無に関わらず、コリオリ相互作用の影響を強く受けていた。

一方、 S_1 電子状態における 6^1 以外の振電状態を調べるため、重水素化ベンゼンについて LIF・REMPI スペクトルを測定した。出現する振電バンドは重水素の数や対称性に応じて様々であった[3]。

本研究では、 6^1 の回転構造ならびに $S_1 \leftarrow S_0$ の振電スペクトルに重点を置き、ベンゼンにおける重水素置換の影響について議論する。

【実験】以下、 C_6H_6 と C_6D_6 の等量混合液をアルミナ触媒存在下で高温高圧に保ち、置換反応を充分に起こさせた混合液を「混合試料」と呼ぶ。

<高分解能質量選別 REMPI スペクトル>

前回の報告と同じである。

<質量選別 REMPI スペクトル>

Nd:YAG パルスレーザーをポンプ光とし、光パラメトリック色素レーザー (Scanmate-OPPO,

Coumarin500)の KDP 結晶による 2 倍波を励起光かつイオン化光として、質量選別 2 光子 REMPI スペクトルを測定した。分解能は 0.1 cm^{-1} であった。

【結果と考察】

マイクロ波分光の結果と幾何学的な考察から見積もったベンゼンの基底状態における回転定数を用いて、 6_0^1 振電励起高分解能スペクトルを解き、励起状態での回転定数を決定した。図 1 はその一例である。 ν_6 は D_{6h} において e_{2g} 縮退振動であり、重水素置換による対称性の低下を経てもなお、2 成分間に $-C\zeta$ に比例した振動回転コリオリ相互作用が働く。このコリオリ相互作用定数 ζ は、重水素の位置よりはむしろ、置換された重水素の数に比例して変化する。

次に、重水素化ベンゼンの振電状態を確認する。図 2 は、混合試料の質量選別 REMPI 振電スペクトルの一部である。 C_6HD_5 と C_6D_6 では、 $6_0^1 1_0^1$ バンドの高波数側に強く強度を持った振電バンドが現れた。これは $6_0^1 1_0^2$ と帰属され、 $6_0^1 1_0^1$ から強度を借りて強く出現しているものと見られる。また、 C_6H_5D では $6_0^1 1_0^1$ のピークが見かけ上ブロードになっており、別の振電状態の存在が示唆される。

発表では、理論計算や C_6HD_5 と C_6D_6 の単体試料の LIF スペクトル解析を通し、重水素置換による対称性低下が基準座標や振電バンドに与える影響を考察する。

【文献】

- [1] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244302(2015)
- [2] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244303(2015)
- [3] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244304(2015)

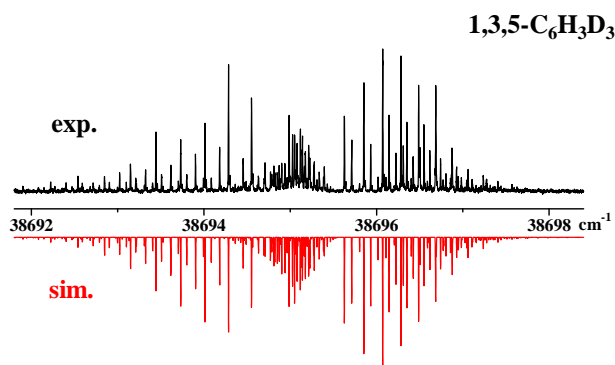


図 1. 1,3,5 - $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル

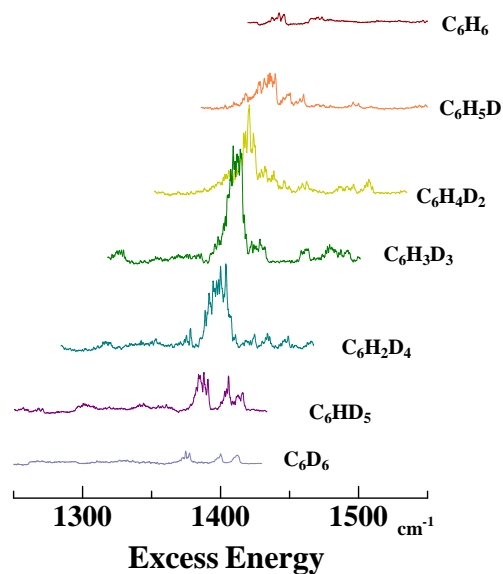


図 2. $6_0^1 1_0^1$ の REMPI スペクトル

Vibronic Spectroscopy of Chlorofluorobenzyl Radicals Generated in Corona Discharge

Young Wook Yoon and Sang Kuk Lee

*Department of Chemistry
Pusan National University
Pusan 609-735, Korea
sklee@pusan.ac.kr*

The technique of corona excited supersonic expansion (CESE) was employed to produce vibronically excited but jet-cooled benzyl-type radicals from corona discharge of precursors using a pinhole-type glass nozzle developed in this laboratory. Stable precursor molecules such as chlorofluorotoluene and chlorofluorobenzyl chloride were used for the production of jet-cooled chlorofluorobenzyl radicals¹⁻⁵, in which the methyl C-H and C-Cl bonds dissociate in corona discharge. The vibronic emission spectra were recorded in the visible region using a long-path monochromator.

From the analysis of the vibronic emission spectra observed from the corona discharge of precursor molecules with a large amount of carrier gas helium, we found the spectroscopic evidence of chlorofluorobenzyl radicals as well as fluorobenzyl radicals which suggest that there might be a displacement reaction of Cl by H of methyl group during corona discharge. By comparing of the spectra observed from different precursors, we can obtain the possible mechanism of bond dissociation process for the production of benzyl-type radicals.

In this presentation, we will discuss the dissociation process of chlorofluorotoluenes in corona discharge and spectroscopic analysis of the substituent effect on electronic transition energy of benzyl-type radicals. The red-shift of the electronic transition energy is sensitive to the types of substituents and positions on the benzene ring. The substituent effect devised in this work could be useful for identification of isomeric benzyl-type radicals.

References

- 1) Y. W. Yoon and S. K. Lee, *J. Chem. Phys.* **136**, 174306 (2012).
- 2) S. Y. Chae, Y. W. Yoon, and S. K. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 3565 (2013).
- 3) S. Y. Chae, Y. W. Yoon, and S. K. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **612**, 134 (2014).
- 4) Y. W. Yoon, S. Y. Chae, and S. K. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **608**, 6 (2014).
- 5) Y. W. Yoon, S. Y. Chae, M. Lim, and S. K. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **637**, 148 (2015).

AN IMPROVED EMPIRICAL POTENTIAL FOR THE HIGHLY MULTI-REFERENCE SEXTUPLY BONDED TRANSITION METAL BENCHMARK MOLECULE Cr₂

(Kyoto University, Oxford University) NIKESH S. DATTANI (dattani.nike@gmail.com), ; (ICFO Institut de Ciències Fotoniques) MICHAŁ TOMZA, ; (Max Planck Institute for Solid State Research) GIOVANNI LI MANNI,.

The ground electronic state of the chromium dimer dissociates into ${}^7\text{Cr} + {}^7\text{Cr}$ and therefore there are 12 open shells among its constituent atoms. It is considered the most difficult homonuclear diatomic for *ab initio* methods because of its highly multi-reference character. Therefore, every new multi-reference method must be tested against this benchmark system. However, the best empirical potential to compare with, was built based on an out-of-date method for representing experimental data. The photoelectron measurements of $v = 0 - 9$ were fitted to a Morse potential (an old function which has only one parameter controlling the shape from r_e to D_e), and also inverted using a semi-classical theory into a potential after combining these data with measurements from what was guessed to be $v = 24 - 43$. This bridging of a $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ gap in data back in 1993 was a valiant spectroscopic analysis. However since 1993, there have been enormous improvements in the field of potentiology. In 2011 a Morse/long-range (MLR) function successfully bridged a gap of more than 5000 cm^{-1} in experimental data^a, and in 2013 an experiment with $\pm 0.00002\text{ cm}^{-1}$ resolution confirmed that the 2011 MLR predicted the energy levels in the very center of this gap correctly within $\sim 1\text{ cm}^{-1}$,^b. While *ab initio* methods have very recently been able to predict differences in energy levels correctly to within 1 cm^{-1} for Li₂^c and to a lesser extent for BeH^d, *ab initio* methods have still not had this level of success for predicting binding energies.

The MLR function not only has more flexibility than the original Morse function, but it also converges mathematically to the correct long-range limit expected by the state-of-the-art theory. Fitting the data to an MLR potential function in the Schrödinger equation allows for a fully quantum mechanical treatment over the entire range of data. By avoiding a semi-classical treatment, and using this more flexible, more theoretically correct form, we improve the current best empirical potential. This vastly improves the experimental benchmarks against which emerging *ab initio* methods are tested. However, the lack of data for Cr₂ is still a big problem, so further experimental work on Cr₂ is desperately needed.

^aDattani & Le Roy (2011) Journal of Molecular Spectroscopy, **268**, 119, ^bSemczuk *et al.* (2013) Physical Review A, **88**, 062510, ^cDattani (2015) <http://arxiv.org/abs/1508.07184>, ^dDattani (2015) Journal of Molecular Spectroscopy **311**, 76.

フェノールカチオンの微視的水和構造に対する温度効果

(北里大院理^a, 北里大理^b) ○来栖諄^a・八木令於名^a・笠原康利^b・石川春樹^b

Temperature effect on the microscopic hydration structures of phenol cation
(Kitasato Univ.) Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

To investigate the temperature effect on the microscopic hydration structure, we have recorded ultraviolet (UV) photodissociation spectra of the temperature-controlled hydrated phenol cation ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) using our temperature-variable ion trap apparatus. In the case of the $n = 5$ cluster, three groups of vibronic bands, that is three groups of isomers, are identified based on their temperature dependence. The local minimum structures obtained by the DFT calculations are also classified into three types according to their hydration network motifs and the temperature dependence of the Gibbs energies. Considering the temperature dependence, the three groups of the band in the UV spectra are assigned as the three types of hydrogen bond structures obtained by the calculations.

【序論】水素結合は生体内や化学反応において重要な役割を果たしている。水素結合の特徴の一つにネットワーク構造の形成があるが、熱運動によるネットワーク構造の揺らぎがさらにその特殊性を高めている。このような水素結合の微視的性質を調べるために、凝集系の微視的モデルとされている気相分子クラスターを用いた研究が行われている。現在では分光技術の発達により水和構造の決定が可能となり、研究は微視的水和構造に対する温度効果の解明へと進んできている。気相分子クラスターでは水素結合様式が異なる局所安定構造は異性体として識別されるので、温度による異性体の分布の変化や異性体間の異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けられる。したがって、微視的水和構造に対する温度効果の解明は、バルクにおける水素結合ネットワークの揺らぎについての知見を与えると期待される。そこで本研究では、温度可変イオントラップ分光装置を用いて、分光学的情報が既知であるフェノール水クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) [1]の紫外光解離スペクトルの測定を行い、スペクトルの温度変化およびDFT計算の結果に基づき微視的水和構造に対する温度効果について考察した。

【実験・計算】実験は温度可変22極イオントラップ分光装置[2]を用いて行った。本研究ではイオントラップに捕捉したイオンをトラップ内の温度制御されたHeバッファースガスと多重衝突をさせることでイオンの温度制御を行った。温度制御したクラスターイオンに対して紫外光解離分光を行った。また、M05-2X/6-311++G(d,p)レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた構造最適化と振動解析により局所安定構造を得た。さらにこの結果を用いてギブズエネ

ルギーを算出し、温度効果について議論した。

【結果と考察】図1にイオントラップの温度を変えて測定した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外光解離スペクトルを示した。イオンの捕捉時間を長くしてもスペクトルの形状が変わらなくなったことでイオンが熱平衡に達したと判断した。比較のためにトラップに捕捉せず温度制御を行わない条件で測定したスペクトルを図1の下段に示した。温度によってスペクトル中のバンドの相対強度が変化していることがはっきりわかる。これらのバンドをその温度依存性から、低温で現れるバンド(i), 逆に高温で強度が強くなるバンド(ii), さらに、測定した温度範囲では常に強い強度を持つバンド(iii)の3種類に分類した。

さらに、これらのバンドを与える異性体（水素結合構造）の帰属を行うために、DFT計算から水和構造についての情報を得た。30以上の局所安定構造が得られたが、水素結合様式の違いによって3種類の形状に分類できた。鎖状構造、環状構造や環にさらに水素結合した構造（環+鎖）、複環構造の3種類であり、それぞれ典型的な構造を図2に示した。全ての局所安定構造に対して温度を変えてギブズエネルギーを見積もり、温度依存性を考察した。その結果、温度依存性からスペクトルに現れた(i), (ii), 及び(iii)の3種類のバンドを与える異性体が、それぞれ複環、鎖状、及び環+鎖型の水素結合構造を取っているものと帰属した。

講演では、実験及び考察の詳細を報告するとともにトラップにおけるクラスターの冷却過程の観測についても報告する。

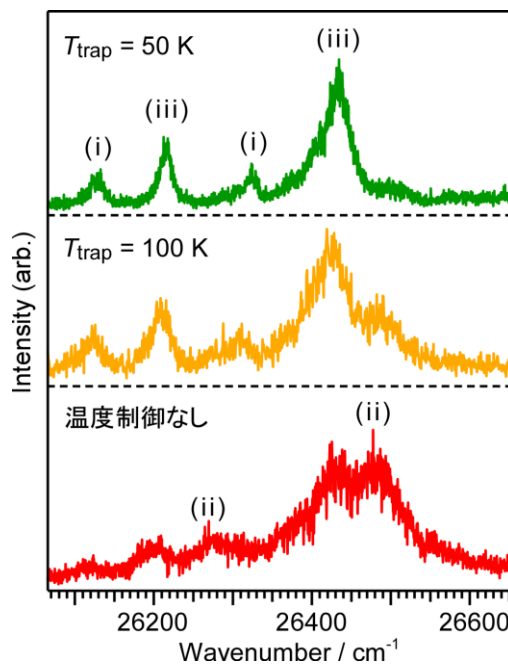


図1. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外光解離スペクトル
測定時のトラップの温度は図中に示した。

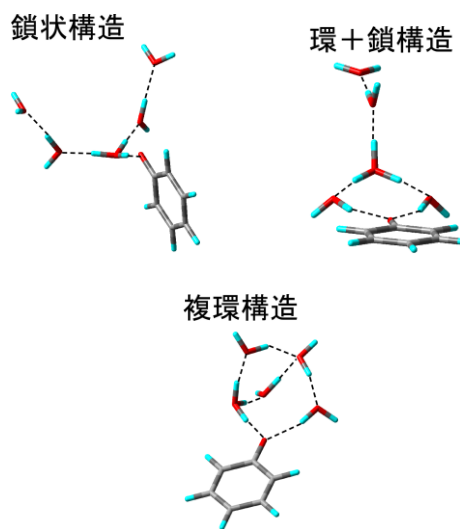


図2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の典型的な構造

[1] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).

[2] H. Ishikawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).

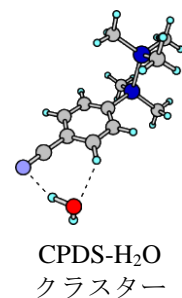
二重共鳴を利用した発光スペクトルの分解

(北里大院理^a・北里大理^b) ○加藤凌太^a・石川春樹^b

Double resonance facilitated decomposition of emission spectra
(Kitasato Univ.) Ryota Kato, Haruki Ishikawa

In the present study, we applied the double-resonance technique to resolve the overlapped emission spectra. With a proper selection of the IR wavenumbers, we can label the population of the certain species by the IR excitation. Thus, we can obtain the emission spectra of labeled species by subtracting the emission spectra with IR labeling from that without IR. In the present study, we chose the charge-transfer (CT) emission spectra of cyanophenyldisilane (CPDS) -water cluster as a test system. It is known that two distinct CT states are sequentially produced in its CT process. As expected, we have succeeded in resolving the CT emission spectra of CPDS-water cluster by the double resonance facilitated decomposition technique. We also applied this technique to the CT emission of CPDS-water 1:2 cluster. The result indicates that there is an equilibrium process between two CT states in the case of the 1:2 cluster.

【序】励起状態で起こるプロトン移動反応や電荷移動反応を研究する上で蛍光スペクトルは様々な情報を与え、非常に重要である。複数の励起状態や分子種が関与する場合には、それらに由来する複数の蛍光スペクトルが重なって観測される。励起状態での詳細な情報を得るためには、この重なった蛍光スペクトルの分解が望まれる。二重共鳴分光法は気相のスペクトルから特定の化学種を分離、同定する際に強力な手法である。そこで我々は、過渡赤外分光法を応用し蛍光スペクトルを分解する方法を考案した。昨年の分子科学討論会において *p*-シアノフェニルペンタメチルジシラン(CPDS)-H₂O 1:1 クラスタに適用した第一報を報告した[1]。CPDS-H₂O クラスタは、電子励起の後、S₁状態から2種類のCT状態 (CT1, CT2) が逐次的に生成する[2]が、2つのCT状態からの蛍光は分離されておらず、この系は本研究で考案した分光法の検証に適している。本研究では、測定方法の改善を行うとともに、CPDS-H₂O 1:2 クラスタの測定も行ったので、その結果を報告する。



【実験】CPDS-H₂O クラスタを例に測定スキームを概説する。光励起により生成したS₁状態から逐次的に2つのCT状態 (CT1 および CT2) が生成する。通常、CT状態が速やかに生成するため、CT1状態とCT2状態からの蛍光が重なったスペクトルが観測される。ここで、CT2状態の過渡赤外遷移を用いて励起した場合 (これを赤外ラベルするとよぶ)、振動励起状態からの無輻射過程によりCT2状態からの蛍光強度のみが減少する。したがって、赤外ラベルした蛍光スペクトルとラベル無しのものとの差をとると、CT2状態からの蛍光スペクトルが得られる。さらにこのスペクトルに適切なスケールをかけて、元のスペクトルとの差を取

ると CT1 状態からの蛍光スペクトルを得ることができる。

実験は、既報の文献にある分散蛍光スペクトル[3]と過渡赤外スペクトル[2]の測定方法を組み合わせて行った。これまでは赤外ラベルありとなしの 2 つのスペクトルを別々に測定していたが、今回は紫外レーザーを 10 Hz、赤外レーザーを 5 Hz で照射し、ショット毎に赤外ラベルの有無の差をとることで、長時間の実験条件変化の影響を避けるようにした。

【結果と考察】図 1(a) に CT2 状態の水分子の OH 伸縮振動バンドを用いた赤外ラベルにより得られた差スペクトルを示した。これは CT2 状態からの蛍光スペクトルを表している。図 1(b)には CT1 状態の水の OH 伸縮振動バンドでラベルしたスペクトルを示した。これは CT2 状態が CT1 状態から生成されるため、CT1 状態と CT2 状態の蛍光が重なったスペクトルになっている。2 つのスペクトルは 26000 cm^{-1} より低波数側のスペクトル形状が一致しているため、この領域は CT2 蛍光のみの寄与と考え、両者の差をとることで、図 1(c)に示したように CT1 状態からの蛍光スペクトルを分解することに成功した。

この結果により測定原理の検証が行えたので、次に CPDS-(H₂O)₂ クラスタに本手法を適用した。CPDS-(H₂O)₂ クラスタにおいても過渡赤外研究により 2 つの CT 状態の存在が確認されているが、逐次反応であるかどうか議論の余地が残されていた[4]。詳細は講演で述べるが、実験の結果、赤外ラベルの有無に違いが見られなかったため、CPDS-(H₂O)₂ クラスタでは、2 つの CT 状態が平衡状態にある可能性が示唆される。

【謝辞】 CPDS の試料をご提供いただいた首都大学東京 瀬高渉准教授に感謝致します。

[1] 加藤凌太, 石川春樹 第 9 回分子科学討論会 2015 4A001.

[2] H. Ishikawa *et al.* *Chem. Phys. Phys. Chem.* **9**, 117 (2007).

[3] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. A* **107**, 10781 (2003).

[4] M. Sugiyama *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 1168 (2008).

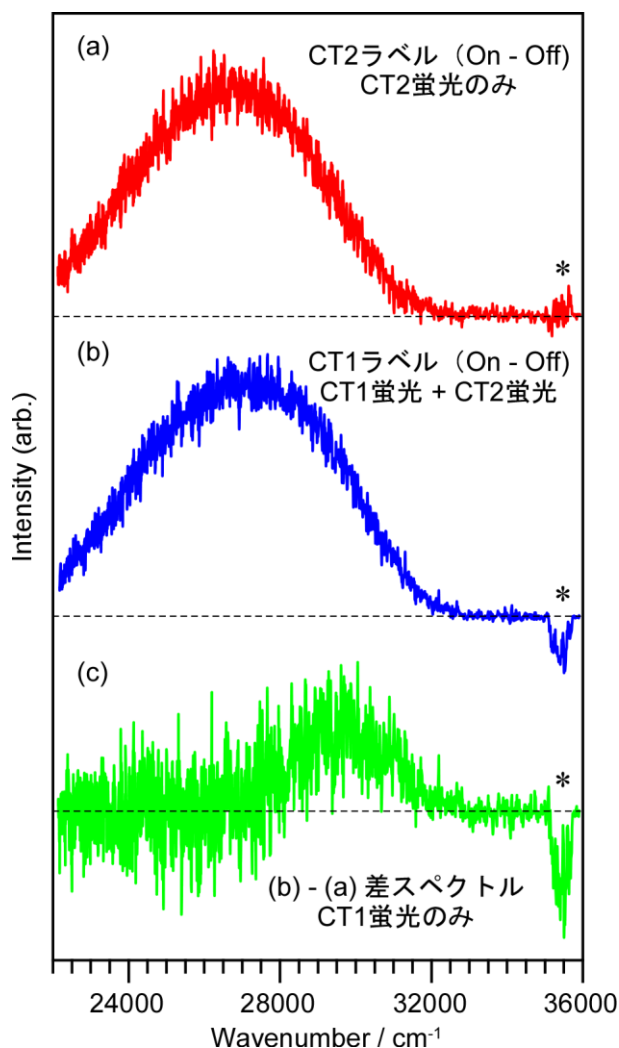


図 1 CPDS-H₂O クラスタ蛍光スペクトル (a)CT2 ラベル, (b)CT1 ラベルにより得られたスペクトル。(c) (a)と(b)の差スペクトル。35500cm⁻¹付近の*を付けたピークは散乱光の影響である。

FULL CI BENCHMARK POTENTIALS FOR THE $6e^-$ SYSTEM Li_2 WITH A CBS EXTRAPOLATION FROM aug-cc-pCV5Z AND aug-cc-pCV6Z BASIS SETS USING FCIQMC AND DMRG

(Kyoto University, Oxford University) NIKESH S. DATTANI (dattani.nike@gmail.com), ; (Cambridge University, Max Planck Institute for Solid State Research) SANDEEP SHARMA, ALI ALAVI,

Being the simplest uncharged homonuclear dimer after H_2 that has a stable ground state, Li_2 is one of the most important benchmark systems for theory and experiment. In 1930, Delbrück used Li_2 to test his theory of homopolar binding, and it was used again and again as a prototype to test what have now become some of the most ubiquitous concepts in molecular physics (LCAO, SCF, MO, just to name a few). Experimentally, Roscoe and Schuster studied alkali dimers back in 1874. At the dawn of quantum mechanics, the emerging types of spectroscopic analyses we now use today, were tested on Li_2 in the labs of Wurm (1928), Harvey (1929), Lewis (1931), and many others, independently. Li_2 was at the centre of the development of PFOODR in the 80s, and PAS in the 90s; and Lithium Bose-Einstein condensates were announced only 1 month after the Nobel Prize winning BEC announcement in 1995. Even now in the 2010s, numerous experimental and theoretical studies on Li have tested QED up to the 7th power of the fine structure constant. Li_2 has also been of interest to sub-atomic physicists, as it was spectroscopic measurements on $^7\text{Li}_2$ that determined the spin of ^7Li to be $3/2$ in 1931; and Li_2 has been proposed in 2014 as a candidate for the first “halo nucleonic molecule”.

The lowest triplet state $a(1^3\Sigma_u^+)$ is an excellent benchmark system for all newly emerging *ab initio* techniques because it has only $6e^-$, its potential is only 334 cm^{-1} deep, it avoids harsh complications from spin-orbit coupling, and it is the deepest potential for which *all* predicted vibrational energy levels have been observed with 0.0001 cm^{-1} precision. However the current best *ab initio* potentials do not even yield all vibrational energy spacings correct to within 1 cm^{-1} . This could be because the calculation was only done on a cc-pV5Z basis set, or because the QCISD(T,full) method that the authors used, only considered triple excitations while a full CI calculation should include up to hexuple excitations. CCSDTQPH calculations have never yet been reported for anything larger than a DZ basis set, and deterministic FCI calculations for $6e^-$ have not exceeded the level of TZ basis sets. With FCIQMC and DMRG we are able to calculate the potential with all levels of excitation included, and the hardware requirements for an aug-cc-pCV6Z basis set are modest. Energies for aug-cc-pCVQZ have already converged to the full CI limit within 0.3 cm^{-1} , and 6Z potentials are underway.

NO₃ ラジカルの振動波数と強度のパッケージによる計算

(岡山大学理学部化学) ○唐健・川口建太郎

Calculation of the vibrational frequencies and intensities for the NO₃ radical
with program packages

(Okayama Univ) Jian Tang and Kentarou Kawaguchi

The infrared frequency and intensity of the ν_3 degenerate N–O stretching fundamental vibration in the ground electronic X^2A_2' state of the NO₃ radical are a debated issue. The initial assignment of the ν_3 fundamental was for the observed strongest infrared band at 1492 cm⁻¹ with some anomalies on the isotopic shift and the Coriolis coupling constant.¹ Calculations with the model Hamiltonian approach by Stanton² predicted a very weak ν_3 fundamental near 1069 cm⁻¹ and reassigned the 1492 cm⁻¹ band as the $\nu_3 + \nu_4$ combination for NO₃. The latter point has been supported by the analysis of the matrix spectroscopic observation³ around 1492 cm⁻¹ for various isotopic species of NO₃ and the analysis of the FTIR spectroscopic observation⁴ around 1127 cm⁻¹ for the hot $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ band. The LIF observation⁵ of the $B^2E' - X^2A_2'$ transition revealed a 1056 cm⁻¹ band for ¹⁴NO₃ and a 1039 cm⁻¹ band for ¹⁵NO₃, which may be attributed to the expected ν_3 fundamental in the ground electronic X^2A_2' state,⁶ but was also argued for other possible assignments.⁷ A recent calculation⁸ using the code MULTIMODE showed a similar result as Stanton's calculation. In the present study, we show that the low frequency and weak IR intensity for the ν_3 fundamental of NO₃ can be reproduced simply with two program packages, Gaussian09 and Molpro 2012.

We first tested the closed shell species with the D_{3h} structure: BF₃, SO₃, and NO₃⁻ to compare with the calculation for NO₃, as shown in Table I. The low level MP3 (third-order Moller–Plesset perturbation theory) method with a small pvdz basis set gave reasonable harmonic vibrational frequencies of all the modes for BF₃, SO₃, NO₃⁻, and even for the open shell CH₃ radical when compared with the observed ones, but the MP3 result for NO₃ was too high for ν_3 and ν_4 even with larger basis sets. When the DFT calculation with a B3LYP/pvdz level was applied, ν_3 and ν_4 dropped to less than half for NO₃, but there were little changes on other closed shell species. In the B3LYP calculations

Table I. Comparison of the calculated vibrational wavenumbers (in cm⁻¹) with the experimental ones (numbers in the brackets are infrared intensities in km/mole)

| | BF ₃ | | | | NO ₃ ⁻ | | | | NO ₃ | | | |
|---------|-----------------|---------------|---------------|------|------------------------------|---------------|---------------|------|-----------------|----------------|--------------|------|
| | MP3 | B3LYP | CCSD | Exp. | MP3 | B3LYP | CCSD | Exp. | MP3 | B3LYP | CCSD | Exp. |
| ν_1 | 885 (0) | 866 (0) | 874 (0) | 888 | 1151 (0) | 1074 (0) | 1105 (0) | 1062 | 1228 (0) | 1140 (0) | 1169 (0) | 1060 |
| ν_2 | 725 (115) | 689 (89) | 717 (109) | 691 | 897 (32) | 849 (26) | 884 (32) | 763 | 834 (19) | 801 (16) | 822 (17) | 762 |
| ν_3 | 1493 (433) | 1457 (381) | 1478 (417) | 1454 | 1575 (608) | 1461 (456) | 1508 (538) | 1350 | 2446 (3449) | 1147 (0.03) | 1282 (11) | |
| ν_4 | 490 (14) | 473 (11) | 486 (14) | 479 | 746 (0.6) | 714 (1) | 731 (0.7) | | 754 (16) | 239 (15) | 394 (4) | 365 |

with various basis sets up to avqz, the vibrational frequency of the ν_3 fundamental was given around 1100 cm^{-1} , and the infrared intensity of the ν_3 fundamental was given as less than $1/20$ for the ν_2 or ν_4 fundamentals. With the coupled cluster methods at the CCSD, QCISD, and CCSD(T) levels, there were no significant changes on the vibrational frequencies of all the modes for all the species, but the QCISD method gave slightly stronger and the CCSD method gave 50 times stronger infrared intensity for the ν_3 fundamental (the CCSD(T) method could not calculate the infrared intensity). In conclusion, the calculations with the DFT B3LYP method and the coupled cluster methods gave the similar harmonic vibrational frequencies for the fundamentals as the previous model calculations^{1,8} including the weak ν_3 fundamental of NO_3 near 1100 cm^{-1} .

We also calculated the Raman intensities for these species with the B3LYP method. The interesting results of the calculation showed that (Fig. 1), although the infrared intensity for the ν_3 fundamental of NO_3 is much weaker than the strongest ν_3 fundamental for the other closed shell D_{3h} species, the Raman intensity for the ν_3 fundamental of NO_3 is over 100 times stronger than the one for the others. Therefore, observing the Raman spectrum (or four-wave mixing spectrum with the similar selection rules) of NO_3 may be the best way to identify the ν_3 fundamental of NO_3 .

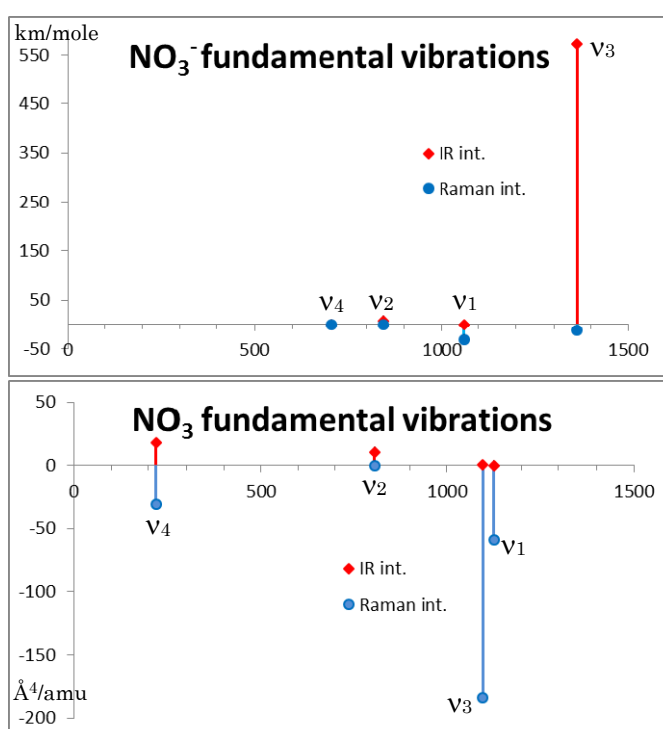


Fig 1. Calculated infrared intensities and Raman scattering activities for NO_3^- and NO_3

References

1. T. Ishiwata, I Tanaka, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi, E. Hirota, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990).
2. J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009); *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1946 (2012).
3. M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); *J. Phys. Chem. A* **114**, 4712 (2010).
4. K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, and T. Ishiwata, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013).
5. M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Paper WJ03, Columbus, Ohio, 2013.
6. K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, and T. Ishiwata, *J. Mol. Spectr.* **314**, 73 (2015).
7. E. Hirota, *J. Mol. Spectr.* **310**, 99 (2015).
8. Z. Homayoon and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **141**, 161104 (2014).

p -H₂ 結晶中の CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} に対する pump-probe 分光
(東工大院理工) ○川崎博之・金森英人

pump-probe spectroscopy of CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} clusters in solid p -H₂
(Tokyo Institute of Technology) Hiroyuki Kawasaki, Hideto Kanamori

We studied the dynamics of a reversible process in the CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} cluster by pump and probe spectroscopy using two cw-QC lasers. We observed the time-dependence of the $n = 0 - 3$ peaks and $d = 1$ lines at the pumping of the n -th line. By pumping, one *ortho*-H₂ of CH₃F-(*ortho*-H₂)₁ cluster is moved away and the cluster structure became $n = 0$. In order to discuss and understand about the mechanism, we have analyzed the change of each peak intensity at every second.

【序論】パラ水素結晶中に CH₃F を閉じこめ、その ν_3 バンド (C-F 振動) を観測すると、水素中にわずかに残るオルト水素とのクラスターである CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} のスペクトルが観測されることが知られている[1]. 近年、高分解能の量子カスケードレーザー (QCL) を用いた分光実験において、あるクラスターピークに 10 mW 程度のレーザー光を照射するとそのピークが消失し、別のクラスターピークが強度を増すフォトクロミックな現象が観測された[2]. これは、pump 光によって励起された CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} クラスターの振動エネルギーが格子系に緩和する過程で、最近接サイトに存在するオルト水素が別のサイトへと移動した結果、別のクラスター構造に変化したことに起因すると解釈されている. しかしながら、このフォトクロミックな現象に関して、未だに定量的な議論はなされていない. 定量的な解析が可能となると、未だに帰属のついていないピークの帰属や、クラスター構造の変化に関する理解が促進することが期待される. そこで、本研究では CH₃F-(*ortho*-H₂) _{n} に対して二台の cw-QCL を用い、pump 光によって環境に変化を与えた状態を probe 光でリアルタイムに観測する、pump-probe 実験を行い、定量的な解析を試みた.

【実験】測定に用いる結晶は p -H₂ ガス(残留 o -H₂: ~1000 ppm)に CH₃F を 1 ppm 程度混入し、2 K に冷却した基板上に吹き付け、その後 7 K でアニールすることで作製した. CH₃F の ν_3 バンドに対して、二台中赤外 cw-QCL(1040 cm⁻¹ 付近) を用い測定を行った. 一台の cw-QCL を出力 10 μ W 程度に減衰させ、1 cm⁻¹ 程度の probe 領域を rapid scan する. そこに特定のスペクトルピークに発振波数を固定した、もう一台の cw-QCL を 0.1 ~ 10 mW の pump 光として同軸で導入した. この optical pumping による probe スペクトルの変化を、大容量メモリーのデジタルオシロスコープで 20 秒間連続して観測した. Rapid scan の周期は 10 ms とし、測定後に時間変化の定量解析に必要な時間分解能となるように適当な時間範囲のデータをコンピューターで積算し、十分な S/N のスペクトルとした.

【結果と考察】Fig.1 に $n = 0$ のクラスターに相当するスペクトルに対して pump 光を照射した際の、前後のスペクトルとその変化を示す. このような時間単位のスペクトルの変化を今回初めて取得することに成功した. この結果から Fig.2 に示すように、pump 光を照射している各時間における積分吸収強度を定量的に求めることができる.

pump 光により $n = 0$ のメインのピークを pump すると、クラスターにオルト水素がないため、スペクトルが変化しないことが予想される。しかし実験結果から、メインピークの減少と共に $n = 1$ のクラスターに対応するピークと、帰属のついていない d で示したピークの増加が観測された。

pump による $n = 0$ のスペクトルの変化を確認すると、Fig.3 に示す通り、ピークの線幅が細くなっていることが明らかとなった。ピーク的位置などから、帰属のついていない最近接サイトや第二近接サイトに存在するオルト水素とのクラスター構造[1,3]とは異なるクラスターに対応するスペクトルが減少したと判断できる。そこで、今回の減少したスペクトルは、第三近接以上離れたところに存在するオルト水素とのクラスターに起因すると予想した。つまり pump 後のスペクトル線幅は、オルト水素が非常に少ないパラ水素結晶内での真の CH_3F の線幅であると考えられる。この結果、従来パラ水素結晶内での CH_3F の線幅は $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 程度とを考えていたが、従来の 70 %ほど細い線幅で観測されることが明らかとなった。

d で示したシリーズのピークは pump により増加することは従来から知られていた。しかし、その強度比が pump 時間の経過に伴い変動することが今回の観測で初めて記録に残せるようになり、定量的な時間変動解析が可能になった。このピークの時間変化から、これらのピークが Boltzmann 因子のような温度に依存するスペクトルである可能性がでてきた。この仮説に従うことで、ピーク強度の時間的ふるまいなどから、 CH_3F の周りの結晶温度の変化や、結晶内での回転定数などを求めることができると期待し、現在解析を進めている。

参考文献

- [1] K. Yoshioka and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **119**, 4731 (2003)
- [2] A. R. W. McKellar, A. Mizoguchi, and H. Kanamori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11587 (2011)
- [3] H. Kawasaki, A. Mizoguchi, H. Kanamori, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 39 (2015)

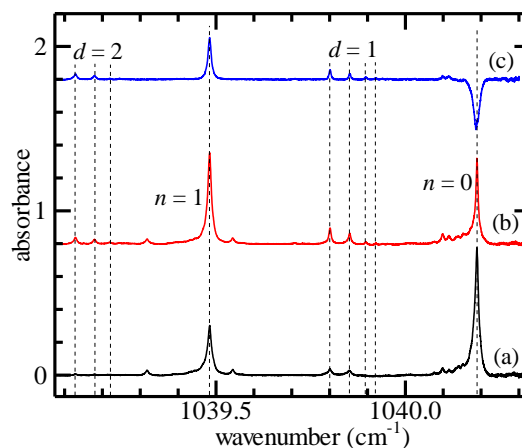


Fig.1 $n = 0$ の pump による、吸収スペクトルの変化
(a) pump 光照射前、(b)19 秒間 pump 光を照射した後、
(c) (b)と(a)の差

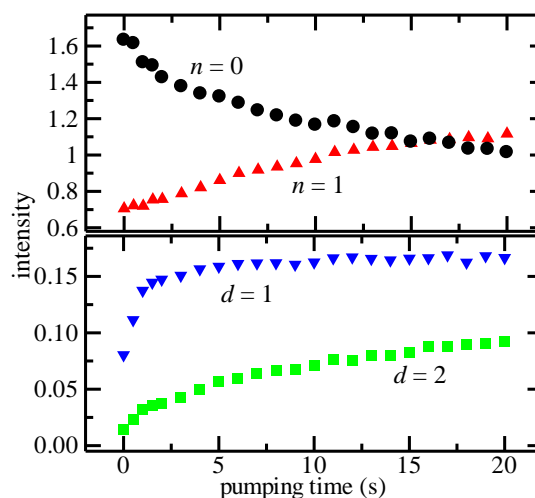


Fig.2 pump による、積分吸収強度の変化

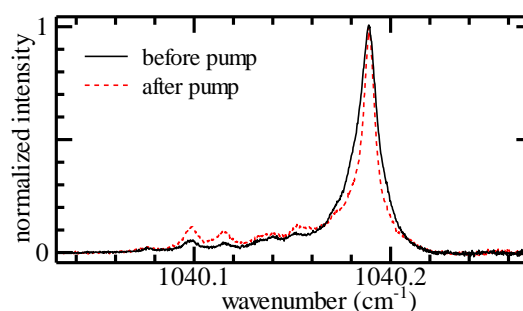


Fig.3 pump による、 $n = 0$ のスペクトルの変化
実線：照射前、破線：照射後

2色励起 OPO レーザーの開発と 赤外-赤外 2重共鳴分光への適用

(東工大院理工) ○饗場 悠太、 金森 英人

IR-IR double resonance by using two colors pumped OPO LASER

(Department of Physics, Tokyo Institute of Technology) Yuta Aiba, Hideto Kanamori

In order to control the quantum phase of molecules by phase-locked IR-IR double resonance, we developed a new type of OPO laser system which emits two independent single mode IR emissions. Using this light source, we observed the double resonance spectrum of R (1) -P (1) in ν_3 band of CH₄. About the phase-control of the two lasers, we have achieved the center locking.

【序】近年、位相安定化したレーザー光と分子のコヒーレント相互作用を通して、分子の振動回転状態の位相を直接操作する提案がされている[1]。本研究室ではこれまでに Rb 原子の電子遷移の超微細準位を用いた二重共鳴を使って位相制御実験を行ってきたが、分子を対象にこのような実験を行うためには、相対位相を制御した2色の中赤外コヒーレント光源が必要となる。また、振動回転遷移モーメントは電子遷移に比べて1桁小さいので、非線形分光を行うには2桁強い光強度が必要となる。回転準位間を二重共鳴させるためには、回転定数の数倍の差周波を持つレーザー同士を位相安定化させる必要がある。これを実現する有力な手段として、光周波数コムを利用することが考えられるが、現状の光周波数コムは近赤外領域が主な領域であるため、中赤外領域においても使えるようにする必要がある。

以上のことを踏まえ、本研究では2台の波長可変近赤外半導体レーザー光をシーダー光とする赤外 OPO レーザーと光周波数コムを組み合わせることによって、【1】位相同期された中赤外多色光源の開発とそのプロトタイプを用いた【2】分子の振動回転準位を対象とした二重共鳴分光を試みた。

【実験と結果1】位相安定化した2色赤外レーザー光源の開発

非線形結晶内での OPO 過程は pump 光: ω_p 、signal 光: ω_s 、idle 光: ω_i ($\omega_s > \omega_i$) とすれば、 $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ と表せる。図1に示すように同一結晶内に2色の pump 光: ω_{p1} と ω_{p2} を導入し、signal 光が共通となるようにすれば、2色の idle 光 ω_{i1} 、 ω_{i2} を得ることができる。我々は pump 光として高速変調が行えて、チューニングレンジの広い 1 μm 帯 DFB レーザー2台を seed 光として、1台のファイバーアンプで増幅したものを pump 光とし、リング共振器内の PPLN

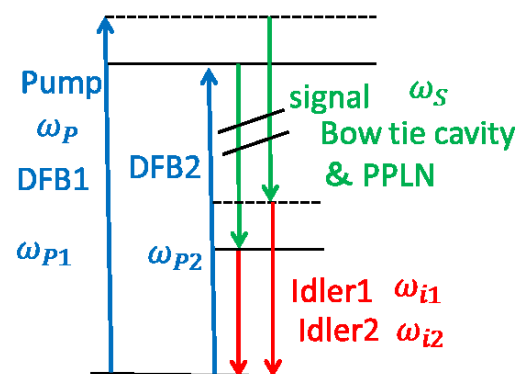


図1 2色中赤外光発生 OPO の原理

を励起した。図2に示すように、単一モード発振した signal 光 (1.5 μm 帯) を外部の reference

cavity に安定化し、DFB レーザーを掃引することによって、2 色の idle 光 ($3 \mu\text{m}$ 帯) の同時シングルモード発振を実現した。単色赤外レーザーとしての発振範囲は $85 - 95 \text{ THz}$ で、この領域で 1 THz のモードホップフリー連続周波数掃引を確認した。2 色間の位相安定化に関しては 2 台の DFB レーザーの差周波を RF の標準信号にセンターロックを行うことまで確認した。

【実験と結果 2】 CH_4 の振動遷移を用いた 2 重共鳴分光

この赤外光源の有用性を示すために CH_4 振動遷移を用いた二重共鳴分光実験を行った。図 3 に示すように CH_4 の ν_3 バンドにおいて $R(1)$ をパンプし、 $P(1)$ をプローブした際の 2 重共鳴信号を直接吸収にて記録したものを図 4 に示

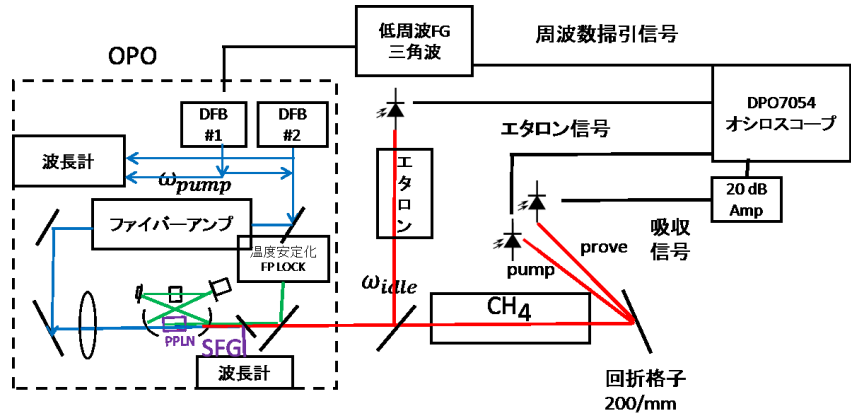


図 2 2 重共鳴分光 装置模式図

す。このときのパンプ光の条件は 170 mW を 0.22 mm に集光し長さ 20 cm の試料セル中に導入した、 CH_4 の圧力は 100 mTorr である。プローブ光はセルを透過させた後、回折格子にて光を分離して計測した。ドップラー広がりの中の共鳴のディップの線幅は光源の線幅と飽和広がりによって制限される 4.7 MHz まで細くすることができた。

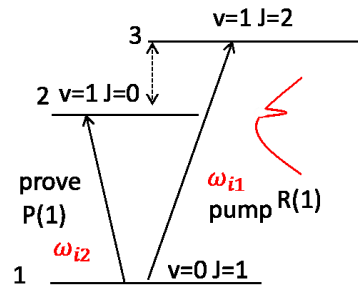


図 3 2 重共鳴分光 準位図

【まとめ】今回の実験で新しい赤外光源の有用性が示せた。現状では赤外波長の精度は波長計で決まる 100 MHz 程度、差周波はモードホップフリーの 1 THz 以内ならばエタロンが決める 10 MHz 程度である。今後、光周波数コムに周波数ロックを行えば、高精度なサブドップラー分光が可能になる。また、最終目的である光コムとの位相同期を目指していく。

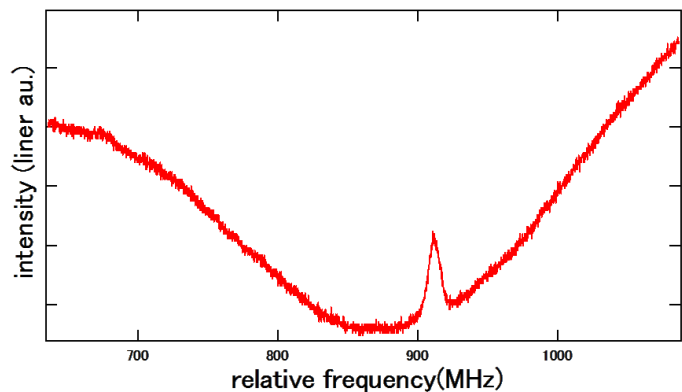


図 4 100 mtorr 時の 2 重共鳴信号

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 $\Delta M = \pm 1$

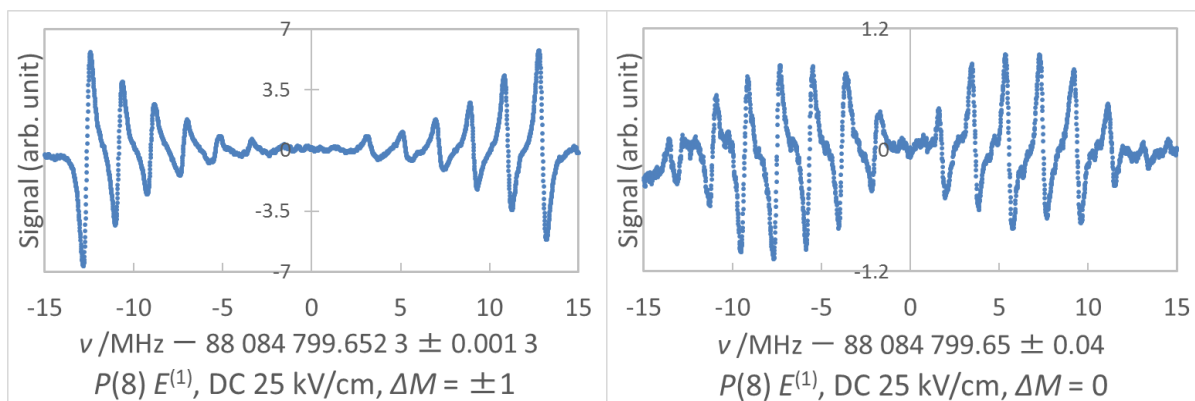


図1 メタンの ν_3 バンド $P(8)$ $E^{(1)}$ 遷移のシュタルク変調スペクトル。
印加した電場は25 kV/cmである。左図が $\Delta M = \pm 1$ 、右図が $\Delta M = 0$ の遷移である。

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).

イソキサゾールのマイクロ波分光

(富大院理工)

○小林かおり・堀之内菜美

Microwave spectroscopy of isoxazole

(Univ. of Toyama)

KAORI KOBAYASHI, NAMI HORINOUCI

Isooxazole is one of the 5 membered rings with hetero atoms. We have observed microwave its spectra in the 40-340 GHz region by using conventional source-modulation spectrometer at the University of Toyama. About 530 lines were assigned as the rotational transitions in the ground state.

【序論】イソキサゾール(C_3H_3NO)はヘテロ原子を含む5員環化合物の一つである。図1に分子構造を示す。イソキサゾールは a 軸方向に1.98 D、 b 軸方向に2.12 Dの双極子モーメントを持つ oblate 的な分子である。[1]ヒダントインのような5員環化合物が隕石中で見つかり、5員環化合物も今後の星間分子候補と考えられる。

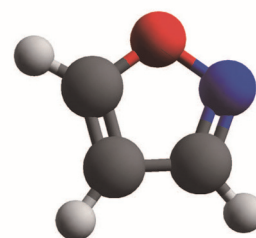


図1 イソキサゾールの構造

これまでに35 GHz以下の周波数でマイクロ波分光の測定が行われ、同位体や振動励起状態の回転スペクトルについても帰属・解析がなされている。[1-3]しかしながら今後の電波望遠鏡による観測ではより高い周波数帯での、データが必要である。本研究ではサブミリ波帯までの精度の高い静止周波数及び分子定数の決定を目指した。

【実験】本実験では富山大学の光源変調型マイクロ波分光実験装置を使用した。シンセサイザーと適切な通倍器を組み合わせる光源とし、液体ヘリウムで冷却したInSb Detectorを用いてロックイン検出した。イソキサゾール(Sigma-Aldrich)の圧力は0.03-0.05 Torrとした。40-340 GHz帯での測定を行った。

【結果】帰属は過去のマイクロ波分光による測定データを再解析し、予測値を作ることで進めた。約9.6 GHzおきにバンドヘッドのはっきりした強いQ-branchが現れることが予想された。一例として62 GHz帯に現れた $K_c=6-7$ のQ-branchを図2に示す。 K_a については縮重しており、超微細構造分裂も観測されていない。約530本の遷移が帰属された。これ以外にも振動励起状態のものと思われる遷移も多数観測された。解析はSPFIT/SPCAT[4]によってS-reduced Hamiltonianを用いて行っている。現在までにrms=77 kHz程度となっており、実験誤差に比べて大きいため、分子定数の改善を進めている。今後は低い周波数帯のデータを取得し、超微細構造についても解析を行う予定である。窒素と酸素の配置の異なるオキサゾールについても測定を行う予定である。

ヒダントインのミリ波分光

(東邦大理^a, 富山大院理^b, 国立天文台)○尾関博之^a・戸高智志^a・伊原博音^a・宮原凜央^a・小林かおり^b・大石雅寿^c

Millimeter-wave spectroscopy of Hydantoin

(Toho Univ.^a, Toyama Univ.^b, NAOJ^c) Hiroyuki Ozeki^a, Satoshi Todaka^a, Hiroto Ihara^a,
Rio Miyahara^a, Kaori Kobayashi^b, Masatoshi Ohishi^c

Hydantoin (Imidazolidine-2,4-dione, C₃H₄N₂O₂) is one of five-membered rings with heteroatoms and is also known as a direct precursor of amino acid by hydrolysis, evidently. The aim of this study is to provide spectroscopic information which is useful for the future astronomical search. The hydantoin vapor was prepared by heating hydantoin powder to 150 degrees Celsius, and spectral line survey has been conducted in the millimeter-wave frequency range. The DFT calculations suggest that the permanent dipole of this molecule is approximately 3 Debyes and lies mostly along *b*-molecular axis. About hundred and fifty spectral lines in the frequency region of 90-150 GHz were so far assigned to *b*-type R-branch transitions, and molecular constants including centrifugal distortion constants up to the 4th-order have been determined. The obtained rotational constants agree well with the calculated values. In addition, some of the unassigned spectral lines were attributed to the hydantoin transitions in the vibrational excited state. We will report the current status of the analysis.

【序】

ヒダントイン (Imidazolidine-2,4-dione, C₃H₄N₂O₂) は図1に示すような複素5員環化合物であり、酸性条件下で加水分解すると最も基本的なアミノ酸であるグリシンを生成することが知られている。5員環の5位にアルキル基が結合した5置換ヒダントインは、同様の反応により各種アミノ酸を生成する。始原的コンドライト中には各種アミノ酸と共にヒダントイン類が見出されている。^[1] これらの物質がどのような過程を経て隕石中に含有するに至ったのかを明らかにすることは宇宙における生命素材物質の生成過程の一環を明らかにすることであり、星間空間におけるヒダントイン(類)の探査はその意味でアミノ酸の探索などと共に重要である。しかし、気相ヒダントインの分光学的情報は我々の知る限り皆無である。本研究では、ミリ波帯におけるヒダントインの純回転スペクトルの測定を試みた。

【実験】

市販(Sigma Aldrich)のヒダントイン粉末をガスセル中に約30g留置し、真空引きをしながら150℃まで加熱し気化させた。ミリ波帯での分光測定は東邦大学の周波数変調型マイクロ波分光計を用いて、85~150 GHzの周波数範囲で行った。

【スペクトル解析】

ヒダントインの分子構造は粉末X線構造解析^[2]およびDFT計算^[3]により求められている。双極子モーメントはほぼ*b*軸に沿っており、この情報を基にスペクトルパターンを予想した。135-145GHzの周波数範囲でサーベイ測定を行ったところ、およそ3430MHzの周波数間隔で出現するスペクトル線シリーズを何組か見出した。

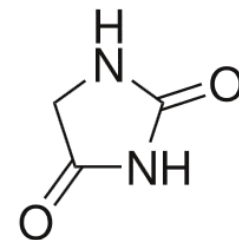


図1 ヒダントインの構造式

これらはセルを 100°C以上に加熱したときにのみ出現し、かつセルを一旦冷却した後に再加熱すると再現したことから、熱分解生成物ではなく、ヒダントイン由来のスペクトルであると考えられた。そこで測定条件を最適化し、スペクトルの S/N を向上させて再探索した結果、同様の周波数間隔で出現するスペクトル線がほかにもあることが分かった。図 2 にサーベイ観測の結果の一部を示す。図中*で示す 4 本のスペクトル線の組が $K_a=0-1, 1-0$ から $3-4, 4-3$ までの b 型 R 枝遷移として説明することができた。これを基にさらに high- K_a の遷移を予想したところ、 $K_a=6-7, 7-6$ まで帰属することができた。しかし図 2 中の○および□で示した比較的強度の大きなスペクトル線は、やはり同様の周波数間隔で現れるものの説明ができなかった。DFT 計算によると、ヒダントインには約 130 cm^{-1} および 150 cm^{-1} の低振動モードが存在する。振動基底状態として帰属したスペクトル線との強度比から考えると、これらは振動励起状態由来であると考えられる。現在までに、振動基底状態と二種類の振動励起状態について、回転定数及び 4 次までの遠心力歪定数を決定した。ミリ波帯の主要な遷移についてはおおむね 100 kHz 以内で予想することができるようになり、星間空間でのヒダントインの探査が可能になった。

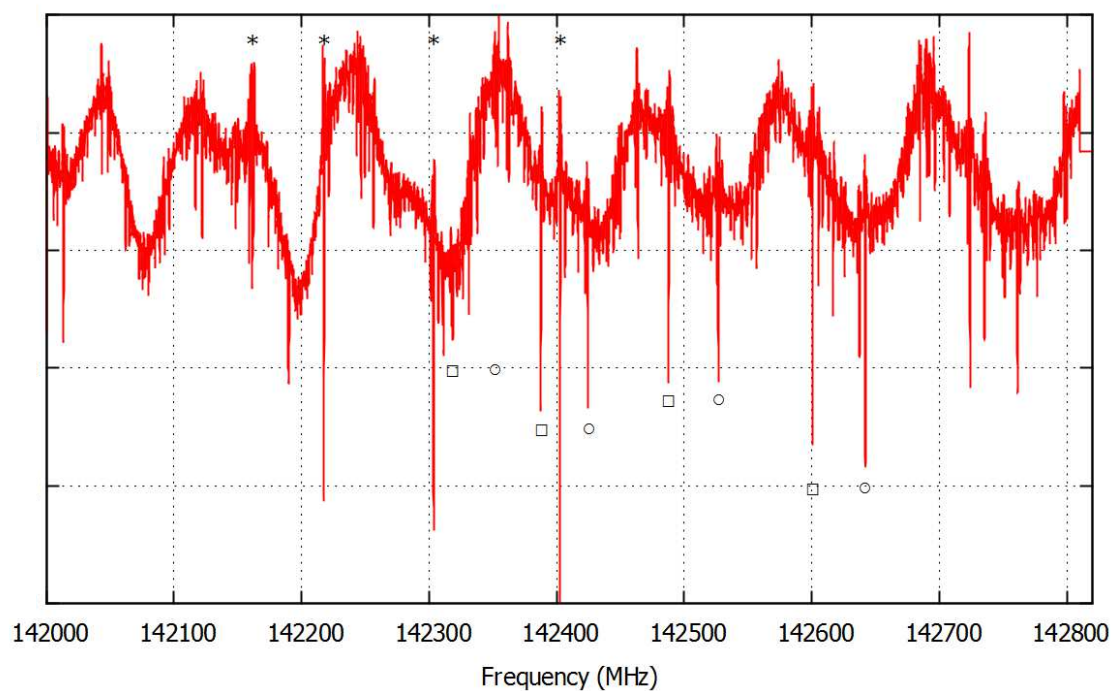


図 2 142GHz 帯で観測したヒダントインの純回転スペクトル

-
- [1] A. Shimomiya, R. Ogasawara, *Origins of Life and Evol. Biosphere*, **32**, 165 (2002).
 - [2] Y. Fang-Lei, C. H. Schwalbe, and D. J. Watkin, *Acta Crystallogr.* **C60**, 714 (2004).
 - [3] S. Belaidi *et al.* *Res. J. Phar. Biol. Chem. Sci.*, **6**, 861 (2015).

アレン分子縮重振動状態のミリ波分光

(九大院理・分子研) ○田中桂一、原田賢介、廣田栄治

Millimeterwave Spectroscopy of Allene in the Degenerate Vibrational States
(Kyushu Univ., IMS) ○K. Tanaka, K. Harada and E. Hirota

Vibrationally induced rotational transitions of allene in the ν_9 (rocking, 999 cm^{-1}), ν_{10} (wagging, 841 cm^{-1}), and ν_{11} (skeletal bending, 335 cm^{-1}) vibrational states with the selection rules $\Delta J = \pm 1$, $\Delta k = 0$ and $\Delta l = \pm 2$ were measured in the millimeterwave region of 80-400 GHz although allene is a non-polar molecule. Nine *R*-branch transitions for the $K = 0$ stack were observed in each of the ν_9 , ν_{10} and ν_{11} states, as well as sixteen-twelve transitions between the $kl = \pm K$ Coriolis components in each of $K=1 - 7$ stacks of the ν_{10} state. The signals for $K = 1$ stack ($kl = -1/1$) were split into *l*-type doublings (A_1 - A_2 / B_1 - B_2). Accurate molecular constants in the ground state were determined including $A_0=144249.34(20)$ and $D_{K0} = 2.8091(61)$ MHz, ones along the *z*-axis (S_4) of D_{2d} symmetric top molecule, from an analysis of the present MMW results combined with those of a Fourier transform infrared study. The parity doubling (B_1/B_2) constant for $K = 2$ in the ground state was also determined significantly to be $d_2= 118.7 (41)$ Hz which is caused by the off-diagonal ($\Delta k = \pm 4$) centrifugal distortion effect characteristic to a D_{2d} molecule. The energy levels in the ν_{10} state are strongly perturbed by the Coriolis interaction with the ν_4 (twist, 848 cm^{-1}) and ν_9 states.

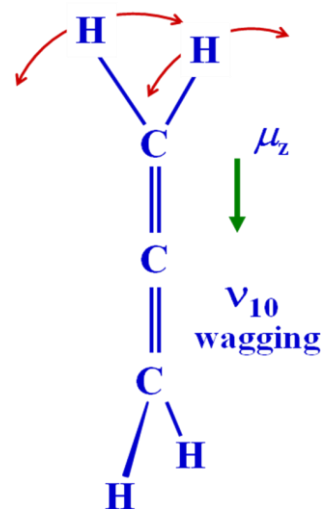


Fig. 1
Induced Dipole Moment

<序論> アレン分子(H_2CCCH_2)は D_{2d} 対称性を持つ対称コマ分子である。永久電気双極子を持たないので通常回転遷移は観測されないが、縮重振動が励起されると z (S_4)-軸方向に小さな電気双極子 $\delta\mu_z$ が誘起される(図1)。これにより選択側($\Delta J = \pm 1$, $\Delta k = 0$, $\Delta l = \pm 2$)を持つ”回転遷移”が生じるが、この観測は重要である。すなわち kl の異なる($\Delta k = 0$, $l=1 \leftrightarrow -1$)準位間を結び付け、赤外遷移($\Delta k = \Delta l$)の結果と合わせると基底状態の K の異なる($\Delta K = \pm 2$)準位間のエネルギー間隔 $\Delta E_{K+2,K}$ を与える(図3)。これにより通常は求められない対称コマ分子 340 の z -軸周りの回転定数 A_0 や遠心力歪定数 D_{K0} が初めて決定されるからである。

我々は先に ν_9 (rocking, 999 cm^{-1}), ν_{10} (wagging, 841), and ν_{11} (skeletal bending, 335)状態の $K=0$ および ν_{10} 状態の $K=2$ の振動誘起回転遷移を測定し速報を報告した(図2)¹⁾。今回 $K=1$ および 3-7 準位に測定を拡張し基底状態の回転定数 B_0 や遠心力歪定数 D_{K0} を精度良く求めたので報告する。

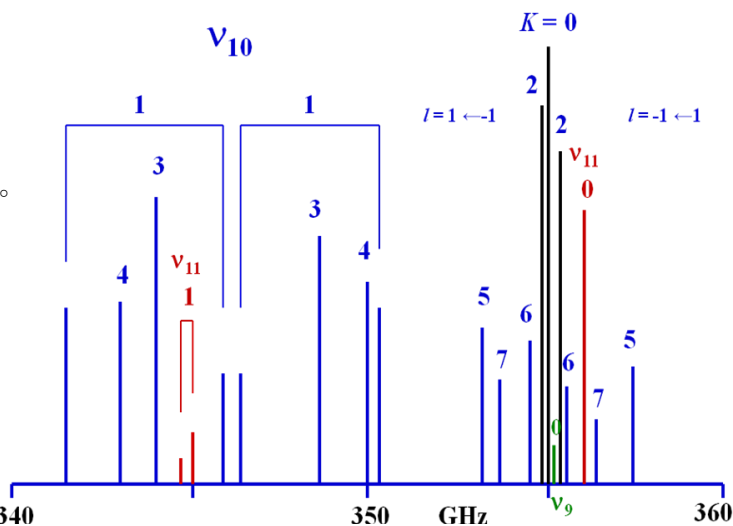


Fig. 2 Observed Rotational Spectrum of Allene

<実験> 280-400 GHz 帯の測定には分子研のミリ波分光装置 (3.5m フリースペース型吸収セル) を、また 60-280 GHz 領域の測定には九大の多重反射ミリ波分光装置 (有効光路長 12m) を用い、周波数変調法により 2 次微分線形の吸収スペクトルを観測した。アレンガス (純度 97%) をセル中に 50mTorr ほど封入し強い吸収線が多数観測されたが大多数は不純物 (isobutane, propylene, propyne 等) のものであった。回転線の線幅 (350kHz ほど) は主にドップラー幅である。

<結果> 約 100 本の振動誘起回転遷移を 120-390GHz 領域で観測した。340-360GHz 領域で測定された信号を図 2 に模式的に示す。 ν_{10} 状態の $K=2-7$ 準位はコリオリ項により 2 つ ($\Delta l = \pm 1$) に分裂する。 $K=0$ 準位は単独であるが、 $K=1$ 準位は l -型 2 重項により更に核スピン重率の異なる 4 つの準位 ($A_1/A_2, B_2/B_1 = 7/3$) に分裂する。通常の対称コマ分子の K -構造とは異なり、図 2 中の J は同一ではなく K 準位によりさまざま (14-23) である。このような J の繰り返しを計 12 組観測した。

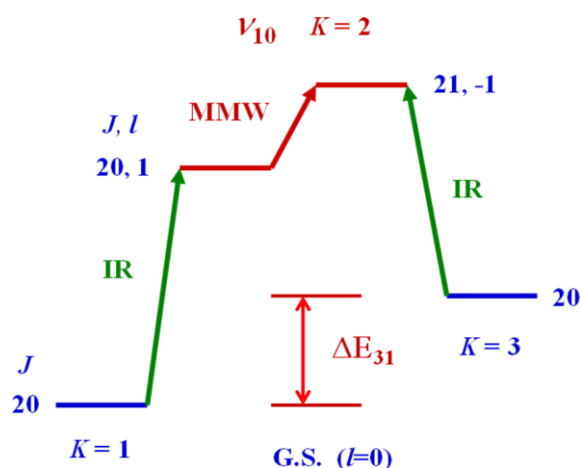


Fig. 3

Combination Difference of MMW/IR Data.

振動誘起遷移と ν_{10} バンドの FTIR 分光²⁾の結果とを組み合わせると (図 3)、基底状態の $\Delta K=2$ の準位間隔 $\Delta E_{K+2,K}$ を $K=0-6$ の範囲で約 400 求めた。これと FTIR 分光から得られる $\Delta K=0$ 準位間隔 ($K=0-12$) 約 1600 を同時解析して基底状態の分子定数を求めた (表 1)。解析の残差は 8.2 MHz であるが、これは赤外分光の精度 ($\sim 0.0004 \text{ cm}^{-1}$) による。回転定数 B_0 や D_{J0} の他に、回転定数 $A_0 = 144249.34(20)$ MHz, 遠心力歪定数 $D_{K0} = 2.8091(61)$ MHz および $H_{K0} = 269(61)$ Hz が振動誘起遷移の観測より精度よく得られた。 A_0 および D_{K0} は、3 組の赤外遷移 ($\nu_{11}, \nu_9 + \nu_{11}, \nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) の解析から得られた値³⁾と良く一致し更に精度が良い。振動誘起遷移の観測により ν_{10} 状態 $K=1$ の l -型 2 重項の対称性 ($A_1/A_2, B_2/B_1$) を確定した。基底状態の $K=2$ 準位 (B_2/B_1) は $J=30$ の時に約 30MHz 分裂しているのが分かった、これより分裂の定数 $d_2 = 118.7(41)$ Hz を決定した。この B_2/B_1 分裂は遠心力歪効果の非対角項 ($\Delta k = \pm 4$) に起因し D_{2d} 分子に特有な現象である。

Table I. Molecular Constants (σ)

| | Ground State | Unit |
|----------|---------------|------|
| A_0 | 144249.34(20) | MHz |
| B_0 | 8882.0481(72) | MHz |
| D_K | 2.8091 (61) | MHz |
| D_{JK} | 158.43(29) | kHz |
| D_J | 2.6323 (20) | kHz |
| H_K | 269.4(606) | Hz |
| H_{KJ} | -276.1(32) | Hz |
| d_2 | 118.7(41) | Hz |

また ν_{10} 状態は、 ν_9 (z-型) および ν_4 (x-型: twist, 848 cm^{-1}) 状態とのコリオリ相互作用により大きな摂動を受けている。 ν_{10} 振動により $\delta\mu_z = 0.045D$ の電気双極子能率が誘起されるが⁴⁾これは $\angle HCC$ 面外変角により 2 重結合 ($C=C$) の π 電子が大きく移動するためである。振動誘起遷移の吸収強度は $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ とと思われる。現在、 ν_9 および ν_{11} 状態の振動誘起遷移の測定を進行中である。

文献: 1) *CPL* **153**, 237 (1988). 2) *JMS* **110**, 326 (1985). 3) *JMS* **141**, 309 (1990). 4) *JCP* **87**, 4465 (1987).

光周波数コムを利用したナフタレン励起振電状態の高分解能分光

(福岡大理^a, 電通大情報理工^b) ○中島一樹^a, 西山明子^b, 御園雅俊^a

High resolution spectroscopy of higher vibronic band of naphthalene referenced to an optical frequency comb

(Fukuoka Univ^a, UEC^b.) K. Nakashima^a, A. Nishiyama^b, and M. Misono^a

In the excited states of naphthalene, there exist interesting phenomena such as, internal conversion (IC), intersystem crossing (ISC), and intramolecular vibrational energy redistribution (IVR). For vibronic states with excess energy of more than about 2000 cm^{-1} in the S_1 state, IVR is known to become prominent. To analyze the onset of the phenomenon clearly, we observe Doppler-free two-photon absorption spectra of $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ transition of naphthalene. The excess energy of the excited state is 2260 cm^{-1} . We used our high resolution spectroscopic system with an optical frequency comb for accurate and precise measurement. We obtained rotationally resolved spectra from 34277.60 cm^{-1} to 34279.85 cm^{-1} , and corrected the wavenumber axes of the spectra according to the optical frequency comb. The FWHM of the obtained rovibronic line is 2.46 MHz .

【序】多原子分子のスペクトルは、広い周波数領域にわたって複雑な構造を持つ。電子励起状態においては内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)などの興味深い現象が存在する。特に、過剰エネルギーが 2122 cm^{-1} より大きい振電バンドにおいて、IVR が顕著になることが報告されている[1]。このような現象を詳細に研究するために、我々は光周波数コムを用いた高精度な周波数計測システムを開発した[2]。今回、開発したシステムをナフタレンの高分解能スペクトルの測定に適用し、過剰エネルギーが約 2260 cm^{-1} である $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ 遷移のドップラーフリー2光子吸収スペクトルを測定した。

【実験】図1に本研究の実験システムを示した。分光光源として、波長約 583 nm 、出力 1.4 W 、線幅 210 kHz の色素レーザーを用いた。ドップラーフリー2光子吸収システムでは、ファブリー・ペロー共振器内に設置したナフタレンセルからの蛍光強度を観測した。測定中に共鳴状態を保つため、Pound-Drever-Hall法を用いて共振器長を制御した。

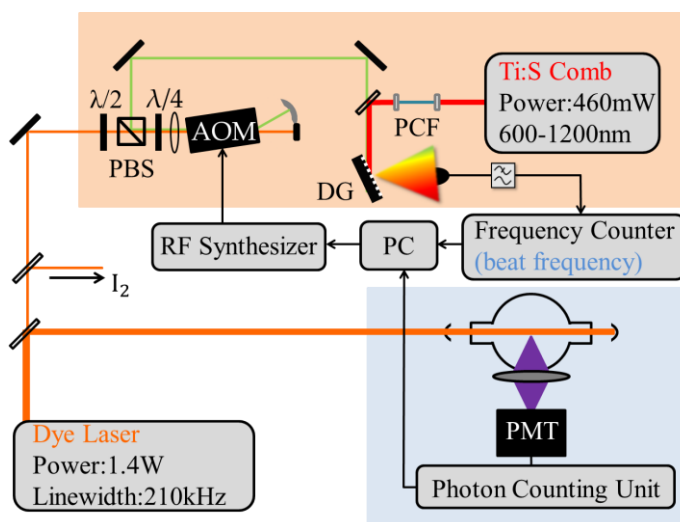


図1. 実験システム。

AOM: 音響光学変調器、PBS: 偏光ビームスプリッター、PCF: フォトニック結晶ファイバー、DG: 回折格子、PMT: 光電子増倍管。

周波数計測システムでは、Ti:Sapphire コムを利用して周波数を測定した。分岐した色素レーザー光を AOM に入射させてシフト周波数を制御し、光周波数コムとの間に生じるビート周波数を測定した。本測定では、コムモードの絶対周波数の不確かさが周波数計測の不確かさを決定している。

【結果】ナフタレン $A^1B_{1u} \leftarrow X^1A_g 8^1_0 4^1_0$ 遷移のバンドオリジンから低周波数側に広がる $Q(K_a)Q(J)$ 遷移のスペクトルを測定した。今回は、 34277.60 cm^{-1} から 34279.85 cm^{-1} の範囲の測定を行った。図 2 に、測定例として、 34278.56 cm^{-1} から 34278.64 cm^{-1} のスペクトルを示した。横軸は、2 光子遷移であるため、色素レーザーの波数の 2 倍となっている。フィットしたローレンツ関数の FWHM は 2.46 MHz であった。現在、 $Q(K_a)Q(J)$ 遷移について、回転線の帰属と解析を進めている。

[1] S. M. beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **74**, 43 (1981).

[2] A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, Opt. Lett. **39**, 4923 (2014).

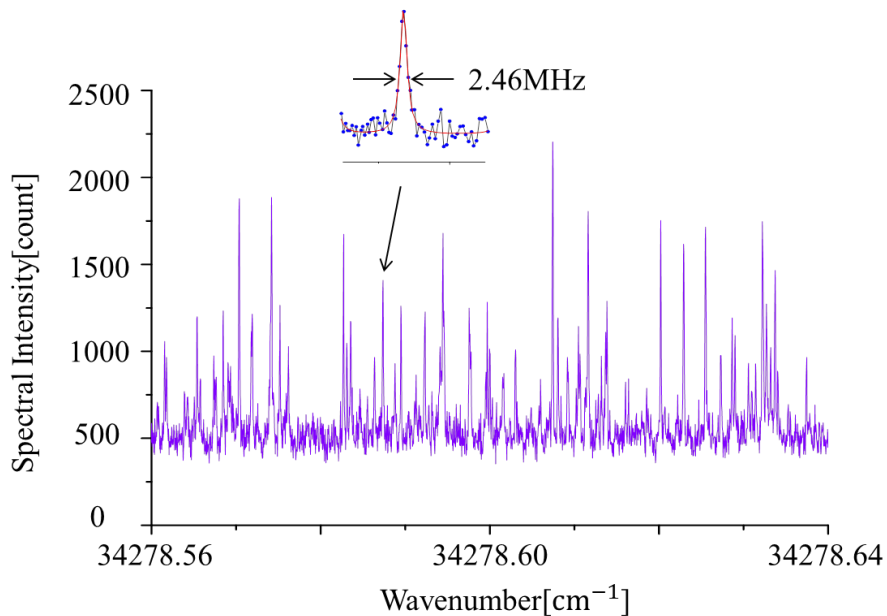


図 2. 測定したスペクトルの 1 部と拡大図

デュアルコム分光法の高分解能 Rb 原子分光への応用

(1. 電通大, 2. JST, ERATO 知的光シンセサイザ, 3. JSPS)

西山 明子^{1,2,3}・浅原 彰文^{1,2}・吉田 悟^{1,2}・中嶋 善晶^{1,2}・美濃島 薫^{1,2}Application of the Dual Comb Spectroscopy
to High-Resolution Spectroscopy of Rubidium atom

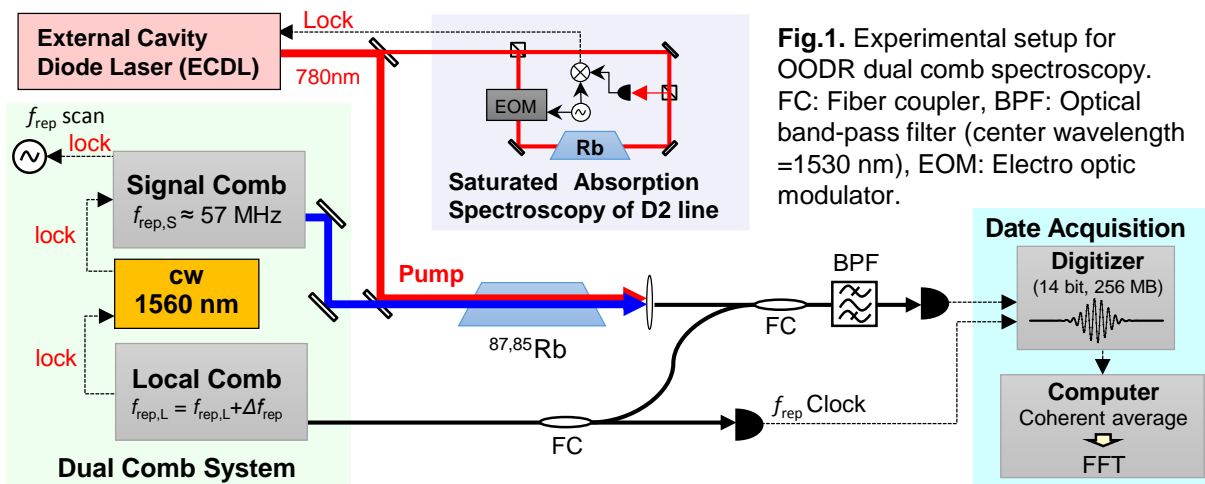
(1. UEC, 2. JST, ERATO Intelligent Optical Synthesizer (IOS), 3. JSPS)

A. Nishiyama^{1,2,3}, A. Asahara^{1,2}, S. Yoshida^{1,2}, Y. Nakajima^{1,2}, and K. Minoshima^{1,2}

Dual comb spectroscopy is a Fourier-transform spectroscopy with two optical frequency combs which have slightly different repetition frequencies. The dual comb system has the ability of high resolution measurement only limited by narrow linewidth of comb modes. In this study, we applied the dual comb spectroscopic method to optical-optical double resonance (OODR) spectroscopy which is a velocity selective spectroscopy. An external cavity diode laser was used as a pump laser for OODR spectroscopy and transitions from the intermediate states were observed with a dual comb spectroscopic measurement. We observed fully resolved hyperfine structure of $4D_{3/2}$, $4D_{3/2} \leftarrow 5S_{1/2}$ transition of Rb.

【序】デュアルコム分光法とは、わずかに繰り返し周波数が異なる 2 台の光周波数コムを用いた分光法であり、高分解能・高精度・広帯域のスペクトルを短時間で得ることが可能である。特に分解能については、フーリエ変換赤外分光法のような光路長の機械的掃引を用いず、光周波数コムの繰り返し周波数 (f_{rep} , 数十から数百 MHz) の分解能が得られる。さらに、光周波数コムにおける各モードの狭線幅な周波数特性から、モード周波数の高精度掃引を加えることにより、 f_{rep} 以下の微細な構造を観測することも可能である [1]。ただし、光周波数コムを直接光源に用いた分光法は、コムのモード 1 本あたりのパワーが小さいために非線形分光への適用が難しく、これまでにデュアルコム分光法によって得られた気体分子スペクトルの実際の分解能は、ドップラー幅に制限されたものであった。

そこで本研究では、デュアルコム分光法を、コムの周波数高精度性を生かした高分解能分子分光へ応用することを目指し、デュアルコムシステムを光-光二重共鳴 (OODR) 分光法に適用した。OODR 分光法では、ドップラー幅よりも十分に狭線幅な励起光によって原子を速度選択的に中間準位に励起することで、ドップラー幅の制限を受けない高分解能スペクトルが得られる。開発した OODR デュアルコム分光システムを用いて、Rb 原子の $4D_{3/2}$, $4D_{3/2} \leftarrow 5S_{1/2}$ 遷移[2]を測定



し、超微細構造を分離して観測する高分解能デュアルコム分光計測を行った。

【実験】 Figure 1 に、本実験に用いた OODR デュアルコム分光システムの概略を示した。励起光源として、外部共振器型半導体レーザー（ECDL、線幅 < 1 MHz）を用い、 ^{87}Rb の $5\text{P}_{3/2} \leftarrow 5\text{S}_{1/2}$ 遷移を励起した (Fig. 2)。ECDL は、飽和吸収分光によって観測した Rb 原子の超微細構造遷移に FM 分光法を用いて安定化している。

デュアルコム分光システムでは、中間準位に励起された Rb 原子の $4\text{D}_{3/2}$, $4\text{D}_{5/2}$ への遷移 (Fig. 2) を同時に観測した。本システムでは、2 台のモード同期 Er 添加ファイバーレーザーを光周波数コムとして用いた。1 台のコム（シグナルコム）は f_{rep} （約 57 MHz）とオフセット周波数を RF 周波数基準に安定化し、もう 1 台のコム（ローカルコム）は cw レーザーを介して相対的に安定化した。この安定化によって 2 台のコムの相対的な揺らぎを表す相対線幅は、1 Hz 以下まで抑えられている。シグナルコムの出力光は、励起光と重ねて Rb セルに入射し、ローカルコムとの干渉を取った後、光バンドパスフィルタを通してディテクタに入射した。本実験では、2 台のコムの繰り返し周波数の差 Δf_{rep} を 500 Hz としたので、1 つのインターフェログラム取得にかかる時間は $1/500$ s である。デジタルで取得したインターフェログラムは、時間波形のまま積算し、測定終了後にフーリエ変換を行ってスペクトルを得た。1 つのインターフェログラムから得られるスペクトルのサンプリング周波数間隔は f_{rep} であるが、シグナルコムのモード周波数を掃引して測定を繰り返し、 f_{rep} 以下の分解能でスペクトルを得た。

【結果】 Figure 3 に、本研究で得られた Rb 原子の OODR スペクトルを示した。インターフェログラムの積算は 25000 回、モード周波数の掃引ステップは約 3.5 MHz である。約 196 THz（約 1530 nm）に、中間準位から $4\text{D}_{3/2}$, $4\text{D}_{5/2}$ への遷移が観測された (Fig. 3 (a))。この光スペクトルの幅は、光バンドパスフィルタの透過帯域幅によって決まっている。Figure 3 (b),(c) は、(a) のスペクトルを拡大したものである。超微細構造が分裂して観測されており、ドップラー幅に制限されない高分解能スペクトルが得られた。最も大きい超微細構造遷移のスペクトル幅は、それぞれ 59 MHz と 46 MHz であった。本研究に用いた光周波数コムの f_{rep} は約 57 MHz であるから、この測定では f_{rep} 以下の分解能での測定を実現している。また、得られたスペクトルの絶対周波数は、RF 基準に安定化した光周波数コムの精度で決定することが可能である。

講演では、OODR デュアルコム分光システムと得られたスペクトルの詳細を述べる。

本研究は、JST、ERATO 美濃島知的光シンセサイザプロジェクトの助成を受けて行われた。

[1] S. Okubo, Y.-D. Hsieh, H. Inaba, A. Onae, M. Hashimoto, and T. Yasui, *Opt. Express* 23, 33184 (2015).

[2] H. Sasada, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 4, 1307 (1992).

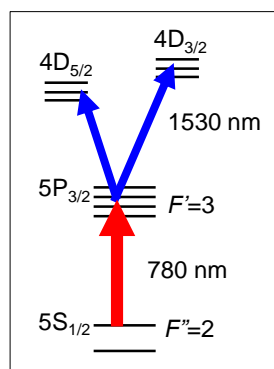


Fig. 2. Energy level diagram for rubidium.

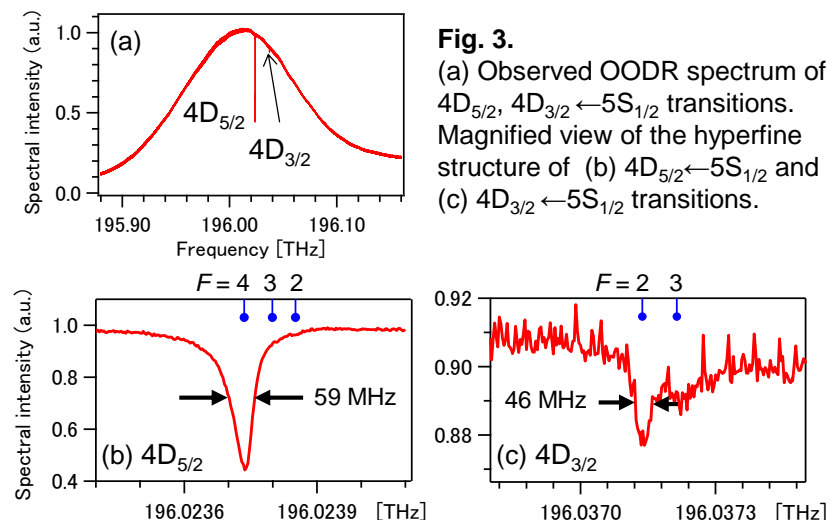


Fig. 3. (a) Observed OODR spectrum of $4\text{D}_{5/2}$, $4\text{D}_{3/2} \leftarrow 5\text{S}_{1/2}$ transitions. Magnified view of the hyperfine structure of (b) $4\text{D}_{5/2} \leftarrow 5\text{S}_{1/2}$ and (c) $4\text{D}_{3/2} \leftarrow 5\text{S}_{1/2}$ transitions.

デュアルコム分光法によるアセチレン $v_1 + v_3$ バンド圧力幅係数の オルト-パラ依存性の観測

(産総研物理計測^a, 慶應大理工^b, 産総研環境管理^c, 横国大理工^d)

○大久保章^a・岩國加奈^{a,b}・山田耕一^c・稲場肇^a・大苗敦^a・洪鋒雷^d・佐々田博之^b

Ortho-para dependence of pressure broadening coefficients observed in the C_2H_2
 $v_1 + v_3$ band by dual-comb spectroscopy

(NMIJ AIST^a, Keio Univ.^b, EMRI AIST^c, YNU^d) Sho Okubo^a, Kana Iwakuni^{a,b}, Koichi M. T. Yamada^c,
Hajime Inaba^a, Atsushi Onae^a, Feng-Lei Hong^d, Hiroyuki Sasada^b

We have observed the ortho-para dependence of pressure-broadening coefficients for the rovibrational transitions from $P(26)$ to $R(29)$ in the $^{12}C_2H_2$ $v_1 + v_3$ band at six pressures ranging from 25 to 2654 Pa by using a dual-comb spectrometer [1]. Each observed line profile has been analyzed by employing the Voigt function, and the parameters for the intensity, pressure broadening and shift have been determined. The determined pressure broadening coefficients vary alternatively with the rotational angular momentum quantum number of the transitions, where those for the ortho transitions are larger than those for para transitions. It suggests that the collisional cross section is in particular large between molecules in the identical rotational level.

【序】分子スペクトルの中心周波数、ピーク強度、スペクトル線幅は、準位構造、光と分子の相互作用、分子間相互作用に関する基礎的情報である。希薄分子ガスの振動バンドの分光では、分子間相互作用の理解、地球や惑星の大気に含まれる微量ガススペクトルの定量解析への要求などから、これらのパラメータの圧力効果がこれまでよく調べられている。

光コムは、光周波数を高精度に測定するために開発され、近年は高精度な分光用光源としても利用され始めている。特に、2台の光コムの用いたデュアルコム分光[2]は、繰り返し周波数に僅かな差をつけてインターフェログラムを記録するフーリエ変換分光法で、高分解能・高周波数精度のスペクトルを短時間で取得できる。これらの特長は、光路のアラインメントや試料の圧力といった条件を、全てのスペクトル線で共通かつ一定に保持できるため、スペクトルパラメータの決定に大きな利点がある。

そこで本研究では、 $^{12}C_2H_2$ $v_1 + v_3$ バンドのデュアルコム分光を行い、各吸収線の中心周波数と線幅に対する圧力効果を調べた。その結果、オルト遷移の圧力幅係数がパラ遷移よりも大きいことが分かった。これは、同じ回転準位にいる分子同士の衝突断面積が異なる回転準位にいる分子同士の衝突断面積より有意に大きいことを示唆している。

【実験】図1は、デュアルコム分光計のセットアップを示す。2つの光コム (Signal comb と Local comb) の発生には、繰り返し周波数 48 MHz のモード同期 Er ファイバーレーザーを基に広帯域化したものを用いた。それぞれのオフセット周波数 $f_{ceo,S}$, $f_{ceo,L}$ 、および共通の CW レーザーとのビート周波数 $f_{beat,S}$, $f_{beat,L}$ を基準信号に位相同期し、2台のコムの相対線幅を 1 Hz 以下にした。これにより、 $^{12}C_2H_2$ $v_1 + v_3$ バンドを一度に観測できる測定帯域とインターフェログラムのリアルタイム積算による高 S/N を確保した。

Signal comb からの出射ビームをサンプルセルに通し、PBS で Local comb と重ね、差動受光器を用いてインターフェログラムをバランス検出した。検出したインターフェログラム

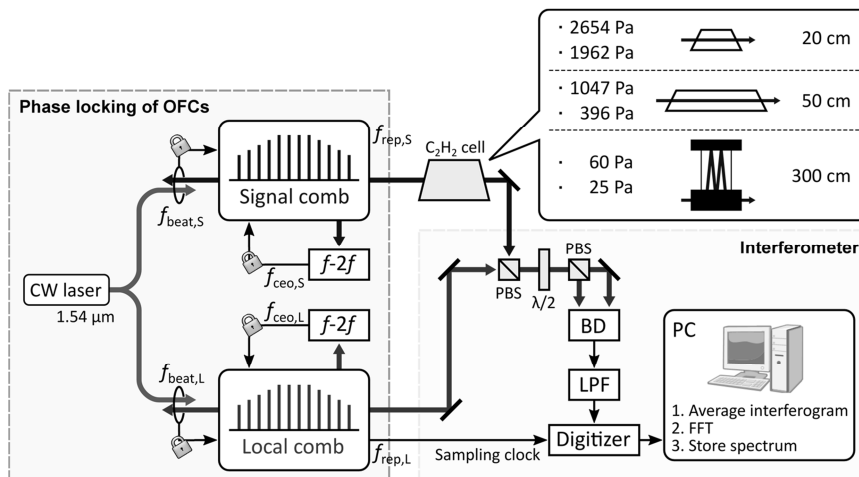


図 1: デュアルコム分光計のセットアップ

をデジタイザでサンプリングして PC に転送し、PC 内部で積算処理とフーリエ変換をしてスペクトルとして記録した。 $P(26)$ から $R(29)$ までの遷移を含んだスペクトルを、25 Pa から 2654 Pa までの 6 つの圧力で測定した。吸収が飽和するのを防ぐために、2654 Pa と 1962 Pa には長さ 20 cm のセル、1047 Pa と 396 Pa には長さ 50 cm のセル、60 Pa と 25 Pa には光路長 300 cm (15 cm \times 20 パス) のホワイトセルを用いた。最大の吸収率は約 99%であった。

【結果と考察】図 2 は、観測したスペクトルの解析によって得られた圧力幅係数の一部を示す。横軸には R ブランチの上準位の回転の角運動量量子数 (J') をとった。圧力幅係数は、 J' が小さいほど大きいことに加え、 J' が近い遷移ではオルト遷移の係数がパラ遷移に対して大きくなることから、圧力幅の J' 依存性にはオルトーパラ準位間の分布数差の効果を加えた補正が必要なことが分かる。これは、同じ回転準位にいる分子同士の衝突断面積が大きいことを示唆している。

本講演では、モデル式による圧力幅係数のオルトーパラ依存性の詳細な解析結果を報告する。また、圧カシフト係数についても、詳しい解析を進めていく。

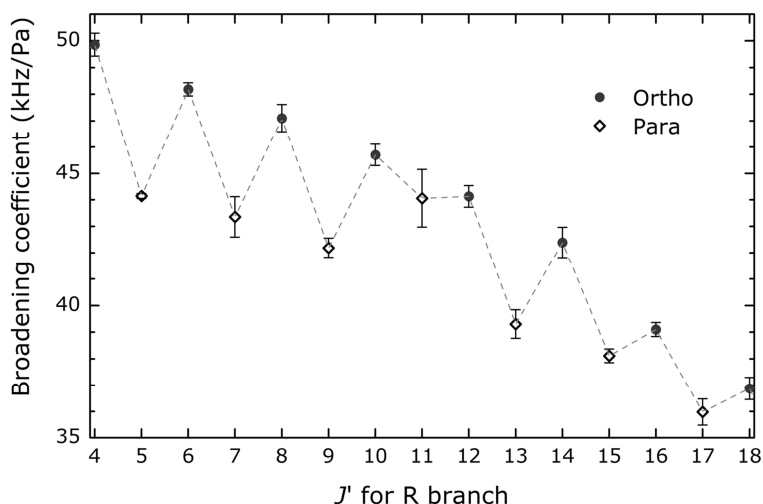


図 2: 圧力幅係数の回転準位依存性

- [1] S. Okubo, K. Iwakuni, H. Inaba, K. Hosaka, A. Onae, H. Sasada, and F.-L. Hong, Appl. Phys. Express **8**, 082402 (2015).
- [2] Keilmann, G. Gohle, and R. Holzwarth, Opt. Lett. **29**, 1542 (2004).

運営委員

| | |
|-------|----------------|
| 石川春樹 | (北里大学 理学部) |
| 伊藤文之 | (産業技術総合研究所) |
| 大島康裕 | (東京工業大学 理学院) |
| 岡林利明 | (静岡大学 理学部) |
| 笠原俊二 | (神戸大学 理学研究科) |
| 金森英人 | (東京工業大学 理学院) |
| 小林かおり | (富山大学 理学部) |
| 唐健 | (岡山大学 理学部) |
| 築山光一 | (東京理科大学 理学部) |
| 馬場正昭 | (京都大学 理学研究科) |
| 原田賢介 | (九州大学 理学研究院) |
| 福島勝 | (広島市立大学 情報科学部) |

前運営委員

| | |
|-------|----------------------------------|
| 天竺堯義 | (University of Waterloo) |
| 遠藤泰樹 | (東京大学 総合文化研究科) |
| 川口建太郎 | (岡山大学 理学部) |
| 田中桂一 | (九州大学 国際宇宙天気科学・教育センター) |
| 百瀬孝昌 | (University of British Columbia) |
| 山田耕一 | (産業技術総合研究所) |

| | | | | | | | |
|-----|---------|--------|--------|------|---------|--------|--------|
| 第1回 | 分子分光研究会 | (2001) | 東京大学 | 第10回 | 分子分光研究会 | (2010) | 東京工業大学 |
| 第2回 | 分子分光研究会 | (2002) | 京都大学 | 第11回 | 分子分光研究会 | (2011) | 広島市立大学 |
| 第3回 | 分子分光研究会 | (2003) | 東京大学 | 第12回 | 分子分光研究会 | (2012) | 上智大学 |
| 第4回 | 分子分光研究会 | (2004) | 岡山大学 | 第13回 | 分子分光研究会 | (2013) | 岡山大学 |
| 第5回 | 分子分光研究会 | (2005) | 東京大学 | 第14回 | 分子分光研究会 | (2014) | 東京大学 |
| 第6回 | 分子分光研究会 | (2006) | 九州大学 | 第15回 | 分子分光研究会 | (2015) | 九州大学 |
| 第7回 | 分子分光研究会 | (2007) | 東京理科大学 | 第16回 | 分子分光研究会 | (2016) | 東京工業大学 |
| 第8回 | 分子分光研究会 | (2008) | 神戸大学 | | | | |
| 第9回 | 分子分光研究会 | (2009) | 富山大学 | | | | |

大岡山キャンパス
Ookayama campus

