

第 19 回 分子分光研究会

講演要旨集

2019 年 3 月 26 日（火） / 27 日（水）

静岡大学理学部 （静岡県静岡市駿河区）

The 19th Symposium on Molecular Spectroscopy

Mar. 26-27, 2019

Shizuoka University

Shizuoka, Japan

日本分光学会 高分解能分光部会

〔 研究・開発機器の総合商社 〕

取扱い品目

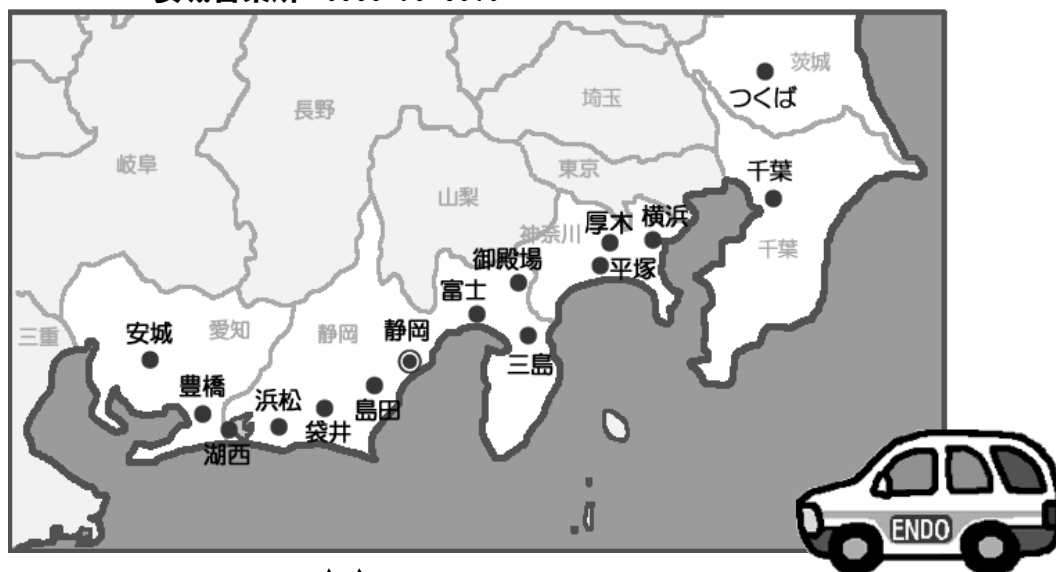
電子計測器・理化学器械・試験機・光学機器・バイオニクス関連機器・
コンピュータ関連機器。（1,000社を超えるメーカーを取り扱っております）
計測制御システムの設計・開発。

- ・最新の機器情報をいち早くお届けいたします。
- ・最適の機種を選定のお手伝いをいたします。
- ・特殊仕様のシステムアップもいたします。
- ・アフターサービスは完璧を期します。

* ISO9001 ・ ISO14001 認証取得

遠藤科学は、東はつくばから西は安城まで計15営業所

お問合せは	つくば営業所 029-852-6560	千葉営業所 043-254-2211
最寄の営業所へ	横浜営業所 045-471-5422	平塚営業所 0463-54-1121
	厚木営業所 046-297-7877	御殿場営業所 0550-84-1141
	三島営業所 055-980-6721	富士営業所 0545-51-5311
	静岡営業所 054-283-5222	島田営業所 0547-38-3900
	袋井営業所 0538-43-5151	浜松営業所 053-464-3400
	湖西営業所 053-577-4111	豊橋営業所 0532-55-6655
	安城営業所 0566-75-6010	



URL <http://www.endokagaku.co.jp>

ENDO
Kagaku K.K.

遠藤科学株式会社

本社：静岡市駿河区西脇1294

電話 054-283-6222

量子カスケードレーザー

Quantum Cascade Laser (QCL)

中赤外(4 μm ~10 μm)に
発振波長をもつ半導体レーザー



NEW

波長掃引パルス 量子カスケードレーザー

Wavelength swept pulsed QCL

広帯域波長掃引を実現する
外部共振型量子カスケードレーザー

浜松ホトニクス株式会社

WEB SITE www.hamamatsu.com

□レーザー事業推進部 営業推進グループ 〒431-2103 浜松市北区新都田1-8-3 TEL (053)484-1301 FAX (053)484-1302

第 19 回 分子分光研究会

講演要旨集

2019 年 3 月 26 日（火） / 27 日（水）

静岡大学理学部 （静岡県静岡市駿河区）

The 19th Symposium on Molecular Spectroscopy

Mar. 26-27, 2019

Shizuoka University

Shizuoka, Japan

日本分光学会 高分解能分光部会

第 19 回分子分光研究会 / プログラム

2019 年 3 月 26 日 (火)

於：静岡大学理学部 B 棟 202 教室

08:55 開会の辞 (第 19 回研究会世話人：岡林利明)

[座長：岡林利明]

09:00 L01 C₄H の双極子モーメントの改訂および存在量異常の解消
(東理大/群馬大/日本大/上智大) 小山貴裕, 尾崎裕則, 住吉吉英, 荒木光典, 高野秀路, 南賢明, 大杉歩, 祖母井杏耶, 久世信彦, 築山光一

09:20 L02 回転スペクトルによる 1-ブタノールと重水素置換体の OH 基振じれ振動の解明
(神奈川工大/総研大) 川嶋良章, 廣田榮治

09:40 L03 H₂-HCN 分子錯体の vdW バンドのミリ波ジェット分光
(九大院理/九大宇宙天気センター) 原田賢介, 田中桂一

10:00 L04 トロポロン ¹³C 置換体の FTMW 分光、トンネル遷移は観測されるのか？
(九大院理/九大宇宙天気センター/台湾交通大応化) 田中桂一, 原田賢介, 遠藤泰樹

10:20 L05 メタノール分子のマイクロ波ゼーマン効果Ⅲ
(富山大/国立天文台/総研大) 高木光司郎, 常川省三, 小林かおり, 廣田朋也, 松島房和

10:30 休憩

[座長：原田賢介]

10:50 L06 NaSH 振動励起状態のミリ波分光と ab initio 計算
(広島市大/岡山大) 鍵絵里子, 唐健, 川口建太郎

11:10 L07 メチル・ビニル置換クリーギー中間体の FTMW 分光
(国立台湾交通大) 遠藤泰樹, 鐘晨安, 李遠鵬

11:30 L08 直線分子は曲がっている？！
(JPL/CIT/岡山大) 天竺堯義, 川口建太郎

11:50 L09 Chirality of Peptide Molecules,
dedicated to the late Jon T. Hougen
(The Graduate University for Advanced Studies) Eizi Hirota

12:10 昼食

[座長：石川春樹]

13:40 L10 イオンクラスター(CH₃⁺)-He₂の赤外スペクトル
(ケルン大/広島大理/産総研) M. Topfer, P. C. Schmid, 高口博志, 山田耕一, S.
Schlemmer, O. Asvany

14:00 L11 アンモニア反転運動の実空間観測に向けて
(東工大院理) 上野一樹, 水瀬賢太, 大島康裕

14:20 L12 光コムによる単一モード Ti:Sapphire レーザーの周波数制御
(福岡大理/電通大/神戸大分子フォト/京大院理) 御園雅俊, 山崎翔, 西山明子, 笠
原俊二, 馬場正昭

14:40 L13 高速広帯域分光に向けた分散素子を用いた光コム分光計
(JILA/Canon Inc) 岩國加奈, T. Q. Bui, J. F. Nidermeyer, 助川隆, J. Ye

15:00 L14 量子カスケードレーザとレーザ分光応用
(浜松ホトニクス) 秋草直大, 枝村忠孝

15:20 休憩

[座長：岡林利明]

15:40 S01 招待講演
時間分解電子スピン共鳴法を用いた光エネルギー変換初期過程の観測
(神戸大分子フォトサイエンス研究センター) 小堀康博先生

17:15-19:15 懇親会

於：生協第2食堂

2019年3月27日(水)

於：静岡大学理学部B棟202教室

[座長：笠原俊二]

09:00 L15 Arマトリックスにおけるイソプレンを含む分子錯体の赤外分光と光反応

(産総研) 伊藤文之

09:20 L16 Absolute intensities and photolytic behaviour of methyl mercaptan (HS-CH₃), ethyl mercaptan (HS-CH₂CH₃) and dimethyl sulfide (CH₃-S-CH₃) in solid Ar and in CO

(Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences) Joanna Zapala, Thomas Custer, Marcin Gronowski

09:40 L17 固体パラ水素のコヒーレント振動二光子遷移

(岡山大基礎研/SPANコラボレーション) 宮本祐樹

10:00 L18 高分解能赤外分光によるドーパント誘起の固体パラ水素 Q₁(0)およびサテライトピークの線形と帰属

(東工大理) 中井川晃, 金森英人

10:20 休憩

[座長：金森英人]

10:40 S02 招待講演

スペクトルの歴史：「幻像」から「色の帯」へ

(東工大リベラルアーツ研究教育院) 多久和理実先生

11:40 昼食

[座長：福島勝]

13:00 L19 超流動ヘリウム液滴中の極低温分子イオン生成

(北里大理/理研) 井口有紗, 久間晋, 東俊行

13:10 L20 CH₄-(pH₂)_n クラスターのヘリウム液滴赤外分光

(理研/UBC) 久間晋, 百瀬孝昌

13:30 L21 極低温静電型イオン蓄積リング RICE を用いた N_2O^+ の輻射冷却の観測

(埼玉大理/立教大理/理研) 伊五澤涼, 中野祐司, 久間晋, 山口貴之, 東俊行

13:50 L22 フェノール-アルキルシランニ水素結合クラスターの電子励起状態における赤外分光(1) 赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターン

(北里大院理/北里大理/静岡大理) 清水拓駿, 内田雅紹, 木暮良樹, 笠原康利, 松本剛昭, 石川春樹

14:10 L23 フェノール-アルキルシランニ水素結合クラスターの電子励起状態における赤外分光(2) Franck-Condon 様バンドパターンにおける Duschinsky 効果

(北里大院理/北里大理/静岡大理) 内田雅紹, 清水拓駿, 木暮良樹, 笠原康利, 松本剛昭, 石川春樹

14:30 休憩

[座長：伊藤文之]

14:50 L24 NO_2 ラジカルの A-X 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト/京大工) 笠原俊二, 吉澤匠, 平田通啓, 多田康平

15:10 L25 $\text{NO}_3 X^2A_2'$ システムの振電構造

(広島市立大情報) 福島勝, 石渡孝

15:30 L26 CS 分子 $d^3\Delta - a^3\Sigma$ バンドの赤外発光スペクトルの解析

(岡山大バーバ原子力研究センター) 西口和宏, K Sunanda, M. D. Saksena, M. N. Deo, 唐健, 川口建太郎

15:40 L27 同軸同方向配置で観測された I_2 分子の二重共鳴吸収スペクトルの解析

(東工大理) 村松秀和, 金森英人

16:00 L28 チオフェノキシラジカルの非発光振電バンドの吸収分光による検出

(東理大理) 佐藤遥香, 根岸茉由, 荒木光典, 小山貴裕, 築山光一

16:20 閉会の辞

Program (19th Symposium on Molecular Spectroscopy)

Mar. 26, 2019 (Tue.)

Room B202, Faculty of Science, Shizuoka University

08:55 OPENING REMARKS

[chair: Toshiaki Okabayashi]

09:00 L01 Resolution of abundance anomaly of C₄H using the revised dipole moment

(Tokyo Univ. Science / Gunma Univ. / Nihon Univ. / Sophia Univ.) Takahiro Oyama,
Hironori Ozaki, Yoshihiro Sumiyoshi, Mitsunori Araki, Shuro Takano, Yoshiaki Minami,
Ayumu Ohsugi, Aya Ubagai, Nobuhiko Kuze, Koichi Tsukiyama

09:20 L02 Studies of the OH torsional vibration in 1-butanol and its deuterated species
by the rotational spectra

(Kanagawa Inst. Tech. / Graduate Univ. for Advanced Studies) Yoshiyuki Kawashima, Eizi
Hirota

09:40 L03 Millimeterwave spectroscopy of the vdW bands of the H₂-HCN complex

(Kyushu Univ.) Kensuke Harada, Keiichi Tanaka

10:00 L04 FTMW spectroscopy of ¹³C-tropolone, observation of tunneling transitions

(Kyushu Univ. / National Chiao Tung Univ. Taiwan) Keiichi Tanaka, Kensuke Harada,
Yasuki Endo

10:20 L05 Microwave Zeeman effect of methanol III

(Univ. Toyama / NAO / SOKENDAI) Kojiro Takagi, Shozo Tsunekawa, Kaori Kobayashi,
Tomoya Hirota, Fusakazu Matsushima

10:30 BREAK

[chair: Kensuke Harada]

10:50 L06 Millimeter-wave spectroscopy of vibrationally excited states of NaSH and ab
initio calculations

(Hiroshima City Univ. / Okayama Univ.) E. Kagi, J. Tang, K. Kawaguchi

11:10 L07 FTMW spectroscopy of methyl-vinyl-Criegee intermediate

(National Chiao Tung Univ. Taiwan) Yasuki Endo, Chen-An Chung, Yuan-Pern Lee

11:30 L08 Are linear molecules bent?!

(Jet Propulsion Laboratory / California Institute of Technology / Okayama Univ.) Takayoshi Amano, Kentarou Kawaguchi

11:50 L09 Chirality of peptide molecules,

dedicated to the late Jon T. Hougen

(Graduate Univ. for Advanced Studies) Eizi Hirota

12:10 LUNCH

[chair: Haruki Ishikawa]

13:40 L10 Infrared spectra of (CH_3^+) -He₂

(Okayama Univ. / Nagoya Univ. / Hiroshima City Univ.) M. Topfer, P.C. Schmid, H. Kohguchi, K.M.T. Yamada, S. Schlemmer, O. Asvany

14:00 L11 Toward spatio-temporal observation of ammonia inversion motion

(Tokyo Inst. Tech.) Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

14:20 L12 Frequency control of a single mode Ti:Sapphire laser by an optical comb

(Fukuoka Univ. / Univ. Electro-Communications / Kobe Univ. / Kyoto Univ.) Masatoshi Misono, Sho Yamasaki, Akiko Nishiyama, Shunji Kasahara, Masaaki Baba

14:40 L13 A dispersive direct frequency comb spectrometer for rapid and broadband spectroscopy

(JILA / Canon Inc.) Kana Iwakuni, Thanh Q. Bui, Justin F. Nidermeyer, Takashi Sukegawa, Jun Ye

15:00 L14 Quantum cascade lasers and spectroscopic applications

(Hamamatsu Photonics K.K) Naota Akikusa, Tadataka Edamura

15:20 BREAK

[chair: Toshiaki Okabayashi]

15:40 S01 Invited Talk

Development of time resolved electron paramagnetic resonance method to observe primary light energy conversion process

(Kobe Univ.) Yasuhiro Kobori

17:15-19:15 BANQUET

Mar 27, 2019 (Wed.)

Room B202, Faculty of Science, Shizuoka University

[chair: Shunji Kasahara]

09:00 L15 IR spectroscopy and photochemical study of isoprene-related species in Ar matrix

(AIST) Fumiyuki Ito

09:20 L16 Absolute intensities and photolytic behaviour of methyl mercaptan (HS-CH₃), ethyl mercaptan (HS-CH₂CH₃) and dimethyl sulfide (CH₃-S-CH₃) in solid Ar and in CO

(Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences) Joanna Zapala, Thomas Custer, Marcin Gronowski

09:40 L17 Coherent vibrational two-photon transitions of solid parahydrogen

(Okayama Univ. / SPAN collaboration) Yuki Miyamoto,

10:00 L18 Line shape and assignment of dopant-induced Q₁(0) and its satellite lines of solid parahydrogen by high resolution IR laser spectroscopy

(Tokyo Inst. Tech.) Akira Nakaigawa, Hideto Kanamori

10:20 BREAK

[chair: Hideto Kanamori]

10:40 S02 Invited Talk

History of spectrum: From “specter” to “colored band”

(Tokyo Inst. Tech.) Yoshimi Takuwa

11:40 LUNCH

[chair: Masaru Fukushima]

13:00 L19 Production of cold molecular ions in superfluid helium droplets

(Kitasato Univ. / RIKEN) Arisa Iguchi, Susumu Kuma, Toshiyuki Azuma

13:10 L20 Infrared spectroscopy of CH₄-(pH₂)_n clusters at 0.4 K

(RIKEN / UBC) Susumu Kuma, Takamasa Momose

- 13:30 L21 Radiative cooling of N_2O^+ in the cryogenic ion storage ring RICE
(Saitama Univ. / Rikkyo Univ. / RIKEN) Ryo Igosawa, Yuji Nakano, Susumu Kuma,
Takayuki Yamaguchi, Toshiyuki Azuma
- 13:50 L22 Infrared spectroscopy on the electronic excited state of phenol-alkylsilane
dihydrogen-bonded clusters (1): Franck-Condon-like band patterns in
infrared transitions
(Kitasato Univ. / Shizuoka Univ.) Takutoshi Shimizu, Masaaki Uchida, Yoshiki Kigure,
Yasutoshi Kasahara, Yoshiteru Matsumoto, Haruki Ishikawa
- 14:10 L23 Infrared spectroscopy on the electronic excited state of phenol-alkylsilane
dihydrogen-bonded clusters (2): Duschinsky effect on the
Franck-Condon-like band patterns
(Kitasato Univ. / Shizuoka Univ.) Masaaki Uchida, Takutoshi Shimizu, Yoshiki Kigure,
Yasutoshi Kasahara, Yoshiteru Matsumoto, Haruki Ishikawa
- 14:30 BREAK
- [chair: Fumiyuki Ito]
- 14:50 L24 High-resolution laser spectroscopy of $A-X$ transition of NO_2 radical
(Kobe Univ. / Kyoto Univ.) Shunji Kasahara, Takumi Yoshizawa, Michihiro Hirata, Kohei
Tada
- 15:10 L25 Vibronic structure of the $\text{NO}_3 X^2A_2'$ system
(Hiroshima City Univ.) Masaru Fukushima, Takashi Ishiwata
- 15:30 L26 Analysis of infrared emission spectra of the $\text{CS } d^3\Delta - a^3\Sigma$ band
(Okayama Univ. / Bhabha Atomic Research Centre) Kazuhiro Nishiguchi, K Sunanda, M.
D. Saksena, M. N. Deo, Jian Tang, Kentarou Kawaguchi
- 15:40 L27 Analysis of absorption spectrum of I_2 observed by copropagating double
resonance spectroscopy
(Tokyo Inst. Tech.) Hidekazu Muramatsu, Hideto Kanamori

16:00 L28 Detection of non-emission vibronic bands of thiophenoxy radical by absorption spectroscopy

(Tokyo Univ. Science) Haruka Sato, Mayu Negishi, Mitsunori Araki, Takahiro Oyama, Koichi Tsukiyama

16:20 CONCLUDING REMARKS

中間体電子スピン分極の三次元画像解析:光エネルギー変換機構の解明 (神戸大分子フォト) ○小堀康博

Unveiling Primary Photo-Energy Conversion Mechanisms by Transient Electron Spin
Polarization Imaging Spectroscopy

(Kobe Univ) Yasuhiro Kobori

ykobori@kitty.kobe-u.ac.jp

In initial events of the photosynthesis by higher plants, the photosystem II (PSII) generates photoinduced primary charge-separation (CS) state composed of reduced pheophytin ($\text{Pheo}_{\text{D1}}^{-}$) and oxidized special pair (P^{+}) in chlorophylls a (Chla) $\text{P}_{\text{D1}}/\text{P}_{\text{D2}}$ in the D1/D2 heterodimer, ultimately leading to the water oxidation at the oxygen-evolving Mn_4CaO_5 cluster by P^{+} with the very high quantum yield. Similar to the natural photosynthesis, the primary CS plays a crucial role on the organic solar cells (OCS) employing blend thin films composed of two kinds of organic semiconductors for the photoactive layer. However, molecular mechanisms of the efficient primary charge-generations and conduction are poorly understood. We herein introduce our novel developments of transient electron spin polarization imaging (ESPI) method based upon the electron paramagnetic resonance measurements to precisely obtain image views of the molecular geometries and motions of the primary CS states in the plant PSII and in the bulk-heterojunction interfaces of the photoactive layer of OCS using spin anisotropies in the transient CS states.

次世代のクリーンエネルギー創出に向け、光合成植物などの膜タンパク質や光触媒、有機薄膜太陽電池における光エネルギー変換機構の分子論的理解が望まれている。しかしながら、これら複合系に生成する中間体による機能発現の解明において、単結晶試料の観測が不可能あるいは意味を持たないことなどから、中間体の立体構造解析が極めて困難であり、励起子生成や初期電荷分離機構の根源的な仕組みの解明には至っていない。

当研究室では時間分解電子スピン共鳴 (EPR) 法を用い、光合成系を含む様々なタンパク質複合体¹⁻⁴や有機薄膜太陽電池の光活性層薄膜⁵⁻⁷および、優れた分子ワイヤー機能性を有する連結系分子など⁸⁻¹¹の光エネルギー変換初期過程で生成する短寿命電荷分離状態や励起三重項状態の横方向磁化に対する量子論的解析手法を確立した。これにより、各種の磁気異方性パラメータを用いた立体構造と電子的相互作用の同時解析が可能となり、光エネルギー変換の分子論的起源が提示できるようになってきた。^{1, 3, 5}さらに我々は、一重項励起子分裂 ($\text{S}_1\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1\text{T}_1$) による多重励起子五重項状態⁵ (T_1T_1) の生成過程¹²を調べ、ピコ秒励起子拡散のエントロピー効果による¹ (T_1T_1) \rightarrow ⁵ (T_1T_1) 変換スピン副準位選択性と多重励起子立体配向変化を示し、¹³ 五重項スピンを利用した量子制御による有機薄膜太陽電池や有機電界発光 (OLED) 素子高効率化への応用に期待を示すデータを報告した。¹⁴しかし、緒言の中間体立体構造解析の観点で見ると、電荷や励起子の位置や向きなどが従来よりも高い信頼性で得られるようにはなったものの、X線構造解析法のように高精度な分子構造理解ができる状況ではない。

我々は、試料の結晶化ができない複雑系であっても中間体やラジカル対の立体構造や運動性をオングストローム領域の高い空間分解能と高速な時間分解能で三次元映像化する実験的手

法の構築を目指している。この目的のため、近年、時間分解 EPR スペクトル線形と一対一で対応し得る構造情報データを三次元画像として可視化する「電子スピン分極イメージング法」を開発した。¹本発表では、1) 光合成タンパク質や 2) 有機薄膜太陽電池の光活性層における相分離界面に生成する初期電荷分離状態の不对電子軌道に起因する磁気異方性の解析から、各中間体分子の位置と分子配向を画像化し(図 1)、光電荷分離機構の詳細について明らかにした結果について述べる。

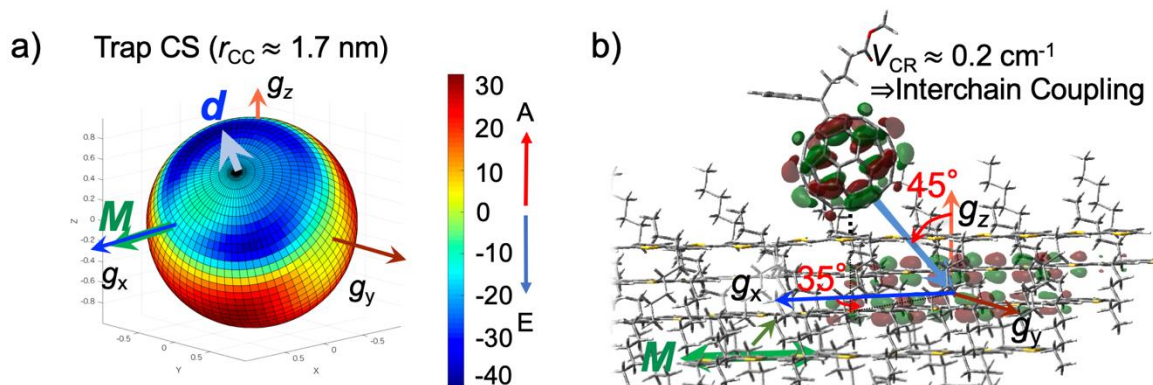


図 1. a) 有機薄膜太陽電池光活性層の相分離界面で生成した電子スピン共鳴信号強度(電子スピン分極)を外部磁場方向に分解し投影した画像。Aはマイクロ波の吸収、Eは放出による信号を表す。座標軸は正孔側の不对電子軌道が持つ g テンソルの主軸方向を表す。 d ベクトルは、不对電子間の双極子-双極子相互作用の主軸方向を示している。b) 電子スピン分極イメージング法(a)から得られたスピン緩和時間($T_1 = 1.6 \mu\text{s}$, $T_2 = 3.0 \mu\text{s}$)が大きな低運動性トラップによる光電荷分離状態の立体配置と電子的相互作用(V_{CR})。この他、より高い運動性($T_1 = 0.3 \mu\text{s}$, $T_2 < 0.2 \mu\text{s}$)を持つ光電荷分離状態の立体配置と電子的相互作用を上記低運動トラップと区別して特徴づけ、異なるフォノンモードに起因する不均一な電荷生成機構が明らかになった。

参考文献

- (1) Hasegawa, M.; Nagashima, H.; Minobe, R.; Tachikawa, T.; Mino, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1179-1184.
- (2) Fuki, M.; Murai, H.; Tachikawa, T.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 4365-4372.
- (3) Kobori, Y.; Ponomarenko, N.; Norris, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8078-8088.
- (4) Kobori, Y.; Fuki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16770-16773.
- (5) Kobori, Y.; Miura, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 113-123.
- (6) Miura, T.; Aikawa, M.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 30-35.
- (7) Kobori, Y.; Noji, R.; Tsuganezawa, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1589-1599.
- (8) Miura, T.; Tao, R.; Shibata, S.; Umeyama, T.; Tachikawa, T.; Imahori, H.; Kobori, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5879-5885.
- (9) Higashino, T.; Yamada, T.; Yamamoto, M.; Furube, A.; Tkachenko, N. V.; Miura, T.; Kobori, Y.; Jono, R.; Yamashita, K.; Imahori, H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2016**, *55*, 629-633.
- (10) Kobori, Y.; Fuki, M.; Murai, H. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14621-14630.
- (11) Carmieli, R.; Smeigh, A. L.; Conron, S. M. M.; Thazhathveetil, A. K.; Fuki, M.; Kobori, Y.; Lewis, F. D.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11251-11260.
- (12) Sakai, H.; Inaya, R.; Nagashima, H.; Nakamura, S.; Kobori, Y.; Tkachenko, N. V.; Hasobe, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3354-3360.
- (13) Nagashima, H.; Kawaoka, S.; Akimoto, S.; Tachikawa, T.; Matsui, Y.; Ikeda, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5855-5861.
- (14) Lubert-Perquel, D.; Salvadori, E.; Dyson, M.; Stavrinou, P. N.; Montis, R.; Nagashima, H.; Kobori, Y.; Heutz, S.; Kay, C. W. M. *Nat Commun* **2018**, *9*, 4222.

スペクトルの歴史：「幻像」から「色の帯」へ
(東京工業大学 リベラルアーツ研究教育院) 多久和 理実
History of spectrum: from “specter” to “colored band”
(Institute for Liberal Arts, Tokyo Institute of Technology) Yoshimi Takuwa

The first usage of the term “spectrum” as “the colored band into which a beam of light is decomposed by means of a prism or diffraction grating” was in Isaac Newton’s paper in 1672. It is not surprising that Newton, the person who created the modern concept of light that a color and refractivity correspond to each other and are both properties of a ray, created the new meaning of “spectrum”. However, it is known that René Descartes explained the prismatic colored band in 1637, and many other historical scholars tried to explain colored phenomena such as rainbows and soap bubbles. This presentation explores the mathematical and quantitative aspects of Newton’s experiments on colors that made his works distinguished from previous scholars.

本発表は、「スペクトル」という概念がどのように登場したのか、歴史上の用例と実験をたどりながら分析するものである。

スペクトル(spectrum)はラテン語の「見る(specio)」に由来し、古代ローマ時代から使われてきた言葉である。この言葉は、ギリシア語の「幻像(εἶδωλον)」のラテン語訳でもあり、古くは原子論者たちによって用いられた。例えば、エピクロスは次のように述べた。

これらの薄層に幻像(εἶδωλα)という名前を付ける。[中略] 私たちが物体の形を見ることができるのは何かが出て目に入ってくるからだと言わざるを得ない。[中略] これらの[目に入ってくる]薄層あるいは輪郭は、物体そのものと同じ色と形を持っている[1]。

このように、ギリシア語の εἶδωλον とラテン語の spectrum およびそれらの近代語訳(英 spectrum/specter, 仏 spectre)は、幻像や残像、ときには幽霊のような虚像を指す言葉として二千年もの長きにわたり用いられてきた。

スペクトルという言葉は「プリズムによって光が分解されて生じる色の帯」という意味で初めて用いたのは、アイザック・ニュートンであることが知られている[2]。ニュートンは、1672年の「光と色についての新理論」という有名な論文の中で、次のように述べた。

1666年の初め(その時、球状でないレンズを磨くのに熱中していたのだが)、私は三角形のガラスのプリズムを入手し、それを使って有名な色彩の現象を試した。[中略] この色付いたスペクトル(colored spectrum)の長さを幅と比較すると、約5倍の長さになったことに気付いた[3]。

この論文は、スペクトルという言葉は「色の帯」という意味で用いた最初の記録であった。それだけでなく、スペクトルの長さ(幅の約5倍)に注目することによって、色と屈折性が光線に固有の性質であることを初めて主張した画期的な論文であった。ニュートンが行ったスペクトルの研究によって、白色光は様々な色の光線が混じり合ったものであることがわかり、古代ギリシア時代から信じられてきた「純粋な光は白色であり、何らかの変容が加わって不純になると色が生じる」という考え方が否定されることになった。当初はニュートンに

倣って「色付いたスペクトル(colored spectrum)」という熟語での用例が多かったが、次第に spectrum という言葉だけで色の帯を指すようになった。

ニュートンが「有名な色彩の現象」を試したと書いていることからわかるように、プリズムによって色付いた像を投影するという実験は、デカルトが 1637 年に『方法序説および三試論』の中で紹介した虹に関する実験を参照していた(Fig. 1)。デカルトは次のように述べた。

光線はこの穴 [DE] を通り抜け、そこから白布あるいは白紙 FGH の上に落ちて、虹の全ての色を描く。そして F のあたりでは常に赤色を、H のあたりでは常に青色または紫色を描く[4]。

デカルトはこのように、色付いた像を特別な名前で呼ぶこともなければ、像の長さに注目することもなかった。デカルトにとって重要だったのは、小球の巡回運動という機械的なモデルで色彩現象を説明することだった。

ニュートンは、実験に定量的な視点を取り入れたという点で、色彩現象（虹やシャボン玉など）を説明しようと試みた先駆者たちとは異なっていた[5]。定量的な視点の例をあげると、スペクトルに含まれる 7 つの基本色の帯の長さを、音階のレミファソラシドレに対応する弦の長さ結び付けるといった試みを行った(Fig. 2)。ただし、ニュートンは「色を数学化」することを目指したにもかかわらず、光の波長という概念には到達しなかった[6]。スペクトルが波長という定量的な基準と結び付いたのは、19 世紀半ばになってからのことだった[7]。

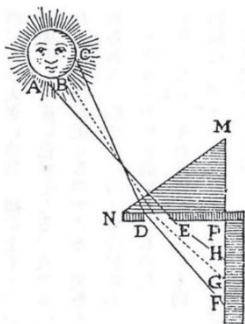


Fig. 1. デカルトによるプリズム実験

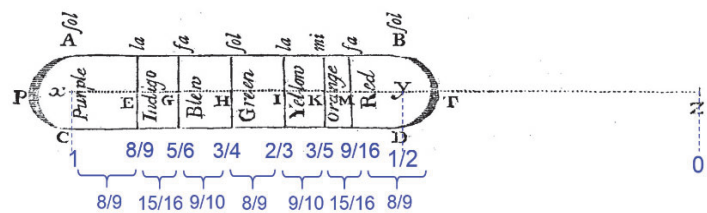


Fig. 2. ニュートンによるスペクトルの分割

(数値は参考のために筆者が追加)

- [1] Epicurus, “Letter to Herodotus,” in Diogenes Laertius, *Lives of the Eminent Philosophers X*, 46-49.
- [2] *The Oxford English Dictionary*, edited by James A. H. Murray et al. (Oxford: Clarendon Press, 1933), 13 vols., vol. 10, p. 170.
- [3] Isaac Newton, “A New Theory about Light and Colors” *Phil. Trans.*, 6 (1672), No. 80, pp. 3075–3087.
- [4] René Descartes, *Discours de la méthode pour bien conduire sa raison, et chercher la verité dans les sciences: plus, La dioptrique, Les météores, et, La géométrie* (Leiden, 1637), p.255.
- [5] Yoshimi Takuwa, “The Historical Transformation of Newton’s *experimentum crucis*: Pursuit of the Demonstration of Color Immutability,” *Historia Scientiarum*, 23 (2013), pp. 113-140.
- [6] 多久和理実 「「決定実験」と「実験による証明」——アイザック・ニュートンが用いた二つの概念の比較」『技術文化論叢』21号(2018年), pp. 1-20.
- [7] Klaus Hentschel, *Mapping the Spectrum: Techniques of Visual Representation in Research and Teaching* (Oxford: Oxford University Press, 2002), pp. 48-55.

C₄H の双極子モーメントの改訂および存在量異常の解消

(東京理科大学^a, 群馬大学^b, 日本大学^c, 上智大学^d) ○小山貴裕^a・尾崎裕則^b・

住吉吉英^b・荒木光典^a・高野秀路^c・南賢明^a・久世信彦^d・築山光一^a

Resolution of abundance anomaly of C₄H using the revised dipole moment

(Tokyo Univ. of Science^a, Gunma Univ.^b, Nihon Univ.^c, Sophia Univ.^d) Takahiro Oyama^a,

Hironori Ozaki^b, Yoshihiro Sumiyoshi^b, Mitsunori Araki^a, Shuro Takano^b,

Yoshiaki Minami^a, Nobuhiko Kuze^d, and Koichi Tsukiyama^a

C_nH molecules are relatively simple linear carbon chains and are crucial for tracing of young clouds. However, their abundances occasionally show anomaly. The main reason for this has been supposed that the permanent dipole moment of C₄H is underestimated. In a simple theory, the ²Σ⁺ ground state of this molecule has the small dipole moment of 0.87 D. However, the mixing of wavefunctions occurs between the ground state and the low-lying ²Π excited state having the large dipole moment of 4.4 D, giving a large dipole moment to the ground state. In the present study, we recalculated the dipole moment of C₄H by the multi-reference configuration interaction (MRCI) level of *ab initio* theory. The new dipole moment was derived to be 2.10 D, which is 2.4 times higher than the value of 0.87 D used so far. Reported lines of C₄H in dark clouds, low-mass star-forming regions, and a circumstellar envelope were analyzed to revise column densities by using the new dipole moment. Revised column densities are one order of magnitude lower than those in the previous works.

【序】比較的単純な炭素鎖分子の系列である C_{2n}H (n=1-4) は、若い分子雲のトレーサーとして不可欠な化学種である。しかし、C₄H の星間空間での存在量は、しばしば異常な値を示す[1]。実際、様々な天体で報告されている C₄H の柱密度は、化学反応ネットワークシミュレーションの結果より一桁大きい。これらの原因は、柱密度の解析に用いた C₄H の双極子モーメントの理論計算値にあると言われている。一般的な量子化学計算では、直線構造が最安定となり、電子基底状態 ²Σ⁺ の双極子モーメントは、0.87 D と比較的小さな値となる[2]。しかし、基底状態のすぐ近く(約 70 cm⁻¹)に 4.4 D と大きな双極子モーメントを持つ電子励起状態 ²Π があり、これら二つの状態の混合が起こる。その結果、基底状態の双極子モーメントはより大きくなることが予想されていた。観測されたライン強度から柱密度を求めるとき、過小評価された双極子モーメントを用いると、過大な柱密度が導かれる。しかし、これまでこの混合を考慮した C₄H の双極子モーメントの量子化学計算は行われていなかった。そこで本研究では、多配置間相互作用 (MRCI) 法を用いて C₄H の双極子モーメントの再計算を行い、得られた値を用いて各天体における C₄H の柱密度を再解析した。

【計算】分子構造の最適化は MRCI/VQZ で行った。ここで 5-10σ および 1-3π 軌道を活性空間に取り、残りの内側の軌道

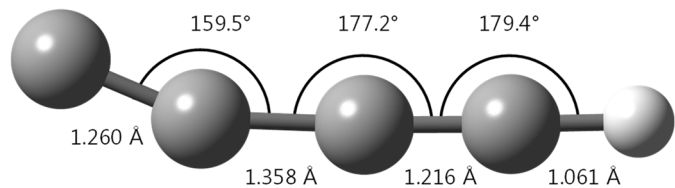


図 1. X²A'における C₄H の最安定構造

は閉殻とした。得られた最安定構造は、従来考えられてきた直線構造ではなく、末端の炭素-炭素結合が若干曲がった構造であった (図 1)。この構造から a 軸の双極子モーメント μ_a は 2.10 D と求まり、従来の 0.87 D より 2.4 倍大きい値となった。

【結果・考察】今回得られた双極子モーメントを用いて様々な天体における C_4H の柱密度を再計算した。その結果、 C_4H の柱密度はこれまで考えられていた値より約一桁小さいことが明らかになった (表 1)。また、各天体において、 $C_{2n}H$ 分子の柱密度の対数を炭素原子数に対してプロットすると、一つの直線上にきれいに並んだ (図 2)。これは $C_{2n}H$ がこれらの天体において類似の反応で生成したためと推測される。

図 3 に星無し暗黒雲 TMC-1 CP における $C_{2n}H$ 、 $C_{2n+1}H$ および $HC_{2n+1}N$ の柱密度を示す。 $C_{2n}H$ と $C_{2n+1}H$ の直線は良く似た傾きを示している事より、これらの系列の生成過程は良く似ていると考えられる。また、一般的に炭素鎖分子は炭素原子数の増加に伴い存在量が減少していくが、その傾向は $C_{2n}H$ と $C_{2n+1}H$ の方が $HC_{2n+1}N$ より急激であった。 $C_{2n}H$ は高い電子親和力を持つことから [8]、electron radiative attachment によって大きな分子ほど効率的に陰イオン種へ変換する。この反応による影響が可能性の一つとして考えられる。

表 1. 様々な天体における C_4H の柱密度

天体	先行研究	再解析
	N / cm^{-2}	N / cm^{-2}
星無し暗黒雲		
TMC-1 CP ^a	2.9×10^{14}	5.4×10^{13}
Orion Bar ^b	2.5×10^{13}	4.3×10^{12}
Lupus-1A ^c	5.0×10^{14}	6.7×10^{13}
小質量星形成領域		
Barnard 1 ^b	2.5×10^{14}	4.6×10^{13}
L134N ^b	6.1×10^{13}	1.1×10^{12}
Horsehead ^b	3.0×10^{13}	5.5×10^{12}
L1527 ^d	1.0×10^{14}	$3.01(8) \times 10^{13}$
L483 ^b	6.9×10^{13}	$1.8(3) \times 10^{13}$
晩期型星		
IRC+10216 ^e	3.0×10^{15}	5.1×10^{14}

^a Ref. [3] ^b Ref. [4] ^c Ref. [5] ^d Ref. [6]. ^e Ref. [7].

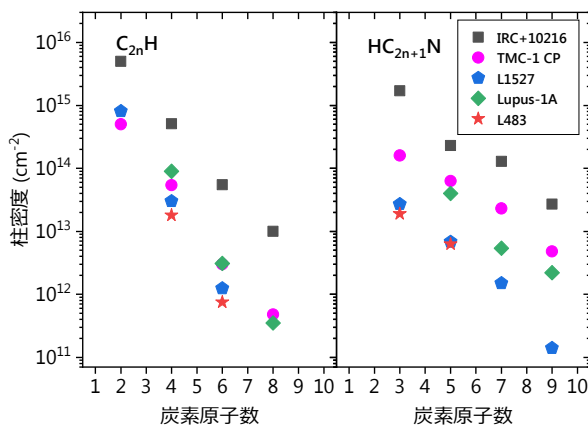


図 2. $C_{2n}H$ と $HC_{2n+1}N$ の柱密度

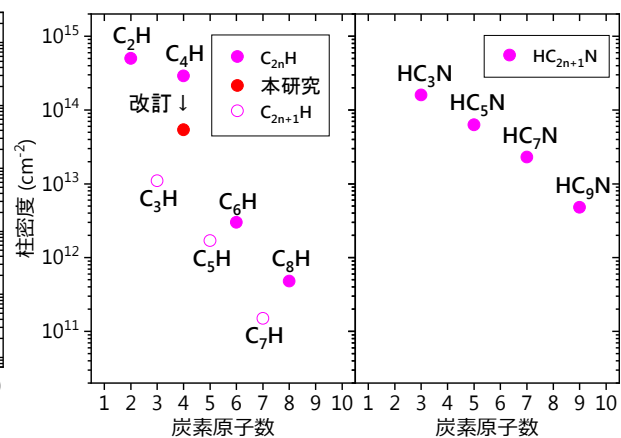


図 3. TMC-1 CP での $C_{2n}H$ 、 $C_{2n+1}H$ および $HC_{2n+1}N$ の柱密度

参考文献 [1] Suzuki *et al.*, 1986, PASJ, **38**, 911. [2] Woon, 1995, Chem. Phys. Lett., **244**, 45. [3] Sakai *et al.*, 2008, ApJ, **672**, 371. [4] Agúndez *et al.*, 2008, A&A **478**, L19. [5] Sakai *et al.*, 2010, ApJL, **718**, L49. [6] Araki *et al.*, 2012, ApJ, **744**, 163. [7] Cernicharo *et al.*, 2000, A&ASS, **142**, 181. [8] Herbst & Osamura, 2008, ApJ, **679**, 1670.

回転スペクトルによる1-ブタノールと重水素置換体のOH基振じれ振動の解明

(神奈川工大^a, 総研大^b) 〇川嶋良章^a・廣田榮治^b

Studies of the OH Torsional Vibration in 1-Butanol and its Deuterated Species by Using Rotational Spectra

(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Adv. Studies^b) Yoshiyuki Kawashima^a, Eizi Hirota^b

【Abstract】 The a -type R -branch transitions, $K_a = 1$ of the (s) state and $K_a = 0$ of the (a) state, were found oppositely shifted with each other by repulsive interactions between the two, for the TTg form of the deuterated 1-butanol (1-BuOD). The spectrum of the TTt form of the 1-BuOH was observed, whereas that of 1-BuOD could not be identified. We explained these anomalies and compared the (s)-(a) splittings observed for the TTg of 1-BuOD with those derived by quantum chemical calculations.

【序】われわれはC₄アルコールとチオールの回転異性体をマイクロ波分光法により研究してきた。¹⁻⁴ 昨年は1-ブタンチオール(1-BuSH)とイソブタンチオール(isoBuSH)の回転スペクトルを測定してSH基振じれ振動を追究し、⁵ 1-BuSH最安定構造の TTg では a 型 R 枝遷移が回転量子数 $J = 8$ 近傍で剛体コマ近似のスペクトル予測から大きくずれることを見出し、SH基振じれ振動の等価な立体配座 TTg と TTg' 間のトンネル分裂に起因することを確認した。トンネル分裂した(s)状態と(a)状態の間の遷移を測定し、両状態を含めた同時解析を行ってトンネル分裂を精密に決定し報告した。同様の現象は1-ブタノール(1-BuOH)でも期待される。実際重水素置換体種1-BuODの a 型 R 枝遷移、(s)状態 $K_a = 1$ と(a)状態 $K_a = 0$ 、が剛体コマ近似による周波数から大きくずれることを見出した。この原因を明らかにするとともに、1-BuOHでは明確に観測されている TTt スペクトルが1-BuODでは検出されていない事実の解明を目的として本研究を行った。

【結果と考察】1-BuODの TTg で測定された(s)と(a)状態の a 型 R 枝($J+1 \leftarrow J$)遷移で、測定された周波数を回転量子数($J+1$)で割って求めた実効回転定数をFig. 1に示す。

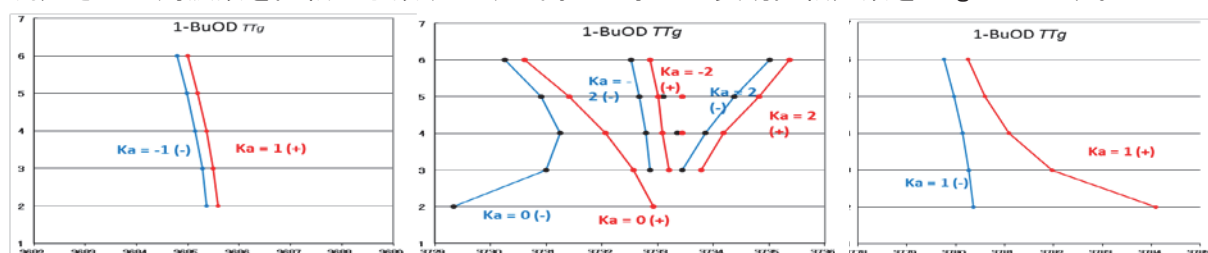


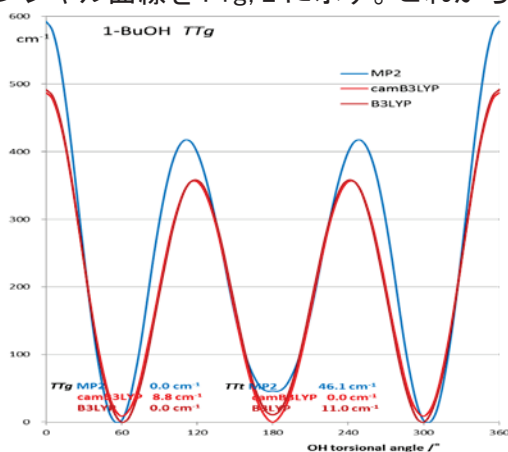
Fig. 1 The a -type R -branch transition frequencies in MHz, divided by $J+1$, observed for the (s) and (a) states of the 1-BuOD TTg form.

Fig. 1は、(s)状態の $K_a = 1$ シリーズと(a)状態の $K_a = 0$ シリーズがお互いに反発していることを示している。1-BuOHと1-BuODでは量子化学計算により推定されるトンネル分裂の値は18000MHzと1000MHzであるから、コリオリ相互作用で上記1-BuODの異常を説明することは困難である。(s)状態の $K_a = 1$ と(a)状態の $K_a = 0$ が接近してコリオリ相互作用しているとすると、OD基振じれ振動のトンネル分裂を約15400MHzにしなければならない。このパラメータを用い(s)、(a)状態を含む遷移を同時解析した場合の標準偏差は0.30MHzであった。

1-BuOH TTt formのスペクトルは明確に観測、記録されているが、1-BuODでは検出されて

いない。量子化学計算によると 1-BuOH の TTt の双極子モーメントは $\mu_a = 0.053$ D、 $\mu_b = 1.722$ D、 $\mu_c = 0.000$ D で、 μ_a の値が極めて小さい。OH 基の重水素化による慣性主軸の回転角変化は 0.7° で、 μ_a の値を大きく変えるには不十分である。OH \rightarrow OD に伴う結合モーメントの変化を現在検討中である。以下に示すように、量子化学計算 MP2 では 1-BuOH の TTt は TTg より高いことにも留意すべきである。

量子化学計算による 1-BuOH の OH 基内部回転ポテンシャル曲線を Fig. 2 に示す。これから得た固有値を Table 1 に示した。Fig. 2 から、MP2/6311++G(d,p) と cam-B3LYP/6311++G(d,p) で TTg と TTt の固有値の順序が異なることが分かる：DFT 法では TTt が TTg より低いが、MP2 法では逆である。MP2 法では TTt が TTg より高いにもかかわらず、1-BuOH の固有値は TTt が最小となる。しかし 1-BuOD の固有値は TTg が最小となっている。この結果を Table 1 に示す。DFT 法のポテンシャル関数で V_1 の値を 31.5 cm^{-1} 近辺にすると 1-BuOD のトンネル分裂 Δ の値は 3200MHz を越え、実測のトンネル分裂



15.4GHz に近接する。実測データを説明するため、ポテンシャル関数をさらに詳しく検討している。

Fig. 2 The potential functions of the OH torsional motion in the TTg and TTt forms of 1-BuOH.

Table 1 Eigenvalues ΔE , and tunneling splittings $\Delta\nu$ for the TTg and TTt forms of 1-BuOH and 1-BuOD using quantum chemical calculations: cam-B3LYP/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G(d,p).

	cam-B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311++G(d,p)			
	1-BuOH		1-BuOD		1-BuOH		1-BuOD	
$I_a / \text{u}\text{\AA}^2$	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$
E_1	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	859.8
E_2	22.8813	18123.1	19.1775	1013.4	8.6661	16743.1	0.0287	
E_3	23.4859		19.2113		9.2246		4.0799	
E_4	174.1174		135.4585		161.5721		122.0890	
E_5	216.2143		173.2330		237.6280		183.0133	
E_6	235.3979		174.3380		252.4950		183.8000	

【文献】 [1]第 8 回分子分光研究会(神戸)2008. [2]第 2 回分子科学討論会(福岡)2008 1D18. [3]第 2 回分子科学討論会(福岡)2008 2P085. [4]第 9 回分子分光研究会(富山)2009. [5]第 12 回分子科学討論会(福岡)2018 1A16.

(o)H₂-HCN 分子錯体の内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九州大院・理) ○原田 賢介・田中 桂一

Millimeterwave spectroscopy of the internal rotation bands of (o)H₂-HCN

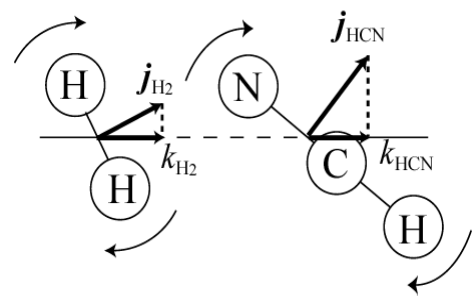
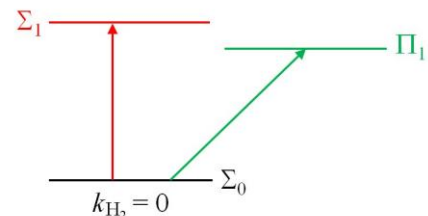
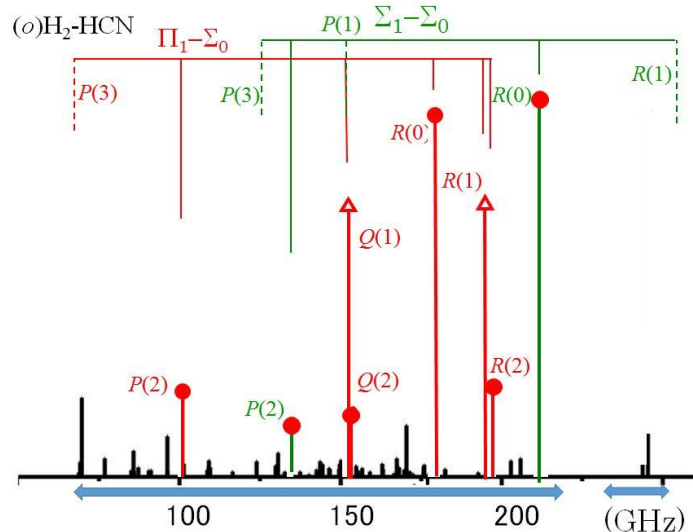
(Kyushu University) ○Kensuke HARADA and Keiichi TANAKA

The *ortho*- and *para*-H₂-HCN complexes have different structures, H₂ is attached to the nitrogen and hydrogen end of HCN, respectively, for (*o*)- and (*p*)-H₂ complexes^[1, 2]. We have measured the $j=1-0$ internal rotation band of (*o*)H₂-HCN, where j is the quantum number for the HCN internal rotation. We assigned most of intense lines to the $\Sigma_1-\Sigma_0$ and $\Pi_1-\Sigma_0$ bands using the double resonance of the internal rotation transitions and the ground state rotational transitions, although some assignments were still tentative^[3]. In the present study, we have confirmed the assignment using the double resonance of the internal rotation transitions and the rotation transitions in the internal rotation excited states.

[序論] H₂-HCNはH₂とHCNが弱く結合した分子錯体で、H₂とHCNはそれぞれ内部回転をしている(図1)。H₂は、内部回転状態 j_{H_2} により異なる核スピン I_{H_2} を持ち、 $j_{H_2}=0$ では *para*- ($I_{H_2}=0$), $j_{H_2}=1$ では *ortho*-水素 ($I_{H_2}=0$) である。従って(*o*)H₂-HCN 錯体の基底状態 ($j_{HCN}=0$)^[1, 3]には、 j_{H_2} の分子軸成分 ($k_{H_2}=0, 1$) により二つの準位、 Σ_0 ($k_{H_2}=0$) と Π_0 ($k_{H_2}=1$)、が存在し、 Π_0 準位の方が Σ_0 準位より 40 cm⁻¹ 程高いエネルギーを持つ。 Σ_0 準位からは、HCN の内部回転の励起状態 ($j_{HCN}=1, k_{HCN}=0, 1$) の副準位 Σ_1, Π_1 ($k_{HCN}=0, 1$) への二つ内部回転遷移 $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ が生じる(図2)。

我々は、先に図3の様な(*o*)H₂-HCN の内部回転遷移を報告した^[3]。図中の●印は帰属の確かな信号であるが、△印は直接の帰属の証拠がない。錯体の内部運動は自由度が高く、通常の方法による遷移周波数と強度の予測が極めて難しい。本研究では、更に錯体の内部運動の励起状態での純回転遷移および、純回転-内部回転遷移の二重共鳴効果の観測を行い、これらの未確定信号の帰属を確定する事を目的とした。

[実験] HCN, H₂, Ne (0.5, 25, 75%) の混合ガスをパルスノズルより真空槽内に噴射し H₂-HCN 錯体を生成した。回転温度は 3K 程である。50-250 GHz

図1(o) H₂-HCN の内部回転図2(o) H₂-HCN の内部回転準位図3.(o) H₂-HCN の内部回転遷移

ミリ波を White-型多重反射セルに入射し、超音速ジェット中を 10 往復させた。二重共鳴効果の観測には偏光面が 90° 異なる 2 つの MMW 波を重ねて吸収セルに入射し、出射後、グリット偏光子を用いてプローブ光のみを検出した。MMW 波のビームが太く (50ϕ) 遷移の飽和が容易でない、従って二重共鳴効果は、カスケード型励起の場合のみに観測され、V-, Λ -型励起の時は観測出来なかった。

[結果と解析]

図 4 に実験に関連するエネルギー準位を示す。図中の実線矢印がこれまで帰属された内部回転遷移である。

- 1) Π_1^e 状態の $J=3-2$ 回転遷移 (太実線矢印) の強度は、 $\Pi_1-\Sigma_0$ バンドの $R(1)$ 内部回転遷移をポンプすると、二重共鳴により 3 倍に増加した (図 5)。これより $R(1)$ の帰属を確定した。
- 2) Π_1^f 状態の $J=2-1$ 純回転遷移 (太白抜矢印) を測定した (図 6)。この周波数を足すと $\Pi_1-\Sigma_0$ バンドの $Q(1)$ と $Q(2)$ の周波数の差が基底状態 Σ_0 の回転遷移 $J=2-1$ と一致する。これより $Q(1)$ と $Q(2)$ の帰属が確定した。
- 3) $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの $R(1)$ の帰属のために、 $P(2)$ と Σ_1 状態の $J=2-1$ 回転遷移との二重共鳴信号の観測を目指したが検出できなかった。更に周波数範囲を広げて $\Sigma_1-\Sigma_0$ の $R(1)$ 線を探している。

帰属の確定した $\Pi_1-\Sigma_0$ および $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの内部回転遷移 (計 8 本) と純回転遷移 (計 8 本) を解析して表 1 の分子定数を求めた。 Π_1 -および Σ_1 状態のエネルギー、 $J=1$ 状態の回転定数 B_1 、および Π_1 状態の I -型二重項定数 q_1 等である。今後 (p) H_2 -HCN 錯体の帰属を進めていく予定である。

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

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

[3]山中, et al, 分子科学討論会, 3P021 (2010).

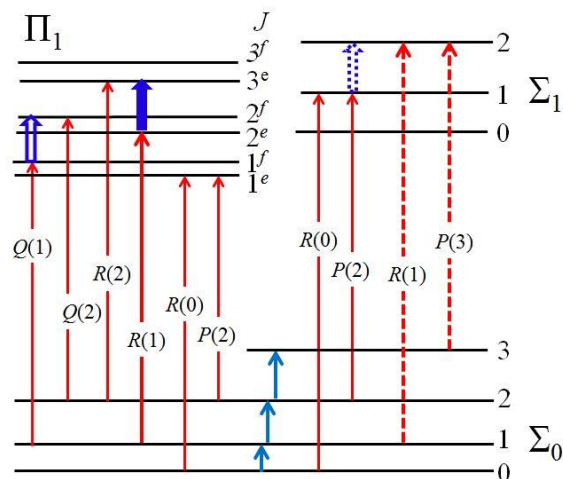


図 4. (o) H_2 -HCN の二重共鳴

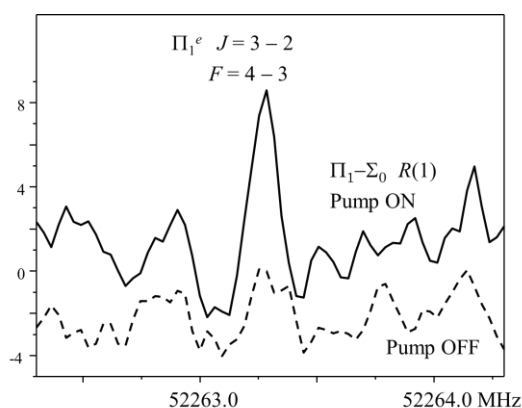


図 5. $\Pi_1^e J=3-2$ 遷移の二重共鳴効果

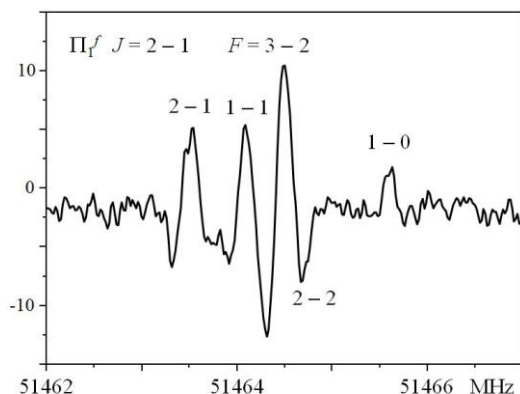


図 6. $\Pi_1^f J=2-1$ 純回転遷移

表 1. Molecular Constants of (o) H_2 -HCN

E_{Π_1}	165600.844	MHz
E_{Σ_1}	187359.563	MHz
B_1	12082.627	MHz
q_{Π_1}	972.818	MHz
eQq_{Π_1}	0.51	MHz

トロポロン¹³C置換体のFTMW分光: トンネル遷移は観測されるのか?

(九大院理・九大宇宙セ・台湾交通大) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

FTMW Spectroscopy of ¹³C-Tropolone and Proton Tunneling

(Kyushu Univ., NCTU) ○Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Yasuki Endo

Abstract Tunneling-rotation spectrum of ¹³C-substitutes of Tropolone has been observed by FTMW spectroscopy to determine the tunneling splittings ΔE_{ij} for the 5 substitutes, C-21, C-37, C-46, and C-5, together with the differences in the zero point energy Δ_j between the ¹³C-i and ¹³C-j substitutes.

【序論】トロポロンは7員環芳香族化合物でH原子のトンネル効果により基底状態はトンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する。分裂幅は $\Delta E_0 = 0.97380 \text{ cm}^{-1}$ またポテンシャル障壁の高さ h は 4026 cm^{-1} と報告されている²⁾。

¹³C置換体の名前を図1のように定義する。トンネル運動によりC-1置換体はC-2置換体に変換するが、両者は基底状態 ($0^1, 0^2$) の零点振動が異なるため非対称なポテンシャル曲線を持つ。零点エネルギー (ZE) の差 $\Delta_{21} = E_{02} - E_{01}$ はDFT計算によると -0.938 cm^{-1} である。同様な関係がC-3, -7とC-4, -6置換体間にも成り立つがZEの差 Δ_{ij} はC-1, -2間より小さい(表1)。

C-46置換体のZEの差 Δ_{46} は 0.140 cm^{-1} と小さくC-4, -6は同等に混合しトンネル分裂 ΔE_{46} が生じる。 Δ_{ij} が大きくなるとトンネル運動は急速に阻害され状態混合が低下して、2つの異なる構造異性体 (C-i と C-j) としての性質を強める。その境目はZEの差 Δ_{ij} が親分子のトンネル分裂幅 ΔE_0 程度の時である。本研究ではトンネル回転遷移をFTMW分光により測定して¹³C置換体のトンネル運動の解明を目的とした。

【実験】交通大のFTMW分光器を用いて11~26 GHzの領域で測定した。固体試料上に0.2気圧のArを流しパルスノズルから10Hzで共振器内に噴射した。¹³C同位体は自然存在比(1.1%)で、回転温度は2K程である。図2に11.24 GHzで観測されたC-46置換体のa-型回転遷移を示す。2つのトンネル副準位($0^1, 0^a$)の信号はドップラー成分に分裂し、その線幅は5 kHz程である。双極子能率のa軸成分は3.40D, b軸

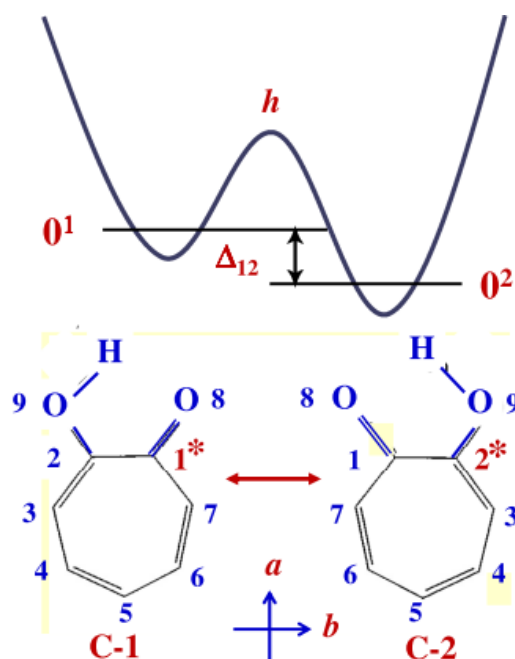


図1 ¹³C-1 と ¹³C-2 置換体のポテンシャル

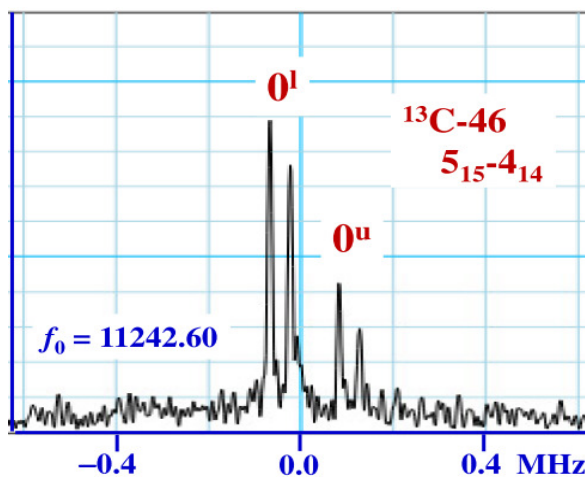


図2 ¹³C-46 置換体のa-型回転遷移

成分は 0.70 D である¹⁾。b-軸の双極子により C-5 置換体では 0⁺-0⁻ 間のトンネル回転遷移のみが生じるが、状態の混合が低下するとトンネル遷移は弱くなり b-型回転遷移の強度が増大する。強い a-型回転遷移を各置換体で数十本ずつ観測した。また極めて弱いトンネル回転遷移を

表 1 ¹³C-置換体の分子定数

Const.	Normal	C-5	C-46	C-37	C-21	Unit
ΔE_{ij}	29.194	29.079	29.381	33.754	50.374	GHz
F	16.456	15.879	15.996	14.343	8.876	MHz
Δ_{ij}	0.0	0.0	0.140	0.572	-1.372	cm ⁻¹
B3LYP	0.0	0.0	0.115	0.595	-0.938	cm ⁻¹
Tun (b)	○	○	○	○	—	
Rot (b)	×	×	×	○	○	

C-5, C-46, C-37 で数本ずつ、同じように弱い b-型回転遷移を C-37, C-46 で数本ずつ観測した。

【解析・結果】 得られた分子定数を表 1 に示す。解析の残差は 1 kHz 程である。トンネル回転遷移の観測によりトンネル分裂幅 ΔE_{ij} が数 kHz の精度で求めた。また定数 F は置換体間の相互作用, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$, を表わす。分裂幅は C-5 置換体では親分子とほぼ等しいが、C-46, C-37 としだいに増加し、C-21 ではその 2 倍程になる。逆に相互作用定数 F は減少し、C-21 では C-5 の半分程になる。次の関係、 $\Delta E_{ij}^2 = \Delta E_0^2 + \Delta_{ij}^2$, により ZE の差 Δ_{ij} を求めた(表 1)、ここで ΔE_0 は親分子の分裂幅である。回転定数 A は OH 側の ¹³C 置換体の方が小さい。これより Δ_{ij} の符号を (C=O 側の置換を基準(j)とし) 決定したが、C-46, C-37 では OH 側の ¹³C 置換がより大きな ZE を持ち、逆に C-21 では C=O 側の方である事が分かった。 Δ_{ij} の値は DFT 計算とも良く一致する。

【考察】 実験結果より状態混合の割合 ($c^2:s^2$) を計算した。C-5 では半々であるが、 Δ_{ij} の増加に伴い混合比は C-46 (43, 57), C-37 (25, 75), C-21 (9, 91) と急速に減少する。¹⁸O 原子の置換体($\Delta_{89} = 1.90 \text{ cm}^{-1}$)では O-89 (5, 95) と更に小さくなる(図 3)。またトンネル回遷移と b-型回遷移との強度比は C-5, C-46, C-37, C-21 で (100:0), (98:2), (74:24), (33:67) であり実験(表 1 ○ ×)と一致する。

¹³C の置換により C-5 以外では分子の対称性が $C_{2v}(M)$ から $C_s(M)$ に低下する。 $C_2^{(a)}$ 回転軸の消滅により同等な核の交換性 (オルト-パラ) は保持されず、反転操作 E^* によるパリティ p のみが保存量となる。従って ΔK_a が奇数の準位間に F 項以外の相互作用が生じる。トンネル運動に由来する計 8 個の相互作用項が存在するが、C-46, C-37, C-21 ではその内 4, 6, 2 個の定数が決定された。それら相互作用は観測周波数に数 MHz 程の影響を与える。状態混合が "中間的" な C-46, C-37 では多くの相互作用定数が必要だが、混合の割合が低下して構造異性体としての性格を強める C-21 では、より少数の定数で観測周波数を実験精度(1kHz)で再現する。

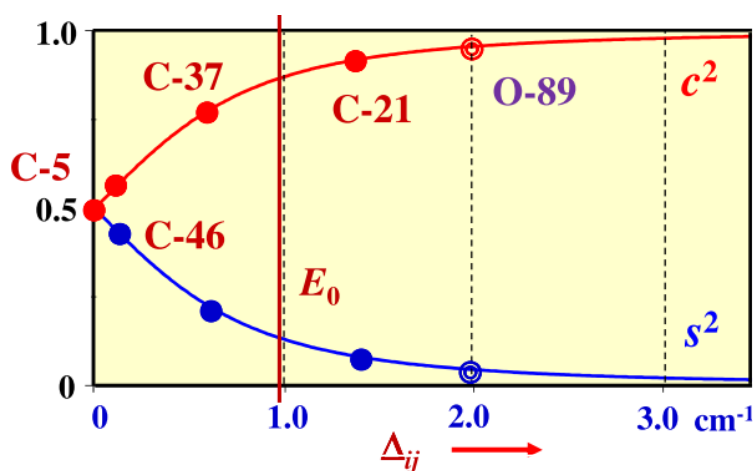


図 3 ZE の差 Δ_{ij} と状態混合の割合

1) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **110**, 1969 (1999). 2) S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **102**, 3977 (1995).

メタノール分子のマイクロ波ゼーマン効果 III

(富山大理^a, 国立天文台/ 総研大^b) ○高木光司郎^a・常川省三^a・小林かおり^a・
廣田朋也^b・松島房和^a

Microwave Zeeman Effect of Methanol III

(Univ.of Toyama^a, NAOJ/SOKENDAI^b) K. Takagi^a, S. Tsunekawa^a, K. Kobayashi^a,
T. Hirota^b and F. Matsushima^a

We already observed microwave Zeeman effect of methanol with uncertainties of about 5% and determined four diagonal elements of rotational g tensor including the effect of internal rotation of the methyl group [1]. In that study Zeeman effect data were analyzed in the approximation that the a -axis in the internal axes system is coincident with the symmetric axis of the CH_3 -group.

In this presentation we have examined the appropriateness of this approximation; observed data have been analyzed by introducing off-diagonal elements of the rotational g tensor, g_{ab} and g_{ba} . We have confirmed from this analysis that the approximation so far assumed is appropriate.

1. 序

現在までにメタノールの星間メーザー線のゼーマン効果が観測されている。これから星間空間での磁場を決定するには、この分子の回転遷移に対する g 因子が必要である。前回までの研究で 5% の精度でこれを決定したが、その際、内部回転座標の a 軸とメチル基の対称軸が一致している、という近似的取扱いをした [1]。その後、この近似の妥当性に疑義があるという指摘があった。より厳密な取扱いでは上述の二軸はずれているので、 g テンソルの非対角成分、 g_{ab} と g_{ba} 、を新たに導入する必要がある。本講演ではこれを考慮した解析を行い、近似の妥当性を検討する。

2. g_{ab} と g_{ba} の入った g 因子、

本講演で論ずる g 因子は次式である、

$$g_{J\tau} = \frac{1}{J(J+1)} [g_{aa}\langle P_a^2 \rangle + g_{bb}\langle P_b^2 \rangle + g_{cc}\langle P_c^2 \rangle + g_x\langle P_a p' \rangle + g_{ab}\langle P_a P_b \rangle + g_{bc}\langle P_b P_a \rangle] \quad (1)$$

P_a, P_b, P_c : 全回転角運動量、 p' : 内部回転角運動量。 [2]

今までの取り扱いでは最後の 2 項がなかった。ここで $\langle \quad \rangle$ はその状態での平均値である。ここで $\langle P_a P_b \rangle = \langle P_b P_a \rangle$ であるので $g'_{ab} = g_{ab} + g_{ba}$ として $g_{ab}\langle P_a P_b \rangle + g_{ba}\langle P_b P_a \rangle = g'_{ab}\langle P_a P_b \rangle$ と書ける。

あるねじれ振動状態 v での回転状態 (J, v, σ, K) における g 因子は

$$g_{J\tau} = b + \frac{1}{J(J+1)} [zK^2 + xK\langle p' \rangle_{v\sigma K} + c(P_b^2 - P_c^2) + y\langle P_a P_b \rangle] \quad (2)$$

と書ける、ここで $(A: \sigma = 0, E: \sigma = 1)$ で、 $b = (1/2)(g_{bb} + g_{cc})$, $z = g_{aa} - (1/2)(g_{bb} + g_{cc})$, $x = g_x$, $c = (1/2)(g_{bb} - g_{cc})$, $y = g'_{ab}$ である。

前回 [1] では、 b は $v = 0, A 1_{01} - 0_{00}$ のゼーマン分裂から直接きめ z, x, c の 3 つのパラメーターは 28 ケの遷移のデータから最小二乗法できめた。今回は新たに y を加えて、4 パラメーターの最小二乗法解析を行う。

3. 4 パラメーターによる解析

28 遷移中 i 番目の Zeeman 分裂の観測値 $M(i)$ を Eq.(2) を用いて

$$M(i) = A(i, 1)z + A(i, 2)x + A(i, 3)c + A(i, 4)y \quad (3)$$

と表す。 $A(i, 1)$, $A(i, 2)$, $A(i, 3)$ は z, x, c に関する係数で、これはすでに計算してある[1]。今回は新たに各 i に対して $\langle P_a P_b \rangle$ を求めて y に関する係数 $A(i, 4)$ を求めた (一覧表は略す)。 z, x, c に関する係数 ($k = 1, 2, 3$) では $|A(i, k)|$ は $1 \sim 0.1$ のオーダーの値 (厳密に 0 のものもある) である。 $|A(i, 4)|$ は $i = 1 \sim 25$ のデータでは $|A(i, 4)| < 0.001$ であるので $A(i, 4)$ はゼロとみなす。しかし 3 ケのデータ、 $i = 26, 27, 28$ (これは $v = 0, E_{2_2} - 2_1, E_{3_2} - 3_1, E_{4_2} - 4_1$ である) では、 $A(i, 4)$ はそれぞれ $-0.018, -0.064, -0.090$ と比較的大きく、他のデータの z, x, c の係数と comparable であるので、この 3 ケは 4 パラメーターの最小二乗法で解析する。 4 パラメーターによる解析について個々のデータの $o-c$ の結果は省略するが、3 パラメーターの結果 [1] とあまり差はない。得られた g テンソルを表 1 に示す。比較のため今までに得られた 3 パラメーターの結果 [1] を Lankhaar 達の *ab initio* の結果 [3] ものせた。

表1 CH ₃ OH の g tensor			
	3 パラメーター ^a	4 パラメーター ^a	文献 [3] ^a
g_{aa}	0.305 (0.006)	0.307 (0.006)	0.325
g_x	-0.425 (0.003)	-0.425 (0.002)	
g_{bb}	-0.059 (0.004)	-0.059 (0.004)	-0.056
g_{cc}	-0.039 (0.004)	-0.039 (0.004)	-0.033
g'_{ab}	—	0.134 (0.104)	g_{ab} 0.139 ^b
			g_{ba} 0.027 ^b
g_α	0.224 (0.006)	0.226 (0.006)	b_a 0.346 (g_α 0.347 [8])
Notes			
^a 異なる方法により得られた g テンソルの値 () 内は Fitting から生ずる誤差			
^b $g_{ab} + g_{ba} = g'_{ab}$ とすると、 $g'_{ab} = 0.166$			

4 パラメーターの結果と今までの 3 パラメーターのもの比べると g'_{ab} 以外では誤差範囲内で一致している。 g'_{ab} は誤差は大きいながらも求められた。 Lankhaar 達の *ab initio* 計算と比較すると g_{aa}, g_{bb}, g_{cc} については近い値が出ている。 g'_{ab} は *ab initio* の $g_{ab} + g_{ba}$ と誤差範囲では一致している。 g_α の値は大きく異なる

が Lankhaar 達は *ab initio* では計算できず CH₃NO₂ の値から推定している [4]。

4. まとめ

4 パラメーターと 3 パラメーターの結果を比較すると殆ど差はなく 5%程度の精度の取り扱いでは 3 パラメーターでよい。即ち、そこで用いた近似でよいことが分かった。 g'_{ab} の値は誤差は大きいながらも求めることができたので、今後の研究により、より精度の高い値が得られる可能性がある。

References

- [1] 高木、常川、小林、廣田、松島、分子分光研究会 (2018)
- [2] C. C. Lin & J. D. Swalen, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 (1959)
- [3] B. Lankhaar et al., Nat.As. **2**, 145 (2018)
- [4] L. Engelbrecht et al. Z.Naturforsch. **28a**, 709 (1973)

NaSH振動励起状態のミリ波分光とab initio計算

Millimeter-wave spectroscopy of vibrationally excited states of NaSH and ab initio calculations

(広島市大^a現:徳島大^a,岡山大^b) 鍵 絵里子^a, 唐 健^b, 川口 建太郎^b
(Hiroshima City Univ.^a Okayama Univ.^b) E. Kagi^a, J. Tang^b, K. Kawaguchi^b

Pure rotational transitions in the $v_2=1$ (bending) and $v_3=1$ (Na-S stretching) vibrationally excited states were observed in a high-temperature cell and analyzed by taking into account the Coriolis interaction between the two states. Ab initio calculations predict the centrifugal distortion constants and Coriolis coupling constant, which are very helpful for the analysis. In the analysis, the energy difference has been determined to be 38 cm^{-1} which is smaller than the ab initio value of $64\text{-}116 \text{ cm}^{-1}$.

【序】NaSHは、曲がった分子構造 (92°) をもち、1997年初めて純回転スペクトルが報告された[1]。その後、晩期型星周辺部 (IRC+10216) での探査が IRAM 30m 電波望遠鏡を用いてなされたが、検出されていない[2]。またアルマ望遠鏡での観測でも見つかっていない。FTMW 分光では、基底状態の $K=0$ における遷移が報告されている[3]。本研究では、NaSH の変角振動励起状態、 $v_2=1$, と Na-S 伸縮振動励起状態 $v_3=1$ で観測されたスペクトル線の解析を行った。また、2つの振動状態間にコリオリ相互作用があるので、その大きさ、エネルギー差を見積もるために ab initio 計算を行ったので報告する。

【分光実験】ソース変調型ミリ波分光器で 322 -393 GHz 領域で測定した。NaSH は Na 蒸気 (350°C) H_2S (5 mTorr), Ar (30mTorr) 混合物の DC 放電で生成した。

【ab initio 計算】B3LYP-aV5Z 計算により、調和振動数 $\omega_2=384$, $\omega_3=322 \text{ cm}^{-1}$,非調和性考慮で $v_2=439$, $v_3=322 \text{ cm}^{-1}$,また基底状態の回転定数は $A_0=291589$ [292833], $B_0=5985$ [6065], $C_0=5852$ [5927] MHz ([]内は実験値)、s-reduced 遠心力歪み定数は $D_J=0.0087$ [0.0085], $D_{JK}=0.618$ [0.675], $d_1=-0.179$ [-0.206] $\times 10^{-3}$, $d_2=-0.181$ [-0.292] $\times 10^{-4}$, $H_{JK}=0.201$ [0.587] $\times 10^{-5}$, $H_{KJ}=0.158$ [0.381] $\times 10^{-3}$ MHz と得られ、回転定数は 1% の誤差で、また、遠心力歪定数も実験値と一致している。他の遠心力歪定数、 H_J , H_K , h_1 , h_2 , h_3 は実験的には決まっていないので、ab initio 計算結果を示すのは省略する。

v_2, v_3 間のコリオリ結合定数は $\zeta_{23}=0.1432$ と得られ、以下の計算に用いた。

【解析】図 1 に既に報告している基底状態の $J=28\text{-}27$ 遷移付近のスペクトル線を示す。スペクトルパターンは多くの K -成分を伴う a -type で、 $K=4$ 以上では K -分裂は観測されなかった。基底状態より高周波数側、低周波数側に現れるスペクトル線をそれぞれ変角、伸縮振動励起状態における遷移に帰属した。基底状態のスペクトルパターンを平行移動することにより $v_2=1$ の K が 3 以上の値を持つ遷移

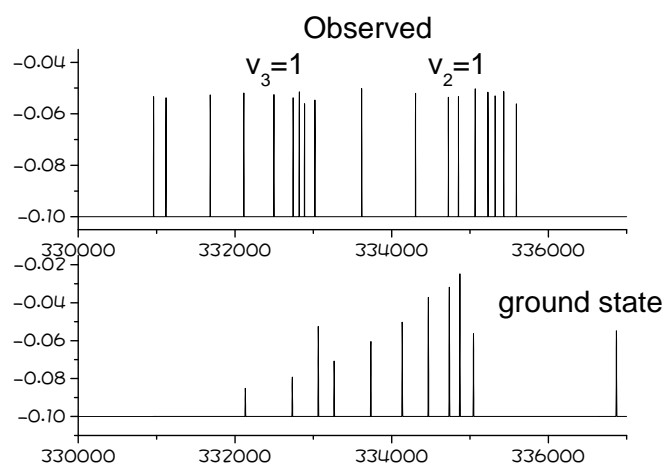


図 1. NaSH $J=28\text{-}27$ のミリ波吸収スペクトル

は容易に帰属できた。 $K=3$ は3 MHz程の特徴的な分裂をもって観測された。コリオリ相互作用はパラメーター D, F を用い以下の様に表した。[4]

$$\langle v_2, v_3-1 | H_{\text{Cori}} | v_2-1, v_3 \rangle = iDJ_c + F(J_a J_b + J_b J_c)$$

低い K の遷移周波数は、コリオリ相互作用の効果が大きく、状態間のエネルギー差により大きく変化する。2つの振動状態間のエネルギー差(ΔE)を変化した時の場合のスペクトルパターンを図2に示す。 $\Delta E=61 \text{ cm}^{-1}$ と $\Delta E=116 \text{ cm}^{-1}$ は *ab initio* 計算での予想値(それぞれ調和振動、非調和振動数)だが、パターンを説明できなかった。最終的には $\Delta E=38.4 \text{ cm}^{-1}$ で説明できた。このエネルギー差では $v_2=1$ の $K=2$ 準位のエネルギーが相互作用する $v_3=1$ の $K=3$ より低くなるが、 $\Delta E=45 \text{ cm}^{-1}$ 以上では高くなり、相互作用の様子が大きく変化する。

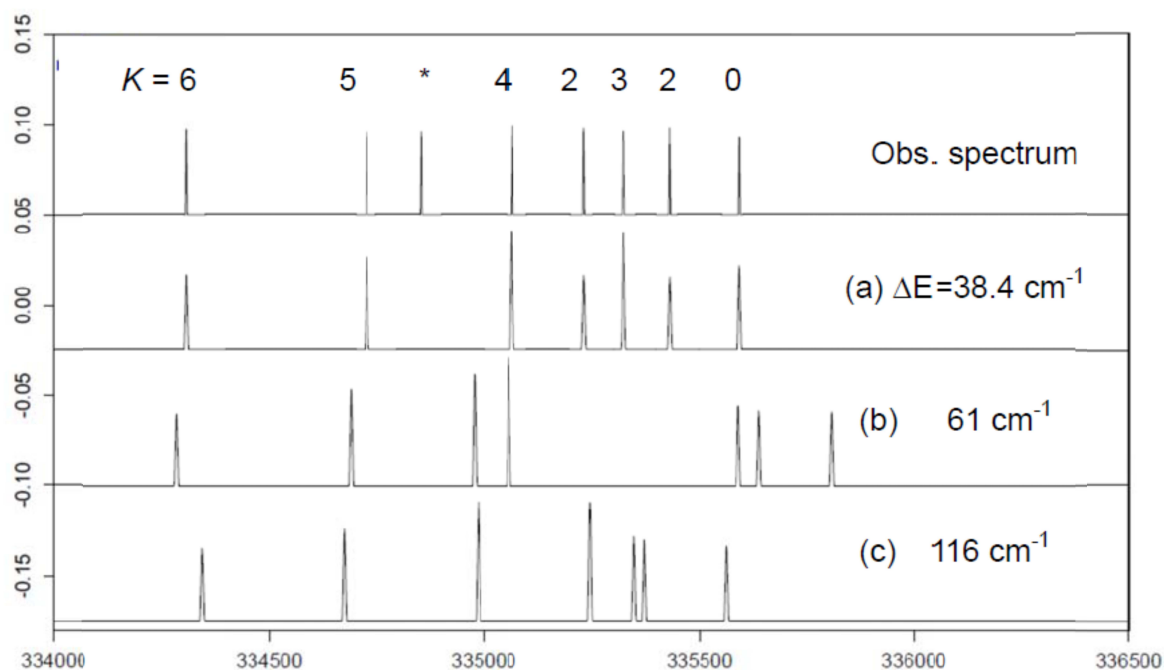


図2. $v_2=1, v_3=1$ の観測スペクトルとコリオリ相互作用を含んだ計算スペクトル (MHz単位) ΔE は $v_2=1$ と $v_3=1$ のエネルギー差 最も高い周波数を与える遷移は図(a)では $K=0$ で、(b)(c)では $K=2$ である。*は $v_3=1$ の $K=1$

$v_2=1, v_3=1$ での測定した94本のスペクトル線の解析により、回転定数、遠心力歪定数(s-reduced)を決定した。後者では $\mathcal{J}K^0, \mathcal{J}K^8$ の高次の係数が必要で、変角振動における負の非調和性によると思われる。コリオリ結合定数は $D=1900 \text{ MHz}$ に固定し、 $F=-86.2(2.7) \text{ MHz}$ と求められた。得られた回転定数は、理論計算による予想より、72–74 MHz (~1.1%) 大きな値になった(基底状態と同じ傾向)。この度の v_2 と v_3 振動数の差 38 cm^{-1} は振動の非調和性を考慮した計算値 116 cm^{-1} と合っていない。他の計算MP2/6-311++G(3df,2pd)でも $v_2=398 \text{ cm}^{-1}, v_3=320 \text{ cm}^{-1}$ (調和振動数)が報告されていて、差は 78 cm^{-1} である[3]。

【参考文献】 [1] E. Kagi, K. Kawaguchi et al. *ApJ* **491**, L129 (1997). [2] E. Kagi, K. Kawaguchi, unpublished. [3] M. P. Bucchino, P. M. Sheridan, J. P. Young, M. K. Binns, D. W. Ewing, L. M. Ziurys, *J. Chem. Phys.* **139**, 214307 (2013). [4] T. Tanaka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **33**, 528 (1970).

メチル・ビニル・クリーギー中間体の FTMW 分光

(台湾交通大応用化学) ○遠藤泰樹・鐘晨安・李遠鵬

FTMW spectroscopy of methyl vinyl Criegee intermediate
(National Chiao Tung University, Taiwan) Y. Endo, C. -A. Chung, Y. P. Lee

Pure rotational transitions of the methyl-vinyl Criegee intermediate have been observed. Among four possible isomers for this species with energy less than 3 kcal/mol, only the lowest energy isomer, the *syn-trans* isomer was detected. Thirty rotational transitions with internal rotation splitting for the methyl top were observed. The observed frequencies were analyzed by the XIAM program, yielding the internal rotation barrier to be $702.8(28) \text{ cm}^{-1}$, which reasonably agrees with that of an *ab initio* calculation 680 cm^{-1} at CCSD(T)/cc-pVTZ.

序) $\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$ の分子式で表される化合物は、炭化水素のオゾン酸化により生成する中間体として大気科学で重要な役割を果たすとして、このオゾン酸化反応の提唱者の名前を取り、クリーギー中間体と呼ばれている。我々はこれまで飽和炭化水素置換された系を炭素数が 4 個の系まで網羅的に観測し、構造異性体、回轉異性体の存在比やメチル基の内部回轉障壁の大きさなどを明らかにしてきた。しかしながらこれまで観測された炭化水素置換体はすべて飽和炭化水素の系であった。最近になって Lester らのグループが 1,3-diiodo-but-2-ene の光解離生成物と酸素との反応でメチル・ビニル置換クリーギーを生成し、赤外アクション分光法によりそのスペクトルを観測したことを報告している(1)。しかしながら、彼らの実験は CH 伸縮振動の 2 倍音を低分解能で観測したものであり、その構造などについての詳細な結果は得られていない。分子軌道計算により、この分子には 3 kcal/mol までのエネルギー領域に 4 つの構造異性体が存在することが知られている。今回我々は、FTMW 分光法を用いてこの分子種を検出し、4 つの異性体の相対的な生成量を決定することを目指した。

計算) DFT 計算により 4 つの異性体の構造とその相対的なエネルギーが計算されていたが(1)、マイクロ波分光に見合う精度の予測をするため CCSD(T)/cc-pVTZ レベルの計算を行い、回轉定数と相対エネルギーを計算した。また、それぞれの異性体についてメチル基の内部回轉障壁の大きさと双極子モーメントの大きさも計算した。この分子は、分子式 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ と表すことができ、OO とビニル基の相対的な向きにより *trans*-と *cis*-の異性体が、さらに OO と CH_3 の向きによりそれぞれが *syn*-と *anti*-の異性体を持つ。4 つの異性体の計算結果を表 1 に示す。表で見るとおり、このうち図 1 に示す *syn-trans* 異性体が最も安定であり、*syn-cis*、*anti-trans*、*anti-cis* がこの順で高エネルギーの異性体として存在

する。

表 1. メチル・ビニル・クリーギーの 4 つの異性体

		<i>syn-trans</i>	<i>syn-cis</i>	<i>anti-trans</i>	<i>anti-cis</i>
実験) Lester らは 1,3-diiodo-but-2-ene の光解離生成物と O_2 とを反応させてメチル・ビニル・クリーギーを生成した。本実験ではこの親分子と O_2 をアルゴンに希釈した混合気体	ΔE /kcal/mol	0.0	1.86	2.85	2.86
	V_3 / cm^{-1}	680.3	871.2	494.5	279.2
	A /MHz	8716	6573	5574	4792
	B /MHz	2364	2760	2967	3632
	C /MHz	1881	1967	1960	2093
	μ_a /Debye	4.26	3.27	4.44	2.11
	μ_b /Debye	1.14	2.60	1.76	3.59

をパルス放電ノズルで放電して、目的のクリーギー中間体を生成することにした。この親分子には、*Z*-体と *E*-体の二つの異性体が存在し、*Z*-体が約 2 kcal/mol 安定である。今回用いた試料は *Z*-体のものである。Ar 中に 0.2% の O₂ を希釈した試料気体を、液体の (*Z*)-1,3-diiodo-but-2-ene を入れた試料溜に通した後に、パルス放電ノズルから真空チェンバー中に超音速ジェットとして吹き出し、ジェットの噴出に同期してパルス放電を行うことで目的の分子を生成した。それぞれの異性体に対して予測された遷移周波数の前後 500 MHz の領域で、パルス放電をしたスペクトルと放電を切ったスペクトルをそれぞれ観測し、放電生成物の遷移を拾い出した。このようにして観測されたスペクトルから

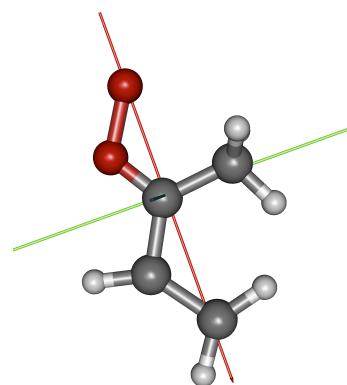


図 1. メチル・ビニル・クリーギー *syn-trans* 異性体の構造

容易に *syn-trans* 異性体のスペクトルを拾い出すことができた。観測したスペクトルの一例を図 2 に示す。それぞれの遷移はメチル基の内部回転により 2 本に分裂していた。図で大きな分裂は、ドップラー分裂によるもので、小さな分裂が内部回転によるものである。この異性体に対しては、12–25 GHz の領域で 30 本の遷移を観測した。

解析と考察 観測した遷移は、XIAM プログラムパッケージ(2)を用いて内部回転を含めて最小自乗解析した。決定した分子定数を表 2 に示す。得られた回転定数は、分子軌道計算の結果と良く一致し、このスペクトルを与えているのが *syn-trans* 異性体であることを確定することができた。また、決定した内部回転障壁の大きさも分子軌道計算の結果と良く一致している。

他の 3 種の構造異性体の同定も試みたが、今回の実験条件ではどれも観測できなかった。反応経路の考察からは、今回用いた (*Z*)-1,3-diiodo-but-2-ene からは *cis*-体は生成するが、*trans*-体は直接には生成しないと考えられる。*trans*-体のみが生成し、*cis*-体が観測されなかった理由は明らかではない。一方、3 kcal/mol ほどエネルギーが高いとはいえ、この試料から *anti*-体も同時に生成しても良いと考えられるが、これも観測されなかった。*syn*-体と *anti*-体の異性化の障壁は 7 kcal/mol 程度ありこの間の緩和は起こりにくいため、*anti-trans* 体が観測されなかったのは、*syn*-体に比べ *anti*-体の生成効率が低いためではないかと考えられる。今回は、*Z*-体の親分子を用いたが、*E*-体を用いた場合に異性体の生成状況に変化があるかどうかは、その生成過程を議論する上で興味深い。

- (1) V. P. Barber, S. Pandit, A. M. Green, N. Trongsiriwat, P. J. Walsh, S. J. Klippensrtein, and M. I. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 10866 (2018).
 (2) H. Hartwig and H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **51**, 923 (1996).

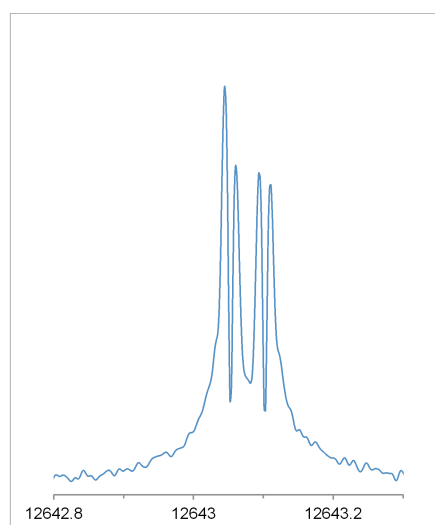


図 2. 観測された 3₀₃-2₀₂ 遷移

表 2. 分子定数 (in MHz)

	Present	<i>ab initio</i>
<i>A</i>	8686.8162(14)	8716
<i>B</i>	2367.9794(4)	2364
<i>C</i>	1882.1355(3)	1881
Δ_J	0.000165(5)	
Δ_{JK}	0.00195(3)	
Δ_K	0.0046(3)	
δ_J	0.000020(3)	
δ_K	0.00127(16)	
V_3	702.8(28) cm ⁻¹	680 cm ⁻¹
<i>F</i>	5.37 cm ⁻¹ (fixed)	
δ	1.402 rad (fixed)	
σ	2.5 kHz	

Takayoshi Amano^a and Kentarou Kawaguchi^b^a*Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91109, USA* ^b*Department of Chemistry, Okayama University, Okayama, Japan*

I. BACKGROUND

In the past several years, Hirano and coworkers published several papers[1–4] in which they advocated that linear molecules in their bending vibrational states look like “bent”. More specifically the “expectation value” of the bending angle as defined in Fig.1 is not zero but takes some finite value. As one consequence, Nagashima *et al.* argued that linear molecules were supposed to possess permanent dipole moments, and calculated the *b*-component of the permanent dipole moment of CO₂ [8].

The purpose of this presentation is to point out their confusing (erroneous) arguments. They utilized a modified theory originally developed by Hougen, Bunker, and Johns [5], and Bunker and Jensen [6, 7] for tri-atomic molecules (in particular for quasi-linear molecules). Their method treats molecular rotation and vibration simultaneously, and applied successfully for CH₂ and other quasi-linear molecules. Hougen, Bunker and Johns formulation was also applied to linear molecules.

II. LINEAR TRIATOMIC MOLECULE

Although the quantum mechanical theory on two-dimensional harmonic oscillators is well known, here we will summarize some important points to clarify the problematic discussions made by Hirano *et al.* To compare the Hirano formulation later, we use the cylindrical coordinates for a degenerate isotropic harmonic oscillator,

$$q_a = Q \cos\phi \quad (1)$$

$$q_b = Q \sin\phi, \quad (2)$$

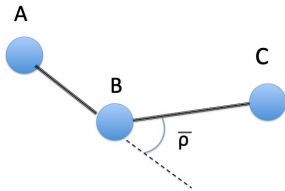


FIG. 1: Definition of the bending angle, $\bar{\rho}$.

where $Q = \sqrt{q_a^2 + q_b^2}$ and $\phi = \tan^{-1}(q_b/q_a)$. The ranges of the variables, Q and ϕ , are $0 \leq Q < \infty$ and $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

In the cylindrical coordinates, the Hamiltonian is given with harmonic approximation as

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial Q} \left(Q \frac{\partial}{\partial Q} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{Q^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{2} k Q^2 \quad (3)$$

The eigenfunction of the Schrödinger equation,

$$\hat{H}\Psi(Q, \phi) = E\Psi(Q, \phi) \quad (4)$$

in terms of Q and ϕ are given by associated Laguerre polynomials and the usual angular part,

$$\Psi(Q, \phi) = N_{v\ell} e^{i\ell\phi} e^{-\frac{\alpha}{2} Q^2} Q^{|\ell|} L_{(v-|\ell|)/2}^{|\ell|}(\alpha Q^2) \quad (5)$$

where $N_{v\ell}$ is the normalization constant, and $\alpha = \sqrt{\mu k/\hbar^2}$. The eigenvalue is given as

$$E = \hbar\omega(v+1) \quad (6)$$

where $\omega = \sqrt{k/\mu}$ and $v - |\ell| = 0, 2, 4, \dots$.

This function is of course equivalent to the linear combination of the products of the eigenfunctions for the harmonic oscillators in the Cartesian coordinate system.

III. FORMULATION BY HIRANO AND COWORKERS

Hirano *et al.* claimed that the variable $\bar{\rho}$ and the angle χ , defined to be the rotation of the molecular plane relative to the “space fixed” coordinates, obey the same wave equation as eq. (3) with harmonic approximation with the potential energy defined as

$$U = \frac{1}{2} f \bar{\rho}^2. \quad (7)$$

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{2\bar{\mu}} \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} \left(\bar{\rho} \frac{\partial}{\partial \bar{\rho}} \right) - \frac{\hbar^2}{2\bar{\mu}} \frac{1}{\bar{\rho}^2} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \frac{1}{2} f \bar{\rho}^2 \quad (8)$$

See eq. (36) in Appendix of Ref. [3]. Note here that we have used a different notation $\bar{\mu}$ instead of μ used by Hirano *et al.*, because this quantity is the moment of inertia associated with $\bar{\rho}$, not the reduced mass. The Hamiltonians given as eq. (3) and as eq. (8) look exactly same. Then they claimed that the eigenfunction should be given the same function obtained by using the

standard cylindrical coordinate formalism, given in eq. (5),

$$\Psi_H(\bar{\rho}, \chi) = N'_{v\ell} e^{i\ell\chi} e^{-\frac{\alpha}{2}\bar{\rho}^2} \bar{\rho}^{|\ell|} L_{(v-|\ell|)/2}^{|\ell|}(\alpha\bar{\rho}^2), \quad (9)$$

where $0 \leq \bar{\rho} \leq \pi$ and $0 \leq \chi \leq 2\pi$. However, we should carefully examine if the function given as eq.(9) is really the eigenfunction for the Schrödinger equation given in eq. (8).

We really have to go back to elementary courses of quantum mechanics. The range of the variable $\bar{\rho}$ is $0 \leq \bar{\rho} \leq \pi$, as given in their papers. Remember that the eigenfunction given in terms of the Laguerre functions given as eq.(5) is obtained by imposing the boundary condition that the function should tend to zero as the variable $Q \rightarrow +\infty$. The range of $\bar{\rho}$ is restricted to $0 \leq \bar{\rho} \leq \pi$. As a quantum mechanical problem, consideration of the range of the variables and the boundary conditions are very important. Therefore the eigenfunction for the standard two-dimensional oscillator given in terms of the Laguerre polynomials cannot be the eigenfunction for the Hamiltonian used by Hirano *et al.* Also the Hirano formulation cannot yield the eigenvalue for the bending vibration correctly. Hirano and coworkers wrote, “the wavefunction values are negligibly small for $Q > \eta$, and hence the size reduction in Q -interval makes no discernible difference.”[2, 3] (Q and η are defined to be $Q = \sqrt{\mu}\bar{\rho}$ and $\eta = \sqrt{\mu}\pi$, respectively.) This statement indicates that they treat the quantum mechanical theory in quite casual fashion. Consequently we should cast doubt on their logic and their claim of “non-linearity of linear molecules”.

Hirano *et al.* made a statement that “Conventionally, the (Q, θ) expressions* are generally used by spectroscopists for a basic treatment of the doubly-degenerate bending motion since these expressions produce the justification for labeling the bending energy states by the quantum numbers v and ℓ .”[3] This

comment on spectroscopists and the quantum theory of doubly degenerate isotropic bending vibrations of linear molecules is hard to accept. Do they believe that their calculation that contradicts the well established quantum mechanical theory is correct? Do they assert that the standard quantum mechanical theory of bending vibrations is incorrect?

* Here the (Q, θ) expression means the formulation with the cylindrical coordinates $Q = \sqrt{q_a^2 + q_b^2}$ and $\theta = \tan^{-1}(q_b/q_a)$.

IV. CONCLUSION

Despite elaborate discussions made by Hirano *et al.*, their claim that linear molecules are (look) bend in the bending vibrational states (including the ground state?) sounds quite puzzling at best. If the potential energy for some molecules has minimum at the linear configuration, the molecules are linear.

We would like to encourage everyone to read, for example, Introduction of ref. [3]. We cite here only the last sentence of the Introduction, “We show that, in terms of averaged bending angle, any linear molecule in any vibrational state will necessarily be observed as being effectively bent. ”Afterward, everyone would understand how different view on the molecular vibrations, in particular, on the bending vibrations of linear molecules they have, and their idea about the bending vibration seems to be worth more critical discussions, or simply ignore it.

Final comment. If we calculate the expectation value of $Q = \sqrt{q_a^2 + q_b^2}$, it yields positive value. The expectation value of the scalar positive physical quantity should be positive. However, it does not mean the molecule is bent. Never attempt to observe the b -component of the permanent dipole of CO₂. [8]

-
- [1] T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, and P. Jensen. *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33–43 (2008).
- [2] T. Hirano and U. Nagashima. *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35–47 (2015).
- [3] T. Hirano, U. Nagashima, and P. Jensen. *J. Mol. Spectrosc.*, **343**, 54–61 (2018).
- [4] T. Hirano, U. Nagashima, and P. Jensen. *J. Mol. Spectrosc.*, **346**, 4–12 (2018).
- [5] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns. *J. Mol.*

- Spectrosc.*, **34**, 136–172 (1970).
- [6] P. Jensen. *Comp. Phys. Rep.*, **1**, 1–55 (1983).
- [7] P. R. Bunker and Per Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Canada, 1998.
- [8] U. Nagashima, H. Li, P. Jensen, and T. Hirano. In *Paper 1E13, The 12th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science (Fukuoka, Japan)*, 2018.

Chirality of Peptide Molecules dedicated to the late Jon T. Hougen

(The Graduate University for Advanced Studies) ○Eizi Hirota

Presented at the 19th Molecular Spectroscopy Symposium
Shizuoka University
26 March 2019

Several new experimental methods such as flash photolysis, lasers, and so on, appeared in 1950's and 60's and generated hitherto-unknown exotic molecules, which led to a new category in molecular structure and spectroscopy for classifying them. Such epoch-making movements in molecular science could be brought about by young bright peoples; they gathered at a few centers of research in the world. Just after getting PhD from Professor Moffitt at Harvard, Jon Hougen joined Gerhard Herzberg (GH)'s group at NRC, Canada in 1960, where he set up theoretical frameworks for molecules newly detected by the GH group, as described in detail in the GH's third volume: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Symbols, notations, classifications, and so on for new molecules were invented by scientists who investigated the new species, and Jon was one of such pioneer peoples. After these brilliant experiences in Ottawa for seven years, he returned to one of the other best molecular spectroscopy centers in the US: National Bureau of Standards (NBS), which is now National Institute of Standards and Technology (NIST), where he spent the rest of his lifetime as a leader in molecular spectroscopy and molecular structure all over the World. His interest has been spread over on most fundamental aspects of molecular sciences, particularly on the couplings between the overall rotation and low-frequency and/or large-amplitude motions like internal rotation, inversion, puckering, and so on.

Jon and his associates at NIST and Yoshiyuki Kawashima, Nobukimi Ohashi, and their collaborators in Japan focused particular attention to molecules which act as the central backbone units in biological systems and related areas, such as those named peptide molecules XC=O-NHY with either X-C and N-Y in *trans* or *cis*. It should be pointed out that the simplest peptide molecule: formamide is planar at the equilibrium, with the lowest-frequency out-of-plane bending mode accompanied by an anomalously large anharmonicity, and is hence achiral, in spite of the fact that it is regarded as a most typical "biological" molecule. In order to obtain chiral systems, we need to extend the molecular skeleton; one example is *N*-acetyl-alanine *N'*-methylamide: $\text{CH}_3\text{CONH-C}(\text{CH}_3)\text{-CONHCH}_3$. We may also link two or more peptide molecules to generate helix chains. See the following paper for more details:

Y. Kawashima, T. Usami, N. Ohashi, R. D. Suenram, J. T. Hougen, and E. Hirota, *Acc. Chem. Res.* **39**, 216-220 (2006).

Infrared Spectra of $\text{CH}_3^+-\text{He}_2$

(Univ. Köln^a, Hiroshima Univ.^b, AIST^c)

Matthias Töpfer, Philipp C. Schmid, Hiroshi Kohguchi,
Koichi M. T. Yamada, Stephan Schlemmer, and Oskar Asvany

In the previous study we reported pure rotational spectra of the cluster ion CH_3^+-He (Me^+He) stored in a cryogenic ion-trap [1], where IR-MW double resonance spectroscopy was employed in combination with the IR photo-dissociation (IRPD) spectroscopy. As a natural extension, we have studied the weakly bound $\text{CH}_3^+-\text{He}_2$ complex (Me^+He_2), which is most likely a symmetric top of D_{3h} symmetry, i.e. $\text{He}-\text{CH}_3^+-\text{He}$. In contrast to CH_3^+-He (Me^+He) of C_{3v} symmetry, the complex has no permanent dipole moment, and therefore we could not apply pure rotational spectroscopy. Therefore, we have examined its ν_3 fundamental band (C–H deg. str.) by the conventional IRPD. Figure 1 shows the infrared spectrum of Me^+He_2 observed for the first time.

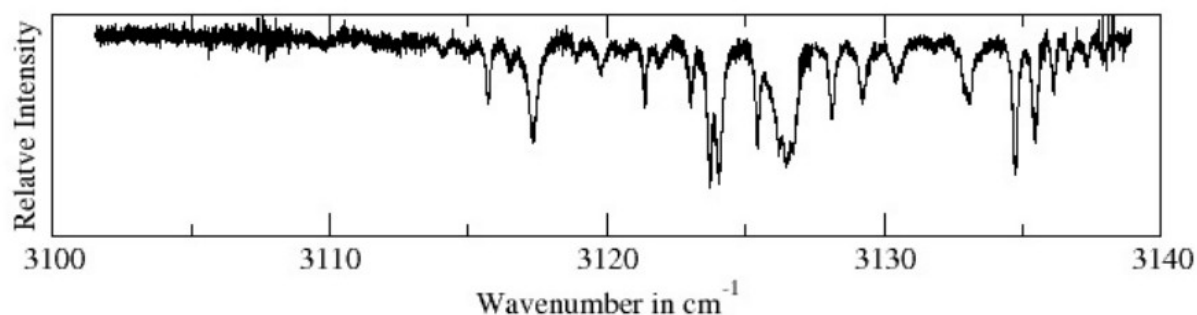


Fig. 1: Infrared spectrum of Me^+He_2 observed by IRPD in the 4K ion trap.

Me^+ ions are created in a storage ion source from methane (CH_4 , 99.9%) by electron impact ionization. By mass-filtering ($m = 15$ u) with a linear quadrupole a pulse of around 20000 ions is guided into the 22-pole ion trap of 22-pole mounted on a closed-cycle 4 K cooler. A few ms before the ion pulse reaches the trap, He buffer gas is injected into the trap housing via a piezo valve, in order to cool the ions by collisions with the buffer gas. During the trapping period (1.7 s) the trapped ions are irradiated by narrow-band cw infrared light, leading to excitation upon resonance and the destruction of the complex within a few ps. Then the ions are mass-filtered for Me^+He_2 ($m = 23$ u) by a second linear quadrupole and counted by a Daly-type detector. The IRPD spectrum is recorded by counting the number of Me^+He_2 complexes as a function of excitation frequency as shown; the resonant absorption of IR photons is seen as a dip in the Me^+He_2 counts.

Although there are a few investigations on Me^+ and Me^+He reported in the literature, both experimentally and computationally, e.g. Refs. [1–4], we could not find any for the

cluster ion Me^+He_2 . In Fig. 2 the vibrational term values so far known, or predicted, are illustrated for Me^+ , Me^+He and Me^+He_2 , where the $\nu_3=1$ term value of Me^+He_2 is that determined in the present work. Assignments and analysis of the spectra were carried out by the program tool, PGOPHER [5]. The serious anomaly found for the $K=1$ levels in the $\nu_3=1$ excited state will be discussed.

	CH_3^+		$\text{CH}_3^+\text{-He}$		$\text{CH}_3^+\text{-He}_2$
ν_3 E'	————— 3108.38	—————	3115.58	—————	3121.76
ν_1 A_1'	————— 2903	—————	2946.39	—————	
ν_4 E'	————— 1370	—————	1361	—————	
ν_2 A_1''	————— 1350	—————	1337	—————	
		ν_r A_1	————— 570	—————	A_1'
		ν_θ E	————— 193	—————	A_1''
				—————	E'
				—————	E''

Fig. 2: Vibrational energy levels of Me^+ , Me^+He and Me^+He_2 are illustrated. The experimental energy term values are given in the right side of the levels in roman, and those predicted by *ab initio* calculations are in italic. The modes ν_r and ν_θ represent the C–He stretching and bending vibration, respectively.

References

- [1] M. Töpfer, T. Salomon, S. Schlemmer, O. Dopfer, H. Kohguchi, K. Yamada, and O. Asvany, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 143001 (2018).
- [2] R. V. Olkhov, S. A. Nizkorodov, and O. Dopfer, *J. Chem. Phys.* **110**, 9527 (1999).
- [3] M. W. Crofton, M. Jagod, B. D. Rehfuss, W. A. Kreiner, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **88**, 666 (1988).
- [4] D. J. DeFrees and A. D. Mlean, *J. Chem. Phys.* **82**, 333 (1985).
- [5] M. Western, “PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **186**, 221 (2017).

アンモニア反転運動の実空間観測に向けて (東工大理) ○上野一樹・水瀬賢太・大島康裕

Toward spatio-temporal observation of ammonia inversion motion
(Tokyo Institute of Technology) Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【Abstract】

The inversion motion of ammonia is one of the most recognized large-amplitude molecular vibrations. We are developing a new experimental setup to track the spatio-temporal propagation of the ammonia inversion. Here, state-selected molecular samples will be interacted with microwave radiation resonant with the inversion doubling transition, to create a wave packet for inversion vibration. Then, time resolved Coulomb explosion ion-imaging will be adopted to probe real-space configuration of ammonia molecules. A Stark deflector will be implemented to realize state selection by an inhomogeneous electric field. We performed Monte Carlo simulation for trajectories of molecules in the inhomogeneous field to check the performance of the deflector.

【序論】

アンモニアの傘反転運動は、MASER にも利用されている重要な運動であり [1]、物理化学の標準的な教科書にも紹介されている [2]。しかしながら、反転振動を実空間で観測することは今のところ実現されていない。分子運動を実空間で測定する手法としてイオンイメージング法がある。クーロン爆発を利用した手法では、多価イオン化して生じるフラグメントイオンの空間分布を測定する。この空間分布にはイオン化する瞬間の対象分子の核配置が反映されており、もっぱら空間中での分子の配向や配列の観測に適用されてきた [3]。一方、クーロン爆発イメージングを分子振動の観測に適用した例は極めて限られている [4]。我々は、アンモニアの傘反転振動は分子の向きが反転するのでイオンイメージング観測が適用可能であることに着目し、反転振動の時空間観測に向け、実験装置の開発に取り組んでいる。ここではその概念を紹介する。

【理論】

図1は、アンモニアの反転振動に対するポテンシャルとエネルギー準位の模式図である。アンモニアの反転振動の固有状態は、対称な波動関数 $|+\rangle$ と反対称な波動関数 $|-\rangle$ がペアを作っている。対称・反対称の最低準位は 0.8 cm^{-1} のエネルギー差をもつ。共鳴するマイクロ波を照射することで、この2つの準位をコヒーレントに結合し、波束を生成することができる。振動波束は、時間発展に応じて左($|L\rangle$)と右($|R\rangle$)のどちらかを向く配置に対応する。ただし、極低温の条件下でも $|+\rangle$ と $|-\rangle$ はほぼ同程度存在しており、その混合状態にマイクロ波を照射しても $|L\rangle$ と $|R\rangle$ は同程度存在することになり、全体として $|L\rangle \rightleftharpoons |R\rangle$ の時間発展を観測することができない。よって、マイクロ波照射前に $|+\rangle$ もしくは $|-\rangle$ のどちらか一方の準位のみを選別しておく必要がある。

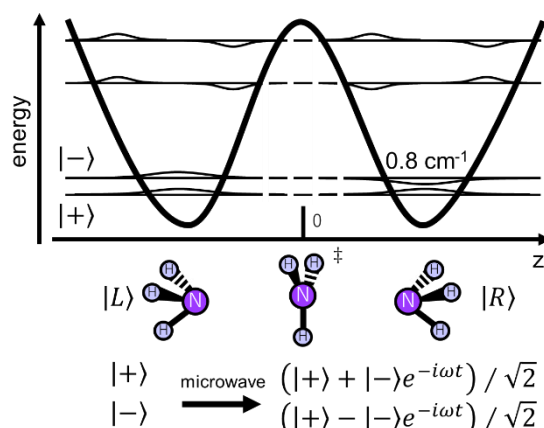


図1 アンモニア反転振動準位の模式図

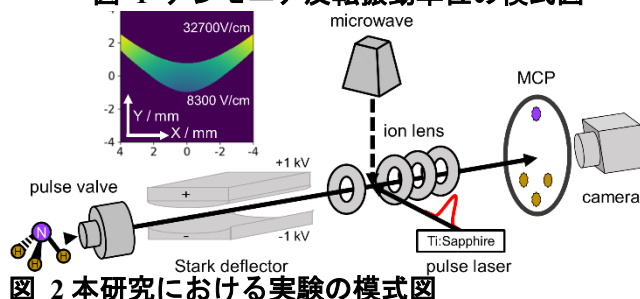


図2 本研究における実験の模式図

【実験計画】

図2は実験の模式図である。アンモニアは超音速ジェットにて振動・回転温度を冷却した分子線として導入する。極低温でも存在する反転振動状態のペアは、Stark deflector と呼ばれる電極を通過させることで選別する。図2左上に、電極の断面と電極間の電場を示す[5]。この不均一電場中を通過したアンモニアは、シュタルク効果により電場が強い部分に集まる量子状態と、弱い部分に集まる量子状態に空間的に分離される。

量子状態を分離したアンモニアに対して、ポンププローブ実験を行う予定である。励起光にはマイクロ波を用いて2つの状態をカップルし、反転振動波束を生成させる。観測光にはフェムト秒パルスレーザーを用いてクーロン爆発イオン化を起こし、生じたフラグメントイオンの空間分布を画像観測する。画像からクーロン爆発した際に生じる窒素や水素のフラグメントイオンの速度ベクトルを算出し、その時間変化を追跡することにより、反転振動の実空間イメージングを実現する。

【不均一電場による量子状態選別のシミュレーション】

不均一電場通過後、アンモニアの量子状態は双極子モーメントの向きに対応して空間的に分離する。電場方向に双極子が向いている量子状態は電場が強い空間に集まり、電場と逆向きに双極子が向いている量子状態は電場が弱い空間に集まる。

図3に、不均一電場をアンモニアが通過する際の飛行軌道に対するシミュレーションの結果を示す。deflectorの長さは15 cm、電圧は±1 kVとした。アンモニアは断熱冷却されるとして、回転の量子数 J が1以下の状態に対してシミュレーションを行った。分子の速度は660 m/sとし、バルブから放出された後はスキマー1、スリット、deflector、スキマー2の順に通過して観測領域に至る。観測はバルブから0.6 m離れた部分で行うこととして、その際の断面図も示した。この結果から、数 kV の電場をかければ $|+\rangle$ と $|-\rangle$ の量子状態が十分に分離可能であると結論できる。

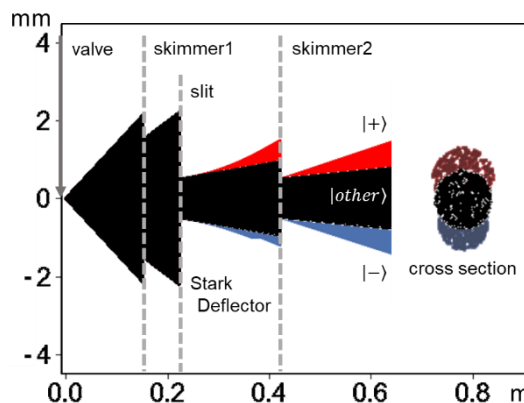


図3 Stark deflector 内でのアンモニアの飛行軌道シミュレーション

【マイクロ波電場の均一性についての考察】

アンモニアの反転振動に共鳴するマイクロ波を照射すると、マイクロ波の電場にしがたってアンモニアの双極子モーメントが揃う。マイクロ波の電場は、イオンイメージング用の電極で回折・反射され均一性が乱される可能性がある。現在、マイクロ波電場の均一性を見積もるための数値計算を行っている。

【結論】

アンモニアの傘反転振動の観測を達成するため、不均一電場中のアンモニアの量子状態選別についてシミュレーションを行い、分離可能であることが示された。今後、マイクロ波をどのように導入するかについて検討を行うとともに Stark deflector の制作と試験を行う。

【参考文献】

- [1] Gordon, J. P., Zeiger, H. J. & Townes, C. H. *Phys. Rev.* **99**, 1264 (1955).
- [2] R. P. Feynman, R. B. Leighton, & M. Sands, *Lectures on Physics. Volume 3, Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing (1965).
- [3] 上野 一樹、水瀬 賢太、大島 康裕：「イオンイメージング実験をもとにした分子回転波束の再構築」第11回 分子科学討論会 2A08 (2017).
- [4] Hansen, J. L. et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 1 (2012).
- [5] You, H. S. et al. *J. Phys. Chem. A* **122**, 1194 (2018).

光コムによる単一モード Ti:Sapphire レーザーの周波数制御

(福岡大理^a, 電通大^b, 神戸大分子フォト^c, 京大院理^d)

○御園雅俊^a・山崎翔^a・西山明子^b・笠原俊二^c・馬場正昭^d

Frequency Control of a Single Mode Ti:Sapphire Laser by an Optical Comb

(Fukuoka Univ.^a, Univ. of Electro-Communications^b, Kobe Univ.^c, Kyoto Univ.^d)

M. Misono^a, S. Yamasaki^a, A. Nishiyama^b, S. Kasahara^c, and M. Baba^d

We have been studied the dynamics of polyatomic molecules by high-resolution spectroscopy with a supersonic molecular beam or by Doppler-free two-photon absorption spectroscopy. In these spectroscopies, the determination of the frequency axis is a crucial issue. In this study, we developed a frequency control system of a CW single mode Ti:Sapphire laser with reference to an Er-doped fiber optical frequency comb.

【はじめに】

我々は超音速分子線分光法やドップラーフリー二光子吸収分光法などを用いて、多原子分子の高分解能分光を行ってきた。これまでに、ベンゼンやナフタレンなどの小さい芳香族化合物の高分解能スペクトルを測定し、これらの解析を行った。現在は、9-メチルアントラセン、1,2-ベンズアントラセン、ペリレンなどの多環芳香族炭化水素の高分解能分光計測を進めている。このような分光計測においては、分子の遷移周波数を精密に決定することが重要である。今回は、Er ドープファイバー光周波数コム (Er コム) を基準として、連続発振の単一モードチタンサファイアレーザー (Ti:S) の周波数を制御するシステムの開発を行ったので報告する。

【動作原理】

光周波数コムは 10^5 から 10^6 本のモードが一定間隔に並んだスペクトルをもつ。モード間隔 f_{rep} とキャリア-エンベロープオフセット周波数 f_{CEO} をもちいると、 n 番目のモードの周波数は $nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$ と表せる。また、周波数 f_{laser} の単一モードレーザー出力光を、駆動周波数 f_{AOM} の音響光学周波数シフター (Acousto-Optic Frequency Shifter, AOFS) に通して周波数をシフトさせる。この際には、光の経路が変化しないようにダブルパス構成とする。光周波数コムの出力光と AOFS の出力光を重ね合わせてフォトダイオードで強度を測定するとビートが観測される。このビートの周波数を f_{beat} とする。これらの周波数の間には次の関係が成り立つ。

$$f_{\text{laser}} + 2f_{\text{AOM}} = (nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}) + f_{\text{beat}}$$

f_{rep} と f_{CEO} を Cs 原子時計等の基準周波数にロックすると、光周波数コムのモード周波数 $nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$ は一定となる。さらに、 f_{beat} が一定となるように制御すると、この式の右辺は一定となる。したがって、 f_{AOM} を変化させると、 f_{laser} は f_{AOM} の変化と反対の向きに 2 倍の大ききで変化することになるので、 f_{AOM} によって f_{laser} を制御できることがわかる。

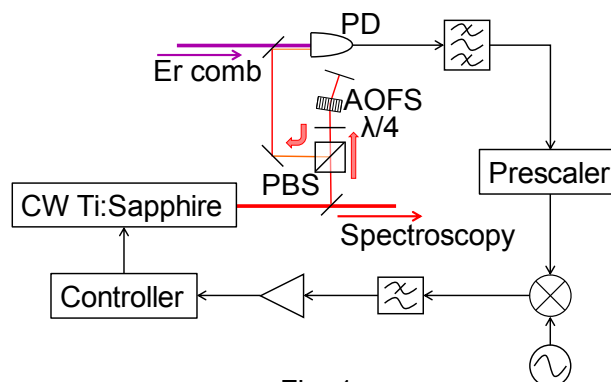


Fig. 1

【実験システム】

今回の実験システムを Fig. 1 に示す。本研究では、Er コムの f_{rep} (~ 68.4 MHz) と f_{CEO} (~ 17.1 MHz) を、GPS 衛星に搭載された Cs 原子時計からの基準信号にロックした。また、Ti:S 出力光の一部を分岐し、ダブルパス構成の AOFS に通して周波数をシフトさせた。この光を Er コムの出力光と重ねて f_{beat} を測定した。測定された f_{beat} をプリスケラーで 129 分周し、信号発生器の出力に位相同期するように Ti:S のコントローラーに帰還した。

【結果】

動作を実証した結果を図 2 に示す。Ti:S 出力光の波数は約 13264.5 cm^{-1} であり、約 1442 s の間に約 2.664 GHz の光周波数範囲の掃引を行った。この図の横軸は上記の方法によって校正したものである。上段に f_{AOM} 、中段に f_{beat} 、下段に共焦点型ファブリー・ペロー光共振器の透過光強度を示す。 f_{AOM} を減少させることにより、 f_{laser} を小さな値から大きな値へと掃引することに成功した。使用した AOFS の出力周波数範囲は 220 MHz から 320 MHz までであるため、今回の測定においては、 f_{AOM} を減少させて 252.9 MHz に達するたびに $f_{\text{rep}}/2 = 34.2$ MHz を加えた。これによって、基準とするコムのモードを、隣のモードへと移動させることができる。

現在我々は、このシステムと分子線分光装置を利用して、多環芳香族炭化水素の高分解能スペクトルの測定を試みている。

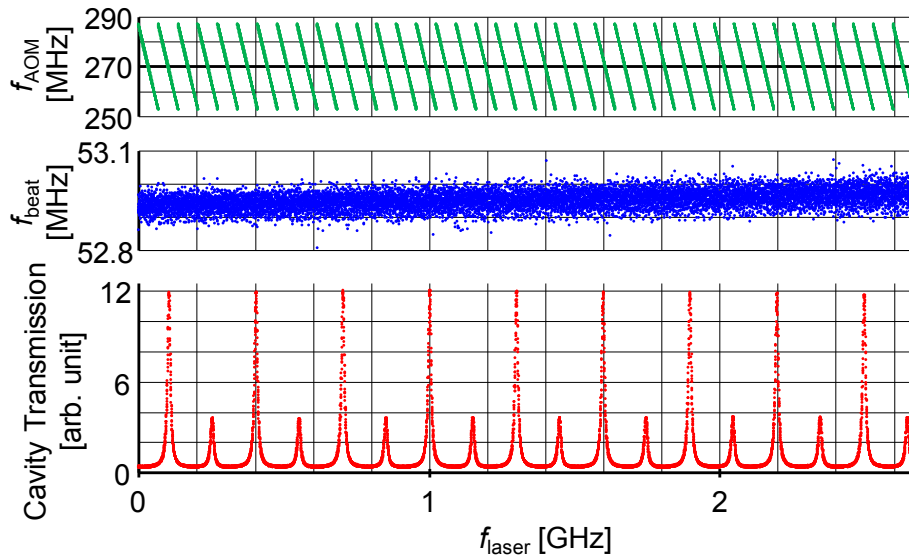


Fig. 2

高速広帯域分光に向けた分散素子を用いた光コム分光計

A dispersive direct frequency comb spectrometer
for rapid and broadband spectroscopy

(JILA^a, Canon Inc.^b) Kana Iwakuni^a, Thinh Q. Bui^a,
Justin F. Nidermeyer^a, Takashi Sukegawa^b, Jun Ye^a

We have developed a new dispersive direct frequency comb spectrometer with an immersion grating in the long-wave infrared region of 8–10 μm . Owing to the high resolving power of the immersion grating, we achieved the frequency resolution of 460 MHz, the highest resolution in this wavelength region with a dispersive spectrometer. This spectrometer enables us to do precise spectroscopy of transient and large molecules in the long mid-infrared region.

【序論】光コムを分光計の光源として使う「光コム直接分光」は、短時間で広帯域スペクトルを高分解能で観察できることから、近年非常に盛んに研究されている。光コム直接分光を実現する上での技術的な問題点は、繰り返し周波数 100 MHz 程度で数 10 THz にわたるコムスペクトルをいかに高分解能に観察するか、である。それを実現する方法として、フーリエ分光、デュアルコム分光、Virtually Imaged Phase Array (VIPA) など分散素子を用いた分光法が考案されてきた。分散素子を用いた分光法は、高速に広帯域スペクトルを取得することを得意とし、10 μs でスペクトルを観察することができる [1, 2]。

本研究では、中赤外領域の長波長側で分散素子を用いた新しい分光計を開発した。この波長域には基礎物理や大気解析に重要な分子が存在し、開発した分光計はこれらの精密分光を可能にする。

【実験】図 1 (a) は本研究で開発したイメージン分光計の概念図を示す。光源には波長同調範囲 8–10 μm 、出力パワー約 100 mW を持つ光コムを用いる [3]。光源の出力はレンズペアでビーム径が拡大されたのち、イメージン回折格子に入射する。図 1 (b) はイメージン回折格子の写真を示す。横から見ると、直角三角形の形をしており、その斜辺に回折格子が加工してある。光は図中の矢印の方向から入射し、回折光は逆向きの方向に出力される。イメージン回折格子では、材料として用いる物質中での回折を利用するため、その屈折率分だけ位相差が増幅される。また、ブレイズ角が大きいので、実効的なビーム径がその分大きくなる。これらの効果により、イメージン回折格子では通常の反射型回折格子に比べ、約 100 倍高い分解能が得られる。さらに、イメージン回折格子の利点として、VIPA に比べてスループットが 2 倍以上高いことが挙げられる。本研究では、Ge イメージン回折格子を用い、その屈折率は 4、ピッチは 476 μm 、ブレイズ角は 75° である。イメージン回折格子のフリースペクトラルレンジ (FSR) は約 20 nm で、光コムのスペクトル帯域の 1/10 程度である。イメージン回折格子の出力は、複数の高次回折光が空間的に重なっている。そのため、分散方向がイメージン回折格子と直交するように反射型回折格子を挿入し、光コムのスペクトルを 2 次元的に分散させることで、光コムのスペクトル全体を観察する。反射型回折格子の 1 次回折光をイメージングレンズで集光し、赤外カメラで結像する。

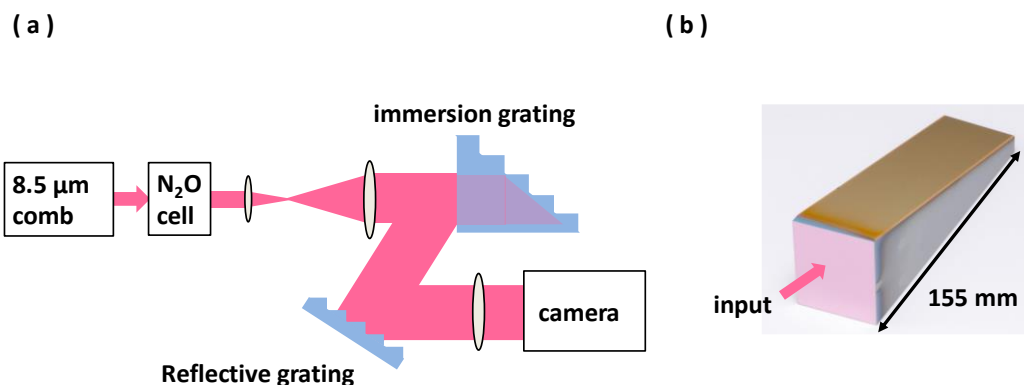


図1 実験系の概念図。(a)イマージョン分光計のセットアップ概念図。(b)イマージョン回折格子の写真。

【結果】図2は観察した2次元イメージである。縦軸はイマージョン回折格子の分散方向、横軸は反射型回折格子の分散方向を示す。光コムの繰り返し周波数110 MHzに対し、イマージョン回折格子の分解能が低いので、コムモードは分離されずに線状に見える。黒点は図1(a)のガスセルに封入したN₂O分子の吸収を示す。2次元イメージで観測される吸収線のパターンからイマージョン回折格子のFSRを見積もり、スペクトルを得た。本研究では、様々な試料圧力下で線幅を測定し、イマージョン回折格子の周波数分解能を測定した。ビーム直径が34 mmのとき、分解能460 MHzが得られ、これはこの波長域での分散系分光計としては最高性能である。さらに、コムモードを光共振器でフィルタリングすることで実効的な繰り返し周波数を2 GHzまで大きくし、コムモードが分離した2次元イメージの取得にも成功した。

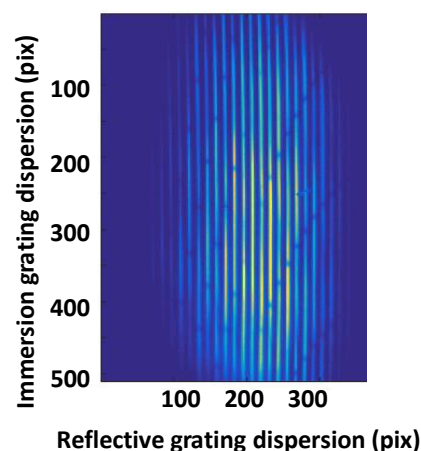


図2 取得したN₂O吸収線を含む2次元イメージ。

【まとめ】本研究では、イマージョン回折格子を用いた光コム分光計を波長8–10 μm帯で開発した。この波長域で最も高い周波数分解能を実現した。この分光計は、中赤外領域の長波長側での精密コム分光を可能にする。例えば、構造異性体のリアルタイムの精密分光や、冷却技術と組み合わせで質量の大きな分子の精密分光の実現が期待される[4]。

【参考文献】

- [1] B. J. Bjork, T. Q. Bui, O. H. Heckl, P. B. Changala, B. Spaun, P. Heu, D. Follman, C. Deutsch, G. D. Cole, M. Aspelmeyer, M. Okumura, and J. Ye, *Science* **354**, 444-448 (2016).
- [2] T. Q. Bui, B. J. Bjork, P. B. Changala, T. L. Nguyen, J. F. Stanton, M. Okumura, and J. Ye, *Sci. Adv.* **4**, 4777 (2018).
- [3] K. Iwakuni, G. Porat, T. Q. Bui, B. J. Bjork, S. B. Schoun, O. H. Heckl, M. E. Fermann, and J. Ye, *Appl. Phys. B* **124**, 128 (2018).
- [4] P. Bryan Changala, M. L. Weichman, K. F. Lee, M. E. Fermann, J. Ye, *Science* **363**, 49 (2019).

量子カスケードレーザとレーザ分光応用

(浜松ホトニクス株式会社) ○秋草直大・枝村忠孝

Quantum cascade lasers and spectroscopic applications
(Hamamatsu Photonics K.K.) Naota Akikusa and Tadatoka Edamura

Mid-infrared quantum cascade laser (QCL) and its spectroscopic applications are reviewed. Commercialization of QCL in industries supports the cutting-edge scientific technology of extensive research such as molecular spectroscopy. It contributes greatly to the future development of the optical science.

[序論] 中赤外レーザの量子カスケードレーザ (QCL) は、微量ガス計測用に実用化され 10 年が経過している⁽¹⁾。分子分光など学術分野への応用は、通常の半導体レーザよりも狭いレーザ線幅が実証^{(2),(3)}されていたにも関わらず、高精度の周辺機器などの商用化を待たねばならない状況が続いていた。ここ数年で周辺機器の商用化が進み、絶対周波数計測や光コムなどの実証例が報告され始めている。最新の QCL の開発動向や分光応用について概説する。

[特徴] 量子カスケードレーザは、中赤外 (4 μm ~10 μm) からテラヘルツ領域までの広い波長範囲で設計可能な半導体レーザである。多重量子井戸中に形成されるサブバンド間の発光電子遷移を利用したユニポーラな半導体レーザであり、正孔-電子対の再結合によりキャリア (電子) は消滅しないなど、レーザダイオード (Laser diode; LD) とは、発振原理が全く異なっている。量子カスケードレーザの活性層領域は、活性層が多段 (通常、30~50 段) にカスケード結合された構造を持ち “カスケード” レーザと呼ばれる所以となっている。

[応用例] 近赤外から約 3 μm までの短中赤外に制限されていたサブドップラー分光⁽⁴⁾、光コムへの同調⁽⁵⁾などの分光技術が、4 μm 以上の中間赤外にも展開されは始めている。我々とイタリア国立光学研究所 (CNR-INO) は、過飽和吸収キャビティリングダウン分光法 (saturated-absorption cavity ring-down spectroscopy; SCAR) により検出限界 5 ppq (pars per quadrillion) の大気中の放射性同位体炭素 $^{14}\text{CO}_2$ の計測に成功している⁽⁶⁾。

[今後] 中赤外帯の量子カスケードレーザのみならず、利得帯域が 1 μm を超える QCL ゲイン素子と MEMS 回折格子を用いた外部共振器型・波長掃引量子カスケードレーザの製品化⁽⁷⁾や、室温テラヘルツ差周波 QCL の開発に世界で初めて成功⁽⁸⁾している。QCL の発振波長域の拡大や高機能化に伴って、近赤外帯で実証されてきたレーザ分光技術の適用がいつそう進むであろう。中赤外帯の分子分光研究の動向や求められる性能について、議論できれば幸いである。

(1) 秋草直大, ほか: *OPTRONICS* 7 (2017) 92.

(2) S. Bartalini, et. al.: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 083904.

(3) S. Bartalini, et. al.: *Opt. Express.* 19 (2011) 17996.

(4) I. Galli, et. al.: *Opt. Lett.* 37 (2012) 4811.

(5) I. Galli, et. al.: *Opt. Lett.* 39 (2014) 5050.

(6) I. Galli, et. al.: *Optica* 3 (2016) 385.

(7) 枝村忠孝, ほか: *光アライアンス* 5 (2018) 6.

(8) K. Fujita, et. al.: *Nanophotonics* 7 (2017) 1795.

Ar マトリックスにおけるイソプレンを含む分子錯体の赤外分光と光反応 (産総研) ○伊藤文之

IR spectroscopy and photochemical study of isoprene-related species in Ar matrix
(AIST) Fumiyuki Ito

The interaction of isoprene and oxidant molecules (such as O_3) has been studied in an Ar matrix at cryogenic temperature by using FTIR spectroscopy. Subsequent laser irradiation after co-deposition of the two premixed samples results in the formation of photoproducts, and their identification with the aid of quantum chemical calculations will be presented.

【序】イソプレンは植物の光合成の副産物として産出される揮発性物質であり、対流圏に存在する有機分子としてはメタンに次いで多い。この分子は共役二重結合を持つため、種々の酸化物 (OH , O_3 , NO_3 等) の付加反応を経て 2 次エアロゾル (SOA) を生成し、吸収・散乱を介し大気の輻射バランスに大きな影響を与えていると考えられる。室温付近でのこれらの化学反応については、フローセルやチャンバー実験により非常に多くの研究がなされているが、低温マトリックスでの反応については報告例が無い。我々は Ar マトリックスにおいて、イソプレンと酸化物の相互作用と光反応性について研究を行っており、ここではその予備的な実験結果等について報告する。

【実験】実験は主にイソプレンとオゾンについて行った。オゾンはオゾナイザーで発生させた後真空蒸留し、ガラス容器中で Ar により希釈し予混合気体を調整した。イソプレン/Ar とオゾン/Ar の試料気体を 2 つのパルスバルブで冷却 CsI 基板に吹き付け、マトリックス単離されたサンプルの赤外スペクトルを FTIR (JASCO FT/IR-6100) で測定した。吹き付け後、レーザー照射前後の差スペクトルを算出することで、光反応生成物の検出を行った。レーザーは可視域のパルスレーザー (Nd:YAG SH@532nm, Ti-S@780nm) 及び CW 半導体レーザー (670nm) を用いた。

【結果と考察】図 1 に指紋領域のサンプルスペクトルおよび光照射後の差スペクトルを示す。基板温度 30K 以下ではイソプレンとオゾンの共存による酸化反応は観測されず、イソプレンとオゾンの反応は活性化障壁を持つことがわかる。また、光照射によるイソプレンとオゾンの吸収減少から、光反応はイソプレン : オゾン = 1:1 で生じる事、及び生成物のピークは 1740cm^{-1} 付近に一つだけ現れる事が確かめられた。また、生成物は収率以外レーザー波長に依存しなかった。既存の Ar マトリックス中のスペクトルとの比較から、このピークをホルムアルデヒドの $C=O$ 伸縮振動バンド (ν_2) と帰属することができた。他の不安定中間体について、複数の候補分子のスペクトルサーチ及び量子化学計算による予測を行ったが、対応する吸収は観測できなかった。

吹き付けに伴う吸収スペクトルの変化と光反応の化学量論性から、イソプレンとオゾンの間に電荷移動 (CT) 錯体が生成している可能性があるため、その構造について DFT 計算による検討を行った。図 2 に bpw91/aug-cc-pVTZ レベルの計算で得られた CT 錯体の安定異性体を示す。

どちらも 600cm^{-1} 以上の安定化エネルギーを持ち、マトリックス中で安定に共存できると考えられる。フロンティア軌道の解析から、これらはいずれもイソプレンの HOMO からオゾンの LUMO への CT で安定化している事がわかった。また、TD-DFT 計算からは2つの異性体共に可視域に CT バンドを示すことが予測され、ホルムアルデヒドの収率の波長依存性 ($532\sim 670\gg 780\text{nm}$) とも良い対応を示している。現在、これらの CT バンドの可視～近赤外における直接観測を試みている。

図 1

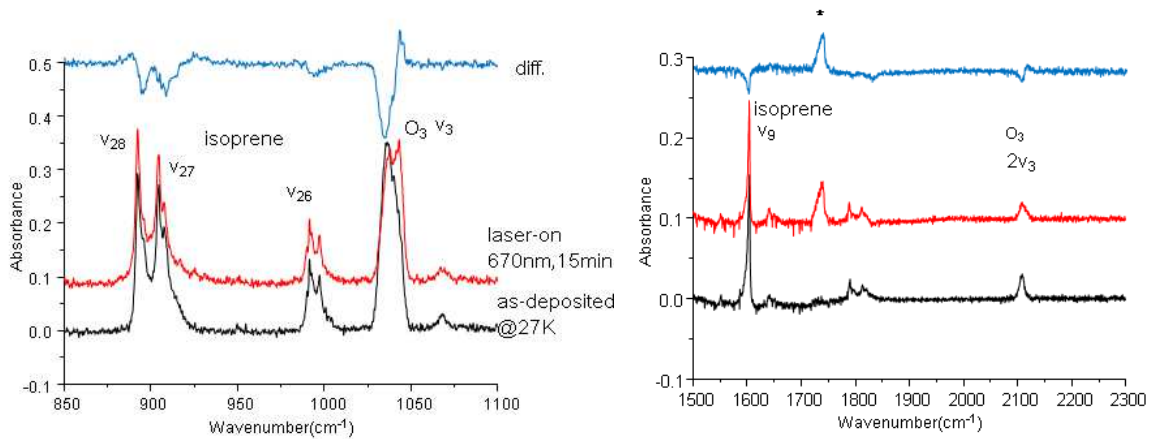


図 2

Stable isomers of isoprene- O_3 complexes

isoprene- O_3 $\pi(1)$



$\Delta E = 637\text{ cm}^{-1}$

isoprene- O_3 $\pi(2)$



$\Delta E = 770\text{ cm}^{-1}$

L16

Absolute intensities and photolytic behaviour of methyl mercaptan (HS-CH_3), ethyl mercaptan ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_3$) and dimethyl sulfide ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) in solid Ar and in CO

(Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences. ^{a)} J. Zapala^a, M. Gronowski^a, T. Custer^a
Contact: jzapala@ichf.edu.pl

This work is an experimental study of $\text{HS-CH}_2\text{CH}_3$, HS-CH_3 and $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ for astrophysical use. All belong to the family of astrochemical COMs (Complex Organic Molecules). Both mercaptans have been already detected in interstellar medium.

Although IR spectra of all of these molecules in noble gas ices is already known, no absolute intensities have been reported. Also, such molecules are thought to be born in interstellar ices consisting of large amounts of CO, yet no studies have been made in CO ices.

Compounds were suspended in carbon monoxide (CO) and in argon (Ar) matrixes at 6K. From interference fringes in IR spectra, matrix thicknesses were calculated and from these thicknesses, absolute intensities values for each vibration in both environments were estimated.

Deposited matrixes were exposed to UV radiation using an ArF excimer laser (194nm) and hydrogen lamp (121nm) in separate experiments for each combination of compound / medium. Photolytic products were similar and consisted of large amounts of CH_4 , CS and (with exception of ethanethiol) $\text{CH}_2\text{=S}$ as well as smaller amounts of other C_xS_y species. Additionally, small amounts of ethane, ethene and ethyne could be distinguished in the argon spectra.

As a last step of sample processing, thermal annealing at 25K was introduced for each compound/medium/light-source combination. The emission originating from sulphur recombination was observed between 12K and 20K.

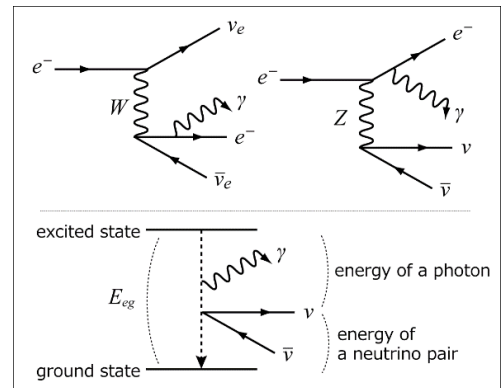
固体パラ水素のコヒーレント振動二光子遷移 (岡山大基礎研) O宮本祐樹・SPANコラボレーション

Coherent vibrational two-photon transitions of solid parahydrogen

(Okayama Univ.) Yuki Miyamoto for the SPAN collaboration

miyamo-y@okayama-u.ac.jp

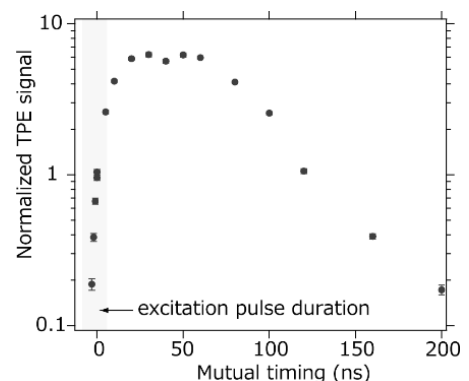
We, the SPAN (SPectroscopy of AtomIc NeutrInos) collaboration, have proposed to study extremely rare processes involving neutrinos. The processes are called "Radiative Emission of Neutrino Pair (RENP)". In the RENP processes, an excited atom or molecule decays to its ground state by emitting one photon and a pair of neutrinos simultaneously. Examples of Feynman diagrams and a schematic energy diagram of the RENP are shown in the figure to the right. It is relatively easy to observe the



photons, which contain rich information of the neutrino pairs, although almost impossible to observe the neutrino pairs. The unknown neutrino properties such as their absolute masses, mass type (Dirac or Majorana), and CP-violating phases can be investigated by observing spectra of the photons. It is a common practice to prepare a vast number of targets for observing rare phenomena. However, gathering tons of excited atoms/molecules is unrealistic. We have planned to amplify the RENP rate by taking advantage of collective interactions.

Collective interactions between atoms mediated by photons has shown a variety of interesting and useful phenomena. Among them, constructive interference effects can be quite useful for observing rare phenomena because its resultant rate become proportional to the square of the number of excited particles and can be very large.

As a first step of the project, we have experimentally investigated the coherence amplification of QED processes emitting plural photons, which are analogies to the RENP processes emitting plural particles. I would like to present our recent results on coherent vibrational two-photon transitions (two-photon emission and anti-Stokes scattering) from solid parahydrogen. Vibrational decoherence time of the solid parahydrogen is longer than that of usual solids due to its quantum nature. It is found that emission intensity in the solid increases even after excitation pulses pass through the solid completely. We also found that this "coherence feeding" effect depends on the geometry of excitation. The recent experimental results will be reported although its physical origin is still unclear.



高分解能赤外分光によるドーパント誘起の固体パラ水素 $Q_1(0)$ および サテライトピークの線形と帰属

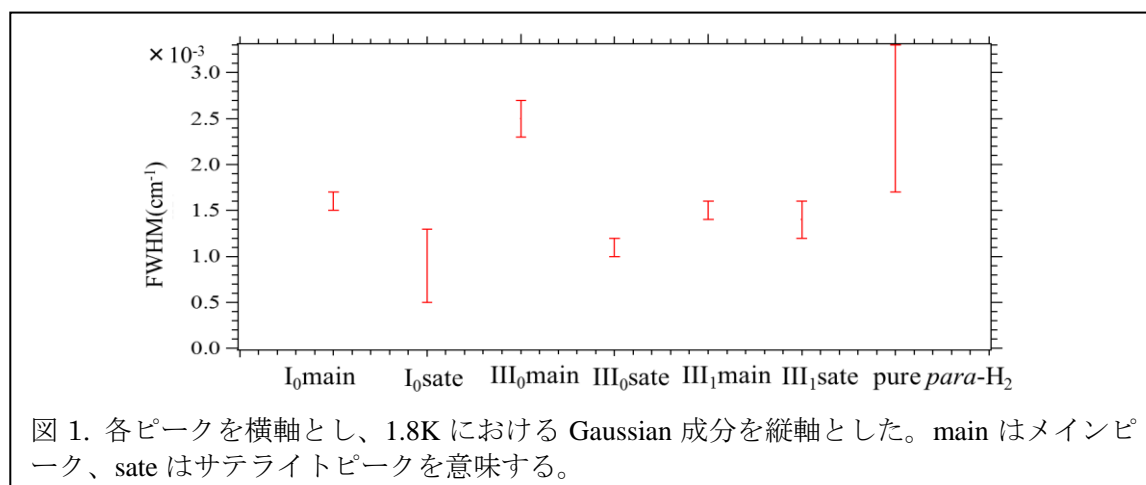
(東工大理^a) ○中井川晃^a・金森英人^a

Line shape and assignment of dopant-induced $Q_1(0)$ and its satellite lines of solid parahydrogen by high resolution IR laser spectroscopy
(Tokyo Tech.^a) Akira Nakaigawa^a, Hideto Kanamori^b

We are interested in how a dopant affects on the spectral line shape of vibrational transition of *para*- H_2 in the crystal. Gaussian and Lorentzian components in the line profile and the spectral frequency may depend on the number and position of *ortho*- H_2 around the dopant. The temperature dependence in the line profile and peak position is another subject of our research. This time we present some results about $Q_1(0)$ transition of *para*- H_2 around the point defect of CH_3F doped in a *para*- H_2 crystal at the temperature around 1K.

【序】パラ水素結晶中のパラ水素分子やドーパされた分子の吸収スペクトルの線形は均一な幅を持つ Lorentzian 成分と不均一な幅を持つ Gaussian 成分が合成された形をしている。これらの成分は温度の変化に対し、Gaussian 成分は変化しない一方で Lorentzian 成分は温度の 4 乗に比例して増加するという結果が報告されている[1]。本研究においては、不純物としてドーパされた CH_3F によって誘起されたパラ水素の振動遷移のスペクトル線幅と周波数シフトを通して、点欠陥の局所的な物理情報を引き出すことを目的としている。今回は CH_3F の最近接格子サイトおよび第 2 近接サイトに入るオルト水素の個数によって、パラ水素のスペクトル線がどのように影響を受けるかを測定し、 CH_3F をドーパしていない場合のスペクトルとどのように異なる振る舞いを示すかを調べた。また先行研究[2]において、温度が変化した際にはスペクトル線幅だけでなく、ピークの位置も変化することが報告されているので、不純物近傍にあるパラ水素の遷移周波数の温度依存性についても調べることにした。

【実験】 CH_3F をドーパしたに出現するパラ水素の $Q_1(0)$ 遷移を高分解能で観測するために、2.4 ミクロンの DFB レーザーを用いた吸収分光を行った。 CH_3F によって誘起されたパラ水素のピークは最近接サイトにあるオルト水素の数に応じて異なる位置に複数本出現する。さらにそれぞれのピークの近傍にはサテライトピークがシリーズで存在する[3]。



今回はこれらのピークに対して、NH₃分子の赤外スペクトルを周波数標準とする絶対周波数測定とスペクトル線形の温度依存性を1.8から4.3Kの範囲で測定した。

【結果と考察】①ピークの線形

図1に各ピークの1.8KでのGaussian幅をまとめて示した。いずれのピークも、50MHz前後のほぼ同じ値を取り、メインやサテライトで大きな差がないことが分かった。参照値としてCH₃Fをドープしていない時の結果を図中右端に示したが、これとも大きな差が無いことから、Gaussian幅は不純物の存在に因るものではなく、結晶の単結晶としての不均一性に起因することを示唆している。

図2にメインピークの全スペクトル線幅の温度依存性の結果を示す。全線幅については、純粋なパラ水素の結果とは定数倍の差があるものの、温度の4乗に依存するとした先行研究の結果と一致している。このことは、パラ水素の線幅の温度依存性を決定する物理過程において、CH₃Fは敏感性を増大させるものの、本質的な違いはないと考えられる。

②ピークのシフト

図3にメインピークの遷移周波数について、3.0, 4.3Kでの値を1.8Kからのシフトとして示した。点数は少ないが直線的に増加する傾向は、参照データとして示した、CH₃Fがドープされていない先行研究の結果とは定性的な違いがあるように見られる。

③サテライトピークの帰属と線形

観測された一部のサテライトピークについてはCH₃Fのν₃バンドで観測されたサテライトピーク[4]とのポンププローブ実験によるスペクトル強度変化の相関から対応するパラ水素のサテライトピークの帰属を行う

ことに成功した。また、それらのピークについて行ったスペクトル線形の温度依存性は図1に示すようにメインピークとほぼ同様であった。特にGaussian成分については純粋なパラ水素の結果とほぼ同じ値になり、不均一幅を作る物理過程は周囲のオルト水素によらないことが示された。

参考文献

- [1] H. Katsuki and T. Momose, Phys. Rev. Lett. **84**, 3286 (2000)
- [2] K.E. Kerr, T. Momose, D. P. Weliky, C. M. Gabrys and T. Oka, Phys. Rev. Lett. **72**, 3957 (1994)
- [3] 分子分光研究会 2017 中井川晃, 川崎博之, 金森英人
- [4] H. Kawasaki, A. Mizoguchi and H. Kanamori, J. Mol. Spectrosc. **310**, 39 (2015)

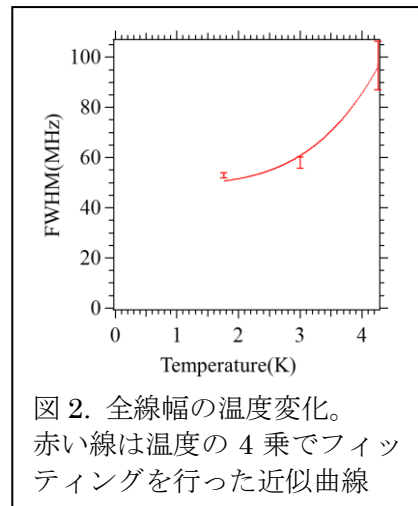


図2. 全線幅の温度変化。赤い線は温度の4乗でフィッティングを行った近似曲線

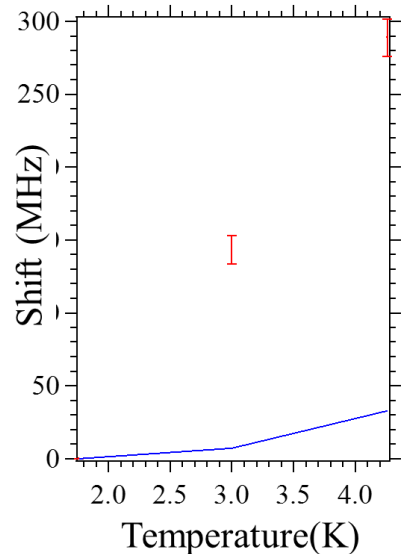


図3. メインピークの温度による遷移周波数のシフト量。赤はCH₃Fをドープした結晶、青は純粋なパラ水素の結果[2]をこの温度まで延長したもの。

超流動ヘリウム液滴中の極低温分子イオン生成

(北里大理^a, 理研^b) ○井口有紗^a・久間晋^b・東俊行^bProduction of cold molecular ions in superfluid helium droplets
(Kitasato Univ.^a, RIKEN^b) Arisa Iguchi^a, Susumu Kuma^b, Toshiyuki Azuma^b

Helium nanodroplet isolation spectroscopy has been widely applied to a variety of molecules and clusters providing a unique quantum environment as a matrix medium. Here, we started a new project to utilize this cryogenic “nano” laboratory to study molecular ions. We constructed a photoionization setup for pre-captured neutral molecules in helium droplets. Resonant multi-photon ionization spectroscopy is performed for the current sample of phthalocyanine.

【序】超流動ヘリウムナノ液滴を用いたマトリックス分光法は、これまで多様な分子やそのクラスターに適用され、ヘリウム液滴の超流動性や極低温環境 0.4 K に由来する興味深いスペクトルを提供してきた。しかしこれまでの研究対象は主に中性分子に限られている。我々は、この分光法を分子イオンへ応用し、極低温イオン分光を展開すること、及び電荷を持つイオンとヘリウム媒質の相互作用を通じた新たな微視的超流動プローブを構築するための実験を開始した。

【セットアップ】ヘリウム液滴は温度 20 K 以下に冷却したヘリウムガスを高真空空間に噴出することで生成される。断熱膨張-凝集-蒸発冷却の過程で温度 0.4 K まで冷却されたナノサイズのヘリウム液滴には、衝突により分子を内包させることが容易であり、その内包分子もまた 0.4 K まで冷却される。本研究では以前に開発したパルスノズルを用いて 10^6 個のヘリウム原子からなる液滴を生成した[1]。イオン化には、ナノ秒パルスレーザーからの二色の光を利用した二光子共鳴イオン化を用いた。液滴ビーム下流に設置したダイノード付き電子増倍管により、生成イオン及びイオン化の際の光電子の検出が可能である。

【実験と考察】実験では、まずサンプルであるフタロシアニンの捕捉条件を確認するために、既設の光電子増倍管を用いてレーザー誘起蛍光測定を行った。フタロシアニンはヒートセルを 380°C に加熱することで準備されヘリウム液滴に捕捉される。波長可変ナノ秒 OPO レーザー (Sunlite EX, Continuum) を光源として観測した $15,088.9 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ S_1-S_0 励起スペクトルは、フタロシアニンが液滴内部に捕捉されていることを示している。次に二光子共鳴イオン化に用いる光源の開発に着手した。フタロシアニンのイオン化ポテンシャルは気相では 6.40 eV と報告されているため[2]、OPO レーザーに共鳴した S_1 状態からイオン化するための紫外光として、同期したナノ秒 Nd:YAG レーザーからの 532 nm 出力を二倍波 266 nm へ変換した。これまでに変換効率 40 %、4 mJ のパルスを得ている。現在、光イオン化実験に取り組んでおり、イオン及び電子集光電極の改良により二光子共鳴イオン化スペクトル測定へ向けた準備が進行中である。

【References】

- [1] S. Kuma and T. Azuma, *Cryogenics* **88**, 78 (2017).
[2] J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **70**, 2819 (1979).

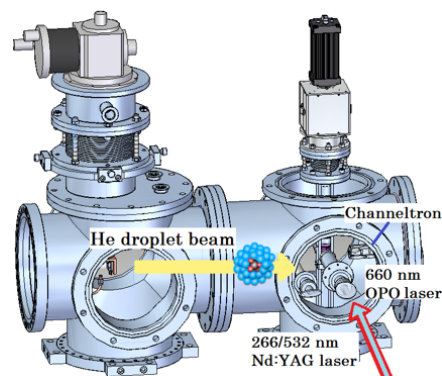


図1 分子イオン生成のためのヘリウム液滴セットアップ。

CH₄-(pH₂)_n クラスターのヘリウム液滴赤外分光

(理研^a, UBC^b) ○久間晋^a・百瀬孝昌^b

Infrared spectroscopy of CH₄-(pH₂)_n clusters at 0.4 K

(RIKEN^a, UBC^b) Susumu Kuma^a, Takamasa Momose^b

Infrared spectroscopy of CH₄-(pH₂)_n clusters was performed at 0.4 K in helium droplets. The ν_4 vibrational mode of methane was measured by a quantum cascade laser with the variable number n of attached *para*-hydrogen molecules. Sharp, rotationally-resolved peaks were observed up to $n = 18$. We found that the rotational constant changes with n , indicating kinks at specific numbers, although the band origin shows a monotonic change. The linewidth also changes with n , showing a rich dynamical behavior of the system. While no sharp peaks were observed for $n \geq 20$, broad features of the spectra enabled tracing further changes in the rotational constant and band origin shift. We discuss these findings in view of a relation to the possible superfluid phase of *para*-hydrogen clusters.

【序】 パラ水素分子はヘリウム以外で超流動転移を起こす可能性のある凝縮相として研究がなされてきた。超流動を妨げる最も本質的な要因である転移温度 (1–2 K と理論予測) での固化は、少数多体系であるクラスターを用いることで解決されている[1]。これまで水素クラスターに埋め込まれた分子を超流動プローブとし、その振動回転スペクトルに現れる媒質としてのクラスターの性質から超流動性が検出されてきた[2, 3]。そこではクラスターサイズを変化させたときの、回転定数の変化および回転に伴うプローブ分子–クラスター間の **decoupling** による自由回転運動に基づいた議論がなされている。しかしこれまでプローブに用いられてきた分子は主に直線分子に限られており、より多様な分子を用いた研究が待たれている。そこで我々は回転運動のエネルギーが大きく、等方的かつ微弱な相互作用を持つメタン分子を用いて、そのスペクトルに現れうるパラ水素の超流動性に着目した研究を行ってきた。これまでに、温度 0.4 K という超流動にとり十分極低温のヘリウム液滴内に CH₄-(pH₂)_n クラスターを生成し、 ν_3 モードの振動回転スペクトルを測定している[4]。但し ν_3 モードは内部緩和のために線幅が太く、各クラスターサイズを分離した詳細な解析が不可能であった。そこで本研究では、最もエネルギーの低い ν_4 モードの振動回転分光により、ヘリウム液滴内 CH₄-(pH₂)_n クラスターの回転定数の変化を詳細に調べた。

【実験】 ヘリウム液滴は連続ノズルにより生成した。圧力 2 MPa、温度 16 K および 11 K のヘリウムガスを径 5 μm のアパーチャーから噴出することで、平均サイズ $N_{\text{He}} = 2 \times 10^3$ および 2×10^4 のヘリウム液滴が生成される。生成されたヘリウム液滴は温度 0.4 K の超流動状態にある。スキマーで切り出されたヘリウム液滴ビームは、各々希薄なメタンガスとパラ水素ガスで満たした小型セル(ピックアップセル)を通過することで、内部にメタンおよびパラ水素を捕捉する。それらは液滴内で凝集し、CH₄-(pH₂)_n クラスターが生成される。パラ水素は室温水素ガスからの核ス

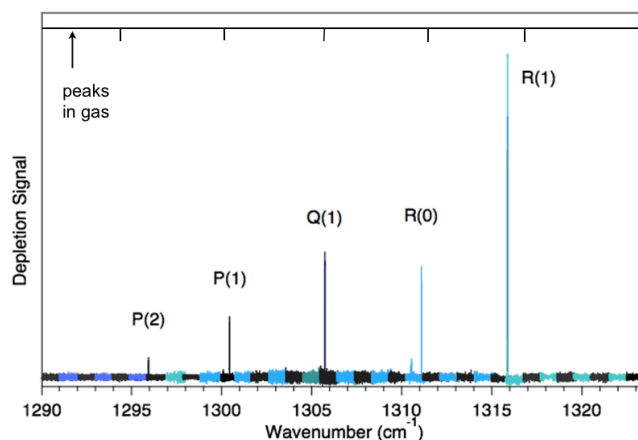


図 1 ヘリウム液滴中のメタン ν_4 モードの赤外スペクトル[3]。モードホップフリースキャンをつなぎ合わせている。

ピン変換により事前に生成し、クラスターサイズはピックアップセル内の圧力により制御した。 ν_4 モードの振動回転スペクトルは、液滴ビームに平行に入射された外部共振器型量子カスケードレーザー (Daylight Solutions) により測定した。振動回転励起後の脱励起に伴うエネルギー放出による液滴サイズの減少を、下流に設置した四重極質量分析計 (Extranuclear Laboratories) を用いて検出する減衰分光法により、高感度な吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 1 はメタン分子のみをヘリウム液滴に捕捉した時の ν_4 振動回転スペクトルである[3]。各々の回転ラインは、最も狭い Q(1) で半値全幅 85 MHz と非常に細い。これは ν_4 モードが最低振動励起状態であることを反映している。またバンドオリジンおよび回転定数も気相での値とほぼ変化していないことはヘリウム液滴のマトリックス媒質としての特徴である。

ここにパラ水素を、個数 n を制御しながら加えた際のスペクトルの変化を観測した。その結果、 $n = 18$ まで各クラスターサイズに対して回転線 Q(1) と R(0) が分離されたスペクトルが得られた。図 2(a) はスペクトルから求めた回転定数のクラスターサイズ依存性である。また(b)はバンドオリジンのシフトである。後者のシフトは単調な減少を示しているが、前者の回転定数は $n = 4, 8, 13$ でキックが起こっている。クラスターサイズをさらに大きくしていくと、もはやクラスターサイズ毎のピークは分離されなかったが、メタンの回転構造自体は明瞭に観測された。また各々の回転線幅を解析すると、上述のキックに対応して線幅の周期的な増減が見られた。

Mak らの $\text{CH}_4-(p\text{H}_2)_n$ クラスター経路積分シミュレーション[6]では、 $n > 16$ でメタン周りにパラ水素の 2 層構造ができ始める。またそれ以下の個数でも、温度 1 K 以下でメタンの周りに超流動成分のリング構造が現れることが示されている。特に $n = 12$ では、20 面体構造に対応した 6 個の水素分子を含むボース粒子交換経路が見出された。但し水素分子個数を詳細に変えたシミュレーションではないため、我々が観測したキックとの対応は不明である。

このように今回の結果には未解明な点が残っているが、等方的環境における自由回転運動と超流動現象の対応関係を理解する上で、本実験データは今後の指標となる結果である。

【References】

- [1] S. Kuma *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 214301 (2007); S. Kuma *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7392 (2011).
- [2] S. Grebenev *et al.*, *J. Chem. Phys.* **132**, 064501 (2010) and references therein.
- [3] A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **136**, 094305 (2012) and references therein.
- [4] H. Hoshina *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **17**, 3818 (2016).
- [5] A. Ravi *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 025020 (2011).
- [6] Mak *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 104301 (2005).

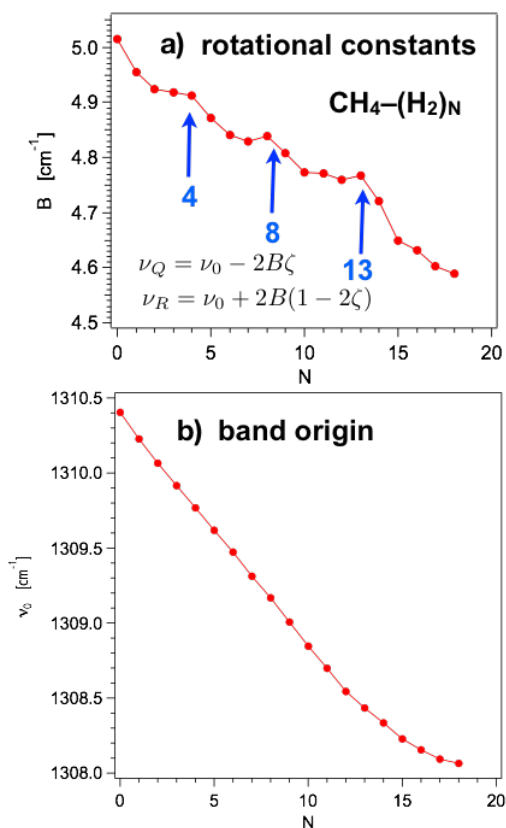


図 2 $\text{CH}_4-(p\text{H}_2)_n$ クラスターのメタン ν_4 モードにおけるクラスターサイズ依存性: a) 回転定数 b) バンドオリジン。

極低温静電型イオン蓄積リング RICE を用いた N_2O^+ の輻射冷却の観測 (埼玉大理^a, 立教大理^b, 理研^c) ○伊五澤涼^a・中野祐司^b・久間晋^c・山口貴之^a・東俊行^c

Radiative cooling of N_2O^+ in the cryogenic ion storage ring RICE

(Saitama Univ.^a, Rikkyo Univ.^b, RIKEN^c) Ryo Igosawa^a, Yuji Nakano^b, Susumu Kuma^c,
Takayuki Yamaguchi^a, Toshiyuki Azuma^c

We studied the radiative cooling process of the linear triatomic ion N_2O^+ isolated in a cryogenic ion storage ring operating at 4 K. After the injection, the ion beam was stored up to 1,000 s in the ring. We performed the photodissociation spectroscopy of the stored ion where the neutral fragment traveling out of the ring was detected. Predissociation upon the vibronic transitions $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ ($\Delta v_1 = 2$) offered rotationally resolved spectra with high sensitivity to determine the ion temperature. We found that the vibrational temperature manifested its cooling dynamics in the cryogenic environment in a timescale of seconds. The rotational temperature was well determined even at the storage time of 200 s, which reflected the initial temperature and was consistent with a rate-equation simulation of the radiative cooling. Our storage ring offers a unique experimental tool to explore spectroscopy and dynamics of isolated cold molecular ions.

【序】 分子イオンを孤立環境で長時間捕捉・観測するための手法の一つとしてイオン蓄積リングがある。理化学研究所では、極低温静電型イオン蓄積リング (RICE, RIKEN Cryogenic Electrostatic Ion Storage Ring) [1] を建設し、極低温分子イオンダイナミクスの研究を進めている。このリングでは、温度 4 K の極低温、圧力 10^{-10} Pa の高真空という条件下で、静電場制御によるイオンビームの長時間蓄積が可能である。本研究では、このリングを用いたダイナミクス研究のために分光検出セットアップを構築し、孤立分子イオンの極低温下での輻射冷却過程の探索を目的として N_2O^+ イオンの光解離分光実験と内部温度の追跡を行った。 N_2O^+ イオンは紫外光による前期解離スペクトルで回転分離可能であり、また我々のリングでは生成中性フラグメント検出が容易であることから、本研究に適したサンプルである。

【実験】 N_2O^+ イオンは ECR (電子サイクロトロン共鳴) イオン源へ N_2O ガスを導入し生成した (図 1)。10 kV の電場で加速されたイオンビームは磁場により質量選別され、またパルス化される。イオン入射ラインにおいてビーム条件を最適化後、 N_2O^+ ビームをリングに導入する。光解離実験ではリング直線部にレーザー光を導入し、軌道延長軸上に設置した中性粒子検出器にて生成フラグメントを検出する [2]。本実験では、ナノ秒波長可変パルスレーザー (Cobra Stretch, Sirah; dye DCM; 繰り返し 10/100 Hz) の二倍波を用いて、 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ ($\Delta v_1 = 2$) 遷移後の前期解離で生成される N 原子を検出した。中性生成物は数 keV の並進速度でダイノードに衝突し、その際放出される二次電子をチャンネル電子増倍管で検出する。波長を変えながら任意時間蓄積後にこの測定を繰り返すことで、輻射冷却過

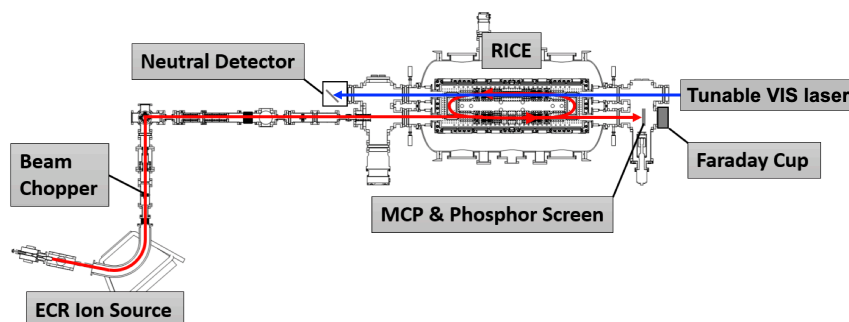


図 1 RICE 光解離実験スキーム。イオンビームとレーザーの軌道を示す。

程を追跡するための光解離スペクトル測定を行った。またマイクロチャンネルプレートにて掃き出しイオンビーム検出を行うことで、同時に蓄積イオン強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】 図 2 は N_2O^+ イオンをリングに導入し $8.5\mu\text{s}$ 蓄積後に測定した前期解離スペクトルである。対称伸縮モードの $\Delta v_1 = +2$ シークエンスの各々は、まず基底状態 $^2\Pi$ のスピン-軌道相互作用による分裂 ($\sim 130\text{ cm}^{-1}$) を示す。その各々は2つのバンドヘッドをもつ。各振動遷移収量の蓄積時間依存性から、秒オーダーで振動基底状態の占有率が増加することが観測された。これは振動遷移における自然放出を通して輻射冷却によるものであり、このような観測は蓄積リングを用いた本手法でのみ実現できる。

図 3(a) は蓄積時間 9 ms の時点で測定したスペクトルのうち、基底状態 $^2\Pi_{3/2}$ からの 1_0^2 遷移の前期解離スペクトルを示す。 N_2O^+ の $A^2\Sigma^+$ 状態における前期解離では、解離効率が回転状態に依存しないため、スペクトルから基底状態の占有数分布が推定可能である。図 3(b) に示すように、観測結果はボルツマン分布を仮定したスペクトルシミュレーションと非常に良い一致を示している。我々はフィットから回転温度を 300 K と評価し、またいくつかの分光定数を決定した。同様の測定を蓄積時間最大 200 s まで行い、シミュレーションとの比較から回転温度を評価した。その結果、蓄積時間 200 s でも回転状態占有数分布を得ることが可能なほど高感度な解離スペクトルの測定に成功した。一方、回転温度は 300 K から有意な減少を示さず、回転輻射冷却の遅さを反映した結果となった。これは、回転自然放出と 4 K 輻射環境における誘導放出・励起を含めたレート方程式による冷却過程シミュレーションでも再現される結論である。

本研究により、極低温静電型イオン蓄積リング RICE を用いた孤立分子イオンダイナミクスにおける新しい分光測定法の可能性が示された。

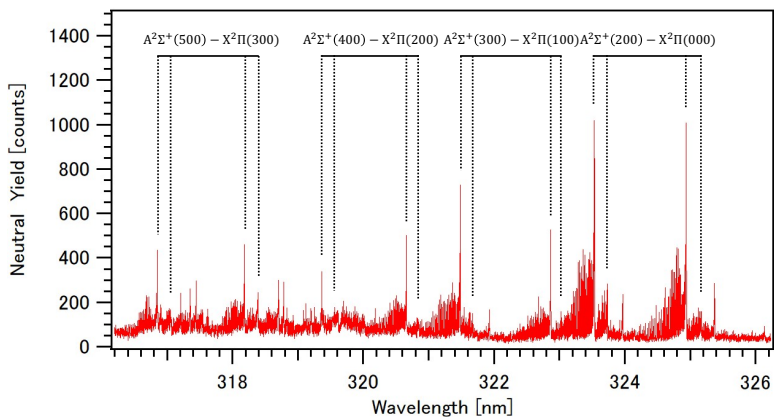


図 2 N_2O^+ イオン $8.5\mu\text{s}$ 蓄積後の $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 前期解離スペクトル。対称伸縮モードの $\Delta v_1 = +2$ シークエンスに由来する回転バンド構造が観測された。横軸はドップラーシフトを補正済みである。

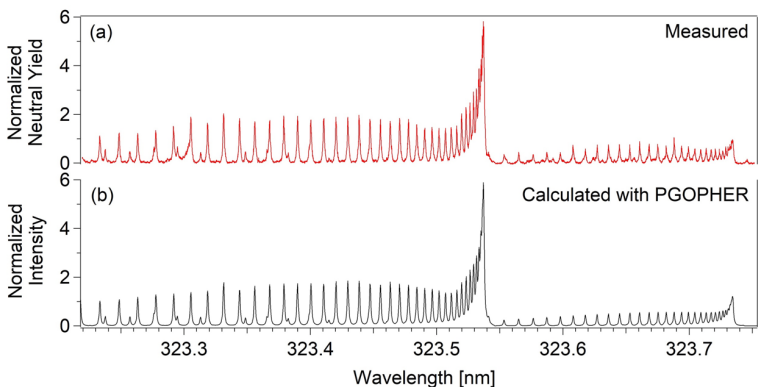


図 3 (a) N_2O^+ イオン 9 ms 蓄積後の $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ 1_0^2 スペクトル。(b) 回転温度 300 K でのボルツマン分布を仮定したシミュレーション。

【References】

- [1] Y. Nakano *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 33110 (2017).
- [2] Y. Nakano *et al.*, *J. Phys. Soc. Conf. Proc.*, submitted in 2018.

フェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターの 電子励起状態における赤外分光 (1) 赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターン

(北里大院理^a, 北里大理^b, 静岡大理^c)

清水拓駿^a・内田雅紹^a・木暮良樹^b・笠原康利^b・松本剛昭^c・石川春樹^b

Infrared spectroscopy on the electronic excited state of phenol-alkylsilane
dihydrogen-bonded clusters (1)

Franck-Condon-like band patterns in infrared transitions

(Kitasato Univ.^a, Shizuoka Univ.^b) Takutoshi Shimizu^a, Masaaki Uchida^a, Yoshiki Kigure^a,
Yasutoshi Kasahara^a, Yoshiteru Matsumoto^b, Haruki Ishikawa^a

We have analyzed the Franck-Condon band patterns observed in the infrared spectra of the electronic excited states of phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters. In the case of the phenol-*t*-butyldimethylsilane cluster, the band patterns simulated based on the Franck-Condon factors for the intermolecular vibrational mode have reproduced the observed patterns very well. This behavior indicates the interaction between the OH stretch and intermolecular vibrational modes.

【序】気相分子クラスターは分子間相互作用を詳細に調べるのに適した系である。近年の赤外分光および量子化学計算手法の発達により、数多くの水素結合クラスターの構造が明らかとなった。現在では、弱い水素結合についての研究も進められている。その1つに二水素結合がある。二水素結合とは、正負逆の部分電荷をもつ2つの水素原子間にはたらく水素結合である。我々は種々のフェノール-アルキルシランクラスターを対象として、Si-H···H-O型二水素結合に関する分光研究を行ってきた[1,2]。これまでの研究から、Si-H···H-O型二水素結合クラスターでは二水素結合と分散相互作用が競争していることが明らかとなった。そこで、フェノールの電子励起による両者のバランスの変化が二水素結合強度に与える効果を調べることを目的として、電子励起状態における赤外分光を行った[3]。その過程で、赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンを観測し、その解析を行ったので報告する。

【実験及び計算】本研究ではフェノールと *t*-ブチルジメチルシランの二水素結合クラスター (PhOH-BDMS) を対象とした。S₁ 状態の赤外スペクトルは紫外-赤外二重共鳴法を用いて測定した。S₀ 状態および S₁ 状態における構造最適化、振動数解析は Gaussian 09 および Gaussian 16 を用いた(TD-)DFT 計算により行った。汎関数には CAM-B3LYP に経験的分散相互作用の補正 (GD3BJ) を加えたものを用い、基底関数は基本的に 6-311++G(3d,2p)を用いた。

【結果と考察】Fig. 1 に PhOH-BDMS の蛍光励起スペクトルを示した。PhOH 単量体の 0-0 バンドよりも低波数側に明瞭な約 12 cm⁻¹ 間隔のプログレッションを示す異性体が確認された。このプログレッションを与える分子間振動モードを“*a*”とする。DFT 計算および電子遷移における Franck-Condon 解析の結果、この異性体の構造と分子間振動モード“*a*”を決定した。クラスターの構造は Fig. 2 に示した。モード“*a*”は、おおよそ二水素結合を支点として PhOH と BDMS が蝶番のように近づいたり離れたりする運動である。

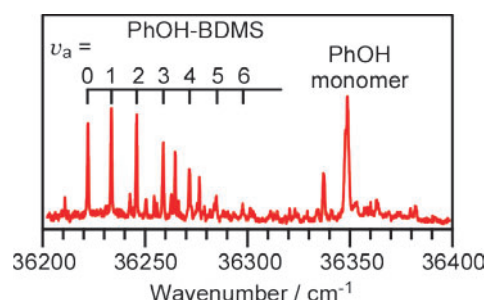


Fig. 1 PhOH-BDMS 二水素結合
クラスターの蛍光励起スペクトル

次に、プログレッションの各バンドを励起に用いて、 S_1 状態における OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。Fig. 2 にその結果を示した。図から明らかなように、OH 伸縮遷移の始点となる分子間振動準位が異なると、バンドパターンが大きく変化することがわかった。過去の文献[4,5]を参考にすると、このパターンは OH 伸縮遷移に伴う分子間振動モード“ a ”の Franck-Condon 強度が反映されたもの (Franck-Condon 様パターン) と解釈された。

通常赤外遷移では、1つの振動モードのみが励起し、他のモードは励起しない。しかしながら、この場合は OH 伸縮の励起に伴い、モード“ a ”の平衡位置、振動数に変化が生じ、 $\Delta v_a \neq 0$ となったと考えられる。この状況は OH 伸縮振動の振動数が分子間振動モードの振動数に比べて遥かに大きいため、OH 伸縮励起が電子励起のように振る舞い、分子間振動モードの強度が Franck-Condon 因子で決定されるという見方ができる。

この考え方が正しいかどうかを確かめるために、バンド強度のシミュレーションを行った。平衡位置にずれがあり、振動数が異なる2つの調和振動子間の重なり積分の計算方法は文献[6]に与えられているものを用いた。 $v_{OH} = 0$ と 1 の2つの状態における分子間振動の振動数に実測の値を用いると未知のパラメータは平衡位置のずれ d のみとなる。そこで、スペクトル中の各バンドの積分強度を再現するように非線形最小二乗法により d と各バンドの強度を求めた。実測のバンドの面積強度と得られた Franck-Condon 因子を Fig. 4 に示す。質量加重座標として $d = 1.51 \text{ amu}^{1/2} \text{ \AA}$ が得られた。OH 伸縮の励起でモード“ a ”の換算質量がほとんど変化しないと仮定し DFT 計算で得られた換算質量 4.292 amu を用いると、平衡位置のずれは 0.73 \AA となった。

この Franck-Condon 様バンドパターンが現れる主たる原因は OH 伸縮の励起により分子間振動モードの平衡位置がずれることによる。詳細は講演で発表するが、このずれは OH 伸縮と分子間振動の間の非調和カップリングにより定性的に説明され、DFT 計算でもカップリングを示す結果が示唆されている。

[1] Ishikawa, *et al. J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).

[2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).

[3] 清水ら, 第12回分子科学討論会, 4A12 (2018).

[4] Heine, *et al. J. Phys. Chem. A* **118**, 8188 (2014).

[5] Zabuga, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 10494 (2015).

[6] Lee, *et al. J. Mol. Spectrosc.* **256**, 279 (2009).

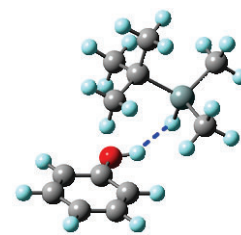


Fig. 2 PhOH-BDMS 二水素結合クラスターの最適化構造

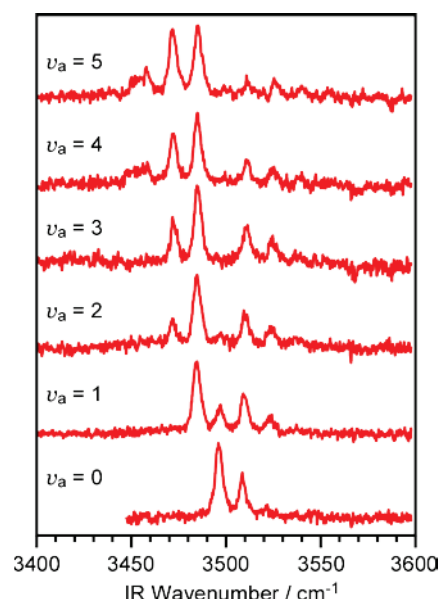


Fig. 3 PhOH-BDMS 二水素結合クラスターの S_1 状態における赤外スペクトル。 $v_{OH} = 0$ におけるモード“ a ”の量子数は図中に示した通りである。

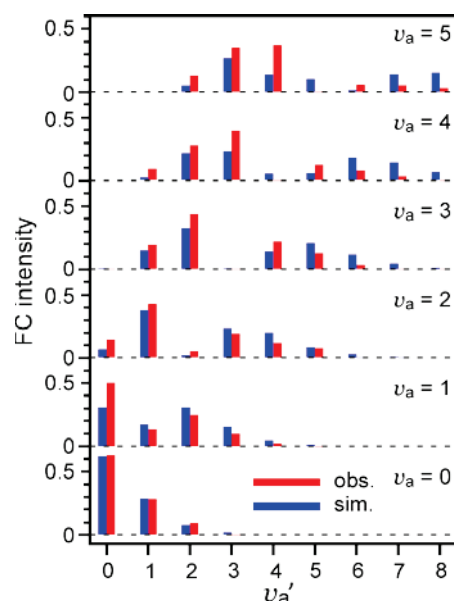


Fig. 4 実測のバンド強度と Franck-Condon 強度の比較

フェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターの
電子励起状態における赤外分光 (2)
Franck-Condon 様バンドパターンにおける Duschinsky 効果

(北里大院理^a, 北里大理^b, 静岡大理^c)

○内田雅紹^a・清水拓駿^a・木暮良樹^b・笠原康利^b・松本剛昭^c・石川春樹^b

Infrared spectroscopy on the electronic excited state of phenol-alkylsilane
dihydrogen-bonded clusters (2)

Duschinsky effect in the Franck-Condon-like band patterns

(Kitasato Univ.^a, Shizuoka Univ.^b) Masaaki Uchida^a, Takutoshi Shimizu^a, Yoshiki Kigure^a,
Yasutoshi Kasahara^a, Yoshiteru Matsumoto^b, Haruki Ishikawa^a

We have analyzed the Franck-Condon-like band patterns observed in the infrared spectra of the electronic excited states of phenol-ethyltrimethylsilane dihydrogen-bonded cluster. In the present case, we have involved effects of the Duschinsky rotation as well as the displacements of the equilibrium positions for the $\nu_{\text{OH}} = 0$ and 1 states. The analysis involving the Duschinsky effect well reproduced the band patterns observed. A quite similar behavior has been observed and analyzed for the phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded cluster.

【序】我々は種々のフェノール-アルキルシランクラスターを対象として、Si-H \cdots H-O 型二水素結合に関する分光研究を行ってきた[1,2]。これまでの研究から、フェノール-*t*-ブチルジメチルシラン (PhOH-BDMS) 二水素結合クラスターにおいて、 S_1 状態における赤外 OH 伸縮振動バンドを測定したところ、分子間振動モードの遷移を伴う特異なバンドパターンを見出した。解析の結果、この挙動は、OH 伸縮の励起に伴い分子間振動の平衡位置にずれが生じ、分子間振動に関する Franck-Condon 因子によってバンドパターンが決定される Franck-Condon 様バンドパターンであると解釈された[3]。この赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンは種々のフェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターで見られることがわかった。PhOH-BDMS では OH 伸縮振動と 1 つの分子間振動モード (“*a*”とする。)とのカップリングとして解釈できたが、アルキルシランをエチルジメチルシラン (EDMS), トリエチルシラン (TES) にすると、2 つの分子間振動モードが寄与していると考えられた。そこで、本研究では、PhOH-EDMS, TES の S_1 状態の赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンを Duschinsky 効果も考慮した解析を行ったので、その結果を報告する。

【実験及び計算】 S_1 状態の赤外スペクトルは紫外-赤外二重共鳴分光法を用いて測定した。その他の実験及び計算の詳細は先行の講演[3]と同じなので、省略する。

【結果と考察】Fig. 1 に PhOH-EDMS の蛍光励起スペクトルを示した。PhOH 単量体の 0-0 バンドよりも低波数側に明瞭な約 17 cm^{-1} 間隔のプログレッションを示す異性体が確認された。DFT 計算および電子遷移における Franck-Condon 解析の結果、このプログレッションを与える分子間振動モードは PhOH-BDMS において OH 伸縮とカップルする分子間振動モード “*a*” と同じような振動であることが明らかとなった。PhOH-EDMS クラスターの最安定構造は Fig. 2 に示した。このプログレッションを紫外励起

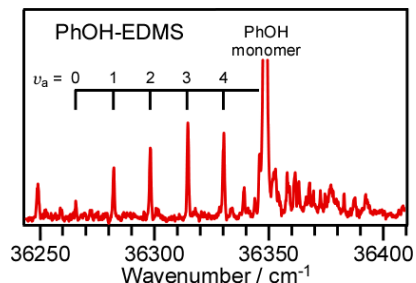


Fig. 1 PhOH-EDMS 二水素結合クラスターの蛍光励起スペクトル

に用いて測定した S_1 状態の OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを Fig. 3 に示した。Fig. 3 のスペクトルでは横軸を S_1 状態における振動エネルギーにしている。PhOH-BDMS と同様に Franck-Condon 様のバンドパターンが得られた。図に示した帰属のようにモード“a”に加えてもう 1 つの分子間振動モード“b”の寄与が明らかとなった。DFT 計算によるとモード“b”は、PhOH と EDMS がねじれるような分子間振動であることがわかった。

先行の講演で発表した PhOH-BDMS と同様に、Franck-Condon 様パターン解析を行った。上述のように PhOH-EDMS では OH 伸縮の赤外バンドに 2 つの分子間振動“a”、“b”が寄与している。そこで、通常の電子遷移における Franck-Condon 強度の解析と同様に、これら 2 つの振動モードの平衡位置のずれと Duschinsky 効果を考慮した解析を行った。ここでも分子間振動には調和振動子を仮定した。調和振動子を用いた 2 つの振動モードに関する Franck-Condon 因子の計算は文献 4 に従った。計算には、OH 振動遷移前および遷移後のモード“a”、“b”の振動数 $\omega_a, \omega_b, \omega'_a, \omega'_b$ 、平衡位置のずれ d_a, d_b 、Duschinsky 回転角 θ の 7 つのパラメータが必要である。そのうち、遷移前後の“a”、“b”の各振動数には実測の値を用い、残りの 3 つをフィッティングパラメータとして、最小二乗法によりパラメータを決定した。得られたパラメータ (Table 1) を用い、実測の平均的なバンド幅 (FWHM 4 cm^{-1}) を用いてシミュレーションしたスペクトルを Fig. 4 に示した。スペクトルからもわかるように、実測のスペクトルをよく再現することができた。解析で得られたずれの大きさ、Duschinsky 回転角を考慮すると、基本的には PhOH-BDMS と同様にモード“a”の寄与が主であり、Duschinsky 効果によってモード“b”が励起したバンドが現れたと考えられる。講演では、PhOH-TES の結果も併せて発表する。

Table 1. 分子間振動モードに関するパラメータ

	mode “a”	mode “b”
ω / cm^{-1}	16.6 (fixed)	20.4 (fixed)
ω' / cm^{-1}	14.8 (fixed)	18.8 (fixed)
$ d / \text{amu}^{1/2} \text{ \AA}$	1.40	0.29
θ / degree	25.4	

- [1] Ishikawa, *et al. J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
 [2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).
 [3] 清水ら, 第 20 回分子分光研究会, L22 (2019).
 [4] Lee, *et al. J. Mol. Spectrosc.* **256**, 279 (2009).

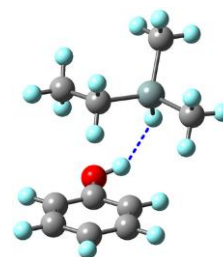


Fig. 2 PhOH-EDMS 二水素結合クラスタの最適化構造

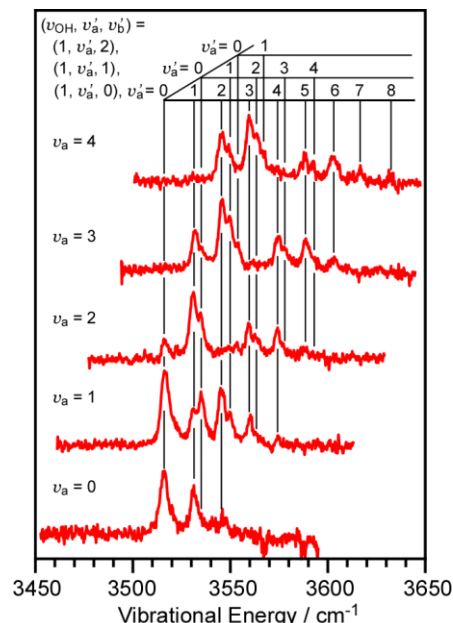


Fig. 3 PhOH-BDMS 二水素結合クラスタの S_1 状態における赤外スペクトル。横軸は S_1 状態における振動エネルギーとした。

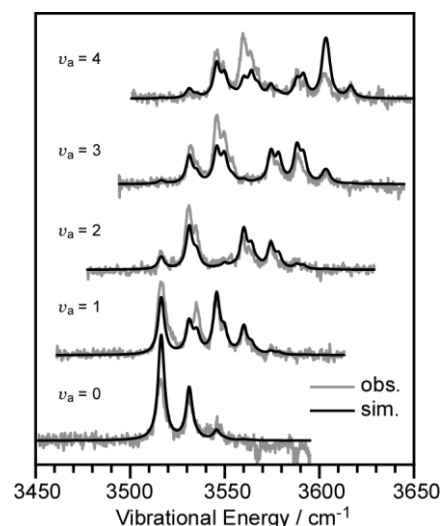


Fig. 4 実測のバンド強度と Franck-Condon 強度の比較

NO₂ ラジカルの A-X 遷移の高分解能レーザー分光(神戸大分子フォト^a, 京大工^b) ○笠原俊二^a・吉澤匠^a・平田通啓^a・多田康平^bHigh-resolution Laser Spectroscopy of A-X Transition of NO₂ Radical(Kobe Univ.^a, Kyoto Univ.^b) Shunji Kasahara^a, Takumi Yoshizawa^a, Michihiro Hirata^a, Kohei Tada^b

Rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A\ ^2B_2 \leftarrow X\ ^2A_1$ electronic transition of ¹⁴NO₂ radical have been observed for 14500-16800 cm⁻¹ energy region by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. In the observed region, the ${}^qR_0(0)$ lines ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$ transition) were observed for more than 80 vibronic bands, and their hyperfine interaction constants; the Fermi contact interaction constants and the dipole-dipole interaction constants were determined. The determined Fermi contact interaction constants in the 14500-16100 cm⁻¹ region were found to be intermediate in magnitude between those in lower and higher energy region reported by other groups. On the other hand, a sharp decreasing of the Fermi contact interaction constant was found in 16 200 – 16 600 cm⁻¹ region, and it may be caused by the interaction with the other electronic state.

【序】二酸化窒素 (NO₂) は安定なラジカルであり代表的な窒素酸化物であるため、大気化学の視点や分子科学の視点から興味深く、幅広い領域でのスペクトル観測が報告され、数多くの研究がなされている。可視光領域に強い吸収を持ち、電子スピンによる微細分裂、核スピンによる超微細分裂が観測されるなど興味深い特徴がある。可視領域の強い吸収遷移はおもに基底状態 $X\ ^2A_1$ 状態から電子励起状態 $A\ ^2B_2$ 状態への遷移と考えられるが、観測される振電バンドは非常に複雑であることが知られ、これは、基底状態の高振動励起状態とのカップリングによると考えられている[1]。特に、高分解能分光により各回転線の超微細分裂を観測することで、超微細分裂の大きさから基底状態である 2A_1 状態の寄与が考察されており[2-5]、我々も 14500-16100 cm⁻¹ の領域について各振電バンドの ${}^qR_0(0)$ 回転線($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$)の超微細分裂を観測して NO₂ の相互作用に関する知見を得た[6]。さらに、16200 cm⁻¹ 付近の幾つかのバンドについては超微細分裂に異常が見られたため、これらの回転構造の全体像を観測し、回転線の解析と相互作用に関する知見を得ることを試みた。

【実験】光源には Nd³⁺: YVO₄ 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、色素 : DCM、線幅 : 数 MHz) を用いた。NO₂ ガスは He ガスと共にパルスノズル(ϕ 0.8 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー (ϕ 1 mm) とスリット (幅 1 mm) に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光とを直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた。集光鏡の上下にヘルムホルムコイルを設置して 500 G までの磁場がかけられるようにして、磁場によるスペクトル線の変化の観測も行った。レーザー光の絶対波数は、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、 ± 0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。

【結果と考察】 14570-16800 cm^{-1} の領域にある振電バンドについて、 ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂の観測を行った結果、これまでに観測されたほかの領域の超微細分裂の大きさと同様であり、振電バンドのエネルギーが大きくなるにつれて超微細分裂も小さくなる傾向が見られた。観測された ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂を3つの振電バンドについて図1に示す。また、これらの分裂パターンの帰属を図2に示す。図1の上段と中段の2つのバンドは同じような分裂パターンを示しているが、下段の16321 cm^{-1} バンドについては、 $J=3/2$ への遷移が異なり、図2の①②③および⑥⑦が分裂していない。このように通常バンドとは異なる超微細分裂を示すバンドは16200-16600 cm^{-1} 付近でのみ観測された。そこで、異常の観測された16218 cm^{-1} バンドと16321 cm^{-1} バンドについて、 ${}^qR_0(0)$ 以外の回転線についても回転構造と超微細分裂の観測を行った。16218 cm^{-1} バンドでは ${}^qR_0(0)$ の超微細構造以外は通常バンドと大きな違いは見られなかったが、16321 cm^{-1} バンドでは複数のバンドが同じ領域に混在しており、回転構造が複雑になっていることが判明した。現在、通常振電バンドも加えて、回転構造の解析と超微細分裂の比較などを遂行しており、これらの結果と励起状態における相互作用について考察する。

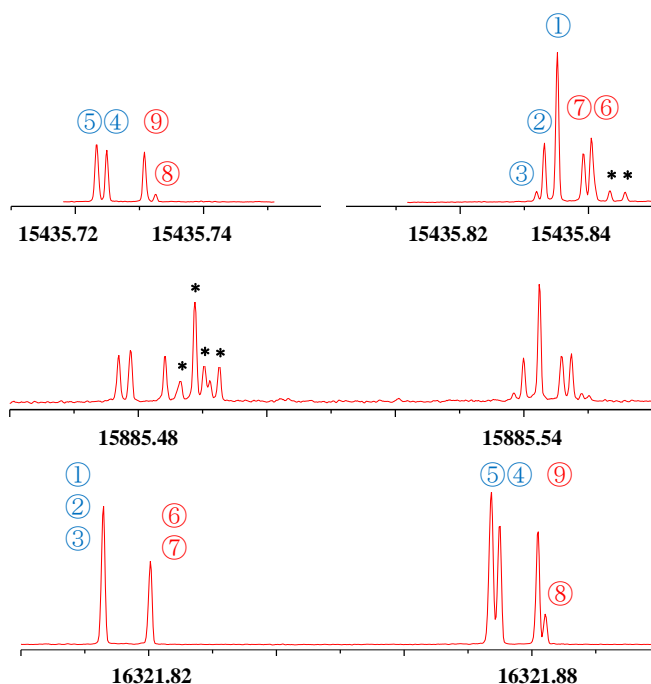


図1. ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂の例(0.1 cm^{-1}).
上段：15435 cm^{-1} バンド、中段：15885 cm^{-1} バンド、
下段：16321 cm^{-1} バンド (*は ${}^qR_0(0)$ 以外の回転線)

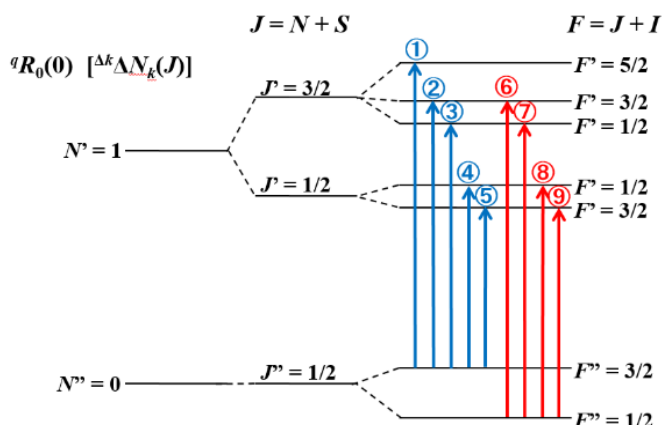


図2. ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂のエネルギー準位

【参考文献】

1. R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **63**, 4977 (1975).
2. C. A. Biesheuvel, D. H.A. ter Steege, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, J. G. Snijders, and S. Stolte, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 515 (1997).
3. C. A. Biesheuvel, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, S. Stolte, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **109**, 9701 (1998).
4. G. Persch, H. J. Vedder, and W. Demtröder, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 356 (1987).
5. J. Xin, S. A. Reid, F. Santoro, and C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **115**, 8868 (2001).
6. K. Tada, M. Hirata, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **147**, 164304 (2017).

NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの振電構造
Vibronic structure of the NO₃ \tilde{X}^2A_2' system

福島 勝、石渡 孝
広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata
Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

We are studying the \tilde{X}^2A_2' state of NO₃ under jet cooled condition, applying the laser induced fluorescence (LIF) and two-color resonant four-wave mixing (2C-R4WM) techniques. Electronic structure of NO₃ is thought to be similar to that of BF₃, and the latter has been well studied in some text books [1, 2]. The electronic structure has special characteristics on the highest occupied molecular orbital (HOMO); i.e. HOMO is localized only on each of three F's and has no contribution on the center atom, B. For NO₃, the HOMO corresponds to singly occupied molecular orbital (SOMO), and, in the \tilde{X}^2A_2' state (\tilde{A}^2E' and \tilde{B}^2E'' , too) of NO₃, the un-paired electron is localized only on three O's and has no contribution on N, and it is naturally expected the degenerated vibrations strongly affect the electron motion, which can be referred as “degenerate-vibrationally induced vibronic coupling” on the non-degenerate electronic state. The SOMO situation of NO₃ has been confirmed by high-level quantum chemical computation [3]. It is thought that all of the characteristic features of the vibrational structure of the \tilde{X}^2A_2' state can be understandable adopting the vibronic coupling mechanism. One of the features is a unexpectedly large spin splitting of 1_0 ($= N_K$) of the $3\nu_4$ (a_1) level observed by 2D-R4WM [4], and this splitting can be understandable as the good quantum number behavior of P ($= K_v + \Sigma = \Lambda + l + \Sigma$) derived from the coupling.

我々はレーザー誘起ケイ光法 (LIF)、および、2色共鳴4光波分光法 (2C-R4WM) を利用して、NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの振動構造の解明を進めている。NO₃ の電子構造は、BF₃ のそれと類似と考えられる。化学結合に関する教科書でも述べられている [1, 2] ように、BF₃ に代表される AB₃ 型分子の分子軌道には大きな特徴がある。それは、AB₃ 型分子の最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital; HOMO) は、3つの B 原子上にのみ分布をもち、中央の A 原子上にはもたない、ということである。NO₃ の場合、HOMO は不対電子軌道 (SOMO) であり、NO₃ の \tilde{X}^2A_2' 状態 (\tilde{A}^2E' と \tilde{B}^2E'' も同様である) は、不対電子が3つの酸素原子上にのみ局在化した存在分布をもち、中央の窒素原子上には分布をもちない、ということになる。この状況は、実際、高い分子軌道計算レベル (MC-SCF/AVDZ-f) でも、裏付けられている [3]。このため、SOMO は非結合性分子軌道であり、不対電子は N-O 化学結合に関与しておらず、したがって、不対電子が O 原子の運動に追従することは容易に予想できる。つまり、NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの場合、縮重振動により不対電子も縮重運動を被り、電子状態が非縮重 $^2A_2'$ 電子状態であっても、(電子) 軌道角運動量が生じる。我々は、この軌道角運動量 (の分子軸への射影) Λ を、

縮重電子状態の Λ に対して Λ_i で表し、この縮重振動により生ずる振電相互作用を “縮重振動誘起振電相互作用” と呼ぶことにした。

我々は、これまでの LIF と 2C-R4WM の実験から、 \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造に関して、いくつかの特徴的な実験結果を得ている。特に特徴的なものは以下の3つである。

(1) \tilde{B}^2E'' 状態のゼロ振動準位からの LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトルに v_4 縮重振動モードのプログレッションが $4_n, n = 0, 1, 2 \dots$ として現れ、さらに、非縮重振動モードのプログレッションのようにその強度に交互性がない (通常、縮重振動モード D のプログレッションは、 l 選択側により、 $D_n, n = 0, 2, 4 \dots$ と現れる、もしくは、奇数の n が現れても、その強度に n に関する奇偶の交互性が現れる)。

(2) \tilde{B}^2E'' 状態のゼロ振動準位からの LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトルに v_4 の3倍音 $3v_4(a_1')$ への遷移が強く現れる。

(3) 2C-R4WM スペクトルでは、今のところ a_1' 準位への遷移のみ観測され、 v_1 基音の $1_0 (= N_K)$ 回転準位のスピン分裂は、我々の装置分解能 ($\sim 0.04 \text{ cm}^{-1} \times 2$) 以下であるのに対して、 $3v_4(a_1')$ 準位では、かなり大きく、スピン分裂は 0.27 cm^{-1} であり、ゼロ振動準位のスピン分裂と比較して 10 倍以上大きい。

これらの特徴は、上記 “縮重振動誘起振電相互作用” で、矛盾なく理解可能である。

(1) の場合、“縮重振動誘起振電相互作用” により、 v_4 振動準位では Λ_i が生じ、しかも、この相互作用が強いため、振動角運動量 (の分子軸への射影) l は良い量子数 (good quantum number) ではなく、 $K_v = l + \Lambda_i$ が良い量子数となる (ここで、通常 $K = l + \Lambda_i$ で表される K を、回転の K と区別するため K_v と記した)。したがって、 v_4 振動準位は、 $v_4(e')$ モードの振動準位 $|K_v\rangle|v_4, l\rangle$ としてではなく、振電準位 $|K; v_4, l\rangle$ として振る舞う、として解釈可能である。これは、言い換えると、Herzberg の言う $R_{e'v'e''v''} = \int \psi_v' \psi_v'' d\tau_v \int \psi_e' M_e \psi_e'' d\tau_e$ (II,8) でなく、 $R_{e'v'e''v''} = \int \psi_{e'v'} M_e \psi_{e''v''} d\tau_{ev}$ (II,19) として取り扱うべき、ということに相当する [5]。

(2) は、紙面の都合上、および、主な議論は、既に、報告済み [6] なので、省略する。

(3) の場合、“縮重振動誘起振電相互作用” により、 $R = K_v + \Sigma = l + \Lambda_i + \Sigma$ が良い量子数となる。このため、 $3v_4(a_1')$ の 1_0 準位の分裂は、スピン分裂ではなく、 P -type doubling として解釈可能である。

[1] H. B. Gray, “Electrons and Chemical Bonding”, W. A. Benjamin Inc., New York NY (1965); Open Source Tex Books, https://archive.org/details/ost-chemistry-electrons_chemical_bonding (retrieved July 29, 2016); 日本語版、田中郁三、三輪誠 共訳、“分子と結合”、化学同人 (1966)。

[2] F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed., Wiley-International, New York NY (1971); 日本語版、中原勝儼 訳、“群論の化学への応用”、丸善 (1980)。

[3] W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113**, 5587 (2000)。

[4] M. Fukushima and T. Ishiwata, 73rd ISMS, paper WD02 (2018)。

[5] G. Herzberg, MM III, D. van Nostrand Company, LTD., Princeton NJ (1967). (本文、式直後は、文献中の式番号。)

[6] 例えば、福島、石渡、第15回分子分光研究会、福岡、講演番号 L13 (2015)。

CS 分子 $d^3\Delta - a^3\Pi$ バンドの赤外発光スペクトルの解析(岡山大^a, バーバ原子力研究センター^b)○西口和宏^a, K Sunanda^b, M. D. Saksena^b, M. N. Deo^b, 唐健^a, 川口建太郎^aAnalyses of infrared emission spectra of the CS $d^3\Delta - a^3\Pi$ band(Okayama Univ.^a, Bhabha Atomic Research Centre^b)Kazuhiro Nishiguchi^a, K Sunanda^b, M. D. Saksena^b, M. N. Deo^b, Jian Tang^a, Kentarou Kawaguchi^a

The emission spectrum of CS in the range of 1800 – 10500 cm^{-1} was recorded with 0.03 cm^{-1} resolution with Fourier transform spectrometer (FT Bruker IFS 120 HR), with DC discharge of mixture of CS_2 (120 mTorr) and He (2 Torr) in flowing condition. Some new transitions of $d^3\Delta - a^3\Pi$ were observed, and analyzed to give molecular constants in $v=1$ of the $d^3\Delta_1$ and $d^3\Delta_3$ states.

【序】

CSは大気圏のエアロゾル形成に関連しており、また星間物質としても発見されている重要な分子である。CS分子の電子状態を図1に示す。 $d^3\Delta$ 状態は、負のスピ軌道相互作用定数 ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) を持ち、過去に Cossart 等[2, 3]によって $d^3\Delta_{2,3}$ の $v \geq 3$, $^3\Delta_1$ の $v \geq 1$ 状態は既に報告されている。Choe 等[4]は高分解能 FT により、 $d^3\Delta - a^3\Pi$ の遷移を観測し、回転構造の帰属はつけているが、分子定数は報告していない。本研究では、高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker IFS 120 HR を用いて CS の赤外発光スペクトルを測定し、 $d^3\Delta$ の低い v からの遷移 $d^3\Delta v=1 - a^3\Sigma v=1$ を観測し帰属、解析したので報告する。

【実験】

CS_2 (120 mTorr) と He (2 Torr) の混合気体の直流放電を行うことで励起状態の CS 分子が生成した。これによる発光スペクトルを分解能 0.03 cm^{-1} で 1800 cm^{-1} から 10500 cm^{-1} まで測定した。 $a^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ 遷移の多くの振動バンドが 8000 cm^{-1} 以下で観測され、電子状態間の摂動を含んだ解析が最近報告されている[5]。Choe 等は同程度の分解能で 9500 cm^{-1} より高い波数領域を観測しているので、この度の測定は相補的になる。

【観測スペクトルと解析】

図2に $v=1-1$ の観測スペクトルを示

図2 観測スペクトル (上部) と計算スペクトル

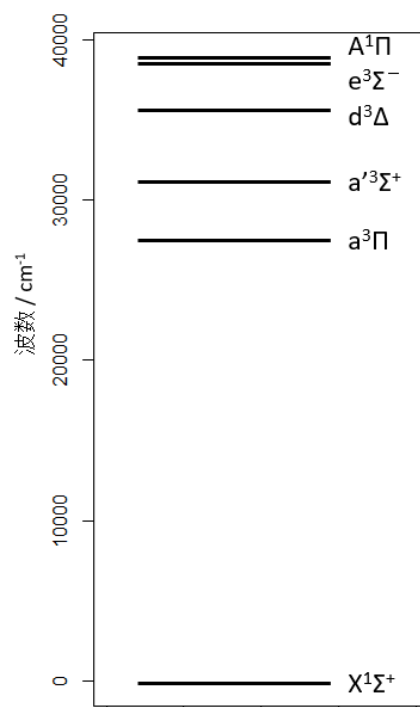
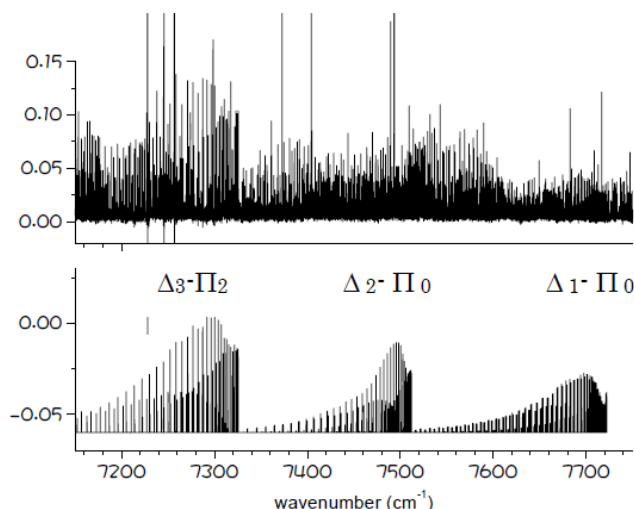


図1 CS の電子状態[1]



す。約 200 cm^{-1} の間隔で3つのバンドが観測された。 $a^3\Pi$ 状態のスピン軌道相互作用定数は約92 cm^{-1} と大きいため、スピン軌道分裂した状態間の混合は小さく、 $\Delta\Lambda(\Omega)=1$ の遷移のみ観測された。また、 e, f 分裂は $\Delta_3-\Pi_2$ では小さく分離していなかったが、他の成分では主に $a^3\Pi$ 状態に起因する分裂が認められた。解析では、通常ハミルトニアン[3]を用い $a^3\Pi$ 状態の分子定数は $a^3\Sigma^+-a^3\Pi$ の解析により決定された定数[5]に固定した。 $d^3\Delta$ 状態はスピン成分ごとに分子定数 B, D, E を以下のように決定した(cm^{-1} 単位、 1σ)。

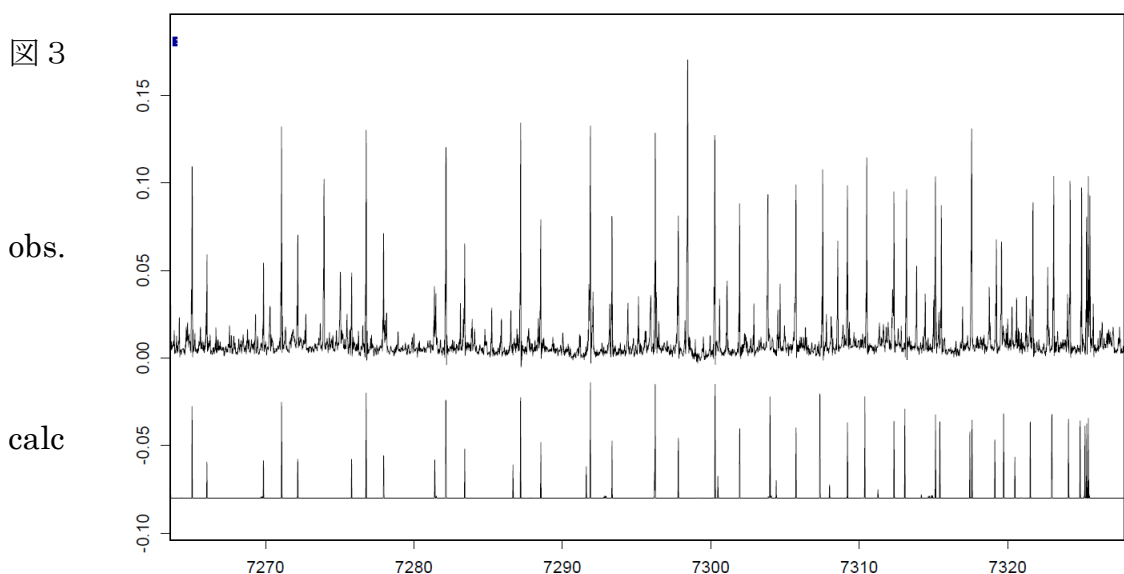
	Δ_1	Δ_3	
B	0.6302633(65)	0.627189(26)	
$D \times 10^5$	0.03584(56)	0.1470(31)	
E	8747.4582(12)	8538.0993(39)	($a^3\Pi_1 v=0$ から)
E	36330.347(39)	36120.988(39)	($X^3\Sigma^+ v=0$ から)

図3に上記分子定数で計算したスペクトルと観測スペクトルの比較を示す。図2に示しているように Δ_2 状態が関与する遷移は観測されているが、摂動の効果が認められ、解析中である。 Δ_1 と Δ_3 の B は A_D の効果で互いに異なっているため、平均値0.628726(27) cm^{-1} は文献[3]の $B=0.62794(12)$ cm^{-1} に近い。また、[3]では $E=36327,33(5)$ cm^{-1} と報告されているので、本結果は近いが有意に異なっている。 Δ_3 状態のエネルギーは初めて決定できた。今後、他の振動状態の解析、スピン軌道相互作用で分裂した $d^3\Delta_3(\sim -100 \text{ cm}^{-1})$, $d^3\Delta_2$, $d^3\Delta_1(\sim +100 \text{ cm}^{-1})$ の同時フィット、摂動解析を進める予定である。

【参考】

- [1] D. Cossart, T. Bergeman, J. Chem. Phys. 65, 5462 (1976).
- [2] D. Cossart, J. Phys. 41, 489-502 (1980).
- [3] T. Bergman, D. Cossart, J. Mol. Spectrosc. 87, 119 (1981).
- [4] Jong-In Choe, Young-Man Rho, Sang-Min Lee, S. G. Kukolich, J. Mol. Spectrosc. **149**, 185 (1991)
- [5] K. Sunanda, A. D. Saksena, M. N. Deo, T. Fujiyama, K. Kawaguchi, in preparation (2019)

図3



同軸同方向配置で観測された I₂ 分子の二重共鳴吸収スペクトルの解析

(東工大理) ○村松秀和・金森英人

Analysis of absorption spectrum of I₂ observed by copropagating double resonance spectroscopy (Tokyo Institute of Tech.) Muramatsu Hidekazu, Kanamori Hideto

We are developing Optical-Optical Double Resonance spectroscopy for heterodyne detection in order to obtain quantum phase of molecular wave function. For that purpose, an intermodulation technique was introduced in the frequency modulation of the pump and probe lasers, and applied to B-X transition of I₂ molecule. Here, we present some results of the new OODR system including analysis for the spectral line shape and its width.

[序論] 位相同期された 2 本のレーザーを用いた二重共鳴信号には分子の波動関数の位相に関する情報が含まれているが、これを読み出すためには光ヘテロダイン検出が必要となる。すなわち、pump 光と probe 光を同時に検出器（光ミキサー）に入射する同軸同方向の実験配置での測定が必要となる。今回、このようなヘテロダイン検出を前提とする条件の元で、二重共鳴信号を高感度で検出する手段として Intermodulation technique[1]に周波数変調を適用する試みを行った。この方法は、二本の光が同じ検出器に入るので、チョッパーによる変調が使えないような場合でも適用され、さらにチョッパー変調よりも高い周波数での変調が容易なことから、より高感度な測定法となることが期待される。

今回は超微細構造を有するヨウ素分子に対してこの手法を用い、二重共鳴吸収スペクトルを得ることに成功し、スペクトル線形の解析を行ったので報告する。

[実験] 実験配置のブロック図を図 1 に示す。2 台の DFB 半導体レーザーは中心波長が 1,064 nm 付近で、これらを偏波保持シングルモードファイバーでカップルすることで同軸同方向光源とした。半導体レーザーはいずれも出力が 3 mW 程度で飽和分光を行う上で十分ではないので、これをファイバーアンプで 2 W まで増幅し、非線形光学結晶(PPLN)によって SHG 光を生成した。得られた 532 nm の光を用いて、ヨウ素の B-X バンドの二重共鳴分光[pump :

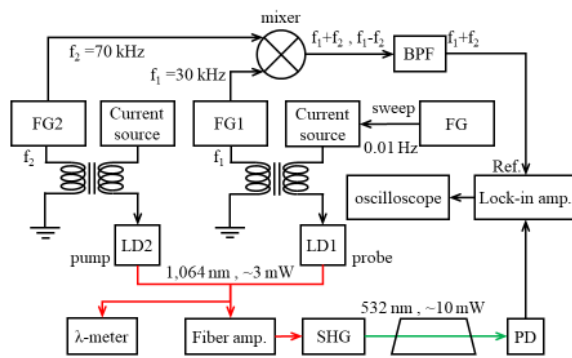


図 1 : 二重共鳴分光実験ブロック図

R(40) 32-0, probe : P(40) 32-0]を行った。周波数掃引は、ファンクションジェネレータからの三角波を半導体レーザーの電流コントローラの外部変調信号端子に入力することで行っており、各レーザーの周波数は波長計(High finesse WS7)でモニターしている。

周波数変調は、ファンクションジェネレータ(FG1, FG2)の sin 波 f_1, f_2 をそれぞれの半導体レーザーの注入電流にトランスを介して重畳した。また double balanced mixer を使って変調周波数(f_1, f_2)の和周波(f_1+f_2)及び差周波(f_1-f_2)を生成した。今回用いたロックインアンプの参照信号の上限が 100 kHz であったので $f_1 = 70$ kHz, $f_2 = 30$ kHz とし、バンドパスフィルタにより和周波 $f_1+f_2 = 100$ kHz を切り出して参照信号とし、1f 検波で復調した。

[結果と考察] 得られた二重共鳴スペクトルは図2のようになり、二次微分波形をしていることがわかる。一般に、周波数変調で得られる信号は1f検波では一次微分波形が、2f検波では二次微分波形が得られる[2]が、今回は pump 光と probe 光の両方にそれぞれ変調をかけているため、1f検波でもこのような二次微分波形の信号が得られたと考えられる。数学的には、Lambert-Beer 法則に従って減衰した透過光強度を、周波数変調を施した各レーザー周波数 $\omega_i = \omega_{i0} + a_i \sin(2\pi f_i t)$ (ω_{i0} : 中心周波数、 a_i : 変調の深さ)の二変数関数としてテイラー展開すると、吸収係数の二次微分の波形となることを導出した。

今回観測した遷移には15本の超微細構造が存在し、図3(a)の点線で示されるような Doppler 幅で広がっている。一般に二重共鳴分光で得られるピークの位置は Lamb-dip とは異なり、これらの超微細構造成分ごとに pump される速度成分が異なることを考慮する必要がある。特に今回のような同方向の実験配置での測定では、これらの超微細構造は非常に近接して観測されることになるため、得られた二重共鳴信号(図2)は超微細構造分裂が重なって観測していると考えられる。ただし、各超微細構造の Doppler 幅は 440 MHz 程度で pump 光がすべての超微細構造のドップラー幅内に入っているわけではなく、pump 位置によって二重共鳴信号の形成に寄与する超微細構造は変わる。そこで、pump 位置を変化させながら得られた二重共鳴信号の解析を行った。二重共鳴信号に寄与する超微細構造がなるべく少なくなるような pump 位置(図3(b)④)で得られた二重共鳴信号から超微細構造1本当当たりの線幅はおおよそ $6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ であることがわかった。今回、いずれのレーザーも変調の深さ a_i は $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 程度に設定しており、Lamb-dip の線幅が約 $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ となっているので、これらの和が線幅として観測されていると考えられる。

今回の結果から、同軸同方向で検出器に入射した光から二重共鳴信号を取り出すことに成功し、二重共鳴分光のヘテロダイン検出のための基盤技術を確立することができた。

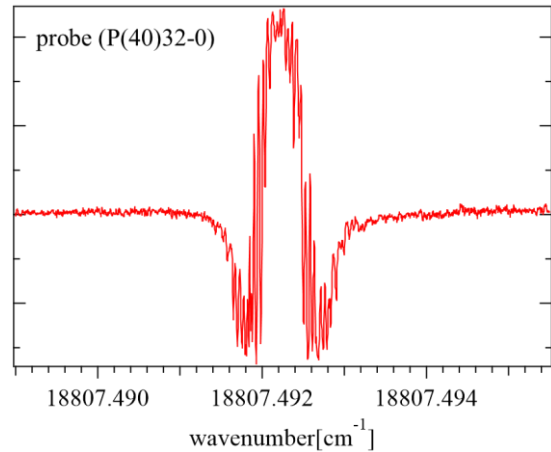


図2: 二重共鳴スペクトル
pump 位置 18811.092 cm^{-1}

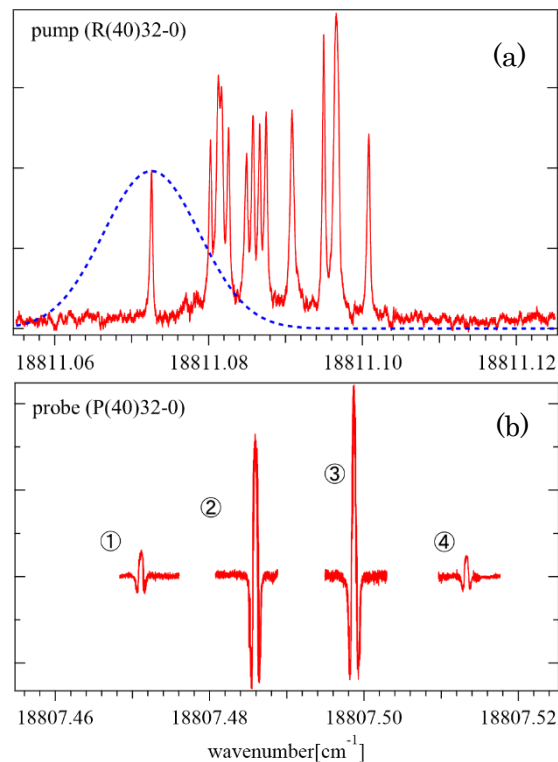


図3(a): pump 遷移の Lamb-dip スペクトル
点線: 一つの超微細構造のドップラー波形(計算)
(b): 二重共鳴スペクトル
pump 位置 ①18811.070 cm^{-1} ②18811.086 cm^{-1}
③18811.098 cm^{-1} ④18811.112 cm^{-1}

[1] Demtroeder “Laser Spectroscopy 2nd” p.446-448 (Springer)

[2] Demtroeder “Laser Spectroscopy 2nd” p.372-375 (Springer)

チオフェノキシラジカルの非発光振電バンドの吸収分光法による検出

(東理大院理) ○佐藤遥香・根岸茉由・荒木光典・小山貴裕・築山光一

Detection of Non-Emission Vibronic Bands of Thiophenoxy Radical
by Absorption Spectroscopy(Tokyo University of Science) Haruka Sato, Mayu Negshi, Mitsunori Araki,
Takahiro Oyama, Koichi Tsukiyama

Thiophenoxy radical is a promising candidate as an origin molecule of diffuse interstellar bands (DIBs). The gas-phase optical absorption spectrum of the ${}^2A_2-X^2B_1$ transition of this radical was observed in the discharge of thiophenol by using cavity ringdown spectrometer. The strongest features appear as vibronic bands rather than the origin band. The observed vibronic bands were assigned to the 6a and 6b modes based on the previous works and our quantum chemical calculation of B3LYP/6-311++G(d,p). These bands may firstly appear as DIBs, if a sufficient amount of this radical exists in interstellar medium.

【序論】宇宙空間には、水素やヘリウム等の希薄なガスや固体の細かい塵が存在している。これらの星間物質が集まると分子雲が形成される。その一つが Diffuse Cloud である。その中の分子による吸収線が Diffuse Interstellar Bands (DIBs) として報告されている。現在までに DIBs は可視から近赤外の領域にわたり 600 本程度検出されている。しかし、その起源となる分子はフラレンカチオン (C_{60}^+) 以外同定されていない。そこで我々は DIBs の同定のために、Cavity Ring Down (CRD) 分光法を用いて DIBs の候補分子の吸収スペクトルの測定を行っている。一方、分子雲においてベンズニトリル (C_6H_5CN) が最近発見された[1]。これは星間分子初のベンゼン誘導体であり、フラレンカチオンを除くと最大の星間分子である。また、星間分子の 1 割が硫黄 (S) を含んでいることから、我々は同じベンゼン誘導体であるチオフェノキシラジカルに注目した。

チオフェノキシラジカルに関する先行研究では、500 nm 前後に現れる ${}^2A_2-X^2B_1$ 電子遷移について、低分解能の吸収スペクトル[2]と蛍光励起スペクトル[3]の2つが報告されている。前者では、振電バンドらしきピーク群が報告されているが、強度の情報はなく帰属もまだ正確ではない。後者では、振電バンドは低波数側に限定され、オリジンバンド (0_0^0) より強い振電バンドは見られない。一方、類似分子であるフェノキシラジカルの吸収スペクトルでは、オリジンバンドより強い振電バンドが確認されている[4]。これは、チオフェノキシラジカルでは高い振動準位で無放射過程が起こっていることを示唆している。これらのことから、チオフェノキシラジカルでも吸収スペクトルでは同様にオリジンバンドより強い振電バンドが現れると考えられる。そこで本研究では、チオフェノキシラジカルの振動バンドの探査を行った。

【方法】測定には CRD 分光法を用いた。この分光法は、2枚の高反射率のミラー間で光を多重反射させ、透過光から求めた減衰時間を用い吸収スペクトルを得る手法である。チオフェノキシラジカルは、真空引きした光学キャビティー内にキャリアガス (He) と試料 (チオフェノール) を導入し、パルス放電により生成した。またホットバンドを減らすために、放電セルを液体窒素で冷却して実験を行った。

【結果・考察】473–519 nm の範囲における、チオフェノキシラジカルの吸収スペクトルを図 1 に示す。先行研究[5]と量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p)) を基に、得られた振動バンドを

$6a_0^1$ 、 $6a_0^2$ および $6a_0^n + 6b_0^1$ ($n = 0, 1, 2, 3$)のプログレッションに帰属した。すなわちベンジルでの先行研究[6]と同様に、禁制遷移である非全対称モードの6bの振動モードを確認できた。チオフェノキシラジカルの今回測定している 2A_2 電子状態の低エネルギー側にはベンジルと同様にもう一つの電子状態が存在する。そのため、同様の振電相互作用によって禁制遷移の6bの振動モードが現れたと考えられる。また、振動数から見ても6bの振動モード以外に妥当なバンドは存在しない。

これらの帰属は、回転プロファイルからも確認できた。基底状態と励起状態の電子状態の対称性はそれぞれ B_1 と A_2 であるため、全対称モードでは回転プロファイルはb-type遷移となる。しかし、禁制遷移では励起状態の対称性が B_1 となるためa-type遷移となる。これらは実験結果と一致し、6b振動モードの帰属に矛盾はない。

次に、 $6a_0^n + 6b_0^1$ バンドの $n=0$ と1について遷移波長と回転定数の決定を行った(表1、図2)。これらのパラメータから、Diffuse Cloudにこの分子が存在した場合の回転プロファイルが推定できる。現在のところ一致するDIBsは報告されていないが、今後の天文観測において、オリジンバンドに代わりこれら振電バンドが有力なDIBs候補バンドとなる。

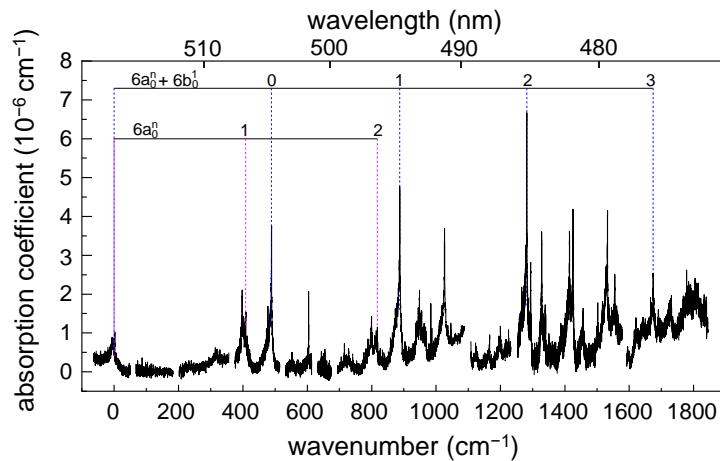


図1 チオフェノキシラジカルの吸収スペクトル

表1 チオフェノキシラジカルの分子定数(cm^{-1})

Constant	Ground state B_1 [7]	Excited state A_2		
		Origin [7]	$6b^1$	$6a^1+6b^1$
T	0	19327.7	19815.3	20214.4
A	0.1893	0.1966	0.1935	0.2070
$(B+C)/2$	0.0485	0.0468	0.0460	0.0455
$B-C$	0.0122	0.0105	0.0105	0.0105

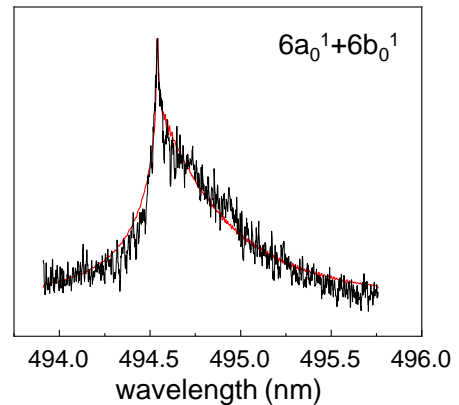
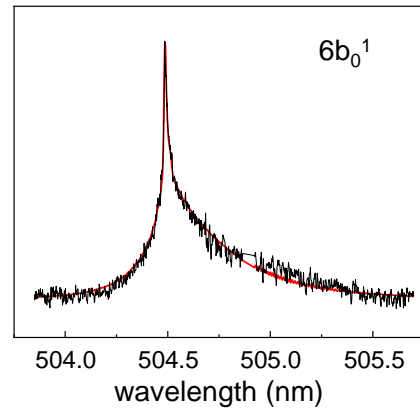


図2 振電バンドの回転プロファイル

黒：実験
赤：シミュレーション

【参考文献】

- [1] McGuire *et al.*, *Science*, **359**, 202 (2018). [2] 奥山正喜, 分光研究, 第26巻, 第3号 (1977). [3] Shibuya *et al.*, *Chem. Phys.*, **121**, 237 (1988). [4] Araki *et al.*, *Astronomical J.*, **150**, 113 (2015). [5] 福島勝, 日本分光学会要旨, 125 (2005). [6] Fukushima *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4224, (1991) & **93**, 8448 (1990). [7] Araki *et al.*, *Astronomical J.*, **150**, 113 (2015).

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 理工学研究科)
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 理工学研究科)
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 情報科学研究科)

前運営委員

天竺堯義	(Jet propulsion Laboratory)
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11回	分子分光研究会(2011)	広島市立大学
第2回	分子分光研究会(2002)	京都大学	第12回	分子分光研究会(2012)	上智大学
第3回	分子分光研究会(2003)	東京大学	第13回	分子分光研究会(2013)	岡山大学
第4回	分子分光研究会(2004)	岡山大学	第14回	分子分光研究会(2014)	東京大学
第5回	分子分光研究会(2005)	東京大学	第15回	分子分光研究会(2015)	九州大学
第6回	分子分光研究会(2006)	九州大学	第16回	分子分光研究会(2016)	東京工業大学
第7回	分子分光研究会(2007)	東京理科大学	第17回	分子分光研究会(2017)	京都大学
第8回	分子分光研究会(2008)	神戸大学	第18回	分子分光研究会(2018)	産総研
第9回	分子分光研究会(2009)	富山大学	第19回	分子分光研究会(2019)	静岡大学
第10回	分子分光研究会(2010)	東京工業大学			

第19回分子分光研究会要旨集

2019年3月発行