

第 23 回 分子分光研究会 講演要旨集

2023 年 11 月 10 日 (金) – 11 日 (土)
福岡大学図書館多目的ホール

The 23rd Symposium on Molecular Spectroscopy

November 10-11, 2023
Central Library Multipurpose Hall,
Fukuoka University

日本分光学会高分解能分光部会
協賛 シグマ光機株式会社

第 23 回 分子分光研究会

講演要旨集

招待講演: S01

学生講演: L01 - 03, L06 - 09, L12 - 13, L15, L17

一般講演: L04 - 05, L10 - 11, L14, L16, L18-27

第23回分子分光研究会／プログラム

2023年11月10日（金），於：福岡大学図書館多目的ホール

10:00 開会の辞（第23回研究会世話人:御園雅俊）

[座長：久間晋]

10:10 L01 分子線を用いた高分解能分光法による *trans*-スチルベンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の研究
（神戸大院理, 神戸大分子フォト, コンフレックス(株)）○清水陽, 笠原俊二,
馬場正昭, 中山尚史

10:30 L02 高分解能レーザー分光法によるアセトアルデヒドの大振幅振動の研究
（神戸大院理, 分子フォト）○谷口凜, 中島康輔, 清水陽, 笠原俊二, 馬場正昭

10:50 L03 フェノール-シクロヘキサンクラスターの赤外分光
— シクロヘキサンが水素結合に与える影響 —
（北里大理）○高平勇輝, 石川春樹

11:10 L04 フェノール-シクロヘキサンクラスターの赤外分光（2）
— 量子化学計算に基づく相互作用の解析 —
（北里大理）高平勇輝・○石川春樹

11:30 休憩

[座長：笠原俊二]

11:50 L05 蛍光相関分光法を用いた水溶液中の合成高分子の拡散挙動の研究
（福岡大理, 福岡大学院理）○石原弘哲, 勝本之晶, 真田雄介, 池本澁加

12:00 L06 ベンゼン-メタン分子錯体における新規 6 次元モデル解析と紫外レーザー分光
（東工大理）○佐々木徹, 中村雅明, 大島康裕

12:20 L07 水和フェノールカチオンの赤外誘起水素結合構造変化
（北里大院理, 北里大理）○本将敏, 坂上優, 水瀬賢太, 石川春樹

12:40 L08 重水素置換水和フェノールカチオンの微視的水和構造に対する温度効果
（北里大院理, 北里大理）○坂上優, 本将敏, 水瀬賢太, 石川春樹

13:00 昼食

[座長：御園雅俊]

14:30 S01 光格子時計の精密周波数比較による相対論的測地
（福岡大理）大前宣昭先生

15:10 休憩

[座長：福島勝]

- 15:30 L09 波束イメージング分光法を用いたアルゴン二量体の分子間振動観測
(東工大, 北里大) ○村井友海, 芳澤菜々穂, 佐藤うらら, 水瀬賢太, 大島康裕
- 15:50 L10 放射型ミリ波・サブミリ波分光器SUMIREを用いた300 GHz帯における
CH₃OHのライン強度と遷移周波数の精密測定
(理化学研究所, 電気通信大学, 芝浦工業大学, Jet Propulsion Laboratory)
○小山貴裕, 酒井剛, 渡邊祥正, 玉内朱美, 仲谷峻平, 坂井南美
- 16:10 L11 Extended-Vector Network Analyzer を用いたサブミリ波分光
(情報通信研究機構, 東工大) ○金森英人, 笠井康子
- 16:30 L12 木星衛星イオ環境を模擬した低温二酸化硫黄固体の変性と
中間赤外線分光イメージング測定
(名古屋大学, 産総研, 東北大学) ○根岸昌平, 古賀亮一, 趙彪, 李源, 高間大輝,
平原靖大, 伊藤文之, 笠羽康正
- 16:50 L13 ジメチルフェニルシラノールを含む水素結合クラスターの赤外分光
(北里大理) ○原田祥冨, 堀内芙美, 石川春樹

[座長：宮崎淳]

- 9:30 L14 400-450 nm におけるPbO の $\Omega=1$ 状態の高分解能分光
(富山大理) ○榎本勝成
- 9:50 L15 バッファーガス冷却を用いたフタロシアニン類の高分解分光
(岡山大基礎研, 電通大レーザー, 理研, 富山大理, 神戸大分子フォト)
○中野雄, 平本綾美, 岩國加奈, 久間晋, 榎本勝成, 馬場正昭, 宮本祐樹
- 10:10 L16 ヘリウム液滴を用いた半結合水二量体カチオンの観測
(都立大院理, 理研, USC, U.Innsbruck, 北里大理, 東北大院理)
井口有紗, ○久間晋, A. Singh, S. Bergmeister, A. A. Azhagesan, 水瀬賢太,

藤井朱鳥, 田沼肇, 東俊行, P. Scheier, A. F. Vilesov
- 10:30 L17 量子多成分系分子理論の H/D 同位体化合物の 赤外分光計算への適用性評価
(広大院先進理工) ○片岡和樹, 兼松佑典, 石元孝佳

10:40 休憩

[座長：宮本祐樹]

- 11:00 L18 ArF光照射による固体パラ水素中のシクロヘプタトリエンの光化学反応
(東京電大工, ブリティッシュコロンビア大化学)
○宮崎淳, Linda Zeng, Brendan Moore, Shin Yi Toh, Pavle Djuricanin, 百瀬孝昌
- 11:20 L19 He-CO の 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定
(群馬大院理工) 大月康平, 貴船 亮大, ○住吉吉英
- 11:40 L20 極低温でのSO₂固体への紫外線照射実験と赤外測定 (2)計算化学的アプローチ
(産総研, 名古屋大学) ○伊藤文之, 根岸昌平, 古賀亮一, 平原靖大
- 12:00 L21 CS分子d³Δ-a³Πバンドの赤外発光スペクトルの解析
(岡山大, BARC) ○川口建太郎, 西口和宏, 唐健, K. Sunanda,
M. D. Saksena, M. N. Deo

12:20 記念撮影・昼食

[座長：榎本勝成]

14:10 L22 シュレーディンガーの猫と分子分光学
(お茶大, 横浜市大, 神戸大) ○平野恒夫, 長嶋雲兵, 馬場正昭

14:30 L23 メタン ν_3 バンドの精密測定と振動基底状態の回転構造の決定
(産総研) ○佐々田博之, 稲場肇, 大久保章

14:50 L24 D_2 -HCN 分子錯体のミリ波分光
(岡山大, 九大) ○唐健, 原田賢介, 川口建太郎, 田中桂一

15:00 休憩

[座長：唐健]

15:20 L25 NO_3 $B^2E'-X^2A'_2$ システムのLIF分光 - 第3 ν_4 準位からのレイ光分散スペクトル -
(広島市立大) ○福島勝

15:40 L26 トロポロン ^{18}O -置換体のFTMW分光によるトンネル分裂幅の決定
(九大宇宙惑星セ, NYCU) ○田中桂一, 原田賢介, 遠藤泰樹

16:00 L27 He-DCN の解離限界付近のエネルギー準位と分子間ポテンシャル
(九大院理, 九大宇宙惑星センター) ○原田賢介, 塚本朗, 田中桂一

16:20 閉会の辞 (第23回研究会世話人:御園雅俊)

光格子時計の精密周波数比較による相対論的測地

(福岡大理) ○大前宣昭

Relativistic geodesy by frequency comparison of optical lattice clocks
(Fukuoka Univ.) Noriaki Ohmae

State-of-the-art optical atomic clocks with an uncertainty of 10^{-18} allow measuring height differences of a centimeter on the Earth via the gravitational redshift. We demonstrated 18-digit-precision clock comparison experiments between remote labs at RIKEN and The University of Tokyo [1], and between the observatory floor and ground floor in the Tokyo SKYTREE [2, 3] by connecting two clocks with the optical fiber link. Our experiments show optical clocks resolving centimeters are technically ready for geodetic applications.

原子の光学遷移に基づく光格子時計や単一イオン時計の精度は 18 桁に到達しており、秒の再定義や、高精度な周波数情報による通信の大容量化やモビリティへの応用、光格子時計を重力ポテンシャルセンサとして用いる相対論的測地への応用などが期待されている。

光格子時計の相対論的測地応用に向けて、我々はまず、東京大学と理化学研究所で開発した光格子時計の周波数比較実験を行った。離れた場所に設置された光格子時計を 18 桁精度で比較し、従来の測量結果から重力赤方偏移で予想される時計周波数差を算出し、これらが不確かさの範囲で一致することを確認した[1]。次に、フィールド実験に向けて、光格子時計の小型化・可搬化の研究を進めた[2]。可搬型の光格子時計を東京スカイツリーの展望台と地上階に設置し、その間を光ファイバで接続し、標高差の違いによる時計周波数差の精密測定を行った。これも GNSS や水準測量、レーザー測距を用いた標高差の測定と重力加速度の測定結果を用いて重力赤方偏移から予想される時計周波数差と比較したところ、5 桁目まで一致することを確認した[3]。このように、精密な時計周波数比較は、重力赤方偏移の検証実験になっている[4]。今後は、逆に正確な時計を、重力赤方偏移を介して標高や重力ポテンシャルを決定するツールとして用いることになる。標高の測定だけでなく、地殻変動のモニターなど地震・地球科学に応用する相対論的測地技術への応用が期待されており、光ファイバ網の整備による光格子時計ネットワークの構築を進めている[5]。発表では、これら実験結果や現在の取り組み、今後の展望について紹介する。

- [1] T. Takano, M. Takamoto, I. Ushijima, N. Ohmae, T. Akatsuka, A. Yamaguchi, Y. Kuroishi, H. Munekane, B. Miyahara, and H. Katori, *Nat. Photon.* **10**, 662 (2016)
- [2] N. Ohmae, M. Takamoto, Y. Takahashi, M. Kokubun, K. Araki, A. Hinton, I. Ushijima, T. Muramatsu, T. Furumiya, Y. Sakai, N. Moriya, N. Kamiya, K. Fujii, R. Muramatsu, T. Shiimado, and H. Katori, *Adv. Quantum Technol.* **4**, 2100015 (2021)
- [3] M. Takamoto, I. Ushijima, N. Ohmae, T. Yahagi, K. Kokado, H. Shinkai, and H. Katori, *Nat. Photon.* **14**, 411 (2020)
- [4] 大前宣昭, 高本将男, 牛島一朗, 香取秀俊, *レーザー研究* **8**, 506 (2023)
- [5] T. Akatsuka, T. Goh, H. Imai, K. Oguri, A. Ishizawa, I. Ushijima, N. Ohmae, M. Takamoto, H. Katori, T. Hashimoto, H. Gotoh, and T. Sogawa, *Opt. Express* **28** 9186 (2020)

分子線を用いた高分解能分光法による *trans*-スチルベンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の研究

(神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b, コンフレックス(株)^c) O清水陽^a・笠原俊二^b
馬場正昭^b・中山尚史^c

The study of *trans*-stilbene $S_1 \leftarrow S_0$ transition by using High-Resolution Laser Spectroscopy with molecular beam
(Kobe Univ.^a, Conflex co.^b) Akira Shimizu^a, Shunji Kasahara^a
Masaaki Baba^a, Naofumi Nakayama^b

【Abstract】 High-resolution fluorescence excitation spectra of the 0_0^0 band and several vibronic bands in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of *trans*-stilbene have been observed by crossing a single mode UV laser beam perpendicular to a molecular beam. Rotational constants in both S_1 and S_0 states, rotational temperature, and line width were obtained by comparing the observed and calculated spectrum. From observed rotational constants of the 0_0^0 band, we found the structure of *trans*-stilbene is nonplanar in the S_0 state and estimated its twisting angles to be 9 degrees in the S_0 state. According to theoretical calculation using wB97XD functional, nonplanar structure was suggested both in the S_1 and S_0 states. Additionally, we are analyzing the vibrational bands such as $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ and $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ bands.

【序】 スチルベン分子(Fig.1)は光励起によって *cis-trans* 転移が起こることが知られており、これまでに時間領域における分光が盛んに行われてきた。光異性化は Zewail ら[1]のモデルによって説明されている。Zewail ら[1]は時間分解分光の結果から S_0 状態における非平面性を主張している。一方 Leo Merts ら[2]は 0_0^0 バンドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能スペクトルの解析から S_1, S_0 の両方における平面構造を主張している。本研究ではより高分解能な蛍光励起スペクトルを複数の振電バンドに対して観測し、そのスペクトルを解析することと *ab-initio* 計算によって分子構造、ポテンシャルエネルギーを正確に決定することを目的としている。

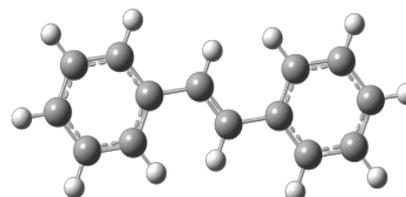


Fig.1 *trans*-stilbene

【実験】 光源には Nd:YVO₄ レーザー励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR 699-29、色素: Kiton Red、線幅: 数 MHz)を用いた。その出力光を第二次高調波発生用外部共振器に入射することによって単一モード紫外レーザー光を得た。市販の *trans*-スチルベンの粉末試料をステンレス製コンテナに入れヒーターで 120°C まで加熱することによって蒸気を得た。これに He または Ar ガスを混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射させスキーマーを通すことで並進方向の揃った分子線を生成した。この分子線を真空チャンバー内で紫外レーザー光と直交させ、生じた励起分子による蛍光を光電子増倍管で検出することによってドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを得た。

【結果・考察】 *trans*-スチルベンの 0_0^0 バンドを含めた三つの振電バンドに対して高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。そのうち 0_0^0 バンドのスペクトルを Fig.2 (a)に示す。観測されたスペクトルとシミュレーションとの比較から分子定数を決定するとともに回転温度

を 12 K、線幅を 75 MHz と見積もった。しかし、 0_0^0 バンドは *a*-type 遷移であったため回転定数 *A* を正確に決定することができない。そのため、得られた回転定数から算出した慣性欠損による考察からは少なくとも S_0 状態では非平面であることが示された。観測値の回転定数からの構造の推定をより詳細に行うためにモデルを作成した。このモデルではフェニル基がねじれることによって非平面性が生じると考え、*ab-initio* 計算で得た分子中の原子の座標に対してこの角度を変化させることで、角度の関数として慣性モーメントを計算した。構造の推定には観測値から得られた慣性モーメントとの間の残差二乗平均(RMS)が最小となるような角度の組の探索によりフェニル基のねじれ角を推定した。この探索を S_0 状態における回転定数に対して適用した結果、ねじれ角は約 9° と推定された。今後は S_1 状態に対しても同じように角度の探索を行うことを考えている。一方、

$0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ band 汎関数 wB97XD による構造最適化計算の結果から基底状態では 17° 、励起状態では 2.4° 曲がっていることが示された。この理論計算の結果は観測値の回転定数の考察によって推定された非平面構造を支持していると考えられる。さらに振電バンド $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ 、および $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ バンドに対しても高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。これをそれぞれ Fig2(b), Fig2(c)に示す。観測された二つのバンドは両方とも *a*-type バンドであり、線幅は 0_0^0 バンドとの違いは見られなかった。 $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ バンド、 $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ バンドのシミュレーションでは S_0 状態の回転定数は 0_0^0 バンドと共通で、 S_1 状態の回転定数のみを変化させて行った。現時点では $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ バンド、 $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ バンドの S_1 状態の回転定数(*A, B, C*)はそれぞれ、 $(0.09449, 0.009669, 0.00709 \text{ cm}^{-1})$ 、 $(0.0091076, 0.008954, 0.008174 \text{ cm}^{-1})$ としている。*a*-type バンドの場合、回転定数 *A* が正確に決定できないため、*b*-type または *c*-type バンドの観測を試みている。さらに重水素置換体、振動量子数の高いバンドに対する観測も行いたい。

【参考文献】

- [1] J. A. Syage, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4706(1984)
 [2] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, W. M. van Herpen, and W. L. Meerts, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6 (1990)

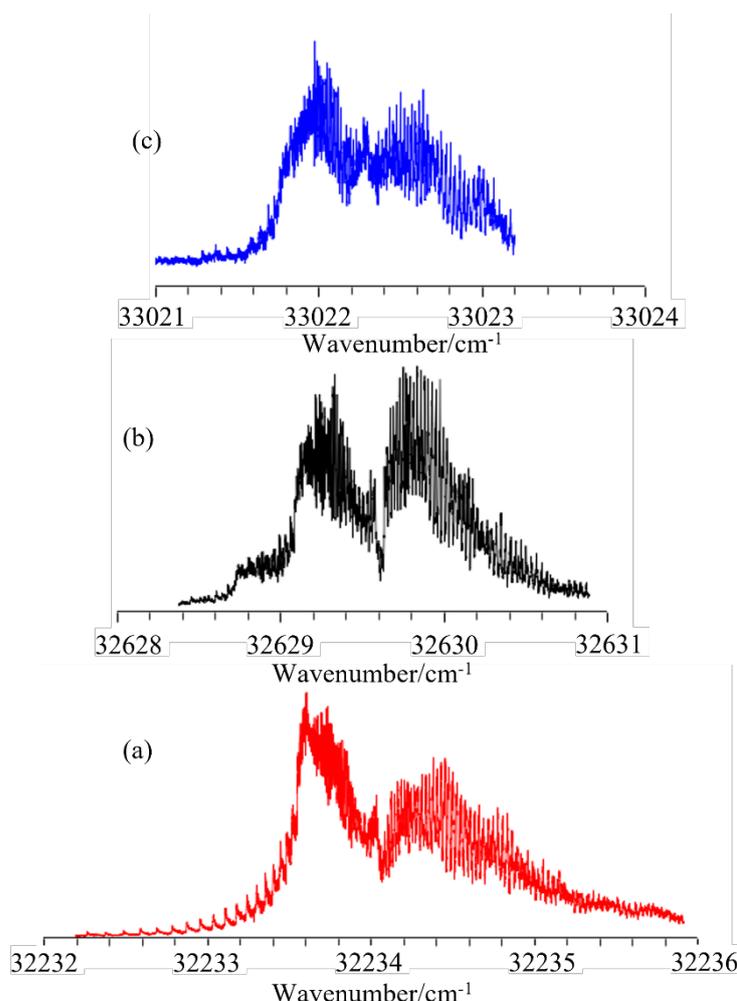


Fig.2 High-Resolution spectrum of *trans*-stilbene $S_1 \leftarrow S_0$ transition in (a) 0_0^0 band, (b) $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ band and (c) $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ band

高分解能レーザー分光法によるアセトアルデヒドの大振幅振動の研究

(神戸大院理^a, 神戸大学分子フォト^b)

○谷口凜^a・中島康輔^a・清水陽^a・笠原俊二^b・馬場正昭^b

Large amplitude motions of acetaldehyde studied by high-resolution laser spectroscopy (Graduate School of Science, Kobe Univ.^a, MPRC, Kobe Univ.^b)

Rin Taniguchi^a, Kosuke Nakajima^a, Akira Shimizu^a, Shunji Kasahara^b, Masaaki Baba^b

【Abstract】 Acetaldehyde is one of a prototype molecule which has large amplitude motions. Large amplitude motion is known to complicate the rotational structure by interacting with the overall rotation of the molecule. In the S_0 ground state, the energy level structure were understood by considering the methyl torsional motion (ν_{15} mode). On the other hand, in the S_1 state, it is necessary to consider to the aldehyde-hydrogen inversion motion (ν_{14} mode) in addition to the methyl torsion. In this work, we observed rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of acetaldehyde. As a result, the rotational structure was assigned, and the rotational constants of $14^{0+}_0 15^2_0$ and $14^{0-}_0 15^4_0$ band were obtained. In the observed spectra, line splitting and broadening were found in some rotational lines, indicating the presence of local perturbations.

【序】 エネルギー幅の狭い単一モードレーザーを用いて蛍光励起スペクトルを測定すると回転線まで分離したスペクトルが得られ、分子の励起状態の詳細な情報を知ることが期待できる。アセトアルデヒドは大振幅振動(Fig.1)を持つ単純な分子であることから、分光学的に興味深い分子である。

S_0 状態ではメチル基の内部回転が大振幅振動となっており、Hougen ら[1]によってメチル基の内部回転(ν_{15})による相互作用を取り込んだ詳細なスペクトルの解析がなされている。 S_1 状態ではメチル基の内部回転に加え、アルデヒド水素の反転運動(ν_{14})が大振幅振動となっており、これらの大振幅振動と全体回転の相互作用によって回転構造が複雑化することが知られている。Chou ら[2]によると、 $14^{0-}_0 15^4_0$ バンドの回転定数は 7.012 cm^{-1} と報告されており、アセトアルデヒドの構造から考えられる回転定数と大きく離れた値となっている。本研究ではアセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、 $14^{0+}_0 15^2_0$ と $14^{0-}_0 15^4_0$ バンドについて帰属および解析を行った。

【実験】 Fig.2 に実験装置図を示す。Nd:YVO₄ レーザー(SpectraPhysics Millennia Xs)で励起した単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29)と、第2次高周波発生用外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)を用いて単一モード紫外レーザー光を得た。アセトアルデヒドの蒸気をパルスノズルで真空中に噴出させて、直下のスキマーを通すことで並進方向をそろえた分子線を得た。分子線とレーザー光を垂直に交差させ、発生する蛍光を光電子増倍管で検出し、ドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを得た。アセトアルデヒドの蛍光励起スペクトルはスペクトル強度が非常に小さいため、球面鏡と回転楕円体鏡を組み合わせた高感度検出システムを用いることに

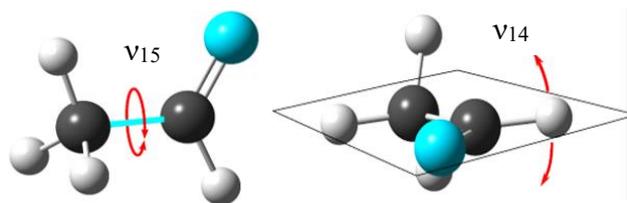


Fig.1. Methyl rotation (ν_{15}) and Wagging of aldehyde-hydrogen (ν_{14})

よって検出感度を高め測定を行った。

【結果・考察】 実験によって $14^0_015^2_0$ バンドと $14^0_015^4_0$ バンドの回転線まで分離した高分解能スペクトルが得られた。 $14^0_015^2_0$ バンドはメチル基の内部回転における回転障壁を超えない準位への遷移であるため大振幅振動の影響が小さいのに対し、 $14^0_015^4_0$ バンドは回転障壁を超えた領域であるため大振幅振動の影響を強く受ける。Fig.2(a)に観測された $14^0_015^2_0$ バンドの全体像を示す。 $14^0_015^2_0$ バンドでは非対称コマ分子としてシミュレーションしたスペクトルによって回転線を一本ずつ帰属したところ、観測結果とシミュレーションによるスペクトルがよく一致した。しかし Fig.2(b)に示すように $rQ_0(3)$ のピークは強度が弱く線幅も広がっていたため局所的な相互作用があると考えられる。一方 $14^0_015^4_0$ バンドでも同様に回転線を一本ずつ帰属したところ、 $K=0$ の回転線を帰属することができた。その一部を Fig.3(b)に示す。Fig.3(b) では Fig.2(b)と比べて $rQ_0(3)$ と $qR_1(2)$ のピークで明らかな分裂が見つかった。この2つのピークは励起状態の量子数は $J=3, K_a'=1, K_c'=2$ であり、このエネルギー準位に局所的ではあるがより強い相互作用があり、分裂したスペクトル線は相互作用の相手状態と考えられる。またこのバンドについては、大振幅振動の影響が大きく、非対称コマ分子としてシミュレーションしたスペクトルでは精度よく帰属することができなかった。そこで大振幅振動の慣性モーメントとポテンシャルをハミルトニアンに取り込み計算を行ったところ 7.012 cm^{-1} と報告されていた回転定数は 1.5997 cm^{-1} となり、妥当な値を得ることができた。

【参考文献】

- [1] J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994).
 [2] Y.-C. Chou, C.-L. Huang, I.-C. Chen, C.-K. Ni, A. H. Kung, *J. Chem. Phys.* **115**, 5089, (2001)

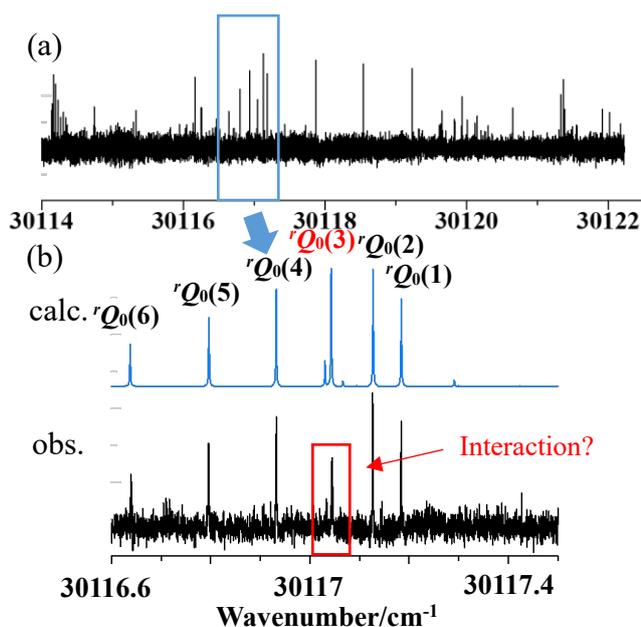


Fig.2. High-resolution spectrum of $14^0_015^2_0$ band
 (a) Observed Spectrum. ($30114\sim 30122.2\text{ cm}^{-1}$)
 (b) Observed and simulated spectra around 30117 cm^{-1} .

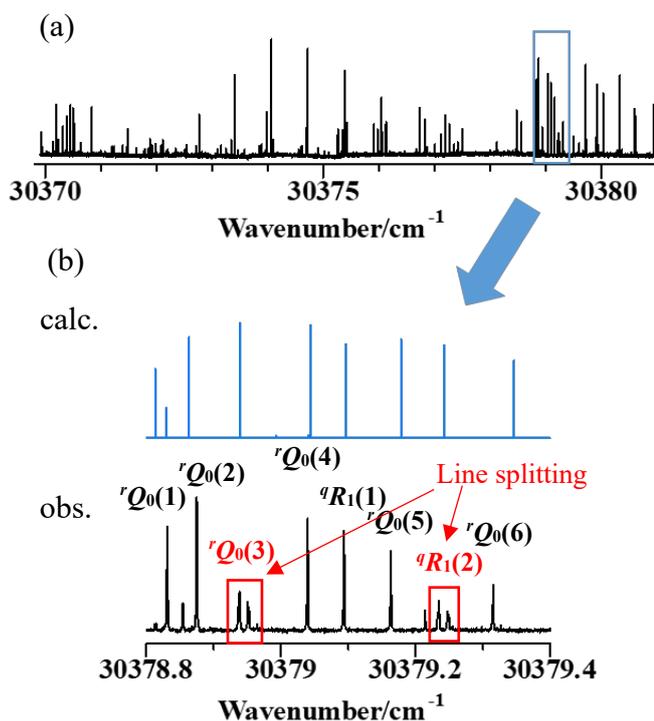


Fig.3. High-resolution spectrum of $14^0_015^4_0$ band
 (a) Observed Spectrum. ($30369.9\sim 30381.0\text{ cm}^{-1}$)
 (b) Observed and simulated spectra around 30379 cm^{-1} .

フェノール-シクロヘキサンクラスターの赤外分光 — シクロヘキサンが水素結合に与える影響 —

(北里大理) ○高平勇輝・石川春樹

Infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters:

Effects of cyclohexane on hydrogen bond

(Kitasato Univ.) Yuki Takahira, Haruki Ishikawa

A large number of infrared spectroscopic studies have been carried out to reveal the microscopic nature of hydrogen bond. Phenol (PhOH) has been studied as a proton donor in many systems. In the present study, we have performed infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters. It is expected that cyclohexane would not affect on the hydrogen bond of phenol, since it has no proton accepting part such as non-bonding nor p orbital. However, we have found small but definitive redshifts in the wavenumbers of the OH stretching bands. In the case of the phenol-cyclohexane 1:2 cluster, we have found that one of the cyclohexane molecules plays a proton acceptor role in the cluster.

【序論】 重要な分子間相互作用の 1 つである水素結合の微視的性質を明らかにするために、これまで種々の気相水素結合クラスターを対象とした赤外分光研究が数多く行われてきた。中性クラスターでは、赤外-紫外二重共鳴分光法を用いると、赤外スペクトルの測定が容易になるため、紫外発色団を持つ分子が研究対象となっていることが多い。中でもフェノール (PhOH) をプロトン供与体とした測定では、プロトン受容体には O 原子や N 原子などの n 軌道や多重結合の π 軌道などのいわゆる σ 型および π 型水素結合に加え、B-H 基や Si-H 基の負の部分電荷をもつ H 原子を受容体とする二水素結合など種々の水素結合が調べられてきた。プロトン受容能の小さな Ar や CH₄ と PhOH のクラスターでは、中性状態では分散相互作用が優勢でベンゼン環の面上に Ar や CH₄ が乗った構造をとるのに対し、PhOH⁺になると PhOH の酸性度が上昇するため水素結合型の構造が安定となることが知られている[1,2]。中性状態では、Ar や Kr とのクラスターにおける OH 伸縮振動バンドは単量体と 1-2 cm⁻¹ 程度の低波数シフトしか与えないので、分散相互作用は OH 伸縮バンドにほとんど影響を与えないと考えられてきた。本研究では、シクロヘキサン (c-C₆H₁₂) に着目した。c-C₆H₁₂ は無極性で CH₄ に比べると分極率も大きく分散相互作用も強くなるため、Ar や CH₄ と同様に PhOH とクラスターを形成すると c-C₆H₁₂ はベンゼン環の面上に乗り、水素結合に与える影響も小さいと予想される。本研究で PhOH-c-C₆H₁₂ クラスターの赤外スペクトルを測定したところ、予想に反して Ar や CH₄ とのクラスターよりも大きな影響があることが見出されたので報告する。

【実験・計算】 本実験では超音速ジェット法を用いてクラスターを生成した。測定に十分な蒸気圧を得るために、c-C₆H₁₂ は -20 °C、PhOH は常温で用いた。これらの蒸気を He ガスと混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射しクラスターを得た。生成したクラスターに対しレーザー励起蛍光法で蛍光励起スペクトルを測定し、赤外 - 紫外 (IR-UV) 二重共鳴分光法を用いてクラスターの赤外スペクトルの測定を行った。クラスターの最適化構造は M05-2X/6-311++G(d,p)レベルの密度汎関数理論計算で求めた。スケール因子は PhOH 単量体の OH 伸縮振動波数を基準に 0.9357 とした。

【結果・考察】 Fig. 1 に PhOH/c-C₆H₁₂ 系の蛍光励起スペクトルを示した。試料中には不純物の水が含まれているため PhOH と H₂O のクラスターも一部現れている。試料に c-C₆H₁₂ を含

まない場合のスペクトルと比較したところ、3種の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ を含むクラスターのバンド(図中 a, b, c)が見出された。PhOH 単量体および PhOH-H₂O 1:1 クラスターの 0-0 バンドの低波数

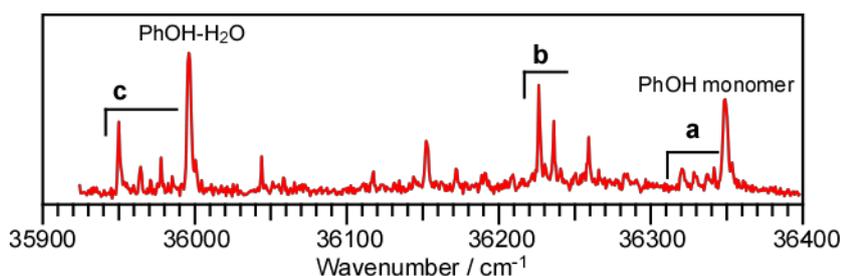


Fig. 1 PhOH/ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 系の蛍光励起スペクトル

側に現れたバンド a, c は, PhOH-Ar や -CH_4 が電子遷移において $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$ の低波数シフトを示すことを参考にして, PhOH 単量体および PhOH-H₂O 1:1 クラスターにそれぞれ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が結合した PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ と帰属した。Fig. 2 にこれらのクラスターの赤外スペクトルを示した。比較のために PhOH 単量体, PhOH-H₂O のスペクトルも示している。PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ では PhOH 単量体の OH 伸縮振動バンドにくらべて, 7 cm^{-1} の低波数シフトが見られた。このシフトは Ar や CH_4 の場合よりもかなり大きいことがわかる。PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ クラスターでは, 対応する PhOH-H₂O のものに比べて, PhOH の OH 伸縮で 26 cm^{-1} , H₂O の逆対称伸縮で 12 cm^{-1} の低波数シフトが見られた。Fig. 3 には DFT 計算で得られた最適化構造を示した。PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ では予想されたように $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ は PhOH の面上に乗った構造となった。これらの構造から予想される OH 伸縮バンドも Fig. 2 に併せて示したが, 実測を良く再現している。バンド b をプローブに用いて赤外分布を測定したところ, Fig. 2 に示したように, 28 cm^{-1} の低波数シフトが観測された。

H₂O や CH_3OH などの σ 型水素結合に比べると小さなシフトではあるが, 明確なシフトであり水素結合をしていると考えられる。他の OH 伸縮振動バンド領域にはバンドが見られなかったため, H₂O などは含んでいないと考え, PhOH と $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ から構成されるクラスターで観測したシフトを再現できる構造を探索した。その結果, Fig. 3c に示した PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 1:2 クラスターが 23 cm^{-1} と実測同等の低波数シフトを再現することがわかった。この構造では 1:1 と同様に PhOH の面上に 1 つ目の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が乗り, 2 つ目の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ は PhOH の OH 基の先に結合しており, プロトン受容体として働いていると考えられる。無極性で多重結合のない $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が水素結合に影響を与えることは非常に興味深く, 現在の相互作用の詳細を検討している。

[1] Ishiuchi, *et al. J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).

[2] Miyazaki, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2014).

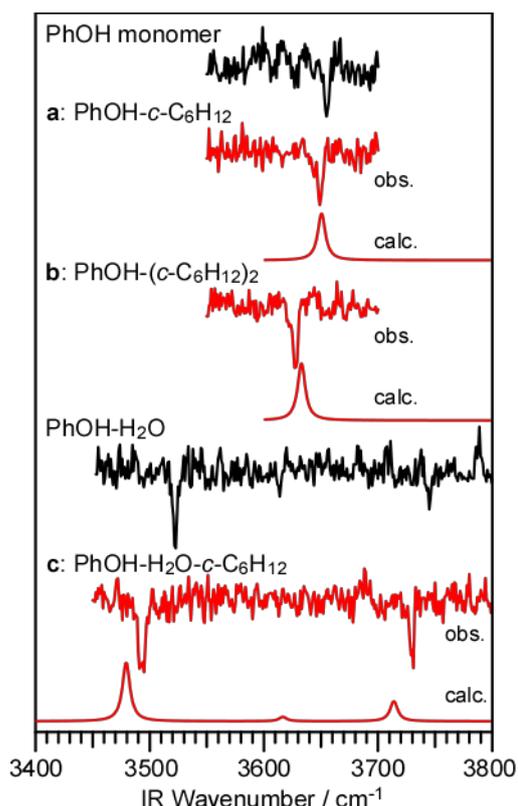


Fig. 2 PhOH/ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 系の赤外スペクトル

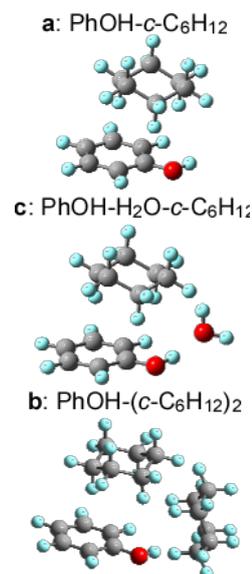


Fig. 3 最適化構造

フェノール-シクロヘキサクラスタの赤外分光 (2) — 量子化学計算に基づく相互作用の解析 —

(北里大理) 高平勇輝・○石川春樹

Infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters:
Analysis of the interaction based on quantum chemical calculation
(Kitasato Univ.) Yuki Takahira, Haruki Ishikawa

To analyze the interaction between phenol and cyclohexane in the phenol-cyclohexane clusters, we have performed quantum chemical calculations. The optimized cluster structures obtained well reproduced the OH stretching vibration wavenumbers observed in our study. In addition to the structural optimization and vibrational analysis, natural bond orbital analysis was carried out to examine the charge-transfer type interaction between the proton-donor and acceptor in the cluster. Detailed results are presented in the paper.

【序論】 重要な分子間相互作用の 1 つである水素結合の微視的性質を明らかにするために、これまで種々の気相水素結合クラスターを対象とした赤外分光研究が数多く行われてきた。OH 伸縮振動バンドの低波数シフトは水素結合の強さを反映しており、近年では量子化学計算における自然結合軌道 (NBO) 解析による検討が良く用いられている[1]。NBO 解析では、分子軌道間の電荷移動型相互作用の 2 次補正エネルギーが得られる。水素結合をすると、プロトン受容部の分子軌道から OH 基の判決合成軌道への電荷移動した状態の寄与が増すため、OH 伸縮振動バンドが低波数シフトすると解釈されている。多くの系で、低波数シフトと 2 次補正エネルギーの間に良い相関があることが報告されている。これまで、プロトン受容部の非共有結合 (n) 軌道や二重結合などの π 軌道からの電荷移動相互作用が検討されている。我々は、フェノール-シクロヘキサン ($\text{PhOH}-(c\text{-C}_6\text{H}_{12})_n$) クラスタにおいて、弱いながらも水素結合型の相互作用が働いていることを見出した[2]。このフェノールとシクロヘキサンの間に働く相互作用について、量子化学計算に基づいた検討を行ったのでこれを報告する。

【量子化学計算】 $\text{PhOH}-(c\text{-C}_6\text{H}_{12})_n$ クラスタの構造最適化や NBO 解析は、Gaussian 16 プログラムを用いて密度汎関数理論 (DFT) 計算により行った。汎関数には分散相互作用の補正を含んだ M05-2X や Cam-B3LYP(D3BJ) を、基底関数には 6-311++G(d,p) を用いた。ほぼ同じ結果が得られたので、ここでは振動数の再現性が良い M05-2X の結果を述べる。水素結合強度の依存性を調べるために、PhOH と他の水素結合クラスターについても計算を行った。

【結果】 実験結果については、先に当研究室の高平が発表しているので、Table 1 に S_1 - S_0 遷移の 0-0 バンドおよび OH 伸縮バンドの低波数シフト、結合エネルギーをまとめた。

Table 1 PhOH/ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 系クラスタの分光定数と DFT 計算による結合エネルギー (cm^{-1} 単位)

cluster	$\tilde{\nu}_{0-0}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{0-0}$) ^a	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$) ^a	結合エネルギー ^a
PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	36320 (-29)	3649 (-7) ^b	727
PhOH-($c\text{-C}_6\text{H}_{12}$) ₂	36226 (-123)	3628 (-28) ^b	858
PhOH-H ₂ O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	35950 (-46)	3732 (-12) ^c , 3496 (-26) ^b	1134

a: シフト、結合エネルギーについては $\text{PhOH}-(c\text{-C}_6\text{H}_{12})_n$ ($n=1, 2$) は PhOH 単量体を、 $\text{PhOH-H}_2\text{O-}c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ は $\text{PhOH-H}_2\text{O}$ を基準にした。

b: PhOH の OH 伸縮振動, c: H₂O の逆対称 OH 伸縮振動

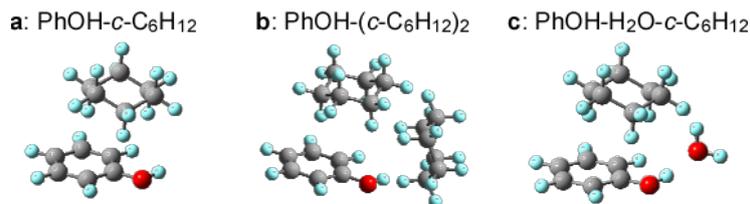


Fig. 1 PhOH/ c-C₆H₁₂系クラスターの最安定構造

Fig. 1にはDFT計算で得られたクラスターの最安定を示した。PhOH-c-C₆H₁₂ 1:1 クラスターでは、PhOHのOH伸縮振動バンドが7 cm⁻¹の低波数シフトを示した。この値は、分散相互作用でPhOHの環上に乗った形で結合しているPhOH-Ar [3]や-CH₄ [4]の1-2 cm⁻¹のシフトに比べるとかなり大きい。軌道間の相互作用を確認したが、フェノールのOH反結合性軌道への電荷移動型相互作用は認められなかった。PhOH-Arや-CH₄ではArやCH₄がベンゼン環の中心付近に位置しているが、c-C₆H₁₂ではOH基のO原子に被さるように位置しているため、O原子の電荷分布に影響を与え、その結果低波数シフトが大きくなったものと考えられる。PhOH-H₂O-c-C₆H₁₂クラスターでも同様の結果であったが、構造を見るとPhOH-H₂OではH₂OのO原子がPhOHの面内にあるのに対し、PhOH-H₂O-c-C₆H₁₂クラスターでは、c-C₆H₁₂側に少し引っ張られる形になっている。今回我々が注目したPhOH-(c-C₆H₁₂)₂では、PhOH-c-C₆H₁₂の構造に加えPhOHのOH基の先c-C₆H₁₂が結合した構造をとっており、c-C₆H₁₂がプロトン受容体として働いている可能性が構造から示唆される。現在NBO解析を進めており、講演ではPhOH-(c-C₆H₁₂)₂におけるPhOHとc-C₆H₁₂の間の相互作用について考察する。

【参考文献】

- [1] Reed, *et al. Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- [2] 高平, 石川 第23回分子分光研究会 (2023).
- [3] Ishiuchi, *et al. J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).
- [4] Miyazaki, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2014).

蛍光相関分光法を用いた水溶液中の合成高分子の拡散挙動の研究

(福岡大理^a, 福岡大学院理^b) ○石原弘哲^a 勝本之晶^a 真田雄介^a 池本澁加^b

Study of diffusion behavior of synthetic polymers in aqueous solution by using fluorescence correlation spectroscopy.

(Faculty of Fukuoka university^a, Graduate School of Science Fukuoka university^b)

Hironori Ishihara^a Yusuke Sanada^a Reika Ikemoto^b Yukiteru Katsumoto^a

This study describes the application of Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS) for the diffusion behavior of synthetic polymers in aqueous solution. Monitoring the fluorescence signal fluctuations, it is possible to obtain diffusion dynamics in molecular crowding solution previously unobservable by Dynamic Light Scattering. To understand the dynamics in molecular crowding solution, we have focused on the characteristic phase behaviors of poly(N-isopropylacrylamide) (PNiAm) in water.

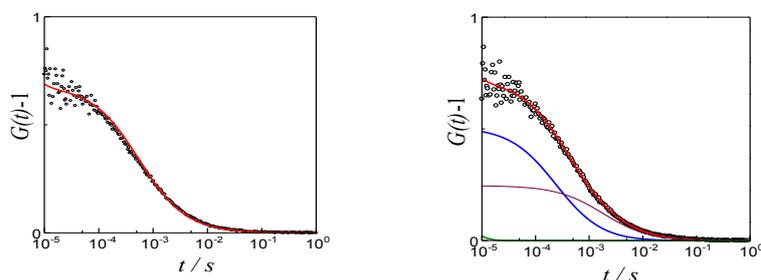
【序論】溶液中の拡散挙動を調べる手法として、光子相関分光法 (PCS) の 1 種である動的光散乱法 (DLS) が一般的である。しかしながら、DLS は大きな粒子ほど散乱強度が強調されるため、大粒子が混在している場合、小粒子の散乱光を観察することが困難である。また、全ての散乱体からの信号を検出するため、混雑した状況での測定が困難なことから、クラウディング溶液、生体内凝集系といった複雑な系でのダイナミクスを正確に把握するには不向きであった。そこでこれらの系での合成高分子のダイナミクスを知るために蛍光相関分光法 (FCS) での観測を行った。

【実験】Methacryloxyethyl thiocarbonyl Rhodamine B (RhB) を蛍光標識モノマーとし、PNiAm を合成した。モノマーと RhB の仕込み比は 1000:1 とし、RAFT 重合を用いて蛍光標識高分子として P(NiAm-co-RhB) を得た。溶液の濃度調整は、無標識の PNiAm と P(NiAm-co-RhB) とを混合して行った。FCS は自作の共焦点光学系に、ダイクロイックミラー、バンドパスフィルタを組み込み、フォトンカウンティングモジュール (浜ホト, H10682-110) からの信号を、光子相関器 (correlator.com, FLEX02-12D/C) に導入して行なった。S/N を上げるために 2 つのモジュールからの信号の相互相関を取っている。

【結果と考察】Fig. 1 に、PNiAm (m=52%) の 0.1 wt% 水溶液を昇温したときの、FCS 信号の温度依存性を示す。得られた自己相関関数のフィッティングには以下の式を用いた。

$$G(t) = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \left\{ f \left(\frac{1}{1+t/\tau_1} \right) \left(\frac{1}{1+(1/s)^2 t/\tau_1} \right)^{1/2} + (1-f) \left(\frac{1}{1+t/\tau_2} \right) \left(\frac{1}{1+(1/s)^2 t/\tau_2} \right)^{1/2} \right\} \quad (1)$$

ここで、 n は異なる拡散成分であり、 s は共焦点領域の形状因子である。22 °C では 1 つの緩和成分でフィッティングでき、PNiAm は単分子鎖として存在していることがわかった。また、26 °C と 31 °C では 2 つの緩和成分でフィッティングする必要があり、単分子鎖と会合体の 2 つの状態が共存していることを示唆している。



ベンゼン-メタン分子錯体における
新規 6 次元モデル解析と紫外レーザー分光
(東工大理) ○佐々木徹・中村雅明・大島康裕

Six-dimensional model analysis and UV spectroscopy
of the benzene-methane vdW complex

(Tokyo Institute of Technology) Toru Sasaki, Masaaki Nakamura, Yasuhiro Ohshima

A 6-dimensional intermolecular potential energy surface (IPS) of benzene-methane was investigated by coupled-stretch-bend-internal-rotation (CSBI) model analysis and stimulated emission pumping (SEP) spectroscopy. Observed 6 intermolecular bands were assigned within 8 cm^{-1} from the simulation and the characteristics of the model potential energy surface were interpreted as typical molecular motions. The consistency with experiments suggests the applicability of the present model to various systems. We also developed a calculator software to support easy access to the model calculation applied to other molecular systems.

【序論】

芳香族 π 電子と様々な分子との間の分子間相互作用は表面化学, 有機化学, 生化学など多くの領域において重要な役割を果たしている. その一方で, 芳香環を含む分子錯体においては, 芳香環分子の大きい扁平な分子構造に起因する困難性から, 分子間ポテンシャル(IPS)の定量的な特定は限られているのが現状である[1].

本研究では, このような系の IPS の決定を目的として実験と理論の両面からのアプローチを試みた. そのためのベンチマークとして, 対称性が高く, かつ自由度が最も大きい 6 自由の系であるベンゼン-メタン分子錯体に注目した. SEP 分光によって電子基底状態の分子間振動バンドを観測し, 新規理論である CSBI モデル[2]による解析を行った. 今回の結果における実験と理論の整合性は, 芳香環分子を含むその他の分子系へも CSBI モデルが適用可能であることを示唆している.

【実験手法】

ベンゼン-メタン分子錯体はメタンの内部回転に起因して *meta*, *para*, *ortho* の 3 つの核スピン異性体を有している. まず, $S_1 6^1$ 電子励起状態の異性体の帰属を明らかにするためにホールバーニング分光を行った. プロブ光としてナノ秒色素レーザーの 2 倍波を分子錯体の $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移近傍に固定した. もう 1 台の色素レーザーの出力をパンプ光として $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移周辺で波長掃引し, プロブ光による R2PI 信号をモニターすることにより, スペクトルを得た. 続いて SEP 分光では, 異性体分離の役割も果たす励起光を分子錯体の $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移近傍に波長固定し, もう 1 台の色素レーザーの出力を $S_0 6_2$ 状態へのダンプの役割も果たすイオン化光として同時に照射した. ダンプ波長を掃引しながら R2PI 信号をモニターすることにより, 異性体分離した SEP スペクトルを得た.

【結果(実験)】

励起波長を変化させることで, 核スピン異性体ごとに分離したスペクトルを得た(Fig. 1). *meta*, *para*, *ortho* 異性体についてそれぞれ 2, 1, 3 本, 合計 6 本のバンドが観測された. 実験結果と理論的予測を比較することによって, いずれの核スピン異性体に対しても妥当な帰属を与えることができた.

CSBI モデルによる予測と良く一致しているバンドもある一方で、予測からのずれが比較的大きいものもあり、特に 59 cm^{-1} のバンドではずれは 8 cm^{-1} に達する。このずれは、*ab initio* 計算から得られた IPS の精度が十分でないことに起因すると考えられる。今後、ポテンシャルパラメータのいくつかを最適化してずれを最小化する計算を行い、実測結果を再現する IPS を決定する。

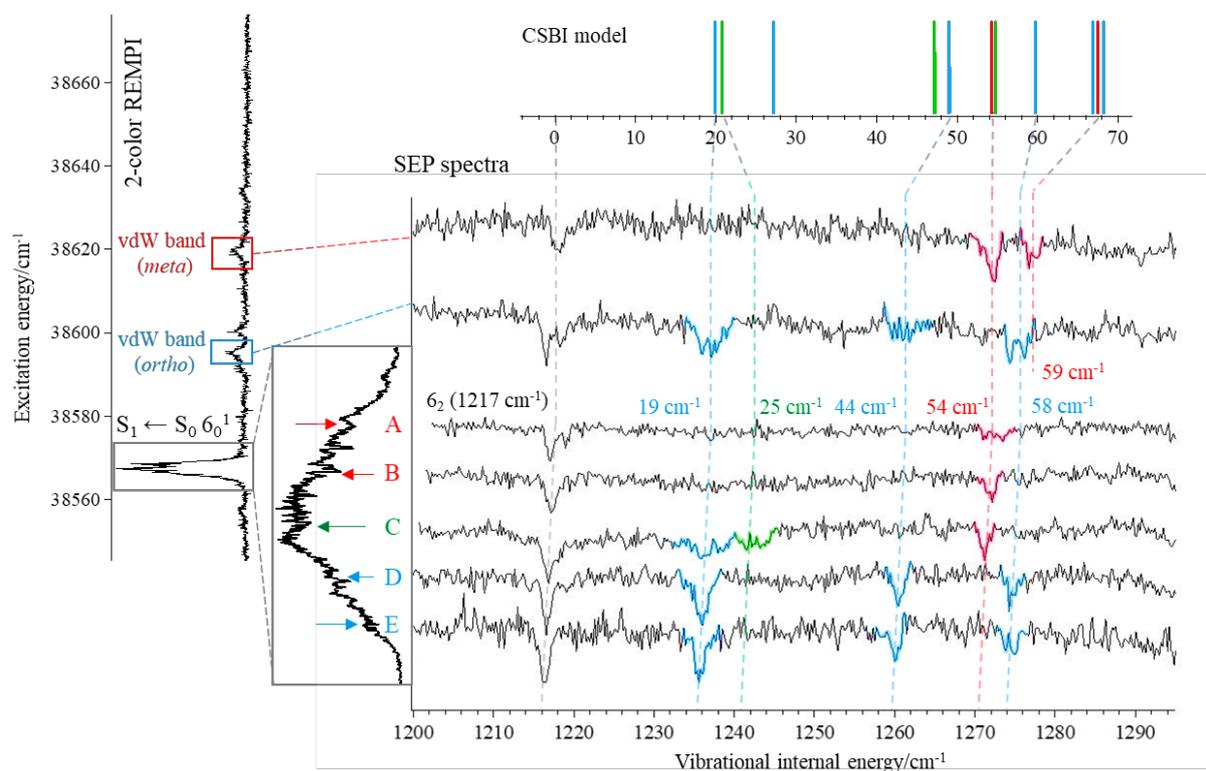


Fig. 1. Predicted and observed SEP spectra of the benzene-methane, with excitation at various positions (A~E) in the 6_0^1 band and the vdW bands. The predicted spectrum is composed of those of the *meta* (red), *ortho* (blue) and *para* (green) spin isomers.

【結果(理論)】

ユーザーフレンドリーなオープンソース CSBI 計算ソフトウェアの開発を行った[3]. このソフトウェアは、ベンゼン-メタンをはじめとして様々な対称性を持つ系に適用可能である。別途に量子化学計算などを利用してポテンシャルパラメータを求めれば、いくつかの分子パラメータと合わせて入力することでエネルギー準位を求めることができる。オープンソース化によって、誰もが芳香族分子を含む多様な分子錯体の分子間振動状態を計算することが可能となった。

【参考文献】

- [1] Ad van der Avoird *et al.*, *Chem. Rev.*, **94**, 1931–1974 (1994).
- [2] 佐々木徹, 中村雅明, 大島康裕, 第 22 回分子分光研究会, 東京, L09(2022)
- [3] <https://github.com/sasakitaz/CSBI-calculator>

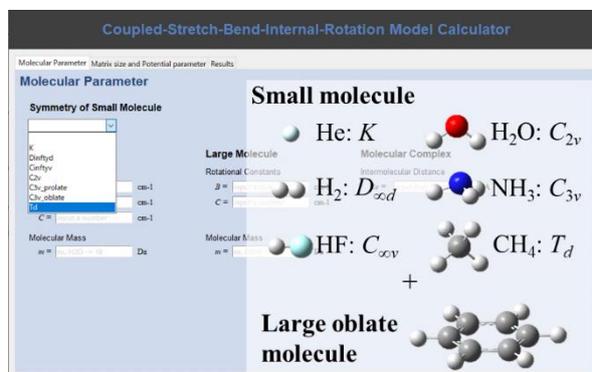


Fig 2. GUI of calculator software

水和フェノールカチオンの赤外誘起水素結合構造変化

(北里大院理^a, 北里大理^b) ○本将敏^a・坂上優^a・水瀬賢太^b・石川春樹^b

Infrared-induced changes in the microscopic hydrogen-bonded structures of hydrated phenol cations

(Kitasato Univ.) Masatoshi Moto, Yu Sakaue, Kenta Mizuse, Haruki Ishikawa

To investigate the dynamical behavior of the microscopic hydrogen-bonded structures, we have observed the infrared (IR)-induced isomerizations of the hydrated phenol cations, $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, in the cold ion trap. The occurrence of the isomerization was identified as a change in the ultraviolet photodissociation (UVPD) spectra with IR excitation. In our experimental condition, three isomers exist: isomers with a double-ring (DR) type, double-ring with tail (DR+T) type, and ring with tail (RT) type hydrogen-bonded structures. Our time-resolved IR pump-UV probe spectroscopy revealed that some of the IR-excited DR-type isomers promptly isomerize to the chain (C)-type structure. Basically, the C-type isomers generated are converted back to the DR-type isomer by the collision with the cold buffer gas in the trap, while a small fraction isomerizes to the DR+T- and RT-type structures. Due to the nature of the transition states, the isomerization rates are estimated to be different in order. Details of the theoretically found isomerization paths are presented in the paper.

【序】 水素結合は重要な分子間相互作用の1つであり、柔軟なネットワーク構造を形成することが知られている。微視的水素結合ネットワークの性質を明らかにするため、我々は温度可変イオントラップに捕捉したフェノールカチオンを含む水素結合クラスターの紫外光解離(UVPD)分光を行い、異性体相対分布の温度依存性を明らかにしてきた[1-3]。現在、我々はフェノール-水 1:6 クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) を対象に研究を進めている[2,3]。Fig. 1にイオントラップの温度が20 Kと40 Kの条件で測定したUVPDスペクトルを示す。20 Kにおいても0-0バンド領域に3つのバンドが現れており、少なくとも3つの異なる水素結合構造をもつ異性体が存在することが示唆された。昨年の本研究会で、自由OH伸縮振動領域の赤外(IR)分光により、低波数側からそれぞれFig. 2に示すような複環(DR)型、複環+鎖(DR+T)型、環+鎖(RT)型構造と帰属されることを報告した。さらにこれらのバンドの相対強度が20 Kから40 Kまでのわずかな温度変化でも大きく変化するのは、速度論的トラップが起こるためと考察した。本研究では、異性体間での動的挙動に着目し、赤外誘起後の $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の構造変化を明らかにするために、時間分解赤外分光と、理論計算から検討を行った。

【実験・理論】 実験は温度可変オクタポールイオントラップ分光装置を用いて行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ は超音速ジェット法とレーザーイオン化法

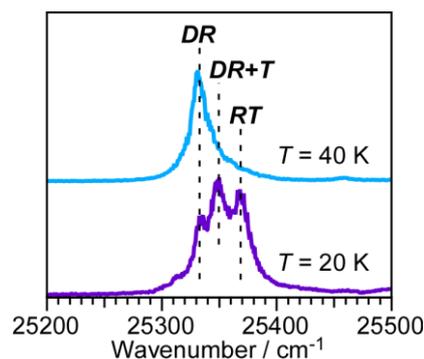


Fig. 1 UVPD spectra of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ measured at 20 K and 40 K.

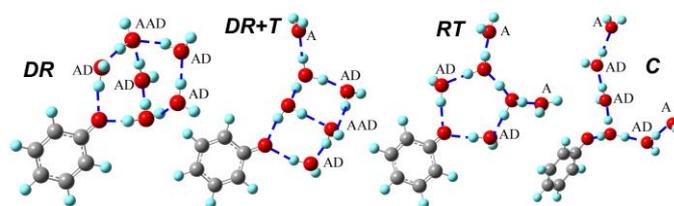


Fig. 2 Typical structures of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

を併用して生成し、初段の四重極質量選別器により選別したクラスターイオンを、温度可変八重極イオントラップに導入、捕捉した。トラップ内でバッファーガス冷却法によりイオンの温度を制御した。その後紫外光を照射し、二段目の四重極質量分析器で解離生成物 ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) を検出した。解離生成物のイオン量をモニターしながら紫外光を波長掃引し UVPD スペクトルを得た。赤外誘起異性化とその後の冷却過程は、紫外光照射前に赤外光を照射し、遅延時間をおいて測定した UVPD スペクトルの赤外励起の有無による変化から観測を行った[4]。赤外励起波数は、赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法による IR スペクトルを測定し、決定した。本研究では、DR 型異性体に着目し、それ以外の異性体の寄与を避けるために、トラップの温度を DR 型異性体が約 8 割を占める 40 K に設定して種々の測定を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の局所安定構造は Gaussian 16 プログラムを用いて $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ レベルでの密度汎関数理論計算により求め、異性化経路探索には GRRM プログラムを用いた。

【結果・考察】 Fig. 3 に DR 型異性体の自由 OH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。赤外誘起異性化の観測は、 3718 cm^{-1} の single-acceptor single-donor (AD) site の OH 伸縮振動バンドに赤外波数を固定して行った。Fig. 4 は赤外照射時から非照射時の UVPD スペクトルの差スペクトルを IR 光と UV 光の遅延時間を変えて測定した結果である。差スペクトル中で上向きが赤外照射による信号の増加、下向きが減少を示す。 $\Delta t = 1\ \mu\text{s}$ では DR 型が大きく減少し、Fig. 2 に示すような鎖(C)型構造が新たに生成することが見出された。 $\Delta t = 5\ \mu\text{s}$ あたりから異性化で生成した C 型が減少し始め、 $\Delta t = 50\ \mu\text{s}$ になると DR 型の回復が確認できる。 $\Delta t = 100\ \mu\text{s}$ では C 型は消失し、DR+T 型や RT 型への異性化が起こっている。これらの変化は $\Delta t = 3\ \text{ms}$ でも残ることが分かった。この結果は、C 型から DR 型への冷却過程で DR+T 型や RT 型の速度論的トラップが起きていることを示している。異性化における微視的水素結合構造の変化を明らかにするために、異性化経路探索を行い、得られた各経路の遷移状態の構造について詳細な考察を行った。DR 型異性体から C 型異性体に至る経路と DR+T や RT 型異性体へ至る経路について、異性化の最初のステップに対する RRKM 理論による反応速度定数を見積もったところ、C 型異性体生成の方が 3 桁大きく見積もられ、実験結果と良い対応が見られた。講演では異性化の振動モード依存性についても述べる予定である。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 本ら, 第 22 回 分子分光研究会, L04 (2022).
- [3] 本ら, 第 17 回 分子科学討論会, 4A15 (2023).
- [4] 尾関ら, 第 15 回 分子科学討論会, 3A14(2021).

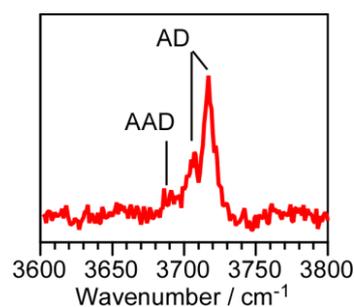


Fig. 3 IR spectrum of the DR type isomer of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ in the free OH region measured at 40 K.

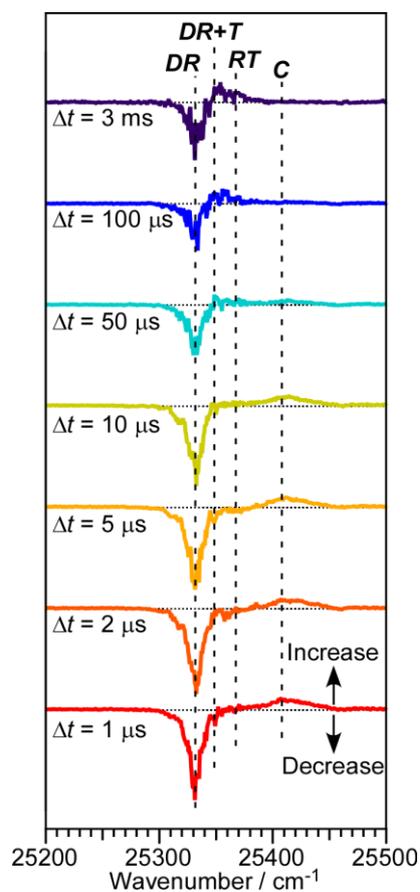


Fig. 4 Difference spectra of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ measured at 40 K.

重水素置換水和フェノールカチオンの微視的水和構造に対する温度効果

(北里大院理¹, 北里大理²) ○坂上 優¹, 本 将敏¹, 水瀬賢太², 石川春樹²

Deuterium substitution effect on the microscopic hydrogen bonding structure of hydrated phenol cations

(Kitasato Univ.) Yu Sakaue, Masatoshi Moto, Kenta Mizuse, Haruki Ishikawa

To understand the microscopic nature of the hydrogen-bonded networks, we have investigated the deuteration effects on hydrated phenol cations, $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$, by ultraviolet photodissociation (UVPD) spectroscopy under the temperature-controlled condition. In the UVPD spectra, we assigned the 0-0 bands of three isomers with different hydrogen bonding structures, ring with tail (RT), chain (C), and double ring (DR) types. The DR-type isomer was observed only at low temperature, which was not observed in the case of the undeuterated clusters. The RT-type isomer was the major species in the temperature range we observed. At 80 K, the C-type isomer begins to appear. The appearance temperature of the C-type isomer was found to be higher than that of the undeuterated clusters. The effect of deuteration on the temperature dependence of the relative population is discussed in the paper.

【序】 水素結合は重要な分子間相互作用の 1 つであり、化学反応や物性の決定など様々な場面で重要な役割を果たしている。水素結合の特徴の 1 つが柔軟なネットワーク構造の形成であり、熱運動によりその構造が容易に変化する。これまで気相水和クラスターを微視的水和構造のモデルとした多くの分光研究が行われてきた。異なる水和構造を持つ異性体間の相対分布の温度依存性は微視的水和構造に対する基本的な温度効果である。そこで我々は、温度可変イオントラップに捕捉した気相水和フェノールカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, 以下 H 体とよぶ。) を対象として、温度制御条件下で紫外光解離 (UVPD) スペクトルを測定し、異性体の相対分布の温度依存性を明らかにしてきた[1,2]。これまで H_2O を対象にしていたが、本研究では重水素置換体である $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ (以下 D 体とよぶ。) を対象とする。重水素置換を行うと、分子内、分子間の振動波数が低下し、系のエンタルピーやエントロピーに影響を与えるため、温度依存性に違い現れると予想される。さらに水和構造変化にプロトン移動を伴う場合、トンネル効果の影響が現れやすく、重水素置換を行うとトンネル効果に対する影響の違いも現れると期待される。そこで本研究では、温度制御条件下で $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 5, 6$) の UVPD スペクトルの測定を行い、異性体相対分布の温度依存性を調べ、微視的水和構造の温度依存性に対する重水素置換効果を明らかにすることを目的とした。

【実験・理論】 本実験では、対象とする水和フェノールカチオン $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_n]^+$ ($n = 5, 6$) を超音速ジェット法とレーザーイオン化法を組み合わせ生成した。四重極質量選別器で選択した目的のクラスターカチオンを温度可変八重極イオントラップに導入した。トラップに捕捉されたクラスターカチオンは He バッファーガス冷却法により温度制御される。その後紫外光を照射し、光解離生成物である $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})]^+$ を四重極質量分析器を用いて選別、検出し、UVPD スペクトルを測定した。H 体の水和フェノールカチオンに対する局所安定構造の密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果から D 体のエネルギー、振動数を計算した。計算には汎関数として $\omega\text{B97X-D}$ を用い、基底関数には $6-311++\text{G}(\text{d,p})$ を用いた。D 体の計算結果を用いて統計力学的に各温度に対する相対分布を見積もった。

【結果・考察】 紙面の都合上、要旨ではフェノール-重水 1:5 クラスターカチオンの結果を中心に記す。Fig. 1 に本研究で測定した D 体の 20 K から 100 K における 0-0 バンド領域の UVPD スペクトルを示した。比較のために以前測定した H 体の結果[1]も併せて示している。また、Fig. 2 に、DFT 計算で得られた水素結合構造の代表例を示した。以前の研究[1]を基に、すべてのスペクトルにおける一番強いバンドは、水素結合が環を形成し、さらに鎖状の水素

結合構造をもつ環+鎖 (RT) 型構造の 0-0 バンドと帰属した。また、D 体の 20 K と 50 K のスペクトルには、RT 型バンドの低波数側に非常に弱いながらもバンドを観測した。H 体の $n=6$ の結果を参考にして、このバンドを以前測定した H 体の $n=5$ では見られなかった、複数の水素結合の環を持つ複環 (DR) 型構造のバンドと帰属した。H 体で RT 型の 0-0 バンドの高波数側に 80 K 辺りから現れるバンドは、水素結合が鎖状に連なった鎖 (C) 型構造のバンドと帰属されている。D 体では C 型のバンドは 100 K 辺りから現れており、H 体と比べると D 体では C 型構造のバンドは、数 10 K 高い温度で現れることがわかった。つまり、H 体と D 体では異性体の相対分布が異なることがわかった。

次に理論計算により予測した D 体と H 体の異性体の相対分布をそれぞれ Fig. 3 (a), (b) に示した。ここでは、水素結合の結合様式が同じ異性体のバンドは遷移波数が近く、UVPD スペクトルでは区別できないと考え、DR 型、C 型、RT 型の形状ごとにまとめた分布を示している。H 体では、低温では RT 型、温度が上昇すると C 型がそれぞれ優勢となる分布であったが、D 体では、極低温領域では DR 型が優勢で、温度が上昇すると DR 型が急速に減少しそれに呼応して RT 型が増加し、100 K 付近では RT 型が優勢となる。さらに高温になると C 型が増えるという結果になった。C 型が増加し始める温度は H 体と比べると数 10 K 高い方にずれており、実測の結果と良い対応をすることがわかった。ただし、D 体の実測のスペクトルでは低温で DR 型異性体が確認できたものの、その分布は理論計算で予想されたものよりもかなり少なかった。これは、実験における冷却過程での速度論的捕捉によるものであると考えられる。次に D 体でのみ DR 型の分布が観測された理由について考察する。温度に依存し、低波数側の振動モードが依存するエンタルピー、エントロピーの変化は D 体と H 体で大きく変わらなかった。他に考えられる要因として零点振動エネルギーがあげられる。零点振動エネルギーには高波数の OH 伸縮振動も寄与するため、重水素置換による変化が大きい。そのため、D 体、H 体における RT 型と DR 型の零点振動エネルギーの違いに影響が出て、相対分布の温度依存性の違いが生じたと結論した。講演では $n=6$ についての結果も発表する。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett* 8, 2541 (2017).
 [2] 本ら, 第 17 回分子科学討論会, 4A15 (2023).

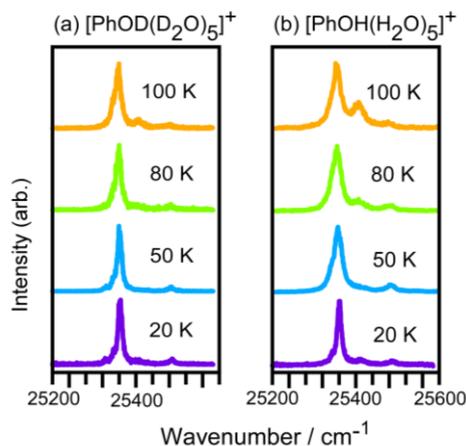


Fig. 1 UVPD spectra of (a) $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ measured under the temperature controlled condition.

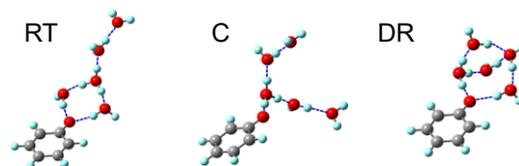


Fig. 2 Typical hydrogen bonding structures of $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

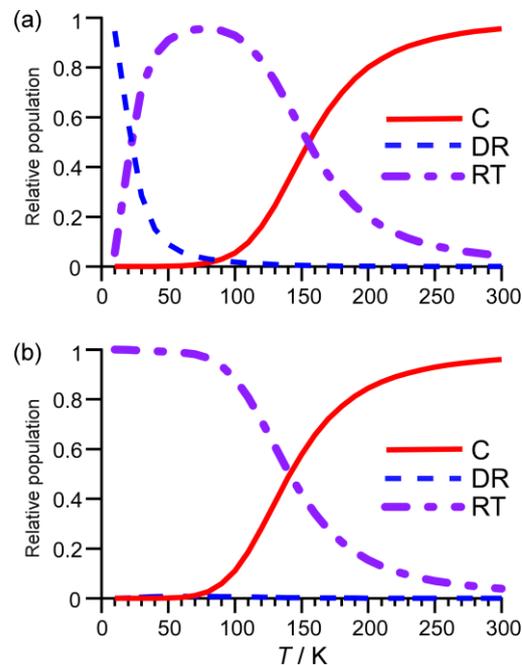


Fig. 3 Temperature dependences of relative populations of (a) $[\text{PhOD}(\text{D}_2\text{O})_5]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ estimated by the theoretical calculations.

波束イメージング分光法を用いたアルゴン二量体の分子間振動観測 (東工大^a, 北里大^b) ○村井友海^a・芳澤菜々穂^b・佐藤うらら^b・水瀬賢太^{ab}・大島康裕^a

Observation of intermolecular vibration in argon dimers by wave-packet imaging
(Tokyo Tech.^a, Kitasato Univ.^b) Tomomi Murai^a, Nanaho Yoshizawa^b, Urara Sato^b,
Kenta Mizuse^{ab}, Yasuhiro Ohshima^a

We applied wave-packet imaging spectroscopy, recently developed in our research group to record time-domain rotational Raman spectra of non-polar molecular clusters, to the first successful observation of ro-vibrational spectrum pertinent to the intermolecular mode. Here rotational and ro-vibrational wave packets (WPs) were created in Ar₂ by impulsive stimulated Raman excitation with an ultrashort pump pulse, and the resultant WP propagation was tracked by Coulomb-explosion imaging. The delay-dependent angular distribution of the images was Fourier-transformed to provide a frequency-domain spectrum with 300 MHz resolution. The band for $v = 1 - 0$ around 770 GHz was analyzed to give the vibrational energy interval as well as the rotational constant for $v = 1$ with much improved precision.

【序】我々は、新しい分子分光法として波束イメージング分光法を開発し、分子クラスターの回転スペクトルの観測に応用してきた^[1,2]。この手法は極短パルス光により生成した分子の回転波束の時間発展を、クーロン爆発イメージングを用いて画像化し、分子軸の空間配向分布の変化として観測するものである。波束生成はインパルスラマン過程によるものであり、pump 光の条件を適切に設定することで、回転のみでなく振動も励起することが可能であると期待される。実際、Ar₂において、放出イオンの動径方向の分布が分子間振動の振動数に対応して変調する様子が観測されている^[3]。しかし、変調が~10 ps で減衰するために、分子間振動数を精度良く決定するには至らなかった。今回、同様に Ar₂ を対象とした観測から、分子の配列度の時間変化においても分子間振動に由来する変調が現れることを見出し、対応する振動回転スペクトルを 300 MHz の分解能で測定することに成功した。

【実験】超音速ジェット法により生成した Ar₂ に対して、直線偏光の Pump 光を照射し、インパルスラマン過程により回転と分子間振動を励起した。Pump 光照射後遅延時間をつけて、円偏光の Probe 光を照射して Ar₂ のクーロン爆発を誘起し、生成した Ar⁺フラグメントの 2次元画像を観測した。観測画像からクーロン爆発直前における Ar₂ 分子軸の空間配向分布を算出し、得られた角度分布の時間変化にフーリエ変換を施すことによって周波数領域でのスペクトルを得た。スペクトルの帯域および分解能は、Pump 光の帯域および Pump 光と Probe 光の遅延時間で制限される。今回の実験では、回転状態を識別可能な分解能と、分子間振動をカバーする帯域を両立するため、遅延時間を 160 fs 刻みで 0 ns から 3 ns まで掃引し、分解能 300 MHz、帯域 3 THz を実現した。

【結果と考察】Fig. 1 に、観測された Ar⁺イオンの 2次元画像を示す。Ar₂ のクーロン爆発により反跳した Ar⁺イオンが、楕円形の分布で観測されている。Fig. 1 の信号を動径方向に積算することで角度分布を算出した。Fig. 2(a) に、角度分布から算出した分子軸の配列度($\cos^2\theta$)の時間変化を示す。Ar₂ の回転周期 (~290 ps) で配列度が大きく変化していることが確認できる。この配列度を拡大したものを Fig. 2(b) に示す。約 1.4 ps の周期で速く、小さく振動す

る成分が観測された。

Fig. 2 の配列度の時間変化にフーリエ変換を施したところ、Fig.3 のスペクトルが得られた。70 GHz までの領域 [(a)] に Ar₂ の $\nu = 0$ での回転に由来するピークが強く観測されるとともに、770 GHz 付近 [(b)] に $\nu = 1 - 0$ に対する振動回転遷移が観測された。各ピークを紫外分光による結果[4,5]をもとに帰属し、最小二乗法解析から、 $\nu = 1$ と 0 間の振動エネルギー差および $\nu = 1$ における回転定数を、それぞれ、770.693(13) GHz、1.5974(7) GHz と決定した。特に振動エネルギー差については、先行研究^[4,5]よりも精度が 1 桁以上向上している。以上の結果より、角度分布の時間変化からも Ar₂ の分子間振動のビートが高い分解能で得られることが示された。

さらに、配列度の時間変化に分子間振動の情報が含まれる理由について考察した。Pump 光により生成する Ar₂ の振動回転波束 $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ は、振動、回転の固有状態 $\psi_\nu(r)$, $\psi_{JM}(\theta, \phi)$ (その固有エネルギーを ω_ν, ω_J とする) の線形結合として以下のように記述される。ここで、 r は Ar 原子間の距離、 θ, ϕ は空間固定系におけるクラスター軸の角度、 C は展開係数である。

$$|\Psi(r, \theta, \phi, t)\rangle = \sum_{\nu, J, M} C_{\nu J M} \psi_\nu(r) \psi_{JM}(\theta, \phi) \exp[-i(\omega_\nu + \omega_J)t] \quad (1)$$

クーロン爆発において axial recoil 近似が成立するとして良いので、解離直前の座標が (r, θ, ϕ) であった Ar₂ からは角度 (θ, ϕ) 方向に解離イオンが放出される。(その際の反跳速度を V とする。) 従って、式(1)の波束に対してクーロン爆発イメージングを行うと、角度分布は $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ に対応するものと等しく、原子間距離 r の分布が反跳速度 V の分布に変換されたような 2 次元分布が、振動数 $(\omega_\nu + \omega_J)$ で振動する様子が観測されることになる。講演では、反跳速度 V 方向 (つまり画像の動径方向) を含む 2 次元フーリエ変換の結果についても議論する。

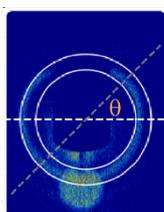


Fig. 1. Angular distribution of Ar⁺ fragments with probe pulse only. Signals between the 2 ellipses were analyzed.

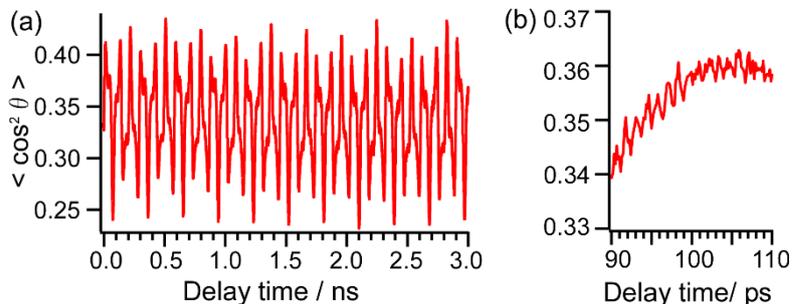


Fig. 2. (a) Time evolution of the alignment parameter of Ar₂. (b) Expanded view around 100 ps in (a).

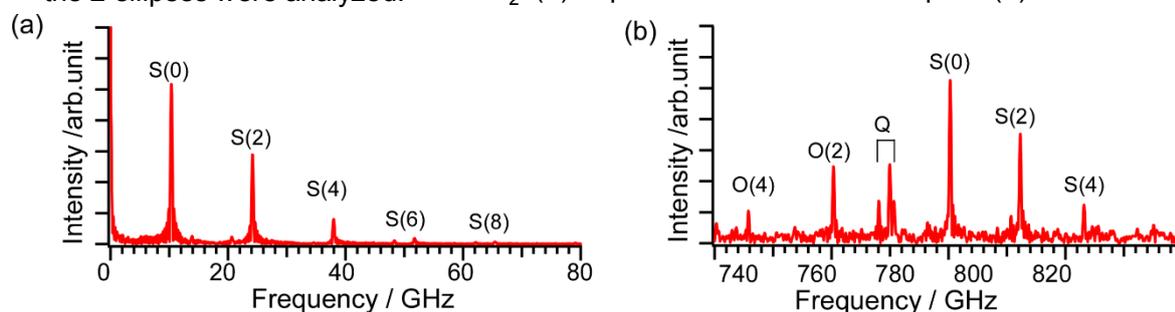


Fig. 3. The Fourier transformed spectrum of the alignment parameter given in Fig. 1. (a): Pure rotational transitions, (b): ro-vibrational transitions.

【参考文献】 [1] K. Mizuse et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 11014 (2022). [2] Y. Ohshima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **803**, 139850 (2022). [3] 佐藤ら, 第 15 回分子科学討論会, 4P007 (2021). [4] P. R. Herman et al., *J. Chem. Phys.*, **89**, 4535 (1988). [5] S. Boyes, *J. Chem. Phys. Lett.*, **221**, 467 (1994).

放射型ミリ波・サブミリ波分光器SUMIREを用いた300 GHz帯における CH₃OHのライン強度と遷移周波数の精密測定

(理化学研究所^a, 電気通信大学^b, 芝浦工業大学^c, Jet Propulsion Laboratory^d)

○小山 貴裕^a・酒井 剛^b・渡邊 祥正^{a,c}・玉内 朱美^a・仲谷 峻平^{a,d}・坂井 南美^a

Precise measurement of line intensities and frequencies of CH₃OH in 300 GHz band by using emission-type millimeter and submillimeter-wave spectrometer SUMIRE

(RIKEN^a, UEC^b, SIT^c, JPL^d) Takahiro Oyama^a, Takeshi Sakai^b, Yoshimasa Watanabe^{a,c},

Akemi Tamanai^a, Riouhei Nakatani^{a,d}, Nami Sakai^a

【Abstract】 Thanks to the recent development of the radio observation technique, the spectral lines of various interstellar molecules can be observed with high sensitivity. As a result, a huge number of molecular lines are detected including unidentified lines, it makes the astronomical analysis more complex. Those lines could originate from minor isotopologues and/or low-lying vibrational states of major interstellar molecules such as methanol (CH₃OH). However, the laboratory-based spectroscopic measurements and theoretical estimations of the intensities as well as frequencies are insufficient for those molecules. To overcome this problem, it is crucial to carry out accurate measurements of the line intensities and frequencies for those molecules in laboratory. In this study, the line frequency and intensities of CH₃OH have been measured in the frequency from 294 GHz to 364 GHz, which corresponds to ALMA Band 7, by newly installed cryogenic receiver on the SUMIRE (Spectrometer Using superconductor MIXer REceiver: Watanabe et al. 2021, PASJ, 73, 372). As reported in the previous measurement in 200 GHz band, there is a discrepancy between the measured and calculated frequencies as J increased. Significant discrepancy in intensities is also found between intensities measured by SUMIRE and those listed in the JPL database.

【序】 ALMA に代表される電波望遠鏡の発展に伴う電波天文観測の高精度化の結果、幅広い周波数領域において様々な星間分子の輝線が高感度に観測されるようになった。それにともない膨大な数の未帰属線が検出されるようになり、星間化学研究を難しくしている。これら未帰属線は、豊富に存在する既知の星間分子の希少同位体種もしくは振動励起状態由来だと考えられるが、それら分子の実験室分光測定および遷移周波数や線強度の理論予想は現代の電波天文学の観測精度に対して十分とは言えない。この問題を解決するには、実験室でのこれら分子の遷移周波数と線強度の精密測定が不可欠である。メタノール (CH₃OH) は星間空間に普遍的に存在する分子であり、星間有機分子の親分子として重要な役割を果たす[1]。我々は先行研究として、メタノールおよびその重水素同位体について、ALMA Band 6 (216-264 GHz) 周波数領域における回転遷移の周波数と線強度を実験室分光で精密決定した。その結果、測定値と天文学データベースにある理論予想値との間に回転量子数 J に依存した体系的な誤差があることが明らかになった[2-4]。このような理論予想値との違いは他の ALMA Band でも生じている可能性が高い。そこで本研究では、新たに開発した ALMA Band 7 (294-364 GHz) 受信器を用いて、メタノールの遷移周波数と絶対強度 $S\mu^2$ の精密測定を行った。

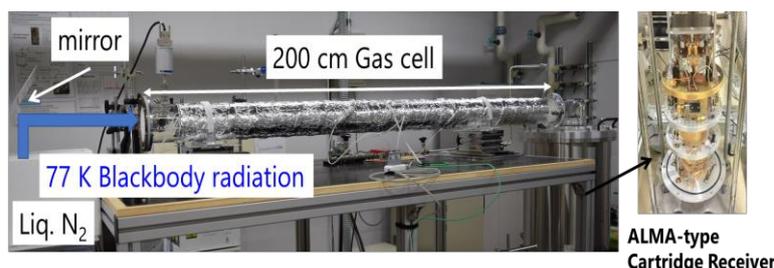


Fig. 1. Experimental apparatus.

【実験】 回転遷移の測定は、当研究室で開発したミリ波・サブミリ波分光器 (Spectrometer Using superconductor Mixer Receiver: SUMIRE) を用いて行った[2] (Fig. 1). CH_3OH (純度 99.9%) は、圧力 5.0×10^{-1} Pa, 温度 297.1 K でポロシリケート製のガスセル (直径 10 cm, 長さ 200 cm) に導入した. 測定試料からの熱放射を液体窒素 (77 K) の黒体放射を背景にして、サイドバンド分離型の ALMA タイプカートリッジ受信機で検出した. 検出されたシグナルは相関型分光器で分光した. 新たに開発した受信機の測定可能周波数は 294 GHz から 364 GHz であり、これは ALMA 望遠鏡の Band 7 に対応する. 本実験装置の周波数分解能は 88.5 kHz である.

【結果・考察】 300 GHz の周波数帯において、428 本のラインを測定し、その内 254 本について、ケルン大学分子分光データベース (CDMS) の周波数データを元に、メタノールのラインで帰属が確認できた. 残りの 174 本については、 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ およびねじれ振動の励起状態由来の遷移だと考えられる. SUMIRE で測定したスペクトルと CDMS の計算値から再現したスペクトルを比較したものを Fig. 2 に示す. 測定した線強度は、CDMS の値と概ね 10% の範囲内で一致しが、JPL データベースの値とは大きく異なっていた. 一方、測定した周波数と計算値を比較してみると、低い回転準位由来の遷移ではよい一致を示したが、高い準位では体系的な誤差が見られた (Fig. 3). この原因は、データベースにおいて低い J の周波数の再現度を優先するために、高い J の遷移を分光解析から除いているためと考えられる. これまでの電波天文学では星間空間の極低温な物理環境 (~ 10 K) に起因して比較的エネルギーが低い準位の遷移が主に観測されてきた. しかし、電波天文観測の空間分解能が飛躍的に向上したことで、原始星周りの温度が高い領域 (> 300 K) の研究も行われるようになった. 原始惑星系円盤の化学組成の探求が、太陽系の化学的起源解明に重要だからである. 特に 200 GHz 帯, 300 GHz 帯は最もよく観測に用いられており、ALMA 観測において重要な周波数帯である. そのような研究において、データベース上にある周波数や強度の実測値との差異は、分子の存在量や温度の議論に大きな影響を与える. 他方、メタノールのような内部回転を持つ Floppy な分子について、周波数と強度の正確な理論予想は難しいのが現状である. 本研究は、実験室での直接測定に基づく遷移周波数と線強度 $S\mu^2$ の決定が、分子分光および電波天文学に不可欠であることを示すものである.

【参考文献】

[1] Garrod & Herbst, 2006, A&A, 457, 927. [2] Watanabe et al., 2021, PASJ, 73, 372. [3] Ohno et al., 2022, ApJ, 932, 101. [4] Oyama et al., 2023, ApJ, 957, 4.

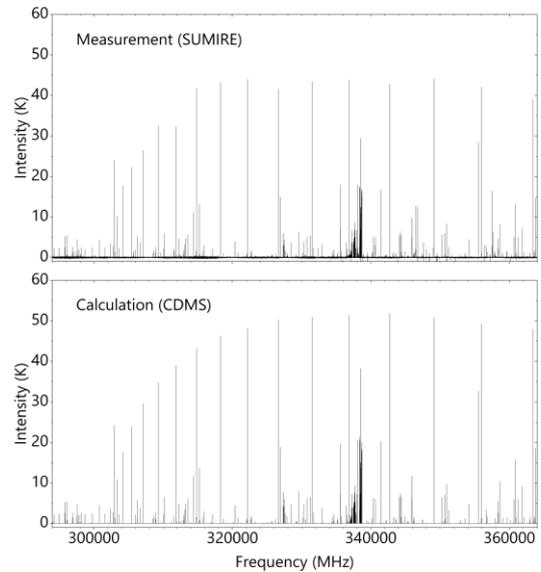


Fig. 2. Comparison of measured and predicted spectra of CH_3OH .

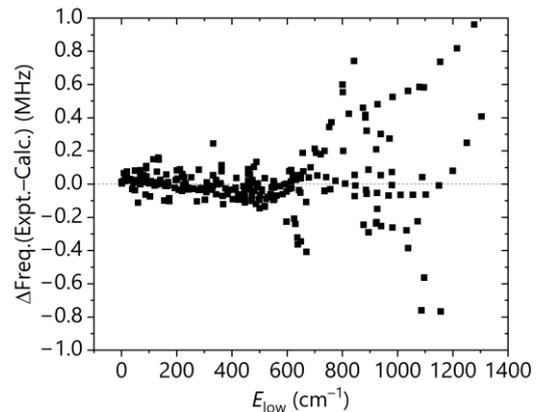


Fig. 3. Residual between measured and calculated frequencies.

Extended-Vector Network Analyzer を用いたサブミリ波分光

(情報通信研究機構, 東工大) 金森英人^a・笠井康子^{a,b}

Submillimeter wave spectroscopy using extended-Vector Network Analyzer

(Terahertz technology research center, NICT^a, Tokyo Institute of Technology^b)

Hideto Kanamori^a and Yasuko Kasai^{a,b}

【Abstract】

A Vector Network analyzer whose frequency is extended up to sub-millimeter wave region has been used to examine the usefulness of high resolution molecular spectroscopy. The spectral intensities of the rotational transitions of CH₃CN molecule were measured at rapid frequency scan from 330 to 500 GHz. Furthermore, S-parameter measurement gives us the both real and imaginary parts of reflex index at the transitions.

【序】

ベクトル・ネットワーク・アナライザ(VNA)は、周波数掃引信号源とヘテロダインレシーバーの両方を含み、測定対象に対する伝送波および反射波の位相と振幅情報を測定する装置で、フィルター、アンテナのようなパッシブデバイス、および増幅器などのアクティブデバイス等の様々なマイクロ波コンポーネントについて、S-パラメータに代表される特性測定に用いられている。一般には同軸ケーブルが使える RF (< 26GHz) 領域のものが主流であったが、近年、周波数通倍システムを組み込み、サブミリ波帯に拡張したものが市販されるようになってきている。今回我々は Extended-VNA の高分解能分子分光研究における有用性を確かめるために、サブミリ波を自由空間に取り出す分光システムを構築し、スペクトルピークの検出感度と強度測定の精度の評価を行った。具体的には、広帯域の高速シームレス掃引特性を活かした CH₃CN 分子のスペクトル線強度の回転量子数依存性を測定し、遷移強度を理論と比較することで、強度測定の信頼度を評価した。

【装置仕様と測定原理】

今回用いた Extended-VNA は Keysight 社の 2-port PNA-X N5242B (10MHz~26.5GHz) を基本とし、VDI 社の 36 通倍システムを組み込み、330 ~ 500GHz の帯域をカバーするものである。周波数精度は外部 ref クロックの精度で決まっている。周波数分解能はサンプリング点が最大 10⁵ なので、フル掃引した場合は 1.7MHz となる。分解能を優先する場合は掃引帯域を限定することになる。

VNA の測定原理は図1の内部構成図にあるように、シンセサイザー発振器からの信号波の一部はデバイダーで採取され、R1 でモニターされる。被測定物からの反射波と透過波は方向性結合器を

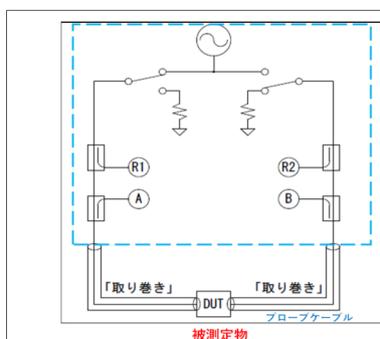


図 1 VNA の内部構成

信号源からの波は R1 で出射波の強度と位相を検波され、測定対象からの反射波は A、透過波は B で検波される。

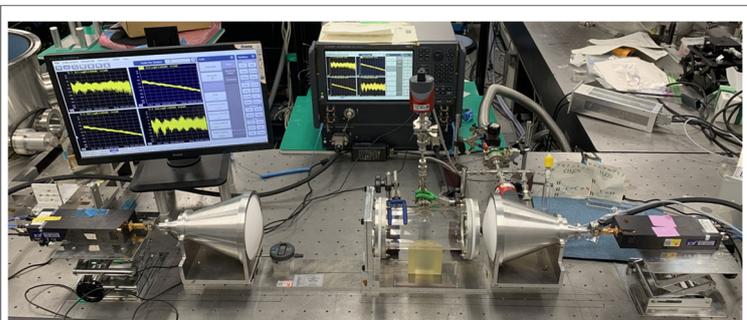


図 2. Ex-VNA 分光システムの全体写真

中央奥の VNA 本体からケーブルで接続された一対の通倍器とそれに続くレンズホーンアンテナ。光路中央には Calibration 用の反射板ホルダーと片側に挿入された大口径気体セル

介してそれぞれ A と B でヘテロダイン検波され、振幅と位相が検出される。スイッチの切り替えで、逆方向の特性を測定することができる。出射強度は最大でも数 100 μ W 程度と推定されるが、図3の透過光強度に見られるように、その周波数依存性は急峻でかつ変化量も 10 倍以上と大きい。また、レシーバーで受ける信号強度についても、方向性結合器やハーモニックミキサーの周波数特性に依存するので、その絶対値を知ることは難しい。さらに、被測定物以外のプローブケーブルや本体内部のマイクロ波デバイスの特性の影響をキャンセルし、強度を規格化するためにはキャリブレーションと呼ばれる手続きと S -パラメータ測定のための内部データ処理が必要となる。

【実験】自由空間分光システムの構成は図2にあるように、150mm ϕ の非球面レンズホーンアンテナから出射されたサブミリ波を、対向する同型のアンテナで受信する。サブミリ波ビームは光路中央で 5mm ϕ 以下のビームウエストに集光されており、光路の邪魔にならないように口径 100mm ϕ 、光路長 200mm の気体試料セルを挿入した。

【測定結果・解析・考察】

図3は 1.7MHz の分解能で 330 ~ 500GHz 全領域を 20 秒の高速掃引で得られたスペクトルを示す。桃色は CH₃CN: 3mmTorr、水色はサンプルが無い時の透過強度を図1中の B で検出したものである。10%に及ぶ細かい振動成分はアンテナ間の干渉フリンジ(FSR = 145MHz)であるが、再現性が良いので両者の比を取って透過率とすると、赤で示すようにベースラインはフラットでノイズは 0.01 以下とすることができている。一方、VNA の S -パラメータ測定機能を用いて得られた S21 を図3に書き込んであるが、ほぼ赤色と重なり区別がつかないくらいよく一致した。SN 比では単純割算処理の方が優れているが、 S -パラメータ測定のメリットは位相シフトの情報を取得できることにある。図4に Doppler 幅で測定した R(22)の S21 について、振幅と位相をスペクトルとして示すが、これは複素屈折率の実部と虚部が同時測定できていることを示している。

今回の測定は掃引時間 20 秒と短時間であることから、 K 分裂した R(16)から R(25)の純回転遷移を同一条件での観測結果として、各スペクトル線の強度を対称コマ分子の理論式 $S(J,K)^{1)}$ と比較した。結果の一部を図5に示す。 $S(J,K)$ から逆算される永久双極子モーメントは図5下図の様に 3%以内で収まっていることから、強度測定の信頼度を確認することができた。

【参考文献】 1) P. Bernath, Spectra of Atoms and Molecules (Oxford)

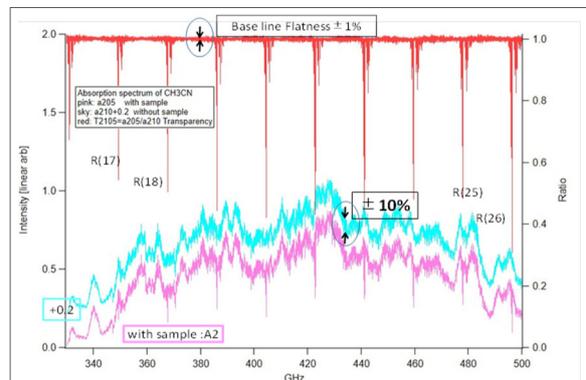


図3. CH₃CN の透過光強度(左)と透過率(右) 桃色は CH₃CN: 3mmTorr のセル透過信号強度。水色はサンプル無しの透過強度に 0.2 のオフセットを付加。赤色は両者の比をとった透過率。その背後には S21 パラメータを灰色で示したが、ほぼ重なっている。 領域: 330~500GHz、分解能: 1.7MHz、掃引時間 20 秒。

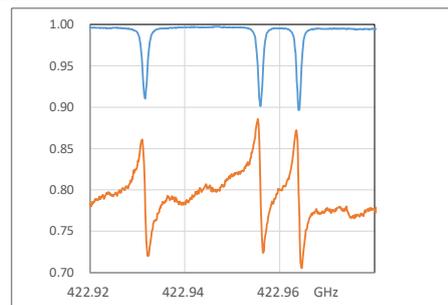


図4. S -パラメータの振幅と位相 CH₃CN R(22), $K=2,1,0$ を圧力 3mmTorr、分解能 100kHz で測定

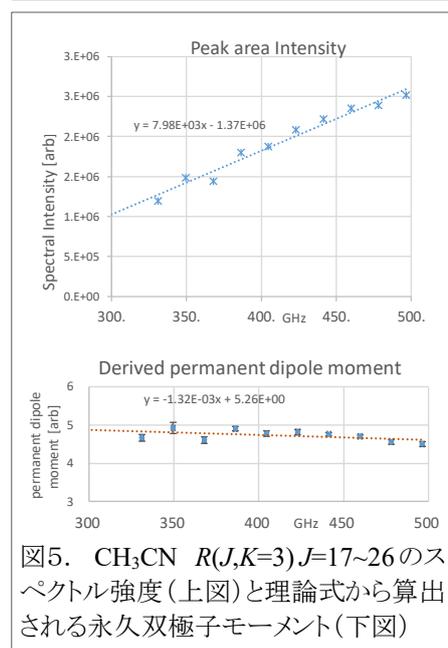


図5. CH₃CN R($J,K=3$) $J=17\sim 26$ のスペクトル強度(上図)と理論式から算出される永久双極子モーメント(下図)

木星衛星イオ環境を模擬した低温二酸化硫黄固体の変性と 中間赤外線分光イメージング測定

(名古屋大学^a, 産総研^b, 東北大学^c)

○根岸 昌平^a・古賀 亮一^a・趙 彪^a・李 源^a・高間 大輝^a・平原 靖大^a・伊藤 文之^b・笠羽 康正^c

Denaturation of low-temperature sulfur dioxide solids simulating the environment
of Jupiter's moon Io and mid-infrared spectroscopic imaging measurements

(Nagoya Univ.^a, AIST^b, Tohoku Univ.^c)

Shohei Negishi^a, Ryoichi Koga^a, Biao Zhao^a, Yuan Li^a, Daiki Takama^a, Yasuhiro Hirahara^a,
Fumiyuki Ito^b, Yasumasa Kasaba^c

In order to simulate the formation and denaturation process of SO₂ solid under low-temperature and low-pressure conditions on the surface of Jupiter's moon Io, we conducted the condensation experiment of SO₂ by employing our new experimental system. By the 2D FT-MIR imaging spectrograph, the broad bands of SO₂ solid were observed at the wavelength around 7.5 μm (SO₂ ν₃ region), associated with weaker peak at around 8.7 μm (SO₂ ν₁ region) at liquid N₂ temperature. By the mild heating and cooling to the SO₂ solid between ~105 K and ~120 K, we found the enhancement of the band intensity for the ν₁ region by about 1.5 times. Subsequent irradiation of the UV light from the deuterium lamp in the vacuum chamber resulted in the formation of a new spectrum at 7.2 μm, which is assignable to the ν₃ band of SO₃. In addition, the intensity of the 7.2 μm band increased with the UV irradiation time. The results show that the mid-infrared spectroscopic observation of the amorphous SO₂ solid may clarify thermal history affected by the variations of volcanic activities and solar irradiation on the Io surface, as implied by the first observations of the Io surface by the Voyager I spacecraft.

木星の衛星であり、ガリレオ衛星のひとつでもあるイオは、太陽系内で最も活発な火山活動を有しており、火山噴火によって二酸化硫黄 (SO₂) を主成分とするガスが供給される。夜や木星蝕中において表面は約 90 K まで冷却され、大気中の SO₂ ガスが凝華 (凝縮) することで霜状の SO₂ 固体が表面に堆積する。一方で、昼になると太陽光によって表面が約 120 K まで加熱されることで SO₂ 固体は昇華し、10⁻³ Pa 程度の希薄な大気が形成される。以上のように、イオでは昼夜の周期 (~1.8 日) に応じて、大気と表面の間で SO₂ の気相-固相循環が成立している。また、火口周辺で表面が変色している場所が存在することから、紫外線や木星磁気圏プラズマによる SO₂ 固体の変性が予想される。

イオにおける SO₂ の大気および表面の固体については、観測と実験により様々な知見が得られてきた。Koga *et al.* (2021) の ALMA (Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array) によるサブミリ波観測では、木星蝕前後でスペクトル線強度が大きく変化したことからプルーム内で SO₂ ガスの凝縮が発生した可能性が示唆されている (古賀ほか, 第 22 回分子分光研究会, L14)。しかしながら、純回転遷移に対応する電波領域では、分子の回転運動が制約される固体を観測することは原理的に不可能である。一方で、振動-回転遷移に対応する赤外領域では、ガスに加えて凝縮後の固体を観測することも可能である。Voyager I 探査機は大気の熱赤外スペクトルを観測し、~8.7 μm に SO₂ ν₁ 振動 (対称伸縮振動) の弱いバンドを、~7.4 μm に SO₂ ν₃ 振動 (逆対称伸縮振動) の強いバンドを検出した (Pearl *et al.*, 1979)。表面の SO₂ 固体については、Galileo 探査機がイオ表面の近赤外線を分光観測し、SO₂ 固体の大きさや疎密がイオ

表面の場所によって異なることを明らかにした (Douté *et al.*, 2001)。また、SO₂ 固体の物性の解明を目的とした模擬赤外分光実験が過去に数例行われてきた。Nash and Betts (1995)では、イオ表面環境を模擬して様々な相状態における SO₂ の赤外拡散反射吸収スペクトルを測定している。彼らは相状態によって中間赤外線波長域のバンド形状が大きく異なることなどを報告したが、イオ環境下における熱や紫外線による SO₂ 固体の変性メカニズムとスペクトルとの対応関係はこれまでに解明されていない。

本研究では、実験室でイオ表面の低温低圧な環境を再現して SO₂ 固体を堆積し、アニーリングや紫外線照射を行った。そして、その中間赤外線スペクトルを *in-situ* 測定することで、イオ表面の SO₂ 固体の変性プロセスの解明を目指した。液体窒素クライオスタットの真空チャンパー内 (≥ 80 K, $\geq 10^{-4}$ Pa) にパルスノズルを用いて SO₂ ガスを噴出し、100 K 程度に冷却された加熱体付サンプルホルダーの貫通穴上 ($\phi 3$ mm) に固定した ZnSe 基板に SO₂ 固体を堆積した。そこへ光源の中間赤外線を垂直照射させ、准共通光路波面分割型位相シフト干渉法 (Qi *et al.*, 2015) に基づく、イメージングフーリエ変換中間赤外線分光器 (2D FT-MIR) を用いて 360 μm 四方の間隔で縦横 11 \times 11 の透過吸収イメージングスペクトルを取得した。本実験の結果ではスペクトルの空間的な差異は小さく、代表的な視野のスペクトルで議論すると、図 1 に示すとおり ~ 7.5 μm (SO₂ ν_3 領域) に強いバンドが、 ~ 8.7 μm (SO₂ ν_1 領域) に弱いバンドが観測された。そして、アニーリング: ~ 105 K \sim 120 K を行うと ν_1 領域のバンド強度 $I(\nu_1)$ が不可逆的に約 1.5 倍増強した。この不可逆的なバンド強度の増強は、イオ表面の SO₂ 固体の熱履歴の指標となる可能性がある。その後、重水素ランプの紫外線: ~ 190 nm \sim 340 nm を 3 時間程度照射すると、三酸化硫黄 (SO₃) ν_3 領域 (縮重伸縮振動) に相当する 7.2 μm にピークが出現し (図 2)、その強度は照射時間とともに増大することを見出した。SO₂ 分子の結合解離エネルギーが 218.7 nm であることから、解離・再結合反応と、電子励起 (B \leftarrow X バンド) にともなう項間交差で獲得する余剰エネルギーによって引き起こされる協奏反応 (Ito *et al.*, 2023) との競合反応で SO₃ が生成したと考えられる。イオ表面における SO₃ の存在は Voyager I 探査機の観測スペクトルから存在が予想されており (Khanna *et al.*, 1995)、イオ表面環境下での SO₃ の安定性・反応性に示唆を与える可能性がある。今後はこれらの変性結果に対し、量子化学計算や反応速度論などを駆使して定量・定性的な解釈の実現に取り組む。

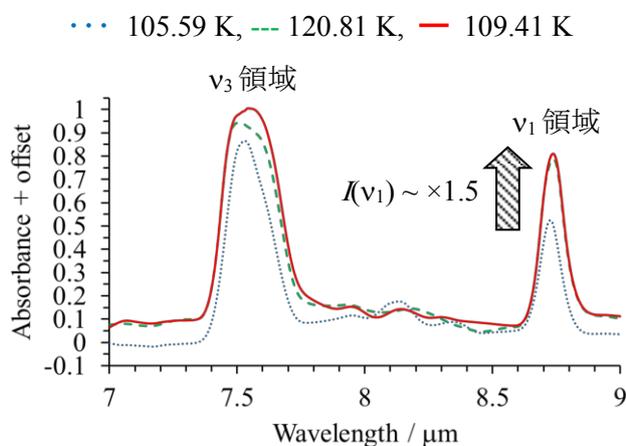


図 1 SO₂ 固体のアニーリングによるスペクトル変化。 ν_3 領域ではバンド形状とバンド幅がわずかに変化したのに対し、 ν_1 領域ではバンド強度 $I(\nu_1)$ が不可逆的に 1.5 倍ほど増強した。

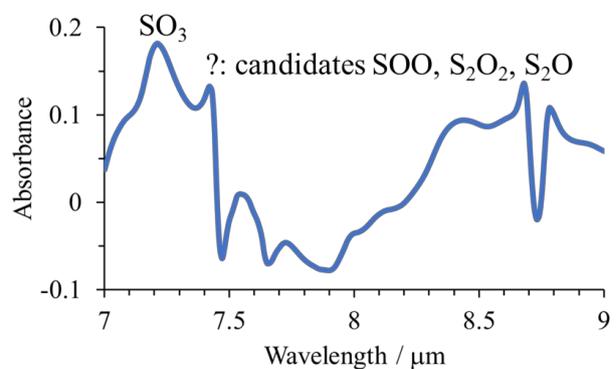


図 2 SO₂ 固体に 184 分間、紫外線を照射した前後の差スペクトル。SO₃ ν_3 領域に相当する 7.2 μm にピークが出現した。また、7.4 μm 付近にも小さなピークが出現しており、他の解離生成物だと考えられる。

ジメチルフェニルシラノールを含む水素結合クラスターの赤外分光

(北里大理) ○原田祥冴・堀内美美・石川春樹

Infrared spectroscopy of hydrogen-bonded clusters with dimethylphenylsilanol
(Kitasato Univ.) Shogo Harada, Fumi Horiuchi, Haruki Ishikawa

To investigate the microscopic nature of hydrogen bonded structures in silanols, fluorescence excitation (FE) and infrared (IR) spectroscopy of hydrogen-bonded clusters with dimethylphenylsilanol, DMPPhSiOH, were performed. Since DMPPhSiOH has one proton-donating and two accepting groups and also has a trans- and a gauche-conformations, complicated hydrogen-bonded structures with water and/or methanol are expected. As a result, the gauche conformer of the DMPPhSiOH monomer and DMPPhSiOH-H₂O and -CH₃OH 1:1 clusters are identified. In these 1:1 clusters, a bridge-like hydrogen-bonded structure was assigned, in which the OH group of the gauche conformer of DMPPhSiOH acts as a proton-donor and the H₂O or CH₃OH molecule also forms a π -type hydrogen bond with the phenyl ring. In the case of the DMPPhSiOH-CH₃OH case, a different type of the cluster was observed in the spectra. Details of this cluster are presented in the paper.

【序論】本研究で我々が着目したシラノール（以下 SiOH と表記する。）はアルコールのケイ素類似体で、Si 原子に直接 OH 基が結合したもので、ガラス表面に存在し撥水性などに関与している。その水素結合について固相や液相での赤外分光は盛んに行われてきたが、気相における赤外分光はほとんど行われていない。シラノールの OH 基は、Si-O-H 角が約 120° で、OH 伸縮振動波数が 3720 cm⁻¹ 程度であるなど、通常アルコールの OH 基と異なるので、シラノールの微視的水素結合構造を明らかにすべく、我々は、シラノールを含む気相水素結合クラスターについて赤外分光研究を行ってきた。以前の本研究会では、フェノールやアニソールなどとシラノールの水素結合クラスターの結果を報告した[1, 2]が、本研究ではジメチルフェニルシラノール（DMPPhSiOH）に着目した。DMPPhSiOH では OH 基が水素結合におけるプロトン受容体、供与体の両方として働く上に、Ph 基もプロトン受容体として働くので、H₂O や MeOH などのプロトン性溶媒と複雑な水素結合構造を形成するときたされる。また、DMPPhSiOH には trans 体と gauche 体が存在する (Fig. 1) ので、その違いも興味を持たれる。そこで、本研究では DMPPhSiOH 単量体と H₂O、MeOH との水素結合クラスターについて、赤外分光法を用いてその微視的水素結合の構造や性質を調べた。

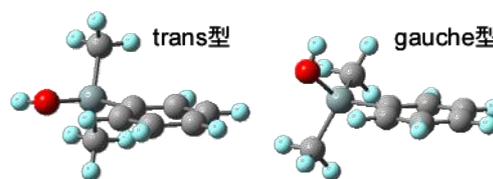


Fig. 1 DMPPhSiOH 単量体の構造

【実験方法】本実験では超音速ジェット法を用いてクラスターを生成した。測定に必要な蒸気圧を得るために、DMPPhSiOH は 50 °C 前後で、MeOH は -10°C、H₂O は室温で用いた。それぞれ He ガスと混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射した。生成したクラスターに対し、蛍光励起スペクトルを測定した。さらに、赤外 - 紫外 (IR-UV) 二重共鳴分光法を用いてクラスターの赤外スペクトル、ホールバーニングスペクトルの測定を行った。クラスターの最適化構造は CAM-B3LYP(D3BJ)/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数理論 (DFT) 計算で求めた。スケール因子は 0.9450 とした。

【結果・考察】 Fig. 2(a)に試料に DMPHSiOH と水を用いた場合の蛍光励起スペクトルを示した。37262 cm^{-1} の強いバンドを DMPHSiOH 単量体の 0-0 バンドと帰属した。37398 cm^{-1} に現れた約 20 cm^{-1} 間隔のプログレッションを伴うバンドを DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターのバンドと帰属した。これらのバンドをプローブに用いて測定した赤外スペクトルを Fig. 3 に示す。単量体の赤外スペクトルには OH 伸縮振動バンドが 1 本しか現れないので、これだけでは trans 型か gauche 型かの帰属はできない。OH 伸縮振動領域の DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの赤外スペクトルには 3 本のバンドが現れた。DFT 計算で得られた 1:1 クラスターの最安定構造では Fig. 4 に示したように、水がプロトン受容体として DMPHSiOH の OH 基と σ 型水素結合、プロトン供与体として Ph 基と π 型水素結合をしており、DMPHSiOH は gauche 型になっていることがわかった。バンドパターンもよく再現性していることから、水との 1:1 クラスターの構造を Fig. 3(a) と帰属した。DFT 計算によると、CH 伸縮振動パターンは trans 型と gauche 型で違いが見られるが、単量体と 1:1 では違いがないことから、単量体と DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの CH 伸縮振動領域のスペクトル比較したところ、Fig. 3 のように良く一致することがわかった。したがって、単量体も gauche 型であると帰属した。次に DMPHSiOH とメタノールを用いた場合の測定を行った。蛍光励起スペクトルは Fig. 2(b) に示した。メタノールを用いると、水の場合とは異なり、単量体 0-0 バンドの低波数側にもバンドが現れた。この異性体と思われるバンドの帰属については講演で述べる予定である。

【参考文献】

- [1] 中山ら, 第 21 回分子分光研究会, L04 (2021).
- [2] 山口ら, 第 22 回分子分光研究会, L10 (2022).

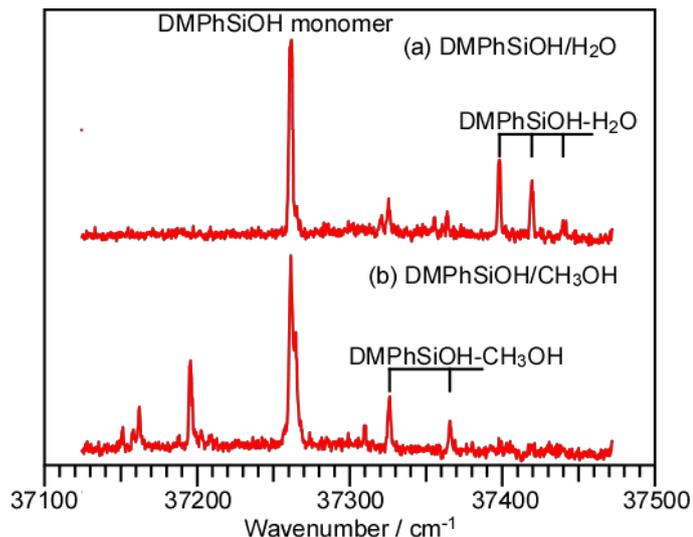


Fig. 2 (a) DMPHSiOH/H₂O, (b) DMPHSiOH/CH₃OH 系の蛍光励起スペクトル

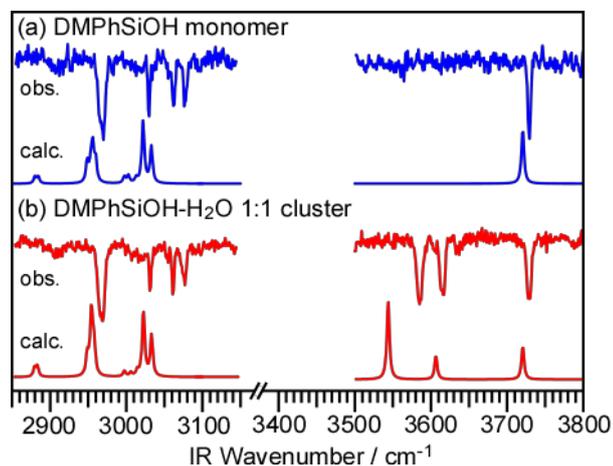


Fig. 3 (a) DMPHSiOH, (b) DMPHSiOH-H₂O の赤外スペクトル

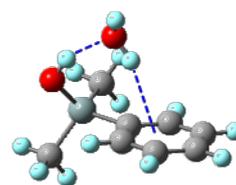


Fig. 4 DMPHSiOH-H₂O 1:1 クラスターの最適化構造

この異性体と思われるバンドの帰属については講演で述べる予定である。

400–450 nm における Pb0 の $\Omega=1$ 状態の高分解能分光

(富山大理) ○榎本勝成

High-resolution spectroscopy of $\Omega=1$ states of Pb0 in 400–450 nm(Univ. of Toyama) Katsunari Enomoto

Pb0 has attracted attention for the measurement of the permanent electric dipole moment of the electron [1]. The a_1, B_1, C^1 states are located in the visible range, and one more $\Omega=1$ state has been predicted to exist from quantum chemical calculations [2].

We performed accurate laser spectroscopy for cold Pb0 molecules in 400–450 nm. The cold molecules were produced with laser ablation and buffer-gas cooling. Blue diode lasers with the Littrow configuration were used for excitation. The laser frequency was determined with an ultralow expansion etalon. The typical uncertainty of the measured resonance frequency was 0.001 cm^{-1} .

Compared with the $\Omega=0$ states we have measured before [3], perturbations were observed for many vibrational states of the $\Omega=1$ states. They emerge as unnatural values of D' for low- J' states. Most of the observed perturbations are homogeneous, and are expected to be due to the spin-orbit interaction.

In addition to the a_1, B_1, C^1 states, we found another $\Omega=1$ state. This vibrational progression is connected to the progression reported in Ref. [4], which have been assigned to the b_0^- state so far. The newly found progression has P, Q, R-branches, and thus is not an $\Omega=0$ state. From these facts, the electronic state assigned to the b_0^- state so far is, in reality, an $\Omega=1$ state, and this state is the missing one pointed out from the quantum chemical calculations. Therefore, we suggest relabeling of this state from b_0^- to b_1 .

The hyperfine structure coefficient we measured (Fig. 1) implies that the properties of the a_1 and b_1 states are exchanged gradually. The cause of this behavior will be discussed in this talk.

Pb0 の $\Omega=1$ の電子励起状態は、電子の永久電気双極子モーメントの測定の面で興味を持たれている[1]。可視領域にある $\Omega=1$ の電子励起状態としては a_1, B_1, C^1 状態があるが、量子化学計算ではさらにもう1つの状態があることが予測されている[2]。

本研究では低温 Pb0 分子について高精度なレーザー分光を行い、400–450 nm の波長領域にある励起スペクトルを測定した。低温分子の生成はレーザーアブレーション法とヘリウムバッファガス冷却法で行い、分子生成を行う金属セルの内部でレーザー誘起蛍光を観測した。励起用レーザーには青色半導体レーザーを用い、Littrow 配置の外部共振器により波長可変にしている。半導体レーザーは 10 種類程度を用意し、波長帯に応じて交換して使用した。レーザー周波数は既知の原子線で較正された超低膨張エタロンを用いて測定し、およそ 0.001 cm^{-1} の精度で分子の共鳴周波数を決定した。

以前に測定した $\Omega=0$ の状態に比べ[3]、 $\Omega=1$ の状態は状態間相互作用が強く、様々なところで摂動が見られた。これは低い回転状態においては、遠心力歪み定数 D' の不自然な値として表れた。ほとんどの摂動については、隣接する2つの電子振動状態間の homogeneous 相互作用で説明でき、スピン-軌道相互作用によるものと考えられる。

本測定では、既知の a1, B1, C'1 状態に加え、新たな $\Omega=1$ の状態を観測することができた。過去の文献と比較すると [4]、この状態は従来 b0 状態として考えられていた系列につながる。本測定において、P, Q, R 分枝が全て観測されているので、これは $\Omega=0$ の状態ではない。このことから、過去の低分解能分光で暫定的にアサインされていた b0 状態は、実は $\Omega=1$ の状態であり、量子化学計算で存在が予測されながらもこれまで実験面で報告例がなかった状態である、と言える。このため、この状態のラベリングを b0 から b1 に変更すべきであると考えられる。

超微細構造分裂の係数 (Fig. 1) などから、a1 の系列と b1 の系列の間で、性質が徐々に入れ替わっている様子が見られた。本講演では、この点についても議論を行う。

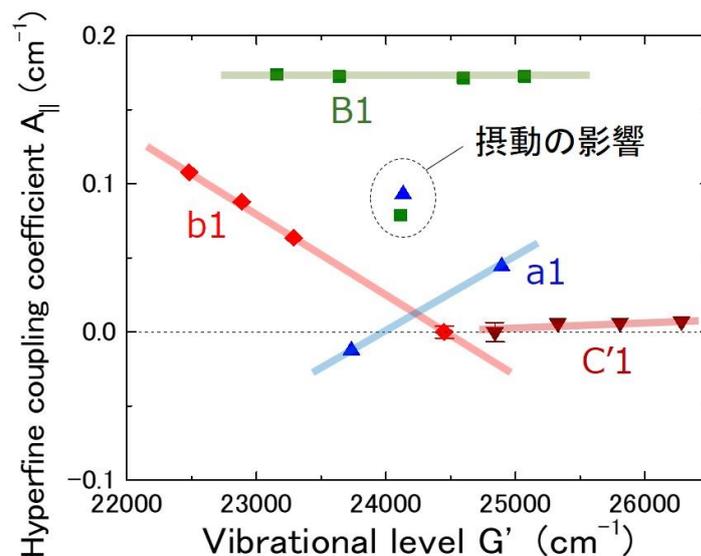


Figure 1: Hyperfine coefficient for vibrational states of the $\Omega=1$ states.

- [1] S. Eckel *et al.*, Phys. Rev. A **87**, 052130 (2013).
- [2] B. O. Roos and P. Malmqvist, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 2919 (2004).
- [3] K. Enomoto *et al.*, J. Mol. Spectrosc. **390**, 111713 (2022).
- [4] M. J. Kurylo, W. Braun, S. Abramowitz, M. Krauss, J. Res. Nat. Bur. Stand. **80A**, 167 (1976).

バッファーガス冷却を用いたフタロシアニン類の高分解分光

(岡山大基礎研^A, 電通大レーザー^B, 理研^C, 富山大理^D, 神戸大分子フォト^E)

○中野雄^A, 平本綾美^A, 岩國加奈^B, 久間晋^C, 榎本勝成^D, 馬場正昭^E, 宮本祐樹^A

High resolution spectroscopy of Phthalocyanines using buffer gas cooling

(Okayama Univ^A, Univ. of Electro-Communications^B, RIKEN^C, Toyama Univ^D, MPRC^E)

Yu Nakano^A, Ayami Hiramoto^A, Kana Iwakuni^B, Susumu Kuma^C,

Katsunari Enomoto^D, Masaaki Baba^E, Yuki Miyamoto^A

Buffer gas cooling is a versatile method applicable to a wide range of molecules. Our research focuses on high-resolution spectroscopy of relatively large molecules using buffer gas cooling. This field has received limited attention until now. As an initial step, we successfully conducted electronic absorption spectroscopy of buffer gas-cooled free-base phthalocyanine (FBPc) and observed rotational structures [1]. Through a comparison of simulations and observed spectra, we concluded that FBPc was cooled to below 10K. In this presentation, we share our high-resolution spectroscopy of magnesium phthalocyanine (MgPc), zinc phthalocyanine (ZnPc), and aluminum chloride phthalocyanine (AlClPc). These molecules are metal phthalocyanines as they have a metal atom bonded to the center. The spectra of these molecules exhibit significantly different rotational structures, likely attributed to variations in molecular symmetry. We will delve into the spectral characteristics of these molecules in our discussion.

バッファーガス冷却は対象に低温のヘリウムなどの不活性ガスを衝突させることにより冷却する手法である。その単純な冷却原理から多様な原子・分子を冷却することが可能であり、また室温から極低温（～4 K）まで予備冷却なしで冷却できることから、汎用性が高く比較的簡便な冷却手法として注目されている。近年では分子のレーザー冷却などの予備冷却として広く用いられており、その重要性を増している。一方で、高分解能分子分光のための冷却手法としても再評価が進んでおり、これまで主に用いられてきた超音速ジェット法と相補的な手法として期待されている。

我々はこれまであまり注目されてこなかった比較的大型の分子の高分解能分光をバッファーガス冷却により行ってきた。最近、バッファーガス冷却されたフリーベースフタロシアニン分子 (FBPc) の電子遷移高分解能吸収分光を行い、スペクトルの測定に成功した。フタロシアニンの回転定数が小さい（～100 MHz）にもかかわらず、スペクトルには回転運動に由来する構造を確認することができた。シミュレーションとスペクトル構造を比較することによって、基底状態および励起状態の回転定数を見積り、このような大型分子の構造に関する情報が高分解能分光からも得られることを示した。また回転・並進ともに 10K 以下にまで冷却されていることがわかった。

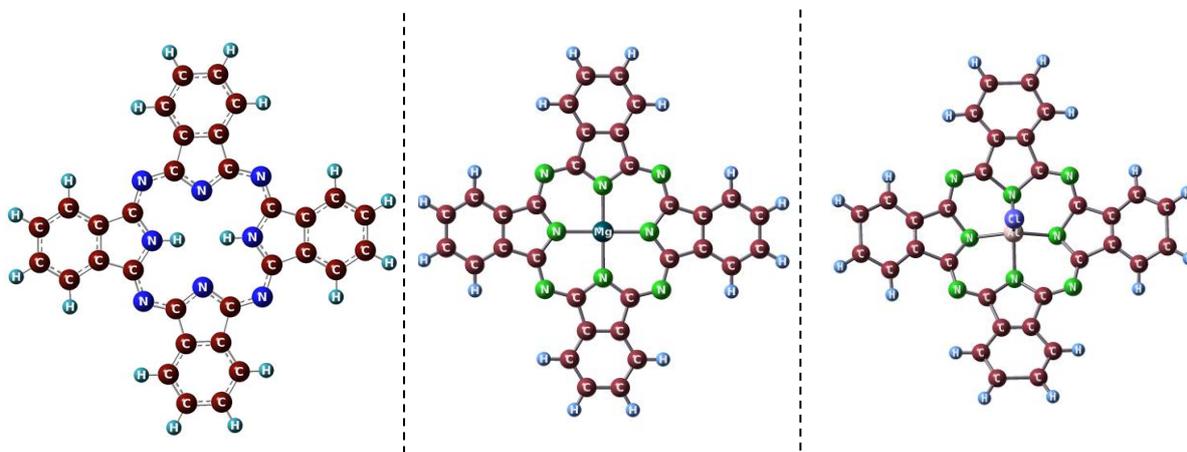
本講演ではフタロシアニンの中心部に金属原子が結合した金属フタロシアニンの電子遷移の高分解能分光の報告をする。具体的にはマグネシウムフタロシアニン (MgPc)、亜鉛フタロシアニン (ZnPc)、さらにフタロシアニクロロアルミニウム (AlClPc) の分光を行った。図 1 に示すように、これらの分子は FBPc と異なる対称性を持つ。FBPc は c 軸周りの 180 度回転で対称であるが、金属フタロシアニンは 90 度回転で対称である。さらに MgPc と ZnPc は同じ対称性をもつが、AlClPc は平面分子ではない可能性が高い。これらの分子がバッファーガス

冷却によって極低温まで冷やすことができるか、また対称性によってどのような変化がスペクトルに現れるか、という点が本研究の動機である。

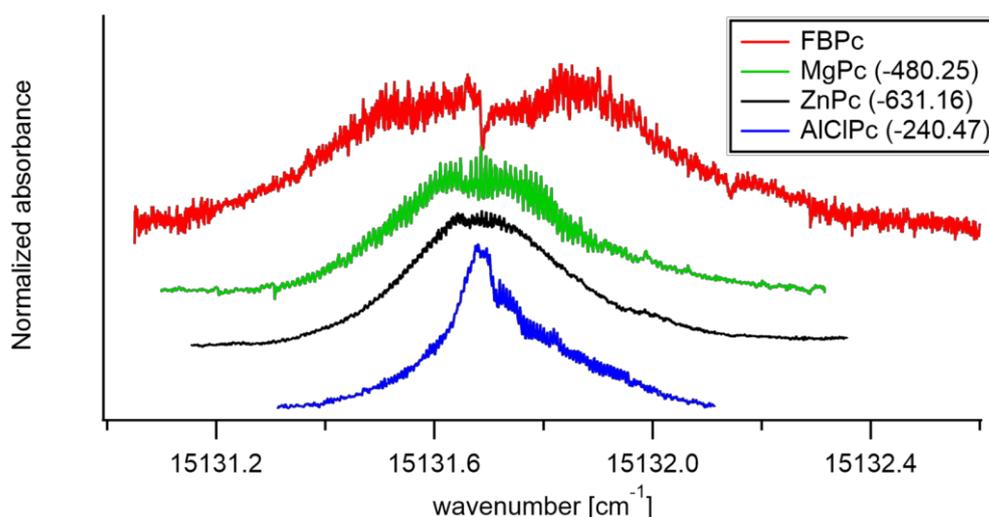
図2に測定されたFBPc, MgPc, ZnPc, AlClPcのスペクトルを示す。これまでに低分解能のスペクトルが報告されており[2]、今回測定されたスペクトルの中心波数と比較するとGHz程度の差が見られた。スペクトル幅がFBPcと同程度であることからこれらの分子も極低温まで冷えていることがわかる。すべての分子で回転構造と思われる振動パターンが観測され、さらにスペクトルの構造が分子によって大きく異なることがわかった。MgPc, ZnPcがよく似たスペクトルを示すことから、これらの違いに対称性が影響していると考えられる。とくに非平面と考えられるAlClPcのスペクトルは他のスペクトルと大きく異なっている。これらのスペクトルの解析は容易ではなく、まだ完全に理解できていないが、本講演ではスペクトルの詳細と解析の現状を報告する。

[1] Miyamoto, Y., Tobaru, R., Takahashi, Y. et al. *Commun Chem* **5**, 161 (2022).

[2] Fiona, P. et al. *JMS* **194**, 163 (1999).



〈図1〉 FBPc, MgPc, AlClPcの分子構造



〈図2〉 上からFBPc, MgPc, ZnPc, AlClPcの可視吸収スペクトルをFBPcの中央に揃えたもの

ヘリウム液滴を用いた半結合水二量体カチオンの観測

(都立大院理^a, 理研^b, USC^c, U. Innsbruck^d, 北里大理^e, 東北大院理^f)

井口有紗^{a,b}・〇久間晋^b・A. Singh^c・S. Bergmeister^d・A. A. Azhagesan^c・水瀬賢太^e・
藤井朱鳥^f・田沼肇^a・東俊行^b・P. Scheier^d・A. F. Vilesov^c

Observation of Hemibonded Water Dimer Cations in Helium Nanodroplets

(Tokyo Metropolitan Univ.^a, RIKEN^b, USC^c, Univ. Innsbruck^d, Kitasato Univ.^e, Tohoku Univ.^f)

Arisa Iguchi^{a,b}, Susumu Kuma^b, Amandeep Singh^c, Stefan Bergmeister^d,
Andrew A. Azhagesan^c, Kenta Mizuse^e, Asuka Fujii^f, Hajime Tanuma^a, Toshiyuki Azuma^b,
Paul Scheier^d, Andrey F. Vilesov^c

We produced water dimer radical cations $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ in superfluid helium nanodroplets and observed their infrared spectra in the range of OH stretching vibrations. The results showed the coexistence of two structures in the droplets: a well-known proton-transferred form $(\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH})$ and an alternate metastable hemibonded form $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}_2)^+$. The latter structure was identified spectroscopically for the first time in this study. Its stability was attributed to the efficient cooling of the incipient ions in the superfluid helium environment.

温度 0.4 K のヘリウム液滴は、超流動性と等方的な性質から極低温における理想的な分光マトリクスとして知られており、これまで液滴に内包した中性分子の分光研究が盛んに行われてきた。近年はこのヘリウム液滴を用いた分子イオンの研究が活発である。中性分子を内包したヘリウム液滴を電子衝撃イオン化することで、 He^+ からの電荷移動を経て液滴温度における分子イオンが生成される[1]。その分子イオンを赤外レーザー光により振動励起すると、液滴へのエネルギー散逸によりナノ秒以下の時間スケールで基底状態に素早く緩和する。このとき液滴表面のヘリウムの蒸発によって液滴サイズが減少する。この過程を繰り返すことで、最終的に生成される裸の分子イオンを質量分析計により検出し、極低温分子イオンの赤外振動スペクトルを観測できる。

本研究では水分子を対象とし、単位液滴あたり水分子を2個内包させることで中性の水二量体を生成した後、上記の手法により水二量体カチオン $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ のOH振動領域における赤外分光を行った。 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ は理論計算にてプロトン移動型 $(\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{OH})$ と、準安定な異性体である半結合型 $(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{OH}_2)^+$ の存在が示唆されていたが、反応障壁が低く容易に構造変化するため、半結合型の分光観測例はなかった。我々は観測したOH伸縮バンドから $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の分子構造を帰属した。その結果、これまでタギング法によって観測されていたプロトン移動型[2]に加え、新たに半結合型に対応する振動ピークが得られた(図1)[3]。本結果は、液滴による内包イオンの急冷によって、準安定な半結合構造が実現されたことを示している。

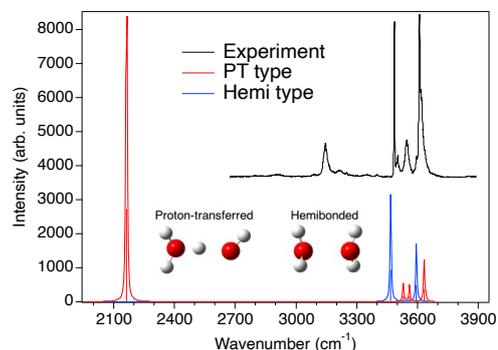


図1: $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ の赤外スペクトル(黒)と、プロトン移動型(赤)と半結合型(青)のOH伸縮振動に対する理論スペクトル

[1] D. Verma *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **124**, 6207–6213 (2020).

[2] G. H. Gardenier *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 16, 4772–4779 (2011).

[3] A. Iguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 36, 8199–8204 (2023).

量子多成分系分子理論の H/D 同位体化合物の 赤外分光計算への適用性評価

(広大院先進理工^a) ○片岡和樹^a・兼松佑典^a・石元孝佳^a

Evaluation of the applicability of multicomponent quantum mechanics to
the calculation of infrared spectra of H/D isotope compounds

(Hiroshima Univ.^a) Kazuki Kataoka^a, Yusuke Kanematsu^a Takayoshi Ishimoto^a

Quantum mechanics (QM) calculations commonly used in infrared spectroscopy calculations are based on the Born-Oppenheimer approximation and the harmonic vibration approximation, and thus the calculated values contain errors stemming from these approximations. Such errors are particularly strong for vibrations involving hydrogen nuclei with large quantum fluctuations and often hinder attribution. A possible solution of this issue is the multicomponent quantum mechanics (MC_QM), which extends QM to quantum multicomponent system. MC_QM is expected to provide higher accuracy and enable the analysis of H/D isotope effects by treating nuclei quantum mechanically, like electrons. However, the improvement in accuracy through the application of MC_QM to infrared spectroscopy has not been confirmed. To investigate the suitability of MC_QM for infrared spectroscopy, we performed calculations of vibration frequencies for several H/D substituents using MC_QM and compared them with conventional QM calculations and experimental data. The results demonstrated that MC_QM values exhibit improved reproducibility to experimental values by incorporating nuclear quantum effects.

【序論】 赤外分光法は、物質の分子構造や状態の解析のために幅広く利用される分光学的手法であり、吸収した赤外領域の光の強度や波数に基づいて分子の情報を得ることが可能である。今日では、赤外分光スペクトルから分子の基準振動を帰属するために、量子化学計算(QM)が広く用いられている。しかし、一般的な赤外分光計算は Born-Oppenheimer 近似および調和振動近似に基づいているため、その計算値はこれらの近似に由来する誤差を内包している。特に、量子揺らぎの大きい水素原子核が関与する振動において、その誤差は強く顕在化し、しばしば帰属の妨げとなる。誤差の補正手段として経験的係数を用いたスケールリング法やポテンシャルエネルギー曲面の高次勾配に基づく非調和補正法などが存在するが、前者は計算条件や波数領域によって係数が異なる点、後者は高計算コストのために大きな系での適用が困難な点から、いずれも汎用的であるとは言い難い。このような課題に対処する方法として、量子多成分系分子理論 (MC_QM) [1]が挙げられる。MC_QM は原子核の量子揺らぎを考慮しながら電子状態を決定する手法で、各種物性値計算に核量子効果を効率的に取り込むことが可能であるため、誤差の解消が見込める。実際に MC_QM の適用により、¹H NMR スペクトルや回転スペクトルなどの分光物性値の計算において実験値の再現性の向上が確認されている [2-4]。しかし、赤外分光計算については MC_QM の適用例がまだ報告されていない。そこで本研究では QM および MC_QM を用いて基準振動数を算出し、実験値と比較することで、MC_QM の赤外分光計算への適用性評価を行った。また、赤外分光計算において最適な原子核の軌道指数を評価するために、先行研究で変分最適化によって得られた値 [5]と比較することで、軌道指数の最適化による有意な定量性の改善の有無を検証した。

【計算詳細】 まず、詳細な評価のため、4種の小分子とそのH/D同位体置換体についてQMとMC_QMによる基準振動数の算出を行い、実験値と比較することでMC_QMの適用性評価を行った。評価指標には実験値に対しての平均絶対誤差(MAD)を用いた。計算手法はQMにDFT、MP2、CCSD(T)と、それらを量子多成分系に拡張したMC_QMにMC_DFT、MC_MP2、MC_CCSD(T)を用いた。MC_QMでは全ての水素を量子的に扱い、水素原子核の基底関数には1s-GTFを採用し、軌道指数には先行研究の値を適用した。DFT、MC_DFTは汎関数にB3LYP、基底関数系は全ての計算手法でaug-cc-pVTZを採用した。計算プログラムはMC_QMを実装した開発版Gaussian16を用いた。また、より多くの分子での適用性検証のため、H/Dを含む72種の分子について基準振動数のベンチマークを行った。さらに、軌道指数の最適化としてMC_DFTおよびMC_MP2についてエネルギーの変分的最適化とMADを最小化する軌道指数の最適化を行った。

【結果・考察】 4種の小分子とその同位体置換体について、QMとMC_QMの基準振動数計算値(ω)とそのH/D同位体シフト値($\delta_{H/D}$)を実験値からの平均絶対偏差(MAD)で評価し、全分子で加重平均をとったMADを示した(Table. 1)。さらにDFTおよびMC_DFTについてのベンチマークの結果も示した(Fig. 1)。これらの結果からMC_QMの適用によって実験値の再現性の向上が確認できた。また、水素基底関数の軌道指数の最適化を行ったが、有意な定量性の改善はみられなかった。したがって、MC_QMによる赤外分光計算においては軌道指数の最適化をせずとも先行研究の値の採用で十分だと示された。他の計算手法での適用性評価、軌道指数最適化の詳細な結果については当日報告する。

Table 1. MAD of all molecules in QM and MC_QM.

	ω_H	ω_D	$\delta_{H/D}$
DFT	91.6	41.4	50.1
MP2	121.6	63.2	58.4
CCSD(T)	107.6	53.1	54.5
MC_DFT	28.8	15.8	17.5
MC_MP2	47.4	26.2	21.4
MC_CCSD(T)	33.0	18.2	18.9

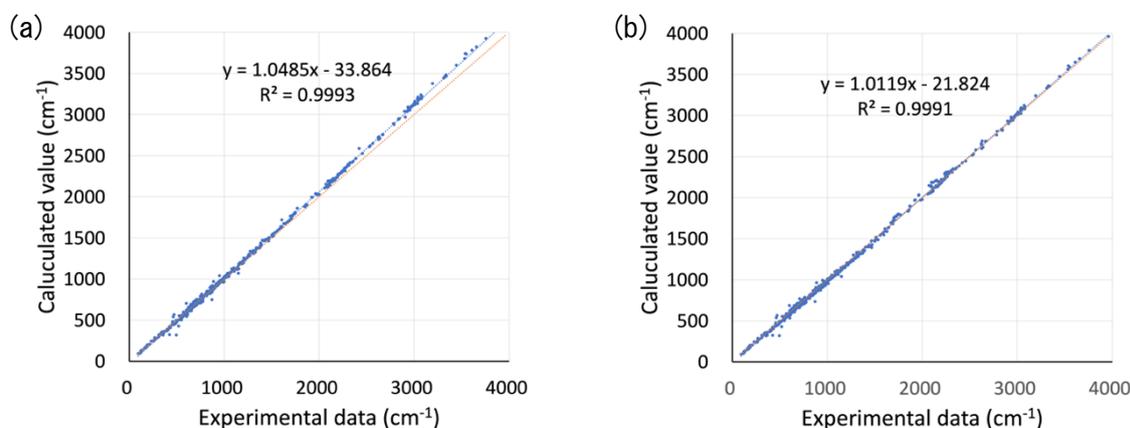


Fig.1 (a) Plot of calculated DFT values against experimental values for the same vibration mode. (b) Plot of calculated MC_DFT values against experimental values for the same vibration mode.

【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 360, 494 (2002).
- [2] Y. Kanematsu, M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 140, 164111 (2014).
- [3] Y. Kanematsu, M. Tachikawa, J. Phys. Chem. A., 119, 4933 (2015).
- [4] T. Ishimoto, Y. Ishihara, H. Teramae, M. Baba, U. Nagashima, J. Chem. Phys., 128, 184309 (2008).
- [5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, U. Nagashima, Int. J. Quantum Chem., 109, 2677-2694 (2009).

ArF 光照射による固体パラ水素中のシクロヘプタトリエンの光化学反応

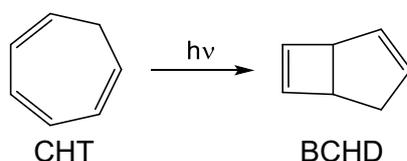
(東京電大工^a, ブリティッシュコロンビア大化学^b) ○宮崎 淳^{a, b}・Linda Zeng^b・
Brendan Moore^b・Shin Yi Toh^b・Pavle Djuricanin^b・百瀬 孝昌^b

Photochemistry of Cycloheptatriene in Solid *Para*-hydrogen using ArF Excimer Laser

(Tokyo Denki Univ.^a, The Univ. of British Columbia^b) Jun Miyazaki^{a, b}, Linda Zeng^b,
Brendan Moore^b, Shin Yi Toh^b, Pavle Djuricanin^b, Takamasa Momose^b

Cycloheptatriene (CHT) is a seven-membered ring compounds of hydrocarbons. In this study, we investigate the photochemistry of CHT in solid *para*-hydrogen (*para*-H₂) irradiated with ArF excimer laser (193 nm). Photochemical products are identified by Fourier-transform infrared spectroscopy and density functional theory calculations. From obtained difference IR spectra, bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene (BCHD) converted from CHT are identified as initial photoproducts. Upon prolonged irradiation, cyclopentadiene and acetylene are also confirmed. The photochemical products and process of CHT in solid *para*-H₂ will be discussed.

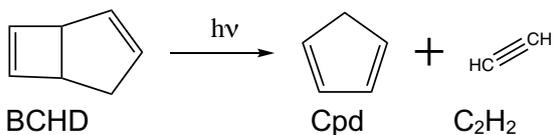
【緒言】環状骨格内に二重結合を有する炭化水素化合物は、その光吸収特性や二重結合位置の違いによる反応性の違いから、気相や液相中だけでなく、生体内や高分子材料中など多くの反応場で研究が進められている。これらの環状炭化水素化合物に、紫外～可視光領域の光を照射すると、デュワーベンゼンの様な分子骨格内に 2 つの環を形成する二環化反応、炭素—炭素結合が切れる開環反応、開環分子を経由した小サイズ環形成反応、などいくつかの反応機構が知られている。我々はこれまで、ベンゼンやシクロヘキサジエンなどの六員環化合物や、シクロペンタジエン (C₅H₆, Cpd) などの五員環化合物を固体パラ水素中に捕捉し、紫外光照射により生成する化学種の同定と反応機構について検討を進めてきた。本研究で用いるシクロヘキサトリエン (C₇H₈, CHT) は、溶液中やアルゴマトリックス中での紫外光照射により、分子内で環形成反応が進行し、ビスシクロ[3.2.0]ヘプタ-2,6-ジエン (BCHD) の生成が報告されているが¹⁾ (Scheme 1)、アルゴンマトリックス中でこれ以降の反応は報告されていない。本研究では、固体パラ水素中に CHT を捕捉し、ArF エキシマレーザー光照射により生成する光化学反応生成物の構造と安定性について、赤外分光法と密度汎関数法により検討した。



Scheme 1 Photochemical reaction of cycloheptatriene (CHT) converted to bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene(BCHD)

【実験】全ての実験は、UBC で実施した。パラ水素は、低温試料作成の直前に水素ガスを (FeOH)O 触媒 (14 K) を通してオルソーパラ変換し、CHT (Aldrich) は、使用前に脱気生成したものを使用した。CHT とパラ水素をガスライン中で任意の割合で混合し、閉サイクル型 GM 冷凍機で冷却した ZnSe 基板の表面に混合ガスを吹き付けて固体パラ水素試料を作成した。試料の分散状態は、フーリエ変換赤外吸収スペクトルで確認した (Bruker, IFS-125HR)。光化学反応は、真空チャンバーの外から ArF エキシマレーザー光 (193 nm, 3 Hz)照射によりおこない、150 秒ごとに赤外吸収スペクトルを測定してスペクトル変化から反応を追跡した。

【結果及び考察】 Fig.1a に固体パラ水素中に捕捉した CHT (CHT/*para*-H₂ = 10 ppm) の赤外吸収スペクトルを示す。観測されたピークのうち、710.1, 740.7 cm⁻¹ に観測される高強度の吸収は、Ar マトリックスを用いた実験¹⁾との比較から、CHT の C-H 面外変角振動と帰属した。そのほかのピーク位置や強度比も文献値¹⁾と良い一致を示したことから、CHT が固体パラ水素中に捕捉されたことを確認した。Fig. 1b, c には、ArF レーザー照射後のスペクトルから照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを示す。固体パラ水素中の CHT に ArF レーザーの光を照射すると、740.7, 710.1 cm⁻¹ に高強度で観測された CHT の吸収が減少し、新たに 782.0, 727.0, 695.5 cm⁻¹ に吸収が観測された (Fig. 1b)。これらの吸収は、溶液中や Ar マトリックス中で生成が報告されている BCHD のスペクトルパターンと良い一致を示したことから¹⁾、固体パラ水素中において、ArF 光照射により CHT から BCHD への二環化反応が進行したことが明らかとなった。さらに ArF 光の照射を続けると、生成した BCHD の吸収が減少し、新たに複数のピークが観測された (Fig. 1c)。このうち、732 cm⁻¹ は、アセチレンの C-H 変角振動と、1369.9, 961.1, 916.7, 893.8, 666.0 cm⁻¹ は五員環化合物であるシクロペンタジエン(C₅H₆, Cpd)²⁾ と帰属し、BCHD の分解により Cpd とアセチレンが生成したことが明らかとなった (Scheme 2)。



Scheme 2 Photochemical reaction of BCHD

CHT の濃度を 10 ppm より小さくした固体パラ水素試料に ArF 光を照射すると (Fig. 2)、照射時間が短い際には Fig. 1b, c で観測された BCHD から Cpd とアセチレンへの分解反応が進行したが (Fig. 2b)、150 分まで照射すると、生成した Cpd やアセチレンの吸収も減少し、新たに 948.5 と 1308.3 cm⁻¹ にバンドが観測された。948.5 cm⁻¹ はエチレンの ν₇ バンド³⁾、1308.3 cm⁻¹ 付近の吸収はメタンの R(0) バンドとその回転線の位置と良く一致することから⁴⁾、Cpd やアセチレンが分解し、マトリックスの水素と反応してメタンやエチレンが生成したと考えられる。他の領域の吸収ピークの帰属と合わせて反応機構について検討した。

【参考文献】¹⁾ JPCA, **102**, 4728 (1998), ²⁾ J Mol Struct, **692**, 145 (2003) ³⁾ Spectrochim Acta A **35**, 199 (1979), ⁴⁾ JCP, **107**, 7707 (1997)

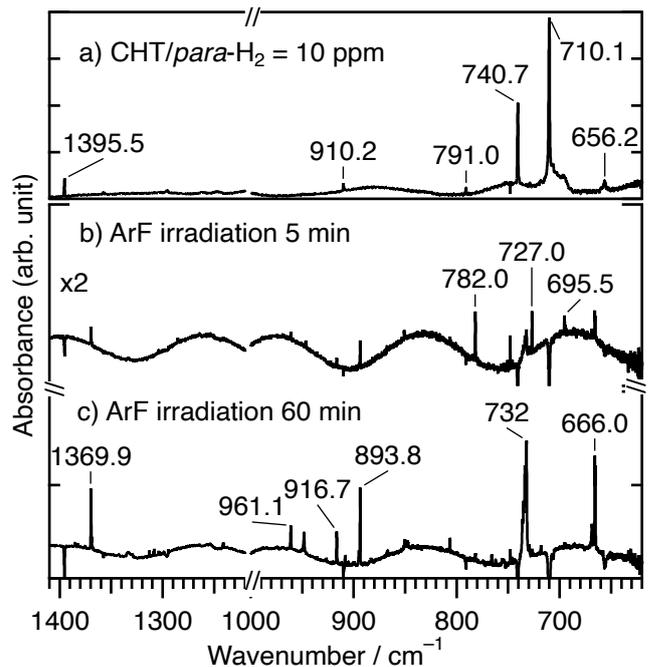


Fig. 1 Infrared spectra of CHT in solid *para*-hydrogen at 4K.

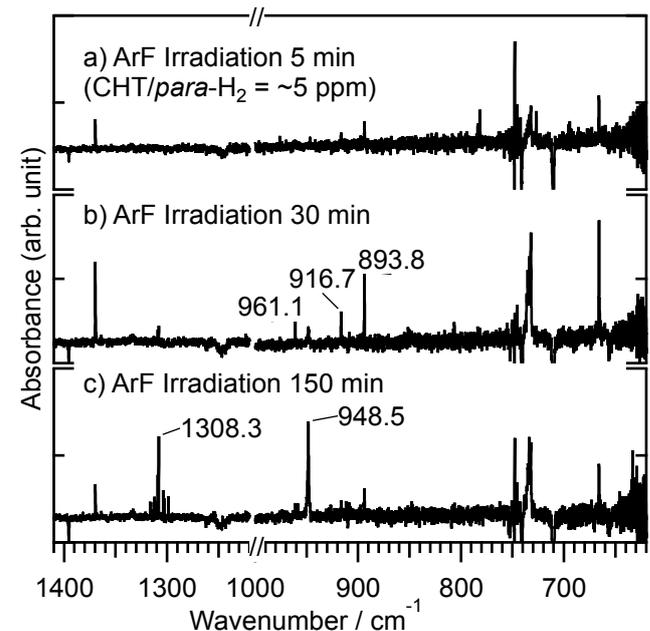


Fig. 2 Difference infrared spectra of CHT in solid *para*-hydrogen at 4K.

He-CO の 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定

(群馬大院理工) 大月康平・貴船 亮大・○住吉吉英

Three-dimensional potential energy surface for He-CO

(Gunma Univ) Kohei Ohtsuki, Akihiro Kifune, Yoshihiro Sumiyoshi

Three-dimensional potential energy surface for the He-CO complex has been determined by fitting high-resolution spectroscopic data including four isotopomers, He-CO, He-¹³C¹⁸O, He-C¹⁸O, He-¹³C¹⁷O, and ³He-CO. High-level *ab initio* calculations at the CCSD(T)-F12b/aug-cc-pv5Z level of theory were performed to obtain initial values in the least-squares analysis. The determined 3-D potential energy surface well reproduces the transition frequencies of IR spectroscopy for ³He-CO.

[序論] ヘリウム原子と一酸化炭素から成るクラスターは、星間空間におけるパラ水素分子や He 原子と CO との間の衝突エネルギー移動過程をシミュレーションするプロトタイプモデルとしての興味から、赤外吸収分光 [1] やミリ波分光 [2] などの高分解能分光研究に加え、*ab initio* 計算の研究も行われている [3]。更に、*ab initio* 計算の分野においては、分散力に支配された分子間力を高精度に再現する近似法の評価において理想的な系であり、全自由度を考慮した分子間振動ダイナミクス計算とそれに基づいた分光データとの比較も行われている [3]。

我々は、過去に Ar-CO の分光データから高精度の 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面 (3DIPES) を決定できる事を報告し、また同様の手法により、He-CO の系についても 3DIPES を決定した [4]。しかしながら、He-CO の系については、結合エネルギーが 10 cm⁻¹ 未満であり、bound state が Ar-CO の系よりも圧倒的に少ないため、1 つの同位体の赤外分光データから決定した 3DIPES の精度は Ar-CO のそれと比べて低かった。今回、5 種類の同位体の高分解能分光データを同時解析する事で、より精度の高い 3DIPES を決定する事が出来た。

[解析] CCSD(T)-F12b/aug-cc-pv5Z レベルの *ab initio* 計算を行い、He と CO の重心間距離を R 、CO 結合距離を r_{CO} 、He...CO の配置を $\theta=180^\circ$ とするヤコビ座標上で合計 2976 点の分子構造 ($3.1 \text{ \AA} < R < 20 \text{ \AA}$, $1.0 \text{ \AA} < r_{CO} < 1.4 \text{ \AA}$, $0^\circ < \theta < 180^\circ$) に対する分子間相互作用ポテンシャルエネルギーを得た。これをモデル関数 [5] にフィットしてパラメーター化し (残差は 0.18 cm⁻¹)、分光データの最小二乗解析における初期値として用いた。振動回転準位のハミルトニアンと基底関数、およびエネルギー固有値の計算方法は Ar-CO の解析 [4] と同様であり、詳細は省略する。He および CO の同位体効果は、換算質量の違いによるそれぞれの振動波動関数への影響として考慮した。更に CO の同位体間では、ヤコビ座標原点の移動の補正も考慮した。最小二乗解析の際の異なる分光データに対する重みは、最も分解能の高いマイクロ波分光データに対して 1.0、ミリ波分光データを 10⁻²、赤外分光データを 10⁻⁷ とした。

[結果と考察] 全 143 本の遷移周波数を、重み 1.0 のマイクロ波のデータを基準として残差 16 kHz で再現する事ができた。決定した 3DIPES を用いて He-¹³C¹⁷O の核四重極子相互作用による超微細分裂を見積もったところ、実測値 8.8 kHz に対して、2.7 kHz と小さな値となった。分裂幅が最小二乗解析の残差よりも小さいため、超微細分裂から 3DIPES の精度を評価する為には、更に残差を現状の半分以下にする必要がある。分子間相互作用の大きさは、CO 結合距離の伸長に伴って増大する。これは分子間力が分散力に支配されている事を示している。

[1] C. E. Chuaqui, et al., J. Chem. Phys., 101, 39(1994), M.-C. Chan, et al., J. Chem. Phys., 105, 7910(1996), A. R. W. McKellar, et al., J. Chem. Phys., 110, 10766(1999).

[2] L. A. Surin, et al., J. Chem. Phys., 112, 4064(2000), A. V. Potapov, et al., Optics and spectroscopy, 106, 183(2009). [3] K. A. Peterson, et al., J. Chem. Phys., 123, 084314(2005),

[4] Y. Sumiyoshi, et al., J. Chem. Phys., 142, 024314(2015), 大月ら, 第 10 回分子科学討論会, 講演予稿集 3P002(2016). [5] R. R. Toczylowski, et al., J. Chem. Phys., 112, 4604 (2000).

極低温での SO₂ 固体への紫外線照射実験と赤外測定 (2) 計算化学的アプローチ

(産総研^a, 名古屋大学^b) O伊藤文之^a・根岸昌平^b・古賀亮一^b・平原靖大^b

UV irradiation and infrared observation of sulfur dioxide clusters and solids at
cryogenic temperature

:Spectral simulations by using DFTB method

(AIST^a, Nagoya Univ.^b) Fumiyuki Ito^a, Shohei Neghishi^b, Ryoichi Koga^b, Yasuhiro Hirahara^b

In the last symposium we presented the results of infrared observation of SO₂ solid and clusters irradiated by UV laser (266–310 nm) at 30–80 K. The spectral signatures at 1385 and 1411 cm⁻¹ clearly indicated the production of SO₃, suggesting a concerted reaction mechanism following photo-excitation below dissociation limit of SO₂ molecule. In the present work, we simulated vibrational spectra of (SO₂)_n at global minima for singlet and triplet states, and compared them with observed spectra. The bifurcation of the degenerate SO₃ stretching ν_3 mode by SO₂ solvation was well reproduced by these calculations.

【序】

我々は木星の衛星イオ表面における二酸化硫黄 (SO₂) の光化学反応と硫酸化物の生成に関する知見を得るため、低温条件下での SO₂ 会合体の光照射実験を行った。その結果、1385 cm⁻¹ と 1411 cm⁻¹ に生成物の吸収を観測し、三酸化硫黄 SO₃ の縮重振動 ν_3 バンドと帰属した。SO₂ の解離限界以下の紫外光で SO₃ が生成する事から、SO₂ 会合体内部での協奏的光反応が示唆された [1]。SO₃ ν_3 バンドの分裂は SO₃ への SO₂ の“溶媒和”に依ると考えられるが、会合体の構造に関する知見は得られておらず、同時に生成する筈の SO が観測されなかった点についても未解明である。SO₂ 会合体については二量体(SO₂)₂ の構造がFTMW 分光等で得られているのみ [2]で、大きいクラスターについては計算化学的研究がなされているのみである [3]。

本研究では、(SO₂)_n (n=2-10)について、半経験的密度汎関数法 DFTB と minima-hopping アルゴリズムを組み合わせた最安定構造 (GM) の探索を行い、基底状態および紫外光照射後のクラスター構造に関する研究を行ったので、その結果について報告する。

【計算】

(SO₂)_n (n=2-10)の GM の初期値は分子力場法 [4]と artificial bee colony (ABC) アルゴリズム [5] を組み合わせて求めた。得られた初期構造から、量子計算ソフト CP2K [6]を用い、DFTB 法 [7]と minima-hopping アルゴリズム [8]を組み合わせ、基底状態の(SO₂)_n の最安定構造を算出した。光照射後のクラスターの構造は、三重項状態の(SO₂)_n の最安定構造で近似できると仮定した。得られた最安定構造に対し振動計算を行い、スペクトルのシミュレーション結果と観測した赤外スペクトルの比較を行った。

【結果と考察】

得られた SO₂ クラスターの構造の特徴は以下の通り。

- ・基底状態：n=1~4 については水クラスターの構造と相似形だが、n=5 はピラミッド型で水クラスターの GM [9]とは異なっていることがわかる。二量体の構造はFTMW で得られた構造と一致する。既報の構造 [3]よりコンパクトで対称性が高い。
- ・三重項状態：SO₃ と SO を含み、n>3 ではこれらが SO₂ の“溶媒和”で分離された構造

になっている (図 1)。

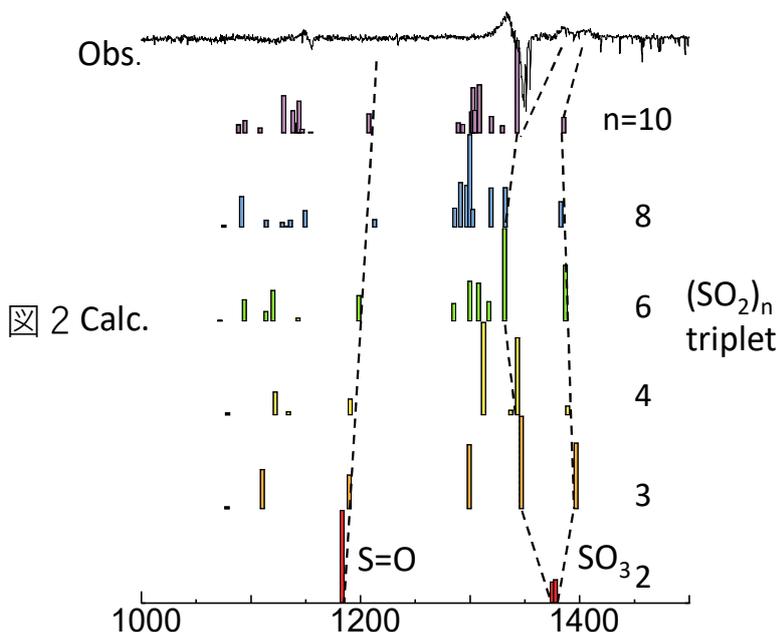
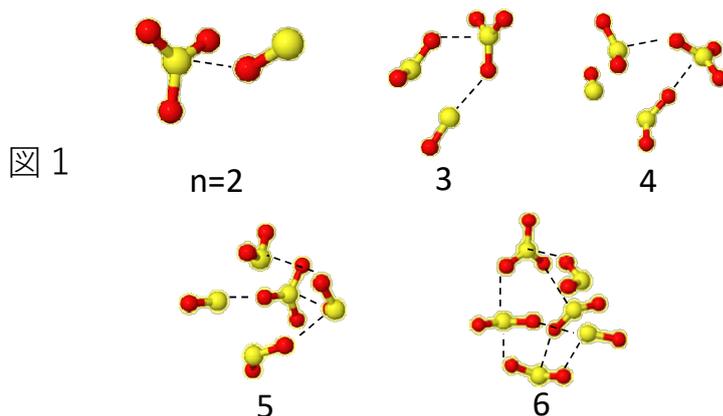
図 2 に三重項状態の SO₂ クラスターの振動スペクトルのシミュレーション結果を示す。SO₃ の ν₃ モードが SO₂ の“溶媒和”によって分裂する事が示され、分裂の計算値 (n=10 の場合 42 cm⁻¹) は実験値 26 cm⁻¹ とよく対応し、2つのピークの強度比も実験を再現する事がわかる。一方 SO の振動強度は小さく、観測できなかった原因としては reasonable である。

【謝辞】

本研究は、名大・産総研アライアンス事業の一環として採択された共同研究「硫黄酸化物の高感度赤外分光による太陽系内天体環境変動の解明」の一部として行われた。先の結果と合わせて、論文として発表されている [10]。

【文献】

- [1] 第 22 回分子分光研究会、L17 (2022).
- [2] Taleb-Bendiab *et al.* J. Chem. Phys. 94, 6956 (1991).
- [3] Venkataramanan, Struct. Chem. 33, 179 (2022).
- [4] Ribeiro, J. Phys. Chem. B110, 8789 (2006).
- [5] Zhang, Dolg, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 3003 (2016).
- [6] Kuehne *et al.*, J. Chem. Phys. 152, 194103 (2001).
- [7] Niehaus *et al.*, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 541, 185 (2001).
- [8] Goedecker, J. Chem. Phys. 120, 9911 (2004).
- [9] Gadre *et al.*, Chem. Rev. 114, 12132 (2014).
- [10] Ito *et al.*, Chem. Phys. Lett. 829, 140742 (2023).



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, BARC^b) ○川口建太郎^a 西口和宏^a 唐健^a K. Sunanda^b M. D. Saksena^b M. N. Deo^b

Analyses of infrared emission spectra of the CS $d^3\Delta - a^3\Pi$ band

(Okayama U.^a, BARC^b) K. Kawaguchi,^a K. Nishiguchi,^a J. Tang,^a K. Sunanda,^b M. D. Saksena,^b M. N. Deo^b

[Abstract] Infrared emission spectra of the $d^3\Delta - a^3\Pi$ band of the CS molecule have been observed in the 4000-9500 cm^{-1} region. A simultaneous analysis of three spin-components of the triplet states was carried out by taking into account perturbation effects from nearby electronic states.

【序】CS 分子は赤外領域に振動遷移の他に多くの励起電子状態間の電子遷移が観測される。2019 年¹⁾、我々は、 $a^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ バンドを観測し、 $\Sigma - \Pi$ 相互作用を考慮して Π の $v=0-3$ 、 Σ の $v=0-6$ の分子定数を決定した。それまでは Π 状態の3つのスピン成分 $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$ は個別に解析されていたが、他の状態からの相互作用を考慮したエネルギー行列により3つの成分の同時解析が可能になった。本研究では $a^3\Sigma^+$ より高いエネルギーをもつ $d^3\Delta$ 状態から $a^3\Pi$ への発光スペクトルの観測・解析を行い、 $d^3\Delta$ 状態の $v=0-4$ の分子定数を決定したので報告する。図 1 に関連するエネルギー準位を示す。 $a^3\Pi$ の $v=0$ は singlet 基底状態より 27583 cm^{-1} 高いエネルギーを持つ。1991 年 Choe 等²⁾は、フーリエ発光分光により $d^3\Delta - a^3\Pi$ バンドの観測と Bergeman, Cossart³⁾の分子定数を用いての帰属を報告している。Choe 等の測定は $v=3$ 以上なので、観測的には本研究と相補的である。

【実験】フーリエ分光器 Bruker IFS 120 HR を用い、分解能 0.03 cm^{-1} で CS_2/He 混合物の放電生成物からの発光を観測した。InSb 検出器が感度を持つ範囲 1800-9500 cm^{-1} でデータを取得した。CS の電子遷移の他に、 C_2 の電子遷移が強く観測された。また CS の基底電子状態の overtone $\Delta v=2$ バンドの発光はこれまでの報告の中で最も大きい振動量子数 28 の準位からの遷移 $v=28-26$ まで観測された⁴⁾。そのエネルギー 32340 cm^{-1} は $a^3\Pi$ の $v=4$ の 31969

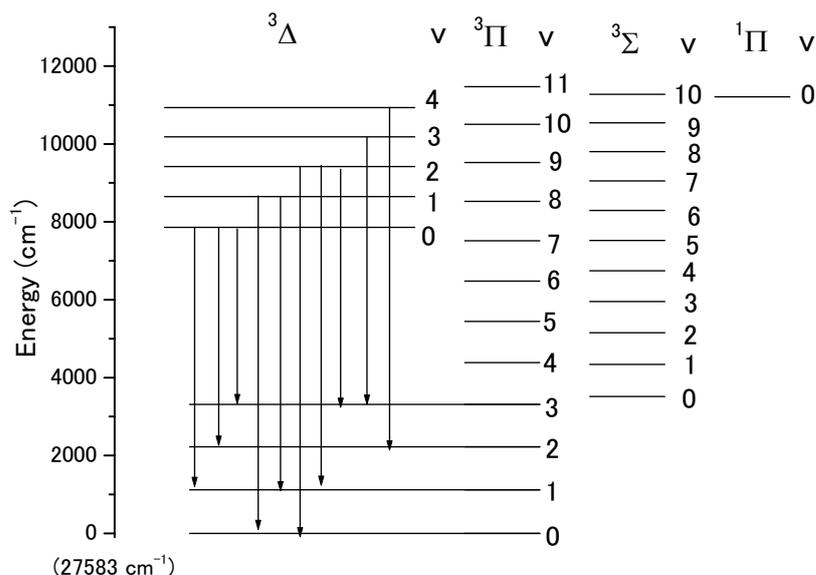


図 1

cm⁻¹より高い。

【観測スペクトルと解析】図2に観測スペクトルの例を示す。d³Δと a³Πのスピ軌道相互作用定数は、それぞれ、-49 cm⁻¹ 92 cm⁻¹なので、spin-uncouplingによる状態間の混合は小さい。ゆえに3つのバンド³Δ₃-³Π₂、³Δ₂-³Π₁、³Δ₁-³Π₀が観測される。図2には3つのうちの2つを示している。計算スペクトルでは326 Kの回転温度(Δv=2バンドの解析から得られた値)を仮定している。図2の観測スペクトルには妨害ラインは少ないが、図1に示したほかのバンドでは重なりが激しかった。しかしながら、³Πのcombination differencesを考慮することにより帰属を進めることができた。³Δ状態でのΛ型二重項分裂は小さく、³Δ₃-³Π₂では分裂は観測されなかったが、³Δ₂-³Π₁サブバンドではJが大きくなると分裂が観測され、³Π₁での分裂で説明でき、帰属の助けになった。解析において固有値は³Δ状態の3x3行列と³Πおよび間接的効果を及ぼす³Σ⁺状態のエネルギーに近い振動準位を含んだエネルギー行列の対角化により求めた。³Δ状態の行列要素はBrown et al.⁵⁾の表現を用いた。電子状態間の相互作用はoverlap integralをLeRoyのプログラムで前もって計算して、データとして与えた。これにより考慮中の³Δ状態に対して相互作用する³Π状態の複数の振動準位を含めることができた。図1の矢印で示した遷移(Franck-Condon因子0.09以上)を解析した。v=4では¹Πとの相互作用を含めることが必要だった。3つのスピ成分の同時フィットで分子定数が求められた例として、v=0状態の主なものを以下に示す。(カッコ内は1σ)

$B_0=0.6370067(92)$ 、 $A_0=-50.896'60$ 、 $\lambda_0=4.461(35)$ 、 $E_0=7848.971(86)$ 、 $a_{12}=-49.8(1.9)$ cm⁻¹

(回転定数、スピ軌道相互作用定数、スピスピ相互作用定数、エネルギー、³Δ-³Π相互作用定数の順) 電子状態間の相互作用ではスピ軌道相互作用の非対角項の効果が最も大きく、その相互作用定数はoverlap integralを考慮しているため、振動状態に依存しないはずだが、実際は50-60 cm⁻¹の範囲の値になった。これは用いたoverlap integral値における誤差かもしれない。

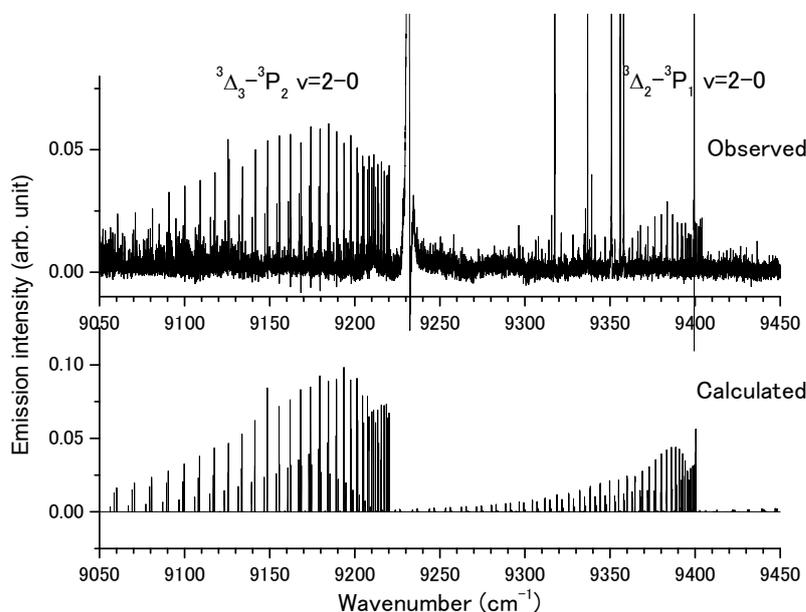


図2 d³Δ- a³Π v=2-0の観測スペクトルと計算スペクトルb

- 1) Sunanda et al. J. Mol. Spectrosc. 361 (2019) 13.
- 2) Choe et al. J. Mol. Spectrosc. 149 (1991) 185.
- 3) Bergeman et al. J. Mol. Spectrosc. 87 (1981) 119.
- 4) Kawaguchi, Deo, J. Mol. Spectrosc. 262(2019) 96.
- 5) Brown et al. J. Mol. Spectrosc. 124 (1987) 464

シュレーディンガーの猫と分子分光学

(お茶大^a、横浜市大^b、神戸大^c) ○平野 恒夫^a、長嶋 雲兵^b、馬場 正昭^c

Schrödinger Cat and Molecular Spectroscopy

(Ochanomizu U.,^a Yokohama City U.,^b Kobe U.^c)

Tsuneo Hirano,^a Umpei Nagashima,^b Masaaki Baba^c

[Abstract] Taking Schrödinger Cat as a metaphor, we discussed how the vibrationally averaged structure of a molecule is observed in molecular spectroscopy when we stand on the viewpoint of observation.

ご存知、シュレーディンガーの猫ですが、なぜ「箱」の中の猫なのでしょう？ 箱の中の世界（自然）と「我々」は独立な別世界に属していて、観測（実験）しなければ自然界で起きていることを認知できない、ということの意味しています。観測の仕方（いつ箱を開けるか）によって異なる結果が得られるということです。量子力学の基本なのに、「箱の意味」を説いた話を聞いたことがありません。

箱の中を記述する量子力学では、状態を一価・連続・有限な関数で記述する(公理)ので、因果律が成立し、箱の中の猫は粛々と生から死へその状態を変えていきます。箱の外にいる我々は、箱を開けた瞬間に「生」・「死」の2状態のうち、どちらかの状態になっていることを知ります（状態の収縮）。いつ、箱を開けるかによって答えは違ってきます。

分子分光学とは、箱の中の世界を「遷移エネルギー」の測定によって知る学問です。「遷移エネルギー」の測定によって箱の中の分子は状態を変えますが、遷移してしまった分子の状態は遷移エネルギーの値に関係がないので、箱の外にいる我々は正確に箱の中の分子の遷移エネルギーを知ることが出来ます。分子分光学で、レーザーの波数精度に支えられた精緻な測定ができる由縁です。

ところが「分子の構造」を遷移エネルギーで知ろうとすると、問題が起こります。分子は少なくともゼロ点振動しています。分子の振動をバネの「伸び・縮み」で考えると、同一分子について連続した二つの時系列での測定が出来ないと、その分子が伸びようとしているのか縮もうとしているのか判断できません。測定した瞬間の分子構造に応じた遷移エネルギーは正確に知ることが出来ますが、測定した瞬間に分子は遷移した状態に移行してしまうので、遷移エネルギーの測定（これは正確に出来ます）で認知出来るのは、その遷移エネルギーに対応した分子の瞬間構造、つまり想定している基準状態からの変位の大きさです。同一分子について連続した時系列での遷移エネルギーの測定が出来ないので、実験（観測）で分かるのは、振動に関する正負の符号なしの「変位」の大きさです。

従来の分子分光学の理論は、箱の猫の状態を記述する理論なので、変位の正負の符号が分かるものとして組み立てられているため、我々の常識通り、箱の中の猫、つまり分子の振動平均構造は変位の正負がキャンセルして変位の原点における分子構造に対応した値になります。非調和性や Coriolis の力は無視した場合の話です。

これを観測するとどうなるでしょうか？ 認知されるのは符号なしの変位の大きさなので、観測対象アンサンブルの振動平均構造は振動の原点に対応した構造になるとは限りません。極言すれば、従来の分光学では、「観測」という視点が欠けていたということになります。Per Jensen と共に、私共が 2008 年以來主張してきたことです [1–3]。以下、伸縮振動を調和振動しているバネで表現できる場合について、「観測という視点」からみると、分子の振動平均構造はどうなるかについて議論します。非調和振動の場合も同様です。

波動関数 $\psi(x)$ で記述される系を何度も繰り返して観測した場合の平均値は、量子力学の公理によれば、求めたい物理量を表す演算子に関する「期待値」として計算出来ます。

質量 m の質点 M 、力の定数 k のバネを水平に (x 軸に沿って) 置いた場合を考えます。振動のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (1)$$

ゼロ点振動 $\nu = 0$ の波動関数 $\psi_0(x)$ は、un-signed x に対応して「 x の負の値はなし」、とすると (添字の 0 は $\nu = 0$)、

$$\psi_0(\xi) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \xi^2\right), \quad (0 \leq \xi < \infty). \quad (2)$$

$$\xi = \sqrt[4]{\frac{km}{\hbar^2}} x. \quad (\text{無次元化変数}). \quad (3)$$

ξ の期待値 $\langle \xi \rangle_0$ は、 ξ_{limit} を古典的回帰点を越える充分大きな値として、

$$\langle \xi \rangle_0 = \int_0^{\xi_{\text{limit}}} \psi_0^*(\xi) \xi \psi_0(\xi) d\xi = \int_0^{\infty} \psi_0^*(\xi) \xi \psi_0(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}. \quad (4)$$

$$\therefore \langle x \rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{km}} = 0.0628110 \sqrt[4]{\frac{1}{km}} \quad (\text{\AA}). \quad (5)$$

ここで、力の定数 k の単位は $E_h/\text{\AA}^2$ 、質量 m の単位は u (i.e., g/mol) です。

つまり、符号無しの変位しか観測出来ないとなると、質点 M は、平均として原点から少し離れたところに位置しているように「見える」こととなります。従って、回転定数として測定される慣性能率の平均値も平衡構造での値ではなくなります。つまり、シュレーディンガーの猫 (ここでは分子) のゼロ点振動の変位の平均値 $\langle x \rangle_0$ は 0 であるけれど、箱の外の我々に取っては有限な値になるということです。従来の分子分光学の理論は箱の中の猫に関する理論でした。「観測」という視点からみた分子分光学の再構築が必要であるということです。

なお、変角振動 (curve-linear 座標系では構成原子の回転になる) の場合は、(5) 式の k は E_h/rad^2 、 m は慣性能率 I ($\text{u}\text{\AA}^2$)、 $\langle x \rangle_0$ の単位は radian です。変角振動の変位角度の振動平均値はゼロでないことになり、直線分子は「曲がって見える」こととなります [1–3]。

[1] T. Hirano, R. Okuda, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **250**, 33–43 (2008).

[2] T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35–47 (2015).

[3] T. Hirano, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.*, **343**, 54–61 (2018).

メタン ν_3 バンドの精密測定と振動基底状態の回転構造の決定

(産総研) ○佐々田博之・稲場肇・大久保章

Precise Measurement of the ν_3 Band of Methane and Determination of Rotational Structure in the Vibrational Ground State(AIST) Hiroyuki Sasada, Hajime Inaba, Sho Okubo

We measured 197 allowed and 21 forbidden transition frequencies of the ν_3 fundamental band of methane from P(12) to R(8) with an uncertainty of two to seventeen kilohertz using a difference-frequency-generation source, an enhanced-cavity absorption cell, and an optical frequency comb.^{a, b)} This paper presents that the tunable range of the spectrometer has extended to the higher frequency and thereby 36 allowed and 31 forbidden transition frequencies of R(4) to R(12) have been precisely measured using the similar apparatus. The forbidden transitions have allowed us to determine precise combination differences of the vibrational ground state. We have improved the molecular constants from the combination differences of the present and previous infrared works together with the previous microwave measurements.

波長3ミクロン帯の差周波光源と光共振器吸収セルを用いてメタンの ν_3 基本バンドの飽和吸収信号を観測し、その周波数を光周波数コムを用いて不確かさ2~17 kHzで測定してきた。これまでにP(12)からR(8)の許容遷移197本、禁制遷移21本を報告してきた。^{a, b)}今回、差周波光源の同調範囲を短波長側に伸ばし、光源強度も上げ、R(4)からR(12)の許容遷移36本、禁制遷移31本を新たに測定した。これらから振動基底状態のコンビネーションディファレンスを求め、これまでの赤外とマイクロ波のデータと併せて解析し、分子定数を精密に決定した。

図1は実験装置を示す。波長1.06 μm と1.58 μm の半導体レーザーの光は導波路型PPLNで

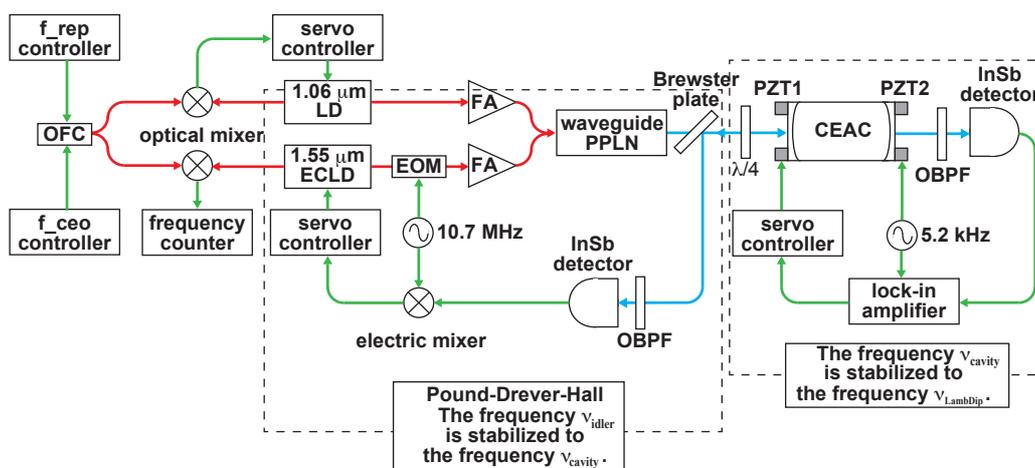


図1 差周波分光計。OFC:光周波数コム、LD:半導体レーザー、EOM:電気光学変調器、FA:ファイバーアンプ、PPLN:周期反転LiNbO₃、OBPF:光バンドパスフィルター、CEAC:光共振器セル

差周波数波長3.2 μm 光に変換された後、メタンを封入した光共振器セルに入る。共振周波数が3.2 μm 光に共振するように1.58 μm 光の周波数をPDH法で制御し、さらに飽和吸収線の中心周波数に3.2 μm 光の周波数が一致するように光共振器セルの共振器長を制御する。この時の1.06 μm 光と1.58 μm 光の周波数を光周波数コムで測定した。表1に測定結果の一部を示す。1.06 μm 光源をNd:YAGレーザーから半導体レーザーに取り替えて、同調波長を短波長側に伸ばした。また、1.06 μm 光のファイバーアンプを導入して3.2 μm 光の強度を上げ、遷移双極子モーメントが小さい禁制遷移のS/Nを改善した。周波数の不確かさは主に信号の強度で変わり、2~22 kHzである。

表1 測定した遷移周波数の一部

transition	transition frequency / MHz	HITRAN — ours / MHz
allowed R(10) F ₂ ⁽¹⁾	93 618 121.3874 (35) ¹⁾	-16.17
allowed R(12) A ₁ ⁽¹⁾	94 153 814.1417 (28) ¹⁾	21.42
forbidden R(12) F ₂ ⁽¹⁾	94 141 145.6532 (151) ¹⁾	-13.04

1) カッコ内の数値は表示した数値の最小桁単位で表した不確かさ

メタンは永久電気双極子モーメントを持たないので回転スペクトルは観測できない。また、赤外遷移の選択則が厳しく、振動励起状態のある回転準位を上準位とする赤外許容遷移は1つしかない。そのため振動基底状態のコンビネーションディファレンスを得るためには禁制遷移を観測しなければならない。今回新たに禁制遷移を31本観測し、表2に挙げる回転量子数 $J'' \leq 12$ の既存のデータと併せて振動基底状態の分子定数を改善した。 $v_3 = 1$ 振動励起状態の振動誘起双極子MW遷移は赤外許容遷移2本の精密測定とのデータと組み合わせると振動基底状態の準位間エネルギー差を算出できる。これらのデータを $J(J+1)$ の4次までのスカラー項4個、テンソル項6個を含むモデルハミルトニアンに重みつき最小二乗法でフィットした。その結果、重みをつけない標準偏差が17.8 kHzでデータを再現する10個の分子定数を決定した。

表2 振動基底状態の分子定数を定めるために使ったデータ

データの種類	本数	不確かさ /kHz	2準位の偶奇 ¹⁾	2準位の $\Delta J''$
赤外禁制遷移から決めたコンビネーションディファレンス	52	5 ~ 28	同	0 ($J'' = 9 \sim 12$) 17本 1 ($J'' = 3 \sim 11$) 33本 2 ($J'' = 4, 7$) 2本
磁気双極子RF遷移	1	1	同 (F ₂ -E)	0 ($J'' = 2$)
回転誘起双極子MW遷移	8	40 ~ 50	異	0 ($J'' = 7, 11, 12$)
振動誘起双極子MW遷移	15	5 ~ 14	異	0 ($J'' = 4 \sim 12$)

1) 同: A₁-A₁, A₂-A₂, F₁-F₁, F₂-F₂, E-E 異: A₁-A₂, F₁-F₂, E-E

参考文献

- a) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Inaba, and H. Sasada, Opt. Express, vol. 19, p. 23878 (2011).
- b) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, and H. Sasada, J. Opt. Soc. B vol. 30, p. 1027 (2013). ibid vol. 36, p. 896 (2019).

D₂-HCN 分子錯体のミリ波分光(岡山大^a, 九大^b) ○唐健^a・原田賢介^b・川口建太郎^a・田中桂一^bObservation of Millimeter-wave spectrum for D₂-HCN(Okayama Univ.^a, Kyushu Univ.^b) Jian Tang^a, Kensuke Harada^b, Kentaro Kawaguchi^a, Keiichi Tanaka^b

Although the H₂-HCN complex has been studied by infra-red and microwave spectroscopy, D₂-HCN was only studied by infrared spectroscopy. In this study, we observed the millimeter-wave spectrum of para-D₂-HCN which has a linear configuration for D₂ at the N end of HCN with a deeper potential well than ortho-D₂-HCN has.

H₂-HCN 分子錯体はヘリウムナノ液滴中の赤外分光^{1,2}、気相中の赤外分光³、ミリ波分光⁴、およびフーリエ変換マイクロ波分光⁵で研究されている。オルト H₂ (*o*H₂) は HCN の N 側に直線構造で結合し、パラ H₂ (*p*H₂) は HCN の H 側に T 字構造で結合する。*o*H₂-HCN は *p*H₂-HCN より 11.6 cm⁻¹ 深い結合エネルギー $D_e = 195.2$ cm⁻¹ を持つ⁶。D₂-HCN についてはヘリウムナノ液滴中の赤外分光で *o*D₂-HCN と *p*D₂-HCN が観測されたが、気相中の赤外分光では *p*D₂-HCN だけが観測されている。本研究では *p*D₂-HCN のミリ波スペクトルを初めて観測したので報告する。

ホワイト型多重反射ミリ波分光器を九州大学から岡山大学に移設して観測に用いた。HCN(0.6%), D₂(25%), Ne(75%) の混合ガスを 15 atm の押し圧でパルスノズルを用いて超音速ジェット中に D₂-HCN を生成した。気相中の赤外分光³で観測された *p*D₂-HCN の分子定数を用いて予測したミリ波回転遷移の周波数付近約 1 GHz を測定した結果、予測周波数から約 200 MHz 離れた場所で観測された 3 本のスペクトルを *p*D₂-HCN の J=4-3, 5-4, 6-5 回転遷移に帰属した。赤外分光の振動回転遷移との同時解析により、有効的な回転定数 *B*, *D*, *H* が得られた。

*p*D₂-HCN は *o*H₂-HCN と同様に HCN の N 側に *p*D₂ が結合した直線構造を持ち、HCN の H 側に *o*D₂ が結合した T 字構造を持つ *o*D₂-HCN より深い D_e がある。気相中の赤外分光³では T 字構造を持つ *p*H₂-HCN および *o*D₂-HCN とも観測されなかったが、ミリ波分光⁴および FT マイクロ波分光⁵では *o*H₂-HCN と *p*H₂-HCN の両方が観測されている。水素分子では *o*H₂:*p*H₂ = 3:1, *o*D₂:*p*D₂ = 2:1 である。*o*D₂-HCN は結合エネルギーが小さいため生成効率が 1 ケタ少ないが、観測可能と考えられるので、今後観測を進める予定である。

References

- 1) K. Nauta & R. E. Miller, *Science*, 283, 1895 (1999).
- 2) D. T. Moore, M. Ishiguro, & R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* 115, 5144 (2001).
- 3) D. T. Moore et al., *J. Chem. Phys.* 115, 5137 (2001).
- 4) M. Ishiguro et al., *J. Chem. Phys.* 115, 5155 (2001).
- 5) M. Ishiguro et al., *Chem. Phys. Lett.* 554, 33 (2012).
- 6) O. Denis-Alpizar et al., *J. Chem. Phys.* 139, 224301 (2013).

NO₃ \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ システムの LIF 分光
 – 第 3 ν_4 準位からのケイ光分散スペクトル –

Laser induced fluorescence spectroscopy of the NO₃ \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ system
 - Dispersed fluorescence spectrum from the 3rd ν_4 level -

福島 勝

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

The ¹⁴NO₃ and ¹⁵NO₃ isotopomers were generated in a supersonic free jet expansion, and laser induced fluorescence (LIF) of the \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ electronic transition was observed. Dispersed LIF spectrum from the vibronic band at ~ 770 cm⁻¹ above the vibrationless level has been measured for the each isotopomer. The dispersed fluorescence (DF) spectrum has two sets of the vibrational structure, the structure of which means that of the DF spectrum from the vibrationless level reported in the previous report [1]; one of the two sets is the structure starting from the excitation energy, and the other is that starting from the ν_2 fundamental. It can be concluded from the latter evidence that the fluorescent level has contribution of the ν_2 mode. In the previous study, it has been reported that the ν_4 progressions are one of the typical characteristics of the vibrational structure of the DF spectrum from the vibrationless level. The intensity distribution of the ν_4 progression in the latter structure of the present DF spectrum is similar to that from the vibrationless level, while that of the former is drastically different from that from the vibrationless level. Both of Jahn-Teller (J-T) and Renner-Teller (R-T) interactions at the fluorescent \tilde{B}^2E' state enable to interpret the intensity distributions both of the ν_4 progressions, in which relatively weak interactions are enough to reproduce the observed distributions ("weak" means here the magnitude of the interactions which can be treated as perturbation). The spectral intensity distribution analyses adopting the two vibronic couplings suggest the fluorescent level at ~ 770 cm⁻¹ above the vibrationless level in the \tilde{B}^2E' state is the 3rd eigen state of the E vibronic levels for the ν_4 mode. The major component of the 3rd E state is the $|\Lambda = \pm 1; \nu_4 = 2, l_4 = 0\rangle$ basis function, i.e. the $2\nu_4 (a_1')$ overtone of the \tilde{B}^2E' state, which is a vibrationally a_1' and is vibronically E' level, and it is therefore concluded that the major components of the fluorescent level are both $2\nu_4 (a_1')$ overtone and ν_2 fundamental (Note this does not mean the level is the $\nu_2 + 2\nu_4 (a_1')$ combination level). In the vibrational structure starting from the ν_2 fundamental, the ν_2 progression in the $\tilde{X}^2A'_2$ state has been observed, and the ν_2 structure has been analyzed according to the general procedure.

【序論】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{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ システムの解明を進めている。本実験では、

NO_3 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ システムのゼロ振動準位から 770cm^{-1} ほど高いエネルギーにある振電準位からのケイ光分散 (DF) スペクトルを測定し、その ν_4 振動プログレッションの強度分布の解析から、 \tilde{B}^2E' 電子状態の振電相互作用に関する知見を得た。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [1]。

【結果・考察】 NO_3 の赤領域にある $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移の吸収スペクトルは振電バンドがブロードであることが報告されており [2]、LIF 励起スペクトルでも同様である。 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ のそれぞれ $0+770\text{cm}^{-1}$ 、および、 $0+777\text{cm}^{-1}$ バンドの DF スペクトルには、 0_0^0 バンドからの DF スペクトルと類似の振動構造が 2 つ現れている。(以下、前・後者の DF スペクトルを、それぞれ 3rd ν_4 、および、0-0 スペクトルと呼ぶ。) 2 つの振動構造のうち、一方は励起エネルギーから、他方は 760cm^{-1} 付近のバンドから始まる構造である。 760cm^{-1} 付近には、 ν_2 基音、および、 $2\nu_4 (a_1')$ と (e') の倍音が存在するが、後者の振動構造は、バンドエネルギーと強度分布の何れも 0-0 スペクトルのそれらと同様な ν_4 プログレッションとして観測されているので、この振動構造の基準である 760cm^{-1} のバンドが ν_4 倍音であることは有り得ず、 ν_2 基音と結論される。この実験事実は 3rd ν_4 スペクトルのケイ光準位には ν_2 基音の成分が含まれることを示していると結論される。一方、この振動構造に対して、前者の励起エネルギーから始まる構造では、このバンドエネルギーは 0-0 スペクトルの構造と一致するものの、強度分布は全く異なり、 $2\nu_4$ へのバンドが最も強い分布をもつ。本研究では、 \tilde{B}^2E' 状態の ν_4 モードに Jahn-Teller (J-T)、および、Renner-Teller (R-T) 振電相互作用を考慮し、0-0 と 3rd ν_4 スペクトルの励起エネルギーから始まる振動構造を同時に解析した。(本解析方法は、Barckholts と Miller の方法 [3] と同様であるが、彼らはこれら 2 つの相互作用を、現象論的に、それぞれ、linear および quadratic J-T と呼んでいる。ここでは Hamiltonian から上記としている。) この振電相互作用の解析は、振動準位のエネルギー構造の解析ではなく、観測された ν_4 プログレッションの強度分布を再現するよう、2 つの振電相互作用の定数を、モデル計算により推定する手法である。このモデル計算では、 \tilde{X}^2A_2' と \tilde{B}^2E' 状態の ν_4 ポテンシャル、および、両状態の分子構造を等価と仮定、つまり、 $\Delta v_4 \neq 0$ 遷移の Franck-Condon factor を 0 (つまり、 $l_4' = l_4''$ 、および $l_4' \neq l_4''$ の時、それぞれ、 $|\langle v_4', l_4' | v_4'', l_4'' \rangle|^2 \neq 0$ 、および、 $|\langle v_4', l_4' | v_4'', l_4'' \rangle|^2 = 0$) とし、モデル計算した。解析の結果、観測された ν_4 プログレッションの強度分布を最も良く再現するのは、(1) 相互作用は、何れも摂動として取り扱える程度に小さいこと、および、(2) 3rd ν_4 スペクトルの \tilde{B}^2E' 状態のケイ光準位は、 ν_4 モードの第 3 番目の固有状態であり、その主成分は $|\Lambda = \pm 1; \nu_4 = 2, l_4 = 0\rangle$ 、つまり、 $2\nu_4 (a_1')$ 倍音であること、が結論された。

結論として、(1) ゼロ振動準位から 770cm^{-1} ほど高いエネルギーの振電準位の主成分は、 ν_2 基音と ν_4 モードの第 3 番目の固有状態である $2\nu_4 (a_1')$ 倍音である、(2) \tilde{A}^2E'' 状態と同様 [4]、 \tilde{B}^2E' 状態の振電相互作用は、比較的小さい、の 2 つが得られた。

[1] M. Fukushima, *J. Mol. Spectrosc.* **387**, 111646 (2022).

[2] D.A. Ramsay, Proceedings of the 10th Colloquium Spectroscopicum Internationale, 583-596 (1963).

[3] T.A. Barckholts and T.A. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 435 (1998).

[4] T. Codd, M.-W. Chen, M. Roudjane, J.F. Stanton, and T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **142**, 184305 (2015).

トロポロン¹⁸O-置換体のFTMW分光によるトンネル分裂幅の決定

(九大宇宙惑星セ・NYCU) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

FTMW Spectroscopy of the ¹⁸O-Substituted Tropolone

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

Abstract Tunneling-rotation spectrum of the ¹⁸O-substitutes of tropolone has been observed by FTMW spectroscopy to determine the tunneling splitting $\Delta E_{89} = 50437.3264(12)$ MHz for the ¹⁸O-89 species together with the tunneling-rotation interaction constants F_{ij} and F_u to be compared with those for the ¹³C-substitutes such as the ¹³C-5, -46, -37, and -12 species and also the normal species.

The difference in the zero point energy (ZE) Δ_{89} between the ¹⁸O-8 and -9 configurations has been determined to be 1.404 cm⁻¹ from the tunneling splitting of $\Delta E_{89} = 1.68241$ cm⁻¹ to be consistent with that given by B3LYP calculation. The tunneling-rotation interaction constants $F_{89} = 9.224$ MHz and $F_u = 12.56$ MHz are well explained in terms of the state mixing due to the proton tunneling. The large intensity perturbations for the spectral lines were observed due to the ¹⁸O-substitution and the tunneling effect.

【序論】 トロポロンは7員環芳香族化合物で、基底状態はH原子のトンネル効果により副準位 (0^+ と 0^-)に分裂する ($\Delta E_0 = 29.194$ GHz, 0.97380 cm⁻¹)。 ¹⁾ またこれまでにFTMW分光によりトロポロンの¹³C/¹⁸O置換体 (図1) のトンネル効果について報告した。 ²⁾

トロポロン親分子は対称なポテンシャルを持つが、¹⁸O-8と-9置換体では零点エネルギー (ZE) が異なるため非対称な実効ポテンシャルを持つ。¹⁸O-8と-9間のZEの差はDFT計算によると 1.897 cm⁻¹と大きく、ポテンシャルの非対称性のために¹⁸O-8と-9間のプロトン移動が大きく阻害される。本研究ではこれまで検出できなかった¹⁸O-89置換体のトンネル遷移を新たにFTMW分光法により測定した。これによりトロポロンのプロトン移動の新しい知見を得たので報告する。

【実験】 NYCUのFTMW分光器を用いて8-30 GHzの領域で回転およびトンネル回転遷移を測定した。酸触媒下で水 (H₂¹⁸O : H₂¹⁶O 1:1)とトロポロンとの酸素交換反応により¹⁸O同位体を得た。超音速ジェット中での回転温度 T_r は1.5 K程である。

トンネル分裂幅の予想精度を上げるために多くの回転遷移 (*a*-, *b*-型、182及び35本)を測定した。測定準位間のトンネル回転相互作用の解析により、分裂幅の精度を以前の数十MHzから1MHz程に向上させた。これにより¹⁸O-89のトンネル回転遷移を9本、初めて測定した。

図2に24.725 GHzで観測されたトンネル回転遷移 4_{41} - 5_{50} を示す、2本のドップラー成分に分裂

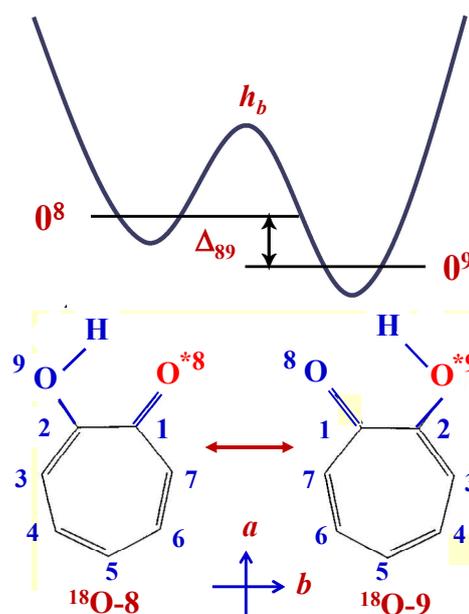


図1 ¹⁸O-8と-9の非対称ポテンシャル

する。この遷移は弱く約1時間の積算が必要であった。トンネル分裂の上下($0^u, 0^l$) 状態の強度比は、*a*-型回転遷移では **0.237** で回転温度 $T_r = 1.5$ K に対応するが、*b*-型回転遷移では **0.0545** と小さく、*b*-軸方向の電気双極子能率 (図1) がトンネル分裂の $0^u, 0^l$ 状態で大きく異なることを示す。

【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が $\Delta E_{89} = 50437.3264$ (12) MHz と精度良く求まった。また定数 F_{ij} はトンネル回転相互作用, $H_{\text{int}} = F_{ij} (J_a J_b + J_b J_a)$, を表わす。分裂幅は親分子の 29.194 GHz より小さいが、 ^{13}C -12 とほぼ等しい。摂動法、 $\Delta E_{ij}^2 = \Delta E_0^2 + \Delta_{ij}^2$, 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。 ^{18}O -89 種の Δ_{89} は 1.404 cm^{-1} で原子の位置がよりプロトンに近いほど置換の効果が大きくなる。 Δ_{ij} の符号は $\text{C}=\text{O}$ 側の $^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$ 置換体の方の **ZE** が大きいことを示す。ただし ^{13}C -12 では逆で **C-OH** 側 (^{13}C -2) が大きい。B3LYP 計算は符号を含めて実験値と良く一致する。 ^{18}O -89 のトンネル回転相互作用定数 F_{89} (9.168 MHz) は親分子の値 (16.457 MHz) の半分程である。また $\text{C}_s(\text{M})$ 対称分子に特有な相互作用定数 F_u が ^{18}O -89 (12.69 MHz) および ^{13}C -46, -37, -12 で有意に求まった。

【考察】 トンネル効果による状態混合の割合 ($c^2:s^2$) を計算した。非対称性の増加に伴い混合比は(50:50)から減少し ^{18}O -89 では (8:92) となる。相互作用定数 F_{ij} および F_u は状態混合の影響を受けるが計算は実験を良く再現する (表1)。 F_u の計算値は ^{18}O -89 では 13.22 MHz で図2の遷移に 2.0 MHz 程の影響を与える。

親分子の電気双極子は *a*-, *b*-軸で 3.434 と 0.741 D である。8-, 9-位の ^{18}O 置換により分子軸 *a* は ± 2.2 度回転する。軸の回転とトンネル効果による状態混合により、分裂二重項 ($0^u, 0^l$) で異なる大きさの *b*-軸の双極子 (-0.481, 0.743 D) を持ち、*b*-型回転遷移の強度に大きな違いを与える。また状態混合の減少に伴い *b*-型回転遷移の強度は増大し、逆にトンネル遷移では急速に減少する。 ^{18}O -89 では その強度比 ($T_{\text{un.}}/b$ -型) は **0.316** と計算されトンネル遷移は極めて弱い、これは測定結果とよく一致する。(謝辞: DFT 計算は九大院理・渡邊祥弘氏による。)

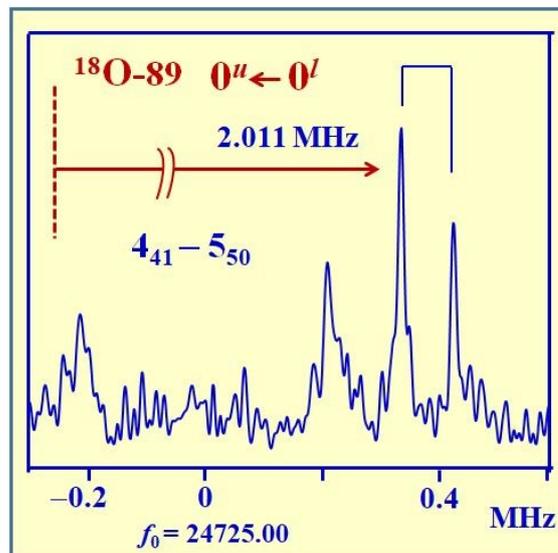


図2 ^{18}O -89 のトンネル回転遷移

表1 $^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$ -トロポロンの分子定数

Const.	Normal	^{18}O -89	^{13}C -46	^{13}C -37	^{13}C -12	Unit
ΔE_{ij}	29.194	50.437	29.381	33.754	50.356	GHz
Δ_{ij}	0.0	1.404	-0.110	-0.565	-1.369	cm^{-1}
B3LYP	0.0	1.897	-0.115	-0.595	-0.938	cm^{-1}
F_{ij}	16.456	9.224	16.001	14.357	9.273	MHz
cal.	(16.456)	9.300	16.352	14.233	9.541	MHz
F_u	---	12.557	1.768	6.93	13.70	MHz

He-DCN の解離限界付近のエネルギー準位と分子間ポテンシャル

(九大院理・九大宇宙惑星センター) ○原田賢介・塚本朗・田中桂一

Energy Levels Near the Dissociation Limit and Intermolecular Potential of He-DCN.

Kensuke HARADA, Akira TSUKAMOTO, and Keiichi TANAKA (Kyushu University)

We have measured the internal rotation bands of the He-DCN complex by millimeter-wave absorption spectroscopy combined with a pulsed-jet expansion technique and reported the potential energy surface (PES) to reproduce the observed transition frequencies. In the present study, we have extended the measurement to the transitions to the levels near the dissociation limit (D_0) of He-DCN. Energies from the ground state of all bound states and one of quasi-bound state have been determined by millimeter-wave spectroscopy. The long range potential parameters obtained by the PES fitted to the observed transition frequencies are consistent with the theoretical and empirical long range parameters of He-HCN.

【序論】 He-DCN は極めて弱く結合した分子錯体 ($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$) で DCN 部分は自由回転に近い運動をしている。図 1 に He-DCN のエネルギー準位を示す。 j は DCN の内部回転の角運動量、 l は錯体全体の回転の角運動量、 J は全角運動量を表す。我々はこれまで内部回転の基本音 ($j = 1 - 0$) とホットバンド ($j = 2 - 1$) の遷移 (黒矢印) をミリ波分光法により観測した。^{1,2)}

本研究では、さらに解離限界付近の遷移 (図 1、赤矢印) を新たに測定した。これにより He-DCN 間の分子間ポテンシャルを、高次の遠距離項まで含んで精度良く決定したので報告する。

【実験】 DCN を 0.3% 含む He ガスを押し圧 18 atm でパルスジェットノズルから噴射した。220 GHz までのミリ波を、多重反射光学系を用いて超音速ジェットを横切り 10 往復させた。ジェット中に生成した He-DCN 錯体の純回転及び内部回転遷移による吸収を観測した。錯体の回転温度は 3 K 程度である。

【観測されたスペクトル】 図 1 に赤線で示す 8 本の遷移を今回、観測した。これにより 6 つの微細構造の準位 (図 1、赤太線) を新たに検出した。

これまでに観測された準位の内 4 つは解離限界 D_0 より上に存在する。これは次の事実による。各準位は $(-1)^{J-j-l}$ の偶奇性で与えられる elf -ラベルを持つが、全角運動量 J とパリティ $(-1)^{j+l}$ の保存により elf -ラベルは

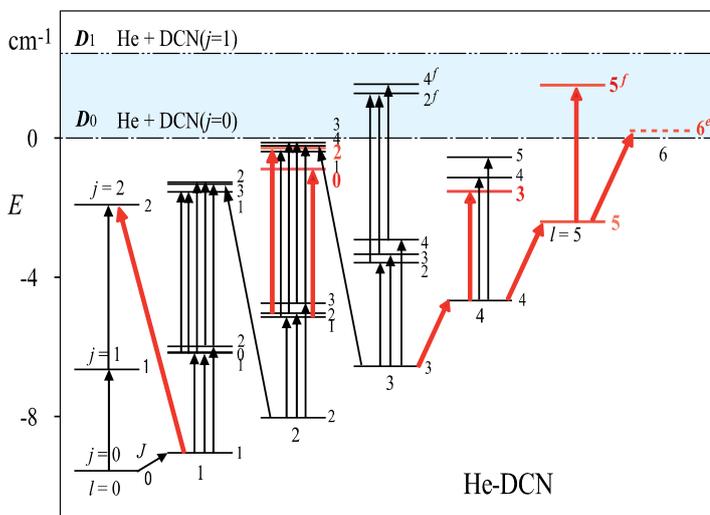
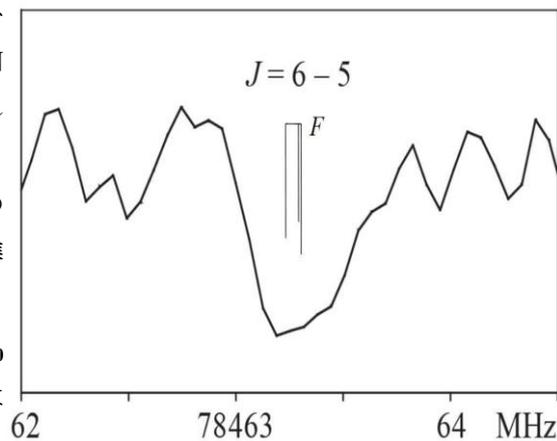


図 1. He-DCN のエネルギー準位と観測遷移

図 2. 純回転遷移 ($l=6-5, j=0$)

錯体の解離後にも保持される。従って e -準位は D_0 ($\text{He} + \text{DCN } j = 0$) へ解離するが、 f -準位は別な解離限界 D_1 ($\text{He} + \text{DCN } j = 1$) へと解離する。

観測された 3 つの準位は D_0 の上に存在する f -準位であり、他の 1 つ (図中赤破線) は、 D_0 の上に存在する準安定な e -準位である事が分かった。図 2 に 78.46 GHz で観測された純回転遷移 ($l = 6 - 5, j = 0$) を示す。残留ドップラーによる線幅 0.5 MHz を持ち、N 核の電気四極子による超微細分裂は分離しては観測されなかった。

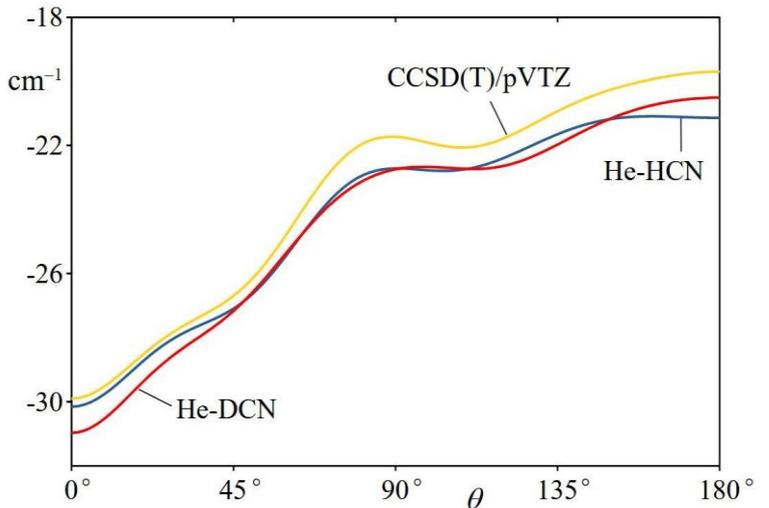


図 3. 分子間ポテンシャルの MEP 断面

【解析と考察】 測定した 36 本の遷移周波数を解析し、分子間ポテンシャル $V(R, \theta)$ を決定した。 R は He と DCN の重心間距離、 θ は DCN と錯体の軸とのなす角度である。ポテンシャル展開の近距離項と遠距離項 ($C_{60} \sim C_{95}$) のそれぞれ 10 個を求めた。解析の標準偏差は 170 kHz である。決定した遠距離項 C_{nl} 、すなわち $R^{-n}P_l(\cos \theta)$ の係数

($C_{60} \sim C_{73}$) を表 1 に示すが H 種の値³⁾ や摂動計算結果と良く一致する。

表 1. Long range potential parameters (au)

	He-DCN	He-HCN	摂動法
C_{60}	16.88(18)	16.558(26)	14.973
C_{62}	5.77(26)	5.320(61)	3.77
C_{71}	27.50(45)	26.343(67)	25.967
C_{73}	14.9(31)	14.31(97)	10.685

図 3 に MEP (Minimum Energy Path) に沿った $V(R, \theta)$ の断面を示す。He-DCN は極小位置で直線構造 ($\theta = 0$) を持ち解離エネルギー D_e は 30.97 cm^{-1} で、基底状態からの D_0 は 9.56 cm^{-1} である。BO 近似では D_e の値は H 種と一致するはずであるが、得られた D 種の値は H 種より 0.8 cm^{-1} ほど小さい。これは H/DCN 部分の分子内振動を無視したためと思われる。

H 種では、分子間伸縮の励起状態 ($\nu_s = 1$) が解離限界 D_0 以下に観測されたが³⁾、D 種では見つからなかった。しかし、解離限界付近の $j = l = 2, J = 0$ 準位の波動関数は、動径方向へ大きく広がった確率密度を持つ。He と DCN の重心間距離は 4.8 \AA であり、基底状態 ($j = 0$) よりも 0.5 \AA 大きい。また平均振幅 1.2 \AA は基底状態の 2 倍である。これは内部回転の第 2 励起状態 ($j = 2$) に伸縮振動の励起状態 ($\nu_s = 1$) が 29% 混合しているためである。

図 1 に点線で示す $j = 0, l = J = 6$ 準位は e -ラベルを持ち、 e -準位の解離限界 D_0 の 0.212 cm^{-1} 上にある。しかし、この準位への遷移が 78.46 GHz 領域で、通常の残留ドップラーの線幅 0.50 MHz で観測された (図 2)。この準位は遠心バリアーにより束縛された準安定状態であることが分かった。すなわち有限の寿命を持ちトンネル効果により $\text{He-DCN} \rightarrow \text{He} + \text{DCN}, j = 0$ と解離する。しかし遠心バリアーが 2.9 cm^{-1} と高いために準位の寿命は 0.7 msec と長く、線幅に 0.2 kHz のわずかな影響しか与えない。

1). 原田・南部・田中、分子科学討論会, 3D05 (2007).

2). 原田・高城・田中、分子分光研究会 (2011). 3). 原田・田中、分子分光研究会, L13 (2021).