

第 20 回分子分光研究会 / プログラム

2020 年 3 月 9 日 (月)

於：北里大学 L1 号館 32 講義室

10:00 開会の辞 (第 20 回研究会世話人：石川春樹)

[座長：石川春樹]

10:05 L01 一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+(^1D_2)$ イオン対状態の光—光二重共鳴分光
(1)：分光定数の決定

(東理大理) 武藤由樹, 星野翔麻, 西道大地, 山岡広季, 築山光一

10:15 L02 一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+(^1D_2)$ イオン対状態の光—光二重共鳴分光
(2)：遷移双極子モーメント関数の決定

(東理大理) 石井健斗, 星野翔麻, 築山光一

10:25 L03 ヨウ素分子のイオン対状態における衝突過程
— 希ガス原子との電子移動反応

(東理大理) 山本桜路, 西道大地, 星野翔麻, 築山光一

10:35 L04 アセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大理/神戸大分子フォト/京大院理) 中島康輔, 清水陽, 馬場正昭, 笠原俊二

10:45 L05 アセトアルデヒドおよびアセトンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー
一分光

(神戸大理/神戸大分子フォト/京大院理) 清水陽, 中島康輔, 馬場正昭, 笠原俊二

10:55 L06 電波観測による星形成領域 Sagittarius B2(M)における CH_3NCO の
検出

(東理大/上智大/日本大/群馬大) 大野有紀, 荒木光典, 南賢明, 小山貴裕, 高野秀
路, 久世信彦, 住吉吉英, 築山光一

11:15 L07 フェノール水素結合クラスターカチオンの赤外誘起異性化反応の直
接観測

(北里大理) 尾関将義, 佐藤光, 折戸雅隆, 石川春樹

11:35 昼食 ・ 分子分光研究会運営委員会

[座長：荒木光典]

13:00 L08 ジェット冷却したチオアニソールの蛍光スペクトル
(青学大院理工/桜美林大リベラルアーツ) 水野尚人, 中島祥太, 磯崎輔, 柏原航,
鈴木正

13:10 L09 2 波長レーザーイオン化によるベンゼン-重水素クラスターの結合
エネルギーの決定
(東工大院理) 薄井仁紀, 水瀬賢太, 大島康裕

13:30 L10 光周波数コムで制御された Ti:Sapphire レーザーによる多環芳香族
炭化水素の高分解能分光
(福岡大理/神戸大分子フォト/ニコラス・コペルニクス大/京大院理) 山崎翔, 御園
雅俊, 笠原俊二, 西山明子, 馬場正昭

13:50 休憩

[座長：金森英人]

14:00 L11 Stark デフレクターによる実空間でのアンモニアの量子状態分離
(東工大理) 上野一樹, 水瀬賢太, 大島康裕

14:10 L12 時間分解クーロン爆発イメージングによるメタン二量体の回転分光
(東工大院理) 戸畑佑哉, 水瀬賢太, 大島康裕

14:30 L13 極低温静電型イオン蓄積リング RICE における N_2O^+ の輻射振動冷
却の観測
(埼玉大理/理研/立教大理) 廣田彩音, 伊五澤涼, 木村直樹, 久間晋, P. M. Mishra,
K. Chartkunchand, 中野祐司, 山口貴之, 東俊行

14:50 休憩

[座長：大島康裕]

15:10 L14 超流動ヘリウム液滴中アニリンの光イオン化スペクトル
(首都大院理/理研) 井口有紗, 久間晋, 田沼肇, 東俊行

15:20 L15 PbO 分子の $X(0^+) \rightarrow A(0^+), B(1)$ 遷移の高分解能分光
(富山大理/京大院理) 鈴木雄大, 白石聖, 高畠涼汰, 馬場正昭, 榎本勝成

15:40 L16 ボゾン対とフェルミオン対の系としての N_2 分子 $^3\Sigma$ 状態の研究
(東工大理) 宮下恭子, 金森英人

16:00 休憩

[座長：久間晋]

16:10 L17 赤外レーザー分光によるパラ水素結晶中の弾性波歪みの検出に向けた超音波共振器の開発
(東工大院理) 三枝良輔, 金森英人

16:20 L18 2 台の赤外レーザーを用いたパラ水素結晶中における CH_3F 誘起による水素 $Q_1(0)$ ピーク群の解析
(東工大院理) 中井川晃, 金森英人

16:40 L19 $S_2^{35}Cl^{37}Cl$ と $S_2^{35}Cl_2$ の高精度マイクロ波分光で得られた超微細構造定数とオルト-パラ対称性
(東工大院理/国立台湾交通大) 原奈緒子, 金森英人, 遠藤泰樹

18:00-20:00 懇親会

於：IPE 棟食堂

2020 年 3 月 10 日 (火)

於：北里大学 L1 号館 32 講義室

[座長：小山貴裕]

10:00 L20 Si_2^- 負イオンの振電子相互作用を伴う遅延電子脱離過程
(首都大理/理研/東邦大理/イエーテボリ大/天津大) 飯田進平, 久間晋, 松本淳, 古川武, 田沼肇, 城丸春夫, 東俊行, V. Zhaunerchyk, K. Hansen

10:10 L21 メタノール分子のマイクロ波ゼーマン効果 IV
(富山大/国立天文台/総研大) 高木光司郎, 常川省三, 小林かおり, 廣田朋也

10:20 L22 トロポロン ^{13}C -置換体のトンネル回転相互作用の考察
(九大院理/九大宇宙セ/台湾交通大) 田中桂一, 原田賢介, 遠藤泰樹

10:40 L23 $(o)H_2-HCN$ の内部回転バンドのミリ波ジェット分光
(九大院理) 原田賢介, 田中桂一

11:00 休憩

[座長：御園雅俊]

11:10 L24 メタン $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの赤外赤外二重共鳴分光
(産総研/慶大理工) 佐々田博之，大久保章，稲場肇，奥田祥子

11:30 L25 ジメチルホスフィンの純回転遷移の観測
(上智大/東理大) 小山貴裕，川嶋良章，久世信彦

11:50 L26 NO_3 ラジカルの Difference Bands の赤外レーザー分光
(岡山大) 川口建太郎，唐健

12:10 昼食

[座長：笠原俊二]

13:00 L27 NO_3 の分散ケイ光分光 一面外振動準位の観測－
(広島市大情報) 福島勝

13:20 L28 屈曲 3 原子分子の振動波動関数 ー2D 調和振動による展開ー
(広島市大情報) 福島勝

13:30 L29 光音響分光法で観測した酸素分子の衝突誘起吸収
(青学大理工/神奈川大理) 柏原航，逸見冬弥，河合明雄，鈴木正

13:50 休憩

[座長：福島勝]

14:00 L30 ベンゼン分子の回転定数と平均結合長に関する ab initio 理論計算
(京大院理/計算科学振興財団/お茶大理) 馬場正昭，長嶋雲兵，平野恒夫

14:20 L31 光周波数コムを周波数基準とした 1,2-ベンズアントラセンの高分解能分光
(福岡大理/神戸大分子フォト/ニコラス・コペルニクス大/京大院理) 御園雅俊，山崎翔，笠原俊二，西山明子，馬場正昭

14:40 L32 NO_2 ラジカルの 610-630 nm 領域の高分解能レーザー分光
(神戸大分子フォト/京大工) 笠原俊二，多田康平，平田通啓，吉澤匠

15:00 閉会の辞

一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の光-光二重共鳴分光 (1) : 分光定数の決定

(東理大・理) ○武藤由樹・星野翔麻・西道大地・山岡広季・築山光一

Optical-optical double resonance spectroscopy of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state of $I^{35}Cl$ (1) :

Determination of the spectroscopic constants

(Tokyo Univ. of Sci.) Yoshiki Muto, Shoma Hoshino, Daichi Nishimichi,

Hiroki Yamaoka, Koichi Tsukiyama

The ion-pair states of homonuclear halogen molecules have been the subject of intensive spectroscopic study since long ago. However, no sufficient spectroscopic parameters have been accumulated so far for the ion-pair states of heteronuclear halogen molecules. In this work, we conducted spectroscopic investigation of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state of $I^{35}Cl$ by the $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma^+$ sequential laser excitation. 442 transitions for the $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+)$ band in the range of $2 \leq v_{f'} \leq 17$, $13 \leq J_{f'} \leq 50$ were observed and analyzed, yielding a set of molecular parameters in a Dunham-type expansion.

The simulated Franck-Condon (Einstein A coefficient) variation using the RKR potential for the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state was in good agreement with the intensity distribution pattern in the UV fluorescence spectrum from the $f' 0^+ (^1D_2)$ state to the ground state.

【序】ハロゲン分子は、イオン対状態と呼ばれる解離極限で正負の原子イオン対に相関する電荷分離型の励起状態を持つ。等核二原子ハロゲン分子のイオン対状態に関しては、古くから分光研究の対象となっており、精度の良い分光定数やポテンシャル曲線が多数報告されている。一方、異核二原子ハロゲン分子に関してはその解明は不十分である。例えば、一塩化ヨウ素分子(ICl)の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態は 1993 年に振動構造のみ明らかにされたが、ポテンシャル曲線を決定するための情報が得られていない[1]。本研究では ICl の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の回転構造まで含めた解析を行い、分光定数及びポテンシャル曲線を決定した。

【実験方法】一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態への励起は、価電子状態である $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B=2$) を中間状態とする $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移により行った。励起光源には 2 台の $Nd^{3+}:YAG$ レーザー(Continuum Surelite I and II)で励起した、2 台の色素レーザー(Continuum ND6000)を用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B=2$) $\leftarrow X^1\Sigma^+$ ($v_X=0$) の Pump 光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光を、KDP 結晶を用いて第二高調波に変換し $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_{f'}=2-17$) $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$ ($v_B=2$) の Probe 光とした。これら 2 系統のレーザー光を、 ICl を蒸気圧で封入した石英セル中で空間的に重ね合わせた。電子励起状態から発生する紫外領域の蛍光を分光器(Horiba/Jobin-Yvon iHR320, $f=32$ cm, 2400 grooves/mm)で波長分散し、光電子増倍管(Hamamatsu Photonics R928)により検出した。Pump 光および Probe 光の波長は波長計(HighFinesse/Ångstrom WS-5)を用いて校正した。

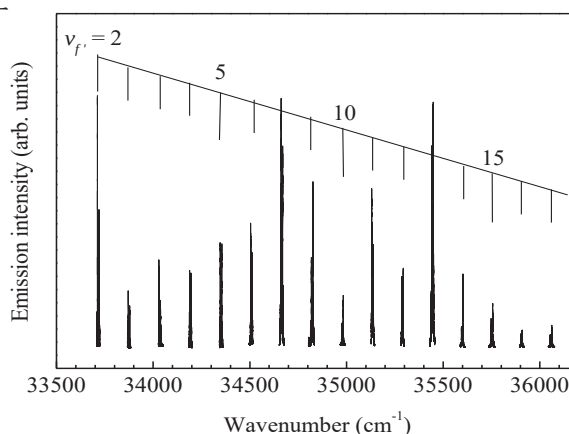


図 1. $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_{f'} = 2-17$) $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$, $J_B = 34$) 遷移の励起スペクトル

【結果・考察】図1は $f'0^+(^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma^+$ 遷移を検出し、probe 光の波長を掃引して得られた $f'0^+(^1D_2) (v_{f'}=2-17) \leftarrow B^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 励起スペクトルである。この際、Pump 遷移は $B^3\Pi(0^+) (v_B=2) \leftarrow X^1\Sigma^+ (v_X=0)$ の P_{35} 回転線(17619.2 cm^{-1})を用いた。図2に $f'0^+(^1D_2) (v_{f'}=2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 遷移の励起スペクトルを示した。Hund's case (c)における $\Delta\Omega=0$ 遷移に対応する回転選択律 $\Delta J=\pm 1$ に従って、 P_{34} 、 R_{34} 遷移が観測されている。

電子状態の振動準位は、発光スペクトルを分光したときに現れる強度分布から帰属した。イオン対状態の平衡核間距離は基底状態と比べて長いので、基底状態の高振動準位への遷移のみが観測される。この場合、Franck-Condon の原理より、発光スペクトルの強度分布はイオン対状態の振動波動関数の二乗(存在確率分布)に従って変調を受けたようになる。図2中の $v_{f'}=2$ 、 R_{34} の遷移に帰属したラインを分光すると、図3(a)のような3つの極大強度を持つ強度分布が得られた。

本研究では、 $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態の種々の振動回転準位への励起を行い $2 \leq v_{f'} \leq 17$ 、 $13 \leq J_{f'} \leq 50$ の範囲で合計442本の遷移を観測した。得られた各遷移波数から $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態のエネルギーを算出し、Dunham-typeの分光定数を決定した(表1)。

得られた分光定数の評価は分散蛍光スペクトルのシミュレーションから行った。図3(b)には決定した分光定数を用いて得られたシミュレーションスペクトルを示した。これらのスペクトルは良い一致を示しており、今回決定した分光定数が $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態のポテンシャル曲線を記述するために十分な精度を有していることがわかる

[1] Donovan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 129 (1993).

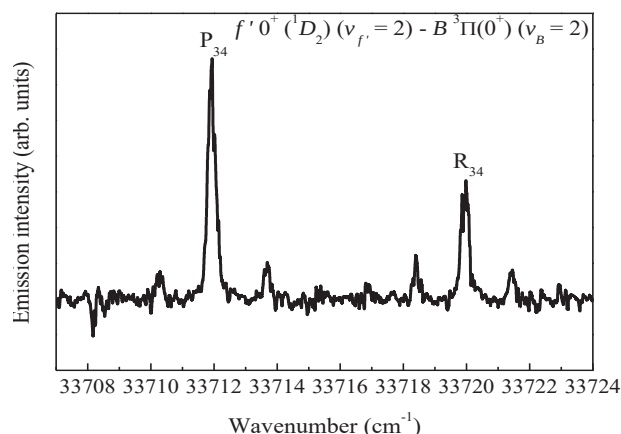


図2. $f'0^+(^1D_2) (v_{f'}=2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 遷移の励起スペクトル

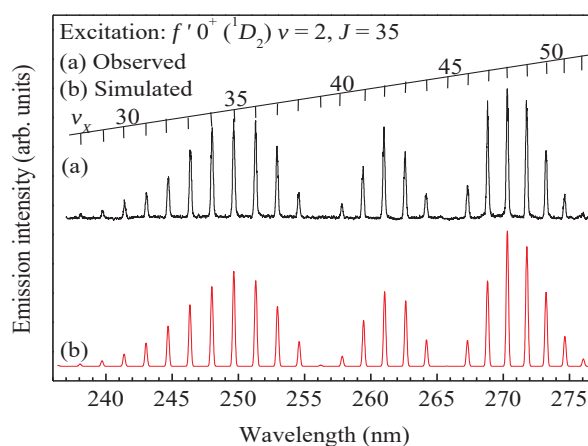


図3. $f'0^+(^1D_2) (v_{f'}=2, J_{f'}=35)$ からの分散蛍光スペクトル (a) Obs. (b) Sim.

表1. I^{35}Cl の $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態の Dunham 係数

parameter	value(cm^{-1})
Y_{00}	51200.42(13)
Y_{10}	160.599(50)
Y_{20}	-0.1760(55)
Y_{30}	-0.00216(18)
Y_{01}	0.05908(17)
$10^4 Y_{11}$	-1.284(39)
$10^6 Y_{12}$	-2.37(19)
$10^8 Y_{02}$	-3.198(16)

※ $Y_{02} = -4Y_{01}^3/Y_{10}^2$ により算出した。

一塩化ヨウ素分子の $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態の光-光二重共鳴分光 (2): 遷移双極子モーメント関数の決定

(東理大・理) ○石井健斗・星野翔麻・築山光一

Optical-optical double resonance spectroscopy of the $f'0^+(^1D_2)$ ion-pair state of ^{135}Cl (2):
Determination of the transition dipole moment function
(Tokyo Univ. of Sci) Kento Ishii, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama

Halogen molecules have a series of ion-pair states as charge transfer excited states. Enormous efforts have been paid for understanding the electronic structures in connection with the development of laser excitation techniques. The ion-pair states of halogen molecules have been the subject of intensive spectroscopic study since long ago. So far, the potentials of the ion-pair states are most often revealed experimentally and a great volume of spectroscopic data has been published. Under those circumstances, a renewed interest has arisen for these excited states in view of providing the benchmark for the study on their dynamical properties such as the radiative lifetimes and the transition dipole moment (TDM) function. In this work, we determined the TDM function of the $f'0^+(^1D_2) - X^1\Sigma^+$ transition of ICl by using an optical-optical double resonance (OODR) technique.

[序] ハロゲン分子のイオン対状態と呼ばれる一連の電子励起状態は古くから分光研究の対象となってきた[1, 2]。近年ではそれら電子状態の動的性質が研究されており、低位の電子状態とは異なる性質を持つことが明らかにされてきた。その一例として、遷移双極子モーメント (TDM) 関数が挙げられる。イオン対-価電子状態間遷移における TDM 関数は、価電子状態間遷移とは異なり分子の核間距離 R に強く依存することが示唆されている[3]。一方で、近年の急速な計算資源の拡大や計算手法の開発・発展に伴って、重元素を含む分子系の電子励起状態に関する化学的精度を有した理論的取り扱いも可能になってきている。分子構造やポテンシャルエネルギー等の静的性質のみならず、蛍光寿命や TDM 関数などの電子状態固有の動的性質も量子化学計算から得られるようになってきた[4]。しかしながら、それら理論計算を評価する上での実験的情報が不足しているのが現状である。そこで本研究では、一塩化ヨウ素分子 (ICl) の $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態と電子基底状態間の遷移における、核間距離に対する TDM 関数を実験的に決定した。

[実験方法] 中間状態 $B^3\Pi(0^+)$ を経由した光-光二重共鳴法によって励起された $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 2 - 17$) イオン対状態から、電子基底状態 $X^1\Sigma^+$ への蛍光スペクトルを測定した。 $f'0^+(^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma^+$ 遷移に関する Franck-Condon 因子 $q_{v',v''}$ を計算し、次のようなシミュレーションスペクトルを生成した。

$$I_{v',v''}(\lambda) = C\tilde{\nu}^3 \sum_{v',v''} \langle v'',J'' | M_e(R) | v',J' \rangle^2 \delta(\lambda, \lambda_i) = C\tilde{\nu}^3 \sum_{v',v''} M_e(R)^2 q_{v',v''} \delta(\lambda, \lambda_i) \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は遷移の波数、 $M_e(R)$ は TDM 関数である。 $\delta(\lambda, \lambda_i)$ はピークの広がりを表し、本研究では、発光スペクトルの分解能に合わせた幅を持つガウス関数を使用した。また C は定数であり、実測のスペクトルとスケールが合うように値を決定した。そして、実測のスペクトルとシミュレーションスペクトルの強度パターンを比較し、TDM 関数を決定した。この時、各遷移時の核間距離は

$$E'_{\text{pot}}(\bar{r}) - E''_{\text{pot}}(\bar{r}) = E(v') - E(v'') \quad (2)$$

のように、 r -centroid の仮定のもと計算したものを用いた。ここで、 $E'_{\text{pot}}(\bar{r}) - E''_{\text{pot}}(\bar{r})$ は difference potential であり、 $f'0^+(^1D_2)$ 状態と $X^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線のデータを用いて関数として求めることができる。また $E(v') - E(v'')$ は遷移エネルギーであり実測の蛍光スペクトルの遷移波長から求めることができるので、式(2)を解いて遷移時の核間距離を r -centroid $\bar{R}$ として決定した。

[結果・考察] 種々の圧力下における発光スペクトルの時間分解波形の取得をおこない、 $f'0^+(^1D_2)$ 状態の蛍光寿命を $\tau_0 = 3.61(17)$ ns、 $f'0^+(^1D_2) - X^1\Sigma^+$ 遷移の平衡核間距離における TDM を $M_e(R_e) = 3.6$ D と決定した。

次に発光スペクトルの解析から TDM 関数の R 依存性の決定をおこなう。図 1(a)は $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 7, J' = 35$) からの実測の蛍光スペクトルで、また(b)は TDM の核間距離依存性を無視し、Einstein の A 係数のみを用いたシミュレーションスペクトルである。平衡核間距離での遷移に相当する 262 nm 付近のピーク強度で規格化し、式(1)の定数 C を決定することで、両スペクトルのスケールを合わせた。図 1 (a), (b) のスペクトルを比較すると、強度パターンが不一致な領域が見られる。特に、275 nm 付近のピークは強度パターンが著しく異なっている。ここでシミュレーションスペクトル(b)の強度パターンが実測スペクトルと一致するように $M_e(R)^2$ を計算し、各核間距離での TDM 関数を決定した。このように決定した TDM 関数を用いてシミュレーションした結果が図 1(c)であり、実測のスペクトルとの良い一致を示している。同様の解析を $v' = 2, 4, 6, 7, 10$ の蛍光スペクトルについてもおこない、TDM 関数を図 2 のように決定した。

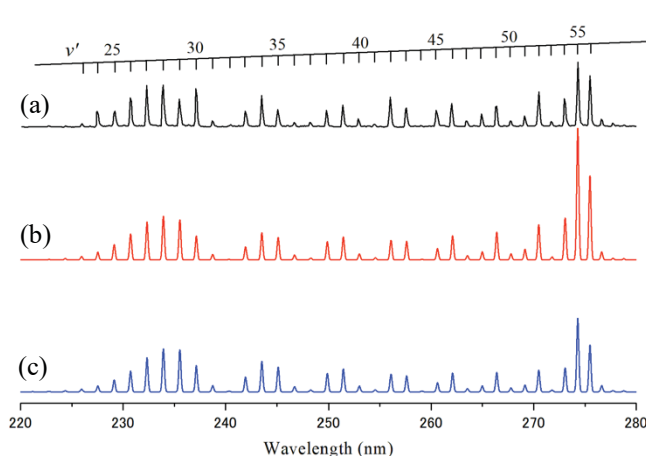


図 1. $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 7, J' = 35$)の蛍光スペクトル
(a) 実測のスペクトル
(b) Einstein の A 係数のみのシミュレーション
(c) TDM 関数を入れたシミュレーション

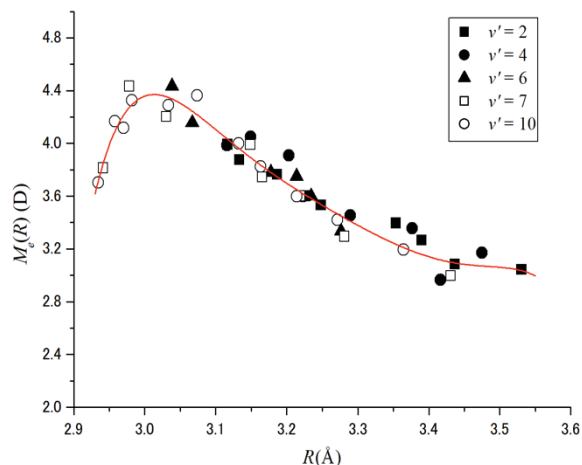


図 2. 核間距離に対する TDM 関数
実線は核間距離の多項式による fitting

[Reference]

- [1] K. P. Lawley and R. J. Donovan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1885 (1993)
- [2] V. A. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **99**, 719 (2005)
- [3] N. K. Bibinov et al, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10864 (1998)
- [4] V. A. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **116**, 3 (2014).

ヨウ素分子のイオン対状態における衝突過程－希ガス原子との電子移動反応

(東理大理) ○山本桜路・西道大地・星野翔麻・築山光一

Collisional process of I_2 in the ion-pair state: Electron-transfer reaction with rare-gas atoms(Tokyo University of Science) Oji Yamamoto, Daichi Nishimichi, Shoma Hoshino, and Koichi Tsukiyama

Halogen molecules have a series of electronically excited states called ion-pair states that correlate with the pairs of negative and positive atomic ions at the dissociation limits. The energy transfer dynamics in the ion-pair states has been studied in the both field of quantum chemical calculations and experiments. Recently we reported the collisional energy transfer by self-quenching in the 2_u (1D_2) ion-pair state of I_2 ¹. In this work, we report the collisional process of I_2 with rare-gas atoms (Ar, Kr, Xe). We measured the decay rate of the 2_u (1D_2) state by using an optical-optical double resonance technique and estimated the collisional cross section. The very large cross-section was explained by harpoon mechanism.

【序】ハロゲン分子はイオン対状態と呼ばれる、解離極限において正負の原子イオン対に相関する、電荷分離型の電子励起状態を持つ。古くからイオン対状態の電子構造については多くの研究が行われ、レーザー励起法の開発とともにその詳細が解明されてきた。このような状況のもと、近年ではイオン対状態における緩和ダイナミクスに注目が集まってきた。我々はこれまでに、ハロゲン分子のイオン対状態において、自然放射増幅過程や自己消光過程を観測し、それら過程の重要性を評価してきた。例えば、ヨウ素分子の 2_u (1D_2) 状態励起に際しては、エネルギー的周辺に存在する 2_g (1D_2) 状態への衝突誘起エネルギー移動過程の観測をおこない、そのメカニズムに関して議論をしてきた¹。本研究ではヨウ素分子の 2_u (1D_2) イオン対状態における、希ガス原子との衝突過程について速度論的解析を行った。

【実験】 2_u (1D_2) イオン対状態への励起は、価電子状態である $c^1\Pi_g \sim B^3\Pi(0_u^+)$ 混合状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により行った。光源には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の 2 台の色素レーザーを使用した。1 台目の色素レーザーからの出力光 ($\sim 19885.0\text{ cm}^{-1}$) を $c^1\Pi_g$ ($v_c=13, J_c=23$) $\sim B^3\Pi(0_u^+)$ ($v_B=59, J_B=22$) $\leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ($v_X=0, J_X=23$) 遷移の励起光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光の第 2 高調波 (34638.6 cm^{-1}) を 2_u (1D_2) ($v=3, J=23$) $\leftarrow c^1\Pi_g$ ($v_c=13, J_c=23$) 遷移の励起光とした。これらのレーザー光を、気体のヨウ素分子および希ガス原子 (Ar, Kr, Xe) を封入した石英セル中で空間的に重ね合わせた。電子励起状態からの蛍光を分光器で波長分散し、光電子増倍管で検出した。

【結果・考察】検出した 2_u (1D_2) 状態からの蛍光の時間波形を図 1 に示す。図中の (a) は励起レーザーパルスの時間波形、(b) は Kr 原子を 0.86 Torr で封入した際の 2_u (1D_2) 状態から時間波形である。これらの時間波形をデコンボリューション解析することで (図 1. (c))、 2_u (1D_2) 状態の寿命の測定を行った。

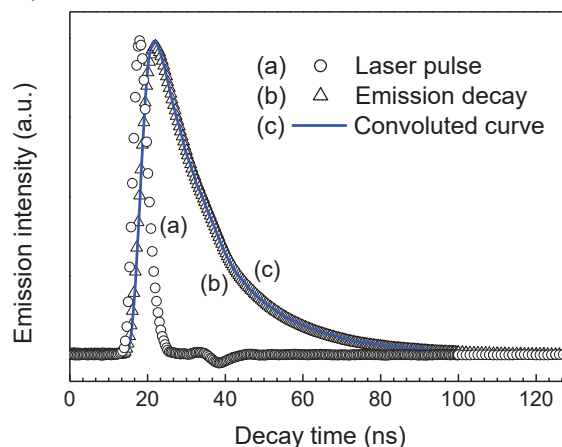


図 1. 2_u (1D_2) ($v=3$) 状態からの蛍光の時間波形、励起光パルスの時間波形、およびコンボリューション波形

任意の消光原子(分子)数密度における蛍光寿命 τ は Stern-Volmer 式より次のように与えられる。

$$\frac{1}{\tau} = k_R + k_q^{I_2}[I_2(X)] + k_q^{Rg}[Rg]$$

2_u (1D_2)イオン対状態における蛍光寿命を、様々な希ガスの圧力下で測定することで得られた Stern-Volmer プロット(図 2)から希ガスとの衝突による消光速度定数 k_q^{Rg} を求めた。また消光係数 k_q^{Rg} の値から、次の関係を用いて衝突断面積 σ および衝突半径 R^* の値を決定した(表 1)。

$$\sigma = \frac{k_q^{Rg}}{c_{rel}}$$

ここで、 c_{rel} は励起ヨウ素分子-希ガス間の平均相対速度であり、Maxwell 速度分布を仮定して計算した。

表 1. 各消光原子(分子)の消光速度定数 k_q 、衝突断面積 σ 、および衝突半径 R^*

消光原子(分子)	消光速度定数 k_q [cm ³ molcul ⁻¹ s ⁻¹]	衝突断面積 σ [Å ²]	衝突半径 R^* [Å]
Ar	$(4.55 \pm 0.42) \times 10^{-10}$	107 ± 9	5.84
Kr	$(4.23 \pm 0.11) \times 10^{-10}$	135 ± 4	6.55
Xe	$(6.83 \pm 0.16) \times 10^{-10}$	255 ± 6	9.01
I_2 (基底状態) ^[1]	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^{-10}$	583 ± 4	13.6

ヨウ素分子の 2_u (1D_2)イオン対状態は、剛体球モデルと比較して非常に大きな衝突断面積を有している。このような大きな断面積を持つ衝突過程は、銚打ち反応によって解釈できる。銚打ち反応の臨界反応半径 R_{harp} は、消光原子(分子)のイオン化エネルギー E_{ip} およびイオン対状態のヨウ素分子の電子親和力 E_{ea} を用いて

$$\frac{1}{R_{harp}} = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} (E_{ip} - E_{ea}(IPS))$$

と表すことができる。図 3 に示すように、実験的に得られた衝突半径 R^* は消光分子のイオン化エネルギーに対して線形的な依存性を示す。以上より 2_u (1D_2)イオン対状態における消光過程は銚打ち反応によって進行していることが考えられる。

[1] S. Hoshino, Y. Nakano, M. Araki, T. Ishiwata, K. Tsukiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14292 (2016).

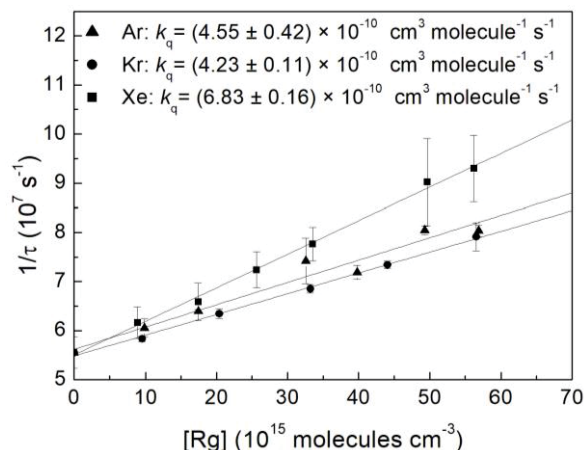


図 2. 各消光原子における Stern-Volmer プロット

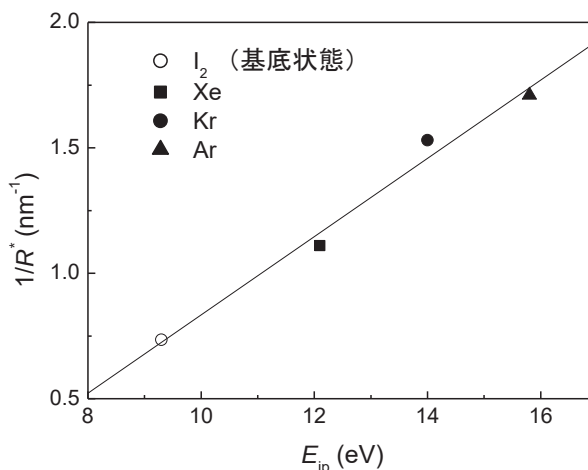


図 3. 各消光原子(分子)のイオン化エネルギーと衝突半径(逆数 $1/R^*$)

アセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大理^a, 神戸大分子フォト^b, 京大院理^c)

○中島康輔^a・清水陽^a・馬場正昭^c・笠原俊二^b

High resolution laser spectroscopy of $S_1 \leftarrow S_0$ transition of acetaldehyde

(Kobe Univ.^a, Kyoto Univ.^b)

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

Rotationally resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of acetaldehyde molecule have been observed by crossing a single mode UV laser and a molecular beam. The observed spectra around 30370 cm^{-1} correspond to $14_0^0-15_0^4$ band and the typical linewidth was about 40 MHz.

【序】アセトアルデヒドはメチル基の内部回転の研究における代表的な分子で、その内部回転と分子全体の回転との相互作用が回転スペクトルに影響を与えることが知られている。本研究では、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の中で比較的強度の大きい $14_0^0-15_0^4$ バンドの 30370 cm^{-1} 付近で高分解能蛍光励起スペクトルの測定を行った。アセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の回転構造の研究は以前にも行われている^{1,2}が、本研究ではより分解能の高いスペクトルの測定を試みた。

【実験操作】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)の出力光から、第2次高周波発生用外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)を用いることで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、その先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。この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の蛍光励起スペクトルを得た。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で蛍光を効率よく検出部に集めた。また 2 atm 程度の Ar ガスをキャリアガスとして用いたスペクトルも測定した。

【結果】回転線まで分離したアセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $14_0^0-15_0^4$ バンドの蛍光励起スペクトルの測定に成功した。振動モード ν_{14} , ν_{15} はそれぞれアルデヒド水素の面外変角振動、メチル基の内部回転に対応する。測定で得られたスペクトルの一部を図1に示す。スペクトル線の線幅は 40 MHz 程度であった。図1の下側、上側はそれぞれキャリアガスを用いた場合、用いなかった場合のスペクトルである。キャリアガスを用いた下側のスペクトルは上側のスペクトルよりも回転温度が低く、スペクトルのピークの本数が減少し、強度比も明らかに変化した。高温時のスペクトルは幅広く分布した回転構造を持ち複雑なスペクトルが得られた。今後、帰属と解析を進めたいと考えている。

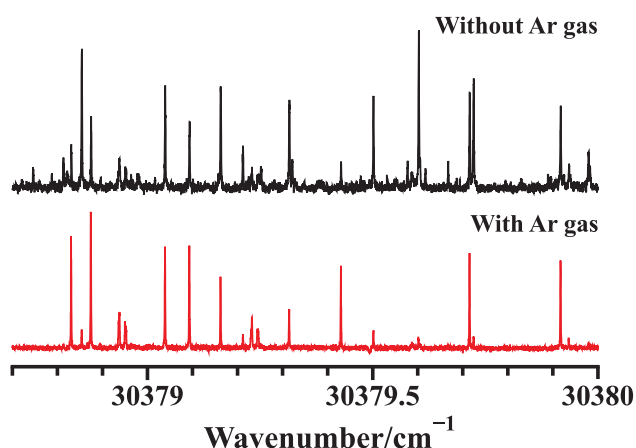


図1. $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $14_0^0-15_0^4$ バンドの
高分解能スペクトルの一部。

【参考文献】

- (1) Y.-C. Chou, C.-L. Huang, I.-C. Chen C.-K. Ni, A. H. Kung, *J. Chem. Phys.* **115**, 5089(2001).
- (2) H. Liu, E. C. Lim, A. Niño, C. Muñoz-Caro, R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 78(1998).

アセトアルデヒドおよびアセトンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大理^a, 京大院理^b, 神戸大分子フォト^c)

○清水陽^a・中島康輔^a・馬場正昭^b・笠原俊二^c

High resolution laser spectroscopy of $S_1 \leftarrow S_0$ transition of acetaldehyde and acetone

(Kobe Univ.^a, Kyoto Univ.^b) A. Shimizu^a, K. Nakajima^a, M. Baba^b, S. Kasahara^a

Rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition of acetaldehyde have been observed by crossing a single mode UV laser beam perpendicular to a molecular beam. We have also tried to observe the high-resolution spectrum of acetone, however, we have not obtained any signal of acetone. Now we are trying to improve the experimental condition for acetone.

【序】 アセトアルデヒド、アセトンは代表的なカルボニル化合物で、C=O の面外振動、メチル基の内部回転があるため、分子科学的な観点から非常に興味深い分子である。アセトンの電子遷移については、これまでにパルスレーザーによって励起スペクトルが得られているが[1],[2]、本研究ではより精密な分子の情報を得ることを目的に線幅の狭い連続発振単一モードレーザーを用いて高分解能スペクトルの観測を試みた。

【実験】 光源には Nd:YVO₄ レーザー (Spectra Physics Millennia Xs) 励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29, 色素 : DCM, 線幅 : 数 MHz)を用いた。その出力光を第二高調波発生用外部共振器(Spectra Physics WavetrainSC)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。市販のアセトンまたはアセトアルデヒドから生じた蒸気をパルスノズルから真空チャンバー内に噴出させスキマーを通すことで並進方向のそろ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レーザーと直交させ、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サブドップラー高分解能蛍光励起スペクトルを得ることができる。この際、球面鏡と回転楕円体鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザーの交点に設置し蛍光の検出効率を高めた。

【結果】 アセトンで高分解能励起スペクトルの観測を試みたが、現段階では観測に成功していない。そこで、同一条件でサンプルをアセトアルデヒドに変えたところ、容易にスペクトルを観測することができた。スペクトルが観測できる条件を探るためアセトアルデヒドの比較的強度の小さい $14_0^0+15_0^2$, $14_0^0.15_0^1$ バンドのスペクトルの観測を行い、観測に成功した。Fig.1 に観測されたアセトアルデヒドの $14_0^0+15_0^2$ バンドの高分解能励起スペクトルを示す。現在も引き続きアセトンについてスペクトルの観測を試みている。

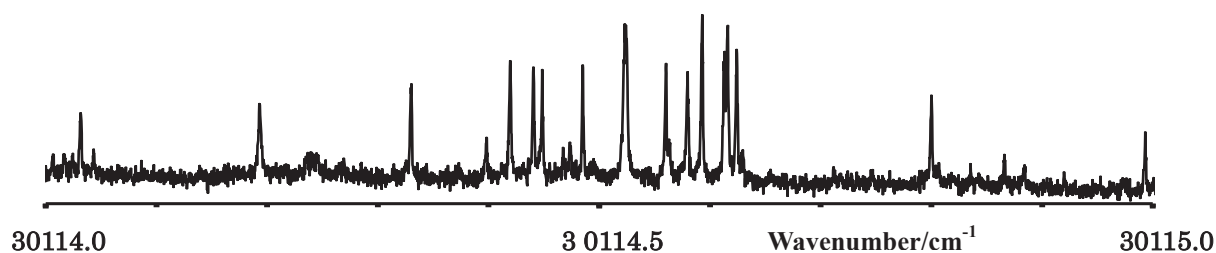


Fig.1. アセトン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $14_0^0+15_0^2$ バンドの高分解能スペクトルの一部

[1] M. Baba, I. Hanazaki, and U. Nagashima, J. Chem. Phys. 82, 3938 (1985).

[2] M. Drabbels, J. Heinze, W. Leo Meerts, J. Reuss, Chem. Phys. 163, 193 (1992).

電波観測による星形成領域 Sagittarius B2(M)における CH₃NCO の検出

(東理大^a, 上智大^b, 日本大^c, 群馬大^d)

○大野有紀^a・荒木光典^a, 南賢明^a・小山貴裕^{a,b}・高野秀路^c・
久世信彦^b・住吉吉英^d・築山光一^a

Detection of CH₃NCO in Sagittarius B2(M) core by radio observations

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

Yuki Ohno^a, Mitsunori Araki^a, Yoshiaki Minami^a, Takahiro Oyama^{a,b}, Shuro Takano^c,
Nobuhiko Kuze^b, Yoshihiro Sumiyoshi^d, and Koichi Tsukiyama^a

Chemical compositions of molecular clouds are very different from those of comets. One of the typical examples is a case of CH₃NCO. The ratio of CH₃NCO to its precursor HNCO, *i.e.*, [CH₃NCO]/[HNCO], is high in a comet (>4), although it is low (<0.3) in molecular clouds. An abundance of CH₃NCO is expected to be held and/or increased during evolutionary process of a cloud. A couple of an old core and a young core having the similar chemical compositions needs to be investigated for this evolutionary process. In this work, we aimed to detect CH₃NCO in the middle (M) core, which is relatively older than the north (N) core, in Sagittarius B2 region with the 45 m telescope of Nobeyama Radio Observatory. CH₃NCO was detected in the (M) core, and the column density and the rotational temperature were derived to be $N = (4.3 \pm 2.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and $T_{\text{rot}} = (32 \pm 9) \text{ K}$, respectively. Similarly, an abundance of HNCO is estimated to be $N = (1.3 \pm 0.5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($T_{\text{rot}} = 21 \pm 2 \text{ K}$). Thus, the ratio of [CH₃NCO]/[HNCO] = 0.032 suggests that an abundance of CH₃NCO is held during evolutionary process of the Sagittarius B2 region.

【目的】原始地球における最初の有機物は、彗星衝突によりもたらされたと考えられている。一方で、星間空間の分子雲と彗星では化学組成が大きく異なる。そのひとつに、ペプチド結合と同様の NCO 骨格を有し前生物的分子と呼ばれる CH₃NCO (methyl isocyanate) がある。これまでに CH₃NCO は彗星 67P [1]および星形成領域 Orion KL [2]、IRAS 16293-2422 [3]、Sagittarius (Sgr) B2(N) [4]で発見されている。CH₃NCO とその前駆体 HNCO の比 [CH₃NCO]/[HNCO] は、彗星では大きな値(>4)を、星形成領域では小さな値(<0.3)をとる(表 1)。そのため、分子雲から彗星に至る過程で CH₃NCO 量の保持や増大が起こると予想される。本研究では、化学進化段階の異なる分子雲コアのペアを用い、これらの状況を捉えることを目指した。Sgr B2 領域に注目し、既報の(N)コア[4]より進化の進んだ(M)コアでの CH₃NCO の検出と、[CH₃NCO]/[HNCO] の導出を試みた。

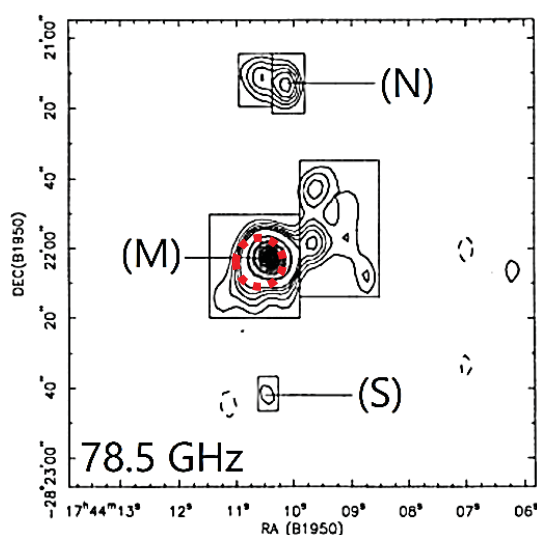


図 1. Sgr B2 の連続波 map [5]と今回の
一点観測の領域 (≤18″, 点線)

図 1. Sgr B2 領域に注目し、既報の(N)コア[4]より進化の進んだ(M)コアでの CH₃NCO の検出と、[CH₃NCO]/[HNCO] の導出を試みた。

【観測】国立天文台野辺山 45 m 電波望遠鏡を用いて 2019 年 2 月 16–22 日に Sgr B2(M) に対して探査を行った。分光計として SAM45 を用いた。入力信号の帯域幅は 2 GHz、16 個の信号を処理可能である。周波数分解能を 244 kHz (1 km s^{-1}) に設定した。受信機は両偏波 (H, V) を検出可能な FOREST を使用し、回転遷移 $J = 10 \rightarrow 9$, $11 \rightarrow 10$, $12 \rightarrow 11$, $13 \rightarrow 12$ が位置する 85–114 GHz 帯を観測した。

【結果と考察】 CH_3NCO の回転線を 19 本検出できた (図 2)。各ピークに対してガウス関数でフィッティングを行った。回転ダイアグラム (図 3) を用いると、回転温度は $(32 \pm 9) \text{ K}$ 、柱密度は $(4.3 \pm 2.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となった。HNCO についても本研究室での 2016、2018 年の観測結果 (図 4) から、回転温度は $(21 \pm 2) \text{ K}$ 、柱密度は $(1.3 \pm 0.5) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ となった。よって、 $[\text{CH}_3\text{NCO}]/[\text{HNCO}] = 0.032$ と算出された。この値は (N) コアの値と同程度である。したがって、最も単純なモデルとして Sgr B2 領域では、分子雲の進化において CH_3NCO 量が保持されていると考えられる。今後、分子雲の進化過程における CH_3NCO 量の増大を捉えるためには、中小質量星形成領域も含めさらなる調査が必要である。

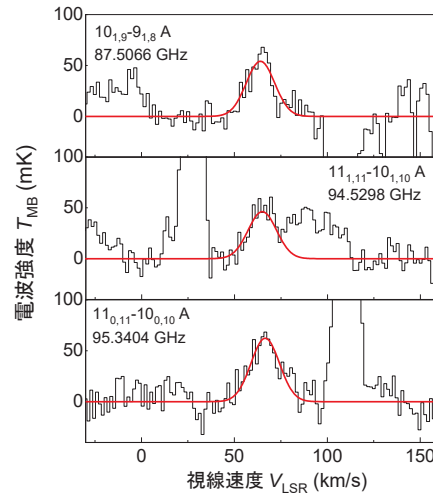


図 2. CH_3NCO のスペクトル

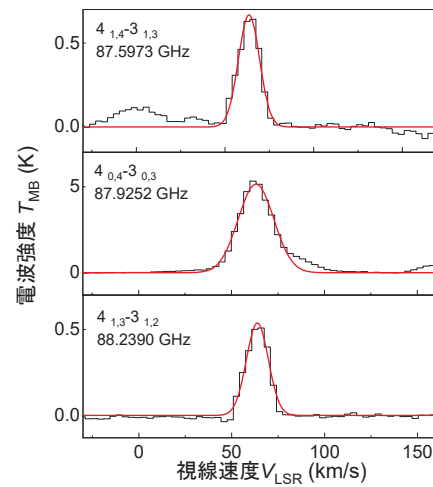


図 4. HNCO のスペクトル

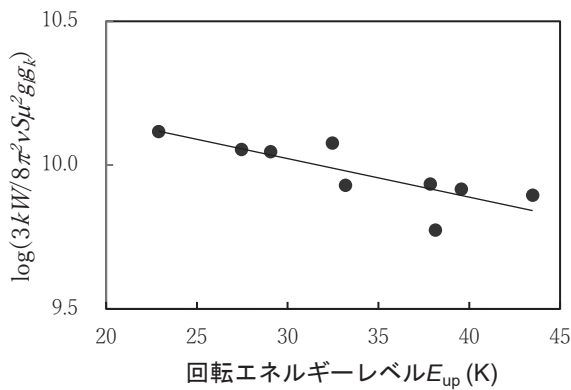


図 3. CH_3NCO の回転ダイアグラム

表 1. 各天体の $[\text{CH}_3\text{NCO}]/[\text{HNCO}]$

天体	$[\text{CH}_3\text{NCO}]/[\text{HNCO}]$	望遠鏡
Comet 67P	4.33	— [1] *
IRAS 16293-2423	0.08~0.25	ALMA [2]
Orion KL	0.07	IRAM 30m [3]
Sgr B2(N)	0.02~0.03	ARO 12 m [4]
Sgr B2(M)	0.029	NRO 45m **

* 質量分析, ** this work

- [1] Goesmann *et al.*, *Science*, **349**, 689 (2015). [2] Cernicharo *et al.*, *A&A*, **587**, L4 (2016).
[3] Ligterink *et al.*, *MNRAS*, **469**, 2219 (2017). [4] Halfen *et al.*, *ApJ*, **812**, L5 (2015).
[5] Kuan *et al.*, *ApJ*, **459**, 619 (1996).

フェノール水素結合クラスターカチオンの 赤外誘起異性化反応の直接観測

(北里大理^a, 北里大院理^b) ○尾関将義^a・佐藤光^b・折戸雅隆^b・石川春樹^a

Direct observation of the IR induced isomerization of the hydrogen-bonded phenol cluster cations

(Kitasato Univ.) Masayoshi Ozeki, Hikaru Sato, Masataka Orito, Haruki Ishikawa

To investigate microscopic natures of the structural fluctuation of the hydrogen-bond networks, we have observed an IR-induced isomerization of the hydrogen-bonded phenol cluster cations trapped in the cold ion trap. In the present study, an isomer of hydrogen-bonded phenol-methanol cluster cation, $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$, having a ring-type hydrogen-bond structure is excited by an IR laser pulse. The isomer can isomerize to another isomer having a chain-type hydrogen-bond structure with a photon energy of the IR laser. Then, the chain-type isomer is probed by ultraviolet photodissociation technique. We have succeeded in observing the isomerization from the ring to the chain-type isomers. In addition, we have also observed a reverse isomerization from the chain back to the ring-type structures by the collisional cooling with the buffer gas.

【序】水素結合は自然界で主要な分子間相互作用の 1 つであり，その微視的ネットワーク構造の性質の解明を目指し，気相分子クラスターの分光測定や量子化学計算による研究が行われている．これまで赤外分光と量子化学計算による水素結合構造の決定が精力的に行われてきた．微視的水素結合研究の次の段階として，現在その温度依存性の研究が行われている．最も基本的な温度効果は異性体分布の温度依存性である．そこで我々はこれまでにフェノールと水，メタノールのクラスターカチオンについて，温度制御条件下における紫外光解離 (UVPD) スペクトルの測定を行い，水素結合構造の異なる異性体分布の温度依存性を明らかにしてきた．[1,2] その結果， $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ， $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_{3,4}]^+$ において，極低温では環状の水素結合を持つ Ring 型異性体のみが存在するが，温度の上昇により鎖状の水素結合から成る Chain 型異性体へ優勢な水素結合構造が入れ替わることを明らかにした．Fig. 1 に $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の例を示す．極低温では 25278 cm^{-1} に Ring 型異性体の 0-0 バンドが現れている．150 K になると 25380 cm^{-1} に Chain 型異性体の 0-0 バンドが強く現れており，異性体の相対分布の逆転が起きていることがわかる．水素結合ネットワークの特徴の 1 つである構造揺らぎは，分子クラスターにおいては，水素結合構造が異なる異性体間の異性化と対応付けられる．そこで更なる研究の発展として $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ について，赤外誘起異性化反応の観測を行った．[3] 実験の結果，異性化の観測には成功したが，定量的な議論を行うためには異性化の収量が不十分であり，測定条件等の検討が必要であった．そこで本研究では対象の系を $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ に変更して微視的水素結合構造に対する赤外誘起異性化反応の観測を行い，より明確で定量的に議論することを目的とした．

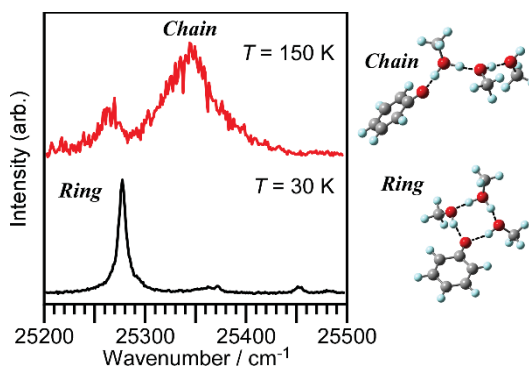


Fig. 1 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の UVPD スペクトルと異性体の安定構造

【実験】本研究では超音速ジェット法及び共鳴多光子イオン化法（REMPI）により $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ を生成した。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ は 1 段目の四重極質量選別器による質量選別の後、オクタポールイオントラップに捕捉した。ここでバッファーガス冷却法によりイオンを冷却した。本研究ではイオンは 30 K 以下に冷却されている。その後 Ring 型異性体の吸収波数に固定した赤外光を照射すると、吸収した光子のエネルギーを利用して異性化が起こる。適当な遅延時間の後、イオンに紫外光を照射する。紫外吸収により生じた解離フラグメントは 2 段目の四重極質量選別器により選別・検出される。特定のフラグメントをモニターしながら紫外光の波数を掃引して UVPD スペクトルを測定した。本測定では赤外光の有無による UVPD スペクトルの変化から異性化を観測した。励起に用いる赤外光の波数は IR-UV 二重共鳴法により Ring 型異性体の赤外スペクトルを測定し決定した。

【結果】まず励起に用いる赤外波数を決定するために、冷却条件で IR-UV 二重共鳴スペクトルを測定した。結果を Fig. 2 に示す。 3400 cm^{-1} 付近に水素結合した OH 伸縮バンドがブロードに表れていることがわかる。そこで、赤外波数を 3450 cm^{-1} に固定し、赤外光と紫外光の遅延時間を $10\text{ }\mu\text{s}$ にして測定した UVPD スペクトルを Fig. 3 の下段に示した。赤外照射あり（IR-on）となし（IR-off）のスペクトルを重ねて示している。上段には IR-on のスペクトルから IR-off のスペクトルを引いた差スペクトルを示した。これを見ると赤外光を照射すると、Ring 型異性体の分布が減少するとともに Chain 型異性体の分布が増加していることがはっきりとわかる。このスペクトルは赤外光による Ring 型から Chain 型への異性化、即ち赤外励起による水素結合構造の変化を示している。

さらに赤外光と紫外光の遅延時間を変化させて異性化の追跡を行った。その結果、およそ $20\text{ }\mu\text{s}$ までは Chain 型異性体の増加が確認されたが、それ以降は減少に転じ、最終的に初期状態に緩和した。これはトラップ内での He バッファーガスとの衝突冷却による異性化の逆反応が進行し、さらにクラスターの冷却が起こったものと解釈された。今回の結果は水素結合クラスターにおける赤外誘起構造変化を示した数少ない例の 1 つである。

【参考文献】

- [1] Ishikawa, Kurusu, Yagi, Kato, Kasahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 折戸ら, 第 13 回分子科学討論会, 2A02 (2019).
- [3] 佐藤ら, 第 12 回分子科学討論会, 4A07 (2018).

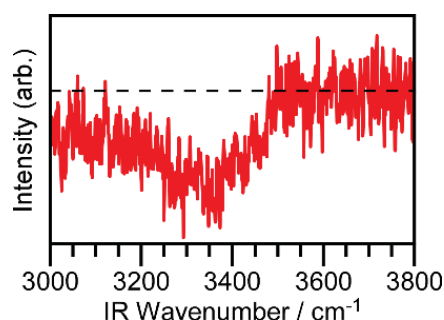


Fig. 2 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の Ring 型異性体の赤外スペクトル

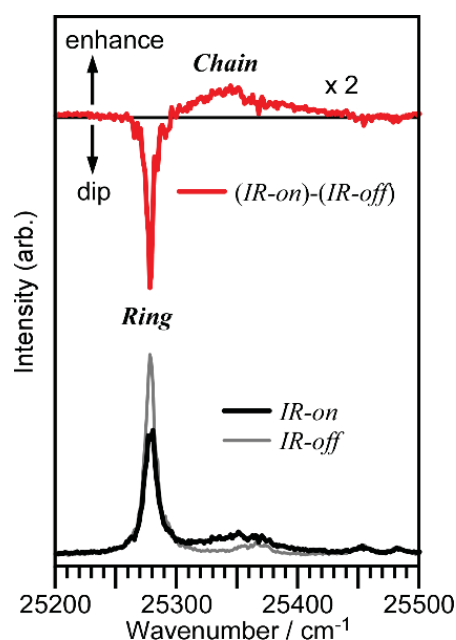


Fig. 3 赤外誘起異性化の観測
下段：赤外光照射時（IR-on）と非照射時（IR-off）の UVPD スペクトル。上段：差スペクトル。

ジェット冷却したチオアニソールの蛍光スペクトル

(青学大院理工^a, 桜美林大リベラルアーツ^b)

○水野尚人^a・中島祥太^a・磯崎輔^b・柏原航^a・鈴木正^a

Fluorescence spectra of jet-cooled thioanisole

(Aoyama Gakuin Univ.^a, J. F. Oberlin Univ.^b)

Naoto Mizuno^a, Shota Nakajima^a, Tasuku Isozaki^b, Wataru Kashiara^a, Tadashi Suzuki^a

Relaxation dynamics from an electronically-excited state is deeply related to electronic states and vibrations of the molecule. For anisole, it has been reported that the low-frequency vibrational mode of the methoxy group promotes intersystem crossing¹⁾. In this study, the laser-induced fluorescence (LIF) excitation and the single vibronic level fluorescence (SVLF) spectra of jet-cooled thioanisole were measured. The intense and the most red-shifted band observed in the LIF excited spectrum (Fig. 1) was assigned to the origin band. The bands in the SVLF spectrum obtained by pumping the origin band (Fig. 2) were assigned with the aid of quantum chemical calculations. SVLF spectra were also measured by pumping the vibronic bands, and the vibrational and vibronic structures of thioanisole were discussed in detail. Analysis of the SVLF spectra showed that strong vibrational mixing due to the Duschinsky effect occurs between vibrational modes of T and 10b.

電子励起状態からの緩和ダイナミクスは分子の電子状態や振動と深く関わっている。アニソールではメトキシ基 $-\text{OCH}_3$ の低波数振動モードが項間交差を促進することが報告されている¹⁾。本研究では、超音速ジェット分光法を用いて、メチルチオ基 $-\text{SCH}_3$ を有するチオアニソールのレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル及び単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを測定し、電子基底状態及び励起状態における振動構造について議論した。

Fig. 1 にチオアニソールの LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側の 34508 cm^{-1} に観測された強度の大きいバンドを $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ 遷移の 0^0 バンドと帰属した。このバンドを励起して得られた SVLF スペクトル (Fig. 2) と量子化学計算の結果から、振動バンドの帰属を行った。LIF 励起スペクトルで観測された振電バンドを励起し、SVLF スペクトルを測定した。振動バンドの帰属を行い、電子基底状態と励起状態における振動構造について詳細に議論した。電子励起状態において、低波数面外振動モード T と 10b の間に Duschinsky 効果による強い振動ミキシングが示された。

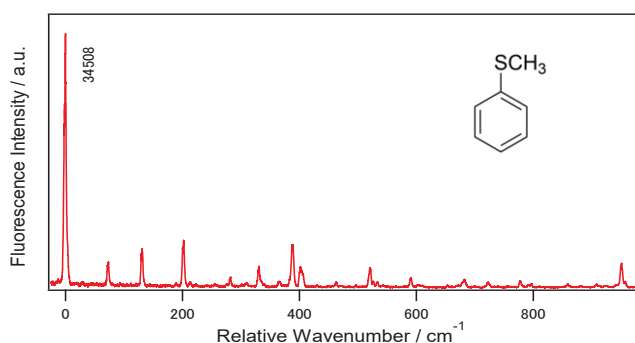


Fig. 1 LIF excitation spectrum of thioanisole.

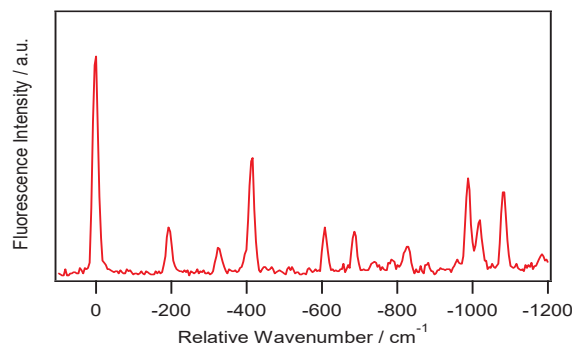


Fig. 2 SVLF spectrum of thioanisole obtained by pumping the origin band.

1) R. Matsumoto *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 735-736, 153-167.

**2 波長レーザーイオン化による
ベンゼン-重水素クラスターの結合エネルギーの決定**
(東工大理) ○薄井仁紀・水瀬賢太・大島康裕

**Determination of Binding Energies in Benzene-deuterium Clusters
using 2-color Laser Ionization**
(Tokyo Institute of Technology.) Masaki Usui, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【Abstract】 We measured ionization threshold and dissociation threshold of the benzene- D_2 van der Waals cluster by using a resonance two-color laser ionization technique. Both spin isomers, $Bz-oD_2$ and $Bz-pD_2$, have been observed. The binding energies for $Bz-D_2 \rightarrow Bz + D_2$ were determined from the threshold values: $275 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ and $305 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, respectively, for $Bz-oD_2$ and $Bz-pD_2$ in the S_0 state.

【序論】 新しいエネルギー源である水素の貯蔵材として炭素材料を用いることが提案されている。その貯蔵形態や貯蔵効率を考察する上で、水素と炭素系の分子間相互作用を理解することが重要と考えられる。そのような相互作用を研究するモデル系として、気相中のベンゼン-水素クラスターが挙げられる。気相クラスターを対象とすることで、着目する分子間相互作用のみを取り扱うことができる。当研究室ではこれまでに、ベンゼン-水素クラスター $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1\sim 3$) について高分解能紫外分光による測定が行われ、ベンゼン-水素間距離やクラスター内ダイナミクスについての情報が得られている [1]。等核 2 原子分子である水素は、核スピン関数の異なるオルトとパラの 2 種類の異性体が存在する。パラ水素 pH_2 とオルト水素 oH_2 の核スピン重率は 1 : 3 であり、これらの核スピン異性体に対する分子間相互作用の差異を明らかにすることは興味深い。分子間相互作用を理解する上では、相互作用形態だけでなくエネルギー値を求めることも重要な課題である。これまでの実験的な報告として、ノルマル水素試料を用いて $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1\sim 3$) の測定が行われているが、 $Bz-(oH_2)_n$ ($n = 1\sim 3$) のみ測定され、 $Bz-(pH_2)_n$ は観測されなかった [2]。これは結合エネルギーが $Bz-(pH_2)_n$ の方が小さく、かつ、核スピン重率の関係で存在比が少ないからだと考えられている。

水素に対して重水素を用いる場合、パラ異性体 pD_2 とオルト異性体 oD_2 の核スピン重率は 1 : 2 であるので oD_2 の存在比が大きく、結合エネルギーが弱い方と考えられている $Bz-(oD_2)_n$ も観測できると期待される。そこで本研究では、ベンゼン-重水素クラスター $Bz-D_2$ に対する 2 波長レーザーイオン化によって、イオン化しきい値、解離しきい値を測定することにより、結合エネルギーの決定を行った。オルトとパラの両方を測定することによって、核スピン異性体における結合エネルギーの差異を議論した。

【実験手法】 2 台の波長可変色素レーザーの第二高調波を用いて共鳴 2 波長レーザーイオン化を行い、 $Bz-oD_2$ と $Bz-pD_2$ のイオン化しきい値と解離しきい値を測定した。励起光を特定の波長に固定することによって、クラスター種を選択的に励起させた。イオン化光を掃引することで、イオン化効率曲線およびフラグメントイオン生成曲線を得た。ベンゼン-重水素クラスターは、室温のベンゼン試料蒸気に、ヘリウムに混合されたノルマル重水素ガスを通し、パルスバルブを用いてオリフィスから真空チャンバーに噴出させることによって生成した。

生成したクラスターイオンは、飛行時間型質量分析器により質量選別した。

【結果と考察】図1に、Bz-oD₂の(a)イオン化効率曲線と(b)フラグメントイオン生成曲線を示す。イオン化効率曲線の立ちあがり前後をそれぞれ直線フィットし、その交点をしきい値とした。同様にフラグメントイオン生成曲線から解離しきい値を決定した。ここで(b)のスペクトルでは、ベンゼン単量体に由来するBz⁺イオンによるバックグラウンドについて補正を行った。求めたイオン化しきい値と解離しきい値を用いて、エネルギーサイクルから結合エネルギーを決定した(図2参照)。基底状態の結合エネルギー $D_0(S_0)$ はBz-oD₂の解離エネルギー $\omega_1 + \omega_2$ から、ベンゼンのイオン化エネルギー $IE(Bz)$ を引いて求められる。励起状態の結合エネルギー $D_0(S_1)$ は、 $D_0(S_1) = \omega_2 + E_1(Bz) - IE(Bz)$ として求められる。イオン化状態の結合エネルギーは、Bz-oD₂のイオン化エネルギー $\omega_1 + \omega_2'$ からベンゼンのイオン化エネルギー $IE(Bz)$ を引いて求められる。Bz-pD₂についても、同様の手順で結合エネルギーを算出した。結果を表1にまとめる。

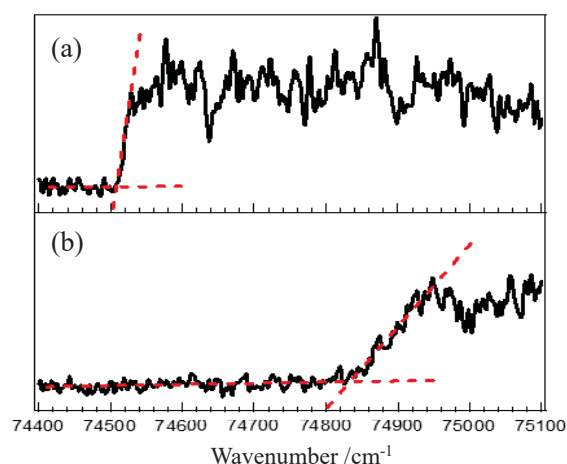


図1. Bz-oD₂における、(a)イオン化効率曲線、(b)フラグメントイオン生成曲線

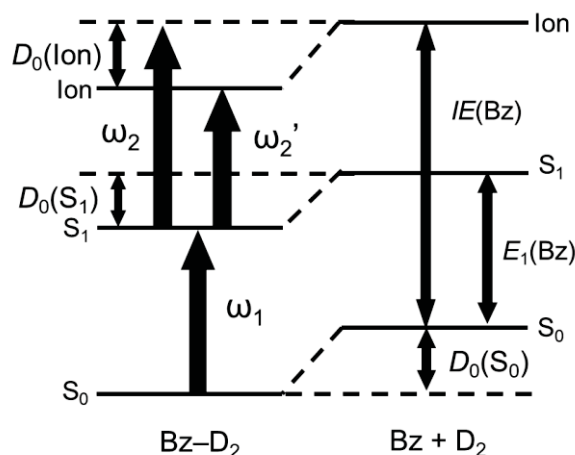


図2. Bz-D₂のエネルギーダイアグラム

結合エネルギーは、基底状態ではパラよりもオルトの方が $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ほど小さいことが明らかになった。核スピン異性体間で結合エネルギーに差があることはこれまで予測されてきているが、実験的に定量的見積もりを得たのは本研究が初めてである。また、Bz-oD₂において基底状態とイオン化状態を比較すると、後者がより安定となった。これは、ファンデルワールスクラスターにおいて一般的に見られる傾向である。一方、Bz-pD₂では、基底状態とイオン化状態で結合エネルギーの大小関係は逆転した結果となった。pD₂の最低回転準位が $j=1$ であることから、クラスター中の重水素の内部回転の効果で説明できる。

表1. Bz-D₂の結合エネルギー (cm^{-1})

	Bz-oD ₂	Bz-pD ₂
$D_0(S_0)$	275 ± 20	305 ± 15
$D_0(S_1)$	251 ± 18	274 ± 14
$D_0(\text{Ion})$	322 ± 28	291 ± 22

【参考文献】

- [1] M. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9819 (2013).
 [2] 林岐、修士論文、東京工業大学理学院化学系、2018年3月。

光周波数コムで制御された Ti:Sapphire レーザーによる 多環芳香族炭化水素の高分解能分光

(福岡大理^a, 神戸大分子フォト^b, ニコラス・コペルニクス大^c, 京大院理^d)

○山崎翔^a・御園雅俊^a・笠原俊二^b・西山明子^c・馬場正昭^d

High-resolution spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons by a Ti:Sapphire laser controlled
with an optical frequency comb

(Fukuoka Univ.^a, Kobe Univ.^b, Nicolaus Copernicus Univ.^c, Kyoto Univ.^d.)

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

We have been studied the detailed structures and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons. We constructed a system that controls the frequencies of a Ti:Sapphire laser with an optical frequency comb to observe high-resolution spectra more accurately. In this study, we observed spectra of 9-methylanthracene with the developed system.

【はじめに】

多原子分子の高分解能レーザー分光は、電子励起状態の詳細な構造や状態間の相互作用を研究するための強力なツールである。我々はこれまでに、ベンゼンやナフタレンのなどの小さい芳香族炭化水素の高分解能分光を行っており、現在は、より多くのベンゼン環を持つ芳香族炭化水素の分光を進めている。これらの大きな分子の分光計測では、遷移周波数を精確に測定する必要があるため、これまでに、光周波数コムの各モードを基準として Ti:Sapphire レーザーの周波数を制御するシステムを開発した。今回は、このシステムを用いて、9-メチルアントラセンの高分解能分光を行った。9-メチルアントラセンは、メチル基が大振幅振動（内部回転）を行うため、多環芳香族炭化水素の中でも興味深い分子である。

【実験システム】

この研究に用いた実験システムは、本研究会における御園の発表と同じものである。分光光源として波長約 742 nm の Ti:Sapphire レーザーを用い、第 2 高調波を発生させた。真空チャンバー内で超音速分子線と直交させ、その 2 つに直交する方向から、光電子増倍管によって蛍光を観測した。また、Ti:Sapphire レーザー光の一部を分岐し、光周波数コムを基準としてレーザー光の周波数制御を行った。分岐した光を駆動周波数 f_{AO} の音響光学周波数シフターを通して周波数をシフトさせ、光周波数コムの出力光と重ね合わせてビートを観測した。光周波数コムは、 10^5 から 10^6 本のモードが一定間隔に並んだスペクトルをもつ光源である。モード間隔を f_{rep} 、キャリア・エンベロープ・オフセット周波数を f_{CEO} とすると、 n 番目のモードの周波数は $nf_{rep} + f_{CEO}$ と表せる。Ti:Sapphire レーザーの周波数を

f_{laser} 、観測されたビートの周波数を f_{beat} とするとこれらの周波数の間には次の関係が成り立つ。

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

光周波数コムモード周波数 $nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$ を Cs 原子時計等の基準周波数にロックし、さらに、 f_{beat} が一定になるように制御すると、この式の右辺は一定となる。したがって、 f_{AO} によって f_{laser} を制御することができることがわかる。

【結果】

Figure 1 は 9-メチルアントラセンの $S_1(0a'_1) \leftarrow S_0(0a'_1)$ 遷移および $S_1(1e'') \leftarrow S_0(1e'')$ 遷移のスペクトルである。これらの遷移波数の差はおよそ 1 cm^{-1} なので、2つの遷移が重なって観測されている。26931.6 cm^{-1} 付近に幅が広く非対称なピークが見られるが、これは $S_1(1e'') \leftarrow S_0(1e'')$ 遷移の Q 枝が分解されずに観測されたものと思われる。Q 枝よりも低波数側に P 枝が、高波数側に R 枝が広がっている。線幅はおよそ 25 MHz であり、回転線まで分離することができた。現在、この遷移と、 $S_1(3a'_1) \leftarrow S_0(0a'_1)$ 遷移および $S_1(4e') \leftarrow S_0(1e'')$ 遷移について、PGOPHER を利用して解析を進めている。

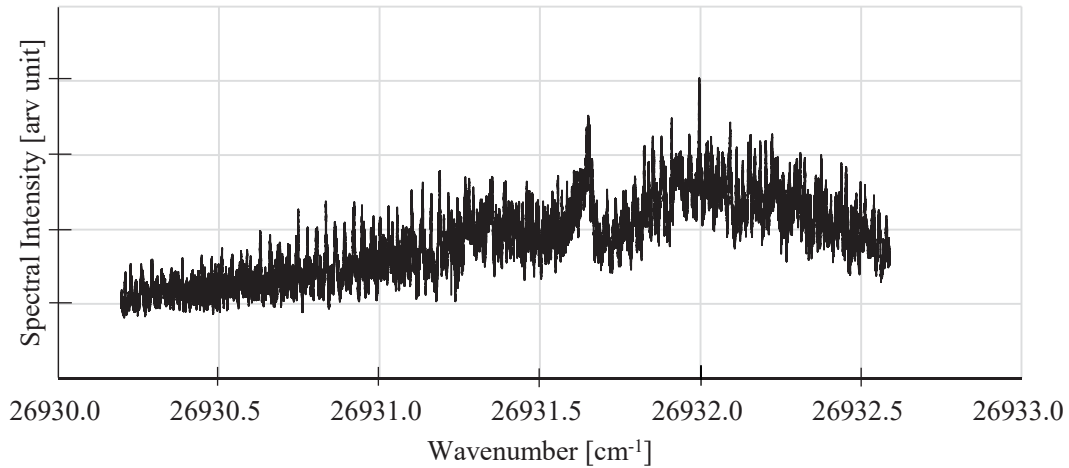


Fig.2 9 MA-メチルアントラセンのスペクトル

Stark デフレクターによる実空間でのアンモニアの量子状態分離

(東工大理) ○上野一樹・水瀬賢太・大島康裕

Quantum state separation of ammonia in real space with the Stark deflector

(Tokyo Institute of Technology) Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【Abstract】

The inversion motion of ammonia is one of the most recognized large-amplitude molecular vibrations. We are developing a new experimental setup to track the spacio-temporal propagation of the ammonia inversion. Here, a Stark deflector has been implemented to select one of the inversion doubling components by applying an inhomogeneous electric field. We examined spatial distribution of deflected ammonia in each quantum state by adopting REMPI measurements via the $\tilde{C}^1A_1' \leftarrow \tilde{X}^1A_1'$ transition.

【序論】

アンモニアの傘反転運動は、MASER にも利用されている重要な運動であり [1]、物理化学の標準的な教科書にも紹介されている [2]。我々は、この反転振動を実験的に実空間観測することに取り組んでいる [3]。その実現には、アンモニアの反転振動のトンネル分裂ペア 0^+ , 0^- を空間的に分離する必要がある。本研究では、Stark デフレクターを新たに制作し、これを実装してアンモニアについて量子状態選別能の評価を行ったので報告する。

【実験】

図 1 に実験の模式図と、Stark デフレクターの中心部分の形状を示す。デフレクターは、下に向かって電場の絶対値が小さくなる、空間的に不均一な電場を生成する [4]。これに伴い、強い電場へ集まる量子状態 (High Field Seeker: HFS) と弱い電場へ集まる量子状態 (Low Field Seeker: LFS) は上下に分離する。各量子準位に対して、デフレクター中のトラジェクトリーについてシミュレーションを行い、十分に分離可能な電圧を探索した。この結果より、一方の電極は接地し、もう一方の電極に +5 kV 印加して利用した。空間的な量子状態の分離を検証するために、多光子共鳴イオン化 (REMPI) スペクトルを観測した。アンモニアの反転振動を考慮したスペクトルの帰属が報告されている 2 光子遷移 ($\tilde{C}^1A_1' \leftarrow \tilde{X}^1A_1'$) を利用した [5]。

サンプルは、アンモニア水 (28%) を 0.25 MPa の Ar でバブリングして用いた。これをパルスバルブから放出し、振動・回転温度を冷却した分子線として導入した。分子線は、スキマーとスリットを通過した後、Stark デフレクターを経て検出領域へいたる。光源には、Nd:YAG レーザー (Surelite II-10, 532 nm) で励起した色素レーザー (ND6000, dye DCM, ~620 nm) の出力を KDP 結晶で倍波に変換し利用した。空間分布測定では、ミラーとレンズを同時に動かす

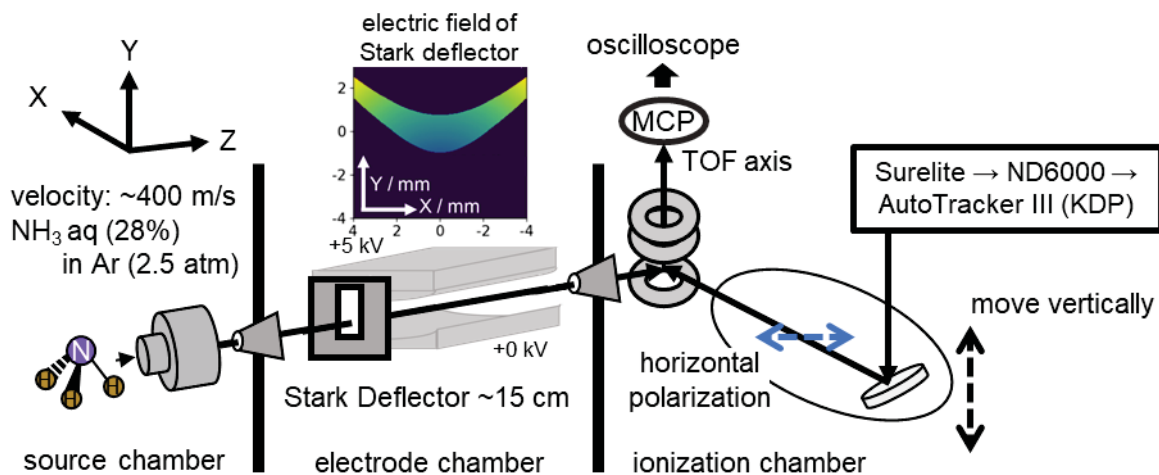


図 1. 実験の模式図。

ことで、レーザー光の水平を保ちつつ上下方向の平行移動を行った。

【Stark デフレクターによる空間分布の変化】

図2に、Stark デフレクターの電圧を0 kV, 5 kVとして空間掃引した結果を示す。横軸はレーザーと分子線の交点を原点としたレーザーの高さ、縦軸はピークトップで規格化した相対強度を示す。

測定に用いた波数のうち、 64710.2 cm^{-1} は $|v_2, J, |K\rangle = |0^-, 1, 1\rangle$ からの遷移に、 63865.2 cm^{-1} は $|0^+, 1, 1\rangle$ からの遷移に対応する。デフレクターに電圧を印加すると、空間分布のシフトが観測された。シフトの様子から、 0^+ は HFS、 0^- は LFS と確認できる。理想的には対称な空間分布が得られると期待されたが、実際は非対称となった。真空装置全体の組み立て精度の問題と考えている。

【偏向した分子線の REMPI スペクトル】

図3に、 $Y = 0\text{ mm}$, $\pm 3\text{ mm}$ に設定した REMPI スペクトルを示す。縦軸は、0 kV, 0 mm のピークトップで規格化した相対強度を、横軸は2光子のエネルギー合計値を示す。

0 kV, $Y = 0\text{ mm}$ のスペクトルには、 $|J, |K\rangle = |1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$ からの遷移が測定された。 63868 cm^{-1} 付近の 5 kV, $Y = +3\text{ mm}$ でのスペクトルでは、 $|J, |K\rangle = |1, 1\rangle$ のピークのみが観測された。HFS 由来のスペクトルなので、Stark 効果を受ける $|M| = 1$ の状態が選択されたことを意味する。LFS である 0^- 由来のピークが現れる 64711 cm^{-1} 付近には信号がない。一方、5 kV, $Y = -3\text{ mm}$ では、LFS 由来の $|J, |K\rangle = |1, 1\rangle$ のピークのみが現れ、 $|M| = 1$ と帰属される。5 kV, $Y = 0\text{ mm}$ で観測されたピークは、Stark 効果を受けない $|J, K\rangle = |1, 0\rangle$ または、 $|J, |K, M\rangle = |1, 1, 0\rangle$ に帰属される。

【まとめ】

今回、量子状態選別用の Stark デフレクター電極を作成した。5 kV 印加することで、 0^+ と 0^- を空間的に分離可能であることを確認した。

【参考文献】

- [1] Gordon, J. P., Zeiger, H. J. & Townes, C. H. *Phys. Rev.* **99**, 1264 (1955).
- [2] R. P. Feynman, R. B. Leighton, & M. Sands, *Lectures on Physics. Volume 3, Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing (1965).
- [3] 上野 一樹、水瀬 賢太、大島 康裕：「アンモニア反転振動の実空間観測に向けて」第19回分子分光研究会 L11 (2020).
- [4] Hendrick L B. *et al* 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R263.
- [5] Moana N. *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1527, (2005).

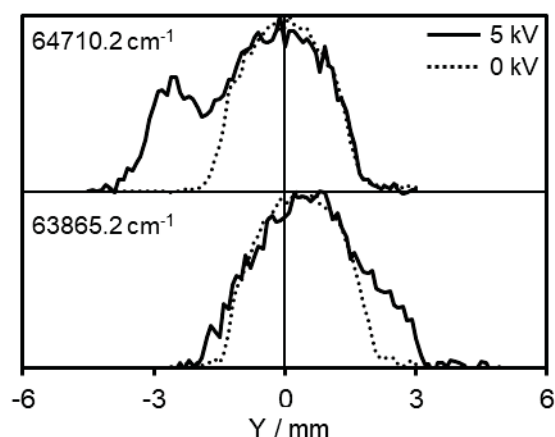


図2. 電場による空間分布の変化。Y 軸原点はレーザーと分子線の交点とした。

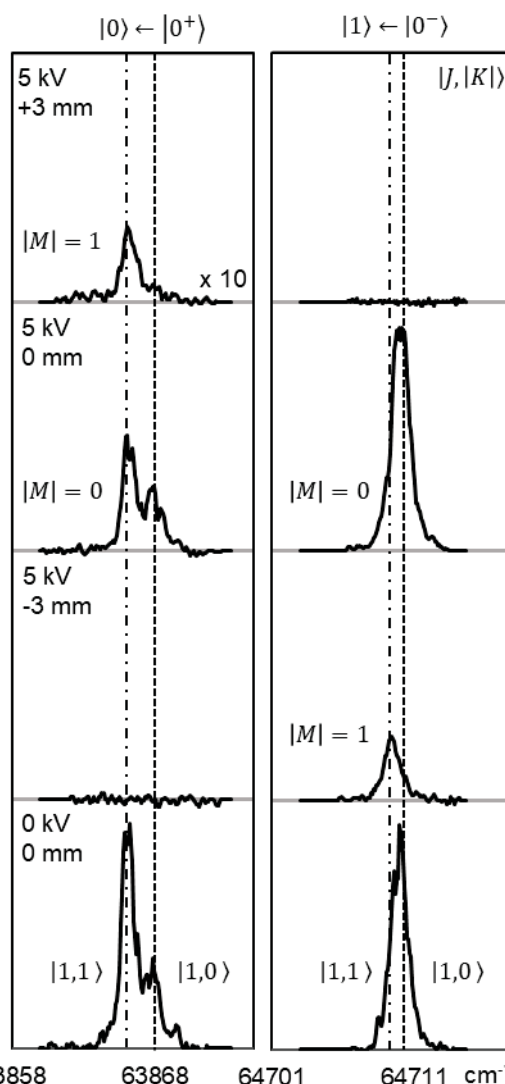


図3. Stark デフレクターによる量子状態選別を受けたアンモニアに対する REMPI スペクトル。

時間分解クーロン爆発イメージングによるメタン二量体の回転分光

(東工大院理) 〇戸畑佑哉・水瀬賢太・大島康裕

Rotational spectroscopy of methane dimer by time resolved Coulomb explosion imaging

(Tokyo Institute of Technology) Yuya Tobata, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【Abstract】 We measured the rotational spectrum of methane dimer by time resolved Coulomb explosion imaging. The observed spectrum consists of multiple series, indicating the presence of nuclear-spin isomers with different internal rotation states of the CH_4 unit. We determined the rotation constant and the intermolecular distance for each series. This experimental finding shows that the effective intermolecular distance depends on the internal rotational states. This result is important experimental information for the construction of the intermolecular potential energy surface for the methane dimer.

【序論】 有機化合物間に働く分子間相互作用は、有機化合物の凝集や拡散などを決定づける要因である。特に、アルキル基同士の相互作用はほとんどの有機化合物間で働くため重要である。気相中のメタン 2 量体(CH_4)₂ はアルキル基同士の相互作用の最小モデルであり、その構造やダイナミクスを調べることで、アルキル間の分子間力に関して分子レベルの知見が得られると期待される。一般に、気相分子クラスターの構造決定にはマイクロ波分光による回転遷移の観測が強力な手法となってきた。しかし、メタン 2 量体の永久双極子モーメントはゼロもしくはきわめて小さいと考えられ、マイクロ波分光の適用は困難である。そこで本研究では、永久双極子の有無に関わらず適用可能なクーロン爆発イメージングに基づく時間領域回転分光を用いて、メタン 2 量体の構造情報を取得することを目的とした。

【実験】 図 1 に実験スキームを示す。超音速分子線中に生成した(CH_4)₂ に対して、ポンプ光(直線偏光, 400 nm, 390 fs, 12 TW/cm²)を照射し、インパルスブリュマン過程によって 2 量体の回転波束ダイナミクスを誘起した。その後、遅延時間においてフェムト秒強レーザーパルス(プローブ光: 円偏光, 800nm, ~70 fs, 2000 TW/cm²)を照射し、(CH_4)₂²⁺を経由したクーロン爆発過程によって CH_4^+ を放出させた。 CH_4^+ の放出角度分布はクーロン爆発直前の 2 量体の分子間軸分布を反映する。そこで、ポンプ・プローブ間の時間差 Δt を掃引しながら 2 量体由来の CH_4^+ の角度分布を画像観測することで、ポンプ光誘起の回転ダイナミクスを追跡した。各遅延時刻で得られた画像から整列パラメータを算出し、その時間トレースをフーリエ変換することで回転スペクトルを得た。

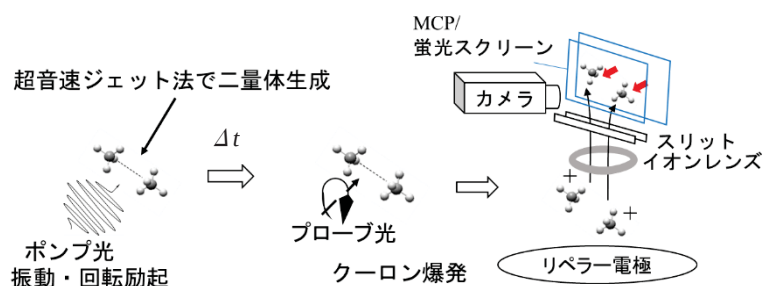


図 1. クーロン爆発イメージングの実験スキーム

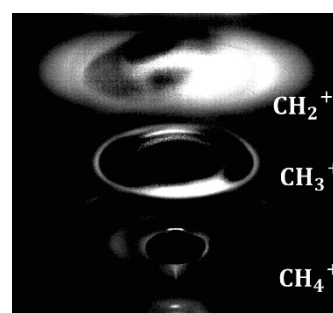


図 2. イオンの空間分布

【結果と考察】図 2 に、フェムト秒プローブ光のみで生じたイオンの空間分布を示す。 CH_n^+ ($n = 2-4$) が観測された。 CH_2^+ , CH_3^+ は、 CH_4^+ の解離によって生成したと考えられる。ここで、 CH_4^+ の空間分布に注目すると、分子線中のメタン単量体がイオン化された成分に由来するきわめて大きな信号が画像中心付近には観測された。画像外側の同心円が、2 量体のクーロン爆発で生じ、反跳を受けた CH_4^+ の信号に帰属される。一般に、単量体に対する 2 量体の存在比は 1% 程度と見積もられるが、クーロン爆発イメージングを用いることで、2 量体由来の信号を選択的に観測することができた。

図 3(a) に、ポンプ光照射後のイオン角度分布の時間変化を示す。ここではポンプ光の偏光方向に対するイオンの放出角度を θ とし、整列パラメータ $\langle \cos^2 \theta \rangle$ をプロットしている。図 3(a) において、ポンプ光照射直後に極大（分子間を結ぶ軸が偏光軸方向に揃った状況に対応する）が現れ、その後、周期的に極大が現れる回転ダイナミクスが観測された。図 3(a) の時間トレースをフーリエ変換し、図 3(b) の周波数領域のスペクトルを得た。

図 3(b) のスペクトルには多数のピークが現れているが、ほぼ等間隔で現れる複数の組（図中 ●, △, * で示す）を見つけ出すことができた。これまでの研究によれば、 $(\text{CH}_4)_2$ 中の CH_4 ユニットはほぼ自由に回転しており、 CH_4 単量体における 3 種の核スピン異性体のキャラクターが 2 量体中でも保持され则认为られている [1]。この場合、2 量体としては計 6 種類の核スピン異性体が存在し、その各々が CH_4 の内部回転に関して異なる状態に対応する。回転遷移としては内部回転状態が異なる複数のシリーズが現れることになり、今回の観測結果と良く対応している。また、各シリーズにおけるピーク間隔はどれも $\sim 4B$ となる。実測のピーク間隔から B を求め、2 つの CH_4 分子間の距離を算出すると、●, △, * のそれぞれに対して、 ~ 416 pm, ~ 416 pm, ~ 428 pm と求められた。

理論的には、量子化学計算により $(\text{CH}_4)_2$ の様々な配向に対して、エネルギーと最安定分子間距離が求められている [2]。各配向でのエネルギーはほぼ等しく、二量体中ではメタン単体はほぼ自由に回転できることが示唆されている。また、配向が異なると最安定分子間距離も異なるという結果が出ており、 CH_4 ユニットの内部回転状態が異なると二量体の分子間距離が異なるという今回の実験結果と良く対応している。

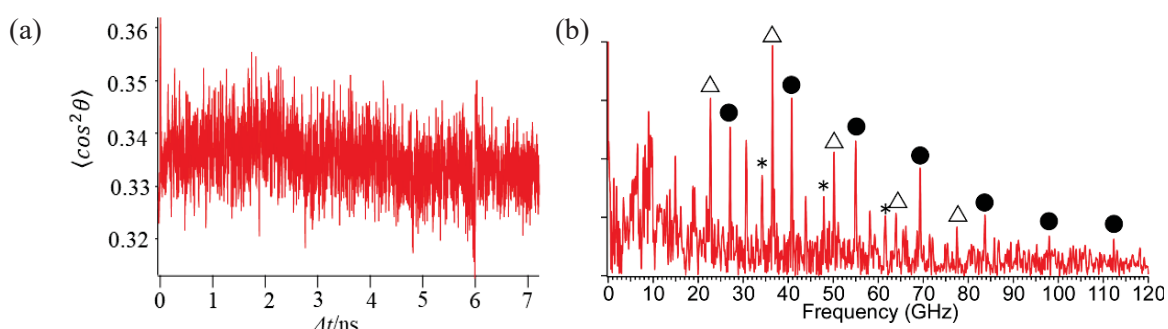


図 3(a) $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の遅延時間に対する変化、 (b) $\langle \cos^2 \theta \rangle$ のフーリエ変換スペクトル

参考文献

- [1] A. Hamdan, PhD Thesis, Department of Chemistry, Ruhr-Universität Bochum (Germany), December 2005.
- [2] V. Duarte Alaniz, T. Rocha-Rinza, and G. Cuevas, *J. Comput. Chem.* **36**, 364 (2015).

極低温静電型イオン蓄積リング RICE における N_2O^+ の輻射振動冷却の観測

(埼玉大理^a, 理研^b, 立教大理^c) O廣田彩音^a・伊五澤涼^a・木村直樹^b・久間晋^b・

P. M. Mishra^b・K. Chartkunchand^b・中野祐司^c・山口貴之^a・東俊行^b

Radiative vibrational cooling of N_2O^+ in the cryogenic ion storage ring RICE
(Saitama Univ.^a, RIKEN^b, Rikkyo Univ.^c) A. Hirota^a, R. Igosawa^a, N. Kimura^b, S. Kuma^b,
P. M. Mishra^b, K. Chartkunchand^b, Y. Nakano^c, T. Yamaguchi^a, T. Azuma^c

The radiative vibrational cooling process of the triatomic ion N_2O^+ was studied in a cryogenic ion storage ring operating at 4 K. The storage time dependence in the vibrational peak intensity of the symmetric stretching mode was measured in the predissociation spectra of the stored ion. The results manifested the vibrational cooling time scale in the range of seconds for the ion. The observed behavior in the excited states shows a reasonable agreement with a numerical simulation based on the rate equations of radiative cooling process. It is found that, however, to explain the time dependence in the ground state, more rigorous treatment is necessary for the excitation (ion production) and de-excitation (radiative cooling) processes.

【序】2011 年から理化学研究所・東原子分子物理研究室で開発が進められた RIKEN Cryogenic Electrostatic Ring (RICE) イオン蓄積リング[1]は、内部を極低温かつ超高真空中に保つことで様々な原子分子イオンを 1000 秒以上蓄積できる装置である。RICE は静電場でイオンビームを制御しているため、質量に依らず大きいクラスターイオンや小型分子の蓄積が可能である。蓄積された分子イオンは孤立状態で赤外輻射の放出によってその内部温度が冷却されていき、蓄積時間に応じて振動回転状態が制御された分子イオンビームを用意することが出来る。我々は RICE の極低温環境を用いて星間化学で重要なイオン-分子反応を再現することを計画している。

【実験】本研究は、RICE 内で蓄積した直線 3 原子分子イオン N_2O^+ の振動冷却観測を目的として行ったものである。 N_2O^+ は対称伸縮モード、変角モード、非対称伸縮モードの 3 つの振動自由度を持つイオンであり、特に縮重している変角モードは Fermi 共鳴及び Renner-Teller 効果により複雑な挙動を示すことが知られている。実験は、まず ECR イオン源からの N_2O^+ ビームを任意の時間蓄積し、そこへ紫外レーザーを照射することで前期解離によって生成される中性フラグメントを検出する。異なる蓄積時間でこれを繰り返すことで、分子イオンの冷却が進む様子を観測するというものである。 N_2O^+ の電子状態遷移 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ に伴う振動遷移について、振動基底状態と対称伸縮モードのみが励起した 3 つの状態に着目して観測を行い、それぞれに対して蓄積時間ごとの分布を直接的に求めた。また、振動遷移強度とレート方程式に基づく理論計算により冷却ダイナミクスを追った。

【結果と考察】測定の結果、蓄積時間 10 秒以内で振動状態分布が基底状態に落ちていく様子、つまり振動冷却を観測することに成功した。これは他のイオン蓄積装置では実現していない、3 原子分子イオンとしては初めての観測例である。理論計算では、励起状態分布においては実験と一致する結果が得られたが、基底状態分布においては相違が確認された。励起状態は対称伸縮モード間の冷却が主であるが、基底状態は複雑なエネルギー構造を持つ変角モードから脱励起が加わるためであると考えられる。本研究により、3 原子分子特有の複数モードが関与する振動冷却過程を解明できた。

【References】 [1] Y. Nakano *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 33110 (2017).

超流動ヘリウム液滴中アニリンの光イオン化スペクトル

(首都大院理^a, 理研^b) ○井口有紗^a・久間晋^b・田沼肇^a・東俊行^b

Photoionization spectrum of aniline in superfluid helium droplets
(Tokyo Metropolitan Univ.^a, RIKEN^b) Arisa Iguchi^a, Susumu Kuma^b, Hajime Tanuma^a,
Toshiyuki Azuma^b

Superfluid helium nano-droplets at 0.4 K are produced by expanding high-pressure (> 1 MPa) helium gas from a cold (< 20 K) pulsed nozzle. Due to superfluidity, the interior of helium droplets has almost zero viscosity and extremely weak interactions. Moreover, the droplets can capture and isolate molecules easily, and can cool the internal energy of the captured molecules to the temperature of the droplets within micro seconds.

We chose aniline as a sample, because its photoionization and fluorescence spectra in the gas phase have been reported in detail. We first observed laser induced fluorescence of aniline in helium droplets. Next, we produced aniline cation clusters and aniline-He cation complexes by resonance enhanced multi-photon ionization in the droplets utilizing time-of-flight mass spectroscopy.

温度 20 K 以下に冷却したパルスノズルから高真空の空間にヘリウムガスを噴出することで 0.4 K の超流動ヘリウムナノ液滴を作ることができる。超流動性によりヘリウム液滴内部は粘性がゼロで相互作用が非常に弱く、内部へ分子を容易に捕捉・単離することができ、かつマイクロ秒以内の短時間で捕捉分子の内部エネルギーを液滴温度まで冷やすことが可能である。我々はヘリウム液滴分光法を、これまでの中性分子でなく分子イオンの極低温分光媒質として用いることを目的としている。

本実験では、光イオン化や蛍光観測が容易なアニリンをサンプル分子として用いた。まず極低温ノズル[1]から生成したヘリウム液滴に中性アニリンを捕捉した後、アニリンのレーザー誘起蛍光(LIF)の測定を行った。OPO レーザーによる UV 励起により、波長 293 nm において $S_1 \leftarrow S_0$ 励起のピークを確認し、LIF スペクトルからアニリンとヘリウム液滴との相互作用に起因する phonon-wing を観測した。次に飛行時間質量分析法により、共鳴励起多光子イオン化(REMPI)を用いてアニリンカチオンの生成を評価した。zero-phonon-line[2]の波長 293.5 nm において、ノズル温度 13 K の大きな液滴サイズ ($N > 10^6$) にて $(\text{aniline})_n$ カチオンクラスター ($n > 10$) の生成を確認した。また、液滴サイズを最適化することで $(\text{aniline} + \text{He}_n)$ カチオン複合体 ($n > 60$) を観測した。スペクトル解析による考察や、さらなる実験結果について議論する。

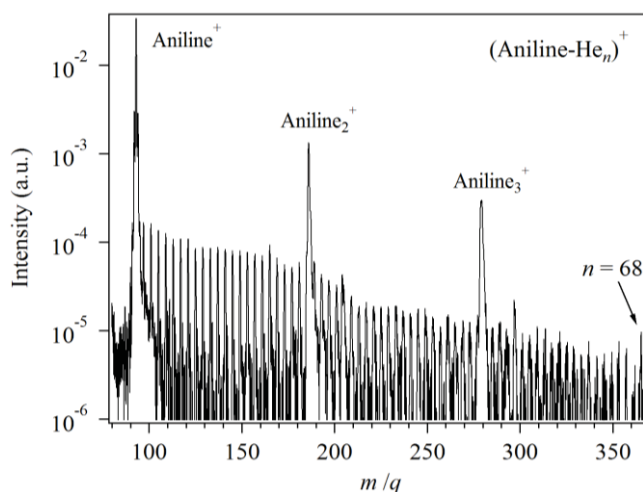


図 1. ヘリウム液滴の REMPI で生成した $(\text{aniline-He}_n)^+$ の飛行時間質量分析スペクトル

[1] S. Kuma and T. Azuma, *Cryogenics* **88**, 78 (2017).

[2] E. Loginov, D. Rossi, and M. Drabbels, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 163401 (2005).

PbO 分子の $X(0^+) \rightarrow A(0^+)$, $B(1)$ 遷移の高分解能分光

(富山大理^a, 京都大院理^b) ○鈴木雄大^a・白石聖^a・高島涼汰^a・馬場正昭^b・榎本勝成^a

High resolution spectroscopy of $X(0^+) \rightarrow A(0^+)$, $B(1)$ transition of PbO

(Univ. of Toyama.^a, Kyoto Univ.^b) Takehiro Suzuki^a, Sei Shiraishi^a,

Ryota Takabatake^a, Masaaki Baba^b, Katsunari Enomoto^a

We have performed high precision spectroscopy of lead oxide (PbO) molecule. The $B(1)$ ($v' = 2, 5$) and the $A(0^+)$ ($v' = 6-8$) transition were investigated by using cold PbO molecules. These lines were measured by comparing with resonances of an ultralow expansion etalon.

PbO 分子は電子の永久電気双極子モーメント測定[1]や、マイクロ波による運動制御の実演に利用されている[2]。我々はこれまでに、ヘリウムバッファガス冷却による低温低速分子ビームを用いた高分解能分光の研究を行ってきた。原子の共鳴線によって較正された超低膨張エタロン[3]の共鳴周波数と比較し、一酸化鉛(PbO)分子の $B(1)$ ($v' = 3-6$) 状態の高分解能分光を 10 MHz の絶対周波数精度で行った[4]。

本研究では実験装置をより分光目的に特化させ、より広い範囲について PbO の分光を行った。図 1 に実験の装置図を示す。セル内部の固体 PbO 試料をパルスレーザーでアブレーションし PbO 気体を生成する。その PbO 気体を He バッファガスと衝突させることで低温の PbO 気体を作り出している。この PbO 分子をプローブレザーで励起し、蛍光を光電子増倍管で観測している。以前の研究[4]では試料セル外部にビームとして取り出した分子を観測していたが、今回はセルを密閉しセルの内部で観測することにした。これによりスペクトル線幅は広がったが観測できる分子の数は多くなり、以前は測定できなかった遷移の測定をすることが出来るようになった。

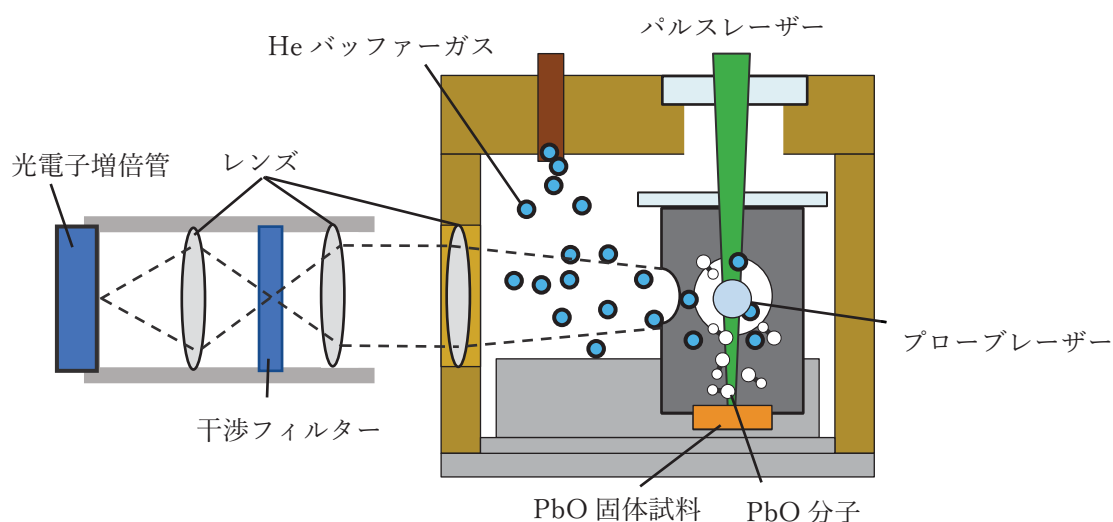


図 1. 実験装置の概略図

取得したスペクトルの例を図2に示す。
 上のグラフが PbO の励起スペクトルで、
 下のグラフがエタロンの透過信号を表している。エタロンの副目盛として電気光学素子によるサイドバンドを用いている。この分光システムを用いて液体窒素温度で $X(0^+)(v''=0)$ から $B(1)(v'=5)$ 状態の $2I \geq J$ への遷移の共鳴周波数を測定した。また報告例のなかった $A(0^+)(v'=6, 7)$ 状態の遷移を測定した。そして回転準位を $E = G + BJ'(J' + 1) - D\{J'(J' + 1)\}^2$ の式で表し、分光定数を決定した(表1)。講演ではさらに、 $B(1)(v'=2)$ と $A(0^+)(v'=8)$ 状態についての測定についても報告する予定である。

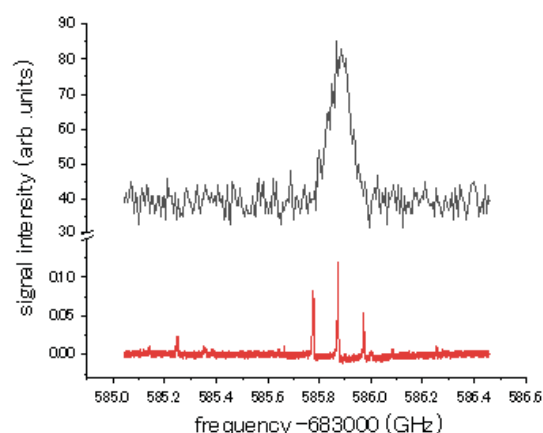


図2. ^{207}PbO の $X(0^+)(v''=0) \rightarrow A(0^+)(v'=7)R(2)$ の励起スペクトルとエタロンの透過信号

表1. $^{206,207,208}\text{PbO}$ の $B(1)$ 状態 $v'=5$ と $A(0^+)$ 状態 $v'=6, 7$ の分光定数

state	v'	Isotope	$G(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$
B(1)	5	206	24600.89250(9)	0.249609(3)
		207	24600.48355(10)	0.249536(5)
		208	24600.08427(9)	0.2494627(13)
A(0 ⁺)	6	206	22366.8361(4)	0.249123(3)
		207	22366.4121(4)	0.249045(4)
		208	22365.9972(4)	0.2489539(14)
A(0 ⁺)	7	206	22801.34197(19)	0.24754(3)
		207	22800.84537(18)	0.247415(17)
		208	22800.3583(3)	0.24733(4)

- [1] S. Eckel et al., Phys. Rev. A **87**, 052130 (2013)
- [2] K. Enomoto et al., J. Phys. B **52**, 035101 (2019)
- [3] K. Enomoto et al., Appl. Phys. B **122**, 126 (2016)
- [4] K. Enomoto et al., J. Mol. Spectrosc, **339**, 12 (2017)

ボゾン対とフェルミオン対の系としての N_2 分子 $^3\Sigma$ 状態の研究

(東工大・理) ○宮下恭子・金森英人

Research of the $^3\Sigma$ state of N_2 molecule considering as boson pair and fermion pair system
using NIR sub-Doppler spectroscopy

(Department of physics, Tokyo Institute of Technology)

Kyoko Miyashita, Hideto Kanamori

The $^3\Sigma$ state of $^{14}N_2$ molecule is the simplest quantum system in which an equivalent boson pair and fermion pair interact electromagnetically. It would be an interesting and unique research subject because the quantization axis is not a priori determined in the rotating quantum number is zero. Focusing on this point, the purpose of this research is to clarify the interaction of the fine and hyperfine structure of this system. So we tried sub-Doppler spectroscopy for the $D^3\Sigma_u^+(v=0)-E^3\Sigma_g^+(v=0)$ transition of N_2 molecule to observe hyperfine resolved spectrum which has never been reported.

【序】 $^{14}N_2$ 分子の $^3\Sigma$ 状態は、核スピン角運動量 $I=1$ の等価なボーズ粒子の対と、フェルミ粒子である電子の対が全電子スピン角運動量 $S=1$ として電磁気相互作用する最もシンプルな量子系とみなすことができる。このモデルにおいて特に量子化軸が先験されない回転量子数が $N=0$ の状態での等価なボゾン対とフェルミオン対の相互作用は興味深い研究対象である。本研究では、高分解能分子分光法を用いて、核スピンと電子スピンの起因する微細及び超微細構造分裂を測定し、その相互作用を新たな視点から見直すことを目的としている。今回観測対象とする N_2 分子の $D^3\Sigma_u^+(v=0)-E^3\Sigma_g^+(v=0)$ 遷移では、微細相互作用は既に観測されているが、超微細相互作用については D, E 状態のいずれについても報告されていない。今回はこの遷移の超微細構造を観測するために、近赤外半導体レーザーを用いた飽和吸収分光による Lamb-dip スペクトルの測定を行い、得られたスペクトル線について考察した。

【方法】 N_2 分子の $D^3\Sigma_u^+(v=0)-E^3\Sigma_g^+(v=0)$ 遷移の Lamb-dip 測定のための光源としては $1.3\mu m$ 帯で出力 5mW の ExceLight 社のファイバー付 DFB 半導体レーザー SLT4260-K515B を用いた。Lamb-dip による信号のみを取り出すために、pump 光を 2.45kHz で chopper 変調し、probe 信号を Lock-in amp を用いて位相敏感検出した。

N_2 分子の $E^3\Sigma_g^+(v=0)$ 状態は、純度 99.999% の N_2 試料気体を放電プラズマとすることで生成した。プラズマは内径 10mm、全長 44cm の放電電極付ガスセルに N_2 試料気体を全圧 100mTorr、流量 2.0ccm とするフロー条件のもと、放電電圧 3kV、電流 150mA の直流放電で生成した。

【結果・考察】今回は下準位が最低回転状態となる、 $D^3\Sigma_u^+(v=0)-E^3\Sigma_g^+(v=0)$ の R(0) 遷移の Lamb-dip スペクトルを観測することに成功した。このスペクトルを解釈するための微細及び超微細構造分裂を示すエネルギー準位図を Fig.1 と 2 に示す。全電子スピン角運動量 $S=1$ によって D 状態の $N'=1$ 準位は 3 準位 ($J'=0,1,2$) に分裂し、E 状態の $N''=0$ 準位は単一準位 ($J''=1$) となる。R(0) 遷移では Case b が成立していないので、Fig.1 の矢印が示すように $\Delta J=+1,0,-1$ の 3 本の遷移が可能となる。さらに R(0) では、D, E 状態はいずれも全核スピン角運動量 I が 0 または 2 を取ることから、Fig.2 の矢印が示すように $\Delta J=+1$ には 10 本、 $\Delta J=0$ には 8 本、 $\Delta J=-1$ には 4 本の $\Delta F=+1,0,-1$ の超微細構造遷移を考慮する必要がある。

Fig.3 に示す実際に測定したスペクトルは、2.5Hz で周波数掃引してデジタルオシロスコープ

で128回積算したデータを16回取得し、その平均を取ったものである。微細構造の帰属は過去の報告[1]をもとに特定した。その結果、 $\Delta J=+1$ は1本のまとまった強いピークが複数のピークに分離しかけている構造として、また $\Delta J=0$ は同程度の強度の複数のピークが連なった構造として観測されたことから、超微細相互作用分裂パターンは $\Delta J=+1$ と0では大きく異なっていることが推察される。一方、 $\Delta J=-1$ は信号の強度が小さく、細かい構造の分離までは至っていない。

超微細構造が完全に分離できなかった理由としては、データ積算中のレーザー周波数の揺らぎ等の実験上の問題の他に、D 状態の自然幅が考えられる。D 状態では、隣接する $C^3\Pi_u$ 状態との電子-回転相互作用に伴う前期解離が起こることが知られていて、実際に $D^3\Sigma_u^+ - E^3\Sigma_g^+$ 遷移において $v=1$ の状態ではスペクトル線幅がD 状態の回転量子数 N に依存して広がることが観測されている[1]。 $v=0$ 状態の前期解離による自然幅を確認するために、単一超微細構造を持つ $R(1)$ の $J'=1 \leftarrow J''=0, F'=2 \leftarrow F''=1$ の遷移を測定した結果(Fig.4)、FWHM が $83.7 \pm 0.6 \text{ MHz}$ であった。前期解離によるスペクトル線幅が N に比例すると仮定すると $R(0)$ での1本の超微細構造の線幅は半分の 42 MHz 程度と推定される。観測されたスペクトルでも、それに対応するピークが分離しかけているようにも見えるが、重なる本数が多いので1本1本完全に分離するのは困難な状況となっている。

以上を踏まえた今後の展望として、まずはD 状態の前期解離の影響が最も小さい $P(1)$ のスペクトルの構造を確かめることが必要である。また、前期解離の影響によるスペクトル線幅の影響を受けない観測を行うために、 $R(0)$ と $P(2)$ を使った Λ 型の二重共鳴分光法を導入することを計画している。

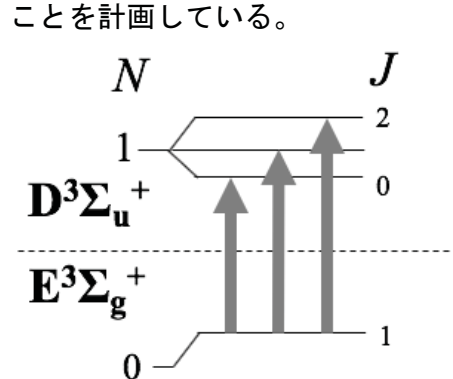


Fig.1 $R(0)$ の微細相互作用分裂

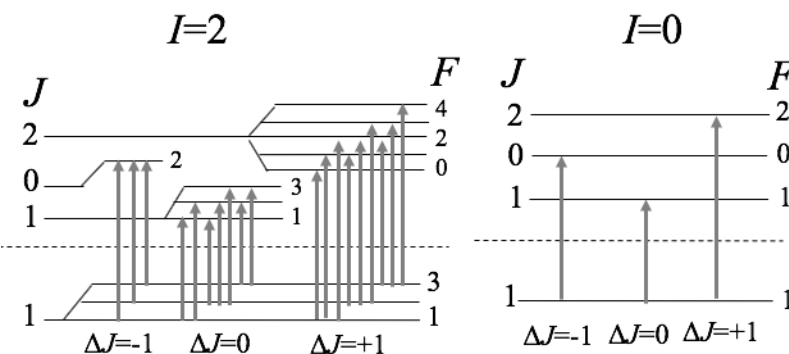


Fig.2 $R(0)$ の超微細相互作用分裂

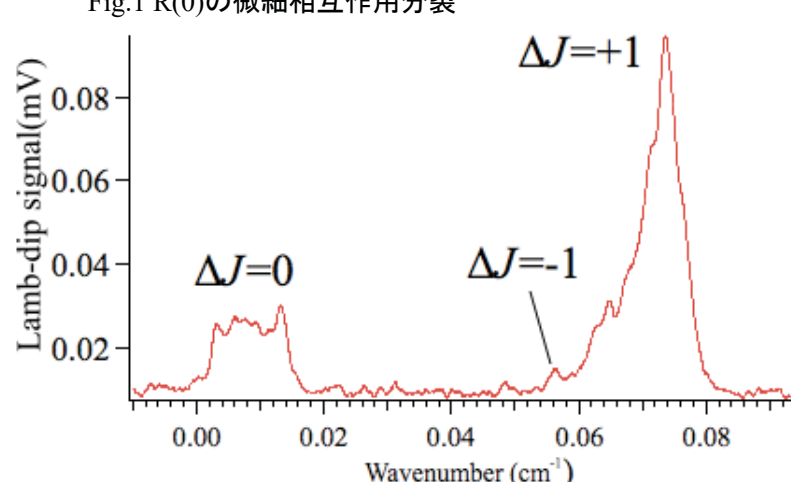


Fig.3 $R(0)$ の Lamb-dip 測定結果

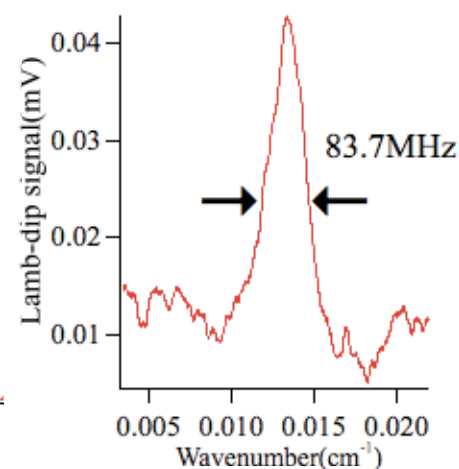


Fig.4 単一超微細構造を持つ $R(1)$ の遷移 ($J'=1 \leftarrow J''=0, F'=2 \leftarrow F''=1$)

参考文献

[1] H.Kanamori, S.Takashima, and K.Sakurai, J. Chem. Phys. **95** (1) (1991)

**赤外レーザー分光によるパラ水素結晶中の弾性波歪みの
検出に向けた超音波共振器の開発**
(東工大院理^a) ○三枝良輔^a・金森英人^a

Development of acoustic resonator for detection of elastic wave distortions
in the para-H₂ crystal by IR spectroscopy
(Tokyo Tech.^a) Ryosuke Saigusa^a, Hideto Kanamori^a

In order to clarify the origin of the phenomenon caused by the local distortion in the spectroscopy in the para-H₂ crystal, we developed acoustic resonator which artificially produces the distortion using the elastic wave. In this report, we conducted a simulation experiment using water instead of para-H₂ and established a method for measuring the spatial intensity distribution of elastic waves using a laser.

[序論]

分子性結晶であるパラ水素結晶は量子固体の代表であり、結晶格子の隣り合う水素分子はトンネル効果により空間的に交換可能と考えられている[1]。パラ水素結晶の分光では結晶に残留するオルト水素やドープされた分子による格子欠陥などの局所的な歪みによって特異な情報が得られるが、その起源は十分には解明されていない。そこで本研究は、結晶に弾性波を導入することで、人工的に制御した結晶内の歪みを高分解能分光の手法を用いて検出することで、パラ水素結晶の歪み応答に関する知見を得ることを目標とする研究を進めている。

その第一段階として、パラ水素結晶に弾性波を導入するための高い共振特性を持つ共振器の開発が必要となるが、パラ水素結晶は数 K オーダーの低温で生成されるため開発実験が容易でない。そこでパラ水素結晶の代わりに水を用いた室温でのシミュレーション実験を行った。また、共振器内部の弾性定在波の空間強度分布をモニターすることが必要となるが、そのために行ったレーザーブリルアン散乱の実験結果についても報告する。

[実験]

① 共振器

図1のような直方体の光学セル(1cm×1cm×6cm)の端面に円盤型のピエゾ素子(共振周波数 9.7MHz)を弾性波の発振器として取り付けることで弾性定在波を水中に発生させた。発振器の向かい側に同じピエゾ素子を受信機として取り付けることで弾性波を検出し、発振器の周波数を掃引することで共振器の共振特性を測定した。

② ブリルアン散乱

この共振器で、弾性波の進行方向に対して垂直な方向から He-Ne レーザーを透過させると、ブリルアン散乱によってレーザーの周波数から弾性波の周波数分だけシフトした散乱光成分が発生する。レイリー散乱成分とブリルアン散乱成分のビート信号を検出することで弾性波の空間強度分布を測定した。また、

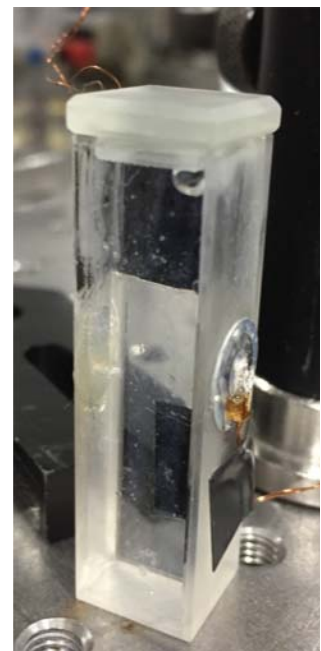


図 1: 作成した弾性波共振器

弾性定在波が導入された水中に粒子径が数 μm のカーボランダムを投入し定在波の節に補足することで、定在波の可視化を試みた。

[結果と考察]

① 共振器

図 2 に弾性波の共振特性を示した。9.6MHz のピークは Q 値が 500 程の高い共振特性をもつことがわかった。FSR は 50KHz から 90KHz の間を連続的に変化した。FSR の理論値は共振器長 1cm、音速 1500m/s とすると 75kHz であり実験と誤差が生じる。この誤差は測定時間内の温度変化に起因する速度変化で説明できると判断した。

② ブリルアン散乱

図 3 に弾性波の空間強度分布を示した。横軸は弾性波の進行方向を示す。空間強度分布は 79 μm の周期を持つ関数でこれは周波数 9.7MHz の弾性波の半波長と一致する。この実験から、将来のパラ水素結晶における実験で、ブリルアン散乱現象を用いて弾性波の空間強度分布を測定することが可能になると期待される。

弾性定在波の存在がブリルアン散乱によって確かめられたが、続けて私たちはこの弾性定在波を可視化することを試みた。図 4 に共振器中にカーボランダムを投入し顕微鏡で覗いた様子を示した。赤い光は He-Ne レーザーで、矢印は弾性波の進行方向を示している。カーボランダムが弾性定在波の節に捕捉され、縞状に配列したことで弾性定在波を可視化することができた。パラ水素結晶での実験では、弾性定在波によって残留するオルト水素分子を配列させることが可能になると期待される。

今回の結果から、液体を媒質にした高い共振特性を持つ共振器の作成と媒質中の弾性波強度分布のモニター手法を確立することができた。今後の研究では媒質を液体から固体に代えて同様の実験が行えるかどうか課題になる。

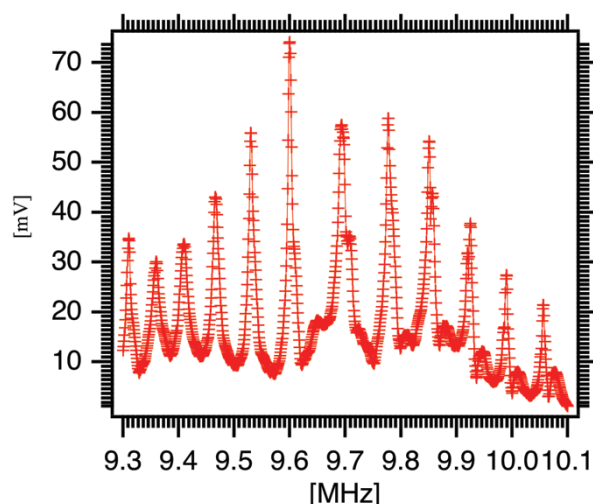


図 2：共振器の共振特性

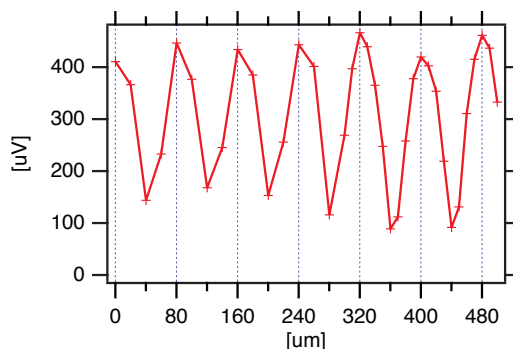


図 3：弾性波の空間強度分布

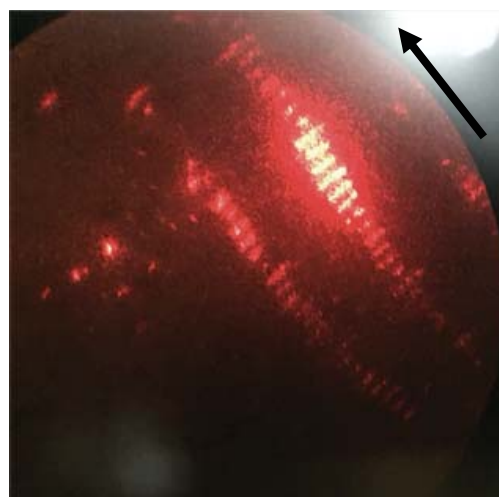


図 4：カーボランダムを投入した共振器内の様子

参考文献

- [1] C. M. Lindsay, T. Oka and T. Momose, J. Mol. Spectrosc. **218**, 131-133 (2003)

2 台の赤外レーザーを用いたパラ水素結晶中における CH_3F 誘起による水素 $\text{Q}_1(0)$ ピーク群の解析

(東工大院理^a) ○中井川晃^a・金森英人^a

Analysis of hydrogen $\text{Q}_1(0)$ peaks induced by CH_3F in *para*-hydrogen crystal using two IR lasers

(Tokyo Tech.^a) Akira Nakaigawa^a, Hideto Kanamori^b

We studied hydrogen $\text{Q}_1(0)$ peaks induced by CH_3F in *para*-hydrogen crystal. Some of these peaks have been found in our previous studies to originate from the same $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ cluster. This time, we confirmed the change in the splitting of the *para*-hydrogen peak due to the *ortho-para* conversion of CH_3F .

【序論】パラ水素結晶は六方最密充填構造をとることが知られており、この中にごく少数の CH_3F をドープした場合、その 12 個の最近接サイトには n 個のオルト水素と $(12-n)$ 個のパラ水素が配置すると考えられるので、これを $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスタと呼んでいる。(Fig.1 参照)

$\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスタの $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンド(C-F 振動)とパラ水素の振動遷移($\text{Q}_1(0)$)については、FTIR を用いた研究[1] によって複数のピークが存在することが知られている。我々はこれまでにパラ水素の $\text{Q}_1(0)$ ピーク群について $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスタに含まれるオルト水素の数 n によってピークが分裂することを確認している。

一方で同じオルト水素の数を持つ $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスタから複数の $\text{Q}_1(0)$ ピークが生じていることも確認しており、この分裂については不明な点が多く残されている。

そこで我々はこの同じクラスタから生じる複数のピークの起源を明らかにするための実験的研究を行った。

【実験】測定に用いる結晶は *para*- H_2 ガス(残留 *ortho*- H_2 : $\sim 1000\text{ppm}$)に CH_3F を 20 ppm もしくは 40ppm 混入したものを、2 K に冷却した基板上に吹き付け、その後 7 K でアニーリングして生成した。測定には二種類の IR レーザーを用いた。一つは *para*- H_2 : $\text{Q}_1(0)$ モニター用の 2.4 μm 帯の DFB レーザー (TOPTICA、DL 100 DFB) である。もう一つは $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンド用の 9 μm 帯の量子カスケードレーザー(Hamamatsu QCL)を減衰器に通して用

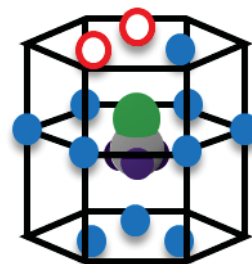


Figure 1 n 個のオルト水素 (白丸)と $(12-n)$ 個のパラ水素からなる $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ クラスタ(図は $n=2$)

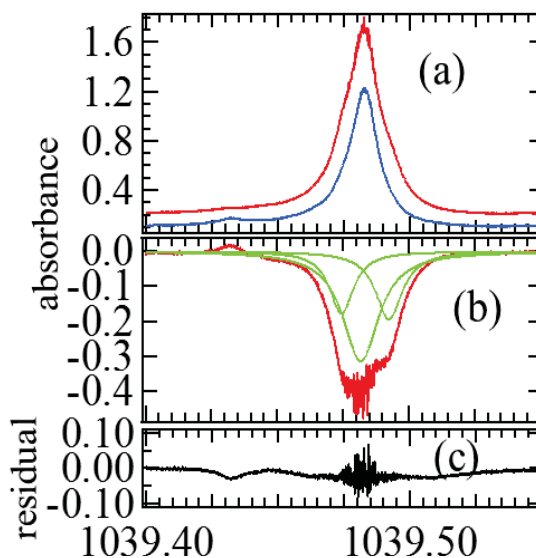


Figure 2 時間経過による $\text{CH}_3\text{F}:\nu_3$ バンドの $n=1$ ピークの変化。結晶作成後 1.3 時間後((a) 上)と 5 時間後((a) 下)のピーク。その変化量(b)を求めると主に三本のピークに分割される。(c)は三本のピークでフィッティングした際の残差。

いた。この二台のレーザーを直交する直線偏光の条件にし、グリッド偏光子を用いて同軸に重ね、サンプル結晶を通過した後、再び偏光子を用いて分離し、さらにバンドパスフィルターを使って、それぞれを別の検出器で検出した。

【結果と考察】 一種類の $\text{CH}_3\text{F} \cdot (\text{ortho}\text{-H}_2)_n$ クラスタから生じる CH_3F のピークの強度が増減した際に、パラ水素の複数のピークが増減する理由の一つとして CH_3F のオルト-パラ依存性が考えられる。 $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ と $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ では基底状態の回転量子数がそれぞれ $J=0$, $J=1$ であるため、低温なパラ水素結晶中であっても異なる状態をとる。そのため $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ と $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ ではパラ水素との相互作用が異なり、パラ水素に異なるエネルギーの振動遷移を作り出す、という仕組みである。

これを検証するために我々は低温のパラ水素結晶中では $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ が $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ に変換されるということに注目した。これを利用すれば結晶作成直後のスペクトルと結晶作成から時間がたったときのスペクトルを比較することで $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ と $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ がパラ水素のスペクトルに与える影響の違いを知ることができる。

その結果が Fig.2, Fig.3 である。Fig.2 は CH_3F のスペクトルであり、時間経過によるピークの変化量を表している(b)を見ると変化量は三本のピークに分割される。一番波数の小さいピークが $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ 由来、中央が $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ 由来、一番波数が大きいピークについては詳細がわかっていないが時間経過により減少することが先行研究[2][3]で確認されており、本実験でも同様に確認された。一方でパラ水素のスペクトルについても Fig.3 に示したように時間経過によって一部のピークが減少し一部のピークが増加することが確認された。これらのピークの減少速度を CH_3F のピークの減少速度と比較することでパラ水素のピークの一部について $\text{para}\text{-CH}_3\text{F}$ 由来であることや、 CH_3F の先行研究で未帰属とされていたピークと同じ由来を持っていることが確認された。

その一方で $\text{ortho}\text{-CH}_3\text{F}$ 由来と考えられるパラ水素のピークが同じ $\text{CH}_3\text{F} \cdot (\text{ortho}\text{-H}_2)_n$ クラスタから複数発生していることも確認され、パラ水素のピークが複数に分裂している理由については CH_3F のオルト-パラ依存以外にも理由があることがわかりその理由について検討中である。

<参考文献>

- [1]K. Yoshioka and D. T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- [2]A. R. W. McKellar, Asao Mizoguchi, and Hideto Kanamori, J. Chem. Phys. **135**, 124511 (2011)
- [3]Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, and Hideto Kanamori, J. Mol. Spec. **310**, 39 (2015)

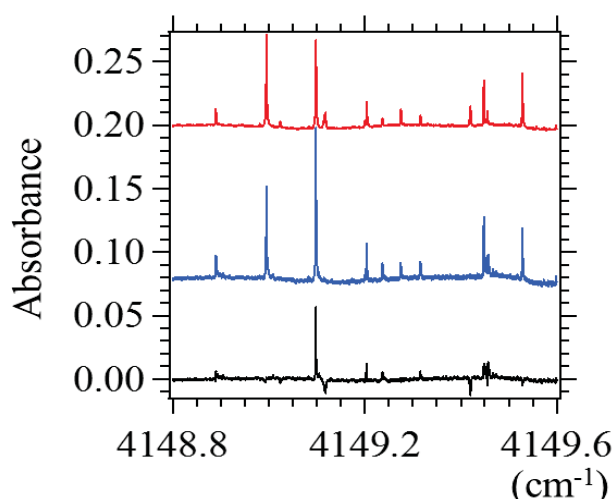


Figure 3 時間経過による CH_3F 誘起による水素 $\text{Q}_1(0)$ ピーク群の変化。結晶作成から 1.1 時間後 (上段)と 5 時間後(中段)とその差(下段)。

$S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ と $S_2^{35}\text{Cl}_2$ の高精度マイクロ波分光で得られた超微細構造定数と オルト-パラ対称性

(東工大院理^a, 国立台湾交通大^b) ○原奈緒子^a・金森英人^a・遠藤泰樹^b

Study of *ortho-para* symmetry through the comparison of hyperfine constants of $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ and $S_2^{35}\text{Cl}_2$
by microwave spectroscopy

(Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan^a,
Department of Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan^b)
Naoko Hara^a, Hideto Kanamori^a, Yasuki Endo^b

【Abstract】 $S_2^{35}\text{Cl}_2$ has *ortho-para* symmetry based on permutation symmetry of identical particles. Previous studies have reported the existence of interactions between *o-p* states in molecules and the detection of optical transitions between *ortho* and *para* levels. On the other hand, $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ doesn't have *o-p* symmetry. The purpose of this study is to investigate the difference depending on the existence of *o-p* symmetry between the effective Hamiltonian of these two molecules. The measurement of hyperfine splitting have advantage in the centimeter-wave band where the Doppler width is narrow and can be observed separately. Hyperfine structure splitting of low quantum states was measured using resonator type FTMW spectrometer combined supersonic jet at National Chiao Tung University. The nuclear quadrupole coupling constants χ and the nuclear spin-rotation coupling constant C were determined by analyzing spectrum. And then, the determined molecular constants of Cl nuclei of the two molecules were compared. It was shown with this experimental accuracy that there was no difference with or without *o-p* symmetry in the nuclear quadrupole coupling term H_Q from the comparison of χ and the nuclear spin-rotation coupling term H_{NSR} from the comparison of C .

【序】 $S_2^{35}\text{Cl}_2$ 分子には等価粒子の交換対称性に基づいたオルト-パラ(*o-p*)対称性がある。先行研究では分子内の *o-p* 状態間相互作用の存在[1]、及び *o-p* 準位間光学遷移の検出[2]が報告されている。一方で、その同位体である $S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 分子は *o-p* 対称性を持たない。そこでこの2つの分子の実効的ハミルトニアンにおいて、*o-p* 対称性の有無による相違点を探ることを目的とした。核四重極相互作用項 H_Q の非対角項が *o-p* 状態間相互作用に関係するため、*o-p* 対称性の有無による相違点が出る項として核四重極相互作用項（超微細構造項）が挙げられる。そのため、超微細構造分裂の高精度マイクロ波分光を行い、核四重極相互作用定数を決定することとした。

【実験・結果】超微細構造分裂の測定は、ドップラー幅が狭く1本1本分かれて観測できるセンチ波帯域が有利である。国立台湾交通大学の超音速ジェットを用いた cm 波帯の共振器型 FTMW 分光器を用いて、回転状態が比較的低い純回転遷移について、超微細構造分裂したスペクトルを測定した。632 本（回転量子数 $J=2\sim 10, Ka=0\sim 4$ ）のピークについて、量子数の帰属を行い、最小二乗法を用いて実効的ハミルトニアンを決定した。（測定値－計算値）の標準偏差は 0.4kHz とすることができ、超微細構造項としては、核四重極相互作用項 H_Q の定数 χ 、核スピン回転相互作用項 H_{NSR} の定数 C を決定した。結果は表 1 に示す。

【解析・考察】今回決定した分子定数と $S_2^{35}\text{Cl}_2$ の分子定数[4]を比較して、2つの分子の Hamiltonian についての議論を行う。2つの分子では慣性主軸が異なるため、 χ を対角化し

Cl-S 結合軸を z 軸とする(x - y - z)直交座標系に変換して比較を行う。

まず2つの分子の ^{35}Cl 核の核四重極相互作用定数 χ_{ii} ($i=x,y,z$) を比較した結果を図1に示す。 χ_{ii} は核四重極モーメント Q と電場勾配テンソル q_{ii} を用いて $q_{ii}=\chi_{ii}/eQ$ と表されるため q_{ii} の比として表している。 q_{ii} の比は誤差範囲で1なので、有意な差はない。すなわち、核四重極相互作用項 H_Q において測定精度を超える $o-p$ 対称性の有無による相違は検出されなかった。次に ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核の χ_{ii} を比較した結果を図2に示す。 ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核では核四重極モーメント Q が異なるため、原子での値の比： $Q^{(35)}/Q^{(37)}=1.2686(4)$ [3]を用いて規格化している。その結果 χ_{ii} の比は誤差範囲で1となり、この場合測定精度を超える $o-p$ 対称性の有無による相違は検出されなかった。核スピン回転相互作用については、解析で決定できた2つの分子の ^{35}Cl 核の対角項について比較した結果を図3に示す。核スピン回転相互作用定数 C は核の g 因子 g_I と回転定数 B_i を用いて $C_{ii}=g_I B_i R_{ii}$ ($i=a,b,c$) と表されるため、 R_{ii} の比として表している。その結果、誤差範囲で1を越えることはなかったので、核スピン回転相互作用項 H_{NSR} についても $o-p$ 対称性の有無による相違は検出されなかった。

【参考文献】 [1] A.Mizoguchi, S.Ota, H.Kanamori, Y.Sumiyoshi, and Y.Endo, J.Mol.Spectrosc.,250,86(2008)
[2]H.Kanamori, Z.T.Deighani, A.Mizoguchi, Y.Endo, Phys.Lett.Rev. 119,173401 (2017)
[3]Atomic Data and Nuclear Data Tables 111–112 1-28 (2016).
[4]金森英人,遠藤泰樹,分子科学討論会(名大,2019)

表 1 今回決定した超微細構造定数

	$S_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$			
	$^{35}\text{Cl}(1)$	Ref[1]	$^{37}\text{Cl}(2)$	Ref[1]
χ_{aa}	-7.1679(8)	-7.176(5)	-7.2032(8)	-7.196(5)
$\chi_{aa} * K^2$	0.75(22)	-	0.62(22)	-
$\chi_{aa} * J^2$	-0.14(2)	-	-0.09(2)	-
χ_{bb}	-16.389(1)	-16.379(6)	-11.874(1)	-11.874(7)
χ_{cc}	23.557(1)	23.555(6)	19.077(1)	19.070(7)
$(\chi_{bb} - \chi_{cc}) * J^2$	0.12(2)	-	0.088(17)	-
χ_{ab}	-48.98(3)	-48.0(6)	38.87(3)	39.3(5)
χ_{bc}	-22.19(8)	-23.8(11)	-17.58(8)	-15.0(10)
χ_{ac}	-30.63(2)	-30.69(16)	23.52(2)	23.68(11)
C_{aa}	1.08(5)	0.8(2)	0.81(5)	0.8(2)
C_{bb}	0.43(2)	-	0.36(2)	-
C_{cc}	0.41(2)	-	0.34(2)	-

$\sigma_{\text{fit}} = 0.398[\text{kHz}]$

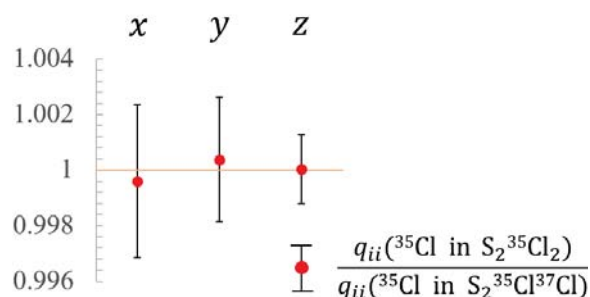


図 1 2つの分子の ^{35}Cl 核の χ_{ii} の比較

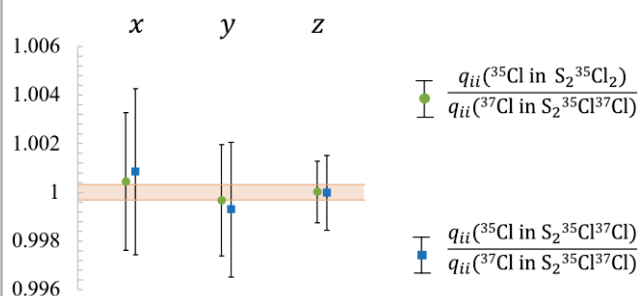


図 2 ^{35}Cl 核と ^{37}Cl 核の χ_{ii} の比較

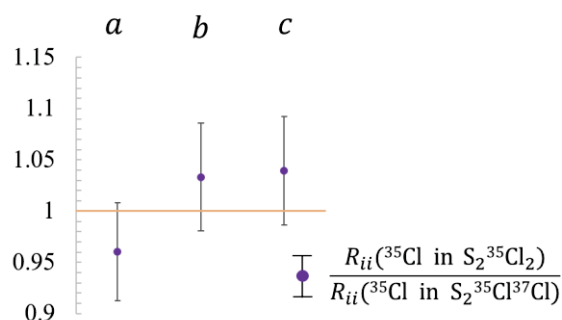


図 3 2つの分子の ^{35}Cl 核の C_{ii} の比較

Si₂⁻負イオンの振電子相互作用を伴う遅延電子脱離過程

(首都大理^a・理研^b・東邦大理^c・イエーテボリ大^d・天津大^e)

○飯田進平^a, 久間晋^b, 松本淳^a, 古川武^c,

田沼肇^a, 城丸春夫^a, 東俊行^b, V. Zhaunerchyk^d, K. Hansen^{d, e}

Slow electron detachment process via weak vibronic coupling for Si₂⁻

(Tokyo Metropolitan Univ.^a, RIKEN^b, Toho Univ.^c, Gothenburg Univ.^d, Tianjin Univ.^e)

S. Iida^a, S. Kuma^b, J. Matsumoto^a, T. Furukawa^c,

H. Tanuma^a, H. Shiromaru^a, T. Azuma^b, V. Zhaunerchyk^d, and K. Hansen^{d, e}

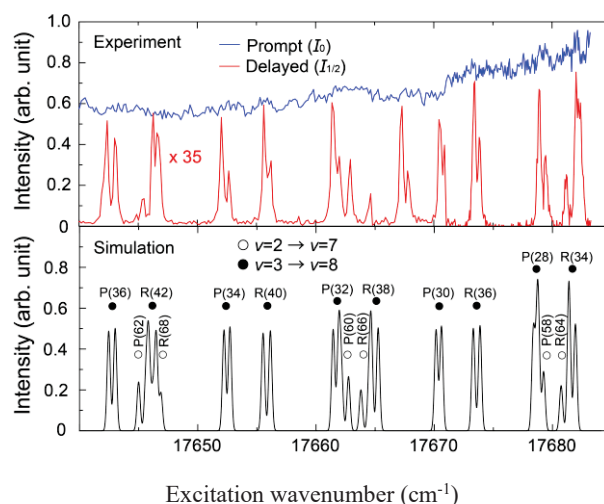
Slow electron detachment of Si₂⁻ on the 10 μs time scale was observed using an electrostatic ion storage ring. We observed the detachment spectra whose well-resolved peak structure was assigned to ro-vibrational transitions of the anion. According to this result, the slow electron detachment process is explained by the contributions of three transitions. First, Si₂⁻ in the X ²Σ_g⁺ is excited to the B ²Σ_u⁺ state by laser absorption, and then it is shifted to the A ²Π_u state via weak coupling of electronic and nuclear motions. Finally, Si₂⁻ in the A ²Π_u state is neutralized by vibrational auto detachment and thus detected as a slow electron detachment process.

光子を吸収した分子は電子脱励起によるけい光放出で急速に冷却されるか、内部転換によりその電子的エネルギーを振動エネルギーへと再分配する。また内部転換後に再び電子的エネルギーへと分配する過程も存在するため、多原子分子負イオンにおいて直接電子脱離よりも時間的に遅い遅延電子脱離過程がこれまで報告されている。一方で、2 原子分子はその状態数の少なさから電子励起状態と振動励起状態の振電カップリングによる内部転換が起こりづらいため、これまで遅延電子脱離過程は起きないと考えられており報告もなされていない。

本研究では静電型イオン蓄積リング(TMU E-ring)を用いて、リング状に周回している Si₂⁻ にレーザー光を照射し、光電子脱離により中性化した Si₂ をリングの半周ごとに置かれた 2 つの検出器を用いて検出した。

イオン蓄積リングにより等核 2 原子分子である Si₂⁻ の速い電子脱離と遅延電子脱離を時間的に分離し、10 μs オーダーの遅延電子脱離過程の観測に成功した。さらに波長可変 OPO レーザーを用いて励起波長を掃引することで Si₂⁻ の振動・回転励起スペクトルを測定した。

右図に測定した Si₂⁻ の振動回転励起スペクトルを示す。Si₂⁻ は基底状態である X ²Σ_g⁺ 状態のわずか 200 cm⁻¹ 上に A ²Π_u 状態が存在しており、この A ²Π_u 状態から中性基底状態の ³Σ_g⁺ へは許容遷移である。このため、励起直後に観測された Prompt は A ²Π_u → ³Σ_g⁺ の遷移による速い電子脱離過程である。一方で、半周後に観測した Delayed は X ²Σ_g⁺ → B ²Σ_u⁺ から振電相互作用を経て中性 Si₂ へ遷移した遅延電子脱離過程である。この結果から、中間状態として A ²Π_u が関与する Si₂⁻ の遅延電子脱離過程の機構を明らかにした。



メタノール分子のマイクロ波ゼーマン効果 IV

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

Microwave Zeeman Effect of Methanol IV

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

We have already observed microwave Zeeman effect of CH₃OH with uncertainties of about 5% and determined four diagonal elements of rotational g tensor including the effect of internal rotation of the methyl group [1,2,3]. Now we have started the study of Zeeman effect of CH₃OD and observed σ - and π - component patterns of several low J, K transitions at a magnetic field of 7.5 kG.

CH₃OH から CH₃OD へ 今までに本タイトル I, II, III [1,2,3] として CH₃OH 分のマイクロ波ゼーマン効果を扱ってきたが、これで一区切りをつける。今回からは、CH₃OD を扱う。この分子の星間メーザーは観測されていないが、回転スペクトルに大きな内部回転効果のある分子として CH₃OH との比較で興味のある分子である。

まず、今までのことを簡単にまとめると、現在までにメタノールの星間メーザーのゼーマン効果はいくつかの遷移で観測されている[4,5,6,7]。星間雲中での磁場の値を決定するためにはこの分子の回転遷移に対する g 因子が必要であるが、今までは preliminary なものしかなかった[8]。我々は、主としてミリ波帯でのゼーマン効果の測定に基き、回転 g 因子テンソルの対角成分を決定した。これにより CH₃OH 分子の種々の回転遷移に対して 5% の精度で g 因子を決定できるようになった。

今までの理論的な部分をまとめると、Z 方向の磁場 B のもとで、ある回転順位のゼーマン分裂はその順位の g 因子を $g_{J\tau}$ として $\Delta W = -g_{J\tau}\mu_n P_z B$ (1)

で与えられる。ここで μ_n は核磁子で $\mu_n / h = 0.76226 \text{ MHz / kG}$ である。ある遷移 $2 \leftarrow 1$

の Zeeman 効果は、 $P_z = M$ として $\Delta \nu = -(g_{J2}M_2 - g_{J1}M_1)(\mu_n / h)B$ (2)

であり、 $g_{J\tau}$ は、Internal Axis Method (IAM) の座標系をとり

$$g_{J\tau} = \frac{1}{J(J+1)} [g_{aa}\langle P_a^2 \rangle + g_{bb}\langle P_b^2 \rangle + g_{cc}\langle P_c^2 \rangle + g_x\langle P_a p' \rangle + g_{ab}\langle P_a P_b \rangle + g_{ba}\langle P_b P_a \rangle] \quad (3)$$

a, b, c : 回転軸, p' : 内部回転角運動量

で与えられるとした[2]。右辺第 4 項が内部回転からの寄与を表している。ここで

$$p' = p_\alpha - \rho P_a \quad (4)$$

で、 p_α はメチル基の角運動量の a 軸成分で、これは“internal rotation axes”座標系[9]では p' となり、相対運動としての内部回転の角運動量を表す (定数 ρ は $\rho = I_\alpha / I_{aa}$)。メタノールのゼーマン効果 I, II までは、内部回転座標の a 軸とメチル基の対称軸が一致しているという近似的取り扱いを行い、 g テンソルの非対角成分 g_{ab} (および g_{ba}) は無視し、この近似の妥当性は III で検討し確認した。しかし CH₃OD ではこの近似が成り立たないことが予想されるので、以後の解析では $g_{J\tau}$ として Eq.(3) を用いる。

実験的な面では、磁場装置に改良を加えた。基本的には I で述べたものと類似したものであるが一對の長さ 150mm の磁石 (ネオジム社製) を 7.4mm の間隔で向かい合わせ、長さ方向にもう一對加えて長さ 300mm としたもので、この間の磁場の強さは約 7.5 kG である。一様性は約 1.7% である。磁場の強さは毎回の実験時に H₂CO の $1_{01} - 0_{00}$ または $2_{12} - 1_{11}$ 線のゼーマン効果を測定し校正する。以前 (I, II) より磁場が強くなり一様性も増した。

CH₃OD のゼーマン効果の測定 磁場：約 7.5 kG、温度：ドライアイス温度で、low J, K 遷移(振れ振動の $v = 0$ のみ) [10,11] を選び、そのゼーマン効果の σ -パターン($\Delta M = \pm 1$) 及び π -パターン($\Delta M = 0$)を観測し、ゼーマン分裂を測定した (Table 1)。分裂 s は最も外側のゼーマン成分間の間隔で磁場 7.0 kG に換算した値を示した (CH₃OH の s と比較 [1, 2]のため)。

Table 1. Observed Zeeman pattern and splitting s at 7.0 kG

	A/E	Transition	Freq (MHz)	$ \Delta M $	pattern	s (MHz) ^a
L1	A	$1_{01}-0_{00}$	45359.07	1	doublet	0.486 (0.04)
L2	E	1_0-0_0	45344.23	1	doublet	0.482 (0.04)
L3	A	$1_{11}-0_{00}$	177924.44	1	doublet	1.16 (0.04)
L4	E	$1_{-1}-0_0$	64302.09	1	doublet	1.33 (0.03)
L5	E	1_1-0_0	155533.09	1	doublet	1.40 (0.03)
L6	A	$1_{10}-1_{01}$	133924.44	0	doublet	1.48 (0.04)
L7	A	$2_{12}-1_{11}$	89355.12	0	triplet	1.14 (0.05)
L8	A	$2_{11}-1_{10}$	92075.59	0	triplet	1.09 (0.05)
L9	A	$3_{22}-2_{21}$	136055.26	0	quintet	2.09 (0.02)
L10	A	$3_{21}-2_{20}$	136102.22	0	quintet	2.10 (0.02)

Table1 の遷移 L3 と L9 の磁場 7.5 kG で観測したゼーマン効果のシグナルを示す。

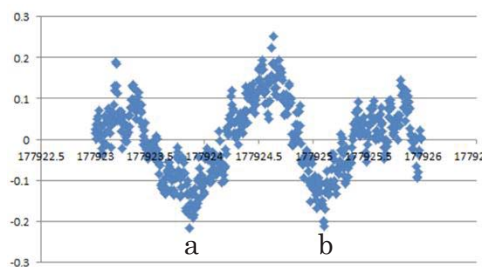


Fig.1. The σ -component pattern of $A_{111}-0_{00}$ (L3 in Table 1) at 7.5 kG.

The components a and b are for $M = \pm 1$ of $A_{111}-M = 0$ of 0_{00} .

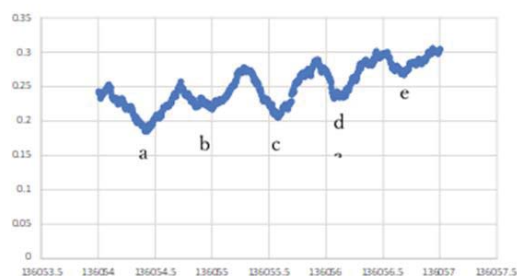


Fig.2. The π -component pattern of $A_{322}-2_{21}$ (L9 in Table 1) at 7.5 kG.

The components a,b,c,d and e are for $M = -2,-1,0,1$ and 2 , respectively.

Table 1 のゼーマン分裂 s を Eq.(3) に従って解析したが、良い精度で g_x と g_{ab} (および g_{ba}) を決められなかった。これらの定数を決めるためには、ねじれ振動の励起状態($v \geq 1$)の遷移のゼーマン効果を観測することが必要であり、今後の課題である。

References [1] 高木,常川,小林,廣田,松島, 分子分光研究会(2017). [2] 同著者、同研究会 (2018) [3] 同著者、同研究会 (2019) [4] W. H. T. Vlemmings, A&A. **484**, 773 (2008). [5] A.P. Sarma & E.Momjian, ApJ, **730**, L5 (2011). [6] W. H. T. Vlemmings et al. , A&A. **529**, A95(2011). [7] E.Momjian & A.P.Sarma, ApJL, **834**,168(2017). [8] C. K. Jen, Phys. Rev. **81**, 197(1951). [9] C.C.Lin & J.D.Swalen, Rev. Mod. Phys, 31,841 (1959) . [10] K. Kaushick, K.Takagi.& C. Matsumura, J. Mol. Spectrosc.82,4142(1980). [11] T.Anderson et al. ApJS. 67, 135 (1988)

トロポロン ^{13}C -置換体のトンネル回転相互作用の考察

(九大院理・九大宇宙セ・台湾交通大) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

Tunneling-Rotation Interaction of ^{13}C -Substituted Tropolone

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

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

The normal and C-5 species have an symmetric potential for the proton tunneling and the $C_{2v}(\text{M})$ symmetry together with the tunneling-rotation interaction between the tunneling levels. The C-21, C-37, and C-46 pairs, however, have an asymmetric potential and the $C_s(\text{M})$ symmetry. As the results, they have several extra tunneling-rotation interactions both within and between the tunneling pairs C-i and C-j which brought the analysis to the frequency accuracy of FTMW spectroscopy of about 1kHz.

【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トンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する ($\Delta E_0 = 0.97380 \text{ cm}^{-1}$)¹⁾。

我々は、FTMW 分光実験を行いトロポロン ^{13}C 置換体のトンネル効果について昨年、報告した²⁾。 ^{13}C 置換体の名前を図1のように定義する。C-1 および C-2 置換体はトンネル運動により互いに交換するが、基底状態 ($0^1, 0^2$) の零点振動が異なるため非対称なポテンシャルを持つ。零点エネルギー (ZE) の差 Δ_{21} は -1.372 cm^{-1} である。C-3 と C-7 および C-4 と C-6 置換体間では ZE の差 Δ_{ij} はより小さく ($0.572, 0.140 \text{ cm}^{-1}$)、また C-5 置換体は対称なポテンシャルを持つ。

その結果 Δ_{ij} の小さい C-46 の組は親分子とほぼ同じトンネル効果を示すが、 Δ_{ij} の大きな C-12 の組ではトンネル運動が阻害されて異なる2つの構造異性体 (C-1 と C-2) に近くなる事が分かった。その境目は ZE の差 Δ_{ij} が親分子のトンネル分裂幅 ΔE_0 程度の時である。また、C-37 の組はその中間的な場合に対応する。

対称なポテンシャル (C_{2v} -対称) を持つ親分子や C-5 置換体では、トンネル副準位 (0^+ と 0^-) 間に大きな相互作用, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$, が存在するが、これは慣性乗積 I_{ab} とトンネル回転運動に由来するものである。非対称なポテンシャルを持つ C-46、C-37 および C-12 の組では対称性が $C_{2v}(\text{M})$ より $C_s(\text{M})$ へ低下し、より複雑なトンネル回転相互作用を持つ。本研究ではトロポロン ^{13}C 置換体間の相互作用を解析して、トンネル回転運動の詳細を解明する事を目的とした。

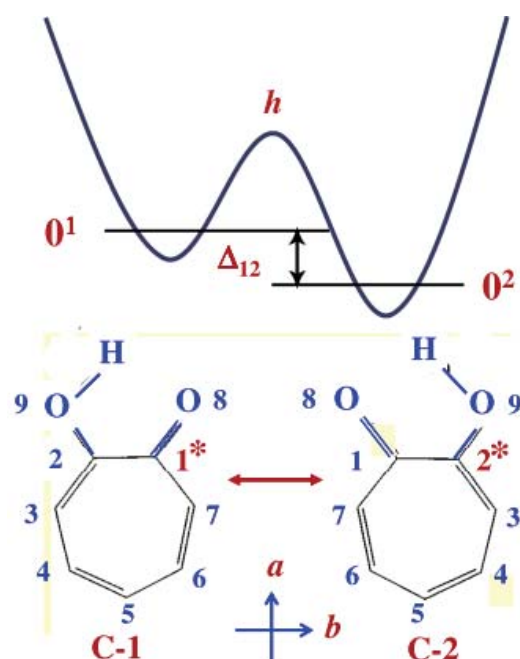


図1 ^{13}C -1 と ^{13}C -2 置換体のポテンシャル

【解析・考察】 親分子と C-5 置換体ではほぼ等しい 表 1 相互作用定数, ($F=16.456$ と 15.879 MHz) が得られ、多数の回転およびトンネル回転遷移が 0.6 kHz 程の残差で再現された。しかし非対称的なポテンシャルを持つ C-12 などの解析では数 MHz の大きな残差が残った。これは C-5 以外では ^{13}C の置換により対称性が

Interaction Constants for the $C_s(M)$ Symmetry Species

(MHz)	C-46	C-37	C-12	(u/l)
F	15.9961(30)	14.3427(58)	8.876(33)	$J_a J_b + J_b J_a$ o
D	—	-7.49(165)*	—	iJ_c o
$\mathcal{A}$	1.82(24)	3.86(22)	5.21(47)	J_a^2 off
F_u	2.23 (62)	5.65(54)	—	$J_a J_b + J_b J_a$ d
D_u	—	0.684(148)*	12.02(153)*	iJ_c d
σ	0.55	1.28	0.88	*kHz

$C_{2v}(M)$ から $C_s(M)$ に低下するためである。すなわち $C_2^{(a)}$ 回転軸周りの対称性の消滅により同様な核の交換性 (オルト-パラ) は保持されず、反転操作 E^* によるパリティ p のみが保存量となる。従って ΔK_a が奇数の準位間に新たな相互作用が許容となる。例えば、慣性乗積 $I_{ab}(q)$ はトンネル座標 q の関数である。得られたトンネル回転相互作用定数 $F = \langle u | I_{ab}(q) | l \rangle$ は親分子の定数 F_0 と $F = 2cs F_0$ の関係がある、ここで c, s はトンネル副準位の状態混合 $|lu\rangle = c|i\rangle + s|j\rangle$, $|ll\rangle = s|i\rangle - c|j\rangle$ の係数である。一方 C-46 と C-37 の組では、トンネル準位内の対角項 $F_u = \langle u | I_{ab}(q) | u \rangle = (s^2 - c^2) F_0$ が決まった (表 1)。両者は一定の関係にあるが、実測値はこの関係を良く満たす (図 2)。

慣性率 $I_{aa}(q)$ の対角項は回転定数 $A = \langle u | I_{aa}(q) | u \rangle$ であるが、その非対角項 $\mathcal{A} = \langle u | I_{aa}(q) | l \rangle$ が $C_s(M)$ 分子で有意に決定された (表 1)。 $\mathcal{A} J_a^2$ の項は 1 MHz 程の影響を与える。また 1 次のコリオリ項 $iJ_c D$ (対角、非対角) が C-12 と C-37 の組で求められた (表 1)。これらにより実験精度 (1 kHz) で観測周波数を再現した。

状態の混合は零点エネルギーの差 Δ_{ij} の増加と共に減少し C-5 では半々であるが、

C-46 (43, 57), C-37 (25, 75), C-21 (9, 91) と急速に減少する。²⁾ 混合が中間的な C-37 の組では 5 つの相互作用定数が必要だが、混合割合が低下して構造異性体に近くなる C-21 ではより少ない (3 つの) 定数で十分であった。混合割合が零の時には二つの状態間に相互作用は存在しない。状態混合の更に少ない (5, 95) と予想される酸素原子の ^{18}O 置換体 O-89 ($\Delta_{89} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$) の実験を進めている。

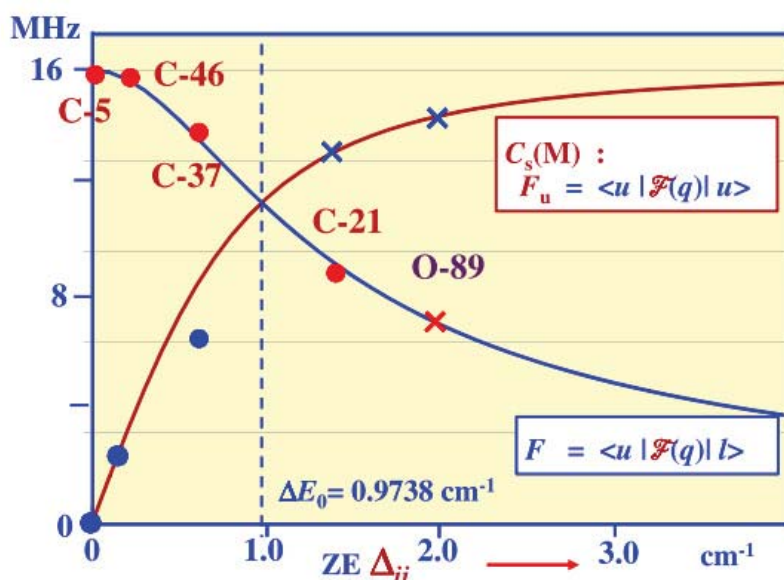


図 2 相互作用定数 F (対角項) と F_u (非対角項)

(o)H₂-HCN の内部回転バンドのミリ波ジェット分光

(九州大院・理) ○原田 賢介・田中 桂一

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

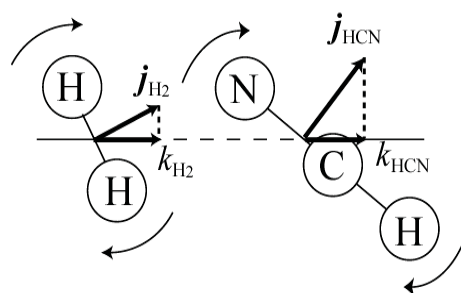
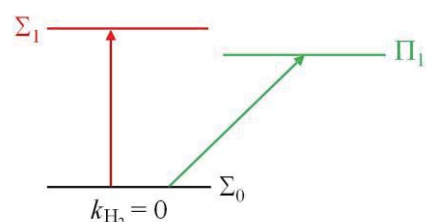
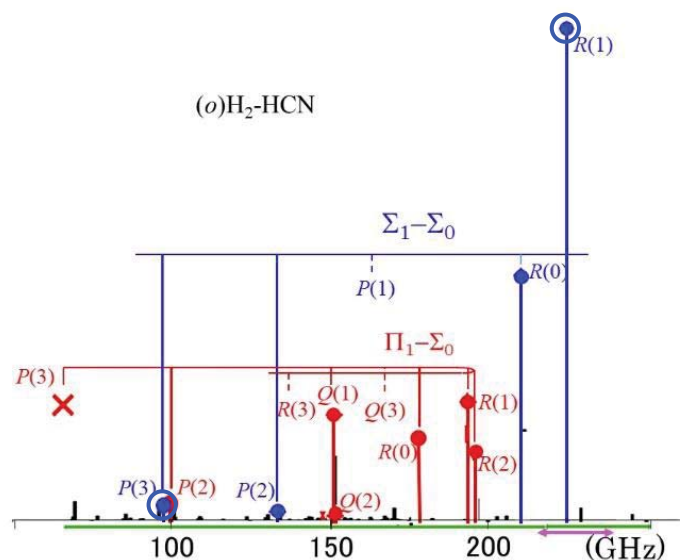
(Kyushu University) ○Kensuke HARADA and Keiichi TANAKA

The *ortho*- and *para*-H₂-HCN complexes have different structures, H₂ is attached to the nitrogen and hydrogen end of HCN, respectively, for (*o*)- and (*p*)-H₂ complexes^[1, 2]. We have measured the $j=1-0$ internal rotation band of (o)H₂-HCN, where j is the quantum number for the HCN internal rotation. We assigned most of intense lines to the Σ_1 - Σ_0 and Π_1 - Σ_0 bands using the double resonance of the internal rotation transitions and the ground state rotational transitions, although only two lines, R(0) and P(2), were assigned to the Σ_1 - Σ_0 band^[3]. In the present study, we have extended measurement and assigned R(1) and P(3) lines of the Σ_1 - Σ_0 band, from which we have determined the rotational constant of the Σ_1 state.

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

我々は、H₂-HCNの回転スペクトル[1, 2]を報告後、(o)H₂-HCN錯体のHCN内部回転遷移の帰属を進めてきた。

内部回転励起状態での純回転遷移および、純回転-内部回転遷移の二重共鳴効果の観測を行い、 Σ_1 - Σ_0 バンドのP(2), R(0)および Π_1 - Σ_0 バンドのP(2), Q(1), Q(2), R(0), R(1), R(2)遷移を帰属した[3]。 Σ_1 状態は、 $J=1$ 準位の位置のみがわかっており、回転定数は、決定できていなかった。本研究では、光源がなくこれまで未観測であった周波数領域を観測し、新たに、 Σ_1 - Σ_0 バンドのP(3)とR(1)を帰属し、 Σ_1 状態の回転定数を決定

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

したので報告する。

[実験] HCN, H₂, Ne (0.5, 25, 75%) の混合ガスをパルスノズルより真空槽内に噴射し H₂-HCN 錯体を生成した。回転温度は 3K 程である。ミリ波を White-型多重反射セルに入射し、超音速ジェット中を 10 往復させ観測した。岡山大、静岡大より光源を借りて、これまで未観測であった 218.5-231.5 GHz の領域を観測し、光源が弱く感度良い観測が行われていなかった 231.5-240 GHz 領域を再測定した。図 3 に紫矢印で今回観測した領域を示す。これを含めて、これまで 68-251 GHz の範囲（緑線の範囲）が連続に観測されている。

[結果と解析]

今回新たに掃引した領域のうち 226.1 GHz に非常に強い遷移が観測された（図 4）。これまでの観測でもっとも強い $\Sigma_1-\Sigma_0$ R(0) 遷移のさらに 2 倍の強度で観測された。この遷移を $\Sigma_1-\Sigma_0$ R(1) と仮定すると、基底状態の $J=2-1$ と $3-2$ 回転遷移の周波数より $\Sigma_1-\Sigma_0$ P(3) 遷移は 98.7 GHz に観測されるはずである。98.7 GHz にコンビネーションディファレンスが 200kHz 以内で一致する遷移が観測されたことにより $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの P(3) と R(1) の帰属が確定した(図 3、青 2 重丸)。

$\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの P(2) と R(0) より Σ_1 の $J=1$ 状態の位置が定まり、 $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの P(3) と R(1) より Σ_1 の $J=2$ 状態の位置が定まるので、 Σ_1 状態の回転定数が決定できる。

帰属されたすべての遷移周波数を最小自乗法解析し、表 1 の分子定数を決定した。解析には I -型 2 重項分裂を含む通常の回転のハミルトニアンを用い、 $\Sigma_1-\Pi_1$ 状態間のコリオリ相互作用は解析に含めていない。

Σ_1 状態の回転定数は、 Π_1 状態の回転定数より 14 % 小さい。これは重心間を結ぶクラスター軸を含む面内で HCN が回転しているか、クラスター軸の回りを HCN がプロペラのように回転しているかによる重心間距離の違いを表していると考えられる。現在、 Σ_1 状態の遠心力歪定数の決定のため、 $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの R(2) 遷移の探索を進めている。

[謝辞] 岡山大より Gunn 発信器、静岡大より Klystron をお借りした。ご厚意に深く感謝する。

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

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

[3]原田・田中, 分子分光研究会, L03 (2019).

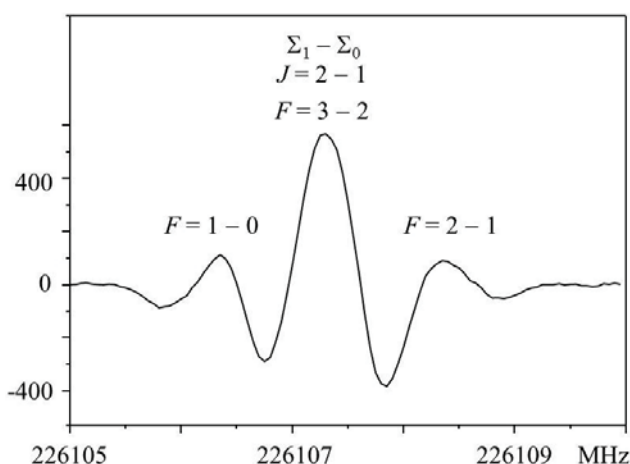


図 4. $\Sigma_1-\Sigma_0$ バンドの R(1) 遷移

表 1.

(0)H ₂ -HCN の分子定数		
$E_{\Sigma 1}$	190813.96(11)	MHz
$B_{\Sigma 1}$	10402.952(25)	MHz
$E_{\Pi 1}$	165582.164(78)	MHz
$B_{\Pi 1}$	12105.017(28)	MHz
$D_{\Pi 1}$	37.6678(21)	MHz
q	980.215(87)	MHz
q_J	-373.312(23)	MHz
$\sigma = 132$ kHz		

メタン $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの赤外赤外二重共鳴分光

(産総研^a, 慶大理工^b) ○佐々田博之^{a, b}・大久保章^a・稲場肇^a・奥田祥子^b

IR-IR double resonance of the $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ band of methane

(AIST^a, Keio Univ.^b) Hiroyuki Sasada^{a, b}, Sho Okubo^a, Hajime Inaba^a, Shoko Okuda^b
sasada@phys.keio.ac.jp

Abstract: We have carried out infrared-infrared double resonance spectroscopy of the $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ band of methane. The ν_3 band transitions are pumped using a 90.5-THz difference-frequency-generation (DFG) source frequency-controlled with an optical frequency comb, and ten tetrahedral components of the Q(1) to Q(4) transitions from the pumped levels are observed using another 88.4-THz DFG source with a sub-Doppler resolution. The transition frequencies are determined with an uncertainty of a few tens kilo-hertz using the OFC.

メタンの ν_3 振動モードは点群 T_d の F_2 対称種に属し、基本バンドは赤外活性で、サブドッ
プラー分解能分光と光周波数コム (OFC) により約 90 THz の遷移周波数が数 kHz の不確かさで
測定されている^{1,2}。一方、 $\nu_3 = 2$ 振動励起状態は E , F_2 , A_1 対称種に属する状態に分裂し、
 E , A_1 状態は振動基底状態から電気双極子遷移が禁止されている。このため、 $\nu_3 = 1$ 振動励
起状態を経由した赤外赤外二重共鳴分光が行われたが、光源がパルスレーザーだったため分
解能は 4.5 GHz と低かった^{3,4}。

本研究では狭線幅の CW 光源を用いてメタンの $2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの赤外赤外二重共鳴分光
を行い、10 本の遷移周波数を数 10 kHz の不確かさで決定した。図 1 は実験装置を示す。波
長 $1.5\ \mu\text{m}$ の外部共振器型半導体レーザー (ECLD) と波長 $1.06\ \mu\text{m}$ の Nd:YAG レーザーからの
光は周期反転リチウムナイオベート (PPLN) 内の差周波発生で 90.5 THz の中赤外光に変換さ

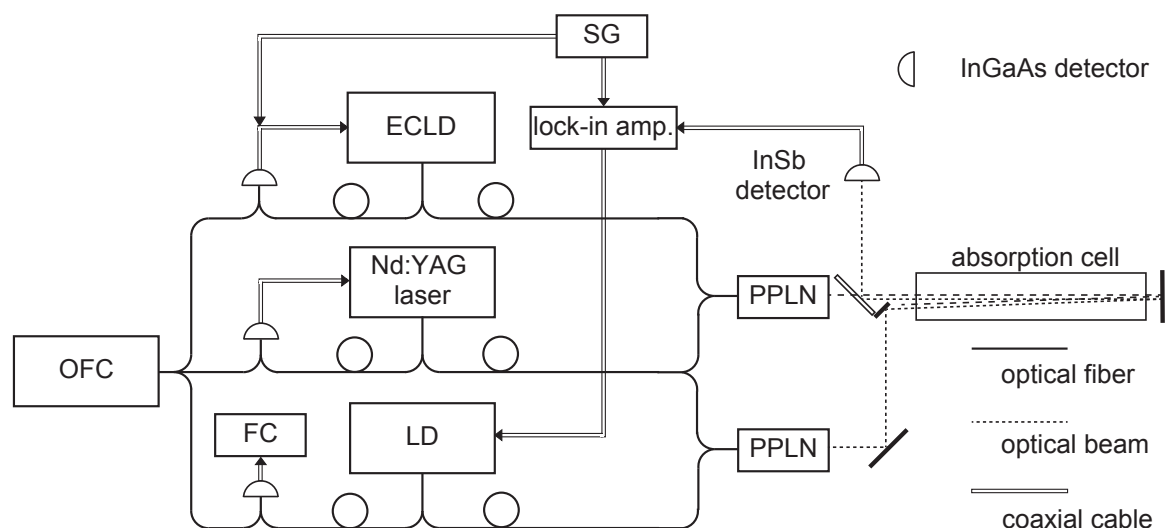
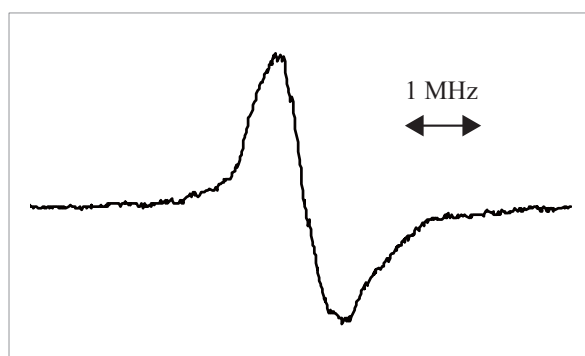


図 1. 実験装置図。ECLD: 外部共振器半導体レーザー、LD: 狭線幅半導体レーザー、PPLN: 周期反転リチウムナイオベート、OFC: 光周波数コム、FC: 周波数カウンター、SG: 信号発生器

れ ν_3 バンド遷移を励起する。一方、狭線幅半導体レーザー(LD)とNd:YAGレーザーからの光は2台目のPPLN内で88.4 THzの中赤外光となり、 ν_3 バンドの励起準位から $2\nu_3 A_1$ 状態への遷移をプローブする。ECLDとNd:YAGレーザーの発振周波数はそれぞれ繰り返し周波数が約100 MHzのOFCの最近接モードに位相同期して ν_3 バンド遷移の中心周波数¹に同調している。信号発生器(SG)からの3.1 kHzの正弦波でECLDの周波数を振幅300 kHzで周波数変調し、セルを透過したプローブ光をInSb検出器で検出しlock-in amp.で位相敏感検波している。



吸収セルは長さ50 cm、メタンの圧力は1.3 Paで、励起光とプローブ光はセル中で対向して重なっている。図2は $2\nu_3 A_1 - \nu_3 Q(3)F_1$ 遷移のスペクトルを示す。分散形のスペクトルの幅はpeak to peakで0.87 MHzである。この出力をLDの電源に

図2. 観測された $2\nu_3 A_1 - \nu_3 Q(3)F_1$ 遷移の赤外赤外二重共鳴スペクトル

フィードバックしてプローブ光周波数を遷移周波数に安定化し、その時のLDとOFCの最近接モードとのビート周波数をラジオ波周波数カウンター(FC)で測定する。ECLD, Nd:YAGレーザー、LDの波長は波長計で約30 MHzの不確かさで測定し、OFCのモードの次数差を決定する。

$2\nu_3 A_1 - \nu_3$ バンドの $Q(1)$ から $Q(4)$ のテトラヘドラル分裂した10本の遷移を全て観測し、遷移周波数を数10 kHzの不確かさで決定した。表1はその一部を示す。これらの遷移周波

表1 測定結果

励起遷移	励起遷移周波数 ¹ / MHz	プローブ遷移	プローブ遷移周波数 / MHz
$\nu_3 Q(3)F_2$	90 488 114.363 3	$2\nu_3 A_1 - \nu_3 Q(3)F_1$	88 460 336.07
$\nu_3 Q(4)A_1$	90 468 721.185 7	$2\nu_3 A_1 - \nu_3 Q(4)A_2$	88 507 067.09

数から $\nu_3 = 2 A_1$ 状態の分子定数を決定した。この状態の回転定数 B' が振動基底状態の B'' より大きいことは文献4で既に指摘されていたが、このことが確認された。テトラヘドラル構造が分離して観測されたため、遠心力歪みのテンソル項の符号が振動基底状態と逆であることがはじめて明らかになった。

赤外赤外二重共鳴分光法はサブドップラー分解能が容易に得られる。本研究は、これに光周波数コムを組み合わせれば、一光子遷移で観測できない高振動励起状態の精密分光が可能であることをはじめて示した。

参考文献

- 1) S. Okubo, H. Nakayama, K. Iwakuni, H. Inaba, and H. Sasada, Opt. Express, **19**, 23878 (2011).
- 2) M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, and H. Sasada, J. Opt. Soc. Am. B, **30**, 1027 (2013).
- 3) A. de Martino, R. Frey, and F. Pradere, Chem. Phys. Lett., **95**, 200 (1983).
- 4) A. de Martino, R. Frey, and F. Pradere, Chem. Phys. Lett., **100**, 329 (1983).

ジメチルホスフィンの純回転遷移の観測

(上智大学^a, 東京理科大学^b) ○小山貴裕^{a,b}・川嶋良章^a・久世信彦^a

Observation of the pure rotational spectra of dimethylphosphine

(Sophia Univ.^a, Tokyo Univ. of Science^b) Takahiro Oyama^{a,b}, Yoshiyuki Kawashima^a,
and Nobuhiko Kuze^a

Rotational spectra of dimethylphosphine and its ^{13}C isotopomers have been observed using a Fourier transform microwave spectrometer. The species were produced in a supersonic jet by discharging trimethylphosphine diluted in Ar. The observed lines in the ground vibrational state are split into three, EA (AE), EE and AA, by the internal rotation of the methyl groups. The molecular constants including the centrifugal distortion constants have been precisely determined. Assignment of an unidentified line in the circumstellar envelope IRC+10216 is carried out using the determined molecular constants.

【序】リンは生物にとって必須の元素であり、例えば細胞膜を構成するリン脂質や、遺伝情報を担うデオキシリボ核酸などに利用されている。ところがその宇宙における存在度は、同族元素である窒素と比べて 1/300 しかない。生物が何故このような微量元素を構成要素として選択したのかは、宇宙生物学の謎の一つである。その存在度の低さおよび難揮発な性質から、星間空間で観測されたリンを含む化学種は、PN、PO、CP、 C_2P 、HCP、 PH_3 および NCCP の 7 種だけであり、原子数が 5 以上の大きな分子は検出されていない。アルマに代表される大型電波望遠鏡の発展に伴い、これまで検出できなかったリンを含む極微量な化学種の検出も今後可能になると予想される。しかし、リンを含む化学種の電波天文観測に必要な高精度な分光学的データは現状では十分ではない。

ジメチルホスフィン $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (以下 DMP) は、リンを含む比較的単純な化学種である(図 1)。その前駆体であるホスフィンが星間空間で検出されていることから、星間空間に DMP が存在する可能性は十分にあると考えられる。これまでにその回転定数[1]およびメチル基の内部回転障壁の値[2]が報告されている。しかし、遠心力歪み定数などは決定されておらず、天文観測に必要な高精度な遷移周波数の予想はこれまで不可能だった。そこで本研究では、将来的な電波天文観測のために、DMP およびその ^{13}C 一置換体の純回転遷移の観測を行い、その分子定数の高精度決定を行った。

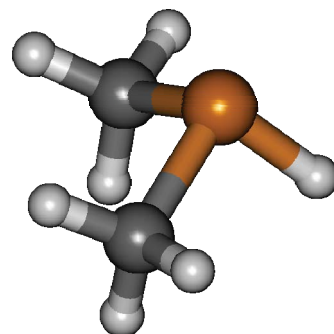


図 1. ジメチルホスフィン

【実験】実験に先立ち、上智大学に設置されている超音速ジェットと組み合わせたフーリエ変換マイクロ波分光器に、自作の高電圧パルス放電装置およびパルス放電ノズル(PDN)を導入した。図 2 に今回作成した PDN の模式図を示す。放電部はステンレス製の電極、テフロン製の電極フォルダおよび電極の間の絶縁体で構成される。パルスバルブが開いてから 500 μs 後に、電極間に 2 kV の電圧をかけることで、超音速ジェット中に DMP を生成した。また、ラジカルの観測にも対応できるように、実験装置の外周に東西、南北、上下方向に銅製のコイルを設置し、地磁気を打ち消す方向に磁場を発生させた。その際、コイルに流す電流値は C_4H のラインを用いて最適化した。試料ガスには、トリメチルホスフィンおよびアセチレンをアルゴンで 0.3% まで希釈したものを用いた。

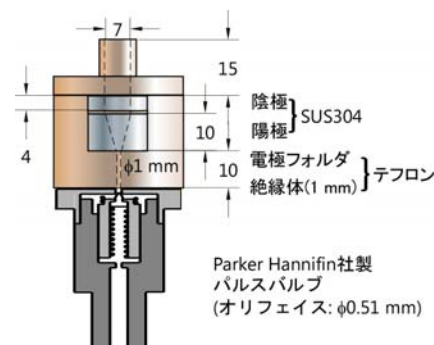


図 2. 作成した放電ノズル

【結果・考察】 先行研究で報告されている分子定数[1]を元に、5–26 GHz の範囲で観測を行った。得られた DMP のスペクトルを図 3 に示す。各遷移はメチル基の内部回転によって AE (EA)、EE、AA の三つに分裂し、さらにそれぞれがドップラーで二本に分裂したラインとして観測された。*b* 型および *c* 型遷移について、DMP で 32 本、¹³C 一置換体で 6 本測定した。得られた測定周波数を XIAM[3]で解析した。DMP の分子定数を表 1 に示す。ここで表中の δ と ε は、メチル基の内部回転軸に関して、*a* 軸に対する角度およびその *ab* 平面への射影成分と *b* 軸との角度を表す。今回、回転定数の精度が文献値[1]に比べて 3 桁向上し(表 2)、

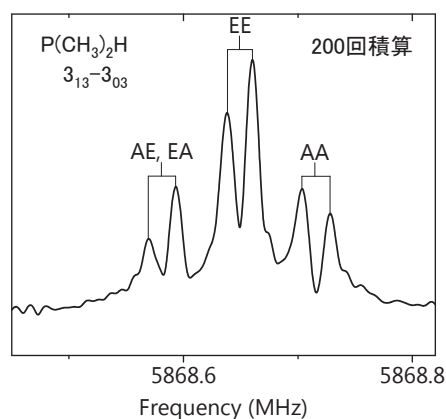


図 3. P(CH₃)₂H のスペクトル

遠心力歪み定数も決定できた。なお、文献 1 では 25.8 GHz のラインを 2₂₀–2₁₁ と帰属していたが、本解析では 3₂₁–3₁₂ と帰属した。また、報告されている幾つかの遷移周波数の値に明らかな間違いがあった。メチル基の内部回転障壁 V_3 (cm⁻¹) の大きさを類似分子であるトリメチルホスフィン P(CH₃)₃[4]およびモノメチルホスフィン P(CH₃)H₂[5]と比較すると、P(CH₃)₃ (802–1120) > P(CH₃)₂H (804.81) > P(CH₃)H₂ (685.2) となった。これはメチル基の数が増えると共に立体障害が増大したためと考えられる。また、中心元素を窒素に置き換えたジメチルアミンについて、アミノ基の水素の反転によるラインの分裂が報告されているが[6]、DMP では見られなかった。これは窒素とリン原子の化学的性質の違いを反映しているものと考えられる。

決定された分子定数を元に星間空間で報告されている未帰属ラインに DMP のラインが無いか調査を行った。その結果、Ziurys らが星周雲 IRC+10216 で報告した未同定ライン U112035[7]が DMP の 10₀₁₀–9₁₉ 遷移の予想周波数 112035.4 MHz と測定の誤差範囲内で一致した。ただし、分子の同定には最低 3 本のラインの一致が必要である。このラインの近くには同程度の強度で 10₁₁₀–9₀₉ 遷移 (112431.7 MHz) および 10₁₉–9₂₈ 遷移 (116553.5 MHz) が現れるはずであるが、残念

ながらこの周波数領域でのラインサーベイは行われていない。発表当日は、同じサンプルから副次的に生成した他のリンを含む化学種の解析結果についても報告する予定である。

参考文献 [1] Nelson, *J. Chem. Phys.* **39**, 2382 (1963). [2] Durig *et al.*, *J. Chem. Phys.* **67**, 2216 (1977). [3] Hartwig & Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 923 (1996). [4] Chatterjee *et al.*, *J. Mol. Struct.* **265**, 25 (1992). [5] Kojima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **35**, 2139 (1961). [6] Wollrab & Laurie, *J. Chem. Phys.* **48**, 5058 (1968). [7] Ziurys *et al.*, *ApJL* **445**, L47.

表 1 決定されたジメチルホスフィンの分子定数

	P(CH ₃) ₂ H	P(¹³ CH ₃)(CH ₃)H
A_0 /MHz	16071.85495(46)	15903.73356(86)
B_0 /MHz	7018.91177(85)	6830.70904(71)
C_0 /MHz	5402.90932(87)	5272.20788(45)
Δ_J /MHz	0.0069431(90)	0.009027(74)
Δ_{JK} /MHz	–0.030882(33)	–0.02184(30)
Δ_K /MHz	0.113290(28)	0.113290 ^b
δ_J /MHz	0.0023525(11)	0.00235251 ^b
δ_K /MHz	0.004285(23)	0.004285 ^b
Φ_J /Hz	0.224(92)	0.224 ^b
Φ_{JK} /Hz	1.62(46)	1.62 ^b
V_3 /cm ⁻¹	803.58(23)	803.60(21)
F_0 /MHz	158.9 ^a	158.9 ^a
δ /°	38.872(58)	38.872 ^b
	141.128(58)	141.128 ^b
ε /°	180(26)	180 ^b
N (<i>b</i> -type)	21	6
N (<i>c</i> -type)	11	0
σ /kHz	3.3	2.2

^a Ref. [1]. ^b Fixed.

表 2 分子定数の文献値との比較

	Present work	Previous works
A_0 /MHz	16071.85495(46)	16071.87 ^a
B_0 /MHz	7018.91177(85)	7018.19 ^a
C_0 /MHz	5402.90932(87)	5403.61 ^a
V_3 /cm ⁻¹	803.58(23)	811.2(32) ^b

^a Ref. [1]. ^b Ref. [2].

NO₃ ラジカルの Difference bands の赤外レーザー分光 Infrared laser spectroscopy of difference bands of the NO₃ radical

(岡山大) 川口 建太郎, 唐 健
(Okayama Univ.) K. Kawaguchi, J. Tang

Three difference bands of NO₃, ($v_1v_2v_3v_4$)=(2000)-(0001), (1000)-(0001) and (0010)-(0001) band, have been observed in the 1643, 685, and 690 cm⁻¹ regions, respectively, with an infrared diode laser spectrometer. These bands are thought to be observed by intensity borrowing from the electronic transition $B^2E'-X^2A_2'$ through vibronic interaction. The molecular constants of the $v_1=2$ and $v_3=1$ states have been determined. The v_1-v_4 band was observed weakly compared with the v_3-v_4 band, and the analysis is in progress.

【序】NO₃ ラジカルの基底状態 ($^2A_2'$) 振動構造には E' 電子励起状態からの振電相互作用

$$V' = h_3(q_{e+}Q_{3-} + q_{e-}Q_{3+}) + h_4(q_{e+}Q_{4-} + q_{e-}Q_{4+})$$

の効果が現れ、 v_3 , v_4 振動数が通常より低くなり、また、 v_3 振動の強度を打ち消しこれまで v_3 基音は観測されていない。しかしながら図 1 に示すような $v_4=1$ からの Difference bands の強度は $v_4=1, v_3=1$ 状態が E' 電子状態の性質を持つので電子遷移モーメントにより、通常の difference bands より強くなることが期待される。本研究では、これまでの高分解分光では観測されていない $v_3=1$ 状態の分子定数を得る目的で赤外ダイオードを用い 3 つの difference bands を測定したので報告する。なお福島・石渡[1]は 4 波混合により $v_1=1$ で 1 つ、 $v_3=1$ 状態で 2 つの準位を観測している。ただ、その論文の著者は $v_3=1$ とは帰属していないので、最近の光電子分光法では Babin 等[2]は初めて $v_3=1$ を観測したと主張している。なお $v_3=1$ の代わりの候補 $v_4=3$ 帰属については本研究で予想スペクトルを計算し、観測データと比較したが説明はできなかった。

【実験】赤外ダイオードレーザーは Laser Analytics 社の液体窒素温度以下で動作する旧式のシステムを用いた。長光路吸収セルは長さ 1 m, 60 mm Φ のガラス管で、N₂O₅ ガス導入部付近 40 cm に渡ってヒーターを巻き、140°C に加熱することにより NO₃ ラジカルを生成した。FT 分光ではマイクロ波放電で生成した F 原子と HNO₃ の反応により生成してきたが、それに比べて約半分の NO₃ が生成していることを、1927 cm⁻¹ バンドで確認した。NO₃ は連続排気条件でのみ観測されたので、熱分解で同時に生成する NO₂ と区別するために、封じきった状態でもスペクトルを測定した。

【観測スペクトルと解析】

I. (2000)-(0001) バンド

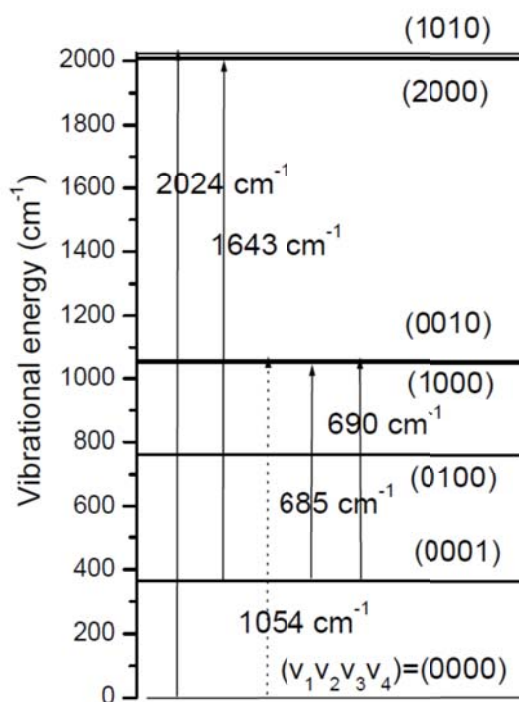


図 1 NO₃ の振動エネルギー準位

以前の(1010) E' -(0000) A' バンド(2024 cm^{-1})の解析で、 $\Delta K=2$ 型の振動回転相互作用が認められ、相互作用する相手(2000) A' 状態の分子定数が次のように決定された[3]。

$$E(2000)=2008.768(23), B=0.454518(56) \text{ cm}^{-1},$$

ここで回転定数 C は慣性欠損 $0.206 \text{ amu}\text{\AA}^2$ よりの計算値に固定していた。本実験では(2000)-(0001)バンド $1630\text{--}1661 \text{ cm}^{-1}$ を掃引したところ、多くの強い NO_2 v_3 バンドのスペクトル線の中に、連続排気条件でのみ観測されるスペクトル線が検出できた。これらを過去の FT データと比較したところ約 1 % の吸収強度で測定されていた。(2000)と(1010)間の相互作用を含んだエネルギー行列を用いて、(1010)-(0000)バンド 444 本、(2000)-(0001)104 本の同時解析により $E(2000)=2009.1225(13)$, $B=0.453970(28)$, $C=0.2256027(82) \text{ cm}^{-1}$ と決定された。慣性欠損は 0.455 で理論値 0.206 より大きいのは他の状態との混合によると思われる。また相互作用定数 ξ は $-0.002497(24) \text{ cm}^{-1}$ で以前の値 $0.002528(19)$ と一致している。

II. (1000)-(0001) バンドと(0010)-(0001)バンド

領域 $666\text{--}708 \text{ cm}^{-1}$ の間の 1 2 のモードで、データが取得できたが、 NO_2 v_2 バンドの強いスペクトル線に妨害されていた。 NO_2 が比較的少ない領域のスペクトルを図 2 に示す。ここで、 NO_2 のスペクトル線は HITRAN データおよび封じ切った状態でのスペクトルとの比較により除去している。解析には上記と同じ $\Delta k=2$ 型の振動回転相互作用を含めたエネルギー行列を用いた。その相互作用定数 ξ は振動座標 Q_1 の行列要素、波動関数の混合を考慮して -0.0028 cm^{-1} を初期値とした。(1000)-(0001)バンドではスピン分裂が $v_4=1$ 状態のスピン・軌道相互作用定数 a_{eff} の効果が主となるので、各スペクトル線のスピン分裂はほぼ正確に予測できる。また福島・石渡の測定[1]によりバンドオリジンが $1051.26 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ と報告されていて、回転定数を(2000)状態の値から見積ると遷移周波数をかなり正確に予想でき、それを図 2 に示す。仮定した回転定数の誤差、バンドオリジンの誤差を考慮しても、観測されている強いスペクトル線は説明できないので、弱い線の中から帰属を進めている。強い線は $v_3\text{--}v_4$ に帰属され、バンドオリジン $1054.3060(21) \text{ cm}^{-1}$ コリオリ結合定数 $0.029447(71) \text{ cm}^{-1}$ など決定され、図 2 にそれら分子定数を用いた計算スペクトルも示す。福島・石渡により観測された 2 本のうちのひとつ 1055.31 cm^{-1} は $N=2, K=2, J=1.5$ への遷移として説明できたが、もうひとつに相当する準位は見出されなかった。

【謝辞】 レーザー分光計を譲っていただき、また $v_3\text{--}v_4$ バンド測定について議論いただいた田中桂一博士、原田賢介博士、 N_2O_5 合成のためにオゾナイザーを使用させていただいた福島勝博士、ダイオードレーザー素子を貸していただいた金森英人博士に感謝致します。

- [1] 福島、石渡, 分子分光研究会 (2018, つくば)
- [2] Babin et al. J. Chem. Phys. Letters, 11 (2020) 395.
- [3] Kawaguchi et al. J. Mol. Spectrsc. 344 (2018) 6.

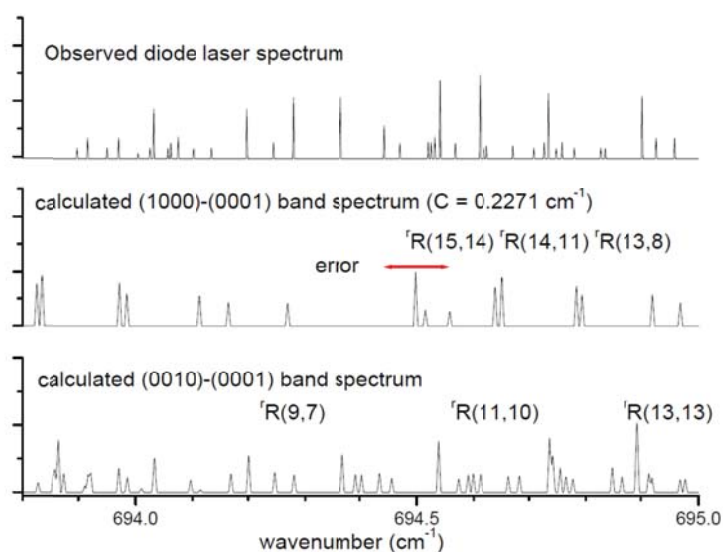


図 2.ダイオードレーザーにより観測されたスペクトルと計算スペクトルの比較

NO₃ の分散ケイ光分光 - 面外振動準位の観測 -Dispersed fluorescence spectroscopy of NO₃ - out-of-plane vibrational levels -

福島 勝

広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

We have observed laser induced fluorescence (LIF) of the NO₃ $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A'_2$ system under jet cooled condition, and measured dispersed fluorescence (DF) spectra from single vibronic levels of the $\tilde{B}^2E'$ state. The vibrational structure of the DF spectra obtained by the excitation of the 0+770 cm⁻¹ band shows some fluorescence bands terminated to the out-of-plane vibrational levels, a_2'' and e'' , e.g. the fluorescence band to the e'' level of $\nu_2 + \nu_4$. The present observation indicates that the vibronic level at 770 cm⁻¹ above the vibrationless level of the $\tilde{B}^2E'$ state has any contribution of the ν_2 and ν_4 modes and/or that the $\tilde{B}^2E'$ fluorescent state has any out-of-plane geometry. It is also indicated that the out-of-plane vibrational levels are important to analyze the vibrational structure. The observed intensity distribution of the spectra indirectly shows that the level closely lying the ν_1 fundamental at 1053 cm⁻¹ has contribution of $3\nu_4$ ($l = \pm 3$), but not ν_3 .

【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 $\tilde{X}^2A'_2$ システムの振動構造の解明を進めている。最近、Neumark の研究グループは Slow photoelectron velocity-map imaging 法を用いて、極低温 NO₃⁻ の高分解能負イオン光電子スペクトルを発表した [1]。そこでは、従来、ケイ光スペクトルから ν_1 (a_1') 基音バンドに帰属されていた ~ 1000 cm⁻¹ 領域にある振動準位が、この光電子スペクトルからは ν_3 (e') と帰属される、とされている [1]。我々は、この ν_1 基音領域に近接した2つの準位があることを発見し [2]、我々や Hirota [3] は、観測されたバンド強度や ν_1 バンドの同位体シフトなどに基づいて、この新たに見出された準位を $l = \pm 3$ をもつ $3\nu_4$ (a_1') と帰属している。Neumark グループの実験では、NO₃ の各振動準位のイオン化閾値に近いエネルギーを用いて NO₃⁻ をイオン化（電子脱離、photo-detachment）させ、発生する光電子の運動エネルギー（つまり、電子脱離の際の過剰エネルギー）の空間分布を測定し、各振動準位に関して、光電子強度（つまり、空間分布の積分）と光電子の運動エネルギーとの依存性を議論している。Neumark らの帰属の根拠は、 ν_1 バンドに関するこの依存性が ν_4 (e') 基音バンドの依存性に近い、つまり、 ν_1 バンドの依存性が e' バンドの依存性と一致する、という実験結果である。しかし、この Neumark グループの実験結果は、我々らの $3\nu_4$ (a_1') との帰属とも矛盾しない。なぜならば、 $3\nu_4$ (a_1') 準位は a_1' であるが、 ν_1 基音や $2\nu_4$ (a_1') 倍音などとは異なり、 $l = \pm 3$ をもつからである。（²Π 直線分子の変角振動の基音準位 ²Σ⁽⁺⁾ が Σ 準位であるにもかかわらず、 $\Lambda = 1$ をもつ ²Π 分子であるために、²Σ 分子に比べてかなり大きなスピン分裂をもつことに類似している。）我々の帰属では $3\nu_4$ 準位の a_1' と a_2' の分裂幅が 160 cm⁻¹ と、

かなり大きい、これも振電相互作用により完全に相殺されない $l = \pm 3$ によるものとしており、Neumark グループの結果は、この我々の解釈とも矛盾しない。

本実験では、 $\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ システムの振電準位からのケイ光分散 (DF) スペクトルを測定し、その振動構造から $\nu_1(a_1')$ 基音バンド付近の帰属を検討した。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [2]。

【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、LIF 励起スペクトルでも同様である。 $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ に関して、それぞれ、4 個、5 個 の振電準位からのケイ光分散スペクトルを測定した。これらのうち、 $0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド ($\tilde{B} - \tilde{X}$ 遷移の 0_0^0 バンドから $+770 \text{ cm}^{-1}$ にあるバンドの意) を励起して得られた DF スペクトルは、面外振動準位に帰属される遷移 (a_2'' や e'' バンド) が観測されている点で、特徴的である。このスペクトルには、 0_0^0 バンドを励起して得られた DF スペクトルの振動構造が、 $2\nu_4$ バンド付近を原点として現れており、その中には ν_4 基音も含まれているが、この $2\nu_4 + \nu_4$ とも言うべきバンドは、 0_0^0 バンドのスペクトル中に帰属されている3つの $3\nu_4(a_1')$ 、 (a_2') および (e') 準位とは異なるエネルギーにある。 $2\nu_4$ 準位は ν_2 基音と近接しており、この $2\nu_4 + \nu_4$ とも言うべきバンドは、 $\nu_2 + \nu_4$ の e'' 結合音と帰属できる。この e'' バンド以外にも $\nu_1(a_1')$ 基音に対応して $\nu_1 + \nu_2$ 結合音の a_2'' バンドなどの面外振動準位が観測された。特に、他のスペクトルではほとんど観測されていない $\nu_2 + 3\nu_4(a_2')$ の a_1'' バンドが強く観測されているのには注目される。

$0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンドからの DF スペクトルでは、 ν_4 のプログレッションは、(全てでは無いが) 比較的強く観測されているものの、上記の a_1'' バンドを除き、 ν_2 基音との結合音は比較的弱く、ほとんど観測されていない。この DF スペクトルには、我々が ν_3 基音に帰属している 1500 cm^{-1} にある振動準位と ν_2 基音準位との結合音 $\nu_2 + \nu_3$ が比較的強く観測されており、その強度は ν_3 基音バンドより強いほどである。仮に、この 1500 cm^{-1} の振動準位が $\nu_3 + \nu_4$ の場合、この ν_4 結合音のみが特異的に強い強度をもつことになり、他の ν_4 結合音とは傾向が全く異なってしまう。したがって、間接的ではあるが、この DF スペクトルの振動構造は、 1500 cm^{-1} の準位が ν_3 であることを示唆していると考えられる。

この $0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド励起で得られたスペクトルの振動構造から、 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 吸収スペクトルのブロードな $0+770 \text{ cm}^{-1}$ 領域は、 $\tilde{B}$ 状態の $2\nu_4$ 倍音と ν_2 基音が相互作用した準位 (スペクトル領域) と帰属される。 $\tilde{X}^2A_2'$ 状態の $2\nu_4$ と ν_2 は 760 cm^{-1} 付近にあり、振動エネルギーの観点からは妥当であると思われる。さらに、ケイ光スペクトルに面外振動モードが観測されたことから、 $\tilde{B}$ 状態の非平面構造が予想される。

$0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド以外のスペクトルのうち、 $0+1637 \text{ cm}^{-1}$ バンド励起のスペクトルは、 $0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド励起のスペクトルと似た振動構造をもっている。このため、 $\tilde{B}$ 状態の 1637 cm^{-1} 領域は、 ν_1 と $2\nu_4$ 、および、 ν_1 と ν_2 との結合準位が相互作用した領域と考えられる。ただ、この高いエネルギー領域は、ケイ光の量子収率が低下している領域なので、詳細な振動構造は考察不可能である。この他、 $\tilde{B}$ 状態の 948 と 1440 cm^{-1} 領域を、それぞれ、 ν_1 と $\nu_1 + \nu_4$ 領域と帰属可能なケイ光スペクトルが測定されている。

[1] M. C. Babin, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 395 (2020).

[2] M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th ISMS, paper WJ03.

[3] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 310, 99 (2015).

屈曲 3 原子分子の振動波動関数 - 2D 調和振動による展開 -

Vibrational wavefunctions of bent molecules

- expansion using the 2D harmonic oscillator functions -

福 島 勝

広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

It is well known that the wavefunction of the isotropic two dimensional (2D) harmonic oscillator is expressed using Gauss function, $e^{-(\beta r)^2/2}$, and associated Laguerre polynomials, $L_n^k(x)$; $\phi_{v,l}(r) = N_{v,l} \beta^{l/2} (\beta r)^{|l|} L_{v-|l|}^{|l|}((\beta r)^2) e^{-(\beta r)^2/2} e^{-il\varphi}$, where $N_{v,l}$ and r are normalization constant and the radial coordinate, respectively, and $\beta = \sqrt{\mu\omega/(h/2\pi)}$, where μ and h are reduced mass and Plank constant and where $\omega = \sqrt{k/\mu}$ is normalized frequency calculated from force constant, k . In this study, we have calculated vibrational wavefunction of bent tri-atomic molecules adopting expansion procedure using the wavefunctions of the 2D harmonic oscillator, $\psi_v(r) = \sum c_i \phi_{v,i}(r)$. The radial potential function for the bending mode of the bent molecules are assumed as $V(r) = k_2 r^2 + k_4 r^4$, where k_2 and k_4 are force constants for the quadratic and quartic terms, respectively, of the radial r coordinate.

【序】現時点において、直線分子と屈曲分子の変角振動モードを統一的に解析する手法は無い。分子の回転では、直線分子は、偏長 (prolate) 対称コマ分子として分類できるが、直線分子では分子軸 (a 軸) 回りの慣性モーメントが 0 なので、 $Ka > 0$ の回転構造が無限大に追いやられ、 $Ka = 0$ のみをもつ構造になると解釈できる。擬偏長 (near-prolate) 対称コマ分子は屈曲分子なので、分子の回転の観点からは、直線分子と屈曲分子は相関が取れている、と言える。一方、変角振動モードは、直線分子では縮重モードであるのに対して、屈曲分子では非縮重モードという大きな違いがある。屈曲分子の変角運動が直線構造を含まない場合には、1次元振動運動として問題無いが、含むようになると支障をきたす。様々な見方があると思うが、その1つは直線構造の瞬間だけ $Ka > 0$ 構造が発散してしまう、という支障である。逆に、直線分子の変角運動は2つの独立な直交座標の非縮重振動として2つの量子数 (n_x, n_y) で表すことができるが、 a 軸からの動径方向 (r) への変位と a 軸回りの振動角運動量による極座標表現 (n, l) も可能である。さらに、Cohen-Tannoudjiらの教科書 [1] では右回りと左回りの振動角運動量 (n_R, n_L) を用いた表現も示されている。Herzberg は、縮重ポテンシャル $V(r)$ を $V^+ - V^- = \alpha r^2 + \beta r^4$ の相互作用で分裂させ、その影響 (Renner-Teller 相互作用) を議論している [2]。本研究では、この分裂で生じた下部の歪んだ (最安定構造が非直線構造、の意) ポテンシャルを屈曲分子と想定し、その振動波動関数を直線分子の変角モードの基底関数である等方2次元調和振動 (2D-HO) の波動関数で展開することを試みた。この展開は、あからさまな報告は無いものの、既に試みられていて、新規性は無いと思われるが、本研究では、これまでに無かった (と思われる) (n_R, n_L) 表現で動径方向の2次と4次の 2DHO による行列要素を計算した点で

新規性があると感じている。上記の相互作用により歪んだ屈曲分子の変角ポテンシャルは調和振動では無いが、結果をみると一般の調和項と非調和項として解釈可能である。

【実験】 計算は windows10 上の ubuntu 環境内で行い、固有値問題には文献 [3] を利用した。計算は、換算質量 $\mu = 1$ 、 $\hbar = 1$ など規格条件化で行った。

【結果と考察】 まず、1次元問題、つまり、4次項を含むポテンシャルを調和振動の波動関数 $|n\rangle$ での展開を試みた。よく知られているように、行列要素 $\langle n+2|x^4|n\rangle$ などは、調和振動の昇降演算子 a, a^+ から容易に求まる。結果を図1に示す。 $V(x)$ が x の正負方向で対称なので、歪んだ領域の波動関数は、偶奇パリティで縮重している（反転運動に類似）。

2D-HO の波動関数 $|n, l\rangle$ は、Gauss 関数と Laguerre 倍多項式で表される。教科書 [2] では、2D-HO の右と左回りの角運動量の4つの演算子は以下と示されている（2つのみ

$$a_R^+ = \frac{e^{i\varphi}}{2} \left[\beta r - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{\beta r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right], \quad a_L = \frac{e^{i\varphi}}{2} \left[\beta r + \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i}{\beta r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

示す)。 r の演算子は、これらの演算子を用いた $a_R^+ + a_L$ で表すことができ、それらを用いて行列要素 $\langle n_R + 2, n_L + 2 | r^4 | n_R, n_L \rangle$ などを（かなり手間(単純作業の繰り返し)だが）求めることができる。これらの行列要素は (n, l) 表現へも容易に変換でき、それらは Brown と Jørgensen の文献 [4] と一致した。行列要素は $|l| = |n_R - n_L|$ に関して直交しており、 $\Delta l = 0$ の選択測をもつため、計算は各 l 毎に行った。 $l = 0$ の結果を図2に示す。 $l = 0$ の波動関数は、障壁の上領域では $r = 0$ でも値（極値）をもつことが判る。歪んだ部分は、調和ポテンシャルでは無いが、固有値を通常の振動構造の式を用いて解析したところ、調和定数 $\omega = 3.34$ と非調和定数 $x = -0.115$ が得られ、非調和性がかかなり大きいものの、一般的な振動解析の式で解析可能、つまり、調和近似可能なことが判った。

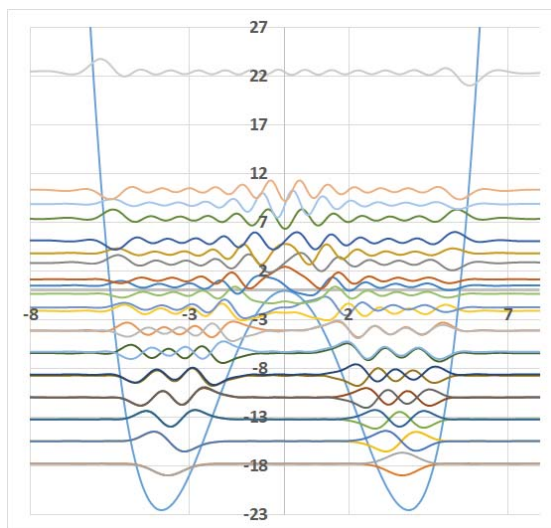


図1 1次元 ($k_2 = -2, k_4 = 0.1$)

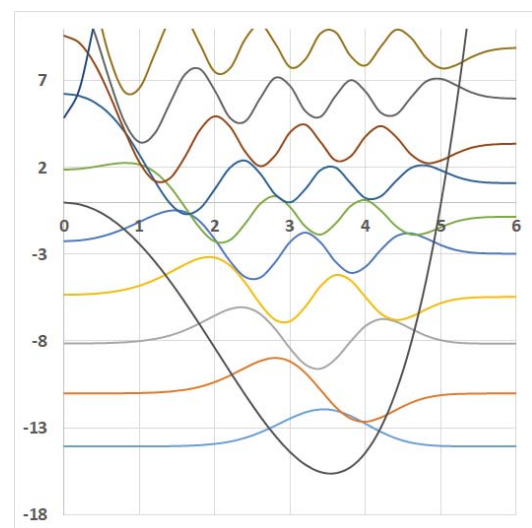


図2 2次元 ($k_2 = -2, k_4 = 0.1$)

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Quantum Mechanics I, Hermann, Paris, France (1977) (translated from the French by S. R. Hemley, N. Ostrowsky, and D. Ostrowsky).
- [2] G. Herzberg, MM III, D. van Nostrand Company, LTD., Princeton NJ (1967).
- [3] W. H. Press, et al., Numerical recipes in C, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1988).
- [4] J. Brown and F. Jørgensen, Adv. Chem. Phys. **52**, 117 (1982).

光音響分光法で観測した酸素分子の衝突誘起吸収

(青学大理工^a, 神奈川大理^b) ○柏原航^a・逸見冬弥^a・河合明雄^b・鈴木正^a

Collision-induced absorption of oxygen molecule observed by
photoacoustic spectroscopy

(Aoyama Gakuin Univ.^a, Kanagawa Univ.^b)

Wataru Kashihara^a, Toya Hemmi^a, Akio Kawai^b, Tadashi Suzuki^a

Collision complex of oxygen (O_2-O_2) is transiently generated when two oxygen molecules collide. At this short period, the electron clouds of molecules are distorted and some forbidden optical electronic transitions become partially allowed. These transitions are called collision-induced absorption (CIA). The CIA of oxygen plays important roles in atmospheric chemistry. The CIA is a small but significant part of the total budget of incoming shortwave radiation. In addition, it has been known that singlet oxygen generated by the CIA has high reactivity and undergoes reaction with volatile organic compounds in the atmosphere. However, the mechanism of singlet oxygen products by the CIA still remains unknowns. In this study, we measured the CIA bands of oxygen at around 477 nm by using photoacoustic spectroscopy. The lineshape of the CIA cannot be reproduced by reported empirical model. These results indicate that non-radiative deactivation process in the excited state produced by CIA should be observed by PAS.

衝突誘起吸収(CIA)は、分子どうしが衝突した瞬間の分子間相互作用を反映して起こる特殊な光吸収であり、衝突過程での分子間相互作用を調べる上で有用な情報を与える。酸素分子の場合は、大気中の CIA により太陽光の吸収をもたらす、非常に微弱な吸収ではあるが、大気の熱放射を計算するうえで無視できないと報告されている¹⁾。また CIA により生成する反応性が高い一重項酸素は、大気中の揮発性有機化合物と反応する事が知られている²⁾。しかし、酸素分子の CIA は微弱であるため、実験室での測定が困難であり詳細な光吸収機構の解明が行われていない。本研究では光音響分光法(PAS)によって、酸素分子の 477 nm 付近の CIA を実験室で正確に測定した。Fig.1 に PAS によって得られた CIA のスペクトルを示す。PAS により観測されたスペクトルを従来の経験式³⁾で解析したところ、高波数領域では一致しなかった。これは高波数領域では過剰なエネルギーが、分子の運動エネルギーに変換されるからであると考えられる。以上の結果は、CIA により生成される励起状態の無放射失活を PAS により観測できることを意味している。発表では、CIA により生成される励起状態について議論する予定である。

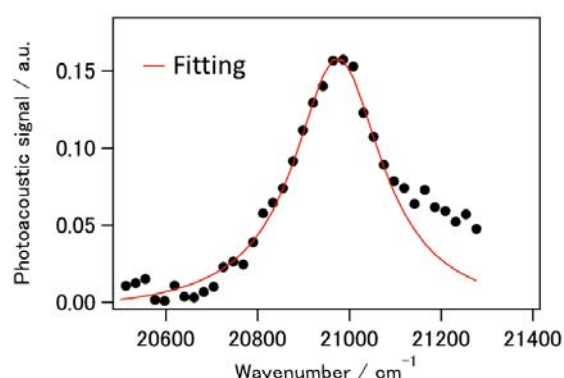


Fig.1 CIA of oxygen measured by PAS

難であり詳細な光吸収機構の解明が行われていない。本研究では光音響分光法(PAS)によって、酸素分子の 477 nm 付近の CIA を実験室で正確に測定した。Fig.1 に PAS によって得られた CIA のスペクトルを示す。PAS により観測されたスペクトルを従来の経験式³⁾で解析したところ、高波数領域では一致しなかった。これは高波数領域では過剰なエネルギーが、分子の運動エネルギーに変換されるからであると考えられる。以上の結果は、CIA により生成される励起状態の無放射失活を PAS により観測できることを意味している。発表では、CIA により生成される励起状態について議論する予定である。

- 1) S. Solomon *et al.*, *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 3847.
- 2) J. R. Acarreta *et al.*, *J. Geophys. Res.* **2004**, 109, D05204.
- 3) M. Snee *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer.* **2003**, 78, 2859.

ベンゼン分子の回転定数と平均結合長に関する ab initio 理論計算 (京都大院理^a, 計算科学振興財団^b, お茶大理^c) ○馬場正昭^a・長嶋 雲兵^b・平野 恒夫^c

Ab Initio Theoretical Calculation on Rotational Constants and Averaged Bond Length of Benzene

(Kyoto Univ.^a, FOCUS^b, Ochanomizu Univ.^c) Masaaki Baba^a, Umpei Nagashima^b, Tsuneo Hirano^c

It was experimentally shown that C-H and C-D bond lengths are almost identical in benzene. We have explained this fact by ab initio calculations in which the C-H bonds are observed as being bent in-plane and out-of-plane. The averaged bond length is given by the projection onto the inertial principal axis. The effect of bending vibrations reduces the averaged bond length and cancels the lengthening due to anharmonicity in the C-H stretching vibration.

【序】多くの有機分子では、C-H 結合長は C-D 結合長よりも 3–5 mÅ 長いことが知られている。それは、C-H 伸縮振動における非調和性によって、ゼロ振動準位での平均結合長 r_0 は、ポテンシャルエネルギーが最小値となる平衡結合長 r_e よりも長くなるのだが、零点エネルギーが小さい C-D 結合ではその度合いも小さく、結果的に C-H 平均結合長のほうが長くなるためである(図1)。しかしながら、我々が観測したベンゼン分子の高分解能スペクトルは、C-H 結合長と C-D 結合長がほぼ同じであることを示していた[1]。

最近、我々は直線三原子分子が「曲がって見える」ことを提唱し、回転定数から求められる結合長が慣性主軸への投影長であると考え、質量同位体の実験結果が正確に再現されることを実証した[2]。この理論を平面正六角形分子であるベンゼンに適用し、正確な ab initio 計算を行って平均結合長を求め、 $r_0(\text{C-H}) \doteq r_0(\text{C-D})$ を検証した。

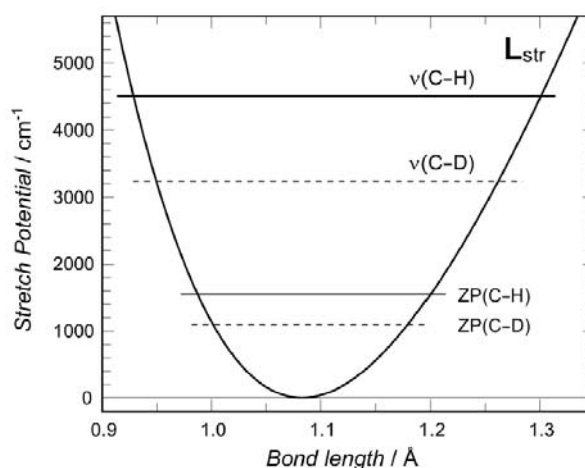


図1. C-H 伸縮振動のポテンシャル曲線

【結果と考察】高分解能スペクトルの解析から求められた平衡結合長および平均結合長は、それぞれ $r_e(\text{C-H}) \doteq r_e(\text{C-D}) = 1.0864 \text{ Å}$ 、 $r_0(\text{C-H}) \doteq r_0(\text{C-D}) = 1.0805 \text{ Å}$ であった。ただ、実験から求められる平衡結合長は信頼性に乏しいので、まずは CCSD(T) / [aug-cc-pVQZ]で構造最適化の計算を行った。その結果は、 $r_e(\text{C-H}) = r_e(\text{C-D}) = 1.0830 \text{ Å}$ であったが、注目すべきは伸縮振動の非調和性から予想される $r_0(\text{C-H}) > r_e(\text{C-H})$ が成り立っていないことである。そこで、ポテンシャルエネルギー曲面を計算したいのだが、ベンゼン分子の基準振動の30次元の正確な計算は事実上不可能なので、ベンゼン分子を $[\text{C}_5\text{H}_5]-[\text{C}_\alpha]-[\text{H}_\alpha]$ の3つのグループに分けて考える。そうすると、直線構造にポテンシャルエネルギーの極小値をもつ三原子分子とみなすことができ、「曲がって見える」と考えて回転定数を吟味することができる。さらに、 $[\text{C}_5\text{H}_5]-[\text{C}_\alpha]$ 部分は $[\text{H}_\alpha]$ に比べるとかなり重いので、これをまとめて仮想的な二原子分子 $[\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{C}_\alpha]-[\text{H}_\alpha]$ として取り扱えば、 $\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha$ (D_α)、結合の伸縮振動、面外変角振動、面内変

角振動は、それぞれ図2に示す3つのローカルモード、 L_{str} , $L_{\perp}$, $L_{\parallel}$ で表すことができる。図1に示した L_{str} について計算されたポテンシャルエネルギー曲線では非調和性が比較的大きく、 $r_e(\text{C-H}) \doteq r_e(\text{C-D}) = 1.0911 \text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{C-H}) \doteq r_0(\text{C-D}) = 1.0888 \text{ \AA}$ であった。これから、伸縮振動による平均長の伸びはC-DよりもC-Hのほうが、 $2.4 \text{ m\AA}$ だけ長くなることが示された。これは、一般的に理解されている結果である。これに対して、C-Hの面外変角 ($L_{\perp}$) および面内変角 ($L_{\parallel}$) 振動では、ポテンシャルエネルギーは調和振動として良く近似でき、 r_0 は振動平均を取っても変化しない。しかし、振れの平均角度は、軽いHの方が、重いDより大きくなるので、z軸への投影長は、 $\text{C}\alpha\text{-H}\alpha$ の方が $\text{C}\alpha\text{-D}\alpha$ よりも短くなる。正確な計算によって、投影長の差は、 $L_{\perp}$ では $1.7 \text{ m\AA}$ 、 $L_{\parallel}$ では $1.1 \text{ m\AA}$ と求められ、これらが伸縮振動での結合長の伸びの差 $2.4 \text{ m\AA}$ を相殺して、結局 $r_0(\text{C-H})$ と $r_0(\text{C-D})$ の差は $0.1 \text{ m\AA}$ と、非常に小さいことが検証された。

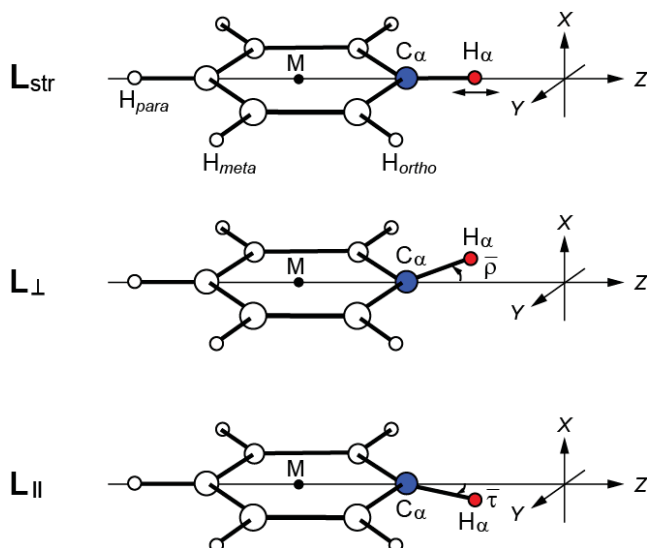


図2. ローカルモード L_{str} , $L_{\perp}$, $L_{\parallel}$

【結論】高分解能分光の実験結果は、ベンゼンのC-H結合が面外、面内に曲がって見えると考えると、見事に説明される。C-Hの平均結合長は、平衡結合長とほとんど変わらないし、結果的にC-HとC-Dの平均結合長もほとんど同じになる。この考え方は、すでに多くの三原子分子で検証されていて、ベンゼンにも適用できることが示された。多環芳香族炭化水素であるナフタレン[3]やアントラセン[4]でも同じことが考えられ、C-H結合が面外に曲がっていると考えると、実験で観測された負の慣性欠損[5]も容易に説明することができる。ベンゼンの重水素置換体で得られた慣性欠損の値は正であるが、これはコリオリ相互作用の効果が大きいことによると考えられる。

- [1] S. Kunishige, T. Katori, M. Baba, M. Nakajima, and Y. Endo, J. Chem. Phys.,143, 244302 (2015).
- [2] T. Hirano, U. Nagashima, and M. Baba, J. Mol. Spectrosc, in press.
- [3] M. Baba, et al., J. Chem. Phys.,135, 054305 (2011).
- [4] M. Baba, et al., J. Chem. Phys.,130, 134315 (2009).
- [5] T. Oka, J. Mol. Struc.,352/353, 225 (1995).

光周波数コムを周波数基準とした 1,2-ベンズアントラセンの高分解能分光

(福岡大理^a, 神戸大分子フォト^b, ニコラス・コペルニクス大^c, 京大院理^d)

○御園雅俊^a・山崎翔^a・笠原俊二^b・西山明子^b・馬場正昭^b

High-resolution spectroscopy of 1,2-benzanthracene with reference to an optical frequency comb

(Fukuoka Univ.^a, Kobe Univ.^b, Nicolaus Copernicus Univ.^c, Kyoto Univ.^d)

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

We studied high-resolution spectroscopy of 1,2-benzanthracene, a prototypical polycyclic aromatic hydrocarbon. In our experimental system, the frequency of a single-mode laser is controlled with reference to an optical frequency comb. In the obtained spectra, the spectral lines are rotationally resolved, and the linewidth is about 15 MHz.

【はじめに】 多原子分子の電子励起状態には、様々な興味深いダイナミクスが存在することが知られており、超高分解能分光はこれらの現象を明らかにするための有力な手段である。高分解能分子スペクトルにおいて、電子励起状態間の相互作用は、信号線の微小なシフトや線幅の変化として現れるため、測定には高い分解能と周波数精度が必要である。これまでに我々は、連続的に分布する分子スペクトルの測定に有利な高分解能分光システムとして、単一モードレーザーと光周波数コムを用いたシステムを開発した。今回は、開発した分光システムを利用して、1,2-ベンズアントラセンの測定を行ったので報告する。

【実験】 本研究の実験システムを Fig. 1 に示す。光源は波長約 754 nm、出力約 900 mW の単一モード Ti:Sapphire レーザーである。この出力光を第 2 高調波発生装置に入力し、波長約 377 nm、出力約 30 mW の紫外光を発生させた。この紫外光を真空チャンバー内に導入し、超音速分子線と直交させた。バッファーガスとしては Ar を用いた。

Ti:Sapphire レーザー光の 1 部を分岐し、ダブルパス構成の音響光学周波数シフター (AOFS) を通したのち、

Er コムの出力光と重ね合わせ、ビートを発生させた。Ti:Sapphire レーザーの周波数を f_{laser} 、AOFS の駆動周波数を f_{AO} 、Er コムの繰り返し周波数を f_{rep} 、キャリア・エンベロップ・オフセット周波数を f_{CEO} 、モード次数を n 、観測されたビート周波数を f_{beat} とすると、これらの間には、

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

という関係がある。Er コムの f_{rep} と f_{CEO} を Cs 原子時計等の基準周波数にロックし、 f_{beat} が一定になるように Ti:Sapphire レーザーを制御すると、この式の右辺は一定となる。したがって、

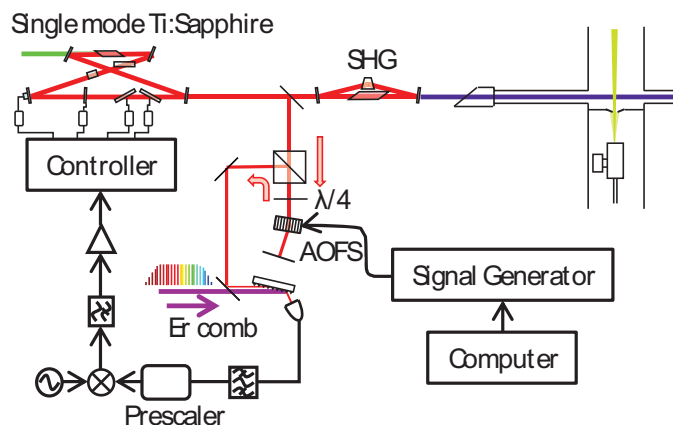


Fig. 1 実験システム

f_{AO} によって f_{laser} を制御することができる。

以上のシステムを用いて、今回は 1,2-ベンズアントラセンの 00 バンドの測定を行った。

【結果】 Figure 2 に本研究で得られた 1,2-ベンズアントラセンのスペクトルを示す。横軸の絶対波数は、Cs 原子時計にロックした Er コムで校正されている。26527.6 cm^{-1} から 26527.7 cm^{-1} にかけて Q 枝が観測され、低波数側に P 枝が、高波数側に R 枝が観測されている。線幅は約 15 MHz であり、回転線まで分離したスペクトルが得られた。

現在、PGOPHER を用いた解析を進めており、講演ではこれについても述べる。

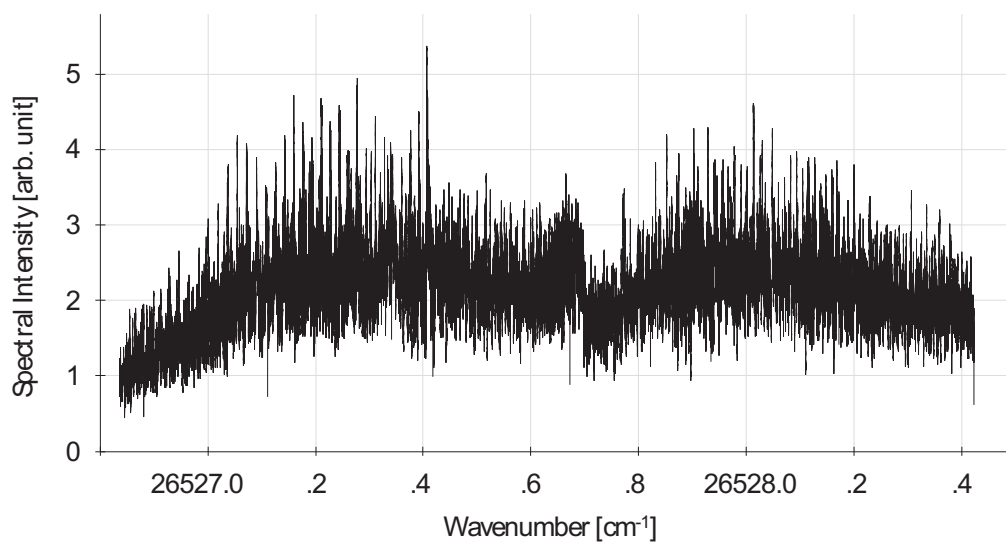


Fig. 2 1,2-ベンズアントラセンの 00 バンドのスペクトル

NO₂ ラジカルの 610-630 nm 領域の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト^a, 京大工^b) ○笠原俊二^a・多田康平^b・平田通啓^a・吉澤匠^a

High-resolution Laser spectroscopy of NO₂ radical in 615-630 nm region

(Kobe Univ.^a, Kyoto Univ.^b) Shunji Kasahara^a, Kohei Tada^b, Michihiro Hirata^a, Takumi Yoshizawa^a

Hyperfine-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A\ ^2B_2 \leftarrow X\ ^2A_1$ electronic transition of ¹⁴NO₂ radical have been observed for the vibronic bands around 15885, 16218, and 16321 cm⁻¹ by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. Recently, we reported the hyperfine structure of the $^9R_0(0)$ lines ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$ transition) in 14500-16800 cm⁻¹ energy region. The determined Fermi contact interaction constants shows a sharp decreasing in 16200-16600 cm⁻¹ region, and it may be caused by the interaction with the other electronic state. In this work, we have observed the rotational structure for 15885, 16218, and 16321 cm⁻¹ bands to find the perturbations.

【序】二酸化窒素 (NO₂) は安定なラジカルであり代表的な窒素酸化物であるため、大気化学の視点や分子科学の視点から興味深く、幅広い領域でのスペクトル観測が報告され、数多くの研究がなされている。さらに、可視光領域に強い吸収を持ち、電子スピンによる微細分裂、核スピンによる超微細分裂が観測されるなど興味深い特徴があるため、幅広い領域でのスペクトル観測が報告されている。可視領域の強い吸収遷移はおもに基底状態 $X\ ^2A_1$ 状態から電子励起状態 $A\ ^2B_2$ 状態への遷移と考えられるが、観測される振電バンドは非常に複雑であることが知られ、これは、基底状態の高振動励起状態とのカップリングによると考えられている[1]。特に、高分解能分光によって各回転線の超微細分裂を観測することで、超微細分裂の大きさから基底状態である 2A_1 状態の寄与が考察されており[2-5]、近年、我々のグループでも 14500-16800 cm⁻¹ の領域について各振電バンドの $^9R_0(0)$ 回転線($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$)の超微細分裂を観測して NO₂ の相互作用に関する知見を得た[6]。図 1 にフェルミ接触相互作用定数の振電エネルギー依存性を示す。そのうち、15885、16218、16321 cm⁻¹ 付近の3つのバンドについて回転構造の全体像を観測し、回転線の解析と相互作用に関する知見を得ることを試みた。

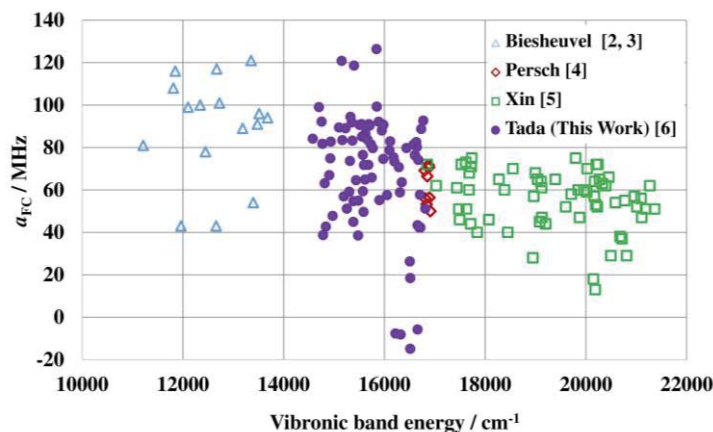


図 1. フェルミ接触相互作用定数の振電バンド依存性

【実験】光源には Nd³⁺: YVO₄ レーザー (Coherent Verdi-V10) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29、色素: DCM、線幅: 数 MHz) を用いた。NO₂ ガス(市販)は Ar ガス 1.5 atm と共にパルスノズル(ϕ 1 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー (ϕ 1 mm) とスリット (幅 1 mm) に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光とを直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反

射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた。集光鏡の上下にヘルムホルツコイルを設置することにより 500 G までの磁場が印加できるようにして、磁場によるスペクトル線の変化の観測も行った。レーザー光の絶対波数は、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、 $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】 以前、 $^{14}\text{NO}_3$ を観測した時に $^{14}\text{NO}_2$ の信号と区別するために観測した 15885 cm^{-1} バンドの回転構造を観測していたので、その回転構造の解析を行った。観測されたバンドの全体像を図 2 に示す。回転線の帰属にはすでに報告されている基底状態の回転準位および超微細準位間の combination differences を利用して $k = 0$ および $k = 1$ の回転線について確実な帰属を行うことができた。その結果、比較

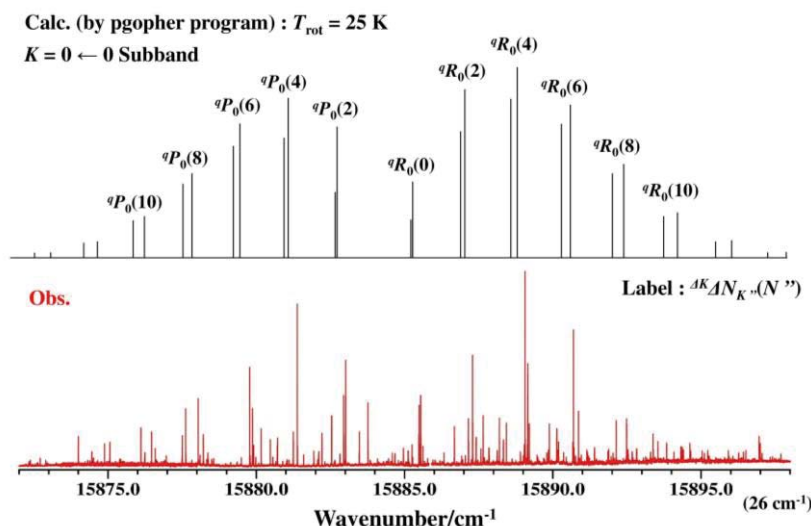


図 2. 観測された 15885 cm^{-1} バンドの回転構造

的相互作用の影響の少ないと思われていた 15885 cm^{-1} バンドでさえ、相互作用により回転線が分裂し手居ることが明らかとなった。

一方、フェルミ接触相互作用定数に異常が観測された 16218 cm^{-1} バンドと 16321 cm^{-1} バンドについても、回転構造と超微細分裂の観測を行った。 16218 cm^{-1} バンドでは $^9R_0(0)$ の超微細構造以外は通常のコールドバンドと大きな違いは見られなかったが、 16321 cm^{-1} バンドでは複数のバンドが同じ領域に混在しており、回転構造が複雑になっていることが判明した。これらの回転構造についても同様に基底状態の combination differences を利用して確実な帰属を行いつつある。

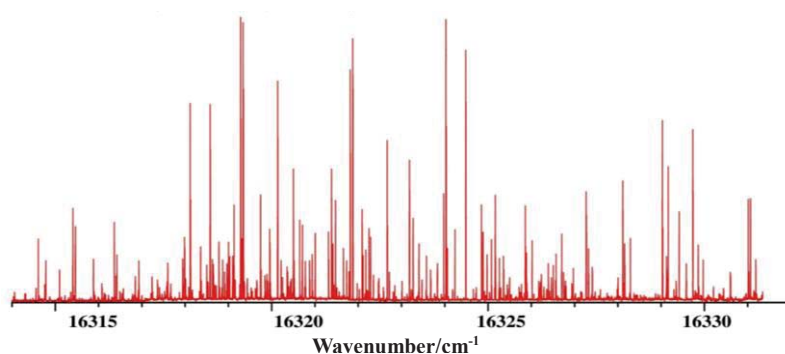


図 3. 観測された 16321 cm^{-1} バンドの回転構造

【参考文献】

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