

SiNSi ラジカルの \tilde{B} 状態における振電バンドの

高分解能 LIF スペクトルの観測

(東大院総合¹、群馬大院工²) ○梅木博也¹、本良千隼¹、中島正和¹、住吉吉英²、
遠藤泰樹¹

【序】直線構造の SiNSi ラジカルは Si_2N 分子の中で最も安定な異性体であり、唯一分光学的検出がなされている。紫外域には多数の振電バンドが観測されており、そのほとんどのバンドについて回転解析がなされている[1]。さらに、この分子には可視域にも電子基底状態からの遷移が許容な電子状態 ($1^2\Pi_u$) が存在していることが分かっている。我々が行なった理論計算 (MRSDCI+Q / cc-pVTZ) から、この可視域に存在する $1^2\Pi_u$ 状態は分子の折れ曲がりに伴い Renner-Teller 効果によって 2 つの電子状態 (\tilde{A} 状態、 \tilde{B} 状態) に大きく分裂することが予想されている (図 1)。よって、可視域の電子状態での分子の幾何構造に関する実験データを得ることは興味深い。

可視域に関しては、これまでに我々のグループが $13300 - 13800 \text{ cm}^{-1}$ 領域に $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の変角モードのプログレッションを観測している[1]。本研究ではこの一連のバンドの中で比較的強度が大きいバンドについて、高分解能 LIF スペクトルを観測し、分子定数を決定することで \tilde{B} 状態での分子の幾何構造に関して詳細な情報を得ることを目指した。

【実験】本実験では超音速ジェットとパルス放電を組み合わせた手法によりラジカルを生成した。サンプルガスとしてヘキサメチルジシラザン ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) を Ar で 0.3% に希釈したガスを使用した。励起スペクトルの測定には YAG レーザー励起の色素レーザーによる LIF 法を用いた。

得られた高分解能 LIF 励起スペクトルの回転構造は複雑で combination difference 法のみによる回転線の帰属は困難であった。そこで回転線の帰属を容易にするため、LIF スペクトルと併せて蛍光ディップ (FD) スペクトルも観測した (図 2)。FD 分光法は二重共鳴法であるため 2 台のレーザーを必要とする。まず、一方のレーザーの波長を回転構造が既知である \tilde{D} 状態の特定の回転準位に共鳴させた状態で固定し、その準位からの蛍光をモニターしておく。この状態でもう一方のレーザーを $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の遷移周波数の周りで波長掃引すると、始状態を共有する遷移が起きたときにモニターしている蛍光の強度が減少する。この手法によるスペクトルの観測では、観測された遷移の始状態の回転準位が特定されているため帰属が容易になる。

【結果と考察】図 3 に本実験で得られた LIF スペクトル、FD スペクトル、および帰属の結果を示した。FD スペクトルに関しては一部を抜粋して載せている。FD スペクトルから得られる情報

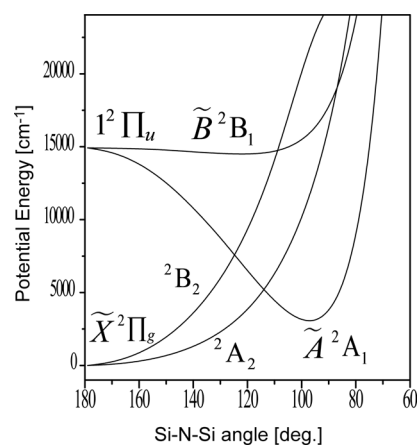


図 1 Bending Potential

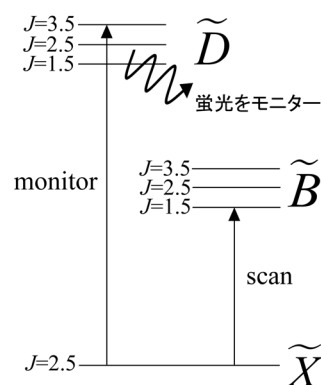


図 2 FD 分光法

に基づき、始状態である \tilde{X} 状態に対して combination difference 法を利用して回転線の帰属を行った結果、このバンドでは少なくとも2つのシリーズの遷移が観測されていることが明らかになった。このラジカルの電子状態は2重項であることから、この2つのシリーズはそれぞれスピン分裂によって生じた回転準位に遷移しているものであると考えた。そこで、帰属の結果をもとに上準位では分子は折れ曲がった構造をしていると仮定し、bent ($K_a = 1$)-linear 型の遷移として最小自乗解析を行なった。決定された分子定数を表1に示す。また、この分子定数を使った回転構造のシミュレーションも行なった(図3)。このとき回転温度は6Kと仮定した。最小自乗の誤差(σ_{fit})はスペクトルの線幅(FWHM)がおおよそ 0.018cm^{-1} であることを考えると少し大きな値ではあるが、いくつかの回転準位が摂動によりエネルギーシフトを起こしていると仮定すると説明がつく。このバンドには今回帰属したもの以外にも複数の回転線が存在しており、さらにFDスペクトルではLIFスペクトルで観測できないような弱い遷移が観測された。このような実験事実からこれらの回転準位が何らかの摂動を受けていることは間違いないと言える。

今回行なった解析から $(B_v + C_v)/2$ は 0.1398cm^{-1} と決定された。この値と \tilde{B}^2B_1 状態における Si-N の結合距離(1.67\AA)から分子の結合角は約 120° であると見積もられ、励起状態で分子は曲がっていることが示唆された。 $(B_v - C_v)/2$ の値は負の値になっているが、回転定数の定義からすると負の値をとることはできない。 \tilde{B}^2B_1 状態についてスピン統計を考慮すると回転量子数 K_c が奇数の回転準位は許されないが、上準位に対して K_c が奇数の準位を考えて最小自乗を行なうと $(B_v - C_v)/2$ が正の値となりつじつまが合う。もし、上準位が \tilde{B}^2B_1 ではなく \tilde{A}^2A_1 であると仮定すると、 K_c が奇数の回転準位のみが許されるようになるため、今回観測した遷移が $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移であると考えれば矛盾が無くなる。過去の実験事実から今回観測しているバンドは $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移であると帰属していたのだが、この点に関しては更なる考察の余地がある。

表1 決定された分子定数 (cm^{-1})

Constants	K_c : even ($\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$)
T_v	13489.0050(50)
A_v	2.050(fixed)
$(B_v + C_v)/2$	0.13982(29)
$(B_v - C_v)/2$	-0.00102(31)*
D_{LJ}	$2.45(21) \times 10^{-5}$
$(\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc})/2$	0.2070(78)
$\sigma_{fit} = 0.01122$	

* K_c : odd のときは正になる

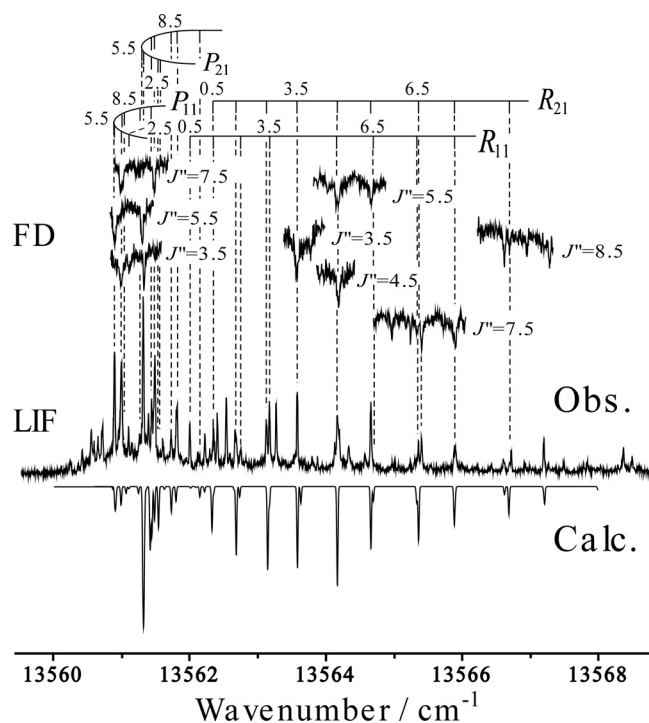


図3 高分解能LIFスペクトルとFDスペクトル

炭酸ラジカル(HCO₃)のマイクロ波分光

(東大院総合¹・群大工²) 本間俊介¹・森哲也¹・遠藤泰樹¹・住吉吉英²

【序】炭酸ラジカル(HCO₃)はOHとCO₂から構成される基本的な分子のひとつである。OHとCO₂は共に大気中に多く存在する分子であり、それらの分子種の関与する反応経路のひとつを明らかにするという点においてこのラジカルの観測は大気化学において重要である。また、COとHO₂の反応においても中間体として存在する可能性が報告されている¹。さらに、炭酸ラジカルは低温の星間塵表面で生成し塵の温度上昇に伴い宇宙空間に放出される、複雑な有機分子生成の鍵として、星間空間での存在が期待されている化学種でもある。

炭酸ラジカルは、炭酸分子と同様、近年まで直接観測されたことがなかったが、当研究室での炭酸分子の検出^{2,3}の際に初めて気相中でそのスペクトルが確認され、現在その詳細な観測を行っている。

【*ab initio*計算】*ab initio*計算(RCCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ, MPLPRO 2010.1使用)により、炭酸ラジカルの構造を予測した(図1)。計算では二つのCO結合は共鳴構造を持つことを示している。この構造から回転定数A、B、Cを予測した。他の分子定数、電子のスピン 回転相互作用定数 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 、電子スピン 核スピンの双極子 双極子結合定数 $T_{\alpha\beta}$ などはMP2/cc-pVQZ(Gaussian03)を用いて求めた(表1)。また、HCO₃は平面内のa軸、b軸双方に大きな双極子モーメントをもっている($\mu_a=2.5$ D, $\mu_b=1.6$ D)。これらの値をもとに遷移スペクトルを予測し、測定を行った。

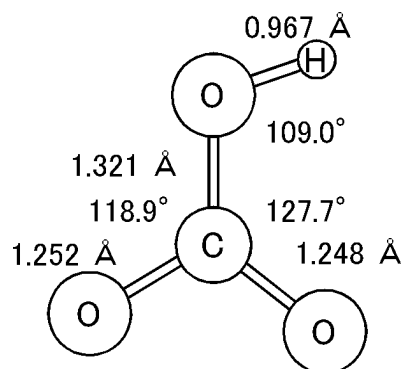


図1：炭酸ラジカルの構造

	MP2/vqz (MHz)
A	14175
B	11036
C	6205
ϵ_{aa}	-120.39
ϵ_{bb}	-4608.71
ϵ_{cc}	-44.77
T_{aa}	9.28
$T_{bb}-T_{cc}$	4.92
T_{ab}	1.20
b_F	5.11

表1：炭酸ラジカルの分子定数の計算値(MP2/vqz)

【実験】炭酸ラジカルは、アルゴンで5%に希釈した二酸化炭素を液体の水の入った液溜めを通して水分子を混ぜて得た混合ガスを、パルス放電ノズル内で放電しつつ背圧3気圧で真空中に噴出することにより、超音速ジェット中に生成した。純回転スペクトルはフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて観測した。また、帰属を確定するためにFTMW-MW二重共鳴分光法を用いた。

【結果・考察】炭酸ラジカルは開殻分子であるため常磁性を持ち、電子スピンによる分裂と水素の核スピンによる超微細分裂を生じる。25 ~ 32 および 35 ~ 35.5GHz を掃引することで、これらの条件を満たすスペクトルを 17 組得ることが出来た。このうちの図 2 の A、B、C、D の 4 組については周波数が $D - A = C - B$ という関係を満たすことがわかった。*ab initio* 計算による分子定数を基に、この 4 組の遷移をそれぞれ、一方のスピン成分の 2_{12} 1_{11} 、 2_{02} 1_{11} 、 2_{02} 1_{01} 、 2_{12} 1_{01} (の遷移として帰属した。また、FTMW-MW 二重共鳴分光法⁴を用いることにより、4 組の遷移について A と B、B と C、C と D がエネルギー準位を共有することを確認した (図 3)。

ab initio 計算によるスピン - 回転定数を用いて 4 組の遷移周波数を二重項非対称コマのハミルトニアンでフィットしたが、得られた回転定数から算出した慣性欠損は非常に大きく、平面分子の条件を満たさないうえ、*ab initio* 計算の値を大きく外れてしまう。 b_b の値が 1/4 程度に小さいと仮定すると、*ab initio* 計算に近く、慣性欠損も 0 に近い回転定数が得られることが分かった。

スピン - 回転定数を実験から決定するためには、A、B、C、D のもう一方のスピン成分

の帰属が必要であるが、現在見つかっているスペクトルの中にはそれらしい組み合わせが見つからない。そのため、範囲を広げてもう一方のスピン成分の探査を進めている。

また、これとは別に HCO_3 内の OH 基の内部回転や酸素原子間のプロトン移動によるトンネリング分裂について検証した。しかし、*ab initio* 計算によるポテンシャル障壁を用いて分裂の値を見積もったが、この分裂は非常に小さい (1 MHz 以下) という結論に至った。

【参考文献】

- [1] T. L. Allen, W. H. Fink, and D. H. Volman, J. Phys. Chem. **100**, 5299 (1996)
- [2] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **130**, 044319 (2009).
- [3] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **134**, 204308 (2011).
- [4] Y. Sumiyoshi, H. Katsnuma, K. Suma, and Y. Endo, J. Chem. Phys., **123**, 054324 (2005)

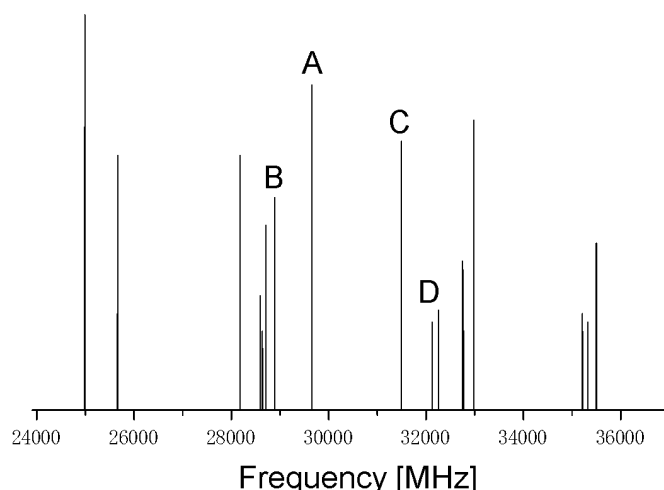


図 2 : 観測した炭酸ラジカルのスペクトル

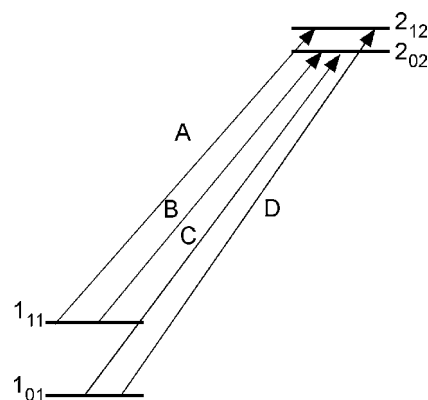


図 3 : A、B、C、D のエネルギー準位図

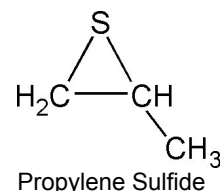
1-メチルビニルチオラジカルのレーザー分光

(東大院総合¹, 群馬大院工², 東大院工³)○中島 正和¹, 住吉 吉英², 三好 明³, 遠藤 泰樹¹

【序】酸素原子と不飽和炭化水素の反応でビノキシラジカルが生成するのと同様、硫黄原子とエチレンの反応でビニルチオラジカル(CH_2CHS)が生成することが知られている^[1]。このビニルチオラジカルの生成は、硫黄原子がエチレンの2重結合に挿入することで生じる高励起状態のエチレンスルフィド($\text{cyclic-C}_2\text{H}_4\text{S}$: チイラン)が解離するという機構で説明されている。また、チイラン類(エチレンスルフィド・プロピレンスルフィド)の光解離でも $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}$ が生成することが知られている^[2]。

これまで我々のグループでは、ビニルチオラジカルの分子分光研究を進めてきた^[3]。この過程において、プロピレンスルフィドの光解離により CH_2CHS ラジカルの生成を試みたところ、明らかに CH_2CHS とは異なった不安定化学種の電子スペクトルが観測された。チイラン類の光解離生成物の同定は、それらが不飽和炭化水素と硫黄原子の反応中間体であるという観点からも興味深い。そこで、プロピレンスルフィドの光解離で観測された新しい不安定化学種を分子分光学的手法で同定することを目的として研究をおこなった。

【実験】本研究では、ラジカル種の生成に光解離法ではなく放電法を用いた。プロピレンスルフィドをバッファーガスである Ar で約 1% に希釈したサンプルガスをパルス放電ノズルで放電し、真空槽中に噴出することで、フリージェット中にラジカルを生成した。電子励起スペクトルの測定には LIF 法を用いた。また、0.5m の分光器を用いて、単一振動準位(SVL)からの発光スペクトルの測定もおこなった。



【結果と考察】プロピレンスルフィドの放電中においても、光解離生成物のスペクトルと同じ位置にバンドが観測されたことから、目的とする不安定化学種が生成していることを確認した。図 1 に超音速ジェット中における放電生成物の LIF 励起スペクトルを示す。図中において最もエネルギーの低いバンド(Band A)が電子遷移のオリジンバンドであると考えられる。観測されたバンドのほとんどは 340、374、657 cm^{-1} の 3 つの振動モードのみで帰属することができた。測定した SVL 発光スペクトル中でも、基底電子状態の 355、403、683 cm^{-1} の 3 つの振動モードが Franck-Condon 活性であることがわかった。また、スペクトルはエチレンスルフィドやプロピレンオキシドの放電中では観測されないことから、メチル基と硫黄を含んだ分子に由来していると考えられる。

図 2 にはオリジンバンドの高分解能スペクトルを示した。スペクトルは複雑で、各回転線までを完全に分離できてはいないが、平行遷移であることが確認できる。また、回転線の間隔から、分子の実効回転定数が 0.1 cm^{-1} 程度であることがわかった。この実効回転定数は、直線炭素鎖分子である C_3S の回転定数(2890 MHz)⁴⁾に近い値であることから、今回観測された分子も炭素原子 3 個と硫黄原子 1 個を含

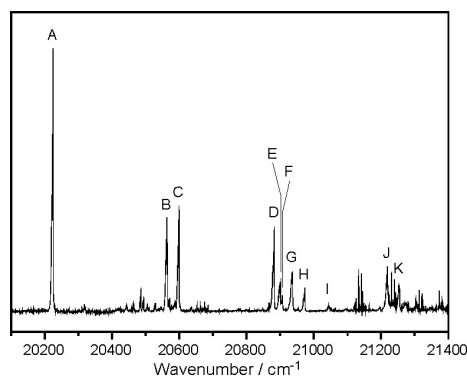


図 1: 1-methylvinylthio radical の LIF 励起スペクトル

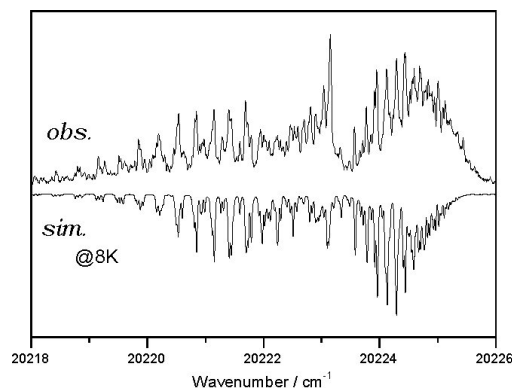


図 2: 1-methylvinylthio radical オリジンバンドの高分解能 LIF 励起スペクトル

んでいると思われる。また、オリジンバンドの位置 (20223 cm^{-1}) が CH_2CHS の $\tilde{B}-\tilde{X}$ 遷移 0_0^0 バンド (21820 cm^{-1}) に近いことから、スペクトルがビニルチオラジカルのメチル置換体起因していると考えた。

メチルビニルチオラジカルには 1-メチル、*trans*-2-メチル、*cis*-2-メチルの 3 種の異性体が存在する。価電子数の等しいビノキシラジカルについてはこの 3 種の同位体の電子励起スペクトルが観測されており、それぞれのオリジンバンドの位置は、ビノキシラジカル自身のオリジンバンド位置から、それぞれ -1500 、 $+304$ 、 $+577\text{ cm}^{-1}$ だけシフトすることが知られている^[5]。ビニルチオラジカルについても同様のシフトが観測されると考えれば、観測された分子が 1-メチルの異性体である可能性が高い。更なる考察のため、それぞれの異性体についての分子軌道計算をおこなった。

RS2(Rayleigh-Schrödinger 摂動法)/cc-pVTZ により 3 種のメチルビニルチオラジカルについて、基底および励起電子状態 (\tilde{B}) の構造最適化と調和振動数を計算した。得られた振動数はすべて実数であった。それぞれの最適化構造における MRCISD(+Q)/cc-pVTZ エネルギーと RS2/cc-pVTZ における調和振動数から、電子遷移エネルギー T_0 の値を算出した。理論計算の結果を表 1 に示す。 T_0 については 1-メチル異性体の実験値と最も近いことがわかる。また、振動数についても 1-メチル異性体のみが実験から決定された 3 つの振動数を再現している。したがって、今回観測したスペクトルは 1-メチルビニルチオラジカルに由来するものであると結論した。

図 2 には分子軌道計算による 1-メチル異性体の最適化構造を用いて得られたオリジンバンドの回転構造のシミュレーションを示してある。MRCI/cc-pVTZ レベルでの電子遷移双極子モーメントの方向が a 軸にほぼ一致することから、シミュレーションでは a -type 遷移のみを考慮している。シミュレーションが観測された回転構造をよく再現していることから、スペクトルが 1-メチルビニルチオラジカルのものであることが確認できる。発表では Franck-Condon 計算に基づいて、電子スペクトルの振動構造までを詳細に議論する予定である。

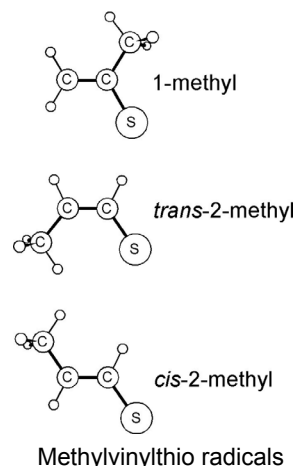


表 1: *ab initio* 計算結果 (MRCISD(+Q)/cc-pVTZ//RS2/cc-pVTZ)

	1-methyl	<i>cis</i> -2-methyl	<i>trans</i> -2-methyl	exp.
電子遷移エネルギー (T_0) / cm^{-1}	20587	21402	22157	20223
振動数 / cm^{-1} (800 cm^{-1} 以下の振動のみ抜粋)				
X-state				
C ₃ S 面内	350 401 699	245 567	265 438	[355] [403] [683]
C ₃ S 面外	26 406 484	170 334 713	132 228	
B-state				
C ₃ S 面内	330 364 672	202 516 791	252 385	[340] [374] [657]
C ₃ S 面外	81 246 389 561	68 181 386 633	96 124 486 632	

References:

- [1] F. Leonori *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4701 (2009). [2] F. Qi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 148 (2001). F. Qi and A.G. Suits, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11017 (2002). [3] M. Nakajima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 044307 (2007). *ibid.* **131**, 104310 (2009). [4] S. Yamamoto *et al.*, *Astrophys. J.* **317**, L119 (1987). [5] S. Williams *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9906 (2000). *ibid.*, 10131 (2000).

可視DFBレーザーを用いたC₂ラジカルのPhillips systemの観測

(岡山大院・自然科学) ○陳 望, 唐 健, 川口 建太郎

【序】 C₂ラジカルは基本的な二原子分子で、星間空間、星周辺部、および彗星などではよく観測され、燃焼過程においても至る所で存在している。C₂ラジカルでは強いSwan systemと比較的弱いPhillips systemあるいはBallik-Ramsay systemなどの多くのバンドが存在し、主に発光分光法で観測されてきた。最近、M.-C. Chanら¹はレーザー吸収分光法を用いて近赤外領域に、以前発光分光で観測されたPhillips systemの $\Delta v=2, 3, 4$ のバンドを観測した。さらに弱い $\Delta v=5$ のPhillips バンドについてはBallik & Ramsay²による発光スペクトルの観測のみ報告されている。今回、我々は可視DFBレーザー吸収分光法で672 nm付近に $\Delta v=5$ のPhillips バンドと $\Delta v=3$ のSwanバンドを同時に観測した。C₂ラジカルにはいくつかの電子状態が低いエネルギーを持って、その状態間の相互作用は摂動として現れている。今まで、摂動は個別に取り扱われてきたが、本研究ではいくつかの電子状態の相互作用を同時に考慮した解析を可能にしたので報告する。

【実験観測】 外部共振器 (DFB) レーザー (EOSI 2010) は Littman 型回折格子 (GRAT-2200) を用いて、一つのダイオード (DMD670-003) で 662 nm から 681 nm までの波長範囲で、最大出力 3 mW、線幅 100 kHz で発振する。レーザーの微動チューニングは共振器ミラーに付いている PZT で約 0.1 nm の範囲で掃引できる。PZT には同時に 1 kHz の正弦波をかけ、周波数変調を行った。レーザー光は長さ 1 メートルのホワイト型多重反射セルで 10 回以上往復反射し (実効光路長 20 m 以上)、バンドパスフィルターを通して Si フォトダイオードで検出され、プリアンプと Lock-in アンプ (7265DSP) で増幅される。レーザーの制御およびデータの取り込みは LabView プログラムで行った。

C₂ラジカルは CH₄ (5 Pa) / He (95 Pa) 混合ガスの直流放電で生成された。観測された $\Delta v=5$ の Phillips バンドと $\Delta v=3$ の Swan バンドの吸収スペクトルの一例を図 1 で示している。

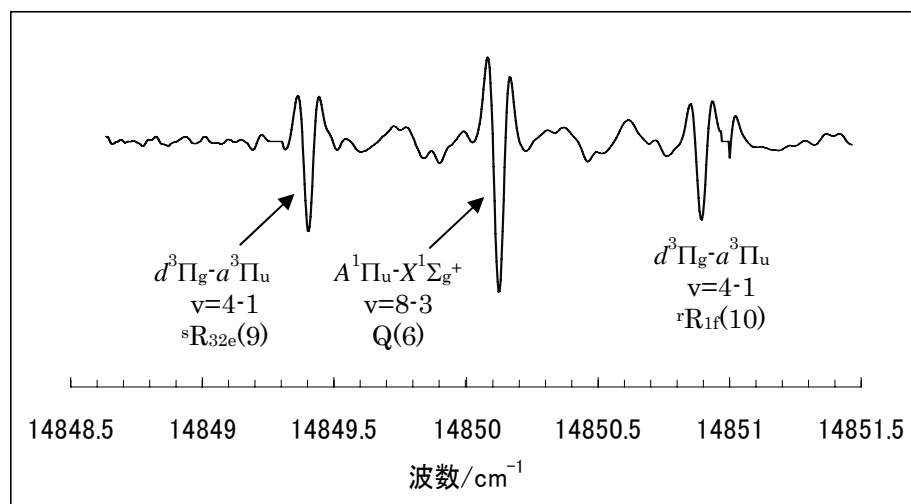


図 1 . 観測されたPhillipsバンド ($A^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$) 遷移とSwanバンド ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$) 遷移

【摂動解析】 C_2 ラジカルの低い電子状態を図2に示す。 $X^1\Sigma_g^+$ と $b^3\Sigma_g^-$ の間に $\langle v' | H_{so} | v'' \rangle$ 相互作用により $v = 3$ と 0 、 4 と 1 、 5 と 2 などの摂動が観測され³、 $A^1\Pi_u$ と $c^3\Sigma_u^+$ の間に

$v = 1$ と 0 、 2 と 1 、 4 と 2 などの摂動が観測されていた⁴。 $A^1\Pi_u$ と $c^3\Sigma_u^+$ の間の摂動によって知られた $c^3\Sigma_u^+$ 電子状態については最近になって $c^3\Sigma_u^+$ - $d^3\Pi_g$ 吸収バンドが観測された⁵。これらの摂動によって、特定の回転量子数 J で計算値からの大きな偏差が見られた。当初Chauvilleら⁶の論文ではPhillips バン

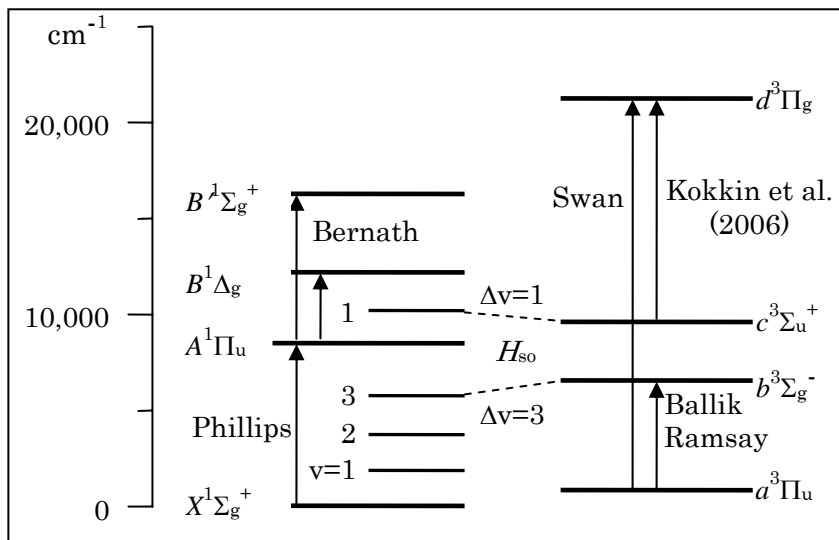


図2. C_2 ラジカルの低いエネルギーの電子状態と摂動相互作用

ドの計算が 0.3 cm^{-1} までの偏差が報告されたが、その後Douayら⁷は帰属を検討することにより小さな偏差 0.02 cm^{-1} を得た。Ballik-Ramsayバンドの各振動ごとの解析によると、Amiotらの論文では 0.04 cm^{-1} までの偏差が報告されている。

我々はg, u対称性をもつ各3つの電子状態 $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_g^-$, $d^3\Pi_g$, $a^3\Pi_u$, $A^1\Pi_u$, $c^3\Sigma_u^+$ における $v=0-9$ の振動状態とその間の相互作用 (spin-orbit, L-uncoupling, S-uncoupling)を含む行列を作った。各電子振動状態間の行列要素の見積りにはLe RoyのRKRとLEVELプログラムで得られる重なり積分と B の期待値を用いた⁸。Phillips バンドの解析では $A^1\Pi_u$ の $v=2$ でDouayら⁷と同じく摂動の効果は 0.02 cm^{-1} 程度だったが、 $X^1\Sigma_g^+$ の $v=3$ では全体が $0.11-0.14 \text{ cm}^{-1}$ の予想値からのシフトが認められた。解析の詳細は講演で報告する。

【参考文献】

1. M-C. Chan et al., Chem. Phys. Lett. **390**, 340 (2004).
2. E. A. Ballik and D. A. Ramsay, ApJ **137**, 84 (1963).
3. C. Amiot et al., J. Mol. Spectrosc. **75**, 19 (1979).
4. S. P. Davis et al., J. Opt. Soc. Am. B **5**, 2280 (1988).
5. D. L. Kokkin et al., J. Chem. Phys. **125**, 231101 (2006);
J. A. Joester et al., J. Chem. Phys. **127**, 214303 (2007).
6. J. Chauville et al., J. Mol. Spectrosc. **68**, 399 (1977).
7. M. Douay et al., J. Mol. Spectrosc. **131**, 250 (1988).
8. E. Kagi and K. Kawaguchi, J. Mol. Struct. **795**, 179 (2006).

1A05

アセトニトリルのフェムト秒レーザーフーリエ変換テラヘルツ回転分光

(東大院理¹, INSTITUT d'OPTIQUE², JST さきがけ³) 小野敬亮¹, ○岩崎純史¹, Benjamin Vest², 畑中耕治^{1,3}, 山内 薫¹

【序】比較的軽い分子の高励起回転準位間の光学遷移や、分子内ならびに分子間振動準位間の光学遷移は、テラヘルツ波 (100 GHz と 10 THz の間の周波数帯の電磁波) の領域に光によって誘起される。近年になって、非線形光学結晶や光伝導アンテナにフェムト秒パルスレーザーを照射させることによって、広帯域テラヘルツ波の発生やその検出が可能となり、テラヘルツ領域の分光測定が比較的容易に行えるようになってきた[1]。

我々は、フェムト秒レーザーパルスより発生したテラヘルツ領域のパルス光を用いた時間領域分光法によって、アセトニトリル分子 (CH_3CN) の回転スペクトルを測定した。得られた回転スペクトルに現れた高回転励起準位間の回転遷移を帰属した。

【実験】フェムト秒レーザーパルスをビームスプリッター(97:3)によりテラヘルツ発生用パルスとプローブ用パルスに分離した。テラヘルツ発生用パルスを電気光学(EO:Electro Optic)結晶である ZnTe に導入し、テラヘルツパルスを発生した。発生したテラヘルツパルスを、ポリエチレン窓 (厚さ 1 mm) を持つガスセル (セル長 200 mm) を透過させた後、非同軸放物面鏡を用いて検出用 EO 結晶に集光した。また、プローブ用パルスを、レトロリフレクターを搭載した光学遅延回路によって、0~600 ピコ秒の光学遅延の後、偏光面を半波長板によって回転させ、検出用 EO 結晶に集光した。また、テラヘルツパルスの強度は、パルスが EO 結晶に入射した時に生じる屈折率の過渡的な異方性を利用して、プローブ光パルスの偏光成分の位相差として検出した。テラヘルツ光は、ITO 膜を塗布したガラス板に 45 度入射で導入し、ガラス板を透過したプローブ光と同軸とした。検出用 EO 結晶を透過したプローブパルスを、1/4 波長板によって円偏光とした後に、ウォラストンプリズムによって P/S 偏光成分に分離し、それぞれの偏光成分をバランス光検出器によって検出し、ロックイン増幅器によって増幅した後に記録した。

光学遅延回路の距離を測定するために、ヘリウムネオンレーザー (波長 635.4 nm) を偏光ビームスプリッター (PBS: Polarization Beam Splitter) によって 2 つに分離し、「テラヘルツ波と同じレトロリフレクターと光学遅延回路を透過するビーム」と、「固定光学遅延回路を通過するビーム」を、もう一つの PBS によって合波し、その干渉成分のみを偏光子によって取り出した後に光検出器に

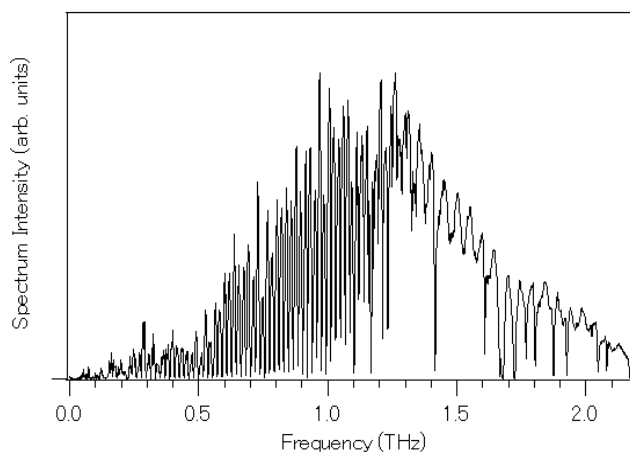


図 1. アセトニトリルのテラヘルツ領域の回転スペクトル

よって検出した。これをロックイン増幅器によって増幅した後に、テラヘルツ時間分解スペクトルと同時に記録した。このマイケルソン干渉計を用いて光学遅延回路の距離を高精度で補正した。

【結果・考察】図1にアセトニトリルの試料ガス圧が1 kPaの時に得られたテラヘルツスペクトルを示す。横軸は、同時に計測したヘリウムネオンレーザーのマイケルソン干渉信号より補正されている。また、0.5~2 THzに存在する水分子の吸収ピークを用いて周波数の校正を行った。周波数精度は0.7 GHz、周波数分解能は5 GHzと見積られる。吸収スペクトルには、0.3~1.3 THzの範囲にほぼ等間隔の吸収ピークが観測された。それらのピークのそれぞれは、アセトニトリル分子の $J=14\sim 69$ の回転準位からの吸収遷移と帰属された。

回転量子数 J に対して、得られたピークの遷移エネルギーに対してプロットを行い、既に報告されているマイクロ波、ならびに差周波分光の結果[2-5]と比較した。各遷移周波数から、回転定数の文献値 $B=9.198$ GHz

[5]を用いて計算した $2B(J+1)$ を、今回得られた各遷移周波数から差し引き、それらの値を図2にプロットした。この図から分かるように、本研究で得られた回転準位間の遷移周波数は、過去の分光計測と矛盾のないものであった。このことは、高分解能テラヘルツ吸収分光が、分子の高回転励起状態間の遷移を広いエネルギー領域にわたって高い分解能で測定できる手法であることを示している。

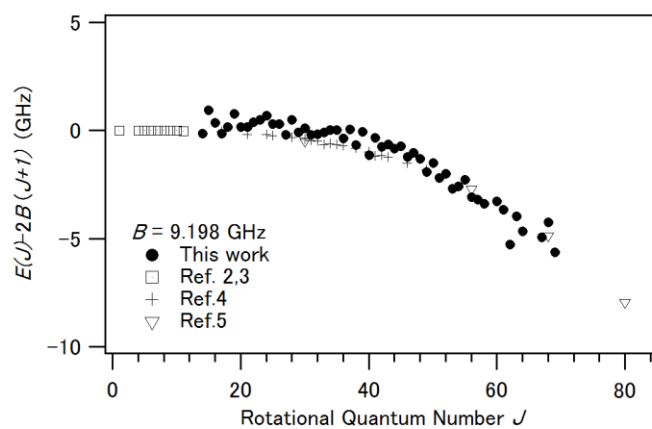


図 2. テラヘルツ領域のアセトニトリルの回転遷移エネルギーの $2B(J+1)$ からのずれのプロット

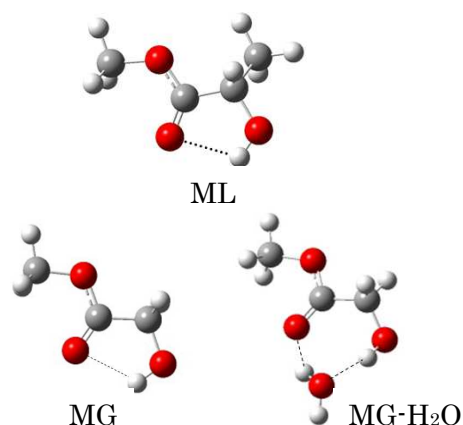
【参考文献】

- [1] 例えば Q. Chen, M. Tani, Z. Jinag, X.-C. Zhang, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 823-831 (2001).
- [2] P. Venkateswarlu, J. G. Baker and W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 215-228 (1961).
- [3] S.G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, **76**, 97-101 (1982).
- [4] R. Bocquet, G. Wlodarczak, A. Bauer, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.*, **127**, 382-389 (1988).
- [5] F.S. Pavone, L.R. Zink, M. Prevedelli, and M. Inguscio, *J. Mol. Spectrosc.*, **144**, 45-50 (1990).

グリコール酸メチルー(H_2O)₂ 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然) ○田中 俊裕, 藤竹 正晴

【序】 分子内水素結合を持つ分子の多くは、構造の安定性を水素結合が左右している。そのような系として乳酸メチル($\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{OH})(\text{CH}_3)$:ML)とグリコール酸メチル ($\text{CH}_3\text{OCOCH}_2(\text{OH})$:MG) を取り上げ、研究を行っている。我々は、乳酸メチルと水分子の 1 : 1 錯体 3 種類と 1 : 2 錯体 2 種類、グリコール酸メチルと水分子の 1 : 1 錯体について研究し報告した[1][2] (Fig.1)。帰属された乳酸メチルの 1 : 1 錯体は分子内水素結合を断ち切って水分子が入り込む Insertion 型と単に付加する Addition 型が存在し、1 : 2 錯体では分子内水素結合の位置に 2 つの水分子が入り込む構造であった。また、帰属したグリコール酸メチルの 1 : 1 錯体は Insertion 型の水錯体であり、c-type のスペクトルには水分子のトンネリングによる分裂が観測された。水溶液中での分子の振舞いを知るためには、水分子が複数個配位した錯体を調べることが重要となる。そこで水分子が二つ結合したグリコール酸メチルー(H_2O)₂ 錯体の純回転スペクトルを測定、解析した。水が二つ結合した錯体には、多くの構造が考えられる。その中から観測した分子の構造を特定するのは容易ではない。しかし、解析から分子定数を決定し、そこから得られたメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 と方向余弦、量子化学計算などを参考に分子構造の特定を試みた。

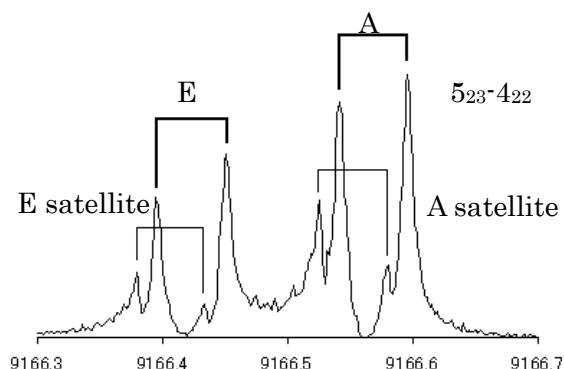
Fig.1 ML と MG と MG-H₂O

の分子構造

【実験】 超音速ノズルジェットフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて純回転スペクトルの観測を行った。試料溜めにグリコール酸メチルを入れ、ラバーヒーターで約 45°に温めた。これを押し圧 8atm のネオン・水混合ガスとともに高真空チャンバー内にパルス上に噴射し、超音速分子ジェットを生成した。

まず、10~18GHz の範囲で連続的にスペクトルを測定し、そのスペクトルからグリコール酸メチルモノマーと帰属した 1 : 1 錯体のスペクトル線を取り除いた。その結果、1 : 2 錯体と思われるスペクトルを帰属した。

【結果と考察】 最終的に、帰属できた遷移は $J''=4\sim 8, Ka=0, 1, 2, 3$ の a-type と、 $J''=5, Ka=1\leftarrow 0$ の b-type、 $J''=2\sim 6, Ka=1\leftarrow 0, 2\leftarrow 1$ の c-type、合計 39 の回転遷移である。スペクトルの強度を比較すると、a-type が最も強く、a-type に比べると、c-type は 1/10 程度、b-type は c-type

Fig.2 観測された MG-(H₂O)₂ のスペクトル

よりもさらに弱く、ほとんどの遷移が観測できなかった。

このスペクトルはメチル基内部回転によって AE 分裂を起こしている(Fig.2)。また、AE 分裂に加えて、それとは異なる分裂が確認できた。この分裂は AE 分裂の両方の近くにあり、強度は 1/3 程度のスペクトルである。これは配位している水分子がプロトン交換を起こしているからだと考えられる。また、1 : 1 錯体の *c*-type で見られた水分子のトンネリングによるスペクトルの分裂は見られなかった。

スペクトルの解析は水分子が一つ配位したときと同じ、トンネリングマトリックス法を用いて分子定数を決定した(Table.1)。決定した分子定数からメチル基内部回転ポテンシャル障壁 $V_3 = 415\text{cm}^{-1}$ と求めることができた。グリコール酸メチルモノマーの V_3 は 395cm^{-1} [3]、1 : 1 錯体の V_3 は 411cm^{-1} であり、モノマーの V_3 と比べると 1 : 1 錯体と同じく 5%程の上昇となる。乳酸メチル 1 : 2 錯体の場合も V_3 がモノマーと比べると 5~10%程度上昇したことから、今回観測したスペクトルが挿入型の水錯体であることを示唆している。

量子化学計算によって得られた分子定数、方向余弦と実測で得られたそれらと比較すると、四つの構造が候補として考えられた。それぞれに Conformer-A,B,C,D と名づける(Fig.3)。上記の点以外にもグリコール酸メチル 1 : 1 錯体の構造や、グリコール酸メチルの C-C 結合のねじれ角などを考慮に入れコンフォメーションの決定を行っていく。

Fig.3 予想された
MG-(H₂O)₂ の分子構造

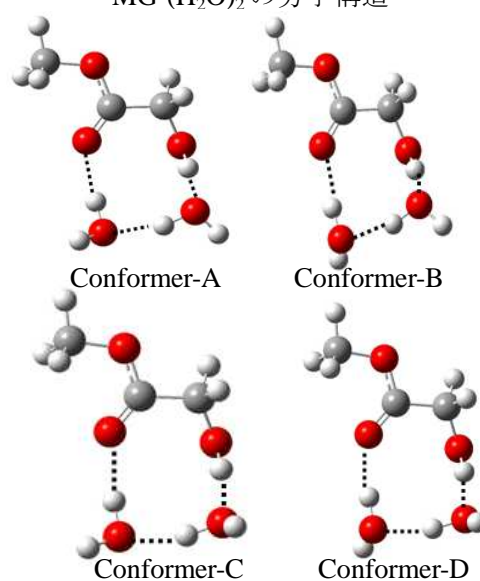


Table.1 決定した分子定数

MG-(H₂O)₂ の安定構造予想[DFT/6-31G(d,p)+]

	MG-(H ₂ O) ₂	Conformer-A	Conformer-B	Conformer-C	Conformer-D
A / MHz	2331.12846(92)	2427.9	2382.2	2406.6	2392.0
B / MHz	980.585710(80)	952.2	966.7	949.4	954.5
C / MHz	800.212696(52)	741.6	769.7	738.5	744.5
q_z / MHz	1.46020(49)				
q_x / MHz	0.983(47)				
q_y / MHz	0.1168(32)				
r.m.s	0.00099				
$ \lambda_a $	0.585745	0.596	0.584	0.592	0.583
$ \lambda_b $	0.798894	0.801	0.803	0.803	0.808
$ \lambda_c $	0.136641	0.056	0.116	0.061	0.078
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$		0.0	1.4	501.5	126.6

[1] 小川、本江、藤竹 分子科学討論会 2008 1P082

[2] 田中、塚本、藤竹 分子分光研究会 2011

[3] *R.Meyer, W.Caminati, H.hollenstein: J. Mol. Spectrosc., **137**, 87 – 103 (1989)

1A07

フーリエ変換マイクロ波分光と非経験分子軌道計算による C₄、C₃飽和アルコールおよびチオール不安定配座と内部運動

(神奈川工大・総研大*) ○川嶋良章・田中雄悟・宇津山太吾・廣田榮治*

【序】 分子内の OH 基、SH 基が、回転異性体の種類や存在比、内部運動などにどのような影響を及ぼすかについて系統的に研究を進めている。具体的には、*n*-ブタノール (*n*-BuOH)、イソブタノール (*iso*-BuOH) と対応するチオール誘導体および 3-メルカプト-1-プロパノール (3Mp1PrOH) CH₂OHCH₂CH₂SH の回転スペクトルをフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法により観測し、分子軌道計算を援用して、OH 基、SH 基に特異な内部運動や各回転異性体の安定配座、異性体間のエネルギー差について詳細な知見をえた。以上の結果を比較検討し、アルコール、チオール類における回転異性の特色を集約したので報告する。

【結果と考察】

1) 帰属されている回転異性体の種類と安定性について表 1 に示す。異性体はエネルギーの低いものから順に列挙した。

Table 1 Rotational conformers and their stabilities of alcohols and thiols

molecule	Number of expected rotational conformers	Observed rotational conformers (Small letter denotes the conformation about C-O or C-S axis)
<i>n</i> -BuOH	14	<i>TGt</i> < <i>GG't</i> < <i>TGg</i> < <i>TTg</i> < <i>TGg'</i> < <i>TTt</i> < <i>GTg</i>
<i>n</i> -BuSH	14	<i>TTg</i> < <i>TGg</i> < <i>GGg'</i> < <i>TGg'</i> < <i>GGg</i> < <i>GTg</i> < <i>GTg'</i>
<i>iso</i> -BuOH	5	<i>Gt</i> < <i>Gg</i> < <i>Tt</i> < <i>Gg'</i>
<i>iso</i> -BuSH	5	<i>Gg</i> < <i>Gg'</i> < <i>Tg</i>
3Mp1PrOH	41	<i>tGTg</i> , <i>tGTg</i> , <i>tGGg</i> , <i>tGGg</i> 型、 <i>gGGg</i>

SH 基を持つ *n*-BuSH、*iso*-BuSH、3Mp1PrOH では C-S 軸周りの配座はすべて *gauche* 型である。一方 OH 基を持つ *n*-BuOH や *iso*-BuOH、において、C-O 軸周りの配座は *trans* 型と *gauche* 型の両方があり、最安定構造は *trans* 型であることがわかった。このような差異は、S 原子と O 原子の孤立電子対の向きや電気陰性度を反映した水素結合の強さの差から生じるものと考えられる。また、CC-CO や CC-CS 結合軸に関する回転異性体では *gauche* 型が優位である。

2) 分子内水素結合の存在

2-メルカプトエタノール (HOCH₂CH₂SH)、1-メルカプト-2-プロパノール (CH₃CH(OH)CH₂SH)、3Mp1PrOH の *GGGg* 型では分子内に水素結合がある。OH 基がプロトン供与体で、S 原子がプロトン受容体となっている。OH...S の距離はそれぞれ 2.56Å と 2.66Å、2.45Å である。

3) 分子軌道計算の信頼性および NBO 解析

3 種類の計算方法 : MP2、B3LYP および *cam*B3LYP に、基底関数 6-311G++(*d*, *p*)を用いた。分子によっては結果に計算方法による差異のあることが分かった。これは MP2 が水素結合をより

CO₂ とジメチルスルフィド錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川工大・総研大*) ○森谷貴幸・川嶋良章・廣田榮治*

【序】分子間力として強い水素結合と弱い Van der Waals 力が知られているが、その中間に位置する分子間相互作用には未解明のことが少なくない。この相互作用における酸素原子と硫黄原子の役割の差を明らかにするため、C_{2v} 対称性分子：エチレンオキシド (EO)、エチルスルフィド (ES) あるいはジメチルエーテル (DME)、ジメチルスルフィド (DMS) の対を取り上げ、希ガス、CO、CO₂ および N₂ との分子錯体を系統的に研究してきた。これらの錯体の大部分では、希ガス、CO、CO₂ がエーテルやスルフィド等の重原子平面に垂直で COC 角あるいは CSC 角を 2 等分する面内にあるときがもっとも安定であることがわかった。CO-DME と CO₂-DME は例外とでもいうべき錯体で、CO や CO₂ は DME の重原子平面内にあるときがもっとも安定であった。まだ報告例のない CO₂-DMS に注目してフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて回転スペクトルを研究したので報告する。

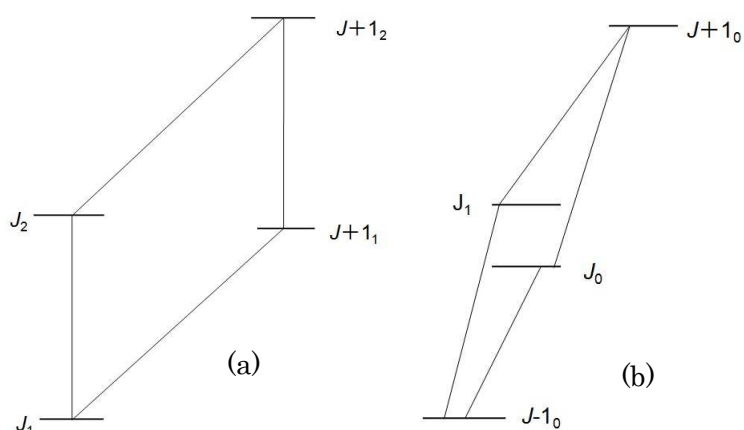
【実験】市販の DMS と CO₂ をアルゴンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に希釈、混合したものを背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して分子錯体を生成した。測定は 5 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.25 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定は積算 200~2000 回で行った。

【結果と考察】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から DMS 単量体と Ar-DMS 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO₂-DMS 錯体に帰属した。和の規則を用いて図 1 のような 2 種類のループを見出すことができた。第

1 のループは図 1(a)で示したように 2 本の *a* 型 *R* 枝遷移 ($J+1_1 \leftarrow J_1$ と $J+1_2 \leftarrow J_2$) と 2 本の *b* 型 *Q* 枝遷移 ($J_2 \leftarrow J_1$ と $J+1_2 \leftarrow J+1_1$) であり、 $J=2\sim 8$ を 6 組帰属した。図 1(b)で示した第 2 のループは、 $K=0$ の *a* 型 *R* 枝遷移 ($J_0 \leftarrow J-1_0$ と $J+1_0 \leftarrow J_0$) と *b* 型 *R* 枝遷移 ($J_1 \leftarrow J-1_0$ と $J+1_0 \leftarrow J_1$)

と思われる 4 準位で $J=2\sim 8$ で 6 組のループを見つけることができた。これらの測定され

た遷移周波数を通常の非対称コマ分子のハミルトニアンではフィットすることができなかった。この原因として考えられるのは、CO₂-DMS 錯体では分子間結合が弱く、CO₂ が DMS に対して低周波数の振れ運動をしているとためと考えられる。事実、CO₂-DME 錯体では水素結

Fig. 1 Observed loops of CO₂-DMS.

合によりメチル基の内部回転運動が抑えられているが、CO₂-DMS 錯体では2個のメチル基による内部回転分裂が測定された (図 2)。CO₂-DME 錯体内のCO₂はDMEと同一平面上にある平面構造を取るが、CO₂-DMS 錯体のDMSにおいては、CSC角を2等分する面内周辺にあると推定され、CO₂-DME 錯体とは異なる構造をとると考えられる。

Gaussian09を用いて *ab initio* MO 計算

を MP2/6-311++G(*d*, *p*)レベルで行った。Fig. 2 Observed spectrum of *b*-type *Q*-branch transition of CO₂-DMS

CO₂-DMS の構造パラメータを図 3 のように選ぶ。ここで X は DMS の重心である。角 α と 2 面角 τ を 0° ~180° まで 5° ずつ変化させ、エネルギーの最適化を行い、安定化エネルギーを計算した。このポテンシャルエネルギー曲面を図 4 に示す。*ab initio* MO 計算では垂直構造に近い位置で CO₂ は安定化するが CSC 角を 2 等分する面内より約 4.5° ずれ、また角 α が 81.5° の位置で安定構造をとる計算結果となった。CO₂-DMS は分子主軸 *a* 軸の方向に DMS と CO₂ が内部回転運動をすることが予想される。また、対称コマ分子に近い立体配置をとることも分子軌道計算から予想される。そ

のため、*a* 軸方向の内部回転を取り込んだハミルトニアンを導入する必要があり、検討中である。

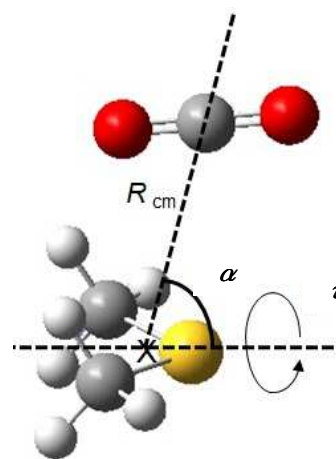
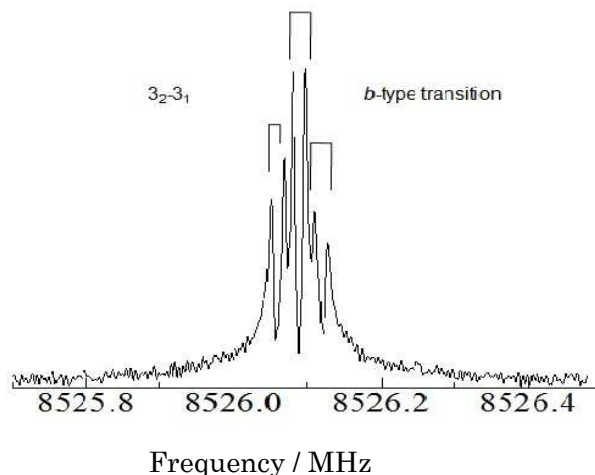


Fig. 3 Molecular structure of CO₂-DMS

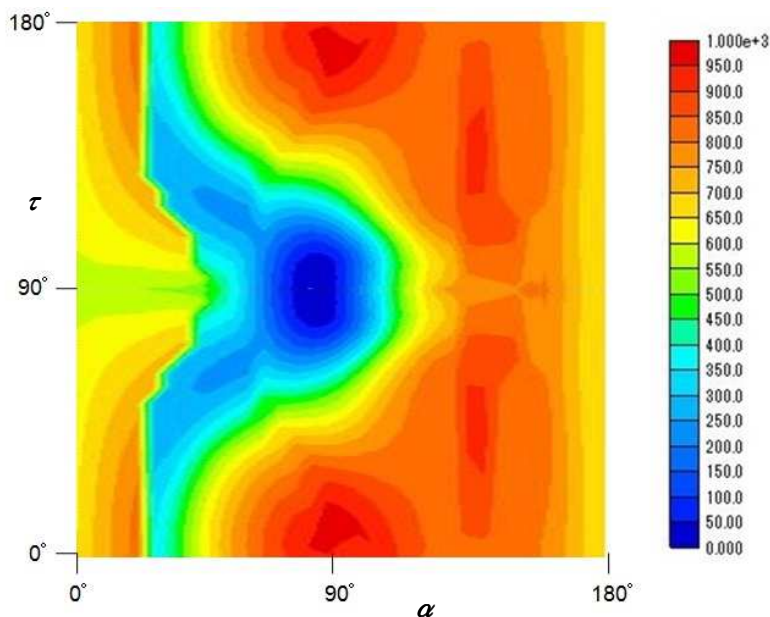


Fig. 4 Potential energy surface of CO₂-DMS