

1A11

高分解能分光法によるエナンチオマー定量

(総研大) 廣田榮治

Enantiomer quantification by high-resolution spectroscopic methods
(The Graduate University for Advanced Studies) Eizi Hirota

[序] 先に¹⁾、 C_1 キラル分子の回転3準位系に対して三重共鳴を行えば、観測される信号の位相からエナンチオマー定量 (discrimination or differentiation) が可能であることを指摘した²⁾。このアイデアに触発され Patterson et al.³⁾ は 1,2-propanediol を取り上げ、マイクロ波分光法を用いて、右手分子、左手分子に対し逆位相の回転スペクトルを観測し、エナンチオマー分布が定量的に決定できることを示した。このことから、従来旋光計による測定に頼ってきたエナンチオマー定量が、マイクロ波分光法などの高分解能分光法により可能であることが明らかになった。分子キラリティ研究に新しい局面の展開が期待できる。今回は、この方法の改善と新研究課題開拓に向け検討した結果を報告する。

[検討した課題]

(1) 測定法

Patterson et al.³⁾ の方法は、シュタルク効果を巧みに用いたもので、キラリティについての情報を選択的に抽出する優れたものである。しかし low- J 遷移が必要で、対象となる分子が制限される恐れがある。Hirota^{1,2)} の当初の提案は free induction decay から直接エナンチオマー定量が可能であることを示唆したもので、これを元に、単純で制約が少なくより広い範囲の分子に適用できる方法が案出できよう。Patterson et al.は予め冷却したヘリウムガスにより試料分子を低温に保っているが、現在では分子線がより一般的な冷却方法であり、これに置き換えるのが得策であろう。また彼らはマイクロ波のスイッチングにシュタルク効果を用いたが、時間応答性に優れたマイクロ波素子を用いるのが有利である。その他検討を要する未知のことが多く、試行錯誤を重ねて意を尽くした設計は画期的な測定装置を創出するものと期待される。

(2) C_1 対称性以外のキラル分子

これまでは C_1 キラル分子の回転3準位系を議論してきた。多くのキラル分子はこのカテゴリーに属するが、これら以外に、対称性が C_2 (例えば 1,3-difluoropropadiene $\text{CHF}=\text{C}=\text{CHF}$)、 C_n ($n \geq 3$) (例えば Sumanene⁴⁾) のものがある。これら分子の永久双極子モーメントは、慣性主軸の中の C_2 あるいは C_n ($n \geq 3$) 軸にのみ沿っており、1個の電子振動 (振電) 状態の中では、従来対象としてきた回転3準位系は存在しない。しかし異なる振電状態の間の2個の振動あるいは振電遷移を考慮すれば、これまでの議論が拡張できる。

すなわち、図1に示したように、 C_2 キラル分子では、2回回転軸に直交した2軸方向の遷移モーメントと、 C_n ($n \geq 3$) キラル分子では対称軸に垂直な任意の2軸 (縮重振動座標) 方向の遷移モーメント (V_1 , V_2 と表記) と永久双極子モーメントによる遷移 (R と表記)

で結ばれた 3 準位の系が測定の対象になる。

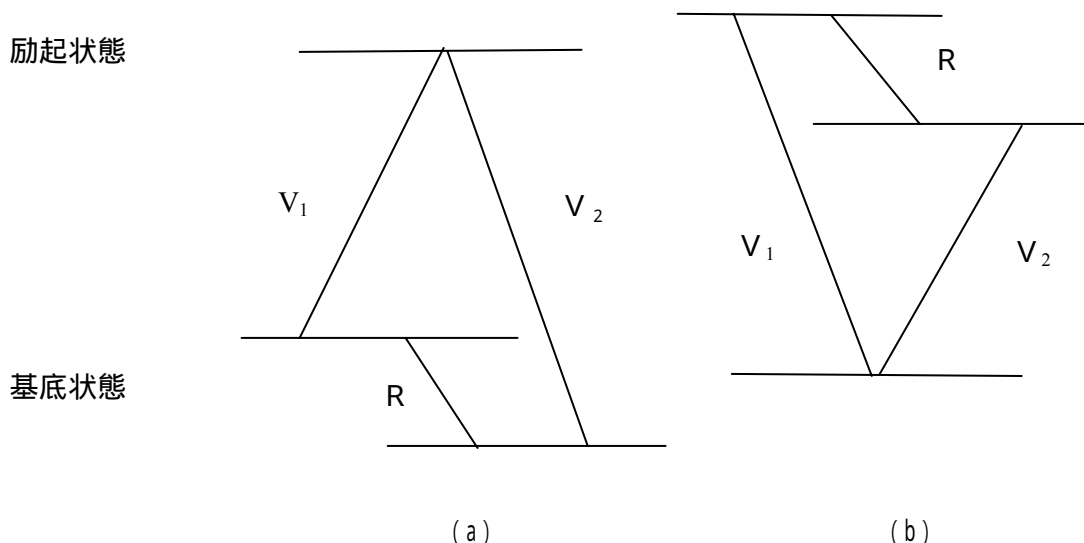


図 1. C_2 および C_n ($n \geq 3$) キラル分子での 3 準位系。(a) では基底状態、(b) では (振電) 励起状態の中で、永久双極子モーメントによる遷移 R で結ばれた 2 個の回転準位が示されており、それらと (a) では励起状態、(b) では基底状態の回転準位の間、振電遷移モーメント (V_1 と V_2) により遷移が起こることが示されている。

(3) ラセミ化の分子論的機構

分子キラリティでの大きな問題の一つはラセミ化である。化学では、キラリティに関係する化学結合の切断を伴う過程とされているが、実際には多種多様で、その分子論的基礎はほとんど明らかにされていない。われわれの取り扱い $Hund^5)$ のモデル、すなわちエナンチオマーの間にエネルギーが無限大に高いポテンシャル障壁があり、それを通り抜けるトンネル効果は無視できる、換言すればエナンチオマーは相手から完全に切り離されているという仮定に基づいている。そこでトンネル効果が測定できる有限の大きさである場合を検討した。大振幅運動の一例である。トンネル運動の経路が明らかではないので、分子は各エナンチオマーの“周辺”に留まっており、慣性主軸系もトンネル効果が無視できる極限と大きくは変わらない(回転しない)とする。“鏡面”が a,b あるいは b,c あるいは c,a 面に一致するとする。 a,b 面の場合は c 軸が逆対称になるので、文献 2) の F_{31} はエナンチオマーの間の、 F_{12}, F_{23} はエナンチオマーそれぞれのブロックの中の行列要素に寄与する。トンネル分裂を Δ とすれば、 F_{31} を $\pm [(F_{31})^2 + (\Delta/2)^2]^{1/2}$ で置き換えればよい。

¹⁾ 廣田榮治、第 3 回分子科学討論会、名古屋、2009.

²⁾ E. Hirota, *Proc. Jpn. Acad.* **88**, 120 (2012).

³⁾ D. Patterson, M. Schnell, and J. M. Doyle, *Nature* **497**, 475 (2013).

⁴⁾ S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. Narahari Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, and H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 450 (2012).

⁵⁾ F. Hund, *Z. Phys.* **43**, 805 (1927).

1A12

重水素置換 N-メチルアセトアミド-水錯体のフーリエ変換マイクロ波分光
(金沢大院自然) ○神田景子, 藤竹正晴

Fourier transform microwave spectroscopy of deuterated

N-methylacetamide—water complex

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○Kanda Keiko, Fujitake Masaharu

【序】ペプチド結合の両端にメチル基のある N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{-NH-CH}_3$: 以下 NMA) を調べることは、ペプチド鎖の構造や性質を明らかにすることにつながる。ペプチド鎖は分子内相互作用や水分子の影響により、構造が変化していく。そのため、NMA モノマーや水分子と水素結合を形成した NMA- H_2O 錯体の研究を行い、分子構造やメチル基の内部回転ポテンシャル障壁について調べている。現在 NMA に水分子が 1 つ配位した水錯体についての研究を行っている。

NMA モノマーのメチル基内部回転ポテンシャル障壁の決定はすでに行われている。ノーマル種の解析だけでは 2 つのメチル基内部ポテンシャル障壁 V_3 の値が近く、どちらのメチル基の V_3 かを厳密に区別することができなかつたためメチル基の重水素置換分子種の測定、解析も行われた。メチル基の慣性モーメントの値が変わることによって解析より求められた 2 つの V_3 の区別が可能となる。その結果 NMA のメチル基内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値は、モノマーではノーマル種と重水素置換分子種に大きな差はなかつた。

水錯体ではノーマル種の V_3 はそれぞれ $84.66 \pm 0.11 \text{cm}^{-1}$ 、 $111.19 \pm 0.12 \text{cm}^{-1}$ だと求められている。しかし、それぞれのメチル基の方向余弦の値が近く V_3 の区別ができなかつたため、今回は NMA- H_2O の片方のメチル基を重水素置換した N- CD_3 種と C- CD_3 種の純回転スペクトルの測定・解析を行い、NMA- H_2O 錯体の 2 つのメチル基内部回転ポテンシャル障壁を区別し、詳細かつ精密な決定を行うことが目標である。

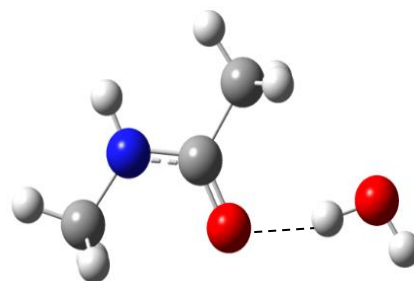
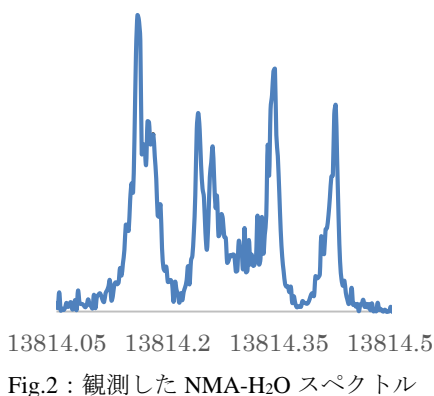


Fig.1 : NMA- H_2O

【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 NMA 同位体置換分子を入れ、ラバーヒーターで約 70°C 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状で噴射し超音速分子ジェットを生成した。8~23GHz の周波数領域でスペクトルの観測を行い、C- CD_3 - H_2O 錯体、N- CD_3 - H_2O 錯体と思われるスペクトルをそれぞれ帰属した。



観測したスペクトルには2つのメチル基の内部回転によって5つに分裂した内部回転対称種の各回転線がみられる。核四重極子相互作用による超微細構造分裂パターンを元に適当なスペクトルの選択を行った。実際に超微細構造分裂が確認できるスペクトルの例がFig.2である。それら全てを各対称種ごとに帰属しPAMを用いてフィッティングを行い、重水素置換分子種の回転定数やメチル基の内部回転ポテンシャル障壁の決定を行った。

【結果と考察】NMA モノマーと水錯体のノーマル種、C-CD₃種についてそれぞれの内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値は Table.1 のようになった。ポテンシャル関数は以下で表記したものをを用いている。

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2}V_{3,1}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{3,2}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12s}\sin 3\alpha_1\sin 3\alpha_2$$

α_1, α_2 : メチル基の内部回転角

モノマーと水錯体を比較すると、ノーマル種 C-CD₃種ともに V_3 の値は上昇している。 V_3 の上昇については、まずペプチド結合の変化が影響していると考えられる。その他に、C メチルでは NMA に水素結合した水分子との立体障害が考えられる。 V_{12c} 、 V_{12s} については、ノーマル種では H₂O 錯体になると大きく増加する。

モノマーではノーマル種と重水素置換分子種の V_3 には大きな差が見られなかったが、H₂O 錯体について C-CD₃種とノーマル種を比較すると、モノマーとは異なり V_3 の値は N メチルで約 2cm⁻¹増加し、C メチルで約 7cm⁻¹減少している。 V_{12c} 、 V_{12s} は H₂O 錯体でノーマル種と C-CD₃種を比較すると、大きく値が異なった。つまりノーマル種の H₂O 錯体は2つのメチル基の内部回転はそれぞれ独立ではなく互いに影響を与えあっているが、C メチルの重水素置換によりそれぞれのメチル基の内部回転が独立に近くなっているということがわかる。この原因を探るために N-CD₃種ではポテンシャルの値がどう変化するかを調べている。現在 N-CD₃水錯体についてのスペクトルの帰属・解析を行っており、その結果も加えて発表する。

Table.1 決定したポテンシャルの一部

	NMA			NMA-H ₂ O	
	normal	C-CD ₃	N-CD ₃	normal	C-CD ₃
$V_{3,1}(\text{N-CH}_3)$ cm ⁻¹	77.682(15)	77.622(4)	78.105(75)	84.66(11)	86.68(11)
$V_{3,2}(\text{C-CH}_3)$ cm ⁻¹	76.189(15)	76.056(1)	76.537(69)	111.19(12)	103.94(9)
V_{12c} cm ⁻¹	0.782(15)	0.218(1)	0.383(62)	3.62(14)	0.812(110)
V_{12s} cm ⁻¹	-2.830(73)		-1.469(310)	-34.41(128)	-5.49(152)

()内は 1σ

N₂ とジメチルエーテル錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第 2 報)

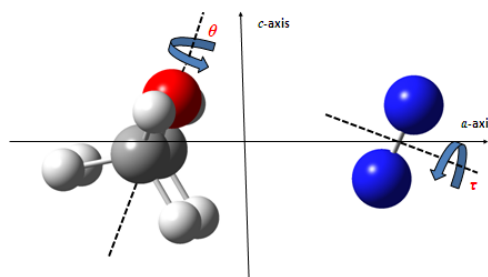
(神奈川県工大・総研大*) 川嶋良章・廣田榮治*

Fourier transform microwave spectroscopy of N₂-dimethyl ether complex (2)

(Kanagawa Institute of Technology · The Graduate University for Advanced Studies)

Yoshiyuki Kawashima and Eizi Hirota

【序】先に、N₂-ジメチルエーテル (DME) 錯体 (図 1) の a 型遷移が 2 組の強弱対から成り立つことを観測し、大きな分裂は N₂ 分子のオルトとパラ状態に、対をなす小さな分裂は DME の内部回転運動によるものと解釈し、発表した¹⁾。最近、類似分子である N₂-エチレンオキシド (EO) の回転スペクトルも 4 組から成り立つこと、さらに回転定数 *A* や遠心力歪定数がこれらの組の間で特徴ある差を示すことを見出し、錯体の構造、内部回転運動および *a* 軸に関するコリオリ項によって説明した²⁾。今回、N₂-DME についてさらに詳細な情報をえるため、¹⁵N₂-DME の回転スペクトルを測定し、ノーマル種についての結果と比較しながら、4 組の回転定数と遠心力歪定数を錯体の立体配置や分子間運動と関連づけて議論したので報告する。

Fig. 1 Molecular structure of N₂-DME

【実験】市販の DME と N₂ をアルゴンで、それぞれ 0.4 % と 1.6 % に希釈、混合したものを背圧 3~5 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 4 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.20 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定には 200~2000 回積算した。

【結果と考察】 a 型遷移 $J = 2 \leftarrow 1 \sim 5 \leftarrow 4$ に加え、今回新たに $J =$

Table 1. Molecular constants of the ¹⁵N₂-DME

	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
<i>A</i> / MHz	6465 (16)	6364 (23)	9774 (29)	8882 (32)
<i>B</i> / MHz	2130.76 (14)	2136.15 (20)	2116.666 (65)	2124.315 (93)
<i>C</i> / MHz	1764.28 (12)	1770.02 (18)	1793.523 (60)	1791.658 (86)
Δ_J / MHz	-0.0028 (22)	-0.0081 (33)	0.0432 (10)	0.0277 (14)
Δ_{JK} / MHz	-0.995 (93)	-0.93 (14)	-0.689 (44)	-1.693 (65)
δ_J / MHz	0.0063 (14)	0.0069 (21)	0.00757 (73)	0.01812 (97)
σ / MHz	0.360	0.550	0.180	0.260
Δ / uÅ ²	-28.94 (19)	-30.64 (19)	-8.75 (13)	-12.79 (19)

量子化学計算による N₂-DME のポテン

シヤルエネルギー曲線 (PES) を図 2 に示す。横軸は DME の C_2 軸回りの内部回転角 θ 、縦軸は N_2 分子の内部回転角 τ である。 N_2 内部回転ポテンシャル山は 31cm^{-1} 、固有値は $\nu = 0, 1, 2, 3$ について $0.0, 0.35071, 12.0398, 15.2025\text{cm}^{-1}$ である。2 番目の内部運動は DME の内部回転角 θ ではなく、 τ と θ が混ざった”concerted”内部運動 ϕ と考えられる。 τ と ϕ を、直交する縦横の軸にとれば、4 個の安定配置があり、次のようなエネルギー行列がえられる。

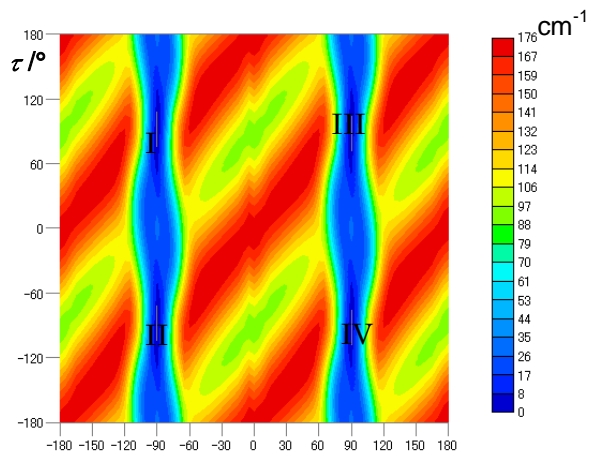


Fig. 2 Potential energy surface of the N_2 -DME

I	E_0	$-t_1/2$	$-t_2/2$	$-t_3/2$
II		E_0	$-t_3/2$	$-t_2/2$
III			E_0	$-t_1/2$
IV	symmetric			E_0

図 2 の PES から $I \Leftrightarrow II$ と $III \Leftrightarrow IV$ の行列要素 t_1 および $I \Leftrightarrow IV$ と $II \Leftrightarrow III$ の t_3 を考慮し、 t_2 は無視することができる。

スピン関数は $^{15}N_2$ -DME および $^{14}N_2$ -DME に対して G_4 グループから次のようになる。

$$^{15}N_2\text{-DME} \quad (3A_1 + B_1) \times (36A_1 + 28A_2) = 108A_1 + 84A_2 + 36B_1 + 28B_2$$

$$^{14}N_2\text{-DME} \quad (6A_1 + 3B_1) \times (36A_1 + 28A_2) = 216A_1 + 168A_2 + 108B_1 + 84B_2$$

一方全波動関数の対称性はそれぞれ B_2, A_2 になるのでスピン重率は $^{15}N_2$ -DME に対して、

$^{15}N_2$ -DME	<i>ortho</i> (s) $\rightarrow B_2$ symmetry	spin weight	108
	<i>ortho</i> (w) $\rightarrow B_1$ symmetry		84
	<i>para</i> (s) $\rightarrow A_2$ symmetry		36
	<i>para</i> (w) $\rightarrow A_1$ symmetry		28

となり、これまでの *ortho*、*para* の呼称とは逆になる。1(s) - 2(s)、3(w) - 4(w) の回転定数 A および遠心力歪定数 D_{JK} の差は次の式で与えられる。 ΔD_{JK} は $(Q_{aN})^4$ を $(Q_{aN} \times Q_{bN})^2$ で置き換え、 $Q_{bN} \approx 0.1 Q_{aN}$ と仮定した。

$$\Delta A = - (Q_{aN})^2 (t_1' + t_1'') / [(\Delta_N)^2 - (t_1'/2 + t_1''/2)^2]$$

$$\Delta D_{JK} = -0.01 (Q_{aN})^4 (t_1' + t_1'') [3(\Delta_N)^2 + (t_1'/2 + t_1''/2)^2] / [(\Delta_N)^2 - (t_1'/2 + t_1''/2)^2]^3$$

$Q_{aN} = 2, t_1' + t_1'' = 3.514, \Delta_N = 13.446 \text{ cm}^{-1}$ を代入して、数値計算をすると、 ΔA は -2371.24 MHz 、 ΔD_{JK} は -1.64 MHz となり、測定値 -3309 (s), -2518 (w) MHz、 $+0.306$ (s), -0.763 (w) MHz と対比すると、両者の間の一致は半定量的な段階を超えており、上記内部運動のモデルが妥当なものであることを示唆している。

【参考文献】¹⁾分子構造討論会 4B13(2006)静岡 ²⁾第 13 回分子分光研究会(2013)岡山

1A14

アミノアセトニトリル重水素置換体 (NHDCH₂CN, ND₂CH₂CN)

のサブミリ波分光

(東邦大院・理¹, 富山大・理²) ○元木 勇太¹, 尾関 博之¹, 小林かおり²

Sub-millimeter Wave Spectroscopy of Deuterated-Aminoacetonitrile (Toho Univ.¹, Univ. Toyama²) Yuta Motoki¹, Hiroyuki Ozeki¹, Kaori Kobayashi²

【序】

星間空間内における気相アミノ酸の探索は 1970 年代から行われているが未だ確証は得られていない。しかし、このような生体関連分子の星間空間における生成機構を議論するためには、その前駆体となり得る分子についても観測の必要性がある。そのため我々は現在、生体関連分子前駆体の実験室サブミリ波分光を行っている。

アミノ酸の中で最も単純な分子構造を持つグリシン (NH₂CH₂COOH) は、実験室でアミノ酸を生成する際よく用いられるストレッカー反応によると、NH₃, H₂CO, H₂O, HCN といった星間分子として馴染みのある分子から生成される。この反応によると、アミノアセトニトリル (NH₂CH₂CN) は加水分解によりグリシンを生成する前駆体である¹。またこの分子は、2008 年に Belloche らにより銀河中心方向 Sgr B2(N) から検出されており、今後星間空間内でストレッカー反応によりグリシンが生成される証拠になり得ると考えられる²。また、ALMA が本格稼働することにより今後新たにアミノアセトニトリルの重水素置換体のスペクトルも得られる可能性がある。

アミノアセトニトリルの純回転線スペクトルは MacDonald & Tyler (1972)³, Pickett (1973)⁴ の 30GHz 帯の測定から始まった。その後の Bogey et al. (1990)⁵ により 300GHz 帯までの測定が行われ、高次の遠心力項までを含む分子定数が決定された。しかし、その重水素置換体 (NHDCH₂CN, ND₂CH₂CN) の測定は MacDonald & Tyler (1972), Pickett (1973) によるもののみで、遠心力項はほとんど決まっていない。

本グループでは、すでにアミノアセトニトリル通常種の純回転線スペクトルを THz 帯まで拡張して測定しており ALMA の全バンドに対応できる分子定数を決定している。今回は重水素置換体の測定結果を報告する。

【実験】

測定は東邦大学の光源周波数変調型サブミリ波分光計を用いた。測定周波数範囲は、366–500GHz である。装置については 2008 年度の本討論会で紹介済みであるので詳細は省略する⁶。市販の AAN と重水をモル比でおよそ 1:1, 1:5 で混合した溶液を作成し、AAN 重水素置換体を生成した。前者を NHDCH₂CN、後者を ND₂CH₂CN の測定に使用した。測定はガラスセル内に試料ガスを 2~4Pa 程度の圧力で導入し行った。

【結果】

現在までの結果を以下の表 1 に示す。解析には SP-FIT を用い、Hamiltonian は Watson の S-reduced Hamiltonian を使用した。また、8 次までの遠心力歪定数で分子定数を決定した。

表 1 NHDCH₂CN, ND₂CH₂CN の分子定数 * (1σ)

constant (MHz)	NHDCH ₂ CN	ND ₂ CH ₂ CN	NH ₂ CH ₂ CN
A	27580.7933(91)	25377.6696(77)	30246.48843(95)
B	4631.37403(90)	4505.13608(83)	4761.062560(130)
C	4188.66698(95)	4082.17118(87)	4310.748586(132)
D _J × 10 ³	3.108206(312)	3.087035(280)	3.066858(108)
D _{JK}	-0.0471619(44)	-0.0401089(37)	-0.05529522(128)
D _K	0.547302(196)	0.424216(139)	0.7140742(110)
d ₁ × 10 ³	-0.691005(293)	-0.672882(266)	-0.673531(33)
d ₂ × 10 ³	-0.028097(66)	-0.017741(54)	-0.0299364(81)
H _J × 10 ⁹	9.598(41)	9.455(35)	9.5302(308)
H _{JK} × 10 ⁶	-0.09747(72)	-0.08387(63)	-0.12422(52)
H _{KJ} × 10 ⁶	-2.0975(214)	-1.4062(176)	-2.7163(82)
H _K × 10 ³	0.03486(138)	0.02286(80)	0.053231(48)
h ₁ × 10 ⁹	4.034(121)	4.023(106)	3.8713(127)
h ₂ × 10 ⁹	0.4418(158)	0.3533(124)	0.4731(61)
h ₃ × 10 ⁹	0.04330(303)	0.02088(254)	0.05284(188)
L _J × 10 ¹²			-0.03548(292)
L _{JJK} × 10 ¹²			0.492(68)
L _{JK} × 10 ¹²			-4.65(133)
L _{KKJ} × 10 ⁹			0.1892(157)
L _K × 10 ⁹			-4.412(59)
l ₁ × 10 ¹²	-0.0219(158)	-0.0367(134)	-0.02082(154)
l ₂ × 10 ¹⁵			-4.80(91)
l ₃ × 10 ¹⁵			-0.73(38)
rms	0.926	0.880	0.978

¹ Ugliengo, P., Rimola, A., & Sodupe, M. 2011, *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **22**, 137

² Belloche, A. et al. 2008, *A&A*, **482**, 179

³ MacDonald, J. N. & Tyler, J. K. 1972, *J. C. S. Chem. Comm*, 995

⁴ Pickett, H. M. 1973, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 335

⁵ Bogey, M., Dubus, H. & Guillemin, J. C. 1980, *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 180

⁶ 尾関他 第二回分子科学討論会 (福岡) **2P086**

クリーギー中間体 CH_2OO の検出と構造決定

(東大院総合) ○中島正和, 遠藤泰樹

Detection and structure determination of the Criegee intermediate CH_2OO

(Univ. Tokyo) ○Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】カルボニル酸化物 ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$) は不飽和炭化水素のオゾン分解機構で仮定される中間体であり, 反応機構の提唱者の名を冠してクリーギー中間体と呼ばれている. この短寿命種は 1950 年代からその存在が示唆されてきたが[1], 光イオン化法を用いることで気相での直接検出がなされたのは 2008 年のことであり[2], 最近になってようやく分子分光研究[3-5]や速度論研究[6-8]が報告されるようになってきた. また, この中間体は対流圏 SO_2 を迅速に酸化することでエアロゾルの生成に寄与することも提唱されており[9], 現在大いに注目を集めている化学種である.

クリーギー中間体の電子構造は図 1 に示すように, 主にビラジカル型と双性イオン型の共鳴構造で表されると考えられている[10]. 分子の電子構造についての知見を得るうえで, その幾何構造を実験的に決定することは重要であるが, 最も単純な中間体である CH_2OO についてさえも, その幾何構造に関する実験的な情報は得られていない. そこで本研究では, CH_2OO とその同位体置換種の純回転遷移を観測し, 回転定数から実験的に分子構造を決定することで, クリーギー中間体の電子構造に関する知見を得ることを目的として研究を行った.

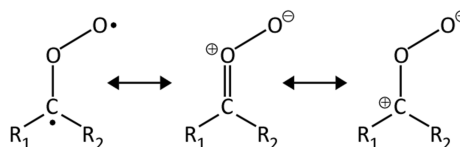
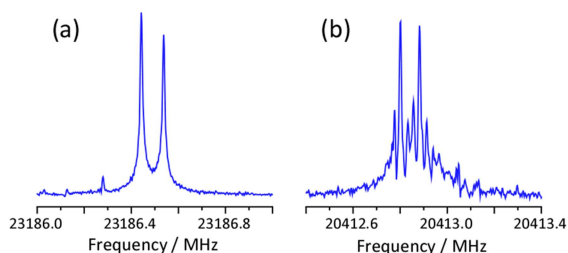


図 1 クリーギー中間体の共鳴構造

【実験】 CH_2Br_2 と酸素をアルゴンガスでそれぞれ 0.15%, 1.0% に希釈したサンプルガスをパルス放電ノズルで放電し, 真空チェンバー中に噴出することで, 超音速ジェット中に CH_2OO を生成した. 純回転遷移の観測には Balle-Flygare タイプのフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光器および FTMW 分光器を用いたミリ波との 2 重共鳴分光法を用いた. また, CD_2Br_2 , $^{18}\text{O}_2$ を前駆体として用い, 3 つの同位体置換種 $\text{CH}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, CD_2OO , $\text{CD}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ についても純回転遷移の観測を行った.

【結果と考察】それぞれの同位体置換種について, *a*-type, *b*-type 遷移を 2 本ずつ観測した. この 4 本すべての遷移が同一分子種の遷移であることは, 2 重共鳴法により確認した. FTMW 分光器によって観測した $1_{01}\text{-}0_{00}$ 遷移のスペクトルを図 2 に示す. CH_2OO は 1 重項の短寿命分子であるため, ドップラー分裂以外に電子スピンや核スピンによるスペクトルの分裂は観測されない. 一方, 重水素置換体については核四重極モーメントによる分裂が観測されている. 重水素の核四重極分裂幅は小さく, 幾つもの

図 2 $1_{01}\text{-}0_{00}$ 遷移の FTMW スペクトル. (a) CH_2OO , (b) CD_2OO . (ジェットとマイクロ波の進行方向は平行)

成分が重なって観測されているため、純回転遷移の中心周波数を正確に決定することは困難であった。したがって、最も強く観測される分裂成分の周波数を純回転遷移の中心周波数と仮定して解析を進めた。また、 $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ の混合サンプルを用いて ^{18}O を1つだけ含む同位体置換種の検出も試みたが、観測することができなかった。本実験系においては、 CH_2OO の生成に酸素原子がかかわっておらず、 CH_2Br_2 の放電生成物が酸素分子と迅速に会合することで CH_2OO が生成していることが示唆される。

オゾン分子の遠心力ひずみ定数[11]を仮定して、各同位体置換種の回転定数を表1のように決定した。慣性欠損が小さい正の値($\sim 0.1 \text{ u}\text{\AA}^2$)となることから、 CH_2OO は平面構造を持つ分子であると結論した。平面分子を仮定することで、実験的に決定された回転定数 A および B を再現するように実効的な分子構造を決定した。構造決定に用いたパラメータを図3に、実験的に決定された構造および分子軌道計算による r_e 構造を表2に示した。分子構造の決定の際には、

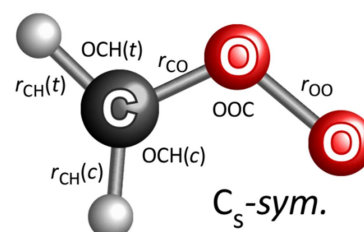


図3 CH_2OO 分子構造

CH 結合長が重水素置換によって 0.004 \AA だけ短くなると仮定しているが、他の同位体置換についてのゼロ点振動補正は行わなかった。角度 $\text{OCH}(t)$ のみを分子軌道計算の値に固定し、他の6つのパラメータを最小自乗フィットすることで、 $r.m.s. = 2.8 \text{ MHz}$ で回転定数を再現することができた。決定された OO および CO 結合長はそれぞれ単結合性と二重結合性を示しており、電子基底状態における CH_2OO の電子構造は、双性イオン $\text{CH}_2 = \text{O}^{\oplus} - \text{O}^{\ominus}$ としての性質が支配的であると推測できる。

表1 CH_2OO および同位体置換体の回転定数と慣性欠損^{a,b)}

	CH_2OO	$\text{CH}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	CD_2OO	$\text{CD}_2^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
A / MHz	77752.65(2)	72495.02(2)	60535.10(4)	57044.31(5)
B / MHz	12465.25(1)	11771.16(3)	11070.70(4)	10465.21(6)
C / MHz	10721.31(2)	10106.46(2)	9342.24(4)	8827.09(5)
$\Delta_I / \text{u}\text{\AA}^2$	0.0949	0.1006	0.0974	0.1024

^{a)}遠心力ひずみ定数としてオゾン分子の値を仮定。^{b)}カッコ内は 1σ 誤差をあらわす。

表2 実験によって決定された CH_2OO の幾何構造^{a)}

	$r_{\text{OO}} / \text{\AA}$	$r_{\text{CO}} / \text{\AA}$	$r_{\text{CH}(c)} / \text{\AA}$	$r_{\text{CH}(t)} / \text{\AA}$	$\text{OOC} / ^\circ$	$\text{OCH}_c / ^\circ$	$\text{OCH}_t / ^\circ$
<i>exp.</i>	1.345(3)	1.272(3)	1.0940(6)	1.0878(4)	118.02(3)	118.0(6)	114.855 ^{b)}
<i>ab initio</i> ^{c)} (r_e)	1.3419	1.2692	1.0821	1.0792	117.941	118.631	114.855

^{a)}カッコ内は 1σ 誤差をあらわす。^{b)}分子軌道計算の値に固定。^{c)}CCSD(T)/aug-cc-pV5Z.

- [1]R. Criegee, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **14**, 745 (1975). [2]C.A. Taatjes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11883 (2008). [3]J.M. Beams *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20045 (2012). [4]Y.-T. Su *et al.*, *Science* **340**, 174 (2013). [5]J.M. Beams *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 244307 (2013). [6]O. Welz *et al.*, *Science* **335**, 204 (2012). [7]C.A. Taatjes *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10391 (2012). [8]C.A. Taatjes *et al.*, *Science* **340**, 177 (2013). [9]R.L. Mauldin III *et al.*, *Nature* **488**, 193 (2012). [10]J.M. Anglada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13034 (2011). [11]M. Bellini *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 256 (1992).

1A17

アレニロキシラジカル ($\text{CH}_2=\text{CCHO}$) のマイクロ波分光

(東大院総合) ○梅木博也、中島正和、遠藤泰樹

The microwave spectroscopy of allenlyoxy radical ($\text{CH}_2=\text{CCHO}$)

(The University of Tokyo) ○Hiroya Umeki, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】アレニロキシラジカル ($\text{CH}_2=\text{CCHO}$) は、不飽和炭化水素の一つであるアレン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) と $\text{O} (^3\text{P})$ の反応過程において中間体として存在することが報告されており [1,2]、燃焼化学や大気化学の観点から注目されている。またこのラジカルは、ビノキシラジカル (CH_2CHO) やビニルチオラジカル (CH_2CHS) と同様に、電子基底状態でアレニロキシ型 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{O}}$) とフォルミル型 ($\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{O}$) の 2 つの共鳴状態が存在し、その実際の電子状態に関して興味を持たれる。しかし、この分子に関する分光学的な研究はこれまで行われておらず、その幾何学的構造や電子状態に関してほとんど明らかになっていなかった。そこで本研究では、フーリエ変換型マイクロ波分光法によりこの分子を直接検出するとともに、そのとき得られる回転スペクトルを解析することで分光パラメータを決定し、分子内の不對電子分布や幾何学的構造に関する知見を得ることを目指した。

【*ab initio* 計算および実験】 実験に先駆け、*ab initio* 計算により構造パラメータ、分光パラメータおよび永久双極子モーメントを予測した。構造パラメータおよび双極子モーメントの計算には RCCSD(T)法、分光パラメータの計算には QCISD 法と MP2 法を採用し、基底はいずれも cc-pVTZ を使用した。予測された平衡構造を分子軸および不對電子軌道と併せて図 1 に描いた。今回行った計算では、中心炭素上に最も大きなスピンドensityがあると予測された。また、双極子モーメントは $\mu_a = 2.83 \text{ D}$ 、 $\mu_b = 1.30 \text{ D}$ と見積もられ、*a*-type 遷移、*b*-type 遷移ともに十分な強度で観測できる可能性があることが分かった。

次に実験系について説明する。本実験では、メトキシアレン ($\text{CH}_2=\text{CCH}-\text{O}-\text{CH}_3$) を Ar で 0.3 % に希釈した気体を背圧 3atm で真空チャンバー中に噴射すると同時に、1.1 kV (ロード抵抗: 30 k Ω) で放電することで超音速ジェット中に $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ を生成した。*a*-type 遷移の観測には通常の FTMW 分光法を利用し、比較的遷移周波数が高い *b*-type 遷移の観測にはマイクロ波-ミリ波 2 重共鳴法を適用した。この分子のスペクトルは 3 つの水素核による複雑な超微細構造を持つため、マイクロ波の伝播方向とジェットの噴射方向を平行にとることでスペクトルのドップラー広がりを抑え、ライン同士の重なりを小さくした。また、アレンと $\text{O} (^3\text{P})$ の反応による $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ の生成を確認するために、試料としてアレン 0.5 % / N_2O 1% / Ar の混合気体を使用した測定も行った。

【解析】 分子軌道計算から $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ は、図 1 に示したように C_s 対称性を持つと予測された。この予測から我々は、メチレン基の 2 つの水素核 (H_1 , H_2) を非対角項を除いて等価なものとして扱うことができると考えた。すなわち、この分子の回転スペクトルの超微細分裂パターンを再現するためには 2 つの核スピンによる相互作用を考慮すれば良いとした。よって今回、超微細相互作用項を記述する際に次のカップリングスキームを採用した。

$$J = N + S, \quad F_1 = J + I_1, \quad F = F_1 + I_2, \quad I_1 = I(\text{H}_1) + I(\text{H}_2), \quad I_2 = I(\text{H}_3)$$

このカップリングスキームに基づき、超微細相互作用項として以下のハミルトニアンを使用した。

$$\hat{H}_{hfs} = a_F^{(H_1, H_2)} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{T}^{(H_1, H_2)} \cdot \mathbf{S} + a_F^{(H_3)} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{T}^{(H_3)} \cdot \mathbf{S}$$

回転項、遠心力項、スピン回転項は2重項状態の Watson の *A*-reduced ハミルトニアンを用いた。

【結果と考察】今回、*a*-type 遷移 ($1_{01}-0_{00}$, $2_{02}-1_{01}$, $2_{11}-1_{10}$, $2_{12}-1_{11}$, $3_{03}-2_{02}$, $3_{12}-2_{11}$, $3_{13}-2_{12}$) と *b*-type 遷移 ($2_{12}-1_{01}$) をそれぞれ 96 本、32 本観測した。図 2 に今回観測したスペクトルの一例を示した。アレン 0.5 % / N₂O 1% / Ar の混合ガスを使用した測定でも、CH₂=CCHO のスペクトルを確認することができたが、試料としてメトキシアレン 0.3 % / Ar を使用したときに比べ、スペクトル強度が 1 / 12 だった。観測された全てのラインの遷移周波数に対して最小自乗解析を行い、計 17 個の分子定数を決定した。決定した分子定数を分子軌道計算の予測値と併せて表 1 にまとめた。解析の標準偏差 (10.5 kHz) は本研究室の FTMW 分光器の測定誤差と同程度であり、3 つの水素核によるスペクトルの複雑な分裂パターンを精密に再現できたと言える。このことから、CH₂=CCHO の系における超微細相互作用は、実効的に 2 つの核スピン (\mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2) の相互作用により表現できることが分かった。また、回転定数の実験値が計算値と良い一致を示すことから図 1 の構造は実際の分子の構造に非常に近いと推察される。超微細定数についても実験値と計算値が良い一致を示すことから、中心炭素上に最も大きなスピン密度があるという *ab initio* 計算の予測が妥当であると考えられる。さらに、計算で見積もられた結合距離を典型的な炭素-炭素間および炭素-酸素間の結合距離と比較すると、C₂-C₃ 結合は単結合と 2 重結合の中間的な性質を持ち、C₃-O 結合は大きな 2 重結合性を持つことが分かる。

以上の考察から、CH₂=CCHO の系では電子基底状態においてアレニロキシ型 (CH₂=C=CH- \dot{O}) よりフォルミル型 (CH₂= \dot{C} -CH=O) の方が支配的であると結論した。

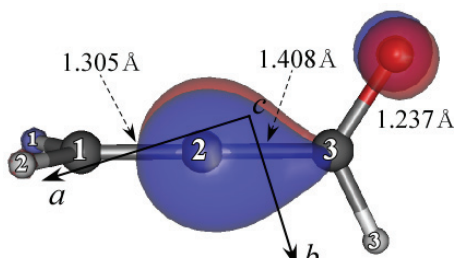


図 1 最適化構造と SOMO。

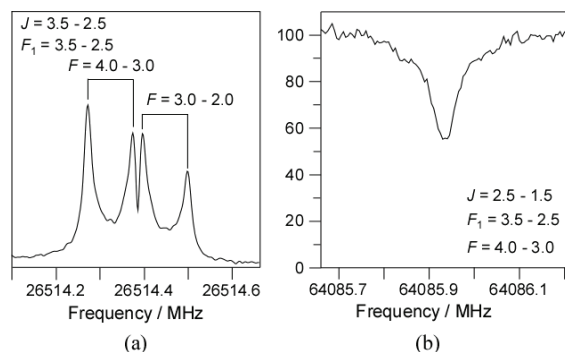


図 2 観測されたスペクトル。(a) $3_{03}-2_{02}$ 、(b) $2_{12}-1_{01}$

[1] A. M. Schmoltner *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **99**, 3, (1993)

[2] F. Leonori *et al.*, *J.Chem.Phys.Lett.*, **3**, 75, (2012)

表 1 決定した分子定数 / MHz

	Obs.	Calc.
<i>A</i>	51282.021(4)	51534.128 ^a
<i>B</i>	4544.266(1)	4495.702 ^a
<i>C</i>	4295.180(1)	4256.003 ^a
Δ_N	0.00205(5)	
Δ_{NK}	0.1179(5)	
ϵ_{aa}	-500.24 (2)	-730.25 ^b
ϵ_{bb}	-40.80(3)	-62.12 ^b
ϵ_{cc}	-0.76(2)	3.71 ^b
Δ_N^S	0.0036(3)	
Δ_{NK}^S	0.037(6)	
δ_N^S	0.0036(5)	
$a_F(H_1, H_2)$	136.209(4)	115.926 ^c
$T_{aa}(H_1, H_2)$	5.714(9)	6.461 ^c
$T_{bb}(H_1, H_2)$	-3.29(1)	-3.74 ^c
$a_F(H_3)$	-1.031(6)	-2.231 ^c
$T_{aa}(H_3)$	3.03(1)	5.01 ^c
$T_{bb}(H_3)$	1.75 (2)	0.56 ^c
σ_{fit}	0.0105	

^aRCCSD(T)、^bMP2、^cQCISD

赤外 CW-OPO レーザーを用いた H_2F^+ , H_2Cl^+ の時間分解分光

(岡山大院・理*, 名古屋大・太陽地球環境研究所**) ○永廣久幸*, 藤森隆彰**, 宮本祐樹*, 唐健*, 川口建太郎*

Time-resolved Spectroscopy of H_2F^+ and H_2Cl^+
by using an Infrared CW-OPO laser

(Graduate School of Science, Okayama Univ.*, Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya Univ.***) ○Hisayuki Nagahiro*, Ryuji Fujimori**, Yuki Miyamoto*, Jian Tang*, Kentaro Kawaguchi*

【序】 イオン・分子反応は速度定数が大きく、活性化エネルギーなしに進行できるので、低温・低密度の星間空間での分子形成に大きな役割を果たしている。また、実際に多くのイオン種の存在が電波観測などでわかっている。最近の Herschel 宇宙望遠鏡による観測により、 H_2Cl^+ , HCl^+ , H_2O^+ , OH^+ 等が星間空間で検出されたが、 H_2F^+ は検出されていない。F 原子の宇宙存在度は Cl 原子の約 1/2 で、 H_2F^+ の電気双極子モーメントは H_2Cl^+ の 1.5 倍の大きさであることを考えると、未検出である原因は生成または消滅反応が異なっているのではないかと推測される。星間空間の比較的 low density 雲でのイオンの消滅機構として重要なイオン・電子再結合反応を波長 $3\mu\text{m}$ 帯の振動回転線の吸収スペクトルの時間変化から求めた。

藤森ら[1]は時間分解フーリエ変換型分光法(TR-FTS)により、 $\text{H}_2\text{F}^+ + e$ の反応速度定数を $k_e = 5.8(5) \times 10^{-6} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ と報告している。この速度定数は、同様に測定された $\text{H}_3^+ + e$ の速度定数 $k_e = 4.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ より 1 桁大きいことから、 H_2F^+ の星間空間での存在量が少ないことが説明される。しかし TR-FTS では SN 比が低かったため、本研究では感度と分解能で勝る CW-OPO レーザーを用いて、 H_2F^+ の速度定数を再度求め、更に H_3^+ , H_2Cl^+ の速度定数を同じ条件で測定して比較した。

【実験・解析】 測定は、Fig1. のに示すような系に赤外 CW-OPO レーザーを用いて、 $\text{H}_3^+(v_2=1-0, JK=20_1 \leftarrow 10, \nu=2725.86 \text{cm}^{-1})$, $\text{H}_2\text{F}^+(v_3=1-0, J_{KaKc}=3_{13} \leftarrow 4_{14}, \nu=3251.99 \text{cm}^{-1})$, $\text{H}_2\text{Cl}^+(v_3=1-0, J_{KaKc}=6_{06} \leftarrow 5_{05}, \nu=2691.24 \text{cm}^{-1})$ のそれぞれの遷移周波数の周辺を放電変調法で掃引し、観測した吸収線に周波数に合わせて時間分解分光による測定を行った。測定で得られたスペクトルを Fig.2 に示す。当初、

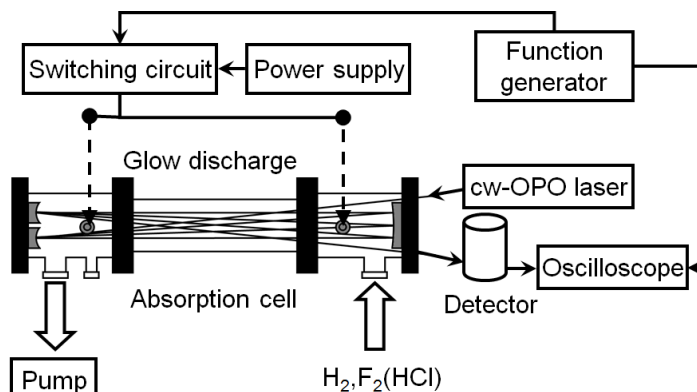
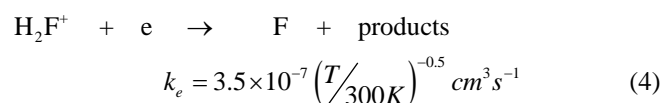
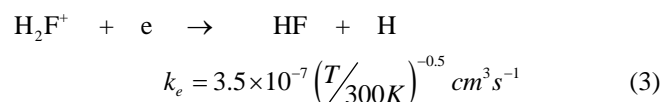
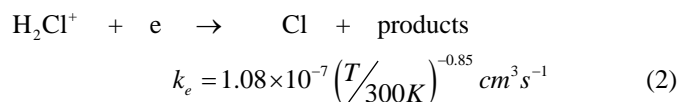
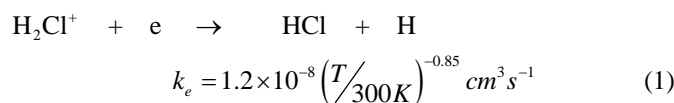


Fig.1 時間分解分光法に用いた実験系の概略図

TR-FTS のように陽イオンと電子の密度を同じと仮定して、二次反応の $1/N(\text{密度})$ プロットを試みたが、うまく合わせることができなかった。そこで観測している陽イオンの数は電子より少ないとして、擬一次反応を仮定した。その場合反応速度定数 k_e を導くためには電子密度が必要になるので、Langmuir probe 法により求めた。

【結果・考察】 $\ln N(\text{密度})$ プロットから得られた傾きを、Langmuir probe 法により得られた電子密度で除することで、各イオンについての反応速度 k_e を導出した。得られた k_e の値はそれぞれ、 $k_e(\text{H}_3^+) = 2.5(5) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{F}^+) = 2.1(2) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.2(2) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ であった。この $k_e(\text{H}_3^+)$ の値は、天竺[2]による差周波レーザー吸収スペクトル法で得られた $k_e = 2.5(1) \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ に近い。

Neufeld ら[3]は以下の式を仮定し、 H_2F^+ と H_2Cl^+ の星間空間での存在量を予測して



いる。この式から、本実験を行った温度条件を $T=194\text{K}$ と仮定して代入すると、 $k_e(\text{H}_2\text{F}^+) = 8.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, $k_e(\text{H}_2\text{Cl}^+) = 1.7 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ という値が導かれる。本研究での結果は、消滅反応速度については H_2F^+ と H_2Cl^+ の間に大きな違いがないことを示し、 H_2F^+ が H_2Cl^+ に比べて少ないのは生成反応によることを示唆している。生成反応について、 H_2Cl^+ は HCl と HCl^+ からの 2 種類の経路を持つという点で、 HF からの 1 種類しか経路を持たない H_2F^+ とは異なる。従って HCl^+ が H_2Cl^+ の検出に関して重要であると推測できる。

【参考文献】

[1] 藤森隆彰, 博士論文(岡山大学, 2013).

[2] T. Amano, J. Chem. Phys. 92, 6492 (1990).

[3] D. A. Neufeld and M. G. Wolfire. Astrophys. J. 706, 1594 (2009).

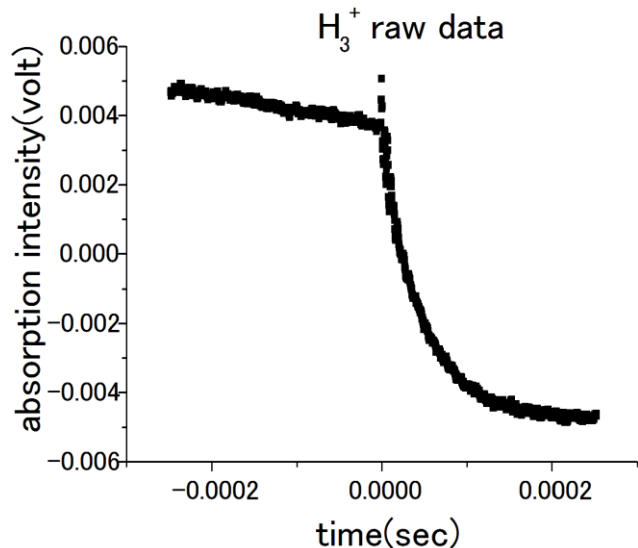


Fig.2 取得した H_3^+ の時間分解スペクトルの一例

硝酸ラジカルの $B-X$ 電子遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大院理¹、神戸大理²、神戸大分子フォト³、京都大院理⁴、広島市大院情報⁵、総研大⁶)

○多田 康平¹、柏原 航²、高篠 豪²、笠原 俊二³、馬場 正昭⁴、石渡 孝⁵、廣田 榮治⁶

Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy of the $B-X$ Electronic Transition of Nitrate Radical

(Kobe Univ.^{1,2,3}, Kyoto Univ.⁴, Hiroshima City Univ.⁵, The Graduate Univ. for Advanced Studies⁶)

○K. Tada¹, W. Kashihara², T. Takashino², S. Kasahara³, M. Baba⁴, T. Ishiwata⁵, and E. Hirota⁶

【序】硝酸ラジカル (NO_3) は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体として知られ、種々の化学種との反応について多くの研究がなされてきた[1]。また、 NO_3 は電子基底状態 X^2A_2' の近傍に2個の電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在する。これら3個の電子状態は特定の振動モードを介して相互作用が可能であるため、 NO_3 は非直線多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のためのモデル分子として注目され、高分解能分光研究が盛んに行われている。 X 状態および A 状態については、高分解能スペクトルの観測および解析から相互作用についての知見が得られている。その一方で B 状態については、観測されるスペクトルの複雑さゆえにスペクトルの解析は困難であった[2]。昨年度の本討論会において、我々は、 $^{14}\text{NO}_3$ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている 662 nm 吸収帯の超高分解能蛍光励起スペクトルとその磁場効果の観測から、一部の回転線を明確に帰属できたことを報告した[3]。本年度は、 $^{14}\text{NO}_3$ の 662 nm 吸収帯の解析結果から状態間相互作用について議論する。また、窒素原子を同位体置換した $^{15}\text{NO}_3$ についても、662 nm 吸収帯の一部の超高分解能蛍光励起スペクトルと磁場効果を観測したので併せて報告する。

【実験】光源には Nd: YVO₄ レーザー (Coherent, Verdi-V10) 励起の単一モード波長可変色素リングレーザー (Coherent, CR699-29、色素 DCM) を用いた。 -5°C において $^{14}\text{N}_2\text{O}_5$ 蒸気と He を混合し、パルスノズルから高真空チャンバー内に噴出させた。パルスノズル直下に設置したヒーターで混合気体を約 300°C まで加熱して、 N_2O_5 の熱分解反応： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ によって NO_3 を得た。その後、スキマーとスリットに通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と色素レーザー光を直交させて気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、回転線まで分離された超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。同時に観測したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルとエタロンの透過パターンから、観測した NO_3 のスペクトルの絶対波数を 0.0001 cm^{-1} の精度で決定した。さらに自作した電磁石を用いて、最大 360 G までのゼーマン効果についても観測した。 $^{15}\text{NO}_3$ については、 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ を試料に用い、 $^{14}\text{NO}_3$ と同様の実験を行った。

【結果と考察】 $^{14}\text{NO}_3$ については、 $15070-15145 \text{ cm}^{-1}$ の領域について、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測したスペクトル中には約 0.0246 cm^{-1} の間隔で組となっている強度

の大きな回転線が 20 組以上見出された。この間隔は、電子振動基底状態の ($k'' = 0, N'' = 1, J'' = 0.5$ and 1.5) のスピン回転分裂の大きさに一致する[4]。B-X 遷移の遷移選択則 $\Delta k = +1, \Delta J = 0, \pm 1$ を考慮すると、($k'' = 0, N'' = 1$) から遷移可能な回転準位は、(${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$)、(${}^2E'_{1/2}, J' = 0.5$)、(${}^2E'_{1/2}, J' = 1.5$) の 3 種類が考えられる。間隔約 0.0246 cm^{-1} の回転線の組のゼーマン分裂の観測から、これら 3 種類の遷移を明確に区別することができた。同時に、基底状態の電子スピンの g 値は $g_S = 2.0215(4)$ と決定された。この値は、Curl の関係式[5]から予想される値： 2.0202 と一致することが分かった。現在のところ、 $15070 - 15145 \text{ cm}^{-1}$ の領域に、 ${}^2E'_{3/2}$ への遷移を 7 組、 ${}^2E'_{1/2}$ への遷移を 15 組見出すことができた。最近報告された A 状態のオリジンおよび基準振動の波数[6]から、高振動励起した A 電子状態の E'-type 振電状態は、観測領域に 10-15 組程度存在すると見積もられる。それぞれがスピン軌道相互作用で ${}^2E'_{3/2}$ と ${}^2E'_{1/2}$ に分裂したとすると、それらの個数は、帰属した遷移の個数におおよそ対応する。したがって ${}^{14}\text{NO}_3$ の 662 nm 吸収帯の複雑な回転構造は、主に、 a_2'' 対称振動モードを介した A 状態との振電相互作用によるものと考えられる。

${}^{15}\text{NO}_3$ については、 $15095 - 15102 \text{ cm}^{-1}$ の領域について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測したスペクトルの全体像を図 1 (a) に、一部 (0.2 cm^{-1}) を拡大したものを図 1 (b) に示す。図 1 (b) 中に矢印 (\leftrightarrow) で示した $15097.2389 \text{ cm}^{-1}$ と $15097.2637 \text{ cm}^{-1}$ の回転線の組や、 $15097.3190 \text{ cm}^{-1}$ と $15097.3436 \text{ cm}^{-1}$ の組のように、約 0.0248 cm^{-1} の間隔を持つ強度の大きな回転線の組が観測領域に複数見出された。これらの組について最大 360 G までのゼーマン分裂も観測した。現在、観測したゼーマン分裂を手がかりに、回転線の帰属を試みている。

【参考文献】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 (1991).
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 (1996).
- [3] 多田康平、柏原航、笠原俊二、馬場正昭、石渡孝、廣田榮治、第 6 回分子科学討論会、2A19 (2012).
- [4] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013).
- [5] R. F. Curl, *Mol. Phys.*, **9**, 585 (1965).
- [6] T. J. Codd, M.-W. Chen, M. Roudjane, and T. A. Miller, *67th OSU International Symposium*, TI01 (2012).

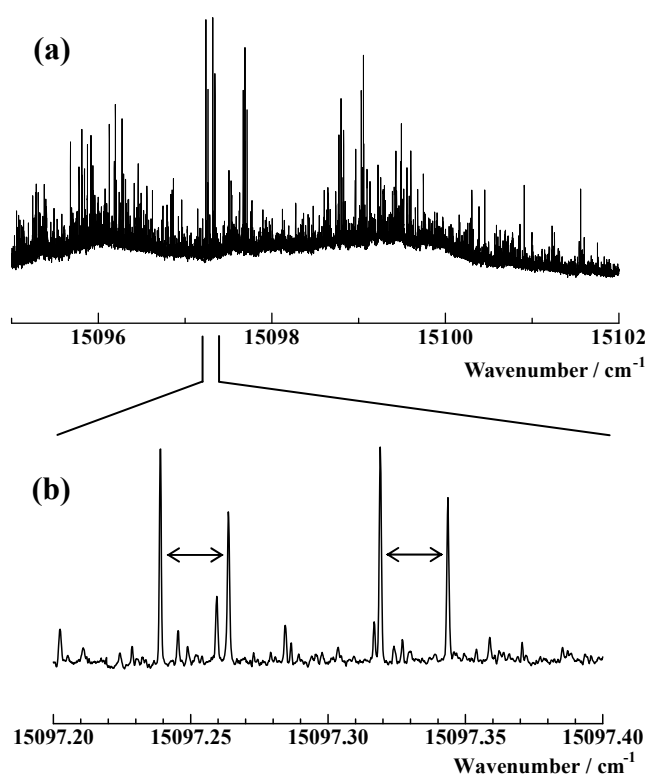


図 1. ${}^{15}\text{NO}_3$ の超高分解能蛍光励起スペクトル。(a) $15095 - 15102 \text{ cm}^{-1}$ の蛍光励起スペクトル。(b) スペクトルの一部 (0.2 cm^{-1})。間隔約 0.0248 cm^{-1} の回転線の組を矢印 (\leftrightarrow) で示している。

Dispersed Fluorescence Spectra of $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$ (Hiroshima City Univ.) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】 NO_3 は基本的な窒素酸化物 (NO_x) の 1 つであり、赤の可視領域に光吸収をもち、大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味もたれてきた。赤色領域の吸収は NO_3 の $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移と帰属され、多くの研究がなされているが、振電バンドがブロードなため、 \tilde{B}^2E' 状態の振動構造は、未だに、ほとんど解明されていない [1]。一方、 \tilde{X}^2A_2' 状態は、赤外高分解能分光からその振動構造の解析が進められ、分子構造が D_{3h} 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。本研究では $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ の $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の分散ケイ光スペクトルを測定し、2 つの同位体種の振動構造の比較を基に \tilde{X}^2A_2' 状態の振電構造を検討した。

【実験】 NO_3 は Ar にシードした N_2O_5 の熱分解で生成させた。熱分解はノズルオリフィス直下の約 30 mm 長のセラミック管で行った。レーザー誘起ケイ光 (LIF; Laser Induced Fluorescence) は熱分解管出口の下流、約 20 mm で励起し、その下流、約 10 mm で観測した。分散ケイ光スペクトルは、焦点距離 500 mm の分光器で測定した。

【結果】 色素 DCM、R-640、R-B の領域で LIF 励起スペクトルを測定した (R-B より高いエネルギー領域では、ケイ光の量子収率が低下し、LIF は、観測感度以下となる)。2 つの同位体種のスペクトルは大きく異なり、これは \tilde{B}^2E' 状態での無放射過程の存在 (俗に言う Douglas effect) と背景の状態密度を反映しているものと考えている。本研究では 0+0、0+26、0+770、0+850、0+948、0+1440、0+1637 および 0+0、0+777、0+925、0+934、0+1435、0+1660 cm^{-1} の振電バンド (0+0 cm^{-1} バンドは $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれで 15,103、15,097 cm^{-1}) を励起して、SVL 分散ケイ光スペクトルを測定した。

0+0 cm^{-1} バンドスペクトル 励起スペクトルとは異なり、2 つの同位体種のケイ光スペクトルの振動構造は、比較的似ている (もちろん、同位体シフトの範囲内で)。最も大きな違いは ν_1'' 基音に”あった”。 $^{14}\text{NO}_3$ は通常の分解能では 1 つのバンドであったが、 $^{15}\text{NO}_3$ では 1,038 と 1,053 cm^{-1} の 2 つのバンドに分裂 (強度比 約 4 : 5) して観測された。ただ、 $^{14}\text{NO}_3$ の ν_1'' バンドを高い分解能で測定したところ、こちらも 1,052 と 1,055 cm^{-1} に分離 (約 5 : 3) できた (ので、この違いは過去の話である)。これらのうち強いバンド ($^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれで 1,052、1,053 cm^{-1}) は、同位体シフトをほとんど示さず、 ν_1'' 基音と帰属される。しかしながら、同位体シフトが $\omega_1(^{14}\text{NO}_3) < \omega_1(^{15}\text{NO}_3)$ であり、通常とは逆という異常がある。他方の同位体シフト 17 cm^{-1} のバンドは、(1) Stanton が予想した ν_3'' の基音 [2]、(2) $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音、あるいは (3) $3 \nu_4''$ の 3 倍音の a_1' 準位、の 3 つの可能性がある。 ν_3'' の基音ならば、(a) 赤外振動遷移が観測されるはずであるが、観測されていない、(b) Stanton により帰属される $\nu_3'' + n \nu_4''$ のプログレッションの $n > 1$ の強度が極端に弱い、という 2 つのナゾがある。 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音の場合、この結合音は $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 振電遷移で対称許容であるが、 a_2'' の遷移モーメントを利用する必要がある。 $\tilde{B}^2E' - \tilde{A}^2E'$ 遷移の強度が $\tilde{B} - \tilde{X}$ の約 2 割と予想されており [3]、 \tilde{A} と \tilde{X} 状態間に $\nu_2(e'')$ モードによる振電相互作用 [4] を考慮すると、 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合準位への遷移として、 ν_1'' 基音の 20 % 程度の強度が期待できる。しかしながら、観測強度は ν_1'' 基音の 50 % 以上もあ

り、 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音の場合、振電相互作用に由来する強度が、対称許容の 50 % 以上を示すという極めて特異な例となってしまう。 $3 \nu_4''$ の倍音の a_1' 準位場合、既に赤外分光で観測されている $3 \nu_4''$ の 3 倍音の e' 準位 [5] と 120 cm^{-1} も隔たることになるが、観測された ν_1'' 準位の異常な同位体シフトを次のように解釈できる。まず、純粋な ν_1'' 準位を $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれに対し $1,053$ 、 $1,052 \text{ cm}^{-1}$ と、通常の同位体シフトとする。次に $3 \nu_4''$ の 3 倍音の a_1' 準位を $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれ $1,054$ 、 $1,040 \text{ cm}^{-1}$ とする。この間隔 14 cm^{-1} は、観測された $3 \nu_4''$ の e' 準位の同位体シフトを想定している。 ν_1'' と $3 \nu_4''$ (a_1') には Fermi 共鳴が可能であるが、 $^{14}\text{NO}_3$ では $E(\nu_1'') < E(3 \nu_4''; a_1')$ であるのに対し、 $^{15}\text{NO}_3$ では $E(3 \nu_4''; a_1') < E(\nu_1'')$ なので、 $^{14}\text{NO}_3$ では ν_1'' は低エネルギーにシフト ($1,053 \rightarrow 1,052$) するのに対し、 $^{15}\text{NO}_3$ では高エネルギーにシフト ($1,052 \rightarrow 1,053$) する。このため ν_1'' 準位が通常とは逆の同位体シフトを示すことが理解できる。さらに、 $3 \nu_4''$ の a_1' は $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ で、それぞれ、高、および、低エネルギー側にシフトするので、 $3 \nu_4''$ の e' の 14 cm^{-1} より大きな同位体シフト (17 cm^{-1}) を示すと解釈できる。 $3 \nu_4''$ の a_1' 振電バンドの強度も、この Fermi 共鳴による状態の混合によると理解できる (共鳴によるシフトが 2 cm^{-1} 程度と比較的小さいと思われるが、これは程度問題であろう)。さらに、 $2 \nu_4''$ 倍音領域には e' と a_1' の 2 つの振電バンドが観測されるのに対し、 $3 \nu_4''$ 倍音領域には e' の 1 つしか観測されない、という実験結果も、 a_1' が離れて存在することを支持する、と考えられる。しかし、 $3 \nu_4''$ の 3 倍音の e' と a_1' 準位とが 120 cm^{-1} も隔たるとするのは、これまでに例が無い。 \tilde{X}^2A_2' 状態の $\nu_4(e')$ モードは、既に、 $n \nu_4''$ ($n = 1 \sim 3$) が赤外分光により観測されており、比較的大きな正の非調和定数が報告されている [5-7]。この大きな非調和性は、 \tilde{X}^2A_2' と \tilde{B}^2E' 状態との ν_4 モードを通じた振電相互作用によると考えられている [4]。直線分子の Π 状態に対しては、 $(q_+Q_- + q_-Q_+)$ 項 (俗に言う Herzberg-Teller あるいは dipolar 項) の振電相互作用による調和振動数への補正項と $K \cdot A$ に比例する g_K 項への寄与が知られている [8]。これに対し、対応する Σ 状態では、明確な議論ないが、その影響は通常の分子定数に隠ぺいされていると見られる。一方、対称コマ分子では A_2' 電子状態に関し、この項による調和振動数の補正項が指摘されており [4]、現在、 g_K 項への寄与の観点からも、この項の A_2' 状態の縮重振動の 3 倍音 $l = 3, a_1'$ および a_2' 振電準位への影響の検討を進めている。さらに、非調和項の影響は直線分子の Renner-Teller 効果についてのみ検討されているに過ぎず、現在、この対称コマ分子への影響も検討している。

追記： C_3 回転対称性をもつ対称コマ分子の縮重振動の 3 倍音 $l = 1, e'$ 振電準位と $l = 3, a_1'$ および a_2' 準位は、直線分子の変角振動の 3 倍音の、それぞれ、 $l = 1, \Pi$ 準位と $l = 3, \Phi$ 準位に対応し、 Φ 準位は対称コマ分子では C_3 対称性による $(Q_+^3 + Q_-^3)$ 項 (正確には、 $(Q_+^{3n} + Q_-^{3n})$, $n = 1, 2, 3 \dots$ 項) により分裂するが、この分裂は調和振動の基では小さい [9]。後者 (3 倍音 $l = 3, a_1'$ および a_2' 準位) は 0 でない振動角運動量 ($l = 3$) をもつものの、全角運動量は 0 (a_1', a_2') であり、直線分子の Π 電子状態の $\Sigma^{(+)}, \Sigma^{(-)}$ 振電準位に対応する、と見ることができる。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007).

3) J. F. Stanton and M. Okumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4742 (2009).

4) E. Hirota, K. Kawaguchi, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991).

5) T. Ishiwata, *et al.*, The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, paper H24.

6) R. R. Freidl and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91**, 2721 (1987).

7) T. Fujimori, *et al.*, *J. Mol. Spectroscop.* **283**, 10 (2013).

8) J. M. Brown, *J. Mol. Spectroscop.* **68**, 412 (1977).

9) T. Oka, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410 (1967).

1A21

ヨウ素分子の $E 0_g^+$ ion-pair 状態からの遠赤外誘導放射および衝突過程

(東京理科大学大学院総合化学研究科) ○星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一

Far infrared stimulated emission and collisional energy transfer from the $E 0_g^+$ ion-pair state of I_2 .

(Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science)

○Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama

【序】 誘導放射光(Stimulated Emission: SE)とは、レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射光が、媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光のことである。本研究室では、SE の発生を励起状態の緩和過程の一つと認識し、ヨウ素分子(I_2)の ion-pair 状態間遷移の SE を測定し、その過程を研究してきた[1]. I_2 の $E 0_g^+$ 状態から、遠赤外領域の ion-pair 状態間 SE が発生することが国内外の研究グループによって指摘されてきた[2, 3]. しかし彼等は、SE の直接検出に成功していない。本研究では I_2 の ion-pair 状態 $E 0_g^+$ からの遠赤外領域の SE を直接検出するとともに、競合する衝突緩和による状態占有数の移動を定量的に評価し、励起状態間ダイナミクスにおける SE の重要性について議論する。

【実験】 I_2 の ion-pair 状態である $E 0_g^+$ 状態への励起は Valence 状態である $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法を用いて行われた。励起光源には 2 台の Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) \leftarrow $X 0_g^+$ ($v_X = 0$) の Pump 光 (~ 563.5 nm, 30 mJ/Pulse) とし、2 台目の色素レーザーからの出力光と Nd:YAG レーザーの基本波を BBO 結晶により和周波混合させて得た光を、 $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) \leftarrow $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) の Probe 光(420 - 425 nm, ~ 1 mJ/Pulse) とした。これらの光を時間的・空間的に重ね合わせ、 I_2 (蒸気圧: ~ 26 Pa) を封入したセルに導入した。この過程でレーザー光軸上に発生した SE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に赤外検出器(MCT)で検出した。また、レーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視領域の蛍光を分光器で波長分散した後に光電子増倍管により検出した。

【結果と考察】 図 1 はレーザー光軸上に発生した 10 μm 以上の遠赤外領域の誘導放射光を検出して得られた $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) \leftarrow $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) 励起スペクトルである。Pump 遷移に用いた $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) \leftarrow $X 0_g^+$ ($v_X = 0$) 遷移の P_{47} 枝と R_{51} 枝の遷移周波数がほぼ同じであるために、それら 2 つの状態が同時に励起され、それらを経由して $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) 状態まで励起された。報告されている分子定数[4] から、得られたピークをそれぞれ P_{52} , P_{46} , R_{52} , R_{46} 枝と帰属した。

$E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$, $J_E = 51$) からの遠赤外発光を分光器に導入し、波長分散して得られた遠赤外 SE 分散スペクトルを図 2 に示す。発光は 20 μm から 26 μm の領域に P, R 枝を生じている。 $\Delta J = \pm 1$ の

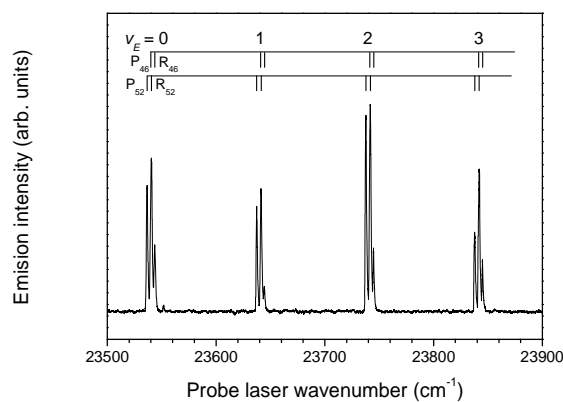


図 1. $E 0_g^+ \leftarrow B 0_u^+$ 励起スペクトル。

回転選択律に対応する全角運動量の分子軸射影成分 Ω の選択律 $\Delta\Omega = 0$ と発光波長から、これらの遷移は $E 0_g^+ \rightarrow D 0_u^+$ 遷移に帰属された。 $D 0_u^+$ 状態の振動量子数は報告されている分子定数[5]から決定した。

図2は $E 0_g^+$ 状態から $D 0_u^+$ 状態への占有数の移動が誘導放射過程により起こっていることを示している。従って、 $E 0_g^+$ 状態へのレーザー励起に際して、 $D 0_u^+$ 状態からの発光が紫外領域に観測されるはずである。図3 (a)は $E 0_g^+$ ($v_E = 0$)状態に励起した際に観測された、280 – 470 nm 領域の蛍光分散スペクトルである。期待された通り、 $D 0_u^+$ ($v_D = 0$) $\rightarrow X 0_g^+$ 遷移に帰属される強い蛍光が観測されている。しかし、この発光を詳細に解析すると、 $v_D = 1, 2, 3$ からの弱い発光が含まれていることがわかった。そこで、Franck-Condon シミュレーションから、生成した $D 0_u^+$ 状態の振動分岐比を決定した。例えば $v_E = 0$ に励起した際には $v_D = 0, 1, 2, 3$ が $0.96 : 0.017 : 0.022 : 0.0044$ の比で生成されている。

我々は、これら $v_D = 1, 2, 3$ からの弱い紫外発光が、 $E 0_g^+$ 状態から $D 0_u^+$ 状態への衝突緩和による占有数の移動によって生じているものと考えた。そこで、系内に Ar を導入し、その分圧を変化させることで $D 0_u^+$ 状態からの紫外発光強度の変化を観測した(図3 (b), (c))。その結果、 $v_D = 0$ からの紫外発光強度は Ar の分圧増加に伴い急激に減少することに対し、 $v_D = 1, 2, 3$ からの紫外発光強度はほとんど変化しなかった。

以上の分光学的考察から $E 0_g^+ \rightarrow D 0_u^+$ の緩和過程には2つの経路が存在することが明らかとされた。1つは $E 0_g^+$ ($v_E = 0$) $\rightarrow D 0_u^+$ ($v_D = 0$)の遠赤外誘導放射過程で、もう1つは $E 0_g^+$ ($v_E = 0$) $\rightarrow D 0_u^+$ ($v_D = 1, 2, 3$) の衝突による緩和過程である。他の振動状態からの緩和過程については発表当日に詳しく議論する。

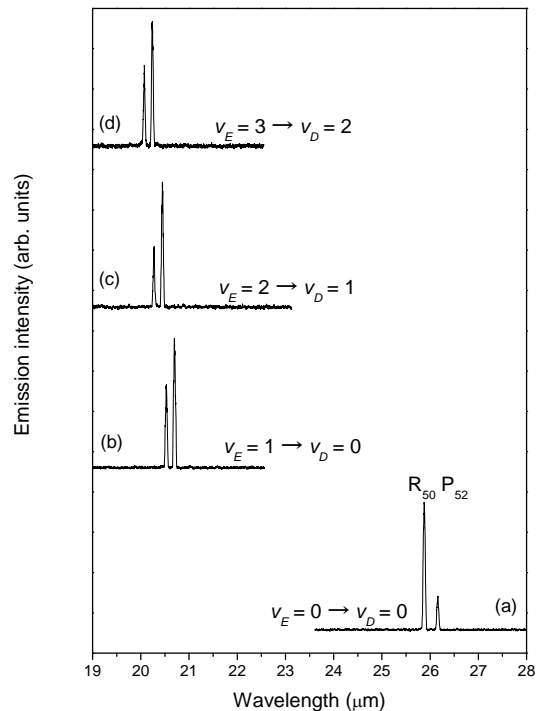


図2. $E 0_g^+$ 状態からの遠赤外誘導放射分散スペクトル。(a) $v_E = 0$, (b) $v_E = 1$, (c) $v_E = 2$, (d) $v_E = 3$ 。

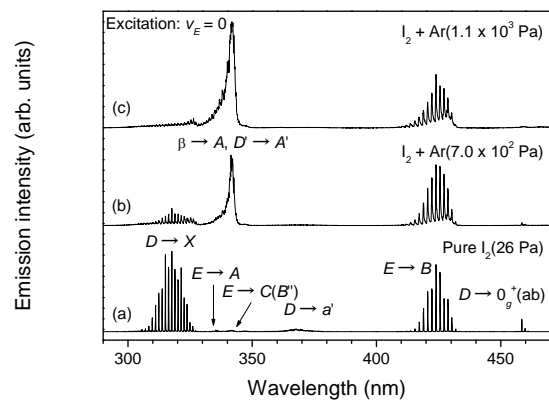


図3. $E 0_g^+$ ($v_E = 0$)状態に共鳴した際に観測される蛍光分散スペクトル。(a) 26 Pa, (b) 7.0×10^2 Pa, (c) 1.1×10^5 Pa。

- [1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **138**, 104316 (2013)
 [2] Y. Nakano, H. Fujiwara, M. Fukushima, and T. Ishiwata, *J. Chem. Phys.* **128**, 164320 (2008)
 [3] V. A. Alekseev, T. Ridley, K. P. Lawley, and R. J. Donovan, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 34 (2007)
 [4] J. C. D. Brand, A. R. Hoy, A. K. Kalkar, and A. B. Yamashita, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 350 (1982).
 [5] T. Ishiwata and I. Tanaka, *Laser Chem.* **7**, 79 (1986)