

## 4A07

イオン移動度分析法による酸化鉄クラスターイオンの構造研究  
(東北大理<sup>1</sup>、東北大院理<sup>2</sup>) 小向 達也<sup>1</sup>、○大下 慶次郎<sup>2</sup>、美齊津 文典<sup>2</sup>

Structures of iron oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

(Faculty<sup>1</sup> and Graduate School<sup>2</sup> of Science, Tohoku Univ.)

Tatsuya Komukai<sup>1</sup>, ○Keijiro Ohshimo<sup>2</sup>, Fuminori Misaizu<sup>2</sup>

【序】 遷移金属酸化物は半導体、触媒、磁性体などの応用分野において重要な化合物である。金属酸化物クラスターはこれらの機能性材料の局所構造とみなすことができるため、その構造について盛んに研究が行われている。特に、中性の酸化鉄クラスター  $\text{Fe}_m\text{O}_n$ 、及び正イオン  $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  の幾何構造に関する研究が近年、実験および量子化学計算によって行われている[1-5]。同じ個数の Fe 原子と O 原子からなる中性クラスター  $(\text{FeO})_n$  では、 $n \leq 5$  で単環構造、 $n \geq 6$  でタワー型構造が安定となる計算結果が報告されている[2]。正イオン  $(\text{FeO})_n^+$  については多光子吸収を用いた光解離実験により、質量分析を用いて解離イオン種が観測され、クラスターの安定性のサイズ依存性について議論されている[3]。しかし、質量分析の結果のみを用いてクラスターの幾何構造を議論することは、一般的に困難である。

イオン移動度分析法(IMS)は、イオンと緩衝気体との相互作用の大きさを利用して、イオンの構造に関する情報を得る手法である。本研究では、イオン移動度-質量分析法(IM-MS)を用いて酸化鉄クラスター正イオン  $(\text{FeO})_n^+$  ( $n=2-10$ ) の幾何構造を研究した。

【実験方法】 レーザー蒸発法により生成した鉄蒸気マイクロプラズマと  $\text{O}_2/\text{He}$  混合ガス ( $\text{O}_2$  濃度 0.5-2.5%) とを反応させ、超音速ジェットとして真空中に噴射することで酸化鉄クラスター正イオン  $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  を生成した。イオンは移動度分析のためのドリフトセルにパルス電場で 100-250 eV に加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.9 Torr の He を導入した。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場が印加されており、He との衝突による減速と電場による加速とのバランスによって、イオンは一定速度になってセルを通過する。セルを通過するのに要する時間  $T$  は、イオンの He 原子との衝突断面積  $\Omega$  に比例することが知られている。セルを通過してきたイオンを再び加速してリフレクトロン型飛行時間(TOF)質量分析計に導入し、イオンの質量スペクトルを観測した。本研究ではセルへのイオン入射から TOF 質量分析計の加速部までの時間差を到達時間 (Arrival time  $\doteq T$ ) と定義した。到達時間を掃引して質量スペクトルを測定することにより、クラスターイオンの衝突断面積と質量を分離したスペクトルを二次元プロットとして得た。

【結果と考察】 クラスターイオンのドリフトセルへの入射エネルギーを 100 eV にした場合、 $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  の質量スペクトル中には、Fe と O 原子が同数の  $(\text{FeO})_n^+$  とともに、Fe 原子よりも O 原子が過剰な  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  で表されるクラスターイオンが多く観測された。一方、入射エネルギーを 250 eV に上げた場合、O 原子が過剰な  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  の強度は減少し、 $(\text{FeO})_n^+$  の強度が増加した。これはドリフトセル内での  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  と He 原子との衝突によって、 $(\text{FeO})_n^+$  が生成しているためと考えられる。以前行われた光解離実験[3]においても、 $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  からの酸素原子の脱離により

$(\text{FeO})_n^+$ が解離イオンとして観測されており、本研究の結果と一致する。

図1に  $(\text{FeO})_n^+$  ( $n = 1-10$ ) の質量 (TOF) と到達時間からなる二次元プロットを示す。 $n \leq 5$  ではクラスターサイズ  $n$  の増加とともに  $(\text{FeO})_n^+$  の到達時間が単調に増加した。しかし  $n = 6$  の到達時間は  $n = 5$  の到達時間よりも短いことがわかった。

$(\text{FeO})_n^+$ の構造をより詳細に明らかにする目的で、安定構造を量子化学計算(HF/3-21G)により求めた。その結果、 $n = 2$  で直線型、 $n = 3-5$  で単環、 $n = 6-10$  でタワー型の安定構造が得られた。さらに各安定構造における He 原子との衝突断面積を MOBCAL プログラム[6]により計算した。MOBCAL では各原子を剛体球と仮定した射影近似を用いている。その際、原子の半径として  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  のイオン半径の文献値からスケーリングした値を用いた。図2に図1から得られた  $(\text{FeO})_n^+$  の衝突断面積の実測値と計算値を合わせて示す。各サイズにおける計算と実測の衝突断面積は良い一致を示した。図3に  $n = 5$  の安定構造である単環構造と、 $n = 6$  のタワー型構造を示す。 $n = 6$  のタワー型構造は  $n = 5$  の単環構造よりもコンパクトな構造であり衝突断面積が小さいため、図1で  $n = 6$  の到達時間が  $n = 5$  よりも短くなると考えられる。本研究のイオン移動度分析および量子化学計算の結果から、 $(\text{FeO})_n^+$  は  $n = 3-5$  で単環構造をとるのに対して、 $n \geq 6$  では単環よりもコンパクトなタワー型構造をとると結論した。

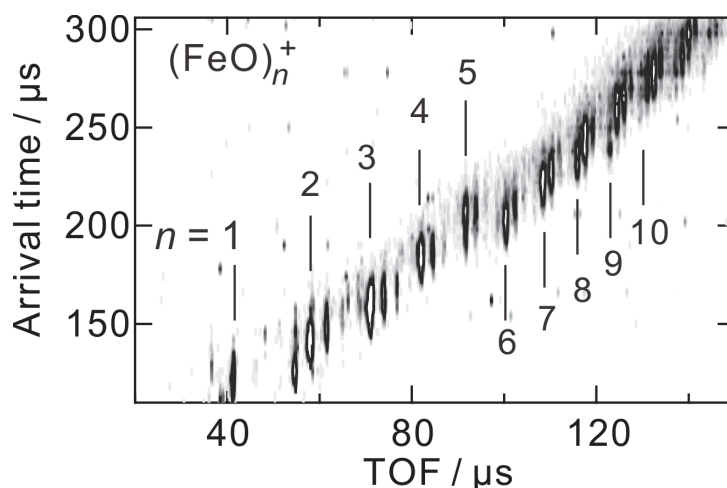


図1  $(\text{FeO})_n^+$  ( $n = 1-10$ )の TOF と到達時間からなる二次元図

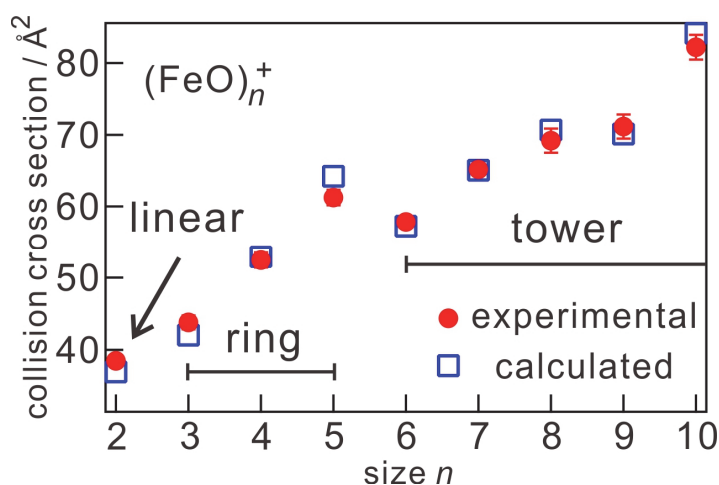


図2  $(\text{FeO})_n^+$  ( $n = 2-10$ )と He 原子との衝突断面積 (●実測値、□計算値)

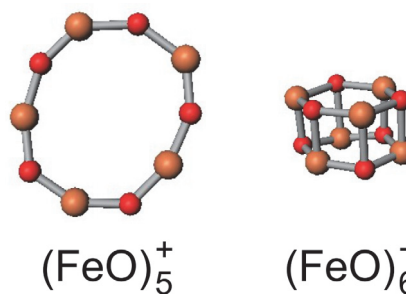


図3  $(\text{FeO})_5^+$  と  $(\text{FeO})_6^+$  の安定構造

- [1] D.N. Shin et al., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4157.
- [2] N.O. Jones et al., *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 165411.
- [3] K.S. Molek et al., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9238.
- [4] S. Yin et al., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *281*, 72.
- [5] A. Kirilyuk et al., *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 020405.
- [6] M.F. Mesleh et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082.

気相移動度分析システムと解析ソフトウェアの開発  
(東邦大理) ○菅井 俊樹、廣芝 泰祐、陣内 涼太、三上 仁奈子

Development of Ion Mobility Measurement System and Analysis Program  
(Department of Chemistry, Toho University) ○T. Sugai, Y. Hiroshiba, R. Jinnouchi, N. Mikami

## 【序】

イオンの気相移動能測定は気相中のイオンの静電場下の運動を測定する測定手法であり、構造に直結する情報が得られることが特徴である[1,2]。従来の手法ではイオンの気相中での拡散を制御することができず、分解能と感度が損なわれてきた。最近繰り返し移動度測定を行い、分解能を向上させる試みが行われ、分解能1000程度の高い構造分解能[3]および、同位体分離[4]などが実現されつつある。しかしながら、これらの測定では全移動度領域走査が長時間化し、測定効率が減少する問題なども出ている。我々は、イオントラップを活用して、この気相中の拡散を押さえ、高分解能と長時間測定を実現した[5]。これらの測定は全て単独粒子について行われ、最終的な必要な多数粒子の高効率統計的測定はなされていなかった。今回この多数粒子の高効率測定を行うシステムをイオンファンネルと多段トラップ移動度測定を活用して開発した。

また、移動度は主に衝突断面積の逆数として現れ、分子イオンと中性バッファーガスの相互作用によって変化する。移動度とイオン構造の対応を計算するためのソフトウェアも、Indiana大学のM.F.Jarrold教授らが開発したMobcal[6]を初めとして、移動度測定機器メーカーからも多数提供されている。我々は、移動度研究者が実験結果を解析するだけでなく、実験システムそのものに組み込み、拡張しやすいシステムを開発した。

## 【実験】

今回の移動度測定システムは図1に示すように、イオン化した粒子を移動度測定システムに収束して導入させる、イオンファンネルと多段のリニアイオントラップで構成されている。荷電微粒子はイオンスプレーのような噴霧システムによる飽和食塩水粒子とレーザー

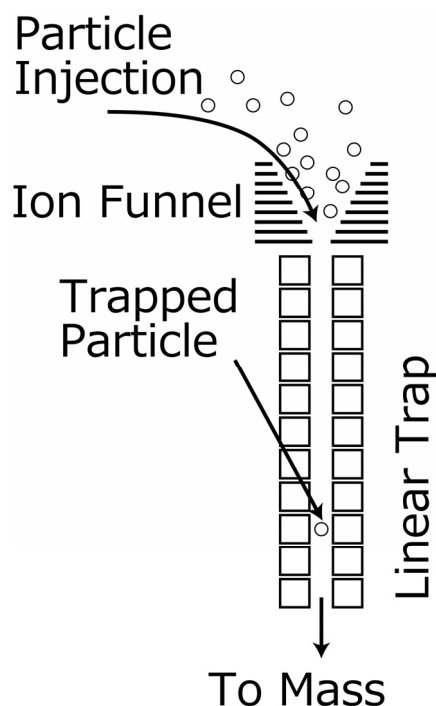


図1 測定システム

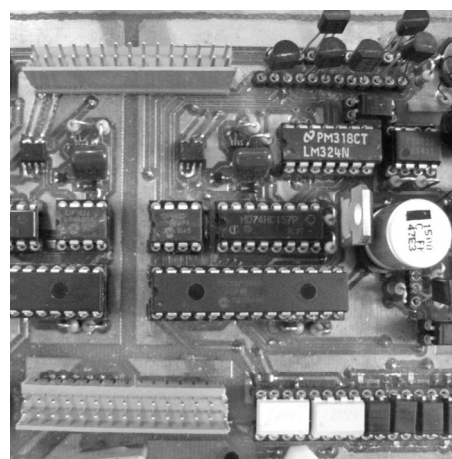


図2 RF-DC ハイブリッド電源

脱離イオン化したポリスチレン粒子を用いた。粒子測定はレーザーによる光散乱と共に、質量分析を行うシステムを付加している。イオンファンネルおよびイオントラップには図 2 で示す、新規開発した多チャンネル RF-DC ハイブリッド電源を導入し、イオン収束と保持を行っている。イオンファンネルを導入したことにより、これまで難しかった多数の粒子を装置内に導入することが可能になり、統計的な多粒子測定が出来るようになった。さらに多段のリニアイオントラップでは移動度測定と分別保持ができる。

移動度と分子イオン構造を対応させるプログラムは、理論計算などで与えられる三次元構造に、バッファーガスを照射し、運動量のやりとりを熱的に平均化することで得られる。従来の Mobcal に比べ、オブジェクト指向と並列化処理を施すことにより、高速化図った。

### 【結果と考察】

イオンファンネルの動作を確認するために、ファンネルに印加する RF を ON/OFF して動作/非動作の粒子数計測をすると、粒子数比は 1.5 倍であった。シミュレーションではこの比は 40 倍にも達する場合があります、その最高性能を実現するために、現在条件チューニングと収束性能の阻害となる粒子生成時のガス流の低減を図っている。

Species	観測/ms	計算/ms
C <sub>60</sub>	57.52	59.41
C <sub>70</sub>	62.88	61.83
C <sub>80</sub> (Ih)	69.20	67.67
C <sub>80</sub> (D <sub>5d</sub> )	69.20	68.28
C <sub>82</sub> (Cs)	69.68	69.45
C <sub>82</sub> (C <sub>3v</sub> )	69.68	69.95

図 3 解析結果

多段トラップに多チャンネル RF-DC ハイブリッド電源から周波数 50kHz, 2kVpp の高電圧高周波を発生させることができた。この多段トラップに荷電粒子を導入すると、全てのトラップに粒子が保持されることが観測された。各トラップ間に DC バイアスを印加することにより、移動度測定を現在試みている。

今回開発した移動度解析プログラムの結果とフラーレンイオン測定値の比較を図 3 に示す。実験結果は He 293K, 500Torr, 630mm, 10kV の条件[2]で得られ、その条件を元に解析した。特にパラメーターなどを調整すること無く、観測された多種類のフラーレンイオンのドリフトタイムを、誤差数%以内に予測できており、モデルと計算プログラムの正確さを示している。現在イオンの構造や相互作用による違いを性格に予測できるかどうかを、複数の種類のイオンを用いて確認している。

### 【参考文献】

- [1] P. Dugard *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1122 (1997).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] D.E.Clemmer *et al.*, *Anal. Chem.* **81**, 1482 (2009)
- [4] A.Shvartsburg *et al.*, *Anal. Chem.* **82**, 8047 (2010)
- [5] 澤西慶彦、菅井俊樹、第5回分子科学討論会 **3B04**.
- [6] M.F.Mesleh *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996)

## 4A09

### 超原子ナノクラスターとその集積多量体の電子物性の理論的解明

(慶大理工, JST-ERATO) ○岩佐豪, 中嶋敦

### Electronic properties of superatomic nanoclusters and nanocluster assemblies

(Keio Univ., JST-ERATO) ○Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】多成分の原子クラスターはサイズに加えて元素を適切に選ぶことで構造、安定な電荷状態、電子物性、光物性、磁性、そして触媒反応性を制御できる化合物として多くの研究がなされている。球形の原子クラスターは、原子のような電子状態をとることから超原子と呼ばれる。たとえば正二十面体構造の  $\text{Si@Al}_{12}$  は、40 個の価電子が 1s, 1p, 2s, 2d, 2p, 1f 軌道を占有した閉殻構造をとるために希ガス型の超原子と見なすことができる。一方、 $\text{Al}_{13}$ 、あるいは  $\text{B@Al}_{12}$  は負イオンの時に 40 電子系、すなわち中性状態では 39 電子系となり 1f 軌道を最外殻とし、ハロゲン類似の電子構造をもつことが知られている。また、 $\text{P@Al}_{12}$  はアルカリ金属類似の電子構造をとることが報告されている[1]。このように多成分クラスターでは内包原子を変えることで、構造をおよそ保ったまま電子物性を変えることができるため、きわめて均一な異種原子のドーピングが可能となる新たな機能材料への展開が期待される。我々はこれまでに  $\text{M@Si}_{16}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ) に対して、異なる内包金属をもつクラスターの異種集積による p-n 接合などの半導体デバイスへの応用の可能性を示した[2]。今回は、このような超原子の具体例として  $\text{X@Al}_{12}$  ( $\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$ ) [3]、 $\text{M@Si}_{16}$  ( $\text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ )、および  $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  [4] の電子物性、および前二者による異種集積の電子物性を、超原子の観点から考察した結果を報告する。

【計算】超原子クラスター、およびその異種多量構造を RI-PBE/def-SV(P) の計算精度で、TURBOMOLE6.4 を用いて計算した。電子状態の解析のために、Kohn-Sham 軌道を実空間上で球面調和関数に射影し、状態密度を角運動量によって分類した。

【結果と考察】図 1 に  $\text{Si@Al}_{12}$ 、 $\text{Ti@Si}_{16}$ 、 $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  の構造と状態密度を示す。 $\text{Si@Al}_{12}$  は  $I_h$  対称性をもつが、群論から電子状態は  $A_g, T_{1u}, H_g, T_{2u}+G_u, H_g+G_g, T_{1u}+T_{2u}+H_u$  が、それぞれ原子の s, p, d, f, g, h 軌道に対応する。 $\text{Ti@Si}_{16}$  は  $D_{4d}$  対称性をもつ 68 電子系であり、1s, 1p, 1d, 1f, 2s, 1g, 2p, 2d 軌

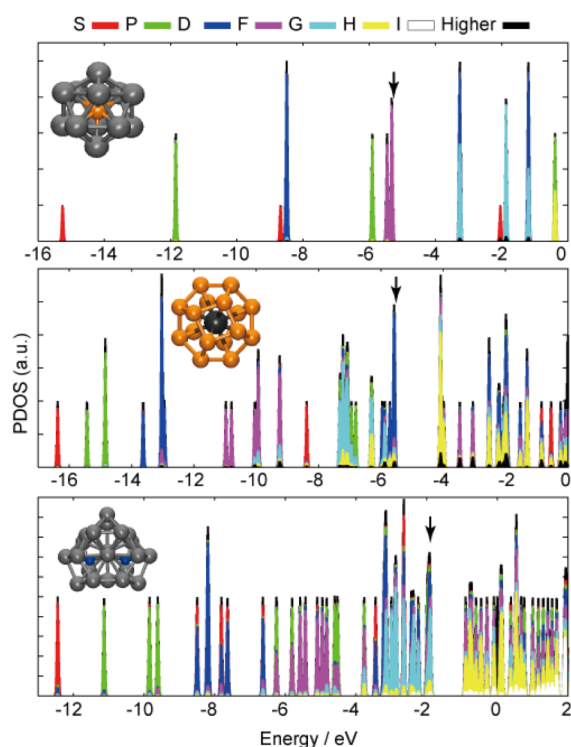


図 1.  $\text{Si@Al}_{12}$ 、 $\text{Ti@Si}_{16}$ 、 $\text{B}_2\text{@Al}_{21}$  の構造と状態密度。

道を占有した閉殻構造をとる。B<sub>2</sub>Al<sub>21</sub><sup>-</sup>は Cs 対称性をもつ 70 電子系であり、1s, 1p, 1d+2s, 1f+2p, 2d+1g+3s 軌道が占有された閉殻構造をとり、対称性の高低によらずどの超原子も似たような電子状態をとることが明らかとなった。

図 2 に B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> および Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の構造と状態密度を示す。ここで B@Al<sub>12</sub>/Sc@Si<sub>16</sub> は閉殻電子状態から一電子不足しており、P@Al<sub>12</sub>/V@Si<sub>16</sub> は一電子過剰であるため、それぞれ原子で言えばハロゲン、アルカリ金属に対応し、一方、半導体物理の観点からすればそれぞれ p-型、n-型の物質と見なすことができる。各クラスター上の自然軌道解析による電荷を見ると [B@Al<sub>12</sub>]<sup>-0.17</sup>·[P@Al<sub>12</sub>]<sup>0.17</sup> および [Sc@Si<sub>16</sub>]<sup>0.15</sup>·[V@Si<sub>16</sub>]<sup>-0.15</sup> となり、これらをそれぞれ閉殻構造の Si@Al<sub>12</sub> と Ti@Si<sub>16</sub> クラスタを基準に示すと次のように [Si@Al<sub>12</sub>]<sup>0.83</sup>·[Si@Al<sub>12</sub>]<sup>-0.83</sup>、および [Ti@Si<sub>16</sub>]<sup>1.15</sup>·[Ti@Si<sub>16</sub>]<sup>-1.15</sup> と表現でき、キャリアの空乏化はほとんど起こっていない。アルミニウムクラスターとシリコンクラスターはどちらも大きな双極子モーメントをもつ。両者で分極の方向が違うが、これはアルミニウムクラスターでは最外殻の 1f 軌道が主に Al の 3sp 軌道から構成されている非局在型の軌道であるのに対し、一方でシリコンクラスターでは最外殻の 2d 軌道が主に中心金属の 3d 軌道に局在していることに起因すると考えられる。

これらの二量体では、電荷の局在の方向は違うものの、どちらも HOMO および LUMO が一方のクラスターに局在しており、光吸収スペクトルは図 3 に示すように電荷移動型の励起状態への遷移に基づく吸収が広いエネルギー範囲で実現することがわかった。以上の結果は、これらの超原子クラスターから構成される薄膜接合では大きな双極子モーメントをもつ誘電材料、あるいは光吸収による電荷分離材料としての可能性があることを示唆している。

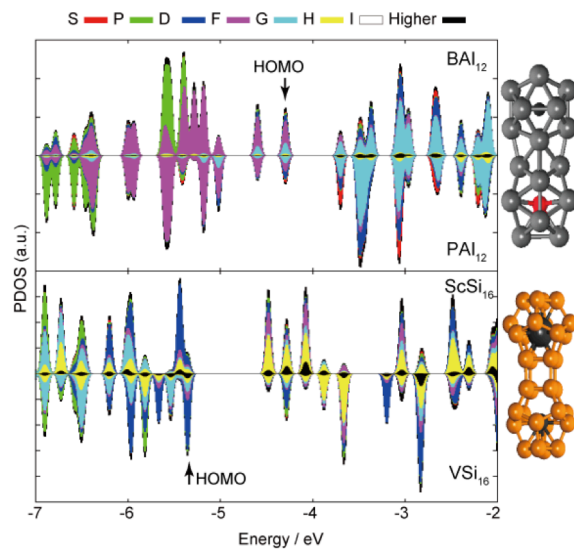


図 2. B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> および Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の構造と状態密度.

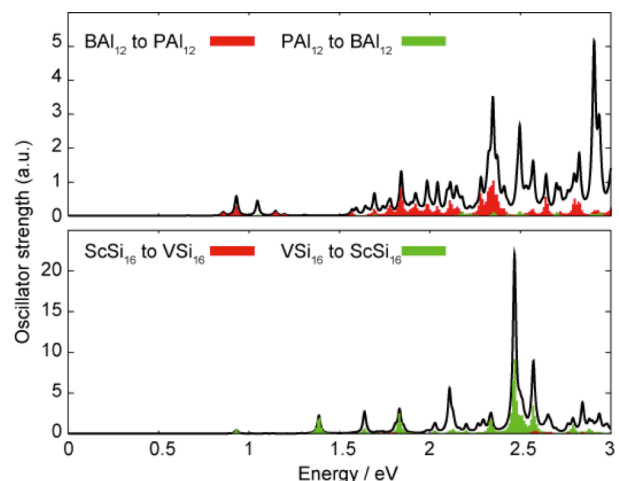


図 3. B@Al<sub>12</sub>-P@Al<sub>12</sub> と Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> の吸収スペクトルとクラスター間の電荷移動の割合.

[1] M. Akutsu, et al., J. Phys. Chem. A **110**, 12073 (2006). [2] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **116**, 14071 (2012). [3] T. Iwasa and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C, under review. [4] T. Iwasa and A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. in Press.

## 動的中赤外 QC レーザー分光法による $p$ -H<sub>2</sub> 結晶中の CH<sub>3</sub>F クラスターの研究 (東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

Dynamics of CH<sub>3</sub>F-(ortho-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters in solid para-H<sub>2</sub> crystal studied by pump and probe spectroscopy using two cw-Quantum Cascade lasers.

(Tokyo Institute of Technology) ○Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

【序】液体ヘリウム温度においてパラ水素( $p$ -H<sub>2</sub>) は  $v=0, J=0$  の量子準位を取るため、その波動関数の等方性により、全く電気多極子モーメントを持たない。そのため極低温パラ水素結晶中は量子固体としての性質を持ち、周辺の分子と相互作用を持たない優れたマトリックス媒体として知られる。その媒体の中に電気双極子モーメント 2.3Debye の CH<sub>3</sub>F 分子をドーピングすると、残留不純物として存在するオルソ水素( $J=1; o$ -H<sub>2</sub>)は  $p$ -H<sub>2</sub> より強い分子間力を持つために優先的に CH<sub>3</sub>F 分子と結びつき、図 1 に示すような分子クラスター-CH<sub>3</sub>F-( $o$ -H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> を形成するとされている。このことは FTIR 分光によって観測された CH<sub>3</sub>F 分子の全対称 C-F 伸縮振動  $\nu_3$  モードのスペクトルが示す、 $n=0$  から 12 までのクラスターに相当する 13 本のピークがほぼ等間隔に並ぶという特徴的なスペクトルパターンに基づいている<sup>1)</sup>。本研究室ではそれらの特徴的なスペクトルに対して、cw-量子カスケードレーザー(QCL)を用いた高分解能分光法を用いることで、スペクトルは単一の波形ではなく、多数のサテライトピークを持つことを明らかにした<sup>2)</sup>。また、クラスターピークに 10 mW 程度の光を照射したとき、数秒でそのスペクトルが消失するフォトクロミックな現象も報告した<sup>3-4)</sup>。今回、我々はこの特色を利用し、これらのピークに対して二台の QCL を用いたパンプ-プローブ実験を行い、スペクトルの強度の時間変化を観測することで、各ピークの帰属を考察することを目的とした。

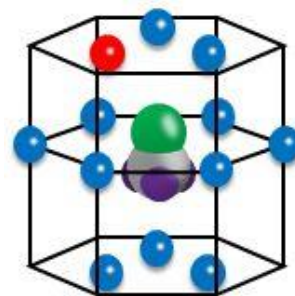


図 1 hcp 構造の  $p$ -H<sub>2</sub> 結晶中の CH<sub>3</sub>F と最近接サイトに入った  $o$ -H<sub>2</sub>(赤玉)。この図は CH<sub>3</sub>F-( $o$ -H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> において、 $n=1$  のクラスターに対応する。

【実験】サンプルは  $p$ -H<sub>2</sub> ガス(残留  $o$ -H<sub>2</sub>: ~100 ppm)に CH<sub>3</sub>F を 1 ppm 程度混入し、2K に冷却した基盤上に吹き付けて結晶成長させたものを、7 K でアニーリングした。CH<sub>3</sub>F の  $\nu_3$  バンドに対して、二台中赤外 QCL を用いた。 $n=1$  のクラスターピーク(1039.48 cm<sup>-1</sup>) に対し一台の QCL(出力:~10 mW)をパンプ光として照射し始めると同時に、出力 10  $\mu$ W 以下に減衰させたもう一台の QCL で広範囲 (~1 cm<sup>-1</sup>) をプローブした。照射中のスペクトルの時間変化はオシロスコープの画面をビデオ撮影することにより得た。

【結果と考察】図 2 に示すように、 $n=1$

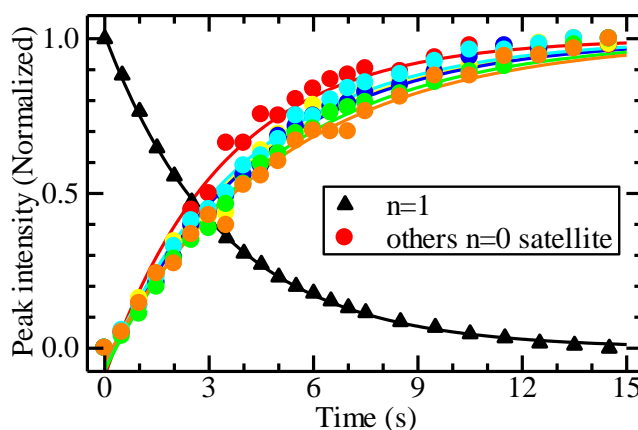


図 2 パンプ光吸収による各ピーク強度の時間変化

のピークを十分な時間パンプしたとき、 $n = 1$  の減少に伴い、 $n = 0$  のピーク ( $1040.19 \text{ cm}^{-1}$ ) 近傍に存在する複数のサテライトが強度を増した。サテライトの各ピークはほぼ同じ時定数を持って増加していることから、これらの複数のサテライトピークは類似するクラスター構造に起因すると考えた。そこで我々は、 $n=0, 1, 2$  の各ピーク近傍に存在するサテライトシリーズに対し、一つのフィッティング関数を用いてフィッティングを試みた。図 3 に示すように  $n = 0$  と帰属されているピーク周辺のサテライトは主に 8 本存在し、その内の 6 本が  $n = 0$  の低エネルギー側に観測された。サテライトの各ピークには  $n'$  という記号を用いるとすると、 $n' = 3$  のピークにはその低波数側に小さな肩があり、これは以前 McKellar により報告された  $\text{CH}_3\text{F}$  のメチル基の等価水素核によるオルト ( $K=0$ ) とパラ ( $K=1$ ) による構造と酷似している。このことからすべての  $n'$  のピークについても同様に、オルトとパラのセットになっているとしてフィッティングを行った。このとき、オルトとパラの強度比 (面積比) は共通の値となると仮定し、以下に示すローレンツ関数を用いた。

$$f(\omega) = \sum_{i=0}^8 \left[ \frac{A_i}{(\omega - \omega_i^o)^2 + (\gamma_i^o)^2} + \frac{B_i}{(\omega - \omega_i^p)^2 + (\gamma_i^p)^2} \right]$$

ここで、ローレンツ関数の第一項は  $o\text{-CH}_3\text{F}$ 、第二項は  $p\text{-CH}_3\text{F}$  に対するラインプロファイルで、 $A_i, B_i, \gamma_i^o, \gamma_i^p$  で決定される面積比が一定になる条件を加えた。図 3 に  $n=0$  のサテライトラインに対するフィッティングの結果を示す。最小二乗解析の残差はピークの強度に対して  $1/100$  以下とすることができた。サテライトシリーズ ( $n'$ ) のピークはメインシリーズ ( $n$ ) とは異なり、一定の間隔では現れてはいない。またメインシリーズの場合のシフト量  $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$  に比べ、シフト量が  $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$  と小さい。強度に関してもサテライトの  $n' = 3$  のピークが他の  $n'$  のピークに比べ大きいことから、マジック数的な安定配置が存在しているのではないかと考えられ、ポアソン分布的な強度分布を持つメインシリーズとは性質が異なる。そして、同じ関数を  $n = 1$  や  $2$  のサテライトシリーズに対してもフィッティングを行い、 $n = 0$  同様、上記の性質を示すことが確認された。以上のことから、サテライトラインは最近接第二層 (6 個の等しい配置を持つ) の  $o\text{-H}_2$  の数に依存するクラスター構造の可能性が示唆される。

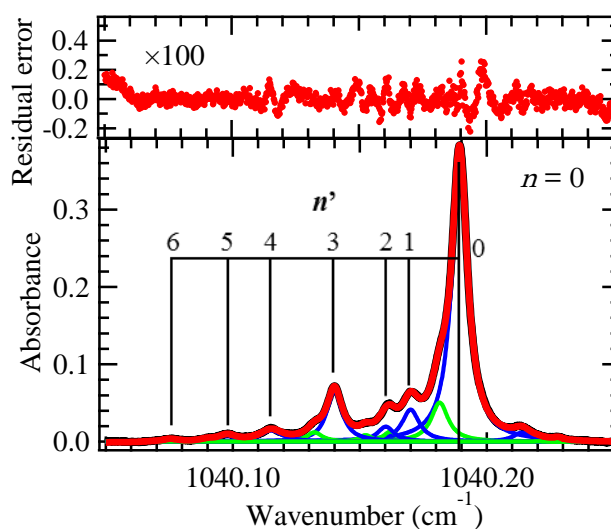


図3 パンプ直後の  $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_{n=0}$  のスペクトル及びローレンツ関数を用いたフィッティング結果。上は観測したスペクトル (青と緑のローレンツ関数はそれぞれ  $\text{CH}_3\text{F}$  のオルトとパラに対応)。下はシミュレーションの残差 (スケールを 100 倍に拡大)

- 1) K.Yoshioka, D.T.Anderson, J. Chem. Phys. 119, 4731 (2003)
- 2) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, J. Chem. Phys. 135, 124511 (2011)
- 3) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 11587 (2011)
- 4) 宮本祐樹, 溝口麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D17