

○中西 雄紀, 小井 教江, 藤竹 正晴

Relationship between conformational structure and methyl internal rotation potential barriers in N-methylacetamide-water complexes

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○Yuuki Nakanishi, Norie Koi, Masaharu Fujitake

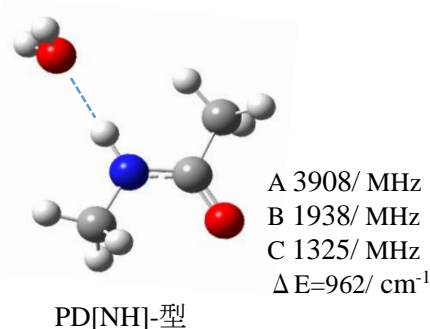
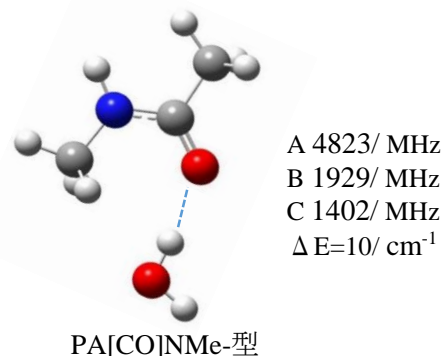
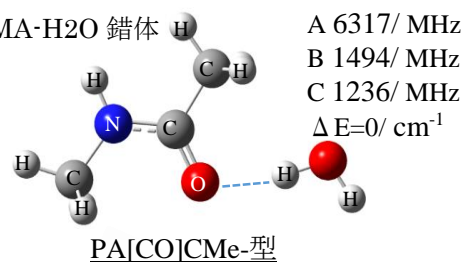
【序】 N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{-CONH-CH}_3$: NMA) は、ペプチド結合の両端にメチル基を持つ分子であり、タンパク質の背骨となるペプチド鎖のもっとも単純なモデル分子とみなせる。ペプチド鎖は柔軟に構造変化することで、生体機能の発現につながる二次構造や高次構造を形成していく。この過程において、分子内水素結合や溶媒である水分子との水素結合が重要な役割を果たしているといわれている。ペプチド鎖の柔軟性はペプチド結合 (-CONH-) 両端の C-C 結合軸、C-N 結合軸周りのねじれやすさに依っている。これは NMA の場合、両端の 2 つのメチル基の内部回転運動におけるポテンシャル障壁の高さに対応している。実際、NMA 単量体のメチル基の内部回転の障壁の高さ V_3 は、N-Me が 77.7 cm^{-1} 、C-Me が 76.2 cm^{-1} であり、室温のエネルギーに対して非常に低く、またそれぞれが独立に回転しているとみなせるという結果が得られている[1]。

我々は水分子が配位する事でペプチド鎖の柔軟性にどのような影響を与えるかを知るため、NMA- H_2O 錯体を用いてメチル基内部回転障壁がどのように変化するかを実験的に調べている。量子化学計算 (Gaussian09W, MP2/6-311++G (3d,3p)) により、NMA- H_2O 錯体は Fig.1 に示すように、水分子との水素結合の位置と向きが異なる 3 種類のアイソマーが予想された。すでに、PA[CO]CMe-型錯体[2]について観測が行われており、NMA に水分子が配位することで、両方の V_3 が上昇し、特に水分子に近い V_3 (C-Me) の値が大きく上昇する結果となった。

本研究では、エネルギー的に存在量の多いと予想されるプロトンアクセプター型の内、未同定の PA[CO]NMe-型の測定を行い、水分子の配位構造と V_3 の関係について明らかにすることが目的である。

【実験】 パルス超音速ジェット・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測定を行った。試料溜めに NMA を入れ、ラバーヒーターで約 75°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約 10^{-9} atm の高

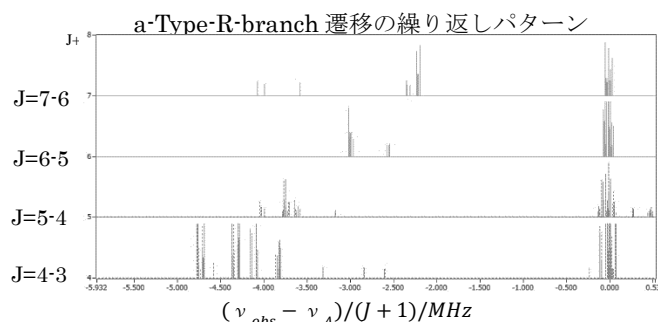
Fig.1 量子化学計算による

NMA- H_2O 錯体

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、9~25GHzの周波数領域内で測定を行った。

量子化学計算で PA[CO]NMe-型錯体の構造を算出し、その構造から回転定数 A,B,C 及び 2つのメチル基の内部回転の慣性モーメントと内部回転軸の慣性主軸に対する方向余弦、核四重極子結合定数 χ を求めた。加えて、初期パラメータとして V_3 は PA[CO]CMe-型錯体の値を用いて、PAM ハミルトニアンによる遷移周波数の予想を行った。この予想遷移周波数をもとに、周辺の未帰属のスペクトルを測定した。

Fig.1 PA[CO]NMe-型水錯体の



各回転遷移は 2 つのメチル基の内部回転の大振幅運動により、5 種類の内部回転対称種に分裂する。この分裂パターンと超微細分裂パターンなどの情報から PA[CO]NMe-型錯体のスペクトルの帰属を行った。その帰属された全内部回転対称種を PAM によりグローバル・フィットし、分子定数は Table1 のように決定した。この回転定数と Fig.1 の 3 つの水錯体の回転定数を比較すると、PA[CO]NMe-型錯体のスペクトルであることが確かめられた。

【結果と考察】 NMA 単量体と 2 つの水錯体のそれぞれの V_3 の値は Fig.3 の様になった。PA[CO]NMe-型錯体も PA[CO]CMe-型錯体と同様に、水分子が NMA に配位することでメチル基の V_3 が増加している。つまり、NMA に水分子が配位することでメチル基が回転しにくくなっている事を示している。さらに、NMA の 2 つのメチル基の内、水分子に近接したメチル基の V_3 が遠方のメチル基に比べ大きく上昇している事がわかる。ただし、水分子に近接したメチル基の V_3 に関して、PA[CO]CMe-型水錯体では、水分子が配位することで V_3 の増加率が 47% であったが、PA[CO]NMe-型水錯体では増加率が 260% と非常に大きく増加している。この事から、水分子の配位位置により V_3 への影響が大きく異なることがわかった。さらに、NMA に配位した水分子から遠方にあるメチル基に関しても、PA[CO]CMe-型水錯体では増加率が 10% と小さかったものの、PA[CO]NMe-型水錯体では増加率が 50% と大きく変化した。この結果に関して考察を含め発表する。

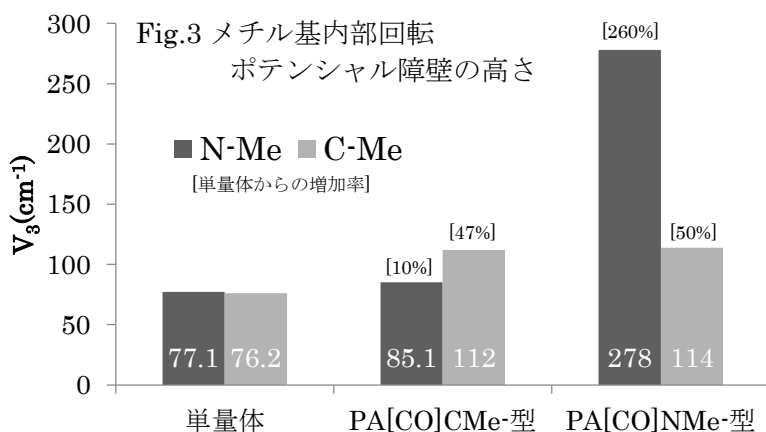


Table1 決定した PA[CO]NMe-型水錯体の各種分子定数の一部

	normal
A/MHz	4635.064(55)
B/MHz	1906.8580(44)
C/MHz	1377.1657(49)
ΔJ /MHz	0.0008620(25)
ΔK /MHz	0.006746(15)
$\Delta \kappa$ /MHz	-0.0280(24)
δJ /MHz	0.0001871(13)
$\delta \kappa$ /MHz	0.004158(29)
λ_{a1} (N-Me)	0.868503(81)
λ_{a2} (C-Me)	0.907899(74)
A_{p1} /MHz	7.824(11)
A_{p2} /MHz	-2.5127(50)
B_{p2} /MHz	0.22254(27)
C_{p1} /MHz	0.6235(10)
C_{p2} /MHz	0.06408(14)
χ_{aa} /MHz	2.0233(41)
$\chi_{bb} - \chi_{cc}$ /MHz	5.7113(49)

[1] N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitajke,

J. Pyka, Journal of Molecular Spectroscopy, 227 (2004) 28 - 42.

[2] 田村秀、大橋信喜美、藤竹正晴 分子科学討論会 (福岡) 2008 1D21

メチルカルコゲノベンゼン誘導体の分子内回転

(電通大院情報理工) ○山北 佳宏, 下川原 翔太, 小林 憲明

Intramolecular rotation in methylchalcogeno benzene analogues

(Univ. of Electro-Communications) ○Yoshihiro Yamakita, Shota Shimokawara, and Noriaki Kobayashi

【序】 α 位にヘテロ原子を有するベンゼン誘導体では、環と置換基との間に $n-\pi$ および $\sigma-\pi$ 相互作用が働く。これらは分子内回転の安定性に影響を及ぼすと考えられ、実験と計算[1]によって研究されてきた。本研究では、液相と気相の両面から分子内回転の安定性を調べることを目的とし、カルコゲン原子であるO, S, Seを有するメチルカルコゲノベンゼン $C_6H_4XCH_3$

($X=O, S, Se$)の分子内回転について、液相でのラマン分光と気相のレーザー分光を用いて研究を行った。カルコゲン原子は

2つの非共有電子対を n 軌道に持つため、メチルカルコゲノベンゼンでは、環とメチル基が単結合で結ばれた単純な分子内回転系となる(Fig. 1)。本研究ではさらに、パラ位に置換基 Y を有する $YC_6H_4XCH_3$ ($Y=NO_2, CN, H, CH_3, NH_2$)について量子化学計算を行い、ヘテロ原子 X の非結合性軌道 n_X とベンゼン環の π 電子分布の変化を調べた。

【実験と計算】ラマンスペクトルの測定には、低振動数領域の測定が可能な顕微ラマン分光器(JASCOおよびRenishaw)を用い、532.0 nmまたは632.8 nmの励起光を用いて測定した。気相のレーザー分光では、Arでシードしたセレンアニソール分子線に対して、 Nd^{3+} :YAGパルスレーザー(Continuum)の2倍波で励起した色素レーザー(Lumonics)の倍波を波長掃引しながら照射し、共鳴多光子イオン化で生じたイオンをWiley-McLaren型の加速電極で加速して質量選別したのちマイクロチャンネルプレート検出器(Photonis)で検出した。セレンアニソールは、富山大理化林直人准教授らにより、アルゴン雰囲気下でベンゼンセレンオールに水酸化カリウムとヨウ化メチルを順に加えることにより合成された。

理論計算にはGaussian 03または09プログラムを用い、基準振動計算ならびに回転エネルギー計算にはB3LYP/ aug-cc-pVTZを主として用いた。また第一イオン化エネルギー(IE)の計算には外価グリーン関数法OVGFを用いた。さらに、多量体における分子内回転の安定性については、B3LYPのほか、分散力効果を取り入れた汎関数B2PLYPD, M06-2Xを採用し、6-31++G(d,p), 6-31++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZについて基底関数依存性を検証した。

【結果と考察】Fig. 2に、実測と計算で得られたセレンアニソールの非共鳴ラマンスペクトルを示す。実測のラマンスペクトル(a)は、平面構造**p**の計算結果(b)によく一致することが分かつ

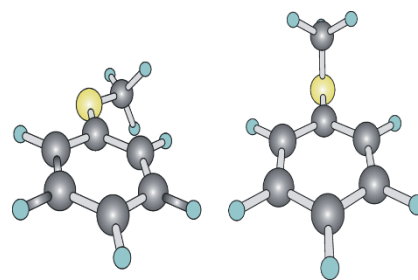


Fig. 1. Coplanar and vertical structures of methylchalcogenobenzene.

た。さらに平面構造 \mathbf{p} と垂直構造 \mathbf{v} の混合物としてスペクトルを合成し、一致度[2]を用いて定量的に評価すると、垂直構造が14%混ざった場合に最大の一致度 α_{\max} を示すことが分かった。また、平面構造が重なり合った2量体として得られた構造 \mathbf{p}_2 について一致度を計算すると、2量体で最も良い一致が得られた。

Table 1に示すように、平面構造と垂直構造の間のエネルギー差 $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ を計算すると、カルコゲン原子が $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se}$ と高周期元素になるにつれてその絶対値が顕著に小さくなってゆくことが分かる。これは、ベンゼン環炭素とヘテロ原子の結合距離 $r(\text{C}_{\text{ring}}-\text{X})$ が長くなっていくことから分かるように、 $\text{n}-\pi$ あるいは $\sigma-\pi$ 相互作用を通じた環-メチル基相互作用が著しく減っていくことによるものと考えられる。とくに、 $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ の場合は ΔE が室温の $kT=2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と同程度であることから、液体内では分子内回転が大振幅振動を通じて揺らいでいることが結論される。

さらに分子内回転の安定性を電子状態から調べるため、パラ位に電子吸引性の異なる置換基 Y を導入した分子について調べた。計算された ΔE は明らかに Y の電子吸引性と相関を示すことが分かった。自然結合軌道(NBO)解析から、これ相関はカルコゲン原子の非結合性軌道 n_x と環の π 軌道の相互作用によるものと説明された。

Fig. 3には、分子線として冷却したセレノアニソールの共鳴2光子イオン化スペクトルを示す。チオアニソールの場合[3]と同様に、 34200 cm^{-1} 付近に $0-0$ 遷移に帰属されるピークが観測されたが、低振動数領域にねじれ振動の遷移は検出できなかった。

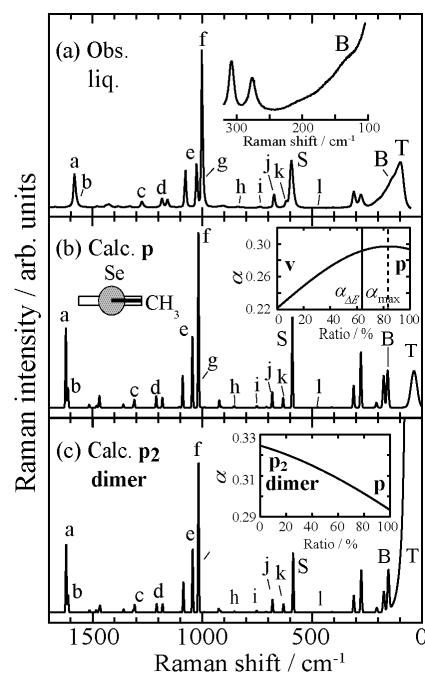


Fig. 2. Raman spectra of selenoanisole. (a) Observed and (b) calculated for coplanar structure \mathbf{p} and (c) dimer structure \mathbf{p}_2 .

Table 1. Conformational energy difference $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ (kJ mol^{-1}) and bond distances $\text{C}_{\text{ring}}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; \AA) at B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_3$
ΔE	-13.2	-4.7	-1.7
$r(\text{C}_{\text{ring}}-\text{X})$	1.364	1.777	1.925

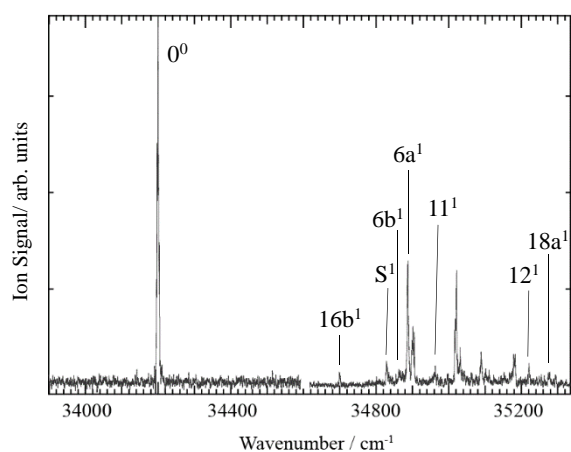


Fig. 3. Resonantly enhanced two-photon ionization (RE2PI) spectrum of selenoanisole.

[1] V. M. Bzhezovskii and E. G. Kapustin, *Russ. J. Org. Chem.* **38**, 564 (2002).

[2] Y. Yamakita, T. Okazaki, and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12220 (2008).

[3] M. Nagasaka-Hoshino, T. Isozaki, T. Suzuki, T. Ichimura, and S. Kawauchi, *Chem. Phys. Lett.* **457**, 58 (2008).

フーリエ変換マイクロ波分光と量子化学計算による
ウイスキーラクトンの構造解析(第2報)

(神奈川工大*・総研大**)の川嶋良章*・宇都木淳*・葛城隆祐*・廣田榮治**

Conformational analysis of whisky lactone using Fourier transform microwave spectroscopy
and quantum chemical calculations (2)

(Kanagawa Inst. Tech.* and The Graduate Univ. Advanced Studies**)

Yoshiyuki Kawashima*, Jun Utsugi*, Ryusuke Katsuragi*, and Eizi Hirota**

【序】2個の不斉炭素を持つ3-メチル-4-オクタノリド(ウイスキーラクトン)WLは、メチル基とブチル基の配置について *trans* と *cis* がある。一例を図1に示した。2011年にフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて1種類の異性体 (*cis*-3R4R の *TTT*) を帰属し報告した¹⁾。測定されたスペクトルには未帰属線が多く残っており、量子化学計算を併用してこれらの未帰属線を帰属することおよび分子構造や分子内振動に関する知見を得ることを目的として研究を続けてきた。

【実験】Aldrich社から購入したWLをステンレス製の液溜めに入れ、背圧3.0atmのアルゴンで希釈の上、分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を得た。ヒーターで液溜めを80°C前後に保ちながら測定した。今回マイクロ波出力を弱くすることにより、より多くのスペクトル線を検出できるようになった。5~16 GHzの周波数領域を0.25 MHzごとに20回積算しながら掃引した。精密測定には積算回数を200~4000回とした。購入したWL試料を、宮腰教授(明治大学)に依頼してキラルカラムを用いたガスクロにより分析した結果、*cis*, *trans* とそれぞれの光学異性体、合計4種類がすべて同量ずつ含まれていることが分かった。

【計算】Gaussian09を用いて *ab initio* 分子軌道計算をMP2/6-311++G(d,p)レベルで行った。ラクトン5員環にはメチル基とブチル基がエカトリアル(eq)とアキシヤル(ax)に配位できる。さらにブチル基には、3個の炭素結合：C(4)-C(5)、C(5)-C(6)およびC(6)-C(7)まわりの安定配座[60°：ゴーシュ(G)、180°：トランス(T)、-60°：ゴーシュ'(G')]により27種類の回転異性体が期待される。*Trans*ではメチル基：eq、ブチル基：eqの場合とメチル基：ax、ブチル基：axの2種類の構造があり、それぞれの状態を(eq, eq)と(ax, ax)と呼ぶ。また*cis*では(ax, eq)と(eq, ax)の構造がある。ところが、ブチル基に関しては*trans*でも*cis*でもeq型が安定であることが分かった。ブチル基の回転異性を含め量子化学計算を行った結果、メチル基との立体障害によりいくつかの配置は不安定であることが分かった。*Trans*では(eq, eq)の*TTT*が最も安定で、*cis*では(ax, eq)の*TTT*構造が、次いで*GTT*が安定であることが分かった。これらの結果を表1に示す。これらの構造について計算した分子内振動の振動数はすべて正であった。

【結果】*a*型遷移の観測スペクトルを検討した結果、*cis*-3R4Rの*GTT*のスペクトル線を帰属

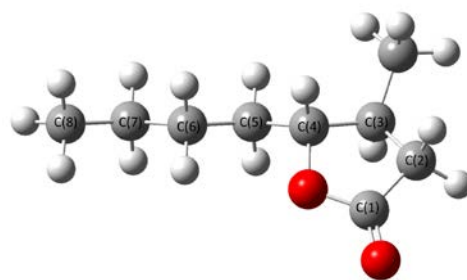


Fig.1 Molecular structure of the *trans*-3S4R *TTT* form of WL

することができた。しかし、帰属した *cis* 2 種類の吸収線より強い未帰属の線が多数残っており、*b* 型あるいは *c* 型遷移の可能性が示唆された。実際、周波数領域 6~8GHz に 700MHz と 950MHz の間隔で現れる強度の強いシリーズを見出し、計算した最安定構造：*trans*-3S4R *TTT* の回転定数を参照して、次のような *b* 型遷移に帰属することができた。700MHz 間隔の遷移は $J+1_{1J+1} \leftarrow J_{0J}$ 、950MHz 間隔の遷移は $J+1_{0J+1} \leftarrow J_{1J}$ である。これらの遷移を元にして *trans*-3S4R *TTT* に対して 103 本の *b* 型遷移と 67 本の *a* 型遷移を測定・帰属した。同様に、*cis*-3R4R *TTT* に対して 79 本の *a* 型遷移と 83 本の *b* 型遷移および 3 本の *c* 型遷移を、*cis*-3R4R *GTT* に対して 158 本の *a* 型遷移と 35 本の *b* 型遷移を測定・帰属した。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数と 5 個の遠心力歪定数 Δ_J 、 Δ_{JK} 、 Δ_K 、 δ_J 、 δ_K を最小二乗法により決定した。量子化学計算で計算された回転定数および双極子モーメントを参照し、測定された異性体が *trans*-3S4R *TTT*、*cis*-3R4R *TTT*、*cis*-3R4R *GTT* であることを確認した。未帰属線が残っており、エネルギーの低い状態の回転異性体によるものではないかと検討を続けている。

Cis の *TTT* の *b* 型および *c* 型遷移で狭い *K* 型 2 重項分裂を含む遷移： $(3_{31} \leftarrow 2_{20}, 3_{30} \leftarrow 2_{21}, 3_{31} \leftarrow 2_{21}, 3_{30} \leftarrow 2_{20})$ や $(4_{41} \leftarrow 3_{30}, 4_{40} \leftarrow 3_{31}, 4_{41} \leftarrow 3_{31}, 4_{40} \leftarrow 3_{30})$ などは小さな分裂を示す。他の 2 種類の異性体にはこのような分裂は検出されなかった。ラクトン環の面外変角振動(ring puckering)が原因ではないか検討中である。

Table 1. Observed rotational constants of 3-methyl-4-octanolide, as compared with the values calculated by an *ab initio* MO method

	Experimental			Ab initio calculation			
	<i>Trans</i> <i>TTT</i>	<i>Cis</i> <i>TTT</i>	<i>Cis</i> <i>GTT</i>		<i>Trans</i> (eq,eq) <i>TTT</i>	<i>Cis</i> (ax, eq) <i>TTT</i>	<i>Cis</i> (ax, eq) <i>GTT</i>
A / MHz	1794.499892 (42)	2053.381250 (55)	2741.98570 (15)	A / MHz	1790.6	2063.3	2773.5
B / MHz	529.452217 (19)	517.625172 (28)	476.730556 (46)	B / MHz	531.2	518.4	477.1
C / MHz	425.409659 (13)	446.593481 (24)	440.223293 (46)	C / MHz	426.2	448.3	441.8
Δ_J / kHz	0.017652 (48)	0.022427 (83)	0.009521 (93)				
Δ_{JK} / kHz	0.24785 (28)	-0.01775 (54)	0.26639 (50)				
Δ_K / kHz	0.0523 (16)	0.8679 (22)	0.608 (10)				
δ_J / kHz	0.005125 (25)	0.004545 (45)	0.000225 (55)				
δ_K / kHz	0.2033 (13)	0.1329 (49)	0.159 (20)				
3σ / kHz	1.6	1.6	2.2	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0	222	255
$N(a\text{-type})$	107	82	158	μ_a / D	0.779	1.160	4.242
$N(b\text{-type})$	104	85 (+2) ^a	42	μ_b / D	5.344	4.700	3.137
$N(c\text{-type})$	---	3 (+4) ^a	---	μ_c / D	0.217	2.210	1.860

^a 最小 2 乗法に含まれていない遷移の数。

【参考文献】¹⁾ 葛城隆祐・川嶋良章・廣田榮治、3P018 第 5 回分子科学討論会、北海道大学
 【謝辞】WL のガスクロ分析を行っていただいた宮腰哲雄教授(明治大学)にお礼申し上げます。

希ガス-CS 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(東大院・総合) ○栗原瑞貴、中島正和、遠藤泰樹

Fourier-transform microwave spectroscopy of Rg-CS complexes

(The University of Tokyo) ○Mizuki Kurihara, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】

当研究室では、単純な原子-二原子分子の系のなかで、van der Waals(vdW)相互作用により弱く結ばれた vdW 錯体について多くの研究を行ってきた。最近、新井田は Ar-CS の 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面(3D PES)を決定した[1]。これは、このような希ガス-二原子分子錯体について、高精度な *ab initio* 計算の結果を初期値として、その分子のダイナミクスを計算し、実験で観測された遷移周波数を再現するよう 3D PES を決定したものである[2]。

vdW 錯体の特徴的な運動に大振幅振動がある。これは希ガス-二原子分子系の二原子分子が希ガスに対して大きく振動することができるからである。今回とりあげた Rg-CS 錯体は、CS という不安定分子を含む基本的な閉殻系分子錯体である。様々な希ガスとこの不安定分子との大振幅振動の解析から、分子まわりの分子間ポテンシャルにどのような希ガスのサイズ依存性が存在するのかを解明することができるとともに、分子間相互作用とそのダイナミクスをより詳しく知ることができると期待される[3]。

そこで本研究では、パルス放電ノズル超音速ジェット法と組み合わせたフーリエ変換型マイクロ波(FTMW)分光器を用いて Rg-CS 錯体(Rg=Ne,Kr)の回転遷移を観測することで、これらの錯体を同定しその分子定数、さらに分子間ポテンシャルを決定し、それらを既知の系である Ar-CS と比較することを目指した。今回はそのなかでも Kr-CS の観測結果について報告する。

【実験】

サンプルガスには二硫化炭素 0.1 %とクリプトン 5.0 %をアルゴン中に希釈したものをを用いた。このサンプルガスを背圧 4.0 atm、印加電圧 1.3 kV でパルス放電ノズルを通し、真空チャンバー内に噴射し、超音速ジェット中に Kr-CS を生成した。この時、マイクロ波とジェットの向きは平行とした。K=1←0 の b-type 遷移の観測には FTMW 分光法を用い、K=2←1 の b-type 遷移の観測には FTMW-ミリ波二重共鳴分光法を用いた。

これらの手法を用いてクリプトンの同位体種 ^{82}Kr 、 ^{84}Kr 、 ^{86}Kr 、それぞれについて、錯体の回転遷移の観測を行なった。

表.1 観測した回転遷移の数

【結果】

それぞれの同位体種の錯体の回転遷移を合計 142 本観測した。観測した遷移の内訳を表.1 に示す。ここで v_s は CS 分子の伸縮振動の量子数を表している。FTMW 分光法で観測したスペクトルの一例として、三つの同

	v_s			
	0	1	2	3
$^{82}\text{Kr-CS}$	18	6	7	0
$^{84}\text{Kr-CS}$	21	21	21	14
$^{86}\text{Kr-CS}$	19	7	8	0

位体種の錯体の $J, K=4, 1 \leftarrow 4, 0$ の遷移を図.1 に示す。また二重共鳴分光法で観測したスペクトルの例として $J, K=2, 1 \leftarrow 2, 0$ 遷移をモニターしながら観測した $J, K=2, 2 \leftarrow 2, 1$ 遷移を図.2 に示す。

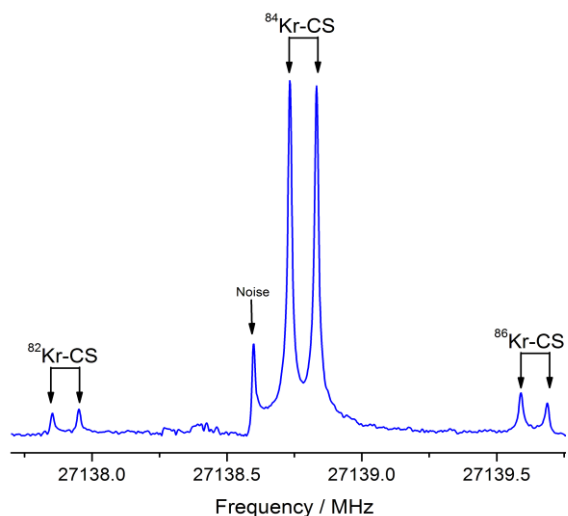


図.1 $J, K=4, 1 \leftarrow 4, 0$ の遷移

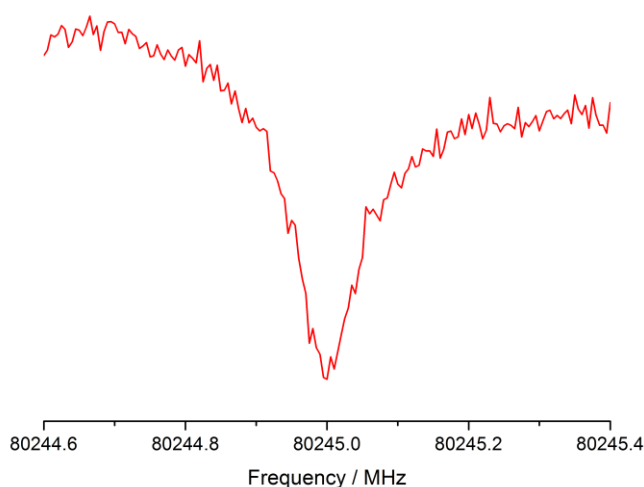


図.2 $J, K=2, 2 \leftarrow 2, 1$ の遷移

【解析及び考察】

まず非対称コマ分子のハミルトニアンを用いた解析を行ない、スペクトルの帰属と分子定数をそれぞれの同位体種の錯体について決定した。一例として $^{84}\text{Kr-CS } v_s=0$ の分子定数を表.2 に示す。決定した分子定数より Kr-CS は T 字型の平衡構造をとることが分かった。同様に $v_s=0$ におけるそれぞれの同位体種の分子定数も標準偏差 10 kHz 前後と実験誤差内で決定することができた。これらから計算された慣性欠損 ΔI は $10.4 \text{ u}\text{\AA}^2$ と Ar-CS と同程度の大きさだが、 Δ_{JK} は 0.95 MHz と $1/5$ 倍程度になっている。これは Rg-CS 系は一般的には大きな大振幅振動をしているが、変角振動に対しては希ガスに依存してその振幅が小さくなっているためと考えられる。

現在、 Kr-CS 錯体については、CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ レベルの *ab initio* 計算で求めたポテンシャル面のデータを初期値とし、自由回転子モデルを用いて観測した全ての遷移を同時に最小自乗解析することで、3D PES を実験的に決定することを進めている。また、今後 Ne-CS 錯体の観測も行なう予定である。

表.2 決定した分子定数 / MHz

$^{84}\text{Kr-CS } v_s=0$	
A	27955.5754(29)
B	1038.06(14)
C	980.71(14)
Δ_J	0.009029(59)
Δ_{JK}	0.95905(24)
Δ_K	33.52971(79)
δ_J	0.0005063(61)
δ_K	2.099(73)

$$\sigma_{\text{fit}} = 4.34 \text{ kHz}$$

- [1] C. Niida *et al.*, J. Chem Phys. **140**, 104310 (2014)
- [2] Y. Sumiyoshi *et al.*, Mol. Phys. **108**, 2207 (2010)
- [3] K. Suma *et al.*, J. Chem Phys. **120**, 6935 (2004)

(岡山大院¹, 名古屋大², 広島市大³) 川口 建太郎¹, 檜原 達朗¹, 藤森 隆彰²,
唐 健¹, 石渡 孝³

FTIR spectroscopy of the NO₃ $\nu_3 + 2\nu_4$ state

(Okayama Univ.¹ Nagoya Univ.², Hiroshima City Univ.²) Kentarou Kawaguchi,
Narahara Tatsuo, Ryuji Fujimori, Jian Tang, Takashi Ishiwata

【序】NO₃ ラジカルの 1927 cm⁻¹ バンドは赤外スペクトルの中で 2 番目に強い強度を持ち、1998 年、個々の K -サブバンドについて解析されたが、全体のフィットは近くの準位からの相互作用のために報告されていない。¹⁾ 我々は、 ν_2 バンドおよび $\nu_3 + \nu_4$ バンドの解析において、振動の非調和項とコリオリ相互作用が結合した効果が大きいことを見出し、摂動論により、3 次の非調和定数 Φ_{344} , Φ_{444} の決定を行ってきた。^{2,3)} 本研究では同様な解析を 1927 バンド ($\nu_3 + 2\nu_4$) および $\nu_3 + 2\nu_4 - \nu_4$ バンドに適用し、 $\nu_3 + 2\nu_4$ 状態におけるグローバルフィットにより摂動を理解することを目的とした。その際、波動関数の混合は、これまで扱った状態に比べて大きくなり、振動の非調和項の摂動論での取り扱いがふさわしくないことがわかった。これは NO₃ 特有の現象である。そこで、非調和項 (3 次と 4 次) を含む振動のエネルギー行列をまず対角化して固有ベクトルを導き、それを用いてコリオリ相互作用を含んだ解析を行った。

【実験・観測スペクトル】 NO₃ ラジカルは、He バッファ (750 mTorr) に 5 % He 希釈の F₂ (140 mTorr) のマイクロ波放電により生成した F 原子と、HNO₃ (70 mTorr) の反応により得た。生成した NO₃ ラジカルを多重反射型吸収セルに導入し、フーリエ変換型赤外分光器 BRUKER IFS120HR を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。測定中は He-Ne レーザーを用いて NO₃ ラジカルの生成をモニターし (光路長 3 m)、常時 9~10 % 程度の吸収があるように HNO₃ の流量を調整した。新たに ¹⁴NO₃ の $\nu_3 + 2\nu_4(A', E') - \nu_4$ バンド (E') (1550 cm⁻¹) と ¹⁵NO₃ の 1896 cm⁻¹ バンド および $\nu_3 + 2\nu_4 - \nu_4$ バンド (1538 cm⁻¹) の観測・帰属ができた。ホットバンドでのスピン分裂は $A' - E'$ が $E' - E'$ に比べて小さかった。これは $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ とは逆で、 A' 状態にもスピン軌道相互作用を考慮する必要があることを示した。

【振動準位の解析】 ¹⁴NO₃ のこれまで観測されていて、帰属が確立している振動準位を調和、3 次、4 次の非調和項を含むエネルギー行列により最小自乗フィットを行った。ここでパラメーターの数は 3 次が 9 個、4 次が 18 個あり、振動準位は 13 個なので、多くの非調和定数は Stanton⁴⁾ または ab initio 計算により得られた値に固定した。ただし、 ν_3 と ν_4 振動が関与する非調和定数は異常に大きな値が報告されていたので、採用しなかった。将来は精密な ab initio 計算により potential energy surface が得られ、より信頼おける非調和定数が与えられると思われるので、この度の結果は最終的なものではない。これまでの摂動解析³⁾ から得られた $\Phi_{344} = -475$ cm⁻¹ は固定したが $\Phi_{344} = -342$ cm⁻¹ ではフィットがよくなかったので、パラメーターとした。エネルギー行列には基底状態から 7350 cm⁻¹ 上の準位まで含め次元数は 2700 になった。フィットに用いた準位の最も高いのは 2518 cm⁻¹ ($\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$) で、その計算値はより大き

な行列で計算しても 1 cm^{-1} 程度しか差がなかった。最小自乗フィティングの標準偏差は $\sigma = 7 \text{ cm}^{-1}$ で実験精度を再現していないが、波動関数の係数として摂動計算には十分利用できるかと判断した。得られた定数は以下の通りである。

$$\omega_1=1062, \omega_3=1096, \omega_4=332, \Phi_{444}=-218, \Phi_{334}=287, \Phi_{3344}=154 \text{ [cm}^{-1} \text{ unit]}$$

ν_2 振動が奇数個励起された A', E' 状態ではこれまでの摂動解析から得られた準位 $\nu_2, \nu_2+2\nu_4$ を用いてフィットした。ここで多くのパラメーターは A', E' 状態の解析から得られた値に固定し、波動関数の係数を得た。

【コリオリ相互作用の解析】 振動解析から得られた各振動状態の寄与を表す係数を用いて、コリオリ相互作用の行列要素を見積もった。その際、2700次元のすべてではなく、係数の絶対値で0.02以上の状態だけを考慮した。回転解析に用いた振動準位は $|0012\rangle, |0103\rangle, |0201\rangle$ である。他の準位は 100 cm^{-1} 以上離れているのでコリオリ項での相互作用は無視した。 $|0103\rangle$ は $|0102\rangle$ と Φ_{444} を含む非調和項で混合するので $|0012\rangle$ と ζ_{23} コリオリ項で相互作用する。振動解析から得られた波動関数には予想通り大きな混合が見られた。例えば $|0012, l_3=1, l_4=0\rangle$ では本来の状態の係数は0.72, $|0012, 1, -2\rangle$ では0.64であった。フィティングではコリオリ結合定数 ζ_{23}, ζ_{24} およびそれらの N, K 依存性の項をパラメーターとした。E' では $K'=2-28$ の中で $K'=11$ と 14 で依然摂動の効果が残り、それらを除いて標準偏差は 0.0044 cm^{-1} であった。図1に解析の結果、定まった振動のエネルギー準位を示す。ここで $|0201\rangle$ は 1885 cm^{-1} のエネルギーを持ち、その効果は $|0012\rangle$ に対しては間接的なので図1では省略している。 ν_4 から $\nu_3+2\nu_4$ A' 状態への遷移は P 枝のみ帰属できた。R 枝領域では NO_2 の強い吸収線が多数存在するため帰属に至っていない。観測された A' 状態は $|0012, l_3=1, l_4=2\rangle$ と帰属した。その状態と $|0012, l_3=-1, l_4=0\rangle$ とのエネルギー差は $6.817(6) \text{ cm}^{-1}$ と決まった。摂動を及ぼす $\nu_2+3\nu_4$ 状態とのエネルギー差は $3.01(1) \text{ cm}^{-1}$ [$|0012, l_3=-1, l_4=0\rangle$ と $|0103, l_3=0, l_4=\pm 1\rangle$ 間]であった。 $|0103, l_3=0, l_4=\pm 3\rangle$ 準位と $|0103, l_3=0, l_4=\pm 1\rangle$ のエネルギー差は $25.27(7) \text{ cm}^{-1}$ と決まった。ただし $l_4=\pm 3$ の分裂は考慮していない。コリオリ結合定数は0.9程度になり、 ζ_4 から予想される値0.77より大きくなった。その違いについては検討中である。

1) Kawaguchi et al. Chem. Phys. 231, 193 (1998).

2) Fujimori et al. J. Mol. Spectrosc. 283, 10 (2013).

3) Kawaguchi et al. J. Phys. Chem. A 117, 13732 (2013).

4) Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009).

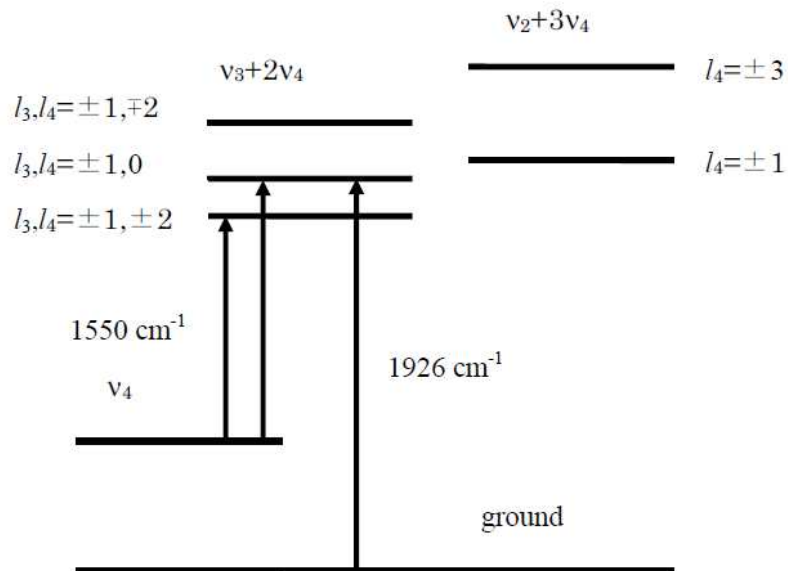


図1. NO_3 $\nu_3 + 2\nu_4$ とコリオリ相互作用する $\nu_2 + 3\nu_4$ のエネルギー準位

Recent Progress in Experimental Studies of Chemical Reaction Dynamics

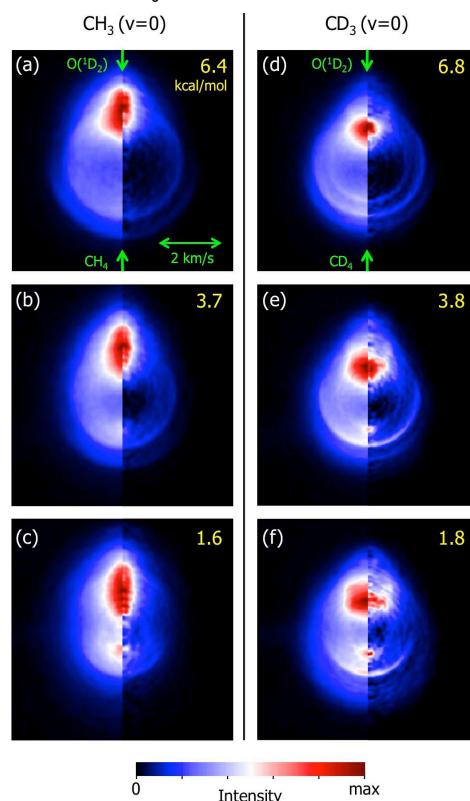
(Kyoto University) Toshinori Suzuki

速度論的研究による素過程への還元と rate の決定、さらに動力学的研究（ダイナミクス）によるポテンシャル曲面や核の運動状態の解明により、化学反応に関する我々の理解は深化してきた。最も基礎的な $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ ですら複数のポテンシャルが関与しており、多原子分子の光化学反応では内部転換や項間交差のため例外なく反応が分岐する。したがって、現代の反応ダイナミクス実験および理論は、非断熱遷移を含む反応の道筋の同定や反応に決定的な核の運動解析に向けられている [1]。

$\text{A}+\text{B}\rightarrow\text{C}+\text{D}$ について考えてみよう。速度論では C と D の化学種の同定、分岐比や rate の評価がなされるが、ダイナミクスでは A, B, C, D の速度ベクトルや量子状態を規定し、反応性散乱を詳細に調べる必要がある。分光実験や散乱実験に共通する究極の課題は、in-coming と out-going の全ての粒子の量子状態を完全に調べること。そして、それらの相関を明らかにすることである。

① 二分子反応 Zewail のノーベル賞受賞に代表される超高速分光の発展は印象的だが、二分子反応について原子・分子の衝突時間を制御することは不可能なため、リアルタイム観測はできない。 $\text{O}(^1\text{D}_2)+\text{CH}_4\rightarrow\text{OH}+\text{CH}_3$ を例にとろう [2]。OH や CH_3 は様々な並進振動回転状態に生成するが、量子状態の相関は求まるか？ 可能である。 CH_3 の振動回転状態を選択した上で運動エネルギーを測り、運動量保存則を使って相手の OH の運動エネルギーを算出する。そして、系の全エネルギーから、 CH_3 の振動回転エネルギーと CH_3+OH の全運動エネルギーを差し引けば、 CH_3 と対生成した OH の振動回転エネルギーを逆算できる。 CH_3 を高分解能レーザーで量子状態選択的にイオン化し、運動量ベクトルを画像化する方法が、このような高度な実験を可能にした。

ところで、ジラジカルである $\text{O}(^1\text{D}_2)$ は C-H 単結合に挿入するが、 $\text{O}(^1\text{D}_2)+\text{CH}_4$ には、もう一つの引き抜き反応経路も存在すると推定されてきた。同定できるだろうか？我々は $\text{O}(^1\text{D}_2)$ の高密度原子線を開発し、メチルラジカルの散乱分布を可視化して、二つの反応経路の



存在を明らかにした。前ページの図には挿入経路と引き抜き経路が現れているが、分かるであろうか？かつて Polanyi が生成物の量子状態分布、Lee, Hershbach が生成物の散乱分布から反応機構を研究したが、現代ではその両者が融合された実験が行われている。

② **単分子反応** 超高速光電子分光は多原子分子内に起こる電子ダイナミクスを解明する決定的手段の一つと言える[3]。一重項、三重項を問わずあらゆる電子状態を観測できるからである。1960 年前後に開発された光電子分光は、通常電子の運動エネルギーだけを測定してきたが、光電子の角度分布は電子軌道の時間変化を調べる上で重要である。我々は、交差分子線実験に用いた画像観測技術を導入して光電子角度分布の可視化を実現し、フェムト秒レーザーと結合して超高速光電子時間イメージングを実現した。ただ同時に、基底電子状態への内部転換を含むあらゆるダイナミクスを一挙に観測するためには、分子のイオン化エネルギーを超える真空紫外域の極短パルスを開発する必要があると感じた。長年の R&D の結果、希ガスセル中で二色のフェムト秒パルスを混合するフィラメンテーション四光波混合によって真空紫外光を発生し[4]、基底状態を含む超高速内部転換まで観測できるようになった。超高速真空紫外光電子分光は、(核酸塩基を含む)多原子分子の光物理・光化学研究に広く展開される段階にある。

③ **溶液反応** 生命現象にも必須な水溶液中での化学反応を研究することは重要である。水は極性溶媒として溶質の電子状態に影響するだけでなく、水素結合の秩序形成と崩壊を繰り返しながら、電子、プロトン、水素の供与・受容を通じて反応に主体的に参加する魅力的な液体である。我々は、超高速光電子分光を水溶液に適用し、水和と電子波動関数の渾然一体となったダイナミクスや酸化還元反応の解明を目指している。既に時間・角度分解光電子分光も実現し[6]、レーザーのみならず、放射光、自由電子レーザー等の多様な光源と光子エネルギーの領域で急速に発展しつつある。この若い研究領域には解くべき問題が山積しており、水中を通過する電子が非弾性散乱を受けずに、どの程度の距離飛行するのかという基本的問題から研究を行っている[5]。このような液体と電子の基本的問題は、放射線化学や医学にも深く関連する。

ここに述べた実験はいずれも十年以上基礎研究が投入されている。この間、研究を一緒になって進めて頂いた共同研究者・学生の皆さんに心から感謝する。

[1] T. Suzuki, *Proc. Japan Acad. Ser. B* 89, 1-15 (2013). [2] Y. Ogi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 12946-12957 (2013). [3] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* 31, 265-318 (2012). [4] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, *submitted*. [5] Y. Suzuki et al., *Phys. Rev. E* 90, 010302R (2014). [6] Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. Lett.* 112, 187603 (2014).

$^{15}\text{NO}_3$ ラジカル $B - X$ 遷移の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、広島市大院情報⁴、総研大⁵)○多田 康平¹、寺元 加音²、松原 瞳²、笠原 俊二³、石渡 孝⁴、廣田 榮治⁵High-resolution laser spectroscopy of the $B - X$ transition of $^{15}\text{NO}_3$ radical(Kobe University^{1,2,3}, Hiroshima City University⁴, The Graduate University for Advanced Studies⁵)○K. Tada¹, K. Teramoto², H. Matsubara², S. Kasahara³, T. Ishiwata⁴, and E. Hirota⁵

【序】硝酸ラジカル (NO_3) は、電子基底状態 X^2A_2' から約 2 eV の範囲に 2 個の電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在する。これら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 は多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のモデル系として、分光研究が盛んに行われている。我々は、可視領域に存在する光学許容な $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移に注目し、回転線まで分離した高分解能スペクトルの観測とその解析から、 B^2E' 状態における相互作用の解明を試みている[1]。本研究では、窒素を同位体置換した $^{15}\text{NO}_3$ について、 $B - X$ 遷移 0 - 0 バンドの高分解能レーザー分光を行ったので報告する。

【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 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ 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した。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、 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ の熱分解反応： $^{15}\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow ^{15}\text{NO}_3 + ^{15}\text{NO}_2$ により、分子ジェット中に $^{15}\text{NO}_3$ 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とした。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蛍光励起スペクトルを観測した。観測した $^{15}\text{NO}_3$ のスペクトルの絶対波数を 0.0001 cm^{-1} の精度で校正した。さらに、回転線の確実な帰属のために、自作した電磁石を用いて最大 360 G までのゼーマン効果も観測した。

【結果と考察】15080 - 15103 cm^{-1} の領域について、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを観測した(図 1)。強度の大きな回転線が観測領域の高波数側に見出されるとともに、バックグラウンドレベルに多数の小さな回転線も見出された。観測したスペクトル中に、約 0.0248 cm^{-1} の間隔をもつ強度の大きな回転線の組を多数見出した。この間隔は、 X^2A_2' ($v=0$, $k=0$, $N=1$, $J=0.5$ and 1.5) 準位のスピン回転分裂の大きさに一致する[2]。ここに、 X^2A_2' 状態は Hund's case (b) で扱い、 J は全角運動量量子数、 N は電子スピンを除いた全角運動量量子数 ($N = J - S$)、 k は N の分子固定座標 z 軸への射影を表す。このような回転線の組の例として、15097.7 cm^{-1} 付近に存在する回転線の組と、その磁場効果を図 2 に示す。外部磁場がないとき (図 2 最上段)、矢印 (\leftrightarrow) で示すように回転線の組が見出された。磁力線とレーザー偏光が垂直な σ -pump の条件で磁場効果を観測すると、回転線の組で低波数側のものは 2 本、高波数側のものは 3 本に分裂した。このゼーマン分裂から、図 2 に示す回転線の組をいずれも

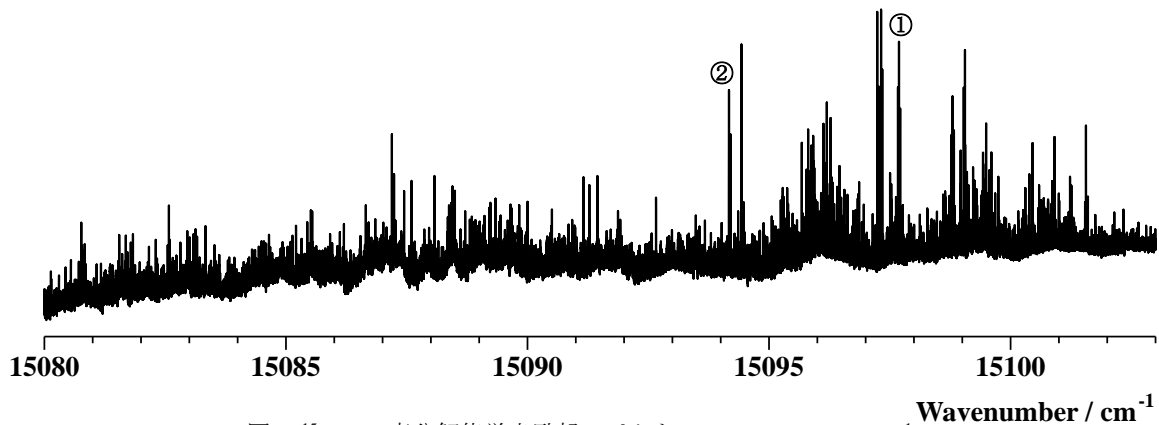


図 1. $^{15}\text{NO}_3$ の高分解能蛍光励起スペクトル (15080 – 15103 cm^{-1})

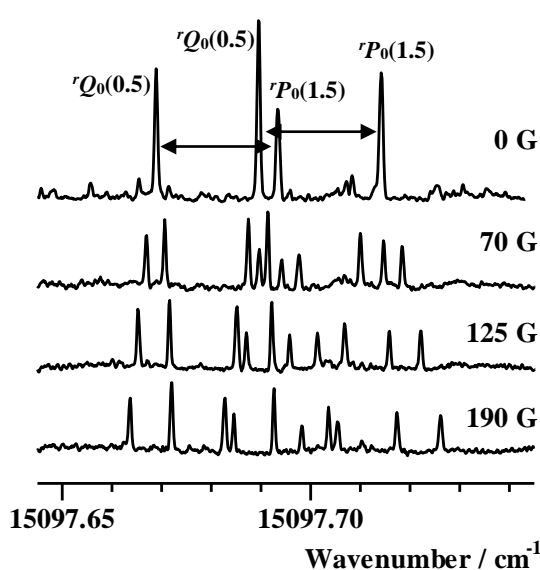


図 2. 15097.7 cm^{-1} 付近 (図 1 中①の位置) の回転線と磁場効果 (σ -pump)。間隔 0.0248 cm^{-1} の回転線の組を矢印 (\leftrightarrow) で表す。

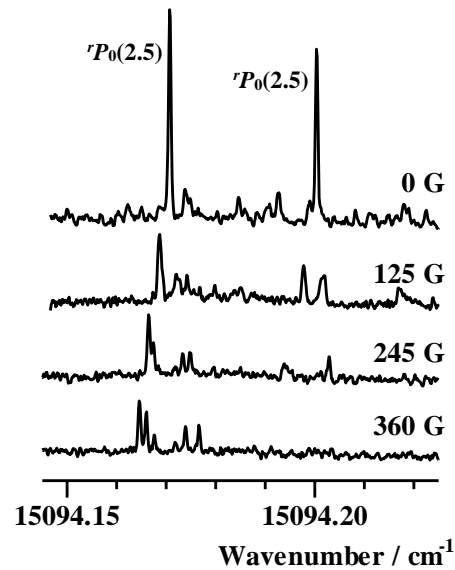


図 3. 15094.2 cm^{-1} 付近 (図 1 中②の位置) の回転線と、その磁場効果 (σ -pump)。

$^2E'_{1/2} \leftarrow X^2A_2'$ 遷移の ${}^rQ_0(0.5)$ 、 ${}^rP_0(1.5)$ と帰属した。(回転線は ${}^{\Delta k}\Delta J_k(J')$ と命名した。) 図 3 に、15094.2 cm^{-1} 付近に存在する強度の大きな回転線と、その磁場効果を示す。これらの回転線は基底状態の combination difference から ${}^rP_0(2.5)$ と帰属された。さらに、図 3 の回転線は σ -pump で M 字型のゼーマン分裂を示し、このパターンは ${}^rP_0(2.5)$ という帰属を支持するものとなった。このように、基底状態の combination difference とゼーマン分裂の観測を併せて、回転線を確実に帰属した。図 2、図 3 に示したように、同じ帰属の回転線が複数、密集して見出された。これは周囲の振電状態が B^2E' ($v=0$) 状態と相互作用することで、光学許容な $B-X$ 遷移から遷移強度を借りて現れたためと考えられる。摂動論によれば、相互作用する準位間のエネルギー差が大きいほど、相互作用の大きさは小さくなる。これを intensity borrowing にあてはめると、無摂動での遷移エネルギーからエネルギー的に離れるほど、周囲の振電状態の遷移強度は小さくなることを意味する。そこで、同じ帰属の回転線の強度で重み付け平均をとった遷移エネルギーが、deperturbation された遷移エネルギーであると仮定した。現在 $k''=0$ からの遷移だけでなく $|k''| \leq 6$ からの遷移も帰属し、上述の仮定の下で回転解析を試みている。

【References】 [1] 多田ら、第 7 回分子科学討論会、1A19 (2013)。 [2] R. Fujimori, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013).

1A09

$^{14}\text{NO}_3$ ラジカル $B-X$ 遷移の高分解能レーザー分光

～振動励起状態の観測～

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

○笠原俊二¹、多田康平²、高篠豪³、石渡孝⁴、廣田榮治⁵

High-resolution laser spectroscopy of the $B-X$ transition of $^{14}\text{NO}_3$ radical

(Kobe Univ. ^{1,2,3}, Hiroshima City Univ. ⁴, The Graduate Univ. for Adv. Studies⁵)

○S. Kasahara¹, K. Tada², T. Takashino³, T. Ishiwata⁴, and E. Hirota⁵

【序】硝酸ラジカル (NO_3) は大気化学において重要な反応中間体である。昼間は太陽光によって分解するために大気中では確認されないが、夜間においては大気中で観測され、大気中のラジカル反応において重要な役割を果たしている。そのため、 NO_3 ラジカルについては多くの研究が行われてきた。特に、電子遷移である $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移で、662 nm に強い吸収を持つことが知られており[1]、大気中における NO_3 の検出に使われている。最近、588 nm 付近で観測される光分解反応がローミング機構によることが考察され[2]、 NO_3 は理論化学の観点からも興味深い系となっている。最近、我々は 662 nm に観測される $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンドについて、分子線と単一モードレーザーを用いたサブドップラー分光により高分解能スペクトル (分解能 数 MHz) の測定を行った。回転線まで分離したスペクトルが得られたものの、帰属は非常に困難であったため、磁場によるスペクトル変化 (Zeeman 分裂) を観測することにより幾つかの分裂パターンを見出し、その分裂の様子から基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5$ および $1.5)$ 準位からの遷移を初めて帰属することに成功した[3]。本研究では、625 nm 付近の B 状態の振動励起状態への遷移について同様に高分解能スペクトルと Zeeman 分裂を観測したので、0-0 バンドの観測結果と併せて報告する。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 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、線幅: 1 MHz) を用いた。 -5°C において N_2O_5 蒸気を He ガス (1 bar) と混合させて、パルスノズルから差動排気型チャンバーに噴出させた。ノズル直下で約 300°C に加熱して、 N_2O_5 の熱分解により NO_3 ラジカルを得た。生成した NO_3 ラジカルはスキマーとスリットに通すことで並進方向がそろった分子線とし、単一モードレーザー光と直交させることでドップラー効果による線幅の広がりをなくして、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。レーザー光と分子線が直交する場所には反射集光鏡を設置して検出効率を向上させた。さらに、集光鏡を包むように水冷のヘルムホルツコイルを設置して最大 510 Gauss まで磁場を印加できるようにした。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により $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】分子線・レーザー交差法を用いて観測した $^{14}\text{NO}_3$ $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンドの高分解能スペクトルを図 1 に示す。

[15070–15145 cm^{-1}] このうち、基底状態 $X^2A_2'(J''=0.5$ および 1.5) 準位からの遷移に相当するエネルギー差：0.0246 cm^{-1} を持つ二本の回転線の組について、360 Gauss までの Zeeman 分裂を観測した結果、観測された Zeeman 分裂のパターンから 3 種類の遷移： $B^2E'_{3/2}(J'=1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J'=1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J'=0.5)$ への遷移を

明確に区別できた。帰属されたこれらの遷移を図 1 中に矢印で示す。本来、これらの遷移は 1 組ずつ観測されると予測されるが、 $B^2E'_{1/2}(J'=0.5)$ への遷移を 15 組、 $B^2E'_{3/2}(J'=1.5)$ への遷移を 7 組見出し、これらを近傍の状態との相互作用によるものと考察した。

さらに、振動励起状態についても観測を進めた。625 nm 付近に観測される振電バンドは、複数のバンドが重なっており[4]、強度の大きな 16050 cm^{-1} 付近のバンド ($0+950 \text{ cm}^{-1}$) と、15870 cm^{-1} 付近のバンド ($0+770 \text{ cm}^{-1}$) を中心に、15860–16055 cm^{-1} の範囲で、幾つかの領域について高分解能スペクトルを観測した。このうち、15870–15873 cm^{-1} で観測されたスペクトル ($0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド) を図 2 に示す。上段は $^{14}\text{N}_2\text{O}_5$ の熱分解によるスペクトル、下

段は $^{14}\text{NO}_2$ のみのスペクトルである。0-0 バンドと同様に、 $X^2A_2'(J''=0.5$ および 1.5) からの遷移と考えられる 0.0246 cm^{-1} の間隔で組となっている回転線が複数見出された(図中矢印)。今後は、観測領域を広げるとともに、磁場効果によるスペクトルの変化を測定することで、より詳細な解析を行う予定である。発表では他のバンドの観測結果も併せて報告する。

【References】

- [1] R. P. Wayne *et al.*, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 (1991).
- [2] M. P. Grubb, M. L. Warter, H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, and S. W. North, *Science*, **335**, 1075 (2012).
- [3] 多田康平ら、第 7 回分子科学討論会(2013).
- [4] M. Fukushima and T. Ishiwata, 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2012).

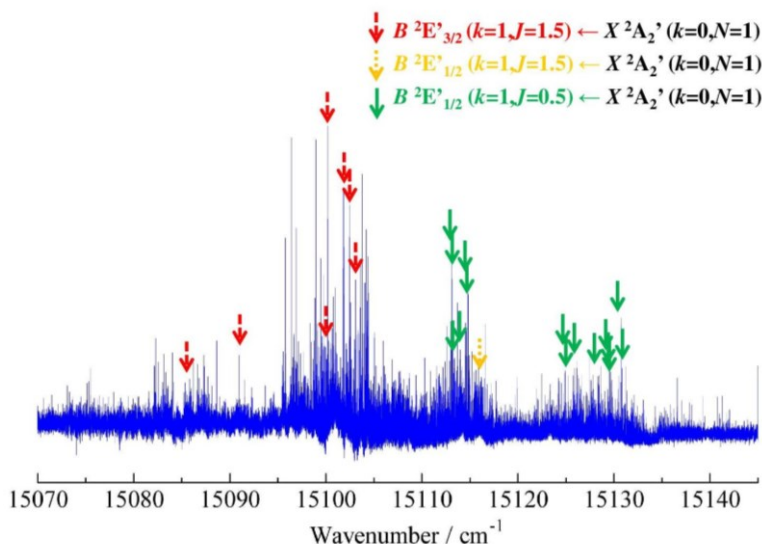


図 1. 観測された 0-0 バンドの高分解能スペクトル：帰属された $X^2A_2'(J''=0.5$ & 1.5) 準位からの遷移を矢印で示す。

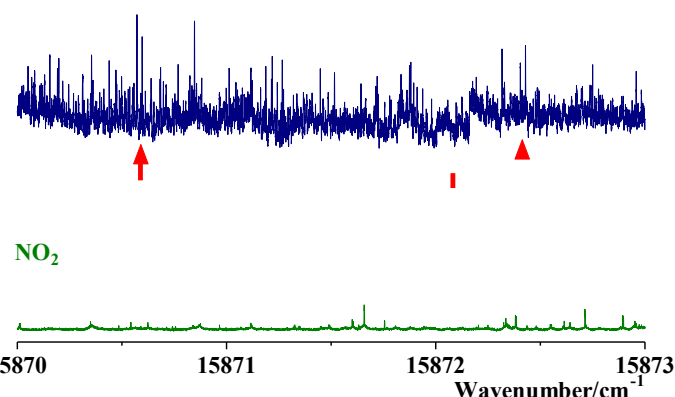


図 2. 625 nm 付近で観測された振電バンドの高分解能スペクトルの一部 (下段： NO_2 のスペクトル)。