

2A01 NO₃ラジカルの2v₄, 3v₄-v₄, v₂+v₄-v₄バンドの赤外分光

Infrared spectroscopy of the 2v₄, 3v₄-v₄, v₂+v₄-v₄ bands of the NO₃ radical

(岡山大^a/名古屋大^b/広島市大^c) 川口建太郎^a, 唐健^a, 藤森隆彰^b, 石渡孝^c,
(Okayama Univ.^a, Nagoya Univ. Hiroshima City Univ.^c) K. Kawaguchi^a, J. Tang^a,
R. Fujimori^b, T. Ishiwata^c

【序】以前(2013年)、我々はNO₃ radicalの基底状態のv₂振動回転スペクトルを760 cm⁻¹領域に観測し、2v₄状態からの摂動を含んだ解析を報告した¹⁾。しかし、摂動の相手の2v₄状態については、帰属がされていなかった。本研究では、Zeeman変調ダイオードレーザー分光の結果を利用して、帰属の手がかりをつかみ、高分解能フーリエ変換型(FT)スペクトル線を解析した。更にv₄=1状態からのホットバンド3v₄-v₄, v₂+v₄-v₄が帰属できた。観測された3v₄はこの分子で帰属された初めてのA₁'状態である。

【実験】フーリエ変換型分光データは以前報告している¹⁾。ダイオードレーザーでの測定はゼーマン変調法で行い、詳細はIshiwata et al.²⁾で報告している。最近、報告したようにゼーマン変調法ではv₂バンドのスペクトルは低いNの遷移以外は検出されていない³⁾。これは遷移の始状態と終状態のゼーマン効果が似ているためである。垂直バンドのゼーマン変調スペクトルパターンは帰属において重要な役割を果たした。本研究で扱うスペクトル線はFTでは弱くしか観測されていないので、スピンドブルレットを見いだす点においても必要不可欠であった。

【観測スペクトルと帰属】最近、報告したように、2v₄バンドはゼーマン変調スペクトルでスピン二重項のペアを見いだすことができ、それによりFTのスペクトルも帰属を進めることができた。R-branch側では、ゼーマン変調法で4つのKのシリーズが見いだされた。他のKではv₂=1との相互作用で弱くなっていると解釈された(interference effect)。主な分子定数は以前報告したものと大きくは変化していないが、v₄=2状態でΔK=2, Δl=-4のような行列要素が必要になってきている。

図1に示すように760 cm⁻¹付近に2v₂バンドまた2v₄バンドでも帰属できない一連のスペクトル線が見いだされた。ゼーマン変調スペクトルの下の矢印はスピン二重項の相手が存在する方向を示す。二重項分裂は2v₄バンドなどのものより大きかった。NO₃の振動構造を考慮して、3v₄(A₁')-v₄(E')バンドに帰属した。pP(N,K)のK=1, 28の109本の遷移をフィットできた。3v₄(A₁')のエネルギーは図2に示すように

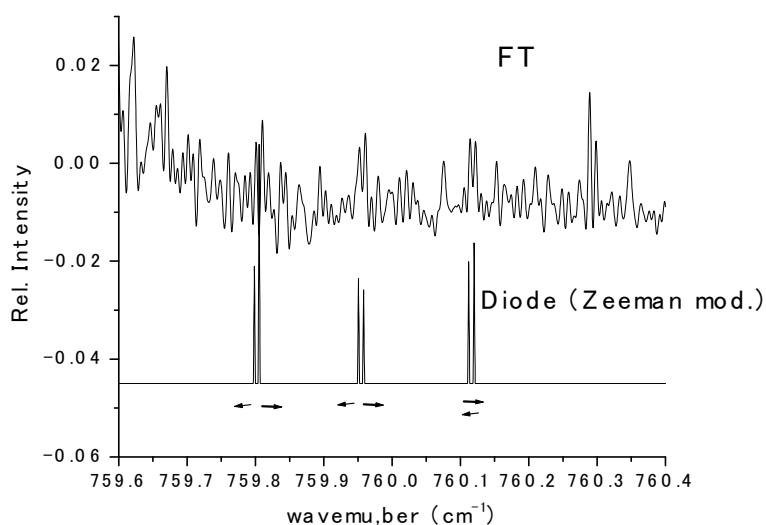


図1 3v₄-v₄のFTスペクトルとダイオードレーザーで得られた吸収位置

1130.86 cm^{-1} と得られた。 $3\nu_4(\text{E}')-\nu_4(\text{E}')$ は以前、基底状態から $\nu_4=3(\text{E}')$ への遷移と $\nu_4=1$ への遷移が測定されているので予測可能であるが、FTのスペクトルでは検出できなかった。また、LIFで観測されている $\nu_4=3(\text{A}_2')-\nu_4=1$ 領域(849 cm^{-1})はダイオードレーザー、FTとも測定範囲外であった。

$\nu_2+\nu_4-\nu_4$ ホットバンドではQ-branchが多くのスペクトル線の重なりとして759 cm^{-1} に認められた。ゼーマン変調スペクトルで775 cm^{-1} 付近に $2\nu_4$ バンドとは異なるスペクトル線が見つかり、 ν_2 ホットバンドに帰属した。それらはFTでは観測できていなかった。これは、レーザー分光とFTの感度の違いおよびボルツマン因子を考えれば説明できる。

【考察】図2に本研究で得られた NO_3 の低い振動状態のエネルギーを示す。

観測された $3\nu_4$ 状態(エネルギー1130 cm^{-1})が A_1' であることは $K'=0$ において偶数の N のみが存在していることにより確認した。励起電子状態 $\text{B}^2\text{E}'$ の振動基底状態からのLIFでは、基底電子状態の A_2' 振電状態への遷移が観測される。この度検出された1130 cm^{-1} にはLIFのスペクトルは報告されていないので、我々の帰属と矛盾はしない。一方 $3\nu_4(\text{A}_2')$ はエネルギーの低い状態からの反発により $3\nu_4(\text{A}_1')$ より高くなるだろう。それゆえ Fukushima, Ishiwata⁴⁾によって観

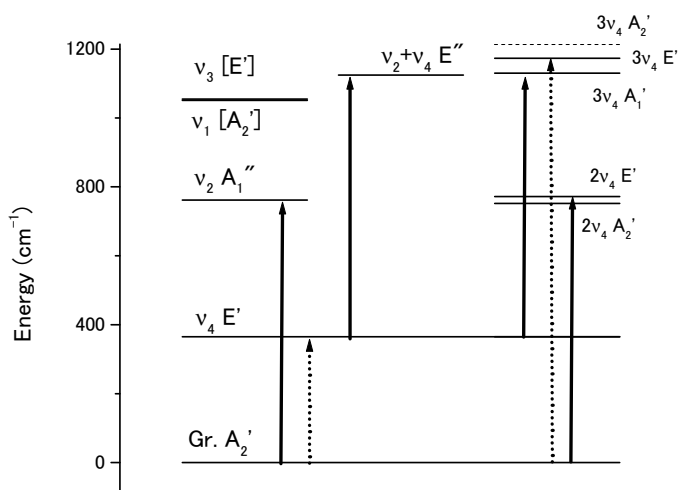


図2 NO_3 の振動エネルギーと観測された遷移 (点線は Ref.1 他)

測された1055 cm^{-1} のエネルギー状態を $3\nu_4(\text{A}_2')$ に帰属⁵⁾することは無理である。LIFで観測されている1214 cm^{-1} のエネルギーを持つ状態を、 $3\nu_4(\text{A}_2')$ と帰属するのが妥当である。

$\nu_2=1$ と $\nu_4=2$ 間の相互作用は非調和定数 Φ_{444} による波動関数の混合により起こるとして $\Phi_{444}=-342 \text{ cm}^{-1}$ を報告した。その後、 $\nu_3=1$ 状態が1055 cm^{-1} に存在することがレーザー励起スペクトルからわかった(これについては議論があるが、上記考察より1055 cm^{-1} を $\nu_4=3 \text{ A}_2'$ には帰属できないので残りは $\nu_3=1$ しかない)。その状態と $\nu_4=2$ の間の相互作用(Φ_{444} を含む)を考慮すると $\Phi_{444}=-91 \text{ cm}^{-1}$ と Stanton⁶⁾の理論予想値(-604 cm^{-1})よりかなり小さな値になった。

$3\nu_4(\text{A}_1')-\nu_4$ バンドの吸収強度はボルツマン因子で予想されるより大きいことがわかり、振電相互作用および非調和性による波動関数の混合による効果があることを示唆している。

【参考文献】

- ¹⁾R. Fujimori et al. J. Mol. Spectrosc. 283, 10 (2013).
- ²⁾T. Ishiwata et al. J. Chem. Phys. 82, 2196 (1985).
- ³⁾K. Kawaguchi et al. J. Mol. Spectrosc. 314, 73 (2015).
- ⁴⁾M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio (2013), Paper WJ03.
- ⁵⁾E. Hirota J. Mol Spectrosc. 310, 99 (2015).
- ⁶⁾J. F. Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009).

2A02

NO₃ フリーラジカルの電子基底状態振動帰属と振動電子相互作用

(広島市大) 福島勝、(総研大) ○ 廣田榮治

[序]

硝酸ラジカル NO₃ の高分解能分光(LIF, IR diode, FTIR)研究は 1980 年代に始まり、振電基底状態の平衡構造：平面正三角形 D_{3h} 、基準振動数： $\nu_1=1060$, $\nu_2=762$, $\nu_3=1492$, $\nu_4=365$ cm⁻¹ などの基本事項が明らかにされた。もっとも強い赤外吸収 1492 cm⁻¹ バンドは ν_3 (N-O 縮重伸縮振動)に帰属された¹⁾(Assignment I)。ところが 2007 年、Stanton²⁾ は ab initio 計算により ν_3 が 1000 cm⁻¹ 付近にあることを見出し、Jacox らは 1492 cm⁻¹ バンドの帰属を $\nu_3 + \nu_4$ に変更した³⁾(Assignment II)。川口、石渡ら(KI グループ)は、Assignment II が正しいとして、FTIR, LIF スペクトルを観測解析した。⁴⁾しかし Hirota⁵⁾は、彼らのスペクトル解釈には誤りがあり、Assignment I が正しいことを確認した。本研究では、最近の KI グループの反論⁶⁾に対する批判と昨年提案した振電相互作用モデルの精密化を報告する。

[振動帰属]

(1)Stanton の ab initio 計算 Stanton は 1 個のポテンシャルエネルギー曲面(PES)から ν_3 などの調和振動数と振動の非調和定数を計算している。ところが、例えば $|k_{444}|=604$ cm⁻¹ で、この値は、NO₂ など関連分子のデータから予測した値 75 cm⁻¹ より一桁大きく、実測の ℓ -type doubling 定数 q_4 を再現しない。Stanton が主張した 1000 cm⁻¹ 付近の ν_3 バンドは赤外吸収では観測されず、彼は振動遷移モーメントと振電相互作用の寄与の偶然相殺により説明している。しかし同一の PES から得られた振動の非調和定数の異常な値を見れば、この説明はもはや受け入れられない。 ν_3 赤外吸収バンドは 1000 cm⁻¹ 付近には存在しないと考えるのが妥当である。

Stanton ν_3 バンドのもう一つの実験的検証は、福島、石渡⁷⁾ が観測した LIF からえられる。彼らは LIF によって 1000 cm⁻¹ 領域に存在する振動状態を Table 1 のように検出した。 ν_1 の他に新しい (new) 状態が、¹⁴NO₃ では ν_1 の約 4 cm⁻¹ 上に、¹⁵NO₃ では約 14 cm⁻¹ 下に観測された。さらに重要なのは ¹⁴NO₃ の ν_1 が ¹⁵NO₃ の ν_1 より 1.5 cm⁻¹

低いことである。これらの観測事実は、 ν_1 と

Table 1	ν_1	“new” (in cm ⁻¹)	相互作用している「新しい状態」は Stanton の
¹⁴ NO ₃	1051.2	1055.3	ν_3 ではありえないこと、すなわち彼の ν_3 は
¹⁵ NO ₃	1052.7	1038.6	この領域に観測されていないことを明確に示
			している。福島、廣田は new 状態を $3\nu_4$ (a_1' 成分) に帰属した。これに対し KI グループ ⁶⁾ は、 $2\nu_1-2\nu_3$ 共鳴 (Darling-Dennison type) を仮定して「新しい状態」を ν_3 に帰属しようと試みているが、彼らの ¹⁴ N- ¹⁵ N 同位体シフトは ν_1 基音での実測値-1.5 cm ⁻¹ に対し $2\nu_1$ で-103 cm ⁻¹ 、 ν_3 基音での+17 cm ⁻¹ に対して $2\nu_3$ で+135 cm ⁻¹ という異常な準位構造を想定している。LIF 観測データは明らか

に $2\nu_1$ ^{14}N - ^{15}N 同位体シフト = $+5\text{ cm}^{-1}$ であり、この結果と全く相容れない。

(2) コリオリ相互作用 Assignment I では $Z(\nu_3) - \nu_4$ に伴って観測される $a' - e'$ を $2\nu_2 - \nu_4$ に帰属した。KI グループ⁶⁾は、 $2\nu_2$ からえられた B 回転定数が ν_2 状態のものと “符号” しないことなどを理由に、この帰属を批判している。しかしながら 1) ν_2 と $2\nu_4$ の間のコリオリ相互作用はいまだ完全には解析されていないこと、2) $2\nu_2$ は a' 対称性に属し、 $4\nu_4$, $\ell_4=0$ との混合は無視できないこと、などを考慮すると、この批判は当たらない。Table 2 の慣性欠損はその一つの傍証である。 ν_2 の実測値は計算値と大きくずれている。他方 $2\nu_2$ の実測値と計算値の差は $4\nu_4$ の混入によると考えられる。

Table 2. Obs* = $[\text{obs}\Delta - \Delta_0]/n$, Δ_0 (GS value) = 0.2148(54), $n=1$ and 2 for ν_2 and $2\nu_2$, resp.

State	ν_2	$2\nu_2$	ν_4	In $\text{u}\text{\AA}^2$
Obs	0.1410(77) ⁴⁾	0.2846(57)	0.4443(49)	
Obs*	-0.0664(80) ⁴⁾	0.0324(39)	0.2295(88)	
Calc	0.0229	0.0229	0.1495	

(Calc は、基準振動数と $\zeta_3=0.1912$ を用いて得た force field から計算した値)

[振動電子相互作用 (振電相互作用)]

Hirota⁵⁾は、Assignment I の基礎にたつて、次の重要な実験的事実を指摘した。 NO_3 の電子基底状態は A_2' 対称、非縮重であるが、(1) 縮重振動励起状態の振動回転スペクトルの解析にはスピン・軌道相互作用項が不可欠であること、(2) これらの振動状態での 1 次のコリオリ相互作用定数の実測値は調和力場から計算した値と大きく異なること、(3) ところが ν_4 , $\nu_1+\nu_4$, ν_3 , $\nu_1+\nu_3$ 状態での有効スピン・軌道相互作用定数と 1 次のコリオリ結合定数の間には強い相関があること、これらの事実は、不対電子と振動の対称軸周りの角運動量が強く結合していることを示している。実際、振動基底状態での慣性欠損や遠心力歪定数の実測値も 1 次のコリオリ結合定数の実験値を用いて始めて再現される。不対電子の対称軸まわりの運動が骨格振動と強く結合しており、対称軸まわりの角運動量成分は電子・振動を合わせた $\bar{A} = A + \ell$ によってのみ指定できることを明確に示している。

以上見てきたように、 $\bar{A} = \pm 1$ 、すなわち e' 状態の回転構造にはいくつかの解析例がえられている。振電相互作用のモデルをより詳細に理解するには、 $2\nu_4$, $3\nu_4$ の回転構造を解析するのが一つの方策で、 $\nu_2/2\nu_4$, $\nu_3/\nu_2+2\nu_4$ コリオリ相互作用の解析を進めている。さらに $3\nu_4$ の回転構造の観測、解析を行うために非線形四波混合分光装置の製作を行っている。

[文献] ¹⁾ T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990). ²⁾ J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009). ³⁾ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009). ⁴⁾ K. Kawaguchi *et al.* *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011); R. Fujimori *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013). ⁵⁾ E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015). ⁶⁾ K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **314**, 73 (2015). ⁷⁾ M. Fukushima, T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2013), WJ03.

【序】NO₃ は比較的簡単な窒素酸化物 (NO_x) であり、赤色領域に光吸収をもち、主に夜の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をもたれてきた。NO₃ の $\tilde{X}^2A_2'$ 状態は、赤外高分解能分光から、その振動および回転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。その1つは ν_3 (非対称伸縮モード : e') 基音の帰属であり、従来からの 1,492 cm⁻¹ との帰属に対して、分子軌道計算から 1,050 cm⁻¹ との説が提出され [2]、現在でも、大きな論争となっている。我々は NO₃ を超音速自由噴流中に生成させ、その $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移にレーザー誘起ケイ光 (LIF : Laser Induced Fluorescence) 法を適用し、単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルを測定し、その結果を基に、 $\tilde{X}^2A_2'$ 状態の振動構造に関する研究を進めてきた。その結果、 ν_1 (全対称伸縮モード : a₁') 基音や ν_4 (面内変角モード : e') プログレッションなど、1,800 cm⁻¹ 以下のエネルギー領域において、赤外高分解能分光や分子軌道計算からの結果と矛盾ない振動構造の帰属が得られている。 ν_3 基音に関しては 1,492 cm⁻¹ の帰属を支持する結果が得られている。 ν_3 基音が 1,050 cm⁻¹ との説に対応して、我々は ν_1 基音領域 (1,050 cm⁻¹) の LIF 分散ケイ光スペクトルを 2 cm⁻¹ 程度の分解能で測定し (通常は分解能 10 cm⁻¹ 程度)、この領域に ν_1 基音以外に ν_1 基音バンドに近い遷移強度をもつ振動準位が存在することを明らかにした [3]。さらに、この新たな準位は ¹⁴NO₃ では ν_1 の高エネルギー領域 (1,055 cm⁻¹) にあるのに対して、¹⁵NO₃ では低領域に存在すること、および、 ν_1 基音に関しては ¹⁴NO₃ と ¹⁵NO₃ の同位体シフトが -2 cm⁻¹ 程度 (¹⁴NO₃ < ¹⁵NO₃) であり、通常とは逆のシフトであることも見出した。 ν_1 プログレッションの2倍音、および、3倍音準位においては、それぞれ +4、および、+8 cm⁻¹ の通常の“負”の同位体シフト (¹⁴NO₃ > ¹⁵NO₃) であることから、 ν_1 基音の同位体シフトは、常識的に期待される +2.0 ~ +2.5 cm⁻¹ 程度と推定され、-2 cm⁻¹ の測定値は、明らかに異常である。このため、新たに確認された振動準位は a₁' 対称性準位であり、 ν_1 基音 (a₁') の異常な同位体シフトは、この a₁' 準位と ν_1 との Fermi 型の相互作用によるため、と解釈した。この新たに確認された準位が ν_3 基音 (e') であるなら、赤外活性であるが、赤外高分解能分光では、この領域に振動バンドは観測されておらず、新たに確認された振動準位が赤外不活性の a₁' 対称性準位であることを支持している (なお、他の e' 準位のほとんどは、赤外吸収、および、ケイ光スペクトルの双方に観測されている)。

新たに観測された a₁' 対称性振動準位は、4つの振動数 ($\omega_1 = 1,050$ cm⁻¹、 $\omega_2 = 750$ cm⁻¹、 $\omega_3 = 1,492$ (~1,050) cm⁻¹、 $\omega_4 = 380$ cm⁻¹) を考慮すると、 ν_4 振動モードの3倍音 $3\nu_4$ (a₁') への帰属以外、可能性はない。D_{3h} 対称性分子の非縮退電子状態 (NO₃ の $\tilde{X}^2A_2'$ 状態) の非縮退振動モードの3倍音は、 $l = \pm 3$ の a₁' と a₂' の2準位、および、 $l = \pm 1$ の e' の3つの準位に分裂する。 ν_4 の3倍音に関しては、e' 準位が 1,173 cm⁻¹、さらに a₂' が 1,216 cm⁻¹ に観測されている [4]。新たに観測された a₁' 準位を $3\nu_4$ (a₁') と帰属すると、a₁' と a₂' の分裂幅が 160 cm⁻¹ 程度となり、かなり異常である (通常、つま

り、振電相互作用などが無い非縮退電子状態の場合、この2準位に分裂はほとんど無い [5]。しかし、これら2つの準位の中心のエネルギー ($1,135\text{ cm}^{-1}$) は、2倍音の a_1' 準位エネルギー (754 cm^{-1}) からの単純計算、 $2/3 \times (1135\text{ cm}^{-1}) = 756\text{ cm}^{-1}$ と良い一致を示し [6]、 NO_3 の $\tilde{X}^2A_2'$ 状態の場合、この非縮退振動モードの3倍音 $3\nu_4$ に、何らかの相互作用が起こっている可能性がある。本研究では、この相互作用に関して考察を行った。

【結果】 Hirota は NO_3 の $\tilde{X}^2A_2'$ 状態において、不對電子の運動と縮退振動との間に強い相関があるという実験事実に基づき、非縮退電子状態であっても、縮重振動の励起により、電子軌道角運動量が生じ、 $K = \tilde{\Lambda} + l$ ([6] では $\bar{\Lambda} = \Lambda + l$ と記述) が保存量 (良い量子数) となる説を提案した [6]。ここで、 $\tilde{\Lambda}$ は縮重振動により生じる擬似的な電子軌道角運動量である。この説によると、今回のシステムでは ν_4 の3倍音の1つの成分 $|K = +3; \tilde{\Lambda} = 0; \nu_4 = 3, l = +3\rangle$ は $|+3; +1; 3, +2\rangle$ 、 $|+3; +2; 3, +1\rangle$ および $|+3; +3; 3, 0\rangle$ の3つの寄与をもつ。さらに、 ν_4 の3倍音の他方 $|-3; 0; 3, -3\rangle$ は $|-3; -1; 3, -2\rangle$ 、 $|-3; -2; 3, -1\rangle$ と $|-3; -3; 3, 0\rangle$ の3つの寄与をもつので、 $|+3; 0; 3, +3\rangle$ と $|-3; 0; 3, -3\rangle$ は、それぞれの前2つの成分間に対する6次の振電相互作用 (前2つの成分に対して、それぞれ $(q_+^2 Q_+^4 + q_-^2 Q_-^4)$ と $(q_+^4 Q_+^2 + q_-^4 Q_-^2)$) をもつことになる。この6次の相互作用は3次振電相互作用の2次相互作用 (それぞれ $(q_+ Q_+^2 + q_- Q_-^2)^2$: Hirota 型 [7]、および、 $(q_+^2 Q_+ + q_-^2 Q_-)^2$: dynamical-Jahn-Teller 型) とみなせる相互作用である。振電相互作用の典型である Renner-Teller 相互作用の場合、6次相互作用は4次相互作用 ($q_+^2 Q_+^2 + q_-^2 Q_-^2$) より弱い、8次の相互作用 ($q_+^4 Q_+^4 + q_-^4 Q_-^4$) より強い。前者は $^2\Pi$ 電子状態の直線分子に関して、振動準位 ($\omega_4 = 380\text{ cm}^{-1}$) に匹敵する大きな分裂を生じ、後者は $^2\Delta$ 電子状態に対して、 $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 程度の分裂を生じることが知られている。したがって、今回の $\sim 160\text{ cm}^{-1}$ 程度の分裂は、6次の振電相互作用と解釈可能である。 $3\nu_4 (a_1')$ へのバンドの強い強度は、 $3\nu_4 (a_1')$ 準位がゼロ振動準位と上記 Hirota 型と dynamical-Jahn-Teller 型の振電相互作用が1次で可能であり、ゼロ振動準位の振動波動関数が $3\nu_4 (a_1')$ 準位の関数に混じることが期待されるので、この ν_1 基音に匹敵する強い強度は、0-0 バンドの強度の一部と考えられる。 $3\nu_4 (a_1')$ と $3\nu_4 (a_2')$ 準位の波動関数の主な成分は、それぞれ $|+3; 0; 3, +3\rangle + |-3; 0; 3, -3\rangle$ と $|+3; 0; 3, +3\rangle - |-3; 0; 3, -3\rangle$ で表され、前者は強度が倍になるものの、後者は打ち消されることになり、実験結果と矛盾しない。ただし、上記 Hirota 型、および、dynamical-Jahn-Teller 型の振電相互作用の定量的考察と、他の ν_4 準位での考察は検討段階にある。上記の解釈を確認するために、現在、4 光波混合分光法による回転構造を分離したスペクトルの測定を試みている。

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) 福島、石渡、第13回分子分光研究会 L17 (2013)、第7回分子科学討論会 2A20 (2013)、および、68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03.

4) K. Kawaguchi, private communication.

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

6) E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015).

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

NO₃ および NO₂ の可視領域の高分解能レーザー分光(神戸大分子フォト¹、広島市大院情報²、総研大³)○笠原 俊二¹、多田 康平¹、松原 瞳¹、平田 通啓¹、石渡 孝²、廣田 榮治³High-resolution laser spectroscopy of NO₃ and NO₂ radicals in visible region(Kobe University¹, Hiroshima City University², The Graduate University for Advanced Studies³)○S. Kasahara¹, K. Tada¹, H. Matsubara¹, M. Hirata¹, T. Ishiwata², and E. Hirota³

【序論】硝酸ラジカル (NO₃) には、電子基底状態 X^2A_2' から約 2 eV の範囲に電子励起状態 A^2E' , B^2E' が存在する。接近したこれら X , A , B の電子状態は互いに相互作用しうることから、NO₃ は状態間相互作用解明のモデルとして注目され、実験・計算の両面から詳細に研究されてきた[1-6]。我々は可視領域に存在する $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移に注目し、高分解能分光研究を進めてきた。15100 cm⁻¹ 付近に存在する $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移 0-0 バンドについては、高分解能蛍光励起スペクトルの観測と解析から相互作用についての知見を得た[7,8]。現在我々は 15860-16050 cm⁻¹ に存在する NO₃ の振動励起 B 状態への遷移について高分解能分光研究を進めており、その実験結果を報告する。NO₃ の $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移の高分解能スペクトルは複雑な回転構造をしており、回転線の帰属は困難である。回転線の帰属が容易なスペクトル観測を目指して、分子線を用いた二重共鳴分光法を試みた。またフローセルを用いた新たな NO₃ の分光システム構築も計画しており、現在は予備実験として NO₂ を用いたドップラーフリー偏光分光法を試みている。講演ではこれらの分光実験の結果も併せて報告したい。

【振動励起 B 状態の蛍光励起スペクトル】光源には Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Coherent Verdi-V10) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29、色素 DCM) を用いた。N₂O₅ 蒸気と He を混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴出した。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、N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ により NO₃ を得た。その後、スキマーとスリットに通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光とを直交させて回転線のドップラー幅を抑え、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測した NO₃ のスペクトルの絶対波数は 0.0001 cm⁻¹ の精度で校正した。また、回転線のゼーマン分裂も観測した。

15860-16060 cm⁻¹ の範囲でいくつかの領域について蛍光励起スペクトルを観測した。観測した蛍光励起スペクトルとその磁場効果の一例として、15872.4 cm⁻¹ 付近のものを図 1 に示す。この領域に 0.0243 cm⁻¹ の間隔で組となっている回転線が存在する。この間隔は基底状態 X^2A_2' ($v''=0, k''=0, N''=1, J''=0.5, 1.5$) の微細分裂の大きさと一致

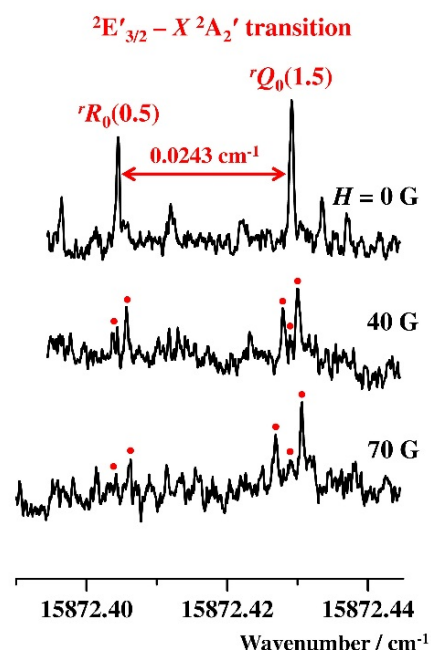


図 1. 蛍光励起スペクトルの一部と磁場効果 ($H \parallel E$)。回転線の帰属は、 $\Delta k \Delta J_k(J'')$ 。

する[1]。また、磁場ベクトルとレーザー偏光が平行な条件でゼーマン効果を観測すると、回転線が2本と3本に分裂した。これらの結果から、図1に示した回転線の組は ${}^2E'_{3/2}$ 励起状態の $J'=1.5$ への遷移だと归属できた。このように基底状態の combination differences とゼーマン分裂とを併せて解析を進めている。

【光・光二重共鳴分光法の試み】二重共鳴分光法の一つである蛍光ディップ分光法を分子線と組み合わせることを考え、既に回転線の归属がなされている $B^2E' \leftarrow X^2A'_2$ 遷移0-0バンドで二重共鳴スペクトルの観測を試みた。図2に実験配置、図3に実験のスキーム、図4に観測されたスペクトルを示す。まず第一のレーザー光(周波数 ν_1)を入射し通常の励起スペクトルを観測した(図4(b))。その後 ν_1 を $15100.2238\text{ cm}^{-1}$: (${}^2E'_{3/2}(J'=1.5) \leftarrow X^2A'_2(v''=0, J''=1.5)$ 遷移)に固定して蛍光強度をモニターした。その状況で、第二のレーザー光を第一のレーザー光より10 cm 上流に入射して周波数 ν_2 を掃引した(図4(a))。理想的には下準位 $X^2A'_2(v''=0, J''=1.5)$ を共有する遷移が生じたときだけ蛍光強度が減少するので、 $15100.2238\text{ cm}^{-1}$ で蛍光のディップが観測されるはずだが、実際にはディップは見られなかった。図4(c)は比較として第一のレーザー光を入射せず、第二のレーザー光だけ入射して ν_2 を掃引して観測した励起スペクトルである。図4(a)は、(b)の $15100.2238\text{ cm}^{-1}$ の回転線の高さのバックグラウンドに(c)を足したものにに見える。これは NO_3 の蛍光寿命が約 $300\text{ }\mu\text{s}$ と非常に長いために、第二のレーザー光の吸収に起因する蛍光も検出してしまったと解釈できる。(NO_3 が10 cm 飛行するのにおよそ $300\text{ }\mu\text{s}$ かかると見積もられた。) この結果から、図2に示した実験配置では NO_3 の二重共鳴スペクトル観測は困難だと分かった。そこで現在は分子線ではなくガスセルを用いた二重共鳴分光法を計画しており、予備実験として NO_2 のドップラーフリー偏光分光法を試みている。

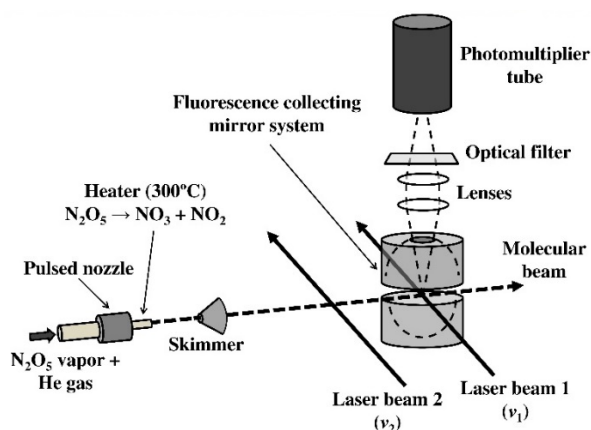


図2. 分子線を用いた蛍光ディップ分光法の実験配置。

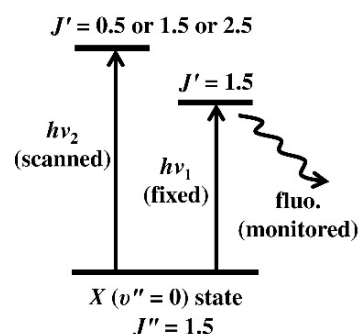


図3. 蛍光ディップ分光法のスキーム。

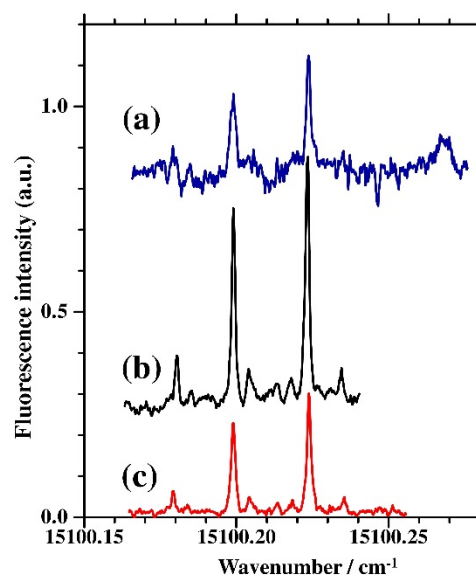


図4. 蛍光ディップ分光法の実験配置で観測した3種類のスペクトル(本文参照)。

- [1] Fujimori et al., J. Mol. Spectrosc. **283**, 10 (2013). [2] Kawaguchi et al., J. Phys. Chem. A **117**, 13732 (2013). [3] Homayoon et al., J. Chem. Phys. **141**, 161104 (2014). [4] Hirota, J. Mol. Spectrosc. **310**, 99 (2015). [5] Codd et al., J. Chem. Phys. **142**, 184305 (2015). [6] Kawaguchi et al., J. Mol. Spectrosc. **314**, 73 (2015). [7] Tada et al., J. Chem. Phys. **141**, 184307 (2014). [8] Tada et al., J. Chem. Phys. **142**, 114302 (2015).

Infrared spectroscopic investigation of CH bond acidity in cationic alkanes

(Tohoku Univ.) ○Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

[Introduction] CH bonds are the most ubiquitous functional group in organic compounds. CH in a neutral molecule is generally regarded as aprotic because of its low acidity. Recently, we have demonstrated the CH bonds in the cationic ethers [1, 2] and amines [3] are highly acidic. In these cations, the acidities of CH bonds are enhanced through the hyperconjugation of the CH bond with the nonbonding orbital which is the singly occupied molecular orbital (SOMO). Alkanes are composed only of carbon and hydrogen and have no nonbonding orbital. In the ionization process to their cationic ground state, a σ electron is ejected. For alkane cations, therefore, we have had a question whether their CH bonds undergo acidity enhancements without the nonbonding orbital or not. In this study, to investigate the CH bond acidity in alkane cations, we perform infrared (IR) spectroscopy of *n*-alkane cations with different alkyl chain lengths (pentane, hexane, and heptane).

[Experiments and Calculations] IR spectra of Ar⁺ or N₂-tagged alkane cations were observed by IR predissociation spectroscopy of VUV-pumped ions. In this spectroscopy, the tagged alkane cations were generated through the VUV photoionization at 118 nm. We used a tandem-type quadrupole mass (Q-mass) spectrometer to perform IR dissociation spectroscopy. The generated tagged cations were size-selected through the first Q-mass filter. The IR predissociation spectrum of the size-selected cation was recorded by monitoring the bare cation intensity through the second Q-mass filter.

In theoretical calculations, all the stable conformers were initially searched by the global reaction route mapping (GRRM) program [4] at the PBE1PBE/6-31+G(d) level. The optimized structures, energies, vibrational spectra, nature bond orbital (NBO), and spin density analyses were calculated by the ω B97X-D functional with the 6-311++G(3df, 3pd) basis sets.

[Results and Discussion] Figure 1 shows (a) the observed IR spectrum of pentane cations and (b, c) the calculated IR spectra of the two stable conformers, *tt* and *tg*, depicted in the figure. Comparisons of the observed and calculated IR spectra indicate that the observed IR spectrum is attributed to the two conformers. The most intense band labeled by *tt* is assigned to the stretches of the in-plane (the plane is composed by the five carbon atoms) CH bonds in the

terminals of the *tt* conformer (highlighted by the green circles). The band at $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ is assigned to the stretch bands of the out-of-plane CH bonds. The two low frequency CH bands labeled by *tg* belong to the *tg* conformer. The lowest frequency band is assigned to the in-plane CH bond (highlighted by the purple circle) next to the out-of-plane methyl group, and the other band is assigned to the terminal in-plane CH bond (highlighted by the blue circle) of the *tg* conformer. These low frequency bands below 2850 cm^{-1} indicate the acidity enhancement of the CH bonds occurs in cationic pentane. The CH bonds assigned to these low frequency bands are influenced by delocalization of the positive charge. Therefore, the C-H bonds are weakened and the enhancement of their acidities is also caused. The frequencies of the two low frequency bands of the *tg* conformer are lower than that of the intense *tt* band, which is the lowest CH stretch band in the *tt* conformer. This indicates that the CH bonds highlighted by the blue and purple circles in the *tg* conformer is more acidic than the in-plane CH bonds at the terminals of the *tt* conformer. Thus, the acidities of the CH bonds in the cationic pentane correlates with its conformation, which affects the delocalization of the positive charge.

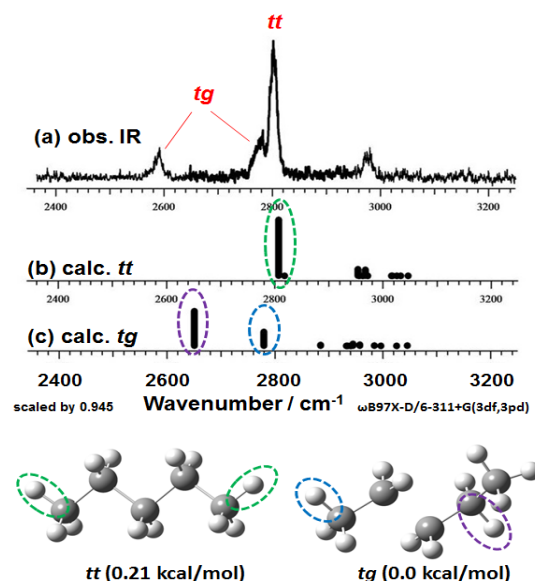


Figure 1 (a) The observed IR spectrum of pentane cations and the (b, c) the calculated IR spectra of the stable conformers shown the figure.

We will discuss the detailed mechanisms of the acidity enhancement of the CH bonds in the cationic alkanes, the correlations between the CH bond acidities and conformations, and the dependence of the alkyl chain length on their acidity, based on the IR spectra and theoretical calculation results on preferable geometries, vibrational simulations, and spin density distributions.

[References]

- [1] M. Xie, Y. Matsuda, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 5668 (2015).
- [2] Y. Matsuda, T. Endo, N. Mikami, A. Fujii, M. Morita, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 4885 (2015).
- [3] Y. Matsuda, Y. Nakayama, N. Mikami, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9619 (2014).
- [4] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

置換トルエンの S_1 状態における超共役の赤外分光による検証

(東北大院理) 千葉崇、藤井朱鳥 (日大工) 奥山克彦

Hyperconjugation in the S_1 state of substituted toluene probed by infrared spectroscopy

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Takashi Chiba, Asuka Fujii

(College of Engineering, Nihon Univ.) Katsuhiko Okuyama

【序】分子内のメチル基については様々な分子に対してその内部回転ポテンシャルが測定され、ポテンシャル障壁の原因について以前から多くの議論がなされてきた。特にフルオロトルエンの場合、オルト体の電子基底状態 (S_0) ではフッ素置換基とメチル基が近接しているために回転障壁が高いが、第1電子励起状態 (S_1) に励起するとこの障壁が著しく減少することが知られている。メタ体では逆に S_0 状態では自由回転に近い挙動を示すものの、 S_1 状態で障壁が大きく上昇する[1]。この回転障壁の奇妙な挙動の原因については、実験的にその現象が確認された当初から、 S_1 状態におけるメチル基と芳香環の超共役が示唆されてきたが、これまで超共役が実験的に確かめられた報告はない。本研究では超共役に直接対応する現象としてメチル基の CH 伸縮振動数に着目し、それをもとに回転障壁の原因を検証することを試みた。 S_1 状態においてこの振動数が基底状態に比べて低下することを振動分光によって観測できれば、それはメチル基の CH 結合の軌道と芳香環の軌道との超共役に対する直接的な証拠であると考えた。

【実験と計算】*o*-, *m*-, *p*-フルオロトルエンそれぞれを超音速ジェット法により真空槽中に噴出して冷却した。これに波長を S_1 - S_0 (0-0) 電子遷移波長に固定した紫外レーザー光を照射して、 S_1 状態のゼロ振動準位へ励起した。20 ns 後に2本目の紫外レーザー光を照射してイオン化し、質量選別の後にイオン量をモニターした。IRレーザー光を1本目の紫外レーザーよりも先に照射し波長を掃引すると、振動励起が起きた時に電子励起波長がずれることからイオン dip スペクトルが得られる。これは電子基底状態の赤外吸収スペクトルに対応する。また、IRレーザー光を1本目と2本目の紫外レーザー照射のタイミングの間に照射し波長を掃引すると、振動励起が起きた時に無輻射遷移の確率が増大することからイオン dip スペクトルが得られる。これは S_1 状態の赤外吸収スペクトルに対応する。量子化学計算により、実験対象とした分子の S_0 状態と S_1 状態の構造最適化および振動数計算を行った。 S_0 状態は HF/6-31G(d,p)で、 S_1 状態は CIS/6-31G(d,p)で計算を行った。

【結果と考察】図1に *m*-フルオロトルエンの S_0 状態と S_1 状態の赤外スペクトルを示す。得られたスペクトルには非調和共鳴に由来するバンドの分裂が多数観測されるが、強度の大きいバンドの周辺に分裂前のバンドがあると考え、調和振動計算の結果からおおよそのバンドの帰属を行った。図1に S_0 状態と S_1 状態それぞれのメチル基の三つの伸縮振動モード sym、asym1、asym2 の帰属を示す。スペクトルから、基底状態において近接していたこれらの振動モードのうち、sym、asym1 伸縮振動が S_1 状態において、大きく低波数側へシフトすることがわかった。オルト体でも同様のシフトが見られたが、パラ体では見られなかったことから、オルト体とメタ体では励起状態において sym、asym1 振動モードに寄与する CH が芳香環との間に超共役が起こっていると考えた。このシフトの原因を詳しく考察するために、中井らにより提唱された $\pi^*-\sigma^*$ 超共役の理論

を援用する[2]。この理論によれば、*m*-フルオロトルエンのメチル基は S_1 状態において、1本のCH結合を芳香環と同一面内に持ち、残りの2本が面外へと突き出る構造を取る。このうち後者の2本のCH結合の σ^* 軌道が芳香環の π^* 軌道と超共役して S_1 状態を安定化し、回転障壁へ大きく寄与するとしている。そこで量子化学計算により励起状態における構造と振動モードを調べたところ、*m*-フルオロトルエンの sym、asym1 伸縮振動モードに寄与するCH結合は中井らの理論における $\pi^*-\sigma^*$ 超共役に関与する面外に張り出したCH結合であり、asym2 に寄与するCHは超共役に関与しない面内のCH結合で

あることが分かった(図2)。このことから、実験で得られた電子励起に伴うバンドシフトは、超共役に関与する面外に張り出したCH結合の σ^* 軌道に電子が流れ込んで結合が弱くなり、sym、asym1 振動の振動数が低下したためであると説明することが出来る。同様の説明がオルト体のス

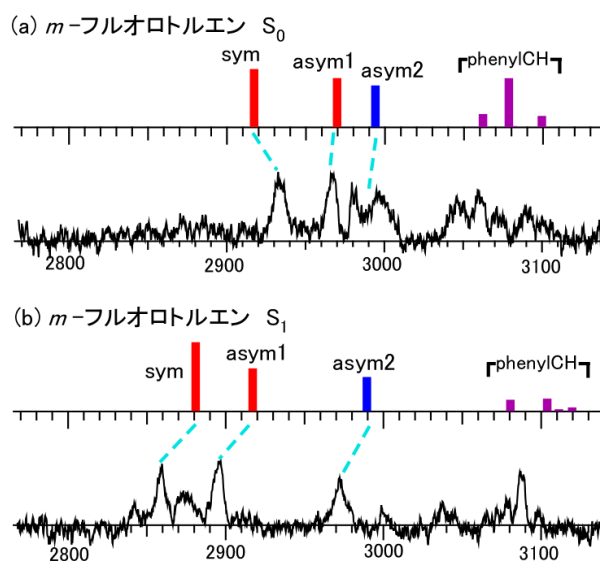


図1 *m*-フルオロトルエンの(a) S_0 状態
(b) S_1 状態における赤外スペクトル。

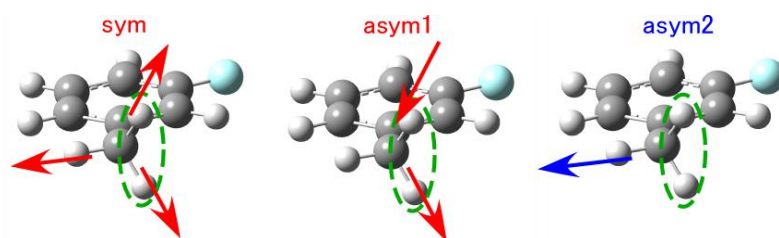


図2 *m*-フルオロトルエンのメチル基の伸縮振動モード。
超共役に関与するCH結合を点線で囲んだ。

ペクトルに対しても適用できた。本研究の結果は、中井らによる回転障壁を説明する超共役の理論を支持し、超共役が回転障壁の挙動に寄与していることを実験的に証明した。講演では超共役の強さとシフトの大きさ、パラ体における超共役の効果も合わせて報告し、より詳細な議論を行う。

【参考文献】

- [1] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, J. Phys. Chem. **1985**, 89, 5617-5625.
- [2] H. Nakai, M. Kawai, Chem. Phys. Lett. **1999**, 307, 272-276.

クリーギー中間体 CH_2OO と水との反応生成物、 ヒドロキシメチル過酸化水素のマイクロ波分光

(東大院総合) ○中島正和, 遠藤泰樹

Microwave spectroscopy of hydroxymethyl hydroperoxide, a product of the reaction between CH_2OO and water

(Univ. Tokyo) ○Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】アルケンの対流圏中での消失過程として重要な反応の一つにオゾン分解が挙げられる。この反応ではクリーギー中間体と呼ばれる酸化カルボニル ($\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$) が生成すると考えられているが、オゾン分解反応は発熱性が高く、大きな余剰エネルギーを持って生成された中間体は迅速に OH ラジカルを放出する。しかし、一部の中間体は大気中の分子との衝突で失活し、安定化する。この“安定化”クリーギー中間体は SO_2 や NO_2 に対して高い反応性を示すことから大気微量成分の酸化剤として注目されているが、その多くは大気中の水と反応して消失すると考えられている。水蒸気を含んだ系におけるアルケンのオゾン分解反応の生成物分析ではヒドロキシアルキル過酸化水素 (HO-R-OOH) が検出される[1]ことから、これがクリーギー中間体と水との反応生成物であることが提唱されているが、オゾン分解反応の生成物分岐比等に多くの不確定要素が存在するために、その生成経路に関する決定的な証拠は得られていない。

分子軌道計算によって得られた、最も単純なクリーギー中間体 CH_2OO と H_2O との反応ポテンシャルダイアグラムを図 1 に示す。反応は $\text{CH}_2\text{OO} \cdots \text{H}_2\text{O}$ 錯体を経由し、最終的にヒドロキシメチル過酸化水素 ($\text{HO-CH}_2\text{-OOH}$, hydroxymethyl hydroperoxide; HMHP) が生成すると考えられる。マイクロ波分光を用いた我々の先行研究によって、超音速ジェット中での水錯体の形成は既に確認されている[2]。今回我々は、錯体生成を確認した反応系と同一の条件下で HMHP のマイクロ波スペクトルの観測に初めて成功したので報告する。

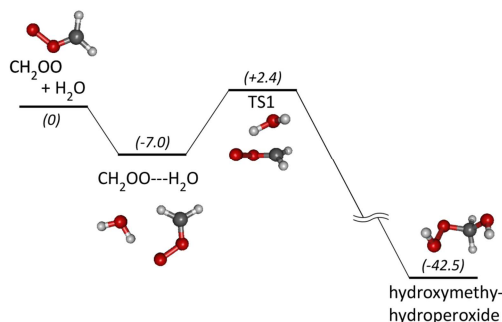


図 1 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$ の反応ポテンシャルダイアグラム (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

【実験】酸素をネオンで 1.0% に希釈したガスを CH_2I_2 で満たした液溜めに通過させることで、 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2/\text{Ne}$ の混合サンプルガスを得た。更に、水で満たした別の液溜めを通過させて、サンプルガス中に水蒸気を導入した。この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。実験では 6atm の O_2/Ne 混合ガスを用い、サンプルガス中の CH_2I_2 及び水の分圧は、それぞれ常温での飽和蒸気圧である。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 分光器を用いたマイクロ波-マイクロ波 2 重共鳴分光法を用いた。

【結果と考察】HMHP のスペクトルの探査を行う前に、今回の実験条件下で CH_2OO および $\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 錯体の純回転遷移が十分強く観測されることを確認した. 分子軌道計算で得られた HMHP の最安定コンホメーション (図 2) での回転定数に基づいてスペクトルを探索することで, a, b, c 全ての遷移タイプを含む計 21 本の純回転遷移を観測した. また, 液溜めの水を重水で置換することで, HMHP- d_2 ($\text{DO-CH}_2\text{-OOD}$) の純回転スペクトルを得た. 更に H_2O と D_2O を 1:1 で混合したサンプルを用いることで, 2 種類の HMHP- d_1 ($\text{DO-CH}_2\text{-OOH}$ および $\text{HO-CH}_2\text{-OOD}$) の純回転遷移を観測した. 各同位体置換種の純回転スペクトルの例を図 3 に, 決定した回転定数を表 1 に示す. HMHP は 1 重項分子であるため, 重水で置換されていない場合には図 3(a)に示すようにドップラー分裂のみを示す. また, 図 3(c), (d)に示すように, 重水素を一つだけ含んだ HMHP のスペクトルでは, 重水素の核スピン ($I=1$) による分裂をはっきりと帰属できる. 一方, HMHP- d_2 では 2 つの重水素の核四重極相互作用により複雑な超微細構造を示している. 実験的に決定した HMHP およびそれらの重水素置換体の回転定数から, 超音速ジェット中で観測された HMHP は理論計算の最安定コンホメーションに一致することが確認された.

$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ の混合サンプルを用いて観測される HMHP- d_1 の純回転遷移は, 液溜めを D_2O のみで満たした場合には消失することが確認された. これは, 今回観測した HMHP の $-\text{OH}$ および $-\text{OOH}$ 基の水素原子がどちらも水分子に由来していることを意味する. 分子軌道計算で得られた反応の遷移状態 (図 1 の TS1) について IRC 計算を行うことで, CH_2OO と水との反応では水分子の OH 部分が CH_2OO の炭素と結合し, 残りの H が末端の O 原子と結合することが分かる. したがって重水を用いた実験の結果は, 今回観測された HMHP が CH_2OO と水との反応で生成されたことを強く支持している.

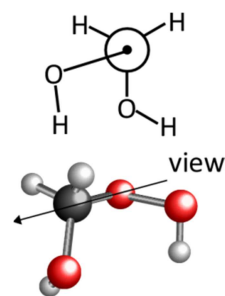


図 2 HMHP の最安定コンホメーション.

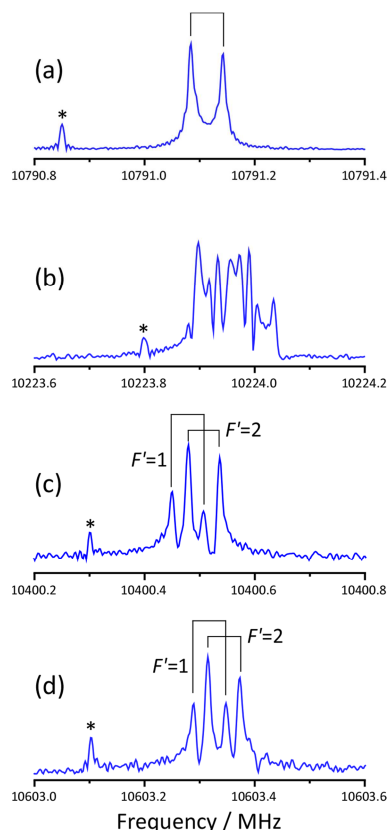


図 3 $1_{01}-0_{00}$ 遷移の FTMW スペクトル. (a) HMHP, (b) HMHP- d_2 , (c) HMHP- d_1 (DOCH_2OOH), (d) HMHP- d_1 (HOCH_2OOD). (ジェットとマイクロ波の進行方向は平行)

表 1 HMHP ($\text{HO-CH}_2\text{-OOH}$) および同位体置換体の回転定数^{a)}

	HMHP	$\text{DO-CH}_2\text{-OOD}$	$\text{DO-CH}_2\text{-OOH}$ ^{b)}	$\text{HO-CH}_2\text{-OOD}$ ^{b)}
A / MHz	17369.019(2)	15910.715(5)	16773.394(8)	16455.464(7)
B / MHz	5846.702(5)	5535.598(11)	5599.679(8)	5776.337(8)
C / MHz	4944.450(5)	4688.388(11)	4800.867(7)	4827.034(7)
観測遷移数 / 本	21	17	4	4

^{a)}カッコ内は 1σ 誤差をあらわす. ^{b)}遠心力ひずみ定数は HMHP と HMHP- d_2 の中間の値を仮定.

[1]たとえば C.N. Hewitt and G.L. Kok, *J. Atmos. Chem.* **12**, 181 (1991). [2]M. Nakajima and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **140**, 134302 (2014).

ハロゲン分子のイオン対状態間輻射緩和過程

(1東理大院 総合化学, 2広島市大院 情報科学) ○星野 翔麻,¹ 石渡 孝,² 荒木 光典,¹ 築山 光一¹

Radiative decay dynamics in the ion-pair states of halogen molecules

(1Tokyo Univ. of Science, 2Hiroshima City Univ.)

Shoma Hoshino,¹ Takashi Ishiwata,² Mitsunori Araki,¹ and Koichi Tsukiyama¹

【序】 ヨウ素分子(I_2)のイオン対状態からの緩和過程に関しては、自然放射過程や衝突緩和過程などの報告が数多く存在する。これまで当研究室では、従来認識されてきたそれら緩和過程と同じ時間スケールで自然放射増幅光(Amplified Spontaneous Emission: ASE)による励起状態緩和過程が起こることを示し、ヨウ素分子のイオン対状態間における ASE の重要性を提唱してきた[1, 2]。本研究では、ヨウ素分子以外のハロゲン分子のイオン対状態間においても ASE 過程が主要な緩和過程となり得るかを検証するために、臭素分子(Br_2)の $0_g^+(^1D_2)$ イオン対状態からの ASE 過程の検出を試みた。

【実験】 Br_2 の $0_g^+(^1D_2)$ イオン対状態への励起は価電子状態である $B^3\Pi(0_u^+)$ ($v_B = 13$) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された。励起光源には 2 台の Nd^{3+} :YAG レーザー(Continuum, Surelite I and Surelite II)励起の色素レーザー(Continuum, ND6000)を用いた。それぞれの励起光のエネルギーは Pump 光: 20 mJ/pulse, Probe 光: 1 mJ/pulse 程度である。これらのレーザー光を空間的に重ね合わせ、同位体選別された $^{79}Br_2$ を約 0.8 Torr で封入した石英セル(15 cm)に導光した。この過程でレーザー光軸上に発生した ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器(Acton Research Corporation, SpectraPro-275, $f = 27.5$ cm, 600 grooves/mm)で波長分散した後、赤外検出器(InfraRed Associates, IR-24-2.00)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(Horiba/Jovin-Yvon, iHR320, $f = 32$ cm, 1800 grooves/mm)で波長分散した後、光電子増倍管(Hamamatsu, R928)により検出した。

【結果と考察】 $0_g^+(^1D_2)$ ($v = 0$) 状態励起に際して観測された紫外蛍光の分散スペクトルを図 1 に示す。224 – 230 nm 領域に観測される発光は $0_g^+(^3P_0) \rightarrow B^3\Pi(0_u^+)$ 遷移に帰属される。ここで注目すべきは、 $0_g^+(^1D_2)$ 状態からの発光に加え、190 – 224 nm 領域に $0_u^+(^1D_2)$ イオン対状態からの非常に強い蛍光が観測されていることである。これは $0_g^+(^1D_2) \rightarrow 0_u^+$

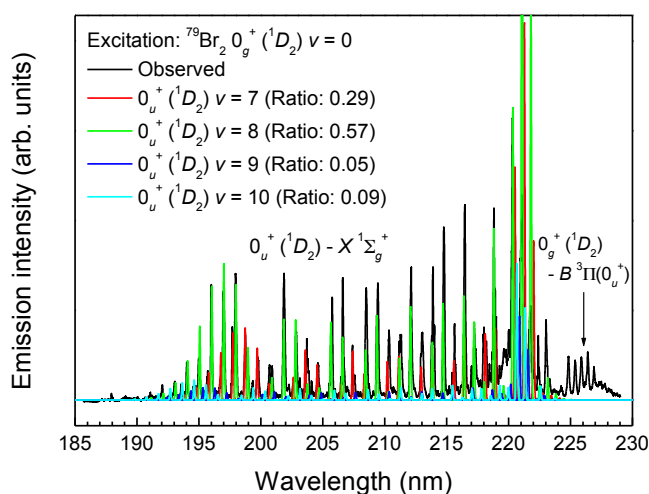


図 1. $0_g^+(^1D_2)$ ($v = 0$) 励起に際して観測される紫外蛍光分散スペクトル。

(1D_2)の ASE による緩和過程が存在することを示している.

$0_g^+ (^1D_2)$ ($v = 0 - 2$)状態からの赤外発光を分光器に導入し、波長分散して得られた ASE 分散スペクトルを図 2(a)に示す. 発光は $2.5 \mu\text{m}$ から $5.2 \mu\text{m}$ の領域に観測された. 図 2(b)には $0_g^+ (^1D_2)$ ($v = 0$)からの赤外発光の高分解能分散スペクトルを示した. 発光は P, R branch を生じている. $\Delta J = \pm 1$ の回転選択律に対応する全角運動量の分子軸成分 Ω の選択律 $\Delta\Omega = 0$ と発光波長および Franck-Condon 解析から, これらの遷移は $0_g^+ (^1D_2) \rightarrow 0_u^+ (^1D_2)$ の平行遷移に帰属された. ASE 分散スペクトルには Franck-Condon 的に有利な振動準位への発光のみが観測されている. 例えば, $0_g^+ (^1D_2)$ 状態の $v = 0$ 励起に際しては, $0_u^+ (^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ への発光が観測されているが, $0_g^+ (^1D_2)$ 状態の $v = 0$ と $0_u^+ (^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ との Franck-Condon 因子はそれぞれ 0.14, 0.18, 0.18, 0.15 と他の振動準位間と比較して大きな値を有している.

Franck-Condon 的な解析から, ASE によって生成した $0_u^+ (^1D_2)$ 状態の振動分岐比を決定した. 例えば $v = 0$ 励起に際して観測された紫外分散スペクトルにおいては, $0_u^+ (^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ を 0.29:0.57:0.05:0.09 の比で混合したシミュレーション波形で良く再現されている(図 1). この振動分岐比は赤外分散スペクトルの強度比とも良く一致している.

以上の分光学的考察から, 大きな遷移双極子モーメントを有するハロゲン分子のイオン対状態間の平行遷移においては増幅に必要な反転分布密度が低くなり, ASE が主要な緩和過程となり得ることが理解される. ASE 強度の蛍光寿命の観点からの解釈や, 他のハロゲン分子のイオン対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.

【参考文献】

- [1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **138**, 104316 (2013)
- [2] S. Hoshino, M. Araki, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **140**, 104309 (2014)

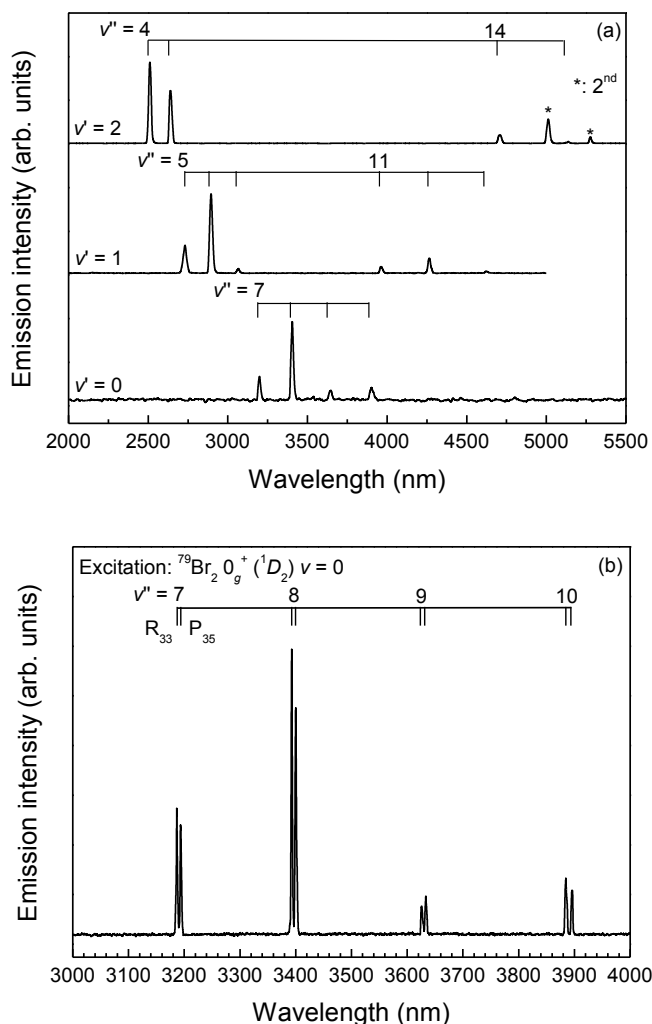


図 2. $0_g^+ (^1D_2) \rightarrow 0_u^+ (^1D_2)$ ASE 分散スペクトル. (a) 低分解能, (b) 高分解能. *は二次回折光.

光周波数コムを周波数目盛としたナフタレンの高分解能分光

(電通大情報理工¹, 福岡大理²) 西山明子¹, 中島一樹², 松葉歩美², ○御園雅俊²

High-resolution spectroscopy of naphthalene referenced to an optical frequency comb

(UEC¹, Fukuoka Univ.²) A. Nishiyama¹, K. Nakashima², A. Matsuba², ○M. Misono²

【序】 多原子分子の電子励起状態には、状態間の興味深い相互作用が存在することが知られている。これらは電子振動回転スペクトルの微小なシフトや線幅の変化として現れるため、高分解能分光による精密計測が有効な研究手段である。我々はこれまでに、光周波数コムを用いた周波数計測システムを開発し、ヨウ素分子やナフタレンの高分解能スペクトルの測定を行ってきた。とくに、ナフタレンについては、 $S_1 \leftarrow S_0$ の2光子遷移を測定して励起状態の分子定数を決定し、ダイナミクスの解明を行ってきた。しかしながら、求めた分子定数の不確かさは基底状態の分子定数の文献値に制限されていた。今回は、より小さい不確かさで基底状態の分子定数を求めるため、これまでと ΔJ および ΔK_a が異なる2光子遷移を測定し、解析を行った。

【実験】 本研究の実験システムを図1に示す。分光光源としては単一モードの連続発振色素レーザーを用いた。色素は Rhodamine 6G を使用し、波長約 596 nm において、線幅は約 130 kHz、パワーは約 1.3 W であった。ファブリー・ペロー型光共振器内に、無反射コーティングを施したサンプルセルを設置して蛍光を観測した。今回測定した遷移では、円偏光に対する遷移強度は、直線偏光に対する遷移強度の 1.5 倍となるので、サンプルに入射する光の偏光を円偏光とした。光共振器の共鳴周波数は色素レーザー光の周波数に Pound-Drever-Hall 法によってロックした。

また、色素レーザー光の一部を分岐し、Ti: Sapphire コムを利用して周波数を測定した。ビート周波数がほぼ一定となるように音響光学変調器によるシフト周波数を制御することで、本測定における不確かさに相当する量を見積もることができる[1]。

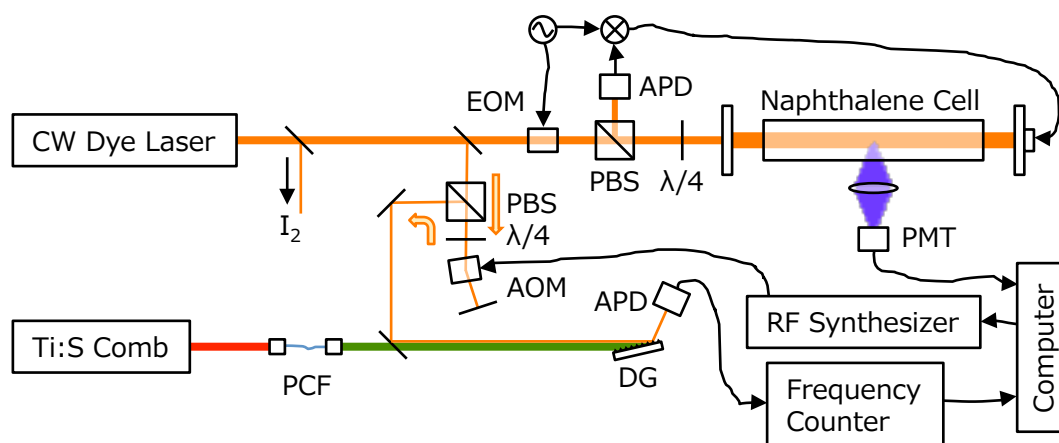


図1. 実験システム。EOM:電気光学変調器、APD:アヴァランシェ・フォトダイオード、PBS:偏光ビームスプリッター、PMT:光電子増倍管、AOM:音響光学変調器、PCF:フォトニック結晶ファイバー、DG:回折格子。

【結果】 ナフタレン $S_1B_{1u}(v_4=1) \leftarrow S_0A_g(v=0)$ 遷移のうち、バンドオリジンよりも高波数側にある 2 光子遷移を測定した。ナフタレンのような非対称コマ分子の 2 光子遷移では、 ΔK_a について 3 通り、 ΔJ について 5 通りが許容であるので、全部で 15 通りの遷移が可能である。今回は、 33579.86 cm^{-1} から 33584.37 cm^{-1} の範囲の測定を行った。この領域では $^Q S$, $^S Q$, および $^S R$ 遷移が主としてみられる。ここで、 $^Q S$ は $\Delta K_a = 0$, $\Delta J = +2$, $^S Q$ は $\Delta K_a = +2$, $\Delta J = 0$, $^S R$ は $\Delta K_a = +2$, $\Delta J = 1$ の遷移を表す。図 2 に、測定例として、 33580.15 cm^{-1} から 33580.18 cm^{-1} のスペクトルを示した。横軸は図 1 に示した周波数計測システムによって校正した。 $^Q S$ 遷移について $J = 12-28$, $K_a = 0-28$ のうち 600 本、 $^S Q$ 遷移について $J = 9-30$, $K_a = 0-28$ のうち 73 本、 $^S R$ 遷移について $J = 6-29$, $K_a = 0-28$ のうち 40 本を帰属することができた。現在、これらのうち、とくに $^Q S$ 遷移について、これまでに報告した $^Q Q$ 遷移とあわせてコンビネーションディフアレンスによる解析を行い、基底状態の分子定数を求めている。

[1] A. Nishiyama, et. al., Opt. Lett. 39, 4923 (2014).

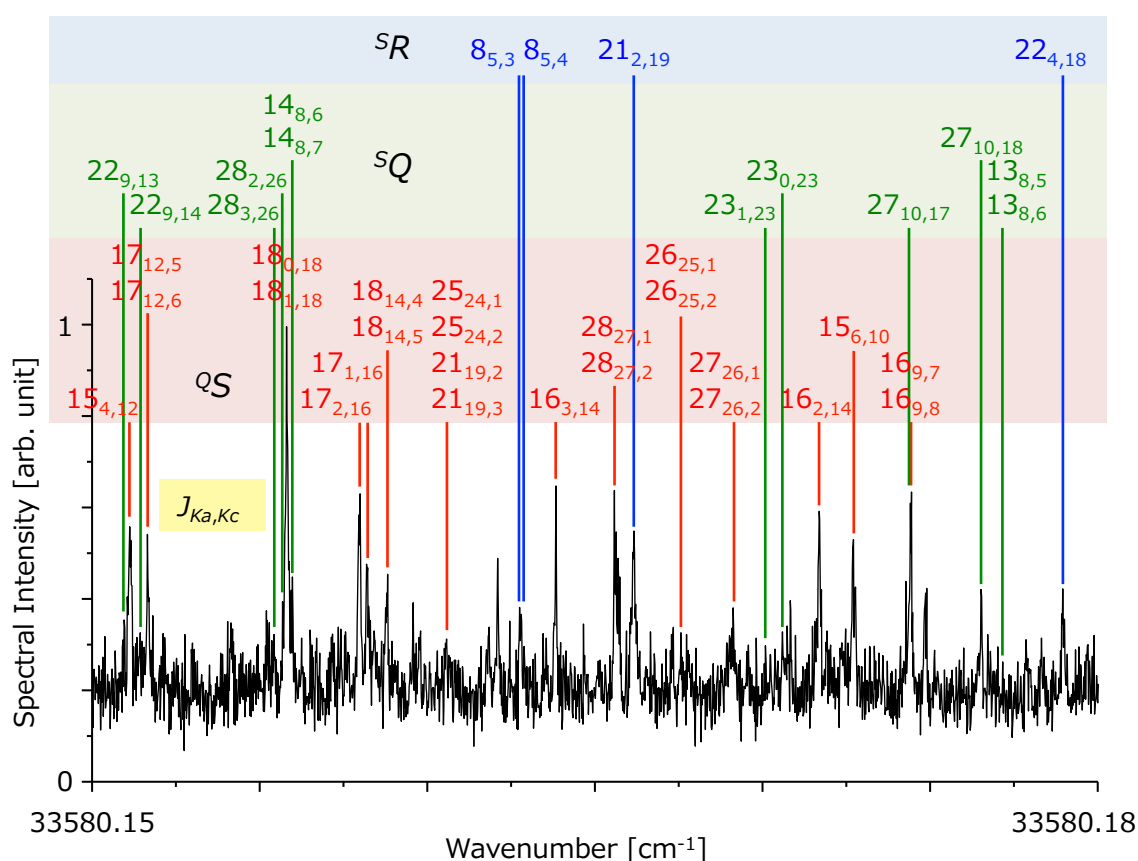


図 2. 測定したスペクトルの 1 部とその帰属。

cw-OPO レーザーによる CH₃Br 分子の Lamb dip 分光と圧力幅測定

(岡山大院・自然) ○藤山朋己, 瀧原健一郎, 川口建太郎, 唐健

Lamb dip spectroscopy of CH₃Br and pressure broadening measurements using a cw-OPO laser

(Okayama Univ.) OTomomi Fujiyama, Kenichiro Takihara, Kentaro Kawaguchi, Jian Tang

【序】CH₃Br は C_{3v} に属する対称コマの分子で、6 つの基準振動をもつ。cw-OPO レーザーは 3 μ m 帯で 300mW 以上の高い出力を得ることができ、飽和分光が可能になった。本研究では、CH₃Br の ν_1 及び ν_4 バンドの Lamb dip 分光に適用し、超微細構造定数を決定したので報告する。

ν_4 遷移強度は ν_1 に比べて 1/3 程なので、レーザー光強度を強くすれば ν_4 でも Lamb dip が観測できると期待されたが、できなかった。理由として、 $\nu_4=1$ は $\nu_1=1$ より 100cm⁻¹ 程エネルギーが高いので、振動回転準位の密度が高くなり、それらへのエネルギー移動が促進されると考えられる。そこで、圧力を変化させることにより、圧力幅係数を決定した。

【実験】Lamb dip は、(1)White 型長光路セルでの光路の重なりにより、また、(2)シュタルク変調法により観測した。その装置図を Fig 1 に示す。光源は赤外 cw-OPO レーザーを用いた。レーザー光は焦点距離 100cm の CaF₂ レンズでシュタルクセルの中心で焦点を結んだ。シュタルク効果を引き起こすための電極は 2 枚のアルミプレートの間隔 0.5cm で平行に置いた。シュタルクセルへの入射光はセルを通過後にミラーで反射され、進行方向は逆だが同じ pass を通り、その後ビームスプリッターで反射された光が検出器に行くようになっている。レーザー周波数は共振器の中の 1 つのミラーについている PZT に電圧を印加することにより掃引した。PZT は 5Hz で掃引し、オシロスコープで信号を表示し、データを取得した。シュタルク電極には 100kHz の矩形波を 0V からある電圧までかけ、信号はロックインアンプで検出した。レーザーの温度を 61.3℃にし、2974.4～2975.5cm⁻¹付近で波長計を見ながら変えて、Lamb dips を観測した。

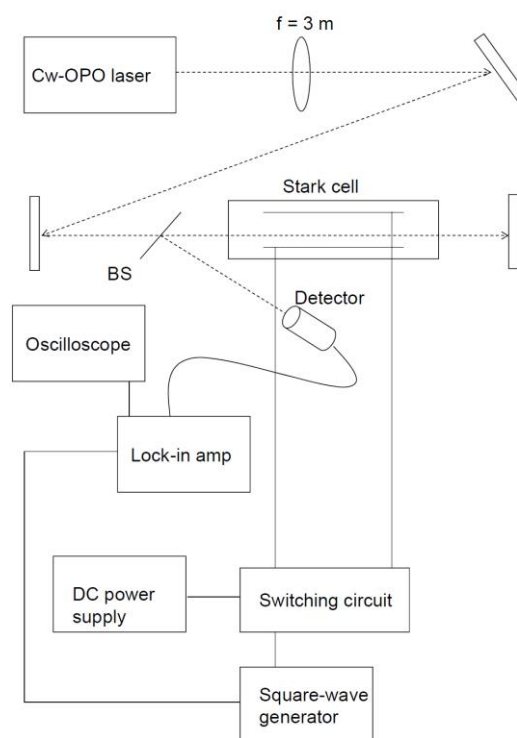


Fig 1 装置図 (シュタルク変調)

圧力幅測定では、同じ赤外 cw-OPO レーザーと、長さ 1.2m の Pyrex glass tube を吸収セルとして用いた。検出器は、MCT detector(Vigo PVI-3TE-4, 20 ns time constant) で、

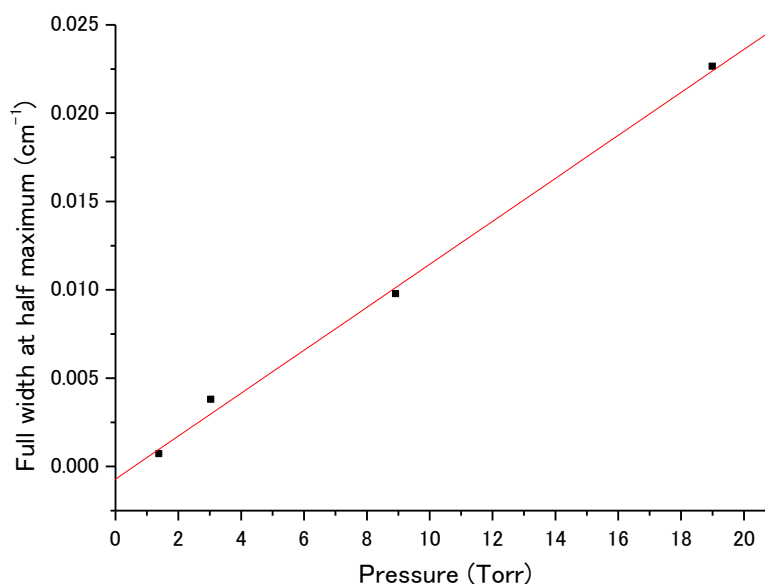
preamplifier(MIPDC-F-100) が内蔵されたものを用いた。チョッパでロックインアンプを用いて信号を得た。測定の結果は Labview で表示し、データを取得した。レーザー温度を 95.2℃ にし、3079.68~3079.90cm⁻¹ 付近を測定した。

【解析結果】 帰属した Lamb dips を Table 1 で示す。取得し帰属したデータを最小二乗法によって、超微細構造定数 eqQ を決定した。遷移波数は、論文のデータより計算した値を用いた。

Table 1 CH₃Br の ν_1 バンドの Lamb dips の分裂幅

遷移	F	CH ₃ ⁷⁹ Br		CH ₃ ⁸¹ Br	
		obs.	obs.-calc.	obs.	obs.-calc.
$^qR_0(3)$	5.5←4.5-2.5←1.5	16.4	-0.08	—	—
$^qR_0(4)$	6.5←5.5-4.5←3.5	10.4	0.09	—	—
$^qR_1(3)$	5.5←4.5-2.5←1.5	8.0	0.70	6.4	0.23
	2.5←1.5-4.5←3.5	7.8	-0.01	6.5	0.52
	4.5←3.5-3.5←2.5	8.0	0.73	6.4	0.20
$^qR_1(4)$	6.5←5.5-5.5←4.5	7.9	0.04	6.4	—
	5.5←4.5-4.5←3.5	6.7	0.46	6.0	0.61
$^qR_3(5)$	7.5←6.5-6.5←5.5	36.0	1.11	—	—
	5.5←4.5-6.5←5.5	7.0	1.11	—	—
$^qR_4(7)$	9.5←8.5-8.5←7.5	—	—	22.0	1.13
$^qR_4(8)$	10.5←9.5-9.5←8.5	20.0	-0.75	18.0	1.69
	eqQ /MHz	577(1)		484(2)	

次に、圧力幅で得られたデータを Voigt profile により解析をした。 ν_4 バンドの均一幅の圧力依存の結果を Fig 2 で示す。線形フィット $y=A+Bx$ から、 $A=-0.0007(8)$ cm⁻¹、 $B=0.00122(5)$ cm⁻¹ / Torr が得られ、標準偏差は 6.6×10^{-4} cm⁻¹ であった。よって、 ν_4 バンドの圧力幅係数は、37(2) MHz/Torr である。CH₃F では圧力幅係数で、21-32 MHz が報告されているので、



CH₃Br の値はそれより格段に大きくなかった。 ν_4 バンドで Lamb dip が見えない理由は、分子間衝突緩和ではなく、また遷移モーメントの違いによるものではないと言える。

【参考文献】

A. G. Cartlidge and R. J. Butcher, J Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 23 (1990) 2083-2090