

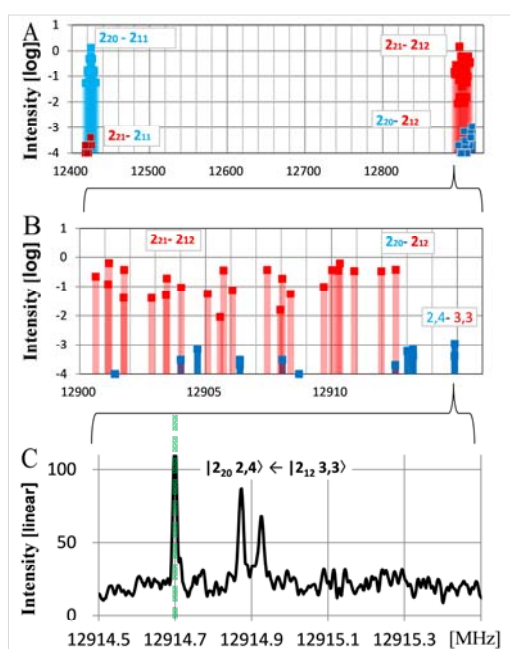
## 分子のオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の検出

<sup>1</sup>東工大理学院, <sup>2</sup>台湾交通大○金森英人<sup>1</sup>, Zeinab Dehghani<sup>1</sup>, 溝口麻雄<sup>1</sup>, 遠藤泰樹<sup>2</sup>Detection of the radiative transition between *ortho-para* states of a molecule○ Hideto Kanamori<sup>1</sup>, Zeinab T. Dehghani<sup>1</sup>, Asao Mizoguchi<sup>1</sup>, Yasuki Endo<sup>2</sup><sup>1</sup> Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan<sup>2</sup> Department of Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan

**【Abstract】** Thorough the detailed analysis of the hyperfine resolved rotational transitions, we have been pointed out that there exists not a little *ortho-para* mixing interaction in the molecular Hamiltonian of  $S_2Cl_2$ . Using the *ortho-para* mixed molecular wave functions derived from the Hamiltonian, we calculated the transition moment and frequency of the *ortho-para* forbidden transitions in the cm- and millimeter-wave region, and picked up some promising candidates for the experimental detection. In the experiment, the  $S_2Cl_2$  vapor with Ar buffer gas in a supersonic jet condition was used with FTMW spectrometer at National Chiao Tung Univ. As a result, seven hyperfine resolved transitions in the cm-wave region were detected as the *ortho-para* forbidden transition at the predicted frequency within the experimental error range. The observed intensity was  $10^{-3}$  times smaller than that of an allowed transition, which is consistent with the prediction.

**【序】** 分子におけるオルト-パラ対称性は、量子統計が広義のパウリの原理として、分子の核スピン関数と回転波動関数に課す厳密な保存則である。  $C_2$  (180度回転) 対称性を有しているすべての分子はオルト-パラ対称性を有しているため、分子の状態は核スピン関数の偶奇性と回転準位の偶奇性と組み合わせによって、オルトかパラのいずれかの準位に2分化される。そのため核スピンと回転状態の偶奇性を相補的に同時に換える相互作用が存在しない限り、オルト-パラ状態は変換することはない。孤立した分子と電磁波との相互作用では、この要請を満たすことができないとされてきた。しかしながら、我々は今までにおこなった  $S_2Cl_2$  分子の許容 MW 遷移の解析から、分子内ハミルトニアン<sup>a</sup>の超微細相互作用によって、オルト-パラ状態が大きく混合した状態となっていることを見だし[1,2], このような状態間の MW 遷移の可能性を追求してきた。

**【方法 (理論)】**  $S_2Cl_2$  の量子状態は2つの  $^{35}Cl$  核スピン (3/2) を合成した  $I=0,2$  の核スピン関数と  $C_2$ <sup>b</sup> 操作で対称な回転状態との積で表され



**Fig. 1** Predicted and observed MW transitions of  $S_2Cl_2$   
 A) Predicted rotational spectrum of  $J=2_2-1_1$   
 B) Enlarged spectrum of  ${}^o|2_{21}\rangle \leftarrow {}^o|2_{12}\rangle$  and  ${}^p|2_{20}\rangle \leftarrow {}^o|2_{12}\rangle$  with hyperfine structures.  
 C) Observed spectrum of  ${}^p|2_{20} 2_4\rangle \leftarrow {}^o|2_{12} 3_3\rangle$  with a doublet profile due to Doppler effect. The singlet peak at 12914.7MHz is a spurious noise appearing at the zero beat frequency.

るパラ状態と  $I=1,3$  と反対称回転状態の積のオルト状態のいずれかとなる. 本研究では, 先の解析結果[1,2]に基づき, 分子の回転・超微細構造ハミルトニアンを以下のように, オルト-パラ相互作用に関して対角な項  $\mathbf{H}_{(0)}$  と非対角な項  $\mathbf{H}_{op}$  に分けた.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{rot} + \mathbf{H}_{hf} = \mathbf{H}_{(0)} + \mathbf{H}_{op}$$

具体的な  $\mathbf{H}_{op}$  項としては Cl 核の四重極相互作用の非対角成分  $\chi_{ab}$  と  $\chi_{bc}$  が相当する[1]. このエネルギー行列を対角化して得られる混合状態の波動関数を使って, 禁制遷移とされるオルト-パラ状態間のマイクロ波遷移の周波数と強度を直接計算した. 一例として, 図 1 に非対称コマ分裂した回転遷移,  ${}^o p |J_{KaKc}\rangle = {}^p |2_{20}\rangle \leftarrow {}^p |2_{11}\rangle$  と  ${}^o |2_{21}\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}\rangle$  の結果を示す. 図 1 A では, 各回転線は数十本の超微細構造線が重なっているが, 拡大した図 1 B では, 分裂した許容遷移の間に, 3 桁ほど弱いオルト-パラ禁制遷移が存在している. その中で, 強度が大きくかつ許容遷移から最も離れている  ${}^o p |J_{KaKc}, I, F\rangle = {}^p |2_{20}, 2, 4\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}, 3, 3\rangle$  遷移を測定候補の 1 つとして選択した.

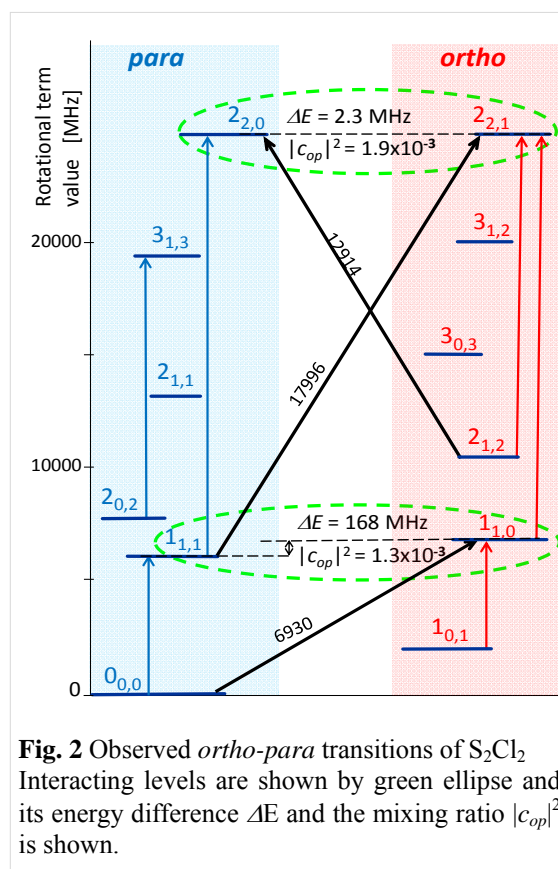
**【方法 (実験)】** 実験には台湾交通大の 6 - 20 GHz 帯の FTMW 分光器を用い, Ar をバッファガスとする  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  試料をパルス分子ジェットとして噴出し, 衝突フリーの条件の下で検出測定を試みた. その結果, 数万ショットの信号を積算することによって, 計 7 本の超微細構造分裂したオルト-パラ遷移を 3 つの回転遷移で観測することができた. スペクトルの例として先に予測した  ${}^p |2_{20}, 2, 4\rangle \leftarrow {}^o |2_{12}, 3, 3\rangle$  遷移の結果を図 1 C に示す. また, 観測した遷移を図 2 の回転準位図に矢印として書き込んだ.

**【結果・考察】** FTMW 分光器で観測された強度から遷移モーメントの定量的な議論は難しいが, 今回観測された禁制遷移は許容遷移と比較して, オーダー的には予想どおり 3 桁小さいものであった. その遷移強度の主たる起源は  ${}^p |2_{20}\rangle - {}^o |2_{21}\rangle$  間, および  ${}^p |1_{11}\rangle - {}^o |1_{10}\rangle$  間のオルト-パラ混合によるものであると解釈され, それぞれのエネルギー差  $\Delta E$ , および混合度  $|c_{op}|^2$  を図 2 中に示した.

今回の観測結果は孤立した分子のオルト-パラ禁制遷移が電気双極子相互作用で可能であること実証した最初の例となる. このことから, オルト-パラ状態の変換が自然発光過程を通して起きることが予想される. また, 観測された周波数が従来のオルト-オルト, およびパラ-パラ遷移のスペクトル測定から予測された周波数と測定誤差範囲 5kHz で一致したことは, 分子のオルト系列とパラ系列の間に off-set エネルギーがあったとしても, それは 5kHz 以下であることを実証したこととなる.

### 【参考文献】

- [1] A. Mizoguchi, S. Ota, H. Kanamori, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, J. Mol. Spectrosc, **250**, 86 (2008)  
 [2] Z. T. Dehghani, S. Ota, A. Mizoguchi and H. Kanamori, J. Phys. Chem. A, **117**(39), 10041, (2013)



**Fig. 2** Observed *ortho-para* transitions of  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Interacting levels are shown by green ellipse and its energy difference  $\Delta E$  and the mixing ratio  $|c_{op}|^2$  is shown.

## Ar-HCN分子錯体の $j=3-2$ 内部回転バンドの ミリ波ジェット分光Ⅱ:超微細構造の解析

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>九大宇宙天気センター

○松下想<sup>1</sup>, 田中桂一<sup>2</sup>, 原田賢介<sup>1,2</sup>

### Millimeter-wave spectroscopy of the $j=3-2$ internal rotation band of the Ar-HCN complex

○So Matsushita<sup>1</sup>, Keiichi Tanaka<sup>2</sup>, Kensuke Harada<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Kyushu Univ., Japan

<sup>2</sup>Space Weather Center, Kyushu Univ., Japan

**【Abstract】** The Ar-HCN complex produced in a pulsed supersonic jet expansion has been observed by millimeter-wave spectroscopy in 160-310 GHz region. The 128 lines were assigned to the  $j=3-2$  internal rotation band. The  $|k|$  sublevels of the  $j=3$  internal rotation state were found to be located at  $E_{\Sigma_3} = 618.398$  GHz,  $E_{\Pi_3} = 614.118$  GHz,  $E_{\Delta_3} = 674.056$  GHz, and  $E_{\Phi_3} = 622.713$  GHz from the ground state. The 18 intermolecular potential parameters were fitted to reproduce observed internal rotation transition frequencies.

**【序】** Ar-HCN は、結合エネルギー $149\text{ cm}^{-1}$  で弱く結合した分子錯体である (Fig. 1)。結合エネルギーが通常の化学結合と比べて小さいため、錯体内の HCN 分子は Ar との結合を保ちながら内部回転する。内部回転の角運動量子数を  $j$ 、そのクラスター軸への射影を  $k$  とおくと、 $j$  と  $k$  でラベルされる内部回転のエネルギー準位は Fig.2 のように表される。 $\Sigma$  以外の準位はそれぞれ  $e$ 、 $f$  の 2 つの準位にパリティ分裂する。これまでに Ar-HCN の  $j=1-0$ <sup>[1]</sup>、 $j=2-1$ <sup>[2]</sup> バンドのミリ波ジェット分光が報告されている。また、D 置換された Ar-DCN についても、 $j=1-0$ <sup>[3]</sup>、 $j=2-1$  の吸収スペクトルの観測が行われている。本研究ではミリ波ジェット分光法により、Ar-HCN の  $j=3-2$  の内部回転スペクトルを測定・帰属し、内部回転準位のエネルギー構造を決定し、内部回転遷移周波数を再現する分子間ポテンシャルを求めた。またスペクトルの超微細構造についても解析を行ったので報告する。

**【実験】** Ar 中に 2% HCN を混合したサンプルガスを、ジェットノズルから押し圧 7 気圧で多重反射セル中に噴出させ、断熱膨張によりジェット冷却し、Ar-HCN 分子錯体を生成させた。ミリ波をジェット中で 10 往復させて InSb 検出器に入射し、Ar-HCN の吸収スペクトルを観測した。ミリ波の光源には発振領域 80-110 GHz の Gunn 発振器を用い、倍周器および三倍周器を用いて、160-310 GHz の領域を測定した。

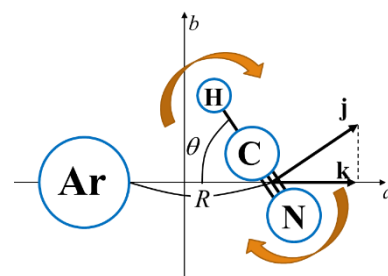


Fig.1: Structure of Ar-HCN

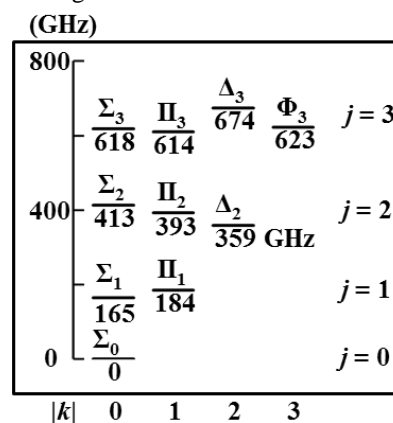


Fig.2: Internal Rotation Energy

Levels of Ar-HCN

【結果・考察】得られたスペクトルのうち、128本を  $j=3-2$  の吸収スペクトルに帰属した。Fig.3 にスペクトルの一例を示す。N 原子核の核四極子相互作用によりスペクトルは分裂している。F は回転の角運動量 J と N 原子の核スピン I の合成角運動量であり、N 原子では  $I=1$  なので、スペクトルは Stick に示すように3本に分裂するが、実測では2本に分かれて観測された。

解析には下記の分子間ポテンシャルを用いた。

$$V(R, \theta) = g \exp[D + \beta R] + \sum_{n=6,7,8} \frac{f_n}{R^n} C_n$$

一項目は近距離反発項 (Born-Mayer ポテンシャル)、二項目は遠距離漸近展開項である。また  $D$ 、 $\beta$ 、および  $C_n$  は  $\theta$  の関数である。近距離項のパラメーター11個、遠距離項のパラメーター7個を 345本の内部回転遷移周波数を再現するようにフィットした。解析の標準偏差は 2.39 MHz であった。

Fig.4 に分子間ポテンシャルの等高線図を示す。赤線は MEP (Minimum Energy Path、ポテンシャルの谷) である。本研究で決定した Ar-HCN の  $j=3$  内部回転副準位のエネルギーは Fig.2 のようになり、 $\Sigma_3$  から  $\Phi_3$  へ滑らかに変化していない。分子間伸縮振動励起状態 ( $\nu_5$ ) が基底状態の 1265 GHz 上にあると予想され、この状態との相互作用によって  $\Sigma_3$ 、 $\Pi_3$  が押し下げられている可能性がある。

現在までに測定・帰属の行われた遷移は内部回転遷移であり、これらを解析することで分子間ポテンシャルの  $\theta$  依存性を精度よく決定できる。分子間ポテンシャルの動径方向依存性 ( $R$  依存性) を精度良く決定するには、 $\Sigma_3$  の 647 GHz ほど上にある  $\nu_5$  の吸収スペクトルを測定する必要がある。今後、さらに高い  $j$  の準位や  $\nu_5$  への遷移の帰属を行い、分子間ポテンシャルをさらに正確に決定していくことを目指している。

N 核の核四極子相互作用による超微細分裂の解析は一次摂動計算により行った。HCN の核四極子相互作用定数を  $eQq_{\text{HCN}} = eQq_0 + eQq_j j^2$  と展開すると、 $eQq_0 = -4.715(41)$  MHz、 $eQq_j = -0.042(10)$  MHz のとき、Ar-HCN の核四極子分裂を  $\sigma = 79.7$  kHz で再現する。しかし今回帰属した  $j=3-2$  のスペクトルの一部には、超微細構造が一次摂動からの予測と合わないものが見られた (Fig.5)。この原因については現在解析中である。

### 【参考文献】

- [1] K. Uemura et al., J. Chem. Phys., **104**, 9747 (1996)
- [2] A. Mizoguchi et al., J. Mol. Spectrosc., **222**, 74 (2003)
- [3] K. Tanaka et al., J. Chem. Phys., **113**, 1524 (2000)

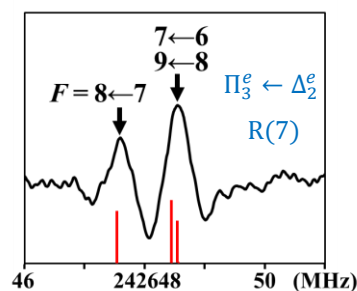


Fig.3: Observed spectrum

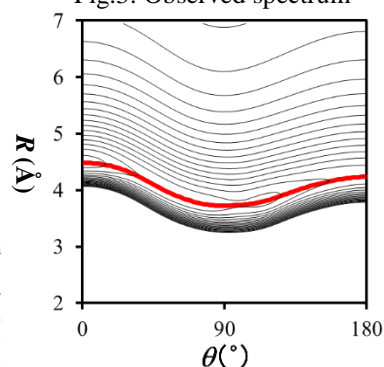


Fig.4: Intermolecular Potential of Ar-HCN

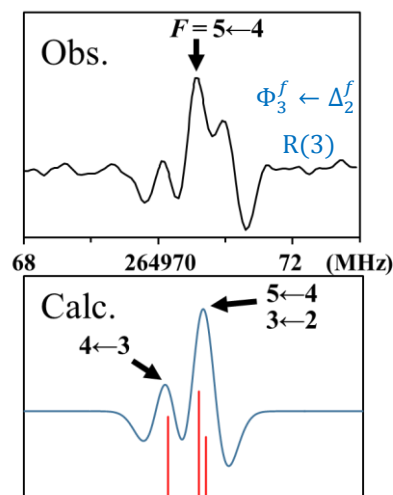


Fig.5: Hyperfine structure

## デュアルコム分光法による振動遷移モーメントの決定： アセチレン $\nu_1+\nu_3$ バンド

<sup>1</sup>産総研物理計測，<sup>2</sup>JILA，<sup>3</sup>産総研環境管理，<sup>4</sup>横国大理工，<sup>5</sup>慶応大理工  
大久保章<sup>1</sup>，岩國加奈<sup>1,2,5</sup>，○山田耕一<sup>1,3</sup>，稲場肇<sup>1</sup>，大苗敦<sup>1</sup>，洪鋒雷<sup>4</sup>，  
佐々田博之<sup>5</sup>

### Vibrational transition moment determined by dual-comb spectroscopy: $\nu_1+\nu_3$ band of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Sho Okubo<sup>1</sup>, Kana Iwakuni<sup>1,2,5</sup>, ○Koichi MT Yamada<sup>1,3</sup>, Hajime Inaba<sup>1</sup>, Atsushi Onae<sup>1</sup>,  
Feng-Lei Hong<sup>4</sup>, Hiroyuki Sasada<sup>5</sup>

<sup>1</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

<sup>2</sup>JILA, University of Colorado, USA

<sup>3</sup>EMRI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

<sup>4</sup>Department of Physics, Yokohama National University, Japan

<sup>5</sup>Department of Physics, Keio University, Japan

**【Abstract】** The  $\nu_1+\nu_3$  vibration band of acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) in the near infrared region was recorded with a dual-comb Fourier-transform spectrometer for 56 transitions from *P*(26) to *R*(29) at six different column densities. Each observed line-profile in transmittance was fitted with the Voigt profile, to determine line-center frequency, the Lorentzian line-width, and the integral line intensity. The outstanding capability of dual-comb spectroscopy allowed us to cover a broad spectrum in a relatively short time with high resolution and high frequency precision. The determined line strength for each ro-vibrational transition as well as the transition dipole moment for this band will be presented.

**【序】** 2005年のノーベル物理学賞は T. W. Hänsch と J. L. Hall による光周波数コム  
の開発に対して授与された。時間領域と周波数領域の両方で等間隔パルスの性質を  
持つ周波数コムは，その高い周波数安定性により分子分光に革命的变化をもたら  
しつつある。本研究では2つの近赤外光コムを用いる，いわゆるデュアルコム分光  
(Dual-comb spectroscopy: DCS) 装置を作成し，6550 cm<sup>-1</sup>付近にバンド中心を持  
つアセチレンの複合音  $\nu_1+\nu_3$  バンドを高分解能・高精度で測定することによって，そ  
の性能の実証し，一部の成果は既に発表した[1,2]。今回は、吸収強度の解析から  
 $\nu_1+\nu_3$  モードの振動遷移モーメントを決定したので報告する。

**【方法(実験・理論)】** 使用した装置については報文[1,2]で詳しく述べた。DCSは繰り  
返し周波数が少しだけ異なる2つの光コムを用い，一方をシグナルビームとしサン  
プルセルを通過させ，他方をローカルビームとし，両者を検出器で重ね合わせてヘ  
テロダイン検出することによって，時間領域インターフェログラムを得た。これは  
図1の非対称光学配置で，得られた時間領域インターフェログラムをフーリエ変換  
すると，振幅スペクトルと位相スペクトルの両方が得られる。今回は使用しなかつ

た対称光学配置（図 1）を用いると、インターフェログラムは自己相関関数となり、

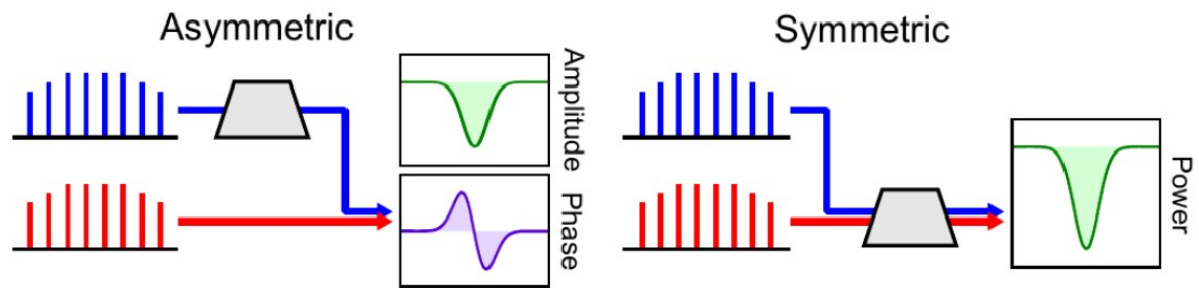


Fig. 1. Two kinds of hetero-dyne spectroscopy: asymmetric and symmetric optical alignments

そのフーリエ変換はパワースペクトルになる。

光路長 20 cm, 50 cm の直管セルと 305 cm のホワイトセルを用い、それぞれ 2 つの圧力、すなわち 6 つの異なる柱密度でスペクトルを測定した。得られた振幅透過率スペクトル  $T_a(\nu)$  を Lambert-Beer の式を用いて解析した。各振動回転遷移について、中心周波数から  $\pm 2$  GHz の範囲で、Voigt 型吸収線形を仮定して最小二乗法で当てはめ、積分吸収強度を求めた。透過率を定義する Lambert-Beer の法則はパワースペクトルで定義されているので、振幅透過率  $T_a$  とパワー透過率  $T_p$  の関係、

$$T_a^2 = T_p \quad (1)$$

に留意した。P(26)~R(29)の測定線の強度から  $\nu_{1+\nu_3}$  モードの振動遷移モーメントを  $|\mu(\nu_{1+\nu_3})| = 10.852(22)$  mD と決定した。この際、1 次の Herman-Wallis 補正項、

$$F(m) = (1+c_1m)^2 \quad (2)$$

を導入した。ここで  $m$  は P( $J$ ) のとき  $-J$ , R( $J$ ) のとき  $J+1$  である。また解析ではサンプリングガスは実験時の室温 (296 K) で平衡状態にあると仮定した。

**【結果・考察】**今回決定した振動遷移モーメントは Hachtouki ら [3] (FTIR) や Li ら [4] (CW laser spectroscopy) により報告されている値と、約 1 % の差で一致している。これは DCS が、横軸 (周波数) の精度の圧倒的高さに加え、縦軸 (強度) についても、約 5 分という短時間測定で、従来の高分解能 FTIR 測定に匹敵する能力を持っていることを示している。

## 【参考文献】

- [1] S. Okubo, K. Iwakuni, H. Inaba, K. Hosaka, A. Onae, H. Sasada, and F.-L. Hong, Appl. Phys. Express, 8 (2015) 082402.
- [2] K. Iwakuni, S. Okubo, K. M. T. Yamada, H. Inaba, A. Onae, F.-L. Hong, and H. Sasada, Phys. Rev. Lett., 117 (2016) 143902.
- [3] R. El Hachtouki and J. V. Auwera, J. Mol. Spectrosc. 216 (2002) 355–362.
- [4] J. Li, L. Joly, J. Cousin, B. Parvitte, B. Bonno, V. Zeninari, and G. Durry, Spectrochim. Acta. A 74 (2009) 1204–1208.

## 高圧条件下での酸素分子の**b-X**遷移に対する外部気体効果

<sup>1</sup>東工大院理工, <sup>2</sup>神奈川大学  
○柏原航<sup>1</sup>, 東海林敦士<sup>1</sup>, 河合明雄<sup>1,2</sup>

### Foreign gas effect on **b-X** transition of oxygen molecule under high pressure conditions

○Wataru Kashihara<sup>1</sup>, Atsushi Shoji<sup>1</sup>, Akio Kawai<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>*Tokyo Institute of Technology, Japan*  
<sup>2</sup>*Kanagawa University, Japan*

**【Abstract】** In this study, authors aim to understand foreign gas effect on A-band of oxygen that is optical forbidden  $b(v'=0)-X(v''=0)$  transition. To measure the absorption of weak A-band, a high pressure absorption spectroscopy system was constructed. Absorbance around A-band of  $O_2/M$  ( $M=N_2, CO_2, SF_6, Ne, Ar, Kr, Xe$ ) gas mixture were larger than that of pure  $O_2$ . The enhancement mechanism by foreign gas was discussed from a view point of heavy atom effect. The presented mechanism enabled us to perform quantitative analysis on the enhancement by noble gases, which is a monoatomic molecule, as a foreign gas.

**【序】** $O_2$ は、主な大気成分中で可視部に電子吸収帯をもつ唯一の分子である。しかし、その吸収帯強度は光学禁制遷移による微弱なものである。例えば  $b-X$  遷移は、 $\Delta S=1$ ,  $g \leftrightarrow g$ , であるため、電気双極子遷移が二重に禁制である。しかし、実際には  $O_2$  分子内でのスピン-軌道相互作用(SOC)により、 $X$  状態と  $b$  状態が混合し、 $O_2$  分子のもつスピン角運動量に起因する磁気双極子による弱い光吸収が観測される。このことは Minaev らによって理論的に計算されており、それを裏付ける実験結果も報告されている[1]。また、 $O_2$  分子と他分子が衝突することにより、 $b-X$  遷移の吸収が増大するという報告もされている。例えば Long や Ogilby らにより、Br や I 原子を含む溶媒分子中で  $b-X$  遷移の吸収が増大したと報告されており、その原因は重原子効果によるものと示唆されている[2,3]。

このように可視部に吸収帯をもつ  $b-X$  遷移が他分子と衝突錯体を形成して光吸収量が増加する過程は、大気化学や分子科学的に興味深い現象であるといえる。しかし、これまでの研究では、複雑な多体系の液相を対象にしていたこと、衝突分子の構造が複雑であること、定量的な結果が不十分であることから、吸収増大の詳細なメカニズムの議論が困難であった。そこで本研究では、シンプルな環境である気相中で、単原子分子である希ガスを主として  $O_2$  ガスと混合した気体試料を対象とし、比較的吸収断面積の大きい 760 nm 付近に存在する A-band と呼ばれる  $b(v'=0)-X(v''=0)$  遷移の吸収スペクトルを高圧条件で測定した。得られたスペクトルから光吸収増加量を定量し、 $O_2$  分子の光吸収における外部気体の影響を、重原子効果の観点から検討した。

**【実験】** 気体試料を光路長 100 cm のステンレス製の高圧セルに封入し、0 ~ 110 atm

の範囲で試料の圧力を変化させた。試料には、純度 99.9%以上の O<sub>2</sub> と、外部気体 M として N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, Ne, Ar, Kr, Xe を用いた。光源にはハロゲンランプを使用し、分光器 (StellarNet, EPP2000, 1.5 nm resolution) に通した後、CCD で検出して混合気体の吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 Figure 1 に O<sub>2</sub>/Xe 混合系における各積分強度の O<sub>2</sub> 数密度依存性を示した。吸収増加量は、O<sub>2</sub> の数密度の二乗に比例していることがわかる。混合気体の吸収スペクトルの積分強度から O<sub>2</sub> の吸収スペクトルの積分強度  $S_{O_2}$  を差し引き、光吸収増加量  $S_{total} - S_{O_2}$  を以下の式(1)

$$S_{total} - S_{O_2} = S_{O_2/M} \frac{n(M)}{n(O_2)} \times \{n(O_2)\}^2 \quad (1)$$

でフィッティングした。ただし、 $n(O_2)$ ,  $n(M)$  はそれぞれ O<sub>2</sub>, 外部気体の数密度である。これより、外部気体がどれだけ O<sub>2</sub> の光吸収を増大させているかの指標となる  $S_{O_2/M}$  を決定した。

理論的考察によれば、 $b$  状態の O<sub>2</sub> と外部気体分子の衝突錯体では、電荷移動状態の摂動で外部気体分子由来の SOC が作用し、O<sub>2</sub> の  $X$  状態と  $b$  状態の混合が起こる。外部分子が重原子をもてば、強い SOC でスピン禁制が解け、吸収が増大する。この効果を調べるため、単原子分子である希ガスのみを用いて解析した。SOC は陽子数  $Z$  の 4 乗に比例し、希ガス原子に O<sub>2</sub> から入った電子の主量子数  $n$  の 3 乗と、 $b$  状態と電荷移動状態の間のエネルギー差  $\Delta E$  に反比例する。従って、 $S_{O_2/M}$  は  $Z^4/(n^3\Delta E)$  の二乗に比例すると考えられる。Figure 2 は  $S_{O_2/M}$  を  $Z^4/(n^3\Delta E)$  に対してプロットしたものであり、確かに  $S_{O_2/M}$  が  $Z^4/(n^3\Delta E)$  の二乗に比例していることが示された。

以上より、O<sub>2</sub> の  $b$ - $X$  遷移の光吸収量の増大は、外部気体の重原子効果によるものであることを実験的に確かめることに成功した。発表では、希ガス以外の外部気体による吸収量増大機構についても議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] Ritter et al. *J. Mol. Spectros.*, 121, 1 (1987)
- [2] Long et al. *J. Chem Phys.*, 59, 5729 (1973)
- [3] Ogilby et al. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 42 (2016)

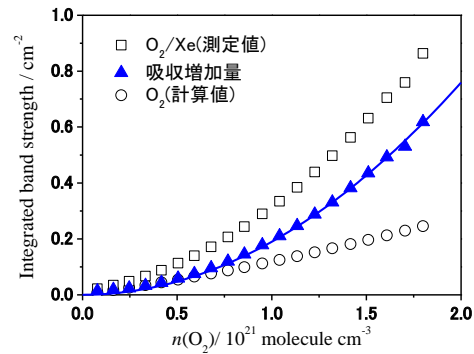


Figure 1 積分強度の O<sub>2</sub> 数密度依存性

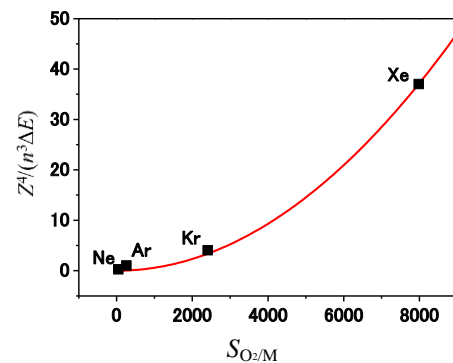


Figure 2  $S_{O_2/M}$  vs.  $Z^4/(n^3\Delta E)$  プロット



## 分子線を用いたフルオレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

神戸大院理

○黒田真司, 笠原俊二

## High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of fluorene using the molecular beam

○Shinji Kuroda, Shunji Kasahara

*Kobe University, Japan*

**【Abstract】** Rotationally-resolved high resolution spectra of the  $S_1^1B_2 \leftarrow S_0^1A_1$  transition of several vibronic bands have been observed by using a single-mode UV laser and a collimated supersonic jet for fluorene. From the pattern of the observed spectra, we found that all bands are *a*-type transition, whose transition moment is parallel to the long axis of the molecule. Rotational lines of each bands were assigned, and their molecular constants were determined with high accuracy. In the  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  band, we succeeded to find systematic deviation between the observed and calculated transition energy in some rotational lines, which is attributed to perturbation with another vibronic level in  $S_1$  state. We have measured the high-resolution spectrum under the external magnet field up to 1.2 T. However, the Zeeman effect was not found.

**【序】**我々はレーザーの単色性を活かして、励起状態にある分子について回転状態まで分離した高分解能スペクトルの観測を行っている。多原子分子は光を吸収した後、蛍光を發して緩和するのが通常であるが、それ以外にも内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)など様々な経路が存在することが知られている。それらの励起状態ダイナミクスを回転線の遷移周波数・強度・線幅などの異常から解明することを試みている。本研究ではフルオレンの  $S_1^1B_2 \leftarrow S_0^1A_1$  遷移について研究を行った。すでに Yi らによって 3 つの振電バンドで高分解能スペクトルの観測がなされており、分子定数などの情報が報告されている[1]。しかし励起状態ダイナミクスに関する情報は得られておらず、また  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドに関しては一部の領域でしか回転線の帰属ができないという報告がなされている。そこで我々はこの  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドを含む 7 つの振電バンドについて高分解能スペクトルの観測を行った。また一部の領域について外部磁場を印加したときのスペクトルの観測を行った。

**【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)を用いた。その出力光を第 2 次高調波発生用外部共振器(Spectra Physics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(エネルギー幅 2 MHz、出力 30 mW)を得た。市販のフルオレン結晶(Nakalai 98%)をヒーターで  $150^\circ\text{C}$  まで加熱して蒸気とし、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー( $\phi 2 \text{ mm}$ )とスリット(0.5 mm)に通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線とレーザー光を真空チャンバー内で直交させ、交点での励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出して、ドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。磁場効果を観測する際には、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石に最大 10 A の電流を流し 1.2 T まで外部磁場を印加して、スペクトルの観測を行った。

**【結果と考察】**本研究ではフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移について 7 つの振電バンド ( $0_0^0$ ,  $0_0^0 + 204$ ,  $0_0^0 + 409$ ,  $0_0^0 + 592$ ,  $0_0^0 + 598$ ,  $0_0^0 + 648$ ,  $0_0^0 + 1228$   $\text{cm}^{-1}$  バンド) で高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。観測された回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。報告されているフルオレンの蛍光寿命は 15.6 ns [2] であることから、寿命幅は 10 MHz と見積もることができ、残りの 15 MHz は残留ドップラー幅と考えられる。スペクトルの形状から得られた全てのバンドは遷移モーメントの向きが  $a$  軸に平行である  $a$ -type 遷移(遷移選択則  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $\Delta K=0$ ) だということが分かった。それぞれのバンドについて回転線の帰属を行って、分子定数を精度良く決定した。Fig.1(A) に  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  バンドの実測スペクトル(青線)と決定した分子定数から計算したスペクトル(赤線)を示している。また Fig.1(B) には一部の領域を拡大したスペクトルを示している。Fig.1(B) から、比較的  $J$  が大きい領域では回転線のずれが生じていることが分かる。Fig.2 は  $K_a=0$  について横軸に  $J$  を、縦軸に実測と計算のエネルギー差をプロットした図を示しており、 $J=20$  付近で最も強くエネルギーシフトを起していることが明らかになった。また、磁場を 1.2 T 印加した高分解能スペクトルの観測も行った。ナフタレンなどの多環芳香族分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移については、 $S_2$  状態との  $J$ - $L$  coupling によって微小なゼーマン広がり観測されているが、今回のフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の測定では、そのような広がり観測されなかった。

### 【参考文献】

- [1] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)  
 [2] A. R. Auty, A. C. Jones, D. Phillips, J. Chem. Soc. **82**, 1219 (1986)

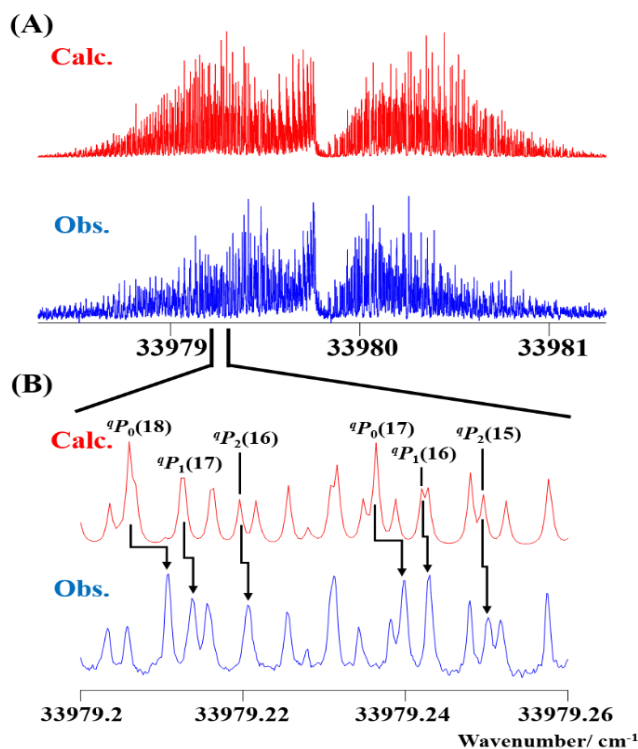


Fig. 1. High-resolution fluorescence excitation spectra of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition of the  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  band. (A) is the whole spectra, (B) is the expanded spectra and the assignment.

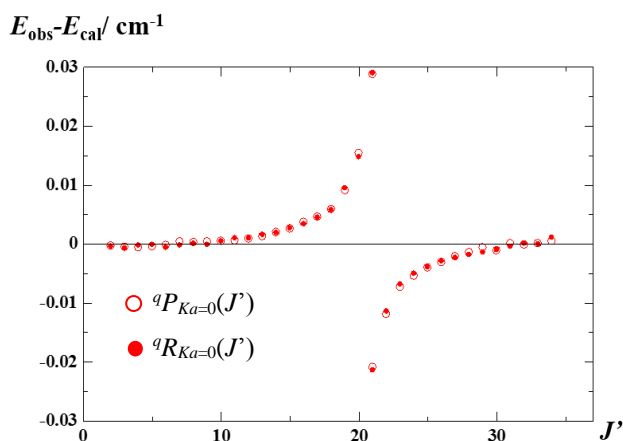


Fig. 2. Energy shifts in the  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  band are plotted against  $J'$ .

## 光周波数コムを周波数目盛とした芳香族炭化水素の高分解能分光

<sup>1</sup>福岡大理, <sup>2</sup>電通大院情報理工, <sup>3</sup>京大院理  
○御園雅俊<sup>1</sup>, 白濱光<sup>1</sup>, 中島一樹<sup>1</sup>, 西山明子<sup>2</sup>, 馬場正昭<sup>3</sup>

**High resolution spectroscopy of aromatic hydrocarbons  
referenced to an optical frequency comb**

○M. Misono<sup>1</sup>, H. Shirahama<sup>1</sup>, K. Nakashima<sup>1</sup>, A. Nishiyama<sup>2</sup>, M. Baba<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Applied Physics, Fukuoka University, Japan*

<sup>2</sup>*Department of Engineering Science, The University of Electro-Communications, Japan*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** There are various interesting interactions in the electronic excited states of polyatomic molecules. Since these interactions appear as minute spectral line shifts or line broadenings, we need to employ spectroscopy with high resolution, high precision, and high accuracy. So far, we developed spectroscopic systems assisted by optical frequency combs, and studied small aromatic molecules such as benzene and naphthalene. We elucidated precise structures and dynamics in the vibronic excited states of these molecules.

Recently, we have started to study larger polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). As a frequency measure, we have made an Er fiber based optical frequency comb. And we apply our system to high resolution spectroscopy of PAHs such as coronene and perylene.

**【序】** おもな芳香族炭化水素の電子振動遷移の波長は、およそ 240 nm から 450 nm にわたって分布している。この波長域をカバーする高分解能分光に適した分光光源が存在しないため、単一モードの Ti:Sapphire レーザーおよび色素レーザーの第 2 高調波がよく用いられる。また、これらのレーザー光の周波数を精確に測定するためには、モード周波数を安定化した光周波数コムを利用することができる。我々は、これまでに、Ti:Sapphire 光周波数コムを周波数目盛として利用する高分解能分光システム[1]を製作し、ベンゼン、ナフタレンなど小さな芳香族炭化水素の高分解能分光を行ってきた。これらの研究においては、分光光源として単一モード色素レーザーを用いた。

最近、我々は、これら小さな芳香族炭化水素の研究成果を踏まえて、多環芳香族炭化水素の高分解能分光に着手した。分光光源として単一モード Ti:Sapphire レーザーを用い、ペリレンやコロネンなどの多環芳香族炭化水素の分光を行っている。今回は、新たに、周波数目盛として、Er ドープファイバーレーザーを利用した光周波数コム (Er コム) を製作した。これによって、分光光源として単一モード Ti:Sapphire レーザーと色素レーザー、周波数目盛として Ti:Sapphire コムと Er コムが利用できるようになり、これらを適宜組み合わせることによって、多くの分子に対応できる高分解能分光システムが実現した。

**【実験】** Figure 1 は、本研究の高分解能分光システムを模式的に示したものである。このシステムは、分子分光システムと、周波数測定システムの 2 つの部分からなる。分子分光システムでは、光源として連続発振の単一モード Ti:Sapphire レーザー (Coherent, 899-29,  $\lambda \sim 807$  nm) を用いた。この出力光を、LBO 結晶を使用した第

2 高調波発生装置 (Spectra-Physics, Wavetrain,  $\lambda \sim 403.5$  nm) に導入し、第 2 高調波を発生させた。サンプルを約 150 °C に加熱し、1.4 気圧の He をバッファとしてパルスノズルから噴射した。スキマー、スリットを経て上記の第 2 高調波と垂直に交差させた。分子線および第 2 高調波の双方に垂直な方向へ蛍光を集光して光子係数を行った。

周波数測定システムでは、新たに自作した Er コムを用いた。繰り返し周波数  $f_{\text{rep}}$  は約 68.4 MHz、オフセット周波数  $f_{\text{CEO}}$  は約 17.1 MHz であり、GPS からの基準信号にロックした。Er コム出力光を PPLN に入射させて第 2 高調波 ( $\lambda \sim 807$  nm) を発生させた。単一モード Ti:Sapphire レーザー光の周波数を音響光学周波数シフター (AOFS) によってシフトさせてから、この光を PPLN 出力光に重ね、Ti:Sapphire レーザー光の周波数を連続的に測定した[2]。この手法では、Ti:Sapphire レーザー光と Er コム出力光との間のビート周波数がほぼ一定となるように、AOFS でレーザー光の周波数をシフトさせる。これによって、Ti:Sapphire レーザー光の周波数を掃引しながら、その値と揺らぎを測定することができる。

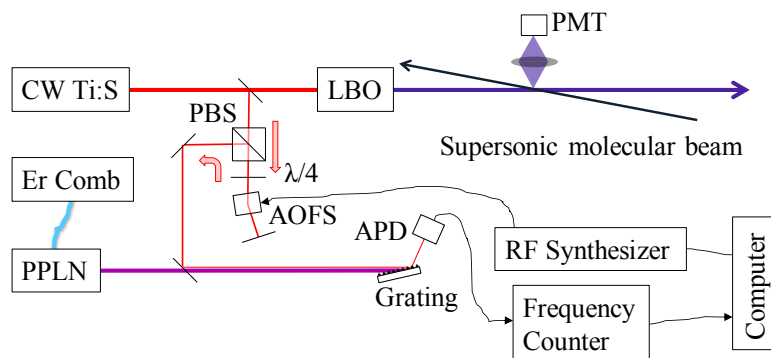


FIG. 1. Experimental setup. APD: Avalanche Photodiode, PBS: Polarizing Beam Splitter, AOFS: Acousto-Optic Frequency Shifter, PMT: Photomultiplier Tube

**【結果・考察】** Figure 2 は、上記の高分解能分光システムを用いて、ペリレンのホットバンドのスペクトルを測定したものである。光子計数およびビート測定のゲート時間を 1 秒とした。この図の 2 段目に示したのは、Ti:Sapphire レーザー光と Er コム出力光とのビート周波数である。この周波数は約 17.85 MHz を中心にばらついており、標準偏差は約 400 kHz であった。Er コムの各モードの周波数ゆらぎは 10 kHz 以下に抑えられているので、ビートの標準偏差はゲート時間 1 秒のときの Ti:Sapphire レーザー光周波数のゆらぎを表している。講演では、この測定システムの詳細と、多環芳香族炭化水素の高分解能分光について述べる。

#### 【参考文献】

- [1] A. Nishiyama, A. Matsuba, and M. Misono, Opt. Lett. 39, 4923 (2014).  
 [2] A. Nishiyama, K. Nakashima, A. Matsuba, and M. Misono, J. Mol. Spectrosc., 318, 40 (2015).

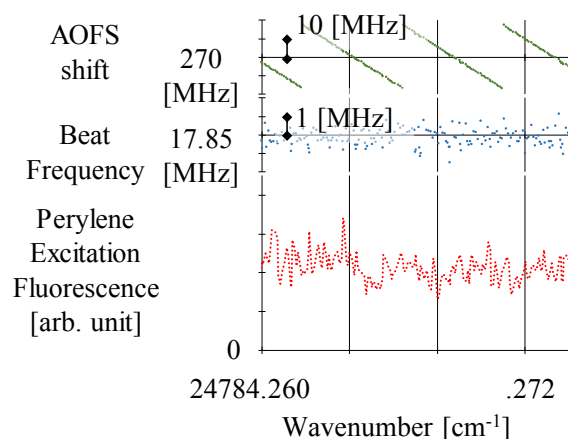


Fig. 2. Observed spectrum.

## NO<sub>3</sub> $\tilde{X}^2A_2'$ 状態の振動構造

広島市大情報

○ 福島 勝, 石渡 孝

### Vibrational Structure of the NO<sub>3</sub> $\tilde{X}^2A_2'$ State

○ Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

*Department of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan*

**【Abstract】** We have generated NO<sub>3</sub> in supersonic free jet expansions, and observed the laser induced fluorescence (LIF) and two-color resonant four-wave mixing (2C-R4WM) signals of the  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  electronic transition. We have measured dispersed fluorescence (DF) spectra from the single vibronic levels. Vibrational structure of the DF spectrum from the vibration-less level is categorized into three parts. Region II: The structure in the region below 1850 cm<sup>-1</sup>, except the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  fundamental regions,  $\sim 1050$  and 1500 cm<sup>-1</sup>, respectively, is easily understandable as the  $\nu_4$  progressions,  $4^0_n$  and  $1^0_{14n}$ , and the  $\nu_1$  progression,  $1^0_n$ . Region III: The structure above 1850 cm<sup>-1</sup> is too complicate to interpret the structure. Region I: The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  regions are active for discussion, and we have tried to measure the rotationally resolved 2C-R4WM spectra. Our 2C-R4WM signals were restricted those through  $J' = 0.5$  of the  $\tilde{B}^2E_{3/2}$  state, the reason of which has not been solved yet. The 2C-R4WM spectrum of the 1500 cm<sup>-1</sup> region remarkably shows the  $N = 1$  level of the  $2\nu_2$  ( $a_1'$ ) vibrational level, and the 4WM transition energy observed agrees with the rotational structure derived from IR hot-band analysis. The 2C-R4WM spectrum of the  $\nu_1$  region shows a rotational transition for the  $\nu_1$  fundamental, and the  $N = 1$  level has been identified for the first time. Two transitions separated by 0.27 cm<sup>-1</sup> are observed for an  $a_1'$  band near the  $\nu_1$  fundamental. Although the 0.27 cm<sup>-1</sup> separation is much larger than the spin splitting of the  $N = 1$  levels at the vibration-less,  $\nu_1$ , and  $2\nu_2$  levels,  $\sim 0.025$  cm<sup>-1</sup>, the two transitions correspond to two spin levels,  $J = 0.5$  and  $= 1.5$ , at the present. The  $a_1'$  level is assigned to  $3\nu_4$ , and it is thought that the unexpectedly large splitting is induced by similar mechanism with the  $\Omega$ - or  $\rho$ -type doubling observed at  $^2\Sigma^{(+)}$  and  $^2\Sigma^{(-)}$  vibronic levels in a  $^2\Pi$  electronic state.

**【序】** NO<sub>3</sub> は窒素酸化物の 1 つとして大気中にも存在し、簡単な D<sub>3h</sub> 対称コマ遊離基の典型例であるが、未解決な問題も多い。現時点で、その最大の問題の 1 つは  $\nu_3$  基音準位 ( $\nu_3$ : 非対称 ( $e'$ ) 伸縮モード) の位置である。従来、 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  遷移の発光スペクトルの振動構造から、 $\nu_3$  基音は 1480 cm<sup>-1</sup> 領域に存在する [1] とされ、その後の赤外 (IR) 吸収分光の結果から、バンドオリジンが 1492 cm<sup>-1</sup> と決定された [2]。その後、量子化学計算から 1492 cm<sup>-1</sup> の  $\nu_3$  基準振動数は高過ぎ、1050 cm<sup>-1</sup> 程度であることと、1492 cm<sup>-1</sup> バンドは  $\nu_3 + \nu_4$  結合音であるという説が提案された [3]。これに従い、1050 cm<sup>-1</sup> 領域での  $e'$  バンド検出が試みられたが、検出には至っていない [4]。我々はこの問題の電子遷移の立場からの解明を目指し、研究を進めている [5]。本研究では、比較的高い分解能の DF および 2C-R4WM スペクトル (それぞれ、分解能 1 および 0.04 cm<sup>-1</sup> 程度) の結果を基に  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造を検討した。

**【実験】** 実験手法などは、既報を参照のこと [6]。

**【結果・考察】** NO<sub>3</sub> の DF スペクトルを超音速自由噴流中で測定したことにより、 $0^0_0$  バンドから 3000 cm<sup>-1</sup> 程度の領域に関し、従来より分解能の高いスペクトル (分解能 6 cm<sup>-1</sup> 程度) が得られた。このスペクトルでは、IR で観測された 1492 cm<sup>-1</sup> バ

ンド ( $e'$ ) は、最も強い  $\nu_1$  基音の次に強いバンドとして、 $1499\text{ cm}^{-1}$  に観測された。この観測の直後、ホットバンドの IR 分光により、 $1492\text{ cm}^{-1}$  バンドの近傍の  $1499\text{ cm}^{-1}$  に  $a_1'$  バンドが確認され [7]、従来の DF スペクトルの  $\nu_3$  バンドの帰属は  $2\nu_2$  ( $a_1'$ ) に改められた。この領域をより高い分解能 ( $1\text{ cm}^{-1}$  程度) で測定を行ったところ、これら 2 つを分離できたが、 $1499\text{ cm}^{-1}$  の  $a_1'$  バンドは強く観測されたのに対し、 $1492\text{ cm}^{-1}$  の  $e'$  はかなり弱かった。さらに、この領域に 2C-R4WM を適用したところ、 $a_1'$  バンドに対応する回転遷移のみが観測された。(  $\text{NO}_3$   $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  遷移の超高分解能分光では、 $J=0.5$  と  $=1.5$  への回転遷移が確実に帰属されている [8] が、2C-R4WM では  $\Omega'=1/2$  の  $J=0.5$  を中間状態とした場合のみ信号を与えた。) この測定より、 $1499\text{ cm}^{-1}$  の  $a_1'$  準位の  $N=1$  の項値が得られ、これは IR のホットバンドの解析結果と一致し、この事実から 2C-R4WM の有効性が確認された。 $\nu_1$  基音 ( $1051\text{ cm}^{-1}$ ) 領域に対しても、比較的分解能の高い DF および 2C-R4WM の測定を試みた。DF スペクトル測定の結果、 $\nu_1$  基音の近傍に新たな準位が観測された [5]。DF スペクトルの  $\nu_1$  基音バンドに対応して、2C-R4WM の回転遷移も観測された。この 2C-R4WM 測定は、上記の  $1499\text{ cm}^{-1}$  バンドと同じスキームを採っており、同様の解析から  $\text{NO}_3$  の  $\nu_1$  基音準位の  $N=1$  準位の項値が初めて求まった。なお、 $\text{NO}_3$  の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の  $N=1$  準位は  $0.025\text{ cm}^{-1}$  程度のスピン分裂を示すが、今回の分解能では、この分裂は分離されない。 $\nu_1$  基音に近接した新たな準位に対しても 2C-R4WM 測定を試み、信号が観測された。上記 2 つの  $a_1'$  バンドの信号に比較して、この信号は明らかな違いがある。最大の特徴は、この信号が  $0.27\text{ cm}^{-1}$  ほど離れた 2 つのバンドから成ることである。今回の 2C-R4WM スキームでは、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$  状態の  $J=0.5$  を中間状態としてため、終状態は  $J=0.5$  ( $F_2$ ) と  $=1.5$  ( $F_1$ ) となる。この 2C-R4WM 信号が 2 つに分裂して観測された理由として、現時点では、上記 2 つの  $a_1'$  準位では  $F_1-F_2$  のスピン分裂が分解能以下だったのに対して、この準位では分裂が大きいと考えられている。2 つのバンドの強度比は  $J=0.5$  の方 (inverted なため、高エネルギー側のバンド) が強く、 $\Delta\Sigma$  の選択則にも合致している。仮に、この新たな準位が  $e'$  の場合、終状態の回転準位は  $N=2$  となり、今回のスキームでは 2 つのスピン準位のうち  $J=1.5$  のみ遷移可能となり、2 つのバンドは観測されない。したがって、分裂の解釈が正しい場合、この振動準位は  $a_1'$  と結論される。上記以外の違いに、この準位は、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$  状態  $J=0.5$  への励起エネルギーを分解能幅内でわずかに変化させると、バンド強度が変化する、という特徴ももつ。本実験では、励起の際、スピン分裂を分離できず  $N=1$  の  $J=0.5$  と  $=1.5$  の 2 つの成分を同時に遷移させているが、現解釈では、終状態における 2 準位を分離して観測していることになる。したがって、励起される 2 つのスピン成分の違いによる干渉効果により、2C-R4WM 信号強度の変化が期待される。このように、この  $0.27\text{ cm}^{-1}$  をスピン分裂とする解釈は、実験結果を、一応、理解可能であるが、そのように結論するには議論を要する。この新たな準位は  $\nu_4$  の 3 倍音  $3\nu_4$  ( $a_1'$ ) と考えており、 $a_1'$  であるのに  $l = \pm 3$  の成分をもつ。この状況は  $^2\Pi$  直線分子 ( $|A|=1$ ) の変角振動準位 ( $|l|=1$ ) の  $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$  振電準位と類似している (これらは  $\Sigma$  準位でありながら、 $\Lambda \neq 0$  および  $l \neq 0$  であり、スピン分裂が大きく、 $\Omega$  型もしくは  $\rho$  型分裂として観測され、この現象は、理論的にも理解されている [9])。  $\text{NO}_3$  の  $\nu_4$  などの非縮退振動準位では  $l$  により  $\Lambda$  が誘起されることが報告されており [10]、さらに、我々は  $3\nu_4$  の  $a_1'$  と  $a_2'$  への分裂が振電相互作用によると考えており、これらに基づいて、現時点では、 $3\nu_4$  ( $a_1'$ ) の大きな分裂をスピン分裂と考え、 $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$  準位と同様な現象と解釈している。

#### 【参考文献】

- [1] T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983). [2] T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985).  
 [3] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007). [4] K. Kawaguchi, private communication.  
 [5] M. Fukushima and T. Ishiwata, 68<sup>th</sup> ISMS, paper WJ03. [6] 福島勝、石渡孝、第9回分子科学討論会、2A03.  
 [7] K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011). [8] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).  
 [9] J. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1962). [10] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015).

## NO<sub>3</sub>負イオン光電子スペクトル帰属と 振動電子相互作用

総研大 ○廣田榮治

### Assignment for the NO<sub>3</sub> anion photoelectron spectra and the vibronic interaction

○Eizi Hirota

*The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa, Japan*

**【Abstract】** The NO<sub>3</sub> anion photoelectron spectra showed anomalous  $v_4$  progressions, which Neumark et al. explained by the Herzberg-Teller (H-T) interaction between the B-excited and X-ground states through the  $v_4$  mode. The present study pointed out this H-T mechanism to be supplemented by  $\Delta v_4 = 2$  transitions and thus succeeded in explaining all the experimental data: photoelectron, IR, and LIF/DF in a consistent way.

**【序】** Neumark ら [1] は NO<sub>3</sub> アニオンの光電子スペクトルが、正常な  $v_1$  に加えて  $v_4$  progression を示すことを見出し、Herzberg-Teller (H-T) 効果により中性 NO<sub>3</sub> フリーラジカル  $v_4$  状態が B 電子励起状態の性格を帯びるためであると説明した。観測スペクトルを再現するために必要な H-T parameter は  $2339 \text{ cm}^{-1}$  以上であったが、Neumark は、NO<sub>3</sub> フリーラジカル基底状態の構造が完全な平面正三角形であるという高分解能赤外分光の結果 [2,3] と大きくは矛盾していないと主張した。ところが Neumark の結果を再現した分子軌道計算による  $v_4$  PES (potential energy surface) [4] では、中心  $D_{3h}$  配置に高さが  $48 \text{ cm}^{-1}$  の山があり、これは  $v_4$  振動数  $365 \text{ cm}^{-1}$  と比べて無視できない。実際 Stanton [5,6]はこの PES から  $v_4$  振動に関する非調和ポテンシャル定数を計算したが、それらは赤外分光からえられた分子定数を再現するには一桁大きすぎるものであった。最近山田、Ross [7] は光電子スペクトルが  $v_4$  振動量子数の 2 単位変化で説明できることを指摘した。

**【NO<sub>3</sub> 基底電子状態における不對電子の運動】** 廣田[8,9]は、高分解能赤外分光によってえられた 1 次のコリオリ結合定数、スピン・軌道相互作用定数などのデータを詳細に比較検討し、NO<sub>3</sub> 電子基底状態において、不對電子は、分子内振動、すなわち分子骨格の運動に密着して行動していると結論した。すなわち、例えば  $v_4$  のような縮重振動の基音励起状態の波動関数は、重ね合わせの原理から、振動励起の項と電子励起の項の重ね合わせ：

$$C_1^{(10)}|\ell = \pm 1, A = 0\rangle + C_1^{(01)}|\ell = 0, A = \pm 1\rangle$$

により表すことができる。 $A, \ell$  個別ではなく、 $\bar{A} = A + \ell = \pm 1$  が重要な役割を果たしている。

**【光電子スペクトルの帰属】** 以上の結果をふまえて光電子スペクトルを再検討するため、Weaver ら[1]と山田、Ross [7]の帰属を Table 1 に比較して示した。

**Table 1.** The 266 nm photoelectron spectrum of the  $\text{NO}_3^-$  anion assigned by Weaver et al. [1] and Yamada, Ross [7]:  $\text{NO}_3 (v_1', v_4') \leftarrow \text{NO}_3^- (v_1'', v_4'')$

Observed peak/ $\text{cm}^{-1}$	Intensity	Weaver et al. [1]	Yamada, Ross [7]
-339	0.063	(0,1) $\leftarrow$ (0,1)	(0,1) $\leftarrow$ (0,1)
0	0.416	(0,0) $\leftarrow$ (0,0)	(0,0) $\leftarrow$ (0,0)
<b>363</b>	<b>0.171</b>	<b>(0,1) <math>\leftarrow</math>(0,0)</b>	<b>(0,3) <math>\leftarrow</math>(0,1)</b>
758	0.096	(0,2) $\leftarrow$ (0,0)	(0,2) $\leftarrow$ (0,0)
1057	0.336	(1,0) $\leftarrow$ (0,0)	(1,0) $\leftarrow$ (0,0)
<b>1420</b>	<b>0.096</b>	<b>(1,1) <math>\leftarrow</math>(0,0)</b>	<b>(0,4) <math>\leftarrow</math>(0,0)</b>
1831	0.060	(1,2) $\leftarrow$ (0,0)	(1,2) $\leftarrow$ (0,0)
1936	0.080		
2163	0.122	(2,0) $\leftarrow$ (0,0)	(2,0) $\leftarrow$ (0,0) (0,6) $\leftarrow$ (0,0)

両者の間の主な相違点は 363, 1420  $\text{cm}^{-1}$  に観測されている二つのピーク、とくに前者に対する解釈である。これを Weaver らは  $v_4$  progression を指示するもっとも重要な実験事実としているが、山田、Ross は  $\Delta v_4 = 2$  のホット遷移で説明している。これら以外に両者には大きな差異はなく、スペクトルフィットの標準偏差も 25.4, 24.6  $\text{cm}^{-1}$  と大差はない。赤外分光の結果が示唆しているように、光電子スペクトルの上の状態は振動項と電子項の和であり、したがって H-T 機構と  $\Delta v_4 = 2$  遷移を考慮して説明するのがもっとも妥当である。

**【結果・考察】** 量子力学重ね合わせ原理により  $\text{NO}_3$  電子基底状態の振動状態は、振動主体の項と電子主体の項の 1 次結合で表されることが明らかになり、長年問題であった H-T mechanism のみによる光電子スペクトルの説明は  $\Delta v_4 = 2$  遷移を併せ考慮することにより妥当なものとなった。この結果 IR/LIF/DF と photoelectron の分光結果の間の矛盾が一掃された。振電相互作用の標準的な表式[10]を流用して H-T interaction parameter を求めてみると 888  $\text{cm}^{-1}$  となり、Neumark らの下限值 2339  $\text{cm}^{-1}$  の 1/3 ほどになる。今回えられた結果が満足すべきものであることを示している。

### 【参考文献】

- [1] A. Weaver et al., J. Chem. Phys. 94, 1740 (1991).
- [2] T. Ishiwata et al., J. Chem. Phys. 82, 2196 (1985).
- [3] K. Kawaguchi et al., J. Chem. Phys. 93, 951 (1990).
- [4] M. Mayer et al., J. Chem. Phys. 100, 899 (1994).
- [5] J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 126, 1134309 (2007).
- [6] J. F. Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009)..
- [7] 山田耕一, S. Ross, 96 回日化春季年会, Paper 2E6-28 (2016).
- [8] E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. 310, 99 (2015).
- [9] 廣田榮治, 97 回日化春季年会, Paper 1B1-27 (2017).
- [10] E. Hirota et al., J. Chem. Phys. 95,771 (1991).