

高精度高分解能レーザー分光による分子の構造と励起状態ダイナミクス

京都大院理 馬場正昭

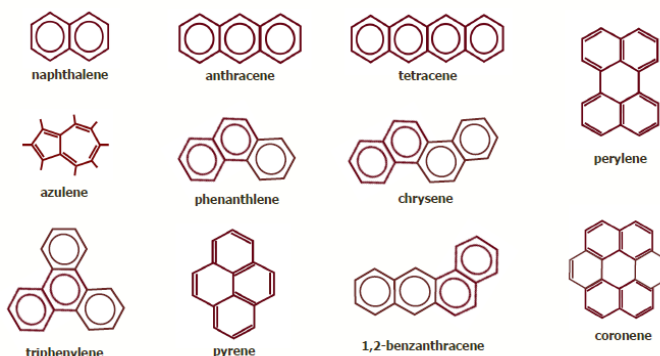
Molecular Structure and Excited-State Dynamics by High-Precision and High-Resolution Laser Spectroscopy

Masaaki Baba

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 High-precision and high-resolution laser spectroscopy makes it possible to understand structure and dynamics of an isolated molecule. We present our recent approach using the techniques of single-mode laser and optical frequency comb combined with Doppler-free spectroscopy. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are nice targets and we summarize the results so far and consider the future development of high-resolution molecular spectroscopy. The precise and accurate calibration of each spectral lines is quite essential to determine the geometrical structure and elucidate the excited-state dynamics such as radiative and nonradiative transition.

【序】 分子には、電子、振動、回転、電子スピン、核スピンのエネルギー準位があり、そのエネルギー固有値を実験的に決定することで構造やダイナミクスを正しく理解することができる。それを実現できるのが高分解能レーザー分子分光である。単一モードレーザーと超音速ジェットの開発が進んだ1980年代からその研究は飛躍的に発展し、これらの利



点を組み合わせて単一振動回転遷移を分離した電子スペクトルが観測できるようになった。ここでは、多環芳香族炭化水素(PAH)に焦点を絞り、その研究の経緯を辿りながら高分解能スペクトルの有用性を示す。さらに、近年開発が進んだ光周波数コムを併用すると、高精度高分解能スペクトルの観測が可能となり、分子の幾何学的構造や励起状態ダイナミクスについて信頼性の高い考察ができるようになった。その意義と目的を議論するとともに、今後の展望を示したい。

【実験手法】 光源としては、波長可変単一モードリングレーザーを用いている。色素とチタンサファイアがありそれぞれ可視および近赤外の波長領域をカバーでき、外部共振器を用いてその第2高調波を発生させて、紫外領域にある PAH 分子の吸収帯の波長の超狭帯 CW レーザー光を得る。線幅はおよそ 0.0001 cm^{-1} である。この分解能で分子スペクトルを測定するためには、気体分子のドップラー幅をなくす必要があり、コリメートジェット分光、飽和分光、二光子吸収などのドップラーフリー分光法を用いる。

【結果と考察】

Fig.1 は、コリメート超音速ジェット中の anthracene- h_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドのドップラーフリー高分解能スペクトル (Blue) の一部と解析の結果得られた回転定数を用いて計算したスペクトル (Red) を示したものである。0-0 バンド全体では 2000 本くらいの単一振動回転遷移が観測されているが、それらの遷移波数を最小二乗法で最終的な S_0 状態、 S_1 状態の正確な回転定数が求まった。その正当性を確認するために、多くの計算手法と基底関数を用いて量子化学理論計算を行った。その結果、MP2/6-31G(*d,p*)法で得られた S_0 状態の回転定数が有効数字 4 桁で一致した。本来は、実験で得られる回転定数は零点振動で平均された分子構造に対応するものなので、最安定構造を求める理論計算とは一致するものではないが、このように誤差範囲内で実験と計算が一致した場合

には、計算による最適化構造を、近似的に実際の分子の平均構造としてよいのではないかと我々は考えている。Fig.2 はその結果である。決定すべき構造パラメータは 13 あり、原理的に実験から得られる 3 つの回転定数から求めることはできない。

Fig.3 は、anthracene- h_{10} と anthracene- d_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドで観測された高分解能スペクトルの一部と、その磁場による変化を示したものである。磁場がなくても重水素化物のスペクトルが線幅が広いが、これは S_1 状態の短い寿命によるもので、アントラセン分子では、重水素化によって S_1 状態のゼロ振動準位で無輻射遷移が速くなることが知られている。一般には重水素化すると無輻射遷移は遅くなるので、これは”逆重水素効果”とよばれていて、我々の研究の前までは三重項状態に起因していると考えられていた。しかし、Fig.3 からわかるように、0.5 Tesla まで磁場をかけても Zeeman 分裂はわずかしき見られず、三重項状態との相互作用は小さいことが明らかになった。わずかに見られる磁場による線幅の広がりには回転量子数に対してきれいな規則性があり、詳細な解析から S_1 状態と S_2 状態の間の $J \cdot L$ カップリング (電子コリオリ相互作用) のよることがわかった。さらに S_1 状態と S_2 状態のエネルギー差がであることも推測され、このように高分解能レーザー分光ができると電子励起状態の構造やダイナミクスについても多くの知見が得られることが示された。

我々は、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、ピレン、ペリレンで同様の研究を行い、それぞれの分子に固有の性質を明らかにしてきた。しかしながら、単一モードレーザー光の正確な波数較正が難しいため、必ずしも精度が充分でない。そこで、近年飛躍的に発展した光周波数コムを導入して、各スペクトル線の遷移波数を極めて高い精度で較正できるシステムを開発した。光周波数コムによるレーザー光波長の強制安定化でスペクトル線幅の先鋭化も可能であり、高精度高分解能レーザー分子分光は、特に励起分子の精密解析に力を発揮するものと期待している。現在もさらにサイズの大きな平面 PAH や Bucky bowl などの非平面 π 系分子でスペクトル測定を試みており、特殊加熱ノズルやレーザーアブレーションなどの手法の開発もあって、高分解能スペクトルが測定できる分子の可能性は大きく広がりそうである。また、私自身が最も期待しているのは、高分解能分光による光化学反応へのアプローチであり、"state-to-state chemistry"、単一振動、回転準位のダイナミクスを解明したいと考えている。

Fig.1 Anthracene- h_{10} $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 Band

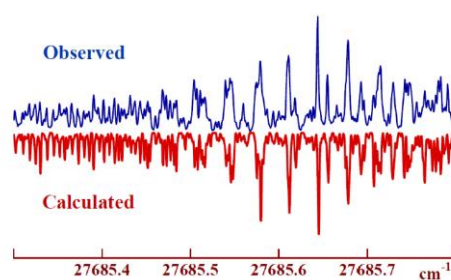
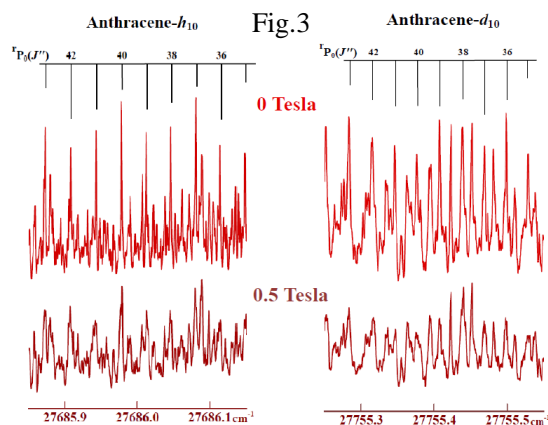
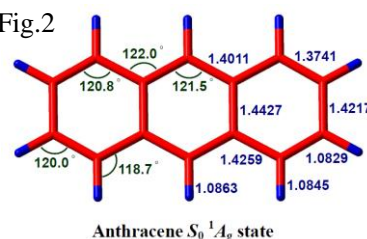


Fig.2



Determination of the tunneling splitting of tropolone-*d* observed by microwave spectroscopy.

(Kyushu Univ.) ○Keiichi Tanaka, N. Matsumoto, S. Matsushita, and K. Harada

【序論】 トロポロンは図 1 に示す 7 員環芳香族化合物である。OH 基の H 原子は対称二極小 PES によって支配され、トンネル効果により C=O 基へ容易に移動する(図 1)。その結果、基底状態はトンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する。ab initio 計算によるとトンネル障壁の高さ h は 4026 cm^{-1} と見積もられる¹⁾。

我々は先に、トロポロン-*h* の純回転遷移 (*a*-型) を MMW 分光により、更に 0^+-0^- 準位間のトンネル回転遷移 (*b*-型) を FTMW 分光により測定し、トンネル分裂幅 Δ_0 を $29133.788 (26) \text{ MHz}$ と決定した²⁾。今回、トロポロン-*d* の純回転遷移を MMW 分光により観測し、トンネル分裂幅 Δ_0 およびトンネル回転相互作用定数 F を決定した。D-および H-同位体の結果を合わせるとトロポロンのトンネル運動の障壁の高さ h を実験的に決定する事が可能である。

【実験】 トロポロン-*h* を 43°C の重水中で融解して d 化して、昇華結晶法により精製した。回転スペクトルの観測にはミリ波領域の多重反射セル(10 往復、有効光路長 12m)を用いた。58-75 GHz 領域の MMW 波 (数十 mW) を Klystron より発振して、光源に周波数変調 ($f=40 \text{ kHz}$) を掛けた。MMW を InSb 検出器で検出し、PSD で位相敏感検波 ($2f=80 \text{ kHz}$) した後に pc で積算した。重水でセル壁を馴染ませた後に、トロポロン-*d* (3mTorr) を封じ切った。観測されたスペクトル(図 2)の線幅は 120kHz であり、これはドップラー幅 (83kHz) と圧力幅 (約 86kHz) の合わさったものである。

【観測されたスペクトル】 図 2 に 70.4 GHz 付近のスペクトルを示す。この領域では 0^+ と 0^- 準位内の *a*-型 回転

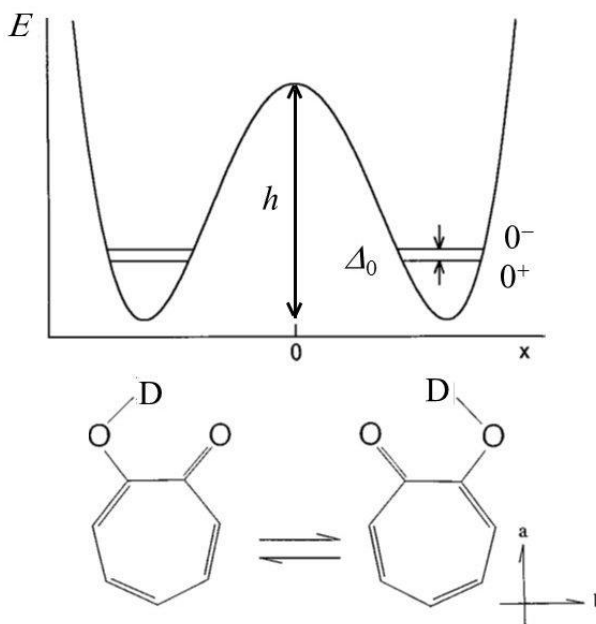
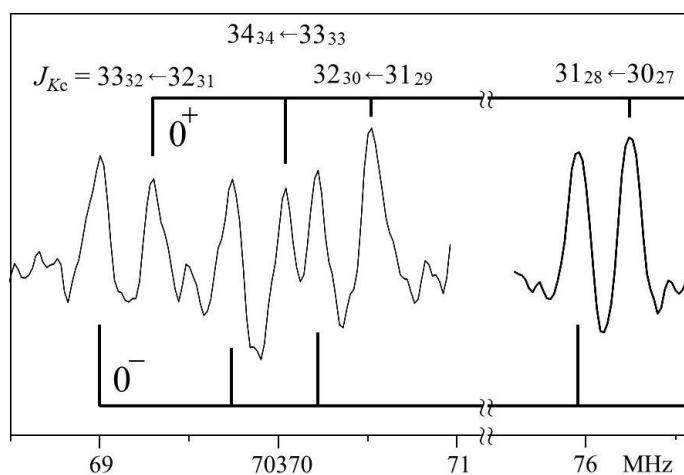


Fig. 1 トロポロンのポテンシャル曲線

Fig. 2. トロポロン-*d* の回転スペクトル

遷移が2つのシリーズとして近接して観測されている。それぞれ2つの非対称成分が重なっており(例えば70.37GHzは $34_{0,34} \leftarrow 33_{0,33}$ と $34_{1,34} \leftarrow 33_{1,33}$)、図2中の表記では扁平こま近似の量子数 J_{Kc} を用いて量子数 K_a を省いている。 0^+ と 0^- 状態の回転遷移の間隔(~ 0.3 MHz)はH-種(4 MHz)の1/10以下であり、 0^+ と 0^- 状態間の回転定数の差が小さい事を示している。図2の71.2GHzまでの領域では9組のスペクトル($2J - Kc = 34 \leftarrow 33$, $Kc = 33-17$)が観測されたが、 $Kc \leq 19$ の領域ではスペクトルは非対称分裂により更に K_a の異なる2本に分裂した。58-75GHz領域でこのようなシリーズが7組観測され、約100本の回転線が得られた。観測されたのはa-型回転遷移($\Delta K_a = 0$)のみであり、b-型回転遷移はトンネル運動のために許容ではない。

【解析・結果】 非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて得られたスペクトルを解析した。 0^+ と 0^- 状態それぞれの回転定数(A,B,C)を用いたが、遠心力歪定数(D_N, δ_N 等)は 0^+ と 0^- 状態の平均を変数とした。また 0^+ と 0^- 準位間の相互作用項, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$,を解析に含めた。得られた分子定数を表1に示す。回転定数は 0^+ と 0^- 状態の平均値のみを載せた。トンネル分裂幅 Δ_0 および相互作用定数 F を精度よく決定した。解析の残差は6 kHz程である。

【考察】 決定された回転定数Aはh-種の値とほぼ等しい(表1)、これはD(H)-原子が回転主軸a軸の近くに位置するからである。

相互作用項 H_{int} は、 0^+ と 0^- 状態の $\Delta K_a = \pm 1$ の準位間を結び、偶然縮重する場合には大きな摂動を与える。図3の例では、 $J=24$, $K_a=8-9$ 間が730 MHz程シフトするが、これらの大きな摂動を示す回転遷移の観測により Δ_0 と F が精度良く決定された。d-種のトンネル分裂幅 Δ_0 はh-種の5.21%に過ぎないが、相互作用定数 F は1.46倍大きい。これはd-種のトンネル運動がh-種より小さく、 0^+ と 0^- 状態間のトンネル波動関数の重なりが大きな事を示す。³⁾

トロポロンのH(D)の移動は直線的でなくOH(D)伸縮とCOH(D)変角座標を含む多(~ 2)次元である事が知られている。今後、観測されたh-種とd-種のトンネル分裂幅 Δ_0 を同時に再現できるポテンシャルエネルギー関数を解析して、トンネル障壁の高さ h を決定する予定である。

また 0^+ と 0^- 状態間には、b-軸方向の双極子($\mu_b \sim 0.6D$)によるトンネル回転遷移が可能である。この測定により、より精度の高いトンネル分裂幅 Δ_0 が得られるが、a型回転遷移($\mu_a \sim 3.4D$)に比べてトンネル遷移の強度は2桁ほど弱い。更にFTMW分光法(10-30 GHz)によるトンネル回転遷移の高感度な測定を計画している。

Table. 1 トロポロンの分子定数

	Tropolone-d	Tropolone-h
A	2739.1415(54)	2742.9056(84)
B	1624.4225(32)	1659.8763(26)
C	1019.89277(34)	1034.35416(38)
Δ_0	1522.36(26)	29193.788(26)
F	24.0829(36)	16.456(15)

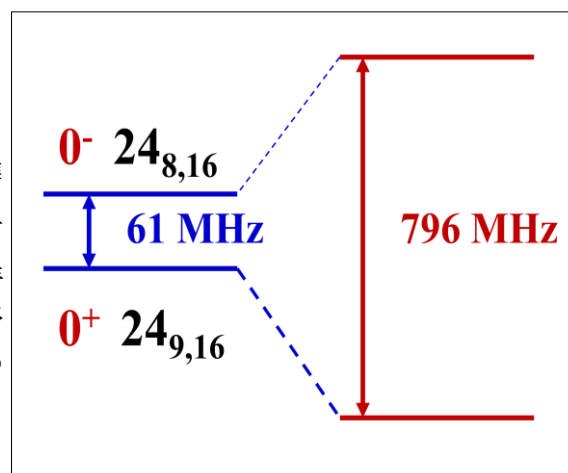


Fig. 3. 0^+ - 0^- 準位間の相互作用

- 1) S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **102**, 3977 (1995). 2) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **110**, 1969 (1999).
3) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154303 (2010).

NO₃ \tilde{X}^2A_2' 状態の非対称変角 ν_4 振動モード

広島市大・情報

○ 福島 勝, 石渡 孝

The asymmetric bending mode, ν_4 , of the NO₃ \tilde{X}^2A_2' State

○ Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Department of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

【Abstract】 We have generated NO₃ 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⁻¹, except the ν_1 and ν_3 fundamental regions, ~ 1050 and 1500 cm⁻¹, respectively, is easily understandable as the ν_4 progressions, 4_n^0 and $1_n^0 4_n^0$, and the ν_1 progression, 1_n^0 . Region III: The structure above 1850 cm⁻¹ is too complicate to interpret the structure. Region I: The ν_1 and ν_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⁻¹ 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 ν_1 region shows a rotational transition for the ν_1 fundamental, and the $N = 1$ level has been identified for the first time. Two transitions separated by 0.27 cm⁻¹ are observed for an a_1' band near the ν_1 fundamental. Although the 0.27 cm⁻¹ separation is much larger than the spin splitting of the $N = 1$ levels at the vibration-less, ν_1 , and $2\nu_2$ levels, ~ 0.025 cm⁻¹, 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 strong vibronic coupling in the \tilde{X}^2A_2' state; electronic and vibrational wave-functions in the state behave as vibronic wave-function $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |\Delta\rangle|\Sigma\rangle|\nu_4, l\rangle$, where $P = \Lambda + \Sigma + l$ and $K = \Lambda + l$.

【序】 対称コマ分子は、ほとんどの多原子分子が属する非対称コマ分子に対して、分子科学的に、その基本となる分子である。このため、その詳細は、既に、解明されているように思われている。しかしながら、閉殻対称コマ分子であっても、振動の多重音準位など、未だに解明されていない領域がある[1]。その理由の1つは対称コマ分子の回転軸対称性である。例えば、 C_{3v} や D_{3h} など C_3 回転軸を有する場合、縮重振動モードの3倍音準位の振動角運動量 $l = \pm 3$ 準位は $l = 0$ と等価なため、 $|l = +3\rangle \pm |l = -3\rangle$ の2つの準位 (a_1 と a_2) に必然的に分裂する[2]。電子状態が E 対称性の場合、電子軌道角運動量(Λ)と振動角運動量(l)との相互作用により振動構造は、さらに複雑になる。NO₃ は窒素酸化物の1つとして大気中にも存在し、簡単な D_{3h} 対称コマ分子の典型である。電子基底状態は非縮重 (\tilde{X}^2A_2') であるが、遊離基のため電子スピン(Σ)と l との相互作用を検討する必要がある。我々は、比較的高い分解能の LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトル および 2 色共鳴 4 光波混合 (2C-R4WM) スペクトル (それぞれ、分解能 1 および 0.04 cm⁻¹ 程度) の結果を基に \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造を検討してきた。昨年、NO₃ $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の DF スペクトルに観測された

\tilde{X}^2A_2' 状態の (1) ν_1 基音、(2) この極近傍のバンド、(3) 最も強い ν_1 基音の次に強いバンドとして観測された 1499 cm^{-1} バンド、の3つの a_1 準位の回転構造を報告し、 ν_1 基音近傍 a_1 準位には、他の2準位 (ν_1 基音と 1499 cm^{-1} 準位) には見られない大きな分裂 (0.27 cm^{-1}) が存在することを報告し、その理由について議論した。今回、この分裂に関し、新たな観点から、より詳細な議論を行ったので報告する。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [3]。

【結果・考察】 今注目する3つの a_1' 準位のうち、 ν_1 基音と 1499 cm^{-1} 準位の $N=1$ 、 $K=0$ 回転準位は、我々の装置分解能 (0.04 cm^{-1}) では、1つの回転線として観測され、そのスピン分裂 (0.024 cm^{-1} [4]) は観測されなかった。これに対して、 ν_1 基音の近傍準位では 0.27 cm^{-1} の分裂が観測された。この回転構造は、2C-R4WM 分光法により観測した結果だが、今回の 2C-R4WM スキームでは、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$ 状態の $J=0.5$ が中間状態のため、選択則により、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、(1)と(3)の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、(2)の準位では分裂が大きいためと考えている。分裂線の2つの強度比は $J=0.5$ 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ることはない。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 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 ν_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。昨年度は、この状況を $^2\Pi$ 直線分子 ($|A|=1$) の変角振動準位 ($|l|=1$) の $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$ 振電準位への類似 (つまり、Born-Oppenheimer 近似の破れ) として解釈した。この解釈は $^2\Pi$ 直線分子の理論的考察 [5] から理解可能であるが、観測された分裂幅が定量的に大き過ぎる可能性もある。今回、電子スピンと振動波動関数も分離できない状況、つまり $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |\Delta\rangle |\Sigma\rangle |\nu_4, l\rangle$ から解釈できることを示したい。上記のように、 ν_4 の3倍音準位は a_1 と a_2 に必然的に分裂する ($|l=+3\rangle \pm |l=-3\rangle$ 、ここで $+/-$ が、それぞれ、 a_1 と a_2 に対応)。ここで、電子スピンを含めて考察すると、基底関数 $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle$ に関し、 $P = \Lambda + \Sigma + l = 7/2$ と $5/2$ の各々に対して、 $|+\frac{7}{2}, +3; 0; +\frac{1}{2}; 3, +3\rangle \pm |-\frac{7}{2}, -3; 0; -\frac{1}{2}; 3, -3\rangle$ と $|+\frac{5}{2}, +3; 0; -\frac{1}{2}; 3, +3\rangle \pm |-\frac{5}{2}, -3; 0; +\frac{1}{2}; 3, -3\rangle$ となる。各々の a_1-a_2 分裂幅は P の大きさに依存するため、各々の a_1' 準位間 (a_2' 準位でも) に 0.27 cm^{-1} の分裂が生じることは十分に考えられる。上記で実験結果に対する解釈と、それに対する2つの説明を示したが、何れにしても NO_3 の \tilde{X}^2A_2' 状態における強い振電相互作用に起因することは同じである [6]。(追記：電子スピン $|\Sigma\rangle$ も結合する ($|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |K; \Lambda; \nu_4, l\rangle |\Sigma\rangle$)。右辺の場合、分裂幅は、他の a_1 準位と同じになってしまう (Hund's case (b) と類似)。

【参考文献】

- [1] J. M. Brown, *Mol. Phys.* **20**, 817 (1971). [2] G. Herzberg, *MM II*.
[3] 福島勝、石渡孝、第9回分子科学討論会、2A03. [4] K. Tada et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).
[5] J. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1962). [6] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, **99** (2015).

NO₂ ラジカルの電子遷移における超微細分裂

¹神戸大分子フォト, ²京大工
○笠原 俊二¹, 吉澤 匠¹, 平田 通啓¹, 多田 康平²

Hyperfine splitting in the electronic transition of NO₂ radical

○Shunji Kasahara¹, Takumi Yoshizawa¹, Michihiro Hirata¹, Kohei Tada²
¹ *Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan*
² *Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 Rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A^2B_2 \leftarrow X^2A_1$ electronic transition of $^{14}\text{NO}_2$ radical have been observed for 14500-16800 cm^{-1} energy region by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. In the observed region, the ${}^qR_0(0)$ lines ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$ transition) were observed for more than 80 vibronic bands, and their hyperfine interaction constants; the Fermi contact interaction constants and the dipole-dipole interaction constants were determined. The determined Fermi contact interaction constants in the 14500-16100 cm^{-1} region were found to be intermediate in magnitude between those in lower and higher energy region reported by other groups. On the other hand, a sharp decreasing of the Fermi contact interaction constant was found in 16 200 – 16 600 cm^{-1} region, and it may be caused by the interaction with the other electronic state.

【序】 二酸化窒素 (NO₂) は安定なラジカルであり代表的な窒素酸化物であるため、大気化学の視点や分子科学の視点から興味深く、数多くの研究がなされている。さらに、可視光領域に強い吸収を持ち、電子スピンによる微細分裂、核スピンによる超微細分裂が観測されるなど興味深い特徴があるため、幅広い領域でのスペクトル観測が報告されている。可視領域の強い吸収遷移はおもに基底状態 X^2A_1 状態から電子励起状態 A^2B_2 状態への遷移と考えられるが、観測される振電バンドは非常に複雑であることが知られ、これは、基底状態の高振動励起状態とのカップリングによると考えられている[1]。特に、高分解能分光により各回転線の超微細分裂を観測することで、超微細分裂の大きさから基底状態である 2A_1 状態の寄与が考察されており[2-5]、我々も 14500-16100 cm^{-1} の領域について各振電バンドの ${}^qR_0(0)$ 回転線 ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$) の超微細分裂を観測して NO₂ の相互作用に関する知見を得た[6]。図 1 に Fermi 接触相互作用定数のバンド依存性を示す。図でも明らかのように、16200 cm^{-1} 付近の ${}^qR_0(0)$ 回転線において超微細構造の異常が見出された。本研究

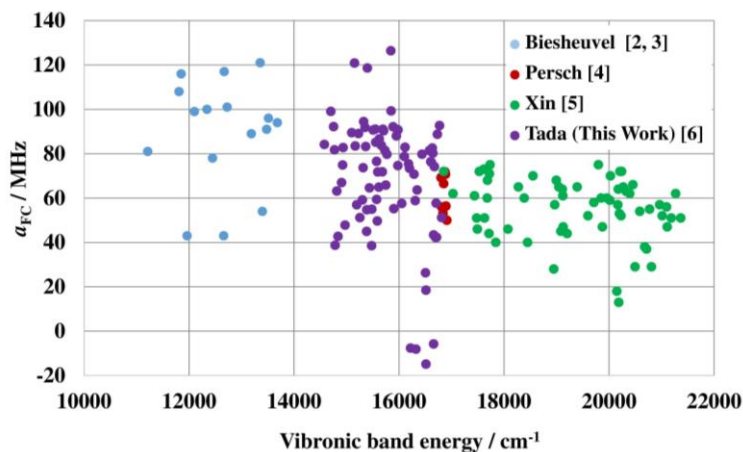


Fig. 1. Fermi contact interaction constants vs. the vibronic energy

では、異常のあった振電バンドについて回転構造の全体像を詳細に観測し、回転線の解析と各回転線の超微細分裂から相互作用に関する知見を得ることを目的に研究を行った。

【実験】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、線幅 数 MHz) を用いた。NO₂ ガスは He ガスと共にパルスノズル(φ0.8 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー (φ1 mm) とスリット (幅 1 mm) 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ることで気体分子の並進運動に起因する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。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた。また、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から、レーザー光の絶対波数を±0.0001 cm⁻¹の精度で決定した。

【結果と考察】これまでの 14570-16800 cm⁻¹ の領域にある振電バンドの ^qR₀(0) 回転線の超微細分裂の観測において、多くのバンドで同程度の超微細分裂を示しているのに対し、16200 cm⁻¹ 付近に分裂の様子が大きく異なるバンドを数個見出し、これを他の電子状態との相互作用によると考察した。これらのバンドについて、^qR₀(0)以外の回転線についても回転構造と超微細分裂の観測

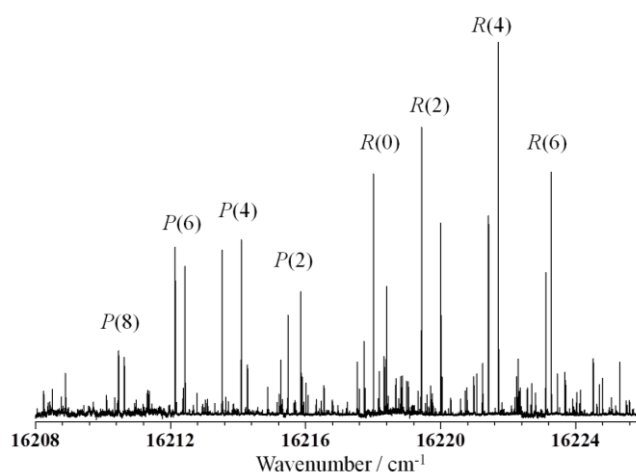


Fig. 2. Observed rotational structure of the 16218 cm⁻¹ band.

を行った。例として、16218 cm⁻¹ 付近で観測された振電バンドを図 2 に示す。このバンドでは ^qR₀(0)の超微細構造の異常以外は通常バンドと大きな違いは見られなかった。同様に 16320 cm⁻¹ 付近のバンドについてもバンド全体の観測を行ったが、こちらのバンドは複数のバンドが同じ領域に混在しており、回転構造が複雑になっていることが判明した。現在、回転構造の解析と超微細分裂の比較などを遂行しており、これらの結果と励起状態における相互作用について考察する。

【参考文献】

1. R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **63**, 4977 (1975).
2. C. A. Biesheuvel, D. H. A. ter Steege, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, J. G. Snijders, and S. Stolte, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 515 (1997).
3. C. A. Biesheuvel, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, S. Stolte, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **109**, 9701 (1998).
4. G. Persch, H. J. Vedder, and W. Demtröder, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 356 (1987).
5. J. Xin, S. A. Reid, F. Santoro, and C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **115**, 8868 (2001).
6. K. Tada, M. Hirata, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **147**, 164304 (2017).

講演題目・1,4-ペンタジエンにおける 分子キラリティ

¹総研大, ²上智大理工

○廣田榮治¹, 久世信彦², 川嶋良章²

Molecular Chirality in 1,4-Pentadiene

○Eizi Hirota¹, Nobuhiko Kuze², Yoshiyuki Kawashima²

¹ Graduate University for Advanced Studies, Japan

² Department of Pure and Applied Chemistry, Sophia University, Japan

【Abstract】 1,4-Pentadiene (14pd) has two symmetry planes in its potential surface (PES), which has two equivalent potential minima of skew-skew or skew-skew' rotational isomers. The present study discussed internal-rotation dynamics of 14pd to clarify its molecular chirality, by observing rotational transitions in these potential minima, combined with *ab initio* calculated PES. Eight potential minima: 4 CS (cis-skew), two SS (skew-skew), and two SS' (skew-skew'), are divided in an A_1 symmetry group consisting of three members, a B_1 group with two members, an A_2 one involving only one member, and finally a B_2 group with two members, and among them the two groups of B_1 and B_2 symmetry are responsible for the chirality of the 14pd molecule, and it is interesting to note that the “enantiomers” may be represented by two mutually independent sets of symbols: RR, RL, LR, and LL.

【序】 われわれは、以前 1,4-pentadiene (14pd) には 3 種の回転異性体 : SS skew-skew (2), SS' skew-skew' (2), CS cis-skew (4) が存在することを報告した [1]。括弧内の値は等価な異性体の数であり、これらを取り巻く *ab initio* ポテンシャル図 (PES) は [1] の Fig.2 に示されている。本研究は、異性体間の遷移 (相互作用) を考慮し、ポテンシャル極小点を、対称性を援用して整理、検討し、14pd のキラル動的挙動を解明することを目標とした。この解析には、上記 [1] Fig.2 の 2 個の内部回転角を $\pm 120^\circ$ 拡張し、隣接する Fig.2 と等価な部分を、中心部分と同時に考慮する必要があった。

【方法 (実験・理論)】

まず回転スペクトルの観測を、高い回転状態に拡張することを試みた。もっとも安定な異性体 SS は双極子モーメントが小さく、高い状態についての情報を得ることが難しかったので、測定は CS についてのみ行った。この異性体では、基底状態 (GS) に加えて内部回転励起状態 : a1, a2, b1 における回転スペクトルがすでに観測されている [1] ので、これら状態の high- J スペクトルの検出を試みた。ところが GS では $J \sim 40$ 、励起状態では $J \sim 30$ を超えると“剛体回転体モデル”では予測が著しく困難になることが分かった。また a3, a1b1 などのより高い励起状態のスペクトルは帰属困難であった。そこで、PES 全体を、対称性を考慮して、解析することとした。エネルギー行列 \mathbf{H} は以下 (次ページ) の通りである。SS は最安定系であるので、その対角エネルギー Δ_0 はゼロにとることができる。d, f, g, r は異性体間の遷移確率に関する項 (相互作用) を示す。Ab initio calculation で、もっとも低い異性体最低点から測った中間のポテンシャル山は f : 935, g : 525, r : 844 で、d は 1300 程度である (in cm^{-1})。 (遷移確率は、云うまでもなく、ポテンシャル山が高いほど小さい。)

$$\mathbf{H} = \begin{array}{cccccccc}
 & \text{CS1} & \text{CS2} & \text{CS3} & \text{CS4} & \text{SS1} & \text{SS2} & \text{SS'1} & \text{SS'2} \\
 \left| \begin{array}{c} \Delta_a \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right. & & & d & & f & & & g \\
 & & \Delta_a & & d & f & & g & \\
 & & & \Delta_a & & & f & g & \\
 & & & & \Delta_a & & f & & g \\
 & & & & & \Delta_0 & & r & r \\
 & & & & & & \Delta_0 & r & r \\
 & & & & & & & \Delta_b & \\
 & & & & & & & & \Delta_b \\
 \left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right| & & & & & & & &
 \end{array}$$

14pd の系は点群 C_{2v} に属する。実際 CS, SS, SS' ごとにユニタリー変換を施すと、それぞれ

CS: I-1 (A_1), I-2 (B_1), I-3 (A_2), I-4 (B_2)

SS: II-5 (A_1), II-6 (B_1)

SS': III-7 (A_1), III-8 (B_2)

のように、既約され、エネルギー行列は

$$\begin{array}{cccc}
 A_1 & & \text{I-1} & \text{II-5} & \text{III-7} \\
 & \left| \begin{array}{c} \Delta_a + d \\ \\ \\ \end{array} \right. & & \begin{array}{c} \sqrt{2}f \\ \Delta_0 \end{array} & \begin{array}{c} \sqrt{2}g \\ 2r \\ \Delta_b \end{array} \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right. \\
 B_1 & \left| \begin{array}{c} \Delta_a - d \\ \\ \\ \end{array} \right. & \text{I-2} & \text{II-6} & \\
 & & & \begin{array}{c} \sqrt{2}f \\ \Delta_0 \end{array} & \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right. \\
 A_2 & \left| \begin{array}{c} \Delta_a + d \\ \\ \\ \end{array} \right. & \text{I-3} & & \\
 & & & & \\
 B_2 & \left| \begin{array}{c} \Delta_a - d \\ \\ \\ \end{array} \right. & \text{I-4} & \text{III-8} & \\
 & & & \begin{array}{c} -\sqrt{2}g \\ \Delta_b \end{array} & \left| \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right.
 \end{array}$$

となる。

【結果・考察】

上記 4 個の対称種のうち分子キラリティに重要なのは B_1 , B_2 である[2]。したがって、各エナンチオマーは 2 組の記号、計 4 種：RR, RL, LR, LL で表される。これらは従来みられなかった新しい事象で、そのキラル基本特性の解明や応用開拓などは、今後の興味ある課題である。また類似あるいはより高い次元の分子系のキラリティへの研究展開、一般化への体系構築は今後の大きな課題である。

【参考文献】

[1] E. Hirota *et al.* *J. Phys. Chem. A* **117**, 9753 (2013).

[2] E. Hirota, *Proc. Jpn. Acad. Ser.B*, **93**, 841 (2017).

回転スペクトルによる1-ブタンチオールとイソブタンチオールのSH基振じれ振動の解明

¹神奈川工大, ²総研大
○川嶋良章¹, 廣田榮治²

Studies of the SH Torsional Vibration in 1-Butanethiol and Isobutanethiol by the Rotational Spectra

○Yoshiyuki Kawashima¹, Eizi Hirota²

¹Kanagawa Institute of Technology, Japan

²The Graduate University for Advanced Studies, Japan

【Abstract】 Rotational spectra of 1-butanethiol and isobutanethiol have been observed using a Fourier transform microwave spectrometer. The SH torsional state was found split in the most stable conformer *TTg* of the 1-butanethiol and its deuterated species *SD* and *Tg* of the isobutanethiol. The present study aimed at measuring the splittings precisely and at analyzing the observed spectra of the symmetric and antisymmetric states simultaneously to determine the energy difference and the Coriolis interaction parameters between the two states. In addition, the internal rotational barrier V_3 of the methyl top and the nuclear quadrupole coupling constant of the deuterated species were also determined.

【序】 2008年、われわれはフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計を用いて1-ブタンチオール(1-BuSH)とイソブタンチオール(iso-BuSH)の回転スペクトルを観測、報告した[1]。本研究は、検出された回転異性体の中から重原子グループが面対称をもち、チオールのH原子のみが面外にある種: iso-BuSHでは*Tg*, 1-BuSHでは*TTg*を取り上げ、SH基内部回転トンネル効果によって生成した対称状態*s*と逆対称状態*a*のエネルギー分裂、コリオリ相互作用等を決定して、SH基内部回転の詳細解明を目指した。iso-BuSH, *Tg*では、*a*型と*c*型遷移を検出、これに加えて13MHz分裂した*b*型遷移を観測した。1-BuSH *TTg*では[2]、*a*型遷移が二重線として観測され、*K*型二重項の一部がSH基内部回転トンネル効果によって摂動を受けていた(一例は $J=8$ で、観測スペクトルは計算値から約±9MHzずれていた)。エネルギー準位、観測スペクトルの一部をFig.1に示す。1-BuSHの重水素化物(1-BuSD種) *TTg*型では、*c*型*Q*枝遷移がトンネル効果により113MHz分裂して測定された。今回、1-BuSHの*c*型*R*枝遷移を新たに測定・帰属し、すべての観測スペクトルを同時解析して、*s*, *a*状態のエネルギー差およびコリオリ相互作用定数を決定した。またメチル基の内部回転障壁 V_3 と1-BuSD種では核四極子結合定数を決定した。

【実験】 市販の1-BuSHをアルゴンで0.5%に混合希釈し、背圧2.0 atmで分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入し測定を行った。精密測定には積算

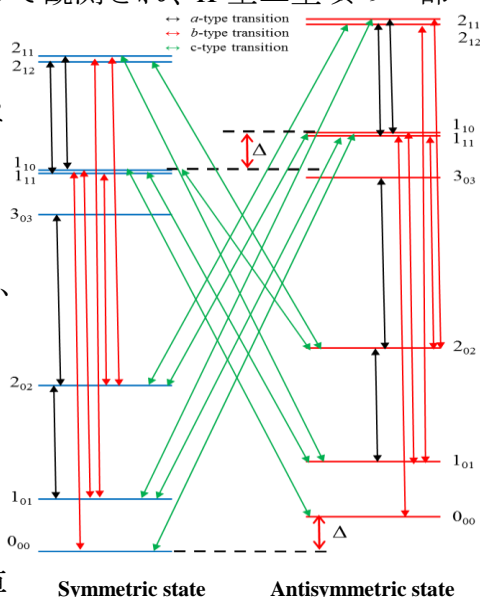


Fig. 1 Energy Levels of 1-BuSH

回数を 50 ~ 1000 回とした。

【結果と考察】1-BuSH では、 $a \leftarrow s$ および $s \leftarrow a$ 、 c 型遷移 $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ を新たに 19146.69MHz、15758.24MHz に観測、 $J = 2 \leftarrow 1$ と $3 \leftarrow 2$ 遷移もそれぞれ 2 本ずつ測定帰属した。解析は、 $a \leftarrow s$ および $s \leftarrow a$ の c 型 Q 枝遷移を含めて、同時解析を行った。パラメータは 2 個の状態の回転ハミルトニアン定数、 s と a 状態間の相互作用項： Q_a 、 Q_b 、 D_{ab} とエネルギー差 Δ である。

$$\left[\begin{array}{cc} A_s J_a^2 + B_s J_b^2 + C_s J_c^2 + \text{centrifugal terms} & -iQ_a J_a - iQ_b J_b + \frac{1}{2} D_{ab} (J_a J_b + J_b J_a) \\ cc & \Delta + A_s J_a^2 + B_s J_b^2 + C_s J_c^2 + \text{centrifugal terms} \end{array} \right]$$

測定周波数に和の法則を適用し、帰属を確認した。解析結果を表 1 に示す。メチル基の内部回転障壁 V_3 の決定には、偶然縮重により大きな摂動を受けている a 型 R 枝遷移を最小 2 乗法から除外した。

1-BuSD では、トンネル効果による分裂と重水素原子による超微細構造およびメチル基による内部回転分裂のためスペクトルが複雑である。最初にメチル基の内部回転障壁 V_3 をノーマル種の値に固定し、 $K_a = 2$ および 3 での分裂を予測した。重水素原子超微細構造分裂は量子化学計算の結果を用い、特に低い回転量子数遷移での分裂を推定した。最終的に、内部回転分裂 A 状態の超微細構造成分のうち強度の最大のものを用いて、 s と a 状態を同時に解析した。結果を表 1 に示す。 a 状態の分子定数は s 状態の値に固定した。 a 軸周りのコリオリ定数 Q_a は、1-BuSD の値が 1-BuSH のものに比し小さいが、回転遷移へ大きく寄与し、最小 2 乗法では重要な分子定数であることが分かった。

Iso-BuSH の a 型 R 枝遷移は s と a 状態で分裂しないが、 c 型遷移は数 10kHz 分裂して観測されている。 b 型遷移の分裂は 13MHz あり、これから s 、 a 状態のエネルギー差を正確に求めることができた。メチル基内部回転分裂は観測されなかった。最小 2 乗法の標準偏差 σ は大きく、その原因は振動回転準位 $4_{31}(s)$ と $4_{32}(a)$ が数 MHz に近接しているためと思われる、これらの準位間の相互作用を検討している。得られたエネルギー差 Δ は量子化学計算による推定値とよく一致した。

Table 1. molecular parameters of the 1-BuSH

	1-BuSH (TTg)	1-BuSD (TTg)	Iso-BuSH (Tg)
A_s /MHz	16138.8631 (39)	15201.3639 (21)	5690.2485 (39)
B_s /MHz	1314.20848 (41)	1295.81492 (31)	2456.5071 (20)
C_s /MHz	1261.32696 (34)	1245.27719 (32)	2175.7269 (20)
$\Delta_J(s)$ / kHz	0.0999 (27)	0.1116 (12)	0.637 (52)
$\Delta_{JK}(s)$ / kHz	-2.657 (28)	-2.595 (12)	4.11 (11)
$\Delta_K(s)$ / kHz	---	---	-2.50 (36)
A_a /MHz	16137.6837 (40)		
B_a /MHz	1314.20214 (60)		
C_a /MHz	1261.32026 (50)		
$\Delta_J(a)$ / kHz	0.1088 (27)		
$\Delta_{JK}(a)$ / kHz	-3.191 (29)		
$\delta_J(a)$ / kHz	0.0249 (26)		
Δ / MHz	1694.2525 (49)	56.3174 (16)	6.4075 (63)
Q_a / MHz	15.3476 (68)	0.2848 (63)	0.1066 (49)
Q_b / MHz	---	1.73 (19)	---
D_{ab} / MHz	2.721 (82)	1.10 (12)	---
N / -	159	97	150
σ / kHz	14.1	4.8	45.7

【参考文献】 [1]田中雄吾ほか、第 8 回分子分光研究会(神戸) 2008 [2]田中雄吾ほか、第 2 回分子科学討論会(福岡) 2008 1D18.

2 原子分子ダイマーの分子間振動運動を考慮した解析法の開発と H₂-HClへの応用

群馬大院・理工
浅香恵介, ○住吉吉英

Development of an analysis considering effects of intermolecular vibrations and its application to the H₂-HCl dimer

Keisuke Asaka, ○Yoshihiro Sumiyoshi
Graduate School of Science and Technology, Gunma University, Japan

【Abstract】 We have developed a new method of a least-squares analysis for molecular clusters consisting of two diatomic molecules aiming for determining precise intermolecular potential energy surface (IPES) from spectroscopic data. The IPES, $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, is described with the Jacobi coordinate, where R denotes the distance from the center of mass of a diatomic molecule to that of another, and the angle between vector \mathbf{R} and the axis of a diatomic molecule is defined as θ_1 and that for another diatomic molecule as θ_2 , and ϕ is the dihedral angle between the two planes defined by \mathbf{R} with a diatomic molecule and with another diatomic molecule. The method has been applied to the H₂-HCl dimer. The four-dimensional IPES of the dimer has been determined from IR spectroscopic data in combination with a high-level *ab initio* calculation at the CCSD(T)-F12a level of theory with the aug-cc-pVQZ basis. The bound states for para and ortho states of H₂-HCl were calculated.

【序】 水素分子の分子間力は様々な分野で興味をもたれており、その詳細を明らかにする目的で、水素分子から成る分子クラスターの分光研究が活発に行われてきた。例えば電波天文学において星間分子の柱密度は重要な物理量であるが、その正確な見積もりには、水素分子と星間分子との間の分子間相互作用の情報が不可欠である[1]。高分解能分光研究では、主に水素分子と2原子あるいは直線分子から成る比較的単純な系が対象とされてきた。これらの分光データは分子間相互作用ポテンシャル曲面に関する豊富な情報を含んでいるにも関わらず、それらの実験データを直接利用してポテンシャル曲面を決定するという解析はほとんど行われていない。今回、水素分子と2原子分子あるいは直線分子から成る2量体クラスターのポテンシャル曲面を分光データから決定する解析方法を開発し、それをH₂-HClの系に適用した。

【解析手法】 ここでは、実際に解析を行ったH₂-HClの系を例に概説する。全ハミルトニアンには、クラスター全体の回転に対応した全角運動量 \mathbf{J} 、H₂およびHClの角運動量 \mathbf{j}_1 、 \mathbf{j}_2 、およびH₂とHClの重心間の距離 R のパラメータを用いて、

$$H_{\text{complex}} = b_{\text{H}_2} \mathbf{j}_1^2 + b_{\text{HCl}} \mathbf{j}_2^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \left[-R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j}_{12})^2}{R^2} \right] + V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) \quad (1)$$

として表されるものを用いた。ここで、 b_{H_2} 、 b_{HCl} はそれぞれH₂およびHClの回転定数、 μ はクラスターの換算質量、 $\mathbf{j}_{12} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ である。また、核スピン \mathbf{I} の影響についても、 $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ として核四重極子相互作用などの超微細分裂を考慮できるようにした。尚、H₂とHClの振動運動については、分子間相互作用への影響が小さいと仮定して無視した。(1)式の分子間相互作用ポテンシャル $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ はヤコビ座標で表し、近

距離における反発項 $V^{\text{sh}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$,

$$V^{\text{sh}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \left\{ \sum_{i=0}^3 \sum_{l_1, l_2, n}^{\max, \max} g_i^{l_1 l_2} R^i A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) \right\} \exp \left[b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right] \quad (2)$$

と長距離での引力項 $V^{\text{as}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$,

$$V^{\text{as}}(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{l_1, l_2, n}^{\max, \max} f^n \left(\left| b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right| \right) \frac{C_n^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi)}{R^n}. \quad (3)$$

の和で表した[2]. ここで, θ_1 と θ_2 は, H_2 および HCl の重心を結ぶ錯体軸 \mathbf{R} とそれぞれの2原子分子の結合軸 \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 が成す角, ϕ は \mathbf{R} と \mathbf{r}_1 を含む平面と, \mathbf{R} と \mathbf{r}_2 を含む平面との2面角である. また, 引力項の $f^n \left(\left| b^{l_1 l_2} A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) R \right| \right)$ は, R が小さい領域で漸近的にゼロに収斂する関数である[3]. (2)及び(3)式中の $b^{l_1 l_2}$, $g_i^{l_1 l_2}$, $C_n^{l_1 l_2}$ はポテンシャルパラメータである. 角度依存項 $A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi)$ には, $1/r_{12}$ の多極子展開の角度部分,

$$A_{l_1 l_2 l}(\theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{m=-l_c}^{l_c} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) Y_{l m}(\theta_1, \phi) Y_{l_2 - m}(\theta_2, \phi) \quad (4)$$

を用いた. ここで, l_c は, l_1 と l_2 の小さい方を意味する. また, 展開は $l_1^{\max}=2$, $l_2^{\max}=6$ までの項を考慮した. エネルギー固有値の計算に際しては, 回転部分は球面調和関数を用いて(1)式のハミルトニアンを展開し, 分子間伸縮振動運動については, Distributed Gaussian を基底関数とする DVR(Discrete Variable Representation)法を用いた[4].

【 $\text{H}_2\text{-HCl}$ への応用】 $\text{H}_2\text{-HCl}$ については, Anderson らの赤外吸収分光のデータが報告されている[5]. また, ミリ波分光による純回転スペクトルが石黒らによって観測されているが[6], 遷移周波数が未報告のため今回の解析には含めなかった. 本解析法では, モノマーの振動運動を無視しているため, 赤外分光のデータを直接再現する事は出来ない. そこで文献5の分子定数を用いて, HCl モノマーの振動基底状態における para の $J=4$ までの純回転遷移と, ortho の $J=4$ までの純回転遷移および $P=1 \leftarrow 0$ (P は J の錯体軸射影成分) の分子間振動回転遷移の合計 11 本の遷移周波数を計算し, それらを同時に再現するように最小二乗解析によって反発項 b^{000} と引力項 $C_6^{l_1 l_2}$, $C_8^{l_1 l_2}$ などの5つのパラメータを最適化した. 最小二乗解析では, CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVQZ レベルの *ab initio* 計算で得られた分子間相互作用エネルギーを(2)及び(3)式のモデル関数で表したものを $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ の初期値として用いた. $j_1 \leq 3$, $j_2 \leq 11$, $v \leq 35$ (2~10 Å に等間隔に配置)の規模の基底関数を用いて, (1)式に示したハミルトニアンの行列要素を計算した. ortho と para の両方を含むハミルトニアン行列を構築し, それを対角化してエネルギー固有値を得た. 固有値の計算には九州大学の計算機システム ITO を用いた. 今回の最小二乗解析で得られた残差は 33MHz で, 実験精度の 10MHz より3倍程度大きい. これは ortho 状態の P -doubling の J 依存性の系統的な残差が原因である. 但し, 今回決定したポテンシャルは, 実測の P -doubling を既に 99.6% 以上の精度で再現する事ができている. 更に遷移データを増やし, 角度依存項に関するパラメータを最適化する事によって, 実測データの再現性は改善可能である. 今後は, より高い J を含む IR のデータと共に, 超微細分裂が観測されているミリ波の分光データを含めた同時解析を行い, より高精度なポテンシャル曲面の決定を行う.

【参考文献】 [1] M. Lanza, *et al.*, MNRAS **443**, 3351 (2014). [2] R. Bukowski, *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 3785 (1999). [3] K. T. Tang, *et al.*, J. Chem. Phys. **80**, 3726 (1984). [4] H. Karabulut, *et al.*, Int. J. Quant. Chem. **104**, 16 (2005). [5] D. T. Anderson, *et al.*, Chem. Phys. **239**, 253 (1998). [6] 石黒ら, 分子構造総合討論会講演要旨集, 1C12 (2001).

銀河系中心 SgrB2 (M) の外周部分子雲における CH₃CN の吸収線の検出

¹東京理科大学、²日本大学、³上智大学、⁴国立天文台
 ○荒木光典¹，高野秀路²，南賢明¹，
 小山貴裕¹，久世信彦³，亀谷和久⁴，築山光一¹

**Detection of Absorption Lines of CH₃CN
 in Envelope of the Galactic Center Molecular Cloud Sagittarius B2(M)**

○Mitsunori Araki¹, Shuro Takano², Yoshiaki Minami¹, Takahiro Oyama¹, Nobuhiko Kuze³,
 Kazuhisa Kamegai⁴, Koichi Tsukiyama¹

¹ Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science, Japan

² College of Engineering, Nihon University, Japan

³ Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

⁴ National Astronomical Observatory of Japan, Japan

【Abstract】 Organic molecules have been detected mainly in dense clouds so far. As low-density clouds are a previous phase of dense clouds in an evolutionary history of interstellar clouds, detection of organic molecules in low-density clouds can reveal a history of organic molecules. Molecules in low-density clouds have been searched by absorption, as emission from molecules are regulated by less collisional excitation. In the case of CH₃CN, rotational lines from $J = K$ levels can give strong absorption, because these levels are subthermally populated. We formulated rotational distribution of CH₃CN as “Hot Axis Effect” and searched for absorption lines of the $J_K = 4_3-3_3$ transition of CH₃CN at 73.6 GHz toward the galactic center Sgr B2(M) by using Nobeyama 45 m telescope. As a result, this transition was detected in the low-density envelope of Sgr B2(M). The column density was derived to be $(1.34 \pm 0.15) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

【序】 これまで、星間空間の有機物の探査は晩期型星の星周雲、暗黒星雲、星形成領域など主として密度の高い分子雲で行われてきた。しかし、これらの天体は分子雲の局所構造であり、希薄な分子雲が物質質量においては1~2桁多いとされている[1]。さらに、分子雲進化においては、希薄な星間雲は暗黒星雲よりも古いと考えられているため、ここでの有機物の研究は有機物の進化の歴史を遡ることになる。ところが、そこに存在する分子は弱い衝突励起と放射冷却により励起温度が下がり、電波を放射できず、観測は困難である。そのために、これまで2~3原子の分子を中心に吸収を用いて研究が行われてきた。CH₃CNは軸周りの回転が放射冷却を起こさないために (Fig. 1)、原子数が比較的多いにも関わらず強い吸収が観測できる (該当する遷移を Fig. 2 に赤丸で示す)。我々はこれを Hot Axis Effect として、これまで定式化してきた[2]。今回、希薄な分子雲でこの分子を捉えるため、銀河系中心の星形成領域 Sgr B2(M)の周辺に存在する envelope と呼ばれる外周部分子雲に着目した。

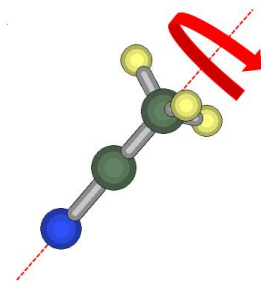


Fig. 1. Hot Axis Effect of Acetonitrile
 The $J = K$ rotational levels having the above rotation are preferentially populated.

【観測】野辺山宇宙電波観測所の 45 m 電波望遠鏡を用い、2018 年 1 月 11–12 日に CH_3CN の $J=4-3$ 回転遷移 (73.6 GHz) の観測を行った。両偏波同時受信の SIS 受信機 (T70) とデジタル型電波分光計 (SAM45) を用いた。この周波数帯でのビームサイズ (望遠鏡の空間分解能) は $20.4''$ である。

【結果・考察】 CH_3CN の吸収線と輝線が重なったスペクトルを得ることができた (Fig. 2 左上黒線)。輝線は Sgr B2(M) の密度の高いコアによるものである。吸収線はその手前の envelope によるものと推定された。吸収線だけを抽出するため、Sgr B2(M) コア内の水素分子の運動温度や CH_3CN の存在量と励起温度の情報を基に、輝線のスペクトルを予想した (Fig. 2 赤線)。観測されたスペクトルから輝線のスペクトルを差し引き、純粋な吸収線のスペクトルを得た (Fig. 2 下)。また、これまでの報告で、弱いながらも $J=5-4$ と $6-5$ の回転遷移で吸収線が観測されている [3]。我々はそれらのスペクトルにも同様の解析を施した (Fig. 2 中央と右)。得られた純粋な吸収線の中から、他の分子の輝線の妨害を受けていない吸収線 (Fig. 2 下赤矢印) を選び、その強度を解析した。その結果、 CH_3CN の存在する領域の放射温度は 2.9 ± 0.5 K、 CH_3CN の存在量は $(1.34 \pm 0.15) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であった。また、この領域の水素分子の密度は 10^3 cm^{-3} 以下で運動温度は 95 ± 32 K であった。

今回の観測の水素分子の密度と運動温度から、 CH_3CN の吸収線が Sgr B2(M) の envelope からもたらされていることが明らかになった。また、化学組成が Sgr B2(M) のコアと envelope では類似すること、envelope と他の領域にある希薄な分子雲では異なることも明らかになった。希薄な分子雲の起源に二種類あるとするこれまでの意見 [4] と矛盾しない結果がえられた。

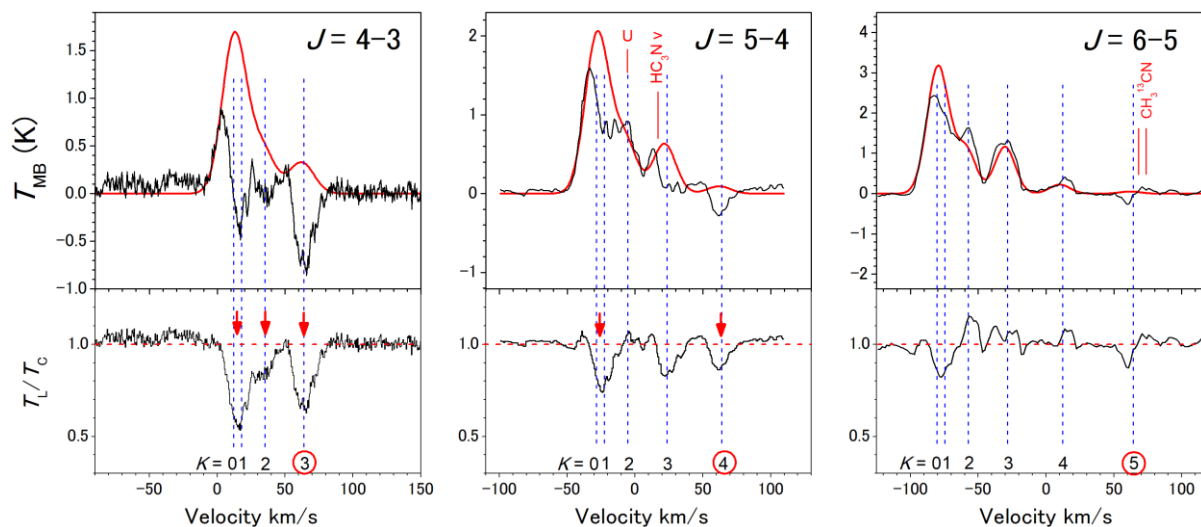


Fig. 2. Absorption lines of CH_3CN toward Sgr B2(M).

Horizontal axis in velocity shows a doppler shift based on the $J+1_{K=J} - J_{K=J}$ rotational transition, e.g., in the case of $J=4-3$, the $J_K = 4_3-3_3$ rotational transition at 73.577452 GHz is the reference mark. Upper traces: T_{MB} corresponds to a spectral line intensity. Vertical red lines show emission lines of other molecules, which disturb absorption feature of CH_3CN . Lower traces: T_L/T_C is an intensity ratio between absorption lines and background continuum emission. The $J=5-4$ and $6-5$ lines are from ref. [3].

【参考文献】

- [1] Tielens, 2010, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium* (Cambridge Univ. Press), p. 8. [2] Araki *et al. Astronomical Journal* **148**, 87 (2014). [3] Belloche *et al. Astronomy & Astrophysics* **559**, 47 (2013). [4] Price *et al. Mon. Not. Roy. Astron. Soc.*, 343, 1257 (2003).

波束イメージングに基づく窒素 2 量体の広帯域・高分解能分光

¹東工大理, ²北里大院理, ³北里大理

○水瀬 賢太¹, 村井 友海¹, 佐藤 光², 石橋 玄規¹, 石川 春樹³, 大島 康裕¹

Wave packet imaging-based broadband, high-resolution spectroscopy of nitrogen dimer

○Kenta Mizuse¹, Tomomi Murai¹, Hikaru Sato², Genki Ishibashi¹, Haruki Ishikawa³, Yasuhiro Ohshima¹

¹ Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

² Division of Molecular Sciences, Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

³ Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 Nitrogen dimer (N_2)₂ is a good model system to study N_2 - N_2 interaction, which plays important roles in atmospheric chemistry. It is, however, difficult to apply typical frequency-domain spectroscopy to (N_2)₂, mainly due to its weak dipole moment. Here, we report a new method to probe the structure and dynamics of nitrogen dimer by using a time-domain approach. In the present method, intermolecular vibrational/rotational wave packet is created upon broadband pulse irradiation via impulsive Raman process. The subsequent dynamics is tracked with time-resolved Coulomb explosion imaging. Rotational and intermolecular vibrational spectra can be obtained as Fourier transforms of the time trace of image parameters. By using a long (~5 ns) optical delay setup, ~200 MHz frequency resolution was achieved. The observed rotational spectra were analyzed on the basis of quasi-diatomic treatment, Coriolis couplings, and nuclear spin statistics. We have succeeded in identifying three nuclear spin isomers of N_2 - N_2 . Further details will be presented.

【序】 窒素分子間にはたらく相互作用は、分子間相互作用の基本モデルであるとともに、地球大気における窒素の赤外吸収の起源としての重要性をもつ。そのため、相互作用の分子論的理解が求められてきた。気相分子クラスターに対する分光実験を行うことで分子間相互作用の詳細な情報が得られるが、既存の分光法の多くは電気双極子遷移を用いているため、窒素分子系のように、永久双極子が極めて小さく、かつ適切な発色団ももたない系への適用は困難である。

近年、我々は窒素 2 量体(N_2)₂ のような、適当な遷移が限られる分子種に対しても適用可能な、超短パルス非共鳴光を用いた時間領域の分光法「波束イメージング分光法」を開発した[1,2]。具体的には、インパルス誘導ラマン散乱による振動・回転波束の生成と、クーロン爆発イメージングという瞬時的空間情報を引き出す手法を組み合わせた pump-probe 実験であり、波束の時間発展に対するフーリエ変換から、周波数領域分光に対応する情報を得るものである。これまでの研究で、(N_2)₂ の回転周期の観測に成功し、実効的回転定数を求めることに成功している[2]。しかし、スペクトル分解能としては 2 GHz ほどであり、異性体の共存や分子定数の高精度決定には至っていない。本研究では、波束イメージング分光法を最適化（特に高分解能化）し、(N_2)₂ の構造とダイナミクスの詳細に迫ることを目的とした。

【方法 (実験)】

図 1 に実験スキームを示す。超音速ジェット中に生成させた(N_2)₂ に対して pump 光(直線偏光, 820 nm, <1 ps, 0.1 mJ/pulse)を照射し、Raman 活性な振動・回転をコヒーレントに励起した。その後、遅延時間をおいて probe (円偏光, 407 nm, ~80 fs, 0.3 mJ/pulse)

を照射し、クーロン爆発過程によって N_2^+ を放出させた。 N_2^+ の放出角度分布をイオン画像観測することで、Pump 光誘起の波束ダイナミクスを追跡した。

時間領域（フーリエ変換）分光において、周波数分解能は pump-probe の最大遅延時間の逆数となる。本研究では pump 光を 20 cm の光学ステージ上で多重周回させ、1.6 m の光学遅延（最大遅延時間 5 ns）を実現した。これにより ~200 MHz ほどの周波数分解能が達成できる。

【結果・考察】

図 2a に Pump 光照射後の画像におけるイオン角度分布の時間変化を示す。ここでは pump 光の偏光方向に対して θ を定義し、整列パラメータ $\langle \cos^2 \theta \rangle$ としてプロットしている。

図 2a において、pump 光照射直後に極大（分子間を結ぶ軸が偏光軸方向に揃う）が現れ、その後、回転周期のおよそ半分である 120 ps ごとに極大が現れる規則的な回転ダイナミクスが観測された。図 2a の時間トレースをフーリエ変換し、図 2c のスペクトルを得た。先の研究で見積もった $(N_2)_2$ の回転定数 B がおよそ 2 GHz であることを踏まえると、スペクトル中には $4B$ (~8 GHz) 間隔の系列が 3 つ見つかった(図 2c 中赤、緑、青)。このことは、近い B の値をもつ異性体が少なくとも 3 種共存していることを示唆している。スペクトルの帰属のため、図 2b のように、2 量体内で窒素単量体が擬自由回転しているとして解析を行った。単量体の回転量子数を j_1, j_2 とすると、核スピン統計の制約から、極低温では $j_{1,2}=0$ (ortho N_2) または 1 (para N_2) のどちらかをとる。 $j_1=j_2=0$ の場合、 $(N_2)_2$ は擬 2 原子分子とみなせ、 $\Delta J=2$ のピークが $6B, 10B, 14B \dots$ の位置に出現する(図 1c 赤)。para N_2 ($j=1$) を含む場合、図 2b 中の K が大きいほど、

Coriolis 相互作用が大きくなるため、赤の系列からのシフトが大きくなると考えられる。同位体を用いた測定、および核スピン統計によるピーク強度の偶奇性を合わせて考慮し、図 2c 中のように、3 つの系列を、3 種の核スピン(内部回転)異性体のものと帰属することができた。講演では実験手法の詳細とスペクトルの定量的議論、さらに本手法で得られる分子間振動の情報[3]について報告する。

【参考文献】

- [1] K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015).
 [2] 水瀬, 大島, 第9回分子科学討論会, 2A12 (2016). [3] 石橋, 水瀬, 大島, 本討論会, 2P011 (2018).

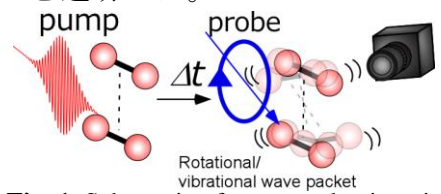


Fig. 1. Schematic of wave packet imaging experiment.

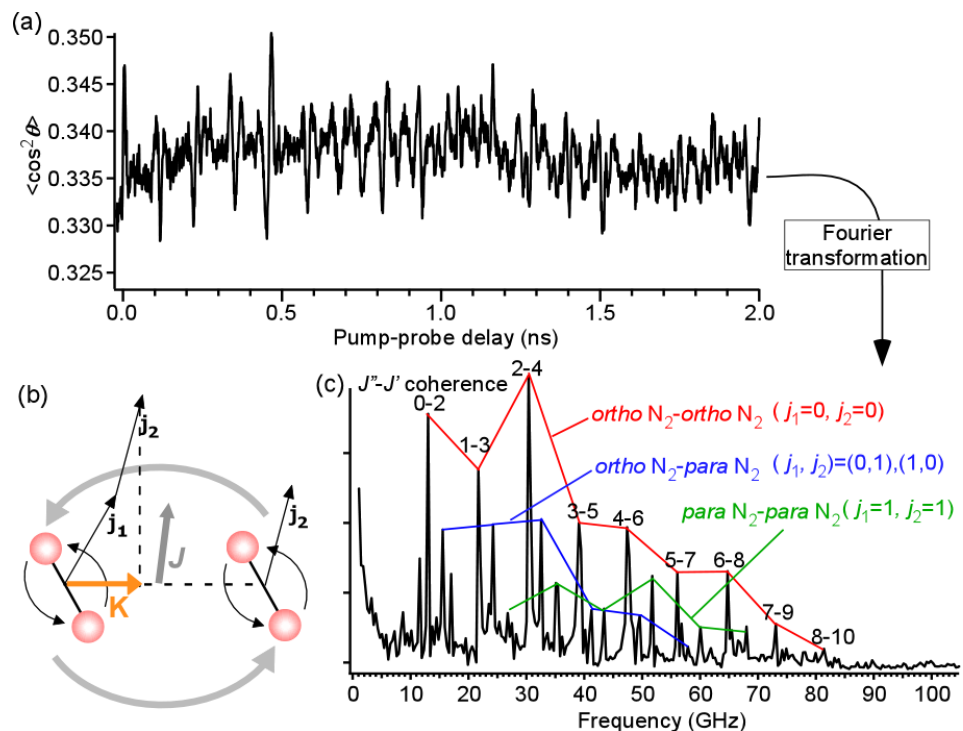


Fig. 2. (a) Time trace of the alignment parameter $\langle \cos^2 \theta \rangle$ obtained from real-time images. (b) Vector diagram of relevant rotational angular momenta. (c) Fourier transform spectrum of (a).