

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05391

研究課題名(和文) 赤外二重共鳴法によるCH₅⁺分子イオンの分光的解明研究課題名(英文) Spectroscopic study of CH₅⁺ molecular ion by infrared double resonance

研究代表者

唐 健 (TANG, JIAN)

岡山大学・グローバル人材育成院・教授

研究者番号：40379706

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CH₅⁺分子イオンは質量分析で実験室および土星のタイタン衛星で検出され、実験室での赤外スペクトルも観測された。CH₅⁺の星間空間での検出が期待されているが、その主要な障碍はCH₅⁺スペクトルの帰属は長い間に解決できないことである。本研究ではCH₅⁺の赤外-赤外二重共鳴分光によって、そのスペクトルの帰属を解明することを目指していた。我々は高感度な分光法を用いてCH₅⁺のスペクトルを観測できたが、連続波レーザーとパルスレーザーの二重共鳴法でCH₅⁺の二重共鳴信号を観測できなかった。分子イオンの中赤外領域での二重共鳴観測はまだ成功した例がなく、本研究は今後の実現に向けて重要な一歩だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：CH₅⁺ molecular ion has been detected by mass analysis in lab and on the satellite Titan of Saturn, and the infrared spectrum of CH₅⁺ has also been observed in laboratory. Although the detection of the interstellar CH₅⁺ is expected, it has been hindered by the failure of the spectral assignment for long time. In the present study, we aimed to reveal the spectral assignment for CH₅⁺ by the infrared double resonance. Although we can observe the infrared spectrum of CH₅⁺ by the highly sensitive cavity ring-down spectroscopy, we failed to observe the CH₅⁺ signal of infrared double resonance with a cw laser and a pulsed laser. Since there is no previous example for the observation of mid-infrared double resonance of molecular ions, the present work should be an importance step towards the future realization.

研究分野：分子分光学

キーワード：プロトン化メタン 赤外分光 二重共鳴

1. 研究開始当初の背景

プロトン化メタン CH_5^+ は質量分析でよく知られている非古典的カルボンカチオンで、土星のタイタン衛星の上層大気で主な分子イオン種として検出されている。分光学において、ほぼ 20 年前に CH_5^+ の赤外振動回転スペクトルは観測された。しかし、 CH_5^+ の振動回転スペクトルは複雑な水素のスクランブル運動が存在するため、多くの実験的および理論的な努力が行なわれたにもかかわらず、長い間帰属できないままの状態になっている。このことは星間空間での検出等に対して主要な障碍になっている。

2. 研究の目的

本研究では CH_5^+ の赤外-赤外二重共鳴分光 (DR) を提案し、combination difference 法によって基底振動状態および励起振動状態のスクランブル運動を含む回転準位の構造を探り、帰属を行い、その謎の振動回転スペクトルを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではパルス赤外レーザー (ポンプ光) と連続波 (cw) 赤外レーザー (プローブ光) を用いて、 CH_5^+ の赤外-赤外 DR 分光を行うことを提案する。プローブ光は線幅の狭い (数 MHz) cw 赤外レーザーを使うことによって、 CH_5^+ の混雑したスクランブル運動を含む振動回転スペクトルに共通な準位に関する遷移を見出し、高感度な変調法で吸収信号の変化をモニターすることもできる。DR 分光法によって CH_5^+ の無規則なスペクトルの帰属を目指す。

4. 研究成果

本研究では最初に連続波赤外 OPO レーザーを用いたキャビティリングダウン法で CH_5^+ のスペクトルの中に強い遷移を観測できた。そして、連続波レーザーの吸収プローブによるパルスレーザーとの二重共鳴法を試したが、 CH_5^+ の二重共鳴信号を観測できなかった。それは CH_5^+ の生成量が不足か検出の感度が不十分かと考えられる。その後、連続波赤外 OPO レーザーが発振の不調で、狭い赤外領域しかを回復できなかったため、 CH_5^+ の二重共鳴の観測は成功しなかった。分子イオンの中赤外領域での二重共鳴観測はまだ成功した例がなく、本研究は今後の実現に向けて重要な一歩だと考えられる。

最近、ドイツのケロン大学の Schlemmer グループは低温 (4K) の CH_5^+ に対して高精度な赤外スペクトルを観測でき、それらの combination differences により共通な準位を持つスペクトル線を見出した。その成果は二重共鳴分光法で求めている結果と同等であり、二重共鳴法はその結論の最終的な判断になる。 CH_5^+ スペクトルの帰属問題の解決はその低温においての高精度な分光法と二重共鳴分光法のコラボレーションが必須にな

ると考えられる。

これらに関連した成果として、不安定分子 C_2 、 NO_3 、および分子イオン H_2F^+ の実験室分光も研究を行って、学会発表および雑誌論文の掲載ができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- Y. Okabayashi, Y. Miyamoto, J. Tang, K. Kawaguchi, "Observation and analysis of optical free induction decay in the $\text{CH}_3\text{F } \nu_4$ band", *Chem. Phys. Lett.* 査読有 692, 106-110 (2018).
doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.009
- K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, "Infrared spectroscopy of the NO_3 radical from 2000 to 3000 cm^{-1} ", *J. Mol. Spectrosc.* 査読有 344, 6-16 (2018).
doi.org/10.1016/j.jms.2017.09.012
- K. Kawaguchi, T. Narahara, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, "Infrared spectroscopy of $2\nu_4$ and $\nu_3 + 2\nu_4$ bands of the NO_3 radical", *J. Mol. Spectrosc.* 査読有 334, 10-21 (2017).
doi.org/10.1016/j.jms.2017.02.008
- K. Kawaguchi, S. Muller, J. H. Black, T. Amano, F. Matsushima, R. Fujimori, Y. Okabayashi, H. Nagahiro, Y. Miyamoto and J. Tang, "Detection of HF Toward PKS 1830-211, Search for Interstellar H_2F^+ , and Laboratory Study of H_2F^+ and H_2Cl^+ Dissociative Recombination", *Astrophys. J.* 査読有 822, 115-123 (2016).
doi.org/10.3847/0004-637X/822/2/115
- W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, and J. Tang, "Study of infrared emission spectroscopy for the $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ and $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ systems of C_2 ", *J. Chem. Phys.* 査読有 144, 064301 (2016). doi.org/10.1063/1.4940907
- K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, and T. Ishiwata, "On the vibrational assignment in

the ground electronic state of NO₃”, *J. Mol. Spectrosc.* 査読有 314, 73-78 (2015).

doi.org/10.1016/j.jms.2015.06.008

7. W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, and J. Tang, “Simultaneous analysis of the Ballik-Ramsay and Phillips systems of C₂ and observation of forbidden transitions between singlet and triplet states”, *J. Chem. Phys.* 査読有 142, 064317 (2015).
dx.doi.org/10.1063/1.4907530

〔学会発表〕(計 16 件)

1. 香川洋輝, 赤塚貴宏, 川口建太郎, 唐健, “パルス放電において NH₂ ラジカルの可視光スペクトル” 第 18 回分子分光研究会(つくば市文科省研究交流センター, 2018) .
2. 長谷川大輔, 唐健, “近赤外 cw レーザーによる気相分子のラマン振動分光” 第 18 回分子分光研究会(つくば市文科省研究交流センター, 2018) .
3. 川口建太郎, 藤森隆彰, 唐健, 石渡孝, “NO₃ ラジカル v₁+v₃ と 2v₃ バンドの解析 低い v₃ 振動数の再確認” 第 17 回分子分光研究会(京都大学, 2017) .
4. W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, J. Tang, “Study of infrared emission spectroscopy for the B¹Δ_g-A¹Π_u and B¹Σ_g⁺-A¹Π_u system of C₂” 日本化学会第 96 春季年会(同志社大学, 2016) .
5. 唐健, 川口建太郎, “NO₃ ラジカルの振動波数と強度のパッケージによる計算” 第 16 回分子分光研究会(東京工業大学, 2016) .
6. J. Tang, W. Chen, K. Kawaguchi, and P. F. Bernath, “Study of infrared emission spectroscopy for the B¹Δ_g-A¹Π_u and B¹Σ_g⁺-A¹Π_u system of C₂” 71st International Symposium on Molecular Spectroscopy (University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 2016).
7. 赤塚貴宏, 川口建太郎, 唐健, “キャビティリングダウン分光法による NH₂ 可視スペクトルの研究” 第 10 回分子科学討論会(神戸, 2016) .
8. 川口建太郎, 榎原達朗, 藤森隆彰, 唐健, 石渡孝, “NO₃ ラジカル v₃=1, v₄=2 状態(1927cm⁻¹) の振動解析” 第 10 回分子科学討論会(神戸, 2016) .
9. 西口和宏, Deo Mukul, 唐健, 川口建太郎, “時間分解赤外分光を用いた KrD の観測と解析” 第 10 回分子科学討論会(神戸, 2016) .
10. 唐健, 陳望, 川口建太郎, “C₂ の多電子状態の同時振動解析” 第 15 回分子分光研究会(九州大学, 2015)
11. J. Tang, W. Chen, K. Kawaguchi, “Deperturbation analysis for the a³Π and c³Σ of C₂” 70th International Symposium on Molecular

Spectroscopy (University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 2015).

12. W. Chen, K. Kawaguchi, P. F. Bernath, and J. Tang, “Simultaneous analysis of the Ballik-Ramsay and Phillips systems of C₂ and observation of forbidden transitions between singlet and triplet states” Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy (先端分子分光シンポジウム, 東京大学駒場, 2015) .
13. Jian Tang, “Simultaneous analysis of the Ballik-Ramsay and Phillips systems and observation of forbidden transitions between singlet and triplet states of C₂” 14th National Conference on Chemical dynamics (Xi’an, China, 2015).
14. 川口建太郎, 唐健, 藤森隆彰, 石渡孝, “NO₃ ラジカルの 2v₄, 3v₄-v₄, v₂+v₄-v₄ バンドの赤外分光” 第 9 回分子科学討論会(東京, 2015) .
15. 藤山朋己, 瀧原健一郎, 川口建太郎, 唐健, “cw-OPO レーザーによる CH₃Br 分子の Lamb dip 分光と圧力幅測定” 第 9 回分子科学討論会(東京, 2015) .
16. 陳望, 川口建太郎, 唐健, “C₂ 発光スペクトルの B¹Σ_g⁺-A¹Π_u バンドシステムの帰属” 第 9 回分子科学討論会(東京, 2015) .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://chem.okayama-u.ac.jp/staff/detail/jian-tang.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

唐 健 (TANG, Jian)
岡山大学・グローバル人材育成院・教授
研究者番号: 4 0 3 7 9 7 0 6

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()