

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：25403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550023

研究課題名(和文) レーザー多重共鳴法による励起状態ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study of excited state dynamics by laser multiple resonance technique

研究代表者

石渡 孝 (ISHIWATA, Takashi)

広島市立大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：40134811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子が可視・紫外光を吸収すると電子励起状態が生成する。電子励起状態は、励起状態ごとに特有な化学変化を示し、化学的に安定な基底状態とは全く異なる挙動を示すことが多い。このような多種多様な励起分子の化学変化は、近傍に存在する他の電子状態の構造や性質が異なるために生じることが多い。本研究では、ヨウ素分子、硝酸ラジカルなどの電子励起状態の特徴的な性質を示すとともに、その挙動が近傍にある他の電子状態により引き起こされる励起状態ダイナミクスのメカニズムを解明した。

研究成果の概要(英文)：The molecules are pumped to the electronically excited states by the excitation of their visible and ultraviolet absorption spectra. The chemical properties of these excited states are characteristic for every excited state, and are completely different from the stable ground state. They come from the effects by the surrounding states with the different electronic structures. This study aims to show the characteristic properties of the electronically excited states found in the molecules, such as iodine, nitrate radical and so on, and to elucidate the origins of these properties by taking into account the electronic states lying closely.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：光-光二重共鳴 ヨウ素分子 自然放射増幅 硝酸ラジカル 振電相互作用 異性化反応

### 1. 研究開始当初の背景

分子の励起状態ダイナミクスの研究には、一光子遷移を利用した励起法がよく用いられる。しかし、吸収スペクトルに現れる「明るい状態」の陰には、常に遷移則等の制約で陰に隠れた「暗い状態」が存在している。これら光学禁制状態が「明るい状態」で見られる緩和、構造変化、前期解離等の励起状態ダイナミクスを支配していると考えられている。この視点から、励起状態ダイナミクスを明らかにするためには、分光学的アプローチにより得られる光学禁制状態の電子構造やポテンシャル曲線などの情報が不可欠である。しかし、多くの場合、光学禁制状態は従来の分光法では観測できず、励起状態ダイナミクスの研究には解決できない多くの問題が存在する。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、レーザー多重共鳴法を光学禁制状態が直接検出できる分光法として発展させ、電子励起状態の分光学的な静的側面と緩和や異性化反応に代表させる動的側面を包括的に解明して、その励起状態ダイナミクスを「State to State Chemistry」の立場から明らかにすることにあつた。

(2) ハロゲン分子は、真空紫外や紫外領域でのレーザー発振が観測されている数少ない分子である。本研究では、この一連の化合物からヨウ素分子を抽出して、レーザー発振を可能とする効率の良い緩和過程として自然放射増幅過程に着目し、イオン対状態間の緩和ダイナミクスを解明することを目的とした。

(3) また、硝酸ラジカル ( $\text{NO}_3$ ) の基底状態や電子励起状態に見られる状態間相互作用ネットワークや  $\text{MgNC}$  ラジカルの基底状態の異性化反応を分光学的な側面から解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) ヨウ素分子の励起状態ダイナミクス可視域に吸収をもつ  $\text{B}^3$  ( $0_u^+$ ) 状態を中間状態とした光 - 光二重共鳴遷移により、光学禁制な  $f^{\prime}0_g^+(^1D)$  イオン対状態へ励起して ( $f^{\prime}0_g^+(^1D) - \text{B}^3$  ( $0_u^+$ ) -  $\text{X}^1$  ( $g^+$ )) 紫外領域の発光スペクトルを観測するとともに、赤外領域の自然放射増幅光を観測してイオン対状態の励起状態ダイナミクスを研究した。

#### (2) $\text{NO}_3$ ラジカルの電子構造

超音速ジェット中に生成した  $\text{NO}_3$  ラジカルの可視吸収スペクトル ( $\text{B}^2\text{E}' - \text{X}^2\text{A}_2'$ ) を、レーザー誘起ケイ光法により超高分解能で観測した。励起状態 ( $\text{B}^2\text{E}'$ ) からのケイ光分散スペクトルとフーリエ変換赤外吸収スペクトルから基底状態の振電構造を観測した。

#### (3) $\text{MgNC}$ ラジカルの異性化反応

レーザー蒸発法により、 $\text{MgNC}$  ラジカルを超音速分子線中に生成した。このラジカルの可視吸収スペクトルをレーザー誘起ケイ光により観測するとともに、ケイ光分散スペクトルから得られる基底状態の振電構造を基に

異性化反応 ( $\text{MgNC} \rightleftharpoons \text{MgCN}$ ) を研究した。

### 4. 研究の成果

(1) ヨウ素分子の励起状態ダイナミクス光 - 光二重共鳴法により  $f^{\prime}0_g^+(^1D)$  イオン対状態へ光励起した時、紫外領域に  $f^{\prime}0_g^+ - \text{B}^3$  ( $0_u^+$ ) 遷移が観測できる。また同時に、 $\text{F}^{\prime}0_u^+(^1D)$  イオン対状態への効率の良い緩和過程が存在するため、紫外から可視域にかけて  $\text{F}^{\prime}0_u^+(^1D)$  状態からの強い発光が観測できる。この緩和過程を2つの視点、分光学的および動力学的な側面から検討し、緩和が  $f^{\prime}0_g^+(^1D) - \text{F}^{\prime}0_u^+(^1D)$  遷移の自然放射増幅過程に起因することを明らかにした。 $\text{F}^{\prime}$  状態からの紫外発光を検出すると、 $f^{\prime}$  状態から  $\text{F}^{\prime}$  状態への緩和で生じた振動分布が観測できる。一方、この緩和過程を引き起こす自然放射増幅過程に伴う赤外光を直接検知すると、その効率を直接検出できる。両者は緩和過程を理解する上で相補的な関係にあり、これらの実験結果は良く一致した。また、ケイ光の時間変化から、 $f^{\prime}0_g^+(^1D)$  状態のケイ光寿命は  $\text{F}^{\prime}0_u^+(^1D)$  状態のものより一桁以上長く、レーザー励起により2つの電子励起状態間に容易に反転分布が形成されることを明らかになった。励起状態間の自然放射増幅による輻射緩和過程は、水素、一酸化窒素等でも観測されている。ヨウ素分子では、近年、本研究課題で取り扱ったイオン対状態以外にも、同様の緩和過程が、数例報告されている。ヨウ素分子をはじめとして、ハロゲン分子は紫外・真空紫外領域のレーザー媒体であるが、そのレーザー発振機構に関わる重要な緩和過程であることが予想できる。また、自然放射増幅過程では生成する状態選択性が高いので、この過程を組み入れたレーザー励起法の開発は、新たな分光学的手法として期待できる。

#### (2) $\text{NO}_3$ ラジカルの電子構造

$\text{NO}_3$  ラジカルは酸性雨や都市大気汚染に関わる重要な反応中間体であり、可視域に吸収スペクトル ( $\text{B}^2\text{E}' - \text{X}^2\text{A}_2'$ ) をもつ。この吸収は実大気や実験室での  $\text{NO}_3$  の検出によく用いられるが、回転構造を全く示さないため、励起状態の分子構造を始めとして、前期解離機構等の励起状態ダイナミクスには不明な点が多い。本研究では、第一に、神戸大学との共同研究により超高分解能レーザー分光法による第二電子励起状態 ( $\text{B}^2\text{E}'$ ) 電子構造の解明を行った。第二に、レーザー誘起ケイ光の分散スペクトルから基底状態 ( $\text{X}^2\text{A}_2'$ ) の振電構造の解析、また岡山大学との共同研究により基準振動準位の解析を行った。可視域吸収スペクトルの (0-0) バンド (662 nm) を分子線条件の極低温で観測すると、室温では観測できない回転構造があらわれた。その構造は非常に複雑だが、基底状態のコンビネーション・ディファレンスをを用いると、一部の回転遷移が帰属可能となり、その帰属を磁場中に見られる回転遷移のゼーマン効果で確認した。そのとき、同じ量子数で規定される回転準位が複数見いだされた

ことから、 $B^2E' v=0$  状態は基底状態 ( $X^2A_2'$ ) の高振動励起準位と、また第一電子励起状態 ( $A^2E''$ ) の複数の振電準位がと面外変角振動 ( $a_2''$ ) を介して相互作用していることが分かった。だが、大部分の回転線の帰属は困難で、励起状態の精密な分子定数は得られなかった。

硝酸ラジカルの2つの同位体種 ( $^{14}\text{NO}_3$ ,  $^{15}\text{NO}_3$ ) を用いて、基底状態の振動モードの解明を試みた。 $D_{3h}$  の対称性をもつ硝酸ラジカルには4つの基準振動モードが存在する。赤外活性な  $v_2$  と  $v_4$  モードが FT-IR 分光法で新たに観測でき、その解析を行った。また、 $v_3$  振動準位に関しては、レーザー誘起スペクトルの解析から、 $v_1$  バンドが  $^{15}\text{NO}_3$  では2つの準位に分裂することから、 $^{14}\text{NO}_3$  では  $v_1$  と  $v_4$  振動状態が偶然縮退している可能性を見出した。また、 $v_3$  と  $v_4$  モードを含む  $E'$  振電準位の解析には、第二電子励起状態 ( $^2E'$ ) との振電相互作用を含めた解析が必要であることが分かった。

$\text{NO}_3$  ラジカルは、基本的な分子の中で、唯一その可視吸収スペクトルの素性が明確に示されていなかった。本研究により、第二励起状態と基底状態や第一励起状態との大きな相互作用が示されたことは大きな成果である。この成果を基に、可視域の吸収スペクトルで観測されている前期解離等の励起状態ダイナミクスの研究の発展が期待される。

### (3) MgNC ラジカルの異性化反応

MgNC ラジカルは基底状態 ( $X^2 \Sigma^+$ ) では直線構造をとり、可視から紫外域にかけて第一励起状態 ( $A^2\Pi$ ) への吸収スペクトルをもつ。この電子励起状態も直線構造をとり、電子遷移スペクトルは、3つの基準振動モードがあらわれた。 ( $v_1$ : Mg-NC 伸縮、 $v_2$ : Mg-C-N 縮退変角、 $v_3$ : MgN-C 伸縮) このなかで、 $v_2'$  変角振動モードは長いプログレッションがあらわる。これらの振電バンドをレーザー励起して得られた励起状態の単一振電準位からのケイ光分散スペクトルをもとに、基底状態の変角振動準位を2つのモデルで解析した。

モデルIでは、振動定数と非調和項から変角振動ポテンシャルを構築するもので、振動エネルギーを  $(v'' + d/2)$  の1~2次の項で展開する。このとき、振動エネルギーは約  $800\text{cm}^{-1}$  で収斂し、この値は変角振動における異性化反応 ( $\text{MgNC} \rightarrow \text{MgCN}$ ) のポテンシャルバリアーに対応すると考えられる。一方、モデルIIは、CNの内部回転モデルで、異性化反応はCNの180度の回転に対応する。このモデルでは、異性化反応には  $630\text{cm}^{-1}$  のモデルIIに比べて低いバリアーが予想され、モデルIでは解析に含めることができなかった振電準位が異性体の MgCN の振電準位であることが示唆された。

MgNC は数少ない星間物質の一つとして知られている。本研究課題で取り扱った異性化反応については、非経験的な理論計算結果が

報告されている。その結果は異性化のポテンシャルバリアーは  $2000\text{cm}^{-1}$  を超えて実験結果と一致しない。本研究の成果は新たな計算手法の開発、理論計算モデルの信頼性の向上を誘起し、理論計算分野の発展に大きな寄与が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計5件)

Kentarou Kawaguchi, Ryuji Fujimori, Jian Tang, and Takashi Ishiwata, FTIR Spectroscopy of  $\text{NO}_3$ : Perturbation Analysis of the  $v_3+v_4$  State, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 117 巻, 2013, 13732-13742. DOI:10.1021/jp407822g

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata, Vibrationally Hot Bands of the  $\text{SiCN } A^2\Delta-X^2\Pi$  System, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 117 巻, 2013, 9435-9443. DOI:10.1021/jp311684e

Ryuji Fujimori, Natsuko Shimizu, Jian Tang, Takashi Ishiwata, and Kentarou Kawaguchi, Fourier transform infrared spectroscopy of the  $v_2$  and  $v_4$  bands of  $\text{NO}_3$ , *J. Mol. Spectrosc.*, 査読有, 283 巻, 2013, 10-17. DOI: 10.1016/j.jms.2012.11.005

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata, The  $v_2$  Bending Vibrational Structure of the  $X^2\Sigma^+$  State of  $\text{MgNC}$ , *J. Chem. Phys.*, 査読有, 135 巻, 2011, 124311-11pages. DOI:10.1021/jp311684e

Kentarou Kawaguchi, Natsuko Shimizu, Ryuji Fujimori, Jian Tang, T. Ishiwata, and I. Tanaka, Fourier transform infrared spectroscopy of the  $v_3$  hot band of  $\text{NO}_3$ , *J. Mol. Spectrosc.*, 査読有, 268 巻, 2011, 85-92. DOI:10.1016/j.jms.2011.04.003

(学会発表)(計13件)

福島勝、石渡孝、ジェット冷却した含金属フリーラジカルの LIF 分光、日本化学会第94回春季年会、2014/3/27-30、名古屋

T. Ishiwata, H. Fujiwara, M. Fukushima, S. Hoshino, M. Arai, and K. Tsukiyama, Laser induced amplified spontaneous emission from the  $f^0g^+$  ion-pair state of  $\text{I}_2$ , *High Resolution Molecular Spectroscopy 2013*, 2013/8/25-30, Budapest (Hungary)

M. Fukushima and T. Ishiwata, Laser induced fluorescence spectroscopy of  $\text{SiCN } A^2\Delta-X^2$  system: The spin-orbit constant the  $A^2\Delta$  state, *High Resolution Molecular Spectroscopy 2013*, 2013/8/25-30, Budapest (Hungary)

K. Tada, W. Kashihara, S. Kasahara, M. Baba, T. Ishiwata, and E. Hirota, Rotationally-resolved high-resolution

laser spectroscopy and magnetic effect of the 662 nm band of nitrate radical, High Resolution Molecular Spectroscopy 2013, 2013/8/25-30, Budapest (Hungary)

福島勝、石渡孝、 $^{14}\text{NO}_3$  と  $^{15}\text{NO}_3$  のケイ光スペクトル、第7回分子科学討論会、2013/9/24-27、京都

多田康平、柏原航、高篠豪、笠原俊二、馬場正昭、石渡孝、硝酸ラジカルの B-X 電子遷移の超高分解能分光、第7回分子科学討論会、2013/9/24-27、京都

星野翔麻、荒木光典、築山光一、福島勝、藤原久志、石渡孝、 $\text{I}_2$  のイオン対状態  $f^0g^+(^1D)$  からの自然放射増幅過程に関する研究、第6回分子科学討論会、2102/9/18-21、東京

福島勝、石渡孝、 $\text{NO}_3$   $\text{B}^2\text{E}'\text{-}^2\text{A}_2'$  遷移の SVL ケイ光スペクトル、第6回分子科学討論会、2102/9/18-21、東京

清水奈津子、藤森隆彰、唐健、石渡孝、川口建太郎、 $\text{NO}_3$   $\nu_2$  バンドの FT-IR 分光、第6回分子科学討論会、2102/9/18-21、東京

T. Ishiwata, N. Shimizu, F. Fujimori, K. Kawaguchi, E. Hirota, and I. Tanaka, Analysis of the  $\nu_1+\nu_4$  combination band of  $\text{NO}_3$ , The 22<sup>nd</sup> international Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 2012/9/4-9/9, Prague (Czech)

M. Fukushima and T. Ishiwata, Dispersed Fluorescence Spectroscopy of the  $\text{B}^2\text{E}'\text{-X}^2\text{A}_2'$  Transition of  $\text{NO}_3$ , International Symposium on Molecular Spectroscopy 67<sup>th</sup> Meeting, 2012/6/18-22, Columbus (USA)

福島勝、石渡孝、 $\text{NO}_3$  の SVL ケイ光、日本化学会第92回春季年会、2012/3/26-30、横浜

福島勝、石渡孝、 $\text{MgNC}$   $\text{A}^2\Pi$  状態の変革振動準位、第5回分子科学討論会、2011/9-20、札幌

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石渡 孝 (ISHIWATA, Takashi)

広島市立大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号：40134811