

## 田 中 桂 一 ( 助 教 授 )

A-1) 専門領域：分子分光学、クラスター化学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子クラスターの構造と物性の分光学的研究
- b) 短寿命不安定分子の生成と電子、幾何構造の分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) サブミリ波 ( $3\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ) 超音速分子線分光装置を製作し、アルゴンシアン化水素 ( $\text{Ar}\cdot\text{HCN}$ ) クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。Ar-HCN および Ar-DCN クラスターの vdW 変角振動遷移の基本音 ( $j=1\text{--}0$ ) および倍音 ( $j=2\text{--}1$ ) の多数の振動回転遷移を観測した。この解析により、Ar-HCN クラスターは基底状態 ( $j=0$ ) で直線型、変角振動の第一励起状態 ( $j=1$ ) では T 型、第二励起状態 ( $j=2$ ) では HCN が自由回転に近い構造を持ち、変角振動の励起にともない会合状態を劇的に変化する事、また極めて大きなクラスター内大振幅振動を持つことが分かった。高精度の量子化学計算によりポテンシャル曲面を求めた。変角振動回転準位をこのポテンシャル曲面により計算し実験と比較した。Ar-HBr, OCO·HF, OCO·DF および  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$  クラスターの分子間変角振動遷移を超音速分子線分光法により観測した。実験より得られたエネルギー準位を分子間ポテンシャル曲面より計算した結果と比較し、量子化学計算の妥当性を議論した。

検出感度の飛躍的な向上を図るためにサブミリ波領域のホワイト型多重反射セルを開発した。また後進行波管 (BWO) を用いたテラヘルツ分光装置を開発し分子クラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を観測した。

- b) 超音速ジェット噴流中に放電や紫外光解離によりラジカルや分子イオンの不安定分子を生成し、電荷や不對電子を持つ分子クラスター、すなわちイオンクラスターやラジカルクラスターの構造と物性を解明する。このための分子線紫外光解離装置、および低速電子線衝撃装置を開発した。
- c) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法との二重共鳴分光法により特にラジカルクラスターの分子間 (vdW) 変角振動遷移を高感度でかつサブミリ波分光法の高精度で観測する事が出来る。このためのレーザー誘起蛍光サブミリ波二重共鳴分光装置をエキシマレーザー励起パルス色素レーザーおよびサブミリ波超音速分子線分光装置とを組み合わせで開発した。
- d) 鉄カルボニル  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の紫外光解離により超音速ジェット中に生成する鉄カルボニルラジカル  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  ( $n=1\text{--}3$ ) をサブミリ波分光法および赤外ダイオードレーザー分光法により検出し、それらの電子状態および分子構造を解明した。たとえば、 $\text{Fe}(\text{CO})_2$  ラジカルは  $^3\Sigma_g^-$  電子基底状態を持つ直線分子であり、FeCO ラジカルと同様に非常に大きな電子スピン - スピン相互作用定数を持つ事を明らかにした。

B-1) 学術論文

**M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Color-center Laser Infrared Absorption Spectroscopy of the  $\nu_{12}$  Band of Benzene Cooled in a Pulsed Jet," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 235-236 (1998).

**O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA**, "Infrared Spectrum of the  $\text{Ar}\cdot\text{NH}_2^+$  Ionic Complex," *J. Phys. Chem. A* **102**, 10017-10024 (1998).

**K. TANAKA, H. HONJO, T. TANAKA, H. KOUJUCHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO**, "Determination of the Proton

Tunneling Splitting of Tropolone in the Ground State by Microwave Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **110**, 1969-1978 (1999).  
**T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA**, "Detection of the Tunneling-rotation transitions of Malonaldehyde in the Submillimeter-wave Region," *J. Chem. Phys.* **110**, 4131-4133 (1999).  
**T. OKABAYASHI, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Analysis of Rotational Resonances Observed in the Microwave Spectrum of FCCCN," *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22-42 (1999).  
**K. TANAKA, Y. TACHIKAWA, K. SAKAGUCHI, T. HIKIDA and T. TANAKA**, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_3$  Band of the Jet-cooled Fe(CO)<sub>2</sub> Radical Produced by Ultraviolet Photolysis of Fe(CO)<sub>5</sub>," *J. Chem. Phys.* **110**, 3970-3977 (1999).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. IMAJO, D. WANG, K. TANAKA and T. TANAKA**, "High Resolution Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the 410 nm Band of the TiCl Radical," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG10**, 98 (1998).  
**K. TANAKA, N. NAKAMURA, M. SHIRASAKA and T. TANAKA**, "Millimeter-wave Spectroscopy of the Iron Carbonyl Radical (FeCO) in the  $\nu_2$  Bending Vibrational State," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MG16**, 100 (1998).  
**T. IMAJO, K. TOKIEDA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  Band of the PN<sup>+</sup> ION," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RD11**, 220 (1998).  
**M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Color-center Laser Spectroscopy of the  $\nu_{12}$  Band of Benzene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF04**, 229 (1998).  
**M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Color-center Laser Spectroscopy of Fluorene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RF05**, 229 (1998).  
**T. IMAJO, K. TOKIEDA, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  Band of the PN<sup>+</sup> ION," *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH5**, (1999).  
**K. TANAKA and T. TANAKA**, "Time-resolved Diode Laser Spectroscopy of Jet-cooled Fe(CO)<sub>x</sub> ( $x = 1-3$ ) Radicals Produced by UV Laser Photolysis of Fe(CO)<sub>5</sub>," *The 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy* **TH30**, (1999).  
**T. BABA, T. TANAKA, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and K. TANAKA**, "Determination of the Proton Tunneling Splitting of Malonaldehyde in the Ground State by Submillimeter-wave Spectroscopy," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MH05**, 95 (1999).  
**O. DOPFER, S. A. NIZKORODOV, R. V. OLKHOV, J. P. MAIER and K. HARADA**, "Infrared Spectrum of the Ar-NH<sub>2</sub><sup>+</sup> Ionic Complex," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **TH06**, 148 (1999).  
**K. TANAKA, T. HIKITA and T. TANAKA**, "Time-resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$  Hot Band of the FeCO Radical Produced by the Ultraviolet Laser Photolysis of Fe(CO)<sub>5</sub>," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WI15**, 189 (1999).  
**M. ISHIGURO, K. HARADA, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Direct Observation of the vdW Bending Band of the OCO-HF Cluster in the Millimeter-wave Region," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG12**, 223 (1999).  
**S. BAILLEUX, K. HARADA, A. MIZOGUCHI and K. TANAKA**, "Observation of the van der Waals Bending Bands of the Ar-DCN Cluster by Millimeter-wave Spectroscopy in Supersonic Expansion," *The 54th International Symposium on*

*Molecular Spectroscopy* **RG14**, 224 (1999).

**K. HARADA, A. MIZOGUCHI, S. BAILLEUX and K. TANAKA**, "Submillimeter-wave Spectroscopy of the van der Waals Bending Band of Ar-HBr," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RG15**, 225 (1999).

**A. OKUMURA, M. ISHIGURO, K. TANAKA and T. TANAKA**, "Color-center Laser Spectroscopy of Thiophene Observed with the Pulsed Supersonic Jet Expansion," *The 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **RJ01**, 236 (1999).

B-3) 総説, 著書

田中桂一、原田賢介, 「イオンクラスターの直接吸収赤外レーザー分光法」, *分光研究* **47**, 228-229 (1998).

B-4) 招待講演

田中桂一, 「分子クラスターの van der Waals 振動遷移の測定と分子間ポテンシャル」, 分子研セミナー「分子クラスターの研究における分光学の役割: その現状と将来」, 岡崎, 1999年7月.

田中桂一, 「水和分子クラスターの van der Waals 振動遷移の観測」, The First Workshop on the Chemistry of Supramolecular Water, 筑波, 1999年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

国際分子分光学会評議員(International Symposium on Molecular Spectroscopy, International Advisory Committee).

学術雑誌編集委員

日本分光学会誌「分光研究」編集委員(-1999).

B-7) 他大学での講義, 客員

九州大学, 理学部化学科助教授(併任), 1999年4月 - 2000年3月.

九州大学, 「分子構造論」, 1999年4月 - 10月.

九州大学, 「量子化学特論」, 1999年4月 - 2000年3月.

九州大学, 「量子化学講究」, 1999年4月 - 2000年3月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 測定領域を後進行波管(BWO)を用いてテラヘルツ領域( $50\text{ cm}^{-1}$ )まで拡大する。これにより, 水素結合を含む分子クラスターの分子間振動遷移へと測定対象を拡大して, 水ベンゼン等の興味あるクラスターを測定しその会合状態を解明する。また紫外光解離および低速電子線衝撃法と超音速ジェットノズルを組み合わせた装置を開発して, 不對電子や電荷を持ったラジカルやイオンクラスターを生成し, 不對電子や電荷がクラスター内にどのように再配置されるかを解明する。
- b) レーザー誘起蛍光法とサブミリ波分光法を組み合わせた二重共鳴分光法を開発して, ラジカルクラスターやイオンクラスターの分子間振動遷移を蛍光のデップとして観測する。この方法により検出感度の向上を図る。
- c) サブミリ波領域には巨大有機分子, 超分子の超低周波振動や内包フラーレンの殻内大振幅振動等の興味深い振動遷移の観測が期待される。これらの固体試料の観測のための低温セルおよび, 高速掃引型サブミリ波分光装置を開発し, 興味有る対象の振動スペクトルを観測する。