

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 (Ar-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。観測された分子間変角振動回転遷移を解析し、Ar-HCN クラスターの分子間振動に関する 2 次元ポテンシャル曲面を精密に決定した。
サブミリ波領域のホワイト型多重反射ジェットセルを開発して、検出感度を飛躍的に向上させた。これにより He-HCN、 $\text{H}_2\text{-HCN}$ 、 $\text{H}_2\text{O-H}_2$ および OCO-HF クラスターの分子間 変角振動遷移を観測した。例えば He-HCN は極めて弱く結合したクラスターであり、解離エネルギーは $D_0 = 9\text{ cm}^{-1}$ に過ぎない。解離限界以下の全ての vdW 振動回転準位への遷移を観測し、He-HCN の分子間ポテンシャルを決定した。
- 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、電荷や不対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ー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

K. TANAKA, S. BAILLEUX, A. MIZOGUCHI, K. HARADA, T. BABA, I. OGAWA and M. SHIRASAKA, "van der Waals Bending Bands of ArDCN Cluster Observed by Millimeter-wave Spectroscopy Combined with a Pulsed Supersonic Jet Technique," *J. Chem. Phys.* **113**, 1524 (2000).

T. IMAJO, D. WANG, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform Emission Spectroscopy of the TiCl Radical in the 420 nm Region,” *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 216 (2000).

T. IMAJO, K. TOKIEDA, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform Emission Spectroscopy of the $B^2\Sigma^+(v=0) - X^2\Sigma^+(v=0)$ Transition of the PN^+ Ion,” *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 216 (2000).

K. TANAKA, Y. TACHIKAWA, K. SAKAGUCHI, T. HIKIDA and T. TANAKA, “Time-Resolved Infrared Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 Band of the Jet-cooled $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Radical Produced by Ultraviolet Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *J. Chem. Phys.* **110**, 3970 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ISHIGURO, T. TANAKA, C. J. WHITHAM, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectroscopy of the HCN– H_2 Cluster,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MF04**, 82 (2000).

K. HARADA, C. J. WHITHAM and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectroscopy of the van der Waals Bending Band of He–HCN with a Multi-Reflection Jet Cell,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **MF11**, 86 (2000).

C. J. WHITHAM, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-Wave Spectra of the H_2 – H_2O van der Waals Complex,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE01**, 155 (2000).

K. TANAKA, S. BAILLEUX, A. MIZOGUCHI and K. HARADA, “van der Waals Bending Band of the Ar–DCN Cluster Observed by Millimeter-Wave Spectroscopy Combined with a Pulsed Supersonic-Jet Technique,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE06**, 157 (2000).

A. MIZOGUCHI, S. BAILLEUX, K. HARADA and K. TANAKA, “Millimeter-wave Spectroscopy for van der Waals Bending Hot Band of the Ar–HCN Complex,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WE07**, 157 (2000).

T. IMAJO, Y. KOBAYASHI, Y. NAKASHIMA, K. TANAKA and T. TANAKA, “High Resolution Fourier Transform UV Emission Spectroscopy of the 407 nm Band of the TiF Radical,” *The 55th International Symposium on Molecular Spectroscopy* **WF11**, 164 (2000).

M. ISHIGURO, K. HARADA, K. SUGA, A. OKUMURA, K. TANAKA and T. TANAKA, “Color Center Laser Spectroscopy of The Jet-cooled Aromatic Molecules,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **H32**, 160 (2000).

K. TANAKA, T. HIKIDA, Y. NAGATA and T. TANAKA, “Time-Resolved Diode Laser Spectroscopy of Jet-cooled $\text{Fe}(\text{CO})_x$ Radicals Produced by UV Laser Photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **H34**, 160 (2000).

K. TANAKA, “Submillimeter-Wave Spectroscopy of Floppy Molecules: Proton Tunneling and van der Waals Vibration,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy* **K1**, 236 (2000).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Submillimeter-Wave Spectroscopy of Floppy Molecules: Proton Tunneling and van der Waals Vibration,” *The 16th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Prague (Czech Rep.), September 2000.

田中桂一, 「テラヘルツ分光と化学への応用」, 第5回テラフォトニクス研究会, 仙台, 2000年10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).

B-7) 他大学での講義、客員

九州大学, 理学部化学科助教授(兼任), 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のTHz領域(50 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様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。

* 2000年4月1日九州大学大学院理学研究院助教授