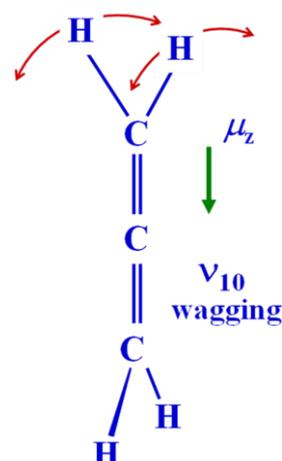


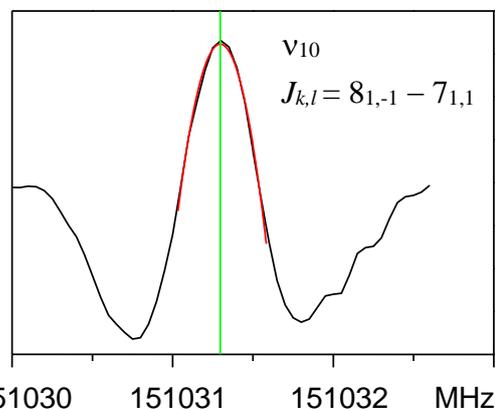
**Millimeterwave Spectroscopy of Vibrationally Induced  
Rotational Transitions of Allene**  
(Kyushu Univ., IMS) K. Tanaka, K. Harada and E. Hirota

Vibrationally induced rotational transitions of allene in the  $\nu_9$  (rocking, 999  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{10}$  (wagging, 841  $\text{cm}^{-1}$ ), and  $\nu_{11}$  (skeletal bending, 335  $\text{cm}^{-1}$ ) vibrational states with the selection rules  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta k = 0$  and  $\Delta l = \pm 2$  were measured in the millimeter region of 80-400 GHz although allene is a non-polar molecule. Nine *R*-branch transitions for the  $K = 0$  stack were observed in each of the  $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$  and  $\nu_{11}$  states, as well as sixteen-twelve transitions between the  $kl = \pm K$  Coriolis components in each of  $K=1 - 7$  stacks of the  $\nu_{10}$  state. The signals for  $K = 1$  stack ( $kl = -1/1$ ) were split into *l*-type doublings ( $A_1$ - $A_2$ / $B_1$ - $B_2$ ). From an analysis of the present MMW results combined with those of a Fourier transform infrared study, accurate molecular constants in the ground and excited vibrational states were determined including the  $A\zeta$  Coriolis interaction constants, which is not obtainable from the infrared data due to the  $\Delta k = \Delta l$  selection rule. The parity doubling ( $A_1/A_2$ ) constant for  $\nu_{10}$ ,  $Kl = -1$  state was determined to be  $q_A = 9.4743(13)$  MHz which is caused by the  $(\Delta k, \Delta l) = (2, -2)$  interaction characteristic to a  $D_{2d}$  molecule. The energy levels in the  $\nu_{10}$  state are strongly perturbed by the Coriolis interaction with the  $\nu_4$  (twist, 848  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $\nu_9$  states.

**<序論>** アレン分子( $\text{H}_2\text{CCCH}_2$ )は $D_{2d}$  対称性を持つ対称コマ分子である。永久電気双極子を持たないので通常の回転遷移は観測されないが、縮重振動が励起されると $z$  ( $S_4$ )-軸方向に小さな電気双極子 $\delta\mu_z$ が誘起される(図1)。これにより選択側( $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta k = 0$ ,  $\Delta l = \pm 2$ )を持つ”回転遷移”が生じる。これらを観測し、赤外遷移( $\Delta k = \Delta l$ )の結果と合わせると、通常は求められない対称コマ分子の $z$ -軸周りの回転定数 $A$ や遠心力歪定数 $D_K$ が決定できる。また振動励起状態についても $\Delta k = \Delta l$ の選択則のため赤外遷移からは決定できない1次のコリオリ定数 $A\zeta$ を決定できるので重要である。我々は先に $\nu_9$  (rocking, 999  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{10}$  (wagging, 841), and  $\nu_{11}$  (skeletal bending, 353) 状態の $K=0$ および $\nu_{10}$ 状態の $K=2$ の振動誘起回転遷移を測定し速報を報告した(図2)<sup>1)</sup>。さらに $K=1$ および 3-7 準位に測定を拡張し基底状態の回転定数 $B_0$ や遠心力歪定数 $D_{K0}$ を春の分子分光研究会で報告した<sup>2)</sup>。今回 151030 151031 151032 MHz は振動励起状態の解析および分子定数について報告する。 図2.  $K=1$ の振動誘起回転遷移



**Fig. 1**  
**Induced Dipole Moment**



**<実験>** 280-400 GHz 帯の測定には分子研のミリ波分光装置 (3.5m フリースペース型吸収セル) を、また 60-280 GHz 領域の測定には九大の多重反射ミリ波分光装置 (有効光路長 12m) を用い、周波数変調法により 2 次微分線形の吸収スペクトルを観測した。アレンガス (純度 97%) をセル中に 50mTorr ほど封入し強い吸収線が多数観測されたが大多数は不純物 (isobutane, propylene, propyne 等) のものであった。過去の赤外スペクトルの結果を基に振動誘起回転遷移の遷移周波数を予想し、 $K=1$  および  $K=3-7$  の振動誘起回転遷移の観測・帰属を行った。線幅 (ドップラー幅) は 350kHz ほどであった。 $K=1$  については  $k=1$ ,  $l=1$  の  $B_1-B_2$  分裂の上側 ( $e$ -parity) に関連する振動誘起遷移 (図 2) は観測されたが、下側 ( $f$ -parity) に関連する遷移は予想位置には観測されず、過去の赤外スペクトル<sup>3)</sup> の  $Q$  枝の帰属に矛盾があると考えられる。このため新たに  $\nu_{10}$  バンドの  ${}^{\nu}Q_0(J)$  および  ${}^{\nu}Q_2(J)$  遷移を赤外半導体レーザーで観測した (図 3)。帰属を確定するには振動誘起回転遷移が観測される必要があり、広範囲を探索中である。

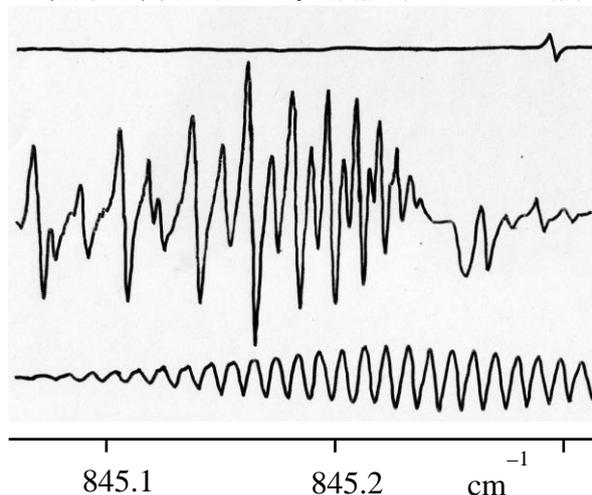


図 3.  $\nu_{10}$  バンドの  ${}^{\nu}Q_0(J)$  の観測スペクトル

**<結果>** 約 100 本の振動誘起回転遷移を 120-390GHz 領域で観測した。 $\nu_{10}$  状態の  $K=2-7$  準位はコリオリ項により 2 つ ( $\Delta l = \pm 1$ ) に分裂する。

$K=1$  準位は  $l$ -型 2 重項により更に核スピン重率の異なる 4 つの準位 ( $A_1/A_2$ ,  $B_2/B_1 = 7/3$ ) に分裂する。振動誘起遷移と  $\nu_{10}$  バンドの FTIR 分光<sup>3)</sup> の結果から得られる振動励起状態の Combination Difference を同時解析して  $\nu_{10}$  状態の分子定数を決定した (表 1)。 $\nu_{10}$  状態は、 $\nu_9$  ( $a$ -型) および  $\nu_4$  ( $b$ -

型: twist,  $848 \text{ cm}^{-1}$ ) 状態とのコリオリ相互作用により大きな摂動を受けているため<sup>4)</sup>、今回はサブバンドごとに解析を行った。解析の標準偏差は振動誘起回転遷移について 50 kHz、赤外データについて 8 MHz 程度であり、実験精度内である。解析より  $\nu_{10}$  状態の回転定数  $B$  やコリオリ定数  $A\zeta$  などの分子定数を精度良く決定できた。 $A\zeta$  は振動誘起遷移の測定で初めて決定できる

Table 1. Subband Constants of the  $\nu_9$  band of allene

$K$	$B$ (MHz)	$A\zeta$ (MHz)	$\eta_J$ (MHz)
0	8879.32215(45)		
1 <sup>e</sup>	8876.51564(83)	2259.8418(57)	-2.69086(30)
2	8879.53632(37)	2330.4831(28)	0.397640(84)
3	8878.56130(80)	2444.6185(89)	0.19812(17)
4	8877.52757(96)	2598.2375(49)	0.149673(95)
5	8876.1234(10)	2786.2154(36)	0.143099(63)
6	8874.4367(13)	3002.2943(25)	0.128040(43)
7	8872.3638(17)	3240.6874(21)	0.117436(37)

定数である。各サブバンドにおいて  $A\zeta$  が大きく変化しているのは、 $\nu_{10}$  状態と  $\nu_9$  状態の  $a$ -type コリオリ相互作用の影響である。 $D_{2d}$  分子に特徴的な  $(\Delta k, \Delta l) = (2, -2)$  相互作用による  $Kl = -1$  状態の  $l$ -型 2 重項分裂 ( $A_1-A_2$  分裂) の定数は  $q_A = 9.4743(13) \text{ MHz}$  と符号を含めて決定された。

**文献:** 1) *CPL* **153**, 237 (1988). 2) 分子分光研究会 2016, L23, 東工大.

3) *JMS* **110**, 326 (1985). 4) *JMS* **141**, 309 (1990).

### 3A03 NO<sub>3</sub> ラジカル v<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2 状態(1927 cm<sup>-1</sup>)の摂動解析

(岡山大院<sup>1</sup>, 名古屋大<sup>2</sup>, 広島市大<sup>3</sup>) 川口 建太郎<sup>1</sup>, 檜原 達朗<sup>1</sup>, 藤森 隆彰<sup>2</sup>,  
唐 健<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>3</sup>

Perturbation analysis of the NO<sub>3</sub> v<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2 state (1927 cm<sup>-1</sup>)  
(Okayama Univ.<sup>1</sup> Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>3</sup>) Kentarou Kawaguchi<sup>1</sup>,  
Narahara Tatsuo<sup>1</sup>, Ryuji Fujimori<sup>2</sup>, Jian Tang<sup>1</sup>, Takashi Ishiwata<sup>3</sup>

【序】NO<sub>3</sub>ラジカルの1927 cm<sup>-1</sup>バンドは赤外スペクトルの中で2番目に強い強度を持ち、1998年、個々のK-サブバンドについての解析が報告された。<sup>1)</sup> 2014年、そのバンドをv<sub>3</sub>+2v<sub>4</sub>に帰属し、振動の非調和項(3次と4次)を含む振動エネルギー行列を対角化して固有ベクトルを導き、それを用いてコリオリ相互作用を含んだ解析を行った。<sup>2)</sup> その摂動解析は1927バンドのΔK=1について報告したが、ΔK=-1遷移とv<sub>4</sub>=1からv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2のA状態への遷移(ホットバンド)を含む同時解析はなされなかった。本研究では、それらの遷移を含む摂動解析を<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NO<sub>3</sub>に行ったのでその結果について報告する。

【振電相互作用を考慮した振動準位の帰属】実験については以前報告しているので省略する。

<sup>2)</sup> (1) NO<sub>3</sub>でv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2への遷移が強く見え、同じD<sub>3h</sub>対称のBF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>ではそのバンドが報告されていないのは注目すべきである。(2) v<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2では2つのE'状態*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=0, および*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=∓2が存在する。しかし、実際の1927 cm<sup>-1</sup>バンドで観測された強いスペクトル線は大部分ひとつのE'-A'バンドで説明できた。これらは、遷移が振電相互作用によるintensity borrowing機構で見えていることを示唆する。そこで励起電子状態(E')からの振電相互作用による波動関数の混合を考慮して強度を見積もった。その結果、基底状態から*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=0への遷移の方が*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=∓2に比べて5-8倍ほど強くなることが予想された。また1550 cm<sup>-1</sup>付近で観測されたスペクトル線の中にE'-E'とA'-E'の2つのバンドが帰属された。振電相互作用の考察によりE'-E'のホットバンドでは*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=∓2への遷移は強度を持たないことが予想されたので、観測されたE'状態を*l*<sub>3</sub>=±1, *l*<sub>4</sub>=0と帰属し、1927 cm<sup>-1</sup>バンドの上の状態とエネルギー構造が同じであることを確認した。また、ホットバンドA'-E'ではひとつのΔK=-1型遷移が帰属できた。これは電子遷移ではBE'-XA<sub>1</sub>'がBE'-XA<sub>2</sub>'に比べて弱くこれまで観測されていないことに対応し、intensity borrowingでv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2から生じるA<sub>2</sub>'振電準位への遷移に帰属した。これはv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=1でもひとつのA'状態しか観測されていないことと同じである。<sup>3)</sup>

【コリオリ相互作用の解析】図1にv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2の各K状態の有効バンドオリジン値と回転定数<sup>1)</sup>を示す。摂動がなければ、各Kの回転定数は一致するはずである。K<0の場合は比較的滑らかな変化を示している。相互作用の相手として、v<sub>2</sub>=1, v<sub>4</sub>=3を考慮した。理由はそのエネルギーが762+1173=1935

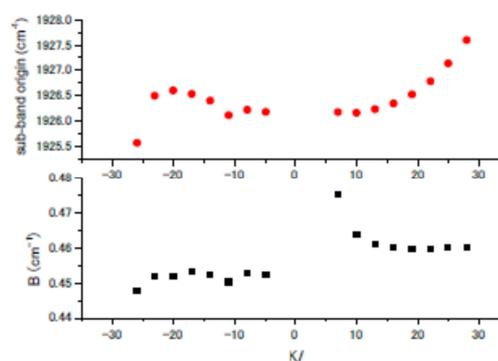


図1. 観測から得られた有効バンドオリジン波数と回転定数

cm<sup>-1</sup>で1927 cm<sup>-1</sup>と近いからである。ところがv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=2との間に直接的なコリオリ項は存在しない。そこで、振動の非調和項による混合を考慮した。これはv<sub>3</sub>=1, v<sub>4</sub>=1状態で行った方法と同様で<sup>3)</sup>、v<sub>4</sub>の量子数をひとつ増やすだけで見積もることができる。最初是非調和定数Φ<sub>444</sub>の効果でv<sub>4</sub>の異なる準位間の混合が大きくなり、摂動計算の妥当性が気がかりであったが、最近の2v<sub>4</sub>状態の解析により、Φ<sub>444</sub>の値は以前ほど<sup>3)</sup>大きくないことがわかった。Φ<sub>344</sub>, Φ<sub>334</sub>, Φ<sub>444</sub>を含む非調和項による相互作用する準位で比較的近い(500 cm<sup>-1</sup>より小さなエネルギー差を与える)準位として(v<sub>1</sub>v<sub>2</sub>v<sub>3</sub>v<sub>4</sub>)=(0004), (0013), (0111), (0102)を考慮した。エネルギー差ΔE<sub>n</sub>はΔE<sub>1</sub>=E((0012))-E(0004)=315 cm<sup>-1</sup>, ΔE<sub>2</sub>=E((0013))-E(0012)=462 cm<sup>-1</sup>, ΔE<sub>3</sub>=E((0103))-E(0102)=402 cm<sup>-1</sup>, ΔE<sub>4</sub>=E((0111))-E(0103)=319 cm<sup>-1</sup>である(<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>)。 (0201)[約1885 cm<sup>-1</sup>]が(0103)に近いので、非調和項による混合を考えると、その間にコリオリ相互作用が存在するが、とり扱っている(0012)への効果は間接的であるので考慮しなかった。それゆえ解析結果の(0103)状態の分子定数は‘有効な’値とみなされる。またその準位(0201)は(0012)と非調和項Φ<sub>2234</sub>項によって相互作用するが、Stantonによる見積もりΦ<sub>2234</sub>=31 cm<sup>-1</sup>を用いると<sup>4)</sup>、行列要素はΦ<sub>2234</sub>/48/(2)<sup>1/2</sup><1 cm<sup>-1</sup>となり、エネルギー差47 cm<sup>-1</sup>に比べて小さいので無視した。

(0012)と(0103)間は近いのでこれらを含むエネルギー行列の対角化で固有値を求めた。様々な*l* 値の組み合わせにより14種の非対角要素が存在する。その中で最も大きいのは(001<sup>12</sup>0)状態と(010<sup>03</sup>1)状態間の行列要素で主に以下のように表される。(E-E型相互作用)

$$-\frac{B\zeta_{24}\Phi_{344}}{2}\left(\frac{1}{\Delta E_1}-\frac{1}{3\Delta E_4}\right)$$

この相互作用により図1のkl>0の準位はほぼ説明できた。ところが、kl<0の準位では大きな偏差が認められた。EA相互作用が効いてくるのが理由で、解析にEEとは異なる相互作用定数を導入する必要があった。それにより1927バンドと1550バンドのスペクトル線622本がフィットでき標準偏差が0.0053 cm<sup>-1</sup>と得られた。その値は測定精度0.002 cm<sup>-1</sup>より大きかったので、AE相互作用にも異なる相互作用定数を導入し、0.0038 cm<sup>-1</sup>の標準偏差を得た。相互作用定数によりΦ<sub>344</sub>=-468 cm<sup>-1</sup>と得られv<sub>3</sub>+v<sub>4</sub>バンドから得られた値-444 cm<sup>-1</sup>と一致した。波動関数の混合による(0103<sup>±1</sup>)E''への遷移もいくつか帰属できた。

【結果と考察】解析により以下の振動準位のエネルギーを決定した。

	(001 <sup>±12</sup> 0)E'	(001 <sup>±12</sup> ±2)A <sub>2</sub> '	(0103 <sup>±1</sup> )E''	(001 <sup>±12</sup> ±2)E'	(0103 <sup>±3</sup> )A''
<sup>14</sup> NO <sub>3</sub>	1926.148(1)	1919.332(7)	1930.058(9)	[1949]	[1970] [1908]
<sup>15</sup> NO <sub>3</sub>	1897.935(1)	1894.551(8)	1895.622(9)	[1921]	[1936] [1898]

ここで[ ]内の数字は実際には観測されていない準位を示す。なお(001<sup>±12</sup>±2)A<sub>1</sub>'も解析から<sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N種に対してそれぞれ1915, 1890 cm<sup>-1</sup>と得られたがその状態への遷移は上記理由により強度は弱いと予想され、検出されていない。振動数の同位体シフトは(001<sup>±12</sup>0)E', (0103<sup>±1</sup>)E''でそれぞれ28.2, 34.4 cm<sup>-1</sup>と得られた。計算値はそれぞれ27.3, 35.5 cm<sup>-1</sup>と近く振動の帰属をサポートする。(001<sup>±12</sup>±2)E'への遷移は(001<sup>±12</sup>0)E'への遷移の約20 cm<sup>-1</sup>高波数側に期待され、実際、かなりのスペクトル線が帰属されずに残っている。その帰属は今後の課題である。

【文献】1) Kawaguchi et al. Chem. Phys. 231, 193 (1998). 2) 川口、檜原、藤森、唐、石渡、2014 分子科学会。3) Kawaguchi et al. J. Phys. Chem. A 117, 13732 (2013).

4) Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009).

### 3A04 NO<sub>3</sub> $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ 遷移の 4WM と LIF スペクトル

( 広島市大 情報 ) 福島 勝、石渡 孝

#### 4WM and LIF spectra of the NO<sub>3</sub> $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ transition

( Hiroshima City Univ. ) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】NO<sub>3</sub> は大気汚染に関わる窒素酸化物 ( NO<sub>x</sub> ) の1つである。NO<sub>3</sub> は赤色領域に強い光吸収 (  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移 ) をもち、 $\tilde{B}$  状態には振動励起による分解過程が存在する。したがって、NO<sub>3</sub> は日中には光分解するが、夜の大気化学では重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味をもたれてきた。NO<sub>3</sub> の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、赤外高分解能分光から、その振動、および、回転構造の解析が進められ、分子構造が D<sub>3h</sub> 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。その1つは  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造にある。ν<sub>3</sub> ( 非対称伸縮モード : e' ) 基音の帰属は、従来からの 1,492 cm<sup>-1</sup> との帰属に対して、分子軌道計算から 1,050 cm<sup>-1</sup> との説が提出され [2]、現在でも、大きな論争となっている。 $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、気相での赤外高分解能吸収分光 [3] の他、マトリックス内での赤外吸収分光 [4]、( 負イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の ) 光電子スペクトル [5]、ケイ光分散スペクトル [6]、共鳴 4 光波混合分光 [7] などの手法により観測されており、その振動構造に関してそれぞれの観点から議論されている。本発表では、これらを総括して議論したい。

【実験】我々は  $\tilde{X}^2A_2'$  状態に関する上記分光手法のうち、 $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移のケイ光分散スペクトルと 2 色共鳴 4 光波混合スペクトルの測定を行っている [6, 7]。これら実験手法の詳細は、紙面の関係上、省略する。

【結果および考察】気相での赤外吸収分光では、(1) 上記の新たな帰属で ν<sub>3</sub> 基音とされる領域 ( 1,050 cm<sup>-1</sup> ) に振動遷移は観測されない [8]、(2) 新たな帰属で ν<sub>3</sub> + ν<sub>4</sub> 結合音 ( ν<sub>4</sub>: 非対称変角モード : e' ) 基音とされる領域 ( 1,492 cm<sup>-1</sup> ) に a<sub>1</sub>' と e' バンドの 2 つが観測されているのみである [3]。この 2 つの事実は、従来の帰属を支持している。

マトリックス中の赤外吸収分光では、<sup>14</sup>N と <sup>15</sup>N、および、<sup>16</sup>O と <sup>18</sup>O の全ての同位体種に関して測定が行われた [4]。このうち、N<sup>16</sup>O<sub>3</sub> と N<sup>18</sup>O<sub>3</sub> は D<sub>3h</sub> 対称性のため、e' 基音は 1 つのバンドとして観測されるが、N<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O と N<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sub>2</sub> は C<sub>2v</sub> のため、この基音は a<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> の 2 つに分裂する。e' の結合音 ( 倍音ではない ) は D<sub>3h</sub> と C<sub>2v</sub> で、それぞれ a<sub>1</sub>'、a<sub>2</sub>'、e' の 3 つ ( ただし、e' のみ赤外活性 )、および、a<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> それぞれ 2 つの計 4 つに分裂する。マトリックス中の 1,492 cm<sup>-1</sup> バンドは、D<sub>3h</sub> 種が 1 つ、C<sub>2v</sub> 種は 3 つに分裂して観測 ( ただし、N<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O 種は <sup>14</sup>N と <sup>15</sup>N の何れの同位体種でも、1 つのバンドが弱く、これが NO<sub>3</sub> でない可能性もある ) され、従来と新たな帰属の 2 つの何れかに結論を下すことはできない。新たな帰属 ( e' の結合音 ) の場合、4 つ観測されるはずの 1 つが、何らかの理由で観測されない、という解釈、従来 ( e' の基音 ) の帰属の場合、2 つの一方が他の振動準位と相互作用し分裂して、計 3 つに観測されるという解釈が可能だからである。

光電子スペクトルとケイ光分散スペクトルで最も特徴的なのは、Δν = 0, ±1, ±2, ±3 … の ν<sub>4</sub> プログレッションが明瞭に観測される、ということである ( 通常 e' モードの奇数倍音は Franck-Condon 禁制である )。光電子スペクトルでは、これを  $\tilde{X}^2A_2'$  基底電子状態と  $\tilde{B}^2E'$  励起状態との Herzberg-Teller ( pseudo-Jahn-Teller ) 振電相互作用による考え、 $\tilde{B}^2E'$  状態の一部が  $\tilde{X}^2A_2'$  に混じることにより、負イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup> から NO<sub>3</sub>  $\tilde{B}$

$2E'$  状態 + 光電子への電子遷移  $\langle \Psi_e^{Xe} | M_e | \Psi_e^- \rangle$  に  $\langle \chi_v^X | Q(v_4) | \chi_v^- \rangle \langle \psi_e^{Be} | M_e | \psi_e^- \rangle$  の寄与が生じ、奇のプログレッションを引き起こしている、と解釈している [5] (ここで、 $\Psi_e^{Xe}$  と  $\Psi_e^-$  は、それぞれ、 $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 + 光電子 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”全”波動関数 ( “振電” 波動関数 )、 $\psi_e^{Xe}$  と  $\psi_e^-$  は  $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 + 光電子 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”電子”波動関数、 $\chi_v^X$  と  $\chi_v^-$  は  $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”振動”波動関数を表す)。

$B^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  ケイ光分散スペクトルの  $v_4$  プログレッションを同様に解釈すると、この寄与が  $\langle \chi_v^B | Q(v_4) | \chi_v^X \rangle \langle \psi_e^B | M_e | \psi_e^X \rangle$ 、つまり、電子項が  $B^2E'$  状態内遷移モーメントとなり、この解釈が適用できないことが判る。我々は、この原因が Franck-Condon 因子を有効 ( $\langle \Psi_{ev}^B | M_e | \Psi_{ev}^X \rangle = \langle \chi_v^B | \chi_v^X \rangle \langle \psi_e^B | M_e | \psi_e^X \rangle$ ) とし、そのズレを振電相互作用として取り扱ったこと、つまり Born-Oppenheimer (もしくは crude adiabatic) 近似の採用に問題があると考え、 $\text{NO}_3$  の場合、これを”振電”波動関数 ( $\langle \Psi_{ev}^B | M_e | \Psi_{ev}^X \rangle$ ) のまま取り扱うべきと考えた。このように考えると、 $\Gamma(\Psi_{ev}^B) \otimes \Gamma(M_e) \otimes \Gamma(\Psi_{ev}^X) = E' \otimes a_1' \otimes e' \otimes A_2' \otimes a_1' \in a_1'$  および、 $\Gamma(\Psi_{ev}^B) \otimes \Gamma(M_e) \otimes \Gamma(\Psi_{ev}^X) = E' \otimes a_1' \otimes e' \otimes A_2' \otimes e' \in a_1'$  なので、全てのプログレッションが  $B^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  の面内電子遷移モーメント  $e'$  の電子項で振電遷移可能となる。もちろん、この振電波動関数としての取り扱い (つまり、 $\Psi_{ev}^X = \psi_e^X \chi_v^X$  ではなく、 $\Psi_{ev}^X$  のまま) は、光電子スペクトルの  $v_4$  プログレッションも問題なく説明できる。(なお、光電子スペクトルの振電バンド強度の励起光偏光に対する異方性も、光電子波動関数の異方性として説明可能である。)

なぜ  $\text{NO}_3$  では (正確には、 $\text{NO}_3$  の3つの  $B^2E'$ 、 $A^2E''$ 、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態では) 振電波動関数としての取り扱う必要があるのかは、各電子状態の不对電子の入った分子軌道の性質によると考えている。 $\text{NO}_3$  と同じ分子軌道構造をもつ (もちろん、電子配置は異なる)  $\text{BF}_3$  の構造は、良く検討され [9]、HOMO 以下の3つの分子軌道、 $1a_2'$ 、 $4e'$ 、 $1e''$  のうち、2つの  $'$  軌道は3つの O の各 N-O 結合に垂直で、かつ、面内にある  $2p_y$  AO から成り、残りの  $''$  軌道は3つの O の  $2p_z$  AO (面外の  $2p$  軌道) から成る非結合性分子軌道であり、何れも N の寄与はほとんどない。特に、2つの  $'$  軌道は3つの O の間に、相互作用がほとんどない。このため、 $D_{3h}$  での3つの O の  $C_3$  構造は変形し易く、かつ、それぞれの O の電子の局在化も期待される。したがって、分子振動 (ここでは、特に、 $v_4$  振動) とともに電子も同様な運動を被ることが期待され、 $\psi_e^X$  と  $\chi_v^X$  が強く結合し、 $\Psi_{ev}^X$  として振る舞うと考えられる。なお、上記の分子軌道の検討は、単純なレベルであるが、注目する3つの分子軌道の形は、より高度な量子化学計算レベルでも再現されている [10]。

<sup>1)</sup> M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

<sup>2)</sup> J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007).

<sup>3)</sup> K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013) 他.

<sup>4)</sup> M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008).

<sup>5)</sup> A. Weaver, D. W. Arnold, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **94**, 1740 (1997).

<sup>6)</sup> 福島、石渡、第13回分子分光研究会 L17 (2013)、第7回分子科学討論会 2A20 (2013)、および、68<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03 他.

<sup>7)</sup> 福島、石渡、廣田、第16回分子分光研究会 L10 (2016)、および、72<sup>nd</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper RF01.

<sup>8)</sup> K. Kawaguchi, private communication.

<sup>9)</sup> H. B. Gray, "Electrons and Chemical Bonding", W. A. Benjamin Inc., New York (1965); Open Source Text Books, [https://archive.org/details/ost-chemistry-electrons\\_chemical\\_bonding](https://archive.org/details/ost-chemistry-electrons_chemical_bonding) (retrieved July 29, 2016); 日本語版、田中郁三、三輪誠 共訳、“分子と結合”、化学同人 (1966).

<sup>10)</sup> W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113**, 5587 (2000).

### 3A05

一塩化ヨウ素分子の  $f' 0^+ (^1D_2)$  イオン対状態の光-光二重共鳴分光:

分光定数と衝突緩和ダイナミクス

(<sup>1</sup>東工大・理,<sup>2</sup>東理大・理) ○星野 翔麻,<sup>1</sup> 荒木 光典,<sup>2</sup> 築山 光一<sup>2</sup>

Optical-optical double resonance study of the  $f' 0^+ (^1D_2)$  ion-pair state of ICl:

Spectroscopic constants and collisional decay dynamics

(<sup>1</sup>Tokyo Tech, <sup>2</sup>Tokyo Univ. of Sci.) Shoma Hoshino,<sup>1</sup> Mitsunori Araki,<sup>2</sup> and Koichi Tsukiyama<sup>2</sup>

【序】ハロゲン分子は、イオン対状態と呼ばれる解離極限で正負の原子イオン対に相関する電荷分離型の励起状態を持つ。等核二原子ハロゲン分子のイオン対状態に関しては、レーザー励起法の開発・発展とともに良く解明されており、精度の良い分光定数やポテンシャル曲線が多数報告されている<sup>[1]</sup>。近年では、それら励起状態間における緩和ダイナミクスに関する報告も多数存在する<sup>[2]</sup>。一方で、異核二原子ハロゲン分子のイオン対状態に関しては、その解明は不十分である。例えば、一塩化ヨウ素 (ICl) 分子の  $f' 0^+ (^1D_2)$  イオン対状態は、1993年に REMPI 法によってその振動構造のみが明らかにされており、ポテンシャル曲線を決定するための情報が十分には得られていない<sup>[3]</sup>。本研究では、ICl 分子の  $f' 0^+ (^1D_2)$  イオン対状態の回転構造まで含めた解析を行い、分光定数およびポテンシャル曲線を決定した。さらに、蛍光寿命と自己消光定数の測定から、イオン対状態の衝突緩和ダイナミクスを明らかにした。

【実験】 $f' 0^+ (^1D_2)$  イオン対状態への励起は価電子状態である  $B^3\Pi(0^+)$  ( $v_B = 2$ ) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された。励起光源には 2 台の  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザー (Continuum, Surelite I and II) 励起の色素レーザー (Continuum, ND6000) を用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を  $B^3\Pi(0^+)$  ( $v_B = 2$ )  $\leftarrow X^1\Sigma_g^+$  ( $v_X = 0$ ) の Pump 光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光を BBO 結晶により周波数逡倍し、 $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_{f'} = 2 - 12$ )  $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$  ( $v_B = 2$ ) の Probe 光とした。これら 2 系統のレーザー光を、ICl を蒸気圧で封入した石英セル中で空間的に重ね合わせた。この過程でレーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視領域の蛍光を分光器 (Horiba/Jovin-Yvon, iHR320,  $f = 32$  cm, 1800 grooves/mm) で波長分散した後に光電子増倍管 (Hamamatsu, R928/R1893) により検出した。Pump 光および Probe 光の波長は、ヨウ素分子の  $B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  遷移を波長標準として校正された。

【結果と考察】 Fig. 1 は、 $f' 0^+ (^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  遷移 (270 nm) を検出し、Probe 光の波長を掃引することで得られた  $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_{f'} = 2 - 12$ )  $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$  ( $v_B = 2$ ) 励起スペクトルである。一般に電子状態の振動準位の帰属はそのエネルギーの同位体効果をもとになされるが、本研究では、イオン対状態の発光スペクトルを分光したときに現れるその特徴的な

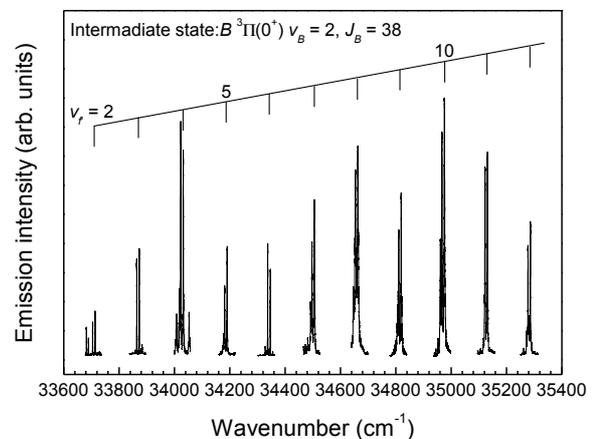


Fig. 1 Excitation spectrum of the  $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_{f'} = 2 - 12$ )  $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$  ( $v_B = 2$ ) transition.

強度分布から決定した。イオン対状態の平衡核間距離は基底状態と比べ長いので、基底状態の高振動準位への遷移のみが観測される。このような場合、Franck-Condon の原理から、その発光スペクトルの強度分布はイオン対状態の振動波動関数の二乗（存在確率分布）に従って変調を受けたようになる。例えば、Fig. 1 中の  $v_f = 2$  への遷移に帰属したラインを分光すると、Fig. 2 (a) のような 3 つの極大強度を持つ強度分布が得られた。

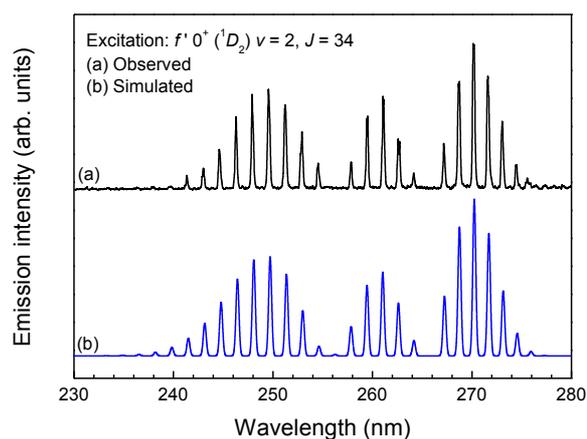
本研究では、振動準位  $v_f = 2 - 12$ 、回転準位  $J_f = 13 - 55$  の範囲で合計 263 本の遷移を最小二乗解析することで、分光定数を算出した (Table I)。得られた分光定数の評価は、分散蛍光スペクトルのシミュレーションにより行った。シミュレーションスペクトルは実測のスペクトルの強度分布を良く再現しており、本研究で決定された分光定数がポテンシャル曲線を記述する上で十分な精度を持つことを示している (Fig. 2 (b))。

次に、イオン対状態からの紫外発光の時間分解波形の測定から、蛍光寿命および、自己消光定数の決定を行った (Fig. 3)。 $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_f = 2$ ) 状態は短い蛍光寿命 ( $\tau_0 = 3.61(17)$  ns) と、分子サイズと比較して大きな自己消光定数 ( $k_q = 1.32(5) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を持つことが理解される。

以上のように、本研究では分子分光学的な静的側面と反応ダイナミクス的な動的側面を包括して、ICl 分子の  $f' 0^+ (^1D_2)$  イオン対状態の全貌を明らかにした。衝突緩和の機構等に関しては発表当日に議論する。

#### 【参考文献】

- [1] V. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **99**, 719 (2005)
- [2] Hoshino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 14292 (2016)
- [3] Donovan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 129 (1993)



**Fig. 2** Dispersed fluorescence spectrum from the  $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_f = 2, J_f = 34$ ) state.

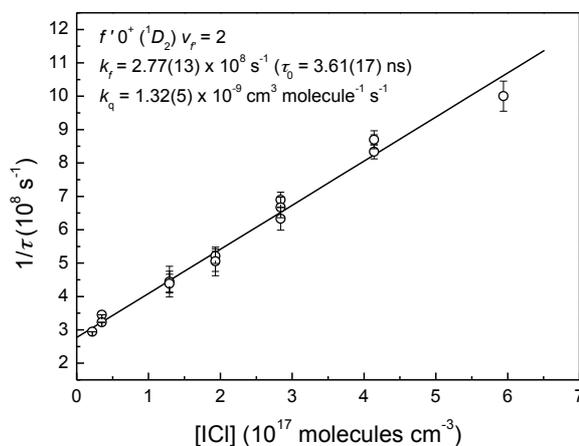
(a) Observed, (b) Simulated.

**Table I.** Dunham coefficients of the  $f' 0^+ (^1D_2)$  state of  $\text{I}^{35}\text{Cl}$ .

Parameter	Value ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>
$Y_{00} (T_e)$	51199.012(83)
$Y_{10} (\omega_e)$	161.018(25)
$Y_{20} (-\omega_e x_e)$	0.2311(17)
$Y_{01} (B_e)$	0.059511(20)
$Y_{11} (-\alpha_e)$	$1.682(26) \times 10^{-4}$
$Y_{02} (-D_e)$ <sup>b</sup>	$3.252(41) \times 10^{-8}$

<sup>a</sup> One standard deviation ( $\sigma$ ) in parentheses.

<sup>b</sup> Fixed to  $Y_{20} = -4Y_{01}^3 / Y_{10}^2$



**Fig. 3** Stern-Volmer plot of the  $f' 0^+ (^1D_2)$  ( $v_f = 2$ ) state.

### 3A06

#### ヘキサポールによる非対称コマ分子の配向制御とその光解離過程

(台湾大学, 中興大学, 原子分子科学研究所, 阪大院・理, ペルージャ大学,  
Consiglio Nazionale delle Ricerche, バイヤー連邦大学)

○中村雅明, 楊 洵之, 蔡 柏宇, 笠井 俊夫, 林 金全, 蔡 徳七, Lombardi Andrea,  
Palazzetti Federico, Aquilanti Vincenzo

#### Photodissociation dynamics of hexapole-oriented asymmetric top molecules

(National Taiwan Univ., National Chung-Hsing Univ., IAMS, Osaka Univ., Università di  
Perugia, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Universidade Federal da Bahia)

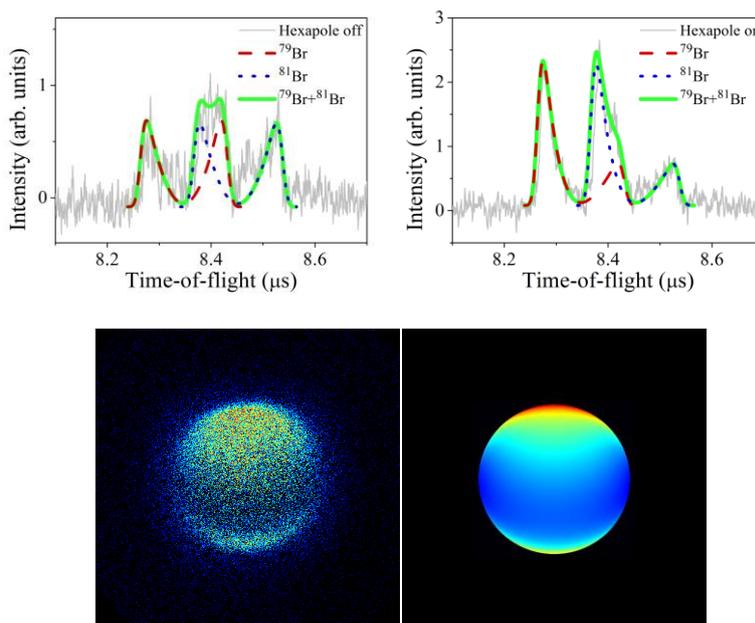
○Masaaki Nakamura, Shiun-Jr Yang, Po-Yu Tsai, Toshio Kasai, King-Chuen Lin,  
Dock-Chil Che, Andrea Lombardi, Federico Palazzetti, Vincenzo Aquilanti

偏光によって励起された化学結合が切れるとき、解離生成物の飛散方向は一様でない分布をとることがある。この解離生成物分布は、光解離に伴うエネルギーの分配や飛散と偏光の相対方向などの情報を含み、光解離過程の詳細を知るうえで非常に重要な手がかりとなる。通常であれば、光解離の対象となる分子は固相でない限り空間の中で移動・回転してランダムな配向をとっており、実験における観測結果もあらゆる配向の平均として得られるにとどまる。しかし、解離生成物分布は分子座標系に固定された遷移双極子モーメントと実験室系に固定された光の偏光ベクトルによって関係づけられるために、もし分子が一定の(ランダムでない)配向を取ったとすると分布に影響することが予想される。本報告ではこの空間的に配向した分子の光解離生成物分布から光解離における複数のベクトル相関を読み解く手法を紹介する。また、この実験的手法はより複雑な、あるいは非対称な分子の光解離を理解するうえで重要となる。したがって、本研究ではサンプルとして 2-ブロモブタンを用い、ヘキサポールによる非対称コマ分子の分子配向に成功した最初の例を示す。

実験には分子線実験用の真空チャンバーを用いた。真空チャンバーは三つのチャンバーに分かれており、それぞれにサンプルガスを放出するノズル、ヘキサポール、イオンの二次元検出器が設置されている。ノズルから放出された分子は真空への断熱膨張のために冷却され、スキマーやコリメーターを通過することで速度と方向のそろった分子線となる。分子線はヘキサポールの中を通過する際にその電場と相互作用し軌道を歪められる。この相互作用の大きさはヘキサポールに印加された電圧と分子の回転状態に依存するために、ヘキサポールの電圧を選ぶことにより検出領域に達する分子の回転状態の選別が可能となる。回転状態の選別を受けた分子線は検出領域に用意された配向電場と呼ばれる一様な電場の中で回転状態に固有の配向を呈する。このとき分子の回転状態が通常の熱平衡的な分布をしている場合は各状態の配向が打ち消しあって全体としては一様な配向になるが、回転状態選別によって通常とは異なる分布をしている場合はその限りではない。配向された分子は直線偏光レーザー光( $\lambda=234$  nm)の照射により光解離を起こし、解離生成物の Br 原子は共鳴多光子イオン化(REMPI)によりイオン化される、生じた Br イオンは引き込み電場によって MCP・蛍光スクリーン複合の二次元検出器へ加速されその飛行時間あるいは

検出位置を記録される。我々の装置では配向電場と引き込み電場は同一であり、Velocity map imaging 用のイオンレンズにより発生している。

一般的に対称コマ分子に比べて非対称コマ分子の各回転状態は互いに近接しており、ヘキサポールを用いても前者のように単一の回転状態を得るのは難しい。とはいえ、今回用いたサンプルの 2-ブロモブタンの分子線はヘキサポールによる集束を良好に受けた。すなわち、非熱平衡的な回転分布状態が達成されたことが期待できる。検出領域での実際の分子配向を調べるために飛行時間(TOF)計測を行った(図 1)。2-ブロモブタンの当該波長(234 nm)での光解離は偏光ベクトルに平行な方向に生成物が多く分布することが分かっている( $\beta=1.85$ )。このため励起光の偏光を TOF 軸に水平に設定したとき TOF 軸に沿って前方に飛散した成分と後方に飛散した成分の二つのピークが観測されると予想される。TOF の測定の結果はこれを支持しており、三つのピークに見えるのは Br が二つの同位体( $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ )が存在するためである。解析の結果二つの同位体それぞれのピークの一部が重なっているために三つのピークとして表れていることが明らかになった。また、ヘキサポールに電圧をかけていない時には等方的な配向を取るために二つのピークはほぼ等しいが、一定の電圧をかけた時には前方へ飛散した成分のピークが大きく増幅された。この結果は 2-ブロモブタン分子中の Br 部分が前方へ配向したことを示唆している。次にイオンイメージング法により、配向した 2-ブロモブタンの光解離生成物 Br の飛散角度分布を調べた(図 2)。測定の際、通常は鉛直方向に設定する偏光を斜め 45 度 TOF 軸へ傾くように設定した。これは鉛直方向の場合、TOF 軸に平行な配向軸と直行し配向の効果がイメージ上で最少となるためである。得られたイメージは上下に強い異方性がみられ、これは分子の配向がなければ見られない特徴である。シミュレーションによるフィッティングも行い、二つはよい一致を示した。シミュレーションには分子配向を含めた複数のベクトル相関を考慮しており、配向度は TOF の結果から見積もった結果を反映させている。フィッティングの結果から 2-ブロモブタンのような非対称な分子の光解離に関する情報を読み解くことができる。



上段：図 1 TOF 測定の結果 下段：図 2 イオンイメージとシミュレーションの結果

C<sub>6</sub><sup>-</sup>の再帰けい光の検出

(首都大院理工<sup>1</sup>・理研<sup>2</sup>・イエテボリ大<sup>3</sup>) 江原悠太<sup>1</sup>,古川武<sup>1</sup>,松本淳<sup>1</sup>,田沼肇<sup>1</sup>,  
東俊行<sup>2</sup>,Hansen Klavs<sup>3</sup>,○城丸春夫<sup>1</sup>

**Detection of recurrent fluorescence photons of C<sub>6</sub><sup>-</sup>**  
(Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>,RIKEN<sup>2</sup>,Univ. Gothenburg<sup>3</sup>) Y. Ebara<sup>1</sup>,T. Furukawa<sup>1</sup>,J. Matsumoto<sup>1</sup>,H. Tanuma<sup>1</sup>,T. Azuma<sup>2</sup>,K. Hansen<sup>3</sup>, ○H. Shiromaru<sup>1</sup>

【序】 電子励起状態にある分子は内部転換 (IC) によって等エネルギーの振動励起状態へと移行し、一部は逆内部転換 (IIC) によって電子励起状態に戻る (図 1 参照)。周囲との衝突がある場合は振動エネルギーが速やかに周囲に散逸するため、事実上 IC 過程がダイナミクスを支配し、振動エネルギーが電子エネルギーに戻る過程は無視することができる。従ってひとたび IC がおこれば、その分子は光らない。一方、分子が真空中に孤立している場合、振動励起状態の冷却は赤外輻射のみによるため、分子は長時間励起エネルギーを保持する。そこでは IC・IIC による電子・振動励起状態間の平衡が成立し、統計重率に従って分布した電子励起状態を経由した電子遷移 (けい光放出) が起こる可能性がある。このようなけい光は、特に「再帰けい光」と呼ばれる。再帰けい光を観測する試みは 1980 年ごろから盛んにおこなわれてきたが、当時対象としていた中性分子では完全な孤立状態に励起分子を保持することが不可能であり、同定には至らなかった[1,2]。

近年我々は、直鎖型炭素クラスター負イオン (C<sub>4</sub><sup>-</sup>,C<sub>6</sub><sup>-</sup>) が、再帰けい光放出によって急速に冷却することを示した[3,4]。一連の実験で様々な炭素クラスター負イオンや C<sub>6</sub>H<sup>-</sup>のようなポリイオン負イオンをイオン蓄積リングに周回させ、レーザー励起によって生成した中性クラスターを検出したところ、炭素数が奇数のクラスター負イオンやポリイオン負イオンで強く観測される自動電子脱離が、C<sub>4</sub><sup>-</sup>や C<sub>6</sub><sup>-</sup>では広いエネルギー領域で阻害されることがわかった。一般に電子脱離しきい値より高い振動エネルギーをもった孤立負イオンでは、自動電子脱離と輻射冷却が競合する。振動輻射冷却は時間スケール 10~100ms 程度の、分子としては極めて遅い過程であり、しきい値のごく近傍を除き、電子脱離を強く阻害することはない。C<sub>4</sub><sup>-</sup>や C<sub>6</sub><sup>-</sup>は他の負イオンと異なり、低エネルギー領域に双極子許容の電子励起状態が存在することから、早い輻射冷却に対する再帰けい光過程の大きな寄与が明らかになった。このことは、再帰けい光を観察するための化学種として、サイズが偶数の炭素クラスター負イオンが有力な候補であることを示している。本研究では C<sub>6</sub><sup>-</sup>をリングに蓄積し、再帰けい光の検出を試みた。

【実験】 実験は首都大の静電型イオン蓄積リング TMU E-ring を用いて行った(図 2)。イオン源で生成した種々の炭素クラスター負イオンをパルスビームとしてリングに同時周回させ、発光測定領域で 607nm (C<sub>6</sub><sup>-</sup>の C-X 遷移波長) のバンドパスフィルター (半値幅 70nm) を通過し

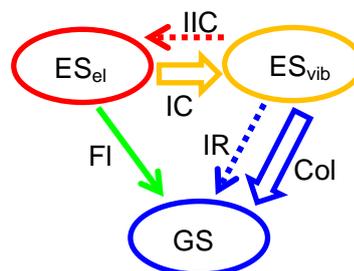


図 1 励起状態における IC/IIC による平衡の概念図。GS：基底状態，ES<sub>el</sub>：電子励起状態，ES<sub>vib</sub>：振動励起状態，FI：けい光，IR：赤外輻射冷却，Col 衝突冷却

て検出された光を測定した。また自動電子脱離や衝突により直線部で生成した中性クラスターを検出し、時間相関から発光を与えるクラスターサイズを同定した。さらに、 $C_6^-$ のみを周回させて検出領域の反対側の直線部でパルスレーザー(532nm)を合流させ、遅延けい光を測定した。 $C_6^-$ のC状態のICはピコ秒オーダーであり[5]、リング周回に要する時間(半周で $19.6\ \mu\text{s}$ )よりはるかに速い。従ってこの実験で観測にかかる発光は通常のけい光ではなく、再帰けい光である。発光強度は極めて弱く(1時間当たり約カウント)、迷光やノイズの除去を徹底し、30時間の連続測定を行った。

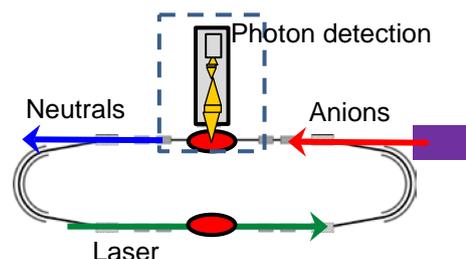


図2 イオン蓄積実験の概略図

【結果と考察】 図3にリングに高温のイオンを入射した直後に観測された、光子と中性種の強度を示す。左図に示すように、 $607\text{nm}$ の発光が周期的に観測され、その周期は $C_6^-$ の周回時間と一致した。また、右図に示す中性粒子検出時間から、 $C_6^-$ の集団が発光検出領域を通過したタイミングで発光が検出されたことがわかった。リング内には $C_2$ から $C_6^-$ までの種々の炭素クラスター負イオンが同時に、異なった周波数で周回しているが、 $607\text{nm}$ の発光と同期するイオンは $C_6^-$ のみである。この発光の減衰は、IIC・再帰けい光を取り込んで計算した輻射冷却のシミュレーションの結果とよく一致した。

高温 $C_6^-$ の発光が再帰けい光であることを確認するために、 $C_6^-$ のレーザー誘起遅延けい光を測定した結果を図4に示す。 $C_6^-$ の集団がレーザー合流側(光検出の反対側)を通過しているときにレーザーを照射した場合、 $C_6^-$ の周回と同期して発光強度の増大が観測された。 $C_6^-$ が反対側を周回しているときにレーザーを照射した場合には、発光の増加が観測されなかった。以上の結果から、今回観測した発光は光吸収で生じた電子励起状態が振動励起状態との平衡に達した後の電子遷移、すなわち再帰けい光であると結論された[6]。

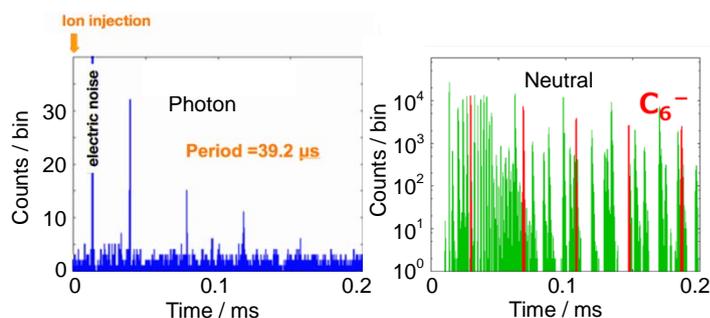


図3 イオン源で生成した高温クラスター負イオンのリング周回中の発光(左)と、生成した中性粒子の時間特性(右)。中性粒子としては種々のサイズの炭素クラスターが観測されるが、発光を与えるイオンは $C_6^-$ のみである。

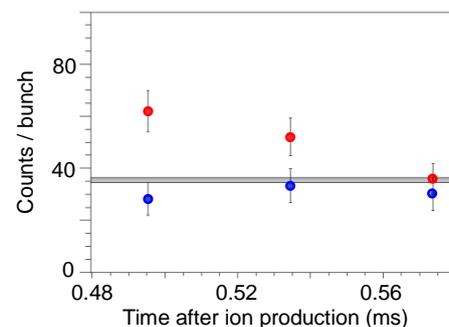


図4  $C_6^-$ 周回中にレーザーを照射し、その後 $C_6^-$ が発光検出領域を通過したタイミングで測定した発光強度。灰色の帯はバックグラウンドの平均値。(赤)  $C_6^-$ の周回と同期してレーザー照射。(青)  $C_6^-$ が反対側を周回中にレーザー照射。

[1] Z. Karny *et al.*, *Chem. Phys.* 37, 15 (1979).  
 [2] A. Nitzan, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 71, 3524 (1979).  
 [3] G. Ito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 112, 183001 (2014).  
 [4] N. Kono *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 24732 (2015).  
 [5] C. Frischkorn *et al.*, *J. Chem. Phys.* 115, 11185 (2001).  
 [6] Y. Ebara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* in press.

## 気相イオンの極低温冷却法の開発と気相 NMR 分光法への応用

(神戸大院理・分子研) 富宅喜代一

Formation of Ultra-cold Ions and its Application to Gas-phase  
NMR Spectroscopy

(Kobe Univ., IMS) Kiyokazu Fuke

【序】近年、生命科学を始め非常に多くの分野で質量分析が化学分析に利用され、気相イオンの構造の情報が益々重要となってきた。このため溶液 NMR 分光のような汎用性の高い構造解析法の出現が気相イオンでも希求されている。NMR 分光は気相で始まっており、Stern-Gerlach 実験を基にして Rabi らは分子線磁気共鳴分光法を開発している。<sup>(1)</sup> しかし、この方法は中性分子に限定され、気相イオンに適用できる NMR 分光法は未開拓である。本研究では NMR 分光法を気相イオンに拡張するために Stern-Gerlach 型の新しい磁気共鳴検出法を提案し、開発を進めている。<sup>(2)</sup> 本方法では非常に弱い磁気共鳴相互作用の検出に飛行時間測定を用いるため、低速で速度の揃った試料イオン束の生成が要となり、イオンの極低温冷却と精密制御が基盤技術となる。イオンの運動制御は加速器をはじめ古くから研究が進められてきたが、10 meV 以下の運動エネルギーの超低速イオンの生成と精密制御は、浮遊電場の問題を含め未開拓の課題として残されている。ここでは新たに低速イオン源と種々のイオンの極低温冷却法を強磁場下で開発し、気相 NMR 法の原理検証実験を進めている。講演ではこの冷却方法をまとめて紹介するとともに、NMR 信号検出の技術的問題点について議論する。

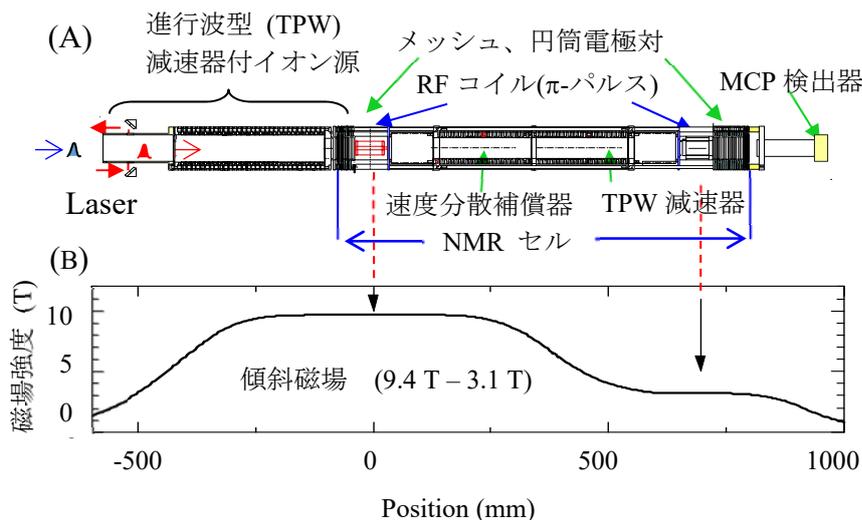


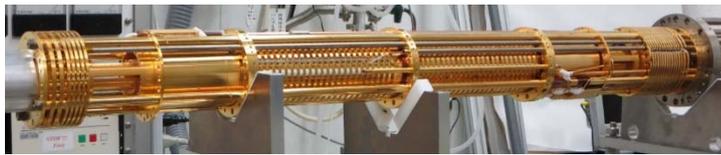
図 1 実験装置概略図：(A) イオン光学系、(B) 磁場分布

に繰り返し加算的に速度変調を加える。この結果、核スピン状態の異なるイオンを時間的 (空間的) に分極させ飛行時間差として検出する。<sup>(2)</sup> この検出を可能にするイオン束の要件は、シミュレーション計算により初速度と速度分布幅は 100 m/s (数 meV) と  $\pm 0.5$  m/s (1 mK) 以下

【実験】図 1 に最新の NMR 分光装置の概略図を示しており、図 1B の磁場分布をもつ超電導磁石内に、減速器付きイオン源と新たに開発した NMR セルを設置している。本方法では図中の NMR セル内に捕捉したイオン束の往復運動に同期してセル両端で RF 磁場を照射し、磁気共鳴するイオン束

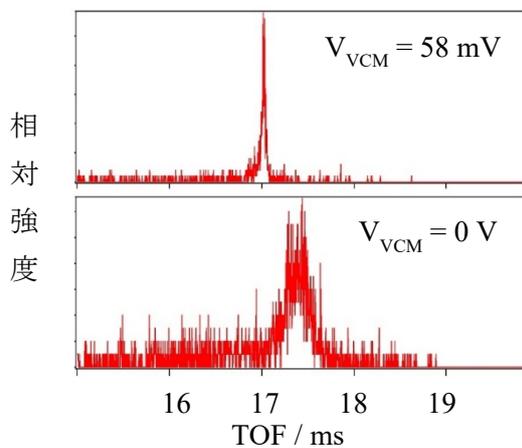
と予測され、イオンを極低温冷却する必要がある。また検出を容易にするもう一つの要件として、NMRセルに導入するイオン束の初期時間幅を 100  $\mu\text{s}$  以下に抑える必要がある。このため Rabi ら<sup>(1)</sup>が克服した分子線の垂直速度成分の冷却とは別に、新たに並進速度成分の冷却法の開拓が要となる。本研究ではこれまで極低温イオン束の捕捉のための環境整備と、イオン束の発生と精密制御法の開発を行い、核スピン分極の検証の準備を進めている。

【結果と考察】本研究でイオンの極低温冷却は以下の過程で実現できることが明らかになった。(1) 超音速分子線中の試料分子の光イオン化（並進速度;600 m/s、速度分布幅  $\pm 15$  m/s、



約 2 K)、(2) イオン源の減速器による減速 ( $< 150$  m/s)、(3) NMRセル付属のメッシュ電極対による速度選別 ( $\pm 2$  m/s, 20 mK)、(4) 速度

分散補償器と多段減速器を設置した NMRセル 分散補償器によるイオン束の圧縮 ( $\pm 0.3$  m/s,  $< 1$  mK)。超音速分子線法は予備冷却に適しているが、中心速度は速いため光イオン化後に減速する必要がある。この減速に通常のポテンシャルスイッチを用いると、低速のため強度の減衰が大きくなるため、より明るい方法として新たに進行波型の多段減速器を開発した。この方法は減速器内でイオンの並進運動に同期してポテンシャル障壁を多段階で発生させて並進エネルギーを徐々に取り除く方法で、イオンの減速に伴う速度分布の広がり が最小限に抑えられ、明るい減速器として機能する。(3)の速度選別法はイオンの速度分布を切り出して冷却する新規の方法で、速度に影響を与えることなく速度幅を効率よく狭めることができ、容易に数十 mK まで冷却可能である。しかし、この方法はイオン強度の損失が大きい



難点がある。本方法で要請される 1 mK 以下までイオン強度を確保しながらさらに冷却を実現するには、別の工夫が必要となる。セル内のイオン束の並進運動では、速いイオンが前方に遅いイオンが後方に分布した負の速度分散特性を有する。この分散を補償する一種のポテンシャルスイッチを NMRセル内に設置することにより、速度分布幅を精密に制御することが可能となる。図 1 と図 2 の NMRセル中央部の左側の電極対は、この原理

を基にした速度分散補償器で、図 3 は p-キシレンイオンの分散補償の結果を示す。分割抵抗で繋いだ 25 枚の円筒電極からなる分散補償器に印加する電圧 ( $V_{\text{VCM}}$ ) を調整することにより、0.1 meV 以下の精度でイオン束の速度分布幅の制御が可能となる。現在、これらの技術を集約し磁気共鳴の原理検証の準備を進めている。

【文献】 1) Rabi, I. I., et al., Phys. Rev. **55** 526 (1939). 2) Fuke, K. et al., Rev. Sci. Instrum., **83**, 085106-1-8 (2012); Hyperfine Interactions, 236(1), 9-18 (2015).

【謝辞】 研究を進めるにあたり東京工業大学大島康祐教授に大変お世話になりました。また装置製作に際し、分子科学研究所装置開発室のご支援を頂きました。

3A09

## 強レーザーパルスによる超高速反応イメージング

(名大 RCMS, 名大院理) 菱川明栄

Imaging ultrafast chemical reactions by intense laser pulses

(RCMS & Dep. Chem., Nagoya Univ.) Akiyoshi Hishikawa

【序】反応過程において刻一刻と変化する分子の姿を捉えることは、化学反応を理解するために最も基本的かつ重要な課題である。超短パルスレーザーを用いた超高速分光法はこの目的に対して極めて有力であり、ポンパルスで生成した分子波束をプローブパルスで他の電子状態に射影することで、超高速ダイナミクスが追跡できる。近年、光学領域のレーザーパルスの代わりに、プローブとして電子線や X 線パルスを利用したアプローチが進められ、フェムト秒領域の超高速ダイナミクスを分子構造の変化として直接観測することが可能となった[1]。一方、強レーザー場における原子や分子は弱い光の場では見られない特異な振る舞いを示し、線形相互作用を利用した他の手法にはないユニークな分子ダイナミクス追跡法を提供する。ここでは我々のグループで進めてきたイオン画像計測に基づく研究[2-6]を中心に、強レーザーパルスによる超高速反応イメージング法の現状と今後の展開について紹介する。

【クーロン爆発イメージング】サブ 10 フェムト秒強レーザーパルス ( $\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) を分子に集光照射すると、多重イオン化によって多価分子イオンが生成し、分子内の強いクーロン反発による速やかな解離 (= 「クーロン爆発」) がおこる。解離生成したフラグメントイオンの運動量ベクトルは爆発直前の分子構造によって決まるため、レーザー照射時における分子構造のスナップショットが得られる。これをポンプ-プローブ計測と組み合わせれば、反応過程における分子ダイナミクスを構造の変化として捉えることができる。この「クーロン爆発イメージング」を用いて重水素化アセチレン 2 価イオン (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>2+</sup>) におけるアセチレン-ビニリデン異性化反応の実時間追跡を行ったところ (図 1), 分子内水素移動反応が分子構造の変化として捉えられること、この異性化反応が 300 fs 程度の極めて短い時間スケールで再起的なふるまいを示すこと、2 つの水素原子が相関して運動することなどが明らかとなった [2,3]。この結果は電子線や X 線回折で捉えることが難しい軽元素の運動を高い時間分解能で追跡する手法としてクーロン爆発イメージングが有用であることを示している。

【トンネルイオン化イメージング】強レーザーパルスを用いて、反応を駆動する電子を可視化しその動きを捉える試みの一つとして、電子遷移に伴う分子軌道変化の観測を行った。NO 分子を標的とし、UV パルスによって誘起された A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Π 遷移前後に強レーザーパルスを照射しところ、解離性イオン化 NO → NO<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → N<sup>+</sup> + O + e<sup>-</sup> によって生成した N<sup>+</sup> イオンの空間異方性が大きく変化することが見いだされた (図 2)。これは強レーザー場中のトンネルイオン化レートが分子軌道の形状によって決定付けられることを反映しており、X<sup>2</sup>Π 状態から A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 状態への遷移に伴う最外殻分子軌道 (2π → 3sσ) の形状変化を考慮した理論計算ともよい一致を示した [5]。この結果は分子ダイナミクスを電子分布の変化として捉える手法として、レーザートンネルイオン化イメージングが有力なアプローチのひとつであることを示すものである。

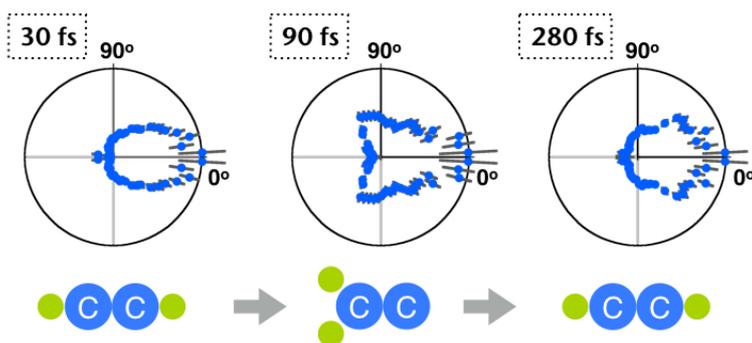


図1：数サイクル強レーザーパルス対（9 fs,  $1.3 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>）を用いた水素化アセチレン 2 価イオン(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>2+</sup>)異性化反応のクーロン爆発イメージング

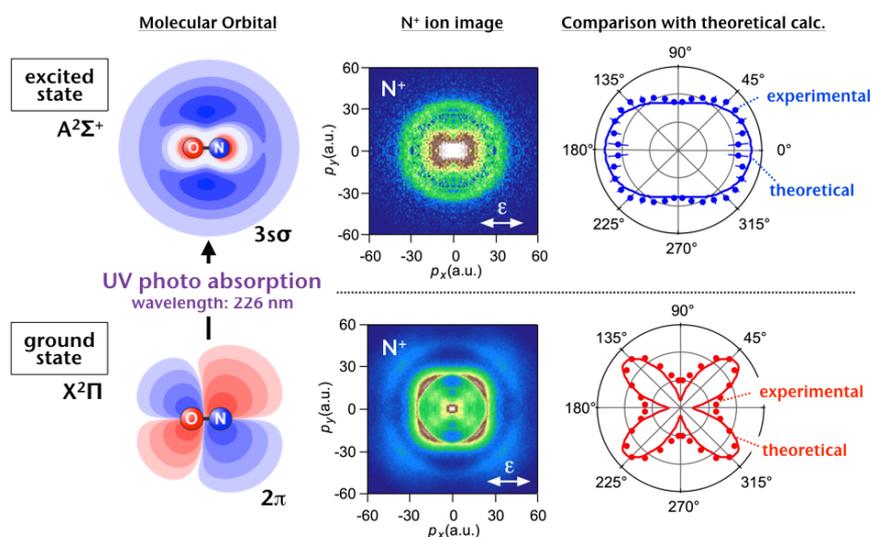


図2：紫外光(226 nm)吸収による電子分布形状の変化と、数サイクル強レーザーパルス（8 fs,  $1.1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>）を用いたトンネルイオン化イメージング

【謝辞】ここで紹介した成果は森下亨（電通大），安池智一（放送大），Oleg Tolstikhin (MIPT, Russia) , 高橋栄治（理研），伏谷瑞穂，松田晃孝，遠藤友随（名大）との共同研究によるものである。

#### 【参考文献】

- [1] for example, M. Yabashi *et al.*, J. Phys. B **46**, 164001 (2013).
- [2] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **99**, 258302 (2007).
- [3] A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa, PCCP **13**, 8697 (2011).
- [4] A. Matsuda, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 327 (2014).
- [5] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, Phys. Rev. Lett. **116**, 163002 (2016).
- [6] T. Endo, H. Fujise, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono, and A. Hishikawa, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **207**, 50 (2016).