

2A12 高強度 XUV-FEL 光による窒素分子の解離性多光子光イオン化の波長依存性

(東大院理¹, 理研 XFEL², KEK 物構研³, 慶大理工⁴, 原子力機構⁵, 理研⁶, NTT 物性基礎研⁷)

○佐藤 堯洋^{1,2}, 岩崎 純史^{1,2}, 沖野 友哉¹, 山内 薫^{1,2}, 足立 純一^{2,3}, 宮内 直弥^{2,3}, 柳下 明^{2,3}, 神成 文彦⁴, 青山 誠^{2,5}, 山川 考一⁵, 緑川 克美⁶, 中野 秀俊⁷, 矢橋 牧名², 永園 充², 富樫 格², 登野 健介², 石川 哲也²

[序] 近赤外から可視域における高強度光源の発展により, 超閾イオン化, クーロン爆発, 多光子イオン化, トンネルイオン化, 水素マイグレーション等の強光子場中の原子や分子の振舞いを観測することが可能となった¹. また, 高次高調波や極短波長 FEL (free electron laser) の発展により真空紫外域から極端紫外域における高強度光による原子・分子ダイナミクスの研究例が数多く報告されるようになってきた². 理研播磨の SCSS 試験加速器は極端紫外域で高強度, 波長可変という特長を持つため, 極短波長領域での原子・分子ダイナミクスの観測への応用が期待される. 我々は高強度 XUV-FEL 光 (50~60nm) を窒素分子(N₂)に照射することによって光イオン化を行い, 多光子多重イオン化と, その解離過程について, 波長依存性を観測した.

[実験] 理研播磨に建設された SCSS 試験加速器からの出力パルス光 (50~60nm, 20 Hz) (以下, XUV-FEL 光と呼ぶ.) を高真空(5×10⁻⁷ Pa)のチェンバーに導入し, 焦点距離 100 mm の SiC ミラーによって, パルスバルブおよびスキマーを用いて噴射した分子線に対し, 非同軸後方集光で照射した(集光強度 ~5×10¹³ W/cm²). FEL 光の波長はアンジュレーターギャップを調整することによって, 60 nm, 58 nm, 56 nm, 54 nm, 51 nm と変化させ, 親分子イオンおよびフラグメントイオンの生成量の波長依存性を観測した. XUV-FEL 光の偏光方向は飛行時間型質量分析器(TOF-MS)の軸方向に並行とした. XUV-FEL 光のパルスエネルギーは施設設備のアルゴンイオンモニターによって TOF シグナルと同時にオシロスコープで計測した.

[結果・考察] XUV-FEL 光を照射して得られた TOF 質量スペクトルには親分子イオン N₂⁺, ならびに, フラグメントイオンである N⁺, N²⁺が観測された. N⁺および N²⁺は N₂が直接あるいは段階的な 2 光子以上の多光子吸収に伴って解離して生成したフラグメントイオンである. 図 1 に, FEL 光の波長を変えることによって得られた N⁺の運動量スペクトルを示す. フラグメントにおける運動量スペクトルの構造が波長によって異なることが明らかとなった. 図 1 に示したスペクトルにおいて, (i)のピークは, 運動エネルギー放出量が 1 eV から 4 eV の範囲であることから窒素分子の 1 価イオン解離に起因すると考えられる. (i)の外側 90~100×10³ amu m/s にピーク(ii)が観測された. この運動量放出は 6~8 eV の運動エネルギー放出に相当し, その運動エネルギー放出量から, 1 価イオン解離および N₂²⁺のクーロン爆発に由来すると考えられる. さらにその外側の(iii)120~150×10³ amu m/s には N₂³⁺のクーロン爆発による N²⁺と N⁺の解離に由来すると考えられるピークが観測された.

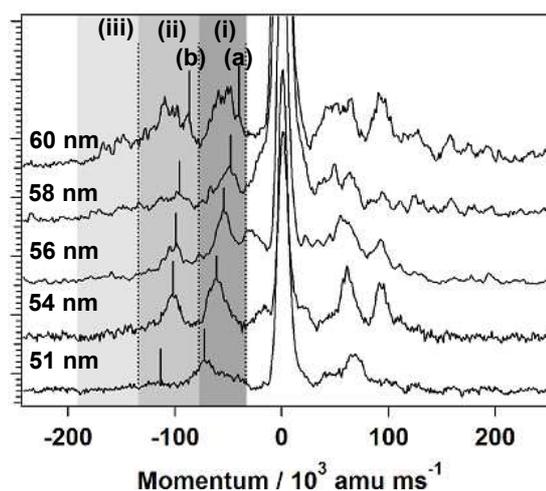


図 1. N₂ から生じた N⁺の運動量スペクトル

各波長における 2 光子吸収過程において、 N_2^+ の Franck-Condon 領域におけるポテンシャルカーブを考慮すると、本実験で到達できる最も高エネルギーの 1 価イオン解離限界は $^2\Sigma_u^+$ を経由した 34.692 eV となる³⁾。光子エネルギーの増加に伴って、フラグメントイオンの運動エネルギー放出量が増加していることから、経由した解離性ポテンシャルに対して光子の余剰エネルギーは小さいと考えられる。直接 2 光子吸収を考慮した場合、到達できるエネルギーは、各波長の光子エネルギーの 2 倍である、60 nm: 41.2 eV, 58 nm: 42.8 eV, 56 nm: 44.2 eV, 54 nm: 45.8 eV, 51 nm: 48.6 eV となる。60 nm におけるピーク (i) は広がった分布を持ち、その運動エネルギー放出量は、 $^2\Sigma_u^+$ を経由した場合の解離限界と直接 2 光子到達エネルギーの差にほぼ一致する。しかし、各波長のピーク (i) における運動エネルギー放出量である (a) に対しては 2eV~10 eV 程度大きくなり、解離限界と 2 光子到達エネルギーとの差には一致しない。従って、FEL 光 1 光子吸収によって、イオン化した後、それら N_2^+ の電子状態を中間状態として、さらに 1 光子を吸収することによって、解離性ポテンシャルを経由して解離したと考えられる。過去の XUV 領域の実験結果から^{3,4)}、XUV 領域の光イオン化において、 N_2^+ の $X(^2\Sigma_g^+)$, $A(^2\Pi_u)$, $B(^2\Sigma_u^+)$ 状態における振動量子数の低い状態に励起されることが知られている。FEL 光の光子エネルギーに対して、各波長の (a), (b) におけるフラグメントイオンの放出運動エネルギー値をプロットしたところ、図 2 に示す様に、放出運動エネルギーが FEL 光の光子エネルギーに対して比例して増加した。仮定した中間状態 (X, A, B) の内、 N_2^+ の $X(^2\Sigma_g^+)$ を経由した 2 光子過程の場合には、外挿により算出された解離限界は、(a) 34.6 eV, (b) 31.2 eV となった。これらの値は 2 光子吸収後に解離性ポテンシャル $^2\Sigma_u^+$ を経由した、 N_2^+ の 1 価解離における解離限界の理論計算値である 34.629 eV ($N^+(^3P) + N(3s^4p)$) および 30.728 eV ($N^+(^1S) + N(^2P^o)$) の値にそれぞれほぼ一致し、2 光子イオン化における中間状態および解離生成物が帰属された。

高強度 XUV-FEL による N_2 の非線形イオン化において、波長依存性を計測することによって、 N_2 の 1 価イオン解離が、イオンの基底状態を経由した段階的な 2 光子過程に起因すること、その結果生じた解離生成物についても、中性原子および原子イオンの電子状態が明らかとなった。

本研究は文部科学省 X 線自由電子レーザー利用推進研究によって遂行された。実験にあたり多大なご協力を頂いた理化学研究所 XFEL 計画合同推進本部のスタッフの皆様に感謝申し上げます。

1. K. Yamanouchi, *et al.*, Eds. "Progress in Ultrafast Intense Laser Science I~V," Springer, (2006)-(2010).
2. 例えば T. Sato, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 154103 (2008).
3. T. Aoto, *et al.*, J. Chem. Phys. **124**, 234306 (2006).
4. 例えば P. Baltzer, *et al.*, Phys. Rev. A **46**, 5545 (1992).

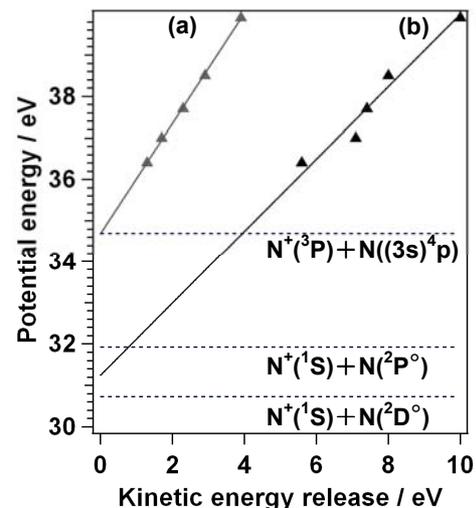


図 2. $N_2^+X(^2\Sigma_g^+)$ 状態を経由した 2 光子による到達エネルギー ($15.58 \text{ eV} + h\nu$) (縦軸) N_2^+ の解離における全放出運動エネルギー (横軸). 点線はポテンシャル近傍における解離限界を示す。

2A13 強レーザー場における超高速水素マイグレーションの実時間追跡のための高強度搬送波位相制御数サイクルレーザーシステムの開発

(東大院・理) ○沖野 友哉、安藤 俊明、山内 薫

【序】

強レーザー場中に炭化水素分子が晒されると、超高速の水素マイグレーション過程が誘起されることが知られている[1-3]。超高速水素マイグレーション過程の実時間観測のためには、搬送波位相制御数サイクルパルスを用いたポンプ・プローブ計測および単一アト秒パルスを用いたプローブを行う必要がある。また、コインシデンス運動量画像計測法を用いて単一分子からの反応追跡を実現するため、高繰り返しレーザーシステムにおいて高強度搬送波位相制御数サイクルパルスを発生する必要がある。そこで、本研究では、単一アト秒パルスを発生するために十分な強度を有する高繰り返し搬送波位相制御数サイクルレーザーシステムの開発を行った。

【実験】

高繰り返し高強度フェムト秒レーザーシステム (Thales lasers, ALPHA5000/XS –CEP, 5 kHz, 6 mJ, 40 fs) の搬送波位相制御を、(i) レーザー発振器における搬送波位相制御、(ii) レーザー増幅器における搬送波位相制御の順番で行った。さらに、差動排気中空ファイバーパルス圧縮器を用いて、数サイクルパルス発生を行った。数サイクルパルスの搬送波位相については、 $f-2f$ 干渉計を用いて計測を行った。

【結果】

(1) レーザー発振器の搬送波位相制御

レーザー発振器の搬送波位相制御は、音響光学素子 (AOM) を用いてポンプ光の強度に変調を加えることによって、オフセット周波数 (f_0) をレーザー繰り返し周波数 ($f_{\text{rep}} = 78.33 \text{ MHz}$) の $1/4$ にロックすることによって行う。AOM による制御では、オフセット周波数の調整範囲が、 $\pm 5 \text{ MHz}$ 程度と小さいため、温度・湿度・風量を一定に保った実験室においても半日以上以上の制御を行うことが難しい。そこで、長時間の搬送波位相制御を実現するために、AOM による制御に加えて、(i) チラーの温度変化による結晶温度、(ii) レーザーキャビティー内の

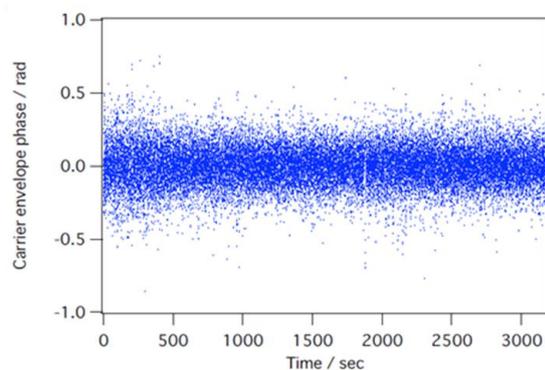


図 1: 最終増幅器出力 (30 W) の搬送波位相制御 (165 mrad rms)

ウェッジ板厚みを変化させることによって、30 時間以上の搬送波位相制御を達成した。

(2) レーザー増幅器の搬送波位相制御

レーザー発振器の搬送波位相制御を達成できても、増幅段でのゆっくりとした搬送波位相の変化が存在する。そこで、増幅器出力の搬送波位相を $f-2f$ 干渉計を用いて計測し、その搬送波位相の変化を補償するために、前置増幅器とクライオマルチパス増幅器の間に設置したウェッジ板の厚みを変化させることによって、搬送波

位相制御を達成した。実際には、①励起レーザーのレーザーヘッド冷却のための循環冷却システムへ防振ダンパーを設置することによる振動の光学ベンチへの伝達の低減、②エアフローの影響を最小限に抑えるための機構の開発、③防音・防振・制振材を用いることによる空調および計測機器からの振動伝搬の抑制を行い、平均出力 30 W (6 mJ/pulse)において、165 mrad の位相ゆらぎで約 1 時間の搬送波位相のロックを達成した (図 1)。

(3) 高強度数サイクルパルスの発生

差動排気型中空ファイバーパルス圧縮器 (長さ 1 m、外径 3 mm、内径 0.3 mm) を製作し、その性能評価を行った。その結果、中空ファイバーにネオンガスを 3 atm 充填した場合に、3 mJ (40 fs) の入力に対して、2 mJ の出力を確認した。チャープミラーにて分散補償を行った結果、2 mJ, 5 fs の出力が得られた。差動排気中空ファイバーパルス圧縮器の採用によって、パルス圧縮後のポインティング安定性および出力安定性が、大きく改善された。また、出力安定性に関しても、差動排気を行わなかった場合には、10 %程度の単一ショット毎の強度変化および大きなスペクトル変化が観測されたが、差動排気を行うことによって、2 %程度まで強度変動を低減することとスペクトル変化の低減に成功した。さらに、差動排気を行わない場合には、入射エネルギーが高いため、ファイバーの入射端におけるイオン化によるプラズマ生成が起り、出力が低下 (40 %) するとともに、不安定になることと、ビーム品質が劣化することが確認された。一方、差動排気を行った場合には、ファイバーの入射端におけるイオン化が抑制され、スループットの向上 (70 %) およびビーム品質が向上した。

(4) 高強度数サイクルパルスのキャラクタリゼーションと搬送波位相制御

中空ファイバー出力の搬送波位相制御ができていることを確認するために、出力スペクトルが 1 オクターブにわたっていることを利用した f - $2f$ 干渉計の製作を行い、搬送波位相の計測を行った。その結果、300 mrad の位相ゆらぎで搬送波位相が制御できていることを確認した。この計測には、中空ファイバーの出力の不安定性 (エネルギー、ポインティング) による計測誤差が含まれており、中空ファイバーへの光入射位置を能動的にコントロールすることによって、中空ファイバー前の搬送波位相制御パルスと同様の搬送波位相のロックができるものと考えられる。

ここで得られた、高繰り返し搬送波位相制御数サイクルパルスは、強光子場中における超高速水素マイグレーションを実時間追跡するために十分な強度を有し、この出力を用いて単一アト秒パルスを発生すれば、近赤外搬送波位相制御数サイクルパルスと単一アト秒パルスを用いたポンプ・プローブ計測が可能となる。

- [1] H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S.L. Chin, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* *in press*.
- [2] H. Xu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **484**, 119 (2010).
- [3] H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 151102 (2009).
- [4] C. Yun, S. Chen, H. Wang, M. Chini, Z. Chang, *Appl. Opt.* **48**, 5127 (2009).
- [5] S. Bohman, A. Suda, M. Kaku, M. Nurhuda, T. Kanai, S. Yamaguchi, K. Midorikawa, *Opt. Express* **16**, 10684 (2008).

2A14

高強度フェムト秒レーザー場における laser-assisted electron scattering の観測

(東京大学) ○ 歸家令果, 森本裕也, 山内 薫

【序】 レーザー場中での電子-原子散乱過程では, 散乱を通じて $n\hbar\omega$ だけ電子のエネルギーが変化する, Laser-Assisted Electron Scattering (LAES) と呼ばれる現象が誘起される (n : 整数, $\hbar\omega$: 光子エネルギー). これまでは, CO₂レーザー場 ($I < 10^9$ W/cm², $\lambda = 10.6$ μ m, $\Delta t > 2$ μ s)によって LAES の観測実験が行われてきたが, LAES 過程における原子とレーザー場との相互作用の効果は無視できる程に小さかった[1]. 一方, 原子とレーザー場との相互作用が無視できない場合, 原子の光ドレスト状態が形成され, LAES 信号の小角散乱成分に特徴的なピーク構造が現れることが理論研究によって予測されており[2], 高強度レーザー場中での LAES 実験によって, 強光子場中の光ドレスト状態の直接的な観測が可能になると考えられる. そこで本研究では, 高感度の LAES 観測装置を開発し, 近赤外域の高強度フェムト秒レーザー場 ($I = 1.8 \times 10^{12}$ W/cm², $\lambda = 795$ nm, $\Delta t = 200$ fs)における LAES 過程の観測に初めて成功した.

【実験】 LAES 観測装置の概略図を図 1 に示す. 装置は電子線源, 散乱チャンバー, トロイダル型電子エネルギー分析器, 二次元検出器で構成されている. 繰り返し周波数 5 kHz の Ti:sapphire レーザーの出力は円筒レンズと球面レンズを経て散乱点に導入される. 電子パルスは光陰極型電子銃に三倍波光(267 nm)を照射することによって生成され, 1 keV に加速された後, ピンホールと電磁レンズによってコリメートされる. 電子パルスとレーザーパルスとの同期実験によって, 電子パルスの時間幅は 45 ± 5 ps であることが確認されている[3]. 電子線, レーザー光, Xe 原子ビームは散乱点において互いに直交して交差し, 散乱された電子は幅 0.8 mm のスリットによって切り出された後, トロイダル型電子エネルギー分析器によって角度分布とエネルギー分布が同時に分析され, 蛍光スクリーン付 MCP によって二次元検出される. 蛍光スクリーン上の散乱電子信号は CCD カメラによって計数法検出される. 信号カウントレートは約 10 cps であった. 装置のエネルギー分解能は 0.7 eV で, $\hbar\omega (= 1.56$ eV)のエネルギー差を十分識別できる性能をもつ. なお, 非散乱電子や散乱角 2° 以下の小角散乱電子はスリット前に設置されたファラデーカップによって遮断されている.

【結果と考察】 観測された電子画像と図 2 に示す. 図 2(a)は縦偏光のレーザー照射時に散乱された電子信号像である. 図 2(b)はレーザー照射の 100 ps 後に散乱された電子信号像で, LAES 信号に対する背景信号である. 正味の積算時間は各 83 時間程度で, 図 2(a),(b)の中心部に見られる強い信号は弾性散乱信号である. 図 2(a)中の白矢印で示すように, レーザー光照射時には弾性散乱信号の両脇に弧状の弱い構造が現れた.

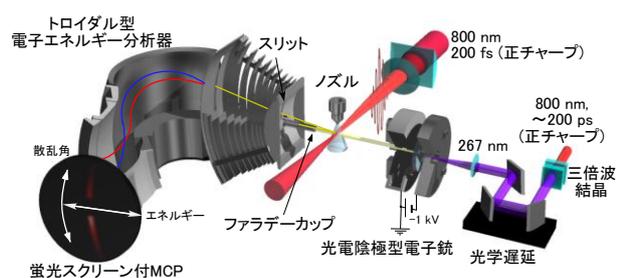


図 1. 実験装置の概略図.

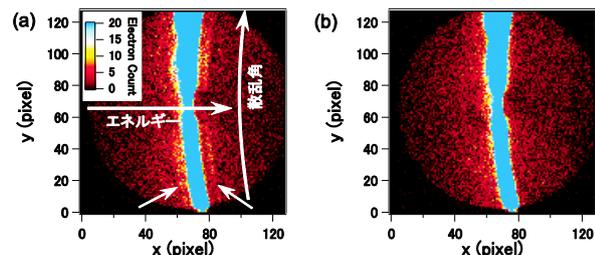


図 2. 電子信号画像. (a) 縦偏光のレーザー照射下での散乱電子信号画像. (b) 背景信号画像.

図2の電子像を角度分布について積分し、エネルギーシフト(ΔE)に対するスペクトルに変換すると、この構造はより明確になる。図3(a)に得られたスペクトルを示す。赤丸はレーザー場中の散乱電子のスペクトル、黒丸は背景信号のスペクトルである。レーザー場中の散乱信号は、 $\Delta E = \pm\hbar\omega$ において信号強度が増加していることが分かる。図3(b)の赤丸はレーザー場中の散乱信号から背景信号を差し引いたスペクトルである。 $\Delta E = \pm\hbar\omega$ において明確なピーク構造が現れている。得られたピークの、弾性散乱信号に対する相対強度は約 3×10^{-4} 程度であった。これらの結果から、観測された信号は $n = \pm 1$ 遷移の LAES 過程に由来していると考えられる。

この帰属を検証するため、LAES 信号強度に対する数値シミュレーションを行った。数値シミュレーションでは、Bunkin-Fedorov 近似[4]に基づいた LAES 微分散乱断面積を用い、今回の実験条件における電子線、レーザー光、原子ビームの時空間的な重なりを考慮して LAES 信号の強度を計算した。図3(b)に示すように、数値シミュレーションによる相対信号強度(実線)は、実験値を良く再現した。

また、LAES 過程は強いレーザー偏光依存性を持ち、横偏光のレーザー照射時には、LAES 信号が大幅に抑制されると予測される[4]。図3(a)の青丸は、横偏光照射時の散乱信号のスペクトルである。縦偏光の場合とは対照的に、横偏光照射時のスペクトルには背景信号との有意な相違が見られなかった。この顕著な偏光依存性からも、観測された信号が LAES 信号であることが確認できる。

LAES 信号の $n = \pm 1$ 遷移の散乱角度分布を図4の黒丸($n = +1$)、赤丸($n = -1$)で示す。図4の実線は数値シミュレーションの結果である。数値シミュレーションには、弾性散乱信号の角度分布測定から導かれた検出効率の散乱角依存性が考慮されており、散乱角の正負で信号強度が非対称となっている。散乱角度分布についても、実験結果と数値計算の結果は良い一致を示している。

【参考文献】

- [1] N. J. Mason, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1275 (1993).
- [2] F. W. Byron Jr. and C. J. Joachain, *J. Phys B: At. Mol. Phys.* **17**, L295 (1984).
- [3] 森本裕也, 歸家令果, 山内薫, 第4回分子科学討論会 (2010), ポスター発表 講演番号 1P022.
- [4] F. V. Bunkin, and N. V. Fedorov, *Sov. Phys. JETP* **22**, 844 (1966).

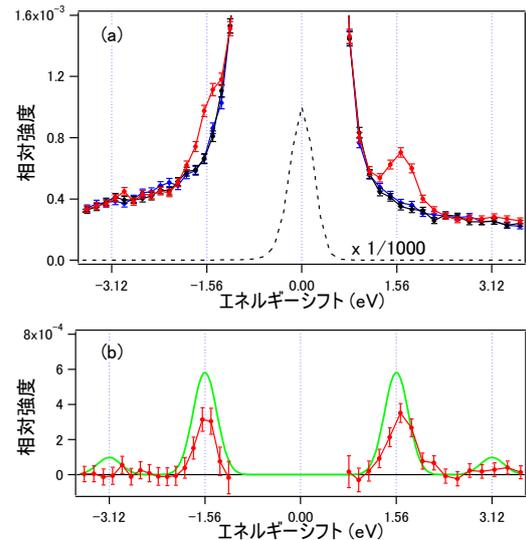


図3. 散乱電子のエネルギースペクトル。信号強度は弾性散乱信号のピーク強度で規格化。(a) 赤丸:縦偏光照射時の散乱信号, 青丸:横偏光照射時の散乱信号, 黒丸:背景信号, 破線:弾性散乱信号(1/1000に縮小)。(b) 赤丸:縦偏光照射時の散乱信号と背景信号との差スペクトル, 実線:数値シミュレーション。

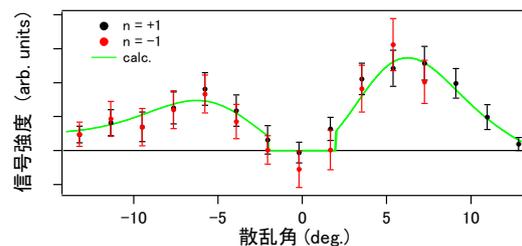


図4. $n = \pm 1$ 遷移の LAES 信号の散乱角度分布。黒丸: $n = +1$ 遷移, 赤丸: $n = -1$ 遷移, 実線:数値シミュレーション。

複数の直接イオン化経路を使った時間分解光電子分光による NO₂ 分子円錐交差波束動力学の実時間観測

(東大院総合¹、Caltech²) 新崎康樹¹、高塚和夫¹、Kwanghsi Wang²、Vincent McKoy²

【序】フェムト秒時間分解光電子分光は分子振動動力学の詳細を実時間で観測する手法として近年用いられている。特に光電子角度分布は非断熱領域における電子状態の変化を反映すると期待され、実験技術の進歩とともに理論計算による意味付けが有用となっているところである。本研究では詳細な理論計算が可能な3原子分子系(基底状態、第1励起状態間の円錐交差により複雑な振動スペクトルを示すことが知られているNO₂分子)について *ab initio* ポテンシャル面および散乱理論計算により得られた光イオン化遷移行列要素を含めた量子波束動力学計算により、励起状態波束の時間発展にともなって複数の直接イオン化経路が順次利用可能となることによる光電子角度分布の時間変化に着目して、それがどのように動力学を反映するかを明らかにする。

【理論】全系を注目する電子基底状態および励起状態の電子波動関数 (Φ_1 、 Φ_2)、そして観測に用いる(波数ベクトル k の光電子を含めた)イオン状態 (Φ_k) とで展開する。

$$\Psi(r, \mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^2 \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(r; \mathbf{R}) + \int d\mathbf{k} \chi_k(\mathbf{R}, t) \Phi_k(r; \mathbf{R}) \quad (1)$$

(ここで電子座標 r 、核座標 \mathbf{R})。各電子状態に対応する振動波束 (χ_1 、 χ_2 、 χ_k) に対する時間依存 Schrödinger 方程式は以下ようになる (χ_2 の時間変化は式(2)と同様)。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_1(\mathbf{R}, t) = [\hat{T}_{\mathbf{R}} + V_1(\mathbf{R})] \chi_1(\mathbf{R}, t) + [V_{12}(\mathbf{R}) + V_{\text{pu}}(\mathbf{R}, t)] \chi_2(\mathbf{R}, t) + \int d\mathbf{k} V_{\text{pr}}^{(1,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) \chi_k(\mathbf{R}, t) \quad (2)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(\mathbf{R}, t) = [\hat{T}_{\mathbf{R}} + V_{\text{ion}}(\mathbf{R}) + \varepsilon_k] \chi_k(\mathbf{R}, t) + \sum_{i=1}^2 V_{\text{pr}}^{(i,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) \chi_i(\mathbf{R}, t) \quad (3)$$

ここで $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ は核座標に関する運動エネルギー演算子、 V_1 、 V_2 および V_{12} はそれぞれ透熱表現での電子基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面および相互作用関数、 V_{ion} はイオン状態のポテンシャル曲面である。ポンプ光による相互作用は $V_{\text{pu}}(\mathbf{R}, t) = -E_{\text{pu}} f_{\text{pu}}(t) \cos(\omega_{\text{pu}} t) \mu_{12}(\mathbf{R})$ とし(ここで $E_{\text{pu}} f_{\text{pu}}$ はパルス形、 ω_{pu} は振動数、 μ_{12} は遷移双極子モーメント)、電子状態 i から波数ベクトル k の光電子の生成をともなうイオン化を表現する $V_{\text{pr}}^{(i,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T)$ については

$$V_{\text{pr}}^{(i,k)}(\mathbf{R}, t, \Delta T) = -E_{\text{pr}} f_{\text{pr}}(t - \Delta T) \cos(\omega_{\text{pr}} t) \sum_{l\lambda} C_{l\lambda}^i(k, \mathbf{R}) Y_{l\lambda}(\hat{k}) \quad (4)$$

とする。ただし l, λ はイオン化振幅を球面調和関数で中心展開した際の量子数であり、部分波のイオン化遷移行列要素 $C_{l\lambda}^i(k, \mathbf{R})$ についてはイオン化の現実的な記述のために Lippmann-Schwinger 方程式を解くことで求めた光電子の波動関数を使って空間配置、光電子角度および運動エネルギー依存のものを求めて用いた。

(回転を無視した)3次元の振動波動関数についてこれら連立時間発展方程式を演算子分割法によって数値的に時間発展させる。運動エネルギーによる時間発展はグリッド上に表現された波動関数についてフーリエ変換によって対角化することで行う。円錐交差による相互作用については、

断熱ポテンシャル曲面を双極子モーメント行列を使って擬透熱化したものを用いる。ポンプ光およびプローブ光による電子状態間の相互作用はポテンシャル関数による時間発展演算子の非対角項としてあらわに扱うが、 χ_{k_e} についてはさらに運動エネルギーに関して $\varepsilon_k = 5.0$ eV までを 50 点に離散化し、 $\chi_{k_j l \lambda}$ のベクトルで表現し、各時間刻みごとにポテンシャルエネルギーの行列表現を対角化することで時間発展させた。

【計算結果と考察】図 1 (左) に NO_2 分子 \tilde{X}/\tilde{A} 円錐交差での振動波束動力学的観測スキームを示す。ポンプ光により生成される電子励起状態 (2B_2 面) のボトムおよび電子基底状態 (2A_1 面) との円錐交差は基底状態のボトム (133°) よりも小さい結合角 (110°) にあり、生成された振動波束はすぐに結合角を狭めて行き大部分は透熱的に円錐交差を通過する。これを 2 つのイオン状態 (1A_1 , 3B_2) へのイオン化による時間分解光電子分光によって観測する。関係するイオン化チャンネルは、ポンプ光以前に用意される初期状態 (電子基底状態の振動基底状態) からの ${}^1A_1 \leftarrow {}^2A_1$ (1S)、ポンプ光により生成される励起状態波束からの ${}^3B_2 \leftarrow {}^2B_2$ (2T)、初期波動関数および円錐交差付近で断熱的に生成される電子励起状態成分を反映する ${}^3B_2 \leftarrow {}^2A_1$ (1T)、 100° 以下の小さい結合角にのみ関係する ${}^1A_1 \leftarrow {}^2B_2$ (2S) の 4 つがある。波束の運動とともに利用されるイオン化チャンネルが移り変わることによって光電子分布に時間変化が現れ、動力学を追跡できる。ポンプ (3.1 eV) およびプローブ (13.5 eV) には半値幅 8 fs のガウス形パルスを用いる。

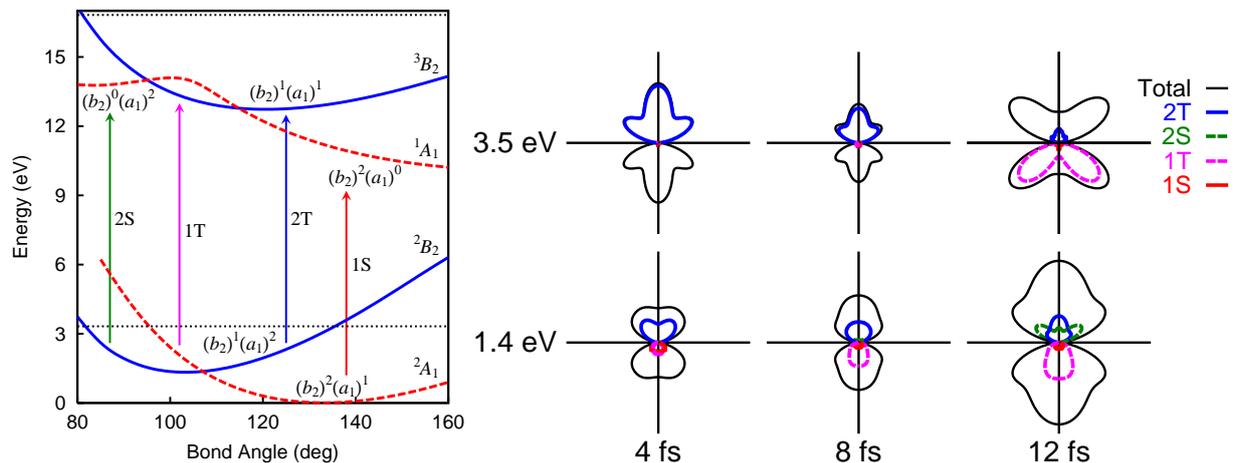


図 1: (左) NO_2 円錐交差動力学観測スキーム。(右) 理論計算による光電子角度分布の時間発展。

図 1 (右) に計算された分子フレームでの光電子角度分布の時間発展を 2 つの光電子運動エネルギー (1.4、3.5 eV) について示す。縦軸は偏光方向としている $O-O$ に並行な方向で、分子はこの方向に配列してあるとして軸まわりでは平均化した角度分布と、各チャンネルの寄与を图示する。励起状態波束が円錐交差を通過する、ポンプ光による励起から 8 fs の前後で 3.5 eV では 2T から 1T へのチャンネルの移り変わりによる角度分布の変化が見られる。また、円錐交差通過時の振動波束のポテンシャルエネルギーに近い領域である 1.4 eV では円錐交差の前後で同じ 2T チャンネルからの角度分布の形状が変化することが見られた。

【結論】本研究では NO_2 分子を具体例に、複数のイオン化チャンネル間の移りわりを利用したフェムト秒光電子分光によって基本的な非断熱相互作用系である 3 原子分子における円錐交差付近での振動動力学がどのように観測されるかを理論計算により示した。円錐交差通過前後での電子状態の特性の変化による角度分布の変化とともに、同じ透熱状態内でも円錐交差の前後で角度分布が変化する可能性を示した。

2A16

イソプロピルメチルスルフィドのフーリエ変換マイクロ波スペクトル(第2報)

(神奈川工大*, 総研大**) ○川嶋良章*, 咲枝佳佑*, 廣田榮治**

【序】昨年イソプロピルメチルスルフィド [(CH₃)₂CHSCH₃] の回転スペクトルを、C2-S 結合軸に関して *trans*、*gauche* の2個の安定配座 (図1) に帰属したことを報告した。¹⁾ さらに *trans* では *A*, *E* に分裂した吸収線にサテライトが 1MHz 以内に伴っていることを見出した。今回 *gauche* と *trans* のスペクトルを詳細に測定し、分裂の原因を考察したので報告する。²⁾

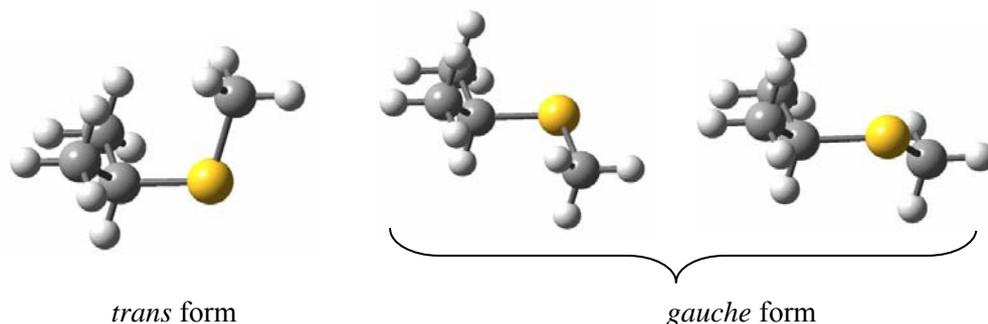


Fig.1 Two rotational isomers of isopropylmethylsulfide(IPMS)

【実験】市販のイソプロピルメチルスルフィドをアルゴンで 0.5 % に混合希釈し、背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に噴射し、回転スペクトルを測定した。5~23 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算して掃引し、精密測定では 100~1000 回積算した。

【結果と考察】*gauche* では、*K* 型二重項分裂が内部回転分裂と同程度になると、*K* 型二重項が混合し、見かけ上 *c* 型選択側に従う禁制遷移が観測される。

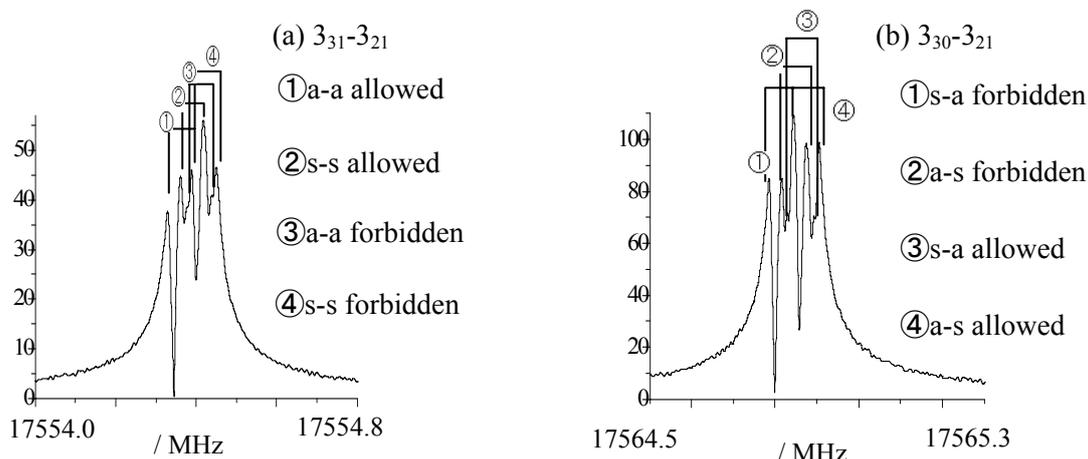


Fig.2 Observed transitions in the *E* states of the *gauche* IPMS, (a) 3₃₁-3₂₁, (b) 3₃₀-3₂₁

解析には、次の Hamiltonian 行列を用いた。ただし *F* : 内部回転の 1 次項

$$\begin{bmatrix} -\Delta + \delta & F & 0 & iQ \\ F & -\Delta - \delta & -iQ & 0 \\ 0 & iQ & \Delta + \delta & F \\ -iQ & 0 & F & \Delta - \delta \end{bmatrix}$$

Δ : トンネル分裂

δ : *K* 型 2 重項分裂

iQ : *s* 状態と *a* 状態間の相互作用 ; $-iQK_a$

A 状態および E 状態でのエネルギー準位は次のように表される。

$$A \text{ state, } F = 0, \quad E = \pm\sqrt{(\delta \pm \Delta)^2 + Q^2}$$

$$E \text{ state, } \quad E = \pm\sqrt{(\sqrt{\delta^2 + F^2} \pm \Delta)^2 + Q^2}$$

$F = -3.66\text{MHz}$ 、 $\delta = 7.471\text{MHz}$ ($J=3$)、 $= 51.74\text{MHz}$ ($J=4$)を代入すると、A 状態で $\Delta \leq 0.001\text{MHz}$ 、 $iQ = 6.47\text{MHz}$ 、E 状態で $\Delta = 0.001 \sim 0.002\text{MHz}$ 、 $iQ = 9.05\text{MHz}$ を得た。A 状態と E 状態で iQ の値が大きく異なるのは、メチル基内部回転による Coriolis 相互作用のためと考えられる。

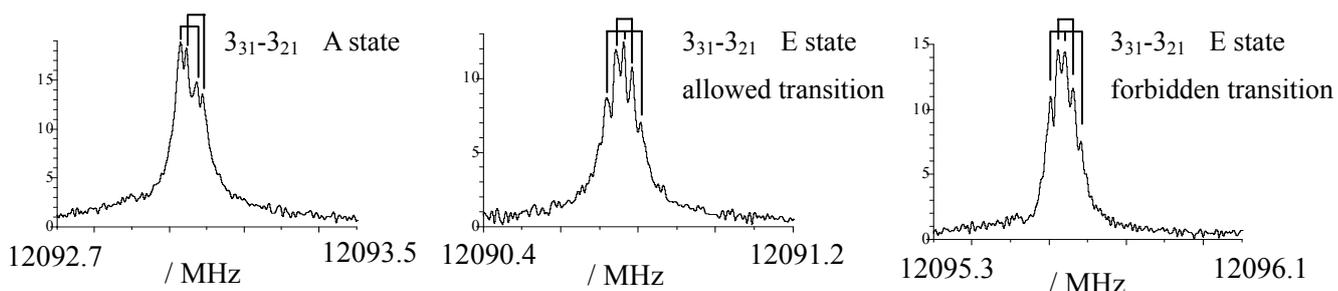


Fig 3 Observed transitions, including forbidden transitions, of the A and E states in the *trans* of IPMS

図 3 は *trans* A 状態 $3_{31}-3_{21}$ 、E 状態 $3_{31}-3_{21}$ の許容遷移と禁制遷移である。図からわかるように A 状態の吸収線の高周波数側にサテライトと思われる線が測定されており、E 状態では許容遷移と禁制遷移の両側にサテライトと思われる吸収線が観測されている。表 1 に *ab initio* MO 計算で求めた IPMS の基準振動数を示す。今回、IPMS で観測、記録された吸収線は、C(isop)–S 振れ振動励起状態のサテライトで、イソプロピル基の 2 個のメチル基および S 原子についてのメチル基との相互作用 (gear motion) により擾動を受けたスペクトルと思われる。IPMS と深い関連のあるイソプロピルメチルエーテル (IPME) については、中川等によって *gauche* のみが検出されているが³⁾、測定を *trans* に拡大し、サテライトを観測、解析して、両回転異性体の内部運動を対比することは興味深い。

Table 1 Five lowest vibrational modes and their vibrational frequencies of IPMS (cm^{-1})

振動モード	<i>trans</i>	<i>gauche</i>
C(isop)–S torsion	36	68
CH ₃ –S internal rotation	175	164
C(isop)–S–CH ₃ bending	240	238
Isop anti-gear CH ₃ internal rotation	246	217
Isop gear CH ₃ internal rotation	267	270

【参考文献】

¹⁾ 咲枝佳佑、田中雄悟、川嶋良章、廣田榮治、分子科学討論会 (名古屋) 2009.9.

²⁾ E. Hirota, K. Sakieda, Y. Kawashima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8398.

³⁾ J. Nakagawa, M. Imachi, M. Hayashi, *J. Mol. Spectrosc.* 112, (1984) 201.

2A17

tert-ブチルメチルスルフィドのフーリエ変換マイクロ波スペクトル (神奈川工大¹, 総研大²) ○渡邊 僚¹, 宮崎 渚¹, 川嶋 良章¹, 廣田 榮治²

【序】昨年、イソプロピルメチルスルフィド (IPMS)には2種類の回転異性体 *gauche* と *trans* があり、それらのスペクトルは CH₃ 内部回転により *A,E* 分裂すること¹⁾、さらに *trans* ではサテライトが 1MHz 以内に現れることを報告した²⁾。本研究は *tert*-ブチルメチルスルフィド (TBMS) (図1) を取り上げ、IPMS と同様の分裂を示すか否か検証すること、また同位体置換種を測定して分子構造を決定し、すでに R.D.Suenram らによって研究されている (CH₃)₃COCH₃ (MTBE)³⁾ と比較することを目的とした。

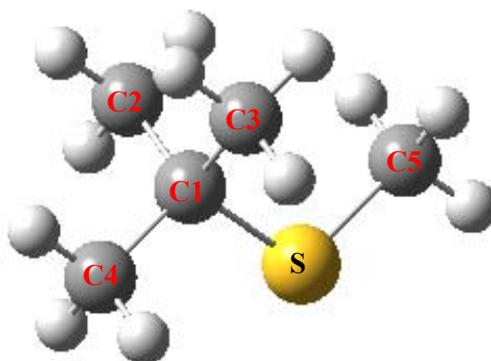


図1 *tert*-ブチルメチルスルフィドの分子構造

【実験】市販の *tert*-ブチルメチルスルフィドをアルゴンで 0.5 %に混合希釈し、背圧 2 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に噴射し、回転スペクトルを測定した。5~23 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算掃引し、精密測定では 100~5000 回積算した。

【結果】測定周波数領域に観測された吸収線の中、15GHz 近辺の *b* 型 *Q* 枝 ($K_a=5\leftarrow 4$) 遷移と 8 GHz 近辺の *a* 型 *R* 枝 ($J=2\leftarrow 1$) 遷移を手がかりに、*a* 型遷移 22 本と強度の強い *b* 型遷移 103 本を帰属した。低い K_a の *c* 型遷移を探したが観測されなかった。得られた回転定数を、分子構造から推定した値と比較して、観測スペクトルが *tert*-ブチルメチルスルフィドによるものであると判定した。得られたスペクトルのすべてが二重線として観測された。この分裂は S-CH₃ のメチル基内部回転による *A,E* 分裂に対応している。

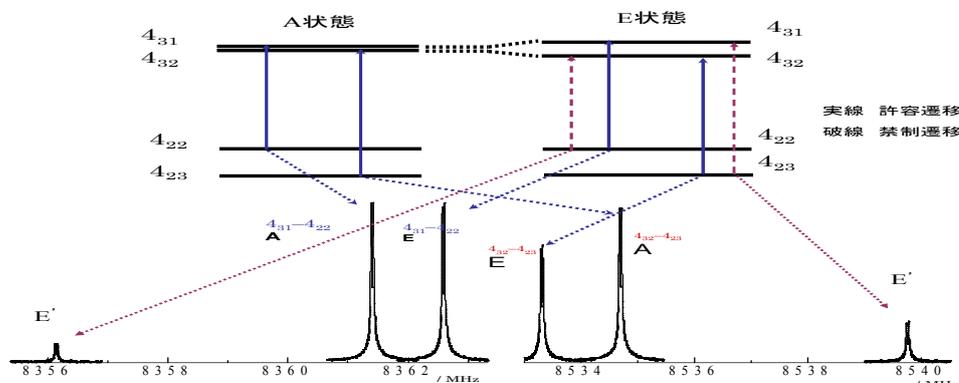


図2 *A,E* 分裂と禁制遷移

また $K=3$ および 4 の K 型二重項分裂は内部回転分裂と同程度の大きさであり、見かけ上 c 型選択則に従う禁制遷移が観測された。 A , E 分裂と禁制遷移のスペクトルを図 2 に示した。しかし IPMS で測定されたサテライトは TBMS では検出できなかった。

禁制遷移を含め、測定されたすべての遷移を用いて最小二乗法を行い、得た分子定数を表 1 に示した。 *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++g(d,p) レベルで行い、回転定数を計算した。実験値をよく再現している。現在、同位体種 ^{13}C 、 ^{34}S のスペクトル帰属を行っている。

メチル基の内部回転障壁 V_3 の値は $583.5(9)\text{cm}^{-1}$ と決定した。表 2 に関連分子で O 原子あるいは S 原子に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 を比較のため示した。 V_3 の値は O, S 両シリーズで類似の振る舞いを示し、興味深い。

表 1. TBMS の分子定数：観測値と計算値の比較

	Experimental	mp2/6-311++g(d,p)
A/MHz	3750.43184(88)	3764.45
B/MHz	2134.15765(81)	2144.3
C/MHz	1968.55390(74)	1975.92
Δ_J/kHz	0.310(71)	—
Δ_{JK}/kHz	1.466(82)	—
Δ_K/kHz	-1.156(12)	—
δ_J/kHz	-0.0291(34)	—
δ_K/kHz	0.2531(98)	—
$\theta_a/^\circ$	44.9(5)	46.52
$\theta_b/^\circ$	45.0(5)	43.47
$\theta_c/^\circ$	(90.00)	(90.00)
F_0/GHz	(163.944)	-152.7
V_3/cm^{-1}	583.5(9)	568.8
σ/kHz	35.6	—
$N(a\text{-type})$	22	μ_a/D 0.73
$N(b\text{-type})$	103	μ_b/D 1.63
$N(c\text{-type})^*$	17	μ_c/D 0.0

*禁制遷移

【参考文献】

- 1) 咲枝佳佑、田中雄悟、川嶋良章、廣田榮治、分子科学討論会 (名古屋) 2009.9 2P008
- 2) 川嶋良章、咲枝佳佑、廣田榮治 分子科学討論会 (大阪) 2010.9 2A16
- 3) R.D.Suenram, F.J.Lovas, W.Pereyra, G.T.Fraser, A.R.H Walker, *J. Mol. Spectrosc.* 181 (1997) 67.

表 2. 類似分子での S 原子あるいは O 原子に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3

Molecule	Experimental	$V_3(\text{cm}^{-1})$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_3$	<i>gauche</i>	599(6)
	<i>trans</i>	581(16)
CH_3SH		445.34(37)
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$		745.47
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$		724.1
$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_3$		583.98
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3$	<i>gauche</i>	603.4
	<i>trans</i>	-
CH_3OH		374.10(11)
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$		944.46
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$		924.5
$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$		498.6(30)

希ガス(Ne, Ar, Kr)と OH ラジカルの電子基底状態の
分子間相互作用ポテンシャル

(東大院総合文化^{*}、分子科学研究所^{**}) ○住吉吉英^{*}、船原一平^{*}、佐藤和也^{*}、
大島康裕^{**}、遠藤泰樹^{*}

【序】 我々はこれまでに OH ラジカルと希ガス原子 (Rg: Ne, Ar, Kr) から成るラジカル錯体を対象に、分光データから運動の全自由度を考慮した 3 次元分子間相互作用ポテンシャルを決定するための新しい解析法とその結果について報告してきた[1,2]。その後更に実験を進め、新しい観測データを加えると共に、分子間ポテンシャルを記述するモデル関数としてより物理的根拠が明確なものを採用する一方、電子相関をあらわに取り入れた高精度の *ab initio* 計算を併用するなどして、Ne-OH、Ar-OH、Kr-OH の系についてより精密な 3 次元分子間相互作用ポテンシャルを決定した[3,4]。

【観測】Rg-OH 錯体の純回転遷移の観測には、フーリエ変換マイクロ波分光法を用いた。また分子間変角振動の変化を伴う振動回転遷移の観測には、ミリ波帯の 2 重共鳴分光法を適用した。錯体の生成法および実験装置の詳細については省略する[2]。

【解析】 解析に用いた全ハミルトニアン of 具体的な式、基底関数および固有値の計算手法の詳細は省略する[2]。電子基底状態における Rg-OH のポテンシャル曲面は、非直線構造での分子面に対して、OH ラジカルの不対電子が面内あるいは面外のどちらに存在するかによって V_A と V_{A^*} の 2 種類が存在する。実際の解析にはこれらの線型結合で定義される、平均ポテンシャル $V_{\Pi} = (V_A + V_{A^*})/2$ と差ポテンシャル $V_2 = (V_{A^*} - V_A)/2$ を用いた。 V_{Π} と V_2 を表す関数は、近距離の反発項

$$V_{\alpha}^{\text{sh}}(R, q, \theta) = G_{\alpha}(R, q, \theta) \exp[B_{\alpha}(q, \theta)R], \quad (1)$$

および遠距離項

$$V_{\alpha}^{\text{as}}(R, q, \theta) = \sum_{l=m}^{l_{\max}} f_{\alpha}^6(|B_{\alpha}(q, \theta)R|) \frac{C_{6,\alpha}^l(q)}{R^6} P_l^m(\cos \theta) \\ + \sum_{l=m}^{l_{\max}} f_{\alpha}^8(|B_{\alpha}(q, \theta)R|) \frac{C_{8,\alpha}^l(q)}{R^8} P_l^m(\cos \theta) \quad (2)$$

によって表わされる($\alpha = \Pi$ or 2) [5]。ここで V_{Π} では $m=0$ 、 V_2 では $m=2$ である。 R 、 q 、 θ はヤコビ座標の変数で、それぞれ Rg と OH の重心を結ぶベクトル (錯体軸) の長さ、OH の平衡結合距離からの変化 ($q \equiv r - r_e$) 及び錯体軸と OH 軸の成す角である (Rg...HO 構造を $\theta=0^{\circ}$ とする)。各パラメータの角度依存性は、ルジャンドル級数展開により、

$$B_{\alpha}(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} b_{\alpha}^l(q) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

$$G_{\alpha}(R, q, \theta) = \sum_{l=m}^{l_{\max}} [g_{0,\alpha}^l(q) + g_{1,\alpha}^l(q)R + g_{2,\alpha}^l(q)R^2/2] P_l^m(\cos \theta) \quad (4)$$

と表わし、更に各展開係数 $C_{6,\alpha}^l(q)$ 、 $C_{8,\alpha}^l(q)$ 、 $b_{\alpha}^l(q)$ 、 $g_{0,\alpha}^l(q)$ 、 $g_{1,\alpha}^l(q)$ 、 $g_{2,\alpha}^l(q)$ の q 依存性は、テーラー展開の 2 次の項までで近似した。これらの展開係数をパラメータとして、

観測値を再現するように最小二乗法によりポテンシャル曲面を決定した。最小二乗解析の際の初期パラメータには、電子相関をあらわに考慮した UCCSD(T)-F12b/aub-cc-pV5Z (Kr-OH については QZ) レベルの *ab initio* 計算で得られたポテンシャル曲面を上述のモデル関数にフィットして得たものを用いた。OH ラジカルのスピナー軌道相互作用定数を始めとする微細構造定数やプロトンの核スピンの由来した超微細構造定数についても OH 結合長依存性を全て考慮する事で、同位体 Rg-OD のデータも Rg-OH と同じポテンシャル曲面で同時に再現する事ができた。最小二乗解析の残差は全ての錯体において 10kHz 程度であった。

【結果と考察】 決定した平均ポテンシャルの極小値の角度依存性を図 1(a)に、またそれに対応する分子間距離 $R_m(\theta)$ を図 1(b)に示す(但し OH 結合長は $r_e(q=0 \text{ \AA})$ に固定)。希ガス原子の分極率に対応して、軽い希ガスほど結合エネルギーが小さく、その異方性も小さくなる事がわかる。

3 種類の錯体について、 $\theta=0^\circ$ における平均ポテンシャルの OH 結合長依存性 (q 依存性) を図 2 に示す。図中の(A)、(B)、(C)で示したカーブは、それぞれ $q = -0.1, 0.0, +0.1 \text{ \AA}$ におけるポテンシャル曲線に対応する。Ar-OH と Kr-OH の平均ポテンシャルエネルギーが、 q の増加に伴って増大するのに対して、Ne-OH のそれは同様の変化に対して減少する事が解った。OH ラジカルの双極子モーメントは $q = -0.1 \sim 0.1 \text{ \AA}$ の領域で単調に増加することから、Ar-OH や Kr-OH の振る舞いは、双極子-誘起双極子相互作用の q 依存性として解釈できる。しかしながら Ne-OH の振る舞いはその様な単純なモデルでは説明できない。その q 依存性は分散力や交換反発力の影響も考慮しなければならない事を示している。

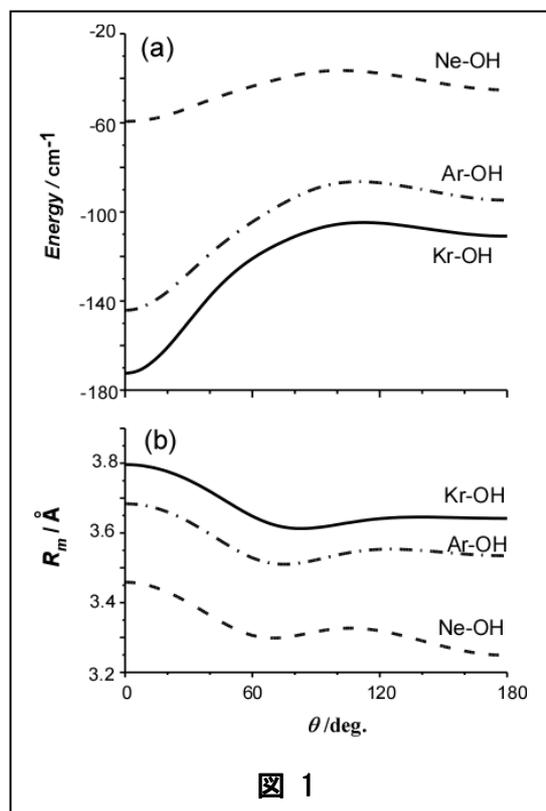


図 1

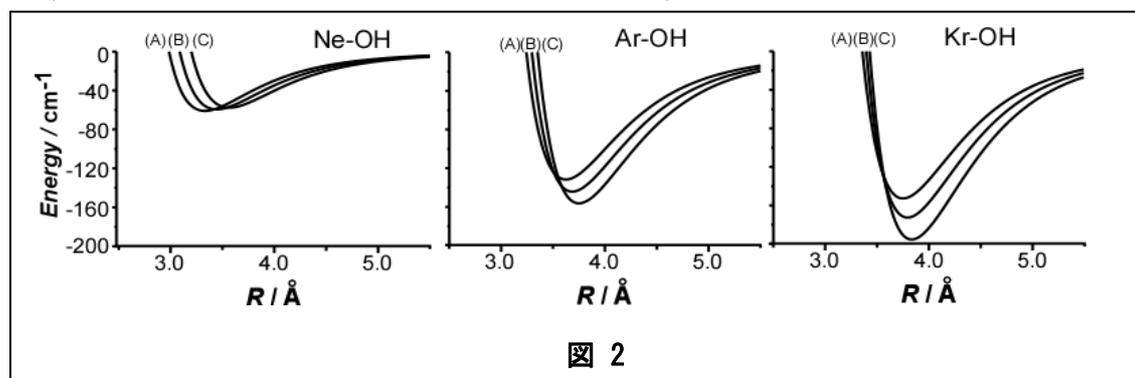


図 2

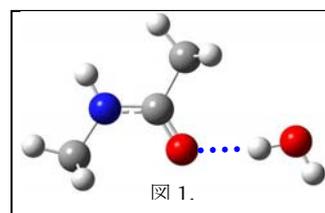
- [1] 船原一平 ら、第一回分子科学討論会 4P094 (仙台 2007).
- [2] Y. Sumiyoshi, *et al.* J. Chem. Phys. **125**, 124307 (2006).
- [3] Y. Sumiyoshi, *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. in press (2010). DOI: 10.1039/c002193h
- [4] Y. Sumiyoshi, *et al.* Mol. Phys. in press (2010).
- [5] R. Bukowski, *et al.* J. Chem. Phys. **110**, 3785, (1999).

N-メチルアセトアミド-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャル

(金沢大院・自然¹, 金沢大・理²) ○藤竹 正晴¹, 佐藤 侑亮¹, 宮本 泰平¹, 田村 秀¹, 大橋 信喜美²

【序】 ペプチド鎖の柔軟な構造は、ペプチド結合両端の C-N および C-C 結合軸周りのねじれやすさが要因となっているが、その性質を正しく理解するためには、ねじれ角に対する内部回転ポテンシャルを知ることが必要である。また、特異的高次構造を決める分子内水素結合 (NH \cdots OC 等) や、溶媒である水分子との分子間水素結合の形成が、ペプチド鎖自体の柔軟性にどのような影響を及ぼすのかを調べることは、高次構造形成過程を理解する上で重要である。

我々は、N-メチルアセトアミド (CH₃-NHCO-CH₃) 単量体とその水錯体分子の純回転スペクトルを観測し、ペプチド鎖の C-N と C-C 結合軸周りのねじれ運動に対応する二つのメチル基の内部回転運動による分裂を解析して、ポテンシャルの決定を行ってきた。N-メチルアセトアミド単量体に関しては、既に両メチル基の内部回転ポテンシャルを決定し、内部回転障壁の高さ V_3 の値を $V_{31} = 79.06(9) \text{ cm}^{-1}$, $V_{32} = 73.47(5) \text{ cm}^{-1}$ と報告している [1]。また、N-メチルアセトアミド-水錯体に関しては、*Tunneling Matrix* 法を用いたスペクトルの帰属と解析を行ない、回転定数より配位構造を特定した (図 1) [2]。しかし、*Tunneling Matrix* 法には内部回転ポテンシャルが頭に取り込まれていないため、ポテンシャルの決定には至らなかった。今回は、水錯体のスペクトルの帰属を進めるとともに、単量体の解析に用いた *Torsional - Rotational PAM* 法による解析を行ない、内部回転ポテンシャルを決定した。また、CH₃-N と C-CH₃ メチル基の特定と、内部回転ポテンシャルの精密な決定を目指して、CD₃-N 同位体種 (N-メチル-D₃-アセトアミド) の測定を開始し、現在までのところ単量体の帰属と解析をほぼ完了した。それらの結果について報告する。



今回は、水錯体のスペクトルの帰属を進めるとともに、単量体の解析に用いた *Torsional - Rotational PAM* 法による解析を行ない、内部回転ポテンシャルを決定した。また、CH₃-N と C-CH₃ メチル基の特定と、内部回転ポテンシャルの精密な決定を目指して、CD₃-N 同位体種 (N-メチル-D₃-アセトアミド) の測定を開始し、現在までのところ単量体の帰属と解析をほぼ完了した。それらの結果について報告する。

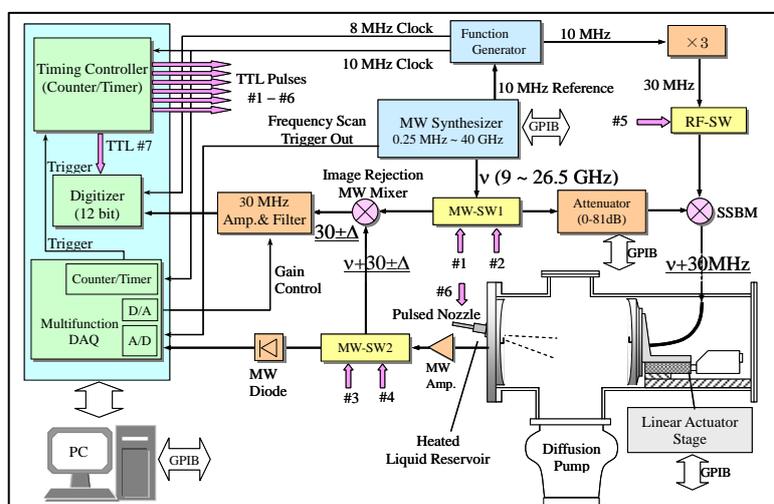


図 2. 超音速パルスジェット・フーリエ変換マイクロ波分光計

【実験】 超音速ノズルジェット・フーリエ変換マイクロ波分光計 (図 2) を使用して、8~26 GHz の周波数領域で純回転スペクトルの測定を行った。ヒートノズル (図 3) を用いて N-メチルアセトアミド (又は NCD₃ 種) を約 80°C に温め、そこに約 8 気圧のネオン/水混合ガス又はネオンガスを導入し、電磁弁により真空チャンバー内にパルス噴射させて超音速ビームを生成した。水はヒートノズル前段に設置した液体試料溜

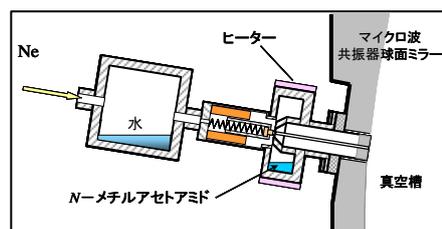


図 3. 液体試料溜付きパルスノズル

に入れてあり、室温での飽和蒸気圧によりネオンと混合した。

【純回転スペクトルの帰属と解析】

1. *N*-メチルアセトアミド-水錯体の追加測定と解析

以前の研究[2]で得られていた *Tunneling Matrix* 法による解析結果を用いて、未帰属遷移の周波数を予想し帰属を進めていった。その結果、全ての内部回転対称種 *A*, *E*₁, *E*₂, *E*₃, *E*₄ に対して、*K*_{*a*} = 3 - 3 の *a*-type 遷移と *K*_{*a*} = 2 - 1 の *b*-type 遷移等を新たに測定し、合計 640 本 (*N* 原子核による超微細構造分裂を含む) の遷移周波数のデータを得ることができた。これは以前の約 2 倍である。

Tunneling Matrix 法による解析では、内部回転の運動エネルギー項とポテンシャルエネルギー項を含まない現象論的ハミルトニアン

$$\hat{H} = A\hat{J}_z^2 + B\hat{J}_x^2 + C\hat{J}_y^2 + \hat{H}_{cd} + i \sum_{g=z,x,y} (q_g + q_{gJ} \hat{J}^2 + q_{gK} \hat{J}_g^2) \hat{J}_g + \hat{H}_{eQq} \quad (1)$$

を用いているため、計算時間が格段に短いという利点があるものの、ポテンシャル関数を遷移周波数フィットから直接求めることができない。

一方、*Torsional-Rotational PAM* 法では、次式のように二つのメチル基の内部回転運動を顕に含んだハミルトニアンを用いて解析を行うため、ポテンシャルの決定が可能となる。

$$\begin{aligned} \hat{H} = & A'\hat{J}_z + B'\hat{J}_x + C'\hat{J}_y + \hat{H}_{cd} + f_1\hat{p}_1^2 + f_2\hat{p}_2^2 + f_{12}\hat{p}_1\hat{p}_2 \\ & + \frac{1}{2}V_{31}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{32}(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2) + V_{12s} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \\ & + \sum_{i=1,2} (q_i\hat{J}_z\hat{p}_i + r_i\hat{J}_x\hat{p}_i) + \hat{H}_{eQq} + (\text{higher-order}) \end{aligned} \quad (2)$$

観測された遷移周波数を用いて、最小自乗フィットにより *N*-メチルアセトアミド-水錯体の各分子定数を決定した。*Tunneling Matrix* 法の 8 割程度の分子定数の数で十分にフィットでき、その平均二乗偏差 26 kHz は、測定精度と同程度であった。

2. *N*-メチル-D₃-アセトアミド (NCD₃) 同位体分子種の測定と解析

水錯体と同様に、*Tunneling Matrix* 法を用いて 5 つ全ての内部回転対称種の回転遷移を帰属・解析した後に、*Torsional-Rotational PAM* 法による解析を行い、各分子定数を決定した。

【結果と考察】 解析の結果、*N*-メチルアセトアミド-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャルは、

$V_{31} = 88.61 \pm 0.96 \text{ cm}^{-1}$, $V_{32} = 97.4 \pm 2.0 \text{ cm}^{-1}$, $V_{12c} = 6.34 \pm 0.22 \text{ cm}^{-1}$, $V_{12s} = -41.6 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ と決定した。これに対して、*N*-メチルアセトアミド単量体のポテンシャルは、

$V_{31} = 79.06 \pm 0.09 \text{ cm}^{-1}$, $V_{32} = 73.47 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $V_{12c} = 0.914 \pm 0.027 \text{ cm}^{-1}$, $V_{12s} = -2.989 \pm 0.060 \text{ cm}^{-1}$ であった[1]。Top1 と Top2 の特定は容易ではないが、現在のところ、単量体、水錯体ともに、Top1 が CH₃-N メチル基に、Top2 が C-CH₃ メチル基に対応すると考えている。どちらのメチル基も、水錯体を形成した場合、その内部回転ポテンシャル障壁の高さ *V*₃ の値は上昇することを示している。メチル基の帰属が上述のとおりであれば、C-CH₃ の上昇率の方が大きいことになるが、図 1 の構造を考慮すれば、水分子との立体障害によって説明できるものと思われる。また、水錯体の形成により、ポテンシャルエネルギーにおける二つのメチル基間の相互作用項、特に *V*_{12s} 項が 10 倍以上の増大していることがわかった。その原因については、現在検討中である。

[1] N. Ohashi et. al., *J. Mol. Spectrosc.*, **227** (2004) 28 - 42. [2] 田村、大橋、藤竹、分子科学討論会 2008, 1D21.

2A20 He-HCN の解離限界付近の分子間振動遷移のミリ波二重共鳴分光

(九大院理) ○原田賢介・田中桂一

【序論】He-HCN は極めて弱く結合した分子錯体($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$)で、HCN 部分は自由回転に近い運動をしている。He-HCN のエネルギー準位を図 1 に示した。ここで j は HCN の内部回転の角運動量子数、 l は錯体全体の回転の角運動量子数、 J は全角運動量子数である。

我々は $j=1-0$ の内部回転基本音(図 1 青矢印)を観測した¹⁾。純回転遷移は MBER 法²⁾により報告されている。また解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態($j=2$)および分子間伸縮第 1 励起状態(v_s)への分子間振動遷移(図 1 緑、紫矢印)を観測した³⁾。

今回、さらに図 1 赤矢印で示す $j=2-1$ 内部回転遷移を観測したので報告する。これらの遷移の上側の準位は、 $(-1)^J$ のパリティを持ち、 f 準位とラベルされる。これらの準位は分子間ポテンシャルからの計算では、He 原子

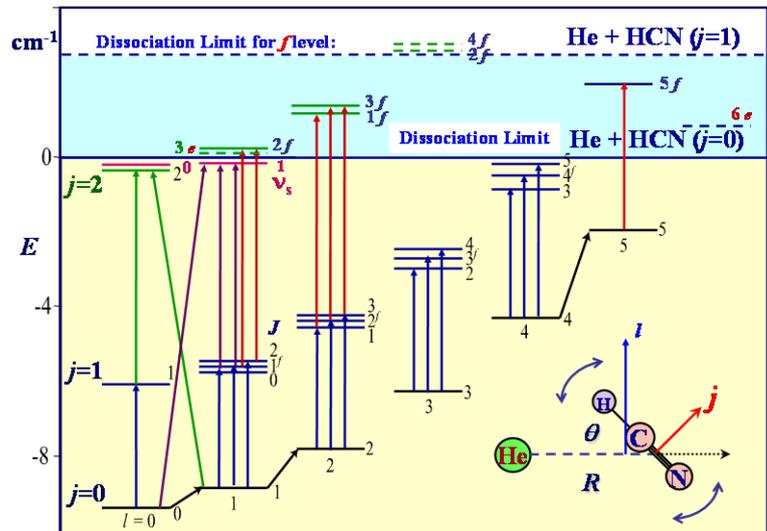


図 1. He-HCN のエネルギー準位

と HCN の基底状態への通常の解離エネルギーより高いエネルギーを持っていると予想される。これらの準位は HCN 分子の回転が 1 つ励起された状態にしか解離できない。そのためこれらの準位は全エネルギーが正であるにもかかわらず安定な結合状態である。同様の結合状態は、He-HF 分子の赤外スペクトルの観測により、He-HF 分子の HF 振動励起状態について観測されている⁴⁾。

【実験】 通常の解離エネルギーより上に存在する準位への遷移は下の準位のポピュレーションが少なく強度が弱いためミリ波二重共鳴法により帰属を確定した。図 2 に用いた装置を示す。観測する $j=2-1$ 遷移と一準位を共有する $j=1-0$ 遷移をポンプする。ポンプ光はビームスプリッターによりプローブ光と重ねて多重反射セルに入射する。ポンプ光の偏光面はプローブ光の偏光面と 90° 異ならせておき検出器の直前でワイヤグリッド偏光子を用いてポンプ光をカットしプローブ光のみを InSb 検出器で観測した。HCN を 0.3% 含む He ガスをパルスジェットノズルから押し圧 25 atm で噴射して He-HCN 錯体を生成し、ポンプ光を入射したときのシグナルの強度変化を観測した。回転温度は 3K 程度と推定される。

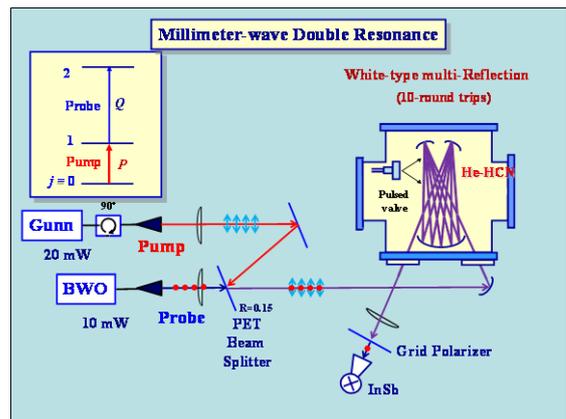


図 2. ミリ波・ミリ波二重共鳴

今回観測された $l=2$ の $j=2-1$ 内部回転遷移を図 3 に示す。176GHz 付近で観測され S/N=3、線幅 0.8 MHz で観測された。この遷移の下準位と、上準位を共有する $j=1-0$ 遷移をポンプすると、下準

位のポピュレーションがポンプされるため、図に示すようにシグナルの強度が2倍に増加した。これよりこの遷移は $J=1^f-1^e$ の遷移と帰属された。同様に $J=3^f-2^f$ 及び 3^f-3^e 遷移も観測された。

【考察】これらの遷移の上準位は、通常解離エネルギーより $J=1$ で 1.34cm^{-1} 、 $J=3$ で 1.56cm^{-1} 上にあるが、いずれの遷移でも線幅の広がりも観測されておらず、早い解離は起こさない準位であることが分かる。解離の課程では全角運動量 J 、エネルギー E 、及びパリティが保存される。

He-HCN ではパリティは $(-1)^{j+l}$ で表される。 e, f のラベルは、 $(-1)^j$ がパリティに等しいとき e 、 $(-1)^j$ がパリティに等しいとき f となる。よって $(-1)^{j+l-J}$ により e, f が決まる。全角運動量とパリティが保存されるため解離過程で e, f ラベルも保存される。

解離が起こると内部回転 j は、骨格の回転 l に変換され全角運動量は保存される。余剰エネルギーは解離座標

(分子間伸縮座標) の運動エネルギーへ移ってゆき全エネルギーは保存される(図4)。骨格の回転エネルギーは $R=\infty$ では0に収斂するため、無限遠 $R=\infty$ における系のエネルギーはどの J でも分子間の相対運動エネルギーと HCN の回転エネルギーの和で表される。無限遠で e レベルの一番下の状態は $j=0, J=l$ 準位であるが、 f 準位の最低状態は $j=1, J=l$ 準位である。よって e と f 準位は異なる解離限界を持ち、 f 準位は HCN の回転の第1励起状態へしか無輻射的には解離できない。

観測された分子間振動遷移の遷移周波数を再現するように分子間ポテンシャル $V(R, \theta)$ を決定した。得られた分子間ポテンシャルから計算すると解離限界より上に存在すると予想される結合性の f 準位は、今回観測された4つのみである(表1)。これらの状態のエネルギーは0より大きく HCN の $j=1$ 状態のエネルギー 2.956cm^{-1} より低い。分子間距離 $\langle R \rangle$ 、平均二乗振幅 $\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2}$ は他の結合状態と近い値を取る。このうち $l=1$ の結合性 f 準位の波動関数の確率密度を図5に示すが、明らかに結合状態であることが分かる。このような準位の観測は、分子錯体の振動基底状態では初めての例である。遠心バリアーで捕捉された準安定状態(図1点線)についても議論する。

1. JCP, 117, 7041 (2002).
2. JPC, 99, 2646 (1995).
3. 分子構造総合討論会 3D05 (2007).
4. JCP, 93, 5387 (1990).

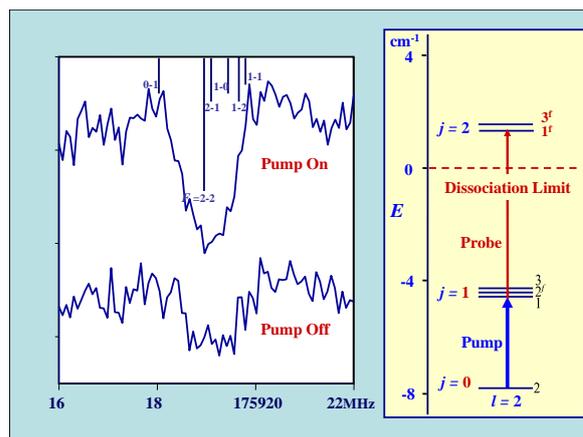


図3. 観測されたスペクトル

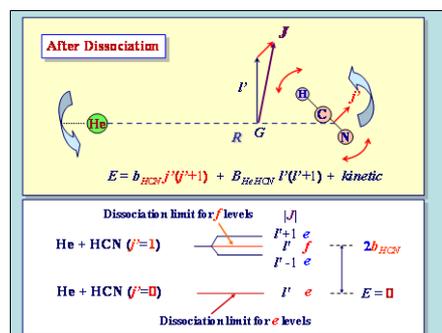


図4. He-HCN の解離過程

f States over the Dissociation Limit						
j	l	J	$E(\text{cm}^{-1})$	$eQq_f(\text{MHz})$	$\langle R \rangle (\text{\AA})$	$\langle \Delta R^2 \rangle^{1/2} (\text{\AA})$
f-state (HCN: $j=1, 2.956\text{cm}^{-1}$)						
1	5	5	2.1890	-1.290	4.467	0.764
2	1	2	0.4257	0.651	4.199	0.582
2	2	1	1.3410	-0.471	4.352	0.593
2	2	3	1.5642	0.314	4.242	0.600

表1. 解離限界より上にある結合性 f 準位

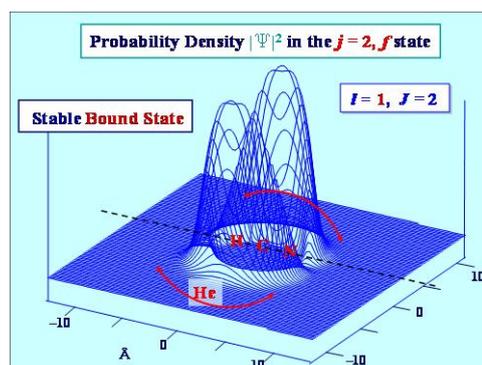


図5. 波動関数の確率密度

2A21

星間分子イオンのサブミリ波分光：CH⁺のゼーマン効果とスピン回転相互作用、CH₂D⁺の検出と星間分子雲での同定

(Dept. Chemistry and Dept. Physics and Astronomy, U. of Waterloo) 天竺 堯義

[CH⁺]

CH⁺ は最初に星間空間で同定されたイオンである。1937年のことである^{1,2}。それ以降電子スペクトルは詳しく研究されてきたが、振動回転赤外スペクトルは知られていない。回転スペクトルに関しては、Pearson とDrouin³が2006年に¹²CH⁺のJ=1-0遷移を実験室で検出したことを報告し、その周波数と電子スペクトルから得られた分子定数を組み合わせて¹³CH⁺、CD⁺の回転遷移周波数を計算した。この¹³CH⁺の予想周波数に基づき、星間分子雲中に¹³CH⁺を検出したことが報告された⁴。

本報告では、Pearson, Drouin³のCH⁺の同定、およびそれに基づく¹³CH⁺の星間での検出は誤りであることを示す。さらに、CH⁺は閉核分子であるにもかかわらず、予想外に大きなゼーマン効果が観測されたこと、¹³CH⁺ではスピン回転相互作用による分裂が観測されたことを報告する。

Waterloo のサブミリ波装置は4本の後進行波管 (BW0) を用い260–890 GHz の範囲で測定が可能である。イオンの測定には、通常の周波数変調に加えて、低周波数の磁場あるいは放電変調をかける。CH⁺はCH₄ (～0.5 mTorr) をヘリウムバッファーガス (35～120 mTorr) に混ぜてExtended Negative Glow 放電中で生成した。放電電流は5–10 mAである。放電管外壁は液体窒素で冷却した。ヘリウムをバッファーとして用いることが重要である。図1に観測されたゼーマン分裂の例を示す。

¹³CH⁺のJ=1-0 遷移はスピン回転分裂を示す。対応する¹²CH⁺はスピン回転分裂は観測されない。閉核分子の磁氣的相互作用の一番大きな寄与は、ℓ-uncoupling による¹Π状態との相互作用による。CH⁺は比較的低い¹Π状態を持つ。更に、回転エネルギーが大きいため、¹Σ 状態の分子としては異常に大きな磁氣的相互作用を持つことになる。CD⁺の回転定数はCH⁺の半分ほどなので、160G程度の磁場ではゼーマン分裂は見えない。またスピン回転相互作用分裂も観測されない。表1に測定された遷移周波数をまとめる。スピン回転相互作用定数、回転g因子も始めてもとめられ、あわせ

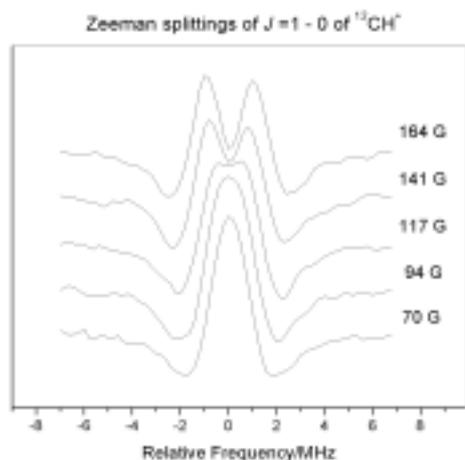


図 1. ¹²CH⁺ の J=1-0 遷移 (835137.504 MHz) のゼーマン効果。

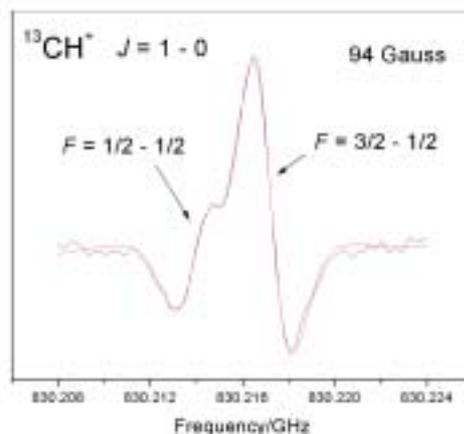


図 2. ¹³CH⁺ の J=1-0 遷移のスピン回転分裂。

て表 1 に示す。

Sauer, Paidarova⁵は既に1995年に詳細な理論計算の結果、CH⁺のスピンの回転相互作用が大きいことを予言している。彼らの結果は今回求められた実験値と非常に良くあっている。また、極めて最近、Sauerは回転 g -因子を計算で求めた⁶。表1に値を示すが、実験値と良く合っている。種々の実験結果と計算結果から、今回のCH⁺の同定は疑いようが無い。新しい周波数に基づいて星間分子雲中で続々とCH⁺が同定されつつある。

[CH₂D⁺]

CH₃⁺は星間化学において非常に重要なイオンであるが、対称的な平面分子であるため、純回転スペクトルの観測はほとんど不可能である。CH₂D⁺は電気双極子モーメントをもつので、回転スペクトルによる星間分子雲中での観測が可能である。そのみならず、このイオンはより暖かい分子雲中での重水素濃縮過程において重要な役割を果たすと考えられている。最近、Ori IRc2 でCH₂D⁺と思われるラインが検出されたが実験室での測定値が無いため、その同定は確定的ではない⁷。同定を確実にするために、急遽、実験室での測定を行った。

軽い非対称こま分子であるため280-880 GHzの周波数領域で4本の遷移しか観測されていない。測定にはExtended Negative Glow 放電を用い、CH₄, CD₄, H₂をヘリウム(~40mTorr)バッファーストラス中に混ぜて放電し、放電は液体窒素温度まで冷却した。図3に観測された信号の一例を示す。

測定された遷移周波数は、Rosslein⁸らの赤外スペクトルから計算された周波数と非常に良く合っている。4本のサブミリ波ラインの周波数と赤外スペクトルから得られたCombination differenceからより精密な分子定数と、より正確な回転遷移周波数を求めた⁹。これらの結果は、Ori IRc2 での同定を強く支持するが、同定を確定するために、新たな観測が実施される予定である。

表 1. CH ⁺ の $J=1-0$ 遷移の遷移周波数 (MHz except for g_J)		
	This work	Pearson, Drouin ³
¹² CH ⁺	835137.504.(27)	835079.043(1.0)
¹³ CH ⁺	$F=3/2-1/2$ 830216.632(20)	830131.7(1.0)
	$F=1/2-1/2$ 830215.001(40)	
¹² CD ⁺	453521.851(20)	453189.5(18.9)
Spin-rotation coupling constant		
C_I	1.087(50)	1.092545 ⁵
Rotational g-factor		
g_J	7.65(29)	7.796 ⁶

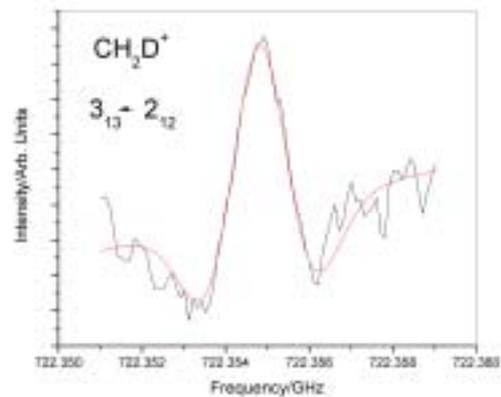


図 3. CH₂D⁺のサブミリ波遷移。

¹T. Dunham, *Pub. Astron. Soc. Pac.* **49**, 26 (1937)

²A. E. Douglas and G. Herzberg, *Astrophys. J.* **94**, 381 (1941)

³J. C. Pearson and B. J. Drouin, *Astrophys. J.* **647**, L83 (2006)

⁴E. Falgarone, T. G. Phillips, and J. C. Pearson, *Astrophys. J.* **634**, L149 (2005)

⁵S. P. A. Sauer and I. Paidarova, *Chem. Phys.* **201**, 405 (1995)

⁶S. P. A. Sauer, *Private communication* (2010)

⁷E. Roueff, *Private communication* (2009)

⁸M. R. Rosslein, M. F. Jagod, C. M. Gabrys, and T. Oka, *Astrophys. J.* **382**, L51 (1991)

⁹T. Amano, *Astron. Astrophys.* **516**, L4 (2010)

2A22

Fourier Transform Infrared Spectrum of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ and related ab initio calculations

(Okayama University) ○Pradeep R Varadwaj, Ryuji Fujimori, Kentarou Kawaguchi

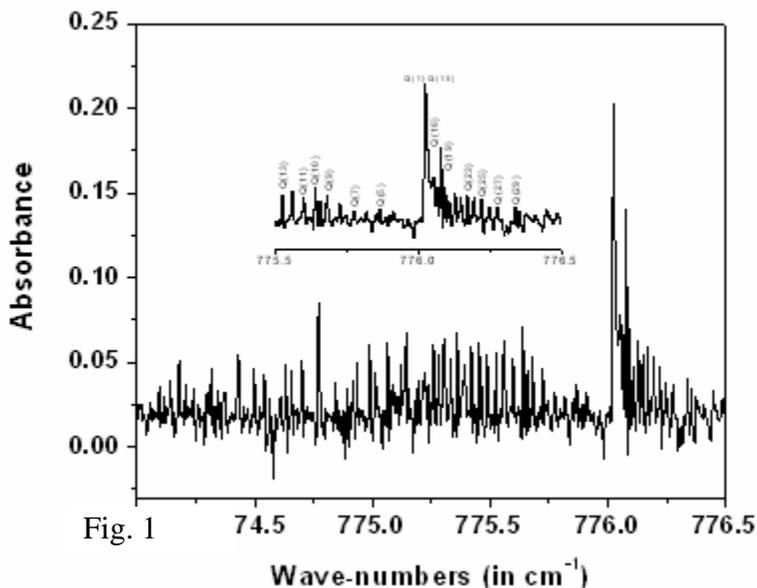
(I) Significant attention to study the spectral properties of cyclopropenyldiene ($c\text{-C}_3\text{H}_2$) has been evoked because of its observation in laboratory in 1984-85 [1-2] prior to its radio-astronomical identification in space in 1986-87. Since then microwave, millimeter-wave, and infrared spectra are known for the ground and a few of its excited vibrational states [3]. Hirahara et al [4] have analyzed the high-resolution FTIR infrared absorption spectrum of the ν_3 band in the gas phase. However, the band origins of none of the other excited vibrational states are yet known though there are matrix isolation data for some states [1]. In this work, we have analyzed the high-resolution FTIR absorption spectrum of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ measured by using a Fourier transform interferometer Burker IFS 120 HR.

(II) A detail of the spectrometer has been reported elsewhere [4], where a multi-pass cell of inner diameter 14.4 cm and 150 cm was used to attain 56 m effective path length. The molecule has been produced by microwave discharge through a low pressure continuous flow of allen (25 mTorr) in Ar (30 mTorr) in a side-arm glass tube attached to the multi-pass cell.

(III) First of all, we assigned a series of strong and distinct lines of the Q-branch $K_{-1} = 1 \leftarrow 0$ lines starting from $J=16$ to 30 based on the predictions done with the help of the constants in ref.[3], as shown in Fig. 1, and were fitted simultaneously with the 25 reported pure rotational transition frequencies. In this fitting procedure an average weight of 10^6 was invoked for the rotational transitions compared to the ro-vibrational transitions. We could not manage to assign the Q-branch transitions from $J = 1 - 15$ presumably because of an unresolved strong overlapping between them. Instead we could measure only an overlapped line for all these 15 transitions centered near 776.0 cm^{-1} . This line was broad, intense, and clearly stands out in the observed spectrum compared to the other Q-branch transitions. The other Q-branch transitions $J \leftarrow J$ were degraded to higher wave-numbers with increasing the J values ($J > 30$). Successively, higher K_{-1} c-type Q-branch transitions together with some R- and P-type transitions were included in the fit to refine the ro-vibrational parameters where K_{-1} values range from 0 – 16. The observed spectrum shows c-type structure in with high J (J up to 30) and low K_{-1} (up to 3) ro-vibrational transitions clearly and distinctly stand out in the spectrum. The rotational constants obtained from

the fitting analysis shows good agreement with those reported previously [3], and the ν_6 band origin is found to be located at $776.11729(7) \text{ cm}^{-1}$.

Since there is an apparent discrepancy in the reported ab initio values of intensity, we have extended calculations using various DFT and correlated methods. It is found that the inclusion of anharmonicity has non-negligible effect on the structures. None of the MP2 or DFT methods were



adequate for a realistic trend in the description of the band intensities of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ assuming the reliability of the QCISD and CCSD levels data. The discrepancy largely underlies between the bands with frequencies at 789 and 888 cm^{-1} . However, these calculations indeed guide for an understanding of intensity profiles of various bands required for experimental search of high-resolution infrared spectrum of the compound and that to verify the accuracy of the level of theory used for computation. Although intensity determination was not a crucial interest of the present study, we have roughly estimated the intensity ratio between the ν_3 and ν_6 bands. A few ro-vibrational transitions with the same lower state quantum numbers (J , K_{-1} , and K_{+1}) were considered for both the vibrational states. These transitions were not significantly suppressed or overlapped with any other transitions. The integrated intensity ratio $1.8(6)$ is found to be in good agreement with the value 2.4 obtained from ab initio and DFT methods. However the reliability of the ab initio intensity data for the 888 cm^{-1} band is still unresolved.

References

1. H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, and R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 641 (1984)
2. P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, and C. A. Gottlieb, *Astrophys. J. Lett.* 299,L63 (1985).
3. R. Mollaaghababa, C. A. Gottlieb, J. M. Vrtilik, and P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 890
4. Y. Hirahara, A. Masuda, and K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* 95 3975 (1991)