

Ar-CO クラスターの全データ同時解析と 分子間相互作用ポテンシャルの決定

(群馬大院工^{*}、東大院総合文化^{**}) 住吉吉英^{*}、遠藤泰樹^{**}

【序】Ar-CO クラスターの気相中での高分解能分光測定は、1989年に赤外吸収分光法による観測[1]が初めて行われて以来、CO伸縮振動とvdW振動が同時に励起した状態への振動回転遷移が多数報告されている。その後サブミリ波分光やマイクロ波分光法など様々な分光法による観測も数多く行われ、クラスターの中で最も豊富な分光データが得られている系の一つである。しかしながら、これまでに観測されたスペクトルには大振幅振動の影響が複雑な形で現れており、通常の摂動近似に基づくハミルトニアンでは、測定精度で観測周波数を再現する事が困難であった。我々は、*ab initio* 計算を併用し、vdW振動運動とCO伸縮振動の全ての運動の自由度を考慮した解析を行う事で、これまでに報告されているほとんど全ての分光データを同時に再現する分子間ポテンシャルを決定する事に成功した。

【解析】解析に用いたハミルトニアンは、クラスターの回転、ArとCOの分子間伸縮振動、CO伸縮振動、及びクラスター内のCOの回転の自由度を考慮したものをを用いた。ハミルトニアンの具体的な式、展開に用いた基底関数およびDVR(Discrete Variable Representation)法による固有値計算の詳細は省略する[2]。Ar-COの分子間相互作用ポテンシャル曲面 $V(R, q, \theta)$ は、近距離の反発項

$$V^{\text{sh}}(R, q, \theta) = G(R, q, \theta) \exp[B(q, \theta)R] \quad (1)$$

および遠距離項

$$V^{\text{as}}(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^6(|B(q, \theta)R|) \frac{C_6^l(q)}{R^6} P_l(\cos \theta) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^8(|B(q, \theta)R|) \frac{C_8^l(q)}{R^8} P_l(\cos \theta).$$

の和で近似した[3]。R、q、 θ はヤコビ座標の変数で、それぞれArとCOの重心間距離、COの平衡核間距離 r_e からの変位($q \equiv r - r_e$)及び錯体軸とCO軸の成す角である。但し、Ar...OC構造を $\theta = 0^\circ$ と定義した。(2)式の $f^6(|B(q, \theta)R|)$ や $f^8(|B(q, \theta)R|)$ は、結合距離Rが小さい領域で漸近的にゼロに収斂する関数である。(1)式中の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、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} b^l(q) P_l(\cos \theta), \quad (3)$$

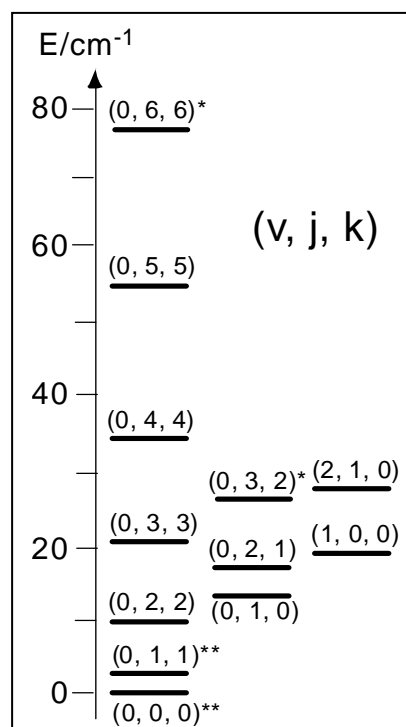


図 1.

解析に用いた遷移と対応したエネルギー準位。*印はCO振動の $v=1$ のみ、また**印は $v=0,1,2$ の全ての状態が観測されている事を示す。無印は $v=0,1$ が観測されている事を示す。量子数j, kは、それぞれ、COの内部回転の角運動量およびその錯体軸の射影成分、vは分子間の伸縮振動に対応する。

$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \left[g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2 \right] P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

と表わし、更に各展開係数 $C_6^l(q)$, $C_8^l(q)$, $b^l(q)$, $g_0^l(q)$, $g_1^l(q)$, $g_2^l(q)$ 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 2 乗解析には *ab initio* 計算を併用した。電子相関をあらわに考慮した CCSD(T)-F12/aub-cc-pV5Z レベルの計算を、 $3.3 \leq R \leq 15.0 \text{ \AA}$ 、 $1.0 \leq r \leq 1.35 \text{ \AA}$ ($r_e = 1.1306 \text{ \AA}$)、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ (15° step) の範囲の全 2450 点の配置に対して行った。これらのデータを上述のモデル関数に対して 50 個のパラメータを用いて最小 2 乗し (残差 0.4 cm^{-1})、実験データの最小 2 乗解析に初期値として用いた。

解析に用いた遷移は約 1100 本であった。遷移と対応する量子状態を図 1 に示す。異なる分光データは以下のように取り扱った。最も精度の高いマイクロ波のデータを重み 1 とし、それ以外のデータはスペクトル線幅の比の 2 乗に反比例した重みを与えた。分子間相互作用ポテンシャルに関する 19 個のパラメータを最適化し、残差は 48 kHz であった。

【結果と考察】 今回の解析で最も本質的な点は、多数の実験値を同時に再現する分子間ポテンシャル曲面を決定した事である。この事の意義は、既報の全ての解析[4]が、サブバンドごとに高次の遠心力歪項を含めた実効的な分子定数の決定に終始していた事を考えると明らかである。更にわずかに 19 個のポテンシャルパラメータを動かす事によって、ほぼ全てのデータを同時に再現できた事も、今回の解析の有用性を示している。図 2 に、決定した分子間ポテンシャル曲面について、

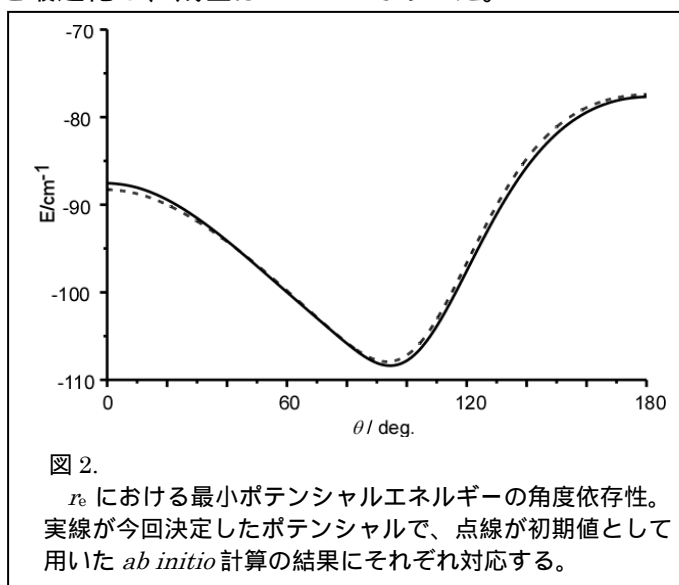


図 2. r_e における最小ポテンシャルエネルギーの角度依存性。実線が今回決定したポテンシャルで、点線が初期値として用いた *ab initio* 計算の結果にそれぞれ対応する。

$q = 0$ での最低ポテンシャルエネルギーを角度 θ についてプロットしたものを示す (実線)。比較のため *ab initio* 計算結果も同時に示した (点線)。両者は非常によく一致しており、その差は最大でも 1% 未満である。また、それぞれの角度でポテンシャルエネルギーの極小を与える距離 $R_{\min}(\theta)$ についても両者の間で非常に良い一致が見られた。両者の差は、 $\theta = 0^\circ$ の直線構造において 0.0038 \AA と最大となるが、これは分子間距離の 0.1% にも満たない。これらの比較から電子相関をあらわに考慮した高精度の *ab initio* 計算が、分散力に支配された Ar-CO の相互作用ポテンシャルをうまく再現できている事がわかる。

現在のところ残差は 48 kHz と測定誤差よりも若干大きい。パラメータの最適化において、更に良い組見合わせが存在しないか検討中である。講演では解析手法と、決定した 3 次元のポテンシャル曲面についてより詳細な報告を行う。

【文献】

- [1] A. DePiante, et al., Rev. Sci. Instrum. 60, 858, (1989).
- [2] Y. Sumiyoshi, et al., J. Phys. Chem. A 114, 4798, (2010).
- [3] R. Bukowski, et al., J. Chem. Phys. 110, 3785, (1999).
- [4] 例えば M. Hepp, et al., Mol. Phys. 92, 229, (1997).

trans-HOCO-H₂O錯体の純回転遷移の観測

(東大院総合*, 群馬大院工**) ○小山貴裕*・住吉吉英**・遠藤泰樹*

【序論】 OHラジカルは、大気中で起こる化学反応において様々な分子に対する酸化剤として大きな役割を果たす。そのOHラジカルの濃度は、大気中でのCOの酸化反応 ($\text{OH}+\text{CO}\rightarrow\text{H}+\text{CO}_2$) によって大きな影響を受けることが知られている。よって大気中でのOHラジカルの挙動を理解する上でも、この反応の詳しい知見は重要である。この反応は幾つかの中間体を経て進むことがわかっており、その中でも特にHOCOラジカルは最も安定な中間体であり、その存在がこの反応を特徴付けていると考えられている[1]。更にこの反応の反応速度は、水分子の濃度に影響を受けることがわかっている。水分子は大気中に普遍的に存在し、実際に様々な大気化学反応に影響を与えている化学種である。AloisioらはHOCOラジカルと水分子が錯体を形成することでHOCOラジカルの反応性に影響が現れるのでは無いかと推測した[2]。しかし、実験的にこの錯体を観測したという報告は今までなかった。そこで本研究では、パルス放電ノズル (PDN) 超音速ジェット法と組み合わせた、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用いて、HOCO-H₂O錯体の観測を行った。

【実験】 試料気体は、一酸化炭素をアルゴンで12%に希釈した混合気体を水の入った液溜めに通し水蒸気を含ませたものを使用した。これをPDNで背圧4.5 atm、放電電圧1.5 kVでチャンバー内に噴射することで超音速ジェット中にHOCO-H₂O錯体を生成した。また、試料気体中の水分子の濃度を調整するために液溜めの底にペルチエ素子を取り付け、水の温度を0~30 °Cの範囲で変化させて実験を行った。その結果、0 °C付近で最もスペクトルの強度が強くなった。

この錯体の構造について説明する。モノマーであるHOCOラジカルには二つの構造異性体、*trans*-HOCO、*cis*-HOCOが存在し、*trans*型が最安定、*cis*型が準安定状態となっている。AloisioらはHOCO-H₂O錯体の構造として図1 (a) に示すような*cis*型と水分子の環状構造を提案した[2]。しかし、我々が行ったRCCSD(T)/aug-cc-pVTZレベルの計算から (b) に示す*trans*型に水分子が付いたCs構造の方が200 cm⁻¹程より安定であることが推測された。そこで本実験では、この*trans*-HOCO-H₂O錯体を観測対象とした。

この構造を元に14 GHz付近に3₀₃-2₀₂遷移が現れると予想し探索したところ、数十本の常磁性のラインがこの領域に観測された。それらは4本のラインが一組になっているものと、それがさらに三本に分裂しているものになって現れた (図2)。このことは水分子中の等価な水素核の交換による基底状態のトンネル分裂を考えると説明が付く。図3に錯体内での水分子の内部回転ポテンシャルを示す。ここでθは水分子のC₂軸の分子面内での傾き、φは分子面外への

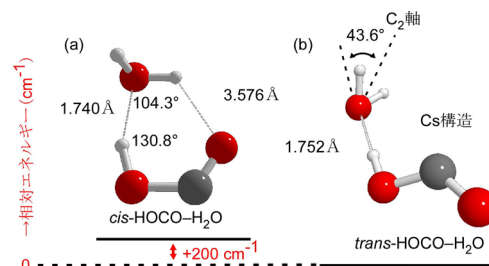


図1. RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでのHOCO-H₂O錯体の構造予想。

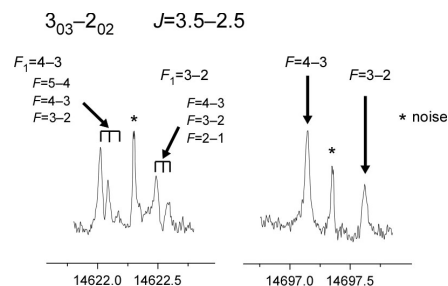


図2. 観測された二種類のスペクトルの一部。

傾き、そして各点でのエネルギーは cm^{-1} 単位で表してある。図の三つの極小値はエネルギー的に等価な構造である。これらの間のエネルギー障壁は 100 cm^{-1} 程であり、トンネリングによって等価な水素核の交換が可能である。同様の現象は類似錯体である $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体でも報告されている[3]。 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の場合、基底状態は A' と A'' に分裂し、それぞれが水分子のパラもしくはオルソ状態と結びつく。今回観測された吸収線は A' と A'' 状態の $3_{03}\text{-}2_{02}$ および A'' の $3_{13}\text{-}2_{12}$ に個々に帰属することができた。これらのラインを最小二乗解析に組み入れその他の遷移についても観測を行った。現在までに A' 状態は回転遷移を6本、 A'' 状態は7本観測している。

【解析および考察】 観測された吸収線は A' 、 A'' 状態それぞれ別に二重項非対称こま分子のハミルトニアンを用いて解析した。最小二乗解析により決定された分子定数を表1に示す。決定された回転定数は両状態ともに*ab initio*計算の予想値(2503 MHz)と良い一致を示した。また、超微細構造定数は trans-HOCO モノマーの実験値 ($a_F = -6.88 \text{ MHz}$, $T_{aa} = 23.32 \text{ MHz}$) [4]および、*ab initio*計算で予想された $T_{aa}(\text{H}_2\text{O}) = 2.92 \text{ MHz}$ と近い値となった。このことから今回観測された一連の吸収線は $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体のもので間違いないと判断した。

ここで trans-HOCO のフェルミ接触相互作用定数 a_F の値を見てみると trans-HOCO の値より絶対値が若干小さくなっている。 a_F は水素原子上の不对電子密度に関連する定数であり、このことから水分子との錯体形成が、反応性に関連する不对電子軌道に影響を与えていることが実験的に確かめられた。類似錯体である trans-HOCO-CO 錯体[5]や $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体[3]ではこのような傾向が現れていないことから、この錯体特有の現象だと考えられる。

*ab initio*計算から trans-HOCO の水素原子と水分子の酸素原子間の距離は 1.752 \AA と予想され、これは今回の実験結果をよく再現している (図1)。この値は水二量体などの通常の水素結合 (2.019 \AA) に比べかなり短い値になっている。このことは、この錯体が通常の水素結合より強い結合を示すことを示唆している。実際、水二量体の結合エネルギーが 5.0 kcal/mol なのに対して、 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の結合エネルギーは*ab initio*計算から 8.8 kcal/mol と算出される。これは $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の計算値、 9.4 kcal/mol と似た値となっている。このようにラジカルと水分子の錯体は比較的強い結合を持つので、 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体が大気中に存在する可能性は十分にあると推測される。

【参考文献】

- [1] J. S. Francisco *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1519 (2010)
 [2] S. Aloiso *et al.*, *J. Phys. Chem., A*, **104**, 404 (2000)
 [3] K. Suma *et al.*, *Science*, **311**, 1278 (2006)
 [4] T. Oyama *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **134**, 174303 (2011)
 [5] 小山, 住吉, 遠藤, 第11回分子分光研究会, 広島 (2011)

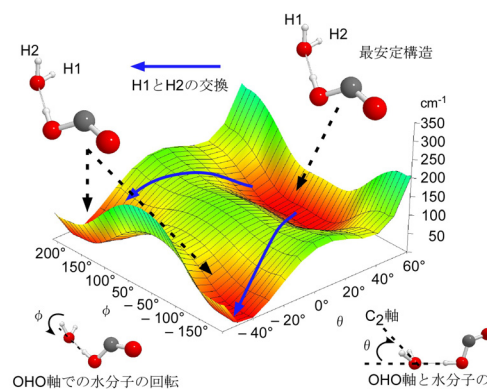


図3. RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでの水分子の内部回転ポテンシャル。

表1. $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の分子定数(MHz)。

	A'	A''
$(B+C)/2$	2450.0802(8)	2437.6869(13)
Δ_N	0.00247(3)	0.02507(4)
δ_N	0.0017(3)	0.00527(5)
ϵ_{aa}	162.9 ^a	162.9(2)
ϵ_{bb}	2.430 (9)	1.63(5)
ϵ_{cc}	-5.15 ^a	-5.15(5)
a_F	-3.12(6)	-3.44(10)
T_{aa}	24.66(3)	24.87(14)
$T_{aa}(\text{H}_2\text{O})$	-	2.53(7)
σ_{fit}	0.007	0.016

^a A'' の値に固定。

【序】金属シアン化合物は、一般に、そのイソシアン化合物への異性化反応ポテンシャル障壁が比較的低い。そこで、我々は、近年、分子内異性化反応の機構解明を目的とし、金属シアンおよびイソシアン化合物の分光学的研究に取り組んでいる。MgNC に関しては、これまでに、 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移をレーザー誘起ケイ光 (LIF: Laser Induced Fluorescence) 法により測定し、その LIF 励起スペクトルに観測された振電バンドの解析から、励起状態 $\tilde{A}^2\Pi$ の Mg-NC および C-N 伸縮振動モードに関する情報を得た[1,2]。さらに、励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の低い v_2 変角振電準位の回転構造を解析し、(02⁰⁰) $\mu^2\Pi_{1/2}$ 準位の *P* 型二重分離 (*P*-type doubling) を報告した[3]。加えて、基底状態 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ に関し、 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 モードの単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) からの LIF 分散スペクトルの振動構造から、変角ポテンシャルや異性化反応ポテンシャル (MgNC → MgCN) を考察した[4]。MgNC の異性化反応は、分子軌道計算からも検討されており、基底 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 状態では MgNC が最安定種であり、異性化のポテンシャル障壁が 2,000 cm⁻¹ と予測されているが[5]、実験から推察される障壁は 600 cm⁻¹ [4]と大きな隔たりがある。励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態では MgCN が最安定種であり、その異性化の障壁が MgNC の底から測り、2²A' と 1²A'' の曲面で、それぞれ、2,300 および 1,500 cm⁻¹ と予測されている[6]。さらに、2²A' の曲面には、MgNC と MgCN のほぼ中間のエネルギーに、結合角が約 90° の準安定準位が存在することも予想されている[6]。本研究では、LIF 励起スペクトルに観測され、その SVL 分散スペクトルから、励起 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の v_2 変角振電準位 (06⁰⁰) $\kappa^2\Pi$ と (02⁰¹) $\kappa^2\Pi$ に帰属されたバンドの回転構造を解析し、 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態における異性化反応の影響について考察した。

【実験】MgNC は、レーザー蒸発法で生じる Ar プラズマ中で生成させた。Mg はレーザー蒸発のターゲットから、また、有機フラグメントはプラズマ中での CH₃CN の分解により供給した。LIF はノズルオリフィスの下流、約 40 mm で観測し、LIF ケイ光分散スペクトルは $f = 500$ mm の分光器を用いて測定した。回転を分離した LIF 励起スペクトルの測定の際には、色素レーザーキャビティにエタロンを挿入してエネルギー幅を狭帯域化した。

【結果】MgNC の $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 電子遷移の (02⁰⁰) $\kappa^2\Pi - (00^00)$ $^2\Sigma^+$ 振電バンドの解析結果は、既報にて報告している[4]。 $\tilde{A}^2\Pi$ 状態の (02⁰⁰) 振電準位は、 $\mu^2\Pi_{1/2}$ には *e* および *f* パリティ準位の ($J+1/2$) に比例した分裂が観測されるものの、 $\kappa^2\Pi$ 振電準位には、この分裂が現れない。このため、既報では、 $\mu^2\Pi_{1/2}$ と $\kappa^2\Pi_{1/2}$ および $\kappa^2\Pi_{3/2}$ をそれぞれ独立に解析し、得られた分子定数を比較した。今回、 $\kappa^2\Pi$ 準位の 2 つの *P* 副準位を同時に解析し、Table 1 に示す分子定数を得た (分子定数は既報と矛盾ない)。この $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ から約 600 cm⁻¹ 高エネルギー領域に $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドが観測されている。この帰属は SVL 分散ケイ光スペクトルからなされた。この振電バンドの回転構造は、 $\tilde{A} (02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ と極めて良く似ているものの、単純には解析できず、基底状態の定数を既知に固定して解析を進めた。この結果、全てのブランチの帰属までには至っていないが、ほぼ、観測スペクトルを再現できる分子定数を得ることができた (Table 1)。この $\tilde{A} (02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ の近傍 (約 15 cm⁻¹ 低エネルギー領域) に $\tilde{A} (06^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X} (00^00) ^2\Sigma^+$ 振電バンドが観測されている。この帰属も SVL 分散ケイ光スペクトルからなされたものである。このバンドの回転構造は、上記 2 つのバンドとは、一見、異なっているが、2 つの *P* 副準位 ($\Omega = 1/2$ と $= 3/2$) が近接し、

$\Omega = 3/2$ 副準位の強度がやや弱くなっているとみなすことができる。このバンドも単純には解析できず、現段階でも、バンドヘッドの強度が再現されていないものの、スペクトルのある程度を再現可能な分子定数が得られた (Table 1)。

【考察】 $\tilde{A}(02^01) \kappa^2\Pi - \tilde{X}(00^00) ^2\Sigma^+$ の回転構造を詳しく解析したところ、 $\tilde{A}(02^00) \kappa^2\Pi - \tilde{X}(00^00) ^2\Sigma^+$ とは異なり、前者では「 f パリティ準位の方が e より高い回転準位まで観測されている」という e/f 準位依存性が確認された。この依存性は $\tilde{A}(02^00) \kappa^2\Pi$ 準位では観測されておらず、先の P 型二重分離や、より一般的な A 型二重分離のような相互作用が原因とは考えにくい。分子軌道計算からは、 $\tilde{A}^2\Pi$ 電子状態に相関する $2^2A'$ の曲面上に準安定準位が予想されており[6]、この準安定準位は $^2\Sigma^+$ 電子状態に相関する。従って、 $\tilde{A}^2\Pi$ 電子状態には、この $^2\Sigma^+$ 状態との間に A 型二重分離と類似の相互作用が期待される。 $\tilde{A}(02^01) \kappa^2\Pi$ 準位は $\tilde{A}(02^00) \kappa^2\Pi$ より伸縮振動分だけエネルギーが高いため、 $^2A'$ ($^2\Sigma^+$) の準安定状態とのエネルギー障壁幅が小さく、その相互作用が大きくはたらく、 A 型二重分離と似た e/f 依存性の発現が期待できる。ただ、(1) 伸縮振動は異性化の反応座標 (変角モードを含む) とは、ほぼ直交しており[1,2]、また、2つの変角準位は $n_2 = 2, l = 0$ とどちらも同じなので、エネルギー障壁幅に大きな違いはないのではないかと、さらに、(2) J の高い準位では遠心力ポテンシャルの影響で障壁幅の増加もありうる、との否定的な要素もあり、現時点では、観測された e/f 依存性の完全な解釈には至っていない。

分子定数を比較すると、回転定数 B' は、(06⁰⁰) を除き、変角振動の量子数の増加に伴い、数値が減少する、という一般的な傾向を示している。一方、スピン軌道相互作用定数 A' は、変角の量子数の増加に伴い、その大きさが小さくなり、しかも、(06⁰⁰) の方が (02⁰¹) より減少幅がかなり大きい。この A' 定数の低下は、変角振動の振幅が大きくなり、軌道角運動量の分子軸への射影 $\langle l_z \rangle$ が小さくなる、つまり、MgNC 分子が直線構造からずれ、 $\langle l_z \rangle$ が減少したためと考えることができる。(06⁰⁰) と (02⁰¹) の2つの振電準位は、どちらもゼロ振動準位から約 950 cm^{-1} 高エネルギー付近に存在しているが、(06⁰⁰) の方が変角振動の量子数が大きいため、 A' 定数のより急激な低下を示していると考えられる。ただ、擬似直線分子の評価式 ($A = [A_K^2 - 4A_K B_K + 4B^2 (J + 1/2)^2]^{1/2}$) で見積もった A' 定数は、測定値よりかなり大きく、 A' 定数の低下は、異性化反応の影響による可能性もあるのではないかと考えている。

Table 1 Molecular constants of the $\tilde{A}^2\Pi$ state (cm^{-1})

	(00 ⁰⁰) $^2\Pi$	(01 ¹⁰) $\kappa^2\Sigma^{(+)}$	(02 ⁰⁰) $\kappa^2\Pi$	(06 ⁰⁰) $\kappa^2\Pi$	(02 ⁰¹) $\kappa^2\Pi$
B'	0.20426(3)	0.20490(2)	0.207006(64)	0.205080(64)	0.206506(34)
A' or γ'	37.372(1)	0.0505	-7.7418(23)	-2.1919(68)	-6.06660(42)
q'	-	-	-8.76(15)E-4	-	-1.086(77)E-3
Ad'	-	-	1.180(29)E-3	-	-
$T-T_0$	26,084.229 (T_0)	206.412	367.372	942.688	957.912

1) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 216, 159 (2002).

2) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. 233, 210 (2005).

3) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, J. Chem. Phys. 233, 210 (2005).

4) M. Fukushima and Takashi Ishiwata, 63rd International Symposium on Molecular Spectroscopy, WI14 (2008).

5) O. Bludsky, V. Spirko, T. E. Odaka, P. Jensen, T. Hirano, J. Mol. Struct. 295-296, 219 (2004).

6) T. E. Odaka, P. Jensen, T. Hirano, J. Mol. Struct. 795, 14 (2006).

ベンゼン-He_{1,2}、-(H₂)_{1,2,3} クラスターの高分解能紫外分光

(分子科学研究所) ○林雅人、大島康裕

【序】芳香族の関与する分子間相互作用は、生体内や化学反応において重要な役割を果たす。このような分子間相互作用を研究する上で、ベンゼンを含むクラスターは有用なモデルである。我々はベンゼンを含むクラスターの中でも分子間相互作用が最も弱いベンゼン-He についての研究をおこなってきた[1]。このクラスターは、ベンゼンの芳香環上に He が結合した最安定構造をもち、大規模な構造の変化が容易に起こると考えられる興味深い系である。前回の研究会ではベンゼン-He の van der Waals (vdW) 伸縮振動状態、vdW 変角振動状態への電子遷移を測定し報告した[1]。今回、実験条件を調整し、スペクトルの線幅、S/N を改善することができた。また、類似のクラスターであるベンゼン-(H₂)_{1,2,3} クラスターの測定を行った。ベンゼンと水素分子からなるクラスターについての分光学的研究はこれが初めてである。

【実験】質量選別二波長光イオン化法を用いて、ベンゼンモノマーの S₁←S₀ 6₀¹ バンド領域で、ベンゼン-X_{1,2} クラスター (X=He, H₂) の振電スペクトルを高分解能で観測した。ベンゼンを He (55 atm) または H₂ (10 atm) で希釈したサンプルガスを、パルスバルブ (開口時間~35 μs) により真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にクラスターを生成させた。S₁←S₀ 遷移の励起には、単一縦モードのナノ秒パルスを用いた。つまり、DPSS レーザー励起の cw チタンサファイアレーザー (~12,900 cm⁻¹) の出力をシード光として、YAG レーザー第 2 高調波励起の色素アンプにて増幅し、得られたパルス出力を非線形光学結晶 (LBO、BBO) を用いて第 3 高調波 (~38,700 cm⁻¹) に変換して利用した。S₁ 状態に励起したクラスターは、通常の色素レーザーの第二高調波 (~36,000 cm⁻¹) を照射しイオン化させた。イオン化したクラスターは TOF 質量分析器で検出した。

【結果と考察】

○ ベンゼン-He_{1,2}

ベンゼン-He、ベンゼン-He₂ の 6₀¹ バンドを、ベンゼンモノマーに比べそれぞれ +2 cm⁻¹、+4 cm⁻¹ 高波数側に観測した。さらにベンゼン-He の vdW 伸縮振動励起状態および vdW 変角振動励起状態への遷移を、6₀¹ のバンドオリジンより +19 cm⁻¹ と +15 cm⁻¹ に観測した。測定条件を調節した結果、スペクトルの線幅は 700 MHz から 300 MHz に改善した。新たに測定した vdW 伸縮振動

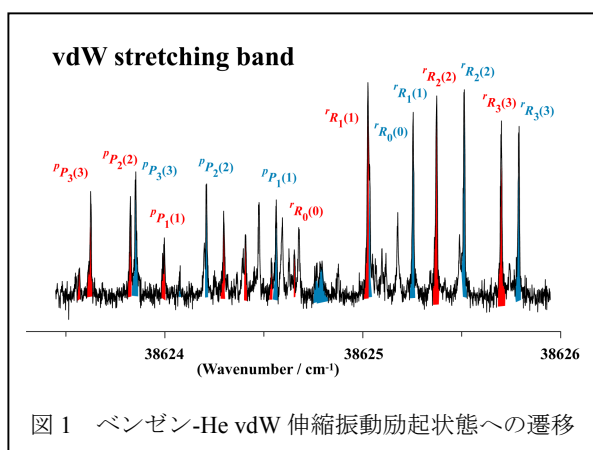
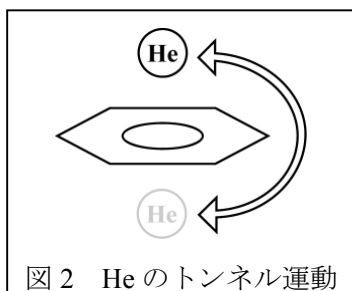


図 1 ベンゼン-He vdW 伸縮振動励起状態への遷移

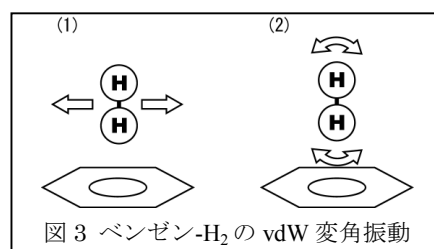
励起状態へのバンドを図 1 に示す。強い摂動を受けているため通常のハミルトニアンで解析することができず、既に回転構造が確定している S₀ の回転準位差を用いてスペクトルの帰属をおこなった。S₁ 状態における vdW 伸縮振動準位は He のトンネル運動 (図 2) により青と赤の二つの系列に分裂して観測され、分裂幅は 0.54 cm⁻¹ であった。高精度の *ab initio* 計算による分子間ポテンシャルを用いた研究では、S₀ 状態における vdW 伸縮振動準位のトンネル分裂幅は 0.64 cm⁻¹ と見積もられている[2]。ベンゼ



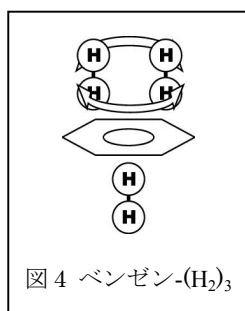
ンと He の分子間距離は S_0 に比べ $S_1(6^1)$ 状態で 1.7% しか増加しておらず[1]、分子間ポテンシャルは二つの状態で大きく変化していないと考えられる。今回測定した分裂幅は分子間ポテンシャルを実験的に特定する上で重要な情報となると期待される。一方、ベンゼン- He_2 では 6_0^1 バンドオリジンより $+19 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側に、vdW 伸縮振動励起状態へのバンドが検出された。トンネル分裂は観測されず、通常のハミルトニアンで解析することができた。

○ ベンゼン- $(\text{H}_2)_{1,2,3}$

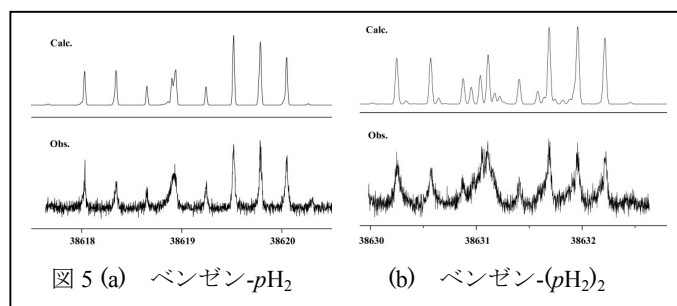
ベンゼン- H_2 、ベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ の 6_0^1 バンドは、ベンゼンモノマーよりそれぞれ 21 cm^{-1} 、 41 cm^{-1} 高波数側に観測された。最小自乗法解析より得られた回転定数からベンゼンと H_2 の分子間距離を計算したところ、ベンゼン- H_2 では S_0 状態に比べて $S_1(6^1)$ 状態が 3.8%、ベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ では



3.6% 増加していた。類似のクラスターであるベンゼン-He では分子間距離は 1.7% の増加、ベンゼン-Ar では逆に 1.7% 減少している[3]。ベンゼン- H_2 クラスターは、 S_1 励起状態でベンゼンと H_2 の電子雲の反発の影響が大きいことが分かった。スペクトルパターンより H_2 はベンゼンに対し垂直に配向することが分かった(図3)。ベンゼン- H_2 およびベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ の vdW 伸縮振動励起状態への遷移は、各クラスターの 6_0^1 バンドオリジンより $+47 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側に測定された。ベンゼン- H_2 の vdW 変角振動は図3のような2つのモードが存在する。実際、 6_0^1 バンドオリジンから 68 、 77 cm^{-1} 高波数側に、vdW 変角振動の2倍音励起状態への遷移と考えられる2つのバンドが観測された。ベンゼン- $(\text{H}_2)_3$ の 6_0^1 バンドは、ベンゼンモノマーより 32 cm^{-1} 高波数側に観測された。スペクトルの一部は対称コマ分子のハミルトニアンで解析ができ、ベンゼンの π 電子に $(\text{H}_2)_2$ と H_2 が結合した構造であることが分かった(図4)。



H_2 分子は合成核スピンの 1 の *ortho*- H_2 ($o\text{H}_2$) および 0 の *para*- H_2 ($p\text{H}_2$) が 3:1 で存在する。過去の研究で $p\text{H}_2$ を含むクラスターは $o\text{H}_2$ に比べ結合エネルギーが非常に弱いと報告されている[4,5]。通常の H_2 を用いた測定ではベンゼン- H_2 の 6_0^1 バンドは1つしか観測されなかったため、観測されたクラスターは分子間結合が強い $o\text{H}_2$ とのクラスターと帰属した。He+ $p\text{H}_2$ (8%) の混合ガス (12 atm) を用いてベンゼン- $p\text{H}_2$ の測定をおこなった。ベンゼンモノマーより 12 cm^{-1} 、 25 cm^{-1} 高波数側にベンゼン- $p\text{H}_2$ 、ベンゼン- $(p\text{H}_2)_2$ の 6_0^1 バンドが観測された(図5)。バンドオリジンのシフト量は $o\text{H}_2$ の約 60% であった。解析により得られた回転定数からベンゼン- $p\text{H}_2$ の分子間距離を計算したところ、ベンゼン- $o\text{H}_2$ に比べ 7% 短い。



[1] 林雅人、大島康裕：第4回分子科学討論会 2P018

[2] S. Lee, J. S. Chung, P. M. Felker, J. L. Cacheiro, B. Fernandez, T. B. Pedersen, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **119**, 12956, (2003)

[3] T. Weber, A. v. Bargaen, E. Riedle, and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **92**, 90, (1990)

[4] C. M. Lovejoy, D. D. Nelson, Jr., and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **87**, 5621 (1987); **89**, 7180, (1988).

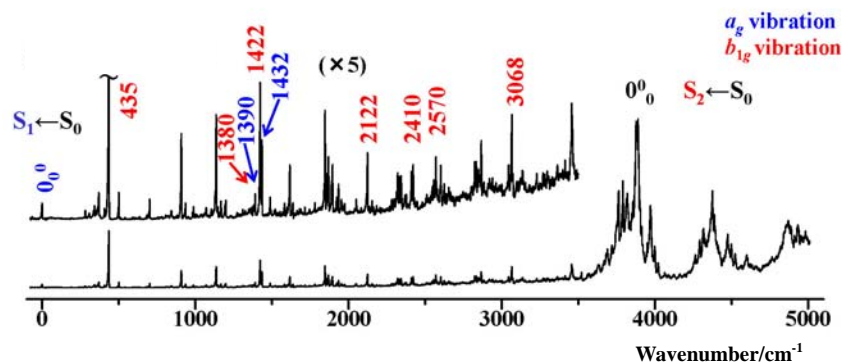
ナフタレンおよびクロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の

超高分解能レーザー分光と磁場効果

(神戸大分子フォト) 笠原俊二、神澤賢一郎、多田康平、吉田和人

【序】我々は分子の電子励起状態を回転線まで分離して観測することで、分子の励起状態について詳細な知見を得ることを目的とした研究を行っている。ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、そのダイナミクスや分子構造を正確に理解することは非常に重要である。励起状態では、状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などが起こることが知られているが、ナフタレンについてこれらの励起状態ダイナミクスを解明するため数多くの研究が行われてきた。ナフタレンの S_1 状態での蛍光量子収率は約 0.3 と報告されており、主な無輻射遷移は ISC と考えられていた。[1] しかし、近年回転線の Zeeman 効果の観測から、ISC は非常に小さいことが示された。[2] また、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の各振電バンドからの分散蛍光スペクトルの観測から、0-0 バンドから 2122 cm^{-1} 高波数側のバンド ($0_0^0 + 2122 \text{ cm}^{-1}$ バンド) より高エネルギーの振電バンドで同じ電子状態内の他の振動準位へ無輻射遷移 (IVR) していると報告されている[3]。我々は、これまでに $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドについて回転まで分離したスペクトルを観測・解析し、状態間相互作用に関する情報を得てきた[3-5]。本研究では、ナフタレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドから $0_0^0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドについてエネルギーシフトや磁場によるスペクトルの変化からナフタレン S_1 の状態における相互作用を考察するとともに、重原子効果により項間交差が起こりやすいと考えられるクロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルについての観測結果も併せて考察する。

【実験】光源には Nd : YVO₄ レーザー (SpectraPhysics Millennia Xs) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz) を用いた。その出力光を第 2 次高調波発生外部共振器 (SpectraPhysics WavetrainSC) に入射して、単一モード紫外レーザー光 (出力 30 mW, 線幅 2 MHz) を得た。試料はアルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー (ϕ : 2 mm) とスリット (1 mm) を通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と紫外レーザー光を直交させ、励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出して、分子の並進運動に運動に起因するドップラー幅を抑えた超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石によって磁場を 1 T まで印加して、スペクトルの変化を観測した。幾つかのバンドについてはセルを用いて

図 1. ナフタレンの蛍光励起スペクトル(分解能 0.1 cm^{-1})

ドップラーフリー偏光分光法や二光子吸収法による観測も行った。スペクトルの絶対波数は、色素レーザーの出力の一部を取り出して同時に測定したヨウ素のドップラーフリー吸収スペクトルと安定化エタロンの透過パターンを用いることで 0.0002 cm^{-1} の精度で決定した。

【結果と考察】図1 にナフタレンの低分解能スペクトル(分解能 0.1 cm^{-1})を示す。 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドは非常に弱く、 S_2 状態と振電相互作用により強度を借りてきた振電バンドが強く観測されている。図中に0-0バンドからの波数を示したバンドについては超高分解能スペクトルを観測し、高い精度で分子定数を決定した。図2(a) に、0-0バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルと決定した分子定数から計算によって得られたスペクトルを示す。観測したバンドのうち、幾つかのバンドについては回転線のエネルギーシフトを見出した。また、磁場によるスペクトル変化の観測も行った結果、一部の回転線で Zeeman 効果による線幅の広がりが小さいながらも観測された。帰属の結果から、 K_a が小さいほど広がりが大きいという傾向が見られ、磁気モーメントは面外に垂直 (c 軸方向) であると考えられる。このような Zeeman 広がりの大きさと回転量子数依存性から、項間交差の寄与は小さいと考えられる。

図2(b) に、2-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを示す。2-クロロナフタレンもナフタレンと同様に回転線まで分離して観測することができ、観測されたスペクトル線の線幅は 30 MHz 程度であった。ナフタレンは a -type 遷移で、2-クロロナフタレンは主に b -type 遷移であった。(2-クロロナフタレンは b -type 遷移と a -type 遷移が約 8:2 の割合で混合していると報告されている。[5]) 回転線の帰属を行い、分子定数を決定するとともに、磁場によるスペクトル線の変化も観測した。1-クロロナフタレンについては回転線を完全に分離して観測することはできなかったが、およその回転構造を観測することができた。現在、解析を進めており、これらの結果をまとめて報告する。

【References】

- [1] F. M. Behlen and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [2] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [3] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [4] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 194304(2009)
- [5] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)

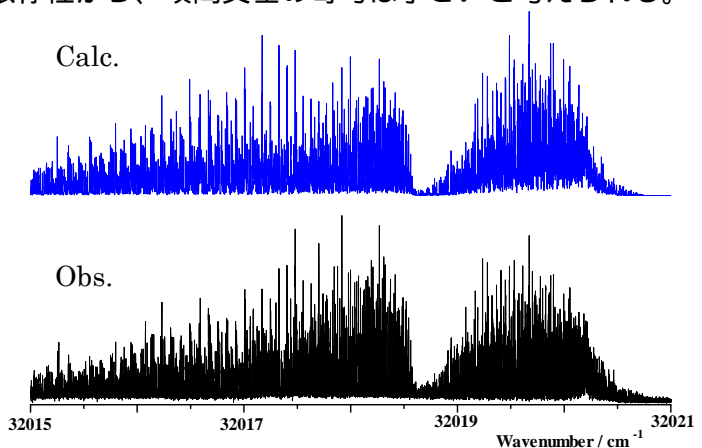


図 2(a). ナフタレン 0-0 バンドの超高分解能スペクトル

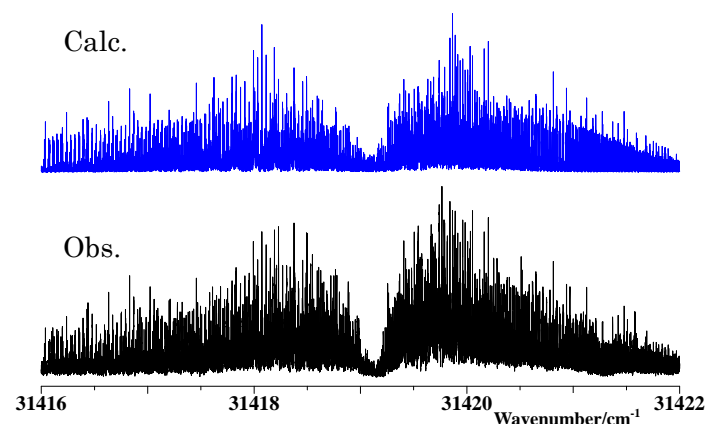


図 2(b). 2-クロロナフタレン 0-0 バンドの超高分解能スペクトル

ベンゼンおよびトルエンの $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換の超高速光電子分光(JST CREST¹, 京大院理², 分子研³, 理研⁴)○鈴木 喜一^{1,2}, 藤 貴夫³, 堀尾 琢哉^{1,2}, 鈴木 俊法^{1,2,4}

【序論】 ベンゼンは200nmに $S_2(^1B_{1u}) \leftarrow S_0$ 遷移の幅広い吸収を持つ。理論計算によると、 S_2 状態は円錐交差を介して $S_1(^1B_{2u})$ 状態に高速に内部転換すると考えられている。ただ、最小エネルギー円錐交差点(MECI)の構造は S_2 の Franck-Condon 状態すなわち S_0 の平衡構造 (D_{6h})とは大きく異なる非平面形構造と推定されており、Franck-Condon 状態から CI までの動力学も予測される。[1]。トルエンの励起状態ダイナミクスもベンゼンと同様であろう。過去に報告された 100 fs 程度の時間分解能の実験では、 S_2, S_1 の寿命程度の情報しか得られておらずダイナミクスは不明である[2]。本研究では、ベンゼンおよびトルエンの S_2 状態の時間発展を時間分解光電子イメージング[3]により、22fs の分解能で観測し、 S_2 状態の励起状態ダイナミクスを理解することを目的とした[4]。

【解析】 pump-probe に直線偏光を用い、これらを平行にした場合、二光子イオン化による光電子角度分布は、Legendre 多項式 $[P_n(x)]$ を使って以下のように表される。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma_0(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos \theta)]$$

ここで、 $\sigma_0(t, E)$ は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$ および $\beta_4(t, E)$ は光電子異方性因子である。 t, E はそれぞれ、励起光-プローブ光の遅延時間、光電子運動エネルギーである。 $\sigma_0(t, E)$ をエネルギーで積分したものが、全光電子信号強度である。

【量子ビート】 全光電子信号および積分断面積の二次元マップを図 1(a-d)に示した。光電子信号を指数関数でフィットしたところ、ベンゼン、トルエンの寿命はそれぞれ 48 および 62 fs と推定され、過去の粗い実験的評価 [2] と矛盾の無い結果が得られた。しかし、積分断面積の時間プロファイルは、明らかな指数関数からのずれを示し、図 1(c,d)に見られるように強度が一旦減少した後で再び増大する量子ビートが観測された。ビートの周期は、20 fs (ベンゼン)または 24 fs (トルエン)であり、 S_2 ポテンシャル曲面上での振動運動に対応すると考えられる。二回目の極大点の信号強度は、一回目とほぼ同程度であることから、20 fs 程度の間は $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換はほとんど起きていないと考えられる。ベンゼンの $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移では、環呼吸振動である ν_1 が励起される[5, 6]。20 fs は、ほぼ ν_1 モードの2量子 ($\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$) に対応する。トルエンの場合に周期がベンゼンより長いのは、メチル基の存在によって、振動の有効質量が増大するためとして説明できる。 S_0 状態における ν_1 振動数は、ベンゼン 993 cm^{-1} 、トルエン、 785 cm^{-1} であり、この比(1.26)は、観測された周期の比(1.2)と良く一致する。

【光電子角度分布】

光電子の異方性因子は、時間とともに単調に変化し、積分断面積で観測されたような量子ビートは観測されなかった[図 1(e-h)]。これは、 ν_1 振動の座標方向に核が運動しても、 S_2 状態の電子波動関数の性質が変化しないからである。しかし、異方性因子に単調な時間変化は認められ、これは MECI に向かう反応座標方向で電子波動関数が増大することを示唆し

ている。図2に反応経路の模式図を示した。MECI付近では断熱状態 S_2 の波動関数は、 S_0 平衡構造における $S_4(^1E_{2g})$ 状態に近いとされている[1]。しかし、Franck-Condon 状態からの波束運動は 20 fs ではまだ MECI 領域には達していないと考えられる。さらに、 $S_4(^1E_{2g})$ 状態の波動関数の主配置は $a_{2u}^{-1}e_{2u}$ および $e_{1g}^{-2}e_{2u}^2$ であり、Koopmans タイプの遷移を仮定すると、 $D_0(e_{1g}^{-1})$ へはイオン化できない。その場合、 $S_2(^1B_{1u})$ から $S_4(^1E_{2g})$ へ波動関数が変化した時、光イオン化では観測が難しいと考えられる。したがってFranck-Condon 領域から直ぐ起こる電子状態の変化は、 S_2 の透熱状態から $S_3(^1E_{1u})$ 透熱状態への変化と考えられる。実際には、1枚の断熱ポテンシャルの性格が変わっていくことに対応する。 $S_3(^1E_{1u})$ 状態の波動関数の主配置は $e_{1g}^{-1}e_{2u}$ と、 $S_2(^1B_{1u})$ と同じであり、イオン化確率も同程度と考えられる。

低エネルギー領域の光イオン化ダイナミクスを理解するには、部分波解析が有効である。遠心力障壁のために、高い角運動量を持った散乱波(およそ、 $l > 3$)は、分子領域に侵入できない。 $g(l=4)$ 波より、高い角運動量散乱波を無視し、 D_{6h} 対称性を考慮すると、異方性因子は、二つのパラメタ(r, ϕ)で記述できる。

$$\beta_2 = -\frac{10}{49} \frac{2+r^2+6\sqrt{2}r\cos\phi}{2+r^2}$$

$$\beta_4 = \frac{1}{6}\beta_2 - \frac{1}{21}$$

これらは、 $E < 1$ eV での β_2, β_4 と矛盾しない。

参考文献

- [1] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 673 (1993).
 [2] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, and I. Hertel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5613 (2001).
 [3] T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).
 [4] Y.-I. Suzuki, T. Horio, T. Fuji, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **134**, 184313 (2011).
 [5] A. Hiraya and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **94**, 7700 (1991).
 [6] T. J. Penfold and G. A. Worth, *J. Chem. Phys.* **131**, 064303 (2009).

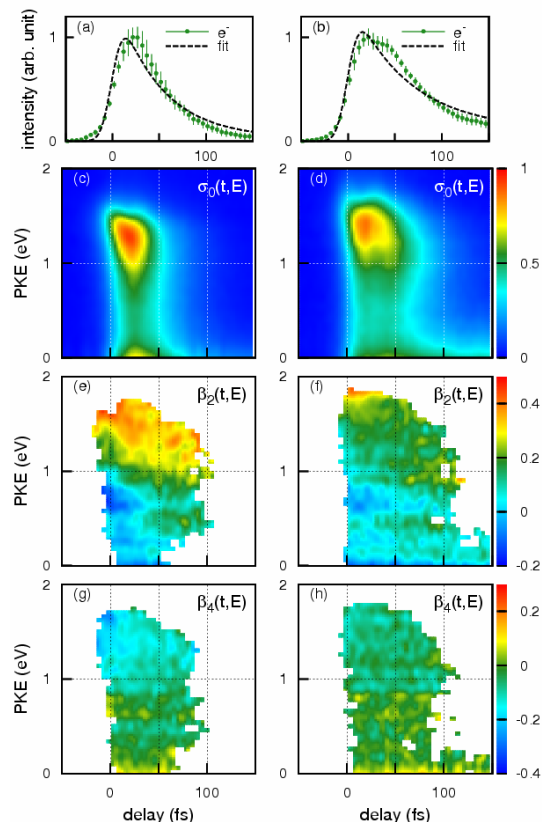


図2 ベンゼン(a,c,e,g),トルエン(b,d,f,h)の光イオン化信号、積分断面積および光電子異方性因子

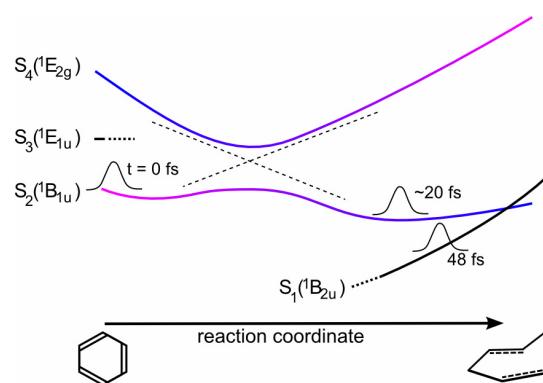


図2 反応座標方向のポテンシャル曲線の概念図

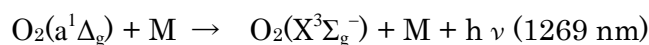
一重項酸素の衝突誘起発光に対する第三体の影響

(東工大院理工) ○秀森 丈寛, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】 O_2 の最低電子励起状態 $a^1\Delta_g$ や $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素と呼ばれる活性酸素の一種であり、強い酸化力をもった長寿命の励起化学種である。一重項酸素の強い酸化力は生体中の発がんなどに関与しているといわれ、また大気中での一重項酸素の発光は **night-glow** といった自然現象として観測されている。また $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移の発光は溶媒など周辺環境の違いにより発光寿命が変化やスペクトルシフトを伴い、酸素分子の周囲の環境を反映するプローブとしての利用も大変興味深い。我々はこれまで、高圧気相中で $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ 遷移の近赤外発光測定[1]や **cavity ring-down** 法を用いた可視光領域の二分子同時衝突誘起吸収の測定[2]を通じて、酸素の可視・近赤外領域の光化学過程について研究を行ってきた。その結果、 $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ 間の電子遷移は強い禁制遷移であるが、周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み電子双極子遷移が可能となることがわかった。また、酸素以外にも様々な気体分子と衝突することで衝突誘起過程が起こることが示唆されているが、混合気体中での一重項酸素の発光過程に対する定量的な実験結果はほとんど得られていない。そこで、第三体として CO_2 , N_2 , Xe , Kr , Ar をそれぞれ O_2 中に混合した気相中で一重項酸素の発光観測 ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) を行った。本研究では発光観測を通じ衝突誘起発光の起きやすさを定量的に見積もり、一重項酸素の発光増強に対する第三体の影響について議論する。

【実験】気体試料は耐圧 150 atm の高圧セルに封入し、10~100 atm の圧力条件で実験を行った。試料として O_2 に CO_2 , N_2 , Xe , Kr , Ar をそれぞれ任意の圧力比で混合した気体試料を用いた。一重項酸素の生成法として酸素分子の可視光域吸収帯である二分子同時衝突誘起吸収を利用し、可視光のパルスレーザーを試料に直接照射することで生成させた。励起光源は、ナノ秒 YAG レーザー励起の色素レーザーによる 630 nm のパルスレーザー光を用いた。発光は分光器 (SOLAR T II MS3504) 並びに近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて検出し、発光スペクトル測定及び発光の時間減衰測定を行った。UV/VIS 分光分析では光路長 1 m のステンレス製高圧セルを用い吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】Fig 1 に一重項酸素の近赤外発光スペクトルを示す。3つのスペクトルはそれぞれ純 O_2 ガス (黒)、 O_2/Xe 混合ガス (赤)、 O_2/CO_2 混合ガス (青) 中で観測したものであり、酸素分圧が同じ条件 ($P_{O_2} = 75$ atm) で測定した。純酸素で様々な圧力条件下で実験したところ、この発光スペクトルは 1269 nm にピークを持つ以下の反応式に示す衝突誘起発光 ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) であると帰属した。



第三体(M)として Xe や CO₂ を混合することで発光強度が増加しているが、いずれのスペクトルもピーク波長も線幅も変化しなかった。この実験結果から第三体として Xe や CO₂ を混合したとき一重項酸素と第三体の衝突誘起過程により発光の増強が起きていると予測できる。

そこで、酸素との様々な混合気体中 (CO₂, N₂, Xe, Kr, Ar) で測定した 1269 nm の発光強度を測定した結果を Fig 2 に示す。縦軸は純酸素の発光強度に対する相対強度を示し、横軸は第三体と酸素との混合比を示す。発光の増強は Xe > CO₂ > Kr > N₂ > Ar の順に強くなった。この発光増強の解析には、衝突誘起発光の増強、一重項酸素生成量の増加、一重項酸素の消光の3つの過程に対する第三体の影響を考慮する必要がある。

Fig 3 に O₂ ガス(黒)、O₂/Xe 混合ガス(赤)、O₂/CO₂ 混合ガス(青)の 500 ~ 670 nm での 1 m 光路長のセルを用いた吸収スペクトル測定の結果を示す。3つのピークは酸素の代表的な衝突誘起吸収帯であり、吸収スペクトルの変化は見られなかった。よって今回用いた励起光 630 nm での吸収量の変化はなく、第三体は一重項酸素(a¹Δ_g)の生成量に影響しないことが分かった。また過去の報告から第三体は一重項酸素(a¹Δ_g)の消光にほとんど影響を与えないことから、Fig 2 で示された発光強度の増強は、衝突誘起発光の増強によるものだといえる。つまり、第三体の衝突誘起発光の増強は Xe > CO₂ > Kr > N₂ > Ar の順に強いといえる。Minaev らの理論予測[3]によると衝突誘起発光は Xe > Kr > N₂, Ar の順に起きやすいとされており、実験結果との一致が見られた。この傾向は第三体の分極率の大きさに対応している。本学会では第三体の衝突誘起発光を定量的に解析した結果をもとに分極率との相関について議論する予定である。

[1] E. Furui et al., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 471, 45.

[2] A. Ida et al., *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 488, 130.

[3] B F. Minaev et al., *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 500.

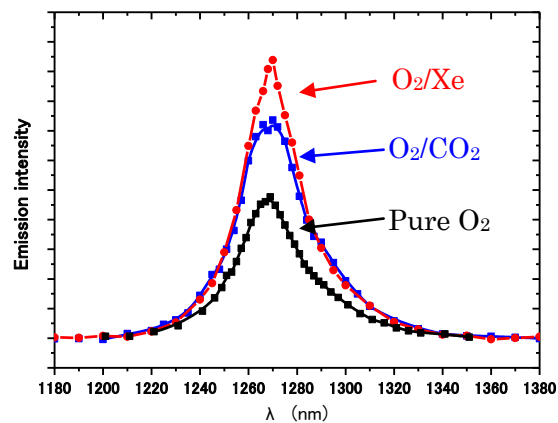


Fig 1. 一重項酸素の発光スペクトル
P_{O₂}=75 atm, P_{Xe}/P_{O₂} ~33 %, P_{CO₂}/P_{O₂} ~33%

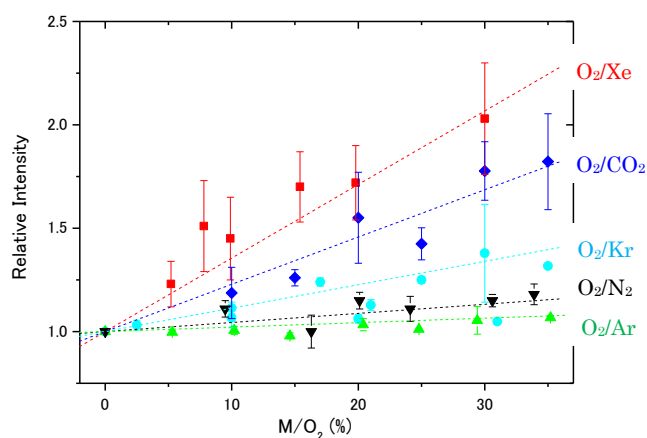


Fig 2. O₂ との混合気体 (M=CO₂, N₂, Xe, Kr, Ar) の分圧に対する一重項酸素の相対発光強度

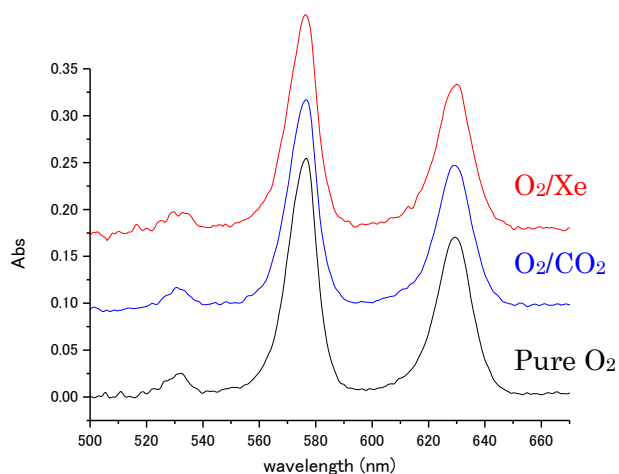
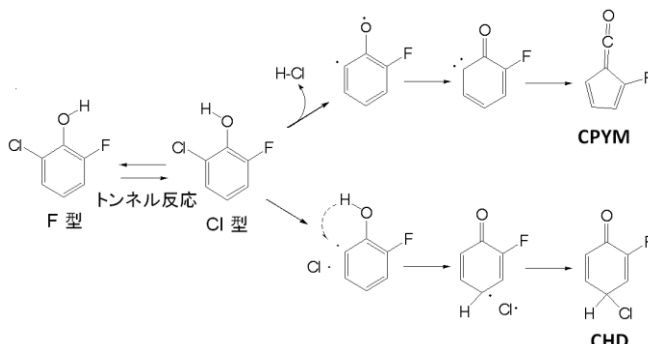


Fig 3. O₂ 及び混合気体 (O₂/CO₂, O₂/Xe,) の吸収スペクトル

2-クロロ-6-フルオロフェノールの 光異性化と重水素置換効果

(農工大院 BASE) ○南部 翔太, 関根 正彦, 中田 宗隆

【序】2-クロロ-6-フルオロフェノールは、塩素原子が分子内水素結合した Cl 型と、フッ素原子が分子内水素結合した F 型が安定である (Scheme 1)。両者のエネルギー差は 0.76 kJ/mol と報告されているので[1]、室温では Cl 型 : F 型 = 1 : 0.74 で存在すると予想される。しかし、低温 (20 K) アルゴンマトリックス中で赤外吸収スペクトルを測定すると、Cl 型のみが観測された [2]。我々は F 型が存在しない原因をトンネル反応によるものと考えた。また、マトリックス単離した Cl 型に紫外光を照射すると、HCl が脱離して、オキシランビラジカル、ケトカルベンを経由して、五員環ケテン誘導體 (CPYM) が生成することがわかった。また、OH 基の水素原子および塩素原子が分子内移動して、シクロヘキサジエノン誘導體 (CHD) が生成することもわかった。今回、OH 基を重水素置換して同様の実験を行い、その結果をノーマル種と比較して、トンネル異性化の検討を行った。



Scheme 1. 2-クロロ-6-フルオロフェノールの光反応機構

【実験】重水素化物は、試料 0.5 g を重水 20 ml に溶かし、1 週間、攪拌した後に真空蒸留して得た。ニードルバルブで流量を調節しながら、約 20 K に冷却した真空チャンバー内の CsI 基板に、アルゴンと試料の混合ガスを吹き付けた。光反応のための光源には超高压水銀灯を用い、光学フィルター、水フィルターを通して種々の波長の紫外光を照射した。得られた赤外吸収スペクトルは量子化学計算 (密度汎関数法) のスペクトルパターンとの比較によって解析した。

【結果と考察】ノーマル種では O-H 伸縮振動領域に Cl 型のバンドのみが 3562 cm^{-1} に現れたが、重水素化物では O-D 伸縮振動領域に 2631 cm^{-1} と 2660 cm^{-1} の二つのバンドが観測された。DFT 計算によると、F 型のほうが Cl 型よりも 24 cm^{-1} 高波数側に現れると予想されるので、2631 cm^{-1} と 2660 cm^{-1} のそれぞれのバンドを Cl 型と F 型に帰属した (Fig. 1)。ノーマル種と異なり、重水素化物では 2 種類のバンドを観測できたことから、重水素置換効果によってトンネル反応が阻害されることを確認できた。

マトリックス単離試料に光照射 ($\lambda > 250 \text{ nm}$) したときの O-D 伸縮振動領域のスペクトル変化を Fig. 2 に示す。F 型と Cl 型はともにハロゲン化水素を脱離して CPYM 誘導體が生成し、それぞれのピーク強度が減少することが予想される。しかし、反応初期 (2 min - 0

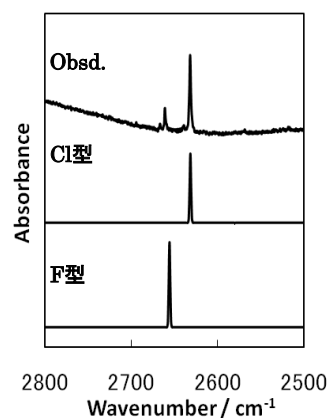


Fig. 1 O-D 伸縮振動領域のスペクトルの比較

min) では、Cl 型は減少するが、F 型はわずかに増加することがわかった。照射によるこの変化の違いは Cl 型から F 型への光異性化が起こったと仮定すると説明できる。さらに、照射を続けると、Cl 型だけではなく、F 型のピーク強度も減少を始めた。

Cl 型から DCI が脱離すると、フッ素置換された F-CPYM が、F 型から DF が脱離すると塩素置換された Cl-CPYM が生成する。したがって、2 種類の C=C=O 伸縮振動バンドを観測できる可能性がある。

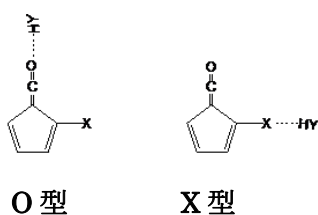


Fig. 3 CPYM の会合体

また、脱離したハロゲン化水素は CPYM と会合する可能性がある。一つは C=C=O 基と会合する O 型、もう一つはハロゲン原子と会合する X 型である (Fig. 3)。O 型の C=C=O 伸縮振動は X 型よりも低波数側にシフトすることが予想される。実際に測定したスペクトルと会合体の計算スペクトルを Fig. 4 に示す。ノーマル種で見られなかったバンドが、重水素化物を含むスペクトルの 2119 cm⁻¹ に現れている。このバンドは F 型から生成した Cl-CPYM と考えられ、計算値との比較から、O 型の Cl-CPYM に帰属した。

以上の結果を Fig. 5 にまとめた。ノーマル種ではトンネル反応によって F 型が Cl 型に異性化するので、マトリックス中では Cl 型のみが存在する。また、照射によって Cl 型から F 型へ異性化しても、基底状態でただちに Cl 型へもどるので、Cl 型のみから F-CPYM...HCl が生成する。一方、重水素化物ではトンネル反応が抑えられて Cl 型と F 型の両方が存在する。光異性化と同時に光反応が進み、Cl 型からは F-CPYM...DCI が、F 型からは Cl-CPYM...DF が生成する。なお、CHD は Cl 型のみから生成し、反応の分岐比はハロゲンの種類によって異なることがわかっている。

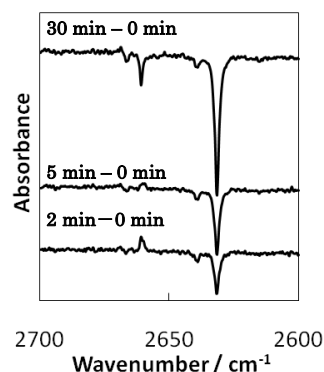


Fig. 2 O-D 伸縮振動領域のスペクトル変化

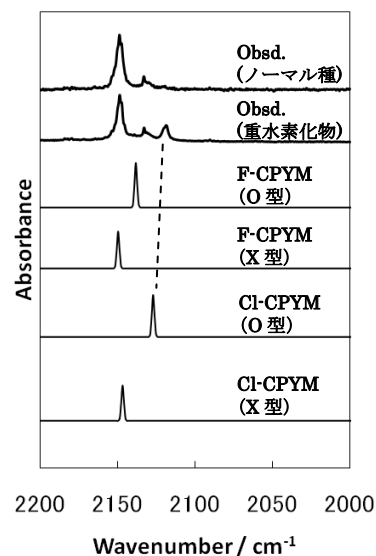


Fig. 4 C=O 伸縮振動領域のスペクトル変化

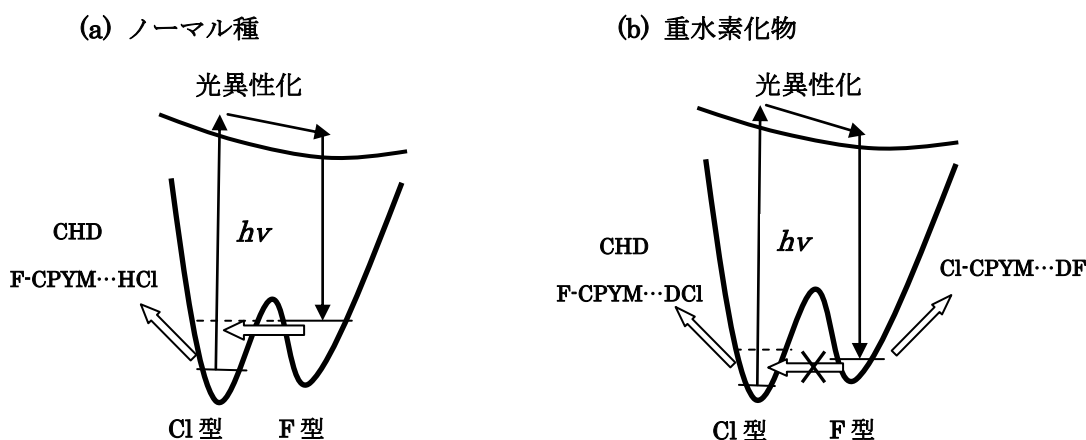


Fig. 5 2-クロロ-6-フルオロフェノールの反応

- [1] A.W. Baker and A.T. Shulgin, *Can. J. Chem.*, **43**, 650 (1964).
 [2] 南部翔太ほか、日本化学会 第 91 回春季年会 2D5-48 (2011).

1A19

PAHs の分子構造および励起状態ダイナミクスの研究

(京都大院・理¹, 分子研機器センター²)

○小若 泰之¹, 山中 孝弥², 上田 正², 馬場 正昭¹

【序】大きな多原子分子の無輻射緩和は興味深く、実験、理論においても様々な孤立分子に対して研究が今まで行われてきた。一般に分子のサイズが大きくなると、無輻射緩和過程が顕著になっていくが、両分子の凝縮相ではりん光が確認されている一方で、孤立状態での無輻射遷移は非常に遅いという報告がある。また、ヒュッケル則を満たしておらず完全な芳香族ではないため、構造を決定することが重要であるといえる。本研究では、両分子の振電スペクトルと超高分解能スペクトルの解析によって、振動構造及び分子構造を決定し、遅い無輻射遷移の原因の解明を目指した。また、特定の振動モードにおいて蛍光寿命が著しく短くなることが分かっているため、その原因の解明を目指した。

【実験】ピレンおよびペリレンの 0_0^0 バンドの超高分解能スペクトルを超音速ジェット分光法を用いて測定した。光源には、Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Spectra Physics Millennia X)励起の単一モードリング Ti:Sapphireレーザー(Coherent CR899-29)を用いた。エネルギー分解能は 0.0001 cm^{-1} である。試料は約 100°C に加熱して蒸気とし、Arガスと混入して高真空チャンバーの中で噴出し、レーザー光と交差させる。分子からの蛍光はレンズで集光して光電子増倍管で検出し、レーザー光の波長を連続掃引して励起スペクトルを観測した。また、磁場を印加してスペクトルの変化を測定した。

【結果と考察】図1,2にピレンおよびペリレンの超高分解能電子スペクトルを示す。スペクトル解析と量子化学計算を組み合わせることで基底状態及び第一励起状態の分子の構造を決定した。電子励起に際して分子に大きな構造変化が起きていないことが確認できた。また、LIFスペクトルおよび分散蛍光スペクトルを測定解析した結果、mirror symmetryが成立しているため、 S_0 及び S_1 の振動構造が類似しており、両状態のポテンシャルエネルギーカーブの傾きに大きな違いがないことが分かった。したがって、Fermi's Golden ruleから内部転換が遅いと考えることができる。また、強磁場を印加した時のZeeman broadening を測定したが、拡がりはほとんど見られなかった。このことは、一重項-三重項ミキシングが非常に小さいことを示しており、平面分子において π - π 遷移は禁制であるEl-Sayed則にも矛盾していない。

したがって、三重項への項間交差が非常に遅いことが確認できた。よって、ピレン、ペリレンの無輻射遷移は非常に遅いことと結論付けた。

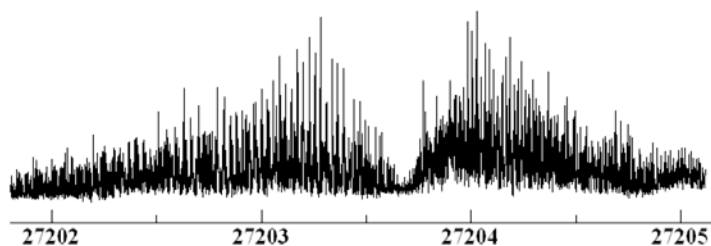


図1 ピレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

しかしながら、ペリレンの特定の振動モードにおいて蛍光寿命が著しく短くなること¹⁾が報告されており、またピレンに関しても特定の振動モードで蛍光寿命が短くなる

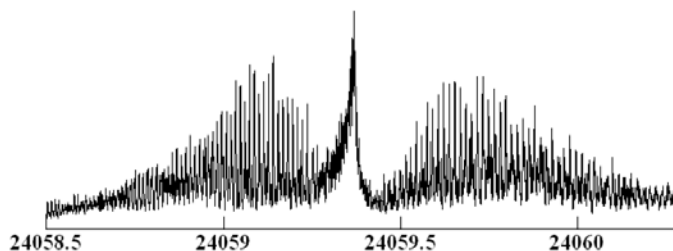


図2 ペリレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

ことが確認できた。両分子のこれらの振動モード

		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
ピレン	S ₀	0.0339147	0.0186550	0.0120409
	S ₁	0.0336223	0.0184864	0.0119329
ペリレン	S ₀	0.0221133	0.0111077	0.0072744
	S ₁	0.0208470	0.0112038	0.0073044

は共に面内振動でEl-Sayed 則から項間交差は遅いと考えることができ、このエネルギー領域において分子内振動再分配は起きていないことが分かっている。したがって、寿命が短くなる原因は内部転換であると考えられる。ペリレンでは、この振動モードは S₁ 状態の ν₁₆ であり、S₀ 状態の高振動準位との振電相互作用を促進し内部転換が生じる原因であると結論付けた²⁾。

。

1) J.Kaziska, S.A.Wittmeyer, A.L.Motyka and M.R.Topp

Chem.Phys.Lett. 154,199 (1989),

2) Y.Suganuma, Y.Kowaka, N.Ashizawa, N.Nakayama, H.Goto, T.Ishimoto,

U.Nagashima, T.Ueda, T.Yamanaka, N.Nishi and M.Baba

Molecular Physics, in Press

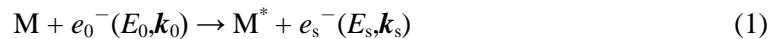
表1 ピレン、ペリレンの回転定数(cm⁻¹)

電子エネルギー損失分光による CF₄ の価電子励起の研究: 振電相互作用効果

(東北大・多元研) ○鈴木 大介、平山 司、渡辺 昇、高橋 正彦

【序】 分子振動と電子運動の相互作用（振電相互作用）が、分子の電子励起過程にしばしば顕著な影響を与えることが知られている。そのため実験、理論双方の観点から、振電相互作用に関する多くの研究が行われてきた。我々のグループでは、電子エネルギー損失分光（EELS）を用いた電子励起状態研究を進めており、最近では電子励起過程における振電相互作用の寄与について調べている。EELS 断面積が励起分子の電子状態に応じて特徴的な移行運動量依存性を示す性質を利用することで、分子振動を介した電子状態間のカップリングを論ずることができる。本研究では、CF₄ 分子に対する EELS 断面積を広範な移行運動量領域に亘って測定する[1]とともに、分子振動の影響を考慮した理論計算[2]を行い、本分子の価電子励起における振電相互作用の寄与を調べたので報告する。

【実験】 EELS 実験では、電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の散乱断面積を損失エネルギー $E (=E_0 - E_s)$ と移行運動量 $K (=|\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s|)$ の関数として測定する。



入射電子エネルギー E_0 が数 keV 以上の高エネルギー条件においては一般に Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は次式で定義される一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) に比例する。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f | \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2)$$

ここで、 Ψ_i と Ψ_f は標的始状態と終状態の波動関数であり、 \mathbf{r}_j は j 番目の標的電子の座標を意味している。

実験装置[3]の模式図を図 1 に示す。電子銃で生成した高速電子線 ($E_0=3$ keV) を散乱点で試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に散乱された電子を静電レンズにより 80eV まで減速する。さらに半球型電子分析器でエネルギー選別した後、電子増倍管により検出する。移行運動量 K に対応する θ を変化させた測定を行うことで、損失エネルギースペクトルの K 依存性を得ることができる。実験は $0.3 \text{ a.u.} \leq K \leq 3.4 \text{ a.u.}$ ($1.0^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$) の広範な移行運動量領域に亘って行った。

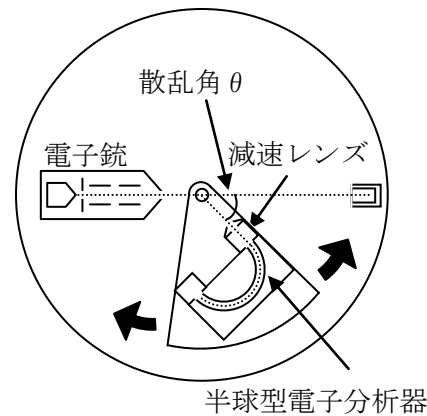


図 1: 角度分解型 EELS 装置

【理論計算】 幾つかの近似を用いることで、分子振動の影響を考慮した GOS の表式を次のように得ることができる[2]。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} M_{f_0}(K, \theta) + \frac{2E}{K^2} \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | M_{f_0}(K, Q_L) - M_{f_0}(K, \theta) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (3)$$

$$M_{f_0}(K, Q) = \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; Q) | \sum_j \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) | \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; Q) \rangle \right|^2 d\Omega_K \quad (4)$$

ここで、(3)式の右辺第一項は平衡核配置における GOS であり、第二項は分子振動の寄与を表している。また、 $\xi_{vL}(Q_L)$ は L 番目の基準振動モードに対する振動の波動関数を意味している。

計算には EOM-CCSD (Equation of motion – coupled cluster singles and doubles) レベルの理論的波動関数を用いた。

【結果と考察】 $E = 12.6$ eV で観測された $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移について GOS 分布の実験値と理論計算を比較した結果を図 2 に示す。本遷移は双極子禁制であるため、平衡核配置で計算した理論的分布 (図中点線) は、GOS が光学的振動子強度に収束する $K^2 = 0$ で強度がゼロとなる。一方、測定結果は $K^2 \sim 0$ で最大値を示しており、実験と理論との間に顕著な相違が現れた。この結果は、振電相互作用が本遷移で重要な役割を果たしていることを強く示唆している。そこで、分子振動の影響を考慮して電子励起確率を計算する独自の手法[2]に基づき、振電相互作用の寄与を評価した。得られた結果を実線で示す。低移行運動量領域の強度が増加し、実験を良く再現する結果となった。

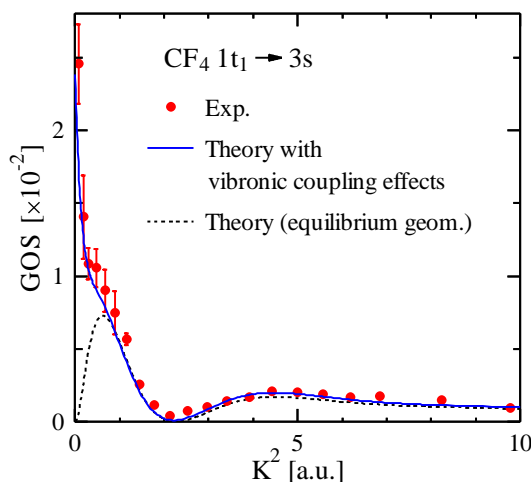


図 2 $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の GOS 分布

より詳細に分子振動の影響を調べるため、各基準振動モードの寄与を理論的に評価した。得られた結果を図 3 に示す。本解析の結果から、非対称伸縮振動モードの寄与が支配的であることがわかる。さらに、この振動モードの寄与を $E = 13.8$ eV の励起バンドに対する GOS 分布と比較したところ、形状が良く一致した。このことは、低移行運動量領域における $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の強度増加が、主に非対称伸縮振動を介した 13.8eV の電子遷移からの intensity borrowing に由来することを示している。13.8eV の励起バンドは $4t_2 \rightarrow 3s$ および $1t_1 \rightarrow 3p$ の双極子許容遷移に帰属されており、その終電子状態は 1T_2 状態である。一方 $1t_1 \rightarrow 3s$ 遷移の終状態は 1T_1 であるが、非対称伸縮振動によって分子の対称性が T_d から C_{2v} へと低下することで、三重に縮退した 1T_2 および 1T_1 状態は、それぞれ 1A_1 , 1B_1 , 1B_2 状態と 1A_2 , 1B_1 , 1B_2 状態に分裂する。この結果、 1B_1 と 1B_2 状態の成分がどちらも相互作用可能となり、 $4t_2 \rightarrow 3s$ および $1t_1 \rightarrow 3p$ 遷移からの intensity borrowing が起こったと考えることができる。

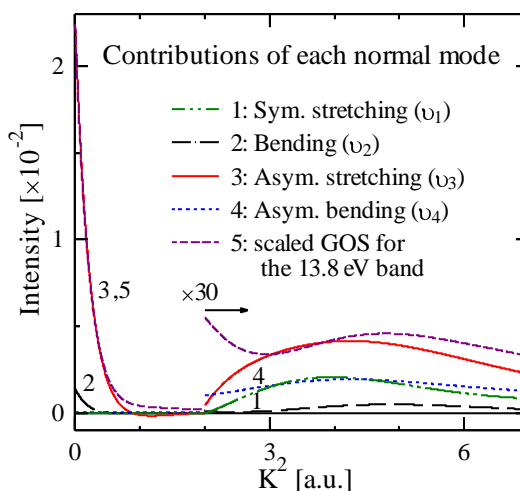


図 4 各基準振動モードの寄与

講演では、本手法の応用によって求めた電子励起断面積の温度依存性に関する理論的予測を示すとともに、正四面体型分子の価電子励起における振電相互作用の寄与に関して議論する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 064307 (2011).
- [2] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011).
- [3] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.* **112**, 107 (2000).

1A21

H₂ の電子運動量分布の精密観測：核間距離を反映した干渉効果

(東北大多元研) ○山崎優一, 佐藤弘典, 渡邊昇, D. B. Jones, 高橋正彦

【序】 電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1, 2]は、電子線コンプトン散乱を用いて分子軌道 (MO) ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を観測する手法である。運動量空間においては、分子を構成する原子の位置座標が MO の位相因子として現れるため、電子運動量分布には核間距離 R を反映して結合軸方向に $2\pi/R$ の周期を持った bond oscillation (BO) と呼ばれる振動構造が現れる。したがって、BO の研究は、運動量空間波動関数に関するより詳細な実験的知見を与えると期待される。我々は、CF₄ の非結合性軌道を対象として BO を初めて観測し、単純 MO モデルに基づいて平衡核間距離と分子軌道の位相情報を抽出した[3]。一方で、我々は、運動量分布の観測範囲を約 3 倍に広げた高感度 EMS 装置[4]の開発にごく最近成功した。これらの成果を踏まえ、本研究では、遙かに長い周期の BO をもつことが予想される水素分子 H₂ を対象として実験を行い、原子間距離と電子波動関数の相関を含む解析を試みた。

【実験および計算】 EMS 実験では高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) で生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 p_1, p_2 を同時計測法により測定する。既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則からイオン化エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 q を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad q = p_0 - p_1 - p_2$$

大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下において、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオンは傍観者として振る舞う。このため、電離電子がイオン化前に持っていた運動量 p は、生成イオンの反跳運動量を用いて $p = -q$ で与えられる。以上の関係を用いることで、EMS 断面積を E_{bind} と p の関数として測定することができる。

実験は、 $E_0 = 1180$ eV において symmetric noncoplanar 配置で行った。この配置では、非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しく ($E_1 = E_2$)、入射電子ビーム軸に対してともに 45° 方向 ($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$) に放出されたものを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさは、検出二電子間の方位角差 $\Delta\phi$ を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + [\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2)]^2}$ で与えられる。

本装置はマルチヒット対応のディレイライン型二次元検出器 (RoentDek, HEX120 [5]) を用いることで、検出可能な方位角範囲が $\phi = 10^\circ \sim 170^\circ, 190^\circ \sim 350^\circ$ となりほぼ 2π に亘って二電子を検出する。その結果、既存の装置 ($\phi = 70^\circ \sim 110^\circ, 250^\circ \sim 290^\circ$) と比較して、検出効率の桁違いの向上のみならずカバーする運動量領域も約 3 倍に広がる。

BO の特徴を理解するため、平面波撃力近似 (PWIA) に基づく計算を行った。計算には d-AUG-cc-pVTZ 基底関数系の s 関数および B3LYP ポテンシャルによる密度汎関数法で求めた Kohn-Sham 軌道を用いた。

【結果と考察】 図1に、 H_2 を平衡核間距離 ($R_e = 1.4$ a.u.)に固定したPWIA計算で得られた $1\sigma_g$ 軌道の電子運動量分布 $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)$ (黒色) とそのH原子成分 $\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ (緑色実線) およびそれらの比 $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)/\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ (赤色) を示す。 H_2 の $1\sigma_g$ 軌道をH $1s$ 軌道の線形結合で単純に近似すると、空間平均した電子運動量分布 $\rho(p)$ はH $1s$ 軌道の運動量分布を $|\phi_{1s}(p)|^2$ として $\rho(p) \propto |\phi_{1s}(p)|^2 [1 + \sin(pR_e)/(pR_e)]$ で表され、 R_e に依存した振動構造をもつ。図1の $\sigma_{EMS}^{H_2(s)}(p)/\sigma_{EMS}^{H(s)}(p)$ からは、そのような振動構造がはっきりと見て取れる。なお、 H_2 の $1\sigma_g$ を構成するH原子成分の電子運動量分布は孤立H原子の正確な電子運動量分布 ($\propto 8\pi^{-2}(1+p^2)^{-4}$) のそれとは大きく異なっており、BOが分子中の有効核電荷や化学結合の影響を鋭敏に反映することが分かる。

図2は、 $1\sigma_g^{-1}$ 状態への遷移に対する空間平均されたEMS断面積の実験および計算結果である。図2から明らかなように、最近開発した高感度EMS装置[4]によって、4~5桁もの減衰を伴う断面積も高感度・高精度にかつ広い運動量範囲 (~6 a.u.) に亘って観測できていることが分かる。実験とPWIA計算を比較すると、 $1.5 \text{ a.u.} < p$ の領域ではPWIAはEMS断面積を過小評価し、運動量の増加に伴って実験とのずれは大きくなっている。つまり、この領域においては歪曲波の効果が断面積を支配していることが分かる。現在、歪曲波の効果を考慮に入れた $\sigma_{EMS}^H(p)$ の計算を行い、BOの解析を進めており、講演では核間距離の影響を含んだ解析結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] E. Weigold and I. E. McCarthy, *Electron Momentum Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- [3] 渡辺昇, X. J. Chen, 高橋正彦, 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 4C11.
- [4] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).
- [5] <http://www.roentdek.com>

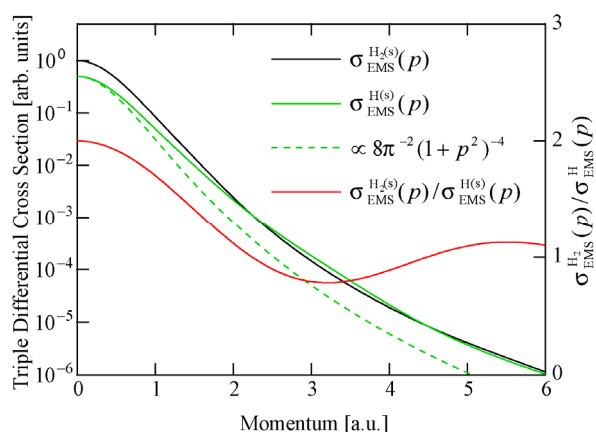


図1 H_2 およびHの電子運動量分布と bond oscillation の計算結果

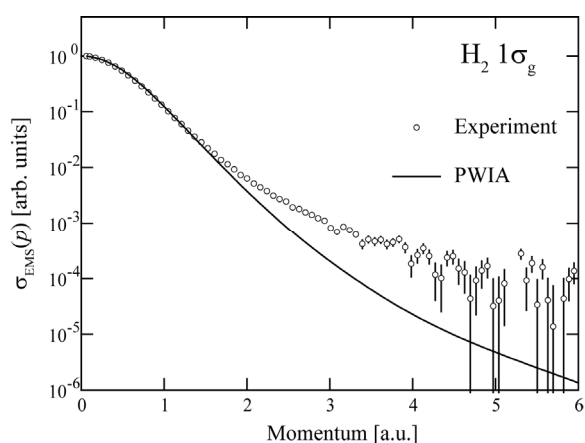


図2 H_2 の $1\sigma_g^{-1}$ 状態への遷移に対する電子運動量分布の実験および計算結果。