

4P001

卓上静電型イオン蓄積リング ($\mu\text{E-ring}$) の製作

(首都大院・理工^A, 首都大・都市教養^B) 松本淳^A, 合田公大^B, 城丸春夫^A

Assembling of a tabletop electrostatic ion storage ring

(Tokyo Metropolitan Univ.) J. Matsumoto, K. Gouda, H. Shiromaru

【序】

レーストラック型のイオン蓄積リングは、蓄積中に起こるイオンの遅延電子脱離や遅延解離のような孤立系での“遅い”反応を、高感度に観測することができる。なぜなら、反応後の中性粒子もイオンと同じ方向に運動しているため、効率的に検出できるからである。我々は、首都大に設置されている静電型イオン蓄積リング (TMU E-ring) [1] を用いて、様々な標的分子イオンに対してレーザー誘起による遅延電子脱離や遅延解離スペクトルの蓄積時間依存性から分子イオンの内部エネルギー分布の時間変化や冷却過程を追跡してきた。例えば、 C_4^- , C_6^- といった炭素クラスター負イオンのレーザー誘起中性粒子生成反応の励起スペクトルの測定では、既知の吸収波長とは一致しないバンドが現れた[2]。これらのバンドは、蓄積中の高温クラスターが冷却に伴って過渡的な状態にあったことを示唆している。このように、クラスターの内部エネルギー分布の時間変化や冷却過程を追跡することは、クラスターの異性化過程や物性を調べる上で重要である。

現在、我々は TMU E-ring を約 1/10 に縮小した「卓上静電型イオン蓄積リング ($\mu\text{E-ring}$)」を製作している。小型化によりイオンの周回長も約 0.8 m となる。既存のリング実験と同じイオン入射エネルギー (10 - 20 keV 程度) とすれば、イオンの周回時間はマイクロ秒程度となり、この時間スケールでのダイナミクスを追跡することができる。この時間領域は、従来の one-pass (ビーム交差) 実験と既存のイオン蓄積リングによる実験のギャップを埋めるものである。さらに、装置を小型化することにより学内にいるイオン源やレーザー光などビーム励起源を利用する実験だけではなく、学外施設を利用した実験も可能となる。このことも視野に入れて可搬性を高めた設計・製作を行った。

【設計】

基本的な電極の配置は TMU E-ring と同様で、2 組の 160 度偏向電極 (160def), 2 組の 10 度偏向電極 (10def) と 4 組の発散・収束 Q レンズ (QD, QF) で構成されている。まず、蓄積リングを周回するイオンの運動方程式から導出された転送行列を利用した Lattice 計算により、すべての電極の大きさを TMU E-ring の 1/10 に設定し Q レンズへの印可電圧に対する安定条件を検討した。また、計算からサイズを 1/10 としてもベータatron 振動に伴うイオンビームの拡がりはその平方根 (約 1/3) 程度となったため、各電極の形状・大きさをビームの拡

がりにあわせて再設計した。

次に、イオン軌道計算ソフトSIMIONによりイオン制御電極の形状や印可電圧を最適化した。このソフトは電極出入り口付近での電場の乱れなども取り入れることが可能で、これらの効果を含めた周回中のイオンビームの収束・発散のシミュレーションを行った。その結果、Lattice 計算で求めた各電極への印可電圧においてイオンビームが安定周回するのを確認した。また、ビームの拡がりやエミッタンスといったパラメータを変化させてシミュレーションを行い、周回条件の安定性を評価した。

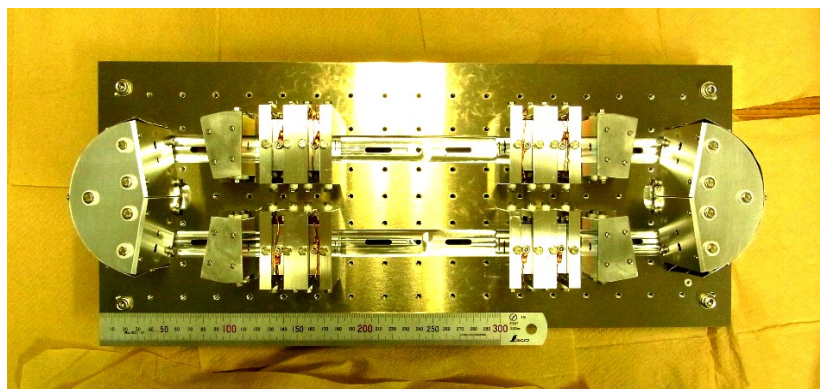
【製作】

リングを構成する部品を、480 mm×200 mm のアルミニウム製の定盤上に配置した。各電極を1枚の定盤上に設置することにより、電極間の位置決め精度を向上できる。電極はアルミニウム製とし絶縁材はセラミック製とすることで 200°C程度に焼き出し可能で、イオン蓄積リング内を 10^{-9} Pa 台前半の超高真空に排気する。これにより、イオンビームが数秒間にわたり蓄積可能となる。

現在、すべての部品製作を完了し、真空槽との配線作業を行っている(図は定盤上に配置したイオン制御電極の写真)。配線作業を完了し真空排気テスト・電極の耐電圧テストの後、予備実験として 10 - 20 kV で引き出された Ar^+ イオンを蓄積リングに入射し周回条件を詰め、イオン蓄積の実現を目指す。発表では、イオン光学系設計の詳細と製作の現状、将来計画など述べる。

Reference

- [1] S. Jinno *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A, 572, 568 (2007).
- [2] ハンセン 他, 分子科学討論会 2011 札幌 予稿集, 3A15.



図：卓上静電型イオン蓄積リング (μE -ring)。定盤上に配置した2組の160度偏向電極 (160def)、2組の10度偏向電極 (10def) と4組の発散・収束Qレンズ (QD, QF)

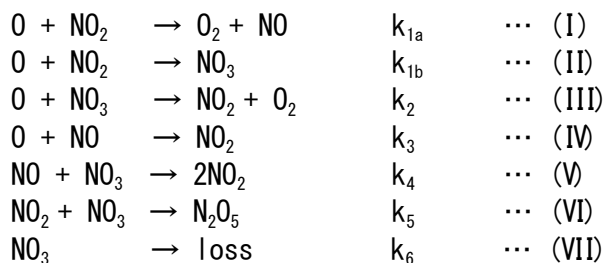
4P002 吸収強度の時間変化からの複合反応システムのパラメータ抽出

(広島市立大学¹, 東京学芸大学²) 津田淳志¹, 福島勝¹, 中野幸夫², 石渡孝¹

Parameter estimation for complex reaction systems from time-resolved absorption intensities
(Hiroshima City Univ.¹, Tokyo Gakugei Univ.²) Atsushi Tsuda¹, Fukushima Masaru¹, Nakano Yukio², Ishiwata Takashi¹

【序】大気汚染、オゾン層破壊、燃焼などの化学反応システムは、多種の化合物が、多岐にわたる反応を通して、その濃度変化が同時に進行する複合反応システムである。この複雑で大規模な化学反応システムを解析するためには、各反応の速度定数などを知ることが必要となる。反応速度定数の決定に際し、従来では、実験的にできるだけ少ない数（できれば1つ）の反応を起こさせて反応解析してきた。しかし、特定の反応のみを起こすことはとても困難であり、これに対し、我々は、数値計算を利用し、限られた情報からシステム全体の変化を解読する手法を試みている。一方、現在、窒素酸化物による大気汚染に關与する化学反応の速度定数は、IUPAC と NASA JPL とから独立して、発表されている。本研究では、大気汚染に代表される窒素酸化物の反応システムを研究対象とし、ある程度反応の数を絞った反応システムから得られたデータに対して、数値解析手法を利用し、システムパラメータの抽出を試み、公表データとの比較を行った。

【反応系、および、解析手法】本研究では NO₂ を含む反応系をパルス光分解し、生成する NO₃ の濃度変化をキャビティリングダウン法により追跡し、その測定データを数値計算手法により解析した。解析は NO₂ の初期濃度、および、全圧を変えて測定した実験データに対して行った。紫外レーザーを用いたため、光分解反応は NO₂ → O + NO である。O と NO の光分解直後の濃度（初期濃度、[O]₀ = [NO]₀）はパラメータとした。光分解後のシステム変化は、以下の 7 つの反応でモデル化した。



このモデルに対し、以下の反応速度式が得られる。

$$-d[\text{NO}_3]/dt = -k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_2[\text{O}][\text{NO}_3] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] + k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_6[\text{NO}_3] \quad \dots (1)$$

$$-d[\text{NO}_2]/dt = k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{NO}_3] - k_3[\text{O}][\text{NO}] - 2k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] + k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad \dots (2)$$

$$-d[\text{NO}]/dt = -k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_3[\text{O}][\text{NO}] + k_4[\text{NO}][\text{NO}_3] \quad \dots (3)$$

$$-d[\text{O}_2]/dt = -k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{NO}_3] \quad \dots (4)$$

$$-d[\text{O}]/dt = k_{1a}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_{1b}[\text{O}][\text{NO}_2] + k_2[\text{O}][\text{NO}_3] + k_3[\text{O}][\text{NO}] \quad \dots (5)$$

$$-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k_5[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad \dots (6)$$

測定データが NO₃ の濃度（[NO₃]_i, i = 1~n, n: 時間変化のデータ数）に対応するので、本研究では、上記の連立微分方程式 (1)~(6) を 4 次の Runge-Kutta 法で解くことで [NO₃]_i^{cal} を算出し、算出結果を実験値（[NO₃]_i^{exp}）と比較することで、パラメータを決定した。評価には、その差（s_i = [NO₃]_i^{exp} - [NO₃]_i^{cal}）の二乗（残差：S = ∑_{i=1}ⁿ s_i²）を用い、この残差が最小になるよう、システムパラメータ（反応速度定数と O の初期濃度 [O]₀ (= [NO]₀)) を最適化した。最適化手法は、反復解法による非線形最小二乗法を適用した。

【結果】 3つの実験（全圧 500 mTorr、 $[\text{NO}_2]_0 = 3.24, 4.86, \text{および } 6.48 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-3}$ 、それぞれ、①、②、および ③と呼ぶ）の測定結果に対し、 k_{1a} 、 k_{1b} 、および $[\text{O}]_0$ の3つをパラメータとし（これら以外の定数は固定）、最適化を行った。表1に各反復段階でのパラメータと残差 S の更新値、図1に $[\text{NO}_3]_t$ の測定値、および、パラメータの初期値と最適値による計算値を示す。表から、序盤で残差は大きく減少し、15回以降での収束が確認でき、図1からも最適化が認められる。速度定数の最適値は公表データに近い値となった。

各実験における光分解レーザーが一定であると仮定すると、 $[\text{O}]_0$ は $[\text{NO}_2]_0$ に関係すると考えられ、数値解析から得られた $[\text{O}]_0$ を $[\text{NO}_2]_0$ と比較することは興味深い。これを図2に示したが、今回の実験条件範囲内では両者が完全に比例しているとは言い難い。

さらに、今回の解析では、反応速度定数に比べ、 $[\text{O}]_0$ の最適化の効率が著しく悪い。参考のため、 $[\text{O}]_0$ の初期値を変えて（②の $[\text{O}]_0$ を約2倍）得られた結果を図3に示す。図3からは、この初期値での最適化も十分であると評価でき、これは $[\text{O}]_0$ の測定データへの影響がかなり小さいためと思われる。今後、他の実験条件の解析とも比較し、有益な $[\text{O}]_0$ の評価を検討したい。例えば、図2の縦軸の推定誤差の評価を検討している。

表1 パラメータの反復ステップでの変化

ステップ数	k_{1a} (10^{-12})	k_{1b} (10^{-12})	$[\text{O}]_0^{①}$ (10^{13})	$[\text{O}]_0^{②}$ (10^{13})	$[\text{O}]_0^{③}$ (10^{13})	S (10^{24})
1	10.00	3.00	3.00	5.00	8.00	26.42
2	7.10	1.09	3.00	5.01	7.98	22.66
3	5.57	1.72	3.00	5.02	8.00	3.80
...
17	5.54	1.57	2.99	5.02	7.99	2.43
18	5.52	1.56	2.99	5.02	7.99	2.43

NASA JPL: $k_{1a} = 2.65 \times 10^{-11}$, $k_{1b} = 2.48 \times 10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

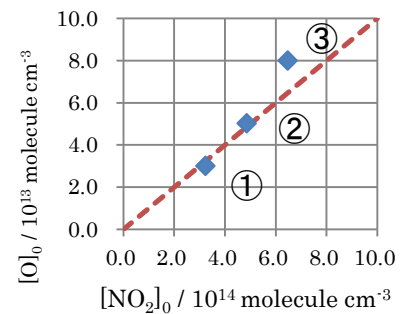


図2 3つの $[\text{NO}_2]_0$ の異なる実験結果に対し最適化された $[\text{O}]_0$ の影響。（破線は比例関係を示す補助線）

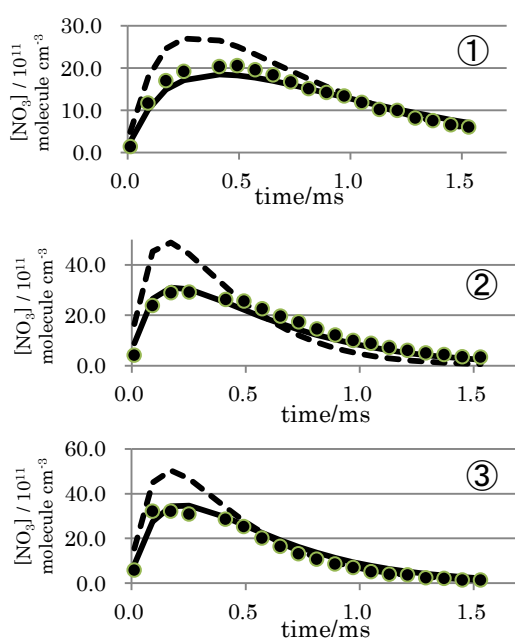


図1 初期値 ① $[\text{O}]_0 = 2.5$ 、② $[\text{O}]_0 = 3.8$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ で解析し、最終的に ① $[\text{O}]_0 = 2.4$ 、② $[\text{O}]_0 = 3.7$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ に最適化（濃度の単位は $\times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ ）。

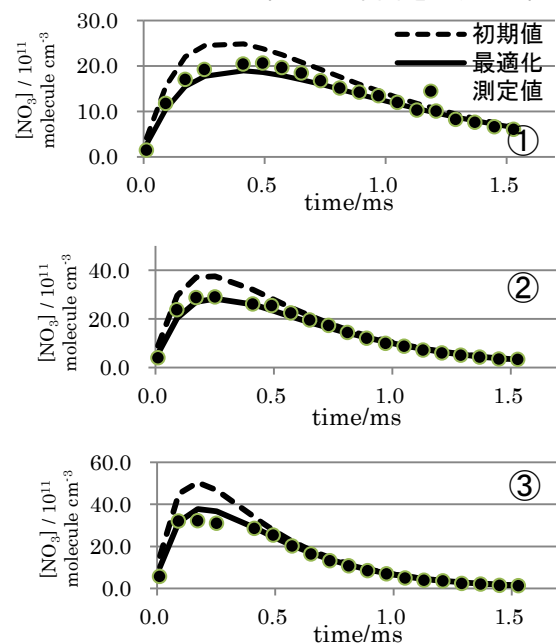


図3 初期値 ① $[\text{O}]_0 = 3.0$ 、② $[\text{O}]_0 = 8.0$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ で解析し、最終的に ① $[\text{O}]_0 = 2.9$ 、② $[\text{O}]_0 = 7.09$ 、③ $[\text{O}]_0 = 5.0$ に最適化（濃度の単位は $\times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ ）。

4P003

芳香族分子における配座異性体の Franck-Condon シミュレーション (青山学院大・理工) 磯崎 輔, 鈴木 正

Franck-Condon Simulation for the Conformers of Aromatic Molecules (Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】

フレキシブルな置換基をもつ分子には、原子の空間的な配置の違いによる配座異性体が存在する。その構造の安定性は分子内の相互作用に依存し、光物理過程、光化学過程といったダイナミクスとも密接に関与する。また、高分子や生体関連分子などの、巨大分子におけるダイナミクスとも関連する。配座異性体の多様性は分子機能の多様性を生み出し、分子レベルでの理解が必要である。分子はポテンシャル曲面内におけるエネルギー極小をつなぐ経路に沿って、絶えず構造の変化を起こす。構造変化の起こりやすさは置換基の柔軟性に依存する。それぞれのエネルギー極小に対応する配座異性体の分子構造を明らかにすることは、ポテンシャル曲面の解明につながる。

孤立気相中における実験では配座異性体がしばしば観測される。異性体で電子遷移エネルギーはそれぞれ異なる。スペクトルに観測された振動構造の詳細な解析から、分子構造を帰属することができる。しかしながら、その分子構造の同定には困難が生じる場合も多い。本研究では、いくつかの芳香族分子について、配座異性体の Franck-Condon シミュレーションを行った。実験で得られた電子スペクトルとシミュレーションの比較を行い、配座異性体の分子構造同定の際の有用性を検討した。

【実験】

吸収、発光スペクトルの Franck-Condon シミュレーションを行った。S₀, S₁ 状態における最適化構造、調和振動数計算結果から、電子遷移に伴う振動状態間の遷移確率を見積もった。遷移双極子モーメントのテイラー展開の零次項である Franck-Condon 項を求めた (Franck-Condon 近似)。S₀ 状態の構造最適化計算では ωB97XD を、S₁ 状態では CIS, TD-ωB97XD をそれぞれ用い、いくつかの基底関数と組み合わせて行った。計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】

シミュレーションにより、実験で観測されたスペクトルの振動構造をうまく再現できた例として、1-アミノテトラリンを挙げる。異性体選別した吸収スペクトルに相当する UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定からは 4 種類の異性体が観測された。一方、量子化学計算では NH₂ 基がアキシアル (A-C)、エクアトリアル (D-F) に配座した異性体に対して、それぞれ NH₂

基の配向が 120° 異なる6種類の異性体の存在が示唆された (Fig. 1). 吸収, 発光スペクトルの Franck-Condon シミュレーションを行ったところ, その振動構造に違いがみられた (Fig. 2). 芳香環骨格系の振動については異性体でほとんど違いはないが, 特に, NH_2 基の関与する低波数振動は Duschinsky 回転の影響もあり, その波数, 強度に違いが大きく現れた. 測定されたスペクトルと比較検討したところ, それぞれの異性体の分子構造を同定することができた.

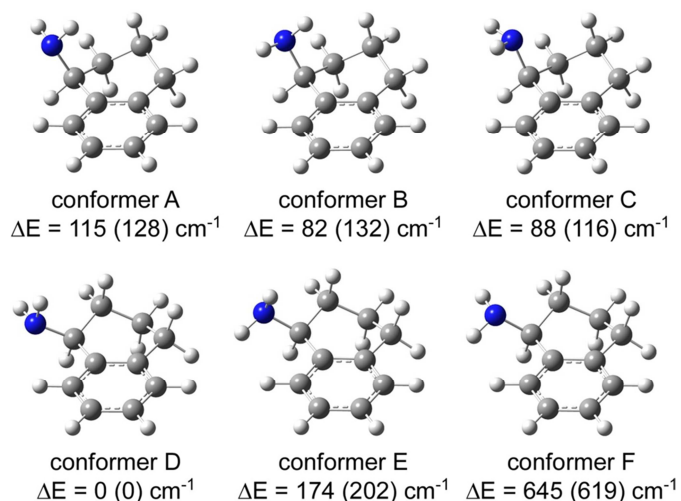


Fig. 1 Fully optimized structures of the six conformers of 1-aminotetralin calculated at the ω B97XD/aug-cc-pVTZ level.

結果として, シミュレーションは振動数に加え, バンド強度に関しても実験と定性的によく一致していた. 発表では, 他の分子についての Franck-Condon シミュレーションの結果も示し, その有用性と, 適用が困難な系について議論する.

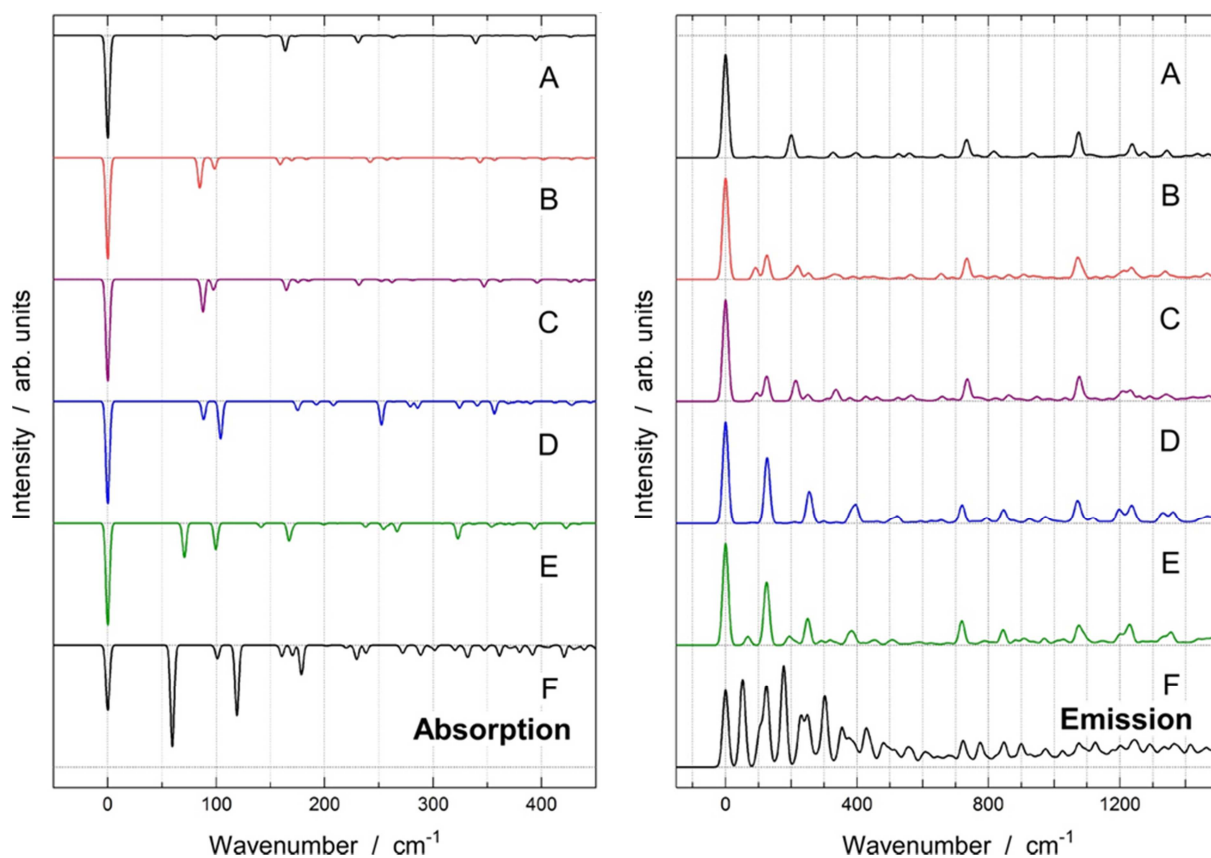


Fig. 2 Simulated absorption and emission spectra of 1-aminotetralin within the harmonic Franck-Condon approximation including Duschinsky rotation. Geometries and vibrational frequencies in the S_0 and S_1 states are calculated at the ω B97XD/aug-cc-pVTZ and CIS/6-311+G(d,p) levels, respectively.

4P-004

[(3nCn)クラウンエーテル・フェノール]安定錯体形成におけるホスト分子のサイズ依存の検証

(広島大院・理) 江幡 孝之, 日下 良二, 井口 佳哉

Structures of (3n-crown-n)-phenol (n=4, 5, 6, 8) host-guest complexes

(Hiroshima University) T. Ebata, R. Kusaka, Y. Inokuchi

[序] クラウンエーテル(CE)は、超分子化学における包接化合物として現在でも活発な研究が行われているホスト分子である。CEは受容体としての能力とともにゲスト種のサイズ認識に特徴を持つが、その機構はCEのもつ空孔のサイズ、柔軟性、そして溶媒の影響等、様々な因子で支配される。我々の研究グループでは、これらの要因を分子レベルで解明するために、これまで気相極低温条件でフェニル基を発色団として置換したCE(ジベンゾ-18-crown-6(DB18C6), ベンゾ-18-crown-6(B18C6))と比較的簡単なゲスト種(アルカリイオン, 水分子, メタノール等)との包接化合物を生成し、レーザー分光と量子化学計算により、CEがゲスト種を取り込む際の構造変化や溶媒効果、結合エネルギーについて研究を行ってきた。本発表では、より複雑な構造を持つゲスト分子として phenol と種々の大きさの CE との包接化合物(図1)を形成し、CEのサイズと柔軟さが安定錯体構造形成におよぼす効果を調べ、“鍵と鍵穴”効果を検証した。

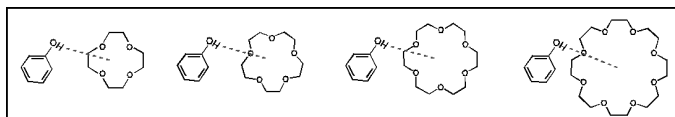


図1. 3n-C-n (n=3-6, 8)---phenol 錯体

[実験]ホスト分子に 3nCn(n=4, 5, 6, 8), ゲスト分子に phenol を用いて 3nCn---phenol 分子間錯体を超音速ジェット中で生成し、phenol 発色団を利用してレーザー誘起蛍光法により錯体の電子スペクトルを観測した。さらに、UV-UV hole burning (UV-UV HB) 法による異性体の選別と IR-UV double resonance (IR-UV DR) 法によりそれぞれの異性体の CH, OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した。
[結果]図2に、観測した phenol と種々の CE との錯体の S₁-S₀ 電子スペクトルとマークしたバンドをモニターして測定した UV-UV HB スペクトルを示す。この観測結果から、超音速ジェット中に形成される 3nCn---phenol 分子間錯体

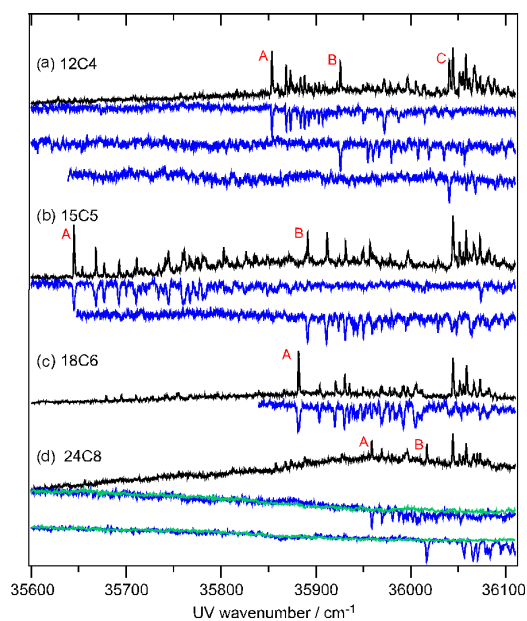


図2. 3nCn-phenol 錯体のS₁-S₀ LIFスペクトルとマークしたバンドのUV-UV HB スペクトル

の安定異性体数が、 $n=4, 5, 6, 8$ でそれぞれ 3, 2, 1, 2 であることが分かった。このことより我々は、 $18C6 \cdots phenol$ 錯体のみ 1 種類の特異的な安定錯体が形成されると結論した。錯体中で Phenol は水酸基を持つために CE と水素結合を形成していると考えられる。また、CE の CH 基と Phenol π 電子との相互作用も錯体構造に重要な影響を与える。そこで、各錯体の OH と CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した(図3)。図3から分かるように $3nCn \cdots phenol$ 錯体で phenol OH 基の伸縮振動は、 $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現れ σ -型水素結合をしていることが分かるが、特に $18C6$ との錯体で他の CE に比べ特異的に大きな振動数低下は見られてはいない。すなわち、 $18C6 \cdots phenol$ は、特に水素結合が強くて安定であるわけではないことが分かる。次に、ベンゼン環の CH 伸縮振動をみると、phenol 単体や水分子、エーテル分子との錯体の場合に比べ $3nCn \cdots phenol$ 錯体では振動構造が著しく変化している。つまり、 $3nCn \cdots phenol$ 錯体において phenol のベンゼン環部分も錯体形成に大きく関与していることを示唆している。

そこで、 $3nCn \cdots phenol$ 錯体の予想される安定構造を求めた。Macromodel(v9.1)を用いた分子力場計算により 20 kJ/mol 以下の安定構造をまずもとめ、さらに密度汎関数計算(M05-2X/6-31+G*, wB97X-D/6-31++G*)で、最適化構造を求めた(図4)。図4では、すべての $3nCn \cdots phenol$ において phenol OH 基がエーテル酸素に水素結合した構造であるが、 n が大きくなるに従って CE が柔軟な構造を持つために phenol を周りから取り込む(包接)構造になることが分かる。錯体のエネルギーをみると、 $18C6 \cdots phenol$ 錯体のみ最安定と 2 番目に安定な構造とのエネルギー差が最も大きいことが分かり、この結果は実験での観測結果を支持している。このことより、 $3nCn \cdots phenol$ はそれぞれの形が適合し“鍵穴と鍵の関係”になって特異的な安定構造を形成すると結論した。

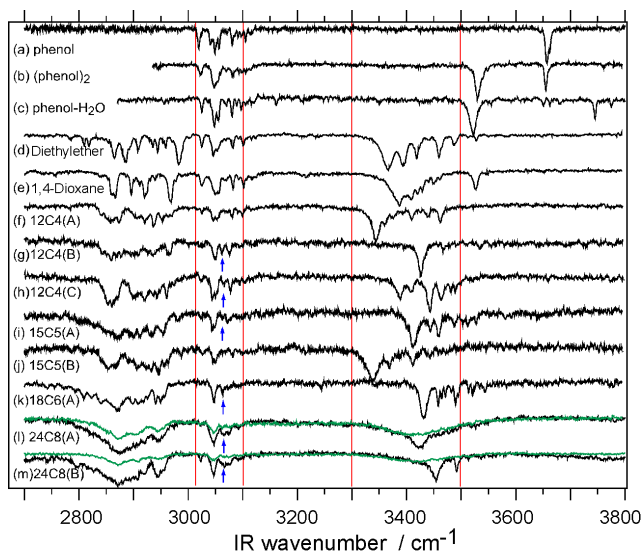


図3. 種々のphenol分子間錯体のIR-UV DRスペクトル

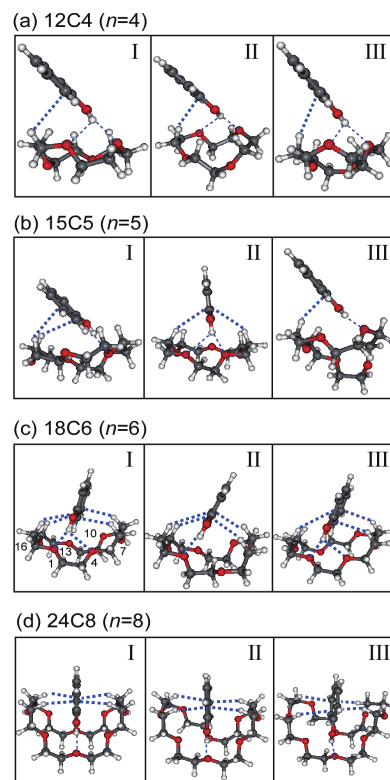


図4. $3nCn \cdots phenol$ 錯体の安定構造。(エネルギー的に最安定から3番目まで安定な構造のみ示してある。)

4P005

偏極 He (2^1P) 原子の強レーザー場イオン化ダイナミクス

(名大院・理¹, 理研 XFEL², 新潟大院・理³)

伏谷 瑞穂^{1,2}, 松田 晃孝¹, 遠藤 友随¹, 樋田 裕斗¹, 永園 充²,

富樫 格², 彦坂 泰正^{2,3}, 菱川 明栄^{1,2}

Ionization dynamics of polarized He (2^1P) atoms in intense laser fields

(Nagoya Univ.¹, RIKEN XFEL², Niigata Univ.³)

Mizuho Fushitani^{1,2}, Akitaka Matsuda¹, Tomoyuki Endo¹, Yuto Toida¹, Mitsuru Nagasono²,
Tadashi Togashi², Yasumasa Hikosaka^{2,3}, and Akiyoshi Hishikawa^{1,2}

【序】 強レーザー場にさらされた原子は多光子吸収イオン化やトンネルイオン化を起こす。多くの場合、標的原子は空間的に等方的に分布しているため、シンクロトロン放射光やレーザーなどの直線偏光を利用した偏極励起原子[1-4]からの光イオン化に比べてイオン化過程に関する情報が制限される[5]。本研究では EUV 域自由電子レーザー (FEL) 光により生成した偏極 He 原子(2^1P)の近赤外 (NIR) 強レーザー場 (800 nm, ~ 1 TW/cm²) における多光子吸収イオン化過程を光電子分光計測により調べ、偏極励起原子の強レーザー場ダイナミクスの解明を目指した。

【実験】 偏極 He 原子の生成には、理化学研究所播磨研究所 SCSS 試験加速器から得られる EUV-FEL 光を用いた。FEL 光の波長を He の $2^1P \leftarrow 1^1S$ 遷移 (58.4 nm) に合わせた後、この FEL 光を楕円ミラーおよび円筒ミラーからなる前置集光系を用いてサンプルガスに集光した。水平方向に直線偏光した FEL 光により生成した偏極 He 原子 (2^1P) に対し、加速器マスタートリガー (238 MHz) と同期したチタンサファイアレーザーからの出力 (800 nm) をイオン化光源として照射した。FEL 光に対する NIR レーザー光の相対偏光角度は半波長板を用いて変化させた。EUV-FEL 光と NIR レーザー光との時間遅延は CANDOX デレイユニットにより電氣的に制御した。相互作用領域で発生した光電子は長さ 1.5 m の飛行管をもつ磁気ボトル型光電子分析器を用いて計測した。光電子のエネルギー校正は FEL 光 (24.4 eV) の 3 次高調波 (73.2 eV) によって放出される Xe 4d オージェ電子スペクトルおよび酸素原子の自動イオン化スペクトルを用いて行った。

【結果と考察】 時間遅延 30 ps における FEL 光 (58.4 nm, 水平偏光) および NIR レーザー光 (800 nm, ~ 1 TW/cm², 垂直偏光) の照射により観測された He の光電子スペクトルを図 1 に示す。1.0 eV に観測された光電子ピークはエネルギー保存則より He 2^1P 状態から NIR レーザーの 3 光子吸収イオン化により生成した光電子によるものと帰属される。この超閾イオン化による光電子ピークが 2.5, 4.0 および 5.5 eV に観測された。それぞれの光電子ピークには微細構造が明瞭に観測された。NIR の偏光方向を 90 度回転させて光電子スペクトルを計測したところ、0.9 および 1.1 eV に観測された 2 本の微細構造ピークの強度比には大きな変化が見られた (挿入図)。さらに、各々の光電子ピークの強度比は NIR レーザーの光強度

に対しても顕著な変化を示した。このことは偏極 He 原子のイオン化が FEL 光と NIR レーザー光の相対偏光角度に依存した複数のリードベリ状態への共鳴を経由して進行していることを示している。

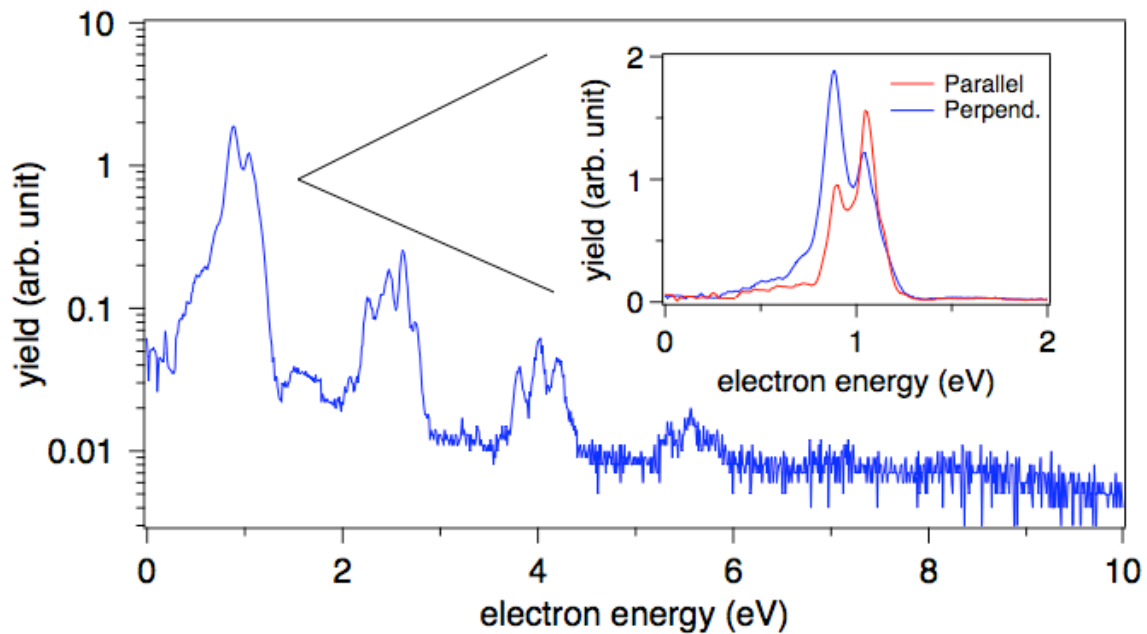


図 1 時間遅延 30 ps における FEL 光 (58.4 nm) および NIR レーザー光 (800 nm) 照射によって観測された He の光電子スペクトル。FEL 光および NIR レーザー光の相対偏光方向：平行 (赤) および垂直 (青)

【参考文献】

- [1] Mizutani, *et al.*, J. Synchrotron Rad. **4**, 6 (1997).
- [2] K. Mitsuke, Y. Hikosaka and K. Iwasaki, J. Phys. B **33**, 391 (2000).
- [3] O’Keeffe, *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 052522 (2010).
- [4] Sukhorukov, *et al.*, J. Phys. B **45**, 092001 (2012).
- [5] 例えば, H. Klar and H. Kleinpoppen, J. Phys. B **15**, 933 (1982).

4P006

EUUV 領域レーザー高調波を用いた N₂ リュードベリ波束の超高速光電子分光

(名大院・理¹, INRS-EMT²)

伏谷瑞穂¹, 樋田裕斗¹, François Légaré², 菱川明栄¹

Ultrafast photoelectron spectroscopy of N₂ Rydberg wavepackets using laser harmonics in EUV

(Nagoya Univ.¹, INRS-EMT²)

Mizuho Fushitani¹, Yuto Toida¹, François Légaré², Akiyoshi Hishikawa¹

【序】 高強度フェムト秒レーザーを希ガスなどの非線形媒質に集光すると、極紫外 (EUV) から軟 X 線領域に達する高い光子エネルギーを持った高次高調波が発生する。このレーザー高次高調波はフェムト秒からアト秒領域の極めて短いパルス幅、高い時間・空間コヒーレンスを持ち、他のレーザー光源との同期が容易であるなどの際立った特徴を持つため、電子ダイナミクスなどの超高速過程を実時間で追跡するための新しい光源として期待されている[1]。EUUV 域における超短パルスの発生によって、今までアルカリ金属原子など[2]に限られていたリュードベリ状態電子波束ダイナミクスの実時間追跡を様々な原子・分子に対しても適用できるようになった[3,4]。本研究では、最近我々のグループで開発した波長 80 nm の単一次数高調波[5] を用いて高励起 N₂ 分子の時間分解光電子分光を行い、異なるイオン化電子状態に収斂するリュードベリ波束の電子ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

【実験】 Ti:Sapphire レーザー再生増幅器からの出力 (800 nm, 40 fs, 1.8 mJ/pulse, 1 kHz) の一部 (0.9 mJ) を BBO 結晶に入射し、波長 400 nm のパルス光を発生させた。この波長 400 nm のパルスを基本波とし、焦点距離 500 mm の平凸レンズで超高真空チャンバー内に設置した高調波セル (媒質: Kr, 15 Torr) に集光し、高次高調波を発生させた。In 薄膜 (厚さ 100 nm) を用いて高次高調波から第 5 次高調波のみを選択的に透過させ、波長 80 nm の単一次数 EUV パルスを得た。光電子サイドバンドを利用した基本波との相互相関計測により、高調波のパルス幅は 75 fs と見積もられた。この単一次数 EUV パルスをポンプ光として N₂ 分子に集光し、リュードベリ状態に電子波束を生成した。Ti:Sapphire レーザーの残りの出力をプローブ光として用い、リュードベリ N₂ 分子のイオン化により生成した光電子を磁気ボトル型光電子分析器を用いて計測した。

【結果と考察】 ポンプ・プローブ時間遅延が $\Delta t = -120$ fs および 120 fs のときの光電子スペクトルを図 1 (a) に示す。ポンプパルス (EUV) がプローブパルス (800 nm) より遅れて導入された場合 ($\Delta t > 0$) には 5 本の光電子ピークが観測された。ピークエネルギーから、これらのピークは N₂⁺イオンの電子基底状態 ($X^2\Sigma_g^+$) における振動準位 ($v = 0-4$) に対応していることが明らかとなった。N₂ 分子の He I 光電子スペクトル[6]では $v = 0, 1$ の 2 本のピ

ークしか観測されないのに対して、図 1 (a)ではさらに $v=2-4$ の振動準位を終状態とする光電子が見出された。これは $X^2\Sigma_g^+$ および $A^2\Pi_u$ に収斂するリュードベリ状態が EUV パルスによって励起されていることを示している。ポンプ・プローブ時間遅延 Δt を変化させてこれらの光電子ピーク強度の時間変化を調べたところ (図 1 (b)), 信号の立ち上がりは 84(18) fs であり、相互相関計測の結果とよい一致を示した。また $\Delta t \geq 0.1$ ps では、どの光電子ピークも時定数が 0.3 ps および 3 ps をもつ二重指数関数で特徴付けられる減衰曲線を示すことが見出された。より詳細な計測を行ったところ、この減衰曲線には明瞭な量子ビートが観測され、 $X^2\Sigma_g^+$ および $A^2\Pi_u$ に収斂するリュードベリ波束のダイナミクスが光電子スペクトルに反映されることが明らかとなった。

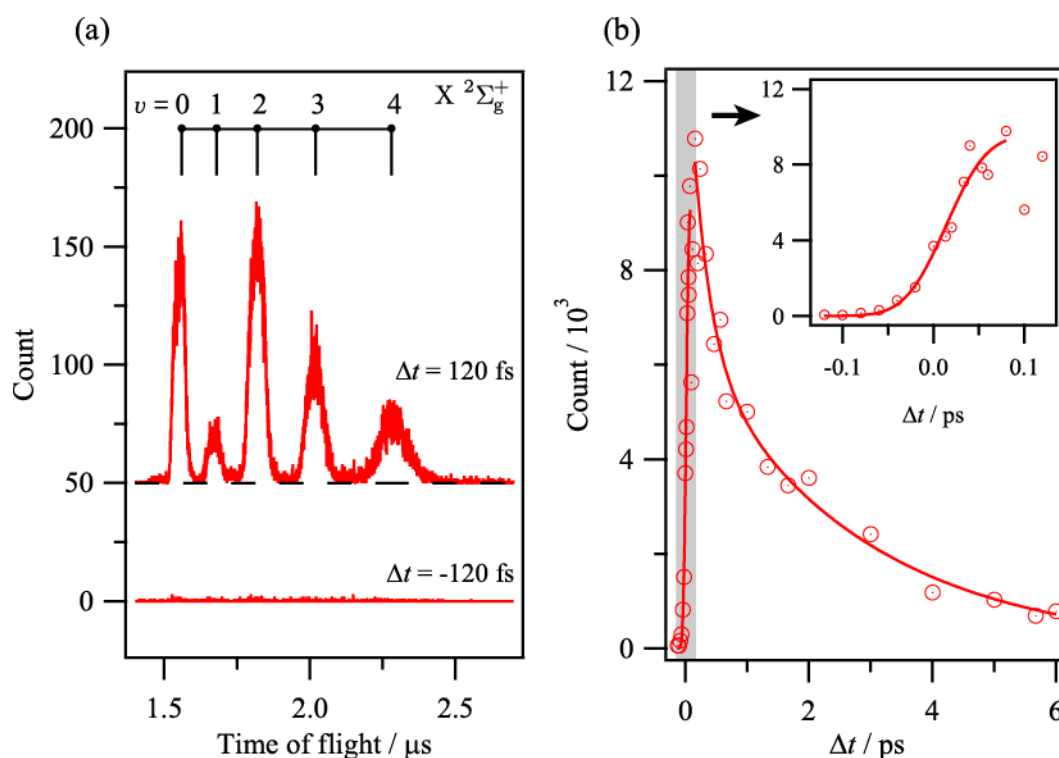


図 1. (a) $\Delta t = -120$ (下)および 120 fs (上) における N_2 分子の 2 色 2 光子イオン化光電子スペクトル (b) 光電子ピーク強度 ($v=0$) の時間変化

【参考文献】

- [1] P. B. Corkum and F. Krausz, Nat. Phys. **3** 381 (2007).
- [2] 例えば T. C. Weinacht, J. Ahn and P. H. Bucksbaum, Nature **397** 233 (1999).
- [3] E. Gagnon, *et al.*, Science **317** 1374 (2007).
- [4] I. Liontos, *et al.*, Opt. Lett. **35** 832 (2010).
- [5] M. Fushitani, A. Matsuda and A. Hishikawa, Opt. Express **19** 9600 (2011).
- [6] J.L. Gardner and J.A.R. Samson, J. Chem. Phys. **62** 1447 (1975).

4P007

準安定 CO 分子のアライメント状態選別と CO*+NO 反応の立体ダイナミクス

(阪大院理¹, 台湾大学², IAMS³) ○蔡 徳七¹, 中村 雅明^{1,2}, Tsai P.-Y.^{2,3}, Lin K.-C.^{2,3},
笠井 俊夫^{1,2}

Generation of aligned metastable CO molecular beam and stereodynamics in the CO+NO reaction

(Osaka univ.¹, NTU², IAMS³) D.-C. Che¹, M. Nakamura^{1,2}, P.-Y. Tsai^{2,3}, K.-C. Lin^{2,3},
T. Kasai^{1,2}

【序】分子の光子吸収確率は光の電場ベクトル E と分子の遷移双極子モーメント μ のなす角 θ に依存するため、偏光レーザーを用いれば分子のアライメント状態を選別できることが可能である。偏光レーザーを用いて IBr や Na_2 といった分子を光解離する方法で分子のアライメント状態を選別した研究が既に報告されているが、高強度のレーザーが必要である。また、分子に核スピが存在する場合、角運動量との相互作用によって角運動量ベクトルの量子化軸方向射影成分のミキシングが起こり詳細なアライメント状態の解析を困難にしていた。今回、我々は偏光レーザーを用いて準安定 CO(a) 分子を高密度で生成した。偏光レーザーの偏光面を回転することで、分子のアライメント方向を制御した分子線の生成に成功した。本研究では、アライメント状態を選別した分子線特性を報告する。更に、NO 分子との反応で生成した励起 NO* (A, B) 生成の分子アライメント状態依存性の測定から、反応の立体ダイナミクスに関する結果を報告する。

【実験】実験装置図を図 1 に示す。He でシールドした CO 分子線に対し、206nm の直線偏光 pump レーザーを対向方向に入射させ $a^3\Pi(J=1, \Omega=1) \leftarrow X^1\Sigma^+(J=0)$ の遷移により準安定 CO(a) を生成した。レーザーの偏光面は偏光子により制御した。一方、偏光面を回転可能な直線偏光 probe レーザー (283nm) を直角で交差させて $b^3\Sigma^+ \leftarrow a^3\Pi$ の遷移により $b^3\Sigma^+$ 状態を経由した (1+1) 多光子イオン化法により CO 分子をイオン化した。第三直角方向に設けた加速電場によりイオンを引き込み、マイクロチャンネルプレート (MCP) で検出した。

【結果と考察】CO の $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移は光学的に禁制であり、CO(a) は数 ms の寿命を持つことが知られている。206nm による CO(a) 生成は光学的に許容な $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移からの intensity borrowing により起こり、そのため選択則は $1\Pi \leftarrow 1\Sigma^+$ の遷移に従う。回転量子数 $J=0$ の場合、CO $a^3\Pi$ は純粋に Hund's case (a) に従うため、 $\Omega=1$ の成分 $a^3\Pi_1$ のみが許容である。m 準位に

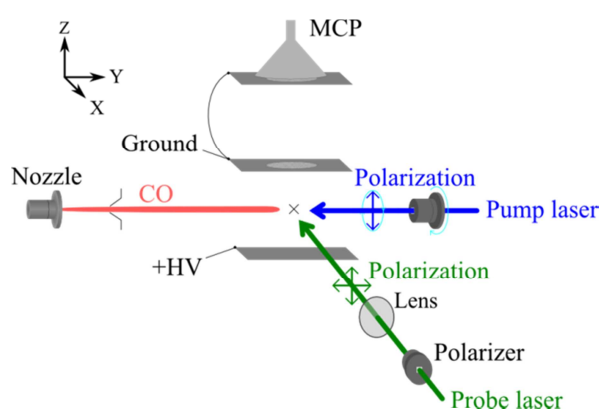


図 1. 実験装置図

についても $J=0$ からの遷移のため $m=0$ の成分のみ存在し、CO 分子は核スピンを持たないため m 準位のミキシングが起こることもない。このように生成した準安定 CO(a) 分子は非常に高度に量子状態選別されている。

Probe 光の偏光方向を分子線進行方向に対して垂直に固定し、Pump 励起光の偏光面を回転させたときの信号強度の変化を図 2 に示す。測定結果を ● で示している。結果から、レーザーの偏光面を変化させることで信号が周期的に変化していることがわかる。CO(a) 及び CO(b)

生成に関してはどちらも垂直遷移で励起が起こると考えられる。その場合、検出される信号強度は式 1 のように表すことができる。

$$I_{\text{REMPI}} \propto \iint P_{\perp}(\theta, \phi, \beta_{\text{pump}}, \frac{\pi}{2}) P_{\perp}(\theta, \phi, \beta_{\text{probe}}, 0) \sin\theta d\theta d\phi = \frac{4\pi \cos^2 \beta_{\text{pump}} \cos^2 \beta_{\text{probe}} + 12\pi}{15} \quad (\text{式 1})$$

計算結果を図中の実線で示しており、実験結果とよく一致している。励起光の偏光方向を変化させた場合の分子軸の配向分布を偏光ベクトルと共に図中に示した。この結果から、偏光レーザーを用いてアライメント状態を選別した準安定 CO(a) 分子線の発生に成功したことが確認された。

アライメント状態を選別した CO(a) 分子と NO 分子との反応により生成した NO(A, B) の立体ダイナミクスについて調べた。NO 分子線は CO 分子線と直角に交差させた。生成した NO(A, B) からの化学発光を第三直角方向に設けた光電子増倍管により観測した。偏光子によりレーザー光の偏光面を変化させた場合の信号強度を観測した。結果を図 3 に示す。偏光角が 0° は CO 分子の側方方向からの衝突を優先させた場合に相当し、また、 90° の場合は CO 分子の分子軸方向からの衝突を優先させた場合

の反応である。結果から明らかに、CO(a)+NO 反応においては、CO(a) 分子の側方に向けて NO 分子が衝突した際に反応が優勢であることがわかる。この結果は六極電場を用いた大山らの実験結果と良い一致を示した。[1] 今後、六極電場を用いて NO 分子の配向状態を選別し、且つ、本研究で報告したアライメント状態を選別した CO(a) 分子との反応の研究を行うことでより詳細な立体反応ダイナミクスの研究を行う。

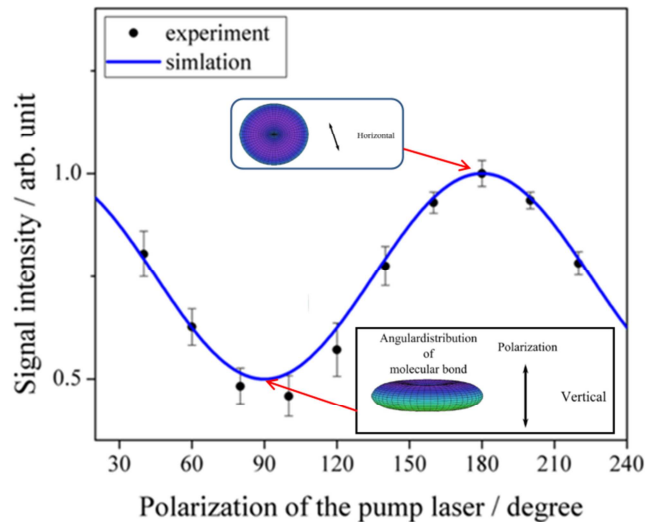


図 2. CO⁺生成の偏光依存性

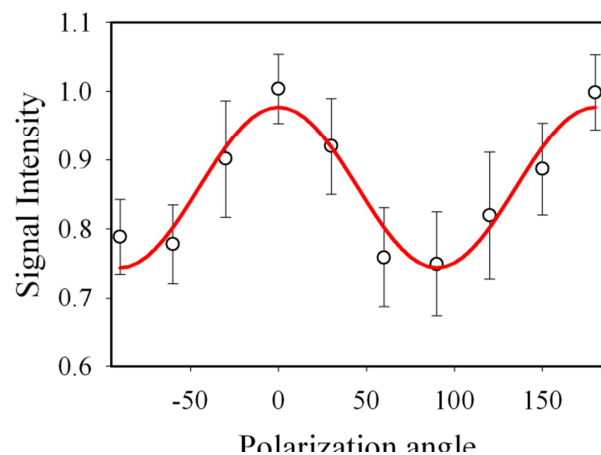


図 3. CO(a)+NO 反応のアライメント状態依存性

[1] H. Ohoyama and Y. Matsuura, J. Phys. Chem. A, 115, 8055, (2011)

1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光(神戸大分子フォト¹、神戸大理²、神戸大院理³)笠原 俊二¹、山本 涼²、多田 康平³、神澤 賢一郎³High-resolution Laser Spectroscopy of 1-Cl Naphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ Transition(Kobe Univ.) Shunji Kasahara, Ryo Yamamoto, Kohei Tada, Kenichiro Kanzawa

【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] 最近、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についても $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能スペクトルを測定した。2-クロロナフタレンについては高分解能分光での報告例もあり[3]、我々の観測でも回転線まで分離して観測することができ、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結果、2-クロロナフタレンにおける磁場効果はナフタレンと同様であった。本研究では、1-クロロナフタレンについて $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能スペクトルを測定したので、併せて報告する。

【実験】実験配置を図1に示す。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(常温で液体)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)

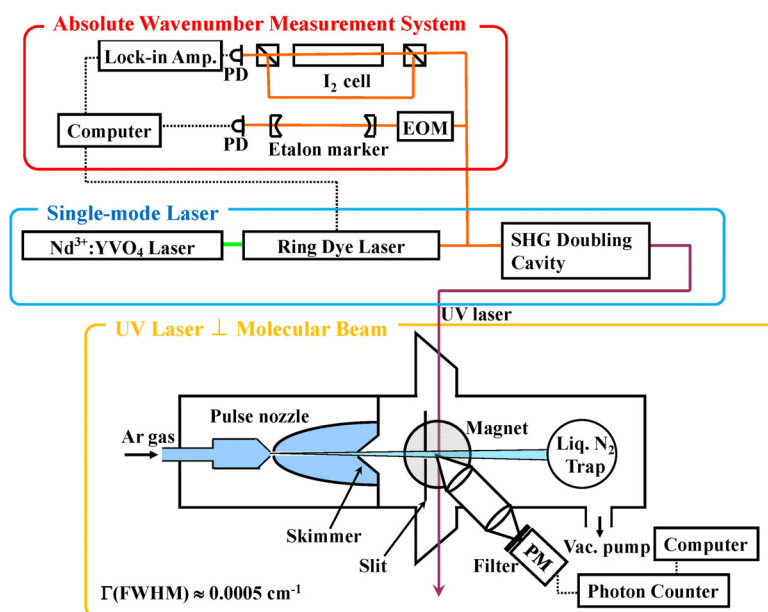


図 1. 単一モードレーザー・分子線交差法：実験配置図

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。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2 に観測された1-クロロナフタレン、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの高分解能スペクトル(分解能 0.0001 cm^{-1})の全体像 [$31570 \sim 31580 \text{ cm}^{-1}$]を示す。観測されたスペクトルにははっきりとした回転構造は見られなかった。報告されている S_1 の蛍光励起寿命: 3.4 ns [4] から見積もられる寿命幅はおよそ 50 MHz 程度になり、これと残留ドップラー幅とで 70-80 MHzのスペクトル線幅になると予測されるため、回転線の分離は困難であると考えられる。一方、2-クロロナフタレンでは S_1 の蛍光励起寿命 31 ns より、寿命幅はおよそ 5 MHz となるため回転線は分離して観測でき、そのスペクトル線幅は 25 MHzであった。(これより、残留ドップラー幅は 20 MHz と見積もった。) 1-クロロナフタレンで観測されたスペクトルには、 31576 cm^{-1} 付近に強いピークが見られ、これは R 枝の集合体(回転線の折り返しによる局所的な重なり合い)と考えられる。また、低波数領域に回転構造に起因すると考えられる構造が見られ、これらは複数の回転線の重なり合いと考えられる。現在、スペクトルのシミュレーションから回転定数の見積もりを試みている。また、一部、磁場を印加した時のスペクトルの観測も行ったが、大きな変化は見られなかった。これらの結果を、ナフタレンや2-クロロナフタレンの回転構造と磁場効果の結果もふまえて報告する。

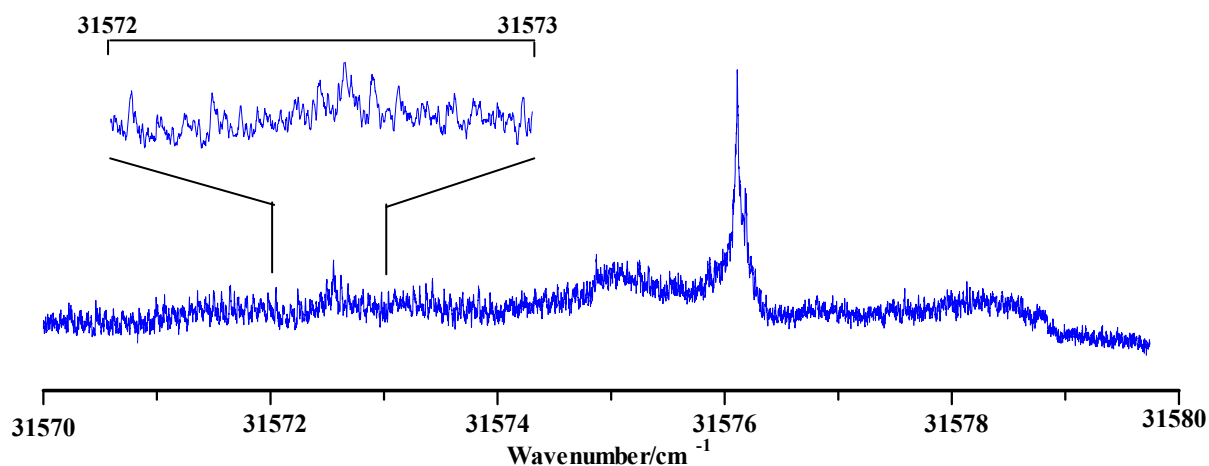


図2. 観測された1-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトルの全体像

【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] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)
- [4] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **87**, 1, (1987)

近赤外パルスによる分子振動波束の操作

(分子科学研究所¹, 総合研究大学院大学², CREST³, 岩手大学⁴)

後藤悠¹, 香月浩之^{1,2}, 千葉寿^{1,3,4}, 大森賢治^{1,2,3}

Controlling vibrational wave packets with near-infrared pulses

(Institute for Molecular Science¹, The Graduate University for Advanced Studies², CREST³, Iwate University⁴)

Haruka Goto¹, Hiroyuki Katsuki^{1,2}, Hisashi Chiba^{1,3,4}, Kenji Ohmori^{1,2,3}

【序】分子にフェムト秒レーザーパルスを照射すると、複数の振動固有状態がコヒーレントに励起され、振動波束が生成される。この波束は、各固有状態がそれぞれの固有周波数で時間発展するのに応じて、ポテンシャル上で古典的な分子振動に対応する運動を見せる[1]。これを利用し、波束を生成する励起光の位相を調整し、波束中の固有状態の初期位相を調整することにより、波束の運動を制御する試みが行われている[2]。これに対して本研究では、励起光によって生成した分子振動波束が運動を開始した後に別の近赤外パルスを照射した際に起こる、波束の運動及び固有状態の位相の変化を調べた。

【実験】実験では、アルゴンガスをバッファーガスに用いた分子ジェット中のヨウ素分子に対して 540 nm 付近のフェムト秒レーザーパルス（ポンプパルス）を照射し、*B* 電子励起状態に振動波束を生成した。この振動波束に高強度のフェムト秒近赤外パルスを照射し、近赤外パルス照射後の波束について (a) 波束の運動の変化、及び (b) 波束を構成する振動固有状態間の相対位相の変化を調べた[図 1]。

(a) 波束の運動の測定では、フェムト秒プローブパルスを用い、*E* 電子状態からのレーザー誘起蛍光 (LIF) 信号を、ポンプ - プローブの遅延時間を掃引しつつ測定することにより、波束の *B* 電子状態上での運動を観測した。

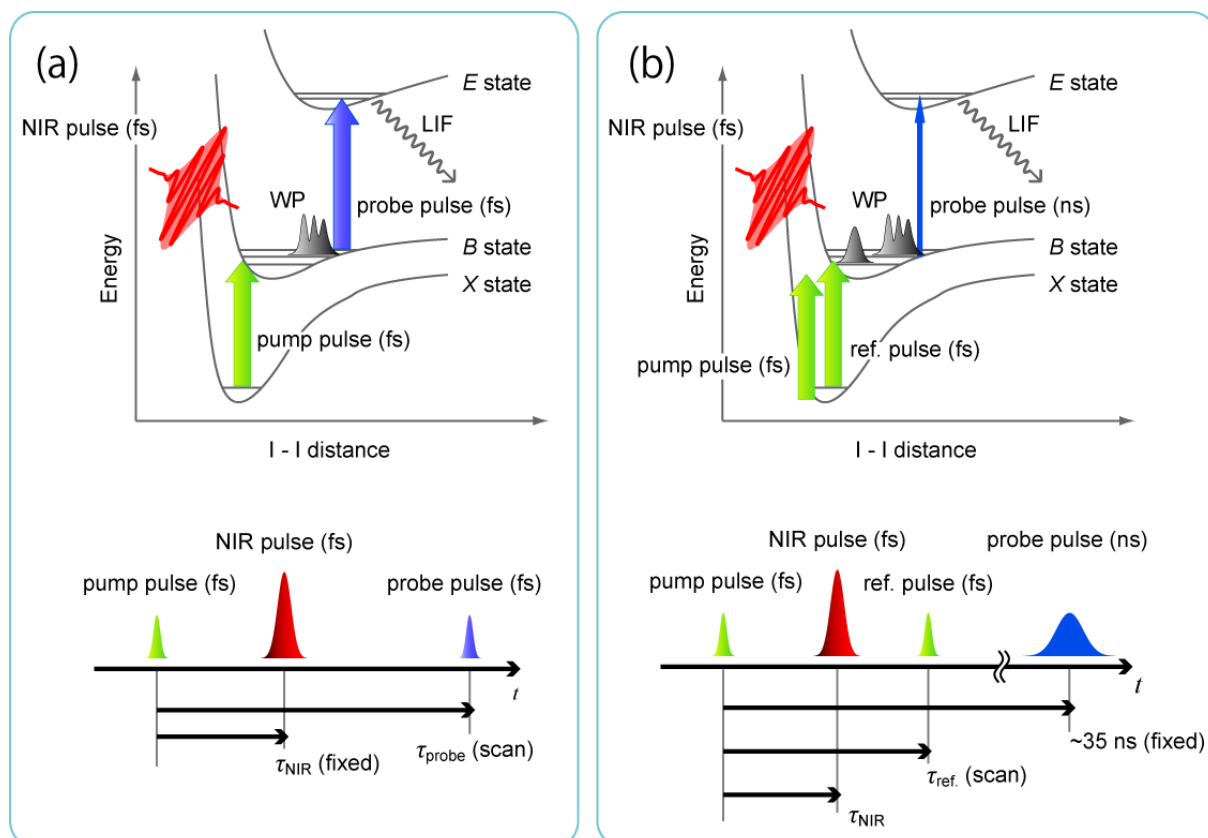
(b) 位相の測定では、我々のグループで開発された高安定化マイケルソン干渉計(アト秒位相変調器、APM)を用いた[1]。APM で用意したポンプパルスの複製（リファレンスパルス）によって生成した波束を、近赤外パルス照射後の波束と干渉させた。バンド幅の狭いナノ秒プローブパルスによって固有状態を状態選択し、ポンプ - リファレンスの遅延時間を掃引することによりインターフェログラムを観測した。

【結果と考察】近赤外パルスの照射のタイミングをうまく選べば、ポテンシャルの非調和性によって徐々に非局在化した波束を、再び局在化させたり、より非局在化させたりすることができた。このとき、各固有状態間の相対位相関係が近赤外パルスのタイミングに依存して変化していることが分かった。

参考文献

1. K. Ohmori, Annu. Rev. Phys. Chem. **60**, 487-511 (2009). H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba, and K. Ohmori, Phys. Rev. A **76**, 013403 (2007). など
2. M.P.A. Branderhorst, P. Londero, P. Wasylczyk, C. Brif, R.L. Kosut, H. Rabitz, I.A. Walmsley, Science **320** 638 (2008). など

図1 実験の概要：(a) 波束の運動 (b) 波束を構成する振動固有状態間の相対位相



4P010

X線自由電子レーザー施設 SACLA を用いた気相原子分子クラスターの多重イオン化実験のための荷電粒子分光装置

(東北大・多元研¹, 理研・放射光科学総合研究センター², 京大・院理³, 広大・院理⁴, ASG CFEL⁵, Lund Univ.⁶, Synchrotron SOLIEL⁷, Univ. Turku⁸, Imperial Univ.⁹, Uppsala Univ.¹⁰, JASRI¹¹)
本村 幸治¹, 福澤 宏宣^{1,2}, 永谷 清信^{2,3}, 和田 真一^{2,4}, Mondal Subhendu¹, Foucar Lutz⁵, Johnsson Per⁶, Liu XiaoJing⁷, 立花 徹也¹, 伊藤 雄太¹, 木村 美紅¹, 酒井 司³, 松波 健司³, 林下 弘憲⁴, 梶川 隼平⁴, Kukk Edwin⁸, Rudek Benedikt⁵, Erk Benjamin⁵, Siano Marco⁹, Feifel Raimund¹⁰, Robert Emmanuel⁷, Miron Catalin⁷, 登野 健介¹¹, 富樫 格¹¹, 犬伏 雄一², 佐藤 堯洋², 片山 哲夫¹¹, 初井 宇記², 亀島 敬¹¹, 矢橋 牧名², 八尾 誠³, 上田 潔^{1,2}

Tandem charge particle spectrometer for multiple ionization experiments for low density matter with X-ray free electron laser pulses at SACLA

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RSC², Kyoto Univ.³, Hiroshima Univ.⁴, ASG CFEL⁵, Lund Univ.⁶, Synchrotron SOLIEL⁷, Univ. Turku⁸, Imperial Univ.⁹, Uppsala Univ.¹⁰, JASRI¹¹)
Koji Motomura¹, Hironobu Fukuzawa^{1,2}, Kiyonobu Nagaya^{2,3}, Shin-ichi Wada^{2,4}, Subhendu Mondal¹, Lutz Foucar⁵, Per Johnsson⁶, XiaoJing Liu⁷, Tetsuya Tachibana¹, Yuta Ito¹, Miku Kimura¹, Tsukasa Sakai³, Kenji Matsunami³, Hironori Hayashita⁴, Jumpei Kajikawa⁴, Edwin Kukk⁸, Benedikt Rudek⁵, Benjamin Erk⁵, Marco Siano⁹, Raimund Feifel¹⁰, Emmanuel Robert⁷, Catalin Miron⁷, Kensuke Tono¹¹, Tadashi Togashi¹¹, Yuichi Inubushi², Takahiro Sato², Tetsuo Katayama¹¹, Takaki Hatsui², Takashi Kameshima¹¹, Makina Yabashi², Makoto Yao³, Kiyoshi Ueda^{1,2}

自己増幅自発放射 (SASE) 型の自由電子レーザー (FEL) の発展に伴い、極短波長領域でのレーザー光を利用することが可能となり、その波長は X 線領域まで到達している。日本にも理研播磨研究所に X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA が建設され[1]、本年 3 月よりユーザー運転が開始されたばかりである。本研究では SACLA から得られる光子エネルギー 5 keV と 5.5 keV の X 線レーザーパルスを集光して、原子およびその集合体であるクラスターに照射し、生成するイオンや電子を 3 次元運動量分光計や Velocity Map Imaging (VMI) 型分光計により観測する実験装置を開発した。

図 1 に装置の配置を示す。装置は主に試料導入に用いるパルス超音速分子線源、電子・イオン検出に用いる 3 次元運動量分光計と VMI 型分光計およびデータ収集システムから構成される。本研究で開発した測定装置およびデータ収集・処理系は、SACLA での利用を目指して、SCSS 試験加速器から得られる極紫外 FEL 光を主に利用して開発してきたものであり、SACLA の利用にむけた改良を施している。

装置を SACLA のビームライン BL3、実験ハッチ EH3 に設置し、性能評価を行った。XFEL 光は EH3 に常設されている K-B ミラー集光システムにより集光して反応チャンバーに導入され、集光点において XFEL 光は気体試料と交差する。3 次元運動量分光計と VMI 型分光計は向い合せに設置した。3 次元運動量分光計にはディレイライン位置敏

感検出器が備えてあり，飛行時間だけでなく位置の情報も検出が可能である．飛行時間測定においては，位置情報を補助的に用いることにより，スペクトルの分解能を向上させることが可能である．VMI型分光計には蛍光板付きのマイクロチャンネルプレートが備え付けてあり，CCDカメラにより電子の2次元検出イメージを撮影する．気相原子分子クラスターを対象とする場合，電子の放出角度分布は入射光偏光軸に対して円筒対称となることを利用して電子の運動量を決定することができる．このVMI型分光計でカバーできる電子のエネルギー領域は最大約 900 eV である．反応領域を通過した XFEL 光はベリリウム窓を介して大気中に設置した PIN フォトダイオードに導入して，XFEL 各ショットにおける光強度データを得た．

図2に3次元運動量分光計を用いた，アルゴンイオンでの反跳運動量測定の実例を示す．2価イオンにおいて偏光方向（y 方向）に偏った，光電子によるイオンの反跳が観測されている．

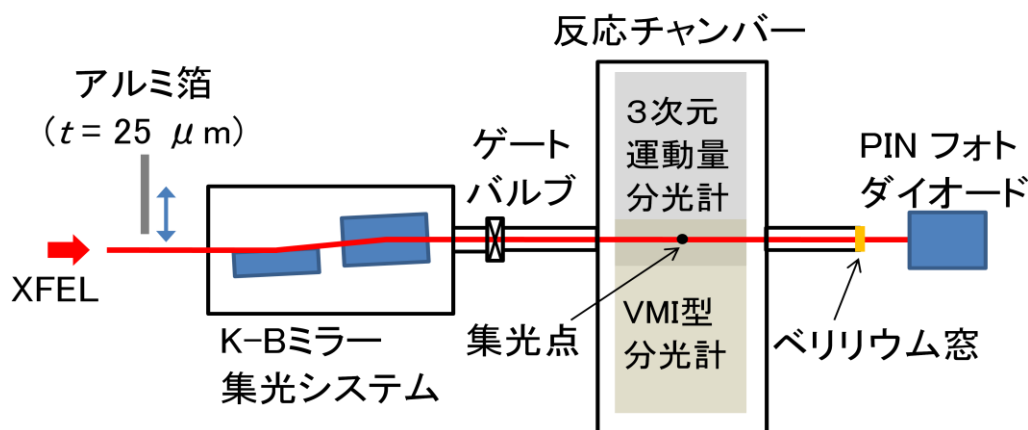
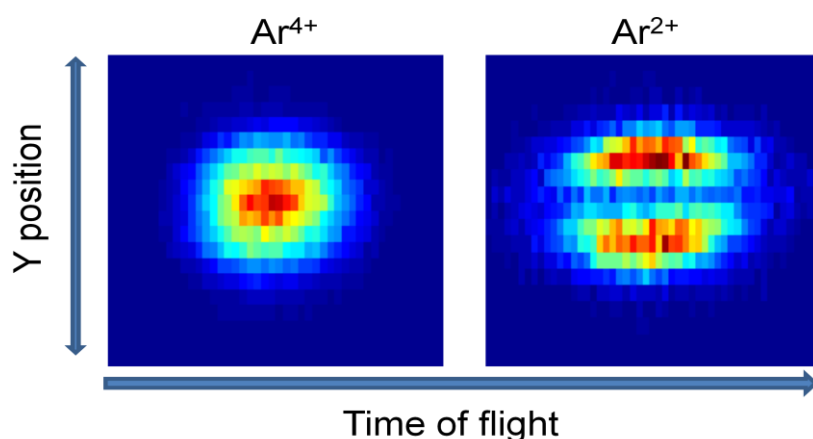


図 1. 実験装置配置の概略図

図 2. アルゴンイオンの反跳運動量測定



本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題，理化学研究所の SACLA 利用装置提案課題として援助を受け行われました．

参考文献

- [1] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photonics **6**, 540 (2012).

散乱分布測定による CH_3ONO の光解離反応経路の探索

(広島大院・理) ○益本 修, 高下 慶典, 山崎 勝義, 高口 博志

亜硝酸メチル(CH_3ONO)は、紫外光領域において $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2 (\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属される 210 nm を中心とする強い吸収帯と、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1 (n-\pi^*)$ 遷移に帰属される 300-380 nm のわずかに振動構造を持った弱い吸収帯を持つ。いずれの波長領域も光吸収に伴い O-N 結合が開裂して、効率よく CH_3O ラジカルと NO が生成することが知られている。 CH_3ONO の光化学については、これまで $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移の光解離反応の研究が数多く行われてきた。300-380 nm 領域の解離反応でエネルギー的に可能な生成経路は、初期解離過程として O-N 結合が開裂する経路のほか、C-O 結合開裂経路、 $\text{CH}_3 + \text{O} + \text{NO}$ を同時生成する三体解離経路が考えられる。2次解離経路を含む過程としては、生成した CH_3O の C-O 結合が開裂する経路と生成した NO_2 の N-O 結合が開裂する経路もエネルギー的に許容である。しかし、これまで O-N 結合開裂経路の報告例しかなく、他の生成経路の存在は明らかにされていない。一方で、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ 遷移は $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ 遷移よりも余剰エネルギーが大きく、吸収強度が大きいため、O-N 結合開裂経路以外の解離過程も起こると期待されるが、研究例は少なく、未解決である。本研究では、 $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ 遷移のピーク付近の 213 nm の解離光を使用することで、 CH_3ONO の紫外光吸収に伴う解離メカニズムの詳細な解明を目的とした。光解離生成物の共鳴多光子イオン化法 (REMPI) による量子状態を選別した散乱法と画像観測法を組み合わせた実験を行い(図 1)、対生成物の状態間相関を利用することにより光解離反応経路の探索を行った。

CH_3ONO は試薬として市販されていないため、酸触媒の脱水反応による合成 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaONO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} + \text{NaOH}$) を行った。紫外吸収スペクトルで純度を確認した後に CH_3ONO をヘリウムで濃度 1% に希釈して実験を行った。

押し圧 2 気圧に加圧した試料気体からパルスバルブによって亜硝酸メチルの超音速分子線を発生させた。発生した超音速分子線を直径 0.8 mm のスキマーで切り出し、加速電極のリペラー電極を通過させた後に YAG レーザーの第 5 高調波である 213 nm の紫外光を照射し、 CH_3ONO を解離させた。約 20 ns の遅延時間後に解離生成物に対する紫外光レーザーを照射し、状態を選別してイオン化した。イオン化した解離生成物を電極により加速させ、TOF 法により質量選別した。生成物の散乱分布を MCP 検出器で検出し、散乱分布画像を観測した。以前の研究より主要生

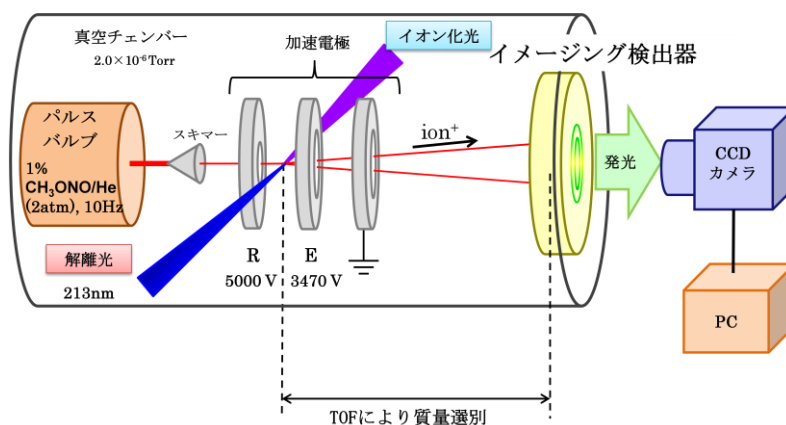


図 1. 光解離散乱分布観測装置概略図

成物として報告されていた、 CH_3O と $\text{NO}(X^2\Pi)$ だけではなく、 $\text{CH}_3(v=0)$ と $\text{O}(^3P_2)$ 原子の生成が観測された。観測した散乱分布画像は、逆アーベル変換法を用いて三次元の断層像として解析を行った。

(1) NO : $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移を経由する (1+1)REMPI を用いて、 $v=0,1$ に生成される NO の散乱分布画像 (図 2) を観測した。測定画像には、2つの速度成分が見られた。角度分布はいずれも正の異方性を示した。

(2) CH_3O : $\tilde{A}^2A_1 - \tilde{X}^2E$ 遷移に対応した 308 nm の紫外光レーザーを照射し、散乱分布画像 (図 3) を観測した。散乱画像には単一の速度成分のみが見られ、角度分布は正の異方性を示した。

(3) CH_3 : 0_0^0 バンドの Q 枝に共鳴する 333 nm の紫外光レーザーを照射し、 $3p$ Rydberg 状態を経由する (2+1)REMPI を用いて、 $v=0$ に生成される CH_3 の散乱分布画像を観測した。速度分布は約 $150\text{--}7000 \text{ ms}^{-1}$ の広い速度幅を持っており、等方的な角度分布を示した。

(4) $\text{O}(^3P_2)$: 226 nm の紫外光レーザーを照射し、(2+1)REMPI を用いて、散乱分布画像を観測した。速度分布は約 $80\text{--}7500 \text{ ms}^{-1}$ の広い速度幅を持っており、角度分布は正の異方性を示した。

NO の速い成分の運動量と CH_3O の運動量は約 $86000 \text{ ms}^{-1}\text{amu}$ で一致していた。運動量保存則や異方性が類似していることから、 NO の速い成分と CH_3O は対生成物であることが示唆された。また、 NO に見られる遅い成分が CH_3O に存在しないことや $\text{CH}_3(v=0)$ と $\text{O}(^3P_2)$ 原子の検出されたことにより、生成した CH_3O の C-O 結合が開裂する経路や三体解離経路が存在する可能性が示唆された。

以上より、 CH_3ONO の光解離反応は、これまでに示唆された O-N 結合開裂経路だけではなく C-O 結合開裂経路や三体解離経路、2 次解離経路などの複数の反応経路がそれぞれ競合する反応機構を持つ複雑な反応系であることが明らかにされた。

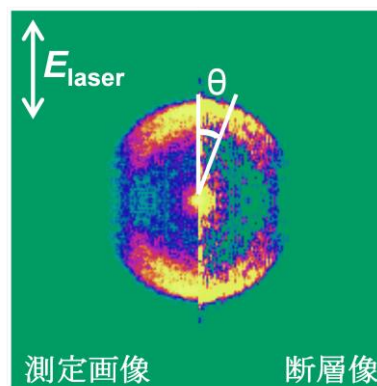


図 2. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した NO の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

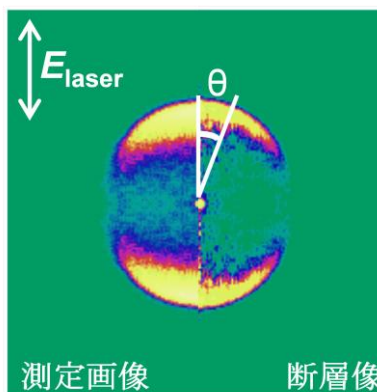


図 3. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した CH_3O の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

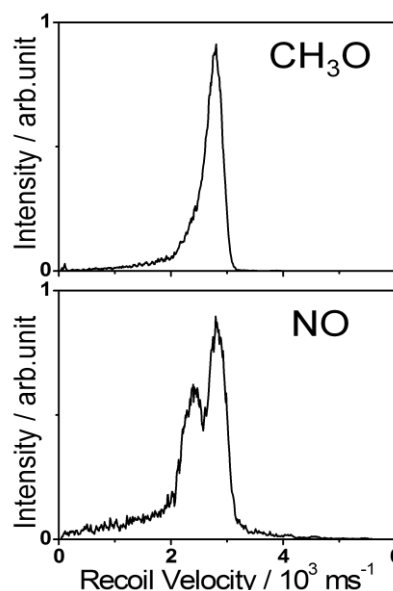


図 4. CH_3ONO の 213nm 光解離によって生成した CH_3O (上)と NO (下)の速度分布

4P-012

A Study on possibility of observing “*ortho-para*” microwave transition in Disulfur Dichloride, S₂Cl₂

(Tokyo Institute of Technology) Zeinab Dehghani Tafti, Shinji Ota, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

1. Introduction

One of the special properties of S₂Cl₂ is being a candidate for observing “*ortho-para*” transition. As two identical Cl atoms in S₂Cl₂ have $I_i = \frac{3}{2}$ nuclear spin, the total nuclear spin angular momentum can be $I = 0, 1, 2, 3$. According to Pauli principle, molecular levels in S₂Cl₂ are classified to *ortho* or *para* levels. The former is $K_a K_c = oe, eo$ rotational states coupled with odd- I nuclear spin states and the latter is $K_a K_c = oo, ee$ and even- I . In general, the transition between *ortho* and *para* states is strictly forbidden. But an interaction H_{op} , which makes pure *ortho* levels mix with pure *para* states and vice versa, can make the “*ortho-para*” transition possible. As an example, if an initial *ortho* state; $|\varphi_o^i\rangle$ in a transition is superimposed with a *para* state; $|\varphi_p^i\rangle$ and the final state is an *ortho*; $|\varphi_o^f\rangle$ state, we can estimate the intensity of the forbidden transition by the equation as below [1]:

$$I = |\langle (c_1 \varphi_p^i + c_2 \varphi_o^i) | \mu | \varphi_p^f \rangle|^2 = |c_1|^2 |\langle \varphi_p^i | \mu | \varphi_p^f \rangle|^2 = \frac{|\langle \varphi_p^i | H_{op} | \varphi_o^i \rangle|^2}{|E_o^i - E_p^i|^2} |\langle \varphi_p^i | \mu | \varphi_p^f \rangle|^2$$

It means that the forbidden transition intensity can be obtained from an intensity borrowing from the corresponding allowed transition; $\langle \varphi_p^i | \mu | \varphi_p^f \rangle$ by a factor of $|c_1|^2$.

Until now such a kind of “*ortho-para*” transition has never been experimentally observed [1]. Recently, Mizoguchi *et al.* studied cm-FTMW spectroscopy of S₂Cl₂ for $J < 11$ quantum numbers and found some evidences of *ortho-para* mixing due to quadrupole hyperfine interaction [2]. However, the mixing ratio is not so large enough to detect the “*ortho-para*” transition in the cm-MW region. Generally speaking, spectral intensity becomes stronger as increase of the transition frequency, the searching the forbidden transition at higher frequencies is advantageous. So we extended the MW spectroscopic measurements of S₂Cl₂ from cm to mm wave regions in order to get more information on the *ortho-para* mixing coefficients of higher J and K rotational states. Using our new rotational molecular constants, we can calculate the *ortho-para* mixing coefficients for all the states and found the best candidates for detecting “*ortho-para*” transitions.

2. Experiment

We extend the observation of S₂Cl₂ up to 100 GHz by using a mm-MW spectrometer combined with a pulsed jet nozzle with a repetition frequency of 10Hz. To make the rotational temperature as low as 10K, 0.5 atm Ar was used as the buffer gas. The MW form a multiplied synthesiser was detected by an InSb detector cooled by liquid Helium. A gated data acquisition system with source frequency modulation technic was used. We also observed some lines by gas cell experiment with a temperature of 200K in order to get information about higher rotational states.

3. Result and Discussion

We observed 70 transitions for S₂³⁵Cl₂ and 80 transitions for S₂³⁵Cl³⁷Cl in the frequency region of 75GHz to 100GHz and for quantum numbers less than $J = 37$. Based on these observation we determined new rotational molecular constants including the fourth and sixth order centrifugal distortion constants by a least square method, as shown in Table 1.

By these new molecular constants we had the chance of investigating interactions between levels with different *ortho* or *para* symmetry. As the total angular quantum number; $F = |J + I|, \dots, |J - I|$ is always good quantum number, we finding out the largest mixing states by hitting every Eigen vectors in each F block. Our study shows the highest *ortho-para* mixing coefficients belongs to K doubling levels with $\Delta J = 0, \Delta K_a = 0$. The next considerable *ortho-para* mixing coefficients were found between levels with $\Delta J = 0, \Delta K_a = \pm 2$. We also found *ortho-para* mixing between levels with accidental relationships between their rotational quantum numbers. Table 2 shows the examples from these three groups of mixed levels.

Figure 1 shows our candidate for “*ortho-para*” transition which starts from mostly “*ortho*” state; $|c_1\phi_P^i + c_2\phi_O^i\rangle = |J_{K_a K_c} I F\rangle = |9_{6,3} 1 9\rangle_O^*$. This “*ortho*” state is mixed with a *para* state; $|\phi_P^i\rangle = |9_{6,4} 0 9\rangle_P$ with the mixing coefficient; $|c_1|^2 = 0.17$. So if we calculate a R -transition between this state and $|\phi_P^f\rangle = |10_{7,3} 0 10\rangle_P$, which is very little mixed with *ortho* states, the “*ortho-para*” transition between $|10_{7,3} 0 10\rangle_P$ and $|9_{6,3} 1 9\rangle_O^*$ by intensity equal to 0.17 of that of the allowed transition of $|10_{7,3} 0 10\rangle_P \leftarrow |9_{6,4} 0 10\rangle_P$. The result is drawn in red stick line in Figure 1. However, there are several allowed transitions located around the “*ortho-para*” transition. The transition frequency is about 1.4MHz away from the nearest allowed transition which shown in the figure1. This value is larger than Doppler broadening (1MHz) in our experimental condition. So detection of this “*ortho-para*” transition seems feasible with normal spectroscopic technics.

Table 1. The rotational constants and centrifugal distortion constants of S_2Cl_2

$S_2^{35}Cl^{35}Cl$			
		This work	Ref. [2]
A	/MHz	5533.8933 (15) ^a	5533.8964 (11)
B	/MHz	1393.8509 (14)	1393.8436 (3)
C	/MHz	1232.6642 (16)	1232.6728 (2)
Δ_J	/kHz	0.584 (5)	0.556 (3)
Δ_{JK}	/kHz	-5.217 (40)	-5.115 (28)
Δ_K	/kHz	24.01 (5)	24.70 (25)
δ_J	/kHz	0.123 (5)	0.144 (2)
δ_K	/kHz	4.7 (8)	
H_J	/Hz	0.032 (4)	
H_{JK}	/Hz	-1.3 (6)	
H_{KJ}	/Hz	4 (2)	
H_K	/Hz	-4 (2)	
h_J	/Hz	-0.014 (3)	
h_{JK}	/Hz	3.6 (4)	
h_K	/Hz	-41(21)	

Table 2. Example of three types of mixed levels

Relation between interacting levels	Main part of wave function, $ J_{K_a K_c} I F\rangle$	Mixed part of wave function, $ J_{K_a K_c} I F\rangle$	Mixing coefficient, $ c_1 ^2$	$ E_O - E_P /MHz$
$\Delta J = 0, \Delta K_a = 0$	$ 9_{6,3} 1 9\rangle_O$	$ 9_{6,4} 0 9\rangle_P$	0.17	1.1249
$\Delta J = 0, \Delta K_a = \pm 2$	$ 22_{7,15} 2 20\rangle_P$	$ 22_{5,18} 3 20\rangle_O$	0.008	100312.8397
accidental	$ 11_{3,8} 3 8\rangle_O$	$ 10_{4,6} 2 8\rangle_P$	0.002	256.7134

References

1.A.Miani,J.Tennyson, J.Chem.Phys.120,2732,(2004)

2.A.Mizoguchi,Sh.Ota, H.Kanamori,Y.Sumiyoshi, Y.Endo, J.Mol.Spect, 250,86,(2008)

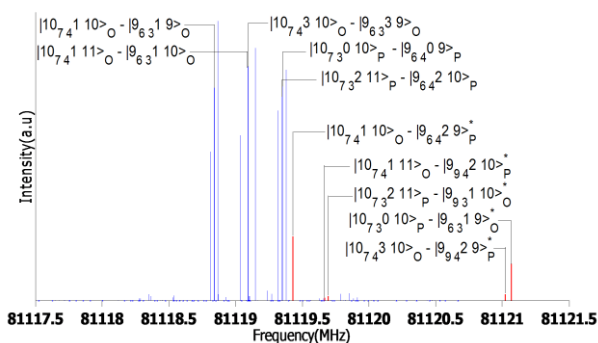


Figure 1. predicted spectrum pattern of one of the candidates for observing “*ortho-para*” transitions. blue lines shows normal transitions and red lines shows “*ortho-para*” transition.

4P013

時間分解(e,2e)電子運動量分光装置と散乱理論の開発

(東北大・多元研¹, モスクワ大・物理², モスクワ大・核物理研³) 山崎優一¹, Konstantin Kouzakov², Yuri Popov³, 高橋正彦¹

Instrumental and Theoretical Development of Time-Resolved (e,2e) Electron Momentum Spectroscopy

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, Faculty of Physics, Moscow State Univ.², Institute of Nuclear Physics, Moscow State Univ.³) M. Yamazaki, K. Kouzakov, Y. Popov, and M. Takahashi

【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。我々は、EMS とポンプ・プローブ法とを高度に組み合わせた形の新規分光法、すなわち、時間分解(e,2e)電子運動量分光法 (TREMS) の開発を実験及び理論の両面から進めている。これにより、レーザー配向技術を利用した MO の運動量空間における 3 次元観測、レーザー電場下の原子分子の電子波動関数形の観測[3, 4]、さらには化学反応の電子レベルでの可視化[5]を目指す。本講演では、TREMS に関する装置開発および Laser-assisted EMS の散乱理論開発の現状と将来展望を議論する。

【実験装置】 EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) の運動学的完全実験であり、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 を同時計測する。これにより、入射電子のエネルギー E_0 と運動量 p_0 は既知であるので、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} とイオン化前の標的電子の運動量 p が分かる。

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

図 1 は、我々がその完成を目指す TREMS 装置の模式図である。チタンサファイアレーザー (800 nm, 120 fs, 5 kHz, 0.8 mJ/pulse) の出力を二つに分割し、一方を光パラメトリック効果により任意に波長変換してポンプ光として用いる。もう一方は、第三高調波 (267 nm) に変換して photocathode-type 超短パルス電子線源の銀薄膜 (膜厚 40 nm) に照射させ、パルス電子線生成に用いる。本電子銃は、入射エネルギーが 1200 eV の場合、イオン化点でのエネルギー幅が約 5 eV、時間幅が ps オーダーの電子線を、30 pA 程度の強度で生成する。

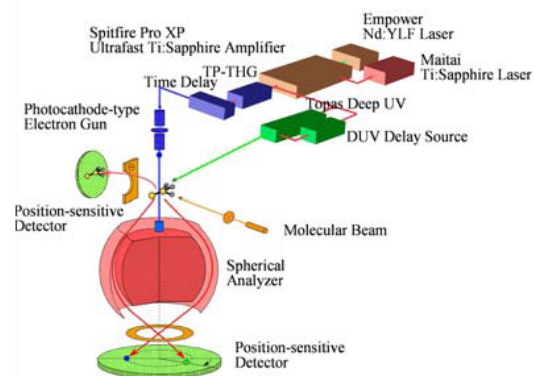


図 1 TREMS 装置の模式図

【理論】 EMS と超短パルス電子線技術を組み合わせた実験研究の理論的基盤の一つとすべく、Laser-assisted EMS 散乱理論を開発した[3, 4]。本理論は、入射および散乱電子の連続状態は Volkov 波動関数で記述し、標的束縛電子の光ドレスト状態は時間依存摂動論によって求め、散乱過程を Born 近似の枠内で取り扱う。レーザー強度が原子のクーロン場と比べて弱い($I = 4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$)条件下で、水素原子の共鳴 ($1s \rightarrow 2p$) および非共鳴 ($\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$) の 2 つの場合を取り上げ、レーザー電場中の標的原子の電子状態を TREMS 実験で調べることを示した。

【結果と考察】 Laser-assisted EMS 散乱理論[3, 4]による計算結果の一例を図 2 に示す。これはレーザー場中において、光の吸収・放出を伴わない ($N=0$) 場合の、水素原子に対する EMS 三重微分散乱断面積の計算結果である。比較のためにレーザー場が無い場合の運動量分布を実線で示した。標的電子状態は、光ドレスト状態 (破線および点線) と field-free 状態 (鎖線) について計算した。直線偏光の電気ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ と \boldsymbol{p}_0 が並行な配置の場合 (図 2(a)) では、レーザー場中の水素原子の運動量分布は、レーザー場が無い場合のそれと大きく変わらない。しかし、 $\boldsymbol{\varepsilon} \parallel \boldsymbol{\zeta}$ ($\boldsymbol{\zeta} = \boldsymbol{p}_0 \times \boldsymbol{p}_1$) の場合 (図 2(b)) になると、レーザー場中の運動量分布は、ベッセル関数に起因した振動構造を示し、レーザー場が無い場合の運動量分布とは著しく異なった形状を示すことが分かる。これは、EMS では主として、標的電子の運動量 \boldsymbol{p} の \boldsymbol{p}_0 と垂直な成分を検出することによる。講演では、光の吸収・放出を伴う場合や、円偏光の場合の結果を含め、光ドレスト状態の波動関数形状の研究に対する EMS の有効性を議論する。

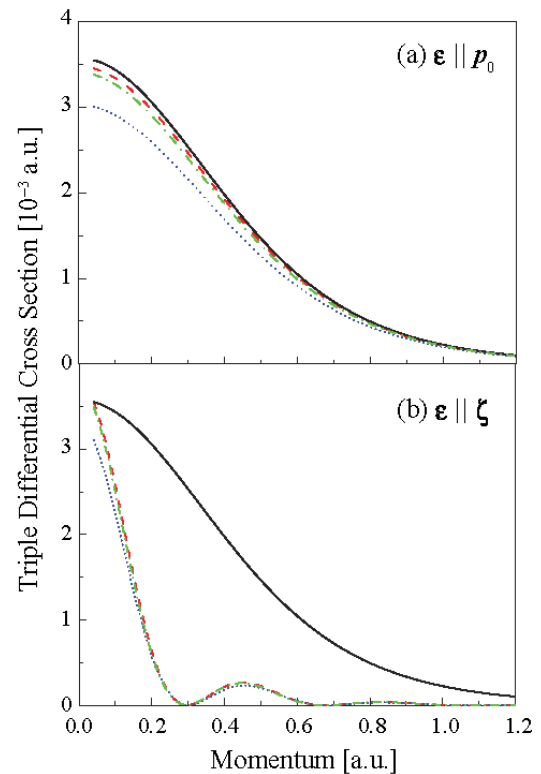


図 2 水素原子の電子運動量分布

【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] K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **82** (2010) 023410.
- [4] K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, and M. Takahashi, *J. Phys. Conf. Ser.* **288** (2011) 012009.
- [5] 山崎優一, 大石慶也, 葛西裕治, 川瀬裕也, 高橋正彦, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 1A09.

振電励起状態における NiCl のマイクロ波分光

(静岡大理¹・神奈川大理²) 岡林恵美¹・村瀬浩一¹・谷本光敏²・岡林利明¹

Microwave Spectroscopy of NiCl in the vibronic excited states

(Shizuoka Univ.¹, Kanagawa Univ.²) Emi Y. Okabayashi¹, Koichi Murase¹,
Mitsutoshi Tanimoto², Toshiaki Okabayashi¹

【序】 ハロゲン化ニッケル NiX は 3d 遷移金属を含む二原子分子の中で最も複雑な電子構造を持つもののひとつである。高分解能電子スペクトルや理論計算から明らかになってきたように、これらの分子種には電子基底状態の上 2500 cm⁻¹ 以下の領域に ²Δ₁, ²Π₁, ²Σ⁺ の3つの電子状態が存在する(図 1)。また、NiF では基底状態 ²Π_{3/2} の上 829 cm⁻¹ に位置する ²Δ_{5/2} 状態は、NiCl では基底状態の上 158 cm⁻¹ まで低下し、NiBr では両者の差は僅か 37 cm⁻¹ まで接近する。さらに、NiI では両者が逆転して ²Δ_{5/2} が基底状態となる。この様な近接したレベルの間に働く相互作用をマイクロ波分光の精度で議論することは、非常に興味深い問題である。

我々は、これまでに NiX の回転スペクトルを観測し、詳しい物理化学的知見を明らかにしてきた[1-4]。NiX のなかで、スパッタリング反応により最も効率よく生成するのは NiCl であり、図 2 に示すような多くのスペクトル線を与えた。電子基底状態 X²Π_{3/2} については、主同位体種 ⁵⁸Ni³⁵Cl (存在度 52%) のほかに ⁶⁰Ni³⁵Cl (20%), ⁵⁸Ni³⁷Cl (16%), ⁶⁰Ni³⁷Cl (6%), ⁶²Ni³⁵Cl (3%) のスペクトルが見られたほか、それらの電子励起状態 A²Δ_{5/2} もはっきりと観測された。また、⁵⁸Ni³⁵Cl については、A²Δ_{5/2} 状態の第一振動励起状態 (v=1) のスペクトルも見つかった。

しかしながら、⁵⁸Ni³⁵Cl の電子基底状態のもう一つの成分である X²Π_{1/2} 状態のスペクトルの帰属は確定していなかった。それらしいスペクトル(図 2 の A 群)も見ついていたが、実験精度内で遷移周波数を再現するためにいくつもの高次項が必要なこと、また求めた分子定数が Rice らが電子スペクトルから得た定数[5]と若干異なっているという問題点が残っていた。最近、Hougen [6]は NiX の複雑な電子構造を理論的に解明し、X²Π_{1/2} 状態のΛ 型二重項定数の値を予想した。その結果、彼の理論値はその符号が逆であるものの(つまり、実験のパリティの帰属が誤っている)、その

絶対値は Rice らの定数をよく再現した。一方、理論値は我々の定数(の絶対値)を完全には再現せず、図 1 の A 群のスペクトルは X²Π_{1/2} 状態のものでないことが確定した。

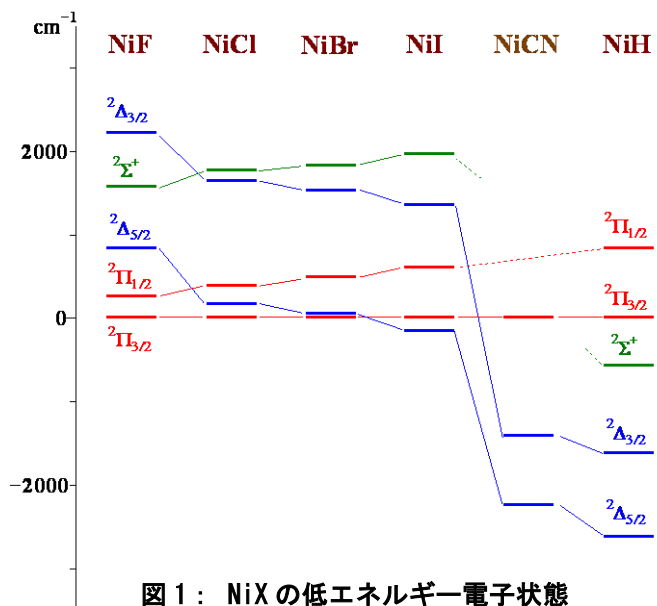


図 1: NiX の低エネルギー電子状態

4P-015

赤外-紫外二重共鳴分光法によるフルオロベンゼンの CH 伸縮振動状態の Fermi 共鳴の解析

(広島大院理) 吉水稔, 井口佳哉, 江幡孝之

Analysis of Fermi-resonance in the CH stretching vibration of mono-substituted benzene by IR-UV double resonance spectroscopy

(Hiroshima Univ.) Minoru Yoshimizu, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

【序】

一般にCH伸縮振動はCH変角振動の倍音とFermi共鳴するために、CH伸縮振動の赤外スペクトルには、CH基の数よりもより多くのバンドが観測される。このFermi共鳴は分子内振動エネルギー再分配(IVR)につながる重要な相互作用である。そこで我々はフルオロベンゼン(F-Bz)のCH伸縮振動のFermi共鳴についての研究を行った。

これまでの気相の研究^{1,2}で、ベンゼンおよびベンゼン一置換体(C₆H₅X, X=F,Cl,OH,CH₃)のCH伸縮振動はFermi共鳴を示し、さらにベンゼンおよび置換基が単原子(X=F,Cl)の場合CH伸縮振動はIVRしないが、置換基が複数の原子で構成される場合(X=OH,CH₃)、CH伸縮振動はそれぞれ12ps, 10psの寿命でIVRすることが分かっている(表1)。この原因として我々は、構造を持った置換基と隣接するCH基との距離が近くなり、両者の間にthrough space相互作用が発生し、非調和相互作用が強まるためと結論づけた。一方、置換基が単原子の場合では、対称性が高くなることと置換基と隣接するCH基との距離が遠いため、両者の間の非調和相互作用が弱くなり、IVR速度が著しく変化すると考えられる。






					
Fermi resonance	○	○	○	○	○
IVR	×	>100ns	>100ns	12ps	10ps

表1 これまでの結果

このCH伸縮振動のIVRにおいて基本となるのがFermi共鳴である。Fermi共鳴はIVRに繋がる低次の非調和カップリングであるが、これまでCH伸縮振動とFermi共鳴する準位の解析はほとんど行われていない。そこで最も単純なF-BzのFermi成分を解明することで、IVRの第一段階の解明に繋がると我々は考えた。そこで本研究では超音速分子線中のF-Bz分子に赤外-紫外二重共鳴分光法を用いることで、F-BzのCH伸縮振動のFermi共鳴の解明を目指した。

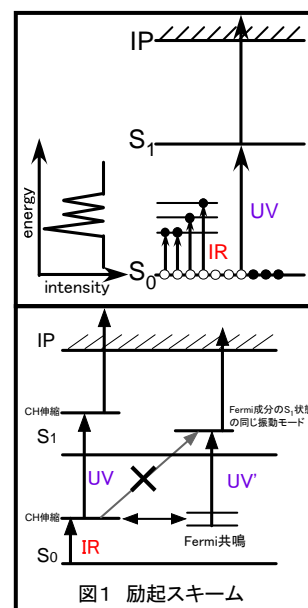
【実験】

[1] IR スペクトルの観測

超音速ジェットで冷却したF-BzのCH伸縮振動について、IR-UV dip スペクトルによりFermi共鳴の有無を調べた。図1の上側にIR-UV dip スペクトルの励起スキームを示す。まずナノ秒レーザーによる共鳴2光子イオン化(R2PI)でS₀のv=0状態のポピュレーションをモニターする。その条件下で波長可変赤外光をUVパルスより100ns早く入射し波長掃引することで信号強度のdipとしてIRスペクトルを得た。

[2] Fermi共鳴成分の観測

F-BzのCH伸縮振動のFermi共鳴成分を、IR-UV二重共鳴分光法により観測した。図1の下側にIR-UV二重共鳴分光法の励起スキームを示す。まず[1]で得られたピークに波長を合わせたIRパルスによりCH伸縮振動を振動励起する。その100ns後にUVパルスを照射し波長掃引するこ



とで IR 励起準位からの R2PI 電子スペクトルを得る。このとき、もし CH 伸縮振動が他の準位と Fermi 共鳴していれば、 S_0 状態の CH 伸縮振動準位は Fermi 成分の振動のキャラクターをもつので S_1 状態の同じ振動モードへの遷移が観測され、Fermi 共鳴する振動モードを決定できる。

【結果と考察】

[1] IR スペクトル

図2に F-Bz の CH 伸縮振動領域の IR-UV dip スペクトルを示す。スペクトルから分かるように7本のバンドが得られた。またバンド⑦には少なくとも2本のバンドが含まれている。F-Bz は赤外活性な CH 伸縮振動は3つしかないにもかかわらず、それよりも多いバンドが得られたことから F-Bz の CH 伸縮振動は Fermi 共鳴していると結論付けられる。

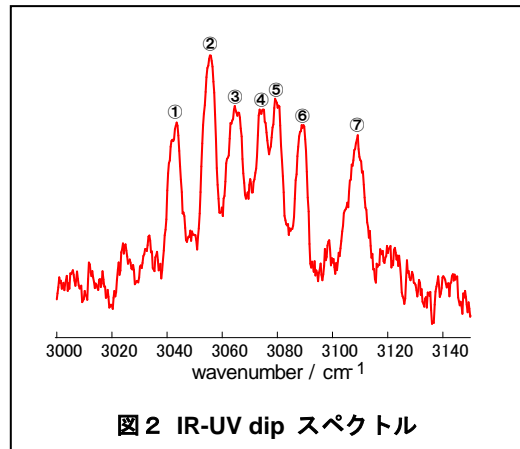


図2 IR-UV dip スペクトル

[2] Fermi 成分の解析

図3に【実験】の[2]の方法で得た IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。スペクトルは複雑な構造を示しているが、まず図3中の□と□で囲んだ部分のバンド A,B に注目した。A,B はそれぞれ $35623 \sim 35691 \text{ cm}^{-1}$, $35672 \sim 35736 \text{ cm}^{-1}$ に現れており、励起 IR レーザー波数に対して系統的にシフトしている。図1下側のスキームに示す S_1 状態の振動状態の振動数は

$$(S_1 \text{ 状態の振動準位の振動数}) = (\text{遷移振動数}) - (0,0 \text{ バンド振動数}) + (\text{IR 励起振動数}) \cdots \text{式(1)}$$

という式で表される。A,B のバンドについて、式(1)を用いて S_1 状態の振動準位の振動数を計算するとそれぞれ、 904 cm^{-1} , 951 cm^{-1} と求められた。これらの S_1 状態の振動モードは、 904 cm^{-1} の振動が CH 面内変角振動 (ν_8), 951 cm^{-1} の振動が環呼吸振動 (ν_9) と帰属された (図4)³。従って S_0 状態において CH 伸縮振動は ν_8 (1023 cm^{-1}) と ν_9 (1009 cm^{-1}) が含まれた結合音 ($\nu_8 + \nu_9 + \nu_x$) と Fermi 共鳴していることが分かった。

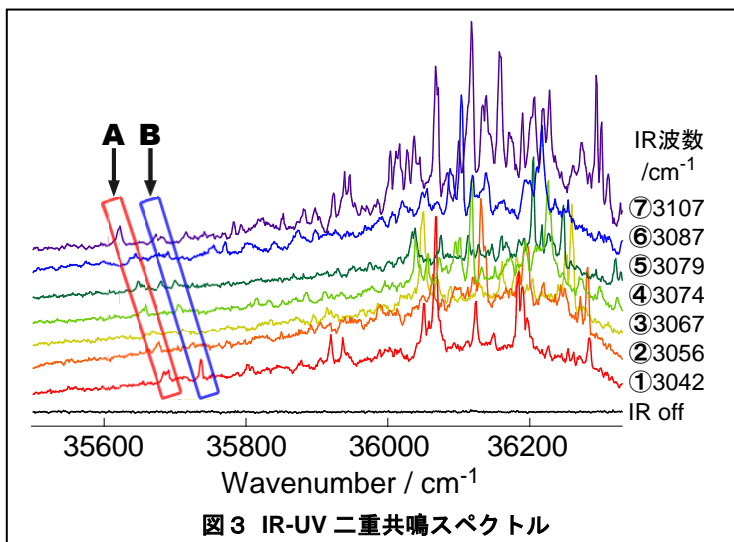


図3 IR-UV 二重共鳴スペクトル

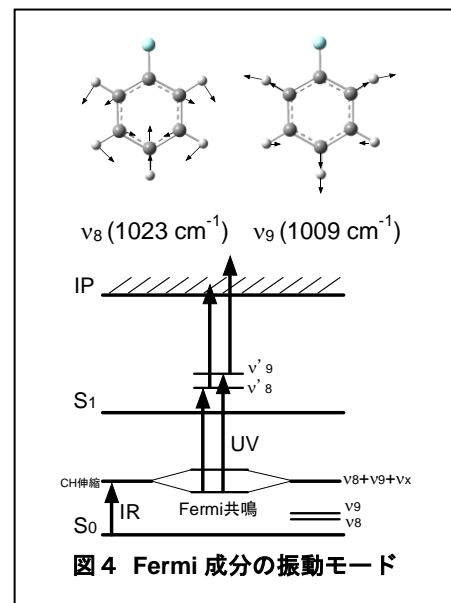


図4 Fermi 成分の振動モード

【参考文献】

1. T. Ebata, M. Kayano, S. Sato, N. Mikami, J. Phys. Chem. A 105, 8623 (2001)
2. Y. Yamada, T. Ebata, M. Kayano, N. Mikami, J. Phys. Chem. 120, 7400 (2004)
3. P. Bulter, D. B. Moss, H. Yin, T. W. Schmidt, S. H. Kable, J. Chem. Phys. 127, 094303 (2007)

4P016 H_2O^+ イオンのオルト-パラ変換相互作用と放射寿命

(交通大・九大院理・上智大理工・シカゴ大.) 田中桂一、原田賢介、南部伸孝、岡武史

Spontaneous Emission between *ortho*- and *para*-Levels of Water-Ion, H_2O^+

(N. Chiao Tung Univ., Kyushu Univ., Sophia Univ., Univ. of Chicago)

Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Sinkoh Nanbu, and Takeshi Oka

Nuclear spin conversion interaction of the water ion, H_2O^+ , has been studied to derive the spontaneous emission lifetime between the *ortho*- and *para*-levels. The H_2O^+ ion is a radical with 2B_1 electronic ground state and the off-diagonal electron spin-nuclear spin interaction term, $T_{ab} (S_a \Delta I_b + S_b \Delta I_a)$, connects *ortho* and *para* levels, because $\Delta I = I_1 - I_2$ has nonvanishing matrix elements between $I = 0$ and 1. The mixing by this term with $T_{ab} = 72$ MHz, predicted by an *ab initio* theory, is many orders of magnitude larger than that for closed shell molecules because of the large magnetic interaction due to the unpaired electron.

The lower lying $1_{0,1}$ (*para*) and $1_{1,1}$ (*ortho*) levels mix by 8.8×10^{-5} because of their large separation (16.267 cm^{-1}) to give the spontaneous emission lifetime from $1_{0,1}$ (*para*) to $0_{0,0}$ (*ortho*) of 520-5200 year. These results qualitatively help to understand the observed high *ortho* to *para* ratio of 4.8 ± 0.5 toward Sgr B2. The rates are slow to compete with the reaction by collision, but the *o/p* ratio of 4.8 will be given when the number of density of H_2 is very low ($n \sim 0.1 \text{ cm}^{-3}$) and the radiative temperature T_r is less than 20K.

<序論> 最近、Herschel 宇宙望遠鏡による遠赤外ヘテロダイナミクス分光により、銀河中心の希薄分子雲領域に H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ の分子イオンが観測された。¹⁾ H_2O^+ のドップラー分布 (図1 青,緑)は H_3^+ (赤)と一致し二つのイオンが同じ環境下に存在する可能性を示している。しかし励起温度 T_e は大きく異なる、すなわち、 H_3^+ は高温(250 K)であるのに対し H_2O^+ は極低温 (21 K) であり、 H_2O^+ のオルトとパラの存在比 (4.8 ± 0.5) は高温近似 (3:1)から大きくずれている。

観測結果は、 H_2O^+ イオンでパラからオルトへの部分的な (30%ほどの) 変換が生じている事を示している。 H_2O^+ は基底電子状態が 2B_1 のラジカルであり、不対電子の存在が核スピン変換の要因と推測される。

<理論>

孤立分子の核スピン変換をもたらすのは、電子スピン S と核スピン I の磁気的な相互作用の非対角項、 $T_{ab} (S_a \Delta I_b + S_b \Delta I_a)$ である。 H_2O^+ のプロトンの核スピン (I_1, I_2) の差 $\Delta I = I_1 - I_2$ は合成核スピン $I = 0$ と 1 との間に零でない行列要素を持ち、オルト ($I = 1$) - パラ ($I = 0$) 状態を変える。

MRD-CI/Bk レベルの理論計算²⁾によると相互作用項の大きさ T_{ab} は 72 MHz である。閉核の分子で核スピン変換をもたらす核スピン-回転相互作用の非対角項の大きさ (~10 kHz) に比べて、 H_2O^+ のようなラジカルの核スピン-電子スピン相互作用項 (~100 MHz) は 4 桁近く大きく、オルト-パラ変換の確率は 7 桁以上も大きい。

<結果>

遠赤外レーザー磁気共鳴分光³⁾で報告されている分子定数を用いて、偶然の縮重により生じるオルト(*o*)-パラ(*p*) 変換の経路を探した。例えば、回転準位 3_{30} (*p*) $F=2.5$ と 4_{22} (*o*) $J=3.5$ $F=2.5$

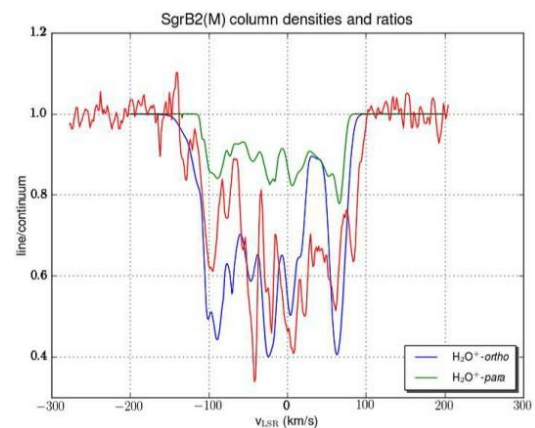


図1. 銀河中心で観測された H_2O^+ (緑青) と H_3^+ (赤) の速度分布

は 0.4422 cm^{-1} に接近し(図 2)、 $\alpha = 1.2 \times 10^{-3}$ の割合で混合する。大きな双極子 $\mu_b = 2.37 \text{ D}$ ⁴⁾ のため、双極子遷移は大きな遷移確率を持つが、この強度を借りてオルト-パラ間の遷移が可能となる。 $3_{30}(p) J=F=2.5$ 準位から、 $3_{13}(o)$ の各 F -成分への自然放出の寿命は、21 日から 12 年と短い。

このような経路が複数あるが、いずれもオルト-パラ間の熱平衡を回復する方向に作用する。

<1₀₁(p,+)と0₀₀(o,-) 準位>

H_2O^+ は $\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$ の反応により大きな余剰エネルギーを持って生成するが、双極子遷移の輻射寿命は極めて短く(数秒~数分)、短時間でパラとオルトの各々の最低準位 $1_{01}(p,+)$ と $0_{00}(o,-)$ へ輻射で緩和する。これらの準位もオルト-パラ相互作用が可能である。しかし $1_{01}(p,+)$ と $1_{11}(o,+)$ は 16.267 cm^{-1} と離れているために混合の割合は $\alpha = 8.8 \times 10^{-5}$ に過ぎない。また、 $1_{10}(p,-)$ と $0_{00}(o,-)$ はより離れて (42.012 cm^{-1}) おり、混合の割合はさらに小さい ($\alpha = 1.6 \times 10^{-5}$)。

これらの事を考慮すると、 $1_{01}(p,+)$ の $F=0.5$ と 1.5 から $0_{00}(o,-)$ の $F=1.5$ への自然放出の寿命は約 520 年および 5190 年である。(図 3)

<希薄分子雲での o/p 変換>

希薄分子雲の環境、 H/H_2 の粒子密度 ($n \sim 10 \text{ cm}^{-3}$) 並進温度 ($T_1 \sim 100\text{K}$)、衝突断面積 ($\sigma = 100 \text{ \AA}^2$)、では数年に一度の割合で衝突が起こる、 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$ の分子イオン反応により H_2O^+ の寿命が決まる。

オルト-パラ変換は o/p 間の自然放出(A)と分子衝突(γ)との競争であり、その割合(γ/A)により o/p 比が決まる。速度方程式を解くと、① 衝突がない時は、全てがオルトに変換する。② o/p 比が 5 となり得るのは (γ/A)の割合が 2 までの時である。③ 衝突の割合が更に大きくなると o/p 比は高温近似の値 3 に近づく、事が示される (図 4)。

またこの領域には $T \sim 20\text{K}$ に相当する輻射が存在するが、④ 輻射は誘導放出、吸収の過程により o/p 比を 1 に近づける。図 1 の速度成分(60km/s)で o/p 比が 1 に近くなるが、この速度領域には強い輻射 ($T \sim 100\text{K}$)があるとされている。

衝突と o/p 自然放出の割合が(γ/A)=2 であるのは、 H_2 の密度 が小さな($n \sim 0.1 \text{ cm}^{-3}$)時であり、この時には、輻射温度 $T < 20\text{K}$ の広い領域で o/p 比が 4.8 に近くなる(図 4)。希薄分子雲では H_2 の密度が H に比べて圧倒的に少ない(1/10 以下)とされているが、それがどれだけ低密度($n \sim 0.1 \text{ cm}^{-3}$)であるのかが、希薄分子雲での H_2O^+ イオンの o/p 比を解く鍵である。

謝辞：田中武彦氏に有益な議論を頂いた、ここに感謝する。文献：1) A&A. 521, L11 (2010). 2) Mol. Phys. 80,1485 (1993). 3) J. Chem. Phys. 109, 9744 (1998). 4) J. Chem. Phys. 91, 2818 (1989).

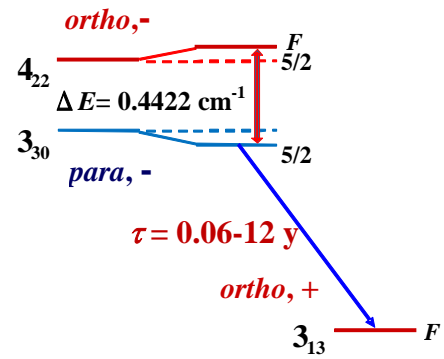


図 2. 3₃₀-4₂₂ 準位の o-p 相互作用

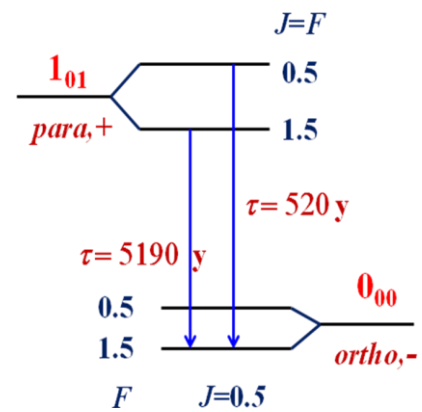


図 3. 1₀₁-0₀₀ 準位間の放射寿命

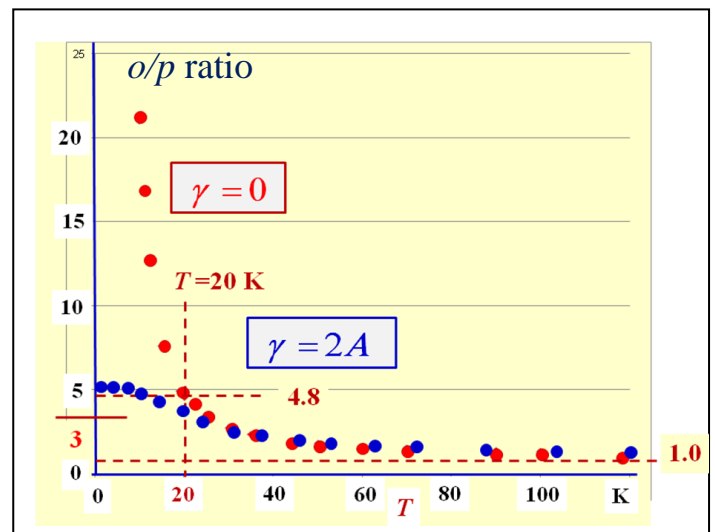


図 4. o/p 比と輻射温度 T、および (γ/A)比

4P017

C₂H₄分子の角度分解再散乱電子スペクトルの測定と電子・イオン 微分散乱断面積の抽出

(東北大・多元研¹, 吉林大学², テキサス A&M 大学³, 電通大・先進理工⁴,
Kurchatov 研究所⁵, Aarhus 大学⁶) Chuncheng Wang^{1,2}, 奥西みさき¹, Robert
R. Lucchese^{1,3}, 森下 亨⁴, Oleg I. Tolstikhin⁵, Lars B. Madsen⁶, Dajun
Ding², 上田潔¹

Extraction of electron-ion differential scattering cross sections from angle-resolved rescattering photoelectron spectra of C₂H₄

(IMRAM Tohoku University¹, Jilin University², Texas A&M University³,
The University of Electro-Communications⁴, Kurchatov Institute⁵,
Aarhus University⁶) Chuncheng Wang^{1,2}, Misaki Oknunishi¹, Robert R.
Lucchese^{1,3}, Toru Morishita⁴, Oleg I. Tolstikhin⁵, Lars B. Madsen⁶,
Dajun Ding², Kiyoshi Ueda¹

[序] 気相中の原子・分子に高強度レーザーパルスを照射するとイオン化により電子が放出される。これらの電子の一部は振動するレーザー電場の折り返しに伴いその向きを変え、電子を放出した親イオンに再衝突をする。再衝突電子が親イオンと弾性衝突することで再散乱電子が放出される。後方弾性再散乱電子は再衝突後にレーザー電場による加速により高いエネルギーを持つ光電子として観測される。電子の再衝突現象はレーザー電場の1光学サイクル(800nm のレーザー光で約 2.7fs)未満で起こる超高速現象であることから、高エネルギー再散乱電子スペクトルや、再衝突電子の再結合過程によって生成される高次高調波スペクトルを用いた原子・分子の超高速イメージングの可能性が従来から指摘されてきた。

森下ら⁽¹⁾はH原子とAr原子について時間依存シュレディンガー方程式(TDSE)の数値計算により求めた光電子スペクトルの解析から、最も高い衝突エネルギーでイオンに弾性衝突し後方散乱された電子の微分散乱断面積を見積ることが出来ることを示した。更にChenら⁽²⁾はこの研究をより小さな衝突エネルギーでの後方再散乱電子に拡張することでより広いエネルギー範囲で電子の微分弾性散乱断面積が抽出できることを、TDSEの数値計算により示した。我々は最近、O₂分子およびCO₂分子の高エネルギー再散乱電子スペクトルを測定し、森下らおよびChenらの方法で電子・イオン微分弾性散乱断面積を実験的に抽出した。実験的に見積もった断面積を、数値計算によって求めた微分散乱断面積と比較し、両者の間にかなり良い一致を見た⁽³⁾。このことは分子をターゲットにした場合でも電子・イオン衝突の微分散乱断面積を求めるのにこれらの方法が有効な手法

であることを示している。本研究では更にサイズの大きな分子である C_2H_4 分子について角度分解再散乱電子スペクトルを測定から電子・イオン微分散乱断面積を抽出し、それを理論計算と比較し、本手法の有効性を検証した。

[実験] 波長 800nm パルス幅 100fs 繰り返し周波数 1kHz の直線偏光したレーザーパルスを $\lambda/2$ 波長板を用いて偏光方向を回転させながら、超高真空槽中に導入した希ガス原子に短焦点のミラーで集光し、 C_2H_4 分子をイオン化した。放出された電子を長さ 264mm の飛行時間型電子エネルギー分析器で検出し、光電子のエネルギースペクトルを測定した。 $\lambda/2$ 波長板を一定のスピードで繰り返し回転させることでエネルギースペクトルの角度分布を精度良く測定することが出来た。

[結果と考察] C_2H_4 は平面分子であり、その HOMO 軌道は分子面に対して垂直方向にローブを持つ π 軌道であることが知られている。分子のトンネルイオン化は、主に HOMO 軌道からの電子放出に起因することから、そのイオン化確率はレーザーの偏光方向がこの分子の HOMO 軌道の向きを向いたときに最大となる分布を持つ。従って、イオン化確率は偏光方向が分子面に対して垂直方向にピークを持つ分布をしていることが判る。再散乱電子はトンネルイオン化により生成した電子の再衝突によるものであることから、ランダムな配向をした分子の測定においても、特定の配向分布をもつ分子からの再散乱電子スペクトルを測定することが出来ることになる。

実験から求めた電子- $C_2H_4^+$ 弾性衝突の微分散乱断面積（上図）と計算から求めた微分散乱断面積（下図）の 2 次元分布図を次にそれぞれ示す。実験的に求められる微分散乱断面積は分子配向

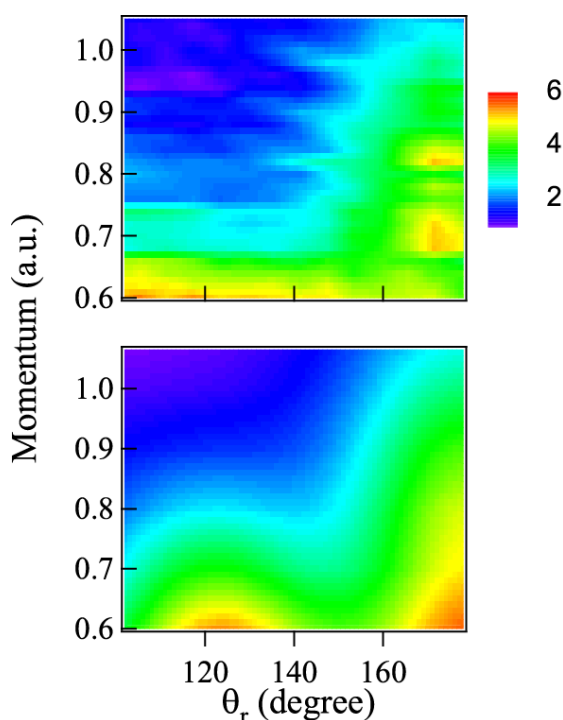


図 1. 実験から抽出した電子・ $C_2H_4^+$ 衝突の微分散乱断面積（上図）およびその計算値（下図）の比較

分布により平均化されたものであり、電子の入射方向はレーザーの偏光方向に平行であることから、計算ではまず様々な配向での分子固定系における微分散乱断面積を計算し、これらをイオン化確率の偏光方向に対する分子配向角依存性で平均化して実験と比較する。イオン化確率の角度依存性は最近提案された漸近近似による手法を用いて計算した⁽⁴⁾。実験で求めた微分散断面積と計算結果が良い一致を示していることから、 C_2H_4 分子のような非直線多原子分子においても、本手法による電子・イオン微分散乱断面積の抽出の有効性を確かめることが出来た。

[参考文献] (1) T. Morishita, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 013903 (2008). (2) Z. Chen, A-T. Le, T. Morishita, and C. D. Lin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 061001 (2009). (3) M. Okunishi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 063001 (2011). (4) O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **84**, 053423 (2011).

4P-018

極端紫外域自由電子レーザー光と超短パルスレーザー光による N₂の2色イオン化過程

(¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 理化学研究所播磨研究所)

岩崎 純史^{1,2}, 佐藤 堯洋², 大和田 成起^{1,2}, 山内 薫^{1,2}

2-color ionization of N₂ by extreme ultraviolet free-electron laser

(¹ School of Science, The University of Tokyo, ² Harima institute, RIKEN)

Atsushi Iwasaki^{1,2}, Takahiro Sato², Shigeki Owada^{1,2}, Kaoru Yamanouchi^{1,2}

【序】 近赤外域の高強度超短パルスレーザー光源の出現は、近年の光科学研究を格段に発展させた。その超短パルスレーザーの高次高調波として、波長域 100 nm から 10 nm の極端紫外(Extreme ultraviolet: EUV) のパルス光源が開発されるようになり、EUV 域における原子・分子の多光子吸収や多光子イオン化などの非線形光学過程が観測されるようになった[1-2]。一方で、より高次の非線形光学過程の観測を実現するため、さらに強度の高い EUV 域の光源の出現が待ち望まれていた。EUV 域の自由電子レーザー (FEL: free electron laser) は、この期待に応えることのできる高輝度光源として注目を集めている。独立行政法人理化学研究所と財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) が共同で組織する、X 線自由電子レーザー計画合同推進本部 (XFEL 推進本部) によって、SPring-8 Compact SASE Source (SCSS) 試験加速器が、理化学研究所播磨研究所に建設された。2006 年には 51 ~ 62 nm において発振が確認され[3]、様々な実験研究が行われるようになった。

我々の研究グループでは、SCSS 試験加速器の EUV-FEL 光源の立上げ時から、FEL 光源を使った実験研究を推進してきた。N₂ が 2 光子および 3 光子以上の EUV 光を吸収して多価イオンとなり N⁺、N²⁺フラグメントが生成することを示した [4]。さらに、He の絶対 2 光子イオン化断面積の波長依存性を明らかにする [5,6] などの成果を挙げてきた。

一方、FEL 光と超短パルスレーザー光とのポンプ・プローブ分光法を用いた、原子・分子の 2 色イオン化過程の観測によって、イオン化過程の詳細について知見を得られるだけでなく、相互相関計測といった時間ジッターの評価法としてもその応用が検討されている [7-10]。我々は、SCSS 試験加速器の EUV-FEL パルスと超短レーザーパルスを N₂ に照射し、2 つの光の入射遅延時間に対するイオン化収率の変化を測定し、2 色イオン化過程の検討を行った。

【実験】 図 1 に EUV-FEL 光と超短パルスレーザーを用いた 2 色イオン化計測の装置概要を示す。SCSS 試験加速器において発生した EUV 光パルス (52 nm, 23.8 eV, 1~10 μJ/pulse, 30 Hz) を、 $f=1000$ mm の集光ミラーを用いて集光し、真空中に噴出した試料ガス分子線に集光照射した。また、超短パルスレーザー(800 nm, 30 fs, 1 mJ/pulse, 30 Hz)は、 $f=900$ mm の平凸レンズをイオン化点に集光した。2 つのビームは非同軸に試料に集光した。イオン化点における 2 つのビームの重ね合わせを確認する目的で、計測装置の前後には、Ce:YAG 板と CCD カメラを用いたビーム位置モニターを設置して、2 つのビーム位置を計測した。イオン化点において発生したイオン種は、飛行時間型質量分析計 (Time-of-flight mass spectrometer: TOF-MS) によって質量選別し、

MCPによって検出した。各ショットにおけるMCPからのイオン電流、ならびEUV-FEL光強度モニターの値をオシロスコープで計測した。2つのビームの時間重なりは、EUV用のフォトダイオードと高速オシロスコープを用いて、2つのビームの時間差を100 ps程度で合わせ込みを行った。更に、He試料を用いて、EUV-FELの1光子と超短パルスレーザー光の1光子の1s4p状態に共鳴した(1+1')共鳴イオン化によるHe⁺収率を最大化するように、空間、ならびに時間重なりを最適化した。

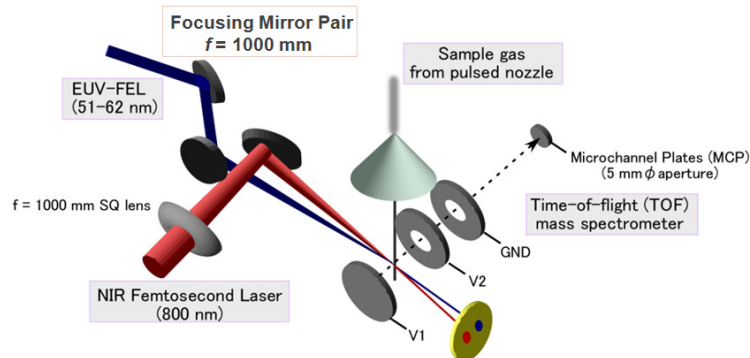


図1 2色イオン化計測の実験装置図

【結果と考察】EUV-FELパルスと超短レーザーパルスをN₂に照射し、2つの光の入射遅延時間に対するイオン化収率の変化を測定した。飛行時間質量スペクトルから得られた $m/z = 14$ の運動量スペクトルの遅延時間依存性を調べたところ、EUV-FELと超短パルスレーザー光の2つのパルスが時間領域で重なった場合にのみ強いピークが現れた。このことは、N₂のEUV-FELパルスの2光子吸収の後、N₂⁺のイオン化閾値近傍の励起状態となり、さらに、超短パルスレーザー光の多光子吸収によってN₂⁺がN₂²⁺へとイオン化したことを示している。

【参考文献】

- [1] H. Hasegawa *et al.*, "Multiphoton ionization of He by using intense high-order harmonics in the soft-x-ray region," *Phys. Rev. A*, **71**, 023407 (2005).
- [2] K. Hoshina *et al.*, "Dissociative ATI of H₂ and D₂ in intense soft x-ray laser fields," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 813 (2006).
- [3] T. Sato *et al.*, "Dissociative two-photon ionization of N₂ in extreme ultraviolet by intense self-amplified spontaneous emission free electron laser light," *Applied Physics Letters* **92**, 154103 (2008).
- [4] T. Sato *et al.*, "Determination of the absolute two-photon ionization cross section of He by an XUV free electron laser," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, 161001 (2011).
- [5] T. Sato *et al.*, "XUV-FEL spectroscopy: He two-photon ionization cross-sections," *Europhysics News*, **42(5)**, 10 (2011).
- [6] A. L. Cavalieri *et al.*, "Clocking Femtosecond X Rays," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 114801 (2005).
- [7] P. Radcliffe *et al.*, "Single-shot characterization of independent femtosecond extreme ultraviolet free electron and infrared laser pulses," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131108 (2007).
- [8] M. Meyer *et al.*, "Polarization control in two-color above-threshold ionization of atomic helium," *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 193002 (2008).
- [9] P. Johnsson *et al.*, "Field-free molecular alignment probed by the free electron laser in Hamburg (FLASH)," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 134017 (2009).

(神戸大・分子フォト¹, 神戸大・研究環²) 古田康一¹, 冬木正紀², 和田昭英¹

Observation of Two-Photon Excitation Reaction of DTTCI

(Kobe Univ.) Koichi Furuta, Masanori Fuyuki, Akihide Wada

【序論】超短パルスレーザーを分子に照射すると、通常の1光子励起過程とともに、より高励起状態に遷移する多光子励起過程も並行して起こる。多光子励起は1光子励起とは異なる対称性を持つ状態や高励起状態への励起が可能になるために、1光子励起とは異なる反応効率・反応選択性が期待される [1, 2]。多光子励起を利用した光化学の対象としては、光反応ダイナミクスのひな型として広く研究されているシアニン色素のトランス-シス光異性化反応が挙げられる。本研究では、シアニン色素の一種である DTTCI の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に共鳴するフェムト秒パルスを使って、DTTCI の光異性化反応における多光子過程の果たす役割と多光子過程を使った反応制御の可能性について、通常の過渡吸収法に加えて多光子過程の検出に有効な手法である2パルス相関法を用いて検討した。

【実験】光源には、チタンサファイア再生増幅器から得られるフェムト秒パルス(時間幅:約120fs, 中心波長:794nm)を用いた。出力パルスの約20%をビームスプリッターで取り出して水フローセルに集光照射して白色光を発生させ、得られた白色光を過渡吸収検出のためのプローブパルスに用いた。残りのパルスを等分して2パルス相関に用いる2つの励起パルスとした。通常の過渡スペクトル測定には、2つの励起パルスの片方のみを励起パルスとして用いた。試料には、シアニン色素 DTTCI のメタノール溶液(0.2mM)を液膜状のジェット(膜厚:約0.3mm)にしたものを用いた。

【結果と考察】図1に、プローブパルスの遅延時間が5nsの場合に得られる通常の過渡スペクトルを示す。図より、760nm付近をピークとする基底状態の吸収のブリーチングに加えて、520nmと820nm付近に過渡吸収が観測された。プローブパルスの遅延時間(5ns)は trans 体の S_1 状態の寿命である1.2ns[3]よりも十分に長いので、観測された過渡吸収は trans 体の S_1 状態からの過渡吸収ではない。過去の報告で、DTTCI は cis 体の吸収ピークが trans 体の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収よりも長波長側の820nm付近[4]に現れ、 $T_n \leftarrow T_1$ 吸収のピークはそのさらに長波長側の860nm付近[4]に弱く現れることが報告されている。さらにDTTCI は項間交差が起きにくいシアニン[5]であることから、820nmに観測されている過渡吸収は、主として光異性化によって生じた cis 体による吸収であると考えられる。520nmの過渡吸収に関しては、DTTCI と同じ共役鎖長を持つシアニンの一種である indocyanine green

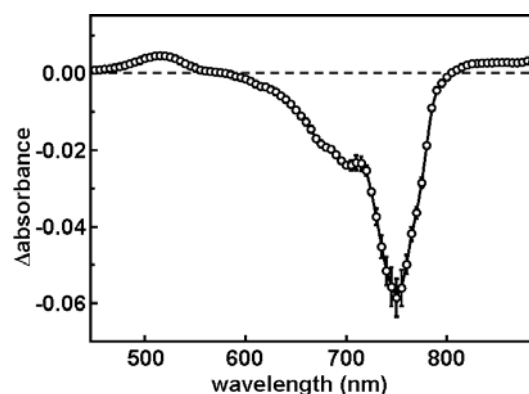


図1. 800nm 励起による過渡吸収スペクトル (probe delay = 5 ns)

(IR125)において、共役構造が途切れた光誘起 Leuco 体の吸収が 540nm 付近にあることが報告[6]されている。このことから、520nm 付近に観測されている過渡吸収も光誘起 Leuco 体による吸収であると考えられが、詳細に関してはさらなる測定が必要である。そこで、本研究では820nmに観測された cis 体の生成過程についてさらなる検討を加えた。

図2には、観測された3つの過渡信号強度の励起強度依存性を示す。どの過渡信号も傾きが2の直線で励起強度依存性がよく再現されることから、2光子過程が関与した信号であることが分かる。また、白丸で現されるブリーチングに関しては、5mJ/cm²以下の励起強度では傾きが緩やかになって1光子過程の成分が顕著に現れていることから、今回観測されている以外にも1光子過程で生成している過渡種が存在していることを示唆している。

図2より、820nm の過渡吸収で表される cis 体の生成が主として2光子過程によることが明らかになったので、その励起過程について2パルス相関法により検討した。図3には、820nm の過渡吸収強度に関する2パルス相関測定の結果を示す。図3(a)より、主たる相関ピークは励起パルスの自己相関ピークよりも幅広いことがわかる。このことは、2光子励起における中間状態が実励起を経由しており、ピークの幅の広がりには中間状態の寿命を反映していると考えられる。そこで、左右対称な減衰指数関数とガウス関数のコンボリューションで得られるモデル関数を使ってフィットした結果、中間状態の寿命は 0.1ps 程度であることが分かった。また、図3(b)より、0.1ps の緩和以外に 5ps の時定数を持つ緩和も存在することが分かった。これら緩和過程の詳細や制御の可能性については発表で報告する。

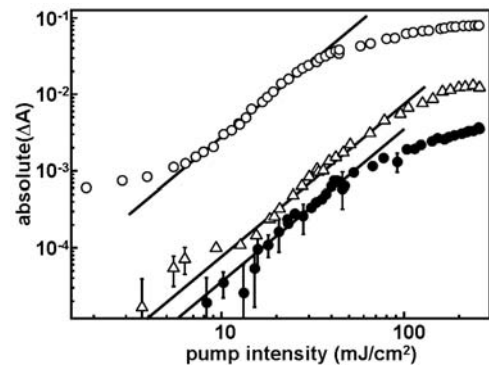


図2. 過渡信号の励起強度依存性。○ : 760nm, △ : 820nm, ● : 520nm。実線は傾き 2 の直線。

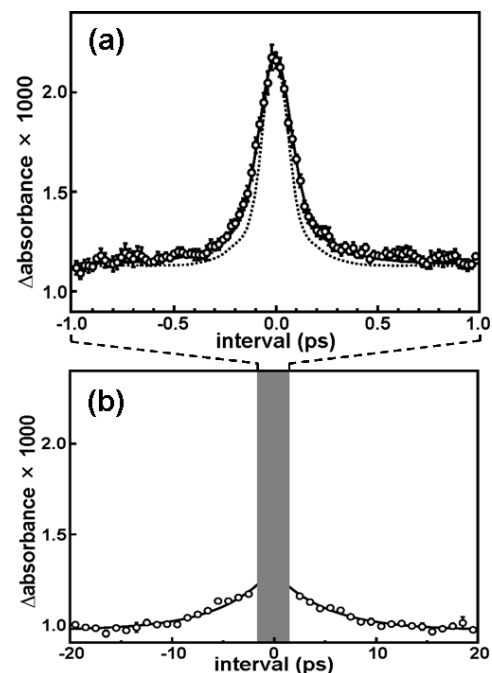


図3. cis 体による過渡吸収強度 (820nm) の 2 パルス相関 (白丸)。点線はポンプ光の自己相関波形。実線はモデル関数によるフィットの結果。ポンプパルス間隔の掃引領域 (a) ± 1 ps, (b) ± 20 ps

- 1] Y. Ishibashi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 2640 (2009).
- 2] M. Fuyuki, K. Furuta and A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 45 (2011).
- 3] M. R. V. Sahyun and N. Serpone, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9877 (1997).
- 4] J. P. Fouassier, D. J. Lougnot and J. Faure, *Opt. Commun.*, **18**, 263 (1976).
- 5] Y. H. Meyer, M. Pittman and P. Plaza, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **114**, 1 (1998).
- 6] W. Holzer, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.*, **47**, 155 (1998).

4P-020

ポンプ光波長可変フェムト秒時間分解赤外 マルチチャンネル分光システムの試作と応用

(埼玉大院理工) 鈴木 暁彦, 坂本 章

Construction and application of femtosecond time-resolved infrared multichannel spectrometer with tunable pump pulses

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ)

Akihiko Suzuki, Akira Sakamoto

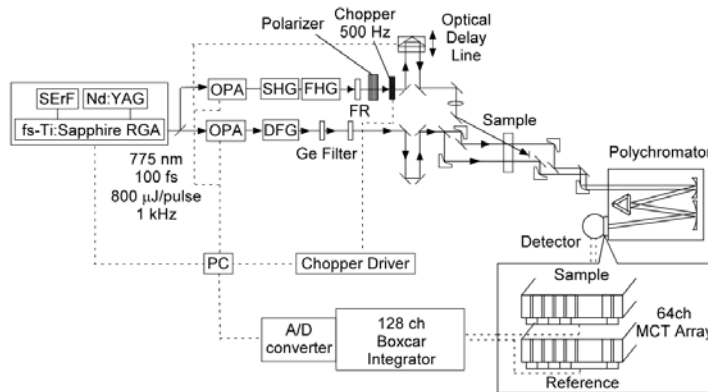
【序論】短寿命過渡分子種の分子構造とダイナミクスに関する情報を同時に得る手法として、時間分解赤外・ラマン分光法はきわめて有効である。赤外吸収分光法とラマン分光法は互いに相補的な関係にあるが、赤外吸収スペクトルからでなくては得ることが難しい分子振動に関する情報も多い。例えば、特徴的な官能基をもつ短寿命過渡分子種の構造決定には、時間分解赤外分光法の方がより適している。また、赤外分光法はラマン分光法に比べて、試料や不純物からの蛍光が赤外吸収測定妨害となりにくいことや偏光依存性の測定が分子構造に関する直接的な情報を与えることなど、いくつかの点で優れている。

本研究で製作を行ったフェムト秒領域の時間分解赤外分光システムにおいて、現在では、繰り返し率の高い(kHz以上の)フェムト秒チタンサファイア再生増幅器をレーザー光源に用いた時間分解赤外吸収測定装置が主流になっている。様々なシステムが報告されているが、時間分解赤外吸収スペクトルを測定するという点で、最も先進的なシステムの1つは、英国Rutherford Appleton LaboratoryのGreethamらが製作した装置[1]であろう。彼らは、繰り返し周波数10 kHzのフェムト秒チタンサファイア増幅システムを用いて2台の光パラメトリック増幅器(OPA)を励起し、一方のOPAからの出力を波長変換することで200~2800 nmにわたって波長可変なポンプ光を発生させた。もう一方のOPAからのシグナル光とアイドラー光の差周波発生によって、非常に広帯域なフェムト秒赤外パルス光を発生させ、そのフェムト秒赤外パルス光を試料光と参照光に分け、さらに試料光を2つに分けて2式のMCTアレイ検出器付分光器を用いて異なる波数領域で検出した。参照光はもう1つのMCTアレイ検出器を用いて検出し、試料光強度を参照光強度で割り算することも行っている。このようにして、1回の測定で非常に広い波数領域(500 cm^{-1})をカバーするシステムを製作した。また、国内のグループにおいても、神戸大の太田ら[2]や東工大の恩田ら[3]、兵庫県立大の中島ら[4]、東京農工大の芦原ら[5]が、MCTアレイ検出器を用いてそれぞれ独自の時間分解赤外吸収測定装置を製作している。

一方、我々のグループではこれまでに、ピコ秒チタンサファイア再生増幅器を用いて光パラメトリック発生・増幅器を励起し、そのシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波発生により、ピコ秒赤外パルスを得て、これをプローブ光に用いたピコ秒時間分解赤外分光システムを製作した[6]。しかし、製作したピコ秒時間分解赤外分光

システムでは、ポンプ光がピコ秒チタンサファイア再生増幅器出力の第2高調波(波長388 nm)または第3高調波(波長258 nm)の2種類のみ限定されていた。また、プローブ赤外光がピコ秒パルスでスペクトル幅が約 16 cm^{-1} と狭いため、時間分解スペクトルを測定するときに、プローブ光の波数を光パラメトリック発生・増幅器を用いて掃引する必要があった。そこで我々のグループでも、紫外から可視領域の波長可変なポンプ光を使用可能なフェムト秒時間分解赤外マルチチャンネル分光システムの試作を行った。

【装置】 図1に、製作中のフェムト秒時間分解赤外分光システムの模式図を示す。モード同期 Er ドープファイバーレーザーの第2高調波(SErF)をシード光としたフェムト秒チタンサファイア再生増幅器(fs-Ti:Sapphire RGA)の基本波出力を2つに分け、それぞれ光パラメトリック増幅器(OPA)に導く。一方のOPAからのシグナル光出力またはアイドラー光出力の第2高調波(SHG)または第4高調波(FHG)を発生させることで、紫外から可視領域の波長可変なポンプ光を発生させる。もう一方のOPAからのシグナル光出力とアイドラー光出力の差周波発生(DFG)によりフェムト秒赤外パルスを得て、これをプローブ光とする。ブロードなフェムト秒赤外パルス光をポリクロメーター(焦点距離19 cm)で分光し、MCTアレイ検出器(64チャンネル×2列)でマルチチャンネル検出する。検出する試料光と参照光は上下にずらして、1台の分光器で同時に測定しそれらを割り算することでパルスごとのエネルギー揺らぎをキャンセルする。さらに、繰り返し周波数1 kHzのプローブ光に対し、ポンプ光を同期チョッパーで500 Hzに変調し、交互におこる励起状態と基底状態の赤外吸収の差をとることにより、プローブ光の比較的長期的なエネルギー揺らぎの影響を減らして過渡分子種の赤外吸収スペクトルを得る方式を採用した。今後、このシステムを時間分解ラマン分光法では蛍光が妨害となり測定が困難な共役分子のエキシマーなどに応用し、分子振動に伴う2つの共役分子部の間での励起電子のやり取りの測定と解析を行う予定である。



SErF: モード同期エルビウムドープファイバーレーザー, Nd:YAG: CW QスイッチネオジウムドープYAGレーザー, fs-Ti:Sapphire RGA: フェムト秒チタンサファイア再生増幅器, OPA: 光パラメトリック増幅器, DFG: 差周波発生器, SHG: 第二高調波発生器, FHG: 第四高調波発生器, FR: フレネルロム板

図1 フェムト秒時間分解赤外分光システムの模式図

【参考文献】 [1] G. M. Greetham, P. Burgos, Q. A. Cao, I. P. Clark, P. S. Codd, R. C. Farrow, M. W. George, M. Kogimtzis, P. Matousek, A. W. Parker, M. R. Pollard, D. A. Robinson, Z. J. Xin, M. Towrie, *Appl. Spectrosc.*, **64**, 1311 (2010)
 [2] M. Banno, K. Ohta, and K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6359 (2012)
 [3] M. Yoshitaka, Y. Okimoto, T. Yoshida, T. Ishikawa, S. Koshihara, and K. Onda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 124711 (2011)
 [4] 久保稔, 山口悟, 望月正雄, 伊藤-新澤恭子, 吉川信也, 小倉尚志, 中島聡, 平成23年度日本分光学会年次講演会, p68.
 [5] 藤岡幸, 芦原聡, 分子科学討論会 2009 要旨, 2P035
 [6] A. Sakamoto, O. Nakamura, G. Yoshimoto and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4198 (2000)

1,6-ジ(*n*-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリエン(*n* = 1,2)の蛍光特性：内部回転の影響(産総研¹, 阪大院工²) 園田与理子¹, 下位幸弘¹, 後藤みどり¹, 藤内謙光², 金里雅敏¹Fluorescence Properties of 1,6-Di(*n*-naphthyl)-1,3,5-hexatriene (*n* = 1,2): Effects of Internal Rotation (AIST¹, Osaka Univ.²) Yoriko Sonoda¹, Yukihiro Shimoi¹, Midori Goto¹, Norimitsu Tohnai², Masatoshi Kanosato¹

【序】有機分子における内部回転は極めて一般的事象であり、励起状態での単結合周りの回転を伴う Frank-Condon 状態からの構造緩和は光物性に大きく影響する点で重要である。本研究では 1,6-ジ(*n*-ナフチル)-1,3,5-ヘキサトリエン(**1**: *n*=1, **2**: *n*=2)(図 1)の溶液及び結晶状態における蛍光特性を比較した。量子化学計算及び単結晶 X 線構造解析結果を併せ、**1**, **2** の蛍光特性の相違を主に Ar-CH (C7-C1)単結合周りの内部回転に着目して考察した[1]。

【実験】**1**, **2** はナフトアルデヒドとビスホスホニウム塩の Wittig 反応で合成し、トルエンからの再結晶により淡黄色結晶 (**1**: mp 226°C, **2**: mp 253°C)として得た。溶液中の吸収・蛍光スペクトルは希薄条件下(10^{-5} ~ 10^{-6} M)、固体状態のスペクトルは結晶試料を粉砕せず石英基板に挟み測定した。

【結果と考察】溶液中 **1** の蛍光波長(λ_f)は吸収波長(λ_a)より大幅に長波長に位置し、ストークスシフト(ΔE_{ss})は大きかった(表 1)。吸収はブロードなスペクトル形状、蛍光は弱い振動構造を示し両者に鏡像関係はなかった(図 2)。時間相関単一光子計数法で得た蛍光寿命(τ_s)は一成分で、蛍光スペクトルは励起波長に依存しなかった。蛍光量子収率(ϕ_f)と τ_s から求めた発光及び無放射失活の速度定数はそれぞれ $k_f = 1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_{nr} = 3.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であり、**1** の励起状態からの効率的な無放射失活ルートの存在を示唆する。**2** の吸収・蛍光スペクトルは共に振動構造を示し、吸収の構造のエネルギー間隔約 1400 cm^{-1} はトリエンの伸縮振動($\nu_{C=C}$, ν_{C-C})に対応する(図 2)。 τ_s は一成分で解析できたが、蛍光スペクトルは励起波長に弱く依存した。**2** では $k_f = 9.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_{nr} = 4.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と算出された。なお両分子とも

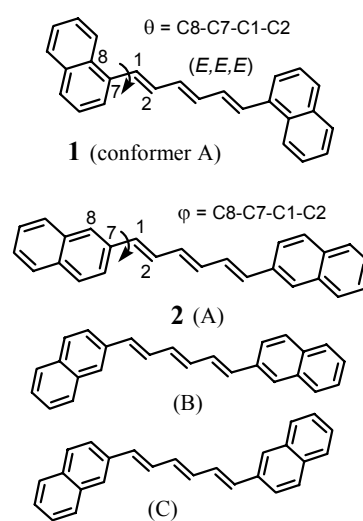
Figure 1. Molecular structures of **1** and **2**

TABLE 1. Absorption and Fluorescence Data

	λ_a^a	λ_f^a	ΔE_{ss}^b	ϕ_f	τ_s^c
1 in MCH ^d	374	545	8389	0.046	2.8
calc ^e	330	428	6946		
in the solid state	437	496	2722	0.041	1.0
2 in MCH ^d	376	453	4521	0.68	7.1
calc ^e	340	403	4601		
in the solid state	438	505	3029	0.070	1.0

^aIn nm. ^bIn cm^{-1} . ^cIn ns. ^dMethylcyclohexane.^e λ_a : TDHF/6-311G**//MP2/6-311G**; λ_f : TDHF/6-311G**//TDHF/6-311G**.

TABLE 2. Major Geometrical Parameters

	Ar-CH ^a	L_s^b	L_d^b	BLA ^b	
1 X-ray ^c	{(X) 141.0	1.448	1.333	0.115	
	{(Y) -147.0	1.476	1.324	0.152	
	MP2 ^d (S_0)	144.2	1.454	1.361	0.093
TDHF ^d (S_1)	180.0	1.411	1.385	0.026	
2 X-ray	165.3	1.449	1.338	0.112	
	MP2 ^d (S_0)	164.2	1.450	1.362	0.088
	TDHF ^d (S_1)	180.0	1.408	1.388	0.020

^aTorsion angle in degree; **1**: θ , **2**: ϕ . ^bIn Å; L_s : Averaged single bond length in triene. L_d : Averaged double bond length.BLA = $L_s - L_d$. ^c(X), (Y): Crystallographically independent two molecules. ^dThe 6-311G** basis set was used.

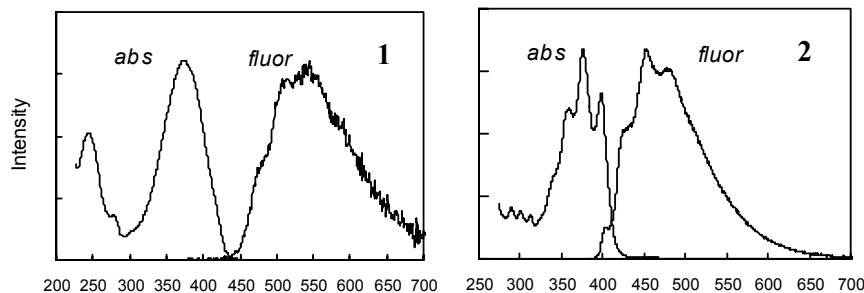


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of **1** and **2** in methylecyclohexane

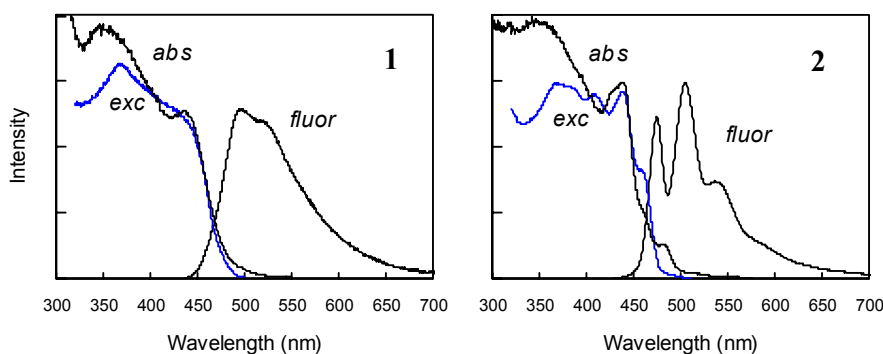


Figure 3. Absorption, fluorescence and fluorescence excitation spectra of **1** and **2** in the solid state

吸収・蛍光特性に大きな溶媒極性依存性は無かった。

固体での λ_f は溶液中に比べ**1**では短波長、**2**では長波長シフトした(表1)。**1**、**2**とも ΔE_{ss} は比較的小さく、特に**2**の蛍光スペクトルは明確な振動構造を有し、吸収とよい鏡像関係を示した(図3)。蛍光は励起波長に依存せず、 τ_s は蛍光減衰曲線の一成分解析で約1 nsとなった。

1、**2**には Ar-CH 回転に関し複数種の conformer が考えられるが、X 線解析から結晶中の分子の conformation はいずれも A (図1)に固定され、**1**は Ar-CH がややねじれた構造、**2**はより平面に近い構造をとることが示された(表2)。

Ab initio 法(MP2/6-311G**//MP2/6-311G**)を用いた基底状態(S_0)の conformer の相対エネルギー計算から、Boltzmann 分布を仮定した場合、**1**では A が主に存在する(82%)のに対し、**2**ではいずれも平面的な A(52%), B(30%), C(18%)が室温(300K)で平衡にあることが示された。A の S_0 における最適化構造での Ar-CH ねじれ角計算値は X 線解析からの実測値と比較的よく一致した(表2)。一方、励起状態 (S_1)では**1**、**2**とも完全な平面構造が安定と計算され、トリエン部の結合交替 (BLA) はほぼ消失した。Ar-CH 周りのねじれポテンシャルは**1**、**2**ともに S_0 (MP2/6-311G**//MP2/6-311G**)に比べ S_1 (TDHF/6-311G**//TDHF/6-311G**)の方がエネルギー障壁が高く、 S_1 では構造の揺らぎがより抑制されることが示唆された。A に対する $S_0 \rightarrow S_1$ 励起(λ_a) 及び $S_1 \rightarrow S_0$ 発光エネルギー(λ_f)の計算値は溶液中の実測値より高エネルギーであるが、 λ_a 、 λ_f それぞれに対し**1**、**2**の大小関係は再現されている(表1)。

以上より溶液中 **1**では励起状態でねじれ形(Frank-Condon 状態) \rightarrow 平面への Ar-CH 結合の内部回転を伴う大きな構造緩和が起こるが、**2**では基底・励起状態とも平面的構造が安定で光励起後の構造変化は小さいと予想され、これが**1**と**2**の溶液中の蛍光特性の差の主な原因と考えられる。**2**の発光は基底状態で平衡にあるが励起状態では平衡でない A-C (Non-Equilibrated Excited state Rotamers (NEER))由来と考えられ、これにより励起波長依存性が説明される。

固体では内部回転が抑制され、**1**の励起状態での構造緩和と**2**の基底状態での回転異性が起こり難くなり、**1**、**2**とも発光は基底状態と類似の構造をもつ単分子励起種由来と結論される。

4P-022

フェムト秒ポンプ - プロブ顕微分光装置の開発

(愛媛大院・理工) 宇高 修, 石橋千英, 朝日 剛

Development of Femtosecond Pump-Probe Microspectroscopic System

(Ehime University) O. Udaka, Y. Ishibashi, T. Asahi

【序】

貴金属や有機結晶のナノ粒子は、その光学特性や光物性が粒子のサイズや形状に強く依存することが知られている。従来のナノ粒子測定では多くの場合、コロイド等のナノ粒子集団を対象とした実験であり、粒子個々の特性を直接評価していない。そのため、顕微分光技術を駆使して粒子一つ一つの分光特性を調べることが望ましい。本研究では、フェムト秒 Ti: Sapphire 発振器のみを光源として用い、サブマイクロメートルの空間分解能とサブピコ秒の時間分解能で過渡吸収測定を可能とする顕微過渡吸収分光システムを構築し、そのシステムの基本性能を評価した。

【実験】

図 1 に構築した顕微過渡吸収分光システムの概略図を示す。光源にはフェムト秒 Ti: Sapphire 発振器 (80 MHz, 795 nm, 1 W) を用いた。発振器の基本波はハーフミラーにより二つに分け、一方はフォトニッククリスタルファイバーに集光し、500~780 nm の波長範囲のフェムト秒白色光を発生させ、プローブ光として用いた。バンドパスフィルターを通った後の特定波長のプローブ光は、顕微鏡の対物レンズ (×60, N.A.: 0.70) によりサンプルに照射される。二つに分けた基本波のうちもう一方は、BBO 結晶により第二高調波 (397 nm) を発生させ、ポンプ光として用いた。ポンプ光は光学遅延発生装置を通った後、プローブ光と同軸で顕微鏡に導入し、同じ対物レンズでサン

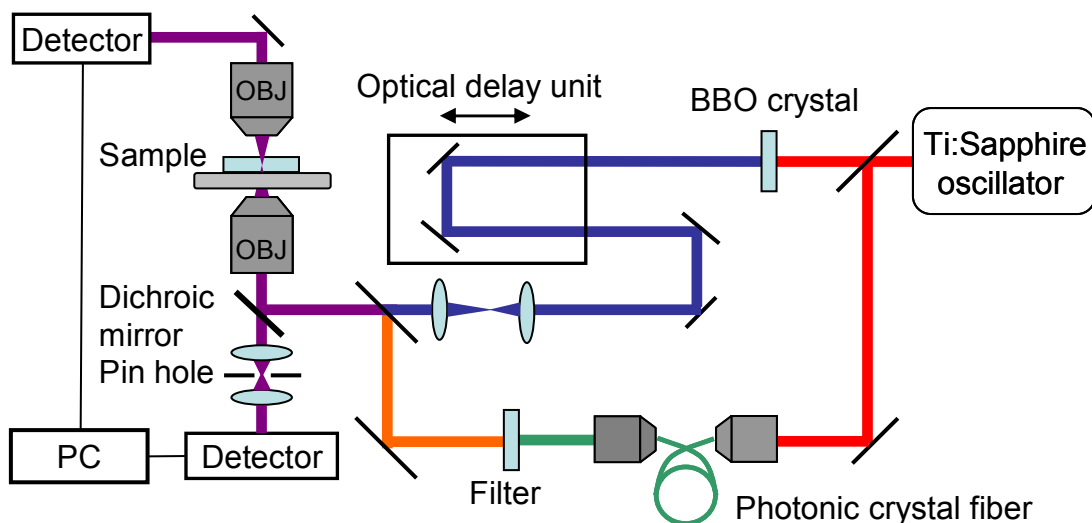


図 1. 顕微過渡吸収分光システムの概略図

ルに集光した。本システムでは、透過型あるいは反射型の過渡吸収測定が可能である。反射型の場合、対物レンズで集光したプローブ光の反射光を同じレンズで集め、共焦点光学系で高感度光検出器により検出する。一方、透過型の場合、サンプルからの透過光を別の対物レンズ ($\times 20$, N.A.: 0.40) でコリメートし、検出する。

【結果と考察】

透過型で過渡吸収測定を行った例について述べる。サンプルには、レーザー色素の一つである DCM のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液を用いた。図 2 に DCM/DMSO 溶液における観測波長 620 nm での過渡吸光度の時間変化を示す。正の時間領域で観測された負の過渡吸収信号は、DCM の蛍光誘導放出によるものと帰属できる。立ち上がりの時間変化から、本システムの時間分解能は約 1 ps であることがわかった。この測定での 1 パルスあたりのポンプ光の強度は 1 pJ/pulse と非常に弱いですが、対物レンズにより強く集光することにより単位面積当たりのポンプ光強度は大きく増大する。使用した対物レンズの N.A. から見積もられるビーム径は約 500 nm であるので、単位面積当たりのポンプ光強度は $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。この値は再生増幅器を利用した従来の過渡吸収分光システムの測定条件と比較して、ほぼ同程度の値となる。このように、再生増幅器を使わず、発振器からの出力のみを用いて、十分に過渡吸収測定を行うことが可能である。さらに、プローブ光にフェムト秒白色光を用いているので、過渡吸収スペクトルを測定することが可能である。バンドパスフィルターを用いて選択した異なるプローブ波長での過渡吸収の時間変化を測定し、そのデータを基に過渡吸収スペクトルを再構築した。一例として、図 3 に 610~730 nm の範囲で測定した DCM/DMSO 溶液の過渡吸収スペクトルを示す。

以上の結果から、本研究で開発した装置は、フェムト秒 Ti: Sapphire 発振器のみを用いて、サブピコ秒の時間分解能を併せ持つ過渡吸収測定が可能である。発表では、装置の空間分解能を含めた基本性能の詳細を述べ、ペリレン微結晶による反射型過渡吸収測定の結果と併せて報告する。

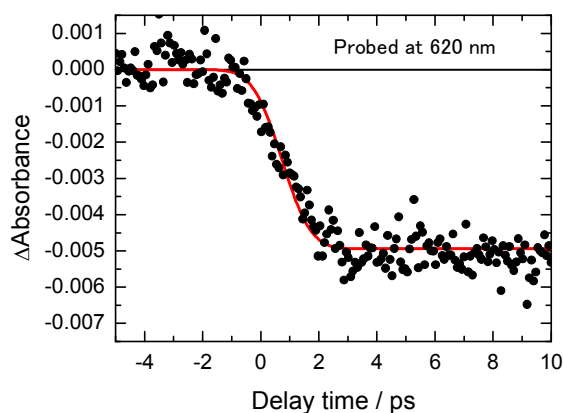


図 2. DCM/DMSO 溶液における過渡吸光度の時間変化

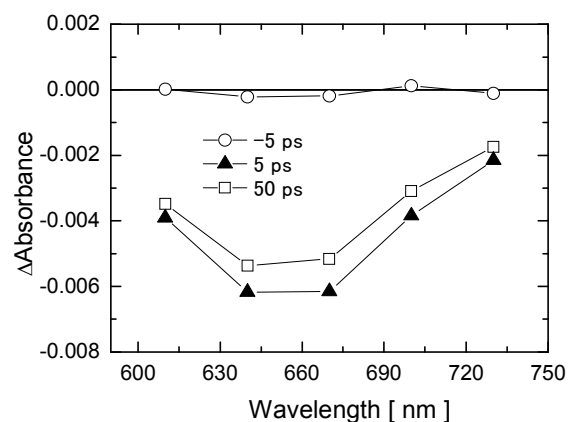


図 3. DCM/DMSO 溶液の過渡吸収信号の波長依存性

リンカー部にカーボネート結合を有する

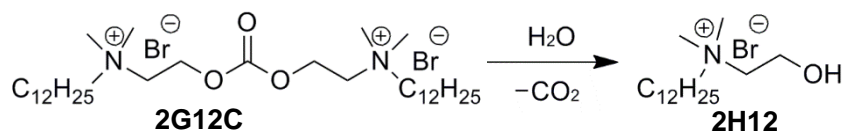
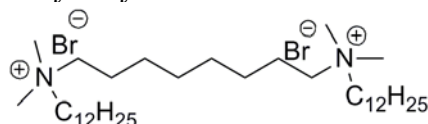
ジェミニ型界面活性剤存在下での油滴の自己駆動

(東大院総合文化¹, JST さきがけ²) 三浦真吾¹, 黒羽利恵¹, 伴野太祐¹, 豊田太郎^{1,2}

Self-Propelled Motion of Oil Droplets in the Presence of Gemini-type Cationic Surfactant Containing Carbonate Linkages in the Linker Moiety

(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo¹ · PRESTO, JST²)Shingo Miura¹, Rie Kuroha¹, Taisuke Banno¹, Taro Toyota^{1,2}

【序】近年、界面活性剤水溶液に油を加えた際に、マイクロメートルサイズの油滴が自ら駆動する現象が見いだされ、非平衡状態における分子集合体のダイナミクスという観点から注目されている。この現象は、水-油滴界面における界面張力の不均一性を解消する向きに界面活性剤分子が油滴界面や内部を流れることで引き起こされると考えられる。これをもとに我々は、油滴が自己駆動を止めて平衡に達するまでの時間を延ばす、という自己駆動油滴の制御の研究を行ってきた。具体的には、系内の油滴の界面張力の不均一性を増大させるために、塩基性条件下で、分子内にエステル結合を持つ一鎖一親水基型カチオン界面活性剤と、それが加水分解を受けて生成するアニオン界面活性剤とが複合体を形成する反応系に油滴を加えると、エステル結合を持たない界面活性剤を用いた系に比べて油滴の自己駆動時間を6分間長くできることを報告した¹⁾。本研究では、油滴の自己駆動がさらに長期化するような反応系の構築を目指して、リンカー部にカーボネート結合を有するジェミニ型（二鎖二親水基型）カチオン界面活性剤 **2G12C** を設計し、合成を行った。カーボネート結合が、塩基性条件下で加水分解および脱炭酸を受けると、**2G12C** 一分子から二分子の一鎖一親水基型カチオン界面活性剤 **2H12** が生成する (Scheme 1)。この分解反応が系中で進行することにより、**2G12C** と **2H12** が共存し、協同的に水-油滴界面での界面張力を不均一化させるため、油滴の自己駆動が長期化することが期待される。これの比較実験として、同程度のリンカー鎖長を有し加水分解しないジェミニ型カチオン界面活性剤 **8G12** を用いれば、**2G12C** の反応系が油滴の自己駆動に与える影響を調べることができる。以上より、本研究の目的を、反応活性なジェミニ型カチオン界面活性剤 **2G12C** を用いて、油滴の自己駆動を長期化し、そのメカニズムを明らかにすることとした。

Scheme 1 Hydrolysis and decarbonation of **2G12C**Fig.1 Molecular structure of **8G12**

【実験】室温下，**2G12C** 水溶液または **8G12** 水溶液 (180 μL) に 4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド (10 μL) を加え，さらに NaOH 濃度が 1 mM, 10 mM, 100 mM になるように NaOH 水溶液 (20 μL) を加えて軽く振とうし，界面活性剤の終濃度が 30 mM となる観測用試料を調製した。この分散液中の粒子径 20~300 μm の油滴を位相差顕微鏡を用いて観測した。その際，試料を調製した時刻を 0 分として自己駆動する油滴を追跡し，一つ以上の油滴が 5 $\mu\text{m/s}$ 以上の速さで試料内の流れとは独立して移動し続ける時間を油滴の自己駆動時間 (Motion time) と定義した。

【結果と考察】各条件における油滴の自己駆動時間を Table1 に示す。加水分解を受けない界面活性剤 **8G12** 存在下では，NaOH 濃度が低くなるにつれて油滴の自己駆動は長期化した。一方 **2G12C** 存在下では，既報¹⁾の系 (8 分) や **8G12** を用いた系よりも油滴の自己駆動時間は長くなり，NaOH 濃度が 10 mM の場合に極大 (15 分) となった。そこで，NaOH 濃度に対する油滴の自己駆動時間の傾向の違いが試料内の界面活性剤の成分変化に依るものかを調べるために，**2G12C** の加水分解反応を追跡した。調製した試料を各時間で凍結乾燥して，¹H-NMR スペクトルにより試料の成分分析を行ったところ，NaOH 濃度が 100 mM の場合に **2G12C** は 30 秒以内に完全に分解していた。一方，NaOH 濃度が 1 mM の場合には反応が全く進行していなかった。NaOH 濃度が 10 mM の場合には擬一次反応的に **2G12C** が分解し 20 分後の分解率は 40% であった。そこで 30 mM の **2G12C** の加水分解が 0%，40%，100% 進行した時点に相当する界面活性剤の組成として，(a) 30 mM の **2G12C**，(b) 18 mM の **2G12C** と 24 mM の **2H12** の混合物，(c) 60 mM の **2H12** の水溶液を調製し，加水分解が起こらないように，NaOH の代わりに NaBr を添加して，油滴の自己駆動を調べたところ，(b) の条件で油滴の自己駆動時間が極大となった (Table 2)。これは **2G12C** と **2H12** が系内に共存することによって，油滴の界面張力の不均一性が長時間維持されることによるものと考えられる。

以上より，**2G12C** の分解反応を利用して，既報の反応系よりも，油滴の自己駆動時間を長くすることができた。**8G12** を用いた試料と比較することで，**2G12C** の加水分解が進むことにより，**2G12C** と **2H12** が共存することが，油滴の自己駆動の長期化に重要であることがわかった。本研究成果により，化学反応を利用して，自発的に非平衡状態を保持し続ける油滴の新たな分子システムを構築できることが示された。

Table 1 Motion time of self propelled oil droplets in the presence of **2G12C** or **8G12**

surfactant	NaOH (mM)	motion time (min)	rate of hydrolysis* (%)
2G12C	1	7	0
	10	15	40
	100	3	100
8G12	1	7	-
	10	4	-
	100	0	-

*20 min after preparation

Table 2 Motion time of self propelled oil droplets in the presence of 10 mM-NaBr

surfactant	motion time (min)
30 mM- 2G12C (a)	23
18 mM- 2G12C +24 mM- 2H12 (b)	30
60 mM- 2H12 (c)	20

1) T.Banno, R.Kuroha, T.Toyota, *Langmuir*, 2012, 28, 1190-1195

4P-024

親水・疎水基を共存させた表面上の水和構造観察

(神戸大院理) 日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

Hydration over hydrophilic and hydrophobic groups coexisting on a surface

(Graduate School of Science, Kobe Univ.) Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, and Hiroshi Onishi

【序】

固液界面の液体分子は固体表面の影響を強く受けて構造化し、界面で発現する様々な物性・反応性に重要な寄与をしているといわれている。特に界面における水の構造は、タンパク質をはじめとする生体分子の構造安定性・生化学的機能の発現と密接に関わっているとされ、その構造形成メカニズムの解明には大きな関心が寄せられている。

本研究では固体表面官能基の種類、また表面での官能基の位置関係がこうした界面の水の構造形成にどのように関係しているのかを単一分子スケールで理解することを目指した。我々はすでに、低ノイズの変位検出系[1]を備えた最新鋭の周波数変調方式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) により溶液中の探針にはたらく相互作用力を探針位置の関数として精密に計測する (図1) ことで、単一の親水性官能基からなる単分子膜上に形成する水の構造を解析し、表面官能基と水分子との間の水素結合が界面での水の構造形成を支配していることを示唆する結果を得ている。[2] 本研究では、分子軸が表面に平行になるように表面に配列し水酸基とアルキル鎖がともに表面に露出することが知られているメルカプトヘキサノールの自己組織化単分子膜[3]を用い、親水基・疎水基がひとつの平面内に共存することが界面の水の構造形成におよぼす影響を議論する。

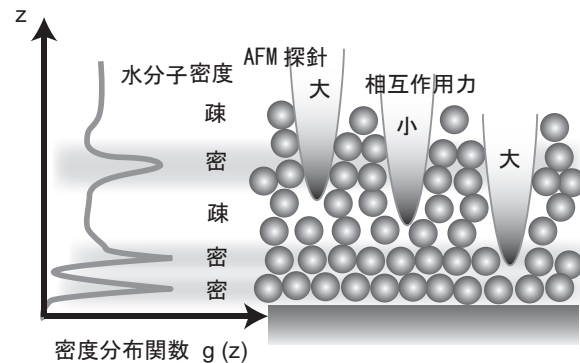


図1: 原子間力顕微鏡による液体構造計測の概念図。

【実験】

マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を 10 μM のメルカプトヘキサノール水溶液に 10 分間浸漬させることにより、自己組織化単分子膜 (SAM) を作製した。この SAM を 50 mM の KCl 水溶液中におき表面形状像および垂直断面の力 (周波数シフト) 分布像を取得した。

【結果と考察】

図2は50 mMのKCl水溶液中で取得したメルカプトヘキサノール単分子膜の表面形状像である。像には棒状の輝点が観察された。輝点の長さが1.3 nmとメルカプトヘキサノールの分子長と一致しており、表面に平行に分子が配列した単分子膜を形成していると考えられる。

さらにこの界面において、SAMの表面に対して垂直な断面で探針にはたらく力に相当する周波数シフト分布を測定した(図3(a))。図3(b)に示した周波数シフト分布像の最下部に現れている非常に明るい領域は、探針と試料表面との間の強い相互作用力を反映しており、SAMの表面の凹凸を反映している。(b)の像では白破線で囲った領域で表面に近いほうから暗い→明るい→暗いとコントラストが変化している。この力の変調は水分子の局在に対応していると考えられる。最下部の表面形状の凸部が平行配列したチオール分子を横切ることに対応するものと考え、同じチオール分子上であっても水分子が局在している箇所としていない箇所が存在することを示唆しており、水分子の局在位置が水酸基の直上に対応しているものと予想している。探針先端の状態が計測に及ぼす影響を考慮し、表面形状像・力分布像の詳細な帰属を検討する。

【参考文献】

- [1] T. Fukuma *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 193108.
- [2] T. Hiasa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8419.
- [3] Y.-F. Liu *et al.*, *Nanotechnology* 19 (2008) 065609.

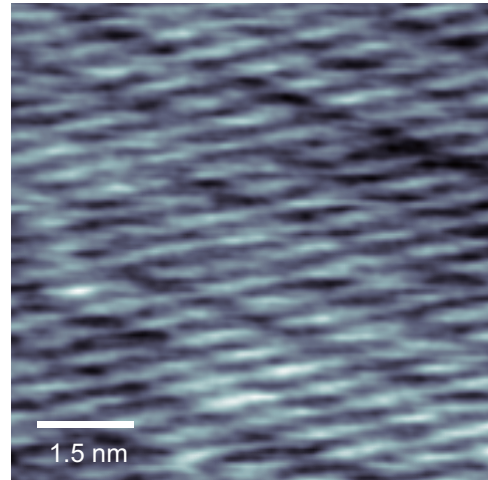


図2 : 50 mM KCl 水溶液中で取得したメルカプトヘキサノール単分子膜の表面形状像。 $A = 0.2 \text{ nm}$, $\Delta f = +900 \text{ Hz}$

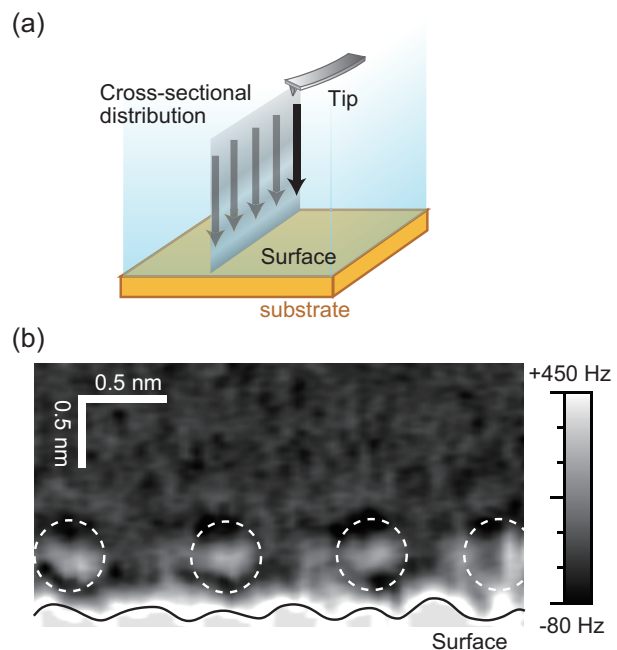


図3 : (a) 周波数シフト分布測定の概略図。

(b) 50 mM KCl 水溶液とメルカプトヘキサノール SAM との界面における周波数シフト分布。鉛直方向に周波数シフトの変調が確認できた位置(水分子の局在が示唆される位置)を破線で囲んで示している。実線は SAM 表面の形状をあらわしている。

4P025

MCM-41 内の水の液-液転移とダイナミクスの²H NMR 法による解析

(金沢大院・自然¹, 岡山理大・理²)

宮東達也¹, 佐々波康一¹, 大橋竜太郎¹, 井田朋智¹, 水野元博¹, 橘高茂治²

Liquid-liquid Transition and Dynamics of Water in MCM-41 as Studied by ²H NMR

(Kanazawa University¹, Okayama University of Science²)

Tatsuya Miyatou¹, Kouichi Sazanami¹, Ryutarou Ohashi¹, Tomonori Ida¹,

Motohiro Mizuno¹, Shigeharu Kittaka²

【序】

過冷却状態の水は臨界圧力以上で高温相の高密度液体(HDL)相と低温相の低密度液体(LDL)相の間で転移を示すことが計算機実験などから示唆されている[1]。臨界圧力以下では水は HDL と LDL の重ね合わせであると考えられ、HDL-LDL 共存線の延長上の高温側では HDL 類似の水が、低温側では LDL 類似の水が観測されると予想される[2]。しかし、Bulk 水は均一核生成が起きるために 235-150 K の温度範囲では過冷却水として安定に存在することができない。そのため、Bulk 水ではこの HDL-LDL 間の液-液転移の実験的な検証を直接行うのは困難であった。Bulk 水では不可能な温度範囲での過冷却水のモデルとして、かなりの低温でも結晶化しない nm オーダーの制限空間内に閉じ込められた水が注目され、様々な研究が行われている。

MCM-41 は細孔径の均一な 1 次元の六角形型細孔を持つメソポーラスシリカである。これまでに MCM-41 内の水について中性子スピネコー法より 1 気圧、220 K 付近で緩和時間の温度依存性が高温での VFT 型から Arrhenius 型へと変化することが報告されている[3]。Fig. 1 に MCM-41 中の水の冷却方向での DSC 測定の結果を示した[4]。細孔内の水の凍結(214 K)に加えて 230-235 K 付近に細孔の開口部付近の水の凍結が観測された。また 228 K 付近で観測された熱異常は水の液-液転移に由来すると考えられている。本研究では熱異常温度 (228 K) 付近での MCM-41 内の水分子のダイナミクスの変化の詳細を²H NMR法を用いて解析することで水の液-液転移と水分子のダイナミクスの関係について明らかにすることを目的とする。

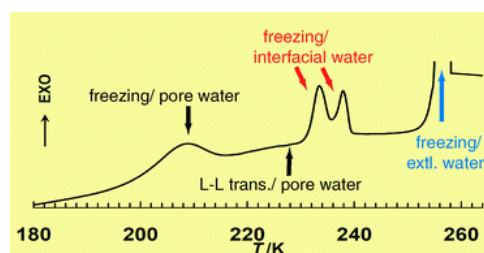


Fig. 1 DSC curve of water confined in MCM-41(2.4nm) at decreasing temperature [4].

【実験】

細孔径の異なる 2 種類の MCM-41 について測定を行った。試料の細孔径はそれぞれ 2.4 nm, 2.0 nm である。試料は細孔中に重水を完全に満たし、過剰の重水が存在しているものを用いた。²H NMR の測定は JEOL ECA 300 を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。²H NMR スペクトルの測定には四極子エコー法を用いた。スペクトルの測定では Bulk の氷に由来する信号を取り除くために飽和回復法を用いた(待ち時間 0.5 s)。温度変化測定は室温から 173 K の温度範囲で降温方向と昇温方向の両方で行った。また、室温からの降温測定(Cooling 1)に加えて、218 K で表面水を一度凍結させてから 258 K まで昇温し、そこからの降温測定(Cooling 2)を行った。

【結果と考察】

Fig. 2にMCM-41(2.4nm)に取り込まれたの重水の ^2H NMRスペクトルの温度変化を示した。スペクトルはシャープな成分とブロードな成分の2成分に分けられた。ブロードな成分は四極子相互作用により広幅化した分子運動の遅い水分子の信号に由来する。Fig. 2中に破線で運動のない場合の四極子相互作用によりブロード化したスペクトル線形を示した。ブロードな成分の割合はDSCで観測された細孔内の水の凍結温度(214 K)よりも低温で顕著に増加した。シャープな成分は四極子相互作用(約 200 kHz)よりも速い等方回転運動をしている水分子に由来する。214 Kよりも高温ではMCM-41細孔内の水分子は速い等方回転運動をしていることが分かった。

スペクトルのシャープな成分をローレンツ線形でフィッティングし、Fig. 3(a)にその信号強度の温度変化を、Fig. 3(b)に半値幅の温度変化をそれぞれ示した。信号強度は228 Kの信号強度を1に規格化した。Fig. 3中に実線でDSCにおいて観測された熱異常の温度(228 K)を示した。

細孔内の水の液-液転移に注目するために、Cooling 2の測定では低温で開口部の水をあらかじめ凍結させた。Cooling 1とCooling 2の間の信号強度の差はこの開口部の水に由来すると考えられる。Cooling 2では233-228 Kの間で約20%の信号強度の減少が観測された。この観測された信号強度の減少は高密度水から低密度水へ転移することで体積が増加し細孔内から一部の水分子が排除されたためと考えられる。

Cooling 2では258-233 Kの間で温度低下に伴い線幅が減少した。これは液-液転移温度に近くなるにつれて、四面体構造の発達した低密度水の割合が増加し水分子の運動がより等方的になったためと考えられる。

【参考文献】

- [1] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324(1992).
- [2] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 16558(2005).
- [3] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, and P. Fouquet, *J. Phys. : Condens. Matter* **24**, 064101(2012).
- [4] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8538(2009).

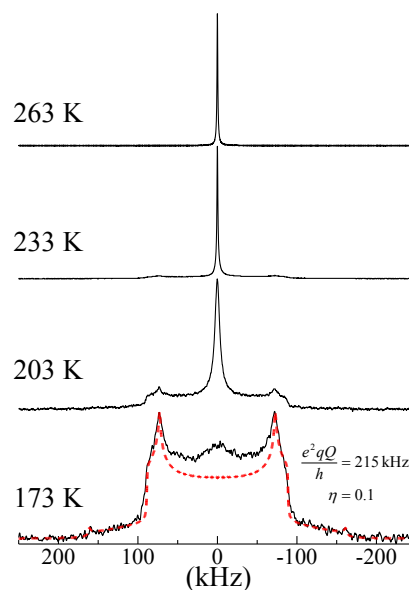


Fig. 2 Temperature dependence of ^2H NMR spectrum of heavy water in MCM-41(2.4nm) at increasing temperature.

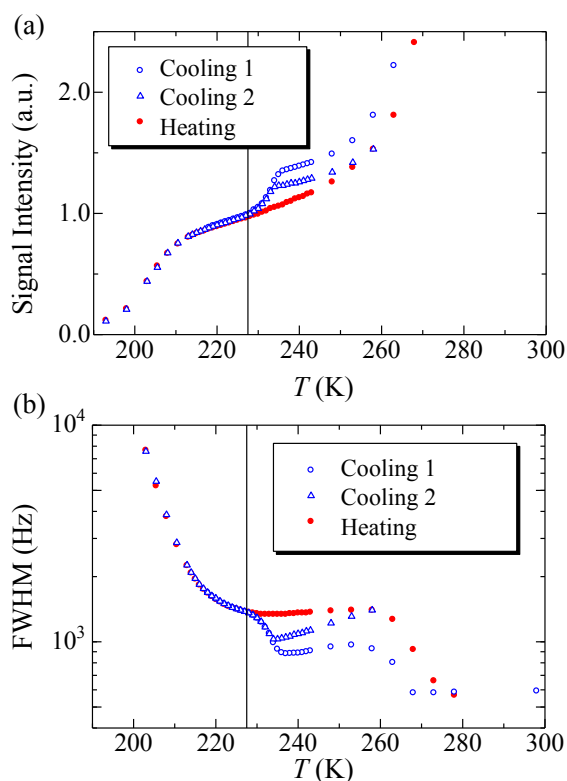


Fig. 3 Temperature dependence of (a) signal intensity and (b) full width half maximum (FWHM) of sharp components in ^2H NMR spectrum of MCM-41(2.4nm).