

NO₃ ラジカル B-X 遷移 0-0 バンドにおける磁場効果

(神戸大分子フォト¹、神戸大理²、神戸大院理³、広島市大院情報⁴、総研大⁵)
 笠原俊二¹、柏原航²、多田康平³、寺元加音²、高篠豪²、石渡孝⁴、廣田榮治⁵

Zeeman effect of 0-0 band of NO₃ B-X transition

(Kobe Univ. ^{1,2,3}, Hiroshima City Univ. ⁴, The Graduate Univ. for Adv. Studies ⁵)

S. Kasahara¹, W. Kashihara², K. Tada³, K. Teramoto², T. Takashino², T. Ishiwata⁴, and E. Hirota⁵

【序】硝酸ラジカル (NO₃) は大気化学において重要な反応中間体である。昼間は太陽光によって分解するために大気中では確認されないが、夜間においては大気中で観測され、大気中のラジカル反応において重要な役割を果たしている。そのため、NO₃ ラジカルについては多くの研究が行われてきた。特に、電子遷移である $B^2E_2' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移で、662 nm に強い吸収を持つことが知られており [1]、大気中における NO₃ の検出に使われている。この B-X 遷移については過去に高分解能スペクトル (分解能 200 MHz) の測定例はあるものの、帰属が全くできていない状況であった[2]。我々は分子線と単一モードレーザーを用いてサブドップラー分光を行い、さらに高分解能でのスペクトル (分解能 数 MHz) による測定を行い、精度の高い測定値から帰属を試みた。しかし、予想されるよりも数多くの回転線を見出したものの、帰属には至らなかった。そこで、電磁石を装置に組み込んで磁場によるスペクトル変化 (Zeeman 分裂) を観測することにより幾つかの分裂パターンを見出し、その分裂の様子から基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5 \text{ および } 1.5)$ 準位からの遷移を初めて帰属することに成功した[3]。予想される回転遷移の組は 3 組であるのに対し、観測された回転遷移の組は 20 組以上と非常に複雑であった。本研究では、個々の遷移の組に対して Zeeman 分裂の違いを詳細に観測するために、電磁石を改良してさらに詳細な研究を行った。

【実験】光源には Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Spectra-Physics 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。-5 において N₂O₅ 蒸気を He ガス (0.8 bar) と混合させて、パルスノズルから差動排気型チャンバーに噴出させた。ノズル直下で約 300 K に加熱して、N₂O₅ の熱分解により NO₃ ラジカルを得た。生成した

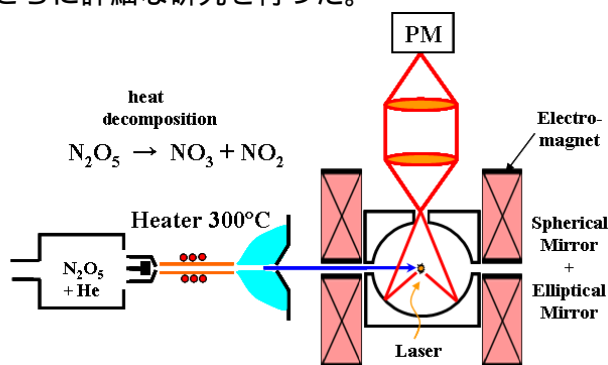


図 1. 実験配置図 (分子線と集光システム部)

NO₃ ラジカルはスキマーとスリットに通すことで並進方向がそろった分子線とし、単一モードレーザー光と直交させることでドップラー効果による線幅の広がりをなくして、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。図1 に真空チャンバー内の概略図を示す。レーザー光と分子線が直交する場所には反射集光鏡を設置して検出効率を向上させた。さらに、集光鏡を包むように水冷のヘル

ムホルツコイルを設置して最大510 Gauss まで磁場を印加できるようにした。レーザー光の絶対波数は同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンにより $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】これまでに分子線・レーザー交差法を用いて高分解能スペクトルを観測した NO_3 $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンド [$15070 - 15145 \text{ cm}^{-1}$] のうち、基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5 \text{ および } 1.5)$ 準位からの遷移に相当するエネルギー差： 0.0246 cm^{-1} を持つ二本の回転線の組について、310 Gauss までの Zeeman 分裂を観測した。解析の結果、観測された Zeeman 分裂のパターンから 3 種類の遷移： $B^2E'_{3/2}(J' = 1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J' = 1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J' = 0.5)$ への遷移を明確に区別できた。その一例として 15130.75 cm^{-1} 付近に観測された組の Zeeman 分裂の磁場による変化を図 2 に示す。 σ -pump(レーザー光の偏光と磁場が垂直)での選択則は $\Delta M_J = \pm 1$ 、 π -pump(レーザー光の偏光と磁場が平行)での選択則は $\Delta M_J = 0$ であるため、このような分裂パターンとなる。また、300 G 付近で Zeeman 分裂の様子に異常が見られるのは、近傍の他の回転準位との相互作用によるものと考えられる。 $B^2E'_{1/2}(J' = 0.5)$ への遷移を 15 組、 $B^2E'_{3/2}(J' = 1.5)$ への遷移を 7 組見出し、これらを近傍の状態との相互作用によるものと考察した。また、それぞれに小さなエネルギーシフトや分裂などの異常も観測され、これらの情報から個々の相互作用に関する知見を得ることを試みている。さらに、最近観測された $^{15}\text{NO}_3$ の磁場効果についても併せて考察する。

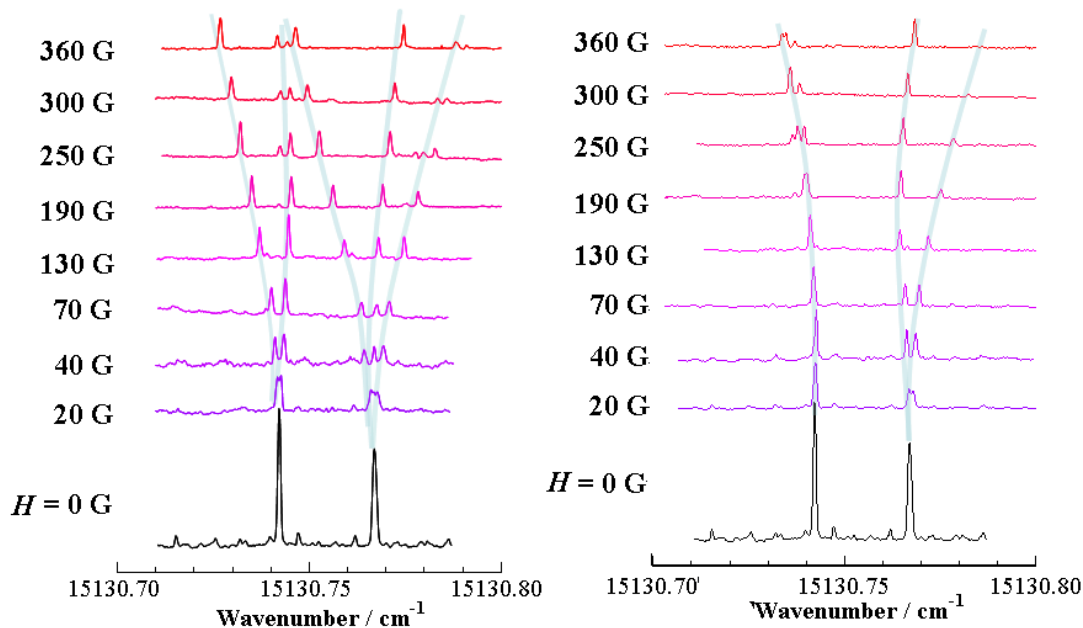


図 2. 観測された Zeeman 分裂の磁場による変化。(0 磁場での分裂： 0.0246 cm^{-1})
 左： σ -pump (レーザーの偏光方向 \perp 磁場) 右： π -pump (レーザーの偏光方向 \parallel 磁場)

【References】

- [1] R. P. Wayne *et al.*, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996).
- [3] 多田康平ら、第 7 回分子科学討論会(2012)
- [4] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013)

2P002

ナフタレン S₁-S₀ 遷移の振電バンドの高分解能レーザー分光

(神戸大院・理¹、神戸大分子フォト²)

○中野 拓海¹、山本涼¹、笠原俊二²

High-resolution laser spectroscopy of vibronic bands of Naphthalene S₁-S₀ transition

(Kobe Univ.¹, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center²)

○Takumi Nakano¹, Ryo Yamamoto¹, and Shunji Kasahara²

【序論】 ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、励起状態において状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)が起こることが知られている。これらの励起状態ダイナミクスについて、詳細な知見を得るために数多くの研究が行われてきた。Smalley らは各振電バンドのピークをパルスレーザーで励起して分散蛍光スペクトルを測定することにより、S₁←S₀ 遷移の 0-0 バンドから 2122 cm⁻¹ 高波数側に存在する振電バンド(0⁰₀ + 2122 cm⁻¹ バンド) より高エネルギーの各バンドでは同じ電子状態内の他の振動準位への無輻射遷移(IVR)が起こっていると報告している[1]。今回我々はこの IVR 過程が効率よく進行する高エネルギーのバンドの中で、まだ詳細な観測が行われていない 0⁰₀ + 2867 cm⁻¹ と 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ の各振電バンドについて超高分解能の蛍光励起スペクトルの測定を行った。0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドは Yoshida らによって以前報告されたが[2]、回転線が完全に分離してないため解析はなされていなかったバンドであり、今回は装置の分解能を上げて測定を行った。回転線まで分離したスペクトルの解析を行うことで、状態間相互作用についての知見を得ようと考えている。

【実験】 光源には Nd³⁺: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、色素 : R6G、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 線幅 : 2 MHz) に入射して、紫外レーザー光を得た。ナフタレンを約 100 °C に加熱して気化させた。気化したナフタレンを Ar ガスと共にパルスノズルから真空チャンバー内に噴出させることで、ジェット冷却された分子線を得た。この分子線をスキマーとスリットに通すことで並進方向がそろった分子線を生成した。こうして得られた分子線と紫外レーザー光を直行させることでドップラー効果による線幅の広がりを抑えた。励起分子の発光を光電子増倍管によって検出して、超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。蛍光励起スペクトルの測定と同時に、可視レーザー光の一部を用いてヨウ素のドップラーフリー飽和吸収スペクトルとヨウ素安定化エタロンの透過パターンを観測することで

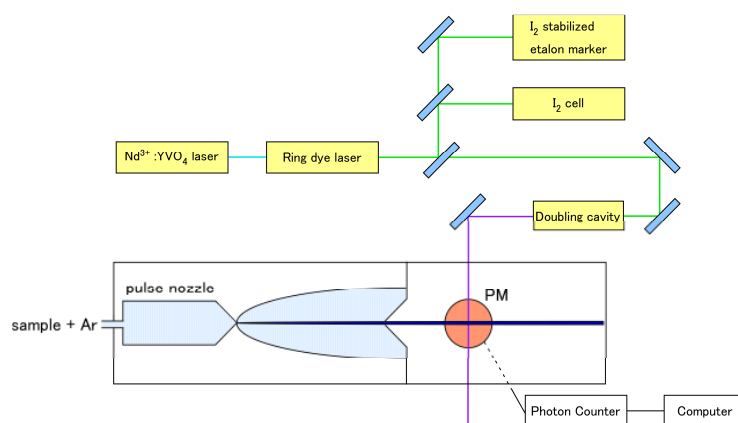


図 1. 実験装置図

0.0002 cm⁻¹の精度で絶対波数を決定した。

【結果と考察】 図2に今回測定したナフタレンの S₁←S₀ 遷移の 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドのスペクトルを示す。測定されたスペクトルでは、回転線が完全には分離しておらずバックグラウンドに大きな信号が見られた。これまで測定されてきた 0⁰₀ + 2570 cm⁻¹ までの振電バンドでは、このような大きなバックグラウンドの信号は見られなかった。これは振動エネルギーが高くなったことで効率よく IVR 過程が進行しているためであると考えられる。観測されたバンドの形状から、このバンドは b 軸方向に遷移モーメントがある b-type 遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$) であると予測される。ナフタレンの b-type 遷移は S₂ 状態から振電相互作用によって強度を借りているが、0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドは S₂ 状態とのエネルギー差が 821 cm⁻¹ と小さいので、S₂ 状態の影響は大きいと考えられる。また、基底状態の分子定数は Yoshida らが求めた値[2]に固定し、回転温度 30 K、線幅 60 MHz でスペクトルのシミュレーションをおこなった。シミュレーションから得られたスペクトルと実際に測定されたスペクトルの比較を行うことで、0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドにおけるナフタレンの分子定数を予測した。一方、IVR の効率が 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドよりも小さいと考えられる 0⁰₀ + 2867 cm⁻¹ バンドのスペクトルはバックグラウンドの信号がおよそ半分程度になっていた。このスペクトルの解析は現在進行中である。

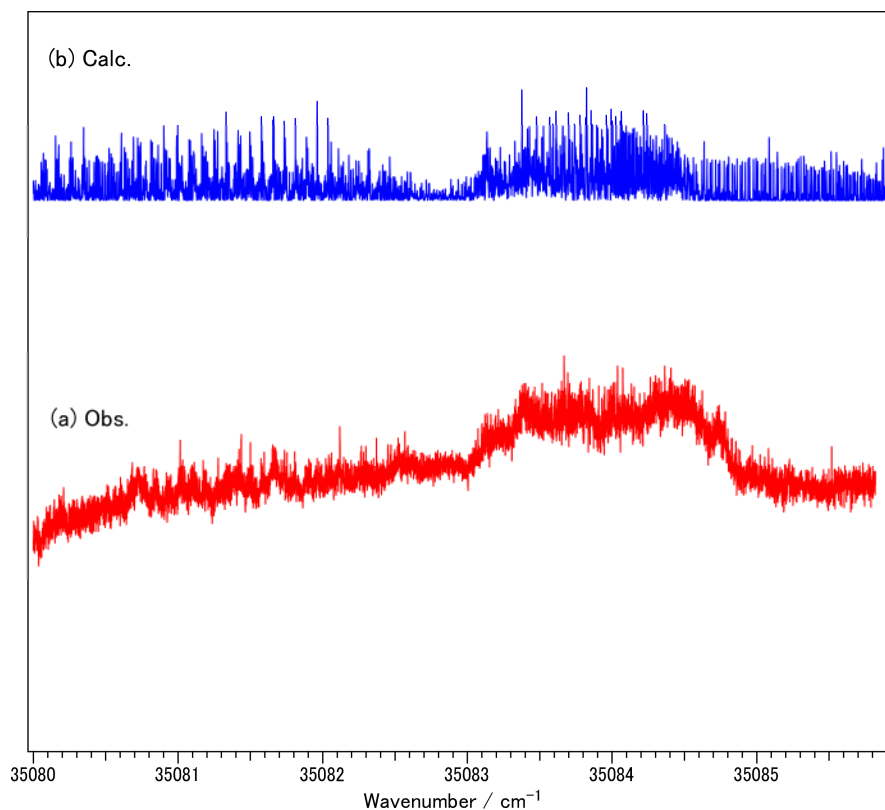


図2. ナフタレンの(a)0⁰₀+3068 cm⁻¹バンドと(b)そのシミュレーション

【Reference】

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 19304 (2009)

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

(神戸大院理¹, 神戸大・分子フォト²)

○山本 涼¹, 神澤 賢一郎¹, 中野 拓海¹, 笠原 俊二²

High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of chloronaphthalene (Kobe Univ.)

○Ryo Yamamoto, Kenichiro Kanzawa, Takumi Nakano, and Shunji Kasahara

【序】我々は、励起分子の高分解能レーザー分光を行い、詳細かつ高精度な観測に基づいて、状態間相互作用に関する研究を遂行している。多原子分子の電子励起状態では、項間交差(ISC)、内部転換(IC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)などが状態間相互作用によって起こることが知られている。ナフタレンの場合、蛍光量子収率は0.24であると報告されている[1]。これは、ナフタレンにおいて S_1 状態に励起されたエネルギーの半分以上が蛍光以外の過程によって緩和していることを示しており、主な無輻射遷移は三重項状態との相互作用による項間交差であると考えられてきた。しかしながら、我々のグループでナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のスペクトルとその磁場効果を観測した結果、ナフタレンの孤立分子では項間交差は小さく、磁気モーメントは S_2 状態との $J-L$ カップリングによって生じていると考察されており[2]、主な無輻射遷移が内部転換であるという結論が得られた。そこで、我々は重原子効果によって三重項状態との相互作用が大きくなることを期待して、クロロナフタレンを研究対象とし、高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。2-クロロナフタレンについてはすでに回転線まで分離したスペクトルが得られており[3]、磁場効果の測定の結果、ナフタレンと同様の磁場効果が観測された。本研究では、1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移0-0バンドについて高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。また、その磁場効果についても観測を行った。

【実験】光源としてNd³⁺:YVO₄レーザー(Coherent Verdi-V10, 532 nm)励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29, 色素 DCM)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を得た。加熱して得られた1-クロロナフタレン蒸気をアルゴンガスとともにパルスノズルから高真空チャンバー内に噴出し、スキマーに通すことで並進方向の揃った分子線を得た。こうして得られた分子線とレーザー光を直交させて、並進運動に起因するドップラー幅を小さくして高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。更に、電磁石をレーザー光と分子線との交点に設置し(図1)、磁場を最大1.2 Tまで印加した際のスペクトル線の変化も測定した。同時に、ヨウ素安定化エタロンの透過パターンとヨウ素の

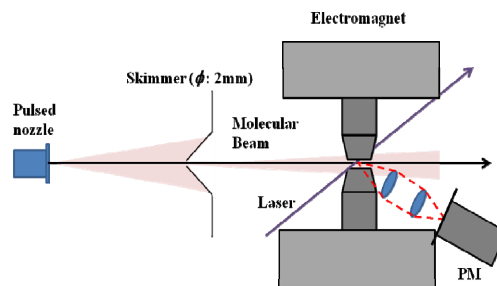


図1 実験配置の概略
(真空チャンバー内)

ツプラーフリー飽和スペクトルを測定して、絶対波数を 0.0002 cm^{-1} の精度で決定した。

【結果と考察】観測された1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移0-0バンドの高分解能蛍光励起スペクトル($31571 - 31577 \text{ cm}^{-1}$)を図2に示す。スペクトル中には大まかな回転構造が見られたものの、回転線は完全には分離されなかった。これは、ナフタレンや2-クロロナフタレンに比べ、1-クロロナフタレンの S_1 状態の寿命が短く[4]、見積もられる寿命幅が大きいことによると考えられる。このため、直接の帰属は困難であると考え、理論計算から見積もった分子定数を出発点とし、その定数から計算して得られたスペクトルと実測のスペクトルとを比較し、シミュレーションによる帰属を試み、大まかな分子定数を得た。しかし、完全にスペクトルを再現するのは困難であった。そこで、スペクトルの細部が一致するように帰属を行い、最小二乗法でフィッティングして、よりスペクトルを再現する分子定数を決定した。こうして、 $S_1(v=0)$ および $S_0(v=0)$ 双方の分子定数を得た。また、磁場を1.2 T印加したスペクトルを観測した結果、磁場によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。このことから、項間交差が小さいことが示唆されるものの、寿命が2-クロロナフタレンよりも1桁小さいことが何に起因するのか明らかになっておらず、この点と相互作用との関連を考察したい。

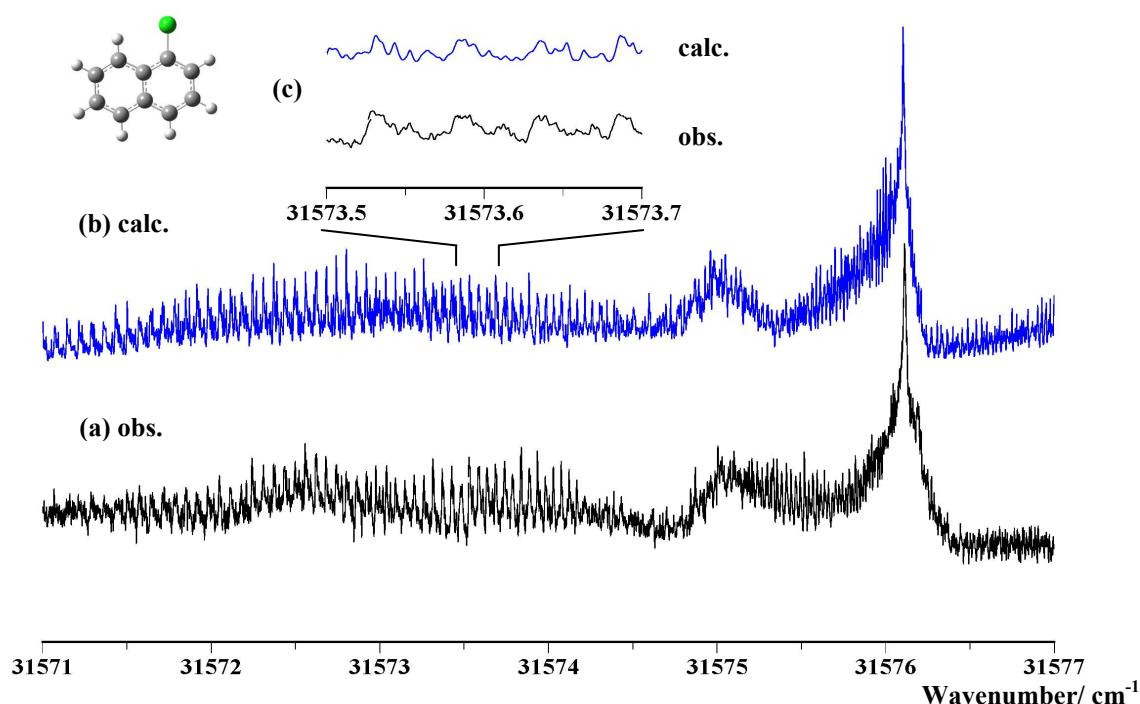


図2 観測によって得られたスペクトル(a)および計算して得られたスペクトル(b)を示す。(b)はa-type : b-type = 1 : 4として計算している。また、(c)に拡大したスペクトル($31573.5 - 31573.7 \text{ cm}^{-1}$)を示す。

【参考文献】

- [1] M. Stockburger, H. Gattermann, and W. Klusmann, J. Chem. Phys. **63**, 4529 (1975).
- [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**, 269 (1987).

二重試料高分解能赤外発光分光による
DCI スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○坂本 幸博, 勝家 俊介, 堀合 公威, 上原 博通

High-resolution infrared emission spectrum of DCI and the
non-Born-Oppenheimer analysis

(Josai Univ., Sch. of Sci.) Yukihiro Sakamoto, Katsuei Shunsuke,

Koui Horiai, Hiromichi Uehara

【序】以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \\ + \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right) \quad (1)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit ができることが明らかになっている。本 Hamiltonian は伝統的分子定数に基づいて、物理的意味が明瞭な分子定数と non-Born-Oppenheimer 定数とからなり、その Schrödinger 方程式の解は解析的に与えられている。¹⁾我々は review²⁾において、2ヶの原子核 a, b と k ヶの電子の実験室系における運動エネルギー演算子、²⁾

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla_a'^2}{m_a} + \frac{\nabla_b'^2}{m_b} + \frac{1}{m_e} \sum_{i=1}^k \nabla_i'^2 \right), \quad (3)$$

から、解析的に(1)式が導き出されることを示し、これを以って本解析方法が establish されたものとする。

一方、高分解能フーリエ変換分光器で得られる振動回転スペクトル線は ORIGIN や OPUS で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度が高く物理的に意味のある情報を新たに得られるものと考え、DCI 分子の観測を行った。これまで、DCI, $\Delta v=1$ band の観測は Bernath のグループによって行なわれている。³⁾

【実験】 DCI, $\Delta v=1$ band のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 (0.010 cm^{-1}) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測される必要がある。DCI, $\Delta v=1$ band は 2050 cm^{-1} 近傍にあり、CO, 1-0 band (2140 cm^{-1} 近傍) と OCS, $10^{0E}0-00^{0E}0$ band (2050 cm^{-1} 近傍) で較正した。DCI の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、DCI の発光を分光器に導入した後、CO 0.1 mm oil+OCS 0.01 mm oil 標準気体試料セル (光路長 15 cm) を通過して検出器に到達する配置で測定した。DCI は Cl_2 17 hPa と D_2 27 hPa を混合して石英放電管中を流通させつつ 2450 MHz マイクロ波放電を行って生成し、放電気体からの発光を BRUKER IFS-125HR の emission input port に入射した。分解能 0.010 cm^{-1} 、196 回積算結果を図 1 に示した。

【解析・結果】 CO および OCS 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。CO および OCS に対する Obs-Standard を図 2 に示した。較正曲線は 2020 から 2230 cm^{-1} にわたって直線となり、直線 fit の σ は 0.000032 cm^{-1} である。DCI, CO, OCS のスペクトル波数は全て OPUS の Voigt 線形 fit で決定した。この較正曲線により較正した DCI のスペクトルを $v=1-0, 2-1, 3-2, 4-3$ band を重ねて Parekunnel らの報告値³⁾と比較した結果を図 3 に示した。縦軸は我々の値-Parekunnel らである。値の差はばらつきは大きいもののバイアスは 0 で、かなりよく一致している。図 3 の plot 点数は Parekunnel らの測定により制限されている。我々の測定では Parekunnel らが観測していない D^{35}Cl , 5-4 band, D^{37}Cl , 4-3, 5-4 band が観測され、全部で 113 本の新たなスペクトルを得た。今回測定した Data を含め、これまでの DCI, HCl の $\Delta v=1$ band を (1) 式を使って解析した。その結果は当日発表する。

1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).

2) H. Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **6**, 79 (2012).

3) T. Parekunnel, T. Hirao, R.J. Le Roy, P.F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 185 (1999).

図1 DCIの振動回転発光スペクトル(全体)

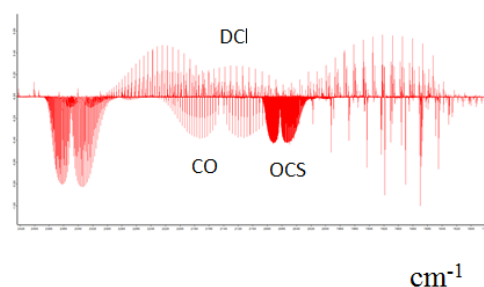


図2 波長較正曲線

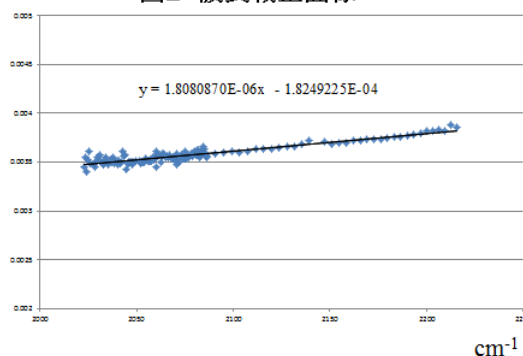
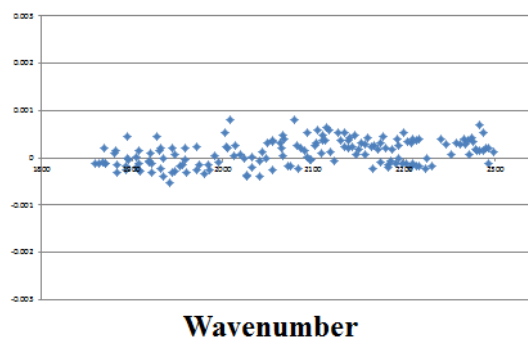


図3 This work-Parekunnelら



二重試料高分解能赤外発光分光による
AID スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○矢部 辰翔, 堀合 公威, 上原 博通

High-resolution infrared emission spectrum of AID and the
non-Born-Oppenheimer analysis

(Josai Univ., Sch. of Sci.) ○Sinka Yabe, Kouji Horiai, Hiromichi Uehara

【序】以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \\ + \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right) \quad (1)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit ができることが明らかになっている。本 Hamiltonian は伝統的分子定数に基づいて、物理的意味が明瞭な分子定数と non-Born-Oppenheimer 定数とからなり、その Schrödinger 方程式の解は解析的に与えられている。¹⁾我々は review²⁾において、2ヶの原子核 a, b と k ヶの電子の実験室系における運動エネルギー演算子、²⁾

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\nabla'_a{}^2}{m_a} + \frac{\nabla'_b{}^2}{m_b} + \frac{1}{m_e} \sum_{i=1}^k \nabla'_i{}^2 \right), \quad (3)$$

から、解析的に(1)式が導き出されることを示し、これを以って本解析方法が establish されたものとする。

一方において、高分解能フーリエ変換分光器で得られる数多くのスペクトル線は ORIGIN や OPUS で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度の高い情報を新たに

得られるものと考え、昨年観測した AIH³⁾ に引続き、AID 分子の観測を行った。これまで、AID, $\Delta v=1$ band の観測は Bernath のグループによって行なわれている。⁴⁾

【実験】AID, $\Delta v=1$ band のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 (0.010 cm^{-1}) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正するため

には対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測される必要がある。AID, $\Delta v=1$ band は 1100 cm^{-1} 近傍にあり、OCS, $00^{0E}1-00^{0E}0$ band (860 cm^{-1} 近傍) および $02^{0E}0-00^{0E}0$ band (1050 cm^{-1} 近傍)、 N_2O , $00^{0E}1-00^{0E}0$ band (1280 cm^{-1} 近傍) で較正した。AID の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、AID の発光を、分光器に導入した後 OCS 40 mm oil+N₂O 3 mm oil 標準気体試料セル (光路長 15 cm) を通過して検出器に到達する配置で測定した。AID の発光スペクトルは D₂ 170 hPa を封入した高温試料セル中で AI を 1600°C に加熱することにより得た。分解能 0.010 cm^{-1} 、526 回積算結果を図 1 に示した。

【解析・結果】OCS および N_2O 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。OCS および N_2O に対する Obs-Standard を図 2 に示した。較正曲線は 800 から 1350 cm^{-1} にわたって直線となり、

直線 fit の σ は 0.00013 cm^{-1} である。AID, OCS, N_2O のスペクトル波数は全て OPUS の Voigt 線形 fit で決定した。この較正曲線により較正した AID のスペクトルを $v=1-0, 2-1, 3-2$ band を重ねて White らの報告値⁴⁾と比較した結果を図 3 に示した。縦軸は我々の値-White らである。値の差はバイアス -0.002 cm^{-1} ほどで、かなり大きい。今回測定した Data を含め、これまでの AIH, $\Delta v=1, 2$ band, AID, $\Delta v=1$ band を (1) 式を使って解析した。結果と見出されたバイアスのアセスメントは当日発表する。

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) H. Uehara, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **6**, 79 (2012).
- 3) 矢部、坂本、堀合、上原、分子科学討論会 (東京) 2012 年
- 4) J. B. White et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 8371 (1993).

図 1 AID の振動回転発光スペクトル (全体図)

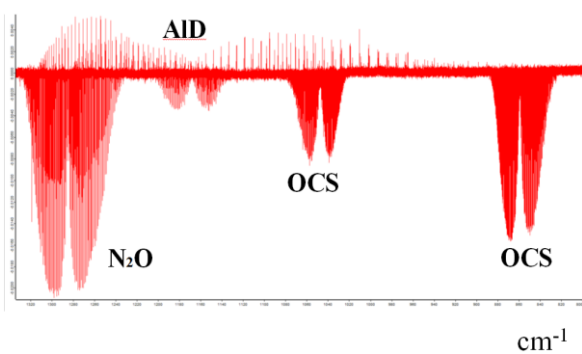


図 2 波長較正曲線

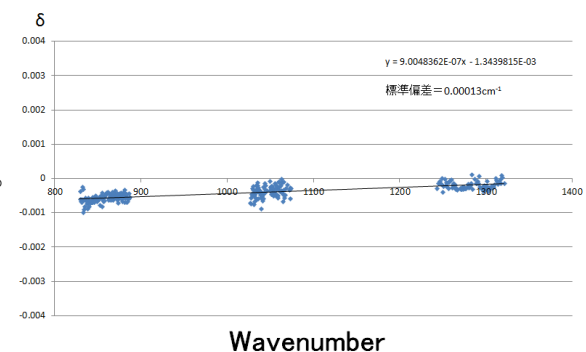
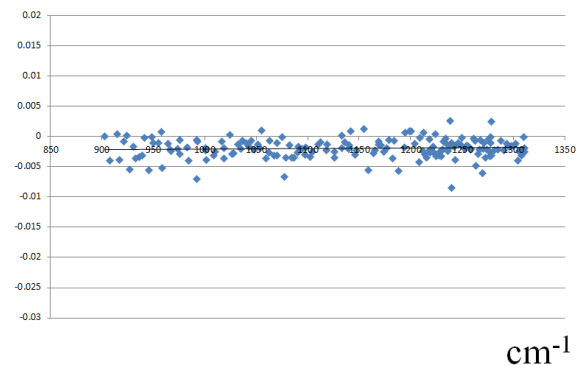


図 3 This work-white ら



2P006

5-ヒドロキシインドール水和クラスターの孤立気相分光：水和構造ゆらぎの観測

(九大院理) 迫田憲治, 河野友輝, 関谷博

Gas-phase spectroscopy of hydrated 5-hydroxy indole: fluctuation of hydration structure

(Kyushu Univ.) Kenji Sakota, Yuki Kouno, Hiroshi Sekiya

【序論】

水溶液中に溶存する溶質分子は、周りを取り囲む水分子と分子間水素結合を形成している。よって、水溶液中での分子の溶存状態やその化学反応を理解するためには、溶質近傍に形成される溶質-溶媒間の分子間水素結合を詳細に調べる必要がある。溶質-溶媒間の分子間相互作用を微視的レベルで明らかにするために、超音速ジェット冷却された分子クラスターのレーザー分光が盛んに行われてきた。特に、波長可変の赤外光源が比較的容易に利用できるようになってからは、水素結合が関与する $3\mu\text{m}$ 帯の赤外振動スペクトルを測定することが可能となり、溶質-溶媒間の水素結合ネットワークの構造や水素結合の結合様式といった、水素結合の「静的な側面」に関する理解は大きく進んだ。しかしながら、超音速ジェット法によって生成された分子クラスターは極低温に冷却されているため、化学反応にとって重要な「溶媒和構造のゆらぎ」に関しては、未だ十分に理解されていない。分子クラスターカチオンは、比較的大きな結合エネルギーをもつため、クラスターの解離を引き起こすことなく、多くの内部エネルギーを蓄えることが可能である。我々は、このアイデアに基づいて、大きな内部エネルギーをもつ「ホット」な水素結合クラスターにおける分子間水素結合の組み替えと水和構造のゆらぎに関して研究を進めてきた。本研究では、分子内に OH 基と NH 基をもつ 5-ヒドロキシインドール (5HI) の水和クラスターに注目し、気相赤外分光および量子化学計算を適用することによって、水和構造のゆらぎに関して研究を行った。

【実験・計算手法】

超音速ジェット法によって気相中に $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ を生成し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル、 S_0 および D_0 状態における赤外スペクトルを測定した。また、M06-2X/aug-cc-pVDZ を用いて、 $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ の結合エネルギーおよび理論赤外スペクトルを計算した。量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果と考察】

5HI モノマーに関しては、回転線まで分離されたレーザー誘起蛍光励起スペクトルが測定されており (JPC A, 116, 7873 (2012)), OH 基がインドール環の NH 基と逆方向を向いた *anti*-5HI と、同じ方向を向いた *syn*-5HI が観測されている。 $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ の REMPI スペクトルを図 1 に示す。また、図 1 に観測されている振電バンドのうち、矢印で示した (a)~(c) のバンドをプローブしたときに得られる S_0 状態の赤外スペクトルを図 2 に示す。図 2

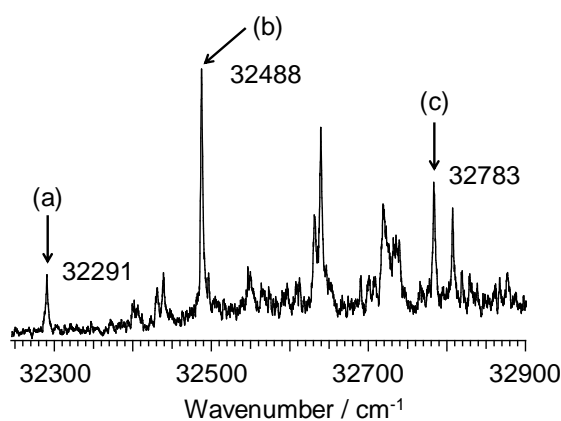


図1 $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ の REMPI スペクトル

中に示す $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ の安定構造から予測される理論赤外スペクトル(棒スペクトルとして表示)との比較から、図 2(a)および(b)は、水分子が OH 基に水素結合した $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ ということは分かるが、*syn* 体か *anti* 体かまでは判別出来ない。ここで、図 1 の振電バンドの強度を見てみると、低波数側の(a)バンドに比べ、高波数側の(b)バンドが強く観測されている。この強度比は、 5HI モノマーの REMPI スペクトルにおける *syn* 体および *anti* 体の強度比と極めて類似しているため、図 2(a)を *syn*- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ 、(b)を *anti*- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ に帰属した。また、図 2(c)は、水分子が NH 基に水素結合した *anti*- $5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ に帰属できる。

anti- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ および *anti*- $5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ を光イオン化して生成した $[5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ の赤外スペクトルを図 3(a)および(b)に示す。また、図 3 中に示す安定構造から予測される理論赤外スペクトルを図 3(d)および(e)に示す。理論スペクトルとの比較から、図 3(a)に観測されている 3452cm^{-1} のバンドは、 5HI の自由 NH 伸縮振動に帰属できる。また、図 3(a)には、 2990cm^{-1} 付近をピークとした非常にブロードな吸収が観測されており、これは水素結合した OH 伸縮振動に帰属出来る。以上から、図 3(a)を水が 5HI の OH 基に結合した $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ に帰属した。一方、図 3(b)には、 $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ に起因する自由 NH 伸縮振動が 3452cm^{-1} に観測されていることに加え、自由 OH 伸縮振動バンドが 3575cm^{-1} に観測されている。この自由 OH 伸縮振動は、水が 5HI の NH 基に結合した $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ に起因すると考えられる。図 3(c)は、図 3 の(b)と(a)の差をとったスペクトル(図 3(b)から $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ の寄与を取り除いたスペクトル)であるが、これは、 $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ の理論スペクトル(図 3(e))とよく一致する。よって、図 3(b)では、 $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ と $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ とが共存していることが分かった。以上の結果から、 S_0 状態において 5HI の NH 基に水素結合していた水分子は、光イオン化によってクラスターが内部エネルギーを獲得することにより、NH 基と OH 基の間を移動する、即ち、水和構造ゆらぎを起こすことが明らかとなった。

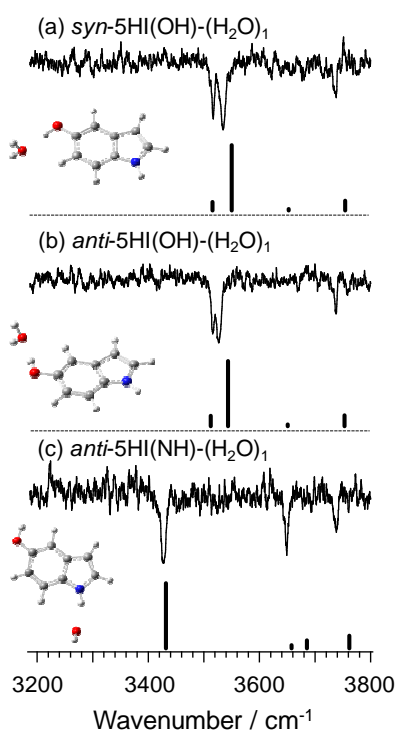


図2 S_0 状態における $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$ の赤外スペクトル

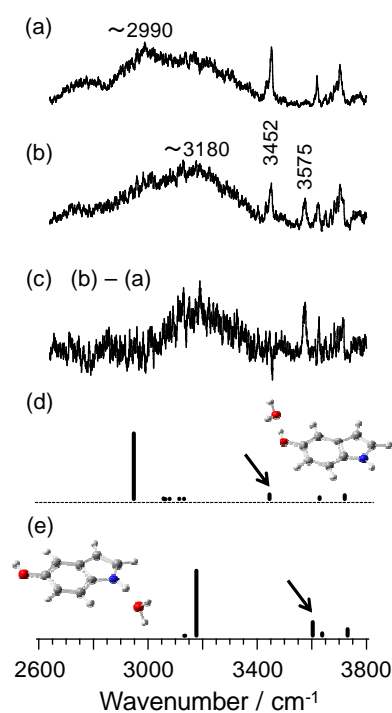


図3 D_0 状態における $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$ の赤外スペクトル

レーザー脱離超音速ジェット法による GWP トリペプチドの気相レーザー分光

(東工大・資源研) ○青木 拓馬, 孫 雲龍, 石内 俊一, 藤井 正明

Gas phase spectroscopy of tripeptide GWP by laser desorption supersonic jet technique

(Chemical Resources Lab., Tokyo Tech.)

○Takuma Aoki, Woon Yong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

【緒言】励起状態ダイナミクスは分子構造や周りの環境に大きく影響を受ける。従って、ペプチドの様に複数のコンフォメーションを取り得る柔軟な分子では、コンフォメーション毎に異なる励起状態ダイナミクスを持つと考えられる。また、コンフォメーションはアミノ酸配列に依存するので、励起状態ダイナミクスは間接的にはあるがアミノ酸配列に依存するとも言える。本研究では芳香族アミノ酸の1つであるトリプトファンを含むペプチドに注目した。当研究室では以前に分子認識メカニズムへの興味から、植物の成長ホルモンであるオキシトシンのレセプタータンパク質の結合部位部分ペプチド Gly-Trp-Pro-Pro-Val (GWPPV) に対してレーザー脱離・超音速ジェット法を適用し、気相中の電子スペクトルを測定した。その結果、構造のないブロードな吸収が観測され、速い緩和過程の存在が示唆された。一方、Trp 単体や GW ではシャープな電子スペクトルが観測される[1-3]。そこで、GWP ではどうなるのかを明らかにするのが本研究の目的である。両末端の水素結合構造への影響を抑えるために C-末端をアセチル化、N-末端をアミド化した Ac-Gly-Trp-Pro-NH₂(Fig. 1) に対して、レーザー脱離、超音速ジェット法を適用し、共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル、UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトル及び IR dip スペクトルを測定した。

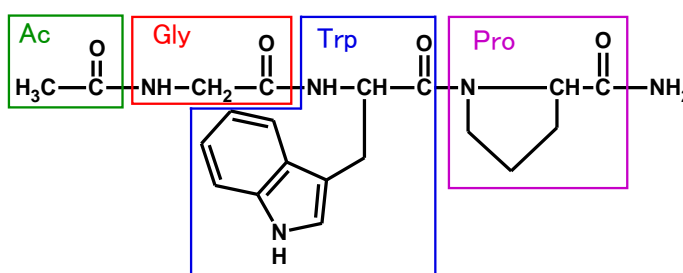
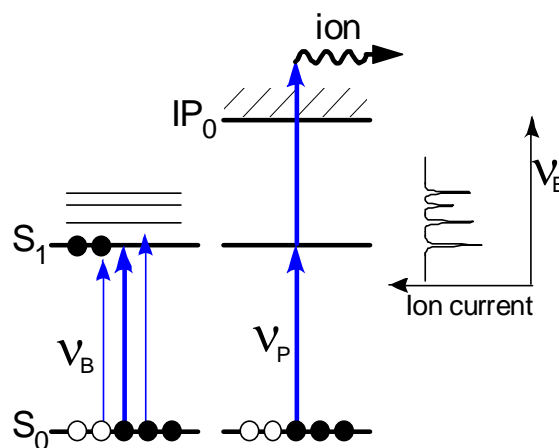
Fig.1 Ac-Gly-Trp-Pro-NH₂

Fig.2 UV-UV Hole burning spectroscopy

【実験】固相合成法により GWP を合成し、凍結乾燥法を用いてペプチド微粉末を得た。これに同質量のカーボンブラック粉末を加え十分に混合した後、グラファイト製ディスク側面に塗布した。ここに脱離レーザー(1064 nm)を照射して試料を脱離・気化させ、パルスバルブより噴射した高圧 Ar ガス(75 bar)でジェット冷却した。これをスキマーで分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射して GWP をイオン化し、飛行時間型質量分析装置によって検出した。GWP の質量をモニターしながら紫外レーザーを波長掃引し、REMPI スペクトルを測定した。REMPI スペクトルには複数のコンフォマーの電子遷移が同時に観測されるため、これらを区別するために HB 分光法を行った(Fig.2)。REMPI スペクトルに観測された特定のバンドに第1の紫外レーザー ν_P を固定し、得られるイオン量をモニターする。このイオン量は ν_P で選択されているコンフォマーの基底状態の分子数に比例する。ここに第2の紫外レーザー ν_B を照射し、波長掃引する。 ν_B がモニターしているコンフォマーの電子遷移に共鳴すると、その基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量も減少する。従って特定のコンフォマーの電子遷移をイオン量の減少とし

て抽出することが出来る。また、 ν_B に紫外レーザーの代わりに波長可変赤外レーザーを用いれば、特定のコンフォマーの赤外スペクトルを測定することが出来る(IR dip 分光法)。

【結果・考察】GWP の REMPI スペクトルを Fig.3 a) に示す。ブロードな吸収の上いくつかのシャープなバンドが観測された。これらが同一のコンフォマーに由来するものか否かを明らかにするため、図中の矢印(34943cm^{-1})に ν_P を固定して HB スペクトルを測定した(Fig. 3b)。ブロードな吸収が観測されないことから、REMPI スペクトルに観測されたブロードな吸収は別のコンフォマーに由来することがわかった。

Fig. 4 に矢印のバンドをモニターして測定した IR dip スペクトルを示す。 3200cm^{-1} から 3550cm^{-1} の範囲に 4 本のバンドが観測された。

3523cm^{-1} のシャープなバンドはトリプトファンのフリーなインドール NH 伸縮振動($3521\sim 3524\text{cm}^{-1}$ [1])とよく一致することから、フリーなインドール NH 伸縮振動と帰属した。 3502cm^{-1} のシャープなバンドはその振動数から水素結合した C 末端アミドの NH_2 逆対称伸縮振動と帰属できる。この振動数から NH_2 対称伸縮振動は 3300cm^{-1} 付近に観測されるものと予測でき[4]、 3308cm^{-1} のブロードなバンドを水素結合した NH_2 対称伸縮振動と帰属した。振動数から C7-type の水素結合(7員環を形成する水素結合)を形成していると考えられる[4]。同様に、 3340cm^{-1} のブロードなバンドも C7-type の水素結合を形成した NH 伸縮振動であると帰属できる。C7-type の水素結合は上記以外では Trp の N-H と Gly の C=O の間でしか形成できないので、 3340cm^{-1} のブロードなバンドは Trp のアミノ酸主鎖の NH 伸縮振動と帰属できる。残る Gly の N-H も水素結合を形成しているとは予想されるが、配列上 C5-type の水素結合しか形成できない。その場合 $3420\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されるはずであるが、スペクトルの S/N 比が低く、同定するには至っていない。以上の帰属から予測される水素結合の模式図を Fig. 5 に示す。

これらの帰属を基に、量子化学計算を用いてより詳細な構造について現在検討中である。今後はブロードな吸収を示すコンフォマーについても IR dip スペクトルを測定し、構造と励起状態の速い緩和過程の相関について議論する予定である。

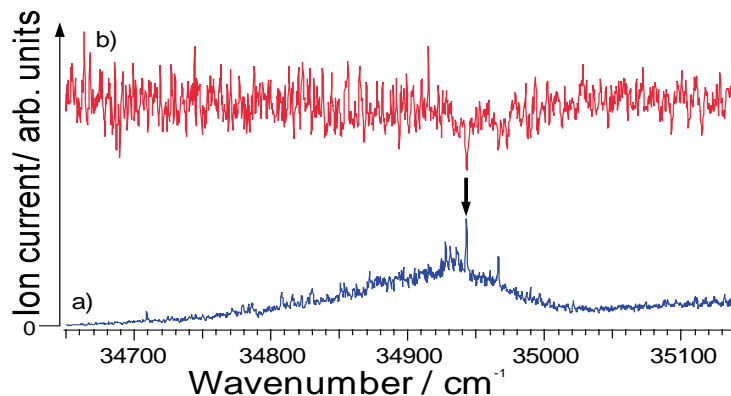


Fig. 3 a) REMPI and b) HB spectrum of GWP

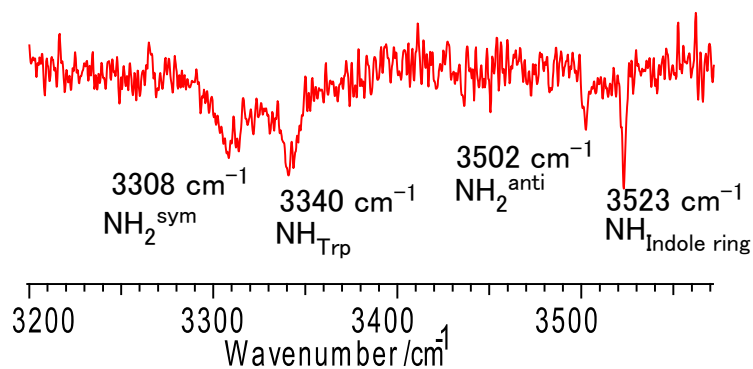


Fig.4 IR dip spectrum of GWP

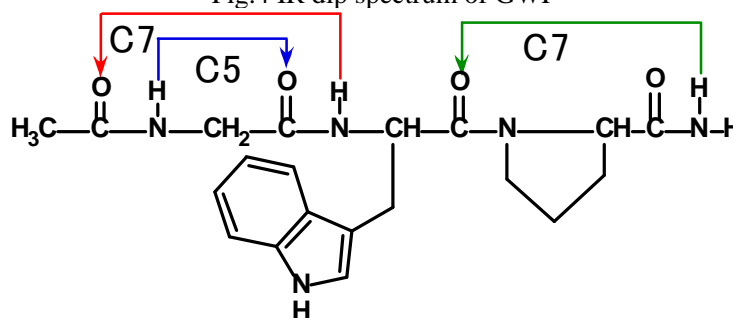


Fig. 5 H-bonding scheme of GWP

【参考文献】

- [1] L. C. Snoek, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1819, (2001)
- [2] I. Hünig, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 173 (2003)
- [3] I. Hünig, K. Kleiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2650 (2004).
- [4] W. Chin, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1033, (2006)

2P008

in-situ熱分解法による*m*-チラミンの超音速ジェット分光

ーカテコールアミン神経伝達物質類似体のコンフォメーション規則性

(東工大資源研*, 北里大・理**) ○石内 俊一*, 藁科 太一**, 石川 春樹**, 藤井 正明*

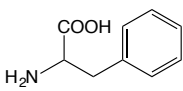
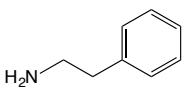
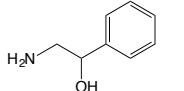
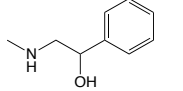
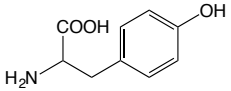
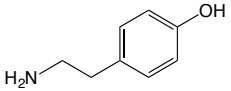
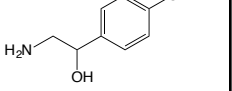
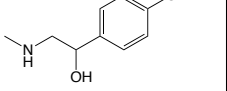
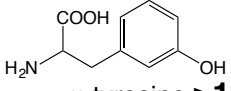
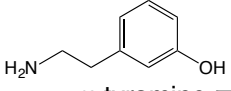
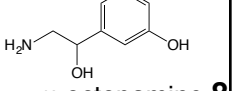
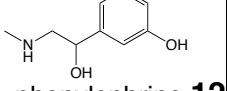
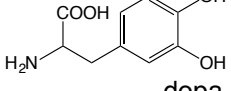
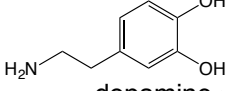
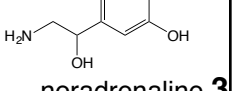
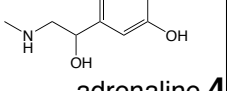
Supersonic jet spectroscopy of *m*-tyramine synthesized by in-situ thermal decomposition method - propensity rule for conformations of catecholamine neurotransmitter analogs

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.*, School of Science, Kitasato Univ.**)

○Shun-ichi Ishiuchi*, Taichi Warashina**, Haruki Ishikawa**, Masaaki Fujii*

【序】カテコールアミン神経伝達物質はカテコール骨格にアミン側鎖を有する分子で、ドーパ、ドーパミン、ノルアドレナリン及びアドレナリンを含むモノアミン神経伝達物質の一群である。これらは特定のレセプタータンパク質に結合し、神経シグナルを伝達する。この過程はしばしば「鍵と鍵穴」に例えられる様に高度な分子認識が行われており、それを分子論的に明らかにしたいという興味から、カテコールアミン神経伝達物質及びその類似分子に対して気相分光を用いたコンフォメーションの研究が多数報告されている。我々はこれまで、独自に開発したレーザー脱離・超音速ジェット法を用いて、未報及び既報のこれらの分子の気相中でのコンフォメーション数(表1)及びそれぞれの構造を研究してきた[1-6]。その結果、それぞれのカテコールアミン類似体においてベンゼン→*p*-置換フェノール→*m*-置換フェノールの順にコンフォマー数が2倍に増加していくという規則が見出された。これはフェノールOH基の配向によって容易に説明できる。同様に考えると、カテコール置換体では分子内水素結合を形成するため*m*-フェノール置換体と同数のコンフォマーが観測されるはずであるが、実際に観測されるコンフォマー数は予想より遥かに少ない。これらの規則の一般性を確認するためには未測定である*m*-チラミン及びドーパミンについても検討する必要がある。

表1 カテコールアミン及び関連分子の気相中でのコンフォマー数

	アミノ酸	エチルアミン	エタノールアミン	エタノールメチルアミン
ベンゼン	 phenylalanine 6	 phenylethylamine 4	 APE 2	 MAPE 3
<i>p</i> -置換フェノール	 tyrosine 12	 tyramine 7	 octopamine 4	 synephrine 6
<i>m</i> -置換フェノール	 <i>m</i> -tyrosine >14	 <i>m</i> -tyramine —	 <i>m</i> -octopamine 8	 phenylephrine 12
カテコール	 dopa 1	 dopamine —	 noradrenaline 3	 adrenaline 4

しかし、これらは化学的に不安定（容易に空気酸化される）なため入手が困難である。

我々は、現在ではレーザー脱離法を用いているが、それ以前には高温加熱可能なパルスバルブによる通常の超音速ジェット法を検討していた。ところが、チロシンを200°C程度に加熱すると容易に脱炭酸を起こし、熱分解生成物であるチラミンのみが観測された。その経験を基に、逆にこれを*m*-チラミンのレーザー分光に利用することを着想した（図1）。幸い*m*-チロシンは容易に入手可能で、これに通常に加熱オープンを用いた超音速ジェット法を適用すれば、オープン内で*m*-チロシンの熱分解によって*m*-チラミンが生成し、この超音速ジェットが容易に得られるはずである。そこで、本研究では*m*-チロシンの熱分解で生成した*m*-チラミンに対して超音速ジェット・レーザー分光法を適用し、気相中でのコンフォーマー数及びその構造を明らかにすることを目的とした。

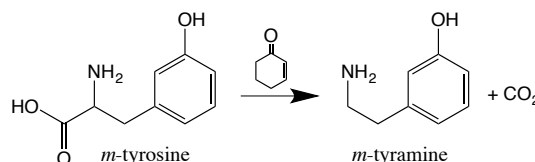


図1 2-シクロヘキセン-1-オン触媒を用いた*m*-チロシンの熱分解

脱炭酸により*m*-チラミンが生成する。

【実験】*m*-チロシンをそのまま加熱しても*m*-チラミンは得られるが、脱炭酸を促進させるために2-シクロヘキセン-1-オンを触媒として用いた（図1）。試料ホルダーに*m*-チロシンを少量取り、これに2-シクロヘキセン-1-オンを数滴滴下した。試料ホルダーをパルスバルブに取り付け、2気圧のArガスでパージし数時間掛けて200°Cまで昇温すると、熱分解で生成した*m*-チラミン蒸気が得られた。これをそのままArガスとともにパルス噴射することで、*m*-チラミンの超音速ジェットを得た。これをスキマーで分子線に切り出し、ここにイオン化レーザーを照射して生成した*m*-チラミンカチオンを飛行時間型質量分析器で質量選別した後、ダイノード・コンバーターで検出した。

【結果と考察】図3に*m*-チラミン（b）と、同様の方法（チロシンの熱分解）で測定したチラミン（a）の共鳴多光子イオン化（REMPI）スペクトルを示す。チラミンでは7個のコンフォーマー（A~G）が観測される[1]。一方、*m*-チラミンのREMPIスペクトルはチラミンのそれに比べて明らかに複雑であり、より多くのコンフォーマーの共存が示唆される。講演ではUV-UVホールバーニングスペクトルの結果を基に正確なコンフォーマー数を報告し、カテコールアミン及び類似分子のコンフォーメーションの規則性とそれらの柔軟性について議論する。

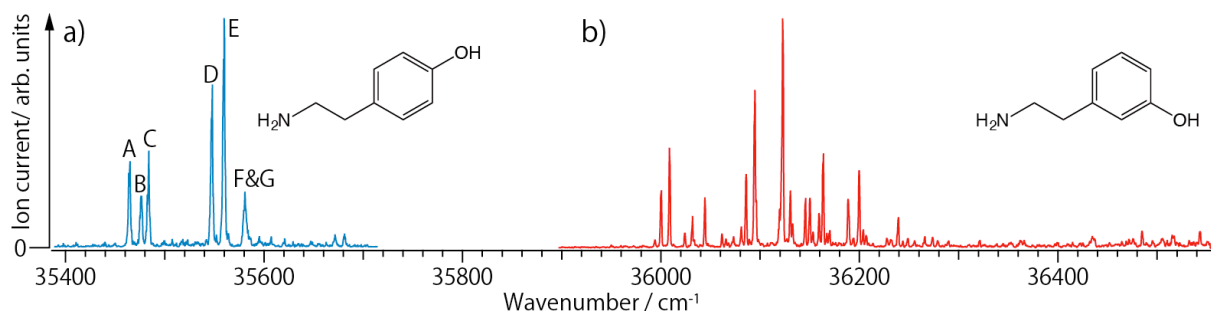


図2 a) チラミン及びb) *m*-チラミンのREMPIスペクトル

[1] J. Phys. Chem. A **112**, 13463 (2008). [2] J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1130 (2010). [3] Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 7812 (2011). [4] J. Phys. Chem. A **115**, 10363 (2011). [5] Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 5163 (2013). [6] Chem. Lett. (2013) in press.

2P009

ナフチル基の光イオン化を利用した核酸塩基の
レーザー脱離・超音速ジェット分光—keto 体の観測
(東工大・資源研¹, 東工大・生命理工², 横浜市大院・生命ナノ³)
浅見祐也¹, 正木慶昭², 石内俊一¹, 三枝洋之³, 関根光雄², 藤井正明¹

Laser desorption supersonic jet spectroscopy of nucleobase by using
photo-ionization of naphthyl group – observation of keto form
(Chemical Resources Lab. Tokyo Tech.¹, Graduate School of Biosci. and Biotech. Tokyo Tech.², Graduate
School of Nanobiosci. Yokohama City Univ.³)
Hiroya Asami¹, Yoshiaki Masaki², Shun-ichi Ishiuchi¹, Hiroyuki Saigusa³, Mitsuo Sekine², Masaaki Fujii¹

[序] DNA の主要な構成要素として知られる核酸塩基は、生体中で遺伝情報の保持、伝達を担う分子として着目され、これまで孤立気相分光を用いた詳細な構造解析が行われてきた。特にグアニン塩基には図1に示すような keto-enol 互変異性体が存在するが、このうち単量体の keto 体は R2PI ス

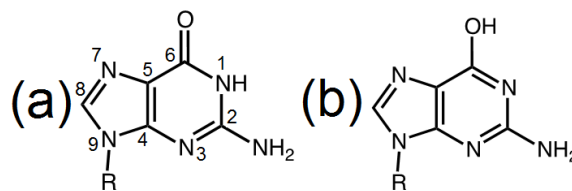


図1. グアニン塩基の keto-enol 互変異性体。
(a)keto 体 (b)enol 体。

ペクトル中には観測されず、enol 体のみが帰属されている。[1] このことは外界からの紫外線による光分解を避けるため、吸収した光エネルギーをサブピコ秒からフェムト秒の時間スケールで超高速失活するためであると理解されている。[2] 従って、ナノ秒レーザーを用いた二光子共鳴イオン化(R2PI)で検出できる核酸塩基の構造は極めて限定的であった。しかし、この結果はグアニン塩基の S1 状態を経由した R2PI によるものであり、これ以外の状態を経由した R2PI では keto 体が観測される可能性も十分考えられる。そこで本研究では、ナフチル基を発色団として用いた核酸塩基誘導体を合成し、その R2PI 及び赤外振動スペクトルの測定を試みた。

[手法] ペプチド核酸(PNA)の合成原料として知られる PNA-G とナフタレン酢酸を Fmoc 法により縮合させ、図2に示すナフチル基を持つグアニン塩基誘導体(PNA-G-Nap)を合成した。また比較のため、PNA-G 同士を縮合させた PNA 二量体(PNA-GG)も同時に合成した。これらの分子をレーザー脱離 - 超音速ジェット冷却法により気相孤立化し、二光子共鳴イオン化(R2PI)した後、TOF 法により質量選別した。さらに、これらの分子の赤外振動スペクトルを赤外 - 紫外二重共鳴分光法により測定した。一

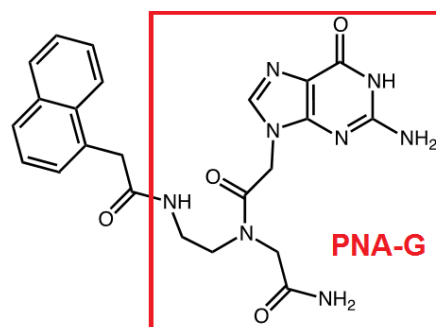


図2. PNA-G-Nap の構造. 赤枠で PNA-G の構造を示した。

方、理論計算により様々な異性体の安定構造を計算した。構造最適化は M06-2X/6-31G(d,p)レベルで行い、相対エネルギー8kJ/mol 以内の安定構造を抽出した。これらの構造について、B3LYP/6-311G(d,p)レベルで調和振動計算を行った。

[結果] ナフチル基の導入による高効率な光イオン化: 図3に示すように、合成したどちらの分子においても親イオンが観測された。しかし、PNA-GG で観測されたスペクトル(図 3a)では親イオ

ンの生成が弱く、合成過程の不純物と考えられる 8-Oxoguanine(8-oxoG) や脱離によるフラグメントと考えられる Guanine(G)の生成が顕著であった。このことは、PNA-GG の塩基部の安定構造が enol 体よりも keto 体に偏っているため、R2PI で観測できる構造が極めて少ないことに由来すると考えられる。一方、図 3b に示すナフチル基を導入した分子では親イオンの信号が顕著に観測された。またこのナフチル基の励起状態を経由したイオン化では、観測されるフラグメントの信号が極めて弱い。このことからナフチル基を励起することで、これまで核酸塩基を励起することでは達成できなかった高感度な R2PI が可能になることを初めて明らかにした。

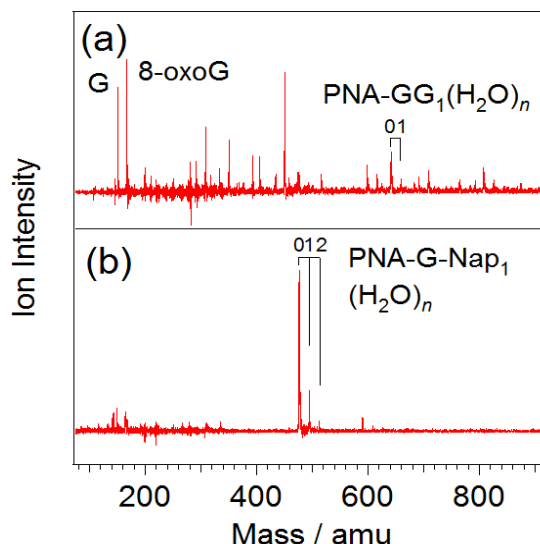


図 3. R2PI による TOF-mass スペクトル。親イオンの水和物も観測されている。

keto 体の観測: 親イオンが顕著に観測された PNA-G-Nap を用いて R2PI スペクトルと赤外振動スペクトルを測定した。その結果、R2PI スペクトルでは 31200cm^{-1} 付近にブロードな吸収がみられた。また赤外振動スペクトルでは図 4 に示すような非常に弱い吸収を示す複雑なスペクトルが観測された。これは複数の異性体が同時にイオン化され観測されていることが主な原因と考えられる。しかしながら、

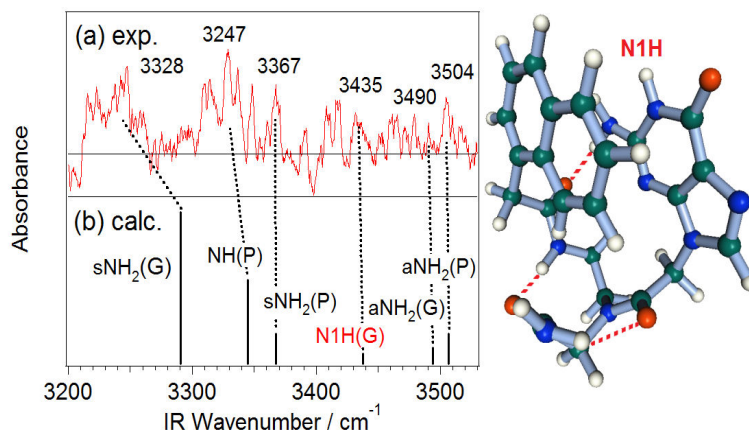


図 4. PNA-G-Nap の赤外振動スペクトル。(a)実験値 (b)調和振動計算。右に調和計算に用いた最安定構造を示した。(G)はグアニン塩基由来の伸縮振動を示し、(P)はペプチド由来の伸縮振動を示している。

理論計算により相対エネルギー 8kJ/mol 以内の安定構造を見積もったところ、1 種の構造のみ安定であることが明らかとなった。そこで、この最安定構造に対して調和振動計算を行い実験値と比較した。その結果、グアニン塩基 keto 体の特徴的な吸収である N1H の伸縮振動を含めていくつかのピークは実験値とよく一致している。またグアニン塩基の N1H の伸縮振動は He nanodroplet 法を用いた測定により既に報告が為されているが、この結果は本研究の実験値と非常によく一致している。[3] このことは観測された異性体の中に、これまで R2PI 法では検出できなかった keto 体が存在する可能性を示唆する。本発表では、より高精度な理論計算を用いて最安定構造以外の異性体が帰属される可能性、及びその他の核酸塩基誘導体で keto 体が観測される可能性についても検討する。

[文献]

- [1] M. Mons, F. Piuze, I. Dimicoli, L. Gorb, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10921.
- [2] S. Yamazaki, W. Domcke, A. L. Sobolewski, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11965.
- [3] M. Y. Choi, R. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7320.

2P010

分子導線ポリフェニルエチニレン化合物の電子スペクトル
—1,4-ジエチニルベンゼンおよび1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンについて—

(日大院・工¹, 日大・工²) ○板倉誉樹¹, 奥山克彦²

Spectroscopic Investigation of Poly-Phenylethynyl Compounds : Electronic Spectra of 1,4-Diethynylbenzene and 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene

(Graduate Sch. of Eng. Nihon Univ.¹, College of Eng. Nihon Univ.²)

○Takaki ITAKURA¹, Katsuhiko OKUYAMA²

【序論】ポリフェニルエチニレン化合物群 $C_6H_5-(C\equiv C-C_6H_4)_n-H$ は、ベンゼン環とアセチレン部位が交互に結合したポリエンであり、高い π 電子共役をもっている。そのためこの化合物は分子導線と名付けられ、一次元電気伝導性を示す分子素子のひとつとして注目されている。本研究では、この化合物群の光励起された状態の物性を明らかにするために、紫外吸収スペクトル、Jet冷却中における蛍光励起スペクトルを測定した。研究対象は1,4-ジエチニルベンゼンと1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンである。アセチレンなどの三重結合を有する分子は、 π 電子が励起されると直線構造から *trans-bent* 構造に変化することが知られている。第一に明らかにしたい点は、対象分子が S_1 状態でそのような構造変化があるのか否かである。*bent* 構造では一次元電気伝導性が低下することになる。第二の興味としては、 π 電子共役の強さである。基本単位であるトラン($n=0$)において電子共役が9倍強くなることが報告されており、これらの分子でも同様な増強があるか否かである。以上の2点が興味を中心である。

【実験】5 atm の He を用いて超音速分子流冷却をし、YAG レーザー励起の色素レーザーの2倍波を励起光源として蛍光励起スペクトルを観測した。色素は、1,4-ジエチニルベンゼンではローダミンB・ローダミン6G、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンではDCMを使用した。またFT-IRを用いて気相の赤外スペクトルを観測した。

【結果・考察】はじめに1,4-ジエチニルベンゼンについて記す。Fig. 1に気相の紫外・可視吸収スペクトルを載せる。 S_1 状態への電子遷移が 35000 cm^{-1} から 37000 cm^{-1} の領域に吸光度 1.11×10^{-2} ほどの弱い吸収帯として現れている。0-0 バンドは 34246 cm^{-1} である。遷移モーメントは分子短軸方向で $A B_{2u}$ と考えられる。そこから 5000 cm^{-1} 高エネルギー側に

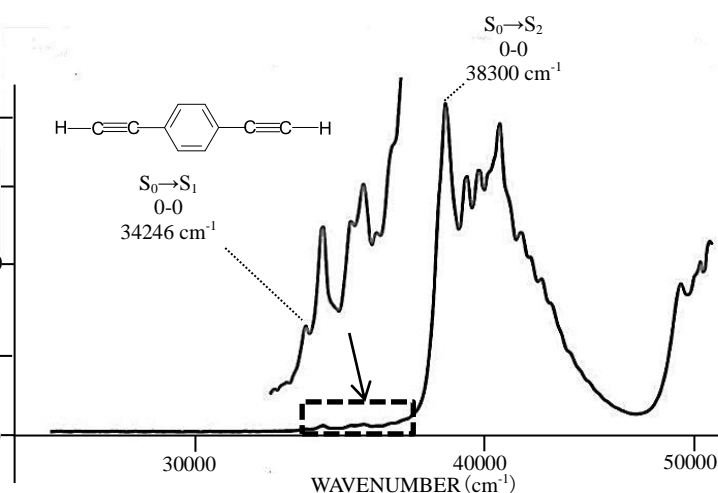


Fig. 1 気相の紫外・可視吸収スペクトル

S_2 状態の0-0バンドがあり、この状態への電子遷移は吸光度1.22ほどの強い吸収帯となっている。 \tilde{B}^1B_{1u} と考えられる。Fig. 2に $S_0 \rightarrow S_1$ の電子遷移領域のJet中における蛍光励起スペクトルを載せる。この分子は現在まで基準振動解析は行われていない。B3LYP/6-311G(d) レベルの量子化学計

算を行い、構造最適化と基準振動計算を行い、Mulliken 標記法に従い振動ナンバリングを行った。スペクトル中の振電遷移の帰属はその解析に基づいている。電子励起により大きな構造変化がある場合、変形方向に近い基準振動がプログレッションを形成し現れる。

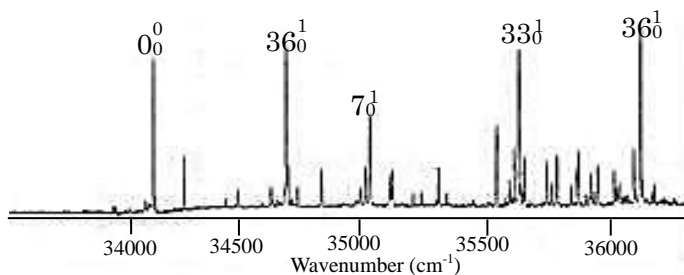


Fig. 2 Jet 中の蛍光励起スペクトル

このスペクトルを見る限り、36 振動および 33 振動が 0-0 バンドより強度が大きくその候補である。しかし高い量子準位まで伸びる長いプログレッションではない。これらの振動は b_{3g} 対称表現に属する。 S_1 、 S_2 状態の対称表現と考えると $B_{2u} \times B_{1u} = B_{3g}$ となる。これらは先に記した吸光度の大きな S_2 状態への電子遷移による振電相互作用により強度借款された振電遷移の可能性が高く、構造変化によるものとは考えられない。したがって、 S_1 状態と同様に直線状の構造は保たれていると考えられる。

次に 1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンについて記す。Fig. 3 に蛍光励起スペクトル(上)と One-Color (1+1) イオン化スペクトル(下)を載せる。0-0 バンドは $31\,241\text{ cm}^{-1}$ である。また、スペクトル全体で三重結合自体やベンゼン環と三重結合炭素の間の単結合が伸縮する全対称振動が大きい

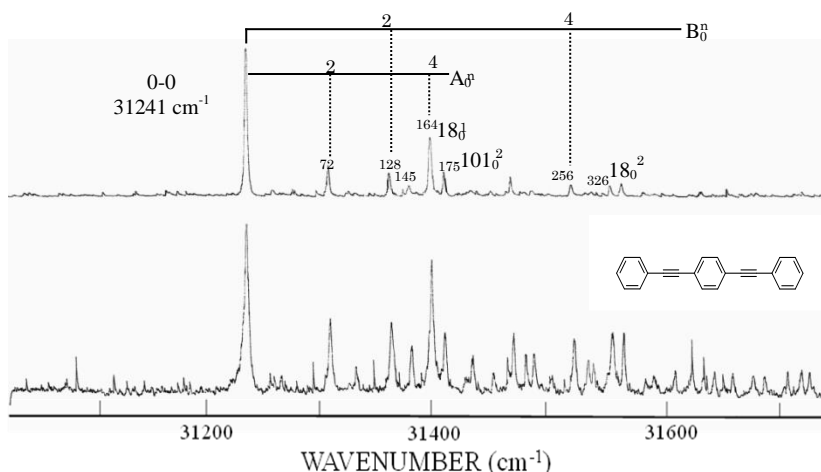


Fig. 3 蛍光励起スペクトルと One-Color (1+1)イオン化スペクトル

な強度で現れている。この事実はこれらの結合の時数を変更していることを示している。すなわち、三重結合および単結合がともに二重結合的になっているものと推定される。したがって、電子励起により分子全体の長軸方向への π 電子共役は増強していると考えられる。下のイオン化スペクトルは遷移が飽和しており、弱いピークが強調されて現れている。したがって、遷移強度を議論する際には上の蛍光励起スペクトルの方が適切である。このスペクトルを見ると、0-0 バンドよりも強度の強いピークはない。前の分子と同様に分子点群を崩すような大きな分子構造の変化はないと考えられる。この中で 18 振動が比較的大きな強度で現れ、4 量子準位まで現れている。この振動は、三重結合を含む分子長軸方向への全対称伸縮振動である。基底電子状態での振動数は 165 cm^{-1} で、ここで観測された S_1 電子状態の振動数 164 cm^{-1} とほとんど変わっていない。この事実と Franck-Condon パターンを考えると、前の分子と同様に三重結合および単結合がともに二重結合的になっているものと推定される。また、このスペクトルで A と B であらわしたのはこの分子の out-of-phase と in phase のねじれ運動である。振動数が異なるのはそれぞれの運動で回転定数が異なるからであり、最大振幅での構造は同じになるからポテンシャル障壁は同一の値となる。振動数から推定すると $2\,100\text{ cm}^{-1}$ 程度になる。この値は基底電子状態と比較すると 6 倍ほどであり、電子励起により π 電子共役が強くなっていることを示している。

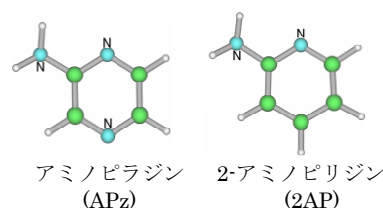
2-アミノピリジン及びアミノピラジン水和クラスター における溶媒和成長過程の比較

(福岡大学院・理) ○後藤裕史, 福田有希, 山田勇治, 仁部芳則

Comparison of solution process between 2-Aminopyridine and Aminopyrazine clusters

(Fukuoka Univ.) ○Yuji Goto, Yuki Fukuda, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序論】ピリジン環及びピラジン環等の含窒素複素芳香族環分子は、置換基の導入や溶媒和により近接した $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 電子励起状態の変化を伴い、光励起後の緩和過程に様々な影響を与える。当研究室では、アミノ基を導入したアミノピラジン水和クラスター(APz-W_n; n=1~3)の研究を進め、APz-W_nの構造は溶媒である水分子がアミノ基からピラジン環中のN原子へ水素結合する環状構造であり、さらにAPz-W₃には2つの異性体が存在することを報告した^[1,2]。2つの異性体のうち一方は水素結合鎖がアミノ基とピラジン環中の4位のN原子につながる構造である。そこで本研究では、APzと構造が類似し、かつ4位のN原子にCHを導入した2-アミノピリジン(2AP)の1:3水和クラスターの構造決定を行い、APzとの比較を試みた。これらのクラスター構造の対応とクラスター成長に伴う電子遷移シフトの比較からAPzの構造の再帰属を行う。



【実験】超音速ジェット法により水和クラスターを生成し、電子スペクトルと赤外吸収スペクトルをレーザー誘起蛍光法(LIF法)と赤外紫外二重共鳴法(IR-Dip法)を用いて観測した。量子化学計算GAUSSIAN09プログラムを利用し、構造最適化と振動数計算(スケールリングファクター: 0.957)を行い、観測結果と比較した。

【結果・考察】Fig.1に2AP+H₂OのLIFスペクトルを示す。過去の研究結果から32568, 32146 cm^{-1} はそれぞれ2AP-W1, 2AP-W2のオリジンバンドであることがわかっている^[3]。今回新たに、観測された32103 cm^{-1} のバンドを与えるクラスターの構造を調べるためにIR-Dip法を適用した。Fig.2に32103 cm^{-1} をプローブして得られたIR-Dipスペクトルを示す。IR-Dipスペクトルの解析から32103 cm^{-1} のバンドは2AP-W3に起因し、2APへの水和はアミノ基からピリジン環のN原子への水素結合の環が成長することがわかった。また、Table 1に2APの溶媒和成長過程の電子

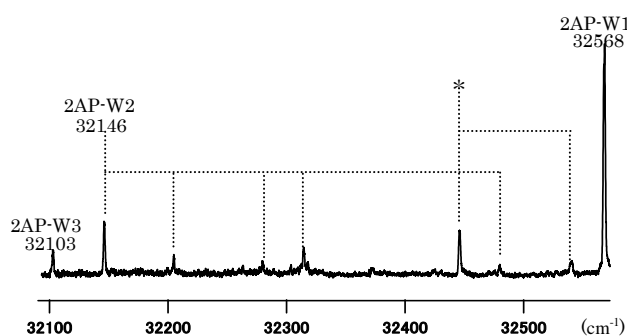


Figure 1. 2AP+H₂OのLIFスペクトル
*は2AP-(MeOH)₁のバンド

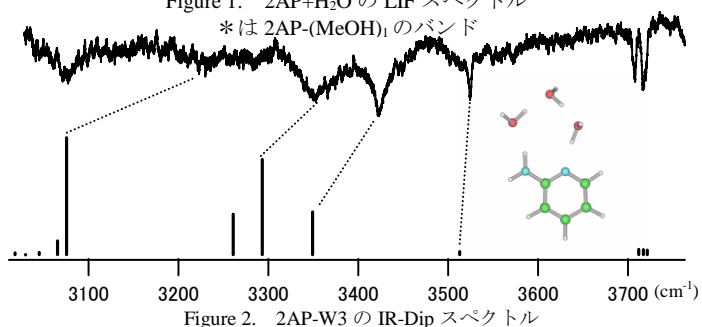
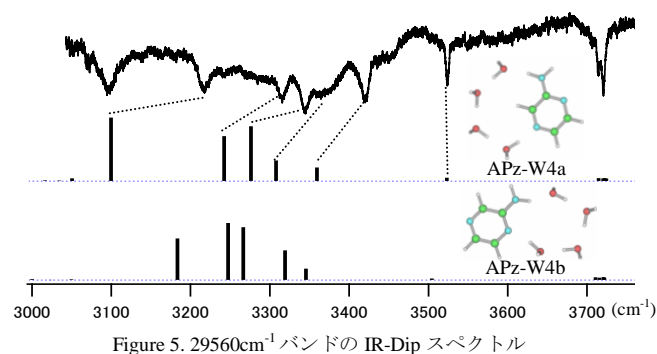
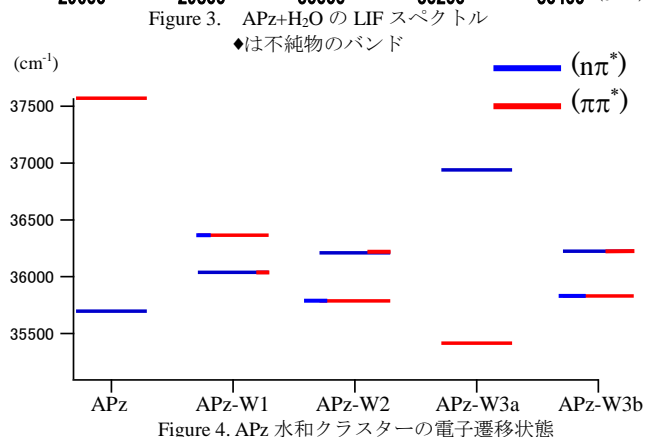
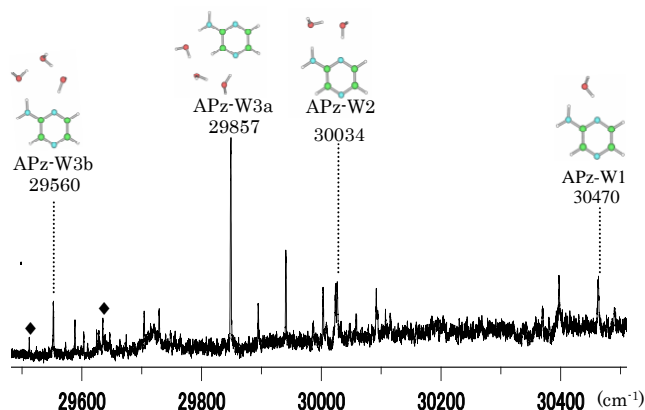


Figure 2. 2AP-W3のIR-Dipスペクトル

遷移のシフト値を載せている。表中の計算値は、電子基底状態から第1励起状態への断熱ポテンシャル間の遷移エネルギーのシフト値を示している。Table 1の数値を比較してみると、実験値と計算値はよく対応している。次にAPzに関して、Fig.3にAPz+H₂OのLIFスペクトルと水和クラスタの構造を示す。これまでの議論では29857, 29560cm⁻¹のバンドは1:3水和クラスタであると帰属していた。そこで、APzの溶媒和成長過程における電子遷移シフトからAPz水和クラスタの帰属の再検討を行った。Fig.4にAPz水和クラスタの垂直電子遷移エネルギーとその励起状態の成分を示す。APzには、近接して $\pi\pi^*$ と $n\pi^*$ 状態があり、水和クラスタの成長が進むにつれて電子状態が変化していることがわかる。また、APzとAPz-W3a以外のAPz水和クラスタでは2つの状態が混在しており、Fig.4の図中ではその混在の成分比を赤線と青線の長さで示している。ここで、APz-W2とAPz-W3bは電子状態の変化が小さく実験結果と異なる。このことから、29560cm⁻¹に対する水和クラスタの構造はAPz-W3bではなく、水分子が4つ水和したクラスタと予想し、再帰属を行った。Fig.5にAPz-W4aとAPz-W4bの計算値と29560cm⁻¹におけるIR-Dipスペクトルを示す。IR-Dipスペクトルの解析からAPz-W4aが実験値とよく一致し、したがって、29560cm⁻¹のバンドは、APzのアミノ基からピラジン環中の4位のN原子に水素結合を形成する1:4水和クラスタであると帰属した。つまり、APz-W_nクラスタにおいて、水が2個までは1位の窒素との間に、3個以上は4位の窒素との間に水素結合を形成すると結論される。

Table 1. 2AP の溶媒和成長過程における電子遷移シフト値(cm⁻¹)

		W0→W1	W1→W2	W2→W3
2AP	実験	-919	-422	-43
	計算	-1281	-521	-5



【参考文献】

- 1) 福田有希, 大庭宏海, 山田勇治, 仁部芳則, 第6回分子科学討論会, 東京, 2012, 3P016.
- 2) Y.Yamada, H.Ohba, Y.Noboru, S.Daicho and Y. Nibu, J. Phys. Chem. A 2012, 116, 9271-9278.
- 3) R. Wu, P. Nachtigalln and B. Brutschy, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 515-521.

2P012

ベンジルメチルエーテルにおけるコンフォメーションの CH 伸縮振動への影響

(福岡大院・理) 山田 勇治, 佐々木 寛子, 是木 怜美, 加納 麻衣, 後藤 裕史, 岡嶋 静香, 仁部 芳則

Conformational influence on CH stretching vibrations of benzyl methyl ether

(Fukuoka Univ.) Y. Yamada, H. Sasaki, S. Koreki, M. Kano, Y. Goto, S. Okajima, Y. Nibu

[序論] エーテル基のコンフォメーションは、anti 体が支配的なアルキル鎖の場合と異なり、gauche 体を取り、その凝集状態も異なる。そのため融点や相転移などのマクロな物性に多大な影響を及ぼす。このコンフォメーションを決定する因子として、超共役などの分子内の軌道間相互作用が挙げられ、さらに分子内水素結合や CH... π 相互作用なども影響を与える。本研究では、これらの分子内相互作用

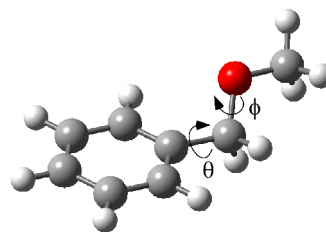


図1 BMEの2つの二面角

によるエーテル基のコンフォメーション安定性を議論するために、超音速ジェット中に生成するジェット冷却されたベンジルメチルエーテル(BME)単量体の電子スペクトルの観測を、レーザー誘起蛍光(LIF)法及びUV-UVホールバーニング法を用いて行ってきた。その結果、図1に示した2つの二面角(θ , ϕ)に関して異なる3つの異性体が見つかり、gauche 体だけではなく、trans 体構造も局所安定構造として存在することが分かった[1]。しかしながら、異性体の詳しい構造の帰属には至らなかった。

今回は、CH伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測からコンフォメーションの決定を狙い、BME単量体に蛍光検出赤外(FDIR)分光法を適用し、異性体選択した赤外スペクトルを測定した。さらに、これらの異性体に水やメタノール等のプロトン性溶媒が溶媒和することにより電子構造が変化し、コンフォメーション安定性に変化が生じることも予想される。そこで、溶媒和クラスターを生成し、その電子スペクトルとOH/CH伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測から、水素結合によるコンフォメーション安定性への影響を調べた。

[実験] ジェット冷却された BME 単量体及びその溶媒和クラスターは、水またはメタノール蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BME 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンバー中に噴出させることで生成させた。それらに波長可変の紫外光を照射し、発する蛍光強度を光電子増倍管で検出することで LIF スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度をモニターしながら、50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引することで、FDIR スペクトルを測定した。BME 単量体とその溶媒和クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 package を利用し、MP2 法や各種密度汎関数法(B3LYP, M05-2X, M06-2X, ω B97-XD)で行った。

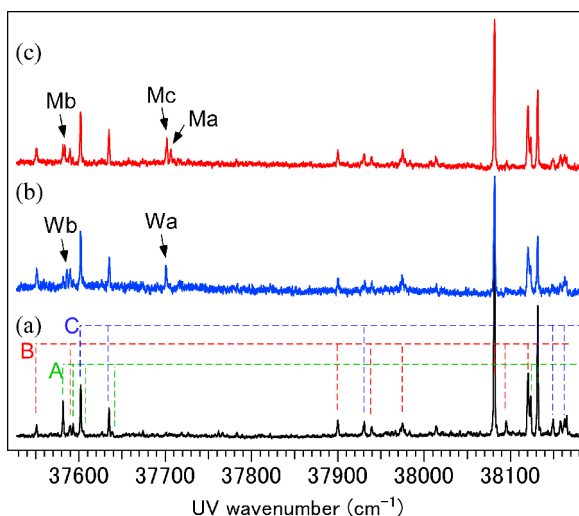


図2 (a)BME 単量体, (b)BME + H₂O, (c) BME + CH₃OH の LIF スペクトル

[結果と考察] 図 2(a)は BME 単量体の LIF スペクトルであり、以前の結果から異性体(A~C)が複雑なプログレッションを示すことが知られている[1]。さらに水やメタノールを加えて測定した LIF スペクトル(図 2(b), (c))では、新たに 37701, 37586, 37707, 37584 及び 37702 cm^{-1} にクラスター由来のバンドが現れ、それぞれ図中の Wa~Mc で表した。

単量体 A~C の電子遷移にプローブ波長を固定して得られた OH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルを図 3 に示す。OH 伸縮振動バンドの数及び低波数シフトの大きさから Wa と Wb は BME に水が 1 分子水和したクラスターであり、さらに Ma と Mb はメタノールとの 1:1、Mc は 1:2 クラスターであると帰属出来る。さらに CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの解析から異性体の構造決定を試みた。

図 4 に BME 単量体とクラスターの FDIR スペクトルの CH 伸縮振動領域を示す。ただし、メタノール溶媒和クラスター(Ma, Mb)については、メタノールのメチル基の CH バンドがこの領域に重なり、複雑さを増すため、ここではメチル基を全て CD に置換したメタノール- d_3 を用いている。2800-2900 cm^{-1} の領域にメチレン基及びメチル基の CH 伸縮振動バンドが現れているが、Fermi 共鳴等の非調和相互作用によって複雑なスペクトルを示している。しかしながら、2934, 2948 cm^{-1} の 2 本の強いバンドから明らかのように単量体 B のスペクトルは、他と異なり、また A と C はやや似たスペクトルの特徴を有する。量子化学計算($\omega\text{B97-XD/6-311++G(d,p)}$)から求められた 3 つの異性体のうち、COCC 二面角(ϕ)に関して gauche 体は 1 つ(aG)、一方、trans 体にはベンゼン環平面に対して垂直に鎖が伸びる vT と $\phi \approx 0^\circ$ である sT とが得られる。これらの構造からシミュレーションされた赤外スペクトルのうち、trans 体の 2 つは同じ傾向を示す。これらの実験及び計算結果の比較から、単量体 B は gauche 体構造をとる aG であり、A と C は trans 体であると予想される。コンフォメーションの違いによるスペクトルの変化の詳しい原因は、現在 NBO 計算等により解析中である。

クラスターの構造に関しては、図 4 から Wa と Ma、さらに Wb と Mb がほぼ同じスペクトルを示し、同じコンフォメーションを有することが示唆される。このことは、電子スペクトルにおいて、origin band の位置が近いことから予想される。さらに単量体との比較から、Wa と Ma は単量体 A の、また、Wb と Mb は単量体 B のスペクトルから僅かに高波数シフトしただけであり、スペクトルの特徴はほぼ変化していない。結果から、これらのクラスターはそれぞれの単量体におけるコンフォメーションと似た骨格を持つと考えられる。

[参考文献] 1) 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則 第 6 回分子科学討論会 2012(東京) 2P019.

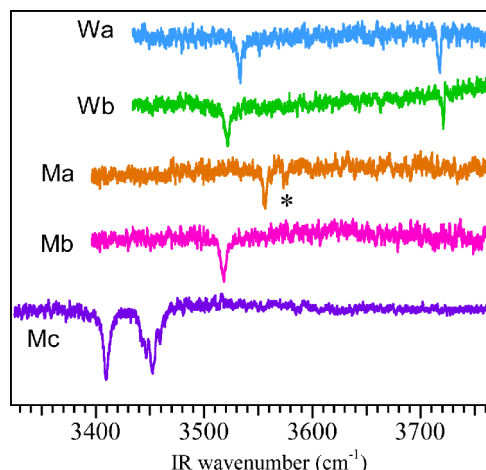


図 3 溶媒和 BME クラスターの FDIR スペクトル (*は分子間振動との結合音)

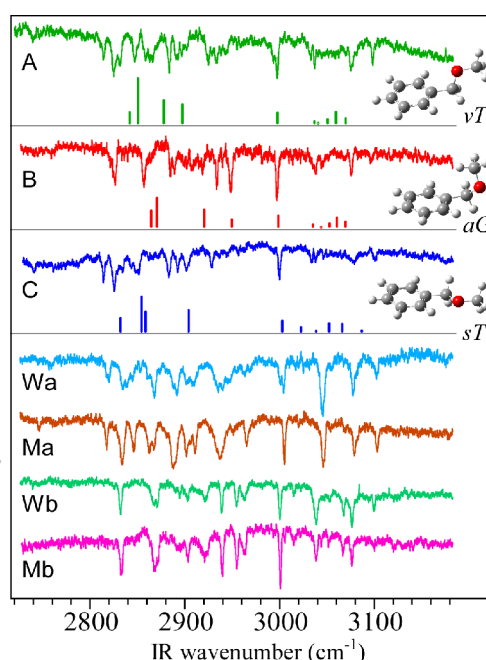


図 4 CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは量子化学計算($\omega\text{B97-XD/6-311++G(d,p)}$)の結果

光電子分光による 2 級アミドクラスター負イオンの余剰電子束縛機構

(東北大院理) ○島森 拓土, 藤井 朱鳥, 前山 俊彦

Excess electron binding motif in negatively charged clusters of secondary amides studied by photoelectron spectroscopy

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii and Toshihiko Maeyama

【序】アミド分子のクラスター負イオンはポリペプチド中に生じた余剰電子の振る舞いを探る上で有用なモデル系と考えられる。アミド分子は大きな双極子モーメントを持っているため、主に静電相互作用に起因した長距離引力によって余剰電子がクラスター表面に緩く捕捉されうる。このような負イオン状態は一般的に「多極子束縛状態」と呼ばれており、電子束縛エネルギーがクラスター構造の変化に強く影響をうける。我々が以前行っている 2 級アミド($RCONHR'$; $R=H, CH_3, C_2H_5$; $R'=CH_3, C_2H_5$)の質量分析研究によると、質量スペクトル中のクラスターサイズ分布において、二量体が魔法数となる共通の挙動を示すとともに、側鎖(R または R')の伸長にともなって三量体の相対強度が著しく増大する傾向があることが分かっている^[1]。本研究では、 N -メチルホルムアミド($R=H, R'=CH_3$; NMF), N -メチルアセトアミド($R=CH_3, R'=CH_3$; NMA), N -メチルプロピオンアミド($R=C_2H_5, R'=CH_3$; NMP), N -エチルアセトアミド($R=CH_3, R'=C_2H_5$; NEA), および N -エチルプロピオンアミド($R=C_2H_5, R'=C_2H_5$; NEP)を対象として、二量体および三量体負イオンの光電子スペクトルの測定を行った。実験で得られたスペクトル形状や電子束縛エネルギーの値を量子化学計算の結果と比較することにより、側鎖長がクラスター構造や余剰電子の束縛機構に与える影響を検討する。

【実験・計算】超音速ジェット中の中性クラスターに低速電子付着させクラスター負イオンを生成させた後、飛行時間質量分析器を用いてサイズ選別を行った。光電子スペクトルの測定には磁気ボトル型光電子分光器を用いた。特定のクラスターサイズに励起光(Nd:YAG レーザー基本波 ; 1064nm, 1.165eV)を照射して光電子を検出し、その飛行時間を電子束縛エネルギーに変換した。また、クラスターに対して、長距離交換相互作用を補正した LC-BLYP 汎関数を用いて構造最適化を行い、垂直電子脱離エネルギー値(VDE)を求めた。

【結果と考察】得られた光電子スペクトルを図 1 に示す。なお、NMF 三量体負イオンはイオン強度が非常に弱いため測定できなかった。すべてのアミドクラスター負イオンにおいて、強度の強い鋭いバンドが二量体では 0.1 eV 付近、三量体では 0.2 eV 付近に現れていることが分かる。またこれらのバンドの幅は狭く、他の振動バンドの強度が弱いため、負イオン状

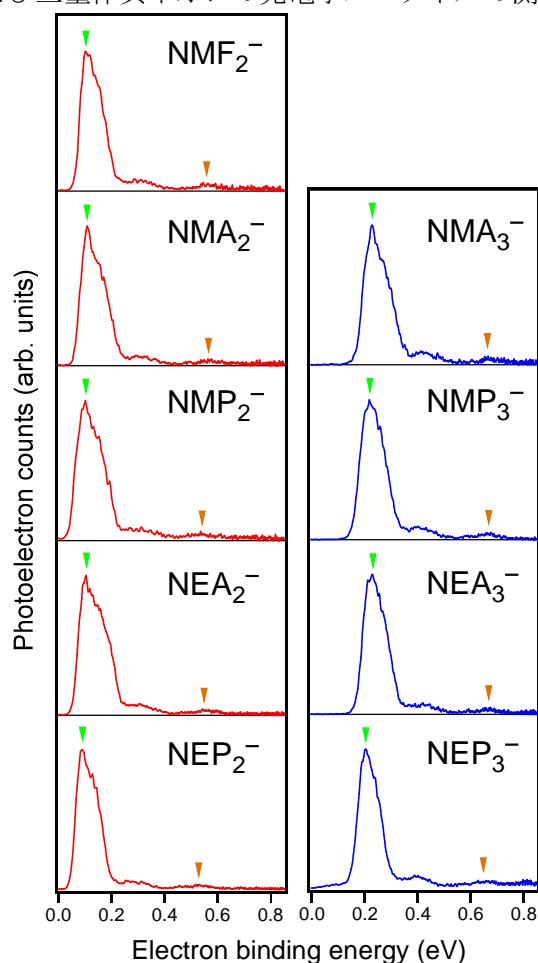


図 1. N -モノアルキル置換アミド二量体(赤)および三量体(青)負イオンの光電子スペクトル。矢印はそれぞれ VDE(緑), NH 伸縮振動バンド(橙)を表す。

態から中性状態への構造変化が小さいと考えられる。また、主ピークから 0.4 eV 高エネルギーに現れる強度の弱いバンドは自由 NH 伸縮振動を含む振動バンドと帰属できる。したがって二量体および三量体負イオンは直鎖状の構造をとり、自由 NH 周辺の電子分布が大きい多極子束縛状態と考えられる。光電子スペクトルの低エネルギー領域を拡大すると(図 2), 二量体および三量体ともに、側鎖の伸長にともない VDE 値がわずかに減少する傾向が見て取れる。これは電子がメチル基やエチル基との交換反発によってクラスターに接近することが出来ず、より遠距離で束縛されていることによると考えられる。しかしながら、VDE の変化から推測されるクラスター負イオンのエネルギー安定性の違いでは、二量体と三量体負イオンとの強度比の著しい変化を説明出来ない。

そこで、密度汎関数法による量子化学計算にもとづいて三量体の強度増大の理由について考察する。なお、VDE 値の見積もりをより正確にするために、基底関数系として 6-311++G(d,p) を用いるとともに、自由 NH の水素原子に diffuse function を追加して計算を行った。現在計算が完了している *N*-メチル置換アミドクラスターの VDE 値のみを表 1 に示す。計算値はすべて直鎖構造のものである。三量体では直鎖構造の他に環状構造を仮定して構造最適化を行ったが、いずれも VDE 値は負の値となった。実験値と比較すると NMF および NMA 二量体での一致は良いが、NMP や三量体では 20~30 meV ほど低い見積もりとなった。これについてはメチル基やエチル基の内部回転による異性体も考慮にいれながら計算を進めていく必要がある。中性状態の三量体で鎖状構造と環状構造の最安定エネルギーを比べてみたところ、NMF および NMA ではそれぞれ 128 meV, 91 meV ほど環状構造の方が安定であるのに対し、NMP では 22 meV しか差がないことが分かった。つまり低温気相中で、NMF 三量体は中性状態において大部分が環状構造となり、分子間の双極子の打ち消し合いにより電子付着しにくくなっているが、側鎖伸長にともなって鎖状構造が占める割合が大きくなり、NMP では三量体負イオンが相対的に生成しやすくなるという解釈が出来る。同様の解釈は恐らく *N*-エチル置換アミドクラスターにも適用出来ると予想しており、さらに計算を進めていく予定である。

【参考文献】

[1] T. Maeyama, N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2725 (2004)

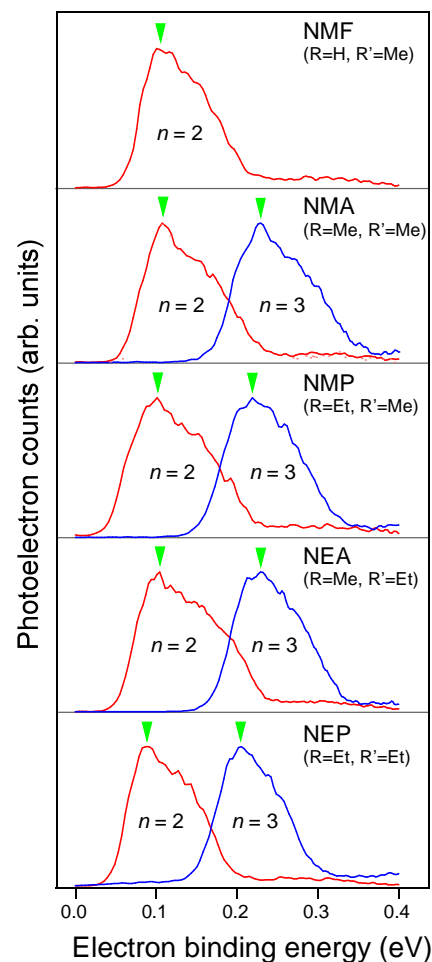


図 2. 光電子スペクトルの低エネルギー領域の拡大図

Species	VDE _{exp}	VDE _{calc}
NMF ₂ ⁻	106 ± 5	108
NMA ₂ ⁻	107 ± 5	106
NMP ₂ ⁻	101 ± 5	88
NMA ₃ ⁻	230 ± 5	194
NMP ₃ ⁻	219 ± 5	180

(単位 : meV)

表 1. *N*-メチル置換アミドクラスター負イオンの VDE 値(実験値および計算値)

フルオレノン負イオンの自動電子脱離により生じる中性振動励起モードの解析
(東北大院・理) ○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Analysis of Vibrationally Excited Modes in the Neutral Ground State
Generated upon Autodetachment of Fluorenone Anion
(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】一般に、分子負イオンの光電子スペクトルに現れる中性(S_0)状態の振動準位分布構造は、負イオン-中性状態(D_0-S_0)間の Franck-Condon (FC) 因子を反映し、励起光のエネルギー(E_{ex})には依存しないと考えられている。その反面、非 FC 的挙動を示す例外[1]も多数報告されており、それらの主たる要因の1つとして、負イオン準安定励起状態を経由した自動脱離過程の影響が想定されている。しかし、負イオン励起状態における分子構造の変化と自動電子脱離の動力学的機構とを関連付けてスペクトル形状の変化を解析する研究は、未だ行われたことはなかった。我々は、昨年の本討論会で、フルオレノン負イオン(FI)の光電子スペクトルが分子内電子移動遷移の強い吸収帯($D_2\leftarrow D_0$)近傍の光励起によって顕著な非 FC 的挙動を示すことを報告した[2]。今回は、時間依存密度汎関数(TDDFT)法を用いた量子化学計算により、スペクトル形状に関与する D_0 , D_2 および S_0 の3つの電子状態における分子内ポテンシャルの特徴的变化を抽出し、自動電子脱離の結果生じる中性振動励起モードの帰属を試みた。

【実験の概略】図1に E_{ex} を変化させて測定した FI の光電子スペクトルを一部抜粋して掲載する。最下段の(a)には cam-B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算した $S_0\leftarrow D_0$ の FC 分布スペクトルを示す。ここに現れる構造は主にカルボニル基の運動に関わる全対称モード(ν_5, ν_{19})の系列で構成されている。 E_{ex} が $D_2\leftarrow D_0$ 吸収帯に達しない(b)では FC 分布とほぼ同一の位置にバンドが生じているが、吸収ピークの(c)では構造のない幅広いスペクトル成分が優勢となる。そこから 0.4~0.6 eV 高エネルギーの領域(d)では、FC 分布と異なるおよそ 900 cm^{-1} 間隔のバンド系列が新たに生じた。この新たな系列は更に高エネルギーの領域では次第に消失して行き、(e)のように FC 的分布に復帰する。ここで問題としたいのは(d)で現れた新たなバンド系列が何に起因するかである。

【計算結果と考察】今回行った計算では、cam-B3LYP 汎関数を引き続き用いたが、計算コストを削減するため基底関数系としては 6-31+G(d) を採用した。なお、計算上の $S_0\leftarrow D_0$ の FC 分布には基底関数の相違により大きな変化が生じないことは確認している。

フルオレノンは負イオン D_0 および中性 S_0 状態とともに C_{2v} 点群に属する平面分子であるが、対称性を保ったまま TDDFT 法により D_2 状態の構造最適化を行ったところ、最適化構造には虚数振動モード($\nu_i = 329i\text{ cm}^{-1}$)が1個だけ生じた。 ν_i は a_2 対称性を持ちカルボニル基に対して左右にある芳香環を逆位相で面外に歪める振動である。平面の最適化構造から ν_i の基準座標方向に変位させて再度最適化すると、 C_{2v} 点群に属する最適化構造が得られ、これには虚数モードが存在しないため平衡構造であることが確認された。このことは、 a_2 対称性を持つ面外準位が、 D_0 から D_2 への電子遷移とそれに引き続く D_2 から S_0 への電子脱離の過程それぞれにおいて強く励起されることを示唆して

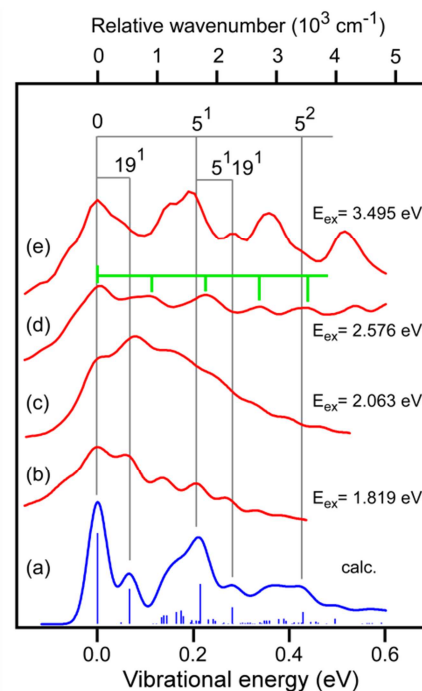


図1. FIの光電子スペクトル(赤線の実測スペクトルは装置関数によるデコンボリューション済み)

いる。光電子スペクトルの形状には後半の自動電子脱離における振動励起がより直接的に反映されると推測できるので、 S_0 状態の基準振動モードに基づいて D_2 状態の構造を解析した。 S_0 状態には v_i モードと同じ a_2 対称性を持つ振動モードが $v_{22}\sim v_{30}$ の 9 個存在する。これらの基準座標で、 v_i の基準ベクトルを展開すると、図 2 のように $v_{28} = 445\text{ cm}^{-1}$ の成分のみが突出して現れた。次に 3 つの電子状態について平面構造から各振動モードの基準座標方向に変位させた際のポテンシャルエネルギーの変化を調べた。

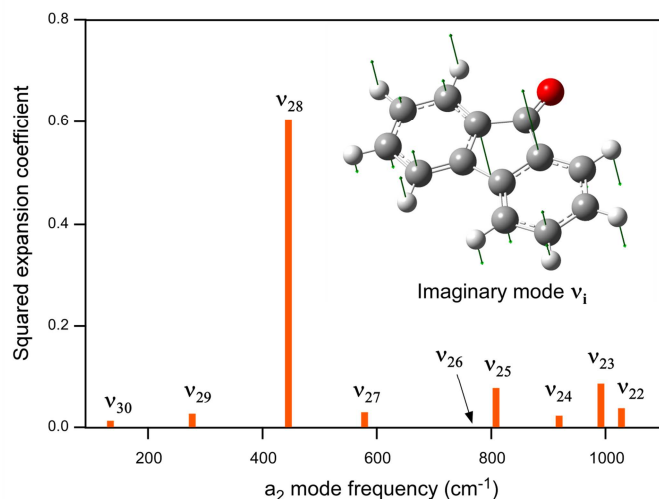


図 2. D_2 状態における虚数振動モード v_i の成分展開

それを図 3 に示すが、ここでは計算の都合上、 D_0 および S_0 状態のゼロ点はそれぞれの最適構造をとっているものの、 D_2 励起状態に関しては D_0 最適化構造からの垂直遷移エネルギーを基準としている。これらのポテンシャル曲線が示すことは、以下のとおりである。まず、 a_2 対称性を持つ核座標変化に対して D_0 状態(赤線)と S_0 状態(黒点線)のそれぞれのポテンシャル関数は非常に似通っている。しかし、 D_2 励起状態(青線)ではすべての座標について幾分は緩くなっていることが分かる。

これは、 $D_2 \leftarrow D_0$ 電子遷移がフルオレン環内の 2 つの 6 員環の間の共役を弱める(余剰電子が占有する分子軌道において分子平面に垂直、かつ CO 軸を含む接面が生じる)ことと対応しており、炭素原子の運動よりも CH 面外変角振動の成分が多く含まれる高振動数モードでは、他の電子状態との差異はあまり大きくない。9 個の座標の中で顕著な相違が現れたのは、やはり v_{28} であり、明確に 2 極小化していることが確認された。

負イオン D_0 状態のゼロ振動準位を始状態とすると、 D_2 状態への許容光吸収においては全対称の振動準位のみが励起されるので、 v_{28} の振動座標について偶関数、つまり偶数倍音の振動準位が生じる。後続する電子脱離過程においても振動波動関数の偶奇性が保存するならば、 S_0 状態で優先的に生じるのも v_{28} の偶数倍音準位となる。実験で観測されたおよそ 900 cm^{-1} 間隔の系列は、これによって出現したと考えられる。自動電子脱離の機構を内部転換に類する非断熱遷移と仮定すると、 v_{28} は受容モードに相当し、 v_{28} 座標に関する $D_2 - S_0$ の振動波動関数の重なりが(核座標を含む演算子を介せず)直接反映されたため、偶奇性が保持されたと解釈できる。

負イオン D_0 状態のゼロ振動準位を始状態とすると、 D_2 状態への許容光吸収においては全対称の振動準位のみが励起されるので、 v_{28} の振動座標について偶関数、つまり偶数倍音の振動準位が生じる。後続する電子脱離過程においても振動波動関数の偶奇性が保存するならば、 S_0 状態で優先的に生じるのも v_{28} の偶数倍音準位となる。実験で観測されたおよそ 900 cm^{-1} 間隔の系列は、これによって出現したと考えられる。自動電子脱離の機構を内部転換に類する非断熱遷移と仮定すると、 v_{28} は受容モードに相当し、 v_{28} 座標に関する $D_2 - S_0$ の振動波動関数の重なりが(核座標を含む演算子を介せず)直接反映されたため、偶奇性が保持されたと解釈できる。

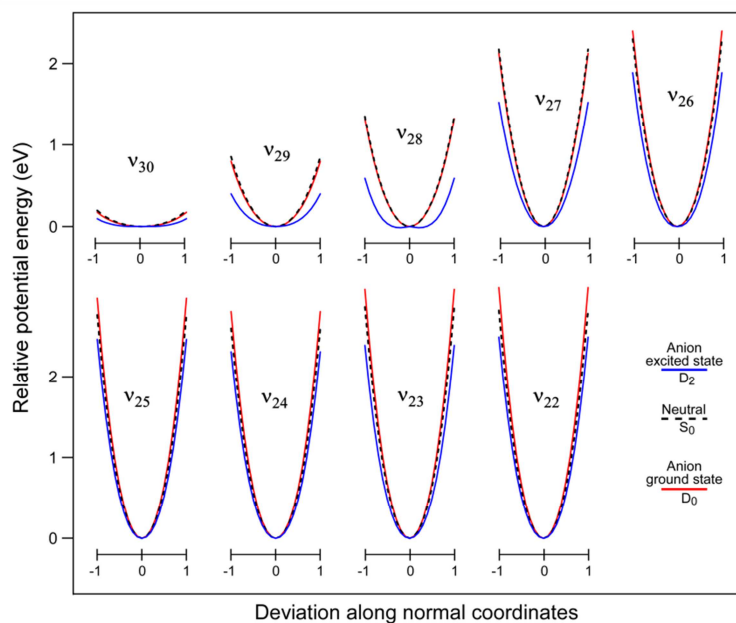


図 3. フルオレンンの D_0 , S_0 , D_2 状態における a_2 振動座標に沿ったポテンシャル関数

2P015

赤外レーザーパルスを用いた C_2H_4 および C_2H_6 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、テキサス A&M 大学²、電通大・先進理工³) ○伊藤雄太¹、奥西みさき¹、嶋田浩三¹、Robert R. Lucchese²、森下亨³、上田潔¹

Extraction of electron-ion differential scattering cross sections from angle-resolved rescattering photoelectron spectra of C_2H_4 and C_2H_6 measured using IR laser pulses

(Tohoku Univ.¹, Texas A&M Univ.², Univ. of Electro-Communications³) ○Y. Ito¹, M. Okunishi¹, K. Shimada¹, Robert R. Lucchese², T. Morishita³, K. Ueda¹

【序】高強度レーザーを気相中の原子・分子に照射するとイオン化が起こる。イオン化によって放出された電子はレーザー電場の向きの反転に伴って進行方向を変え、親イオンと再衝突する。再衝突電子が親イオンと弾性衝突することで、親イオンの構造に関する情報を含んだ再散乱電子が放出される。この電子の再散乱過程はレーザー電場の1周期(波長 800 nm の光で約 2.7 fs)未満の短時間で起こることから、原子・分子の超高速ダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で観測できることが期待される。当研究室ではこれまで、波長 800 nm のフェムト秒レーザーパルスを用いて再散乱電子スペクトルを測定し、実験結果から抽出した電子・イオン微分散乱断面積と、理論計算により求めた微分散乱断面積が良い一致を示すことから、この手法の有効性を確認してきた。[1] 問題点としては、800 nm 励起の場合では、レーザー電場の実効的な強度を上げることが限界に来ていることがあげられる。この問題は、レーザー光を長波長化することにより再衝突電子の運動量を増大させることで解決できると期待される。そこで本研究では、より長波長のレーザーパルスを用いた C_2H_4 および C_2H_6 分子の再散乱電子スペクトルの測定を行った。

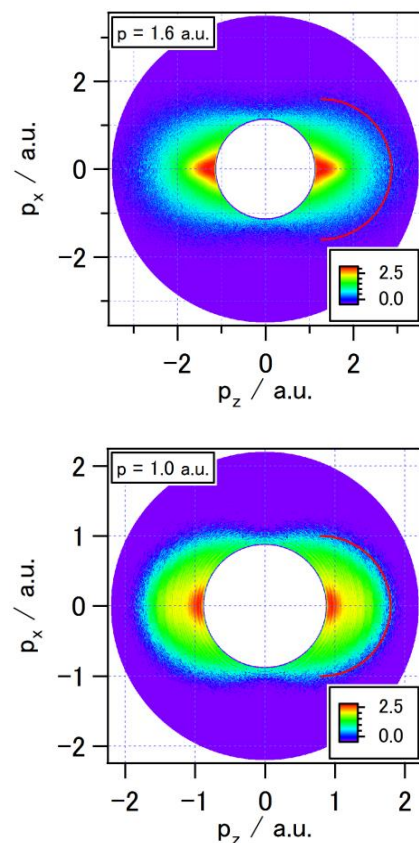


Fig. 1 C_2H_4 分子の角度分解再散乱電子スペクトル(上:波長 1.3 μm , 下: 波長 800 nm で測定)

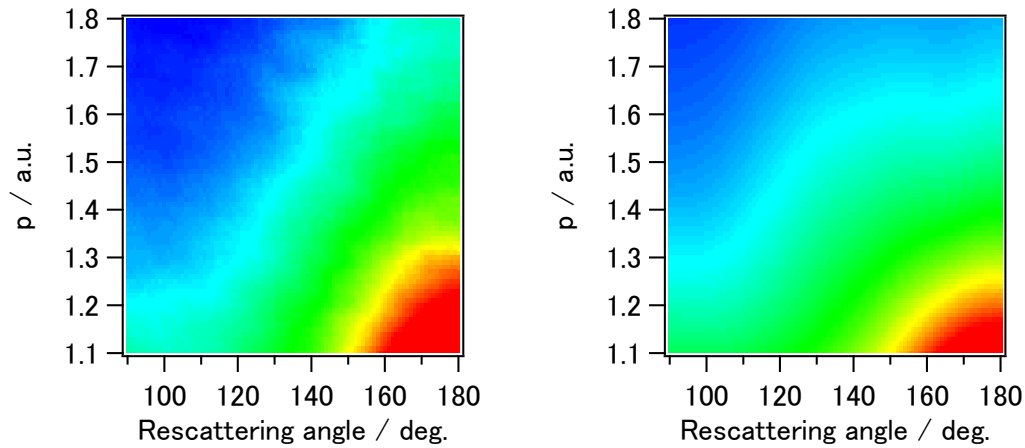


Fig. 2 各衝突運動量(p)において実験(左)および理論計算(右)から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積の比較(2次元表示)

【実験】 Ti:Sapphire レーザー(800 nm, 1 kHz, 1.5 W, 100 fs)の出力光を OPA により波長 1.3 μm に変換し、超高真空槽内に導入した試料ガスに集光照射した。試料には C_2H_4 および C_2H_6 を用いた。イオン化に伴い放出された電子を飛行時間型電子エネルギー分析器で検出した。 $\lambda/2$ 板を用いて入射光の偏光方向を回転させながら測定することで、エネルギースペクトルの角度分布を得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に波長 1.3 μm および 800 nm のレーザー光を用いて測定した C_2H_4 分子の角度分解再散乱電子スペクトルを示す。波長 800 nm のレーザー光を用いたときには衝突運動量(p)が 1.0 a.u.程度までの再散乱電子しか観測できなかったのに対し、1.3 μm では $p=1.6$ a.u.付近までの再散乱電子が観測された。Fig. 2 および Fig. 3 に C_2H_4 分子の実験および理論計算から求めた微分散乱断面積(DCSs)を示す。両者は同じような傾向を示しており、より大きな衝突運動量の領域においても本研究の手法の有効性を確認することができた。

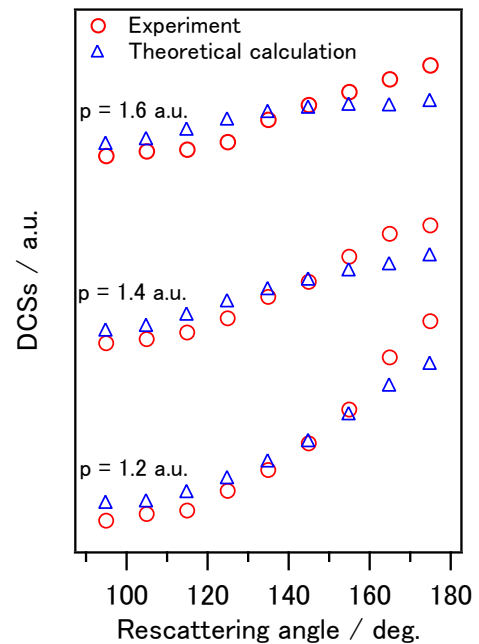


Fig. 3 ある衝突運動量(p)において実験および理論計算から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積の比較(1次元表示)

References [1] M. Okunishi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 143001 (2008); M. Okunishi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 063001 (2011); C. Wang *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45**, 131001 (2012).

2P016

CO₂分子の再散乱電子スペクトルの波長依存性の測定

(東北大・多元研¹, インド工科大学², テキサス A&M 大学³, 電通大・先進理工⁴) ○奥西みさき¹, Sharma Vandana², Robert R. Lucchese^{1,3}, 森下 亨⁴, 上田潔¹

Wavelength dependence of rescattering electron spectra of CO₂ molecule

(IMRAM Tohoku University¹, IIT Hyderabad², Texas A&M University³, The University of Electro-Communications⁴) ○Misaki Oknunishi¹, Sharma Vandana, Robert R. Lucchese^{1,3}, Toru Morishita⁴, Kiyoshi Ueda¹

[序] 気相中の原子・分子に高強度レーザーパルス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、その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され、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⁾は最近、気相原子の高エネルギー再散乱電子スペクトルが、電子・イオン微分弾性散乱断面積と再衝突電子の運動量分布の積の形に近似的に分解出来ることを、強光子場中での電子の時間依存シュレディンガー方程式の数値計算を用いて示した。そこで我々は、再散乱電子スペクトルから、この分離公式を用いて、希ガス原子や簡単な分子での微分散乱断面積の抽出が可能であることを理論計算との比較により示してきた。本研究では従来の波長800nmでの測定⁽²⁾に加えて波長1250nmの赤外光を用いたCO₂分子の測定を行い、ほぼ同じ電子の衝突エネルギー領域の断面積を別々に抽出し、それらを比較することで、断面積の運動量依存性に表れる共鳴的な振る舞いが断面積そのものに現れる共鳴構造なのか、単にレーザー電場に依存する変化なのかを確かめること試みた。

[実験] 波長800nmパルス幅35fsおよび波長1250nm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、CO₂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依存性を精度良く測定することが出来た。

【結果と考察】 図 1 に波長 800 nm および 1250 nm 測定した CO₂ 分子の再散乱電子スペクトルから見積もった電子・イオン微分弾性散乱断面積の後方散乱部分の衝突運動量依存性とその理論計算の結果と共に示す。ここで必要となる再衝突電子の運動量分布関数は実験で得られた再散乱電子の 2 次元運動量分布を理論計算で得られた電子・イオン微分散乱断面積で割った値の平均値で代用した。ただし、この関数は再衝突電子の運動量に対してなめらかな関数であるとして、平滑化したものを用いた。波長 800 nm の実験から求めた断面積には矢印で示したように衝突運動量 $p_r = 1.2$ (a. u.) および $p_r = 1.4$ (a. u.) 付近に明白なくぼみが観測されたのに対し、1250 nm での測定では若干の傾きの変化が観測されるだけで大きくくぼみは観測されなかった。この結果は次の 2 通りの解釈が現在のところ可能である。

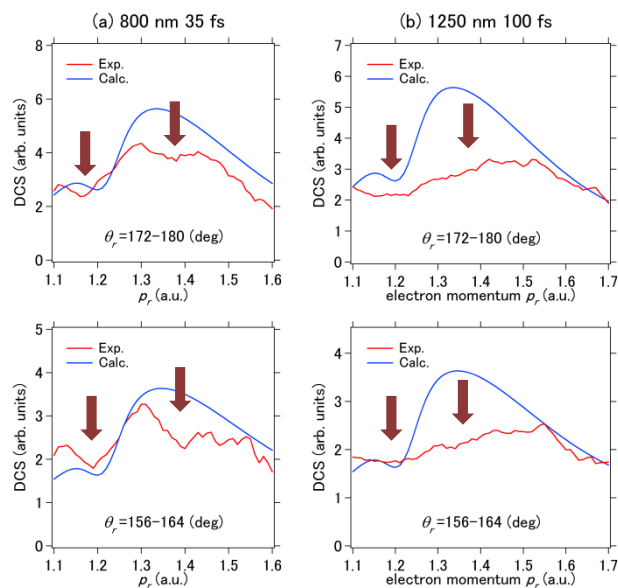


図 1 (a) 波長 800 nm および(b) 1250 nm での実験から求めた電子・イオン微分散乱断面積の散乱角(θ_r) 172-180° および 156-164° での衝突運動量 (p_r) 依存性。

(1) 800 nm の実験から抽出した断面積に現れる共鳴的な構造は主にレーザー電場に依存する変化であり本来の電子・イオン散乱断面積の共鳴構造のみから来るものではない。

(2) 1250 nm の実験から抽出した断面積にわずかだが $p_r = 1.2$ (a. u.) 付近に断面積から来るくぼみが見えているが、OPA で発生した 1250 nm のレーザーパルスのパワーのふらつき (10%程度) や強く集光したレーザービームを用いたことから来る、異なるレーザー強度の体積領域からの信号の重なり (体積効果) のために共鳴による強度のくぼみが小さくなった。

また、理論計算において $p_r = 1.2$ (a. u.) 付近に見える断面積の減少は電子散乱における形状共鳴による効果であると予想されるが、この位置を計算で精度良く決めることは現状では困難で、計算の方法を変えると容易に大きく変化する。従って理論計算で得られた形状共鳴の干渉による断面積の減少がこの運動量で実験的に観測されたと断言することは今のところ困難である。一方、微分散乱断面積の散乱角依存性については 800nm, 1250nm の実験から求めた値と理論計算の間はかなり良い一致がみられており、分離公式はよく成り立っているように思われる。従って、本研究で実験値と理論計算を組み合わせで作った再散乱電子の運動量分布が、実際の分布を完全には再現できていないと考えられる。電子・分子イオン微分衝突断面積の計算を精度良く行うのは困難で有り、計算とは独立した再散乱電子の運動量分布を求めることが断面積の共鳴効果を確認するためには必要不可欠である。

【参考文献】 (1) T. Morishita *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 013903 (2008). (2) M. Okunishi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 063001 (2011).

2P017

数サイクル強レーザー場における NO 分子のイオン化異方性： π - σ 軌道遷移の効果

(名大院理¹, 放送大², 電通大³)

○遠藤友随¹, 伏谷瑞穂¹, 松田晃孝¹, 安池智一², 森下亨³, 菱川明栄¹

Anisotropic ionization of NO in few-cycle intense laser fields: Effects of π - σ electronic transition

(Nagoya Univ.¹, The Open Univ. of Japan², The Univ. of Electro-Communications³)

○Tomoyuki Endo¹, Mizuho Fushitani¹, Akitaka Matsuda¹, Tomokazu Yasuike²,
Toru Morishita³, Akiyoshi Hishikawa¹

【序】刻一刻と変化する分子の様子を実時間で追跡し、その全貌を明らかにすることは反応過程を理解する上で重要である。近年、反応過程における電子ダイナミクスを分子内の電子空間分布の変化として捉える試みがなされ、強レーザーパルスを用いて分子軌道の情報を読み出すアプローチ[1, 2]が注目を集めている。これは、強レーザー場中のトンネルイオン化レートが分子軌道の形状によって決定付けられることを利用したものである。特にクーロン爆発などの解離過程を利用した手法は、フラグメントの空間異方性が軌道形状を直接反映するため視覚的に捉えやすいという利点がある。一方、これまでの研究は電子基底状態の分子を対象に進められているに過ぎず、この手法を電子ダイナミクスの実時間追跡に適用するためには電子状態の変化がどのように読み出せるかを明らかにする必要がある。本研究では、NO 分子を対象とし、 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ 遷移に伴う π - σ 軌道の変化が数サイクル強レーザー場(8 fs, 1.1×10^{14} W/cm²)中の解離性イオン化過程の空間異方性にどのように反映されるかを 3 次元運動量画像計測によって調べた[3]。この手法による最外殻分子軌道の読み出し精度を定量的に議論するため、トンネルイオン化レートの理論計算を行い実験結果と比較した。

【実験】チタン-サファイアレーザーシステムからの出力を用いて、(i) フェムト秒 UV パルス(226 nm, 120 fs, 0.6 μ J/pulse), (ii) 数サイクル強レーザーパルス(800 nm, 8 fs, 5.6 μ J/pulse)を発生させ、これらをそれぞれ NO $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ (0, 0)遷移を励起するためのポンプ光、解離性イオン化のためのプローブ光とし、超高真空チャンバーに導入した NO 分子線に集光した。ポンプ-プローブ時間遅延は 150 ps とした。プローブ光による解離性イオン化過程、 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + e^- \rightarrow \text{N}^+ + \text{O} + e^-$ 、で生成した N^+ フラグメントイオンの 3 次元運動量 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ を位置敏感型粒子検出器で測定した。ポンプ光によって生成する $A^2\Sigma^+$ 状態は全体の 0.5% に過ぎないため、光学チョッパーを用いてポンプ光を 1 ショットごとにブロックし、差分を積算することで励起状態のみに由来する運動量画像を得た。

【理論計算】強レーザー場におけるトンネルイオン化レートの計算に広く用いられている MO-ADK モデル[4]は、双極子モーメントに由来する線形シュタルクシフトなどが考慮されず、極性分子には従来の形式では適用できない[5]。そこで、双極子モーメントの効果を取り入れたモデルとして、Rydberg 関数を電荷中心に導入して $2\pi, 3s\sigma$ 分子軌道を求め、これを用いて MO-ADK 計算を行った。一方、原子に対して構築されたトンネルイオン化モデルを分子に応用した MO-ADK モデルではレーザー場と結合したイオン化状態が考慮されておらず、イオン化レートを正しく評価できない場合があることが知られている。本研究では、双極子モーメントを考慮に入れた弱電場漸近(WFA)理論[5]を用いたイオン化レートの計算を行い、併せ

て実験との比較を行った。

【結果および考察】 強レーザー場中の解離性イオン化過程で生成した N^+ イオンの運動量画像を図 1(a) に示す。基底状態 ($X^2\Pi, 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1 3s\sigma^0$) から解離性イオン化によって生成した N^+ イオンは、プローブ光の偏光方向に対し 45° 方向に強い異方性を持つことがわかる。これに対し励起状態 ($A^2\Sigma^+, 1\sigma^2 \dots 2\pi^0 3s\sigma^1$) から解離性イオン化では、平衡核間距離の違い ($R_e(X) = 1.15 \text{ \AA}$, $R_e(A) = 1.06 \text{ \AA}$) による解離運動エネルギーの増加に加えて、 0° 方向への異方性の変化が観測された (図 1(c))。この異方性の変化は $X^2\Pi$ 状態から $A^2\Sigma^+$ 状態への遷移に伴う最外殻分子軌道 ($2\pi \rightarrow 3s\sigma$) の形状変化を反映していると考えられる。理論計算で得られたトンネルイオン化レートの極座標表示を図 1(b), (d) に示す。いずれの計算手法も、 $X^2\Pi$ 状態についてはレーザー偏光方向に対して 45° 方向、 $A^2\Sigma^+$ 状態は 0° 方向にピークを示し、実験とよく一致が得られた。これらの結果は、電子遷移に伴う最外殻電子軌道形状の変化が数サイクル強レーザー場における解離性イオン化で生成したフラグメントイオンの空間異方性に反映されることを意味している。本研究で対象とした光吸収過程による電子遷移は化学反応における電子状態変化をシミュレートしたものと捉えることができる。今後、本アプローチの実時間追跡への適用によって反応過程における電子ダイナミクスの可視化に取り組む予定である。

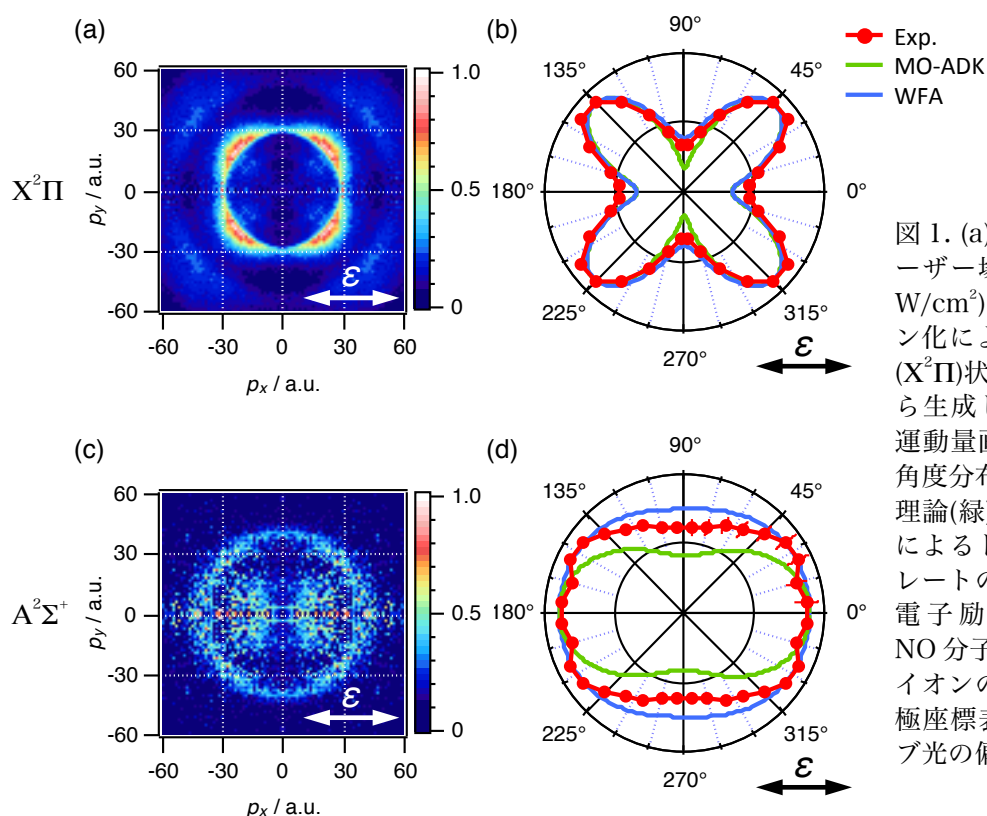


図 1. (a) 数サイクル強レーザー場 (8 fs , $1.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 中の解離性イオン化によって、電子基底 ($X^2\Pi$) 状態の NO 分子から生成した N^+ イオンの運動量画像。(b) 運動量角度分布 (赤), MO-ADK 理論 (緑), WFA 理論 (青) によるトンネルイオン化レートの極座標表示。(c) 電子励起 ($A^2\Sigma^+$) 状態の NO 分子から生成した N^+ イオンの運動量画像。(d) 極座標表示。 ϵ はプローブ光の偏光方向。

【参考文献】

- [1] J. Itatani *et al.*, *Nature* **432**, 867 (2004).
- [2] A.S. Alnaser *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 113003 (2004).
- [3] 遠藤, 伏谷, 松田, 菱川, *4P10*, 第 6 回分子科学討論会 (2012).
- [4] X.M. Tong *et al.*, *Phys. Rev. A* **66**, 033402 (2002).
- [5] L.B. Madsen *et al.*, *Phys. Rev. A* **85**, 053404 (2012).

放電ジェット生成分子種の

フェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル

(新潟薬大¹, ヘルシンキ大²) 宮武智哉¹, 小林将文¹, 城田起郎, 柘植雅士², ○星名賢之助¹

Femtosecond laser ionization mass spectra of molecular species produced in a discharge jet

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences¹, Helsinki Univ.²) Tomoya Miyatake¹, Yasufumi Kobayashi¹, Tatsuro Shirota¹, Masashi Tsuge², Kennosuke Hoshina¹

放電ジェット法は、不安定分子種、イオン種あるいはそれらの錯体を分子線中に生成することができる極めて有効な方法である[1]。たとえば、星間分子としてよく知られている炭素鎖ラジカル種の分光学的研究は、放電ジェット法により飛躍的に進んだ分野の一つである。特に、回転遷移を利用したフーリエ変換マイクロ波分光法では、多くの分子種が検出され、電波望遠鏡による星間分子探査への貢献も大きい。一方で、未知な化学種を分光学的に検出するためには、試料の選択、放電条件、そして共鳴周波数の3つの条件がすべて満たされる必要があり、目的の化学種の遷移を探索するには時間を要する場合もある。ここでもし、放電生成物にどのような化学種が存在しているかという点にのみ着目するのであれば、イオン化により質量スペクトルを測定する方法が最も効率が良い。しかし、一般に、分子のイオン化には断片化が伴い、不安定分子種ではそれがより顕著になると予想され、フラグメントから分子種を同定する場合は信頼性に問題がある。そこで本研究では、分子のイオン化に伴う断片化が少ない近赤外フェムト秒レーザーイオン化[2]を用い、放電ジェット生成物の質量スペクトルの測定を試みた。

実験は、高速電磁バルブに電極ユニットを設置したパルス放電ジェット法[1]により行った。生成した放電生成分子種をスキマーを通して分子線とし、飛行時間 (TOF) 型質量分析装置に導入した。用いた気体試料は、 C_2H_2 , CS_2 , CCl_4 および、これらの混合気体で、背圧は 50 kPa 程度とした。パルス放電 (100 μs , 800–1400 V) による放電生成種が相互作用領域を通過するタイミングで、フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 100 fs, 10 Hz, 0.3 mJ/pulse) を分子線に集光し、生成したイオン種を TOF スペクトルとして検出した。スポットサイズ (60 $\mu m \phi$) よりレーザー集光点における光強度は 1×10^{14} W/cm² と見積もられる。

図 1 に、アセチレン (a) およびアセチレンの放電ジェット生成物 (b) のフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトルを示す。放電 OFF のスペクトルでは、 $C_2H_2^+$ ($m/z=26$), $C_2H_2^{2+}$ (13), CH^+ , C^+ などが主に観測されている。図 1 の測定では、アセチレン由来に加えて二種類の不純物、二硫化炭素 CS_2^+ (76, 77, 78) とアセトン ($CH_3)_2CO^+$ (58) が混入しており、 CH_3CO^+ (43) や CH_3^+ (15) はアセトン由来のフラグメントイオンと帰属される。放電 ON のスペクトルでは、放電 OFF のスペクトルには観測されないピークが複数観測される。主なものは、 $C_3H_n^+$, $C_4H_n^+$, $C_5H_n^+$, $C_6H_n^+$ ($n=0, 1, 2, 3$) と帰属される炭素鎖シリーズであった。これらのピークの線幅は装置分解能に近く、放電ジェット中で成長した炭素鎖分子種が断片化せずにイオン化検出されたといえる。同じ放電条件においてナノ秒 YAG レーザー (532 nm, 10 ns) によるイオン化検出を試みたが、放電生成物の信号は格段に減少

し、 $C_3H_2^+$ 、 $C_4H_2^+$ がフェムト秒レーザーイオン化の場合と比較して一桁程度小さく観測された程度である。 $C_4H_2^+$ の1/2程度で観測されていた $C_6H_2^+$ は、ナノ秒レーザーイオン化では観測されず、サイズが大きくなるとさらに解離が優先的に進行することを示唆している。このことは、近赤外フェムト秒レーザーの非共鳴多光子イオン化が、化学的に不安定な炭素鎖分子の非破壊的イオン化に極めて有効であることを示している。アセチレン放電で検出された炭素鎖は、最長で $C_{11}H_n^+$ であった。図1の条件において、レーザー強度を2倍程度高くすると、二重イオン化に由来する $C_4H_n^{2+}$ 、 $C_5H_n^{2+}$ 、 $C_6H_n^{2+}$ などの安定二価イオン種のシリーズが観測された。また、 C_2H^+ および C_3H^+ には鋭いサイドピークが明確に観測され、二重イオン化後のクーロン爆発過程に伴う反跳エネルギーをもったフラグメントイオン成分の存在も確認された。 C_2H^+ および C_3H^+ のサイドピークはほぼ同じ運動量を持っているが、親イオンの量から推測するとそれぞれ $C_4H_2^{2+}$ および $C_6H_2^{2+}$ の二体解離により生成した可能性が高い。

試料を二硫化炭素とアセチレンの混合気体（混合比1:2）にしたときに放電生成物のスペクトルでは、アセチレンのみで観測された炭素鎖シリーズに加えて、末端がSとなった HC_nS^+ の系列や両端がSとなった SC_nS^+ の系列が強く観測された。それぞれ検出された最長のものは、 $HC_{14}S^+$ と SC_5S^+ であった。

今回は、放電ジェット生成分子のフェムト秒レーザーイオン化質量分析測定法の確立を主たる目的に実験を行ったが、結論としては、(1) 放電ジェット法により生成される分子種を断片化せずにイオン化し高効率で同定できる、(2) 短パルス強レーザー場における分子ダイナミクスにおいて、炭素鎖分子やラジカル種のような不安定分子種を研究対象とした実験が可能となった、ということがいえる。

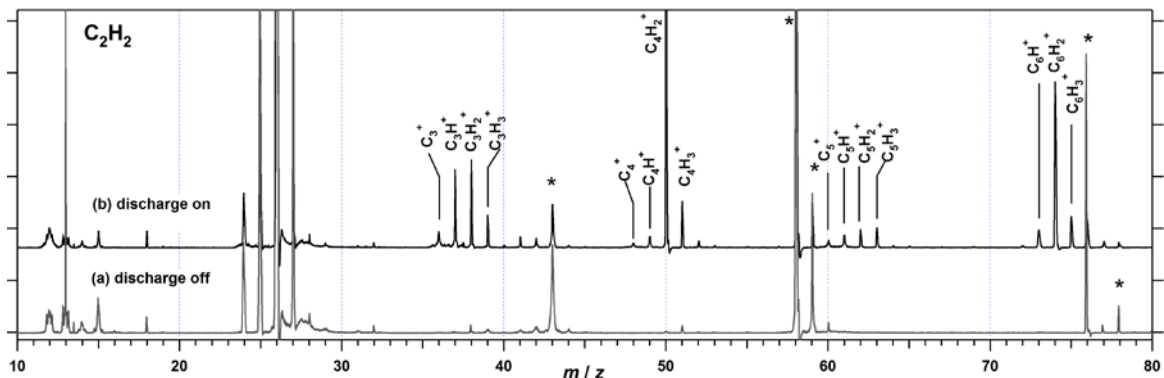


図1：アセチレンを試料としたフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル。(a)放電*のピークは、不純物として混入した二硫化炭素、アセチレンおよびそのフラグメントイオンである。

References

- [1] Y.Endo, H.Kohguchi, Y.Ohshima, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*,**96**,341(1994). [2] M.J.DeWitt, R.J.Lewis, *J.Chem.Phys.*,**102**,8670(1995).

2P019

N₂ リュードベリ状態における電子-核波束の超高速光電子分光

(名大院・理¹, INRS-EMT²)

○樋田裕斗¹, 伏谷瑞穂¹, François Légaré², 菱川明栄¹

Ultrafast photoelectron spectroscopy of electro-nuclear wave packet in N₂ Rydberg

(Nagoya Univ.¹, INRS-EMT²)

○Yuto Toida¹, Mizuho Fushitani¹, François Légaré², Akiyoshi Hishikawa¹

【序】原子や分子のイオン化閾値近傍を広帯域超短レーザーパルスで励起するとリュードベリ電子の波束が生成される。リュードベリ電子は核への束縛が弱く、その波束は核から大きく離れた位置まで広がる大きな軌道を描く[1]。有効主量子数 n が 5 ~ 20 程度のリュードベリ電子波束の周回周期はフェムト秒のオーダーとなるため、リュードベリ分子における量子波束は電子と核の双方の運動が競合したダイナミクスを示すことが予想される。本研究では、レーザー高次高調波を次数選択して得られる単一次数極紫外 (EUV) パルスを励起光源[2]として N₂ 分子の電子-核波束を生成し、その波束の時間発展の様子を明らかにすることを目的として研究を行った。

【実験】実験のスキームを図 1 (a)に示す。チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力 (800 nm, 40 fs, 1.8 mJ/pulse, 1 kHz) をビームスプリッターで2つに分割し、一方 (0.9 mJ) を BBO 結晶に入射して波長 400 nm のパルスを得た。この 400 nm パルスを基本波とし、焦点距離 500 mm の平凸レンズで真空チャンバー内に設置した高調波セル (媒質: Kr, 15 Torr) に集光して高次高調波を発生させた。得られた高調波パルスをインジウム薄膜 (厚さ 100 nm) に透過させることにより、波長 ~ 80 nm の第 5 次高調波を得た[2]。この単一次数パルスをポンプ光として N₂ 分子に集光することでリュードベリ波束を生成した。チタンサファイアレーザーからの残りの出力をプローブ光として用い、このリュードベリ状態からのイオン化によって生じた光電子を磁気ボトル型光電子分光器を用いて計測した。

【結果と考察】EUV パルスの中心波長を 80.5 nm, ポンプ・プローブ時間遅延を $\Delta t = 0.19$ ps としたときに得られた光電子スペクトルを図 1(a)に示す。観測された 5 本の光電子ピーク 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[3]。ポンプ・プローブ時間遅延を変えながらこれらの光電子ピーク強度の時間変化を計測したところ、 $v'' = 0$ の光電子ピークは Δt が 0 ~ 1 ps の領域において周期 284(5) fs の明瞭なビート構造を示した (図 1(b))。ポンプ光 (~ 80 nm) により励起される主なりゅうドベリ状態は N₂⁺ の X 状態に収斂する 9π ($v = 0$) 及び 6π ($v = 1$) に帰属される[4, 5]。 9π と 6π 準位間の電子波束ダイナミクスの周期は、そのエネルギー差 $\Delta E_{el} = 2.31 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [5] から $T_{el} = hc / \Delta E_{el} = 14.5$ fs と見積もられ

る。また、イオンコア ($X^2\Sigma_g^+$) の振動準位の間隔 ($\Delta E_{\text{vib}} = 2.17 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [6]) から見積もった核波束の振動周期は $T_{\text{vib}} = 15.3 \text{ fs}$ であり、電子波束と核波束はいずれも観測された周期より速いダイナミクスを示す。一方、これら二つの運動のうなりの周期は $(T_{\text{el}}^{-1} - T_{\text{vib}}^{-1})^{-1} = 253 \text{ fs}$ であり、実験結果の周期とよく一致する。このことは、このリユードベリ波束が電子波束と核波束の両方のダイナミクスを反映していることを示している。ビート信号は $\Delta t = 0 \text{ fs}$ にピークを有するコサイン型をもち、リユードベリ電子波束のイオンコアへの接近と、核波束の $X^2\Sigma_g^+$ 平衡核間距離近傍への回帰が同位相で起きていることが分かる。

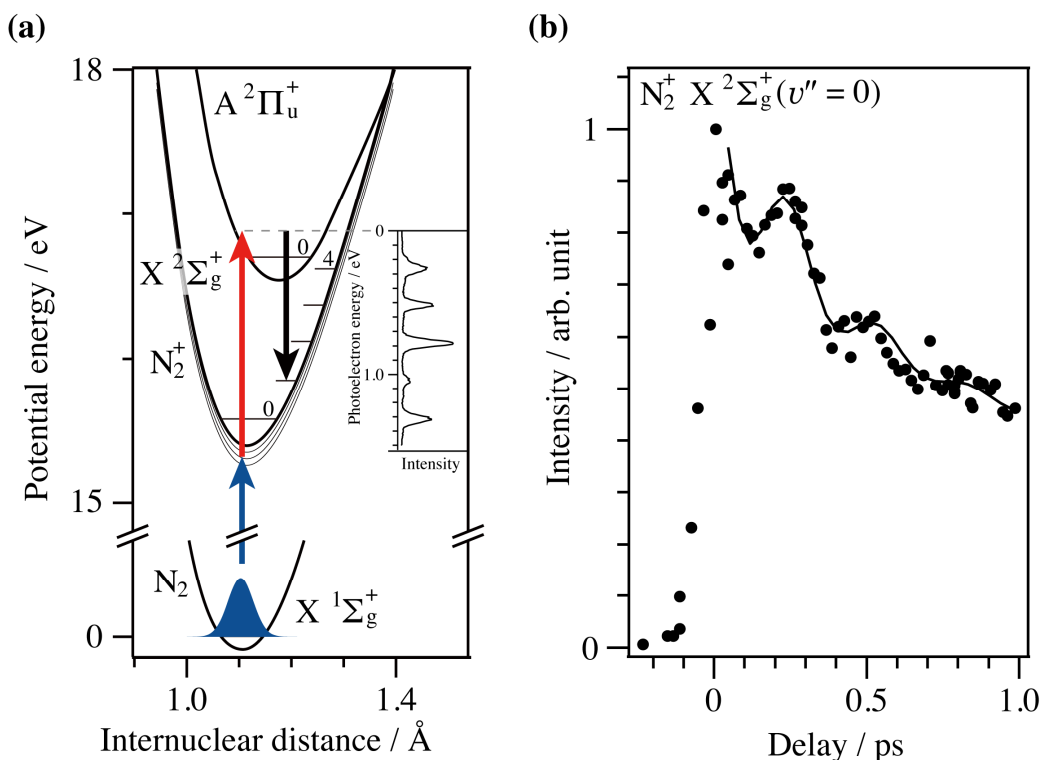


図 1. (a) N_2 分子のポテンシャルエネルギー図[6]と実験スキーム。青矢印はポンプ光、赤矢印はプローブ光を表す。また $\Delta t = 0.19 \text{ ps}$ における 2 色 2 光子光電子スペクトルを示した (挿入図)。(b) $X^+(v''=0)$ に対応する光電子ピークのポンプ・プローブ時間遅延依存性 (●: 実験値, —: フィッティング曲線)。 $\Delta t = 0 \sim 1 \text{ ps}$ の領域で明瞭な振動構造が見られる。

【参考文献】

- [1] H. H. Fielding, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **56**, 91–117 (2005).
- [2] M. Fushitani, A. Matsuda and A. Hishikawa, *Opt. Express*, **19**, 9600 (2011).
- [3] 伏谷ら, 2012 年 第 6 回分子科学討論会 (東京), 4P006.
- [4] K. P. Huber and C. Jung, *J. Chem. Phys.*, **92**, 850 (1990).
- [5] K. P. Huber *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **131**, 084301 (2009).
- [6] F. R. Gilmore, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **5**, 369–390 (1965).

分子ランダウ準位における角運動量カップリング

(同志社大学理工学部)

木村恭之

Angular momentum coupling in molecular Landau levels

(Doshisha Univ.)

Yasuyuki Kimura

10T 程度の高磁場中の原子や分子では、高リドベルグ電子に作用するローレンツ力が核からのクーロン力より支配的になる。故に、高リドベルグ電子の運動は核を周回するサイクロトロン運動となる。図 1 に古典軌道計算結果を示す。この運動が量子化されて離散準位 (ランダウ準位) が形成される。正のエネルギーの電子に対しても、サイクロトロン回転により磁場と垂直方向への運動が束縛されるため、電子はしばらくの間核の周りをサイクロトロン運動しながら、束縛されていない磁場と平行方向へ電離する。分子では、サイクロトロン回転の周期と核の回転周期が同程度の場合、両者のカップリングによりランダウ準位のエネルギー構造の複雑化の可能性がある。

最大磁場 10T の超伝導電磁石中に真空槽を組み込み、1 電子系の電子構造を持つ NO 分子の分子線を磁場中に導入した。磁場中で波長可変レーザー光を分子線に直交させ、NO 分子を基底準位 $X^2\Pi_{1/2}(v=0, J=3/2, M_J=-1/2)$ から中間準位 $A^2\Sigma^+(v=0, J=1/2, M_J=-1/2)$ に励起した (v, J, M_J は振動、全角運動量、および磁気量子数)。もうひとつの波長可変レーザー光をこれに反並行に導入し、励起 NO 分子をさらに $\text{NO}^+ X^1\Sigma^+(v^+=0, N^+=0, M_N^+=0)$ 状態への零場中の電離極限 $E_0^{(0,0)}$ 以上のエネルギー領域に励起した (v^+, N^+, M_N^+ は振動、電子スピンを除く全角運動量、および磁気量子数)。直接電離、およびランダウ準位を経由して生成された NO^+ イオンを電場により加速し MCP に導入し、イオン電流量 (\propto 光電離断面積) を第 2 のレーザー光波長の関数として測定した。磁場強度 6T での測定結果を図 2 の薄い実線で示す。幅広い周期的構造と微細構造が断面積に見られる。断面積のフーリエ解析と古典軌道計算結果との比較から、幅広い構造は磁場に垂直な面内で電子が 1 回転する古典軌道 (図 1 の $\nu=1$ 軌道) に対応するランダウ準位に、微細構造はこの 3 次元空間でそれぞれ 2 回転、3 回転する古典軌道 (図 1 の $\nu=2, 3$ 軌道) に対応するランダウ準位に由来することが判った。古典軌道計算から得られたランダウ準位のエネルギー間隔を基にして光電離断面積を再現した結果を濃い実線で図 2 に示す。この再現より、3 次元軌道 ($\nu=2, 3$) に対応するランダウ準位の核は $N^+=2$ 準位に回転励起されていることが判った。これは、サイクロトロン運動する電子が核に衝突し核にエネルギーを与え、散乱されて軌道を変えたことを意味する。また、電子のサイクロトロン回転と核の回転の角運動量は磁場中でデカップルしていることも判明した。中間準位とランダウ準位間の光励起の選択側から決まる強い部分波の方向と古典軌道の方向が一致していることが確認された。

Figure 1: 古典軌道計算結果

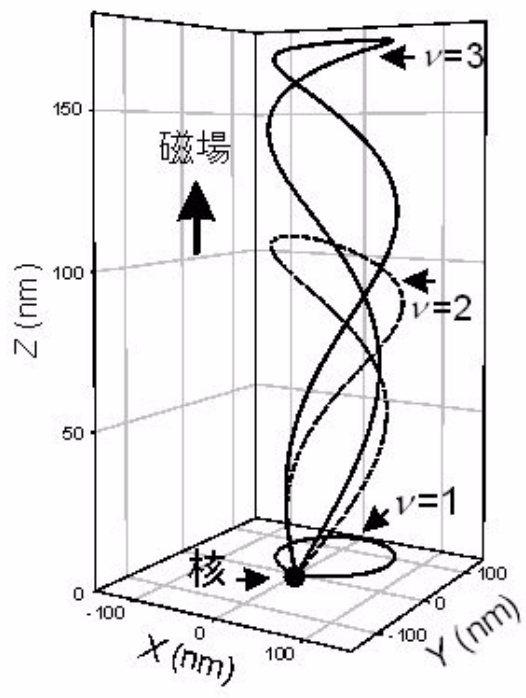


Figure 2: 磁場強度 6T での光電離断面積

