

フィラメンテーション四光波混合を用いた 深紫外・真空紫外極短パルス同時発生と時間分解光電子イメージング

(京大院理, JST/CREST) ○堀尾 琢哉, Spesyvtsev Roman, 鈴木 俊法

Simultaneous generation of DUV and VUV ultrashort pulses by filamentation
four-wave mixing and its application to time-resolved photoelectron imaging

(Kyoto Univ., JST/CREST) ○Horio Takuya, Spesyvtsev Roman, and Suzuki Toshinori

【序】我々は、先に Ne 気体中におけるフィラメンテーション四光波混合によって、20 fs 以下の極短時間幅を持つ深紫外光パルス(264 nm & 198 nm)を同時発生させ[1]、時間分解能 22 fs の時間分解光電子イメージングを実現した[2]。しかし、Franck-Condon 領域から遠く離れた(大きく変化した)分子構造や、内部転換および項間交差によって生成する低エネルギーの電子状態を光イオン化光電子分光で観測するためには、短波長の probe 光が望まれる。そこで、本研究では、装置を改造してチタンサファイアレーザーの基本波と二倍波の四光波混合から、三倍波(264)、四倍波(198)、五倍波(159 nm)を同時発生し、深紫外光と真空紫外光を利用した光電子イメージングを実現した[3]。

【実験】装置の概略図を図 1(a)に示す。繰り返し周波数 1 kHz のチタンサファイアレーザー(1.5 mJ, 770 nm, 25 fs)の基本波(ω)と二倍波(2ω)を Ne 気体(~ 370 Torr)に緩やかに集光し、フィラメンテーション四光波混合で 3ω (259 – 268 nm)、 4ω (194 – 203 nm)、さらに 5ω (157 – 162 nm)を発生した。新型装置では、真空紫外光を用いるために Ne 気体セル後の光路を真空にすると共に、発生した光パルスの分散を最小限に抑えるために、Ne 気体セルの射出窓や光電子分光装置の入射窓から窓材を取り払った。Ne 気体セルの出口には、直径約 $\phi 100$ μm のピンホールを設置して Ne 気体の光路への流入を最小限にすると共に、多段階の差動排気を行い、高真空領域($\sim 10^{-6}$ Torr)を維持している。図 1(b)に、波長変換後に設けた多段差動排気系の概略図を示す。フィラメンテーション後の出力は全て同軸に伝搬するため、同軸に伝搬する五色の光パルス($\omega \sim 5\omega$)から実験に必要な二色を取り出す必要がある。本研究では、中心に貫通孔($\phi 3$ mm)の空いたアルミミラーを用いて出力光を空間的に二つに分割し、透過光(中央部)から 5ω を、反射光(外周部)から 3ω もしくは 4ω を誘電体多層膜ミラーで取り出した。Ne 気体セル直後の 3ω , 4ω および 5ω のパルスエネルギーは、それぞれ 9.3, 1.1, および 0.24 μJ であった。この新型装置では分散補償のための圧縮器が不要のため、光学レイアウトは極めて単純である。

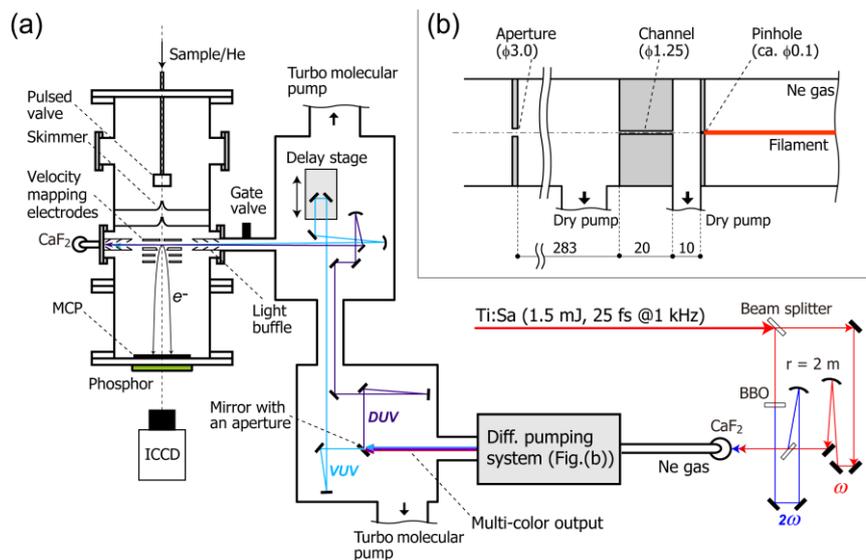


図 1. (a)深紫外-真空紫外極短パルスによる時間分解光電子イメージング装置の概略図。(b)差動排気系の概略図。図中数字の単位は mm。

【結果と考察】 図 2 に、キセノン(Xe)原子の非共鳴二光子イオン化を用いて測定した 4ω と 5ω の相互相関関数を示す。実測波形は半値全幅 18 ± 2 fs のガウス関数で表され、この値が本実験の時間分解能である。この値は既報[1]の二色深紫外極短パルス光源での値 22 fs よりも更に短い。その原因は、以前の装置では気体セルの出射窓や光電子分光装置の入射窓、さらに伝搬経路の空気による分散が起こり、かつ高次の分散が回折格子を用いた圧縮器では補償できなかったためである。新型装置での 3ω と 4ω の相互相関時間は未測定だが、以前より短くなっているはずである。

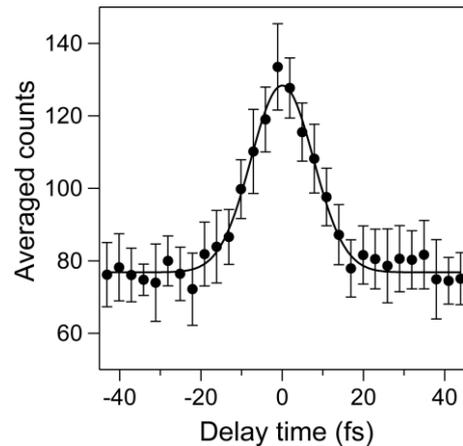


図 2. キセノン原子の非共鳴二光子イオン化信号を用いて測定した 4ω - 5ω の相互相関関数。
●: 実測, —: ガウスフィット

本光源の応用例の一つとして、二硫化炭素(CS_2)の励起状態ダイナミクスを示す。直線分子である $\text{CS}_2(^1\Sigma_g^+)$ は、深紫外領域(192 - 208 nm)に強い吸収を示し[4]、電子励起状態は $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ と表される。励起状態において分子は折れ曲がった平衡構造(C_{2v})を持つ(結合角 155°)。そのため吸収スペクトルは変角振動($\nu_2' = 426 \text{ cm}^{-1}$)のプログレッションを示すと共に、対称伸縮振動($\nu_1' = 392 \text{ cm}^{-1}$)の励起も起こることが知られている[4]。 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態は、サブ ps のオーダーで $\text{CS}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$ および $\text{CS}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$ へと前期解離を起こす[5]。我々は 2011 年に 4ω pump- 3ω probe 実験[6]を報告していた。その結果を図 3(a)に示す。観測された光電子運動エネルギーの時間変化は $^1\text{B}_2$ ポテンシャル面上の振動波束運動を明確に示すが、明らかに光電子エネルギー分布が運動エネルギーゼロの線で打ち切られている。図 3(b)に示す本研究の結果では、光電子エネルギー分布が全体的に 3.1eV 高エネルギー側にシフトした結果、直線型から運動を始めた振動波束が、屈曲構造にある古典転回点で折り返してくる運動の全体が明瞭に観測されている。光電子信号は次第に減衰し、前期解離による分布数の減少を示している。この分布数の減少は、結合角が減少した屈曲構造において円錐交差による非断熱遷移が起こるためである。現在、その解析を進めているが、本研究結果は、時間分解光電子イメージングにおける真空紫外極短パルスの必要性を明瞭に示したものと結論できる[3]。

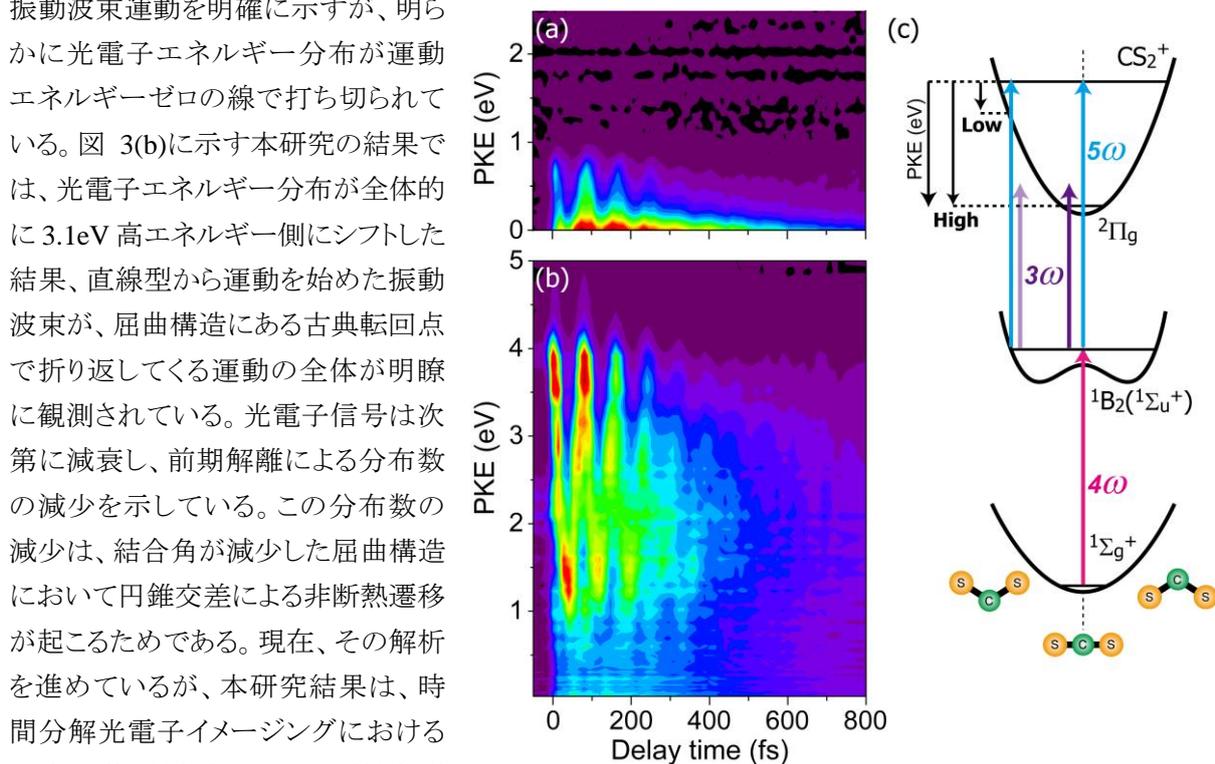


図 3. 光電子運動エネルギー分布(Photoelectron kinetic energy (PKE) distribution)の時間発展 (a): 4ω ポンプ- 3ω プローブ[6] (b): 4ω ポンプ- 5ω プローブ(本研究), (c)ポテンシャルエネルギーダイアグラム

参考文献

- [1] T. Fuji et al., *Phys. Rev. A* **80**, 063822 (2009). [2] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 265 (2012). [3] T. Horio et al., *submitted*. [4] R. Hemley et al., *J. Chem. Phys.* **79**, 5219 (1983). [5] P. Farmanara et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 5338 (1999). [6] T. Fuji et al., *Chem. Asian J.* **6**, 3028 (2011).

1,3-ブタジエンの高次高調波を用いた時間分解光電子分光

(北大院工) 榎田 歩, 五十嵐 裕紀, 藤原 丈久, ○関川 太郎

Time-resolved photoelectron spectroscopy of 1,3-butadiene using a high harmonic

(Hokkaido Univ.) A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and ○T. Sekikawa

【序】 レーザーの高次高調波は、超短パルス極端紫外・軟X線光源としての応用研究が盛んに行われている。我々は、特に光電子分光への応用が有望であると考えている。ところが、高次高調波は数百 eV に及ぶスペクトル帯域をもつため、原子・分子・固体にかかわらず分光研究に応用するためには、スペクトルを選択する必要がある。そこで、我々は、単一次数高調波の完全な選択とパルス幅を再圧縮する時間補償分光器を開発した[1]。1秒間あたりの光量はシンクロトロン放射光施設に匹敵する。その最初の応用として、最も小さい共役系分子である1,3-ブタジエンの時間分解光電子分光を行ったので報告する。1,3-ブタジエンは励起状態の緩和時間が短いことが知られている。

【実験】 図1にこれまでの研究より考えられている配位座標モデルを示す。一般に 1^1B_u へ一光子励起されると、 2^1A_g を経由して基底状態へ40fs程度で緩和すると言われている。本研究では、基底状態から 2^1A_g へ400 nmの光で二光子励起した。図2に示すような実験配置でのポンプ・プローブ法により、1,3-ブタジエンの励起状態からの基底状態への回復過程を観測した。LBO結晶を用いてチタンサファイアレーザーの第二高調波(400nm, $12 \mu\text{J/pulse}$)を発生し、励起光として用いた。プローブ光にはクリプトンから発生した19次高調波(42.1nm)を、時間補償分光器を用いて分離して用いた。二つのパルスの偏光はマジック角をなす。光電子スペクトルは時間飛行型光電子分光器で測定した。本研究での励起光とプローブ光の相関幅(時間分解能)は108fsである。主に、励起光のパルス幅によると思われ、10fsまでは改善できると考えている。

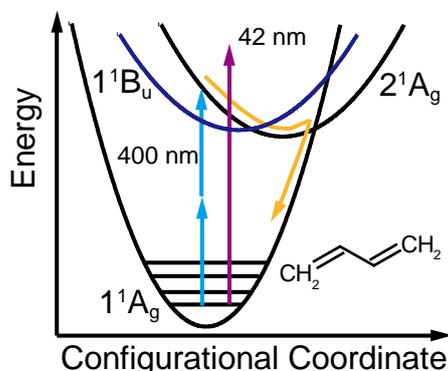


図1:1,3-ブタジエンの配位座標モデル

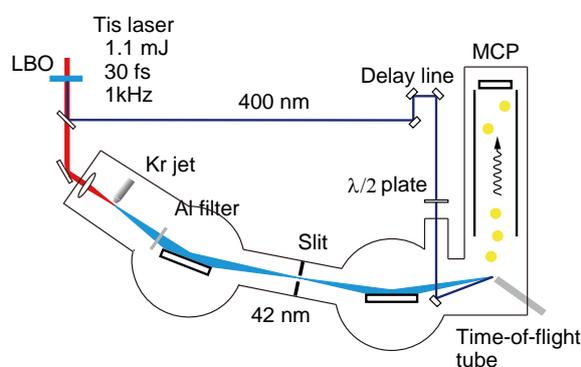


図2:時間分解光電子分光の実験配置

【結果と考察】 図3に励起後、-293, 40, 427 fsにおける光電子スペクトルを示す。図中の記号は分子軌道の性質をあらわし、 $\pi_{C=C}$ が最高被占軌道(HOMO)である。これら

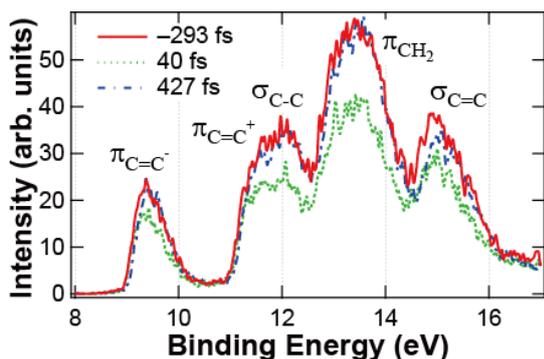


図 3: 時間分解光電子スペクトル

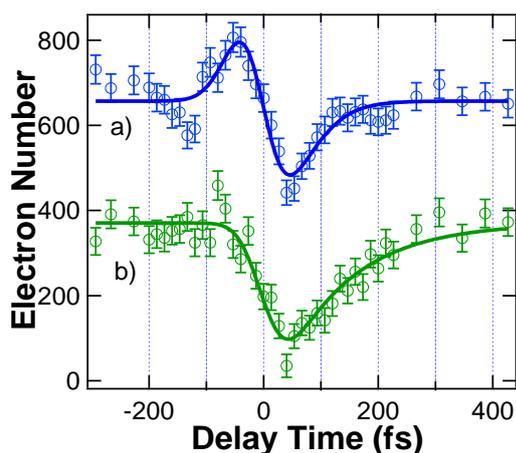


図 4: HOMO からの光電子数の時間依存性

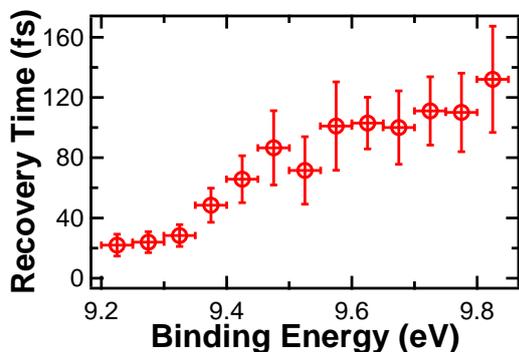


図 5: 回復時間の束縛エネルギー依存性

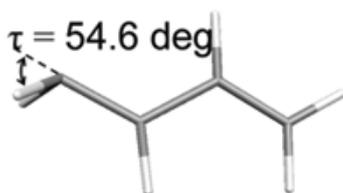


図 6: 励起状態での構造 [2]

の結果において以下の 2 点に注目した。1) 励起後 40fs では HOMO 電子は励起されているためスペクトル強度が下がり、その後 427fs においてほぼ回復している。2) 427fs において、光電子スペクトルはほぼ回復しているが、15eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道は、高束縛エネルギー側にシフトしたままである。

1) についてより詳細に見るため、HOMO におけるスペクトル強度の時間発展を解析した。図 4a, 4b はそれぞれ領域 9~9.5eV, 9.5~10eV の光電子数の時間依存性である。図 4c は励起光とプローブ光の相関関数である。回復時間に注目すると、図 4a, 4b において 53, 99fs となり、励起状態の寿命が 40fs 以下という過去の報告例と大きな違いはない。エネルギー幅をより狭くして、回復時間をプロットすると (図 5), 束縛エネルギーが大きくなるにつれて、回復時間が 20fs から 130fs まで長くなることが観測された。励起状態から緩和すると振動エネルギーの高い状態にまず分布するので、低束縛エネルギー側で速い回復が観測されるのは、高振動エネルギー状態からの光電子が観測されていると考えられる。高束縛エネルギー側の光電子は、振動緩和した低振動エネルギー状態から放出される。従って、130fs は、分子内振動再分配 (IVR) による振動緩和に要する時間と考えている。

2) については、Levine と Martinez の量子化学計算によると [2], 2^1Ag への励起後、構造緩和し末端の水素原子と炭素原子の結合が大きく歪むことが予言されている (図 6)。そのため、 1^1Ag へ緩和した後も、高い振動エネルギーをもち分子が歪んでいる間は、分子軌道エネルギーが励起前とは異なる可能性がある。427 fs 後も、15eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道が高束縛エネルギー側にシフトしているのは、その分子構造の歪みを反映しているものと考えている。

【参考文献】

- [1] H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa, *Optics Express* **20**, 3725 (2012).
- [2] Levine and Martinez, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12815 (2009).

外場中の非断熱系の振動ダイナミクスによる発光の理論研究

(東大院総合¹, Goethe Univ. Frankfurt²)新崎康樹¹, 水野雄太¹, Simona Scheit², 高塚和夫¹

A Theoretical Study of Photoemission from Vibrational Dynamics in a Nonadiabatic System under an External Field

(Univ. of Tokyo¹, Goethe Univ. Frankfurt²)Yasuki Arasaki¹, Yuta Mizuno¹, Simona Scheit², Kazuo Takatsuka¹

外場による電荷の加速により発光が生じることは良く知られている。イオン結合性、共有結合性の2状態が相互作用する電子状態を持つ典型的な非断熱系としてハロゲン化アルカリがあるが、そのような系では励起された分子振動にともなって電気双極子モーメント $\mu(t)$ が時間変化することになる。

$$\mu(t) = \int dR \begin{pmatrix} \chi_1^*(R, t) & \chi_2^*(R, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで $\mu_{ij}(R)$ は (透熱表示での) 各電子状態の永久双極子モーメント ($i = j$) および遷移双極子モーメント ($i \neq j$)、 $\chi_j(R, t)$ は各電子状態のポテンシャル曲線上を時間発展する振動波束である。この双極子モーメントの時間変化を外場の影響下で変化させたときには、その変化のさせかたに応じた発光が生じると期待され [1]、その発光スペクトル $S(\omega)$ は双極子モーメントのフーリエ変換で見積もることができる。

$$S(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2)$$

本研究では1次元系の量子波束動力学計算により、外場と発光との関係を明らかにするとともにその観測の可能性、利用方法を探る。

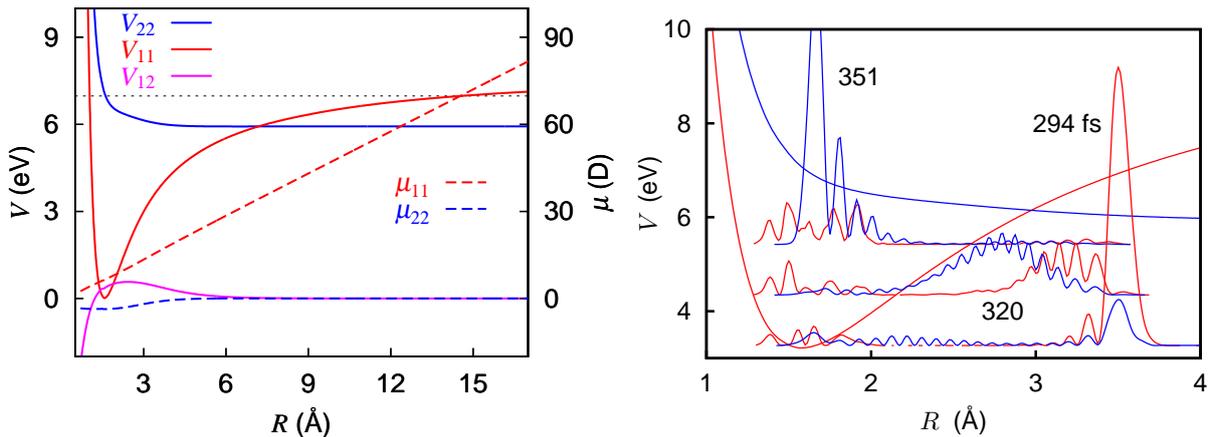


図 1: (左) LiF 分子の透熱ポテンシャル関数と透熱双極子モーメント関数。黒の水平破線はポンプ励起エネルギーを示す。(右) 3.2 eV 連続外場中の励起波束空間密度の時間発展。波束の色は背景に描かれたポテンシャル曲線 (連続外場により変形している) の色と対応している。数値はポンプ光の中心からの時刻。

図 1(左) に LiF 分子の透熱表示でのポテンシャル曲線および双極子モーメント曲線を示す。イオン結合性の状態を透熱状態 1、共有結合性の状態を透熱状態 2 とする。ここでは量子化学計算で得られた断熱曲線について、各核間距離 R での断熱双極子モーメント行列が対角になるように選ん

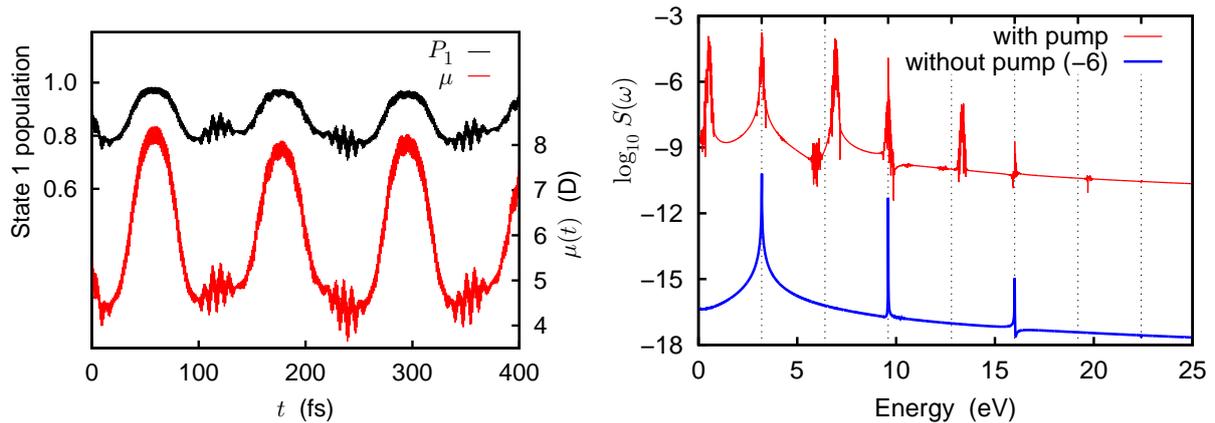


図 2: (左) 透熱電子状態 1 (イオン結合性) のポピュレーションおよび全系の双極子モーメントの時間発展。(右) 双極子モーメント時間変化から計算される発光スペクトル。ポンプ励起のあるなしによる発光の違い。

で透熱曲線を得た ($\mu_{12} = 0$)。この系の電子基底状態の振動基底状態に 6.94 eV、半値全幅 20 fs のポンプ光を作用させると電子励起状態に振動波束が生成し、その一部は 800 fs ほどの周期で電子励起状態で振動運動し、それ以外の大部分は透熱状態 2 から解離していく。

この系に対して、3.2 eV の連続外場を作用させる条件で演算子分割法により数値的に振動波動関数を時間発展させた結果を、振動波束密度の時間発展として図 1(右) に示す。連続外場によるポテンシャルの変形により、励起波束は元の系よりずっと短い核間距離と周期で振動する。核間距離が短いところでは透熱相互作用ポテンシャル $V_{12}(R)$ が大きい (系はより断熱的) であるため、解離も少ない。

前段落の条件下でのイオン結合性透熱状態のポピュレーション $P_1(t)$ と系の双極子モーメント $\mu(t)$ の時間変化を図 2(左) に示す。振動波束の周期 (116 fs) の他に、波束の動きが遅くなる転回点付近では (連続外場がなければ見られない) その場での電子状態間の遷移による短い周期の時間変化が見られる。

図 2(右) には 3.2 eV の連続外場の影響下で時間発展させた系の双極子モーメントの時間変化から得た発光スペクトルを示す。ここで分子は連続外場の偏光方向に平行にあるものとしているが、向きは外場の正の方向に向いているもの、反対向きのを平均している。赤 (上の曲線) がポンプ光で励起した時間発展から得られた結果、青 (下の曲線) がポンプ光での励起をさせずに得られた結果である (両曲線が重ならないように後者は縦に 6 下げてプロットしている)。縦の破線は外場の振動数の整数倍を示す。ポンプ光による励起がない場合には外場の振動数の奇数倍のところ発光があるが、ポンプ光による励起がある場合、各ピークが複数に分裂している他、外場振動数の偶数倍から少しずれた位置に新たなピーク群が発生している。ピークの細かい分裂は振動励起波束の振動周期を、新たなピークの位置のずれは転回点での電子状態間の遷移の周期を反映している。

以上、特に 3.2 eV の連続外場の場合を例としてあげたが、このように、非断熱相互作用をもつ系での外場に応答する双極子モーメントの時間変化からくる発光には系のさまざまな特徴が反映されると期待され、これを検出することができれば、新たに有効な観測手法となる可能性がある。発光の外場の振動数、強度などのパラメータへの依存性、その要因となる振動波束の運動の変化についても当日は言及する。

[1] Y. Arasaki, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **138**, 161103 (2013).

キラル共役分子におけるコヒーレント π 電子回転状態の量子局在化(台湾国立交通大学¹, 台湾原子分子研究所², 東北大・院理³)八巻 昌弘¹, 峯尾 浩文², 寺西 慶哲¹, 藤村 勇一^{1,2,3}, 中村 宏樹¹, 林 聖賢^{1,2}Quantum localization of coherent π -electron rotations in a nonplanar chiral aromatic molecule(Department of Applied Chemistry, Institute of Molecular Science and Center for Interdisciplinary Molecular Science, National Chiao-Tung University, Hsin-Chu 300 Taiwan¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, 10617 Taipei, Taiwan², Department of Chemistry, Graduate School, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan³)Masahiro Yamaki¹, Hirofumi Mineo², Yoshiaki Teranisi¹, Yuichi Fujimura^{1,2,3}, Hiroki Nakamura¹, Sheng H. Lin^{1,2}

[序] 超短時間で応答する次世代有機光学素子の開発に寄与するものとして、可視・紫外領域に強い吸収帯をもつ有機分子の π 電子運動をコントロールする研究が注目されている[1]。本研究では最適制御理論を用いて、2つの芳香環が単結合で結びついているキラル共役分子（モデル分子として(*P*)-2,2'-biphenol）につくられたコヒーレント π 電子回転状態をいずれかの芳香環に局在させるレーザー電場を設計する。最適レーザー場とこれによって誘起された電子コヒーレントの時間依存性を解析することにより、 π 電子回転運動の局在化機構を明らかにする。

[本論] 図1(a)は、時計まわり(C)、反時計まわり(A)の π 電子回転運動状態の線形重ね合わせによって片一方のベンゼン環に π 電子回転運動が局在化出来ることを示している。ここで、[]は[L環の回転状態 R環の回転状態]を表わす。左(右側の環)をL(R)と表記する。

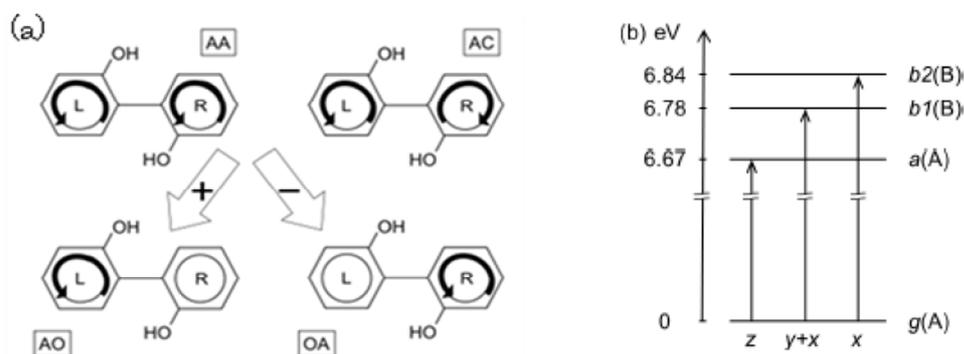
図1. (a) π 電子回転運動の局在化原理、 (b) 局在化に用いる電子励起状態

図1(a)に於いて[AO] と[OA]は、それぞれ、反時計回りの状態がL環とR環に局在

している状態を表す。それらは [AA]と[AC]との in-phase と out-of-phase の重ね合わせで出来ることを示している。[AA]や[AC]回転状態は2つの電子励起状態のコヒーレント励起によってつくられる[2]。

次に、最適制御理論を用いて[A O]および [O A]の局在化計算を行った結果を図2示す。ターゲット時間は30 fs に設定した。ターゲット状態は図1 (b) に示されている3つの励起状態(a, b1,b2)を用いて表わすことが出来る。図2(a) は、時刻30 fs に於いて L 環 (実線) とR環 (破線) では、それぞれ、反時計まわりに回転角運動量 (正の値) を得ていることから、[A O]および [O A]の局在化制御が正当に実行さ

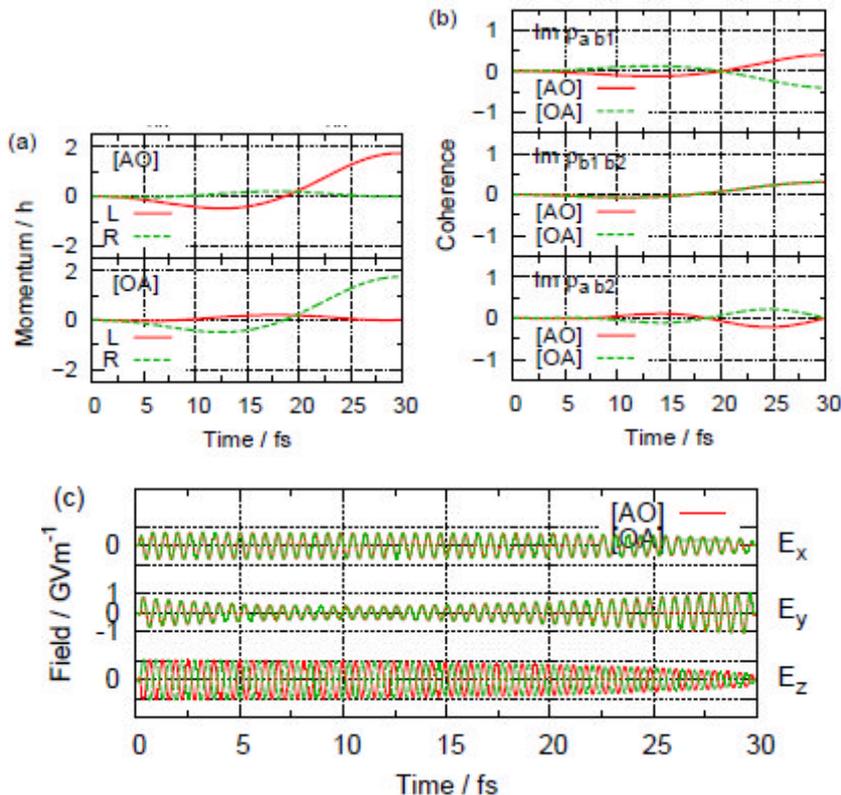


図2. [A O]および [O A]局在化の最適制御計算結果。(a) 回転角運動量の期待値の時間依存性、(b) 最適電場中での電子のコヒーレント運動の時間依存性、電子コヒーレンスの虚部の大きさは環電流の大きさに比例している。(c) 最適制御電場 (E_x , E_y , E_z) の時間依存性。

れたことを示している。

電子コヒーレンスおよび制御電場の詳細な解析結果は当日述べる。

[参考文献]

1. M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7995(2006); M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, S. H. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 108302 (2010).
2. H. Mineo, M. Yamaki, Y. Teranishi, M. Hayashi, S. H. Lin, Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc. Comm.* 134, 14279 (2012); H. Mineo, S. H. Lin and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* 138, 674304(2013).

クマル酸誘導体の無輻射過程経路の機構とダイナミクス

広島大学[†]、分子科学研究所[‡] ○宮崎康典[†]、島田大樹[†]、井口佳哉[†]、江幡孝之[†]、江原正博[‡]

A nonradiative decay pathway and dynamics of coumaric acid derivatives

(Hiroshima Univ.[†], Institute for Molecular Science[‡])○Yasunori Miyazaki[†], Daki Shimada[†], Yoshiya Inokuchi[†], Takayuki Ebata[†], Masahiro Ehara[‡]

【緒言】 紅色光合成細菌などのバクテリアは特定の波長の光を避ける行動をとることが知られている。この習性は「負の走光性」と呼ばれ、細胞内の情報伝達はPYP (Photoactive Yellow Protein) というタンパク質の光サイクルに起因している。そして、そのトリガーはPYPの発色団であるクマル酸の光吸収 ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$) によるトランス体からシス体への異性化であると考えられている。しかし、発色団はタンパク質内のアミノ酸残基との相互作用から複雑なポテンシャル曲面になっており、異性化を含めた電子励起状態のダイナミクスを完全に理解するには至っていない。近年、発色団のモデル分子であるOMpCA (Oxyester Methylp-Coumaric Acid、図1) を使い、*ab initio* 計算から3つの電子励起状態 $S_1(\pi\pi^*)$ 、 $S_2(\pi\pi^*)$ 、 $S_3(n\pi^*)$ がダイナミクスに関与していることが示唆され¹、特に $n\pi^*$ の役割が議論されてきた(図2)。さらに、気相でジェット冷却したOMpCA及び水和コンプレックスの電子スペクトルが観測され、バンド巾から寿命が推定された²。我々も同様にジェット冷却したOMpCAとその水素結合コンプレックスについてピコ秒時間分解分光法で S_1 の寿命を直接測定し、並行してSAC-CI計算で異性化メカニズムを探ってきた³。今回、異性化に加え $\pi\pi^*$ から $n\pi^*$ の内部転換を経由した緩和経路⁴ についても理論計算で検証したので、一連の水素結合効果とあわせて報告する。

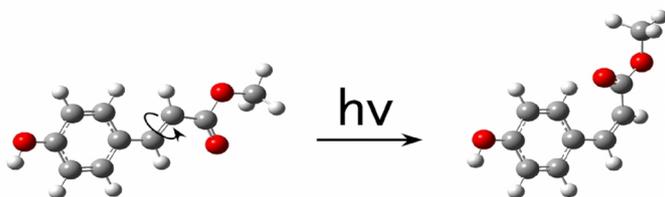


図1: OMpCAの分子構造と光異性化

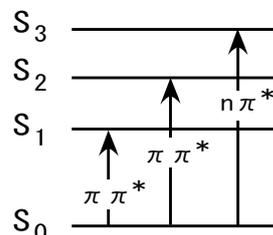


図2: OMpCAのエネルギー準位

【研究手法】 ジェット冷却したOMpCA及び水素結合コンプレックスを共鳴2光子イオン化(R2PI)法でイオン化し、質量分析で選択的にモニターすることで以下のスペクトルを得た。まず、R2PI法で電子スペクトルを測定した。赤外-紫外二重共鳴分光法でOH伸縮振動領域を測定し、実験値とDFT計算の比較から最安定構造とのマッチングを行った。さらに、紫外-紫外ホールバーニング分光法によりR2PIスペクトルから可能なコンフォーマーを区別し、TD-DFT計算の結果と照らし合わせてそれぞれ帰属した。最後にナノ秒及びピコ秒レーザーを用いて時間分解ポンププローブ分光法で電子励起状態の寿命を測定した。電子励起状態の理論計算は高精度に電子相関を取り込んでいるSAC-CIを用いた。

【結果と考察】

1. 寿命測定の結果

図3にOMpCAとH₂Oコンプレックスの電子スペクトルを同じ波数領域で並べた。OMpCAはH₂Oとの水素結合によって0-0バンドが約630 cm⁻¹ レッドシフトした。S₁-S₀遷移の各バンドに合わせてポンププローブ実験を行ったところ、OMpCA単体の0-0バンドは8~9 psと短い寿命であることが明らかになった。対してH₂Oコンプレックスの0-0バンドの寿命は単体より約100倍延びた930 psと見積もられ、緩和速度定数と余剰エネルギー

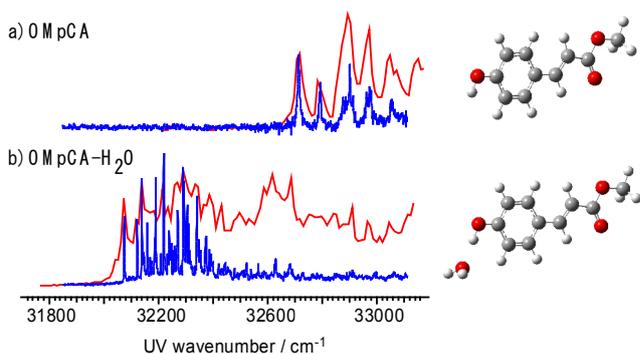


図 3 a) 0 M pCA と b) 0 M pCA-H₂O の R2PI スペクトル

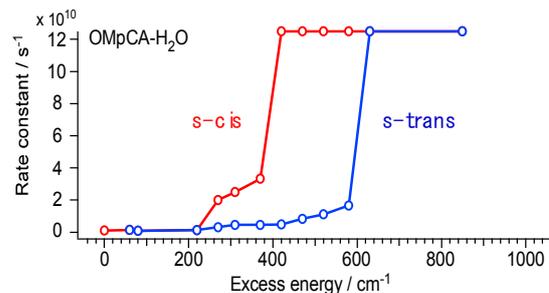


図 4 0 M pCA-H₂O の余剰エネルギーに対する緩和速度定数のプロット

一の間に関連が見られた (図 4)。そして寿命が 400 - 600 cm⁻¹ あたりで急激に短くなることも判明した。このしきい値が何に対応しているかは後述する。発表では NH₃ や N(CH₃)₃ のように H₂O よりプロトン親和性の高い溶媒分子との水素結合コンプレックスの S₁ 状態の寿命測定の結果についても報告する。

2 余剰エネルギー依存の理論解析

これまでの研究から我々は失活経路を C=C 二重結合の回転による直接異性化であると結論した³。その理由は部分最適化を行った理論計算で C=C 二重結合周りを回転させた 0 M pCA と H₂O コンプレックスの S₁ 電子状態のポテンシャルエネルギーをプロットしていくと、0 M pCA 単体ではバリアのないポテンシャルが描かれるのに対して H₂O コンプレックスでは角度が 165° のときにバリアが見出されたことによる (図 5a)。このバリアが寿命測定で見られたしきい値と対応していると考えた。一方、Bumara は失活経路を ππ* から nπ* へのポテンシャルの内部転換を介すると論じている⁴。彼らは ππ* と nπ* の断熱計算で得られた二つの準位エネルギー差から光吸収後にポテンシャルの乗り移りが可能であると示した。実際にナノ秒ポンプ-プローブ実験で S₁ に励起した後、

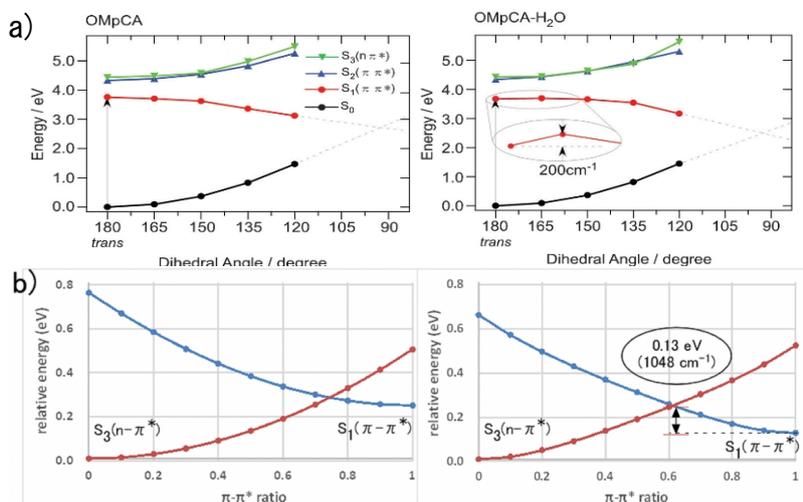


図 5: 0 M pCA (左) と 0 M pCA-H₂O (右) の a) 二重結合周りの回転に沿ったポテンシャルエネルギーと b) ππ* と nπ* のポテンシャルエネルギー曲線

29 ns の寿命を持つ未知の電子状態を観測し、彼らはこの状態が nπ* ではないかと提案している。この結果を基に我々は理論計算で ππ* と nπ* のポテンシャル交差の再現を試みた (図 5b)。0 M pCA 単体の場合は光吸収後にポテンシャル交差の間でバリアは見られないが、H₂O コンプレックスでは約 0.13 eV のバリアができることがわかった。このバリアが寿命測定で見られたしきい値に対応している可能性があり、現在はこの二つの緩和経路を含めて実験・理論解析を行っている。

【参考文献】

1. E. V. Gromov *et al* *J. Phys. Chem. A* **109**, 4623 (2005)
2. M. Groot *et al* *J. Phys. Chem. B* **112**, 4427 (2008)
3. Daki Shimada *et al* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8999 (2012)
4. E. M. M. Tan *et al* *Faraday Discussion*, DOI: 10. 1039/c2fd20139a

p-Methoxy Methyl Cinnamate の電子励起状態
の異性化を含めた無輻射過程についての研究

(広島大学院・理) ○山本 冠仁, 宮崎 康典, 井口 佳哉, 江幡 孝之, 灰野 岳晴

Study on Nonradiative Decay Process including the Isomerization of
p-Methoxy Methyl Cinnamate

(Hiroshima Univ.) ○Kanji Yamamoto, Yasunori Miyazaki, Yoshiya Inokuchi,
Takayuki Ebata, Takeharu Haino

■INTRODUCTION

Photoactive Yellow Protein(PYP)の発色団であるクマル酸の光励起異性化反応を理解するために、p-Hydroxy Methyl Cinnamate(OMpCA)をモデル分子として様々な研究がなされている。これまで我々は OMpCA は単体で S_1 状態の寿命が 8 ~9 ps であるのに対して、フェノール OH 基が水素結合すると 100 倍以上寿命が長くなることを見出しており、フェノール OH 基に水がつくことで C=C 二重結合の回転が阻害されると報告した。そこで本研究では、クマル酸の para 位の置換基が S_1 状態にどのような影響を及ぼすかを調べる目的で、OH 基を OMe 基に置換した p-Methoxy Methyl Cinnamate(pMMC, 図 1)の S_1 状態の寿命とそのエネルギー依存性を調べた。さらに、カルボニル基への水素結合の効果を調べるために水分子との水素結合クラスターを形成し、 S_1 状態の寿命を求めた。

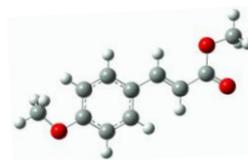


図 1. pMMC の分子構造

■EXPERIMENTAL

超音分子線中の pMMC に紫外レーザーを照射して共鳴二光子イオン化(R2PI)で生成したイオンを TOF チューブで質量選別しながら pMMC の $S_1 \leftarrow S_0$ R2PI スペクトルを得た。(図 2) さらにコンフォーマーごとの電子スペクトルを得るために UV-UV HB 分光法を用いて R2PI スペクトルの各ピークにあわせて HB スペクトルを得た。次に、R2PI スペクトルの各 band に合わせて S_1 状態の寿命を Pump-Probe 分光法を用いて測定した。寿命はコンボリューション法によるフィッティングで求めた。pMMC の 1:1 水和クラスターについては R2PI スペクトルと S_1 状態の寿命を上記と同じ実験方法で求めた。

■RESULT&DISCUSSION

1. 単体 pMMC

pMMC の R2PI スペクトルと HB スペクトルを図 2 に示した。pMMC には、ベンゼン環側の OMe 基まわりの向き (*syn/anti*)と二重結合を結ぶ単結合まわりの回転 (*s-cis/s-trans*)による計 4 つのコンフォーマーが考えられる。R2PI スペクトルと各ピークにあわせて HB スペクトルの測定から 3 つのコンフォーマーを見出した。

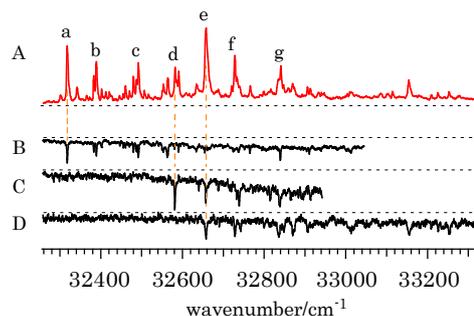


図 2. pMMC の(A) R2PI スペクトル
と(B~D) HB スペクトル

TD-DFT 計算とスペクトルの比較から band a を *s-cis* OMe-*syn* 体, band d を *s-trans* OMe-*syn* 体, band e を *s-cis* OMe-*anti* 体とそれぞれ帰属した。S₁-S₀ 電子スペクトルの各バンドについて pico 秒 Pump-Probe 法により S₁ 状態の寿命を求めた。ピーク a ~ g に Pump レーザーをあわせたとときの時間変化を図 3 に示す。時間変化はすべて単一指数関数でフィッティングできた。*s-cis* OMe-*syn* 体の 0-0 band であるピーク a の S₁ 状態の寿命は 280 ps と求まり、OMpCA の 0-0 band と比較すると寿命が約 30 倍長いことが分かった。また、励起エネルギーが高くなると寿命が短くなっていくのが分かる。さらに、a, d, e のそれぞれのコンフォーマーの 0-0 band で励起させたときの寿命も異なり、コンフォーマーによっても寿命が異なることがわかる。これらの結果より S₁ 電子状態の無輻射過程について以下の可能性が考えられる。①余剰エネルギーに対して寿命は短くなることから S₁($\pi\pi^*$) 状態のポテンシャル曲線が二重結合まわりの回転における *trans* 体 → *cis* 体異性化方向にバリアをもつ。②エネルギーが接近した S₃($n\pi^*$) への無輻射過程をもっており、余剰エネルギーが高くなると S₃($n\pi^*$) のポテンシャルへ乗り移り、S₃($n\pi^*$) 状態に緩和する。異性化方向へのバリアをもつならば、OMpCA と同様にベンゼン環の para 位の置換基が C=C 二重結合の回転による異性化に影響していると分かる。

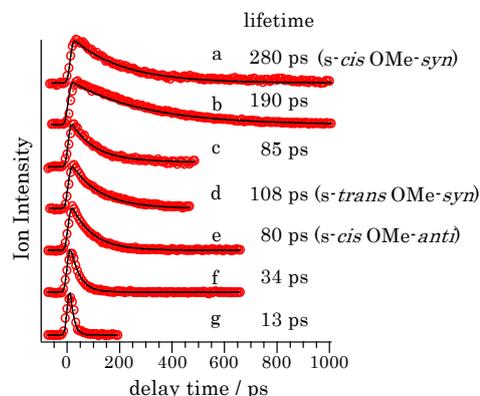


図 3. pMMC の各ピークにおける寿命

2. pMMC-H₂O cluster

pMMC-H₂O cluster についても R2PI スペクトルの測定と寿命測定を行った。図 4 に pMMC-H₂O cluster の R2PI スペクトルを示す。pMMC の水素結合サイトはカルボニル基と考えられる。水とクラスタの電子スペクトルは、単体より red-shift した(a', b', c')と blue-shift した(d', e', f')の 2 つの分子種に分けることができる。ピーク a' とピーク d' の S₁ 状態の寿命を

Pump-Probe 法によって求めた。単体のときとは異なり 2 成分でフィッティングを行った。速い成分を単体の寿命と比較すると 1/10 ほどに寿命が短くなっている。このことよりカルボニル基に水が水素結合すると寿命は短くなるということがわかった。一般に $n\pi^*$ 状態のエネルギーは水素結合すると高くなるため水とクラスタでは S₁($\pi\pi^*$) → S₃($n\pi^*$) 状態への緩和経路はなくなり、そのため S₁ 状態の寿命は長くなることが予想される。しかし、図 5 のように実験では寿命が短くなっている。このことより pMMC の S₁($\pi\pi^*$) 状態の失活は S₁($\pi\pi^*$) → S₃($n\pi^*$) ではなく、*trans* → *cis* 異性化であることが示唆される。

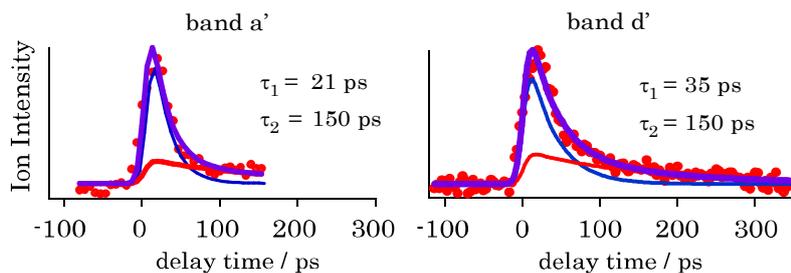


図 5. pMMC-H₂O cluster の band a', band d' における寿命

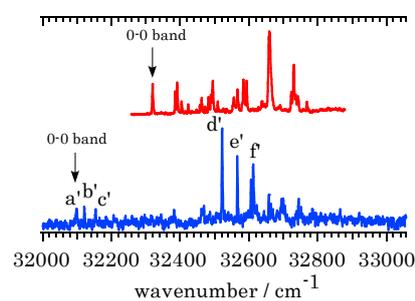


図 4. pMMC-H₂O cluster (青) の R2PI スペクトル

3A18

シクロヘキサジエン/ヘキサトリエン間光異性化反応に対する理論的研究
(上智大学院理工¹,個人²)○太田亜由美¹, 小林理¹, 石田俊正², 南部伸孝¹

Theoretical study of photoisomerization reaction between 1,3-cyclohexadiene and hexatriene
in both of vapor and liquid phase

(Sophia Univ.¹, Individual²)○Ayumi Ohta¹, Osamu Kobayashi¹, Toshimasa Ishida², Shinkoh Nanbu¹

【Introduction】

Photoisomerization between 1,3-cyclohexadiene (CHD) and 1,3,5-*cis*-hexatriene (HT) has been attracting great interest as the model system of large-size photochromic molecules like diarylethenes.

This isomerization has been experimentally investigated in vapor phase [1,2] and in liquid phase [3].

In 2009, Kosma et al. has measured the energy-relaxation time after photoexcitation to the first excited state (S_1) in vapor phase, and they have found that the relaxation time is 136 fs, which is an only experimental data for the energy-relaxation time from CHD.

On the other hand, several groups have performed *ab initio* calculations and discussed the reaction mechanism and the product branching ratio of CHD to HT so far. [4,5] The first quantum dynamics using the two-dimensional reaction model based on Jacobi coordinates has been executed by Tamura et al. in 2006. They have suggested that the branching ratio of CHD to HT is approximately 50 : 50, and also they have found that the S_1 -lifetime approximates 130 fs, which has been proven by Kosma et al. However, the used two-dimensional model is still open to question about whether or not this simple model is reasonable to describe the photochromic process.

In this study, firstly semiclassical dynamics of the photoisomerization of CHD in vapor phase was carried out based on the full-dimensional model which consists of 42 degrees of freedom. the photoexcitation process from CHD was assumed to go along with Franck-Condon (FC) principle. Specifically, the energy-relaxation processes after the photoexcitation to not only S_1 but also S_2 were explored by *ab initio* molecular dynamics (MD) simulation. Tully's Surface Hopping (TSH) method [6] with Zhu-Nakamura formula [7] was employed to treat the non-adiabatic transition. The used *ab initio* method was at multi-reference configuration interaction (MRCI) and complete active space 2nd perturbation (CASPT2) levels with cc-pVDZ basis set. For the excitation to S_1 and S_2 , 15 and 17 trajectory-computations were executed by our Intel XEON (Westmere, Nehalem, and Sandybridge cores) computers.

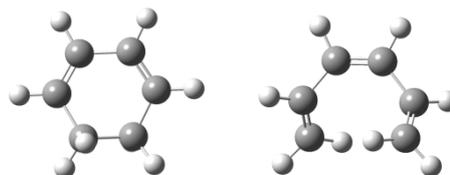


Figure.1 1,3-cyclohexadiene(left)
1,3,5-*cis*-hexatriene(right)

Table 1 analysis for transition dipole moments

	MRCI	CASPT2
$d_{S_1-S_0}/\text{Bohr}$	0.063999151	0.016761036
$d_{S_2-S_0}/\text{Bohr}$	1.080936402	1.196021555

【Result】

First, the transition dipole moments were explored by MRCI and CASPT2 methods around the equilibrium geometry of S_0 . Table 1 shows the dependence analysis for transition dipole moments on these methods. Since the transition dipole moments for the excitation to the S_2 state have a certain amount, the excitation to S_2 should be explored to understand the photoisomerization.

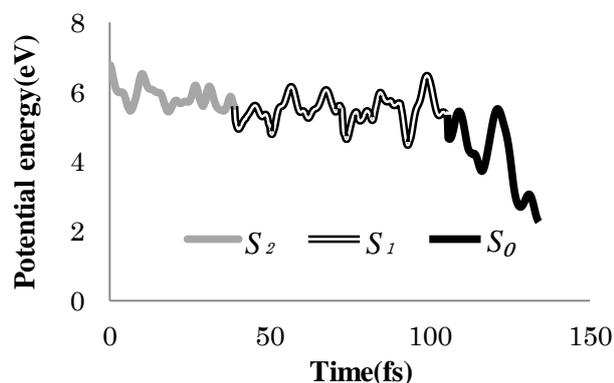


Figure.2 is the typical trajectory decaying from S_2 in vapor phase. The product branching ratio of CHD to HT after photoexcitation to S_1 is found to be 50 : 50, equivalence. Contrary to our expectation, the S_1 -lifetime is 78.5 fs on an average, which is shorter than previous studies. However, since the number of our trajectories is not enough to get the converged result, we still need more trajectories.

Figure.2 result of the typical trajectory in vapor phase

The ratio of CHD to HT after excitation to S_2 is 70 : 30; the photoisomerization prefers CHD product. Figure.3 shows that the points where the non-adiabatic transitions occurred at conical intersection between S_2 and S_1 states (CoIn- S_2/S_1) and CoIn- S_1/S_0 . The decay time to reach S_0 is 57.8 fs on an average. This shorter lifetime than S_1 would be reasonable if we consider the excess energy comparing with the case of the transition to S_1 , and moreover S_1 and S_2 states are lying close to each other.

On the other hand, the conformational feature when the non-adiabatic transition occurs is found to be quite similar in every case even for CoIn- S_2/S_1 and CoIn- S_1/S_0 . The actual changing structure seemed to be a stretching motion for each of C-C bonds, because the corresponding non-adiabatic vectors also show such a stretching motion.

Ab initio MD simulation in liquid phase was performed with QM/MM method. The fluctuation of potential energy was smaller than that in vapor phase, but the non-adiabatic transition has happened at the shorter lifetime in the excited states than the vapor phase.

【Reference】

- [1] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuß, W. E. Schmid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 172 (2009). [2] J. L. White, J. Kim, V. S. Petrović, P. H. Bucksbaum, *J. Chem. Phys.* **136**, 054303 (2012). [3] E. C. Carroll, B. J. Pearson, A. C. Florean, P. H. Bucksbaum, R. J. Sension, *J. Chem. Phys.*, **124**, 114506 (2006). [4] H. Tamura, S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (2006). [5] J. B. Schönborn, J. Sielk, B. Hartke, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 4036 (2010). [6] J. C. Tully, R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971). [7] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition: Concept, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition (World Scientific, Singapore, 2012)

Elucidation of the O-N bond cleavage pathway of CH_3ONO
by product state correlation

(Hiroshima Univ.) ○Shu Masumoto, Yasunori Kohge, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

亜硝酸メチル(CH_3ONO)は、紫外光領域において $S_0 \rightarrow S_2(\pi-\pi^*)$ 遷移に帰属される 210 nm を中心とする強い吸収帯を持つ。これまでの研究例として、248 nm 光解離実験により CH_3ONO の O-N 結合が開裂して CH_3O ラジカルと $\text{NO}(v=0 \sim 2)$ が生成すると報告され[1]、この O-N 結合開裂経路が主要経路として知られている。一方で我々はこれまでに、 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移のピーク付近の 213 nm 光解離実験を行い、解離生成物として CH_3O と NO 以外に CH_3 及び O 原子を検出し、複数の解離経路が競合した反応系であることを明らかにした。しかしながら、各解離生成物の生成メカニズムの詳細は未解明のままである。本研究では、生成物の状態間相関を利用することにより、主要経路の生成物である NO の生成メカニズムの解明を目的とした。 NO の終状態分布及び状態選別した散乱分布を測定することにより、 NO 放出のエネルギー分配が決定できる。また、状態選別した散乱分布から得られる並進エネルギー分布にエネルギー保存則及び運動量保存則を適用することにより、対生成物である CH_3O の内部エネルギー分布が得られる。これらの動力的測定から、2次解離過程を含めた各解離生成物の詳細な生成メカニズムが解明されると期待される。

YAG レーザーの第五高調波 (213 nm) を解離光として、光解離 pump-probe 実験を行った。押し圧 2 気圧の 0.5 % $\text{CH}_3\text{ONO} / \text{He}$ 気体試料をパルスバルブによって真空チェンバー ($\sim 10^{-8}$ Torr) 内に噴出し、超音速分子線を発生させた。発生した超音速分子線に解離光を照射し、 CH_3ONO を解離させた。約 20 ns の遅延時間後に、生成した NO に対して紫外レーザー光を照射し、 $A^2\Sigma^+, v$ 状態を経由した(1+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いて、状態選別イオン化して MCP 検出器により検出した。紫外光レーザーの波長を掃引することにより REMPI スペクトルを測定した。また、得られたスペクトルの回転線に波長を固定して、画像観測法により、単一量子状態の散乱分布を測定した。

(1) NO の終状態分布

生成した NO の $A^2\Sigma^+, v' \leftarrow X^2\Pi, v''$ 遷移の $0 \leftarrow 1, 2, 3$ band に対応した紫外光 (218 ~ 257 nm) を用いて振動状態 $v = 0 \sim 3$ の NO の REMPI スペクトル(図 1)を測定した。各振動状態に生成した NO は高回転励起しており、回転スペクトルはガウス型の分布を示した。振動状態 $v = 1$ の NO の回転状態分布 $N(J)$ (図 2)は、おおよそ $J = 70.5$ まで高回転励起していた。フィッティング関数

$$N(J) = \text{const} \times \exp \left[\frac{-(J - J_{\text{center}})^2}{(\Delta J/2)^2} \right]$$

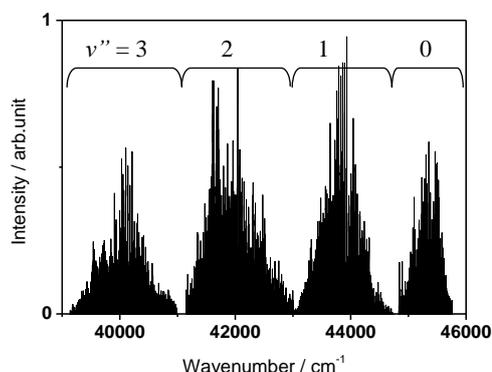


図 1. CH_3ONO の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v''=0 \sim 3)$ の REMPI スペクトル

を用いると、 $\text{NO}(v=1)$ の終状態回転分布は、中心の回転線の値 $J_{center} = 55.5$ 及び回転分布幅 $\Delta J = 21$ 、平均の内部エネルギー $\langle E_{int}(\text{NO}_{v=1}) \rangle = 87.8 \text{ kJmol}^{-1}$ と見積もられた。 $v=0, 2$ の振動状態でも同様にシミュレーションを行った(表 1)。いずれの振動状態も、回転エネルギーが振動エネルギーよりも $20 \sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$ 多く分配されていた。

(2) NO の散乱分布

生成した NO の各振動状態の中心の回転線に波長を固定($v=0: 220.48 \text{ nm}$, $v=1: 227.62 \text{ nm}$, $v=2: 237.85 \text{ nm}$)し、散乱分布を測定した(図 3)。各振動・回転状態の散乱分布は、正の異方性パラメーター($\beta \approx 1.4$)を持つ同様のリング状分布を示した。また、散乱分布画像から得られた並進エネルギー分布は、振動状態によらず一定(142 kJmol^{-1})だった(図 4)。この結果は、生成物 NO と CH_3O ラジカルの内部エネルギー分配が反相関の関係にあることを示している。

以上の結果を表 1 にまとめた。 NO の高回転励起は、 O-N 結合が CH_3O 部分に余剰エネルギーが再分配されるよりも速く開裂していることを反映している。つまり、 S_0 状態の $\text{CH}_3\text{O-N-O}$ の屈曲構造を保持したまま $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移直後のフランク=コンドン領域で CH_3O 及び NO の内部エネルギー分配が決定しており、内部エネルギーの再分配が解離領域で起こらずに O-N 結合が解離しているということを示唆している。これは、高回転励起した NO の異方性を持つリング状の散乱分布、つまり狭い内部エネルギー分布をもった対生成物 CH_3O の生成からも支持される。

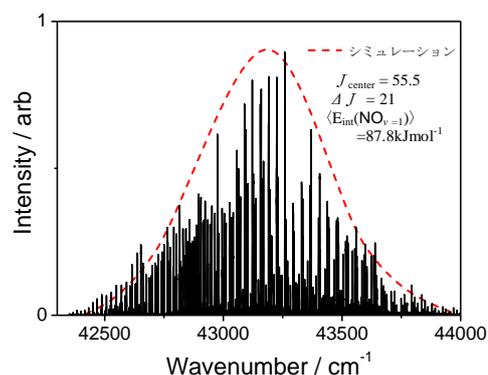


図 2. CH_3ONO の 213nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v=1)$ の回転状態分布

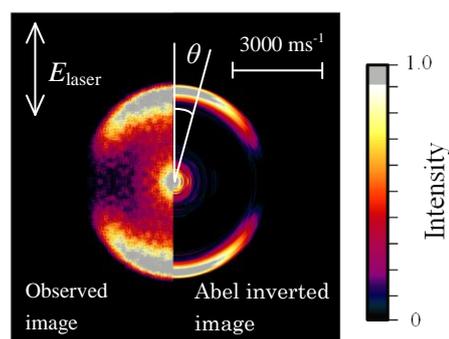


図 3. CH_3ONO の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{NO}(v=1)$ 散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

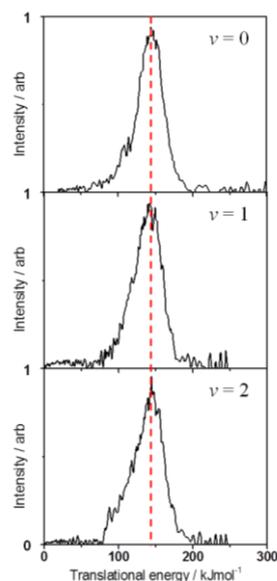


図 4. 各振動状態の NO の並進エネルギー分布

表 1. $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu_{213\text{nm}} \rightarrow \text{NO}(v,J) + \text{CH}_3\text{O}$ 反応の全エネルギー分配 ($E_{avl} = 389.4 \text{ kJmol}^{-1}$)

NO	$E_{vib}(\text{NO})$	J_{center}	ΔJ	$E_{rot}(\text{NO})$	$\langle E_{int}(\text{NO}) \rangle$	$\langle E_{trans}(\text{CM}) \rangle$	$E_{int}(\text{CH}_3\text{O})$
$v=0$	0	44.5	15	43.2	43.2	280	66.8
$v=1$	22.4	55.5	21	65.4	87.8	280	18.2
$v=2$	44.5	52.5	27	62.4	106.9	280	3.1

O(¹D₂) + CH₄ → OH + CH₃ 反応の衝突エネルギー依存性と同位体効果

(理研・分子反応ダイナミクス¹, 広島大院・理², 京大院・理³)

○小城 吉寛¹, 高口 博志², 鈴木 俊法^{1,3}

Collision energy dependence and isotope effects in the O(¹D₂) + CH₄ → OH + CH₃ reaction

(RIKEN¹, Hiroshima Univ.², Kyoto Univ.³)

○Yoshihiro Ogi¹, Hiroshi Kohguchi², Toshinori Suzuki^{1,3}

励起状態酸素原子 O(¹D₂)とメタンの二分子反応ダイナミクスは、長年、挿入型反応の典型例として興味を集めてきた。この反応の主経路は、基底状態ポテンシャル曲面 (PES) 上で進行する挿入反応であり、メタノールの短寿命中間体が解離することで生成物を与える。一方、第一励起状態の PES は、O(¹D₂)がメタンの外側から H 原子を直接引抜く反応で、O-H-CH₃ 共線配置の遷移状態の早期障壁が存在する (図 1)。引抜き反応の存在は、近年の我々の実験で初めて実証された[1]。これらの実験は衝突エネルギー (E_{col}) 7 kcal/mol で行われたため、引抜き反応のエネルギー障壁はそれよりも低いはずだが、その高さは正確に分かっていない。本研究の一つの目的は、引抜き反応の反応障壁高さを見積もることである。さらに、CH₄と CD₄について実験を行い、同位体効果を精査することである[2]。

挿入・引抜き2つの反応経路は同じ分子を生じるが、分子の量子状態分布や散乱分布が異なることを利用して、状態選別された生成物の散乱分布 (状態選別微分散乱断面積) を測定することで区別できる。O(¹D₂)原子とCH₄ (またはCD₄) 分子のパルスビームを真空中で直交させ、メチルラジカルを (2+1)共鳴多光子イオン化 ($3p^2A_2'' \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$) し、画像観測して散乱分布を測定した。各パルスビームのキャリアガス種 (O(¹D₂)にはHe、Ne、メタンにはHe、Ne、Ar、Xe) を変えることで、 $E_{col} = 1 \sim 7$ (kcal/mol)の範囲で8条件での測定を行った。各パルスビームの速度分布は速度マッピングイメージングを利用して見積もった。各 E_{col} の幅は概して±10%であった。

図2は異なる衝突エネルギーで測定したメチルラジカル散乱分布である。散乱分布には、①前方 (元のメタン分子線の進行方向) に集中する強い分布と、②後方から側方への明瞭な環状構造が観測されている。①は大きな衝突パラメータで起こる挿入反応に由来し、メタノール型中間体の寿命が回転周期以下であるために散乱分布が前方後方対称にならない。速度分布が連続的であることは、対生成するOH (またはOD) が強く回転励起されていることを示す。一方、②の環状構造は低回転量子数のメチルラジカルでのみ観測された。離散的な構造は、対生成OHが回転励起されていないことを示し、励起状態PES上での共線配置を経由す

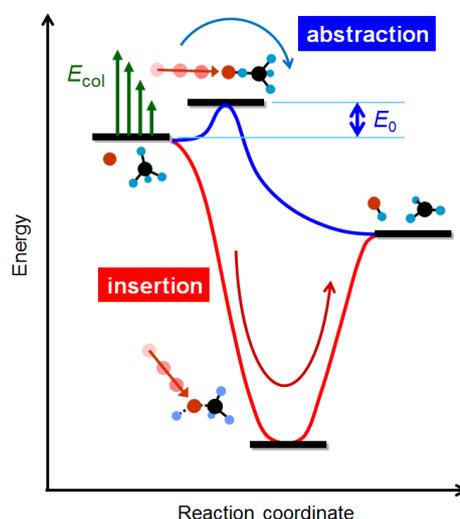


図1 2つの反応経路 (挿入、引き抜き) の模式図。

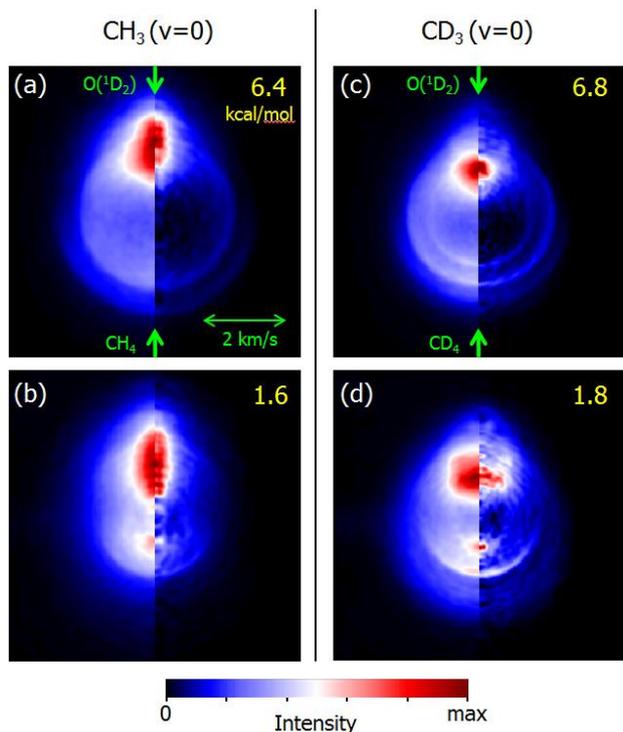


図2 異なる衝突エネルギーで測定されたCH₃およびCD₃の散乱画像。

る引抜き機構に帰属される。強い振動励起は早期障壁に特徴的である。CH₄とCD₄のどちらも低い E_{col} では引抜き成分が小さくなることがわかった。本研究で行った $E_{\text{col}} = 1$ (kcal/mol)までの実験では引抜き反応が無くならなかったため、障壁の高さは少なくとも1 kcal/mol以下である。さらに障壁高さを見積もるために、散乱画像から抽出した引抜き

／挿入反応成分比 (図3) を解析関数にフィッティングして、CH₄では 0.7 ± 0.3 、CD₄では 0.8 ± 0.1 kcal/molと見積もった。測定されたエネルギー障壁は誤差内で同じ値となり、引抜き反応に関する明瞭な同位体効果あるいは量子力学的なトンネル効果は認められなかった。

一方、挿入反応については同位体効果が明らかとなった。①同じ E_{col} において、CD₄よりもCH₄の方が前方散乱が強い。これはCH₃OHの方がCD₃ODよりも分子回転が速いことから考えると逆の結果であり、前者の寿命が後者の半分以下であることを示している。②CD₃よりもCH₃の方が挿入反応の前方散乱角度分布が狭い。③CD₃の速度分布が強い角度依存性を示したのに対し、CH₃では角度依存性はほとんど見られない。これは、どちらの同位体種でもIVR過程 (短寿命中間体における分子内振動エネルギー再分配) は限定的だが、相対的にはCD₃ODの方がCH₃OHよりもIVRが進行するためである。本研究の結果は、中間体を経由した挿入型の反応であっても、中間体内部でのエネルギー再分配が限定的であることを示している。過去に、O(¹D₂)とメタンの反応をRice-Ramsperger-Kassel-Marcus理論で取り扱った研究も存在するが、そのような取り扱いは正しくない。

参考文献

- [1] H. Kohguchi, Y. Ogi, and T. Suzuki, *PCCP* **10** (2008) 7222. Ibid. **11** (2011) 8371.
 [2] Y. Ogi, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *PCCP* **15** (2013) 12946.

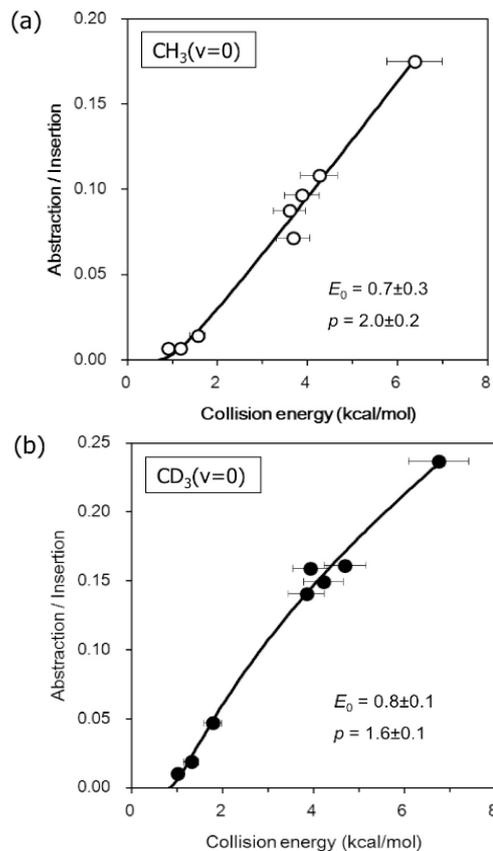


図3 引抜き/挿入反応成分比の衝突エネルギー依存性。曲線は $A(E - E_0)^{\rho}/E_{\text{col}}$ でのフィット。

クラスター内反応ダイナミクスの解明: N_2O クラスターから生成する NO の画像観測

(兵庫県立大学大学院物質理学研究科) 本間 健二

Intracluster reaction dynamics studied by velocity map imaging technique: NO formation from N_2O clusters.

(Graduate School of Material Science, Univ. of Hyogo) Kenji HONMA

【序】

化学反応の立体因子を解明するために、構造のわかったクラスターを前駆体として用い、光解離などで反応対へ変換して反応を観測する手法が提案されてきた。我々も、25年前に、準安定酸素原子の反応 $O(^1D)+N_2O \rightarrow 2NO$ について測定を行った。超音速ジェット中に生成した $(N_2O)_2$ の一方の N_2O を光解離して $O(^1D)-N_2O$ 反応対へ変換し、生成する NO をレーザー誘起ケイ光法で観測した[1]。その結果、通常の2分子反応条件で生成した NO とは異なる回転状態分布が得られ、クラスターからの反応は、異なる反応機構を経て進むのではないかと報告した。しかし、回転状態分布の相違があまりに大きいこと(クラスター内反応では 100K 程度の回転温度を示すのに対して、2分子反応条件では数 1000K 以上)、エネルギー分配の情報のみで、反応機構に対するより直接的な情報が少ないこと、など課題が残っていた。最近、私たちとほぼ同じ実験条件で、生成する NO の3次元速度分布を観測した研究が報告され、回転温度が低いことは再確認された[2]。本研究では、画像観測法を用いて、生成物 NO の速度分布を直接測定し、より包括的な情報を得ることができたので報告する。

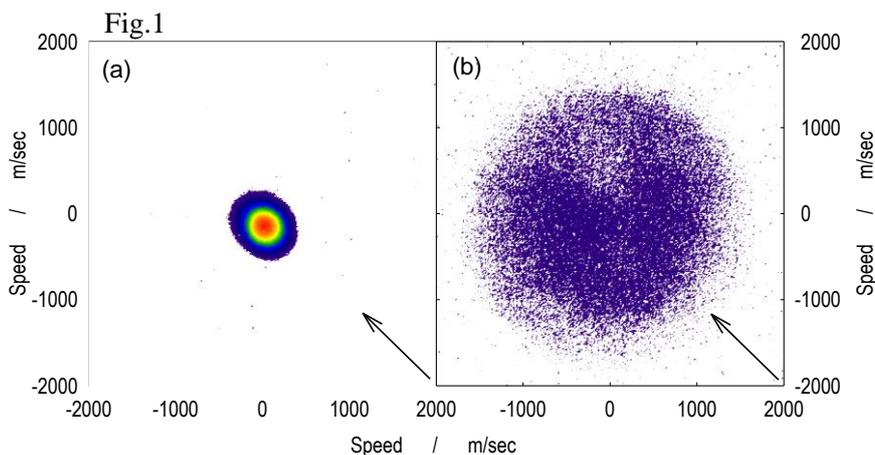
【実験】

交差分子線装置の一方のビーム源 (Even-Lavie ノズル(0.2mm ϕ)—スキマー(2mm ϕ)) で、純 N_2O を用いて N_2O クラスターを生成した。ノズルから約 60mm 離れた場所で、 ~ 204 nm の紫外レーザーを照射し、 N_2O を光解離しクラスター内反応を起こさせ、生成した NO を同じレーザー光でイオン化観測した。この波長領域では、 $NO(A^2\Sigma-X^2\Pi)$ の(2-0)バンドを1光子共鳴に用いた(1+1)REMPIでイオン化することができる。 NO^+ は TOF 質量分析の後、2次元検出器(MCP-蛍光スクリーン-CCD カメラ)で、2次元画像として測定し、速度分布を決定した。

【結果と考察】

REMPI スペクトルから生成した $NO(v=0)$ は低い回転温度を持つことが確認された。同時に、波長によらないイオンが生成していることも観測された。

右の Fig.1 に得られた画像を示す。共に、ノズル背圧は 0.7atm で、矢印はレーザーの進行方向を示している。(a)は $NO(A-X)$ の(2-0)バンドの Q-head でイ



オン化して得られた画像で、狭い速度幅のシャープな画像を示している。一方、(b)は NO の(A-X)帯の共鳴がない波長でイオン化したもので(後述のように1光子イオン化である)、非常に幅の広い画像を示している。それぞれを解析すると、Fig.2 のような速さ分布が得られる。ここで、速さは分子線・クラスターと共に運動している座標系(MB 系)で測ったものである。Q-head イオン化で観測した NO^+ から、波長によらないイオン化による NO^+ (Nonresonant) を差し引いたもの(Difference)が正味の $NO(v=0)$ の速さ分布である。このような測定を、様々なノズル圧力(P_N)で行った結果、以下のようなことが明らかになった。

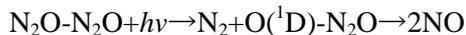
(1) $NO(v=0)$ は、低い P_N では、MB 系で 200m/s 付近にピークを持つシャープな分布であるが、 P_N が 1.5atm を超えるとピークの速さ、幅共に大きくなる。

(2)波長によらないイオン化によって観測される NOは、2つの成分からなる。 P_N の低いときはFig.2のようなMB系で1300m/s程度にピークを持つ幅の広い分布であるが、 P_N が1.5atmを超えると、400m/s付近にピークを持つ幅の狭い分布が大部分になる。

それぞれの成分について、ノズル圧力依存性を測定した結果をFig.3に示す。この結果は、ノズル圧力によって、反応に関与するクラスターが変わっていることを示している。つまり、1.5atm以下では、 N_2O 二量体が、1.5atm以上では三量体以上のクラスターが主に反応に関与していると考えられる。

$(N_2O)_2$ からの反応：

二量体からは、以下の過程によって2個のNOが生成する。204nm付近の光による N_2O 光解離は、



広く研究されているが、本研究で用いた装置で測定した結果から、MB系で2880m/sにピークを持つ速度分布であることが明らかになった。これから $O+N_2O$ 反応系の重心は、MB系で768m/sの速度を持っていることになる(Fig.2に矢印で示した)。つまり、観測された2種類のNOは、重心系で後方に散乱された $NO(v=0)$ と前方に散乱されたNOであると考えられる。反応のエネルギーを考慮すると、前方に散乱されたNOは高く振動励起していると考えられ、この成分のレーザー強度依存性が2次であることと辻褃が合っている(N_2O の光解離と生成したNOのイオン化それぞれの依存性を反映)。

この結果と $NO(v=0)$ の回転エネルギー分布が低いという結果は、二量体からの反応は、 $O(^1D)$ による直接引き抜き反応であることを示唆している。つまり、 N_2O の端にあるN原子を引き抜いて生成するNOは振動励起し前方に散乱され、残りのNOはspectatorとして振動基底状態に留まり重心系では後方に散乱される。

$(N_2O)_n (n \geq 3)$ からの反応：

高い P_N で生成する $NO(v=0)$ とNonresonantなイオン化により観測されるNOの速度分布をFig.4に示す。同時に示してある2量体の場合(赤と青線)と異なり、2つの分布は良く似ている。クラスターのサイズが大きくなり、MB系における反応系の重心の速度は図中に示した様に変化していく。両分布共に、 $O+(N_2O)_2$ または $O+(N_2O)_3$ の重心を中心にして分布している。三量体以上のクラスターでは、反応系の近傍に他の N_2O が存在するため、生成物から容易にエネルギー移動が起こり、等方的に近い分布になるものと考えられる。

参考文献

- [1] K. Honma, Y. Fujimura, O. Kajimoto, and G. Inoue, *J. Chem. Phys.* **88**,4739 (1988).
 [2] N. Godecke, C. Maul, A. I. Chichinin, S. Kauczok, and K. -H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **131**, 054307 (2009)

