

4P001

90 nm 真空紫外極短パルスを用いた Kr 原子の pump-probe 光電子分光

(¹京大院, ²理研) 足立俊輔¹, ○佐藤元樹¹, 鈴木俊法^{1,2}

Pump-probe photoelectron spectroscopy of Kr atom by a 90-nm vacuum-ultraviolet ultrashort pulse

(¹Kyoto Univ., ²RIKEN) Shunsuke Adachi¹, ○Motoki Sato¹, Toshinori Suzuki^{1,2}

【序論】フェムト秒レーザーの広帯域スペクトルを利用した物質のコヒーレントな光励起は、複数の励起準位からなる波束を生成し、共通する終状態に対する干渉効果が各種物理量の量子ビートとして観測される。イオン化準位へ収束する一連の電子準位群である Rydberg 準位では、適切な励起エネルギーを選択することでフェムト秒レーザー程度のバンド幅で電子波束の生成が可能である。希ガス原子の Rydberg 準位は、その単純な電子構造ゆえ物質のイオン化ダイナミクスを理解する上で重要な研究対象である。一方で、希ガス原子はその電子的安定性から高いイオン化エネルギーをもち、Rydberg 準位の励起には極端紫外域の高い光子エネルギーを持つ光源が求められる。このため Glib らは、深紫外光の多光子励起を用いてクリプトンの電子波束を発生させた[1]。ところが、多光子励起の場合、光学遷移の許容となる準位が増加し解析が煩雑になることに加え、多光子過程を誘起するための強電場による AC-Stark 効果の影響が避けられない。したがって、このような影響を除いた上で電子波束の性質を議論するには一光子励起が望ましい。我々のグループでは既に高強度深紫外パルスを基本波とする高調波発生により、波長 90 nm の真空紫外フェムト秒光源の開発に成功している[2]。同光源はレーザーベースの光源であり、高い繰り返し周波数による光電子角度分布の雑音比のよい実験観測を実現する。

発生させた電子波束は電子状態を周期的に変化させ、その様子は時間分解光電子分光法により検出することができる。特に偏光した光源による光励起は、Rydberg 電子の空間的な整列を実現し、クリプトンを例に電子波束の生成による軌道角運動量の周期的な変調を光電子角度分布の時間変化として観測した研究を Glib ら[1]は報告している。光電子イメージング法は、 4π ステラジアンの高い捕集効率を得られると同時に、イオン化における光電子角度分布を高精度に観測できる光電子分光法である。光電子角度分布は、放出される光電子の軌道および光イオン化ダイナミクスに関する情報を提供する重要な物理量である。光励起後の高速な電子状態変化を高感度に反映し、超高速ダイナミクス研究に極めて有用な情報を提供することがこれまでも実験的に示されてきた[1, 3]。

本研究では、時間分解光電子イメージング法と真空紫外光源を組み合わせ、直線偏光の一光子励起にて気相クリプトン原子に発生させた Rydberg 電子波束の光電子収量および光電子角度分布の時間変化を観測、評価したので報告する。

【実験手法】本実験は、波長90 nm 励起光、波長270 nm イオン化光による(1+1')共鳴多光子イオン化過程である。90 nm 真空紫外パルス (13.8 eV, 50 fs) は、チタンサファイアレーザー (810 nm, 35 fs, 1 kHz) の三倍波励起光 (270 nm, 35 fs) を基本波として、真空中に導入したクリプトンガスをを用いた高調波発生により発生させた。イオン化光である270 nm 深紫外パルス (4.6 eV, 35 fs) は、チタンサファイアレーザー出力の三倍波光として得た。球面鏡を使って両者を気体試料に絞り込んだ。試料は CW 原子ビームとして真空中に導入した。イオン化により三次元的に放出さ

れた光電子を静電場により加速し二次元検出器面へ投影した。検出器はマイクロチャンネルプレートと蛍光スクリーン、および CCD カメラから構成される。両パルスは直線偏光しており、その偏光ベクトルは共に検出器面に平行になるよう設置した。検出した二次元画像から pBASEX アルゴリズム [4] により元の断層像を再構築し、光電子の三次元散乱分布を得た。励起光-イオン化光の遅延時間を遅延ステージを用いて掃引し、光電子収量および光電子異方性因子の遅延時間依存性を観測した。時遅延時間の原点はアルゴンガスの (1+1') 多光子イオン化信号強度の遅延時間依存性を測定し正確に決定した。

二つの直線偏光ベクトルが互いに平行に配置され系の円筒対称性が保たれる場合、二光子イオン化過程における光電子角度分布は、Legendre 多項式 $P_n(x)$ を使って以下のように表現できる。

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

ここで、 $\sigma_0(t, E)$ は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$ 及び $\beta_4(t, E)$ は光電子異方性因子を表す。また、 t, E は、それぞれ励起光-イオン化光の遅延時間、光電子エネルギーである。時間分解光電子分光では、電子波束の時間推移がイオン化断面積と光電子異方性因子の時間変化として得られる。

【結果】 図1に、光イオン化積分断面積 $\sigma_0(t, E)$ の時間-エネルギーマップを示す。クリプトン原子は、スピン軌道相互作用により縮退の解けた二つの第一イオン化準位 $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ を持ち、イオン化エネルギーはそれぞれ 14.0 eV、14.7 eV である。光電子エネルギー 4.4 eV ならびに 3.7 eV に見られる信号は、それぞれ $^2P_{3/2}$ 、 $^2P_{1/2}$ のイオン化準位の信号に帰属できる。両信号で光電子収量の量子ビートが観測された。また、光電子異方性因子にも同様の量子ビートが確認された。このことは、生成した波束の電子状態が周期的に変化することを直接的に示している。発表では、観測された量子ビートに関与する Rydberg 準位の帰属ならびに電子状態の時間変化に関する詳細な議論を行う。

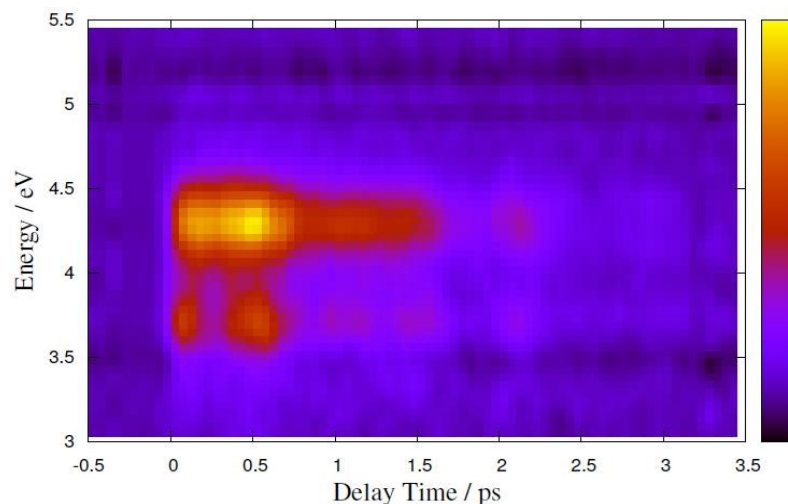


図1 光イオン化積分断面積の時間-エネルギーマップ

【参考文献】 [1]Stefan Glib, Elva A Torres and Stefan Leone 2006 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys 39 4231 [2]Shunsuke Adachi, Takuya Horio and Toshinori Suzuki 2012 Optics Letters 37 2118 [3]Takuya Horio, Takao Fuji, Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 10392 [4]Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon and Ivan Powis 2004 Rev. Sci. Instrum 75 4989

4P002

配向を規定した鏡像異性体分子の光解離過程における 散乱分布の相違

(ペルージャ大・台湾大・IAMS・阪大院理) F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, 中村雅明, 蔡德七, 笠井俊夫, K.-C. Lin, V. Aquilanti

Chirality discrimination in photodissociation of oriented chiral molecule

(Perugia Univ., NTU, IAMS, Osaka Univ.) F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, K.-C. Lin, V. Aquilanti

【序】不斉中心を持つ（キラル）分子には鏡像異性体が存在する。両者は物理化学的性質が等しい。しかし生体などでは片方の異性体のみから構成されるという「ホモキラリティー」の重要な問題があり化学研究の根源的問題となっている。

近年、分子レベルでの動力的挙動の観測から、鏡像異性体間で、物理化学的現象にわずかな違いが生じることがいくつかの研究グループにより報告された。[1-3]これらの報告はいずれも分子を構成する原子配置の違いが相互作用を起こす光や分子の間でわずかな異方性を持つことが理由であると考えられた。

報告された実験結果はいずれも無秩序配向による研究結果であり、見出された異性体間の差異は極めて小さい。一方で、Aquilanti らは、キラル分子が流体中を通過する際に受ける力学的な相互作用が鏡像異性体間でわずかに異なり、それが分子の回転状態分布や並進エネルギー分布の差異として現れることを理論的に予測した。更に、配向状態を規定した条件下で光解離実験を行うことで、光子が空間内での原子配置の違いを認識し、それが粒子間ポテンシャルの相違を引き起こすと指摘した。その結果は配向状態を規定した上で、光の偏光方向に沿った吸収確率や生成物の散乱分布を測定することで観測が可能であると指摘している。本研究ではキラル中心を持つ鏡像異性体の配向状態を空間に固定し、光解離による生成物の散乱分布を調べた場合の理論的な計算結果を報告する。

【計算】分子座標系における分子の配向状態と光解離による生成物の散乱分布の関係を Fig.1 に示す。光解離生成物の散乱方向を \mathbf{v} 、遷移双極子モーメントの方向を μ 、分子の持つ双極子モーメントの方向を \mathbf{d} とする。 Ψ は分子座標軸上への μ の射影成分である。キラル中心を持たない分子の場合、 Ψ は符号による違いは存在しない。本研究では六極電場を用いてキラル分子の配向状態を選別した場合を考える。この場合、鏡像異性体間の違いは分子の配向状態即ち、 \mathbf{d} に対して異性体間で異なった方向が規定されることになる。この違いは Ψ の符号の違いとして現れる。

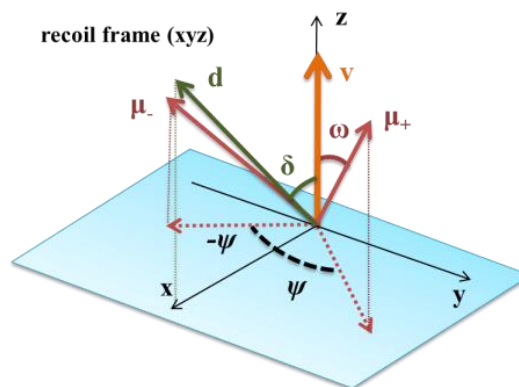


Fig.1 The vectors and the angular coordinates to describe the angular distribution of the photofragment embedded in the xyz Cartesian coordinate frame.

一方、キラル分子のような対称性の低い分子の配向状態の選別は六極電場を用いて配向状態を選別することが可能であり、実験により成功している。[4] 実験室系における座標系を Fig. 2 に示す。直線偏光のレーザー光を用いて光解離し生成物の散乱分布を二次元画像法で測定した実験を想定している。その際、光解離生成物の散乱分布は(eq.1)のようにあらわすことができる。

$$I(\theta_v) = \left[1 + 2P_2(\cos\theta)P_2\left(\frac{\cos(\theta_v)}{\sqrt{2}}\right) \right] [1 - c_2P_2(\cos\theta)] + 3c_1\sin\theta\cos\theta\sin\theta\cos\theta_v(\cos\psi + \sin\psi\sin\theta_v) + \frac{9}{8}c_2\sin^2\theta\sin^2\theta\left(\frac{1}{2}\cos 2\psi\cos^2\theta_v + \sin 2\psi\sin\theta_v\right) \quad (\text{eq.1})$$

ここで θ_v は速度ベクトル v と実験室系におけるX軸との間の角であり、係数 c_1 と c_2 は配向分布関数を Legendre 多項式で表した場合の第一項及び第二項の係数である。[4]

対称コマ型分子に近いキラル分子を仮定し、六極電場により単一量子状態 $|JKM\rangle = |111\rangle$ の状態を選別したとする。その場合、 $c_1 = -0.75$ と $c_2 = 0.25$ となる。Fig. 3 に生成物の散乱分布のシミュレーションの結果を示す。

Fig. 3 a) の左の図は二つのキラル分子の混合物、即ち、ラセミ体の光解離先生物の散乱分布を示している。一方、右側の図はそれぞれのキラル分子の光解離先生物の散乱分布を示している。明らかに異性体間で散乱分布の差異がみられる。散乱分布の画像が曲がっているのはキラル分子の構造が散乱分布に反映されているためである。b) にそれぞれの散乱分布を示す。結果から明らかのように、キラル分子の配向状態を選別し光解離実験を実施すれば鏡像異性体間で異なった散乱分布を得られることが本研究により明らかになった。現在、六極電場によるキラル分子の配向状態選別を行いその光解離実験を実施することで、今回得られた理論研究の検証を行っている。

References

- 1) G Alberti, et. al., *Phys. Scr.*, **78**, 058120 (2008).
- 2) K. Ray, et. al., *Science*, **283**, 814 (1999).
- 3) J. W. Kim, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 107601 (2005).
- 4) D.-C. Che et. al., *Chem. Phys.*, 399, 180, (2012).

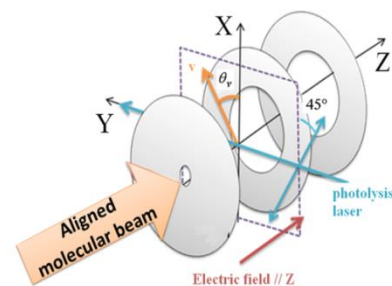


Fig.2 the geometry of a photodissociation experiment in the laboratory frame XYZ Cartesian

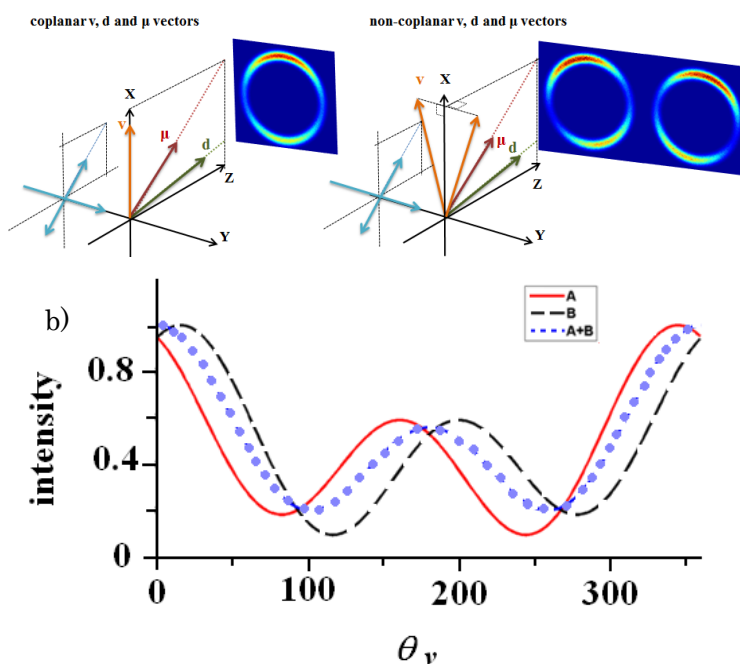


Fig.3. a) Illustration of the vector correlation and the corresponding imaging results for each of the two enantiomers of a chiral molecule. b) Corresponding one-dimensional plots of the imaging results shown in Figure a) are reported.

6-アザウラシルの光異性化反応に関する非断熱分子動力学

(1上智大理工, 2個人) 村上龍大¹, ○前田糸央里¹, 石田俊正², 南部伸孝¹Nonadiabatic ab initio Molecular Dynamics for photoisomerization of
of 6-Azaauracil(1Sophia Univ., 2Individual) Tatsuhiko Murakami¹, ○Shiori Maeda¹,
Toshimasa Ishida², Shinkoh Nanbu¹

【序】

核酸塩基ウラシルの6位をアザ置換した6-アザウラシル(6-AU)[図1]は、抗ウイルス剤や微生物の成長抑制剤として興味を持たれている。6-AUの光励起後の項間交差過程の研究が今まで行われてきた[1]。Gobboらはスピン軌道相互作用(SOC)と minimum energy path(MEP)を用いて6-AUの光化学過程を提案したが、2012年に我々が反応経路はMEP通りとは限らないことを証明した[2]。そこで本研究では、ab initio分子動力学法を用いて、6-AUの光化学過程の解明を行う。

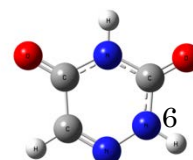


図1. 6-AUの分子構造

【手法】

朱-中村公式に基づく trajectory surface hopping法(ZN-TSH法)により励起状態 ab initio MD計算を行った。励起状態 ab initio MD法は、電子状態をCASCSF法により量子力学に基づき計算、原子核に働く力を求め、速度ベレ法を用い、古典力学に基づき原子核を運動させていく“on-the-fly”の方法である。初期座標と初期運動量は、ゼロ点振動エネルギーの振動波動関数の形であるウィグナー分布を基に決定した。ゼロ点振動波動関数は基底状態においてCASSCF法によって得られた解析的ヘッセ行列を用いて計算した。励起状態から基底状態への遷移が予想されるため、ZN-TSH法を用い毎時間ステップに非断熱遷移が起こるかどうかをチェックしながら、遷移が起こる際には、ZNの公式を用いて非断熱遷移を正確に取り扱う[図2]。ZN-TSH法は、非断熱遷移を起こす可能性のある領域に trajectory が来たときに、散乱理論の式を使用し遷移確率を求めるという手法であり、TSH法の散乱問題において、半古典ZN理論と組み合わせることにより、古典的禁制遷移も可能にすることができる。また、ZN-TSH法では、有名な fewest switches TSH法で発生する overcoherence問題も

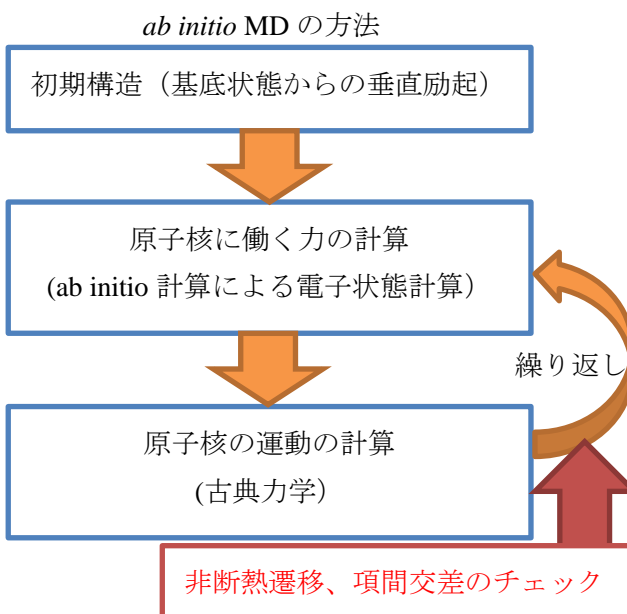


図2. ab initio MD法の概略模式図

生じない。

さらに、項間交差はスピン軌道相互作用(SOC)のベクトル量を利用し、以下の近似式を用いて表した。

$$\langle \psi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_s \rangle \approx \frac{1}{3} \sum_{M_s=-1}^1 |\langle \psi_s | H_{SO} | \psi_i(M_s) \rangle|^2 \times \langle \psi_s | \frac{\partial E}{\partial R} | \psi_s \rangle \quad (1)$$

3 状態平均の 16 電子 11 軌道の CAS(16,11)SCF 法で cc-pVDZ 基底関数を用いて 6-AU の電子状態計算は行われた。

【結果と考察】

表 1 の最安定構造での垂直励起エネルギーと振動子強度と実験の吸収極大値を比較し、6-AU のスペクトルピークは S_0 - S_2 遷移であると判断したので、ZN-TSH 計算を S_2 状態からスタートさせた。図 3 の角度 θ に対する時間変化を表したグラフが図 4 である。図 4 から分かるように、面外への大振幅振動が起こるときに、 S_2 もしくは T_3 状態から S_1 もしくは T_2 状態へ非断熱遷移、項間交差を起こし、 T_1 状態へ遷移していることが確認された。このような反応経路は *ab initio* MD 計算を用いて初めて発見された。また、ウラシルについても 6-AU と同様に、ZN-TSH 計算を行ったところ、面外への大振幅振動は起きず、350 fs 以内に S_1 もしくは T_2 状態へ遷移する trajectory は見られなかった。詳細は、ポスター発表にて述べる。

表 1. 最安定構造での垂直励起エネルギーと振動子強度と実験の吸収極大値

State	Potential Energy/eV	Oscillator strength	Exp. Data/eV
S_0	0.00		
S_1	4.31	<0.01	
S_2	5.27	0.23	4.79

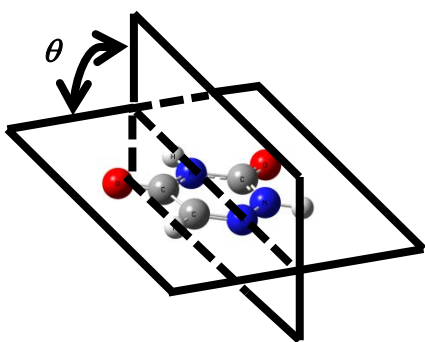


図 3. 6-AU の斜面

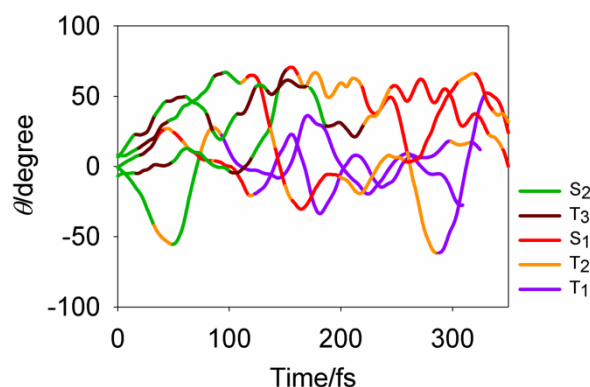


図 4. 角度 θ に対する時間変化

【参考文献】

- [1]. J. P. Gobbo et. al., *J. Phys. Chem. B* 2011, **115**, 6243
- [2]. T. Murakami et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11546

三酸化硫黄の光化学反応メカニズム解明および

硫黄同位体濃縮現象に関する理論的研究

(上智大理工¹, 新潟大・理², 所属なし³) ○鈴木 智也¹, Sebastian Danielache¹,
池田 久美子¹, 徳江 郁雄², 石田 俊正³, 南部 伸孝¹

Theoretical study of sulfur trioxide photochemical reaction
and sulfur isotope fractionation

(Sophia Univ.¹, Niigata Univ.², Individual³) ○T. Suzuki, S. O. Danielache, K.
Ikeda, I. Tokue, T. Ishida, S. Nanbu

【序】硫黄同位体含有化合物の光解離反応において質量非依存同位体分別現象 (Non Mass Dependent fractionation: NMD) が起こり得る。約 25 億年前の還元大気において発生した NMD は堆積物中に保存されている。NMD 発生メカニズムを解明することにより古代大気組成に関する知見を得られることが期待されている。図 1 に Kasting らにより提唱された還元大気における硫黄含有化合物の化学反応サイクルを示す[1]。これまで、UV 領域において二酸化硫黄や一酸化硫黄の光解離反応により NMD が発生し得ることが示されている。この過程において非断熱遷移現象が重要な役割を果たすとされている。三酸化硫黄 (SO_3) の光解離反応においても NMD が発生する可能性がある。 SO_3 は非常に活性が高く、実験が困難であるため光解離反応メカニズムの解明は十分に行われていない[2]。そのため、本研究では SO_3 について非断熱遷移現象を考慮に入れた半古典分子動力学計算を行い、光解離反応メカニズムの解明を行う。

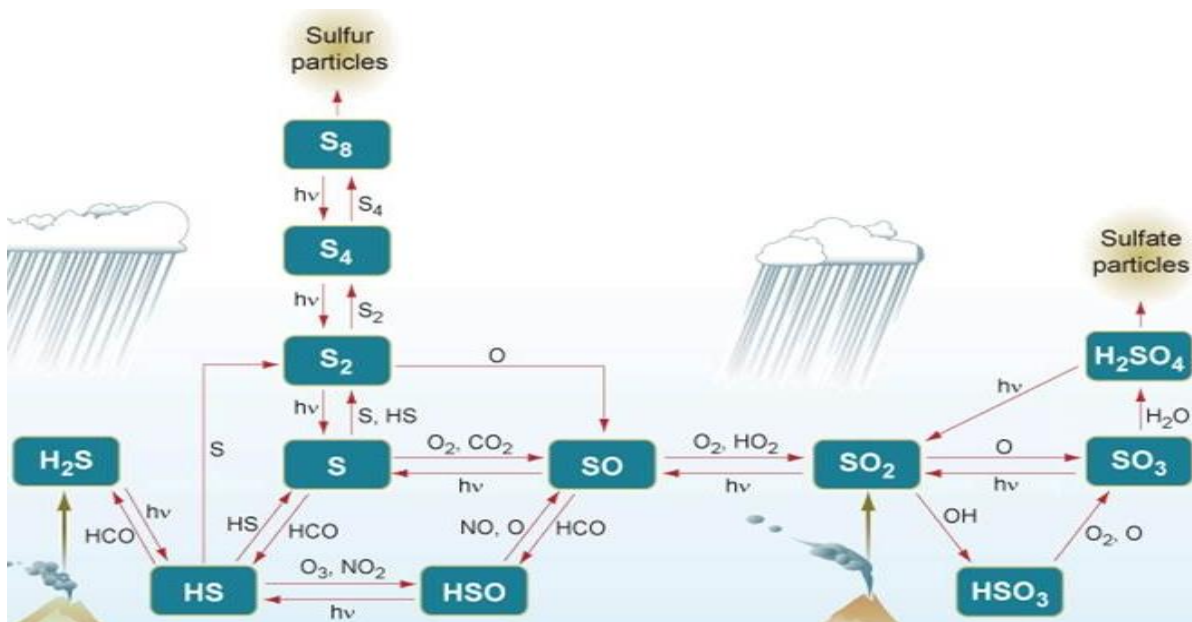


図 1. Kasting らによって提唱された還元大気における硫黄化学反応サイクル

【計算手法】 Zhu-Nakamura 公式に基づき Trajectory Surface Hopping 法 (ZN-TSH 法) により励起状態半古典分子動力学計算を行った。この手法では、まず電子状態を量子力学に基づき計算することで原子核に働く力を求める。次に速度ベレル法により古典軌道の時間発展を行う。電子状態が近接する場合には非断熱遷移の可能性があるため、ZN-TSH 法を用いて各ステップで非断熱遷移の判定を行う。初期座標と初期運動量は、ウィグナー分布を仮定し乱数を用いて決定した。電子状態の計算には CASSCF(12o,16e)法を使用し、基底関数には Dunning らの aug-cc-pVDZ を用いた。

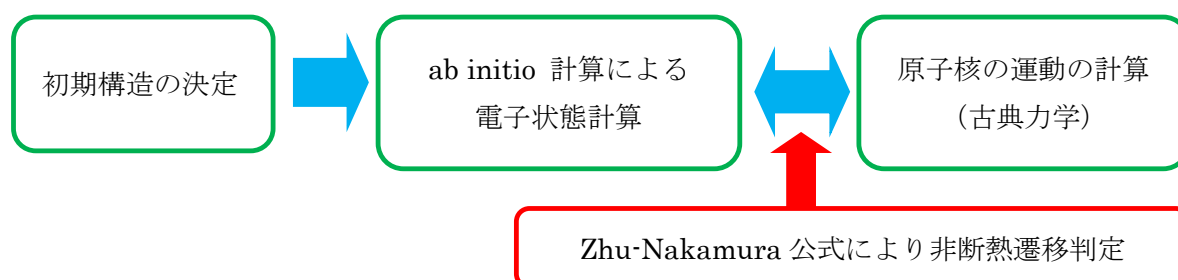


図 2. 非断熱遷移現象を考慮に入れた半古典分子動力学法の概略図

【結果と考察】 S_2 状態へ光励起後、励起状態半古典分子動力学計算を行った。25 フェムト秒まで計算を行った時の典型的な古典軌道におけるポテンシャルエネルギーの変化を図 3 に示す。時間経過に沿って分子の構造を解析したところ、初期構造において硫黄原子を中心とした平面正三角形構造だった SO_3 は、硫黄原子を中心とした三角錐構造となった。その後、S - O 結合のうち一つの結合長が徐々に長くなり $SO_2 + O$ への解離が観察された。図 4 に初期構造と 25 フェムト秒における SO_3 の構造を示す。今後、数多くの古典軌道計算を行うことで、二つある解離チャンネル $SO + O_2$ および $SO_2 + O$ の比を見積もるとともに、凍結ガウス波束発展法により吸収スペクトルを見積もる予定である。

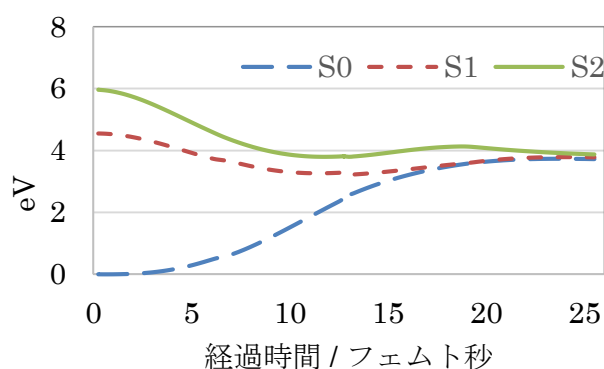


図 3. ポテンシャルエネルギーの時間変化

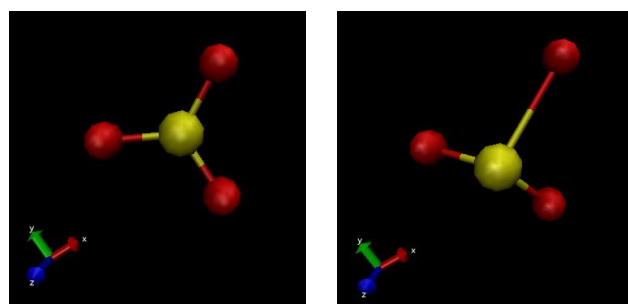


図 4. SO_3 の構造
(左：初期構造 右：25 フェムト秒)

【参考文献】

- [1] J. F. Kasting, *SCIENCE*, **293**, 819-820 (2001)
- [2] M. A. Thelen, J. R. Huber, *Chem. phys. lett.* **236**, 558-563 (1995)

Rg*($^3P_2, M_J = 2$) + NF₃ 反応における多次元立体ダイナミクス

(大阪大院・理) ○松浦 裕介, 大山 浩, 松本 卓也

Multi-dimensional Stereo Dynamics in the Rg*($^3P_2, M_J = 2$) + NF₃ Reaction

(Osaka Univ.) ○Yusuke Matsuura, Hiroshi Ohoyama, Takuya Matsumoto

【序】 エキシマー生成反応 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2) + \text{NF}_3 \rightarrow \text{KrF}^* + \text{NF}_2$ の反応断面積は、原子のイオン化エネルギーと分子の電子親和力をもとに銚打ち機構から予想される値よりも遥かに小さい。この点に着目し、銚打ち機構の電子移動ダイナミクスを解明し、相互作用下にある多原子分子における電子親和力の意味について考察することを目的として、立体効果の観点から研究を行った。

【実験】(1) 六極不均一電場法による配向 NF₃ 分子線と、六極不均一磁場法による配向 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2)$ 原子線を衝突させ、分子配向および原子配向の組み合わせに依存したエキシマー生成過程の多次元立体効果の測定を行い、多次元立体オパシティ関数（反応断面積の分子配向および原子配向依存性）を決定した。

(2) 無配向 NF₃ 分子線と、 $\text{Kr}^*(^3P_2)$ 原子線を衝突させ、 KrF^* の発光を、衝突座標系で垂直偏光(I_{\perp})と平行偏光(I_{\parallel})に分け計数した。その際に、 $\text{Kr}^*(^3P_2)$ 及び KrF^* 発光の両方の飛行時間測定を行い、各偏光での速度選別反応断面積($\sigma_{\perp}, \sigma_{\parallel}$)を算出した。

【結果と考察】(1) 得られた多次元立体オパシティ関数を図 1 に示す。 M_L' は、衝突座標系における $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2)$ の磁気量子数である。 $M_L' = 0$ では側方のみで反応性がみられるのに対し、 $|M_L'| = 1$ では分子軸方向で反応性が高くなっていることが分かる。多次元立体オパシティ関数から、電子移動の立体選択性は、LUMO の空間形状とは直接関連しないことが分かった。多次元立体効果の結果を理解するため量子化学計算を行った。断熱電子親和力の計算により、NF₃ の平衡構造を保持した状態では、電子移動

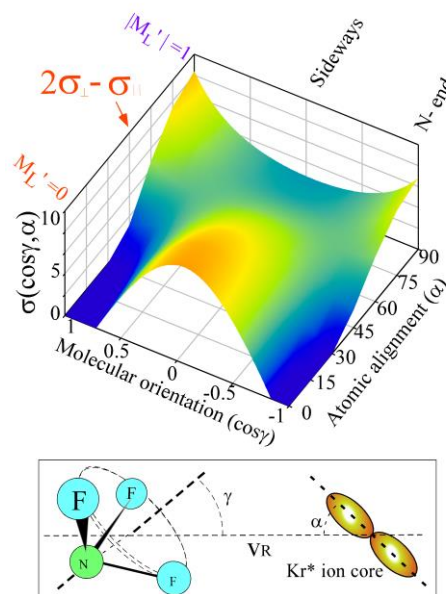


図 1 $\text{Kr}^*(^3P_2, M_J = 2) + \text{NF}_3$ 反応の多次元立体オパシティ関数

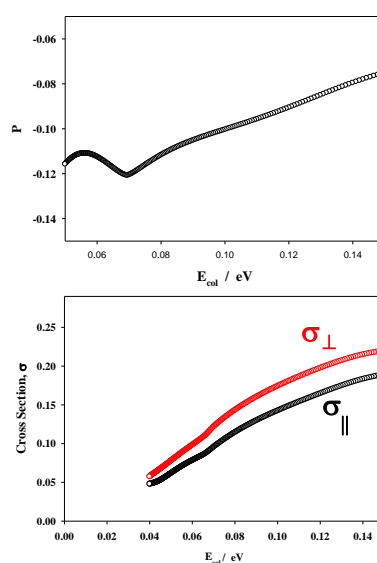


図 2 速度選別反応断面積($\sigma_{\perp}, \sigma_{\parallel}$)と偏光度(P)の衝突エネルギー依存性

が起こらないことが分かった。さらに、側方での反応性が高いということから、衝突による NF_3 の非対称構造変形が電子移動過程において重要な役割を果たすと期待される。これを確認するために、 NF_3 の構造の変化が電子親和力に与える影響についての量子化学計算を行った¹⁾。その結果、 NF_3 の分子構造の対称性がわずかに低下することによって電子親和力が著しく大きくなることが分かった。加えて、 C_s 対称構造の NF_3^- では、1 つの N-F 結合が伸長し、負電荷が最近接な 1 つの F 原子に局在化し、分子間ポテンシャル曲面を大きく変化させることが分かった。すなわち、電子移動に

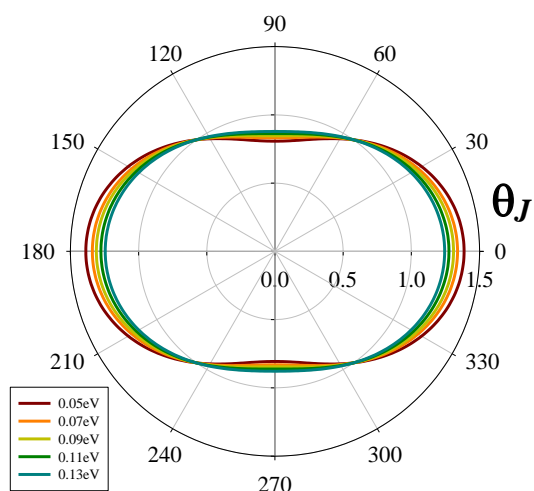


図 3 KrF^* の回転角運動量 \mathbf{J} の衝突座標系での配列分布 $F(\theta_J)$

は、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ との相互作用による NF_3 分子の非対称構造変形が必要であり、それに伴う電子親和力の増大と分子間ポテンシャルの変化が重要であることが明らかになった。¹⁾

(2) 図 2 に示したように、速度選別反応断面積 (σ_{\parallel} , σ_{\perp}) は、いずれも、明確な閾値は示さずに並進エネルギーとともに増加した。これより、弱い斥力領域において小さい衝突径数で反応が起こっていることが予想される。また、衝突エネルギーが高くなるにつれて、偏光度 $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ の絶対値は小さくなった。偏光度から KrF^* の回転角運動量 \mathbf{J} の衝突座標系での配列分布 $F(\theta_J)$ を算出した。(図 3) \mathbf{J} が、衝突軸に対して大きく平行に配列 ($\theta_J = 0: \mathbf{J} \parallel \mathbf{V}_R$) していることが分かった。この結果は Xe^* で得られた結果 ($\mathbf{J} \perp \mathbf{V}_R$) と反対であった。²⁾

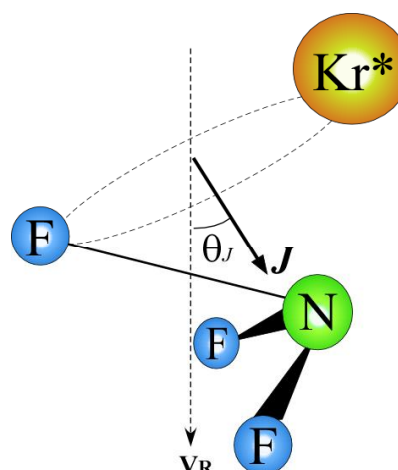


図 4 衝突誘起電子移動モデルにおけるエキシマー配列の概念図

以上の結果から、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2) + \text{NF}_3$ 系では、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ が NF_3 側方から近づくと初めに、N-F 結合が伸長し、その後、比較的近距离において電子移動が誘起されるため、衝突軸と垂直な向きに回転面を持つエキシマーが生成すると考えられる。(図 4) これに対して、 $\text{Kr}^*(^3\text{P}_2)$ よりも原子半径の大きい $\text{Xe}^*(^3\text{P}_2)$ では、原子-分子間距離のより遠いところで電子移動が起こるため、衝突軸と平行な向きに回転面を持つエキシマーが生成すると考えられる。

【参考文献】

- 1) Y. Matsuura and H. Ohoyama, J. Phys. Chem. A, 115, p4583-4591 (2011)
- 2) H. Ohoyama, K. Yasuda, and T. Kasai, J. Phys. Chem. A, 113, p10641-10647 (2009)

CN + CH₂O 反応の反応選択性についての動力学研究

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○千葉幸枝 本田知大 高柳敏幸

Dynamics study of the selectivity in the CN + CH₂O reaction

(Saitama Univ.) ○Sachie Chiba Tomohiro Honda Toshiyuki Takayanagi

気相分子反応の反応経路について議論する際、ポテンシャルエネルギー曲面の一部の情報を切り出したエネルギーダイアグラムに基づいて論じられることが多い。一般に同一出発物質から複数の経路が考えられる場合、活性化エネルギーの最も小さな経路を介する生成物が選択されると予想されている。しかし、反応経路は必ずしも静的なポテンシャルエネルギーの高低によってのみ定まるわけではなく、分子の位置関係や動的な効果の影響を受ける。そのため、実際にその反応が起こるかどうか議論するためには反応動力学シミュレーションを行う必要がある。我々の研究室では、反応の入り口に活性化エネルギーを持たない経路が複数ある反応について反応動力学シミュレーションを行い、統計的な生成物の比と反応の分岐を決める要因について研究を行っている。

本研究では CN ラジカルと CH₂O の気相反応を取り上げる。CN ラジカルは星間空間や惑星大気中の反応で注目されている分子であり、CH₂O は星間空間でよく見つかる分子である。これらの原子の組み合わせから考えられ得る反応について化学反応経路自動探索プログラムを用いて全経路探索を行った[1-3]。現在は計算の途中だが、これまでに 800 以上の遷移状態と 200 以上の反応中間体が見つかった。

Fig.1 は CN ラジカルと CH₂O を出発物質とした場合に、反応の入り口に活性化エネルギーを持たない発熱反応について抜き出したエネルギーダイアグラムである。CN ラジカルの C または N が CH₂O の水素を直接引きぬく経路を出発物質の左側に、CN ラジカルの C が CH₂O の C に付加する経路を出発物質の右側に示している。付加反応が起これば出発物質より高いエネルギー障壁を持たずに生成物に至る経路が存在する。反応入り口のポテンシャル曲線を Fig.2 に示した。Fig.2 では出発物質を無限遠に離れた時のエネルギーを 0 kcal mol⁻¹として相対エネルギーで示している。付加反応では一部エネルギーの高くなっている箇所があるが、0 kcal mol⁻¹を下回っており、これらの反応は B3LYP/6-31G(d,p)レベルで反応の入り口に活性化エネルギーを持たない。Table 1 は CN ラジカルと CH₂O の重心の距離を約 5 Å 離れた場合の古典分子動力学法の結果である。初期エネルギーを与えずゼロ点振動を無視したものと、二分子が接近する並進モードに 0.03kcal/mol 与えゼロ点振動を加味したものについて、B3LYP/6-31G(d,p)レベルで計算した。両者の結果に大きな違いは見られなかった。どちらも付加反応は起こらず、水素引き抜き反応だけが起こった。また水素引き抜き反応ではエネルギー的により不安定な HNC の方が多く生成した。この結果は初期配置に強く影響を受けていると考えている。詳細については当日発表する。

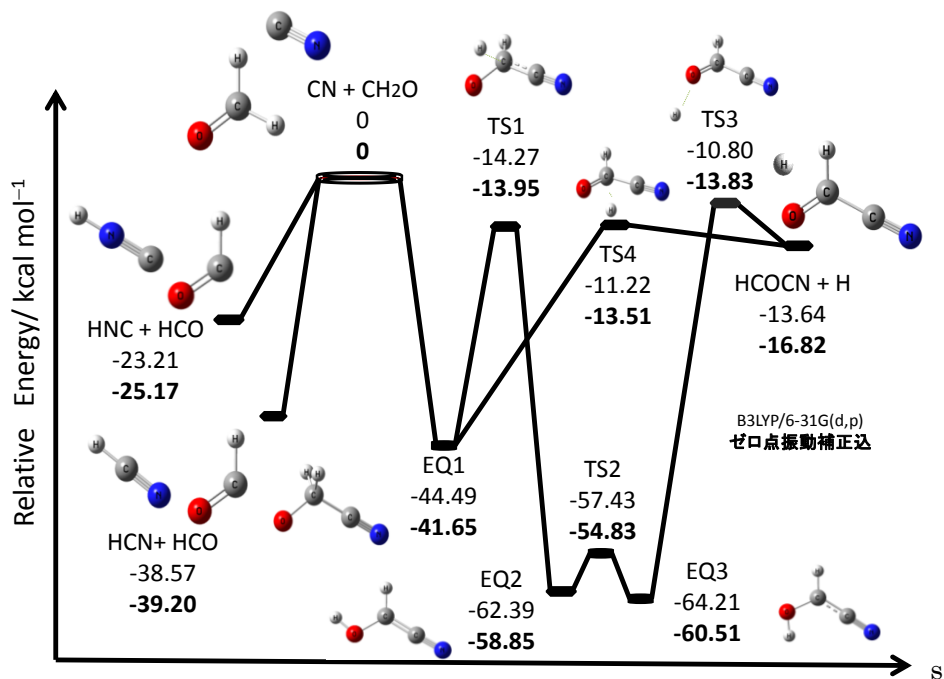


Fig.1 CN + CH₂O 反応のエネルギーダイアグラム

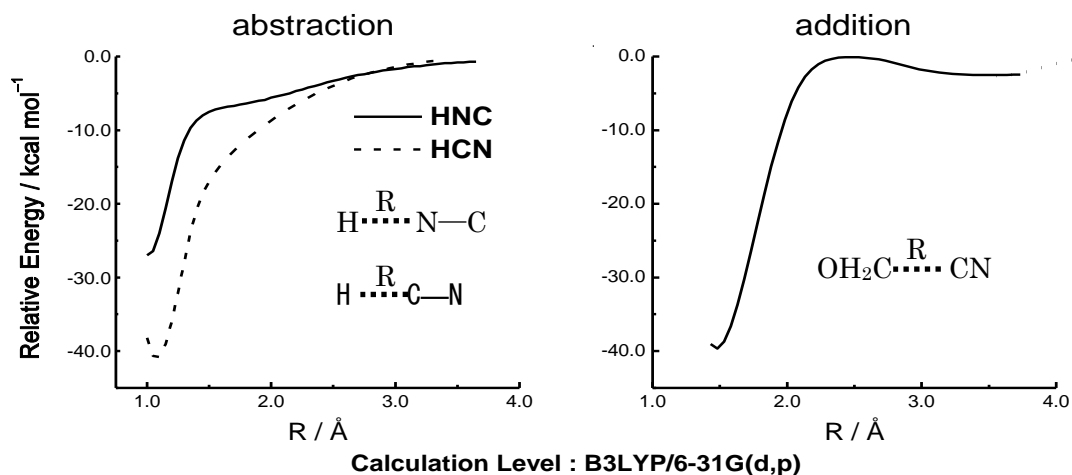


Fig.2 CN + CH₂O 反応のポテンシャル曲線

ゼロ点振動の考慮	無し	有り
HCN 生成	47%	40%
HNC 生成	53%	60%
付加反応	0%	0%

Table 1 CN + CH₂O 反応の古典分子動力学法の結果

[1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 277

[2] S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5742

[3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 8933

星間空間における NS 分子生成機構の理論研究

(埼玉大院・理工) ○佐藤和宇真, 吉川武宏, 高柳敏幸

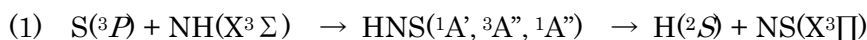
Theoretical study on the formation mechanism of the NS radical molecule in interstellar space

(Saitama Univ.) ○Kazuma Sato, Takehiro Yoshikawa, Toshiyuki Takayanagi

星間空間は低温低密度であるために、地球上ではあまり見られない分子が存在し、これらは星間分子と呼ばれている。これまでに見つかった星間分子は簡単な二原子分子からフラレーン程度の多原子分子まで 160 種類以上あり、その中には S 原子を含む分子が 1 割ほど存在する。

S 原子を含む最も簡単な星間分子の 1 つに NS ラジカル分子がある。NS(X³Π)は 1975 年に射手座星雲で Gottlieb らによって初めて発見され^[1]その後も様々な分子雲で観測されているが、どのように生成したのか未だによくわかっていない。そこで我々は星間分子がどのように S 原子を取り入れているかについて興味を持ち、研究の出発点として NS ラジカルの生成機構についての理論研究を行った。

反応系には最も簡単で有力なものとして(HNS)系を取り上げ、以下の反応を理論的に検討した。



$$\uparrow \downarrow$$


これらの反応の詳細を理解するためには(HNS)系の全領域をカバーする高精度なポテンシャルエネルギー曲面が必要となる。本研究では基底状態 ¹A' にエネルギーの近い第 1 励起状態 ³A''、第 2 励起状態 ¹A'' までを考慮した。ポテンシャルエネルギーの計算は MRCI+Q/aug-cc-pVXZ(X = D, T, Q)レベルで行い、CBS(Complete Basis Set)法で外挿して基底関数依存性を排除した。それらの計算値を元にして Aguado らが開発したプログラム^[2]を使用することによりグローバルなポテンシャルエネルギー曲面の関数を作成した。分子軌道は状態平均 CASSCF 計算で求めた。

Fig.1 にポテンシャルエネルギー曲面の概略図を示し、Fig.2 には横軸を ∠H-N-S、縦軸を N-H 間の距離として得たポテンシャルエネルギー曲面図を示した。これらより、全ての反応入口から中間体 HNS/HSN 生成までの経路に反応障壁がないことがわかる。また、NS(X³Π)の生成に関して HNS/HSN の異性化を考慮する必要があることがわかる。¹A' 状態の場合では NS(X³Π)生成経路の全てに反応障壁がないが、³A'' 状態の HNS 側を経由する経路では NS(X³Π)の生成にわずかな反応障壁が存在するため、HNS/HSN の異性化過程が重要となる。一方、¹A'' 状態の場合では NS(X³Π)生成経路の全てに反応障壁があるために他の 2 状態に比べて NS(X³Π)の生成に関する寄与は小さいと考えられる。更に、反応(1)では ¹A' と ³A''、反応(2)では ¹A' と ³A'' 状態で反応経路の交差が起きているために経路間の非断熱遷移も考慮する必要がある。

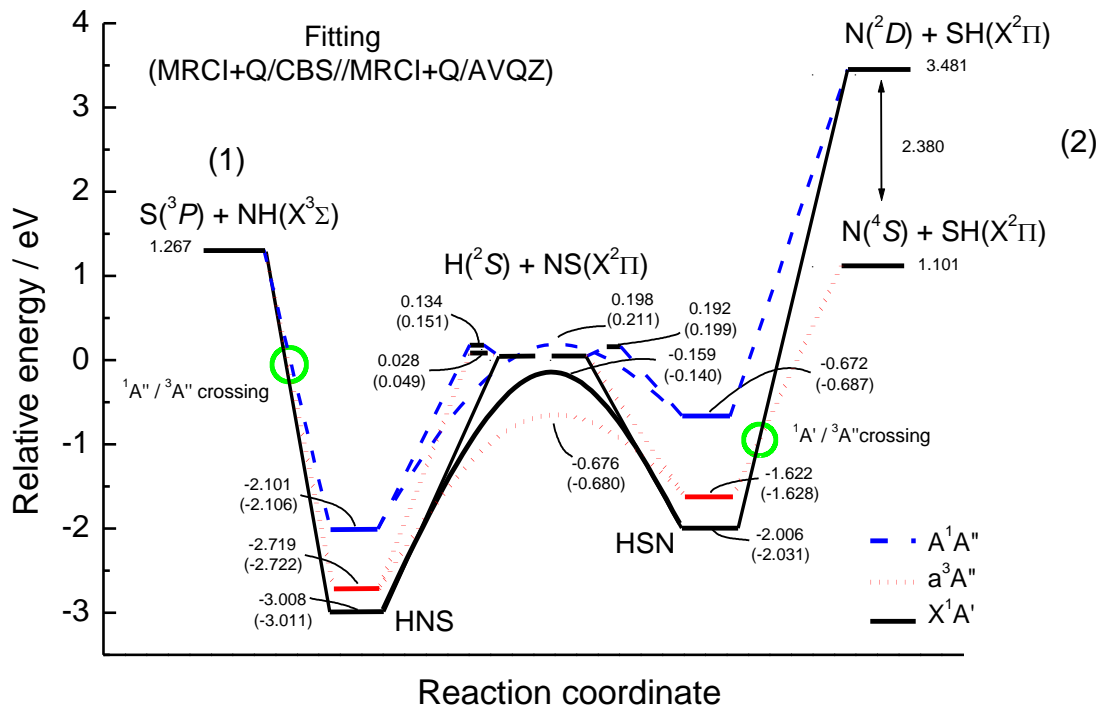


Fig.1 (HNS)系ポテンシャルエネルギー曲面の概略図

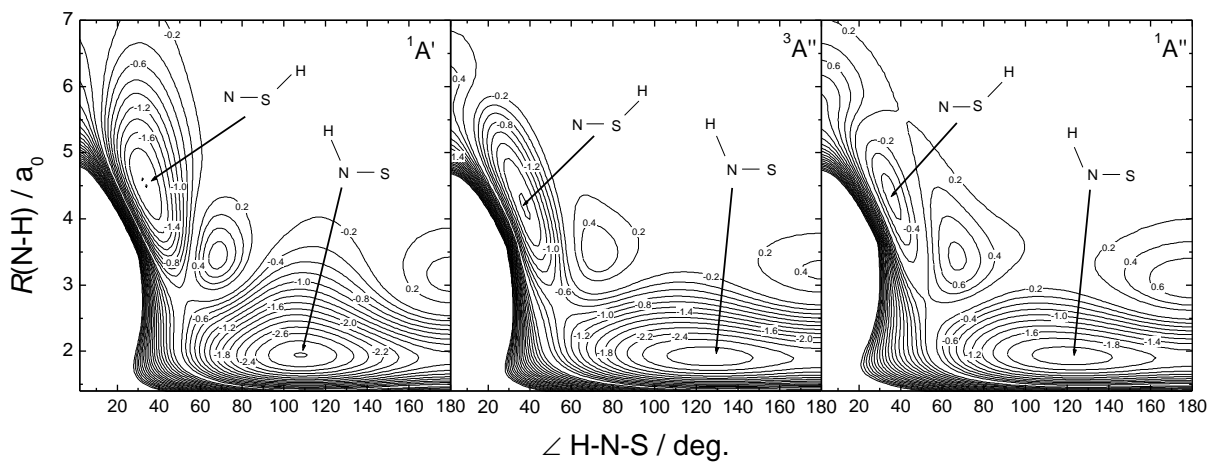


Fig.2 NS(X³Π)間距離を各点で最適化した HNS/HSN ポテンシャルエネルギー曲面図

我々はこれらのポテンシャルエネルギー曲面を用いて量子反応散乱計算による動力学計算を行う予定である。詳細は当日発表する。

文献

[1] Gottlieb, C. A. et. al, *Astrophys. J.* 200 (1975) 147.

[2] A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua, *Comput. Phys. Commun.* 108 (1998) 259.

Br-Mu-Br における量子的振動結合の理論研究

(埼玉大院理工) ○本田 知大, 佐藤 和字真, 吉川 武宏, 高柳 敏幸

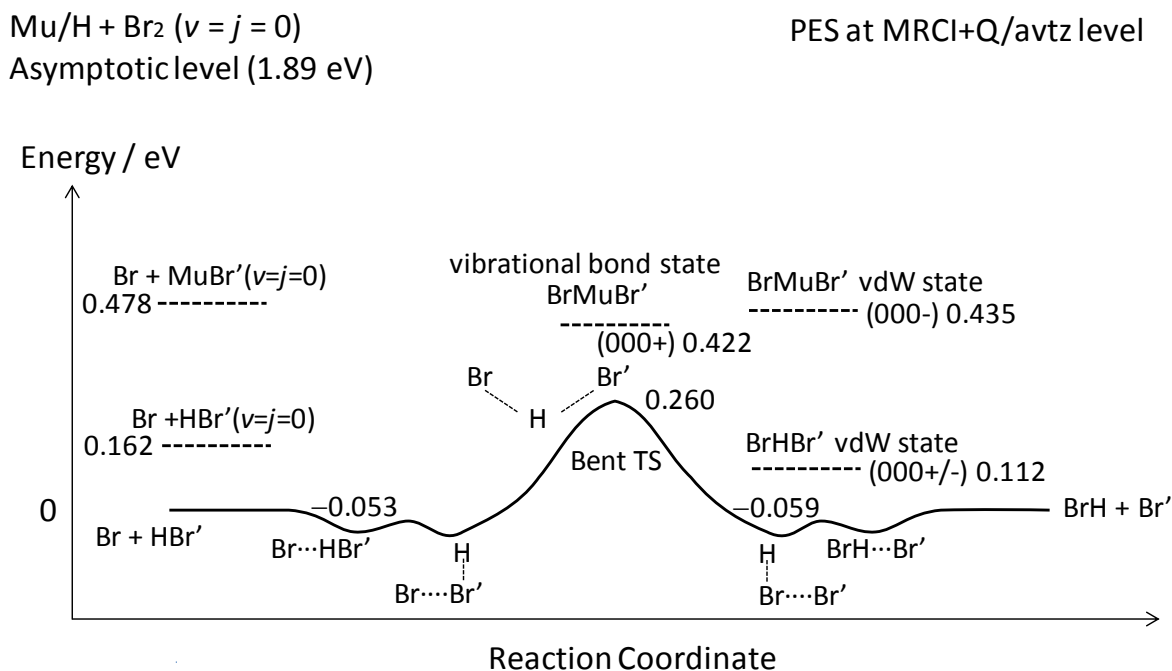
Theoretical study of vibrational bonding in Br-Mu-Br

(Saitama Univ.) ○Tomohiro Honda, Kazuma Sato,
Takehiro Yoshikawa, Toshiyuki Takayanagi

ミュオニウム(Mu)は、水素原子(H)の同位体のひとつである。Mu は H の原子核である陽子を、正の電荷を持つミュオン(μ^+)に置き換えた構造をしている。 μ^+ は自然界では宇宙線の中に微量含まれているほか、加速器を用いた核の衝突によって人工的に生成することもできる。 μ^+ が電子を1つ捉えると Mu となり、その電子構造は H と同じであるとみなせる。Mu の質量は H のおよそ 1/9 しかなく、Mu の関わる反応には大きな量子効果が期待される。

Br-Mu-Br は、Mu と臭素分子(Br_2)との反応で生成することが予測されており[1]、最近では Fleming らの実験によってその存在が示唆された[2]。この反応のように、H や Mu のような軽い原子が重い原子間を行き来する反応は Heavy-Light-Heavy (HLH) 反応と呼ばれている。HLH 反応はゼロ点振動効果やトンネル効果などの量子効果が特に大きいことが期待される。

Fig. 1 は、Br の間を H (Mu) が行き来する $\text{Br} + \text{HBr}' \rightarrow \text{BrH} + \text{Br}'$ 反応についてのエネルギーダイアグラムである。

Fig. 1 Mu/H + Br₂ 反応のエネルギーダイアグラム

この H (Mu) 交換反応は反応物と生成物が同じであるため、ダイアグラムは反応の遷移状態を中心として左右対称になっている。反応の前後には van der Waals 力によるポテンシャル井戸があり、安定構造または共鳴状態の存在が予想される。

その一方で Fig. 1 は、それとは異なる状態の Br-Mu-Br の存在も示唆している。Fig. 1 の破線はゼロ点振動エネルギーを加味したエネルギー準位である。Br-Mu-Br の系では、遷移状態のエネルギー準位が反応系のそれよりも低くなっている。すると安定構造ではなく遷移状態構造付近で存在確率が大きくなる現象が起こる。このとき、軽量の原子が重原子の間を振動するように行き来し、重原子を結びつけるかのような働きをすることから、この現象は量子的振動結合”vibrational bonding” と呼ばれる。

Br-Mu-Br が van der Waals 力による安定状態として存在するのか、量子的振動結合による分子として存在するのかは、エネルギーダイアグラムからは判断することができない。そこで、分子の振舞いを量子的かつ熱的に捉えられる経路積分分子動力学 (PIMD) 計算を行った。PIMD 計算は、環状に繋いだ複数の古典粒子 (ビーズ) の集まりとして核を表現することで、核の量子性を考慮することのできる手法である。H や Mu のような軽量原子を含む系では核の量子効果が重要となるため、PIMD 計算が有効である。

Fig. 2 は Br-H-Br と Br-Mu-Br について温度を 50 K として PIMD 計算を行い、2 つの臭素原子を通るように x 軸を定義し、その中点に原点を置いた場合の H (Mu) の分布を示している。Mu は H よりも大きく揺らいでおり、2 つの臭素原子の間にも分布していることが分かる。このことは量子的振動結合による Br-Mu-Br 分子の存在を示唆している。

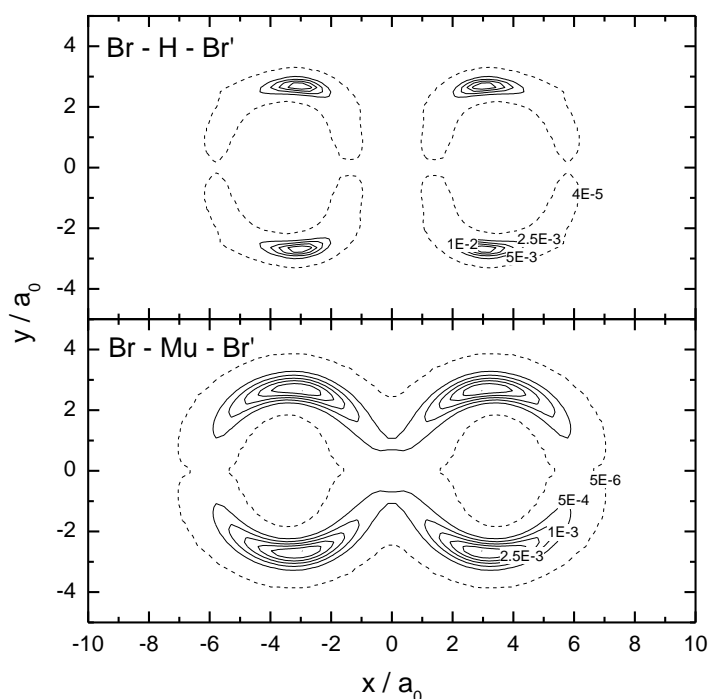


Fig. 2 Br-H-Br / Br-Mu-Br における H / Mu の分布

[1] D. C. Clary, J. N. L. Connor, J. Phys.Chem. 88 (1984) 2758

[2] D. G. Fleming, S. P. Cottrell, I. McKenzie and R. M. Macrae, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10953

4P009

イオン画像観測装置の新奇デザインと分子ダイナミクス追跡への応用
(分子研, 総研大) ○ 水瀬 賢太, 大島 康裕

A new charged particle imaging configuration
and its application in molecular dynamics
(IMS, SOKENDAI) ○ Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【序】荷電粒子の画像観測法は気相分子のダイナミクスを研究する強力な手法の一つである。典型的な実験では、レーザーを分子に照射し、生じたイオンや光電子を2次元検出器(MCP+スクリーン+カメラ)に向かって加速し、その空間分布を2次元射影として画像化する。ここで、実際の荷電粒子は、一般には3次的に分布しており、観測した2次元画像から3次元の情報を引き出すためには、数学的処理が必要なうえ、空間分布が軸対称であることなどの条件が課され、実験データの質や実験の配置がしばしば制限されてきた。3次元分布を(2次元の位置座標)+(到達時間)として直接測定する手法(3次元画像観測)を用いれば上記の制限は解決されるが、2次元計測に比べて測定効率や画像情報の精度が低く、かつ装置が高額であるというデメリットがあった。

我々は、分子の超高速波束ダイナミクスを観測するための画像観測装置の設計・開発を行ってきたが、上記の問題のため、理想的な装置設計の方針決定に困難があった。既存の手法を根本から見直し、設計を繰り返す中で、2次元検出器を用いながら、3次元分布の情報を余分な演算なしに抽出しうる、独自の画像観測装置のデザインを着想し、実用化に至った!¹ 本研究により、これまでは高価かつ測定効率と精度の低い3次元検出器が必要とされていた分子の波束ダイナミクス追跡において、高効率・高精度な2次元検出器で本質部分を可視化しうることで報告する。

以下、我々が目的としていた波束ダイナミクス観測における課題とそれに対する我々の解決法を述べたのち、実験と結果を示す。

分子のダイナミクスを直接的に可視化し、実時間で追跡することはダイナミクス研究の基本的目的である。通常気相分子のアンサンブルはランダムに配向、運動しているため、観測したいダイナミクスを可視化することは容易でない。近年研究の進むコヒーレント制御法を適用し、分子集団が揃って運動している状況を実現すれば、画像観測法によって、観測したい運動を可視化できるはずである。分子の回転に関しては、強レーザー場の偏光面に分子がトルクを感じることを利用した制御法が確立され、回転方向まで含めた制御が達成されている。この手法では、分子回転の軸はレーザーの進行方向と一致するため、回転軸方向に検出器を配置することが困難である(レーザー光が検出器に入射してしまう)。そのため、検出器を分子回転軸に垂直に配置する手法がしばしばとられるが(図1 模式図)、2次元検出器では、例えば図1のように、左右どちらを向いている分子でも同一の画像を与えるため、回転波束の明瞭な観測が不可能となる。

我々は装置設計の中で、検出器に向かう途中のイオンを、紙面を読む方向から観測すれば、レーザーの進行方向(回転軸)から回転を観測できることに気付いた(図1, New window)。この基本概念をもとに装置を製作し、N₂分子のクーロン爆発画像観測実験を行った。

【実験】装置は図1の New window の位置に、2次元検出器 (MCP/スクリーン/カメラ) と、対向する平行平板パルス電極を設置したものである。超音速ジェット中の N_2 分子にフェムト秒レーザー(400 nm, 100 fs, 0.3 mJ) を照射し、クーロン爆発過程で生じた N^{m+} イオンを光の進行と垂直方向に加速した。目的イオンが検出器前方に到達した時点で高速パルス高電圧を電極に印加し、初期加速方向と直交した電場によって検出器に射影した。スクリーン上の蛍光画像をレンズカップルした USB カメラによって撮像した。画像データは PC に転送され、画像処理により、イオン由来の輝点の重心座標のみが抽出・記録される。50,000 イオン程度の信号を積算し、分子の空間分布の測定とした。回転波束イメージングについては、上記クーロン爆発イメージングを円偏光で行うことで全角度方向(2π)の分子をモニターできる probe とし、波束を生成する直線偏光 pump パルス (800 nm, 120 fs, 0.18 mJ) やパルス列と組み合わせ、pump 光照射後空間分布の変化を追跡する pump-probe 実験を行った。

【結果と考察】(1) N_2 分子のクーロン爆発イメージング

図2にクーロン爆発で生じた N^{3+} の画像を示す。原子イオンが偏光方向に放出されていること、360度にわたり、全方向の分子を観測できていることが分かる。

(2) N_2 分子の回転波束イメージング

図3に N_2 の回転波束ダイナミクスのスナップショット(一部)を示す。ここでは、角度に依存した輝度情報を極座標で表示している。Pump 光照射前(-2001 fs)は等方的(円)であった空間分布が、回転波束生成によって時間的に変化していることが観測された。ある周期で分子軸の整列の様子を示しており、Dooley らの3次元計測を用いた先行実験²に類似の結果を得た。

図3のダイナミクスは1発の直線偏光 pump 光に誘起されるものであり、左右の回転が同程度に含まれているため、古典的回転のようには認識できない。分子の回転制御について、複数パルスを適切な時間差と偏光状態で照射することで、回転方向を含めた高度な波束制御が可能である。³ 講演では、新装置および回転波束生成-観測実験の詳細を報告する。

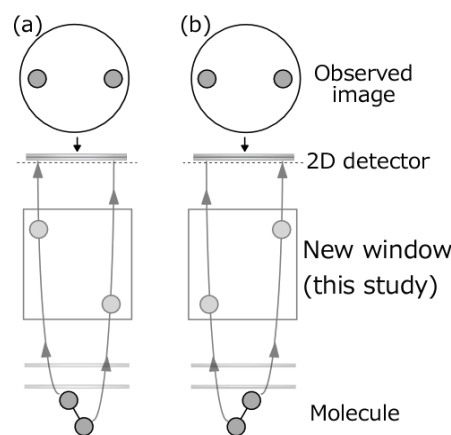


図1 典型的な画像観測(上方の検出器利用)、および本研究で提案する手法の模式図。回転制御、イオン化用レーザーは紙面に垂直に入射し、回転面は紙面と考える。New window の導入により、(a), (b)両者を区別しうる画像観測が可能となる。

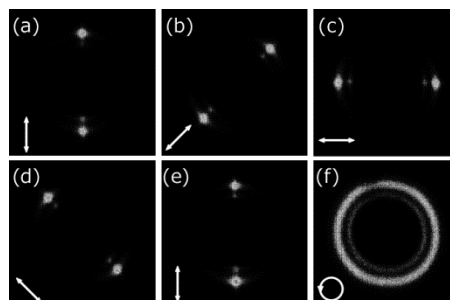


図2 ランダムに配向した N_2 分子に対するクーロン爆発(N^{3+})画像。照射したレーザー光の偏光状態を合わせて示す

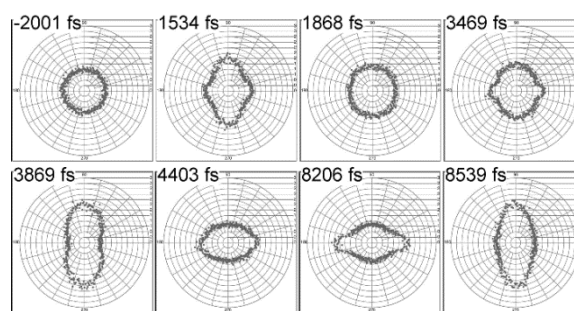


図3 直線偏光 pump パルスに誘起された N_2 分子回転波束ダイナミクスのスナップショット例。Pump 光の偏光は図の上下方向である

1. K. Mizuse & Y. Ohshima, 第29回化学反応討論会 1P26.
2. P.W. Dooley et al., *Phys. Rev. A* **2003**, 68, 023406
3. K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 223002.

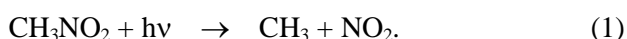
4P010

ニトロメタンの光解離：*ab initio* 計算による反応経路の探索

(京大・福井謙一記念センター[†], 北大・理[‡])

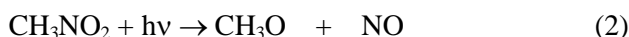
○伊勢川美穂[†], Liu Fengyi[†], 前田理[‡], 諸熊奎治[†]

【序】ニトロメタンはその物理的及び化学的特異性からロケットの推進燃料、レース燃料などとして実用されてきたが、それと同時に大気汚染に関与する物質でもある。その電子吸収スペクトルは二つのピークを示し、198 nm における強度の大きいものは NO_2 に局在化した $\pi^* \leftarrow \pi$ 、270 nm における強度の小さいものは $\pi^* \leftarrow n$ に起因する。これまで、実験、計算の両方面から数多くの研究がなされている。もっとも最近の実験研究においては^{a)}、質量スペクトルに基づいて、主生成物が methyl radical であることがわかっており、これより初期反応は、C-N 結合の解離であることがわかる。



ここで、 NO_2 についてはその励起状態: $\text{NO}_2(1^2B_2)$, $\text{NO}_2(1^2B_1)$, $\text{NO}_2(1^2A_2)$ が考慮される。

Methyl radical について多く得られる生成物は NO radical である。この生成にはいくつかの反応経路の関与が考えられる。 CH_3NO_2 からのダイレクトな解離、



または、式(1)で得られた反応中間体が第二の光子を吸収し、さらに解離する可能性もあげられる。

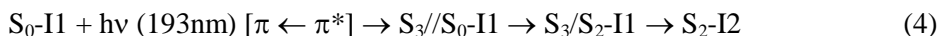


このほかの解離についてもいくつか反応機構の提案がなされているが、実験で提案されている反応機構は断片的であり、また理論計算の多くは熱的解離、すなわち基底状態のみ考慮されており(励起状態を含めた反応経路に関する研究は私たちの知る範囲では、Arenas ら^{b)}による一連の研究のみである)、紫外線照射により始まる、その大局的な反応機構は明らかになっていない。本研究の目的は、193 nm すなわち $\pi^* \leftarrow \pi$ 電子遷移から始まる励起状態間、及び励起状態—基底状態の conical intersections (CIs) を含めて光解離の過程を計算により明らかにすることである。

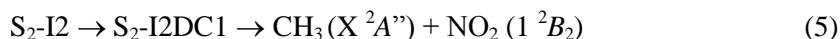
【計算】近年開発された、最小エネルギー構造(Min)や遷移状態をポテンシャル面の非調和下方歪みを追跡して系統的に求める Anharmonic downward distortion following (ADDF)法^{c)} 及び、分子もしくは原子のフラグメント間に人工的な力をかけ、起こり有る反応の予測とともに遷移状態を求める artificial force induced reaction (AFIR) 法^{d)}の双方を用いて dominant な生成物に対する反応経路を調べる。電子状態計算では、構造最適化には SA-CASSCF 法を用い、エネルギーは MS-CASPT2 法により動的電子相関を入れ、相対エネルギーの精度を向上させた。Active-space はニトロメタンの解離において特に重要な C-N、N-O 結合を記述するために full-valence に近い 14 electrons in 11 orbitals を基底関数 6-311++G** とともに使用した。

【結果】 SA5-CAS(14e, 11o)PT2/6-311++G**//SS-CAS(14e,11o)/6-31G*で計算された S_3 垂直遷

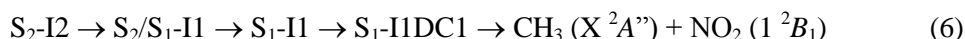
移エネルギーは、140.4 kcal/mol で最大の振動子強度を示す。また照射される 193 nm (148.1kcal/mol) の紫外線光は、 S_4 の垂直遷移エネルギーに達しない。よって、この光解離は主に S_3 Franck–Condon point から始まる。光励起した CH_3NO_2 (S_3) は初期過程としてまず、 S_3 と S_2 の CI を通り、 S_2 Min に位置する：



続いて、遷移状態を経て (反応障壁 (BH) = 33 kcal/mol), 主生成物である methyl radical を生成する：

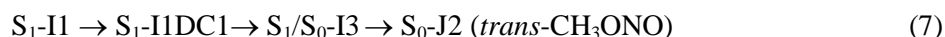


また、C-N 結合の解離は S_2 の Min から S_2/S_1 の CI を通り S_1 ポテンシャルエネルギー面 (BH = 26.6 kcal/mol) において起こる：

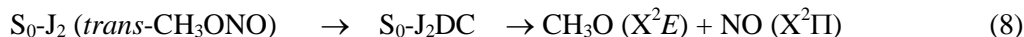


式(5)と(6)における反応障壁は、基底状態における CH_3NO_2 の global Min からの直接解離 ($CH_3(X^2A'') + NO_2(1^2A_1)$) エネルギー 57 kcal/mol より低く NO_2 の励起種が主な反応中間体となることが予測される。以上の反応については、先行する Arenas らの C_s 対称制限下での研究結果と(本研究では対称性制限を課していない)相対エネルギーを含めてほぼ一致した。

本研究で得られたエネルギー的に有利な、新たな反応経路は、



である。すなわち、式(6)において、 $S_2\text{-I2DC1}$ から $CH_3(X^2A'') + NO_2(1^2B_2)$ へ解離方向への IRC path 上に S_1/S_0 CI が存在し、 CH_3NO_2 の異性体である $trans\text{-}CH_3ONO$ へ位置する経路である。さらに $trans\text{-}CH_3ONO$ からの解離として、いくつかの異性化反応を経て解離へ向かう経路が得られたがその異性化反応の反応障壁は比較的高く、遷移状態を経た NO radical への解離が最も起こりやすいといえる、



また、式(7)に示す経路の存在で、よく知られている $S_0\text{-I1} \rightarrow S_0\text{-J2} (trans\text{-}CH_3ONO)$ の異性化反応の反応障壁 66.6 kcal/mol を超える必要なく NO radical への解離が可能である。これら一連の結果は、実験で得られる主要生成物を反応経路とともに説明している。

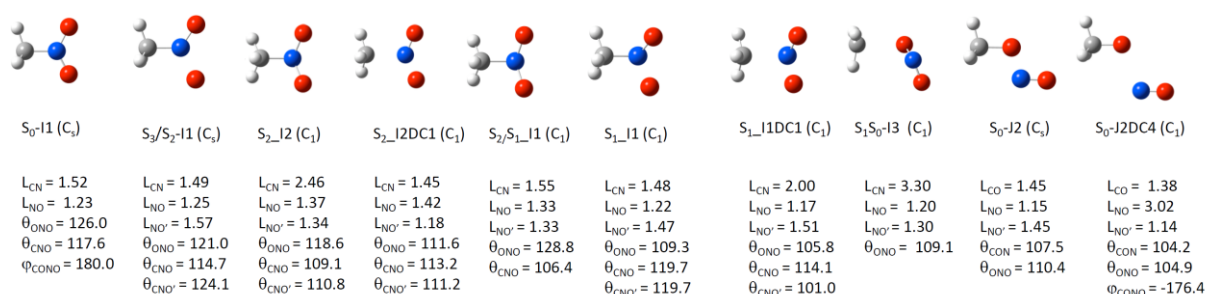


Fig 1 : Geometries on critical points shown in eqs. (4)-(8).

- a) Y. Q. Guo, A. Bhattacharya, E. R. Bernstein *J. Phys. Chem. A* **113**, 85 (2009).
 b) J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Pelaez, J. Soto, *J. Chem. Phys.* **122**, 084324 (2005).
 c) S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5742 (2005).
 d) S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).

4P011

静電型イオン蓄積リング ($\mu\text{E-ring}$) の製作と動作試験

(首都大院・理工) ○合田 公大, 松本 淳, 城丸 春夫

Development and performance test of a tabletop electrostatic ion storage ring

(Tokyo Metropolitan Univ) ○Gouda Koudai, Matsumoto Jun,
Shiromaru Haruo

我々は、首都大に設置されているレーストラック型の静電型イオン蓄積リング (TMU E-ring) [1] を用いて、様々な分子イオンに対してレーザー誘起による遅延電子脱離や遅延解離スペクトルの蓄積時間依存性から分子イオンの内部エネルギー分布の時間変化や冷却過程を追跡してきた。現在、さらに TMU E-ring を約 1/10 に縮小した「卓上静電型イオン蓄積リング ($\mu\text{E-ring}$)」を製作している。小型化によりイオンの周回長も約 0.9 m となる。これにより、イオンの周回時間は数マイクロ秒程度となり、この時間スケールでのダイナミクスを追跡することができる。この時間領域は、従来のビーム交差実験と TMU E-ring による実験のギャップを埋めるものである。このような時間スケールを持つ過程の一例として、 C_6^- のレーザー誘起による遅延電子脱離がある。 C_5^- や C_6H^- では、レーザー照射後ミリ秒にわたり遅延脱離による信号が得られるのに対し、 C_6^- では数十マイクロ秒で信号が減衰してしまう [2]。TMU E-ring ではイオンが 1 周できる程度の時間で、そこから詳細な減衰の様子を観測するのは難しい。それに対して、 $\mu\text{E-ring}$ では周回時間も短くなるため、このような早い減衰を詳細に測定することができる。また、装置を小型化することにより学内にあるイオン源や蓄積ビームの励起源を利用する実験だけではなく、学外施設を利用した実験も可能となる。このことも視野に入れて可搬性を高めた設計・製作を行った。

$\mu\text{E-ring}$ の基本的な電極の配置は TMU E-ring と同様で、2 組の 160 度偏向電極 (160def)、2 組の 10 度偏向電極 (10def) と 4 組の発散・収束 Q レンズ (QD, QF) で構成されている。まず、蓄積リングを周回するイオンの運動方程式から導出された転送行列を利用した Lattice 計算により、すべての電極の大きさを TMU E-ring の 1/10 に設定し Q レンズへの印可電圧に対する安定条件を検討した。また、計算からサイズを 1/10 としてもベータトロン振動に伴うイオンビームの拡がりはその平方根 (約 1/3) 程度となったため、各電極の形状・大きさをビームの拡がりにあわせて再設計した。次に、イオン軌道計算ソフト SIMION により $\mu\text{E-ring}$ を校正する各電極の形状や印可電圧を最適化した。このソフトは電極出入り口付近での電場の乱れなども取り入れることが可能で、これらの効果を含めた周回中のイオンビームの収束・発散

のシミュレーションを行った。その結果 Lattice 計算で求めた各電極への印可電圧において、シミュレーション上でイオンビームが安定周回するのを確認した。また、ビームの拡がりやエミッタンスといったパラメータを変化させてシミュレーションを行い、周回条件の安定性を評価した。

リングを構成する部品は、480 mm×200 mm のアルミニウム製の定盤上に配置されている（図は定盤上に配置したイオン制御電極の写真）。各電極を 1 枚の定盤上に設置することにより、電極間の位置決め精度を向上できる。電極はアルミニウム製とし絶縁材はセラミック製とすることで 200 °C 程度に焼き出し可能で、イオン蓄積リング内を 10^{-9} Pa 台前半の超高真空に排気する。これにより、イオンビームが数秒間にわたり蓄積可能となる。各電極に印可する電圧は 36 台の高圧電源モジュールを通して供給されており、ナショナルインスツルメンツ社の DAQ デバイス、Labview を通じて制御されている。現在、すべての部品製作とターボ分子ポンプを用いて真空槽の圧力を約 10^{-5} Pa まで下げることに成功し、真空槽との配線作業を行っている。今後、電極の耐電圧テストを行い、予備実験として 10 - 20 kV で引き出された Ar^+ イオンを μE -ring に入射しイオン蓄積のテストを行う。発表では、製作の現状、動作試験の内容や将来計画など述べる。

Reference

- [1] S. Jinno *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A, **572**, 568 (2007).
- [2] G. Ito *et al.*, Phys. Rev. Lett., *submitted*.

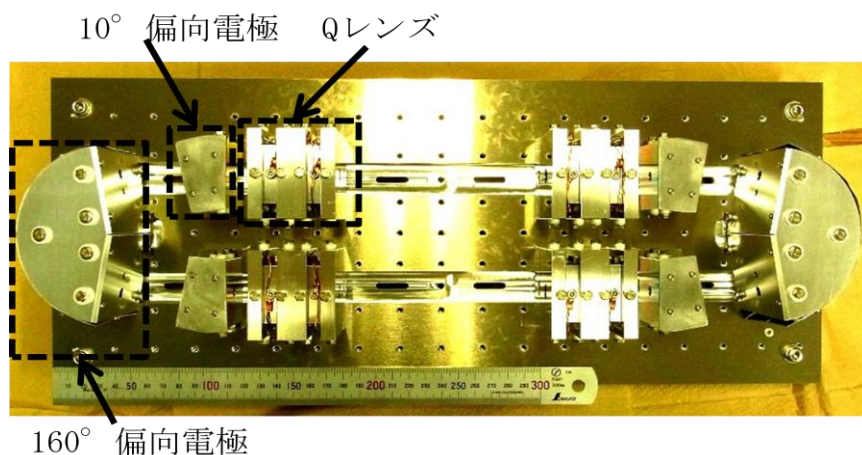


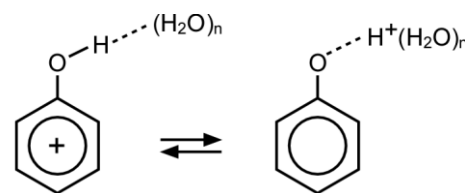
図. 組み立てた後にアルミプレート上に設置した μE -ring の各部品。

4P012

**温度可変イオントラップ分光装置を用いた
水素結合クラスターイオンの構造に対する温度効果の研究**
(北里大理) ○八木令於名・笠原康利・石川春樹

Spectroscopic investigation on the temperature effect on the structure of the
hydrogen-bonded cluster cation in the temperature-variable ion trap
(Kitasato Univ.) ○Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】溶液中における溶質-溶媒間や溶媒-溶媒間の相互作用で決定される微視的溶媒和を解明するために分子クラスターを対象とした研究が数多く行われてきた。現在では赤外分光法の発展により様々な水素結合クラスターにおける水和構造が明らかになっている。微視的水和については水素結合ネットワークや構造揺らぎという特徴があり、近年水素結合に対する温度効果の研究が進められるようになってきた。しかしながら、その多くは冷却を主眼に置いたメッセンジャー法を利用したもので、クラスターの温度を可変制御するためには、温度可変イオントラップを用いた方法[1]が必要である。溶媒としての水では、酸-塩基反応も特徴の1つである。本研究では水素結合構造の温度依存性だけでなく、プロトン移動反応に対する温度依存性も調べることができる系として、フェノール-水クラスターカチオン ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) に着目した。この系については電子スペクトルの測定に基づいたプロトン移動反応についての報告がなされている[2]。水和数が1及び2のスペクトルはフェノールカチオンに由来するブロードな紫外吸収を示すのに対し、水和数が3以上のスペクトルではプロトン移動後のフェノキシラジカルの振電バンドが観測された。この結果から、フェノール-水クラスターカチオンでは $n=3$ でプロトン移動を起こすと結論されている。報告の $n=3$ のスペクトルでは、ブロードなバックグラウンドの上に弱いフェノキシラジカルのバンドが重なった形状を示しており、図1に模式的に示した非プロトン移動型構造とプロトン移動型構造が共存しているように見える。共存しているのであれば、これらの構造の相対分布の温度依存性からプロトン移動反応についての詳細を明らかにすることができる。そこで、本研究では温度可変イオントラップ分光装置を用い、温度制御した条件でフェノール-水クラスターカチオンの電子スペクトルを測定し、プロトン移動反応や水和構造に対する温度効果を明らかにすることを目的とした。



非プロトン移動型 プロトン移動型
図1. フェノール-水クラスターカチオンにおけるプロトン移動反応

【実験】本研究では文献[1]の装置を用いた。フェノール-水クラスターカチオンは、フェノール、水を含む He バッファーガスをパルスノズルから噴出し、ノズル出口でフェノールを多光子イオン化し、水分子と衝突させ生成した。生成したイオンは四重極質量分析器で質量選別した後、温度可変イオントラップに導入し、温度制御の後、紫外光により光解離し、2段目の四重極質量選別器で解離フラグメントを選別し検出した。クラスターの安定構造とエネルギーは密度汎関数理論(DFT)を用いて計算した。計算は Gaussian09 を用い、

M06-2X/6-311++G(d,p)レベルで行った。

【結果と考察】まず予備実験としてトラップしない条件でフェノール-水クラスターカチオンの光解離スペクトルを測定した。図2に $n = 3$ と $n = 4$ の結果を示す。明らかにスペクトルが異なっていることがわかる。 $n = 3$ では測定領域でほぼフラットな形状をしているのに対し、 $n = 4$ は高波数側に向けて大きく強度が増大している。これまでの報告をもとに、この信号の立ち上がりがフェノキシラジカルの0-0バンドの裾に対応していると帰属した。バンドがブロードなことから、今回の実験条件では高温の状態のイオンが生成していることが示唆された。一方、 $n = 3$ のフラットな形状はフェノキシラジカルの遷移ではなくフェノールカチオンの遷移の寄与が大きいことを示しており、温度制御によるプロトン移動反応の有無が期待できる。現在、温度可変イオントラップによる温度制御したスペクトルの測定を進めている。

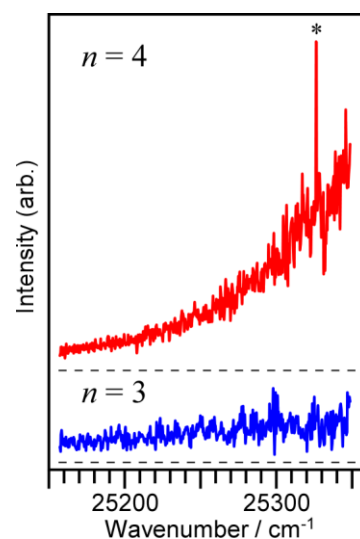


図2. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ の紫外光解離スペクトル。上が $n = 4$ ，下が $n = 3$ 。図中の * はノイズによる。

フェノール-水クラスターカチオンについての理論計算は1998年に Osamura らによる報告[3]があるが、今回改めてDFT計算を行い、 $n = 3$ におけるプロトン移動反応について検討した。図3に今回得られた安定構造とエネルギー差を示した。最安定構造は非プロトン移動型の構造(A)であった。プロトン移動した構造として(C)や(D)が得られたが、いずれもエネルギー差が 1400 cm^{-1} 程度あることがわかった。非プロトン移動型構造でも(B)の異性体が得られ、エネルギー差は 760 cm^{-1} であり、温度による異性体の分布すなわち水和構造も変化することが期待される。

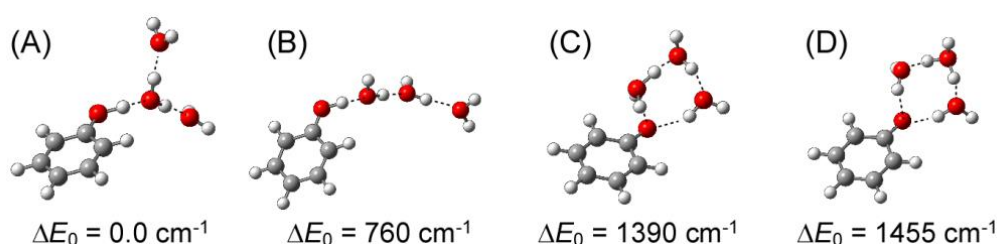


図3. DFT 計算で得られた $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ の安定構造と相対エネルギー

講演では、温度制御条件での光解離スペクトルの測定と理論計算の結果に基づいたフェノール-水クラスターカチオンの構造について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [2] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
- [3] S. Re and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3798 (1998).

4P013

イオン包接錯体の研究を目的とした極低温レーザー分光装置の開発

(広島大院理) ○曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉

A study on laser spectroscopy of cold encapsulated ion complexes

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) ○Kazuki Soga, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

【序】

包接錯体とはホスト分子内部の空間 (cavity) にゲスト分子が包接された構造を持つ複合分子であり、その代表例としてクラウンエーテル-金属カチオン錯体 (図 1) が挙げられる。包接錯体に関する研究はペダーセンによるクラウンエーテルの発見以来盛んにおこなわれ、我々の研究グループでも種々のレーザー分光法を用いた包接錯体の研究が進められてきた。包接錯体はファンデルワールス力、水素結合等比較的弱い結合で形成されており、分子種により特異な機能を発現する。クラウンエーテルの場合、cavity のサイズに応じて選択的に金属カチオンを包接することが広く知られている。

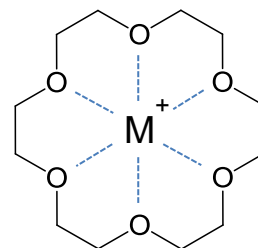


図 1.

クラウンエーテル-金属カチオン錯体

現在我々は、ホスト分子がゲスト分子としてイオンを包接したイオン包接錯体に着目し、レーザー分光装置の開発をおこなっている。製作中の装置はエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いた飛行時間型質量分析計 (ESI-TOF MS) を基としており、極低温に冷却されたイオン包接錯体の紫外スペクトルや赤外スペクトルを観測することを目的としている。この装置開発の進捗状況について報告する。

【実験】

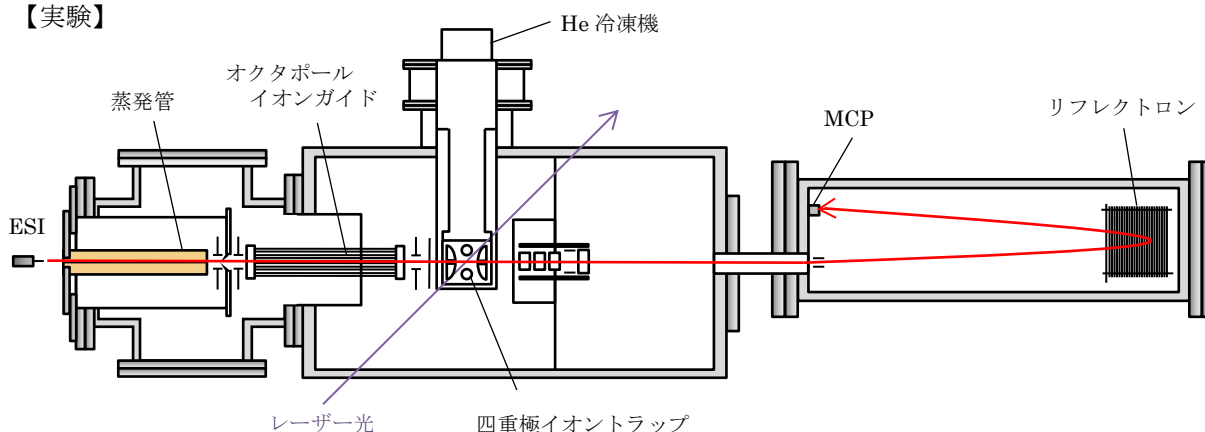


図 2. 装置概略図

図 2 に装置概略図を示す。この装置はイオン生成部、イオンガイド部、イオントラップ部、質量分析部の 4 つの真空槽に分けられており、それぞれスクロールポンプ、ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプで真空排気されている。まず大気中で ESI 法によって試料であるイオン包接錯体を含む帯電液滴をチャンバーオリフィスに噴霧する。液滴は、ヒーターによって温められた長さ 20cm 程

の蒸発管を通過し溶媒の蒸発を経て、真空中にイオン包接錯体が生成される。その後包接錯体はオクタポールイオンガイドを通過し He 冷凍機と接続された四重極イオントラップに導入される。イオントラップ内では、四重極電場によって一定空間に捕捉された包接錯体に紫外レーザー光が照射される。その後包接錯体は飛行時間型の質量分析部へ送られる。He 冷凍機によって包接錯体は 4K 程度まで冷却することができ、極低温下での測定が可能である。本装置で得られる分光データは紫外光解離スペクトルである。包接錯体のように比較的弱い結合で構成される複合分子は紫外光を吸収すると分子間の結合が切れ、解離が起こることが知られているが、これを利用して間接的な紫外吸収スペクトルを得ることができる。波長可変の紫外レーザー光を照射しながら質量分析をおこなうと、イオントラップ内では包接錯体の紫外吸収に応じて解離が起こるため、検出される包接錯体の収量に減損が生ずる。すなわち dip の形で紫外光解離スペクトルが得られる (図 3)。得られた包接錯体のスペクトルと量子化学計算との比較によって、その幾何構造を決定することができ、ホスト-ゲスト相互作用の理解や機能性分子の設計に利用することができる。

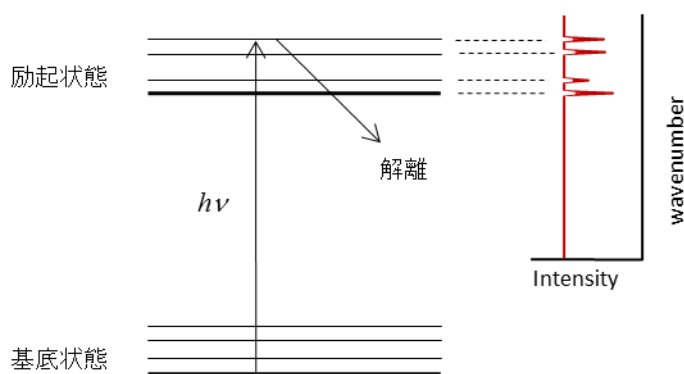


図 3. 紫外光解離スペクトル測定原理

【進捗状況】

図 4 に本装置によって得られた質量スペクトルを示す。試料にはメチレンブルーイオンを用いている。ESI 法によって得られた試料イオンを真空チャンバーに導入し、オクタポール、イオントラップによるイオンコントロールを経て、検出器である MCP までイオンを飛行させることに成功した。また良好な S/N 比で質量スペクトルのシグナルを得ることができた。今後は装置内の条件調整により質量スペクトルのシグナル強度の向上に取り組み、その後イオントラップ内に紫外レーザー光を導入して、極低温下での紫外光解離スペクトルを得る予定である。

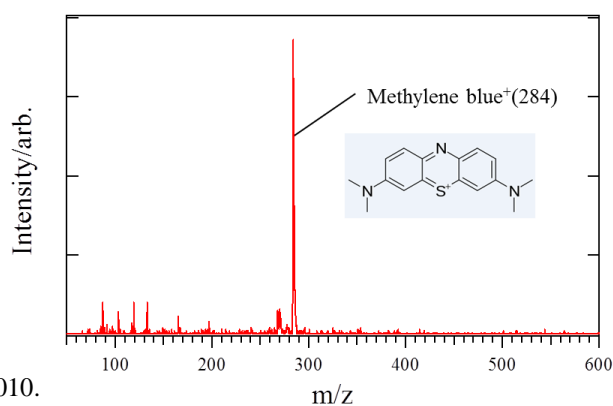


図 4. 質量スペクトル

【参考文献】

- [1] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. vol.58, 139, 2010.
- [2] Choi *et al.*, J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 29, 2009
- [3] Svendsen *et al.* Rev. Sci. Instrum. 81, 073107, 2010

4P-014 気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究

(神戸大院理¹・分子研²・アヤボ) 富宅喜代一¹、山中孝弥²、矢野隆行²、戸名正英³、大島康裕²

Formation of Ultra-cold Ions and its Application to Gas-phase NMR Spectroscopy

(Kobe Univ¹, IMS², Ayabo³) Kiyokazu Fuke¹, Takaya Yamanaka², Takayuki Yano², Masahide Tona³ and Yasuhiro Ohshima²,

【序】本研究では気相イオンに適用可能な NMR 分光法の開発を進めている。従来の溶液や固体試料について開発されてきた NMR 法では熱平衡で発生する核スピン状態間の非常に小さいポピュレーション差を吸収・発光法により検出するため、共鳴信号の検出感度は非常に低い。このため、濃度の希薄な気相イオンへの適用例は報告されていない。しかし近年の質量分析技術の進歩と相俟って、気相イオンの研究が非常に盛んになり構造の情報も重要な研究対象となっており、汎用性の高い構造解析法の出現が希求されている。気相での NMR 分光については、濃度の希薄な中性分子線の磁気共鳴分光が NMR 分光の原点として Rabi や Ramsey により開発されており、また高圧気体の分光も通常の溶液 NMR 法を用いて行われている。他方、気相イオンについては空間電荷の問題で高濃度の試料が作れないため、従来の方法では対応できない。本研究では新たに後述のようなイオントラップを用いたシュテルンゲルラッハ型の磁気共鳴検出法を提案し、気相 NMR 分光法の開発を進めている。²⁾ 本方法では非常に弱い磁気相互作用で発生するスピン分極を飛行時間差測定で検出するため、試料として低速でかつ速度分布の非常に狭いイオン束を用意する必要がある。このためイオンの運動を精密制御し、並進速度分布を mK 以下に冷却する技術が必要となる。この実験条件を満たすため、イオンの制御を目的としたポテンシャルスイッチ(PSW)とベーキング可能な NMR セルを開発し、測定原理の検証を進めている。講演では、現在開発しているイオンの冷却技術や新しい NMR セルの特性と原理検証の問題点について議論する。

【実験】本研究では高分解能で質量分析した気相イオンの NMR 分光を実現するために、機能の類似

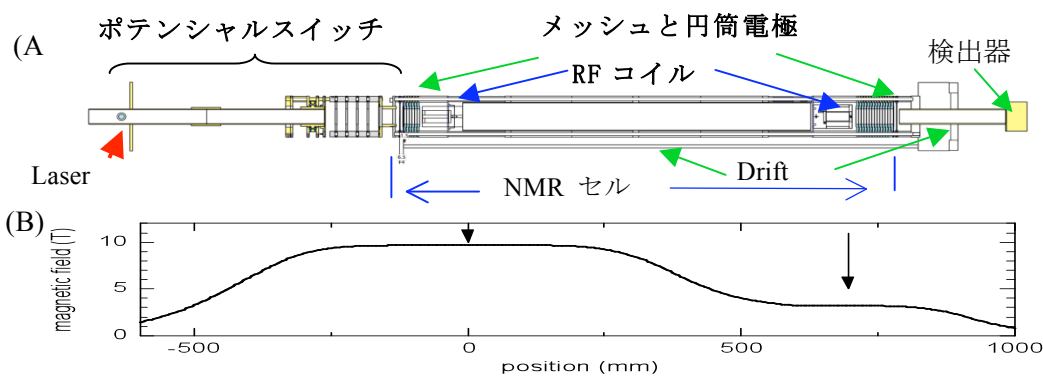
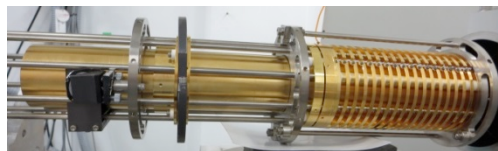


図1 実験装置の概要(A)と磁場分布(B)

したイオンサイクロトロン共鳴(ICR)セルと NMR セルを磁場内で併設し、ICR法で質量選別し捕捉したイオンの NMR 分光が実現できるよう、装置の設計、製作を進めてきた。ここでは測定原理の検証を容易にするため、超音速分子線のレーザーイオン化で生成したイオン束を用

いて NMR セルの基本動作の検証を行った。図 1 に装置の概要と磁場分布を示している。傾斜磁場内に設置した NMR セルはペニング型のイオントラップで、セルの両端にイオン捕捉用の円筒電極と RF コイルを設置している。この中にイオン束を導入すると、多数回の往復運動の後、出口電極の電圧の制御により取り出し、飛行時間 (TOF) を測定することが可能である。このイオン束の往復運動に同期して RF コイルで π パルスを照射することにより、共鳴条件を満たしたイオンのみ磁気力が連続的に作用して加減速され、空間的な核スピン分極が起こる。この分極を飛行時間差として検出することにより、イオンの磁気共鳴の情報を引き出すことが可能となる。²⁾ この核スピン分極の検出には極低温のイオン束の発生と制御が要となる。現在、これまでの技術を集約した新しいイオン源と NMR セルの製作を行い、NMR 信号の検出に向けた実験を進めている。

【結果と考察】本方法用いた NMR 検出では標準的なイオン束 (質量数 ; 100-200) の速度は 200 m/s 以下で、速度分布は 1 m/s 以下に制御する必要がある。このイオン束の制御は PSW と NMR セル内のメッシュ電極対を用いて実現できる。²⁾ しかし、この冷却したイオン束を NMR セル内で捕捉する際、イオン束の加熱が起こり NMR 検出の障害となることが明らかになっている。この原因は(1) PSW 中での不均一な減速と(2) セル内に残存する不均一な浮遊電場によると考えられる。この問題を解決するために、新たに均一電場勾配の発生可能な PSW とベーキング可能な NMR セルを開発した。図 2 に新たに製作した PSW を示す。改良点は



内径の拡大と、減速部を長くしてイオン化直後のイオン束の速度分散と

図 2 PSW の概観図 (減速部 177 mm) 同じ電場勾配を発生するよう工夫した点である。図 3 は PSW の電場をオフにする時間とイオン束の挙動の関係を示す。図で TOF の短いピークは NMR セルを直接通過した信号で、TOF の長い方のピークはセル内を 1 回往復した後に検出器に到達したピークである。ピーク幅から速度分散が非常に効率よく保障されることがわかる (最適条件では初速度分布幅の 1/15 以下に圧縮され

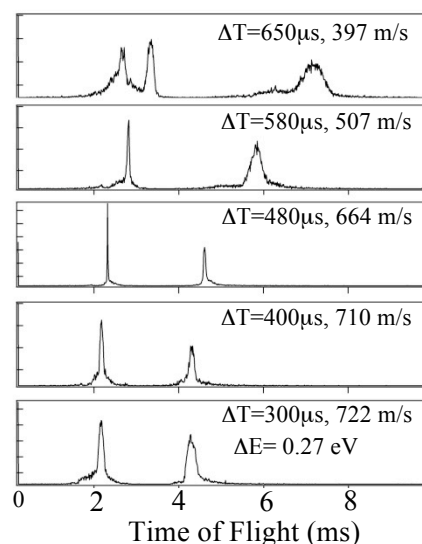


図 3 PSW の印加時間依存 (る)。



図 4 NMR セルの概観図 (全長 940 mm)

磁性のヒータの設計が困難なため付属していなかった。今回、新たに ヒーターを付属した NMR セルと超伝導磁石のボア内でセルを内包する真空パイプの冷却装置を設計・製作し、特性の検討を進めている。また並行して本磁気共鳴原理の検証実験を進めている。講演ではこれらのイオンの極低温冷却と精密制御について議論するとともに、NMR 検出実現の実験的課題について述べる。

【文献】¹⁾ Rabi, I. I. et. al., 1939, *Phys. Rev.* 55, 526. Ramsey, N. R., 1949, *Phys. Rev.* 76 996.

²⁾ Fuke, K. et al., *Rev. Sci. Instrum.* 2012, 83, 085106-1-8.

【謝辞】実験装置の開発に際し、分子科学研究所技術課と装置開発室のご支援を頂きました。

4P015

温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの光解離分光装置の製作

(大阪府立大学) ○佐藤敬, 藤原亮正, 早川滋雄

Construction of a Photodissociation Spectrometer for Mass-Selected and Temperature-Controlled Hydrogen-Bonded Cluster Ions

(Osaka Prefecture Univ.) ○Takashi Sato, Akimasa Fujihara, Shigeo Hayakawa

地球表面から蒸発した水蒸気は、大気の運動によって輸送され、雲を形成し雨を降らす。大気が完全に清浄ならば飽和水蒸気圧以上でも雲は形成されず、現在のような雨や雪による水循環は行われない。大気中での雲の形成と成長には、凝集核やイオンの存在が重要な役割を果たしていると考えられている。

雲や雨、雪を形成する氷晶核の生成を観測する研究は 1940 年代より多く行われており、1985 年に開発された Continuous Flow Diffusion Chamber (CFDC) 型が現在でも主な測定装置となっている[1]。この方法では光散乱検出を用いるため、水滴や氷晶核がマイクロメートル領域まで成長してからでないと検出できない。サイズを制御できないために測定装置や研究グループによって観測データのばらつきが非常に大きい。また、測定時間が 10 秒程度と限られており、観測できない氷晶化過程も存在している[2]。大気汚染が進行している現在、降雨や降雪、雷に関わる雲形成過程を分子レベルで解明する計測法の確立が強く望まれている。

凝集核や光化学の反応場としての微小液滴は、水素結合ネットワーク構造がサイズに大きく依存するナノメートル領域で特異的な性質を示すと考えられる。本研究では、サブナノ~マイクロメートルの微小液滴の構造と相転移、反応場特性を分子レベルで明らかにすることを目的として、温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの光解離分光装置の製作を進めた。

気相イオンの温度制御は図 1 に示す温度可変イオントラップ(9-400 K)中での He 気体との多重衝突(熱平衡) [3]により行った。トラップセルは無酸素銅ブロックをマシニングセンタで削り出して製作し、22 極型 RF ロッドはワイヤー放電 3rd カットでステンレス材料のひずみを抑えながら加工した後、化学研磨により鏡面仕上げとした。継ぎ目が少ない一体型構造として(1)冷却・温度制御能力と(2)組み上げ精度、(3)耐振動性、(4) RF ポテンシャル精度を向上させ、(5)残留ガスを減少させた。温度制御はイオントラップを GM 冷凍機 (CH-204B/Sumitomo)のコールドヘッドに直結し、ヒーターと併用して行った。

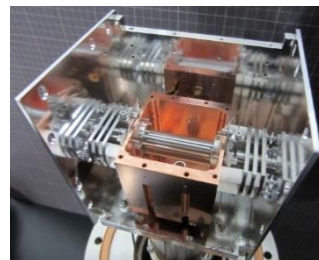


図1. 温度可変イオントラップ (9-400 K).

温度可変イオントラップを導入した光解離分光装置を図 2 に示す。気相イオンの濃度は極めて希薄($\sim 10^8$ 個/cm³)で直接吸収法は適応できないため、フラグメントイオンをカウンティングしながら、レーザー光を波長掃引してスペクトルを測定する光解離分光装置を製作した。本装置では、(1)スプレーイオン化により液滴を気相に取り出して (2)温度可変イオントラップで温度制御した後、(3)飛行時間型質量分析計に導入する。(4)反射電極入口で質量選択したイオンにレーザー光を照射してフラグメントイオンを検出する。また、イオントラップ内で質量選択した気相イオンを核とした水素結合クラスターの成長やポンプ-プローブ分光法を適応できる装置構成とした。

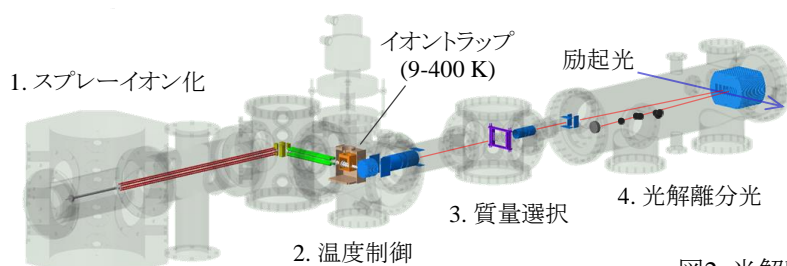


図2. 光解離分光装置.

図 3 にスプレーイオン化法で溶液から直接気相に取り出し、9 K の温度可変イオントラップで 10 ms 以上トラップして冷却した水素結合クラスターイオンの質量スペクトルを示す。 $H^+(H_2O)_{21}$ と $H^+(H_2O)_{20}(CH_3OH)$ で魔法数が観測され、超音速ジェット中での凝集により生成した場合と同様の結果が得られた[4]。300 K に温度制御したプロトン化ルミフラビン(LFH⁺, protonated 7,8,10-trimethylisoalloxazine) を 355 nm で励起した光解離質量スペクトル(図 4)では CH_3 脱離が観測された。発表では装置の特性を報告し、温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの構造と解離過程を議論する。

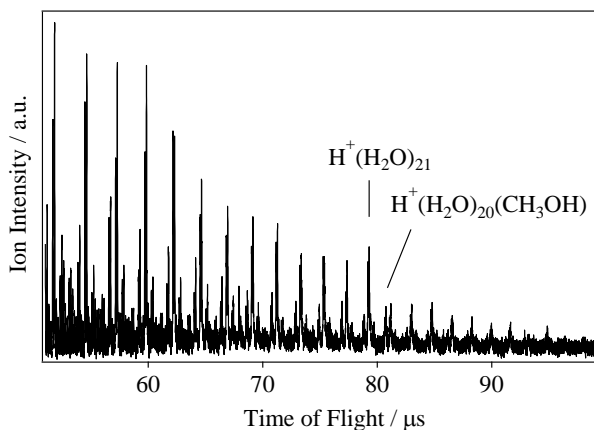


図3. 9 K に冷却した水素結合クラスターイオンの質量スペクトル.

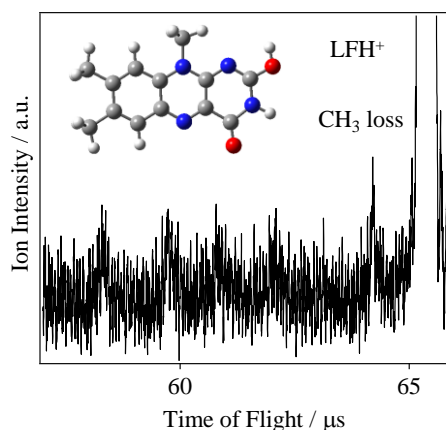


図4. 300 K に温度制御したプロトン化ルミフラビンの光解離質量スペクトル. 励起光は 355 nm.

【文献】

- [1] P. J. DeMott *et al.*, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **92**, 1623-1635 (2011).
- [2] C. Hoose and O. Mohler, *Atoms. Chem. Phys.*, **12**, 9817-9854 (2012).
- [3] D. Gerlich, *Phys. Scripta.*, **T12**, 256-263 (1995).
- [4] X. Zhang and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **101**, 1157-1164 (1994).

テラヘルツパルス列による分子軸整列の数値計算

(原子力機構) ○坪内 雅明、熊田 高之

Simulation for molecular axis alignment by THz light pulse train

(JAEA) ○ Masaaki Tsubouchi, Takayuki Kumada

【序】分子が関わる衝突反応の観測を行った場合、通常は空間にランダム配向する分子集団からの実験室系での情報が得られる。しかし対象とする衝突反応は本来分子の相互配向に非常に敏感であり、分子軸固定系での観測が望まれる。そこで分子軸を空間に固定する試み、即ち「分子軸整列」の実現は、表面吸着分子の空間配向特性や、近赤外強レーザー場による軸整列などによりこれまで試みられて来た。しかしこれらは、表面や強レーザー場との相互作用により分子の電子状態が影響されてしまうため、電子状態に影響を与えない軸整列手法の開発が待たれている。

高強度テラヘルツ(THz)光を用いた手法はその有力な候補の一つである。THz 光は近赤外光に比べ周波数が二けた低く、電子状態に直接影響を与えない。そのため高強度 THz 光を照射しても軸整列以外の効果はほぼ現れないと考えられる。Nelson らは OCS 分子に高強度 THz 光を照射した場合、瞬間的に軸整列が実現されることを明らかにした[1]。さらに二連 THz パルスを用いた場合、干渉効果によりその軸整列がさらに促進されることを示した[2]。

本研究では、分子軸整列の更なる増強の実現のために高強度 THz 光パルス列を用いた手法を提案し、数値計算により検討した。また、THz 光パルス列を用いた分子軸整列実現に向けて行っている、実験的基盤技術開発についても報告する。

【計算手法】分子と THz 電場間の双極子相互作用を考慮した時間依存 Schrödinger 方程式を数値的に解き、回転状態基底の波動関数の時間発展を計算した。回転波動関数から電場偏光方向に対する分子軸整列度 $\langle \cos^2\theta \rangle$ を計算し、分子軸整列における THz パルス列の効果を検討した。回転温度 8 K でランダムな方向に回転している OCS 分子を対象に計算を行った。

【結果】図 1 に計算で用いた THz パルス列を示す。電場強度 50 kV/cm の THz 光を数パルスに分けてパルス列とする事を仮定しており、総パルスエネルギーは全ての計算で等しいとした。パルス列内のパルス間隔は、分子の回転再帰時間($t = 1/2B$: B [回転定数 Hz])と等しくした。図 2 に、THz パルス列照射により得られる分子軸整列の計算結果を示す。横軸は第一パルスが照射されてからの時間を、縦軸は分子軸整列の度合いを示す。縦軸の値が $2/3$ の時、全ての分子が THz 光の偏光方向に配列し、0 の時完全にランダムに配向していることを示す。パルスが照射されるごとに軸整列が促進されており、総パルスエネルギーが同じであるにも関わらず、パルス

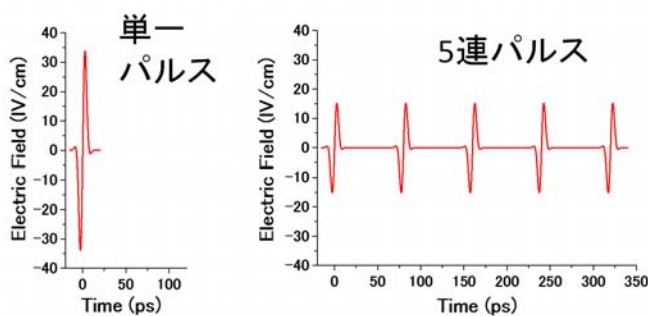


図 1 : 計算で用いた THz パルス (列)

列の構成パルス数を多くした方が分子軸整列をより増強する事がわかった。

等強度パルス列を得るためにはパルスの数だけ干渉計を組む必要があり、多連パルス列を生成する場合装置上の制約が生じる。そこで、エタロンキャビティを用いてより長いパルス列を生成し、それを用いて分子軸整列した結果について次に計算した。図3に、透過率0.3のエタロンキャビティを用いて生成した THz パルス列と、そのパルス列照射により生成する分子軸整列を示す。等強度パルス列の場合と同様に、パルスが照射されると軸整列が促進され、最終的に等強度5連パルス列の場合と比べてほぼ倍の軸整列度が得られた。

【今後の展望】本研究で得られた計算結果を実証してパルス列の有用性を示すため、現在実験的基盤技術開発を行っている。強い軸整列を生じさせるためには、強い THz 光源を開発する必要がある。10 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 級のパルスエネルギーの THz 光発生を目指して、高強度ピコ秒 1030 nm 励起光源の開発と、その励起光を用いた高強度 THz 光発生試験を行っている。現在 2 μJ のパルスが得られておりさらに高エネルギー化を図っている段階である。

また本研究の特色である THz パルス列の生成のために、THz 周波数領域で動作するエタロンが必要となるが、これについては既に開発を終え報告済みである[3]。現在はエタロンの変換効率のさらなる向上を目指している所である。当日はこれら基盤技術開発の進捗状況についても報告する。

【参考文献】

- [1] Fleischer, Zhou, Robert, Field, and Nelson, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 163603 (2011),
- [2] Fleischer, Field, and Nelson, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 123603 (2012),
- [3] Tsubouchi and Kumada, *Opt. Express*, **20**, 28500 (2012).

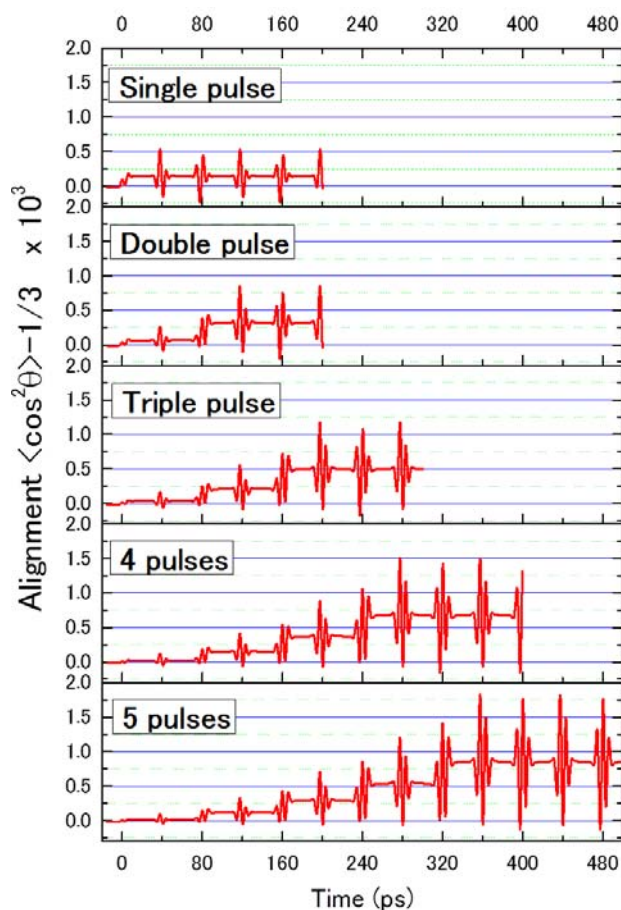


図2: THz パルス列照射により実現される分子軸整列の計算結果

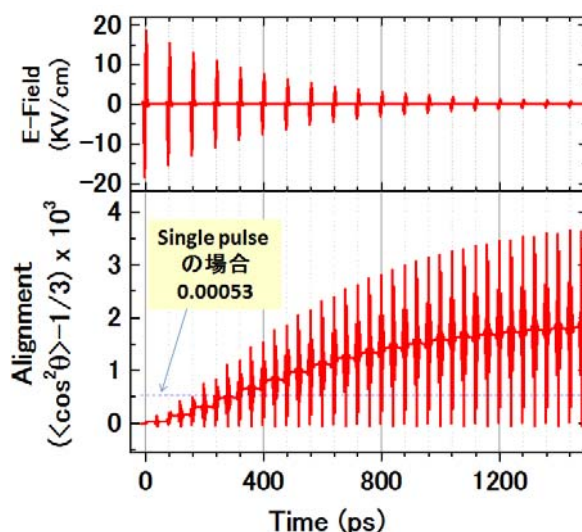


図3: (上図) 適用したパルス列。(下図) 実現される分子軸整列の時間変化。

窒素分子の回転波束への振動回転相互作用の影響

(原子力機構・関西*, 東大院・総合文化**, 分子研***) ○横山 淳*, 赤木 浩*,
熊田高之*, 板倉隆二*, 長谷川宗良**, 大島康裕***

Effect of ro-vibrational coupling on rotational wavepacket of N₂

(JAEA-KPSI*, Univ. of Tokyo**, IMS***) ○Atsushi YOKOYAMA*, Hiroshi Akagi*, Takayuki KUMADA*, Ryuji ITAKURA*, Hirokazu HASEGAWA**, Yasuhiro OHSHIMA***

【序】最近、我々は、超短パルスレーザー照射により回転波束を生成し、特定の同位体分子の分子軸が揃った時刻にもうひとつの超短パルスレーザーで同位体選択的にイオン化する同位体分離法の原理実証を窒素分子を用いて行った。¹⁾分子の整列度 ($\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle$ 、 θ はレーザーの偏光方向と分子軸の成す角)は、回転周期ごとにピークを持つが、時間が長くなるにつれて、その形は振動回転相互作用の影響で変形していく。本研究では、振動および回転を取り入れた時間依存シュレディンガー方程式を解くことで、その効果を見積もった。

【計算方法】波動関数 $\Psi(r, \theta; t)$ を Legendre 陪関数で展開し、

$$\Psi(r, \theta; t) = \sum_{J=0}^{J_{max}} \sum_{m=-J}^J f_{J,m}(r; t) P_J^{|m|}(\cos\theta) \quad (1)$$

シュレディンガー方程式 (2) を Split-Operator 法により解くことで、初め $|j_0, m_0\rangle$ 状態のみに分布していた波動関数の時間発展を計算した。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (2a)$$

$$H = -\frac{\partial^2}{2m\partial r^2} + \frac{j^2}{2mr^2} + U(r) - \frac{\varepsilon(t)^2}{2} (\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}) \quad (2b)$$

ここで、 m は換算質量、 r は核間距離、 $\Delta\alpha$ はレーザー偏光方向に並行 (α_{\parallel}) 及び垂直 (α_{\perp}) な分極率の差、 $\varepsilon(t)$ は時刻 t におけるレーザー電場強度、 θ は分子軸とレーザー偏光方向のなす角である。また、ポテンシャル $U(r)$ は LeRoy ら⁽²⁾によって求められた以下のポテンシャル関数を用いた。

$$U(r) = D_e \left\{ 1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \left[\frac{1+R_{86}/r^2}{1+R_{86}/r_0^2} \right] \exp \left[-\phi(r) \frac{r^4-r_0^4}{r^4+r_0^4} \right] \right\}^2 \quad (3a)$$

$$\phi(r) = \sum_{i=0}^N \phi_i \left(\frac{r^4-r_0^4}{r^4+r_0^4} \right)^i \quad (3b)$$

その後、得られた波動関数を用い、初期状態分布をボルツマン分布として平均化した整列度 $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle$ を求めた。

$$\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle = \frac{\sum_{J=0}^{J_{\max}} g_J e^{-\frac{J(J+1)}{2mr_0^2 kT}} \sum_{m=-J}^J \langle J, m | \cos^2 \theta | J, m \rangle}{\sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) g_J e^{-\frac{J(J+1)}{2mr_0^2 kT}}} \quad (4)$$

【結果】図1に、初期回転温度 150K の $^{14}\text{N}_2$ 分子を $10\text{TW}/\text{cm}^2$ のレーザーでアライメントして 124.5-128ps 後にイオン化した場合の実験によって得られたイオン強度と計算によって得られた整列度の比較を示す。剛体回転子を仮定した計算 (2b) 式において第 1 及び 3 項を無視) で得られた整列度 (破線) は、分子軸がランダムに配向した時の値 (1/3) を基準にして負と正の方向に同じ値だけ振れた反対称なピーク波形を示すのに対して、実験で得られたイオン強度 (黒丸) は、正の方向に大きく振れた非対称なピーク波形を示す。この波形は、振動回転相互作用を考慮した(2b)式のハミルトニアンを用いた計算 (実線) でうまく再現された。また、図 2 に示すように $\langle J | \cos^2 \theta | J \rangle$ ($=\sum_{m=-J}^J \langle J, m | \cos^2 \theta | J, m \rangle$) は、周期の違いを除いて J が小さければ剛体回転子を仮定した場合 (破線) と、振動回転相互作用を考慮した場合 (実線) で違いが見られないが、 J が大きくなるにつれてピークの値がずれていく。従って、回転温度が低い場合には、図 3 に示すように剛体回転子を仮定した場合に予測されるピーク波形と類似した波形を示す。

【参考文献】

- (1) H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Ohshima, Appl. Phys. B **109**, 75 (2012)
- (2) R. J. LeRoy Y. Huang, C. Jary, J. Chem. Phys. **125**, 164310 (2006)

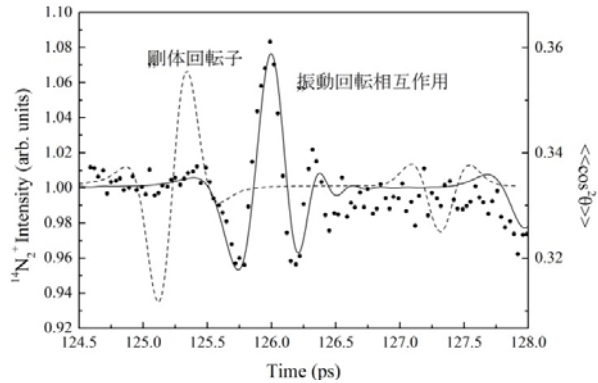


図 1 $^{14}\text{N}_2^+$ 強度と計算による整列度の比較

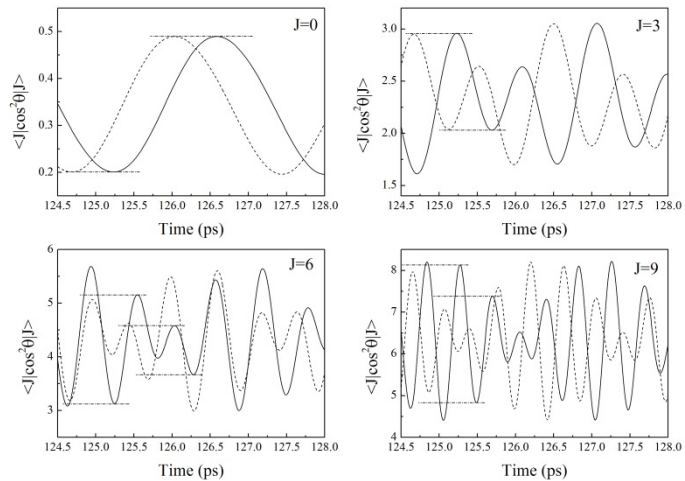


図 2 $\langle J | \cos^2 \theta | J \rangle$ の J 依存性

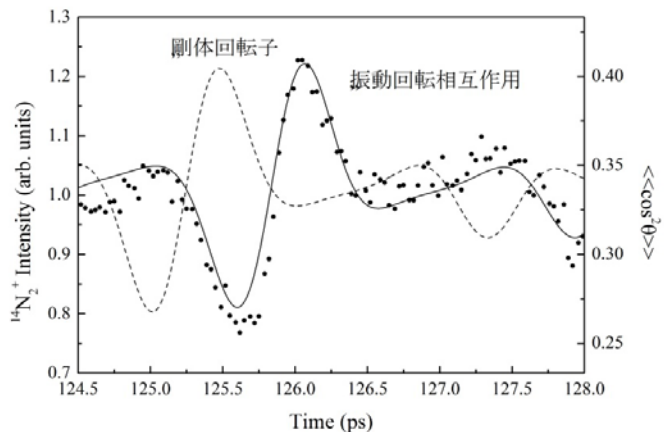


図 3 回転温度 30K における $^{14}\text{N}_2^+$ 強度と剛体回転子 (破線) 及び振動回転相互作用 (実線) を考慮した計算による整列度の比較

4P018

フェムト秒レーザーの複数パルス照射による同位体選択的回転励起
(¹原子力機構・関西、²東大院・総合文化、³分子研) 赤木 浩¹、笠嶋 辰也¹、熊田 高之¹、
板倉 隆二¹、横山 淳¹、長谷川宗良²、大島 康裕³

Isotope-selective rotational excitation with a sequence of femto-second laser pulses

(¹JAEA-KPSI, ²Univ. of Tokyo, ³Institute for Molecular Science) ○Hiroshi Akagi¹,
Tatsuya Kasajima¹, Takayuki Kumada¹, Ryuji Itakura¹, Atsushi Yokoyama¹,
Hirokazu Hasegawa², Yasuhiro Ohshima³

【緒言】 フェムト秒レーザーによる分子整列[1]と、高強度・フェムト秒レーザーによる角度依存イオン化[2, 3]を利用した同位体分離法の研究を、窒素同位体分子(¹⁴N₂と¹⁵N₂)の混合ガスに対して行っている。直線偏光したフェムト秒レーザーを照射すれば、非共鳴回転ラマン励起によって分子回転コヒーレント状態が形成され、その結果、レーザーパルス照射直後に、分子軸が偏光方向に揃った分子整列状態が形成される[1]。その分子整列状態は、時間の経過とともに崩れていくが、回転周期後に再び整列状態が回復する。回転周期は同位体分子で異なるため、再整列のタイミングが同位体分子で異なる[4]。一方の同位体分子だけが再整列したタイミングで、高強度の直線偏光・フェムト秒レーザーパルスを照射すれば、イオン化確率は分子軸と偏光方向の相対角度に依存するため[2, 3]、同位体選択的なイオン化が実現できる。これまでに、フェムト秒レーザーの1パルス照射による分子整列を利用することで、同位体選択的なイオン化を実証した[5]。また、フェムト秒レーザー4パルスを125.7 ps 間隔(¹⁴N₂の15周期、¹⁵N₂の14周期に相当)で連続的に照射することによって双方の同位体分子をより整列させることで、イオン化の同位体選択性を高く出来ることも示した[6]。

一方の同位体分子の回転周期(¹⁴N₂では8.38 ps、¹⁵N₂では8.98 ps)に間隔を合わせたフェムト秒レーザーパルス列を照射すれば、周期の合った同位体分子の回転ラマン励起が優先的に進行し[7]、一方の同位体分子だけが回転コヒーレンスを有する状態の形成が期待できる。本研究では、同位体選択的な回転コヒーレント状態を実現することを目的に、同位体混合ガスに対し、8.38 ps(= T_{14}^{rot})間隔あるいは8.98 ps(= T_{15}^{rot})間隔でのパルス列照射実験を行った。

【実験方法】 フェムト秒レーザーパルス(中心波長795 nm、パルス幅60 fs)を、ビームスプリッターを利用して分子整列用パルスとイオン化用パルスに分けた後、分子整列用パルスを多段のマイケルソン干渉計[8]を通すことで連続する4パルスとした。真空チャンバー内に導入した¹⁴N₂/¹⁵N₂/Ar/He混合ガスジェット(混合比¹⁴N₂:¹⁵N₂:Ar=1:1:8:30、回転温度~30 K)に対し、分子整列用のパルス列とイオン化用パルスをレンズで集光して照射した。生成する¹⁴N₂⁺および¹⁵N₂⁺イオンを飛行時間型質量分析装置で同位体を選別して検出した。レーザー強度揺らぎから生じるイオン収量の揺らぎを補正するため、同時に検出されるAr⁺イオン収量でnormalizeを行い、各同位体イオン収量 $I(i\text{N}_2^+)$ ($i=14$ または 15)とした。

【結果と考察】 Fig. 1は、¹⁴N₂の回転周期($T_{14}^{rot}=8.38$ ps)間隔の4パルスを同位体混合ガスジェットに照射し、遅延時間 t の後にイオン化用パルスを照射して生成した各同位体イオンの収量 $I(i\text{N}_2^+)$ を t

に対してプロットした図である。照射パルス間隔が回転周期に一致する $^{14}\text{N}_2$ のイオン収量(赤・実線)は、回転 1/2 周期に相当する 4.2 ps 付近、および 1 周期に相当する 8.4 ps 付近で大きな振幅の振動を示すのに対し、照射パルス間隔が回転周期($T_{15}^{\text{rot}}=8.98$ ps)と異なる $^{15}\text{N}_2$ のイオン収量(青・破線)は小さな振幅の振動を示すだけである。一方、照射パルス間隔を $^{15}\text{N}_2$ の回転周期(T_{15}^{rot})に合わせると、今度は $I(^{15}\text{N}_2)$ に大振幅振動が現れた。このことから、予想通り、照射パルス間隔を回転周期に一致させる事で、狙った同位体分子の回転コヒーレント状態を選択的に作り出すことに成功した。

得られたイオン収量の遅

延時間依存性は、コヒーレントに回転励起された状態成分に関する情報を含んでいる。そこで、その遅延時間依存性のフーリエ変換を行うことで、コヒーレント成分に関する回転状態分布を求めた[9]。照射パルス間隔が $T_{14}^{\text{rot}}(=8.38$ ps) に等しいときの結果を Fig. 2 に示す。横軸は B_1c_0 を単位とした振動周期 $\Delta\omega_{J,J+2}$ である。相当するラマン遷移($J+2 \leftarrow J$)の下準位の回転量子数 J を上端に示してある。 $^{14}\text{N}_2$ は主に $J=10 \sim 14$ に分布しているのに対し、 $^{15}\text{N}_2$ は主に $J=1 \sim 3$ に分布している。従って、従って、望む同位体分子のみを選択的に高回転励起することで、同位体選択的な回転コヒーレント状態が実現されていることを示すことが出来た。

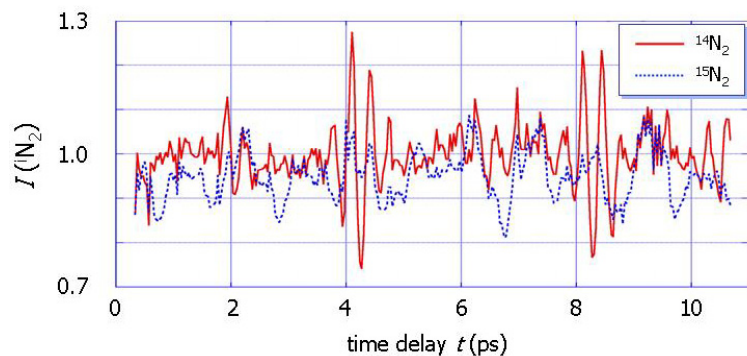


Fig. 1 $^{14}\text{N}_2$ の回転周期(8.38ps)間隔の 4 パルス照射によって生成した $^{14}\text{N}_2$ と $^{15}\text{N}_2$ の回転コヒーレント状態の、イオン収量 $I(\text{N}_2)$ のイオン化用パルス遅延時間依存性。赤・実線は $I(^{14}\text{N}_2)$ 、青・破線は $I(^{15}\text{N}_2)$ 。

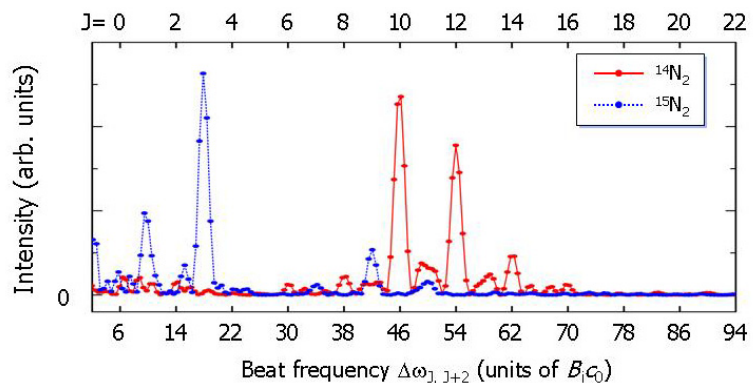


Fig. 2 $^{14}\text{N}_2$ の回転周期(8.38ps)間隔の 4 パルス照射の場合のイオン収量の遅延時間依存性に対するフーリエ変換パワースペクトル。横軸は B_1c_0 単位での振動周期。相当するラマン遷移($J+2 \leftarrow J$)の回転準位 J を上端に示してある。赤線は $^{14}\text{N}_2$ 、青線は $^{15}\text{N}_2$ に対する結果。

[参考文献]

- [1] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 053002 (2008).
- [2] R. Itakura, H. Hasegawa, Y. Kurosaki, A. Yokoyama, and Y. Ohshima, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11202 (2010).
- [3] D. Pavičić, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007)
- [4] H. Akagi, H. Ohba, K. Yokoyama, A. Yokoyama, K. Egashira, and Y. Fujimura, *Appl. Phys. B*, **95**, 17 (2009).
- [5] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Appl. Phys. B*, **109**, 75 (2012).
- [6] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, 第 28 回化学反応討論会学会要旨集 (2012).
- [7] S. Zhdanovich, C. Bloomquist, J. Floß, I. Sh. Averbukh, J.W. Hepburn, and V. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 043003 (2012).
- [8] C.W. Siders, J.L.W. Siders, A.J. Taylor, S.-G. Park, and A.M. Weiner, *Appl. Opt.* **37**, 5302 (1998).
- [9] F. Rosca-Pruna and M.J.J. Vrakking, *J. Chem. Phys.* **116**, 6579 (2002)

超高速多チャンネル光イオン化における 光電子とイオンコアの相関波束

(原子力機構・関西研¹, 名大院・理², 日大・理工³)

○板倉隆二¹, 伏谷瑞穂², 菱川明栄², 佐甲徳栄³

Wavepacket of correlated photoelectron and ion core in ultrafast multichannel photoionization

(JAEA KPSI¹, Nagoya Univ.², Nihon Univ.³) ○R. Itakura¹, M. Fushitani², A. Hishikawa², T. Sako³

【序】光電子分光は、様々なイオンのエネルギー準位を一度に決めることができ、イオンの物性研究のみならず、共鳴イオン化などと組み合わせ、中性分子の励起状態の解明にも多大な貢献をしてきた。フェムト秒ポンプ・プローブ法と組み合わせることによって、超高速励起状態ダイナミクスの研究にも威力を発揮している。しかし、イオン化光源の超高速化が進むと観測される光電子のエネルギー広がりも大きくなり、光電子エネルギーからイオンの状態を決めることが困難となる。また、光イオン化によって誘起される単分子反応のダイナミクスなども議論されているが、観測したイオンコアと放出された光電子の関係まで考慮されてこなかった。イオン化生成物のダイナミクスは、相関する光電子の状態ごとに独立した量子系となり、全体としては独立した量子系の集合体とみなせる。孤立原子、分子の光イオン化の場合、放出する光電子とイオンコアの同時計測が実現可能であり、集合体の中の独立した量子系を分離し、その詳細について調べることができる。本研究では、光イオン化において放出される光電子と残されたイオンコアの間の相関について定式化し、Arのイオン化におけるスピン軌道分裂2準位への2チャンネルイオン化をモデルケースとして取り上げる。

【理論】中性原子・分子の単一状態を初期状態としても、光イオン化において生成したイオンは、光電子放出によって様々なエネルギーや位相を取ることになる。しかし、イオンと光電子の両方を洩れなく考慮すれば、イオン化が起きても、閉じた系として成り立つ。特定の波数ベクトル \mathbf{k} の光電子に関連した系の波動関数は a 番目の状態（エネルギー E_a ）のイオンコアの波動関数 $\theta_a(\mathbf{R})$ と光電子の波動関数 $\chi_a(\mathbf{k})$ の積によってあらわすことができる。異なる光電子状態について和を取ることで全系の時間 t に依存した波動関数は原子単位系を用いて、以下のように表される。

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{R}, t) = \int d\mathbf{k} \sum_a C_a(\mathbf{k}) \{ \chi_a(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\frac{k^2}{2}t] \theta_a(\mathbf{R}) \exp[-iE_a t] \}$$

ここで \mathbf{R} はイオン内部空間座標を示す。係数 $C_a(\mathbf{k})$ は波数ベクトル \mathbf{k} を持つ光電子と a 番目のイオンコア状態との相関を示す。光電子スペクトルのピーク線幅が十分に細ければ、特定のエネルギーをもつ光電子は単一イオンコア状態とのみ相関し、定常状態となるが、イオン化過程が十分に早く、ピーク線幅が広がり、隣のピーク同士が重なる場合（図1）は、光電子状態を指定しても、イオンコアは複数の状態を取り得ることとなり、重

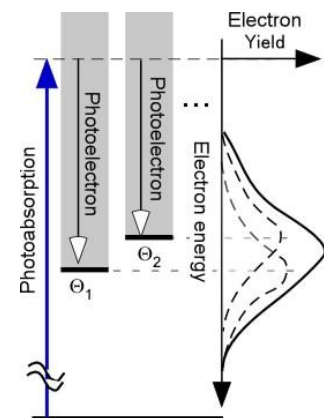


図1. 広帯域多チャンネルイオン化概念図

ね合わせ状態、すなわち、波束となる。

【計算結果】本研究では、極端紫外 (EUV) パルス(光子エネルギー 17 eV, スペクトル幅 0.2 eV, FT 限界 6 fs FWHM、直線偏光)による Ar 原子の 1 光子イオン化について数値計算を行った。イオン化によって中性 Ar の基底状態 $1S$ からイオンのスピン軌道分裂 2 準位 $2P_{3/2}$ と $2P_{1/2}$ へ遷移が起こる。本研究では、光イオン化自体ではなく、イオン化した後の光電子とイオンコアの状態に着目する。光電子が放出され、十分にイオンコアから遠方に離れた時、光電子波束の波動関数は位置座標空間で表記するとエネルギー分散により時間に比例して広がり無限遠へと進行するが、運動量座標空間で表示すれば、光電子スペクトルに相当する有限範囲の分布に収束する。 $m_l = 0, \pm 1$ からのすべての遷移について考慮し、初期状態である HOMO (3p) 電子の異なる(m_l, m_s) の組み合わせ、およびイオンコア終状態の異なる (J, M_J) の組み合わせに関しては、インコヒーレントな足し合わせとなる。今回は、光電子の運動エネルギーとイオンコアの軌道角運動量の極角度の関数として 2 次元分布を求めた。他の座標については積分した。

まず、EUV パルスが FT 限界の 6 fs のパルスの時の 2 次元波束(図 2)の時間発展をみると、軌道角運動量分布は、相関した光電子のエネルギーによらず、スピン軌道の振動周期 $T_{SO} = 23$ fs で、位相を揃えて動くことが示された。光電子エネルギーについて積分して、イオンコアの軌道角運動量を見ても、角運動量分布の振動が明確にわかる。次に、EUV パルスを同じスペクトルのままチャープさせ、60 fs にまで伸ばすと図 3 に示すような 2 次元分布の時間発展となる。一見、何が起きているかわかりにくく、光電子エネルギーについて積分すると軌道角運動量分布の変化はほとんど見られなくなる。しかし、特定の光電子エネルギーに相関した角度分布の時間発展を切り出してみると、6 fs パルスの時と同様に T_{SO} の周期で振動している。つまり、 T_{SO} よりも長いパルスで励起してもイオンコア波束は振動するが、相関する光電子エネルギーによって異なる位相となることが示された。これは、同じパルス幅でも定常状態を生成する狭帯域パルスによるイオン化とは本質的に異なるものである。

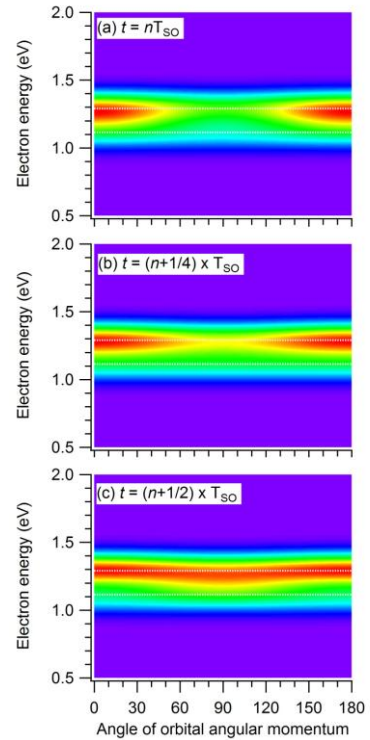


図 2. Ar の光電子-イオンコア相関波束の時間発展. イオン化パルスは 6 fs. 時刻: (a) nT_{SO} , (b) $(n+1/4)T_{SO}$, (c) $(n+1/2)T_{SO}$.

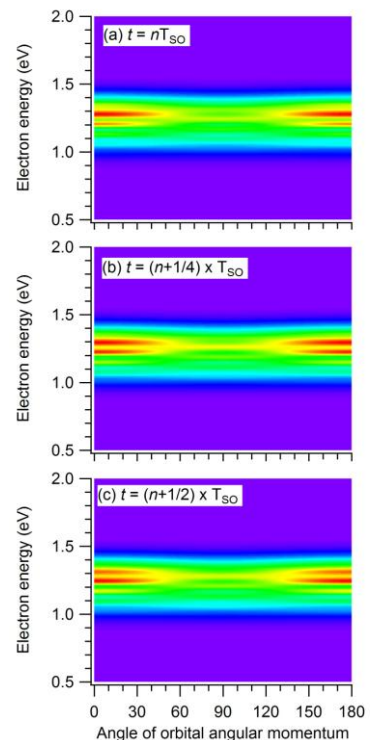


図 3. Ar の光電子-イオンコア相関波束の時間発展. イオン化パルスは 60 fs. 時刻: (a) nT_{SO} , (b) $(n+1/4)T_{SO}$, (c) $(n+1/2)T_{SO}$.

高強度 UV レーザー場中 Kr および Xe の
イオン化におけるスピン軌道 2 準位への分岐
(原子力機構・関西研) ○中野 元善、乙部 智仁、板倉 隆二

Branching into two spin-orbit levels in ionization of Kr and Xe in intense UV laser fields

(JAEA) ○Motoyoshi Nakano, Tomohito Otohe, Ryuji Itakura

【序論】高強度レーザー場にさらされた原子や分子は、容易に光イオン化を起こす。多光子イオン化やトンネルイオン化により生成するイオンの状態は、一般に 1 つに限らない。レーザー強度が摂動的に取り扱える領域では、 n 光子イオン化の場合、イオン化確率は n 次の遷移双極子モーメントとレーザー強度の n 乗に比例する。したがって、同じ光子数のイオン化である限り、イオンの状態分布比は、レーザー強度に依存せず、遷移モーメントに比例した一定の比となる。一方、高強度極限にあるトンネルイオン化は、半古典的なトンネル確率に指数関数因子 $\exp\{-2(2Ip)^{3/2}/3F\}$ (Ip : イオン化ポテンシャル、 F : 電場強度) が含まれるため、エネルギー的に下の準位、つまり基底状態のイオン生成が優勢となる。しかし、これら 2 つの極限の中間領域におけるイオン化機構は、まだよくわかっていない。特に、強レーザー場中の多電子ダイナミクスの解明において、多チャンネルイオン化過程の分岐を決める要因を明らかにすることは、極めて重要である。

本研究では、電子の自由度に限定するため、希ガス原子 (Kr 及び Xe) を対象とした。1 価イオン電子基底状態のスピン軌道 2 準位である $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ の 2 つの状態の生成比及び光電子角度分布に着目し、それらのレーザー強度依存性を明らかにした。本研究では、中間共鳴状態の寄与を少なくするため、また、光電子スペクトルにおいて状態選別を容易にするために、1 光子エネルギーの大きい紫外レーザーパルスを用いた。

【実験】チタン・サファイア再生増幅器からの出力パルスを、BBO 結晶に入射し、第 2 高調波 (398 nm、80 fs (FWHM)、直線偏光) を発生させ、超高真空チャンバー中の Xe 及び Kr ビームに集光し、光電子運動量イメージング測定を行った。Xe については、レーザー強度 8 – 24 TW/cm²、Kr については、11 – 21 TW/cm² の範囲の複数のレーザー強度にて測定を行った。レーザー強度 I は光電子エネルギーのポンデラモーティブシフトから見積もった。光電子はイメージング分光法 [1] により 3 次元運動量を測定した。

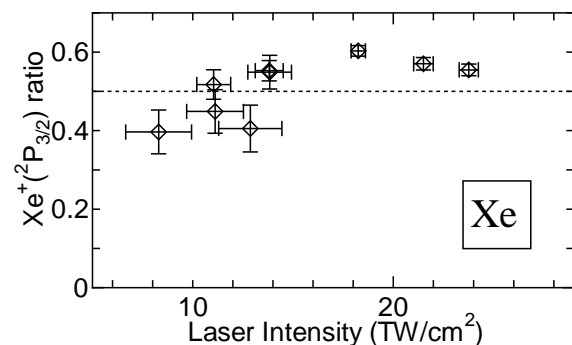


図 1: Xe の 5 光子吸収 ($\lambda = 398\text{nm}$) により生じた $\text{Xe}^+(\text{}^2\text{P}_{3/2})$ の分岐比 $R_{3/2}/(R_{3/2} + R_{1/2})$ 。

【結果・考察】 j) Xe の 5 光子イオン化

レーザー電場のない条件下における Xe^+ スピン軌道 2 準位へのイオン化ポテンシャル ($^2P_{3/2}$: 12.13eV、 $^2P_{1/2}$: 13.44eV) は、紫外パルス 4 光子エネルギー 12.46eV の上下にあり、4 光子では

$\text{Xe}^+ 2\text{P}_{3/2}$ 状態へのみイオン化される。本研究では、スピン軌道 2 準位の両方が、イオン化可能な最低光子数である 5 光子過程に着目した。 $2\text{P}_{3/2}$ 状態と $2\text{P}_{1/2}$ 状態の分岐比を $R_{3/2}$ 、 $R_{1/2}$ とし、そのレーザー強度依存性が図 1 に示すように観測された。ここでは、 $R_{3/2} + R_{1/2} = 1$ とした。レーザー強度 $I < 11\text{TW}/\text{cm}^2$ の領域では、 $2\text{P}_{1/2}$ 状態の生成比の方が大きいのにに対し、 $I > 11\text{TW}/\text{cm}^2$ の領域では、逆に $2\text{P}_{3/2}$ 状態の分岐比の方が大きく、生成比の逆転を観測した。

レーザー強度の増加に伴う $\text{Xe}^+(2\text{P}_{3/2})$ 状態の分岐比の増加は、i) 多光子イオン化からトンネルイオン化への変遷過程と考えられるが、そのほかにも、レーザー強度 I の増加に伴い、イオン化閾エネルギーと Rydberg エネルギー準位がポンドラモーティブシフトするため、ii) 終状態である光電子散乱状態のエネルギー準位が変わることの影響、iii) $2\text{P}_{3/2}$ 状態をイオンコアとしたイオン化閾エネルギー近傍に密集する高 Rydberg 準位を経由した 4 光子近共鳴の影響なども考慮する必要がある。

レーザー強度 $I \sim 12\text{TW}/\text{cm}^2$ にて、 $\text{Xe}^+(2\text{P}_{1/2})$ 状態の生成強度が特異的に増加するのは、その状態をイオンコアとした $\text{Xe}(5\text{p}^5(2\text{P}_{1/2})7\text{p})$ 準位がポンドラモーティブシフトによって 4 光子で共鳴することが原因と考えられる。

今回のレーザー強度測定範囲において、 Xe^+ の分岐比の変化が観測された一方で、光電子角度分布の変化は観測されなかった。

ii) Kr の 5 光子イオン化

イオン化に必要な最低光子数は、Kr の場合 ($2\text{P}_{3/2}$: 14.00eV、 $2\text{P}_{1/2}$: 14.67eV)、 $2\text{P}_{3/2}$ 、 $2\text{P}_{1/2}$ 両状態ともに 5 光子 (15.58 eV) であり、ここでは、5 光子イオン化に着目する。Kr の 5 光子吸収により生じる Kr^+ の $2\text{P}_{3/2}$ 、 $2\text{P}_{1/2}$ 2 準位の分岐比は、レーザー強度 11 – 21 TW/cm^2 の範囲において ($R_{3/2} : R_{1/2}$) $\sim 1 : 4$ とほぼ一定であった。一方、光電子角度分布については、図 2 に示すように、レーザー強度の変化に応じて、大きく変化することが明らかとなった。終状態 ($2\text{P}_{3/2}$ 、 $2\text{P}_{1/2}$) による違いも明瞭であり、特に $2\text{P}_{3/2}$ 状態への光電子角度分布の強度依存性が顕著に変化する。レーザー偏光に対して直交方向に放出される光電子収量の変化が、 $2\text{P}_{3/2}$ と $2\text{P}_{1/2}$ 状態で逆の振舞をしている。すなわち、 $2\text{P}_{3/2}$ の場合、直交方向の光電子収量はレーザー強度の増加とともに減少していくのに対し、 $2\text{P}_{1/2}$ は増加していくことがわかる。このように角度分布が大きく変化するにも関わらず、分岐比に変化が見えないことは、共鳴状態の有無等で、単純に説明することができない。現在、イオンコアのスピン軌道相互作用を考慮した時間依存密度汎関数法を用いて、励起電子の実時間実空間分布を計算しており、スピン軌道 2 準位へのイオン化分岐に伴う電子励起過程の違いを明らかにすることを目指している。

【文献】

[1] K. Hosaka, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, and R. Itakura, *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 204301

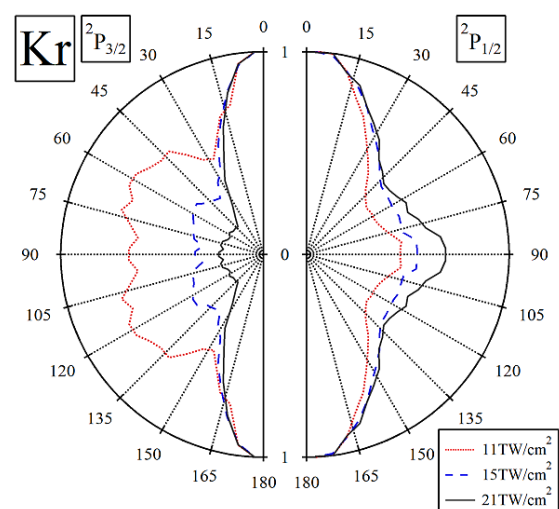


図 2: Kr の 5 光子イオン化により生じた光電子角度分布。終状態は、 Kr^+ (左) $2\text{P}_{3/2}$ 状態、(右) $2\text{P}_{1/2}$ 状態。