

光周波数コムを用いた超高分解能分光システムによる ナフタレン分子の高精度スペクトル測定

(福岡大・理) 西山 明子, 松葉 歩美, 御園 雅俊

Precise measurement of naphthalene spectra with high resolution spectroscopic system employing an optical frequency comb
(Fukuoka Univ.) Akiko Nishiyama , Ayumi Matsuba , Masatoshi Misono

【序】 多原子分子の電子励起状態には、状態間摂動や前期解離などの興味深い現象が存在することが知られており、超高分解能分光はこれらの現象を明らかにするための有力な手段となる。高分解能分子分光において、電子励起状態間の相互作用や解離現象は、電子振動回転スペクトルの微小なシフトや線幅の変化として現れるため、測定には高い分解能と周波数精度が必要である。これまでに我々は、高分解能分子分光において従来よりも高い周波数精度を得るために、光周波数コムを用いた周波数計測システムを開発し、掃引している狭線幅色素レーザーの周波数を高精度に計測した。今回は、開発した周波数計測システムをドップラーフリー分光システムに適用し、ナフタレン分子の電子振動回転スペクトルの測定を行った。

【実験】 本研究の実験システムを Fig. 1 に示す。周波数計測システム(A)では、GPS衛星搭載の Cs 原子時計に安定化したモード同期 Ti:S レーザーを光周波数コムとして用いた。光源として用いる狭線幅色素レーザー光の一部を周波数計測システムに入射し、コムのモードとのビート周波数を計測するが、この際、ビート周波数を測定できない周波数領域が生じることが問題となる。そこで本システムでは、色素レーザー光を音響光学変調器(AOM)によって周波数シフトさせることで、コムとのビート周波

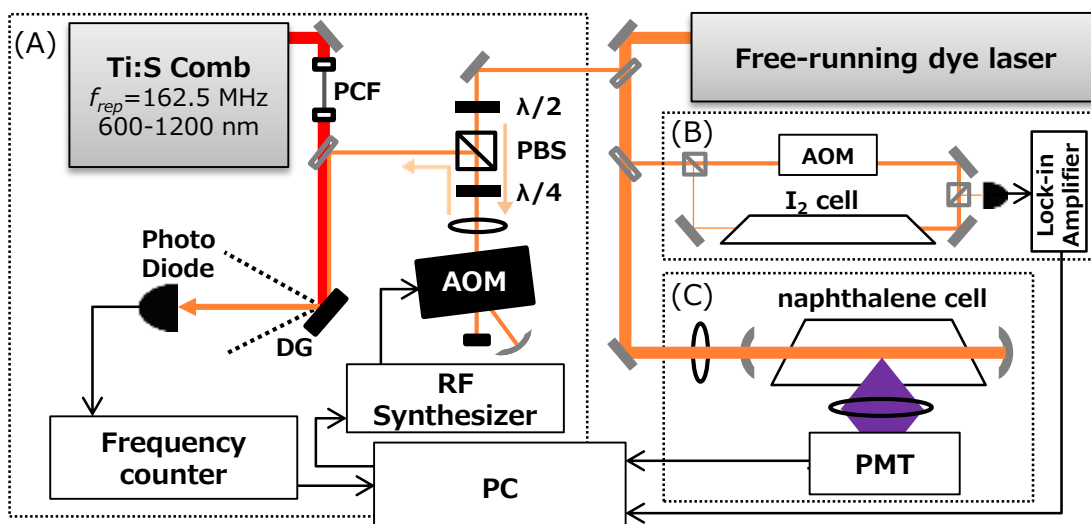


Fig. 1. Experimental setup with the following components: acousto-optic modulator (AOM), photomultiplier tube (PMT), photonic crystal fiber (PCF), and diffraction grating (DG). (A) absolute frequency measurement part with an optical frequency comb and an AOM. (B) Saturated absorption spectroscopic part of molecular iodine. (c) Doppler-free two-photon absorption spectroscopic system.

数を連続的に測定することを可能にした。AOM のシフト周波数はレーザーの掃引周波数を打ち消すように変化させ、色素レーザーの掃引中もビート周波数がほぼ一定となるようにした。

(C)はナフタレン分子のドップラーフリー 2 光子吸収分光システムである。掃引している狭線幅色素レーザーに共鳴を保つよう制御した共振器内にナフタレンセル（圧力 20 Pa）を設置し、ナフタレン分子からの蛍光を観測した。色素レーザーの波数を 16788 cm^{-1} 付近で掃引し、 $S_1B_{1u}(v_4=1) \leftarrow S_0A_g(v=0)$ 遷移のバンドオリジンを含む 2 光子遷移スペクトルを得た。また、同時にヨウ素分子の飽和吸収スペクトルを測定した。

【結果】 Figure 2 に、本研究で得られたナフタレン分子スペクトルとヨウ素分子スペクトルを示す。横軸の絶対波数は、周波数計測システムによって、コムモード周波数と測定したビート周波数、Fig. 2 上段に示した AOM のシフト周波数の値を用いて校正した。測定を行った範囲に見られる多数の電子振動回転線を、すべてローレンツ関数でフィットし、その中心周波数を求めた。得られたナフタレン分子スペクトルのほとんどは、 $Q^{(K)}Q(J)$ 遷移であり、 $J = 0-42$ 、 $K = 0-22$ のスペクトルのうち、1050 本を帰属することができた。帰属したスペクトルの遷移周波数を最小二乗法によってフィッティングし、励起状態の回転定数を高い精度で決定した。さらに、コリオリ相互作用によるエネルギーシフトを求めたところ、過去の文献とよく一致した。

また、得られたナフタレン分子スペクトルの半値半幅は、セル内の圧力が 20 Pa である場合に 1.3 MHz であったが、圧力拡がりの影響を小さくした場合には、 $S_1B_{1u}(v_4=1)$ バンドの蛍光寿命から計算される自然幅 (0.9 MHz) に近い幅を持つスペクトルが得られることを示した。

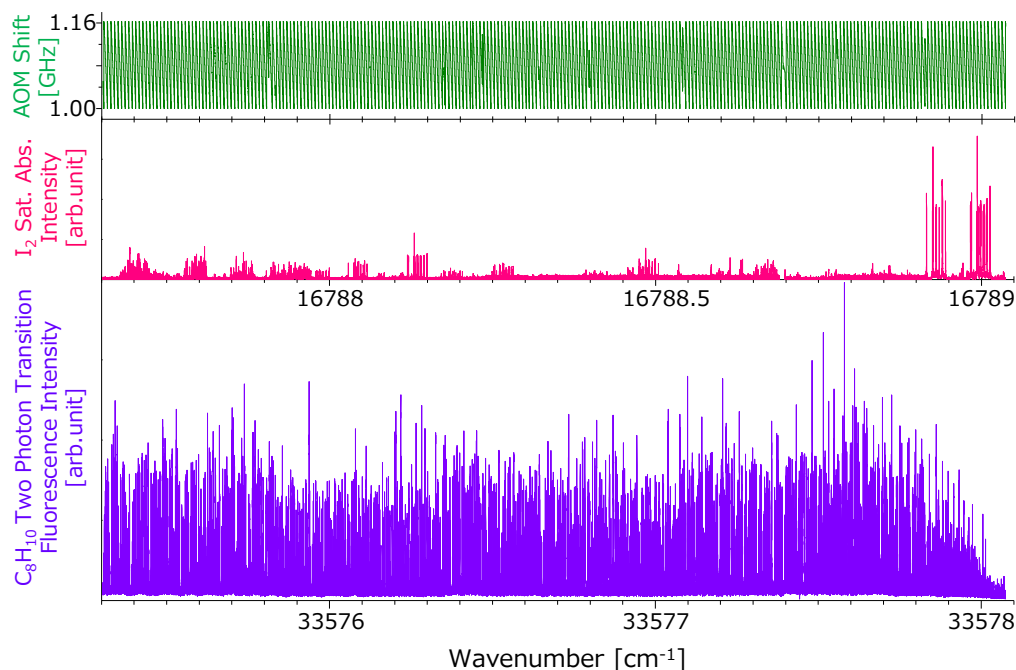


Fig. 2. Saturated absorption spectra of molecular iodine and Doppler-free two-photon absorption spectra of naphthalene from 33575.3 cm^{-1} to 33578.1 cm^{-1} . The horizontal axis was calibrated by our frequency measurement system with the optical frequency comb and the AOM.

1P012

真空中に発生した液滴の蒸発速度と凍結過程

(九大院・理) ○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Evaporation rate and cooling of a liquid droplet in a vacuum

(Kyushu University) ○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】

真空中への液体導入は可溶性の不揮発性分子に対し、気相分析手段を適用した実験研究を可能とする。例えば、真空中に導入された溶液をレーザー蒸発させて溶質分子を気相中に取り出し、質量分析した例が報告されている[1]。この手法は液相状態を反映した質量分析が可能となるばかりでなく、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた場合には観測の難しい試料条件下でも、高感度な検出が可能なが示されている。これまで加圧した液体を直径数十 μm ほどの小孔から真空中にビーム状に押し出す手法が一般的であったが、近年ピエゾノズルを用いて生成した液滴を大型の差動排気を通じて高真空中に引き込む新たな手法が提案された[1, 2]。本発表では更にこの手法を改良し、大型の排気装置を必要としない真空中での液滴発生法について報告する。また、発生した液滴を観察し、真空中における液滴の蒸発速度と凍結過程について考察を行った。

【実験】

真空中における液滴発生：液滴の発生に用いたピエゾノズルでは、キャピラリー状の液体供給チューブをピエゾ（圧電）素子で圧縮すると、直径 50–100 μm の液滴がパルス状に吐出される。これを図 1 に示すように真空槽に差し込んで使用した。試料容器が加圧されているとノズル内の液体が真空槽内に押し込まれるため、試料容器も同時に減圧できる構造とした。排気速度 1.6 Ls^{-1} の油回転ポンプで真空槽を排気したところ、到達圧力は 17 Pa であった。脱気した純水を用いて真空中における水滴の発生を試みた結果、装置の到達圧力に近い 21 Pa でも水滴の発生が可能であった。ただし、水の蒸気圧 (20°C で 2.3 kPa) 以下では水滴発生が長時間持続する確率は一割程度であり、多くの場合ノズルまたは供給チューブ内における沸騰が原因となって水滴の発生が阻害され停止した。液滴の観察には分解能 2 μm のビデオカメラを用いた。

レーザー偏光解消測定：入射面に垂直に偏光したパルスレーザー（波長 625 nm）を真空中に発生した水滴に照射し、偏光フィルターを通して直交する偏光成分を観察した。水滴は偏光方向を保ったまま光を反射するが、凝固した水滴では直交する偏光成分の散乱が水滴の表面全体から見られるようになる。このように水滴の偏光解消を測定して、表面が凍結したかどうかを観察した。

液滴トラップ装置：真空中で発生した液滴を捕捉し長時間観察するため、図 2 のようなトラップ装置の開発に着手した。中心に穴の空いた 4 枚の円盤からなり、内径は上から順に 2、7、7、2 mm、電極間の

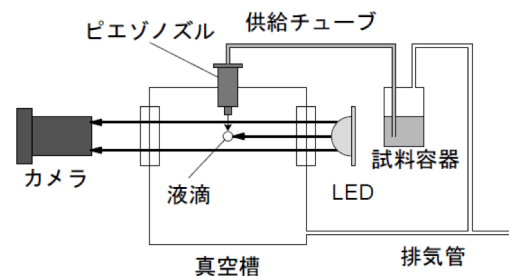


図 1 液滴発生装置の概略図

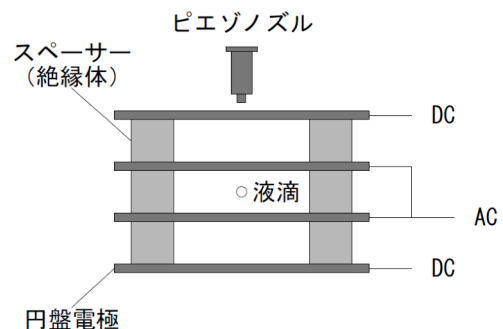


図 2 液滴トラップ装置

間隔は3、4、3 mmとした。最上部とノズルとの距離はおよそ2 mmであり、この電極に400 V以上の電圧を印加した状態で液滴を発生し、液滴を帯電させた。電荷を帯びた液滴を中心の2枚の電極に同位相の交流を印加してトラップした。また、上下の電極間に電圧を印加して液滴に働く重力を打ち消した。

【結果と考察】

水滴の蒸発速度、凍結過程：21 Paの真空下で発生後8.2 ms経過した水滴（直径74 μm ）に直線偏光したレーザーを照射し、偏光フィルターを通して散乱光を観察した様子を図3に示す。水滴の左端に微かなスポットが見られるが、表面全体から散乱が見られないことから発生後8.2 msまでは凍結しない結果となった。この結果は、各温度における単位時間、単位面積当たりの蒸発量と水の蒸発エンタルピーを使って計算した蒸発冷却曲線（図4）からも裏付けられた。つまり、発生後8.2 ms経過した水滴の温度はおよそ240 Kと推定され、水滴温度と均質凍結するまでの時間スケールとの関係[3, 4]から凍結が起こるのは更に低温で、少なくとも10 msは液相を保つことが示唆された。また蒸発速度についても計算を行ったが直径74 μm の水滴の場合、10 ms経過しても直径が2 μm 縮小するだけであった。このことは今回の実験で水滴の直径に変化が見られなかったことと符合する。

大気圧下における水滴トラップ：真空中でのトラップ実験に先立って、大気圧下で水滴のトラップを試みた。中心の2枚の電極に4 kV_{pp}、75 Hzの同位相の交流を印加し、直径60 μm の水滴をトラップした時の様子を図5に示す。水滴に紙面左方向からCWレーザー（波長635 nm、スポット径3 mm）を照射したところ、ビデオカメラの露光時間が33 msで交流の周期よりも長いために、上下に振動する水滴の軌跡が線状に観察された。この画像の場合、水滴の振動の振幅はおよそ400 μm であった。今後、水滴を静止させるようにトラップの動作条件を調節し、真空中での実験に進めてゆく。

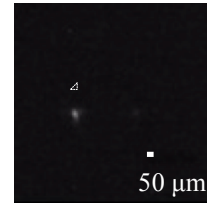


図3 21 Paの真空下で発生後8.2 ms経過した水滴（直径74 μm ）に直線偏光したレーザーを照射し、偏光フィルターを通して散乱光の直交する偏光成分を観察した画像

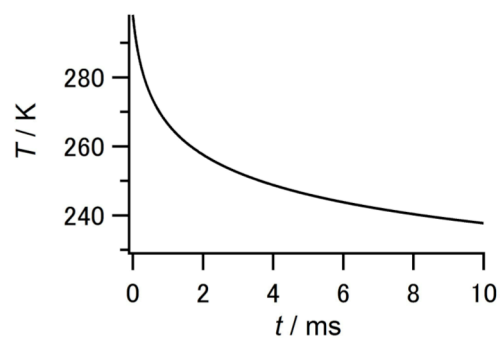


図4 水滴（直径74 μm ）の蒸発冷却の理論曲線

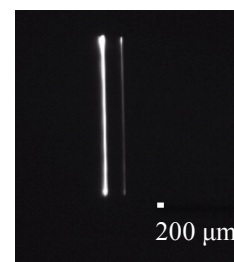


図5 水滴（直径60 μm ）をトラップした時の様子。紙面左からCWレーザーを照射している。

- [1] N. Morgner, T. Kleinschroth, H.-D. Barth, B. Ludwig, and B. Brutschy, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1429
- [2] J. Kohno, N. Toyama, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 146
- [3] S. E. Wood, M. B. Baker, and B. D. Swanson, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3988
- [4] P. Stöckel, I. M. Weidinger, H. Baumgärtel, and T. Leisner, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2540

低温マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算による
CH₃SNO—酸分子錯体の研究

(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) ○原 将之¹, 八代 仁², 鈴木 映一²

Low-temperature matrix isolation IR and quantum chemical studies of CH₃SNO—acid
molecular complexes

(Iwate Univ.) ○Masayuki Hara, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】チオ亜硝酸アルキル RSNO は、有機合成におけるニトロソ化や生命科学分野での NO の発生源として重要とされている。ルイス塩基として働く複数の原子を有しているのでプロトン酸やルイス酸と相互作用し、錯体を形成すると考えられるが、相互作用部位による結合の選択的伸長、NO の活性化の違いに興味を持たれている。そこで本研究では、低温マトリックス単離赤外分光法を用いて、CH₃SNO と酸分子との分子錯体を捕捉し、相互作用による構造変化を検討することを目的とした。

【実験および計算】CH₃I と(NH₂)₂CS から CH₃SH を合成し、CH₃SH と NaNO₂ から CH₃SNO を得た。合成した CH₃SNO は真空ライン中で trap-to-trap 法によって精製し、液体窒素温度で真空アンプル中に保存した。CH₃SNO と HCl を Ar でそれぞれ希釈し、閉サイクル He 冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板に co-deposition した。その後、約 15 K 以下に冷却して FTIR スペクトルを測定した。また、超高圧水銀灯を光源とし、干渉フィルターを通して $\lambda = 510 \text{ nm}$ と $\lambda = 570 \text{ nm}$ の光照射を行い、FTIR スペクトルを測定した。量子化学計算では Gaussian 09 を用いてモノマー及び錯体の構造最適化と調和振動数計算を B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルで行った。さらに、QTAIM、ELF による電子密度解析を行い、S—N 結合の変化などについて調査した。また、CH₃SNO と HBr について同様の実験と計算を行った。

【結果と考察】CH₃SNO/HCl/Ar のスペクトルでは、各成分単独では見られない新たな吸収が複数観測された。吹き付け直後の CH₃SNO は大部分が *cis* 体であり、強度の大

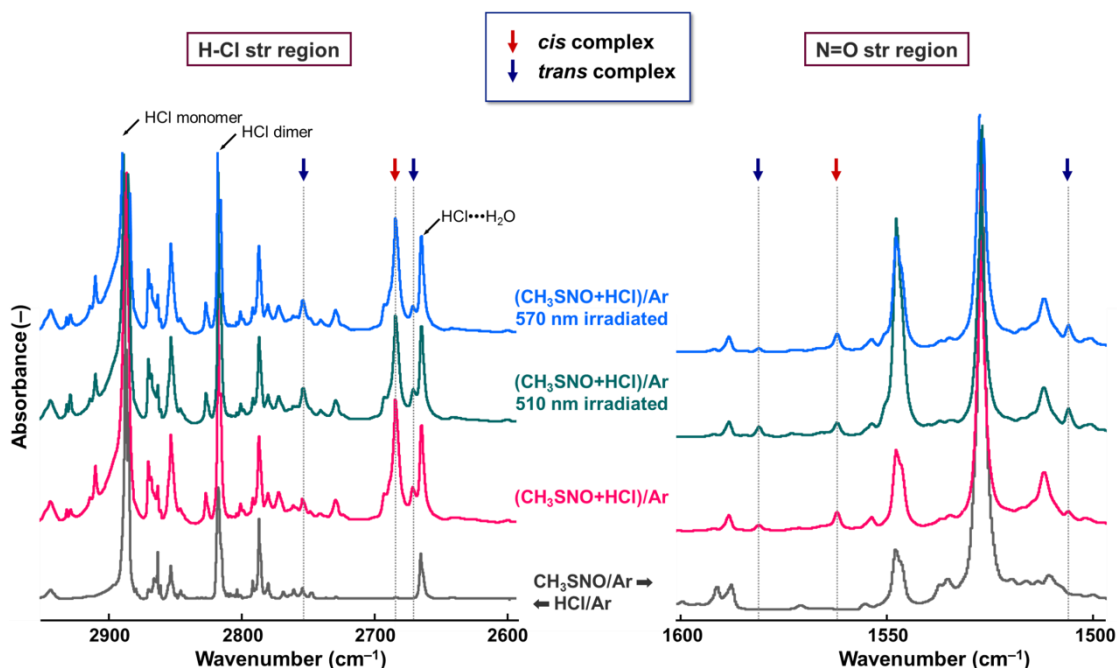


図 1. CH₃SNO/HCl の Ar マトリックス単離 FTIR スペクトル

きい新たな吸収は *cis*-CH₃SNO-HCl 錯体に由来すると考えられる。CH₃SNO モノマーでは $\lambda = 500 \text{ nm}$ の光照射で *cis*→*trans*、 $\lambda = 575 \text{ nm}$ の光照射で *trans*→*cis* の異性化が起きることが知られているが、今回の実験では光照射により CH₃SNO-HCl 錯体由来の

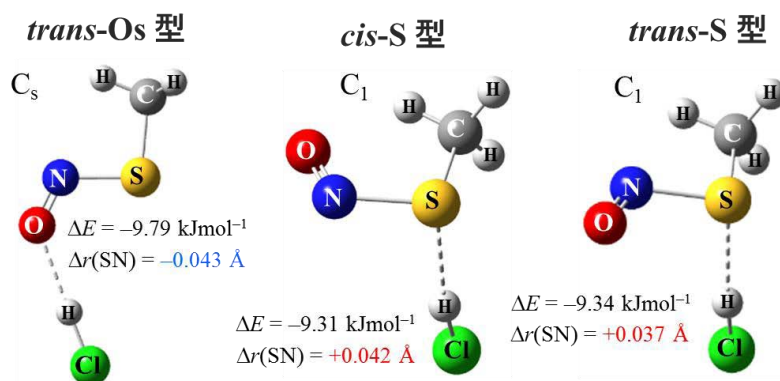


図 2. CH₃SNO-HCl 錯体の最適化構造 [B3LYP/6-311++G(2d,2p)]

吸収にも変化が見られた。1563, 2683 cm⁻¹ の吸収は $\lambda = 510 \text{ nm}$ の光照射で減少し、引き続き $\lambda = 570 \text{ nm}$ の光照射で増加したので *cis*-CH₃SNO-HCl 錯体由来の吸収と帰属した。一方、1505, 1582, 2670, 2753 cm⁻¹ に弱く観測されていた吸収は逆の挙動を示したので *trans*-CH₃SNO-HCl 錯体由来であると帰属した。1:1 錯体に対する量子化学計算では、HCl の H が CH₃SNO の N, O, S 原子に水素結合した最適化構造が *cis*, *trans* それぞれについて 4 種類 (N 型、Oa 型、Os 型、S 型) 求まった。実験で観測された吸収のモノマーからの波数シフトと計算値との比較から、Ar マトリックス中では少なくとも *trans*-Os 型、*cis*-S 型および *trans*-S 型錯体が生成したと推定される。S 原子に水素結合した S 型錯体では、最適化構造における S-N 結合の伸長が顕著で、N=O 伸縮振動が高波数シフトを示す点が特徴的である。

CH₃SNO/HBr/Ar のスペクトルでは、2400 cm⁻¹ 付近に各成分単独では見られない新たな吸収が観測された。光照射による強度変化から *cis*-CH₃SNO-HBr 錯体由来の吸収であると考えられる。量子化学計算から CH₃SNO-HBr 錯体も CH₃SNO-HCl 錯体と同様に *cis*, *trans* それぞれについて 4 種類の最適化構造が求まった。実験値と計算値の波数シフトを比較した結果、2400 cm⁻¹ 付近の吸収は *cis*-N 型または *cis*-S 型であると推測される。電子密度解析については当日報告する。

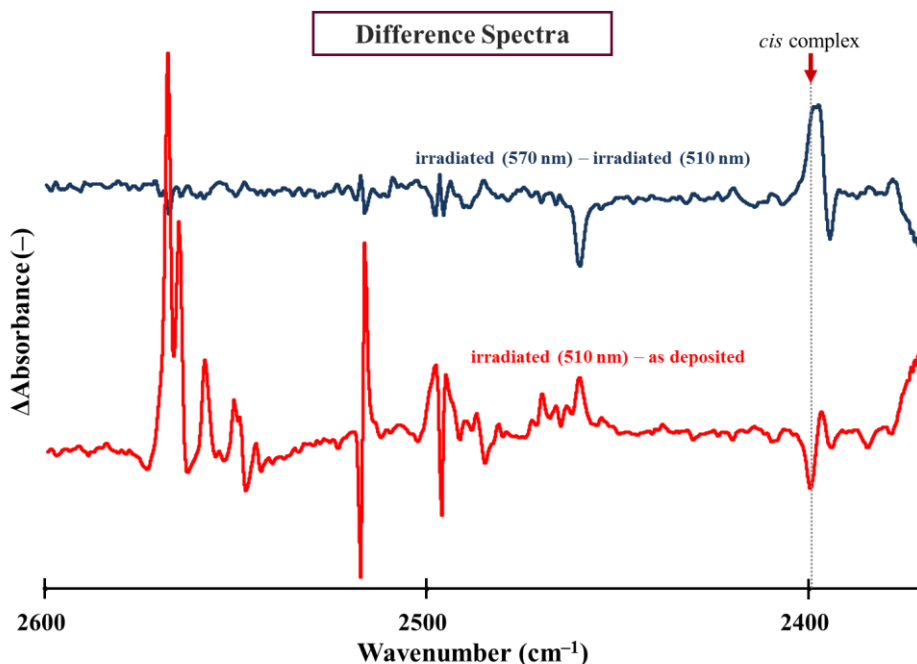


図 3. CH₃SNO/HBr の Ar マトリックス単離 FTIR 差スペクトル

1P014

負イオン光電子分光法による前期遷移金属-ベンゼンサンドイッチ クラスターの幾何構造と電子物性の評価

(慶大理工*, JST-ERATO**) ○増渕 継之助*, 岩佐 豪***, 中嶋 敦***

Anion photoelectron spectroscopic study on the structural and electronic properties of early transition metal-benzene sandwich clusters

(Keio Univ.*, JST-ERATO**) ○Tsugunosuke Masubuchi*, Takeshi Iwasa***, Atsushi Nakajima***

【序】 第 1 遷移金属原子とベンゼン分子からなる有機金属クラスターは、金属元素の種類や組成に応じて異なる幾何構造や電磁氣的性質を有することが知られている[1]. 前期遷移金属 [スカンジウム (Sc), チタン (Ti), バナジウム (V)] の場合、金属原子とベンゼン分子が交互に積層することで多層サンドイッチ構造を形成し、その幾何的異方性により、イオン化エネルギーや電子親和力、磁気モーメントのサイズ依存性が顕著に現れる. 講演者らはこれまでに、バナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスター (V_nBz_{n+1} ; $Bz = C_6H_6$) およびその負イオン (以下まとめて $V_nBz_{n+1}^{0-}$ と表記) のフロンティア軌道 (HOMO/LUMO およびその近傍の電子軌道) が、スピン分極してハーフメタリック様な物性を有すること[2], および $V_nBz_{n+1}^{0-}$ から両端の Bz が 1 分子もしくは 2 分子脱離したクラスター、すなわち $V_nBz_n^{0-}$, $V_nBz_{n-1}^{0-}$ についても $n = 4$ 以上の場合に $V_nBz_{n+1}^{0-}$ と同様の多層サンドイッチ構造と電子物性を保持すること[3]を明らかにした. 上述の電子物性は金属- Bz 結合に関与する電子数に依存し、特に、鎖長無限大のマンガン (Mn) 原子と Bz のサンドイッチ構造においては、結合性および非結合性軌道が完全に占有されるため、スピン分極率が最大となることが理論的に予測されている[4]. しかし、これまでのところ多層サンドイッチ構造の $Mn_nBz_{n+1}^{0-}$ を合成に成功した例はない. そこで本研究では、Mn 原子とともに、価電子数の異なる Sc 原子を対象として、金属- Bz クラスターの負イオン ($Sc_nBz_m^-$, $Mn_nBz_m^-$) を気相中で合成することを試みた. 負イオン光電子分光法および理論計算の結果から、これらの幾何構造や電子構造を検証し、価電子数の違いが金属- Bz クラスターの構造や物性に与える影響を考察した.

【実験】 $Sc_nBz_m^-$ および $Mn_nBz_m^-$ は、気相中においてレーザー蒸発法によって合成した. すなわち、Sc および Mn の金属試料棒に Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 (10 Hz, 532 nm) を照射し、金属のプラズマ蒸気を生成した. ヘリウムガスで希釈したベンゼン蒸気を押し圧 3 atm でパルスバルブから導入して、金属蒸気と混合したのち、別のパルスバルブから押し圧 40 atm で導入されるヘリウムガスによって真空中に強く押し出すことで、 $Sc_nBz_m^-$ および $Mn_nBz_m^-$ を合成した. 続いて、これらの負イオンを飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) によって質量選別したのち、 Nd^{3+} :YAG レーザーの第 2 高調波 (2.33 eV, 532 nm) または第 3 高調波 (3.49 eV, 355 nm) を照射することによって光電子を脱離させた. 光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型エネルギー分析器によって測定することで、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを得た.

【計算】 $Sc_1Bz_2^{0-}$, $Mn_1Bz_2^{0-}$ の幾何構造と電子構造を求めるため、DFT 計算を行った. ソフトウェアは Gaussian 03, 汎関数には (U)BPW91, 基底関数としては def2-TZVP を用いた. また、得られた幾何構造に対して断熱電子親和力 (AEA) および垂直電子脱離エネルギー (VDE) を計算し、光電子スペクトルから得られる実験値と比較した.

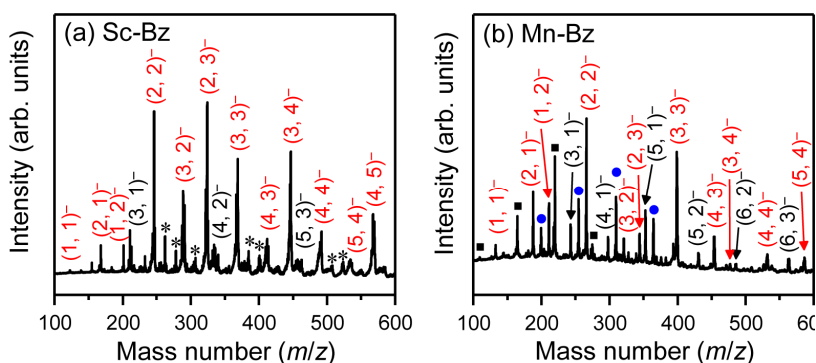


図 1. 金属-Bz 負イオンクラスターの質量スペクトル. $(n, m)^-$ と表記した. 赤字は $m = n + 1, n, n - 1$ の組成を示す. (a) では酸素原子が付着したクラスター (*印), (b) では Mn_n^- (■印) および $Mn_nBz_1^-$ を主成分とするクラスター (●印) が共に生成している.

【結果と考察】 図 1 に実験で生成した負イオンの質量スペクトルを示す. Sc の場合, 生成した $Sc_nBz_m^-$ は $m = n + 1, n, n - 1$ の組成が強く観測された [図 1(a)]. 一方, Mn の場合, 上述の 3 通りの m 以外に $m < n - 1$ の組成も比較的多く観測された [図 1(b)]. いずれも m の最大値は $n + 1$ であり, 多層サンドイッチクラスターの特徴と合致するものの, 組成だけから $Sc_nBz_m^-$, $Mn_nBz_m^-$ の構造を類推することはできない. そこで, サンドイッチ構造の最小単位が金属 1 原子, Bz 2 分子であることを念頭に, $Sc_1Bz_2^{0-}$ および $Mn_1Bz_2^{0-}$ の幾何構造, 電子構造を考察した.

図 2 に $Sc_1Bz_2^-$ と $Mn_1Bz_2^-$ の光電子スペクトルを示す. DFT 計算によって求めた負イオンの最安定構造 (図 3 の 2, 4) の VDE が光電子スペクトルのピークと比較的良好な一致を示すことから, 2, 4 が実験で生成したと考えられる. 一方, $Mn_1Bz_2^-$ の光電子スペクトルでは高い束縛エネルギーまで幅広く信号が観測されることから, 異なるスピン状態もしくは構造異性体が共存することが示唆される. 一般に, 遷移金属原子-Bz クラスターの生成においても, 反応の前後でスピン多重度が保存されるので [5], 高スピン状態の $Mn_1Bz_1^-$ [6] を前駆体とする $Mn_1Bz_2^-$ では, 高スピン状態の異性体 5 が効率的に生成すると考えられる. さらにスペクトルの特徴を詳しくみると, $Sc_1Bz_2^-$ では AEA 近傍においてスペクトルが急峻に立ち上がることにに対し, $Mn_1Bz_2^-$ では立ち上がりエネルギーが AEA と一致しないことがわかる. この特徴は, Sc_1Bz_2 の最安定構造 1 が負イオン 2 とほぼ等しく, Mn の場合 (3 と 4) では大きく異なることと対応している. $Mn_1Bz_2^-$ (4) は片側の Bz が非平面構造に歪んで 4 配位 (η^4 -) 構造をとることは, 18 電子則から次のように説明される. すなわち, Mn 原子は 2 つの Bz とそれぞれ η^6 , η^4 -配位し, Mn 原子の価電子と Bz の C 原子の π 電子から, $Mn_1Bz_2^-$ の総価電子数は $7 (\text{Mn}) + 6 (\text{Bz}) + 4 (\text{Bz}) + 1 (\text{e}^-) = 18$ 電子となり閉殻電子構造をとると考えられる. 発表では, 大きなサイズのクラスターの幾何構造や電子構造についても報告する.

【参考文献】

[1] A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **104**, 176 (2000). [2] T. Masubuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137**, 224305 (2012). [3] T. Masubuchi *et al.*, submitted. [4] H. Xiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2310 (2006). [5] T. Yasuike *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5360 (1997). [6] R. Pandey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3799 (2001).

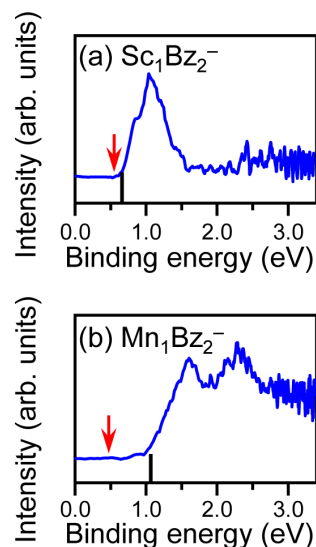


図 2. (a) $Sc_1Bz_2^-$ および (b) $Mn_1Bz_2^-$ の光電子スペクトル ($h\nu = 3.49 \text{ eV}$). 矢印, 縦棒はそれぞれ図 3 の最安定構造に基づく AEA, VDE の計算値を表す.

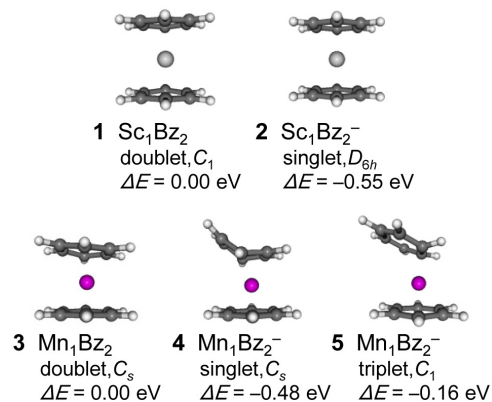


図 3. $Sc_1Bz_2^{0-}$, $Mn_1Bz_2^{0-}$ の最安定構造 (1-4) と $Mn_1Bz_2^-$ の異性体 (5). ΔE は中性クラスターを基準とした相対エネルギーを表す.

1P015

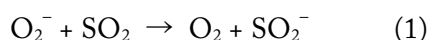
気相クラスター環境における O₂/SO₂系の新規スーパーオキシド反応

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

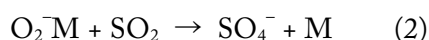
Novel superoxide reactions of O₂/SO₂ system in gas-phase clusters

(Univ. of Tokyo) ○Ryuzo Nakanishi and Takashi Nagata

【序】 スーパーオキシドイオン O₂⁻ と SO₂ が関与する気相反応については大気イオン化学の観点から多くの研究が行われてきた。孤立した O₂⁻ と SO₂ の反応では、電子移動



が起こるが、クラスタリングによって O₂⁻ が安定化されると電子移動反応が抑制され、会合反応



が進行する[1]。SO₄⁻ に関して、図1に示す2つの構造異性体の存在が知られている。我々は光電子分光法を用いて、peroxy型 SO₄⁻ が O₂⁻(H₂O)_n + SO₂ 反応や O₂/SO₂ クラスターへの電子付着によって生成することを明らかにした[2]。O₂⁻(H₂O)_n + SO₂ 反応に関する最近の理論計算[3]も生成物はperoxy型であると予測しており、我々の実験結果を支持する結果となっている。一方、より安定な異性体であるsulfate型 SO₄⁻ が O₂/SO₂ を出発物質として生成するかについての実験的な知見は得られていない。これは、sulfate型 SO₄⁻ の電子束縛エネルギーが高く (>5 eV)[4]、266 nm を脱離光に用いた以前の測定では確認できなかったことによる。気相におけるsulfate型 SO₄⁻ の生成は、Na₂S₂O₈ 溶液のエレクトロスプレーイオン化[4]や、反応[SO₃⁻ + NO₂ → SO₄⁻ + NO] (O原子移動)[5]において確認されている。本研究では、O₂/SO₂ を基剤とした気相クラスター反応によって生成する SO₄⁻ の光電子スペクトルを深紫外光によって測定し、sulfate型 SO₄⁻ 生成の有無に関する情報を得ることを目的とした。

【実験】 SO₄⁻ の生成には以下の2つの手法を用いた。(i) [(O₂)_N(SO₂)_M + e⁻]: O₂(10%)/SO₂(1%)/Ar 混合ガスの超音速ジェットを電子衝撃イオン化し、ジェット中の中性クラスター (O₂)_N(SO₂)_M に低速電子を付着させた。(ii) [O₂⁻(H₂O)_n + SO₂]: Ar ガスの超音速ジェットに O₂ と H₂O をエントレイメントし、電子衝撃イオン化によって O₂⁻(H₂O)_n を生成した。ジェット外からさらに SO₂ を導入して O₂⁻(H₂O)_n と SO₂ の衝突反応を起こした。

生成した SO₄⁻ を飛行時間型質量分析計で質量選別した後、204 nm レーザー光で光電子スペクトルを測定した。204 nm 光源には H₂ ガスに 355 nm レーザー光を集光することによって得られる5次のアンチストークス光を用いた。

【結果と考察】 図 2a に実験(i)で生成した SO₄⁻ の光電子スペクトルを示す。得られたスペクトルには 3.8 eV 付近に極大を持つ幅広いバンド (band I) と 5.4 eV 付近に極大をもつシャープなバンド (band II) が観測された。比較のために、これまでに報告されている peroxy 型 SO₄⁻ のスペクトル[2]と sulfate 型 SO₄⁻ のスペクトル[4]を併せて図 2c に示した。band I は文献[2]に報告された peroxy 型 SO₄⁻ に由来する光電子バンドであり、今回の測定でバンド全体が観測された。band II は励起光を高エネルギー化したことによって新たに観測された光電子バンドであり、

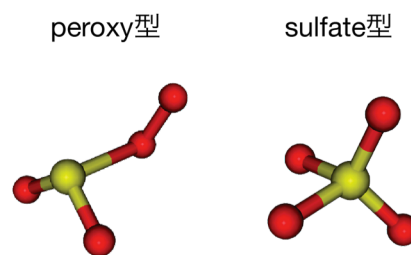


図 1. peroxy 型 SO₄⁻ と sulfate 型 SO₄⁻

sulfate 型 SO_4^- の光電子バンド(図 2c)とよく一致している。したがって, band II は sulfate 型 SO_4^- に由来すると結論した。すなわち, O_2/SO_2 クラスタへの電子付着によって peroxy 型 SO_4^- だけでなく, sulfate 型 SO_4^- も生成することが分かった。実験(ii)で生成する SO_4^- の光電子スペクトルにも band I と II が観測された(図 2b)ことから, 反応 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{SO}_2$ によっても peroxy 型 SO_4^- と sulfate 型 SO_4^- が生成すると結論した。

文献[2]に報告された ab initio 計算によれば, peroxy 型 SO_4^- は $\text{O}_2(^2\Pi_g) + \text{SO}_2(^1A_1)$ 解離限界に相関しており, クラスタ環境で O_2^- が SOMO($2\pi_g$ 軌道)に余剰電子を保持したまま SO_2 の S 原子を求核攻撃することで barrierless に生成するとされている。また, peroxy 型の安定構造(図 1)の $\text{O}_2\text{S}-\text{O}_2$ 間距離は $\approx 2 \text{ \AA}$ [2,3]と典型的な S-O 共有結合長($\approx 1.5 \text{ \AA}$)より特異的に長い。このため, 実験(i), (ii)いずれにおいても反応の初期にはクラスタ内でまず peroxy 型 SO_4^- が生成したのちに, 溶媒分子(O_2/SO_2 あるいは H_2O)蒸発のエネルギー緩和による peroxy 型 SO_4^- の安定化と sulfate 型 SO_4^- への異性化が競合していると考えられる。

一方, 最近の Vehkamäki らによる DFT 計算(CAM-B3LYP)では peroxy 型 \rightarrow sulfate 型のエネルギー障壁が 1 eV を超えており, peroxy 型からの異性化による sulfate 型 SO_4^- の生成は無視できると予測されている。また, 次のような O 原子交換に伴って peroxy \rightarrow sulfate 異性化する過程



ではエネルギー障壁が 0.7 eV 程度に減少すると見積もられている[3]。しかし, $^{18}\text{O}_2$ を用いた isotope-labeling による SO_4^- 生成実験を行ったところ, O 原子の交換(scrambling)は観測されなかった。このことから, 過程(3)のようなクラスタ内で O 原子交換を伴うメカニズムは sulfate 型 SO_4^- の生成に寄与していないと結論した。このように, これまで量子化学計算によって予想されてきた反応経路では, 本研究で明らかとなった O_2/SO_2 系からの sulfate 型 SO_4^- の生成は説明できない。今後は, 新たな遷移状態の探索などによる O_2/SO_2 系のスーパーオキシド反応メカニズムの再考が必要である。

[1] D.W. Fahey, H. Böhringer, F.C. Fehsenfeld, E.E Ferguson, *J. Phys. Chem.* **76** 1799 (1982).

[2] S. Zama, R. Nakanishi, M. Yamamoto, T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114** 5640 (2010).

[3] N.T. Tsona, N. Bork, H. Vehkamäki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5987 (2014).

[4] X-B. Wang, J.B. Nicholas, L-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **104** 504 (2000).

[5] F.C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **61** 3182 (1974).

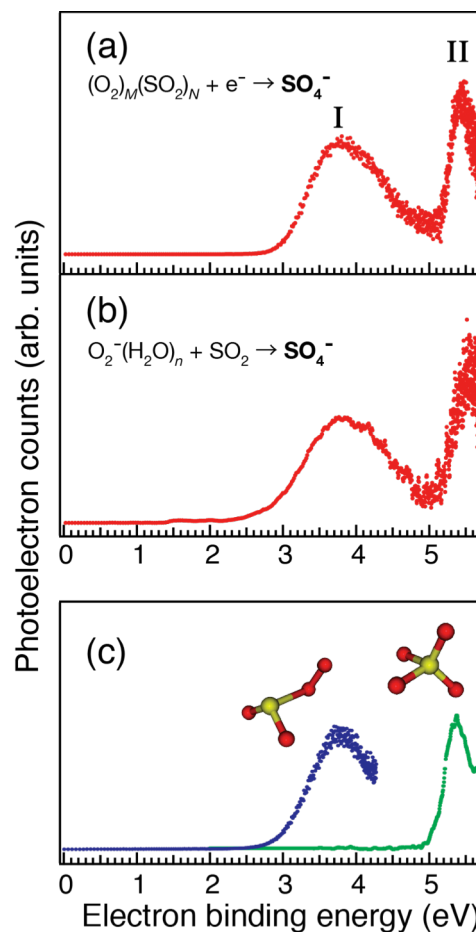


図 2. SO_4^- の光電子スペクトル. (a)実験(i), (b)実験(ii)で生成した SO_4^- のスペクトル. (c) peroxy 型 SO_4^- の光電子バンド[2]と sulfate 型 SO_4^- の光電子バンド[4]

1P016

アライメント状態を選別した CO(a) と CS(X) の反応における立体効果

(阪大院理) ○蔡 徳七

Steric effects for the formation of excited CS*radicals in the reaction of CS(X) radicals with the aligned CO(a) molecules

(Osaka Univ.) Dock-Chil CHE

【序】分子の光子吸収確率 P は光の電場ベクトル E と分子の遷移双極子モーメント μ のなす角 θ に依存するため、偏光レーザーを用いれば分子のアライメント状態を選別できる。我々は偏光レーザーを用い準安定励起 CO(a) 分子を生成した場合、分子のアライメント状態を選別できることを既に示した^[1]。更に、アライメント状態を選別した CO(a) 分子と NO との反応における分子のアライメント状態依存性を調べたところ CO(a) 分子の側方からの衝突が分子軸方向からの衝突に比べ反応性に富むことを明らかにした。今回、我々は CO(a) 分子と CS(X) の反応に着目した。この反応では励起 CS(A) 及び CS(a) の両方の励起ラジカルが生成可能であり、両者は光学フィルターにより各々検出可能である^[2]。(図1) 本研究では、それぞれの励起ラジカル生成のアライメント依存性を調べることで生成物の反応分岐比と立体効果の関係を明らかにすることを目的として実験を行った。

【実験】実験装置図を図1に示す。206nm のレーザー光を CO 分子に照射し $a^3\Pi(J=1, \Omega=1) \leftarrow X^1\Sigma^+(J=0)$ の遷移による励起で準安定励起 CO(a) 分子を生成した。この光励起過程は垂直遷移であり、レーザーの偏光方向を変えることで分子のアライメント状態を制御できる。レーザーの偏光方向と分子のアライメント状態の分布の関係を図3に示した。一方、20%CS₂/He を真空中に放出し分子線としたのち、電気放電により CS(X) ラジカルを生成した。反応により生成した励起 CS(A)

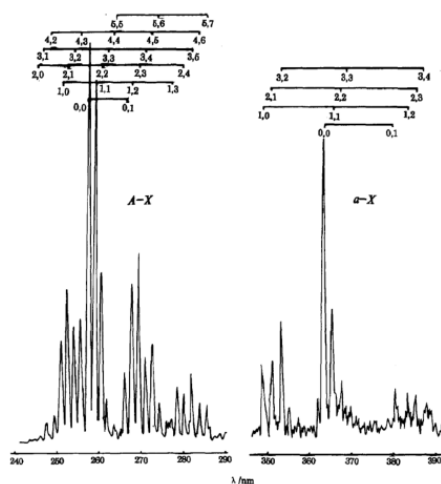


図1. CS(A,a)の発光スペクトル

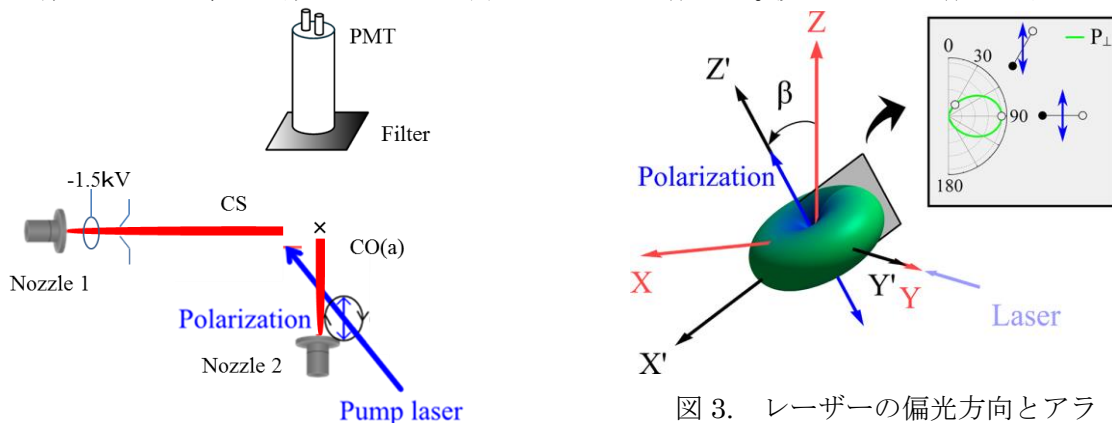


図2. 実験装置図

図3. レーザーの偏光方向とアライメント状態分布の関係

及びCS (a)からの化学発光を光学フィルターを通して光電子増倍管により測定した。

【結果と考察】今回の実験ではまず、励起CS(A)及びCS(a)の両方の化学発光を区別せず、同時に測定した。レーザーの偏光方向を変化させた場合の生成物の化学発光強度の変化を測定した結果を図4の丸印で示した。図中の角度はCS及びCOの分子線の相対速度方向をゼロと定義した場合の変化を示している。実験結果から明らかなように、励起CSラジカル生成はCS(a)分子のアライメント状態に強く依存していることがわかった。より定量的な議論を進めるため、分子のアライメント状態分布を考慮し実験結果を再現するためのシミュレーションを実施した。

CS(a)分子のアライメント状態分布を $P(\beta; \cos\theta)$ と表した場合、図4で得られた結果は次式の形であらわされる。

$$I(\beta) = \int_{-1}^1 \sigma(\cos\theta)P(\beta; \cos(\theta)) d\cos(\theta) \quad (\text{eq. 1})$$

ここで、 $\sigma(\cos\theta)$ は反応のオパシティー関数である。(eq. 1)を用いて測定結果を再現した結果を図4の実線で示している。また、解析により得られた反応のオパシティー関数を図5に示す。結果から明らかなようにCO(a)+CS反応における励起CS*生成では、CO(a)の側方からの衝突が軸方向からの衝突に比べ反応性に富むことがわかった。我々はCO(a)+NOの反応における立体効果の結果を既に報告した。その際、CO(a)分子のCO(2 π)とCO(5 σ)の電子軌道の空間的広がりが反応の立体効果に影響していることを指摘した。今回の結果も同様に励起CO(a)分子の電子状態の広がりが反応機構に影響していると考えられる。

現在、励起CS(A)及び励起CS(a)のそれぞれの生成物の立体効果について各々調べ、反応分岐に及ぼす立体ダイナミクスを解明するための実験を進めている。

参考文献

- [1] M. Nakamura, et al., *J. Phys. Chem. A*, **117**, 8157, (2013).
- [2] Y. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.*, Vol.211, 449, (1993).

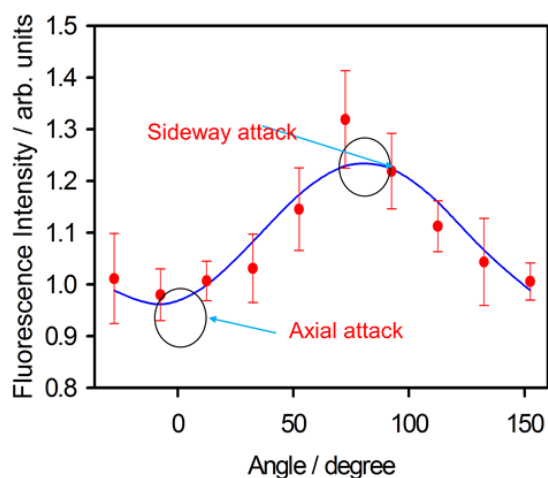


図4. CO(a)+CS反応におけるアライメント依存性

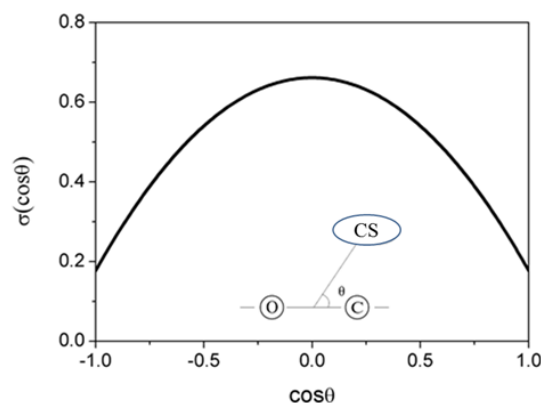


図5. 反応のオパシティー関数

1P17

赤外-紫外二重共鳴分光法によるアスパルテーム水和クラスターの 気相立体構造解析

(横浜市立大学・生命ナノ) ○中村大介、三枝洋之

Gas-phase structural determination of aspartame-water clusters by IR-UV double resonance spectroscopy

(Yokohama City University) ○Daisuke Nakamura, Hiroyuki Saigusa

[序] 人口甘味料アスパルテーム(APM)は、側鎖に水素結合サイトを持つアスパラギン酸(Asp)とフェニルアラニン(Phe)からなるメチルエステル化ジペプチドである。ペプチドは生体中で様々な機能を持ち、それらの機能はペプチドの特異的な構造によって発現する。生体中でのペプチドの構造は、アミノ酸配列と共に周囲の水との相互作用によって決定される。これまで、孤立気相系においてアミノ酸配列の異なる様々なペプチドの構造情報が報告されてきた。一方で、周囲の水が構造に与える影響を検証した例は少ない。特に、側鎖に水素結合サイトを持つようなジペプチドの水クラスターについての構造情報は全くない。そこで、本研究では水が APM の構造に与える影響を実験的に明らかにするため、APM 一水和物(W1)の微細構造決定を試みた。

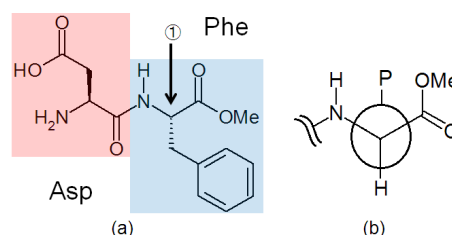


図 1. (a)APM の構造式.側鎖は楔矢印で示す.(b) ①から見た時のニューマン投影図. P は Phenyl 基を示す.

[手法] レーザー脱離-超音速分子線法によって W1 クラスターを生成し、二光子共鳴イオン化スペクトル、赤外-紫外二重共鳴分光法により振動スペクトルを測定した。また、これらの結果を解析する為に理論計算により W1 の各異性体について B3LYP/6-31++G(d,p) のレベルで構造最適化を行った。得られた構造に対して、MP2/6-31++G(d,p)のレベルで 1 点計算を行い、相対エネルギー 3kJ/mol 以内の安定構造を抽出した。またそれぞれの構造に対して B3LYP/6-311++G(d,p)のレベルで調和振動計算を行った。

[結果]図 2. に理論計算によって得られた安定構造を示した。主鎖構造違いによって a, b とした。水の水素結合に関して、異性体 a1, a3, b1 では free の OH_{water} が存在する。一方、異性体 a2 では OH_{water} は Asp 側鎖に加えて、Phe 側鎖と相互作用をしている為 free OH_{water} は存在しない。また、全ての安定構造において Asp 側鎖の OH(OH_{Asp})は水素結合を形成している。

図 3. に W1 のゼロ点振動付近の UV スペクトルを示す。シャープなピークが二本観測されたが、

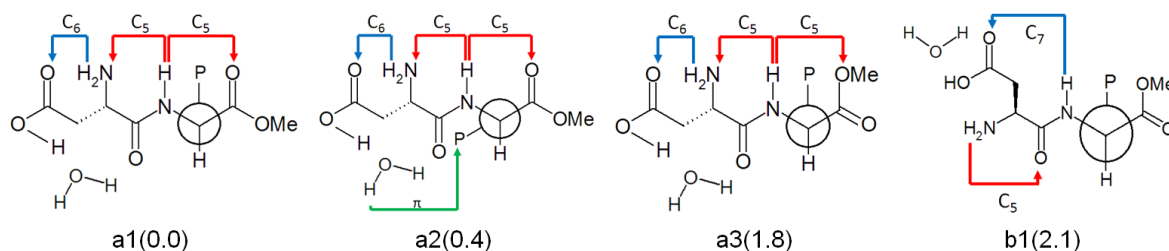


図 2. W₁ の安定構造.主鎖の構造によって a, b と命名した.水素結合の呼称を結合間に含まれる原子数 n で C_n とした.主鎖間の水素結合は赤線. 側鎖主鎖の水素結合は青線. Phenyl 基との相互作用は緑線. 括弧内の値は相対エネルギー(kJ/mol).

バックグラウンドがゼロでないことから、ブロードなピークが重なっている。peak A, peak B それぞれをプローブして振動スペクトルを計測したところ、図 4. 上段(A), (B)に示したスペクトルが得られた。(A)では 3416cm^{-1} にピークが観測されたが、(B)では観測されなかったため、二つのスペクトルは異なる異性体由来である。(A), (B)どちらのスペクトルにも APM モノマー(M)では観測できた $\text{free OH}_{\text{Asp}}$ が観測できず、予想された構造と矛盾がない。また、高波数側に二本ピークが観測され、これらのピークは free OH と πOH に帰属できる。しかし、 free OH , πOH を共に持つ異性体は安定ではない。これは peak A, peak B で観測したスペクトルは単一の異性体由来でない事を示唆する。

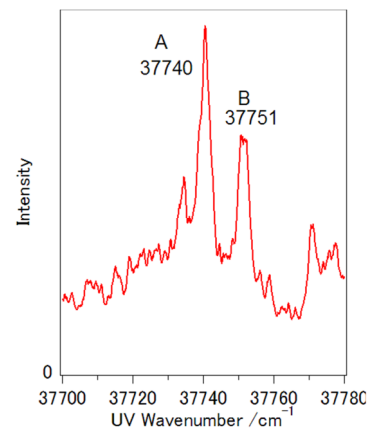


図 3. W1 の S_1 付近の UV スペクトル。主要なピークを A, B で示した。

また、peak A, peak B 共に πOH が観測されていることから、ブロードな成分は a2 であると帰属できる。図 4.(C), (D)に M で観測された振動スペクトルを示す。(C)は a1, (D)は a3 と同様の主鎖構造に帰属された。[1] (D)の NH 伸縮振動が(A)でも観測された。このピークは主鎖由来の振動であり、peak A で観測した異性体と(D)の主鎖構造が一致している事を示唆している。このことから、peak A は異性体 a3 に帰属できる。次に、図 2. に示した安定構造について調和振動計算したところ、図 4. 下段の結果が得られた。(A)に観測された $3396, 3437\text{cm}^{-1}$ はそれぞれ、異性体 a3, a2 由来の $\text{bound OH}_{\text{water}}$ に帰属できる。低波数側の二本のピークは(B)でも観測された

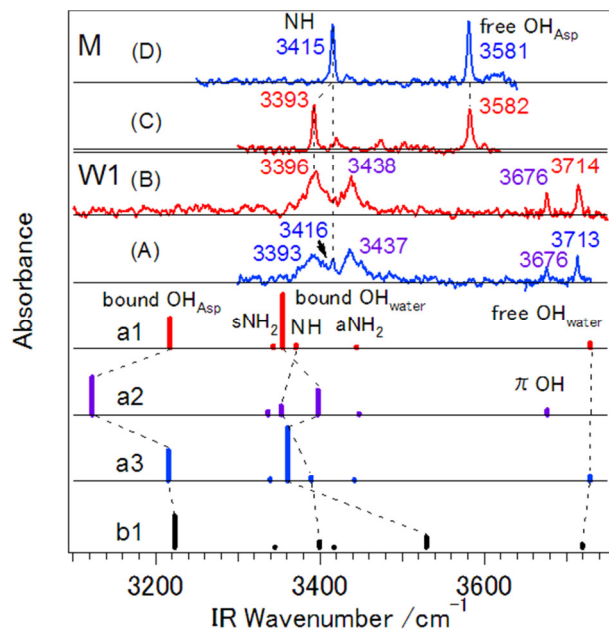


図 4. 上段:(A), (B)図 3. に示した peak A, peak B をプローブした W1 赤外振動スペクトル。(C), (D)APM の振動スペクトル。強度を 2 倍にして表示。(C)は a1, (D)は a3 と同様の主鎖構造。下段:図 2. に示した安定構造についての調和振動計算の結果 (Scaling factor: 0.96)。

ので、peak A, peak B で観測された異性体の水和構造は同一である事がわかる。これより、peak B は a3 と同様の水和構造を持つ異性体 a1 に帰属できる。(B)で 3416cm^{-1} にピークが観測されない原因は、a1 の NH は a3 に比べてレッドシフトしている為に 3396cm^{-1} のピークに重なっているからである。以上より、バックグラウンドのブロードなピークは a2、peak A は異性体 a3、peak B は異性体 a1 にそれぞれ帰属した。

本研究では親水性側鎖を含むジペプチドの水クラスターの構造を解析し帰属した。この結果、APM では水分子が配位しても主鎖構造に変化がない事がわかった。また、水分子が親水性の側鎖だけでなく疎水性側鎖にも配位する特異的な構造が観測された。これまで、タンパク質中で疎水基は水とは相互作用しないと考えられてきたが、親水基と隣り合う疎水基は水と相互作用をしやすい可能性を示唆している。

1P018

ナフタレン S_1 - S_0 遷移の振電バンドにおける高分解能紫外レーザー分光

(神戸大院・理)○中野 拓海,山本 涼,笠原 俊二

High-resolution UV laser spectroscopy of vibronic bands of naphthalene S_1 - S_0 transition

(Kobe Univ.)○Takumi Nakano, Ryo Yamamoto, Shunji Kasahara

【序】ナフタレンは単純な構造の芳香族分子であり、励起状態において状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)が起こることが知られている。これらの励起状態ダイナミクスについて、詳細な知見を得るために数多くの研究が行われてきた。Smalleyらは各振電バンドのピークをパルスレーザーで励起して分散蛍光スペクトルを測定することにより、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドから 2122 cm^{-1} 高波数側に存在する振電バンド ($0^0_0 + 2122 \text{ cm}^{-1}$ バンド) より高エネルギーの各バンドで同じ電子状態内の他の振動準位への無輻射遷移(IVR)が起こっていると報告している[1]。今回我々はこの IVR 過程が効率よく進行する高エネルギーのバンドの中で、いまだ詳細な解析が行われていない $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ と $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ の各振電バンドについて超高分解能の蛍光励起スペクトルの測定と解析を行った。 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドは Yoshida らによって以前報告されたが[2]、回転線が完全に分離してないため解析はなされていなかったバンドであり、装置の分解能を上げて測定を行うことで解析を試みた。回転線まで分離したスペクトルの解析を行うことで、状態間相互作用についての詳細な知見を得ようと考えている。

【実験】図 1 に実験装置の概略図を示す。サンプルのナフタレンは約 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して気化させ、アルゴンガスと共にパルスノズルから真空チャンバー内に噴出させることで、ジェット冷却された分子線を得た。分子線はスキマーとスリットを用いて切り出すことで並進方向がそろった分子線を生成した。光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Coherent VerdiV-10) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29、色素: R6G、線幅: 1 MHz) を用いた。その出力光を第 2 次高調波発生外部共振器 (SpectraPhysics WavetrainSC) に入射して、単一モード紫外レーザー光(線幅: 2 MHz) を得た。分子線と紫外レーザー光を直行させることで、ドップラー効果による線幅の広がりを抑えた蛍光励起スペクトルの測定を行った。蛍光の検出には電子増倍管を用いた。また、蛍光励起スペクトルの測定と同時に、可視レーザー光の一部を用いてヨウ素のドップラーフリー飽和吸収スペクトルとヨウ素安定化エタロンの透過パターンを観測することで 0.0002 cm^{-1} の精度で絶

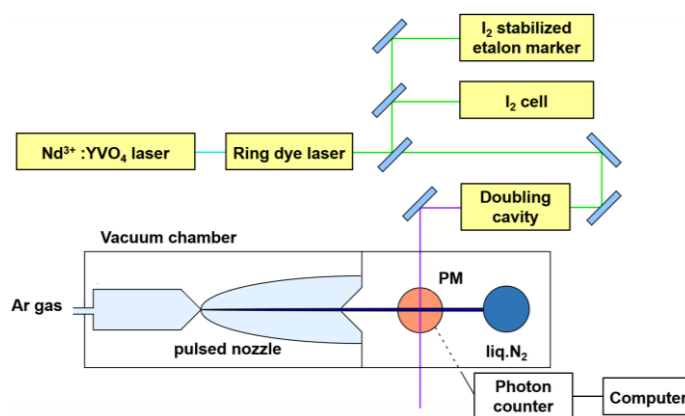


図 1. 実験装置図

対波数を決定した。

【結果と考察】 図2に今回測定したナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドのスペクトルを示す。 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドでは回転線がほぼ分離したスペクトルが測定された。このバンドはこれまでに測定されてきた $0^0_0 + 2570 \text{ cm}^{-1}$ までの振電バンドと比較して、大きなバックグラウンドの信号が見られた。一方、 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドは回転線が完全に分離しておらず、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドよりも大きなバックグラウンドが見られた。これは振動エネルギーが高くなったことで効率よく IVR 過程が進行しているためであると考えられる。振動の帰属[2]から、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドは a 軸方向に遷移モーメントがある a -type 遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$)、 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドは b 軸方向に遷移モーメントがある b -type 遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$) であると予測される。基底状態の分子定数を Yoshida らが求めた値[3]に固定し、回転温度 10 K、線幅 60 MHz、 a -type 遷移としてスペクトルのシミュレーションを行った。シミュレーションから得られたスペクトルも図2に示した。これらの比較から、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドにおけるナフタレンの分子定数を予測した。現在、これらのバンドの解析を進めている。

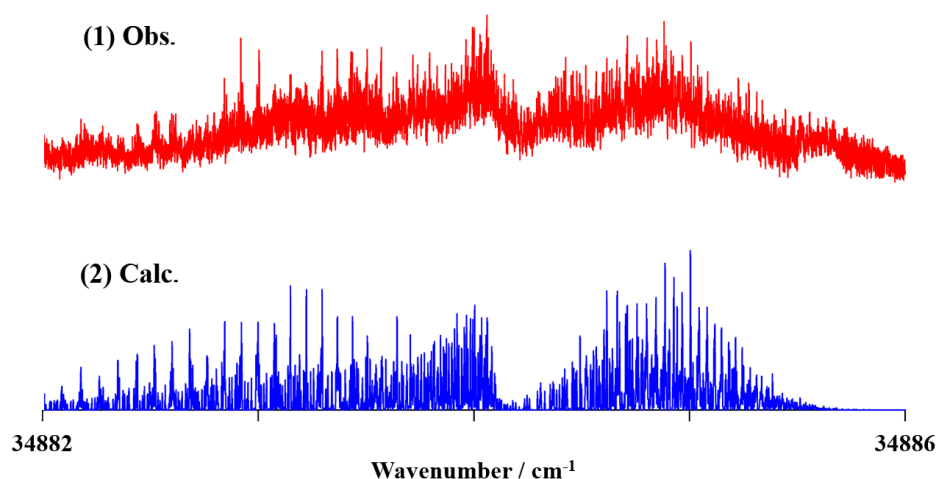


図2. ナフタレンの(1) $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドの蛍光励起スペクトルと(2)シミュレーション

【References】

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] F. M. Behlen, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [3] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 19304 (2009)

1P019

フェムト秒レーザーイオン化による MALDI プルーム中の中性種の検出

(新潟薬科大学¹, 新潟大学²) ○城田起郎^{1,2}, 彦坂泰正², 副島浩一², 星名賢之助¹

Detection of neutral species in the MALDI plume by femtosecond laser ionization

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences¹, Niigata Univ.²) ○Tatsuro Shirota^{1,2},
Yasumasa Hikosaka², Kouichi Soejima², Kennosuke Hoshina¹

【序】MALDI-TOF-MS法は、タンパク質に代表される大質量数の不揮発性分子をレーザー照射により非破壊的に気化・イオン化し、その質量を特定する高感度分析手法である。MALDI法では、試料分子(A)とマトリックス剤(M)を混合結晶化させ、UV ナノ秒レーザー光を照射することでプロトン化された試料[A+H]⁺をイオン信号を得る。この[A+H]⁺生成は、プロトン化マトリックス[M+H]⁺から試料Aへのプロトン移動が主たる過程であると考えられているが、信号強度を定量的に評価する方法が確立されていない点が、分析手法としてのMALDI法における現在の課題でもある。

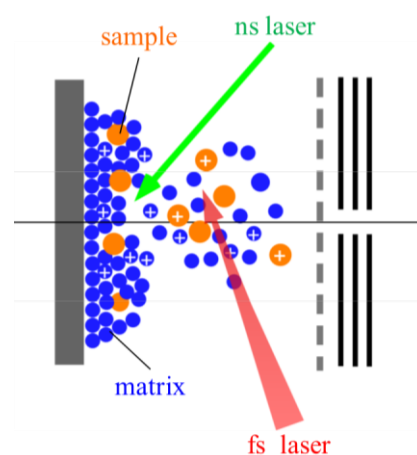
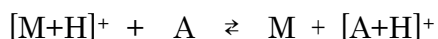


図1: 実験概略図

これまで我々のグループでは、試料濃度とMALDI信号強度を結びつけるために(1)式に基づいたアミノ酸のMALDI信号の評価を行ってきた[1].

$$\ln \frac{AH^+}{MH^+} = \ln \left(\frac{A}{M} \right) - \frac{GB(M) - GB(A)}{RT} \dots \quad (1)$$

ここで、GB(M)とGB(A)は、それぞれMとAの気相塩基性度、Tはプルーム中の温度を表し、レーザー蒸発注(プルーム)内で進行するプロトン移動過程、



が熱平衡状態に達していると仮定することにより導出される。ここで、(1)式において、中性分子の濃度比A/Mが実験的には決まらなが、レーザー脱離された分子のうち、イオン化される割合は $10^{-5} \sim 10^{-3}$ と見積られている[2]ことに基づき、A/Mを試料調製時の初濃度比(A/M)₀で近似する、すなわち(A/M) ≈ (A/M)₀と置き換えることで、低濃度におけるMALDI信号が(1)式に従うことが実証された[1]。しかし、高濃度領域では、多くのアミノ酸で(1)式におけるln(A/M)₀とln(AH⁺/MH⁺)の線形関係が負の方向へずれることが見出された。その要因として、(a) (A/M) ≈ (A/M)₀の近似が適用できない、(b) プルーム中のプロトン移動反応が熱平衡状態に達していないこと、が指摘されていた。そこで本研究では、この2つのうち(a)の可能性を検証することを目的に、プルーム内中性分子種比A/Mを実験的に求めること

を目指した。そのために、図1概念図に示すように MALDI プルーム内にフェムト秒レーザーを照射し、プルーム内の中性分子を断片化抑制したイオン化検出を試みた。

【実験】独自の MALDI-TOF-MS システムを製作し、MALDI プルーム中へのレーザー照射を可能とした、試料には phenylalanine (Phe), マトリックス剤 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB)を用いた。MALDI 用ナノ秒レーザーには YAG レーザーの第三高調波 (355 nm, 10 ns) を用い、これに同期したフェムト秒レーザー (800nm, 100fs, 10Hz, 0.8mJ/pulse, $1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$) を約 $20 \mu\text{s}$ の遅延時間をおいて MALDI プルーム (試料から約 2 mm) に集光し、生成したイオン種を TOF スペクトルとして検出した。

【結果と考察】図2は、ナノ秒レーザー照射 ($t = 0$) により MALDI 過程を誘起し、さらに MALDI プルーム中へのフェムト秒レーザー照射 ($t = 20 \mu\text{s}$) をした結果得られたスペクトルである。TOF が $20 \mu\text{s}$ までは、通常の MALDI スペクトルに相当し、プロトン化信号である $[\text{DHB}+\text{H}]^+$ (155)、 $[\text{Phe}+\text{H}]^+$ (166) が検出された。TOF が $20 \mu\text{s}$ 以降の強い信号が MALDI プルーム中へのフェムト秒レーザー照射により生成したイオン種の信号である。H⁺, C²⁺, C⁺などの低質量側の強いピーク群は、試料が DHB のみでも観測されることから、DHB のフェムト秒レーザーイオン化に伴うフラグメントイオンである。30 μs 以降に着目すると、分子イオンである DHB⁺ (154)は明確に観測されたが、Phe⁺ (165)の信号は非常に弱く定量的な評価には使えない。その代わりに、Phe の側鎖である R⁺ (=C₆H₅CH₂⁺) (91) がはっきりと観測された。そこで、中性分子種比の指標として、R⁺/DHB⁺を採用した。図3は、試料混合比 Phe/DHB に対して観測した中性分子種比 R⁺/DHB⁺を両対数プロットしたものである。関係は、(Phe/DHB)₀ 比が高い領域においても一定であり、(A/M)≈(A/M)₀の近似は適用できる。すなわち、高濃度領域における(1)式からの逸脱は、序で述べた(a)が主要因ではなく、プルームが熱平衡状態に達していないことが示唆され、それは(A/M)₀の増加に伴う結晶の不均一さに由来するものと考えられる。

[1] Tsuge,Hoshina,Bull.Chem.Soc.Jpn.83, 1188(2010). [2] Kraus,Chem.Rev.103,395(2003).

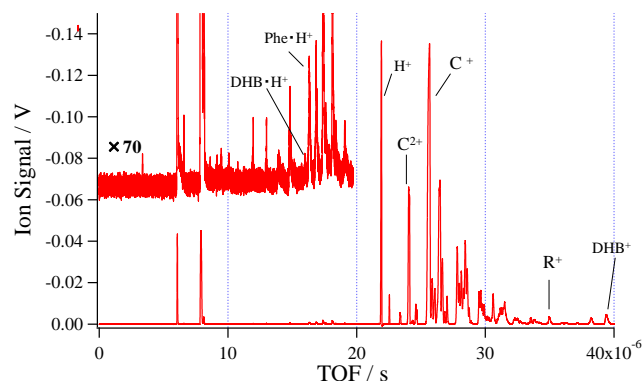


図2 : Phe-DHB 混合結晶の MALDI-TOF スペクトル

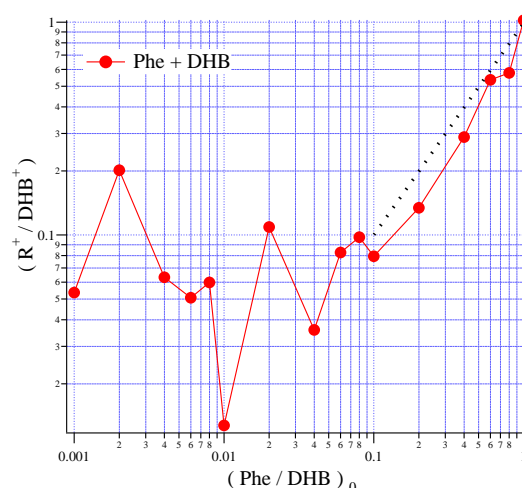


図3 : 試料混合比Phe / DHBに対する観測した中性分子種比R⁺ / DHB⁺の両対数プロット

非共鳴光パルス列中での二原子分子の回転遷移過程の数理モデル

(広島大院・工) ○松岡 雷士

A mathematical model for rotational transition processes of diatomic molecules in a train of non-resonant optical pulses

(Hiroshima Univ.) ○Leo Matsuoka

【序】回転周期に同期した光パルス列の照射による二原子分子の回転励起過程は、非断熱分子配列や非断熱分子配向の観点から盛んな研究が行われている[1]。特に非共鳴光パルス列によって誘起される二光子過程による回転励起はフェムト秒レーザーによって容易に実現が可能であり、テラヘルツ光が必要となる共鳴一光子過程と比較すると既に実験的な報告が多くなされている[2,3]。最近ではこの光パルス列による回転励起過程とアンダーソン局在のアナロジーを議論した理論研究が報告されており[4]、パルス列によるスムーズな回転励起とそれを阻害するメカニズムを明確に議論する必要性が高まっている。

実在の二原子分子を想定した場合、回転周期に同期した非共鳴光パルス列中で、ある準位以上への回転励起を阻害する要因は主に二つある。一つは光パルスのスペクトル幅の不足により、ある準位以上へ二光子励起するための周波数成分がパルスのスペクトルの中で構成できない場合。もう一つは遠心力歪みの影響によって光パルス列が形成する光周波数コムと分子の回転励起スペクトルのコムの間不整合が発生する場合である。実験でターゲットとされる N_2 などの場合、既存のフェムト秒レーザーパルスのスペクトル幅では一つ目の阻害要因が支配的になる場合が多い。しかしながら二つ目の遠心力歪みによる回転励起阻害の影響は、パルス強度に対して複雑な依存性を示すため、しばしば議論の混乱の源となっている。

我々は光パルス列による分子の同位体選択的な集団ポピュレーション移動を解析するため、テラヘルツ光パルス列による共鳴一光子回転励起過程について数理解析と数値解析を組み合わせたアプローチを行ってきた[5]。これまでの研究の中で、遠心力歪みとパルス周期不整合による回転分布の局在化と、そのパルス強度依存性を明確に示す多項式パラメータの抽出に成功している。本研究では非共鳴二光子過程による回転遷移過程の数理モデルを構築し、既存の共鳴一光子過程の数理モデルに帰着させることによって、非共鳴光パルス列中での回転分布局在化を時間発展数値シミュレーション無しでキャラクタライズできるパラメータの導出を行った。

【数理モデル】本研究ではパルス間隔 T_p の非共鳴光パルス列としてエンヴェロップを使わずに電場振幅を以下のように定義する。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{\infty} f(m) \cdot \cos \left\{ 2\pi(m+1) \frac{t}{T_p} \right\}, \quad (1)$$

ただし $f(m)$ は電場の離散的な周波数スペクトルであり、以下のガウス型で定義する。

$$f(m) = A \sqrt{\exp \left(- \left(\frac{m - m_0}{\text{width}} \right)^2 \right)}, \quad \left(\sum_{m=0}^{\infty} f(m) = 1 \right), \quad (2)$$

コサイン関数をオイラーの公式で展開した後に電場を二乗し、さらに実際に有効な項のみを取り出すことによって、電場の二乗は以下のように書くことが出来る。

$$\varepsilon^2(t) \cong \frac{\varepsilon_0^2}{2} \sum_{m=0}^{\infty} F(m) \exp\left(\pm 2\pi i m \frac{t}{T_p}\right), \quad (3)$$

$$F(m) = \sum_{n=0}^{\infty} f(n) \cdot f(n+m). \quad (4)$$

式(4)は式(2)中の width が $(1/T_p)$ に対して十分に大きい場合、ある範囲の m に対してはほぼ一定値であるとみなすことが出来る。この一定値を F_J とおくこととする。

二原子分子の時間依存シュレーディンガー方程式に対して式(3)を代入し、最も変化の緩やかな項のみを取り出す回転波近似を施す。さらに時間発展に影響を与えない対角項を無視すると、分子回転と光の相互作用は以下の式で近似的に記述することが可能となる。

$$i \frac{d}{dt} C_J(t) = -\frac{\Delta\alpha \cdot \varepsilon_0^2 \cdot F_J}{16} [\exp\{(\beta_J - \beta_{J-2}) \cdot it\} \cdot C_{J-2}(t) + \exp\{(\beta_J - \beta_{J+2}) \cdot it\} \cdot C_{J+2}(t)], \quad (5)$$

$$\beta_J = E_J - \frac{\pi J(J+1)}{T_p}, \quad (6)$$

ただし、 $\Delta\alpha$ は分子の平行分極率と垂直分極率の差であり、 E_J は回転量子数 J の分子の遠心力歪みの項を含む回転エネルギーである。

式(5)の形は J の増減が 2 であること除けば、我々が既に一光子過程で議論してきた近似式と同一である。このため $J=J_0$ から時間発展する回転の確率分布が局在化する範囲は、以下の式を満たす範囲の J を求めることによって近似的に決定することができると考えられる。

$$\frac{\Delta\alpha \cdot \varepsilon_0^2 \cdot F_J}{16 |\beta_J - \beta_{J_0}|} \geq \frac{1}{2}. \quad (7)$$

【考察】本研究で示した式(7)は式(4)が一定値に近似できるという条件を前提としているため、頻繁に実験で用いられている N_2 などのターゲットに対してはそのままでは定量的な予測を与えない可能性がある。しかしながら各パラメータ間の比例・反比例関係はこの前提条件とは無関係であると考えられ、右辺の値を数値計算によって事前に導出しておけば、局在範囲の強度依存性を式(7)で説明できる可能性は大きい。また逆にアルカリハライドなどの回転周期の長い二原子分子においては式(4)を一定値とする前提条件がよく成立するため、右辺の修正無しでも有用な回転励起上限の見積もり方法となり得るものと期待できる。

【参考文献】

- [1] H. Abe, and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A, **83**, 053410 (2011)
- [2] J. P. Cryan, P. H. Bucksbaum, and R. N. Coffee, Phys. Rev. A, **80**, 063412 (2009)
- [3] S. Zhdanovich, C. Bloomquist, J. Floß, I. Sh. Averbukh, J. W. Hepburn, and V. Milner, Phys. Rev. Lett., **109**, 043003 (2012)
- [4] J. Floß, I. Sh. Averbukh, Phys. Rev. Lett., **113**, 043002 (2014)
- [5] 松岡雷士, 市原晃, 瀬川悦生, 横山啓一, 第 17 回理論化学討論会・名古屋 (2014)