

4P001

ポリインの最低変角振動波数およびその吸収強度が三重結合の本数の二乗に逆比例する理由
 (慶大院・東工大) ○露木雅文¹、金森英人²、藪下聡¹

Why are both the frequencies and the absorption intensities of the lowest bending vibration of polyynes inversely proportional to the square of the number of triple bonds?

(Keio Univ.¹, Tokyo Tech.²) ○Masafumi Tsuyuki¹, Hideto Kanamori², Satoshi Yabushita¹

【序】 直線分子シアノポリイン $H-(C\equiv C)_n-CN$ は星間空間に多く存在しており^[1], またその前駆体としてのポリイン $H-(C\equiv C)_n-H$ の存在も予想されている。これらの直線分子は地球上に安定に存在せず, 理論計算の情報が必要な意味を持つ。さらに, 直線分子であるポリインは単純なモデル化が容易である。このような観点から, 本研究ではポリインの最低変角振動波数の基準振動 Q_{lb} (図 1) に注目し, その振動波数・吸収強度と三重結合数 n の関係を議論する。

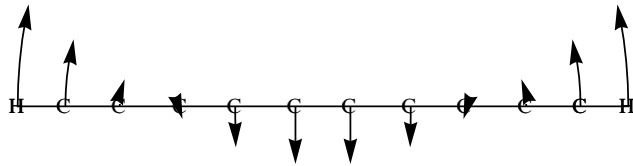


図 1. $H-(C\equiv C)_5-H$ の最低変角振動波数の基準振動 Q_{lb}

【計算・議論】

Q_{lb} が CCC 変角振動となる $n=2\sim 10$ のポリインについて GAUSSIAN 09 で B3LYP/6-311++G(3df,3pd)を用いた基準振動解析を行った。 Q_{lb} の波数, 吸収強度の計算値を Cn^{-2} に最小二乗近似すると, 波数では $C=972.808$ (決定係数 $R^2=0.99884$), 吸収強度では $C=38.1683$ ($R^2=0.999254$) となり, 極めて良くフィットした(図 2)。また, 内部座標に基づいた Q_{lb} に沿った有限の変位に対するポテンシャル計算でも, 基準振動解析で得た力の定数 ($0.00041107 \text{ hartree} \cdot \text{amu}^{1/2} / \text{bohr}^2$) と良く一致する ($R^2=0.99988$, 図 3) ため, 調和近似は妥当といえる。

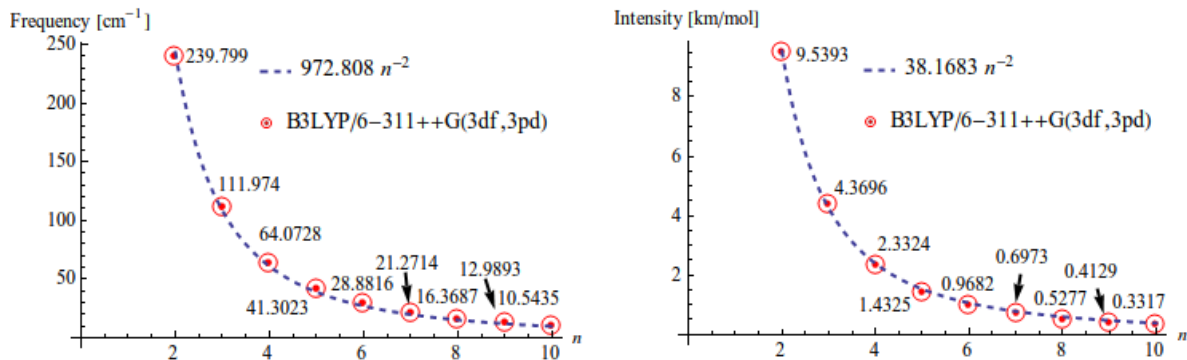


図 2 $H-(C\equiv C)_n-H$ の B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による Q_{lb} の基準振動解析結果 (波数: 左, 吸収強度: 右)

Seitz らはポリインの変角振動を弦の振動でモデル化し, 弦の伸びも考慮すると振動量子数 v の振動数は $\tilde{\nu}_{v0} = \frac{va}{2L_0} \sqrt{\frac{k'}{M}}$ と表せることを示した^[2]。ここで, a は振幅, L_0 は伸びる前の弦の長さ, k' は伸び方向の力の定数, M は質量である。ポリインでは $L_0 \propto n$, $M \propto n$, $k' \propto n^{-1}$ なので, 上式を用いて $\tilde{\nu}_{v0} \propto n^{-2}$ となることが説明できる。

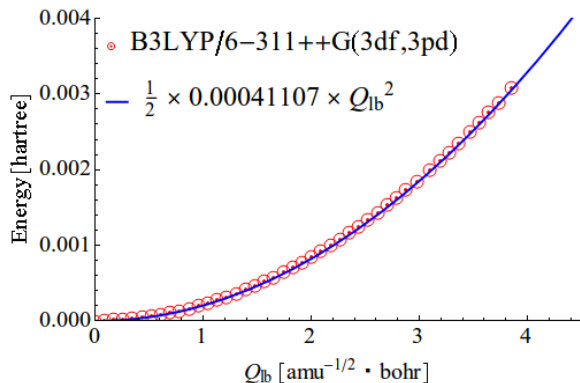


図 3 $H-(C\equiv C)_5-H$ の Q_{lb} に沿ったポテンシャル曲線

一方、基音の吸収強度は $A(1) = 2.51 |\langle 1|\mu|0 \rangle|^2 \tilde{\nu}_{10}$ と書ける。ただし、 $\langle 1|\mu|0 \rangle$ は遷移モーメントであり、単位は $A(1)$ を km/mol 、 $\langle 1|\mu|0 \rangle$ を debye 、 $\tilde{\nu}_{10}$ を cm^{-1} とした。ポテンシャルを調和近似した上で、 μ を基準座標 Q で展開すれば $\langle 1|\mu|0 \rangle = M_1 \langle 1|Q|0 \rangle$ より、 $\langle 1|Q|0 \rangle = (\hbar/4\pi c \tilde{\nu}_{10})^{1/2}$ だから、 $A(1) \propto M_1^2$ となる。

双極子モーメント関数 μ を計算すると、 Q_{lb} に沿った有限な変位に対して $\mu \approx M_1 Q_{\text{lb}}$ と Q_{lb} の 1 次式で表せ (図 4)、非線形性は無視できる。なおかつ、その傾き M_1 は $M_1 \propto n^{-1}$ となる (図 5)。したがって、吸収強度が n^2 に比例する本質的な理由はこの μ の n 依存性にある。

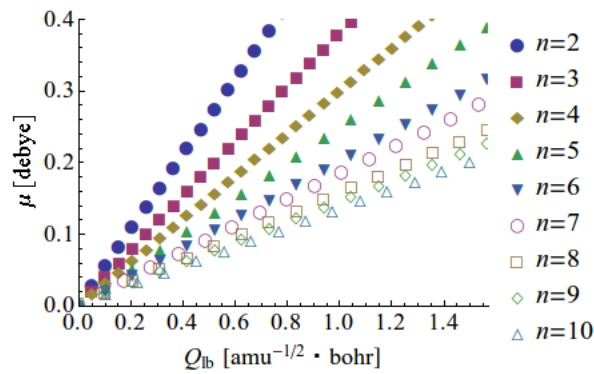


図 4 Q_{lb} に沿った双極子モーメント関数

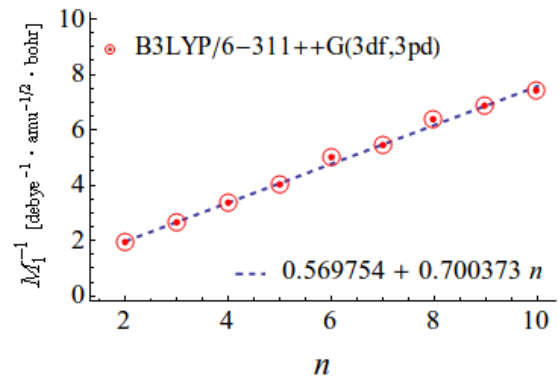


図 5 M_1 の逆数の n 依存性

図 5 の n 依存性を説明するため、ポリインの ADCH 電荷 (Atomic Dipole moment Corrected Hirshfeld Charge) $^{[3]}$ を計算した (図 6)。図 6 より、ポリインの分極は両端の CH 間の分極 q が大半であり、 Q_{lb} によって生じる分子軸垂直方向の CH 間距離を R_{\perp} とすれば、 $\mu = M_1 Q_{\text{lb}} \approx 2q R_{\perp}$ と書ける。また、 q の計算値に n 依存性はほとんどないので、 $M_1 = \left[\frac{\partial \mu}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0 \approx 2q \left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ となる。実際に、 Q_{lb} の変位ベクトルより $\left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ を計算すると n^{-1} に比例して減少し (図 7)、 M_1 の n 依存性を説明できる。つまり、吸収強度が n^2 に比例して減少するのは、炭素鎖が長くなるほど両端の C と H の振動方向の距離が Q_{lb} によって変化しにくくなることに由来することがわかった。これは、変位ベクトルの規格化により Q_{lb} に対する分子全体の振幅が小さくなることと、同じ振幅でも原子数が多くなるほど個々の原子に割り当てられる変位が小さくなることによる (図 8)。

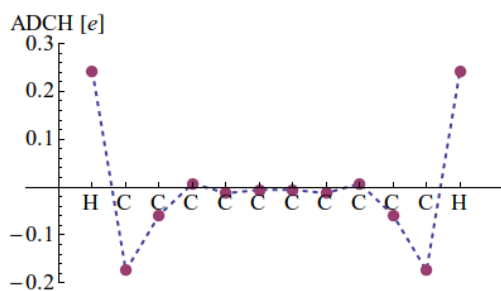


図 6 平衡核間距離の $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_5-\text{H}$ の ADCH 電荷

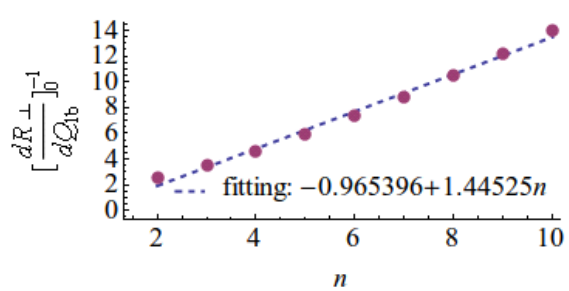


図 7 $\left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ の逆数の n 依存性

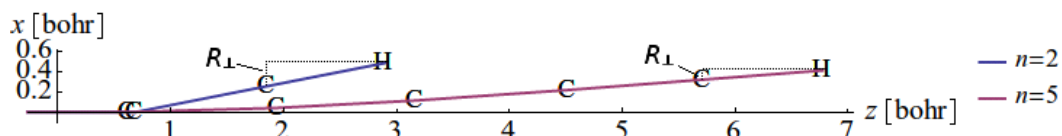


図 8 $Q_{\text{lb}} = 1$ のときの $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$ の構造 (中心より右半分のみ) と R_{\perp} の大きさ。振幅 (H 原子の x 座標) を A とすれば $R_{\perp} \approx A/n$ となることがわかる

【参考文献】 [1] H.W. Kroto, et al., *ApJ*, **219** (1978) L133. [2] C. Seitz, A.L.L. East, *Mol. Phys.*, **101** (2003) 1267. [3] T. Lu, F. Chen, *J. Theor. Comput. Chem.*, **11**, (2012) 163.

トリメチル酢酸メチルの *tert*-ブチル基大振幅振動における

分子構造への影響

(上智大院・理工¹, 北大院・理²) ○石川敦士¹, 久世信彦¹, 國井清美², 辻武正², 竹内浩²,
小中重弘²

The molecular structure and the large amplitude motion for the *tert*-butyl group
of methyl trimethylacetate

(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido
Univ.²) ○Atsushi Ishikawa¹, Nobuhiko Kuze¹, Kiyomi Kunii², Takemasa Tsuji², Hiroshi Takeuchi²,
Shigehiro Konaka²

【序】トリフルオロ酢酸メチル(CF₃COOCH₃, MTFA)の *anti* (a) (φ (CCOC) = 180°)と *syn* (φ = 0°)配座間の内部回転ポテンシ
ャルに関してはこれまで量子化学計算により詳細な研究が
なされている[1]。またこの研究では気体電子回折(GED)により
anti 型の構造が決定された。最近我々はこの研究で考慮
されていなかったCF₃基とCH₃基の内部回転ポテンシャルにつ
いて量子化学計算とGEDによる研究を行なった[2]。

tert-ブチル基はCF₃基とは対照的に高い電子密度を有するの
で、有機合成における強酸性条件下では保護基として用いら
れる。また立体障害が大きい化学反応に大きな影響を与
える。しかしながら *tert*-ブチル基の内部回転ポテンシャルに
関する研究例はほとんど存在しない。そこで本研究ではトリ
メチル酢酸メチル((CH₃)₃COOCH₃, MTMA)の分子構造を量子化学計算とGEDによって調べる
ことで、分子の内部回転ポテンシャルに関する総合的な知見を得ることを目的とした。最近
酢酸メチル(CH₃COOCH₃)のCH₃内部回転ポテンシャルについての量子化学計算による研究が
報告された [3]。そこでの方法論を参考に、MTMA の *anti* - *syn* 異性化に伴う *tert*-ブチル基と
メチル基のポテンシャル障壁の相関について調べた。同時にGEDによる *tert*-ブチル基の大振
幅振動を考慮したデータ解析を行なうことで、分子振動の取り扱いの違いが解析結果にどの
ような影響をもたらすかを比較検討することを目的とした。

【実験】量子化学計算 *ab initio* 計算は Gaussian09 を使い、MP2/6-31G(*d,p*)レベルで分子の 2
つの配座(Fig. 1)の最適化構造を求め、振動計算を行った。また二面角 φ (C8C1O2C3)と
 ψ (O2C1C8C9)に関するポテンシャルエネルギー曲線を計算した。

GED 市販の試料を用い加速電圧 39 kV、カメラ距離 244.5 mm、ビーム電流 1.4 μ A、ノズル
温度 299 K のもとで、回折像を測定した。電子線の波長は同時に測定したCS₂の回折像から
決定した。

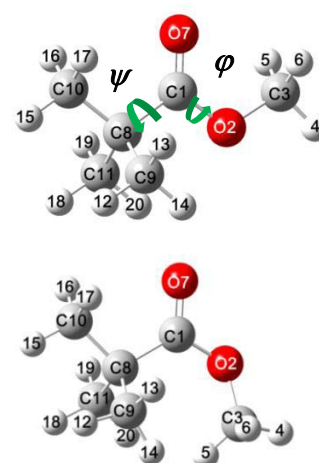


Fig. 1 トリメチル酢酸メチル
(a)*anti* (b)*syn*

【結果と考察】量子化学計算 二面角 ϕ の内部回転ポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、 $\phi = 0^\circ$ の *anti* 型 (Fig. 1(a)) が安定な配座であると判明した。 $\phi = 0^\circ$ のときの二面角 ψ の内部回転ポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 3 に示す。以上より、 $\phi = 0^\circ$, $\psi = 60^\circ$ のときの *anti* 配座が最も安定な構造であると結論付けた。また Fig. 3 より *tert*-ブチル基の 3 回対称ポテンシャル障壁は $V_3 = 2.8$ kJ/mol と求められた。現在メチル基と *tert*-ブチル基の二面角をそれぞれ固定した状態で、二面角 ϕ を変化させた際のポテンシャルエネルギーを計算することで *anti* - *syn* の異性化に伴うポテンシャル障壁 V_3 (C-C(CH₃)₃)と V_3 (C-CH₃)の相関を調べている。また上記の計算を、MP2/6-311++G(*d,p*)などの計算レベルでも実行中である。

GED 回折データを平均して得られた分子散乱強度 ($sM(s)$)に対する最小二乗解析を行ない、構造パラメータの値を得た。解析にあたっては、MP2/6-31G(*d,p*)での *anti* 配座の最適化構造を参考にして構造モデルの仮定を行った。また *tert*-ブチル基のねじれ振動を大振幅振

動と扱い、その内部回転ポテンシャルを $V = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\phi)$

と仮定して、ポテンシャルパラメーター V_3 も最小二乗パラメーターに加えた。この解析で得られた構造パラメーターを Table 1 に、動径分布曲線を Fig. 4 に記す。ポテンシャルパラメーター V_3 は 4.4(14) kJ/mol と求められ、量子化学計算の結果よりも高い値となった。また動径分布曲線の一部に実験値と計算値との残差が大きいところが残っているため、MP2/6-31G(*d,p*)のほかにも量子化学計算を実行したうえで、種々のデータ解析モデルを現在検討している。本発表ではそれらモデルの妥当性について議論する。

【参考文献】 [1] M. E. D. Lestard et al., *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 2053-2062(2009). [2] A. Ishikawa et al., 25th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, Dallas, USA, March 2014, p. 191. [3] M. L. Senent et al., *J. Chem. Phys.*, **138**, 044319(2013).

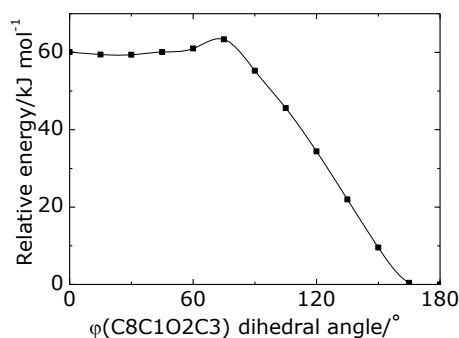


Fig. 2 ϕ についての

内部回転ポテンシャル

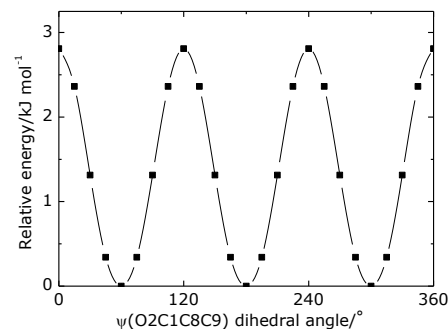


Fig. 3 ψ についての

内部回転ポテンシャル

Table 1 構造パラメーター

Bond length/Å	GED	QC
C1-O2	1.341 (5)	1.355
O2-C3	1.427 (6)	1.436
C1-O7	1.201 (4)	1.214
C1-C8	1.523	1.522
C8-C9	1.535 (2)	1.537
Bond angles/°		
C1-O2-C3	113.8 (10)	114.3
O2-C1-O7	124.0 (5)	122.9
O2-C1-C8	112.8 (13)	111.2
C1-C8-C9	110.9 (7)	108.9
C1-C8-C12	107.2 (13)	109.3

Errors in parentheses are 3 times standard deviation of the fit.

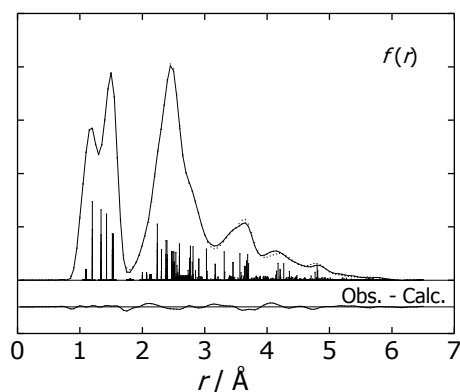


Fig. 4 動径分布曲線

C₂分子の一重項と三重項間の摂動解析による禁制遷移の観測

(岡大院自然科学) ○陳望・唐健・川口建太郎

Observation of forbidden transitions according to the deperturbation

for the interaction between the singlet and triplet states of C₂

(Okayama Univ.) Wang Chen, Jian Tang, Kentarou Kawaguchi

【序】C₂分子は低いエネルギーで多くの振電状態が存在する(15,000 cm⁻¹以下の振電エネルギー準位は図 1 に示す)。

1963 年、Ballik と Ramsay⁽¹⁾ は X¹Σ_g⁺ と b³Σ_g⁻状態間のスピン-軌道相互作用の摂動解析により、一重項と三重項のエネルギー間隔 ΔE(a³Π_u - X¹Σ_g⁺) = 716 cm⁻¹ が得られた。1979 年、Amiot⁽²⁾ はより多くのデータを用いて、その値を 718.32 cm⁻¹ に改善した。しかし、今まで Ballik-Ramsay system (b³Σ_g⁻ - a³Π_u) と Phillips system (A¹Π_u - X¹Σ_g⁺) の摂動解析は別々で行ったが、全体の同時解析はなかった。本研究では、二つのバンドシステムの同時解析をはじめて行った。

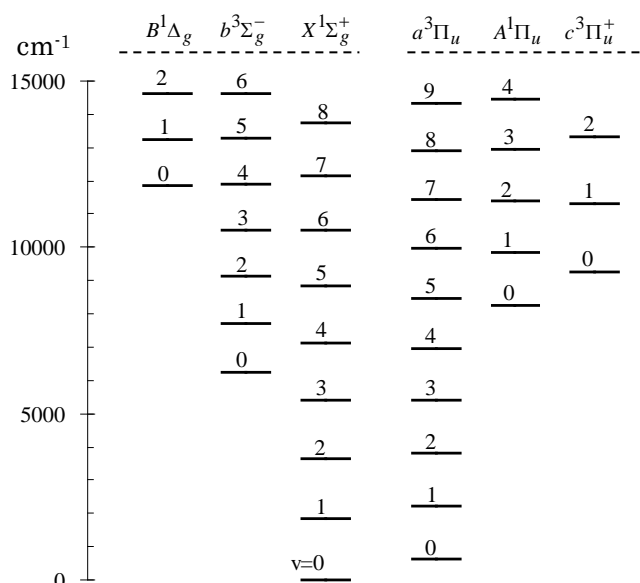


図 1. C₂分子の振電状態エネルギー準位図

【摂動解析】今回の解析に用いた

データセットは、Ballik-Ramsay system について、b³Σ_g⁻ が v=0-7, a³Π_u が v=0-4, 回転量子数 J が最大 66 まで、3250 本の遷移が含まれた。Phillips system について、A¹Π_u が v=0-8, X¹Σ_g⁺ が v=0-6, J が最大 44 まで、770 本の遷移が含まれた。同時に摂動解析することによって、四つの電子状態の Dunham 分子定数 75 個と X¹Σ_g⁺, b³Σ_g⁻状態間のスピン-軌道相互作用定数 A_{bX} および A_{bXD} が決められた。4020 本遷移の残差の標準偏差が 0.004 cm⁻¹ であった。一重項と三重項のエネルギー差 ΔE(a³Π_u - X¹Σ_g⁺) が 721.6 cm⁻¹ で、Amiot の値より 3.3 cm⁻¹ 程度大きくなった。スピン-軌道相互作用定数 A_{bX} は 6.282(12) cm⁻¹ と決まれ、Amiot らの平均値 5.65(38) cm⁻¹ より改善した。

【禁制遷移の観測】今回の摂動解析の結果により、振電状態 b³Σ_g⁻ の v=3 と X¹Σ_g⁺ の v=6 の J=2 (F₁) において、新たなエネルギー準位の交差 (0.01 cm⁻¹ 未満) を見出した (図 2)。スピン-軌道相互作用 H_{so} = A_{bX}⟨v_b|v_X⟩ = 0.87 cm⁻¹ によりほぼ縮退な摂動になり、波動関数のミッキングが 50% 近くになって、禁制遷移の強度が許容遷移とほ

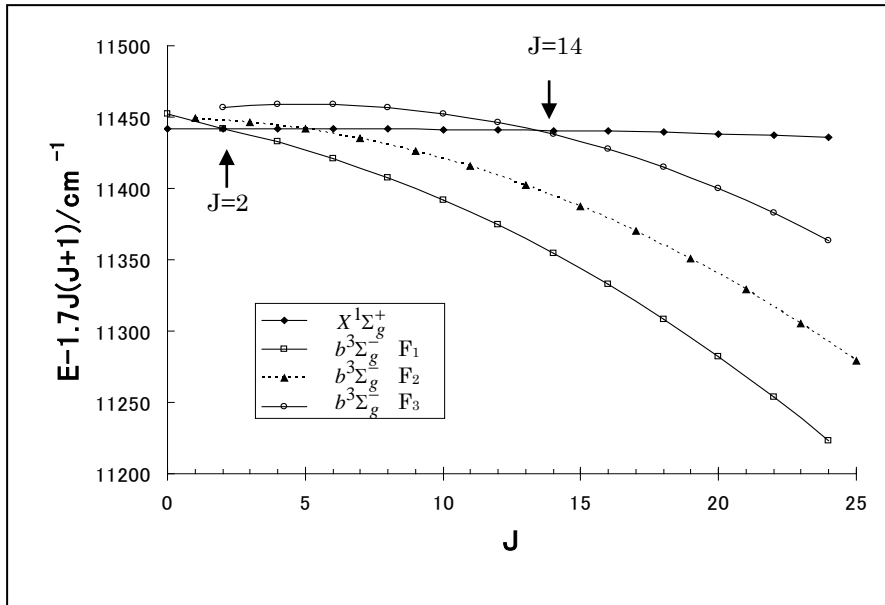


図 2. $b^3\Sigma_g^- v=3$ と $X^1\Sigma_g^+ v=6$ のエネルギー交差

ば同程度で、禁制遷移の観測が可能と考えられる。以前⁽³⁾の C_2 分子のフーリエ変換発光スペクトル (混合ガス CH_4 80 mTorr /He 6 Torr の直流放電で、波数分解能が 0.02 cm^{-1}) を用いて、禁制遷移を探した結果、 $X^1\Sigma_g^+ - a^3\Pi_u$ 電子状態間の $J' - J'' = 2-3$ (F_2), $2-2$ (F_1)と $14-13$ (F_3) 三つの禁制遷移を予測した波数の

0.02 cm^{-1} 範囲内に帰属した。その一例は図 3 で示す。この図では、禁制遷移の強度が対応した許容遷移とほぼ同じ程度である。

【結論】今回の摂動解析によって、一重項と三重項のエネルギー差が Amiot らの値より 3.3 cm^{-1} 大きくなった。新たな禁制遷移の帰属によって、我々の摂動解析結果の正しさを検証できた。最近、Nakajima ら⁽⁴⁾の $a^3\Pi_u$, $c^3\Pi_u^+$ と $A^1\Pi_u$ 状態間の摂動解析は、我々の一重項と三重項のエネルギー差の値を支持していた。

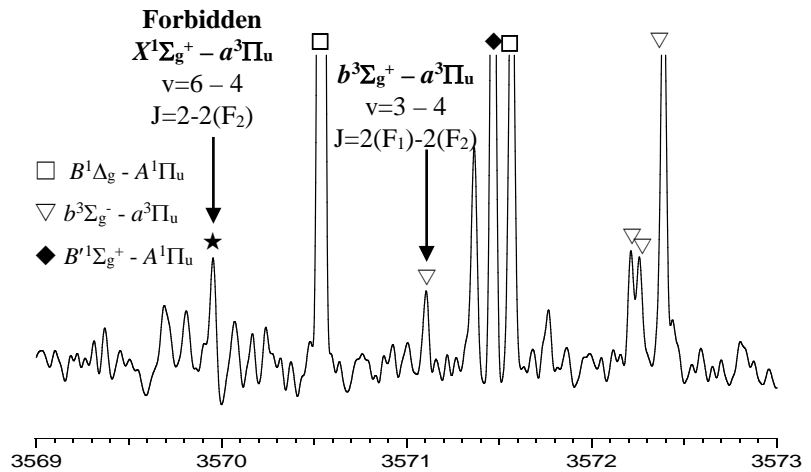


図 3. 帰属した $X^1\Sigma_g^+ - a^3\Pi_u$ 間の禁制遷移

【参考文献】

1. E. A. Ballik and D. A. Ramsay, ApJ 137, 61&84 (1963).
2. C. Amiot et al., J. Mol. Spectrosc. 75, 19 (1979).
3. P. N. Ghosh, M.N.Deo and K.Kawaguchi, ApJ, 525, 539 (1999).
4. M. Nakajima, Y. Endo, J. Mol. Spectrosc. 302, 9 (2014).

4P004

強レーザー場中メタノールの解離性イオン化における光電子とフラグメントイオンの運動量相関

(東大院理*, 原子力機構・関西**) ○深堀 信一***, 中野 元善**, 山内 薫*, 板倉 隆二**

Momentum correlation between photoelectrons and fragment ions in dissociative ionization of methanol in intense laser fields

(Univ. of Tokyo*, JAEA-KPSI**) ○S. Fukahori***, M. Nakano**, K. Yamanouchi*, R. Itakura**

【序】 クーロン爆発や高次高調波発生など、強レーザー場中の原子・分子によって引き起こされる現象の多くは、原子・分子のイオン化過程に起因している。強レーザー場中における分子のトンネルイオン化確率はイオン化エネルギーに対して指数関数的に減少することが理論的に示されており、最高被占分子軌道 (HOMO) の電子が放出されると考えられてきた。しかし、近年の高次高調波発生¹やトンネルイオン化²に関する研究から、HOMO だけでなく、より大きなイオン化エネルギーが必要な内側の分子軌道からの光電子放出の寄与、すなわちイオン化に伴う電子励起状態の生成も無視できないことがわかってきた。

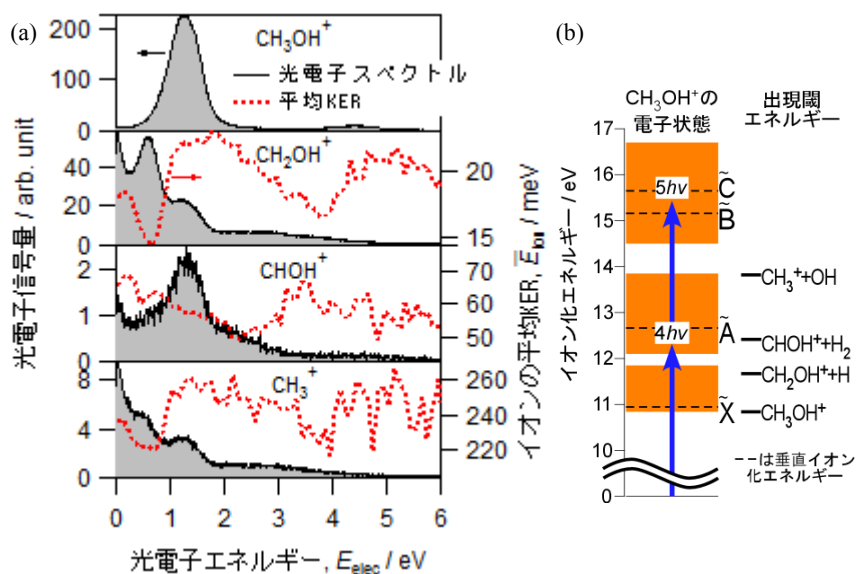
分子イオンの解離には、電子励起状態の生成が不可欠である。近年の我々の研究³から、強レーザー場中におけるエタノールの解離性イオン化が、光電子・光イオン同時運動量計測法を用い調べられ、生成イオン種毎に分離したチャンネル分解光電子スペクトルや光電子と光イオンの並進エネルギー相関から、「光電子放出の時点で直接電子励起状態が生成する経路」と、「光電子放出の時点では電子基底状態が生成するがさらに光子を吸収して電子励起を起こす経路」の2つの経路があることが明らかにされた。

本研究では、メタノールの解離性イオン化について調べ、電子励起状態の生成には上記の2つの経路があることを「チャンネル分解光電子スペクトル」と「光電子と光イオンのエネルギー相関」をもとに確認した。さらに、 CH_3^+ の生成については、光電子エネルギー分解した光電子と CH_3^+ の放出角度との相関について明らかにし、その相関に基づいて、イオン化・解離機構の詳細を議論する。

【実験】 Ti:S 再生増幅器から得たレーザーパルスの第2次高調波である紫外フェムト秒パルス (398 nm、70 fs、1 kHz) を超高真空チャンバー内のメタノール漏れ出し分子線に集光した。集光点のレーザー強度は $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ と見積もった。単一メタノール分子から生成した光電子と光イオンを、静電レンズにより逆方向に引き出し、それぞれを別の高速位置敏感型検出器上に3次元速度収束させた。検出器における到着時間と位置から光電子と光イオンの3次元運動量を算出した。

【結果と考察】 図 1(a)に CH_3OH^+ 、 CH_2OH^+ 、 CHOH^+ 、 CH_3^+ および、これらと同時計測された光電子スペクトルを示した。図 1(b)に示したように、 CH_3OH^+ は H 脱離のエネルギー閾値以下の電子基底状態でのみ安定であるため、 CH_3OH^+ 生成に伴う光電子スペクトルに現れるピークは電子基底状態 X の H 脱離閾値よりも低い振動準位に帰属される。したがって、 CH_3OH^+ 生成の光電子スペクトルにおける光電子エネルギー $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ と 4.4 eV におけるピークは、それぞれ X 状態への 4 光子及び 5 光子イオン化に対応している。

図 1(a)に示した CHOH^+ 生成に伴う光電子スペクトルがフラグメントイオンの平均運動エネルギー放出も光電子エネルギーの関数として示した (赤点線)。(b) CH_3OH^+ のエネルギーダイアグラム^{4,6}。



CH₃OH⁺ の生成と同様に、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ に主要なピークを示していることは、光電子放出時に CH₃OH⁺ の \tilde{X} 状態が生成し、引き続いて進行する電子励起によって解離が誘起されたことを示している。CH₂OH⁺ と CH₃⁺ 生成の光電子スペクトル中にも $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ に小さなピークが見いだされる。これは、光電子放出時に \tilde{X} 状態の親分子イオン CH₃OH⁺ が生成していることを示している。解離が起きるためには、光電子放出後に電子励起状態が生成されなければならない。一方、これとは別に、 $E_{\text{elec}} \sim 0 \text{ eV}$ と $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ にもピークが観測された。 $E_{\text{elec}} \sim 0 \text{ eV}$ のピークは「第1電子励起状態 \tilde{A} への4光子イオン化」、または、「第2電子励起状態 \tilde{B} への5光子イオン化」の2つの経路によるものと考えられる。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ のピークについても2つのイオン化経路、すなわち、「高振動励起した \tilde{X} 状態への4光子イオン化」、または、「 \tilde{B} 状態への5光子イオン化」が考えられる。

図1(a)に示したフラグメントイオンの平均運動エネルギー放出 \bar{E}_{ion} が光電子エネルギー E_{elec} に依存して変化することは、レーザー場から得られる内部エネルギーが光電子放出直後の電子状態・振動状態に依存することを示している。CH₂OH⁺ と CH₃⁺ 生成における $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の大きな \bar{E}_{ion} は、CH₃OH⁺ の \tilde{X} 状態が生成した後、さらに電子励起に伴ってより高いエネルギーを持つ状態が生成することを示している。CH₂OH⁺ の出現閾エネルギーを考えると、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の時、CH₂OH⁺ の生成には、CH₃OH⁺ の \tilde{X} 状態を経由して、さらなる光励起が必要となる。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ の時は、光電子放出時に \tilde{B} 状態ではなく、主に高振動励起した \tilde{X} 状態が生成し、そのまま解離するため、CH₂OH⁺ の \bar{E}_{ion} が小さくなると考えられる。CH₃⁺ 生成に関しては、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の時、つまり \tilde{X} 状態が生成した時、CH₃⁺ の出現閾エネルギーを越えるためには、2光子以上吸収したエネルギー準位に到達する必要がある。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ の時は、「4光子イオン化によって \tilde{X} 状態の高振動励起状態が生成し、さらに1光子吸収して解離する経路」も、「5光子イオン化によって直接 \tilde{B} 状態が生成し、そのまま解離する経路」のどちらの経路の場合でも、最終的に到達するエネルギー準位には大きな違いがないため、これらの2つの経路を区別することは困難である。

光電子角度分布 (PAD) からは、エネルギー相関とは異なる視点を得られる。図2(a)は CH₃OH⁺ と CH₃⁺ の生成の $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ および $1.0\text{-}1.7 \text{ eV}$ における実験室系の PAD である。 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ の時、CH₃⁺ の生成は CH₃OH⁺ の生成とは異なり、偏光と垂直な方向にピークを示す成分が顕著となる。図2(b)は CH₃⁺ 放出方向を基準とした PAD、すなわち CO 結合軸についての分子座標系 (MF-PAD) である。 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ における MF-PAD は CO 軸に垂直な方向に最大値を持つが、 $E_{\text{elec}} = 1.0\text{-}1.7 \text{ eV}$ では CO 軸に平行な方向に最大値を持つ。この2つのエネルギー領域における MF-PAD の違いは、それらの電子が、異なる分子軌道からの光電子放出に伴うものであること示している。このことは、CH₃⁺ 生成において、 $E_{\text{elec}} = 1.0\text{-}1.7 \text{ eV}$ は、 \tilde{X} 状態への4光子イオン化に伴うものであるのに対し、 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ においては、 \tilde{B} 状態への5光子イオン化の寄与が大きいことを示している。

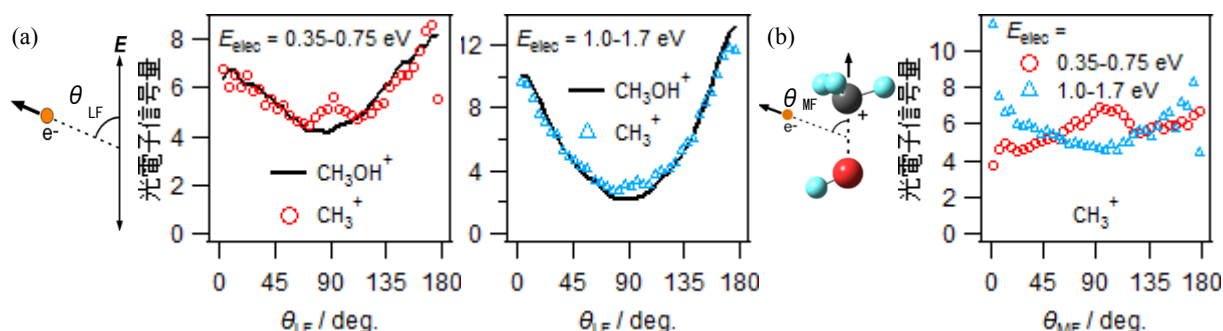


図2 (a) $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ 及び $1.0\text{-}1.7 \text{ eV}$ における CH₃OH⁺ (黒線) と CH₃⁺ (それぞれ赤丸及び青三角) 生成のレーザー偏光方向から見た光電子角度分布。(b) $E_{\text{elec}} = 0.35\text{-}0.75 \text{ eV}$ (赤丸) と $1.0\text{-}1.7 \text{ eV}$ (青三角) における CH₃⁺ 生成の CH₃⁺ 放出方向から見た光電子角度分布。

- [1] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum, and M. Guhr, Science 322, 1232 (2008).
- [2] H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, Science 325, 1364 (2009).
- [3] K. Hosaka, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, and R. Itakura, J. Chem. Phys. 138, 204301 (2013).
- [4] P. Wameck, Z. Naturforsch. A 26, 2047 (1971).
- [5] J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 69, 3044 (1978).
- [6] K. Kimura, et al, Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules (Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981).

4P005

配列 O₂ 分子の高強度短パルス光によるイオン化過程

(東京大学大学院総合文化研究科¹, 東京大学大学院理学系研究科²)

○園田浩太郎¹, 長谷川宗良¹, 岩崎純史², 佐藤堯洋², 山内薫²

Ionization of aligned O₂ by intense laser pulse

(¹Graduate School of Arts and Sciences, the University of Tokyo,

²School of Science, the University of Tokyo)

○Kotaro Sonoda¹, Hirokazu Hasegawa¹, Atsushi Iwasaki²,
Takahiro Sato², and Kaoru Yamanouchi²

【序】高輝度超短パルスレーザー技術の発展とともに、強レーザー場における分子のイオン化過程の機構に関する様々な研究が行われるようになった。近年、非断熱分子配列法 [1] を用いて、分子の分子軸の向きをそろえることによって、分子の励起過程やイオン化過程が、分子軸に対するレーザーの偏光方向の角度 θ に如何に依存するかが調べられるようになった [2, 3]。例えば、O₂, N₂, CO₂ の場合、高強度レーザー光によって1価イオンが生成する際のイオン化確率の θ 依存性が明らかとなった [3]。しかし、高強度レーザー光と分子の相互作用においては、多重イオン化が起こるため、そのイオン化確率の θ 依存性についても興味を持たれている。そこで本研究では、配列されたO₂分子に高強度レーザー光を照射し、生成した1価イオンO₂⁺だけでなく安定な2価の親イオンO₂²⁺を観測することによって、1価イオンのイオン化確率の θ 依存性に加えて、2重イオン化確率の θ 依存性を明らかにすることを試みた。

【実験】直線偏光のフェムト秒レーザーパルス光 (800 nm, 110 fs, 2.0 mJ/pulse, 10 Hz) を Michelson 型干渉計によってポンプ光とプローブ光に分割した。ポンプ光によって回転波束を生成し、遅延時間 τ_{delay} の後にプローブ光によってイオン化した。ポンプ光とプローブ光の遅延時間は、干渉計内の光路長を変化させることにより制御した。二つのレーザーパルスを、Wiley-McLaren 型飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS) を備えた真空チャンバー内へレンズ ($f=200$) を用いて集光した。ポンプ光の集光強度は 3×10^{13} W/cm², プローブ光の集光強度は 1×10^{14} W/cm² と見積もられた。なお、これらのレーザーパルスの偏光方向は、TOF 軸に平行とした。背圧 3.2 気圧で O₂ ガスをパルスバルブから噴出し超音速分子線とした。レーザーパルスと分子線との交差領域で生成するイオン種を TOF-MS によって検出し、得られた質量スペクトルのピーク面積からイオン収量を求めた。また、そのイオン収量の遅延時間依存性を測定した。

【結果と考察】図 1(a)にポンプ-プローブ遅延時間に対する O₂⁺の収量を示す。横軸は O₂ の回転周期 ($\tau_{\text{rot}} = 11.6$ ps) を単位として表した。観測されたピーク位置は、 $\tau_{\text{delay}} = n \tau_{\text{rot}} / 8$ ($n = 1-8$) であり、回転波束が生成されたことを示している。この回転波束の時間発展を調べるために、時間依存 Schrödinger 方程式を数値的に解いた。そして、得られた回転波束から分子配列を定量的に評価するために、 $\cos^2\theta$ の期待値 $\langle \cos^2\theta \rangle$ を計算した。ここで、 θ はポンプ光の偏光方向と分子軸のなす角である。 $\langle \cos^2\theta \rangle$ の値は、分子軸分布が完全に偏光方向に局在している場合は 1、垂直方向に局在している場合は 0、等方的に分布している場合には 1/3 となる。

計算で得られた $\langle \cos^2\theta \rangle$ を図 1(b)に示す。偏光に平行な配列状態と、垂直な反配列状態に起因するピークが $\tau_{\text{rot}}/4$ の整数倍の遅延時間において現れた。図 1(a)の実験結果と比較すると、

振幅の大きなピークが現れる時刻と配列・反配列が起こる時刻は一致しており、イオン化確率が分子軸分布に対して敏感であることを示している。しかし、計算では、実験で観測されている $\tau_{\text{rot}}/8$ の奇数倍の遅延時間における振幅の小さなピークを再現できなかった。

この相違は、観測された O_2^+ の収量が、分子軸の空間配列の分布だけでなく、イオン化確率の θ 依存性によるものと考えられる。そこで、角度 θ に対するイオン化確率の角度依存性 $W(\theta)$ を、分子のトンネルイオン化の角度依存性を記述する Molecular Ammosov-Delone-Krainov (MO-ADK) 理論を用いて求めた [4]。ただし、イオン化に参与する分子軌道として、最高被占有軌道 (HOMO) のみを考慮した。観測されたイオン収量は、イオン化確率の期待値-

$$\langle W(\theta) \rangle = \int_0^\pi W(\theta) |\Psi(\theta, t)|^2 \sin \theta d\theta \quad (1)$$

に比例する。ここで、 $\Psi(\theta, t)$ は、時刻 t における回転波動関数である。計算で得られた $\langle W(\theta) \rangle$ を図 1(c) に示した。この計算結果では $\tau_{\text{rot}}/4$ の整数倍の遅延時間にあらわれるピークに加え、 $\tau_{\text{rot}}/8$ の奇数倍の遅延時間にあらわれる振幅の小さいピークも再現されている。これは、高強度短パルス光によるイオン化過程 $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e^-$ において、 O_2 の HOMO からのイオン化が重要な役割を果たすことを示している。このことは、既に報告されている O_2 から O_2^+ へのイオン化確率の θ 依存性の結果からも示されている [3]。

ポンプ-プローブ遅延時間に対する O_2^{2+} の収量を図 1 (d) に示した。この図に示すように、 O_2^{2+} の収量の遅延時間依存性は $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の遅延時間依存性と位相が π ずれており、 $\langle \sin^2 \theta \rangle$ によって良く再現される。これは、レーザー光の偏光方向が分子軸と平行のときに比べて、垂直のときの方が O_2^{2+} が生成し易いことを示している。しかし、この O_2^{2+} の収量の遅延時間依存性は HOMO のみを考慮した MO-ADK 理論では再現できないため、この二重イオン化過程においては、HOMO-1 や HOMO-2 などの分子軌道がイオン化過程に参与していることを示している。

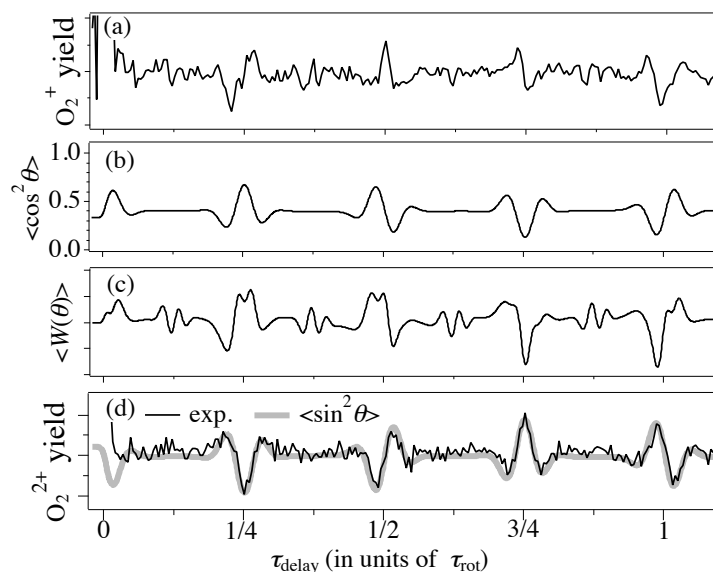


図 1. (a) 遅延時間に対する O_2^+ の収量, (b) $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の計算値, (c) $\langle W(\theta) \rangle$ の計算値,

(d) 遅延時間に対する O_2^{2+} の収量(黒色)と $\langle \sin^2 \theta \rangle$ の計算値(灰色)

[1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).

[2] J. Itatani, D. Zeidler, J. Levesque, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 123902 (2005).

[3] D. Pavičić, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007).

[4] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **66**, 033402 (2002).

数サイクル強レーザーパルスによるメタノール分子からの H_3^+ 放出

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

○安藤俊明, 三浦 瞬, 岩崎純史, 山内 薫

Ejection of H_3^+ from methanol induced by few-cycle intense laser pulses

(Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo)

○Toshiaki Ando, Shun Miura, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi

【序】炭化水素分子にフェムト秒強レーザーパルスを照射すると、 H_3^+ イオンが生成することが知られている[1]。レーザーの偏光方向に対する H_3^+ イオンの放出方向の異方性は分子によって異なり、これは H_3^+ 生成過程の時定数を反映していると考えられている。例えば、エタン分子から放出される H_3^+ イオンの異方性は低く、 H_3^+ を生成する前駆体 $[\text{C}_2\text{H}_6]^{2+}$ の寿命がエタン分子の回転周期よりも長いことを示していると考えられている。このことは、 CH_3CD_3 から放出する H_3^+ , H_2D^+ , HD_2^+ , D_3^+ の生成比がRRKM理論によって予想される統計的分布と近い値をとることからも支持されている [2]。一方、パルス幅 ~ 100 fsのフェムト秒レーザーパルスを用いて励起した場合、メタノールジカチオンから放出される H_3^+ イオンは、その異方性が高いことが知られている[3]。

本研究では、メタノール分子からの H_3^+ イオン生成過程を明らかにするために、数サイクル強レーザーパルスを用いたポンププローブコインシデンス運動量画像法 (CMI) を用いて、クーロン爆発過程 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{4-n}\text{O}^+ + \text{H}_n^+$ ($n = 1 \sim 3$) を観測した。

【実験】中空ファイバー(内径: $330 \mu\text{m}$, 長さ: 1.5 m , Ar ガス: 0.4 atm)を用いたパルス圧縮法によって、フェムト秒レーザーパルス (800 nm , 0.6 mJ , 30 fs) から数サイクルパルス(770 nm , 0.2 mJ , 6 fs)を生成した。マイケルソン干渉計を用いてポンプパルス、プローブパルスを生成し、片側のアームのピエゾステージによって遅延時間 ($\tau = 0 \sim 500 \text{ fs}$) を変化させた。ポンプパルスとプローブパルスを、CMIチャンバー内のメタノールの分子ビームに集光した ($I = 2.7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$)。生成したフラグメントイオンを静電場によって引き出し、位置敏感型検出器 (HEX120, Roentdek) によって観測し、フラグメントイオンの3次元運動量を求めた。

【結果と考察】図1にパルス幅 6 fs の単パルス計測によって得られた、 $n = 3$ の2次元運動量画像を示す。パルス幅 86 fs の単パルスを用いた先行研究では H_3^+ を生成する解離過程の異方性パラメータ β は $0.44(3)$ であるのに対し[3]、本研究で求められた β は $0.12(3)$ と低い異方性を示した。このことから、 H_3^+ 生成には時間スケールの違う2つの過程があり、数サイクルパルスを用いた場合では、速い生成過程が抑制され、その結果として異方性が低くなったと考えられる。

図2に $n = 1 \sim 3$ のクーロン爆発過程の開放運動エネルギー E_{KER} 分布の遅延時間依存性を示す。 $n = 1, 2$ には遅延時間の増加とともに

E_{KER} が減少する成分が観測された。この成分は、 CH_3OH^+ の結合の解離を観測していることに相当すると考えられる。図3にイオン収量の遅延時間依存性を示す。全てのクーロン爆発過程において、遅延時間 0 fs 付近のイオン収量が高くなっており、これはポンプ光とプローブ光が干渉し、イオン化確率が上昇したためだと考えられる。 $n = 1$ の解離過程では遅延時間の増加とともにイオン収量が増加しており、これは一価のメタノールイオンの解離過程($\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+ + \text{H}$) が遅延時間の経過とともに進んだためだと考えられ

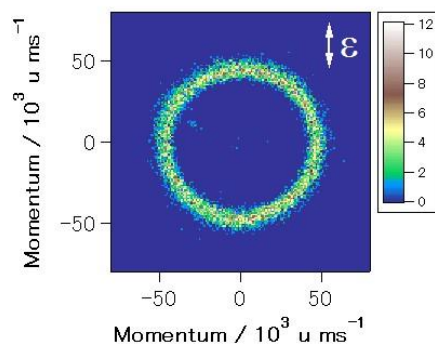


図1. $n = 3$ ($\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_3^+$) の2次元運動量画像

る。 $n=3$ の解離過程では、イオン収量に振動周期 39 fs の振動が観測された。

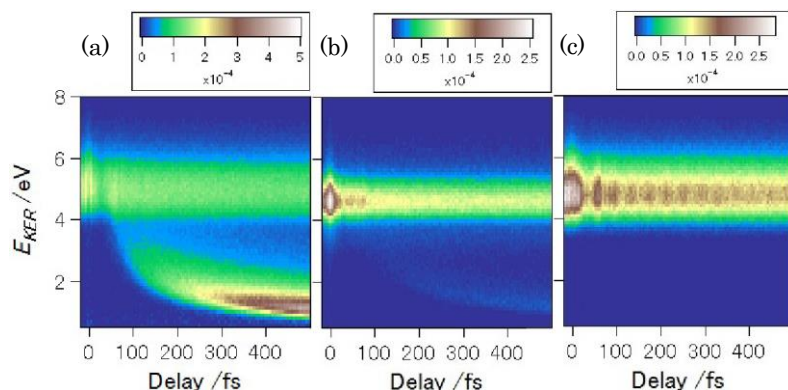


図 2. (a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$ の E_{KER} 分布の遅延時間依存性

このイオン収量の振動の由来を調べるために、Gaussian09 (B3LYP/aug-cc-pVTZ)を用いてメタノールイオンの振動解析を行った。最も近い振動周期を持つ振動モードは CO 伸縮振動であり、振動周期は 35.6 fs (937 cm^{-1})であった。また、He(I)を光源とした CH_3OH の光電子分光においてエネルギー差 111 meV の 2 つのピークが観測され、 CH_3OH^+ の CO 伸縮振動に帰属されている[4]。このエネルギー差から予測される振動周期 37.3 fs であり、今回得られた振動周期と近い値となっている。これらのことから、 H_3^+ イオンの収量の振動はメタノールイオンの CO 結合の振動に由来するものと考えられる。

図 4 に、Gaussian09 (B3LYP/aug-cc-pVTZ)を用いて計算した、一価のメタノールイオンの最安定構造から CO 伸縮振動モードに沿って構造変形した場合の CH_3OH , CH_3OH^+ , $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を示す。 CH_3OH^+ の CO 結合の平衡核間距離は CH_3OH の平衡核間距離よりも短いため、ポンプ光によって生成した CH_3OH^+ の CO 結合距離は、振動周期の半整数倍のときには短くなっていると考えられる。振動周期の半整数倍のときに H_3^+ イオンの収量のみが増加したことから、CO 結合間距離が長くなると、プローブ光によって生成した $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ のエネルギーが高くなり、 H_3^+ を生成する解離経路の遷移状態だけでなく、それより高いエネルギーに位置する H^+ や H_2^+ を生成する解離経路の遷移状態のエネルギーを超えるため、その結果として、 H^+ や H_2^+ が H_3^+ よりも、より効率的に生成し、 H_3^+ の生成が抑制されたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Hoshina, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **129**, 104302 (2008).
- [2] R. Kanya, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **136**, 204309 (2012).
- [3] Y. Furukawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 204309 (2012).
- [4] L. Karlsson, *et al.*, *Physica Scripta*, **16**, 225 (1977).

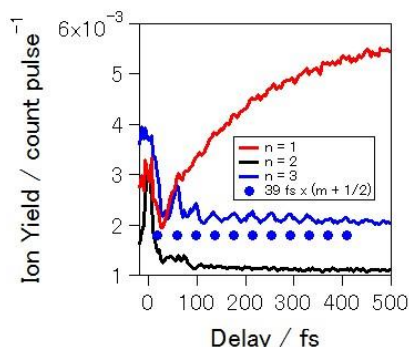


図 3. $n=1\sim 3$ ($\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_3^+$) のイオン収量の遅延時間依存性

青点 : $39\text{ fs} \times (m + 1/2)$ (m : 整数)

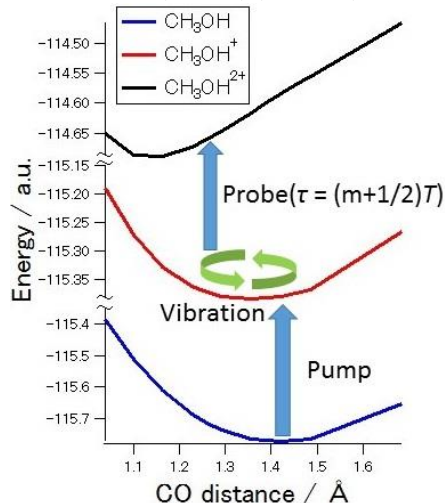


図 4. CH_3OH , CH_3OH^+ , $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面

サブ 20fs 時間分解光電子イメージングによる
二硫化炭素の励起状態ダイナミクスの研究

(京大院理) Oスペシブツェフ ロマン , 堀尾 琢哉 , 小林 拓史 , 鈴木 俊法

Sub 20 fs photoelectron imaging of excited state dynamics of CS₂

(Kyoto Univ.) OSpesytsev Roman, Horio Takuya, Takufumi Kobayashi and Suzuki Toshinori

【Introduction】

Ultrafast photodynamics of carbon disulfide (CS₂) has been used as a benchmark system for study of photodissociation of triatomic molecules. CS₂ has a strong single photo-absorption band in the UV region from 210 to 190 nm. Upon absorption of a single UV photon, CS₂ is promoted to the S₃(¹B₂) electronically excited state, populating both symmetric stretching ($\nu_1 = 392 \text{ cm}^{-1}$) and bending ($\nu_2 = 426 \text{ cm}^{-1}$) vibrational modes of the molecule [1]. The S₃ electronic state has bent equilibrium geometry with the barrier to the linearity estimated to be 3400 cm⁻¹ above the S₃ origin (46248.7 cm⁻¹). After photoexcitation the molecule dissociates into a CS radical in its electronic ground state and a sulfur atom in singlet or triplet states:



The lifetime of the initially excited ¹B₂ electronic state depends on the excitation energy and varies between 620 fs and 180 fs [2]. Previous time-resolved measurements, however, employed UV probe pulses which have insufficient energy to ionize CS₂ away from the Frank-Condon region [3,4].

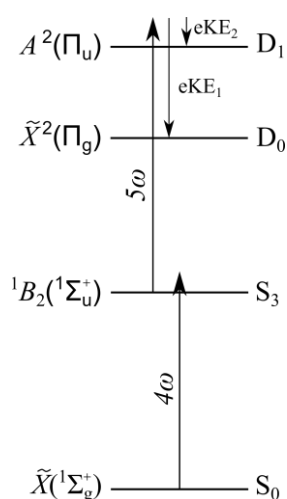


Fig. 1. CS₂ energy level diagram. The molecules are photoexcited using 4ω pump pulse. Excited state dynamics are probed by ionizing the molecules with a delayed 5ω laser pulse.

In this work, we present time-resolved photoelectron imaging (TRPEI) of gas phase CS₂ with sub-20 fs VUV probe pulses. TRPEI technique has been shown to be a powerful tool for studying excited state dynamics of small molecules [5]. TRPEI is sensitive to both nuclear and electronic changes in molecules. Recently we develop vacuum ultraviolet (VUV) laser source [6,7] which extended our TRPEI to high energy probe photons. VUV probe pulses are able to ionize ¹B₂ state of CS₂ away from the initial excitation point, significantly extending our electron kinetic energy (eKE) observation window.

【Experiments】

Details of the experimental setup are described in references [6,7]. Briefly, carbon disulfide is seeded in helium and introduced into the vacuum under a stagnation pressure of 0.5 MPa through a 250 μm nozzle pulsed at 1 kHz. Fundamental (ω) of the 1 kHz multipath amplifier is used for generation of pump and probe laser pulses. CS₂ molecules are promoted to the S₃(¹B₂) electronically excited state

using 4ω (198 nm) laser pulse. The excited state dynamics is probed by ionizing the molecule with 5ω (159 nm) laser pulse. The cross-correlation between the pump and the probe laser pulses is 17 fs. Figure 1 shows CS₂ energy level diagram and pump-probe scheme used in this experiment. The eKE and angular distributions are measured using a velocity map imaging spectrometer. Photoelectron spectra were collected with the pump-probe delay step of 13 fs. Pump only and probe only background signals are subtracted from each image.

【Results&Discussion】

VUV (5ω) probe photon has sufficient energy in order to ionize CS₂ molecule to first two cation states, D₀ and D₁ (see Figure 1). Ionization to D₀ cation state produces photoelectrons with a maximum eKE of 4 eV, while ionization to D₁ produces maximum eKE of 1.3 eV. The total photoelectron signal decays with a single exponential lifetime of 400 fs lifetime in a good agreement with previous time-resolved experiments [2,3,4]. In contrast, the time-energy map (Figure 2) shows a clear wavepacket motion on the ¹B₂ state of CS₂. Initially excited CS₂ has a linear geometry in the Frank-Condon region, producing high energy photoelectrons (eKE = 4 eV) upon ionization. After about 40 fs, the wavepacket approaches an outer turning point when CS₂ is bent and stretched, producing photoelectrons with eKE = 1.5 eV. The energy difference between two turning points is determined as 2.5 eV which is larger than previously thought [3].

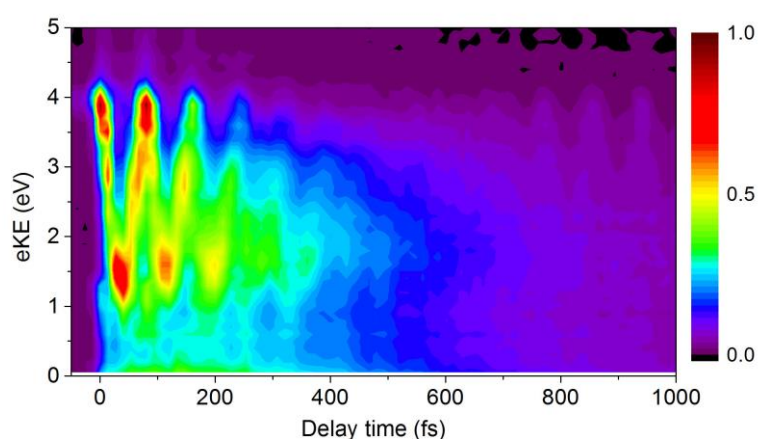


Fig. 2. Time-resolved photoelectron spectra of CS₂ obtained with a 4ω pump and 5ω probe laser pulses. The spectra were taken with a pump-probe delay step of 13 fs. The photoelectron energy is binned in 0.1 eV slices.

The power spectrum of the time-resolved map provides us with two main frequencies of 391 cm⁻¹ and 426 cm⁻¹, which can be unambiguously assigned to the symmetric stretching and bending vibrations of CS₂. In addition, a modulation of the photoelectron signal with a 500 fs is observed. This modulation corresponds to the beating frequency 34 cm⁻¹ between the symmetric stretching and bending vibrations.

References

- [1] R. J. Hemley et al., J. Chem. Phys. 79, 5219 (1983), [2] P. Farmanara, V. Stert and W. Radloff, J. Chem. Phys. 111 (12), 5338-5343 (1999). [3] T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, Chem. Asian J. 6, 3028–3034 (2011), [4] P. Hockett, C. Bisgaard, O. Clarkin and A. Stolow, Nature Physics 7 (8), 612-615 (2011), [5] T. Suzuki, Molecules 19, 2410-2433 (2014), [6] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, Optics Express 21, 22423-22428 (2013), [7] T. Horio *et al.*, submitted (2014).

4P008

(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン-水クラスターのピコ秒時間分解赤外分光 —分子内電荷移動反応に誘起された溶媒再配向の実時間観測—

(東工大資源研¹, 日本女子大理², 北里大理³) ○松山沙織¹, 内藤あゆみ²,
宮崎充彦¹, 今城尚志², 石川春樹³, 藤井正明¹

Real-time observation of solvent reorientation associated with the intramolecular charge transfer reaction of (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-H₂O by picosecond time-resolved spectroscopy (Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology¹, School of Science, Japan Women's University², School of Science, Kitasato University³) ○Saori Matsuyama¹, Ayumi Naito², Mitsuhiko Miyazaki¹, Takashi Imajo², Haruki Ishikawa³, Masaaki Fujii¹

【序】光化学反応では、光励起された分子内部の電荷分布の変化に伴い、周辺の溶媒分子の配向が変化する。この溶媒再配向は光化学反応の初期過程であり、その理解は極めて重要である。光励起分子内電荷移動反応は、分子内部の電荷分布が大きく変化するため、溶媒再配向を研究する良い分子系である。しかし、溶液中では、分子の周りには反応に直接関与しない溶媒分子も多数存在しており、励起分子近傍の溶媒分子だけを選択的に観測することは困難である。そこで、我々の研究室ではジェット冷却された分子クラスターを用い、溶媒分子近傍の水和状態を孤立気相系に抽出して、溶媒分子の再配向観測を分子レベルで直接観測することを試みている。図1に示す(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン(CPDS)は、気相中でも光励起によりジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道からシアノフェニル基の π 軌道へと電子が移動しナノ秒スケールで電荷移動

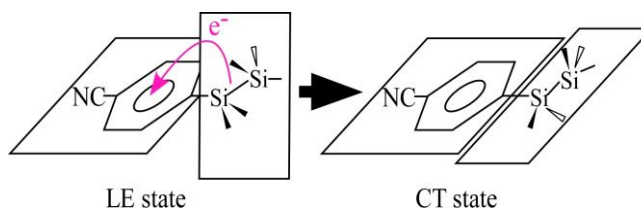


図1 CPDS の分子内電荷移動反応における構造変化

(CT)状態が生じることが知られている[1]。その際に逆電荷移動反応を防止するために、シアノフェニル基とジシラニル基の間の単結合が90度ねじれるという大きな構造変化を伴うことも確かめられている。また、CPDS-(H₂O)₁では、ねじれとそれに伴う水分子の再配向(LE→CT1)が起き、その後水分子の大きな移動(CT1→CT2)が起こる2段階で反応が進むとナノ秒時間分解スペクトルから見出されている。しかし、最初の過程はピコ秒スケールで起こるため、ナノ秒パルスレーザーでは反応の追跡は困難であり、その反応速度や反応機構は未だ十分に明らかになっていない。そこで、本研究はピコ秒時間分解赤外分光を用いて、CPDS-(H₂O)₁の溶媒再配向の実時間観測を目的とした。

【実験】図2にピコ秒時間分解赤外分光の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成したCPDS-(H₂O)₁を2つのピコ秒紫外光(ν_{exc} , ν_{ion})により、S₀を経由してイオン化し、そのイ

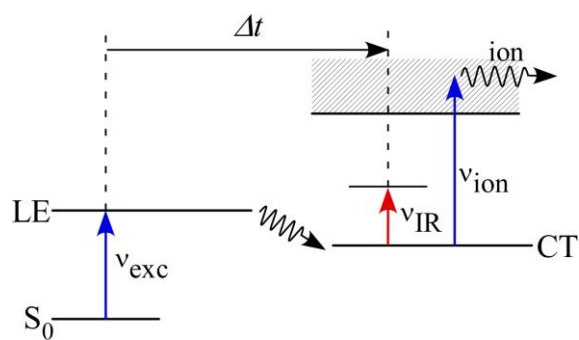


図2 ピコ秒時間分解赤外分光のスキーム

オン強度をモニターする。 ν_{ion} を照射する前、 ν_{exc} を照射してから遅延時間 Δt 後に赤外光(ν_{IR})を照射し、波長掃引する。赤外光の波長とクラスターの振動準位が共鳴すると、クラスターが振動励起により解離し、モニターしているイオン強度が減少する。よって S_1 励起後の過渡赤外スペクトルをイオン量の減少(dip)として観測することができる。

【結果と考察】図3に ν_{exc} をCPDS-(H_2O)₁のoriginバンドに固定して得た時間分解赤外スペクトルを示す。比較のため、Ishikawaらがナノ秒レーザーを用いて測定した $\Delta t = 0$ における赤外スペクトル [2]を一番上に示す。 ν_{exc} 照射前 $\Delta t = -45$ psのスペクトルは S_0 状態における赤外スペクトルであり、2本のバンド(3617 cm^{-1} 、3730 cm^{-1})はナノ秒のスペクトルとの一致からそれぞれ水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。 ν_{exc} 照射後 $\Delta t = 5$ psではこれらのバンドの強度は減少し、新たなバンド(3612 cm^{-1} 、3728 cm^{-1})が現われている。これらはそれぞれ光励起により生じたLE状態における水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。これらのバンドもまた反応の進行とともに消滅し、 $\Delta t = 255$ psのスペクトルには低波数シフトしたブロードな新しいバンド(3539 cm^{-1} 、3720 cm^{-1})が現われ、時間経過とともに徐々に強度が上昇する。この2つのバンドはそれぞれCT1状態における水素結合 OH 伸縮振動、自由 OH 伸縮振動と帰属できる。これらのスペクトル変化から反応は $S_0 \rightarrow \text{LE} \rightarrow \text{CT1}$ と進行し、LE-CT1間に新たな中間体などは存在しないことが確かめられた。

さらに、3612 cm^{-1} 、3539 cm^{-1} に赤外光の波長を固定し、LE状態、CT1状態の水素結合 OH 伸縮振動バンドにおける赤外吸収強度の時間発展から、この反応の時定数は約400 psであると決定された。Ishikawaらはナノ秒レーザーを用いた時間分解赤外分光から時定数を0.6 nsと求めたが[2]、今回の結果により正確な時定数の決定に成功した。講演では ν_{exc} にフェニル基に対するジシラニル基のねじれ振動(τ)を励起した場合の結果などを含め、分子内電荷移動反応に伴う水分子の再配向メカニズムについて議論する予定である。

【参考文献】

[1]H. Ishikawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 8959(2005).

[2]H. Ishikawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117(2007).

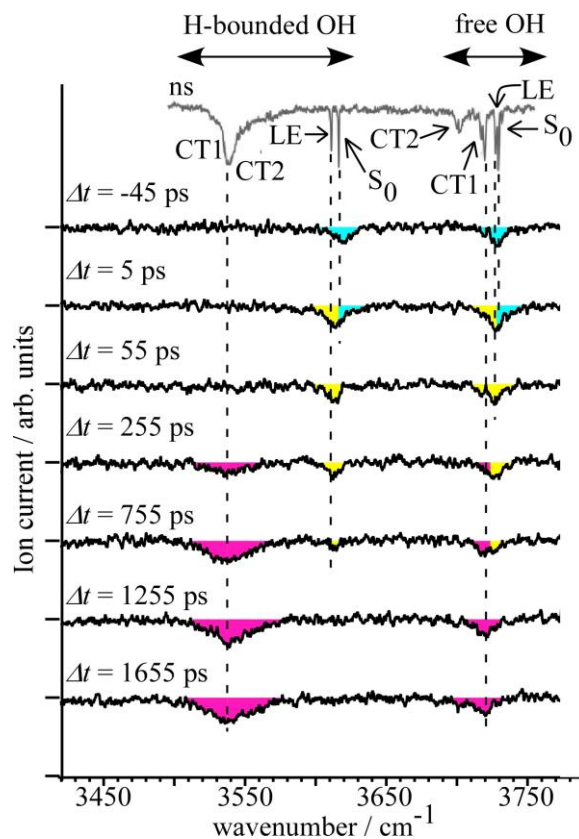


図3 CPDS-H₂Oのピコ秒時間分解赤外スペクトル(ナノ秒レーザーを用いて $\Delta t = 0$ において測定した赤外スペクトル[2]も合わせて示した。)

フランなどの五員環化合物の元素選択的内殻励起による解離過程の研究

○山下 賢治¹, 吉田 啓晃^{1,2}, 平谷 篤也^{1,2}

1: 広大院理, 2: 広大放射光

Study on dissociation processes of element-selective inner-shell excitation of some five-membered ring compound e.g. furan

K. Yamashita¹, H. Yoshida^{1,2}, and A. Hiraya^{1,2}

1: Department of Physical Science, Hiroshima University

2: Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

【序】分子が軟 X 線を吸収すると内殻電子が励起され、オージェ過程を経て多価イオンが生成し、その後局在化した電荷間のクーロン反発により複数のフラグメントイオンが解離生成する。複素環式化合物については価電子領域での研究は古くから行われているが、【1】軟 X 線領域での研究は少ない【2】。本研究では複素環式化合物のうち

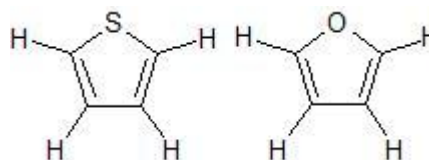


Fig.1 チオフェン、フランの構造

C_{2v} 対称性を持つ類似の五員環構造のフラン(C_4H_4O)とチオフェン(C_4H_4S)(Fig.1)の内殻電子の励起後に生成する複数のイオンの同時計測 (PEPIPICO) スペクトルを測定した。ここでは O と S のヘテロ原子の違いによる解離過程の違いを議論する。

【実験】実験は広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) の軟 X 線光科学ビームライン BL6【3】にて行った。凍結脱気を行った液体試料の蒸気をノズルから真空中に噴出し、エネルギー選別されたシンクロトロン放射光を吸収した後に生成したフラグメントイオンを二次元検出器を備えた飛行時間 (TOF) 型質量分析器で検出した。さらに、得られた飛行時間と検出器上での位置から解離時のイオンの初期運動量を求めることで、解離ダイナミクスも調べた。

【結果・考察】 Fig.2 にフラン、 Fig.3 にチオフェンの同時に生成した 2 つのイオンの相関スペクトル (PEPIPICO) の一部を示す。入射光は $h\nu \sim 350\text{eV}$ の軟 X 線を用いて $C1s$ 電子をイオン化した。横軸に最初に検出されたイオン (TOF Hit1)、縦軸には 2 番目に検出されたイオン (TOF Hit2) を示す。この 2 つの図を比べてみると $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C_3H_n^+, SCH^+)$ ($n=0\sim 3$) と $(OCH^+, C_3H_n^+)$ ($n=0\sim 3$)、 $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C_2H_m^+, SCH^+)$ ($m=1,2$) と $(OCH^+, C_2H_m^+)$ ($m=1,2$) という 2 つの五員環の結合切断箇所が同じであると考えられるイオン対が観測された。(Fig.4 参照)。さらにチオフェンではフランでは確認できなかったイオン対生成が見られた。 $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C_2H_2^+, C_2H_2S^+)$ のチオフェン親分子からの 2 体解離、 $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C_2H_2^+, S^+)$ のフランでは見られなかったヘテロ原子の単離フラグメントを含むチャンネル、 $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C_3^+, H_2S^+)$ の水素原子が転移しているチャンネルが確認できた (Fig.5 参照)。

PEPIPICO スペクトルでは島状構造の傾きからそれぞれのイオン対における運動量分配比がわかるので、どのような過程でイオン対が生成したのかを推定することが出来る。Fig.6 に Fig.3 の PEPIPICO スペクトル中の $(\text{Hit1}, \text{Hit2}) = (C^+, S^+)$ の島状構造部分の拡大図を示す。この島の傾き

は-2.30 と見積もることが出来る。一方簡単な理論計算から Fig.7 に示すような逐次的な解離過程での傾きを計算すると-2.31 となり非常によく一致することからこのような解離過程が起きていることが分かった。

講演では各イオン対生成について、運動量や相関角度などの詳細な解離ダイナミクスについても議論する予定である。

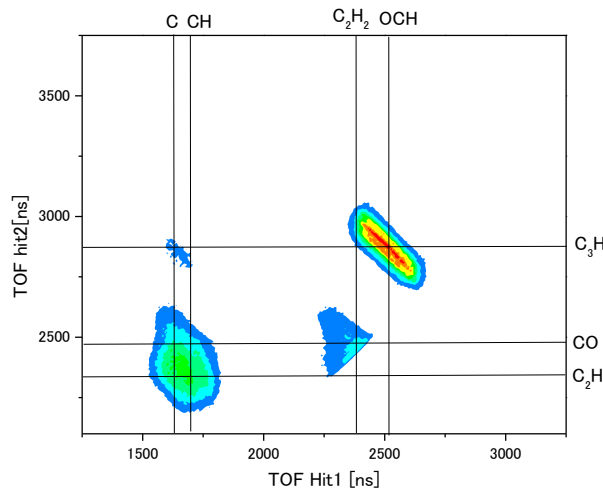


Fig.2 フランの PEPICO スペクトル

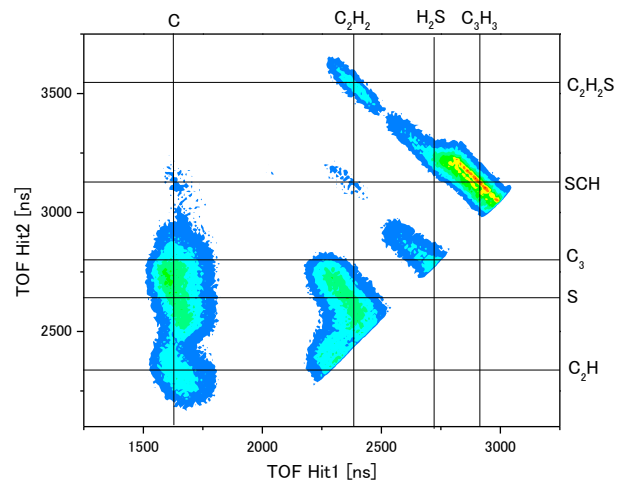


Fig.3 チオフェンの PEPICO スペクトル

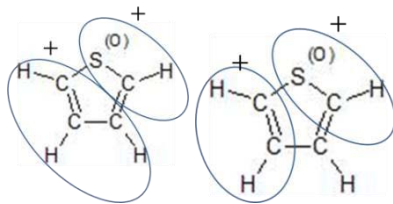


Fig.4 両物質で共通な解離過程

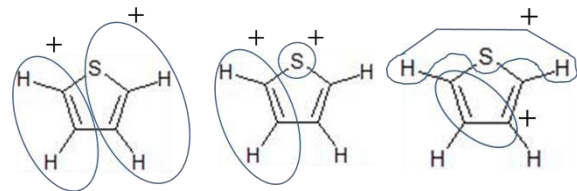


Fig.5 チオフェンで特徴的な解離過程

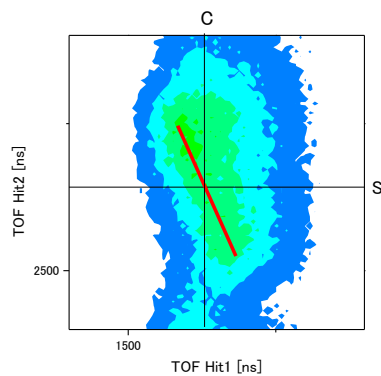


Fig.6 (Hit1,Hit2)=(C⁺,S⁺) イオン対の島状構造

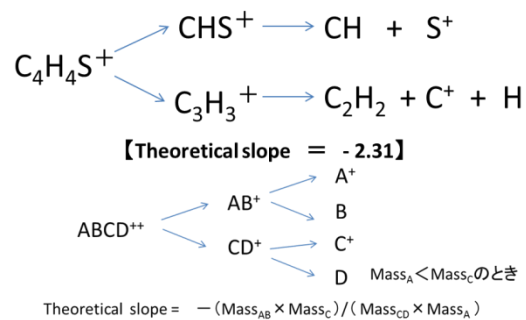


Fig.7 (C⁺+S⁺) を生成する逐次的解離過程

- 【参考文献】 [1] E. E. Rennie et. al., Chem.Phys. **306** (2004) 395.
 [2] A. P. Hitchcock et. al., J.Chem.Phys. **85** (1986) 4835.
 [3] H. Yoshida et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147** (2005) 1105.

4P010

時間分解光電子分光による 1,3-シクロヘキサジエンの光開環反応の研究

北大院工¹, 北大院理² ○飯窪亮¹, 藤原丈久¹, 関川太郎¹, 原湊祐², 武次徹也²

Study of the ring opening reaction of 1,3-cyclohexadiene by Time-resolved photoelectron spectroscopy

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.²,

○R. Iikubo¹, T. Fujiwara¹, T. Sekikawa¹, Y. Harabuchi², and T. Taketsugu²

【序論】

分子は分子軌道ごとに異なるイオン化エネルギーを持ち、高光子エネルギーの光を用いた光電子分光は複数の分子軌道を同時に観測できる。また、分子軌道の電子分布は分子中の個々の化学結合と関連づけられる。故に、XUV超短パルス光をプローブ光とした時間分解光電子分光は化学反応中に起きる個々の化学結合の生成・切断を見ているのと同様であり、光化学反応のダイナミクスを解明するのに新たな視点を与える。これは、これまで可視・紫外光により行われていた時間分解光電子分光と異なる特徴であり、新しい手法である。

【実験方法と目的】

我々は、光源としてTi:sapphireレーザー(800nm・30fs・1kHz)を用いて、その第2次高調波(400nm:3.1eV)をポンプ光とし、また、これまでに開発した時間遅延補償分光器により超短パルスかつ単一の次数(19次・42nm:29.5eV)の高次高調波をプローブ光とする時間分解光電子分光測定系を実現した。これを図1に示す。この系では18eV以上の広帯域の光電子スペクトルが測定可能なので、複数の分子軌道の時間変化を同時に観測できる[1]。

今回、ビタミンD₃の生物学的合成の始まりに起因する電子環状開環反応の基本的な分子である1,3-シクロヘキサジエン(CHD)に注目した。CHDは光活性すると、電子環状開環反応よりヘキサトリエン(HT)に超高速で変化すると知られている(C1=CCCC=C1 >> C=CC=CC=C)。CHDの光開環反応やHTのシス-トランス異性化・閉環反応は、有機合成や光スイッチ等での応用が発見されている。そこで我々は、様々な分野に応用されている超高速のCHDの光開環反応に伴う化学結合の変化を解明するために、図1の実験系を用いてフェムト秒の時間領域でCHDの時間分解光電子分光の研究を行った。さらに、量子化学計算と比較することで個々の分子軌道の電子分布が求まり、それぞれがどのように時間変化しているのかを観測した。

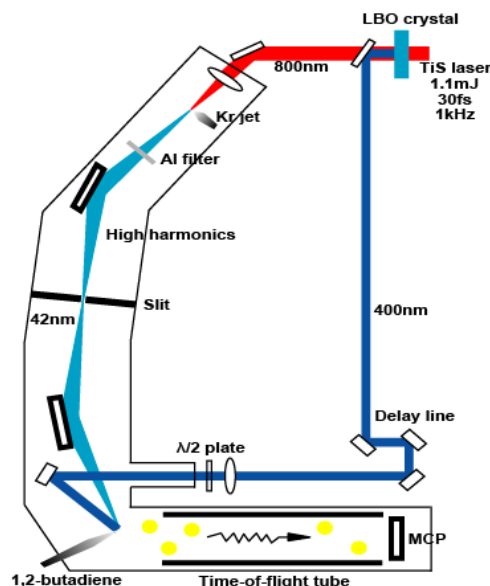


図 1：時間分解光電子分光測定系

【結果と考察】

まず、本実験結果として図2 a)と図2 b)を示す。図2 a)はフェムト秒領域の光電子強度の差スペク

トルの2次元マップを表し、図2 b)は遅延時間が-267fs,80fs,1333fsの光電子スペクトルをそれぞれ表す。図2 a)はポンプ光で励起する前の光電子スペクトルの平均を差し引いたものである。

次に、量子化学計算により求めた基底状態でのCHDのイオン化エネルギーのピーク値とそのピーク値の分子軌道の電子分布の結果を図3として示し、図2の個々の分子軌道をそれぞれ特徴づける。具体的には、図2の10.5~12eV間(領域(A))の分子軌道は主に π_{C-C} 結合や σ_{CC} 結合という-H₂C-CH₂-部分の結合による寄与があまりない分子軌道から構成されていて、図2の12~14.5eV間(領域(B))の分子軌道は主に π_{CH_2} 結合, σ_{CC} 結合や σ_{C-C} 結合という-H₂C-CH₂-部分の結合による寄与が大きい分子軌道から成り立っている。

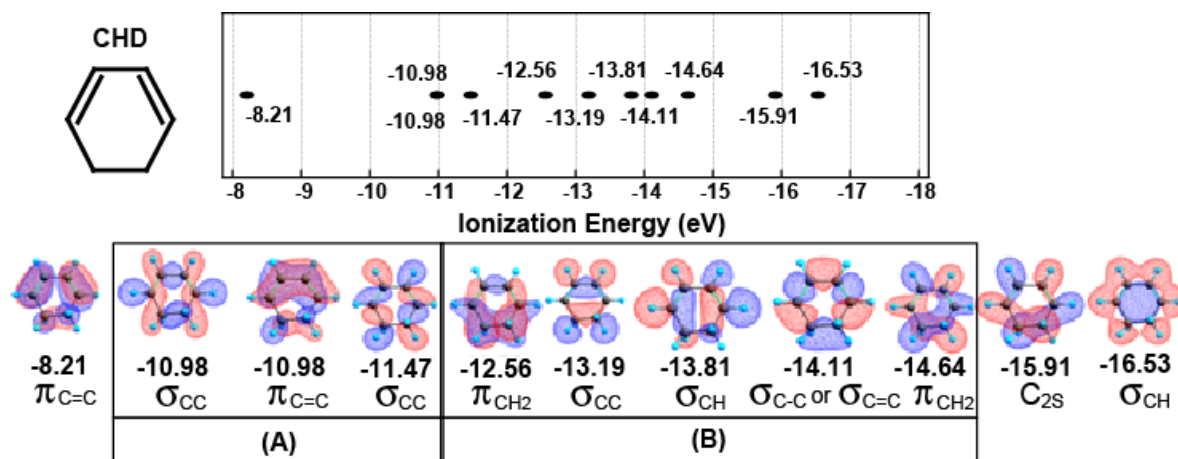


図3：量子化学計算による基底状態でのCHDのイオン化エネルギーピーク値とそのピーク値の分子軌道の電子分布

以上を踏まえて、図2の(A)と(B)に注目しそれぞれの分子軌道の積分光電子強度の時間依存性を図4として示す。図2と図4からわかるように、(A)はポンプ光で励起されて光電子量が100fsまでに減少しその後700fsまでの間増加しているのに対して、(B)はポンプ光で励起されて光電子量が100fsまでに減少しその後500fsまでの間ほぼ一定であった。このことは、(A)より(B)の分子軌道の方が-H₂C-CH₂-部分の化学結合からの寄与がかなり大きいので、CHDの-H₂C-CH₂-部分の化学結合が切断されたダイナミクスを観測できたと言える。そして、図4からそのダイナミクスは800fs以内に起こっていると推察できる。

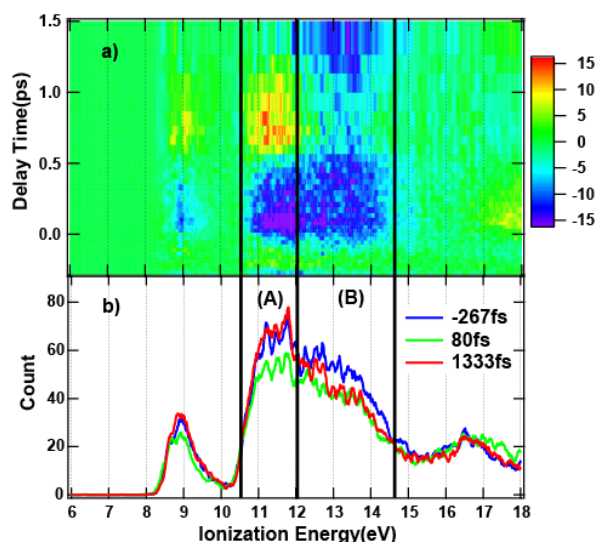


図2 a)：光電子強度の差スペクトル
図2 b)：特定の遅延時間での光電子スペクトル

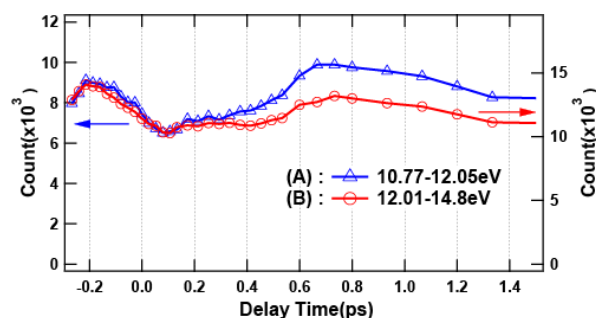


図4：領域(A)と(B)の積分光電子強度の時間依存性