

1A01

XFEL を用いたヨードウラシルのクーロン爆発イメージング :

フラグメントイオンの運動量相関と運動エネルギー分布

(東北大院・理¹, 北海道大院・理², 京都大院・理³, 理研 SPring-8 センター⁴,
東北大院・多元研⁵, 広島工業大・工⁶)

○中村 公亮¹, 高橋 優祐¹, 菅野 学¹, 菱沼 直樹¹, 山崎 馨², 永谷 清信^{3,4},
福澤 宏宣^{4,5}, 大村 訓史⁶, 上田 潔^{4,5}, 河野 裕彦¹

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, Graduate School of Science, Hokkaido
University², Graduate School of Science, Kyoto University³, RIKEN SPring-8 Center⁴,
IMRAM, Tohoku University⁵, Hiroshima Institute of Technology⁶)

○Kosuke Nakamura¹, Yusuke Takahashi¹, Manabu Kanno¹, Naoki Hishinuma¹,
Kaoru Yamazaki², Kiyonobu Nagaya^{3,4}, Hironobu Fukuzawa^{4,5}, Satoshi Ohmura⁶,
Kiyoshi Ueda^{4,5}, Hirohiko Kono¹

【序】 近年, X 線自由電子レーザー(XFEL)[1]が生み出す高強度のフェムト秒 X 線パルスを利用した様々な分子イメージング法の開発が進んでいる。その一つが, 一瞬にして電子をはぎ取られて多価イオン化した分子のクーロン爆発イメージングに基づく構造決定である。特に, クーロン爆発イメージングの原理検証として, 放射線増感材として用いられるヨウ素等の重原子を持つ分子への適用が始まっている[2,3]。その機構は, ①X 線に敏感に反応する重原子の内殻イオン化やオージェ過程を繰り返して分子が多価イオン化し, ②重原子に局在した正電荷が電荷移動により分子全体に行き渡り, ③クーロン爆発によって分子構造を反映する運動量を持った原子イオンが放出される, というものである。

先行研究として, ヨードメタン(CH₃I)分子を標的とした実験が行われ[2], XFEL 照射から約 10 fs で+10 価の電荷を持つ親カチオンが最も多く生成することが報告された。また, ヨウ素原子に生成した正電荷が 5 fs より短い時間で分子内を移動するモデルによって, 解離種の運動エネルギー分布を半定量的に再現することに成功している[2]。より大きな分子への展開として, 図 1 に示した 5-ヨードウラシル(5-IU)に対しても同様の実験が行われた[3]。本研究では, 5-IU およびまだ実験が行われていない異性体 6-ヨードウラシル(6-IU)に対して, クーロン爆発の運動量イメージングを想定した動力学シミュレーションを行った。原子フラグメントの運動エネルギー分布やフラグメント間の角度相関を求め, XFEL 誘起クーロン爆発の機構や時間分解分子イメージングの可能性について考察した。

【モデルと手法】 多価イオン化による分子の電荷や振動エネルギーの増加を考慮するために, 図 1 に模式的に示した逐次イオン化モデル[4]を用いた。XFEL パルスによって生成する分子の正電荷は, CH₃I の実験を参考に, 次式に従って上昇すると仮定した[2]。

$$Q(t) = Z(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

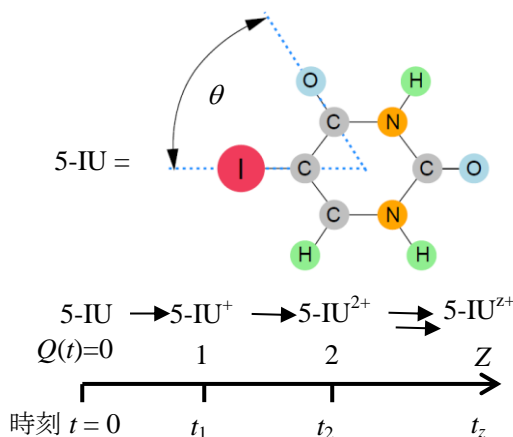


図 1 5-IU の逐次イオン化の模式図
(1)式に従って $Q(t)$ が整数になる時刻に 1 価ずつ価数が増えていき, Z 価に達する

ここで、 $Q(t)$ は時刻 t での分子の電荷、 τ は Auger 過程などを含めた電荷上昇の時定数 (~ 10 fs)、 Z は分子の最終電荷である。 $t=0$ から中性の基底状態ポテンシャル曲面上で時間発展を行い、 $Q(t)=1$ となる時刻 $t=t_1$ で垂直イオン化させ、1 価の基底状態ポテンシャル曲面上の動力学計算を行う。以後、同様の過程を繰り返し Z 価まで計算を進める。電子状態計算には、密度汎関数 (DFT) レベルの精度でより高速な計算が可能な密度汎関数強束縛(DFTB)法[5]を採用した。垂直イオン化の際に分子に 6 eV の運動エネルギーが加わると仮定した。それに伴う原子 i の速度 v_i の変化量 Δv_i は、向きを結合軸方向とし、大きさは上記の運動エネルギーの条件のもとでランダムに決めた。 Z 価までに分子に加えられる運動エネルギーは $6Z$ eV になる。各価数において励起状態の電荷分布を考慮するために電子温度 T_{elec} を導入し、 $T_{elec}=6$ eV とした。

【結果】 図2および図3に5-IUのZの分布を考慮したシミュレーション結果と実験結果を示した。図2はヨウ素イオン Γ^+ と酸素イオン O^+ の運動量ベクトルの間の角度相関である。原子AとBの運動量 \vec{p}_A と \vec{p}_B を使って、 $\cos\theta_{AB} = \vec{p}_A \cdot \vec{p}_B / (|\vec{p}_A||\vec{p}_B|)$ から角度 θ_{AB} を定義した。実験と同様に、動力学計算からも分子構造を反映した $\cos\theta_{IO} = -1$ と 0.5 付近にピークを持つ分布を得ることができた。他の元素とヨウ素の角度相関も実験で見られたピークをおおよそ再現した。以上のように、逐次イオン化モデルに基づく動力学計算から得られた原子フラグメント間の角度相関は、もとの分子構造を良く反映した。図3は各原子フラグメントの運動エネルギー分布である。 T_{vib} , $T_{elec} \geq 6$ eV の条件ではほぼ実験結果を再現することができた。これらの結果は、短いXFELパルスを使った時間分解クーロン爆発イメージングの展望を開く成果と言える。6-IUの動力学計算からも、その構造を反映した角度相関が得られた。運動エネルギー分布に関しては、5-IUと有意な差は無く、両分子のクーロン爆発の機構そのものには大きな違いが無いと考えられる。

- [1] T. Ishikawa *et al.*, *Nat. Photonics* **6**, 540 (2012). [2] K. Motomura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015). [3] K. Nagaya *et al.*, *Faraday Discussions* (in press). [4] N. Niitsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 16430 (2012). [5] M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998). [6] K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 121105 (2014).

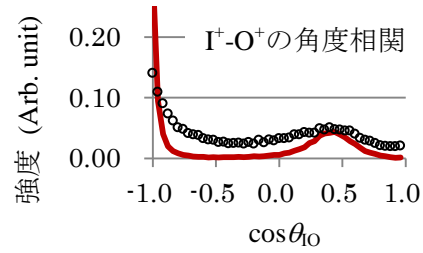


図2 5-IUにおける \vec{p}_Γ と \vec{p}_O のなす角を θ としたときの $\cos\theta_{10}$ の分布
実験 (黒丸) 及び計算結果 (赤線)

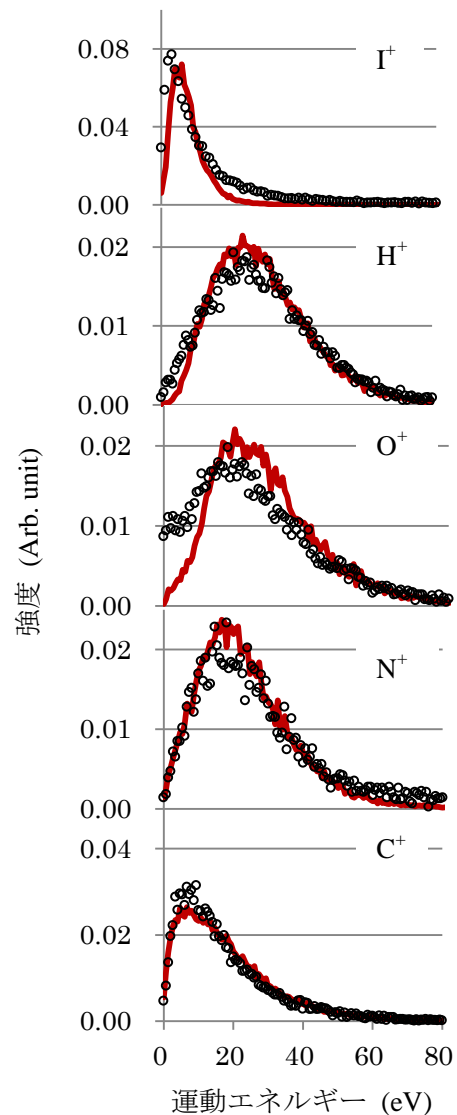


図3 5-IU から放出される原子フラグメントの運動エネルギー分布
実験 (黒丸) 及び計算結果 (赤線)

1A02

X線自由電子レーザーを用いたジヨードメタンにおける光誘起分子過程の時間分解測定

(東北大多元研¹, RSC², 京大院理³, 広大院理⁴, 東北大院理⁵, トゥルク大⁶, SOLEIL⁷, ELI-NP⁸, フランクフルト大⁹, ルンド大¹⁰, 北京航空航天大学¹¹, European XFEL¹², JASRI¹³, カンザス州立大¹⁴)

○高梨司¹, 福澤宏宣^{1,2}, 本村幸治¹, 永谷清信^{2,3}, 和田真一^{2,4}, 熊谷嘉晃¹, Iablonskyi Denys¹, Mondal Subhendu¹, 伊藤雄太¹, 立花徹也¹, 山田周平¹, 榊原悠太¹, You Daehyun¹, 西山俊幸³, 松波健司³, 酒井司³, 浅和貴³, 佐藤由比呂³, 梅本嵩之⁴, 仮屋藺寛悟⁴, 梶本真司⁵, 五月女光⁵, Kukk Edwin⁶, Kooser Kuno⁶, Nicolas Christophe⁷, Miron Catalin^{7,8}, Schöffler Markus⁹, Kastirke Gregor⁹, Johnsson Per¹⁰, Asavei Theodor⁸, Neagu Liviu⁸, Liu Xiao-Jing¹¹, Molodtsov Serguei¹², 富樫格¹³, 小川奏², 大和田成起², 片山哲夫¹³, 登野健介¹³, 矢橋牧名², Rudenko Artem¹⁴, 福村裕史⁵, 八尾誠³, 上田潔^{1,2}

Time-resolved measurement for photo-induced molecular dynamics of diiodomethane using X-ray free-electron laser

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RSC², Kyoto Univ.³, Hiroshima Univ.⁴, Dept. of Chem. Tohoku Univ.⁵, Univ. of Turku⁶, SOLEIL⁷, ELI-NP⁸, Johann Wolfgang Goethe Univ. Frankfurt⁹, Lund Univ.¹⁰, Beihang Univ.¹¹, European XFEL¹², JASRI¹³, Kansas State Univ.¹⁴)

○T. Takanashi¹, H. Fukuzawa^{1,2}, K. Motomura¹, K. Nagaya^{2,3}, S. Wada^{2,4}, Y. Kumagai¹, D. Iablonskyi¹, S. Mondal¹, Y. Ito¹, T. Tachibana¹, S. Yamada¹, Y. Sakakibara¹, D. You¹, T. Nishiyama³, K. Matsunami³, T. Sakai³, K. Asa³, Y. Sato³, T. Umemoto⁴, K. Kariyazono⁴, S. Kajimoto⁵, H. Sotome⁵, E. Kukk⁶, K. Kooser⁶, C. Nicolas⁷, C. Miron^{7,8}, M. Schöffler⁹, G. Kastirke⁹, P. Johnsson¹⁰, T. Asavei⁸, L. Neagu⁸, X. -J. Liu¹¹, S. Molodtsov¹², T. Togashi¹³, K. Ogawa², S. Owada², T. Katayama¹³, K. Tono¹³, M. Yabashi², A. Rudenko¹⁴, H. Fukumura⁵, M. Yao³, K. Ueda^{1,2}

【序】分子における電荷の生成と移動過程及び付随する構造変化は、最も本質的な物質変化であり、その実時間観測で得られる知見は光合成や材料創製過程を理解する基礎を与える[1]。日本でも、X線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLAの共用が2012年より開始された。SACLAでは、パルス幅10フェムト秒を切る大強度・超短X線パルスの使用が可能となり、X線照射によって分子内に局所的に励起された電荷の生成・移動過程を観測する道が拓けた。我々の研究グループは、X線吸収中心となるヨウ素(I)を含有した有機分子を対象に、XFELに誘起された電荷移動の観測を目指した研究を行ってきた[2-4]。これらの研究から、ヨウ素含有有機分子へのXFEL照射により、高々10フェムト秒の間にヨウ素原子のイオン化と、カスケードオージェ過程による電荷の生成及び分子内電荷分配過程が、クーロン爆発と競合することを見出した。そこで本研究では、ヨウ素原子を2つ持つジヨードメタン(CH₂I₂)分子を対象に、SACLAのXFELパルス照射で生成したイオンの運動量多重同時測定を、近赤外(NIR)レーザーパルスを用いた時間分解測定へと拡張した。本測定により、XFEL照射で分

子に誘起された電荷の移動と、付随する分子解離過程の実時間観測を試みた。

【実験】測定は SACLA の BL3 EH4 で行った。SACLA の 5.5 keV XFEL パルスをポンプ光とし、 CH_2I_2 分子に照射することで、ヨウ素原子の 2p 光イオン化に続くオージェカスケードによる多重イオン化でヨウ素サイトに局所電荷を誘起した。さらに、生成した電荷は分子全体へと分配され、分子はクーロン爆発によりフラグメントイオンへと解離する。生成した各フラグメントイオンの 3 次元運動量を、プローブ光である NIR レーザーパルス（波長 800 nm）の XFEL パルスに対する遅延時間を変えて測定することで、 CH_2I_2 分子における電荷生成とその移動及び電荷分配によって引き起こされる分子解離過程の実時間観測を行った。

【結果と考察】図 1 に I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性を示す。図中の青線と赤線は、計測された I^{4+} イオンの運動エネルギー (KE) 分布における低 KE (<47 eV) 成分及び高 KE (>47 eV) 成分にそれぞれ対応している。これより、

I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性は、KE の高低によりステップ状及びピーク状 2 つの時間構造に分割できることが見て取れる。青線で表される低 KE 成分は、XFEL パルスと NIR レーザーパルスの遅延時間ゼロ近傍で収量がステップ状に増加し、遅延時間が正の領域 (XFEL ポンプ-NIR プローブ) で XFEL のみ (緑の点線) に比較して収量の増大が観測された。この構造は、クーロン爆発による分子解離で生成した、より価数の低い原子イオンが NIR レーザーによりイオン化され、 I^{4+} イオンを生成する過程

を反映している。一方、赤線で表されている高 KE 成分は遅延時間ゼロ近傍から立ち上がり、正の方向へと短い裾を引くピーク構造を持つ。このピークからは、分子状態におけるオージェカスケードによる緩和過程に寄与する中間電子状態を、NIR レーザーによるイオン化でプローブしていることが示唆される。これより、イオンの KE 分布に基づいて、分子状態における超高速電子緩和過程と、分子解離過程のそれぞれを実時間観測した結果が得られた。

【謝辞】本研究は X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題などの援助を受け行われました。

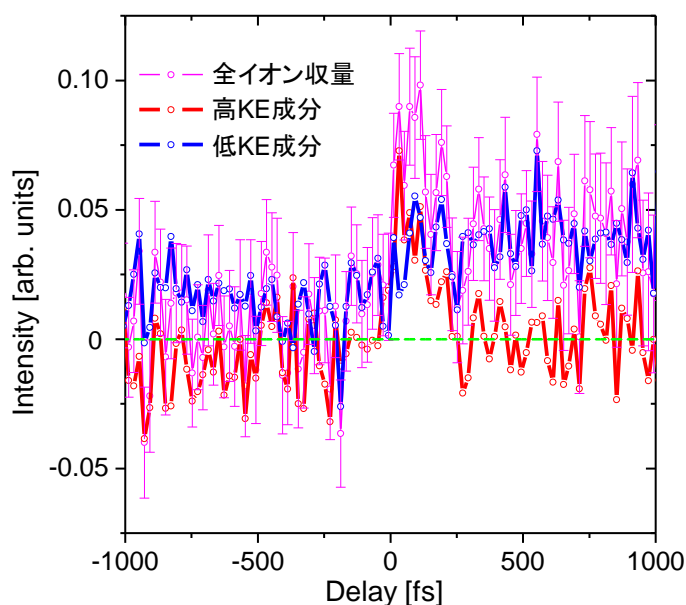


図 1. I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性 (緑点線は XFEL のみの強度を表し、各時間依存曲線のゼロ点はこの強度に取っている)

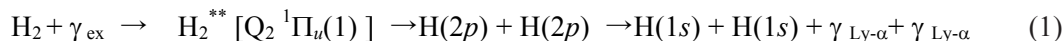
References

- [1] G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **240**, 440 (1988).
- [2] K. Motomura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015).
- [3] K. Nagaya *et al.*, *Phys. Rev. X* **6**, 021035 (2016).
- [4] K. Nagaya *et al.*, *Faraday Discuss.* (2016) *in press*.

2 電子励起水素分子のダイナミクス

-H₂, HD, 及び D₂からの 2p 原子ペア生成断面積の比較(東工大・理¹,カッセル大²,上智大³,オウル大⁴)[○]穂坂 綱一¹,鳥塚 祐太郎¹,Schmidt Philipp²,
谷内 一史¹,小田切 丈³,Knie Andre²,Jankala Kari⁴,Ehresmann Arno²,北島 昌史¹,河内 宣之¹The dynamics of the doubly excited hydrogen molecules – the cross sections of the
2p atom pair formation in the photodissociation of H₂, HD, and D₂(¹Tokyo Tech, ²Univ. of Kassel, ³Sophia Univ., ⁴Univ. of Oulu) [○]K. Hosaka¹, Y. Torizuka¹, P.
Schmidt², K. Yachi¹, T. Odagiri³, A. Knie², K. Jänkälä⁴, A. Ehresmann², M. Kitajima¹, and N. Kouchi¹

[序] 分子 2 電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスにおいて、電子相関が重要な役割を果たす。実際、1 光子吸収による 2 電子励起の起源は、電子相関である。物質の様々な階層で、電子相関の発現を研究することは、分子科学における主要な課題の一つである[1]。そこで、本研究グループでは、1 光子吸収による分子の 2 電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスを、“断面積”をキーワードにして、研究している[2]。分子 2 電子励起状態は、イオン化連続状態と縮重した、共鳴状態である。その理論的取り扱い、依然として困難である。水素分子についてすら、その 2 電子励起状態のダイナミクスについては、不明な点が多い[3]。本研究では、水素分子 2 電子励起状態を経由する光解離過程(1)を取り上げる。



ここで γ_{ex} は入射光子を、 $\gamma_{\text{Ly-}\alpha}$ は Lyman- α 光子を表す。本研究グループにより、H₂ と D₂ について、過程(1)の 2p 原子ペア生成断面積が入射光子エネルギーの関数として測定され、励起される 2 電子励起状態が Q₂ ¹Π_u(1) 状態であることが分かっている[4,5]。本研究では、HD に対しても同様の測定を行い、H₂、HD、D₂ における 2p 原子ペア生成の振動子強度を同位体効果の観点から研究する。

Born-Oppenheimer 近似の下で、2 電子励起 Q₂ ¹Π_u(1) 状態は、その解離型ポテンシャルエネルギー曲線と共鳴幅によって特徴付けられる。これらの量には同位体依存性がない。ポテンシャルエネルギー曲線と二つの原子核の換算質量によって解離速度が決まり、共鳴幅によって自動イオン化の rate が決まる。このように、解離と自動イオン化が競争している。原子核の質量の増加とともに解離速度は遅くなるが、自動イオン化の rate は変わらない。また、2 電子励起の振動子強度に対する同位体効果は、無視できる程度に過ぎない[5]。したがって D₂ に対する 2p 原子ペア生成の振動子強度は、H₂ に対するそれよりも小さくなると予想される。実際に、このことは、本研究室の最近の研究により、確かめられた[5]。ところが、HD に対して 2p 原子ペア生成断面積を測定したところ、必ずしも上記のシナリオに沿わない結果が得られた。

[実験] 実験は高エネルギー加速器研究機構、放射光施設(KEK-PF)の BL20A で行った。水素ガスを満たしたガスセルに直線偏光光子を導入し、2p 原子ペアから生成する Lyman- α 光子ペアを

2 個の光子検出器で同時計測した[5]。H₂、HD、D₂を通して、同時計数率が標的ガス圧力に比例する圧力条件(2Pa 以下)で計測した。

【結果と議論】 H₂、HD、及び D₂ の光励起による 2p 原子ペア生成断面積を図 1 に示す。HD の断面積曲線は H₂ と D₂ の断面積曲線の間に来ると予測したが、興味深いことには、そのようには、なっていない。図 1 の断面積曲線を積分して、Q₂ ¹Π_u(1) 状態に由来する 2p 原子ペア生成の振動子強度を得た。その比は H₂ : HD : D₂ = 1 : 1.08±0.03 : 0.71±0.02 である。

原子核の運動を古典的に扱う半古典論によって、自動イオン化せずに中性解離する過程の振動子強度の比を計算した。Q₂ ¹Π_u(1) 状態のポテンシャルエネルギー曲線と共鳴幅[6]から計算した振動子強度の比は H₂ : HD : D₂ = 1 : 0.81 : 0.58 である。また、H₂ と D₂ に対しては、Q₂ ¹Π_u(1) 状態からの中性解離断面積が、量子論によって、計算されており[7,8]、それらから求めた中性解離の振動子強度の D₂ / H₂ 比は 0.76 である[5]。振動子強度の D₂ / H₂ 比では、実験結果(0.71±0.02)と理論予測(半古典論 : 0.58 と量子論 : 0.76)が比較的良好に一致しているのに対し、HD / H₂ 比では実験結果(1.08±0.03)と理論予測(半古典論 : 0.81)の間に明らかな食い違いが見られる。HD に対して、これほど 1 に近い、あるいは 1 より大きな同位体効果が観測されたことは驚きであった (序論に述べたシナリオによれば、H₂ に対する比が 1 を超えることは、有り得ない)。

HD では gerade/ ungerade 対称性の破れにより、基底電子状態 X ¹Σ_g⁺状態から gerade 状態への光励起、及び、2 電子励起 Q₂ ¹Π_u(1) 状態から gerade 状態への非断熱遷移の両方が可能となる[9]。これらは H₂ と D₂ では起こらない。本講演では、Lyman-α 光子ペアの角度相関関数の実験結果[10,11]も合わせて、2p 原子ペア生成の振動子強度の HD / H₂ 比に現れる理論予測と実験結果の食い違いを議論する。

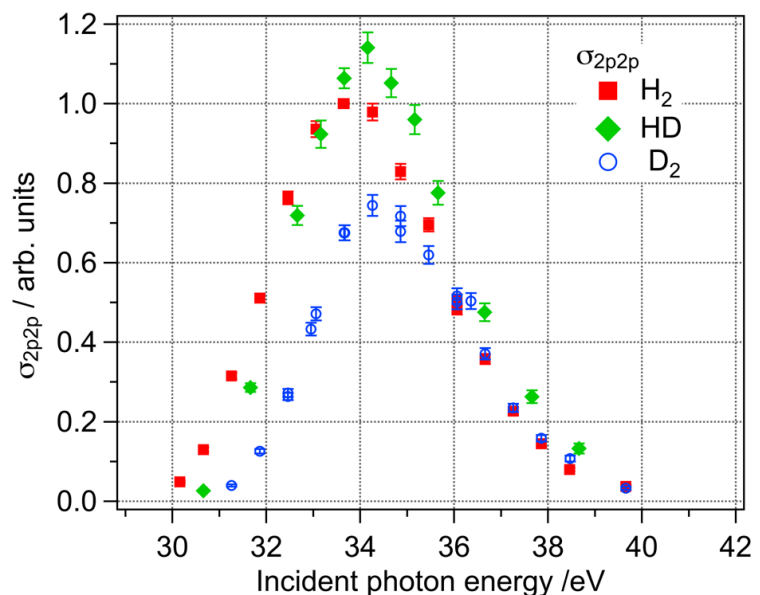


図 1 H₂(■), HD(◆) 及び D₂(○)の光励起における 2p 原子ペア生成断面積。縦軸のスケールは、3 つの分子に対して共通である。

References

- [1] P. Flude, *Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 100, Electron correlations in molecules and solids* (1995). [2] 例えば T. Odagiri *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 053401 (2011). [3] 小田切丈ら, *物理学会誌* **61**, 671 (2006). [4] T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004). [5] K. Hosaka, *et al.*, *Phys. Rev. A* **93**, 063423 (2016). [6] I. Sánchez and F. Martín, *J. Chem. Phys.* **110**, 6702 (1999). [7] J. L. Sanz-Vicario *et al.*, *Phys. Rev. A*, **73** 033410 (2006). [8] J. L. Sanz-Vicario (private communication). [9] A. De Lange *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **21**, 257 (2002). [10] Y. Nakanishi, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **90** 043405 (2014). [11]本討論会 1P015 鳥塚ら.

1A04

レーザー誘起再散乱電子分光によるベンゼン分子の幾何構造情報の抽出

(東北大・多元研¹、吉林大・原子分子研²、カンザス州立大・物理³)

○伊藤雄太¹、Chuncheng Wang²、Anh-Thu Le³、奥西みさき¹、Dajun Ding²、C. D. Lin³、上田 潔¹

Extraction of geometrical structure information of benzene molecules by laser-induced electron diffraction

(Tohoku Univ.¹, Jilin Univ.², Kansas State Univ.³)

○Yuta Ito¹, Chuncheng Wang², Anh-Thu Le³, Misaki Okunishi¹, Dajun Ding², C. D. Lin³, K. Ueda¹

【序】化学反応中の分子の超高速リアルタイムイメージングは、現在の科学における大きな目標の一つである。電子の再散乱現象を利用した laser induced electron diffraction (LIED) はその目標を達成する手段の一つとして期待されている。高強度赤外レーザー光 ($\sim 10^{14}$ W/cm²) を気相中の分子に照射するとトンネルイオン化により電子が放出され、その一部はレーザー電場の向きの反転に伴って進行方向を変え、親イオンと再衝突する。再衝突電子が親イオンにより後方弾性散乱されることで、親イオンの幾何構造を反映した再散乱電子が生成される。この電子の再散乱過程はレーザー電場の 1 周期 (波長 800 nm の光で約 2.7 fs) 未満の短時間で起こることから、分子の超高速ダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で観測できることが期待される。

Chenらはquantitative rescattering (QRS) theory[1]を提唱し、実験的に測定した角度分解再散乱電子スペクトルから電子・イオン微分散乱断面積を抽出する手法を示した。LIEDを用いて分子構造をサブオングストロームオーダーで決定した最初の実験は、Blagaらによる窒素分子 (N₂) と酸素分子 (O₂) の例である[2]。次いで、Pullenらにより、アセチレン分子 (C₂H₂) の例が報告された[3]。これまでLIEDによる構造決定が報告された分子は、これらの単純な二原子分子あるいは直線分子のみである。本研究では、より複雑な分子であるベンゼン分子 (C₆H₆) にLIEDを適用し、実験結果から幾何構造を抽出できることを示す。

【実験】Ti:Sapphire レーザー(800 nm, 100 fs, 1.5 mJ, 1 kHz)の出力光を光パラメトリック増幅器(OPA)により波長 1650 nm に変換し、超高真空槽内に漏れ出し分子線として導入したランダムな配向のベンゼン分子に集光照射した。イオン化に伴い放出された電子を飛行時間型電子エネルギー分析器で検出した。 $\lambda/2$ 板を用いて入射光の偏光方向を回転させながら測定することで、エネルギースペクトルの角度分布を得た。

【結果と考察】Fig. 1に波長1650 nmのレーザー光を用いて測定したベンゼン分子の角度分解再散乱電子スペクトルから抽出した微分散乱断面積 (σ) の角度分布を再散乱角 (θ_r) に対して示す。代表例として再衝突運動量 (p_r) が2.1 a.u.の結果を示している。また、C原子とH原子の微分散乱断面積の重み付き和を原子成分 (σ_A) として示している。実験結果が原子成分に対して振動しているのが分かる。Independent atom model (IAM) では、分子の幾何構造の情報は微分散乱断面積における干渉項として表される。この干渉項を抽出するために、molecular

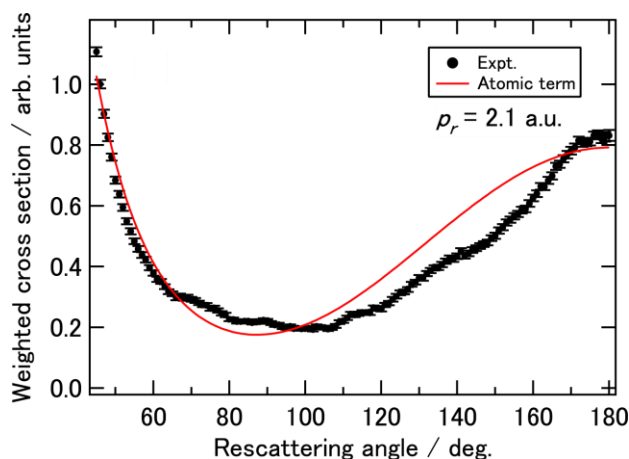


Fig. 1 ベンゼン分子の角度分解再散乱電子スペクトルから抽出した微分散乱断面積の角度分布(●: 実験結果から抽出した断面積(σ)、—: 理論的に求めた断面積の原子成分(σ_A))

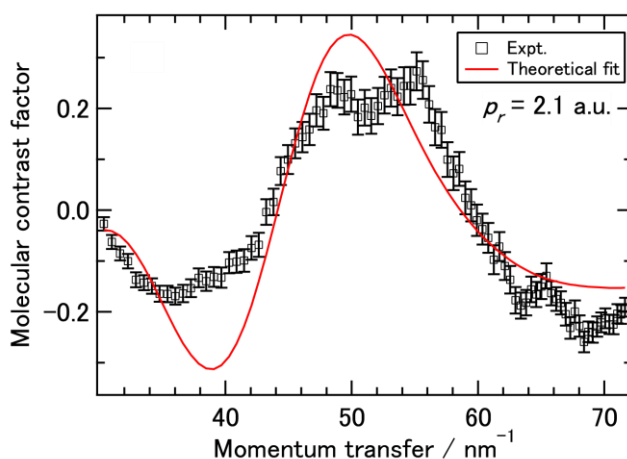


Fig. 2 ベンゼン分子の微分散乱断面積の角度分布から求めた分子散乱因子 (□: 実験的に求めた MCF、—: 理論的に求めた MCF によるフィッティング)

contrast factor (MCF) を次のように定義する。

$$MCF = \frac{\sigma - \sigma_A}{\sigma_A}$$

Fig. 2 に実験結果から抽出した MCF を運動量移行 s に対して示す。

$$s = 2p_r \sin \frac{\theta_r}{2}$$

C-C および C-H 結合長をフィッティングパラメータとして用い、理論的に MCF を求めてフィッティングした結果を合わせて示している。平衡構造における C-C および C-H 結合長がそれぞれ 139 pm と 109 pm であるのに対して、この結果における結合長は 143 pm と 126 pm であった。異なる再衝突運動量の実験結果においても同様の解析により結合長を求め、平衡構造から 10 % 程度に収まる結果が得られた。

References

- [1] Z. Chen *et al.*, Phys. Rev. A, **79**, 033409 (2009).
- [2] C. I. Blaga *et al.*, Nature **483**, 194 (2012).
- [3] M. G. Pullen *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7262 (2015).

1A05

高次高調波を用いた時間分解光電子分光による共役系ジエンの置換基効果

北大院工¹, 北大院理², 量研機構・関西研³

○天宅建晴¹, 跡部龍之介¹, 荒木孝太郎¹, 関川太郎¹, 佐藤壮太², 原洩祐², 武次徹也², 赤木浩³, 板倉隆二³

The study of substituent effects in conjugated dienes by time resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², QST KPSI³

○T.Tentaku¹, R.Atobe¹, K.Araki¹, T.Sekikawa¹, S.Sato², Y.Harabuchi², T.Taketsugu², H.Akagi³, R.Itakura³

【序論】1,3-ブタジエン(BD)は、光捕集機能を持つ共役系ポリエンの中で最も単純な構造をしている。そのため、光合成や視覚などの現象を根本から理解する上で重要な物質として、過去に多くの研究がなされている。過去に我々は、時間分解光電子分光(TRPES)測定によって励起状態から円錐交差(CI)を通り、超高速で基底状態に失活する様子を観測した[1]。その際、最もエネルギー的に有利なCI構造は、図1のように片側の水素が立ち上がり、非対称にねじれた構造となることが理論計算から明らかになっている。

そこで我々は、このBDの、CI構造において大きな構造変化を示すH原子をメチル基に置換した、1,3-ペンタジエン(PD)及び2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン(DH)に注目した(図2)。メチル置換により、末端部分の質量と、立体反発の効果を変化させ、共役系ジエンにおける置換基による超高速失活機構を制御することを目指した。本研究では、PDおよびDHのTRPES測定を行い、これらの分子の失活機構を実験的に観測した。

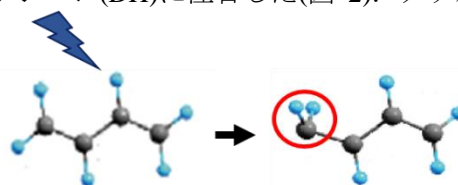


図1. 1,3-ブタジエンの円錐交差での分子構造

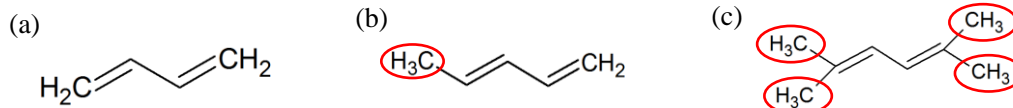


図2.(a)1,3-ブタジエン, (b)1,3-ペンタジエン, (c)2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンの構造式

【実験】本研究で用いたTRPESの実験系の概略図を図3に示す[2,3]。基本波をTi:sapphire(800 nm・30 fs・1 kHz)とし、その第2次高調波(400 nm:3.1 eV)をポンプ光として用いた。これより、分子を2光子励起することで暗状態への遷移が可能となる。また、プローブ光として高次高調波(19次・42 nm:29.5 eV)を用いた。このような、高い光子エネルギーを持つ光源をプローブ光として用いることで、イオン化エネルギーの高い分子軌道まで観測することができ、分子の構造変化を詳細に捉えることができる。

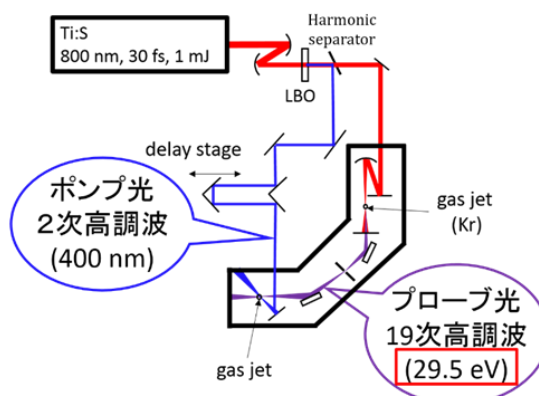


図3.実験系の概略図

【結果と考察】TRPESによって得られたPDとHDの時間分解光電子スペクトルを、それぞれ図4と図6に示す。まず、PDの結果について述べる。時間ゼロ付近において、6eVあたりに励起状態と思われる信号が観測された(図中非表示)。この信号の時間依存性を示すため、5.48~6.59 eVのスペクトル強度の時間依存性を図5(●)に示す。これより、時定数 42 ± 26 fs で励起状態から失活していると分かった。また、図4より、スペクトルの形にほとんど変化は見られないが、14 eVあたりの強度がわずかに減少していることが見て取れる。この強度の時間依存性を見るために、

12.85~15.32 eV の積分強度の時間依存性を、図 5(▲)に示す。図 5 より、この範囲のスペクトル強度の減少は、励起状態の失活後に観測され、励起後 200 fs 程度で起こっているが分かる。また、変化後も元の強度から 1 割程度しか減少していない。このことより、PD は励起状態から基底状態に超高速で失活した後、異性化や解離はせず、高振動状態になっていると考えられる。

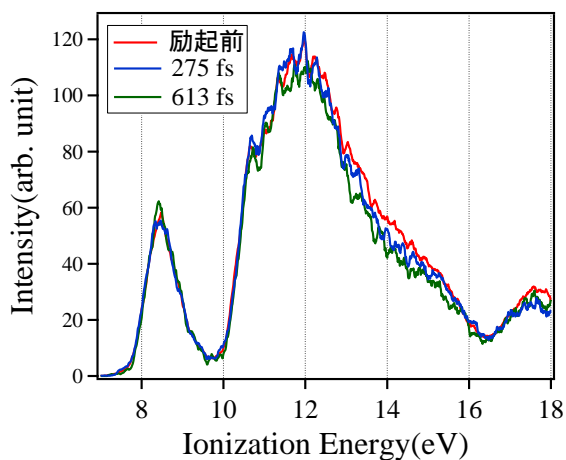


図 4. 1,3-ペンタジエンの光電子スペクトルの時間発展

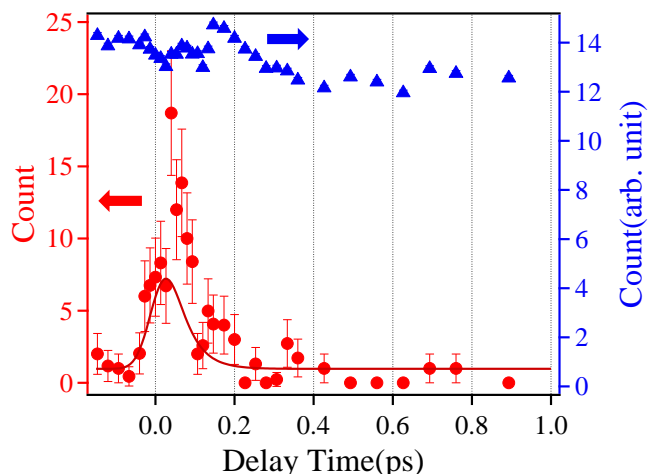


図 5. 1,3-ペンタジエンの励起状態の信号(●)と 12.05~15.17 eV の積分強度(▲)の時間依存性

次に、DH について述べる。時間ゼロ付近において、5 eV あたりに励起状態と思われる信号が観測された(図中非表示)。図 7(●)に 4.31~6.22 eV の積分強度の時間依存性を示す。この結果から、時定数 59 ± 31 fs で緩和していることが分かった。また、図 6 の光電子スペクトルより、12 eV あたりの光電子強度が大きく減少し、元に戻らないことが確認された。PD と比較しても、スペクトルの形が大きく変わっていることが分かる。11.09~13.42 eV の積分強度の時間依存性を図 7(▲)に示す。これより、光電子強度の減少は時定数 246 fs で起こっていることが分かった。これらの結果から、DH は基底状態には超高速で失活せず、励起状態に存在し続けるか、異性化などの構造変化をしていると考えている。講演では、時間分解質量分析分光[4]と量子化学計算による結果を対応付け、共役系ジエンの置換体における励起緩和ダイナミクスの違いを詳細に述べる。

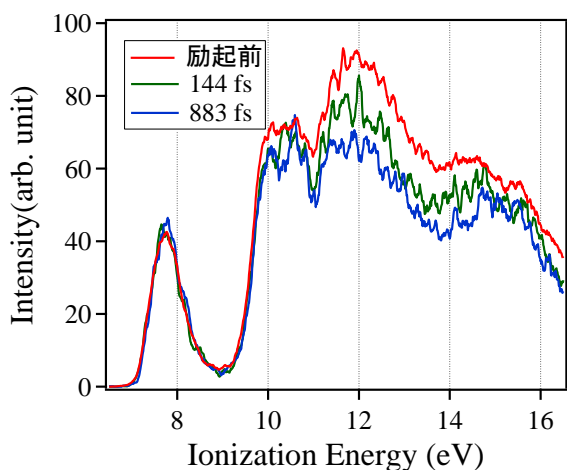


図 6. 2,5-ジエチル-2,4-ヘキサジエンの光電子スペクトルの時間発展

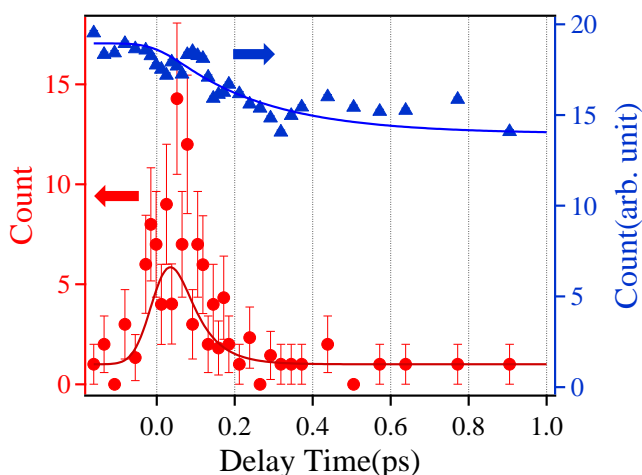


図 7. 2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンの励起状態の信号(●)と 11.09~13.42 eV の積分強度(▲)の時間依存性

- [1] A. Makida, *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1760
- [2] R. Iikubo, *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 2463
- [3] R. Iikubo, *et al*, Faraday Discuss. DOI: 10.1039/C6FD00063K
- [4] 跡部龍之介, 他 第 10 回分子科学討論会, 3P011(神戸)

直線分子の回転定数 B_0 の解釈は如何にあるべきか？(お茶大理^a、計算科学振興財団^b) ○平野恒夫^a、長嶋雲兵^bWhat is the correct interpretation of B_0 observed for a linear molecule?(Ochanomizu Univ.,^a FOCUS^b) ○Tsunao Hirano,^a Umpei Nagashima^b

直線分子とは、その変角のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が直線構造で極小値を取っている分子であると定義する。以下、3 原子分子の直線分子を考える。伸縮振動と違って、変角振動には二つの特徴がある：(a) 気相での観測では、分子を空間に固定できないので、観測で識別出来る結合角の補角 $\bar{\rho}$ の変化は $\bar{\rho} \geq 0$ の範囲に限られて、負の $\bar{\rho}$ は物理的に意味がない、(b) 直線分子の変角振動は a 軸の周りの回転角 χ に関して 2 重に縮退しているので 2 次元の振動子として扱う必要がある。通常は、2 次元の振動子を変角と回転の 2 個の基準座標 (Q_b, Q_r) の組で記述する¹⁾ が、ここでは、構造パラメータとして結合角の補角 $\bar{\rho}$ を議論するので、 $\bar{\rho}$ と a 軸の周りの等方的な回転を表す角 χ 、つまり $(\bar{\rho}, \chi)$ の組で記述することにする。この場合の変角の波動関数 φ は Boháček によれば²⁾

$$\varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) = N \exp(il\chi) \phi_{v,l}(\bar{\rho}), \quad (0 \leq \bar{\rho} \leq \pi, 0 \leq \chi \leq 2\pi). \quad (1)$$

となる。 N は規格化定数、 l は整数である。

式(1)を使って、 $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle$ を求めると、体積素片が $\bar{\rho} d\bar{\rho} d\chi$ であることを考慮すれば、

$$\langle \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) | \bar{\rho} | \varphi_{v,l}(\bar{\rho}, \chi) \rangle = 2\pi N^2 \int_0^\pi \phi_{v,l}(\bar{\rho})^2 \bar{\rho}^2 d\bar{\rho} > 0. \quad (2)$$

従って、 $\langle \bar{\rho} \rangle$ は $\bar{\rho}$ のみの関数となり、 $(0,0,0)$ 状態でも常に正の値になる³⁾。実際に幾つかの直線分子に関して計算してみると、表 1 に示すように確かに $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ となっている⁴⁾。波動関数の期待値は、Ehrenfest theorem によれば、大量の分子の集団、または十分な長さの時間平均として観測されるべき物理量に対応しているので、 $(0,0,0)$ 状態の波動関数の期待値が $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ ということは、実験で求まる回転定数 B_0 に対応する振動平均構造の $\langle \bar{\rho} \rangle$ も non-zero の値になっていることを意味する。この結論は、従来の分光学的常識 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ とは相容れないものである。

誤解を避けたいので、書いておくと、直線分子の場合、変角の PES は直線構造で極小値を取っているため、2 個の基準振動 (Q_b, Q_r) の組による記述では、直線構造を挟んで変角振動している。この描像は、従来から採用されてきた分光学的常識 ($\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$) と一致する。しかし、基準振動は、構造パラメータではない。変角振動の「変角」を表す「構造パラメータ」は直線構造からのズレの角 $\bar{\rho}$ である。その振動平均を取ると、「変角振動の 2 重縮退のために」、式(2)が示すように $\langle \bar{\rho} \rangle > 0$ として「観測される」、ということである。俗な表現では、「自然界 (Schrödinger 方程式の世界) では、直線構造を挟んで変角振動しているが、観測すると曲がって見える」ということである。水素原子の 1s 電子の存在確率密度は核上で最大になっているが、もし平均として核からどの程度の距離のと

Table 1 $\langle \bar{\rho} \rangle$ of triatomic, linear molecules for the $(0,0,0)$ state⁴⁾

Molecule	$\langle \bar{\rho} \rangle$ ($\delta\bar{\rho}$)
³ Σ^- FeCO	7° (4°)
² Π BrCN ⁺	8° (4°)
³ Φ CoCN	8° (5°)
² Δ NiCN	9° (5°)
⁶ Δ FeCN	10° (5°)
⁶ Δ FeNC	13° (7°)
¹ Σ CsOH	17° (9°)

 $\delta\bar{\rho}$: Quantum mechanical uncertainty

ころに存在しているか、と問い掛けると（観測すると）Bohr 半径のところになると、いうのと同じことである。

分光学では、instantaneous な慣性能率を I とすると、 $B_0 = h/(8\pi^2 c) \langle 1/I \rangle$ である。ここでは、物理的には同じ内容であるが、次のように「振動状態の平均構造」を定義しておく。観測された B_0 に対応した振動平均構造があって、それを表す構造パラメータとして、直線 3 原子分子であるから、結合角の補角 $\bar{\rho}_0$ と、2 個の結合長 $r_{1,0}, r_{2,0}$ を考える。この 3 個の構造パラメータが決まると、それに対応した主軸系で定義した慣性能率 $I_0(r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0)$ が決まる。その逆数が、観測された B_0 に対応している、と考える。この定義では、 $B_0(r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0) = h/(8\pi^2 c I_0)$ である。従って、実験で「3 個以上」の同位体異性体に関する B_0 が求まっていて、かつ、その同位体異性体に共通な $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ を想定して良いことが担保できれば、振動平均構造パラメータ $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ の組を決めることが出来る。これは所謂 r_0 構造であるが、ここでは *a priori* に $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定していない。もし、変角振動の 2 重縮退を考慮しなければ、縮退を表現するための分子軸の周りの回転を考える必要が無いので必然的に $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ になる。2 重縮退を考慮する立場で、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定すると、 $r_{1,0}, r_{2,0}$ は、 a 軸への投影長になる。

我々は、既に、 ${}^3\Sigma^-$ FeCO に関して、田中ら⁵⁾によって報告されている 5 個の同位体異性体の回転定数 B_0 の実験値に対して、最小二乗法フィットで $r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$ の組を決めようとする、その残差が最小になるのは、 $\bar{\rho}_0 = 9.48^\circ$ あることを報告した³⁾。この分子の $\bar{\rho}$ の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ は 7.4° (表 1, 2) である。

今回、同位体異性体の B_0 の実験値が報告されている直線分子、 ${}^2\Pi$ NCS、 ${}^2\Sigma^+$ MgNC、 ${}^1\Sigma^+$ HCO⁺、 ${}^1\Sigma^+$ HCN、 ${}^1\Sigma^+$ C₃ に関して同様なフィッティングを行ってみた。結果を表 2 に示す。これらは、いずれも、期待値の計算を行って、共通な平均構造パラメータ ($r_{1,0}, r_{2,0}, \bar{\rho}_0$) を考えて良いことを担保してある系である。全ての系で、従来の分光学で行われている $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定した場合より、 $\bar{\rho}_0$ を変数として解析した方が、最小二乗残差は小さくなっていた。表 2 で、 B_0 から $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ と、期待値としての $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ がよく一致していることは我々の主張を支持している。

Rigid な分子では $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ の値は小さいので、従来の $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ の前提は近似としては許されるとしても、フロッピーな分子を含めて、本来は $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を前提にして B_0 を解析してはいけないということである。また、半世紀以上に涉って、分光学で蓄積されてきた r_0 構造は、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定して算出されているので、得られた結合長は主軸への投影長となるため、同時に投影角が示されない限り、振動状態での平均「結合長」としての物理的意味が無い数字ということになる。

¹⁾ P.B. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd edition, NRC Research Press (2006).

²⁾ I. Boháček, D. Papoušek, Š. Pick, V. Špirko, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 395 (1976).

³⁾ T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35 (2015).

⁴⁾ T. Hirano, M.B.D. Andaloussi, U. Nagashima, P. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **141**, 094308 (2014).

⁵⁾ K. Tanaka, M. Shirasaka, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2118 (1997).

Table 2

	Ro-vibrationally averaged bond angle $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ / degrees	
	From B_0	Expect.-value ^{a)}
${}^3\Sigma^-$ FeCO ³⁾	9.5	7.4
${}^2\Pi$ NCS	7.8	7.8
${}^2\Sigma^+$ MgNC	9.1	
${}^1\Sigma^+$ HCO ⁺	12.5	11.0
${}^1\Sigma^+$ DCO ⁺	9.8	9.8
${}^1\Sigma^+$ HCN	14.3	12.0
${}^1\Sigma^+$ DCN	11.6	10.7
${}^1\Sigma^+$ C ₃	22.4	21.3

^{a)} From DVR3D wavefunction

HCO⁺ の計算分子分光学: どこまで実験に迫れるか?

(計算科学振興財団^a、お茶大理^b) ○長嶋雲兵^a、平野恒夫^b

Computational Molecular Spectroscopy of HCO⁺:

How accurately we can complement experiments?

(FOCUS^a, Ochanomizu Univ.^b) ○Umpei Nagashima^a, Tsuneo Hirano^b

1970年にKlemperer¹⁾によってX-ogenの担い手として同定されたHCO⁺には、天竺ら²⁾、岡ら³⁾の報告を含めて、数多くの測定がなされている。Saykerlyら⁴⁾によって、6個の同位体異性体に関する B_0 の値も報告されている。*Ab initio*計算もなされているが、今回、「直線分子の変角振動は直線構造を中心にして起こっているが、観測すると曲がって見える」という我々の主張⁵⁾に関連して、3Dポテンシャルエネルギー曲面(PES)をcore-valenceRCCSD(T)/aug-cc-pCV5Zレベルの計算で求めて、2次摂動論(Surfit)およびDVR3Dで解析を行った。

HCO⁺の平衡構造に関して、Surfitにより、 $r_e(\text{H-C}) = 1.0915 \text{ \AA}$ 、 $r_e(\text{C-O}) = 1.1057 \text{ \AA}$ 、 $\angle_e(\text{H-C-O}) = 180^\circ$ 、 $B_e = 44841.1 \text{ MHz}$ 、 $\omega_1 = 3228 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_2 = 847 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_3 = 2217 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_1 = 3089 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_2 = 832 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 2189 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。また、HCO⁺の回転定数 B_0 に関しては、実験値44594.4282 MHz²⁾に対して、Surfitで44588.32 MHz(誤差-0.014%)、DVR3Dで44594.56 MHz(誤差0.0003%)となったので、極めて精度の高い3D PESが得られていることが分かる。

Surfitで、3D PESを、 $r(\text{H-C})$ 、 $r(\text{C-O})$ 、結合角に関して、5, 5, 6次の多項式でフィットして解析した結果の一部を表1に示す。

3D PESから、DVR3Dで振動・回転の波動関数を求めて、その波動関数から種々の振動回転準

表1 HCO⁺ 同位体異性体の分子定数(Surfit)

	HCO ⁺	DCO ⁺	H- ¹³ C- ¹⁶ O ⁺	H- ¹² C- ¹⁸ O ⁺	D- ¹³ C- ¹⁶ O ⁺	D- ¹² C- ¹⁸ O ⁺
B_e / MHz	44841.13	36198.95	43613.91	42811.81	35540.70	34581.22
B_0 / MHz	44588.32	36016.81	43371.30	42575.32	35363.75	34410.89
$B_{0,\text{Exp.}}^{4)} / \text{MHz}$	44594.429	36019.677	43377.165	42581.079	35366.607	34413.697
%Error	-0.014	-0.008	-0.014	-0.014	-0.008	-0.008
D_J / MHz	0.0814	0.0543	0.0771	0.0743	0.0521	0.0493
$\alpha_1 / \text{cm}^{-1}$	0.0124	0.0114	0.0114	0.0116	0.0108	0.0109
$\alpha_2 / \text{cm}^{-1}$	-0.0029	-0.0033	-0.0025	-0.0027	-0.0030	-0.0031
$\alpha_3 / \text{cm}^{-1}$	0.0102	0.0072	0.0099	0.0096	0.0070	0.0067
$\omega_1 / \text{cm}^{-1}$	3228	2657	3205	3224	2604	2631
$\omega_2 / \text{cm}^{-1}$	847	678	839	845	668	676
$\omega_3 / \text{cm}^{-1}$	2217	1938	2182	2164	1931	1905
ν_1 / cm^{-1}	3089	2589	3066	3084	2537	2562
ν_2 / cm^{-1}	832	669	825	830	659	666
ν_3 / cm^{-1}	2189	1906	2155	2138	1899	1876
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	0.997	-0.963	0.995	0.996	-0.968	-0.971
$\zeta_{12} / \text{cm}^{-1}$	0.079	-0.269	0.097	0.087	-0.253	-0.238
$\Lambda\text{-doubl.}/\text{cm}^{-1}$	0.00686	0.00559	0.00655	0.00627	0.00546	0.00512

位と、回転定数 B_v を求めた結果を表 2 に示す。 B_v の実験値を極めて良い精度で再現している。

DVR3Dによる波動関数から求めた期待値を表 3 に示す。表 2 に較べて若干 B_0 実験値の再現性が劣るのは、DVR3D の波動関数 φ は与えられた格子点の上にはかないために、波動関数の tail 部分の積分が出来ないためである。直線構造からのズレの角 $\bar{\rho}$ の期待値が、non-zero の値になっていることに注目して欲しい。ここでは、実験値の B_0 に対応する期待値 $(B_0+C_0)/2$ は、各格子点の geometry から求めた主軸系慣性能率 I の逆数の平均値 $\langle 1/I \rangle$ として求めてある。

従来、分光学では、直線分子の r_0 構造や r_s 構造を 2 個の同位体異性体の B_0 値から $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を仮定して求めてきた。直線分子であるから、直線構造を中心にして変角振動を行っている筈だという理由によるものと推測する。実は、その通りであるが、変角振動の 2 重縮退のために、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 > 0$ として「観測」されている筈であるというのが、我々の見解である。 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ を変数として、3 個またはそれ以上の同位体異性体の B_0 値があれば、3 個の構造パラメーターが求まる。従来の分光学の定説が正しければ、答えとして $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ が得られる筈である。

しかし、表 3 に引用した B_0 の実験値を使って試みると、H-C-O 群で $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 12.5^\circ$ 、D-C-O 群で $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 9.8^\circ$ が得られた。表 3 の期待値 $\langle \bar{\rho} \rangle_0$ と近い値である。なお、従来のように、 $\langle \bar{\rho} \rangle_0 = 0$ を前提にして求めた結合長は、「主軸への投影長」の期待値とよく一致することが分かった。

表 2 振動回転準位と回転定数 (DVR3D)

State	Term value (cm ⁻¹)	B_v (MHz)	%Error
(0,0,0)	0.0	44594.56	0.0003
(0,1 ¹ ,0)	832.3	44677.35	0.0008
(0,2 ⁰ ,0)	1644.4	44768.12	0.0003
(0,2 ² ,0)	1669.1		
(0,3 ¹ ,0)	2464.0	44851.70	0.0006
(0,4 ⁰ ,0)	3263.7	44928.84	-0.0341
(0,4 ² ,0)	3288.2		
(0,0,1)	2186.4	44302.71	0.0065
(0,0,2)	4350.2	44001.94	-0.0049
(0,0,3)	6486.1	43679.90	
(0,0,4)	8586.0	43324.08	
(0,1 ¹ ,1)	3019.0	44376.36	0.0043
(0,2 ⁰ ,1)	3830.8	44458.25	0.0036
(0,2 ² ,1)	3855.7		
(0,3 ¹ ,1)	4649.8	44524.66	0.0411
(0,1 ¹ ,2)	5182.7	44069.11	
(0,1 ¹ ,3)	7317.7	43830.30	
(0,1 ¹ ,4)	9415.6	44724.46	
(1,0,0)	3088.4	44237.38	-0.0071
(1,1 ¹ ,0)	3896.7	44344.17	0.0107
(1,2 ⁰ ,0)	4684.8	44460.68	0.0235
(1,2 ² ,0)	4708.9		
(1,0,1)	5245.2	43965.75	0.0019
(2,0,0)	6072.6	43953.49	0.0636

表 3 Expectation values for (0,0⁰,0) states, over DVR3D wavefunction^{a)}

Isotopologue	$\langle r_{12} \rangle_0$	$\langle r_{23} \rangle_0$	$\langle r_{12,proj} \rangle_0$	$\langle r_{23,proj} \rangle_0$	$\langle \bar{\rho} \rangle_0$ ($\delta \bar{\rho}$)	$(B_0+C_0)/2$	Exp. B_0	%error
H ¹² C ¹⁶ O	1.1102	1.1103	1.0942	1.1096	11.0(5.5)	44527.24	44594.4282	-0.15
H ¹³ C ¹⁶ O	1.1102	1.1102	1.0940	1.1096	10.9(5.5)	43312.92	43377.165	-0.15
H ¹² C ¹⁸ O	1.1101	1.1102	1.0940	1.1096	11.0(5.5)	42519.51	42581.079	-0.15
D ¹² C ¹⁶ O	1.1051	1.1102	1.0952	1.1088	9.9(4.9)	35967.98	36019.677	-0.14
D ¹³ C ¹⁶ O	1.1050	1.1101	1.0950	1.1088	9.8(4.9)	35315.79	35366.607	-0.14
D ¹² C ¹⁸ O	1.1050	1.1101	1.0950	1.1088	9.8(4.9)	34366.08	34413.697	-0.14

^{a)} r_{12} : $r(\text{H-C})$, r_{23} : $r(\text{C-O})$. Units: Bond-length (Å), angle (degrees).

¹⁾ W. Klemperer, Nature **227**, 1230 (1970). ²⁾ T. Hirao, S. Yu, T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, **248**, 26 (2008).

³⁾ C.F. Neese, P.S. Kreymin, T. Oka, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9899 (2013). ⁴⁾ R.C. Woods, R.J. Saykally et al., *J. Chme. Phys.*, **75**, 4256 (1981). ⁵⁾ T. Hirano, U. Nagashima, *J. Mol. Spectrosc.*, **314**, 35-47 (2015).

シクロブタンとその誘導体におけるキラル動的過程

(総研大) 廣田榮治

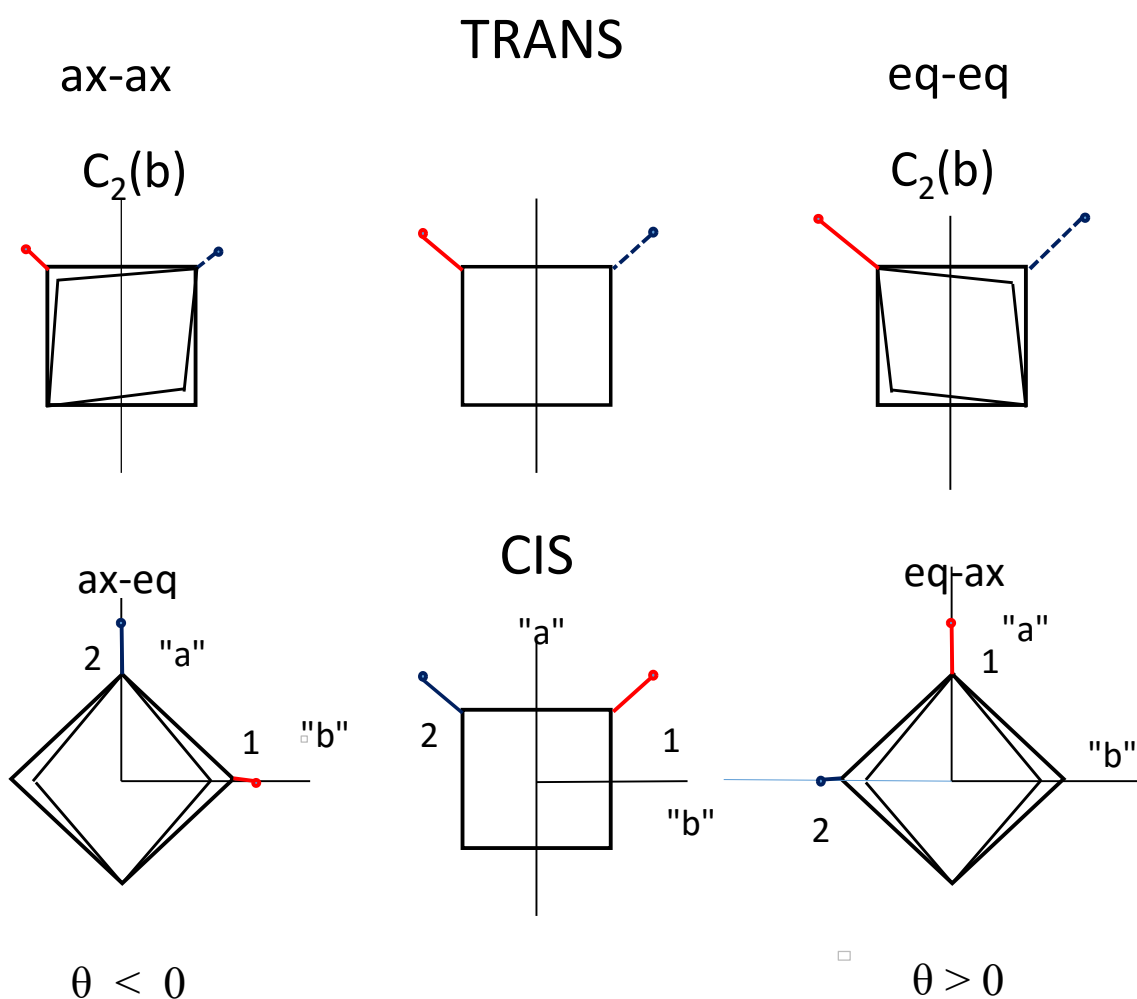
Chiral dynamical processes in cyclobutane and its derivatives
(Graduate Univ. Advanced Studies) Eizi Hirota

[序] 昨年 (2015 年) 日本化学会第 95 年会において以下のことを報告した。1904 年 Lord Kelvin は「geometrical figure or group of points」を鏡に映したとき、実体と鏡像を重ね合わせることができないものを *chiral* と定義した。この定義は現在に至るまで広く受け入れられているが、量子力学が出現する 20 年前に提出されており、分子の量子論的挙動に対して“拡張あるいは修正”が必要である。エナンチオマーが“安定に”存在しているという Hund のパラドックスはその典型的な一例であり、前回 Hund の説明に沿って、二極小ポテンシャル(double minimum potential: DMP)を導入し、パリティなどの問題を解決した。さらに Kelvin の定義にある実体と鏡像の“関係”を物理学的な操作に対応させる試案を提出した。今回は、低波数あるいは大振幅運動をもつ分子、とくにシクロブタンとその誘導体を取り上げ、分子キラリティを動的観点から議論する。

[低波数、大振幅運動と反転]

(1) “反転” 「アンモニア分子の反転」というとき、鏡映(reflection)を指すことが多い。鏡映 reflection σ と反転 inversion i は鏡映面に垂直な軸まわりの 2 回回転 C_2 で結ばれる： $\sigma = i \times C_2$ 。アンモニアは DMP の典型例である「反転運動(reflection)」をしているが、キラルではない。N 原子を中心核とするアミン NH_2X やイミン $NHXY$ の多くも平面であり、キラルではない。これらに対し P を含むものは非平面で、多くのキラル分子が期待される。

(2) 分子内回転 前回 1,2-二置換エタン誘導体： CH_2X-CH_2Y の回転異性体 *gauche* のキラリティを、*trans* の影響が全く無視できるものとして、論じた。*Gauche* エナンチオマー I から同 II へは、*cis* 配置を通過する内部回転がもっともエネルギー障壁の低いパスと考えられる。一方 Kelvin の定義に従って reflection を施すと、II と類似の配座 III に達する。II と III は 2 個のメチレン基の 2 個の水素を区別しなければ、全く等価である。しかし reflection はメチレン基の 2 個の C-H の交換を含むので、この操作でのパスの詳細は明らかではないが、電子エネルギー程度の高いポテンシャル障壁を通過することは明らかである。換言すれば、II と III はこのような高い障壁で隔てられている。置換基 X, Y のサイズが大きき *cis* 配置のポテンシャル山が電子エネルギーに匹敵する場合を除けば、通常内部回転障壁は電子エネルギーより一桁低く、エタン誘導体の *gauche* エナンチオマーは、極低温などの特殊な環境下を除けば、単離



されない

(3) 環パッカリング この運動を行う典型例は炭素4原子からなる環状分子：シクロブタンである。パッカリングは「アンモニア反転」と似ており、シクロブタン自身はキラルではない。ところが1,2置換体 *cis* はキラルである。我々は1,2-d₂ (重水素二置換体) をマイクロ波分光法で研究し、*trans* は2種類のアキラル分子から成り立つが、*cis* はキラル対であることを見出した (上図)。パッカリングトンネル分裂は86.21 MHz である。1,1,3,3-d₄ 種では34.47 MHz であり、置換基が大きくなれば安定なキラル分子がえられる。これら分子にも Kelvin の reflection 操作が適用されるが、内部回転の場合と同様、3,4位メチレン基の2個のC-H結合の交換を含む。最近 Bach ら [Chem. Rev. DOI 10.1021 (2016)] は、オレフィン2分子の [2+2] 光誘起環化付加反応が部位、立体さらにキラル選択性に優れていることを報告している。これらの反応の基本にはシクロブタン環があり、パッカリングを通じて反応の基本特性が保持されていると考えられる。

[考察：今後の課題] 特異な内部運動、キラル分子系の対称性、超対称性、L, R に第3のメンバーを加えた系の可能性、parity violation (PV)のキラル分子への影響等。

窒素分子とジメチルエーテル分子錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第3報)

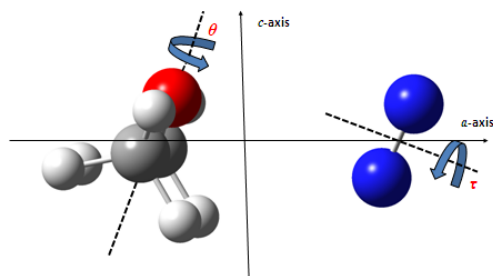
(神奈川工大¹・総研大²) ○川嶋良章¹・廣田榮治²Fourier transform microwave spectroscopy of N₂-dimethylether complex (3)(Kanagawa Institute of Technology¹ and The Graduate University for Advanced Studies²)○Yoshiyuki Kawashim¹ and Eizi Hirota²

【序】先に N₂-ジメチルエーテル (DME) 錯体 (図 1) の *a* 型遷移が 2 組の強弱対、計 4 個の組から成り立っていることを報告した¹⁻²⁾。今回さらに和の法則を用いて ¹⁵N₂-DME, ¹⁴N₂-DME の *c* 型遷移を検出した。従来通り、4 組の回転スペクトルは、N₂ の 2 個の N 原子、DME の 2 個の CH₃ 基がそれぞれ交換してできる 4 通りの組み合わせに帰着した。さらに測定周波数を、4 組個別に、非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて解析し、回転定数と遠心力歪定数を求めた。回転定数 *A* が組によって大きく異なるなど興味深い結果をえている。これらの実験データを基に、理論計算を援用して、N₂-DME の動的構造を議論する。

【実験・理論計算】実験は前回の報告¹⁻²⁾と同様である。量子力学計算は MP2/6-311++G(d,p), aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ で行った。

【結果と考察】DME の 2 個のメチル基の内部回転による分裂 (多くの場合 3 本) と、すでに測定されている *a* 型 $J = 1 \leftarrow 0 \sim 5 \leftarrow 4$ 遷移の周波数から、和の法則を用いて *c* 型 *R* 枝・*Q* 枝遷移を検出、帰属した。測定されたすべての遷移周波数を、4 個の状態ごとに、非対称コマの回転ハミルトニアンを用いて解析し、回転定数と遠心力歪定数を求めた。結果を表 1 に示す。フィットの標準偏差は周波数測定誤差より数桁以上大きく、モデルの抜本的改善が不可欠である。その方向を示唆する興味ある結果がえられている。特に注目すべきは回転定数 *A* であり、組によって値が大きく異なっている。これらの結果は、コリオリなどの相互作用が大きく、異なる状態の回転構造を同時に解析することが不可欠であることを暗示している。表 1 に示した状態の帰属は以下のステップで行った。まず ¹⁴N₂ 種の超微細構造から、N 原子交換についてオルト・パラを決定した。次いで、¹⁵N₂ と ¹⁴N₂ の N 原子交換に対する対称性、核スピン統計の違いに注目し、¹⁵N₂ 種のパラ・オルトを選んだ。この選択が妥当であることは分子定数にも明示されている。¹⁵N₂-DME で測定した CH₃ 基内部回転分裂は、組の中ではほぼ一定の値を取っている：オルト *s*: 約 0.36MHz; オルト *w*: 約 0.27MHz; パラ *s* と *w*: 約 0.21MHz。これらの内部回転分裂からメチル基のポテンシャル障壁 *V*₃ を決めるには、内部運動などについてのモデル構築が不可欠である。

次いで、N₂(τ), DME(θ)の内部回転角を縦・横軸にとったポテンシャル図を量子化学計算により作成した。一つの安定配置から次の等価な配置へのパスのうちエネルギーのもっとも低いのは τ 軸に沿って延びており、途中 20 ~ 30 cm⁻¹ 程度の山を経る。これに対して、 θ 軸方向

Fig. 1 Molecular structure of N₂-DME

にはエネルギーの低いトラフはなく、少なくとも 150 cm^{-1} 程度の山を越さなければ次の安定点に到達しない。ところが τ/θ 軸双方と約 45° の角をなす方向（仮に ω と呼ぶ）にエネルギーの低いトラフがあり、やはり π ごとの周期をもつので、実効的には DME(θ)の内部回転と同様の役割を果たしていると考えられる。すなわち強いオルト・パラ成分に弱いサテライトを与える。 ω パスの詳細はいまだ明らかではないが、 N_2 が内部回転 (τ) すると、それに応じて内部回転する DME の内部回転角 (θ) の向きが規定され、トラフの傾きが $+45^\circ$ かあるいは -45° に傾く。このような状況は $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体でもありうるが、その効果は無視できる大きさであった。 ω パスの固有状態エネルギー間隔は狭く、 τ 軸に沿った内部回転の場合の数分の一と想像される。

エネルギー準位構造は、 $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体の場合³⁾と同様に構築できる。ただし錯体全体の対称性が、EO では CH_2 フェルミ粒子の偶 (2 対) 交換によって規定されるのに対し、DME では奇 (3 対) 交換であるために異なること、EO(θ)の内部回転に比し、 ω “内部回転” のエネルギー準位間隔がはるかに狭いことなどを考慮することが重要である。 ω 内部回転パスが τ/θ 軸双方と約 45° の角をなすことを上に注意したが、この事実は錯体全体の対称性が $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体では G_4 であるのに対し、 $\text{N}_2\text{-DME}$ 錯体では C_2 に低下していることを意味する。4 組の状態の間に、さらに異なった 4 組間にも、新規の相互作用が追加される。現在このような状況を詳細に検討しながら、解析を進めている。

Table 1. Preliminary molecular constants of the $\text{N}_2\text{-DME}$

$^{15}\text{N}_2\text{-DME}$	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
A / MHz	9745.90 (67)	2747 (10)	6518.7 (17)	11138.669 (84)
B / MHz	2131.86 (11)	2151.1 (26)	2120.51 (48)	2118.223 (14)
C / MHz	1764.28 (11)	1786.4 (18)	1786.10 (33)	1798.131 (14)
Δ_J / MHz	0.3794 (17)	-0.790 (50)	-0.3480 (48)	0.16718 (14)
Δ_{JK} / MHz	-7.179 (76)	37.8 (18)	-4.07 (24)	1.4229 (97)
δ_J / MHz	0.0294 (11)	0.009 (16)	-0.0056 (34)	0.01491 (14)
σ / MHz	1.26	12.9	2.79	0.16

$^{14}\text{N}_2\text{-DME}$	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
A / MHz	6692.26 (38)	11057.29 (10)	9682.47 (13)	2830.9 (26)
B / MHz	2205.80 (13)	2202.514 (21)	2216.947 (26)	2226.46 (96)
C / MHz	1849.521 (89)	1861.363 (21)	1825.943 (28)	1836.78 (75)
Δ_J / MHz	-0.3334 (17)	0.17849 (46)	0.43097 (58)	-1.493 (30)
Δ_{JK} / MHz	-4.055 (63)	1.757 (15)	-6.842 (19)	28.49 (64)
δ_J / MHz	0.0016 (13)	0.01468 (26)	0.02834 (35)	0.0079 (85)
σ / MHz	0.61	0.18	0.46	8.2

【参考文献】¹⁾分子構造討論会 4B13(2006)静岡 ²⁾第 7 回分子科学討論会 1A13(2013)岡山

³⁾Y. Kawashima and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13855 (2013).

【序】N-メチルアセトアミド(CH₃-CONH-CH₃: NMA)は、ペプチド結合の両端にメチル基を持つ分子であり、タンパク質の背骨となるペプチド鎖のもっとも単純なモデル分子とみなせる。ペプチド鎖は柔軟に構造変化することで、生体機能の発現につながる二次構造や高次構造を形成していく。この過程において、分子内水素結合や溶媒である水分子との水素結合が重要な役割を果たしているといわれている。ペプチド鎖の柔軟性は、ペプチド結合(CONH)両端のC-C結合軸とN-C結合軸周りのねじれ回転の容易さに依る。NMA分子の場合、ペプチド結合両端の2つのメチル基の回転のしやすさがペプチド鎖の柔軟性に対応していると考えられる。我々は、水分子が配位することでペプチド鎖の柔軟性にどのような影響を与えるかを知るため、NMA-水錯体のメチル基内部回転ポテンシャル障壁の高さ V_3 を実験的に調べている。これまでの研究で NMA-H₂O 錯体の配位構造の異なる2種類の錯体(CMe型, NMe型)の測定と帰属を行った。その結果、Table1のように水と水素結合形成することで単量体に対して V_3 が変化し、その変化量は配位構造により大きく異なることが

分かった。一方、重水はペプチド鎖の高次構造形成に異常をきたし、生体機能の発現を阻止することが知られている。この溶媒同位体効果が NMA 分子のメチル基の内部回転に与える影響について明らかにするため、本研究では NMA-D₂O 錯体(CMe型, NMe型 Fig1)の測定と解析を行った。また、水分子の ¹⁶O を ¹⁸O に置換した NMA-H₂¹⁸O 錯体について normal 種と比較すると、 V_3 の値は CMe型, NMe型のどちらの構造においても変化は見られなかった。

【実験】パルス超音速ジェット・フーリエ変換マイクロ波分光器を用いて、9~25GHzの周波数領域内で純回転スペクトルの測定を行った。これまでの実験では試料容器と水容器が電磁弁を介して直接つながっている低・不揮発性液体試料用ヒートノズルを用いていたが、このノズルで NMA-D₂O 錯体を測定すると、水の重水素と NMA の NH 部分の水素が H/D 交換を起こしてしまう。そこで、今回は NMA 試料と水を独立させ、噴射直前に混合させるパルス混合型ノズル(Fig2)を用いた。NMA 試料(0.1mL)を液体試料溜めに入れ、シリコンラバーヒーターで約 93°Cに温め、押し圧 8 気圧の Ne ガスで混合部に噴射した。重水(1mL)は別の液体試料溜めに入れて、押し圧 1

Fig1.量子化学計算による
NMA-D₂O 錯体

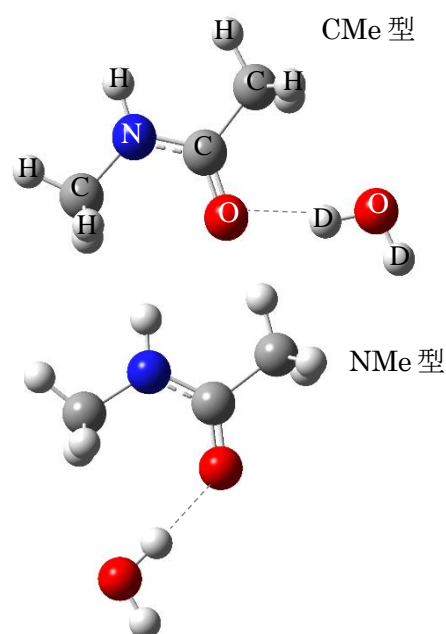


Table1.NMA 単量体及び H₂O 錯体の V_3 の比較

	NMA[1]	NMA-H ₂ O	
	単量体	CMe型	NMe型
$V_3(\text{CMe})/\text{cm}^{-1}$	76.19	111.48	114.84
$V_3(\text{NMe})/\text{cm}^{-1}$	77.68	84.88	278.38

気圧の Ar/He(Ar79.3%)で混合部に噴射した。混合部は約 45°Cに温め、NMA 試料と重水を混合し、約 10^{-9} atm の高真空チャンバー内にパルス状で噴射し、超音速ジェットを生成し測定を行った。

【帰属と解析】量子化学計算 (Gaussian09W,MP2/6-311++G(3d,3p))を用いて求めた NMA-水錯体(CMe 型、NMe 型)の構造から NMA-D₂O の回転定数 A,B,C 及び 2 つのメチル基の内部回転の慣性モーメントと内部回転軸の慣性主軸に対する方向余弦を求めた。加えて、初期パラメータ

として V_3 は NMA-H₂O 錯体(CMe 型,NMe 型)の値を用いて、PAM ハミルトニアンによる遷移周波数の予想を行った。この予想遷移周波数をもとに、周辺の未帰属のスペクトルを測定した。各回転遷移は 2 つのメチル基の内部回転の大振幅運動により、5 種類の内部回転対称種に分裂する。この分裂パターンや N 原子の核四重極子相互作用による超微細構造分裂などの情報からそれぞれの錯体のスペクトル帰属を行い、PAM のグローバル・フィットにより分子定数を決定した。Table2 は NMA-D₂O 錯体(CMe 型)の決定した分子定数の一部である。

【結果と考察】 NMA-H₂¹⁸O 錯体と NMA-D₂O 錯体のそれぞれの V_3 の値は Table3 のようになった。また normal 種からの変化を Fig3 に示した。NMA-D₂O 錯体では CMe 型・NMe 型の両方で V_3 の値が normal 種より増加している。その増加量は配位構造により異なるが、どちらも水に近い方のメチル基の V_3 が大きく増加していることが分かる。さらに、NMA と水素結合を形成している側の H のみを D に置換した NMA-DOH 錯体(CMe 型)についても測定・帰属を行った。CMe 型の NMA-D₂O 錯体と NMA-DOH 錯体を比較すると、どちらも V_3 の値は normal 種よりは増加しているが、その増加量は異なっていた。この結果に関して考察を含め発表する。

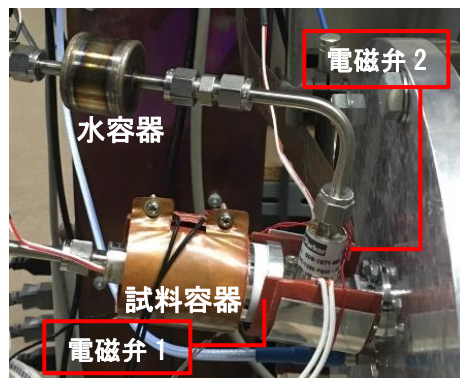


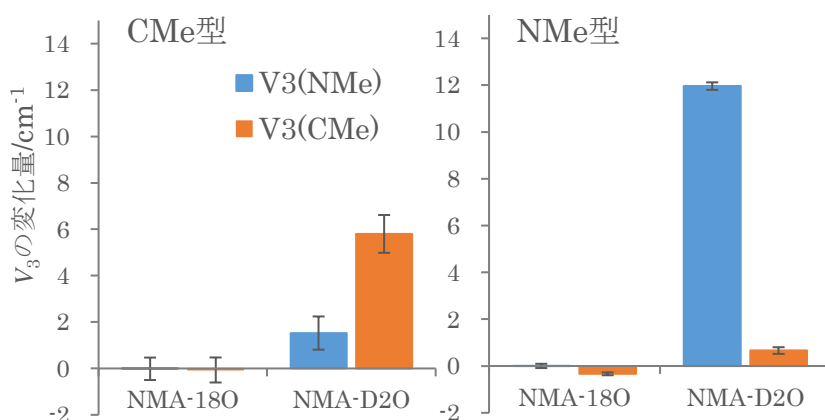
Fig2. パルス混合型ノズル

	CMe 型
A/MHz	6345.67(12)
B/MHz	1506.6277(74)
C/MHz	1238.2531(37)
Δ_J /MHz	0.0004749(24)
Δ_{JK} /MHz	0.00399(20)
Δ_K /MHz	0.0402(15)
δ_J /MHz	0.0000558(18)
δ_K /MHz	0.00124(18)
λ_{a1} /MHz	0.562048(32)
λ_{a2} /MHz	0.511754(71)
A_{p1} /MHz	-6.362(73)
A_{p2} /MHz	10.088(16)
B_{p2} /MHz	0.2948(12)
C_{p1} /MHz	0.48151(52)
C_{p2} /MHz	0.64837(36)
χ_{aa} /MHz	1.8864(68)
$\chi_{bb}-\chi_{cc}$ /MHz	6.0449(78)

Table3. NMA-H₂¹⁸O と NMA-D₂O の V_3 の比較

	CMe 型		NMe 型	
	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ O
V_3 (CMe)/cm ⁻¹	111.47(36)	117.34(71)	114.503(42)	115.50(14)
V_3 (NMe)/cm ⁻¹	84.92(33)	86.46(62)	278.381(81)	290.34(16)

Fig3. NMA-H₂¹⁸O と NMA-D₂O の V_3 の normal 種からの変化



[1]N.Ohashi, J.T.Hougen, R.D.Suenram, F.J.Lovas, Y.Kawashima, M.Fujitake, J.Pyka, Journal of Molecular Spectroscopy,227 (2004) 28-42