

## HDO 分子の解離性電子付着過程における OH / OD 結合解離の 選択性についての理論研究

(埼玉大院・理工) ○吉田崇彦, 高柳敏幸

### Theoretical study for the selectivity of OH/OD bond dissociation for dissociative electron attachment of HDO

(Saitama Univ.) ○Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

DNA の放射線損傷機構の重要なプロセスの一つとして、水分子の解離性電子付着が挙げられる。生体に高いエネルギーをもつ放射線が照射されると二次電子と呼ばれる電子が数多く生成する。この電子が水分子へ衝突することによって反応性の高い OH, O, H などのラジカル種が生成し、最終的に DNA の損傷につながると考えられる<sup>1)</sup>。

先行の水分子の解離性電子付着の理論研究として、Haxton らによる複素局所ポテンシャル [Local-complex-potential(LCP)]モデルに基づいたシミュレーションが行われている<sup>2)</sup>。電子-分子散乱過程を正確に計算するのは困難であるため、LCP モデルでは電子と分子の衝突過程を単一の幅をもった共鳴状態を経由した散乱過程として近似する。この場合、電子付着および脱離過程を、原子核の座標の関数としての複素数のポテンシャルエネルギー  $[V(Q) - i\Gamma(Q)/2]$  によって考慮し、このポテンシャル上での原子核の動きを計算することによって動力学シミュレーションを行う。ここで、 $V(Q)$  は水分子のポテンシャルエネルギー、 $\Gamma$  が共鳴幅、 $Q$  は原子核座標である。彼らは準安定な共鳴状態である  $^2B_1$  状態について、複素 Kohn 変分法により精密に共鳴幅  $\Gamma$  の値を計算し、グローバルなポテンシャルエネルギー曲面を作成した。また、 $H_2O / D_2O$  について、このポテンシャル上での原子核の動きを multiconfiguration time-dependent Hartree(MCTDH) 法により計算し、それぞれ生成物である  $H^- + OH / D^- + OD$  の断面積を、定性的に実験と合うように再現することに成功している。

本研究では Haxton らによる水の解離性電子付着の研究を拡張し、重水素置換した水分子 HDO の解離性電子付着  $e^- + HDO(\nu) \rightarrow H^- + OD / D^- + OH$  について理論計算を行い、その同位体効果について考察することが目的である。ここで、 $\nu$  は HDO 分子の振動の量子数である。本研究は紫外光を利用した HDO 分子の選択的な結合解離  $HDO(\nu) + h\nu \rightarrow H + OD / D + OH$  の研究に強く影響を受けている。Crim らは約 20 年前に HDO 分子を高倍音励起させて紫外光による光解離を行うことで、選択的な OH / OD 結合解離を引き起こすことに成功しており<sup>3)</sup>、本研究では解離性電子付着過程の結合解離の選択性についての検討を行った。

計算の概略を示す。図 1 は系のポテンシャルエネルギープロファイルである。

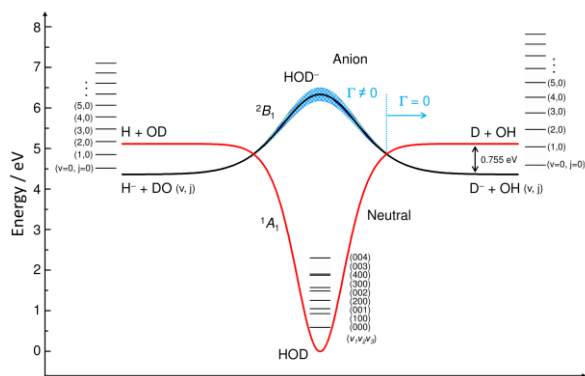


図 1 系のポテンシャルエネルギープロファイル

解くべき時間依存 Schrödinger 方程式は以下の通りである.

$$i \frac{\partial \Psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} = \left[ T_N(R, r, \theta) + V(R, r, \theta) - \frac{i}{2} \Gamma(R, r, \theta) \right] \Psi(R, r, \theta, t)$$

計算には Haxton らの作成した  $\text{H}_2\text{O}^- (^2B_1)$  共鳴状態の LCP モデルに基づいたポテンシャルエネルギー曲面を使用した. また, 中性の水分子のポテンシャルエネルギー曲面は数多く計算されているが, Tennyson らによって開発されたものを使用した<sup>4)</sup>. この曲面を使用し, Discrete-Variable-Representation(DVR)数値基底によって HDO 分子の振動レベルおよび波動関数を計算した. 各振動状態の波動関数を初期波束として  $\text{HDO}^-$  (共鳴状態)ポテンシャル上での量子波束の時間発展を計算し,  $\text{D}^- + \text{OH} / \text{H}^- + \text{OD}$  の生成する断面積を算出した.

計算結果の一例を図 2 に示す. 図中の括弧で示された  $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$  は中性 HDO 分子の振動の量子数であり,  $\nu_1$  が OD 伸縮振動,  $\nu_3$  が OH 伸縮振動に対応する. 青線, 赤線はそれぞれ  $\text{D}^- + \text{OH} / \text{H}^- + \text{OD}$  が生成する断面積をあらわす. 点線は生成比をとったものである. 中性 HDO 分子を高倍音励起し, 電子の衝突エネルギーを制御することによって選択的な結合解離を引き起こすことが可能であることを示唆している.

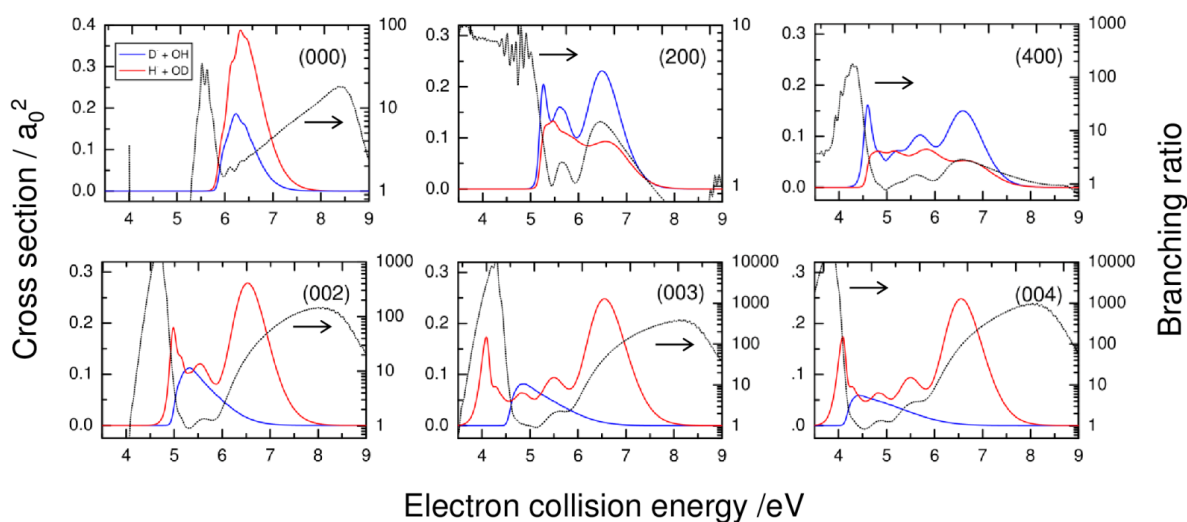


図 2 計算で得られた断面積と生成物の分岐比

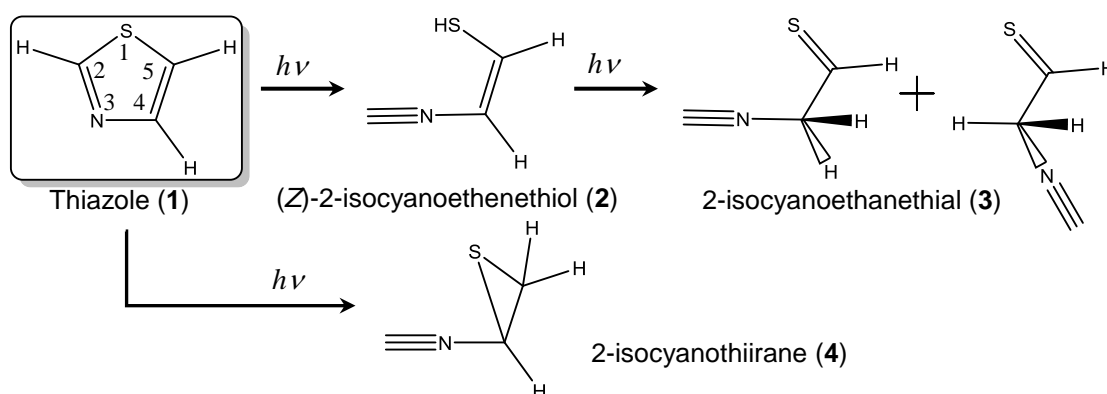
## References

- 1) N. B. Ram, V. S. Prabhudesai, E. Krishnakumar, *J. Phys. B.* **2009**, *42*, 225203.
- 2) D. J. Haxton, Z. Zhang, H.-D. Meyer, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 062714.
- 3) R. L. Vander Wal, J. L. Scott, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 803-805.
- 4) S. N. Yurchenko et.al, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044312.

## 低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応生成物

(北陸大薬学<sup>1</sup>, 農工大院工<sup>2</sup>, 農工大院 BASE<sup>3</sup>)○宮崎 淳<sup>1,2</sup>, 宮川雅矢<sup>3</sup>, 滝山博志<sup>2</sup>, 中田宗隆<sup>3</sup>Photoreaction products of thiazole isolated in low-temperature matrices  
(Dep. of Phar., Hokuriku Univ.<sup>1</sup>, Inst. of Eng.<sup>2</sup> and Graduate School of BASE<sup>3</sup>,  
Tokyo Univ. of Agri. & Tech.)○Jun Miyazaki<sup>1,2</sup>, Masaya Miyagawa<sup>3</sup>, Hiroshi Takiyama<sup>2</sup>, Munetaka Nakata<sup>3</sup>

【序】 チアゾール ( $C_3H_3NS$ ) (1) は、シクロペンタジエン ( $C_5H_6$ ) と同様な五員環骨格を有し、窒素と硫黄を一つずつ含む複素環化合物である。光化学反応に関しては、気相中でシアノラジカルやチオシアノラジカルの生成を確認した例はあるが[1], 反応機構や中間体生成に関する報告はほとんど無い。溶液中では、異性体であるイソチアゾールからチアゾールへの光異性化は知られているが[2], チアゾールの光化学反応の報告は無い。我々はこれまでに低温マトリックス単離法を用いた環状有機化合物の光化学反応の研究を進めている。昨年の分子科学討論会ではチアゾールの初期の光反応性に関する研究成果を発表した[3]。低温マトリックス単離したチアゾールに約 3 分の紫外光を照射すると、他の複素環化合物で予想されるイソチアゾールやデュワー型チアゾールではなく、チアゾールの S-C2 結合が開環した (Z)-2-isocyanoethenethiol (2) が生成する新規開環反応を見出した。さらに、(2) が第二の光子を吸収し、SH 基の H が C4 に移動する 2-isocyanoethanethial (3) の生成と、チアゾール (1) から直接 2-isycyanothiirane (4) が生成する反応機構も報告した (Scheme 1)。



Scheme 1 低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応[3]

本研究では、低温マトリックス単離したチアゾールの光化学反応について、昨年度に報告しなかった新規化学種などの帰属について、密度汎関数法を用いた振動数解析と赤外分光法の結果を合わせて検討し、前回の報告を含めて低温マトリックス中でのチアゾールの光化学反応機構を総合的に解明した。

【実験】 使用前に脱気精製を行ったチアゾール (TCI, purity > 98.0 %) をガスライン中でアルゴンガスと混合し、閉サイクル型ヘリウム冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板上に 30~40 分間吹き付けてマトリックス単離試料を作成した。この試料を約 10 K に冷却し、超高圧水銀灯 (SHPML) からの光を照射して光反応を誘起し、反応生成物をフーリエ変換赤外分光光度計によって測定した。密度汎関数法 (DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ) を用いて、予測される様々な化学種の構造最適化と振動数解析を行い、得られたスペクトルパターンと観測された赤外吸収スペクトルの比較から反応生成物を同定した。

**【結果および考察】** 低温アルゴンマトリックス中でのチアゾールの単離・捕捉状態は、得られた赤外吸収ピークの線幅が液相のスペクトルと比較して細くなっていることで確認した。Fig. 1 は、紫外光を (a) 10 分, (b) 45 分, (c) 180 分間照射した際の赤外吸収スペクトルの光照射前後の差スペクトルであり、C=C=S 伸縮振動に基づくバンドが観測される領域である。紫外光を 10 分間照射してもスペクトルに大きな変化は見られなかったが (Fig. 1a), 45 分間照射すると 1752  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが観測され (Fig. 1b), 照射時間の増加とともに吸収強度の増大が観測された (Fig. 1c)。低温 Ar マトリックス単離した ethenethione ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$ ) は、1755  $\text{cm}^{-1}$  に吸収を持つと報告されているので [4], 紫外光照射によりチアゾールの分解反応が進行したと考えられる。180 分間紫外光を照射すると (Fig. 1c), 1760  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが観測された。DFT 計算の結果との比較から、このピークを *anti*-(methyleneamino)-ethenethione ( $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}=\text{C}=\text{S}$ ; *anti-5*) に帰属した。*anti-5* はチアゾール (1) の S-C5 結合が開環し、C5 の水素原子が C2 に移動することによって生成する。*anti-5* が異性化すると *syn-5* の生成も考えられるが、予測されるピークが観測されないこと (Fig. 1d), *anti-5* の方が *syn-5* よりも約 10 kJ/mol 安定なことから、*syn-5* から *anti-5* への異性化は起こらなかったと考えられる。

Fig. 2 は、C≡C や C≡N 基に結合した C-H の伸縮振動領域における光照射前後の赤外吸収差スペクトルである (照射条件は、Fig. 1 と同様)。紫外光を 10 分間照射してもスペクトルに変化は見られなかったが (Fig. 2a), 45 分間照射すると 3313, 3304, 3238, 3231  $\text{cm}^{-1}$  に新たな吸収が観測された。これまでの報告値と比較して、3313  $\text{cm}^{-1}$  のピークを ethynethiol ( $\text{HC}\equiv\text{CSH}$ ) [4], 3304  $\text{cm}^{-1}$  のピークを  $\text{HC}\equiv\text{N}$  [5], 3237.5, 3231  $\text{cm}^{-1}$  のピークを  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  [6] に帰属した。光照射を続けると、3436, 3431, 3329, 3326  $\text{cm}^{-1}$  にも新たな吸収が観測され (Fig. 2d), DFT 計算の結果との比較から、これらのピークを *syn*-N-ethynylthioformamide ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{CH}=\text{S}$ ; *syn-6*) の N-H 伸縮振動と末端の C-H 伸縮振動が分裂したバンドと帰属した。

前回と今回の研究により、低温マトリックス単離したチアゾールの光反応は S-C2 または S-C5 が切れると開環した構造異性体が得られ、N3-C4 が切れるとさらに S-C2 または S-C5 が切れて光解離生成物が得られることが分かった。

#### 【参考文献】

- [1] R. Venkatasubramanian et al., *Pramana - J. Phys.*, **30**, 529–533 (1988)
- [2] J. P. Cateau, et al., *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.*, 1018 (1969)
- [3] 分子科学討論会 2015 東京 4A03; [4]
- [4] A. Krantz et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 486–496 (1981)
- [5] C. M. King et al., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1685–1695 (1968)
- [6] G. A. Ozin, et al., *Inorg. Chem.*, **20**, 1782–1792 (1981)

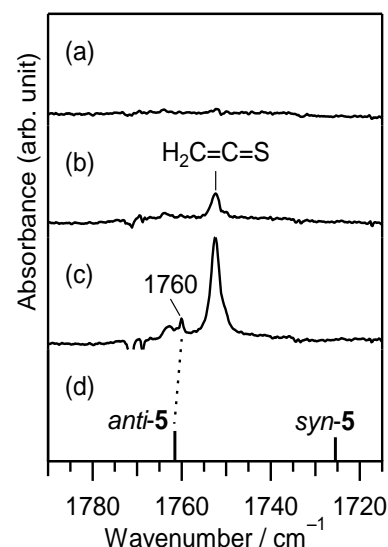


Fig. 1 IR spectra of photo-products of thiazole isolated in argon matrices at 10 K (1790~1710  $\text{cm}^{-1}$ ). Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ

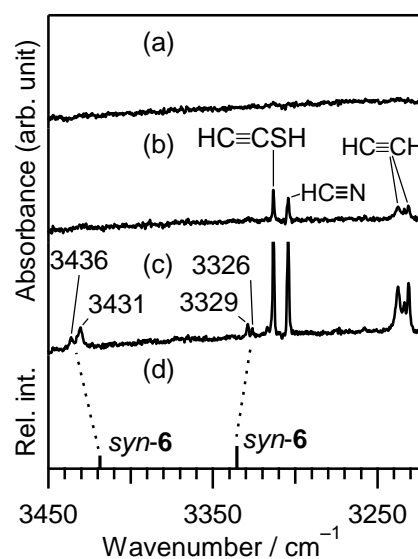


Fig. 2 IR spectra of photo-products of thiazole isolated in argon matrices at 10 K (3450~3200  $\text{cm}^{-1}$ ). Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using DFT/UB3LYP/aug-cc-pVTZ

## 2A04

### 反応経路自動探索法による脂肪族塩素化合物アニオンの解離経路の検討

(東北大院理) ○岸本 直樹

An examination of dissociation pathways for aliphatic chlorocarbon anions by the automated chemical reaction exploration method

(Tohoku University, Graduate School of Science) Naoki KISHIMOTO

【序】分子のアニオンがフラグメントを生成する解離性電子付着過程は、生体内での低速電子による DNA の損傷との関連で注目されている。この過程において、入射電子の運動エネルギーを変数としながらフラグメントアニオンを質量選別してスペクトルを観測することができる。電子から付与された余剰エネルギーに応じて、分子アニオンが超えることができる遷移状態が変わると考えれば、観測したフラグメントのスペクトルから、解離に至る異性化反応経路に関する情報を得ることができる。本研究では、超球面探索法[1]に基づく化学反応経路自動探索 (GRRM) を用いて脂肪族塩素化合物アニオンの異性化-解離反応経路を計算し、解離性電子付着過程の実験結果[2-4]と比較することで精度の高い計算方法を確立することを目的としている。GRRM プログラムを用いて解離経路を探索する際に、コンパクトな基底関数の DFT 計算で結果を得た後に、大きめの基底関数で平衡構造 (EQ) と遷移構造 (TS) のエネルギーを再度計算する方針で、実験結果を再現できるか検討した。

【計算方法】まず、中性基底状態で分子構造を最適化し、次に GRRM (+Gaussian09) プログラムを用いて、開殻系向けの composite 法である ROCBS-QB3 法[5]の構造最適化に用いられているのと同じ UB3LYP/CBSB7(=6-311G(2d,d,p))でアニオンの基底電子状態 (2 重項状態) のポテンシャル面上で異性化-解離過程の経路を探索した。得られたアニオンの EQ と TS のエネルギーを再計算するのに、基底関数は aug-cc-pVTZ を、計算手法は高スピン状態の混入を避けるために制限開殻 (RO) 法を用いた。また、全ての停留点に関して、UB3LYP/CBSB7 の零点振動のエネルギーを使って補正した。

【結果と考察】表 1 に *trans*-ジクロロエチレンアニオンの EQ と TS の 6 点について、中性の平衡構造とのエネルギー差を示した。エネルギーは CBS-QB3 法、ROMP2、CCSD(T)および密度汎関数法 DFT で計算して比較した。DFT では、ハイブリッド型の汎関数である B3LYP と PBE0、半経験的汎関数の M06-2x、長距離補正を含む LC-BLYP、 $\omega$ B97X-D を用いた。図 1 には、解離に繋がる異性化経路を CBS-QB3 法によるエネルギーで示した。

アニオンの異性化反応のスタート地点については、中性の平衡構造 ( $C_{2h}$  対称性) に近い EQ Start を ROCBS-QB3 法で計算したところ、中性状態よりも 0.06 eV 低いエネルギーが得られた。エネルギー計算を試した汎関数の中では B3LYP が際立って低い値 (-0.56 eV) となった。他の EQ や TS の結果からも、B3LYP はアニオンの分子内相互作用を過大評価していると考えられる。続いて、分子アニオンのポテンシャル面の自動探索の結果から global minimum の平衡構造 EQ 0 を決めた。EQ 0 は 2 分子 ( $Cl_2^- + HCCH$ ) の錯体で、ROCBS-QB3 計算によって中性状態よりも 0.41 eV 低いことが分かった。ただし、EQ Start から EQ 0 の構造に異性化するのに +0.76 eV の遷移状態を経由する。また、EQ 0 から  $Cl_2^-$  と HCCH に解離するのに、中性状態よりも +0.95 eV 高いエネルギーが必要であるが、この値は解離性電子付着過程の実験結果[2]と一致している。

表1. *trans*-ジクロロエチレンの中性の平衡構造とアニオン (EQ, TS) のエネルギー差の計算結果 (eV)

	EQ Start	TS S/0	EQ 0	TS S/3	TS S/2	TS S/1
B3LYP	-0.56	-0.39	-0.85	-0.36	-0.26	+0.49
PBE0	-0.07	+0.40	-0.25	+0.37	+0.09	+0.92
M06-2x	-0.07	+0.42	-0.45	+0.47	+0.03	+0.82
LC-BLYP	+0.20	+0.69	-0.31	+1.05	+0.06	+1.01
$\omega$ B97X-D	-0.07	+0.47	-0.42	+0.55	-0.01	+0.85
MP2	+0.02	+0.74	-0.34	+0.66	+0.24	+0.74
CCSD(T)	-0.05	+0.62	-0.41	+0.75	+0.02	+0.81
CBS-QB3*	-0.06	+0.76	-0.41	+0.84	+0.03	+0.84

\* EQに対してはROCBS-QB3を、TSに対してはCBS-QB3を適用した。

図1に示したように、異性化によって  $C_2H_2Cl$  フラグメントが生成するには、TS 3/D の+0.87 eV を超える必要があり、実験結果[2,4]とよく対応している。一方、 $Cl^-$  は最も強度が大きいフラグメントであるが、EQ 2 を経由して+0.41 eV で生成する経路と、TS S/0 (+0.76 eV) や TS S/1 (+0.84 eV) など 0.5 eV 以上の遷移状態を経由する経路がある。これらは中性フラグメント  $C_2H_2Cl$  の構造が異なっている。解離性電子付着過程の実験結果[2]では2つのピーク (0.45 eV と 0.95 eV) が得られており、今回の理論計算でよく説明することができる。また、表1のエネルギー値を比較すると、CCSD(T)が最もCBS-QB3の結果に近く、適切な汎関数を選択することは難しいことが分かった。

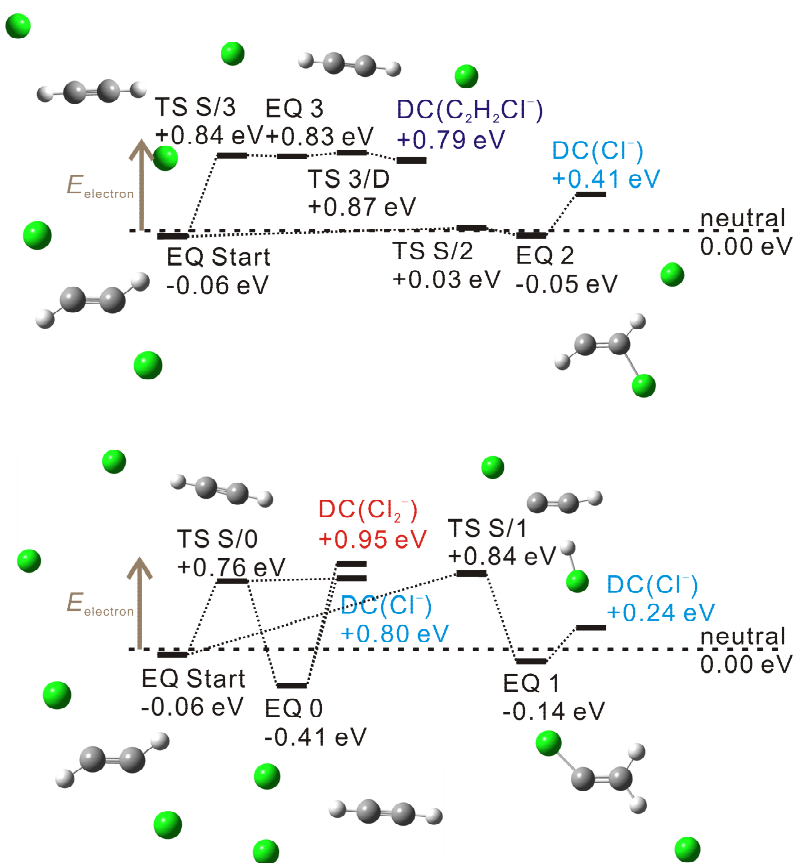


図1. *trans*-ジクロロエチレンアニオンの解離反応経路

#### References

- [1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277.
- [2] J.P. Johnson, L.G. Christophorou, J.G. Carter, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2196.
- [3] P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu, K.D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 270.
- [4] R. Kaufel, E. Illenberger, H. Baumgärtel, *Chem. Phys. Lett.* **106** (1984) 342.
- [5] G.P.F. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 094106.

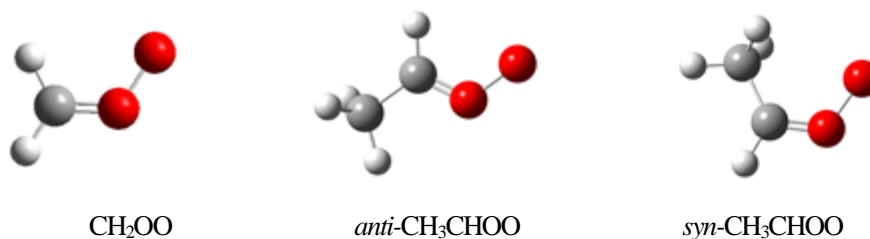
過渡吸収分光法及び理論計算による  
クリーギー中間体と水蒸気の反応速度の測定

Transient absorption and theoretical studies  
on Criegee Intermediate and water vapor reaction

(台湾中研院 原分所) ○高橋 開人, 林 亮君, 趙 彪, 林 志民

大気中の不飽和炭化水素とオゾンとの反応によって生じる Criegee 中間体(CI)  $R_1R_2COO$  は、エアロゾル生成に対して関与するといわれてきたが、きちんとした証拠は得られていない。CI は反応性があまりに高いため、大気中での実測は非常に困難である。したがって、大気中での濃度を見積もるには、その生成および除去速度が必要である。これまでの研究により、生成プロセスに関しては正確な速度定数が提示されているが、除去プロセスに関しては正確な値がまだ得られていない。そこで、我々は量子化学計算と非調和振動計算を利用した反応速度計算手法を開発し、CI 及び水蒸気との二分子反応速度を正確に求めた。さらに、300 から 400nm の間に強い吸収を有する CI の特性を用いて、368nm にて過渡吸収分光法を用いて実験的に CI と水蒸気との反応速度を測定した。

過去の事例により、一番単純な CI :  $CH_2OO$  と水蒸気との反応において、室温では水二量体との反応が支配的であることが分かっている。一方で、353K 以上の温度では、 $CH_2OO$  と水分子との反応が重要になる事も計算より示されている。本発表では、一方の水素原子をメチル基に置換した  $CH_3CHOO$  と水蒸気との反応に関して詳しく調べた。 $CH_3CHOO$  は置換基の位置によって *anti*-/*syn*-体が存在する。我々の計算から、*anti*-体の反応速度が *syn*-体に比べて、 $10^3$  速いことが分かった。さらに、水分子との反応が  $CH_2OO$  との場合に比べて著しく増加し、室温において *anti*- $CH_3CHOO$  と水分子との反応が支配的になる事が予想された。



そこで、288 から 328K において大気環境中で重要となる水の濃度で実験を行ったところ、下記のような結果が得られた。

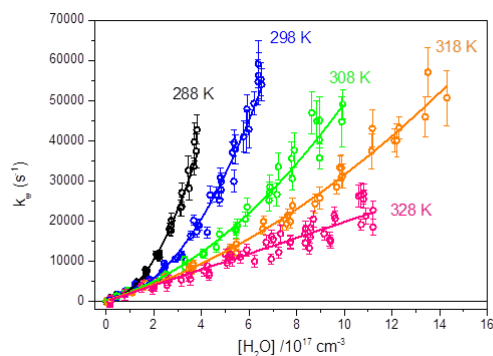


図 1 : *anti*- $CH_3CHOO$  と水蒸気の有効反応速度

CI と水蒸気の有効反応速度  $k_w$  は下の式が示すように、水分子( $k_m$ )と水二量体( $k_d$ )の寄与で記述することが出来る。水三量体以上の水クラスターは今回調べた温度では濃度が低いため無視できる。

$$\frac{d[CI]}{dt} = k_w[CI] = -(k_d K_{eq}[H_2O]^2 + k_m[H_2O])[CI]$$

ここで、 $K_{eq}$ は Rusic が求めた、 $2H_2O \leftrightarrow (H_2O)_2$ の平衡定数である。 $k_w$ の水蒸気濃度依存性より、288K では、 $[H_2O]^2$ の依存性が強いものに対して、328K では $[H_2O]$ の寄与が大きいことが図1より見受けられる。その間の温度では両方の寄与が混ざっているため解析が難しくなるが、この温度領域では $k_d(T)$ も  $k_m(T)$ もアレニウスの温度振る舞いをする事が計算より分かっているため、 $k_w$ の温度と水蒸気濃度の関係性を下の式によってフィットした。

$$k_w(T, [H_2O]) = A_m e^{-\frac{E_m}{RT}}[H_2O] + A_d e^{-\frac{E_d}{RT}}K_{eq}(T)[H_2O]^2$$

ここで、 $A_{m/d}$  と  $E_{m/d}$ は水分子と水二量体のアレニウス式の pre-exponential factor と activation energy である。これらのフィットより、得られた反応速度を下の表にまとめた。計算より予想された値は括弧に示されている。

anti-CH <sub>3</sub> CHOO exp (calc)			CH <sub>2</sub> OO exp (calc)	
温度 (K)	$k_d$ ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ )	$k_m$ ( $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ )	温度(K)	$k_d$ ( $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ )
288	8.98 (2.83)	1.32 (3.66)	283	1.21 (1.13)
298	4.40 (1.62)	1.31 (3.42)	298	0.74 (0.55)
308	2.26 (0.96)	1.30 (3.21)	311	0.48 (0.31)
318	1.21 (0.59)	1.30 (3.03)	324	0.33 (0.19)
328	0.67 (0.37)	1.29 (2.87)		

過去に測定された CH<sub>2</sub>OO の  $k_d$  と対比したところ、絶対値及びその温度依存性両方とも anti-CH<sub>3</sub>CHOO の  $k_d$  の方が大きいことが分かった。その一方、anti-CH<sub>3</sub>CHOO の  $k_m$  に関してはほとんど温度依存性を示さないことが分かった。計算結果はこれらと同じ傾向を示している。なお、anti-CH<sub>3</sub>CHOO の反応速度の絶対値に関しては、 $k_d$  を過小評価したのに対して、 $k_m$  を過大評価したため、室温において anti-CH<sub>3</sub>CHOO と水分子の反応が支配的になる結果を得た。だが、実際に過渡吸収分光法より得られた値では、一般に大気中で重要となる水蒸気の濃度  $[H_2O] = (1.0 \sim 10.0) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  では、水二量体との反応が 70% そして水分子との反応が 30% 寄与することが分かった。

本研究では、CI の置換着による水蒸気との反応の性質の違いを実験、計算より示した。



2A06

真空紫外光電子イメージング法によるピラジン  $S_2(\pi\pi^*)$  状態からの  
超高速カスケード無輻射遷移の完全観測

(京大院理) ○堀尾 琢哉, スペシブツェフ ロマン<sup>a</sup>, 鈴木 喜一<sup>b</sup>, 鈴木 俊法

Full observation of ultrafast cascaded radiationless transitions from  $S_2(\pi\pi^*)$  of  
pyrazine using vacuum ultraviolet photoelectron imaging

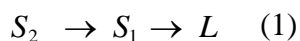
(Kyoto Univ.) ○T. Horio, R. Spesyvtsev, Y.-I. Suzuki and T. Suzuki

**【序】** 分子は、電子励起状態から多様な緩和過程を示す。その全貌を俯瞰できる実験として、我々は、時間分解光電子イメージング法が有力であると考え、研究を進めている。光イオン化はポテンシャルエネルギー曲面のあらゆる場所から起こすことができ、原理的に反応物、中間体、生成物を問わず検出できるからである。ただし、そのためには高い光子エネルギー(真空紫外領域:<200 nm)の極短パルスが必要である。そこで、我々は真空紫外領域における極短パルスを開発し、チタンサファイアレーザー(基本波 $\omega$ )の第六高調波( $6\omega$ , 133 nm, 9.3 eV)を、パルス幅 20 fs 以下、パルスエネルギー 10 nJ/pulse で発生させた。[1] 本研究では、真空紫外光電子イメージングによってピラジン  $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$  状態からの超高速カスケード無輻射遷移をリアルタイムに観測した結果を報告する。[2]

**【実験】** 光源ならびに実験装置の詳細は紙面の関係で割愛する。ピラジンの超音速分子線に対し、 $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$  状態に共鳴する  $3\omega$  パルス(チタンサファイアの第三高調波)を照射し、遅延を設けた  $6\omega$  パルスにより、反応過程をリアルタイムに観測した。[1-3]

**【結果と考察】** 図 1(a)に、遅延時間 -47 から +49 fs における光電子運動エネルギー分布(PKED)の時間変化を示す。まず、光電子運動エネルギー(PKE) 1.5 – 2.5 eV 付近に出現する短寿命成分に注目すると、時刻原点で信号が出現し、低エネルギー側にシフトしながら消失する。ピラジンの  $S_2(\pi\pi^*, {}^1B_{2u})$  状態のポテンシャルは、Franck-Condon 領域近傍で  $S_1({}^1B_{3u}, n\pi^*)$  ポテンシャルと円錐交差を起こすことが知られている。[4] 観測されたバンドの高速シフトと消失は、Franck-Condon 領域から円錐交差付近に向かう核波束運動と非断熱遷移にそれぞれ対応する。 $S_2(\pi\pi^*)$  状態について計算された電子波動関数の配置間相互作用[5,6]を考慮すると、この 1.5 – 2.5 eV に出現するイオン化信号は、 $D_3({}^2B_{2g}) \leftarrow S_2(\pi\pi^*)$  遷移に帰属される。

1.5 – 2.5 eV の信号が消失した後は、3 – 4 eV および 0 – 1.5 eV に二つのバンドが観測される。これら二つのバンドは、 $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow S_1(n\pi^*)$  内部転換後に生成した  $S_1(n\pi^*)$  状態から、HOMO および LUMO のそれぞれの軌道から電子放出した場合に観測される  $D_0({}^2A_g)$  および  $D_y({}^2B_{3u})$  へのイオン化遷移に帰属される。このことは  $S_1(n\pi^*)$  状態について計算される電子波動関数[5,6]が、HOMO-LUMO 遷移の寄与がほとんどであることと良く一致する。 $S_1(n\pi^*)$  状態からの後続の緩和過程を明らかにするため、さらに遅延時間 1 – 80 ps における光電子散乱分布を観測した(図 1(b))。3 – 4 eV のバンド強度は時間と共に減衰するが、0 – 1.5 eV のバンドは 80 ps になっても強度が減衰しない。本研究では、以下の速度論モデルによって、図 1(b)の結果を再現した。



ここで  $L$  は  $S_1$  状態から生じる単一もしくは複数の長寿命成分を示す。反応式(1)の解析解を用い、図 1(b)の二次元データをフィットしたところ、実測を良く再現することができた。この結果より、図 1(b)の二次元マップは、

I. 時定数 14.8 ps で減衰する  $D_0(^2A_g) \leftarrow S_1(n\pi^*)$  および  $D_y(^2B_{3u}) \leftarrow S_1(n\pi^*)$  の光電子スペクトル

II. 時定数 14.8 ps で増加する  $D_0(^2A_g) \leftarrow S_0(^1A_g)$  および  $D_0(^2A_g) \leftarrow T_1(n\pi^*)$  の光電子スペクトル

の和で再現できることが分かった。つまり、反応式(1)の長寿命成分  $L$  は、 $S_0(^1A_g)$  および  $T_1(n\pi^*)$  である。さらに、光電子放出角度異方性の解析から、長寿命成分の中で  $0 - 1$  eV に観測されるのが  $S_0(^1A_g)$ 、 $1 - 3.5$  eV の強度の非常に弱い成分が  $T_1(n\pi^*)$  であると帰属された。これは、264 nm における項間交叉収率が 0.13[7]であるという文献値とも矛盾しない。0 - 1.5 eV のバンド形状が約 20 ps までの間に変化しているのは、 $D_y(^2B_{3u}) \leftarrow S_1(n\pi^*)$  の信号が減衰し、 $D_0(^2A_g) \leftarrow S_0(^1A_g)$  の信号が同じ領域で増大するためである。

本研究で開発した手法は、分子内無輻射過程の全体像を高い時間分解能で観測する実験手法として様々な分子への応用が期待される。

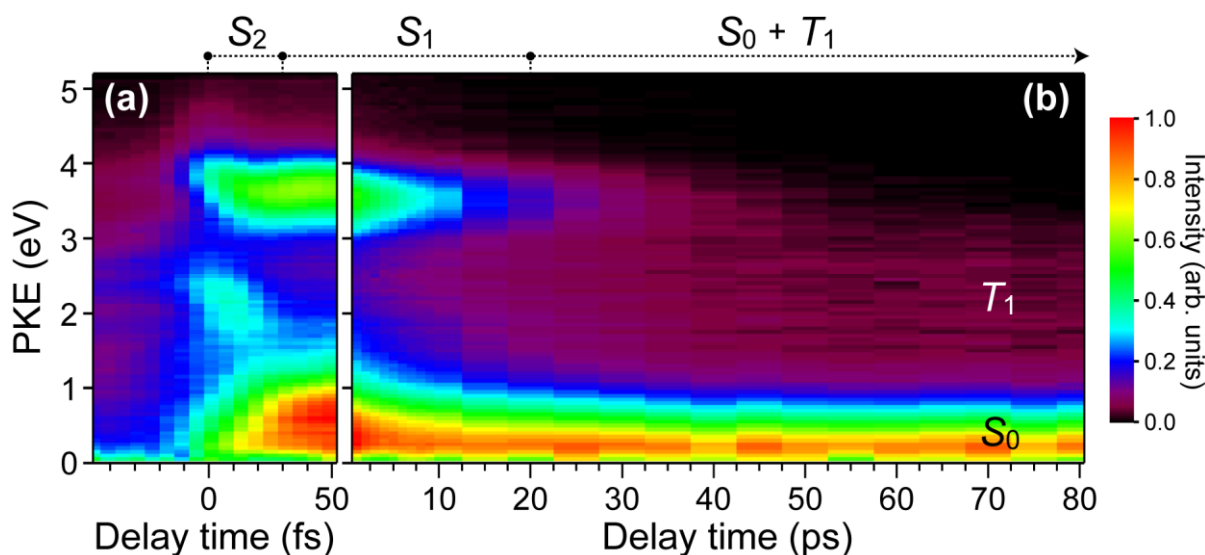


図 1. 3 $\omega$ ポンプ - 6 $\omega$ プローブで観測された遅延時間(a)47 - 49 fs および(b) 1 - 80 ps における光電子運動エネルギー分布の時間発展。

【謝辞】 ピラジンの励起状態に関する配置間相互作用の計算結果を提供して頂いた、東北大学大学院理学研究科の菅野学博士に感謝致します。

<sup>a</sup> 現所属: University of St Andrews, <sup>b</sup> 現所属: 北海道医療大学

#### 参考文献

- [1] T. Horio, R. Spesytysev, and T. Suzuki, *Opt. Lett.* **39**, 6021 (2014).
- [2] T. Horio, R. Spesytysev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **145**, 044306 (2016).
- [3] T. Horio, R. Spesytysev, and T. Suzuki, *Opt. Express.* **21**, 22423 (2013).
- [4] C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **100**, 1400 (1994).
- [5] M. Hackmeyer and J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **54**, 3739 (1971).
- [6] M. Kanno, Y. Ito, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2012 (2015).
- [7] I. Yamazaki, T. Murao, T. Yamanaka, and K. Yoshihara, *Faraday Discuss.* **75**, 395 (1983).

## 化学反応中の原子核運動の可視化へ向けた

### 超高感度原子運動量分光の開発

(東北大多元研) ○山崎優一, 細野雅貴, 唐亜国, 高橋正彦

## Development of a highly-sensitive atomic momentum spectrometer: Towards momentum-space imaging of nuclear motions during chemical reactions

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○Masakazu Yamazaki, Masaki Hosono, Yaguo Tang, and Masahiko Takahashi

【序】 近年の超短パルスレーザー技術の飛躍的な進歩に伴い種々の時間分解分光法が目覚ましい発展を遂げ、化学反応を実時間で追跡したいという物理化学者全体の夢の一つが現実のものとなった。そうした手法に対し我々は、分子内電子および原子核の運動の変化を直接スナップショット的に観察する、次世代の時間分解分光法の開発を進めてきている。化学反応の駆動力である電子運動の変化を可視化するため、我々は最近、(e, 2e)電子運動量分光[1, 2]とポンププローブ法を組み合わせた時間分解電子運動量分光を世界に先駆けて開発してきた[3]。その結果、現状ではデータの統計に大きな課題を残すものの、アセトン重水素置換体の $S_2$  (n, 3s)状態 (寿命 13.5 ps) を対象とした実験の成功により、短寿命分子の最外殻分子軌道のイメージングが原理的に可能であることを実証した[4]。こうした成果を受け現在、分子のもう一つの構成要素である原子核の運動の変化を動画撮影する新規時間分解分光法の開発を並行して進めている。本研究では、その技術的基盤となる超高感度原子運動量分光装置の開発について報告する。

【実験】 大きな移行運動量を伴う高エネルギー電子の準弾性散乱過程は、入射電子と分子中の特定の原子との二体衝突として記述できる[5]。したがって、衝突前に運動量  $p$  を持つ質量  $M$  の原子は、衝突により次式で表される反跳エネルギー  $E_{\text{recoil}}$  を獲得する。

$$E_{\text{recoil}} = \frac{(p+q)^2}{2M} - \frac{p^2}{2M} = \frac{q^2}{2M} + \frac{q \cdot p}{M} \quad (1)$$

ここで、 $q (= p_0 - p_1)$  は入射電子と散乱電子の運動量  $p_0$  および  $p_1$  の差で定義される移行運動量である。すなわち、散乱電子の損失エネルギー分布は、静止した原子に対する反跳エネルギー ( $q^2/2M$ ) を中心に標的原子の運動に起因したドップラー広がり (式(1)第二項) を示すようになる。このように、散乱電子のエネルギー分析

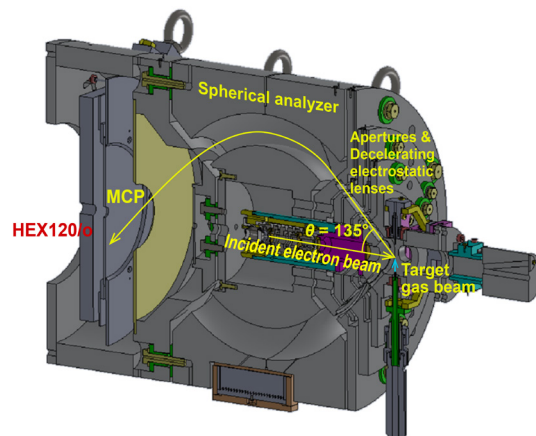


図 1. 原子運動量分光装置の概略図

から原子運動量分布のコンプトンプロファイルを得る手法をここでは原子運動量分光と呼ぶ。

本研究で開発したマルチチャンネル型原子運動量分光装置の概略を図 1 に示す。連続型入射電子線 (2 keV, 150 nA) を標的分子線と散乱点で衝突させ、散乱角 135° に準弾性的に後方散乱した電子を球型アナライザーに導きエネルギー分散させた後、一台の大型二次元検出器で検出した。球型アナライザーは散乱電子の方位角を保存するため、検出器上の検出位置からエネルギーと方位角を決定することができる。さらに、球型アナライザーは  $2\pi$  の全方位角範囲にわたって散乱電子の検出が可能のため、約 20° と限られた方位角範囲で散乱電子を観測する既存の装置[6]と比べて、飛躍的な検出効率の向上が見込まれる。

【結果】 装置の性能評価実験で得た結果の一例として、図 2 に CH<sub>4</sub> との衝突で準弾性散乱した 2 keV 電子のエネルギースペクトルを示す。図からピーク位置やバンド幅が大きく異なる 2 つのバンドの存在が見て取れる。バンド位置は平均反跳エネルギー  $q^2/2M$  に直接関係し、本実験の  $q = 22.4$  a.u. であることを考慮すると、C 原子および H 原子の平均反跳エネルギーはそれぞれ、0.3 eV および 3.7 eV となり、観測したバンドのピーク位置と一致する。一方、バンド幅は C 原子および H 原子のドップラー広がりを反映しており、原子の平均運動エネルギーの計

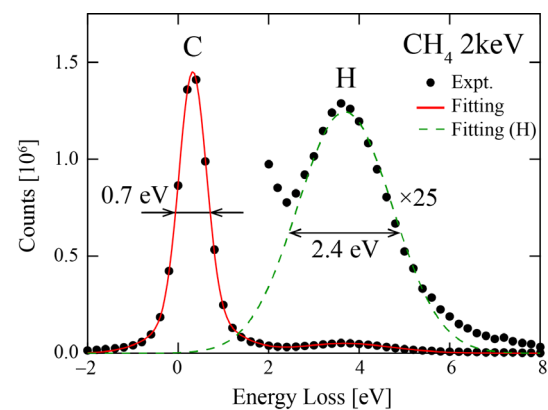


図 2. CH<sub>4</sub> により後方散乱した 2 keV 電子のエネルギースペクトル

算から分子振動が H バンドの幅に主に寄与していることが分かった。これらの観測結果は、本装置が原子運動量分光を行うための所期の性能を示すこと実証する。また、エネルギー分解能については既存装置[6]のそれにやや劣るものの、エネルギー分解能、入射電子線強度、および積算時間で規格化した計数率は少なくとも 2000 倍以上に向上していることが分かった。これは、入射電子線の超短パルス化に伴う大幅な強度低下を補うことが十分に可能な値であり、化学反応中の原子運動の可視化へ向けた大きな成果である。現在、この目的のため、本装置とポンププローブ法を組み合わせた形の装置開発を進めている。

#### 【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] E. Weigold and I. E. McCarthy 1999 *Electron Momentum Spectroscopy* (New York: Kluwer-Academic).
- [3] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **84** (2013) 063105.
- [4] M. Yamazaki, K. Oishi, H. Nakazawa, C. Zhu, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 103005.
- [5] M. Vos, M. R. Went, G. Cooper, and C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, *J. Phys. B* **41** (2008) 135204.
- [6] M. Vos, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 074306.

## 解離イオン同時計測 EELS を用いた二原子分子の inner valence イオン化の研究

(東北大・多元研) 渡邊 昇, 山田 聡, 高橋 正彦

### Inner-valence ionization of diatomic molecules studied by electron-ion coincidence spectroscopy

(IMRAM, Tohoku University)

Noboru Watanabe, So Yamada, and Masahiko Takahashi

**【序】** 大気中の光化学反応に代表されるように、自然界における多くの反応は光や荷電粒子と分子との衝突で誘起される電子励起やイオン化をその引き金としている。多様な反応の出発点と位置づけられる分子の電子励起過程を詳細に理解するため、我々は電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた研究を進めてきた。電子散乱実験から得られる EELS 断面積は、個々の電子励起過程を反映した特徴的な移行運動量依存性を示すことから、その分布形状より励起電子軌道の形に関する議論や遷移バンドのキャラクタリゼーションを行うことができる。しかしながら、従来の EELS 実験では標的気体分子のランダムな配向により測定結果が空間平均されてしまい、分子の異方的形状に起因した電子衝突ダイナミクスに関する情報が失われていた。そこで我々は、空間平均の実験的困難を克服すべく、分子座標系において EELS 断面積を測定する手法の開発を進めている [1]。本研究では、この新しい測定手法を二原子分子の inner-valence イオン化に適用した。inner-valence イオン化領域では電子相関が深く関与した複雑な電子遷移が起こり、それに対する興味から、光イオン化実験などを用いた研究が盛んに行われてきた。分子座標系におけるイオン化断面積の移行運動量依存性を測定できる本手法を用いれば、inner-valence 領域のイオン化ダイナミクスに関するより詳細な理解が期待できる。発表では開発を進めてきた測定手法を紹介するとともに、 $N_2$  の価電子イオン化を対象とした実験結果を中心に報告する。

**【実験】** 電子衝突により励起した分子は、しばしば不安定となり解離する。分子の回転に比べて十分速く解離する axial recoil 条件下では、イオンの飛行方向が電子衝突時における分子軸方向と一致するため [2, 3]、散乱電子と解離イオンとを同時計測することで分子配向を規定した EELS 実験が可能となる。

製作した実験装置の模式図を図 1 に示す。電子銃で生成したパルス電子線を散乱点で試料ガスと交差させ、角度  $\theta$  方向に非弾性散乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー分析した後、位置敏感型検出器で検出する。このとき、散乱点下部に設置した電極にパルス電圧を印加し、散乱点上方に配置した画像観測型イオン分析器へ解離イオンを引き込む。分析器内に入射したイオンは平行電場によって散乱面に対して垂直方向へ加速され、飛行管を通過した後、二次元検出器に到達する。イ

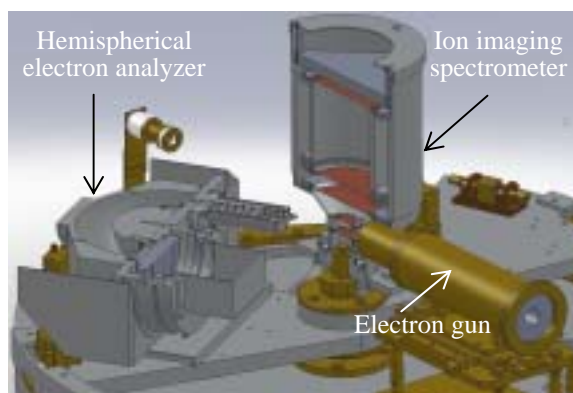


図 1 . 装置模式図

オンの飛行時間と二次元検出器上の到達位置から解離時の反兆運動量を決定でき、電子が衝突した瞬間の分子軸方向がわかる。測定は、入射電子エネルギー 1.4 keV、散乱角  $\theta = 2, 4, 8^\circ$  で行った。

**【結果と考察】** 図 2(a)は、 $N_2$ を標的に $\theta = 2^\circ$ で測定した散乱電子と  $N^+$ イオンの同時計測信号数を、電子エネルギー損失  $E$  の関数として示した結果である。このエネルギー領域には多くのイオン化閾値が存在しており、得られたスペクトルはそれら遷移の足し合わせとなっている。そこで、個々のイオン化遷移に応じて  $N^+$ が異なる運動エネルギー分布を示す性質を利用することで、イオン終状態の選別を試みた。その解析結果を、図 2(b)に示す。 $C^2 \Sigma_u^+$ 、 $F^2 \Sigma_g^+$ および  $2 \sigma_g^{-1}$  遷移の寄与がそれぞれ支配的となるよう、 $N^+$ の運動エネルギーを  $0.0 \sim 0.4$  eV、 $0.8 \sim 1.2$  eV および  $3.5 \sim 5.0$  eV の領域に分け、対応する同時計測数を  $E$  の関数としてプロットした。得られた結果は報告されている光イオン化過程に関する知見[4]と矛盾がなく、状態の選別に成功したことが分かる。

次に、各イオン化遷移に対する EELS 断面積の分子配向依存性を調べた。一例として、 $F^2 \Sigma_g^+$  遷移に対する予備的な解析結果を示す。図 3 は、 $E = 38 \sim 40$  eV における  $F^2 \Sigma_g^+$  遷移の EELS 断面積を、移行運動量ベクトル  $K$  と分子軸方向とが成す角  $\phi_K$  の関数として示した角度分布である。異なる散乱角で測定した分布の形状を比較するため、 $\phi_K = 95^\circ$  で強度を規格化している。図から見て取れるように、EELS 断面積は明確な角度依存性を示しており、特に  $\theta = 2^\circ$  ( $|K| = 0.4$  a.u.) では、分子軸方向が  $K$  と平行となるときに大きな遷移確率をもつことがわかった。この結果は、光イオン化断面積に現れる形状共鳴を考慮することで理解できる。 $N_2$  の  $F^2 \Sigma_g^+$  光イオン化において、 $E \sim 40$  eV で生じる  $\sigma_u$  形状共鳴により  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  平行遷移の強度が増大するため、 $N^+$ イオンは入射光の電場ベクトル方向に強く放出される。同様のことは、双極子相互作用が支配的となる前方散乱条件での電子散乱においても起こる筈である。 $|K| \sim 0$  となる低散乱角において EELS は光吸収実験と同様な結果を与え、このとき  $K$  は光吸収における電場ベクトルと等価な役割を果たす。このため、散乱角の小さな  $\theta = 2^\circ$  において、 $\phi_K = 0^\circ$  と  $180^\circ$  方向で  $F^2 \Sigma_g^+$  遷移が強く観測されたと考えられる。一方、 $\theta$  が大きくなり移行運動量の大きさが増すと多重極遷移の寄与が強くなり、上記の議論は成り立たなくなっていく。実際、測定した角度分布は  $|K|$  の増加に応じた明確な変化を示しており、 $\theta = 8^\circ$  ではむしろ  $K$  と垂直な方向で最大値をもつことが明らかとなった。以上の結果は、形状共鳴領域における  $F^2 \Sigma_g^+$  イオン化のダイナミクスが多重極遷移の寄与に応じて大きく変化する様子を、角度分布の  $K$  依存性としてとらえたことを意味している。発表では他のイオン化遷移についても結果を報告し、移行運動量の大きさに応じたイオン化ダイナミクスの変化について議論する予定である。

**【参考文献】**

[1] 渡邊昇, 山田聡, 平山司, 関淳志, 鈴木大介, 高橋正彦, 第8回分子科学討論会 東広島, 1A16.  
 [2] R. N. Zare, Mol. Photochem. **4**, 1 (1972).  
 [3] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).  
 [4] G. R. Wight, M. J. Van der Wiel and C. E. Brian, J. Phys. B **9**, 675 (1976).

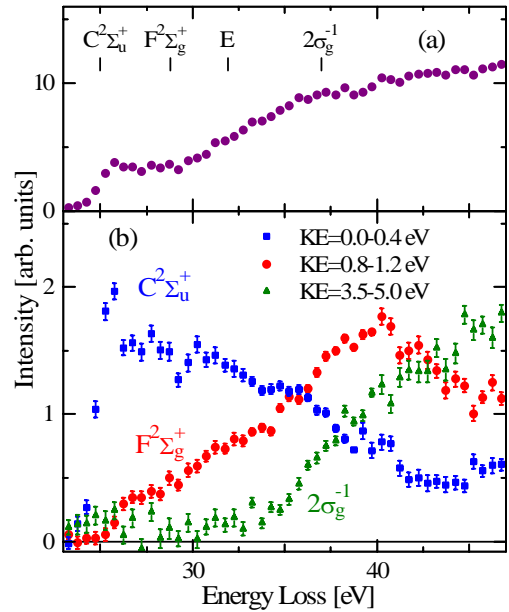


図 2 .  $N_2$  の解離イオン化過程に対する電子エネルギー損失スペクトル

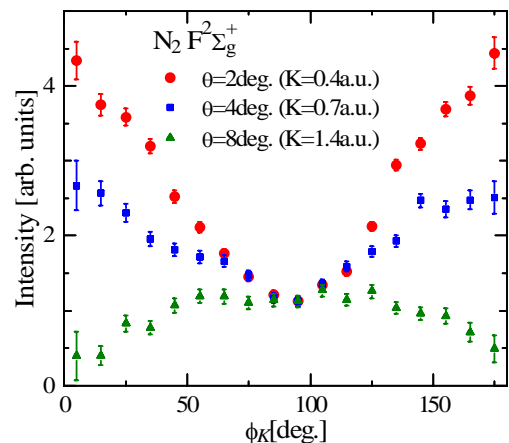


図 3 .  $F^2 \Sigma_g^+$  イオン化の分子座標系における EELS 断面積

## 局在電子波束による分子内電子の励起ダイナミクス

(京大院・理) ○安藤 耕司

Electron excitation dynamics in molecules described by  
localized electron wave packet

(Kyoto Univ.) ○Koji Ando

## 【序】

波束中心位置(floating)と幅(breathing)を可変とするガウス型波束を原子価結合 (Valence Bond, VB)理論によりスピン結合させたモデルが, 電子基底状態における分子内化学結合を精度よく記述することをこれまでに示してきた[1]. 今回, このような局在電子波束の運動を量子化することによって, 電子励起エネルギーを半定量的に得られることを見出したので報告する[2]. 同様のアイデアにより, 電子波束運動をレーザーパルス電場で励起し, 高次高調波発生スペクトルを計算することも試みている. これらを基に, 動的化学結合理論を探索する. 基礎となる準量子的波束理論およびコヒーレント状態経路積分理論の要点と, 数値計算への実装の進展を紹介する.

## 【方法・結果・考察】

VB法に倣い, 軌道関数とスピン関数の直積を反対称化した多電子波動関数を用いる. 波束中心位置と幅が可変の浮動ガウス波束を軌道部分に用いる点が, 通常のVB法と異なる. 簡明な描像を得るために, 各電子に1波束の最小基底としている. 基底状態については, 変分法により波束中心と幅を最適化する. LiHの1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲線の計算結果を図1左に示す. 最小基底のコンパクトなモデルでありながら, 高精度波動関数理論をよく再現している. 通常の分子軌道法では, 原子核中心に固定した基底関数を用いるので, 分極関数を含む多数の基底関数を必要とするのに対し, 本手法では波束中心と幅が可変であるために, 最小基底でも適切な電子分布が得られている(図1右).

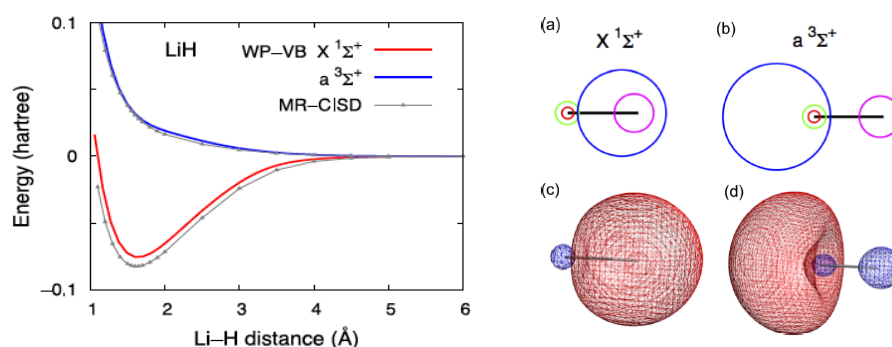


図1 : (左) LiH基底1重項と3重項のポテンシャルエネルギー曲線. 本研究(Wave-Packet Valence-Bond, WP-VB)と多参照配置間相互作用法(Multi-Reference Configuration-Interaction Singles and Doubles, MR-CISD)の比較. (右) WP-VB法で最適化された電子波束をガウス幅を半径とする円で表したもの (a, b), 通常の分子軌道法による3重項状態の単一被占軌道 (c, d).

電子励起状態については、グリーン関数法や運動方程式法と類似のアイデアを用いる。本手法の枠組みにおいて電子プロパゲータを求めるには、コヒーレント状態 (Coherent State, CS) 経路積分 (Path-Integral, PI) 法によるのが、一つの完全な方法である[3]。しかし、今回はこのような簡便法を用いた。まず、電子波束の中心位置の関数としてポテンシャルエネルギー面を求める。その上でシュレーディンガー方程式を数値的に解いて励起エネルギーを求める。図2に示すように、LiHの場合は2s電子に相当する電子波束のポテンシャルが顕著に浅く、低エネルギー励起の主成分となる。電子波束を分子軸方向に動かせば $\Sigma$ 励起状態が、分子軸に垂直方向に動かせば $\Pi$ 励起状態が得られる。図3に示すように、簡便法でありながら高精度波動関数理論を半定量的に再現している。 $\Pi$ 状態のエネルギー順序が正しくない点も、より正確なCS PI理論による計算によって改善すると考えている。

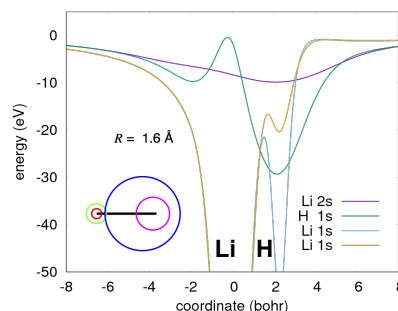


図2：1重項基底状態において、波束中心をシフトして得られたポテンシャル曲線。

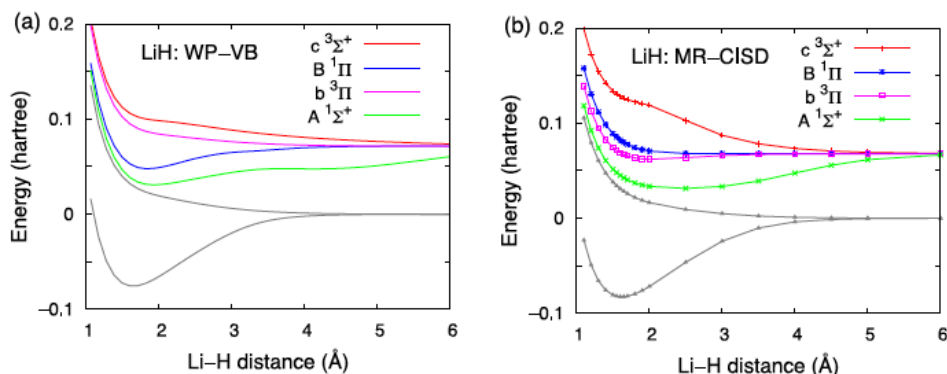


図3：LiHのポテンシャルエネルギー曲線。(a) 原子価結合電子波束法。(b) 多参照配置間相互作用法。

同様の枠組みで、電子波束運動を高強度レーザーパルス電場で励起することにより、高次高調波発生 (High Harmonic Generation, HHG) スペクトルを計算した。電子波束の運動方程式は、中心と幅に関するハミルトン形式で記述されており、粒子的な電子波束運動の描像が得られる。技術的には、空間グリッドや吸収境界条件を使わずに済む利点がある。上記と同様の簡便法による予備的計算結果を見ると、この近似レベルではプラトー領域やカットオフを正しく再現しないが、数十次の高調波まで強度を示す。近似を系統的に上げていくことで、HHGの微視的機構、さらには一般的な動的化学結合理論のモデル描像が深化すると期待できる。

#### 【文献】

1. KA, Semiquantal valence-bond wavepacket description of chemical bonding, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009). KA, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012).
2. KA, A corpuscular picture of electrons in chemical bond, *J. Chem. Phys.* **144**, 124109 (2016).
3. KA, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, *Chem. Phys. Lett.* **591**, 179 (2014).



テラヘルツ波アシステッド電子散乱を用いた  
フェムト秒気体電子回折法の数値シミュレーション  
(東大院・理) ○歸家令果, 山内 薫

**Numerical simulation of femtosecond gas electron diffraction  
by THz-wave assisted electron scattering**

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Reika Kanya and Kaoru Yamanouchi

【序】動的過程にある孤立分子の幾何学的構造変化を原子スケールの空間分解能とフェムト秒の時間分解能で測定することは分子科学における重要な課題の一つであり、超短パルス電子線による電子回折法やX線自由電子レーザーによるX線回折法、再衝突電子によるレーザー誘起電子回折法などの手法が提案されている[1]。我々は、レーザーアシステッド電子散乱過程を光ゲートとして利用することによって、10 fs を切る時間分解能を達成できるレーザーアシステッド電子回折 (laser-assisted electron diffraction; LAED) 法を提案し[2]、フェムト秒レーザーパルスが照射された瞬間の  $\text{CCl}_4$  分子の電子回折像を実際に測定することによって、LAED 法の有用性を示した[3]。

本研究では、LAED 法をさらに発展させたテラヘルツ波アシステッド電子回折 (THz-wave assisted electron diffraction; TAED) 法を提案する。TAED 法では、半サイクルテラヘルツ波を電子回折信号のストリーク電場として用いるため、ポンプ光とプローブ光 (テラヘルツ波) との遅延時間を掃引することなく、化学結合の解離などの動的過程にある気体分子の電子回折像をフェムト秒の時間分解能を持つ一連のコマ送り画像の形で撮影することが可能となる。そこで、広帯域パルス光によるレーザーアシステッド電子散乱過程を理論的に定式化し、 $\text{Cl}_2$  分子の光解離過程をモデルとした数値シミュレーションを行った。その結果、TAED 法を用いれば 10 fs を切る時間分解能で電子回折信号の取得が可能であることが示された。

【理論】連続光源によるレーザーアシステッド電子散乱過程の標準理論である Kroll-Watson 理論 [4] を広帯域パルス光でも適用できるように拡張した。直線偏光したパルス電場  $\hat{\mathbf{e}}E(t)$  のもとで波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の電子が標的原子・分子と衝突し、波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  へと散乱される過程を考える。Kroll-Watson 理論と同様に低周波数近似と半古典近似を適用し、微分散乱断面積を

$$\frac{d\sigma}{dE d\Omega} = \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi\hbar T} \left| 4\pi^2 \hbar m_e \sum_n \sqrt{\frac{2\pi i m_e}{e|s_{\parallel}| E(t_n)}} \exp\left\{i\left(\frac{\Delta E}{\hbar} t_n - \frac{es_{\parallel}}{m_e c} \int_{-\infty}^{t_n} dz A(\tau)\right)\right\} T_{el}(\tilde{\mathbf{k}}', \tilde{\mathbf{k}}; t_n) \right|^2 \quad (1)$$

と導出した ( $e$ : 素電荷,  $m_e$ : 電子質量,  $c$ : 光速,  $s_{\parallel} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \hat{\mathbf{e}}$ ,  $\Delta E$ : 電子運動エネルギー変化量,  $\hat{\mathbf{e}}A(t)$ : ベクトルポテンシャル,  $T$ : 電子線の照射時間)。ただし,  $T_{el}(\tilde{\mathbf{k}}', \tilde{\mathbf{k}}; t)$  は電磁波無しでの弾性散乱  $\tilde{\mathbf{k}}' \leftarrow \tilde{\mathbf{k}}$  の T 行列で,  $\tilde{\mathbf{k}}$  と  $\tilde{\mathbf{k}}'$  はそれぞれ  $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k} - e\hat{\mathbf{e}}A(t)/\hbar c$ ,  $\tilde{\mathbf{k}}' = \mathbf{k}' - e\hat{\mathbf{e}}A(t)/\hbar c$  で定義される。  $t_n$  は電子が標的原子・分子と衝突した時刻であり,  $t = t_n$  に衝突した電子は,

$$\Delta E = \frac{e\hbar A(t_n)}{m_e c} s_{\parallel} \quad (2)$$

を満たす  $\Delta E$  と  $s_{\parallel}$  で規定される電子信号として検出される。式(1)より、散乱振幅は式(2)を満たす

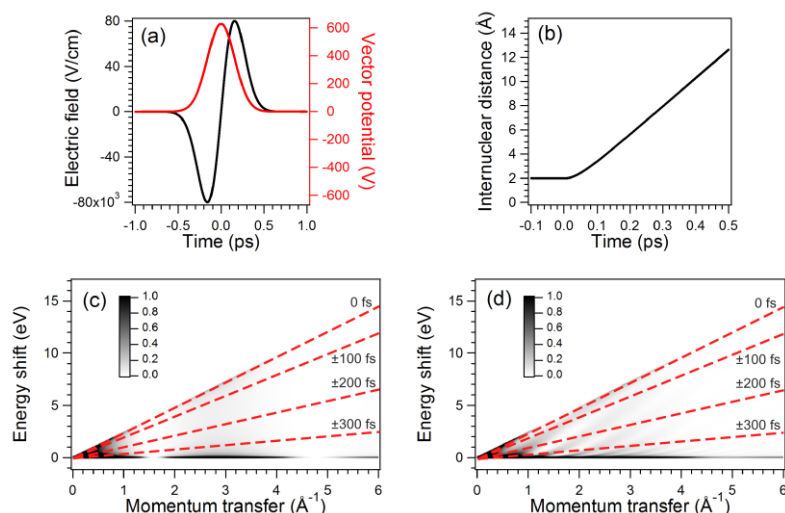


図 1. (a) 黒実線：電場波形，赤実線：ベクトルポテンシャル．(b) 核間距離の時間依存性．(c), (d) 散乱電子分布．

全ての衝突時刻  $t_n$  からの寄与の和で与えられることが分かる．

【シミュレーションと考察】  $\text{Cl}_2$  原子を標的として，最大電場強度 ( $|E_0|$ ) を  $0.08 \text{ MV/cm}$ ，ピーク周波数 ( $\omega_0/(2\pi)$ ) を  $1.0 \text{ THz}$  とした半サイクル THz 波， $\mathbf{E}(t) = E_0 \sqrt{e} \omega_0 t \exp(-\omega_0^2 t^2/2)$ ，による TAED 信号の数値シミュレーションを行った．なお， $\text{Cl}_2$  分子の分子軸は THz 波の偏光方向に固定されているとした．THz 波とベクトルポテンシャルの時間波形をそれぞれ図 1(a)の黒実線と赤実線で示す． $t = 0 \text{ fs}, \pm 100 \text{ fs}, \pm 200 \text{ fs}, \pm 300 \text{ fs}$  でのベクトルポテンシャルの大きさは，それぞれ  $629, 517, 286, 107 \text{ V}$  である．図 1(c)は  $\Delta E$  を縦軸に， $s_{||}$  を横軸として示した散乱電子の強度分布である． $s_{||} = 1.58 \text{ \AA}, 4.77 \text{ \AA}$  に極小を持つ電子回折パターンが現れていることが分かる．図 1(c)の赤破線は  $t_n = 0 \text{ fs}, \pm 100 \text{ fs}, \pm 200 \text{ fs}, \pm 300 \text{ fs}$  において式(2)を満たす  $s_{||}$  と  $\Delta E$  の組を示しており，破線上の信号強度が各時刻に  $\text{Cl}_2$  分子と衝突した電子散乱強度に相当する．また，運動エネルギー変化を起こした散乱電子強度は，弾性散乱電子強度の  $10^{-3}$  程度であり，TAED 信号の観測が十分に実現可能であることが示された．

次に， $t = 0$  において  $\text{Cl}_2$  分子がフェムト秒紫外光パルスの照射によって解離性ポテンシャルに励起される場合の計算を行った．図 1(b)の実線は，古典軌道計算で得られた  $\text{Cl}_2$  分子の核間距離の時間依存性で，図 1(d)は散乱電子の強度分布である．衝突時刻の変化に伴って電子回折パターンが変化していることが確認できる．さらに，式(2)を用いて  $\Delta E$  を  $|t_n|$  に変換することによって，時間分解電子回折パターンを得ることができる．静的な  $\text{Cl}_2$  では回折パターンが変化しないのに対して，解離過程にある  $\text{Cl}_2$  では核間距離の増大に伴って次第に回折パターンが密になることが確認された．THz 電場の強度揺らぎが 3%程度するとき，式(2)から見積もられる時間分解能は  $7.9 \text{ fs}$  程度であることから，ポンプ光とプローブ光の遅延時間を掃引することなく  $10 \text{ fs}$  を切る時間分解能を達成できることが示された．

【謝辞】 この研究は JSPS 科研費 (26288004, 15H05696)，公益信託分子科学研究奨励森野基金の支援を受けて行われた．

- [1] J. Xu, C. I. Blaga, P. Agostini, and L. F. DiMauro, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 112001 (2016).
- [2] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [3] Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
- [4] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).