

## 極低温気相条件下におけるジベンゾクラウンエーテル-金属イオン錯体の構造と電子的相互作用に関する研究

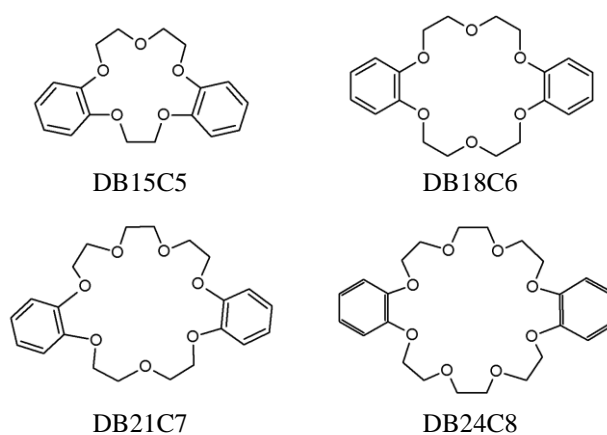
(広大院理) ○木田基, 江幡孝之, 井口佳哉

### Structure and Electronic Interaction of Dibenzo-Crown Ether Complexes with Metal Ion under Cold Gas-Phase Condition

○Motoki Kida, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi  
Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** We measure UV spectra of dibenzo-15-crown-5, dibenzo-18-crown-6, dibenzo-21-crown-7 and dibenzo-24-crown-8 complexes with potassium ion,  $K^+ \cdot DB15C5$ ,  $K^+ \cdot DB18C6$ ,  $K^+ \cdot DB21C7$  and  $K^+ \cdot DB24C8$ , under cold conditions in the gas phase. The  $K^+ \cdot DB24C8$  complex shows very broad absorption even under cold conditions. The geometric and electronic structures are determined with the UV spectra and quantum chemical calculations. The conformation of  $K^+ \cdot DB24C8$  is highly folded by the encapsulation of  $K^+$  ion compared to the other complexes; the  $K^+ \cdot DB24C8$  complex has the shortest distance (3.9 Å) between the benzene rings, which results in the strongest electronic interaction, even though DB24C8 has the largest cavity among the four crown ethers. This can cause the formation of an intramolecular excimer in the  $K^+ \cdot DB24C8$  complex and provide the broad nature of the UV spectrum.

**【序】** クラウンエーテルは、そのキャビティ内に種々のゲストを取り込む性質を持ち、ホスト-ゲスト化学の領域で広く使用されている[1]。我々はこの数年来、クラウンエーテルのようなホスト分子のイオン錯体に対して立体構造や電子状態に関する研究を行っており、最終的にゲスト選択性などの特殊な機能の起源を明らかにすることを目標にしている。本研究では、我々が開発した極低温気相分光の装置を用い[2]、図1に示したクラウン環の大きさが異なる4



**Fig. 1.** Four dibenzo-crown ethers

つのジベンゾクラウンエーテル ( $DB3nCn$ ) とカリウムイオンの錯体 ( $K^+ \cdot DB3nCn$ ) の極低温気相紫外スペクトルを観測した。これにより  $K^+ \cdot DB3nCn$  の包接構造や電子状態と、 $DB3nCn$  が有する2つのベンゼン環同士の電子的相互作用との関係を議論する。

**【方法 (実験・理論)】**  $DB3nCn$  と塩化カリウムのメタノール溶液を調製し、エレクトロスプレーイオン化法によりイオン錯体を真空中に生成させ、オクタポールイオンガイドにより100ミリ秒間イオンを蓄積する。その後、パルス的に取り出されたイオンはイオントラップへと導入される。イオントラップはヘリウム冷凍機により $\sim 4$  Kまで冷却されており、ここにイオンを90ミリ秒捕捉し、冷却する。冷却されたイオンに紫外レーザーを照射し、直後にイオントラップより取り出して飛行時間型質量分

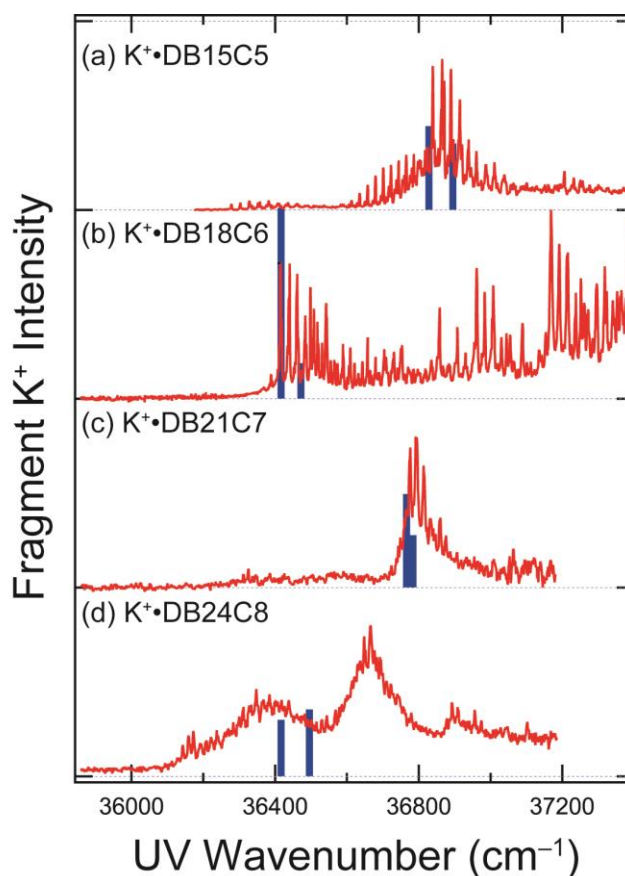
析計により質量選別する。解離生成する娘イオンの収量を紫外レーザー光の波数に対してプロットすることにより、イオン包接錯体の紫外スペクトルを観測した。

**【結果・考察】** 図2に  $K^+ \cdot DB3nCn$  錯体の極低温紫外スペクトルを示す[3]。いずれのスペクトルについても多数のシャープな振電バンドが観測されたが、 $K^+ \cdot DB24C8$  のみ広い領域にわたってブロードな吸収が存在していることがわかる。また、図3に量子化学計算で得られたそれぞれの錯体の最安定構造を示し、その電子遷移エネルギーを図2のスペクトル中に青線を示す。なお、2本の線はそれぞれ  $DB3nCn$  の2つの発色団に由来する  $S_1-S_0$ ,  $S_2-S_0$  遷移に相当する。計算による電子遷移エネルギーはいずれの錯体についても実測のスペクトルをよく再現しており、極低温条件下においてはこれらの構造が主として存在していることが明らかとなった。

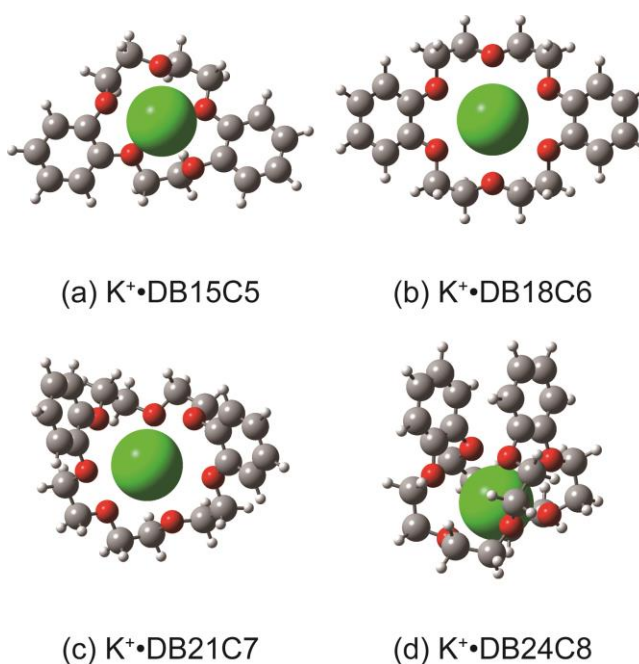
さらに我々は、 $K^+ \cdot DB3nCn$  の包接構造と  $DB3nCn$  の2つのベンゼン環同士の電子的相互作用との関係について調べた。図3に示すように、それぞれの錯体は  $DB3nCn$  がカリウムを挟み込むような包接構造をとっていることがわかるが、 $K^+ \cdot DB24C8$  は他の3つの錯体に比べて2つのベンゼン環の距離が非常に近く(3.9 Å)、ほぼ平行に重なっている。これにより、 $DB24C8$  はそのキャビティサイズが4つの中で最も大きいにもかかわらず、2つのベンゼン環同士の相互作用が非常に大きいことが明らかとなった。以上の結果から、 $K^+ \cdot DB24C8$  は分子内でエキシマーを形成し、それがスペクトルをブロードにしている1つの原因となっていると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Pedersen, *Science*, **241**, 536 (1988).  
 [2] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 8512 (2015).  
 [3] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **121**, 954 (2017).



**Fig. 2.** UV spectra (red curves) and oscillator strengths (blue bars) of the  $K^+ \cdot DB3nCn$  complexes.



**Fig. 3.** The most stable structures of the  $K^+ \cdot DB3nCn$  complexes obtained with the geometry optimizations.

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による  
アドレナリン受容体部分ペプチド(SIVSF) - リガンド複合体の気相分光  
-分子認識へのボトムアップアプローチ-

東工大・化生研

○関口翼, 田村将人, 石内俊一, 藤井正明

Gas phase spectroscopy of a partial peptide of adrenoceptor (SIVSF) -  
ligands complexes by electrospray / cold ion trap technique

-Bottom-up approach for molecular recognition-

○Tsubasa Sekiguchi, Masato Tamura, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii  
*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology.*

**【Abstract】** In the neurotransmission process, a neurotransmitter molecule binds to its receptor and is recognized. Elucidation of its mechanism is a fundamental issue. The crystal structure of a complex of  $\beta_2$ -adrenergic receptor with adrenaline has been solved. However, it is still difficult to answer why other ligands are not recognized. To understand the origin of molecular selectivity, we propose the bottom-up approach, in which gas phase spectroscopic techniques are applied to complexes of several ligands (proper and non-proper ligands for the  $\beta_2$ -adrenergic receptor) and SIVSF peptide that is a binding motif of the receptor to interrogate their structures. In this work, UV and IR spectra of the complexes of SIVSF peptide with the proper or non-proper ligands were measured.

**【序】** 神経伝達物質は受容体タンパク質に分子選択的に結合し、神経シグナルを伝達する。この分子認識機構の基本原理の解明は基礎科学のみならず、創薬においても極めて重要な課題である。最近、アドレナリン ( $AdH^+$ ) とその受容体タンパク質 $\beta_2$ -アドレナリン受容体との複合体の X 線結晶構造が明らかになった[1]。しかし分子選択性の起源を解明するには、他の分子認識されない分子がどうして不都合なのかを明らかにする必要がある。だが、その様な分子との複合体の結晶化は難しく、X 線構造解析は困難である。そこで私たちは結合部位が局所的である事に着目し、結合部位だけを切り出した部分ペプチドと様々な分子との複合体の構造を気相分光の手法を用いて調べるボトムアップアプローチを着想した[2]。本研究では、この手法を  $AdH^+$  のカテコール結合モチーフである SIVSF の両末端保護したペプチド Ac-SIVSF-NHMe (Fig. 1, 以降 SIVSF) と様々な分子との複合体に適用し、それぞれの結合様式を明らかにする事を目的とした。

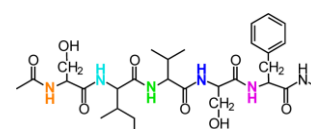
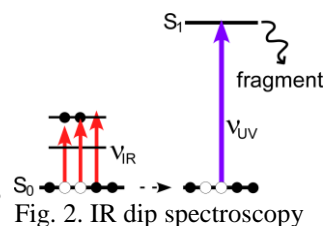


Fig. 1. A partial peptide, SIVSF

**【実験】** プロトン付加した分子と SIVSF の複合体をエレクトロスプレー法で真空中に導入し、冷却イオントラップ内に捕捉した。ここに紫外光を導入し、生成したフラグメントイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。紫外光を波長掃引する事で、紫外光解離 (UVPD) スペクトルを測定した。UVPD スペクトルに観測された特定のバ

ンドに紫外光の波長を固定し、赤外光を照射・波長掃引する事で異性体選別した赤外スペクトル (IR dip スペクトル) を測定した (Fig.2)。

【結果・考察】ボトムアップアプローチの第一歩として、適切なりガンド分子である  $\text{AdH}^+$  と  $\text{SIVSF}$  の複合体を測定した。まず UVPD スペクトルを測定したところ、2つの吸収帯 (a, b)



が観測された (Fig. 3 上)。それぞれのバンドに紫外光の波長を固定して IR dip スペクトルを測定したところ、両者は異なる赤外スペクトルを与えた事から (Fig. 3 下)、吸収帯 a と b は別々の異性体に由来する事が明らかになった。これらの構造を明らかにするために赤外スペクトルの帰属を試みた。振動数から  $3550\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  を OH 伸縮振動、 $3100\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  を NH 伸縮振動と帰属した。OH 伸縮振動の帰属は、 $\text{AdH}^+$  および  $\text{SIVSF}$  単体の IR dip スペクトルと比較する事で容易にできる事を昨年報告した[3]。その結果、異性体 a では  $\text{AdH}^+$  単体と同様にカテコールの分子内水素結合が保持されているのに対し、異性体 b では分子内水素結合が消滅し、両 OH 基が  $\text{SIVSF}$  と強い水素結合を形成している事が明らかになった。

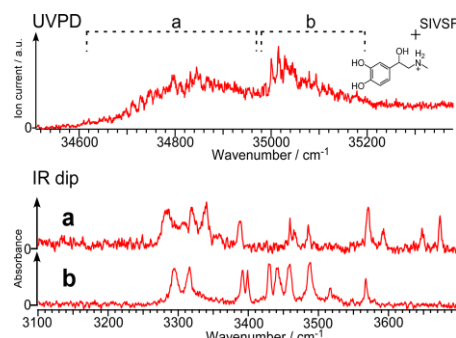


Fig. 3. UVPD spectrum of  $\text{AdH}^+$  complex and IR dip spectra of  $\text{AdH}^+$  complex

次に NH 伸縮振動のバンドをアミノ酸の同位体 ( $^{15}\text{N}$ ) 置換により帰属した。Fig. 4 に  $^{15}\text{N}$  置換により帰属した  $\text{AdH}^+$  複合体および量子化学計算により帰属された  $\text{SIVSF}$  単体の IR dip スペクトルを各アミノ酸ごとに色分けして示す。まず複合体 a 及び b で対応するアミノ酸の NH 振動数が大きく異なっており、両者のペプチド主鎖構造は全く異なっている事が明らかになった。さらに  $\text{SIVSF}$  単体と比較したところ、複合体 a は  $\text{SIVSF}$  単体の異性体 x, y のいずれとも対応するアミノ酸の NH 振動数は異なり、それらの順序が入れ替わっている。即ち、複合体 a のペプチド主鎖構造はペプチド単体とは大きく異なっている。一方、複合体 b では、Phe, Ser<sup>(4)</sup>, Val に対応する NH 伸縮振動が  $\text{SIVSF}$  単体の x と同じ順序かつ近い振動数に観測されている。これらの NH 基は、 $\text{SIVSF}$  単体ではペプチド主鎖構造を規定する  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合を形成している (Fig. 5) [4]。従って、複合体 b では  $\text{AdH}^+$  が結合しても  $\text{SIVSF}$  単体の異性体 x と同じペプチド主鎖構造を保持していると考えられる。

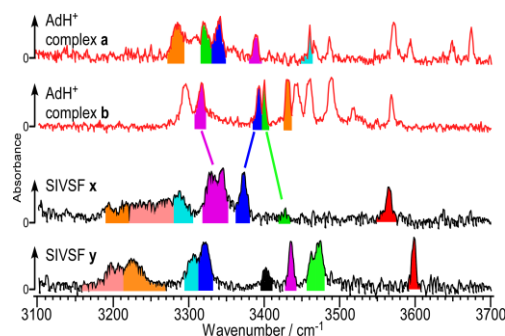


Fig. 4. IR spectra of  $\text{AdH}^+$  complex assigned by isotope labeling ( $^{15}\text{N}$ ) and IR spectra of  $\text{SIVSF}$  assigned by calculation spectra shown in color coded for each amino acid

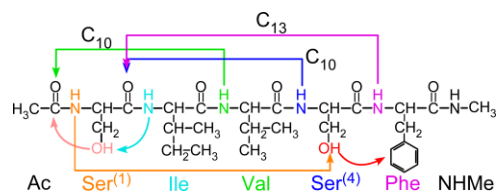


Fig. 5. Hydrogen bonding pattern of  $\text{SIVSF}$  x

以上の結果をまとめると、複合体 b では  $\text{SIVSF}$  単体の構造を保ったまま  $\text{AdH}^+$  の両カテコール OH が  $\text{SIVSF}$  と水素結合を形成した構造である事が明らかになった。

$\text{SIVSF}$  は受容体中ではカテコール OH 基との結合モチーフであるため、異性体 b が観測されたという事は、ボトムアップアプローチが有効であることを示唆している。講演では、本来分子認識されない分子である (例えばノルアドレナリン) や、 $\text{AdH}^+$  より強く結合する分子と  $\text{SIVSF}$  との複合体の結果についても議論する。

【参考文献】 [1] A. M. Ring et al., *Nature* **502**, 575 (2013). [2] S. Ishiuchi et al., *PCCP* **18**, 23277 (2016). [3] 関口他, 第 10 回分子科学討論会, 1A17 (2016). [4] 大場他, 8 回分子科学討論会, 3P010 (2014).

## 反応トラップの開発によるプロトン付加ノルアドレナリン水和クラスターのレーザー分光と構造転移の観測

<sup>1</sup>東工大・化生研, <sup>2</sup>東理大・理

○山口 佳祐<sup>1</sup>, 笠井 賢一<sup>2</sup>, 石内 俊一<sup>1</sup>, 築山 光一<sup>2</sup>, 藤井 正明<sup>1</sup>

### Laser spectroscopy of hydrated clusters of protonated noradrenaline and observation of their conformational change by developing a reaction trap

○Keisuke Yamaguchi<sup>1</sup>, Ken-ichi Kasai<sup>2</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Koichi Tsukiyama<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Department of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** Noradrenaline (NAd), which is one of typical neurotransmitters, can have various conformations because of its several single bonds. However, it should form a specific conformation when it binds to a receptor. Therefore, to understand its molecular recognition mechanism, it is important to investigate its stable structures. According to theoretical calculations, the stable structure of protonated noradrenaline (NAdH<sup>+</sup>) is different in gas phase or in solution. But it has not been clarified experimentally yet. In the present study, a reaction trap was developed to generate hydrated clusters and ultraviolet / infrared spectra of hydrated NAdH<sup>+</sup> clusters were measured. As a result, it was found that largely structural change occurs within NAdH<sup>+</sup> when 3 or more water molecules attach to it.

**【序】** 神経伝達は受容体タンパク質が特定の神経伝達物質と選択的に結合する事でシグナルが伝達される。この過程は鍵と鍵穴の関係と言われるほど高い分子選択性を有している。神経伝達物質は複数の単結合を持ち、多数のコンフォメーションを取りうるが、受容体と結合する際には特定の構造を取る必要がある。このため、神経伝達物質が単体でどのようなコンフォメーションをとりえるかは、分子認識過程を理解する上で、極めて重要である。

神経伝達物質の一種であるノルアドレナリン (NAd) は、生理条件下ではプロトン付加体 (NAdH<sup>+</sup>) として存在しており、理論計算[1]やNMR[2, 3]を用いて、溶液内のコンフォメーションが研究されている。理論計算によると、NAdH<sup>+</sup>にはアミン側鎖の違いにより3種類の安定なコンフォマー (fold-1型、extend型、fold-2型 : Fig.1) が存在し、気相中では fold-1型が最安定であるのに対し、溶液内では extend型が最安定であると予測されている。さらに、溶液中での extend型の安定化は、4-5個の水分子との強い水素結合によるものと提案されている。そこで、本研究では、このような水和による構造転移が実際に起こるかを、水分子を1個、2個、…と段階的に付着させることができるNAdH<sup>+</sup>の水和クラスターを用いて明らかにする事を目的とした。

**【方法】** NAdH<sup>+</sup>をエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いて生成し、真空中に導入した。ESI法は、溶液中のイオンを脱溶媒和して気相中に取り出す方法であるが、この脱溶媒和の過程を適当に抑制すればイオンの水和クラスターを生成できるはず

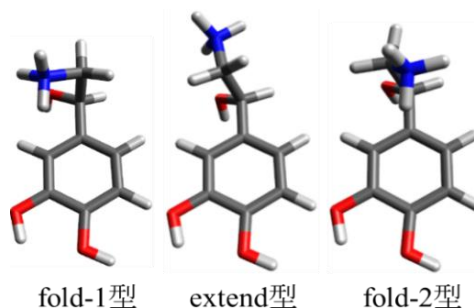


Fig.1 Stable conformers of NAdH<sup>+</sup>

である。しかし、その制御は難しく、溶媒和クラスターの生成は困難であった。そこで、完全に脱溶媒和したイオンを気相中に導入後に水和させることを考え、新たに温度可変 8 極子イオントラップ (反応トラップ: Fig.2) を開発し、従来の実験装置 [4] のイオン導入部の直後に導入した。NAdH<sup>+</sup> を反応トラップに捕捉し、適度に冷却しながら水蒸気を含むヘリウムガスを導入して水和クラスター (NAdH<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>) を生成した。これを、4 重極質量分析器に導き、特定のサイズのクラスターを選び出した。その後、分光測定用の極低温冷却イオントラップで捕捉し、極低温 He ガスとの衝突で 10 K 程度に冷却した。ここに紫外レーザーを導入し、光解離生成物を飛行時間型質量分析器で検出した。光解離生成物の信号をモニターしながら紫外光を波長掃引する事で、紫外吸収スペクトルに相当する紫外光解離(UVPD)スペクトルを得た。また、観測された特定のバンドに紫外レーザーの波長を固定し、赤外レーザーを照射・波長掃引することで IR dip スペクトルを測定した。

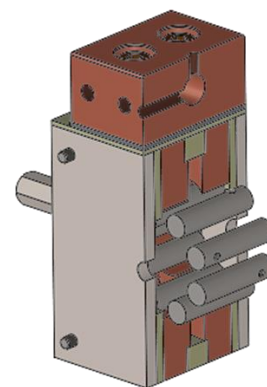


Fig.2 Reaction Trap

【結果・考察】 Fig.3 に反応トラップの導入前後で測定した NAdH<sup>+</sup> の質量スペクトルを示す。導入前では NAdH<sup>+</sup> のピークのみ強く観測されているのに対し、導入後は NAdH<sup>+</sup> のピークが弱くなり、新たに水和クラスターのピークが観測された。それぞれのサイズのクラスターを選択し、極低温冷却イオントラップ中で UVPD スペクトルを測定した

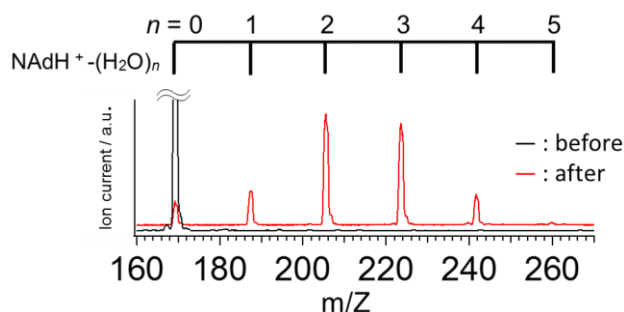


Fig.3 Mass spectra of NAdH<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> before (black) and after (red) equipping a reaction trap

(Fig.4). NAdH<sup>+</sup> の UVPD スペクトル [5] と比較すると、NAdH<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-2) では NAdH<sup>+</sup> と同様に 34000-34500 cm<sup>-1</sup> 付近に長いプログレッションが観測された一方、n=3, 4 ではほとんど観測されないことが分かった。これまでの NAdH<sup>+</sup> の研究から、この低波数側の長いプログレッションは fold-1 型のコンフォマーに由来することが分かっており [5]、n=3, 4 ではそのような構造が消失したことが示唆される。講演では、IR dip スペクトルと量子化学計算の結果を示し、詳細な構造について議論する。

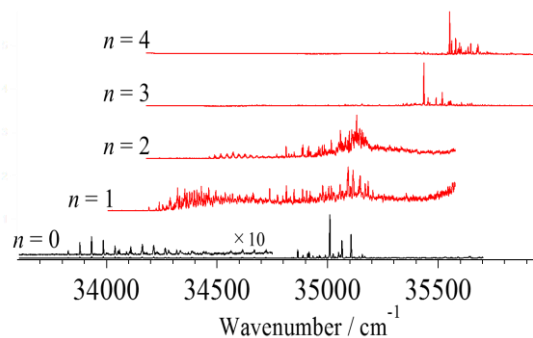


Fig.4 UVPD spectra of NAdH<sup>+</sup> and NAdH<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-4)

### 【参考文献】

- [1] P. I. Nagy, et al., J. Am. Chem. Soc. **125**, 2770 (2003).
- [2] P. Solmajer, et al, Z. Naturforsch. **38c**, 758 (1983).
- [3] M. K. Park, et al, Bull. Korean Chem. Soc. **13**, 230 (1992).
- [4] S. Ishiuchi, et al., J. Mol. Spectrosc. **332**, 45 (2017).
- [5] H. Wako, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 10777 (2017).

## Vibrational autoionization of state-selective jet-cooled methanethiol (CH<sub>3</sub>SH) investigated with infrared + vacuum ultraviolet photoionization

○Min Xie<sup>1</sup>, Yuan-Pern Lee<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Applied Chemistry and Institute of Molecular Science, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan*

<sup>2</sup> *Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 10617, Taiwan*

**[Abstract]** Vibrational photoionization efficiency (PIE) spectra of jet-cooled methanethiol (CH<sub>3</sub>SH) were recorded by excitation of CH<sub>3</sub>SH to a specific vibrationally excited state with an infrared laser, followed by a tunable laser light in the vacuum ultraviolet region for ionization. Autoionizing Rydberg states, assigned to the *ns*, *np*, *nd* and *nf* series, were identified. When the IR excitation at 2601 ( $\nu_3$ , SH stretch) and 2948 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ , CH<sub>3</sub> symmetric stretch) was employed, the Rydberg series converged to the respective vibrationally excited states ( $\nu_3$  and  $\nu_2$ ) of CH<sub>3</sub>SH<sup>+</sup>. When the IR excitation at 3014 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1/\nu_9$ , mixed CH<sub>3</sub> antisymmetric stretches) was employed, two converging limits towards vibrationally excited states ( $\nu_1$  and  $\nu_9$ ) of CH<sub>3</sub>SH<sup>+</sup> were observed. In addition, when the IR excitation at 2867 cm<sup>-1</sup> ( $2\nu_{10}$ , overtone of CH<sub>3</sub> deformation) and 2892 cm<sup>-1</sup> ( $2\nu_4$ , overtone of CH<sub>2</sub> scissor) was employed, both  $\Delta v = -1$  and  $-2$  ionization transitions were observed. In all spectra, the *ns* and *nd* series show more intensity than the other Rydberg series, which is consistent with the fact that HOMO is a *p*-like lone pair orbital on the S atom.

**[Introduction]** Vibrationally excited autoionizing Rydberg states, having a vibrationally excited ion core and a Rydberg electron, are superexcited states that lie above the first ionization threshold. Vibrational autoionization, a form of radiationless transition, can occur readily in these states through the conversion of vibrational energy into electronic energy of the electron to be ejected, resulting in a free electron and an ion.<sup>1, 2</sup>

In general, these superexcited states are difficult to prepare with single-photon excitation because of the poor Frank-Condon overlap. They may be prepared via two-photon or multi-photon excitation. The most common method employs the Rydberg-Rydberg transition, in which the molecule is first excited to a Rydberg state below the ionization threshold with one or two photons in the ultraviolet (UV)/visible range; this Rydberg state is subsequently excited to a high-lying autoionizing state with another photon. The second method employs Rydberg excitation of a vibronically excited state, in which the molecule is first excited with an UV laser to a specific excited vibrational level of the electronically excited state, which is subsequently excited with a second UV photon to the high-lying autoionizing states.

In this work, we performed IR-VUV two-color photoionization experiments on jet-cooled CH<sub>3</sub>SH by firstly exciting CH<sub>3</sub>SH to a specific vibrationally excited state with an IR laser, followed by excitation to the auto-ionizing Rydberg states with a tunable VUV laser. Distinct from that of the single-photon VUV photoionization efficiency (PIE) spectrum of CH<sub>3</sub>SH, many features appeared and were assigned to four autoionizing Rydberg series converging to the vibrationally excited states of CH<sub>3</sub>SH<sup>+</sup>.

**[Methods]** The experimental apparatus consisted of a supersonic jet, two laser systems, and a time-of-flight mass spectrometer. Jet-cooled gaseous CH<sub>3</sub>SH (2%) seeded in Ne was produced on supersonic expansion of the mixture through a pulsed Even-Lavie valve (10 Hz) with a stagnation pressure ~2 atm. The IR-VUV-PIE spectra were recorded by exciting the molecule to a specific vibrationally excited state with IR light at a fixed wavenumber and scanning the

wavenumber of the VUV laser light while monitoring the CH<sub>3</sub>SH ion signal.

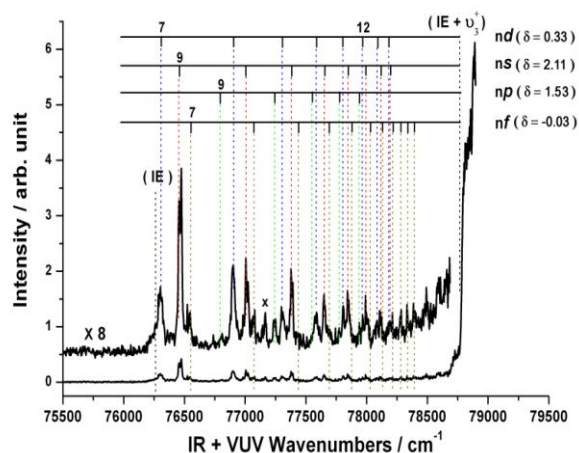
**[Results and Discussion]** The IR-VUV-PIE spectrum of CH<sub>3</sub>SH in Fig. 1 was recorded with excitation of the SH-stretching ( $\nu_3$ ) mode of CH<sub>3</sub>SH at 2601 cm<sup>-1</sup>. Values of ionization energy (IE, 76256 cm<sup>-1</sup>)<sup>3</sup> and IE +  $\nu_3^+$  (78758 cm<sup>-1</sup>) are indicated with black dotted lines in Fig. 1. Some weak bands with distinct structures appeared when the total excitation energy is above the IE near 76256 cm<sup>-1</sup>, indicating that some ionization took place through vibrational autoionization. The ion signal increased abruptly at wavenumbers corresponding to IE +  $\nu_3$  near 78860 cm<sup>-1</sup> because the direct ionization of CH<sub>3</sub>SH in its ground state became dominant when the VUV light exceeded the IE. The wavenumbers of these lines were fitted to the Rydberg expression. Four Rydberg series with quantum defects  $\delta = 0.33 \pm 0.01$ ,  $2.11 \pm 0.01$ ,  $1.53 \pm 0.01$  and  $-0.03 \pm 0.01$ , were identified, all with a converging energy of  $IE_v = 78770 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>, which is similar to IE (= 76256 cm<sup>-1</sup>) plus the vibrational excitation energy 2502 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^+$ ) of CH<sub>3</sub>SH<sup>+</sup>.

The IR-VUV-PIE spectrum of CH<sub>3</sub>SH in Fig. 2 was recorded with excitation of the CH<sub>3</sub>-deformation overtone ( $2\nu_{10}$ ) mode of CH<sub>3</sub>SH at 2867 cm<sup>-1</sup>. Three Rydberg series with quantum defects  $\delta = 0.33 \pm 0.01$ ,  $2.12 \pm 0.01$ , and  $1.56 \pm 0.01$  were identified. The IE and IE +  $\nu_{10}^+$  (~77630 cm<sup>-1</sup>) are marked as black dotted lines in Fig. 2. Although with less intensity, the Rydberg series appeared also below total energy of 77630 cm<sup>-1</sup> (IE +  $\nu_{10}^+$ ), indicating that the vibrationally autoionization propensity rule of  $\Delta v = -1$  does not hold strictly. The background of the PIE curves in Figs. 1 and 2 are nearly zero for total energy less than ~78600 cm<sup>-1</sup>, indicating that even when the total energy of the IR + VUV photons exceeds the IE, direct ionization is negligible.

By exciting the CH<sub>3</sub>SH to other vibrational states while scanning the VUV light, the corresponding vibrational-state-selected autoionization PIE spectra were obtained. The converging limits, the quantum defects, and the average quantum yields of the vibrational-state-selected autoionizing series will be discussed.

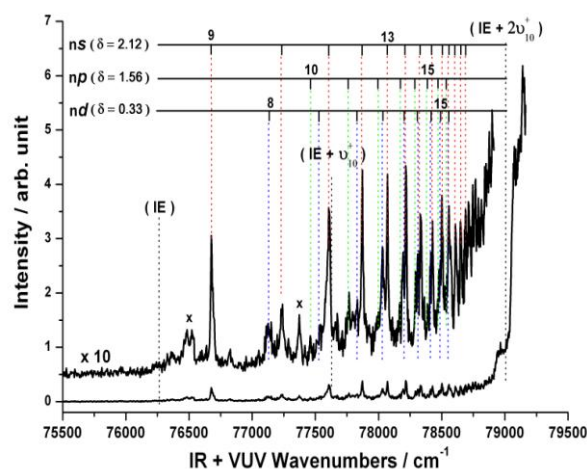
## [References]

- [1] C. Sándorfy, *Kluwer Academic Publishers*, 1999, pp. 279.
- [2] C. A. Raptis and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 4190.
- [3] Y. S. Cheung, J. C. Huang and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1781.



**Fig. 1.** The IR-VUV-PIE spectrum of CH<sub>3</sub>SH obtained with IR excitation of  $\nu_3$  at 2601 cm<sup>-1</sup>.

Rydberg expression. Four Rydberg series with quantum defects  $\delta = 0.33 \pm 0.01$ ,  $2.11 \pm 0.01$ ,  $1.53 \pm 0.01$  and  $-0.03 \pm 0.01$ , were identified, all with a converging energy of  $IE_v = 78770 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>, which is similar to IE (= 76256 cm<sup>-1</sup>) plus the vibrational excitation energy 2502 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3^+$ ) of CH<sub>3</sub>SH<sup>+</sup>.



**Fig. 2.** The IR-VUV-PIE spectrum of CH<sub>3</sub>SH obtained with IR excitation of  $2\nu_{10}$  at 2867 cm<sup>-1</sup>.



## 低温希ガスマトリックス中における、 金原子によるヨウ化メチルのホモカップリング反応

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>復旦大, <sup>3</sup>京大ESICB

○村松 悟<sup>1</sup>, Xuan Wu<sup>2</sup>, Mohua Chen<sup>2</sup>, Mingfei Zhou<sup>2</sup>, 佃 達哉<sup>1,3</sup>

### Atomic gold-mediated homocoupling of methyl iodide in low-temperature noble gas matrices

○Satoru Muramatsu<sup>1</sup>, Xuan Wu<sup>2</sup>, Mohua Chen<sup>2</sup>, Mingfei Zhou<sup>2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

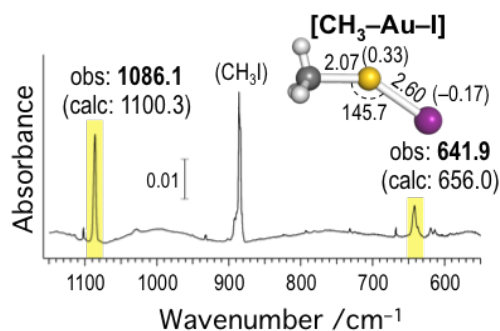
<sup>2</sup>Department of Chemistry, Fudan University, China

<sup>3</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Reaction of laser-ablated atomic gold (Au) with methyl iodide (CH<sub>3</sub>I) in solid neon matrix yielded unprecedented gold complexes [CH<sub>3</sub>-Au-I] and [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Au-I<sub>2</sub>] via oxidative additions of one and two CH<sub>3</sub>I molecules to the Au atom, respectively. Visible light irradiation upon [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Au-I<sub>2</sub>] induced reductive elimination of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, leaving AuI<sub>2</sub>. This result demonstrates that [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Au-I<sub>2</sub>] corresponds to a reaction intermediate of Au-mediated homocoupling of CH<sub>3</sub>I.

**【序論】** 炭素-炭素 (C-C) 結合形成 (カップリング) 反応は、医薬品や有機材料などの多様な有機化合物の炭素骨格を構築する重要な反応であり、主に有機ハロゲン化物の炭素-ハロゲン (C-X) 結合が金属触媒に酸化的付加することで反応が開始する。C-X 結合活性化のモデル反応として、アルゴン固体中における種々の金属原子 (M) とハロゲン化メチル (CH<sub>3</sub>X) の反応が精力的に調べられ、酸化的付加体[CH<sub>3</sub>-M-X]の生成が報告されている[1]。本研究では、ネオン固体中における金原子 (Au) とヨウ化メチル (CH<sub>3</sub>I) の反応によって、新しい化学種[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Au-I<sub>2</sub>]が生成することを赤外 (IR) 分光法と密度汎関数法 (DFT) 計算によって見出した。さらに[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Au-I<sub>2</sub>]に可視光を照射することでCH<sub>3</sub>Iのホモカップリング反応の生成物に対応するC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が還元的に脱離することを見出した。

**【方法】** マトリックス単離 IR 分光[2] レーザー蒸発法 (1064 nm, 10–20 mJ·pulse<sup>-1</sup>) により生成したAu原子と、凍結脱気精製したCH<sub>3</sub>I (0.05%)/Ne 混合気体を、~4 K に冷却した CsI 基板上に 30 分間堆積させた。堆積中に生じた反応生成物をフーリエ変換 IR 分光法によって同定した。その後、基板温度を 12 K まで上昇させ、ガラスフィルターを通した高圧水銀灯の光 (波長 > ~400 nm) を照射して得られた生成物の IR 分光を行った。

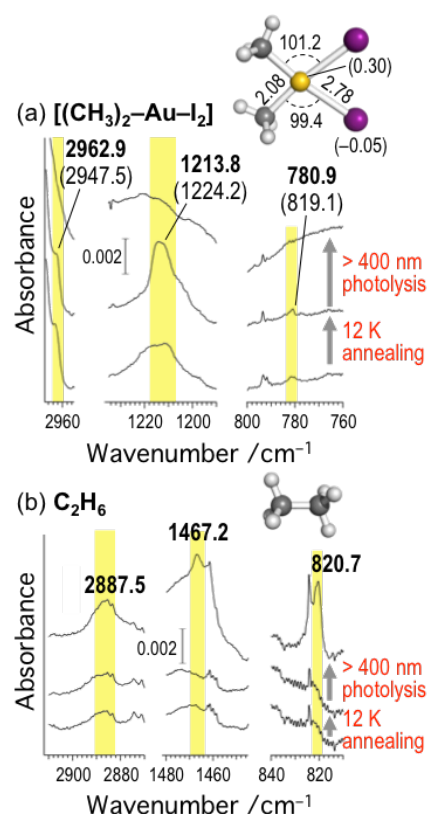


**Fig. 1.** IR spectra recorded after co-deposition of Au and CH<sub>3</sub>I/Ne. Inset shows an optimized structure of [CH<sub>3</sub>-Au-I] with bond lengths (Å) and an angle (degree). Numbers with parentheses show NBO charges.

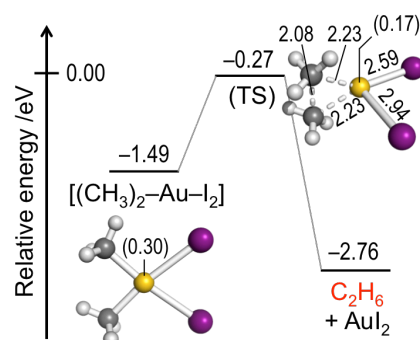
DFT 計算 得られた生成物の構造・基準振動数を DFT (B3LYP/cc-pVTZ (Au, I は cc-pVTZ-PP)) により計算した。構造最適化によって安定な構造を求め、非調和性を考慮した振動数計算[3]を行って実験値と比較した。反応経路自動探索 (GRRM) プログラム[4]を用いた経路探索を行い、基底状態における反応の活性化障壁を見積もった。

**【結果・考察】** 試料堆積直後の IR スペクトル (Fig. 1) には, 1086.1 および 641.9  $\text{cm}^{-1}$  にピークが観測された。Au と  $\text{CH}_3\text{X}$  (X = F, Cl, Br) がアルゴン固体中で反応すると  $[\text{CH}_3\text{-Au-X}]$  の吸収がそれぞれ 1196.5, 1083.5, 1087.5  $\text{cm}^{-1}$  に観測される[5,6]ことから,  $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$  の生成の可能性を検討した。Fig. 1 の最適化構造に対して予測される非調和振動数は実験値を再現したことから  $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$  の生成が確認された。また, Au 原子の NBO 電荷は,  $\text{CH}_3\text{I}$  の酸化的付加によって 0.33|e|だけ増加することがわかった。

IR スペクトルをさらに精査することで, 他の生成物も確認された。特に, Fig. 2a に示した 2962.9, 1213.8, 780.9  $\text{cm}^{-1}$  のピークは, 2 分子の  $\text{CH}_3\text{I}$  が Au 原子に酸化的に付加した  $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$  に帰属できる。これらのピークは, Ne マトリックスを 12 K まで昇温しても消失せず, 可視光照射によって消失する傾向を示した。一方で, 可視光照射によって  $\text{C}_2\text{H}_6$  に帰属されるピーク[7]が 2887.5, 1467.2, 820.7  $\text{cm}^{-1}$  に出現した (Fig. 2b)。このことは,  $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$  が電子励起状態を経由して  $\text{C}_2\text{H}_6$  を生成したことを示唆している。反応経路探索の結果, 基底状態の  $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$  は 1.22 eV の活性化障壁を経て 1 段階で  $\text{C}_2\text{H}_6$  を生成することが分かった (Fig. 3)。  $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$  が可視光を吸収することで励起状態ポテンシャルを経由して活性化障壁を超えたものと考えられる。以上のように, 2 分子の  $\text{CH}_3\text{I}$  が Au 原子に酸化的付加し, 可視光照射によってカップリング生成物  $\text{C}_2\text{H}_6$  が還元的に脱離することが明らかになった。



**Fig. 2.** Expanded IR spectra of (a)  $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$  and (b)  $\text{C}_2\text{H}_6$  with their optimized structures (inset). Peak positions shown in bold and with parentheses represent observed and calculated frequencies, respectively.



**Fig. 3.** Calculated energy profile along ground-state reaction pathways. Energies are shown with respect to  $\text{Au} + 2\text{CH}_3\text{I}$ . TS represents a transition state.

**【参考文献】** [1] Andrews, L.; Cho, H. G. *Organometallics* **2006**, *25*, 4040. [2] Wang, G. J.; Zhou, M. F. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 1. [3] Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 14108. [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277. [5] Cho, H. G.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10319. [6] Cho, H. G.; Andrews, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 2753. [7] Snelson, A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 537.

# シクロオクタテトラエン単分子反応における 周波数および時間依存領域の遷移状態分光

埼玉大院理工

○嶋崎千裕, 吉田崇彦, 高柳敏幸

## Frequency-domain and time-domain transition state spectroscopy for the cyclooctatetraene

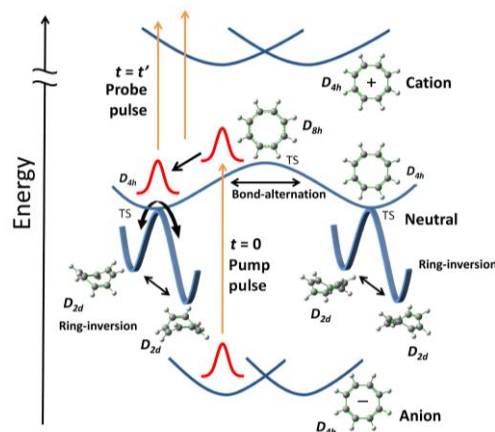
○Chihiro Tokizaki, Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Japan

**【Abstract】** One of the most successful methods for observing the transition state of a chemical reaction is to use a photodetachment process of a molecular anion. When the geometry of a stable anion is similar to the transition state structure of the neutral reaction, the photodetachment of the anion can be used to directly access to the transition state region. However, detailed theoretical calculations should be performed to interpret the experimental spectrum. In this work, we analyze the two types of transition state spectroscopy experiments; frequency- and time-domain studies, of the cyclooctatetraene (COT) unimolecular reaction by using the reduced-dimensionality quantum dynamics and the full-dimensional classical dynamics calculations. The simulated frequency-domain spectrum was found to agree with experiment, where the observed progression was associated with the bond-alternation mode. On the other hand, we found that time-domain experiment provides the information on the ring-inversion dynamics.

**【序】** 化学反応の遷移状態はポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点として定義され、反応の速度や生成物分岐を決定する重要な状態である。近年、理論・計算化学の発展により、遷移状態の構造を求めることが可能になった。しかし、計算によって求まる遷移状態がどの程度実態を反映しているかを確認することは困難である。これは遷移状態を直接観測する方法が難しいためである。その中でも成功を収めているのがアニオンを用いた手法である。中性分子における遷移状態の構造と、アニオン分子の安定構造が近いとき、アニオンの光電子脱離によって遷移状態構造をつくりだすことができる。この実験が適用されている系としてシクロオクタテトラエン(COT;  $C_8H_8$ )単分子異性化反応がある。LinebergerらはCOT-アニオンの光電子脱離スペクトルを観測し、Zewailらはフェムト秒レーザーを用いた時間分解分光実験を行った[1, 2]。前者は周波数領域、後者は時間領域の遷移状態分光であるといえる。しかし、それぞれの結果の解釈は定性的なものにとどまっている。そこで本研究では、これらの実験のシミュレーションと解析を理論計算を用いて行った[3, 4]。

COT単分子反応のポテンシャルエネルギー曲面の概略図をFig. 1に示す。COT



**Fig. 1.** Schematic potential energy surfaces of the COT reaction system.

の最安定構造は桶型構造( $D_{2d}$ )であり、この構造は  $D_{4h}$  遷移状態を經由し等価な  $D_{2d}$  へ環反転する。また  $D_{4h}$  構造は  $D_{8h}$  遷移状態を經由し C-C 単結合と C-C 二重結合を交代する。

**【方法】** 光電子スペクトルの計算では、3 自由度を考慮した量子波束計算を行った。まず  $D_{8h}$  構造における基準座標のうち3つを選び出し *Ab-initio* ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。その後、アニオンの振動波動関数を初期波束として中性ポテンシャルエネルギー曲面上で量子波束計算を行い Franck-Condon 因子を計算した。Zewail らの実験では、アニオンからポンプレーザーによって遷移状態付近に波束を発生させ、その後の発展をプローブ光を用いたイオン化によって追跡している。そのため本研究では、中性状態におけるイオン化エネルギーからイオン化効率を計算した。また3次元量子波束計算と比較のため、全自由度古典動力学計算も行った。計算は CASSCF レベルを用いた。

**【結果・考察】** 光電子脱離スペクトルの結果を Fig. 2 に示す。計算したスペクトルは実験スペクトルをよく再現している。このことは3次元ポテンシャルエネルギー曲面が正確であることを示す。また各スペクトルピークにおける波動関数を Fig. 3 に示す。各波動関数が結合交代方向( $Q_1$ )に沿った振動準位に関連していることが分かる。

Fig. 4 に時間分解分光実験の結果を示す。量子波束計算と古典動力学計算ともに 150 fs 付近でイオン化エネルギーが極小値をとっている。波束とトラジェクトリーの動きから、これは環反転反応を示していることが分かった。

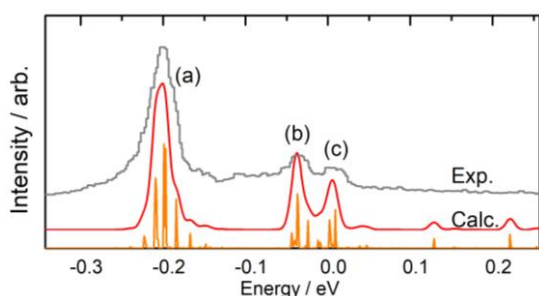


Fig. 2. The simulated and experimental spectra.

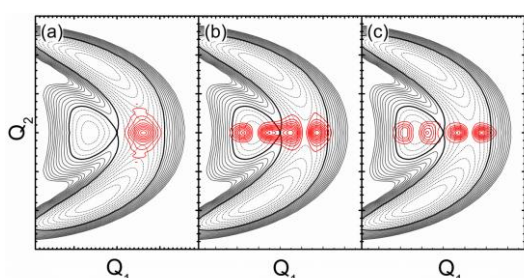


Fig. 3. The wavefunctions at the transition peaks.

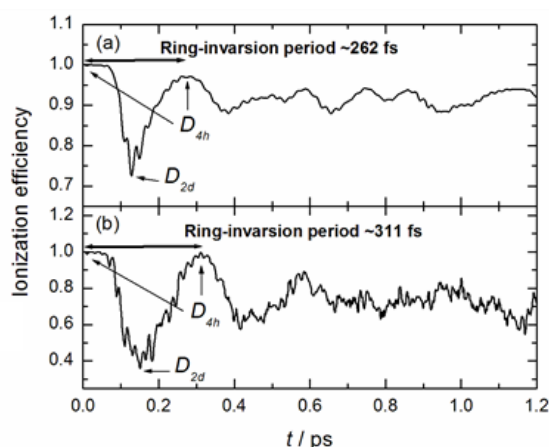


Fig. 4. The calculated ionization efficiency

(a) the reduced-dimensionality quantum dynamics calculations.

(b) full-dimensional classical dynamics calculations.

### 【参考文献】

- [1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **272**, 1456(1996).
- [2] D. H. Paik, D. -S. Yang, I. -R. Lee, A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2830(2004).
- [3] C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, *Chem. Phys.* **469-470**, 97(2016).
- [4] C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.* **1112**, 20(2017).

## フーリエ合成レーザー場による分子トンネルイオン化の4状態量子制御

<sup>1</sup>産総研, <sup>2</sup>電通大○吉田 剛<sup>1</sup>, 斎藤 直昭<sup>1</sup>, 森下 亨<sup>2</sup>, 大村 英樹<sup>1</sup>**Four-state quantum control of molecular tunneling ionization by Fourier-synthesized laser field**○Tsuyoshi Yoshida<sup>1</sup>, Naoaki Saito<sup>1</sup>, Toru Morishita<sup>2</sup>, Hideki Ohmura<sup>1</sup><sup>1</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology<sup>2</sup> The University of Electro-Communications

**【Abstract】**The tunneling ionization under intense laser pulse is gathering attention as one of the most basic phenomenon in attosecond photo science. In this work, quantum control of molecular tunneling ionization was performed by three-color Fourier-synthesized laser pulse that is generated by fundamental, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> harmonics of nanosecond Nd:YAG laser. Under three-color Fourier-synthesized laser pulse irradiation, OCS molecules show not only orientation-selected tunneling ionization but also enhancement and suppression of ionization yield. These two types of functionality can be optimized respectively, and four quantum controlled states which are combination of orientation-selected and ionization enhanced / suppressed were found. In the session, the quantitative analysis method of tunneling ionization and the mechanism of four-state selection of tunneling ionization by Fourier-synthesized laser field will be discussed.

**【序】**

近年の高出力レーザー発生技術の進歩により、高次非線形現象の観測が容易になった。その中でも、分子トンネルイオン化現象はアト秒光科学の基本的現象として注目を集めている。

レーザー光の基本波とその高調波の位相差と相対強度を制御してフーリエ合成を行えば、任意の電場波形を持ったレーザーパルスを作ることができる[1]。このようにフーリエ合成によって発生した位相制御レーザーパルスを分子に照射することで、レーザー電場によるトンネル効果の精密制御が期待される。

前回の講演で基本波、第二高調波、第三高調波の位相差を制御し、フーリエ合成した位相制御レーザーパルスによる分子トンネルイオン化に関する実験について発表した。その中で、基本波と2つの高調波の位相差を制御することで、分子の配向選択とイオン化収量の増強/抑制の組み合わせによる分子トンネルイオン化の4状態量子制御を示し、それがレーザー場による分子操作の複数の機能制御を示唆する非常に重要な結果であることを報告した。しかしながらその制御のメカニズムについては、定性的な解析と解釈にとどまっていた[2]。

今回は、位相に敏感に変化する分子の異方性トンネルイオン化の信号に対して、高次非線形光学応答を考慮した定量的な解析を行い、フーリエ合成した電場波形の再構築を行うとともに、その波形から4状態量子制御のメカニズムについて考察した。

**【方法 (実験・理論)】**

励起光として、ナノ秒パルス YAG レーザー (強度:  $10^{12}\sim 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>, 時間幅: 10 ns) の基本波、第二高調波、第三高調波を重ねてフーリエ合成し、位相制御レーザーパルスとした。高調波は非線形光学結晶より発生し、検出器に対して垂直な直線偏光成分を偏光素子で選択した。基本波と各高調波間の位相差の制御は、入射角が制御可能な

位相板にレーザー光を通過させ、その波長分散を利用して行った。実験は、フーリエ合成レーザーパルスを He 希釈した硫化カルボニル (OCS) の超音速分子線に照射して解離性イオン化反応を起こし、生じたフラグメントイオンを、飛行時間型(TOF)質量分析装置を用いて測定した。

### 【結果・考察】

Fig.1 に OCS に対して位相板の入射角が異なる 3 色の位相制御レーザーパルスを照射した場合に生成されるフラグメントイオンの TOF スペクトルを示す。フラグメントイオンとして生成した  $\text{CO}^+$ ,  $\text{S}^+$  は強度の異なるピーク対 (それぞれ  $I_f$ ,  $I_b$ ) として観測され、ピークはそれぞれフラグメントイオンの検出器方向 (前方) とその逆方向 (後方) への放出に対応すると帰属した[3]。Fig.1 の(a),(b)のスペクトル形状の比較から、 $I_f$  と  $I_b$  の強度比は位相板へのレーザー入射角に依存して大きく変化することが観測された。さらに、実線と点線の比較からは、ピーク強度、つまりトンネルイオン化収量も位相板へのレーザー入射角に強く依存することが示された。実験で観測された信号の変化を定量的に評価するため、信号の非対称性と信号強度の二種類の指標を次に示すような形で導入した。信号の非対称性を示す指標(=A)として  $A = (I_f - I_b) / (I_f + I_b)$  と定義し、信号強度をピーク対の積分強度  $I_{\text{total}} = I_f + I_b$  で評価した。

Fig.2 に 3 色の位相制御レーザーパルスにより生成された  $\text{CO}^+$  (白丸) と  $\text{S}^+$  (黒丸) の A 値(a)と  $I_{\text{total}}$  (b)それぞれの位相板へのレーザー入射角依存性を示す。 $\text{CO}^+$ ,  $\text{S}^+$  の A 値は入射角に対して振動しながら変化し、互いに逆位相の依存性を示した。このことから、3 色の位相制御レーザーパルスによって分子の配向選択的なイオン化が達成されているとわかった。また、イオン化収量には、A 値の周期とは異なる振動的な振る舞いが見られ (図は  $\text{CO}^+$  のみ)、配向選択イオン化とイオン化収量の増強/抑制の組み合わせによる分子トンネルイオン化の 4 状態が実現している。このような配向選択イオン化やイオン収量の増強、抑制を理解するために、光電場に関する高次非線形光学応答を考慮したトンネルイオン化モデルを導入し、解析を行った。Fig.2 (a), (b)の実線で示されるように、上記のモデルに従い、定量的な解析を行うことで配向選択的なイオン化とイオン収量の増強/抑制を説明できることが示された。

発表では、分子イオン化の位相依存性に対する定量的な解析方法の詳細と、再構築されたフーリエ合成電場波形から 4 状態量子制御のメカニズムについて議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] H. Ohmura and N. Sato, Phys. Rev A 92, 053408 (2015)
- [2] 分子科学討論会2016、2A11、大村、齋藤、森下
- [3] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. A 77, 023408 (2008)

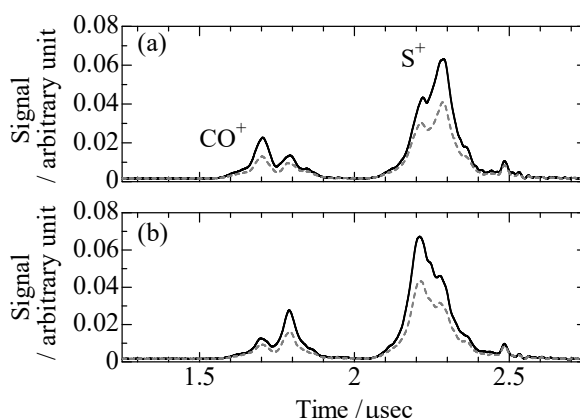


Fig.1 TOF spectra of OCS irradiated with three-color Fourier-synthesized laser pulse.

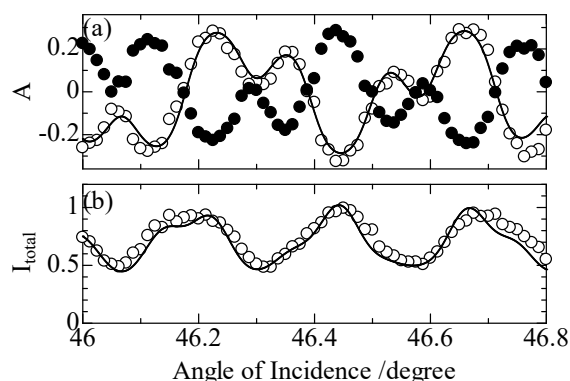


Fig.2 Plots of Asymmetry of photo fragment ions (a) and yield of ionization photo fragment ion (b) as a function of angle of incidence of the phase plate.

## イオンイメージング実験をもとにした分子回転波束の再構築

<sup>1</sup>東工大理, <sup>2</sup>分子研

○上野一樹<sup>1</sup>, 水瀬賢太<sup>1</sup>, 大島康裕<sup>1,2</sup>

### Reconstruction of molecular rotational wave packets based on ion-imaging experiments

○Kazuki Ueno<sup>1</sup>, Kenta Mizuse<sup>1</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

<sup>2</sup>Institute for Molecular Science

**【Abstract】** Spatio-temporal evolution of quantum systems is fully described with wave packets (WPs), and experimental determination, often termed “reconstruction”, of WPs has a significant importance, and still remains a challenging task. Here we represent a new reconstruction procedure, which is applicable to rotational WPs created by nonadiabatic excitation with ultra-short laser pulses. In the present reconstruction, a rotational WP is expressed as a linear combination of eigenstates and its expanding (complex) coefficients are determined to retrieve experimentally observed time-dependent angular probability of molecular axis of diatomic molecules, recoded by a newly constructed Coulomb explosion ion-imaging setup. Specifically, the amplitude of the coefficients is determined by Fourier transformation of angular distribution and then the phase of the coefficients is determined by the least-squares fitting. The method has been applied to experimental results on nonadiabatically created CO molecules, to show the excitation pathway to create the WP.

**【序】** 空間中を激しく運動する分子の挙動を制御・観測することを目指した研究が、これまで活発に進められている。中でも極短パルスレーザーを用いた分子運動の制御は注目を集めている。この場合、対応する分子運動の量子状態は、固有状態がコヒーレントに線形結合した量子波束で記述される。量子波束の展開係数を実験情報から決定することは再構築と呼ばれる。再構築を通して波動関数を完全に記述することで、分子運動制御の定量的評価が可能となる。

我々は分子回転運動に着目し、回転方向を制御した量子波束の生成法を考案した [1]。さらに、等方的なクーロン爆発を利用したイオンイメージングを導入した、分子軸配向分布の観測装置を開発した [2]。これら2つの手法を組み合わせることで、分子軸の配向分布が時間発展する様子を実験的に可視化した [3]。この実験から得た観測値は、回転波束の絶対値の二乗に対応しており、再構築に十分な情報を持つと考えられる。本研究では、イメージングにより得られた情報から回転波束の再構築を行うアルゴリズムを開発し、実験結果に適応したので、これを報告する。

**【実験】** 実験は既報に従った [3]。超音速ジェット法により CO 分子を導入し、回転状態を  $J = 0$  まで冷却した。この分子線に直線偏光の励起光を1回ないし2回集光し、回転波束を形成した。波束の時間発展に伴う分子軸配向の変化は、円偏光の観測光によるクーロン爆発イメージングにて記録した。励起パルスを2回照射したダブルパルス実験では、2つの励起パルスの時間間隔と偏光面を調整して一方向回転波束を生成した [1]。

【理論】 2原子分子の回転波束は、球面調和関数 $Y_{J,m} = \Theta_{J,m}(\theta)e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$ を基底関数として式(1)のように示される。

$$\Psi(\theta, \phi, t) = \sum A_{J,m} e^{i\delta_{J,m}} \Theta_{J,m}(\theta) e^{im\phi} e^{-i\omega_J t} / \sqrt{2\pi} \quad (1)$$

なお、 $J, m$ は回転状態を表す量子数である。極座標 $(\theta, \phi)$ は分子の空間配向を示し、レーザーの進行方向を $Z$ 軸とする空間固定系で定義されるとした。式(1)の下線部は展開係数を示し、 $A_{J,m}$ は振幅、 $\delta_{J,m}$ は位相を示す。 $\Theta_{J,m}(\theta)$ は規格化されたルジャンドル陪関数である。実験における観測面は $Z$ 軸とのなす角 $\theta = \pi/2$ となる面である。また、 $\omega_J$ は回転周波数で、回転定数 $B[\text{Hz}]$ と $J$ を用いて $\omega_J = BJ(J+1)$ と示される。

観測した角度分布 $P$ は波束の絶対値の二乗 $|\Psi|^2$ であるから、式(2)のように示される。

$$P(\pi/2, \phi, t) = \sum A_{J',m'} A_{J,m} \Theta_{J',m'}(\pi/2) \Theta_{J,m}(\pi/2) e^{i(\Delta m \phi - \Delta \omega t + \delta_{J',m'} - \delta_{J,m})} / 2\pi \quad (2)$$

式(2)を角度 $\phi$ と時間 $t$ についてフーリエ変換すると、周期成分の差分 ( $\Delta\omega = \omega_{J'} - \omega_J$ ,  $\Delta m = m' - m$ ) に応じたビートを抽出することができる。フーリエ変換の強度情報から、 $A_{J,m}$ が高精度に決まることが判明した。この強度情報を初期値とし、実測した時間依存の角度分布 $P(\pi/2, \phi, t)$ に対してフィッティング計算を行い、 $\delta_{J,m}$ を決定した。

【結果・考察】 Fig 1 に、観測した配向分布から回転波束を再構築した結果を示す。

(A-1)(A-2)は再構築した波束の振幅についての結果である。シングルパルス実験での結果(A-1)は、各 $J$ に対して $m$ の絶対値が等しい時、振幅も等しいことを示す。一方でダブルパルス実験での結果(A-2)は、 $m$ の絶対値が等しい場合に、 $m > 0$ における振幅が $m < 0$ における振幅よりも大きいことを示し、一方向回転の実現が確認できた。

(P-1)(P-2)は位相についての結果を示す。シングルパルス実験における結果(P-1)は、励起が $|0\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |4\rangle$ と段階的に起こり波束が形成しているとして説明できる。一方でダブルパルス実験の結果(P-2)は、2発目のパルスが $m$ の対称性を崩すように照射されるので、振幅同様に位相においても $m$ の符号が異なるときに値が異なることが示された。

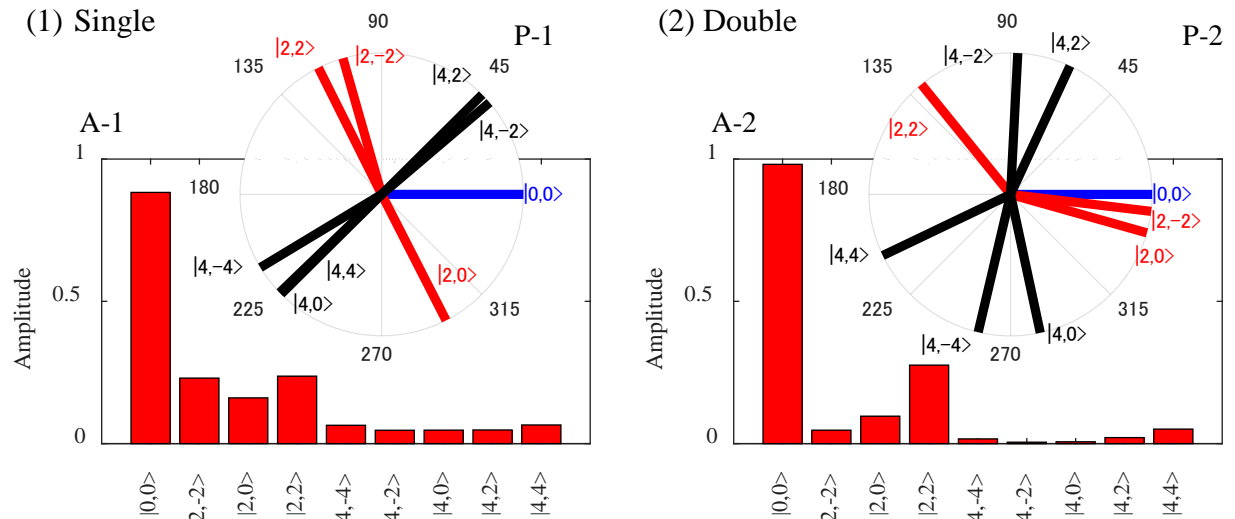


Figure 1. Results of rotational wave packet reconstruction; bar chart and polarplot show amplitudes and phases of the single (1) or double (2) pulses experimental wave-packet

【参考文献】

- [1] K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **112** 113004 (2014)
- [2] K. Mizuse, R. Fujimoto, N. Mizutani, Y. Ohshima, *J. Vis. Exp.* e54917, 120 (2017)
- [3] K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015).



## 電子励起一酸化窒素分子における回転固有状態イメージング

<sup>1</sup>東工大・理, <sup>2</sup>分子研

○池田大<sup>1</sup>, 水瀬賢太<sup>1</sup>, 大島康裕<sup>1,2</sup>

### Imaging of rotational eigenstates of nitric oxide in the electronic excited state

○Dai Ikeda<sup>1</sup>, Kenta Mizuse<sup>1</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Institute for Molecular Science, Japan

#### 【Abstract】

Nuclear motions of electronically excited molecules are of great importance in photochemistry. However, it is not a simple task to visualize rotational and vibrational motions (wavefunctions) of excited molecules. In the present study, we visualized orientational probability distribution of excited molecules by employing ion-imaging technique. We performed dissociative ion-imaging using a circularly polarized femtosecond intense laser pulse in order to observe the molecular axis distribution of electronically excited nitric oxide (NO). NO molecules were excited to a rotational steady state in  $A^2\Sigma^+ v = 0$  by a linearly polarized nanosecond laser pulse (226 nm). We succeeded in observing angular distribution corresponding to excited individual rotational states of NO, as enhanced signals of  $N^+$  fragments due to higher efficiency in the excited state for dissociative ionization.

#### 【序】

近年発展著しい高強度超短パルス光を用いた、クーロン爆発イメージング、高次高調波発生、X線回折などの手法は、分子運動を観測するための強力なアプローチである。また、電子励起状態における分子運動は化学者の興味の対象であり、分光学的手法を中心に多くの研究がなされている。しかしながら、一般に光励起で生成される電子励起分子の数は電子基底分子の数に比べ圧倒的に少ないことから、電子励起分子の運動(波動関数)を直接的に可視化することは困難である。この問題に対し、我々は励起分子のイオン化エネルギーが基底分子のそれよりも小さいことに着目し、イオン状態を経由することによって励起分子選択的な分子運動観測が実現できると考えた。本研究室では高強度フェムト秒レーザー光によるクーロン爆発イメージングを用いて二原子分子の電子基底状態における回転波束を観測している[1]。そこで本研究ではイオンイメージングを電子励起分子に適用することで、回転波動関数の観測を試みた。紫外域に吸収のある一酸化窒素(NO)分子を対象に、ナノ秒レーザー光を用い回転準位を選択して電子励起することにより、回転固有状態に分布する電子励起分子を生成させた。これにフェムト秒レーザー光を照射することで、解離性イオンを生成させた。フラグメントイオンをイオンイメージング法により検出することで、電子励起分子の分子軸の角度分布(回転波動関数の絶対値の二乗)を観測した。

#### 【方法 (実験・理論)】

実験スキームを Fig.1 に示す。超音速ジェットにより振動回転温度が冷却された NO ( $X^2\Pi_{1/2}$ ,  $v = 0$ ,  $J = 1/2$ ,  $M = \pm 1/2$ ) 分子を真空チャンバーに導入した。そこにナノ

秒 UV 色素レーザー光（直線偏光, 226.12 nm）を照射することによって, NO の電子励起状態 ( $A^2\Sigma^+$ ,  $v=0$ ,  $J=3/2$ ,  $M=\pm 1/2$ ) を生成させた. その後, フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー（円偏光, 820 nm,  $< 100$  fs）の基本波を照射した. フェムト秒レーザー光により生じた解離性の  $\text{NO}^{2+}$  イオンは直ちに開裂して, フラグメントを生成する. 飛行時間差によってフラグメントイオンの質量選別を行った後, 二次元断層イオン検出[1]によって  $\text{N}^+$  フラグメントの空間分布を測定した.

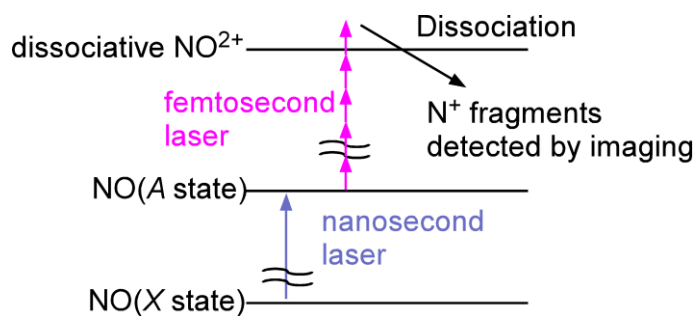


Fig. 1. Experimental scheme

### 【結果・考察】

測定した  $\text{N}^+$  フラグメントの空間分布を Fig. 2. (a) に示す.  $\text{N}^+$  フラグメントの分布は励起光の偏光方向に多いことが分かる. Fig. 2. (a) は, 電子励起 NO 分子から生成した  $\text{N}^+$  フラグメントだけでなく, 基底状態 NO 分子から生成した  $\text{N}^+$  フラグメントも含む. そこで, ナノ秒励起光を照射せずにフェムト秒レーザー光のみを照射したときの画像を Fig. 2. (a) から差し引くことにより, 励起状態由来の情報を抽出した. 結果を Fig. 2. (b) に示す. Fig. 2. (a) と比べ分布の異方性が高いことが見て取れる.

Fig. 2. (b) の  $\text{N}^+$  フラグメントの角度分布を Fig. 3. (a) に示す. これは, 励起光偏光方向に極大を持つダンベル状の形状を示している. この形状は  $J=3/2$  および  $M=\pm 1/2$  で計算した確率分布関数  $P(\theta) = \sum_{M=\pm 1/2} |\Psi_{J=3/2, M}(\theta)|^2$  (Fig. 3. (b)) と一致した. これにより, 電子励起 NO 分子の回転固有状態の実空間における観測に成功したと結論づけた. 講演では, イメージの励起光偏光依存性および回転量子数による関数形状の違いについても併せて報告する.

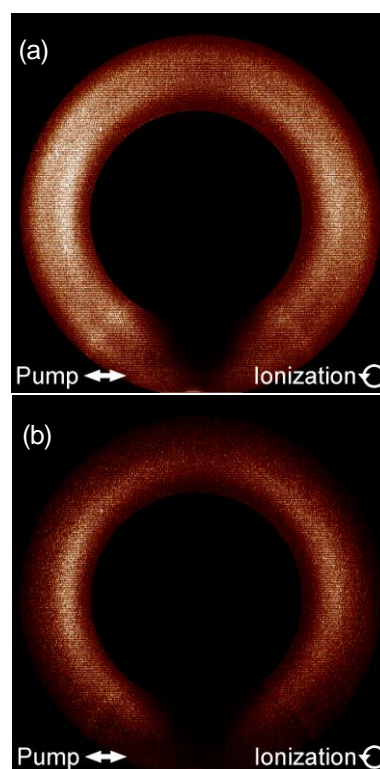


Fig. 2. (a): Image of  $\text{N}^+$  fragment ions with excitation laser pulse, (b): Image after subtraction of data without excitation

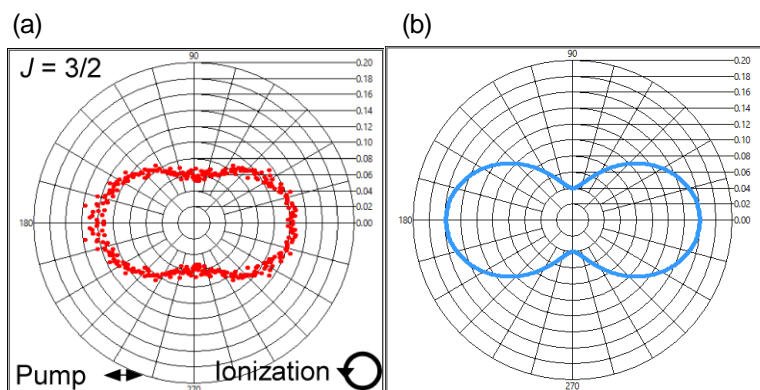


Fig. 3. (a) Angular distribution of  $\text{N}^+$  fragments  
(b) Calculated  $|\Psi(\theta)|^2$  with  $J=3/2$  and  $M_J = \pm 1/2$

### 【参考文献】

[1] Mizuse et al., Sci. Adv. 1, e1400185 (2015).

## 2A10

時間分解 3 次元 X 線回折イメージングに向けた非対称コマ分子の最適整列制御

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

### Optimal alignment control of asymmetric top molecules toward time-resolved 3D X-ray diffraction imaging

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Yuki Yoshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

**【Abstract】** Because of the recent development of the generation of X-ray free-electron laser (X-FEL) pulses, the photochemical reactions could be monitored by using time-resolved X-ray diffraction patterns [1]. As each measurement damages the sample molecules, before the next measurement, we have to exchange the samples that should be prepared in the same initial state as before. The present study focuses on rotational degrees of freedom and aims at aligning molecules in a field-free condition. The alignment control is also essential to induce molecular dynamics in a molecule-fixed frame and to improve the signal-to-background ratio. As a case study, we consider a  $\text{SO}_2$  molecule modeled by an asymmetric top and design an optimal pulse to achieve the high degree of alignment. We simulate the time-dependent diffraction patterns of the optimally aligned  $\text{SO}_2$ , and show that the molecular structure is directly constructed by the Fourier transform.

**【序】** 高い光子フラックスの超短 X 線自由電子レーザー (XFEL) パルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を時間分解 X 線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]。しかし、繰り返し測定を行う際に試料分子の向きを揃えなければ、高い分解能で分子構造を追跡することは難しい。分子配向を特定の空間固定系に対して揃える整列制御には高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。

赤外レーザーパルスは整形技術が進んでおり、制御に十分な強度 ( $\sim \text{GV/m}$ ) のパルスを得ることが容易である。特にレーザーパルスを用いた直線分子の整列制御は既によく発達しており、分子軌道の測定などの応用実験が報告されている[3]。しかし非直線分子の場合、3 次元的に分子を整列させるのに最適な制御機構は、明らかになっていない。

本研究では  $\text{SO}_2$  分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列ダイナミクスの観測法の 1 つとして時間分解 X 線回折に着目し、回折パターンと回折波束の時間変化の関係をシミュレーションにより考察する。

**【理論】** 剛剛体モデルで近似した  $\text{SO}_2$  に、レーザーパルス  $\varepsilon_Y(t), \varepsilon_Z(t)$  を照射する。なお本研究では偏光条件も最適化する。各慣性主軸と空間固定軸 (図 1) のなす角をそれぞれ  $\theta_{aX}, \theta_{bY}, \theta_{cZ}$  とし、整列度合いは  $\cos^2 \theta_{aX}, \cos^2 \theta_{bY}, \cos^2 \theta_{cZ}$  の期待値で評価する。整列度合いを最大にするレーザーパルス  $\varepsilon_Y(t), \varepsilon_Z(t)$  は、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適化

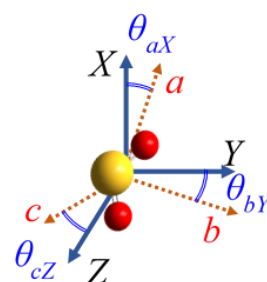


図 1: 空間固定軸と  $\text{SO}_2$  の慣性主軸

シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーと目的時刻における整列度合いが収束するまで繰り返し計算を行う。

また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列分子より得られる回折パターンをシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^{\infty} dt A(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで $F_m(\mathbf{Q})$ ,  $\mathbf{R}_m$ はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t)$ ,  $\rho(t)$ はX線の包絡線関数、および回転波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】目的時刻は、回転定数 $2(B + C)$ の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=26.1$  psを用いて、 $t_f = 4T_{\text{rot}}$ とした。このときの最適なレーザーパルス波形を図2(a)に示す。なお回転温度を1 K、レーザーパルスのフルエンスを $600 \text{ mJ/cm}^2$ とした。この時、 $a, b, c$ 軸方向に対するそれぞれの整列度合いを図2(b)に示す。最適レーザーパルスを照射することで $a, b, c$ 軸方向の整列度合いをそれぞれ0.72, 0.63, 0.63まで高められる。最適パルスの照射時刻はY方向成分とZ方向成分で時間的重なりをほとんど持たないことから、最適パルスは互いに垂直に偏光した直線偏光パルスの組み合わせからなる。また、それぞれの照射時刻を見ると、主に、最も分極率成分の大きい $a$ 軸がそれぞれY軸方向およびZ軸方向へ整列しようとしているタイミングで照射され、より高い準位への遷移を効果的に誘起している。

また、目的時刻にX線パルスを照射して得られる時間分解X線回折像を図3に示す。X線パルスの光子エネルギーは20 keV (0.62 Å)、時間幅は50 fs、伝播方向はZ軸方向とした。目的時刻においてX線パルスを照射すると、時間分解X線回折像には分子の整列方向に対して明瞭な異方性が現れる。これを逆フーリエ変換することで、図3のように2つのピークを持つ分子イメージングが得られる。このピークは、 $\text{SO}_2$ の片方のOを原点とみた場合、Sともう片方のOの位置に対応している。これより、整列制御した分子にX線回折を適用することで、分子の3次元構造が高い時間・空間分解能で得られる。

【参考文献】 [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* 114, 255501 (2015). [2] Y. Ohtsuki et al., *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, World Scientific, vol. 23 (2016). [3] J. Itatani et al., *Nature* 432, 867 (2004). [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* 90 013415 (2014).

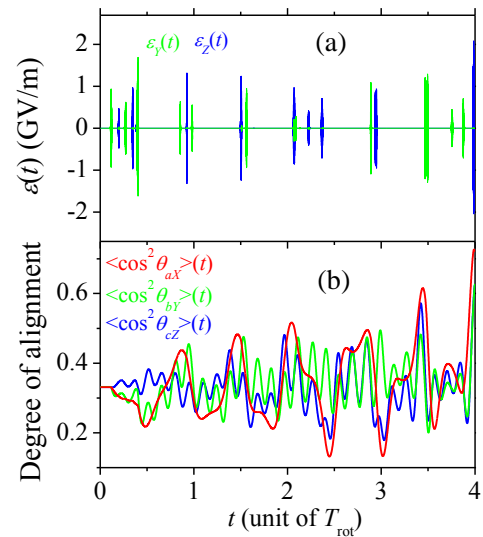


図2：最適化シミュレーションの結果  
(a)最適なレーザーパルス波形  
(b)整列度合いの時間発展

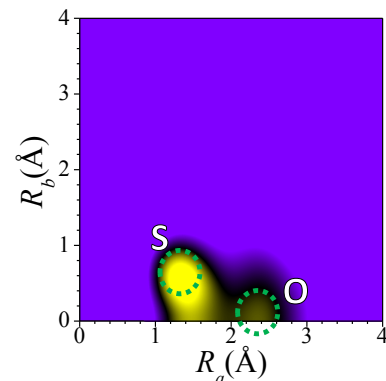


図3：整列制御した $\text{SO}_2$ のX線回折像より得られる分子イメージング