

## 2色極端紫外線外レーザーによるHe及びNe原子の 光電子角度分布のコヒーレント制御

<sup>1</sup>東大院工, <sup>2</sup>東北大多元研

○トゥグス オユーンビレグ<sup>1</sup>, 織茂悠貴<sup>1</sup>, ユ デヒョン<sup>2</sup>, 上田潔<sup>2</sup>,  
佐藤健<sup>1</sup>, 石川顕一<sup>1</sup>

### Coherent control of photoelectron angular distribution of He and Ne atoms by bichromatic extreme ultraviolet laser

○Oyunbileg Tugs<sup>1</sup>, Yuki Orimo<sup>1</sup>, Daehyun You<sup>2</sup>, Kiyoshi Ueda<sup>2</sup>,  
Takeshi Sato<sup>1</sup>, Kenichi Ishikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Nuclear Engineering and Management, the University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Advances in free electron laser technology now make it possible to produce fully-coherent phase-controlled pulses in short-wavelength region. We calculated the angular distribution of photoelectrons emitted by the ionization of He and Ne atoms by bichromatic XUV pulse by controlling the relative phase between the electric fields of two pulses using the first-principles theoretical calculation. The simulation results were good in agreement with the precise calculation of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) for He atom, suggesting that our calculation results for Ne atom are also reliable.

**【序】** 自由電子レーザーの進歩に伴い、フルコヒーレントで位相制御可能なパルス発生が可能となり、長い波長でのみ可能であったコヒーレント制御の実験が極端紫外領域で行われるようになった[1]。我々は2色 ( $\omega$ - $2\omega$ ) フェムト秒極端紫外線パルスによる He 及び Ne 原子のイオン化で放出される光電子の角度分布を、二つの場の相対位相の関数として、時間依存ハートリーフォック (TDHF) 法、時間依存多配置波動関数理論 (MCTDHF) 法、時間依存完全活性空間自己無撞場理論 (TD-CASSCF) 法に [2] によって計算した。

**【方法】** 光電子角度分布には、異なる光イオン化経路から放出される光電子の干渉が反映される[1]。第一原理計算から光電子角度分布を計算するために全波動関数をシミュレーションボックス内に保持しようとする、計算コストが膨大になる。我々は、多電子系の第一原理計算手法にシミュレーション境界での波動関数の非物理的反射を防ぐための吸収境界として無限範囲複素数スケーリング (infinite-range exterior complex scaling) を適用することに成功した[3]。シミュレーションボックスを小さくした上での正確な計算を行うことができるようになり、これによって光電子角度分布の時間分解計算を行う time-dependent surface flux (t-SURFF)[4] 法を実装できた。二色パルスの電場は以下で定義される。

$$E(t) = E_{\omega}(t) \cos(\omega t) + E_{2\omega}(t) \cos(2\omega t - \phi) \quad (1)$$

ここで  $E_{\omega}$  および  $E_{2\omega}$  は、それぞれ  $\omega$  と  $2\omega$  パルスの電場振幅である。  $\phi$  は  $\omega$  -  $2\omega$  パルスの相対位相である。 He 原子における  $\omega$  -  $2\omega$  パルスでのイオン化では、以下の光イオン化経路が干渉する。

$$\text{He } 1s^2 + 2 \text{ 光子 } (\omega) \rightarrow \text{He } 1s^1 + e^-(s, d \text{ 波}) \quad (2)$$

$$\text{He } 1s^2 + 1 \text{ 光子 } (2\omega) \rightarrow \text{He } 1s^1 + e^-(p \text{ 波}) \quad (3)$$

光電子角度分布は非対称性を表す  $\beta_l$  パラメーターおよびルジャンドル多項式  $P_l(\cos \theta)$  を用いて以下のように表される。

$$I(\theta) \propto \sum_{l=1}^4 \beta_l P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

ここで、偶数と奇数の  $\beta$  パラメーターはそれぞれ光電子角度分布の対称性と非対称性を表し、我々は光電子角度分布の計算結果より  $\beta_1 \sim \beta_4$  を抽出した。

**【結果・考察】** TDHF 法および MCTDHF(9)法で計算した He についての  $\beta_1$  および  $\beta_3$  は相対位相  $\phi$  の関数として振動し、相対位相を通して光電子角度分布がコヒーレント制御されていることが分かった。MCTDHF(9)法では、厳密計算 (TDSE 計算) とよく一致する結果が得られた。また、TDHF 法でも TDSE 法や MCTDHF(9)法に近い結果が得られた。これにより、Ne についても正確な計算ができると期待される。

次に、TDHF 法および TD-CASSCF (1, 8) 法で計算した Ne についての  $\beta_1$  および  $\beta_3$  の振動を相対位相  $\phi$  の関数として計算した。Ne の場合も、相対位相を通して光電子角度分布がコヒーレント制御されていることがわかった。TD-CASSCF の結果が数値的に厳密であると考えられるが、TDHF の結果もそれに近いものになった。

#### 【参考文献】

- [1] K. C. Prince *et al*, *Nat. Photonics* **10**, 176 (2016).
- [2] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402(2013).
- [3] Y. Orimo, T. Sato, A. Scrinzi, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **97**, 023423 (2018).
- [4] L. Tao and A. Scrinzi, *New J. Phys.* **14**, 013021 (2012).

## 極端紫外励起カフェインカチオンの超多段階無輻射失活過程と光解離

<sup>1</sup>東北大金研, <sup>2</sup>リヨン第1大iLM, <sup>3</sup>北大院理,  
<sup>4</sup>ミラノ工科大CNR-INFM, <sup>5</sup>ハイデルベルク大PCI  
 ○山崎 馨<sup>1</sup>, Alexandre Marciniak<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, Maurizio B. Reduzzi<sup>4</sup>,  
 Victor Despré<sup>2</sup>, Mehdi Meziane<sup>2</sup>, Thomas A. Niehaus<sup>2</sup>,  
 Alexander Kuleff<sup>5</sup>, Giuseppe Sansone<sup>4</sup> and Franck Lépine<sup>2</sup>

### Ultrafast nonadiabatic cascade and subsequent photofragmentation of XUV excited caffeine molecule

○Kaoru Yamazaki<sup>1</sup>, Alexandre Marciniak<sup>2</sup>, Satoshi Maeda<sup>3</sup>, Maurizio B. Reduzzi<sup>4</sup>,  
 Victor Despré<sup>2</sup>, Mehdi Meziane<sup>2</sup>, Thomas A. Niehaus<sup>2</sup>,  
 Alexander Kuleff<sup>5</sup>, Giuseppe Sansone<sup>4</sup> and Franck Lépine<sup>2</sup>

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan*

<sup>2</sup> *Institut Lumière Matière, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5306, France*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Science,  
 Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan*

<sup>4</sup> *CNR-INFM, Politecnico of Milano, Milano, Italy*

<sup>5</sup> *Theoretische Chemie, PCI, Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany*

**【Abstract】** We investigated femtosecond nonadiabatic cascade and subsequent photofragmentation of highly-excited caffeine molecule by femtosecond XUV-NIR pump-probe photoion spectroscopy. The possible decay mechanism is explored with the aid of quantum chemistry calculations at the SAC-CI level of many-body *ab-initio* theory. We found that the XUV excited caffeine molecule undergoes the femtosecond nonadiabatic cascade among ~100 monocationic Rydberg  $3p_z$  shake-up ( $n^{-1}\pi^{-1}3p_z^1$ ) states with the time constant of 40 fs. This nonadiabatic cascade dramatically changes the photofragmentation dynamics after NIR probe radiation. Before the nonadiabatic cascade completes, caffeine monocation can be further ionized to the  $n^{-1}\pi^{-1}$  electronic excited states of dication by NIR probe pulse and small fragments like  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{CO}^+$  are nonstatistically generated. The NIR probe cannot ionize the monocation anymore after the nonadiabatic cascade and the larger fragments becomes dominant *via* statistical fragmentation pathways in low-lying monocationic states. These results show that the nonadiabatic cascade and electron correlation are the keys for ultrafast reaction dynamics in the highly-correlated electronic excited states.

**【序】** フェムト秒及びそれ以下のパルス幅を持つ超短極端紫外(XUV)光を分子に照射すると高エネルギー電子状態のコヒーレントな重ね合わせ(電子波束)が生成し, この電子波束が非断熱遷移により位相緩和すると非統計的な光解離が起きる[1]. このため, 超短 XUV パルスによって誘起される非断熱遷移と光解離の動力学を追跡することは, アト秒スケールの電子動力学における核動力学の効果を相補的に解明することにつながる. そこで本研究では, DNA 塩基モデル分子カフェインの XUV 誘起超高速緩和ダイナミクスを XUV-近赤外 (NIR) ポンプ・プローブ光イオン分光法と, 電子相関を高精度に取り込める SAC-CI 法による電子状態計算で追跡した [2].

**【実験】** Xe ガスによる高次高調波発生で発生させた XUV ポンプ光 (図 1, 中心光子エネルギー  $h\nu = 25$  eV, FWHM = 6 fs, パルスエネルギー  $E_p = 1$  mJ) と NIR プロブ光 ( $h\nu = 1.56$  eV, FWHM = 25 fs,  $E_p = 0.2$  mJ) の遅延時間を -100 fs から 200 fs まで変化させ, 真空チャンバー中に昇華させたカフェイン分子に照射した。そして, 生成した光解離生成種の収量の時間変化を飛行時間型質量分析計で測定した。

**【理論】** 1 価カチオンの 2 重項状態 ( $D_n$ ) を電子束縛エネルギー  $E_B = 26$  eV まで Shake-up 配置も含め 996 状態考慮した光電子スペクトルのシミュレーションを行った。本計算には SAC-CI-SDR(Lv. 2)/Def2-TZVP (-f)+Rydberg (3s,3p)// B3LYP/Def2-TZVP 法を用いた。この計算で理論光電子スペクトルをもとに Feyer らが測定した光電子スペクトル [3] を pseudo-Voigt 関数を用いて分解し, それぞれのピークのローレンツ幅から  $D_n$  状態の寿命を求めた。以上の電子状態計算には Gaussian 09 を用いた。

**【結果・考察】** 図 1 に示す極端紫外フェムト秒パルスのカフェイン分子に照射すると,  $E_B = 23$  eV 付近の Rydberg  $3p_z$  shake-up 状態 (図 2, 主配置:  $n^{-1}\pi^{-1}3p_z^1$ ) への共鳴イオン化が起き, その後ただちに約 100 状態の shake-up 状態が関与する超多段階内部転換 (IC) 過程を経由して  $E_B = 21$  eV に位置する  $MO_{27}^{-1}$  由来のカチオン状態まで時定数 40 fs 程度で緩和していくことが解離生成種の収量の時間変化の時定数 (~40 fs) 及び SAC-CI 法と pseudo-Voigt 関数による  $D_n$  状態の寿命解析から明らかになった。

また, 超多段階 IC 完了前にブロードバンドな NIR プロブ光を照射すると,  $CH_3^+$  や  $CO^+$  などの小さな分子フラグメントの収量が特異的に増加することが実験で見出された。これは,  $E_B = 23-24$  eV に存在する 2 価カチオンの  $n^{-1}\pi^{-1}$  状態へと更に 1 光子イオン化された後に解離するためだと SAC-CI 法による 2 価カチオン状態の電子励起状態計算と UB3LYP/Def2-TZVP 法による 2 価カチオン状態における  $CH_3^+$  生成のしきい値エネルギー ( $E_B = 22.7$  eV, 解離経路の詳細は当日報告する) から示唆された。なお, 超多段階 IC 完了後に NIR 光を照射しても  $n^{-1}\pi^{-1}$  状態に 1 光子でイオン化するには光子エネルギーが足りず,  $CH_3^+$  や  $CO^+$  は生成しにくいこともわかった。

以上の結果は, 本 XUV 光で生成されるカフェイン分子の超高電子励起状態の超高速反応ダイナミクスが, Rydberg  $3p_z$  shake-up 状態の電子相関と非断熱カップリングによって駆動されていることを示している。

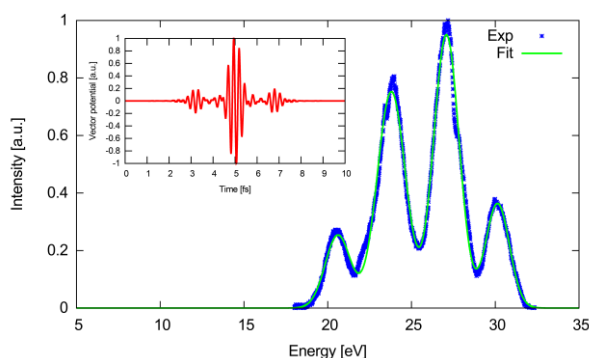


図 1: フェムト秒極端紫外ポンプ・近赤外プロブ分光実験で使用した極端紫外ポンプパルスの光子エネルギープロファイルと時間プロファイル (inset, ベクトルポテンシャル形式) [4].

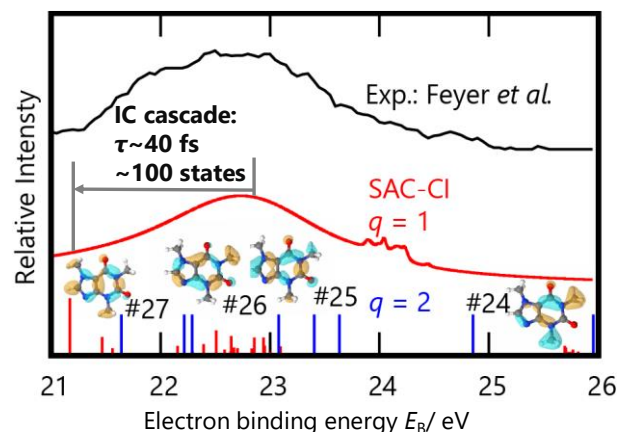


図 2: SAC-CI 法で計算した  $C 2s^{-1}$  領域におけるカフェインの光電子スペクトル (赤線) と実験スペクトル (黒線) との比較 [2]

**【参考文献】** [1] A. Marciniak, F. Lépine *et al.*, *Nat. Comm.* **6**, 7909 (2015); [2] A. Marciniak, **K. Yamazaki**, T. Niehaus, F. Lépine *et al.*, *J. Chem. Phys. Lett.*, to be submitted (2018); [3] V. Feyer *et al.*, *Chem. Phys.* **358**, 33 (2009); [4] T. A. Niehaus, F. Lépine, **K. Yamazaki et al.**, *Eur. Phys. J. B* **91**, 152, (2018).

## 動的シュタルク効果を用いる IBr 光解離の最適制御

東北大院理

田代智大, 吉田将隆, ○大槻幸義

### Optimal control of IBr photodissociation by dynamic Stark effects

Tomohiro Tashiro, Masataka Yoshida, ○Yukiyoshi Ohtsuki

*Department of Chemistry, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** Nonlinear optimal control simulation is applied to the design of non-resonant laser pulses that manipulate induced-dipole interactions in the IBr photodissociation dynamics. In the presence of pre-determined pump pulses, we show how optimally designed non-resonant pulses enhance the specified dissociation by utilizing the non-resonant dynamic Stark effect as well as Raman transitions. As the optimal non-resonant pulses are composed of several subpulses, we use the pulse-partitioning analyses to clarify the degrees of inter-subpulse cooperation. We show that the subpulses largely cooperate with the pump pulse, where by their irradiation timings are determined.

**【序】** 分子は電荷をもった電子と原子核から構成されるので、すべての化学現象には電氣的な力が背景にある。そのため高強度の電場を印加できれば、化学変化に大きな影響を与えることができる。特に、レーザーパルスは制御された強電場を高い時間分解能で印加できるため、化学反応の操作に適している。近年の超短・高強度レーザーパルスを用いる実験技術の発展により、共鳴遷移を利用するドレストポテンシャルの生成[1, 2]や非共鳴動的シュタルク効果を使ったポテンシャル形状の整形[3]による制御実験が報告されている。前者では、共鳴効果により比較的低い電場強度であっても高い確率で励起を誘起できるものの、光遷移の選択則の制限を受ける。非共鳴パルスを用いた場合、そのような選択則の影響を受けないため、さまざまな反応への応用が期待できる。ただし、共鳴効果がないため、ポテンシャルの形状整形には高強度のレーザーパルスが必要となる。一方、イオン化などを避けるためには、レーザーピーク強度をできるだけ抑えることが望ましい。例えば、数 GV/m 程度に制限すると、 $10 \text{ \AA}^3$  の分極率に対して  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度のシフトが誘起される。このシフトを効果的に利用する観点から、動的シュタルク効果を用いる制御においては、非断熱遷移を伴うダイナミクスがターゲットの一つになっている。実際、無放射過程[4]や光解離[5]などの円錐交差を通じた非断熱遷移ダイナミクスに対し、非共鳴パルスの照射による変化の様子をシミュレーションした報告はある。しかし、これらは時間幅の広いレーザーパルスを仮定しており時間分解能を活用しきれてない。そこで、本研究では IBr の前期解離を場合研究に、最適制御シミュレーションを使って目的の光解離を誘起する非共鳴パルス列を数値設計し、最適な動的シュタルク制御機構を明らかにする[6]。

**【理論】** 中心波長 $\sim 500 \text{ nm}$ の可視光励起により IBr は前期解離を示すことが知られている。非断熱交差はスピン軌道相互作用に由来し、光解離生成物として基底状態の Br と電子励起状態の Br\* が得られる。このダイナミクスは3電子状態モデルで半定量的に再現できることが知られており、本研究でもこのモデルを仮定する。すなわち、IBr はポンパルスにより電子基底  $X$  状態から  $B$  状態への遷移が誘起され、 $B$  状態波

束が電子励起  $Y$  状態との非断熱遷移を經由して光解離する。このポンプパルス励起の条件下で、最適な非共鳴パルスを数値的に設計する。

3 電子状態モデルにおける振動波束の組を波動関数  $|\Psi(t)\rangle$  で表すとシュレーディンガー方程式（透熱描像）は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \mathbf{H}(t) |\Psi(t)\rangle = \begin{bmatrix} H_Y(t) & V_{YB} & 0 \\ V_{BY} & H_B(t) & -\mu_{BX}(r)E_{\text{pump}}(t) \\ 0 & -\mu_{XB}(r)E_{\text{pump}}(t) & H_X(t) \end{bmatrix} |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

となる。非共鳴パルスとの分極相互作用を含む各電子状態の振動ハミルトニアンは

$$H_D(t) = H_D^0 - \frac{1}{2} \alpha_D(r) [E(t)]^2 \quad (D = X, B, Y) \quad (2)$$

と表せる。ここで、 $\alpha_D(r)$  は分極率関数である。IBr  $\rightarrow$  I + Br または IBr  $\rightarrow$  I + Br\* それぞれの解離確率  $P(\text{Br})$ ,  $P(\text{Br}^*)$  を演算子  $W(\text{Br})$ ,  $W(\text{Br}^*)$  の期待値で表す。最適な非共鳴パルスは終時刻  $t_f$  において目的の解離確率を最大にするパルスと定義でき、変分法により数値的に求めることができる[7]。

**【結果と考察】** ポンプパルスに関しては、ポンプ励起後に非断熱遷移が起こるように超短パルスを仮定する。具体的には、十分に強度が低い（励起分布が強度に比例する）半全幅 30 fs のガウスパルスとする。なお、中心波長は 480 nm から 540 nm の間の 6 または 7 通りを仮定して最適制御シミュレーションを行った[6]。

目的の生成物の生成確率を非共鳴パルスを照射しない場合の確率で割った比を Fig. 1 に示す。結果はポンプパルスの中心波長に大きく依存しており、吸収ピークである 504 nm よりも長波長側でだけ制御の効果が顕著になる。これは、非共鳴パルス誘起の動的シュタルクシフトにより電子遷移エネルギーが低下するため、504 nm よりも短波長側では  $B$  状態への励起確率が減少してしまうためである。520 nm よりも長波長側では目的の解離生成物に依らず、ほぼ同様な制御効果が見られる。しかし、最適な非共鳴パルスの構造は両者で大きく異なる。当日は制御機構の詳細および非共鳴パルス間の量子干渉の効果をパルス分割解析法[8]で議論する。

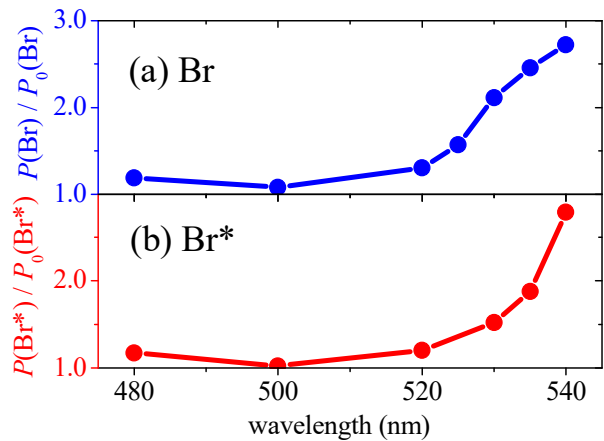


Fig. 1 Optimized dissociation probabilities as a function of pump-pulse wavelength

## 【参考文献】

- [1] M. E. Corrales et al., *Nat. Chem.* **6**, 785 (2014).
- [2] A. Natan et al., *Phys. Rev. Lett.* **116**, 143004 (2016).
- [3] B. Sussman, D. Townsend, M. Yu. Ivanov, and A. Stolow, *Science* **314**, 278 (2006).
- [4] M. Sala, M. Saab, B. Lasorne, F. Gatti, and S. Guérin, *J. Chem. Phys.* **140**, 194309 (2014).
- [5] G. W. Richings and G. A. Worth, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11228 (2012).
- [6] T. Tashiro, M. Yoshida, and Y. Ohtsuki, *J. Chem. Phys.* in press (2018).
- [7] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011).
- [8] K. Nakashima, M. Yoshida, T. Nakajima, and Y. Ohtsuki, *Mol. Phys.* **115** 1730 (2017).

分子キラリティーに依存するコヒーレント $\pi$ 電子動力学

<sup>1</sup>ベトナム・トン ダック タン大学, <sup>2</sup>台湾国立交通大・応用化学,  
<sup>3</sup>韓国・ドンンガック大学  
 峯尾 浩文<sup>1</sup>, 林 聖賢<sup>2</sup>, ○藤村 勇一<sup>2</sup>, Kim Gap-sue<sup>3</sup>

### Laser Induction of Coherent $\pi$ -Electron Dynamics for Probing Molecular Chirality

Hirobumi Mineo<sup>1</sup>, Sheng H. Lin<sup>2</sup>, ○Yuichi Fujimura<sup>2</sup>, Kim Gap-sue<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ton Duc Thang University, Vietnam

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, National Chiao-Tung University, Taiwan

<sup>3</sup>Dongguk University, South Korea

#### 【Abstract】

Identification of enantiomers, right-handed or left-handed chiral molecules, is a one of the fundamental issues in Chemistry. Rapid advances in laser science and technology may provide an effective method for identification of enantiomers. We carried out quantum dynamical simulations of  $\pi$  electrons in enantiomers of phenylalanine on the basis of  $\pi$ -electron dynamic Stark effects induced by two, linearly polarized stationary UV (VUV) lasers. We demonstrate how laser-induced  $\pi$ -electron angular momentum can be derived in enantiomers; L-phenylalanine and D-phenylalanine. From the results of the simulations, we propose an effective method for identification of enantiomers of chiral aromatic ring molecules. We note that there exist two factors for identifying each enantiomer: the first one is the phase of the matrix element of the angular momentum operator of  $\pi$ -electrons;  $\pi$ -phase difference between L-form and the D-form enantiomer. The other is time evolution of the coherence between the relevant two electronic excited states associated with the coherent excitation of the excited states.

【序】1848年 Pasteur の分子キラリティー（右手・左手系）の発見以来，キラリティーに関する研究は化学・生化学における最も基本的な研究分野として発展してきた。現在，レーザー技法の発展に伴って，物理化学研究領域において，レーザー誘起キラリティー識別方法の提案がなされている[1]。本研究では，キラル環状有機分子の代表である phenylalanine (Fig. 1) を取り上げ，レーザーと $\pi$ 電子の相互作用を利用した L-体，D-体のコヒーレント $\pi$ 電子回転動力学を解析し，キラリティー識別方法を提案する。

【方法】二つの直線偏光レーザーをそれぞれ独立に phenylalanine の二つの $\pi$ 電子励起状態 (3,4) に相互作用させ，縮重(非定常状態)をつくる [2] (Fig. 2)。これに(dynamic Stark effects)によって生じる

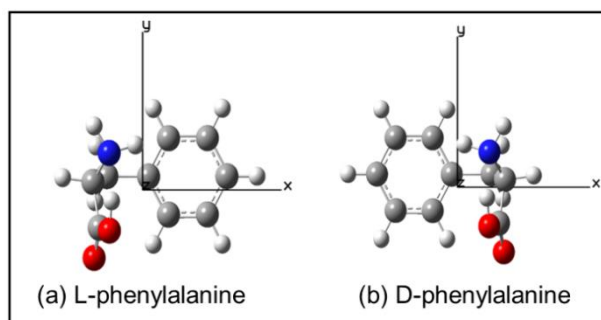


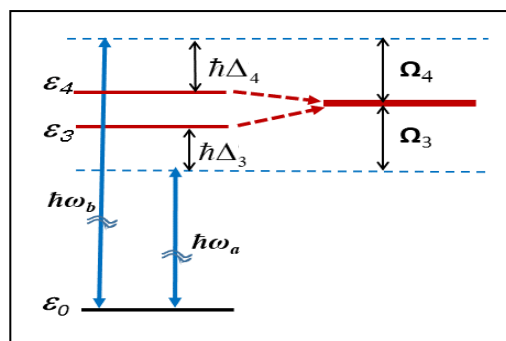
Fig. 1. Enantiomers of phenylalanine

コヒーレント角運動量期待値 ( $\mathbf{L}^\lambda(t)$ ) が L-体, D-体間で  $\pi$ -phase shift する (正負の値をもつ) レーザー電場を設計する. コヒーレント角運動量期待値は次式で与えられる.

$$\mathbf{L}^\lambda(t) \approx -4\hbar \operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^\lambda) \frac{V^2 \Delta^2}{\Omega^4} (1 - \cos \Omega t) \cos \Omega t \quad (1)$$

ここで,  $\lambda$  はエナンチオマー (L-体, D-体) を指す.  $\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^\lambda)$  は  $\pi$  電子角運動量の行列要素虚数部,  $\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^D) = -\operatorname{Im}(\mathbf{I}_{34}^L)$ .  $V \equiv V_{03}^a = V_{04}^b$ ;  $V_{03}^a$  :

レーザー電場  $a$  による基底状態 0 から電子励起状態 3 への遷移振幅;  $\Delta \equiv \Delta_4 = -\Delta_3$  : Detuning;  $\Omega \equiv \Omega_3 = \Omega_4$  : Rabi 振動. 状態 3 と 4 が関係するパラメーターをそれぞれ等しくとった (1) は最も単純化した場合の dynamic Stark effects によって生成されるコヒーレント角運動量期待値式である. 2つのレーザー電場中どちらか一方をセットすると残りのパラメーター全てが決まる.

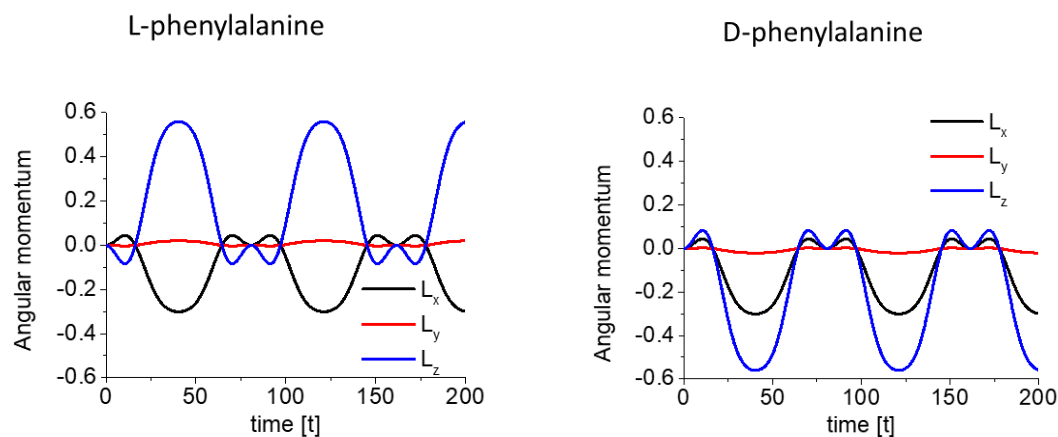


**Fig. 2.** Electronic state degeneracy driven by dynamic Stark effects

状態 3 と 4 が関係するパラメーターをそれぞれ等しくとった (1) は最も単純化した場合の dynamic Stark effects によって生成されるコヒーレント角運動量期待値式である. 2つのレーザー電場中どちらか一方をセットすると残りのパラメーター全てが決まる.

### 【結果・考察】

phenylalanine の第 3 と第 4  $\pi$  電子励起状態によるコヒーレント角運動量 (1) を計算する. これら 2つの電子励起配置はベンゼン ( $D_{6h}$ ) の  $E_{1u}$  縮重電子状態が分子の対称性低下によって生じた状態の電子配置とほぼ等しい. 電子励起状態と  $\pi$  電子角運動量の行列要素の値は CASSCF(4,4)/MRCI と Molpro 2012.1 package を用いて計算された. Fig.3 は  $\mathbf{L}^\lambda(t)$  の 3 成分を L-体 ( $z$ -体) について計算した結果である.  $\mathbf{L}^\lambda(t)$  の  $Z$ -成分 (phenyl 環上で回転する  $\pi$  電子運動に対応) は 2つのエナンチオマー間で値が正負となっている. 即ち, これらは鏡面  $x$   $y$  面に投影した角運動量成分が右手左手の関係になっている. これを生成する 2つの電場によって生じた電子状態コヒーレンスの時間発展は, (1) 式から, 2つのエナンチオマーで等しくなければならない. これによって, キラル識別に用いる直線偏光レーザー電場の成分が決まる.



**Fig. 3.** Calculated temporal behaviors of coherent angular momentum of phenylalanine enantiomers.

### 【参考文献】

- [1] C. Lux, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5001(2012).
- [2] H. Mineo, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26786 (2016).



## エチレングリコールのイオン化後続過程の赤外分光研究

<sup>1</sup>東北大院理○松田欣之<sup>1</sup>, 松浦歩<sup>1</sup>, 神山貴大<sup>1</sup>, 藤井朱鳥<sup>1</sup>

## Infrared spectroscopic study on ionization process of ethylene glycol

○Yoshiyuki Matsuda<sup>1</sup>, Ayumu Matsuura<sup>2</sup>, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii<sup>3</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** The isomerization processes of ionized ethylene glycol have not been clarified, although its fragment ion (protonated methanol), which is formed through double proton transfer, has been observed. To understand its isomerization processes, we carry out IR spectroscopy for ionized ethylene glycol and its partially deuterated isotopomer (OHCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>). While the vibration of a shared proton is observed in the IR spectrum of ionized ethylene glycol, such a band is not observed for the deuterated one. This indicates that a proton is transferred from a CH bond and is shared upon the ionization. Therefore, it is shown that the final products, protonated methanol, is formed through proton transfer reactions involving that from CH<sub>2</sub> to OH. We will discuss the isomerization of ionized ethylene glycol with IR spectroscopic results and theoretical calculations.

**【序】** 10.7 eV 以下のエネルギーの真空紫外光によるエチレングリコールの光イオン化において、エチレングリコール正イオンの質量ピークとともに、フラグメントとしてプロトン付加メタノールが観測される。このプロトン付加メタノールの生成には、エチレングリコールのイオン化後、二段階のプロトン移動が必要とされる。そのため、エチレングリコールのイオン化後続過程(異性化反応)に興味をもたれ、これまでフラグメントイオン出現の波長依存性、重水素置換体の質量分析、光電子コインシデンス分光によるイオン化後の解離速度の解析、量子化学計算等の研究が行われてきた。

[1-3] それらにより、図 1 に示す 2 つの異性化反応経路が提案されている。Burgers らの質量分析研究と理論計算により、反応経路(a)が提案された。

[1] 続いて Audier らは、重水素置換体のイオン化による質量スペクトルの解析により、異性化反応経路(b)を支持している。[2] 一方 Li らは、光電子コインシデンス分光によって得られるイオンの解離速度が、経路(b)に対する量子化学計算に基づく RRKM 計算で見積もられる解離速度より、かなり遅いことを報告している。そのため彼らは、経路(b)に対して否定的な考察をしている。[3]

本研究では、真空紫外光イオン化後のエチレングリコールの異性化反応経路を明らかにすることを目的として、エチレングリコール正イオンおよびその重水素置換体(OHCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>OH)の赤外分光を行った。我々はエチレングリコール正イオンの赤外スペクトルを第 10 回分子科学討論会でポスター発表[4]しているが、今回得られた重水素

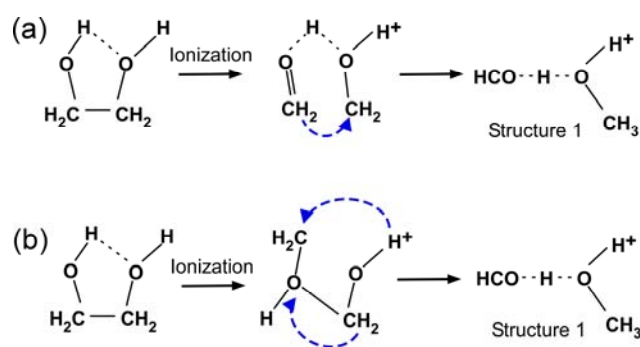


図 1 提案されているエチレングリコールの光イオン化後の異性化反応経路 [1-3]

置換体の赤外スペクトルおよび理論的な反応経路探索により、エチレングリコールの光イオン化後の異性化反応経路について最終的な結論が得られたので、本学会において口頭発表する。

【実験】エチレングリコールの赤外スペクトルは、10.5 eV の真空紫外光イオン化検出による赤外解離分光法により観測した。構造最適化、振動計算には Gaussian16 を用いた。反応経路探索には、Global Reaction Route Mapping (GRRM)法[5]を用いた。

【結果】図 2 に、エチレングリコール正イオンに相当する質量チャンネル( $m/z=62$ )をモニターして観測した正イオンの赤外スペクトルと、図 1 の反応経路に現れる Structure 1 の最適化構造と基準振動計算の結果を示す。実測スペクトルには、自由 OH 伸縮振動バンドと  $3200\text{ cm}^{-1}$  より低波数の領域にブロードな成分が観測された。このブロードなバンドは、Structure 1 における共有されたプロトンの振動に帰属される。このようにエチレングリコールは光イオン化後、プロトン付加メタノールと OCH に解離し、Structure 1 のようなプロトンを共有した構造を形成することがわかる。図 3 に重水素置換エチレングリコールの質量チャンネルをモニターして観測された正イオンの赤外スペクトルを示す。重水素置換体正イオンの赤外スペクトルには、自由 OH 伸縮振動が観測されるが、図 2 のスペクトルに観測されたブロードな成分が観測されない。このことは、共有されるプロトンが重水素であることを示している。図 1 の反応経路(b)では、 $\text{CH}_2$  から酸素原子へプロトン移動が起こり、そのプロトンが、Structure 1 において共有される。よって図 3 のスペクトルは、イオン化されたエチレングリコールが反応経路(b)に沿って異性化をしていることを示す。講演では、上記のエチレングリコール正イオンおよびその重水素置換体の赤外スペクトルと理論計算の結果をもとに、エチレングリコールのイオン化後の異性化反応について議論する。

### 【参考文献】

- [1] Burgers *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7315 (1987).
- [2] Audier *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2020 (1992).
- [3] Y. Li and T. Baer, *J. Phys. Chem A*, **106**, 8658 (2002).
- [4] 松浦, 松田, 神山, 第 10 回分子科学討論会, 2P006 (2016).
- [5] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

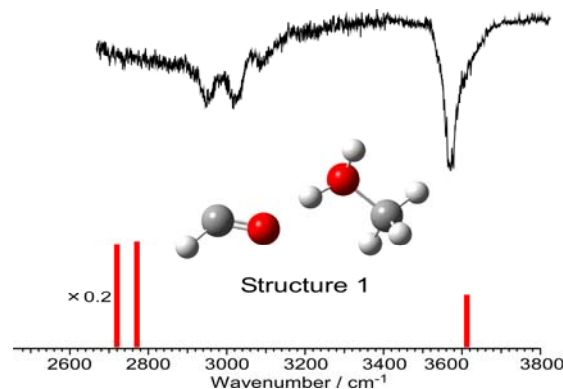


図 2 エチレングリコールのイオン化生成物 ( $m/z=62$ )の赤外スペクトルと、エチレングリコールの光イオン化後に生成される Structure 1 の  $\omega\text{B97X-D/6-311++G(3df,3pd)}$  レベルで得られた安定構造と振動計算(scaled by 0.95)の結果。

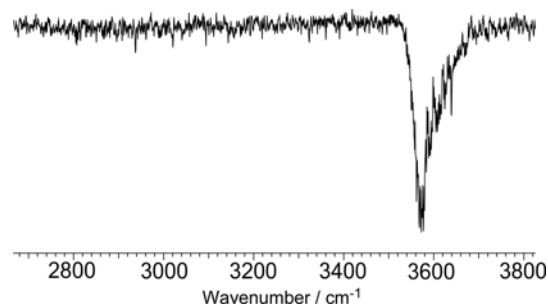


図 3 エチレングリコール-d<sub>4</sub>(OHCD<sub>2</sub>CD<sub>2</sub>OH)をイオン化して得た正イオン( $m/z=66$ )の赤外スペクトル

## 水和(2-ピリドン/2-ヒドロキシピリジン)2量体負イオンの光電子分光

東北大院理

○前山俊彦, 藤井朱鳥

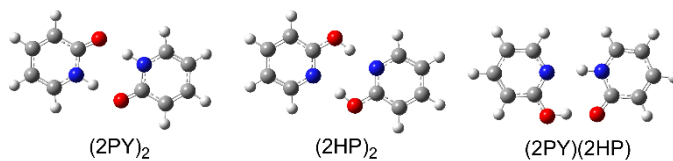
Photoelectron Spectroscopy of Microhydrated  
[2-Pyridone/2-Hydroxypyridine] Dimer Anions

○Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii

Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Dimers composed of 2-pyridone (2PY) and/or its tautomer, 2-hydroxypyridine (2HP), have been investigated by various spectroscopic methods, regarded as a prototypical molecular system for nucleobase pairs. In the present study, photoelectron spectra of the microhydrated dimer anions,  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$ ,  $n = 0-3$ , were measured and analyzed with the aid of theoretical calculations. Without hydration, proton transfer (PT) reaction takes place totally in the dimer anions, producing pairs of a deprotonated anion and a neutral hydride radical. With increasing hydration number  $n$ , however, the dimer anions are inhibited from PT, resulting in radical anion-neutral pairs that emerge in the lower electron binding energy range.

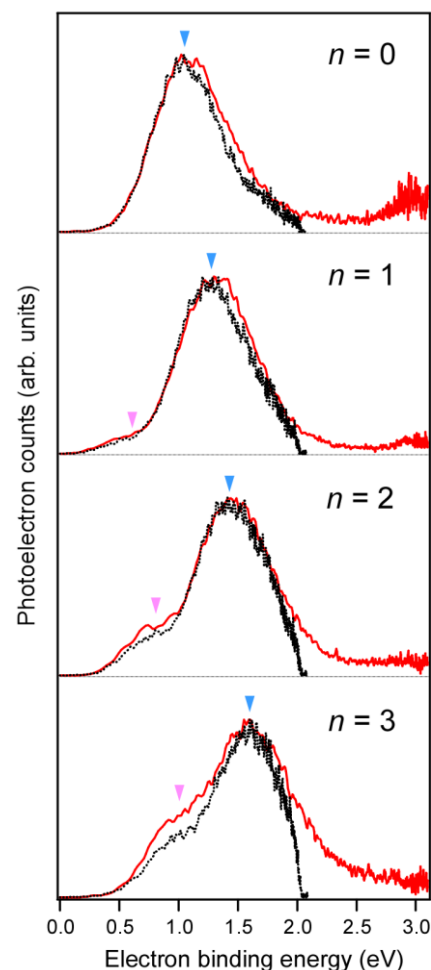
**【序】** 核酸塩基対への余剰電子付加の影響は、放射線や還元性酵素によって引き起こされる DNA の電子移動反応およびその副次過程との関連において非常に興味深い。Bowen らのグループは、気相中に単離した負イオン状態の核酸塩基対においてプロトン移動(PT)反応が生じる事例を報告している[1]。しかし、水和環境に置かれた生体内の核酸塩基対において、この反応が効果的に起こるのか否かは明らかではない。一方、2-ピリドン(2PY)とその互変異性体である 2-ヒドロキシピリジン(2HP)は、気相中で共存することが知られており、それらの中性 2 量体(ホモおよびヘテロ ; **Fig. 1**)は核酸塩基対の最も単純なモデル分子系と見做され、多くの分光・構造解析研究が行われてきた[2,3]。そこで本研究では、(2PY/2HP)<sub>2</sub> 量体負イオンに着目し、核酸塩基対のように PT 反応が起こるのか、また、水和によって反応が促進あるいは抑制されるか、という観点から、水分子付加数の異なる 2 量体負イオン  $((2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n, n = 0-3)$  の光電子分光測定を行った。



**Fig. 1.** Isomers of (2PY/2HP) neutral dimer

**【方法】** 試料と希ガス(Ne)の混合ガスの超音速ジェット中に低速電子を入射し、クラスター負イオンを生成させた。測定対象とする負イオンを飛行時間質量分析器とマスクゲートで選別し、それに続いて減速させた後に、磁気ボトル型光電子分光器の光電子脱離領域に導入した。そこに Nd:YAG レーザーの第 2 または第 3 高調波を照射して、負イオンから放出された電子の飛行時間から光電子スペクトルを得た。実測スペクトルを特徴づけるクラスターの異性体を同定するために、量子化学計算を行った。密度汎関数法(CAM-B3LYP/6-311++G(d,p))を用いた構造最適化によって求めた個々の異性体に対して、振動数と垂直電子脱離エネルギー(VDE)を算出した。更に各異性体の熱統計的優位性を振動回転分配関数から見積もった。

**【結果・考察】** 量子化学計算によると 2PY と 2HP 分子の断熱電子親和力は、それぞれ  $-15$  meV,  $-482$  meV と算出され、安定な単体の負イオン状態は生成し得ないことが予想された。実測の質量スペクトル中にもそれらに相当する質量を持つイオンは検出されなかったが、2 量体負イオンは弱いピークとして出現し、更に水和されたものは  $n = 1$  を極大にした系列となって現れた。これはクラスター形成による余剰電子占有軌道エネルギーの低下に起因すると考えられる。測定された非水和および水和 2 量体負イオンの光電子スペクトルを **Fig. 2** に示す。非水和負イオン ( $n = 0$ ) では幅広いバンドがただ 1 つ現れるのみである。水分子付加数  $n$  が増すにつれて、このバンドは高エネルギー側にシフトしていくが、それと共に、より低エネルギー側に新たなバンドが現れて、次第に相対的強度を増大させていく様子が観測された。これは形成された複数種の異性体が大きく 2 つの種別に分類され、それらの寄与が水和の段階によって交代していくことを示している。**Table 1.** に示す量子化学計算の結果によれば、非水和 2 量体負イオンには 2 種の異性体が存在し得る。これらそれぞれは、ホモ、ヘテロの中性 2 量体において、1 つのプロトンを他方の分子に移動させた構造を取っており、脱プロトン化アニオンと中性水素化ラジカルの対(DPA-NR)を成している。これらの VDE の計算値は共によく実験値を再現しているため、両者の区別はできない。水和クラスターにおいては、より低い VDE 値を持つ 2PY のラジカルアニオンと中性分子の対(RA-N)が得られ、水和数  $n$  の増加と共にこの異性体の相対エネルギー値  $\Delta E$  は低下していく。これは実験結果をよく再現している傾向であり、即ち、水和の進行に伴って PT がより強く抑制されていくことを明瞭に示している。講演では、クラスターの構造、PT 反応抑制の機構、異性体の占有数分布の見積もり等について、詳細に議論する予定である。



**Fig. 2.** Photoelectron spectra of  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$  with excitation @ 532 nm (black) and 355 nm (red).

**Table 1.** Calculated energy values for the lowest-energy isomers in the three classes of  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$ .

		$(2PY)_2^-$ [RA-N]		$(2PY)_2^-$ [DPA-NR]		$(2PY \cdot 2HP)_2^-$ [DPA-NR]	
$n = 0$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 0$	N/A	$N_i = 1$	0	$N_i = 1$	+ 18
	VDE <sub>L</sub> (eV)				1.22		1.28
$n = 1$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 1$	+ 45	$N_i = 2$	0	$N_i = 1$	+ 19
	VDE <sub>L</sub> (eV)		0.82		1.43		1.51
$n = 2$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 5$	+ 8	$N_i = 6$	0	$N_i = 3$	+ 1
	VDE <sub>L</sub> (eV)		1.10		1.60		1.69
$n = 3$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 10$	0	$N_i = 14$	+ 100	$N_i = 13$	+ 63
	VDE <sub>L</sub> (eV)		1.26		1.85		1.87

$N_i$ : Number of distinct isomer species classified into the same type of  $(2PY/2HP)$  dimer anions.

### 【参考文献】

- [1] Y. J. Ko *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3535 (2010).
- [2] Y. Matsuda *et al.* *J. Chem. Phys.* **110**, 8397 (1999).
- [3] A. Muller *et al.* *J. Chem. Phys.* **115**, 5192 (2001).

## レーザーアブレーション法によるシナピン酸とその水和錯体のジェット冷却レーザー分光

<sup>1</sup>広島大院・理, <sup>2</sup>東北大・金研

○見生聖弥<sup>1</sup>, 飯田祐士<sup>1</sup>, 茶木信雅<sup>1</sup>, 木下真之介<sup>1</sup>, 井口佳哉<sup>1</sup>, 山崎馨<sup>2</sup>, 江幡孝之<sup>1</sup>

### Laser spectroscopic study of jet-cooled sinapic acid and its hydrogen-bonded complex with water

○Seiya Kenjo<sup>1</sup>, Yuji Iida<sup>1</sup>, Nobumasa Chaki<sup>1</sup>, Shin-nosuke Kinoshita<sup>1</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>1</sup>, Kaoru Yamazaki<sup>2</sup>, Takayuki Ebata<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** The  $S_1(\pi\pi^*)$ - $S_0$  electronic spectrum and the infrared spectrum in the OH stretching region of sinapic acid (SA) and its 1:1 complex with water (SA-H<sub>2</sub>O) are observed in a supersonically cooled molecular beam. Supersonically-cooled SA and SA-H<sub>2</sub>O complex are obtained by a combination of laser ablation with a newly developed pulsed channel nozzle. Both SA and SA-H<sub>2</sub>O exhibit sharp electronic spectra, and measurements of the UV-UV hole-burning spectra and density functional theory (DFT) calculation indicate that the observed vibronic bands belong to two conformers, *syn* and *anti*, in both SA and the SA-H<sub>2</sub>O complex. The OH stretching vibrations are observed with IR-UV double resonance spectroscopy. A comparison of the observed IR spectrum and the DFT-calculated one indicates that SA-H<sub>2</sub>O has the structure in which a carboxylic (COOH) group and the water form a cyclic hydrogen (H)-bond. The OH stretch of COOH is red-shifted as large as 600 cm<sup>-1</sup> in the complex.

**【序】**我々の研究グループは、桂皮酸誘導体の  $S_1(\pi\pi^*)$ からの無輻射緩和過程について研究している。カルボン酸部位を持つ分子は加熱気化するとカルボキシル基が脱炭酸して分解してしまうため、これまではカルボン酸部位をエステルにして研究を行ってきた。本実験では、レーザーアブレーション法によってカルボン酸部位を持つ桂皮酸誘導体のシナピン酸(SA)を熱分解せずに気化させ、超音速ジェット法によって極低温気相状態とし、レーザー分光を行いその寿命測定を行った。また、SAの水和錯体を形成させ IR dip スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較してその水和構造の決定を行った。

**【方法】**SAの固体粉末試料を乳鉢ですりつぶして微粒子にし、同じく微粒子化したカーボンブラックと混ぜた粉末を直径 80 mm, 厚さ 6 mm のグラファイトディスクの側面につけて実験に用いた。ディスクをジェネラルバルブの先端に固定し回転させながら、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波 (1,064 nm) を  $f = 500$  mm の凸レンズでディスク表面に集光し、ディスク表

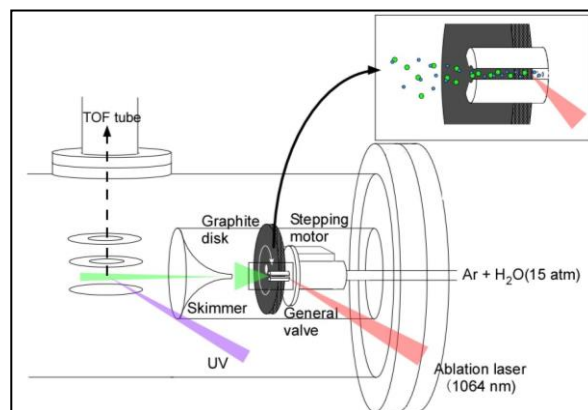


Fig.1 Experimental setup of laser ablation/ supersonic beam/ laser spectroscopy

面の試料をレーザー蒸発させた。

レーザー蒸発と同期してパルスバルブから Ar キャリアーガス (15 気圧) を真空チャンバー内に噴出し、Ar と試料の混合気体を断熱膨張させ、超音速ジェットとした。超音速ジェットはスキマーを通して分子線とし、波長可変紫外レーザー光を照射し、共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) で  $S_1 \leftarrow S_0$  電子スペクトルを観測した。また、Ar キャリアーガスと水蒸気の混合気体を噴出することで SA-H<sub>2</sub>O complex を形成させ、SA 単体と同様の実験を行った。水和錯体のコンフォマーの種類を決定するために UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)スペクトルの測定を行い、それらのコンフォマーの水和構造を決定するために IR dip スペクトルを測定した。SA と SA の水和錯体の安定構造を密度汎関数法(DFT)(M05-2X/6-31+G(d))で、また電子遷移エネルギーを時間依存密度汎関数法(TD-DFT)(TD-PBE0/cc-pVDZ)により GAUSSIAN09 を用いてそれぞれ計算した。

**【結果・考察】** Fig.2 に(a)SA、(d)SA-H<sub>2</sub>O(w<sub>1</sub>)の R2PI スペクトルと、(d)の band a,b の波長に probe 光を固定して測定した UV-UV HB スペクトル(b),(c)を示した。(a)のスペクトル中の band 1,2 はそれぞれ *syn/s-cis*, *anti/s-cis* の 0-0 band で、*syn,anti* はフェノール OH 基の向きとパラ位の C=C 二重結合の向きで定義された。Zwier らの以前の研究によりすでに SA のこの二つのコンフォマーの帰属が行われている[1]。

SA-H<sub>2</sub>O は Fig.2 に示すように a,b 2 種類の分子種があることがわかった。それぞれ SA の band 1,2 から 150 cm<sup>-1</sup> red shift している。SA-H<sub>2</sub>O は Fig.3 に示すように水が COOH 基に水素結合するもの(COOH-w<sub>1</sub>)とフェノール OH 基に水素結合するもの(PhOH-w<sub>1</sub>)の 2 種類のコンフォマーが考えられる。PhOH-w<sub>1</sub> complex は COOH-w<sub>1</sub> complex に比べ約 25 kJ/mol エネルギー的に高いので、Fig.2(d)の band a,b はどちらも COOH-w<sub>1</sub> であると考えられる。(b),(c)の UV-UV HB スペクトルと、TD-DFT 計算より、SA-H<sub>2</sub>O(w<sub>1</sub>)もモノマー同様に *syn,anti* の二つのコンフォマーを見出すことができた。さらに IR dip スペクトルから COOH-w<sub>1</sub> であることを最終的に決定した。次に SA の S<sub>1</sub> の寿命を測定し、band 1 の寿命は 1.9 ns であった。この結果を他の桂皮酸誘導体と比べて、S<sub>1</sub>(ππ\*), <sup>1</sup>nπ\*のエネルギーとともに議論する。

### 【参考文献】

[1] J. C. Dean et al. J. Am. Chem. Soc. 136(2014)

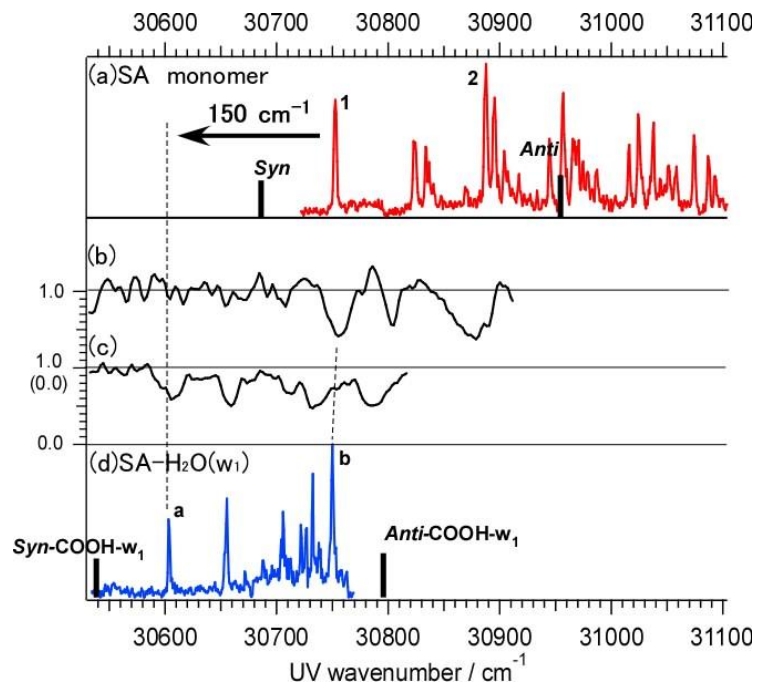


Fig.2 (a), (d)R2PI spectrum of mass-selected SA and SA-H<sub>2</sub>O(w<sub>1</sub>) complex, (b), (c)UV-UV HB spectra

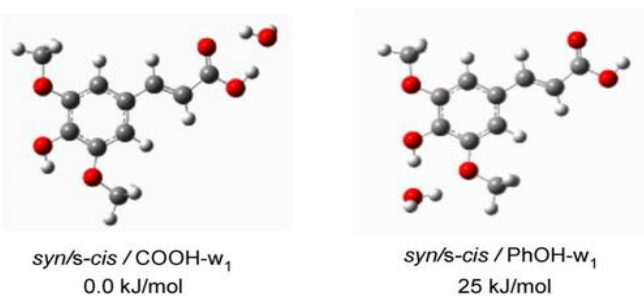


Fig.3 Possible isomer of SA-H<sub>2</sub>O

## レーザーアブレーション法/ジェット冷却法による桂皮酸誘導体とその水錯体のレーザー分光

広島大院理

○飯田祐士, 見生聖弥, 茶木信雅, 井口佳哉, 江幡孝之

### Laser spectroscopic study of cinnamic acid derivatives and their hydrated complexes by using laser ablation / jet cooling method

○Yuji Iida, Seiya Kenjo, Nobumasa Chaki, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata  
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** We report the electronic spectra of several cinnamic acids (sinamic acid (SA), ferulic acid(FA) and caffeic acid(CA)) under cold gas-phase condition. The molecules were vaporized by laser ablation and cooled by supersonic expansion and the  $S_1$ - $S_0$  electronic spectra were observed by R2PI spectroscopy. In the present work, we developed new channel nozzle, and we were able to generate the hydrogen-bonded complexes with water and measure their R2PI spectra. For the monomer, SA and FA show sharp vibronic bands, while the spectrum of CA is very broad. On the other hand, all of the molecules show sharp bands in the 1:1 complex with water. Thus, it was found that upon the complex formation, the fast nonradiative decay process is inhibited and the  $S_1$  lifetime is lengthened.

**【序】**我々はこれまで、桂皮酸誘導体の  $S_1(\pi\pi^*)$  の励起した後の緩和過程について研究している。昨年はレーザーアブレーション/ジェット冷却法を用いた不揮発性分子の ferulic acid (FA) と caffeic acid (CA) のモノマーの電子スペクトルと寿命について報告した。今回パルスノズル先端部の改良により FA と CA の水錯体を生成し電子スペクトルを測定した。パルスノズルの先端に石英ガラスのキャピラリーを取り付け、ガラス空間内でレーザー蒸発した分子と水分子との衝突を増やすことにより、気相条件下で水錯体の生成に成功した。

**【方法】**目的化合物とカーボンブラックの混合粉末試料を直径 8 cm, 厚さ 6 mm のグラファイト製のディスクの側面に塗り, ステッピングモーターで回転させた。ピコ秒  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの基本波(1064 nm)を  $f = 500$  mm のレンズを用い, パルスノズルの先端部のガラスキャピラリー (内径 2.5 mm) を通過してディスク表面に集光して, 試料を蒸発させた。

レーザー蒸発と同期してパルスバルブから Ar キャリアーガス(15 気圧)と水蒸気との混合気体を真空チャンバー内に噴出し, 断熱膨張により超音速ジェットとし, さらにスキマーを通して分子線とした。波長可変紫外レーザー光を照射し, 共鳴二光子イオン化 (R2PI) で  $S_1$ - $S_0$  電子スペクトルを観測した。

### 【結果・考察】

Fig.1 に(a)FA, (b)FA-H<sub>2</sub>O の R2PI スペクトルを示した。どちらもシャープなスペクトルが得られた。FA について, 昨年の討論会で 31786  $cm^{-1}$  (band a)が *syn* / *s-cis*, 32096  $cm^{-1}$  (band b)を *anti* / *s-cis* の 0-0 band と帰属した。FA-H<sub>2</sub>O のスペクトル中で, band 2 がモノマーの band a から 136  $cm^{-1}$ , band 3 が band b から 112  $cm^{-1}$  red shift している。これは *syn*, *anti* 構造の sinapic acid (SA)の COOH 基に水分子がそれぞれ水素結合をし

たときの red shift 値  $150\text{ cm}^{-1}$  とほぼ同じ値を示しているので, *syn*, *anti* のそれぞれのコンフォマーの COOH 側に  $\text{H}_2\text{O}$  が水素結合した構造であると考えられる。Fig.2 にそれぞれの band に対応する *syn*, *anti* のモノマーと水錯体の構造を示した。一方, band 1 は, *syn* / *s-cis* の 0-0 band から  $376\text{ cm}^{-1}$  red shift しており, フェノール水錯体の red shift 値  $350\text{ cm}^{-1}$  とほぼ同じであるため, フェノール OH 基(PhOH)に水素結合した異性体と考えられる。

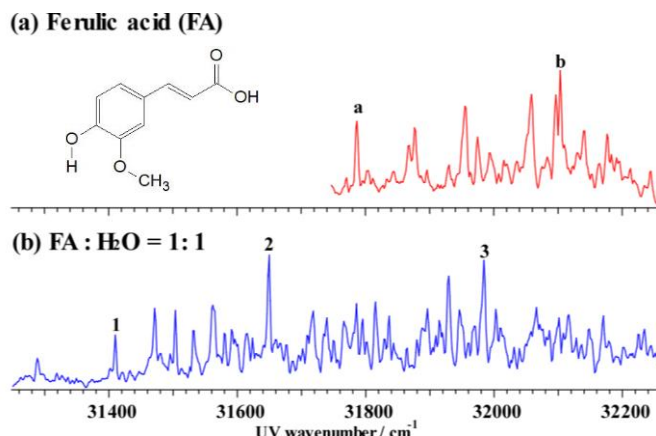


Fig.1 R2PI spectra of jet cooled FA and its hydrated complex

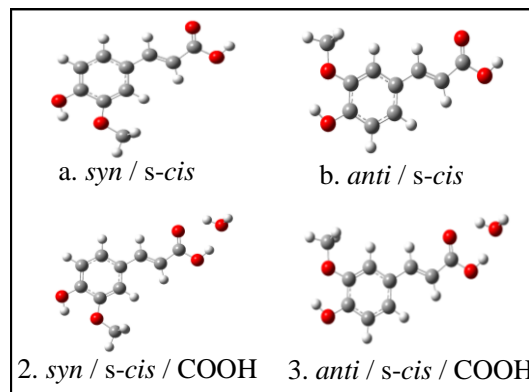


Fig.2 Possible isomers of FA and FA- $\text{H}_2\text{O}$

Fig.3 に(c)CA, (d)CA- $\text{H}_2\text{O}$  の R2PI スペクトルを示した。CA のスペクトルは非常にブロードでシャープな振電バンドはみられない。この理由は  $S_1$  に近接した  $\pi\sigma^*$  状態への内部転換(IC)や H 原子解離が速いためだと考えられる。CA- $\text{H}_2\text{O}$  のスペクトルはシャープなスペクトルが得られた。 $31101\text{ cm}^{-1}$  の band A が  $S_1(\pi\pi^*)$  の band origin と帰属できるが, 構造に関しては, COOH 側あるいは PhOH 側のどちらに水分子が水素結合した構造かは現在のところ決められない。ただし, 水素結合により  $S_1$  寿命が著しく長くなったことが分かる。発表では, FA, CA それぞれのモノマーと水錯

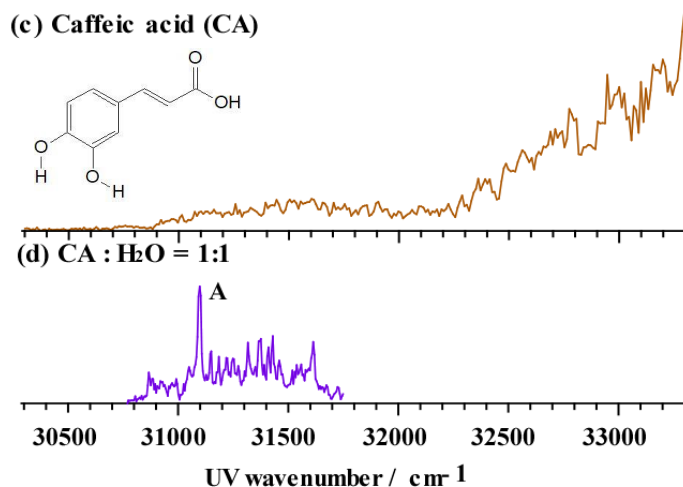


Fig.3 R2PI spectra of jet cooled CA and its hydrated complex

体について, 量子化学計算と比較して, 電子スペクトルと構造について議論していく。さらに二重共鳴法により水錯体の振動バンドを測定し, 構造決定を行っていく。