

時間分解光電子画像観測法による 電子環状反応における超高速電子状態変化の観測

¹京大院理

○上西隆太¹, 堀尾琢哉^{1*}, 鈴木俊法¹

Probing ultrafast electronic configuration change in an electrocyclic ring-opening reaction by time-resolved photoelectron imaging

○Ryuta Uenishi¹, Takuya Horio^{1*}, Toshinori Suzuki¹

¹Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We present time-resolved photoelectron imaging of the electrocyclic ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene (CHD) in the gas phase. It has been reported that the singly excited state, 1^1B , of CHD undergoes ultrafast internal conversion to the doubly excited state, 2^1A , through which the molecule isomerizes into 1,3,5-hexatriene (HT) or returns to CHD in the ground electronic state. In this study, we observed $1^1B \rightarrow 2^1A$ electronic configuration change with the 4.7-eV pump pulses and the 6.3 or 7.8-eV probe pulses from a filamentation four-wave mixing light source. While photoionization from the 1^1B state occurred to both the ground and excited states of CHD cation, only the cationic excited state was observed from the 2^1A state, which is reasonably explained by their photoionization propensities.

【序】 1,3-シクロヘキサジエン (CHD) \rightarrow 1,3,5-ヘキサトリエン (HT) の光異性化は、電子環状反応の代表例の一つである。これまでの研究によれば、Fig. 1 に示すように、深紫外光によって基底状態 (1^1A) から一電子励起状態 (1^1B) に励起された CHD は、二電子励起状態 (2^1A) に変化した後、HT への異性化および CHD の 1^1A への内部転換を起こすとされている[1]。しかし、 2^1A の生成を、電子配置の立場から明確に示した実験結果は得られていない。本研究では、フィラメンテーション深紫外・真空紫外光源[2]を用いた時間分解光電子画像観測法により、 $1^1B \rightarrow 2^1A$ の電子状態変化の追跡を試みた。

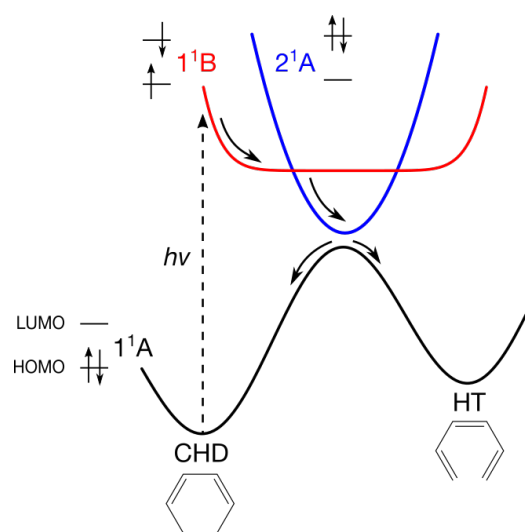


Fig. 1. Schematic potential energy surfaces of the CHD \rightarrow HT electrocyclic reaction.

【実験】 チタン・サファイアレーザーの基本波 (ω) と倍波 (2ω) を Ne ガスに集光し、フィラメンテーション四光波混合によって $3\omega \sim 6\omega$ の光を得た[2]。それらを2つのビームラインに分け、多層膜ミラーを用いてポンプ光として 3ω (4.7 eV) を、プローブ光として 4ω (6.3 eV) または 5ω (7.8 eV) を得た。相互相関時間は 31.8 fs ($3\omega + 4\omega$) および 26.5 fs ($3\omega + 5\omega$) であった。CHD の超音速分子線に 3ω を照射して 1^1B に励起した後、遅延時間をおいて 4ω または 5ω を照射し、光電子放出させた。各遅延時間における光電子スペクトルを光電子画像観測法によって測定した。

【結果・考察】 Fig. 2 に 3ω ポンプ- 4ω プローブの実験で観測された CHD の光電子スペクトルを示す。量子化学計算[3]によると、光子エネルギーの総和約 11 eV の範囲で到達可能なイオン化状態は D_0 、 D_1 、 D_x である。 $D_0 \leftarrow 1^1A$ のイオン化エネルギーは 8.25 eV[4]であるから、 D_0 が生成する場合、最大で 2.75 eV の光電子が発生すると予測される (点線)。遅延時間 5.4 fs で観測されたスペクトル (赤) の高エネルギー側のバンドは、 D_0 へのイオン化とよく一致する。低エネルギー側のバンドは D_1 または D_x へのイオン化に対応するはずであるが、イオン化における独立電子モデルを考えると、 $D_1 \leftarrow 1^1B$ のイオン化は二電子過程となり禁制であるため、このような強いバンドを示すことは考えにくい (Fig. 3)。したがって、このバンドは D_x へのイオン化に対応すると帰属できる。遅延時間 61.4 fs でのスペクトル (青) においては、 D_x バンドのみ観測されているが、これは $1^1B \rightarrow 2^1A$ の電子状態変化がすでに完了していると考えられることで理解できる。すなわち、実験結果は $1^1B \rightarrow 2^1A$ の超高速電子状態変化を実時間で観測したものと言える。発表では、 D_x バンドの全体像を観測するために行った 5ω プローブの結果、ならびに光電子放出角度分布についても報告する。

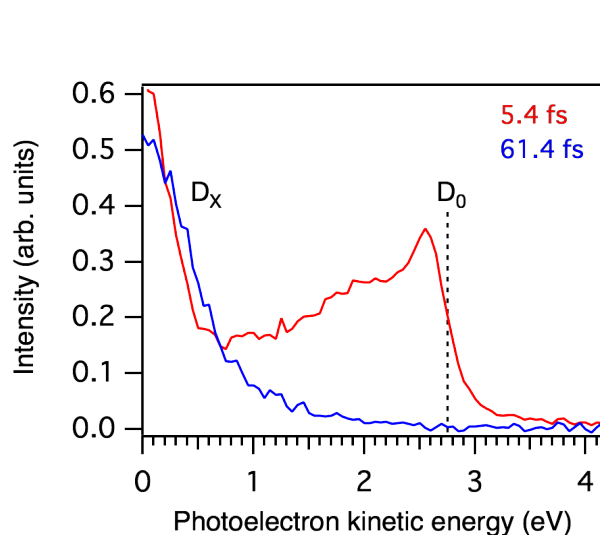


Fig. 2. Photoelectron spectra of CHD observed at 5.4 and 61.4 fs.

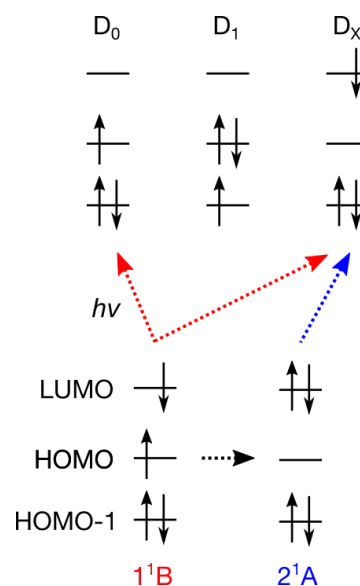


Fig. 3. The leading electronic configuration of 1^1B , 2^1A , D_0 , D_1 , and D_x .

*現所属：九大院理

【参考文献】

- [1] S. Deb and P. M. Weber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 19 (2011).
- [2] T. Horio *et al.* *Opt. Express* **21**, 22423 (2013).
- [3] C. C. Pemberton *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 8832 (2015).
- [4] K. Kimura *et al.*, "Handbook of HeI photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules", (Japan Scientific Societies, Tokyo, 1981)

温度可変イオントラップ分光装置を用いたフェノール-メタノール クラスターカチオンにおける水素結合構造の温度依存性

¹北里大院理, ²北里大理

○折戸雅隆¹, 鈴木圭汰², 佐藤光¹, 笠原康利², 石川春樹²

Temperature dependence of the hydrogen-bond structures of phenol-methanol cluster cations trapped in the temperature-variable ion trap

○Masataka Orito¹, Keita Suzuki², Hikaru Sato¹, Yasutoshi Kasahara², Haruki Ishikawa²

¹ Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 To investigate the temperature effect on microscopic hydrogen-bond structures, we carried out ultraviolet photodissociation spectroscopy on phenol-methanol hydrogen-bonded cluster cation, $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$), using our temperature-variable octopole ion trap apparatus. The temperature range we measured was from 30 K to 150 K. In the case of $n = 3$, a ring- and chain-type isomers were identified in our experimental condition. An inversion of the relative populations between these isomers were clearly observed at the temperature in between 80K and 150K. The comparison between experimentally and theoretically obtained relative populations were acceptable for $n = 3$. In the case of $n = 4$, the existence of the ring and chain isomers were identified like as $n = 3$. On the contrary, an inversion of the relative population was not observed. Even at 150 K, only the ring type isomers appear in the spectra. However, another ring-type isomer was found to appear in the spectrum. Thus, an isomerization within a ring-type isomers might be occur at 150 K.

【序】 水素結合は物質の構造, 機能に大きな影響を与えている分子間相互作用の一つであり, 盛んに研究が進められている. 水素結合の分子論的理解を目指して, 微視的モデルとみなされる気相分子クラスターを用いたアプローチが数多く行われてきた. 赤外分光法の発展により, 現在では凝集系の気相分子クラスターの微視的水素結合構造の決定が可能となっている. 微視的水素結合の研究における次のステップとして我々は温度可変イオントラップを用いた水素結合構造に対する温度効果についての研究を進めており[1-3], 昨年, 水和フェノールカチオン $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ における異性体の相対分布の温度依存性を明らかにした[1]. 本研究では, 微視的水素結合に対する知見を深めるために, 水と異なる水素結合ネットワークを形成するメタノールを対象とし, 温度制御系としたフェノール-メタノール水素結合クラスターカチオン $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルの測定を行い, 水素結合構造の温度依存性を検討した.

【方法 (実験・理論)】 紙面の都合により実験ならびに量子化学計算についての詳細は省略する. トラップしたイオンの振動温度はこれまでの研究を参考にした. 詳細は文献[1]を参照されたい.

【結果・考察】 Fig. 1 に温度制御下で測定した $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ($n = 3, 4$)の 0-0 バン

ド領域の UVPD スペクトルを示した. 比較のために高温状態の目安として冷却を行っていない条件のスペクトルも併せて示した. $n = 3$ クラスタについて, 30 K, 80 K, 150 K で測定した. 30 K で観測されたシャープなバンドは最安定な Ring 型の構造である. 80 K になると低波数側に新たなバンドが出現し, 150 K では強度が逆転し, Ring 型のバンドよりも強くなっている. このバンドは Chain 型の異性体による. UVPD スペクトルの強度は異性体の相対分布を反映しており, この結果は 80 K と 150 K の間で分布の逆転が起こることを示している. 各温度における 2 つのバンドの相対強度から求めた Ring 型と Chain 型の異性体の相対分布を量子化学計算の結果を用いて統計力学的に見積もった相対分布を Table 1 に示した. Chain 型の異性体間では容易に異性化がおこると考え, Chain 型の相対分布は Chain 型異性体の総和を示した. 実測と計算で見積もられた相対分布は比較的良い一致を示している.

$n = 4$ のスペクトルでも 30 K では Ring 型の異性体の 0-0 バンドのみが現れた. 150 K のスペクトルでは, $n = 3$ と異なり Chain 型のバンドは確認されず, 優勢な水素結合構造の逆転も起こらなかった. また 150 K では, Ring 型の領域に 2 本のバンドが現れていることから, Ring 型の異性体が現れている可能性が示唆された. 冷却なしの条件 (200 K 程度) では, Chain 型の異性体のバンドが現れているが分布の逆転は依然として起こっていない. 講演では $n = 4$ の温度依存性の結果も併せて詳細を報告する.

【参考文献】

- [1] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
 [2] 来栖, 八木, 加藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 4A11 (2017).
 [3] 折戸, 加藤, 佐藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 1P008 (2017).

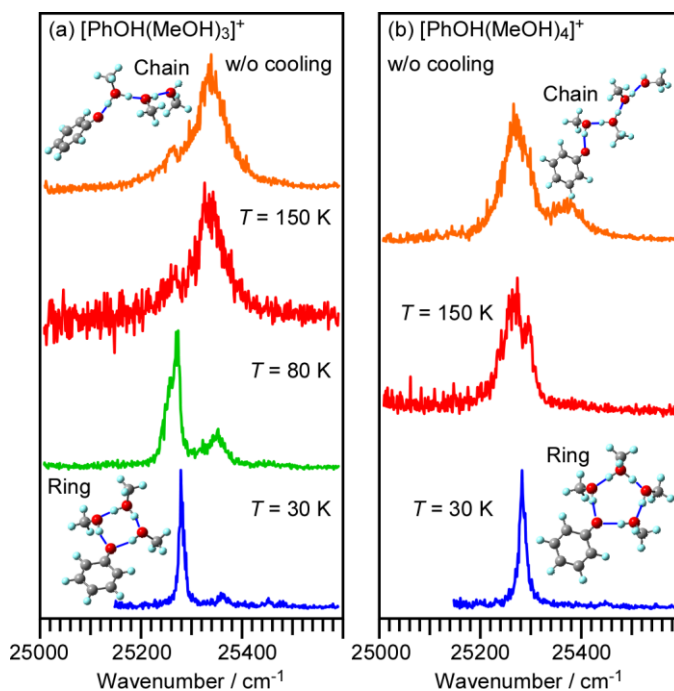


Fig. 1. UV photodissociation spectra of temperature-controlled (a) $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ and (b) $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_4]^+$. Spectra measured without cooling are shown for comparison. Optimized structures of ring- and chain-type isomers for each clusters are inserted in the figure.

Table 1. Relative populations of isomers of $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ obtained by the experimental observation and the theoretical calculations.

T / K	Relative population (%)	
	Ring (obs. / calc.)	Chain (obs. / calc.)
30	100 / 100	0 / 0
80	75 / 94	15 / 6
150	9 / 16	91 / 84

CH₃OC(O)NCOとCH₃OC(O)N₃のマイクロ波分光

上智大院理工

○渡部慎一郎, 川嶋良章, 辰野佑典, 町田明彗, 久世信彦

Microwave spectra of CH₃OC(O)NCO and CH₃OC(O)N₃

○Shinichiro Watanabe, Yoshiyuki Kawashima,

Yusuke Tatsuno, Asato Machida, Nobuhiko Kuze

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 Rotational spectra of methoxycarbonyl isocyanate (CH₃OC(O)NCO) and methyl azidoformate (CH₃OC(O)N₃) in the ground vibrational state were observed by molecular beam-Fourier transform microwave spectroscopy. Splittings due to the internal rotation of the CH₃ group and the hyperfine structure of the ¹⁴N atom were observed. They are due to the internal rotation of the CH₃ group and the hyperfine structure of the ¹⁴N atom. Comparison of the observed molecular constants with the calculated ones led to the conclusion that identified conformer was the *syn-syn* form in which the NCO or N₃ group and CH₃O group were found to be at the *syn* position with respect to the C=O bond. Determined parameters by the spectral analysis of methoxycarbonyl isocyanate were rotational, centrifugal distortion and nuclear electric quadrupole coupling constants including the potential barrier *V*₃ of the internal rotation of the methyl group. At this stage, we could not analyze the complicate nuclear electric quadrupole coupling splittings of the observed spectrum of methyl azidoformate.

【序】 methoxycarbonyl isocyanate (CH₃OC(O)NCO)は、低温マトリックス中で193 nmのUVレーザーを照射することでmethoxycarbonyl nitrene (CH₃OC(O)N)に分解する。同様に類似分子であるmethyl azidoformate (CH₃OC(O)N₃)も266 nmのUVレーザーを照射することでCH₃OC(O)Nに分解する。さらに、CH₃OC(O)Nは365 nmのUVレーザーを照射することでCurtius転移を起こし、methoxy isocyanate (CH₃ONCO)に異性化する[1]。この光化学反応では親分子の立体配座が反応生成物の収率に影響すると考えられる。そのため、親分子の安定配座に関する情報は重要である。本研究ではフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いてCH₃OC(O)NCOとCH₃OC(O)N₃の立体配座を決定すること、また回転スペクトルの分裂からメチル基の内部回転と核四極子分裂を解析することを目的とした。

【実験】 **1. CH₃OC(O)NCO** 試料はZeng研究室が合成したものを用いた。回転スペクトルの測定はBalle-Flygare型FTMWを用いて、アルゴンに試料を0.4%混合したガスを押し圧2 atmのもとでパルスノズルから超音速ジェットで試料ガスを真空チャンバーに噴出させた。周波数領域10-16 GHzを0.25 MHz毎に積算20回で回転スペクトルを掃引したのち、周波数領域5-20 GHzにおいて精密測定を積算20-200回で行った。**2. CH₃OC(O)N₃** アジ化ナトリウム(NaN₃) 100 mgに精製水270 μLを加えた水溶液と

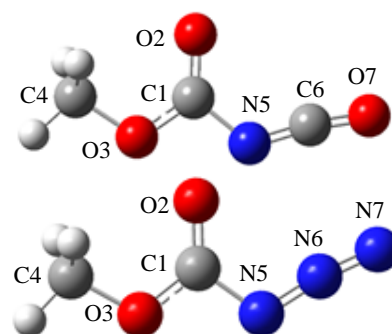


Fig. 1. Molecular structures

クロロギ酸メチル(CH₃OC(O)Cl) 60 μLを混合し、液温 50 °Cで約110時間攪拌した後、脱水して試料を合成した。回転スペクトルの測定はアルゴンに試料を 0.5 %混合したガスを用い、押し圧 3 atm、周波数領域 8-25 GHz を積算回数 100-1000 で行った。

【結果・考察】 1. CH₃OC(O)NCO のスペクトル 実験に先立ち、CH₃OC(O)NCO の安定配座を量子化学計算から求めた。ここで、CH₃OC(O)NCO の C1-O3 結合、C1-N5 結合まわりの二面角をそれぞれ φ₁、φ₂ とする。Gaussian09 プログラムによる MP2/cc-pVDZ レベルの *ab initio* 計算により φ₁ を 0°-180°、φ₂ を 0°-360°まで 15°ずつ変化させながら行い、構造最適化を行った。その結果、NCO 基と CH₃O 基が C=O 結合に対して *syn-syn* 配座(φ₁ = 0, φ₂ = 0)が最安定構造であることがわかった。回転スペクトルの帰属の結果、*syn-syn* 配座の $J = 2 \leftarrow 1$ から $J = 7 \leftarrow 6$ の *a-type R-branch* ($K_a = 0-3$) が測定できた。また、メチル基の内部回転による *A-E* 分裂と、¹⁴N 核スピン由来の核四極子分裂による超微細構造が観測できた。さらに *b-type R-branch* 遷移も測定し、メチル基の内部回転項と ¹⁴N 核の超微細構造を取り入れたハミルトニアンにより、計 210 本の回転線に対して最小二乗法解析を行い、回転定数と遠心力歪定数、内部回転障壁 V_3 および核四極子結合定数を決定した。実験より得られた回転定数を量子化学計算より得られた回転定数と比較すると、*syn-syn* 配座の値と精度よく一致した。

2. CH₃OC(O)N₃ のスペクトル CH₃OC(O)N₃ は Stark 変調型マイクロ波分光法によって 18-36 GHz の周波数領域を測定されており、N₃ 基と CH₃O 基が C=O 結合に対して *syn-syn* 配座が最安定構造であることが報告されている[2]。今回は報告されている遷移周波数に加え、さらに低周波数側の $J = 2 \leftarrow 1$ から $J = 8 \leftarrow 7$ までの *A* 状態 31 本、*E* 状態 9 本の *a-type R-branch* ($K_a = 0-3$)の遷移を帰属した。メチル基の内部回転を加味したハミルトニアンにより、最小二乗法解析を行い、回転定数と内部回転障壁 V_3 を決定した。この実験値は Stark 変調型マイクロ波分光法による実験値よりも精度が高くなった。しかし、観測されたスペクトルは 3 個の ¹⁴N 核スピンの相互作用しているため、超微細構造の解析まで至らなかった。

Table 1. Observed and calculated molecular constants.

	CH ₃ OC(O)NCO		CH ₃ OC(O)N ₃		
	Obs. ^a	Calc. ^b	Obs. ^a	Obs. ^{Ref. [2]}	Calc. ^b
<i>A</i> /MHz	11041.67903(37)	11011.72	10693.19(12)	10702	10690.45
<i>B</i> /MHz	1417.636077(66)	1411.12	1568.67710(17)	1568.66	1564.54
<i>C</i> /MHz	1266.547230(87)	1260.71	1380.16532(21)	1380.22	1376.57
Δ_J /kHz	0.11646(49)	0.114			
Δ_{JK} /kHz	2.3457(42)	2.51	9.081(55)		7.95
δ_J /kHz	0.01446(67)	0.0128			
V_3 /cm ⁻¹	434.4290(36)	450.27	400.36(13)	400(10)	362.98
χ_{aa} /MHz	3.0065(11)	2.91			
χ_{bb} /MHz	-1.5949(16)	-1.48			
χ_{cc} /MHz	-1.4116(16)	-1.43			
σ /kHz	2.3		3.5		

a) () : 1σ, b) MP2/cc-pVTZ

【参考文献】

- [1] H. Li, Z. Wu, D. Li, H. Wan, J. Xu, M. Abe, X. Zeng, *Chem. Commun.*, **53**, 4783-4786 (2017).
 [2] R. K. Kakar, C. R. Quade, *J. Chem. Phys.*, **72**(7), 4123-4131 (1980).

光格子中の極低温リュードベリ原子集団の 多体ラムゼー干渉実験装置の開発

¹奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科、
²分子科学研究所・光分子科学研究領域、³総合研究大学院大学・物理科学研究科
○松本清張¹、田中陽²、溝口道栄^{2,3}、Yichi Zhang²、
武井宣幸^{2,3}、香月浩之¹、柳久雄¹、大森賢治^{2,3}

Construction of a many-body Ramsey interferometer of ultracold Rydberg atoms in an optical lattice

○Kiyoharu Matsumoto¹, Akira Tanaka², Michiteru Mizoguchi^{2,3}, Yichi Zhang²,
Nobuyuki Takei^{2,3}, Hiroyuki Katsuki¹, Hisao Yanagi¹, Kenji Ohmori^{2,3}
¹Graduate School of Science and Technology, NAIST
²Department of Photo-Molecular Science, IMS
³The Graduate University for Advanced Study, SOKENDAI

【Abstract】

Many-body correlations play an important role in physical phenomena such as the emergence of superconductivity and magnetism. Solving such quantum many-body problems is thus one of the central goals of modern sciences. In our previous study, we have generated a strongly correlated ultracold Rydberg gas by broadband picosecond pulsed-laser excitation of a disordered ensemble of rubidium atoms in an optical dipole trap and observed its many-body electron dynamics by time-domain Ramsey interferometry with attosecond precision [1-4]. We apply this approach to rubidium atoms trapped in an optical lattice. This would allow us to uncover more precise many-body dynamics hidden behind averaging over the disordered ensemble. To perform such an experiment, the long-term stability of the experimental system is required, including laser-frequency stability for laser cooling. In this poster, we discuss the long-term stability of our laser frequency and other possible technical improvements.

【序】

多体相互作用は、固体中における超伝導や磁性の発現から溶液中の薬剤分子の化学反応に至るまで、様々な物理・化学現象において本質的な役割を果たしており、これを解決することは現代科学における重要な課題の1つである。我々は光格子中の極低温ルビジウム原子集団に対してピコ秒パルスレーザーによるアト秒精度の時間領域ラムゼー干渉実験を適用することによって、強相関リュードベリ原子集団を生成し、そこでの多体電子ダイナミクスの観測・制御を行っている[1-4]。長時間に及ぶ測定の間、実験条件を均一に保つために

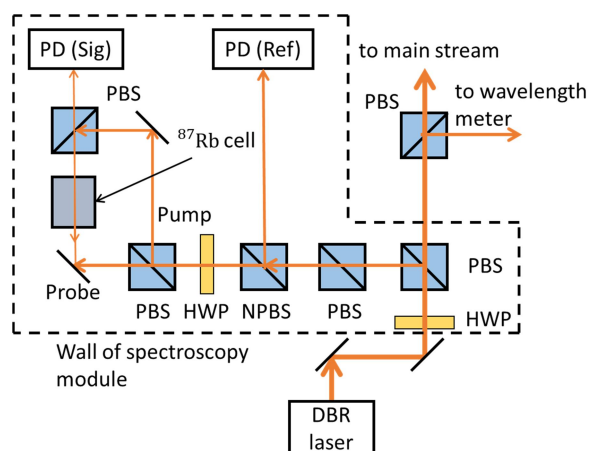


Fig. 1 Optical setup for frequency-lock system based on saturated absorption spectroscopy

実験システムを長期安定化する必要がある。例えば、冷却されたルビジウム原子集団を長時間に渡り安定して供給する必要がある。そこで我々は磁気光学トラップに用いる Repump レーザーの周波数ドリフトを 100 kHz/week に抑えることを目標に飽和吸収分光による周波数ロックの安定化に取り組んだ。磁気光学トラップとは、3 組の対向するレーザー対を原子に対して照射すると同時にアンチヘルムホルツコイルによる四重極磁場を発生させ、原子の冷却と捕捉を行う原子トラップの一種である。

【方法 (実験・理論)】

図 1 に飽和吸収分光の測定系を示す。光源は DBR レーザーで、その中心波長は 780nm である。pump 光はガスセル内の原子に吸収され、pump 光と重なる probe 光は原子に吸収されず PD (Sig) により検出される。PD (Sig) で得た信号から PD (Ref) で得た信号を引くことにより最終的な吸収信号を取得する。図 2 にルビジウム原子の超微細構造と Repump レーザーの対象となる原子遷移を示す。Repump レーザーの周波数は $5S_{1/2}$, $F=1$ から $5P_{3/2}$, $F'=1$ と $F'=2$ への遷移のクロスオーバーにロックしており、そこから音響光学素子により $F=1$ から $F'=2$ への遷移へ周波数をシフトさせる。図 3 に飽和吸収分光により取得した吸収線とエラー信号の図を示す。取得した吸収線は図 2 のルビジウム原子の超微細構造を反映している。エラー信号は吸収信号を近似的に微分した結果とみなせ、これを用いて DBR レーザーの電流にフィードバックをかけ、その周波数をロックする。レーザー周波数の安定性は、波長計により検出される波長 (nm) の小数点以下 3 桁を出力とする電圧値と、上記のフィードバックをかけた吸収ピークの電圧値をリアルタイムでモニターすることによって評価した。本講演では、これらの実験の詳細および今後の展望について報告する。

【参考文献】

- [1] N. Takei *et al.* *Nat. Commun.* **7**, 13449 (2016).
- [2] C. Sommer *et al.* *Phys. Rev. A* **94**, 053607 (2016).
- [3] K. Ohmori. *Found. Phys.* **44**, 813 (2014).
- [4] H. Katsuki *et al.* *Acc. Chem. Res.* **51**, 1174 (2018).

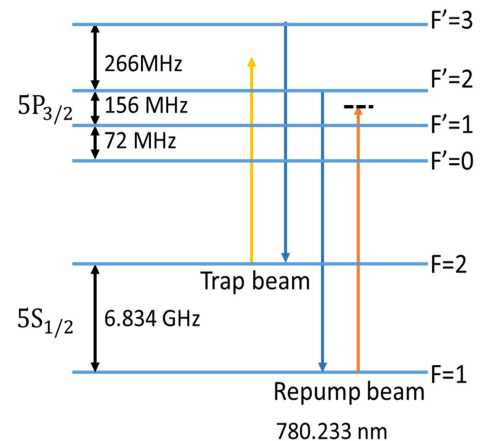


Fig. 2 Hyperfine structure in Rubidium and transitions by Trap and Repump beams.

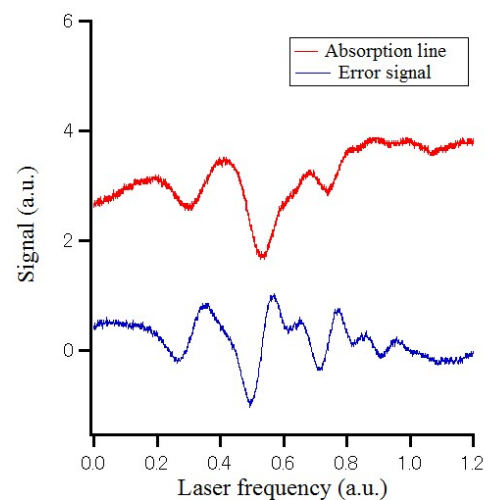


Fig. 3 Absorption line by saturated absorption spectroscopy and the error signal.

高出力パルスマグネトロンスパッタにより生成する プラズマ発光の分光計測

¹東京工芸大工, ²(株)アヤボ, ³東北大院理

○實方真臣¹, 西田寛¹, 平井芳拓¹, 松田広一¹, 中込雄基¹, 西宮信夫¹,
山本宏晃², 戸名正英², 塚本恵三², 大下慶次郎³, 美齊津文典³

Spectroscopy of optical emissions generated by high-power pulsed magnetron sputtering (HPPMS)

○Masaomi Sanekata¹, Hiroshi Nishida¹, Yoshihiro Hirai¹, Koichi Matsuda¹,
Yuki Nakagomi¹, Nobuo Nishimiya¹, Hiroaki Yamamoto², Masahide Tona²,
Keizo Tsukamoto², Keijiro Ohshimo³, Fuminori Misaizu³

¹ *Department of Electronics and Mechatronics, Tokyo Polytechnic University, Japan*

² *Ayabo Corporation, Japan*

³ *Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

【Abstract】 In the last decade, high-power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) has attracted a lot of attention, and was studied and developed actively as an ion PVD technology. More recently, reactive high-power pulsed magnetron sputtering (R-HPPMS) performed by introducing reactive gases was in the spotlight as a fine-controlled deposition technology, although the reactive plasma and the reactive deposition processes are lack of enough understanding. As a beginning of R-HPPMS study, the excitation temperature, which is the index of excited level distributions for the light-emitting species in plasma, has been estimated from the emission spectra of atoms and their ions, for the purpose of unveiling the atomic process in the plasma.

【序】 近年、従来の直流マグネトロンスパッタに比べてプラズマ内に高密度のイオンを生成可能とされる高出力パルスマグネトロンスパッタ(HPPMS)が、イオン PVD の成膜技術として注目されている^[1]。さらにごく最近では、反応性ガスを積極的に導入して行われる反応性 HPPMS (R-HPPMS) が注目され始めているが^[2]、その成膜反応素過程について十分に理解されているとはいえない。R-HPPMS 研究の前段階として、本研究では HPPMS を用いて Ti ターゲットの Ar ガススパッタにより生じるプラズマ発光に対し、発光分光計測 (Optical Emission Spectroscopy: OES) を行った。発光線の強度に対するボルツマン・プロットによって求められる励起温度から、プラズマ内の原子過程について検討を試みる。

【実験方法】 Fig. 1 に示すように、Ar ガスを 2.4 Pa 導入した真空チャンバー内に置かれた直径 2 インチの Ti ターゲットに、変調パルス高圧電源 (AXIA / Zpulsar 社) を用いてパルス電力を投入することでプラズマを生成した。Ar ガスの吹き出しによる光学窓の曇り防止機能をもつ光ファイバーユニット (Gencoa 社) に入射したプラズマの発光は、真空シールされたファイバーコネクタを通じて大気側光ファイバーへと導

かれ、CCD 分光器 (USB-2000/Ocean Optics 社) により分光測定された。真空チャンバー内に置かれた光ファイバーのステージは、ターゲットの中心から外側に 120 mm の位置に置かれ、ターゲット表面からの距離を 10 から 210 mm の範囲で直動させることが可能である。また、特定波長の発光線に対する発光強度およびその波形の測定は、波長掃引型分光器 (SG250 / 光研工業社) により、光電子増倍管からの光信号をロックイン増幅器 (LI 5640 / NF 回路社)、またはデジタルオシロスコープ (LT344 / LeCroy 社) に取り込むことによって行った。

【結果・考察】ピーク電力密度 0.11 kW/cm² (平均放電電力 0.26 kW) の条件で生成したプラズマ発光に対し、ターゲット表面からの距離 42 mm において測定された発光スペクトルを Fig. 2. に示す。発光スペクトルの強度は、分光システムの光学素子の分光特性、および検出器の感度特性より補正を行った。HPPMS によって生成するプラズマが、放射過程に依存することなく衝突過程によって熱平衡状態を維持する衝突優勢プラズマであるとすると、プラズマ内においては局所熱平衡状態 (Local Thermal Equilibrium: LTE) が成り立ち、原子の電子励起準位への分布がボルツマン分布に従う形となる。そのとき、発光スペクトルの対数強度は、励起準位のエネルギーに対して負の傾きを示し (ボルツマン・プロット)、その傾きから励起温度を求めることが可能となる^[3]。今回、試験的に Fig. 2 に見られる発光線のうち帰属の明確な Ar 原子と Ti 原子の発光線を選び (図中、励起準位のエネルギーが低い方からそれぞれ L、M、H と記した)、ボルツマン・プロットした結果を Fig. 3 に示す。このときの励起温度はそれぞれ $(1.2 \pm 0.4) \times 10^3$ K (Ar)、 $(9.3 \pm 1.4) \times 10^3$ K (Ti) となった。講演では、主に 400 nm 以下に発光線を示す Ti⁺の結果も含め、発光種の示す励起温度の由来とプラズマ内における原子過程 (衝突・励起・脱励起過程) について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] J. T. Gudmundsson *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.* **A30**, 030801 (2012).
 [2] A. Andre *J. Appl. Phys.* **121**, 171101 (2017).
 [3] T. Fujimoto. *Plasma Spectroscopy* (Clarendon press, Oxford 2004).

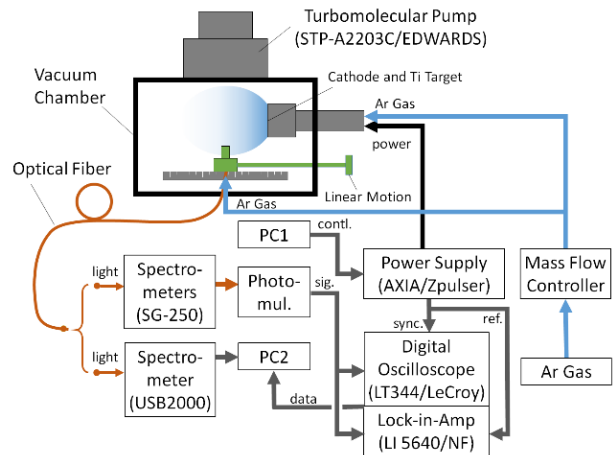


Fig. 1. Experimental Setup of OES for HPPMS.

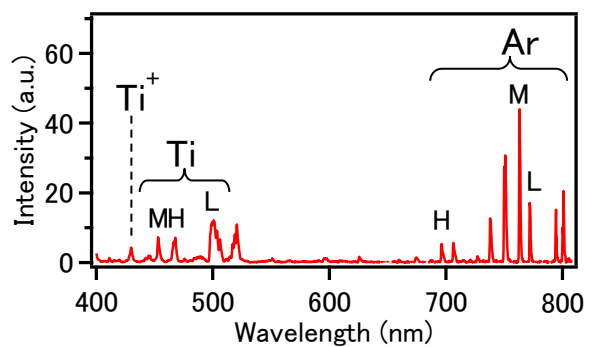


Fig. 2. Optical emission spectrum for HPPMS plasma.

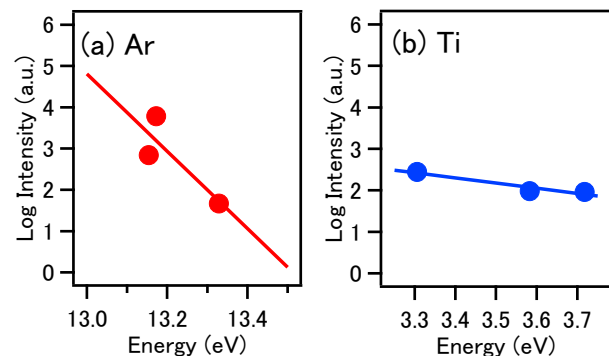


Fig. 3. Boltzmann plots for Ar (a) and Ti (b) lines.

紫外光励起した遷移金属ニトロシル錯体の配位結合解離経路の分岐

広大院理

○中田裕之, 長森啓悟, 山崎勝義, 高口博志

**Branching of Coordination Bonds Cleavage in
Transition-Metal Nitrosyl Complex Excited by Ultraviolet Light**○Hiroyuki Nakata, Keigo Nagamori, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Photodissociation of $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ has been investigated by REMPI spectroscopy and ion-imaging of NO and CO photofragments under supersonic jet condition. NO and CO photofragments were generated in the $X^2\Pi_{\Omega=1/2,3/2}$ ($v=0, 1; J$) and $X^1\Sigma^+$ ($v=0, 1; J$) states, respectively. A scattering image of the NO ($v=0, J=39.5$) fragment showed bimodal distribution: translationally higher energy (E_t^{High}) component with an anisotropic angular distribution and E_t^{Low} component with a nearly isotropic distribution. The angular anisotropy was ascribed to rotational alignment of the NO fragment, indicating torque via Co-N-O bent geometry in semi-classical picture. A translational distribution of the CO ($v=0, J=36$) fragment displayed a qualitatively same shape with E_t^{Low} distribution of NO. The coincidence indicates that NO with E_t^{Low} and CO are released through an indirect mechanism involving relaxation processes.

【序】

遷移金属錯体 (Transition-metal complex, TMC) は中心金属由来のエネルギー的に接近した複数の電子状態をもつため、光励起後、超高速 (10 fs <) の内部転換や項間交差を引き起こす[1]。一般に配位結合解離エネルギー (100 - 200 kJ/mol) は有機分子の共有結合解離エネルギー (200 - 500 kJ/mol) の半分以下であるため[2]、紫外・可視光励起により電子ダイナミクスを経て多様な配位子が解離しうる。配位子の光解離反応は、TMC の配位子置換や触媒サイクルの開始反応に広く用いられており、解離経路の解明は反応の収率や選択性にかかわる重要な課題である。

遷移金属ニトロシル錯体中の NO 配位子は液相中の多くの反応において解離せず、支持配位子としてはたらくことが経験的に知られている[2]。一方で、気相研究では NO の解離[3]、固相研究では連結異性化[4]が報告されており、解離過程の観点から NO 配位子の性質を理解する必要がある。本研究では、NO とは対照的に光脱離が容易な CO 配位子を含むニトロシル錯体 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を対象とし、支持配位子 NO と光脱離配位子 CO の解離機構の解明・比較を目的とした。

【方法 (実験)】

0.25%に He 希釈した $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を用いて超音速分子線を発生させた。~225 nm 及

び~230 nm のナノ秒パルスレーザー光を分子線に照射して $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を励起し、同一パルスを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法により解離生成した NO と CO フラグメントを状態選択的にイオン化検出した。特定の回転線にレーザー波長を固定し、Velocity Mapping 条件に設定した電極電場により NO^+ , CO^+ イオンを MCP 位置検出器へ衝突させ、蛍光面のイオンヒットの様子を CCD カメラで観測することで、状態選別散乱分布画像を得た。得られた 2 次元射影像に逆 Abel 変換を用いて 3 次元断層像へ変換することで、散乱角度・速度分布を得た。

【結果・考察】

NO Channel

[1+1] REMPI スペクトルより、NO フラグメントは $X^2\Pi_{\Omega=1/2,3/2}$ ($v=0, 1$) 状態の $J \sim 50.5$ 付近まで分布していることがわかった。複数の回転線で散乱分布画像を観測したところ、並進エネルギーの高い成分 (E_t^{High}) と低い成分 (E_t^{Low}) の二成分分布を示した。 E_t^{High} 成分は 4 次の Legendre 多項式 $P_4(\cos\theta)$ 依存性をもつ異方的な角度分布を示し、 E_t^{Low} 成分は等方的な角度分布を示した。 $P_4(\cos\theta)$ 異方性は解離した NO の回転整列で説明でき、NO の反跳速度ベクトル \mathbf{v} と角運動量ベクトル \mathbf{j} の方向相関を表す bipolar moment は、 \mathbf{v} と \mathbf{j} が垂直なフリスビー型の解離を表す、 -0.5 に近い負の値となった。これらの E_t^{High} 成分についての結果は、屈曲 Co-N-O 構造を経由した電子励起状態ポテンシャルエネルギー曲面からの解離を示している。 E_t^{Low} 成分は観測した振動・回転状態に依存せず、等方的な角度分布をもつことから、緩和過程を経由した非直接的な解離機構で生成している。

CO Channel

[2+1] REMPI スペクトルより、CO フラグメントは $X^1\Sigma^+$ ($v=0, 1$) 状態に生成していることがわかった。回転状態は $J=80$ 付近まで分布しており、最大で有効エネルギーの約 40% が CO の回転に分配されていた。CO ($v=0, J=36$) フラグメントの E_t 分布は、定性的には NO の E_t^{Low} 分布に一致しており、NO と同様に緩和過程を経由した機構で解離が進行していることが示唆された。しかし、角度分布の異方性 ($\beta=0.5$) や高回転励起は、CO と NO の解離機構の違いを反映していると考えられる。

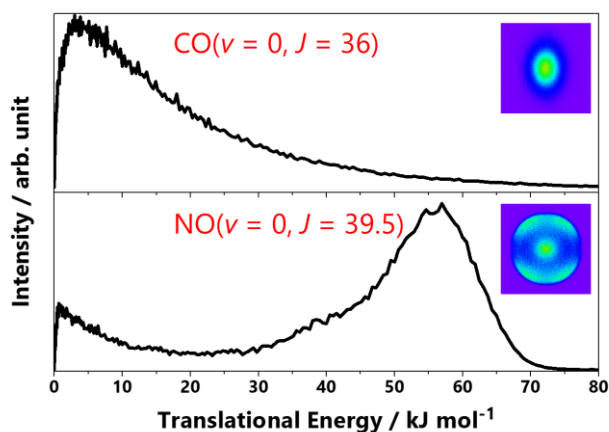


Fig. Scattering images and translational energy distributions of NO and CO photofragments.

【参考文献】

- [1] M. Chergui, *Acc. Chem. Res.* **48**, 801 (2015).
- [2] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry* (University Science Books, Sausalito, Calif., 2010).
- [3] H. Nakata, K. Nagamori, K. Yamasaki, H. Kohguchi, *Chem. Phys. Lett.* **707**, 150 (2018).
- [4] G. Gallé, M. Nicoul, T. Woike, D. Schaniel, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **552**, 64 (2012).

マイクロ波分光によるにおい分子 γ -Hexanolactone の配座解析

上智大院理工

○瀧元崇博, 久世信彦, 川嶋良章

Conformational analysis of γ -Hexanolactone by microwave spectroscopy

○Takahiro Takimoto, Nobuhiko Kuze, Yoshiyuki Kawashima

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 γ -Hexanolactone is an odor molecule that is included in a natural food such as pineapple. The rotational constants of the stable conformation were determined by microwave spectroscopy and quantum chemical calculation. We have identified three conformers in the gas phase: *eq-G'*, *eq-T* and *eq-G* conformation. For the *eq-G'* conformer, 65 *a*-type, 35 *b*-type, and 24 *c*-type transitions were assigned. Similarly the number of assigned spectral lines were 72 *a*-type, 32 *b*-type, and 14 *c*-type transitions for the *eq-T*, 53 *a*-type and 30 *b*-type transitions for the *eq-G*, respectively. Observed rotational constants agreed well with those predicted by quantum chemical calculations, at the MP2/cc-pVDZ level within 1.0% or less.

【序】 Whisky lactone (5-butyl-4-methyl-tetrahydrofuran-2-one) (WL) は、五員環を有するウイスキーに含まれるにおい分子である。現在、フーリエ変換型マイクロ波分光 (FTMW) によって3種類の異性体が同定されている^[1]。そこで、本研究では WL 同様五員環構造を持つ、パイナップルに含有されるにおい成分 γ -Hexanolactone

($C_8H_{14}O_2$) (Figs. 1-3) を対象とした。FTMW と量子化学計算によりこの分子の回転スペクトルを解析することで、回転定数と安定配座を求めたので報告する。

【実験】 γ -Hexanolactone をステンレスの液だめへ注入し、ヒーターで液だめを 30°C 前後に保ちながら、背圧 2 atm のアルゴンで希釈のうえ、ノズルから真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を得た。4.5-22.5 GHz の周波数領域を 0.20 MHz ごとに 40 回積算しながら掃引した。精密測定では積算回数を 50-200 回とした。

【理論】 ラクトン5員環にはエチル基がエクワトリアル (*eq*) とアキシヤル (*ax*) に配位できる。さらにエチル基には C3-C7 まわりの二面角について [60° : ゴーシュ (*G*)、 180° : トランス (*T*)、 -60° : ゴーシュ' (*G'*)] が考えられる。Gaussian09 プログラムを用い、計算レベル MP2/cc-pVDZ の *ab initio* 計算を行った。O2-C3-C7-C8 の2面角を $0^\circ \sim 360^\circ$ まで 15° ずつ回転させながら構造最適化を行い、ポテンシャルエネルギー曲面を作成し、結果を整理したところ、6つの異性体が安定であることが分かった。各々について、回転定数(*A, B, C*)と相対エネルギーの値を求めた (Table 1)。

【結果・考察】 3つの配座異性体の存在を同定できた。*a*型遷移のスペクトルから検討した結果、まず *eq-G'* のスペクトル線を帰属できた。18.5-21 GHz に現れた1組の *a*型遷移 ($J = 8 \leftarrow 7$) を手掛かりに、*a*-type 65本、*b*-type 35本、*c*-type 24本を帰属した。同

様に、*eq-T*において *a*-type 72 本、*b*-type 33 本、*c*-type 14 本の計 119 本、*eq-G*において *a*-type 53 本、*b*-type 30 本の計 83 本を帰属した。*eq-G*の *c*-type は帰属できなかったが、Table 1 の μ_c の値より妥当であると考えた。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数と 5 個の遠心力歪み定数を最小二乗法により決定した。結果を Table 2 に示す。*eq-G'*において、理論値の回転定数 *A*、*B*、*C* はそれぞれ 0.9%、0.16%、0.02% で実験値と一致した。同様に、*eq-T* は 0.4% 以下、*eq-G* は 0.6% 以下であった。

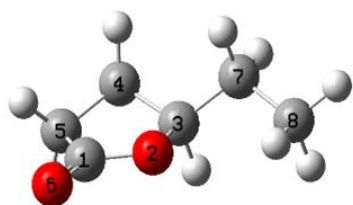


Fig. 1 conformation of *eq-G'*

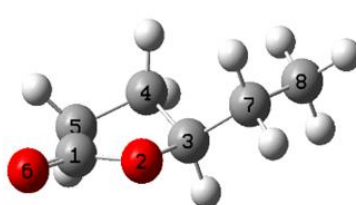


Fig. 2 conformation of *eq-T*

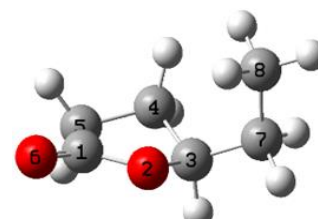


Fig. 3 conformation of *eq-G*

Table 1 Relative energy difference, calculated rotational constants and dipole moment of γ -Hexanolactone.

	<i>eq-G'</i>	<i>ax-G'</i>	<i>eq-T</i>	<i>eq-G</i>	<i>ax-T</i>	<i>ax-G</i>
ΔE /kJ mol ⁻¹	0	2.10	2.24	2.42	4.7	5.67
<i>A</i> /MHz	3941.3	3410.7	5123.7	3742	4535.4	3270.3
<i>B</i> /MHz	1426.7	1598.8	1253.8	1488.8	1324.2	1640.8
<i>C</i> /MHz	1110.5	1252.2	1061.6	1263.3	1172.9	1509.8
μ_a /D	2.36	2.58	3.91	2.91	4.17	3.77
μ_b /D	4.25	4.17	3.19	3.95	2.93	3.20
μ_c /D	0.61	0.49	0.51	0.16	0.01	0.78

Table 2 Observed rotational constants of γ -Hexanolactone.

	Experimental		
	<i>eq-G'</i>	<i>eq-T</i>	<i>eq-G</i>
<i>A</i> /MHz	3977.09188(20)	5145.32891(20)	3748.79088(33)
<i>B</i> /MHz	1424.516693(86)	1258.29539(12)	1491.93282(13)
<i>C</i> /MHz	1110.746363(86)	1065.11638(11)	1271.59992(12)
Δ_J /kHz	0.15990(88)	0.05939(86)	0.3209(12)
Δ_{JK} /kHz	-0.7985(41)	0.0613(72)	-1.4694(57)
Δ_K /kHz	2.807(20)	2.176(23)	4.841(34)
δ_J /kHz	0.05270(49)	0.01032(50)	0.06679(71)
δ_K /kHz	0.267(22)	0.245(47)	-0.254(37)
σ /kHz	0.0028	0.0028	0.0595
<i>N_a</i> /-	65	72	53
<i>N_b</i> /-	35	33	30
<i>N_c</i> /-	24	14	-

():1 σ

【参考文献】

[1] Y. Kawasima et al., *J. Mol. Spectroscopy* **335** (2017) 27-32

sub-10 fs レーザーパルスによる レーザーアシステッド電子散乱の観測

東大院理

○熊倉洸太, 石川源基, 歸家令果, 山内薫

Observation of laser-assisted electron scattering with sub-10 fs laser pulses

○Kota Kumakura, Motoki Ishikawa, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi
School of Science, The University of Tokyo, Japan

[Abstract] We observed laser-assisted elastic electron scattering (LAES) processes induced by sub-10 fs laser pulses. By the pulse compression using a gas-filled hollow-core fiber and negative dispersion mirrors, near-IR Ti:sapphire laser pulses ($\lambda = 800$ nm, $\Delta t = 40$ fs) were compressed to few-cycle laser pulses ($\Delta t = 7.4$ fs). An electron beam with the kinetic energy of 1 keV collided with Xe atoms under the presence of the few-cycle laser field, and the scattered electrons were analyzed by an angle-resolved time-of-flight type electron analyzer. The LAES signals with a one-photon energy gain appeared in an energy spectrum of the scattered electrons.

[Introduction] In electron-atom elastic collision processes in a laser field, electrons can gain or lose their energy by multiples of the photon energy. This scattering process is called laser-assisted elastic electron scattering (LAES). It was demonstrated recently that the LAES processes induced by femtosecond laser pulses ($\Delta t = 200$ fs) can be used for investigating ultrafast responses of electrons within an atom in an intense laser field [1] as well as for determining instantaneous geometrical structures of molecules [2]. Because the temporal resolution of the LAES measurements is determined by the laser pulse duration, LAES measurements with much shorter laser pulses have been awaited for probing ultrafast responses of atoms and molecules. In the present study, we constructed an optical setup for generating sub-10 fs laser pulses, and performed LAES measurements with sub-10 fs laser pulses by an angle-resolved time-of-flight (TOF) type LAES apparatus.

[Experiment] Figure 1 shows the optical setup for the generation of sub-10 fs pulses, in which the pulse compression is achieved using a gas-filled hollow-core fiber [3]. The output of a Ti:sapphire laser system ($\lambda = 800$ nm, 5 kHz, $\Delta t = 40$ fs) transported through a beam-pointing stabilization module was focused into the hollow-core fiber (1.0 m in length, 330 μm in inner diameter) filled with an Ar gas (0.5 atm), so that the spectral bandwidth was broadened by the self-phase modulation. The group delay dispersion induced by the self-phase modulation was compensated by chirped mirrors and wedged fused silica plates. The compressed pulses were characterized by a two-dimensional spectral interferometer (2DSI).

LAES measurements with the sub-10 fs laser pulses were performed by an apparatus

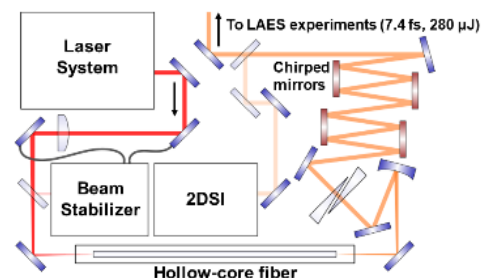


Fig. 1. The schematic of the optical setup generating sub-10 fs laser pulses.

equipped with an angle-resolved TOF type electron analyzer, and electron signals of LAES by Xe atoms were recorded as a function of the kinetic energy (E) and the two-dimensional (2D) scattering angles, *i.e.*, the polar angle (θ) and the azimuthal angle (ϕ). The schematic of the LAES apparatus is shown in Fig. 2. The electron beam pulses with the kinetic energy of 1 keV, the linearly polarized sub-10 fs laser pulses, and the Xe gas beam cross each other at right angles. The laser pulses whose polarization direction is parallel to the Xe gas beam axis are focused at the crossing point so that the light field intensity becomes $I = 5.2 \times 10^{11}$ W/cm². The scattered electrons are introduced into the angle-resolved TOF type electron analyzer composed of two electromagnetic lenses and an einzel lens. In the analyzer, the electrons are decelerated first to around 5 eV for lengthening the TOF, and then, accelerated again to be detected by a time-and-position sensitive detector. From the detected position and the TOF of the electrons, E , θ , and ϕ are determined.

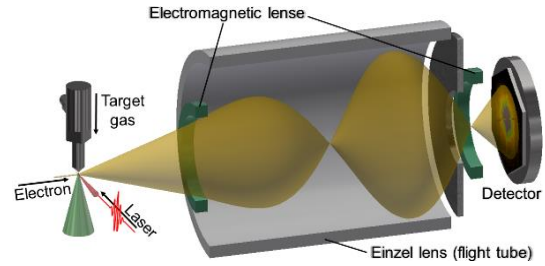


Fig. 2. The schematic of the angular-resolved time-of-flight type LAES apparatus.

[Results and Discussion] Figure 3(a) shows the power spectral density of the compressed pulses measured by the 2DSI. The central wavelength was found to be 740 nm. The spectrum covers the wavelength range between 630 nm and 870 nm. The temporal profile of the recorded laser pulses is shown in Fig. 3(b), and the pulse duration was determined to be 7.4 fs (FWHM)

Figure 4(a) shows the kinetic energy spectrum of the scattered electrons measured with the laser field (red filled circles) and that measured without laser field (black open squares), both of which were obtained after the accumulation for 13 hours. Figure 4(b) shows the difference spectrum obtained by the subtraction of the spectrum without the laser field from that with the laser field. The signals appearing at the red shaded area in Fig. 4(b), which corresponds to the bandwidth of the laser pulse can be assigned to the LAES signals of one-photon energy gain induced by the 7.4 fs laser pulses.

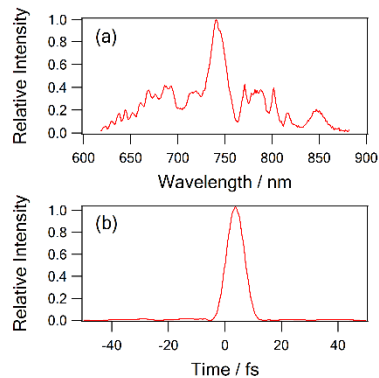


Fig. 3. (a) The power spectral density of few-cycle laser pulses. (b) The temporal intensity profile of few-cycle laser pulses.

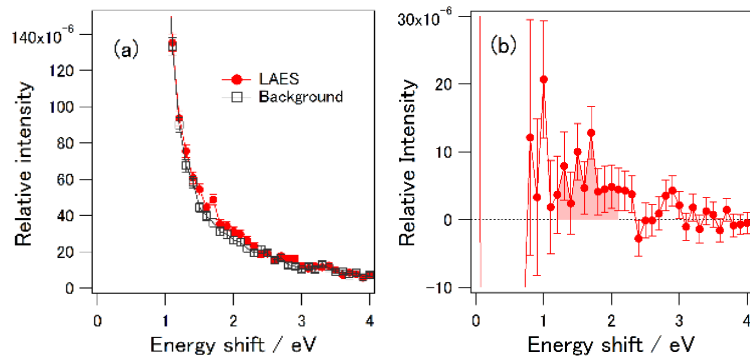


Fig. 4. (a) Energy spectra of LAES by Xe: Electron signals measured with the laser field (red filled circles) and those measured without the laser fields (black open squares). (b) The difference spectrum obtained by the subtraction of the spectrum without the laser field (the open squares in Fig. 4(a)) from that with the laser field (the filled circles in Fig. 4(a)).

[References]

- [1] Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 123201 (2015).
- [2] Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
- [3] M. Nisoli, S. De Silvestry, and O. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2793 (1996).

Si-H...H-O型二水素結合クラスターにおける二水素結合と水素結合の間の協同効果

¹北里大理, ²北里大院理, ³静岡大理

○木暮良樹¹, 内田雅紹², 清水拓駿², 笠原康利¹, 松本剛昭³, 石川春樹¹,

Cooperative effect between the dihydrogen bond and hydrogen bond observed in the Si-H...H-O type dihydrogen-bonded clusters

○Yoshiki Kigure¹, Masaaki Uchida², Takutoshi Shimizu², Yasutoshi Kasahara¹, Yoshiteru Matsumoto³, Haruki Ishikawa¹

¹ School of Science, Kitasato University, Japan

² Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

³ Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 To reveal microscopic natures of the Si-H...H-O type dihydrogen bond, we have been carrying out the laser spectroscopic study on the phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters. In our previous study, it was found that there is a competition between the dihydrogen bond and the dispersion interaction and that it determines structures of dihydrogen-bonded clusters. If dihydrogen bond behaves as ordinary hydrogen bond, it should exhibit a cooperative effect, which is one of the features of hydrogen bond. Thus, in the present study, we have carried out laser spectroscopic study on phenol (PhOH)-X (X = phenol or water)-triethylsilane (TES) to examine an occurrence of the cooperative effect. We have observed infrared spectra of (PhOH)₂-TES and two isomers of PhOH-H₂O-TES clusters. All of these clusters exhibit a definitive redshift of the hydrogen-bonded OH as well as dihydrogen-bonded OH. The result of NBO analysis also indicate that the dihydrogen bond contributes to the cooperative effect of ordinary hydrogen bond.

【序】 近年の気相分子クラスターにおける分光学的研究の発展によって、弱い分子間相互作用についての研究が進められている。その一つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合は、正に分極した水素原子と負に分極した水素原子との間に生じる水素結合である。我々はこれまで、プロトン供与体としてフェノール (PhOH) を、プロトン受容体としてアルキルシランを用いた二水素結合クラスターについてレーザー分光測定と量子化学計算から二水素結合についての理解を深めてきた[1-4]。その結果、1:1 クラスターでは二水素結合と分散相互作用の競争で構造が決定されること、水素結合に関与する軌道間の電荷移動型相互作用と二水素結合強度が相関していることを明らかとしてきた。しかしながら依然として二水素結合の性質が通常の水素結合と同等なのかどうかについては議論の余地がある。そこで水素結合の協同効果に着目した。二水素結合が通常の水素結合と同等であれば、協同効果を示すはずである。本研究ではフェノール (PhOH) とトリエチルシラン (TES) を含む二水素結合クラスター PhOH-X-TES (X = PhOH, H₂O) の分光測定を行い、水素結合の協同効果について考察した。

【方法 (実験・理論)】本研究では、PhOH-X-TES クラスタに対して蛍光励起 (FE), UV-UV ホールバーニング, 赤外の各スペクトルを測定した。さらに、CAM-B3LYPD/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数計算による構造最適化, 振動解析および NBO 解析を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で得られた FE スペクトルを示す。図中に示したように、PhOH-H₂O や (PhOH)₂ の 0-0 バンドの低波数側に TES に由来する数本の新たなバンドが現れた。これらのバンドについて UV-UV ホールバーニングスペクトルを測定した結果, 3 つのクラスター種 A, B, C の存在を確認した。Fig. 2 にこれらのクラスター, および比較として (PhOH)₂, PhOH-H₂O の赤外スペクトルを示した。(PhOH)₂, PhOH-H₂O のスペクトルとの比較から, A が (PhOH)₂-TES, B および C が PhOH-H₂O-TES であると帰属した。TES が二水素結合することによって, 各クラスターにおける末端の PhOH の OH 伸縮振動バンドが 50 - 60 cm⁻¹ 程度低波数シフトしていることから二水素結合が水素結合の協同効果に関与していることが明らかである。

講演では NBO 解析の結果も含めた詳細について報告する。

【参考文献】

- [1] Ishikawa, et al. *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
- [2] Ishikawa, et al. *J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).
- [3] 渋谷ら, 第 10 回分子科学討論会, 3P008 (2016).
- [4] 内田ら, 第 11 回分子科学討論会, 2P009 (2017).

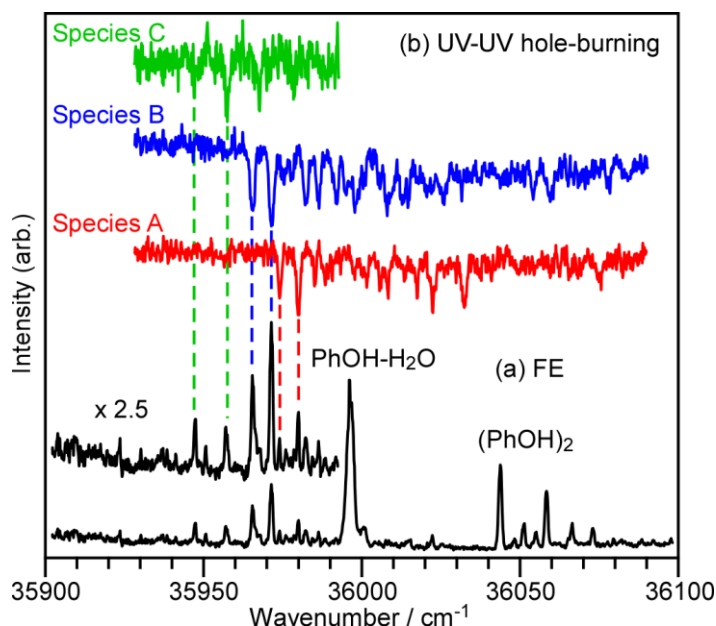


Fig. 1. FE (a) and UV-UV hole-burning (b) spectra of PhOH-H₂O-TES system.

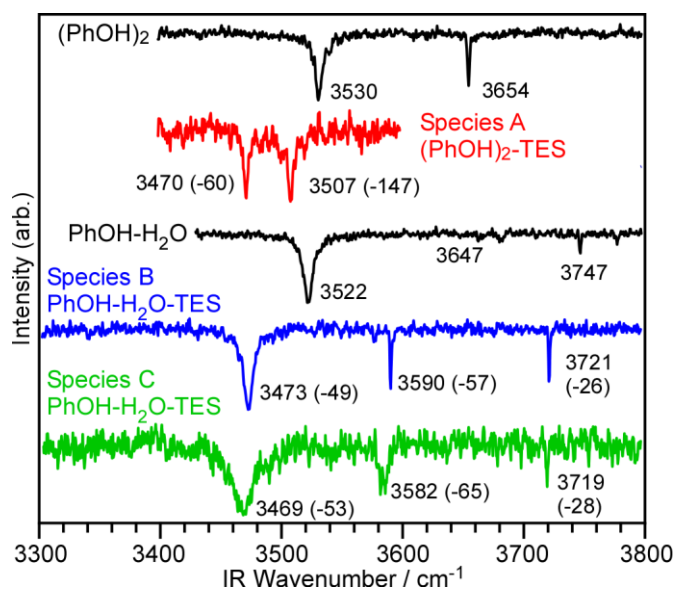


Fig. 2. IR spectra of (PhOH)₂-TES, PhOH-H₂O-TES clusters. For comparison, those of (PhOH)₂ and PhOH-H₂O clusters are also shown. Values indicate OH stretch frequencies, whereas those in parentheses are redshift from corresponding clusters. All the values are in units of cm⁻¹.

気相における ScO ラジカルと酸素との反応速度測定

日女大理¹, お茶大理² 今城 尚志¹, 山北奈美¹, 平野恒夫²

Reaction rate constant of the ScO radical with oxygen molecule in gas phase

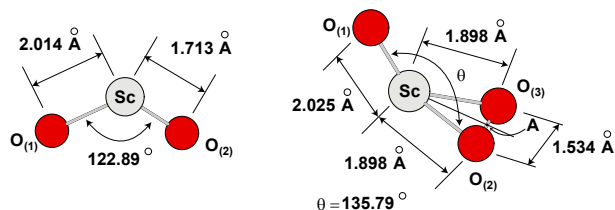
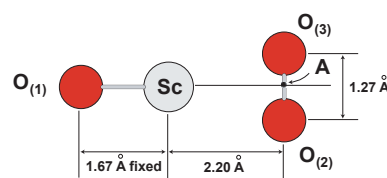
(Japan Women's Univ.¹, Ochanomizu Univ.²) Takashi Imajo¹, Nami Yamakita¹, Tsuneo Hirano²

The potential energy surface of the reaction of ScO and O₂ has been calculated by MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] with non-plain C_s symmetry. Activation energy is calculated with 30.0 kJ mol⁻¹. We reported the activation energy of the reaction of ScO and O₂ with plain C_{2v} symmetry was 134.8 kJ mol⁻¹. Considering activation energies with plain and non-plain geometry, it is supposed that this reaction might proceed non-plain reaction path. Orbital interaction in the reaction product of OScO₂ with non-plain C_s symmetry has been inspected to elucidate which orbitals are important to stabilize the product. We will present details of the orbital interactions at the conference.

基底状態の Sc 原子の電子配置は 3d¹4s² であり, これまでに酸素との気相における反応速度定数が測定されている¹. 測定された反応速度定数は He バッファの全圧を 0.4, 0.8 Torr と変化させても変わらず, 酸素原子引き抜き反応が起きることを示した. ただ, He を第 3 体とする会合反応が起こる可能性は除外されなかった¹. 反応機構として中性のポテンシャル曲面 Sc+O₂ から電子移動を起こしたイオン対 Sc⁺O⁻+O のポテンシャル曲面への乗り移りとしての電子移動機構が提唱された¹. 気相における遷移金属原子の反応は触媒機構の理解との関連において重要であるため, 多くの研究が成されてきた. この中で実験的研究の結果から遷移金属原子の電子配置が反応機構に密接に関連していることが示された². 私たちは遷移金属-酸化物ラジカルと酸素の反応に着目し, それらの気相における反応速度定数の測定を行ってきた³. 酸素が結合することにより遷移金属原子の軌道が変形し, また電子配置も変化するため, それらが反応にどのような影響を与えるかを見るためである. ScO ラジカルと酸素との反応速度定数はすでに報告し⁴, Ar バッファ中で全圧を大きくするにつれて反応速度定数が増大することを見出した. これは ScO ラジカルと酸素が会合し ScO₃ ラジカルを生成することを示唆する.

Sc 原子または ScO ラジカルと酸素との反応熱を量子化学計算により見積もったところ, Sc 原子と酸素との反応では酸素原子引き抜き反応と会合反応 (ScO₂ を生成する) のいずれも発熱反応となり, ScO ラジカルと酸素では会合反応のみが発熱反応となった⁵. ScO₂ には C_{2v} 構造と C_s 構造が知られており, C_s 構造がより安定であると報告されている⁶. Sc 原子と酸素との反応に対するポテンシャルエネルギー曲面の計算が C_{2v} 対称を仮定し CASSCF および SDCI により行われ, この反応に対する活性化エネルギーがそれぞれ 29.4 kJ/mol, 31.7 kJ/mol と報告された (ゼロ点振動エネルギー補正を考慮しない値)⁷. 昨年度の本討論会において Sc 原子と酸素, ScO ラジカルと酸素の反応についてポテンシャルエネルギー曲面を C_{2v} 対称を仮定して MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] および MR-SDCI 計算により計算し, Sc 原子と酸素について既報の結果をほぼ再現できた. ScO ラジカルと酸素の反応では平面上で反応が起こる (C_{2v} 対称を仮定) とすると活性化エネルギーが MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] で 134.8 kJ mol⁻¹ となり, MR-SDCI でも室温で反応が起きる程度の小さい値とはならなかった⁸. 今回は ScO ラジカルと酸素の反応についてポテンシャルエネルギー曲面を平面からずれた原子配置 (非平面 C_s 対称を仮定) で計算し, 活性化エネルギーが Sc 原子と酸素と同程度の 30.0 kJ mol⁻¹ となったので報告する. また Sc 原子と酸素, ScO ラジカルと酸素が会合するときの軌道相互作用について議論する.

本研究において使用した基底関数は Sc 原子に ANO-RCC QZP, 酸素原子に ANO-RCC QZP+g である. 計算には MOLPRO を使用し, 計算方法は既報と同じである⁸. 図 1 に CCSD(T)/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] による最適化構造を示し, 図 2 に平面上で ScO と O₂ が会合するときの遷移状態の構造を示す⁸.

図 1 ScO₂ と ScO₃ の最適化構造図 2 OSc-O₂ 生成反応の遷移状態, 平面 (C_{2v})

$r(\text{O}_{(1)}-\text{Sc})=1.97 \text{ \AA}$, $\theta(\text{O}_{(1)}-\text{Sc}-\text{A})=127.8^\circ$ に固定し非平面 C_s 対称で MCSCF/[ANO-RCC QZ(SC), ANO-RCC QZ+g(O)] により得られたポテンシャルエネルギー曲面を図 3 に示す. 等高線に付した数値は kJ mol^{-1} 単位のエネルギーである.

図 3 OSc + O₂ のポテンシャルエネルギー曲面 (非平面 C_s)

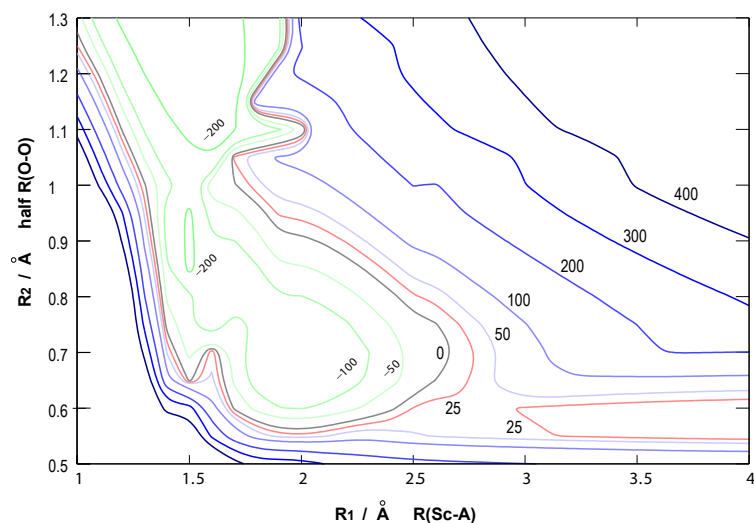
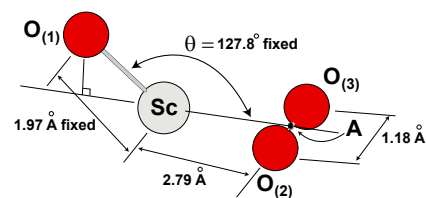


図 4 OSc-O₂ 生成反応の遷移状態, (非平面 C_s)



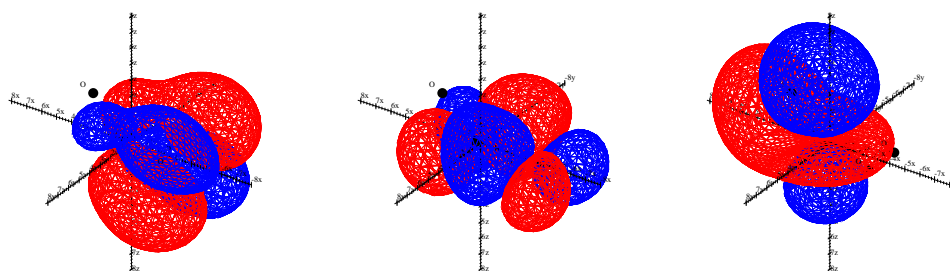
得られたエネルギーに対して曲面補間を行い, 鞍点探索を行うことで遷移状態の位置を $r_1(\text{Sc}-\text{A}) = 2.79 \text{ \AA}$, $r_2(\frac{1}{2}\text{O}-\text{O}) = 0.59 \text{ \AA}$ と決定した. 図 4 に OSc-O₂ 生成反応 (非平面 C_s) の遷移状態の構造を示す. 活性化エネルギーは 30.0 kJ mol^{-1} (ゼロ点振動エネルギー補正なしの値) となった. 既報の C_{2v} を仮定した OSc-O₂ 生成反応と同様, 遷移状態の直前で Sc 原子の電荷が急激に変化し, 遷移状態が電荷移動曲面との交差によりできたことが分かった. 得られた活性化エネルギーは Sc-O₂ 生成反応 (24.7 kJ mol^{-1})⁸ と同程度の値であり, 室温でも反応が進行すると期待できる. これより OSc-O₂ 生成反応では反応が平面からずれた原子配置で進行すると示唆された.

ScO + O₂ の非平面 C_s 対称における Sc 原子, O 原子, 酸素分子の軌道間の相互作用を調べ, なぜ非平面で活性化エネルギーが小さくなるかを検討した. その結果, 反応生成物である OScO₂ の安定化が活性化エネルギーの低下をもたらし, 安定化に寄与するのが以下の軌道であることがわかった. これらの軌道では軌道が O₍₁₎-Sc と Sc-O₂ に局在しており, Sc 原子の d 軌道が酸素原子と酸素分子の結合に振り分けられていることが分かった.

OScO₂ 6.2

OScO₂ 7.2

OScO₂ 14.1



6.2, 7.2 は A'' 対称種の 6 と 7 番目, 14.1 は A' 対称種の 14 番目の軌道である. 軌道相互作用の詳細について討論会当日に報告する.

References

- 1 D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.* **94** 4907 (1990)
- 2 K.Honma, *Mol.Sci.* **2** A0025 (2008)
- 3 Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita and T. Imajo *Chem.Phys.Lett.* **452** 245 (2008)
- 4 T.Imajo, M.Araki, W.Izutsu, N.Yamakita, 化学反応討論会 **1P12** (2010)
- 5 T.Imajo, A.Otsubo, N.Yamakita, 分子科学討論会 **2P021** (2014)
- 6 S.J.Kim and T.D.Crawford, *J. Phys. Chem. A* **108** 3097-3102 (2004)
- 7 K.H.Kim, Y.S.Lee, D.Kim, K.S.Kim, *J.Phys.Chem.A* **106** 9600 (2002)
- 8 T.Imajo, N.Yamakita, T.Hirano, 分子科学討論会 **1P014** (2017)

2P011

フェムト秒時間分解イメージング法を用いた 窒素二量体における分子間振動ダイナミクスの研究

東工大理,

○石橋 玄規, 水瀬 賢太, 大島 康裕

Intermolecular vibrational dynamics in nitrogen dimer studied by using femtosecond time resolved imaging

○Genki Ishibashi, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

【Abstract】

We have studied intermolecular vibration of nitrogen dimer by using pump-probe imaging method. Firstly, intermolecular vibration was excited via impulsive Raman pump process. Next, by using a Coulomb explosion probe pulse with adjustable delay relative to the pump pulse, spatial distribution of the dissociated N_2^+ ion was observed. The temporal evolution of this ion image was changed by varying the intensity of the pump pulse and the polarization of the probe pulse. With an appropriate pump intensity, signal due to intermolecular vibration is enhanced. We also performed experiments by using a pair of pump pulses with appropriate time intervals, aiming to selectively induce one of the intermolecular vibrations.

【序論】

分子間相互作用の解明は化学反応を考える上でも重要なため、これまで活発に行われてきた。分子間相互作用を議論する上で、それに支配された分子間振動を観測することは、構造やダイナミクスを解明するための直接的な手法となる。近年、分子の運動を直接追跡することができるイメージング手法の発展により、従来の分光法では観測困難であった二量体の構造やダイナミクスの解明についていくつか報告がなされている[1,2]。当研究室グループでは、フェムト秒レーザーを用いたインパルスブラマン励起による分子間振動波束の生成とイオンイメージングを組み合わせる方法論を開発し、窒素二量体の分子間振動に伴う原子核の運動を画像の時間変化として観測することに成功した[3]。これまでに、約 0.8 THz の分子間振動を観測できたことを報告した。本研究では、他の分子間振動モードを観測するために、様々な実験条件の検討を行った。

【実験】

実験には、Ti:Sapphire レーザーをベースとしたフェムト秒ポンププローブ光学系を用いた。窒素二量体にポンプ光を照射することでインパルスブラマン過程を引き起こし、分子間振動を励起した。その後のダイナミクスを追跡するため、ポンプ光と時間差をつけてプローブ光を照射することでクーロン爆発を引き起こし、解離した窒素分子イオンの空間分布画像を観測した。

【結果・考察】

得られた N_2^+ イオンの二次元分布を Fig. 1 に示す。 N_2^+ イオンの放出角度分布の時間変化を定量的に評価するために、ポンプ光の偏光方向からの角度を θ として $\cos^2\theta$ の平均をとり時間に対してプロットした (Fig. 2)。ここで、ポンプ光強度が強いときの $\langle \cos^2\theta \rangle$ を左、弱いときが右に対応する。0 ps から 10 ps における幅広いピークは、窒素二量体の回転波束由来であることが、我々の先行研究から分かっている。強度にかかわらずどちらも 0 ps から 1.5 ps の領域で周期的な変化が確認できる。振動数としては約 0.8 THz に対応する (緑枠)。一方、励起パルスが弱いときのみ、約 6 ps 以降にも分子間振動由来と考えられる周期的な変化が続いていることが分かった (青枠)。Fig. 2 の 1.5 ps 以降の領域をフーリエ変換した結果を Fig. 3 に示す。励起光が弱い場合に、約 0.27 THz 付近に分子間振動由来と考えられる新たなピークを確認することができた。これは、励起強度を抑えることで、波束を構成する分子間振動固有状態が、少数の低エネルギー準位に限定された結果、ビート信号がより長時間現れるようになったと考えられる。講演では、ポンプ光の強度依存性に加えて、プローブ光の偏光依存性、特定の分子間モードを選択的に誘起するためのダブルポンプパルス実験についての詳細も発表する。

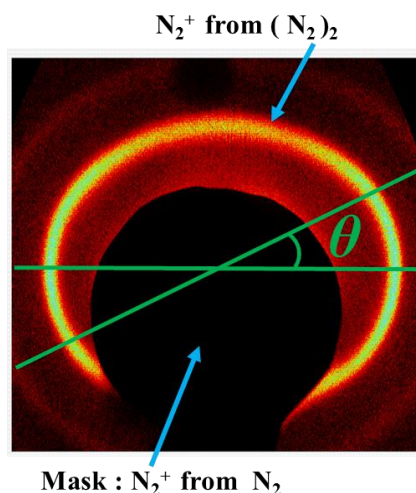


Fig. 1. Observed image of N_2^+ from $(N_2)_2$

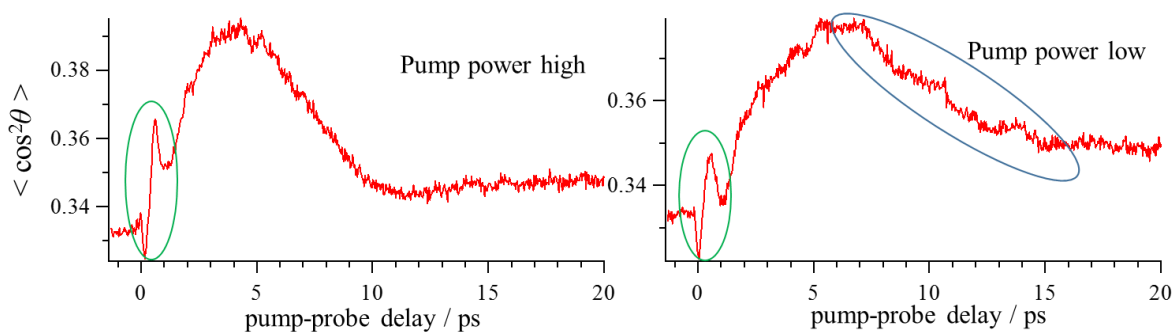


Fig. 2. Time dependent alignment, $\langle \cos^2\theta \rangle$, for relatively high pump power (Left), and low pump power (Right)

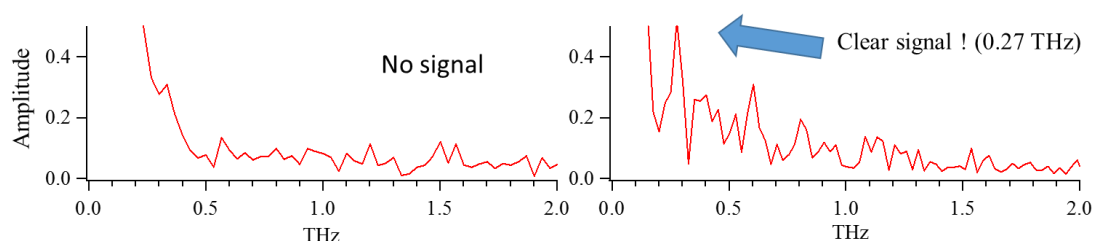


Fig. 3. Fourier transform of Fig. 2, for relatively high pump power (Left), and low pump power (Right).

【参考文献】

- [1] A.von Velthim, B. Borchers, G. Steinmeyer, and H. Rottke, Phys. Rev. **A89**, 023432 (2014).
- [2] James D. Pickering, Henrik Stapelfeldt, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 113202 (2018).
- [3] 石橋ら, 第 11 回分子科学討論会, 3P002, 2017.

NHDラジカルのテラヘルツスペクトル

¹東邦大院理, ²富山大院理工 (理学)
○尾関博之¹, 谷岡美咲², 小林かおり²

Terahertz spectrum of NHD radical

○Hiroyuki Ozeki¹, Misaki Tanioka¹, Kaori Kobayashi²
¹Department of Environmental Science, Toho University, Japan
²Department of Physics, Toyama University, Japan

【Abstract】 Pure rotational spectra of mono-deuterated amidogen radical, NHD, have been measured in the frequency region between 1100 and 1600 GHz. Fine and hyperfine structure due to electron spin, nitrogen, hydrogen and deuterium nuclear spin were partially resolved. About 100 spectral line frequencies of 12 rotational transitions have been subjected to the analysis combined with the data previously obtained by microwave spectroscopy. Higher-order centrifugal distortion coefficients are newly determined.

【序】 Amidogen radical NH₂ は窒素の水素付加あるいはアンモニアの分解過程における中間体として知られている。基本的な3原子分子ということもあり、これまでに数多くの分光学的研究が行われてきた。NH₂ は星間分子としても知られており、その重水素置換体の正確な静止周波数を決定することは重要である。NH₂ の一重水素置換体である NHD の高分解能分光としては、マイクロ波-可視二重共鳴法[1]、および遠赤外フーリエ変換分光法[2]による測定がある。小林ら[3]はマイクロ波分光法を用いて 500GHz 以下の low *J* の回転遷移を 30kHz の周波数精度で測定し、窒素核、水素核、重水素核の超微細構造定数を含む分子定数を精密に決定した。しかし、測定した回転遷移の数が十分ではないため、遠心力定数をすべて決定するところまではいかなかった。以上を踏まえ、我々は主要な回転遷移が集中するテラヘルツ帯において、マイクロ波分光法に準じる周波数精度で NHD ラジカルの純回転スペクトルを測定した。

【実験】

スペクトル測定は東邦大学に設置している周波数変調型テラヘルツ分光計を用いて行った。NHD ラジカルは NH₃, D₂, Ar の混合気体を直流グロー放電することにより生成した。これまでに 1100-1600 GHz の周波数範囲で 12 本の純回転遷移を観測した。測定したスペクトル線の例を図 1 に示す。Amidogen radical は磁場の印加により Zeeman 分裂する。地磁気の影響を低減するために、測定にあたって吸収セルの周囲 3 方向に Helmholtz coil を設置した。

【解析】

スペクトルの解析は以下の Hamiltonian を用いて行った。

$$H = H_{ROT} + H_{SR} + H_{hf}$$

回転エネルギーは Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、6 次までの遠心力項を考慮した。超微細相互作用 H_{hf} としては、Fermi 接触項、磁気双極子-双極子相互作用、および核四重極子相互作用を考慮した。回転、不対電子、N 核、H 核、および D 核の角運動量の結合様式を、

$$J = N + S, F_1 = J + I_N, F_2 = F_1 + I_H, F = F_2 + I_D$$

とし、量子数の帰属を行った。

【結果・考察】

1100~1600GHz の周波数範囲で、これまでに 12 本の回転遷移を測定し、およそ 100 本のスペクトル線周波数を得た。図 1 にスペクトルの一例を示す。スティックダイアグラムで示したのは、超微細分裂した個々のスペクトル線の分布である。これらの情報をもとに、適当な圧力幅および変調幅を仮定してスペクトルを再構成すると、実測のデータをよく説明することができる。本実験を始めた段階では、テラヘルツ帯のスペクトル線予想周波数は実測値と最大で数十 MHz ずれていたが、図にも示す通り 100kHz 前後の周波数精度で説明することができるようになった。

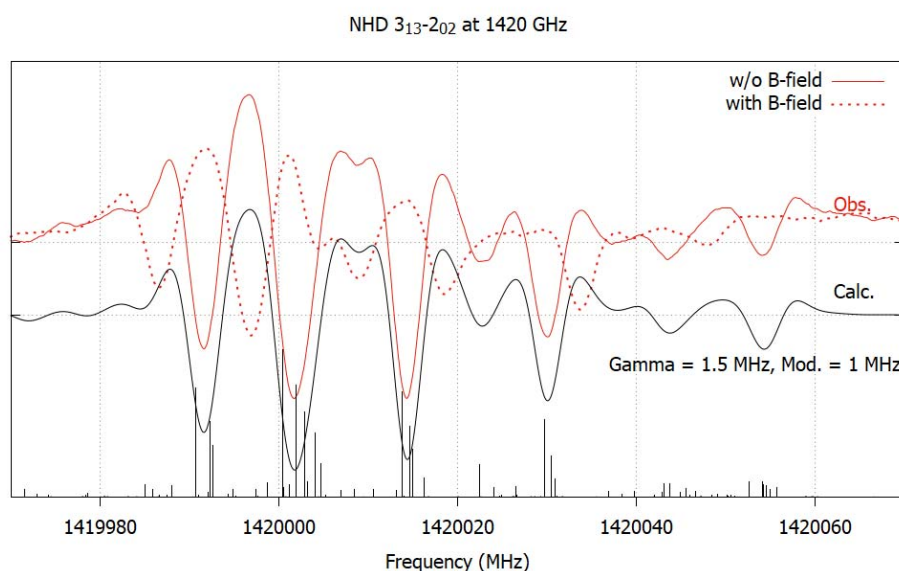


Fig. 1. Partially hyperfine-resolved spectra of NHD radical observed at 1420 GHz.

Table 1. Molecular constants of NHD so far obtained for rotational part.

	Present study	Kobayashi et al.[3]
A	602873.8275(100)	602873.269(53)
B	243145.839(188)	243150.415(86)
C	169880.437(189)	169875.877(79)
Δ_N	9.29300(89)	9.2833(28)
Δ_{NK}	30.7775(118)	30.303(39)
Δ_K	250.8873(219)	250.825(30)
δ_N	3.07447(112)	3.04088(35)
δ_K	44.141(112)	46.854(41)
Φ_N	0.001027(48)	
Φ_{NK}	-0.04401(252)	-0.0901(33)
Φ_{KN}	0.1360(89)	
Φ_K	0.5477(64)	0.59213(76)
ϕ_{NK}	0.03103(99)	
ϕ_K	-0.4164(165)	

(1 σ)

(3 σ)

【参考文献】

- [1] T. C. Steimle, J. M. Brown, and R. F. Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* **73**, 2552(1980).
 [2] I. Morino and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 428 (1997).
 [3] K. Kobayashi et al. *J. Chem. Phys.* **107**, 9289 (1997).

N,N-ジメチルホルムアミドのN-CHOおよびN-CH₃結合における 光解離反応の動力的研究

広島大院理

○井上昂輔, 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志

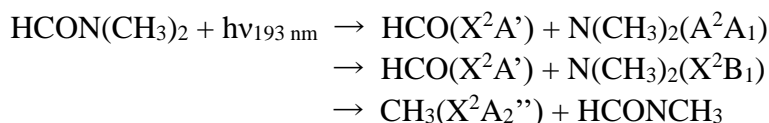
Dynamics study of N-CHO and N-CH₃ bonds cleavage in the photodissociation of N,N-Dimethylformamide

○Kosuke Inoue, Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Photodissociation dynamics of N,N-Dimethylformamide (DMF, HCON(CH₃)₂) has been investigated by resonantly-enhanced multi-photon ionization (REMPI) spectroscopy and ion-imaging. The ultraviolet absorption of DMF causes dissociation of both N-CHO and N-CH₃ bonds, generating HCO and CH₃ fragments. In the present experiment at a photodissociation wavelength of 200 nm, we measured the final state distributions and state-resolved scattering distributions of the two dissociation pathways. The CH₃ photofragments generate in the $\nu=0$, $\nu_1(\text{CH-str.})=1$ and $\nu_2(\text{out-of-plane bend.})=1$ vibrational states, whose scattering distributions show nearly isotropic angular distributions with a single velocity component. On the other hand, the HCO photofragments generated the vibrational ground state show anisotropic ($\beta=0.4\sim 0.7$) angular distributions. The observed translational energy distribution of the HCO pathway consists of two components, indicating further branching to HCO + N(CH₃)₂(A²A₁) and HCO + N(CH₃)₂(X²B₁) pathways. The marked difference in the competing dissociation pathways of the DMF photochemistry is experimentally elucidated in the present study.

【序】 N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)は紫外領域に、S₀→S₁(n_oπ*)および S₀→S₂(ππ*)遷移の2つの吸収帯を持つ。N-CHO 結合および N-CH₃ 結合に対して S₂ 状態は反発的であり、S₁ 状態は長距離に反応障壁を持つといった定性的な形状は複数の量子化学計算によって一致して示されているが[1,2]、吸収帯はエネルギー的に重なっており、光励起による S₁/S₂ の比率は波長に依存する。Fig. 1 に示した DMF の紫外吸収スペクトルにおいて、200 nm 付近のブロードなピークは

S₀→S₁(n_oπ*)遷移が主成分とされている。Forde[3]らと Lipciuc[2]らによって行われた193 nm における光解離では、次の3つの反応経路への分岐が報告されている。



これらの先行研究では電子衝撃および真空紫外イオン化法を検出に用いており、光解離生成物の内部状態分布については未観測である。また、異なる波長での光解離実験によって、解離反応に前後する電子ダイナミクスの関与についての知見が得られると期待できる。本研究では、DMF 光解離ダイナミクスの解明を目的として、200 nm の

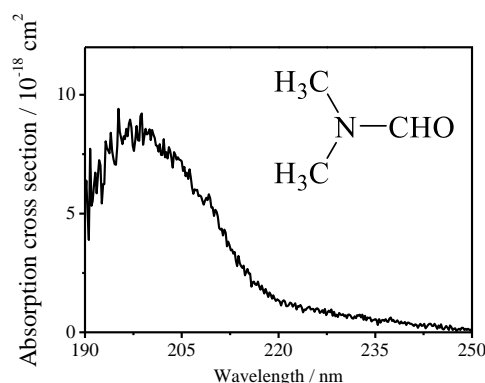


Fig. 1 UV absorption spectrum of DMF at a room temperature.

光で解離生成した CH_3 と HCO の終状態分布および内部状態を選別した散乱分布の観測を行った。

【実験方法】 試料室中で DMF 液体試料を加熱・気化させ、He とともに高真空チャンバ一内に噴出した。これをスキマーで切り出して超音速分子線を発生させ、そこへ和周波発生法により得た 200nm の深紫外解離光を照射した。解離生成した CH_3 および HCO フラグメントを、それぞれ $3p$ -Rydberg 状態を経由した[2+1]共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法により状態選別イオン化した。特定量子状態からイオン化した生成物を、velocity-map 型電極により前方へ加速し、飛行時間型 (TOF) 質量選別後に MCP 検出器で検出した。蛍光スクリーンの発光量を検出光の波長を掃引しながら光電子増倍管で観測することで、終状態分布を与える REMPI スペクトルを得た。また検出光を REMPI スペクトル上のピーク波長に固定し、イオンの衝突による蛍光スクリーン上の輝点の分布を CCD カメラで観測することで、状態選別散乱分布画像を得た。

【結果・考察】 CH_3 の REMPI スペクトルは、振動基底状態 ($v=0$)、C-H 対称伸縮振動励起状態 (v_1 ; 3005 cm^{-1}) および C-H 面外変角振動状態 (v_2 ; 606 cm^{-1}) に分布していることを示した。 CH_3 ($v=0$) の散乱分布画像を Fig. 2(a) に示す。 CH_3 の散乱分布は測定した全ての振動状態において、等方的な角度分布 ($\beta=0.2\sim 0.3$) と 1 つのピークからなる速度成分を持つ散乱分布を示し、状態依存性は見られなかった。これらより、 CH_3 は分子内振動再分配を経た長寿命の光解離過程より生成していることが示唆された。また測定した HCO の REMPI スペクトル (Fig. 3) は複雑なバンド構造を示したが、ほとんどのバンドは振動基底状態からの遷移に帰属された。 HCO ($v_{i=1,2,3}=0,0,0$) の散乱分布画像を Fig. 2(b) に示す。 HCO の散乱角度分布は CH_3 とは異なり、明瞭な異方性 ($\beta=0.4\sim 0.7$) を示した。これは、 HCO が高速の光解離過程により生成することを示唆しており、時間分解分光法 [4] によって示されている電子緩和より速い時間スケールでの結合解離として説明できる。

以上の結果から、DMF の紫外光励起直後に N-CHO 結合が伸長し、その一部が直接解離することで異方的な散乱分布を示す HCO を生じたと解釈できる。 HCO 解離に至らなかった励起状態上の DMF は、電子状態緩和を伴う長寿命の過程を経て N- CH_3 結合解離反応を起こすと考えられる。 CH_3 が等方的な散乱分布を示し、かつ複数の振動状態に分布していた測定結果はこれに対応する。

【参考文献】

- [1] D. Liu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9241 (2002).
- [2] M. L. Lipciuc *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **147**, 013941 (2017).
- [3] N. R. Forde *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8954 (1999).
- [4] X. Qiu *et al.*, *Phys. Rev. A*, **89**, 033405 (2014).

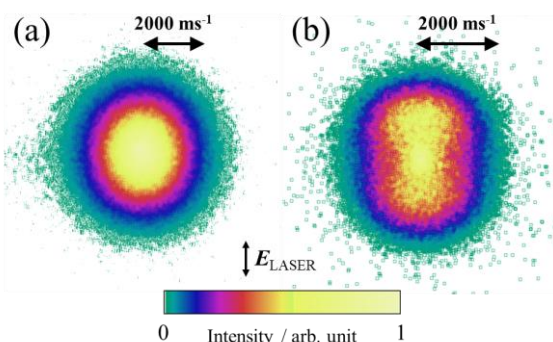


Fig. 2 State-resolved scattering images of (a) $\text{CH}_3(\text{X}^2\text{A}_2'' v=0)$ and (b) $\text{HCO}(\text{X}^2\text{A}' v=0,0,0)$ products.

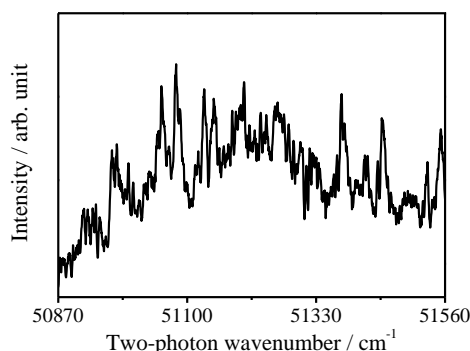


Fig. 3 [2+1] REMPI spectrum of the HCO product.

2P014

水素分子の超低エネルギー電子衝突全断面積における同位体効果

¹東工大院理工, ²上智大理工

○奥村拓馬¹, 江尻智一¹, 赤坂博史¹, 穂坂綱一¹, 北島昌史¹, 小田切丈², 星野正光²

Isotope effects on ultra-low-energy total electron scattering cross sections of hydrogen molecules

○Takuma Okumura¹, Tomokazu Ejiri¹, Hirofumi Akasaka¹, Kouichi Hosaka¹,
Masashi Kitajima¹, Takeshi Odagiri², Masamitsu Hoshino²

¹Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

²Department of Material and Life Science, Sophia University, Japan

【Abstract】 Total cross sections for electron scattering from H₂, HD, and D₂ were obtained with the experimental technique using the threshold photoelectron source. The energy range for the present cross sections was extended down to very low energy. Isotope effects, which have been overlooked in the previous studies, were found in the energy region of the shape resonance at around 3 eV and in the ultra-low energy region below 100 meV. The isotope effects around the shape-resonance energy region are interpreted by the isotope effects on cross sections for rovibrational excitations. On the other hand, the isotope effects observed in the ultra-low energy region could not be explained with the existing well known theories on the electron-molecule scattering.

【序論】 電子-分子衝突過程は分子が関わる最もシンプルな衝突過程であり、量子力学における少数多体系のダイナミクスを検証するモデル系として広く研究されてきた。分子標的では、分子の多中心性が衝突過程に与える影響、特に振動・回転などの分子運動が電子衝突断面積に与える影響が興味深い。一般的に、電子と分子が衝突するのに要する時間（衝突時間）は分子振動・回転運動の時間スケールよりも遥かに短く、電子-分子衝突過程では衝突時の電子の運動と分子の運動を分離する描像が良い近似だとされる。一方で、低エネルギー衝突では衝突時間が長くなるため、meV オーダーの超低エネルギー領域では分子振動・回転の時間スケールに比べて衝突時間を無視できなくなる。このため、超低エネルギー電子衝突では、入射電子の運動と分子の振動・回転運動が強く結合した特異な衝突ダイナミクスの発現が期待される。

最近我々は、放射光を利用した、しきい光電子源を用いた新たな電子衝突実験装置を開発し、希ガス原子や N₂ を標的として、10 meV を下回る超低エネルギー領域における電子衝突全断面積の測定を行ってきた[1-4]。本研究では、水素分子の同位体である H₂, HD, D₂ を標的として、超低エネルギーにおける衝突全断面積の測定を行った。水素分子は、最も簡単かつ最も軽い分子であり、他の分子に比べて分子振動や回転運動が速いため、衝突断面積への分子運動の寄与がより顕著になると考えられる。また、断面積への同位体効果を通じて、電子衝突における分子運動の効果をあぶりだすことが可能だと考えられる。

【実験】 実験は、従来使用されてきた熱フィラメントを用いない、しきい光電子源を利用した独自の超低エネルギー電子衝突実験装置により行った。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験は KEK-PF の BL20A で行った。Ar を充填した光イオン化セルに、

Ar の第一イオン化エネルギーに単色化された放射光 ($h\nu = 15.760 \text{ eV}$) を照射する。Ar の光イオン化により放出された、運動エネルギーがほぼ 0 eV のしきい光電子を浸み出し電場により捕集し、電子レンズ系で整形することで超低エネルギー電子ビームを得る。浸み出し電場は、隣接する電極から浸み出す非常に緩やかな電位勾配から形成され、しきい光電子のみを選択的かつ高効率で捕集することが可能である。この電子ビームを標的ガスを満たした衝突セルに照射し、透過電子ビーム強度を電子検出器により測定する。透過減衰法により、透過電子ビーム強度から電子衝突全断面積の絶対値が得られる。一般的な電子衝突実験で使用される熱電子源に比べて、しきい光電子源は標的分子存在下でも安定であり、本実験では従来よりも高精度な断面積測定が可能である。

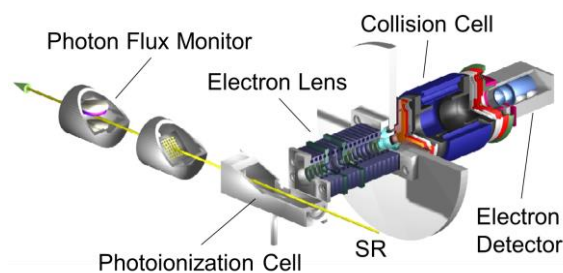


Fig. 1. Schematic diagram of the present experimental apparatus.

【結果・考察】

本研究では、 H_2 , HD , D_2 それぞれについて、 20 eV までの非常に広いエネルギー範囲に渡る電子衝突全断面積を得た。本研究で測定した H_2 , HD , D_2 の電子衝突全断面積の一部を Fig. 2 に示す。これらの分子の電子衝突全断面積は過去にも測定されているが、当時の実験精度では、同位体効果は見出されなかった [5,6]。一方、我々の測定した全断面積からは、 $E = 3 \text{ eV}$ 付近の形状共鳴のエネルギー領域において D_2 の全断面積が他の分子の全断面積よりも小さいこと、 100 meV 以下の超低エネルギー領域において HD の全断面積が他の分子の全断面積よりも大きいことが明らかになった。この同位体効果は、本研究の高精度な電子衝突全断面積測定により初めて見出されたものである。

形状共鳴エネルギー領域の同位体効果の起源は、振動・回転励起断面積に対する同位体効果であると考えられる。実際、 H_2 と D_2 の振動励起の角度微分断面積において、両者の間に同位体効果が見出されている [7]。一方、振動励起しきいよりも低エネルギーでの同位体効果は、回転励起断面積の同位体効果では説明できず、弾性散乱断面積への同位体効果によるものだと推測される。しかしながら、現代の一般的な散乱理論の枠組みでは本研究で見出された同位体効果を説明しきれない。このことは、衝突中の動的な分子運動を取り込んだ、新しいモデルを考える必要があることを示唆している。

【参考文献】

- [1] M. Kurokawa *et al.* *Phys. Rev. A* **82**, 062707 (2010). [2] M. Kurokawa *et al.* *Phys. Rev. A* **84**, 062717 (2011).
 [3] K. Shigemura *et al.* *Phys. Rev. A* **89**, 022709 (2014). [4] M. Kitajima *et al.* *Eur. Phys. J. D* **71**, 139 (2017).
 [5] D. E. Golden *et al.* *Phys. Rev.* **146**, 40 (1966) [6] J. Ferch *et al.* *J. Phys. B* **13**, 1481 (1980)
 [7] E. S. Chang and S.-F. Wong *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1327 (1977).

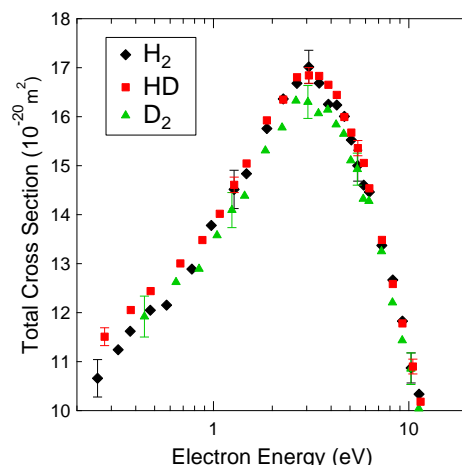


Fig. 2. Total cross sections for electron scattering from H_2 , HD , and D_2 molecules obtained in the present study.

配向状態を選別したハロタン分子の光解離ダイナミクス

¹阪大院理, ²台湾大学○蔡 徳七¹, 中村 雅明², 笠井 俊夫², Lin King-Chuen²

Photodissociation Dynamics of Oriented Halothane

○Dock-Chil Che¹, Masaaki Nakamura², Toshio Kasai², King Chuen Lin²,¹Department of Chemistry, Osaka University, Japan²Department of Chemistry, Taiwan University, Taiwan

【Abstract】 The orientation state of the halothane molecule, which is a chiral molecule, was selected using a hexapole electric field. The reaction mechanism is elucidated in detail by examining the vector correlation between the laser polarization axis and the recoil direction of the product under the condition defining the molecular orientation. The scattering distribution of the product was measured by ion imaging technique. In this study, the formation mechanism of Br atom in the ground state and Br atom in the excited state was investigated as the product. Similar measurements were also carried out for the Cl atom formation competitively generated by photoconduction. We discuss the reaction pathway from photo excitation to product after scattering distribution of product and reaction branching ratio of product.

【序】 偏向レーザーを用いて分子を励起し化学結合を切断した場合、生成物の散乱分布は一様でない場合がある。解離生成物の散乱分布は、光解離にともなうエネルギー分配や励起状態の寿命、分子が光を吸収する遷移モーメントの方向などの情報を含み、光解離過程を詳細に知るうえで重要な手掛かりとなる。通常、解離生成物の散乱分布は分子座標系に固定された遷移双極子モーメントと実験室系に固定された光の偏向ベクトルによって関係づけられるために、もし分子がランダムな配光を取ったとすれば散乱分布に影響すると考えられる。本報告では分子を空間内に配向した状態で光解離生成物の散乱分布を観測し、複数のベクトル相関を読み解く手法を紹介する。本研究では、対象軸を持たないキラル分子であるハロタン (CF3CHBrCl) 分子の光解離の研究を実施した。ハロタン分子は紫外光を吸収することで Br 原子と Cl 原子が競争的に生成する、両者の散乱分布を同時に計測することでそれぞれの生成物の反応機構を詳細に解明する。

【実験】 実験装置図を図1に示す。六極不均一電場を用いてハロタン分子の回転状態を選別したのち、均一電場内で分子の配向状態を選別した。紫外光レーザーは集光し分子線に垂直に照射した。生成したイオンは電場により加速し、MCP・蛍光スクリーンのイメージング計測システムで測定した。

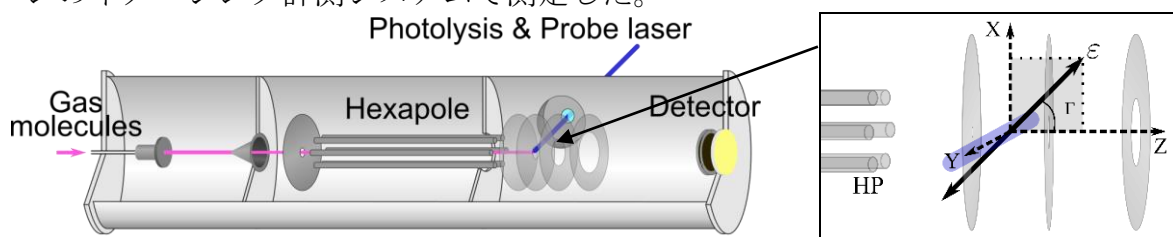


図1.六極電場を用いた配向状態を選別した分子の光解離実験装置

【結果・考察】 図2に六極電場の印加電圧に対する観測された信号強度の変化を示した収束曲線を示す。電場の印加電圧の増大とともに分子線強度が増大している。この結果を電場内の分子の軌跡計算を実施することでレーザー光との交点での分子の配向状態分布を求めた。

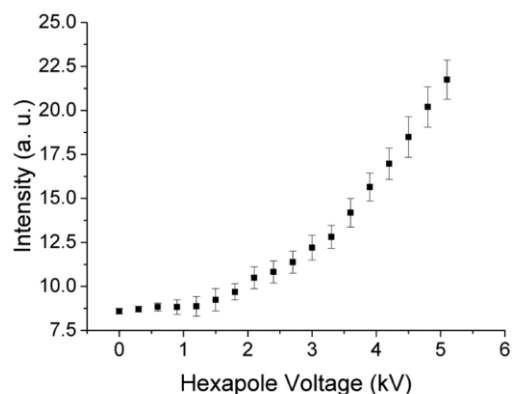


図2. ハロタン分子の収束曲線
観測したそれぞれのイメージはバックグラウンド信号を計測し引いている。

図3に配向状態を選別しない状態で観測したBr原子とBr*原子の光解離散乱分布の結果を示す。実験では分子の配向状態分布を観測する理由から、レーザー光の偏向方向を分線進行方に対して45度照射した。

観測された画像を解析することでBrおよびBr*生成の異方性パラメーター(β)はそれぞれ、0.6および1.5であることが分かった。即ち、両者とも平行遷移であることが示された。230nmの光解離では3つの解離ポテンシャルが関与することが知られている。即ち、 1Q_1 , 3Q_0 および 3Q_1 である。ここで 3Q_0 のみが平行遷移である。Br*の β 値が2に近いことから、Br*は 3Q_0 のポテンシャル局面に励起されていると考えられる。

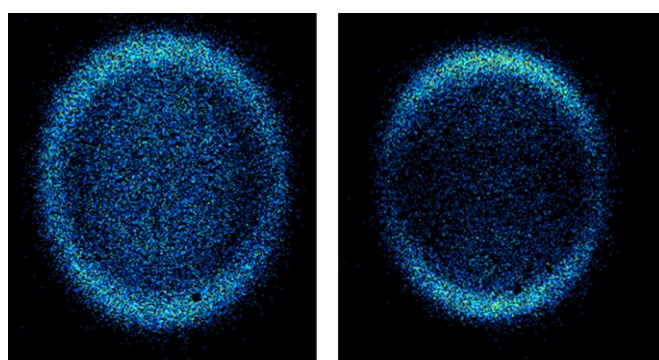


図3. 無秩序状態の分子から生成したBrおよびBr*の散乱分布

一方、Br原子生成は三つのエネルギー局面が混ざり合った励起となっていると考えられる。より詳細な議論を行うため、分子の配向状態を選別した条件下で光解離実験を行った。結果を図4に示す。観測されたイメージは上部が下部に比べ強く観測されていることがわかる。これは分子が配向している条件下で45度方向にレーザーの偏向を照射したために表れた結果である。この結果から、分子が実験室系に対して配向していることが確認された。本講演では、Cl原子に対しても同様の実験を行い、結果を発表する。

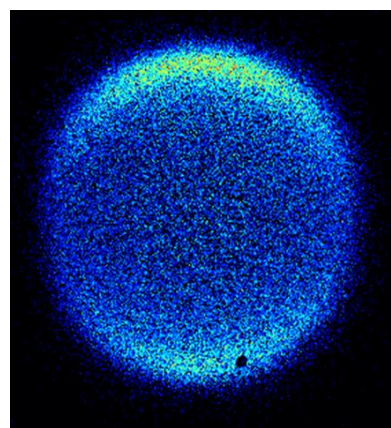


図4. 分子の配向状態を選別した条件下で観測したBr*の

今後、レーザー光の偏向ベクトルと分子座標軸、生成物の散乱分布のベクトル相関からそれぞれの生成物の反応機構を詳細に解明する。

【参考文献】

[1] M. Nakamura *et al.* *J. Phys. Chem.* **147**, 13917 (2017).
 [2] M. Nakamura *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* In press (2018).

シート状ナノ秒紫外レーザー光によるMALDIイオンパケット の生成・伝搬追跡

(新潟薬大・薬) ○城田起郎, 横沢沙紀, 川島千花, 森山高宏, 星名賢之助

Tracing ejection and propagation of ion packets in the MALDI process probed by sheet-like nanosecond UV laser light

(*Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences*) ○Tatsuro Shirota, Saki Yokozawa, Chika
Kawashima, Takahiro Moriyama, Kennosuke Hoshina

【Abstract】 A sheet-like UV probe laser was used to study the ejection and propagation of ion packets of matrix CHCA, which were produced by matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI). Using this method, we investigated the influence of accelerated electric field on propagation for $(\text{CHCA})\text{H}^+$ and $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$. As a result, it was found that the central part of ion packets of $(\text{CHCA})\text{H}^+$ begin to eject 45 ns and that of ion packets of $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ begin to eject 90 ns after MALDI laser irradiation. Also it was found that the magnitude of acceleration electric field has no effect on the ejection time.

【序】 MALDI 法におけるイオン生成は、レーザー光を吸収したマトリックス剤から生成されたプロトン化マトリックス(MH^+)から試料へのプロトン移動反応が進行することにより、プロトン化試料(AH^+)が生成される反応が主過程である。このような光化学過程は、レーザー照射により MALDI 試料が急激に温度上昇し形成された MALDI プルームの断熱膨張によりイオン種や中性分子種が拡散していく光物理過程の中で進行するが、この光化学過程が具体的にどのような時空間分布で進行するかは明らかとなっていない。これを調べるための一つの実験アプローチとしては、MALDI イオン群中の時空間的な化学組成を調べる方法が挙げられる。この手法が実現すれば、昇温蒸発の過程と MALDI イオン化に関連する化学反応の時間スケールの相関が分かるはずである。R.Knochenmuss は MALDI イオン生成における光化学過程、光物理過程を考慮したシミュレーションにより、マトリックス剤の DHB イオンの生成は、数十 ns の時間スケールで起こることを予想している[1]。しかしながら、先行研究では、MALDI イオンの伝搬を μs スケールで追跡した報告のみであり、ns スケールで MALDI イオンの伝搬を実験的に可視化した報告はない[2-3]。そこで本研究では、マトリックス剤である α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA)を用いて、MALDI 過程により生成する、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ 、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ などのイオンが、プローブレーザー光として照射した UV ns-レーザー(355 ns) によりフラグメンテーションを引き起こし、各イオンのスペクトル形状が変化する現象を利用し、これらのイオンパケットの生成及び時空間分布を ns スケールで追跡した。

【実験】 Fig.1 に本研究の実験スキームを示す。MALDI イオンパケットは、MALDI 試料に、入射角 30° で Q-sw Nd : YAG レーザー光の第3次高調波 (LASER-1、355nm、5ns、10Hz、 $7.0\text{-}7.5\text{mJ/cm}^2$) を照射して生成させた。また、 Δt 秒後に LASER-1 と同期した YAG レーザー光の第3次高調波 (LASER-2、355nm、5ns、10Hz、 $100\text{-}115\text{mJ/cm}^2$) を幅 1mm のスリットによりシート状 ($1\text{mm} \times 7\text{mm}$) にし MALDI イオンパケットに照射し、イオンをリニア型 TOF-MS で検出した。なお、MALDI 試料は、0.1%トリフルオロ酢酸を含むアセトニトリルと超純水で溶解し $50\mu\text{mol/ml}$ に調製した CHCA を dried-droplet 法により結晶化し用いた。

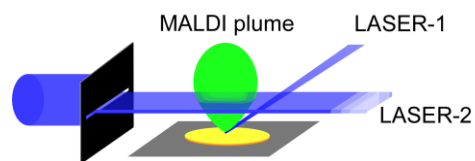


Fig. 1. Experimental scheme

【結果・考察】 Fig.2 は、加速電圧が +3.5 kV, +4.5 kV, +5.5 kV において、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ イオンパケットの中央部の欠損が観測される Δt (LASER-1 と LASER-2 の遅延時間) と z (MALDI プレートからの伝搬距離) をプロットしたものである。 $z=4.5\text{mm}$ における Δt は、+3.5 kV では約 300ns、+4.5 kV では約 270ns、+5.5 kV では約 240ns であり、加速電圧が大きいほどイオン速度が速い様子がわかる。 Δt における z は式 (1) で表される。

$$z = v_0(\Delta t - t_E) + \frac{eE}{2m}(\Delta t - t_E)^2 \dots (1)$$

ここで、 t_E は LASER-1 を照射してから $(\text{CHCA})\text{H}^+$ イオンパケットの中央部が脱離する時間、 v_0 はイオンの初速度、 m は質量、 E は加速電場である。(1) 式に基づくシミュレーションにより実験結果を再現すると、 $v_0=500\text{ m/s}$ とし、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ の t_E を 45 ns とした場合に、Fig.2 の実線で示すように、3 つの加速電圧の結果を良く再現することができた。同様に、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ についても、 t_E を約 90 ns とした場合にシミュレーションが、3 つの加速電圧における実験結果をほぼ再現した。すなわち、 $(\text{CHCA})\text{H}^+$ 、 $(\text{CHCA})_2\text{H}^+$ イオンパケットの射出の時間は、加速電場の影響をほとんど受けないことが分かった。このことは、イオン生成と射出は、熱的な過程が支配的であることを示している。

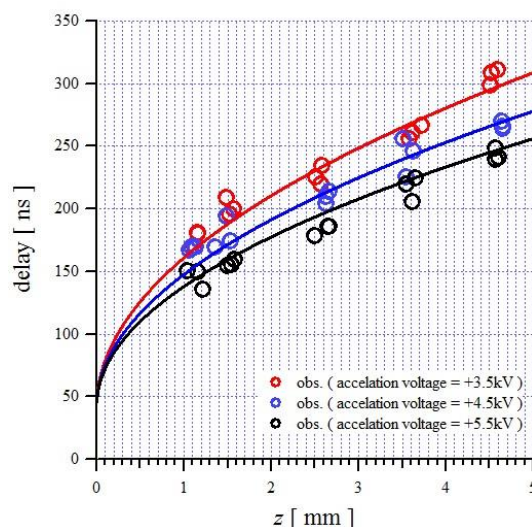


Fig.2. Propagation of $(\text{CHCA})\text{H}^+$ ion packets

【参考文献】 [1] R. Knochenmuss. *J. Mass. Spectrom.* **37**, 867 (2002). [2] A. A. Puretzky *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **286**, 425 (1998). [3] V. Bokelmann *et al.* *Eur. J. Mass Spectrom.* **1**, 81 (1995).

超音速ジェット分光によるコラヌレン分子の電子励起状態の研究

¹京都大院理, ²大阪大院工

○頭山裕美¹, 金岡歩美¹, 馬場正昭¹, 櫻井英博²

Electronic excited state of corannulene by supersonic jet spectroscopy

○Hiromi Tohyama¹, Ayumi Kanaoaka¹, Masaaki Baba¹, Hidehiro Sakurai²

¹Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

²Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Corannulene is one of the typical molecules of Bucky bowl, which is a polyaromatic hydrocarbon (PAH) with three-dimensional π conjugate system. We observed the fluorescence excitation spectrum in a supersonic jet and analyzed the observed vibronic bands. The prominent bands are assigned to the transition to the a_2 and e_1 vibrational levels in the 1S_1 1E_2 state. The rotational envelopes are approximately reproduced by Coriolis interaction of which the coupling constants are obtained by calculated normal coordinates. It is noted that the vibronic bands with large out-of-plane displacement are strongly observed in the spectrum.

【序】 多環芳香族炭化水素(PAH)にはバッキーボウル(Bucky bowl)と呼ばれる3次元 π 共役を持つ非常にユニークな形状をした分子がある。バッキーボウルはフラーレン分子(Bucky ball)の部分構造、あるいはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当するお椀型共役化合物の総称で、スマネンとコラヌレンがその基本分子である。これらは5員環と6員環によって構成されており、お椀反転運動など面外振動に由来する特有の性質を示すと考えられる。特にここで取り上げるコラヌレン(図1)は自然界唯一の C_{5v} 対称性を持つPAHであり、対称性の取り扱いも含めてその電子励起状態の振動、回転構造を考察する。

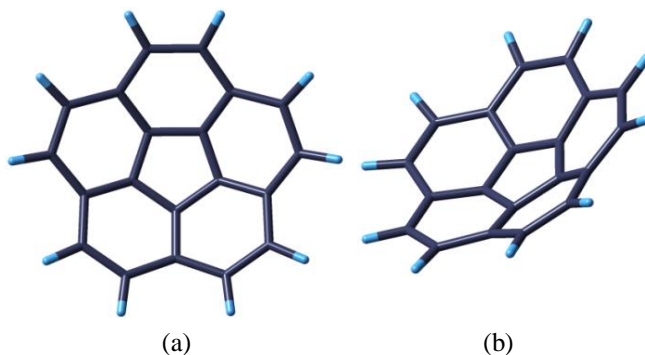


図1.(a)真上から(b)斜めから見たコラヌレンの分子構造

特にここで取り上げるコラヌレン(図1)は自然界唯一の C_{5v} 対称性を持つPAHであり、対称性の取り扱いも含めてその電子励起状態の振動、回転構造を考察する。

【方法 (実験・理論)】

エキシマパルスレーザー励起の色素レーザーを用いた。コラヌレンを熱して気化させ、Heガスと混合して高真空チャンバー内に噴射し断熱膨張させた。生成した超音速ジェットとレーザー光が直角に交差するように照射して分子を励起させた。始めにレーザー光の波長を連続掃引して、けい光励起スペクトルを測定した。励起光の絶対波数は $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ の精度である。コラヌレンの対称性は C_{5v} であり、 0_0^0 バンドが現れないため、次に一番強いバンド(372.438 nm)に波長を合わせて分散けい光スペクトルを測定した。

【結果・考察】

図2にジェット分光によって得られたコラヌレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のけい光励起スペク

トルを示す。PAHの電子励起状態は分子によって大きく異なるが、スマネンとコラヌレンもそれぞれに特徴的なスペクトルが観測される。スマネンは $S_1^1A_1 \leftarrow S_0^1A_1$ 遷移が許容のためけい光スペクトルで 0_0^0 バンドが観測された。しかし、コラヌレンでは S_1 状態が A_2 か E_2 であると予測され、いずれにしても $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は禁制のため 0_0^0 バンドは現れない。従って今回の実験で観測されたバンドは全て振電相互作用によるものであると考えられる。

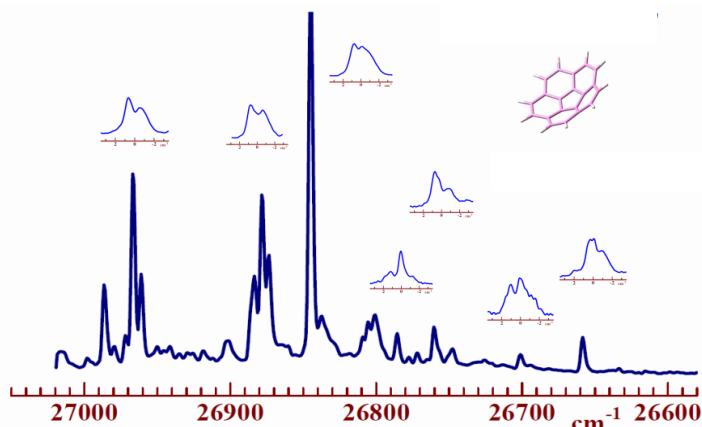


図2. コラヌレンのけい光励起スペクトルと回転輪郭

TD-DFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)で励起状態を計算したところ、 S_1 の表現は A_2 であった。 A_2 電子状態は $S_0^1A_1$ からの遷移が許容な 1A_1 または 1E_1 状態と振電相互作用して a_2, e_1 振動のときにきに強度を持つ。しかし計算結果から予想される波数にバンドは現れていなかった。一方、 S_1 状態の表現が E_2 であると仮定すると e_1, e_2 振動が強度を持ち、この仮定の下に帰属を行うと概ね帰属することができた。さらに $S_1^1E_2$ の電子状態は SAC-CI/6-31G(d,p) の計算結果とも一致した。また、エネルギーが縮退している e_1, e_2 振動はコリオリ相互作用によって各バンドが分裂する。コリオリ相互作用の大きさを示すコリオリ係数は各基準振動座標から計算することができ、計算結果と実験で観測された回転輪郭とを比較したところ概ね一致した。このことから電子励起状態は E_2 であり、振動の帰属は正しいと言える。

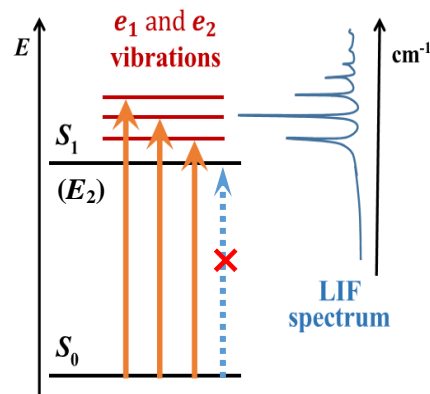


図3. コラヌレンのスペクトルで観測される振電バンド

またスマネンとコラヌレンのスペクトルに共通するものとして二点が挙げられる。一つ目は、帰属できない低波数バンドが多く見られたことである。コロネンやトリフェニレンなどの平面分子のスペクトルにはこのようなバンドはなく、多くのコンビネーションバンドがバッキーボウル特有の bowl-to-bowl 反転運動に寄与していると考えられる。二つ目は、面外方向の振動成分を多く持つ場合、遷移強度が強くなるということである。平面分子では面内振動しか相互作用することができないが、非平面分子では $e_1(x,y), e_2(z)$ などの振動の表現に関係なく、面外・面内振動の両方と相互作用することができる。面外・面内振動を完全に分離することは不可能であり、現段階では「比較的」にとどまる考察ではあるが、興味深い特徴である。これらはいずれも平面分子にはなく、スマネンとコラヌレンでは観察されたことであるため、バッキーボウルに特有のものと言えるだろう。

【参考文献】

- [1] S.Kunishige, M.Kawabata, M.Baba *et al.* *J.Chem.Phys.*, **139**, 044313(2013)
 [2] S.Kunishige, A.Kanaoka, T.Katori, M.Kawabata, M.Baba *et al.* *J.Chem.Phys.*, **146**, 044309(2017)

光定常状態間遷移に基づいた アゾベンゼン誘導体の異性化反応経路の探索

¹神戸大院・理

○荒井仁美¹, 和田昭英¹

Investigation of isomerization pathways of azobenzene derivatives based on transition between photostationary states

○Hitomi Arai¹, Akihide Wada¹

¹ Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 Many reaction pathways exist in photochemical reaction, and knowledge of the pathways is important to understand reaction network. However, molecules that have several isomers have many isomerization pathways and complicated reaction networks, so conventional one-color pump-probe methods are insufficient to investigate details of reaction pathways. In this study, we developed an experimental system to observe temporal absorption change induced by transition between photostationary states. In the system, several photostationary states can be generated by selecting irradiation combination of two color laser beams and different reactions depending on photostationary states can be observed. Developed system was applied to SR7B that includes two azo groups and shows four isomers^[1]. SR7B has several photo/thermal isomerization pathways and, thus has complicated isomerization network. By observing and analyzing difference of reaction behavior, we proposed a model of isomerization pathways including four SR7B isomers.

【序】 光化学反応には並行した反応経路が複数存在しており、反応を理解するためにはそれら反応経路のネットワークを知ることが重要となる。一般的に超高速分光は反応を観測・理解するうえで強力なツールとなるが、一方でこのような方法では光定常状態における複数の励起状態や複雑な反応経路を含む反応を探索することが難しい。特に近年のエネルギー問題で鍵となる太陽光を利用した反応のように、多色の光が関与する光定常状態での反応の全体像を理解するには不向きである。そこで本研究では、2色の連続光を照射して得られる様々な光定常状態間遷移の時間分解観測システムの開発を行った。光定常状態は分子に光を照射し続けたときに複数の反応が平衡になった状態であり、照射する光の波長や強度を変えることで様々な定常状態を作ることができる。多数の異性体を持つ分子の場合、光定常状態ごとに異性体の分子数の割合が異なるので、光定常状態を遷移させたときにその状態ごとに違った反応を観測できることが期待される。そこでアゾ基を2つ持ち4つの異性体が存在するSR7B(別名 oil violet)について、構築した測定システムを用いて反応経路のネットワークの検討を行った。SR7Bはどちらのアゾ基もtrans位を持つTT体が最も安定であり、TT体とCT体(Fig. 1)は520~580 nmに吸収を持ち、ナフチル基に付いたアゾ基がcis位を持つTC体とCC体は600 nm以上に吸収を持つ^[1]。SR7Bは複数の異性化反応が起こり、複雑な異性化反応経路であると予想されるので、反応経路ネットワーク研究の良いモデル分子であると期待される。

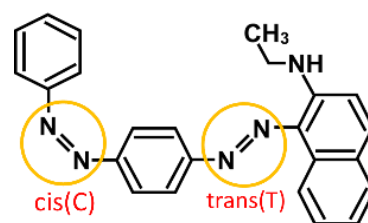


Fig. 1. SR7B(oil violet), CT type

【方法】装置の概略を Fig. 2 に示す。励起光源には 532 nm (~85 mW) と 650 nm (~125 mW) の 2 色の CW Laser を用いており、2 色の Laser 光は Fig. 2 の (a)、(b) の 2 つのシャッターによって制御されている。(a) は 2 色の Laser の ON/OFF の組み合わせを 3 パターン選択できる。(b) はシャッターの位置で集光させた 2 色の Laser を同時に ON/OFF 切替し、切替に要する時間は ~10 msec である。Laser の ON/OFF を切り替え、光定常状態と基底状態間を遷移させたときの透過光スペクトルを、ダイオードアレイ分光器 (Ocean Optics、USB400) を用いて 50 msec の積分時間ごとに測定し、遅延時間と ΔAbs (励起光非照射時の吸光度との差) の 2 次元スペクトルを得た。プローブ光源にはクリプトン電球の白色光を用いた。試料には SR7B のジエチルエーテル溶液 0.3 mM を用いており、室温で測定を行った。

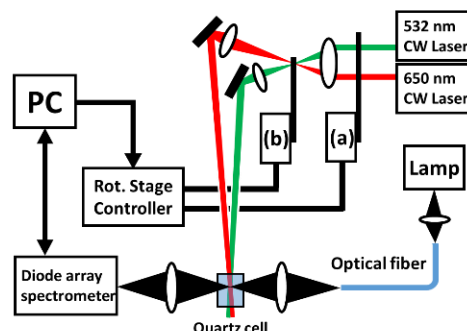


Fig. 2. Experimental setup

【結果・考察】今回は 650 nm の Laser 強度を 0~125 mW の間で 5 段階で変化させて、多色励起による反応挙動の違いを観測した。Laser を ON→OFF に切り替えた場合について、2 色励起による特徴が最も顕著に見られた 650 nm の Laser が 125 mW のときの吸収強度変化 (ΔAbs) の 2 次元スペクトルを Fig. 3(a) に示す。また 5 段階の Laser 強度において、ブリーチングが大きく見られる 525 nm 付近で切り出した ΔAbs の時間変化を Fig. 3(b) に示す。532 nm 単色励起の場合 (黒線) は ΔAbs が単調に変化するが、2 色励起では反応初期に特徴的な挙動を示すことを見出した。これらの反応を帰属するために 5 段階の励起強度について時定数を共通させたグローバル fitting を行った。615 nm 付近の過渡吸収は TC 体と CC 体の 2 つの異性体の異性化反応に限定して解析できるので、始めに 615 nm 付近の変化について fitting を行い、0.19 sec (CC→TC) と 2.33 sec (TC→TT) の 2 つの時定数を得た。さらに 532 nm 単色励起における 525 nm 付近と 615 nm 付近の変化を比較して、0.61 sec (CT→TT) の時定数を得た。これら 3 つの時定数を固定して 525 nm 付近の変化について fitting を行うと、 ΔAbs の時間変化を良く再現できた。以上の解析結果から、熱異性化反応経路として Fig. 4(a) のような経路を結論した。また 650 nm の Laser 強度と ΔAbs の関係から、光異性化として Fig. 4(b) に示した経路を持つと結論付けた。一方、Laser を逆方向の OFF→ON (532 nm: 85 mW、650 nm: 0 ~ 125 mW) に切り替えた場合でも、平衡に達するのに 0.1 秒 ~ 秒オーダーの時間を要する変化が観測された。これは複数の光異性化と熱異性化が同時に進行し、それらが平衡になるまでにかかる時間であると考えられる。さらに 650 nm の Laser 強度によって ΔAbs の時間変化の様子が異なることも見出した。ON→OFF と OFF→ON の両方の結果に基づいた解析・考察そしてスペクトルの詳細については発表で述べる。

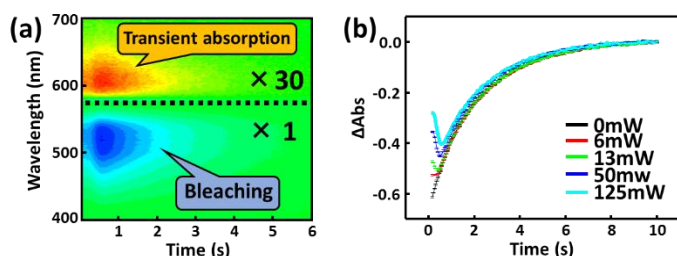


Fig. 3. (a) Two-dimensional ΔAbs spectrum, (b) ΔAbs change around 525 nm (ON→OFF)

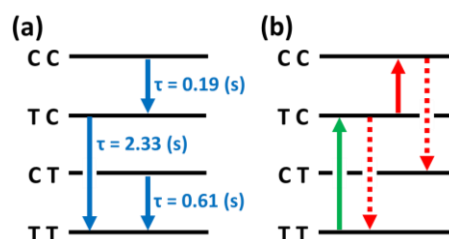


Fig. 4. Pathway models of (a) thermal isomerization and (b) photoisomerization

【参考文献】

[1] H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **332**, 364 (2017)

2P019

水 - エタノール - グルコース 3成分混合溶液のOH伸縮振動の 第二倍音領域の近赤外吸収スペクトル

熊本高等専門学校

○松田 潤也, 坂田 衣央里, 二見 能資

Near-infrared spectra of second overtone of OH stretching vibration region of Water - ethanol - glucose ternary system solution

○Junya Matsuda, Iori Sakata, Yoshisuke Futami

National Institute of Technology, Kumamoto College

【Abstract】

Water, ethanol and glucose are molecular species with OH groups. Absorption spectra of ternary mixed solution (water-ethanol-glucose) were measured. The absorption peaks of second overtone and combination tone of OH stretching vibration were observed in near-infrared absorption spectra. Absorption peak of second overtone of OH stretching vibration of a water was observed around 10000 cm^{-1} . The absorbance of around 10000 cm^{-1} was proportional to the content of the water. The change in the frequency is small. Increase of the ethanol amount and the glucose amount made an absorption maximum shift to low frequency.

【序】

水の近赤外吸収スペクトルには、主に OH 伸縮振動の倍音（または、結合音）が観測される。この OH 伸縮振動の振動数と吸収強度は、分子間相互作用によって変化する。近赤外吸収スペクトルは、この分子間相互作用の違いが表れる。本研究では、水-エタノール混合溶液、及び、水-グルコース混合溶液と水-エタノール-グルコース三成分混合溶液の近赤外吸収スペクトルを測定し、三成分の混合比と OH 伸縮振動の第二倍音領域（ 10000 cm^{-1} 付近）の吸収スペクトルとの関係を調べた。

【実験】

水 - エタノール混合溶液、水 - グルコース混合溶液、及び、水 - エタノール - グルコース混合溶液の近赤外吸収スペクトルを測定した。近赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計（日本分光社製 FT/IR6100SS）を用いた。分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は 64 回である。溶液セルには、赤外用石英セルを用いた。セル長は 10 mm である。水 - エタノール - グルコース混合溶液は、20% グルコース水溶液をエタノールと混合して調製した。また、調製した溶液の比重を測定した。比重の測定には比重瓶を用いた。

【結果・考察】

Fig.1 には水, エタノール, グルコースの近赤外吸収スペクトルを示した. 水, エタノールは溶液である. グルコースはペレットである. いずれの分子も OH 基を含むが 10000 cm^{-1} 付近のスペクトル形状は大きく異なる. 10000 cm^{-1} 付近のピークは主に OH 伸縮振動の第二倍音である. また, エタノールのスペクトルのみに CH 伸縮振動の第二倍音 (8500 cm^{-1} 付近), CH 伸縮振動の第三倍音 (11000 cm^{-1} 付近) が観測された.

Fig.2 に水 - エタノール混合溶液の赤外・近赤外吸収スペクトルを示した. 10000 cm^{-1} 付近に強い吸収ピークが観測されている. 水とエタノールの混合比に伴って, スペクトル形状の連続的な変化が見られた. また, エタノール濃度が高くなるにつれて 10000 cm^{-1} 付近のピークトップの位置が低波数シフトしていることが分かった.

Fig.3 に 20% グルコース水溶液とエタノールの混合溶液の近赤外吸収スペクトルを示した. 水 - エタノール混合溶液と同様に 10000 cm^{-1} 付近と 11000 cm^{-1} 付近に強い吸収ピークが観測された. 水にグルコースが含まれても, エタノールとの混合比に伴って, スペクトル形状の連続的な変化が見られた.

Fig.4 に純水, または 20% グルコース水溶液とエタノールの混合比と 10267 cm^{-1} の吸収強度の関係を示した. 混合比と吸光度の関係はおおよそ直線的であった. また, 水とグルコース水溶液の吸光度を比較してみると, グルコースを含んだ方が吸光度は小さくなる事が分かった. この変化は第一倍音領域と同じ結果であった[1].

【参考文献】

[1] 松田 潤也, 寺本 真平, 二見 能資,
第 11 回分子科学討論会 仙台, 2P023 (2017).

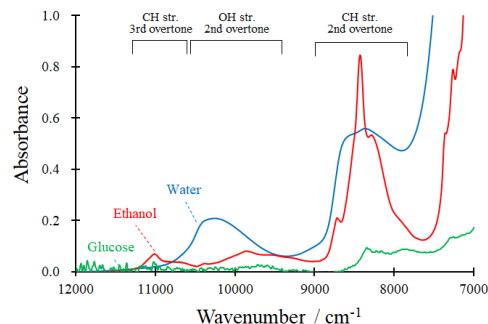


Fig.1 Spectra of Water, Ethanol and Glucose

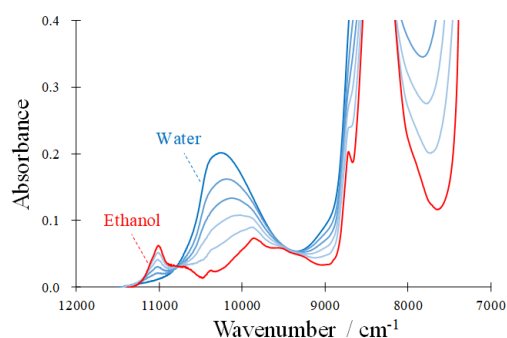


Fig.2 Spectra of Water - Ethanol mixed solution

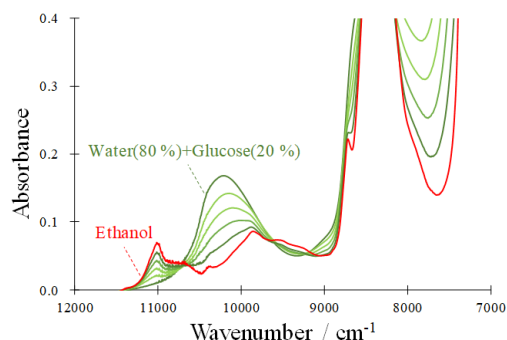


Fig.3 Spectra of Water(80%)+Glucose(20%) - Ethanol mixed solution

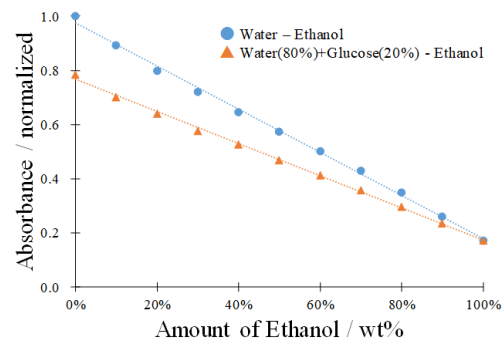


Fig.4 Relationship between amount of ethanol and absorption intensity around 10267 cm^{-1} of mixed solution.

アンモニウム系イオン液体の柔軟な構造と相挙動との相関

千葉大院理

○西里健太, 藤井幸造, 森田剛, 西川恵子

Correlation between flexible structure and phase behavior of ammonium-based ionic liquids

○Kenta Nishisato, Kozo Fujii, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

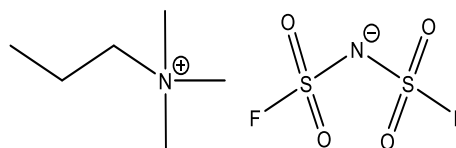
Graduate School of Science, Chiba University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids are organic salts with low melting points below 100°C although composed only of ions. It is expected that they are applied to many fields as novel liquids with unique properties. Their phase behaviors depend on the conformational changes of constituent ions and their flexibilities. We have been studying ionic liquids with ring structures such as imidazolium series^[1] and piperidinium series^[2]. In this study, we attempted to elucidate the phase behavior and the dynamics of each ion of an ammonium ionic liquid, which is a common ionic liquid, but to the best of our knowledge few references on basic physico chemical properties has published. We selected trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide (N₁₁₁₃[FSA]) as a sample.

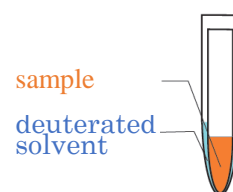
Melting occurs over a relatively wide temperature-range and the longitudinal relaxation time (T_1) changes continuously at the melting point. Therefore, it is considered that the melting occurred at a very slow rate compared to other ionic liquids.

【序】 イオン液体とは、イオンのみから構成される低融点の塩の総称である。難揮発性、難燃性、高いイオン電導性等の特異な性質をもつ新規液体として応用が期待されており、構成イオンの立体配座変化とその柔軟性によって相挙動が変化する。当研究室ではこれまでに、イミダゾリウム系^[1,2]やピペリジニウム系^[3]などの環構造を有するイオン液体について研究を行ってきた。本研究では、一般的なイオン液体でありながら、基礎物性についての報告が非常に少ないアンモニウム系イオン液体の相挙動と各イオンのダイナミクスについて、NMRをはじめ、熱測定やラマン散乱測定により、解明を試みた。

一般にNMRは、化学シフトから有機化合物を同定する目的で使用されるが、エネルギー吸収および放出の原理に立ち返ると緩和時間という非常に有用な指標によって試料のダイナミクスを観測できることがわかる。本研究で使用したイオン液体は trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide (N₁₁₁₃[FSA]) である。

Fig.1 Structural formula of N₁₁₁₃[FSA]

【方法 (実験・理論)】 N₁₁₁₃[FSA]は N₁₁₁₃Br と K[FSA]のイオン交換により合成した。合成後、十分に洗浄を行いハロゲンを取り除いた。元素分析、NMRにより目的物が得られていることを確認した。得られた N₁₁₁₃[FSA]を試料とし、DSC、研究室

Fig.2 Samples of N₁₁₁₃[FSA]-500

自作の熱量計、共鳴周波数 25MHz の NMR(JNM-MU-25)、共鳴周波数 500MHz の NMR(ECA-500)、ラマン分光計を用い、各種測定を行った。ECA-500 での測定では、ニートなイオン液体のダイナミクスを観測するために、Fig.2 のように二重の NMR 管を用いた。

【結果・考察】 DSC による熱測定の結果と、共鳴周波数 25MHz の NMR による緩和時間測定の結果を Fig.3 と Fig.4 に示す。Fig.3 より N_{1113} [FSA]は過冷却領域が非常に大きいことがわかる。これはイオン液体の特徴的な性質の一つである。一方、イミダゾリウム系やピペリジニウム系で観測された固相-固相転移^[1-3]は観測されなかった。これは、カチオンの側鎖が短く、取りうる安定なコンフォメーションが少ないためだと考えられる。また、Fig.3 の融解時のピークが非常にブロードであり、Fig.4 の縦緩和時間 (T_1)の変化量が連続的であることから、他のイオン液体と比べて非常にゆっくりとした速度で起こることがわかった。アンモニウム系イオン液体は、他のイオン液体の相挙動と比較すると、融解時に特徴があると考えられる。

Fig.5 に融解直前 313 K と 303 K の固体状態の N_{1113} [FSA]の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。2.5 ppm 付近の大きなピークは重溶媒 DMSO-d_6 の残存 H のピークであると考えられる。318 K では完全に液体状態としての鋭いピークが得られ、303 K では、固体状態であるため、ピークは観測されなかった。一方、313 K では固体状態であるにもかかわらず、各水素原子のピークがブロードに表れた。ここで、ピークがブロードであることは運動性の小ささを表している。この結果は先程示したように、サンプルが長い温度範囲で時間をかけゆっくりと融解していることを示唆している。また、固体状態でありながら運動をしていることは Fig.4 の T_2 の結果とも一致している。

当日はさらに $^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルの結果や熱ラマン同時測定によるアニオンの化学構造の帰属の結果、さらにはサンプルの鎖長をプロピルからブチルに伸ばした N_{1114} [FSA]の相挙動とダイナミクスについても議論する。

【参考文献】

- [1] Takatsugu Endo *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **114**, 407 (2010).
- [2] Mamoru Imanari *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2959 (2010).
- [3] Yuichi Shimizu *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **120**, 5710 (2016).

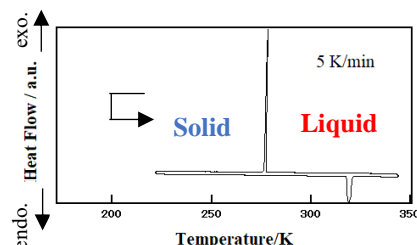


Fig.3 Calorimetric curve for N_{1113} [FSA]

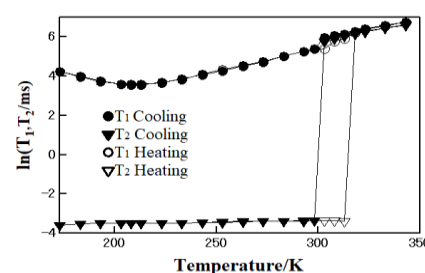


Fig.4 Temperature dependence of $^1\text{H-T}_1, T_2$ (MU-25)

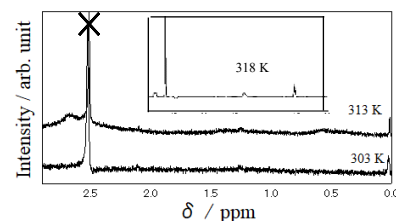


Fig.5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum at 318 K, 313 K and 303 K (ECA-500)