

不飽和アルコール2量体の水素結合構造に π 電子が及ぼす効果

¹静岡大院総合, ²静岡大理

○黒田健一¹, 松本剛昭²

Effect of π electron on hydrogen bonded structures of unsaturated alcohol dimer

○Kenichi Kuroda¹, Yoshiteru Matsumoto²,

¹ Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Shizuoka Japan

² Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

【Abstract】 In this study, we discuss the effect of π electron on H-bonded structures of allyl alcohol (AA) dimer. We observed the OH stretching vibrations of jet-cooled AA dimers by IR cavity ringdown spectroscopy, and analyzed global minimum structures and vibrational frequencies by DFT calculation. In the IR spectrum, four sharp bands were observed at 3517, 3526, 3542 and 3585 cm^{-1} . We obtained cyclic and chain stable structures of AA dimer by DFT calculation, which are formed by H-bonded OH...O and OH... π , and only OH...O, respectively. The calculated OH stretching frequencies of cyclic structure are 3517 and 3541 cm^{-1} , which reproduce the observed frequencies at 3517 and 3542 cm^{-1} , respectively. The chain structure has the calculated frequency at 3527 cm^{-1} , which also reproduce the observed frequency at 3526 cm^{-1} . The cyclic structure is more stable than the chain structure by 1.2 kJ/mol. Therefore, we concluded that the AA dimer has both cyclic and chain structures in a jet-cooled condition.

【序】 不飽和アルコールは π 電子を持つアルコールである。この π 電子は不飽和アルコールの水素結合受容体として働くことができるので、多様性を持った様々な水素結合構造をもたらす。これまでの先行研究で、三重結合を持つ不飽和アルコールのプロパルギルアルコール (PA と略す) 二量体は Fig. 1(A)と(B)で示すような2つの構造が実測の赤外スペクトルのOH伸縮振動を再現した [1]。これらの2つの構造は共にOH...OとOH... π の水素結合で環状構造を形成する。PA二量体にはOH...Oのみで形成する(C)の鎖状構造も計算で得られたが、(A)より約6.6 kJ/mol高いエネルギーを持っている。すなわち、不飽和アルコールでは環状構造のみが形成されると考えられる。したがって、同じ炭素数で二重結合を持つアリルアルコール (AA と略す) の場合でも、AA二量体はOH...OとOH... π の水素結合で環状構造を形成する二量体のみが得られると予想される。一方、分子間相互作用が物性に現れる例として融点を比較すると、PAは-53°Cに対してAAは-129°Cと低い。一方、飽和アルコールの1-プロパノール (Pro と略す) の融点は-127°CとAAに近い。したがって、融点に着目すればAA同士の水素結合はOH...Oのみであることが示唆される。本研究では、水素結合構造を鋭敏に測定できる赤外分光法を用いて、AA二量体とPro二量体のOH伸縮振動を測定することで、 π 電子が水素結合構造をより安定化させるかどうかを解明することを目的とする。

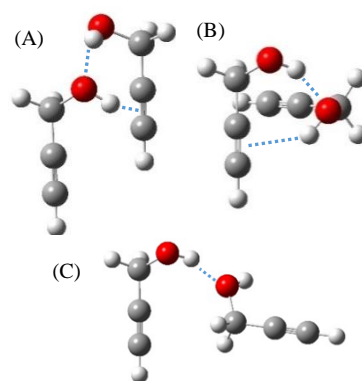


Fig. 1 Calculated isomeric structures of PA dimer [1]

【方法 (実験・理論)】AA 及び Pro の二量体は超音速ジェット法を用いて生成された。アルコール蒸気を He で希釈した混合ガスをパルスバルブから真空チャンバーに噴出することで極低温の二量体を得た。AA 及び Pro の二量体の OH 伸縮振動は赤外キャビティリングダウン分光法で観測した。

最安定構造と振動数の密度汎関数計算は、Gaussian09 を用いて行った。汎関数及び、基底関数は M06-2X/6-311++G(d,p) を用いた。

【結果・考察】 Fig. 2 に AA と Pro 二量体の赤外スペクトルを示す。Pro において、 $3520\sim 3560\text{ cm}^{-1}$ で複数のバンドが観測された。これらのバンドは $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のバンドであることが帰属された。なぜなら、Pro 単量体の OH 伸縮振動は 3657 cm^{-1} に観測され [2]、得られたバンドは単量体よりも約 100 cm^{-1} 低波数側にシフトしているからである。Pro に複数のバンドが観測されるが、これらは分子内の配座異性体の組み合わせが多数存在するためである。

一方 AA では、低波数側から $3517, 3526, 3542\text{ cm}^{-1}$ の三本のバンドが観測されることに加え、 3585 cm^{-1} にもバンドが観測された。このバンドは Pro の $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のバンド領域よりも高波数側に現れており、 $\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合に由来する OH 伸縮振動のバンドであることが示唆される。

そこで AA 二量体の理論計算を行ったところ、Fig. 3(A) に示す最安定構造が得られた。この構造は $\text{OH}\cdots\text{O}$ と $\text{OH}\cdots\pi$ の 2 つの水素結合により環状構造を形成していることが分かる。この環状構造から計算された $\text{OH}\cdots\text{O}$ と $\text{OH}\cdots\pi$ の振動数はそれぞれ $3517, 3541\text{ cm}^{-1}$ であり、これらは実測で得られた $3517, 3542\text{ cm}^{-1}$ を良く再現した。一方、AA 二量体の異性体として Fig. 3(B) に示す $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のみの鎖状構造も安定構造として得られた。鎖状構造で得られた $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合の OH 伸縮振動数は 3527 cm^{-1} と実測の 3526 cm^{-1} を再現した。Fig. 3 で示した環状及び鎖状構造のエネルギー差は 1.2 kJ/mol である。この結果は AA 二量体が環状構造と鎖状構造の両方が存在すると結論付けた。

$\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合と示唆された 3585 cm^{-1} に関しては、計算に対応する波数を持つ構造が得られていないため、未帰属であり計算を進めている。

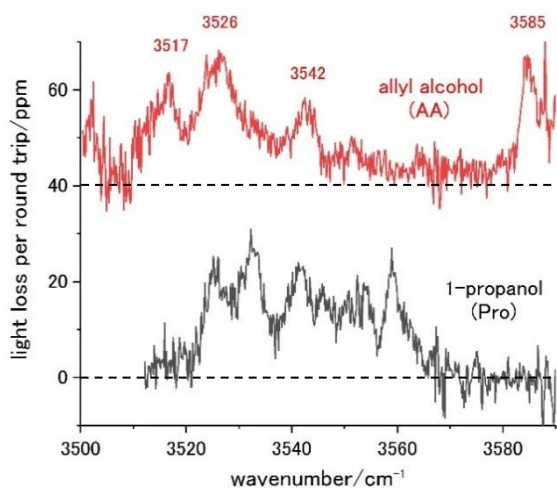


Fig. 2 IR spectrum of Pro (black trace) and AA (red trace) dimers

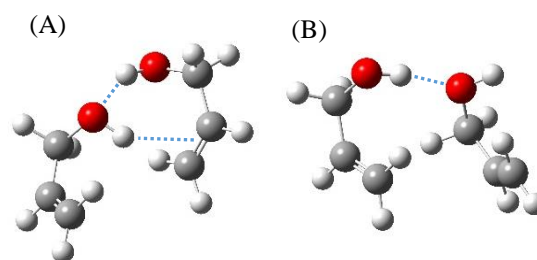


Fig. 3 Calculated isomeric structures of AA dimer

【参考文献】

- [1] 黒田健一, 松本剛昭, 第11回分子科学討論会, 2P001 (2017).
 [2] Tobias N. Wassermann *et al*, *J. Phys. Chem.A.* **111**, 7437-7448 (2007).

9H-フルオレンの分子内水素移動と最低励起三重項状態

農工大院・BASE

○熊倉健太, 赤井伸行, 中田宗隆

Intramolecular hydrogen-atom transfer and the lowest excited triplet state of 9H-fluorene

○Takehiro Kumakura, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

Graduate School of BASE, Tokyo University of Agriculture and Technology

【Abstract】

Photoreaction mechanism of 9H-fluorene in low-temperature argon matrices was investigated by Fourier-transform infrared (IR) spectroscopy. To identify the photoproduct, the density-functional-theory method was used to optimize the geometrical structures and to estimate the IR spectral patterns of candidates. By a comparison of the observed IR spectrum with the predicted spectral patterns, the photoproduct produced after UV ($\lambda > 275$ nm) irradiation was identified as 1H-fluorene yielded from 9H-fluorene by intramolecular hydrogen-atom transfer. In addition, infrared spectrum of 9H-fluorene in the lowest electronically excited triplet (T_1) state produced during UV irradiation was measured.

【序】

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons : PAHs) は星間物質の一つであり、中性状態の PAHs や、イオン化・脱水素化された PAHs は DIBs (diffuse interstellar absorption bands) や UIR (unidentified infrared emission) バンドの候補であると考えられている。そのため、宇宙空間を模した実験系であるマトリックス単離法を用いて、イオン化あるいは脱水素化された PAHs の赤外吸収スペクトルや電子吸収スペクトルが測定されてきた [1]。PAHs のイオン化あるいは脱水素化は、紫外光によっても引き起こされることが報告されている。たとえば、マトリックス単離したナフタレンに対して $\lambda > 250$ nm の紫外光を照射することにより、ラジカルカチオンが生成することが報告された [2]。しかし、このような紫外光による PAHs の光反応に関する研究は少なく、一部の PAHs の光反応に関する知見しか得られていない。そこで本研究では、マトリックス単離した PAHs の光反応機構の解明を目的として、9H-フルオレン(Fig. 1(a))に注目した。

また、9H-フルオレンは比較的長いりん光寿命を持つことから、時間分解ラマン分光法などを用いて最低電子励起三重項(T_1)状態の振動スペクトルが測定されてきた [3]。本研究では、紫外光で電子励起しながら赤外吸収スペクトルを測定することで、 T_1 状態の9H-フルオレンの振動バンドを検出できたので報告する。

【実験】

高真空下において、室温で気化させた9H-フルオレンを Ar ガスで希釈し、約 12 K まで冷却した CsI 基板の上に 120 分かけて堆積させ、マトリックス試料を作成した。光学フィルターで波長を選択し、超高圧水銀灯を用いて試料に紫外光を照射した。紫外

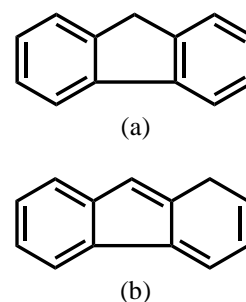


Fig. 1 Structures of 9H-fluorene (a) and 1H-fluorene (b)

光照射中および照射前後に FT-IR (Jeol, JIR-7000) を用いて赤外吸収スペクトルを測定した (分解能 : 0.5 cm^{-1} , 積算回数 : 100 回)。また、汎関数に B3LYP/6-31++G(d,p) を用いて、密度汎関数法(DFT)で 9*H*-フルオレン (基底(S_0)状態および T_1 状態) と 1*H*-フルオレン(Fig. 1(b))の構造最適化および振動スペクトルパターンの計算を行った。

【結果・考察】

マトリックス試料に対して、紫外光 ($\lambda > 275 \text{ nm}$) を 70 分間照射した後に測定したスペクトルから、照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 2(a) に示す。スペクトル(a)で下向きバンドは反応物である 9*H*-フルオレンのバンドである。一方、上向きに現れた光反応生成物のバンドは、計算スペクトルパターン Fig. 2(b) との比較により、9*H*-フルオレンから分子内水素移動により生成した 1*H*-フルオレン (Fig. 1 (b)) であることが明らかになった。さらに、 $\lambda > 275 \text{ nm}$ の紫外光照射により生成した 1*H*-フルオレンに対して、 $\lambda > 325 \text{ nm}$ の紫外光を照射することで、9*H*-フルオレンへと逆異性化した。つまり、9*H*-フルオレンと 1*H*-フルオレンは、照射波長に依存した可逆的分子内水素移動を起すことが判明した。発表では、計算した異性体間のエネルギー差や遷移エネルギー、生成物の垂直遷移エネルギーに基づいて 9*H*-フルオレンの光反応機構について議論する。

また、 $\lambda > 275 \text{ nm}$ の紫外光照射を止めた後に、試料から青色の発光が約 20 秒間かけて消えていく様子を確認した。そこで、紫外光を照射しながら赤外吸収スペクトルを測定した。紫外光照射中から照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 3(e) に示す。スペクトル(e)の下向きには反応物である S_0 状態の 9*H*-フルオレンのバンドが現れた。一方上向きには、紫外光照射前後の差スペクトル Fig. 3(d) では確認できなかった光励起過渡種のバンドが現れた。光励起過渡種のバンドは、 T_1 状態の 9*H*-フルオレンの計算スペクトルパターン Fig. 3(f) で再現することができた。実測値の $769, 977 \text{ cm}^{-1}$ を環の面内変角振動、 679 cm^{-1} を C-H 面外変角振動、 $1314, 1338, 1415 \text{ cm}^{-1}$ を環の伸縮振動、 1424 cm^{-1} を CH_2 のはさみ振動に帰属した。実測したバンドの振動数はスケールリング後の計算値 (スケールリングファクター : 0.98) と 17 cm^{-1} 以内で一致した。発表では、9*H*-フルオレンの T_1 状態と S_0 状態間の幾何学的構造や電子分布の変化について議論する。

【参考文献】

- [1] J. Szczepanski et al., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 63 (2002)
- [2] S. Kudoh et al., *J. Mol. Struct.*, **475**, 253 (1999).
- [3] G. Buntinx et al., *Laser Chem.*, **10**, 333 (1990)

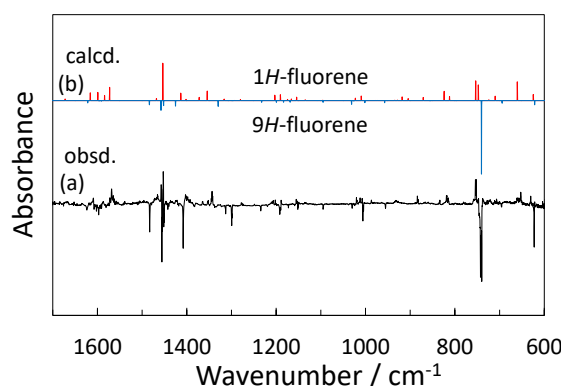


Fig. 2 (a) Difference spectrum between spectra measured after (70 min) and before irradiation; (b) Calculated spectral patterns of 9*H*-fluorene and 1*H*-fluorene on the lower and upper sides, respectively.

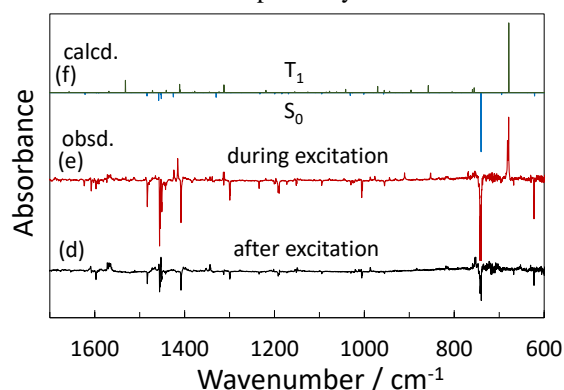


Fig. 3 (d) Difference spectra between spectra measured after (7.5 min) and before UV irradiation; (e) measured during and before UV irradiation; (f) Calculated spectral patterns of S_0 and T_1 states for 9*H*-fluorene on the lower and upper sides, respectively.

Cu(C₆H₆)_n⁺クラスターにおけるカチオン-π相互作用

¹北里大院理, ²北里大理
○今城一貴¹, 石川春樹²

Photodissociation Spectroscopy of Cu(C₆H₆)_n⁺ Complex in Gas Phase.

○Kazuki Imajo¹, Haruki Ishikawa²

¹ Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 Metal-aromatics complexes in which a transition metal atom is sandwiched in between aromatic rings have been known for a long time, such as ferrocene. In the present study, we have investigated the cation-π interaction in mono-cation of copper-benzene complexes, Cu(C₆H₆)_n⁺. In the cases of intermediates and metastable states, it is known that when the total number of electrons of the benzene complex exceeds 18 electrons, a formal reduction of the number of donor electrons to the metal causes benzene to slip out of the metal. It is expected that the same phenomenon will occur also in Cu(C₆H₆)_n⁺ and the influence on the coupling is also interested. In the present study, we have carried out infrared photodissociation spectroscopy of Cu(C₆H₆)_n⁺ and density functional theory calculation to reveal the structures and the cation-π interaction. The IR spectrum of Cu(C₆H₆)₃⁺ exhibits a small difference from that of C₆H₆ monomer. This fact should be related to the cation-π interaction on benzene.

【序】 遷移金属原子が芳香環によって上下から挟まれたサンドイッチ型錯体は古くから知られており、鉄がシクロペンタジエル環に挟まれたフェロセンや、クロムがベンゼン環に挟まれたビス(ベンゼン)クロム(0)などが存在する。これらの化合物中には、非常に独特な金属-芳香環結合が含まれており、これは金属の d 軌道と芳香環の π 軌道との重なりによって生じている。金属-芳香族錯体は、この d-π 相互作用の基礎的なモデルとして数多くの研究の対象となっている。本研究では、このような結合に関する知見を深めるため、d 軌道が完全に充填された 1 価の銅カチオン Cu⁺に対してベンゼンが結合した銅(I)カチオン-ベンゼン錯体を対象とし、カチオン-π 相互作用に対するベンゼンの配位数依存性を調べることを目的とした。反応中間体や準安定状態において、ベンゼン錯体の合計電子数が 18 電子を超える場合、ベンゼンが金属からずれ、形式的に金属への供与電子数を減らす環スリップと呼ばれる現象を起こすことが知られている[1]。今回対象とする錯体でもそのような現象が見られることが予想され、その際の結合への影響にも興味を持たれる。銅-ベンゼン二元錯体は凝縮相中では安定に存在しないため、本研究ではレーザー蒸発法を用い、気相中で銅(I)カチオン-ベンゼン錯体[Cu(C₆H₆)_n⁺]を生成し、赤外光解離スペクトルの測定を行うと共に密度汎関数計算を行い、[Cu(C₆H₆)_n⁺]におけるカチオン-π 相互作用について考察する。

【方法 (実験・理論)】 詳細は講演で述べるが、本研究では銅(I)カチオン-ベンゼン錯体[Cu(C₆H₆)_n⁺]を、超音速ジェット法とレーザー蒸発法を組み合わせた手法により生

成し、生成した錯体の赤外光解離スペクトルを測定した。錯体の安定構造および振動数はB3LYP/6-311++G(d,p)の計算レベルでDFT計算を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に、本研究において、レーザー蒸発法と超音速ジェット法を用いて生成した銅-ベンゼン錯体の質量スペクトルを示す。

図には $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ ($n = 1-3$) 錯体のピークの帰属のみを示している。これらの錯体に対して赤外光解離スペクトルの測定を試みた。その結果、 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ ではスペクトルの測定ができなかった。これは $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ 錯体が安定であることを示している。

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ については、Fig. 2 に示したようにCH伸縮振動の赤外スペクトルの測定に成功した。3050–3100 cm^{-1} に2本のバンドが観測された。 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ についてのDFT計算の結果をFig. 3に示した。 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ については現在計算を進めており、2つの構造が考えられるが、赤外光解離スペクトルが測定されたことを考えると暫定的に(c)の構造ではないかと考えられる。観測された2本のバンドが、錯体内で等価でないベンゼンによるものか、あるいは C_6H_6 単量体でよく知られたFermi共鳴によるものか、現在検討中である。いずれの場合でも C_6H_6 単量体との違いはカチオン- π 相互作用によるものと考えられる。講演では、他の錯体の実験および理論計算の結果を述べ、カチオン- π 相互作用について考察する予定である。

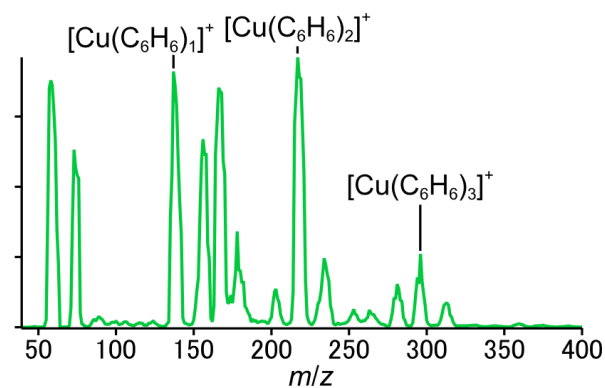


Fig. 1. Mass spectra of copper-benzene complexes.

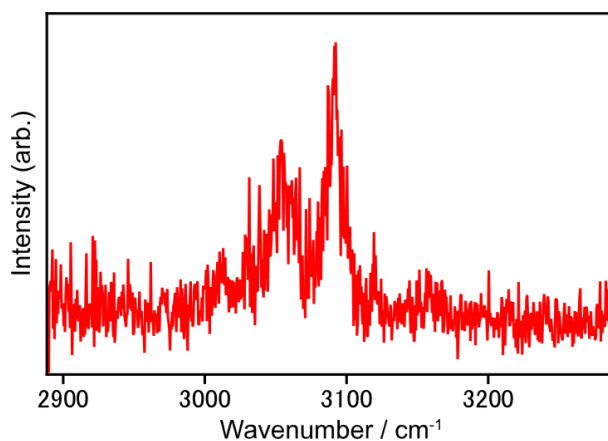


Fig. 2. Photodissociation spectrum of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$.

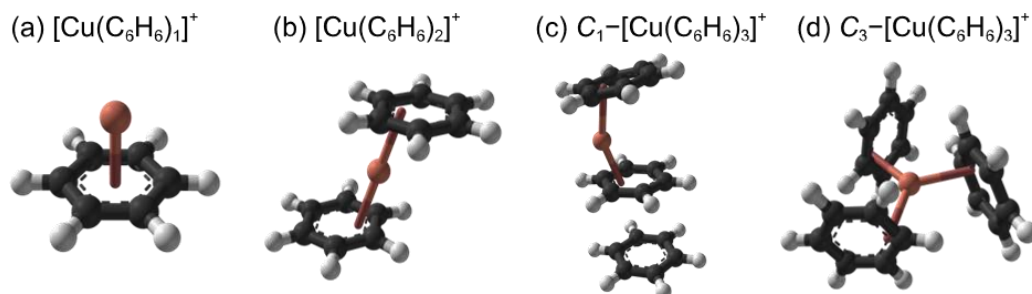


Fig. 3. Optimized structures of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ for (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) and (d) $n = 3$.

【参考文献】

- [1] Cohen *et al.* *Organometallics* (2004). **23**, 2315–2325.
 [2] Page *et al.* *J. Chem. Phys.* (1988). **88**, 5362.

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による プロトン付加ニコチン及びノルニコチン水クラスターの気相分光

¹東工大科創院化生研, ²東工大院生命理工,

³ Pacific Northwest National Laboratory, ⁴東工大WRHI

○窪田 知弥^{1,2}, 石内 俊一^{1,2}, Sotiris Xantheas^{3,4}, 藤井 正明^{1,2,4}

Gas phase spectroscopy of hydrated clusters of protonated nicotine and norm nicotine by using electrospray / cold ion trap technique

○Kazuya Tsuruta^{1,2}, Shun-ichi Ishiuchi^{1,2}, Sotiris Xantheas³, Masaaki Fujii^{1,2}

¹ Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

² School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

³ Pacific Northwest National Laboratory, USA

⁴ World Research Hub Initiatives, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Binding structures of nicotine (NC) / norm nicotine (NNC) to their receptors are pharmacologically important. Both NC and NNC are protonated under physiological conditions, and the protonation occurs on a nitrogen atom in pyridine ring or in pyrrolidine ring. The position of protonation significantly affects the binding structures. Theoretical studies suggest that the favorable protonation position in solution phase differs from that in gas phase. In this work, we measured infrared spectra of $\text{NCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$ and $\text{NNCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$ clusters generated by using electrospray ionization (ESI) / cold ion trap technique to trace the favorable protonation position with stepwise hydration.

【序】ニコチン (NC) 及びノルニコチン (NNC) とその受容体との結合構造の特定は薬理的に極めて重要である。生理条件下では NC 及び NNC はプロトン付加体 (NCH^+ , NNCH^+) として存在しており、ピリジン環 (Pr) とピロリジン環 (Pl) の2つの窒素原子にプロトン付加できる (Fig. 1)。どちらにプロトン付加しているのかは錯合体形成に大きく影響するため、プロトン付加位置の決定は非常に重要である。これまで、理論計算や赤外分光による研究が報告されており、溶液中では PI プロトン付加物が安定に、気相中では Pr プロトン付加物が安定に存在しているとされている^[1-3]。さらに、気相中の NCH^+ において 4 水和クラスターでプロトン付加位置の安定性が変化することが予測されている^[3]。我々はこれまでに、エレクトロスプレーイオン化

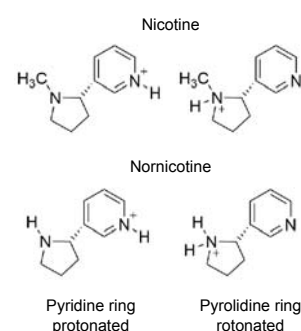


Fig. 1. Protonated nicotine and norm nicotine.

(ESI)・冷却イオントラップ法を用い、XH 伸縮振動領域の赤外スペクトルから気相中でこれら2種類のプロトン付加物が同程度の存在比で混在している事を明らかにした^[4]。

本研究では、これら2種のプロトン付加物に水分子を付加する事でどちらのプロトン付加物が安定になるかを検証する事を目的とした。即ち、プロトン付加ニコチン水クラスター ($\text{NCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$) 及びノルニコチン水クラスター ($\text{NNCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$) のXH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、それぞれのプロトン付加位置を特定した。

【方法】 Fig. 2.に実験に用いた装置図を示す。ESIを用い NCH^+ を真空中に生成し、温度可変の反応トラップ (RT) 中に導入した。RT 中で NCH^+ を捕捉し、適度に冷却ながら重水蒸気を含む He ガスを導入することで、重水クラスター ($\text{NCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$) を生成した。特定のサイズのクラスターを四重極質量分析器を用いて選別し、極低温の四重極イオントラップ (QIT) に導入した。QIT 中には He ガスが導入されており、極低温 He との衝突によりイオンを冷却し、捕捉した。ここに波長可変赤外レーザーを導入し、赤外光吸収により生成した NCH^+ を飛行時間型質量分析器で検出した。赤外レーザーを波長掃引することにより ($\text{NCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$) の赤外光解離 (IRPD) スペクトルを測定した。

【結果・考察】 Fig. 3 に $\text{NCH}^+-\text{D}_2\text{O}$ の IRPD スペクトルを示す。理論スペクトル ($\omega\text{B97XD/cc-pVTZ}$) との比較から、もっとも強度の強い 3050 cm^{-1} のバンドを水素結合した NH 伸縮振動、 $2600\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ のバンドを D_2O の OD 伸縮振動のバンドであると帰属した。しかし、これらのバンドは Pr 及び PI プロトン付加体のどちらも近い振動数に予測されており、プロトン付加位置の特定は困難である。一方、モノマーのプロトン付加位置は NH 伸縮振動の振動数から明確にプロトン位置を特定できる (Fig.4a, c)。従って、もし QIT 内で水クラスターを解離させたときにプロトン移動が起きないとするれば、解離生成したモノマーの赤外スペクトルを測定することで、解離前の水クラスターのプロトン付加位置を特定できるのではないかと着想した。そこで、 $\text{NCH}^+-\text{D}_2\text{O}$ のみを QIT に導入し、He ガスとの衝突エネルギーを通常のトラップ条件より高くすることで水クラスターを解離させ、モノマーを生成した。モノマーは赤外光を吸収しても光解離を起こさないの、さらに水素ガスを導入して、モノマーに水素分子を付加させた。赤外吸収により水素分子は容易に解離し、生成したモノマーを検出することで IRPD スペクトルを測定した (Fig.4b, 5)。はじめからモノマーとして生成された NCH^+ の赤外スペクトル (Fig.4a) と比較すると、水クラスターでは PI プロ

トン付加体のバンド強度が相対的に弱くなっている。もし水和の過程で PI から Pr にプロトン移動したとすると、HD 交換により OH 伸縮振動が観

測されるはずであるが、そのようなバンドは観測されていない (Fig.3 参照)。従って、Pr プロトン付加体が優先的に水和したと結論できる。当日はより大きなサイズのクラスターやノルニコチン水クラスター ($\text{NNCH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$) の結果についても議論する。

【参考文献】

- [1] T. Yoshida, W. A. Farone, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. B.* **118**, 8273 (2014).
 [2] M. Seydou, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4187 (2008).
 [3] M. P. Gaigeot, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **132**, 18067, (2010).
 [4] 窪田他, 第 11 回分子科学討論会, 2P007 (2017).

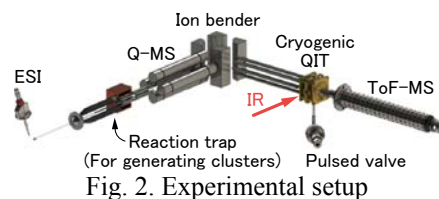


Fig. 2. Experimental setup

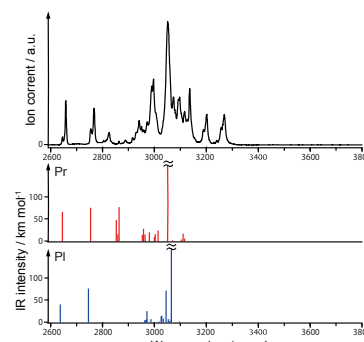


Fig. 3. IR spectrum of $\text{NCH}^+-\text{D}_2\text{O}$

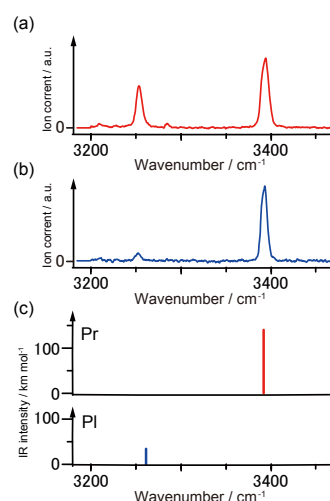


Fig. 4. IR spectra of NCH^+ (a) monomer, (b) generated by dissociation of $\text{NCH}^+-\text{D}_2\text{O}$ in QIT, (c) calculated by DFT. Observed IR spectra were normalized by the band intensity of NH stretch of Pr-protonated isomer.

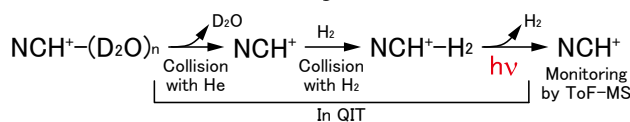


Fig. 5. Measurement scheme

赤外分光法によるピロール-酸化プロピレンクラスターの キラル選択性の研究

¹静岡大院総合, ²静大理
○櫻井研人¹, 松本剛昭²,

Study on chiral selectivity of pyrrole-propylene oxide clusters by IR spectroscopy

○Kento Sakurai¹, Yoshiteru Mastsumoto²

¹ Graduate School of Integrated Science and Technology,
Shizuoka University, Shizuoka, Japan

² Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

【Abstract】 In this study, we observed the NH stretching vibrations of jet-cooled Py-Po clusters by cavity ringdown spectroscopy, and analyzed global minimum structures and vibrational frequencies by DFT calculation. Po is a cyclic ether and one of the smallest chiral molecules. Since the homo- and hetero-dimers of Po have almost the same energies, they have no chiral selectivity. The aim of this study is to observe chiral selectivity between Po dimers by introducing Py that provides strong hydrogen bond. In the IR spectra, the absorption bands at 3250 ~ 3450 cm⁻¹ are observed. These bands are due to Py-Po 1-1 and 1-2 clusters. We will focus on 1-2 clusters, which are the smallest unit with chiral selectivity.

【序】 キラル分子が凝集するとき、片方のエナンチオマーのみが集まる場合と、ラセミ体として集まる場合があり、どちらがより安定であるかはその分子のキラル選択性で決まる。この性質は生物学や医学などの分野で常に大きい関心が寄せられている。一方、我々が興味を持っているのはより小数の分子が集合しているクラスターのものである。酸化プロピレン（以下 Po と略す）は S 体と R 体をもつ最小のキラル分子である。Xu らによれば、Po の 2 量体には S-S のようなホモ型と S-R のようなヘテロ型の 2 種類があり、これらは同程度のエネルギーをもつためキラル選択性はほとんどない[1]。理由として、2 量体には一般的な水素結合よりも弱く、ファンデルワールス力のように相互作用が等方的である C-H...O 水素結合しかないため、ホモ型とヘテロ型に差が生じにくいことが考えられる。一方、この 2 量体に強い水素結合をもたらす分子を導入すれば、Po 分子間で配向変化が起こることにより、水素結合に方向性が現れると考えられる。その結果、ホモ型とヘテロ型の間で有意な差が生まれ、キラル選択性の発現が期待される。これを検証するために、本研究では水素結合を担う分子としてピロール（以下 Py と略す）を用い、Py-Po クラスターの赤外吸収スペクトルの測定と密度汎関数法による理論計算を行った。

【方法 (実験・理論)】 Py-Po クラスターは超音速ジェット法により生成した。クラスターサイズの分布は試料の Py と Po の温度を変えることで蒸気圧を変化させて調整した。さらに、Po の試料はラセミ体のもので純粋な S 体のもので使い分けることで、ホモ型とヘテロ型のクラスターができる条件とホモ型のクラスターのみができる条件を設定した。Py の NH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルはキャビティリングダウン分光法を用いて測定した。

クラスターの安定構造と NH 伸縮振動数の密度汎関数計算は Gaussian09 を用いて行った。汎関数および基底関数は M06-2X/6-311++(d, p)を用いた。

【結果・考察】 Fig.1 に Py-Po クラスターの赤外スペクトルを示す。2 つのスペクトルは Py 試料の温度を 0 °C に固定して、Po の温度を -40 °C と -30 °C に変化させて測定したものである。3374 と 3384 cm^{-1} は、Po 試料の温度を増加させたとき強度が減少していることと、その減少の割合が互いに似ていることから 1-1 クラスターの 2 つの異性体であると帰属した。一方、3310 ~ 3340 cm^{-1} に観測される複数のバンドは、Po 試料の温度の増加に伴い強度が増加していることと、その強度の増加が互いに同程度であることから、1-2 クラスターの異性体のバンドが重なったものであると帰属した。理論計算により予測された 1-2 クラスターの安定構造のうち 1 つを Fig.1 に示す。2 つの C-H \cdots O 水素結合と 1 つの N-H \cdots O 水素結合が存在することが分かる。他の異性体は Po のメチル基の配向が異なるものである。

Fig.2 は 1-2 クラスターの振動数領域を拡大したものである。バンドが複数重なりあっているので、ガウス関数によるピークフィットを行い、バンドの分離を行った。(a)のスペクトルは S 体みの Po 試料と Py で生成されたクラスターによるものであり、観測された 4 つのバンドは全てホモ型 (1-2 (S-S)) と帰属される。一方、(b)は Po 試料をラセミ体 (R : S = 50 : 50) に変えることで観測されたスペクトルである。(a)には存在しないバンドが観測されており、これらはヘテロ型に由来するものである。(a)で得られた 4 つのガウス関数 (赤線) も使用してスペクトルのフィッティングを行ったところ、ヘテロ型のバンド (青線) が得られた。

ピークが観測されたバンドの強度はクラスターの赤外強度と数密度の積に比例する。1-2 クラスターはどの異性体でも赤外強度は互いに同程度であることを理論計算により確認しているため、バンドの積分強度からホモ型とヘテロ型の分布比を概算できる。(b)のスペクトルを用いて解析を行うと、ホモ型の積分強度の合計はヘテロ型のものよりも約 1.3 倍だけ大きかった。これはホモ型の方がヘテロ型より生成量が多いことを示しており、S-S 間のキラル選択性が R-S 間よりも高いと結論した。

【参考文献】

[1] Zheng Su, Nicole Borho, and Yunjie Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17126.

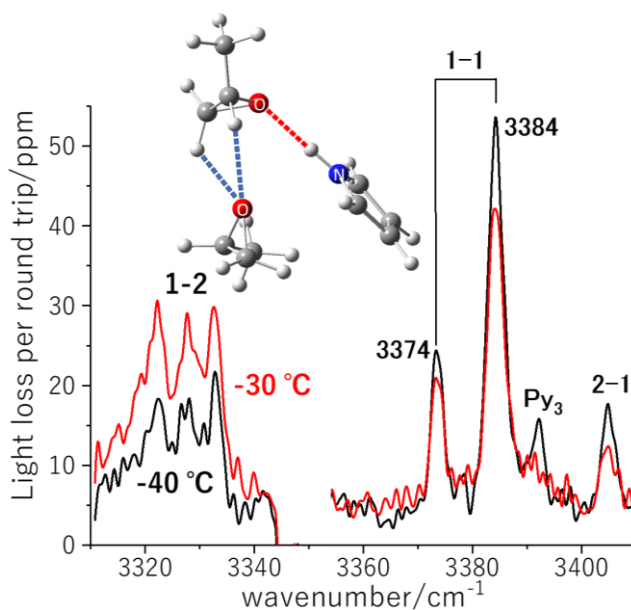


Fig. 1. IR spectra of Py-Po clusters.

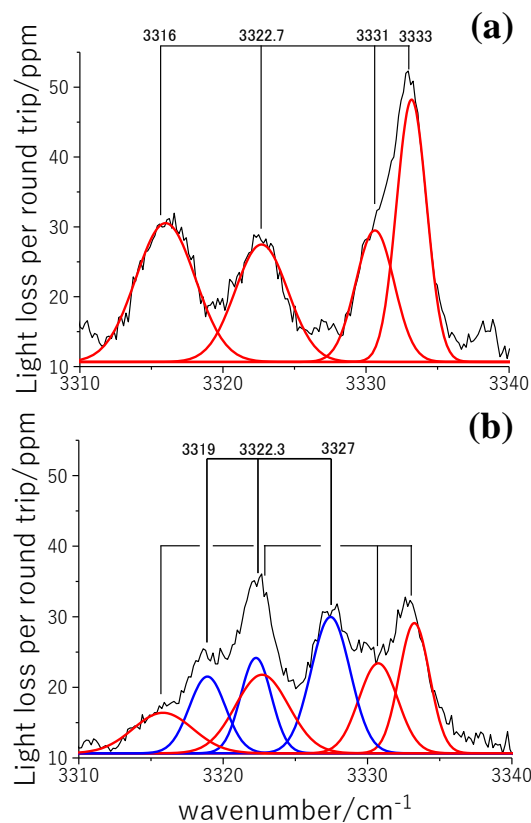


Fig. 2. IR spectra of (a) homo type (b) homo- and hetero-types of Py₁-Po₂ clusters.

TiOラジカルとO₂との反応速度定数¹日女大理○山北奈美¹, 樋口容子¹, 今城尚志¹Kinetics of the reaction of TiO radical with O₂○Nami Yamakita¹, Yoko Higuchi¹, Takashi Imajo¹¹ Department of Chemical and Biological Sciences, Japan Women's University, Japan

【Abstract】 The TiO radical was produced by laser vaporization of white TiO₂ solid and detected by cavity ring-down spectroscopy. The difference of total cavity loss $\Delta\Gamma = \Gamma$ (total cavity loss at B³Π-X³Δ transition wavelength near 615.8 nm) - Γ_{off} (total cavity loss at off resonance wavelength), which was proportional to the number density of the TiO radical, was measured. The intensities of $\Delta\Gamma$ attenuated faster at higher flow rate (partial pressure) of O₂ molecule. From linear least-squares fits to plots of the logarithmic attenuation of $\Delta\Gamma$, the rate constants for the reaction of TiO with O₂ were determined in Ar buffer gas at room temperature. Since obtained reaction rate constants depend on total pressures in the range of 1 ~ 5 Torr, suggested reaction mechanism is termolecular association.

【序】 気相において、基底状態における遷移金属原子の2分子反応速度定数が報告され、基底状態において 3dⁿ-4s² の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった[1]。Sc、Ti、V、Ni は、炭素-炭素 2重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない[1]。また、Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O₂、N₂O との反応速度定数が報告されている[2]。基底状態の Ti (³F)(電子状態:3d²4s²) と O₂ では、全圧 0.4 Torr で $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、0.8 Torr で $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であり、全圧依存性が見られず、O 原子の引き抜き反応が起こることが示唆された[2]。

我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、一連の 3d 遷移金属一酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。TiO ラジカルと O₂ 分子との反応については、当研究室において本研究と同様な方法により測定し 2008 年に報告した[3]。この時の TiO ラジカルは、金属固体の Ti をレーザー蒸発して O₂ 分子と反応させて生成し、測定に用いた遷移は C³Δ-X³Δ(0-0)であった。得られた反応速度定数は全圧 0.5 Torr で $(5.7 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(9.0 \pm 1.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。その後、金属固体ではなく金属酸化物固体をレーザー蒸発するほうがラジカル生成法としての汎用性が高いことが分かり、2014 年に TiO₂ 固体をレーザー蒸発して生成した TiO ラジカルと O₂ 分子との反応速度定数を報告した[4]。この時に用いた遷移は B³Π-X³Δ(0-0)であった。得られた反応速度定数は 0.5 Torr で $(2.80 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で $(3.87 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.5 Torr で $(4.04 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。2008 年に報告した反応速度定数のほうが小さく、その理由としてラジカル生成法の違い等の原因を考えたが、小さい反応速度定数が得られた原因を明らかにできていない。最近、当研究室においてより高い全圧での測定が可能になったので、2014 年の報告の継続で今回は 5 Torr までの測定結果を報告する。

【実験】 白色円盤状の TiO_2 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射しレーザー蒸発させることにより TiO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザー 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の $\text{B}^3\Pi\text{-X}^3\Delta(0-0)$ 遷移 (615.8 nm 付近) の吸収スペクトル[5]を観測した。色素は rhodamine 101 を用いた。バッファーガスは Ar である。全圧測定にバラトロンを用い、Ar と反応物である O_2 分子の流量はマスフローメーターで測定した。測定は全圧を 1 ~ 5 Torr の間で変化させて行った。キャビティリングダウン分光法と時間分解法を組み合わせ室温における TiO ラジカルと O_2 分子との反応速度定数を決定した。

【結果と考察】 反応速度定数を決定する方法は以前[3]と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロス ($\Delta\Gamma$) をラジカルの吸収量とした。レーザー蒸発に対して検出用レーザーの照射を遅らせていき、吸収量の変化を測定した。 O_2 分子の分圧を変えて全圧 5 Torr で測定した結果の一例を Fig.1 に示す。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減衰となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。複数回の実験から決定された反応速度定数 k は全圧 1 Torr で $(4.1 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、2 Torr で $(6.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、3 Torr で $(7.3 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、4 Torr で $(8.9 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、5 Torr で $(8.9 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった。 $\text{B}^3\Pi\text{-X}^3\Delta(0-0)$ 遷移を用いて得られているすべての反応速度定数を全圧に対してプロットし Fig.2 に示した。全圧依存性があることが 2014 年報告時[4]よりも明らかになり、 TiO ラジカルと O_2 分子との反応は会合反応であると考えられる。全圧の値を現在の値の中間にするなどデータ数を増やし、全体像を明確にする努力をしている。

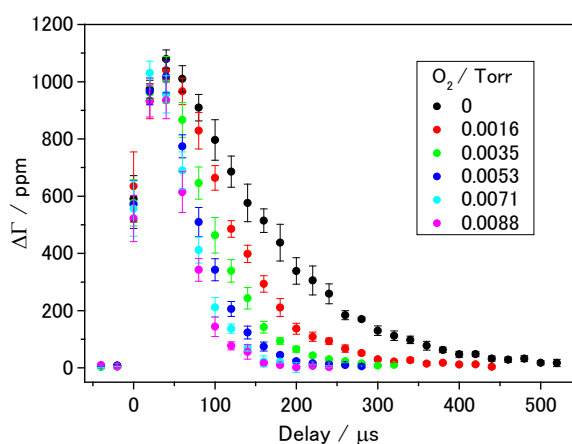


Fig.1. Measured $\Delta\Gamma$ at 5 Torr

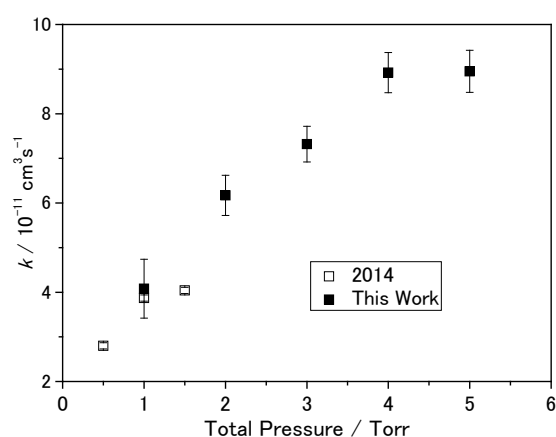


Fig.2. Total pressure dependence of k

【参考文献】

- [1] D.Ritter, J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
- [2] D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
- [3] Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
- [4] 山北, 堀澤, 宮本, 高岡, 山崎, 樋口, 今城, 第 8 回分子科学討論会, 2P016 (2014).
- [5] J.G.Phillips, *J.Suppl.Ser.*, **26**, 313(1973).

強光子場中の H_2O^{2+} から放出されたプロトンの運動量分布：
時間依存断熱状態法による評価

¹東大院理, ²東北大金研, ³東北大院理
○高翔¹, 山内薫¹, 山崎馨², 菅野学³, 河野裕彦³

Momentum distribution of protons ejected from H_2O^{2+} in an ultrashort intense laser field obtained by time-dependent adiabatic-state method

○Sho Koh¹, Kaoru Yamanouchi¹, Kaoru Yamazaki², Manabu Kanno³, Hirohiko Kono³
¹ Graduate School of Science, The University of Tokyo, Japan
² Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan
³ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 We performed *ab initio* molecular dynamics calculations combined with a time dependent adiabatic state approach in order to investigate the effect of a laser field on the momentum distribution of protons ejected from H_2O^{2+} and found that H_2O^{2+} decomposes on the lowest time-dependent adiabatic-state surface through the two-body dissociation into $\text{HO}^+ + \text{H}^+$ as well as through the three-body dissociation into $\text{H}^+ + \text{O} + \text{H}^+$. For the two-body dissociation, the peak position of the proton momentum distribution is in good agreement with that observed in the previous experiment. For the three-body dissociation, we found that the momentum distribution of protons varies sensitively to the timing of the preparation of H_2O^{2+} , reflecting the temporal variation of the barrier along the three-body dissociation coordinate on the time-dependent adiabatic-state potential of H_2O^{2+} .

【Introduction】 In an intense laser field, molecules are strongly coupled with the light field, and their structural deformation and bond breaking processes are governed by their light-dressed potential energy surfaces [1,2], and therefore, in these decades, control of chemical bond breaking processes in polyatomic molecules in an intense laser field has been an attractive research topic [3]. In our previous report, we showed experimentally that the momentum distribution of protons ejected from H_2O in an ultrashort intense laser field exhibited multiple peak profiles and that these profiles vary sensitively to the laser pulse duration [4].

In the present study, in order to investigate the laser field effect on the momentum of protons ejected from H_2O^{2+} , we performed *ab initio* molecular dynamics calculation using the time-dependent adiabatic-state (TDAS) approach [5].

【Theoretical calculations】 A TDAS, $\{|n(R, t)\rangle\}$, characterized by the nuclear coordinate R and time t , is an eigenfunction of the instantaneous electronic Hamiltonian $H_{el}(R, t)$, that is,

$$H_{el}(R, t)|n(R, t)\rangle = E_n(R, t)|n(R, t)\rangle.$$

The instantaneous electronic Hamiltonian can be expressed as the sum of the field-free adiabatic electronic Hamiltonian, $H_{el}(R, \varepsilon(t) = 0)$, and the electric dipole interaction $-\mu\varepsilon(t)$, that is,

$$H_{el}(R, t) = H_{el}(R, \varepsilon(t) = 0) - \mu\varepsilon(t),$$

where $\varepsilon(t)$ stands for the laser electric field.

We calculated the classical trajectories on the lowest energy TDAS surfaces of H_2O , H_2O^+ and H_2O^{2+} for the two different sets of near-IR (800 nm) light field conditions, $(\Delta t, I) = (8 \text{ fs}, 1.6 \text{ PW/cm}^2)$ and $(20 \text{ fs}, 0.64 \text{ PW/cm}^2)$, corresponding to the conditions adopted in the previous experiment [4], where Δt denotes the light pulse duration and I denotes the peak light-field intensity. The electronic states were calculated using the complete active space self-consistent

field (CASSCF) method with the basis set of 6-311+G(*d,p*). We assume that H₂O takes initially the equilibrium structure in the electronic ground state, and that the initial velocities of the nuclei take a Wigner distribution at the vibrational and electronic ground state. We started the calculation on the TDAS of neutral H₂O, and switched the TDAS to that of H₂O⁺ when the laser intensity exceeds 10¹³ W/cm². We varied the timing of the generation of H₂O²⁺ from H₂O⁺ within the light pulse.

【Results and discussion】 We found that H₂O²⁺ decomposes on the lowest-energy TDAS surface through the two-body dissociation into HO⁺ + H⁺ as well as through the three-body dissociation into H⁺ + O + H⁺. In the case of the two-body dissociation, the peak positions of the momentum distribution of the protons observed experimentally at 32×10³ u ms⁻¹ (peak 4 in Figures 1 (a) and 1 (b)) [4] for the two different laser-field conditions were reproduced well by the present calculations. Figures 1 (c) and 1 (d) show the total momentum distribution along the direction parallel to the laser polarization of the ejected protons through the two-body dissociation, obtained by the sum of the distributions at all the timings of the preparation of H₂O²⁺ from H₂O⁺. The present theoretical results show that the peak momentum positions are located at 32×10³ u ms⁻¹ in both of the two different laser pulse durations, which is consistent with the experimental results in which the momentum for the peak 4 does not change for the two different laser pulse durations.

For the three-body dissociation, we found that the momentum distribution of protons varies sensitively to the timing of the preparation of H₂O²⁺ because the barrier on the TDAS potential along the three-body dissociation coordinate varies largely in response to the temporal variation of the light field intensity.

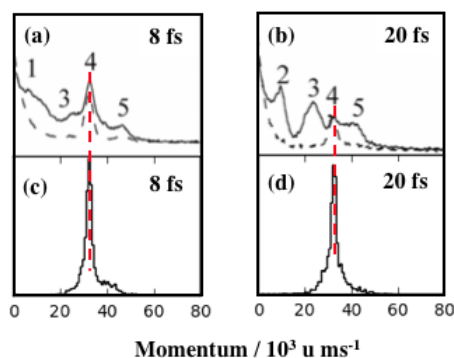


Fig. 1. (a) The momentum distribution of H⁺ ejected from H₂O by the irradiation of an 8-fs laser pulse whose peak intensity is 1.6 PW/cm² and (b) the momentum distribution of H⁺ ejected from H₂O by the irradiation of a 20-fs laser pulse whose peak intensity is 0.64 PW/cm² [4]. The solid curve and dashed curve show the results obtained when the laser polarization direction is set to be parallel and perpendicular to the TOF axis, respectively. (c), (d) The total momentum distributions along the direction parallel to the laser polarization of H⁺ ejected through the two-body dissociation when the pulse durations are (c) 8 fs and of (d) 20 fs obtained as the sums of the momentum distributions for all the timings of the preparation of H₂O²⁺ from H₂O⁺.

【Reference】

- [1] H. Kono, K. Shiro, M. Shiota, Y. Fujimura, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5627 (2001).
- [2] H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, Y. Fujimura, *Chem. Phys.* **304**, 203 (2004).
- [3] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, F. Kannari, *J. Chem. Phys.* **119**, 4179 (2003).
- [4] H. Nakano, Y. Furukawa, A. Ishizawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, JFA6 (2006).
- [5] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8020 (2003).

多サイクル、および、単一サイクルレーザーパルスによるレーザーアシ ステッド電子散乱過程における衝突時刻のアト秒精度での決定

¹東大院理

○歸家令果¹, 石田角太¹, 森本裕也¹, 山内 薫¹

Determination of collision times with attosecond precision in laser-assisted electron scattering by multi-cycle and single-cycle laser pulses

○Reika Kanya¹, Kakuta Ishida¹, Yuya Morimoto¹, Kaoru Yamanouchi¹

¹ *Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo, Japan*

【Abstract】 We introduce two schemes for estimating collision times with attosecond temporal resolutions for laser-assisted electron scattering processes induced by multi-cycle near-infrared laser pulses and single-cycle mid-infrared laser pulses.

【Introduction】 One of the most challenging themes in molecular science is to probe ultrafast changes in geometrical structures of isolated molecules in real time with the atomic-scale spatial resolution. Until now several pioneering attempts have been made for achieving the goal by using newly developed experimental methods such as electron diffraction with ultrashort relativistic electron pulses, X-ray diffraction with X-ray free electron lasers, laser-induced electron diffraction, and laser-assisted electron diffraction as reviewed in Ref. [1]. Recently, we proposed another electron diffraction method called THz-wave assisted electron diffraction (TAED) [2], by which geometrical structures of molecules can be determined with the femtosecond temporal resolution. In the present study, we introduce two methods for achieving the attosecond temporal resolution in estimating collision times in laser-assisted electron scattering (LAES) processes induced by multi-cycle near-infrared laser pulses [3] and single-cycle mid-infrared laser pulses.

【Method】 When LAES processes are induced by multi-cycle laser electric fields expressed as $F_0 \cos \omega t$, the mechanism of the LAES process can be described in terms of a dimensionless parameter, ξ , defined by

$$\xi = \frac{e}{m_e \omega^2} \mathbf{F}_0 \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (1)$$

where \mathbf{k}_i and \mathbf{k}_f are the wave vectors of the incident electron and the scattered electron, respectively, e is unit charge, m_e is mass of electron. When $|\xi| \gg |\Delta E|$, where ΔE is the energy shift of scattered electrons, LAES processes can be described in terms of scattering trajectories of classical mechanical electrons in an laser field. Consequently, the collision time, t_c , *i.e.*, the time when the electron-atom collision occurs, can be expressed as

$$t_c = \pm \omega^{-1} \arccos \left(\frac{\Delta E}{\xi \hbar \omega} \right) + mT, \quad (2)$$

where m is an arbitrary integer and T is the laser field period. Equation (2) shows that the collision time within the optical cycle can be estimated from the energy shift and the deflection angle of scattered electrons.

For LAES processes induced by a single-cycle laser electric field, the differential cross section can be evaluated by the semiclassical formula reported in Ref. [2]. By using the

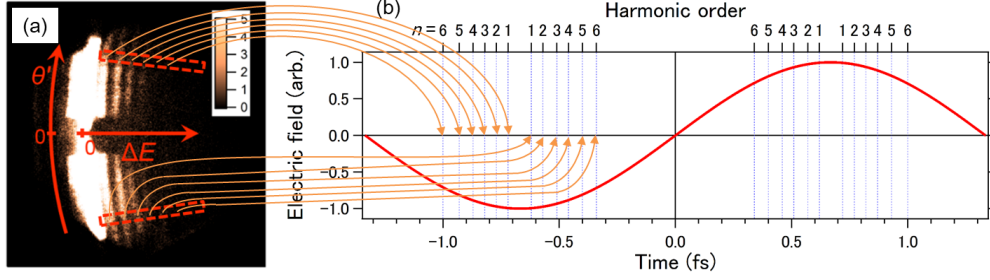


Fig. 1. (a) Energy-resolved angular distributions of scattered electrons. (b) Assignments of collision times for LAES processes yielding the scattering angles of $\pm 11.8^\circ$. Red solid line: electric field of the laser field. Blue dotted vertical lines: collision times for the respective harmonic orders, $n = \Delta E / (\hbar\omega)$.

formula, the intensity of electron scattering by H_2^+ in a single-cycle mid-infrared laser pulse ($\lambda = 4 \mu\text{m}$, $\Delta t = 13 \text{ fs}$, $I = 1.0 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$) was calculated numerically. In this semiclassical treatment, LAES processes satisfy the relation [2] given by

$$\Delta E = \frac{\hbar e}{m_e} \mathbf{A}(t_c) \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (3)$$

where $\mathbf{A}(t)$ is the vector potential of the laser field. Therefore, if $\mathbf{A}(t)$ is known in advance, energy-resolved angular distributions of LAES signals can be converted into time-resolved angular distributions.

【Results and discussion】 Figure 1(a) shows the energy-resolved angular distribution obtained from the measurements of LAES by Xe atoms in a multi-cycle near-infrared laser field ($\Delta t = 100 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $I = 8.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) using a 1 keV electron beam [3]. If it is assumed that the scattering occurs around the peak field intensity, the collision times can be estimated by Eq. (2). For example, the collision times for the LAES signals at the scattering angles of $\pm 11.8^\circ$, which are expressed as the square areas enclosed by the broken lines in Fig. 1(a), are shown by the arrows in Fig. 1(b) for the respective harmonic orders, $n = \Delta E / (\hbar\omega)$, showing that slight differences in the collision times of the order of 10 attoseconds can be discriminated.

Figure 2(a) shows the signal distributions of electrons scattered by dissociating H_2^+ molecular ions. By converting the energy shift axis in Fig. 2(a) to the collision time axis, the time-dependent electron diffraction patterns are obtained. From the analysis of the electron diffraction patterns, the time-dependent internuclear distance, $R(t)$, of H_2^+ is retrieved. As shown in Fig. 2(b), the retrieved $R(t)$ (the red solid line) is in good agreement with the initially given $R(t)$ (the black solid line), showing that ultrafast structural changes in geometrical structure of molecules can be probed with the attosecond temporal resolution.

【Acknowledgements】 This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers JP26288004, JP15H05696, and JP17H03004, and by a grant from Morino Foundation for Molecular Science.

【References】

- [1] J. Xu, C. I. Baga, P. Agostini, and L. F. DiMauro, *J. Phys. B* **49**, 112001 (2016).
- [2] R. Kanya and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. A* **95**, 033416 (2017).
- [3] K. Ishida, Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. A* **95**, 023414 (2017).

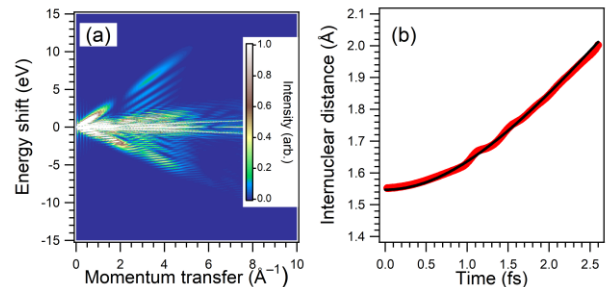


Fig. 2. (a) Signal distributions of electrons scattered by dissociating H_2^+ molecular ions. (b) Time-dependent internuclear distance, $R(t)$. Black solid line: initially given $R(t)$, Red solid line: $R(t)$ retrieved from the analysis of the intensity distributions in Fig. 2(a).

3-formylchromoneプロトン化イオンの衝突誘起反応

横浜市立大学大学院生命ナノ¹○王子星ゆり¹, 臼井優¹, 笹岡映也人¹, 野々瀬真司¹

Collision induced reaction of 3-formylchromone protonated ion

○Hoshiyuri Oji¹, Yu Usui², Hayato Sasaoka³, Shinji Nonose¹
¹ Department of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

【Abstract】

Chromones are known to pronounce various biological activity. Also, aldehydes are formed in lipid peroxidation, which have been studied extensively in mass spectrometry. In this study, we studied about time- and temperature-, vibration voltage- dependence, vibration voltage time delay- dependence of 3-formylchromone protonated ion $[M+H]^+$ and fragment ions with home-made ESI-CID tandem mass spectrometer. H_2 elimination occurred as a major fragmentation pathway in CID studies of 3-formylchromone protonated ion $[M+H-H_2]^+$. After elimination of H_2 , fragment ion is collided with H_2O to form hydrate ion $[M+H-H_2+H_2O]^+$. At high vibration voltages, hydrate ion generated fragment ion sequentially. In temperature-dependence, we calculated reaction rate constant k and discussed.

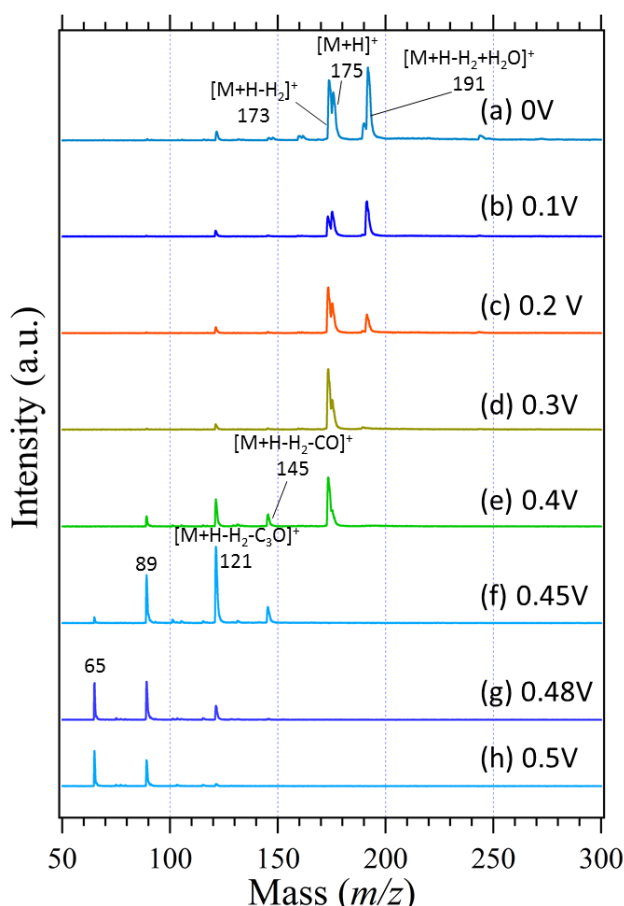


Fig. 1. Mass spectra of 3-formylchromone with various vibration voltage (300 K)

【序】

Chromone 類は様々な生理活性を示すことが知られているベンゾピラン誘導体である。¹⁾また、アルデヒド類は脂質過酸化などにおいて形成されるために、質量分析学においてよく研究されている化合物類である。P. Neta らは 3-formylchromone プロトン化イオン $[M+H]^+$ の CID 研究において、主フラグメンテーション経路として H_2 脱離が起こることを発見した。²⁾また、 H_2 脱離した後にイオントラップ内に存在する希薄な水蒸気と衝突することで、水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ が生成し、フラグメントイオンを生成することも報告されている。本研究では、 $[M+H]^+$ イオン (m/z 175) およびフラグメントイオンの時間・温度依存性および振動電圧・振動時間・振動デレー時間依存性について考察をおこなった。

【方法 (実験・理論)】

実験には研究室自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。

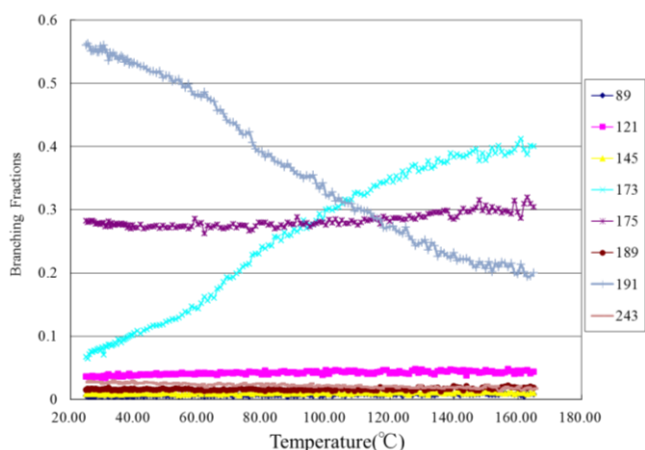


Fig. 2. Plots of temperature dependence of Precursor ion and product ion

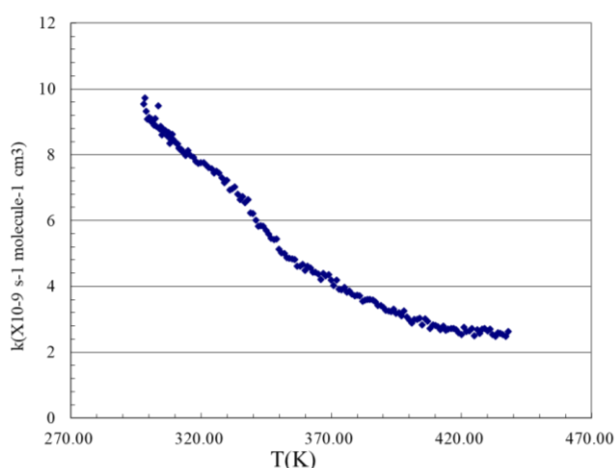


Fig. 3. Plots of reaction rate constant of collision induced reaction

こり、 m/z 145, m/z 121 等のフラグメントイオンが生成した。このことから、イオン化時からガスセル内で H_2 脱離反応、水和反応、脱水反応、CID 反応が起こっていることが確認された。次に Fig.2 で、ガスセル内の温度を変化させて得られたマススペクトルの存在量から分岐比を求めたグラフを示す。この結果から、温度を下げると $[M+H-H_2]^+$ イオンより水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ が生成される水和反応が促進されることがわかった。また、得られたイオンの存在量から水和反応の反応速度定数 k を求めプロットしたグラフを Fig.3 に示す。このときのガスセル内水分子密度は 6.41×10^{-6} Pa であった。このグラフから、温度が下がるほど反応速度定数が上がることが示された。

エレクトロスプレーイオン化法により 3-formylchromone プロトン化イオン $[M+H]^+$ を生成させ、真空中に導入した。その後、イオンファネルによってイオンを収束しパルスの的に噴出させ、四重極質量分析計(Q-MS)により m/z 175 イオンのみを選別し、衝突反応セル (ガスセル) に導入した。ガスセル内 OPIG 直流電圧 (OPIG-DC) を変化させ、CID(Collision induced dissociation)反応を誘起させた。そして、プリカーサーイオンおよび生成物イオンを飛行時間型質量分析計(TOF-MS)で検出した。

【結果・考察】

Fig.1 に、ガスセル温度 300K において振動電圧を変化させたマススペクトルを示す。(a)で m/z 175 イオンを選別した後に、 H_2 が脱離した $[M+H-H_2]^+$ イオン (m/z 173)が速やかに生成され、水和物イオン $[M+H-H_2+H_2O]^+$ (m/z 191)も生成された。(b)振動電圧を大きくしていくと H_2 脱離がより進行し、水和反応により水和物イオンが生成した。

さらに(c)~(h)で、振動電圧を大きくすると水和物イオンから水が脱離した。得られた $[M+H-H_2]^+$ イオンから CO 脱離などのフラグメンテーションが逐次的に起

【参考文献】

- [1] S. Khadem, R.J. Merles, *Molecules*, **17**, 191-206 (2012)
- [2] P. Neta et al., *Rapid commun. Mass Spectrom.*, **28**, 1871-1882 (2014)

$H^+(H_2S)_n(H_2O)_m$ クラスターの赤外分光 ～混合クラスターにおける余剰プロトンの位置決定～

¹東北大理, ²東北大院理,
○服部圭吾¹, 王丹丹², 藤井朱鳥²

Infrared Spectroscopy of $H^+(H_2S)_n(H_2O)_m$ Excess Proton Location in Mixed Clusters

○Keigo Hattori¹, Dandan Wang², Asuka Fujii²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Japan

² Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Water and hydrogen sulfide have the same hydrogen bond coordination property. It has, however, been shown that their neat protonated clusters show the different hydrogen bond structures. In the present study, infrared spectroscopy was applied to $H^+(H_2S)_n(H_2O)_m$ ($n=1-4$, $m=1$) protonated mixed clusters. While the proton affinity of hydrogen sulfide is larger than that of water, the preferential protonation to the water moiety was found in the observed size range. In $H^+(H_2S)_1(H_2O)_1$, the protonation also occurs to the water moiety, but the predominant fragmentation to protonated hydrogen sulfide was observed.

【序】酸素と硫黄は同族元素であるため、水と硫化水素は同じ水素結合配位能力を持つ。しかし、プロトン付加クラスターにおいては $H^+(H_2S)_n$ は $H^+(H_2O)_n$ とは多くの異なる点を持つことが最近明らかとなっている[1]。例えば、 $H^+(H_2O)_n$ に見られる Zundel 型イオンコア ($H_2O-H^+-OH_2$) は $H^+(H_2S)_n$ には現れず、また $H^+(H_2S)_n$ は水素結合殻に加えて、電荷- (誘起) 双極子相互作用による溶媒和殻を形成する。そこで、水と硫化水素のプロトン付加混合クラスターにおける水素結合構造と余剰プロトン位置を赤外分光と理論計算により調べることを企図した。今回は水1分子のみ含む $H^+(H_2S)_n(H_2O)_m$ ($n=1-4$, $m=1$) に注目して報告を行う。

【方法】 試料を含む超音速ジェットに対してパルス放電を行い、プロトン付加混合クラスターを生成した。重連型の四重極質量分析器を用いてサイズ (質量) 選別赤外解離分光を行った。初段質量分析器の分解能を $\Delta m/z < 1$ とし、ラジカルクラスターカチオン $[(H_2S)_n(H_2O)_m]^+$ の寄与を除いた条件でスペクトル測定を行った。また、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで安定構造の探索と振動数計算を行った。

【結果・考察】 Fig.1 に $H^+(H_2S)_1(H_2O)_1$ の赤外スペクトルとそのシミュレーションを示す。赤外吸収による解離は中性 H_2O フラグメントの生成チャンネルについてのみ生じ、 3600cm^{-1} 付近にややブロードニングした水の自由 OH 伸縮振動バンドが観測された。

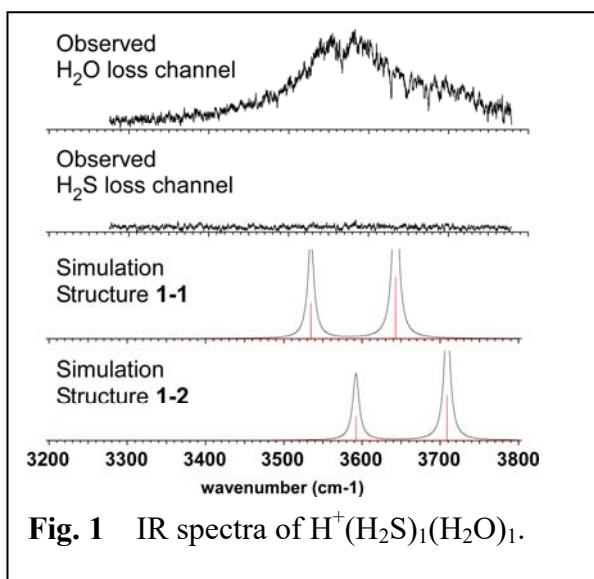
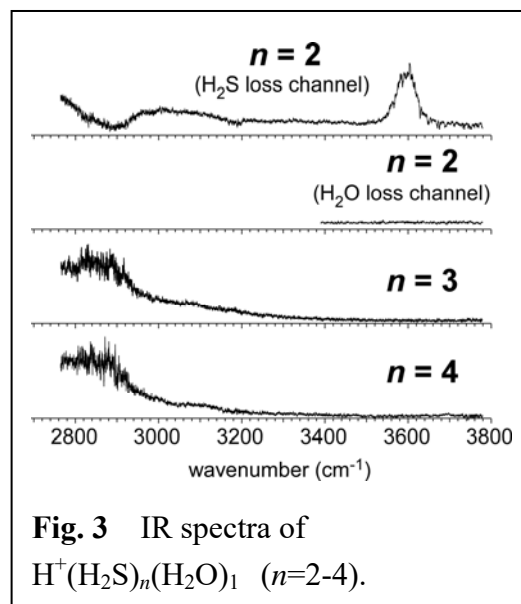
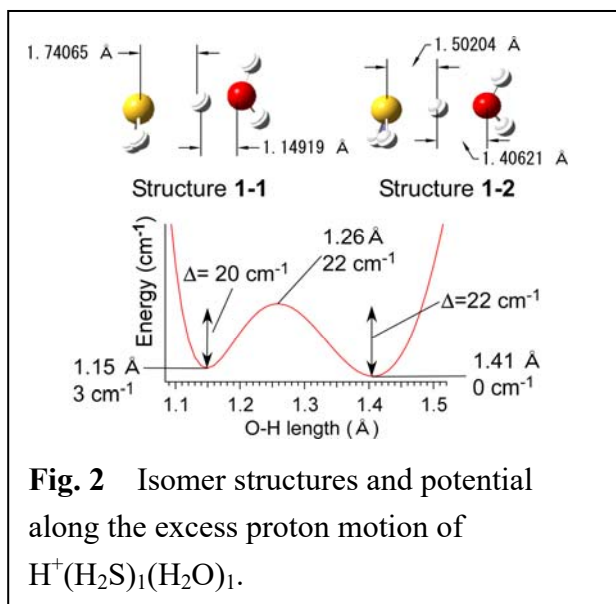
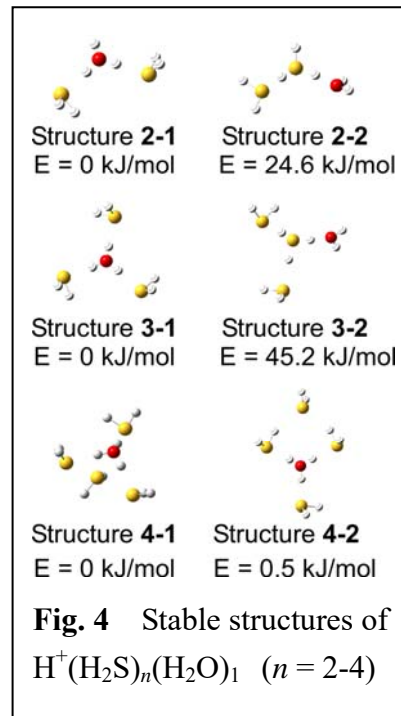


Fig. 1 IR spectra of $H^+(H_2S)_1(H_2O)_1$.



理論計算では Fig.2 に示す余剰プロトンを 2 分子で共有する 2 つの異性体が安定構造として得られ、いずれもプロトンの位置は少し水分子側に寄っている。しかしこれらの構造間の障壁(22 cm^{-1})は明らかにプロトン振動のゼロ点振動準位よりも低く、実際のクラスターはこれらの異性体を統合したものであると考えられる。実測スペクトルの自由 OH 振動数も 2 つの異性体に予想される振動数の中間となっており、この考えを支持している。クラスター中では水側にやや寄っている余剰プロトンが解離後は硫化水素側にのみ観測された。単体では硫化水素のプロトン親和力は 705 kJ/mol であり、水 (697 kJ/mol) よりも大きい。そのため、解離に際してはエネルギー的に有利な硫化水素側にプロトンが移動したものと考えられる。

Fig.3 に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n(\text{H}_2\text{O})_1$ ($n = 2-4$) の赤外スペクトルを示す。いずれも中性 H_2S が脱離するチャンネルを観測して得たもので、中性 H_2O の脱離は観測されなかった。 $n=2$ では自由 OH 伸縮振動バンドが 1 本のみ現れ、 $n=3, 4$ では自由 OH 振動領域に全くバンドが現れなかった。 H_2S がイオンコア (H_3S^+) となった場合、 $n = 2, 3$ では 2 本、 $n = 4$ では少なくとも 1 本の自由 OH 伸縮振動バンドが現れなくてはならない。従って、実測スペクトルはこれらのクラスターにおいてイオンコアが Eigen 型の H_3O^+ であることを示している。計算においても Fig.4 に示すように水が余剰プロトンを保持する構造が最安定構造であり、スペクトルシミュレーションも実測スペクトルを良く再現するものが得られている。上述のように硫化水素は水よりもプロトン親和力が大きい、水が 1 分子混入すると、プロトンは水側へ移動することが示された。硫化水素は分極率が大きく、電荷-誘起双極子相互作用により余剰電荷を強く安定化できる。そのため、硫化水素がプロトン付加サイトに対して溶媒分子となることにより大きな安定化エネルギーが得られ、水の小さなプロトン親和力を補償することが、水への優先的なプロトン付加の理由であると考えられる。このことは、多成分系におけるプロトン付加サイトは、可能な付加サイトのプロトン親和力の大小関係だけでは決まらないことを意味している。



【参考文献】 [1] D. Wang, A. Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 2036 (2017).

ヘテロダイン検出を可能とする 同軸二重共鳴分光システムの開発

東工大理学院
○村松秀和, 金森英人

Development of double resonance spectroscopy system for heterodyne detection

○Hidekazu Muramatsu, Hideto Kanamori
Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 In this study, we are trying to establish optical heterodyne detection in double resonance experiment. It is necessary to get optical heterodyne beat signal by a photo-mixer, the two laser beams should have a common directed configuration. However, commonly, the two laser beams in double resonance spectroscopy is arranged in a counter-propagated configuration. In order to clear this problem, we introduce an intermodulation technique based on frequency modulation of each laser. Here, we present a result of this new method applied to the I_2 molecule.

【序】 本研究では二重共鳴分光を使ったヘテロダイン位相敏感検出法の開発を行っている。二重共鳴分光は対向型の実験配置で行われることが多いが、二重共鳴信号をヘテロダイン検出するためには、二本の光のビートを取るために同時に検出器（光ミキサー）に入射する必要があるため、同方向型の配置で二重共鳴分光を行う必要がある。そのため、LIFを検出する二重共鳴分光で有効な方法として知られるチョッパーを用いた Intermodulation technique をそのまま適用することはできない。そこで、本研究では、チョッパー変調の代わりにレーザーの周波数変調を用いて、高感度高分解能な測定を実現することを目指した。しかしながら、同方向型の二重共鳴分光を超微細構造を有する系に適用すると、対向型の配置に比べてこの分裂幅が圧縮されることが予想される。本研究では、多様な超微細構造を有するヨウ素分子を対象として、この手法の実現と評価を目的とした。

【方法（理論）】 本研究では周波数変調を用いて Intermodulation technique を実現する。二つの単一モードのレーザー光 ω_1, ω_2 をそれぞれ f_1, f_2 で周波数変調すると、二重共鳴信号は変調周波数の和 $f_1 + f_2$ または差 $f_1 - f_2$ の周期の成分を持つことになる。したがって、これらの周波数を参照信号としてロックイン検出することで二重共鳴信号を得ることができる。

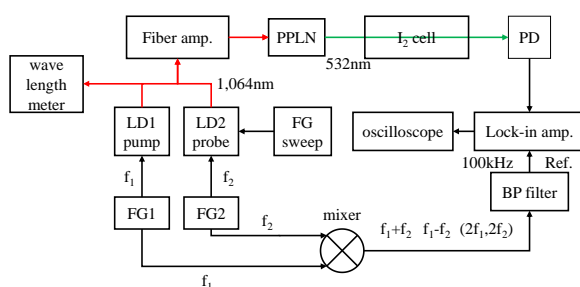


Fig. 1. Experimental setup

【方法（実験）】 実験配置を図 1 に示す。波長可変光源として二台の 1,064nm 付近の単一モード DFB 半導体レーザーを用い、これらを光ファイバーでカップルし、ファイバーアンプに入力する。ファイバーアンプで 10W 程度に増幅した後、非線形光学結晶 (PPLN) によって SHG 光を生成し、これが同軸でヨウ素セルに入射する。光源の周波

数変調は、ファンクションジェネレーター (FG1, FG2) によって半導体レーザーの電流コントローラーの外部変調入力回路を通して行う。また、同時に double balanced mixer を用いて、変調周波数の和周波および差周波を生成し、和周波あるいは差周波をバンドパスフィルタにより選択し、ロックインアンプの参照信号とした。これにより detector から得られた信号から二重共鳴信号成分だけを取り出すことができる。今回の測定では、ヨウ素分子の B-X、R(40)32-0 遷移を pump し、P(40)32-0 を probe として観測した。

【結果・考察】 この遷移には図 1 (a) の対向型配置で測定されたラムデップスペクトルに示されるように、15本の超微細構造分裂が存在する。これに対して、今回得られた結果を図 2(b) (c) に示す。同方向型の二重共鳴分光で観測される分裂は以下のように計算できる。pump される超微細構造分裂の周波数を ω_1 と ω_2 、probe される超微細構造分裂の周波数を ω_1' と ω_2' 、pump 光の周波数を ω_{pump} とすると、その間隔は

$$\Delta\omega = \left(\frac{\omega_1'}{\omega_1} - \frac{\omega_2'}{\omega_2} \right) \omega_{pump}$$

で表される。この間隔は非常に小さく、図 2(c) のようにいくつかの超微細構造分裂が重なって太った信号が観測された。しかし、各ピークのドップラー幅は 440MHz 程度であり、pump 光によりすべての超微細構造分裂を励起するわけではないので、観測される信号はすべての超微細構造分裂を反映しているわけではなく、一部分のみを観測していることとなる。そこで、図 2(b) のように pump 位置をレッド側に固定して観測すると、分裂したスペクトルが得られた。これが、最もレッド側にあるシングルピークとその一つとなりのピークが形成するものであると仮定すると、先ほどの式から分裂間隔は $1.6 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ 程度と見積もれ、観測された分裂間隔と一致し、超微細構造分裂が観測されたことがわかる。

今回の結果より、周波数変調を用いた Intermodulation technique を導入することで、二重共鳴分光を使ったヘテロダイン位相敏感検出法への道を開いた。またこのことは吸収ベースの検出が主力となる赤外領域の二重共鳴分光の可能性を大きく広げるものである。

【参考文献】

[1] H. Kato et al, "Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15000 to 19000 cm^{-1} part4".

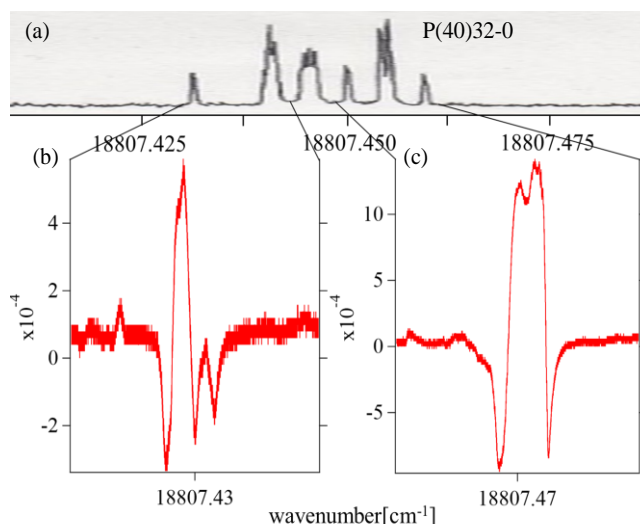


Fig. 2. Result

(a) Lamb-dip spectrum[1] of P(40)

(b) double resonance signal obtained by pumping at 18811.026cm^{-1}

(c) double resonance signal obtained by pumping at 18811.068cm^{-1}

ベンゼンクラスターにおける分子間振動ダイナミクスの時間領域観測

¹東工大理, ²東大院総合○村井友海¹, 水瀬賢太¹, 長谷川宗良², 大島康裕¹**Real-time observation of intermolecular vibrational dynamics
in benzene clusters**○Tomomi Murai¹, Kenta Mizuse¹, Hirokazu Hasegawa², Yasuhiro Ohshima¹¹ *Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan*² *Graduate School of Arts and Science, Tokyo University, Japan*

【Abstract】 The interaction between aromatic molecules is one of the key factors, for example, to govern the structures of biomolecules. To elucidate the intermolecular interaction of aromatic molecules from the microscopic perspective, experimental characterization of intermolecular vibrational level structures in the simplest system, benzene clusters, is of great importance. Here, we have carried out real-time observation of the intermolecular vibrational dynamics in benzene clusters utilizing the femtosecond pump-nanosecond probe method. We applied a short pump pulse to benzene clusters to create vibrational wavepackets via impulsive Raman excitation process. These wavepackets were interfered with applying two pump pulses, resulting in the change of populations in each eigenstate of the cluster, and the change of population was monitored by nanosecond probe pulse via R2PI process. From the periodical change of population, frequencies of intermolecular vibrations were determined for benzene clusters in the electronic ground state.

【序】 芳香族分子間の相互作用は、例えば DNA など生体分子の安定性に寄与していると考えられており、生体分子の構造を理解するうえでも重要である。芳香族分子間の相互作用をミクロな視点から解析するため、芳香族分子の最小単位であるベンゼンからなる分子クラスターについて、長年多くの研究が行われてきた。分子クラスターの構造や異性化について、分子間力に関するポテンシャルに基づいた議論を行うためには、分子クラスターの分子間振動準位構造を実験的に観測することが極めて重要である。ベンゼンクラスターについては、過去にイオン化検出誘導ラマン分光法を用いて分子間振動遷移が観測されている[1,2]。

ベンゼン2量体のような、構造変化によって分極率が大きく変化する系に対しては、高強度の短パルス光を照射することで、電子基底状態における振動波束を生成させる手法が開発されている[3,4]。この手法では、振動波束の干渉を利用し、分子間振動ダイナミクスを実時間で観測することができる。また、短パルス光の条件を最適化することで、段階的に高振動状態まで励起できると期待される。そこで本研究では、ベンゼンの分子間ポテンシャルを広範囲に探索するための第一段階として、この波束干渉の手法を用いてベンゼンクラスターの分子間振動ダイナミクスを実時間で観測し、分子間振動数を求めることを目的とした。

【実験】 ベンゼンクラスターは、ベンゼンをパルスバルブを用いて真空中に噴出させて生成させ、スキマーで切り出して超音速分子線とした。フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの出力光をポンプ光として、ベンゼンクラスターに照射した。ポンプ光の照射か

ら 50 ns 後に、ナノ秒色素レーザーの 2 倍波（プローブ光）でクラスターを共鳴 2 光子イオン化させ、飛行時間型質量分析器で質量選別して、ベンゼンクラスターの励起スペクトルを測定した。またマイケルソン干渉計を用いて、ポンプ光を適当な時間差のついたダブルパルスとした実験も行った。この場合には、プローブ光の波長をベンゼンクラスターの特定の振電バンドに固定して、2 つのポンプ光の間の時間差を掃引し、ベンゼンクラスターのイオンの信号量の変化を測定した。

【結果・考察】ここではベンゼン 2 量体の実験結果について述べる。ベンゼンの 6_0^1 振電バンド付近での、ベンゼン 2 量体の REMPI スペクトル、およびポンプ光を 1 パルスだけ照射したときの REMPI スペクトルの変化を、Fig. 1 に示す。ポンプ光の照射によって、2 量体由来のバンドの強度が弱くなり、そのバンド周辺にブロードなバンドが観測された。即ちポンプ光を照射することで、インパルスラマン過程によりベンゼン 2 量体の振動運動が励起され、振動基底状態の分布数が減少したことが分かった。

次に、Fig. 1 中の矢印のバンドにプローブ光の波長を固定し、2 つのポンプ光の間の時間間隔を掃引した。この時のベンゼン 2 量体イオンの信号量の変化を Fig. 2 に示す。ベンゼン 2 量体の振動基底状態の分布数が、ポンプ光の時間間隔に対して約 3 ps の周期で増減を繰り返している様子が観測された。この結果から、ポンプ光をダブルパルスとすることで、ポンプ光によって生成した振動波束同士が干渉し、ベンゼン 2 量体の振動基底状態の分布数が変化したことが分かった。この変化の周期性を調べるため、Fig. 2 の時間依存の信号にフーリエ変換を施したところ約 12cm^{-1} に明確なピークが表れた (Fig. 3)。この振動数は過去に報告されたベンゼン 2 量体の分子間振動数[1]と一致しており、ダブルパルス実験によってベンゼン 2 量体の分子間振動ダイナミクスを観測できたことが示された。

講演では 3 量体以上のベンゼンクラスターの結果についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] V. A. Ventura and P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **99**, 748 (1993).
 [2] M. W. Schaeffer, P. M. Maxton, P. M. Felker, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 544 (1994).
 [3] 長谷川, 北野, 大島, 第2回分子科学討論会, 2B16 (2008).
 [4] 長谷川, 大島, 第4回分子科学討論会, 1A17 (2010).

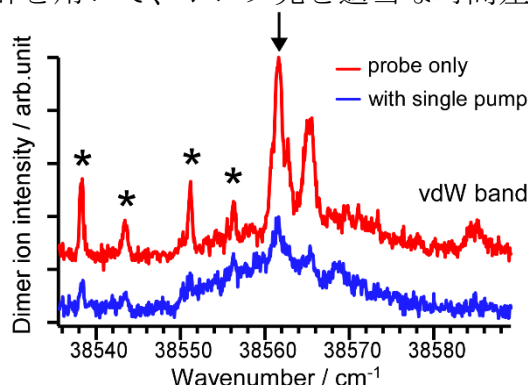


Fig. 1. REMPI spectrum of benzene dimer in the region of the 6_0^1 band of benzene and its change with irradiation of a pump pulse. Bands labeled with asterisks are from benzene trimer. The scales of these REMPI spectra are the same, but red one is offset.

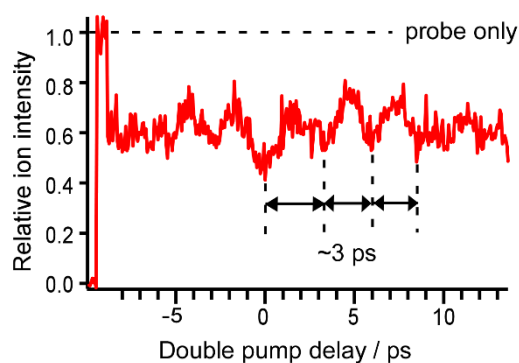


Fig. 2. Pump delay dependence of benzene dimer ion signals in double pulse experiment

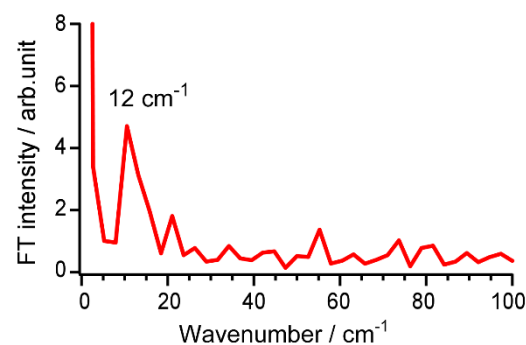


Fig. 3. Fourier transformation of the time trace in Fig. 2

4P013

波形整形ナノ秒パルスによる分子整列制御を用いた IBr同位体選択的イオン化

¹量研・関西, ²原子力機構, ³東大院・総合, ⁴東工大・理
○赤木浩¹, 熊田高之², 乙部智仁¹, 板倉隆二¹, 長谷川宗良³, 大島康裕⁴

Isotope-selective ionization utilizing IBr alignment with a switched nanosecond pulse

○Hiroshi Akagi¹, Takayuki Kumada², Tomohito Otobe¹, Ryuji Itakura¹, Hirokazu Hasegawa³,
Yasuhiro Ohshima⁴

¹ *Kansai Photon Science Institute QST, Japan*

² *Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan*

³ *Department of Integrated Sciences, The University of Tokyo, Japan*

⁴ *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

【Abstract】 The molecular laser isotope separation utilizing the field-free alignment is a strong candidate for an isotope separation method of heavy isotopes because the isotope selectivity does not decrease significantly as isotope mass of isotopologues increases. In the present work, we investigate Br-isotope selective ionization of IBr utilizing the alignment and angular dependent ionization. Because IBr isotopologues can be easily ionized by the alignment pulse due to its low ionization potential, we perform the experiments using different alignment pulses (60-fs, 300-fs, and switched 6-ns pulses) to investigate the alignment pulse dependence of the isotope selectivity. When we use the 60-fs pulse with its intensity of 8×10^{12} W/cm², the ion yield ratio of $R = I(I^{81}\text{Br}^+)/I(I^{79}\text{Br}^+)$ varies in the range of 0.90 to 1.13, as a function of time delay between the alignment and ionization pulses. The selectivity increases ($R = 0.87$ - 1.22) for the longer (300-fs) pulse with the same peak intensity. For the switched 6-ns pulse, the isotope separation is realized ($R = 0.93$ - 1.06) at the intensity being one order of magnitude lower than the fs pulses (5×10^{11} W/cm²).

【序】 我々のグループでは、高効率の重元素同位体分離を目指して、レーザーによる分子整列制御を利用した同位体選択的イオン化の研究を行っている。高強度レーザーの光電場によって分子の向きが揃った状態（分子整列状態）を作り出すと、回転周期後に再び分子整列状態が現れる。異なる同位体を含む分子は異なる回転周期を持つため、再整列する時刻が異なる。この再整列時刻の同位体間の差を利用することで、同位体選択的な光イオン化反応を起こす。この手法は、重元素に対して分離効率が低下する既存のレーザー同位体分離とは大きく異なっており、重元素に適応した場合でも分離効率が低下しにくい、という特徴がある [1]。既に軽元素である窒素同位体分子 (¹⁴N₂ と ¹⁵N₂) の混合ガスを対象とした実験で、フェムト秒レーザー 1 パルス照射 [2]、並びに複数パルス照射 [3] による分子整列を利用した同位体選択的イオン化を実現した。

重元素を含む分子にフェムト秒パルスによる分子整列制御を適用する場合、イオン化ポテンシャルが低いため、容易にイオン化が起きてしまう、という問題点がある。そのため、フェムト秒パルスのレーザー強度を低く抑える必要があり、高度に分子整列した状態を得ることが難しい。本研究では、重元素である臭素同位体を含む、ヨウ化臭素分子 IBr を対象に、同じピーク強度の 60 fs パルスと 300 fs パルスで分子整列を行い、得られる選択性を比較した。さらに、低いピーク強度で分子整列を実現できる波形整形ナノ秒パルス [4-6] を用いた実験も行い、結果を比較した。

【実験方法】 チタンサファイア増幅器から出力されるフェムト秒パルス (中心波長 795 nm) のパルス幅を、パルス圧縮器のグレーティング間隔を変えることで 60 fs または 300 fs に調整した後、マイケルソン干渉計を用いて分子整列パルスとイオン化パルスの 2 パルスとした。波形整形ナノ秒パルスは、60 fs パルスで発生したプラズマにより、ナノ秒パルス (波長 1064 nm、パルス幅 6 ns) の後半部分を急峻に (立ち下り ~200 fs) 打ち消して形成した。真空チャンバー内に Ne と Xe の混合ガスで希釈した IBr 蒸気 ($I^{79}\text{Br} : I^{81}\text{Br} = 50.7 : 49.3$) をパルスバルブを用いて導入し、そのジェットに分子整列パルスとイオン化パルスを照射した。集光点でのピーク強度は、分子整列パルスが $8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (60 fs、300 fs パルス) または $5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ (波形整形 6 ns パルス)、イオン化パルスは $1.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ だった。2 パルス間の遅延時間を変えながら $I^{79}\text{Br}^+$ と $I^{81}\text{Br}^+$ イオン収量を測定し、収量比 $R = I(I^{81}\text{Br}^+)/I(I^{79}\text{Br}^+)$ の遅延時間依存性を求めた。

【結果・考察】 Fig. 1 は、(A)60 fs パルスと(B)300 fs パルスの結果である。最も収量比 R の変動が大きい、IBr の 1/2 回転周期 ($T_{\text{rev}}/2 \sim 150 \text{ ps}$) 付近の遅延時間に相当している。60 fs パルスでは R の変動範囲は 0.90~1.13 だったのに対し、同じピーク強度で 5 倍のパルス幅 (即ち 5 倍のパルスエネルギー) を持つ 300 fs パルスでは $R = 0.87 \sim 1.22$ と、選択性が向上した。作用時間が長い 300 fs パルス照射で、IBr がより分子整列することを反映している。フェムト秒パルスによる分子整列は、分子回転周期の 1/100 程度までパルス幅を伸ばしても進行することが理論計算で示されている [7]。IBr ($T_{\text{rev}} \sim 300 \text{ ps}$) に対しては 3 ps パルスまで伸ばすことができるため、さらに高い選択性が実現する可能性がある。

波形整形ナノ秒パルスによる分子整列を用いた実験でも、同位体選択的イオン化が実現した。フェムト秒パルスよりピーク強度が 1 桁以上低いにもかかわらず、収量比は $R = 0.93 \sim 1.06$ と、60 fs パルスの変動幅 ($R = 0.90 \sim 1.13$) に近い結果が得られた。今回の実験で、波形整形ナノ秒パルスだけでは IBr^+ イオンはほとんど生成しなかった。従って、波形整形ナノ秒パルスの強度を上げる余地が十分残されている。理論計算により、波形整形ナノ秒パルスの方が、フェムト秒パルスよりも高度な分子整列状態を実現できることが示されており [6]、より高い選択性が期待できる。

【参考文献】

- [1] H. Akagi, H. Ohba, K. Yokoyama, A. Yokoyama, K. Egashira, Y. Fujimura, *Appl. Phys. B* **95**, 17 (2009).
- [2] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Appl. Phys. B* **109**, 75 (2012).
- [3] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **91**, 063416 (2015).
- [4] J.G. Underwood *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 223001 (2003).
- [5] A. Goban, S. Minemoto, H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 013001 (2008).
- [6] H. Akagi, T. Kumada, T. Otobe, R. Itakura, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Appl. Phys. B* **124**, 14 (2018).
- [7] R. Torres, R. de Nalda, J.P. Marangos, *Phys. Rev. A* **72**, 023420 (2005).

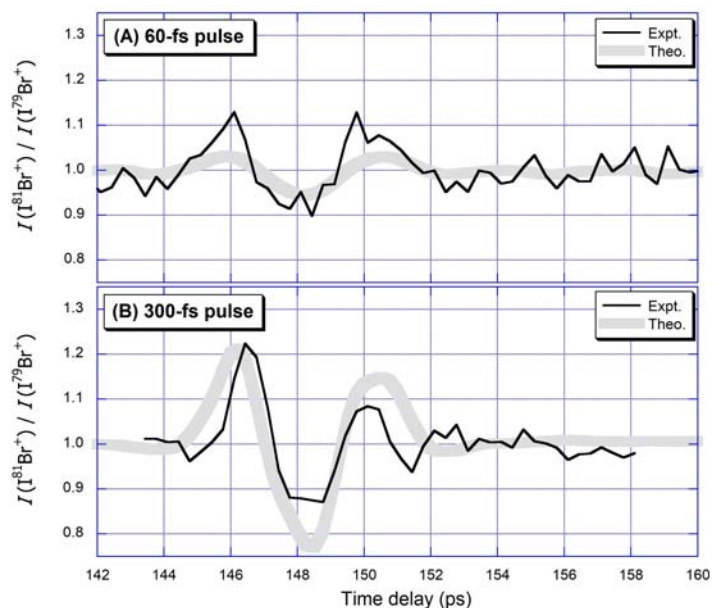


Fig. 1. Ion yield ratio $I(I^{81}\text{Br}^+)/I(I^{79}\text{Br}^+)$ obtained for (A) the 60-fs and (B) 300-fs alignment pulses.

円偏光強レーザー場における D₂のトンネルイオン化電子の垂直運動量画像計測

¹名大院理, ²名大物国セ

○藤瀬 光香¹, 仲村 武瑠¹, 山本 将央¹, 長尾 優¹, 池谷 大夢¹,
松田 晃孝¹, 伏谷 瑞穂¹, 菱川 明栄^{1, 2}

Transversal momentum distribution of tunneling electrons from D₂ in circularly polarized intense laser fields

○Hikaru Fujise¹, Takeru Nakamura¹, Masateru Yamamoto¹, Yuu Nagao¹, Daimu Ikeya¹,
Akitaka Matsuda¹, Mizuho Fushitani¹, Akiyoshi Hishikawa^{1, 2}
¹ Department of Chemistry, Nagoya University, Japan
² RCMS, Nagoya University, Japan

【Abstract】 We measured the three-dimensional momentum of photoelectrons and ions produced from molecular deuterium (D₂) in circularly polarized intense laser fields, to evaluate the predicted characteristics of the transverse momentum distribution (TMD) of photoelectrons. The obtained TMD patterns exhibit a Gaussian distribution, with a clear laser intensity dependence, which is in quantitative agreement with the prediction by the weak-field asymptotic theory (WFAT).

【序】 分子内で電子がどのように運動するかを観測することは、反応過程の物理機構を明確に捉えるうえで重要である。この目的に向けて、強レーザー場と分子の非線形な相互作用を用いた様々な試みが進められている。特に、強レーザー場によって歪められた束縛ポテンシャルから電子が染み出す過程（トンネルイオン化）は、分子座標系における電子ダイナミクスを可視化するための有力な手法の一つである。トンネルイオン化レートは分子軌道形状に強く依存し、レーザー電場と分子軌道が拮抗した方向が重なった場合に大きく、電場方向が分子軌道の節と一致した場合は小さな値をもつ。つまり、分子座標系でイオン化レートを計測することで、軌道形状に関する情報の取得が可能である[1, 2]。実際我々のグループでは、このアプローチを用いて、超高速で進行する光吸収過程を分子軌道形状の変化として捉えることに成功している[1]。

トンネルイオン化は、上で述べたイオン化速度に加えて、光電子の垂直運動量分布（Transverse Momentum Distribution: TMD）で評価できる。TMDは、トンネルイオン化によって生成した光電子がもつ運動量のレーザー電場に対する垂直方向成分の分布であり、分子軌道の二次元情報が含まれることが理論的に示されている[3]。再衝突電子の影響を避けるため、TMDの計測には、円偏光強レーザー場が必要である[4]。この場合、光電子の運動量分布は

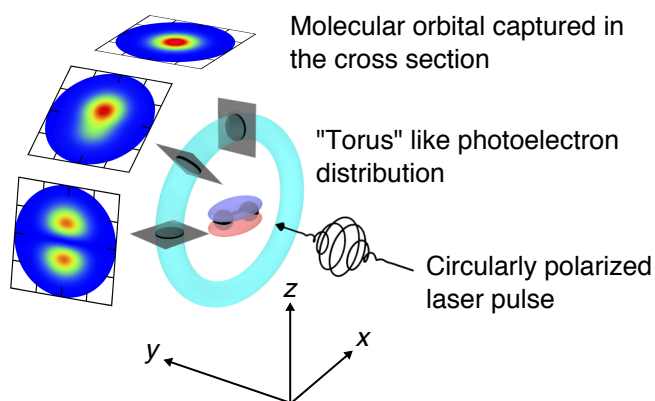


Fig. 1: Schematic image of molecular orbital imaging with TMD [5].

トーラス様の形状をもち (Fig. 1)。その断面にTMDが観測される。本研究では、円偏光強レーザー場中において D_2 分子から生成した光電子とイオンの三次元運動量の同時計測を行い、得られたTMDから分子軌道の二次元情報を捉えることを目的とした。

【実験】 チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力 (800 nm, 1 kHz, 45 fs) を 1/4 波長板を用いて円偏光強レーザー場を得た。超高真空チャンバー内に設置した凹面鏡 ($f=100$ mm) によって、分子線として導入した D_2 に集光した。相互作用領域で生成した光電子とイオンはそれぞれ静電場によって反対方向へ引き出し、二つの位置敏感型検出器で同時検出した飛行時間 (t) と検出位置 (x, y) によって三次元運動量を求めた。 D_2 分子の解離性イオン化過程, $D_2 \rightarrow D+D^++e^-$ を経て生成した D^+ イオンの運動量から分子軸を決定し、同時計測した光電子について分子座標系における三次元運動量画像を得た。

【結果・考察】 実験室座標系における, xz, xy, yz 平面の光電子の運動量画像を Fig. 2(a) に示す。 p_x, p_z 平面が円偏光面に平行, p_y がレーザー進行方向に平行な運動量である (Fig. 1)。半径 ~ 1.0 a.u. のトーラス様の分布が観測できたことがわかる。分子座標系においても同様の光電子の運動量分布を観測した。 D_2 分子軸に対する光電子の角度分布 (Fig. 2(b)) は分子軸方向に強い分布を持ち, D_2 分子の $1s\sigma_g$ 軌道の分子軌道形状に依存するトンネルイオン化レートが反映されていることが示唆されている。また, 光電子の運動量分布の断面から得られた TMD はガウス分布を示した。観測された TMD の幅には明確なレーザー場強度依存性が現れ, これは弱電場漸近理論 (WFAT) による理論予測と一致している[5]。これらの結果は, 光電子の3次元運動量を観測するアプローチを用いると, 分子座標系における TMD の観測が可能であることを示唆している。

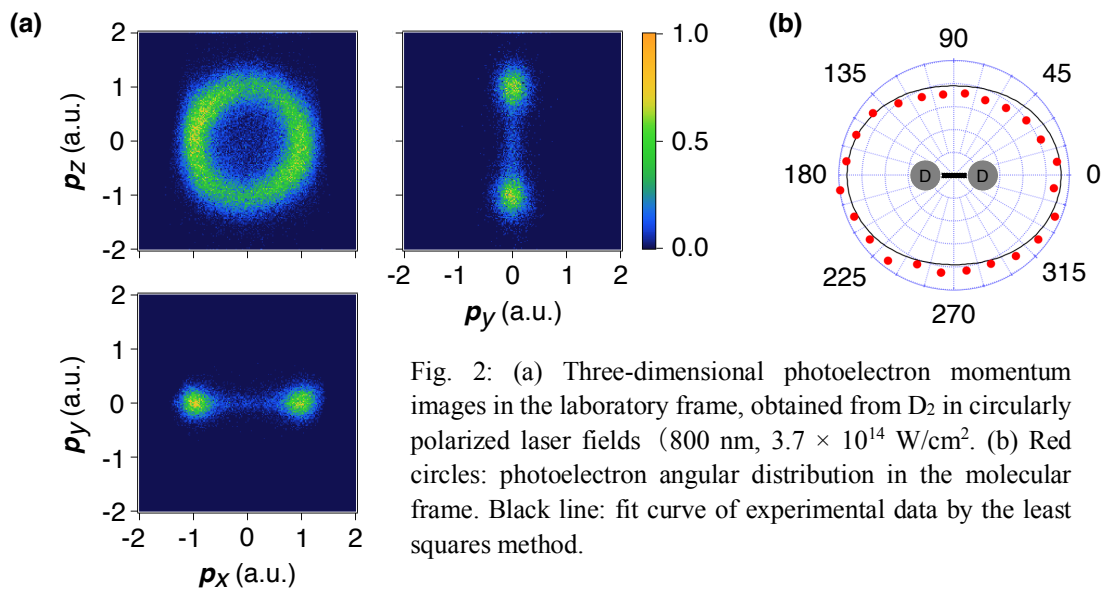


Fig. 2: (a) Three-dimensional photoelectron momentum images in the laboratory frame, obtained from D_2 in circularly polarized laser fields (800 nm, 3.7×10^{14} W/cm²). (b) Red circles: photoelectron angular distribution in the molecular frame. Black line: fit curve of experimental data by the least squares method.

【参考文献】

- [1] T. Endo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 163002 (2016)., [2] H. Akagi *et al.*, *Science*. **325**, 1364 (2009)., [3] L. Arissian *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133002 (2010)., [4] O. I. Tolstikhin *et al.*, *Phys. Rev. A*. **84**, 053423 (2011)., [5] V. N. Pham *et al.*, *Phys. Rev. A*. **89**, 033426 (2014).

Real-time probing of ultrafast hydrogen migration in methanol in intense femtosecond laser fields

○Takuya Matsubara¹, Shinichi Fukahori¹, Toshiaki Ando¹, Atsushi Iwasaki¹,
Kaoru Yamanouchi¹

¹ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo

[Abstract] Ultrafast dynamics of methanol in intense laser field was investigated by pump-probe experiments using 40 fs pump pulses (800 nm, 63 TW/cm²) and 6 fs probe pulses (780 nm, 420 TW/cm²). It was found that the yields of the fragment ions generated from the Coulomb explosion of CH₃OH²⁺ increase as the delay time between the pump and probe pulses increases within the pump pulse duration. We attributed this increase of the ion yields to the mixing of electronically excited configurations of CH₃OH⁺ by the pump laser field. In addition, by the comparison of CH₃⁺ + OH⁺ and CH₂⁺ + OH₂⁺ dissociation channels, we found that the ultrafast hydrogen migration proceeds within 7 fs.

[Introduction] It has been known that hydrogen atom migration proceeds within a hydrocarbon molecule after it is irradiated with a femtosecond laser pulse. It has been revealed [1] that there are two types of hydrogen migration processes in methanol cation, CH₃OH⁺; (i) ultrafast hydrogen migration occurring within the period of the pump pulse duration and (ii) slower hydrogen migration occurring after the irradiation of the pump pulse. Recently, by performing the pump-probe experiment using ~6 fs few-cycle pulses, we identified that the ultrafast hydrogen migration in CH₃OH⁺ is completed within ~25 fs [2]. However, it has been still unclear how fast the hydrogen migration could proceed in CH₃OH⁺ when it is being exposed to intense laser fields.

In the present study, we investigate ultrafast dynamics of CH₃OH⁺ occurring within the laser field by pump-probe measurements using a pump pulse with the pulse width of ~40 fs and a probe pulse with the pulse width of ~6 fs. Figure 1 shows the schematic image of the pump-probe scheme in which CH₃OH is

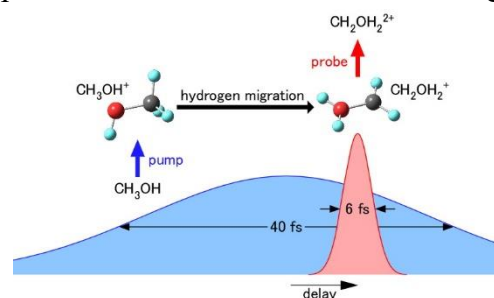


Fig. 1. Schematic image of the experiment.

ionized to CH₃OH⁺ by the pump laser pulse and CH₃OH⁺ is irradiated with the probe pulse during the time when CH₃OH⁺ is still being irradiated with the pump laser pulse.

[Methods] Linearly polarized laser pulses generated by a Ti:sapphire laser system (800 nm, 5 kHz, 0.4 mJ, ~30 fs) were split into two by a polarizer and a half-wave plate. One of the split laser pulses were compressed by an Ar-filled hollow-core fiber and a set of chirped mirrors. The generated few-cycle probe laser pulses (~6 fs) and the other split laser pulses (~40 fs) were overlapped with each other coaxially and were focused on an effusive molecular beam of

methanol in a vacuum chamber. The peak laser-field intensities at the focal point was estimated to be $6.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ for the pump pulse and $4.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ for the probe pulse. Fragment ions generated by the laser pulses were accelerated and were focused on a position sensitive detector by electrostatic lenses. The three-dimensional momentum vectors of the fragment ions were determined from their detected positions and flight times at the detector. Fragment ions generated from Coulomb explosion of $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ were extracted by applying the momentum conservation conditions.

[Results and discussion] The yields of the five dissociation channels are shown in Fig. 2 as a function of the pump-probe delay time Δt . In the region A ($\Delta t < -20 \text{ fs}$), the yields of H^+ and CH_3^+ increase as Δt decreases, which can be attributed to the enhanced ionization associated with the elongation of the C-H and C-O nuclear distances, respectively. In the region C ($\Delta t > 20 \text{ fs}$),

small peak profiles can be seen at $\Delta t \sim 60 \text{ fs}$ and $\Delta t \sim 90 \text{ fs}$ in all the five channels. These peaks can be interpreted as a periodical increase of the yields associated with the C-O stretching vibration of CH_3OH^+ . In the region B ($-20 \text{ fs} < \Delta t < 20 \text{ fs}$) where the pump and the probe pulses overlap, the yields of the four channels increase as Δt increases. In this region, CH_3OH^+ generated by the pump pulse are continuously exposed to the pump laser field until it is ionized into $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ by the probe pulse. Therefore, these increases indicate that the extent of the mixing of the electronically excited configurations into the electronic ground CH_3OH^+ becomes larger in the course of the interaction with the intense laser field, resulting in the larger ionization probability of CH_3OH^+ .

Figure 3 shows the yields of the $\text{CH}_3^+ + \text{OH}^+$ dissociation channel (non-migration channel) and $\text{CH}_2^+ + \text{OH}_2^+$ dissociation channel (migration channel). A distinct difference was found in $\Delta t < 0 \text{ fs}$ region, where CH_3OH is ionized first by the 6 fs pulse and the resultant CH_3OH^+ is ionized into $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ by 40 fs pulse. As Δt decreases, the yield of the non-migration channel starts increasing at $\Delta t \sim -20 \text{ fs}$ while the yield of the migration channel starts increasing at $\Delta t = -7 \text{ fs}$, indicating that the ultrafast hydrogen migration starts proceeding within 7 fs in the intense laser field.

[References]

- [1] H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S. L. Chin, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **133**, 071103 (2010).
 [2] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78 (2015).

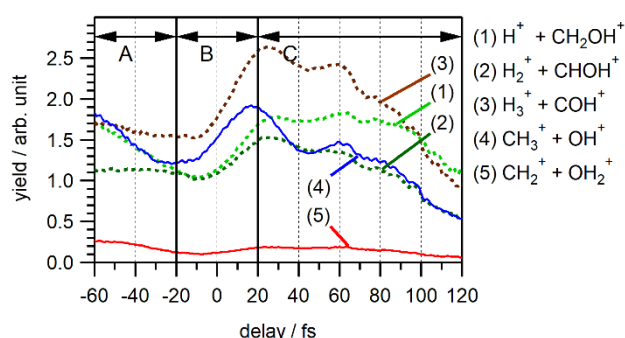


Fig. 2. The yields of the five different Coulomb explosion channels of methanol dication, $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$.

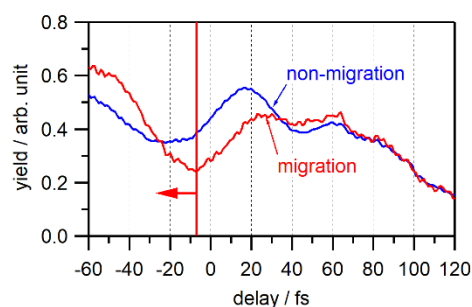


Fig. 3. The scaled yields of the non-migration ($\text{CH}_3^+ + \text{OH}^+$) channel and migration channel ($\text{CH}_2^+ + \text{OH}_2^+$) channel scaled by the corresponding yields obtained when only the 6 fs pulses were used.

4P016

He-HCN の解離限界付近のエネルギー準位と有効分子間ポテンシャル
(九大院理・九大宇宙天気センター) ○原田賢介・田中桂一

Effective intermolecular potential function of He-HCN and energy levels near the dissociation limit.

(Kyushu University) Kensuke HARADA and Keiichi TANAKA

The He-HCN complex is a weakly bound complex. We have observed the the $j=1-0$ and $2-1$ internal rotation and intermolecular stretching bands of He-HCN and He-DCN by millimeter-wave absorption spectroscopy. The upper state of several observed transitions were found to be located above the "dissociation limit" (D_0). These levels are bound due to the parity conservation. The potential energy surface (PES) fitted to the observed transitions has a global minimum in the linear He--HCN configuration with a depth of 29.9 cm^{-1} and has a saddle point at the anti-linear He--NCH configuration. Life times of several quasi-bound levels are predicted for both isotopic species.

【序論】

He-HCN は極めて弱く結合した分子錯体 ($D_0 = 9 \text{ cm}^{-1}$) で、HCN 部分は自由回転に近い運動をしている。我々のミリ波分光で決定された He-HCN のエネルギー準位を図 1 に示す。ここで j は HCN の内部回転の角運動量量子数、 l は錯体全体の回転の角運動量量子数、 J は全角運動量量子数である。

矢印は観測された遷移で、 $j=1-0$ の内部回転基本音(青矢印)ばかりでなく解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態($j=2$)および分子間伸縮第 1 励起状態(v_s)への分子間振動遷移(図 1 緑、赤、紫矢印)も観測された。赤矢印で示す遷移の上側の準位は、通常の解離エネルギー(D_0)より高いエネルギーを持つが、 $(-1)^l$ のパリティを持ち、 f 準位とラベルされる。解離過程ではパリティは保存されるため f 準位は HCN 分子の回転が 1 つ励起された状態(D_1)にしか解離できない。そのため D_0 から D_1 の間に存在する f 準位は安定な結合状態である。

観測された分子間振動遷移の遷移周波数を再現する有効分子間ポテンシャルを決定し、解離限界付近に存在する前期解離する準位の寿命を予想したので報告する。

【解析】

解析には次式で示す Born-Mayer 反発ポテンシャルと、 $1/R^6$ から $1/R^9$ までの遠距離漸近展開引力項を Tang-Toennies ダンピング関数 f_n で結合したポテンシャルを用いた。

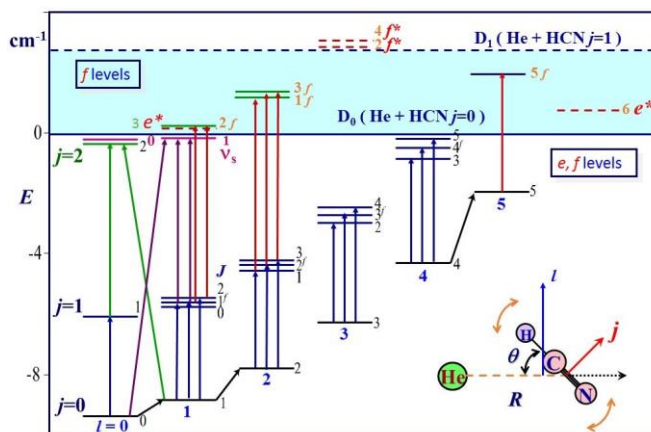


Fig. 1. He-HCN のエネルギー準位

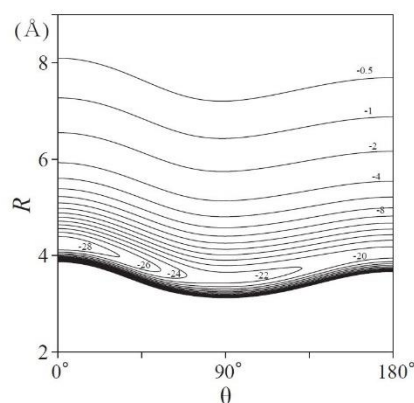


Fig. 2. He-HCN の分子間ポテンシャル

$$V(R, \theta) = g \exp[d - \beta R] - \sum_{n=6}^9 \frac{f_n}{R^n} c_n \quad (1)$$

R は He と HCN の重心間距離、 θ は HCN とクラスター軸のなす角である。 d, β, c_n は θ の関数でさらにルジャンドル関数 $P_n(\cos\theta)$ で展開した。振動回転線 27 本を再現するようにパラメーター 17 個を決定した。実験値を再現する有効分子間ポテンシャルの等高線図を図 2 に示す。解析の標準偏差は 32kHz で観測線幅の 1/25 であった。

【考察】

得られた図 2 の有効分子間ポテンシャルは、He—HCN 直線構造の位置に $D_e = 29.9 \text{ cm}^{-1}$ のエネルギー極小を持ち、 9 cm^{-1} 上の He—NCH 直線構造の所にポテンシャル鞍点を持つ。ゼロ点振動準位は鞍点のさらに 11.5 cm^{-1} 上にあり $D_0 = 9.316 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。

得られた遠距離ポテンシャルパラメーターを表 1 に示す。遠距離項は H 種および D 種で良く対応しており、Hutson により見積もられた誘起力と分散力²⁾の和とも良く対応している。物理的に意味のある遠距離パラメーターが得られていると考えられる。誘起力および分散力は同じ R, θ 依存性を持つため、実験的には独立に決めることは出来ず、得られた遠距離項は両方の効果を合わせたものと考えられる。今回得られた c_{73} が Hutson の値と異なるのは、今回の値が、実験的に決定できなかった c_{93} の効果を含むためである。

今回の解析で、解離限界付近のエネルギー準位を再現する分子間ポテンシャルが得られたので解離限界付近に存在する準安定状態を予想できる。準安定状態のエネルギーと寿命 τ は Hazi-Taylor の stabilization method³⁾によって計算した。結果をまとめて表 2 に示す。 ΔE は解離状

態 (e 状態では D_0 、 f 状態では D_1) よりエネルギーがどれだけ高いかを示す。 ΔV は解離準位からのバリアの高さで、これらの状態はすべてトンネル効果により前期解離する準位である。寿命は準安定状態の波動関数の phase shift のエネルギー依存性をフィットする方法でも見積もったが、表 2 とほぼ同じ値が得られた。表 2 の前期解離する準位のうち、 $J=6$ の回転前期解離する状態は、寿命による線幅の広がり $\Delta \nu$ が 1MHz ほどで、スペクトルの線幅の広がりとして検出できる可能性があるため、ミリ波・ミリ波二重共鳴による測定を計画中である。

¹J. Chem. Phys. **117**, 7041(2002). ²J. Chem. Phys. **105**, 440 (1996). ³Phys. Rev. **A1**, 1109 (1970).

Table 1 Long Range Potential Parameters of He-HCN (in au unit)

		He-HCN	He-DCN	Theory ^a
R ⁻⁶	C_{60}	16.353(60)	16.924(42)	15.0
	C_{62}	4.480(123)	5.673(96)	3.8
R ⁻⁷	C_{71}	28.593(98)	29.124(130)	26.0
	C_{73}	26.19(30)	27.244(77)	10.7
R ⁻⁸	C_{80}	280.4(40)	230.4(29)	
	C_{82}	484.2(86)	379.9(75)	
	C_{84}	118.01(52)	115.17(114)	
R ⁻⁹	c_{91}	906.3(134)	822.0(86)	

$c_6(\theta) = c_{60} + c_{62}P_2(\cos\theta)$ a) J. Chem. Phys. 1996, 105, 440.
 $c_7(\theta) = c_{71}P_1(\cos\theta) + c_{73}P_3(\cos\theta)$

Table 2. Metastable States of He-HCN

j	l	J	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$\Delta V(0^\circ)$	$\Delta \nu(\text{MHz})$	$\tau(\mu\text{s})$
He-HCN e -state ($D_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$)						
0	6	6	0.7509	2.848	1.11	0.143
2	1	3	0.32	0.453	67.	0.0024
He-HCN f -state ($D_1 = 2.956 \text{ cm}^{-1}$)						
2	3	2	0.0061	0.162	0.146	1.09
2	3	4	0.2978	0.962	0.074	2.2

アルカン類の強レーザー場イオン化質量スペクトル

新潟薬大

石井麗花, 日野奈穂子, 坂井大晃, 城田起郎, ○星名賢之助

Intense Laser Field Ionization mass spectra of Alkanes

Reika Ishii, Naoko Hino, Masaaki Sakai, Tatsuto Shirota, ○Kenosuke Hoshina

Faculty of Pharmaceutical Sciences,

Niigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences, Japan

【Abstract】 Ionization and dissociation processes of alkanes in intense laser fields were investigated using mass spectrometry of produced ions. Two-body dissociation channels of parent dications were identified for *n*-pentane, *n*-hexane, and *n*-heptane from measured mass spectra with weak but clear side peaks. These minor channels were observed when the laser polarization direction(ϵ) is perpendicular to the TOF axis, indicating that ionization probability increases when ϵ is perpendicular to the long axis of the alkanes. Based on quantum chemical calculation of dications and their dissociation pathways, and shapes of molecular orbitals of neutral alkanes, we proposed a possible mechanism for the two-body dissociation channels; A one-electron ionization from HOMO-1, which has a higher ionization probability at perpendicular direction to the long axis of molecules, followed by the second one-electron ionization from HOMO produces a triplet metastable dication. Calculated kinetic energy release of two-body dissociation from the triplet dication shows a good agreement with observed ones.

【序】 近赤外短パルスレーザーによるイオン化は、トンネルイオン化やそれに続く再衝突など、通常の光イオン化や電子イオン化とは異なる現象を伴う。例えば、2重イオン化が起こる 10^{14}Wcm^{-2} 程度の光電場強度では、 O_2 , N_2 , CO_2 のトンネルイオン化確率の電場方向依存性に HOMO の形状が反映されることが見出されている[1]。メインチャンネルは HOMO からのイオン化であるが、それに加えて、内殻の HOMO-1, HOMO-2 などからのイオン化も、微弱ながらマイナーチャンネルとして寄与する可能性が理論的に報告されている[2,3]。今回私たちは、アルカン類を対象に近赤外フェムト秒レーザーイオン化で観測されるイオンの質量スペクトルに現れたマイナーチャンネルに着目した。イオン生成のレーザー電場方向依存性と量子化学計算に基づき、イオン化機構および反応経路を明らかにすることを試みた。

【方法 (実験・理論)】 対象分子である *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane 蒸気を、背圧 100 kPa 程度で真空槽にパルスバルブにより導入した。分子線に対して垂直方向から近赤外フェムト秒レーザーを集光し、生成したイオン種を飛行時間型質量分析器により検出した。レーザー照射条件は、波長 795 nm, 時間幅 100 fs, 電場強度 最大で $5 \times 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ である。量子化学計算は、Gaussian09 を用いて行い、構造最適化計算を DFT 法, エネルギー計算は CCSD(T)法を用いた。

【結果・考察】 Figure 1 に *n*-pentane の fs レーザーイオン化により生成したイオン種の質量スペクトルの C_2H_n^+ および C_3H_n^+ 領域を示す。各質量を中心としてピークは初期運動エネルギーが小さい一価イオンからのフラグメントと帰属され、 $\text{C}_2\text{H}_n^+(n=0-5)$, $\text{C}_3\text{H}_n^+(n=0-7)$ に観測されている。これらは、レーザーイオン化と解離を繰り返して

断片化された生成物と考えられる．次に，サイドピークに着目すると， $C_2H_5^+$ および $C_3H_7^+$ に幅の狭いピークが観測されている．これらは，同じ運動量とレーザー偏光依存を持つことから，二重イオン化からの二体解離と帰属される．全運動エネルギーは3.32 eVである．Figure 2に示すように，イオン収量はレーザー偏光方向が分子軸長軸方向に垂直方向で増大する．これは，他の断片イオン信号がレーザー偏光方向に優勢に射出されるのとは異なる傾向である．

我々は，量子化学計算を用いて，*n*-pentane 二価イオン ($C_5H_{12}^{++}$) からの解離経路を調べた．その結果，二価イオンにおいて分子内水素転位を伴わない場合，三重項の $C_5H_{12}^{++}$ が準安定構造となることが分かった．これは，2つの軌道に電子スピンのそれぞれ分散されることによる，電荷の局在化が軽減されるためと予想される．さらに，三重項の二価イオンには，二体解離過程 $C_5H_{12}^{++}(T) \rightarrow C_2H_5^+(T) + C_3H_7^+(S)$ があることが計算より示された (Figure 3)．この時の最大運動エネルギーは3.44 eVであり，これは今回観測された実験値3.32 eVに近い値である．レーザー偏光方向依存性については，Figure 4の分子軌道の形状に基づくと，次のように推測される．HOMOからのトンネルイオン化は，明らかに長軸方向で確率が高くなる．多くの断片化信号はTOF軸方向に優勢に観測されており，HOMOからのイオン化で始まる多重イオン化がメジャーチャンネルであることを示している．一方，今回の実験と計算からは，二体解離のピークは3重項状態となること，レーザー偏光方向と分子長軸が垂直であることが望ましい．これを満たす機構として，Figure 1の θ が大きくなるとイオン化確率が増大するHOMO-1からのイオン化，それに続くトンネルイオン化あるいは再衝突によるHOMOからのイオン化で三重項状態が生成するのが，有力なイオン化過程であると考えられる．

同じようなレーザー偏光依存性を伴うマイナーチャンネルは，*n*-hexane や *n*-heptaneでも観測された．これらも，量子化学計算に基づき三重項状態二価イオンからの二体解離と帰属され，この機構を支持するものとなった．

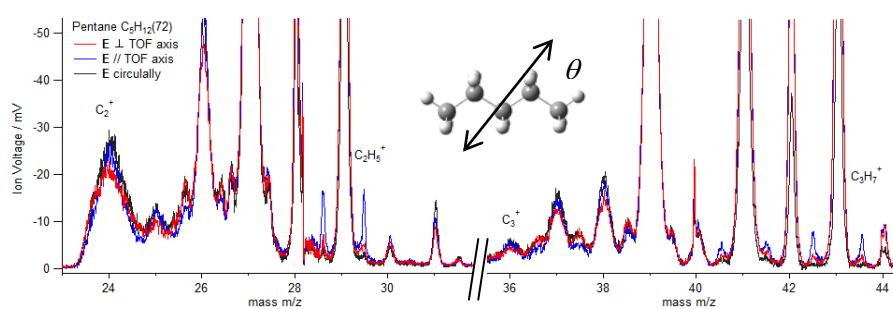


Figure 1: $C_2H_5^+$ mass region of fragment ions produced by fs laser ionization of *n*-pentane measured by linear and circularly polarized fs laser pulses.

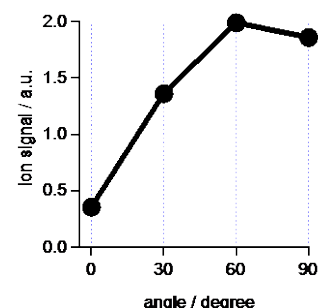


Figure 2: Dependence on laser polarization direction of $C_2H_5^+$ (side peaks).

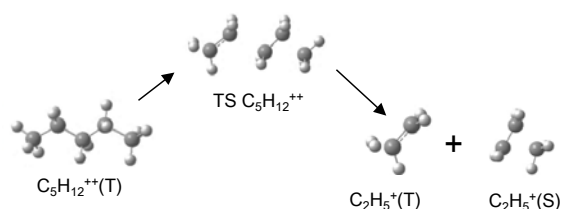


Figure 3: Possible reaction pathway for two-body explosion of $C_5H_{12}^{++}$.

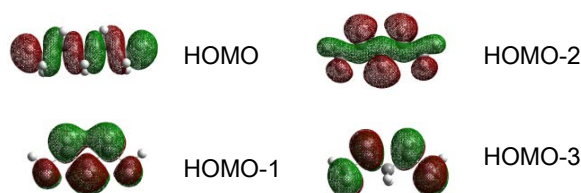


Figure 4: Molecular orbitals of C_5H_{12} .

【参考文献】 [1] D.Pavicic et al. *Phys.Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007). [2] S.Petretti, et al. *Phys. Rev. A* **80**, 063411(2009). [3] H.Liu, et al. *Phys. Rev.A*, **88**, 061401(2013)

4P018

ブラウン運動による水・エタノール混合状態の解明における表面効果

¹日大文理

○西山 佳穂¹, 古川 一輝¹, 十代 健¹

Surface effect on Brownian motion of water-ethanol mixtures.

○Kaho Nishiyama¹, Kazuki Furukawa¹, Ken Judai¹

¹ Department of Physics, College of Humanities and Sciences,
Nihon University, Tokyo, Japan

【Abstract】 Brownian motion provides information regarding the microscopic geometry and motion of molecules, insofar as it occurs as a result of molecular collisions with a colloid particle. We found that the mobility of polystyrene beads from the Brownian motion in a water-ethanol mixture is larger than that predicted from the liquid shear viscosity. The surface effect on Brownian motion will be investigated with the synthesis of polystyrene beads to control the surface compositions.

【序】水とエタノールを混合すると体積が減少するなど特異な混合様式をとることは古くから知られている。しかし、具体的に水とエタノールがどのような構造で会合しているかは様々なモデルが提唱されており未だにはっきりしない。我々はブラウン運動をプローブとして水とエタノールの会合様式の解明に取り組んでいる。溶媒分子の熱運動による衝突がブラウン運動を引き起こしており、ブラウン運動は溶媒の混合状態を反映している可能性がある。

直径1ミクロン程度のポリスチレン微粒子を水とエタノールの混合溶液に懸濁させ、光学顕微鏡でブラウン運動の易動度を観測した。エタノール水溶液中でのブラウン運動の易動度から粘性率を算出したところ、文献値よりも小さく、バルクの粘性率とブラウン運動によるミクロな粘性率が異なることが判明した。この理由を様々な仮説をたて検証しているが、粒子の表面の状態が関係している可能性もある。そのため、ポリスチレンビーズの合成を行い、粒子表面の制御を行い粘性率を測定し理由の解明を目指している。

【実験方法】まず、市販の直径1 μ mポリスチレンビーズを用いて、エタノール水溶液に懸濁させ、ブラウン運動の観測をした。粘性率は温度で大きく変化するため温度制御用の冷却水を流したアルミブロックを用いて、ブロック内の貫通穴を懸濁液で満たしカバーガラスで密封した。光学顕微鏡(Nikon, Eclipse E200LED)に設置後、20分以上静置して、デジタルカメラ(Panasonic, Lumix DMC-G7)で30fpsの条件で3分間動画撮影を行った。

撮影した動画は、プログラム言語Javaを用いて、画像処理ライブラリーOpenCVを参考に作成した独自の追跡プログラムで解析を行った。ポリスチレンビーズを自動的に追跡してブラウン運動による位置の変位を求め、ストークス・アインシュタインの関係式より粘性率を計算した。

ポリスチレンビーズの合成では、攪拌子を入れた500mL容量の4つ口セパラブルフラスコにArガス導入管、温度計、還流冷却器を設置し反応を行った。典型的な反応条件は以下の通りである。4つ口セパラブルフラスコに水400mL、スチレンモノマー92mL、1mol/L水酸化カリウム溶液(KOH)1.60mLとリン酸二水素カリウム(KH₂PO₄)0.2gを混合した。これをウォーターバス中で反応温度65°Cまで加熱し、Arガスでパ

ージしながら、約 30 分間、回転数 1000rpm で攪拌した。そこに水 10mL に溶解させたペルオキシ二硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)0.325g を加え、引き続き 65°C、1000rpm で 3 時間反応させた。

合成生成物は、プロパノールで 10 倍希釈したのち、シリコン基板の上にキャストした。金をスパッタリングでコーティングした後、走査型電子顕微鏡 (JEOL, JSM-7000F TYPE-A) を使って観察を行った。

【結果・考察】 Fig.1(a)は様々な温度における粘性率のエタノール濃度変化である。実線は文献値のマクロな粘性率変化を示し、プロットはブラウン運動から求めた粘性率を示している。濃度 0%つまり純水においてはマクロな粘性率とブラウン運動の値は完全に一致している。しかし、低濃度領域を中心にブラウン運動から求めたミクロな粘性率の方が若干小さく乖離している。25°Cの粘性率に関してブラウン運動のマクロな粘性率からの乖離の割合を求めたのが Fig.1(b)である。最大 5%程度ミクロな粘性率は低下しており、統計的有意な差が存在する。この理由を、仮説をたて検証を行っている。粘性率の不均一性が回転運動を並進運動に変換しているからではないかと考えているが、スチレンビーズの表面の効果も否定しきれない。そのためビーズを合成し表面制御を目指した。

Fig.2 は合成生成物を走査型電子顕微鏡で観察した画像である。直径 $0.5 \mu m$ 程度のスチレンビーズを合成することができた。しかし、ビーズサイズ分布も十分に狭いとはいえない。今後、ビーズのサイズ分布も向上させながら、ビーズ表面の制御に向けて条件を検討しつつ合成をしていく。

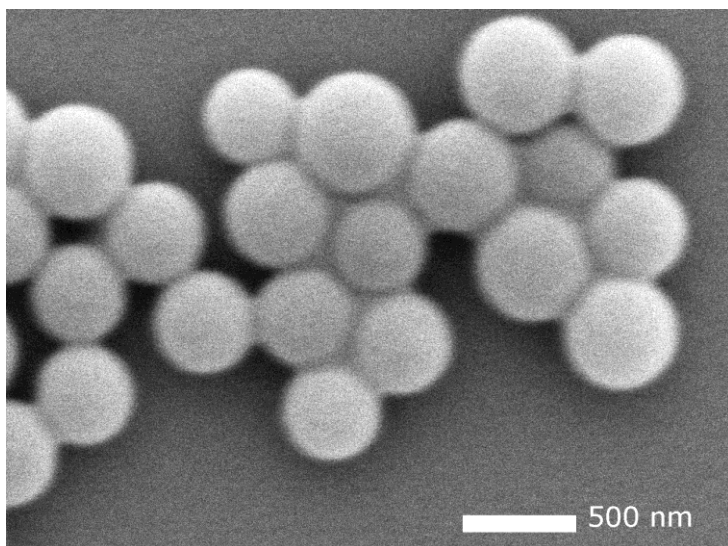


Fig.2. Electron Microscopic image of polystyrene beads.

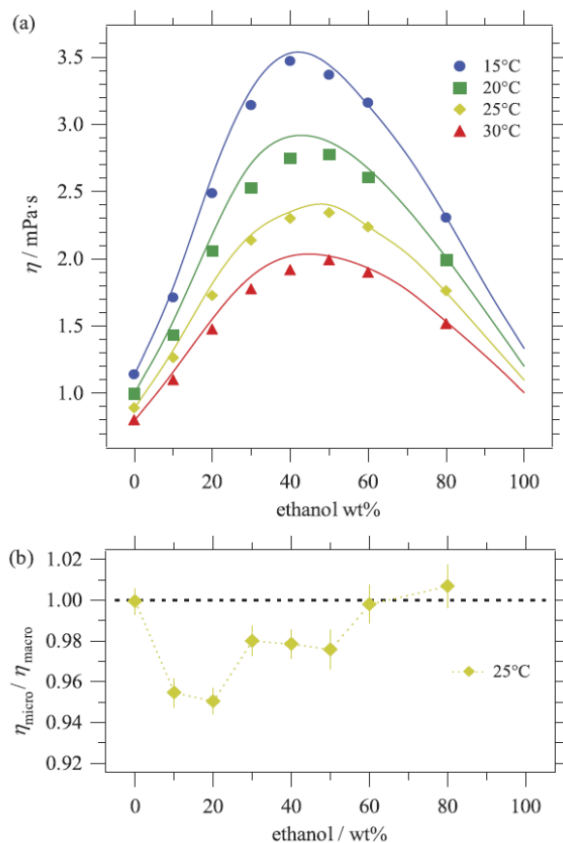


Fig.1. Liquid viscosities of water-ethanol solutions (line: literature, plot: Brownian motion).

【参考文献】

- [1] K. Furukawa, K. Judai “Brownian motion probe for water-ethanol inhomogeneous mixtures” *J. Chem. Phys.* **147**, 244502 (2017)

H₂Oを介したO₂-I⁻間の電荷移動励起についての理論的研究

¹九大院・総理工

○水上渉¹, 藪下彰啓¹, 原田明¹, 青木百合子¹

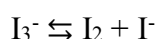
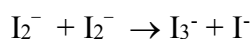
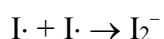
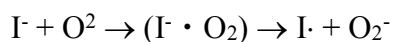
Theoretical study of electron transfer excitation between O₂ and I⁻ mediated by H₂O

○Wataru Mizukami¹, Akihiro Yabushita¹, Akira Harata¹, Yuriko Aoki¹

¹ Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 About 50 years ago Levanon and Navon observed a charge transfer excitation from an iodide anion to an oxygen molecule in aqueous solution by UV-vis spectroscopy. This study had been forgotten for a long time since then. Recently, however, Kim et al. suggested that this electron transfer excitation may play a vital role in a formation pathway of reactive iodine species, which affects the polar atmosphere. In this study, we have analyzed the electron transfer between O₂ and I⁻ using classical molecular dynamics and time-dependent density functional theory. The absorption coefficient obtained from the simulated UV-vis spectra has well reproduced the experimental value of Levanon and Navon. The computational analysis has shown that O₂ and I⁻ form a quasi-outer-sphere charge-transfer complex in aqueous solution because of hydrophobic interactions, and H₂O molecules mediated the electron transfer.

【序】 大気化学においてヨウ素ガスは重要な化学種であり、対流圏のオゾン破壊やエアロゾルの核生成といったプロセスを通じて大気環境・気候に影響をおよぼしている。その主な発生源は一般に海水中の藻類・微細藻類とされている。ところが、大気中で観測されているヨウ素ならびにヨウ化物の量は、生物学的放出だけでは説明することができていない。生物に由来しない無機的な発生経路解明が必要となっている。大気中におけるヨウ素ガス(I₂)の非生物的な発生経路の一つとして、近年 Kim らが近紫外・可視光と溶存酸素によってヨウ素ガスの発生が促進されることを見出し、下記のようなヨウ素ガス発生経路を提唱している[1]。



上記プロセスは水溶液中においてヨウ素イオンから酸素への電荷移動励起によって始まる。この反応は Levanon と Navon が 1969 年に見出したものである[2]。彼らは I⁻ と O₂ が水溶液中で錯体を形成し、わずかながら 300nm 以下の近紫外光を吸収することで I⁻ から O₂ への電荷移動がおこると報告した。その後 50 年近くにも渡り、長らくこの現象は忘れられたままとなっていた。後続研究が今日に至るまでないため、電荷移動錯体の分子構造が判明していないのは勿論のこと、そもそも O₂ と I⁻の間での本

当に電荷移動励起が起きているのかということすらわかっていない。そこで本研究では分子動力学計算 (MD) と量子化学計算を用いた解析により、 O_2 —I間の光励起移動反応の検証とメカニズム解明を試みた。

【計算方法】 Amber14 を使い、NVT アンサンブルで水 256 分子と I、 O_2 、 K^+ からなる系の $1 \mu s$ の MD をおこなった。平衡化は 15 ns かけておこなった。周期境界条件を使用、ボックスサイズは I、 O_2 、 K^+ の水溶液中における部分モル体積と水の密度の実験値から決定した。 O_2 の分子力場には GAFF を、水のモデルとしては TIP3P を、I と K^+ には Amber ff14SB を適用した。 O_2 は無極性のため、各原子サイトの電荷はゼロとしている。励起状態計算には TD-DFT を使用し、Gaussian16 を用いて CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ レベルでおこなった。TD-DFT 計算で用いた構造は、MD のスナップショットから I とその第一水和圏の水分子及び O_2 を抽出し、RI-BLYP-D3/def2-SV(P) レベルで Turbomole を用いて構造最適化することで得ている。I の第一水和圏以外の水による溶媒和効果は PCM によって考慮した。

【結果・考察】 気相に対応する DFT 計算では近距離において O_2 と I の間に直接働く力は反発的であることが確認できている。気相においてはこの 2 つの化学種が錯体つくることがはない。PCM や COSMO など溶媒和を考慮した場合でも反発的なポテンシャルとなっている。この結果は水溶液中の古典 MD でも O_2 は I の第一水和圏より外側にしか存在しないこととも一致している。 O_2 と I は明確な構造を持った外圏型錯体を形成しないことも MD よりわかった。その一方で O_2 が I の第一水和圏

と第二水和圏の間に入り込みトラップされやすいことも明らかとなった。このことから疎水性相互作用によって O_2 —I 間に擬似的な外圏型電荷移動錯体が生じていると考えられる。TD-DFT 計算に対する Le Bahers らの電荷密度解析法を用いることで[3]、I から O_2 への水を介した長距離電荷移動励起が起きうることともわかった。Fig.1 に示す 345 nm 付近のピークがその電荷移動励起に当たる。シミュレートしたスペクトルから推定されたモル吸光係数は、実験値から推定されるモル吸光係数 $290 M^{-1}cm^{-1}$ と良好な一致を示した。当日はアンブレラサンプリングを用いて得られた自由エネルギープロファイルも含めて発表する予定である。

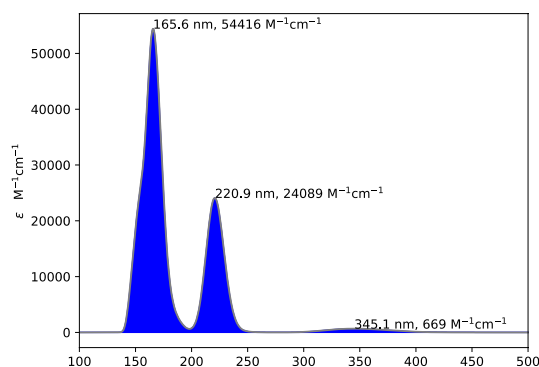


Fig. 1. Averaged TD-DFT simulated UV-vis spectra of O_2 —I in water solution

【参考文献】

- [1] K. Kim *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **50**, 1280-1287 (2016)
- [2] H. Levanon and G. Navon, *J. Phys. Chem.* **73**, 1861-1868 (1969)
- [3] T. Le Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2498-2506 (2011)

メタノール溶媒中における3-クロロ-3,7-ジメチルオクタンの S_N1 反応に関する量子化学的解析：鏡像異性体生成機構の微視的理解に向けて

¹名大院情報, ²JST-CREST, ³京大 ESICB
 ○矢越啓明¹, 鈴木雄一¹, 古賀伸明^{1,2}, 長岡正隆^{1,2,3}

Quantum chemical analysis of S_N1 reaction of 3-Chloro-3,7-dimethyloctane in methanol : Toward microscopic understanding of the generation process of enantiomers

○Hiroaki Yagoshi¹, Yuichi Suzuki¹, Nobuaki Koga^{1,2}, Masataka Nagaoka^{1,2,3}
¹ Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan
² JST-CREST, Japan
³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】

It is well-known that most of S_N1 reactions with chiral solute result in the excess of the enantiomer which has inverted configuration relative to that of reactant. Nevertheless, the mechanism of the excess of inversion hasn't been elucidated yet. Therefore, in this study, toward microscopic understanding of the generation process of enantiomers in S_N1 reaction, we analyzed each elementary reaction of that reaction of (*R*)-3-chloro-3,7-dimethyloctane (CLDMO) in methanol solvents by quantum mechanical calculation. As a result, it was revealed that the rotation of the ethyl group of the carbocation that is generated after the first elementary reaction strongly affects the ratio of enantiomers in the final products.

【序】

一般に、 S_N1 反応においてその反応物ハロゲン化アルキルがキラルな性質を有する場合、その最終生成物は二つの鏡像異性体 R 体と S 体の混合物となる[1]。このとき、多くの場合、反応物の立体配置から反転した鏡像異性体が過剰に生成されること（反転過剰）が知られている[1]。この反転過剰となる要因は、ハロゲン脱離（ER1）後の接触イオン対（contact ion pair）状態において、ハロゲン化物イオン側からの溶媒分子による求核攻撃が遮蔽されるために生じると説明付けられている（遮蔽効果; shielding effect）（Fig.1）。しかしながら、この反転過剰の割合は、溶質や溶媒の組合せによって異なり[2]、その要因となる微視的機構は十分に説明されていない。そこで本研究では、 S_N1 反応における鏡像異性体生成過程の微視的機構の解明に向けて、メタノール溶媒中における(*R*)-3-クロロ-3,7-ジメチルオクタン（CLDMO）の S_N1 反応（Fig.2）を対象に、量子化学（QM）計算を用いて各素反応過程の解析を試みた。

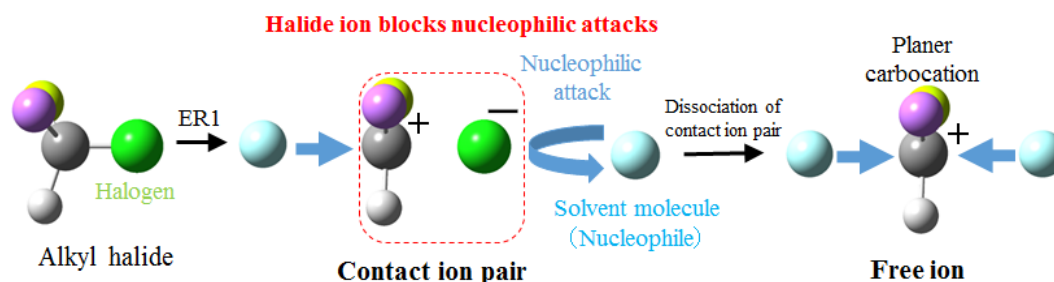


Fig.1. Schematic representation of the shielding effect in S_N1 reaction.

【方法 (実験・理論)】

対象物質 CLDMO の S_N1 反応は、①塩素の脱離反応 (ER1)、②メタノールによる求核攻撃 (ER2-(i) (接触イオン対状態) 及び ER2-(ii) (自由イオン (free ion) 状態)) 及び③そのメタノールからの水素脱離反応 (ER3) の3つの素反応からなる。

そこで先ず ER1 を解析するために、分子動力学 (MD) 計算によるサンプリング結果から、溶質とメタノールのクラスターモデルを作成し、遷移状態および接触イオン対状態を探索した。次に、得られた接触イオン対状態のクラスターモデルを用いて、ER2-(i)を解析した。さらに、その接触イオン対状態が溶媒によって分離した状態である自由イオン状態を想定した ER2-(ii)の解析も行った。最後に、ER2-(ii)において得られた構造にメタノール2分子を加えて ER3 の解析を行った。全ての QM 計算は、連続誘電体モデル(CPCM)を用いて計算レベル B3LYP/6-31+G(d)で行った。

【結果・考察】

ER1 の遷移状態を探索した結果、活性化エネルギーが 8.3kcal/mol と見積もられた。さらに、この遷移状態構造をもとに QM 計算を行うことで、接触イオン対状態に対応するクラスターモデル構造が得られた。この接触イオン対状態構造の塩化物イオンが存在する側とは反対側に

メタノールを追加したモデル構造を作製して ER2-(i)を解析したところ、Fig.3(a)のように、エチル基の立体障害によって求核攻撃が可能でないことが分かった。そこで、このエチル基を 90° 回転させて構造最適化計算を行ったところ、Fig.3(b)のように、求核攻撃が可能になることが分かった。これら2つの結果に加えて、エチル基の回転障壁が約 2.5kcal/mol という計算結果から、実際の室温以上のメタノール溶液中においては接触イオン対状態において容易にメタノールによる求核攻撃が生じると考えられる。一方で、自由イオン状態においては、塩素が解離した CLDMO は平面構造となり、両側から等確率でメタノールの求核攻撃が可能であることが分かった。

以上の結果から、接触イオン対状態においてはエチル基が容易に回転することで遮蔽効果が生じ、反応物の立体配置から反転した鏡像異性体が生成し、一方で自由イオン状態では、2つの異性体が等確率で生成することが分かった。当日は ER3 の結果と考察と合わせて、鏡像異性体生成過程に関するより詳細な報告をする予定である。

【参考文献】

- [1] John McMurry, Organic chemistry 9th edition, Brooks/Cole Pub Co (2015).
- [2] M. Paul, R. Jean-Claude, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.*, 2, 2232 (2000).

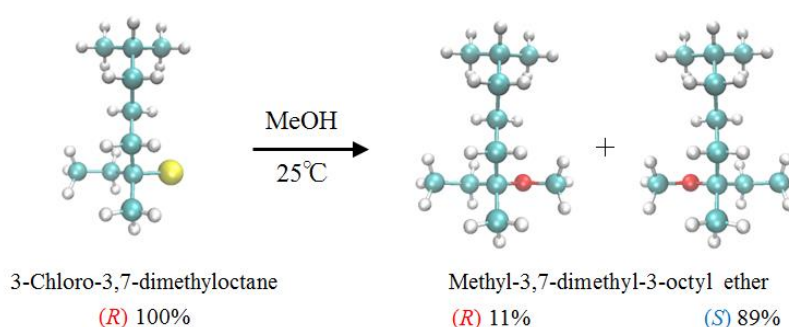


Fig.2. Schematic representation of the target S_N1 reaction.

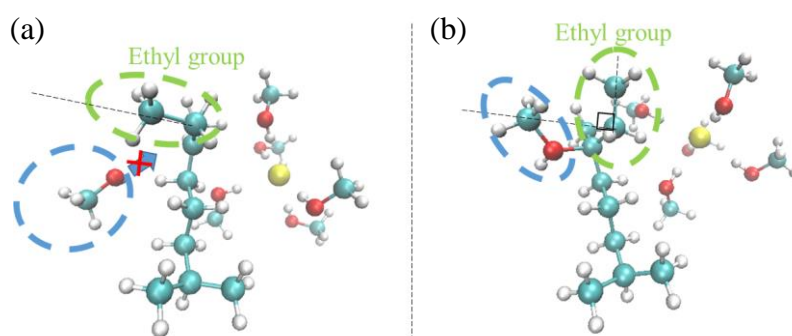


Fig. 3. (a) Nucleophile attack to the carbocation of the original ion pair, and (b) Nucleophile attack to the carbocation whose ethyl group is rotated by 90 degree clockwise with respect to the original ion pair.