

1Pa067 蛍光検出赤外吸収法による 2-フルオロピリジンの水素結合クラスターの研究

(福岡大理、九大院理*) ○丸井良介、岡部智絵*、仁部芳則、島田廣子

【序論】近年、CH 基や OH 基などの赤外吸収スペクトルを測定できる高感度な蛍光検出赤外吸収法が開発されて以来、様々な水素結合クラスターの研究に適用されてきている。中でも発色団がプロトンドナーとして働く phenol や naphthol と水とのクラスターは、数多く研究されている。今回我々は、発色団がプロトンアクセプターとして働くことが期待されるピリジンのフッ素置換体である 2-フルオロピリジン(FP)-水クラスターの赤外吸収スペクトルを測定し、分子軌道計算の結果と比較し、クラスターの構造について研究した。

【実験】実験は、すべて超音速ジェット中で行った。赤外吸収スペクトルは、赤外パルスレーザーを蛍光検出用の紫外レーザーの約 50 ns 前に照射し、赤外レーザーの吸収による蛍光の減少として検出した。赤外レーザーは、YAG レーザーの基本波(1064 nm)と YAG レーザー励起の色素レーザーを非線形結晶(LiNbO₃)に入射して差周波発生により得た。赤外レーザーの波長は、色素レーザーの波長を掃引させることによって変化させた。また、分子軌道計算(B3LYP/6-311++G**)によってクラスターの安定構造、振動数及び赤外吸収強度の計算を行った。free の水分子の対称伸縮振動 ν_1 及び反対称伸縮振動 ν_3 の振動数を最もよく再現するようにすべての計算値にスケーリングファクターとして 0.9571 を乗じた。

【結果及び考察】図 1 は、FP(H₂O)_n クラスターの蛍光励起スペクトルを示しており、最も強い 38019 cm⁻¹ のバンドは、free の FP 分子の電子遷移の 0-0 バンドであり、水を導入することで現れた、 ν_1 、 ν_3 のバンドは、順に n = 1, 2, 3 クラスターの 0-0 バンドである。これらのバンドに紫外レーザーを固定し、クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した(図 2)。各スペクトルの下に分子軌道計算での計算値を示している。図 2. は、n=1 クラスターのスペクトルであり、free の水分子の振動数と比較して、あまりシフトしていない 3724 cm⁻¹ の吸収バンドは、水素結合していない OH の伸縮振動に帰属される。3531 cm⁻¹ バンドは、水素結合した OH の伸縮振動に帰属され、水素結合によって大きくレッドシフトし、吸収強度が増加している。図 2. は、それぞれ n = 2, 3 クラスターのスペクトルであり、n=1 クラスターと同様に高振動数側のバンドは、水素結合していない OH の伸縮振動に帰属した。水素結合した OH 伸縮振動のバンドは、n=1 クラスターに比べ、水分子の数が増加するにつれて大きく

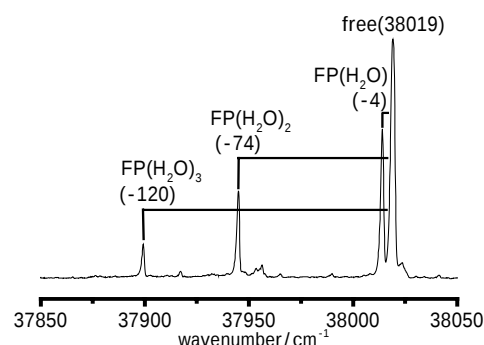


図1 FP(H₂O)_nクラスターの蛍光励起スペクトル

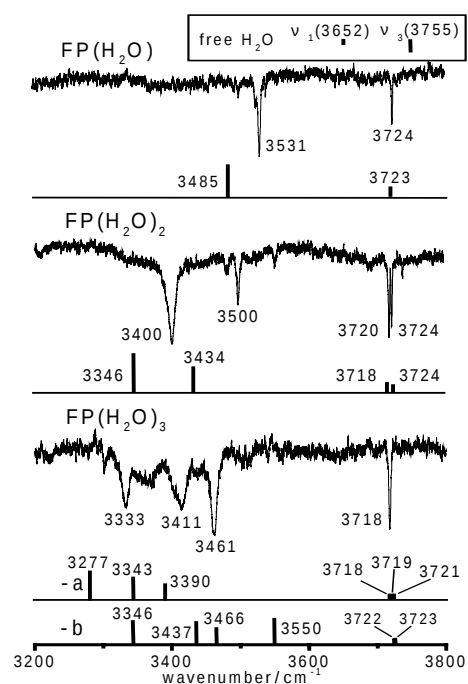


図2 FP(H₂O)_nクラスターの赤外吸収スペクトル(OH)

レッドシフトした。最も低振動数側の OH 伸縮振動バンドは、ピリジン環の N に水素結合した OH によるものであり、これは、クラスターサイズが大きくなるにつれてこの水素結合が強くなることを示している。n=1, 2 クラスターの安定構造は、それぞれ 1 種類のみしか得られず、これらの計算値は、実測値をよく再現している(図 3)。

n=3 クラスターの安定構造としては、図 3. -a と -b の 2 つの構造が得られた。計算結果によると -a は、FP 分子の 6 位の CH が水分子と弱い水素結合をすることによって CH の伸縮振動の吸収強度が増加しているが、-b は、水分子のみで環状構造をとっているため 6 位の CH の伸縮振動の吸収強度に変化は見られない。従って、クラスターの構造を決定するために CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した(図 4)。図 4. , , は、順に n=1, 2, 3 クラスターのスペクトルであり、n=2, 3 クラスターの低振動数側の 3040 cm^{-1} 付近のバンドの吸収強度が free の FP 分子や n=1 クラスターに比べ増加し、broad になっている。これは、弱い水素結合が関与しているためであり、水分子と水素結合している FP 分子の 6 位の CH の伸縮振動であると帰属できる。よって、n=3 クラスターの構造として、-a の可能性が高い。図 4 の free の FP 分子のスペクトルには、3000~3100 cm^{-1} 間で 4 本の CH 伸縮振動のバンドが期待されるが、実際は、10 本程のバンドが現れた。これらは、より低振動数のモードの倍音や結合音と CH が相互作用した結果現れたバンドであると考えられる。クラスターを形成することによってこれらの相互作用が変化し、バンド数が減少していることが分かる。また、free の FP 分子のスペクトルには現れなかった 3200 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れた。重水とのスペクトルにおいては、これらのバンドは消失したので水由来のバンドであることが分かる。これらは、分子間振動が関与する倍音や結合音とは考えにくいので、水の変角振動の倍音によるバンドであると考えられる。クラスターが大きくなるにつれて水の変角振動がブルーシフトすることは、計算結果も支持している(図 4 の矢印↓)。以上の結果は、これまでに得られた分散蛍光の結果ともよく対応しており、n=1, 2, 3 クラスターの最安定構造は、順に図 3 の , , -a の構造であると結論づけた。

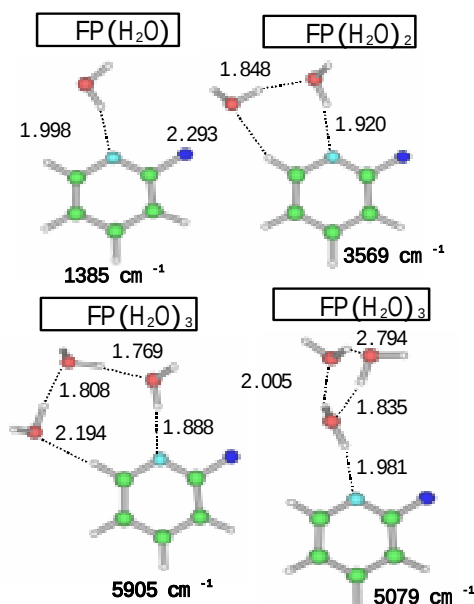


図3 $\text{FP}(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの安定構造及び安定化エネルギー

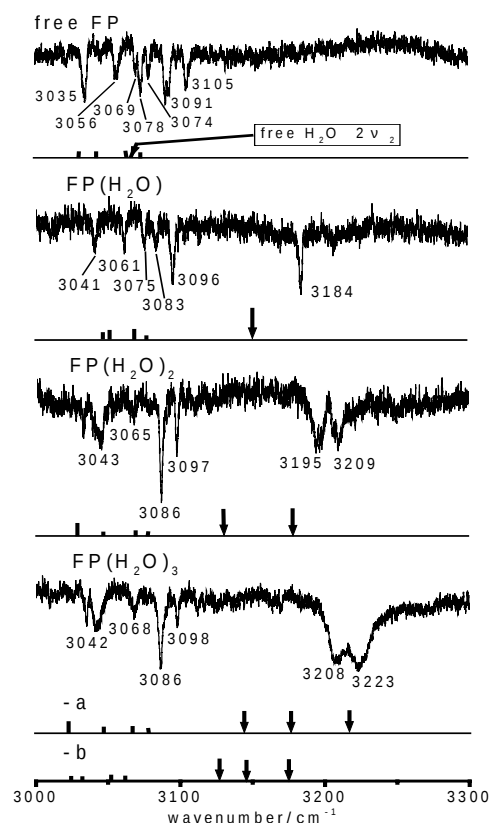


図4 $\text{FP}(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの赤外吸収スペクトル(CH)

CW ダイオードレーザーを用いた
キャビティーリングダウン分光法(1京大院工・2国立環境研) 川口紀光¹・中道真司¹・江波進一¹・橋本訓¹川崎昌博¹・須藤洋志²・井上元²

[序論]

本研究では、連続光を用いたキャビティーリングダウン分光法（CRDS）に基づく装置の開発を行った。気体の吸収スペクトルからその濃度もしくは吸収断面積を求めることを目的とする装置である。この装置の特徴として、光源がコンパクトで、必要電力が少なく、比較的安価であることが挙げられる。また、測定に近赤外領域の回転線を用いることができるので、使用可能な吸収ラインが増え有利である。さらに、気体の同位体比測定を行うに際、代表的な機器として同位体比測定質量分析法（IRMS）があるが、同質量の同位体が測りにくいという欠点を持っており、おまけにサンプルを破壊してしまうのだが、CRDS では質量に関係なく同位体の測定が可能であり、サンプルを破壊することもない。（しかし、CRDS と IRMS を比較した場合、現時点では精度・確度ともに CRDS は IRMS に劣っている。）以上の特徴から実際のフィールド測定機器として期待されている。

[方法]

装置は、2 枚の高反射率ミラーを互いに平行に向かい合わせにしたキャビティーで構成される。（Fig.1）連続光が入り口のミラーを透過してキャビティー内に入ると干渉が起こるのだが、連続光の半波長の整数倍とキャビティー長が等しくなったとき互いに強め合う干渉が起き、連続光は効率よくキャビティーを透過す

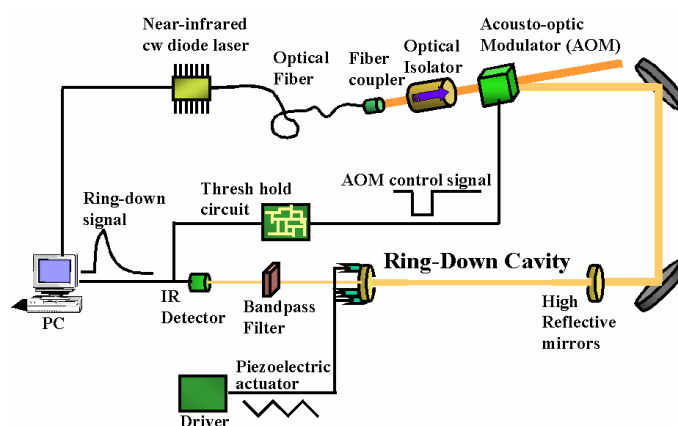


Fig.1 装置図

る。その強め合う干渉を定常的に起こすために圧電素子（ピエゾ）を出口側のミラーに取り付けた。また、このピエゾの振れ幅を連続光の波長スケールの半分強ほどのストロークにすると、そのスケールにおいてどの波長でも定常的に強め合う干渉は起こる。次に、互いに強めあった光はキャビティー内で増強されて出てくるのだが、純粋な光の減衰を見るために音響光変調器（AOM）を

用いた。AOM は出てきた光の光量がある一定のレベルに達すると数ナノ秒の速さで後続の連続光を遮断してくれる。減衰のタイムスケールはマイクロ秒オーダーなので後続の光はほぼ無視できる。そのレベルの設定や AOM 作動のオフタイムはサーキットで調整できるようにしている。

[結果]

装置の機能性を確かめるために二酸化炭素の ^{12}C と ^{13}C の同位体比測定を行い、ハイトランデータベースと比較することでその評価をした。ハイトランデータベースには天然平均存在比の比重がかけられており、今回測定した二酸化炭素も天然平均存在比に近いであろうという前提の上での比較である。比較する二本のスペクトルについて、ハイトランデータベースから吸収強度が同じぐらいでピークとピークができるだけ重ならないものを選び出した。今回比較したのは 6261.6 cm^{-1} 付近の $^{12}\text{CO}_2$ のピークと 6261.8 cm^{-1} 付近の $^{13}\text{CO}_2$ のピークである。(Fig.2) 両方のピークの高さの比とハイトランデータベースにおける線強度比を比較した。

(Fig.3)

測定における比は 1.3、それに対しハイトランデータベースにおける比は 1.36 であった。現段階では 2 桁ぐらいしか精度がないものの、比の確からしさはなかなかのものであると言ってよいだろう。今後のシステムの改良によりさらなる精度の向上が見込まれる。また、レーザー発振可能な領域において吸収強度の強いピークをハイトランデータベースから選び出して、そのピークにおける二酸化炭素の検出限界を求めた。その結果は約 120 ppmV となった。現在の地球の平均二酸化炭素濃度は約 400 ppmV なので空気中に含まれる二酸化炭素なら測定できる程度である。

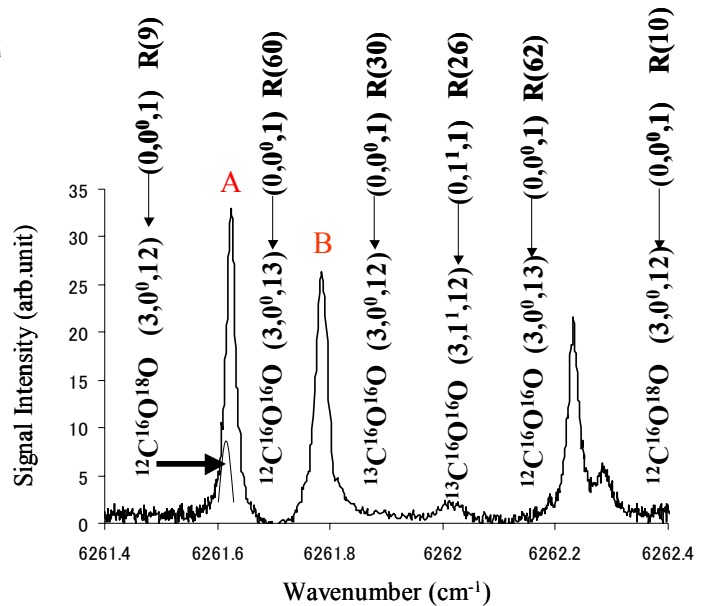


Fig.2 二酸化炭素のスペクトルとその帰属

Label	HITRAN data base		This work
	Wavenumber (/cm)	Line strength (cm ⁻¹ cm ² /molec)	Signal intensity (arb/unit)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	6261.639	1.83×10^{-26}	—
A $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	6261.644	1.50×10^{-25}	3.30
B $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	6261.827	1.10×10^{-25}	2.63
A/B Ratio	—	1.36	1.3

Fig.3 実測とハイトランデータベースの比較

回転輪郭シミュレーションによるピレン - ベンゼン1 : 1錯体の構造

(日大院工) ○吉田 功児、奥山 克彦、沼田 靖、鈴鹿 敢

【序論】我々は数年前からピレン - ベンゼン 1 : 1 錯体の研究を行って来た。現在まで得られた結果をまとめると、励起状態ダイナミクスに関して、 S_1 状態では、振動過剰エネルギーに依存し、エキサイプレックス現象が見られた(再確認中)。 S_2 状態ではエキサイプレックス現象は見られず、錯体解離が起こり、回転励起された S_1 $0+1113\text{ cm}^{-1}$ 振電準位から蛍光を発することが明らかにされた。錯体は、 S_1 領域では単体から 174 cm^{-1} 、 S_2 領域でも 410 cm^{-1} 低エネルギー側に観測されている。このように興味深い結果を報告してきた。しかし、錯体構造に関しては全くわかっていない。

昨年の本討論会では以下の三つ観測事実をもとにひとつの推定構造を提案した。まず、一つに錯体ピークが低エネルギー側にシフトすることから、ピレンは電子受容的な役割を考えると考え、ベンゼン π 電子にピレン水素が水素結合している。二つ目に、錯体で振電相互作用がより顕著に見えることから、ピレンの分極が大きくなる位置と考え、ベンゼンはピレンの分子長軸方向に錯合している。最後に錯体解離により回転励起が起こることから、錯体解離ベクトルがピレン重心を通っていない構造と考えた。さらに、これらの実験事実から推定される構造は、MM2 による錯体構造最適化の結果と一致した(図 1)。この結果をふまえ、今回はエタロンレベルでの様々な回転温度による回転輪郭スペクトルを測定し、シミュレーションすることで錯体構造を求め、推定構造と比較検討した。

【実験】実験はピレンをサンプル室内で $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前後まで加熱し、ベンゼンは温度コントローラーを用いて $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ち、蒸気をサンプル室に流し込み、He キャリヤーガス (5 atm) に混入させた。この条件で超音速分子流中にピレン - ベンゼン van der Waals 1:1 錯体が最も効率よく生成される。XeCl エキシマー励起の色素レーザーのキャビティにエタロンを装着し、高分解能が 0.04 cm^{-1} の回転輪郭スペクトルを測定した。He の圧力を変えて様々な回転温度条件での回転輪郭スペクトルを測定し、シミュレーションすることで構造を求めた。

【結果と考察】ジェット冷却されたピレン単体の $S_0 \rightarrow S_1$ 蛍光励起スペクトルは許容遷移である a_g ピークと振電相互作用による b_{3g} ピークで構成させている。図 2 はベンゼンを混入された同領域のスペクトルである。*印をつけたのがピレン - ベンゼン 1 : 1 錯体によるピークで b_{3g} ピークのみに付随し、 174 cm^{-1} ほど低エネルギー側に現れている。図 2 の下は $0+1113\text{ cm}^{-1}$ ピーク付近を拡大して示している。この程度の分解能測定でも、単体と比べ錯体のピーク幅が細いことがわかる。錯体になることで回転定数が小さくなっているため、多原子分子の錯体では一般的な現象である。高分解能回転輪郭スペクトルは a_g ($0+513\text{ cm}^{-1}$)、 b_{3g} ($0+1113\text{ cm}^{-1}$) 錯体ピーク b_{3g} ($0+1113\text{ cm}^{-1}$)

(図 3) の三ヶ所で行った。ここでは表さないが a_g 単体のピークでは P、R ブランチは現れ、Q ブランチが現れていなかった。これは、典型的な垂直型を示している。それに対し、振電相互作用による b_{3g} 単体ピークでは、P、Q、R ブランチが明瞭に現れ、平行型であった。錯体はベンゼンが付く位置によってこま軸が変わる可能性がある。しかし、図 3 で示すように明瞭に Q ブランチが現れているので、ベンゼンは図 1 に示したようにピレン長軸延長上に錯合し、こま軸の変化はないと考えられる。回転輪郭スペクトルの測定は、ヘリウム圧を 1 から 5 気圧まで変化させ、様々な回転温度条件で行っている。

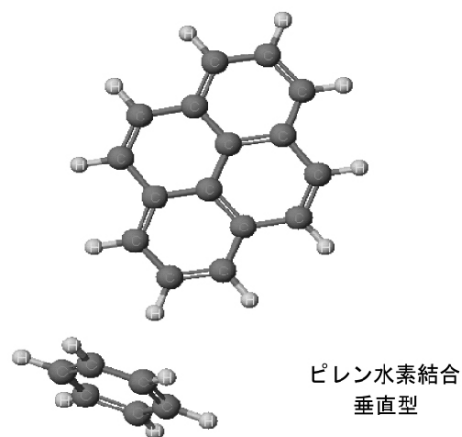


図 1 MM2 計算による最適化構造

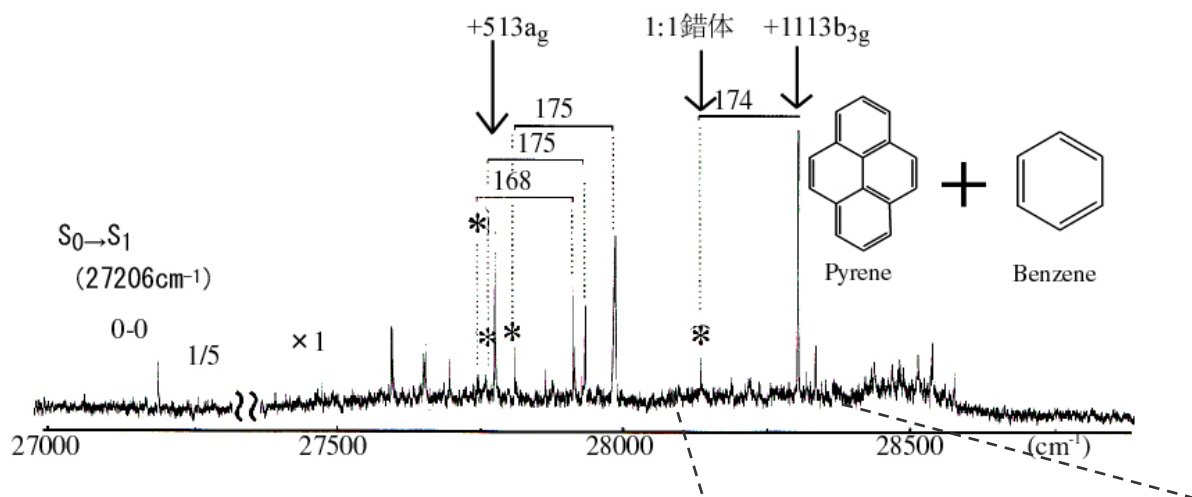


図2 ピレン-ベンゼン 1:1 錯体の
 $S_0 \rightarrow S_1$ 蛍光励起スペクトル

これはジェット中である程度まで高い回転準位に錯体を分布させた方が、High-J による回転振電遷移が含まれることになり、遷移間隔が広がり、シミュレーションに好都合になると考えたからである。図3はヘリウム1気圧条件であり、シミュレーション後の結果で6 Kと求められた。次に、錯体のスペクトルのシミュレーションを行った。初期条件として図1のMM2計算による最適化構造を用いた。重心間距離6.2 Å、Dihedral角は79°である。回転定数に換算すると $A=0.02969\text{ cm}^{-1}$, $B=0.05296\text{ cm}^{-1}$, $C=0.004494\text{ cm}^{-1}$ である。図4の実線はその時のシミュレーションスペクトルである。MM2の計算結果を代入しただけでもなかなかよい一致を見せている。実験値でのQブランチからの距離は、Pブランチはほぼ -0.20 cm^{-1} 、Rブランチは $+0.26\text{ cm}^{-1}$ にあった。シミュレーションと実験値はほとんど同じになった。事実、重心間距離を0.1 Åずらすとスペクトルの様相がかなり変わり、これらの値は概ねに良い値を示していると考えられる。本討論会では、精査を繰り返し、許容範囲の見積もりまで報告したいと考えている。

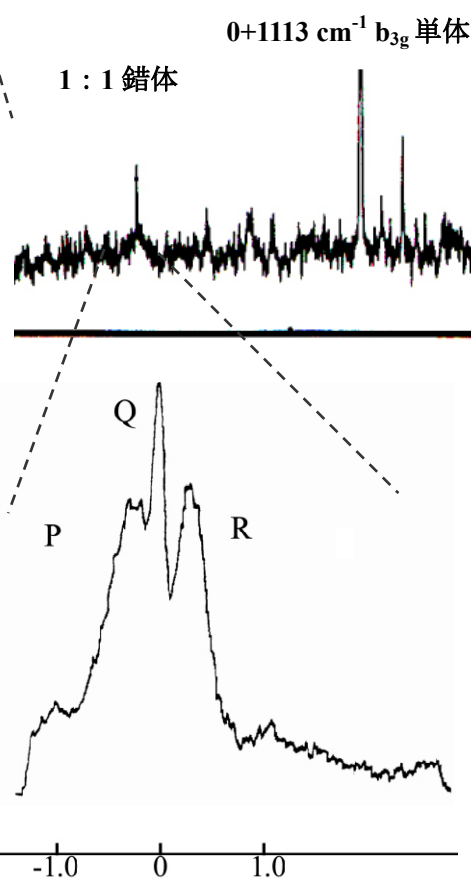


図3 錯体ピークの
回転輪郭スペクトル

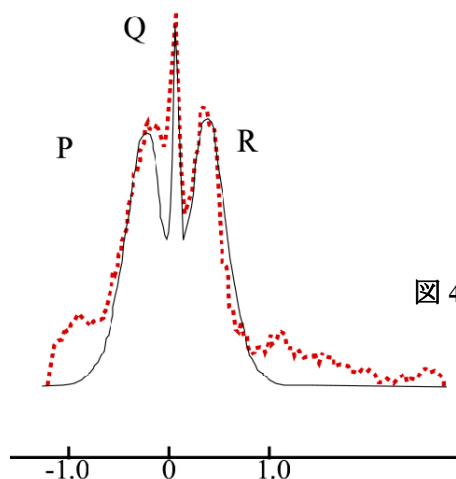


図4 実験値（点線）と
回転輪郭スペクトル（実線）のシミュレーション

1Pa070 二重共鳴分光法による SiH₂ 及び GeH₂ の新しい電子状態の観測 (東北大院理) ○村本泰彦、石川春樹、三上直彦

【序】これまで SiH₂ 及び GeH₂ ラジカルについての分光学的研究は電子基底状態($\tilde{X}^1A_1$)及び一重項最低電子励起状態($\tilde{A}^1B_1$)に限られており三重項状態($\tilde{a}^3B_1$)や高い電子励起状態についての観測は行われていなかった。我々は SEP 分光法を用いて SiH₂ 及び GeH₂ ラジカル of 相互作用によって現れた三重項状態の解析を行ってきた[1]。その過程において SEP スペクトル中に非常にブロードな遷移を観測した。これは中間状態からさらに高い電子励起状態への遷移であり、理論計算[2,3]で予測されている $\tilde{B}^1A_1$ 状態であると帰属した。そこで本講演では SiH₂ 及び GeH₂ ラジカル of $\tilde{B}$ 状態の初めての観測とその解析を報告する。

【実験】本研究では SiH₂ 及び GeH₂ ラジカルをそれぞれフェニルシラン及びフェニルゲルマンの 193nm 光解離によって生成し、蛍光減衰型の二重共鳴法により $\tilde{B}$ 状態への遷移を観測した。まず第一のレーザー光を入射し、分子を $\tilde{A}$ 状態の振動準位に励起し蛍光を観測する。そこへ第二のレーザー光を入射し、この光による遷移に伴う蛍光量の減少を信号として捉えた。中間状態($\tilde{A}^1B_1$)から SiH₂ 及び GeH₂ の $\tilde{B}^1A_1$ への遷移を観測するためには近赤外領域の光(9500~12000cm⁻¹)が必要となるが水素ラマンシフターによる波長変換を用いた[4]。

【結果と考察】ここでは SiH₂ の結果を中心に述べる。図 1 に本研究で観測した SiH₂ の二重共鳴スペクトルと励起スキームを示す。ここでは中間状態として $\tilde{A}(020)_{000}$ 準位を用いた。図にはレーザー分解能程度のシャープなバンドとブロードなバンドがそれぞれ 1 本ずつ現れている。このうちシャープなバンドは中間状態から $\tilde{X}$ 状態の振動励起準位への遷移(□)であり、ブロードなバンドは中間状態からさらに高い電子励起状態への遷移(●)であると帰属した。理論計算によるとこのエネルギー領域に $\tilde{B}^1A_1$ 状態の存在が予測されている。そこで今回初めて観測した状態を $\tilde{B}^1A_1$ 状態と帰属した。選択則から観測した回転準位は 1₁₀ となる。遷移は前期解離による寿命幅のためにブロードになっていると考えられる。このような遷移を 27000 - 30000 cm⁻¹ の領域に SiH₂ で 5 本観測した。本研究で観測した準位を表 1 にまとめた。 $\tilde{B}$ 状態における Si-H 結合長は $\tilde{A}$ 状態とほぼ等しいため SiH 伸縮については $\Delta v=0$ の Franck-Condon 選択性があると考えられる。そこで準位 1,2,4(,5)は変角振動が励起した準位であると帰属した。準位 4,5 のうち一方は摂動により現れたと考えているが詳細は検討中である。準位間隔はおよそ 1100 cm⁻¹ であるが理論計算による $\tilde{B}$ 状態の変角振動数(850 cm⁻¹)[3]と大きく異なる。これは以下のように考えられる。

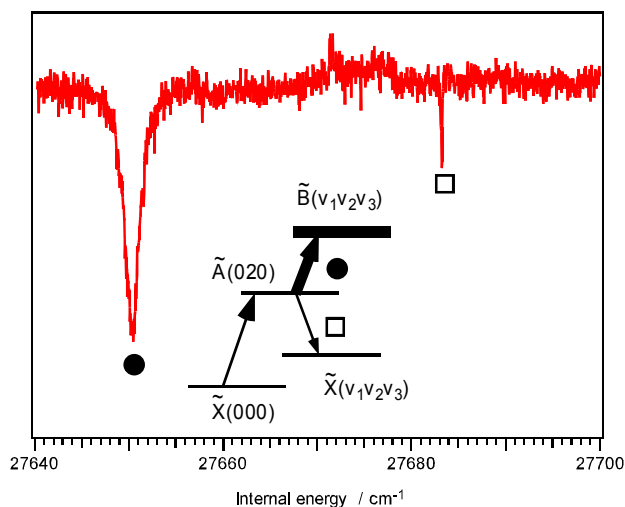


図 1. SiH₂ の二重共鳴分光スペクトルとそのスキーム

理論計算で求められた変角振動数はポテンシャル極小点での調和振動数である。しかしながら理論計算によると $\tilde{B}$ 状態の平衡結合角は約 160° なので直線的であり [2,3]、直線構造に対応するポテンシャル障壁の高さは約 1700 cm^{-1} と見積もられている [2]。したがって SiH_2 分子は $\tilde{B}$ 状態では図 2 に示したように直線分子のようなふるまいをしていると考えられる。このような場合には変角振動は縮重し、振動角運動量 ℓ が生じる。 ℓ は非直線型での K_a と相関しており回転の

選択則 ($\Delta K_a = \pm 1$) が適用される。中間状態の回転準位は 0_{00} なので、 $\tilde{B}$ 状態での ℓ は 1 となり、変角振動量子数は奇数となる。従って観測した準位間隔 (約 1100 cm^{-1}) は変角振動 2 量子となる。現在のところ変角振動量子数を決定するには至っていない。また準位 3 は SiH 対称伸縮振動が 1 量子励起したものと帰属され、 SiH 対称伸縮振動数は 2135 cm^{-1} と見積もられた。

一方、線幅から寿命が約 $0.5\text{-}5\text{ps}$ と見積もられた。準位 3,4,5 では急に寿命が短くなっている。これは $\text{Si}(^3\text{P}, ^1\text{D}) + \text{H}_2(^1\Sigma^+)$ に加えて $\text{SiH}(^2\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$ への経路が開けたためであると考えられる。

GeH_2 についても同様の遷移が観測された (表 2)。詳細は講演で述べる。

表 1. 本研究で観測した SiH_2 の $\tilde{B}$ 状態の準位

		項値 / cm^{-1}	線幅 / cm^{-1}	中間状態
準位 1	$(0\text{ }v_2\text{ }0)$	27650.3	1.1	$\tilde{A}(020)$
準位 2	$(0\text{ }v_2+2\text{ }0)$	28745.5	2.4	$\tilde{A}(030)$
準位 3	$(1\text{ }v_2\text{ }0)$	29784.9	15.4	$\tilde{A}(130)$
準位 4	$(0\text{ }v_2+4\text{ }0)$	29896	9	$\tilde{A}(040)$
準位 5	$(0\text{ }v_2+4\text{ }0)$	29904	9	$\tilde{A}(040)$

表 2. 本研究で観測した GeH_2 の $\tilde{B}$ 状態の準位

		項値 / cm^{-1}	線幅 / cm^{-1}	中間状態
準位 1	$(0\text{ }v_2\text{ }0)$	28565.4	4.4	$\tilde{A}(030)$
準位 2	$(0\text{ }v_2+2\text{ }0)$	29717.7	15.2	$\tilde{A}(030)$

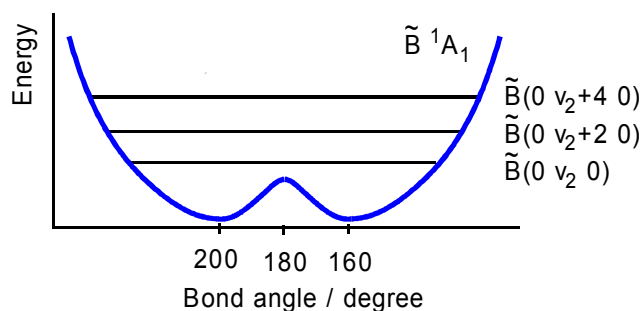


図2. 予想される SiH_2 の $\tilde{B}$ 状態のポテンシャル曲線

参考文献

- [1] H. Ishikawa, Y. Muramoto and N. Mikami, J. Mol. Spectrosc. **216**, 90 (2002).
- [2] J. E. Rice and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. **107**, 365 (1984).
- [3] Y. Yamaguchi, T. J. Huis, C. D. Sherrill, H. F. Schefer III, Theor. Chem. Acc. **97**, 341 (1997).
- [4] 石川春樹、江幡孝之 分光研究 第 52 巻 166 ページ 2003 年

1Pa071 Particular Structural and Spectroscopic Properties in Distorted Coordination Compounds

F. Cimpoesu,^a Marilena Ferbinteanu,^b Y. Fukuda,^b Y. Mitsutsuka^c and K. Hirao^a

^a Department of Applied Chemistry, School of Engineering,
University of Tokyo, Tokyo, 113-8656

^b Ochanomizu University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku
112-8610, Tokyo

^c Meisei University, Department of Chemistry, 2-1-1 Hodokubo, Hino 191-8506, Tokyo

The mixed ligand complexes with diamine and diketonato ligands and various peripheral substituents have interesting stereochemistries and may display chromotropic phenomena. The present study represents a continuation of our interest for structural features of such systems. Newly synthesized nickel complexes having different chelate ligand types (saturate diamine or aromatic di-imine-AA, β -diketonato-dike, nitrite) are interesting study cases for geometries strongly deviated from regular octahedron pattern (fig.1). The [Ni(AA)(dike)(NO₂)] complexes are also structural prototypes with respect of peculiar coordination features of nitrite anion. In spite of its small bite angle the Natural Bond Orbital analysis(NBO) based on DFT-b3lyp calculations revealed, rather surprisingly, only a moderate misdirected lone-pair character.

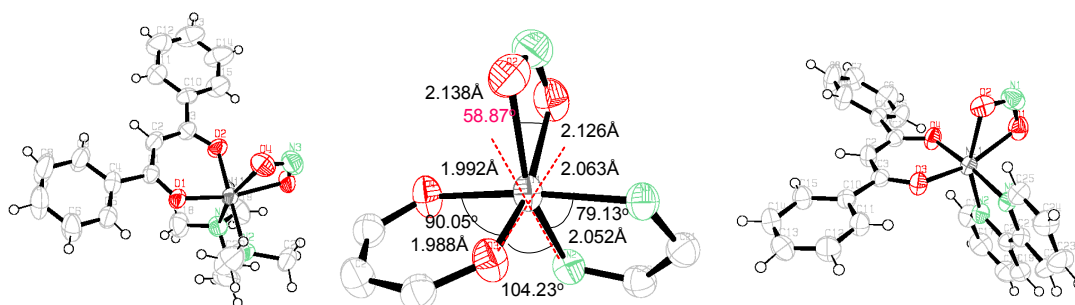


Fig. 1. Molecular structures of [Ni(tmen)(dbm)(NO₂)] (left) and [Ni(bipy)(dbm)(NO₂)] (right).Ortep view. In center, summary of crystallographic data for the three chelates in [Ni(tmen)(dbm)(NO₂)]

In turn, the diketonato coordinating lone pairs are bent with $\sim 10^\circ$ inward of the ring, while a significant coordinative role of outer lone pairs is detected, as shown in table 1 (where λ_1 and denotes the coordinating respectively the secondary lone pairs). An examination of principles of NBO donor-acceptor analysis suggests a closer similarity to the perturbational Ligand Field Models of Angular Overlap type (AOM). Observing then the utility of NBO concepts in the spectroscopy of transition metal complexes, one may conclude from this point of view the validity of rather disputed AOM increments dealing with misdirected lone pair parameterization. The NBO analysis of lone pairs showed nonstandard composition with respect of hybridization

scheme suggested by chemical intuition. The Natural Resonance Theory (NRT) applied to diketonato ligands revealed that in the complex the aromaticity increases, the weight of the two keto-enolato resonances being close to 40%, as compared to free ionized ligand where these retain only 22%, in favor of diketo-carbanion resonance having almost 30%. The resonance structure approach may be regarded as a new kind of proof for the relevance in diketonato-chelates of the non-additive Ligand Field ingredient known as Phase Coupling effect.

Table 1. The NBO Donor-Acceptor perturbation energy analysis (kcal/mol) and NHO composition of donors (D1 and D2) for each chelate DD in the discussed complex.

	$\Delta E_2(D-A)(\text{cm}^{-1})$	s%(D1)	p%(D1)	s%(D2)	p%(D2)
λ N (tmen)	147.59	18.64	81.36	18.24	81.76
λ_1 O (NO_2^-)	194.47	9.93	90.07	9.5	90.5
λ_2 O (NO_2^-)	61.09	66.81	33.19	67.97	32.03
λ_1 O (dbm $^-$)	219.49	13.28	86.72	14.42	85.58
λ_2 O (dbm $^-$)	68.75	45.73	54.27	45.41	54.59

The Ligand Field (or AOM) approach of the electronic spectra of asymmetric complexes is difficult due to the over-parameterization problems to the impossibility to predict in advance the order of spectral terms (after splitting of the T, E degenerate states). At this point, the calculations (CASSCF, NBO) are helpful to decide orbital types, shapes and ordering.

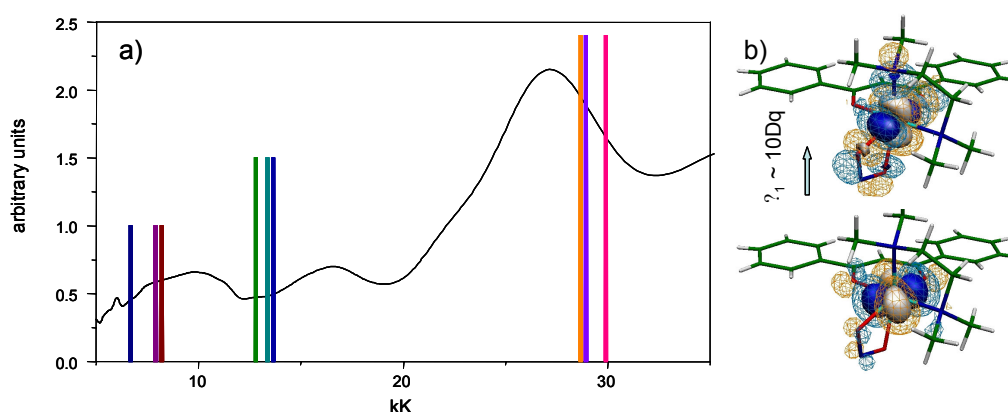


Fig. 2. Electronic spectrum of [Ni(tmen)(dbm)(NO₂)] (a) and orbital assignment for the first transition (b)

The computed spectra reproduce well a ligand field regime, eventough there are differences about 1000-2100 cm⁻¹ with respect of experimental bands. The electron population on each excited states offer a meaningful understanding of their nature. Thus, the lowest transition in spectrum(fig.2a) is practically an electron jump between the orbitals with *t₂* and *e* formal origin, oriented as shown in fig.2b. The polarized spectra on various different crystal faces were recorded and rationalized in the key of significant asymmetry of the complex. The variation of the absorption with respect of crystal orientation is directly visible in slight changes of the color.

(○篠原秀則¹、島田義則²、溝口竜二³、藤田雅之²、
本越伸二²、八ッ橋知幸¹、中島信昭¹)¹ 阪市大院理、² レーザー総研、³ 阪大レーザー研

【はじめに】

高強度フェムト秒レーザーによる有機分子の非共鳴多光子イオン化 (NREMPI) は近年多数の報告があり、ナノ秒レーザーによる光イオン化に比べて、高強度フェムト秒レーザーの場合、親イオンが高効率に生成することが知られている。しかし、高強度フェムト秒レーザーを用いても、親イオンが生成するものばかりではない。分子によって親イオンが生成されるものと、激しくフラグメント化するものがあることについて、分子の大きさ、分極率の違い、内殻電子の励起、結合性の違い (σ 結合の数) など、さまざまな理由が議論された結果、親イオンがさらに光吸収する場合に親イオンのフラグメンテーションが促進されることが我々のグループによって明らかとなった。^{1,2)} これは、親イオンの吸収がない励起 (イオン化) 波長であれば、親イオンのフラグメンテーションを抑制できるためと解釈される。

従来、発光強度の高い分子については、蛍光法 (LIF)、共鳴多光子イオン化法 (REMPI) による検出方法が確立されているが、例えば複数の塩素原子を持つ分子では発光強度が弱く、励起状態の寿命が短いため、従来の LIF 法・REMPI 法による検出は容易ではない。そこで、本研究では従来の方法で検出することが困難であった分子をも高効率で検出できるようにする可能性として、赤外波長可変フェムト秒レーザーによる NREMPI 過程によるイオン検出を確立する。NREMPI 過程を使うことで、ジェット中に含まれる分子種を状態選別することなくイオン化することができる。

この技術は、例えば毒性の高いダイオキシン類をはじめとする有機塩素化合物の微量検出への応用が期待されている。今回はいくつかの有機分子について NREMPI 過程により生成するイオンの親イオン、フラグメントイオンの波長依存性を 1400 nm 近傍で測定した結果を報告する予定である。

【実験】

光源には、(財)レーザー総研の T³ レーザー (Table-top-Tera Watt-Ti:sapphire Laser) システムを使用した。図1 に実験装置のレイアウトを示す。T³ レーザーからの出力光を直径 1 cm のソフトアパーチャーに通過して回折を防ぎ、さらにダイヤモンドホールスペーシャルフィルターによって直径 8 mm 程度のガウシアンビームを得た。中心波長 800 nm, パルス幅およそ 150 fs, エネルギー 3 – 3.5 mJ/Pulse, 繰り返し周波数 10 Hz の Ti:sapphire レーザーで、OPA

(TOPAS) レーザーを励起し、1200 nm – 1600 nm のフェムト秒パルスビームを得た。TOPAS からの出力光をハーモニックセパレータに通して目的波長の光だけを取り出し、テレスコープを経て真空チャンバー内でフォーカスさせた。レーザーパルスと同期させて、試料分子をパルスノズルによって真空中に分子ビームとして導入し、NREMPI 過程で光イオン化させた。生成したカチオンは、リニア型飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) によって質量選別し検出した。シグナル強度の波長依存性、レーザー強度依存性について、同じ条件で測定した Xe 多価イオンと比較し議論する予定である。2,3-dimethyl-1,3-butadiene のイオン化について調べた結果を図2に示す。この分子は800 nm ではカチオンの電子状態と励起光が共鳴するので分子はフラグメント化する。しかし、1400 nm 励起では親イオンが検出できるようになった。

1) H. Harada et al. *Chem. Phys. Lett.* **342** (2001) 563.2) H. Harada et al. *J. Phys. Chem.* in press.

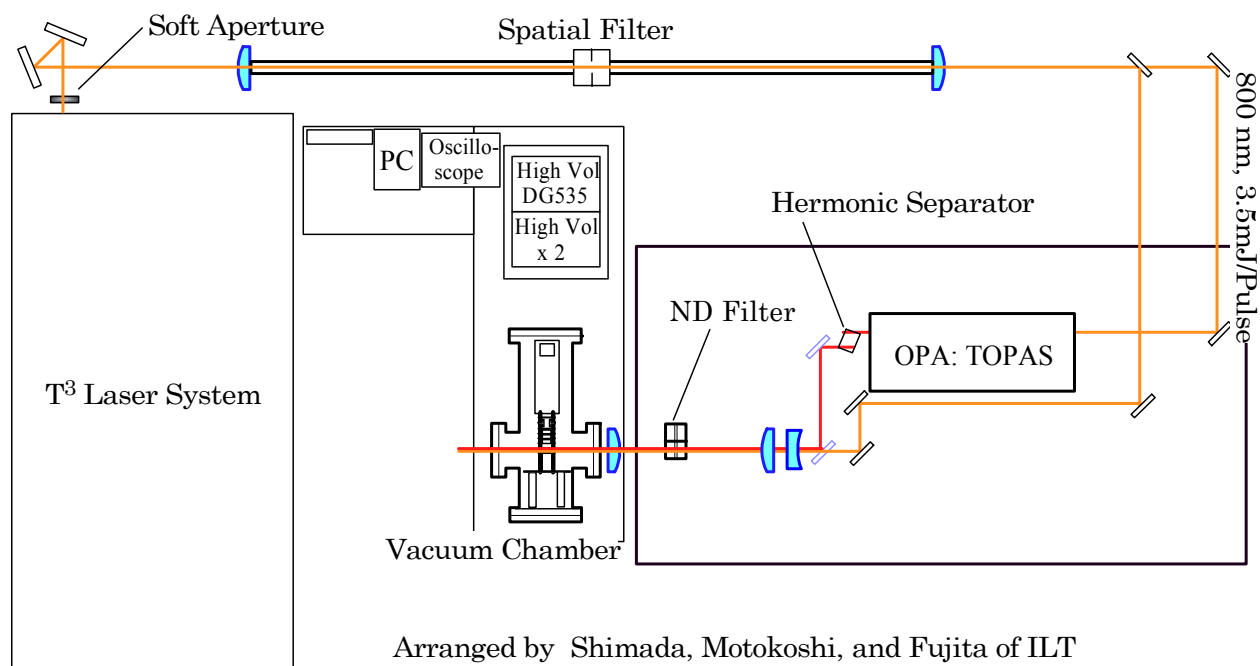


図 1. 赤外(1200 nm – 1600 nm)フェムト秒パルスの発生

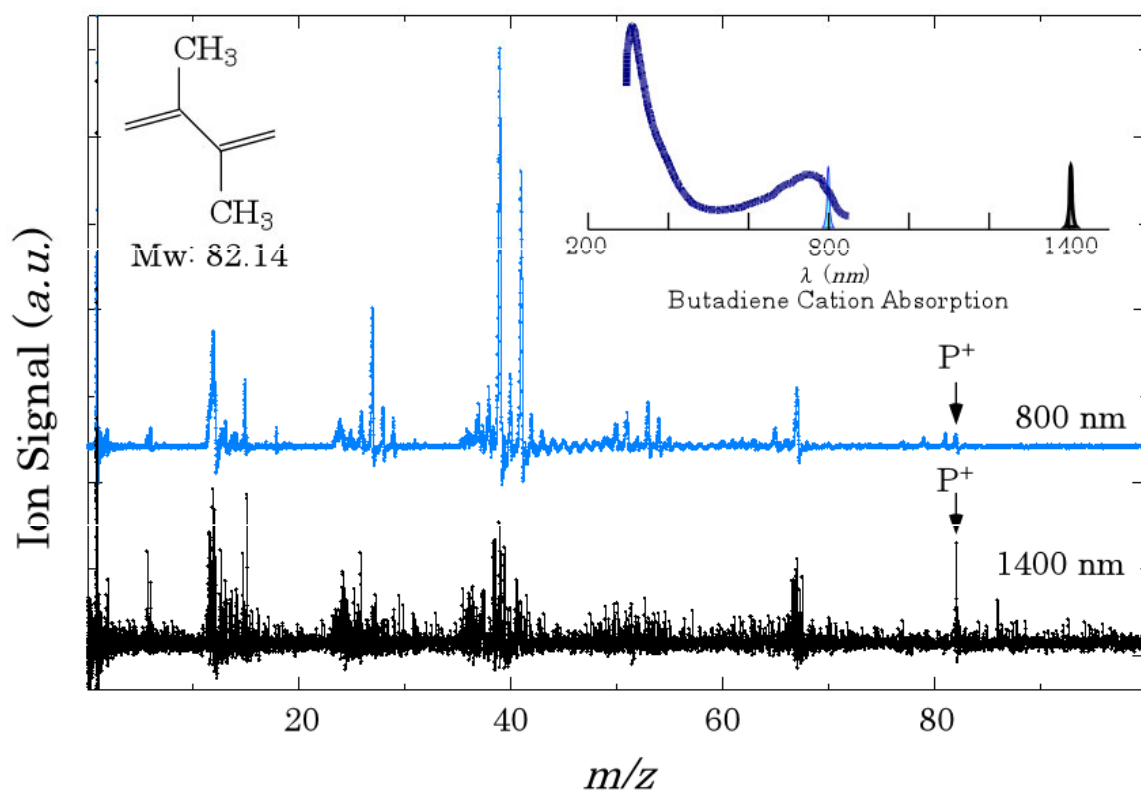


図 2. 1400 nm による 2,3-dimethyl-1,3-butadiene の NREMPI TOF-MS

(名大院理) 金丸信明

【序】 昨年の分子構造総合討論会 (2A09) においては、トルエンにおけるメチル基の内部回転 (torsion) が誘起モードである $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移内のバンドを一例に取っての表題の振電相互作用の理論を展開した [1]。今回はそれ以外の振動モードを含めつつ、具体的な分子の具体的なスペクトルのデータを取り上げてそれらの帰属方法について述べる。即ち、昨年発表した morphing technique を GAUSSIAN (program) による計算機実験の出力に当てはめて実験的に観測されたスペクトルの帰属を行う。

【方法】 Born-Oppenheimer-type 近似に依れば、上記分子の波動関数は

$${}_{e,v,t,R}\Psi = {}_e\psi_e(\{q\}; \{Q\}, \rho) {}_v\Phi_v(\{Q\}; \rho) {}_t\Phi_t(\rho) {}_R\Phi_R. \quad (1)$$

で与えられる [1,2]。 ” ” の後ろの変数はパラメーターであり、対応するエネルギー固有値もこれらに依存する。しかし、観測される諸量はこれらの変数には依らない期待値である。帰属は全てこの式に基く：HT 展開の考えを適用すれば、VC・TVC 共にこれに含まれ得るからである。まず GAUSSIAN により両極限構造 (staggered, $\rho = \pi/2$; eclipsed, $\rho = 0$) に於ける ψ_e , Φ_v を求める。其々について $2 \times 2 \times 3 = 12$ 通りの基底関数を $1 \pm \cos 6\rho$ で F-S 展開したものが morphing technique に基づく式 (1) と成る。以降の議論は定法通りであり、分子毎に行う他はない。 $\{Q\}$, ρ 依存性の複雑さからして MSG についての考察なしの帰属は不可能であることが判る。

【結果】 NMP についてのみ報告する。GAUSSIAN により次のことが分かった：

- (1) S_0 状態の安定構造と鞍点構造はそれぞれ s と e であることが確認できた。
- (2) S_1 状態は $3s \leftarrow \pi$ とされて来たが $\sigma^* \leftarrow \pi$ がより適当であることが確認できた：特に $2s_H$ 軌道の寄与が大きい事が注目される。メチル基 (top) の振動の活性が芳香環 (frame) のそれより大きいことを示唆しているからである。
- (3) S_0 状態での基準振動の ρ 依存性については次の点が注目される (TABLE 1) :
 - (i) top の振動の寄与が 50% 近辺の時 ρ 依存性が大きい。
 - (ii) 対する振動エネルギーの ρ 依存性は余り大きくない。これは top-frame coupling (TVC) の “全体としての” ρ 依存性は小さいことを意味している (TABLE 1)。
 - (iii) 縮退 (e) した対称座標の寄与の程度を TABLE 1 中に $\# / n$ で示す。これは $e' \times e'' = a_1'' + a_2'' + e''$ [2] を支持するものである。特に CH_3 rock (bend) の frame との相互作用 (mixing) が大きいことが分かる。一方 CH_3 str の方は殆ど e' に見える。

References

- [1] N. Kanamaru, Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 435.
- [2] N. Kanamaru, submitted.
- [3] N. Biswas, S. Wategaonker, and J.G. Philis, Chem. Phys., in press.

Acknowledgements are to be announced at the site.

TABLE 1. Normal Coordinates of NMP (Staggered/left and Eclipsed/right)

	description	$G_{12}C_{2v}C_s(b)$	cal	obs*	cal	$C_s(c)C_{2v}G_{12}$	description	
F	CH str (ring)	a_1' a_1 a'	3348	3126	3348	a' a_1 a_1'	CH str (ring)	F
F	CH str (ring)		3327	3101	3327		CH str (ring)	F
T	CH str (Me)		3130	2812	3132	(in plane)	CH str (Me)	T
Ft	(ring deform)		1587	1509	1590		(ring deform)	Ft
Tf	umbrella		1496	1447	1497		umbrella	Tf
Ft	(CH bend)		1479	1398 ³	1484		(CH bend)	Ft
Ft	(CH bend)		1351	1288	1352		(CH bend)	Ft
Ft	CH bend		1137	1083 ³	1140		CH bend	Ft
F	CH bend		1119	1058 ³	1119		CH bend	F
F	(CH bend)		1001	925 ³	1001		(CH bend)	F
Tf	N-CH ₃ str		682	669 ³	681		N-CH ₃ str	Tf
F	CH str (ring)	a_1'' b_2 a''	3338	3130	3339	a' b_2 a_1''	CH str (ring)	F
F	CH str (ring)		3319	3103	3319		CH str (ring)	F
T	CH str (Me)	(in plane)	3249 [#]	2943	3252 [#]	(in plane)	CH str (Me)	T
Ft	ring deform		1586	1544	1586		ring deform	Ft
T	CH ₂ bend		1574 [#]		1577 [#]		CH ₂ bend	T
Tf	(CH ₃ bend)		1477	1388 ³	1472		(CH ₃ bend)	Tf
Ft	CH bend		1323	1232	1323		CH bend	Ft
FT	CH bend		1136 ^{#/2}	(1100 ³)	1134 ^{#/2}		CH bend	Ft
FT	CH bend		1091 ^{#/2}	1043	1091 ^{#/2}		CH bend	Ft
F	ring deform		888	877 ³	888		ring deform	F
Tf	N-CH ₃ bend		359	354 ³	362		N-CH ₃ bend	Tf
F	CH bend	a_2' a_2 a''	798	858	796	a'' a_2 a_2'	CH bend	F
F	CH bend		633	688	630		CH bend	F
F	ring deform	(o o plane)	579		576	(o o plane)	ring deform	F
T	CH str (Me)	a_2'' b_1 a'	3223 [#]	2907	3221 [#]	a'' b_1 a_2''	CH str (Me)	T
T	CH ₂ bend		1546 [#]		1540 [#]		CH ₂ bend	Tf
T	CH ₃ rock	(o o plane)	1174 [#]	1100 ³	1172 [#]	(o o plane)	CH ₃ rock	T
F	CH bend		763	820 ³	760		CH bend	F
F	CH bend		714	718 ³	712		CH bend	F
Ft	N inversion		604	607 ³	603		N inversion	Ft
Tf	N-CH ₃ bend		188	190 ³	201		N-CH ₃ bend	Tf
T	torsion	–	104		–98	–	torsion	T

例えば TF, Tf, T $\bar{f}$, T は t への f の寄与が順次減って行くことを示している。

*は Biswas 等の結果(disp. fluor.) [3] 及び IR & Raman。

【序】これまでに我が研究室では、H₂ または D₂ 分子の高励起状態のエネルギー準位構造および緩和過程に関する様々な研究を行ってきた。本研究では、発光状態として知られている H₂ および D₂ 分子の $R^1\Pi_g^-$ 状態を極端紫外-可視二重共鳴法により励起し、LIF(Laser Induced Fluorescence)を検出することで、その寿命を直接測定することを目的とした。これまでに R 状態の寿命に関する報告はない。また、得られたスペクトルから各回転準位エネルギー項値を決定し、以前 Crosswhite ら¹⁾によって報告されている値と比較・検討した。

【方法】H₂ および D₂ 分子の基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ と $R^1\Pi_g^-$ 状態はともに *gerade* 対称性を有するため、その間の一光子遷移は禁制である。そのため本研究では、図 1 に示すように $R \leftarrow C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ という *ungerade* 対称性を有する $C^1\Pi_u$ 状態を経由した二重共鳴法を適用した。 $C \leftarrow X$ には、Xe もしくは Kr を非線形媒質とした和周波四波混合過程により発生させた極端紫外光、 $R \leftarrow C$ には可視色素レーザー出力光を用いた。差動排気した 2 つの真空チャンバーを連結させ、一方には非線形媒質を、他方には H₂ および D₂ をパルスジェットとして噴出させた。Nd:YAG レーザー励起の 3 台の色素レーザーから ω_1 (~ 250 nm: ~ 500 nm) の光を BBO 結晶を用いた第 2 高調波の発生により変換、もしくは ~ 667 nm の光を KDP 結晶および BBO 結晶を用いた第 3 高調波発生により変換)、 ω_2 (~ 645 nm)、 ω_3 (~ 610 nm)を得た。そのうち ω_1 と ω_2 を時間的・空間的に重ねてレンズで集光し、非線形媒質チャンバーに入射することで、極端紫外光 $2\omega_1 + \omega_2$ (~ 96 nm)を発生させた。この光と同軸反対方向から ω_3 パルスを重ねて H₂ および D₂ チャンバー内に照射することで R 状態を励起した。この時発生した蛍光を光電子増倍管で検出し、その信号強度の時間変化をオシロスコープで記録した。また、可視レーザーの波長校正は、同時に観測したヨウ素の蛍光励起スペクトルを参照して行った。なお、レーザーの分解能は約 0.07 cm^{-1} である。

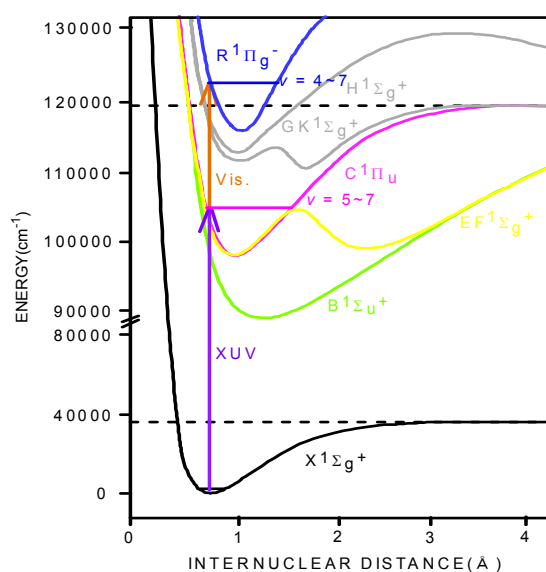
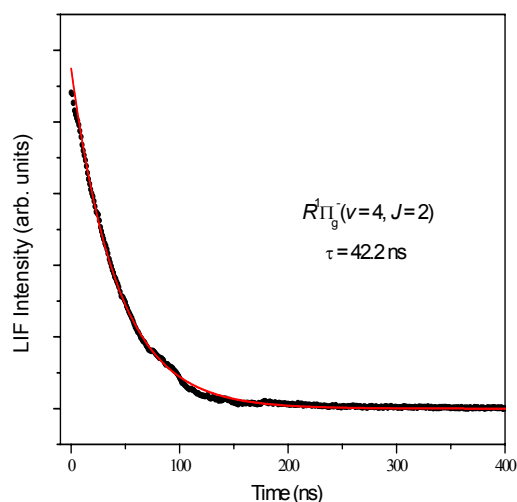
図 1 D₂ ポテンシャルカーブ

図 2 蛍光強度の時間変化

【結果と考察】図2に示したのは、 D_2 の $v=4, J=2$ における蛍光減衰であり、一次の減少指数関数でよくフィットされた。同様にして $R(v=0, 1, 4-7, J=1-4)$ 状態について、十分な精度で蛍光寿命を決定することができた(表1)。特徴として、

- (1) $v=0$ では、50 ~ 60 ns となり、他の振動準位と比べて 10 ns 程寿命は長い。また、 $v=0, J=2$ のみ $R^1\Pi_g^+$ からの蛍光を観測でき、寿命は $R^1\Pi_g^-$ の結果と大差はなかった。
- (2) $v=4, 6$ に関しては、40 ~ 50 ns で概ね差異は見られなかったが、 $v=5$ に関しては、 J が高くなるにつれて寿命は短くなっている。
- (3) $v=7$ の蛍光寿命は極端に短い。
- (4) 発光が報告されていない回転準位(表中*)は、寿命が短い。これは、前期解離による蛍光収率の減少であると解釈できる。

$R(v=4, 5, J)$ に関しては、 C 状態経由と $B^1\Sigma_u^+(v=21)$ 状態経由の両方から励起できたものがある。それらの項値を比較すると、両者の間には誤差範囲を超えて系統的な差異が見られた。Crosswhiteらの与えている C 状態と B 状態の項値に問題があるものと推察され、蛍光寿命の回転量子数依存性とあわせて現在検討中である。 H_2 に関しても現在寿命測定を行っている。

表1 R 状態の蛍光寿命 (ns)

$R^1\Pi_g^-$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$
$v=0$	60.4 ± 1.6	53.1 ± 1.2	58.6 ± 1.6	
$v=1$	48.3 ± 0.6	48.1 ± 1.4	48.6 ± 0.6	51.6 ± 0.1
$v=4$	38.1 ± 1.0	42.2 ± 0.5	43.2 ± 2.8	49.7 ± 1.3
$v=5$	44.0 ± 0.3	33.6 ± 1.6	18.0 ± 0.6	$8.6 \pm 2.6^*$
$v=6$	41.6 ± 0.2	38.2 ± 0.7	52.0 ± 0.1	
$v=7$	$9.1 \pm 0.7^*$		8.9 ± 0.4	

$R^1\Pi_g^+$	$J=2$
$v=0$	61.9 ± 0.1

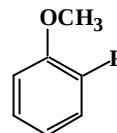
¹⁾ R.S. Freund, J.A. Schiavone, and H.M. Crosswhite, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 235 (1985)

超音速ジェット中における

o-フルオロアニソールのレーザー誘起蛍光と構造解析

(東工大院理工) ○磯崎 輔, 酒田耕作, 鈴木 正, 市村禎二郎

【序】メチルアニソールやクロロアニソールのようなアニソール誘導体には、 $C(sp^2)-O$ 結合を軸としたメトキシ基の内部回転による異性体が存在することが知られている。特に *o*-体においては *non planar* な分子構造の回転異性体が安定に存在する可能性が示唆されている。これらの回転異性体における励起状態ダイナミクスの相違、また *non planar* な構造が安定となる理由を解明することを目的とし、本研究では *o*-フルオロアニソール (FA) について超音速ジェット条件下でレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトルと単一振電準位 (SVL) 分散蛍光スペクトルを測定し、また量子化学計算を行うことにより *o*-FA の S_0 および S_1 状態における分子構造に関する知見を得て、その励起状態ダイナミクスについて考察する。



【実験】キャリアガス (Ar, Ne) に試料蒸気を混入し、ノズルから真空チャンバー内にパルス噴射して超音速自由噴流を得た。励起光源として Nd^{3+} : YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) 励起の色素レーザーの倍波を用いた。ノズル下流において励起光を波長掃引しながら照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管により検出することにより LIF 励起スペクトルを測定した。また、レーザーの波長を選択して LIF 励起スペクトル中の各バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することにより、SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。

【結果・考察】図 1 (a) に超音速ジェット条件下で測定した *o*-FA の LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された高強度のピークを *planar* 構造の 0^0 バンドと帰属した。観測された各々のバンドを帰属するために、各振電準位を選択的に励起して SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。図 2 (a) に 0^0 バンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルを示す。 0^0 バンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルで観測された振動バンドは、*trans* 体の密度汎関数法 (B3LYP/6-311G(d,p)) による振動解析の結果ともよく一致した。したがって、*planar* 構造の 0^0 バンドは *trans* 体からの蛍光と帰属した。

さらに、ジェット条件を変えて LIF 励起スペクトルを測定したところ、新たなバンド A, B が *trans* 体の 0^0 バンドから約 100 cm^{-1} ほど高波数側に観測された (図 1 (b))。これらのバンドの帰属として、(i) キャリアガスとのクラスター、(ii) ダイマー、(iii) ホットバンド、(iv) 内部回転による異性体が考えられる。バンド A を励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルではブロードな発光が観測された (図 2 (b))。 (i) キャリアガスを変えてもピークの位置が変わらない、(ii) 0^0 とバンド A を励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトル中の振動構造がほぼ一致している、(iii) *trans* 体の 0^0 バンドよりも低波数側にホットバンドが観測されない、という実験結果から、A, B のバンドはそれぞれクラスター、ダイマー、ホットバンドではない。したがって、これらのバンドは *trans* 体以外の回転異性体由来していると考えられる。量子化学計算により得られたメトキシ基の内部回転によるポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。 *cis*

体はエネルギー的に不安定な構造となり、基底関数の取り方により安定な構造に多少の違いはあるにしても、メトキシ基がベンゼン環に対して斜めに配向した *inclined conformer* が準安定構造となることがわかった。

o-FA の場合、*cis* 体はメトキシ基と F 原子との立体障害のためにエネルギー的に不安定となり、電子的、立体的な相互作用の釣り合いにより *inclined conformer* が安定になるものと考えられる。以上から、バンド A は *inclined conformer* の 0^0 バンドであると帰属した。

SVL 分散蛍光スペクトルにおいてブロードな発光が観測されるのは励起状態のダイナミクスを反映しているものと思われる。発表では励起状態ダイナミクスについて詳細に検討する。

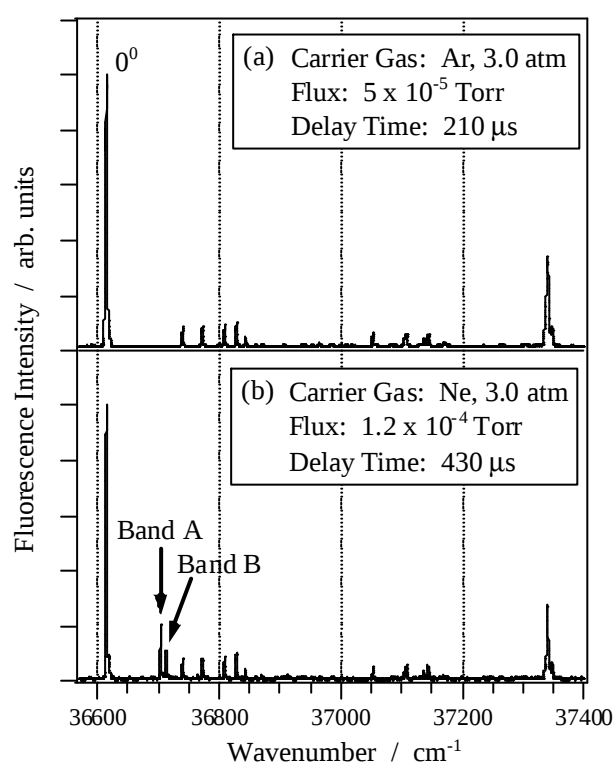


図 1. *o*-FA の LIF 励起スペクトル

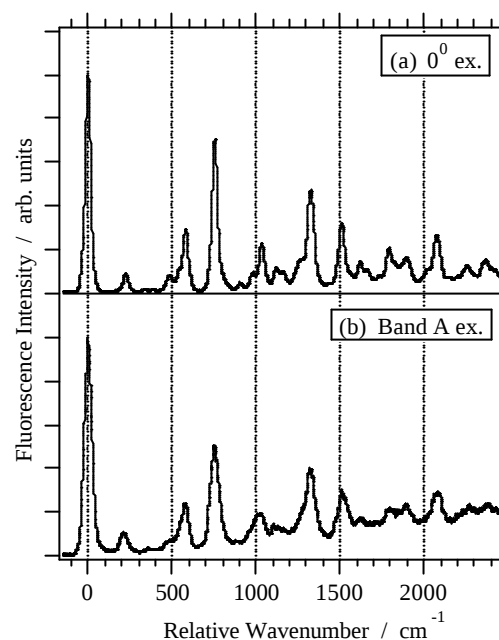


図 2. *o*-FA の SVL 分散蛍光スペクトル

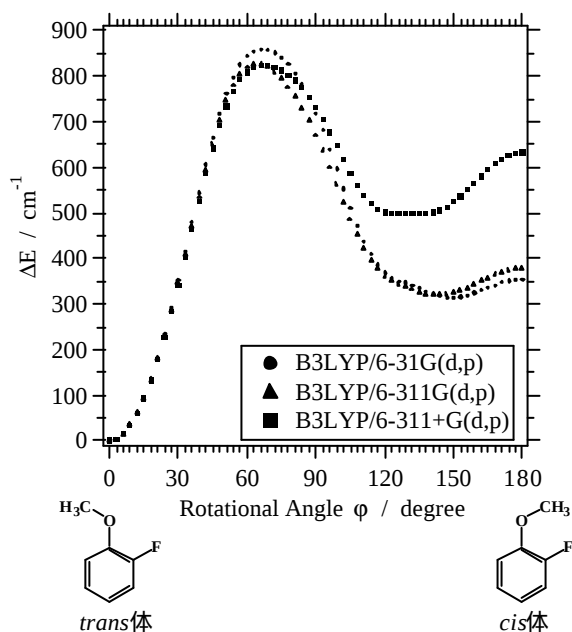


図 3. メトキシ基の内部回転によるポテンシャルエネルギー曲線

1Pa076

孤立ベンズアルデヒド誘導体のレーザー誘起りん光スペクトル

(京大院人環)○稲葉大祐、藤田隆訓、(京大院理)馬場正昭

【序】カルボニル基と π 結合が共役した芳香族カルボニル分子は、エネルギーの近接した $n\pi^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態との間の強い相互作用のため、孤立分子であっても、効率的な項間交差が起こり、蛍光よりもむしろりん光が観測されることで知られている。そこで我々は、その項間交差過程を解明することを目標に、芳香族カルボニル分子 benzaldehyde- d_6 、p-chlorobenzaldehyde について、超音速ジェット の条件のもと、レーザー誘起りん光スペクトル(LIP spectrum)を $S_1(n\pi^*)$ 、 $S_2(\pi\pi^*)$ 、及び $T_1(n\pi^*)$ 領域で測定した。得られた結果、特にそれらのスペクトルの線幅から、状態間相互作用と電子励起状態緩和過程の機構について議論する。また、以下の考察を補完するために、GAUSSIAN98 による非経験的分子軌道計算を実行したことも付記しておく。

【実験】蒸留ないし再結晶で精製した試料を約 80°C に保ち、2atm の Ar 気体とともにパルスノズルから真空中に噴出して超音速ジェットを生成した。Nd³⁺:YAG レーザー励起のパルス色素レーザー(Lambda Physics, SCANMate, $\Delta E=0.1\text{cm}^{-1}$)の出力を BBO 結晶に通して紫外光とし、ジェットと交差させた。励起分子から発されるりん光は、放物面鏡を用いて下流に設置した光電子増倍管で検出し、レーザー光で励起後 100~200 μs 間の光子を計数して強度を記録し、レーザー光の波長を掃引して励起スペクトルを観測した。

【結果及び考察】Fig.1 に超音速ジェット中での benzaldehyde- d_6 の $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、 $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移 LIP スペクトルを示す。0-0 バンドの線形はいずれも Lorentzian であり、全半値幅はそれぞれ 6cm^{-1} 、 7cm^{-1} と算出された。不確定性原理よりそれらの線幅は、0.9ps、0.8ps に対応し、これらが項間交差の速度を反映していると考えられる。Bixon と Jortner によれば、統計的極限においてスペクトルの線幅は、dark states の状態密度 ρ と相互作用行列要素 v の二乗の積に比例する¹⁾。ここで、Haarhoff の近似法²⁾により S_1 近傍における三重項の状態密度を算出すると $\rho \approx 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ となり、これでは統計的極限の条件 $\rho v \gg 1$ を到底満たさない。従って、三重項とのスピン軌道相互作用を介して基底状態 S_0 が状態密度にある程度寄与すると考える必要があり、この機構は先行研究における提案³⁾を異なるアプローチから支持するものである。また、h 体・d 体の電子部分の積分値が同一であるとする、平均化された Franck-Condon 因子は d 置換によって h 体のその 5%程度まで減少することが導かれる。

紙面の都合上図表は割愛するが、p-chlorobenzaldehyde についても超音速ジェット条件下で $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、 $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移 LIP スペクトルを測定した。 S_1 0-0、 S_2 0-0 バンドは共に Lorentz 形であり、線幅はそれぞれ 8cm^{-1} 、 12cm^{-1} である。benzaldehyde- h_6 の線幅が

其々 6cm^{-1} 、 13cm^{-1} であることから自明のように、重原子導入による項間交差の促進はこの分子の場合見られない。特に $S_2(\pi\pi^*)$ 振電バンドについては、線幅はむしろ狭くなっており、この実験結果はたとえ孤立分子であっても、凝縮系と同様に $S_2 \rightarrow T$ 項間交差よりも $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換の方が有意な無輻射過程であることを示唆している。この仮説の妥当性を確認するため、重原子効果をより期待できる p-bromobenzaldehyde、2,4-dichlorobenzaldehyde 等について同様の実験を行い、現在解析を進めているところである。

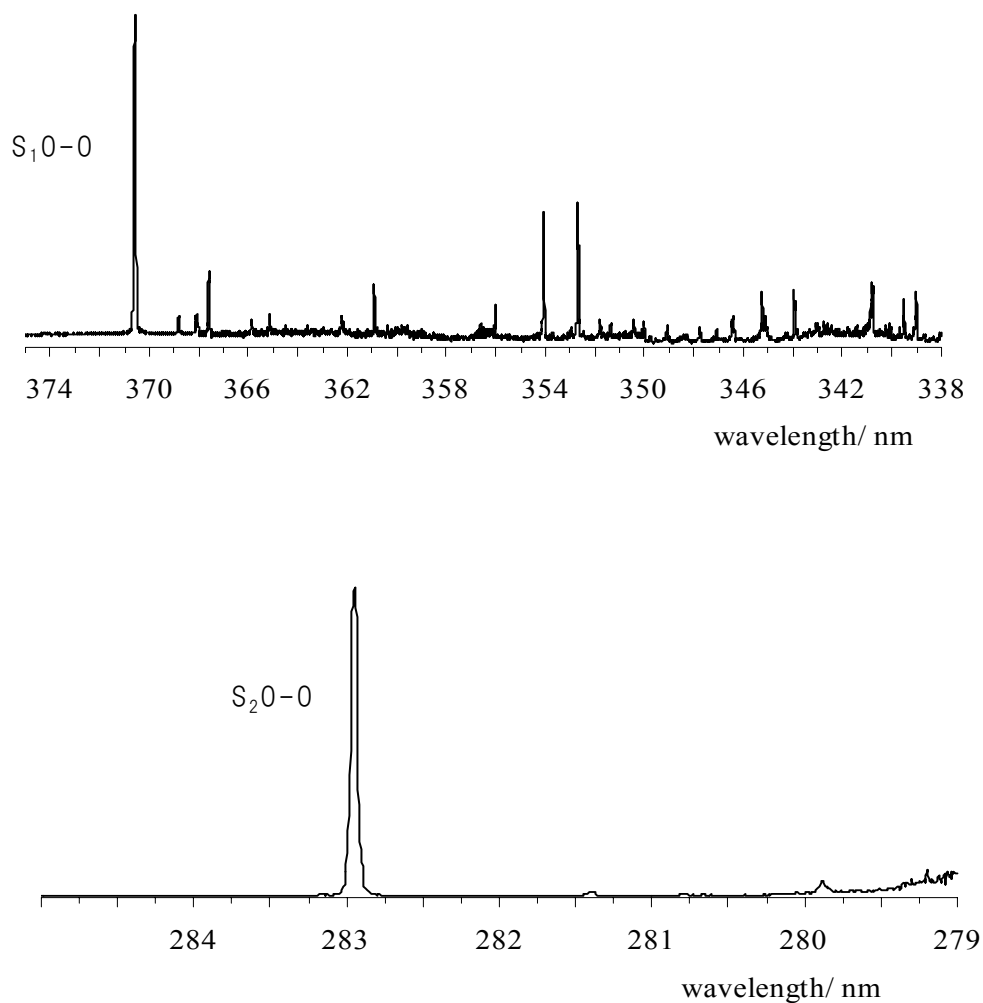


Fig.1 孤立 benzaldehyde- d_6 の LIP スペクトル
上段: $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、下段: $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移

- 1) M. Bixon and J. Jortner, J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968)
- 2) P. C. Haarhoff, Mol. Phys. **7**, 101 (1963)
- 3) M. Kiritani *et al.*, J. Phys. Chem. **98**, 11265 (1994)

超音速ジェット中のメチル置換アントラセンの電子スペクトル ーメチル基の内部回転ポテンシャルー

(九大院理・金沢大計算科学*) ○西依理子・西香織*・迫田憲治・関谷博

【序論】

芳香環に結合したメチル基の内部回転ポテンシャルは、分子の電子状態を敏感に反映することが知られている。*o*-fluorotoluene と *m*-fluorotoluene [1] では励起に伴うメチル基の内部回転ポテンシャルの形状が著しく異なっている。これは、オルト炭素の π^* 軌道とメチル基の σ^* 軌道との相互作用 ($\pi^*-\sigma^*$ 超共役) が原因であると考えられている。この例の様に、ベンゼン環に結合しているメチル基の内部回転ポテンシャルについては詳細な研究がなされている。しかし、多環式化合物のメチル基の内部回転ポテンシャルについての情報は少ない。そこで、今回は 1-メチルアントラセン(1MA)、2-メチルアントラセン(2MA)、9-メチルアントラセン(9MA)の S_1 状態と S_0 状態の内部回転ポテンシャルについて調査した。

【実験】

超音速ジェット分光法を用い、3 種類のメチルアントラセンの S_1 - S_0 領域の蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルの測定を行った。蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルから、それぞれ S_1 状態と S_0 状態の内部回転準位についての情報を得ることができる。メチル基の環に対する回転角 θ のみの一次関数で表されるポテンシャル (式 (1)) をシュレディンガー方程式 (式 (2)) に代入するとメチル基の内部回転準位が求まる。これを再現する回転定数 B 、ポテンシャルパラメーター V_3 、 V_6 を決定した。

$$V(\theta) = 1/2[V_3(1 - \cos 3\theta) + V_6(1 - \cos 6\theta)] \quad (1)$$

$$\left\{ -B \frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \right\} \psi_m(\theta) = E_m \psi_m(\theta) \quad (2)$$

さらに、 S_0 、 S_1 状態間の内部回転準位間の遷移に対応するフランク・コンドン因子を計算し、得られたスペクトルを再現する位相 θ を決定した。また、密度汎関数理論計算によって S_0 状態の最安定構造を決定した。

【結果及び考察】

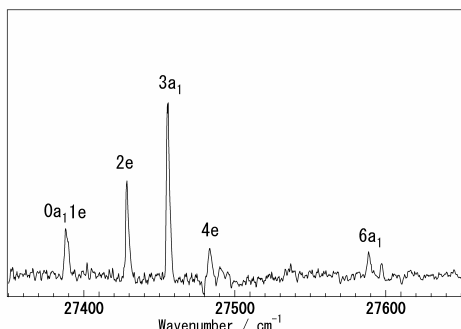


Fig. 1. 2MAの蛍光励起スペクトル

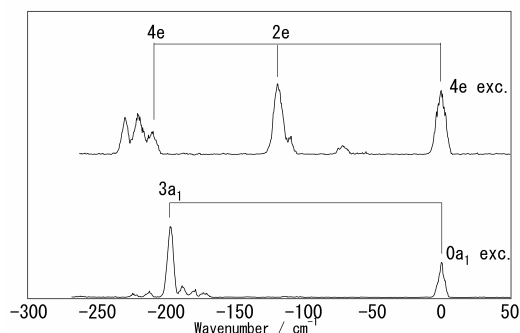


Fig. 2. 2MAの分散蛍光スペクトル

Fig. 1 に 2MA の蛍光励起スペクトル、Fig. 2 に S_1 状態の $0a_1$ 、 $4e$ バンドを励起して得られた分散蛍光スペクトルを示す。2MA の蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルに観測された内部回転準位の帰属から、 S_1 状態の回転定数 $B=5.2\text{ cm}^{-1}$ 、ポテンシャルパラメーター $V_3=68.8\text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=0\text{ cm}^{-1}$ 、および S_0 状態の $B=5.65\text{ cm}^{-1}$ 、 $V_3=320.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=0\text{ cm}^{-1}$ を決定した。 S_1 状態と S_0 状態ではメチル基の内部回転角の位相が 60° ずれていることが分かった。Fig.3 に 2MA のメチル基の内部回転ポテンシャルを示す。また、密度汎関数計算(B3LYP/6-31+G**)によって 2MA の S_0 状態での最安定構造 ($\theta=0^\circ$ に対応) を得た (Fig.4)。

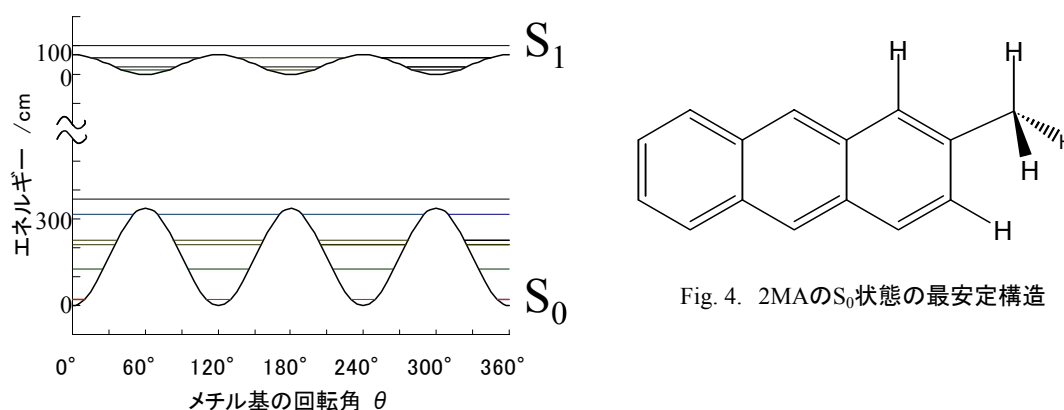


Fig. 3. 2MAのメチル基の内部回転ポテンシャル

S_1 状態と S_0 状態で位相が 60° ずれる理由として、 S_1 状態において 3 位の炭素原子の π 軌道とメチル基の σ^* 軌道の間の $\pi^*-\sigma^*$ 共役の存在が考えられる。

1MA の蛍光励起スペクトルには、メチル基の内部回転による遷移がほとんど現れてない。 S_0 状態において $\theta=0^\circ$ と $\theta=60^\circ$ における構造最適化の結果 (Fig.5) から、 $\theta=60^\circ$ ではメチル基の水素原子とアントラセン環の 9 位の水素原子間の距離が近いために、水素原子間に反発が生じることが推定される。 S_1 状態ではさらに水素原子間の距離が短くなり、水素原子間の反発が増加することが予想される。このため、 S_1 状態でもメチル基は $\theta=0^\circ$ の近くが安定であり、 S_1 状態と S_0 状態のメチル基の内部回転ポテンシャルの位相がほとんど変わらないことが予測される。

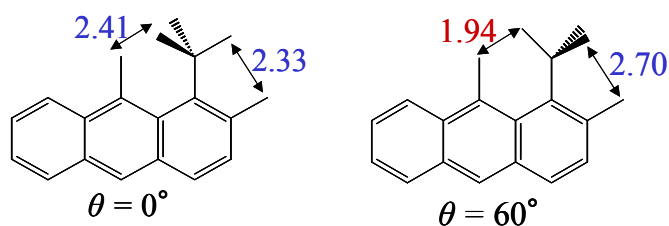


Fig. 5. 1MAの構造最適化の結果 (結合距離はÅ)

9MA については、分散蛍光スペクトルから、 S_0 状態の $B=5.85\text{ cm}^{-1}$ 、 $V_3=0\text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=-83.5\text{ cm}^{-1}$ を決定した。しかし、 S_1 状態の内部回転準位は、式(1)からは再現できない。その理由として、メチル基の水素原子とアントラセン環の 1 位と 8 位の水素原子間の立体的な反発が生じることにより内部回転ポテンシャルを 1 次元のポテンシャルで近似できなくなるためと考えられる。

アルキルナフチルスルフィドの 励起状態緩和過程の研究

(群馬大・工) 山路 稔・高橋 香織・竹平 和幸・飛田 成史

【序】ベンゼン、ナフタレン等の基本的な芳香族化合物は溶液中光励起により最低励起一重項状態(S_1)を生成し、蛍光、内部変換および三重項への項間交差過程により失活することは良く知られている。 S_1 状態が主にこれら 3 つのどの失活過程により失活するかを明らかにすることは、それらの過程が分子のどのような特徴に影響されているかを知る上で重要である。ナフタレンの S_1 状態からの失活過程は蛍光過程と項間交差が主な失活過程であり、内部変換はほとんど他の二つの過程と競合しないことが知られている (Ermolaev 則)。しかし、置換基の影響によりこの競合関係が変わることが考えられる。

本研究では、ナフタレンにアルキルチイル基($RS\cdot R = Me, Et$)を導入した、アルキルナフチルスルフィド (ANS) の S_1 状態の緩和過程がほとんど項間交差に支配されることを見だし、その機構について明らかにすることを目的とした。

【実験】ANS は全て合成し、再結晶法により精製した。溶媒は蒸留により生成した。吸収、蛍光スペクトルはそれぞれ、JASCO U-best 50 と Hitachi F-4010 で測定した。蛍光寿命は Edinburgh FL-900 も用いて単一光子計測法で測定し、deconvolution 解析により決定した。いずれの化合物の蛍光の励起スペクトルも吸収スペクトルに一致した。蛍光収率決定の際の標準物質として、1-メトキシナフタレンのアセトニトリル-水 (4 : 1 v/v) 混合溶媒中の値 (0.36[1]) を用いた。

【結果】図 1 に 1 - および 2 - ナフチルアルキル (Me:メチル、Et:エチル) スルフィドおよび 1-および 2-メトキシナフタレンの 295 K におけるシクロヘキサン(CH)中の吸収および蛍光スペクトル、および 77 K における MP(メチルシクロヘキサン : イソペンタン 3:1 v/v)中のリン光スペクトルを示す。発光の励起スペクトルはすべての化合物においてその吸収スペクトルと一致した。

2 - ナフチル体の 320 nm および 280 nm 付近の吸収帯は、それぞれ 1L_b と 1L_a 状態への電子遷移によるものである。一方、1-NpOMe の吸収では二つの吸収帯の区別はつくが、スルフィドでは 1L_b と 1L_a のエネルギー準位が接近していることがわかる。また、すべての化合物から 500 nm 付近にリン光が観測された。リン光の 0-0 バンドから三重項エネルギーの値(E_T)を決定した。蛍光の量子収率 (Φ_f)と寿命(τ_f)、および時間分解熱レンズ測定により決定した項間交差の量子収率(Φ_{isc})を表 1 に示す。内部変換の量子収率(Φ_{ic})は式(1)を用いて計算した。

$$\Phi_f + \Phi_{isc} + \Phi_{ic} = 1 \quad (1)$$

蛍光、項間交差、および内部変換の速度定数 (k_f, k_{isc}, k_{ic}) はそれぞれの過程の量子

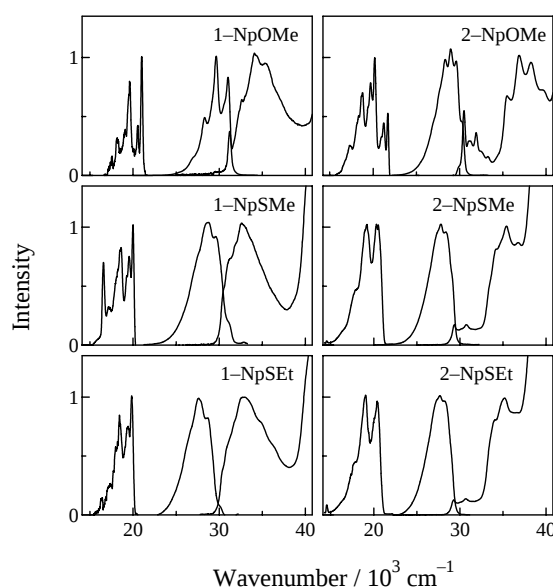


図 1

収率とケイ光寿命を用いて式(2)により得た。

$$k_i = \Phi_i \tau_i^{-1} \quad (i = f, \text{isc}, \text{ic}) \quad (2)$$

ANS のケイ光スペクトルは、溶媒の極性の増加に伴い、長波長域へシフトした。溶媒の極性のパラメータ $F(\epsilon_r, n)$ (式(3)) とそれぞれの化合物で観測された Stokes シフト値 $\Delta\nu$ のプロットを図 2 に示す。

$$F(\epsilon_r, n) = 2(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)^{-1} - 2(n^2 - 1)(2n^2 + 1)^{-1} \quad (3)$$

ϵ_r は溶媒の誘電率、 n は溶媒の屈折率である。

いずれのプロットも直線関係を示す。

Lippert-Mataga の式(式(4))に基づき ANS の基底状態と励起状態の双極子モーメントの差が 3.5 ~ 5D と決定され、ANS の S_1 状態は電荷移動(CT)性を持つことがわかった。

$$\Delta\nu = (\mu_e - \mu_g)^2 (hca^3)^{-1} + \text{constant} \quad (4)$$

ここで μ_e と μ_g はそれぞれ励起状態と基底状態における双極子モーメント、 h は Planck 定数、 a は溶質による有効空洞半径、 c は光速を表す。

【考察】ANS の項間交差の量子収率は NpOMe

やナフタレンの値(0.79[2])と比べて大きく、ほとんど 1 であり、ANS の S_1 状態の失活過程は項間交差が支配していることが明らかになった。また、ANS の項間交差速度は NpOMe の値より 10 ~ 100 倍大きい。項間交差速度の増加は単純に置換基の原子が酸素からイオウに変わった際の重原子効果だけでは説明できない。基底状態および S_1 状態での酸素およびイオウ原子上の正電荷密度を PM3 法により計算すると ANS の S_1 状態ではイオウ原子上の電荷が減少している結果が得られた。これは S_1 状態ではイオウ原子からナフタレン環の π 電子系への分子内電荷移動が起きていることを示す。スピン多重度の異なる励起状態間でどちらかが CT 性を有すると、その間の項間交差速度が増加することが知られている[3-5]。ANS の大きな項間交差速度は S_1 状態における電荷移動性により誘起されていることが明らかになった。

[1] H. Shizuka and S. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1980) 6919.

[2] T. Suzuki, Y. Kajii, K. Shibuya and K. Obi, *Chem. Phys.*, 161 (1992) 447.

[3] S. Iwata, J. Tanaka and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2203.

[4] C.R. Goldschmit, R. Potashnik and M. Ottolenghi, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1025.

[5] B.T. Lim, S. Okajima, A.K. Chandra and E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, 79 (1981) 22.

表 1 Photophysical parameters for 1- and 2-NpOMe and 1- and 2-NpSR in degassed CH at 295 K.

Sample	τ_f / ns	Φ_f	Φ_{isc}	Φ_{ic}	k_f^a	k_{isc}^a	k_{ic}^a	$E_T^{b,c}$
1-NpOMe	24	0.32	0.678	~ 0	1.3	2.8	$< 10^{-2}$	60.2
2-NpOMe	13	0.31	0.591	0.10	2.4	4.5	0.77	62.1
1-NpSMe	0.36	0.015	0.993	~ 0	4.2	275	$< 10^{-2}$	57.3
1-NpSEt	0.29	0.014	0.972	~ 0	4.8	340	$< 10^{-2}$	56.8
2-NpSMe	2.0	0.020	0.980	~ 0	1.0	49	$< 10^{-2}$	58.7
2-NpSEt	1.3	0.020	0.980	~ 0	1.6	77	$< 10^{-2}$	58.5

a) In 10^7 s^{-1} . b) In kcal mol^{-1} . c) In MP at 77 K.

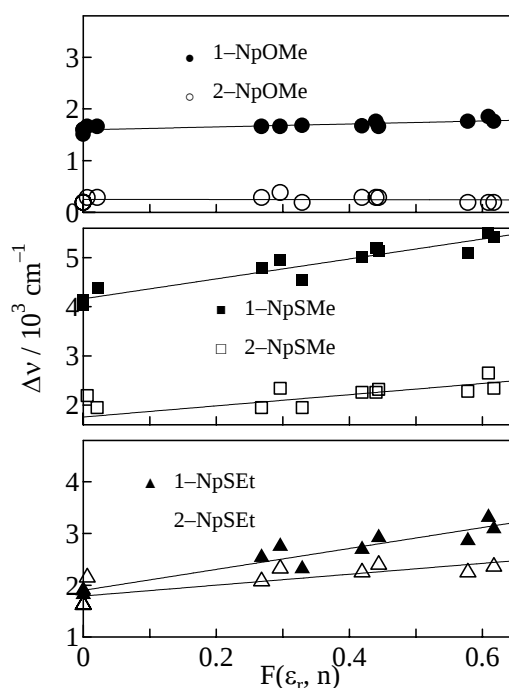


図 2

1Pa079 水溶液中における遷移金属イオンの d-d 遷移に対するフェムト秒ポンププローブ分光

(神戸大院自然、神戸大分子フォト、CREST/JST) 赤尾梢、巴山顕作、太田薫、水谷泰久、富永圭介

【序】水溶液中における遷移金属イオンは、水和のモデル化合物として溶媒和構造や電子状態等が長年研究されてきた。X 線や中性子線を用いた回折実験から、配位数や第一溶媒和殻や第二溶媒和殻等の水和構造に関する知見が得られてきた。また、配位子場理論や、最近では *ab initio* 計算などの電子状態計算から、水和構造と電子状態の関連等が研究されている。一方、近年、超高速レーザー分光の発展により、溶媒和の動的挙動に関する研究が進展してきた。従来の溶液中における動的挙動の研究にはプローブ分子として色素分子が主に用いられてきたが、我々は水溶液中における遷移金属イオンを研究対象として選び、その d-d 遷移に対する動的挙動の研究を開始した。d-d 遷移は禁制遷移であるため、モル吸光係数が色素分子に比べ極めて小さく、通常のポンププローブ法などの時間分解分光法による信号の観測が困難である。我々は偏光制御したポンププローブ分光法を用いて、水溶液中の Cu^{2+} の過渡二色性信号を観測することに成功したので報告する。

【実験】図 1 にポンププローブ分光装置を示す。入射パルス光と信号光の偏光面を制御するために 3 つの偏光子を用いるが、ポンプ光の偏光面に対して -45° 及び 45° をなす角度に、それぞれプローブ光及び信号光の偏光面を設定する。ヘテロダイン検出を行うため信号光の偏光面を微小角 δ_D だけ回転する。

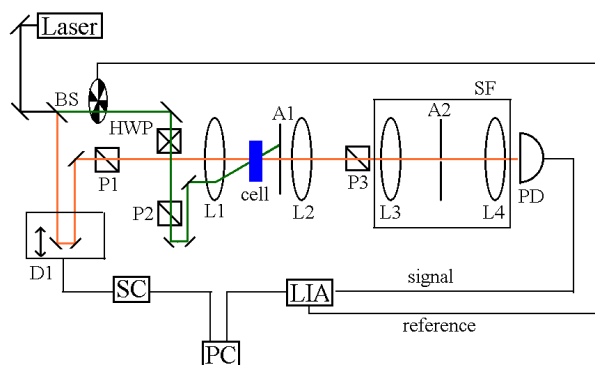


図 1. ポンププローブ分光装置。BS: beam splitter, P1: polarizer, P2: polarizer, P3: polarizer, HWP: half-waveplate, L1: achromatic lens, L2: lens, A1: iris, L3: lens, L4: lens A2: pin hole, SF: spatial filter, PD: photo detector, D1: delay line, SC: stage controller, LIA: lock-in amplifier, PC: personal computer

【理論】等方的な媒質にピーク強度の大きな短パルスを集光すると、媒質中の屈折率及び吸光度の異方性が過渡的に誘起され、過渡複屈折性と過渡二色性を生ずる。信号の時間依存性は

$$I(t) \propto \left\{ \left(\frac{dN(t)\gamma(t)}{2} \right)^2 + dN(t)\gamma(t) \left\{ 2 + \frac{d\sigma N(t)}{3} + \frac{dN(t)\gamma(t)}{6} \right\} \delta_D + \left\{ 2 + \frac{d\sigma N(t)}{3} + \frac{dN(t)\gamma(t)}{6} \right\}^2 \delta_D^2 + \{ \phi(t) \}^2 \right\}$$

であり、ここで、 d は光路長、 $N(t)$ は励起状態の分布の時間変化、 $\gamma(t)$ は配向緩和の時間変化、 σ は吸収断面積、 $\phi(t)$ は過渡複屈折を表す。通常、電子励起状態にポンプ光が共鳴している場合は、過渡二色性の寄与が過渡複屈折性より圧倒的に大きく、 $\phi(t)$ を含む項は消える。 $\delta_D \ll 1$ であるため、近似的に

$$I(t) \propto N(t)\gamma(t)\delta_D \quad (1)$$

となる。水溶液中において Cu^{2+} のまわりには六個の水分子が第 1 溶媒和殻に配位するが、水和錯体は z 軸方向に圧縮した構造を取り、 D_{4h} の対称性を示す。800 nm 付近に観測される

幅の広い吸収帯は ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ 遷移による。

【結果と考察】

図2に 0.5M の $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液についての偏光ポンププローブ信号を示す。 $\delta_D=1^\circ$ と設定した。信号は3つの成分からなる。 $t=0\text{ps}$ 付近に観測される瞬間的な応答、それに続くサブピコ秒の時定数を持つ成分と 80 ps 程度で減衰する遅い成分である。瞬間的な応答は、分子の電子分極によるものであると考えられる。サブピコ秒の成分は指数関数で再現することができ、その時定数は $150 \pm 28\text{fs}$ と求まった。遅い成分については、時間依存性が非指数関数的な振る舞いを示し、80ps 程度で減衰した。以降、このサブピコ秒の時定数を持つ成分と数十ピコ秒の成分について議論を行う。

これらの成分の帰属を行うために以下のような実験、考察を行った。

1) H_2O 系及び $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 系で同様の実験を行った。この2つの溶液については瞬間的な応答は観測されたがそれに続く成分は観測されなかった。以上のことからサブピコ秒及び数十ピコ秒の成分は Cu^{2+} の存在により生じた信号である。

2) サブピコ秒及び数十ピコ秒の成分についてポンプ光強度の依存性を調べたところ、二つの信号光の強度はポンプ光の強度にほぼ比例した。このことからこれらの成分には多光子吸収や4次以上の高次の光学非線形過程による寄与は含まれていないといつてよい。

3) δ_D を 1° , 0° , -1° と変化させ測定を行ったところ、サブピコ秒の成分についてはその強度がほぼ δ_D に比例した。このことと(1)式から、この成分は Cu^{2+} の過渡二色性であることを示唆する。一方、数十ピコ秒の遅い成分は $|\delta_D|$ に依存しており、過渡二色性では説明できないことがわかった。この成分については現在その帰属について検討を行っている。

4) 過渡二色性信号には、励起状態からの高励起電子状態への吸収（過渡吸収）、誘導放出、基底状態のブリーチの三成分が寄与する可能性があるが、色素溶液からの信号との比較から Cu^{2+} の系で観測された信号は過渡吸収によるものであることがわかった。

5) 励起波長を 780nm から 900nm まで変化させたところ、長波長側へ行くほど信号の強度は弱くなり、900nm 励起ではほとんど観測されなかった。この系の吸収スペクトルには450nm 付近から電荷移動状態による吸収が観測される。以上のことからサブピコ秒の成分は ${}^2T_{2g}$ 状態から電荷移動状態への過渡吸収で、時定数（150fs）は ${}^2T_{2g}$ 状態における水和錯体の振動緩和を表すことが示唆される。

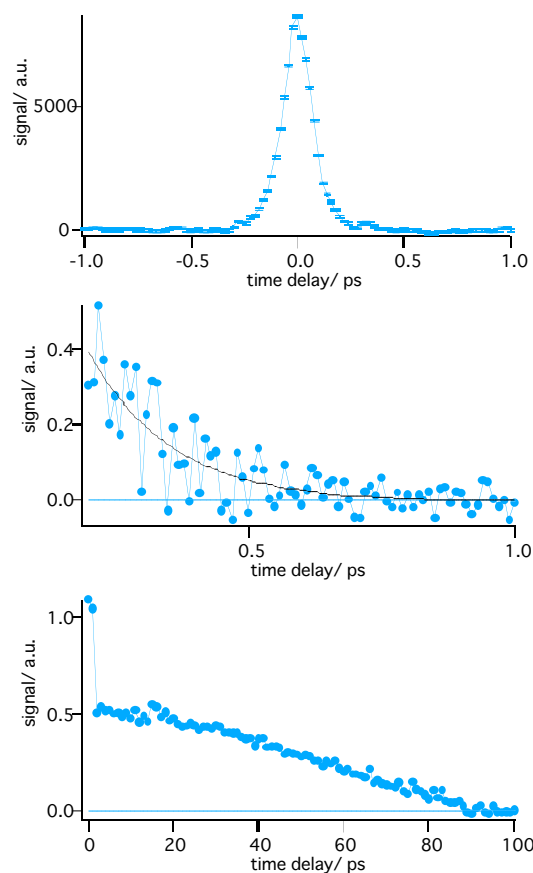


図2. 0.5M の $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液の偏光ポンププローブ信号。

過渡回折格子法でみた溶媒和電子の エネルギーダイナミクス

(京大国際融合創造セ*・京大院理) ○木村佳文*・寺嶋正秀

1. はじめに 溶媒和電子は溶液中に存在する最も単純な量子系であり、量子論、統計論の格好の題材としてその電子状態やダイナミクスに関してさまざまな研究が行われてきた。しかしながら溶媒和電子に対する分光学的研究の多くは、その吸収スペクトルのダイナミクスに基づくものであり、データの解釈にあたって、必ずしも統一した見解が得られていないことが多い。われわれは、特に溶媒和電子の励起緩和のダイナミクスに着目し、エネルギーダイナミクスの観点から新しいアプローチを試みた。具体的には、溶媒和電子を光励起したときの励起状態からのエネルギー散逸過程を過渡回折格子法により測定し、溶媒の温度上昇時間を評価した結果を報告する。

2. 実験 音響ピークシフト法では、パルスレーザーの交差励起で光励起された分子が、熱を放出することで発生する音波の立ち上がり速度を評価する。図1に装置の概略図を示す。ファイバーレーザーの基本波(CPA-2001, 1 kHz, 800 mW, 776 nm)による自作の OPA システムの出力(640 nm, 180 fs)を溶媒和電子を励起するポンプ光として用い、プローブ光には基本波を用いた。

溶媒和電子の生成には OPA をアンプした残りの基本波によって3倍波を生成し、これをヨウ化物イオンを含む溶液に照射することで、溶媒和電子を生成した。生成パルスとポンプパルスの遅延はおおむね 3ns とした。溶媒には水、

メタノール、エタノールを用いた。図2に文献に見られる溶媒和電子の吸収スペクトル[1]と今回の励起波長との関連を示す。

3. 結果と考察 生成パルスによりヨウ化物イオンから電子が飛び出し、これが 3ns の間に溶媒和されて、基底状態の溶媒和電子が生成する。この溶媒和電子をポンプ光により交差励起し、励起状態の溶媒和電子を生成する。この励起状態の溶媒和電子が基底状態に遷移し、エネルギー緩和していくプロセスでエネルギーを放出する。このエネルギーを溶媒が受け取り、温度

上昇することで音響波が生成する。この音響波の立ち上がり速度を解析することにより、溶媒の温度上昇速度を求めることができる。図3に音響信号の一例を示す。生成パルスが存在しないときにはこの信号は得られないこと、またヨウ化物イオンを含まない純粋な溶媒でも信号が見られないことから、この信号は溶媒和電子に由来するものであると考えた。この信号に対し、溶媒の

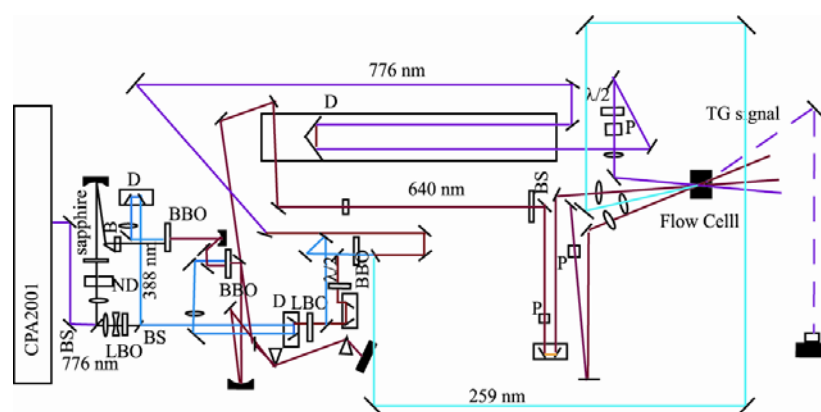


図1 実験装置の概略図。

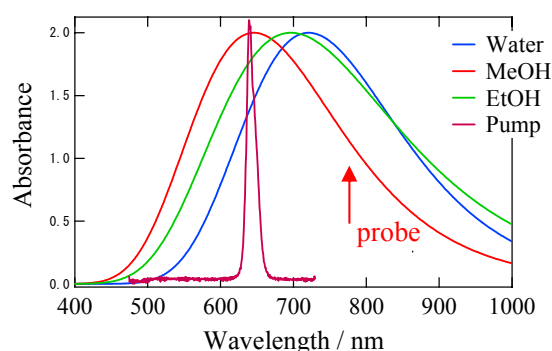


図2 溶媒和電子の吸収スペクトルと励起レーザー波長

温度上昇に伴う屈折率変化のみを考慮した以下の式に基づき解析をおこなった[2]。

$$I_{TG}(t) \propto \left\{ \frac{1}{k_{th} + \omega^2} \left[\left(\frac{k_{th}}{\omega} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-k_{th} t) \right] - \frac{1}{(1/\tau_{temp})^2 + \omega^2} \left[\left(\frac{1}{\omega \tau_{temp}} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-t/\tau_{temp}) \right] \right\}^2$$

ここで、 q , k_{th} , ω , d_a , および τ_{temp} はそれぞれグレーティング格子ベクトル、熱拡散係数、音波の周波数、音波の減衰定数、および溶媒の温度上昇時間である。実験データは図の赤線で示されるように、この式によくフィットした。フィッティングによって得られた τ_{temp} の結果を表 1 に示す。

一方、ポンプ光励起直後には溶媒和電子のスペクトル変化によるポピュレーション信号が見られる。この様子を図 4 に示す。この減衰挙動が指数関数の和でかけると仮定し、装置応答関数とコンヴォリューション積分をとった結果から、表 1 のような時定数が得られた。この結果を過渡吸収法 (TA) による結果[3]と比較すると、今回の測定波長での減衰のほうが一般に遅いことがわかる。これらの信号の寿命と、溶媒の温度上昇時間との関連、またその他の溶媒の結果等については講演で議論する予定である。なおこの研究は、公益信託三菱化学研究奨励基金のサポートによっておこなわれた。

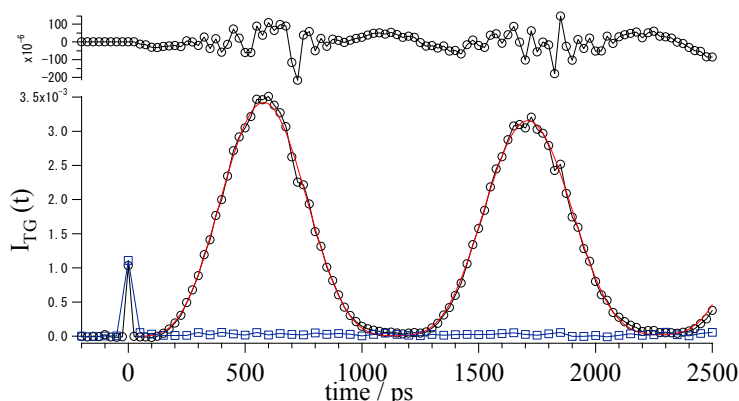


図 3 メタノール中での TG 音響信号の一例。青の四角は生成パルスを入れないときに見られる信号。上図はフィッティングの残差を示す。

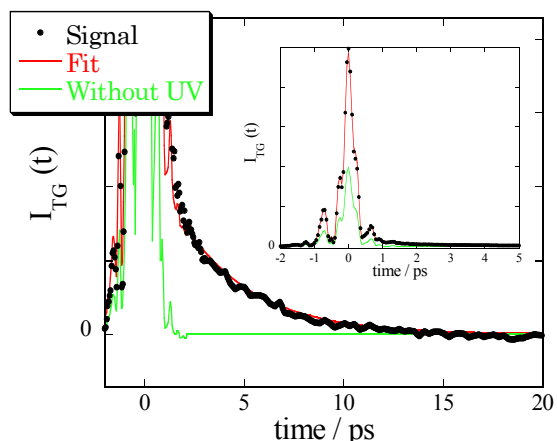


図 4 メタノール中でみられた TG population 信号の一例。

[1]F.-Y. Jou and G. R. Freemann, *J. Phys. Chem.*, **81**, 909 (1977).

[2]L. Genberg, Q. Bao, S. Gracewski, R. J. D. Miller, *Chem. Phys.* **131**, 81 (1989)

[3]P. K. Walhout, J. C. Alfano, Y. Kimura, C. Silva, P. J. Reid, and P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 135 (1995).

表 1 今回の測定により得られた溶媒の温度上昇時間とポピュレーション寿命

	Acoustic	TG population			TA at λ_{pr} [3]		
	τ_{temp} (ps)	$2\tau_1$ (ps)	$2\tau_2$ (ps)	$2\tau_3$ (ps)	λ_{pr} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
H ₂ O	×	<0.1	0.88	—	720	0.31	2.2
MeOH	16	<0.1	7.2	—	660	0.46	5.4
EtOH	15	<0.1	2.5	24	740	0.62	6.9

1Pa081 Cavity Ring-Down Spectroscopic Study of
Wulf-Chappuis Band of Ozone
(¹ 京大院工・² 広島市大)

○上田純也¹・中野幸夫²・江波進一¹・橋本訓¹・川崎昌博¹

1. Introduction

Ozone is a well known molecule. The absorption cross-section of ozone has already investigated by many researchers. But the absorption cross-section of Wulf-Chappuis band region is not well established because of the too small cross-section hardly be determined the correct value by conventional method and also the O₂ absorption overlap with in the region 759nm~768nm. There are only a few reports on the temperature dependence in 759-768 nm. Those reported results are contradicting. In previous reports absorption cross-section were not measured by high sensitive methods and spectral resolution were not enough to remove the effect of O₂. Because Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) is high spectral resolution system, one can remove the O₂ influence from the gained absorption cross-sections.

So far, the atmospheric temperature has been measured by using planes or balloons. But this measurement costs much, and moreover it is restricted area and time. An atmospheric spectrum that is measured by satellite is shown in Fig. 1. If we can subtract ozone contribution from Fig. 1, we can determine the atmospheric temperature by analyzing O₂ spectrum with Boltzmann distribution equation. This calculation provides useful information.

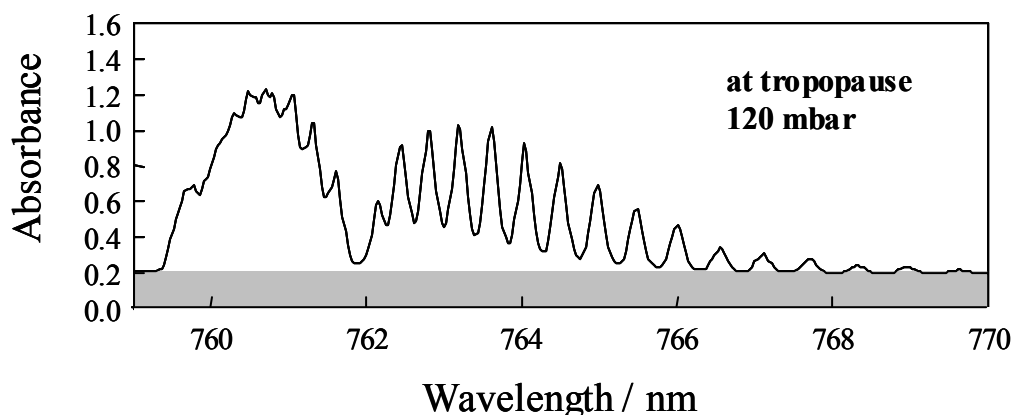


Fig. 1 NIES 衛星観測データ

2. Experimental

In this work, we determined the absolute value of absorption cross-section of

ozone at 761.9nm and its temperature dependence by CRDS. We used a dye laser (LambdaPhysik ScanMate; oxadin750 Dye) pumped by the 532-nm output of a Nd:YAG laser (Quantel Brilliant β). All experiments were conducted under the conditions of total pressure 40-50 Torr. The fractional flows of sample gases were measured and regulated by mass flow controllers (KOFLOC: 3660). Ozone was produced by a silent discharge in high purity O_2 ($> 99.995\%$) gas. A typical concentration of ozone was 10^{14} - 10^{15} molecules cm^{-3} . The total gas flow rate was kept constant at 1.0×10^3 cm^3 min^{-1} (STP).

3. Results and Discussion

The absorption cross-section of ozone at 761.9nm was determined as $(2.86 \pm 0.02) \times 10^{-22}$ cm^2 molecule $^{-1}$. We revealed that the absorption cross-section of ozone in Wulf-Chappuis band increases very slightly as temperature increases. The results of previous reports and this work are compared in Fig.2. Burkholder et al. and we reported very close value and temperature dependence. But Burrows et al. reported different value and tendency.

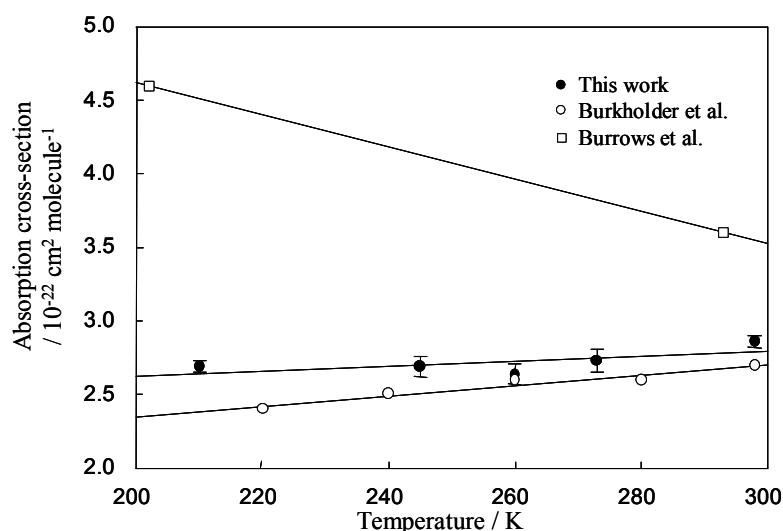


Fig. 2 Temperature dependence of the absorption cross section of ozone at 761.6nm

1Pa082 p-ジメチルアミノベンゾニトリルとジメチルアニリンの S₁ 状態における構造変化

(横浜市大総合理¹⁾、金沢大薬²⁾、Queen's 大化学³⁾)

○ 三枝洋之¹⁾ 宮腰直樹²⁾ 向智里²⁾ 深川 智義²⁾ 甲谷 繁²⁾ 中垣 良一²⁾ Robert D. Gordon³⁾

【序】p-(Dimethylamino)benzonitrile (DMABN) は、極性溶媒中で電子励起すると分子内電荷移動反応を起こす代表的な分子で、その構造と励起ダイナミクスについて数多くの研究がなされてきた。基底状態については、梶本ら[1]のマイクロ波スペクトル測定の結果、ジメチルアミノ基の反転(θ)とフェニル基に対する回転(τ)について、ほぼ平面であることがわかっている。また、電子励起状態については高分解能 LIF スペクトルにより、ジメチルアミノ基がねじれている($\tau=30^\circ$)ことが示唆された[1]。本研究では、DMABN の S₁←S₀ スペクトルに現れる低振動モードの解析することにより、S₁ 状態の構造を決定することを目的とした。特に、種々の同位体置換した DMABN や Dimethylaniline (DMA) のスペクトルと比較することで、構造に関する詳細な情報を得ることを試みた。

【実験】用いた DMABN 同位体は、ジメチルアミノ基の重水素置換体-d₆、-h₃d₃ (-CH₃CD₃)、¹⁵N 置換体-C¹⁵N、-¹⁵N(Me)₂、ジメチルアミノ基の ¹³C 置換体-¹³C₂ である。また DMA についてはジメチルアミノ基の重水素置換体 DMA-d₆ を用いた。同位体純度は重水素体で 98%、¹³C と ¹⁵N 同位体では 99%程度である。それぞれの同位体の S₁←S₀ 励起スペクトルは飛行時間型質量選別共鳴 2 光子イオン化法により測定した。

【結果、考察】測定した DMABN 同位体置換体のスペクトルは、重水素体と ¹³C 置換体を除き大きな変化はなかった。このことはスペクトルの低振動構造がジメチルアミノ基の動きに由来していることを示している。DMABN とその重水素置換体の励起スペクトルを図 1 に示した。

Bernstein ら[2]の報告では、-d₆ 体の S₁ オリジンを 65.9cm⁻¹ のバンドと誤った帰属していた。この帰属によると、主なバンドの波数が重水素化すること約 30%低下することになり、Gordon[3]は本研究で見出された付近に真のオリジンが存在することを予測した。

我々が新たに見出したオリジンを用いると、重水素化

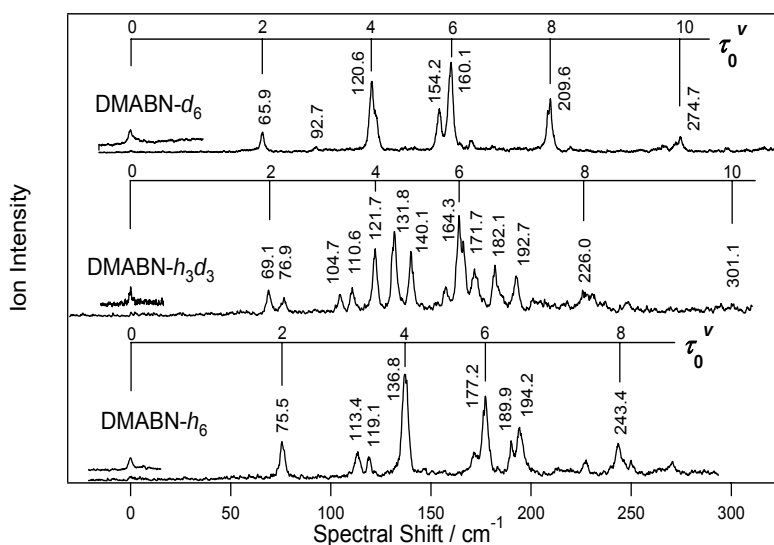


図 1. DMABN とその重水素置換体の S₁←S₀ スペクトル

による振動数低下は約 10%程度（例えば 137 が 121 cm^{-1} ）と見積もられ、これらがジメチルアミノ基の内部回転によるプログレッション(τ_0^v)であることを示唆する。また、DMABN- h_6 スペクトルに現れる 113 cm^{-1} のバンドは、 $-\text{d}_6$ 体では 93 cm^{-1} と約 18%低下していることからジメチルアミノ基の反転によるものと帰属した。更に、非対称な- h_3d_3 同位体では、複雑な構造が観測されるが、これらは主にメチル基の内部回転とのフェルミ共鳴によるものと推定している（例えば 77 や 132 cm^{-1} のバンド）。

図 2 に DMA- h_6 と DMA- d_6 の励起スペクトルを比較した。Weersink ら[4]は、 $-\text{d}_6$ 体の矢印で示したバンドをオリジンと帰属し、この重水素化に伴う振動数低下 ($-\text{d}_6/-\text{h}_6=0.78$) から、低振動の構造を 2 つのメチル基の束縛回転によると結論した。我々は、32903 cm^{-1} の非常に弱いバンドをオリジンとして、スペクトルをジメチルアミノ基の内部回転によるプログレッション(τ_0^v)として帰属し直した。

以上の結果を用いて、回転のハミルトニアン

$$H = -F \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + (V_2/2)(1 - \cos 2\tau) + (V_4/2)(1 - \cos 4\tau) \quad (1)$$

を対角化することにより、ジメチルアミノ基の S_1 のポテンシャルを決定した[5]。ここで、 τ はフェニル基に対する回転角、 F は内部回転定数 ($=h/8\pi^2 c I_{\text{eff}}$ 、 I_{eff} は有効慣性モーメント) である。DMABN- h_6 について得られた結果を図 3 に示す。 S_1 ではジメチルアミノ基は約 26° ねじれており 0° での障壁は 190 cm^{-1} であると見積もられた。これは、梶本らによる結果とほぼ一致しており、スペクトルがジメチルアミノ基の回転に支配されていることを裏付けている。

【文献】[1] Kajimoto *et al.*, Chem. Phys. Lett., 179, 455 (1991). [2] Grassian *et al.*, J. Chem. Phys. 90, 3994 (1989). [3] Gordon, J. Chem. Phys. 93, 6908 (1990). [4] Weersink *et al.*, J. Chem. Phys. 103, 9530 (1995). [5] Saigusa *et al.*, J. Chem. Phys. (in press).

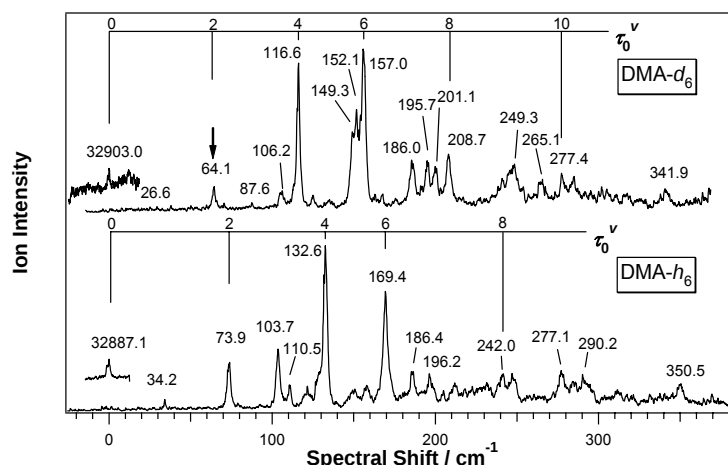


図 2. DMA- h_6 と DMA- d_6 の励起スペクトル

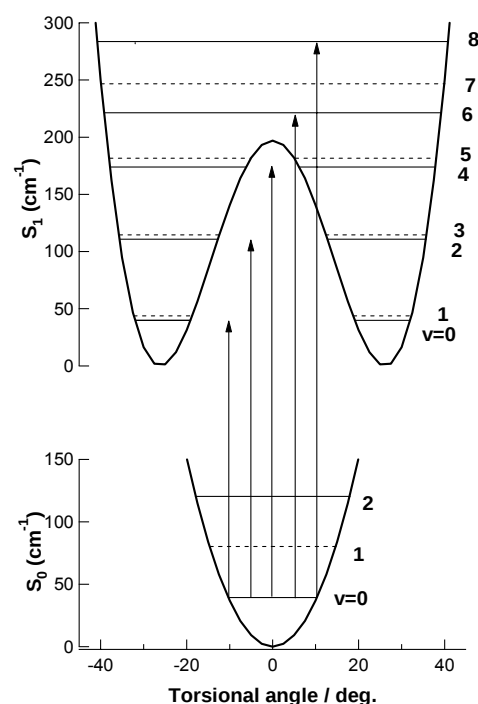


図 3. DMABN の S_1 回転ポテンシャル. 矢印は観測されたプログレッション (図 1 参照) .

ピレン連結化合物の光励起ダイナミクスに対する 外部電場効果と電界発光の観測

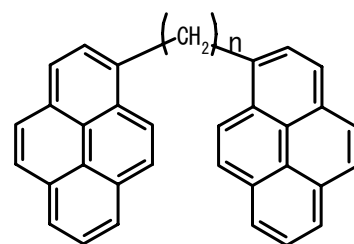
(北大院地球環境¹、北大電子研²)

○森川武弘¹、中林孝和^{1,2}、太田信廣^{1,2}

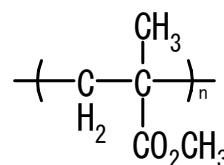
【序論】我々のグループでは、PMMA 薄膜中にピレンをドープした系において、ピレンエキシマーの生成と消滅の速度定数が外部電場の影響を受けることを見出している¹⁾。またピレンとピレンを3つのメチレン鎖で連結した化合物についても、PMMA 薄膜中においては主に分子間エキシマーを生成し、エキシマー生成・消滅ダイナミクスは外部電場の影響を受けることが分かった。しかし蛍光スペクトルの電場効果はピレンのみの場合とは異なり、強度だけではなく、スペクトルの形も印加電場依存性を示している。さらに、連結化合物ではピレンのみとは異なり、EL (Electroluminescence) 発光を生じ、ピレンと連結化合物のエキシマー蛍光への電場効果の違いが EL 発光の発生と関係があると考えられる。そこで本研究では、様々な長さのメチレン鎖をもつピレン連結化合物の蛍光に対する外部電場効果を調べた。エキシマー生成・消滅反応に対するメチレン鎖による連結の効果、メチレン鎖の鎖長依存性の影響を検討した。

【実験】試料はピレンをメチレン鎖で連結した化合物 (PY-PY、PY-3-PY、PY-10-PY)を用いた。それぞれの濃度になるように調整した試料と PMMA のベンゼン溶液を ITO 基板上にスピコートし、その上にアルミニウム (Al) を蒸着したものを測定試料とした。ポリマー薄膜の厚さは約 5000 Åである。ITO とアルミニウムを電極とし、一定周波数の交流電場を最大 1.3 MV/cm 印加し、ロックインアンプを用いて電場による変化量を検出した。電場による変化成分を波長に対してプロットすることにより電場吸収スペクトルおよび電場蛍光スペクトルを得た。

PY-PY はピレンに過ヨウ素酸を加えてカップリング反応により得たものを真空昇華によって精製した。PY-3-PY と PY-10-PY は Molecular Probe 社より購入したものをそのまま用いた。PMMA は再沈法によって精製した。



PY-n-PY
n=0, 3, 10



Poly(methyl methacrylate)
(PMMA)

【結果】図1に PY-10-PY をドープした PMMA 薄膜の電場による蛍光の変化成分(電場蛍光スペクトル)と蛍光スペクトルを示す。低濃度の試料における蛍光スペクトルでは約 380 nm にピークをもつピレンのモノマー蛍光が観測される。濃度が増加するにつれて約 470 nm にピークを持つブロードな蛍光が観測される。このブロードな蛍光成分は、溶液中で観測され

るサンドイッチタイプのエキシマーからの蛍光である。0.1 mol%の電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの一次微分形をしており、これは励起状態と基底状態の間の分子分極率の変化によって引き起こされるシュタルクシフトによるものである。一方、1、5、10 mol%ではモノマー蛍光は電場により消光された。高濃度の試料ではピレンのモノマー蛍光とサンドイッチ型のエキシマー蛍光が電場により減少し、約 430 nm にピークを持つピレンが部分的に重なった別のタイプのエキシマー蛍光が増加している。この結果は、ピレンの高濃度での結果とよく一致している。

図2は PY-10-PY 10mol%のそれぞれのピークにおける電場強度依存性を示している。430 nm では、低電場領域において $\Delta I_F/I_F$ は印加電場に従い増加する。しかし、さらに印加電場が強くなると電場消光が生じ、 $\Delta I_F/I_F$ は減少する。488 nm では、 $\Delta I_F/I_F$ は4次に比例して減少する。ピレンのみの場合では高電場を印加しても2次の依存性のみしか生じないのに対し、PY-3-PY では4次の効果を観測している²⁾。本研究で観測された PY-10-PY の4次に比例した消光は、外部電場に対する影響が、ピレンのみの場合よりも PY-3-PY の方と一致していることを示している。また、PY-10-PY において弱い EL 発光が生じることを観測した。PY-3-PY と PY-10-PY との EL 発光の強度比は現在検討中である。印加した電場の2倍の周波数を観測しているにもかかわらず、 $\Delta I_F/I_F$ の4次の依存性が生じるということが EL 発光の発生と関係していると考えている。

【文献】

1) N.Ohta, S Umeuchi et al.,

Chem.Phys.Lett., 279 (1997) 215-222

2) N.Ohta, H.Kawabata et al.,

Chem.Phys.Lett., 310 (1999) 397-404

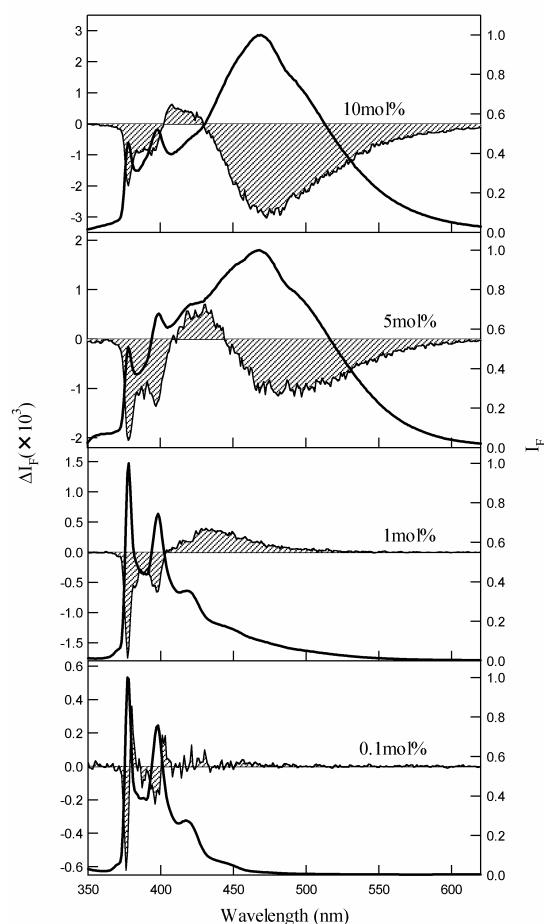


図1 PY-10-PY を異なる濃度でドーブした PMMA 薄膜の電場蛍光スペクトル。印加電場は 1 MV/cm。実線は蛍光スペクトル。

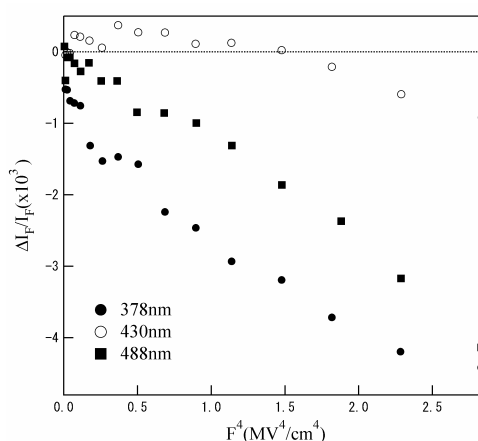


図2 PY-10-PY を 10 mol%ドーブした PMMA 薄膜での $\Delta I_F/I_F$ を印加電場の4乗の関数としてプロットした図。

電場吸収スペクトルと非線形光学特性

(北大電子研¹・京大院理²) ○岩城裕司¹、太田信廣¹、大須賀篤弘²

【序】電場によって分極しやすい π 共役系の非局在電子を有する有機分子は、大きな非線形感受率や高速な応答性を示すことが期待される。さらに化学修飾のしやすさとそれによる付加機能発現の可能性が期待される。二次元の共役分子構造を持つ大きな π 共役分子である特にポルフィリンは様々な中心金属の導入や錯形成を含めた分子構造の化学修飾を比較的容易に行える特長があることから非線形光学材料として期待されている。ポルフィリン連結分子は、ポルフィリン自身の大きな二次元 π 共役系と、一次元的に配向した構造から生じるエキシトンの特性を組み合わせた理想的な構造であると考えられる。本研究では、対称中心をもつ単量体から4量体までのメソ、メソ-結合亜鉛ポルフィリンアレイに注目した。PMMA 薄膜中において測定された吸収スペクトルと電場吸収スペクトルを利用して、3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0)$ の実部および虚部の分散曲線を求めた。

【実験】単量体 Z(1)から4量体までのメソ、メソ-結合亜鉛ポルフィリンアレイ Z(2)~Z(4)を Fig.1 に示す。隣り合うポルフィリンは互いに直交している分子構造をとっている。Z(1)~Z(4)と PMMA のベンゼン溶液を ITO 基板上にスピコートし、その上にアルミニウムを真空蒸着したものをサンプルとした。ITO とアルミニウムを電極にして 40Hz の交流電場を印加し、電場変調吸収分光法を用いて電場吸収スペクトルを測定した。電場吸収スペクトルは、外部電場を印加したときとしていないときの吸光度の差(ΔA)を示す。

【結果と考察】Fig.2 に PMMA 薄膜中における Z(1)~Z(4)の吸収スペクトルと 0.75MV/cm の電場を印加して得られた電場吸収スペクトルを示す。Z(1)の Soret 帯における電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルの一次微分形のみで再現することができることから分子分極率の変化によるシュタルクシフトを示している。オリゴマーである Z(2)~Z(4)の Soret 帯は双極子-双極子相互作用によって2つに分裂する。励起子分裂を示す Soret 帯のうち長波長側のバンドはポルフィリンの結合軸方向の遷移モーメント B_x に対応し、短波長側のバンドは B_x に直交した遷移モーメント B_y に対応すると考えられる¹⁾。Z(2)~Z(4)の Soret 帯における電

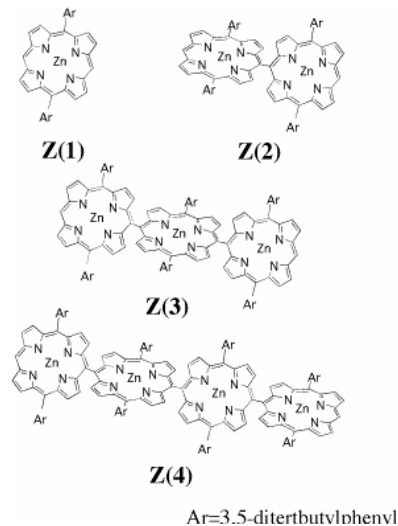


Fig.1 ポルフィリン連結分子の構造

場吸収スペクトルは、 B_x と B_y で電場効果が異なることがわかった。 B_x 領域では吸収スペクトルの二次微分の寄与が大きく、 B_y 領域では一次微分の寄与が大きいことが、電場吸収スペクトルのシミュレーションから明らかになった。一次微分および二次微分の寄与から、それぞれ基底状態と励起状態間の分子分極率の変化量 $\Delta\alpha$ および電気双極子モーメントの変化量 $\Delta\mu$ を定量的に見積もることができる。 $Z(2)$ 、 $Z(3)$ 、 $Z(4)$ とポルフィリンの数が増加するに従って B_x 励起に伴う $\Delta\mu$ は 12.0, 16.6, 21.5D と増加するため、ポルフィリンの結合軸方向への分子内光誘起電荷移動が起こると考えられる。

3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,0,0)$ の分散曲線は、複素屈折率の虚部である消衰係数 κ と実部である屈折率 n の分散曲線、および消衰係数の変化量 $\Delta\kappa$ と屈折率の変化量 Δn の分散曲線から計算した。吸収スペクトルから求めた κ の分散曲線を用いて、クラマース-クロニツヒの関係式により n の分散曲線を計算した。同様に、 $\Delta\kappa$ の分散曲線を電場吸収スペクトルから求め、 Δn を計算した。 $Z(1)\sim Z(4)$ について、ポルフィリンの数が増加すると共に Soret 帯や Q 帯のすべての波長領域において $|\chi^{(3)}|$ の値が大きくなる。1 分子当たりの 3 次非線形感受率を調べるためには 2 次超分子分極率 γ を計算する必要がある。この際、局所場因子としてローレンツ場因子を用いた。さらに、 B_x と B_y 領域の非線形性を比較するため、 $Z(1)\sim Z(4)$ についてモノマーユニット当たりの 2 次超分子分極率 γ' を計算した。 $Z(1)\sim Z(4)$ の γ' 分散曲線を Fig.3 に示す。 B_y 領域の $|\gamma'|$ 値は $Z(1)\sim Z(4)$ でほぼ一定である。これは B_y 領域のユニット数当たりの非線形性に変化がないことを意味している。一方、 $Z(2)\sim Z(4)$ における B_x 領域の $|\gamma'|$ 値はユニット数に伴い増加することがわかった。 B_x 領域では、基底状態と B_x 励起状態間の大きい $\Delta\mu$ が γ' に寄与していると考えられ、 B_x 励起による電子の局在化がユニット数増加に伴って増大することを示した電場吸収スペクトルの結果を支持するものである。

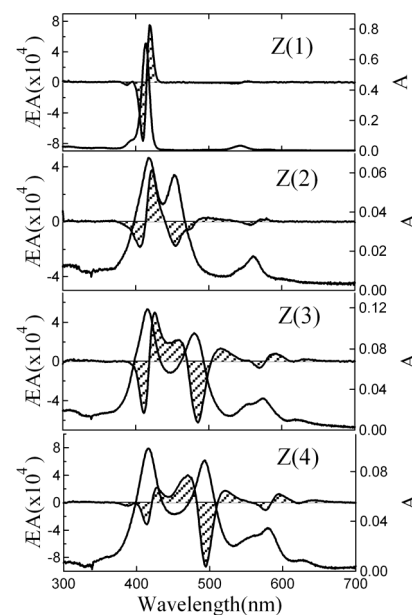


Fig.2 $Z(1)\sim Z(4)$ の吸収スペクトル (実線)と電場吸収スペクトル(斜線)

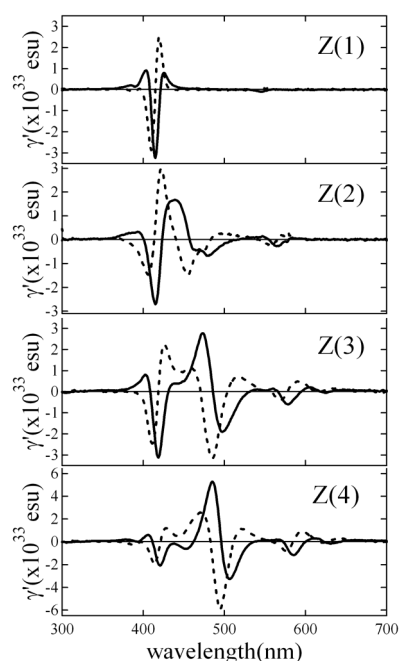


Fig.3 $Z(1)\sim Z(4)$ のモノマーユニット当たりの 2 次超分子分極率 γ' 実部(点線)、虚部(実線)

1Pa085

フェムト秒パルスの波形成形による α -ペリレンの発光制御
(東工大資源研・法政大情)

○岡田拓也・岡田卓也・尾竹郁也・溝口隆一・狩野覚・和田昭英

【序】超短パルスレーザーのパルス波形を空間光変調器 (SLM) によって最適化 feedback 制御をかけ回帰的に波形成形することにより、分子や光パルスの詳細な構造を知ること無しに化学反応の制御を実現する研究が盛んに行われている。我々は α -ペリレン結晶の励起状態の制御について、この波形成形の手法を用いて検討を行ってきた。既に α -ペリレンの Y 発光の発光効率を約 2 倍に増大させるパルス波形が存在することを見出し、発光機構との関係について論じた。本研究においては α -ペリレン結晶から E 発光と Y 発光 (図 1) の 2 つの異なる発光が観測される温度において、一方の発光効率のみを独立に制御することが可能であることを示し、このことから得られた反応機構に知見について報告する。

【方法】装置図を図 2 に示す。中心波長 800nm、時間半値幅 50fs のフェムト秒パルスを回折格子・円筒レンズ・SLM を通して波形成形した後サンプルに集光照射した。このときの発光をハーフミラーを用いてそれぞれ Y 発光・E 発光のピーク波長に測定波長を合わせた分光器 1・2 に通し、光電子増倍管を用いてそれぞれの波長の光強度を検出する。2 つの光強度比を最も変えるようなパルスを探るために、

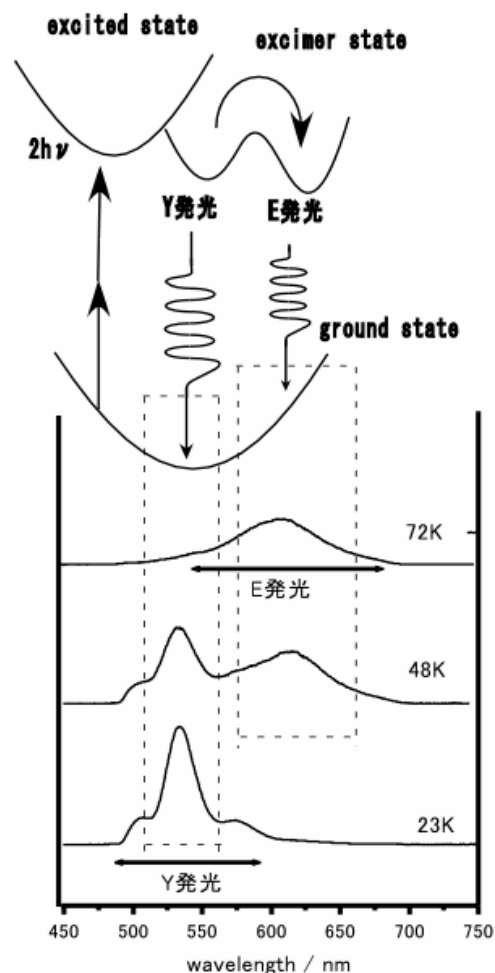


図 1 α -ペリレンの発光

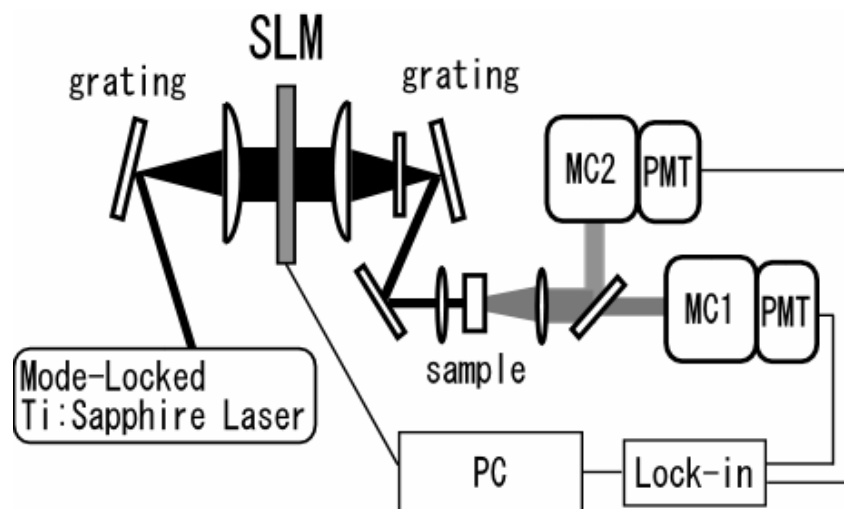


図 2 装置図

評価関数として評価値 $=10 \times \sqrt{(A^2 + (10-B)^2)}$ (A はシグナル、B はリファレンスの光強度) を用いて、それから得られる評価値を PC 上で制御される遺伝的アルゴリズムの feedback 信号として評価値が最大となる方向へとパルス波形を最適化させた。

【結果】分光器の波長をそれぞれ 542nm (Y 発光)、612nm (E 発光) に設定し、シグナルとして 542nm 光の発光強度を用いて波形最適化を行い、E 発光強度のみを増大させるようなパルス波形の探索を行った。その結果、時間的に最圧縮したフーリエ限界 (FL) パルスと比較して、Y 発光強度は変えずに E 発光強度のみを選択的に増大させる波形が存在することを見出した (図 3)。このことは選択的に E 発光過程のパスのみを増大させる制御がパルス波形の最適化によって可能であることを示している。次に Y 発光を選択的に増大させる実験を行ったが、現在のところ E 発光の場合に比べて Y 発光と共に E 発光も増大し (図 4)、顕著な選択性が見られていない。Y 発光については研究を始めたばかりであり、これが発光過程に由来する相違なのかどうか、さらに検討を行っているところである。

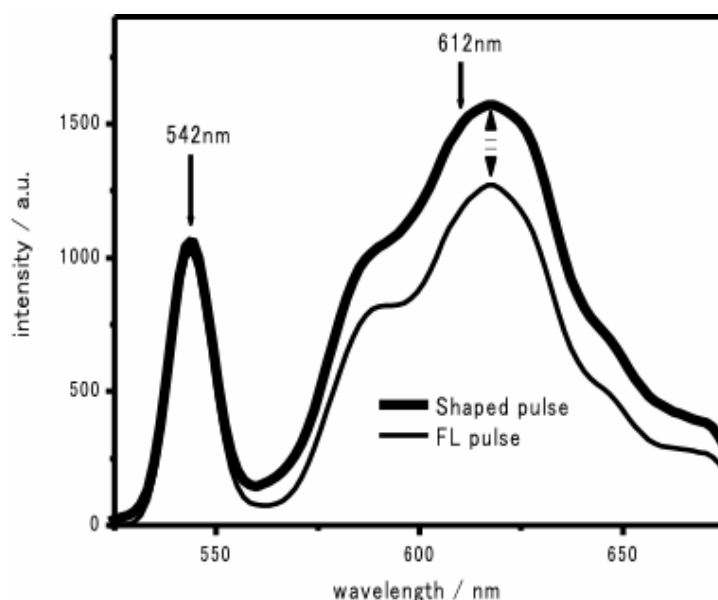


図 3 E 発光の選択制御

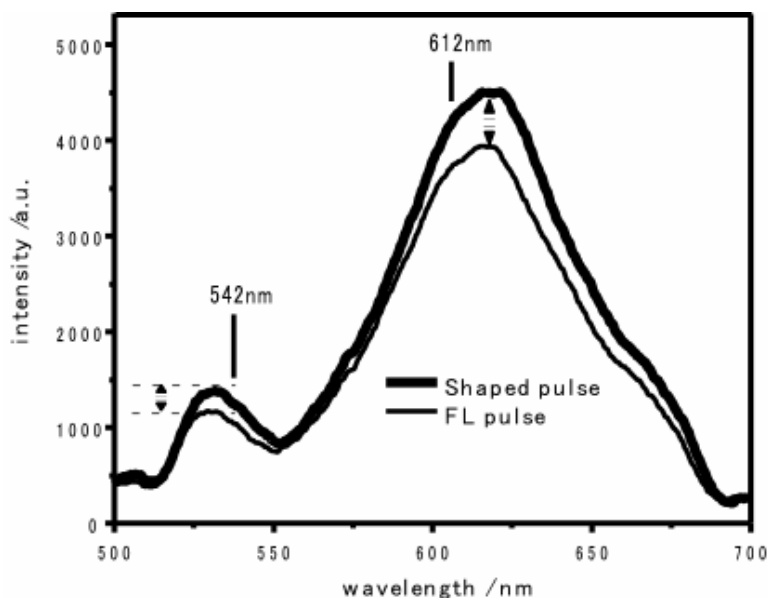


図 4 Y 発光の選択制御

参考文献

- 1] R. Mizoguchi, K. Onda, S. S. Onda, A. Wada, Rev. Sci. Instr., 74, 2670 (2003)
- 2] R. Mizoguchi, S. S. Onda, A. Wada, Chem. Phys. Lett., (accepted)
- 3] 岡田卓也, et al., 分子構造総合討論会 2003
- 4] B. Walker, H. Port, H. C. Wolf, Chem. Phys., 92, (1985) 177.

円錐交差の効果

(東北大院理・ミュンヘン工科大*)

○安部真由美，大槻幸義，藤村勇一，Wolfgang Domcke*

【序論】超高速光化学過程において，円錐交差を通した内部転換の重要性が指摘されている[1]．視物質ロドプンのレチナール基のシス・トランス光異性化は生体内超高速光化学過程の一つである[2]．フェムト秒分光実験から異性化は 200 fs で起こり，生成物が高い量子収率で得られることが示されている．円錐交差を含む 2 電子状態モデルを用いた過渡吸収スペクトルの解析では，反応物と生成物に由来した吸収および，非断熱遷移による分布のコヒーレントな低振動数成分が半定量的に再現されている[3]．我々はこのモデルを用いた核波束ダイナミクス計算で，結合モード励起と円錐交差付近での非断熱遷移の関係を解析した．その結果，結合モード励起によって核波束は強く位相緩和とされることが示された．このことから結合モードの励起を抑制することにより，位相緩和をレーザー制御できる可能性がある．本研究では，最適制御法に基づき，レーザーを使った円錐交差後の波束制御機構を解析する．

【モデルポテンシャル】レチナールの異性化反応の 2 次元モデルポテンシャルは，異性化の回転座標に対応した有効異性化反応座標 (ϕ) とポリエン鎖の伸縮振動に対応した有効結合モード (x) からなる．図 1 に電子基底状態と電子励起状態の断熱ポテンシャル曲面を示す．レチナール基の 11-cis 体および all-trans 体は，それぞれ電子基底ポテンシャル曲面上の $(\phi, x)=(0, 0)$ および $(\phi, x)=(\pi, 0)$ に対応し， $(\phi, x)=(\pi/2, 0)$ に円錐交差点を持つ．

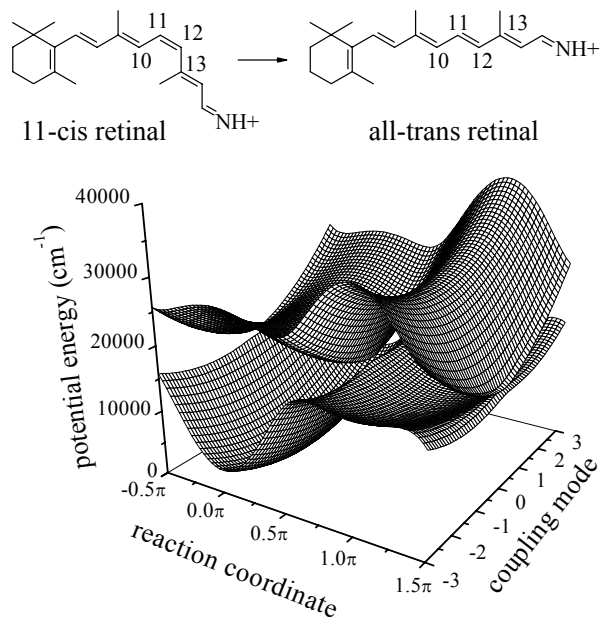


図 1 断熱ポテンシャル曲面

【最適制御法】系のハミルトニアンは $H' = H_0 - \mu E(t)$ で与えられる．ここで， H_0 は分子ハミルトニアン， $E(t)$ は電場， μ は遷移双極子モーメントである．終時刻 t_f での目的状態を指定する，ターゲット演算子 W を導入する．パルスエネルギーを抑制するペナルティ項と Schrödinger 方程式の拘束条件を加えて，目的汎関数 J を定義する．

$$J = \langle \Psi(t_f) | W | \Psi(t_f) \rangle - \frac{1}{\hbar A} \int_0^{t_f} dt \{E(t)\}^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{t_f} dt \langle \xi(t) | \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H' \right\} | \Psi(t) \rangle \right].$$

ここで A はペナルティ項に重みをかける係数、 $|\xi(t)\rangle$ はラグランジュ未定乗数である。最適パルスが目的汎関数 J に極値を与える条件から、最適パルス $E(t)$ およびラグランジュ未定乗数 $|\xi(t)\rangle$ に関する方程式が得られる。

$$E(t) = -A \text{Im} \langle \xi(t) | \mu | \Psi(t) \rangle, \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\xi(t)\rangle = H' |\xi(t)\rangle, \quad |\xi(t_f)\rangle = W |\Psi(t_f)\rangle.$$

これらの式と Schrödinger 方程式を連立して解くことにより、最適制御パルスが得られる。但し、11-cis 体の最低振動状態を初期状態とする。

【結果】予備計算として、電子励起状態への分布の遷移確率を最大にする最適電場を求めた。目的時刻を $t_f = 200$ fs とした場合の結果を図 2 に示す。上図は最適電場を、下図は基底状態（実線）と励起状態（点線）の分布の時間発展を表す。終時刻において 80 % 以上分布を目的状態である電子励起状態へ遷移させることができた。

最適パルスの構造（制御機構）は①ペナルティ最小化と②非断熱遷移確率の最小化から理解できる。①ペナルティは電場振幅の二乗で表されている。同じパルス面積ならば、平坦な包絡線構造を持つ方がペナルティを低く抑えられる。実際、図 2 の最適パルスは変調のない滑らかな包絡線を持つ。一方、②非断熱遷移による励起分布の減少を防ぐためには、励起波束の確率分布がポテンシャル交差まで広がらなければよい。そのような局在化した波束は複数の振動状態の重ね合わせで生成される。この振動状態の数によって、パルスのエネルギー幅が決められる。パルスの時間幅はエネルギー幅の逆数によって求められ、時間幅は約 100 fs である。このようなパルスを終時刻付近で発振させるという要請から、図 2 に見られるように、最適パルスは 100 fs 以降に大きな振幅を持つ。

当日は、11-cis 体から直接励起できない all-trans 体の波束制御の結果も議論する。1 次元モデルを使った準備評価での結果[4]と合わせて、円錐交差を通した波束制御の可能性を考察する。

【参考文献】

- [1] W. Domcke, B. Stock, *Adv. Chem. Phys.*, **100**, 1 (1997)
- [2] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *Science*, **266**, 422 (1994)
- [3] S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1146 (2000)
- [4] Y. Ohtsuki, K. Ohara, M. Abe, K. Nakagami, Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 525 (2003)

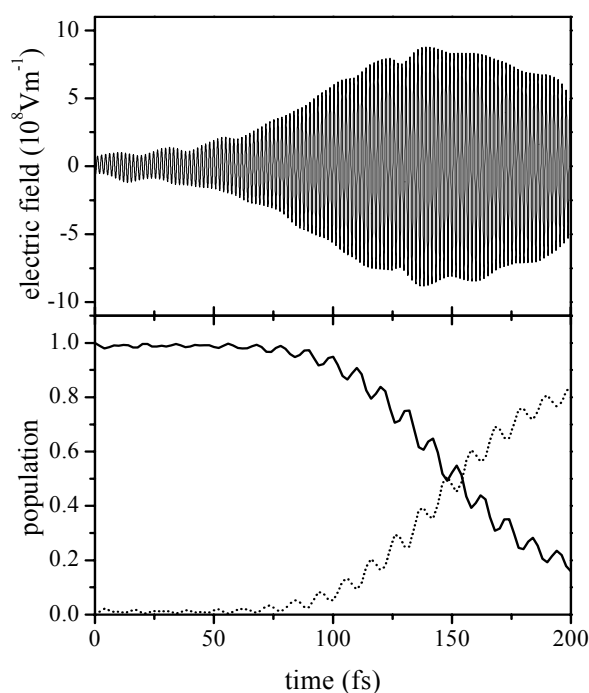


図 2 最適制御パルスと分布の時間変化

東大院理 ○鈴木隆行、 峰本紳一郎、 酒井広文

現在、フェムト秒パルスの波形整形技術は、化学反応の制御や分子内に励起された核波束の制御など多くの研究に応用されている。特に最近は、単一パルス内で偏光状態が時間的に変化するパルスも整形可能であることが示され、このようなパルスの最適化制御実験への応用が注目されている。実際、筆者らのグループでは、配向したヨウ素分子を対象とした多光子イオン化の実験において、偏光状態の時間変化を最適化することによって、生成される多価イオンの価数の偶奇性を制御することに成功した[1]。この実験結果を説明するための理論研究も進行中である。時間依存偏光パルスを用いた最適制御理論の予測を検証するためには、実験者の指定したとおりに時間変化する偏光状態を実現する必要がある、今回そのための技術開発を行った。

任意に時間変化する偏光状態を実現するためには、直交する 2 つの偏光成分の強度や位相を遅延時間まで含めて制御する必要がある。その第一段階として、超短パルスの特性を評価する手法のひとつである TADPOLE(Temporal Analysis of Dispersing by a Pair Of Light *E*-fields) 法を用い、一方の偏光成分の周波数領域または時間領域の強度と位相を測定し、それをフィードバックの指標として、目的のパルスに整形することを試みた。上述のとおり、この手法を直交する 2 つの偏光成分に対して適用することで、偏光状態の時間変化を任意に制御できるようになる。有限回のフィードバックで効率良く目的のパルス波形に整形するための最適化アルゴリズムとして、遺伝的アルゴリズム(Genetic Algorithm: GA)を採用した。遺伝的アルゴリズムは生物の進化形態を模倣したもので、短時間に比較的良好な解を探索できることが知られている。

まず、TADPOLE 法により測定した周波数領域の位相をフィードバックの指標とした。具体的には、ターゲットとなる位相を波長の関数として指定し、各波長における位相の測定値とターゲットとの差をスペクトル強度で重み付けし、その総和を偏差として定義した。ターゲットとして定数関数を指定すれば、時間領域で最短の幅を持つパルスが最適解として得られるはずである。GA を用い、偏差が小さくなるようにフィードバックした結果が Fig. 1 である。ランダムに位相を変調したパルスを出発点として、60 世代にわたり進化させた結果、入射パルスとほぼ同等な 50 fs 幅のパルスが得られた(Fig. 2)。

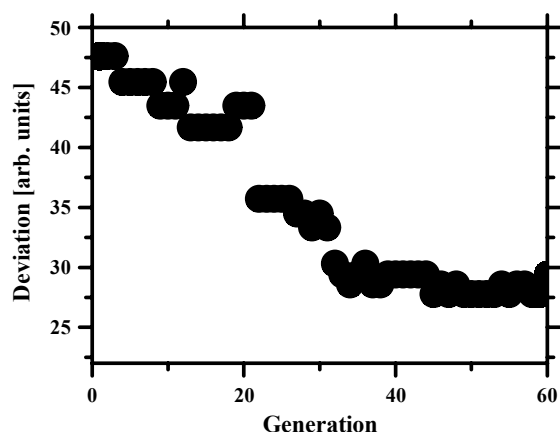


Fig. 1. Reduction history of deviation from the target signal.

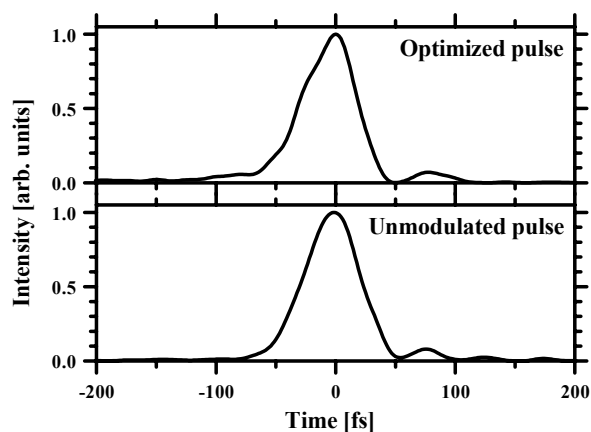


Fig. 2. Temporal intensity profiles of the optimized and unmodulated pulses.

次に時間領域の波形を指標として、指定した遅延時間を持つ最短パルスターゲットとしたフィードバックを行った。目標となる遅延時間からの強度の広がり(分散)を評価し、この分散が小さくなるように最適化した。この場合には、指定した遅延時間を持つ最短パルスが得られるはずである。遅延時間として 1000 fs を指定した場合に、進化とともに分散が減少していく様子を Fig. 3 に、また、進化の過程における波形の変遷を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から、はじめの 25 世代ほどで短パルス化と大まかな遅延時間の最適化が進み、その後、正確に遅延時間が制御されていることが分かる。50 世代目には、ほぼ目的の波形を持つパルスが得られた。

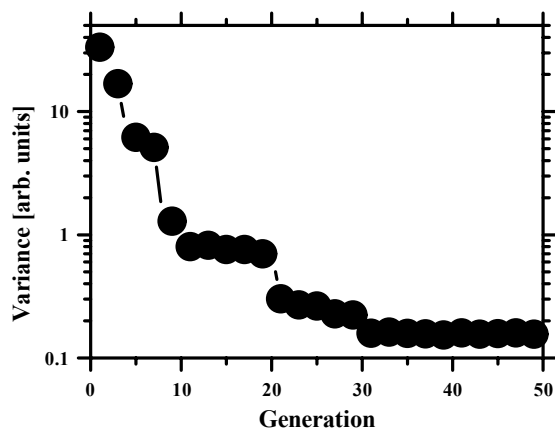


Fig. 3. Reduction history of the variance of measured signals from target.

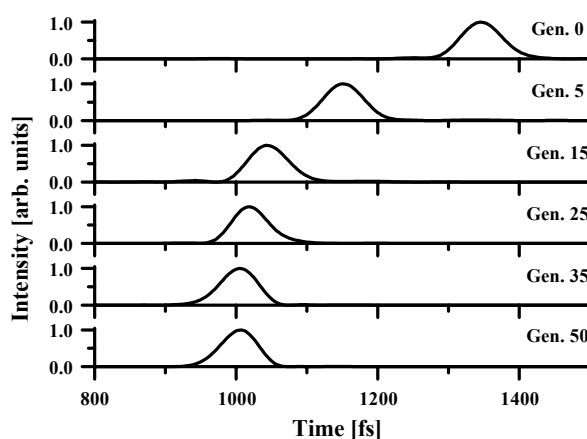


Fig. 4. Evolution of the temporal intensity profiles at respective generations.

一方、直交する 2 つの偏光成分に対して TADPOLE 法を用いることにより偏光状態の時間変化を解析することができる [POLLIWOG (POLarization Labeled by Interference versus Wavelength of Only a Glint)]。講演では偏光状態の時間変化の制御に、POLLIWOG 法を利用した場合もあわせて議論する。