

原子衝突学会誌「しょうとつ」
2021年1月15日発行
第18巻第1号

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

Journal of Atomic Collision Research

Vol.18 Issue1

2021

解説

回転状態選別による分子配向制御とイオン画像法を組み合わせた
光解離反応ダイナミクスの研究

中村雅明

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社



<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

イノベーションサイエンス株式会社



<http://www.innovation-science.co.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago™

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

コスモ・テック株式会社



<https://www.cosmotec-co.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社



A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社



<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社



ツジ電子株式会社

株式会社東京インスツルメンツ



<http://www.tsujicon.jp/>

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む



<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



Hakuto

伯東株式会社

<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

原 子 衝 突 学 会 誌

しょうとつ

第 18 卷 第 1 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説

回転状態選別による分子配向制御とイオン画像法を組み合わせた光解離反応ダイナミクスの研究 中村雅明 ...	4
原子衝突学会第 45 回年会報告	行事委員会委員長 ... 17
原子衝突学会第 45 回年会 優秀ポスター賞の選考結果	顕彰委員会委員長 ... 18
原子衝突学会第 45 回年会 ホットピック講演の学生会員発表者	顕彰委員会委員長 ... 19
2020 年度第 5 回運営委員会報告	庶務委員会委員長 ... 19
2020 年度第 6 回運営委員会報告	庶務委員会委員長 ... 19
2020 年度第 8 回運営委員会報告	庶務委員会委員長 ... 19
第 47 回定期総会報告	庶務委員会委員長 ... 20
2020 年度 原子衝突学会 運営委員選挙について	2020 年度選挙管理委員会委員長 ... 20
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ... 20
ユーザー名とパスワード	... 21

回転状態選別による分子配向制御とイオン画像法を 組み合わせた光解離反応ダイナミクスの研究

中村雅明^{1*}

¹ 東京工業大学理学院化学系 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-9

nakamura.m.bq@m.titech.ac.jp

令和2年11月7日原稿受付

六極電場による分子配向制御と二次元検出器を使ったイオン画像観測を組み合わせ、空間配向した2-ブロモブタンの光解離生成物 Br の散乱分布を測定した。観測されたイオン画像には分子配向に由来する非対称なパターンが現れており、その角度分布から解離過程の反応動力的な情報を得ることができる。さらに理論的な研究から、分子が鏡像異性体を持つとき異性体が互いに異なる散乱分布を示しうることが暗示されている。これについて実験と理論の両面から検証した。

1. 光解離と親分子の空間配向

光解離はもっとも単純かつ普遍的な化学反応のひとつである。光により励起された分子は、励起状態のポテンシャル平面に沿って構造を変え、場合によっては結合の解離を伴う。この時放出される光解離生成物は多くの場合ラジカルのような反応性の高い化学種である上に、余剰エネルギーによっては高い運動エネルギーを持った、あるいは内部励起された「ホットな」状態であるため2分子衝突のような過程を経て新たな反応を引き起こす。特に大気中や光の届く星間空間においては、分子同士の衝突機会が凝縮相に比べて少ないために光解離自体が重要な反応サイクルの要素となる。

光によって励起された分子が解離に向かう過程は、2分子衝突から反応中間体を経て最終生成物に向かう典型的な反応性衝突過程の後半に相当すると考えられる。このような類似性から光解離は「半衝突」ともよばれ、反応動力的見地から化学反応を詳細に調べるためのよいモデルケースと見做されている。[1, 2] 特に分子線を使った実験においては親分子の内部エネルギーが無視できるほどに冷却されるために、制御しやすい光子のエネルギーが反応を支配する。反

応性衝突に置き換えれば、エネルギー状態の非常によく規定された反応中間体を生成することに相当しており、全体の過程が単純であるという以上に光解離が反応のモデルケースとして優れている理由の一つといえる。

光解離の反応動力学を理解するためにはエネルギー収支はもちろんだが、散乱分布の方向成分すなわち角度分布もまた重要な情報である。分子の光子吸収確率は光の電場方向ベクトルと遷移双極子の間の角度に依存するために、光解離生成物の散乱分布は分子座標系における遷移双極子の空間配置を反映したものとなる。1光子励起で解離を誘起した場合、その散乱分布は2次のルジャンドル多項式 P_2 を用いて次のような式で書ける [3]。

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1)$$

θ は実験室系における光の偏光方向ベクトルと光解離生成物反跳方向の間の角度であり、式1が方位角に依存しないことから、図1に見られるように散乱分布が光の偏光方向ベクトルに対し軸対称であることが読み取れる。さらに重要なのが、散乱分布が一つのパラメータ β によって特徴づけられている点である。これは異方性

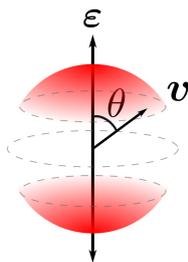


図 1: 等方的な空間配向の親分子から放出された光解離生成物の散乱分布. ϵ が偏光方向を, v が角度 θ の反跳ベクトルを例示している.

パラメータと呼ばれる値で -1 から 2 の間の値をとり, 瞬間的な結合解離を仮定すると次のように光解離生成物の反跳ベクトルと遷移双極子モーメントの間の角度 χ によって説明される.

$$\beta(\chi) = 2P_2(\cos \chi) \quad (2)$$

図 1 は異方性パラメータが正の場合を表しており, 偏光と平行な方向に解離生成物が強く分布している. 式 1,2 は実験室系での観測結果と分子座標系におけるベクトル相関を紐づける関係式で, 誘起された光学遷移を推定する上で非常に重要となる. ここで注意を要するのが光解離生成物の反跳ベクトルの分子座標系における向きは必ずしも自明ではない点である. そのため式 2 のように分子座標系におけるベクトル相関を議論する上ではよく, 解離生成物は解離する結合軸に沿って反跳した, と考える. これは軸性反跳近似などと呼ばれている. この仮定のもとでは, 二原子分子や対称コマ分子の遷移双極子モーメントの向きは励起の選択則より結合軸に平行あるいは垂直の場合のみ可能となり, 問題を単純化することができる. この仮定は結合解離が分子の回転周期に対して十分早く進行する場合にはよい近似として働くが, 前期解離などのように励起状態の寿命が長くなりうる場合や分子が高い回転励起状態にある場合にはその限りではない.

さらに, 式 1 は暗黙的に解離前の親分子が全方向に一樣な確率密度分布を持つこと, すなわち空間等方的な配向を仮定している. すなわち, すべての分子配向に関して取りうる散乱分布を平均化した式と考えることができる. この平均化

のために式 1 は単純でわかりやすいものとなっているが, 分子の形状などといった情報はごくごく部分的にしか反映されない. そこでもし配向の平均化を取り払い, 分子の配向をパラメータとして加えることができれば, これまで隠されていた情報を得ることができるのではないかと考えるのは自然な発想であろう. 本稿では一軸配向した非対称コマ分子, 2-ブロモブタンからの光解離生成物 Br の散乱分布とその解離過程に関して論ずる. より対称性の高い二原子分子や対称コマ分子に比べて, 非対称コマ分子の遷移双極子モーメントや反跳ベクトルの空間配置は単純ではない. 非対称コマ分子を空間配向させることによってその複雑な解離座標系を明らかにすること, またこの手法の応用が議論の焦点となる.

実験においては分子配向制御に六極不均一静電場と均一静電場の組み合わせを利用した. 分子が六極不均一電場の内部を通過する際に, シュタルク効果によって電気永久双極子モーメントと回転状態に応じた力を受ける. このため, 電場強度に対して一定の応答を示す回転状態の分子のみが観測地点に集束される. この分子集団の回転状態分布は熱的な分布とは異なっており, 均一静電場の中でその状態に応じた分子配向を示すこととなる. このような手法は交差分子線装置を用いた衝突散乱, あるいは反応性衝突実験によく用いられてきたが [4, 5, 6], 本稿では光解離の研究においても有用なツールとなりうることを示される.

六極電場を利用した分子配向制御に関しては, 配向させる分子として対称コマ分子などのような対称性の高い分子が主に使われてきたが, 対照的に非対称コマ分子に関しては限られた研究しかなかった [7, 8, 9]. 今回, 非対称コマ分子を六極電場によって回転状態選別しその空間配向を初めて実験的に観測した. 対称性の高い, 対称コマ分子や開殻二原子分子のように単一の回転状態を選別する [10, 11] には至らなかったが, 複数の状態が混成した集団として等方的でない空間配向を呈することを実験的に確かめられた結

果が後の章で示される。

光解離生成物の検出には光でイオン化して観測する, という手法がよくとられる. イオンは電場によって加速できるため検出感度がよく, またイオン化自体は分子の運動エネルギーにほとんど影響を及ぼさないため, 共鳴イオン化などの手法を組み合わせることで光解離生成物の運動エネルギーおよび内部エネルギーの両方の情報を得ることができる. 特筆すべきは Chandler と Houston が発明したイオン画像観測法 [12] で, それまで難しかった全立体角への散乱解離生成物の捕集を可能にし, 光解離生成物の散乱分布に関して非常に直感的なデータを提供する. これまでに開放型のイオン電極による画像の鮮明化 [13] や, 3次元空間に球状に伝搬する光解離生成物の散乱分布断面 (スライス画像) の撮影 [14, 15, 16] など多くの改良が加えられ今日では欠かせないツールとなっている. 本研究でもイオン画像観測法を用いて光解離生成物の散乱分布を観測した. 得られた画像は通常みられる特徴に加えて, 分子配向に起因する特徴的な非対称性を呈する. 加えて, この非対称性には分子のキラリティと興味深い関係があることも後の章で紹介する.

2. 理論的背景

配向した親分子の光解離生成物の散乱分布についてはいくつかの理論的な研究があり [17, 18], 近年のものでは Rakitzis らの行った定式化が装置をパラメーターとして取り込んでいるという点で実用的である [19]. そのため, 本研究では Rakitzis らの式を出発点とした.

まず, 分子はある一軸に対して軸対称に配向するとし, その配向を確率密度関数で表す. これは慣習的に配向分布関数 (orientational probability distribution function, OPDF) と呼ばれている. 六極電場を使った配向制御においては分子の永久双極子モーメント \mathbf{d} が配向電場ベクトル \mathbf{O} に対して軸対称に配向するので, OPDF は \mathbf{d} と \mathbf{O} の間の角度 θ_{dO} の関数であり, Legendre

多項式を基底としてその線形結合で表すことができる.

$$OPDF(\cos \theta_{dO}) = \sum_{k=0}^{2J} c_k P_k(\cos \theta_{dO}) \quad (3)$$

ここで J は考慮に入れる最大の全角運動量子数である. c_k は k 次のルジャンドル多項式 P_k の重みを表す係数であり, 正規化のため c_0 は常に $1/2$ となる. 次数 k に関して, ルジャンドル多項式が偶数次の場合は偶関数, 奇数次の場合は奇関数となることから c_k の偶数項は分子配列 (alignment), 奇数項は分子配向 (orientation) を表す. ここで分子配列とは方向の前後を問わずある一軸に沿って整列している状態を, 分子配向とは方向の前後の区別も含めて一つの方向を向いている状態を指す [20].

光解離生成物の散乱分布は親分子の配向分布関数と光子の吸収確率の積を, フラグメントを生じうるすべての空間配向について積分することで得られる. 図 2 にあるように, 分子座標系

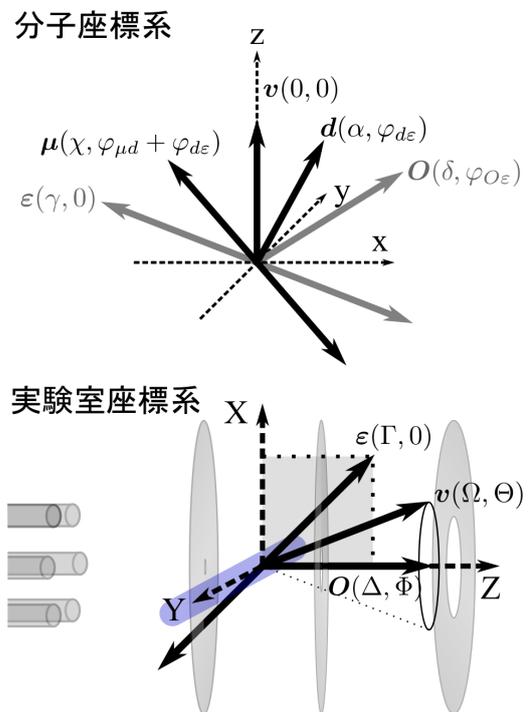


図 2: 分子座標系および実験室座標系の定義と関連するベクトル. 括弧の中の要素はそれぞれ (極角, 方位角) を表している. 許諾を得て参考文献 [26] より一部改変して引用. Copyright 2016 American Chemical Society.

xyz を反跳方向ベクトル \boldsymbol{v} が z 軸に平行, また光の偏光方向ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ が常に zx 平面内に存在するように定義する. すると光の偏光方向ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ と配向電場ベクトル \boldsymbol{O} の空間配向は (極角, 方位角) の組み合わせによってそれぞれ $(\gamma, 0)$, $(\delta, \varphi_{O\varepsilon})$ と書ける. 分子配向は永久双極子モーメント \boldsymbol{d} と配向電場ベクトル \boldsymbol{O} の関係性を表し, 光子の吸収確率は遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ と光の偏光方向ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ に依存する. よって, 同様に永久双極子モーメント \boldsymbol{d} と遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の方向をそれぞれ $(\alpha, \varphi_{d\varepsilon})$, $(\chi, \varphi_{\mu d} + \varphi_{d\varepsilon})$ と定義すると, 分子座標系における光解離生成物の散乱分布 I_{MF} は次のような式で表せる.

$$\begin{aligned}
I_{MF} = & [1 + 2P_2(\cos \chi)P_2(\cos \gamma)] \\
& \times \left[1 + 2 \sum_{k=1}^N c_k C_0^k(\alpha) C_0^k(\delta) \right] \\
& + 12 \sin \gamma \cos \gamma \sin \chi \\
& \times \cos \chi \cos(\varphi_{O\varepsilon} + \varphi_{\mu d}) \sum_{k=1}^N c_k C_1^k(\alpha) C_1^k(\delta) \\
& + 3 \sin^2 \gamma \sin^2 \chi \cos 2(\varphi_{O\varepsilon} + \varphi_{\mu d}) \\
& \times \sum_{k=1}^N c_k C_2^k(\alpha) C_2^k(\delta)
\end{aligned} \quad (4)$$

ここで, C_q^k は $\phi = 0$ の場合の修正球面調和関数 (modified spherical harmonics) [3] である. 最後に以下の関係式を用いた角度の変換により, 実験室系における光解離生成物の散乱分布 I_{LF} が得られる.

$$\cos \gamma = \cos \Omega \cos \Gamma + \sin \Omega \sin \Gamma \cos \Theta \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \cos \delta = & \cos \Omega \cos \Delta \\ & + \sin \Omega \sin \Delta \cos(\Theta - \Phi) \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\begin{aligned} \cos \varphi_{O\varepsilon} = & \{ \sin^2 \Omega \cos \Gamma \cos \Delta + \sin \Gamma \sin \Delta \cos \Phi \\ & - \sin \Omega \cos \Omega [\sin \Delta \cos \Gamma \cos(\Phi - \Theta) \\ & + \sin \Gamma \cos \Delta \cos \Theta] - \sin^2 \Omega \sin \Gamma \sin \Delta \\ & \times \cos(\Phi - \Theta) \cos \Theta \} / (\sin \gamma \sin \delta) \end{aligned} \quad (5c)$$

$$\begin{aligned} \sin \varphi_{O\varepsilon} = & \{ \cos \Omega \sin \Gamma \sin \Delta \sin \Phi \\ & - \sin \Omega [\sin \Delta \cos \Gamma \sin(\Phi - \Theta) \\ & + \sin \Gamma \cos \Delta \sin \Theta] \} / (\sin \gamma \sin \delta) \end{aligned} \quad (5d)$$

ここで, 実験室系 XYZ は図 2 のように TOF 軸を Z 軸に平行とし, レーザーが Y 軸に平行に伝搬すると規定する. すなわち光の偏光方向ベクトルは常に ZX 平面の中にある. 偏光方向ベクトルの極角を Γ , 配向電場の方向ベクトルおよび光解離生成物の反跳ベクトルをそれぞれ (Δ, Φ) , (Ω, Θ) で表す. 最終的に得られる I_{LF} は装置パラメーター Γ, Δ, Φ , 分子パラメーター $\alpha, \chi, \phi_{\mu d}$, 配向パラメーター c_k に依存する Ω と Φ の関数である. なお本稿では配向電場ベクトル \boldsymbol{O} を高電圧側から低電圧側へ向く方向に, 分子の永久双極子モーメント \boldsymbol{d} を分子の電気陰性側から陽性側へ向く方向に定義し, \boldsymbol{O} と \boldsymbol{d} が同じ方向を向くときに c_k の奇数項が正になるように分子配向を定義する.

Rakitzis らは式 4 に基づいて, 振動励起 OCS 分子が光解離に際して非軸性反跳していることを明らかにした [21, 22]. これは一連の理論的な取り扱いの有効性を示し, 軸性反跳近似の成り立たないような複雑なダイナミクスを明らかにしたよい例である. 本稿の焦点はこの理論的な取り扱いの適用可能範囲の拡大とその実証, さらにその応用にある. OCS 分子は直線三原子分子であるが, 式 4 はとくに分子の対称性について制限を課していない. つまり, 非対称コマに分類されるようなより対称性の低い分子にも同様に適用が可能と考えられる. このような分子は解離における永久双極子モーメント \boldsymbol{d} , 遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ そして反跳ベクトル \boldsymbol{v} などのベクトル相関が分子骨格の非対称性に影響される可能性があり, 例えば $\alpha \neq n\pi$, あるいは $\chi \neq n\pi/2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) といった単純でない配置を考慮に入れる必要がある. 式 4 はまさにこれらの機能を備えており, 複雑な分子を扱う上での便利な道具になりうる.

特に興味深い対象は鏡像異性体を持つ分子である. このような分子の光解離においては $\boldsymbol{d}, \boldsymbol{\mu}$,

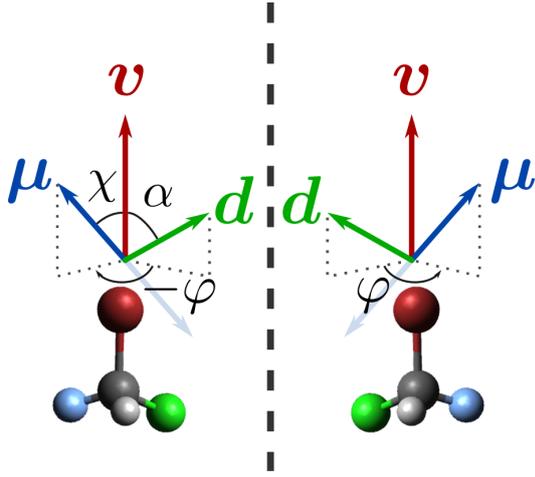


図 3: 鏡像異性体の永久双極子モーメント, 遷移双極子モーメント, 反跳ベクトルの相対配置の模式図.

v の 3 つのベクトルが同一平面内に収まらない場合が存在する。このような場合, 図 3 にのように鏡像異性体の関係にある R,S 体それぞれの $d-\mu-v$ の位置関係もまた鏡合わせの像のように重ね合わせることのできないものになる [23]. もし分子が配向していなければ観測しうる情報は μ と v の位置関係のみでキラリティに関して言えることはないが, 六極電場を用いた配向制御を組み合わせると観測結果は $d-\mu-v$ のベクトル相関を反映するようになり, その解離座標の非対称性に関して議論が可能になる。このような情報を得るための装置の例として, 偏光を TOF 軸に対し 45° 傾け配向電場を TOF 軸と平行にとった場合, すなわち $\Gamma = 45^\circ, \Delta = 0^\circ, \Phi = 0^\circ$ が考えられる。これは OCS の実験に使われたセットアップと同じであり, フラグメントイオンの加速電場がそのまま配向電場としても働くために非常に簡便かつ安定に動作する。このようなセットアップでは 3 次元での光解離生成物散乱分布が画像平面に平行な軸に対して軸対称ではなく, p-BASEX [24] に代表される逆アーベル変換に基づいた 2 次元画像からの 3 次元分布の再構築が有効でない点は注意を要する。

式 4, 5a-5d に上記の装置パラメーターを代入し, さらに $\Omega = 0^\circ$ の条件を課すことで断層画像の角度分布の式 $I(\Theta)$ が得られる。簡単のため,

式 3 の次数 k を 2 までとして打ち切ると $I(\Theta)$ は以下のように書ける [25].

$$I(\Theta) = 1 + \beta_1^0 P_1^0(\cos \Theta) + \beta_2^0 P_2^0(\cos \Theta) + \beta_1^1 P_1^1(\cos \Theta) + \beta_2^1 P_2^1(\cos \Theta) \quad (6)$$

ここで P_l^m はルジャンドル陪多項式であり, 各係数 β_l^m は以下の b_l^m/b_0^0 によって求められる。

$$b_0^0 = (1 - c_2 P_2(\cos \alpha)) \left(1 - \frac{1}{2} P_2(\cos \chi)\right) + \frac{3}{16} c_2 \sin^2 \alpha \sin^2 \chi \cos 2\varphi_{\mu d} \quad (7a)$$

$$b_1^0 = 3c_1 \sin \alpha \sin \chi \cos \chi \cos \varphi_{\mu d} \quad (7b)$$

$$b_2^0 = (1 - c_2 P_2(\cos \alpha)) P_2(\cos \chi) + \frac{3}{8} c_2 \sin^2 \alpha \sin^2 \chi \cos 2\varphi_{\mu d} \quad (7c)$$

$$b_1^1 = -\frac{9}{8} c_2 \sin^2 \alpha \sin^2 \chi \sin 2\varphi_{\mu d} \quad (7d)$$

$$b_2^1 = -c_1 \sin \alpha \sin \chi \cos \chi \sin \varphi_{\mu d} \quad (7e)$$

式 6 の注目すべき点は P_1^0 および P_2^0 が Θ に対して偶関数であるのに対し, P_1^1 および P_2^1 が奇関数である点である。通常, 無配向の親分子から得られるイオン画像は式 1 のように偶関数によってその角度分布を記述される。しかし, 式 6 が示すように親分子の空間配向が等方的でない場合はその限りではない。さらに対象が鏡像異性体を持つ場合, その分子パラメーターを用いた表現は α および χ を同一とし $\varphi_{\mu d}$ の符号のみが反対の分子, と考えることができる。すなわち, R 体が $(\alpha, \chi, \varphi_{\mu d})$ である時, S 体は $(\alpha, \chi, -\varphi_{\mu d})$ となる。式 7a-7e を見ると b_1^1 および b_2^1 のみが $\varphi_{\mu d}$ に対して奇関数であるため, それらが非負のときエナンチオマーは異なる散乱分布を示しうる。図 4 はシミュレーションによって求められた仮想の鏡像異性体の断層画像である。a, b はそれぞれエナンチオマーに相当し, その分子パラメーターを $(\alpha, \chi, \varphi_{\mu d}) = (45^\circ, 45^\circ, \pm 150^\circ)$ としている。図 4 下部のグラフは a, b の角度分布であり, それぞれ画像の中心線 ($\Theta = 0$) からずれた場所で極大をとり, そのずれ方が逆方向となることが示されている。

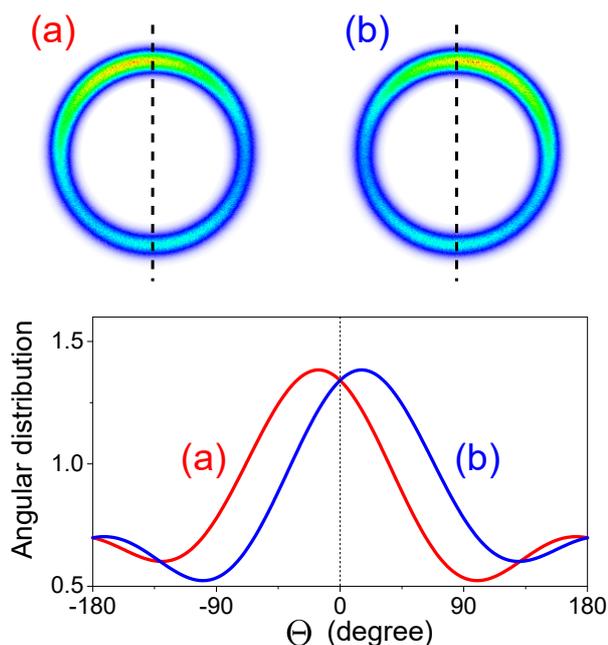


図 4: シミュレーションによるキラリ識別の概念実証. (a) および (b) はそれぞれ鏡像異性体から得られる断層画像の例であり, 角度分布に横軸方向のずれを生じている. 許諾を得て参考文献 [25] より一部改変して引用. Copyright 2019 The PCCP Owner Societies

3. 非対称コマ分子の状態選別

以降の章では実際の実験から得られたデータを見ながらその意味するところについて論ずる. まずは, 非対称コマ分子の回転状態選別の結果を示す. 鏡像異性体を持つ分子は分子内に対称軸をもたないという性質上, ほとんどすべてこの非対称コマ分子に分類される. このような分子の回転状態構造は対称性の高い分子に比べて非常に密, すなわち回転状態どうしがエネルギー的に近接しており, 一般的に言って回転状態選別は難しくなる. しかし, キラルな分子の研究のためにはこれらの分子の回転状態選別ひいては配向制御が可能であることを示さなければならない.

最初のターゲット分子としては 2-ブロモブタン ($\text{CH}_3\text{CHBrC}_2\text{H}_5$) を選んだ. これは入手が容易であること, 対称コマ分子に近い構造であること, 室温である程度の蒸気圧 (約 65 Torr) が

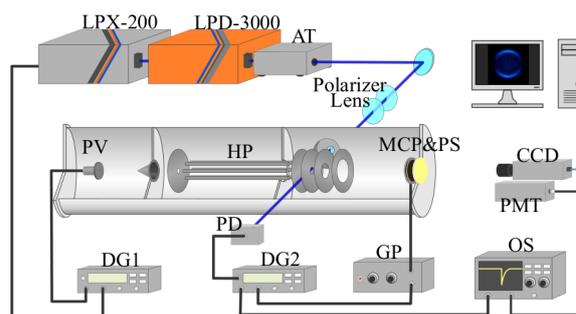


図 5: 装置略図. 省略はそれぞれ, AT: オートトラッカー, PV: パルスバルブ, HP: 六極子, MCP&PS: マイクロチャンネルプレート・フォスファー・蛍光スクリーン検出器, CCD: CCD カメラ, PMT: 光電子増倍管, DG: デジタル遅延パルス発生器, GP: パルス電圧発生器, OS: オシロスコープを指す. 許諾を得て参考文献 [26] より引用. Copyright 2016 American Chemical Society.

あり分子線の発生が容易であること, 加えてそれ自体がキラルな分子であることを理由に選定された.

図 5 は実験に用いられた装置の略図である [26]. 分子線発生及びイオンの検出器などは 3 つに仕切られた真空チャンバーの中におさめられている. 2-ブロモブタンは凍結・融解脱気してほかに特筆すべき処理は施さずに使用された. 2-ブロモブタン蒸気はパルス動作式のノズル (General Valve Co.) を通して真空チャンバーに導入され, バルブから 50 mm の位置にある直径 2 mm のスキマーによって分子線として切り出された. 分子は全長 700 mm, 内接円半径 4 mm の六本の棒状電極 (六極子, hexapole) 内部の不均一電場を通過するとき, あるものは中心軸方向へ, 他のは外縁部方向へ力を受ける. これは分子の回転状態に依存するシュタルク効果によって, 外部電場が強くなるほどポテンシャルエネルギーが増加する状態と減少する状態があり, 六極子内部の不均一電場のなかで電場勾配に沿って力を受けるためである. 結果的に分子の軌道は曲げられ, レーザー光との交差領域に集束された分子が検出される. 電場が強くなるほどポテンシャルが減少する成分を High field

る実験を行った。この測定ではレーザーの偏光方向を TOF 軸と平行として ($\Gamma = 0^\circ$), $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントの TOF スペクトル測定を行った。事前実験によって 2-ブロモブタンの 234.0 nm の光による解離では異方性パラメーターは正, すなわち $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントは偏光方向の軸に沿った二方向に強く分布することがわかっている [26]. よって, TOF スペクトル上では検出器に向かって順方向に反跳し先んじて検出される集団と, 逆方向に反跳して遅れて検出される集団に相当する二つのピークが観測されると予想される。C-Br 結合の 200 ~ 300 nm の吸収, いわゆる A 帯と呼ばれる吸収を介して到達する励起状態はいずれも反発的ポテンシャルを形成しており速やかに解離が進行する [30, 31, 32, 33]. そのため二つのピークの強度比は解離の瞬間の分子配向を反映していると考えてよい。

図 7a の灰色の実線は六極子に電圧を印加せずに測定を行った場合の TOF スペクトルである。本実験ではビームストップを設置していないため電圧を印加せずとも弱く信号が観測される。3つのピークが観測されているように見えるが, これは Br の同位体 (^{79}Br , ^{81}Br) のそれぞれから2つずつ, 計4つのピークを生じ, 内2つが重なっているためである。 ^{79}Br と ^{81}Br の自然存在比は 50.7:49.3 と非常に近接しておりほとんど同じ強度で観測されている。赤の破線, 青の点線, 緑の実線はそれぞれシミュレーションによって得られた ^{79}Br , ^{81}Br の TOF スペクトルおよびそれらの和である。六極子に電圧を印加していない状態では分子は等方的に配向しており, 順・逆のそれぞれの方向を向いた分子の数はおよそ等しいため, 2つのピークの高さがそれぞれの同位体についてほぼ等しい。

図 7b は六極子に 4 kV の電圧を印加した場合の TOF スペクトルである。緑の実線に示されるシミュレーションの結果は実験をよく再現しており, それぞれの同位体のピークについて早期に検出される成分の強度が増強されていることがわかる。すなわち, 集束され状態選別された成分は分子の Br を検出器側 (低電場側) へ配

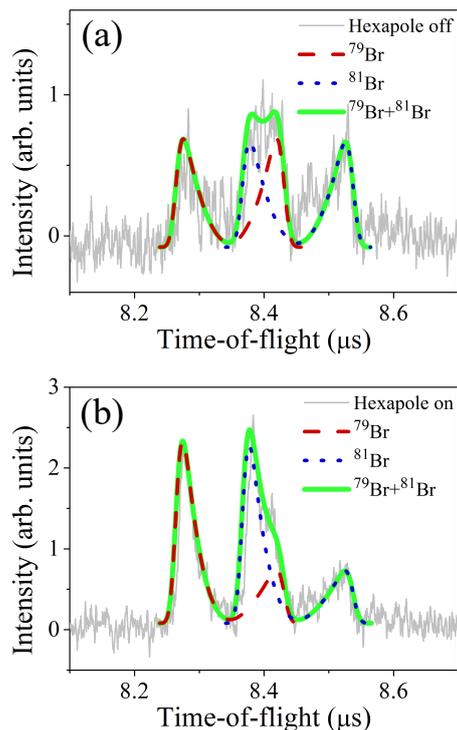


図 7: 2-ブロモブタンの光解離により放出された $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントの TOF スペクトル。(a) は六極子に電圧を印加していない状態, (b) は 4 kV の電圧を印加した状態で測定された。許諾を得て参考文献 [26] より一部改変して引用。Copyright 2016 American Chemical Society.

向したことが結果から読み取れる。シミュレーションでは Br フラグメントの運動エネルギー分布と異方性パラメーターとして, 予備実験で得られた値を用いている [26]. さらに分子配向は式 3 の式で表現した。2-ブロモブタン分子は真空への断熱膨張のために冷却されるが, その蒸気圧は低いため回転温度にして数十度, 全角運動量量子数 J にして 25 程度まで無視できない分布を持つと集束曲線のシミュレーションから見積もっている。そのため式 3 の次数 k については 3 以上の高次項が含まれてもおかしくない。しかし, 図 7b に見られる結果からはその影響は明らかではなかったため, 今回は k は 2 までで打ち切った。シミュレーションと実験結果のフィッティングにより, 配向分布関数の各係数は $c_1 = -0.35, c_2 = 0.5$ と見積もられた。

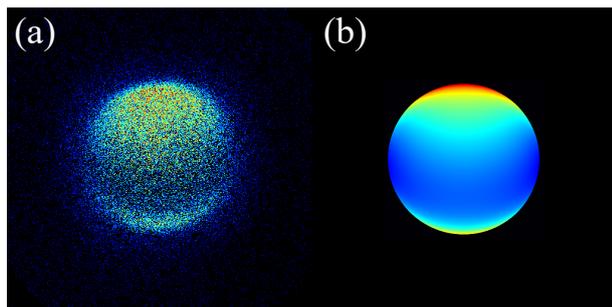


図 8: (a) 空間配向した 2-ブロモブタンから放出された $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントの投影イオン画像. (b) シミュレーションによって得られた画像. 許諾を得て参考文献 [26] より一部改変して引用. Copyright 2016 American Chemical Society.

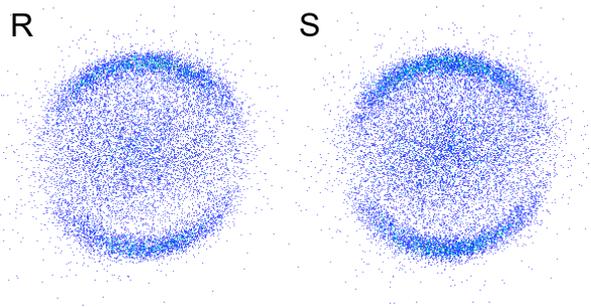


図 9: 空間配向した 2-ブロモブタンから放出された $^{79}\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントの断層イオン画像. それぞれ R 体および S 体の鏡像体過剰率の高い試料を用いている. 分子の配向および光の偏光方向は図 8 と同様である. 許諾を得て参考文献 [25] より一部改変して引用. Copyright 2019 The PCCP Owner Societies

5. イオン画像観測

2-ブロモブタン分子が配向していることが確認できたので, 配向している親分子からの光解離生成物の散乱分布の測定に移る. まずはラセミ体の 2-ブロモブタン試料を使い $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメントのイオン画像観測を行った. 図 8a に実験で観測された $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ のイオン画像を示す, 分子配向の効果を確認するために断層画像ではなく全フラグメントの投影を記録した. 光の偏光ベクトルは実験室系において鉛直方向から 45° 傾いており (2), 図 8 に対しては, 偏光ベクトルは紙面縦軸を通り紙面に垂直な面内に存在している. また, 分子は Br 基を紙面に垂直かつ表から裏へ向かう方向に配向している. 図 8a には特徴的な上下の非対称なパターンが見られる. 分子の運動に比べて光の電場の振動が早いため, 光の電場ベクトルは双方向のベクトルのように考えることができる. よって分子配向を考えなければ, 偏光軸周りの散乱分布は 180° の周期をもち, これを回転させても上下の信号強度は変わらないはずである. すなわち, この非対称なパターンは分子配向を反映している. 図 8b は図 8a を再現するように求めたシミュレーションの結果である. 装置パラメーターには $\Gamma = 45^\circ, \Delta = 0^\circ, \Phi = 0^\circ$ を, 配向パラメーターには TOF スペクトル測定から得られた結果を使用した. また, 予備実験によってこの波長における $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメン

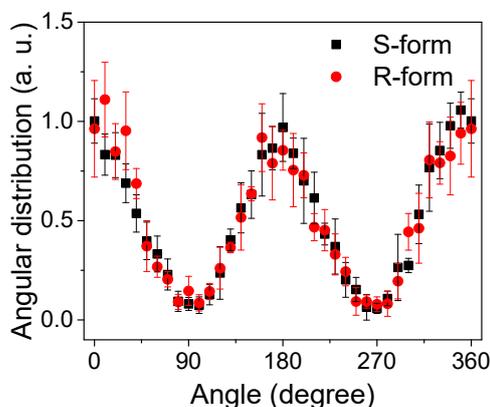


図 10: 空間配向した 2-ブロモブタンから放出された $^{79}\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ フラグメント (図 9) の角度分布の比較. 許諾を得て参考文献 [25] より引用. Copyright 2019 The PCCP Owner Societies

トの異方性パラメーターは平行遷移極限である 2 に近い ($\beta = 1.85 \pm 0.07$) ことが分かっている [26]. よって遷移双極子モーメントは光解離生成物の反跳方向にたいして平行に近く, $\varphi_{\mu d}$ の依存性は小さいと考えられる. ここでは簡単のため $\varphi_{\mu d} = 0^\circ$ とした. シミュレーションの結果は実験結果を定性的に再現しており, 式 4 の非対称コマ分子に対する有効性を示している.

続いて 2-ブロモブタンの鏡像異性体, R 体および S 体について異なる散乱分布を呈するか調べた. 光解離生成物の散乱分布を見たとき, 最も分子のキラリティに鋭敏となるのが $\Omega = 0$ となる成分の角度 Θ に対する角度分布である. これ

は実験的には一般的な断層画像観測によって得られる。図 9 はそれぞれ R および S 体のエナンチオマー試料を使って実験で測定された散乱分布の断層画像である。2-ブロモブタンのエナンチオマー試料は 2-ブタノールを前駆体として合成し、そのエナンチオマー濃度はキラル敏感なカラム (Macherey-Nagel LIPODEX C) を使ったガスクロマトグラフィーによって確認した。使用した試料の R 体および S 体のエナンチオマー濃度はそれぞれ 85 % および 92 % である。偏光や分子配向は図 8 と同様である。観測のタイミングを $m/z = 79$ に設定したところ、上下に強度の集中した単一の円弧が観測された。これが $^{79}\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ の信号と思われる。また画像中央にも弱く信号が出ているが、これは遅れて到達する同位体 $^{81}\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ のニュートン球の赤道帯付近の信号が混入しているものと考えられ、外縁の信号には影響を及ぼさないと考えてよい。図 10 は図 9 に示したそれぞれの断層画像の角度分布である。ここでは各エナンチオマーの結果に関して顕著な差は見られなかった。

2-ブロモブタンの R および S 体のそれぞれのエナンチオマーを用いた結果に違いがみられなかったことに関して考察する。本質的に光解離生成物の散乱分布によるキラル識別は 3 つのベクトル、 $\mathbf{d} - \boldsymbol{\mu} - \mathbf{v}$, 相互の空間的配向のキラリティに由来している。すなわち 3 つのベクトルが同一平面内に位置せず $\pm\varphi_{\mu d}$ の二つの「鏡像」が重なり合わないときに識別可能な解離座標となる [23, 25]。2 章で示されたように、分子のキラリティに対応する画像上の違いは式 7d, 7e に説明される。式 7e 右辺は c_1 に依存しており、分子配向による効果を表している。また、分子パラメーターに関して考えると b_2 は $\alpha = n\pi$, $\chi = n\pi/2$, あるいは $\varphi_{\mu d} = n\pi$ (n は整数) の時に 0 となる。この条件は 3 次元空間において 2 つの単方向ベクトル (\mathbf{v} , \mathbf{d}) と 1 つの両方向ベクトル $\boldsymbol{\mu}$ がキラリティを失う条件を自然に含んでいる。同様に、式 7d 右辺は c_2 に依存しており、分子配列による効果を表している。 b_1 は $\alpha = n\pi$, $\chi = n\pi$, あるいは $\varphi_{\mu d} = n\pi/2$ (n は整数) の時

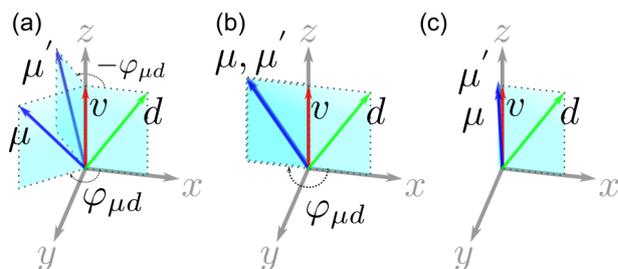


図 11: 反跳ベクトル \mathbf{v} , 遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$, および永久双極子モーメント \mathbf{d} の相対配向に生じるキラリティ。許諾を得て参考文献 [25] より引用。Copyright 2019 The PCCP Owner Societies

に 0 となる。六極電場を使った方法では分子配列は永久双極子モーメント \mathbf{d} の配列と言い換えることができる。すなわち、この条件は 3 次元空間において 1 つの単方向ベクトル \mathbf{v} と 2 つの両方向ベクトル ($\boldsymbol{\mu}$, \mathbf{d}) がキラリティを失う条件を自然に含んでいる。

図 10 の角度分布を式 6 を使ってフィッティングしたところ、 $\alpha = 163^\circ \pm 8^\circ$, $\chi = 164^\circ \pm 1^\circ$ で実験結果をよく再現した。ただし α と χ の両方が 180° に近く b_1, b_2 の絶対値が小さかったために、 $\varphi_{\mu d}$ の決定には至らなかった。図 11a にみられるように $\mathbf{d} - \boldsymbol{\mu} - \mathbf{v}$ が同一の平面内にない場合はこれを識別することができるが、図 11b のように $\varphi_{\mu d} \sim n\pi$ の場合、または図 11c のように \mathbf{d} あるいは $\boldsymbol{\mu}$ が \mathbf{v} と平行に近い場合は原理的に鏡像異性体識別できない。2-ブロモブタンの結果は特に図 11c の状態に近いものと考えられる。

また、図 9 には図 8 とは異なり、いずれの画像にも上下の非対称性は露わに見られなかった。これは図 8 に見られた非対称性が主に $\Omega \neq 0$ の成分に由来することを暗示している。図 9 のような断層画像が上下非対称性を呈する条件は式 6 から考えることができ、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ の区間で $\theta = 90^\circ$ の軸に対して非対称な項の寄与が非ゼロ、すなわち $P_1^0(\cos \theta)$ および $P_2^1(\cos \theta)$ の係数 $\beta_1^0(\cos \theta)$ および $\beta_2^1(\cos \theta)$ が非ゼロの値をとることとなる。2-ブロモブタンについていえば、図 10 の角度分布のフィッティングからも示唆されたように分子由来のパラメーター α お

よび χ の両方が 180° に近いと考えると, 式 7b および式 7e より断層画像に上下非対称性が露わに見られなかったことが説明される.

6. まとめ

六極電場とイオン画像観測法を組み合わせた装置を使い, 非対称コマ分子である 2-ブロモブタンの回転状態選別, 配向制御およびそのイメージング実験の結果を紹介した. TOF スペクトルの測定 (図 7) あるいはイオン画像観測 (図 8) の結果のそれぞれが非対称コマ分子であっても六極電場による分子配向制御が可能であることを示している. さらに等方的でない親分子の分子配向を実現することで, 光解離生成物イオンの投影画像やその断層画像の角度分布から光解離における反跳方向や永久双極子モーメント, および遷移双極子モーメントの相対配向などの情報を得ることが可能となった. 配向分子線は交差分子線実験などのように反応性衝突によく使われてきた技術であったが, 本稿で紹介されたように光解離の研究においてもその有用性が示された.

加えて興味深いのは式 4 の解釈の結果, 鏡像異性体がお互いに異なる光解離生成物の散乱分布を示しうることが示された, という点である. このような散乱分布について, 観測されうる角度分布を鏡像異性体間の相違と分子配向に着目した形で式 6 にまとめた. また, 実際に 2-ブロモブタンの R および S 体を用いて実際に光解離生成物散乱分布の相違の観測も試みられたが, 今回は顕著な違いは見られなかった. これは光解離に際しての 2-ブロモブタンの反跳ベクトル, 電気永久双極子モーメント, および遷移双極子モーメントの相対配置が鏡像異性体間の相違を小さくするものになっており, 識別できなかったものと考えられる. より感度の高い測定のためには例えば配向電場ベクトルを TOF 軸に対して直角とする ($\Delta = 90^\circ$) ことなどが考えられる [34]. このような装置セットアップは制御の難易度が高いが, 理論的には鏡像異性体間の相違

に対しより鋭敏であると考えられる. あるいは, 式 7d は分子配向ではなく分子配列のみによっても識別が可能であると示している. b_1 は b_2 に比べてその絶対値は小さくなる傾向にあるが, 例えば非共鳴なパルス光源による強い光電場により高い配列度を達成するような研究もなされている [35, 36]. このような方法も突破口たりうるかもしれない.

図 4 などのシミュレーションに使用されたプログラムはオンラインにて公開されている. 興味のある方には試していただきたい. バグ報告はいかなる形であれ歓迎する. <https://gitlab.com/mnkmr/IonimageSimulations.jl> 作図当時のバージョンのコミットハッシュは 08f6dd7c79c219cd54be37d2f816756e719b6ea5 であるが, 今後細かな修正がなされる可能性がある.

本稿での議論の対象となった 2-ブロモブタンのような非対称コマ分子の場合, 二原子分子や対称コマ分子に比べてその解離のメカニズムは複雑になりうる. 通常は慣例的に軸性反跳近似をはじめいくつかの仮定の導入により, モデルを単純化して解析が行われるが, このような手法では分子の非対称性や立体障害に起因する興味深い現象を見逃す恐れがある. 今回紹介された手法は空間配向を含めたベクトル相関を通して, よりよく分子の状態を規定し, これまで隠されていた情報を系から引き出すことを目的としている. すなわちモデルの単純化を避けて反応動力学の研究を行うという, 先述の問題への一つの回答となっている. 非対称な分子の配向やその光解離に関しては, 理論的な扱いに関する報告は散見されるものの具体的な実験結果はあまり多くなかった. 本研究の提供する実験データが, これからの複雑系での光解離反応動力学研究を促すことを期待する.

7. 謝辞

本研究は主に台湾・国立臺灣大学で King-Chuen Lin 教授の指導の下, 行われた. さらに

國立臺灣大学の笠井俊夫教授, イタリア・ペルージャ大学の Federico Palazzetti 博士, Andrea Lombardi 博士, Vincenzo Aquilanti 教授, 大阪大学の蔡徳七講師, 台湾・國立中興大学の Po-Yu Tsai 教授には多大な支援をいただいた. 実際の測定に際しては國立臺灣大学の学生であった Shiun-Jr Yang 氏, Hsiu-Pu Chang 氏の協力があった. 諸氏の支援に深く感謝の意を表す.

参考文献

- [1] R. D. Levine and R. B. Bernstein, 'Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity', (New York) 1987, 98.
- [2] R. D. Levine, 'Molecular Reaction Dynamics', (Cambridge) 2005, 287.
- [3] R. N. Zare, 'Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics', (New York) 1988, 120.
- [4] P. R. Brooks and E. M. Jones, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3449, (1966).
- [5] K. H. Kramer and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **42**, 767, (1965).
- [6] R. J. Beuhler, R. B. Bernstein and K. H. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5331, (1966).
- [7] T. D. Hain, R. M. Moision and T. J. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6797, (1999).
- [8] D.-C. Che, F. Palazzetti, Y. Okuno, V. Aquilanti and T. Kasai, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3280, (2010).
- [9] D.-C. Che, K. Kanda, F. Palazzetti, V. Aquilanti and T. Kasai, *Chem. Phys.*, **399**, 180, (2012).
- [10] H. Ohoyama, T. Ogawa and T. Kasai, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13606, (1995).
- [11] M. Hashinokuchi, D.-C. Che, D. Watanabe, T. Fukuyama, I. Koyano, Y. Shimizu, A. Woelke and T. Kasai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3911, (2003).
- [12] D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445 (1987).
- [13] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477, (1997).
- [14] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3848, (2001).
- [15] D. Townsend, M. P. Minitti and A. G. Suits, *Review of Scientific Instruments*, **74**, 2530, (2003).
- [16] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu and K. Liu, *Review of Scientific Instruments*, **74**, 2495, (2003).
- [17] S. E. Choi and R. B. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics*, **85**, 150, (1986).
- [18] R. N. Zare, *Chemical Physics Letters*, **156**, 1, (1989).
- [19] T. P. Rakitzis, A. J. van den Brom and M. H. M. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 187, (2003).
- [20] V. Aquilanti, M. Bartolomei, F. Pirani, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Y. Shimizu and T. Kasai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 291, (2005).
- [21] T. P. Rakitzis, A. J. van den Brom and M. H. M. Janssen, *Science*, **303**, 1852, (2004).
- [22] A. J. van den Brom, T. P. Rakitzis and M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.*, **121**, 11645, (2004).
- [23] F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, K.-C. Lin and V. Aquilanti, *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **24**, 299, (2013).
- [24] G. A. Garcia, L. Nahon and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989, (2004).
- [25] M. Nakamura, F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, S.-J. Yang, K.-C. Lin, T. Kasai, D.-C. Che, A. Lombardi and V. Aquilanti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 14164, (2019).

- [26] M. Nakamura, S.-Jr. Yang, P.-Y. Tsai, T. Kasai, K.-C. Lin, D.-C. Che, A. Lombardi, F. Palazzetti and V. Aquilanti, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 5389, (2016).
- [27] M. Nakamura, S.-J. Yang, K.-C. Lin, T. Kasai, D.-C. Che, A. Lombardi, F. Palazzetti and V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.*, **147**, 013917, (2017).
- [28] K. Aarset, K. Hagen and R. Stùlevik, *J. Mol. Struct.*, **9**, (2001).
- [29] F. Palazzetti, G. S. Maciel, K. Kanda, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai and V. Aquilanti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 9866, (2014).
- [30] R. Zhu, B. Tang, L. Ji, Y. Tang and B. Zhang, *Chemical Physics Letters*, **405**, 58, (2005).
- [31] S. Zhang, Y. Wang, B. Tang, Q. Zheng and B. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 129, (2005).
- [32] R. Zhu, B. Tang, X. Zhang and B. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 6188, (2010).
- [33] D. Zhou, R. Mao, L. Zhang, Q. Zhang and Y. Chen, *Chin. J. Chem. Phys.*, **24**, 647, (2011).
- [34] M. L. Lipciuc, A. J. van den Brom, L. Dinu and M. H. M. Janssen, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 123103, (2005).
- [35] H. Sakai, C. P. Safvan, J. J. Larsen, K. M. Hilligsøe, K. Hald and H. Stapelfeldt, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10235, (1999).
- [36] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A*, **68**, 023406, (2003).

2020 年度 役員・委員会

会長

長嶋泰之（東京理科大学）

幹事

星野正光（上智大学）〔副会長〕

中野祐司（立教大学）

鳥居寛之（東京大学）

石井邦和（奈良女子大学）

永田祐吾（東京理科大学）

運営委員

石井邦和（奈良女子大学）

大橋隼人（富山大学）

金安達夫（九州シンクロトロン光研）

歸家令果（東京都立大学）

木野康志（東北大学）

中井陽一（理化学研究所）

北島昌史（東京工業大学）

鳥居寛之（東京大学）

中野祐司（立教大学）

永田祐吾（東京理科大学）

渡部直樹（北海道大学）

久間晋（理化学研究所）

城丸春夫（東京都立大学）

星野正光（上智大学）

樋山みやび（群馬大学）

常置委員会

編集委員会

委員長：中野祐司（立教大学）

行事委員会

委員長：石井邦和（奈良女子大学）

広報渉外委員会

委員長：鳥居寛之（東京大学）

顕彰委員会

委員長：星野正光（上智大学）

庶務委員会

委員長：永田祐吾（東京理科大学）

編集委員 石川顕一, 岩山洋士, 大橋隼人, 岡田信二, 椎名陽子,
土田秀次, 富田成夫, 中野祐司, 山崎優一



原子衝突学会誌しょうとつ

第 18 卷 第 1 号 (通巻 98 号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2021

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2021 年 1 月 15 日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>