

# 時間分解クーロン爆発イメージングによるメタン二量体の回転分光

(東工大院理) 〇戸畑佑哉・水瀬賢太・大島康裕

## Rotational spectroscopy of methane dimer by time resolved Coulomb explosion imaging

(Tokyo Institute of Technology) Yuya Tobata, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

**【Abstract】** We measured the rotational spectrum of methane dimer by time resolved Coulomb explosion imaging. The observed spectrum consists of multiple series, indicating the presence of nuclear-spin isomers with different internal rotation states of the CH<sub>4</sub> unit. We determined the rotation constant and the intermolecular distance for each series. This experimental finding shows that the effective intermolecular distance depends on the internal rotational states. This result is important experimental information for the construction of the intermolecular potential energy surface for the methane dimer.

**【序論】** 有機化合物間に働く分子間相互作用は、有機化合物の凝集や拡散などを決定づける要因である。特に、アルキル基同士の相互作用はほとんどの有機化合物間で働くため重要である。気相中のメタン2量体(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>はアルキル基同士の相互作用の最小モデルであり、その構造やダイナミクスを調べることで、アルキル間の分子間力に関して分子レベルの知見が得られると期待される。一般に、気相分子クラスターの構造決定にはマイクロ波分光による回転遷移の観測が強力な手法となってきた。しかし、メタン2量体の永久双極子モーメントはゼロもしくはきわめて小さいと考えられ、マイクロ波分光の適用は困難である。そこで本研究では、永久双極子の有無に関わらず適用可能なクーロン爆発イメージングに基づく時間領域回転分光を用いて、メタン2量体の構造情報を取得することを目的とした。

**【実験】** 図1に実験スキームを示す。超音速分子線中に生成した(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>に対して、ポンプ光(直線偏光, 400 nm, 390 fs, 12 TW/cm<sup>2</sup>)を照射し、インパルスブラマン過程によって2量体の回転波束ダイナミクスを誘起した。その後、遅延時間をおいてフェムト秒強レーザーパルス(プローブ光: 円偏光, 800nm, ~70 fs, 2000 TW/cm<sup>2</sup>)を照射し、(CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>を経由したクーロン爆発過程によってCH<sub>4</sub><sup>+</sup>を放出させた。CH<sub>4</sub><sup>+</sup>の放出角度分布はクーロン爆発直前の2量体の分子間軸分布を反映する。そこで、ポンプ-プローブ間の時間差  $\Delta t$  を掃引しながら2量体由来のCH<sub>4</sub><sup>+</sup>の角度分布を画像観測することで、ポンプ光誘起の回転ダイナミクスを追跡した。各遅延時刻で得られた画像から整列パラメータを算出し、その時間トレースをフーリエ変換することで回転スペクトルを得た。

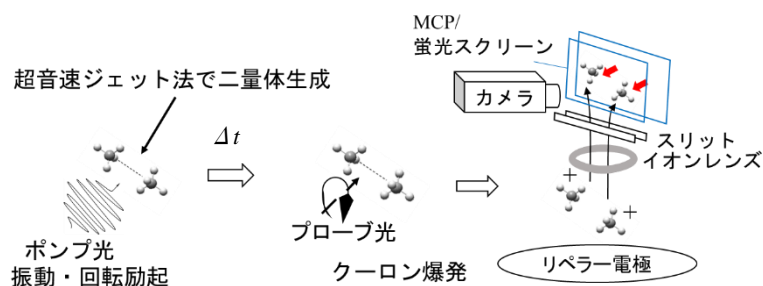


図1. クーロン爆発イメージングの実験スキーム

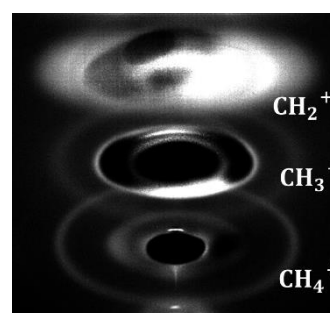


図2. イオンの空間分布

【結果と考察】図2に、フェムト秒プローブ光のみで生じたイオンの空間分布を示す。 $\text{CH}_n^+$  ( $n = 2-4$ )が観測された。 $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ は、 $\text{CH}_4^+$ の解離によって生成したと考えられる。ここで、 $\text{CH}_4^+$ の空間分布に注目すると、分子線中のメタン単量体がイオン化された成分に由来するきわめて大きな信号が画像中心付近には観測された。画像外側の同心円が、2量体のクーロン爆発で生じ、反跳を受けた $\text{CH}_4^+$ の信号に帰属される。一般に、単量体に対する2量体の存在比は1%程度と見積もられるが、クーロン爆発イメージングを用いることで、2量体由来の信号を選択的に観測することができた。

図3(a)に、ポンプ光照射後のイオン角度分布の時間変化を示す。ここではポンプ光の偏光方向に対するイオンの放出角度を $\theta$ とし、整列パラメータ $\langle \cos^2\theta \rangle$ をプロットしている。図3(a)において、ポンプ光照射直後に極大(分子間を結ぶ軸が偏光軸方向に揃った状況に対応する)が現れ、その後、周期的に極大が現れる回転ダイナミクスが観測された。図3(a)の時間トレースをフーリエ変換し、図3(b)の周波数領域のスペクトルを得た。

図3(b)のスペクトルには多数のピークが現れているが、ほぼ等間隔で現れる複数の組(図中●, △, \*で示す)を見つけ出すことができた。これまでの研究によれば、 $(\text{CH}_4)_2$ 中の $\text{CH}_4$ ユニットはほぼ自由に回転しており、 $\text{CH}_4$ 単量体における3種の核スピン異性体のキャラクターが2量体中でも保持されると考えられている[1]。この場合、2量体としては計6種類の核スピン異性体が存在し、その各々が $\text{CH}_4$ の内部回転に関して異なる状態に対応する。回転遷移としては内部回転状態が異なる複数のシリーズが現れることになり、今回の観測結果と良く対応している。また、各シリーズにおけるピーク間隔はどれも $\sim 4B$ となる。実測のピーク間隔から $B$ を求め、2つの $\text{CH}_4$ 分子間の距離を算出すると、●, △, \*のそれぞれに対して、 $\sim 416$  pm,  $\sim 416$  pm,  $\sim 428$  pmと求められた。

理論的には、量子化学計算により $(\text{CH}_4)_2$ の様々な配向に対して、エネルギーと最安定分子間距離が求められている[2]。各配向でのエネルギーはほぼ等しく、二量体中ではメタン単体はほぼ自由に回転できることが示唆されている。また、配向が異なると最安定分子間距離も異なるという結果が出ており、 $\text{CH}_4$ ユニットの内部回転状態が異なると二量体の分子間距離が異なるという今回の実験結果と良く対応している。

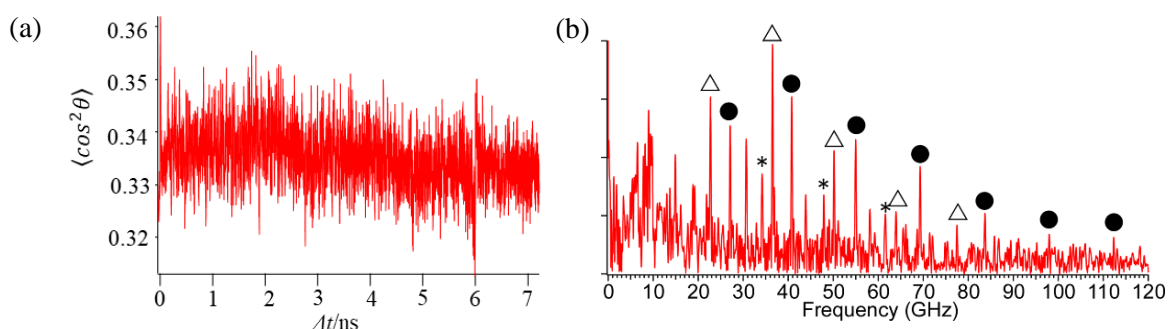


図3(a)  $\langle \cos^2\theta \rangle$  の遅延時間に対する変化、 (b)  $\langle \cos^2\theta \rangle$  のフーリエ変換スペクトル

## 参考文献

- [1] A. Hamdan, PhD Thesis, Department of Chemistry, Ruhr-Universität Bochum (Germany), December 2005.  
 [2] V. Duarte Alaniz, T. Rocha-Rinza, and G. Cuevas, *J. Comput. Chem.* **36**, 364 (2015).