

(東北大院・理) ○水瀬 賢太, 松田 欣之, 三上 直彦, 藤井 朱鳥

【序】水や氷、水溶液に X 線などの高エネルギー光子や粒子が入射すると、水分子のイオン化が起こり(式 1), 続く周囲の水反応との反応によって水和電子 e^-_{aq} や OH ラジカルといった活性化学種が生成することが知られている(式 2, 3).¹



このように水のイオン化に続いて生じる活性種は、例えば放射線治療において癌細胞を攻撃する主役と考えられており、水のイオン化誘起反応の重要性を示している。²しかし、こうした重要性にも関わらず、イオン化後(光照射後)の化学反応や、反応性に密接に関わると考えられる生成イオン周辺の水素結合ネットワーク構造について、十分な理解には至っていない。凝縮相においては、複数の活性種、素過程の競合や無数の分子の影響といった複雑さのため、反応や構造の詳細を探ることには依然として困難がある。

イオン化した水のネットワーク構造を分子レベルで研究することを目的として、凝縮相の微視的モデルである気相クラスターの研究が盛んに行われている。特に式(2)の水和電子に関しては、その微視的モデルである水クラスターアニオン($\text{H}_2\text{O})_n^-$ のネットワーク構造や電子束縛機構、反応性が詳細に研究されてきた。³一方、式(3)のモデルとみなしうる水クラスターカチオン($\text{H}_2\text{O})_n^+$ は、一般に収率が低いことが知られており、⁴その研究例は限られていた。これまでの研究は主に質量分析の手法によるものであり、最も基本となる($\text{H}_2\text{O})_2^+$ に関して、衝突誘起解離のフラグメントとして H_2O^+ と H_3O^+ が得られることから、図 1 に示す 2 種類の構造の共存が示唆されているのみであった。^{4b}この系に関して、昨年 Johnson らは ($\text{H}_2\text{O})_2^+ \cdot \text{Ar}_{1,2}$ の赤外分光を行い、($\text{H}_2\text{O})_2^+$ において図 1b のプロトン移動型($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}$)構造のみが存在するという直接的な構造情報を初めて報告した。^{4c}このように分光計測による($\text{H}_2\text{O})_n^+$ の構造解明が始まってきたが、これまでの報告は 2 量体についてのみであり、ネットワーク構造を研究するという視点からは、より構成分子数の多いクラスターの構造情報が求められる。このような背景から、本研究では($\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 3-11$)の赤外分光を行い、ラジカルカチオン状態における水のネットワーク構造に対して、分子レベルの知見を得ることを目的とした。

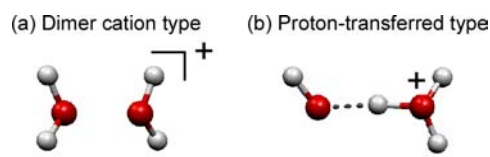


図1 提唱されてきた($\text{H}_2\text{O})_2^+$ の構造.

【実験】赤外スペクトルは、光解離分光法によって測定した。超音速ジェット法と電子イオン化の組み合わせによって生成させたクラスター($\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n \leq 11$)のうち、目的の分子数のクラスターを質量分析器で選別し、赤外光 ($2100-4000 \text{ cm}^{-1}$) を照射した。赤外光の吸収に続く前期解離をフラグメントイオンの増大として観測することで、各分子数における赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】得られた($\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 3-11$)の赤外スペクトルを図 2a に示す。図 2a は自由 OH 伸縮振動領域のものであり、この領域のスペクトル構造は水素結合ネットワーク構造を鋭敏に反映することが知られている。また、($\text{H}_2\text{O})_n^+$ は $n = 2$ との類推で $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \cdot \text{OH}$ 型の構造を形成する可能性が示唆されること、および $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (プロトン付加水クラスター)については構造とスペクトル

の相関がよく分かっていることから,⁵ 比較のために $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のスペクトルと代表的クラスター構造を図 2b に示す. 図 2 において a と b は特に 3600 cm^{-1} より高波数側ではよく似たスペクトル構造を示している. このことは, $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ が $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と類似のネットワークを形成していることを示唆している. また, $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n \leq 6$) のスペクトルには 3550 cm^{-1} 付近に, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ には見られないシャープなバンドが観測された (図 2a 矢印). この振動数は水分子の自由 OH 伸縮振動としては低すぎることを, そして気相 OH ラジカルの伸縮振動数が 3570 cm^{-1} であることから, これらのバンドを OH ラジカルの伸縮振動に帰属した. 以上の結果から, 名目上 $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ と表現できる水クラスターカチオンは, プロトン移動型の $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\cdot\text{OH}$ 構造を形成しており, ネットワーク中に OH ラジカルを持つことが分かった. スペクトルから, より詳細なクラスター構造, 例えばネットワーク中での OH ラジカルの位置についても考察することができる. 図 2a の OH ラジカルのバンドは自由 OH 伸縮振動領域に観測されていることから, OH ラジカルの水素原子は水素結合に関与していない, つまり

OH ラジカルは水素結合ネットワークの末端に位置していることが分かる. ここまでの結果と考察から, $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ の構造について, 1) プロトン移動型 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\cdot\text{OH}$ 構造を形成すること, 2) ネットワーク形態は $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と同様であること, 3) OH ラジカルはネットワーク末端を占めることが分かった. この条件から導いた, 最も妥当なクラスター構造を図 3 に示す. 図 3 の構造は図 2b の構造で末端の水分子を OH ラジカル (図 3 青丸で囲んだ) に置換したものである.

OH ラジカルがネットワーク末端を選択的に占める原因や, 7 量体以降で OH ラジカルの自由伸縮振動が観測されない場合の OH ラジカルの位置といった情報は, 図 2 より低波数領域の水素結合 OH 伸縮振動バンドを解析することで解明できる. 講演ではこれらの解析や異性体共存の可能性を含め, ラジカルカチオン状態における水クラスターの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造について詳細に議論する.

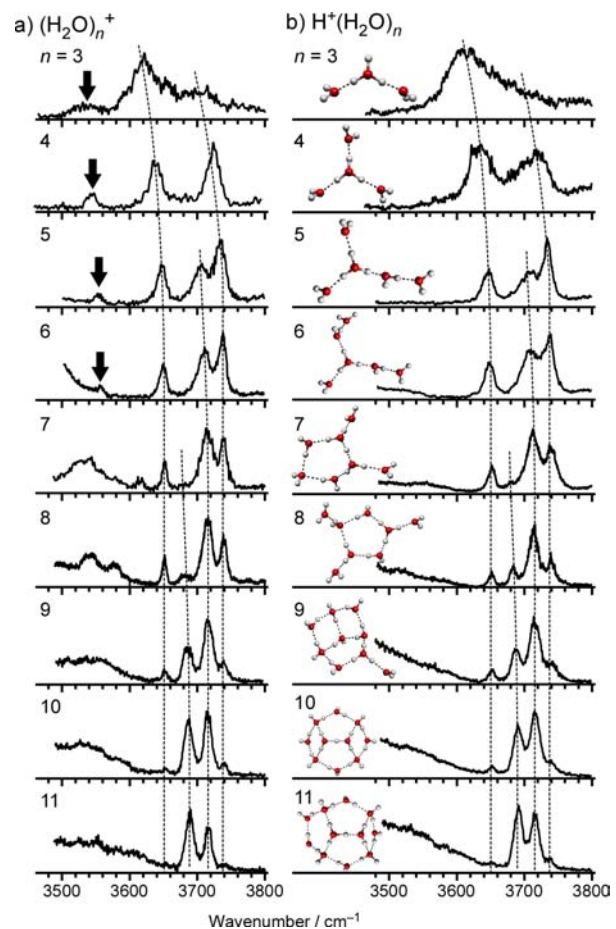


図 2 (a) $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ の赤外スペクトル. (b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外スペクトルと代表的なクラスター構造.

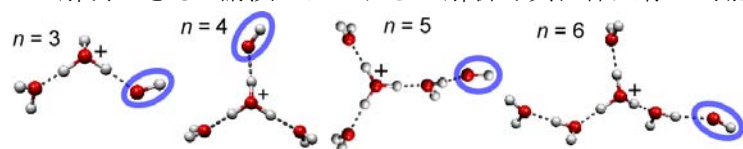


図 3 赤外スペクトルから導かれた, 最も妥当なクラスター構造.

[1] J. W. T. Spinks, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3rd Ed.; John Wiley & Sons, Inc. (1990) など.

[2] S. Lehnert, *Biomolecular Action of Ionizing Radiation*; Taylor & Francis Group (2008) など.

[3] D. M. Neumark, *Mol. Phys.* **106**, 2183 (2008); J. V. Coe *et al.*, *Int Rev. Phys. Chem.* **27**, 27 (2008) など.

[4] (a) H. Shinohara *et al.*, *J. Chem. Phys.* **84**, 5561 (1986); (b) L. Angel *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 277 (2001); (c) G. H. Gardenier *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4772 (2009).

[5] (a) J. C. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000); (b) M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1134 (2004); (c) J. W. Shin *et al.*, *Science* **304**, 1137 (2004); (d) J. M. Headrick *et al.*, *Science* **309**, 1326 (2005); (e) C. K. Lin *et al.*, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **7**, 938 (2005); (f) G. E. Doublerly *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4570 (2010).

1A04

ベンゼン-アルカン系における CH/ π 相互作用エネルギーの決定 ～相互作用エネルギーと平均分極率との相関～

(東北大 院理) ○林 聖将、朴 宰佑*、風間隆希、三上直彦、藤井朱鳥
(産総研) 都築誠二

(* 韓国 浦項工科大学)

【序】CH/ π 相互作用は芳香環と C-H との間に働く弱い引力を指し、有機化合物の結晶構造や分子配向を説明するのにしばしば用いられる概念である。しかし引力の物理的起源や指向性の有無などその諸性質に関しては多くの論争があり、信頼性の高い基礎データが強く必要とされている。我々はこれまで、ベンゼン-炭化水素分子の二分子クラスターを CH/ π 相互作用のモデル系と見なし、様々なレーザー分光実験と高精度 *ab initio* 計算の連携により、CH/ π 相互作用の性質解明を行ってきた[1]。本研究においては、エタンからシクロヘキサンに及ぶ様々な分子サイズのアルカンとベンゼンとの結合エネルギー（すなわち相互作用エネルギー）を決定し、相互作用エネルギー値とアルカンの分極率との相関を検証することにより、CH/ π 相互作用の物理的本質を考察した。

【実験】ベンゼンとアルカン（エタン、プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、シクロヘキサン）をヘリウムに希釈し、混合ガスを超音速ジェット噴出させることにより、ベンゼン-アルカンの二分子クラスターを生成させた。ベンゼン側の S_1-S_0 6^1 準位を経由した二波長二光子イオン化スペクトルを測定した。親イオンチャンネル、フラグメントイオンチャンネルで同時にスペクトルを観測し、フラグメントイオンの出現エネルギーから、中性基底電子状態における相互作用エネルギーを逆算して決定した。

【計算】各クラスターに対して様々な初期構造を MP2/aug(d,p)-6-311G**レベルで最適化して、安定構造を探索した。更に各安定構造において CCSD(T)/basis set limit における相互作用エネルギーを Helgaker の外挿法で求めた。また零点エネルギー補正を MP2/aug(d,p)-6-311G**レベルにおける振動数を用いて行った。

【結果と考察】図1に計算により求められた各クラスターの最安定構造を示す。いずれの構造も芳香環面上にアルカン分子が乗り、芳香環とアルカン分子との相互作用によりクラスターが形成されていることが分かる。

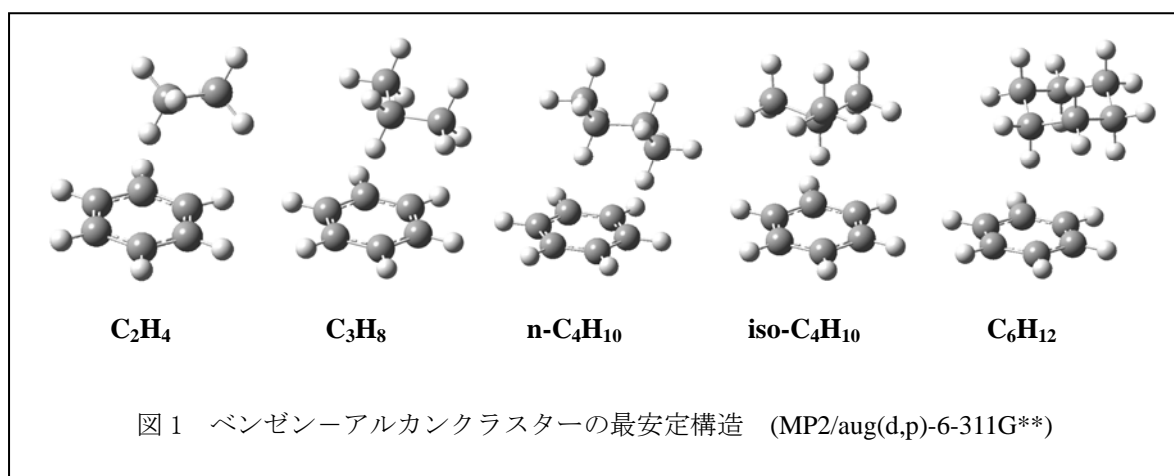


図2に実測と計算による相互作用エネルギー値の比較を示す。点線は傾き1の相関線であり、両者の完全な一致を示す。既報のベンゼン-メタンのデータ [2]と共に、今回得たベンゼン-アルカン系のプロットを行った。測定値と計算結果はメタン~プロパンではほぼ完全な一致を示し、CCSD(T)/basis set limit レベルの計算が CH/ π 相互作用を極めて良く再現していることを示している。分子サイズが大きくなるブタン~シクロヘキサンで 10~20%程度の相違が生じる。これは、(1)ベンゼン環上のポテンシャルが非常にフラットであり、わずかな配向の違いによる最安定構造の探索が困難となること、(2)フラグメント出現エネルギー測定による結合エネルギーの決定は、結合エネルギーの上限値を与えるものであり、分子サイズの増大により閾値におけるクラスターの解離が遅延するとエネルギーが過大評価される可能性があること、等、計算・実験の両者に理由が考えられる。

図3に実測した相互作用エネルギーとアルカン分子の平均分極率との相関を示す。メタン~ブタンにおいて極めて良い相関が見られる。直線によりゼロ分極率へ外挿を行い、分散力を相互作用エネルギーから除外すると、残余エネルギーは 0.24 kcal/mol と極めて小さい値となり、これは CH/ π 相互作用が分散力に支配されていることを示している。また、シクロヘキサンは相関から大きく外れるが、これはシクロヘキサンの分子サイズが大きいため、分散力に対して実効的となる(炭素)原子の数が限られるためであると考えられる。

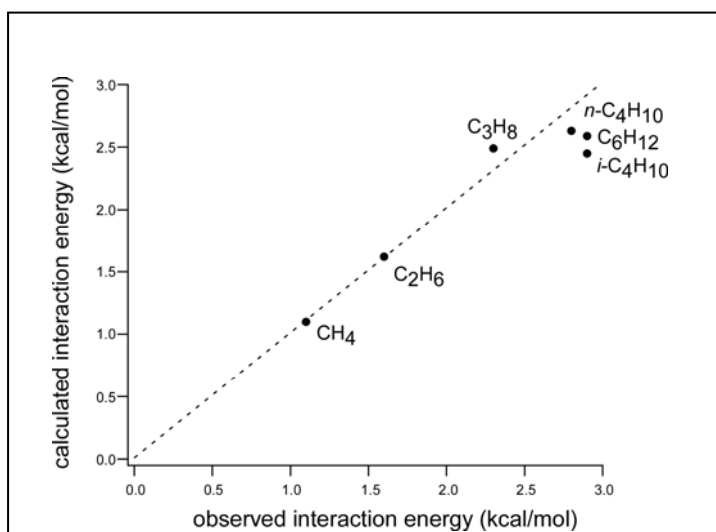


図2 ベンゼン-アルカンクラスターにおける相互作用エネルギーの実測値と計算値の比較

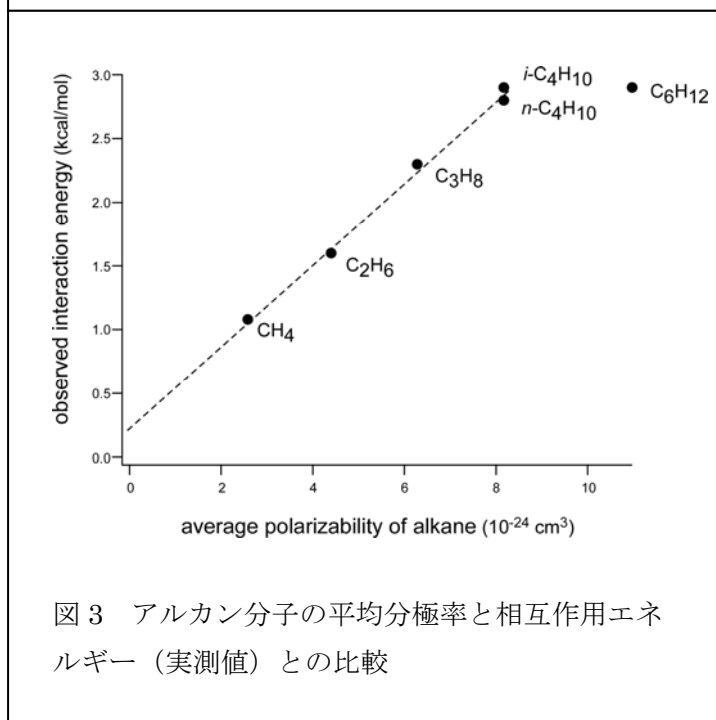


図3 アルカン分子の平均分極率と相互作用エネルギー(実測値)との比較

【参考文献】 [1] S. Tsuzuki and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2584 (2008).

[2] K. Shibasaki, A. Fujii, N. Mikami, and S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4397 (2006)

気相孤立状態におけるフラン誘導体溶媒和クラスターの研究

(福岡大院・理) 大長繁幸、船木竜太、山田勇治、仁部芳則

【序論】フェノールやインドールのようにプロトドナーとして働く分子の水素結合クラスターに関する研究は数多く行われてきたが、プロトンアクセプターとして働く分子についての研究例は少ない。当研究室では、分子が水素結合する際プロトンアクセプターとして働く複素芳香族化合物である 2-フルオロピリジン(2FP)や 3-アミノピリジン(3AP)などのピリジン誘導体に関する分子間相互作用の研究を行ってきた。今回は、窒素原子に比べ、比較的弱い水素結合を形成すると予測される酸素原子に着目した。そこで Fig. 1 に示すように、芳香環内に酸素原子を含むフラン誘導体であるベンゾフラン(BF)とジベンゾフラン(DBF)を用い、水やメタノールと溶媒和した水素結合クラスターの研究を行った。BF および DBF の水素結合クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを、レーザー誘起蛍光(LIF)法と UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)分光法、蛍光検出赤外(FDIR)分光法を用いて測定し、量子化学計算の結果と比較することによりクラスター構造を決定した。赤外吸収スペクトルから得られた水及びメタノールの OH 伸縮振動のレッドシフト値を、他の様々なアクセプター分子におけるクラスターと比較することで、水素結合の大きさを比較した。さらに、この水素結合の大きさと計算から得られた n 軌道の軌道エネルギー値との間の相関についても議論した。

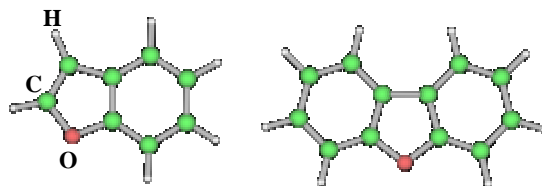


Fig. 1 ベンゾフラン(BF)とジベンゾフラン(DBF)

【実験】He キャリアガス約 3.5 atm 背圧下の超音速ジェット中で、水またはメタノールの BF 及び DBF 水素結合クラスターを形成させた。LIF 法と UV-UV HB 法、FDIR 法を用い、それぞれのスペクトルデータを得た。Gaussian03 を使って、B3LYP、M05-2X、MP2 などの計算レベルで、基底関数 6-311++G(d,p)を用いて量子化学計算を行い、実験結果と比較し構造を決定した。

【結果と考察】水、メタノール混合下における (a)BF 及び (b)DBF の LIF スペクトルを Fig. 2 に示す。BF と DBF

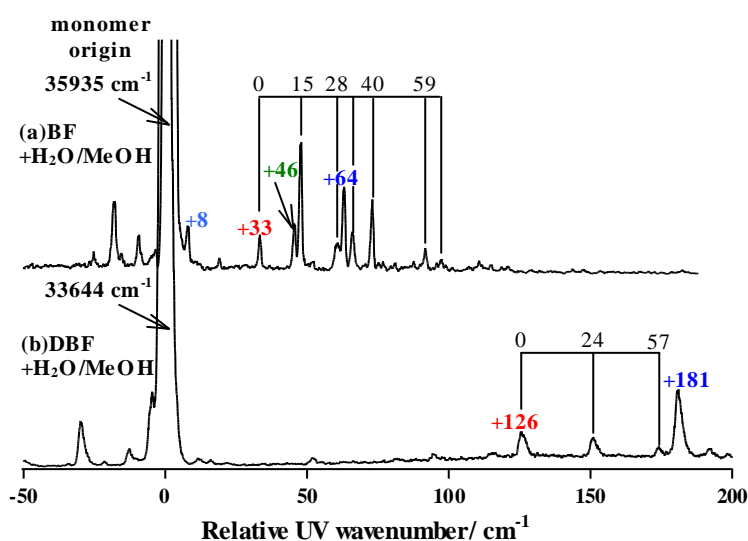


Fig. 2 H₂O, MeOH 混合下の (a) BF 及び (b) DBF の LIF スペクトル

の単量体の band-origin はそれぞれ $35935, 33644 \text{ cm}^{-1}$ である。BF に水を加えて LIF スペクトルを測定した場合、 $0-0+8, +64 \text{ cm}^{-1}$ のバンドが出現し $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$ は二種類存在することがわかった。一方、MeOH を加えて測定すると、 $+33, +46 \text{ cm}^{-1}$ など複数のバンドが現れ、HB スペクトルの結果から、これらは $+33, +46 \text{ cm}^{-1}$ を band-origin とする二種類の $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ 異性体に帰属された。 $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ の二つの異性体に関しては、分子間振動の Franck-Condon パターンが大きく異なることが観測された。また、DBF に関しては、 $\text{DBF}-(\text{H}_2\text{O})_1$ と $\text{DBF}-(\text{MeOH})_1$ の band-origin がそれぞれ $0-0+181, +126 \text{ cm}^{-1}$ に観測され、BF の場合と異なりそれぞれに対する異性体が存在しないことがわかった (Fig. 2(b))。クラスター形成による単量体の band-origin からのシフト値から、BF よりも DBF の方が励起状態において水素結合がより弱くなっていることもわかった。

それぞれの 1:1 クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。水素結合した OH の伸縮振動は 3640 cm^{-1} 付近に現れ、水素結合していない場合 (free) の溶媒分子の OH 伸縮振動からのシフトは非常に小さい (約 40 cm^{-1})。従って、基底状態における BF と水もしくはメタノール間の水素結合は、ピリジン誘導体である 2FP や 3AP と比べ非常に弱いという結果が得られた。

BF 単量体と $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ の CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。 $0-0+46 \text{ cm}^{-1}$ と $0-0+48 \text{ cm}^{-1}$ の IR スペクトルを比較すると、 $2800-2850 \text{ cm}^{-1}$ 領域に顕著な違いがみられ、前者の方はメタノールのメチル基が何らかの相互作用をしていると考えられる。本討論会では、B3LYP、M05-2X、MP2 などの計算レベルを用いて量子化学計算を行なった結果を基に、 $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$ 、 $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ のクラスター構造の帰属について議論する。

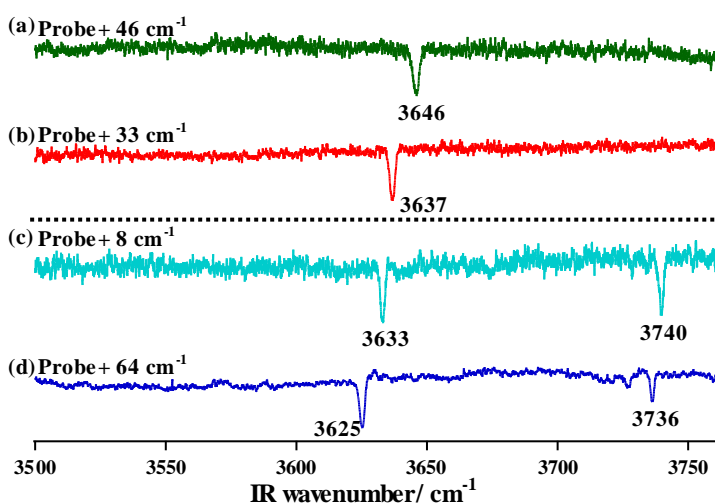


Fig. 3 OH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル
(a), (b) $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ 、(c), (d) $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$

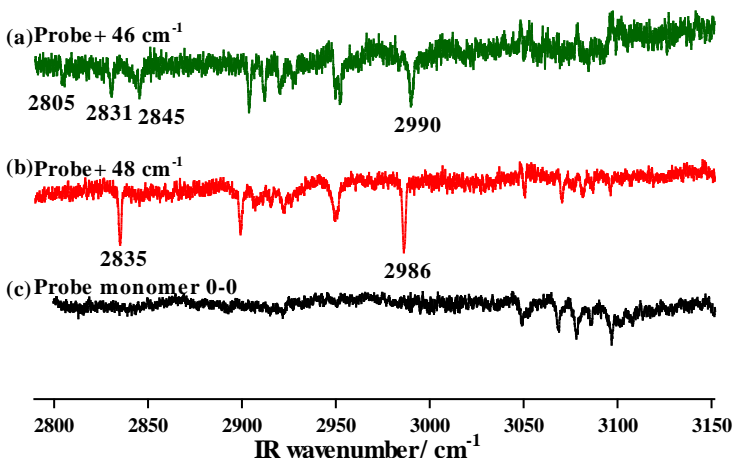


Fig. 4 CH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル
(a), (b) $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ 、(c) BF 単量体

1A06

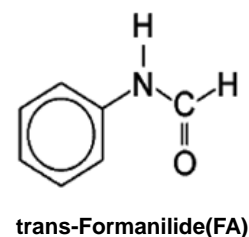
ホルムアニリド水和クラスターの気相赤外分光： エントロピー駆動による水分子ネットワークの再配向の観測

(九大院理) ○島崎 結佳, 原田 諭, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論】

生体分子とそれを取り囲む水分子との間に形成される水素結合は、タンパク質のような生体巨大分子の構造安定性や機能発現に重要な役割を果たしている。生体中では、周囲と熱のやり取りが可能であるため、生体分子と水分子との水素結合は、熱のやり取りに起因する解離と生成を頻繁に繰り返していると考えられる。このような水素結合の動的な「ゆらぎ」は、生体分子の機能発現にも影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、実際の生体中で水素結合のゆらぎを分子レベルで観察することは、その複雑さゆえに非常に難しい。孤立気相中における水素結合クラスターの研究は、単純化された系を理想的な環境に置くことによって、水素結合を分子レベルで調査することを可能にした。特に、水素結合を鋭敏に反映する $3\mu\text{m}$ 帯の赤外分光と量子化学計算を組み合わせることによって、水素結合クラスターの安定構造や水素結合様式などが明らかにされてきた。しかしながら、単純化された系である気相中での水素結合クラスターにおいても、水素結合の組み換えのような動的な振る舞いに関する研究例は非常に少ない。

最近、我々の研究グループは、Acetanilide(H_2O)₁ [AA(H_2O)₁] クラスターをイオン化することによって生じる CO 基から NH 基への水分子マイグレーションを発見し、AA(H_2O)₁ の分子間水素結合の組み替えを分子レベルで詳細に明らかにした。本研究では、Acetanilide と同様にアミド基を側鎖に持つ *trans*-Formanilide(FA)に注目し、FA(H_2O)₄ クラスターのイオン化に伴って生じる水分子ネットワークの再配向に関して調査した。



【実験】

超音速ジェット冷却された FA(H_2O)₄ の共鳴 2 光子イオン化(RE2PI)スペクトル, IR-dip スペクトル, 及び RE2PI によって生成した [FA(H_2O)₄]⁺ の赤外光解離スペクトル(IRPD スペクトル)を測定した。また、量子化学計算(wB97XD/6-311++G(3df,3pd))を行ない、クラスターの安定構造、振動スペクトルを計算した。wB97XD/6-311++G(3df,3pd) で得られた各安定構造に対して ROCBS-QB3 法による 1 点計算を行うことで各構造異性体の相対安定化エネルギーを得た。

【結果及び考察】

FA(H_2O)₄ の RE2PI スペクトルを測定した結果、 35992cm^{-1} に S_1-S_0 の 0-0 バンドを観測した。FA(H_2O)₄ は S_0 状態において CO 基と NH 基の間を 4 つの水分子が橋架けている構造であることが明らかにされている[1]。次に、FA(H_2O)₄ の S_1-S_0 0-0 バンドを経由してイオン化した [FA(H_2O)₄]⁺ の IRPD スペクトルを測定した (図 1(a))。量子化学計算によって得られた [FA(H_2O)₄]⁺ の安定構造から予測される理論 IR スペクトルを図 1(b)-(d)に示している。また、量子化学計算によって得られた [FA(H_2O)₄]⁺ の安定構造 (Y+1(i), Y+1(ii), 及び chain 構造) を図 2 に示す。図 1(a)では、 2600cm^{-1} 付近を中心にブロードに広がった振動バンドが観測されている。Y+1(i), 及び Y+1(ii)構造の理論スペクトル (図 1(b), (c)) では、実測のスペクトルに近い、 2586cm^{-1} , 及び 2597cm^{-1} に水素結合し

た FA^+ の NH 伸縮振動が予測されている。一方, chain 構造では, 2801cm^{-1} に水素結合した NH 伸縮振動が予測されている (図 1 (d)). また, 水分子の OH 伸縮振動が観測されている領域 ($3000\text{-}3800\text{cm}^{-1}$) においても, Y+1(i), 及び Y+1(ii)構造のほうが, 図 1(a)の振動構造をよく再現している. よって, 図 1(a)を Y+1(i), もしくは Y+1(ii)構造に帰属した. ただし, Y+1(i)と Y+1(ii)構造は, 非常に類似した理論スペクトルを与えるので, これらを区別することはできなかった (以後, Y+1(i)と Y+1(ii)構造をまとめて Y+1 構造と呼ぶ).

S_0 状態における $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4$ は, CO 基と NH 基の間を 4 つの水分子が橋架けしている構造であるので, 垂直遷移によってイオン化されると, $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の chain 構造が生成されるはずである. しかしながら, 実際に観測されたのは, Y+1 構造であることから, $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4$ がイオン化された後, chain 構造から Y+1 構造へ水分子ネットワークが再配向したと結論した. 図 2 に示すように, 量子化学計算によって得られた $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の最安定構造は, S_0 状態の構造と類似した chain 構造であり, 2 番目に安定な Y+1(i)構造とのエネルギー差は約 0.3 kcal/mol である. よって, chain 構造から Y+1 構造への水分子ネットワークの再配向はエネルギー的に不利な過程である. 気相中において複数の構造異性体が化学平衡にあるとすると, 各異性体の存在比は, 量子状態密度の比で与えられる. 今回の実験は超音速ジェット冷却を用いているので, 量子状態密度は, ほぼ振動状態密度で近似できると仮定する (回転状態は無視する). 図 3 に Y+1(i)構造と chain 構造の振動状態密度の内部エネルギー依存性を示す. 図 3 から明らかなように, chain 構造に比べ, Y+1(i)構造のほうが, 振動状態密度が高いことが分かる. ボルツマンの原理から, 振動状態密度が高いほうがエントロピーは大きくなる. よって, $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の水分子ネットワークの再配向は, エントロピー的に有利な過程, 即ち, エントロピー駆動であることが明らかとなった.

【参考文献】 [1]E. G. Robertson, *Chemical Physics Letters*, **325**, 299 (2000)

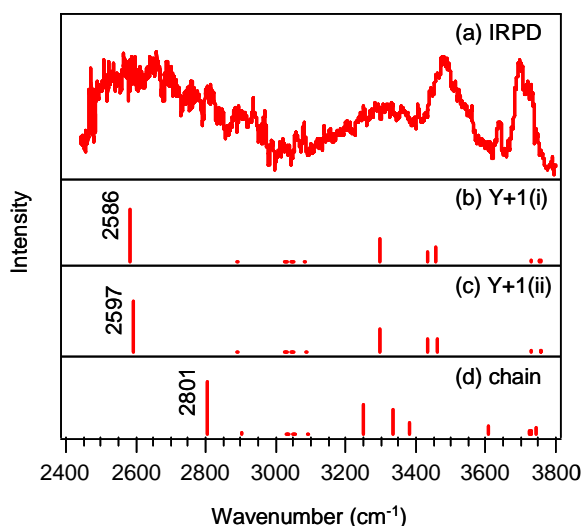


図1 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ のIRPDスペクトルと理論IRスペクトル

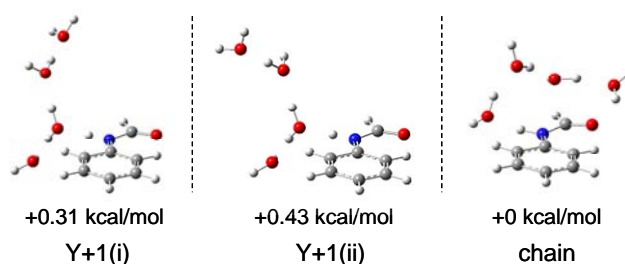


図2 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の安定構造

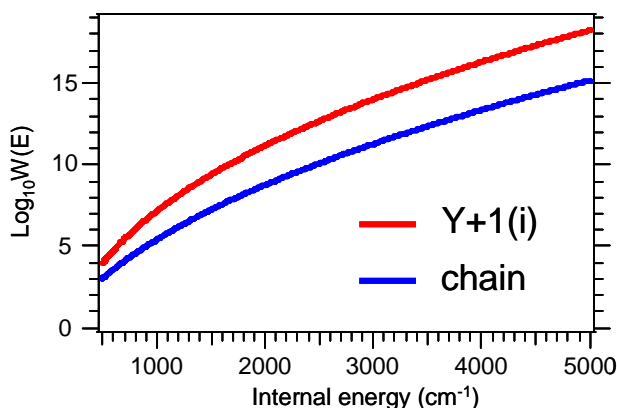


図3 振動状態密度の内部エネルギー依存性

1A07 プロトン付加メタノール - 水混合クラスターの赤外分光 ～水素結合 OH 伸縮振動領域における反協同効果～

(東北大院理¹、Nanyang Technological University²、Institute of Atomic and Molecular Science³)

○濱島 徹¹、藤井朱鳥¹、Bing ,Dan²、Kuo,Jer-Lai³

【序】気相クラスターは、分子間に働く相互作用を外圏からの影響を排除して観測できる系であり、特に水素結合をもつクラスターは盛んに研究されている。水素結合に特徴的な効果として、非加成性の誘起力及び電荷移動力に主に起因する協同効果がある。これは水素結合が互いに強めあう効果であり、これまで水クラスター等において多くの報告がされている。一方、一つの強い水素結合の存在が他の水素結合を弱めることを「反協同効果」と呼ぶが、その解析例は少ない。この反協同効果は特に、余剰電荷を持つ系において水素結合の受容体（アクセプター）をよりプロトン親和力が高いものに置換した場合に起こると考えられる。そこで我々はプロトン付加メタノール - 水混合クラスター $H^+(CH_3OH)_m(H_2O)_n$ （以下 $H^+M_mW_n$ と表記する）に注目し、水分子をよりプロトン親和力の高いメタノールに置換していった際に生じる水素結合 OH 伸縮振動バンドの変化から、反協同効果についての詳細な情報を得ることを試みた。 $H^+M_mW_n$ は 2 成分系のプロトン溶媒和のモデルとして、その水素結合ネットワークについて長年興味を持たれている。しかしながらこれまでの研究は、どちらか一方の成分が他方より過剰にある条件下 ($m \gg n$, もしくは $m \ll n$) の赤外分光や質量分析が興味を中心であった。そのためクラスターの構成分子数、つまりクラスターサイズを一定に保ったまま、メタノールと水の混合比を系統的に変化させた場合の赤外スペクトルを観測した例は $m+n=4$ という系に限られている⁽¹⁾。しかしこのサイズではイオンコアを直接溶媒和する第一溶媒和圈に関しては十分に考慮できるものの、さらに外側の第二溶媒和圈以降を考慮するにはサイズが小さすぎる。そこで本研究ではクラスターサイズを第二溶媒和圈の形成において最小サイズである $m+n=5$ または 6 に限定し、 M と W の混合比を系統的に変化させて赤外スペクトルを測定した。これにより反協同効果が観測されることを示し、その詳細な解析を行った。

【実験】超音速ジェット法と放電により $H^+M_mW_n$ を生成し、タンデム型四重極質量分析器へと導いた。初段の分析器により目的のサイズ・混合比のクラスターを取り出し、続く八重極イオンガイド中において赤外光を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成されたフラグメントイオンを二段目の分析器により検出した。フラグメントイオン強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することで、 $3\mu m$ 領域の赤外スペクトルを得た。

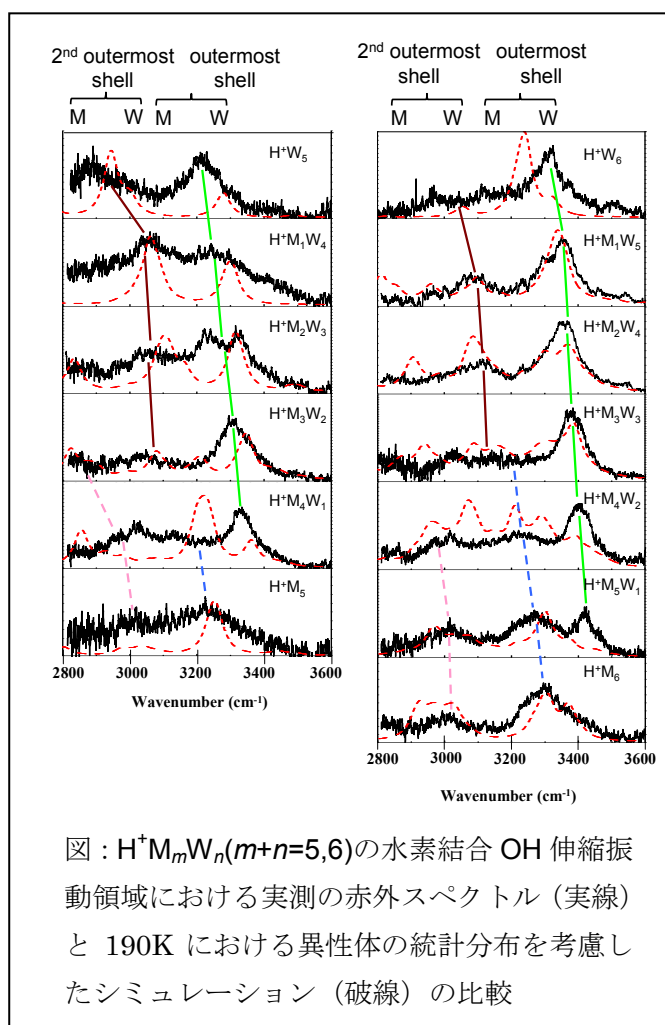
【理論計算】まずプロトン付加水クラスター H^+W_n ($n=5,6$) について OSS2 ポテンシャルから basin-hopping 法により安定構造を探索した。これにより得られた構造において自由 OH をメチル基 (-CH₃) に順次置換することで、混合クラスターの初期構造を得た。続いてこの初期構造を B3LYP/6-31+G(d) レベルで構造最適化して、 $H^+M_mW_n$ の安定構造を得た。さらに有限温度におけるクラスターの統計分布を加味して赤外スペクトルをシミュレーションし、実測の赤外スペクトルと比較することで観測されたクラスターの水素結合構造と各構造の存在割合について解析した。

【結果と考察】実測の赤外スペクトル（図中実線のスペクトル）では水素結合 OH 伸縮振動領域において、メタノールの混合比増加に伴い高波数側へとシフトしていく 4 つのバンド群が観測さ

れた。この4つのバンド群のうち2つはメタノールの混合比増加によりピーク強度が増大し、残り2つのバンド群は次第に強度が減少する。強度がメタノールの混合比増大とともに増すものは、メタノールがアクセプターとなっている水素結合 OH 伸縮振動バンド、反対に強度が減衰するのは水分子がアクセプターになっている場合のそれであると帰属した。OH 伸縮振動バンドは水素結合強度が強いものほど低波数側に現れることが知られている。したがって今回観測されたバンド群の高波数シフトは、水クラスターを順次よりプロトン親和力の大きなメタノールに置換していくことで、置換部位以外の全ての水素結合強度が次第に低下することを示しており、まさしく反協同効果の表れだといえる。

この反協同効果の要因を解析するために、まず $m+n=5,6$ での可能な異性体構造と実測の「温度」と考えられる 190K 付近における各異性体の相対分布を求めた。我々はこれまでに $m+n=5$ または 6 というサイズにおいて、190K 付近では H_3O^+ がイオンコアとなる樹形型、もしくは $CH_3OH_2^+$ がイオンコアとなる直線型の 2 種類が分布の大半を占めることを報告した⁽²⁾。これらの構造はフレキシブルであることから、この温度領域においては円環型や多環型構造よりもエントロピー的に有利となり、分布数が増大すると考えられる。そこで直線型、樹形型水素結合構造を持つクラスターでイオンコアから周囲の分子への電荷移動の度合いを計算したところ、どちらの型においてもメタノールの混合比増大とともにイオンコアから溶媒分子へと電荷が分散していることが明らかになった。これはメタノールの方が水に比べより電荷を引き付けやすいことに起因する。したがってメタノールの比率増大につれ電荷がクラスター全体に分散し誘起効果が減少するため、全ての水素結合 OH 伸縮振動の高波数シフトが生じたと考えられる。

右図は実測の赤外スペクトルに加えて 190K におけるクラスターの統計分布を考慮した赤外スペクトルのシミュレーションの結果を示しており、両者はそのバンド位置やバンド群の高波数シフトなど定性的な一致をみせている。



図： $H^+M_mW_n(m+n=5,6)$ の水素結合 OH 伸縮振動領域における実測の赤外スペクトル（実線）と 190K における異性体の統計分布を考慮したシミュレーション（破線）の比較

《参考文献》

(1) C.-C. Wu, C. Chaudhuri, J. C. Jiang, Y. T. Lee, and H.-C. Chang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2859 (2004)

(2) (a) D. Bing, T. Hamashima, Q. C. Nguyen, A. Fujii, J. L. Kuo, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3096 (2010) (b) 濱島ら、第三回分子科学討論会 1P004

1A08

赤外吸収分光によるピロール溶媒和クラスターの水素結合構造の研究

(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、岩本純一、本間健二

【序】 溶液を微視的に抽出したモデルとして、超音速ジェット法により生成される溶媒和クラスターは長年関心が持たれている系である。これまで、芳香族分子を溶質としたクラスターについて、溶質-溶媒間の分子間相互作用、溶媒分子間のネットワーク構造形成、溶質の励起状態動力学など数多くの研究が分光学的に行われてきた。溶媒に用いられた分子も、水やアルコール、アンモニア、希ガス原子など極めて多岐にわたり、研究成果の蓄積は目覚ましいものがある反面、様々な溶媒和の系が研究し尽くされたようにも思われる。

ところが、基本的な溶媒の一つとして知られるアセトンは、化学研究の様々な分野において重要な役割を果たしているにも関わらず、これを溶媒とした分子クラスターの研究は殆どない。これは、アセトンの S_1-S_0 遷移エネルギーが溶質である芳香族分子のそれよりも低いため、電子励起状態から速いエネルギー緩和が起こり、電子遷移を観測するのが困難であるからと考えられている。従って、アセトンを溶媒としたクラスターの振動状態や分子間相互作用を研究するには、電子遷移を介さない分光法が必要である。

そこで本研究では、高感度赤外レーザー吸収分光であるキャビティリングダウン分光法を用いて、アセトン（以下 Ac）を溶媒とするクラスターの振動分光を行う。複素5員環分子であるピロール（以下 Py）を溶質分子とした溶媒和クラスターを対象として、NH 伸縮振動の観測と量子化学計算により溶媒和構造の解明することを目的とする。

【研究方法】 Py 溶媒和クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py (~ 1 Torr) 及び Ac 分子 ($5\sim 30$ Torr) の蒸気をヘリウム (2 気圧) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。

赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2枚の高反射率凹面鏡 ($R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$) を 60 cm 間隔で真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。キャビティ軸の位置はパルスノズルの先端から 10 mm 下流とした。差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザー ($2.6\sim 3.1 \mu\text{m}$ 、分解能 $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) をキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を検出することにより赤外スペクトルの測定を行った[1]。

クラスターの最適化構造、基準振動数は、M05-2X/6-311+G(d,p)レベルで計算を行った。

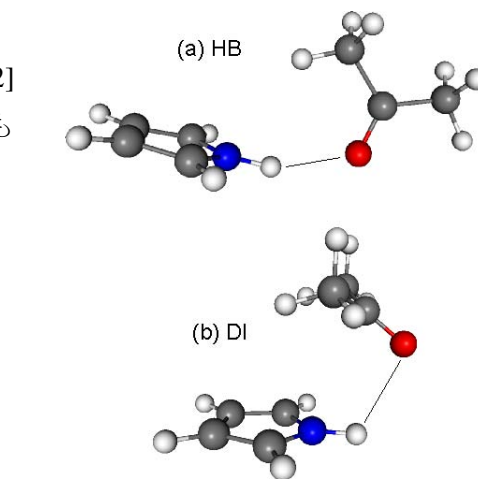
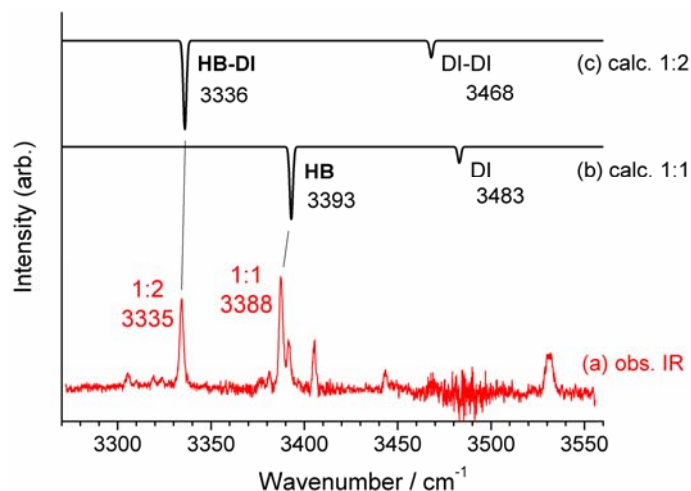
【結果と考察】 図 1(a)に Py/Ac 混合ガスの超音速ジェットにより生成されたクラスターの赤外スペクトルを示す。比較のために、Py 単成分クラスターの赤外スペクトルを図 1(b)に併せて示す。まず図 1(b)には、Py 単量体 \sim 4 量体の NH 伸縮振動と既に帰属されているバンドが観測されている[1]。一方、図 1(a)には 7つのバンドが観測されているが、その中の 4つは図 1(b)の Py クラスターの振動数と一致している。従って、 3335 、 3388 、 3406 cm^{-1} の残り 3つのバンドが Py-Ac 2成分クラスターの NH 伸縮振動であることがわかった。混合ガス中の Ac 濃度に対して 2成分クラスターのバンド強度変化を観測することにより、 3388 、 3406 cm^{-1} のバンドを 1:1 クラスターの NH 伸縮振動とそのサテライトバンド、 3335 cm^{-1} のバンドを 1:2 クラスターの NH 伸縮振動と帰属した。

次に、クラスターの最適化構造と基準振動を計算し、実測の赤外スペクトルと比較することにより、Py/Ac 間の水素結合構造を解明した。図 2 に実測の赤外スペクトル、計算により得られた 1:1 及び 1:2 クラスターの NH 伸縮振動を示す。1:1 クラスターの最適化構造は図 3 に示す様に、Py の NH 基と Ac の CO 基が水素結合する構造 (Hydrogen Bond、以下 HB 構造) と、Ac の CO 基が Py 面上で NH 基と平行に配置して双極子-双極子相互作用している構造 (Dipole Interaction、以下 DI 構造) の 2 種類が得られた。各々の構造における NH 伸縮振動は、HB、DI 構造それぞれ 3393 、 3483cm^{-1} と計算され、前者が実測の 3388cm^{-1} の NH 伸縮振動を良く再現した。従って、1:1 クラスターは NH 基と CO 基が水素結合した HB 構造と結論した。尚、 3406cm^{-1} のサテライトバンドは、水素結合に関与した CO 伸縮振動の倍音と NH 伸縮振動とのフェルミ共鳴により出現したバンドか、NH 伸縮振動に分子間振動が結合したバンドであると現在考えている。

1:2 クラスターの最適化構造は、1 つの Ac が Py と水素結合を形成し、もう 1 つが Py 面上で双極子相互作用した HB-DI 構造と、2 つの Ac が Py 環を挟み込むように双極子相互作用した DI-DI 構造の 2 種類が得られた。2 つの最適化構造の NH 伸縮振動は、HB-DI、DI-DI 構造それぞれ 3336 、 3468cm^{-1} と計算され、前者が実測の 3335cm^{-1} を良く再現した。従って、1:2 クラスターは HB-DI 構造であると結論した。

講演では、メタノール溶媒によるクラスターの構造[2]との比較を通して、アセトン溶媒和の特異性についても議論する予定である。

講演では、メタノール溶媒によるクラスターの構造[2]との比較を通して、アセトン溶媒和の特異性についても議論する予定である。



← 図 2. 実測の赤外スペクトルと計算による NH 伸縮振動の比較

↑ 図 3. DFT 計算による Py-Ac 1:1 クラスターの最適化構造

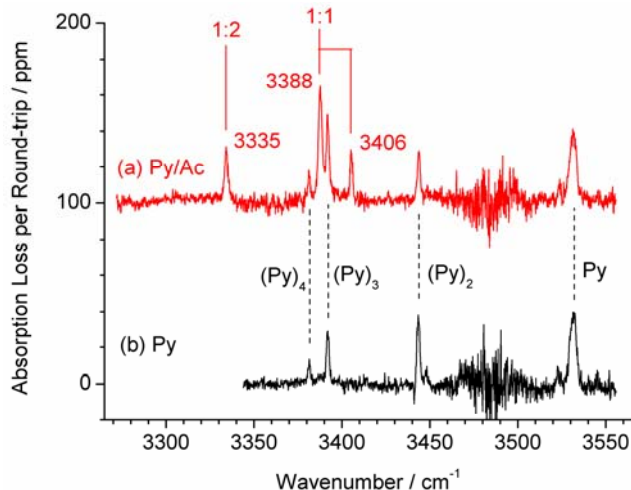


図 1. (a) Py-Ac 2 成分クラスター、(b) Py クラスターの赤外スペクトル

1A09

分子-水素結合ネットワークで構成される新規負イオン錯体の形成と構造

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】小サイズの水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n < 11$)は双極子束縛型負イオンとして余剰電子をクラスター表面に束縛しており、クラスター中でダブルアクセプター(AA)サイトにある1つの水分子が電子-水素結合($\text{OH}\cdots\{e^-\}$)をつくる構造(I, I')とシングルドナーサイトにある水分子が $\text{OH}\cdots\{e^-\}$ 結合を形成する非AA型の構造(II)をもつ異性体の存在が知られている[1]. これらは電子束縛エネルギーの違いから光電子スペクトルによって識別でき、その生成比はサイズやAr溶媒和数に依存して顕著に変化する(図1). 近年、水和電子の反応のマイクロモデルとして、これらのクラスターに他の分子を付着あるいは取込ませた際の構造や電子状態の変化に関する研究が進められている[1, 2]. 本研究では、 $\text{OH}\cdots\text{O}$ や π 水素結合($\text{OH}\cdots\pi$)を介して水素結合のアクセプターとなる分子に着目し、それらが $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とどのような錯体を形成するかを光電子分光法を用いて調べた.

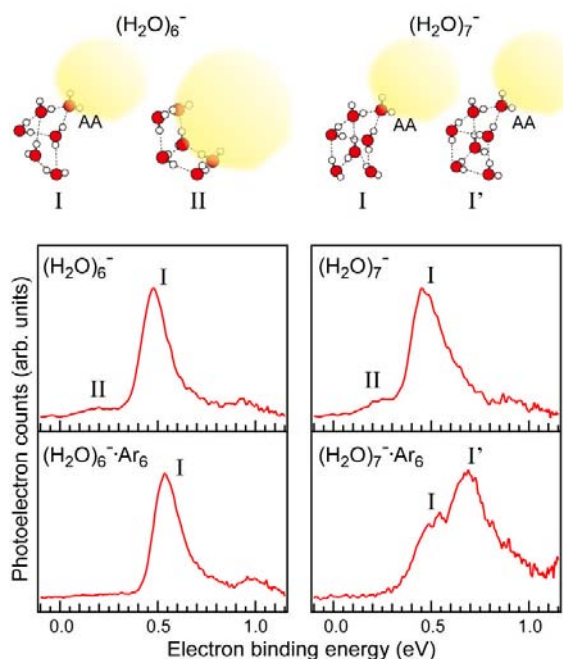
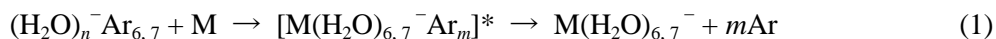


図1. $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の構造[1]と光電子スペクトル.

【実験】測定にはTOF質量分析計と光電子イメージング分光装置を用いた. 2°C での蒸気圧の H_2O を含むArガス(≈ 4 atm)を超音速ジェットとして真空中に噴出し、電子衝撃イオン化法によって $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ を生成した. この条件下では、 $n = 6, 7$ のクラスターを選択的に生成することができる. 図1に示した $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^- \text{Ar}_6$ は反応イオンの代表例であり、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_6$ は異性体Iのみから、 $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_6$ はIとI'から成っていることが分かる. 試料分子M(= CO_2 , ベンゼン(Bz), トルエン(Tol))をイオン源へ導入し、エントレインメント法を用いた低速衝突反応



によって生成物 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ を得た. この反応ではAr原子の蒸発に伴うエネルギー緩和によって水分子の蒸発が抑制され、 $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ から $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が水分子数を保ったまま生成される. 生成したイオン種を質量選別した後、1064 nm レーザー光を照射して脱離した光電子を画像分光法によって観測した.

【結果と考察】生成した $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の光電子スペクトルを図2に示す. スペクトルには、 $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ の異性体IあるいはIIの光電子バンド位置の近傍にバンドが観測された. また、光電子画像から得られた光電子放出の角度分布は $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と同様の異方性を示した. これらのことから生成イオンは $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と同様に双極子束縛型負イオンであると結論した. また、 CO_2 , Bz, Tolは水素結合のアクセプターとなることから、生成イオンはMが水のネットワーク側に付着した $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}\{e^-\}$ 型の構造である予想される. 以下、それぞれの水素結合ネットワークについて議論する.

$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の光電子バンドは何れも $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の異性体Iのバンド位置と近接していること(図2右図)から、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7^-$ は異性体Iに相当する水素結合ネットワークをもっていると結論した. 反応イオン $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_6$ が異性体IとI'から成っていたことを考えると、生成反応(1)の際にI' \rightarrow Iの構造転移が起こっていると推測される. ビーム中に存在する $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ はほぼ異性体Iから成っていること(図1)を考慮すると、付着した分子との相互作用に依らず、

(H₂O)₇⁻固有の安定性が M(H₂O)₇⁻の構造に反映されていると考えられる。

M(H₂O)₆⁻: CO₂(H₂O)₆⁻は(H₂O)₆⁻の異性体**I**の光電子バンドに近接するバンドを与えており、**I**と同様の水素結合ネットワークをもっていることが分かった。反応イオン(H₂O)₆⁻Ar₆が異性体**I**のみから成っていることから、CO₂(H₂O)₆⁻は**I**の水素結合ネットワークを保持したまま生成したと考えられる。ビーム中の(H₂O)₆⁻もほぼ異性体**I**のみから成っており(図1)、CO₂(H₂O)₆⁻ではM(H₂O)₇⁻と同様に、水クラスター負イオン固有の安定性がネットワーク構造を支配していると考えられる。

Bz(H₂O)₆⁻, Tol(H₂O)₆⁻の光電子スペクトルには(H₂O)₆⁻の異性体**I**と**II**に対応する2つの光電子バンドが観測された。よって、これらのイオンでは異性体**I**および**II**に相当する水素結合ネットワークをもつ2つの構造異性体が生成していると結論した。特にBz(H₂O)₆⁻の光電子スペクトルでは、異性体**II**に対応する成分が**I**の成分よりも強く観測されている。このことは、(H₂O)₆⁻Ar_mからBz(H₂O)₆⁻への生成過程において**I**→**II**の、すなわちAA型から非AA型への水素結合ネットワーク転移が効率良く起こったことを示している。ビーム中の(H₂O)₆⁻には異性体**II**がほとんど存在しないこと(図1)を考え併せると、このような構造転移が観測されたことは、Bz(H₂O)₆⁻の構造が(H₂O)₆⁻の安定性だけではなく、付着したBz分子の影響を強く受けていることを示している。これは(H₂O)_{6,7}⁻の安定性で構造が決まっているCO₂(H₂O)₆⁻やM(H₂O)₇⁻の場合とは対照的である。

中性Bz(H₂O)₆の量子化学計算においては、(H₂O)₆部分が**II**に相当するネットワーク構造をもつ異性体が安定構造の1つとして報告されている[3]。一方、**I**のようにAAサイトを含むネットワークは負イオン状態に特有の構造であり、中性Bz(H₂O)₆や(H₂O)₆では現れない。したがって、Bz(H₂O)₆⁻では、π水素結合を含めたBz(H₂O)₆全体の水素結合ネットワークの安定性が負イオンの構造に影響を与えている可能性がある。衝突反応の結果と比較するために、中性のBz/H₂O混合クラスターを電子衝撃イオン化によって負イオン化したところ、(H₂O)_n⁻の魔法数を反映したサイズ分布をもつBz(H₂O)_n⁻(n=6, 7, 11)の生成が観測された。同様の手法でBz_m(H₂O)₆⁻の特異的な生成が過去に報告されている[4]。光電子スペクトルの測定から、この手法で生成したBz(H₂O)₆⁻においても**II**に対応する異性体の生成が確認され、中性での安定構造が負イオンの構造に反映されたとした推論と矛盾しない結果となった。今回取り上げたM(H₂O)_n⁻は、OH⋯O, OH⋯π, OH⋯{e⁻}というタイプの異なる3種類の水素結合によって集合化しているクラスターであり、その構造が(H₂O)_n⁻側あるいはM(H₂O)_n側のどちらの安定性に支配されるのかが、水分子の数や分子Mの種類によって鋭敏に変化することが観測された。詳細な構造の決定や種類の異なる水素結合を含む系の理論計算による取扱いなどが今後の課題である。

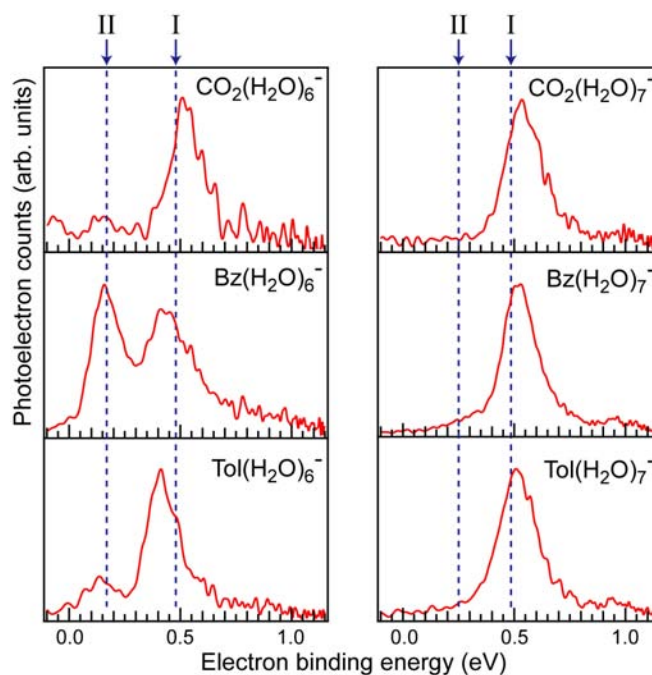


図2. M(H₂O)_{6,7}⁻の光電子スペクトル. 点線は(H₂O)_{6,7}⁻の異性体**I**と**II**の光電子バンド位置を示している。

- [1] L.R. McCunn, J.M. Headrick, and M.A. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3118 (2008).
 [2] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **130** 224309 (2009).
 [3] M. Prakash, K.G. Samy, and V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A* **113** 13845 (2009).
 [4] T. Maeyama, T. Oikawa, K. Seguchi, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **101** 8371 (1997).

1A10 ピコ秒時間分解IR-UVポンプ-プローブ法によるベンゼンダイマーの振動緩和の研究: サイト特異的な振動緩和の発見

(広島大院・理) ○日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】ベンゼンダイマーはT字型の構造をしており、それぞれのベンゼン分子の置かれている環境が異なる(Stem サイトと Top サイト)。本研究では、それらの異なったサイトのベンゼン分子からの振動エネルギー緩和の速度や過程を決定し、サイトによる違いとその要因についてピコ秒時間分解 IR-UV ポンプ-プローブ法によって調べた。具体的には、図1に示したように、片方のサイトを重ベンゼンに置き換えた2種類の異性体 $h^*(\text{Stem})d(\text{Top})$ と $d(\text{Stem})h^*(\text{Top})$ ($h=C_6H_6$, $d=C_6D_6$) の CH 伸縮振動をピコ秒 IR パルスで励起し、その励起準位や緩和した準位のポピュレーション変化をピコ秒 UV パルスによる(1+1)REMPI で追跡した。

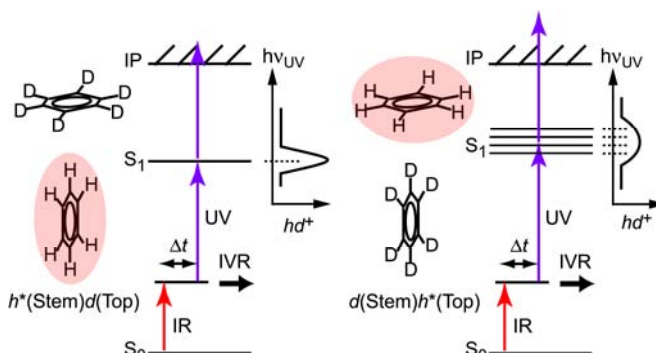


図1. 2種類のベンゼンヘテロダイマーのエネルギー準位図と励起スキーム。これらの異性体はピコ秒IRパルス(3077 cm^{-1})で同時に励起されるが、異なるUV波長を用いることで分離して検出できる。イオンは $[hd]^+$ のマスマッチャネルをモニターした。

【結果】<励起準位のポピュレーション変化: サイト特異的な振動緩和>

図2にCH伸縮振動(3077 cm^{-1})を励起後、遅延時間(Δt)を変えて観測した過渡紫外スペクトルを示す。遅延時間15 psで観測したUVスペクトルには、 36390 および 36440 cm^{-1} にバンドが現れている。これらはそれぞれ $h^*(\text{Stem})d(\text{Top})$ と $d(\text{Stem})h^*(\text{Top})$ のIR励起されたベンゼン分子の振電バンドと帰属でき、 $19^1 \leftarrow h^*(\text{Stem})$ および $19^1 X^n \leftarrow h^*(\text{Top})$ の共鳴遷移に対応する(X は分子間振動)。図3にそれぞれのバンドにUV波長を合わせて観測した信号強度の時間変化を示す。明らかにStemサイトの緩和の方がTopサイトの緩和よりも速い。それぞれのタイムプロファイルを $\exp(-\Delta t/\tau)$ で fitting することで、それぞれのサイトの緩和寿命として $\tau_{\text{Stem}}=100\text{ ps}$ および $\tau_{\text{Top}}=500\text{ ps}$ が得られ、振動励起エネルギーはほとんど同じにも関わらずStemサイトの緩和が5倍も速いことがわかった。この緩和寿命の違いは、励起準位と bath state とのカップリングの程度がベンゼン分子の置かれている環境によって大きく異なっていることを示唆している。

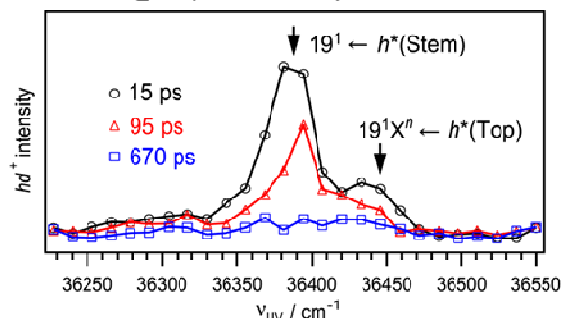


図2. CH伸縮振動(3077 cm^{-1})励起後の遅延時間(15, 95, 670 ps)において観測した過渡紫外スペクトル。

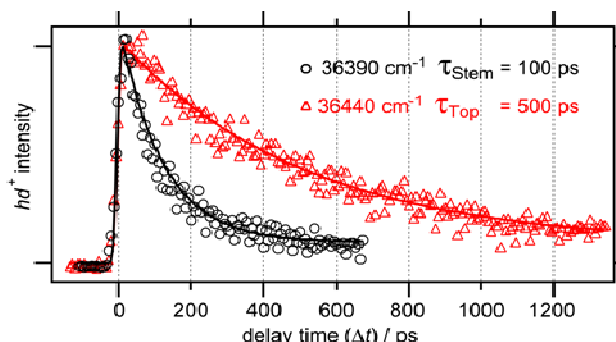


図3. 励起準位からの共鳴遷移(36390 と 36440 cm^{-1})にUV波長を合わせて観測した信号強度の時間変化。

<振動緩和過程とそのタイムスケール>

ベンゼンダイマーの結合エネルギーは $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ であるため、 3077 cm^{-1} で励起すると振動前期解離 (VP) する。そこで、振動緩和後どのような過程、速度で前期解離するのか調べた。すなわち、図4の励起スキームに示したように、IVR した bath 準位からの幅の広い電子遷移の観測を試みた。図5に、図2よりも高波数領域で観測した過渡紫外スペクトルを示す。遅延時間が経過するほど強度が減衰するシャープなバンド ($36900, 37340\text{ cm}^{-1}$) と、逆に強度が大きくなっていくブロードなバンド ($37000\text{--}37200, 37600\text{ cm}^{-1}$) が現れている。従って、前者は励起準位からの、後者は IVR した bath 準位からの遷移と帰属できる。このブロードな遷移に UV 波長を合わせて観測した信号強度の時間変化を図6に示す (緑プロット)。 $\Delta t = 300\text{ ps}$ 付近でピークに達したのち減衰しているため、bath 準位にエネルギーが緩和した後、前期解離していることがわかる。今回は、2つの異性体を同時に IR 励起しているため、このタイムプロフィールを Stem と Top 両サイトの成分の和

$$I_{\text{broad}}(\Delta t) = A \frac{k_{\text{Stem, IVR}}}{k_{\text{Stem, IVR}} - k_{\text{Stem, VP}}} \{ \exp(-k_{\text{Stem, VP}} \Delta t) - \exp(-k_{\text{Stem, IVR}} \Delta t) \} \quad (\text{Stem, 図6赤})$$

$$+ B \frac{k_{\text{Top, IVR}}}{k_{\text{Top, IVR}} - k_{\text{Top, VP}}} \{ \exp(-k_{\text{Top, VP}} \Delta t) - \exp(-k_{\text{Top, IVR}} \Delta t) \} \quad (\text{Top, 図6青})$$

で fitting し (黒の実線)、それぞれのサイトの VP の速度定数 $1/k_{\text{Stem, VP}} = 500\text{ ps}$ および $1/k_{\text{Top, VP}} = 900\text{ ps}$ を得た。このとき、 $1/k_{\text{Stem, IVR}} = 100\text{ ps}$ 、 $1/k_{\text{Top, IVR}} = 500\text{ ps}$ および $A/B = 1$ とした。図6の赤と青の実線は Stem と Top サイトの成分にそれぞれ対応している。VP もサイトの違いは見られるが、Stem と Top の速度定数の比率は $\text{IVR}(1/k_{\text{Stem, IVR}} : 1/k_{\text{Top, IVR}} = 1:5)$ に比べて $\text{VP}(1/k_{\text{Stem, VP}} : 1/k_{\text{Top, VP}} = 5:9)$ の方が小さい。このことは、IVR とは異なり、VP はより統計的に進行していることを示唆している。

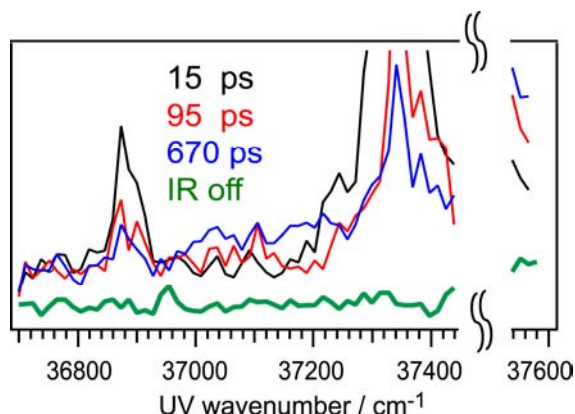


図5. CH伸縮振動(3077 cm^{-1})励起後の過渡紫外スペクトル。遅延時間はスペクトルの色に対応。

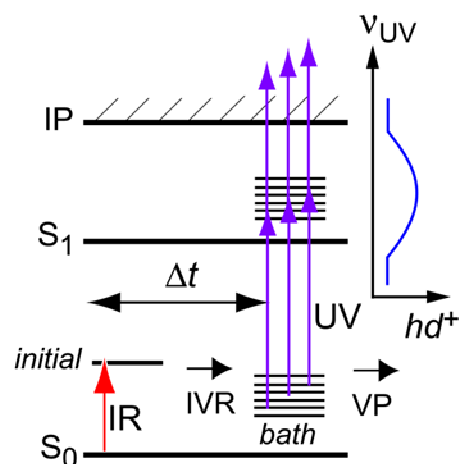


図4. 緩和準位検出の励起スキーム。緩和した準位からの遷移は遅延時間が大きいタイミングでブロードな遷移を示す。

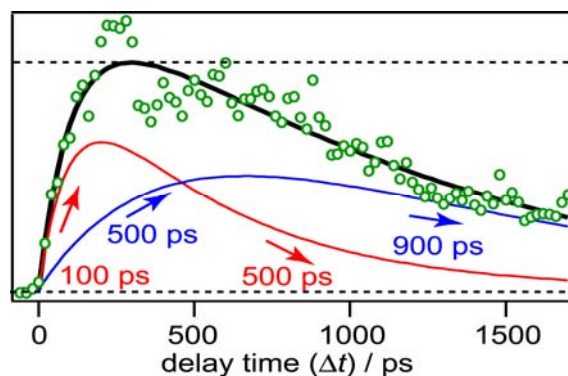


図6. ブロードな成分のタイムプロフィール (緑プロット) とそのfitting曲線。黒の実線は赤 (Stemの成分) と青 (Topの成分) の実線の和である。

1A11

温度可変イオントラップ分光装置を用いたマグネシウムイオンの微視的水和構造の研究

(神戸大院理・*現 阪府大院理) ○江口 徹・石川 春樹・藤原 亮正*・富宅 喜代一

【序】我々は微視的溶媒和過程の解明を目指し、気相溶媒和クラスターの構造・反応について研究を行ってきた。水和金属イオンは金属の溶解過程のモデルと考えられ、微視的溶媒和過程の解明の格好の対象となる。金属イオンの水和構造は金属イオンと水分子の直接的な相互作用、水素結合による水分子間の間接的な相互作用によって決定される。温度による水和構造のゆらぎは凝集系における水和構造のゆらぎのモデルとなるため、非常に興味を持たれる。これまで、金属イオンの水和クラスターを対象とした水和構造の研究は数多くなされているが、温度制御が非常に困難で、水和構造の温度依存性についての報告はまだ少ない。そこで本研究では、金属イオンの微視的水和過程に及ぼす温度効果を明らかにするために、温度可変イオントラップ分光装置[1]を用いた 1 価水和マグネシウムイオンに対するレーザー分光を行った。1 価の水和マグネシウムイオンについては、Fuke らによって $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ と $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定性が議論され、 $n < 5$ 、 $n > 15$ では $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が、 $6 < n < 14$ では $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ が安定になり、 $n = 6$ 、 15 で構造のスイッチングが起こることが報告されている[2]。また、Duncan らはジェットで冷却した $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の紫外光解離スペクトルの測定による分光学的な構造決定を行っている[3]。また、Inokuchi らは $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$ の赤外光解離スペクトルを測定により水和構造を明らかにしている[4]。このように、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は分光学的な情報が豊富で、また、構造のスイッチングの点から見ても水和構造に対する温度効果を研究する上で非常に適した系であると言える。本講演では、昨年の本討論会での報告[5]の続報として、装置の改良と $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 紫外光解離スペクトルの測定の結果を報告する。

【実験】本研究では $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の生成に、レーザー蒸発法を用いた。Nd:YAG レーザーの第 2 高調波である 532 nm の光をマグネシウムのロッドに照射し、そこへノズルから H_2O 蒸気を含んだヘリウムを噴出することで $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成した。生成されたクラスターイオンは初段の四重極質量選別器でサイズ選別された後、温度可変 22 極イオントラップに導入される。ここでイオンを数十 ms トラップし、ヘリウムバッファーガス冷却による温度制御を行った後、紫外光を照射した。紫外光による解離フラグメントイオンを次の四重極質量選別器で選別し検出した。フラグメントイオン量をモニターしながら紫外光波数を掃引することで紫外光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】

$\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の紫外光解離スペクトル

図 1 に我々が測定した $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の紫外光解離スペクトルを示した。Duncan らの報告[3]によると、この領域は $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の ${}^2B_1 - {}^2A_1$ 遷移のバンドオリジン(30267 cm^{-1})付近にあたる。この遷移は垂直遷移であり、回転量子数 K の分離が明確な K 構造を示すと予想される。 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の A 回転定数は 13.5 cm^{-1} 程度と大きく、 K 構造のバンドの間隔は約 27 cm^{-1} となる。図中のピークは

K 構造のバンドに対応していると帰属できる。ピーク間隔が予想よりも狭いが、この領域には ${}^2B_2 - {}^2A_1$ 遷移も現れるので、異なる振電バンドのピークが現れているものと考えている。このスペクトルから $Mg^+(H_2O)$ の回転温度は数 10 K と見積もられるが、温度効果を検討するにはスペクトルの SN 比を改善する必要がある。そこで、以下のような装置の改良を行った。

トラップへのイオン導入方法の改良

我々が測定したスペクトルの SN 比が悪い原因

として、トラップされたイオン量が不十分であること、衝突解離が光解離に比べて無視できないことがあげられる。これらの問題点を解決するためにクラスターイオンをより安定してイオントラップに導入させることが必要である。我々の装置はエレクトロスプレーイオン源と併用しているため、これまでは図 2 に示したように、レーザー蒸発で生成されたイオンをスキマー通過直後にイオンベンダーで進行方向を 90 度曲げて初段の四重極質量選別器に導入していた。この方法ではイオンの空間的収束が悪いためトラップしたイオン量が少なくなっていたと考えられる。そこで今回、スキマー通過後に八重極イオンガイドを通し、進行方向に対して垂直な方向のイオンの収束を良くした後に、初段の四重極質量選別器に導入するように変更した。また、イオン源と四重極質量選別器の真空槽を分けることで真空度が良くなるので、スキマー径を広げてより多くのイオンを捕集できるようにした。その結果、従来よりも 5 倍以上のイオン量を確保できるようになった。現在改良した装置で測定を行っており、講演ではその結果を含め議論する。

【文献】

- [1] Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009); Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [2] Fuke et al., *Adv. Chem. Phys.* **110**, 431 (1999) and references therein.
- [3] Willey et al. *J. Chem. Phys.* **97**, 8886 (1992).
- [4] Inokuchi et al. *J. Phys. Chem. A* **108**, 5034 (2004).
- [5] 江口 他 第 3 回分子科学討論会 2P016 (2009).

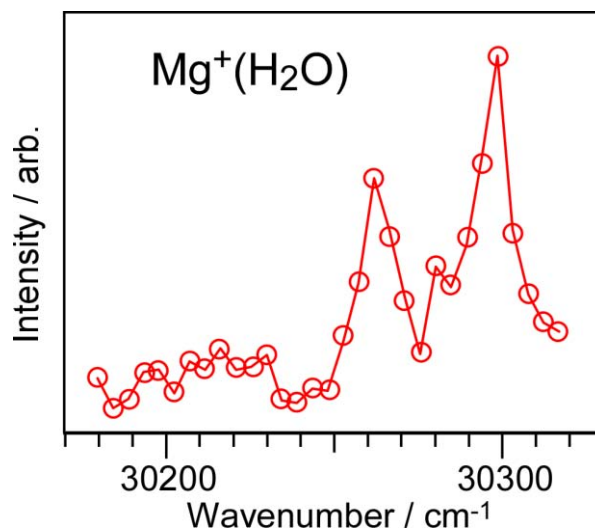


図 1. $Mg^+(H_2O)$ の紫外光解離スペクトル

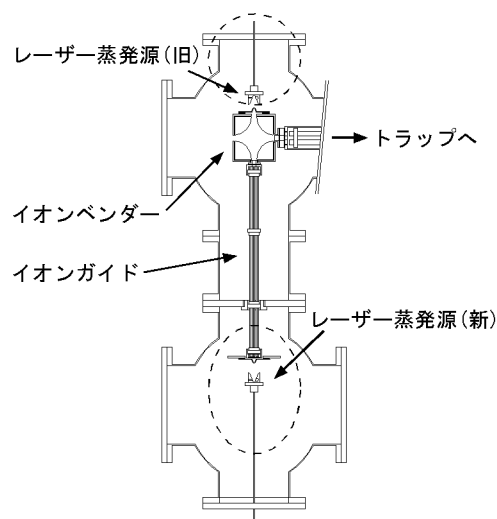


図 2. 装置の改良