

ピコ秒時間分解分光を用いた  
Phenol-(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> の励起状態水素移動反応メカニズムの研究  
—電子・プロトン段階的移動の可能性—

(東工大資源研) ○宮崎 充彦、小原 隆平、石内 俊一、酒井 誠、藤井 正明

【序】 励起状態水素移動 (ESHT) 反応は、フェノール (PhOH) などの芳香族分子の X-H (X=N, O, S etc.) 結合が S<sub>1</sub> 状態への光励起後、ラジカル解裂する反応である。これらの分子では S<sub>1</sub> 状態において酸性度が上昇することから、光励起反応ではプロトンが解離するものと想定されており、励起状態におけるラジカル反応の寄与はこれまで考慮されてこなかった。そのため、ESHT 反応は芳香族性生体分子の新規な光反応素過程として注目されている。特に、DNA やタンパク質などの光安定性に関係すると考えられている高速の内部転換過程との関連から盛んに研究が行われるようになってきている。

このうち基本となる PhOH 単体の ESHT 反応機構については、生成する水素原子もしくはフェノキシラジカルの内部エネルギーの解析および理論計算により、 $\pi\pi^*$  状態から解離性の  $\pi\sigma_{OH}^*$  状態への内部転換によることが明らかとされている[1, 2, 3]。一方で、当初 ESHT 反応は PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスタにおいて見出されたにもかかわらず、ESHT 反応機構の溶媒和による影響に関しては未だ十分に研究されているとはいえない。水素結合性の極性溶媒による OH 基の溶媒和は ESHT 反応で生成する水素原子を大きく安定化できるため、その反応機構がどのような影響を受けるかは興味もたれる。そこで本研究では ESHT 反応メカニズムに及ぼす溶媒和の影響を調べるために、PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=5) クラスタに紫外 (UV) - 近赤外 (NIR) および紫外 - 赤外 (IR) ピコ秒ポンプ - プローブ法を適用して ESHT 反応生成物、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_5$  ラジカルの電子遷移および N-H 伸縮振動遷移の実時間観測を行なった。

【実験】 図 1 に励起スキームを示す。PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> をピコ秒レーザーを用いて S<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ ) 状態に励起した後 ( $\lambda_{\text{exc.}}=281\text{ nm}$ )、励起光から約 200 ns 後にナノ秒のイオン化光 ( $\lambda_{\text{ion}}=355\text{ nm}$ ) で ESHT 反応生成物、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_5$  をイオン化し、飛行時間型質量選別器を用いて質量選別、検出する。光励起後、遅延時間 ( $\Delta t$ ) を置いて NIR 光 ( $\nu_{\text{NIR}}=6000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ ) もしくは IR 光 ( $\nu_{\text{IR}}=2800\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) を導入すると、光

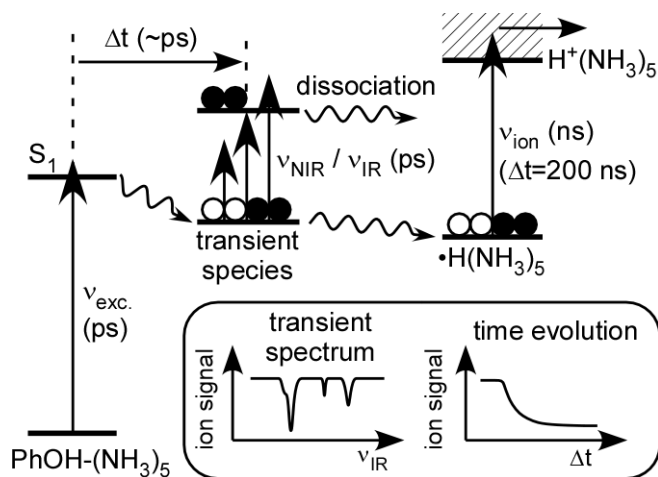


図 1 励起スキーム

励起により  $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_5$  の解離が生じる。このとき解離する量は IR 光導入時まで反応

を起こしている励起状態のポピュレーションに比例するため、遅延時間  $\Delta t$  を変化させながら  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_5$  イオン信号量を測定することで、反応生成物の時間変化をイオン信号の減少量として観測することができる。また、 $\Delta t$  を固定して赤外光の波長を掃引すれば、過渡赤外スペクトルを得ることができる。PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> クラスタは、PhOH を Ne/NH<sub>3</sub> 混合ガス (0.1%, 2 atm) に希釈し、パルスバルブを用いて超音速分子線中に生成した。ピコ秒の励起および近赤外、赤外光は、

チタン/サファイアレーザーを再生増幅した光を三つに分け、それぞれ光パラメトリック発振/増幅器により波長変換することで発生させた。パルスの時間およびエネルギー幅はそれぞれ $\sim 2$  ps および  $10\sim 15$   $\text{cm}^{-1}$  であった。またイオン化光として、YAG レーザー3 倍波を用いた。

【結果】 図2に  $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_5$  クラスタを 281 nm の光で励起して生成する  $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$  ラジカルの 3p-3s Rydberg 遷移 ((a)、(b)) および NH 伸縮振動 ((c)、(d)) の吸収強度の時間変化を示す。(a)、(b)はそれぞれ Rydberg 遷移の高波数側の微弱なテイルおよび吸収極大に相当する[4]。一方、(c)、(d)はそれぞれ自由 NH 伸縮および水素結合 NH 伸縮振動に相当する。最も注目すべき点は、 $8000$   $\text{cm}^{-1}$  プロブの Rydberg 遷移 ( $\tau < 3$  ps) が NH 伸縮振動遷移 ( $\tau = 7\sim 9$  ps) よりも早く立ち上がっていることである。この NH 伸縮振動は  $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$  ラジカルが形成されて初めて観測されることが考えられることから、この結果はラジカルの N-H 結合が形成される前に Rydberg 型の電子遷移を与える中間状態が生成していることを意味する。すなわち、電子と水素原子核が別々に移動し、段階的に反応が進むことを示していると考えられる。一方、 $n \leq 3$  における ESHT 反応では、電子とプロトンが水素原子の形で同時に  $\text{PhOH}$  分子から  $\text{NH}_3$  側へ移動するものと考えられており、事実、Rydberg 遷移と振動遷移の立ち上がりの速度は等しいことが報告されている[5]。このような段階的な ESHT 反応は理論的には予想されてはいたが[3]、今回の結果はクラスターサイズの増加により反応メカニズムが協奏型から段階型へ変化することを実験的に初めて見出したものである。

一方で、Rydberg 遷移の吸収極大をプロブした(b) ( $\tau = 11$  ps) の立ち上がりは NH 伸縮振動遷移をプロブした(c)、(d) ( $\tau = 7\sim 9$  ps) よりも遅くなっている。このことは、当初生成するラジカルの構造緩和で説明されると考えられる。 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$  クラスタラジカルの最安定構造は  $\text{NH}_4\cdot$  ラジカルを中心として4つの  $\text{NH}_3$  分子が正四面体型配位した構造であるが、 $\text{PhOH}$  の OH 基から水素原子が移動した直後は、 $\text{NH}_4\cdot$  はクラスタの外側に位置しなければならない。 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_5$  クラスタの安定構造を反映したこの初期構造  $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$  ラジカルから最安定の四面体構造を生成するためには、軽い水素原子の移動だけではなく  $\text{NH}_3$  分子の移動が必要である。このような分子の移動には時間を要するため、最安定構造の吸収に対応する  $6000$   $\text{cm}^{-1}$  プロブでは、その立ち上がりが遅れるものと考えられる。

[1] M. G. D. Nix *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 133318 (2006)

[2] C. M. Tseng *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2459 (2004)

[3] A. L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)

[4] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7077 (2002)

[5] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234304 (2007)

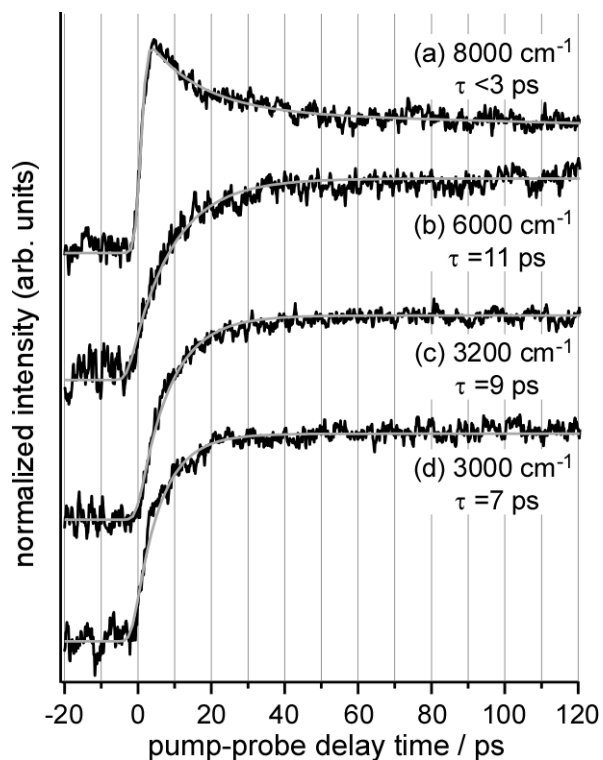


図2  $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_5$  の 281 nm 光励起により生じる  $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$  の光吸収強度の時間発展。プロブ波数と立ち上がり時定数、 $\tau$  を合わせて示す。

## 1A15

### Phenol-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターの中赤外分光～プロトン移動反応のサイズ依存性～

○川西絢子<sup>1</sup>、I. Alata<sup>2</sup>、I. B. Nielsen<sup>2</sup>、宮崎充彦<sup>1</sup>、石内俊一<sup>1</sup>、C. Dedonder<sup>2</sup>、C. Jouvet<sup>2</sup>、藤井正明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>東工大資源研 <sup>2</sup>パリ南大)

**[序]** フェノール(PhOH)-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>クラスターは最も単純な酸-塩基対のモデルと考えられており、酸性のOH基からアンモニアへのクラスター内プロトン移動反応に興味を持たれ多くの研究が行われてきた。カチオン状態では、 $n \geq 1$  でプロトン移動反応が生じることが電子スペクトルによって証明されている[1]。励起状態においても、フェノールの酸性度が増大することや光イオン化スペクトルにH<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>クラスターが検出されることから励起状態プロトン移動が生じると考えられてきたが、実際にはプロトンではなく中性水素原子が移動する励起状態水素移動が生じていることが確かめられた[2]。中性基底状態については、赤外スペクトルによるクラスター構造の研究から、 $n \leq 5$  のクラスターではプロトン移動反応は生じていないとされている[2]。 $n \geq 6$  のクラスターについては、S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 励起スペクトルに明瞭な構造が観測されなくなることから詳細な理解は得られていないが、イオン化ポテンシャルや励起状態の寿命が  $n=5$  と  $6$  の間で大きく変化することなどから基底状態プロトン移動反応が生じているのではないかと予想されている[3]。しかし、 $n \geq 6$  のクラスターについてはこれまで振動分光のような構造を直接反映する情報は得られておらず、基底状態でのプロトン移動反応を明確に証明するには至っていない。そこで本研究では、水素結合構造の変化に敏感な3 μm 領域に加え、骨格構造の変化を反映すると期待される1000~2000 cm<sup>-1</sup> の中赤外領域の赤外分光を行い、PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $0 \leq n \leq 11$ ) クラスターの構造についての知見から、基底状態プロトン移動反応の有無について明らかにすることを目的とした。

**[実験]** 赤外-紫外二重共鳴法を用いてPhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターの基底状態における赤外スペクトルの測定を行った。超音速分子線中に生成したPhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターを紫外光 ( $n=0-4$  についてはそれぞれの共鳴波長、 $n=5$  は 282.5 nm、 $n \geq 6$  は 287.5 nm) によりS<sub>1</sub>状態へ励起した後、約 50 ns の遅延時間を置いてイオン化光 ( $n=0$  は 275 nm、 $n=1$  は 280 nm、 $n=2$  は 315 nm、 $n=3-5$  は 355 nm、 $n \geq 6$  は 470 nm) を照射してイオン化し、そのイオン量を飛行時間型質量分析器でサイズ選別してモニターする。 $0 \leq n \leq 5$  のクラスターについては励起状態水素原子移動反応の生成物であるH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>クラスターの、 $6 \leq n \leq 11$  のクラスターについてはPhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターのイオン量をモニターした。ここで励起光の 50 ns 前に赤外光を入射し、波長を掃引する。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴するとクラスターの解離が生じモニターしているイオン量が減少するため、基底状態の赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる。 $0 \leq n \leq 5$  のクラスターは各クラスターの共鳴遷移を利用するため完全なサイズ選別が可能だが、 $6 \leq n \leq 11$  のクラスターについては、励起スペクトルに構造が無い場合サイズ選別が出来ず、フラグメンテーションの寄与を完全には取り除くことが出来ない。従ってモニターしたサイズと共に、より大きなクラスターの振動遷移が同時に測定されていることに注意する必要がある。3 μm 領域の赤外光は、YAGレーザの 2 倍波と色素レーザとの差周波発生によって得た。また中赤外光は、YAGレーザの半波 2128 nmと前述の 3 μm 領域の赤外光との差周波によって発生させた。

**[結果と考察]** 図1 (a)に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$

( $0 \leq n \leq 11$ )クラスターの中赤外領域の赤外スペクトルを示す。 $0 \leq n \leq 5$ では、観測されたバンドはいずれもシャープであり、フェノールモノマーや量子化学計算との比較から図1に示した振動に帰属できる。一方、 $n \geq 6$ のスペクトルではバンドのブロードニングが見られる。これはフラグメンテーションの影響ではないかと考えられる。しかし、そのバンドパターンは  $n \leq 5$  と大きくは変化しておらず、中性 $(\text{NH}_3)_n$ クラスターと類似したスペクトルとなっている。OH基からアンモニアへのプロトン移動反応が生じた場合、クラスターは $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ と $\text{PhO}^-$ が結合したものと見なせるので、この2種の化学種の赤外スペクトルの和に類似したスペクトルを示すことが期待される。そこで比較のために図1 (b)に $\text{H}^+(\text{NH}_3)_6$ クラスターの赤外スペクトル[4]を示した。しかし今回得られた赤外スペクトルは $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルに見られる特徴的なバンドを示しているとは言えず、従来の結論とは異なりプロトン移動は生じていないように見える。

しかし得られたスペクトルを詳細に見ると、フェノールのCOH変角振動に由来する $1400 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が、 $n=8$ を境として消滅していること、また  $n=8$ を境として $1150 \text{ cm}^{-1}$ 、 $970 \text{ cm}^{-1}$ にシャープなバンドが新たに現れていることから、何らかの変化が生じていることも分かる。現在これらの変化がプロトン移動反応によるものかど

うかの検証を量子力学計算の結果との比較から進めている。講演ではそれらの結果を含めてプロトン移動反応のサイズ依存性について述べる予定である。

[1] N. Mikami, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 431 (1993)

[2] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7083 (2002)

[3] A. Carrera, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 024302 (2009)

[4] K. Tono, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 224305 (2006)

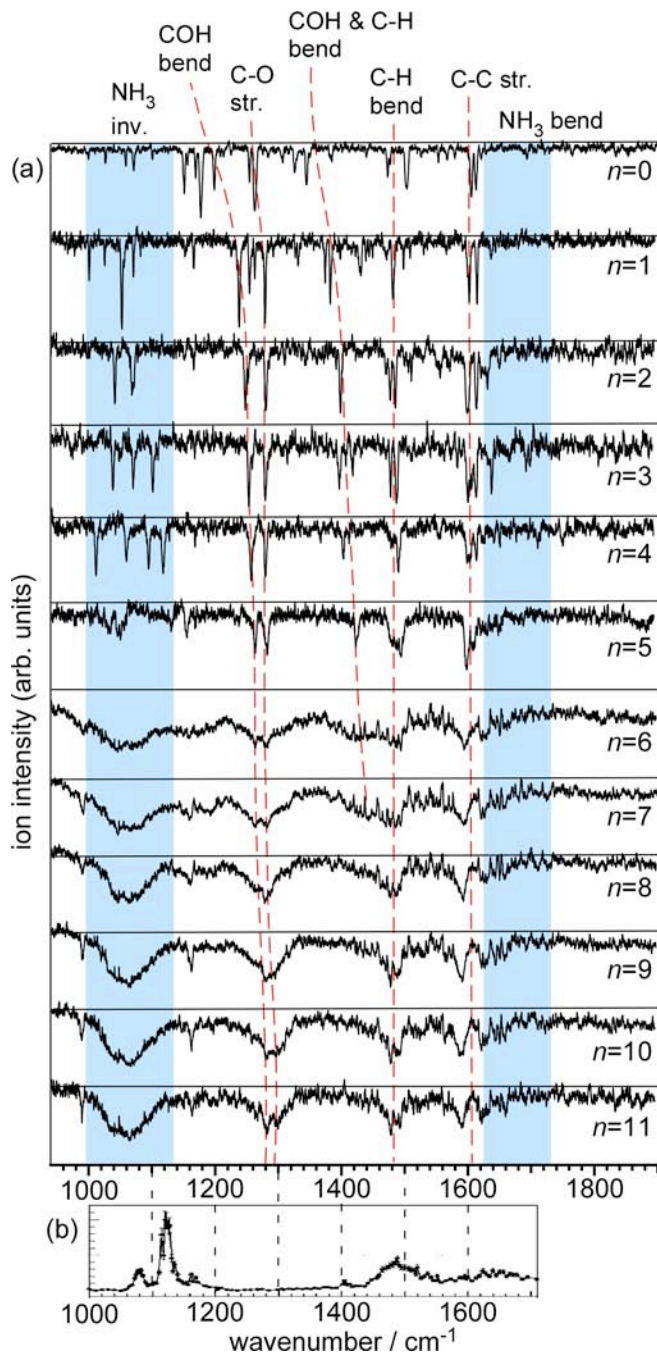


図1 (a)  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $0 \leq n \leq 11$ )クラスターの中赤外スペクトル、(b)  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_6$ クラスターの中赤外スペクトル[4]。

## 1 級アミドクラスター負イオンの光電子分光 (1)

## 多極子束縛状態間の転換機構

(東北大院・理) 吉田 啓二, 藤井 朱鳥, ○前山 俊彦

アミド分子の水素結合クラスター負イオンは、ポリペプチド中に生じた余剰電子の振る舞いを探索上で有用なモデル系に成り得ると考えられる。我々の研究グループは、既に3種の1級アミド ( $\text{RCONH}_2$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) のクラスター負イオンに対して光電子分光測定を行っているが、いずれのアミド系の場合も原子価軌道を余剰電子が占有する通常を負イオン状態とともに、電子を長距離引力で束縛した負イオン状態 (多極子束縛状態) と帰属される光電子バンドが観測された。図1にアセトアミド系 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{AA}_n^-$ ;  $n=5\sim 11$ ) の1064 nm励起の光電子スペクトルを示す。 $n=6\sim 8$ のサイズでは、徐々に高エネルギー側にシフトする主たる光電子バンドとともに、束縛エネルギー0.2 eV程度の弱いバンドが観測された。これらは、ともに多極子束縛状態の異性体由来するが、高エネルギー側のバンドの方が、より空間的に局在化した緊密な電子束縛状態と帰属できる。一方、 $n=9$ 以降では高エネルギー側のバンドが消失し、低エネルギー側のバンドの方が残存していることがわかる。本研究では、電子局在化が進んだ状態の生成が大きなサイズにおいて抑制され、緩い電子束縛状態が支配的異性体に転じる機構を密度汎関数 (DFT) 法を用いた理論計算の結果より考察する。

以前報告したホルムアミド系 ( $\text{FA}_n^-$ ) [1]の $n=7\sim 12$ 程度のサイズでは、多極子束縛状態 (あるいは溶媒和電子状態) の垂直電子脱離エネルギー (VDE) は0.8~1.2 eVの範囲であり、サイズ増大とともに単調に増加した。 $\text{AA}_n^-$ 系のVDEは大きいものでもその半分にも満たないため、「電子の溶媒和」が進行していない、即ち、中性クラスターの水素結合ネットワークの配列を大きく組み替えることなしに電子が束縛されていると考えられる。したがって、負イオン状態には多くの構造異性体の可能性があるものの、中性クラスターにおいてエネルギーの低い構造から派生する異性体のみを検討対象としても差し支えないであろう。少なくとも十数量体程度までの中性クラスターでは、アミド2分子が逆平行に配置した2量体を構成単位にして、それが梯子状に連なった構造が、水素結合の数と角度を有利にする安定構造である。 $n=6$ を例にとると、図2のように、3つの2量体ユニット (Ladderと呼ぶ) が連なった構造 (3L) と、2Lの両端をアミド1分子 (Capと呼ぶ) ずつで留めた構造 (2C2L) の2つの構造異性体が考えられる。これと同

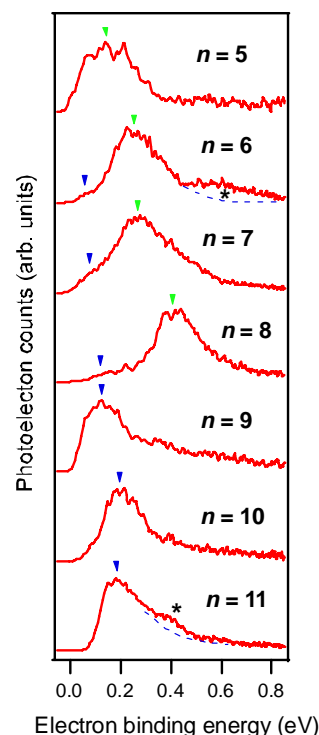
図1  $\text{AA}_n^-$ の光電子スペクトル

図2 中性アセトアミド6量体の安定構造

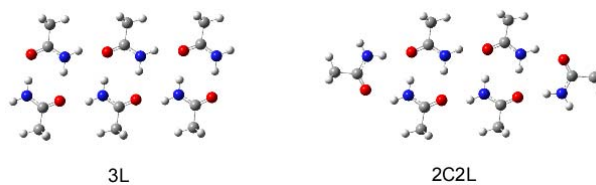


図2 中性アセトアミド6量体の安定構造

様に、偶数量体の2つの構造異性体は $[n/2]L$ および $2C[(n/2)-1]L$ と表記でき、奇数量体の構造は $1C[(n-1)/2]L$ と表記できる。B3LYP/6-311++G(d,p)レベルのDFT計算によれば、偶数量体においてLadderのみの構造の方が0.1 eVほど安定であった。

中性クラスターのネットワーク構造を歪ませた初期構造から出発して多極子束縛負イオンの構造最適化をB3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行うと、Ladderのみの構造からは平面の梯子構造しか生じなかった。この構造 (Straight型) では、余剰電子は梯子両端の2つの自由NH基周辺に分割して分布する。一方、Capを持つ場合は梯子が折り畳まれ、両端の自由NH基で一体化した余剰電子の電子雲を保持する安定構造 (Folded型) が現れた。VDEの計算値は定量的には実験値と一致しなかったが、サイズによる変化の傾向が、Straight型は低エネルギーバンドを、Folded型は高エネルギーバンドを再現したので、これらを各光電子バンドに帰属する。それでは、なぜ大きなサイズで梯子の折り畳みが抑制されるのであろうか？負イオン生成初期過程の機構について、以下に示す仮説を立てた。

図3は横軸に梯子構造の折り畳みの度合いをとった中性および負イオン状態のアミドクラスターのポテンシャルモデル図である。Ladderのみのネットワークの場合(a)、中性状態と負イオン状態は同様にStraight型に極小点を持つ。電子捕捉直後の負イオンは振動励起されているため、小サイズで電子親和力が小さいうちは容易に自動電子脱離し観測されない。サイズとともに電子親和力が增大すると安定な負イオンが生じ得る。一方、末端にCapアミドを持つ場合(b)は、折り畳まれた構造に極小点を持つ。電子捕捉直後は中性状態と同様にStraight型構造をしているが、そこから余剰の振動エネルギーを利用してFolded型に構造変化が起こると、中性状態とのFranck-Condon 重なりが小さく、自動脱離の効率が低下するため安定な負イオンが生成する。クラスターサイズの増大に伴って、Folded型負イオンのエネルギーが相対的に不安定になる、あるいは

Straight型とFolded型の間のポテンシャル障壁が高くなるとすれば、あるサイズからはCapアミドを持っていてもStraight型の異性体しか生じなくなる。この境界が $n=8$ と9の間にあるならば、それ以降VDEが大きな異性体が消失するという実験事実が矛盾なく説明される。実際にB3LYP/6-31++G(d,p)レベルで $2C[(n/2)-1]L$ 配列のクラスター負イオン ( $n=4, 6, 8$ ) の折り畳みによるポテンシャルエネルギーの変化を計算

すると、サイズ増大とともにポテンシャル障壁が高くなる傾向が見出された。しかし、中性状態および各負イオン異性体間の相対的エネルギー値が用いる汎関数や基底関数系によって著しく変化することも確認しており、提案した機構の理論的裏付けとしては、より信頼性の高いレベルの計算を実行していくことが望まれる。

#### 【参考文献】

[1] T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)

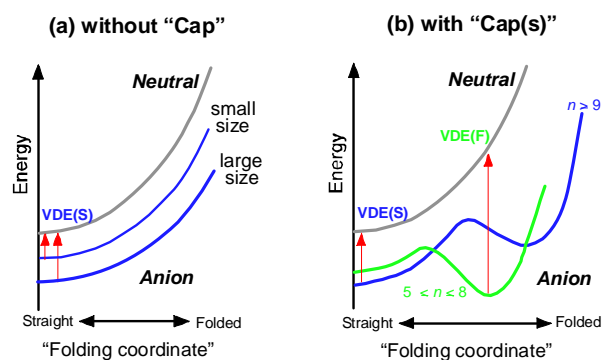


図3 アミドクラスターの折り畳みポテンシャル (仮説)

## 高強度短パルス光による NO-Ar クラスターの 分子間振動波束ダイナミクス

(分子研・総研大) ○長谷川宗良、大島康裕

【序】分子間相互作用により規定された分子の相対運動は、凝縮系や生体内での機能発現において重要な役割を果たす。孤立系である気相分子クラスターは、系の単純さゆえに分子間相互作用の本質を研究する格好の対象である。数多くのクラスターについて最安定構造および励起状態からの緩和過程について報告がなされている。しかし、分子間ポテンシャル曲面上での多次元ダイナミクスを実時間で調べた例は極めて限られている。我々は、非共鳴高強度短パルス光を用いた回転波束の生成とそのダイナミクスについて研究を行ってきたが [1]、この手法が振動波束の生成にも有効であることをベンゼンクラスターの例で示した [2]。しかし、運動の自由度が多いことと高精度の分子間ポテンシャルが提出されていないため、実験結果を解析することが困難であった。今回は、少数自由度で、かつ高精度の分子間ポテンシャルを利用できる NO-Ar クラスターを対象として、振動波束の生成を行ったので報告する。

【実験】クラスターに由来する微弱な信号を高い S/N 比で計測するために、実験系全体が 1 kHz で動作可能なシステムを新たに構築した。集光したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー（ポンプ光：820 nm, 2.5 mJ/pulse, 40 fs, 1 kHz）出力により NO-Ar を振動励起し、新規に導入した色素レーザー（プローブ光：226 nm, 10  $\mu$ J/pulse,  $\Delta E = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , 1 kHz）光によって、NO-Ar の二光子共鳴多光子イオン化（RE2PI）スペクトルを測定した。イオン化を避けるために、ポンプ光は 475 fs に伸長させた。NO-Ar は、背圧 20 気圧の NO/Ar 5% 混合ガスを、パルスバルブを用いて真空チャンバーへ噴出することによって生成した。真空チャンバーは大型ターボ分子ポンプ（TMP：2400 l/s）を用いることで、実験中の圧力を  $10^{-5}$  Torr 台に保っている。スキマーを用いて超音速分子線としたのちに、差動排気されたチャンバー（800 l/s の TMP で排気）を通し、飛行時間型質量分析器（TOF-MS）へ導いた。TOF-MS の実験中における圧力は  $10^{-8}$  Torr 台であった。TOF-MS からの信号はオシロスコープに取り込まれ、シーケンスモードを用いてショット毎の質量スペクトルを保存した。1000 ショット程度データを蓄積した後に PC ヘデータ転送し、各ショットの質量スペクトルをリアルタイムで解析し、NO-Ar<sup>+</sup> の信号をカウンティングした。

【結果・考察】図 1 にポンプ光としてシングルパルスを用いた場合の RE2PI 励起スペクトルを示す。ポンプ光を照射しない場合 (a)、NO の A-X 遷移に相関する NO-Ar 特有の 3 本の強いピークが観測された。最も強いピークは、オリジンバンドに帰属される [2]。ポンプ光を照射した場合の励起スペクトル (b)

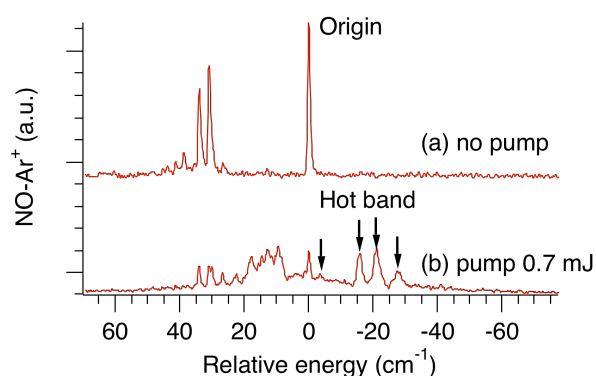


図 1 NO-Ar 励起スペクトル  
(a) ポンプ光無し、(b) ポンプ光有り

では、新たな遷移が観測された。特に、オリジンバンドより低エネルギー側にあらわれたホットバンドは、ポンプ光によって分子間振動励起が誘起されたことを意味している。このホットバンドのレッドシフト量が、分子間振動状態のエネルギーに対応する。

観測されたホットバンドの帰属を行うため、近年報告された高精度の NO-Ar 分子間ポテンシャル[3]を用い、Schrödinger 方程式を解き固有値・固有関数を得た。計算においては、 $(R, \theta)$ の2自由度(図2)のみを考慮し、クラスター全体の回転は無視した。得られた固有値を図2に示す。実測された4本のホットバンド ( $-4\text{cm}^{-1}$ ,  $-16\text{cm}^{-1}$ ,  $-21\text{cm}^{-1}$ ,  $-28\text{cm}^{-1}$ ) に対応する振動状態があることがわかる。  $4\text{cm}^{-1}$  および  $16\text{cm}^{-1}$  の状態は、NO ( $\omega = \pm 0.5$ ) の  $j = 1.5$  に相関し、錯体軸への角運動量の射影成分がそれぞれ  $P = 1.5$ ,  $0.5$  の状態と帰属された。一方、 $21\text{cm}^{-1}$ ,  $28\text{cm}^{-1}$  付近は、複数の固有状態が存在するため、実測されたピークの帰属は困難である。そこで、時間依存の Schrödinger 方程式 (TDSE) を解き、振動励起のシミュレーションとの比較から帰属を行うことにした。回転励起の場合と同様に、分極率の異方性と高強度レーザー光の相互作用を考慮し、NO-Ar の分極率は NO 分子に由来するというモデルを用いた。

TDSE の結果を図2に示す。これは初期状態を振動基底状態とし、光との相互作用によるポピュレーションの時間変化を図示したものである。図中の A-F の状態と、エネルギー準位図中の A-F の状態がそれぞれ対応する。これによって実測された4本のピーク ( $-4\text{cm}^{-1}$ ,  $-16\text{cm}^{-1}$ ,  $-21\text{cm}^{-1}$ ,  $-28\text{cm}^{-1}$ ) は、B、D、E、F と帰属できた。TDSE 計算の結果、 $11\text{cm}^{-1}$  の振動状態 (C) は強く励起されるが、観測されたスペクトル中にはあらわれていない。これは、RE2PI の中間状態が  $P = 0.5$  であり、一光子遷移の選択則が  $\Delta P = 0, \pm 1$  であるため、振動状態 C からの遷移は禁制となるためである。

次に、ポンプ光をダブルパルスとした実験を行った。プローブ波長を、オリジンバンド、 $-4\text{cm}^{-1}$ ,  $-16\text{cm}^{-1}$ ,  $-21\text{cm}^{-1}$  のピークそれぞれに固定し、ダブルパルスの遅延時間を掃引した。その結果、明瞭なビート信号が観測された。特にオリジンバンドをプローブした時は、 $4\text{cm}^{-1}$ ,  $11\text{cm}^{-1}$  のビート信号が強くあらわれており、TDSE の結果と矛盾しない。これらの結果は、高強度レーザー光によって、NO-Ar クラスターの分子内振動波束が生成し、複数の振動準位がコヒーレントに励起されたことを示している。

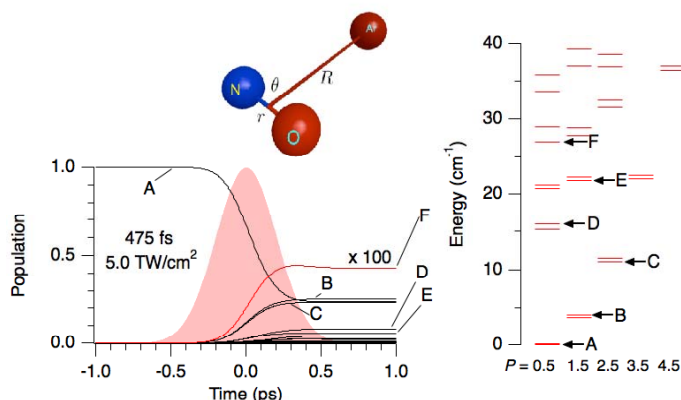


図2 NO-Arの座標系、エネルギー準位図およびTDSEの結果

#### 【参考文献】

- [1] Y. Ohshima and H. Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem., in press.
- [2] 長谷川宗良、北野健太、大島康裕、第二回分子科学討論会 2B16.
- [3] J. Lozeille et al., J. Chem. Phys., **113**, 7224 (2000).
- [4] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, J. Chem. Phys., **127**, 184309 (2007).



## 温度を変化させた蛋白質イオンのプロトン移動反応と構造転移

(横浜市立大学 ナノシステム科学専攻)

岡村拓哉, 山下和樹, 野々瀬真司

【序】蛋白質は分子生物学的、医学的に大きな注目を集めている生体分子であり、その構造や機能の解明は非常に重要な研究といえる。しかし、生体内にある蛋白質は、内部自由度が大きいことや準安定な構造が多いため、構造の揺らぎが多く、そして、他の生体分子に加えて無数の水分子が周囲にあり、それらの複雑な相互作用のために、生体分子の協調的な振る舞いを原子・分子 1 個 1 個から調べることは困難である。そこで、蛋白質の孤立系における構造と反応性を観察することが本研究の趣旨である。

本実験では、ESI 法 (エレクトロスプレーイオン化法) によって生成された多電荷の蛋白質イオンを真空中に導入し、付加しているプロトンが標的分子へ移動する「プロトン移動反応」を観察し、その反応速度定数について検証した。特に、この反応の温度依存性について研究した。

【実験】本実験では、ESI イオン源を備えた二重質量分析装置を用いた。装置の概要は、ESI イオン源により蛋白質試料溶液の荷電液滴を生成、脱溶媒和室における孤立イオン化、四重極質量分析計でのイオンの選別、440 ~ 300K の範囲で温度可変のガスセル内での標的分子との衝突反応、飛行時間型質量分析計によって生成物の質量測定という流れになっている。実験によって得られたマススペクトルからプロトン移動の絶対反応速度定数を算出し、蛋白質イオンの反応性と構造の温度による変化について検証した。

本実験では、蛋白質試料に Cytochrome c ・ Lysozyme ・ myoglobin など、標的分子としてプロトン親和力 (PA) の小さいものから、n-Propylamine ・ n-Butylamine ・ Pyridine ・ t-Butylamine ・ Diethylamine ・ Dipropylamine ・ Dimethylpyridine ・ Triethylamine の 8 つを使用した。

【結果と考察】各電荷数の Cytochrome c イオンと 7 つの標的分子との衝突反応後のスペクトルから、各々のプロトン移動絶対反応速度定数を見積もった。(図 1) いずれの標的分子の場合でも、蛋白質イオンの電荷数の増大と共に、反応速度は

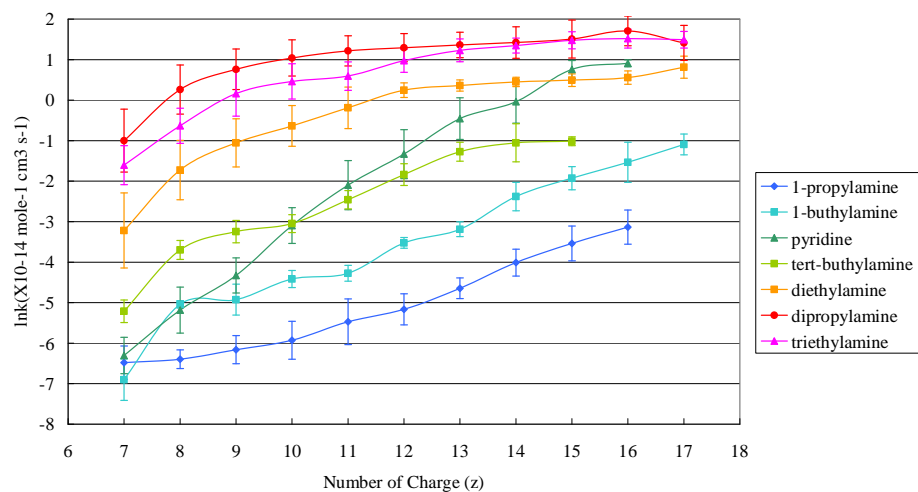


図 1, Cytochrome c イオンのプロトン移動の絶対反応速度定数

増大するという結果が得られた。これは、蛋白質イオンに付加したプロトンが増加すると、プロトン同士のクーロン反発によって蛋白質イオンの PA が小さくなるため、また、蛋白質イオンの構造が unfolding することによって標的分子が接近し易くなるため、と考えられる。

次に、ガスセル内の温度を変化させて測定を行った結果を示す。図2は電荷数( $z$ )15の Cytochrome c 多電荷イオンを選別し、Pyridine (Py)と衝突反応させたときの温度毎のマススペクトルである。また、この反応の親イオン(選別したイオン)と生成物イオンの分岐比を図3に示す。Pyridine を導入すると、Cytochrome c イオンから Pyridine へとプロトンが移動し、電荷数が減少した生成物イオンが増大していることが確認できる(図2(b).(c))。そして、反応場の温度を変化させることで、生成物イオンの分布が大きく変化している事が分かる(図2(c)~(f))。さらに分岐比からも、各生成物イオンの割合が温度と共に劇的に変化していることが確認できる。特に、320K 付近にて急激に電荷数の低い  $z=9,10,11$  の生成物イオンの割合が減少し、逆に電荷数の高い  $z=12,13,14$  のイオンが高くなるという結果が得られた。これは、この 320K 付近で Cytochrome c イオンの立体構造が変化しているためと考えられる。このような傾向は、 $z=15$  以外の Cytochrome c イオンでの反応においても観測された。また、以下の様なマススペクトルについて反応速度定数を見積もり、この温度依存性の結果からも Cytochrome c イオンの構造について考察をした。

同様の実験について、蛋白質試料を換えることで蛋白質試料ごとの比較、標的分子を Pyridine から Dimethylpyridine に換えることで標的分子のプロトン親和力と立体障害の影響についてなどの網羅的な測定を行い、蛋白質イオンの反応性と構造変化の温度依存性について様々な知見を得た。

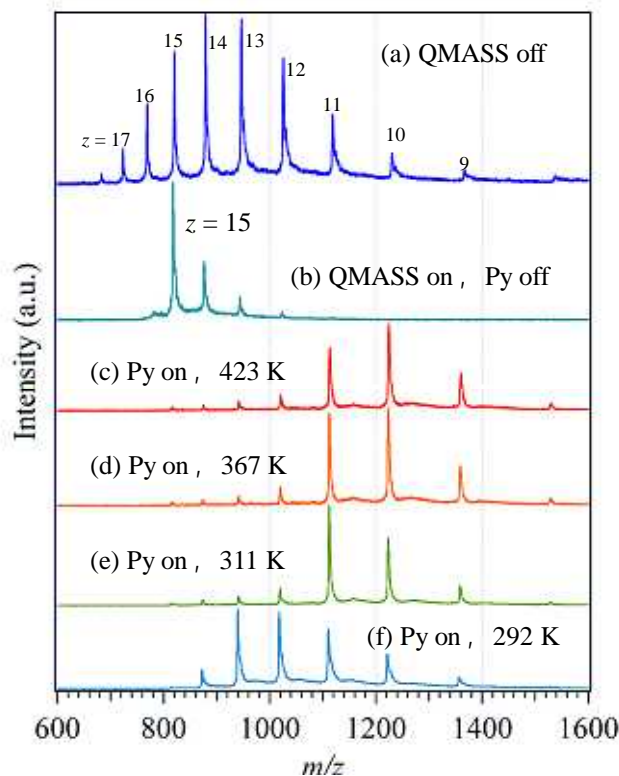


図2, Cytochrome c イオン( $z=15$ )と Pyridine (Py) との反応に関するマススペクトル

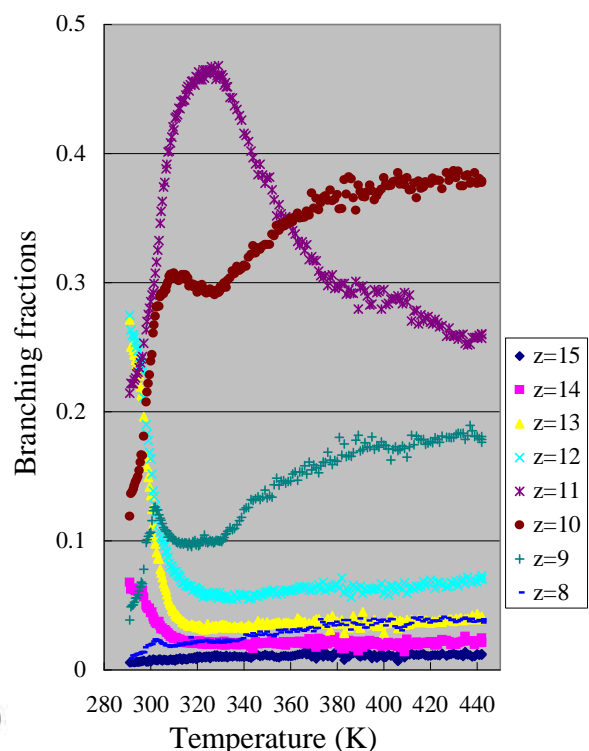


図3, Cytochrome c イオン( $z=15$ )と Pyridine との反応による生成物イオンの分岐比の温度変化

## 質量選別機能を備えた気相イオン NMR 分光法の開発

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 大阪府大・理<sup>2</sup>) ○富宅 喜代一<sup>1</sup>, 戸名 正英<sup>1</sup>, 藤原亮正<sup>2</sup>,  
石川 春樹<sup>1</sup>, 櫻井 誠<sup>1</sup>

【序論】生命科学、物質科学の進歩と相まって、検出感度の優れた質量分析法が構造解析の重要手段として広く用いられるようになってきている。しかし、この方法で得られる情報は質量数に限られており、構造の情報を引き出すために、解離生成物のデータを用いた種々の解析法が議論されてきているが、依然として多分野で構造解析の研究進展の大きな障害となっている。分子・クラスターの研究分野に限っても、気相イオンの構造解析には通常、赤外や紫外分光法等が用いられ、理論計算の結果との比較から構造の推定が試みられているが、サイズの増加とともに構造の特定は非常に困難となる。これらの問題は質量分析濃度で豊富な構造情報を得る解析法が欠落していることに起因している。我々はこの問題点を克服するために、NMR 法の原点である Rabi の分子線磁気共鳴法<sup>1)</sup>を新たにイオンに展開する気相イオンの核磁気共鳴分光法を提案し、開発を進めている。また核磁気共鳴の情報と同時にイオンの質量分析が行えるように、イオンサイクロトロン共鳴質量分析部の開発も同時に進めている。ここでは開発状況と種々の実験的問題点について議論する。

【測定原理】気相イオンはスペースチャージの影響が小さい、 $10^6$  個/cm<sup>3</sup>程度以下の濃度でしか扱えないため、RF 波の吸収、発光を利用した現状の NMR 分光法では、信号を得ることは

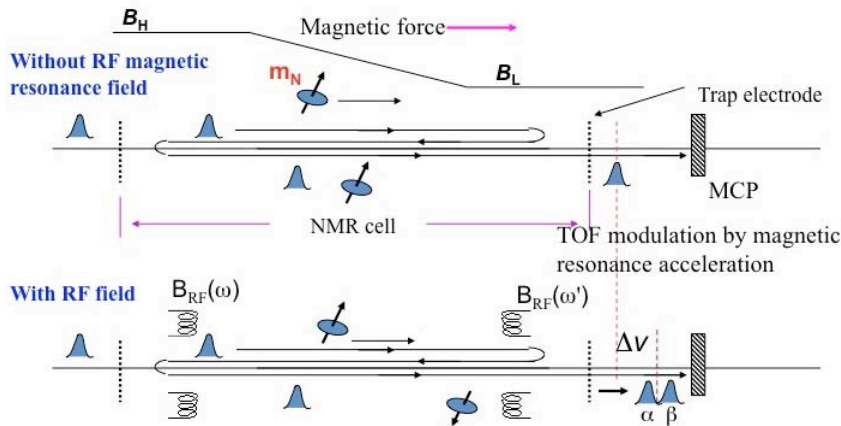


図1 測定原理の模式図

できない。本方法では核スピン副準位に分布したイオン数をカウントすることで、この濃度の問題を克服している。図1に測定原理の模式図を示す。均一な高磁場と低磁場および、その間に大きな傾斜磁場をもつ磁石内に、フロントゲートとバックゲートに相当する捕捉電極で構成された NMR セルを設置する。このセルは一種の Penning トラップに相当し、セル内に高磁場側からイオン束（例としてプロトン）を注入すると、イオンはサイクロトロン運動による磁気モーメントおよび核磁気モーメントと磁場勾配の相互作用で発生する磁気力のため加減速を伴いながらセル内を往復する。セル両端の均一磁場部に RF コイルを設置し、セル内を通過するイオンに  $\pi$  パルス（共鳴周波数をもつ弱磁

できない。本方法では核スピン副準位に分布したイオン数をカウントすることで、この濃度の問題を克服している。図1に測定原理の模式図を示す。均一な高磁場と低磁場および、その間に大きな傾斜磁場をもつ

磁石内に、フロントゲート

場)を照射すると、核スピンは反転する。気相での磁気緩和は遅いため $\alpha$ および $\beta$ スピンは連続的に加速または減速され、往復運動の回数が増えるに従って、図1のように核スピン状態の分極が起こる。一定時間後にバックゲートを開けて、MCP検出器により飛行時間(TOF)の変調として観測する。この測定で得られる速度増分( $\Delta v$ )を周波数に対してプロットすることにより、NMRスペクトルが得られる。

実際の装置では、NMRセルの上流にイオンサイクロトロン共鳴セルを設置し、イオン源で発生したイオンの捕捉と質量選別および速度選別を行う。

**【実験】**イオン源、ICR質量分析部及びNMRセル部の排気システムと制御回路を製作した。本方法では、低速イオンを勾配磁場型の超伝導マグネットの中で捕捉し、併置したRF磁場に共鳴するイオンの飛行時間の変調を観測することにより、磁気共鳴の情報を引き出す。このためマグネットとして、高磁場が12 T、低磁場が4 T、最大勾配30 T/mの超伝導磁石(JASTEC)を製作した。以下の実験では、磁場を9.4 Tに下げて行った。また測定原理の検証とクラスターへの応用を考慮して、試作器では超音速分子線法と光イオン化法を組み合わせたイオン源を用いている。イオンの検出は、マイクロチャンネルプレート(MCP)を採用しているが、1 T以上の磁場内で使用するためポーア径の小さいMCP( $< 5 \mu\text{m}$ )を用いている。

#### **【結果・考察】**

本気相NMR法を確立する第一段階として、ICR質量分析部の開発と質量スペクトル測定を行い、現在、分解能20000、信号検出に必要なイオン個数の最小値は350個の値を得ており、当初目標の基本性能に到達している。またNMRの測定原理となるイオンの磁気共鳴加速を実証するために、低速でかつ速度分布の狭いイオン束を必要とする。ここでは超音速分子線法を用いて速度分布の狭い中性分子線を発生させ、光イオン化後にポテンシャルスイッチで減速して、低速のイオン束(100 ~ 300 m/s)の発生を試みている。このイオン束をNMRセル内に導入し、磁場内に捕捉した低速のイオン束の質量選別と速度選別の実験を行っている。また図1に示す磁気共鳴加速の要となるNMR用RFコイル(NMRプローブ)の開発も進めている。コイルで発生する磁場の強度と均一性および $\pi$ パルスの発生条件は、コイル内に設置した水試料のNMR信号を観測することにより改良している。講演では装置の基本性能、開発状況と実験的問題点について議論する。

文献1. I. I. Rabi, et al., Phys. Rev. 55, 526 (1939).

(謝辞) NMRセルの製作に当たって、分子科学研究所の装置開発室に大変お世話になりました。また、ICR質量分析部の製作では、東京大学工学部丸山教授のご支援を得ました。

## ジスルフィド結合を含んだプロトン化ペプチドについての 高エネルギー電子移動解離と低エネルギー電子移動解離

○松本真哉\*・笹岡江美子\*・藤原亮正\*・早川滋雄\*・長尾博文\*\*・豊田岐聡\*\*\*・和田芳直\*\*\*\*・田尻道子\*\*\*\* (阪府大院理\*・阪大科学教育機器リノベーションセンター\*\*・阪大院理\*\*\*・阪府立母子保健総合医療センター\*\*\*\*)

【序】プロテオーム解析は、生体高分子の構造や機能を知る上で重要な手段であり、ジスルフィド結合したペプチドの分析は、たんぱく質の二次構造を決定する上で、重要な役割を果たす。今回 S-S 結合をもつペプチドと、S-S 結合を開環したペプチドである環構造を形成するのに必要な S-S 結合の元となる Cysteine を Alanine に置換したペプチドを用いて、電子移動解離における S-S 結合の影響を調べた。

【実験】ジスルフィド結合を持つペプチドとして今回は Vasopressin (Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly) と Cys を Ala で置換した [Ala<sup>1,6</sup>]Vasopressin (Ala-Tyr-Phe-Gln-Asn-Ala-Pro-Arg-Gly) を用いて測定を行った。試作の磁場型タンデム質量分析装置で高エネルギー電子移動解離 { HE-ETD (High Energy - Electron Transfer Dissociation) } を測定し、市販のリニアイオントラップ質量分析装置で低エネルギー電子移動解離 { LE-ETD (Low Energy - Electron Transfer Dissociation) } を測定した。

HE-ETD は、10kV に加速したプレカーサーイオンをアルカリ金属ターゲットと衝突させ、ps オーダーで起こると考えられる電子移動により解離させる方法である。LE-ETD は数 10eV のイオンを負イオンとイオントラップ内で反応させ電子移動を起こす。機構として以下の通りである。



(AB=プレカーサーイオン, T=アルカリ金属ターゲット、もしくは負イオン)

またペプチド骨格開裂フラグメントは以下の図 1 に従い命名されている。HE-ETD, LE-ETD のどちらの過程からも N-Cα 骨格開裂により c-type, z-type イオンを主に検出することが報告されている<sup>1)2)</sup>。

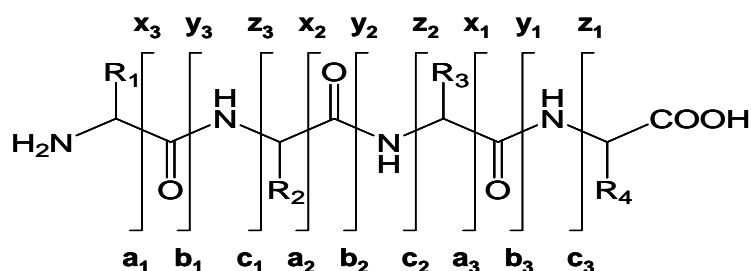


図 1 ペプチド骨格開フラグメントの命名

【結果と考察】測定した HE-ETD, LE-ETD スペクトルを図 2 に示す。HE-ETD { 図 2 (a), (c) }, LE-ETD { 図 2 (b), (d) } を比較した際、HE-ETD (a), (c) では LE-ETD (b), (d) と比べ、観測されたピークがより多く、かつ  $m/z$  200 以下にピークを観測している。 $m/z$  200 以下のピークは構成アミノ酸の情報をもつインモニウムイオンと呼ばれるものである。全てのスペクトルで z<sub>3</sub> 以外の z-type イオンがシリーズで検出されている。これはアミノ酸配列中の C 末端に近い Arg がプロトン

を保持するため、骨格開裂を起こした際に C 末端を含む z-type イオンを検出しやすいためと考えられる。z3 イオンが検出されていない理由として Pro が電子移動により N-Ca 結合の開裂を起こしても Pro の環状構造によりフラグメントイオンとして検出されないためである<sup>3)</sup>。LE-ETD(b)のみではアミノ酸の完全な配列決定が不可能であるが、HE-ETD(a)ではシリーズで観測された y-type イオンによりアミノ酸配列の決定が可能となる。

Vasopressin は S-S による環構造が形成されているためフラグメントイオンを検出するには S-S 結合の環開裂と主鎖の解離を必要とする。(a), (b)の両方で観測されるように 主鎖の開裂と S-S 結合が開裂したフラグメントイオン{例 (z5, b4)}もしくは C-S 結合が開裂したフラグメントイオン {例 (z4-S, b5+S)}を主に検出している。観測された z4 イオンと z4-S イオンの強度を比較した際、z4-S イオンの方が強く観測され、z4-S イオンの対となる c5+S イオンが観測されていない。このことは N-Ca 骨格開裂と Cys 側鎖の C-S 結合が協奏的に開裂し、電荷は z4-S フラグメントに帯電していると考えられることができる。

以上より y,z-type 両シリーズから HE-ETD スペクトルは S-S の環構造を持つペプチドに対しても、アミノ酸配列の同定が可能であり、ジスルフィド結合を含むペプチドは電子移動による解離により、S-S 結合よりも C-S 結合を優先して開裂すると考えることができる。このことをアミノ酸配列の類似した{ Vasotocin ( Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly ), Oxytocin ( Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly ) }からも検証を行った。

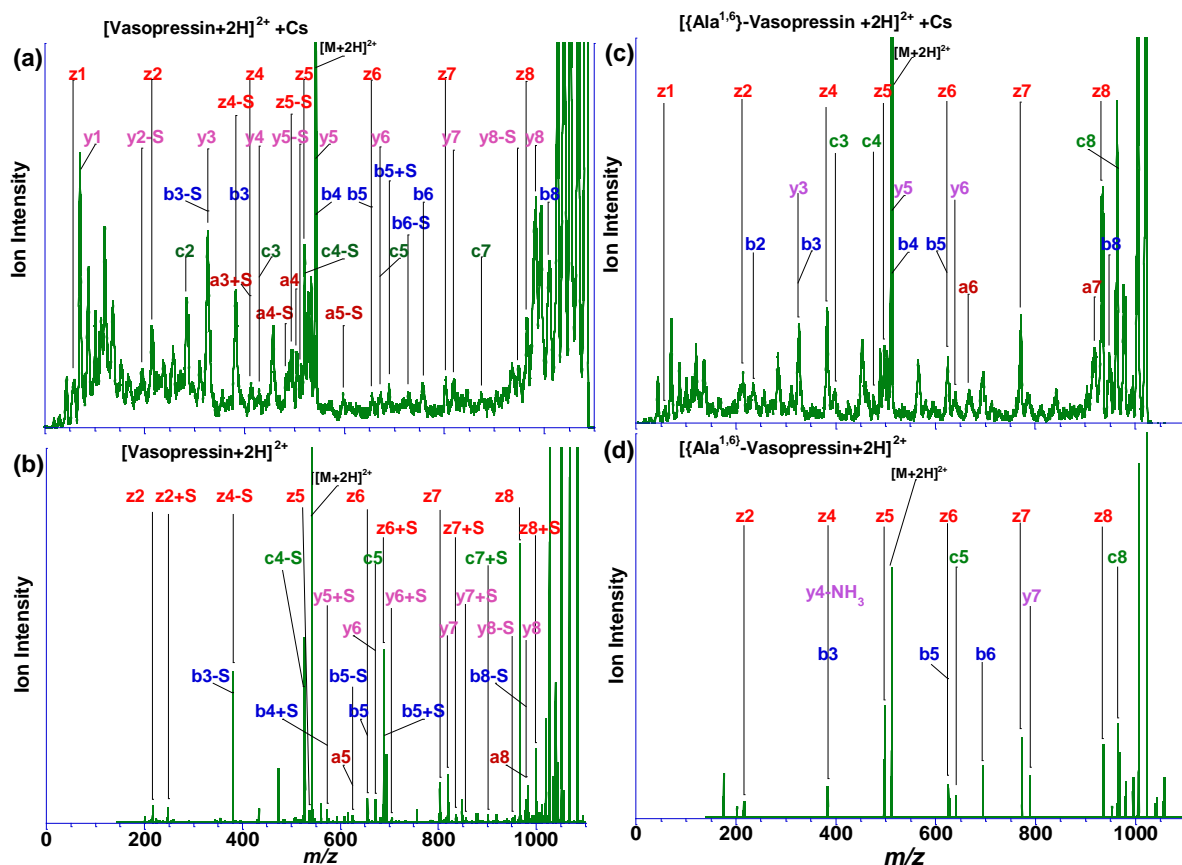


図 2 HE-ETD スペクトル(a) Vasopressin,(c) [Ala<sup>1,6</sup>]Vasopressin  
LE-ETD スペクトル(b) Vasopressin,(d) [Ala<sup>1,6</sup>]Vasopressin

- 参考文献 1) Syka, J. E. P.; et,al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2004, 101, 9528–9533.  
2) Hayakawa, S.; et. al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2008, 22, 567–572.  
3) Hayakawa, S.; et.al. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7936–7949.

電子移動で生成した励起中性モノハロメタン  
 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) の解離機構

(阪府大院理) つじなか たいが ふじはら あきまさ まつばら ひろし はやかわ しげお  
 辻中 大雅, 藤原 亮正, 松原 浩, 早川 滋雄

【序】励起中性種の解離機構の解明は、化学反応の基礎的な情報を与えるために重要な課題である。またモノハロメタンの解離はオゾン層の破壊とも関連し、光解離による研究が多く報告されている<sup>1,2)</sup>。我々は今までに、ハロゲンを2原子含む  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) について、解離機構をエネルギーレベルと対応させて検討したところ、その機構は光解離での報告<sup>3)</sup>とは、明確な相違があることが分かった<sup>4,5)</sup>。今回、ハロゲンを1原子含む  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) について電荷逆転質量分析法 (Charge inversion mass spectrometry) を用いて実験を行い、励起中性種の解離機構を検討した。 $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) の実験を含むこれまでの電荷逆転質量分析法では、Target として使用したアルカリ金属のイオン化エネルギーが大きいほどピーク幅が狭くなる傾向であったが、今回 Na targetを用いた場合 Cs や K を用いた場合より幅が広がるピークを見出した。この挙動についてエネルギー準位や運動エネルギー放出 [Kinetic Energy Release (KER)] から議論する。

【実験】本研究では、当研究室で開発した電荷逆転質量分析法<sup>6)</sup>を用いた。本装置は、Target にアルカリ金属 (Cs, K, Na) を用いることによりプレカーサーイオンが Target と2回衝突連続1電子移動を起こし負イオンを生成することで、励起中性種の解離が観測できる。特に中性化

が近共鳴で起こるため特定の内部エネルギーを持つ励起中性種からの解離情報を得ることができる。 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) を70 eVの電子イオン化法によりイオン化した  $\text{CH}_3\text{X}^+$  について、アルカリ金属ターゲットを用いて電荷逆転スペクトルを測定した。 $\text{CH}_3\text{I}$  は市販品を用い、 $\text{CH}_3\text{Br}$  は  $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{HBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  は  $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{PCl}_5$  からそれぞれ合成した。

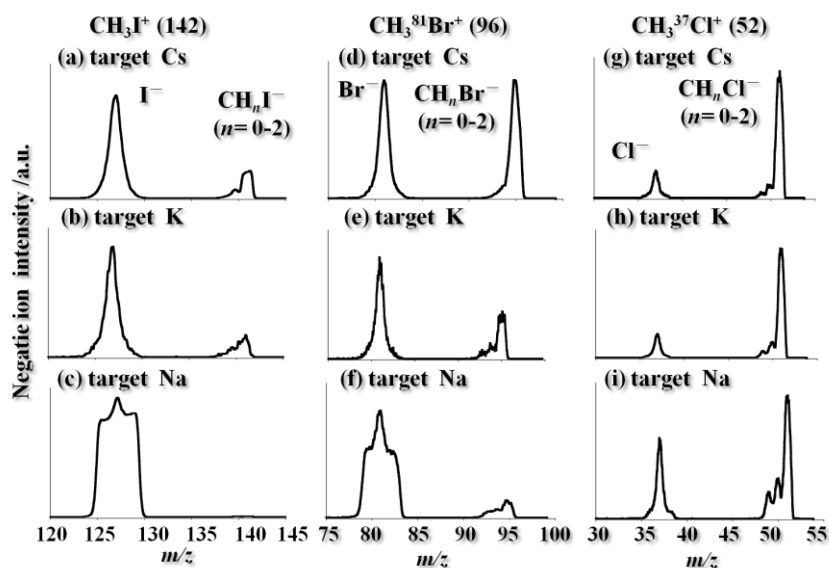


Fig.1. Charge inversion spectra of  $\text{CH}_3\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) measured using alkali metal targets : (a)  $\text{CH}_3\text{I}$ , Cs ; (b)  $\text{CH}_3\text{I}$ , K ; (c)  $\text{CH}_3\text{I}$ , Na ; (d)  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ , Cs ; (e)  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ , K ; (f)  $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ , Na ; (g)  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ , Cs ; (h)  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ , K ; (i)  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ , Na.

## 【結果と考察】

Fig.1(a)-(i) に入射イオンを $\text{CH}_3\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) とした Charge inversion スペクトルを示す。これらの図に示されるように、ハロゲン脱離で生成する $\text{X}^-$  とH脱離で生成する $\text{CH}_2\text{X}^-$  が主フラグメントとして観測され、わずかに

$\text{CHX}^-$ ,  $\text{CX}^-$  も観測される。H 脱離の相対強度は  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$  の順に、Target では  $\text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$  の順に大きくなる。Fig.2 に、 $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) の中性種、イオン、フラグメント、および近共鳴で生成する励起中性種のエンタルピーを示す。H 脱離の相対強度の順は Fig.2 における励起中性種  $\text{CH}_3\text{X}^*$  と  $\text{CH}_2\text{X}+\text{H}$  とのエネルギー差 [Available Energy (AE)] の順と一致し、 $\text{CH}_3\text{X}^*$  における H 脱離過程はAEの大きい解離が優先して起こることを示している。

Na target における  $\text{X}^-$  のピーク形状は、台形ピークの上に三角形のピークが乗った形をしている。質量スペクトルにおいて台形のような幅の広いピークが観測されるのは、質量中心系で球状に大きな運動エネルギー放出 (KER) が起こっていることを示している。Fig.1 (c), (f), (i) で、Na target における  $\text{X}^-$  の三角形部分に対応する KER 値は  $\text{I}^- = 0.038 \text{ eV}$ ,  $\text{Br}^- = 0.063 \text{ eV}$ ,  $\text{Cl}^- = 0.085 \text{ eV}$  となる。Fig.2より、 $\text{CH}_3 + \text{X}$  に解離するAE値は  $\text{X} = \text{I} : 1.94 \text{ eV}$ ,  $\text{X} = \text{Br} : 2.34 \text{ eV}$ ,  $\text{X} = \text{Cl} : 2.57 \text{ eV}$  となり、KER/AE値が  $\text{X} = \text{I} : 2.0\%$ ,  $\text{X} = \text{Br} : 2.7\%$ ,  $\text{X} = \text{Cl} : 3.3\%$  と非常に小さいことから、AE の一部が  $\text{CH}_3$  の内部エネルギーに緩和されてから解離が起こっていると考えられる。これに対し、 $\text{X}^-$  の台形部分に対応する KER 値は  $\text{I}^- = 2.02 \text{ eV}$ ,  $\text{Br}^- = 2.49 \text{ eV}$ ,  $\text{Cl}^- = 2.58 \text{ eV}$  であり、KER/AE値は、 $\text{X} = \text{I} : 104\%$ ,  $\text{X} = \text{Br} : 106\%$ ,  $\text{X} = \text{Cl} : 100\%$  となる。台形部分においては KER/AE値がほぼ同じ値であることから、Na target での励起中性種のポテンシャルエネルギーは、反発ポテンシャルと交差できる位置にあり、台形のピークは  $\text{CH}_3$  がほとんど内部エネルギーをもたない反発ポテンシャルからの解離であると考えられる。

## 参考文献

- 1) D.Townsend, S.K.Lee, A.G.Suits, *J.Phys.Chem. A*, **108**, 8106-8114 (2004).
- 2) A.Alekseyev, H.Liebermann, R.Buenker, *J.Chem.Phys.*, **126**, 234102-234112 (2007).
- 3) P.Sharma, R.K.Vatsa, D.K.Maity, S.K.Kulshreshtha, *Chem.Phys.Lett.*, **382**, 637-643 (2003).
- 4) T.Sasaki, S.Hayakawa, H.Matsubara, *J.Mass Spectrom.*, **43**, 1679-1685 (2008).
- 5) S.Hayakawa, T.Sasaki, H.Matsubara, *Chem.Phys.Lett.*, **463**, 60-64 (2008).
- 6) S.Hayakawa, *J.Mass Spectrom.*, **39**, 111-135 (2004).
- 7) S.G.Lias. et al., *J. Phys.Chem.Ref.Date*, **17** (Suppl.1), 1-861 (1988).

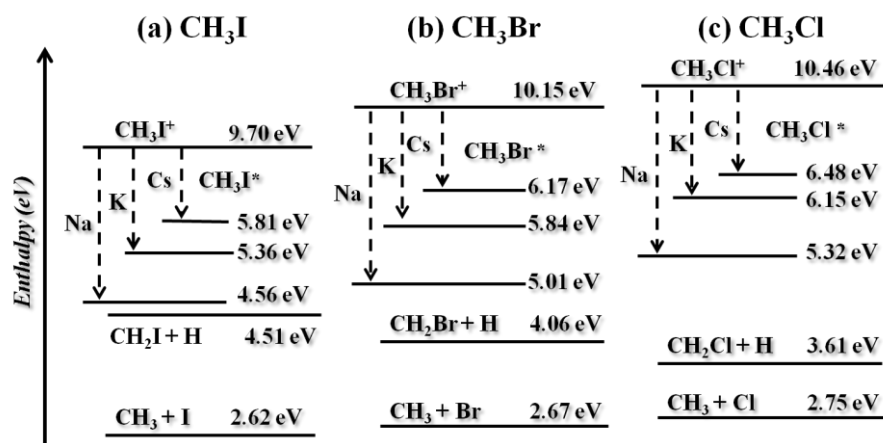


Fig.2. Heats of formation of the neutral and cationic forms of (a)  $\text{CH}_3\text{I}$ , (b)  $\text{CH}_3\text{Br}$  and (c)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in eV. The thermochemical values are taken from Ref.7. The energy levels predicted by near-resonant neutralization with alkali metal targets are shown as dashed.