

(東北大院理¹、東北大理²、豊田理研³) ○岸本直樹¹、木村美紅²、大野公一³

【序】 希ガスの準安定励起原子を用いた衝突イオン化（ペニングイオン化）反応で放出される電子の運動エネルギー分布を電子分光法を用いて測定することで、標的分子の電子構造や電子の空間的拡がりに関する情報を得ることが出来る。これまで、開殻系の遷移金属錯体の電子構造は、電子相関効果が大きい上に、スピン状態が複雑に関係するため理論計算が困難で、あまり議論されてこなかった。本研究では、気相の開殻系遷移金属錯体（メタロセン）について、準安定励起原子の衝突エネルギーを分解した2次元ペニングイオン化電子分光法¹⁾と非経験的分子軌道法による量子化学計算によって、イオン化反応の立体ダイナミクスを観測し、開殻系メタロセンの電子構造を決定するのに重要な情報を得た。

【方法】 衝突エネルギー／電子エネルギー分解2次元ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成したHe*励起原子ビームを擬似ランダムチョッパーで変調した。電子エネルギー分析器の電位を掃引しながら、He*原子の飛行時間と電子エネルギーの2パラメーターに対応した多チャンネル測定器で電子計測数を記録した後、バンド強度（部分イオン化断面積）の衝突エネルギー依存性（CEDPICS）を解析した。イオン化状態の計算には、多体摂動論に基づいたOVGF法のP3 (partial third-order approximation) 計算を用いた。基底関数は中心金属に6-311G*基底、C原子とH原子にはcc-pVDZ基底を用い、ニッケロセンNi(η^5 -C₅H₅)₂とバナドセンV(η^5 -C₅H₅)₂の中性基底電子状態をそれぞれ³A_{1g}と⁴A_{1g}として計算した。

【結果と考察】 図1にNi(η^5 -C₅H₅)₂について、観測したHe*(2³S)ペニングイオン化電子スペクトルと、P3計算の結果を示す。観測されたイオン化バンドは、 α スピン電子と β スピン電子のイ

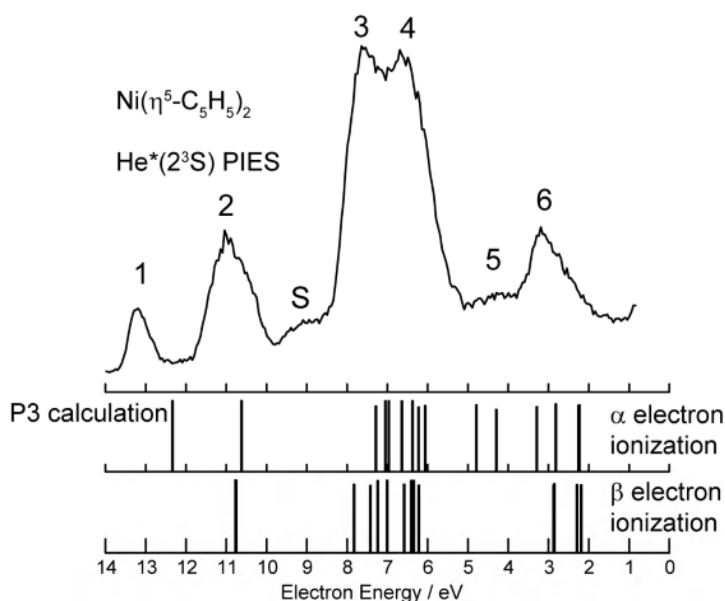


図1. ニッケロセン Ni(η^5 -C₅H₅)₂ のペニングイオン化電子スペクトルと量子化学計算(P3)による理論イオン化スペクトル

オン化に対応している。本研究で、バンド1や5は、 α スピン電子にのみ対応していることと、明瞭に対応する分子軌道のないバンドSの存在が明らかになった。また、同様の結果が $V(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ についても得られた。

よく使われている交換相関ポテンシャル B3LYP を用いた密度汎関数法による軌道エネルギー準位をイオン化バンドに対応させると、観測されたバンドSは、 $4e_{1g}(d_{xz}, d_{yz})$ 軌道からのイオン化と解釈することも可能である。しかしながら、このバンドの CEDPICS を観測した結果 (図2) では、負の衝突エネルギー依存性が大きく ($m = -0.50$)、バンド1 ($5e_{1g}, d_{xz}, d_{yz}$) の負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.76$) とはかなり異なっていることから、バンドSが $4e_{1g}$ 軌道に対応するとは考えにくい。フェロセン $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ でも、電子相関による配置混成の大きな計算結果と、観測された電子エネルギーの大きなバンドの CEDPICS が矛盾しないことが確認されている²⁾ことから、本研究では $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ のバンドSを CEDPICS の傾きのよく似たバンド3のサテライトバンドであると解釈した。

バンド1の大きな負の衝突エネルギー依存性 ($m = -0.76$) はシクロペンタジエニル環の中心近傍に広がった強い引力的な相互作用領域を示している。標的分子と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の相互作用ポテンシャル計算に、我々は $\text{Li}(2^2\text{S})$ 原子を用いたモデル計算を行ってきた。本研究では、 $^3\text{A}_{1g}$ 状態のニッケロセンに対して、 $\text{Li}(2^2\text{S})$ 原子を用いて2重項状態と4重項状態について計算したところ、どちらもシクロペンタジエニル環の中心近傍で引力的なポテンシャルを、CH結合近傍で斥力的なポテンシャルを得た。

【参考文献】

- 1) N. Kishimoto and K. Ohno, *Int. Rev. Phys. Chem.* **26**, 93(2007).
- 2) N. Kishimoto and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **113**, 521(2009).

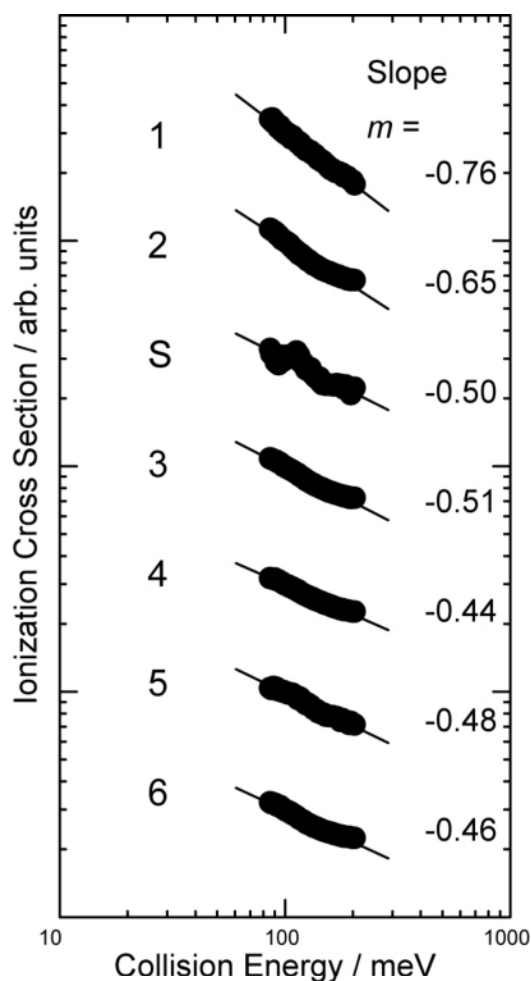


図2. ニッケロセン $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ の部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

4A04

分子—分子反応 ($\text{CH}(\nu = 0, J, F_i) + \text{O}_2$) にみられる回転状態の組み合わせに依存した特異な反応性の検証

(阪大院理) ○大山 浩・山川潔・織田遼・長町有起・笠井俊夫

【序】 分子—分子系の反応では、分子の回転状態の組合せに依存した分子間ポテンシャルの平均化が行われるため、反応性もまた回転状態の組合せに依存した多次元的側面を持つと期待される。本研究では、炭化水素の燃焼反応の素反応として重要な CH ラジカルの酸化反応における、回転状態の組合せに依存した反応性と配向依存性についての研究結果を報告する。

【実験】 六極不均一電場により、 CH ラジカルの回転状態 $\text{CH}(J, F_i)$ を選別した。一方、酸素分子線の回転状態分布 $f(K_{\text{O}_2})$ は、ノズル背圧 $P(\text{O}_2)$ を変えて変化させた。(700 torr, 400 torr, 100 torr, Cell; 回転温度は、それぞれ 10 K, 25 K, 180 K, 300 K)。回転状態選別した $\text{CH}(J, F_i)$ 分子線と酸素分子線を反応させ、生成した $\text{OH}(A)$ 強度の六極不均一電場強度依存性 $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$ を測定した。異なる O_2 ビーム条件間の相対反応断面積 $F(P_{\text{O}_2}, V_0)$ は、四重極質量分析計で求めた O_2 フラックス $I(\text{O}_2)$ で $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$ を規格化して評価した。 $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$ を $I_{J, F_i}^{\text{CH}}(V_0)$ を用いて再現することで CH の各回転状態の反応断面積 $\sigma_{J, F_i}^{\text{CH}}(P_{\text{O}_2})$ を求め、その酸素分子の回転状態分布依存性を求めた。この結果より、 CH と O_2 の回転状態の組合せ ($\text{CH}(J, F_i) \times \text{O}_2(K_{\text{O}_2})$) に依存した反応性を検証した。合わせて、 $\text{CH}(1/2, F_2, M=1/2) + \text{O}_2(K_{\text{O}_2}=1)$ の回転状態の組合せに対して、 CH 配向依存性を測定した。

【結果と考察】 回転状態 $\text{CH}(J, F_i)$ の集束曲線 $I_{J, F_i}^{\text{CH}}(V_0)$ を図1に示す。(1) (○) $|1/2, F_2\rangle$, (2) (●) $|3/2, F_1\rangle$, (3) (□) $|3/2, F_2\rangle$, (4) (■) $|5/2, F_1\rangle$, (5) (△) $|5/2, F_2\rangle$, (6) (▲) $|7/2, F_1\rangle$ 。この CH 分子線条件下で求めた六極不均一電場印加電圧 $V_0 = 6\text{kV}$ および 4kV における相対 $\text{OH}(A)$ 生成反応断面積 $F(P_{\text{O}_2}, V_0)$ の酸素分子線のノズル背圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性を図 2(A)に、また $\text{OH}(A)$ の強度の六極不均一電場強度依存性 $I_{\text{chemi}}(P_{\text{O}_2}, V_0)$ の

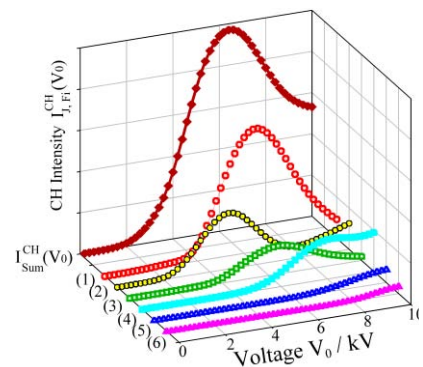


図1 回転状態 $\text{CH}(J, F_i)$ の集束曲線

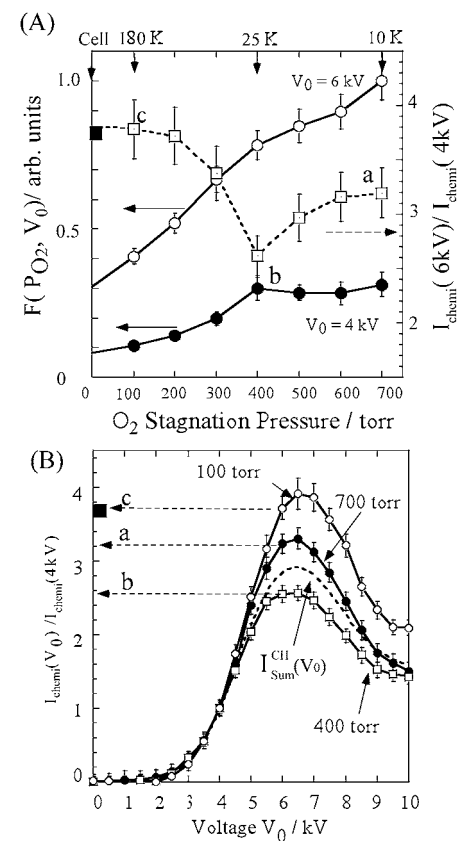


図 2 $\text{OH}(A)$ 強度の六極不均一電場強度依存性の酸素分子線のノズル背圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性

ノズル背圧 $P(O_2)$ 依存性 ($V_0 = 4\text{ kV}$ で規格化) を図 2 (B) に示す。これより反応性および $I_{\text{chemi}}(P_{O_2}, V_0)$ の形状が酸素分子線のノズル背圧(回転状態分布 $f(K_{O_2})$) により大きく変化していることが分かる。言い換えれば、CH の回転状態選別反応断面積 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$ が O_2 の回転状態に大きく依存することが分かる。 $I_{\text{chemi}}(P_{O_2}, V_0)$ を $I_{J,F_i}^{\text{CH}}(V_0)$ を用いて再現することで求めた CH の回転状態選別反応断面積 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$ の酸素分子線の回転分布 $f(K_{O_2})$ の変化に伴う様子を図 3 に示す。 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$ は、 $f(K_{O_2})$ に大きく依存し、酸素分子線の回転温度 $T_{\text{rot}}(O_2)$ の低下に伴って、最も反応性の高い CH の回転状態は、 $|N=2\rangle$ から $|N=1\rangle$ に変化することが分かった。これより CH と O_2 の回転状態の組合せによって、反応性が大きく異なることが分かる。 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$ の $f(K_{O_2})$ 依存性より、下記の特定の回転状態の組合せにおいて、特に反応性が高いことが分かった。

$$\sigma[\text{CH}|1/2, F_2\rangle \times O_2 |K_{O_2} = 1\rangle], \sigma[\text{CH}|3/2, F_1\rangle \times O_2 |K_{O_2} = 3\rangle]$$

ここでは、回転状態の組合せに依存した反応性を **反応の回転相関** と呼ぶことにする。加えて、回転相関の要因を明らかにする目的で、顕著な回転相関が見られた回転状態の組合せに関して CH ラジカルの配向依存性を測定したところ、立体選択性は見られなかった。

これらの結果より、反応の回転相関の要因として、以下の2つの可能性が考えられる。

1. 回転状態の組合せに依存した高効率な再配向
 2. 回転状態の組合せに依存した反応ダイナミクス
- これらの可能性の詳細については当日発表する。

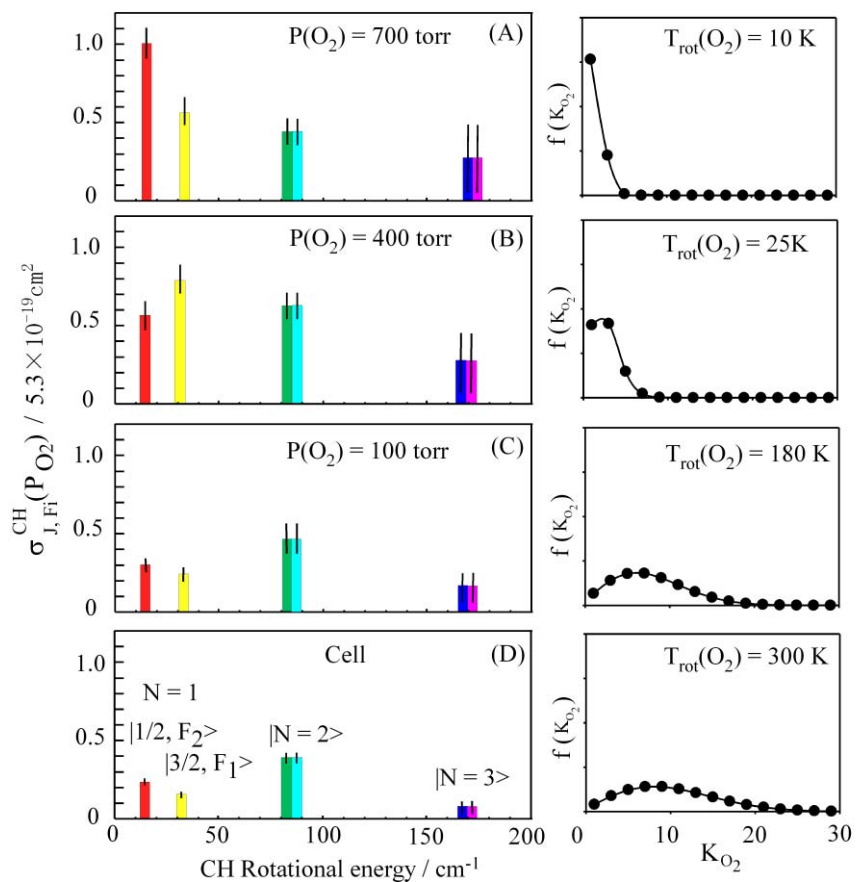


図 3 状態選別反応断面積 $\sigma_{J,F_i}^{\text{CH}}(P_{O_2})$ の酸素分子線の回転状態分布 $f(K_{O_2})$ 依存性

振動回転状態選択散乱分布測定による O(¹D) + CD₄ → OD + CD₃ 反応メカニズムの解明

(理研・基幹研¹, 広大院・理², 京大院・理³) ○小城吉寛¹, 高口博志^{1,2}, 鈴木俊法^{1,3}

励起酸素原子 O(¹D)は多くの安定化学種との間に大きな反応断面積を有する。これは標的化学種の化学結合への挿入により基底電子状態の中間体を生成し、やがて分解する挿入型機構に反応障壁が存在しないからである。しかし、例えば代表例である O(¹D)+CD₄→CD₃+OD 反応でもメタノール中間体(CD₃-O-D)を経る反応が主経路であるものの、他の経路としてO(¹D)とC-D結合が共線的な遷移状態を経由する引き抜き型機構も存在すると推測される。引き抜き反応はメタノールの電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)で進行するものであり、理論研究によると入り口付近に数 kcal/mol 程度の反応障壁があると予測される[1]。しかし、挿入型機構と引き抜き型機構の反応生成物は同一であるため、後者の同定は困難であった。我々は、生成物 CD₃ の回転状態を選択した散乱分布測定により、引き抜き型機構の実験的検出に初めて成功し、本討論会で報告した[2,3]。今回は、さらに詳細な反応メカニズム解明を目指し、①振動基底状態 CD₃ の回転状態分布と、②振動励起状態 CD₃ の散乱分布測定を行った。

実験は交差分子線散乱画像観測法で行った。O₂ (1%O₂/He)を真空紫外レーザーで光解離(O₂+hv(157nm)→O(¹D)+O(³P))してO(¹D)原子線を生成し、標的であるCD₄(10%CD₄/He)分子線と交差させた。衝突エネルギーは前回と同様 5.6±0.8 kcal/mol である。生成したCD₃ラジカルを、波長約 333nm の紫外レーザー光により 3p Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)でイオン化した。そして、レーザー波長を選択することで、CD₃ の振動・回転状態を選別しながらイオン化し、2次元検出器に散乱分布を投影し画像観測した。

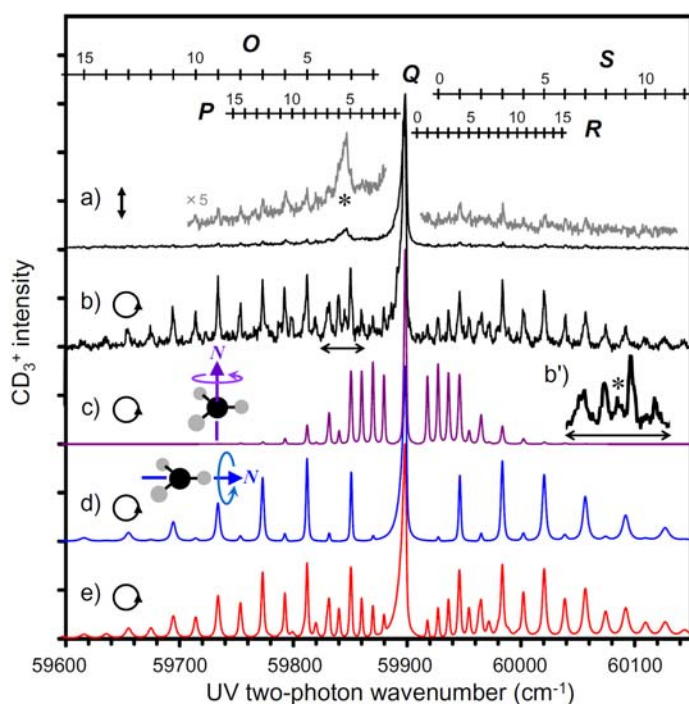


図1 (a) 直線偏光 (b) 円偏光のレーザー光で測定されたCD₃ の REMPI スペクトルのオリジンバンド付近。(c)(d)(e) 円偏光に対するシミュレーション($T_N = 500\text{K}$)。(c) 最大 K 値のみ、(d) $K = 0$ のみ、(e) $T_K = 50\text{K}$ 。(b')は、(b)の矢印領域を拡大したもの。*で示したピークは、 1_1^1 バンドの Q 枝。

CD₃ の REMPI スペクトルには、面外変角振動($\nu_2 = 0-3$)のホットバンド(0_0^0 , 2_1^1 , 2_2^0 , 2_3^1)が観測された。その中で、最も強度の大きな 0_0^0 バンドの回転構造を図 1a, b に示す。直線偏光を用いたイオン化(図 1a)では、Q 枝だけが強く現れ、他の回転枝の回転解析は困難であった。そこで円偏光(図 1b)を用い、明瞭な O, P, R, S 枝を観測することが出来た。この回転構造を、核スピン重率 $g_{N,K}$ 、二光子遷移の回転線強度、共鳴状態の前期解離速度等を考慮して解析した。分子回転の量子数 N およびその対称軸への射影成分 K に関する分布には、有効温度を仮定した Boltzmann 分布を用いた。スペクトルの K 分布に対する依存性を理解するために、図 1c と 1d に極端な K 分布を仮定した場合の計算結果を示す。最大の K 値のみ($K = N$ または $K = N - 1$, 図 1c)が

分布するとした仮定では P、R 枝が優勢となり、逆に $K = 0$ のみ (図 1d) を仮定した計算では O、S 枝が支配的となる (P、R 枝の回転線強度は 0)。図 1d で回転線に強弱が現れる理由は、 $K = 0$ 準位の $g_{N,K}$ が N の偶奇に対して 1:10 となるためである。実際に測定されたスペクトル (図 1b) は、 $T_N = 500\text{K}$ および $T_K = 50\text{K}$ とした計算スペクトル (図 1e) でよく再現されることが分かった。この結果は、生成する CD_3 が低い K 準位に集中していること、すなわち分子回転の角運動量 N が分子平面に平行になることを示している。

一方、散乱分布測定には、直線偏光による S 枝または Q 枝を経由したイオン化を用いた。図 2a, b, c は、 $\text{CD}_3(v=0)$ の $N=3, 7, \sim 15$ の散乱分布であり、その特徴は、①前方 (CD_4 ビームの方向) に集中する強い分布と、②後方から側方の明瞭な環状構造である。①は連続的な速度分布を示し、 N に対する依存性は小さい。この成分は、大きな衝突パラメータで起こる挿入反応に由来し、中間体である CD_3OD の寿命が回転周期以下であるために散乱分布が前方後方対称にならない。速度分布が連続的であることは、対生成する OD が強く回転励起されてことを示す。一方、②の環状構造は CD_3 の回転励起と共に弱くなり、c では消失している。c に見られるわずかな後方散乱成分は挿入機構によるものである。離散的な構造は、対生成する OD が回転励起されていないこと、さらに振動量子数が $v_{\text{OD}} = 4, 5, 6$ であることを示している。したがって、この成分は、励起状態 PES 上で O-D- CD_3 の共線配置を経由する引き抜き機構に帰属される。強い振動励起は早期障壁に特徴的である。この環状構造は、 $\text{CD}_3(v_2=2)$ の散乱画像 (図 2d,e) にも明瞭に観測された。 $v=0$ と比べて環状構造の成分比が大きく、 $v_2=2$ の生成に引き抜き機構が大きく寄与していることがわかる。また、 $v=0$ の環状構造よりも、さらに前方まで回り込んでいることは、O-D- CD_3 の共線配置から外れた配置での反応 (すなわち cone of acceptance の中心から

ずれた衝突) が $v_2=2$ の生成に関わっていることを示唆している。対して、面内対称伸縮モードが励起された $\text{CD}_3(v_1=1)$ の散乱分布 (図 2f) は、構造のない前方散乱が支配的であり、 $\text{CD}_3(v_1=1)$ の生成が挿入機構によることが分かった。 $v=0$ に対する $v_1=1$ の生成比は数%であり、挿入機構においても C-D 伸縮がほぼ傍観者となっていることが推察できる。

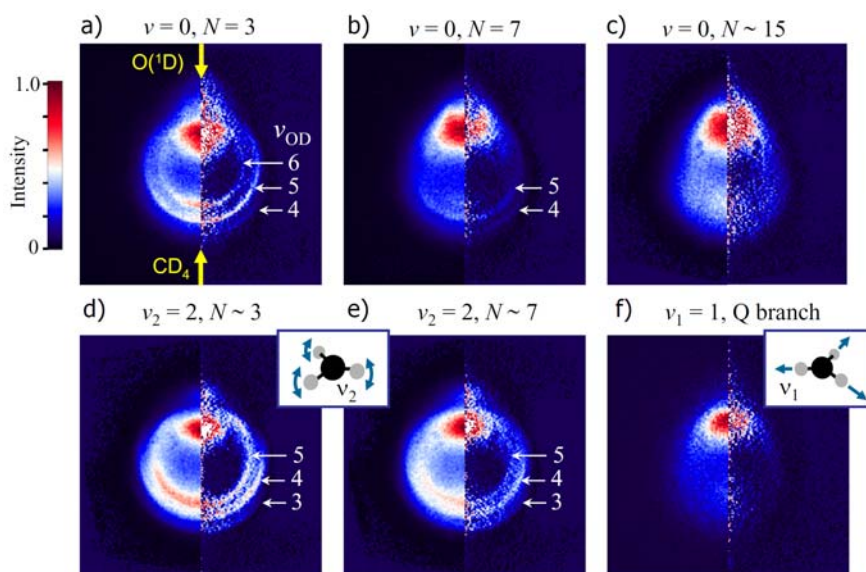


図 2 生成 CD_3 の散乱画像 (左半分: 測定画像、右半分: 断層像)。分子線の相対速度ベクトルの向きを a) に矢印で示した。環状の後方散乱には、対応する対生成 OD の振動量子数 (v_{OD}) を付した。

参考文献

- [1] J. Hernando, J. Millán, R. Sayós, and M. González, *J. Chem. Phys.* **119**, 9504 (2003).
- [2] H. Kohguchi, Y. Ogi, T. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 7222 (2008).
- [3] 第 2 回分子科学討論会(2008) **4C08**

ピラジン及びフランの超高速励起状態ダイナミクス

(JST¹, 理研², 京都大学³, Freie Univ.⁴, Humboldt Univ.⁵) ○鈴木 喜一^{1,2,3}, 藤 貴夫², 堀尾 琢哉^{1,2,3}, 鈴木 俊法^{1,2,3}, Mitrić Roland⁴, Werner Ute⁵, Bonačić-Koutecký Vlasta⁵

【序論】 励起状態からの電子緩和において、円錐交差(CI)を介した内部転換は普遍的に重要である。特に、核酸塩基の光安定性における内部転換の役割については、近年非常に関心が高い[1]。本研究では、時間分解光電子イメージングを使って、基本的ヘテロ環化合物であるピラジン、ピラジン重化物[2,3]、フランの内部転換過程を実時間で測定した。

ピラジンの $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換は促進モードが一つしかないため、取り扱いが容易であり、多くの理論研究が為されている。1991年に Seel-Domcke は、時間分解光電子分光によって、ピラジンの内部転換を実時間観測する理論提案を行ったが[4]、予測された S_2 状態の寿命が 30fs と非常に短いため、これに成功した実験は無かった。我々も 1999年に最初の実験を行ったが、時間分解能が 300 fs 程度であり、内部転換後の S_1 分子の寿命しか観測できなかった[5]。本研究では、800 nm(25 fs)の基本波と 400 nm(30 fs)の第二次高調波から、264 nm(14 fs)、198 nm(17 fs)の光を生成し、初めて実時間観測に成功した。

一方、Seel-Domcke が提案した光電子の運動エネルギー分布の時間変化は、必ずしも電子緩和ダイナミクスを敏感には反映しない可能性がある。電子状態変化をより敏感に反映する観測量と考えられるのが、光電子角度分布である。電子状態変化が、イオン化の遷移双極子モーメントを介して、光電子角度分布に影響を与えるからである[6]。時間分解光電子イメージングは、フェムト秒の時間分解能で光電子角度分布の測定を実現する。

【解析】 今回の実験条件である、平行な直線偏光、二光子による光電子角度分布は、Legendre 多項式 $[P_n(x)]$ を使って以下のように表される。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma_0(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos \theta)]$$

ここで、 $\sigma_0(t, E)$ は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$ および $\beta_4(t, E)$ は光電子異方性因子である。 t, E はそれぞれ、励起光-プローブ光の遅延時間、光電子運動エネルギーである。

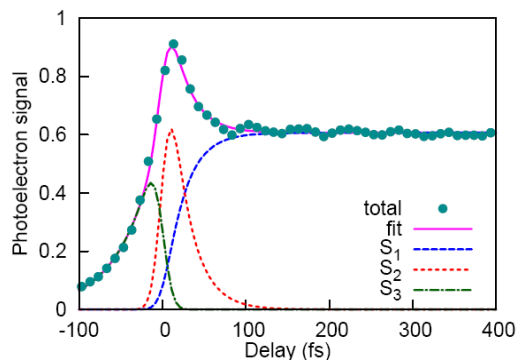


図1:ピラジン(1+1')共鳴イオン化過程の全光電子の時間変化(点)、およびフィット曲線。

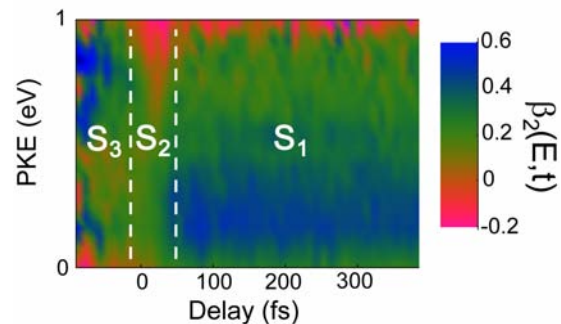


図2:ピラジン(1+1')共鳴イオン化過程の光電子異方性因子の時間-エネルギーマップ。

【結果】 図1は、ピラジンの(1+1')共鳴イオン化における光電子信号強度を時間の関数としてプロットしたものである。ピラジンは、200 nm より短波長側で S_3 状態へ吸収があるため、負の時間方向に(本研究の目的とは異なる)198 nm 励起 - 264 nm プローブの信号が観測される。これを考慮しつつ、正の時間方向に観測される S_2 , S_1 の時間発展をフィットすると、実験結果を良く再現することができる。 S_2 の寿命は、 22 ± 3 fs と決定された。100 fs 以降に見られる微小な振動は量子波束運動によるものであり、この振動の Fourier 変換により関与している振動数が 560 ± 40 cm^{-1} と求まった。この値は、 S_1 状態の Q_{6a} モード(583 cm^{-1})に良く対応する。ピラジン重化物を用いた測定では、この周波数が 550 ± 40 cm^{-1} に変化したことから、振動モードは 6a と確定された。この結果は、受容モードとして Q_{6a} が最も重要であり、 Q_2 (C-H 伸縮)は重要でないとする過去の理論研究と良く一致する[3]。

次に光電子エネルギーの時間変化を観測した所、内部転換による変化は非常に小さかった。励起状態の一光子イオン化が Koopmans の描像で近似できる場合、 $S_2(\pi\pi^*)$ から $D_1(\pi^{-1})$ また $S_1(n\pi^*)$ から $D_0(n^{-1})$ へのイオンとなるが、これらのエネルギーギャップはほぼ等しく、内部転換によって光電子エネルギーが変化しないからである。そこで、光電子角度分布に着目した。図2に各光電子運動エネルギーについて観測された、光電子異方性因子 β_2 の時間変化を示す。赤が光の偏光に垂直に射出される電子、青が平行に射出される電子に対応しており、この 2 次元マップの色の变化から、 $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換の存在が明確に同定できる。特に、エネルギーが 0.9 eV 付近では時刻の原点付近だけで赤い色が現れており、その両側との違いが明瞭である。

一方、フランの場合には光電子エネルギー分布に明確な時間依存性が観測された。ピラジンの実験結果から、系が一つの透熱状態に存在し続ける場合、核波束運動があっても β_2 のカラーマップが変化しないという規則が成り立っていることが分かる。その結果、フランについて観測された光電子エネルギーの大きな変化は、一つの透熱電子状態上での波束運動と解釈され、実際にこの解釈は理論計算(MD on the fly)によって確認された。光励起された($\pi\pi^*$)状態は、基底状態(今回のプローブ波長ではイオン化できない)へ内部転換していると考えられる。この結果は、フランの($\pi\pi^*$)は 3s Rydberg 状態に内部転換するとする過去の理論研究[7]が誤りであることを明確にした。

- [1] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, *Conical Intersections*, vol. 15 of *Advanced Series in Physical Chemistry* (World Scientific, Singapore, 2004).
- [2] T. Horio, T. Fuji, Y. Suzuki, and T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009).
- [3] Y. Suzuki, T. Fuji, T. Horio, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).
- [4] M. Seel and W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **95**, 7806–7822 (1991).
- [5] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki, *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- [6] Y. Suzuki, M. Stener, and T. Seideman, *J. Chem. Phys.* **118**, 4432–4443 (2003).
- [7] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H. D. Meyer, and L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **121**, 4585 (2004).

C₆₀ の転位・解離のナノ秒シミュレーション — 分子内超高速振動エネルギー移動により誘起されるダイナミクス —

(東北大院理¹, 東大院理², 阪大院理³, 奈良女大理⁴)

○新津直幸¹, 中井克典², 池田隼人³, 菊池美裕¹, 戸田幹人⁴, 河野裕彦¹

光強度が 10^{13} から 10^{15} W/cm² 程度の高強度レーザーパルスを C₆₀ に照射すると、多価の親カチオンや様々な解離種が現れる。このような C₆₀ の解離とイオン化の競合過程は、パルス長や波長を変えることによって制御可能であることが知られている。例えば、波長 $\lambda = 800$ nm のレーザーパルスを用いた実験では、パルス長が 5 ps と長い場合には C_{60-2n}⁺ や C_{2n}⁺ といった解離生成物が得られるのに対し、パルス長が 25 fs と短い場合には、5 価までの多価カチオンが生成され、解離生成物は相対的に減少する[1]。一方、より長波長である $\lambda = 1800$ nm のレーザーパルスを用いた実験では、12 価までの超多価カチオンが生成され、解離はほとんど起こらない[2]。最近では、 $\lambda = 800$ nm のフェムト秒パルスを波形整形することによって、C₅₀⁺ のような特定の解離フラグメントの収率を増大させる実験が報告されている。この実験では、高強度レーザーによって全対称の伸縮振動である a_g(1) モードの振動が誘起されていることが示唆されているが[3]、一般に C₆₀ のような大きな分子では、注入されたエネルギーは振動エネルギー再分配過程 (Intramolecular Vibrational Energy Redistribution, IVR) [4] によって複数の結合へ急速に再分配され、反応が注入されたエネルギーにのみ依存すると考えられている。このため、上記のような制御が可能であることは大変興味深い。

我々は、光励起による C₆₀ の反応制御の機構解明を目的とし、これまでに $\lambda = 1800$ nm の高強度近赤外レーザーパルスと相互作用する C₆₀ のダイナミクスを第一原理動力学計算により求め、パルス長やダブルパルスの間隔を変えることで a_g(1) や h_g(1) モードの振動を選択的に励起できることを明らかにした。本研究では、レーザーパルスによって C₆₀ に a_g(1) または h_g(1) モードの振動が励起されたと仮定し、解離に至るまでの基底電子状態のポテンシャル面上のダイナミクスを密度汎関数緊密結合 (Density-Functional Tight-Binding: DFTB) 法を用いて求め、励起された振動モードや注入されたエネルギーと解離までの時間や解離の特徴との関係および解離に至るまでの振動エネルギーの流れを調べた。

a_g(1) モードの振動を励起した場合には、解離速度が統計理論に従う傾向を見せた。これに対し h_g(1) モードの場合には、ケージ構造を保持しての解離や、振動の 1 周期内の解離など、解離の特徴ごとに解離速度が段階的に変化するという結果が得られた。余剰エネルギーが 70 eV を超える領域では、h_g(1) モードを励起した場合に a_g(1) モードの場合よりも解離速度が速くなり、初期励起の振動モードに依存した非統計的な解離が起きている可能性が見出された。

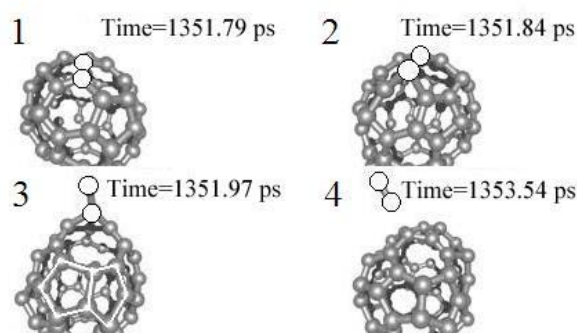


図 1 a_g(1) モードの振動に 63 eV を注入したシミュレーションで得られた Stone-Wales 転位およびそれに伴う解離の様子。白抜きで示した炭素間の結合が回転し、左下図の白線で示したような、2 つの 5 員環が直接隣接した構造が生じる。

$a_g(1)$ 、 $h_g(1)$ いずれの振動を励起した場合にも、余剰エネルギーが 70 eV 以下の場合には、解離までに図 1 のような Stone-Wales 転位[5]が起きていた。この転位によって、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR)を破るネットワーク構造が生じ、その歪みから C_2 が脱離することを確認した。 $h_g(1)$ モードの振動を励起した場合には、振動の 1 周期内に Stone-Wales 転位が起きており、 $a_g(1)$ と比較して速い解離はこれによるものであると考えられる。また、複数回の転位によって複雑にネットワーク構造が変化するほど、転位から解離までにかかる時間が短くなる傾向見られ、解離速度にネットワーク構造の変化が影響していることが明らかとなった。

鍵となる Stone-Wales 転位が起こる機構を明らかにするため、Fourier 変換および wavelet 変換による解析を行った。初期に励起された $a_g(1)$ や $h_g(1)$ モードの振動エネルギーは、数ピコ秒程度で再分配され、その後はピコ秒以下の時間スケールで多数の振動モード間を移動していた。これは、局在化した振動エネルギーが C_{60} のネットワーク内を高速で移動していることを示唆していると考えられる。

この様子を明らかにするために、Stone-Wales 転位を起こす炭素原子を中心とした 6 つの炭素からなるユニット(図 2)30 個について運動エネルギーの時間変化をモニターした。その結果、ピコ秒以下の時間スケールで運動エネルギーがユニット間を移動していることが明らかとなった。また、この大きなエネルギーの流れとは別に、5 eV 以上の運動エネルギーが 100 fs 程度の短い時間で急速に流入出している様子も見られた。Stone-Wales 転位が起こるユニット(転位ユニット)においても、転位が起こる時刻直前にこのような急速な運動エネルギーの増大が起きていた。増大した運動エネルギーはすぐさま減少し、それに対応してポテンシャルエネルギーの増大、転位の進行が起きており(図 3)、運動エネルギーの減少分が転位の活性化エネルギーを越えるために使われたことを示している。これらの結果から、転位の遷移状態方向への運動に対し、急速なエネルギーの流入があった場合にだけ Stone-Wales 転位が起きると考えられる。当日は、転位が起きた場合と起きなかった場合の運動の違いについても報告する。

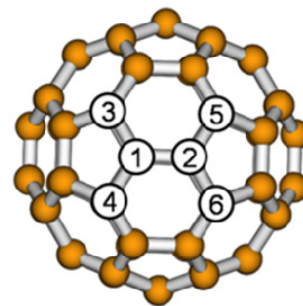


図 2 ユニットの構成する 6 つの炭素原子
①-②の結合が回転して Stone-Wales 転位が起きる

[1] I. V. Hertel et al. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 219 (2005).
 [2] V. R. Bhardwaj et al. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 203004 (2003).
 [3] T. Laarmann et al. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 058302 (2007).
 [4] J. Jortner and R. D. Levine, in *Mode Selective Chemistry*, ed. J. Jortner, R. D. Levine and B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1991) p. 535.
 [5] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501-503 (1986).

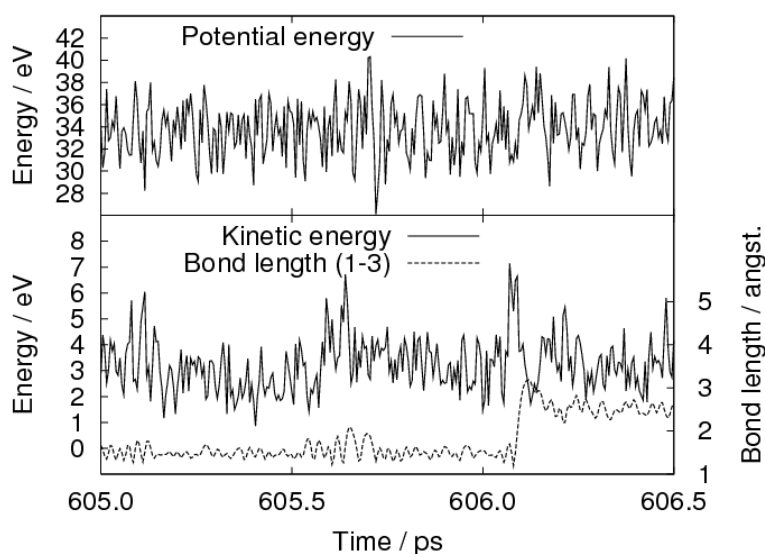


図 3 Stone-Wales 転位前後の C_{60} のポテンシャルエネルギー (上図)と転位ユニットの運動エネルギーおよび転位時に伸びる結合の結合長(下図)

4A08

フェノール-希ガスクラスターのイオン化誘起異性化反応ダイナミクス ～Rydberg 状態の赤外分光～

(東工大・資源研)○田中 慎也, 宮崎 充彦, 石内 俊一, 酒井 誠, 藤井 正明

【序】フェノール(PhOH)-希ガスクラスターは、芳香環による van der Waals 力と OH 基による水素結合力が拮抗する興味深い系であり、その中性基底状態およびカチオン状態について、構造、ダイナミクスの両面から研究が行われてきた。中性基底状態の PhOH-希ガス(1:1)クラスターの構造は回転構造の解析により明らかにされており、van der Waals 力によって希ガス原子が芳香環と結合した π 型構造と決定されている [1]。 π 型構造では OH 基と希ガスの相互作用のないことを反映して、その OH 伸縮振動はモノマーと全く同じ位置に現れる。カチオン状態の最安定構造の OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルには、モノマーカチオンの OH 伸縮振動から red shift したブロードなバンドが観測され、OH 基の先に希ガスが水素結合した H 型構造が最安定であると決定されている。一方、中性クラスターを光イオン化して生成したクラスターカチオンの赤外スペクトルには π 型、H 型両構造に対応するバンドが観測される。光イオン化では分子構造を保ったままイオン化されるため、PhOH-希ガスクラスターは光イオン化によって $\pi \rightarrow$ H のイオン化誘起異性化反応を起こす事が赤外スペクトルから強く示唆される。ところが、高 Rydberg 準位を利用したイオン状態の分光法であるパルス電場イオン化-ゼロ運動エネルギー光電子(PFI-ZEKE)分光法を用いたイオン状態の分子間振動のプログレッションの解析では、三つの分子間振動全てが調和的であるとされた [2]。これは PhOH^+ -希ガスの分子間ポテンシャルが束縛的であり、低い余剰エネルギーの領域においては異性化は生じない事を意味する。つまり PFI-ZEKE スペクトルの結果からは、赤外分光法とは反応性に関して全く異なる結論が導かれてしまう。この矛盾が生じる原因として、通常イオンコアと相互作用しないとされている Rydberg 電子がイオンコアへ影響を及ぼし異性化を阻害している、あるいは PFI-ZEKE スペクトルの解釈が間違っているといった可能性が考えられる。そこで本研究では、自動イオン化検出赤外(ADIR)分光法 [3] を用いて高 Rydberg 状態の PhOH-希ガスクラスターの OH 伸縮振動を観測し、より直接的にその構造を決定することで、イオン状態における反応性についての PFI-ZEKE 分光法と赤外分光法との結果の矛盾の解消を試みた。

【実験】図 1 に ADIR 分光法の励起スキームを示す。超音速ジェットを用いて PhOH-希ガス(1:1)クラスターを生成し、 S_1 origin 経由で断熱イオン化ポテンシャル直下の Rydberg 状態に励起した後、約 10 ns 置いて赤外光を照射し波長掃引する。赤外吸収が起こ

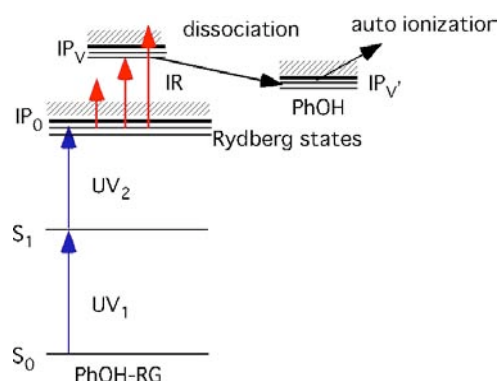


図 1 PhOH-希ガスクラスターに対する ADIR 分光法の励起スキーム

ると希ガス原子の解離が起こり、内部エネルギーを持った Rydberg 状態の PhOH が生成する。これが振動自動イオン化することでモノマーイオンが生成される。生じたイオンを約 300 ns 後にパルス電場により飛行時間型質量分析器に導入し、質量選別、検出する。イオン信号は赤外吸収が生じた際にのみ発生するので、高 Rydberg 状態の PhOH-希ガスクラスターの赤外スペクトルをイオン量の増加として観測できる。また比較としてカチオン状態の分光法である赤外光解離(IRPD) スペクトルの測定も行った。IRPD 分光法は二波長の紫外光でイオン化したクラスターに赤外光を照射し波長掃引する。吸収にともなうクラスターの解離が起こるためクラスターカチオンの赤外吸収をイオン量の減少として観測する事ができる。

【結果と考察】 図 2 a)、c)、e)に PhOH⁺、PhOH⁺-Ar 及び PhOH⁺-Kr クラスターの ADIR スペクトルを b)、d)に PhOH⁺-Ar、PhOH⁺-Kr の IRPD スペクトルをそれぞれ示す。モノマーの ADIR スペクトルには、Fujii らと同じ 3535 cm⁻¹に OH 伸縮振動が観測された [3]。

PhOH⁺-Ar の IRPD スペクトルには 3535 cm⁻¹のπ型構造に由来するモノマーと一致した自由な OH 伸縮振動のバンドに加え、異性化により生じる H 型構造に由来するブロードな OH 伸縮振動が 3487 cm⁻¹付近に観測された。一方、Rydberg 状態の赤外スペクトルに対応する PhOH⁺-Ar の ADIR スペクトルにも、3535 cm⁻¹のシャープな吸収と 3487 cm⁻¹付近にブロードなバンドが観測された。これらは、それぞれ IRPD スペクトルのπ型と H 型由来の OH 伸縮振動と一致しており、π型構造と H 型構造、両方の存在が確認できる。PhOH⁺-Kr でも同様に、IRPD スペクトル、ADIR スペクトル双方にπ型、H型由来の両 OH 伸縮振動バンドが観測できた。これらの結果は、PhOH-希ガスクラスターが高 Rydberg 状態においても異性化を生じることを明確に示している。以上の結果より、PFI-ZEKE

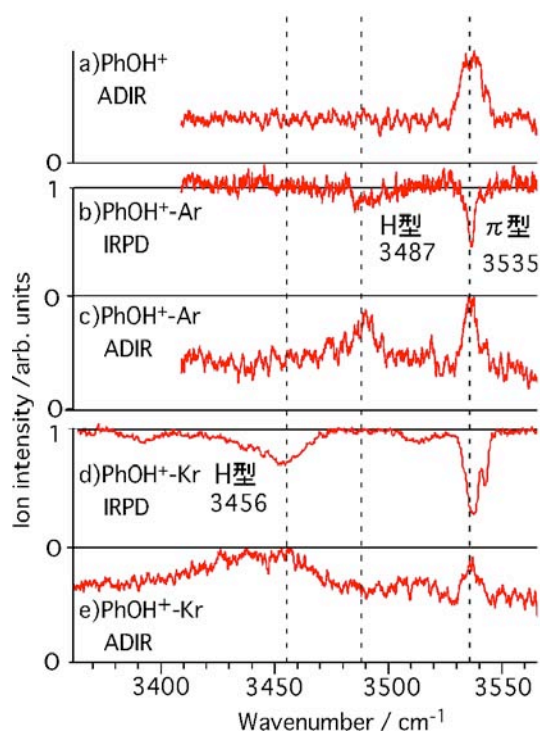


図 2 a) PhOH⁺の ADIR スペクトルおよび PhOH⁺-Ar の b) IRPD、c) ADIR スペクトル、PhOH⁺-Kr の d) IRPD、e) ADIR スペクトル

スペクトルと赤外スペクトルでの反応性の違いの原因は、Rydberg 電子とイオンコアとの相互作用ではなく、PFI-ZEKE スペクトルの帰属に問題がある可能性が高い事がわかった。講演では、これらの結果と併せて PFI-ZEKE スペクトルの帰属についても議論したい。

【参考文献】

- [1] M. S. Ford, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 231 (2000)
- [2] C. E. H. Dessent and K. Müller-Dethlefs, *Chem. Rev.* **100**, 3999 (2000)
- [3] A. Fujii, A. Iwasaki, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, **34**, 5963 (1997)

4A09 ジエチルエーテルクラスターの光イオン化ダイナミクス

(東北大院理) ○松田欣之、花上謙一、三上直彦、藤井朱鳥

【序】真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法では、VUV 光イオン化過程の前駆体である中性クラスターと生成物であるクラスター正イオンそれぞれについて、サイズ選別赤外分光を行うことが可能である。[1] さらに VUV 一光子による垂直イオン化過程のダイナミクスは、電子衝突や中間状態を経る多光子イオン化過程に比べて、量子化学計算によるアプローチが容易である。これまで同分光法の応用と量子化学計算により、プロトン性分子クラスターの光イオン化において、親水基間のクラスター内プロトン移動が誘起されることが明らかになってきた。[1] また非プロトン性分子であるアセトンの水和クラスターの光イオン化過程では、水分子の触媒作用によるアセトン正イオンのケト-エノール互変異性化が起こることが見出されている。[2] そこで、プロトン供与基を持たない非プロトン性分子クラスターの光イオン化過程においては、プロトン移動が起こるのか、またどのような異性化反応が起こるのかについて興味を持たれる。

本研究では、非プロトン性分子であるジエチルエーテルを対象として、中性および正イオンのクラスターの VUV 光イオン化検出赤外分光を行った。また大野、前田らによって開発された GRRM 法(Global Reaction Route Mapping)法[3]によるクラスターのイオン化過程における反応経路探索を行った。それらの結果をもとに、ジエチルエーテルクラスターのイオン化ダイナミクスについて議論する。

【実験および計算法】VUV 光イオン化検出赤外分光法では、超音速ジェット中に生成したクラスターを VUV 1 光子イオン化し、対象クラスターのイオン信号強度を質量分析計でモニターする。中性クラスターの赤外分光では、赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射する。赤外励起によって誘起される振動前期解離による中性クラスターの分布数の減少、イオン信号強度の減少として観測することにより、中性クラスターの赤外スペクトルを観測することが可能である。クラスター正イオンの赤外分光では、赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射し、中性クラスターと同様に、赤外解離によるイオン信号強度の変化を検出して、赤外スペクトルを観測する。

VUV 光には、Nd:YAG レーザーの THG(355 nm)の希ガスを媒体として三倍波発生した 118 nm の光を用いた。クラスターの構造の最適化、基準振動計算には、Gaussian 03 を用いた。光イオン化後の異性化反応経路探索には、GRRM 法を用いた。

【結果】図 1 に 118 nm 光イオン化によって観測されたジエチルエーテルクラスターの質量スペクトルを示す。質量スペクトルは、三量体以上の大きなクラスターの質量ピークが観測されない条件で測定された。ジエチルエーテルの単体と二量体の質量ピークとともに、プロトン付加した単体と CH_3CH_2 が脱離した二量体の質量ピークが観測される。プロトン付加体の観測は、ジエチルエーテル二量体の 118 nm 光イオン化過程において、アルキル基からのプロトン移動が起こっていることを示す。また二量体正イオンおよびフラグメントイオンの赤外分光を、大きなクラスターの解離による影響を防ぐため、このクラスター生成条件下で行な

った。

図 2 にジエチルエーテルクラスター正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)MP2/6-31++G**レベルで計算された安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測の赤外スペクトルには、 3000 cm^{-1} 付近にCH伸縮振動と少なくとも 2600 cm^{-1} まで広がるブロードなバンドが観測された。赤外スペクトルは赤外光強度で規格化されておらず、測定に使用した差周波発生赤外光の出力が 2700 cm^{-1} から減少することを考慮すると、ブロードなバンドはさらに低波数域まで広がっている可能性がある。現在、より低波数域の赤外光を発振できるIR-OPOを用いて、ブロードなバンドが、 2400 cm^{-1} よりさらに低波数域まで広がっていることを確認している。

図 2 に示したクラスター構造は、垂直イオン化過程において形成可能なジエチルエーテル二量体正イオンの安定構造であり、GRRM法によって最もあり得る反応経路に予想される。この構造は、ジエチルエーテルのエチル基のプロトンがエーテル酸素に移動し、エノール型正イオンとジエチルエーテルが水素結合した構造である。この構造についての基準振動計算では、 1900 cm^{-1} に強度の強い水素結合OH伸縮振動が計算される。観測されたブロードなバンドは、水素結合OH伸縮振動バンドが広がった一部と帰属され、アセトン二量体正イオンは、図中に示される構造を形成すると考えられる。

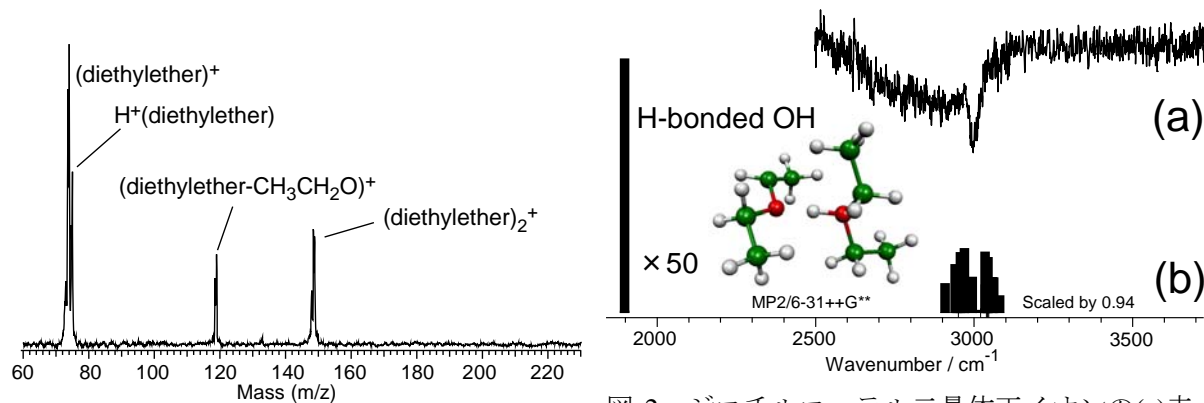


図 1 118 nm 光イオン化により観測されたジエチルエーテル系の質量スペクトル

図 2 ジエチルエーテル二量体正イオンの(a)赤外スペクトルと(b)プロトン移動型の安定構造についての基準振動計算の結果

現在、ジエチルエーテル二量体の光イオン化過程における異性化反応や質量スペクトルに観測されるフラグメントイオンへの解離反応の経路を明らかにするために、GRRM法による反応経路探索を実行中である。これらの結果を併せて発表し、ジエチルエーテルクラスターの光イオン化過程について議論する。

[1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

[2] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

[3] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

(広島大院・理¹, 東大院・総合²) ○土井 啓右¹, 井口 佳哉¹,中西 隆造², 永田 敬², 江幡 孝之¹**【序】**

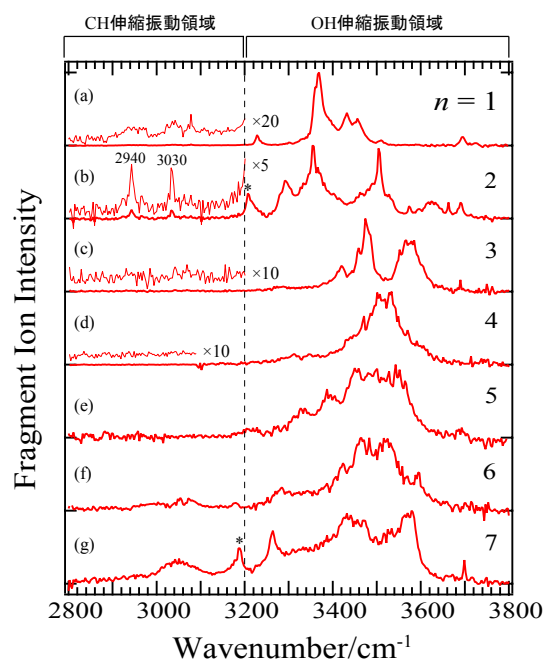
ハロゲン負イオンとハロゲン化メチル ($X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$) の反応は、有機化学においてよく知られている反応の一つである。この反応でプロトン性極性溶媒を用いると、X⁻のまわりを溶媒が強い水素結合によって囲んでしまい、反応の進行を阻害すると言われている。我々は、この溶媒和した構造を分子レベルで調べることにより、反応が阻害されるメカニズムを明らかにすることを目標とした。本研究では、ハロゲン負イオンとハロゲン化メチルに水分子が少数溶媒和したイオン-分子クラスター $I(CH_3I)(H_2O)_n$ ($n = 1-7$) を生成し、赤外光解離分光法によるCHおよびOH伸縮振動領域の赤外スペクトルと量子化学計算を用いて反応物の溶媒和構造を決定した。

【実験】

実験は飛行時間型質量分析計を用いて行った。0.5% CH₃I / Arの混合ガスを水の入ったリザーバを通し、パルスノズルにより真空チャンバーに導入し、電子衝撃によりイオン化した。生成したクラスターイオンは加速電極によって加速され、目的のサイズのクラスターイオンのみを親イオンとしてマスゲートにより取り出し、この親イオンに赤外レーザー(2800 - 3800 cm⁻¹)を照射することで、赤外光解離を誘起した。生成したフラグメントイオンはリフレクトロンにより質量分析され、MCPにより検出した。フラグメントイオンの収量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。また、GAUSSIAN09を用いて、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ の構造最適化および振動解析の計算を行った。(MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff)¹

【結果と考察】

図1に、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ ($n = 1-7$)の赤外光解離スペクトルを示す。3200 cm⁻¹よりも低波数側に現れるバンドは、メチル基のCH伸縮振動である。 $n = 2$ で2940と3030 cm⁻¹付近に明瞭にCH伸縮振動が出現している。それに対して $n = 3$ 以上になると、CH伸縮振動領域の吸収がほとんど観測されなくなる。この結果は、クラスター中のCH₃Iに対する分子間相互作用が、 $n = 3$ から大きく変化していることを示唆している。また、3200 cm⁻¹付近のバンド(*で印した)はH₂Oの変角振動の2倍音と帰属され、それよりも高波数側のバンドは、OH伸縮振動と帰属でき水和構造の情報を含む。このOH伸縮振動領域のスペクトルは、 $I(H_2O)_n$ クラスター^{2,3}の赤外スペクトルに非常に類似している。これにより、本クラスターにおいてCH₃Iは $I(H_2O)_n$ の水和構造にほとんど影響を与えないことがわかる。そこで、 $I(H_2O)_n$ クラスターの構造をもとに、 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ の安定構造と赤外スペクトルについて量子化学計算を行った結果を図2と図3に示す。

図1 $I(CH_3I)(H_2O)_n$ ($n = 1-7$)の赤外光解離スペクトル

$n = 1$ は、水分子がIとCH₃Iの側面から付着した2種類の構造(1A,1B)がほぼ同じエネルギーで得られた。これらの構造の理論スペクトルは実測のスペクトル(図1(a))をよく再現していることから、実験で得られたクラスターにはこの2種類の異性体が存在することが考えられる。

$n = 2$ では、Iと水分子2個が三角形の水和構造を作り、その三角形の上にCH₃Iが乗った構造(2A)と、三角形の各頂点にメチル基のHを向けた構造(2B)の2種類が得られた。実測のスペクトル(図1(b))は、この2種類の異性体の赤外スペクトルの和として再現することができる。従って、実験で得られたクラスターには、この2種類の異性体が共存することがわかる。 $n = 1$ および2の構造のいずれの構造においてもIとH₂Oが形成する水和構造はほぼ同一であり、CH₃Iの配向だけが異なる。図2からわかるように $n = 1, 2$ で、Iは[$\cdot\cdot\text{CH}_3\cdot\cdot\text{I}$]反応中間体の直線構造から外れている。しかし、いずれのCH₃もIと直接分子間結合を形成しているため、水和構造がCH₃IとIの反応を大きく阻害しているとは言えない。

それに対し $n = 3$ では、クラスターの中におけるCH₃IとIの相対位置に大きな違いが見られる。計算ではIと水分子3個が四面体構造のI-(H₂O)₃を形成し、その四面体の側面の各頂点にメチル基のHを向けてCH₃Iが溶媒和した構造(3A)に加え、四面体の底面にCH₃Iが溶媒和した構造(3B)が得られた。この構造(3B)では、CH₃IとIの間の直接の分子間結合を水和構造が完全に遮蔽している。これらの理論赤外スペクトルの和スペクトルを考えると、実測のスペクトルを良く再現している。このことから、水分子が3個になると水和構造がCH₃IとIの間の反応を阻害し始めることがわかる。

$n = 4$ では、実験と理論の比較がまだ完全にできていないものの、少なくとも水分子がCH₃IとIの間に入り込み、完全にIを遮蔽している構造が最安定となった。

以上をまとめると、反応物に水分子がわずか3個溶媒和するだけで[$\cdot\cdot\text{CH}_3\cdot\cdot\text{I}$]反応中間体の形成を妨害するような構造を取り始め、4個になると完全にIとCH₃Iが水和構造により分離された構造が安定になることがわかった。

【Reference】

- [1] Han Myoung Lee and Kwang S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4461 (2001)
 [2] P. Ayotte *et al.* *J.Phys.Chem.A*, **103**, 443 (1999)
 [3] P. Ayotte *et al.* *J.Phys.Chem.A*, **102**, 3067 (1998)

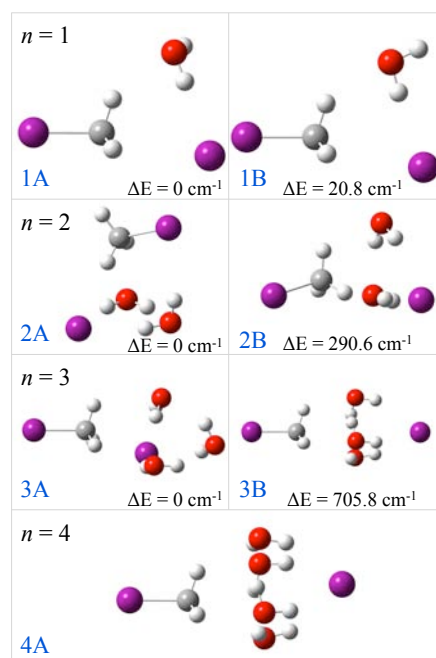


図2 I(CH₃I)(H₂O)_n ($n = 1-4$)の最適化構造

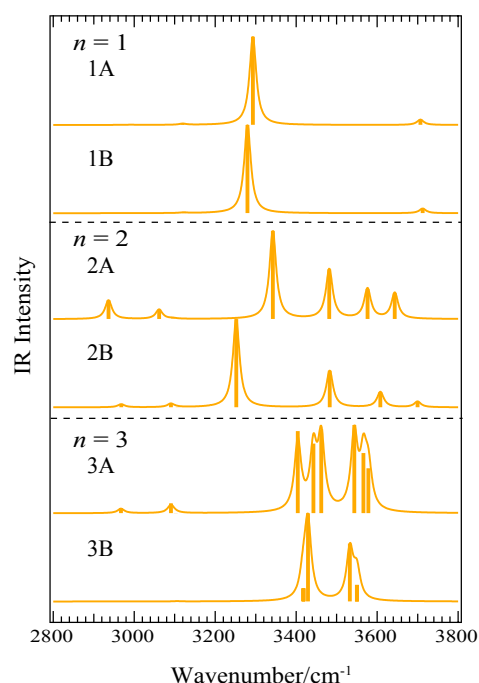


図3 I(CH₃I)(H₂O)_n ($n = 1-3$)の理論赤外スペクトル