

## 2A02

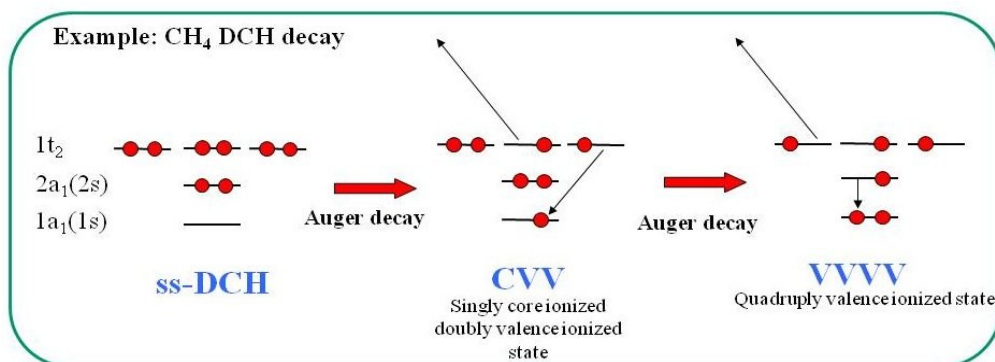
### 内殻二重空孔を持つ分子のオージェ崩壊

(分子研) ◯田代基慶、江原正博、(東北大) 上田潔

#### 1. はじめに

1986年にCederbaumらは内殻二重空孔を持つ分子の性質を議論した[1]。実際の実験で分子の内殻二重空孔状態を生成することは長らく困難であったものの、最近になって幾つかの実験グループがX線自由電子レーザーや放射光を用いて内殻二重空孔状態を生成・検出することに成功した[2-4]。

実験では内殻二重空孔状態が生成される際に放出される2つの光電子の運動エネルギーが測定されるが、加えて、内殻二重空孔状態が崩壊する際に放出されるAuger電子の運動エネルギー分布も測定されている[3, 4]。以下の図に示すように、内殻二重空孔状態のAuger崩壊では2段階のAuger遷移が起き、2つのAuger電子が放出される(DCH:内殻二重空孔状態, CVV:内殻一重+価電子二重電離状態 VVVV:価電子四重電離状態)。実験で得られるAuger電子運動エネルギー分布の構造を理解・解釈するためにはAuger遷移に参与する電子状態(DCH, CVV, VVVV)を特定し、Auger遷移の強度などを評価する必要があるが、そのような研究はこれまでほとんど行われてこなかった。今回、我々は幾つかの分子についてAuger電子運動エネルギー分布を計算し、ピークの同定を行った。



#### 2. 計算手法

DCH状態および低励起CVV, VVVV状態については内殻電子配置を制限した上でfull-valence CASSCF法を用い、高励起CVV, VVVV状態についてはCASCI法を用いた計算を行ってエネルギー及び波動関数を取得した。相対Auger遷移強度( $I_{fi}$ )の計算には以下のWentzelの式を用い、Auger軌道( $k$ )を含む2電子積分は価電子軌道( $v, w$ )が内殻軌道( $c$ )の存在するサイトに持っているpopulationで近似した[5]。

$$I_{fi} = 2\pi \left| \langle \Psi_f | \hat{H} - E | \Psi_i \rangle \right|^2 \equiv 2\pi |t|^2 \quad t = \sum_{v,w} C_{v,w} (kv|cw)$$

### 3. 結果

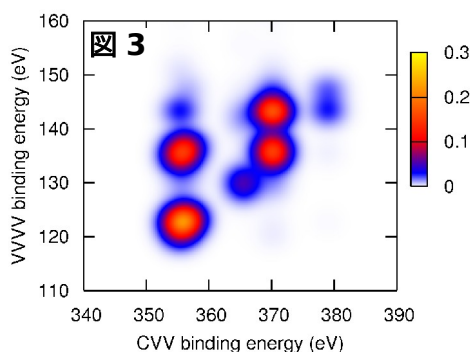
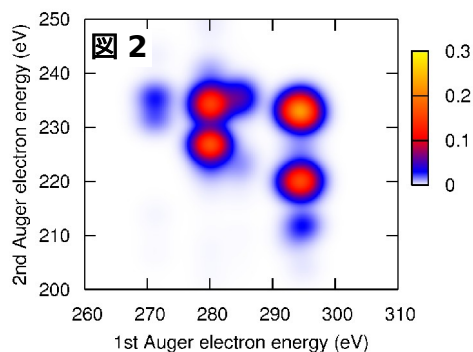
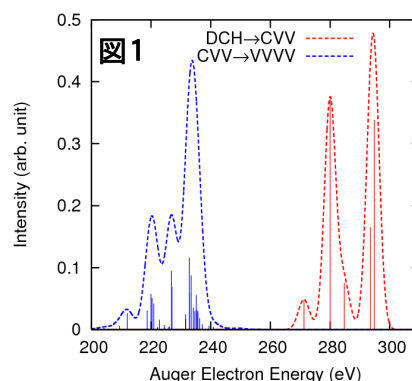
CH<sub>4</sub>分子のC1s<sup>2</sup>(single-site DCH)状態がAuger崩壊する際のAuger電子運動エネルギー分布を計算した。2つのAuger電子を区別せずに同時に測定した場合(3電子coincidence法[3]などに対応)は図1のような分布が得られる。高エネルギー側には1度目のAuger遷移(DCH→CVV)に由来する成分が、低エネルギー側には2度目の遷移(CVV→VVVV)に由来する成分が分布し、これら2つの成分は分離している。

4電子coincidence法[4]などの手段によってAuger電子エネルギーの対を計測することができる場合は、図2のような2

次元Auger遷移強度をプロットすることが可能である。横軸がDCH→CVVで放出されるAuger電子の運動エネルギーで縦軸がCVV→VVVVで放出されるAuger電子の運動エネルギーであり、特定の場所にAuger遷移強度の高い点が存在していることが分かる。

DCH,CVV,VVVV状態のエネルギーとAuger電子運動エネルギーの関係式を利用すると、図2のAuger遷移強度を図3のようにCVV,VVVV状態エネルギーの関数としての表示に変換することができる。この変換はDCH状態の電離エネルギーが分かれば可能であるので、実験でも得ることができる。図3のプロットを観察すると、特定のCVV,VVVV状態の対が全体のAuger遷移強度に大きく寄与していることが分かる。

講演では以上のCH<sub>4</sub>に加え、NH<sub>3</sub>やH<sub>2</sub>COなどの分子についても計算結果を紹介し、Auger遷移強度分布に見られるピークの成分などについても議論を行う。



### 参考文献

- [1] Cederbaum, Tarantelli, Sgamellotti and Schirmer, J.Chem.Phys. **85** 6513 (1986).
- [2] Fang et al., Phys. Rev. Lett. **105** 083005 (2010).
- [3] Eland, Tashiro, Linusson, Ehara, Ueda and Feifel, Phys. Rev. Lett. **105** 213005 (2010).
- [4] Lablanquie et al., Phys. Rev. Lett. **106** 063003 (2011).
- [5] Mitani, Takahashi, Saito and Iwata, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **128** 103 (2003).

## Mu + F<sub>2</sub>, FMu + F 反応の理論研究

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○田中友和 , 高柳敏幸

ミュオニウム(Mu)は水素原子(H)の原子核である陽子を正の電荷をもったミューオン( $\mu^+$ )に置き換えた水素の同位体である。 $\mu^+$ は自然界には宇宙線の中に微量含まれている。人工的には、加速器による核の衝突から正の電荷をもったパイオン( $\pi^+$ )を生成し、それが崩壊した結果できる  $\mu^+$ に電子が1つ捕まることで Mu が生成する。Mu の質量は H のおよそ 1/9 倍と非常に軽い。Mu は 2.2  $\mu$ s の有限な寿命をもつが、化学反応を研究するには十分な寿命である。Mu が関わる反応には大きな量子効果が期待されるため、様々な分子との反応が研究されてきた。

フッ素分子(F<sub>2</sub>)と Mu の反応は 1989 年に Fleming らのグループによって反応速度が測定された<sup>[1]</sup>。彼らの測定した反応速度のアレニウスプロットは直線から著しくずれており、トンネル効果が反応速度に大きな影響を与えていることを実験的に示した。H(Mu)FF 系のポテンシャルエネルギー計算の歴史は古く 1973 年に Schaefer らのグループが初めて計算を行った<sup>[2]</sup>。その後も様々なグループがこの系についてのポテンシャルエネルギー計算を行ってきた。しかし、この 3 原子系の全領域をカバーしたグローバルかつ高精度なポテンシャルエネルギー曲面は存在しなかった。全領域をカバーしたポテンシャルエネルギー曲面であれば F の間を Mu が行き来する F + MuF  $\rightarrow$  FMu + F 反応についても反応ダイナミクスを計算することができる。H や Mu のような軽い原子が重い原子間を行き来する反応は heavy-light-heavy 系と呼ばれている。この系は、ゼロ点振動効果やトンネル効果などの量子効果が非常に大きいことが期待される。

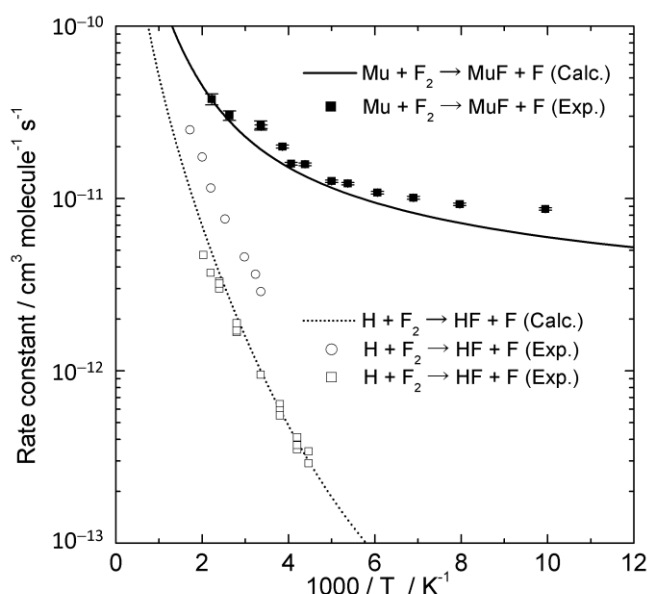


Fig. 1 Mu(H) + F<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Mu(H)F + F 反応のアレニウスプロット

そこで私たちは、H(Mu)FF 系の全領域をカバーする高精度なポテンシャルエネルギー曲面を作成し、それを用いた量子動力学計算を行った。ポテンシャルエネルギーは Davidson 補正を加えた MRCI(Multi-Reference Configuration Interaction)/aug-cc-pVQZ レベルで計算し、およそ 24000 点の計算点をスプライン補間することによりグローバルなポテンシャル曲面を作成した。量子動力学計算には Skouteris らの作成した量子反応散乱計算プログラム<sup>[3]</sup>と、量子波束法を使用した。

量子反応散乱計算から  $F_2$  と  $Mu(H)$  の反応速度について計算し、実験値と比較したものが Fig. 1 である。計算から求めた  $Mu$  の反応速度定数は実験値とほぼ一致しており、十分な精度で計算ができたといえる。また、 $Mu$  のアレニウスプロットは室温(300 K)程度でも傾きが変化しており、トンネル効果による反応への影響が室温程度でも顕著にみられることがわかった。

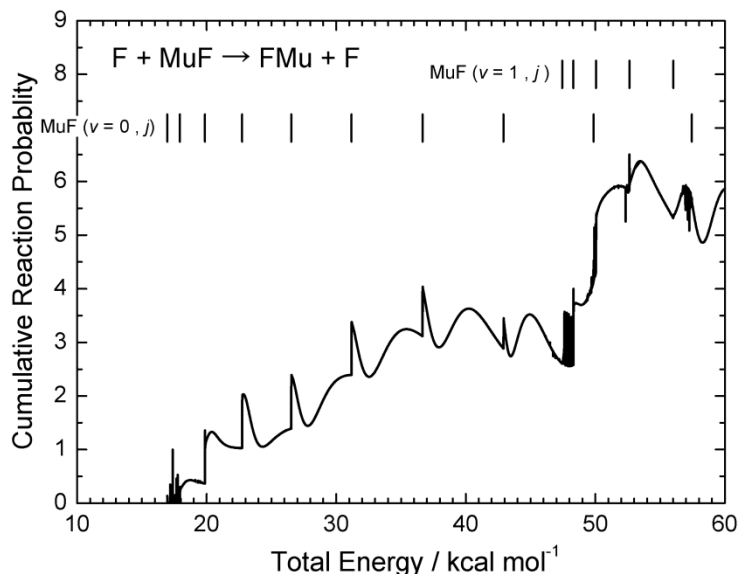


Fig. 2  $F + MuF \rightarrow FMu + F$  反応の累積反応確率  
縦線は  $MuF(v,j)$  の振動回転準位

Fig. 3 は初期波束をポテンシャル井戸上に置き波束計算を行った結果から求めた共鳴状態の状態密度スペクトルと、 $F + FMu(v,j) \rightarrow FMu(v = all, j = all) + F$  反応の振動回転準位ごとに分けた反応確率を比べたものである。このグラフをみると、共鳴状態スペクトルと反応確率のピークのエネルギーがほぼ一致している。この結果から、反応確率にみられたピークは反応前後にある共鳴状態によるものであることがわかる。

反応前後にある van der Waals 力や水素結合によるポテンシャル井戸での共鳴状態が、反応確率にピークとして表れて反応に影響を与えることは以前の研究でも示唆されていた。しかし、Fig. 3 のように反応確率がほぼ 100 % まで促進されるような例は以前にはなく、極めて興味深い。このことは、共鳴が低温での反応速度に大きな影響を与える可能性があることを示している。

#### Reference

- [1] A.C Gonzalez et al. *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6164.
- [2] S.V. O'Neil et al. *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1126.
- [3] D. Skouteris, J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, *Comp. Phys. Comm.* **133** (2000) 128.

$F + MuF \rightarrow FMu + F$  反応の量子反応散乱計算の結果が Fig. 2 である。Fig. 2 をみると反応確率にいくつかのピークが表れていることがわかる。このピークは  $MuF$  の振動回転準位に相当するエネルギーに表れている。この  $Mu$  交換反応では反応の前後に水素結合性によるポテンシャルの井戸が存在していることから、反応の前後にあるポテンシャルの井戸による共鳴状態がこのピークの原因ではないかと考え、量子波束計算で詳細な解析を行った。

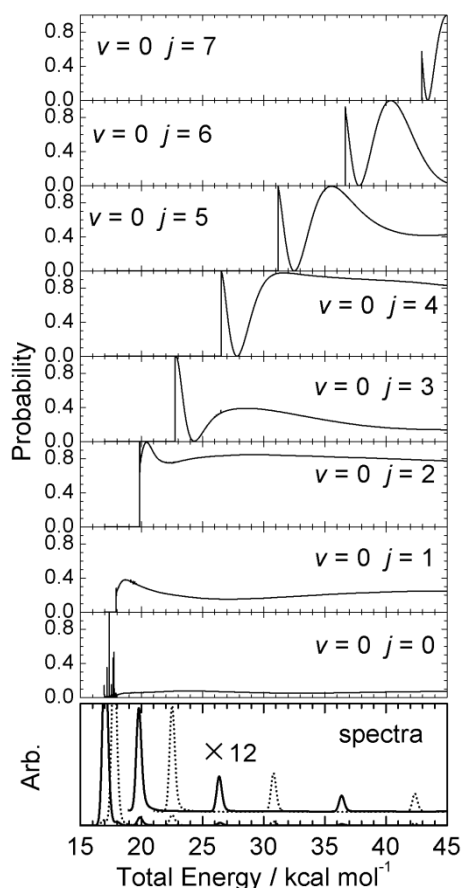


Fig. 3 共鳴状態スペクトルと  $F + MuF(v,j) \rightarrow FMu(v = all, j = all) + F$  反応確率

## 分子座標系での $\text{BF}_3$ 分子 F $1s$ 光電子角度分布測定による 光電離ダイナミクスの研究

高エネ研<sup>1</sup>、千葉大<sup>2</sup>、トリエステ大<sup>3</sup> ○水野智也<sup>1</sup>、足立純一<sup>1</sup>、宮内直弥<sup>1</sup>、  
風間美里<sup>2</sup>、M. Stener<sup>3</sup>、P. Decleva<sup>3</sup>、柳下明<sup>1</sup>

【序】二原子分子に対しては光電子-解離イオン同時画像観測によって、解離イオンの運動量方向から光電離時の分子配向を規定し、分子座標系での光電子角度分布の測定がおこなわれ、数多くの研究が報告されている。他方で三原子以上の非直線分子の場合、同時計測法では三体解離以上の検出効率は格段に落ちる事から、 $\text{H}_2\text{O}$  [1]と $\text{NO}_2$  [2]に対してしかおこなわれていない。非直線分子になることで生じる光電離の立体ダイナミクスを理解するには、平面分子や立体分子に対しても分子座標系で光電子角度分布を測定し、そのダイナミクスを研究する必要がある。

形状共鳴に関して言えば、原子や二原子分子では高い軌道運動量を持つ光電子が遠心力ポテンシャルにトラップされることによって引き起こされるとして理解されている。他方で、理論の研究として $\text{BF}_3$ 分子に多重散乱モデルを適応した計算が報告されており、 $\text{BF}_3$ の形状共鳴は一中心で部分波展開したときには $p$ 波 ( $\ell=1$ ) によって引き起こされると解釈されている[3]。このような低い角運動量で形状共鳴が起こることは原子や二原子分子とは異なるメカニズムによって部分波がトラップされることを意味するが、そのメカニズムの実験的検証は行われていない。この観点から、本研究では $D_{3h}$ の点群に属する平面分子である $\text{BF}_3$ のF $1s$ 光電子角度分布を分子座標系で測定し、実験結果を密度汎関数法の計算結果と比較した。

【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のアンジュレータービームラインB L2Cにておこなった。測定は二対の二次元位置敏感検出器を対に配置し、光電子と解離イオンを反対方向に引き出し検出している。解離イオンに対しては飛行時間から質量と検出器方向の運動量を決定し、検出画像から検出器面内の運動量の導出を行っている。光電子に対しては二次元射影像から検出器面内の運動量を得ている。光電子と同時に計測された解離イオンの運動量ベクトルから分子解離軸を導出し、解離軸に対する光電子の角度分布を得ている。

【結果と考察】図1に $\text{BF}_3$ 分子のF $1s$ 光電離において $\text{BF}_2^+ + \text{F}^+$ 解離と同時計測されたF $1s$ 光電子角度分布を示す。密度汎関数法による計算結果も共に図中に示してある。一つのF原子

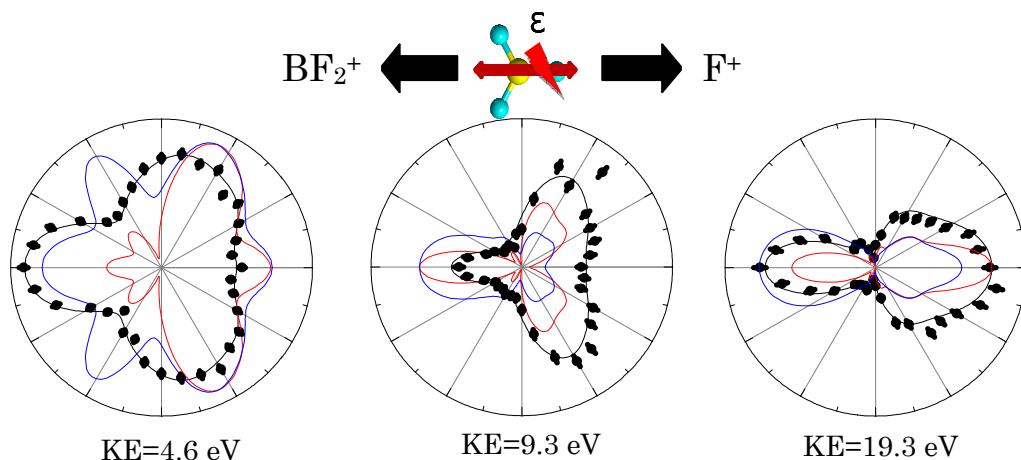


図1 分子座標系での $\text{BF}_3$ 分子F $1s$ 光電子角度分布 (分子配向と電気ベクトルは図に示す通り) 黒丸: 実験結果 赤線: 局在化した右端のF $1s$ 軌道からの計算結果 青線: 非局在化したF $1s$ 軌道からの計算結果

に局在化した  $F1s$  軌道が電離する場合と  $D_{3h}$  の対称性をみたく非局在化した分子軌道  $1a_1'$  と  $1e'$  が電離する場合に対して計算を行っている。非局在化した軌道のエネルギー準位の差が自然幅と同程度かそれ以下の殆ど縮退している内殻空孔状態の場合では、局在化した軌道と非局在化した軌道どちらの表現も等価となる。しかし振電相互作用が強い場合、縮退している軌道に対しては Jahn-Teller 効果、殆ど縮退している軌道の場合は pseudo Jahn-Teller 効果によって構造変形が起こり対称性が低下する。対称性が破れることにより内殻空孔の局在化が起これば局在化した軌道が適切な表現となる。よってどちらが適切な表現なのかは解離過程など測定条件に強く依存する。本研究では  $BF_2^+ + F^+$  解離 ( $C_{2v}$  対称性) と光電子を同時測定することにより、終状態として対称性が低下した過程を選択していることになる。

実験と計算結果を比較すると、光電子の運動エネルギー (KE) が 9.3 eV と 19.3 eV の場合は局在化した電子軌道が電離した場合として計算した方が一致している (図 1 参照)。この結果は、空孔が振電相互作用により特定の F 原子に局在し、更にその結合が切れやすいことを示している。形状共鳴のピークである 4.6 eV の場合は、局在-非局在軌道どちらの計算結果とも実験の特徴は表現できているが、一致は他のエネルギーと比べてあまり良くない。不一致の原因は形状共鳴では光電子のエネルギーが僅かに変化しただけで分子ポテンシャルの影響を受け、光電子角度分布が大きく変わるためである。形状共鳴付近に対しては更なる計算精度の向上が求められる。

密度汎関数法で計算した  $C_{2v}$  対称性の  $1a_1 \rightarrow a_1$  遷移、 $1a_1 \rightarrow b_2$  遷移に対する遷移双極子行列要素と位相シフトを図 2、3 にそれぞれ示した。形状共鳴付近では多重散乱理論を用いた研究の結果と同様に  $p$  波によって共鳴が起こっていることがわかる。このような軌道角運動量が小さい ( $l=1$ ) 光電子の形状共鳴は、原子や二原子分子に対する形状共鳴の物理的解釈である光電子の大きな軌道角運動量に起因する遠心力ポテンシャルによってトラップされるという描像では説明できない。形状共鳴を引き起こすポテンシャル障壁は、遠心力ポテンシャルに加え、分極により F 原子の電子密度が  $BF_3$  分子内で高いことによる電子-電子相互作用が重要であると指摘されている[3]。

形状共鳴における光電子角度分布の実験結果の特徴を密度汎関数法の計算でかなり再現しているため、実験からも  $BF_3$  分子の形状共鳴は  $p$  波によって起こっていると言える。 $BF_3$  分子のこのような形状共鳴のメカニズムが  $SF_6$  などの分子に対しても一般的に起こっているものと考えられる。

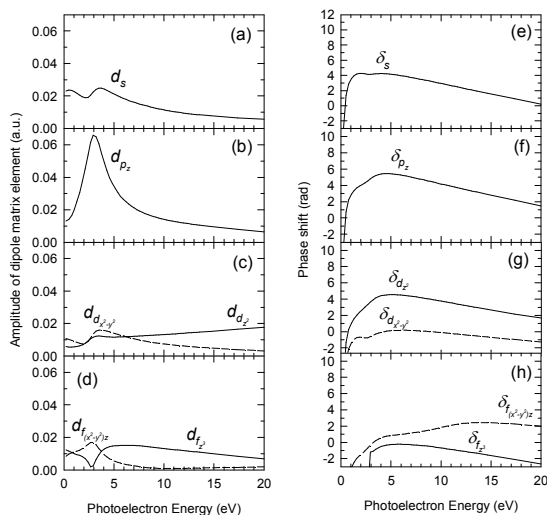


図 2  $1a_1 \rightarrow a_1$  遷移に対する遷移双極子行列要素(左図)と位相シフト(右図)の計算結果

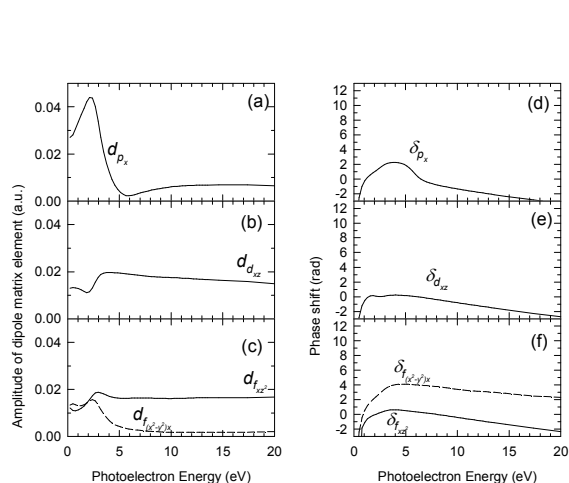


図 3  $1a_1 \rightarrow b_2$  遷移に対する遷移双極子行列要素(左図)と位相シフト(右図)の計算結果

### 参考文献

- [1] Yamazaki *et al.* J. Phys. B 42 (2009) 051001
- [2] Yamazaki *et al.* J. Chem. Phys. 133 (2010) 164301
- [3] J. R. Swanson *et al.* J. Chem. Phys. 75 (1981) 619

## 2A05

### 理論計算による SiCN( $\tilde{X}$ , $\tilde{A}$ )電子状態と $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移スペクトル

(新潟大理\*, 上智大理工\*\*) ○徳江郁雄\*, 南部伸孝\*\*

【序】多くの金属シアン化合物と同様に、シアン化ケイ素 (SiCN/SiNC) は電波天文学により検出・同定され[1]、その後多くの実験的・理論的研究が行われている。しかし、振動状態の理論計算については調和振動数に限られていた。そこで、本研究では、励起状態を含めた大域的なポテンシャルエネルギー曲面(PES)と遷移モーメント曲面(TMS)を決定し、多数の振動状態を帰属して、理論的な吸収および蛍光スペクトルを得て励起状態の蛍光寿命を求めるとともに、蛍光に伴う基底状態における異性化反応の可能性について検討した。

【計算手法】ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの計算は、Molpro2006.2 プログラムを用い、基底関数 aug-cc-pVTZ、 $C_s$ 対称性のもとで、MRCI 法により  $A'$  3個と  $A''$  3個を含めて行った。異性化反応を扱うのに適した Jacobi 座標( $R, r, \theta$ )、( $r$ は CN 距離、 $R$ は Si と CN の重心(g)との距離、 $\theta$ は  $\angle$ Si-g-C)を用い、2240 点の配置で計算を行った。得られた計算値を内挿して、 $\tilde{X}^2\Pi(A', A'')$ と  $2^2A''$  状態の PES と、それらの状態間の TMS を得た。次に、これらの PES 上で、全角運動量  $J=0,1$  について振動波動関数を数値的に解いて、それぞれ 360 個のエネルギーを決定し帰属した。さらに、これらの振動波動関数と遷移モーメントから SiCN( $2^2A''-\tilde{X}^2\Pi$ )遷移の遷移確率を求めて、 $2^2A''$ 状態の蛍光寿命を得た。一方、 $2^2A''$ 状態の振動波動関数と遷移モーメントから初期波束を作り、時間発展した波束との自己相関関数のフーリエ変換から蛍光スペクトルを得るとともに、波束の解析を行って、SiNC への異性化過程を調べた。

【結果と考察】図1に、 $r=118$  pm に固定した  $1^2A'$ ,  $1^2A''$ ,  $2^2A''$ 状態の2次元 PES を示す。 $1^2A'$ と  $1^2A''$ は Renner-Teller 対であり、直線構造付近では  $1^2A''$ が下側であるが、 $\theta=75^\circ$ ,  $122^\circ$ で交差する。 $1^2A''$ は  $r=121$  pm、 $R=192$  pm、 $\theta=90^\circ$ に異性化の遷移状態 (TST1, 1.05 eV) があるのに対し、 $1^2A'$ は  $r=120$  pm、 $R=213$  pm、 $\theta=65^\circ$ に異性化の主遷移状態 (TST2, 0.93 eV) があり、他に小さな遷移状態 (TST3, 0.59 eV) が  $\theta=120^\circ$ にある。ここでは TST2 と TST3 の間の安定構造を T字型と呼ぶ。このため SiNC( $1^2A'$ )の高い振動状態( $\geq 3900$   $\text{cm}^{-1}$ )では T字型と結合した大振幅振動(LAM)が現れる。一方、 $2^2A''$ の最安定構造は  $\theta=120^\circ$ に現

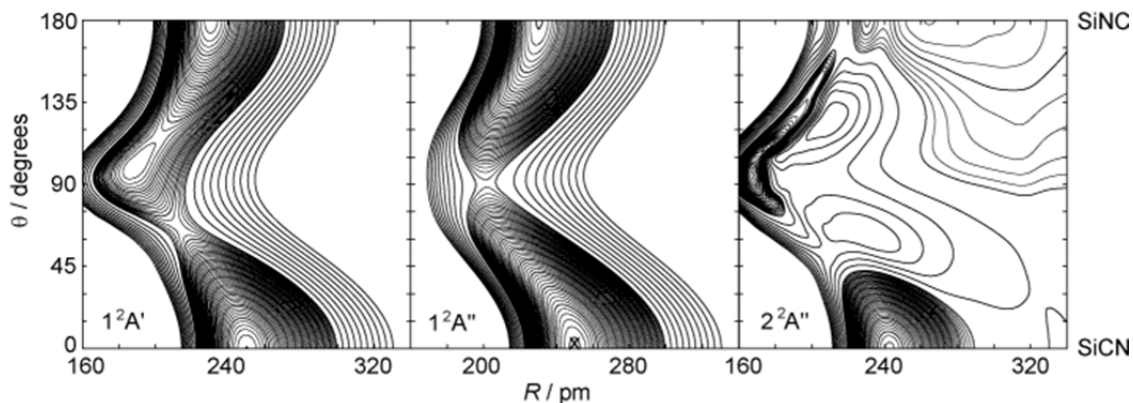


図1:  $1^2A'$ ,  $1^2A''$ ,  $2^2A''$ 状態の2次元 PES; 細い線は 0.02 eV、太い線は 0.10 eV 間隔

われ、直線 SiNC には明確な振動準位が存在しない。このため、直線 SiNC 側の遷移は弱いことが (Franck-Condon 因子の計算から) 解ったので、以後は直線 SiCN の遷移に話を限る。

図2に SiCN( $2^2A''-1^2A'$ ,  $1^2A''$ )の遷移確率の計算から合成した理論スペクトルと福島ら [2]の測定した LIF スペクトルを比較して示す。なお、比較のため LIF を高振動数側に  $195\text{ cm}^{-1}$ シフトした。なお、遷移確率から得られたスペクトル (図2) と初期波束の時間発展から得られたケイ光スペクトルはよく一致している。

次に、遷移確率の総和から得られた SiCN( $2^2A''$ )状態の低い振動準位 ( $J=0$ ) のケイ光寿命を図3に示す。(1,0,0)だけがズレているが、他は振動エネルギー

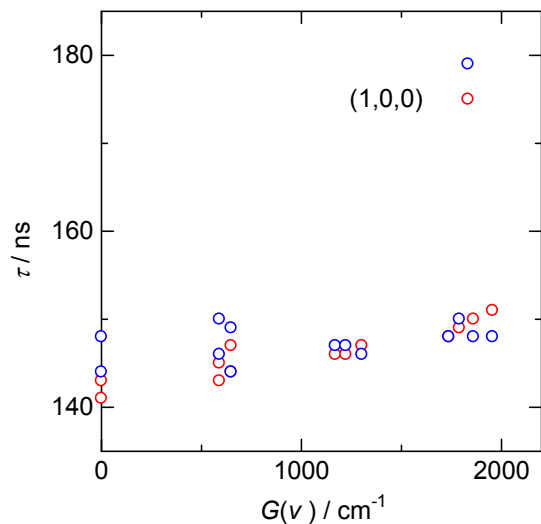


図3:ケイ光寿命の振動準位変化

と直線関係にある。

ケイ光過程に伴う異性化反応  $\text{SiCN} \rightarrow \text{SiNC}$  の可能性については、バリエーが約  $1\text{ eV}$  と大きいので、 $2^2A''$  の低振動準位からのケイ光による異性化は殆ど起こらない。図4に第 134 準位(0,6,2)を初期波束とし、 $1^2A'$ 上で時間発展した  $0.48\text{ ps}$  後の2次元波束を示した。波束の先端は  $0.1\text{ ps}$  で TST2 を超えて、 $0.3\text{ ps}$  には直線 SiNC に到達するが割合は小さい。

【結論】 実測された LIF との比較から今回得られた PES と振動波動関数は十分な精度があると判断される。 $1^2A'$ の直線 SiNC では LAM が比較的低い準位で現れる特長がある。 $2^2A''$ の異性化は起こり難い。

公表前に LIF スペクトルデータを提供して頂いた福島博士(広島市大)に感謝する。

参考文献 : [1] A. J. Apponi *et al.* *Astrophys. J.* **536**, L55 (2000). [2] 福島、私信。

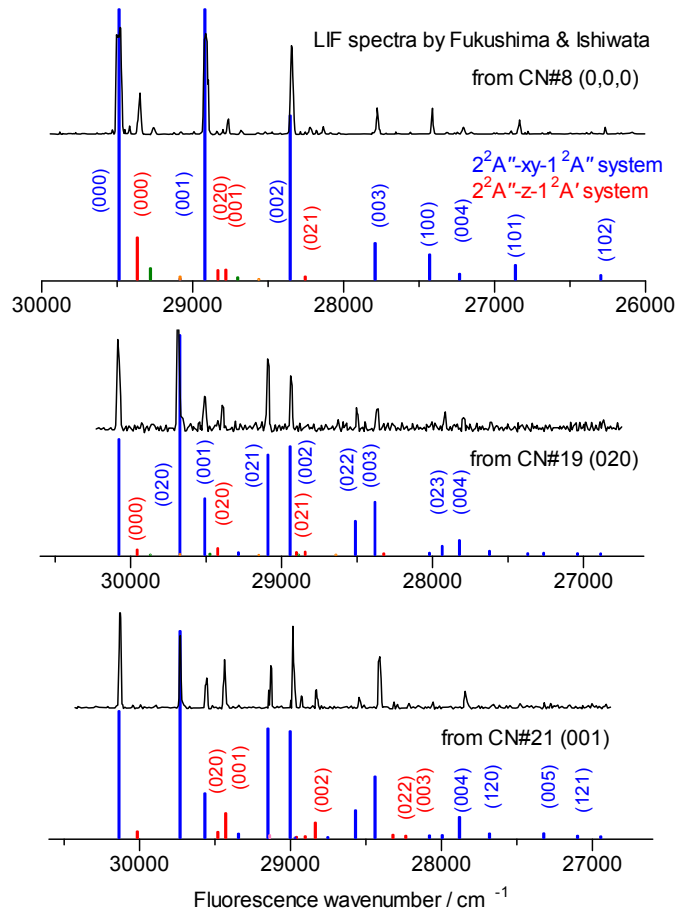


図2:合成スペクトルとLIFスペクトルの比較

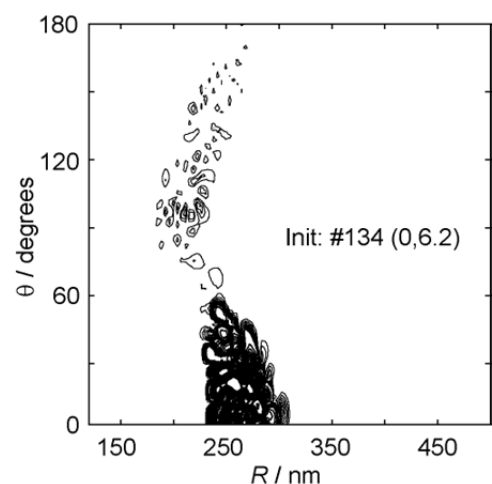


図4:波束の2Dマップ



2A06

## 極低温イオンラップ中の金属イオン-クラウン エーテル錯体のレーザー分光

(広大院理\*, EPFL\*\*, a) ○井口佳哉\*, O. V. Boyarkin\*\*,  
日下良二\*, 灰野岳晴\*, 江幡孝之\*, T. R. Rizzo\*\*

【序】有機化学で頻繁に利用されているクラウンエーテル(CE)の特長の一つに金属イオン選択性がある。例えば、溶液中で 18-crown-6 (18C6)はアルカリ金属イオンのうち  $K^+$ イオンを最も効率的に包接するが [1], この現象は 18C6 のキャビティ径と  $K^+$ のイオン径の一致によると説明されてきた。一方, 質量分析

の研究によると 18C6 は  $Li^+$ イオンと最も強く結合するとされている [2]。この CE の金属イオン選択性の由来を解明するためには, 金属イオン-CE 包接錯体の構造を明らかにする必要がある。本研究では, 極低温イオンラップにより冷却したアルカリ金属イオン-CE 包接錯体( $M^+$ -CE)の紫外, 赤外分光により, そのコンフォマーの数と構造を決定した。

【実験】実験は, 四重極質量分析計と極低温冷却 22 極子イオンラップのタンデム型質量分析計により行った [3]。本研究では CE として benzo-15-crown-5 (B15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)を用いた (図 1)。 $M^+$ -CE 錯体をエレクトロスプレーにより生成させ, 1:1 錯体のみを質量選別後, 極低温イオンラップにて冷却 (~10 K) する。これに紫外レーザーを照射し, 解離生成物をモニターすることにより  $M^+$ -CE 錯体の紫外光解離スペクトルを測定した。さらに, 紫外スペクトル中の各振電バンドに対して

赤外-紫外二重共鳴分光により CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測し, そのスペクトルの違いから各錯体のコンフォマー数を決定した。また,  $M^+$ -CE 錯体の構造最適化, 振動解析, 電子スペクトル計算を DFT, TD-DFT

(M05-2X/6-31+G(d)) により行い, コンフォマーの構

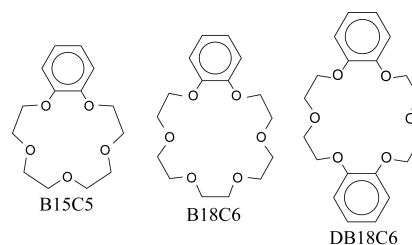


図 1 使用した CE

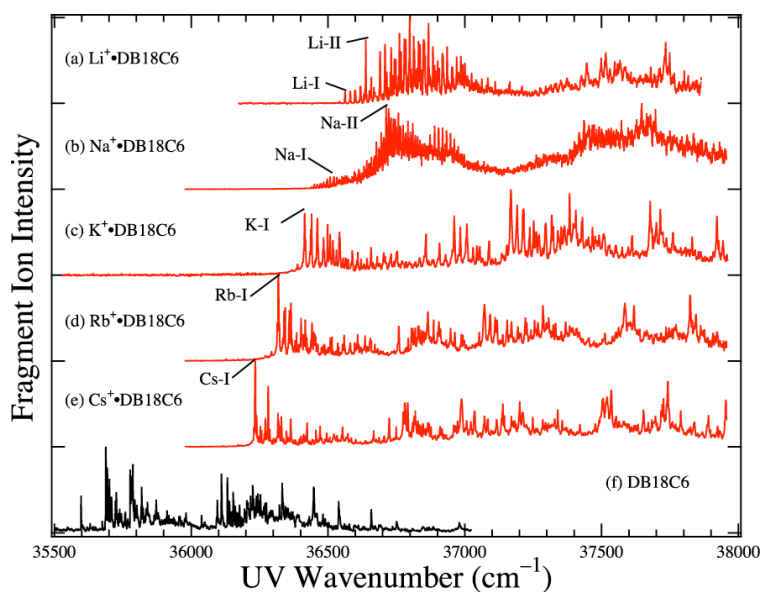


図 2  $M^+$ •DB18C6 の紫外スペクトル

造を決定した。

【結果と考察】図2に極低温冷却した  $M^+ \cdot DB18C6$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ )の紫外スペクトルを示す。いずれのスペクトルも多くのシャープな振電バンドを示している。図中でラベルした振電バンドの赤外スペクトルを図3に示した。この結果から、 $M^+ \cdot DB18C6$ のコンフォーマー数を  $M = Li \sim Cs$  に対して 2, 2, 1, 1, 1 と決定した。また図4に示した通り、実験で得た紫外スペクトルのバンド位置とある安定構造に対して TD-DFT 計算により得た  $S_1-S_0$  遷移エネルギー（スケール因子 0.8340 を用いた）が非常によく一致し、これを元に各コンフォーマーの構造を決定した。図5に決定した  $M^+ \cdot DB18C6$  の構造を示す。Li<sup>+</sup>と Na<sup>+</sup>は歪んだエーテル環の中に保持されているが、K<sup>+</sup>は最大限に開かれた環の中心に存在する。Rb<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>はイオン径がキャビティ径よりも大きいため、環の上に付着している。O-M<sup>+</sup>原子間距離は Li<sup>+</sup> (2.09 Å)から Cs<sup>+</sup> (3.06 Å)まで徐々に増加しており、これは紫外スペクトルのブルーシフト値の大きさに対応している。同様の測定を B15C5, B18C6 についても行い、これらの情報からエーテル環のサイズおよびベンゼン環の存在が CE の包接構造に及ぼす影響を議論する。

[1] R. M. Izatt et al., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 271. [2] P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 193, 227. [3] Y. Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, in press (DOI: 10.1021/ja2046205). <sup>a</sup> École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

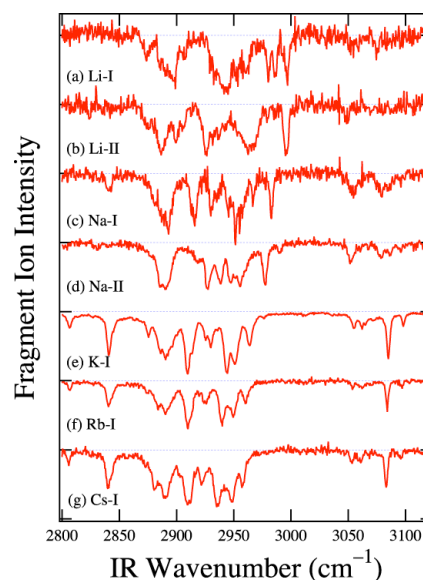


図3  $M^+ \cdot DB18C6$  の赤外スペクトル

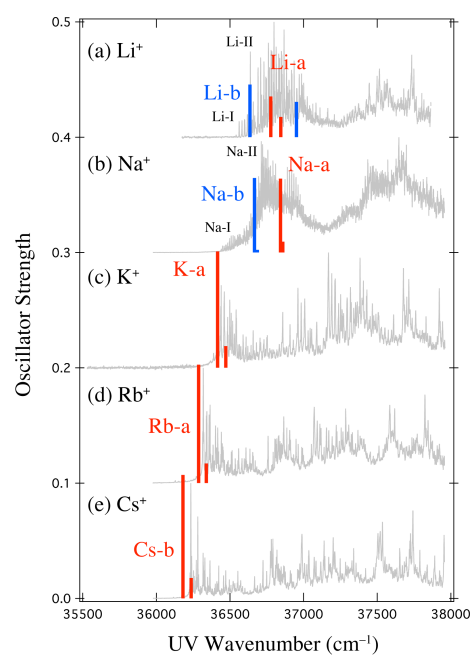


図4  $M^+ \cdot DB18C6$  の紫外スペクトルと TD-DFT 計算結果との比較

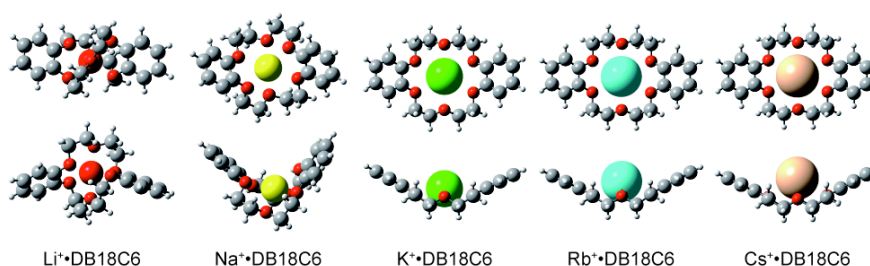


図5  $M^+ \cdot DB18C6$  の構造。Li<sup>+</sup>と Na<sup>+</sup>については最安定構造のみ示した。

## 超音速ジェット中でのレーザー分光を用いた estrogen の構造に関する研究

(広島大院・理) ○森島史弥, 井口佳哉, 江幡孝之

【序】女性ホルモンである estrogen には、主に estrone, estradiol, estriol の三種類が存在する。その中でも estradiol (E<sub>2</sub>)は二次性徴等において最も強い生理活性を示すと言われている。estrogen の活性はレセプターや生体膜との水素結合によるものであり、その水素結合ネットワーク構造についてこれまでに様々な研究が行われている。特に生体膜との相互作用には steroid 骨格内の A-ring と D-ring(Fig.1)の親水性が関連していると考えられており、今回、我々は estradiol 分子単体構造とその水和クラスターの構造を研究するために超音速ジェット中でのレーザー分光実験を行ったので、その結果を報告する。

【実験】ポリイミド製のパルスノズルに入った試料を 130°Cに加熱し気化させ、オリフィス(φ=1mm)から約 2.5 atm のヘリウムガスと共に 10Hz のパルスとして真空チャンバー中に噴出させ超音速ジェットとした。ジェットに直交する方向から Nd:YAG レーザー励起色素レーザーの 2 倍波を照射し、レーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルを測定した。さらに、2 台のレーザーを用いた UV-UV Hole Burning 法、IR-UV 二重共鳴法により電子および振動スペクトルを得た。水和クラスターは、水蒸気を混ぜたキャリアガスを用いて生成した。また、実験結果との比較のために gaussian09 パッケージを用いて密度汎関数計算を行い、構造とスペクトルの予測を行った。計算レベルは M05-2X /6-31+G\*\*であった。

【結果と考察】 Fig.1 にバンド原点付近の LIF スペクトルを示す。35050 と 35150 cm<sup>-1</sup>付近に 4 つのバンド a, b, c, d を見出した。UV-UV Hole Burning スペクトルによりこれらが 4 つの異なるコンフォーマーのオリジンバンドであると帰属した。Fig.4 に LIF 上のバンド a, b, c, d をモニターして測定した IR スペクトルを示す。これらを見ると OH 領域内に 2 本のバンドを示すもの (a, c) と 1 本のバンドを示すもの (b, d) が観測された。これは E<sub>2</sub> 分子内に存在する二つの OH 基が、その配向により振動数を変化させているためと考えられる。この IR スペクトルと振動数計算との比較、さらに DFT 計算によりこれら 4 つの構造異性体は E<sub>2</sub> 内の 2 つの OH 基の回転によるものであることが明らかになった。(Fig.2)

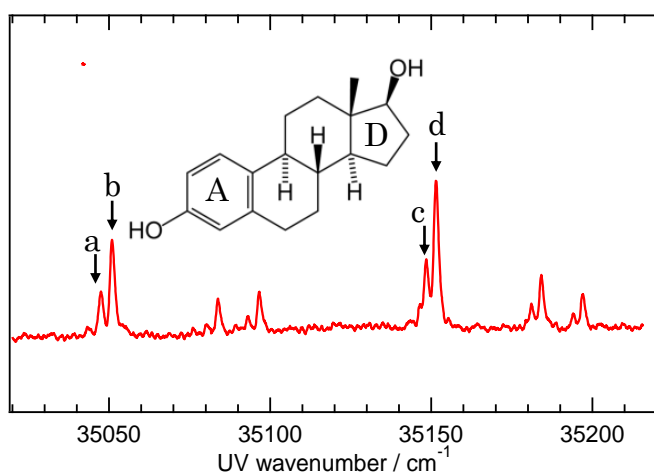


Fig.1 E2 単体のバンド原点領域付近の LIF スペクトル

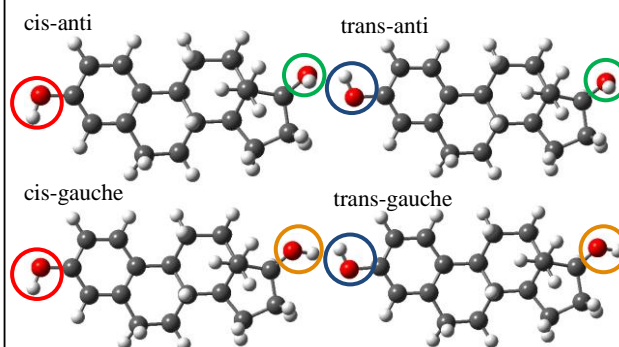


Fig.2 ○内の OH 基の回転により生じる 4 つの構造異性体。

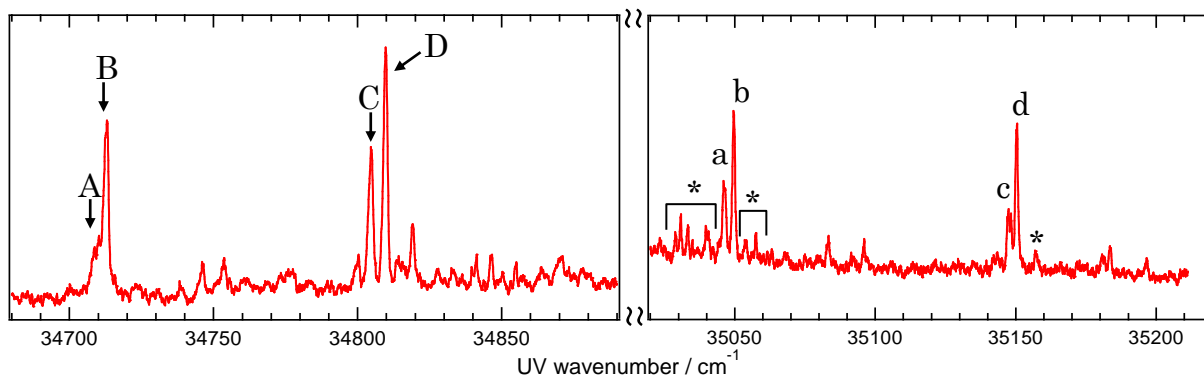


Fig.3 E2-(H<sub>2</sub>O)クラスターのLIF スペクトル

水和クラスターのLIFスペクトルはFig.3に示した。サンプルガスに水蒸気を加えることで、オリジンバンド(a, b)および(c, d)からそれぞれ340 cm<sup>-1</sup> Red-shiftした位置(Fig.3 左 A, B, C, D)と、オリジンバンド周辺(Fig.3 右\*印)に新たなバンドを見出した。またバンドA, B, C, DをモニターしたIRスペクトルでは、単体のOH伸縮振動から約128 cm<sup>-1</sup> Red-shiftした点に新たなバンドを見出した。フェノールの1:1水和クラスター形成におけるオリジンバンドとOH伸縮振動のRed-shift値が355 cm<sup>-1</sup>と133 cm<sup>-1</sup>であるので、LIF上のバンドA, B, C, DはE<sub>2</sub>内のフェノールOHが水とクラスターを形成したものによると考えられる。次に、Fig.3右に示したオリジンバンド周辺の\*印が付いたバンドはオリジンバンドからのshift値が小さいため、発色団であるフェノール基から離れているD-ring側のOH基と水分子との水和クラスターによるものと帰属した。LIFスペクトルでは、オリジンバンドからRed側とBlue側の両方にshiftした点に新たなバンドが現れているのが分かる。これはE<sub>2</sub>の構造異性体においてD-ringのOHがgauche型であるものはプロトンアクセプターとして水分子と水素結合するが、anti型のものはその立体障害の高さからプロトンドナーとして水分子と水素結合を形成するからだと考えられる。また、より酸性度が高く立体障害の少ないフェノール側のOHの方がジェット中においてより水分子と水素結合を形成しやすく水和クラスターの異性体におけるLIF強度の違いは、このことに起因していると考えた。

現在はその他のestrogenの単体と水和クラスターについての実験を試みている。

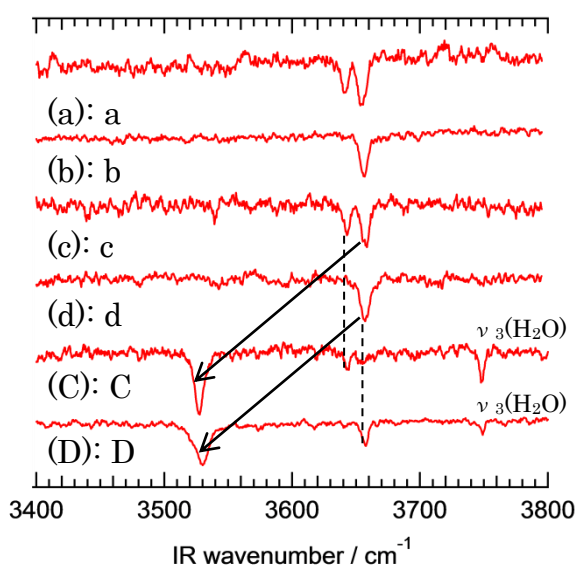


Fig.4 IR スペクトル。上から単体のバンド(a, b, c, d)と水和クラスターのバンド(C, D)に対して測定したもの。矢印は水素結合によるRed-shift.

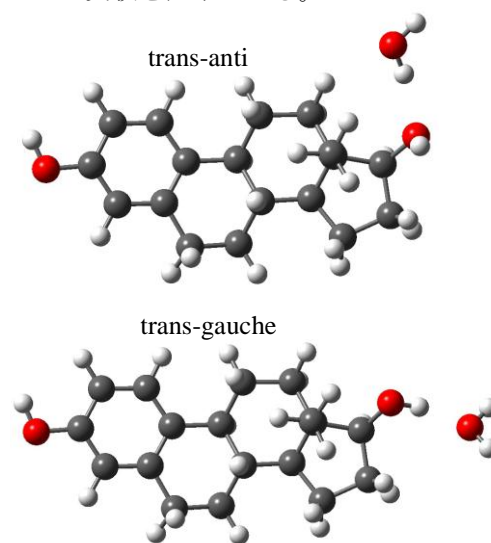


Fig.5 DFT 計算により求めた、D-ring の OH 基と水分子が水素結合を形成した estradiol-(H<sub>2</sub>O)クラスター。上(trans-anti)がプロトンアクセプター、下(trans-gauche)がドナーになっている。

(広島大院・理) ○日下 良二、井口 佳哉、灰野 岳晴、江幡 孝之

**【序】** クラウンエーテルは環状のエーテル分子であり、その空孔内に金属イオンなどを取り込む（包接する）ことができる。また、エーテル酸素との水素結合によって中性分子でさえ包接できる。これらの包接機構を決定づける要因の1つとして分子骨格の柔軟性が挙げられる。実際に我々は、dibenzo-18-crown-6 が柔軟なコンフォメーションを変化させることで水またはアンモニア分子を選択的、効率的に包接することを明らかにした[1]。一方、クラウンエーテルの空孔サイズが大きくなるにつれ、とり得るコンフォメーションが劇的に複雑になってゆくの、空孔のサイズに依存して包接能力が変化すると考えられる。本研究では、図1に示したような一連の 3*n*-crown-*n* [12C4(*n*=4), 15C5(*n*=5), 18C6(*n*=6), 24C8(*n*=8)]を対象にし、中性分子との錯形成に及ぼす空孔サイズの影響を調べることを目的とした。ゲスト分子としてフェノールを選び、その電子遷移をプローブすることで、クラウンエーテルとフェノール間に働く水素結合および分散力により形成した錯体の構造を調べた。

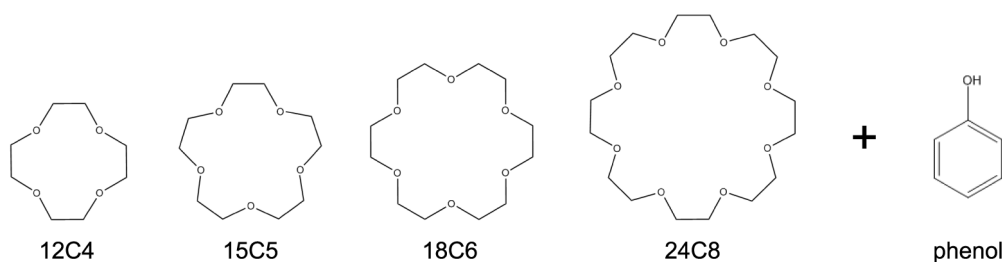


図1. 空孔のサイズが異なった4種のクラウンエーテルとフェノール

**【実験法および解析方法】** 液体または固体試料をポリイミド製のパルスノズル先端部に装填、加熱気化(40-100 °C)させ、フェノール蒸気/He 混合気体と共に真空中へ噴出し、クラウンエーテルとフェノールの錯体を生成した。LIF、IR-UV 二重共鳴、UV-UV ホールバーニング分光法によって、ジェット冷却された錯体の電子、赤外スペクトルの観測および存在する分子種の個数を同定した。錯体の構造は、分子力場(MMFF94s)計算による異性体の探索およびDFT(M05-2X/6-31+G\*, ωB97X-D/6-31++G\*\*)計算による安定性の評価をした後、実測と理論計算による電子遷移および赤外スペクトルの比較から決定した。

**【結果と考察】** 図2(a)に phenol-H<sub>2</sub>O および(phenol)<sub>2</sub>、図2(b)-(g)に種々のエーテルとフェノール錯体の LIF スペクトルを示す。このエネルギー領域に現れているバンドは pheno-H<sub>2</sub>O や(phenol)<sub>2</sub>と同様にフェノール単体のオリジン(36348 cm<sup>-1</sup>)に比べ 300-700 cm<sup>-1</sup>ほど低波数側にシフトしているの、フェノール OH がエーテル酸素に水素結合した錯体のバンドであることを示唆している。赤丸でラベルしたバンドは ether-(phenol)<sub>1</sub> 錯体のそれぞれの異性体のオリジンである。これらよりも低波数側の弱いバンドやバックグラウンドのブロードなバンドは、少量存在する異性体あるいは ether-(phenol)<sub>*n*>1</sub> 錯体によるものである。主に存在する異性体の数に注目すると、DEE および dioxane は1種類ずつしか存在しないが、12C4 と 15C5 はそれぞれ3および2種類と単純なエーテルに比べ増加している。これは空孔のサイズが大きくなると、フェノール分子が水素結合できるコンフォメーションおよびエー

テル酸素が単純に増加するためであると考えられる。これらに対し、空孔サイズがさらに大きくなるにもかかわらず、18C6の異性体は1種類しか存在しない。さらには、24C8の異性体の数は再び増加していることから、phenol分子は18C6の空孔の中でだけ特異的に収まっている（余計な隙間がなく無駄のない構造で相互作用している）と予想できる。

以上の予測を検証するために、一連の計算法によって錯体構造を決定した。その結果の一部である18C6-phenol錯体の最安定構造を図3に示す。この錯体はOH...Oを介した水素結合だけでなく、エーテルのCHでphenolを両サイドから挟み込むことにより他の異性体より大きく安定化している。従って、CH- $\pi$ 相互作用が決め手となってphenol分子は18C6の空孔内にベストフィットしていると帰結した。これらの結果は、クラウンエーテルがCHによって補足的に分子を包接することが可能であるという新たな包接機構の例を示している。

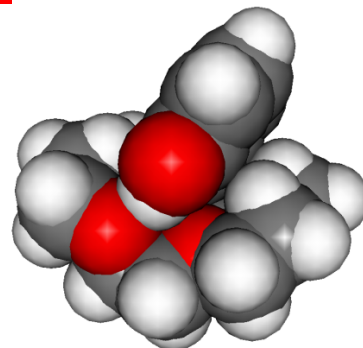


図3. 18C6-phenol錯体の構造

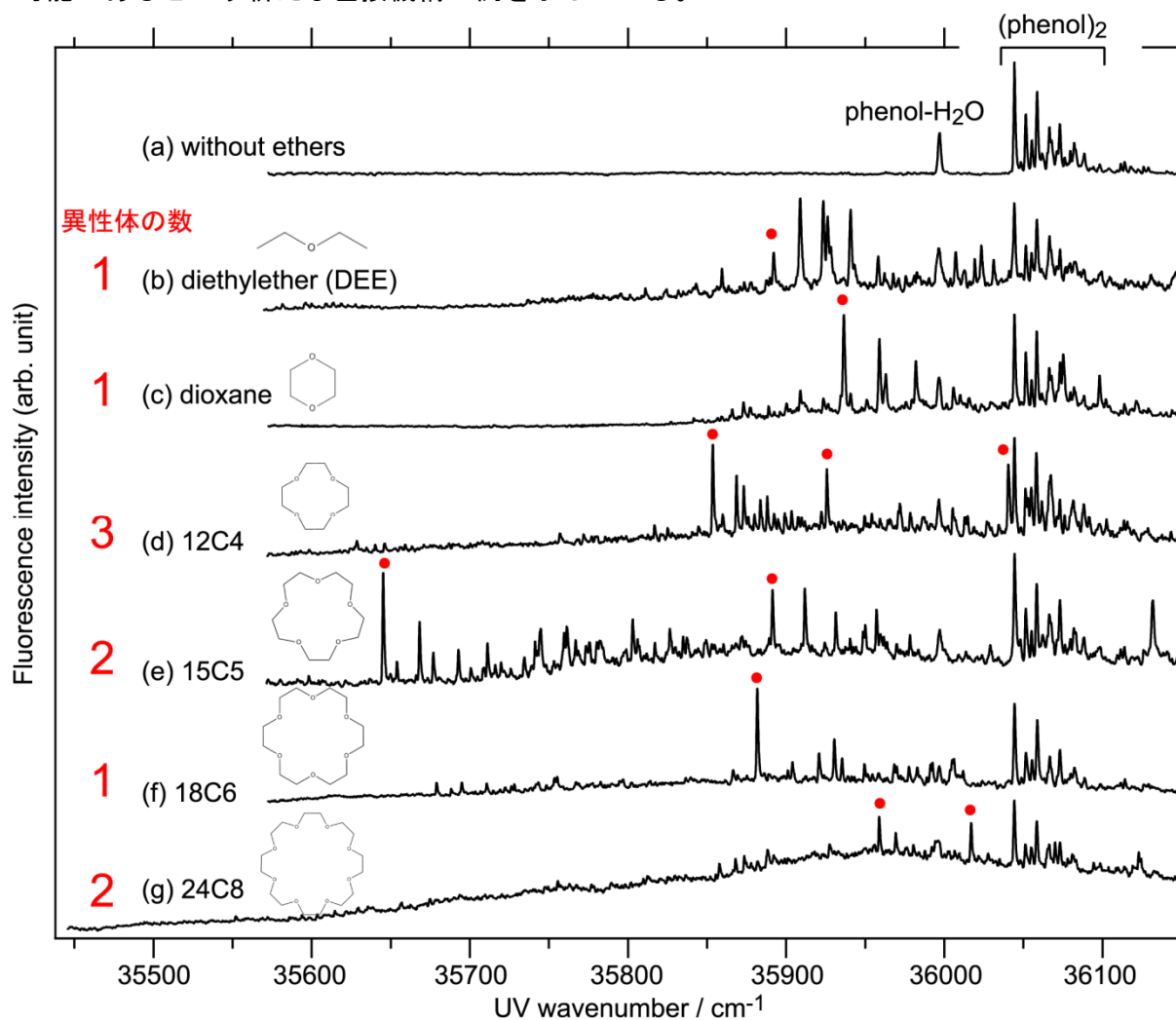


図2. phenol-H<sub>2</sub>O、(phenol)<sub>2</sub>、および種々のエーテルとフェノール錯体のLIFスペクトル。赤丸でラベルしたバンドはether-(phenol)<sub>1</sub>錯体のそれぞれの異性体のオリジン。

## 2A09

レーザー脱離法により気相孤立化した尿酸及びその一水和物の異性体構造  
(横浜市大院・生命ナノ) ○浦島周平, 浅見祐也, 三枝洋之

【序】 グアニンやアデニンといったプリン塩基は生体内でヌクレオチドとして存在し、水と相互作用しながら様々な役割を担っている。一方でプリン塩基の代謝最終生成物である尿酸[図 1(a)]は疎水性分子として知られ、これまで結晶中及び水溶液中の構造が議論されてきた。**[1]** しかし現在まで気相中にある尿酸の構造を実験的に報告した例はなく、孤立分子レベルでの水との相互作用も明らかになっていない。そこで本研究では孤立気相系にある尿酸と水との相互作用を実験的に明らかにするため、尿酸単量体及びその一水和物の微細構造決定を試みた。

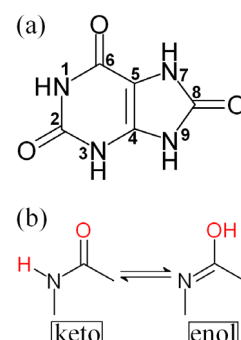


図 1. (a)尿酸の構造式.  
(b)尿酸に見られる keto/enol 互変異性.

【手法】 レーザー脱離-超音速分子線法によって尿酸単量体及びその一水和クラスターを生成**[2]**し、二光子共鳴イオン化(R2PI)法により UV スペクトルを、赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法により振動スペクトルを測定した。更に一水和物では、赤外レーザーにより異性体選択的に振動励起することで、UV スペクトル中に共存する異性体を分離することを試みた。これにより照射した赤外レーザーを吸収しない異性体のみ UV スペクトル (IR-purified UV スペクトル) を得ることができる。またこれらの結果を解析するため、量子化学計算を行った。

【結果と考察】 図 2, 3 に尿酸単量体及び一水和物の安定構造を示した。単量体では一つの異性体の特異的に安定であるのに対し、一水和物では多くの異性体が同程度の安定性を持つことが分かる。このように尿酸が特異的に安定な水和サイトを持たないということは、分子の疎水性を反映していると考えられる。

図 4(a)は尿酸単量体の IR-UV スペクトルである。4 つの NH 伸縮振動がすべて観測されたことから、このスペクトルは all-keto 構造と帰属され、enol 体に由来する OH 伸縮振動は観測されなかった。

図 4(b)(c)は、異なる UV 波長 [図 5(a)に矢印で示す] をプローブして測定した一水和物の IR-UV スペクトルである。図 4(b)では、単量体で観測された 4 本のピークの

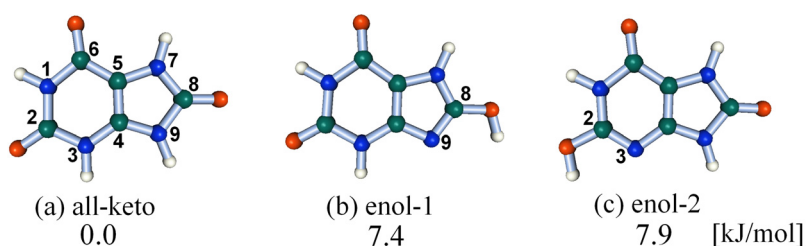


図 2. 尿酸単量体の安定構造と相対エネルギー.  
計算レベル: CCSD(T)/6-311++G(d,p) SP // M06-2X/6-311++G(d,p) Opt.

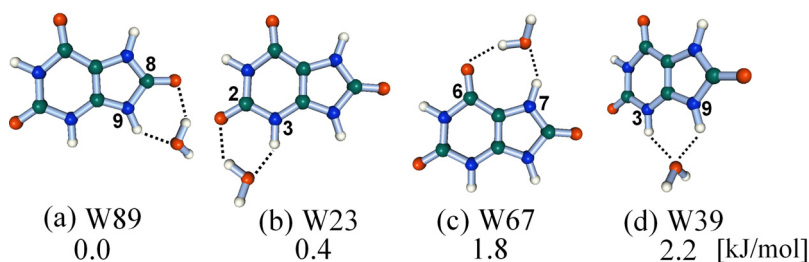


図 3. 尿酸一水和物の安定構造と相対エネルギー.

うち、free-N9H のバンドが消失し、 $3322\text{cm}^{-1}$  に水素結合したバンド(bound-N9H)が現れる。このことから、図 4(b)に観測された異性体は N9H に水和した構造 W89 に帰属される。同様に、図 4(c)では単量体で観測されたピークのうち free-N3H のバンドが消失し、 $3266\text{cm}^{-1}$  に水素結合バンドが現れることから異性体 W23 と帰属できる。

以上より、UV スペクトル中には最安定な一水和物 W89 と W23 が共存することがわかった。しかしこれ以外の異性体 W67 と W39 も共存している可能性を検討する必要がある。そこで我々は IR-purified UV スペクトルを測定した。図 5(b)は、赤外レーザー光を free-N9H 伸縮振動に共鳴させた場合の UV スペクトルであり、N9H に水和した異性体 W89 と W39 の観測が可能である。一方図 5(c)は、free-N3H 伸縮振動に共鳴させたスペクトルであり、N3H に水和した異性体 W23 と W39 が観測できる。しかし IR off の UV スペクトル 5(a)は、IR on のスペクトル 5(b)と 5(c)の和として再現され、異性体 W89 と W23 のみが存在すると結論した。異性体 W89 のスペクトル 5(b)には  $84\text{cm}^{-1}$ 、異性体 W23 のスペクトル 5(c)には  $46\text{cm}^{-1}$  のプログレーションが観測され、それぞれ電子励起状態で水和構造が変化していることを示す。

以上、IR-purified UV スペクトルの測定により、尿酸一水和物には最安定な 2 つの異性体のみが共存する事を明らかにした。この手法は UV スペクトルが複雑に重なりあった水和物系に対し特に有効であり、今後多くの分子種への応用が期待される。

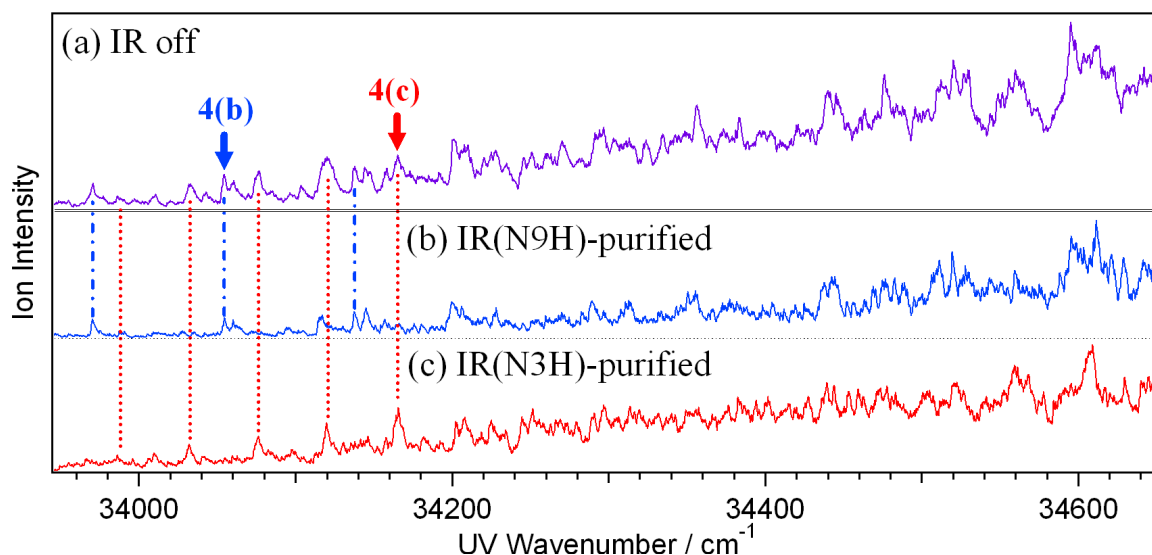


図 5. 一水和物の UV スペクトル. (a) IR off. 矢印(↓)は図 4(b),(c)の IR-UV スペクトル測定に用いた UV ピークを示す。(b) IR(N9H)-purified UV スペクトル. (c) IR(N3H)-purified UV スペクトル.

#### 【文献】

- [1] Mishra, C. P.; Shukla, K. M. *J. mol. Struct.*, 1996, 337, 247.
- [2] 塚島、浅見、元田、塚本、早川、三枝、本討論会 2011, 2P018.

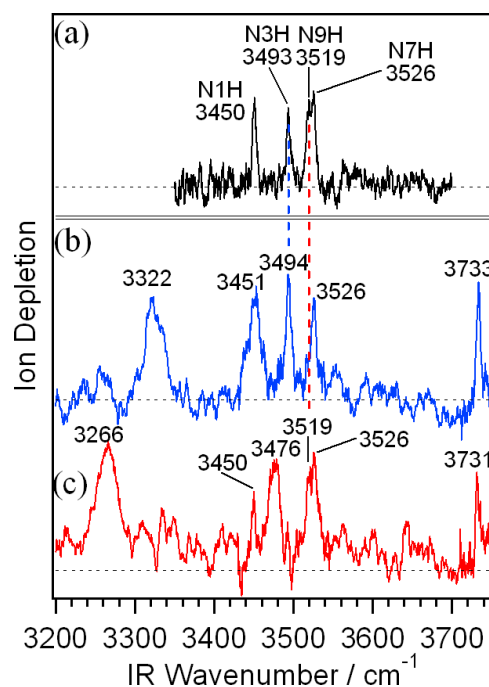


図 4. 尿酸単量体及び一水和物の振動スペクトル. (a)単量体, (b)(c)一水和物.



## 2A10

### Spectroscopic characterization of the conformational landscape of a tri-peptide, Z-Pro-Leu-Gly, in gas phase

Shamik Chakraborty, Kohei Yamada, Shun-ichi Ishiuchi, and Masaaki Fujii  
*Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology*

**[Introduction]** Precise information on conformational landscape of biological molecules is necessary to understand the relation between three dimensional structure and functions of these macro molecules. In general, structural information obtained from condensed phase investigation is the manifestation of complex nature of solvent interaction and contribution of all the conformers present in the medium. Alternatively, in bottom-up approach, one can start with isolated molecules devoid of any external perturbation and spectral congestion to understand the basic physics of intramolecular forces which govern their inherent structure. Precise understanding of the intrinsic hydrogen bonding (H-bond) network of bio-molecules is possible in the gas phase using molecular beam, mass-spectrometry, and laser spectroscopy. Herein, we report the IR spectroscopic and quantum chemical investigation of a tri-peptide Pro-Leu-Gly in gas phase. The N- terminal is protected by benzyloxycarbonyl (Z-) group which acts as a chromophore. Two different variant of the peptide (Z-PLG), either protected by  $\text{-NH}_2$  group at C- terminal (Z-PLG-NH<sub>2</sub>) or free (Z-PLG-OH), are being studied to understand the effect of terminal capping by  $\text{-NH}_2$  group on the overall structure of the tri-peptide.

**[Experiment and Theory]** The mass selected resonance enhanced 2-photon ionization (R2PI) spectra of Z-PLG-NH<sub>2</sub> and Z-PLG-OH were recorded in a linear time-of flight mass spectrometer coupled to laser desorption source and supersonic jet expansion technique [1, 2]. The desorbed molecules were blown away with the supersonic expansion of Ar buffer gas and subsequently cooled down by collisions. UV-UV hole burning (HB) spectroscopy was employed to distinguish the electronic transitions of different conformers which are contributing simultaneously to the R2PI

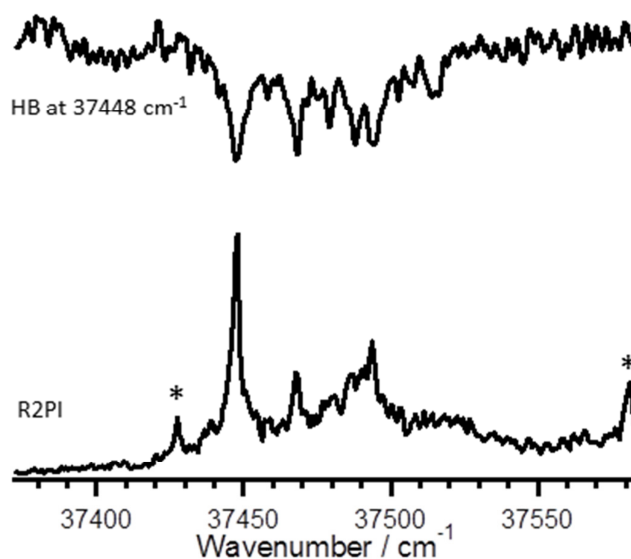


Figure 1 R2PI and UV-UV HB spectra of Z-PLG-NH<sub>2</sub>

spectrum. Conformer selective IR spectra were recorded by IR-UV ion dip spectroscopy. Molecular dynamics simulation was carried out for the complete search of the local minima. Finally, energy

optimized structure and vibrational properties were calculated at the wB97XD/cc-pVDZ level to gain more insight into the experimental IR spectra and corresponding structure.

**[Results and Discussion]** The R2PI spectra of Z-PLG-NH<sub>2</sub> and Z-PLG-OH were recorded in the range of 37400 to 37600 cm<sup>-1</sup>. A number of sharp electronic transitions are observed in the recorded spectral range for both species which indicates the formation of cold molecules under the jet-cooling effect.

Some of the possible conformers of the tri-peptide could be collapsed into different local minima structure due to jet-cooling effect and would simultaneously contribute to the recorded R2PI spectra. UV-UV HB spectra were recorded for each species to determine the number of different conformers coexist in the molecular beam and conformer specific assignment of electronic excitation spectrum. At least two conformers of Z-PLG-NH<sub>2</sub> (Figure 1)

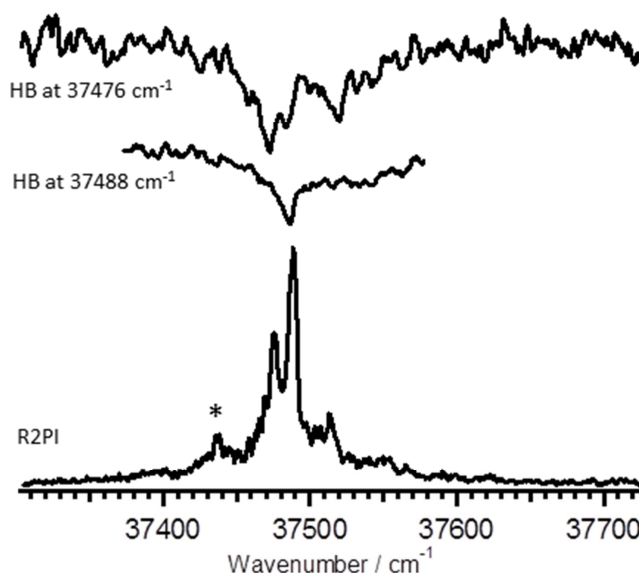


Figure 2 R2PI and UV-UV HB spectra of Z-PLG-OH

are being populated in the molecular jet under the experimental conditions. However, the signal intensity in R2PI spectrum is dominated by a single conformer which is further used to record the IR spectrum. Simultaneous population of at least three conformers of Z-PLG-OH was confirmed from the R2PI and HB spectra under the experimental conditions (Figure 2). The sensitive technique of IR-dip spectroscopy coupled with mass spectrometry was used here to derive the conformer specific IR spectra of Z-PLG-OH and Z-PLG-NH<sub>2</sub> in the N-H and O-H stretch range to identify the intramolecular H-bond network and the corresponding structure. The IR spectra were assigned considering the previous reports on N-H stretching frequencies of free amide group, O-H stretching frequency of free carboxylic group, H-bond induced shifts, and simulated IR spectra. Distinctly different H-bond network in Z-PLG-NH<sub>2</sub> and Z-PLG-OH is confirmed from the assignment of the observed IR spectra. Detail analysis of the IR spectra to assign the secondary structure of Z-PLG is in progress with molecular dynamics simulations and quantum chemical calculations, and would be discussed in the presentation.

#### [References]

- [1] S. Ishiuchi, H. Mitsuda, T. Asakawa, M. Miyazaki, M. Fujii, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 7812-7820.
- [2] H. Mitsuda, M. Miyazaki, I.B. Nielsen, P. Carcabal, C. Dedonder, C. Jouvet, S. Ishiuchi, M. Fujii, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 1130-1133.