

三次元水素結合受容体による Fish-Bite 構造形成：

ピロール二成分クラスターの赤外分光

(兵庫県大院物質) 松本剛昭、村上直、本間健二

Fish-Bite structure formed by 3-D hydrogen-bond acceptor:**IR spectroscopy of pyrrole binary clusters**(Univ. Hyogo) Yoshiteru Matsumoto, Sunao Murakami, and Kenji Honma

【諸言】芳香族 π 電子が関与する水素結合は、生体内における柔軟性に富んだ分子間相互作用を担うものとして、近年その重要性が注目されている。ピロール (Py) は NH 基を持つ芳香族分子であり、その集合体 (クラスター) は N-H... π 水素結合を理解する上で最適なモデルである。Fig. 1(a)に示す 3 量体は対称性の良い環状構造を形成し、共同効果により水素結合が増強される典型的な系の一つである[1]。しかし、ここで見られるような閉環構造は、従来研究されてきた数多のクラスターと実は何ら変わらない。より新規な N-H... π 水素結合を探索、議論するには、Py 集合体だけではなく、Py 類似分子との二成分クラスターを対象として構造解明を行うことが一つの方法であろう。例えば、Fig. 1(b)に示す N-メチルピロール (NMPy) は水素結合供与体を持っていないため、仮に 1 つの Py に 2 つの NMPy が配向する場合、その水素結合構造を想像することは Py の 3 量体ほど簡単ではない。しかし、 π 電子は柔軟性をもち合わせた受容体であるので、従来では考えられなかった水素結合様式を示す可能性が多いにある。そこで本研究では、Py-NMPy 二成分クラスターを研究対象として、N-H... π 水素結合構造の解明を赤外分光と密度汎関数理論 (DFT) により解明する。特に、Py₁-NMPy₂ クラスターにおいてこれまでに例のない特異的水素結合を見出したので、これを報告する[2]。

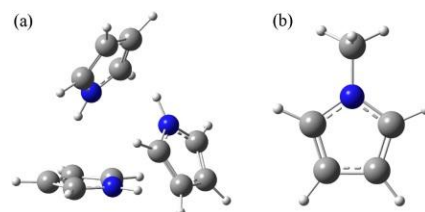


Fig. 1. (a) pyrrole trimer, (b) N-methylpyrrole

【研究手法】 Py-NMPy 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py 及び NMPy の蒸気を He (2 atm) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空中に噴出した。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で形成された光学キャビティの一端から赤外レーザーを導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出して赤外スペクトルを測定した。二成分クラスターの最適化構造、振動数、及び結合エネルギーは、M06-2X/6-311++G(d,p)により計算された。自然結合軌道(NBO)解析による donor-acceptor 相互作用も同様の DFT により計算された[3]。

【結果と考察】 Fig. 2(a)に Py 自己集合体の赤外スペクトルを示す。観測された 4 本のバンドは、高波数側から順に単量体~4 量体の NH 伸縮振動と既に帰属されている[1]。Fig. 2(b)~(f)に Py-NMPy 二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。これらは混合ガス中の NMPy 蒸気圧を 6 から 10 Torr まで段階的に増加させて測定されたものである。3370 ~ 3450 cm⁻¹の領域に、Py 自己集合体とは異なる振動数のバンドが多数観測され、Py-NMPy 二成分クラスターの NH 伸縮振動と帰属された。ここでは、3437, 3403, 3388, 3374 cm⁻¹の 4 つのバンドに着目する。

3437, 3374 cm^{-1} のバンドを見ると、前者は NMPy 蒸気圧に関わらず強度が ~ 40 ppm と一定であるのに対し、後者は蒸気圧増加に伴い $10 \rightarrow 30$ ppm と強度増大しているのがわかる。また、二つのバンド強度の Py 蒸気圧依存を測定すると、双方共に強度変化を示さなかった。以上より、3437, 3374 cm^{-1} を各々 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_1$ 、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスタに由来する NH 振動と帰属した。一方、同様の蒸気圧依存測定を 3403, 3388 cm^{-1} のバンドに適用した結果、これらが $\text{Py}_2\text{-NMPy}_1$ クラスタに由来する2つのNH振動と帰属されることがわかった。

Fig. 3(a), (b)に、DFT 計算により得られた $\text{Py}_1\text{-NMPy}_1$ 、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスタの最安定構造を示す。(a)の L-shape、(b)の Cyclic 構造における NH 振動数は実測の振動数をよく再現しており、確かにこれらの構造が形成されていると結論した。図 3(c), (d)に、DFT 計算による $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスタの構造異性体を示す。(c)は反平行に配置した NMPy の2量体に Py が N-H... π 水素結合した L-shape 構造である。計算による NH 振動 (3443 cm^{-1}) は実測の 3374 cm^{-1}

とは大きく異なるため、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ は L-shape 構造ではないと結論した。一方(d)は、Py の NH 基が二つの NMPy の π 電子雲と水素結合した構造であり、計算による NH 振動数 (3366 cm^{-1}) は実測の振動数を極めてよく再現している。従って、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスタは Fig. 3(d)に示した構造を有すると結論し、その形状から Fish-Bite 構造 (魚の餌食い構造) と名付けた。この構造では供与体である NH 基が、三次元に非局在化する π 電子雲で形成される受容体に取り囲まれるという、極めて特異的な水素結合構造であることが見て取れる。

講演では、Fish-Bite 構造の安定化には水素結合だけでなく双極子相互作用も重要な役割を果たしていることを、(1) NH 振動のシフト量と赤外強度の相関、(2) NBO 解析による donor-acceptor 相互作用を軸にして述べる。

【参考文献】 [1] Matsumoto & Honma, JCP, 127, 184310 (2007). [2] Matsumoto, Murakami & Honma, JCP, in press (2012). [3] Weinhold & Landis, Valency and Bonding (Cambridge University Press 2005).

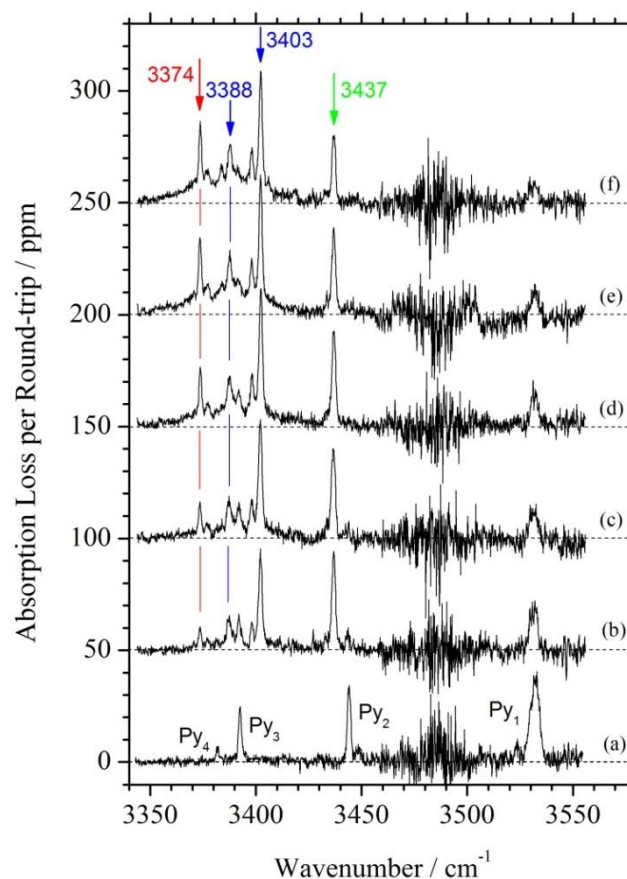


Fig. 2. IR spectra of (a) Py self-aggregate clusters and (b) ~ (f) Py-NMPy binary clusters

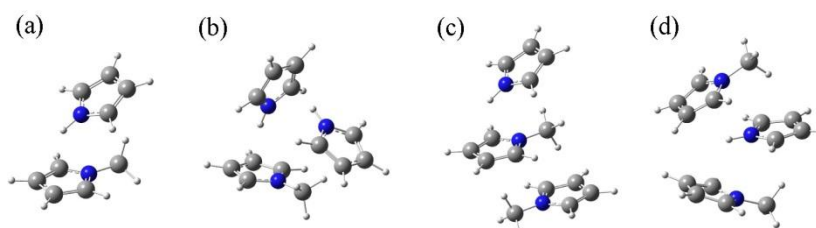
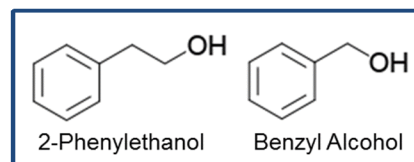


Fig. 3. Optimized structures of Py-NMPy binary clusters by DFT. (a) L-shape, (b) Cyclic, (c) L-shape, (d) Fish-Bite.

Structural fluctuation in the hydrated 2-Phenylethanol cluster cation revealed by gas-phase spectroscopy(Kyushu Univ.) *Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Shohei Nakata, Hiroshi Sekiya*

【緒言】 水溶液中において、溶質分子近傍の水分子はバルクの水とは異なる水素結合構造や運動様式をもっており、水溶液内で進行する化学反応を分子レベルで理解するには、溶質近傍の水素結合様式の解明が必要である。これまで、孤立気相中の溶媒和クラスターのレーザー分光によって、溶媒和構造の決定など、水素結合の静的性質が明らかにされた。



しかし、常温、常圧下にある溶液中の水素結合は、熱のやり取りに起因する解離と再形成を絶え間なく繰り返している。従って、水溶液中で進行する化学プロセスを理解するには、水素結合の静的側面に加え、水和構造の組み換え等、水素結合の動的側面に関する知見が不可欠である。そこで、本研究では、分子内に OH 基をもつ非常に単純な分子である 2-Phenylethanol および Benzyl alcohol の 1 水和クラスター (PEAL-(H₂O)₁, BA-(H₂O)₁) に注目し、これらを光イオン化したときに誘起される水和構造ダイナミクスを明らかにするために気相赤外分光を行った。

【手法】 超音速ジェット法によって冷却された PEAL-(H₂O)₁, BA-(H₂O)₁ について共鳴二光子イオン化 (R2PI) スペクトル, IR-dip スペクトル, および R2PI によってイオン化された [PEAL-(H₂O)₁]⁺, [BA-(H₂O)₁]⁺ の IR-dip スペクトルを測定した。加えて、量子化学計算 (M06-2X/aug-cc-pVTZ) によって、各構造の安定構造, 振動スペクトルを算出した。

【結果及び考察】過去の研究から、中性状態における PEAL-(H₂O)₁ は、水分子に対し PEAL の OH 基が、プロトドナーとして結合する PEAL(D)-(H₂O)₁, 及びプロトンアクセプターとして結合する PEAL(A)-(H₂O)₁ の存在が明らかとなっている[1]。

光イオン化に伴う PEAL-(H₂O)₁ の水和ダイナミクスについて調査するため、PEAL⁺, 及び [PEAL-(H₂O)₁]⁺ の赤外スペクトルを OH 伸縮振動領域について測定した。図 1(a) に Ar Tagging 法によって得られた PEAL⁺ の赤外スペクトル, 図 1(b), (c) にそれぞれ PEAL(D)-(H₂O)₁, 及び PEAL(A)-(H₂O)₁ のオリジバンズを経由してイオン化した [PEAL-(H₂O)₁]⁺ の赤外スペクトルを示す。図 1(a) で観測された 3663 cm⁻¹ のピークは、PEAL⁺ の自由 OH 伸縮振動に帰属した。図 1(b), (c) のスペクトルは、そ

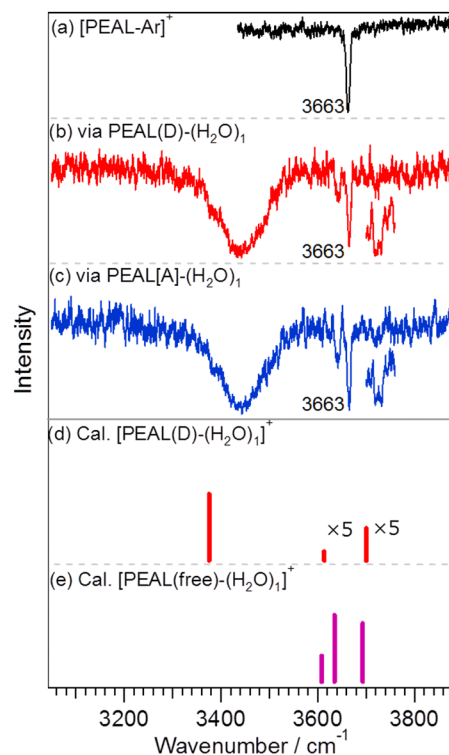


図 1. PEAL⁺, [PEAL-(H₂O)₁]⁺ の赤外スペクトル (a-c), および理論スペクトル (d,e)

れぞれ異なる構造異性体からイオン化したにも関わらず、ほぼ同じスペクトル構造を示している。図 1(b), (c)で観測された振動バンドのうち、 3663 cm^{-1} に観測された振動バンド以外の 3 本のバンドは、図 1(d)に示す[PEAL(D)-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトルによって良く再現される。一方、我々が行った DFT 計算では、[PEAL(A)-(H₂O)₁]⁺は安定構造として得られなかった。図 1(d)の理論スペクトルとの比較から、図 1(b), (c)で観測された 3440 cm^{-1} の振動バンドを PEAL⁺の水素結合 OH 伸縮振動、 3642 cm^{-1} および 3722 cm^{-1} に観測された振動バンドを水分子の ν_1 および ν_3 振動に帰属した。以上の結果から、PEAL(A)-(H₂O)₁ は、S₀ 状態において PEAL の OH 基が水分子に対してプロトンアクセプターとして水素結合した構造をしているが、これを光イオン化すると、PEAL⁺の OH 基がプロトンドナーとして働く[PEAL(D)-(H₂O)₁]⁺へと水素結合の組み換えを起こすことが明らかとなった。

一方、図 1(b), (c)では、 3663 cm^{-1} に振動バンドが観測されているが、これらのバンドは、[PEAL(D)-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトルでは説明できない。図 1(a)では、PEAL⁺の自由 OH 伸縮振動が 3663 cm^{-1} に観測されていることから、図 1(b), (c)で観測された 3663 cm^{-1} の振動バンドは、PEAL⁺の自由 OH 伸縮振動に帰属できる。水分子が OH 基に水素結合していない[PEAL(free)-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトル(図 1(e))においても、水の ν_1 および ν_3 振動の間に PEAL⁺の自由 OH 伸縮振動が現れており、我々の帰属と矛盾のない結果になっている。以上の結果から、中性の PEAL(D)-(H₂O)₁、及び PEAL(A)-(H₂O)₁ を光イオン化した場合、カチオン状態においては[PEAL(D)-(H₂O)₁]⁺と[PEAL(free)-(H₂O)₁]⁺が共存していることが明らかとなった。今回の実験条件では、クラスターカチオンのもつ内部エネルギーが保存される (evaporative cooling などの影響はない) ことから、[PEAL-(H₂O)₁]⁺は、カチオン状態において複数の構造異性体で揺らいでいる、即ち、[PEAL-(H₂O)₁]⁺の水和構造が動的に揺らいでいることが明らかとなった。

また、側鎖の鎖長が水和構造揺らぎに対して与える影響を調べるために、ベンジルアルコール水和クラスター (BA-(H₂O)₁)に関する実験も行った。過去の研究から、S₀ 状態の BA-(H₂O)₁ は、水分子に対して BA の OH 基がプロトンドナーとして結合する BA(D)-(H₂O)₁として存在することが明らかとなっている[2,3]。BA(D)-(H₂O)₁ について、カチオン状態の赤外スペクトルを測定した。図 2(a)は BA(D)-(H₂O)₁ のオリジンバンドを経由してイオン化した[BA-(H₂O)₁]⁺の赤外スペクトル、図 2(b), (c)は、量子化学計算によって得られた、主な安定構造の理論スペクトルである。[BA-(H₂O)₁]⁺の赤外スペクトルには、PEAL と同様に、BA の自由 OH 伸縮振動に帰属される 3663 cm^{-1} のピークを含め、4 本のピークが観測された。図 2(a)のスペクトルは、 3663 cm^{-1} のバンド以外は、[BA(D)-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトル(図 2(b))で再現されるが、 3663 cm^{-1} のピークは OH 基に水分子が結合していない[BA-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトル(図 2(c))でなければ説明できない。このような PEAL に類似したスペクトルの特徴から、BA についても水和構造揺らぎが観測されたと考えられる。

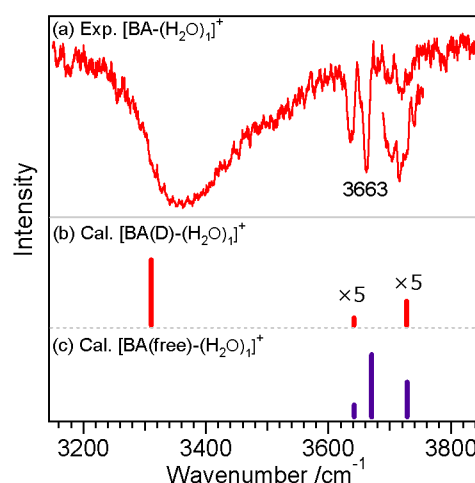


図 2. [BA-(H₂O)₁]⁺の赤外スペクトル (a), および理論スペクトル (b,c)

- [1] M. Mons et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*, 423-432
 [2] N. Guchhait et al., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 8438-8447
 [3] M. Mons et al., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 1430-1437

1A03 ジエチルエーテル正イオンの赤外分光：内部回転による CH 結合の極性の変化

(東北大院・理¹, 台湾中研院・原分所²) 松田欣之¹, 高橋開人², 遠藤寛也¹,
三上直彦¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopy of diethylether cations: Internal rotational angle dependence of the polarity of the CH bond

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Science²) Yoshiyuki Matsuda¹, Kaito Takahashi², Tomoya Endo¹, Naohiko Mikami¹, Asuka Fujii¹

【序】 化学反応における反応物の幾何構造の重要性は、Diels-Alder 反応や生体反応における分子認識等、さまざまな化学反応過程において認識されてきた。立体化学という言葉の確立とともに、反応物の非可換な異性体構造が、得られる反応生成物や反応収率に大きな影響を及ぼす多くの例が示されている。

一方、単結合まわりの内部回転による構造異性体などの可換な構造異性体間の物性や反応性の違いは、反応機構や反応速度を微視的に理解するのに重要な情報の一つと考えられる。しかしながらこれまで立体化学分野において主に行われてきた反応生成物の収率の検出などの化学的手法では、可換な構造異性体の反応性の違いを探ることは困難である。

最近我々は非プロトン性分子のクラスターの光イオン化において、通常非プロトン性の官能基と考えられているアルキル基がプロトン供与体として働く、プロトン移動反応が起こることを見出してきた。[1,2] また真空紫外(VUV)光イオン化によって生成されたジエチルエーテル(DEE)単量体の正イオンの赤外スペクトルにおいて、エチル基の高いプロトン供与性を示唆する幅広いバンドが 2700 cm⁻¹ 付近に観測された。[2]

本研究では、上記の DEE 単量体正イオンの赤外スペクトルに観測されたバンドの帰属および理解を目的として、アルゴンが付加した DEE-Ar クラスター正イオンの赤外スペクトルの観測、および構造最適化、基準振動計算、NBO 解析等の量子化学計算を行った。それらの結果得られた赤外スペクトルの帰属を基に、DEE 正イオンのエチル基の内部回転による酸性度の変化について議論する。

【実験】 中性および正イオンの DEE と Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトルの観測には、VUV 光イオン化検出赤外分光法 [3]を用いた。同分光法では、超音速ジェット中に生成した分子を VUV 一光子イオン化しイオン信号をモニターすることにより、その分布数を検出する。赤外光を入射し、振動遷移によって誘起された振動前期解離による分布数の変化を、モニターするイオン信号強度の変化として観測する。赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射することにより中性分子の赤外スペクトルが観測でき、後に入射すると正イオンの赤外分光ができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算は、Gaussian 09 を用いて行われた。

【結果】 図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された中性 DEE の赤外スペクトルと、構造最適化と基準振動計算の結果を示す。実測スペクトルにおいて、CH 伸縮振動

領域にのみバンドが観測されていることから光イオン化による DEE 正イオン生成の前駆体は、中性 DEE であることが確認される。図に見られるように基準振動計算の結果は、全体的な実測のスペクトル構造を再現しているが、細部には相違が見られる。それらの相違は、非調和共鳴に起因すると考えられる。

図 2 に(a)DEE 正イオンと(b)Ar 付加正イオンの赤外スペクトルを示す。図 2(a)のスペクトルには、2900~3000 cm^{-1} 付近に CH 伸縮振動バンドと 2700 cm^{-1} を中心に広がる強度の強いブロードなバンドが観測された。Ar 付加体のスペクトルでは、イオンの内部温度が低いいため、バンド幅がより細くなって観測されている。またブロードなバンドは、Ar 付加により低波数成分に最も強度が大きく狭帯化し観測された。

図 3 に B3LYP/6-31++G**レベルの DFT 計算で得られた酸素原子に隣接する CH 結合の伸縮振動数の COCH 二面角依存性を示す。COCH 二面角の角度は、エチル基の内部回転の角度に相当する。酸素原子に隣接する CH 結合の伸縮振動数は、COCH 結合の二面角に強く依存し、2700 から 3100 cm^{-1} の間で大きく変化する。この振動数変化は、酸素原子の非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用が COCH 結合の二面角に大きく依存することに起因する。このことは、正イオン状態における CH のプロトン供与性が、可変な CH の内部回転の影響を強く受けることを意味している。この相互作用のエチル基の内部回転角度依存性は、NBO 計算による軌道間の相互作用エネルギー評価によって支持される。

講演では、CH 伸縮振動バンドの振動数と遷移強度、電荷分布等についての量子化学計算と、上記の赤外分光の結果を併せて、DEE 正イオンにおける非共有電子軌道と CH の σ 軌道の相互作用およびそのエチル基の内部回転角度依存性について議論する。

[1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 712 (2012).

[2] 松田ら、第 5 回分子科学討論会 2011、3P008

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

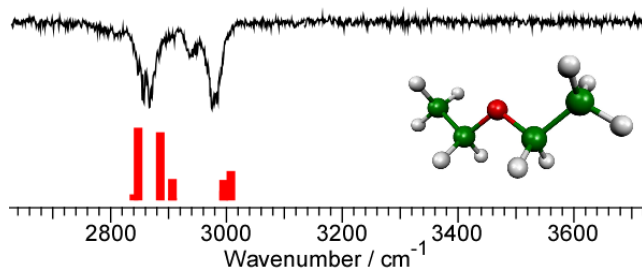


図 1 中性 DEE の赤外スペクトルおよび MP2/6-31++G**レベルの量子化学計算によって得られた最安定構造と基準振動計算の結果

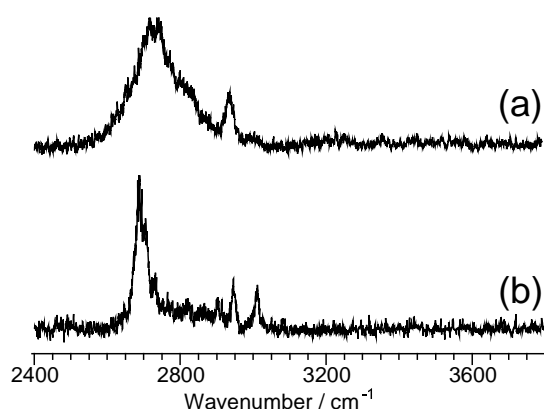


図 2 118 nm 光イオン化によって生成された (a)DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトル

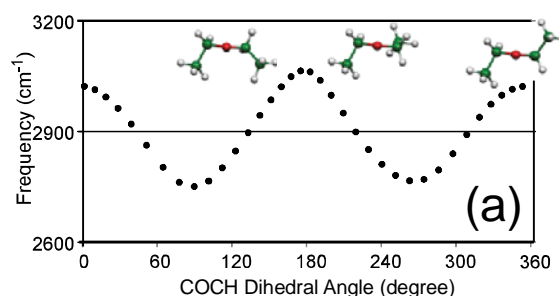


図 3 B3LYP/6-31++G**レベルの DFT 計算で得られた DEE 正イオンにおける、酸素に隣接する CH 結合の伸縮振動数の、エチル基の内部回転(COCH 二面角)依存性。

1A04

大サイズ中性およびプロトン付加メタノールクラスターの赤外分光

(東北大院理¹、原子輿分子科学研究所²) 小林知広¹、宍戸龍之介¹、○藤井朱鳥¹、KUO Jer-Lai²

Infrared spectroscopy of large-sized neutral and protonated methanol clusters

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences²) Tomohiro Kobayashi¹,

Ryunosuke Shishido¹, ○Asuka Fujii¹, Jer-Lai Kuo²

【序】メタノールの水素結合ネットワークは、結晶中では1次元鎖を形成し、鎖同士がメチル基間の相互作用により束ねられている。一方、液相ではその基本形状が1次元鎖あるいは単環とされているが、鎖長や環の大きさについては理論計算による推測があるのみである。また、1次元鎖や単環では分子は基本的に2配位 (donor-acceptor, AD) サイトとなるが、メタノールは2つの非共有電子対を持つため、最大3配位 (double acceptor-single donor, AAD) となることが出来、3配位サイトの生成は水素結合鎖に分岐を生じる。この様な水素結合鎖分岐の比率は主に分子動力学計算で予測がなされているが、これまで実測による検証は困難である。複雑な凝集相に対するモデル系と期待される気相クラスターの構造研究は、メタノールの場合、これまで実験研究が小サイズ (10 分子以下程度) に限られてきた。そこで今回、より大きなサイズ領域 (10~50 分子程度) の中性及びプロトン付加メタノールクラスターのサイズ選択赤外分光を行い、多数のメタノール分子が作る水素結合ネットワークの性質について検討を行った。

【実験】中性メタノールクラスターには発色団としてフェノール1分子を混入させ、赤外—紫外二重共鳴法のスキームにより赤外分光を行った。フェノール1分子は水素結合ネットワークの中でメタノール1分子と互換の役割を果たす事が出来るので、phenol-(MeOH)_n は (MeOH)_{n+1} と同一の構造を持つと期待される。ブロードニングしたフェノールの S₁-S₀ 遷移に共鳴する紫外レーザー光を用いて全ての大サイズクラスターを同時にイオン化した。飛行時間型質量分析器で生成イオン [phenol-(MeOH)_n]⁺ のサイズ選択を行い、各イオン強度を対応する中性基底状態 phenol-(MeOH)_n の分布数モニターとした。イオン化後の解離によるサイズの不確定性はおおよそ 0 ≤ Δn ≤ ~10 と見積もられる。紫外光に先立って赤外レーザー光を同軸で入射し、赤外振動前期解離による中性クラスター種の減少をイオン強度減少として検出した。プロトン付加メタノールクラスター (H⁺(MeOH)_n) に対しては重連型四重極質量分析器を用いた赤外 (多光子) 解離分光を適用した。H⁺(MeOH)_n は超音速ジェットの電子イオン化により生成させ、初段の質量分析器でサイズ選別を行い、次段の八重極イオンガイド中で赤外光を照射した。二段目の四重極質量

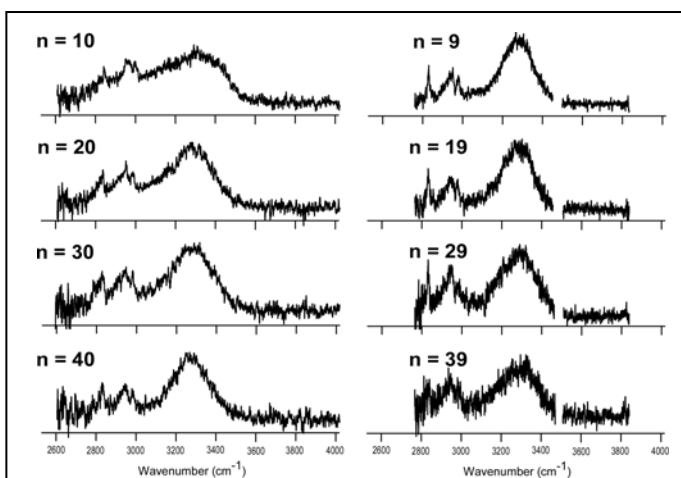


図1 (左) プロトン付加メタノール H⁺(MeOH)_n (右) phenol-(MeOH)_n の赤外スペクトル

分析器でフラグメントを除き、親クラスターイオンの減少として赤外吸収を検出した。

【結果と考察】中性 phenol-(MeOH)_n 及びプロトン付加 H⁺(MeOH)_n クラスタ (n=10-40) のOH・CH伸縮振動領域赤外スペクトルを図1に示す。いずれのスペクトルにも 3300 cm⁻¹ 付近を中心とする水素結合OH伸縮振動バンドが強く現れ、2800-3000 cm⁻¹ 領域にC-H伸縮振動が観測される。自由OH伸縮振動バンドは全く観測されず、ほぼ全ての分子が水素結合ドナーとして働いていることを示している。中性クラスターのスペクトルはこのサイズ範囲でほとんど変化を示さないが、H⁺(MeOH)_n はサイズ増大に伴いプロトンの影響が希釈されることを反映して水素結合OH領域が変化し、n≥30 ではほぼ中性と同一のスペクトルに収斂する。2配位サイトの水素結合OHバンドはおおよそ 3300 cm⁻¹ 領域に中心を持つのに対し、3配位サイトの水素結合OHバンドはより低波数の 3100cm⁻¹ 付近に現れることが予想される。そこで観測出来た最大サイズの H⁺(MeOH)₅₀ のスペクトルを例に取り、4本の Gaussian 曲線でスペクトルをフィッティングして、2配位OHバンド、3配位OHバンド、CH伸縮バンド(2本)の各成分に分割した。図2に示すように3配位バンドの寄与は2配位バンドのそれに較べて非常に小さく、5%程度以下であった。3配位サイトは水素結合鎖の分岐点に対応する。大サイズのクラスターでは、分岐を多く持つ方がネットワークの組み方に自由度が高くエントロピー的には有利であると考えられるが、実際に生成したクラスターはほとんど分岐を示さなかった。このことより、その水素結合ネットワークの構造は枝分かれの少ない、単純な1本鎖または環構造に近いことが分かった。

図2に示すように3配位バンドの寄与は2配位バンドのそれに較べて非常に小さく、5%程度以下であった。3配位サイトは水素結合鎖の分岐点に対応する。大サイズのクラスターでは、分岐を多く持つ方がネットワークの組み方に自由度が高くエントロピー的には有利であると考えられるが、実際に生成したクラスターはほとんど分岐を示さなかった。このことより、その水素結合ネットワークの構造は枝分かれの少ない、単純な1本鎖または環構造に近いことが分かった。

図3に既報の液相、アモルファス固体、結晶のメタノールのスペクトルと H⁺(MeOH)₅₀ のスペクトルとの比較を示す。大サイズクラスターのスペクトルはアモルファス固体、結晶のスペクトルに近いが、液体のそれとは大きく異なり、特に水素結合OHバンドが低波数側にシフトしていることが明瞭である。既報の小サイズクラスターの研究によれば、n=2-4 で水素結合OH伸縮バンドは大きく低波数シフトするが、n=4-5 でほぼシフトが収束し、収斂値は今回観測した大サイズのものにほぼ等しい。即ち、n=5以降 n=50 に至るまでバンド位置に変化が生じないことが分かる。液体のバンドとの大きな違いは、液体のメタノールでは水素結合鎖長が5分子以下のものが多数を占めるという過去の分子動力学シミュレーションの結果と良く一致している。

【謝辞】実験の初期段階における水瀬賢太博士(現分子研)の助力に感謝します。

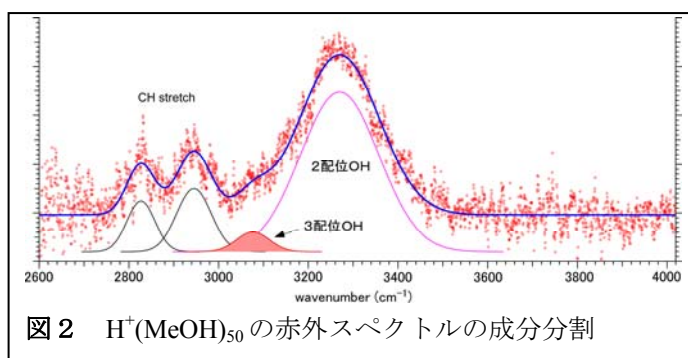


図2 H⁺(MeOH)₅₀の赤外スペクトルの成分分割

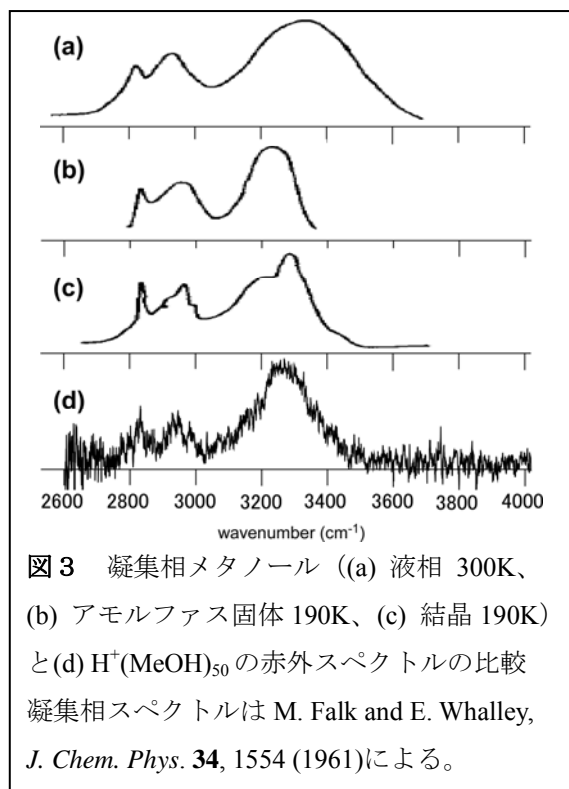


図3 凝集相メタノール ((a) 液相 300K、(b) アモルファス固体 190K、(c) 結晶 190K) と (d) H⁺(MeOH)₅₀ の赤外スペクトルの比較
凝集相スペクトルは M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **34**, 1554 (1961)による。

大サイズクラスターのスペクトルはアモルファス固体、結晶のスペクトルに近いが、液体のそれとは大きく異なり、特に水素結合OHバンドが低波数側にシフトしていることが明瞭である。既報の小サイズクラスターの研究によれば、n=2-4 で水素結合OH伸縮バンドは大きく低波数シフトするが、n=4-5 でほぼシフトが収束し、収斂値は今回観測した大サイズのものにほぼ等しい。即ち、n=5以降 n=50 に至るまでバンド位置に変化が生じないことが分かる。液体のバンドとの大きな違いは、液体のメタノールでは水素結合鎖長が5分子以下のものが多数を占めるという過去の分子動力学シミュレーションの結果と良く一致している。

(CH₃)₃N-H⁺-(H₂O)_n n = 1-22 の赤外分光解析**～水の中性水素結合ネットワークの構造解析～**(東北大院・理¹, 南洋理工大学², 原子輿分子科学研究所³)戸 龍之介¹, 藤井 朱鳥¹, BING Dan², KUO Jer-Lai³**Infrared spectroscopy of (CH₃)₃N-H⁺-(H₂O)_n n = 1-22****～Structural analysis of neutral H-bond networks of water～**(Tohoku University¹, Nanyang Technological University², Institute of Atomic and Molecular Sciences³)Ryunosuke Shishido¹, Asuka Fujii¹, Dan Bing², Jer-Lai Kuo³

【序】水クラスターの構造については、様々な赤外分光法により多くの研究がなされている⁽¹⁾。これまで中性及びプロトン付加水クラスターを対象とし、サイズ増大に伴う水素結合ネットワーク構造の発展過程が、完全ではないにせよ、明らかにされてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら、中性クラスターではクラスターサイズの選択に実験上大きな制限がある。そのため10を超えるサイズ領域では厳密なサイズ選択手法の適用は余剰電荷の存在する系に限られている。これまでの中性状態の大きな水クラスターに関する研究は大まかな(あるいは平均)サイズの選択に留まっており、盛んな理論的研究とは対照的に、実験による情報は非常に少ない。

そこで今回、我々は中性状態における数十サイズ領域の水クラスターの水素結合ネットワーク構造解明を目指し、新たな発想によるサイズ選択赤外分光研究を構想した。クラスターに余剰電荷が存在すれば厳密なサイズ選択が質量分析手法で可能となる。しかし中性水クラスターに単純に電荷を持つプロトンや金属イオンを付加してもそれを中心として水の水素結合ネットワーク構造が大きく再編されてしまい、少なくとも~30 サイズ程度まではその影響を無視できない。そこで、水側の水素結合ネットワーク構造には極力影響を与えずに系に電荷を付与する「タグ」の可能性を考えた。トリメチルアミン((CH₃)₃N, TMA)は大きなプロトン親和力があり、なおかつ水素結合系においては1配位のプロトン受容体となるので必ず水素結合構造の末端に位置する。そのため、H⁺-TMA を水クラスターに付着させると、余剰プロトンはクラスターサイズに依存することなく常に TMA 側に局在し、H⁺-TMA 部は水の水素結合ネットワークの外部に位置することが量子化学計算により示唆されている。すなわち、水部分は中性クラスターとしての性質を保ちつつ、系には電荷が存在する状態を実現し、厳密なサイズ選択を可能にすると期待できる。そこで、未だに厳密なサイズ選択赤外分光研究が行われていない10-30 サイズ領域の中性水クラスターにおける基本的な水素結合ネットワーク構造の探索を最終目標に、TMA と水とのプロトン付加2成分クラスターTMA-H⁺-(H₂O)_n の赤外分光と密度汎関数法(DFT)計算を行い、今回はその原理検証を試みた。

【理論計算と実験】プロトン付加2成分クラスターをアルゴンキャリアガスの超音速ジェット噴流に対するパルス放電(電圧: 500 V)で生成させた。重連型四重極質量分析器を用い、初段目の質量分析器で対象のクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光(2400-3800 cm⁻¹)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。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの

強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。また、クラスターの安定構造計算とその赤外スペクトルシミュレーションを B3LYP/6-31+G(d) レベルで行った。

【結果と考察】図1にTMA-H⁺-(H₂O)_n (n = 1-22) の自由OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。水分子は4配位まで水素結合の配位数を変化させることができ、自由OH伸縮振動数は配位数により影響を受ける。図1より、n = 5までは3650 cm⁻¹付近に1配位の水分子(H₂Oのν₁振動)によるバンドが観測されているが、n = 6以降で消失してしまう。続いて2配位水分子のバンドはn = 2以降で現れ始め、サイズ増大と共に高波数シフトを示す。n = 6では突然自由OHバンドのピークが低波数へシフトするので、これは3700 cm⁻¹付近に3配位水分子による新たなバンドが現れたものと解釈される。1配位水分子の消失と合わせて考えると、これはn = 6以降で水素結合ネットワーク構造が鎖状から立体的なものへと変化したことを意味し、既知のプロトン付加水クラスターH⁺-(H₂O)_nよりもはるかに早い段階で水素結合ネットワークが立体構造へと発展している。また2配位(3715 cm⁻¹)及び3配位(3700 cm⁻¹)のピークの分裂は既知の中性水クラスターでは観測されていない。しかし、既知のH⁺-(H₂O)_nともスペクトルは明らかに異なっていることから、余剰プロトンは水側へ移動していないと考えられる。そのためこのピーク分裂はTMA側に局在している余剰電荷の微弱な影響によるものと解釈される。さらにTMA-H⁺-(H₂O)_nではH⁺-(H₂O)_nで知られているn = 21の魔法数が現れないことも質量スペクトルと赤外スペクトル

の結果から分かった。このことから、本研究で用いたTMA-H⁺-(H₂O)_nの系では少なくともn = 21までは余剰プロトンは水側へ移動せず、TMA側に局在していると言える。また、過去に観測されたn = 8までの極低温の中性水クラスター⁽¹⁾と比較すると、今回のクラスターは内部エネルギーが大きく(T ~ 150-200 K)、また異なるネットワーク構造を形成しているが、3配位水素結合サイト形成のサイズ依存性はほぼ同一であった。つまりホットな状態においても水の中性水素結合ネットワークはこれまで観測例のある極低温の場合と同じく、n = 6-8以降で3次元構造を好むことを示唆している。大きなサイズにおける水素結合ネットワーク構造の詳細を調べるためには大規模な量子化学計算が必要であり、これは現在実行中である。講演では、赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、水の中性水素結合ネットワークの構造解析について更に詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) 例えば Udo Buck, Friedrich Huisken, *Chem. Rev.*, **100**, 3863 (2000).
- (2) Kenta Mizuse, Toru Hamashima, and Asuka Fujii, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009).
- (3) Kenta Mizuse, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010).

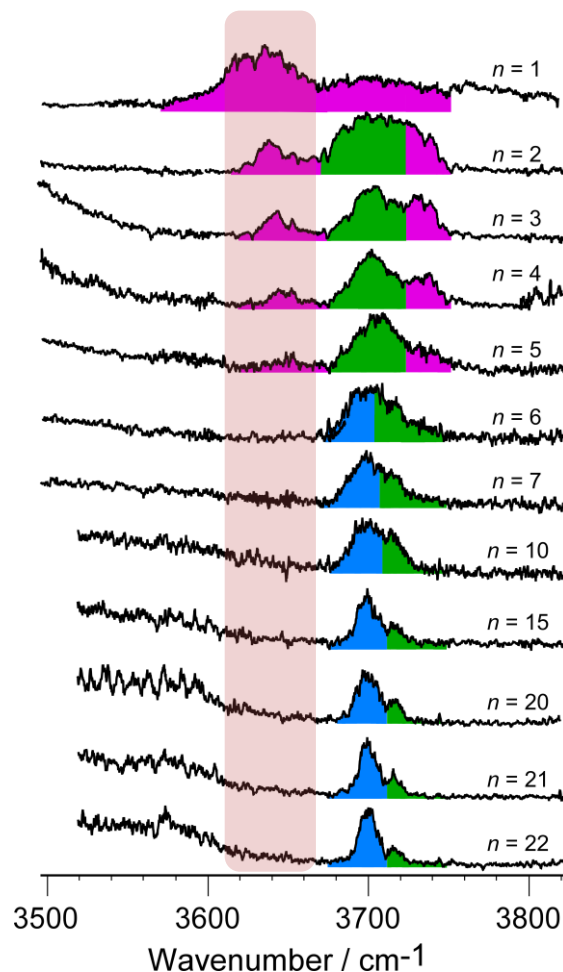


図1. TMA-H⁺-(H₂O)_n n=1-22 の自由 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル。ピンク：1 配位水分子、緑：2 配位水分子、青：3 配位水分子

メチレンイミンのミリ波・サブミリ波分光

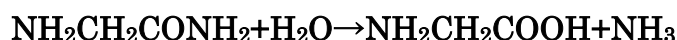
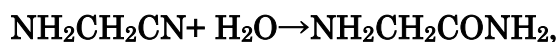
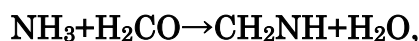
(東邦大院・理¹, 富山大院・理²) 元木勇太¹, 尾関博之¹, 小林かおり²

Millimeter and Sub-millimeter Wave Spectrum of Methylenimine

(Toho Univ.¹, Univ. Toyama²) Yuta Motoki¹, Hiroyuki Ozeki¹, Kaori Kobayashi²

【序】

星間空間内で、生体分子であるアミノ酸を検出しようと試みた観測例は過去に多数存在する。特に、アミノ酸の中でもグリシン(NH₂CH₂COOH)は、最も単純な分子構造であるため主たる観測対象となっているが、現在までに確実に検出されたという報告はない。そのため、近年、アミノ酸の観測だけでなく、アミノ酸前駆体が星間空間内に存在しているかという点にも研究者の興味が移ってきた。星間空間内でアミノ酸を生成すると考えられる反応の一つとして、次のような一連の化学反応によって合成されるストレッカー反応が考えられる。



ストレッカー反応によると、アミノアセトニトリル(NH₂CH₂CONH₂、略して AAN)とメチレンイミン(CH₂NH、略して MI)はグリシンの前駆体である。特に、MI は銀河中心の Sgr B2 をはじめ系外銀河、多くのホットコアで観測されている¹。

MI の純回転線スペクトルの測定は Johnson & Lovas (1972)²により 123GHz まで行われ、その後 Pearson & Lovas (1977)³によりいくつかの同位体(¹³CH₂NH, CH₂¹⁵NH, CH₂ND, CD₂NH, CD₂ND)について 130GHz まで行われた。最近の研究では、Dore et al. (2012)⁴により MI のノーマル種の測定が 329–629GHz の周波数領域で行われ、Herschel/HIFI や ALMA の band 9, 10 の測定領域でのスペクトル予想がなされた。

本研究では、MI のノーマル種、同位体それぞれの純回転線スペクトルを THz 帯まで拡張して測定した。

【実験】

測定は東邦大学の光源周波数変調型サブミリ波分光計を用い、測定周波数範囲は、122–188GHz、366–566GHz、1.1–1.2THz で行った。この装置については 2008 年度の本討論会で紹介済みであるので詳細は省略する⁵。MI は 850°C に加熱した石英管に、エチレンジアミン(NH₂CH₂CH₂NH₂)を導入し熱分解し生成した。測定はガラスセル内に試料ガスを 2 Pa 程度の圧力で導入し行った。また同位体の測定は天然存在比で含有されているものを測定した。

【結果】

現在までの結果を以下の表 1 に示す。解析には Watson の S-reduced Hamiltonian を用い、通常種は 6 次まで、 $^{13}\text{CH}_2\text{NH}$ は 4 次および、6 次(H_{JK})まで、 $\text{CH}_2^{15}\text{NH}$ は 4 次までの遠心力歪定数で分子定数を決定した。

表 1 メチレンイミン通常種および同位体の分子定数

| Constant (MHz) | CH_2NH | $\text{CH}_2^{15}\text{NH}$ | $^{13}\text{CH}_2\text{NH}$ |
|----------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| A | 196210.87794(100) | 195737.4081(107) | 196195.3458(111) |
| B | 34641.703323(187) | 33735.37925(233) | 33747.2321(45) |
| C | 29351.499990(177) | 28687.85139(191) | 28706.3299(36) |
| D_J | 0.05601702(56) | 0.0534199(46) | 0.0535087(224) |
| D_{JK} | 0.5987955(67) | 0.579626(97) | 0.584805(59) |
| D_K | 6.3824035(210) | 6.33673(63) | 6.37263(75) |
| $d_1 \times 10^3$ | -9.974041(123) | -9.24775(312) | -9.2541(241) |
| $d_2 \times 10^3$ | -2.007826(44) | -1.82567(152) | -1.8349(62) |
| $H_J \times 10^6$ | 0.02830(56) | | |
| $H_{JK} \times 10^6$ | 2.7818(134) | 2.33(39) | |
| $H_{KJ} \times 10^6$ | 7.316(70) | | |
| $H_K \times 10^3$ | 0.84513(53) | | |
| $h_1 \times 10^6$ | 0.033695(132) | | |
| $h_2 \times 10^6$ | 0.032466(84) | | |
| $h_3 \times 10^9$ | 8.6619(139) | | |
| χ_{aa} | -0.8977(133) | | -1.280(254) |
| χ_{bb} | -2.6632(88) | | -2.665(213) |
| 本研究の測定本数 | 201 | 92 | 95 |
| fit に含んだ本数 | 357 | 94 | 98 |
| RMS (kHz) | 57 | 78 | 80 |

・ () 内は 1σ

- ¹ Godfrey, P. D., Brown, R. D., Robinson, B. J., & Sinclair, M. W. 1973, *Astrophys. Lett.*, 113, 119 etc.
- ² Johnson, D. R., & Lovas, F. J. 1972, *Chem. Phys. Lett.*, 15, 65
- ³ Pearson, R., & Lovas, F. J. 1977, *J. Chem. Phys.*, 66, 4149
- ⁴ Dore, L., Bizzocchi, L., & Degli Esposti, C. 2012, *A&A*, 544, A19
- ⁵ 尾関他 第二回分子科学討論会 (福岡) 2P086

1A07

電子エネルギー損失分光による CO₂ の価電子励起の研究： 振電相互作用効果

(東北大・多元研) 平山 司, 渡邊 昇, 鈴木 大介, 高橋 正彦

EELS study on the valence excitations in CO₂: Vibronic coupling effects

(IMRAM, Tohoku univ.) T. Hirayama, N. Watanabe, D. Suzuki and M. Takahashi

【序】CO₂ は様々な惑星の大気を構成しており、地球では周知のように温暖化の主因と考えられている。また CO₂ は最も単純な多原子分子の一つであるため、分子物理学の観点からもその振る舞いは興味深い。このように本分子の研究意義は多岐に及び、中でも価電子励起過程の研究は、光や電子との相互作用の詳細な理解の大きな手助けとなる。我々のグループでは、電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた分子の電子励起過程の研究を進めており、最近では価電子励起における分子振動と電子運動の相互作用 (振電相互作用) の寄与について調べている。EELS 実験より得られる一般化振動子強度 (GOS) が励起分子の電子状態に応じて特徴的な移行運動量依存性を示す性質を利用することで、分子振動を介した電子状態間のカップリングを論ずることができる[1]。本研究では、CO₂ に対する GOS 分布を実験的に決定するとともに、分子振動の影響を考慮した理論計算を行い、本分子の価電子励起における振電相互作用の寄与を調べたので報告する。

【実験】 EELS では、電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の強度分布を損失エネルギー E と移行運動量 K の関数として測定する。入射電子エネルギーが数 keV 以上の高エネルギー条件においては一般に Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は次式で定義される GOS に比例する。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f | \sum_{j=1}^N e^{iK \cdot r_j} | \Psi_0 \rangle \right|^2 d\Omega \quad (1)$$

ここで、 Ψ_0 と Ψ_f は標的始状態と終状態の波動関数、 r_j は j 番目の標的電子の座標を意味する。

実験には角度分解型 EELS 装置[2]を用いた。エネルギー 3 keV の高速電子線を試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に散乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー選別した後、電子増倍管により検出する。移行運動量 K に対応する θ を変化させた測定を行うことで、EELS 断面積の K 依存性を得ることができる。実験は、 $0.3 \text{ a.u.} \leq K \leq 2.0 \text{ a.u.}$ ($1.0^\circ \leq \theta \leq 7.5^\circ$) の広範な移行運動量領域に亘って行った。

【理論計算】 我々は最近、分子振動の影響を考慮した GOS が次式により近似的に表せることを示した[3]。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} M_{f_0}(K, \theta) + \frac{2E}{K^2} \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | M_{f_0}(K, Q_L) - M_{f_0}(K, \theta) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (2)$$

$$M_{f_0}(K, Q) = \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f(r_1, r_2, \dots, r_N; Q) | \sum_j \exp(iK \cdot r_j) | \Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N; Q) \rangle \right|^2 d\Omega_K \quad (3)$$

ここで、 $\xi_{vL}(Q_L)$ は L 番目の基準モードに対する振動の波動関数を意味している。(2)式の右辺第一項は平衡核配置 ($Q = \theta$) における GOS であり、第二項が分子振動の寄与を表す。計算には EOM-CCSD (Equation of motion – coupled cluster singles and doubles) レベルの理論的波動関数を用いた。

【結果と考察】 分子振動の影響が顕著に見られた $E \sim 9$ eV の遷移バンドに関して結果を示す。過去の光吸収実験より、本バンドは ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 状態への遷移に帰属されている。これら遷移はエネルギー的にブロードで且つ互いに大きく重なりあっていることから、まずは両者の和について結果を議論する。図 1 は、EELS 実験より求めた GOS 分布の実測値と理論計算との比較である。本バンドは双極子禁制遷移のみから構成されるため、平衡構造における理論的分布(図中点線)は、GOS が光学的振動子強度に収束する $K^2 \sim 0$ で値を持たない。一方、測定結果は運動量原点近傍でも比較的大きな強度を示しており、両者に顕著な相違が現れている。この結果は、振電相互作用が本遷移で重要な役割を果たしていることを強く示唆している。そこで分子振動の影響を考慮した計算を行い、振電相互作用の寄与を評価した。得られた結果を実線で示す。低移行運動量領域の強度が増加し、実験を良く再現するようになった。以上の結果は、 CO_2 の価電子励起における分子振動の寄与を、我々の手法により定量的に評価できることを示している。

振電相互作用効果のより詳細な理解のため、 ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 遷移の寄与を個別に考える。これら遷移は、それぞれ $\pi\text{-}\pi^*$ 価電子励起と $3s\text{-Rydberg}$ 励起という互いに異なる性格を有す。この違いを反映し、図 3(a) に示す平衡核配置での計算結果は、全く別の分布形状を示している。しかしながら、最小二乗法に基づく波形分離を用いて求めた実験的な GOS 分布は、平衡配置における理論計算とは相反する傾向を示した。図 3(b) から見てとれるように、波形分離による誤差が大きいものの、 ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Pi_g$ 遷移は、両者の性格の違いにも関わらず互いに相似な分布形状を示している。こうした傾向は、分子振動の影響を考慮した理論計算により、良く再現された。以上の結果は、 CO_2 の屈曲振動により ${}^1\Delta_u$ 状態と ${}^1\Pi_g$ 状態が強くカップリングした結果、両者の GOS 分布が類似の形状を示すようになったと考えることで理解することができる。講演では、他の遷移についても結果を示し、 CO_2 の価電子励起に対する振電相互作用の影響に関して詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Watanabe, D. Suzuki and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 064307 (2011)
- [2] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, J. Electron. Spectrosc. **112**, 107 (2000)
- [3] N. Watanabe, D. Suzuki and M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011)

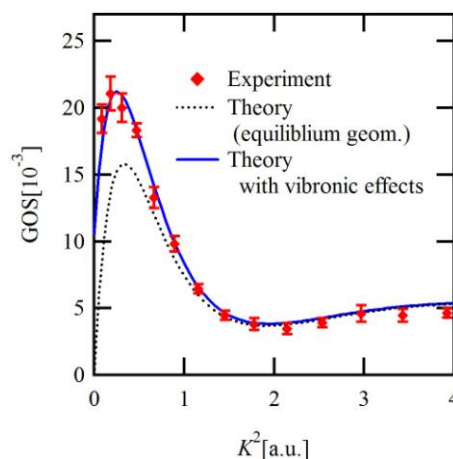


図 1 : $E \sim 9$ eV の遷移バンドの GOS 分布

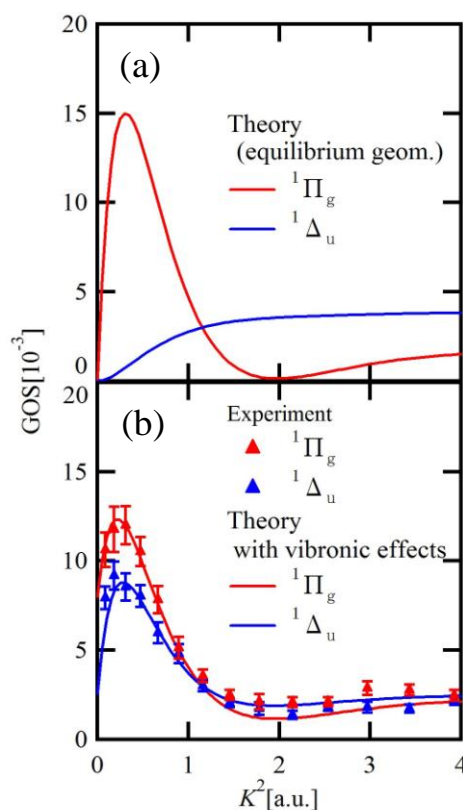


図 2 : ${}^1\Delta_u, {}^1\Pi_g$ 遷移の GOS 分布

エチレンの電子運動量分布に対する分子振動の影響

(東北大・多元研) 渡邊 昇、山崎 優一、高橋 正彦

Vibronic effects on electron momentum distributions of ethylene

(IMRAM, Tohoku University) Noboru Watanabe, Masakazu Yamazaki, and Masahiko Takahashi

【序】分子振動と電子運動の相関 - 振電相互作用 - は、分子の性質にしばしば顕著な影響を与えることが知られている。このため、実験、理論双方の観点から、振電相互作用効果に関する研究が数多く報告されてきた。こうした振電相互作用効果は、原子核の変位にともなう電子波動関数の変化に起因している。そこで本研究では、電子軌道波動関数に対する分子振動の影響を明らかとすることを目的に、エチレンを対象とした電子運動量分光 (EMS) 実験を行った。高速電子衝撃イオン化実験である EMS によれば、個々の電子軌道を運動量空間において直接観測することができる。実験に加え、分子振動の影響を考慮して電子運動量分布を計算する手法を開発した。実験と理論とを組み合わせることで、エチレンの電子運動量分布に対する分子振動の影響を捉えたので報告する。

【実験】EMS 実験では、高速電子衝撃イオン化で生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1 , E_2 と運動量 \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 を測定する。既知である入射電子のエネルギー E_0 と運動量 \mathbf{p}_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から束縛エネルギー E_{bind} と生成イオンの反跳運動量 \mathbf{q} をともに決定することができる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{q} = \mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 \quad (1)$$

大きな運動量移行を伴うコンプトン散乱条件下において、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオンは傍観者として振舞う。このため、電離電子がイオン化以前に有していた運動量 \mathbf{p} は、生成イオンの反跳運動量 \mathbf{q} を用い、 $\mathbf{p} = -\mathbf{q}$ で与えられる。以上の関係を用いることで、電子軌道を特定した上で、標的電子の運動量分布を測定することができる。

実験は、画像観測型 EMS 装置[1]を用い、入射電子エネルギー 1.2 keV において行った。本測定で用いた symmetric noncoplanar 配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しく ($E_1 = E_2$)、入射電子ビーム軸に対してともに 45° 方向 ($\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$) に放出されたものを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさは、検出二電子間の方位角差 ϕ を用いて、 $p = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\phi/2))^2}$ で与えられる。

【理論計算】我々は、分子振動の影響を考慮した電子運動量分布が近似的に以下の式で表せることを示した[2]。

$$M_j(\mathbf{p}) = \rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{0}) + \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | \rho_j(\mathbf{p}, Q_L \hat{\mathbf{q}}_L) - \rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{0}) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle \quad (3)$$

ここで、 $\xi_{vL}(Q_L)$ は L 番目の基準モードに対する振動の波動関数であり、 $\hat{\mathbf{q}}_L$ は基準座標方向の単位ベクトルを意味する。 $\rho_j(\mathbf{p}, \mathbf{Q})$ は核配置 \mathbf{Q} における j 番目の軌道の電子運動量分布であり、分子軌道 $\varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q})$ を用いて次式で与えられる。

$$\rho_j(\mathbf{p}; \mathbf{Q}) = \frac{1}{4\pi} S_j \int \left| (2\pi)^{-3/2} \int \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{Q}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 d\Omega_p \quad (4)$$

式中の S_j は spectroscopic factor である。(3)式の右边第一項は平衡核配置 ($\mathbf{Q} = \mathbf{0}$) における電

子運動量分布に対応しており、第二項が分子振動の寄与を表す。本研究では、B3LYP 関数を用いた DFT 計算により Kohn-Sham 軌道を求め、電子運動量分布を計算した。

【結果と考察】 実験より求めた $1b_{3g}$ 軌道の電子運動量分布と理論計算との比較を図 1 に示す。分子振動の影響を考慮しない従来の理論において、運動量原点($p=0$)における分布強度は、全空間にわたる電子軌道波動関数の積分の二乗振幅に比例する [3]。

$$\rho_j(p=0) \propto \left| \int \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (5)$$

このため、 $1b_{3g}$ 軌道のように、全対称以外の対称性を有する分子軌道の運動量分布は、 $p=0$ において値を持ち得ない。実際、平衡配置を仮定した理論計算 (図中点線) は、予測通りの結果を与えている。

これに対し、測定結果は運動量原点近傍でかなり大きな強度を示しており、従来の理論では実験結果を説明できない。本結果は、分子振動にともなう $1b_{3g}$ 軌道波導関数の歪みが、電子運動量分布に顕著な影響を与えていることを強く示唆している。実際、分子振動の影響を考慮した理論計算 (図中実線) を行ったところ、低運動量領域で強度が大幅に増加し、実験を良く再現するようになった。

より詳細な解析から、 $1b_{3g}$ 運動量分布に対する分子振動の影響には、 CH_2 非対称伸縮振動と CH_2 面内変角振動が支配的に寄与していることがわかった。この結果は、軌道の対称性に関する次の考察により理解することができる。平衡配置における理論的な $1b_{3g}$ 軌道の 3 次元表示を図 2(a) に示す。本軌道は CH 結合性であり、等価な CH 結合間に分布した 4 つのローブにより構成されている。波動関数の符号が正のローブと負のローブとが相等しく存在するため、(5) 式の積分において正と負の領域間で打ち消しあいが生じ、 $p=0$ で強度がゼロとなる。ところが、 CH_2 非対称伸縮振動によって分子構造が歪むと、4 つの CH 結合は等価でなくなり、図 2(b) に示すように符号が正の領域と負の領域とで体積が異なるようになる。その結果、(5) 式の積分が有限な値となり、運動量原点での強度増加につながったものと解釈できる。同様の効果は、 CH_2 面内変角振動によっても生じる。以上の考察は、本研究で得られた実験結果を説明するだけでなく、どのような軌道の電子運動量分布において分子振動の影響が顕著に現れるかを予測する上での指針を与える。講演ではエチレンの他の軌道についても結果を示すとともに、分子軌道波動関数の核配置依存性に関して議論する予定である。

【参考文献】 [1] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, *J. Electron Spectrosc.* **141**, 83 (2004).

[2] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, *submitted*.

[3] M. Takahashi, T. Saito, J. Hiraka, and Y. Udagawa, *J. Phys. B* **36** 2539 (2003).

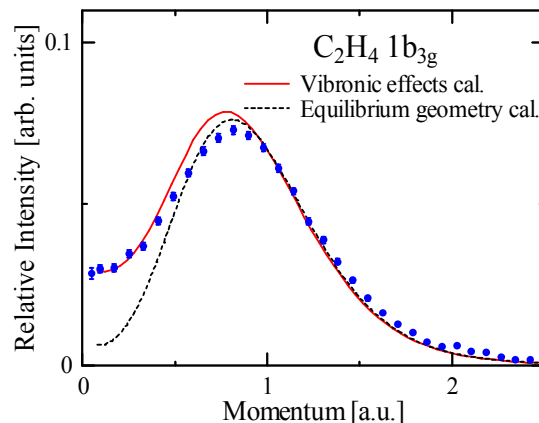


図 1 : $1b_{3g}$ 軌道の電子運動量分布

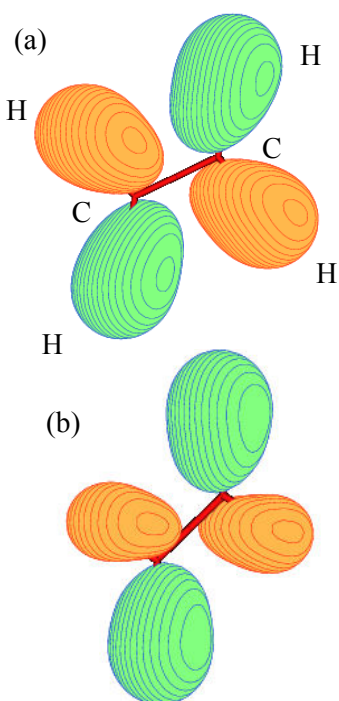


図 2 : (a) 平衡配置と (b) CH_2 非対称伸縮振動で歪んだ核配置における理論的な $1b_{3g}$ 軌道

1A09

時間分解電子運動量分光の開発：過渡状態電子運動の可視化へ向けて

(東北大多元研) 山崎優一, 大石慶也, 葛西裕治, 川瀬裕也, 高橋正彦

Development of Time-Resolved Electron Momentum Spectroscopy:

Visualization of Electron Motion in Transient States

(IMRAM, Tohoku Univ.) M. Yamazaki, K. Oishi, Y. Kasai, Y. Kawase, and M. Takahashi

【序】 我々は、化学反応とは物質内電子の運動の変化が先導して起こる原子核配置の変化であると定義づけ、反応を駆動する電子運動量の変化そのものをスナップショット観測する次世代の化学反応可視化法の開発を進めている。本手法は、電子線コンプトン散乱を利用して分子軌道 (MO) ごとの電子運動量分布 (運動量空間波動関数の二乗) を観測する電子運動量分光 (EMS) [1]と、超短パルス電子線技術[2]とを高度に組み合わせ、フェムト秒ポンプレーザーによる化学反応開始からの遅延時間の関数として過渡状態の EMS 測定を行う手法であり、我々はこの手法を時間分解 EMS (TREMS) と呼ぶ。

【実験】 EMS 実験は、大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化 ($e_0^- + M \rightarrow M_i^+ + e_1^- + e_2^-$) の運動学的完全実験であり、生成する非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー E_1, E_2 と運動量 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ を同時計測法により測定する。よって、既知の入射電子のエネルギー E_0 と運動量 \mathbf{p}_0 を用いて、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、イオン化エネルギー E_{bind} とイオン化前の標的電子の運動量 \mathbf{p} を同時に決定できる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$$

すなわち、EMS 断面積を E_{bind} と \mathbf{p} の関数として測定する。

TREMS では始めに、(I) フェムト秒レーザーにより標的分子を光励起し、次いで、(II) ある遅延時間 Δt の後に、超短パルス電子線による EMS 実験を行い、過渡状態の MO ごとの空間平均した電子運動量分布を得る。この計測を様々な Δt について行うことで、化学反応を牽引する MO の時間発展を可視化する。

励起分子のパルス電子線による EMS は、従来の EMS と比べて計数率が 7 桁以上低下することが予想される。そこで我々はこの実験的困難を克服するため、TREMS の電子運動量分光部を、究極的高感度 EMS の計測法[3]に基づいて新規に製作した。一方、超短パルス電子線源は、超高速電子線回折の分野で広く用いられているフォトカソード型[2]をベースに、EMS へ適用可能なものを開発した。つまり、超短パルス電子線においては、電子間のクーロン相互作用によって、パルスの時間幅 $\Delta \tau$ およびエネルギー幅 ΔE_0 が、時間と共に急速に広がってしまうことが知られている。そこで本研究では、電子パルスの飛行距離を極限的に短く (10 mm) することで、衝突点において、 $\Delta \tau$ が ps オーダーで、かつ、 ΔE_0 が 5 eV 以下の電子パルスとなるよう電子銃を設計した。

【結果】 弾性散乱実験 ($E_0 = 1.2$ keV) から、本電子銃の ΔE_0 は、約 3.1 eV であることが分かった (ビーム径 : 2 mm、繰り返し周波数 : 5 kHz、電子線強度 : 30 pA)。一方、 Δt は、レーザーとの同期実験から、その上限を見積もった。励起レーザーパルス (pump) と電子パルス (probe) の同期には、レーザーパルスの照射によって金属表面上に生成する負の空間電荷と電子パルスとのクーロン相互作用[4]を利用した。我々は、銀線 (線径 0.1 mm) 上に生成した負電荷によって、入射電子のエネルギーが高エネルギー側にシフトする現象を見出した。

図 1 は入射電子 ($E_0 = 1.2$ keV) のエネルギー分布について、励起レーザーが ON のときと OFF のときとでその変化量 (Summation of the square of the intensity difference; SSD) を見積もり、遅延時間の関数としてプロットしたグラフである。図 1 の立ち上がり時間 (10–20 ps) は、二つのパルスの時間幅、二つのパルスの速度不整合に起因した時間幅、および電子パルスから見た過渡電場の実効的な形成時間 τ_E の畳み込みとなる[4]。しかし、 τ_E は 50 ps 程度であることが知られているため[4]、図 1 の立ち上がり時間は実質、 τ_E に支配されていると考えられる。よって、本電子銃の Δt は 20 ps に比べて遙かに短いと考えている。以上の結果から、 ΔE_0 および Δt 共に TREMS に適用可能な超短パルス電子線源の開発に成功したことが分かる。

図 2 は本パルス電子銃を用いて得られた基底状態 Ne の電子運動量分布である。信号強度には改善すべき余地があるものの、現時点でも電子運動量分布そのものは半定量的に得られていることが見て取れる。現在、 C_2H_2 の光解離反応に TREMS を適用すべく、193 nm の光で励起された C_2H_2 の EMS 実験を進めており、講演ではその結果も含めて報告する。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 751.
- [2] 例えば、H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Science* **291** (2001) 458.
- [3] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22** (2011) 075602.
- [4] H. Park, Z. Hao, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 083905.

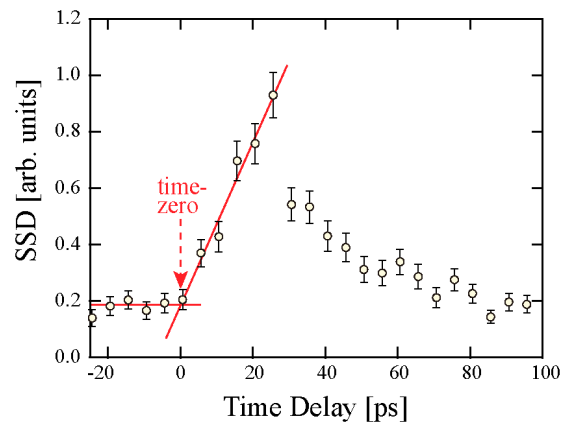


図 1 SSD の時間発展

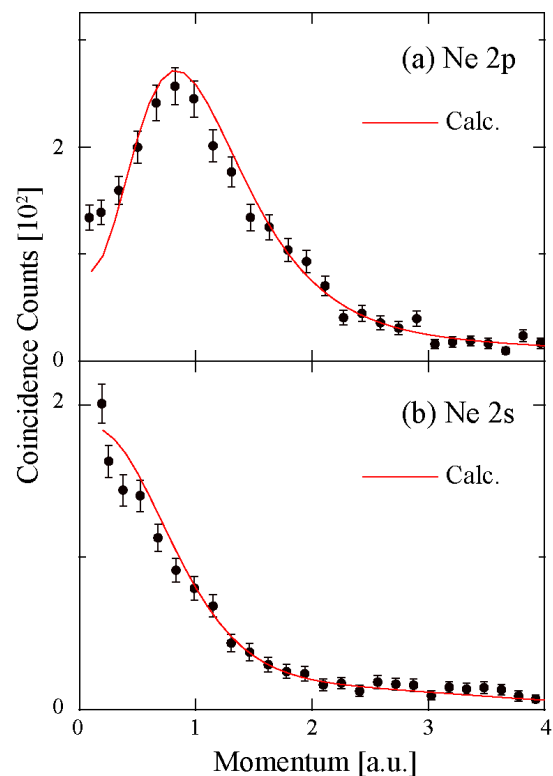


図 2 Ne の電子運動量分布 (基底状態)