

1A10

N-メチルアセトアミド重水素置換分子種のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然) 藤谷 隆之、佐藤 侑亮、田中 俊裕、神田 景子、藤竹 正晴

Fourier-transform microwave spectroscopy of N-methylacetamide CCD_3 and N-D deuterated species

(Kanazawa University Graduate School of Natural Science & Technology)

Fujitani Takayuki, Satou Yuusuke, Tanaka Toshihiro, Kanda Keiko, Fujitake Masaharu

【序】 ペプチド結合の両端にメチル基のある N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-NH-CH}_3$ 、以下 NMA と略す) の性質を調べることは、ペプチド鎖の構造や性質を明らかにすることにつながる。NMA ノーマル種の純回転スペクトルの研究は既に大橋らによって報告されている【1】。しかし、二つのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値は近く、内部回転軸の慣性主軸に対する方向余弦の値も近い為、どちらのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値か完全には特定出来なかった。

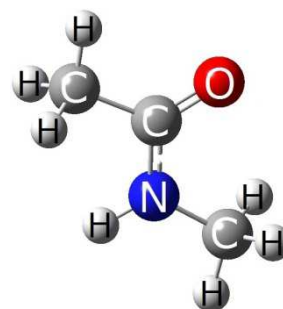


Fig.1 N-メチルアセトアミド

この問題に対し、NMA ノーマル種の片方のメチル基の水素原子を重水素置換した重水素置換分子種について調べることで、どちらのメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 が特定できると考え、重水素置換分子種の内、N- CD_3 種について調べたところ、ノーマル種と N- CD_3 種の間で、重水素置換したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値に違いが見られた。これは V_6 の項の影響と考えられ、両方のメチル基の V_6 の項を決定するためには、C- CD_3 種についても調べる必要が生まれ、C- CD_3 種についても測定を行った。

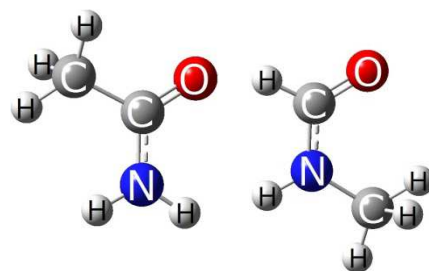


Fig.2 N-メチルホルムアミド アセトアミド

また同じく、ペプチド結合の一方にだけメチル基がある N-メチルホルムアミド ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-NH-CH}_3$ 、以下 NMF) とアセトアミド ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-NH}_2$ 、以下 AA) の内部回転ポテンシャル障壁が、ペプチド結合の水素を重水素置換した N-D 種では下がる事が川島らによって報告されている【2】【3】。そこで NMA

の N-D 種についても測定も行い、内部回転ポテンシャル障壁が同様の変化が見れるか調べた。

我々は、ノーマル種に加えて三つの重水素置換分子種の純回転スペクトルを測定、解析をすることによって、NMA の内部回転ポテンシャル関数の詳細かつ精密な決定を行うことを目指す。

【実験と解析】 超音速ノズルジェット・フーリエ変換マイクロ波分光器を用いて純回転スペクトルの観測を行った。試料溜めに NMA 同位体置換分子を入れ、ラバーヒーターで約 80°C に温めた。これを押し圧 8atm のネオンガスと共に高真空チャンバー内にパルス上に噴射し、超音速分子ジェットを生成した。8~26GHz の周波数領域で観測を行った。

観測したスペクトルには二つのメチル基の内部回転によって5つに分裂した内部回転対称種の各回転線が観測されるが、それらすべてを帰属して解析を行い、重水素置換分子種の回転定数やメチル基の内部回転ポテンシャル障壁の決定を行なった。

当初、解析は先のノーマル種の研究と同様に pseudo-PAM で行っていたが、その後 PAM に変更し、メチル基内部回転の慣性モーメントと内部回転軸の方向余弦を適合させる最小二乗法を新たに開発し、全分子種の分子定数の決定を行った。

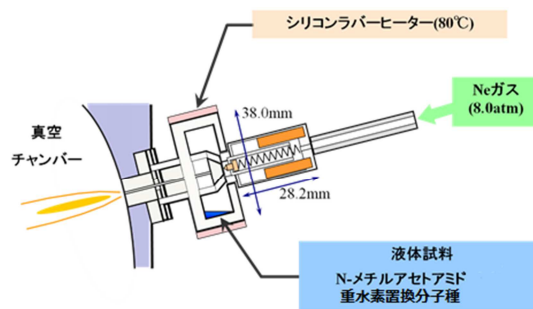


Fig.3 パルスノズル

【結果と考察】 NMA ノーマル種と今回我々が決定した三つの重水素置換分子種のメチル基内部回転ポテンシャル障壁 V_3 は Table.1 のようになった。

pseudo-PAM で行ったノーマル種と N- CD_3 種の解析では、N- CH_3 の V_3 の値はノーマル種より N- CD_3 種の方が約 4.4cm^{-1} 大きいという結果であったが、今回行った PAM による解析では約 0.4cm^{-1} とそれほど大きな差ではなかった。C- CD_3 の場合もノーマル種に近い値となった。しかし、いずれの場合も同位体置換分子種とノーマル種の V_3 の差は誤差を超える値であり、今後 V_6 項を含めた解析により同位体置換によらない内部回転ポテンシャル関数の決定が出来るのではないかと考えている。

N-D 種では、N- CH_3 の V_3 は NMF では 53.9cm^{-1} から 41.9cm^{-1} と下がったのと同様に NMA では 77.7cm^{-1} から 66.1cm^{-1} と同様に下がっていることが確認された。一方 C- CH_3 の V_3 は AA が 25.5cm^{-1} から 22.8cm^{-1} と下がったのに対し NMA では 76.2cm^{-1} から 79.0cm^{-1} と逆に上がっていることが確認された。今後 N-D 種についてより深く議論していきたい。

Table.1 N-メチルアセトアミドの PAM で決定した分子定数の一部 a

		normal	NCD ₃	CCD ₃	ND
A	MHz	10069.1835(424)	9515.8370(755)	9241.1670(585)	9537.7859 (1090)
B	MHz	3882.1731(19)	3430.3666(83)	3475.2459(38)	3871.5582(38)
C	MHz	2902.6701(10)	2646.0739(49)	2649.4202(31)	2851.6120(32)
$I_1(\text{NCH}_3)$	$\text{u}\text{\AA}^2$	3.18565 [FIX]	6.36641 [FIX]	3.18565 [FIX]	3.18565 [FIX]
$I_2(\text{CCH}_3)$	$\text{u}\text{\AA}^2$	3.16729 [FIX]	3.16729 [FIX]	6.32970 [FIX]	3.16729 [FIX]
$\lambda_{1a}(\text{NCH}_3)$		0.911091(8)	0.913090(21)	0.930304(87)	0.906451(18)
$\lambda_{2a}(\text{CCH}_3)$		0.889526(38)	0.888244(6)	0.909124(19)	0.883819(119)
$V_{3,1}(\text{NCH}_3)$	cm^{-1}	77.682(15)	78.105(75)	77.622(4)	66.087(31)
$V_{3,2}(\text{CCH}_3)$	cm^{-1}	76.189(15)	76.537(69)	76.056(1)	79.035(35)
V_{12c}	cm^{-1}	0.738(12)	0.383(62)	0.218(1)	0.652(25)
V_{12s}	cm^{-1}	-2.830(73)	-1.469(310)		-2.714(160)
rms	MHz	0.0039	0.0038	0.0041	0.0046

a ()内は 1 σ

参考文献

- 【1】 N.Ohashi, J.T.Hougen, R.D.Suenram, F.J.Lovas, Y.Kawashima, J.Mol.Spectrosc.227(2004)28-42
- 【2】 E.Hirota, Y.Kawashima, T.Usami, K.Seto, J.Mol.Spectrosc.260(2010)30-35.
- 【3】 Y.Kawashima, T.Usami, R.D.Suenram, G.Yu.Golubiatnikov, E.Hirota, J.Mol.Spectrosc.263(2010)11-20.

CO₂とジメチルスルフィド錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第2報)(神奈川工大・総研大*) 川嶋良章・廣田榮治*・森谷貴幸Fourier transform microwave spectroscopy of CO₂-DMS complex (2)

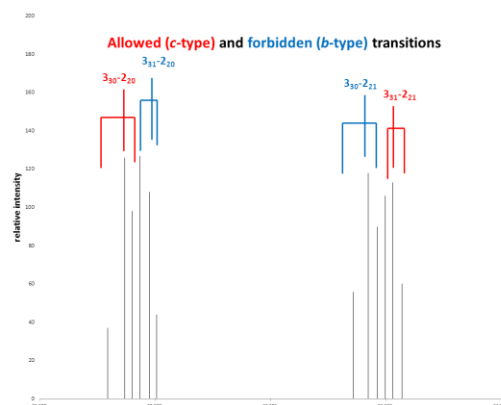
(Kanagawa Institute of Technology · The Graduate University for Advanced Studies)

Yoshiyuki Kawashima, Eizi Hirota, and Takayuki Moritani

【序】分子間力として強い水素結合と弱い Van der Waals 力が知られているが、その中間に位置する分子間相互作用には未解明のことが少なくない。この相互作用における酸素原子と硫黄原子の役割の差を明らかにするため、分子錯体を系統的に研究してきた。報告例のない CO₂-DMS についてフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて回転スペクトルを測定し昨年報告した¹⁾。測定された遷移周波数は通常の非対称コマ分子のハミルトニアンではフィットすることができなかった。今回、より多くのスペクトルを帰属し、遠心力歪定数が通常の分子錯体に比べて2, 3桁ほど大きなことが分かった。実験とスペクトル解析結果を報告し、この錯体の異常なスペクトルの原因について考察した結果を述べる。

【実験】市販の DMS と CO₂ をアルゴンやネオンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に希釈、混合したものを背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して分子錯体を生成した。測定は 5 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.25 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定は積算 200~2000 回で行った。

【結果と考察】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から DMS 単量体と Ar-DMS 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO₂-DMS 錯体に帰属した。和の規則を用いて $J=9$, $K_a=0\sim3$ 以下の遷移を帰属することができた。対称コマ分子に近いので、 a 型以外の遷移が b 型あるいは c 型いずれの遷移則に従うのか慎重に検討し、最終的に c 型遷移であると結論した。 a 型 R 枝遷移を 43 本および c 型 Q 枝と R 枝遷移を 26 本と 40 本帰属した。 $K_a=2$ の遷移は、図 1 に示すように、

Fig. 1 Allowed (c -type) and forbidden (b -type) transitions

見かけ上 b 型の選択則に従うサテライトを伴う。これらの遷移では K 型 2 重項分裂と 2 個のメチル基内部回転 1 次項が同程度の大きさとなり、回転・内部回転準位が混合するため、通常の c 型遷移のほかに禁制遷移である b 型遷移が測定される。そのような遷移: Q 枝と R 枝遷移を計 10 本帰属した。これらの測定された遷移周波数を通常の非対称コマ分子のハミルトニアンでフィットを試みた。6 次の遠心力歪項を導入し、残差を 0.86 MHz に抑えることができた。得られた分子定数を表 1 に載せる。表 1 で N は最小 2 乗法解析に用いられた遷移の数である。CO₂-ES

の値と比較すると $\text{CO}_2\text{-DMS}$ の遠心力歪定数の値が 2~3 桁大きなことが分かる。得られた 6 次の遠心力歪定数の値も極めて大きく、例えば $J=9$ で H_J による寄与は 28.9 MHz、また $K=3$ で H_K による寄与は 209.2 MHz と計算される。この原因として考えられるのは、(1) $\text{CO}_2\text{-DMS}$ 錯体の非対称性パラメーター κ が極めて -1.0 に近く、僅かな内部回転によって b, c 慣性主軸が大きく回転する。(2) $\text{CO}_2\text{-DMS}$ 錯体では分子間結合が弱く、 CO_2 が DMS に対して低周波数の振れ運動をしているとためと考えられる。このような内部運動として CO_2 が DMS に対して内部回転するもの (CO_2 の炭素原子と DMS の重心とを結ぶ軸の周りの角 τ で表す)、 CO_2 が DMS に対して rocking 的な動きをするもの (角 ϑ で表す) がある (図 2 を参照)。Gaussian09 を用いて *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++G(d, p) レベルで行った。

計算したポテンシャルエネルギー曲面を図 3 に示す。振れ角 $\tau \pm 16^\circ$ 付近で極小となり、原点に高さ 1.2 cm^{-1} の山をもつ。振れ振動数は 8 cm^{-1} と計算された。また、測定された 2 個のメチル基による内部回転の分裂は、通常の内部回転プログラムではフィッティングできなかった。

Table 1. Molecular constants of the $\text{CO}_2\text{-DMS}$ and $\text{CO}_2\text{-ES}$ (Ethylene sulfide) complexes

Parameter	$\text{CO}_2\text{-DMS}$	$\text{CO}_2\text{-ES}$
A/MHz	4264.18 (40)	5243.22175 (13)
B/MHz	1382.805 (69)	1494.567725 (58)
C/MHz	1347.089 (67)	1277.238009 (54)
D_J/MHz	0.0545 (12)	0.00221743 (41)
D_{JK}/MHz	1.7115 (62)	0.0018369 (16)
D_K/MHz	16.75 (11)	0.0048578 (45)
d_1/MHz	-0.0093 (10)	-0.00035755 (23)
d_2/MHz	0.03732 (28)	0.000005716 (76)
H_J/kHz	0.0398 (89)	---
H_{JK}/kHz	-1.01 (60)	---
H_{KJ}/kHz	63.28 (36)	---
H_K/kHz	286.9 (81)	---
h_1/kHz	0.0284 (96)	---
h_2/kHz	-0.0274 (43)	---
h_3/kHz	-0.0343 (14)	---
$N/-$	109	117
$\sigma_{\text{fit}}/\text{MHz}$	0.8599	0.0016

Standard deviation (1σ)

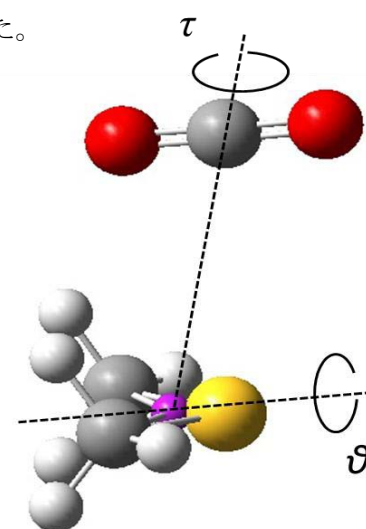


Fig. 2 rotational angles of $\text{CO}_2\text{-DMS}$

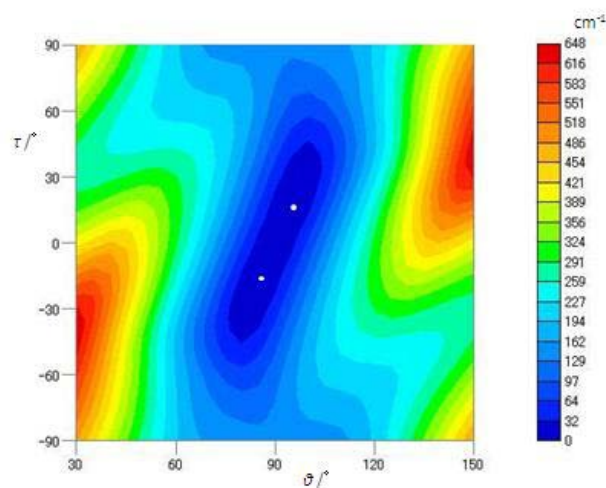


Fig. 3 Potential energy surface of $\text{CO}_2\text{-DMS}$

参考文献 ¹⁾ 森谷貴幸、川嶋良章、廣田榮治、
第 5 回分子科学討論会(札幌) 1A08 .

²⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).

CO₂ とジメチルスルフィド錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第3報)

(総研大・神奈川工大) 廣田榮治 · 川嶋良章

Fourier transform microwave spectroscopy of CO₂-DMS complex (3)

(The Graduate University for Advanced Studies · Kanagawa Institute of Technology) Eizi Hirota · Yoshiyuki Kawashima

[序] 弱い分子間力の解明に資するため、Kawashima ら¹⁾は、CO または CO₂ と C_{2v} 形分子：エチレンオキシドまたはエチレンスルフィド(ES)の錯体を取り上げ、フーリエ変換マイクロ波分光法(FTMW)によって分子構造、構成分子間伸縮振動数、解離エネルギー等を決定し、(希ガスや N₂)・(ジメチルエーテルやジメチルスルフィド(DMS))等を含む関連錯体についての結果と併せ分子間力研究に寄与した。これら錯体の中で、CO₂-DMS は回転スペクトルの帰属が困難で、分子構造解析は行われていなかった。川嶋ら²⁾は昨年 FTMW による予備的結果を報告したが、今回³⁾回転スペクトルの測定範囲を拡大して帰属を確認するとともに、通常非対称コマ回転ハミルトニアンを用いて解析した。その結果、この錯体の遠心力歪効果は異常で、定数は関連錯体の値より 2 ~ 3 桁大きく、回転線の標準偏差値を 1 MHz 以下に押さえるには 6 次項が必要であった。本研究ではこのような異常に大きい遠心力歪効果の原因を明らかにするために、錯体内運動と回転の相互作用を解析した。

[分子内回転] Ab initio MO 計算によって求めた最低周波数の 2 個の分子内運動は、CO₂ の回転 τ と rocking motion θ である(前報告³⁾の Fig.2 参照)。とくに前者は、文献³⁾の Fig.3 のポテンシャル曲面が示すように、2 極小ポテンシャルをもっている(Fig.1)。本研究では内部回転 τ のみに注目する。

CO₂ の対称性から、ポテンシャル関数は π ごとに繰り返す。したがってそのフーリエ成分は $\cos(2k\tau)$, $k = \text{integer}$ のみから成り立ち、固有関数は

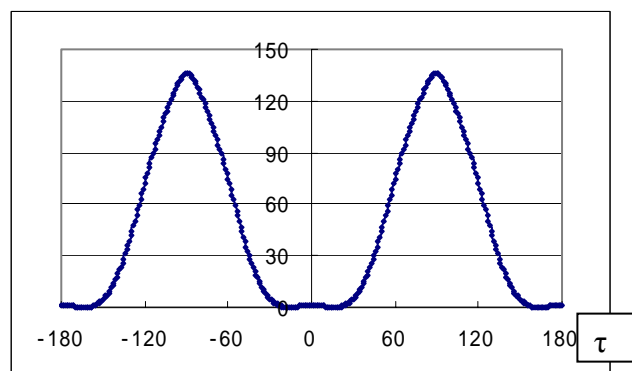
$$|s1\rangle = \sum C_k^{(1)} \cos(2k\tau),$$

$$|s2\rangle = \sum C_k^{(2)} \cos[(2k+1)\tau],$$

$$|a1\rangle = \sum S_k^{(1)} \sin[(2k+1)\tau],$$

$$|a2\rangle = \sum S_k^{(2)} \sin(2k\tau)$$

の 4 つのタイプに分かれる。ここで τ の原点は、文献³⁾の Fig.2 に示されているように、CO₂ が、DMS の CSC 角を二等分し CSC 面に垂直な対称面に含まれている配置とした。原点でのポテンシャル山は 1.25 cm^{-1} である。 $|s1\rangle$ と $|s2\rangle$ 、 $|a1\rangle$ と $|a2\rangle$ は、 $\tau = \pm 90^\circ$ の山が高い (140 cm^{-1}) ためほとんど縮退している。これらの組を内部回転振動固有状態 $v = 0, 1$ とすると、 $v = 2$ ($|s3\rangle$, $|s4\rangle$) 以下は s, a が繰り返す。最低 3

Fig.1. CO₂ 内部回転ポテンシャル(in cm⁻¹)

準位の固有値と分裂の計算値は $\nu = 0$: 3.456 cm^{-1} , 0.318 kHz; $\nu = 1$: 11.272 cm^{-1} , 3.738 kHz; $\nu = 2$: 23.050 cm^{-1} , 46.027 kHz である。

[回転スペクトル] 内部回転振動の回転軸が a 慣性主軸に近似的に一致しているなど、分子構造にいくつかの単純化を仮定し、回転定数の τ 依存性、慣性主軸が分子骨格に対し τ とともにどのように回転するかを計算した。 $\tau = 0$ の対称構造では、大部分の関連錯体の場合と同様対称面は ab である。しかし $B-C$ は 1.62 MHz と非常に小さい。 τ がゼロから変わると、 bc 慣性主軸は大きく回転し、回転角は $\tau = 4.6^\circ$ で 45° に達する。一方 B, C は反発して非対称度は急速に大きくなる。対称構造からポテンシャルミニマムに近い $\tau = 15^\circ$ になると A, B, C はそれぞれ 2.2, 31.8, -30.4 MHz 変化する。慣性主軸の回転は回転遷移の選択律が a, c であることとよく対応する。 b -type 遷移は、 τ の $+$ \leftrightarrow $-$ (すなわち $\nu = 0 \leftrightarrow 1$) を伴い、未だ同定されていない。一方 a 軸まわりの運動は、 A 回転定数の τ 依存性が示す通り、 b, c 軸まわりの運動からほとんど独立しているが、内部回転振動は回転とコリオリ結合する。この部分の回転・内部回転ハミルトニアンは近似的に $H_{a\text{-axis}} = A J_a^2 + F p^2 - Q_a p J_a$ と書ける。ここに $A = (h/8\pi^2)[I_a/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$, $F = 4(h/8\pi^2)[I_a/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$, $Q_a = 4(h/8\pi^2)[\Delta I/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$ 、 I_a は錯体全体の a 軸まわりの慣性モーメント、 ΔI は CO_2 と DMS の a 軸慣性モーメントの差、 p は内部回転の角運動量をそれぞれ表す。Ab initio MO 計算により求めた $\tau = 0$ の対称構造から $A = 4800$, $F = 19201$, $Q_a = 7629$ MHz と推定した。上記振動固有値はこの F の値を用いてえた。コリオリ相互作用は $\nu = 0$ と $\nu = 1$ の間 (Q_{a01}) および $\nu = 1$ と $\nu = 2$ の間 (Q_{a12})、回転定数 A, B, C の τ 依存性は $\nu = 0$ と $\nu = 2$ の間の行列要素 ($A02, B02, C02$) として考慮した。観測された回転スペクトルを最小二乗法により解析した

(MHz) 本研究	文献 ²⁾ (4次項)	結果を下表に示す。ただし Q_{a12} は $\sqrt{2}Q_{a01}$ に、 $A02$ は 60.0 MHz にそれぞれ固定した。 Q_{a01} はよく決まっていないが、予想より小さい。 $B02, C02$ の値は上記分子モデルによって推定した値に近い。比較のため引用した文献 ³⁾ の結果は6次項を省いたものである。これと比較すると、3個のパラメータ： $Q_{a01}, B02, C02$ によって標準偏差が 16.0 MHz から 9.0 MHz に減少しており本研究で考慮した運動が異常な遠心力歪定数に寄与していることが分かる。一方4次項は、 Δ_K と d_1 を除いてほとんど変化していない。このことは6次項を含めた文献 ³⁾ の結果 (Table 1 ³⁾) でも成り立っている。異常な遠心力歪を説明するには、今回考慮したもの以外の原因を探索する必要がある。
A	4237.9(11)	4231.5(18)
B	1381.96(38)	1382.58(60)
C	1345.97(35)	1345.78(56)
Δ_J	0.0449(39)	0.0510(45)
Δ_{JK}	1.035(23)	1.712(26)
Δ_K	11.66(11)	11.69(15)
d_1	-0.0078(20)	-0.0162(33)
d_2	0.0495(14)	0.03559(99)
Q_{a01}	82(207)	
$Q_{a12} = \sqrt{2}Q_{a01}$	fix	
$A02$	[60.0]fix	
$B02$	143.3(93)	
$C02$	-176(14)	
σ_{fit}	9.3	16.0

¹⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012). ²⁾ 森谷貴幸、川嶋良章、廣田榮治、第5回分子科学討論会、札幌、2011、³⁾ 川嶋良章、廣田榮治、森谷貴幸、第6回分子科学討論会、東京、2012。

短寿命分子種、およびそれらを含む分子錯体の高分解能分光

(東京大学大学院総合文化研究科) 遠藤泰樹Spectroscopic Studies of Short-Lived Species
and Complexes Containing Such Species(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo) Yasuki Endo

【序】我々の研究室では一貫して化学反応中に短時間のみ存在する短寿命分子種をマイクロ波分光や、可視・紫外レーザー分光などの高分解能分光の手法を駆使して研究してきた。用いる手法が気相高分解能分光法なので、対象となるのは数原子程度までの比較的簡単な分子種であるが、このような短寿命種の研究は、基本的な反応素過程の理解の基礎となるだけではなく、宇宙空間に存在する分子雲中の化学反応や、燃焼反応、大気化学などとも密接な関連を持ち、これらの分野の進展と大きな関わりを持ちつつ進展してきた。特に我々は、ここ数年大気化学との関連の深い短寿命種を積極的に取りあげてきた。また、大気化学において最近注目されているのは、単体の短寿命種だけではなく、短寿命種を含む分子錯体の存在が反応過程において重要な役割を果たしているのではないかという可能性である。このような分子錯体の検出も精力的に試み、いくつかの成果を挙げることができた。今回は、ここ数年のこのような試みの一端を紹介する。

【実験】今回の実験結果はすべてパルス放電ノズルを装備した超音速ジェット法と組み合わされたフーリエ変換マイクロ波分光器と、このフーリエ変換マイクロ波分光器をモニターに用いた二重共鳴分光法により得られたものである。適当な親分子をアルゴンなどの希ガスに希釈し真空チェンバー中に超音速ジェットとして吹き出す。その際にパルス放電を行うことで親分子を分解し、目的の短寿命分子種を生成する。我々の装置では数 K までに冷却された超音速ビームが生成されるので、実験条件を制御することで短寿命分子種を含む分子錯体も比較的容易に生成できる。

更に、フーリエ変換マイクロ波分光法で既知の特定の遷移をモニターしているところに別方向から第二のマイクロ波、あるいはミリ波を照射し、その周波数を掃引し、モニター信号の変化を検出する二重共鳴分光応も開発し、用いている。これにより遷移の同定が容易になると共に、観測可能な遷移をミリ波の領域まで拡張することができる。

【結果】大気化学反応は基本的には酸化反応である。例えば炭化水素類は、最終的に酸化されて水と二酸化炭素になるが、その過程において様々な短寿命中間体が関与してくる。このような過程に大きな影響を与えるものとして、我々は幾つかの過酸化ラジカル種を観測し報告した。特にハロゲンを含む過酸化ラジカル、ClOO や BrOO は極地方におけるオゾン層破壊反応の鍵を握る分子種として考えられている。これらの分子種のスペクトルを観測し、ハロゲンと酸素の結合が極めて弱い特異な構造を持つラジカル種であることを明らかにした[1, 2]。更に我々はその延長として HOOO ラジカルのスペクトルの観測を報告した[3]。このラジカルも同様に OH と OO が極めて弱く結合しており、むしろ OH ラジカルと酸素分子の分子錯体として考えることのできるような分子種であることを明らかにした。そのため、大気中の OH ラジカルの存在

形態也、その反応性に大きな影響を与える可能性があり、この結果は大変注目されている。

炭化水素が酸化され最終的に二酸化炭素になる過程で、 $\text{OH}+\text{CO}$ の反応は極めて重要である。この反応の中間体として HOCO ラジカルの存在が古くから注目されており、分光学的にも検出されてきていた。このラジカルには *trans* 型と *cis* 型の二つの異性体が存在し、*trans* 型が最安定構造である。これまで、*trans* 型のスペクトルは検出されていたが、*cis* 型のスペクトル検出の報告は一部のマトリックス分光にとどまっていた。我々は水分子と一酸化炭素の混合気体の放電により *cis* 型のスペクトルも観測し、その生成量は *trans* 型と大きくは異なることを明らかにした[4]。即ちエネルギー的に高い *cis* 型も十分な量が生成していることを確認した。*cis* 型の異性体は、 HOCO が $\text{H}+\text{CO}_2$ に解離する際に低エネルギーのパスで直接つながっており、 $\text{OH}+\text{CO}$ の反応の進行の鍵となっている。

二酸化炭素の大気中での存在形態も大気化学においては重要であると考えられる。二酸化炭素は水和すると炭酸分子を生成することは、基本的な化学の知識に属する事実であるが、気相で孤立した炭酸分子の存在は明確には確認されていなかった。理論計算によると、孤立系では水と二酸化炭素から炭酸分子が生成する反応は吸熱であるとされている。孤立系で炭酸分子が存在できるかどうかは解離障壁の高さによるが、我々は実際に気相の炭酸分子を検出することができた。この分子は平面構造をとり、二つの OH 基の向きにより *cis-cis* 型、*cis-trans* 型、*trans-trans* 型の三つの異性体が考えられているが、そのうち *cis-cis* 型、*cis-trans* 型の二つの異性体のスペクトルを同定し、その構造を確定した[5, 6]。また、炭酸分子から水素を一個除いた bicarbonate ラジカル (HCO_3) のスペクトルも観測し、このラジカルが HNO_3 類似の構造を持つ平面分子であることを確定した。またこのラジカルは、 HO_2 と CO から CO_2 と OH が生成する反応の中間体として考えられており、その反応機構の解明に貢献できると考えられる。

序でも触れたとおり、このような短寿命種を含む分子錯体の検出も興味深いテーマである。我々は、これまでも $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体[7]や $\text{HO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 錯体[8]のスペクトルの観測を報告してきた。最近、上記の HOCO ラジカルと CO [9] および H_2O との錯体のスペクトルの観測に成功している (右図)。 OH や HO_2 、 HOCO の関与する反応の進行に対し、このような分子との錯体の存在の可能性は、反応中間体の緩和過程や安定化に大きな影響を与えると考えられ、水分子やその他の分子の存在下でこれらラジカル種が関与する反応の反応機構の解明に重要な役割を果たすと考えられる。

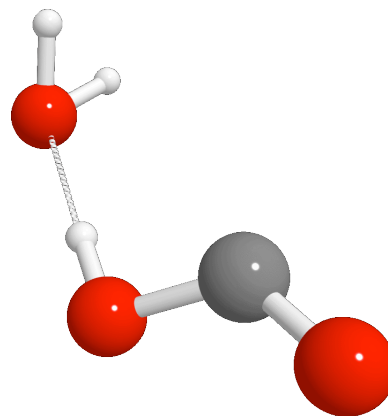


図. *trans*- $\text{HOCO}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体の構造

references

- [1] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **121**, 8351 (2004).
- [2] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **123**, 024312 (2005).
- [3] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **308**, 1885 (2005).
- [4] T. Oyama, W. Funato, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **134**, 174303 (2011).
- [5] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **130**, 204308 (2009).
- [6] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **134**, 044319 (2011).
- [7] Y. Ohshima, K. Sato, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1108 (2005).
- [8] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **311**, 1278 (2006).
- [9] T. Oyama, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *in preparation*.

マイクロ波分光によるギ酸メチルねじれ振動

第2励起状態 E 対称種の研究

(富山大学¹、金沢大学²) 小林かおり¹、酒井祐輔¹、
高村一徳¹、常川省三¹、大橋信喜美²

Microwave Spectroscopic Study on Methyl Formate E - Sublevel in The Second Torsional Excited State

(Univ. Toyama¹、Kanazawa Univ.²) Kaori Kobayashi¹, Yusuke Sakai¹,
Kazunori Takamura¹, Shozo Tsunekawa¹, and Nobukimi Ohashi²

【序】 ギ酸メチルは1975年に Sgr B2 において初めて発見された。¹ その後の観測において、星間空間において確認されたラインが最も多い分子である。ギ酸メチルはメチル基の内部回転(ねじれ振動)を有するため、A と E の2つの対称種に分裂する。さらに、このねじれ振動数を含めた低振動数のモードを複数有するために、室温でも励起状態への分布が充分に見られる。これにより、スペクトルは非常に複雑になる。実際、200 GHz 以下の周波数帯での観測データのうち、これまでに帰属がつけられているのは15%程度である。

最近、基底状態だけでなく、このねじれ振動第2励起状態にあるギ酸メチルがオリオンに存在することが確認された。² 実験室分光法による帰属の拡張が進めば、さらに未同定線を明らかにすることが期待される。本研究ではこのギ酸メチルのねじれ振動第2励起状態の帰属と解析について特に E 対称種について進めることができたので報告する。

【実験およびデータ】 富山大学の周波数変調マイクロ波分光計を用いて 215-231.6 GHz の測定を新しく行った。解析にはこれらの新しいデータと従来の 200 GHz 以下の測定データの両方を用いた。基底状態、ねじれ振動第1励起状態、第2励起状態が確認できる図を図1に示す。ねじれ振動第1、第2励起状態のエネルギーは量子化学計算によるとそれぞれ 134.3 cm^{-1} (E 対称種)、 134.8 cm^{-1} (A 対称種)、 242.8 cm^{-1} (A 対称種)、 248.9 cm^{-1} (E 対称種)である。図中では基底状態は A, E 対称種の分裂幅が小さいため、1本のように見えるが、励起状態では分裂が大きくなることと強度の減少が確認できる。

【結果・解析】 既にねじれ振動第2励起状態の A 対称種については $K=14$ まで帰属が進められていたが、E 対称種については $K=3$ までと限られていた。我々は以下のよ

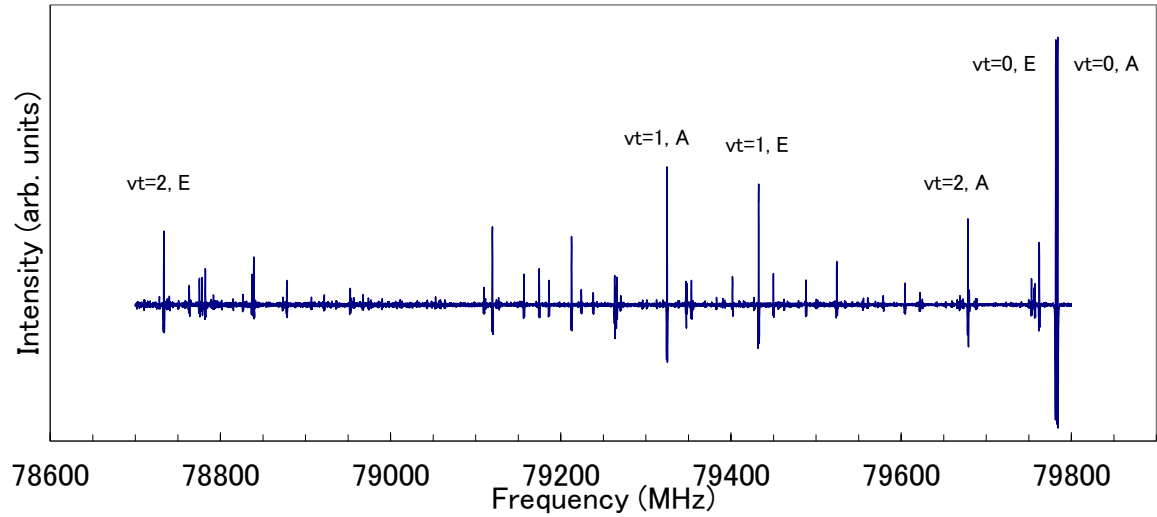


図1 ギ酸メチルのマイクロ波スペクトル

うな pseudo-PAM Hamiltonian を用いた $K=3$ までの解析結果と強度の比較から $K=4$ 以上のスペクトルの解析に成功した。

$$\begin{aligned}
H = & AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \\
& - 2\delta_J \mathbf{J}^2 (J_x^2 - J_y^2) - \delta_K \{ J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2 \} \\
& + Fp^2 + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\theta) \\
& + (q + q_J \mathbf{J}^2 + q_{JJ} \mathbf{J}^4 + q_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 + q_{JKK} \mathbf{J}^2 J_z^4) J_z p \\
& + (r J_x + r_J J_x \mathbf{J}^2 + r_K [J_x J_z^2 + J_z^2 J_x] + r_{JK} \mathbf{J}^2 [J_x J_z^2 + J_z^2 J_x]) p \\
& + (r_{f3} [J_x (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_x]) p \\
& + A_c J_z^2 (1 - \cos 3\theta) + B_c J_x^2 (1 - \cos 3\theta) + C_c J_y^2 (1 - \cos 3\theta) \\
& - \Delta_{JKc} \mathbf{J}^2 J_z^2 (1 - \cos 3\theta) - \Delta_{Kc} J_z^4 (1 - \cos 3\theta)
\end{aligned}$$

231 GHz 以下の周波数で $K=11$ まで帰属を拡張することができた。

参考文献

- 1 R. D. Brown, J. G. Crofts, P. D. Godfrey, F. F. Gardner, B. J. Robinson, and J. B. Whiteoak, *Astrophys. J.*, **197**, L29 (1975).
- 2 S. Takano, Y. Sakai, S. Kakimoto, M. Sasaki, and K. Kobayashi, *Publications of Astronomical Society of Japan*, **64**, 89 (2012).
- 3 M. L. Senent, M. Villa, F. J. Meléndez, and R. Domínguez-Gómez, *Astrophys. J.*, **627**, 567 (2005).

カルボン酸二量体のフェムト秒レーザー多重イオン化

(新潟薬大¹, ヘルシンキ大学²) 天田 まい¹, 佐藤 恵葉¹, 柘植 雅士², 星名 賢之助¹

Multiple ionization of carboxylic acid dimers by femtosecond laser irradiation

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences¹, Helsinki Univ.²) Mai Amada¹, Yasuha Sato,¹ Masashi Tsuge², Kennosuke Hoshina¹

アルコールやカルボン酸のフェムト秒レーザーイオン化では、水素結合錯体形成による多重イオン化確率の増大[1]や水素結合を保持した非破壊的二重イオン化[2]など、特徴的なダイナミクスが起きることを最近私たちのグループは報告した。その中で、二重水素結合をもつ酢酸二量体では、二量体状態を保持したまま二重イオン化したのち $(\text{HCOOH})_2^{2+}$ が二つの HCOOH^+ に解離する過程を見出した[2]。本研究では、同じカルボン酸である酢酸において、同様の解離性二重イオン化経路について比較し、そのイオン化機構を調べることを目的とし、量子化学計算と実験を行った。

【実験】 フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 100 fs, 10 Hz, < 5mJ/pulse) を分子線に集光し、生成したイオン種を TOF スペクトルとして検出した。水素結合体は、常温の CH_3COOH 蒸気または HCOOH 蒸気を He でシードし、背圧 25-50 kPa でパルスバルブ (0.8 mm ϕ) より真空導入した。集光点における光強度は $1-3 \times 10^{14}$ W/cm² とし、フラグメンテーションの偏光方向特性は、レーザー偏光方向を $\lambda/2$ 板により調整して測定した。

【量子化学計算】 $(\text{HCOOH})_2^{2+}$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+}$, および $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})^{2+}$ の最適化構造とエネルギーを Gaussian09 により計算した。MP2/6-311+G(2d, p) レベルで得た最適化構造を用いて、QCISD(T)/6-311+G(2df, 2p) レベルでエネルギーを求めた。ゼロ点振動補正は、MP2/6-311+G(2d, p) レベルで行った。得られた構造を図 1 に示す。

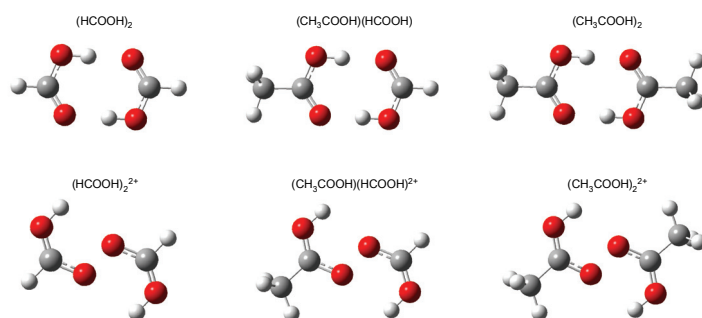


図 1 : 二量体の最安定構造, および, 二量体ジカチオンの準安定構造

図に示すように、いずれの二量体においても、中性においてはカルボン酸における二重水素結合による二量体が最安定構造となる。また、二量体ジカチオンには準安定状態が存在し、カルボニル酸素が近づくように、2つの単体が同方向に回転した共通した構造をとる。これは、二量体を形成するそれぞれのカルボニル酸素における非共有電子対が、結合を形成することにより安定化するためと解釈できる。実際に、MO 計算では 0...0 間に弱い共有結合が形成されており、二量体ジカチオン準安定状態はもはや水素結合体ではない。二量体ジカチオンが遷移状態を経て 2つ

の単体に解離する際の解放エネルギーは、 $(\text{HCOOH})_2^{2+}$ 、 $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})^{2+}$ 、および $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+}$ でそれぞれ 3.4, 3.3, 3.0 eV となった。

【実験結果および考察】 図 2(a)は酢酸蒸気を試料として測定した TOF スペクトルである。背圧を上げていくと、図 2(b)に示す 25 kPa の条件で酢酸二量体由来の $\text{COOH}(\text{CH}_3\text{COOH})^+$ ($m/z=105$) が最大となり、三量体由来の $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}^+$ ($m/z=121$) がわずかに観測され始める。酢酸蒸気での測定がほぼ単体由来であるので、背圧 25 kPa で新たに観測された信号は二量体由来である。スペクトルにみられるサイドピークが多重イオン化からクーロン爆発を経た信号であることに着目すると、単体からは $\text{CH}_3\text{COOH}^{2+}$ の 2 体解離による CH_3^+ と COOH^+ にもみ観測されるが、二量体形成により C^{2+} , O^{2+} , O^+ , OH^+ , CH_n^+ , C_2H_n^+ , C_2OH_n^+ などの信号に新たにサイドピークが観測されていることが、図 2 のスペクトルの比較からわかる。すなわち、多重イオン化効率が二量体形成により増大している。フラグメント射出方向の偏光依存性から、二量体は図 1 における中性の構造に対して、カルボニル基の炭素 $\text{C}\cdots\text{C}$ 方向がレーザー電場方向へ配向されるとともに、効率よく多重イオン化されると結論される。この偏光依存性はギ酸二量体と同様の結果である。

一方、ギ酸で観測されたような二量体ジカチオンが 2 つの単体に解離する経路、 $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}^+$ に由来する信号が CH_3COOH^+ ($m/z=60$) のサイドピーク (図 2*印) として観測された。反跳エネルギーは 3.4 eV (1.7 eV/ion) であり、量子化学計算の結果と近い値となった。ギ酸二量体との明らかな違いとして、 CH_3COOH^+ はレーザー電場に対して垂直方向に異方性をもって射出されている。つまり、酢酸二量体の多重イオン化は $\text{C}\cdots\text{C}$ 軸がレーザー偏光方向のときに増大するが、2 つの酢酸カチオンへの解離性二価イオン化解離経路については $\text{C}\cdots\text{C}$ 軸が偏光方向と垂直のときに起こることが分かった。さらに、ギ酸と酢酸の錯体 $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})$ では、レーザー偏光方向が 45° 方向において同様の信号が最も強く観測された。単体におけるフェムト秒レーザー多重イオン化効率が高いのは、ギ酸では R-COOH の R-C 軸とレーザー電場が垂直のときであり、酢酸では平行のときであるという違いがある。2 つの単体カチオンが生成するカルボン酸二量体の解離性二価イオン化経路は、単体のフェムト秒レーザーイオン化特性と関係があることが示唆される。

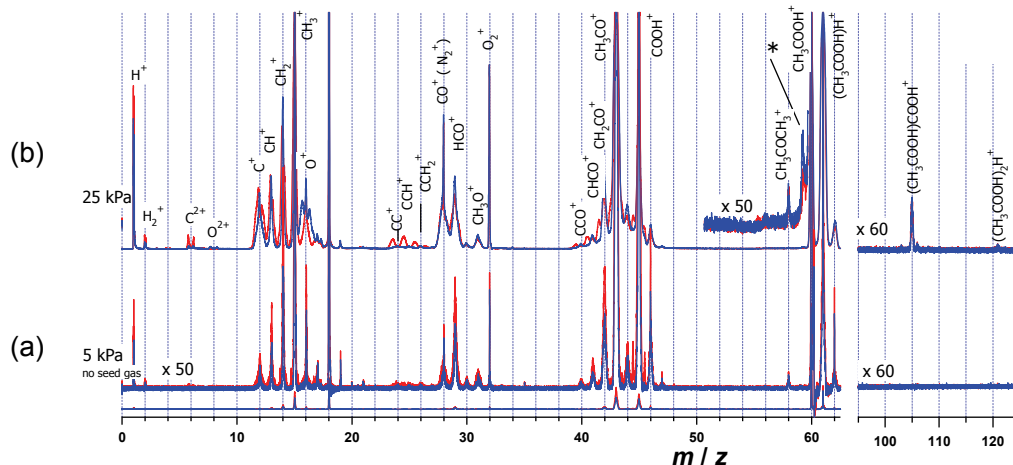


図 2: フェムト秒レーザーイオン化 (800 nm, 100 fs, $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$) によって生成したイオン種の TOF スペクトル: CH_3COOH vapor (a) および $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{He}$ 25kPa (b) をパルスバルブにより分子線として導入した場合。偏光方向は、TOF 軸に平行が赤、垂直が青のスペクトルに対応する。

[1] Hoshina, Tsuge, *Chem.Phys.Lett.* **489**, 154(2010). [2] Hoshina, Hagihara, Tsuge, *J.Phys.Chem.A*, **116**, 862 (2012).

二酸化炭素錯体形成による ギ酸の高エネルギー配座異性体の安定化

(ヘルシンキ大・化学) 柘植 雅士、Marushkevich Kseniya、Räsänen Markku、Khriachtchev Leonid

Stabilization of the Higher Energy Conformer of Formic Acid upon Complex Formation with a Carbon Dioxide Molecule

(Department of Chemistry, University of Helsinki) Masashi Tsuge, Kseniya Marushkevich, Markku Räsänen, and Leonid Khriachtchev

【序】水素結合や異性化反応は、多くの物質の性質や生体物質の選択性ならびに機能を決めるのに重要な役割を果たしている。多くの異性化反応は水素原子の移動を伴うが、それらは特に低温においてトンネル効果により進行することが知られている。

ギ酸(HCOOH, FA)は最も単純な有機酸であり、cis及びtransの二つの配座異性体を持つ(図1)。cis-FAはtrans-FAに比べて1365cm⁻¹ほど不安定であるため、室温条件における存在量は極めて少ない。1990年代半ばに、低温マトリックス中でtrans-FAをIRレーザーにより振動励起させることにより、cis-FAを大量に生成させることができることが示された。それ以降、この方法は低温マトリックス中における異性化反応の研究手法として用いられてきた[1]。

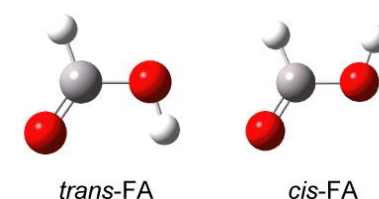


図1 ギ酸の trans 及び cis 異性体

低温マトリックス中において、レーザー励起により生成された cis-FA はトンネル効果によりより安定な trans-FA に異性化する。この cis-trans 異性化反応の速度はマトリックスの種類・温度、重水素置換、他の分子との相互作用などの影響を強く受けることが知られている。特に、水分子や酸素原子と cis-FA 間の錯体や強い水素結合を持つ trans-cis 二量体では、水素原子のトンネル反応すなわち cis-trans 異性化反応が完全に抑制される。また、比較的弱い水素結合を持つ窒素分子との錯体などにおいても、cis-trans 異性化反応の速度は大幅に低下する。このような観点から、錯体形成による cis 体の安定化と、異性化反応の速度の相関を調べることは興味深い。そこで本研究では、ギ酸と二酸化炭素間の錯体(FA...CO₂)を対象とした。マトリックス単離赤外吸収分光法及び量子化学計算から、Ar マトリックス中における FA...CO₂ 異性体を帰属し、cis-FA...CO₂ のトンネル異性化反応を追跡した。

【実験・量子化学計算】真空ラインで混合したガス(FA:CO₂:Ar = 1:8:1000)をクライオスタット中で 10 K に冷却された CsI 基盤に吹き付けることによりマトリックスを作成した。FTIR 分光光度計により 200 回積算することで分解能 1 cm⁻¹ の IR スペクトルを測定した。cis-trans 異性化反応は分光光度計の光源(Globar)により促進されるため、異性化反応の追跡には 1850 cm⁻¹ 以下の光を透過するフィルターを用いた。cis-FA は OPO レーザー(5 ns duration, 0.1 cm⁻¹ linewidth, 10 Hz repetition)により生成させた。

量子化学計算には Gaussian 09 プログラムを用い、構造最適化計算及び振動解析を MP2(full)/6-311++G(2d,2p)レベルで行った。ゼロ点振動エネルギー補正、Counteroise 法による基底関数重なり誤差の補正を行い、相互作用エネルギーを決定した。また、Ar 固体中での溶媒和エネルギーを polarizable continuum model (PCM)により見積もった。

【結果と考察】図2に量子化学計算により得られた FA...CO₂ の構造を示す。*trans*-及び *cis*-FA...CO₂ はそれぞれ2つの安定構造を持ち、OH 基が二酸化炭素に対して水素結合した構造(I 及び III)がより安定である。*cis*-FA 単体及び *cis*-FA...CO₂ (III, IV) における *cis*-*trans* 異性化反応の障壁を、OH ねじれ角のみを変化させることで計算し、3242 cm⁻¹ (単体)、4161 cm⁻¹ (III)、及び 3205 cm⁻¹ (IV) と見積もられた。この結果から、*cis*-FA...CO₂ (III) の *cis*-*trans* 異性化反応速度は *cis*-FA 単体に比べて遅くなると推察される。

図3に C=O 伸縮振動領域の FTIR スペクトルを示す。10 K において作成したマトリックス(trace 1)には、CO₂ により誘起された2つのバンド(I, II)が 1755.4 及び 1761.7 cm⁻¹ に観測された。Globar により生成された *cis*-FA も 1806.9 cm⁻¹ にみられる。このマトリックスを 30 K に昇温したのちに、再び 10 K でスペクトルを測定すると、バンド I は強度を増し、バンド II は消失した(trace 2)。バンド I の増加は、昇温により FA...CO₂ 錯体が形成されることを、バンド II の消失はバンド II が熱的に不安定な構造(II)に由来していることを示唆する。*trans*-FA の OH 伸縮振動(3550 cm⁻¹)を励起して *cis*-FA を生成させると同時にマトリックスを 30 K へ昇温させることで、CO₂ に誘起された新たなバンド(III)が 1800.2 cm⁻¹ に観測された(trace 3)。OH 伸縮、CO-COH 変角、COH ねじれ振動領域においても *cis*-FA と CO₂ が同時に存在する場合にのみ観測されるバンドが見られた。これらのバンドは量子化学計算による基準振動解析を用いて、*cis*-FA...CO₂ (III) に帰属された。

図3の trace 4 に示されているように、IR レーザーにより生成された *cis*-FA 単体は1時間の間にほぼ完全に消失するが、*cis*-FA...CO₂ (III) の大部分は残存する。さらに 19 時間後に測定されたスペクトルと trace 4 との差スペクトル(trace 5)から、*cis*-FA...CO₂ (III) は *cis*-FA 単体に比べて非常に長い時間スケールで減衰すること、さらに同様の時間スケールで *trans*-FA...CO₂ (II) が生成することがわかった。*cis*-FA 及び *cis*-FA...CO₂ (III) の寿命はそれぞれ 6.3 min 及び 13.3 h と決定された。これらの結果は、量子化学計算により得られた *cis*-*trans* 異性化反応の障壁 3242 cm⁻¹ (単体)、4161 cm⁻¹ (III) から推察される反応速度の違いと一致した。反応障壁の差(919 cm⁻¹ = 10.9 kJ/mol)は主に *cis*-FA...CO₂ (III) の相互作用エネルギー(-9.9 kJ/mol)に由来する。PCM から見積もられる溶媒和エネルギーを考慮すると、反応障壁の差は約 300 cm⁻¹ 小さくなることがわかった。この結果は、定性的に考える必要があるものの、Ar マトリックスによる溶媒和が *cis*-FA 及び *cis*-FA...CO₂ (III) の寿命差を小さくする方向に働いていることを示唆している。

【参考文献】

[1] L. Khriachtchev, J. Mol. Struct. **880**, 14 (2008).

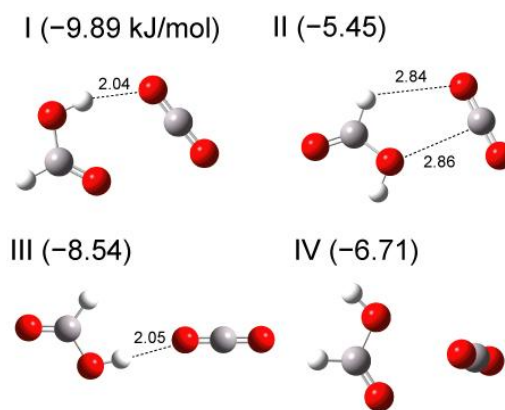


図2 *trans*-FA...CO₂ 錯体(I, II)及び *cis*-FA...CO₂ 錯体(III, IV)の構造

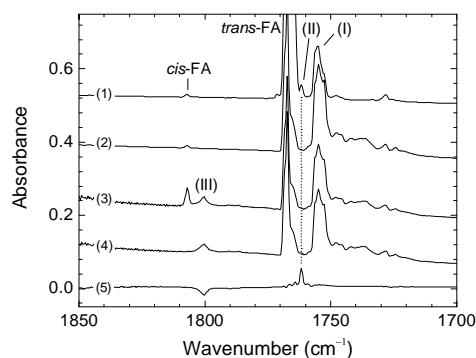


図3 C=O 伸縮振動領域の FTIR スペクトル
(1) 10 K 吹きつけ、(2) 30 K 昇温、
(3) IR 励起 + 30 K 昇温、(4) 3 から 1 時間後、
(5) 4 から 19 時間後(差スペクトル)

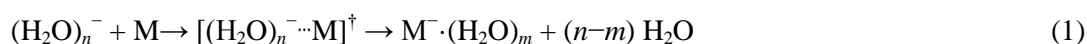
分子-水ネットワークからなる負イオン錯体の構造と クラスター内電子移動ダイナミクス

(東大院総合¹, Pittsburgh 大², Yale 大³) 中西隆造¹, 永田 敬¹, V. K. Vooora², K. D. Jordan², K. J. Breen³, A. F. DeBlase³, T. L. Guaso³, M. A. Johnson³

Intracluster electron capture dynamics in water-molecule complex anions

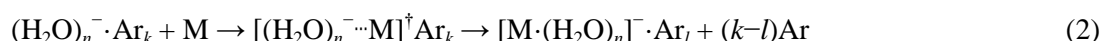
(Univ. of Tokyo¹, Pittsburgh Univ.², Yale Univ.³) R. Nakanishi¹, T. Nagata¹, V. K. Vooora², K. D. Jordan², K. J. Breen³, A. F. DeBlase³, T. L. Guaso³, M. A. Johnson³

【序】 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は水和電子 e_{aq}^- のマイクロモデルとされ、振動分光や量子化学計算によってその電子束縛メカニズムや水素結合ネットワークの詳細が明らかにされてきた。一方、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の反応は水和電子による溶液中の1電子還元反応に対応し、一般に電子捕捉性の分子Mに対して



のように進行するが、電子移動とそれに続く原子価負イオンの水和安定化のダイナミクスに関して、分子レベルでの理解は進んでいない。本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と分子で形成される負イオン錯体を利用して水溶液中の1電子還元過程のモデル系を構築し、溶媒和電子の捕獲から原子価負イオンの水和安定化に至るダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

【実験・計算】 本研究では次のようなストラテジーを用いて過程(1)の反応中間体を生成した。Ar 溶媒和した水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^- \cdot \text{Ar}_k$ と小さな電子親和力($E_a \approx 0$)をもつ分子との低エネルギー衝突反応では、Ar 蒸発による余剰エネルギーの散逸によって、過程(1)の反応中間体とみなせる準安定な負イオン錯体 $[\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^-$ が生成する[1]。



今回の実験では $n=6$, $\text{M}=\text{CO}_2$ の系を対象とし、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_k$ を含む超音速ビームへのエンタレインメント法を用いて錯体 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ を生成して、光電子スペクトルと赤外光解離スペクトルを測定した。さらにDFT法による電子構造計算からon-the-flyでエネルギーと力を求めるMDシミュレーションによって、クラスター内電子移動と水和安定化のダイナミクスに関する情報を得た[3]。

【結果と考察】 1064 nmで測定した $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ の光電子スペクトルは、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と形状が酷似しており、バンドシフト量も考慮した上で、 CO_2 と錯形成しても $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の双極子束縛型の電子構造は保持されていると結論した。赤外光解離分光からもこの結論を確認することができる。図1に $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ および $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$ の赤外光解離スペクトルを示す。 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ のスペクトル(図1b)は、中性 CO_2 の反対称伸縮振動に帰属できる2343

cm^{-1} のバンドと $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$ のスペクトル (図 1c) と殆ど一致した振動バンドから構成されており, $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ では, 水素結合ネットワーク構造を保持した $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ に CO_2 中性分子が付着していると解釈できる. DFT 計算で得られた最安定構造(図中)では CO_2 は余剰電子と離れて $(\text{H}_2\text{O})_6$ 骨格に付着しており, この構造から予測される振動スペクトル(図 1a) は実測と良く一致する.

$[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ の赤外光解離では, Ar 原子と 1~2 個の水分子の解離が観測された. エネルギー収支から考えて, 最終生成物は水和した原子価負イオン $\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ であり, 水和安定化の際に獲得した余剰エネルギーによって Ar 原子

と 1~2 個の水分子が蒸発したと考えられる. したがって, 図 1 の赤外光解離スペクトルは, $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ の何れの振動モードを励起してもクラスター内電子移動反応が進行することを示唆している. また, 振動励起をトリガーとして電子移動を誘起できることから, 負イオン錯体 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ に関する今回の結果は, 溶液中でランダムに起こる 1 電子還元過程, すなわち分子による溶媒和電子の捕獲とそれに続く原子価負イオンの水和安定化を過渡分光的に追跡できるモデル系が得られたことを示すものである.

DFT 計算で得られた構造を初期構造として, OH 伸縮 (3466 cm^{-1}) の励起に相当する余剰エネルギーを与えた場合の MD シミュレーションでは, クラスター内で電子移動反応が進行する複数の経路が観測された. 図 2 にその一例を示す. 何れの経路でも, CO_2 が $(\text{H}_2\text{O})_6$ 骨格の周囲を移動しながら水素結合を形成することが電子移動の引き金となり, 励起後 20 ps 程度で電子移動が起こることが示された.

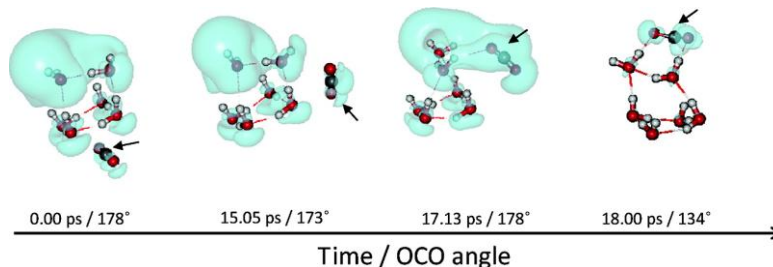


図 2. MD 計算による $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の電子移動反応経路の一例. 文献[3]からの転載.

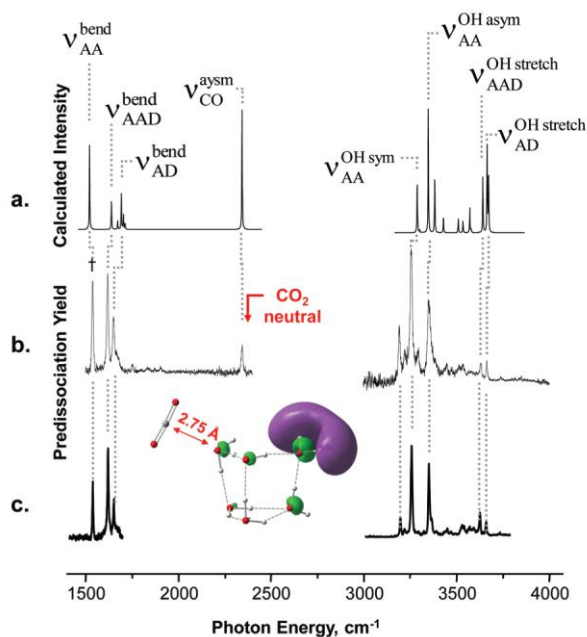


図 1. (a) B3LYP/6-311++G**(sp) による計算スペクトル, (b) 実測の $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ 赤外解離スペクトル, (c) $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$ スペクトル. 文献[3]からの一部転載.

[1] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **130**, 224309 (2009). [2] H. Motegi, T. Takayanagi, T. Tsuneda, K. Yagi, R. Nakanishi, T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8939 (2010). [3] K. J. Breen, A. F. DeBlase, T. L. Guasco, V. K. Voora, K. D. Jordan, T. Nagata, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **116**, 903 (2012).

オルト水素の内部回転励起状態の観測

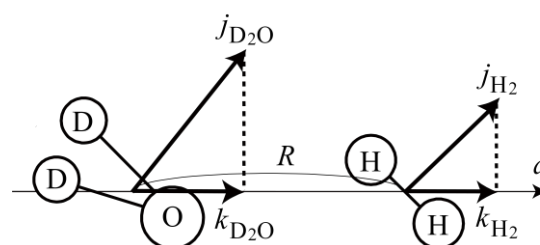
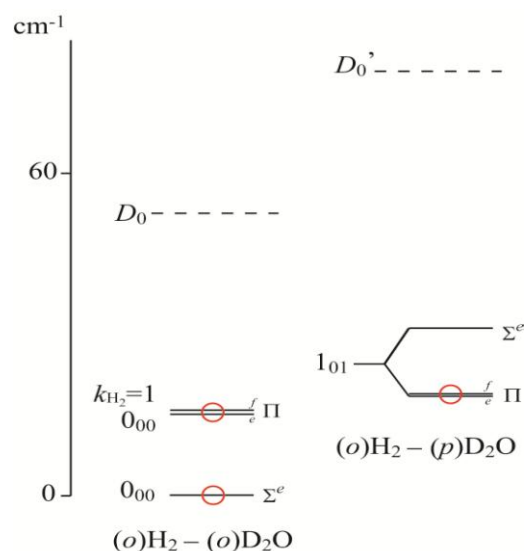
(九大院理¹, 台湾交通大², 九大宇宙天気科学センター³)岩崎 喜也¹, 原田 賢介¹, 田中 桂一^{2,3}Millimeter wave spectroscopy of the (o)H₂-D₂O complex: Observation of the rotational spectrum in the internal rotation excited state of the (o)H₂ part(Kyushu University¹, National Chiao Tung University², ICSWSE³)Yukiya Iwasaki¹, Kensuke Harada¹, Keiichi Tanaka^{2,3}

The rotational transitions in the internal rotation excited state with $k_{H_2} = 1$ of the (o)H₂-D₂O complex have been observed by millimeter wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion technique. In the $k_{H_2} = 1$ state, the (o)H₂ part is rotating around the intermolecular axis. The intermolecular distances and force constants were calculated from the rotational and centrifugal distortion constants with the pseudo-diatomic approximation.

[序論]

水素-水錯体は弱く結合した分子錯体で結合エネルギーはオルト水素-水錯体で約 60cm^{-1} である。平衡構造は水の O 原子に水素分子の H 原子が配向した平面 C_{2v} 構造である。水素及び水は内部回転運動(Fig. 1)をしており、(o)H₂-H₂O の振動回転準位の理論計算¹⁾から推定すると (o)H₂-D₂O は Fig. 2 に示すような内部回転準位をもつ。過去報告された(o)H₂-H₂O の赤外スペクトル²⁾では錯体中の水の ν_2 基本音が観測されている。我々はこれまで(o)H₂-H₂O および(o)H₂-D₂O 錯体についてミリ波ジェット分光法により $\Sigma(0_{00})$ 、 $\Sigma(1_{01})$ および $\Pi(1_{01})$ 状態の純回転スペクトルを観測し報告してきた³⁾。水の内部回転状態を水の回転量子数 $j_{ka, kc}$ を用いて表すと、 0_{00} 状態は水の内部回転の基底状態、 1_{01} 状態は水の c 軸回りの回転が励起された状態である。(o)H₂ の内部回転角運動量 j_{H_2} は 1 なので、その分子間軸方向成分 k_{H_2} は 0 または 1 の値を取る。D₂O の角運動量 j_{D_2O} の分子間軸方向成分を k_{D_2O} とし、 $k = k_{H_2} + k_{D_2O}$ の値が $0, \pm 1, \pm 2$ の状態を Σ, Π, Δ 状態とよぶ。 $\Sigma(0_{00})$ 、 $\Sigma(1_{01})$ および $\Pi(1_{01})$ 状態ではいずれも $k_{H_2} = 0$ である。今回、水素分子の回転方向が異なる $k_{H_2} = 1$ の $\Pi(0_{00})$ 状態の回転スペクトルを(o)H₂-D₂O 錯体で測定し、分子定数を決定したので報告する。

[実験] 重水を入れたバブラーに 3:1 の混合比の Ne ガスと H₂ ガスを通し、押し圧 14 atm~20 atm、

Fig 1. (o)H₂-D₂O 錯体の内部回転角運動量Fig 2. (o)H₂-D₂O 錯体のエネルギー準位図

繰り返し周波数 50Hz でパルスジェットノズルより真空槽内に噴射し、断熱膨張により H₂-D₂O 錯体を生成させた。White 型多重反射セルにより超音速ジェット中でミリ波を 10 往復させ、錯体による吸収を InSb 検出器で検出した。

[観測されたスペクトル]

観測された(*o*)H₂-D₂O のシグナルを Fig. 3 に示す。70~206GHz の周波数範囲で 2 本にパリティ分裂したスペクトルが Fig. 3 の赤線で示すように $J=2-1$ から $J=5-4$ まで新たに計 8 本観測された。分裂幅の J 依存性より Π 状態と帰属されたが、分裂の上下どちらが e, f 成分であるかは決定できなかった。 $\Sigma(0_{00})$ 状態のシグナルと比べ 1/20 の強度で観測された。D 原子の eQq による分裂は観測されなかった。

Fig.2 でこれまで回転遷移が観測された(*o*)H₂-D₂O の状態に赤丸を付けた。新たに遷移が観測された状態を、 Π 状態であることおよびシグナルの強度より $k_{H_2} = 1$ の $\Pi(0_{00})$ 状態と帰属した。*(o)*H₂-H₂O の理論計算では $\Pi(0_{00})$ 状態は $\Sigma(0_{00})$ 状態の 15 cm⁻¹ 程度上にあると推定されている¹⁾。 $\Pi(0_{00})$ と $\Sigma(0_{00})$ のエネルギー差は(*o*)H₂ の回転の向きの違いによるエネルギー差なので、D 種でも同程度と考えると、今回観測されたシグナルはボルツマン因子から予想されるよりも 100 倍ほど強い。これは $\Pi(0_{00})$ 状態から $\Sigma(0_{00})$ 状態への衝突緩和が遅いためと考えられる。

[結果及び考察]

観測された周波数を最小二乗解析し分子定数を決定した。決定した分子定数を Table 1 に示す。分子定数より擬似二原子分子近似を用いて分子間距離 R と力の定数 k を算出した。分子間距離は基底状態 $\Sigma(0_{00})$ では $R=3.61 \text{ \AA}$ であるが、 $\Pi(0_{00})$ 状態では 0.17 \AA 増加している。また、力の定数は $\Sigma(0_{00})$ 状態では $k=504 \text{ mN/m}$ であるが $\Pi(0_{00})$ 状態では 33% 減少している (Table 2)。 $\Sigma(0_{00})$ および $\Pi(0_{00})$ 状態間のコリオリ相互作用は観測されなかった。 $\Sigma(0_{00})$ 状態では H₂ は分子間軸を含む面で回転しており、 $\Pi(0_{00})$ 状態では H₂ は分子間軸に垂直に回転している。また $\Sigma(0_{00})$ および $\Pi(0_{00})$ 状態では水の内部回転角運動量は 0 である。今回の結果から水分子の配向を決定することはできないが、分子間距離が $\Pi(0_{00})$ 状態で減少せず増加すること及び $\Sigma(0_{00})$ とのコリオリ相互作用が観測されない事実はこれらの状態で水分子の平均的配向に大きな変化があることを示している。

Ref. 1) *J. Chem. Phys.* **134**, 044314 (2011). 2) *J. Chem. Phys.* **110**, 156 (1999).
3) *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, RD08, (2001).

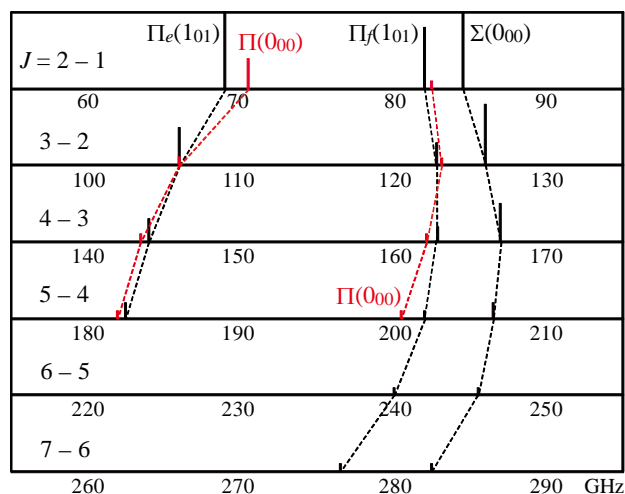


Fig 3. (*o*)H₂-D₂O の観測されたスペクトル

Table 1. H₂-D₂O 錯体の $\Pi(0_{00})$ 状態の分子定数 (MHz)

Constants	$\Pi(0_{00})$	$\Sigma(0_{00})$
B	19183.635(23)	21176.324(14)
D	10.0661(36)	9.0501(17)
H	0.48174(20)	-0.013031(79)
q	2565.194(62)	

Table 2. H₂-D₂O 錯体の分子間距離及び力の定数

	$\Sigma(0_{00})$	$\Pi(0_{00})$	$\Pi(1_{01})$
$R(\text{\AA})$	3.61	3.78	3.66
$k(\text{mN/m})$	504	337	562