

1P001

## 7-アザインドール二量体及びその互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応と振動緩和過程の研究

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2</sup>, 北里大理<sup>3</sup>)

高島 月子<sup>1</sup>, 中野 拓海<sup>1</sup>, 薮口 紘基<sup>1</sup>, 富宅 喜代一<sup>1</sup>, 笠原 俊二<sup>2</sup>, 石川 春樹<sup>3</sup>

### A spectroscopic study on the ground-state double proton-transfer reaction and vibrational relaxation process of 7-azaindole dimer and its tautomer

(Kobe Univ.<sup>1</sup>, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center<sup>2</sup>, Kitasato Univ.<sup>3</sup>)

Tsukiko Takashima<sup>1</sup>, Takumi Nakano<sup>1</sup>, Hiroki Yabuguchi<sup>1</sup>, Kiyokazu Fuke<sup>1</sup>, Shunji Kasahara<sup>2</sup>,  
Haruki Ishikawa<sup>3</sup>

【序論】7-アザインドール(7AI)二量体は核酸塩基対のモデルとして種々の研究が行われてきた。特に紫外光励起で起こる励起状態二重プロトン移動(ESDPT)反応は非常に多くの研究が行われている。図1に示したように ESDPT 反応で生成した互変異性型二量体は基底状態二重プロトン移動(GSDPT)反応によりノーマル型へと戻る。

我々はこれまで、GSDPT 反応の分子論的理解を目指して7AI二量体とその互変異性型の赤外分光を行い、

重水素置換効果を検討してきた。その結果、重水素(D)置換により互変異性型二量体の赤外 NH 伸縮振動バンド形状が大きく変化することを見出した(図2)[1]。一方、ND伸縮バンドでは大きな変化が見られなかった[2]。この変化はGSDPT反応の影響によると考えられるが、他にもD置換による分子内振動エネルギー再分配(IVR)機構の変化も要因として無視できない。そこで我々はGSDPT反応を起こさないD置換ノーマル型二量体の赤外スペクトルを測定し、IVRの影響の程度を検討した。NH伸縮に加え、今回新たにND伸縮振動領域について測定し、D置換効果から振動緩和過程とDPT反応の影響について総合的に考察したのでこれを報告する。また、密度汎関数(DFT)計算を用いて7AI二量体基底状態のノーマル型から互変異性型にわたる大域的なポテンシャルエネルギー曲面を作成し、GSDPT反応系における反応とNH対称伸縮振動ダイナミクスについて考察した。

【実験・計算】7AI二量体は超音速ジェット法を用いて7AIをHeバッファガスと共に真空チャンバー内に噴出し生成させた。D置換体はHeガスに重水を含ませて生成した。赤外スペクトルの測定には赤外-紫外二重共鳴分光法を用いた。紫外光にはNd:YAGレーザー励起の色素レーザーの2倍波、赤外光にはNd:YAGレーザー励起のOPO/OPAシステムの出力をそれぞれ用いた。

DFT計算にはGaussian09を用い、B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで行った。二つの単量体ユニット間の距離をNN間距離として指定し、加えて、NH結合長( $r_1$ ,  $r_3$ )を掃引し各( $r_1$ ,  $r_3$ )ご

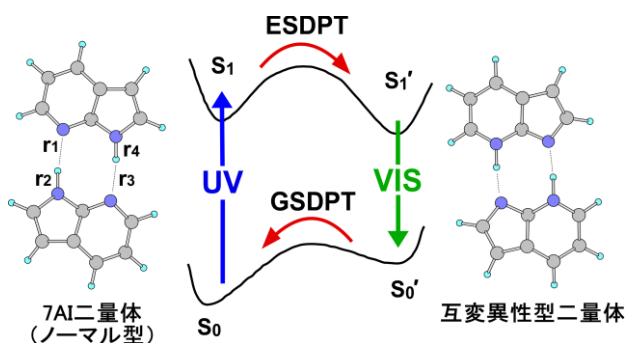


図1. 7AI二量体の二重プロトン移動反応

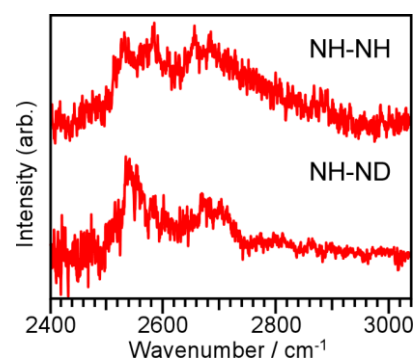


図2. 互変異性型二量体の  
赤外スペクトル

とに構造最適化を行った。NN 間距離を変えながらこの計算を行い、PES を作成した。PES のプロットには、文献 3 を参考にプロトンの相対的な位置を示す  $M_1 = r_1 - r_2$ ,  $M_2 = r_3 - r_4$  を用いた。

【結果・考察】 図 3 は本研究で測定した D 置換ノーマル型二量体の赤外スペクトルである。NH-NH, NH-ND, ND-ND はそれぞれ無置換体、水素結合を形成している H 原子 1 つが D 置換されたもの、両方の H 原子が D 置換された同位体種である。NH 伸縮振動バンドは以前 Yokoyama らによって測定されたもの[4]と同じで、IVR による複雑なバンド形状をしている。D 置換によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。今回新たに測定した ND 伸縮振動バンドは NH バンドに比べてかなり単純で、元々の強度を持っているピークが明らかである。そのピークの波数の差から ND-ND 体の 2

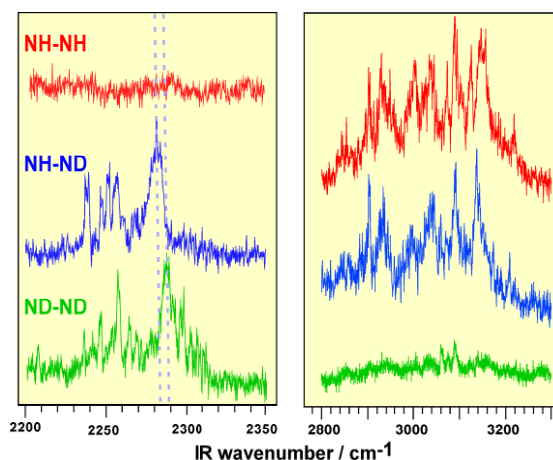


図 3. 7AI ノーマル型二量体の赤外スペクトル

つの等価な ND 伸縮振動準位間の相互作用がたかだか  $5 \text{ cm}^{-1}$  程度であることが分かった。これらの結果は、対称型水素結合二量体における振動緩和が基本的に単量体ユニット内で進むために D 置換の効果が小さいことを意味している。ノーマル型二量体の NH, ND 伸縮, 互変異性型二量体の ND 伸縮振動バンドと比較すると、互変異性型二量体における NH 伸縮振動バンドの大きな変化は特異的な挙動であるといえる。7AI 二量体は互変異性型のみ GSDPT 反応を起こすことから、この大きな D 置換効果は GSDPT 反応の経路が開けたことによる振動ダイナミクスの変化を反映したものであると考えられる。

図 4 は DFT 計算で得られた PES である。これは  $M_1 = M_2$  の対称伸縮振動と NN 間距離 (= 分子間距離) に対して最適化で得たエネルギーをプロットした等高線図である。図中の矢印は最小エネルギー経路を示している。互変異性型からノーマル型への GSDPT 反応では、二つの単量体ユニットが近づき、二つのプロトンが協奏的に反対側へ移動、その後再び分子間距離が離れノーマル型の安定な構造へ変化していくことが予想される。

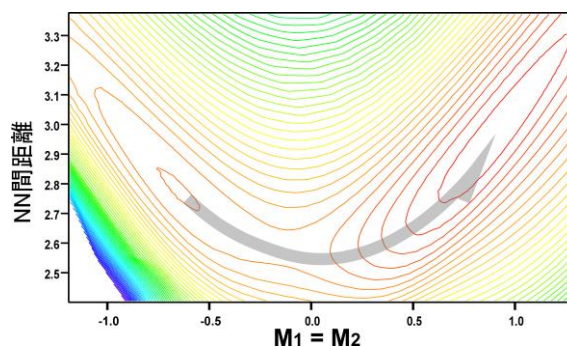


図 4. 対称伸縮振動方向の PES

本研究では赤外活性な逆対称伸縮振動について実験的に考察したが、対称伸縮振動ダイナミクスはより直接的に協奏的 DPT 反応を反映すると考えられるので、今後は PES を用いた振動準位計算や分散蛍光を用いた対称伸縮振動準位の測定を計画している。

#### 【文献】

- [1] H. Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).
- [2] 中野, 富宅, 石川, 第 4 回分子科学討論会, 2P015 (2010);  
高島, 中野, 藪口, 富宅, 石川, 第 5 回分子科学討論会, 4P007 (2011).
- [3] X. Yu, *et al. J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011).
- [4] H. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).

# テラヘルツパルス光波形整形装置の開発

(原子力機構) 坪内 雅明, 熊田 高之

## Pulse shaping for terahertz laser pulses

(JAEA) Masaaki Tsubouchi, Takayuki Kumada

【序】近年のテラヘルツ (THz) 光発生技術の急速な進展により、これまで分子を「観測」するための分光手段として用いられてきた THz 光は、分子を「制御」する方法としてもその可能性を拡げつつある。複雑な分子制御を実現するためには、精密に波形整形された THz 光が必要となるが、可視～中赤外領域で進展した波形整形技術を THz 領域に流用することができず、その基盤技術開発が待たれている。そこで本研究では、その第一歩として **THz 周波数帯で動作する光シャッター付きエタロン素子の開発**を行った。エタロンにより生成される等間隔パルス列は、光周波数コム等の分光的用途、分子回転状態のハシゴ状励起などのダイナミクスの制御等、分子科学的に幅広い応用が考えられる。さらに光シャッター付きエタロン素子の開発で用いた基礎原理は、任意波形整形器の開発へ応用展開する事が可能であり、その検討及び基礎試験を行った。

【装置の概略】通常の「エタロン」素子は高反射率ミラーペアで構成された干渉計であり、短パルスレーザー光を照射した場合、そのミラーペアから漏れ出す光により等間隔パルス列が生成される。しかしこの場合、入射光の大部分が入口の高反射率ミラーで反射されるためパルス列への変換効率は非常に低く、分子制御を行うために必要な大強度パルス列の生成には不向きであった。

本研究では、高い変換効率を実現するため以下に示す「光スイッチ」を備えたエタロン素子を開発した。図 1 にその概念図を示す。本素子はシリコン (Si) 薄板と THz 光高反射薄膜 (ITO: 酸化インジウムスズ、厚さ 150 nm、抵抗率 15 Ω/□) を塗布したガラス板から成る。THz 光はまず Si を透過し、ITO 膜で反射される (図(a))。再び THz 光が Si に到達する前に、逆方向から紫外光 (波長 400 nm) を照射すると、Si 表面に高密度キャリア膜が生成され、その膜により THz 光は強くプラズマ反射される (図(b)) [1]。エタロン内を何度も THz 光が往復する途中で ITO 膜から漏れ出す THz 光は、図(c)に示される等間隔パルス列を成す。この様に、紫外光照射による光スイッチを用いて、高い変換効率で THz 光のパルス列化を実現した。

【実験】フェムト秒レーザーパルス光 (波長 800 nm、パルスエネルギー 2 mJ、パルス幅 45 fs) を 3 つに分枝し、THz 光発生用の励起光、光シャッター光、THz 光検出光として使用した。THz 光は、波面傾斜させた励起光をプリズム型 Mg-LiNbO<sub>3</sub> 結晶に照射し光整流過程により発生させた [2]。光シャッター光は厚さ 2 mm の β-BBO 結晶により発生させた倍波 (波長 400 nm) を使用した。パルス列化した THz 光は ZnTe 結晶に集光され、同軸で照

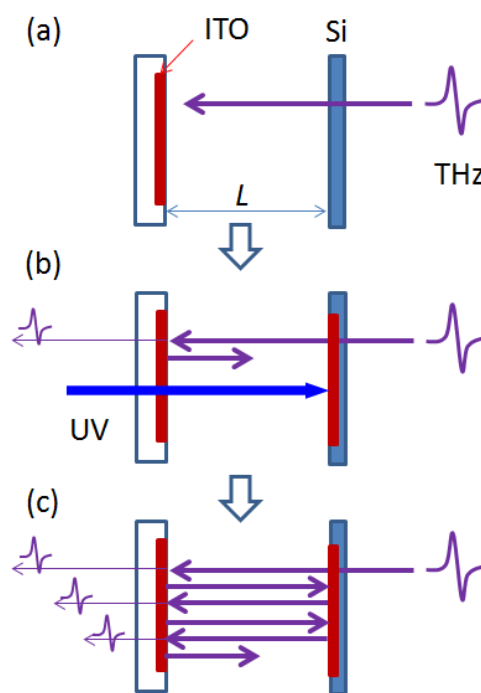


図 1 : 光シャッター付き THz 光用エタロンの概念図

射された微弱 800 nm 光に対する電気光学効果により検出された[3]。

【結果と考察】図 2(a)に、キャビティー長  $L=0.5 \sim 2.0$  mm のエタロンを用いて生成した THz 光パルス列の観測結果を示す。紫外光照射が無い場合、Si 表面のフレネル反射 (30%) により、短いパルス列 (パルス 4 個程度) が生成された。一方、紫外光スイッチによりエタロン内に THz 光を閉じ込めた場合、パルス列は劇的に伸び、そのパルス列波形をフーリエ変換して得たスペクトルは図 2(b)に示す様に鋭いクシ状となった。この結果は、本デバイスが光スイッチ付きエタロンとして機能している事を示している。

本エタロンを詳細に評価すると、 $L=2.0$  mm のエタロンの場合、周波数間隔 75 GHz、各ピーク幅 8.3 GHz の周波数コムが生成されており、これはフィネス 9.0 のキャビティーに対応する。パルス列の形状から見積もった ITO 膜と Si 表面上の光誘起キャリア膜の反射率はそれぞれ 0.88、0.78 であった。ITO に変わる光反射薄膜の種類、キャリア膜を生成する半導体、シャッター光波長や強度等のさらなる最適化により反射率をさらに上げる事ができれば、さらにフィネスを高める事が可能となる。

また、半導体を光誘起した際に発生するキャリアと THz 光との相互作用は、エタロン素子だけでなく他にも波形整形素子の基礎原理として用いる事が可能である[4]。講演当日は、波形整形法としての光誘起キャリアの応用についての考察とその基礎試験の結果についても報告する。

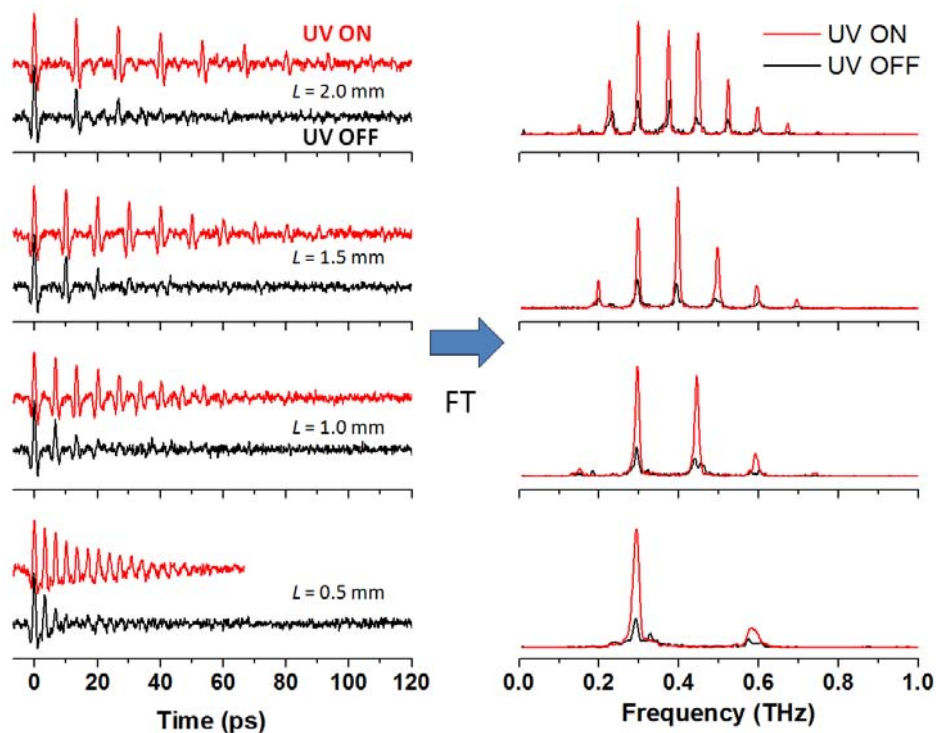


図 2. (a)テラヘルツパルス列の電場波形。赤と黒の実線はそれぞれ光シャッター有り、無しで観測された波形。(b) THz 波形のフーリエ変換により得られた楕円スペクトル。

【参考文献】 [1] M. Tsubouchi, M. Nagai, and Y. Ohshima, Opt. Lett. Accepted. [2] J. Hebling, G. Almasi, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express 10, 1161-1166 (2002). [3] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. 69, 2321 (1996), Q. Wu and X. C. Zhang, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2, 693 (1996). [4] D. G. Cooke and P. U. Jepsen, Appl. Phys. Lett. 94, 241118 (2009), T. Okada and K. Tanaka, Sci. Rep. 1, 121 (2011)



1P003

エレクトロスプレー法をイオン源として用いた、  
イオンクラスターの蛍光検出、イオン検出分光の試み  
(広島大院理) 曾我和毅, 江幡孝之, 井口佳哉

## Spectroscopy of ion complexes by fluorescence and ion detection with electrospray

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) Kazuki Soga, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

【序】エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) とは、電解質溶液を高電圧の印加された電導性キャピラリーから押し出すことにより、気相中にイオンを送り出す手法である (図 1)。ESI は主に質量分析におけるイオン源として用いられており、分子量約 10 万程度までのイオンを気相中に生成することが可能である。

我々は ESI を用い、気相中においてイオンクラスターの蛍光スペクトルや紫外光解離 (UVPD) スペクトルを得ることにより、その構造や化学反応の研究をおこなうことを目指し、分光装置の製作を進めている。その基礎実験として本研究では、ESI によるイオン生成のメカニズムを調べるために、試料溶液が伝導性キャピラリーから噴霧された直後のイオンの蛍光を観測した。さらにイオントラップを用いた光解離分光装置製作の進展状況について報告する。

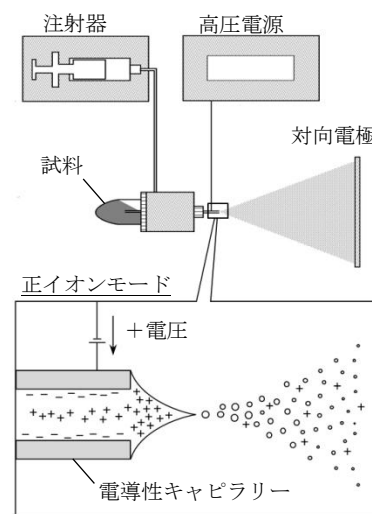


図 1. ESI イオン生成原理

【実験】蛍光スペクトルの観測には蛍光分光光度計 (日立 F-2500) を用いた。並進ステージに固定した ESI のキャピラリーを光度計内にセットし、対向電極に対しスプレーした。ESI からの電流値はマルチメーターにてモニタした。Xe ランプからの励起光を噴霧直後のスプレーに照射して、そこから発する蛍光を観測した。試料には発色団をもつアミノ酸として知られる L-トリプトファンを用い、溶媒には水 : メタノール  $\cong$  2 : 8 (体積比) の混合溶媒を使用した。pH は 0.5M の NaOH 溶液を滴下することで調整した。また、比較のために 10mm セルを用いた溶液状態での蛍光スペクトルの測定も行った。

【結果・考察】図 2 に ESI キャピラリー先端から励起光を照射する位置までの距離を様々に変化させて測定した ESI 蛍光スペクトルを示す。これらの測定に用いた溶液は全て pH11 に調整してあり、トリプトファンは主にアニオン状態 ( $\text{Trp}^-$ ) にあると考えられる。スペクトル中の数値はキャピラリーと励起光との距離を表す。黒色のスペクトルは溶液セルを用いて測定した  $\text{Trp}^-$  の蛍光スペクトルである。それぞれのスペクトルを比較すると、距離の増加に伴いスペクトルのピークが長波長側にシフトしている。溶液中の  $\text{Trp}^-$  が 349nm に極大を示すのに対し、キャピラリー先端から励起光の距離が 4 mm のときにピークは 354nm までシフトしていることがわかる。この蛍光スペクトルのシフトは、キャピラリ

一から放出された Trp<sup>-</sup>を含む液滴が対向電極へと飛行している間に、溶媒が蒸発したためであると考えられる。溶媒が蒸発したときに起こる液滴内の変化として、①Trp<sup>-</sup>の濃度上昇、②pH 上昇、③水よりもメタノールの方が蒸発しやすいことによる溶媒比の変化、の三つが考えられる。セルによる溶液実験によると、この三つのうち③が最もピーク位置に敏感であることがわかった。図 3 に距離に対するピーク波長( $\lambda_{\max}$ )の変化を示す。またメタノール：水の体積比が 8：2 のときと 0：10(純水)のときの溶液中の Trp<sup>-</sup>のピーク位置を水平線で示した。メタノール：水 = 8：2 の溶媒では 349nm に極大をもつが、純水ではその位置が 358nm までシフトする。ESI 蛍光スペクトルのピーク位置を比較すると、8 mm までは距離の増加とともにピーク位置は純水中への位置までシフトしていき、それ以上はあまり変化していないことがわかった。液滴は空气中を飛行しているとき、メタノールが優先的に蒸発し、8mm の時点ではほぼ純水になっていると考えられる。

#### 【光解離分光装置の開発】

図 4 に現在開発中の光解離分光のための装置概略図を示す。この装置では ESI により生成させたイオンをイオントラップで捕捉し、飛行時間型質量分析計で分析する。また、飛行管に紫外レーザーを導入し紫外光解離スペクトルを観測する。図 5 にこの装置により得られた Benzo-18-Crown6-Ether-K<sup>+</sup>イオンクラスターの質量スペクトルを示す。非常に良好な S/N 比で質量スペクトルを観測することができた。現在は、光解離分光の観測と、He 冷凍機を用いたイオン冷却システムの開発をおこなっている段階である。

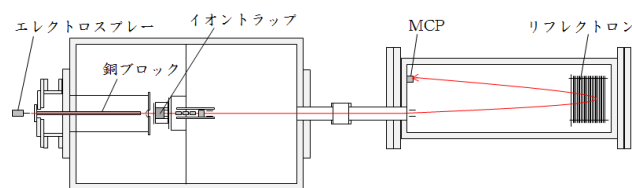


図 4. 装置概略図

#### 【参考文献】

- [1] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 2010, vol.58, 139.
- [2] Hiraoka, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 1991, vol.39, 97.
- [3] Ideue et al., Chem. Phys. Lett. 2001, 337, 79.

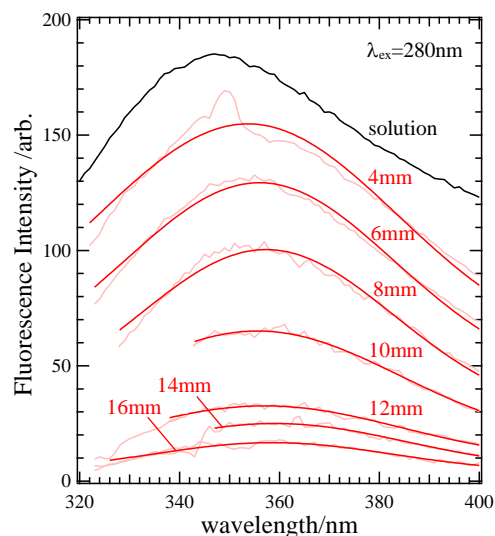


図 2. ESI 蛍光スペクトル

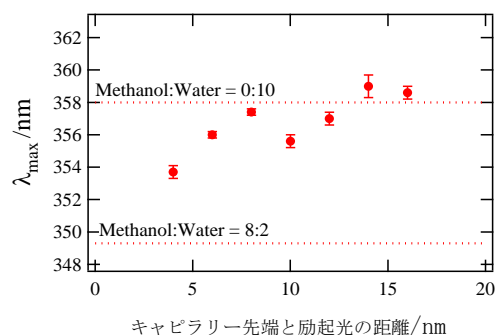


図 3. スペクトルシフト

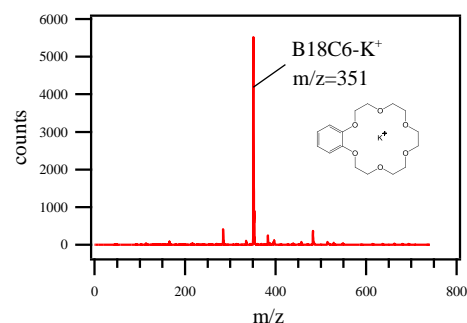


図 5. B18C6-K<sup>+</sup>マスマスペクトル

# 1P004

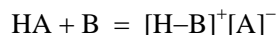
## 加熱気化したプロトン性イオン液体の赤外分光

(東工大院 理工) 堀川 真美, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

## IR spectroscopy of thermal vaporized protic ionic liquids

(Tokyo Tech) Mami Horikawa, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, and Kazuhiko Shibuya

【序】 イオン液体とは、アニオンとカチオンのみからなる常温で液体状態を保つ塩の総称である。アルコールや水など一般的な分子性溶媒にはない様々な特徴を持つため、新規溶媒・材料として注目され、基礎物性・構造についても盛んに研究されている。近年まで全てのイオン液体は不揮発性であると考えられていたが、2006年にある種のイオン液体で真空蒸留が可能であることが発見されて以降[1]、イオン液体の気相構造や蒸発機構に関して、主に質量分析法を用いた研究が進められている[2]。それらによると、非プロトン性イオン液体は、気相中ではカチオンとアニオンが会合した中性イオン対を形成している一方、図1のように成り立つプロトン性イオン液体では、プロトンがカチオンからアニオンへ移動し、酸と塩基の二種の中性分子に分解して気化するメカニズムが提唱されている。しかし、一部のプロトン性イオン液体では気相中のイオン対の存在を示唆する実験結果も報告されており[3]、本研究は低温マトリックス単離赤外分光法を用いて、加熱気化したプロトン性イオン液体の構成成分とその構造を明らかにすることで、プロトン性イオン液体の蒸発機構を明らかにすることを目的とする。



(HA:酸、B:塩基、 $[H-B]^+[A]^-$ :プロトン性イオン液体)

図1 プロトン性イオン液体の成り立ち

【実験方法】 プロトン性イオン液体は、酸と塩基を等モル精秤し、混合・攪拌することで合成した。用いた酸・塩基を図2に示す。イオン液体は、真空チャンバー中の試料加熱部分にセットし、 $10^{-5}$  Pa 程度の高真空下で一日以上かけて不純物を除去した。その後、加熱気化した試料に Ne ガスを流し入れ、約 6 K に冷却された CsI 基板に吹き付けてマトリックス単離した。個々の酸と塩基は、あらかじめ Ne で 1000 倍程度に希釈し、同様にマトリックスを作製した。各試料は FT-IR(JEOL SPX200ST)を用いて積算 100 回、分解能  $0.5\text{ cm}^{-1}$  で IR 測定した。また、イオン液体を 2 枚の KBr 板で挟んで、室温・液体状態での IR 測定も行った。

量子化学計算を用いてイオン対の構造最適化及び振動数計算を実行した。計算は、Gaussian09 program の B3LYP/6-31G\*および 6-311++G(3df,3pd)で行った。

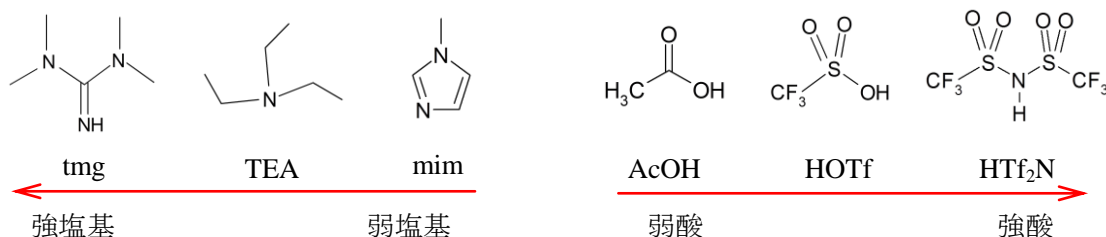


図2 使用した酸と塩基

### 【結果・考察】

[H-mim][Tf<sub>2</sub>N]の実験結果を、図3に示す。(a)液体と(b)低温マトリックス単離状態のIRスペクトルを比較すると、ピーク位置が異なっている。また、(b)のピークはすべて、マトリックス単離した(c)mimと(d)HTf<sub>2</sub>Nのスペクトルの重ね合わせで表現できることから、[H-mim][Tf<sub>2</sub>N]は、酸(HTf<sub>2</sub>N)と塩基(mim)の二種の中性分子に戻って気化していることが分かった。

一方、図4の[H-tmg][Tf<sub>2</sub>N]では、(a)液体と(b)マトリックスのスペクトル形状は類似している。これはイオン対として気化する非プロトン性イオン液体と同様の結果である。それに加えて、(b)は(c)tmgと(d)HTf<sub>2</sub>Nの重ね合わせでは表せない位置にピークを持つことから、カチオンとアニオンからなる中性イオン対を形成して気化していると考えられる。また(b)のスペクトルは、主に赤外吸収強度の大きいTf<sub>2</sub>Nアニオンの振動バンドに由来しているが、同じTf<sub>2</sub>Nアニオンを持つ非プロトン性イオン液体である[Empty][Tf<sub>2</sub>N]のマトリックス単離状態のIRスペクトルと、バンドの太さ、位置で類似性が見られることから、イオン対で気化している機構が支持される。

表1に、それぞれのイオン液体を加熱気化させた時の気相構成成分をまとめる。強酸・強塩基の組み合わせからなるプロトン性イオン液体のみ、イオン対を形成して気化する傾向がみられた。当日は、塩基性度・酸性度がこれらの中間の値である、TEAとHOTfを用いて合成したプロトン性イオン液体の実験結果についても報告する予定である。

表1 プロトン性イオン液体の加熱気化成分

HA \ B	強塩基 (tmg)	弱塩基 (mim)
強酸 (HTf <sub>2</sub> N)	イオン対	酸分子と塩基分子
弱酸 (AcOH)	酸分子と塩基分子	酸分子と塩基分子

【参考文献】 [1] M.L.Earle et al., *Nature(London)*, **439**, 831 (2006). [2] 例えばJ.P.Leal et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**, 6176 (2007). [3] X.Zhu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17445 (2011).

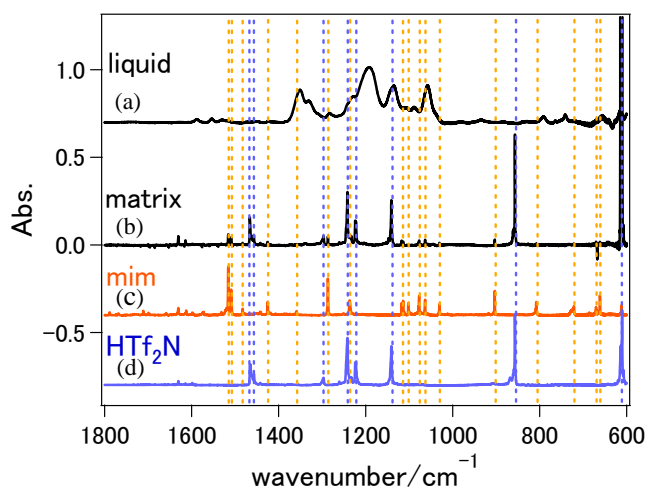


図3 [H-mim][Tf<sub>2</sub>N]のIRスペクトル  
(a)室温・液体 (b)matrix 気化温度 120°C  
(c)mim matrix (d)HTf<sub>2</sub>N matrix

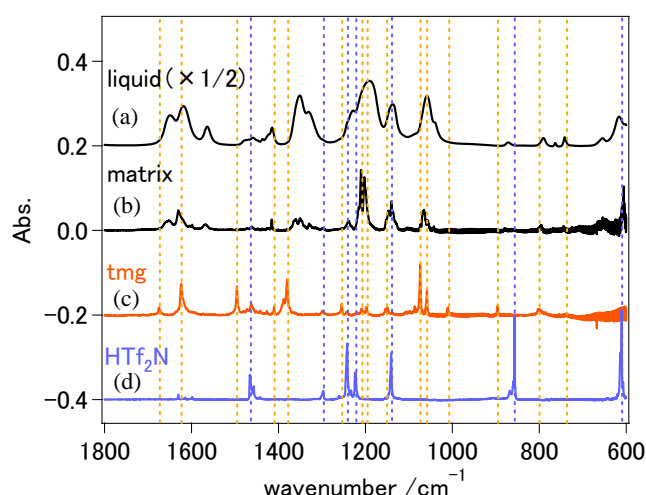


図4 [H-tmg][Tf<sub>2</sub>N]のIRスペクトル  
(a)室温・液体 (b)matrix 気化温度 155°C  
(c)tmg matrix (d)HTf<sub>2</sub>N matrix



イオントラップされた  $C_6H_{12}^+$  の強光子場誘起分解反応

(東京大学) 山崎嵩雄、 歸家令果、 山内 薫

Decomposition of trapped  $C_6H_{12}^+$  ions induced by intense laser fields

(The University of Tokyo) Takao Yamazaki, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

## 【序】

近赤外域高強度フェムト秒レーザーを用いて多原子分子を光イオン化する際、多くの場合、親イオンが主たる生成物として観測される。しかし、シクロヘキサンなどいくつかの分子種においては、解離性光イオン化過程が効率的に進行し、親イオンよりも解離生成物イオンが優先的に生成することが知られている[1]。これは、光イオン化によって生成した親イオンが800 nm 付近に共鳴吸収帯を持つために、効率良く親イオンが光子を吸収しより小さなイオン種へと分解するためであると予想されている。しかし、従来行われてきた中性分子を出発物質とした光イオン化及び光解離反応測定では、始状態である中性分子と終状態である解離生成物イオンについてのデータが得られるだけであり、中間状態としてどのようなイオン種を経ているのか、どのような反応機構に基づいて進行しているのかについては多くの場合、推測に頼らざるを得なかった。

この問題を解決するためには、あらかじめ中間状態となりうるイオン種を生成し、そのイオン種を出発物質として光分解反応を誘起し、解離反応生成物を検出するという手法が有効であると考えられる。本研究においては解離性光イオン化反応が観測されるシクロヘキサンについて、その反応機構を実験的に検証するために、イオントラップ飛行時間型質量分析法を用いて、シクロヘキサン親イオンを出発物質とした強光子場誘起分解反応の観測を行った。

## 【実験】

超高真空チャンバー中に設置してあるイオントラップ内に生成・蓄積した解離性光イオン化反応の中間状態とされるシクロヘキサン親イオンに高強度フェムト秒レーザーを照射することによって、親イオンを出発物質とした強光子場誘起分解反応を起こさせ、飛行時間型質量分析法を用いて解離生成物イオンを観測した。図1 に超高真空チャンバー内のイオントラップ部分および飛行時間型質量分析器部分の概要図を示す。なお、イオントラップ電極周辺は液体窒素によっておおよそ80 K に冷却されており、 $3 \times 10^{-7}$  Pa 程度の真空状態に保たれている。

超高真空チャンバー内でシクロヘキサン中性分子をパルスノズルから噴出し、スキマーを通過させることで分子ビームとしてイオントラップ内に導入した。イオントラップ中心部において、この分子ビームに高強度フェムト秒レーザーを照射することによって光イオン化した。生成したイオン種のうち、シクロヘキサン親イオン( $C_6H_{12}^+$ ,  $m/z = 84$ ) のみをイオントラップが作り出す電場によって質量選択的に捕捉した。中性分子の光イオン化と質量選択的な捕捉を

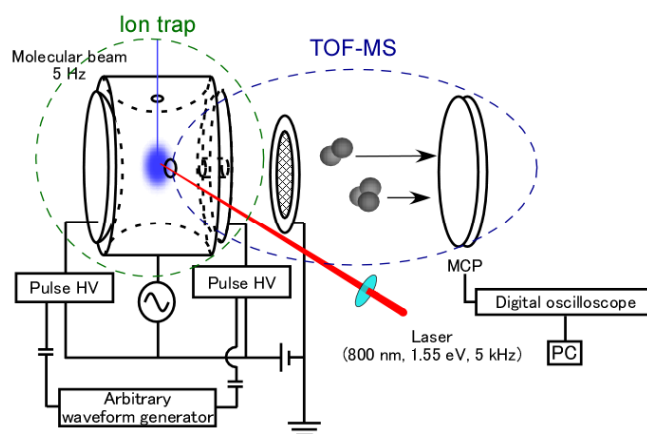


図 1. 実験装置概要図。

約850回繰り返すことによって親イオンの蓄積を行った。このようにして蓄積した親イオンに高強度フェムト秒レーザー光(800 nm, 40 fs,  $3.0 \times 10^{11} \sim 4.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ )を再び照射することによって、親イオンを出発物質とした光分解反応を引き起こした。イオントラップのエンド電極にパルス高電圧を印加することによって、この光分解反応における解離生成物イオンをイオントラップから引き出し、飛行時間型質量分析装置によって観測することによって、各レーザー光強度における親イオンの強光子場誘起分解反応についての質量スペクトルを得た。

### 【結果・考察】

得られた質量スペクトルの一例を図に示す(図2)。シクロヘキサン親イオンに近赤外域高強度フェムト秒レーザーを照射することによって、 $\text{C}_4\text{H}_n^+$ をはじめとして $\text{C}_5\text{H}_n^+$ や $\text{C}_3\text{H}_n^+$ 等の解離生成物イオン種が検出されており、今回のレーザー条件下において親イオンの強光子場誘起分解反応が引き起こされていることが確認できる。また、シクロヘキサン親イオンはシクロヘキサン中性分子とよく似た6員環構造  $c\text{-(CH}_2)_6^+$  が最安定であるにもかかわらず [2]、 $\text{CH}_3$  の脱離反応(生成物: $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ,  $m/z = 69$ )等が観測されていることから、親イオンの分解反応中に水素原子の移動や開環反応を伴う構造変化が起きている可能性が示唆された。

各レーザー光強度において得られた質量スペクトルから、主要な解離生成物イオン収量のレーザー光強度依存性を求めた(図3)。比較的サイズの大きい $\text{C}_5\text{H}_9^+$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8^+$  ( $m/z = 56$ )、 $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ( $m/z = 42$ )等の解離生成物イオン種の収量の両対数プロット上の直線の傾きは1に近く(0.7~0.9)、これらの解離性生物は、親イオンの一光子吸収によって生成することが示された。このことは、光イオン化によって生成した親イオンが一光子吸収を経て、よりサイズの小さなイオン種に分解するというHarada らによる解離性光イオン化の反応機構 [1] を支持する結果となっている。それに対し、 $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ( $m/z = 41$ )、 $\text{C}_2\text{H}_4^+$  ( $m/z = 28$ )等などの比較的サイズの小さなイオン種では、図中の直線の傾きが1よりも大きく(1.6~1.9)、これらのサイズの小さなイオン種が、親イオンの多光子吸収過程を経て生成していることが明らかとなった。

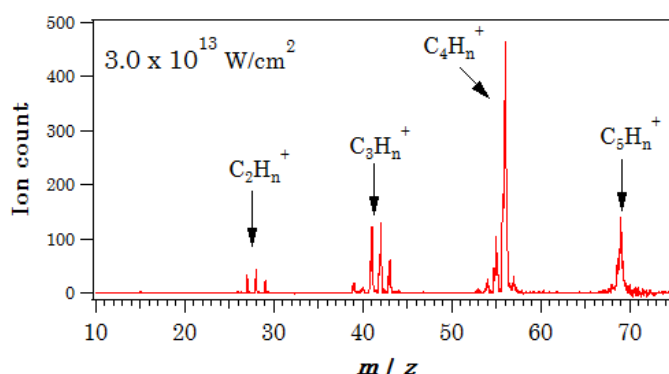


図2. シクロヘキサンイオンを起点とした光分解反応から得られた質量スペクトル (レーザー光強度:  $3.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ).

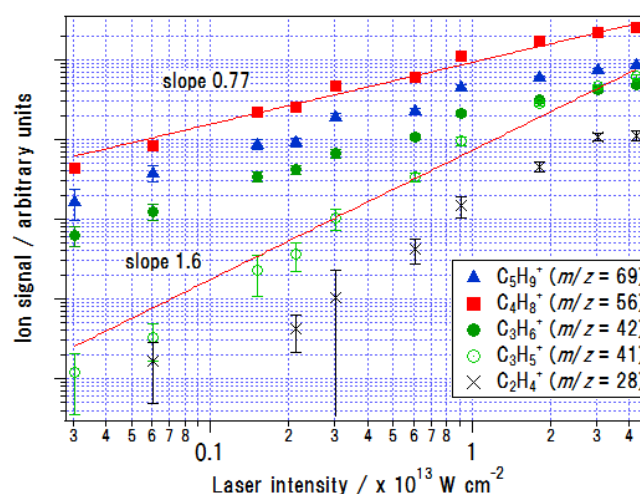


図3. シクロヘキサンイオンの光解離によって得られた生成物イオンの収量のレーザー光強度依存性。

[1] H. Harada, S. Shimizu, T. Yatsunami, S. Sakabe, Y. Izawa, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 563, (2001).

[2] Y.-J. Liu and M.-B. Huang, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **536**, 133, (2001).

1P-006

トリメチルアミンクラスター正イオンの赤外分光  
～異性体分離と正イオンメチル基の水素結合性～

(東北大院・理) 中山 雄一郎, 松田 欣之, 藤井 朱鳥

Infrared Spectroscopy of cluster cations of trimethylamine: spectral separation of isomers and a hydrogen-bond donor ability of the methyl group

(Tohoku Univ.) Yuichiro Nakayama, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

【序】正イオンの OH や NH は、中性状態に比べて酸性度が大きく、強いプロトン供与性を示すことが知られている。一方 CH は通常の中性状態ではプロトン供与基として作用しないが、正イオン状態では OH や NH と同様に、CH の酸性度が上がることが予想される。最近我々は、正イオン状態においてメチル基が強い水素結合供与性を示すことを実験的に明らかにした[1]。トリメチルアミン (TMA) 二量体正イオンに真空紫外光イオン化検出赤外分光法[2]を応用し、量子化学計算と組み合わせて解析を行った。真空紫外光一光子による垂直イオン化の後、TMA 二量体正イオンは安定構造としてメチル基のプロトンをもう一方の TMA 分子の窒素原子と共有した水素結合型の構造を形成することが量子化学計算で予測された。TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルには実際、この水素結合した C···H···N の伸縮振動に帰属されるブロードなバンドが観測された。

ただし TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルにおいて、測定条件によってはブロードなバンドが観測されない場合があった。これは TMA 二量体正イオンに水素結合を形成しない異性体が存在することを示している。本研究では、赤外スペクトルの測定条件を変えることで 2 種類の赤外スペクトルを測定し、TMA 二量体正イオンの異性体の構造と赤外スペクトルの対応を議論する。

さらに、正イオン状態においてメチル基がどのような受容基と水素結合を形成するかを明らかにするために、TMA 溶媒和クラスター正イオンについて議論する。溶媒分子として水およびアンモニアを選んだ。これらの分子と TMA 分子の 1 対 1 クラスター正イオンを対象として真空紫外光イオン化検出赤外解離分光[2]を行い、構造を解析した。

【実験】超音速ジェット法によって TMA クラスターを生成し、118 nm の真空紫外光によって一光子イオン化した。クラスター正イオンをタンデム型四重極質量分析器へと導き、初段の分析器により TMA 二量体クラスター正イオンを取り出した。続く八重極イオンガイド中において赤外光を照射した。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分析器により選別した。選別したフラグメントイオンのイオン信号強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することで赤外スペクトルを得た。この時、フラグメントイオンを選択することにより、TMA 二量体正イオンの 2 種の異性体の赤外スペクトルを分離して観測した。

また、同様の手法を用いて、TMA 溶媒和クラスター正イオンの赤外スペクトルを測定した。量子化学計算による構造最適化と基準振動計算を行うことにより、TMA 溶媒和クラスター正イオンの構造について考察した。

【結果と考察】図 1 に、(a)フラグメントイオンとしてプロトン付加 TMA 正イオン ( $H^+ TMA$ ) のイオン信号強度をモニターして得られる TMA 二量体正イオンの赤外スペクトル、(b)水素結合型異性体の安定構造による基準振動計算の結果、(c)フラグメントイオンとして TMA 正イオン ( $TMA^+$ ) のイオン信号強度をモニターして得られる TMA 二量体正イオンの赤外スペクトル、(d)

head-to-head 型異性体の安定構造による基準振動計算の結果を示す。

(a)のスペクトルでは、 $2980\text{ cm}^{-1}$ に CH 伸縮振動バンド、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数領域に極めてブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは強い水素結合により2分子間で共有されたプロトンの伸縮振動に帰属される。このプロトンは中性状態ではメチル基にあったものであるが、イオン化によってもう一方の TMA 分子の窒素原子

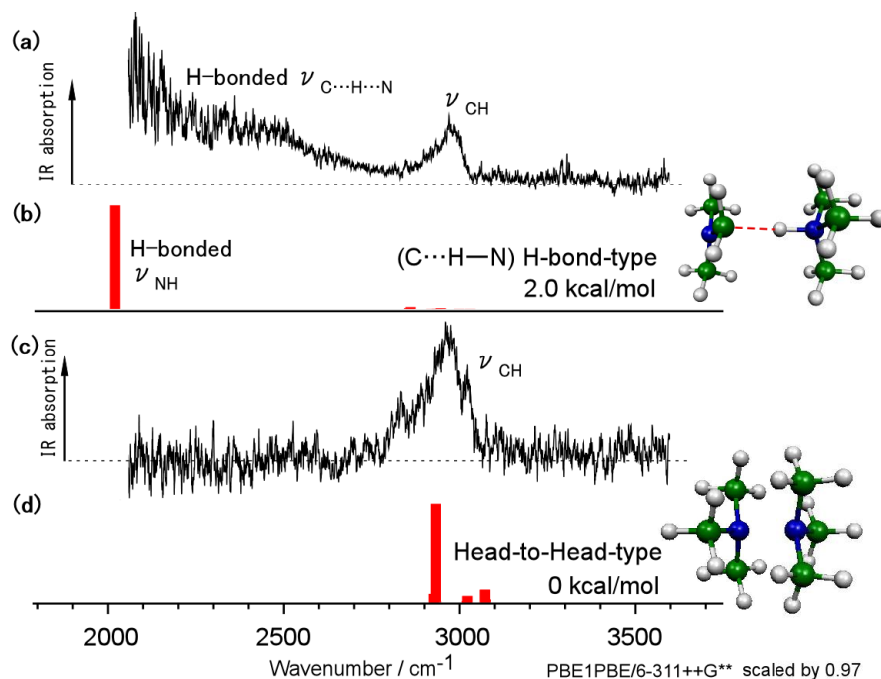


図1 118 nm 光イオン化によって生成された TMA 二量体正イオンの(a)(c)赤外スペクトルと(b)(d)図中に示される安定構造についての基準振動計算の結果

へ供与されている。一方(c)のスペクトルでは  $2836\text{ cm}^{-1}$ 、 $2966\text{ cm}^{-1}$ 、 $3023\text{ cm}^{-1}$ に CH 伸縮振動バンドが観測されたが、(a)とは違い  $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数領域にかけてのブロードなバンドは観測されなかった。このことは(c)の赤外スペクトルのキャリアである TMA 二量体正イオンが水素結合を形成しておらず、(a)の赤外スペクトルに対応する TMA 二量体正イオンとは異なる構造であることを示している。

TMA 二量体正イオンの異性化反応経路を探索した結果、(b)に示す炭素原子と窒素原子がプロトンを共有した水素結合型の異性体に加え、(d)に示す窒素原子同士が向かい合った head-to-head 型の異性体が存在することが分かった。調和振動子近似に基づく基準振動計算の結果では、水素結合型には炭素原子と窒素原子によって共有されたプロトンの振動に由来する強度の大きいバンドがあるが、head-to-head 型は水素結合を形成しておらず、対応するバンドが存在しない。このことから、(a)の赤外スペクトルは水素結合型の異性体、(c)の赤外スペクトルは head-to-head 型の異性体に対応すると結論づけた。水素結合型の異性体からはフラグメントとして  $\text{H}^+$  TMA が生成され、head-to-head 型の異性体からは  $\text{TMA}^+$ が生成されることは、振動励起後に大きな構造の再編が起きずに解離することを示している。また、水素結合型の異性体において炭素原子と窒素原子によって共有されたプロトンは窒素原子の方に近いことが示唆される。

以上の結果のほか、 $\text{TMA}^+$ の溶媒和クラスターとして TMA と水およびアンモニアの1対1クラスター正イオンの赤外分光と構造解析を行った。ポスター発表では、異性体分離と併せて、TMA 溶媒和クラスター正イオンにおける水素結合についても議論する。

[1] 第5回分子科学討論会 2011 2A17

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



# 1P-007 気相イオンの極低温冷却法と気相 NMR 分光法の研究

(神戸大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) 富宅喜代一<sup>1</sup>、大島康裕<sup>2</sup>、戸名正英<sup>1</sup>

## Formation of Ultra-cold Ions and its Application to Gas-phase NMR Spectroscopy

(Kobe Univ<sup>1</sup> and IMS<sup>2</sup>) Kiyokazu Fuke<sup>1</sup>, Yasuhiro Oshima<sup>2</sup>, and Masahide Tona<sup>1</sup>

**【序】** NMR 分光法は溶液や固体試料の構造解析法として、物質科学、生命科学の広汎な分野で利用されている。この方法は、熱平衡で発生する核スピン状態間の非常に小さいポピュレーション差を吸収・発光法により検出するため、NMR 信号の検出感度は非常に低い。このため、濃度の希薄な気相イオンへの適用例は報告されてこなかった。他方、気相イオンの検出感度は非常に高く、また種々のイオン化法の開発と相俟って、質量分析法が化学分析手段として多分野で利用されている。しかし、この方法では質量の情報しか得られないため、種々のタンデム型の分析器とシミュレーション法を組み合わせた親イオンの構造分析が主流となっている。このような現状で、気相イオンの NMR 分光の実現は、分子科学研究の新分野開拓に留まらず他分野への大きな貢献が期待されるが、未踏の試みとして残されている。従来の吸収・発光の検出による NMR 法では、質量分析濃度の気相イオンの信号検出に  $10^9$  以上の感度向上が求められ、実現は困難である。本研究では、新たに傾斜磁場内で核スピんに働く磁気作用を共鳴的に連続して増強する磁気共鳴加速法を提案し、気相イオンの磁気共鳴信号の検出法の開発を進めている。<sup>1)</sup> この方法では非常に弱い気相イオンの磁気相互作用を飛行時間差測定で検出するため、イオンの並進速度分布を mK 以下の極低温に冷却する技術が基盤となる。講演では、冷却法の技術的問題点とそれを克服する新しい NMR セルの製作および信号検出の課題について報告する。

**【実験】** 本研究では、高分解能で質量分析した気相イオンの NMR 分光を実現するために、機能の類似したイオンサイクロトロン共鳴(ICR)セルと NMR セルを磁場内で併設し、ICR 法で質量選別し捕捉したイオンの NMR 分光が実現できるよう、装置の設計、製作を進めてきている。ここでは測定原理

の検証を容易にするため、超音速分子線のレーザーイオン化で生成したイオン束を用いて、NMR セルの基本動作の検証を行った。図 1 に装置の概要と磁場分布を示しており、傾斜磁場内に設置した NMR セル

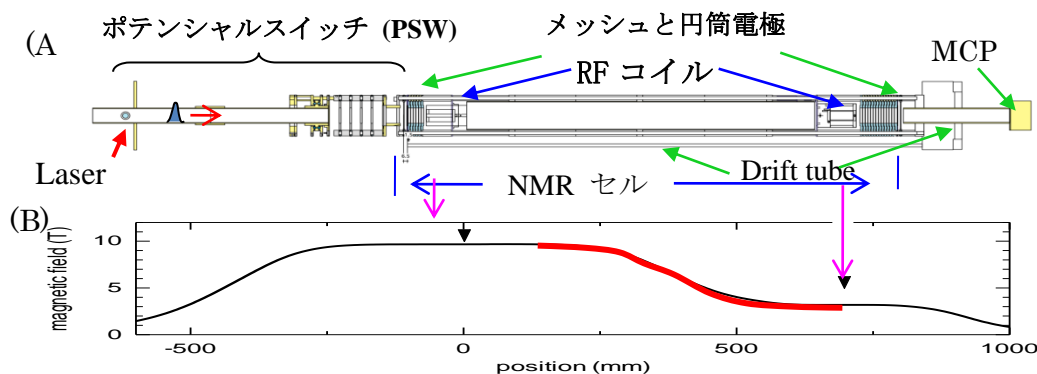


図 1 実験装置の概要 (A) と磁場分布 (B)  
セルはペニング型のイオントラップで、セルの両端にイオン捕捉用の円筒電極と RF コイルを設置して

いる。この中にイオン束を導入すると、多数回の往復運動の後、出口電極の電圧の制御により取り出し、飛行時間を測定することが可能である。このイオン束の往復運動に同期してセル両端の RF コイルで  $\pi$  パルスを照射することにより、共鳴条件を満たしたイオンのみ磁気力が連続的に作用して加減速され、空間的な核スピン分極が起こる。この分極を飛行時間差として検出することにより、イオンの磁気共鳴の情報を引き出すことが可能となる。<sup>1)</sup> この核スピン分極は、イオン束の初期速度と速度分布幅ができるだけ小さい方が検出し易くなり、従って、極低温のイオン束の発生と制御が本方法の実現の要となる。昨年度までの研究で、気相 NMR 装置の試

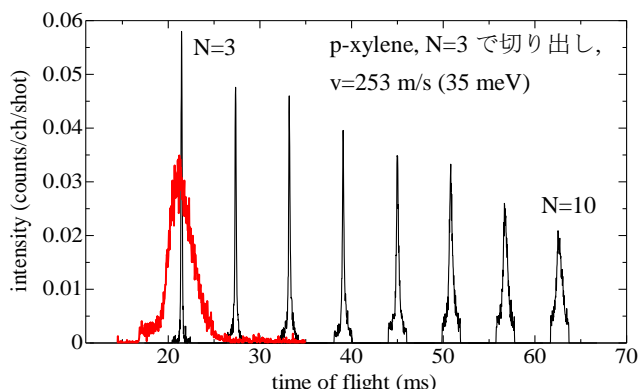


図 2 NMR セル内でのイオン束の精密制御

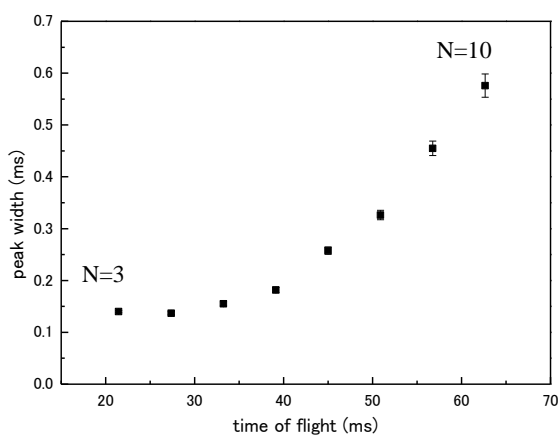


図 3 冷却イオンのセル内での加熱

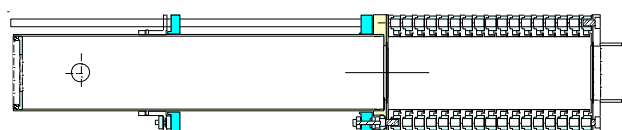


図 4 イオン源の概略図

作機的设计、製作を終え、本方法の実現に向けた技術的な課題の検討行ってきた。現在、これらの技術を集約したイオン源と NMR セルの設計、製作を進めている。

【結果と考察】図 2 に一次試作の NMR セルで測定したイオン束の飛行時間分布を示す。超音速分子線で速度を揃えた p-キシレンを YAG レーザーの 266 nm でイオン化後、PSW で 253 m/s まで減速し、セルに導入して 3 往復させたイオン束が図中の幅の広いピーク（分布幅 24 m/s）に相当する。その後メッシュ電極で切り出して速度分布を約 1/60 にした後、10 回まで往復させた結果がシャープなピークに相当する。これらのピークの幅を飛行時間に対してプロットした結果を図 3 に示している。傾きから求まる速度分布幅は、切り出し直後は 0.4 m/s と非常に狭いが、往復回数が 6 回以降は徐々に分布幅が 4 m/s まで広がる。種々の検討を重ねた結果、この変化は (1) PSW 中での不均一な減速と (2) セル内に残存する不均一な浮遊電場によると考えられる。ここでは NMR 検出に必要なイオン束の冷却と制御条件をさらに良くするため、イオン光学系の改良を進めている。一例として、上記 (1) の減速環境を改善するため、図 4 のイオン源の製作を進めている。PSW のドリフトチューブ径を 1.5 倍に拡大して浮遊電場の影響を抑えるとともに、減速領域を 170 mm に拡張して 17 段の円筒電極により構成している。チューブにイオン束の初速度に相当する約 0.2V の電圧を印加すると、イオン束のエネルギー分散にはほぼ一致した電場勾配が減速領域に発生し、非常に均一に 10 meV 以下に減速されると考えられる。講演では、これらのイオンの極低温冷却と精密制御について議論するとともに、NMR 検出の実現に向けて実験課題について述べる。

【文献】<sup>1)</sup>K. Fuke, et al., Rev. Sci. Instrum. Vol. 83, Issue 8 (2012).

1P-008

質量分解能を向上させた画像観測装置を用いた、  
フラレン類の解離性光イオン化機構の解明

(<sup>1</sup>分子研、<sup>2</sup>総研大、<sup>3</sup>城西大・理) 片柳英樹<sup>1,2</sup>、見附孝一郎<sup>1,3</sup>

Photodissociation dynamics of fullerenes  
by velocity map imaging with improved mass resolution

(<sup>1</sup>Inst. Mol. Sci., <sup>2</sup>SOKENDAI, <sup>3</sup>Josai Univ.)

Hideki Katayanagi<sup>1,2</sup> and Koichiro Mitsuke<sup>1,3</sup>

**【序】** フラレン類は対称性の高い確定した構造を持つ、単一原子からなる共有結合性のクラスターである。このようなフラレン類にエネルギーを与えた際に起こる、分解などの現象を実験的に観測することは、特定の化合物の反応機構という各論のみでなく、反応に関する各種統計理論の有効性、妥当性を評価するための基礎的知見を得るという点でも有用である。本研究では、高次フラレン C<sub>70</sub> から、放射光励起による解離性光イオン化で生成したフラグメントの三次元散乱速度分布を、画像観測法を用いて求めた。この結果を理論計算と比較して、C<sub>70</sub>の解離機構を明らかにすることを試みた。なお、この C<sub>70</sub>は分解の過程で C<sub>60</sub>を生成するので、長期にわたり不明とされてきた C<sub>60</sub>の生成機構についての知見が得られることも期待できる[1]。従来の C<sub>70</sub>についての画像観測実験[2]では、各フラグメント (C<sub>70-2n</sub><sup>2+</sup>; n = 1 - 6) の並進温度および並進エネルギー放出 (KER) を求めたが、フラグメントの質量分離能が不十分であった。そこで Pešić らの論文[3]を参考にして、Eppink-Parker 型[4]の撮像電極に新たな極板を付加することで、画像観測装置の質量分解能を向上させ、再度測定を実施した。さらに今回は、従来の報告[2]よりも広い励起エネルギーの範囲で測定した。

**【実験】** 実験は分子科学研究所の放射光施設 UVSOR のビームライン 2B (BL2B) で行った。試料の C<sub>70</sub>粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 780 K 程度に加熱して昇華させた。発生した C<sub>70</sub>の気体は二つのオリフィスにより角度を制限され、分子線として撮像電極中に導入される。分子線の強度は、下流に設置された膜厚計で常時測定されている。分子線は撮像電極の中で放射光と直角に交わり、解離性光イオン化により電場中にイオンおよび光電子が生成される。生成したイオンは電場で加速されて、約 375 mm 離れて設置された位置敏感型検出器 (PSD) に投影される。PSD の x 軸は分子線の進行方向、y 軸は放射光の進行方向に一致している。一方、放出された光電子は PSD と対向に設置されたマイクロチャンネルプレートにより検出される。光電子の検出をスタート信号として、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF, *t*) と、到着位置 (*x*, *y*) を実時間で記録した。この際の時間分解能は 50 ns である。実験で得られた (*x*, *y*, *t*) のリストを *x* について積分すれば、二次元の *yt* 図を得ることができる。この *yt* 図の *y* 方向の分布は、イオンの一次元速度分布に対応する。

**【結果と考察】** 図 1 (a) は 110 eV の放射光の照射により生成した、フラグメントおよび親イオンの *yt* 図である。各フラグメントに対応する縦縞は十分に分離されており、その質量を正

確に求めることができた。図 1 (b)は、(a)から求めた TOF である。これを(c)に示した従来の装置による TOF と比較すると、質量分解能が明らかに向上していることがわかる。本研究では、図 1 (a)と同様の  $yt$  図を、70-125 eV の励起エネルギー範囲で測定した。その結果から、各フラグメントの、各励起エネルギーでの並進温度を求めた。並進温度の励起エネルギー依存性は、従来の報告[2]と同様であった。さらに、並進温度から、段階的  $C_2$  放出を仮定して、各ステップでの平均 KER を求めたところ、 $C_{60}^{2+}$ 生成過程以外では、0.4~0.6 eV 程度であった。それに対して  $C_{60}^{2+}$ フラグメントの放出の場合にのみ、他より小さな値となった。以前に  $C_{60}$  を試料として同様の実験を行った際、 $C_{50}^{2+}$ フラグメント放出において、今回と同様の平均 KER の特殊性が観測されている[5]。この文献 5 では、各解離ステップでの余剰エネルギーを反応始源系の振動自由度で割り算した値と、平均 KER の値が、概ね一致することから、平均 KER の値は、フラグメントの生成に必要なエネルギーの目安になっていると考えた。このことから、 $C_{50}^{2+}$ 放出における平均 KER が小さいのは、生成物が「魔法数クラスター」なので、この反応の結合解離エネルギーが小さいためであると解釈した。この定性的傾向は  $C_{70}$  からの  $C_{60}^{2+}$ 放出場合でも成り立っている。

その後、より定量的な議論のために、統計的解離における平均 KER を求める理論である Klots らの方法[6]に従って、各励起エネルギーでの理論値を計算により求めた。この計算では、各解離ステップの結合解離エネルギーを考慮している。計算の結果求められた理論値を図 2 の破線で示した。理論値は、親イオンの余剰エネルギーの最大値が、励起エネルギーから見積もられる値より 15 eV 小さいと考えて求めた。この場合に、理論値は、実線で示した実験値と概ね一致した。ここで用いた 15 eV の相違は、光電子の運動エネルギーの形で失われた分に相当すると考えている。なお、この図では、従来報告した実験値[2]を表示してある。図 2 を見ると、 $C_{60}^{2+}$ の実験値は理論の予測よりかなり小さい値である。これは、 $C_{70}$  からの  $C_{60}^{2+}$ の生成機構には、 $C_2$  放出以外に、 $C_n$  ( $n > 2$ ) 放出のような解離反応が関与している可能性を示唆している。

【参考文献】 [1] P. W. Dunc et al. Nature Commun. **3** (2012) 855. [2] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **135** (2011) 144307. [3] Z. D. Pešić et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **155** (2007) 155. [4] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [5] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **133** (2010) 081101. [6] C. E. Klots, J. Chem. Phys. **58** (1973) 5364.

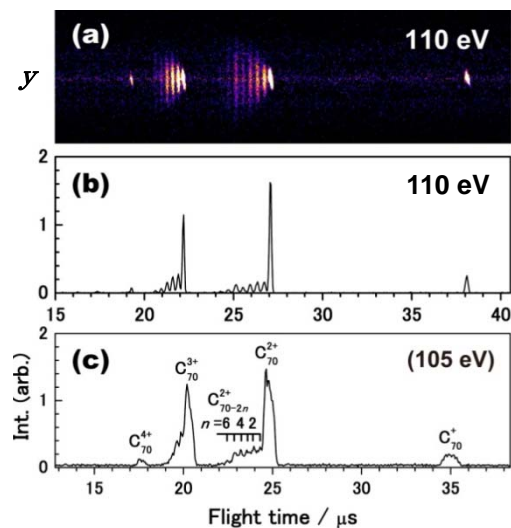


図 1 (a)質量分解能を改善した、フラグメント及び親イオンの  $yt$  図。(b) (a)から求めた TOF スペクトル。(c) 従来の Eppink-Parker 型電極で測定した TOF スペクトル。

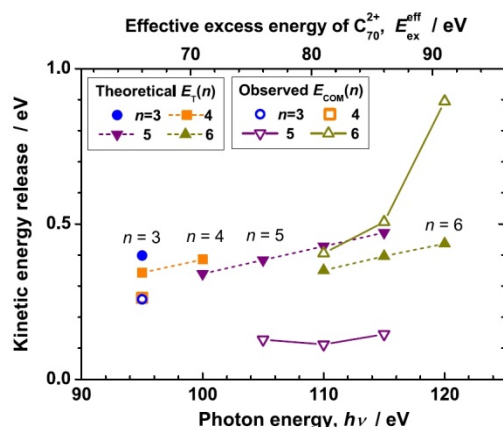


図 2 並進エネルギー放出 (KER) の実験値 (実線) および理論値 (破線)。



## 質量分析測定に基づく反応性プラズマ中での 分子成長過程に関する考察

(九州大院総理工<sup>1</sup>, 九州大基幹<sup>2</sup>, 九州大院理<sup>3</sup>) 古屋謙治<sup>1,2</sup>, 川原嗣史<sup>1</sup>, 坂井麻希子<sup>1</sup>,  
津奈木省吾<sup>1</sup>, 鶴川翔太<sup>1</sup>, 玉井裕二<sup>1</sup>, 白山靖之<sup>3</sup>, 井手章博<sup>1</sup>,  
奥村洋史<sup>1</sup>, 雪田忍<sup>1</sup>, 原田明<sup>1</sup>

### Growth Mechanisms of Molecules in Reactive Plasmas by Mass Spectrometric Investigation

(Kyushu Univ.) Kenji Furuya, Hideshi Kawahara, Makiko Sakai,  
Shogo Tsunagi, Shota Tsurukawa, Yuji Tamai, Yasuyuki Shiroyama, Akihiro Ide,  
Hiroshi Okumura, Shinobu Yukita, Akira Harata

**【序論】**CH<sub>4</sub>プラズマやC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマは炭素材料開発やダスト発生の観点から注目を集めており、様々な研究が報告されている。ダストの成長に関しては、ダスト自身がプラズマ中で負に帯電していること、SiH<sub>4</sub>プラズマでは珪素数が40を超える巨大な負イオンが観測されていることから、負イオンを核とする気相中でのダストの成長機構が提唱されている[1]。しかしながら、CH<sub>4</sub>プラズマやC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマ中で観測されている負イオンは炭素数10前後までである[2]。したがって、ダストの発生、特に、その初期過程の研究においては、更に実験事実を積み重ねるとともに詳細な検討が必要である。我々のこれまでの研究により、SiH<sub>4</sub>プラズマ中での成長機構が炭化水素プラズマやパーフルオロカーボン(PFC)プラズマ中では必ずしも当てはまらないことが解ってきた。本発表では、様々なパーフルオロカーボンや、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマで得た実験結果をもとに、プラズマガスの違いによる分子成長機構の違いを総括的に報告する。

**【実験】**詳細については文献[3]に記載している。いずれの測定においても、導入ガスの全圧1 Pa、RF電力150 Wで誘導結合プラズマを発生させ、その下流域においてLi<sup>+</sup>を中性化学種に低速で衝突させて生成したLi<sup>+</sup>付着物を質量分析計に導き、質量スペクトルを測定(Li<sup>+</sup>-IAMS測定)した。また、堆積膜のない状態からプラズマを発生させ、いくつかの化学種の強度の時間変化を測定した。

**【CH<sub>4</sub>プラズマ】**純CH<sub>4</sub>プラズマのLi<sup>+</sup>-IAMS測定では炭素数27に至る様々な炭化水素が観測されたが、いずれも水素数は偶数個であり、<sup>13</sup>Cの同位体存在比を明らかに超えるような、水素数が奇数個のラジカルに帰属できるピークを確認することはできなかった。この傾向は、CH<sub>4</sub>分圧を0.2 Paまで下げても変化しなかった。一方、正イオンの質量分析では、高々炭素数14程度までしか観測されず、また、水素数の偶奇性に由来する強度交替も観測されなかった。

次に、純CH<sub>4</sub>プラズマで30分間アモルファス炭化水素(a-C:H)膜を堆積させた後、Arプラズマ中でLi<sup>+</sup>-IAMS測定を行った。この条件でも炭素数の大きな様々な化学種が観測された。ArプラズマにH<sub>2</sub>を添加することにより質量スペクトルのピーク強度は増大した。この傾向は中性分子の方が顕著であった。また、純CH<sub>4</sub>プラズマ下流域で観測された中性分子の質量スペクトルではC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>が最も強く観測されたのに対し、a-C:H膜堆積後のArプラズマやAr/H<sub>2</sub>プラズマの場合では質量スペクトルの強度分布が高質量数側へシフトし、C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>が最も強かった。

さらに、a-C:H膜が堆積していない状態からCH<sub>4</sub>分圧0.03 Pa以下の条件でプラズマを発生させ、いくつかのマスピーク強度の時間依存性を測定した。その結果を図1に示す。プラズマ発生と同時にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>の強度は急峻に立ち上がり、時間とともに減少していく。一方、他のピークは時間とともに緩やかに立ち上がっている。C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>のピークの立ち上がりは、CH<sub>4</sub>分圧を下げるにつれてさらに緩やかとなった。時刻0付近を5sの分解能で測定したところ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>強度

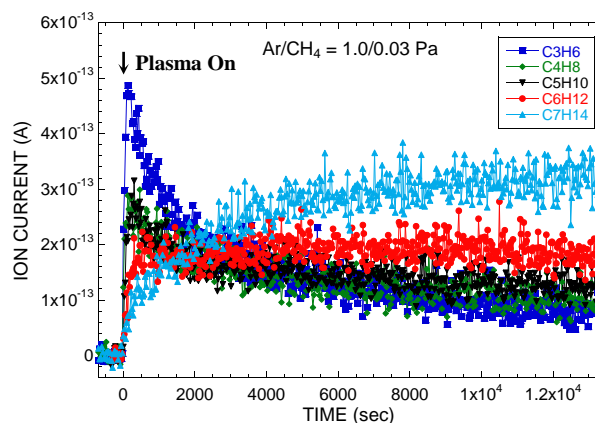


図1. Ar/CH<sub>4</sub>プラズマにおけるいくつかのLi<sup>+</sup>付着物強度の時間依存性

が最大となるまでには 120 s を要していた。本装置におけるガスの滞在時間は 60 ms であるため、もっとも急峻な強度の立ち上がりを示した  $C_3H_6$  ですら、気相反応によって生成したとは考えられない。

本実験装置では、チェンバー内壁全域に渡って均一に膜が堆積するのではなく、プラズマ発生時間の増加に伴って、膜の面積が増加していく。この事実を考慮し、得られた実験結果から次のような反応機構を考えている。すなわち、

- ・プラズマ中で  $CH_4$  の分解により生成した  $CH_x$  ( $x = 1-3$ ) ラジカルはプラズマ発生部に使用されている石英管表面に吸着し、表面反応により成長して炭素数を増す。
- ・石英管表面からは、 $C_3H_6$  や  $C_4H_8$  のような比較的小さな分子が放出される。よって、膜面積の増加とともにそれらの放出は抑制される。
- ・厚い a-C:H 膜表面からは、 $C_7H_{14}$  のような、より炭素数の多い分子が放出される。
- ・中間的な大きさの分子は、ごく薄い堆積膜表面から生成している。
- ・ $CH_4$  の分圧が大きくなるにつれて気相中に存在する大きな分子の濃度は高くなる。それらの一部はプラズマ中で再び分解され、小さな分子を生成する。

本研究結果は、反応性プラズマ中だから気相中で観測された質量数の大きな分子は気相で成長している、という短絡的な考えは当てはまらないことを示している。

**【 $C_2H_2$  プラズマ】** $C_2H_2$  プラズマでもチェンバー内壁に膜が堆積するが、その堆積速度は  $CH_4$  プラズマより  $C_2H_2$  プラズマの方が著しく速い。Li<sup>+</sup>-IAMS 観測結果は、Ar/ $C_2H_2$  = 1.0/0.03 Pa プラズマでは炭素数 4 までの炭化水素分子が観測されたに過ぎない。プラズマ中における微粒子生成の研究報告数は  $C_2H_2$  プラズマの方がはるかに多く、分子レベルから微粒子成長へ至る反応が気相中で進行していれば、様々な分子サイズの化学種が  $C_2H_2$  プラズマ中で観測されるはずである。従って我々は、 $C_2H_2$  プラズマ中で生成する微粒子は堆積膜の部分的な崩壊と帯電を通して直接気相中へ放出される、という生成機構を提案する。

**【 $CF_4$  プラズマ】** $CH_4$  プラズマとは異なり、 $CF_4$  プラズマでは Ar を混合しなくても膜は全く堆積しない。C と F のみから構成される化合物としては  $C_nF_{2n+2}$  と  $C_nF_{2n}$  系列、および  $C_8F_{14}$  が Li<sup>+</sup>-IAMS で観測された。また、これらの強度は Ar/ $CF_4$  混合ガスにおける  $CF_4$  の分圧上昇に伴って増大していくのに対し、正イオンの質量分析で観測された  $C_nF_{2n+1}^+$  や  $C_nF_{2n-1}^+$  の強度は  $CF_4$  分圧 30% で最も大きく、それ以上に  $CF_4$  分圧を上昇させると、正イオンの強度はいずれも低下した。このことは、中性種の成長反応と正イオンの成長反応が独立であることを示している[4]。いくつかのピークについて、図 1 と同様に強度の時間変化を測定したところ、図 2 の結果を得た。Ar/ $CH_4$  プラズマの場合とは異なり、いずれのピークも炭素数に関わらずプラズマ発生と同時に急峻に強度が増大した後、ほぼ一定の強度を保っている。強度の立ち上がりに要した時間は本装置で測定可能な時間分解能 (5 s) 以下であった。この実験結果は、Ar/ $CF_4$  プラズマ中で観測された質量数の大きな分子が気相反応によって成長していることを示唆している。しかしながら、その成長機構を説明するには高濃度の  $CF_3CF$  の存在を仮定しなければならず[5]、未だ確証は得られていない。

**【 $C_2F_4$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_4F_6$ , c- $C_4F_8$ ,  $CHF_3$  プラズマ】**PFC プラズマではいずれも、PFC の分圧がある値以上で膜が堆積した。 $CF_4$  プラズマ中で観測された様々な  $C_nF_{2n+2}$  や  $C_nF_{2n}$  の強度は、プラズマ発生と同時に立ち上がり、その後一定の強度を示した。一方、Ar/ $C_3F_8$  プラズマにおいては、プラズマ発生後に数 100 秒かかって一定強度に達する化学種がいくつか確認された。Ar/ $CHF_3$  プラズマでも、プラズマ発生と同時に強度が一定値に達する化学種やプラズマ発生後に数 100 秒かかって一定強度に達する化学種だけでなく、プラズマ発生直後に出現し、その後徐々に強度が減少していく化学種も観測された。従って、 $CF_4$  を除く Ar/PFC プラズマや Ar/ $CHF_3$  プラズマでは、気相中で成長する化学種と堆積膜のスパッタリングで気相中に放出される化学種の両方の寄与があると考えられる。

#### 【参考文献】

1. Ch. Hollenstein, Plasma Phys. Control. Fusion 42 (2000) R93.
2. Ch. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, Ch. Hollenstein and P. Fayet, J. Phys. D 32 (1999) 1876.
3. K. Furuya, A. Ide and A. Harata, J. Appl. Phys. 110 (2011) 013304.
4. K. Furuya, S. Yukita, H. Okumura and A. Harata, Chem. Lett. 34 (2005) 224.
5. K. Furuya, A. Ide, H. Okumura and A. Harata, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 934.

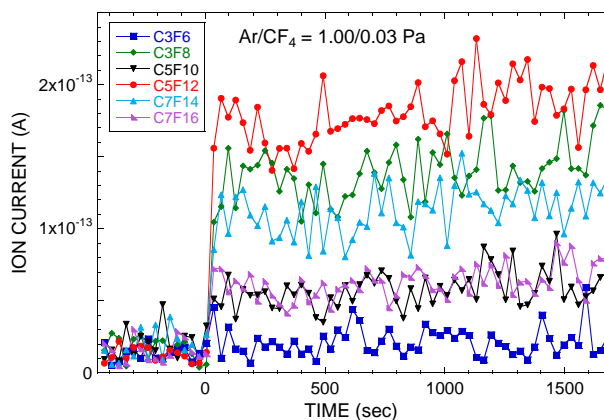


図 2. Ar/ $CF_4$  プラズマにおけるいくつかの Li<sup>+</sup>付着物強度の時間依存性

1P010

高強度フェムト秒レーザー場における  
多光子遷移レーザーアシステッド電子散乱の観測

(東大・院理) 石田角太, 歸家令果, 森本裕也, 山内 薫

Observation of multiphoton transitions in laser-assisted electron scattering  
in a femtosecond intense laser field

(School of Science, the University of Tokyo) Kakuta Ishida, Reika Kanya, Yuya Morimoto,  
and Kaoru Yamanouchi

【序】 レーザー場において電子が原子によって散乱される際、散乱電子のエネルギーが  $nh\nu$  ( $n$ : 整数,  $h\nu$ : 光子エネルギー) だけ変化する現象は、Laser-Assisted Electron Scattering (LAES) と呼ばれている。LAES 過程の観測は、連続発振レーザーやマイクロ秒レーザーによる比較的低いレーザー場強度 ( $< 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) において古くから行われてきたが [1, 2], 当研究室では最近、高強度フェムト秒レーザーによる  $n = \pm 1$  の LAES 過程の観測に初めて成功した [3]。高強度レーザー場における LAES 過程では、原子や分子が光ドレスト電子状態を形成し、その特性が LAES 信号に現れることが理論的に予測されている [4]。従って、LAES 過程を利用すれば、強光子場における光ドレスト電子状態の観測が可能になると期待される。特に、高強度レーザー場との非摂動的相互作用によって原子・分子中の電子雲が大きく変形するとき、電子雲の時間発展にレーザー周期の高調波成分が出現することに起因して、光ドレスト電子状態形成の影響が多光子遷移を伴う LAES 信号 ( $|n| > 1$ ) に強く現れると予測される。そこで本研究では、当研究室が開発したフェムト秒 LAES 観測装置 [5]を用いて高強度フェムト秒レーザー場における LAES 測定実験を行い、多光子遷移を伴う LAES 信号 ( $n = \pm 1, \pm 2, +3$ ) の観測に初めて成功した。

【実験】 実験装置の概略を図 1 に示す。真空チャンバー中に噴射された Xe ガスにレーザービームパルス ( $I_{\text{peak}} = 4.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\Delta t = 350 \text{ fs}$ ) と電子ビームパルス (1 keV,  $\Delta t = 50 \text{ ps}$ ) が同時に入射され、散乱電子はスリットによって切り出される。切り出された散乱電子はトロイダル型電子エネルギー分析器によってエネルギーと散乱角度が同時に分析され、二次元検出器によって観測される。この観測の信号カウントレートは約 50 cps, 総積算時間は約 103 時間であった。エネルギー分解能は約 0.6 eV であり,  $h\nu (= 1.55 \text{ eV})$  のエネルギー差を十分に識別することができる。なお、非散乱電子や散乱角度が  $2^\circ$  以下の小角散乱電子は、スリット前に設置されたファラデーカップによって遮断されている。

【結果と考察】 検出器において観測された電子の像を、図 2 に示す。図 2(a) はレーザー場における散乱信号, 図 2(b) はレーザー照射の 100 ps 後の散乱信号 (LAES 信号に対する背

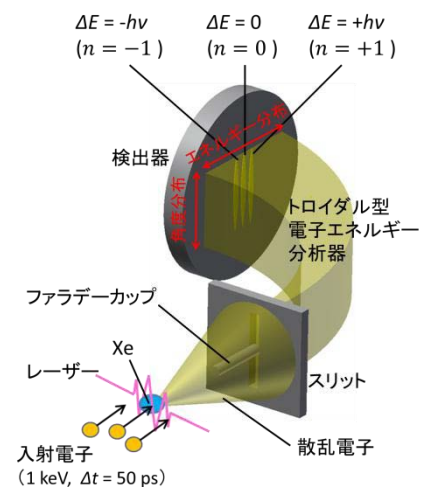


図 1. 実験装置の概略.



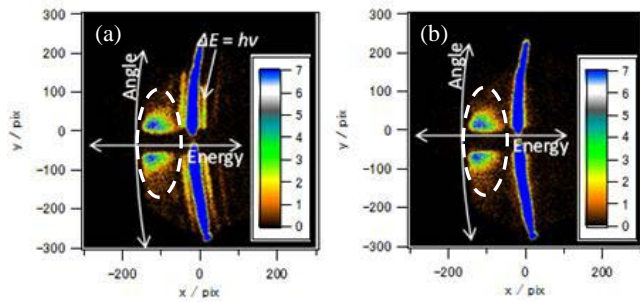


図 2. Xe による散乱電子の像. (a) レーザー場における信号. (b) 背景信号.

景信号) である. 白色矢印によって示したように, 横方向がエネルギー分布を, 縦方向が散乱角度分布を表す. 図 2(a), (b)の中央部に現れている弧状の強い信号は弾性散乱信号であり, 白色破線によって囲まれた部分に現れているのは非弾性散乱電子由来の迷電子信号である. 図 2(b)においては弾性散乱信号と迷電子信号のみが観測されているのに対して, 図 2(a)においては弾性散乱信号からエネルギーシフトした複数の弧状の信号も観測されている.

図 2 に示した信号を散乱角度分布に対して積分すると, 図 3(a)のようなエネルギースペクトルが得られた. 赤丸はレーザー場における信号を, 黒丸は背景信号を表わす. レーザー場における信号では, 光子エネルギー (1.55 eV) の整数倍だけエネルギーシフトをした位置に信号の増加が見られる. レーザー場における信号から背景信号を差し引くと, 図 3(b)のようなエネルギースペクトルが得られる. また, 図 3(c)は, 図 3(b)の青色破線によって囲まれた部分を拡大したものである.  $n = -3$  の信号は迷電子信号の影響により確認できなかったが,  $n = \pm 1, \pm 2, +3$  に対応するエネルギーシフトでは明らかな信号の増加が観測された. 緑実線は LAES 信号の数値シミュレーションの結果を示す. 数値シミュレーションでは, Kroll-Watson の微分散乱断面積の式 [6]を用い, 実験条件における分子ビーム, レーザービームパルス, 電子ビームパルスの時間的・空間的な重なりを考慮して信号強度を見積っている. 実験値と計算値の間には良い一致が見られ,  $n = \pm 1, \pm 2, +3$  の LAES 信号が確かに観測されていることが示された.

#### 【参考文献】

- [1] D. Andrick, and L. Langhans, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **9**, L459 (1976).
- [2] A. Weingartshofer, J. K. Holmes, G. Caudle, E. M. Clarke, and H. Krüger, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 269 (1977).
- [3] R. Kanya, Y. Morimoto, K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [4] F. W. Byron Jr, C. J. Joachain, *J. Phys. B* **17**, L295 (1984).
- [5] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [6] N. M. Kroll, K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).

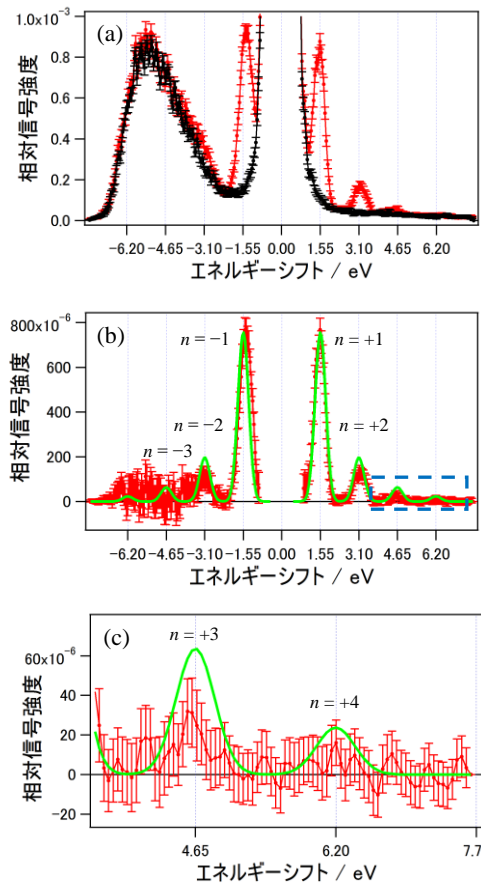


図 3. (a) Xe 原子を試料としたときの散乱電子のエネルギースペクトル. 信号強度は弾性散乱信号のピーク強度によって規格化されている. 赤丸: レーザー場における信号, 黒丸: 背景信号. (b) レーザー場における信号から背景信号を差し引いたエネルギースペクトル. 赤丸: 実験値, 緑実線: 計算値. (c)  $n = +3$  の信号付近 (図 3(b)の青色破線部分) の拡大図.

## 芳香族分子負イオンの光電子スペクトルにおける励起エネルギー依存性

(東北大院・理) 前山 俊彦, 島森 拓土, 藤井 朱鳥

## Excitation-energy dependence in photoelectron spectra of aromatic molecular anions

(Tohoku Univ.) T. Maeyama, T. Shimamori, and A. Fujii

【序】分子負イオンの光電子スペクトルの形状は、負イオン( $D_0$ ) - 中性( $S_0$ )状態間の Franck-Condon (FC) 因子を反映した  $S_0$  振動準位の分布構造に起因し、励起光のエネルギー( $h\nu$ )には依存しないと一般には認識されているが、著しい例外が多数報告されている[1]。その原因には、Wigner law として知られるしきい値付近における光脱離断面積の変化や、準安定電子励起状態からの自動脱離過程の影響が想定される。しかし、これまでの事例の多くは、Nd:YAG レーザーの高調波などを用いて励起エネルギーを大きく変化させたもので、負イオンの吸収帯の位置と光電子スペクトルの形状変化との相関は解析されていない。したがって、スペクトル構造変化のメカニズムはほとんど未解明と言える状況にある。芳香族分子負イオンは、凝縮相中における近赤外～可視領域の吸収スペクトルにおいて励起状態の存在が確認されており[2]、そのほとんどが気相孤立状態では準安定状態として振舞うと予想されるので、上記の問題の具体的対象として非常に興味深い。以前我々は、フルオレノン負イオン(FI)が分子内電子移動遷移の強い吸収帯( $D_2 \leftarrow D_0$ )を経由して効率よく自動電子脱離を起こすことを見出している[3]ため、これを最初の研究対象として選択することにした。

【実験】超音速ジェット中の低速電子付着により生成させた FI を飛行時間質量分析した後、磁気ボトル型光電子分光器に導入した。光パラメトリック発振器により発生させた可視光パルスを用いて FI に照射して、脱離した電子の飛行時間を計測し、それを運動エネルギー( $E_k$ )および電子束縛エネルギー( $h\nu - E_k$ )に変換した。励起光エネルギーを概ね全可視光の範囲において約 0.04 eV 間隔で変化させて、複数のスペクトル測定を行った。

【結果と考察】図 1 の左側には FI の吸収スペクトルを 90 度回転して掲載している。気相における電子脱離効率スペクトル(赤線)のピークは、低温マトリックス中の吸収(青破線)より低エネルギーにある。図 1 の右側は光電子スペクトルであるが、各スペクトルの左端と縦軸の交点が励起光  $h\nu$  に対応する。スペクトル強度は全放出電子量が一定になるように規格化してある。 $D_2 \leftarrow D_0$  電子遷移より低い励起エネルギーでは、中性分子のゼロ振動準位が顕著に現れるとともに、振動バ

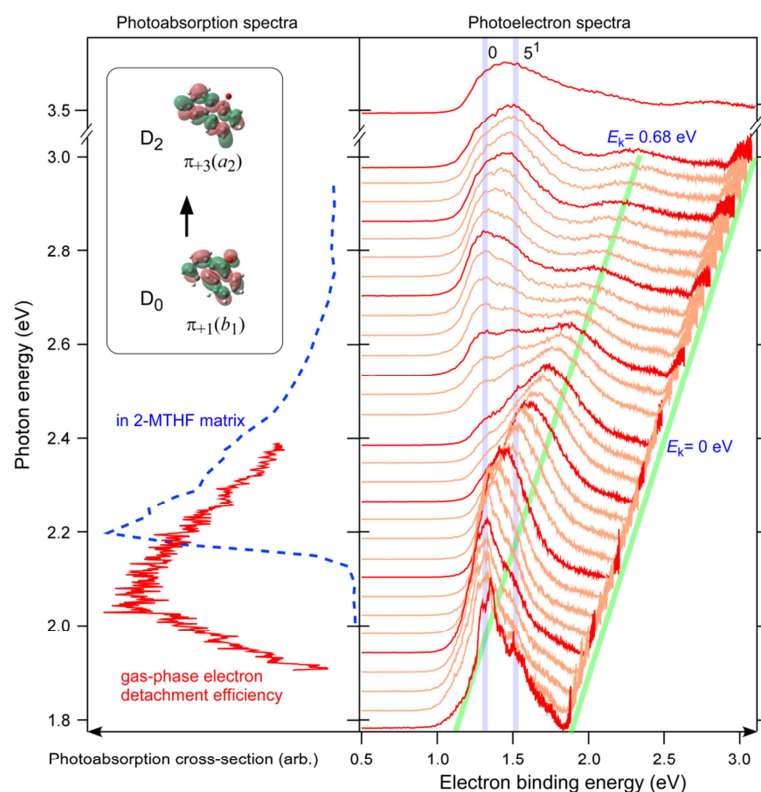


図 1. FI の光電子脱離効率スペクトル (左側赤線), および各励起エネルギーにおける光電子スペクトル(右側)



ンドの系列が観測された。励起光が吸収極大に近づくと振動構造が消失した幅広い形状へと変化した。さらに高エネルギーでは再び振動バンド系列が出現し始めるとともに、ほぼ一定の中心運動エネルギー( $E_k \sim 0.68$  eV)を持つ幅広いバンドは徐々に強度減衰していくことがわかる。この幅広いバンドは、 $D_2$ 励起状態を経由した自動電子脱離過程において、励起電子がその軌道角運動量由来の遠心力障壁を核運動と相互作用せずに、即ち断熱的にトンネリングするために生じると解釈できる。一方、振動バンド系列についても、 $h\nu$ が2.8 eV付近に達すると強度比に明らかな変化が認められ、注目に値する。しかし、この現象をより鮮明に観測するためには、光電子分光器の分解能が不足している。そこで、光電子分光器の装置関数に関する数値的デコンボリューションにより、スペクトルピークの先鋭化を試みた。装置関数は、本来少数のデルタ関数的分布形状を与えるはずの原子負イオン( $Br^-$ ,  $I^-$ )のスペクトルを様々な実験条件で測定することにより決定した。図2は非線形最小2乗法を利用して装置関数をデコンボリュートした光電子スペクトルである。参照のため、最下段に密度汎関数法(cam-B3LYP/6-311++G(d,p))で求めた近似的調和ポテンシャルを用いて算出した $D_0$ - $S_0$  FCスペクトルを示す(振動エネルギーは中性分子のRamanスペクトル[4]と合致するようにスケールした)。 $D_0$ 状態でカルボニル基における余剰電子の密度分布が大きいので、FCスペクトルの輪郭は主としてCOの運動が関与する全対称モード( $\nu_5$ ,  $\nu_{19}$ )により構成されている。これと実測から得たスペクトルとを比較すると、 $h\nu$ が $D_2$ 状態への遷移エネルギーに達しない低い励起エネルギー領域においては、脱離電子の運動エネルギーが小さいために、ホットバンドが強調され、かつ倍音領域のバンドが弱くしか現れないものの、FC活性なモードが強く現れていることがわかる。ところが、 $D_2$ 状態への遷移エネルギーを超えてから再び現れる振動構造はFCスペクトルのピーク位置とは大きく異なっている。これらのピークの間隔は $900 \sim 1000$   $cm^{-1}$ 程度であり、芳香環側の原子に係る振動モードの励起が起きたと考えられる。 $D_2$ 状態では余剰電子の分布が芳香環側に片寄るが、そこからの電子脱離の際に原子核振動を介して連続状態と混合した結果、非FC的振動励起が生じたものと解釈できる。つまり、換言すれば連続状態への内部転換過程である。 $h\nu$ が大きくなり $D_2$ 状態と非共鳴になっていくにつれて、ピーク位置は次第に高エネルギー側に移動していく。これは直接脱離によるFC因子を反映したスペクトル成分の寄与が相対的に増大するために起きていると推察され、共鳴から大きく外れた $h\nu = 3.495$  eV(最上段)では、再びFCスペクトルと類似した形状へと変化していることがわかる。

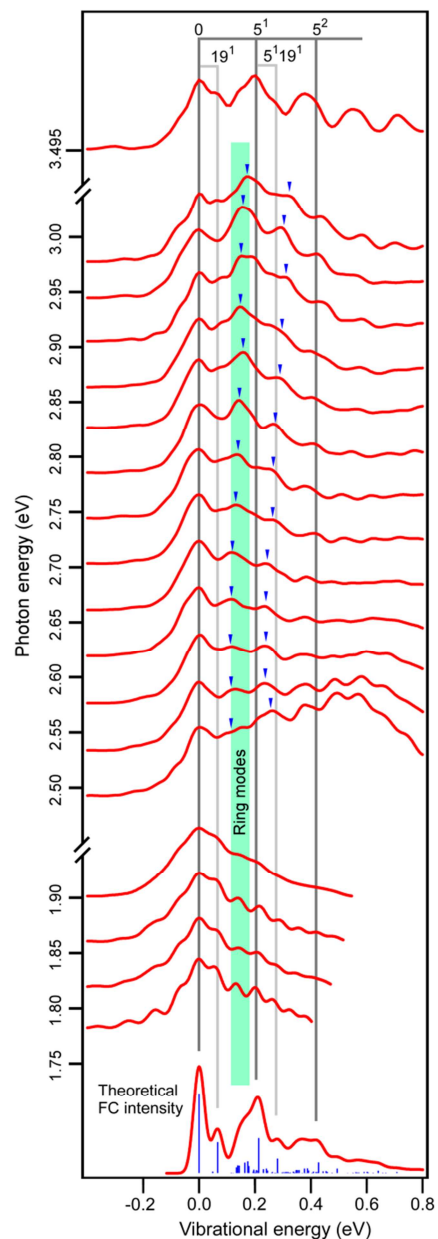


図2. 装置関数をデコンボリュートしたFIの光電子スペクトルおよびシミュレーションによる $D_0$ - $S_0$  FCスペクトル(最下段)

- [1] For example ; N.Ando et al., *Chem. Phys. Lett.* **389**, 279 (2004) ; J. H. Kim et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 124321 (2009).  
 [2] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevir, 1988.  
 [3] T. Maeyama et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 10593 (2009). [4] S. Tanaka et al., *Chem. Phys. Lett.* **381**, 385 (2003).

## カルシウムイオンと酸素分子の会合反応における クラスター生成による三分子反応収率の飛躍的促進

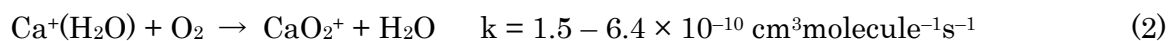
(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2</sup>, 北里大理<sup>3</sup>) 中野 拓海<sup>1</sup>, 笠原 俊二<sup>2</sup>, 石川 春樹<sup>3</sup>

### A significant acceleration by cluster formation of the termolecular association reaction of calcium ion and oxygen molecule

(Kobe Univ.<sup>1</sup>, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center<sup>2</sup>, Kitasato Univ.<sup>3</sup>)

Takumi Nakano<sup>1</sup>, Shunji Kasahara<sup>2</sup>, Haruki Ishikawa<sup>3</sup>

【序】地表から 80–110 km の上空には金属原子や金属イオンが単体として存在している。これらを含むスプラディック E 層は無線通信に関して重要な影響を与えている。金属イオンの中でもカルシウムイオン  $\text{Ca}^+$  は可視部に電子遷移を持つので LIDAR (Light Detection and Ranging) 観測が可能となり、スプラディック E 層の研究に役立つと考えられている。そのため、 $\text{Ca}^+$  の気相反応研究がなされている[1,2]。我々は温度可変イオントラップを用いた水和カルシウムイオン  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の分光測定[3]を行ってきたが、その実験において  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と酸素分子  $\text{O}_2$  の反応が非常に効率よく進行することを見出した。この反応は三分子会合反応  $\text{Ca}^+ + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{CaO}_2^+ + \text{M}$   $k = 5.28 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (1) が第三体の分子とクラスタリングすることによって、2 分子反応となるために反応効率が飛躍的に上昇したものと考えられる。



これらの反応の速度定数は既に Plane らのグループによって測定されている[1, 4]が、彼らの実験は  $\text{Ca}^+$  や  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  の減衰を測定しており、解析に用いる定数に依存した曖昧さが生じる。我々の実験装置では反応前後のイオン種を質量分離するため、直接反応速度定数を求めることが可能となる。そこで本研究では、カルシウムイオンと酸素分子の会合反応に対するクラスター形成の効果の詳細を明らかにすることを目的としてイオントラップを用いた実験及び理論計算から検討した。

【実験】本研究ではレーザー蒸発法を用いてクラスターを生成した。Ca ロッドにレーザーを照射し、生成された  $\text{Ca}^+$  に  $\text{H}_2\text{O}$  を含んだ He バッファーガスを噴出することで  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  を生成した。その後、四重極質量フィルターを用いて質量選別を行い、目的とするクラスターのみを 22 極イオントラップに導入した。トラップ中で  $\text{O}_2$  を含んだ He バッファーガス ( $\text{O}_2/\text{He}$ ) と衝突させた。トラップ時間を変化させて生成物イオンの質量選別し、生成量の時間変化を測定した。

【結果と考察】図 1 上段は  $\text{Ca}^+$  または  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  を質量選別した後 He ガスだけを充填したイオントラップに数 10 ms 捕捉した後の質量スペクトルである。いずれの場合も反応が起こっていないことがわかる。次にわずかな量の  $\text{O}_2$  をバッファーガスに混ぜた場合の結果を図 1 下段に示した。 $\text{Ca}^+$  を補足した場合には反応は起こっていないが、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  の場合は生成物とし

て  $\text{CaO}_2^+$  が検出された。他のイオン種は観測されなかった。この結果は、 $\text{H}_2\text{O}$  によって  $\text{Ca}^+$  と  $\text{O}_2$  分子の会合反応が飛躍的に促進されたことを示している。次に、会合反応生成物の時間変化を測定した。その結果を図 2 に示す。反応は擬一次反応とみなすことができ、一次反応速度定数は  $20.5 \text{ s}^{-1}$  であった。バッファーガス中の  $\text{O}_2$  の濃度を正確に決定することで、二次反応速度定数を求めることが可能となる。

$\text{Ca}^+ + \text{O}_2$  系及び  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$  系のエネルギーダイアグラムを量子化学計算により検討した。計算は M06-2X/6-311++G(3df,3dp) レベルで行った。その結果を図 3 に示す。このエネルギーダイアグラムから、会合反応の過程を以下のように考えた。まず初めに、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  と  $\text{O}_2$  が衝突して  $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})$  という三分子クラスターを形成する。その後、クラスター形成の余剰エネルギー (2.54 eV) のうち 1.50 eV を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  の解離反応が起こり、 $\text{CaO}_2^+$  が生成される。また、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の解離にエネルギーが使われたことで、 $\text{CaO}_2^+ \rightarrow \text{Ca}^+ + \text{O}_2$  という後続解離反応はおこらず、 $\text{CaO}_2^+$  が会合反応の生成物として得られると考えられる。

この他にも、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  についても測定を行った。この場合の反応による生成物は  $\text{CaO}_2^+$  以外にも  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  や  $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})$  が解離生成物として検出された。そのため、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  と  $\text{O}_2$  の会合反応は、まず初めに衝突により 4 分子クラスター  $\text{CaO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$  が生成し、その後に解離反応が段階的に進行する。この段階的な解離反応のために複数の生成物が得られたと考えている。

今後は、より詳細な実験条件の評価を行い、反応速度定数を求める予定である。また、さらに多くの  $\text{H}_2\text{O}$  がついた大型のクラスターを用いてクラスター形成による会合反応への影響について検討する。

#### 【文献】

- [1] Broadley et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5287 (2008).
- [2] Plowright et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 6550 (2008).
- [3] Ishikawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [4] Broadley et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4357 (2007).

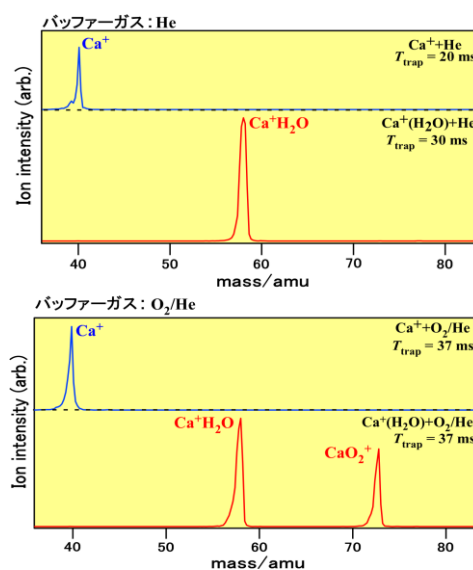


図 1. イオン捕捉後の質量スペクトル  
実験条件は図中に示した通り。

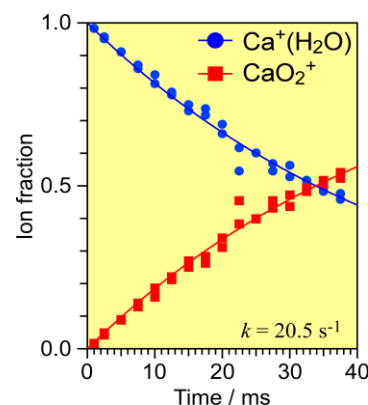


図 2. 会合反応における生成物  
と反応物の時間変化

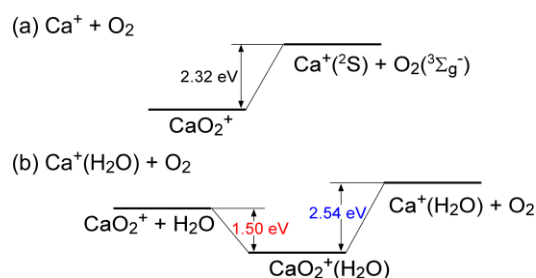


図 3.  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$  系及び  $\text{Ca}^+ + \text{O}_2$  系の

1P013

## X線自由電子レーザーによる希ガスクラスターのナノプラズマ形成

(東北大・多元研<sup>1</sup>, 理研・放射光科学総合研究センター<sup>2</sup>, 京大・院理<sup>3</sup>,  
Lund Univ.<sup>4</sup>, Imperial Univ.<sup>5</sup>, 広大・院理<sup>6</sup>, Synchrotron SOLIEL<sup>7</sup>,  
Uppsala Univ.<sup>8</sup>, JASRI<sup>9</sup>)

立花 徹也<sup>1</sup>, 福澤 宏宣<sup>1,2</sup>, 本村 幸治<sup>1</sup>, 永谷 清信<sup>2,3</sup>, Johnsson Per<sup>4</sup>, Siano Marco<sup>5</sup>,  
和田 真一<sup>2,6</sup>, Mondal Subhendu<sup>1</sup>, 木村 美紅<sup>1</sup>, 伊藤 雄太<sup>1</sup>, 酒井 司<sup>3</sup>, 松波 健司<sup>3</sup>,  
林下 弘憲<sup>6</sup>, 梶川 隼平<sup>6</sup>, Liu XiaoJing<sup>7</sup>, Robert Emmanuel<sup>7</sup>, Miron Catalin<sup>7</sup>,  
Feifel Raimund<sup>8</sup>, 登野 健介<sup>9</sup>, 富樫 格<sup>9</sup>, 犬伏 雄一<sup>2</sup>, 佐藤 堯洋<sup>2</sup>, 片山 哲夫<sup>9</sup>,  
初井 宇記<sup>2</sup>, 亀島 敬<sup>9</sup>, 矢橋 牧名<sup>2</sup>, 八尾 誠<sup>3</sup>, 上田 潔<sup>1,2</sup>

### Nano-plasma formation in rare-gas clusters by the X-ray free-electron laser

(IMRAM, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, RSC<sup>2</sup>, Kyoto Univ.<sup>3</sup>, Lund Univ.<sup>4</sup>, Imperial Univ.<sup>5</sup>,  
Hiroshima Univ.<sup>6</sup>, Synchrotron SOLIEL<sup>7</sup>, Uppsala Univ.<sup>8</sup>, JASRI<sup>9</sup>)

Tetsuya Tachibana<sup>1</sup>, Hironobu Fukuzawa<sup>1,2</sup>, Koji Motomura<sup>1</sup>, Kiyonobu Nagaya<sup>2,3</sup>,  
Per Johnsson<sup>4</sup>, Marco Siano<sup>5</sup>, Shin-ichi Wada<sup>2,6</sup>, Subhendu Mondal<sup>1</sup>, Miku Kimura<sup>1</sup>,  
Yuta Ito<sup>1</sup>, Tsukasa Sakai<sup>3</sup>, Kenji Matsunami<sup>3</sup>, Hironori Hayashita<sup>6</sup>, Jumpei Kajikawa<sup>6</sup>,  
XiaoJing Liu<sup>7</sup>, Emmanuel Robert<sup>7</sup>, Catalin Miron<sup>7</sup>, Raimund Feifel<sup>8</sup>, Kensuke Tono<sup>9</sup>,  
Tadashi Togashi<sup>9</sup>, Yuichi Inubushi<sup>2</sup>, Takahiro Sato<sup>2</sup>, Tetsuo Katayama<sup>9</sup>,  
Takaki Hatsui<sup>2</sup>, Takashi Kameshima<sup>9</sup>, Makina Yabashi<sup>2</sup>, Makoto Yao<sup>3</sup>, Kiyoshi Ueda<sup>1,2</sup>

多数の原子から構成されるクラスターでは、イオン化に際して原子では見られない現象が期待される。例えば Wabnitz らはキセノンクラスターに波長 98 nm の真空紫外領域の自由電子レーザー (FEL) を照射し、キセノン原子のイオン化では見られない多価イオン生成を見出した [1]。本研究グループでも理研播磨研究所の SCSS 試験加速器から得られる極紫外 FEL を用いて、希ガスクラスターの研究を行い、クラスターから放出された多数の電子・イオンによるナノプラズマ形成といった、クラスター特有の現象を観測している [2, 3, 4]。

本研究では、X 線領域でのクラスターの多光子光イオン化ダイナミクスの研究を目的として、本年 3 月よりユーザー運転が開始された X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA [5] で実験を行った。SACLA から得られる XFEL パルスを集光して希ガスクラスターに照射し、放出される電子を Velocity Map Imaging (VMI) 型分光計により観測した。特に、高エネルギーの X 線光子の多光子吸収によるナノプラズマ生成の有無とその振る舞いに着目する。

実験は SACLA の BL3, EH3 で行った。図 1 に実験装置概略図を示す。XFEL 光は EH3 に常設されている K-B ミラー集光システムにより集光して実験チャンバーに導入した。集光点において XFEL 光はパルス超音速分子線として導入されたクラスタービームと交差する。用いた VMI 型分光計には蛍光板付きマイクロチャンネルプレート (MCP) が備え付けてあり、CCD カメラによって検出イメージを撮影した。検出できる電子の最大エネルギーは約 900 eV である。プラズマ中の電子温度を反映する高エネルギー領域にまで広がる電子を観測するため、高エネルギーに対応可能なように設計した。反応領域を通過した XFEL 光はベリリウム窓を通して大気中に導き出され、PIN フォトダイオードで検出して光強度データを得た。用いた光のエネルギーは 5 keV および 5.5 keV である。標的希ガスクラスターはクラスターサイズが 100~1000 のアルゴンクラ

スターと 100~40000 のキセノンクラスターである。測定された電子エネルギー分布は、ナノプラズマ形成を示唆するものであった。

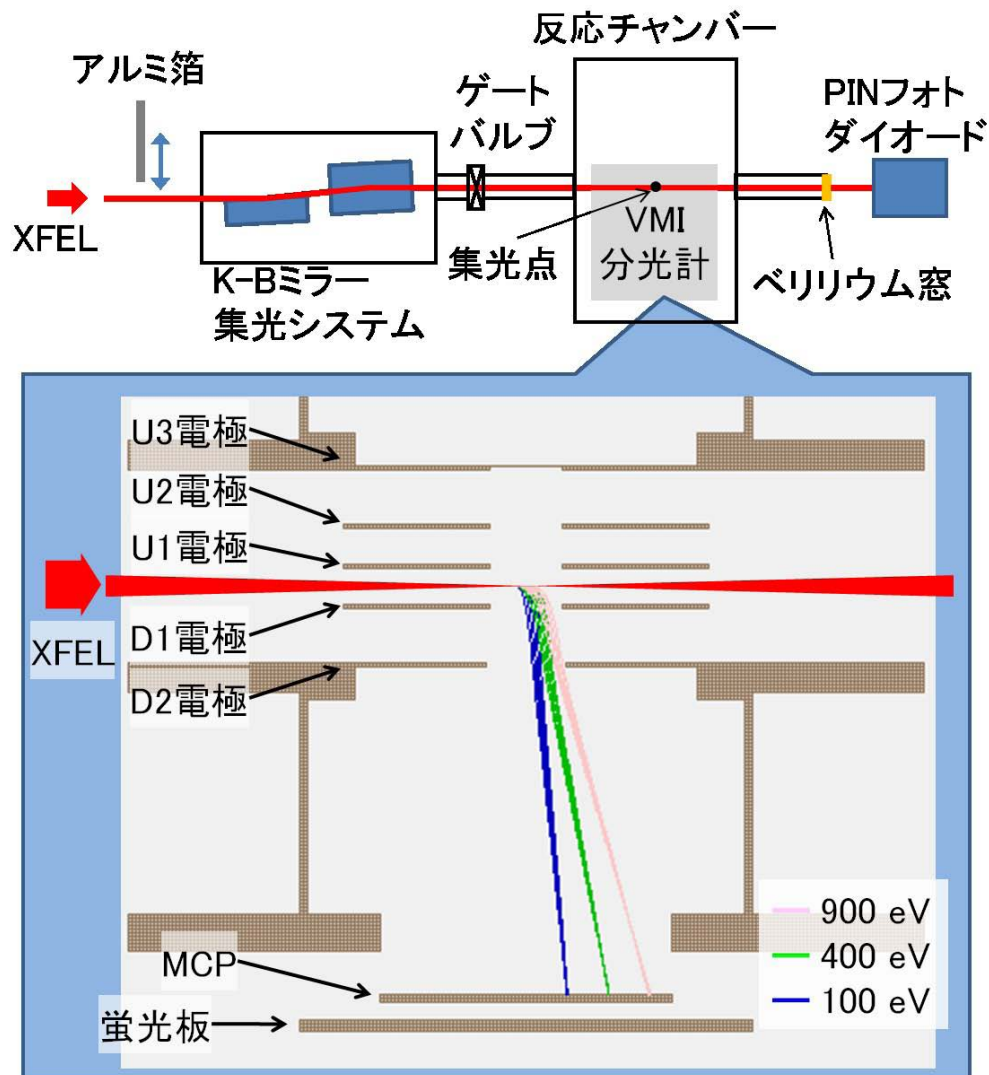


図 1. 実験装置の概略図. VMI 分光計の概略図には 100, 400, 900 eV の電子軌道シミュレーションの結果も示した.

本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題, 理化学研究所の SACLA 利用装置提案課題として援助を受け行われました.

#### 参考文献

- [1] H. Wabnitz *et al.*, Nature **420**, 482 (2002).
- [2] H. Fukuzawa *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 031201(R) (2009).
- [3] H. Iwayama *et al.*, J. Phys. B **42**, 134019 (2009).
- [4] H. Iwayama *et al.*, J. Phys. B **43**, 161001 (2010).
- [5] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photonics **6**, 540 (2012).



## 1P-014 多光子共鳴イオン化の共鳴四波混合過程による抑制

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和

**【序】** 原子や分子の二光子共鳴を利用した共鳴四波混合は、共鳴周波数に固定したポンプ光 ( $\omega_1$ ) と同時に入射したプローブ光 ( $\omega_2$ ) により和周波 ( $2\omega_1+\omega_2$ ) や差周波 ( $2\omega_1-\omega_2$ ) を発生させる方法であるが、イオン化エネルギーが  $3\omega_1$  や  $2\omega_1+\omega_2$  より低い場合、同時に二光子共鳴三光子イオン化が競合する過程として存在し、その効率に影響している。逆に多光子共鳴イオン化は、プローブ光として同時に別のレーザー光を加えることで共鳴四波混合を引き起こすことにより抑制される。これまでの研究において、Xe 原子の紫外レーザーによる (2+1) 共鳴イオン化が同時にプローブ光として赤外レーザー光を加えることで、イオン化の抑制が起こることが観測されている<sup>1)</sup>。またヨウ化メチルのような分子の多光子共鳴イオン化でも同様な現象が観測されている<sup>2)</sup>。

我々は以前の研究で<sup>3,4)</sup>、ヨウ化メチルなどのヨウ化アルキル分子や、二硫化炭素の多光子イオン化において、赤外レーザー光を同時に照射することによりフラグメントイオンが減少することを観測し、この現象が分子の光分解が抑制されるためと当時は報告した。これは例えばヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の場合<sup>3)</sup>、光分解により生成した I 原子が、レーザー光の波長を原子の二光子吸収に共鳴させた場合、(2+1) 多光子共鳴イオン化により  $\text{I}^+$  が強く観測されるが、赤外レーザーを加えることによりこれが減少し、代わりに前駆イオンである  $\text{CH}_3\text{I}^+$  が増加する現象が観測された。この観測結果は、I 原子の (2+1) 多光子共鳴イオン化が、赤外レーザーを加えたことにより、共鳴四波混合との競合が起こりイオンの生成が抑えられたとも解釈できる。本研究では  $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{CS}_2$  からの解離原子 (I および S) の (2+1) 多光子共鳴イオン化質量スペクトルに与える赤外レーザーの効果について詳細な測定を行い、解離した原子イオンの減少が共鳴四波混合過程との競合によるものであることを確認した。

**【実験】** 試料は He 希釈のパルス分子線を用いた。イオンの検出は飛行時間型 (TOF) 質量分析計で行った。紫外レーザー光 (304~320nm) は YAG 励起の色素レーザーの 2 倍波、赤外レーザー光は YAG レーザーの基本波 (1064nm) を用いた。二つのレーザーはダイクロイックミラーによりビームを重ねあわせ、凹面鏡 ( $f=25\text{mm}$ ) によって集光し、試料に照射した。YAG レーザーのトリガーに用いた遅延パルス発生器でタイミングを調節し、二つのレーザーパルスが同時に試料に到達するようにした。

**【結果と考察】** 図 1 に  $\text{CH}_3\text{I}$  から解離した I 原子の TOF 質量スペクトルを示す。黒の実線は紫外レーザー光のみによる測定で、赤と青線は赤外レーザーを加えた場合の結果である。紫外レーザー光の波長 (307.74nm) は、I 原子の基底準位  $5p^5\ ^2P_{3/2}$  から励起準位  $5p^46p\ ^4S_{3/2}$  への二光子遷移に共鳴している。スペクトルのピークが分裂しているのは、紫外レーザーによる分解反応の余剰エネルギーが I 原子の並進に分配されることと、その角度分布がレーザー光の偏光方向 (TOF 検出軸方向) に異方性を持つためである。赤外レーザー光 (1064nm) を同時に照射した場合、 $\text{I}^+$  の分裂したピークは 90% 近く消失してしまう。これはレーザー光のアライメントに非常に敏感で二つのレーザー光が少しでもずれるとスペクトルは変化しない。また二つのレーザー光のパルスのタイミングがずれても観測されなかった。このイオン化の

抑制効果はレーザーの偏光方向を変えても同様であるが、赤外レーザーの偏光方向が平行の場合（青線）分裂は小さくなり、垂直な場合（赤線）はピークの分裂がなくなる。赤外レーザー光の出力を上げていくとこのピークは増加することから、これは赤外レーザーの関与した別の過程で生成したイオンであると考えられる。またピークの分裂が小さく赤外レーザーの偏光方向に依存することから、おそらく赤外レーザーが関与して生成した前駆イオン ( $\text{CH}_3\text{I}^+$ ) が解離することで生成したものと考えられる。

図2に示したように  $\text{CS}_2$  においても同様な結果が得られた。 $\text{CS}_2$ はこの波長 (308.22nm) で二光子のエネルギーで  $\text{CS}$  と  $\text{S}$  に解離する。 $\text{S}$  原子のイオン化は、基底準位  $3p^4\ ^3P_2$  から励起準位  $3p^4 4p\ ^3P_2$  への二光子共鳴を経由している。分裂の小さなピークと裾野を引くようにブロードなピークの二成分になるのは、解離の過程で一部  $\text{CS}$  分子の三重項励起状態 ( $a^3\Pi$ ) が生成しこれに対応する  $\text{S}$  原子の並進エネルギー低くなるためである。

このように分子が変わっても同様にイオン化が抑制されることから、赤外レーザー光を加えた効果は分子の解離が抑制されたのではなく、共鳴四波混合過程との競合により解離原子のイオン化が抑制されたと考えるのが妥当である。さらに確認のため四波混合により発生した真空紫外光を同時に検出する実験を計画している。

#### 【参考文献】

- 1) H. Nagai, T. Nakanaga, Phys. Rev. A 84, 063408 (2011).
- 2) 永井、中永、第3回分子科学討論会、3P024.
- 3) 永井、大村、中永、分子構造総合討論会 2005、2P169.
- 4) 永井、中永、分子構造総合討論会 2006、1P119.

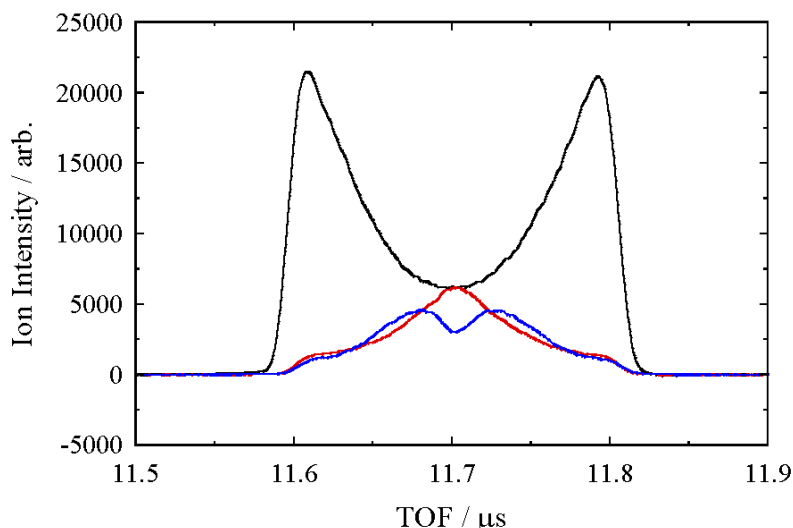


図1  $\text{CH}_3\text{I}$  から解離した  $\text{I}$  の TOF 質量スペクトル。紫外レーザー(307.74nm)のみ (黒線)、赤外レーザー(1064nm)の偏光方向が紫外レーザーと平行 (青線) と垂直 (赤線) で測定

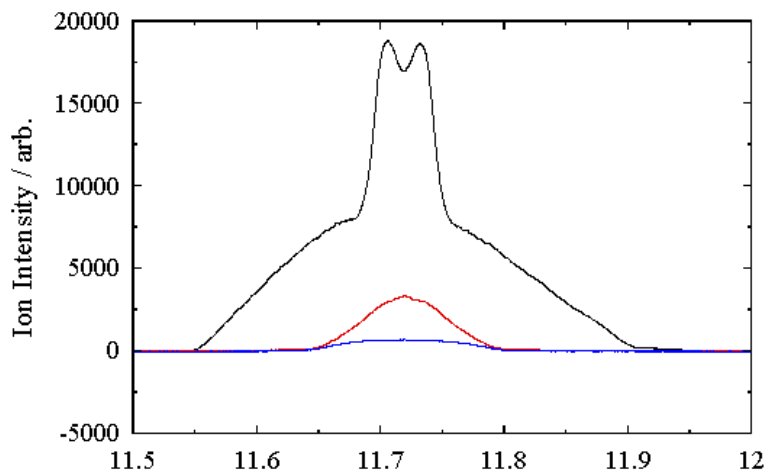


図2  $\text{CS}_2$  から解離した  $\text{S}$  の TOF 質量スペクトル。紫外レーザー(308.22nm)のみ (黒線)、赤外レーザー(1064nm)の偏光方向が紫外レーザーと平行 (青線) と垂直 (赤線) で測定

1P015

レーザー誘起遅延電子脱離反応を利用した  
炭素クラスター負イオンの輻射冷却過程の観測

(理研<sup>1</sup>, イエテボリ大物理<sup>2</sup>, 首都大院理工化学<sup>3</sup>, 首都大院理工物理<sup>4</sup>) 後藤基<sup>1</sup>,  
スンディエン エリカ<sup>2</sup>, ハンセン クラウス<sup>2</sup>, 座間優<sup>3</sup>, 松本淳<sup>3</sup>, 城丸春夫<sup>3</sup>,  
伊藤源<sup>4</sup>, 田沼肇<sup>4</sup>, 東俊行<sup>1,4</sup>

Radiative cooling of carbon cluster anions  
observed by laser-induced delayed detachment

(RIKEN<sup>1</sup>, Gothenburg Univ.<sup>2</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>3</sup>) M. Goto<sup>1</sup>, A. E. K. Sundén<sup>2</sup>,  
K. Hansen<sup>2</sup>, Y. Zama<sup>3</sup>, J. Matsumoto<sup>3</sup>, H. Shiromaru<sup>3</sup>, G. Ito<sup>3</sup>,  
H. Tanuma<sup>3</sup>, and T. Azuma<sup>1,3</sup>

【はじめに】

単分子イオンのレーザー誘起遅延電子脱離反応は、統計力学的過程であると考えられている。実際、その反応速度は、光吸収直前に蓄えていた内部エネルギーと吸収した光子のエネルギーの和の関数として与えられることが知られている[1]。従って、光子のエネルギーと反応速度の情報から、分子内に蓄えられた内部エネルギーの情報を得ることが可能である。

われわれは、静電型イオン蓄積リングを用いて、炭素クラスターを対象とした輻射冷却過程の観測を最近行っている[2]。今回の実験では、 $C_5^-$ を対象として、レーザー誘起遅延脱離反応の収量を蓄積時間（イオン生成後の時間）の関数として測定した。その結果から、輻射冷却過程および内部エネルギー分布の変化を議論する。

【実験】

実験の概略を図1に示す。グラファイトのレーザー蒸発によって生成した  $C_5^-$  を 15 keV に加速し、リングに入射した。一方の直線部においてイオンに可視光領域のナノ秒パルスレーザーを照射し、イオンから生成した中性粒子をもう一方の直線部下流に設置した MCP で観測した。イオンの周回周期は 35.5  $\mu\text{s}$  であることから、本実験では、レーザー照射から数 10  $\mu\text{s}$  経過後に検出器側直線部に到達したイオンの中性化を観測している。

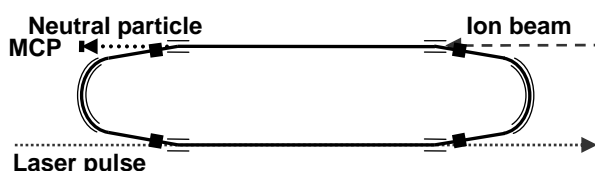


図1 実験の概略図

中性粒子収量のレーザーフルエンス依存性から、一光子吸収による反応であると確認できた。 $C_5^-$ の電子親和力は 2.8 eV であり、今回用いたレーザー波長の一光子あたりのエネルギーより高い。そのため、高い内部エネルギーを持つイオンがさらに温められることで閾値よりも高い内部エネルギーを持ち、遅延電子脱離反応を起こしていると考えられる。

【結果と考察】

中性粒子収量の蓄積時間依存性を図2に示す。蓄積時間の経過に伴って、収量が一度上昇した後減少し、波長が短くなると、収量が極大となる蓄積時間が遅くなっている。この一見奇妙

な結果は、レーザー照射後に特定の遅延時間を経て生成した中性粒子を観測している、という実験条件を考慮することにより説明が可能である。

図1のような配置では、特定の反応速度を持つイオン、すなわち特定の内部エネルギー範囲のイオンによる中性化を選択的に観測している。われわれは、遅延反応速度の内部エネルギー依存性を詳細釣り合いの原理[3]から計算し、測定可能なイオンは、光吸収により内部エネルギーが  $2.95 \pm 0.05$  eV の範囲に到達したものであると見積もった。

実験では、このエネルギーから一光子分低いエネルギーを持つイオン量の時間変化を観測していることになる。図3に模式図で示すように、イオンの内部エネルギー分布は輻射冷却によって低エネルギー側にシフトするので、分布の変化に伴って収量は上下する。また波長を短くすると、測定可能なエネルギー領域が低エネルギー側へシフトするため、収量が極大となる時間は遅くなる。これらは図2の結果と定性的に一致する。

このモデルをもとにすると、ある波長において収量が極大となる時間では、内部エネルギー分布の極大がその波長における測定可能なエネルギー領域に存在していると考えられることができる。従って、それぞれの波長( $h\nu$ )における収量の極大を与える蓄積時間( $t_{\max}(h\nu)$ )から冷却速度を  $\Delta h\nu / \Delta t_{\max}(h\nu)$  として求めることができる。この式と図2の結果より、冷却速度は 10 eV/s 程度であると評価された。

一方、報告されている振動の周波数および A 係数[4]から、それぞれの内部エネルギー成分に依存した冷却速度を算出し、内部エネルギー分布の変化を計算した。その結果、実験とよく一致することがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] Collings *et al.*, *J. Chem. Phys.* **99**, 4174 (1993).
- [2] ハンセン他 分子科学討論会 2011 札幌 予稿集 3A15.
- [3] Andersen *et al.*, *J. Phys. B* **35**, R1 (2002).
- [4] Szczepanski *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 1841 (1997).

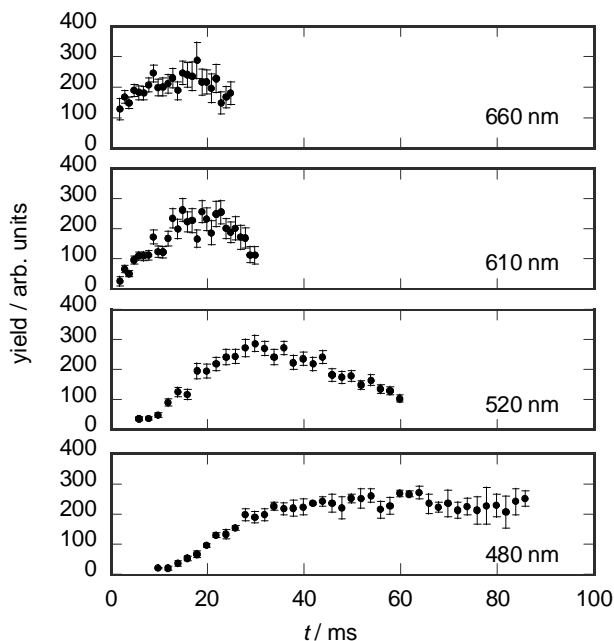


図2 観測された中性粒子収量の蓄積時間( $t$ )依存性。励起波長はそれぞれのプロットの右下に示した。

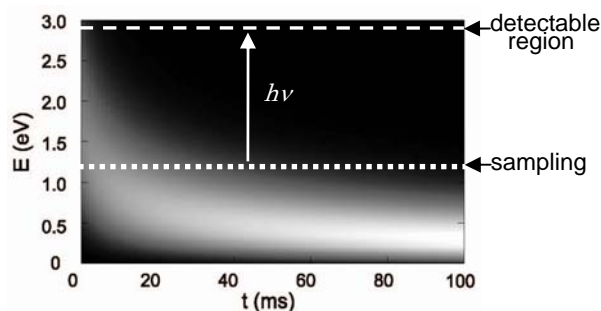


図3 内部エネルギー( $E$ )分布の蓄積時間( $t$ )依存性の模式図(三次元マップ)。実験で得られる収量の $t$ 依存性は光吸収後に破線のエネルギーを持つイオン量に対応する。そのため、点線上のイオンの分布変化が収量に対応する。また、波長が短くなると、測定可能な $E$ の領域は低エネルギー側に移動する。

1P016

## 2 波長レーザー分光法による phenol-Ar<sub>2</sub> クラスターの異性体の探索 —(1|1)構造と(2|0)構造—

(東工大・資源研<sup>1</sup>、ベルリン工科大<sup>2</sup>) 坂田有梨<sup>1</sup>、小原隆平<sup>1</sup>、  
宮崎充彦<sup>1</sup>、石内俊一<sup>1</sup>、酒井誠<sup>1</sup>、Otto Dopfer<sup>2</sup>、藤井正明<sup>1</sup>

### Exploration of structural isomers of phenol-Ar<sub>2</sub> cluster by 2 color laser spectroscopies — (1|1) and (2|0) structures —

(Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Technische Universität Berlin<sup>2</sup>)  
Yuri Sakata<sup>1</sup>, Ryuhei Ohara<sup>1</sup>, Mitsuhiro Miyazaki<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>,  
Makoto Sakai<sup>1</sup>, Otto Dopfer<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【序】芳香族と希ガスで形成される気相クラスターは、分子間相互作用を理解するための微視的モデルとして多くの研究がなされている。中でもフェノール-アルゴンクラスター (PhOH-Ar<sub>n</sub>) は、Ar 原子が OH 基とは水素結合、芳香環 π 電子系とは分散力で結合できることから複数の分子間相互作用の競合のモデルとして注目を集めてきた。これまでの研究により、中性基底状態の PhOH-Ar<sub>1</sub> クラスターでは、分散力により Ar 原子が芳香環の片面に結合した(1|0)構造が最安定であることが明らかとなっている[1]。PhOH-Ar<sub>2</sub> クラスターについては、図 1 (b)、(c) に示すように 1 つ目の Ar の結合と 2 つ目の Ar の結合によるオリジンバンドのシフトがそれぞれ 34cm<sup>-1</sup>と 35cm<sup>-1</sup>でほぼ等しく加成的であることから、2 つの Ar 原子が芳香環の裏表に 1 つずつ結合した(1|1)構造が最安定構造であると報告されている[2-4]。またホールバーニング分光から、超音速ジェット中には 1 種類の構造のみが存在すると考えられてきた[4]。一方で、類似の系であるアニリン-Ar<sub>2</sub> クラスターには芳香環の片側に 2 つの Ar 原子が結合した(2|0)構造も共存すると報告されており[5]、挙動が大きく異なっていた。しかし最近 PhOH-Ar<sub>2</sub> クラスターにおいても、アニリン-Ar<sub>2</sub> クラスターとの比較および密度汎関数理論 (DFT) 計算による予測をもとに、36348 cm<sup>-1</sup>の弱いバンドが(2|0)構造に由来するのではないかと提案された[3]。PhOH-Ar<sub>2</sub> クラスターの(1|1)構造は、レーザーイオン化後 1 つの Ar 原子が PhOH の OH 基に移動する異性化反応を起こすことが分かっており[6]、(2|0)構造の存在はその構造だけでなくダイナミクス観点からも非常に興味深い。しかし、(2|0)構造と提案されているバンドは(1|1)構造に比べ非常に弱く、詳細な分光研究はまったく行われていない。そこで本研究では混合ガスを用いてクラスター生成条件を変えることで、PhOH-Ar<sub>2</sub> クラスターの(2|0)構造の強度増大と分光測定を試みた。

【実験】純 Ar または He : Ar = 9 : 1 の混合ガスをキャリアガスとして PhOH 蒸気をパルスバルブにより真空中に噴出して超音速ジェット中に PhOH-Ar<sub>2</sub> クラスターを生成した。2 つの紫外光を用いて 1+1' 共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルを測定し異性体分布の変化を調べた。さらに、(1|1)構造と(2|0)構造それぞれのオリジンバンドに励起光を固定して

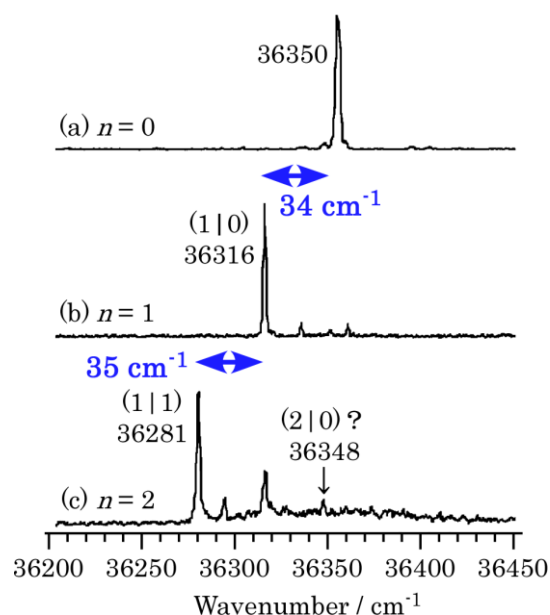


図 1 PhOH-Ar<sub>n</sub> (n = 0 - 2) クラスターの 1+1' REMPI スペクトル[3]



イオン化光の波長を掃引することでイオン化しきい値スペクトルの測定を行い、各異性体のイオン化ポテンシャルを見積もった。

【結果と考察】図 2 (a)、(b)に純 Ar ガスでクラスターを生成した場合の  $\text{PhOH}\cdot\text{Ar}_2$  クラスターの  $1+1'$  REMPI スペクトルを示す。本研究で得られたスペクトル(b)は既報のスペクトル(a) [3]をよく再現しており、 $36281\text{ cm}^{-1}$  に  $(1|1)$ 構造 (バンド A)、 $36348\text{ cm}^{-1}$ には $(2|0)$ 構造とされるピーク (バンド B) が弱く観測された。一方、図 2(c)に示すように混合ガスを用いると、バンド B の相対強度を大きく増大できることがわかった。クラスター生成条件を変えたことで $(1|1)$ 構造のバンドとの相対強度が大きく変化したことから、バンド B は $(1|1)$ 構造とは異なる異性体由来だと考えられる。

次に図 3 (a)、(b)にバンド A、B を経由して得られた  $\text{PhOH}\cdot\text{Ar}_2$  クラスターのイオン化しきい値スペクトルをそれぞれ示す。(b)のスペクトルは立ち上がりの位置、傾きともに $(1|1)$ 構造とは大きく異なっており、異なる異性体由来することが確かめられる。そのイオン化ポテンシャルの $(1|1)$ 構造からの低波数シフト

$\sim 190\text{ cm}^{-1}$ は、 $(2|0)$ に対する DFT 計算による予測  $\sim 210\text{ cm}^{-1}$ [3]とよく一致しており、バンド B が $(2|0)$ 構造に由来するとの帰属を裏付けている。また、(a)と比較して(b)のスペクトルの振動構造の傾きが緩やかなことは、イオン状態が  $S_1$  (および  $S_0$ ) 状態から大きな構造変化を示すことを意味する。これは片方の Ar が OH 基の近傍にあり、イオン化により OH 基方向へ向かうためでないかと考えられる。発表では理論計算の結果も合わせ、その構造およびダイナミクスについて考察する。

#### 【参考文献】

- [1] I. Kalkman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 224303 (2009).
- [2] N. Gonohe *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3642 (1985).
- [3] M. Schmies, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13926 (2011).
- [4] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7569 (2007).
- [5] S. Douin, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 122 (1997).
- [6] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114307 (2007).

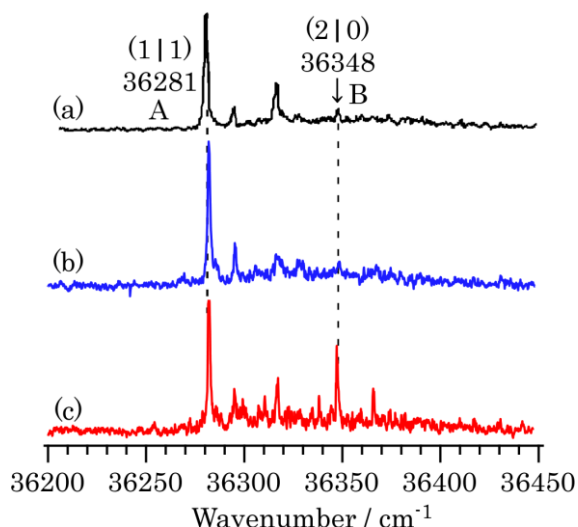


図 2  $\text{PhOH}\cdot\text{Ar}_2$  クラスターの  $1+1'$  REMPI スペクトル (a) 純 Ar を用いた過去の報告[3] (b) 純 Ar ガスおよび (c) He : Ar = 9 : 1 の混合ガスを用いたスペクトル

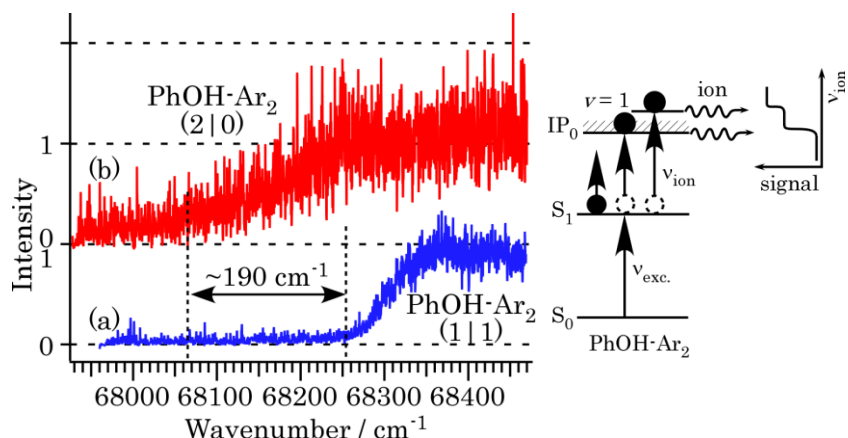


図 3 (a)  $(1|1)$ 構造および、(b)  $(2|0)$ 構造とみられる異性体 (バンド B) を経由した  $\text{PhOH}\cdot\text{Ar}_2$  クラスターのイオン化しきい値スペクトル

## 1P017

気相赤外分光および第一原理分子動力学法による水和ホルムアニリドカチオンの分子間水素結合組み換えの解明

(九大院理<sup>1</sup>・横浜市大院生命ナノ<sup>2</sup>) 迫田憲治<sup>1</sup>, 川島雪生<sup>2</sup>, 池田貴将<sup>1</sup>, 島崎結佳<sup>1</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

Rearrangement of intermolecular hydrogen bond in hydrated formanilide cation revealed by IR spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulation

(Kyushu Univ., Yokohama city Univ.) Kenji Sakota, Yukio Kawashima, Takamasa Ikeda, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya

### 【序論】

水素結合は最も基本的な分子間相互作用の1つであり、水素結合が鍵を握る化学現象は極めて多い。多くの化学反応は溶液中で進行するわけであるが、水やアルコールのような水素結合性溶媒中では、溶質近傍に形成される溶質-溶媒間の分子間水素結合が、溶質分子の化学反応性に大きな影響を及ぼしているはずである。有機化学反応の研究を見れば、溶媒分子を変えることで反応収率が変わることは、日常茶飯のことであり、このことから、水素結合性溶媒分子が、化学反応に強く関わっていることが分かる。

溶質分子と(水などの)溶媒分子の分子間水素結合を微視的レベルで明らかにするために、気相分子クラスターを用いたレーザー分光の研究が盛んに行われてきた。特に超音速ジェット法を用いることで、比較的容易に水素結合クラスターを生成・冷却できることから、溶質-溶媒間の水素結合ネットワークの構造や水素結合の結合様式といった、水素結合の「静的な側面」に関する理解は大きく進んだ。しかしながら、多くの化学現象は、常温・常圧のもとで進行するのであり、このような条件では、水素結合の解離と再生成が繰り返されているはずである。

最近、我々はクラスターのカチオン状態では、中性状態と比べ、クラスター内に多くの内部エネルギーを蓄えられる可能性に注目し、クラスターの光イオン化に伴う水素結合組み換えの研究を行ってきた。本研究では、分子内にアミド基(NHCO基)をもつホルムアニリド(FA)の1水和クラスター[FA(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]に注目し、これを光イオン化した際に観測される水素結合の組み換えを気相赤外分光および第一原理分子動力学法の両面から研究した。

### 【実験・計算法】

超音速ジェット法によって気相中にFA(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>を生成し、(1+1)REMPI [Resonance-enhanced multiphoton ionization]を用いてイオン化した。その後、IR光を照射し、光解離法によって赤外スペクトルを測定した。 $\omega$ B97XD/6-31+G\*\*を用いて、[FA(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の第一原理分子動力学計算を行った。電子状態計算と第一原理分子動力学(ab initio MD)計算には、それぞれ、Gaussian 09とUTCHEMを用いた。

### 【結果と考察】

FA(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>はS<sub>0</sub>状態において、アミド基のCO基もしくはNH基に水分子が水素結合した構造異性体が安定構造として存在している[FA(CO)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]及び[FA(NH)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]。図1に各構造異性体を光イオン化したときに得られる赤外スペクトルを示す。図1(e)は、水分子がNH基に結合した[FA(NH)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論赤外スペクトルである。図1(b)および(c)は、とも

に図 1 (e)の理論スペクトルによって良く再現されることから、どちらの赤外スペクトルも  $[\text{FA}(\text{NH})\text{-(H}_2\text{O)}_1]^+$  に帰属できる。ここで、中性の  $\text{FA}(\text{CO})\text{-(H}_2\text{O)}_1$  を光イオン化した場合、垂直遷移が起こることを考えると、イオン化直後は CO 基の近傍に水分子が存在しているはずであるが、実測の赤外スペクトルでは、水分子は NH 基に結合している。このことは、 $\text{FA}(\text{CO})\text{-(H}_2\text{O)}_1$  をイオン化した場合、CO 基と水分子間に形成されていた水素結合が解離し、水分子が CO 基から NH 基へと移動した後に、NH 基と水分子間で安定な水素結合が再形成されることを示している。

図 2 に ab initio MD 計算によって得られた  $[\text{FA}\text{-(H}_2\text{O)}_1]^+$  における水素結合組み換え経路のスナップショットを示す。図 2 によると、最初の  $\sim 50$  fs 程度で CO 基と水分子の結合が解離し、その後、水分子の O 原子を  $\text{FA}^+$  の方に向けながら水分子が移動している様子が見て取れる。このシミュレーションでは、 $\sim 500$  fs 程度で、NH 基と水分子との間の最初の水素結合が形成される。

MD 計算によって得られたポテンシャルエネルギーと静電相互作用（電荷・双極子および双極子・双極子）によるポテンシャルエネルギーのプロットを図 3 に示す。図 3 によると、今回観測された水素結合の組み換えは、基本的に down hill の過程であることが分かる。また、MD 計算のポテンシャルは、電荷・双極子相互作用によって、ほぼ再現出来ていることが分かる。一方、今回計算した 12 本のトラジェクトリーでは、初期条件の違いがあるにもかかわらず、すべてのトラジェクトリーで、水分子が CO 基から NH 基のほうに向かって押し出される経路をとった。このことは、水分子と CO 基のローンペアの間の交換反発が水分子移動の最初の向きを決めている要因であることを示している。

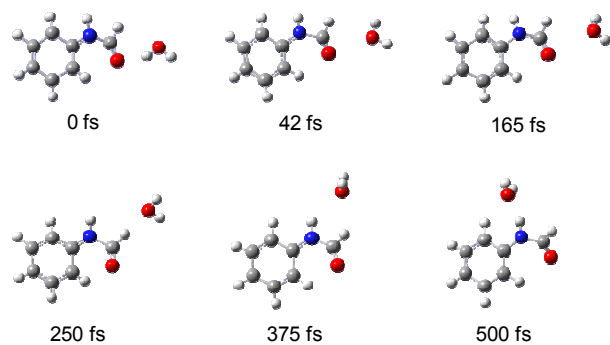


図 2 MD計算によって得られた  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  の水素結合組み換え経路のスナップショット。

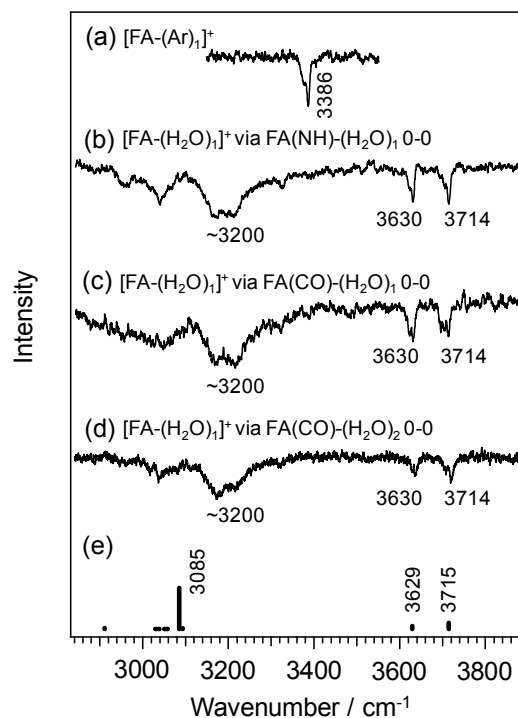


図 1  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  の赤外スペクトルと理論スペクトル。

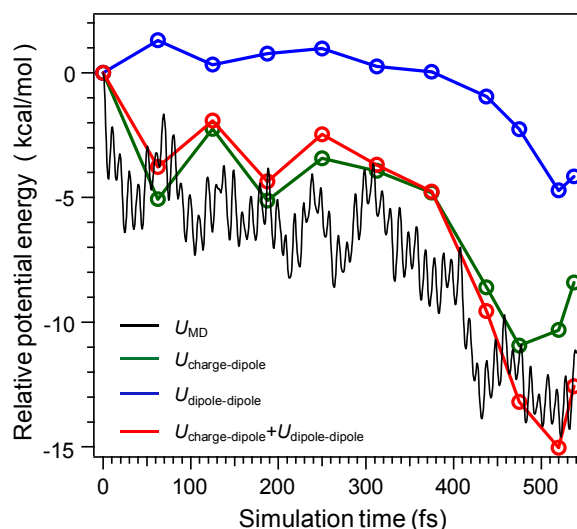


図 3 水素結合組み替え経路にそって得られた  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  のポテンシャルエネルギー変化。

1P018

イソインドリン Axial 体および Equatorial 体の断熱イオン化エネルギー測定

(日大院工<sup>1</sup>, 日大工<sup>2</sup>) 佐藤 貴俊<sup>1, 2</sup>, 奥山 克彦<sup>2</sup>

Measurement of Adiabatic Ionization Energy for Axial and Equatorial Conformers of Jet-Cooled Isoindoline.

(Nihon Univ.<sup>1</sup>, Nihon Univ.<sup>2</sup>) Takatoshi Sato<sup>1</sup>, Katsuhiko Okuyama<sup>2</sup>

【序】我々の研究室ではここ数年間、飽和 5 員環が縮環したビシクロ化合物の大振幅運動を分光学的に研究している<sup>1)</sup>。その中でも生体関連分子であるイソインドリンでは Puckring 運動または反転運動を異性化座標とする Axial 体および Equatorial 体を見出し (Fig. 1), 基底電子状態 ( $S_0$ ) で  $47.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $571 \text{ J mol}^{-1}$ ) Axial 体が安定であること, 最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) では  $214.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $2256 \text{ J mol}^{-1}$ ) Equatorial 体が安定であることを見出している (Fig. 2)<sup>2), 3)</sup>。安定構造を定める要因には

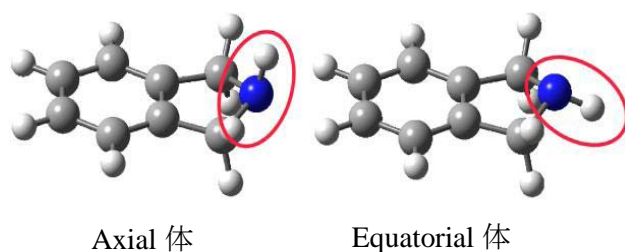


Fig. 1 立体配座異性体

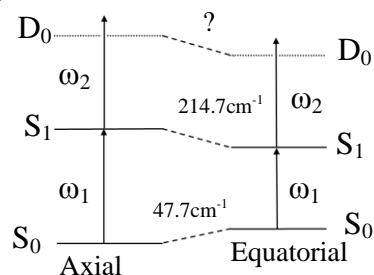


Fig. 2 エネルギーダイアグラム

窒素上の孤立電子対とベンゼン環  $\pi$  電子との電子共役が深く関わっており, この分子は電子状態の変化により鋭敏に安定構造やエネルギー差を変化させているものと推察される。

そこで我々は「それならば電子が 1 個抜けた陽イオン基底電子状態ではどうなるであろうか」という点に興味をもち, 本研究の目的をそれぞれの異性体の断熱イオン化エネルギー ( $IP_0$ ) を Two-Color ( $1+1'$ ) イオン化法により波数精度で求めることにした。この分子は今まで He (I) 光電子分光スペクトルの報告はなく,  $IP_0$  の値はわかっていない。また類似化合物であるインドリンにおいては異性体発生の状況は同じであるにもかかわらず, 単一の  $IP_0$  すなわち  $7.45 \text{ eV}$  のみが報告されている<sup>4)</sup>。このことは実験的に異性体を分離できなかったのか, または異性体が存在しないことを意味している。

陽イオン基底状態に特に興味を向ける理由は, 電子がどこから抜けるかにより構造が変化するからである。極端なものはなし, 窒素の孤立電子対から抜けるとアンモニアとの類似性から 2 つのメチレン炭素と窒素がつくる平面と NH 結合は同一平面になり反転運動はなくなる。その結果 5 員環の Puckered 構造は変わらないが, 異性体は発生しなくなる。 $IP_0$  は  $S_0$  状態のエネルギー差になる。

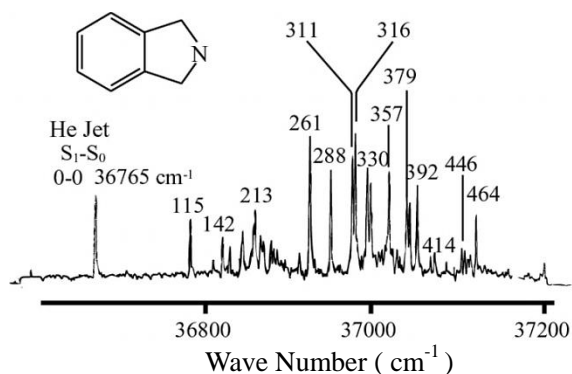


Fig. 3 蛍光励起スペクトル

一方, ベンゼン環  $\pi$  電子から抜けると状況は  $S_0$ - $S_1$  状態と変わらず異性体は発生する。しかし電子共役の状況は変化するから, どちらが安定な異性体になるのか, エネルギー差はどれくらいになるのか測定しなければわからないことになる。



【実験】 今回の実験は、質量選別 Two-Color (1+1') イオン化法を用いて  $IP_0$  の測定を行った。Fig. 3 は横軸に Wave Number をとった Jet 中の蛍光励起スペクトルである。ここで示されている  $36765\text{ cm}^{-1}$  は Equatorial 体の  $S_0$ - $S_1$  電子遷移 0-0 バンド、 $261\text{ cm}^{-1}$  のバンドは Axial 体の 0-0 バンドである。

はじめに第一のレーザー光  $\omega_1$  をイソインドリン Equatorial 体の 0-0 バンド ( $36765\text{ cm}^{-1}$ ) に固定し、共軸上の反対側から第二のレーザー光  $\omega_2$  を導入した。遷移の模式図は Fig. 2 のとおりである。 $\omega_1$  の光を  $\omega_2$  に対して 8 ns だけ先に入射している。これは  $\omega_1 + \omega_2$  によるイオン化で  $S_1$  励起をイオン化より先に起こすためである。2つの光の強度の選択については、 $\omega_1$  の光で  $S_0$ - $S_1$  の 1 光子励起のみが起こり、同時に (正確には 8 ns だけ遅れて)  $\omega_2$  の光で 1 光子イオン化が起こればよい。しかし、強度選択を間違えると  $\omega_1$  による 2 光子イオン化あるいは  $\omega_2$  による 2 光子イオン化も混入してくる。これらの量を最小にしなければいけない。 $\omega_1 + \omega_2$  によるイオン化量を、 $\omega_1$  のみと  $\omega_2$  のみによるイオン化量で割った値を Enhancement という。これを最大に保つ強度選択が必要である。本実験では、共軸条件と Enhancement を最大にする条件を保ちながら、 $\omega_2$  の光の波長を掃引した。

【結果と考察】 今回の測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は横軸に  $\omega_1 + \omega_2$  のイオン化エネルギーを、eV 単位で、縦軸には Enhancement をとった。スペクトル中の Enhancement の上下は、陽イオン状態の振動構造が階段状にスペクトルとして現れていると考えられる。 $\omega_2$  波長 327.5 nm ( $\omega_1 + \omega_2 = 8.35\text{ eV}$ ) から始め、340 nm ( $\omega_1 + \omega_2 = 8.203\text{ eV}$ ) まで 5 種類の色素に渡り波長掃引を行った。しかし、今回測定した最低エネルギーの 8.203 eV におい

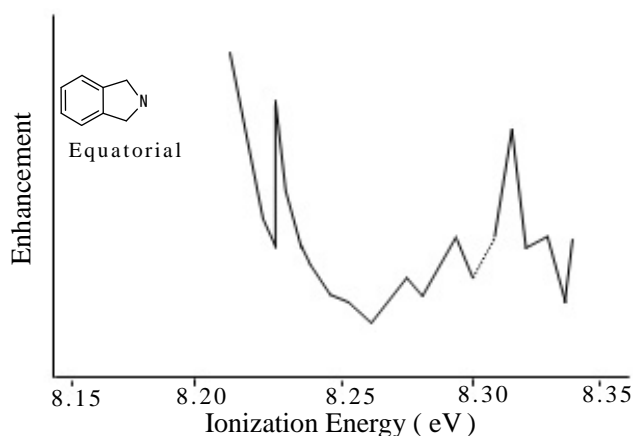


Fig. 4 Two-Color (1+1')イオン化スペクトル

ても Enhancement の低下は見つけられなかった。それは、イソインドリン Equatorial 体の断熱イオン化エネルギーが、8.203 eV よりもさらに低いところにあることを示している。類似化合物であるインドリンは、 $IP_0$  が 7.45 eV である。この分子では、イソインドリンと比べ窒素の孤立電子対がベンゼン環に近く、電子共役が大きいと予想され、その結果この値になっていると考えられる。したがって、電子共役のより小さいイソインドリンでは、この値よりも大きな値を取ることが予想される。すなわち、イソインドリンの  $IP_0$  は、8.203 eV よりも小さく、7.45 eV よりも大きい範囲にあると考えられる。それは今回の結果から絞り込まれたことになる。以上のことから、今後の課題は、 $\omega_2$  を 8.203 eV より低エネルギー側まで波長掃引し、Equatorial 体の  $IP_0$  を特定すること、Axial 体でも同様に  $IP_0$  を見出すことのふたつである。

#### 【参考文献】

- 1) 田中, 奥山, 鈴鹿, 分子科学討論会 2007 (仙台), 2P100. : 田中, 奥山, 分子科学討論会 2008 (福岡), 3P049. : 田中, 奥山, 分子科学討論会 2009 (名古屋), 2P022. : 田中, 奥山, 分子科学 討論会 2010 (大阪), 2P010.
- 2) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem Phys.*, **132**, 164309 (2010).
- 3) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem Phys.*, **134**, 084311 (2011).
- 4) J. L. Lin, R. H. Wu, and W. B. Tzeng, *J. Chem Phys.*, **118**, 10034 (2003).

## 強レーザー誘起の量子干渉シグナルの発生機構の解析

(東北大院・理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)布施泰斗<sup>1</sup>, 大槻幸義<sup>1</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, 後藤悠<sup>2</sup>, 香月浩之<sup>2</sup>, 大森賢治<sup>2,3</sup>

## Numerical analysis of generation mechanism of strong-laser-induced quantum interference

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)Taito Fuse<sup>1</sup>, Yukiyoshi Ohtsuki<sup>1</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>, Haruka Goto<sup>2</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>2</sup>, Kenji Ohmori<sup>2,3</sup>

【序】超短レーザーパルスにより分子を電子励起すると、励起状態のポテンシャル上に振動固有状態の重ね合わせ（振動波束）が生成する。更に、光振動の精度で位相制御された2つのパルス（位相ロックダブルパルス）を照射すると、生成した2つの振動波束は電子・振動コヒーレンスを保ちながら運動する。その結果、アト秒オーダーの時間分解能で波束の干渉パターンを制御することができ、量子干渉シグナルとして測定できる[1]この応用として、分子を使った（量子）情報処理の可能性が着目されている[2]。分子を情報処理の担体とみなした場合、今までの量子干渉分光法は情報処理の書き込みと読み込みに対応する。実際、振動波束の時間発展を利用した離散フーリエ変換等も報告されている。[2]一方、処理操作に関しては、従来、シミュレーションを中心に研究が進められており[3]、レーザーパルスを用いた振動波束の能動操作の実現が望まれている。

昨年、後藤ら[4]はヨウ素分子の電子励起B状態に生成した振動波束に、高強度の近赤外（NIR）レーザーパルス（中心波長1.4 μm）を照射し、「振動固有状態に振動波束の位相情報が反映された」新たな量子干渉（強レーザー誘起の量子干渉）シグナルを見出した。これは振動波束が位相も含めて操作できることを示しており、情報処理に向けた大きな前進と期待できる。その中で、周期以外にシグナルの特徴として（推定も含めて）、①ビート振幅が電場強度にほぼ比例する、②シグナルの位相シフトは遅延時間によらない、③干渉シグナルはNIRパルスの位相スペクトルに依存することなどを挙げている。本研究では、まず解析モデルを使って、強レーザー誘起の量子干渉機構に関して、シグナルの定性的な説明を試みる。次に、数値的にシグナルを再現し、それに基づき、振動波束の能動制御に関する知見を得ることを目指す。

【理論】ヨウ素分子を電子基底 X, 励起 B 状態からなる 2 電子状態モデルで近似する。中心波長 540 nm, 時間幅 ~100 fs のポンプパルス  $E_{\text{pump}}(t)$  を用いて、電子励起状態に振動波束を生成する。NIR パルスは振動波束と分極相互作用すると仮定する。シュレーディンガー方程式は次式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\psi_X(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} H_X(t) - \frac{1}{2}\alpha_X^{\text{od}}[E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)]^2 & -\mu_{XB}(r)E_{\text{pump}}(t) \\ -\mu_{BX}(r)E_{\text{pump}}(t) & H_B(t) - \frac{1}{2}\alpha_B^{\text{od}}[E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)]^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_X(t)\rangle \\ |\psi_B(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで、 $|\psi_X(t)\rangle(|\psi_B(t)\rangle)$  は X(B)状態での振動波束、 $\mu_{XB}$  は遷移モーメント関数を表す。分極相互作用をエネルギーシフト項と振動遷移項とに分け、前者の寄与は振動ハミルトニアン  $H_X(t)$ ,  $H_B(t)$  に含める。一方、後者に寄与する分極関数の成分は  $\alpha_X^{\text{od}}$ ,  $\alpha_B^{\text{od}}$  と表す。数値解析においては NIR パ

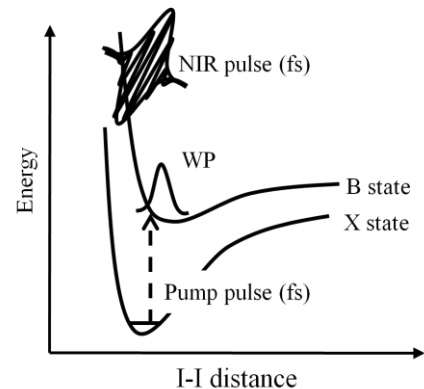


図 1: I<sub>2</sub> の 1 次元 2 電子状態モデルポテンシャル

ルスの遅延時間 $\tau_d$ を変えながら繰り返し照射し、各遅延時間における量子干渉シグナルを計算する。(1)式の解法には split-operator 法と高速フーリエ変換を用い、シグナルは二つのパルスの遅延時間を変えて照射したときの終時刻における振動固有状態の分布を計算し、遅延時間を横軸に、分布を縦軸にプロットした。一方、解析表式では、(1)式を $\mu_{XB}(r)E_{\text{pump}}(t)$ および $\alpha_B^{\text{gd}}[E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)]^2$ に関してそれぞれ一次の摂動で近似する。

【結果】強レーザー誘起の量子干渉におけるビート成分は、 $\alpha_B^{\text{gd}}[E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)]^2$ に対してゼロ次と1次の解の干渉項として求められる。

$$I_{B_v}(\tau_d) = \frac{i}{2\hbar^3} \sum_{v_B(\neq v'_B)} \langle \tilde{\chi}_B | v_B \rangle \langle v_B | \alpha_B^{\text{gd}} | v'_B \rangle \langle v'_B | \tilde{\chi}_B \rangle \times \exp \left[ i \left( \omega_{B_v} - \omega_{B_{v'}} \right) \tau_d \right] \times \exp \left[ -i\delta_{B_v}(0, -\infty) + i\delta_{B_{v'}}(0, -\infty) \right] \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ i \left( \omega_{B_v} - \omega_{B_{v'}} \right) t \right] [E_{\text{NIR}}(t)]^2 \quad (2)$$

ただし、「エネルギーフィルタされた Frank-Condon 波束」 $|\tilde{\chi}_B\rangle$ は、分極相互作用がないときの B 状態の振動ハミルトニアン $H_B^0$ を用いて次式で定義される。

$$|\tilde{\chi}_B\rangle = \tilde{E}_{\text{pump}} \left( \frac{H_B^0}{\hbar} \right) \mu_{BX} |\psi_X(0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{itH_B^0}{\hbar}} E_{\text{pump}}(t) \mu_{BX} |\psi_X(0)\rangle \quad (3)$$

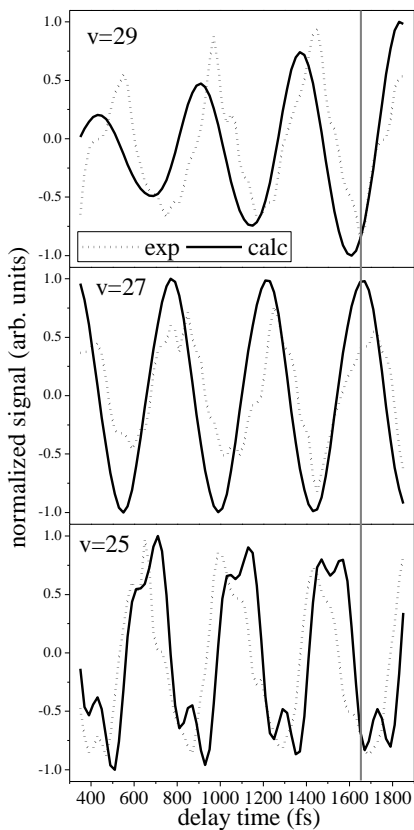


図2 量子干渉シグナルの(ビート成分)再現結果

(2)式は大きく分けて4つの部分から成る。

$\exp \left[ i \left( \omega_{B_v} - \omega_{B_{v'}} \right) \tau_d \right]$ 部分は振動波束の“通常の”崩壊とリバイバルを表す項と同じ形をもつ。

3番目の $\exp \left[ -i\delta_{B_v}(0, -\infty) + i\delta_{B_{v'}}(0, -\infty) \right]$ 部分は遅延時間を含まない相シフト(詳細は省略)を表しており、文献[4]の推定と一致する。最後の積分項はラマン遷移に対応する強度成分を表す。以上のように、解析表式は実験で得られたシグナルの特徴(推定も含む)を定性的に表している。

次に、実験データの数値的な再現を試みた。X状態の分極関数は文献[5]を用い、B状態の分極関数においては、平衡核間距離だけ変えて用いた。図2に実験データ(点線)と計算の結果(実線)を重ねて示す。下から順に、 $v=25, 27, 29$ に現れる、強レーザー誘起の量子干渉シグナルのビート部分を示す。なお、それぞれのシグナルを規格化して表示した。遅延時間 $\sim 1650$  fsの縦の補助線で強調したように、振動量子数によってはシグナルの位相が反転する。以上のように、実験と計算データは反定量的に一致している。ただし、干渉シグナルの明瞭度に関しては十分な一致はみられていない。現在、励起条件・分極関数の形などを検討している。

今後の展望として、チャープ・レートなどがシグナルに及ぼす影響、すなわち波束の能動制御を系統的に調べる予定である。

#### 【参考文献】

- [1] K. Ohmori, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487 (2009).
- [2] K. Hosaka *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **104**, 180501 (2010); I. Walmsley, *Physics* **3**, 38 (2010).
- [3] Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 126 (2005); *New J. Phys.* **12**, 045002 (2010)及び文献.
- [4] H. Goto, H. Katsuki, H. Ibrahim, H. Chiba, K. Ohmori, *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011).
- [5] G. Maroulis, *J. Phys. Chem. A* **101**, 953 (1997)

## 1P020

### 尿酸及びその一水和物における光物理的挙動の理論的研究

(北大院理<sup>1</sup>, 横浜市大院生命ナノ<sup>2</sup>) 山崎 祥平<sup>1</sup>, 浦島 周平<sup>2</sup>, 三枝 洋之<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>

### Theoretical study on the photophysical behavior of uric acid and its monohydrates

(Hokkaido Univ.,<sup>1</sup> Yokohama City Univ.<sup>2</sup>) Shohei Yamazaki,<sup>1</sup> Shu-hei Urashima,<sup>2</sup> Hiroyuki Saigusa,<sup>2</sup>

Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

【序】プリン塩基の光物理的挙動を明らかにすることは、生体分子の光安定性・光損傷の機構を理解するために重要である。中でも尿酸は、アデノシンやグアノシンの分解により生成するプリン代謝の最終生成物として知られている。

浦島、三枝らは最近、この尿酸の孤立分子、並びに水分子一つが水素結合によって配位した一水和物の異性体構造(図1)を研究する中で、光物理的・光化学的に興味深い実験結果を報告した[1]。それは、尿酸一水和物では水分子の配位位置によって多数の安定構造を取りうるにも拘わらず、共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定するとそのうち二つの異性体[図1(b)のkW89とkW23]のみが検出されるというものである。R2PIではその名の通り電子励起状態との共鳴を利用したイオン化を行うことから、この結果は尿酸分子の励起状態における振る舞いが一分子水和の位置によって大きく変化する可能性を示唆している。

山崎らは近年の理論研究で、核酸塩基の一つグアニン[2]、並びにプリン代謝の中間体キサンチン[3]について、R2PIの特異な観測結果が励起状態からの高速失活過程と関連付けられることを明らかにした。本研究では、尿酸の孤立分子及び一水和物について同様にして光物理的挙動とR2PIの観測結果との間にある関係を探るため、励起状態におけるポテンシャルエネルギーの詳細な量子化学計算を実行する。

【計算方法】図1に示す尿酸分子と一水和物の異性体について、電子基底状態及び励起状態の構造最適化をRI-CC2/aug-cc-pVDZレベルで行う。得られた構造において、基底関数をaug-cc-pVTZに上げてエネルギーの一点計算を実行する。また、基底状態の平衡構造については、さらにRI-CC2/aug-cc-pVTZレベルで垂直励起エネルギー及び第一イオン化ポテンシャルを計算する。これらの計算には全てTURBOMOLE 6.3を用いる。

【結果】尿酸分子の特定位置への水和によって(例えばkW67体やkW39体において)R2PIスペクトルが観測されなくなる原因として、以下の三点について検討する。

- (ア) イオン化ポテンシャルが高くなり、二光子(one-color R2PI)ではイオン化できない。
- (イ) 励起エネルギーが低下し、二光子イオン化できない。
- (ウ) 励起状態寿命が非常に短くなり、ナノ秒レーザーによるイオン化前に基底状態へ失活する。

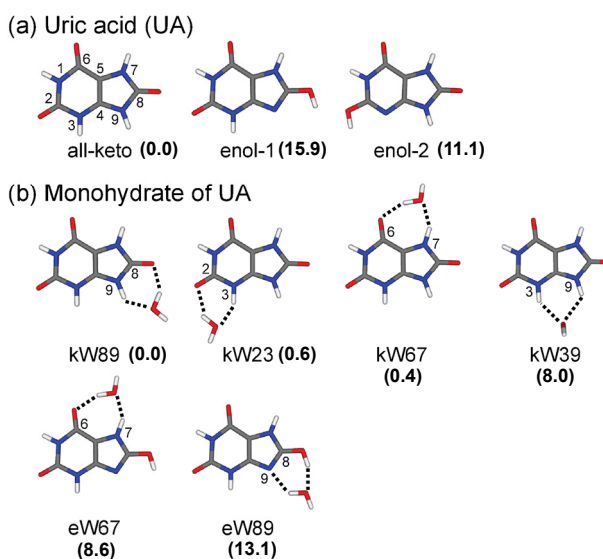


図1 : (a) 尿酸と(b) 一水和物の異性体構造。括弧内は基底状態の相対エネルギー(RI-CC2/aug-cc-pVTZ, 単位 : kJ/mol)。

上記のうち (ア) については、観測されなかった異性体の方が、計算で得られた第一イオン化ポテンシャルが低いため除外した。次に (イ) に関して、 $^1\pi\pi^*$ 状態の断熱励起エネルギー、つまり基底状態と $^1\pi\pi^*$ 励起状態の平衡構造におけるエネルギーの差を検討した。まず、 $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行うと、それぞれの異性体について図2に示すような二種類の平衡構造が得られる。図の左側のもの[構造(a)とする]は主に六員環部分の面外変形を示し、右側のもの[構造(b)]では三つあるC=O基のうち6位にある一つが面外方向に大きく曲がっている。

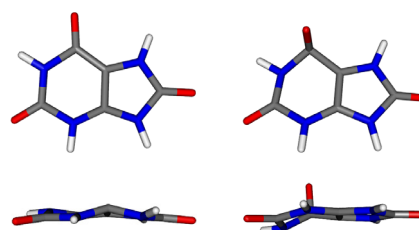


図2： $^1\pi\pi^*$ 状態における二種の平衡構造 (all-keto 体の場合)。

最適化された平衡構造に基づいて計算した断熱励起エネルギーは図3のようになる。孤立分子では、all-keto 体の励起エネルギーが実験値 (R2PI のピーク位置[1]) とよい一致を示す。一方、enol-1 体では断熱励起エネルギーが実験値よりも高くなり、enol-2 体では構造最適化がそもそも収束せずに基底状態との交差へ達してしまう。これらの結果は、孤立分子の R2PI で観測されている異性体が all-keto 体であることを支持している。また enol-1 体と enol-2 体については、基底状態においてエネルギー的に不安定である (図1) ため観測できなかったと結論した。

一水和物を見ると、all-keto 体の四通りの水和物 (kW89, kW23, kW67, kW39) のうち、kW67 体が他の三つよりも 0.2 eV ほど低い断熱励起エネルギーを示している。このエネルギー低下は、6位のC=O基まで広がった $\pi^*$ 軌道 (図4) のエネルギーが水分子との水素結合によって低くなることによるものと解釈できる。またこの計算結果より、kW67 体が R2PI で検出されなかった原因が上記 (イ) に該当する可能性がある。一方、kW39 体の場合、R2PI で観測されない原因を示すような計算結果が $^1\pi\pi^*$ 状態については見られなかった。この異性体では $^1\pi\sigma^*$ 状態からの失活、つまり上記 (ウ) が本質的な役割を果たす可能性があり、現在この点について計算中である。

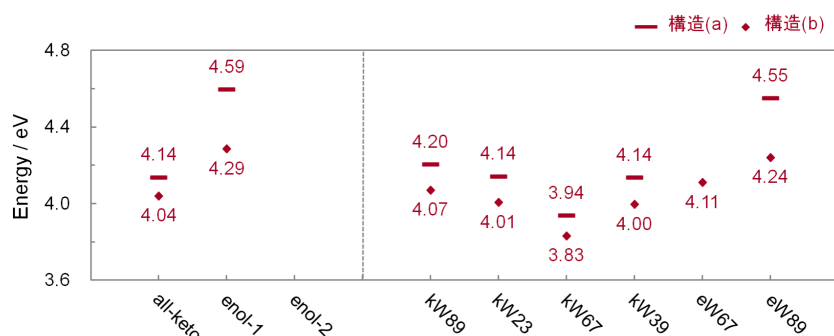


図3： $^1\pi\pi^*$ 状態の断熱励起エネルギー (RI-CC2/aug-cc-pVTZ). 構造(a)(b)はそれぞれ図2の左側、右側のものに対応する。

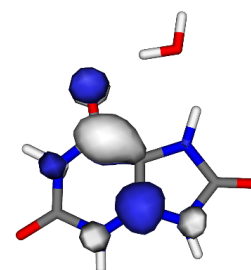


図4：kW67 体の $\pi^*$ 軌道。

## 【文献】

- [1] H. Asami, S. Urashima and H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20476–20480 (2011); 浦島周平, 浅見祐也, 三枝洋之, 第5回分子科学討論会, 2A09, 札幌 (2011).
- [2] S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7090–7097 (2008); S. Yamazaki, W. Domcke and A. L. Sobolewski, *ibid.* **112**, 11965–11968 (2008).
- [3] S. Yamazaki, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10165–10174 (2009).



## ピラジンの超高速電子緩和過程に関する Ab initio 量子動力学的研究

(東北大院理<sup>1</sup>, 新潟大学理<sup>2</sup>, 大阪府大院理<sup>3</sup>)  
菅野 学<sup>1</sup>, 島倉紀之<sup>2</sup>, 伊藤悠太<sup>2</sup>, 小関史朗<sup>3</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, 藤村勇一<sup>1</sup>

Ab initio quantum dynamical study on  
ultrafast nonradiative transition pathways of pyrazine

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Niigata Univ.<sup>2</sup>, Osaka Prefecture Univ.<sup>3</sup>)  
Manabu Kanno<sup>1</sup>, Noriyuki Shimakura<sup>2</sup>, Yuta Ito<sup>2</sup>, Shiro Koseki<sup>3</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>, Yuichi Fujimura<sup>1</sup>

【序】 DNA や RNA の主な発色団である核酸塩基は 200 – 300 nm の紫外光を強く吸収する一方、光化学反応や突然変異を起こしにくいことが知られている。近年の実験[1]から気相中の核酸塩基の励起寿命はフェムト秒からピコ秒であることが明らかになり、これは一般の分子内緩和（ナノ秒）と比べて非常に短い。この事実から核酸塩基は超高速無輻射遷移によって光化学反応を効率的に抑制することが示唆され、円錐交差がこの超高速電子緩和の要因であると提案されている。

ピラジン  $C_4H_4N_2$  (次頁図 1a) はヘテロ芳香環を有する生体分子のプロトタイプとして古くから注目され、円錐交差を経由した超高速電子緩和を起こす典型例として盛んに研究されてきた。ピラジンには  $\pi\pi^*$  性の光学許容  $S_2$  ( $^1B_{2u}$ ) 状態と  $n\pi^*$  性の光学禁制  $S_1$  ( $^1B_{3u}$ ) 状態の間に円錐交差が存在する。従来の解析の殆どはこれらの間の非断熱遷移のみを仮定するものであった。しかし、最近になって Werner らが行った時間依存密度汎関数法と surface hopping 法を組み合わせた on the fly 計算[2]から、緩和の初期段階では  $S_1$  以外の  $n\pi^*$  状態 ( $^1A_u$  や  $^1B_{2g}$ ) への非断熱遷移が支配的である可能性が示唆された。その後、鈴木らの時間分解ポンプ・プローブ光電子画像分光実験[3]によって  $S_2$  状態の励起寿命が測定されたが、得られたスペクトルの解析は従来の 2 状態 ( $S_1$  と  $S_2$ ) モデルに基づくものであった。また、Werner らは上述の on the fly 計算を用いて時間分解光電子スペクトルを評価したが、イオン化に対する  $S_1$  以外の  $n\pi^*$  状態の大きな寄与は確認されなかった[4]。

$S_2$  状態と  $^1A_u$  や  $^1B_{2g}$  などの  $n\pi^*$  状態の間に円錐交差が存在するか否か、もし存在するならばそれがピラジンの超高速電子緩和にどのように寄与するか、といった問題は未だ明らかになっていない。基本的に古典力学に立脚する on the fly 計算は全ての原子核の自由度を考慮できるという点においては有用な手法であるが、非断熱的に結合した電子励起状態上のコヒーレントな量子ダイナミクスを適切に記述することはできない。超高速電子緩和の初期段階においては少数の振動モードが本質的に重要であり、量子力学的な取り扱いが可能と考えられる。そこで、我々は Ab initio 量子力学計算によるアプローチからピラジンの超高速電子緩和に対する  $S_1$  以外の  $n\pi^*$  状態の寄与を調べた。具体的には、高精度の多配置電子相関理論を用いて励起状態の断熱ポテンシャル曲面を計算し、それらの間の円錐交差を探索した。更に、 $S_1$  以外の  $n\pi^*$  状態を含めた量子核波束動力学シミュレーションを行い、超高速電子緩和過程においてそれらの円錐交差が果たす役割を解明することを目指す。

【方法】 量子化学計算プログラム MOLPRO を使用し、基底関数を 6-311++G(d,p)としてピラジンの電子状態計算を行った。まず、活性空間を 3つの  $\pi$  軌道、3つの  $\pi^*$  軌道、および窒素原子に由来する 2つの  $n$  軌道から成る 10 電子 8 軌道に選んだ CASSCF 法を用いて構造最適化や基準振動

解析を行った。次に、CASSCF 配置関数を参照関数とする 1, 2 電子励起 MRCI 法によって各励起状態への垂直励起エネルギーを評価し、実験値と比較検討した。これらの結果を基に適切な振動自由度を決定し、2 次元励起状態ポテンシャル曲面を計算して円錐交差を探索した。

【結果と考察】 CASSCF 法を用いて最適化した電子基底状態  $S_0$  ( $^1A_g$ ) の平衡構造における MRCI 垂直励起エネルギーを表 1 に示した。 $S_1$  ( $^1B_{3u}$ ) 状態への垂直励起エネルギーは実験値と約 0.6 eV の差があるが、 $S_2$  ( $^1B_{2u}$ ) 状態に関しては実験値を良く再現している。また、光学許容  $S_2$  状態の近傍に  $n\pi^*$  性の  $S_3$  ( $^1A_u$ ) 状態と  $S_4$  ( $^1B_{2g}$ ) 状態の存在が確認され、これらの状態間でポテンシャル曲面の交差が予想される。

まずは  $S_2 - S_3$  状態間の非断熱遷移に着目することとした。これらの状態間の coupling mode は図 1b, c に示した既約表現  $b_{2g}$  に属する基準振動モード  $v_4, v_5$  である。一方、ピラジンの超高速電子緩和における tuning mode は図 1d の全対称 ( $a_g$ ) 伸縮振動モード  $v_{6a}$  であることが実験的に明らかになっている。そこで、 $v_4, v_5, v_{6a}$  のモードに沿った基準座標をそれぞれ  $Q_4, Q_5, Q_{6a}$  としたときの  $Q_{6a} - Q_4$  空間および  $Q_{6a} - Q_5$  空間における 2 次元断熱ポテンシャル曲面を計算した。例として、交差が分かり易いように  $Q_{6a} - Q_4$  空間のポテンシャルを透熱化して得られた 2 次元透熱ポテンシャル曲面を図 2 に示した。基底状態の平衡構造において  $S_1$  ( $^1B_{3u}$ ),  $S_2$  ( $^1B_{2u}$ ),  $S_3$  ( $^1A_u$ ) に対応する 3 つの励起状態が互いに交差していることが分かる。特に、 $S_2$  と  $S_3$  の円錐交差は基底状態の平衡構造の近傍に存在するため、これらの状態間の非断熱遷移がピラジンの超高速電子緩和に寄与する可能性がある。

発表では、 $Q_{6a} - Q_4$  空間および  $Q_{6a} - Q_5$  空間における 2 次元断熱ポテンシャル曲面上の量子核波束動力学シミュレーションの結果についても報告する。 $S_2$  状態の励起寿命を算出して鈴木らの実験結果と比較検討し、主に  $S_3$  状態がピラジンの超高速電子緩和に与える影響を議論する。

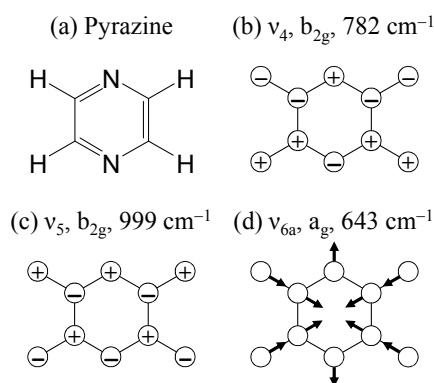


図 1 : (a) ピラジンの分子式。(b)  $v_4$ , (c)  $v_5$ , (d)  $v_{6a}$  の基準振動モード。+ と - の印は分子面に垂直な方向への振動を表す。調和振動数は CASSCF 法から得られた計算値。

表 1 : 基底状態の平衡構造における垂直励起エネルギー (単位 : eV)。

励起状態	MRCI	実験
$^1B_{2g} (n\pi^*)$	5.85	-
$^1A_u (n\pi^*)$	5.60	-
$^1B_{2u} (\pi\pi^*)$	5.02	4.89
$^1B_{3u} (n\pi^*)$	4.55	3.94

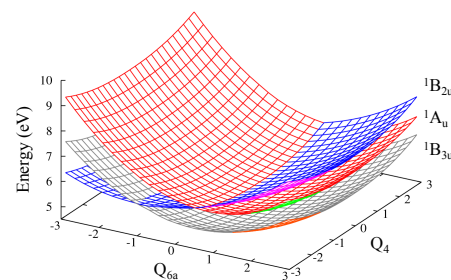


図 2 :  $v_{6a}$  と  $v_4$  の基準振動モードに関する 2 次元透熱ポテンシャル曲面。

[1] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli, and M. Elhanine, J. Chem. Phys. **122**, 074316 (2005).

[2] U. Werner, R. Mitrić, T. Suzuki, and V. Bonačić-Koutecký, Chem. Phys. **349**, 319 (2008).

[3] Y. Suzuki, T. Fujii, T. Horio, and T. Suzuki, J. Chem. Phys. **132**, 174302 (2010).

[4] U. Werner, R. Mitrić, and V. Bonačić-Koutecký, J. Chem. Phys. **132**, 174301 (2010).

## 光増感によるイオン液体中での一重項酸素の生成量子収率

(東工大院・理工) ○川崎裕伸, 秀森丈寛, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

Quantum yield of singlet oxygen( $O_2^1\Delta_g$ ) formation by photosensitization in ionic liquids(Tokyo Tech.) Hironobu Kawasaki, Takehiro Hidemori, Nobuyuki Aki, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya

【序】イオン液体は、cation および anion からなる室温で液体として存在している有機化合物塩であり、分子性溶媒に代わる新しい溶媒として注目されている。イオン液体は、従来の分子性溶媒とは大きく異なり、構成分子がイオンのみであることや粘性が高いことなど多くの特異性がある。我々は、イオン液体中の反応素過程の理解に興味があり、それを理解するうえで励起状態の緩和過程などを研究している。一重項酸素  $O_2^1\Delta_g$  は代表的な活性酸素の一種で、その緩和過程は広く研究されている。

我々はこれまで、 $O_2^1\Delta_g$  を励起分子のモデルの一つとして着目し、イオン液体中における寿命へのアニオンによる影響などを研究してきた。このような実験では、イオン液体中における光増感で  $O_2^1\Delta_g$  を生成させるが、 $O_2^1\Delta_g$  のりん光強度はイオン液体中に依存して著しく強度が異なっていた。また、 $O_2^1\Delta_g$  生成量子収率は、通常の有機溶媒中では溶媒に大きく依存することが知られている。イオン液体中ではこのような溶媒和効果がどのように異なるか興味深い。本研究では、光増感反応により生成した  $O_2^1\Delta_g$  の生成量子収率を分光計測し、 $O_2^1\Delta_g$  生成過程に対するイオン液体の溶媒和効果に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】Chart 1 に用いる試料を示した。イオン液体 Bmim Tf<sub>2</sub>N 中に光増感剤であるローズベンガルおよび  $O_2^1\Delta_g$  と反応する DPBF を溶かしたものをサンプルとした。光増感反応により生成した一重項酸素は、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  光遷移に伴う近赤外波長領域のりん光をモニターして観測した。励起光源には、ナノ秒 Nd:YAG レーザー(532 nm)を用い、測定は室温で行った。また、 $O_2^1\Delta_g$  の生成量子収率は、CW-Nd:YAG レーザー(532 nm)で 5 分間照射した後、DPBF の吸収ピークに対応する 410 nm の吸光度変化をもとに算出した。実験は、暗室および空気飽和のもとで行った。

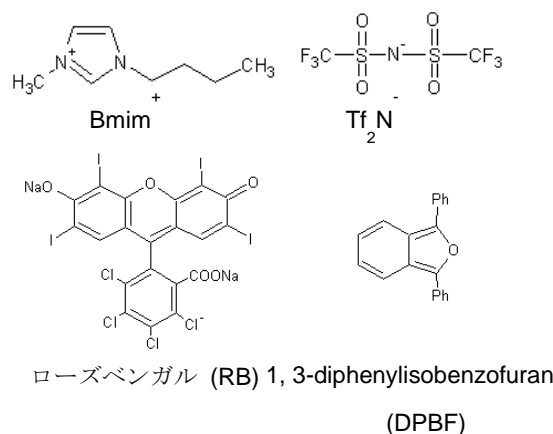


Chart 1 用いたイオン液体、光増感剤および一重項酸素との反応分子の構造式

## 【結果と考察】

Fig. 1 に Bmim Tf<sub>2</sub>N 中での  $O_2^1\Delta_g$  りん光の時間分解測定結果を示す。レーザー励起後、RB 三重項からエネルギー移動速度を反映した速い立ち上がりが見られ、その後、信号が単一指数関数に従って減衰した。この減衰部分を最小二乗法で解析し、その結果から Bmim Tf<sub>2</sub>N 中における一重項酸素の寿命を 41  $\mu$ s と決定した。Fig. 2 に Bmim Tf<sub>2</sub>N 中での DPBF および RB/DPBF の吸収スペクトルを示した。DPBF は、410 nm 付近に吸収バンドがあり (Fig. 2)、これはイオン液体 Bmim Tf<sub>2</sub>N や RB の吸収と

ほとんど重ならない。したがって、DPBF の濃度変化は 410 nm の吸光度で行うこととした。また、Bmim Tf<sub>2</sub>N 中における DPBF の迷光に対する安定性を調べた(Fig. 3)。Bmim Tf<sub>2</sub>N 中での DPBF は、室内照明程度の光に対し 60 分間吸光度が変わらず、光に対し安定であることがわかる。次に O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の生成量子収率を計測した。DPBF を用いた生成量子収率に関する先行研究では、以下に記した式(1)を解析に用いる<sup>[1]</sup>。

$$\frac{1}{\Phi_{\text{DPBF}}} = \frac{1}{\Phi_{\Delta}} + \frac{1}{\Phi_{\Delta}} \cdot \frac{k_d}{k_a} \cdot \frac{1}{[\text{DPBF}]} \quad (1)$$

ここで、 $\Phi_{\text{DPBF}}$  はある DPBF 濃度における DPBF と O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の反応の量子収率、 $\Phi_{\Delta}$  は空気飽和下での O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の生成量子収率、 $k_d$  は溶媒中での一重項酸素の減衰速度定数、 $k_a$  は O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> と DPBF の反応速度定数である。Fig. 4 は  $\Phi_{\text{DPBF}}$  の逆数を DPBF の濃度の逆数に対してプロットしたものである。上述の式に従いデータを直線解析すると、その切片から O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の生成量子収率 0.31 を得た。これは、エタノール/RB での値 0.79<sup>[1]</sup> と離れた値であった。しかし、切片を用いる方法は、実験誤差が大きくなる。したがって、討論会では、より誤差の小さい O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の生成量子収率を求めるために式(1)の傾きを利用する実験結果も報告する予定である。また、Bmim Tf<sub>2</sub>N 以外のイオン液体についても O<sub>2</sub><sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> の生成量子収率を求め、一重項酸素の生成過程に対するイオン液体の溶媒和効果に関して議論する。

[1] W.Spiller, J. Porphyrins Phthalocyanies. 2, 145 (1998)

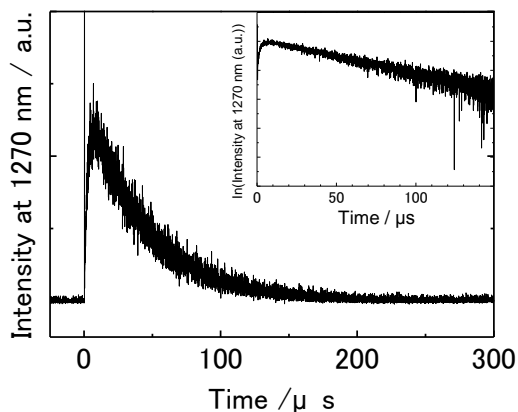


Fig. 1 ローゼンガル/Bmim Tf<sub>2</sub>N における発光の時間減衰。挿入図は、片対数プロットである。

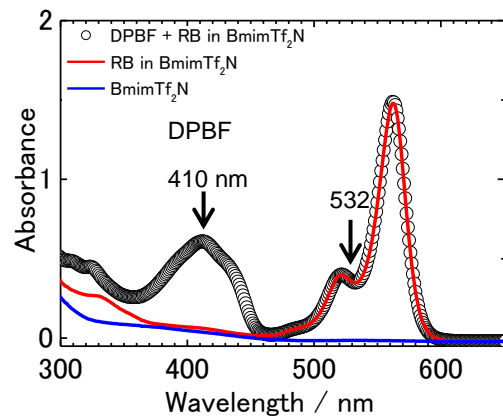


Fig. 2 各サンプルでの吸収スペクトル

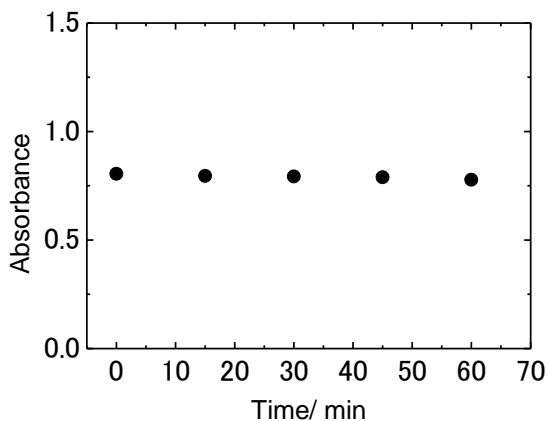


Fig. 3 Bmim Tf<sub>2</sub>N 中での DPBF の時間変化

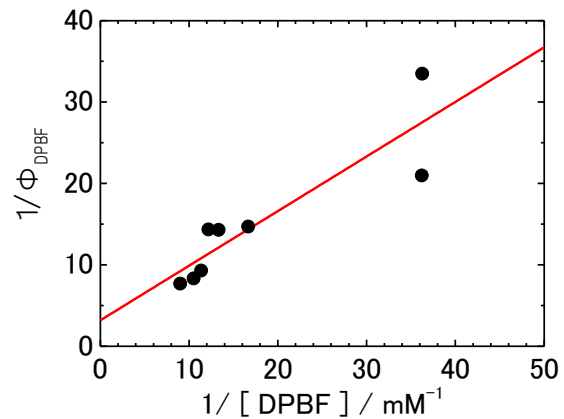


Fig. 4 量子収率  $\Phi_{\text{DPBF}}$  の DPBF 濃度依存性

1P-023

## 遠赤外吸収分光法による酢酸イオン水溶液中の低振動モード測定

(神戸大・分子フォト<sup>1</sup>, 東京理大・理<sup>2</sup>, 神戸大院・理<sup>3</sup>) 近藤未菜子<sup>1</sup>,

伴野元洋<sup>2</sup>, 富永圭介<sup>1,3</sup>

### Investigating the low frequency modes of acetate anion in aqueous solutions by Far-infrared spectroscopy

(Kobe Unive. MolePhoto<sup>1</sup>, Tokyo Univ. Sci<sup>2</sup>, Kobe Univ. Sic<sup>3</sup>) Minako Kondo<sup>1</sup>, Motohiro Banno<sup>2</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,3</sup>

【序】カルボン酸は、生体分子中で多く存在しその反応メカニズムなどにおいて重要な役割を果たしている。そのため多くの研究が行われ、酢酸イオンは水溶液中では水分子と水素結合錯体を形成することが報告された。[1] しかし、この水素結合相互作用の静的および動的性質はまだ十分理解されていない。近年、サブピコ秒赤外ポンプ-プローブ分光法により水溶液中の酢酸イオン中の COO 振動ダイナミクスが研究された。[2] その結果、COO 非対称伸縮モードに振動成分が観測され、これは 80 cm<sup>-1</sup> 付近の酢酸イオンと水分子の橋掛け型水素結合錯体形成によるものであると結論付けられた。これは、DFT 計算により酢酸イオンと水分子の

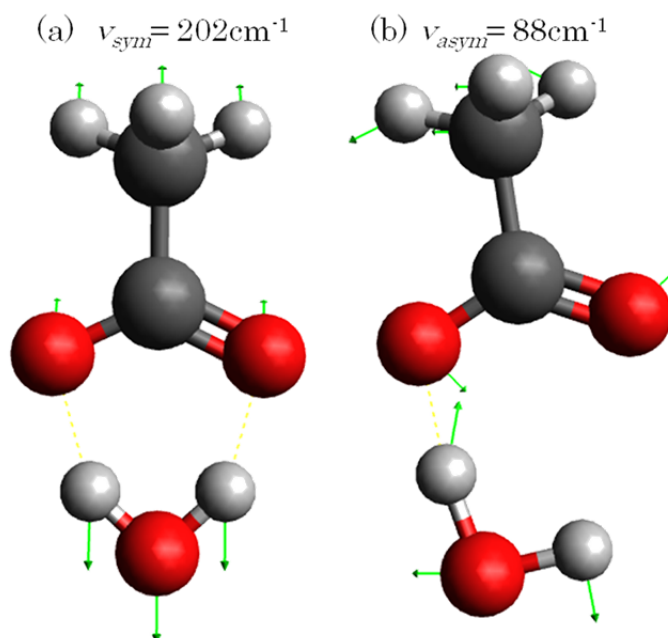


Fig. 1 DFT 計算により求められた水-酢酸イオン水素結合錯体による(a)対称 (b)非対称伸縮モード。[2]

1 : 1 橋掛け型水素結合錯体形成が示されたことと一致している。Fig. 1 に示されるように水素結合錯体に起因する対称、非対称伸縮モードがそれぞれ 202 と 88 cm<sup>-1</sup> であることが計算結果から得られ、非対称伸縮モードは観測された振動成分との一致を示した。[2] 本研究では、水 - 酢酸イオン水素結合錯体の存在を確かめることを目的とし、水溶液中の酢酸イオン由来の低振動モードを測定するために酢酸塩水溶液の遠赤外吸収スペクトルを測定し議論を行う。

【実験】本研究では、溶液として Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, そして NH<sub>4</sub><sup>+</sup> をカチオンに持つ酢酸塩水溶液を用いた。酢酸塩濃度は 1 ~ 4 mol dm<sup>-3</sup> の範囲で変化させ、550 から 100 cm<sup>-1</sup> 付近の領域で遠赤外吸収スペクトル測定を行った。ここで、すべての塩酸塩水溶液中で測定により得られた赤外吸収スペクトル、Fig.2a から溶媒である水の吸収スペクトルを差し引くことにより Fig.2b に示されるような酢酸塩の吸収スペクトルが求められた。



【結果と考察】すべての溶液中で  $200\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークが観測された(Fig 2b)。この吸収バンドをガウス関数によってフィッティングを行うことによりピーク波数が求められた。その結果、 $200\text{ cm}^{-1}$  付近の水 - 酢酸イオン水素結合錯体の対称伸縮モードであると予想されるピーク位置はカチオンに依存シフトを示した。カチオンの大きさが大きくなるにつれてピークは低波数シフトを示した(Fig. 3)。また、Fig. 3 にみられるように測定結果はカチオン性依存のみではなく濃度に依存したシフトを示した。Li<sup>+</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンの場合では濃度の上昇とともにピークは高波数シフトを示した。一方、Na<sup>+</sup>と K<sup>+</sup>イオンの場合では測定された濃度範囲で濃度に依存したピークシフトは見られなかった。測定されたピークシフトはカチオンの性質や酢酸塩濃度が水 - 酢酸イオン水素結合錯体中で、その水素結合に影響を及ぼしていることを反映していると考えられる。これまで、水溶液中のカチオンと水和水の相互作用に関しては様々な研究がされ、カチオンと水和水の数やカチオンとの相互作用による水素結合ネットワーク構造の変化が報告されている。[3] このようなカチオンにより変えられた水の構造がどのように水 - 酢酸イオン水素結合錯体に影響を及ぼすのか議論を行う。

#### 【References】

- [1] J. E. Tackett, *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, 483
- [2] M. Banno, K. Ohta and K. Tominaga *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 6359-6366
- [3] M. Tanaka and M. Aida *J. Solution Chem.*, 2004, **33**, 887-901

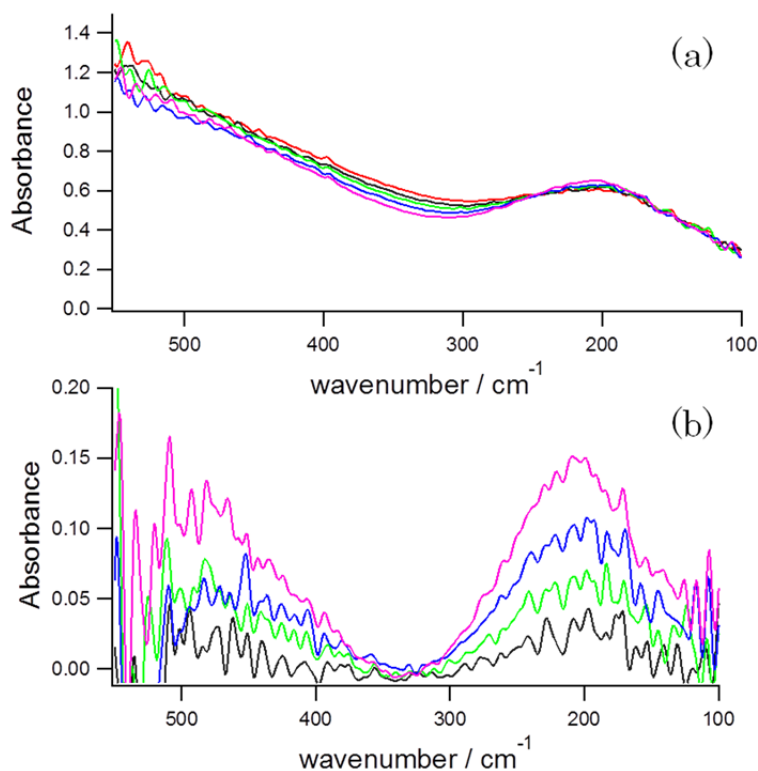


Fig. 2 酢酸ナトリウム水溶液中での(a)遠赤外吸収スペクトルと(b)差スペクトル。ここで、イオン濃度 0(red)、1(black)、2(green)、3(blue)、4(pink) mol dm<sup>-3</sup>として示される。

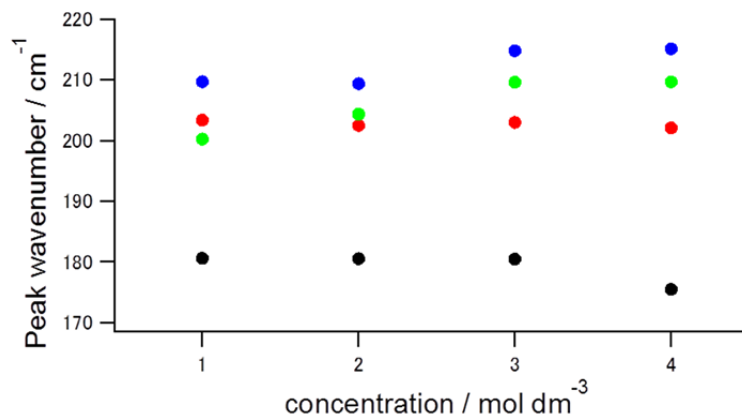


Fig. 3 ピーク波数の濃度依存性。それぞれのプロットは Li<sup>+</sup>(green)、Na<sup>+</sup>(red)、K<sup>+</sup>(black)そして NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(blue)である。

1P-024

イオン液体および分子性液体中でのヨウ素分子の振動緩和速度と溶媒和

(学習院大学) 上保貴則、 岩田耕一

Vibrational relaxation rate and solvation of iodine molecule  
in ionic and molecular liquids

(Gakushuin Univ) Takanori Uwabo, Koichi Iwata

【序論】

溶液中の化学反応では、溶媒によって速度定数や収率が異なる。気相中での化学反応と異なり溶媒が化学反応の進行に大きな影響をおよぼしている。溶質と溶媒の相互作用を理解することは、溶液の化学反応を理解する上で重要である。

分子の偏光ラマンスペクトルを測定すると、その分子の振動緩和時間や配向緩和時間を見積もることができる。これらの緩和時間は、周囲の分子との相互作用を鋭敏に反映する。本研究では、二原子分子で振動の自由度が一個であるヨウ素分子を分子性溶媒中及びイオン液体中に溶解させて、そのラマンスペクトルの偏光測定を行って、それぞれの溶液中でのヨウ素分子の振動緩和速度を算出した。

【実験】

連続発振の He-Ne レーザー(波長 632.8 nm、試料位置でのパワー15 mW)を光源に用いて偏光ラマンスペクトルの測定をおこなった。試料を保持した五面透明の石英の角型セルにレーザー光を照射し、90° 方向のラマン散乱光を偏光子、偏光解消板、およびノッチフィルターを透過させた後にシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)に集光し、液体窒素冷却した CCD 検出器で検出した。分子性溶媒としてメタノール、1-ブタノール、1-プロパノール、1-オクタノール、1-デカノール、トルエン、アセトニトリル、シクロヘキササン、クロロホルム、ヘキササン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンを、イオン液体として  $\text{bmim}[\text{PF}_6]$ ,  $\text{bmimTf}_2\text{N}$ ,  $\text{emimTf}_2\text{N}$ ,  $\text{P}_{13}\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $\text{P}_{14}\text{Tf}_2\text{N}$  を用いた。これらの溶媒中にヨウ素分子を溶解させて試料とした。

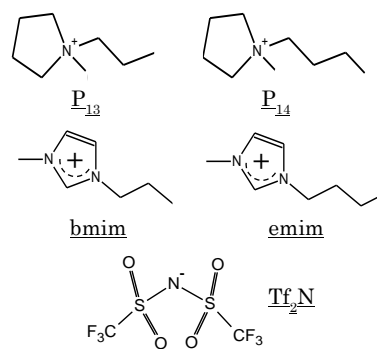


図1 イオン液体を構成するイオンの構造

【結果と考察】

平行偏光と垂直偏光の条件で測定したラマンスペクトルから、ラマンテンソルの等方成分および非等方成分に由来するスペクトルを求めた。等方成分は振動緩和、非等方成分は振動緩和と配向緩和の影響を受ける<sup>1)</sup>。分子性溶媒中での等方成分のバンド幅は、ラマンシフトが小さくなるにつれて大きくなった(図2)。分子性溶媒中及びイオン液体中でヨウ素分子のラ

マンバンドの等方成分に Gauss 関数を当てはめ、その幅から振動緩和速度を見積もった。スリット関数に由来するスペクトル幅は除去した。

ヨウ素分子のラマンスペクトルのピーク位置は、溶媒によって変化することが知られている<sup>2)</sup>。ヨウ素分子のラマンバンドの位置は、溶質と溶媒の相互作用を反映している。見積もった振動緩和速度を縦軸に、溶質と溶媒の相互作用を示すラマンバンドの位置を横軸にとって両者の関係を調べた(図 3)。アルコール溶液中ではラマンバンドの位置は 197 から

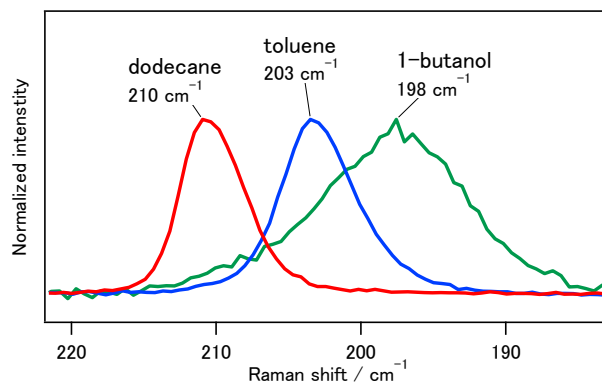


図 2 ヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分

ら 200  $\text{cm}^{-1}$  で、振動緩和速度は 0.58 から 0.69  $\text{ps}^{-1}$  だった。アルカン溶液中では、ラマンバンドの位置が 209 から 210  $\text{cm}^{-1}$  で振動緩和速度が 0.27 から 0.30  $\text{ps}^{-1}$  だった。トルエンとアセトニトリルは両者の中間に位置した。分子性溶媒では、ヨウ素分子

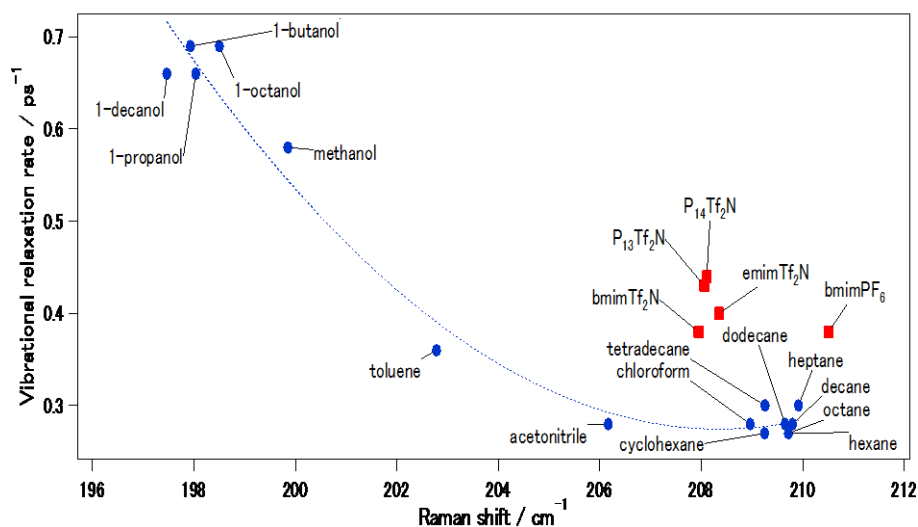


図 3 振動緩和速度とラマンシフト

の振動緩和速度とラマンバンドの位置の間により相関があることが明らかになった。これに対し、イオン液体中でのラマンバンドは 208 から 211  $\text{cm}^{-1}$  に分布したが、振動緩和速度は 0.38 から 0.44  $\text{ps}^{-1}$  だった。これらの振動緩和速度は分子性溶媒の場合に期待される値に比べて顕著に大きい。イオン液体中では、分子性溶媒でみられた相関が成立していない。

イオン液体は、アニオンとカチオンからなる常温で液体の塩であり、イオン液体中には局所的構造が存在すると考えられている<sup>3)</sup>。今回の結果では、分子性溶媒で見られた振動緩和速度とラマンバンドの位置の相関がイオン液体中では見られなかったが、この違いはヨウ素分子が検出することのできる局所構造の有無に起因すると考えている。

#### 【引用文献】

- 1) R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
- 2) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973)
- 3) K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007).

## 軟 X 線発光分光による水/有機溶媒/塩混合溶液のラメラ/無秩序相転移に

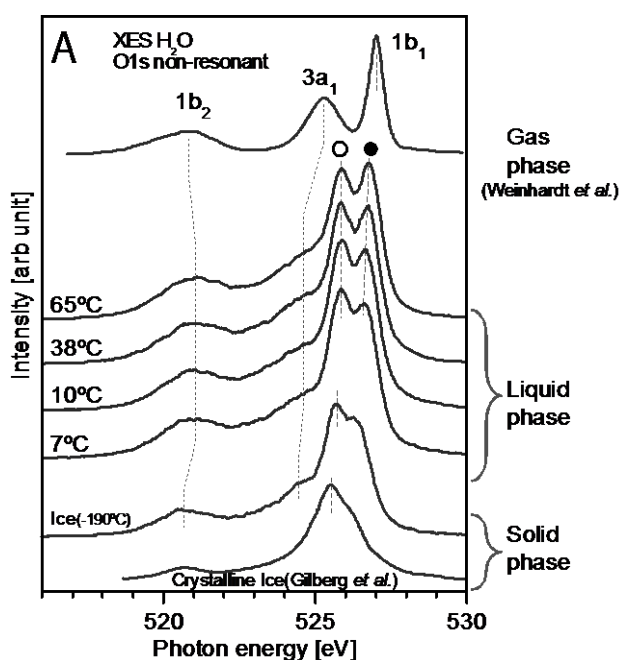
## 伴う水の水素結合状態変化

(東大物性研<sup>1</sup>、理研 SPring-8<sup>2</sup>、KEK 物構研<sup>3</sup>)堀川裕加<sup>1,2</sup>、貞包浩一朗<sup>3</sup>、徳島高<sup>2</sup>、辛埴<sup>1,2</sup>Hydrogen bonding of water in a mixture of water/organic solvent/salt  
observed by Soft X-ray emission spectroscopy(ISSP, Tokyo Univ.<sup>1</sup>、RIKEN/SPring-8<sup>2</sup>、KEK IMSS<sup>3</sup>)Yuka Horikawa<sup>1,2</sup>、Koichiro Sadakane<sup>3</sup>、Takashi Tokushima<sup>2</sup>、Shik Shin<sup>1,2</sup>

【序】狭い空間に閉じ込められた水の性質を調べることは重要である。例えば、我々の身体に存在する水のうち 45%は細胞内に閉じ込められた水であり、狭い空間に存在する水の性質がバルク水とどう違うかを調べることは、細胞中で起こる化学反応が試験管中の反応とどう違うかを考える上で重要な情報になってくると考えられる。

我々は軟 X 線発光分光を用いた研究により、常温常圧における水のスペクトルにピークスプリットが現れることを発見し[1]、温度変化や有機溶媒中の濃度変化による 2 つのピーク強度変化の観測から[2]、ice-like 構造(O)と distorted 構造(●)の 2 つの水素結合状態を示していると考えて間違いないことを示してきた(図 1)。そこでこのピークの比率を指標とすることで様々な環境下の水の水素結合状態を調べる研究を進めている。特定の比率で混合した 3-メチルピリジン/D<sub>2</sub>O/NaBPh<sub>4</sub> の系は室温でラメラ構造を形成し、45°Cより高温にすると無秩序相へ相転移することが発見された[3]。今回はこの相転移に伴う水の水素結合状態の変化を観測することで閉じ込め効果を調べた。

【実験】実験は SPring-8 BL17SU a-branch に設置されている軟 X 線発光分光器を用いて行った。軟 X 線発光分光とは、分子内の特定元素の内殻電子を励起し、その後起こる発光を分光することによって特定の元素周りの価電子状態を調べる手法である。軟 X 線が透過可能な窓材を用いることにより常温常圧下における液体の電子状態を観測している。近年、分光器の高効率・高分解能化により、液体試料の定量的な解

図 1 水(H<sub>2</sub>O)の発光スペクトルの温度変化

析、より詳細な電子状態観測が可能になった。サンプルは、3-メチルピリジン/D<sub>2</sub>O/NaBPh<sub>4</sub>の混合系で、3-メチルピリジンの体積分率  $\Phi_{3MP} = 0.09$  の溶液中に85mMのNaBPh<sub>4</sub>を加えた。温度はヒーターと温調器によって制御し、室温25°Cと50°Cにおいて測定した。励起光には水の2状態が観測できる550eVの光を用いた。

【結果と考察】測定した発光スペクトルを図2(左)に示す。下が室温での測定結果でラメラ構造中に閉じ込められた水の発光スペクトル、上が50°Cの測定結果でdisorder-phaseでの水の発光スペクトルである。ラメラ構造中に閉じ込められた水のスペクトルではice-likeピークが顕著な減少を見せ、温度を上げラメラ構造を壊した後の水のスペクトルはバルク水の場合と同様な形に戻る様子が観測された。バルク水の場合には温度が上がるとice-likeピークの比率が減少していくが(図1)、沸騰直前までice-likeが消えてしまうことはないため、室温でice-like成分がここまで減少することは他の影響からくるものと考えられる。水と3-メチルピリジン、水とNaBPh<sub>4</sub>の相互作用による水の変化も調べたところ(図2右)、 $\Phi_{3MP}=0.09$ 、85mM NaBPh<sub>4</sub>溶液中の水のスペクトル形状は純粋なD<sub>2</sub>Oのスペクトルとほとんど形が変わらないことが確認され、ラメラ構造中の水で見られたice-like状態の減少が、有機溶媒や塩との相互作用によるものではないことが示された。よって、ラメラ構造中の水の状態変化は多層膜中に閉じ込められたことに起因すると考えられる。この結果はナノスケールの空間に閉じ込められた水は氷様の4配位の水素結合を結びにくくなる可能性があることを示している。

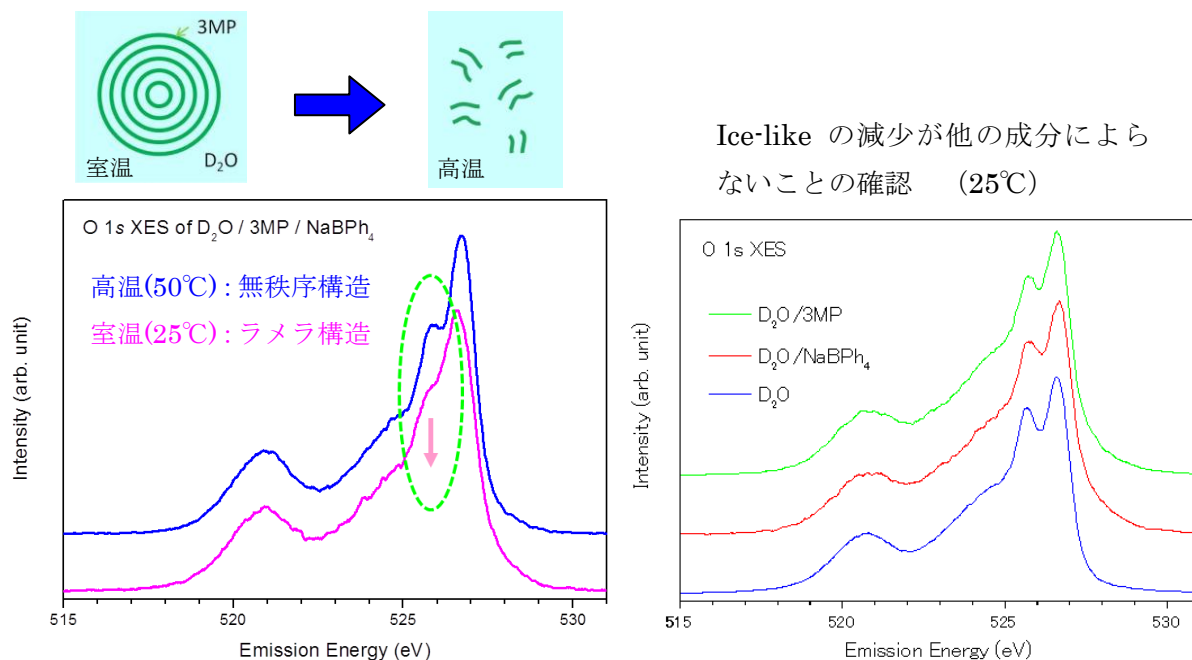


図2 混合系中の水(D<sub>2</sub>O)の発光スペクトルの変化(左)と2成分系での水の発光スペクトル

- [1] T. Tokushima *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [2] H. Arai *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1576 (2012).
- [3] K. Sadakane *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **103**, 167803 (2009).