

S₂O の理論電子スペクトル

(新潟大理*、上智大理工**) 徳江郁雄*、南部伸孝**

Theoretical Electronic Spectra of S₂O Based on the Global Potential Energy Surfaces

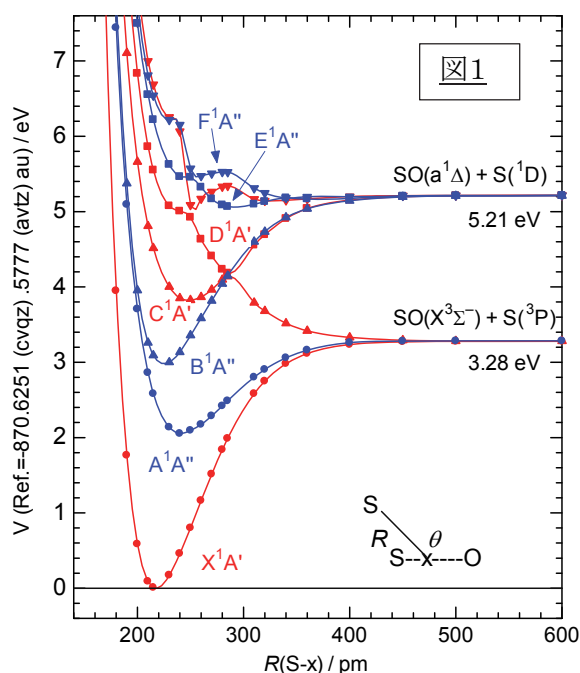
(Niigata U. and Sophia U.) Ikuo Tokue and Shinkoh Nanbu

【序】 S₂Oは簡単な分子であるが、実験的にも理論的にも困難なためか、電子スペクトルの研究は余り多くはない。我々は大気環境における硫黄化合物の同位体効果を明らかにするため、一連の硫黄化合物(H₂S, SO, OCS, SO₂)の光励起や光解離の研究を行っており、本研究ではS₂Oの光励起解離を対象として、ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの大域的な計算を行い、次に各電子状態における振動波動関数を数値的に求め、光電子励起による振動量子波束の時間発展を計算して光吸収電子スペクトルを得て、他の計算や実験データと比較・検討した。

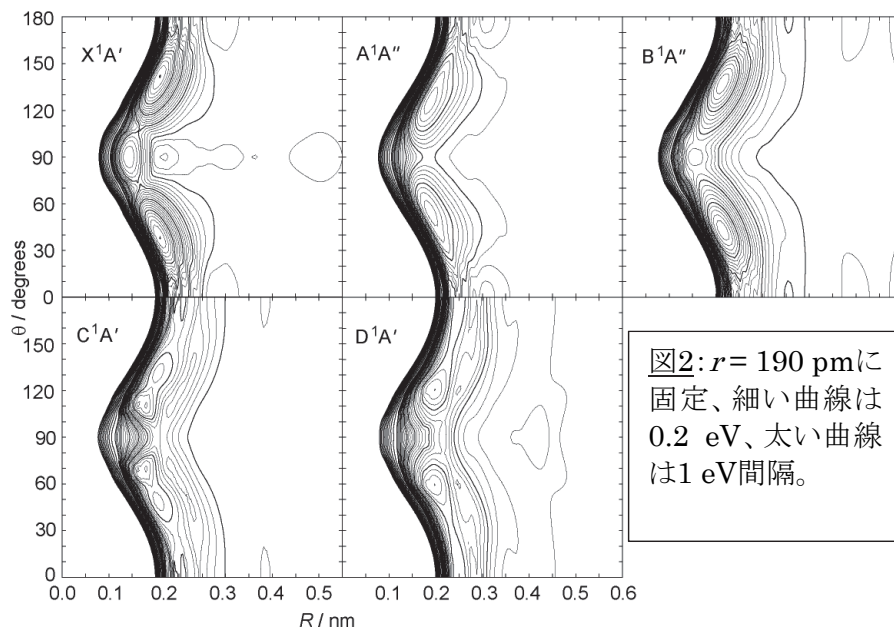
【計算手法】 ポテンシャルエネルギーと遷移モーメントの計算は、Molpro2006.2プログラムを用い、基底関数cc-pVQZ、C_s対称性のもとで、MRCISD法によりA' 4個とA'' 4個を含めて行った。Jacobi座標(R, r, θ) (rはSS距離、RはOとSSの重心(g)との距離、θは∠O-g-S)を用い、3600点の配置で計算を行い、Davidsonの補正を加えて得られた計算値を内挿して、 \tilde{X}^1A' , \tilde{A}^1A'' , \tilde{B}^1A'' , \tilde{C}^1A' , \tilde{D}^1A' , \tilde{E}^1A'' , \tilde{F}^1A'' , \tilde{G}^1A' 状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)と、それらの状態間の遷移モーメント曲面(TMS)を得た。次に、これらのPES上で、全角運動量J = 0の振動波動関数を数値的に解いて、それぞれ220個のエネルギーを決定し帰属した。さらに、これらの振動波動関数と遷移モーメントを用いて、基底状態からの遷移確率を求めた。一方、基底状態の振動波動関数と遷移モーメントから光励起による電子励起状態上に初期波束を作り、そこで時間発展した波束との自己相関関数のフーリエ変換から光励起スペクトルを得るとともに、波束の解析を行って解離過程を調べた。

【結果と考察】 S₂OとSO + Sの相関曲線を図1に示す。ここでは、r(SO)=148 pm、∠(S-x-O)=130°に固定している。 \tilde{C} 状態は \tilde{D} 状態とR(S-x) = 286 pmで非交差を起こしており、さらに \tilde{D} 状態は250 pmで \tilde{G} と非交差を起こしている。

次に2次元 PES を図2に示す。 \tilde{X} 状態の平衡位置はR = 209 nm、θ = 38°(および142°)にある。次に \tilde{A} と \tilde{B} のGlobal minimumはほぼ基底状態のFC領域にあるが、いずれもθ = 90°(つまりC_{2v}対称)にlocal minimum(\tilde{A} では+1.0 eV、 \tilde{B} では+0.73 eV)が存在する。 \tilde{C} のGlobal minimumはR = 175 pm、r = 207 pm、θ = 67°にあることが解った。しかし、Hanら[1]の理論計算ではこの極小について触れていない。我々の計算ではFC領域はlocal minimum(+0.25 eV)で、R = 210 pm、r = 218 pm、θ = 42.5°に極小がある。これはHanらの結果やMüllerらの実験



値[2]と良く一致している。図1で述べたように、 \tilde{C} と \tilde{D} は円錐交差を起こしており、図2では $\theta = 60-75^\circ$ の $R = 200-220$ nm 付近にある。基底状態からのTMSについては、ここでは省略する。基準振動数については、 \tilde{X} 状態の $\nu_1(\text{SO str.}) = 1141$ 、 $\nu_2(\text{SS str.}) = 682$ 、 $\nu_3(\text{bend}) = 396$



cm^{-1} であり、実測値[3]と良い一致を示す。 \tilde{A} の計算値はそれぞれ、1034, 444, 235 cm^{-1} であり、実測値と比べると、 ν_2 が10%ほど大きく、 ν_3 が10%ほど小さい。 \tilde{B} の計算値はそれぞれ、863, 614, 343 cm^{-1} であるが、文献値が見つかっていない。

量子波束の時間発展から得られた \tilde{X} 状態の振動基底準位からの光励起スペクトルを図3に示す。

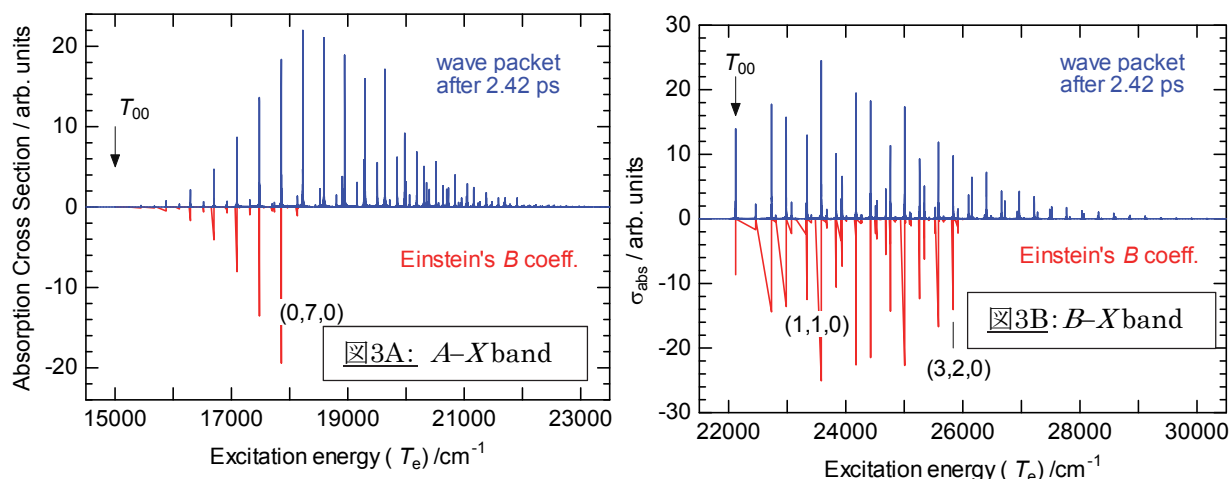
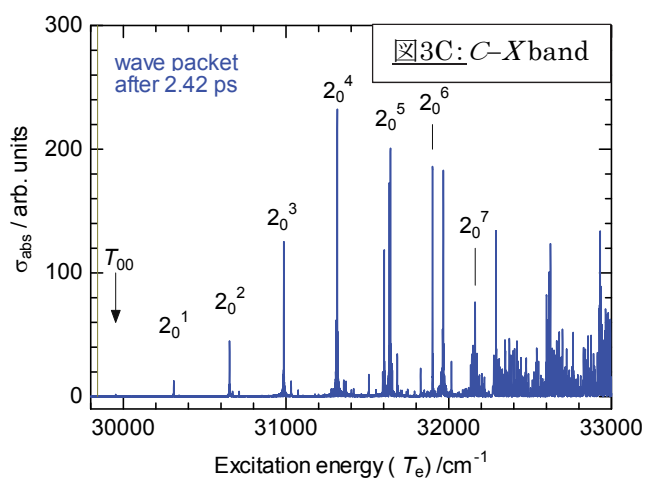


図3Cの帰属から得られる \tilde{C} 状態の振動数は $\nu_1 = 1068$ 、 $\nu_2 = 343$ cm^{-1} である。

【まとめ】 基準振動の比較から、 \tilde{X} 、 \tilde{A} 、 \tilde{B} のPESはほぼ満足できる精度が得られていると判断できるが、 \tilde{C} については ν_2 が文献値より12-14%小さく、FC領域のPESに改良の余地があると判断される。また、今後は \tilde{D} との非断熱結合を考慮する必要がある。

【引用文献】

- [1] H. Han et.al., J. Chem. Phys. 128, 184312 (2008). [2] T. Müller et.al., J. Chem. Phys. 111, 5038 (1999). [3] D. J. Clouthier, J. Mol. Spec. 124, 179 (1987).



電子環状反応における置換基効果 - Ab initio 動力学と光電子脱離スペクトルの理論計算 -

(東北大院理) 中村公亮, 菅野 学, 河野裕彦

Substituent effects on electrocyclic reactions: Ab initio molecular dynamics and theoretical calculations of photodetachment spectra

(Tohoku Univ.) Kosuke Nakamura, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

【序】 熱化学反応の遷移状態を光によって直接観測する試みがなされている。熱化学反応の遷移状態は極低濃度かつ短寿命の過渡種として存在する上に、通常の分光法（ポンプ・プローブ法などの電子励起を伴う手法）による観測が困難である。そこで、余剰電子を持つ負イオン状態から光電子脱離によって中性分子の遷移状態にアクセスする負イオン光電子分光法[1,2]が最も有力な手法として注目を集めてきた。代表例は、Wenthold らによるシクロオクタテトラエン（COT）の遷移状態スペクトルである[3]。負イオン COT の D_{4h} 安定構造と中性 COT の D_{4h} , D_{8h} 遷移状態の構造が近いこと、負イオン COT の光電子スペクトルから中性 COT の遷移状態付近の振動構造が得られた（図 1）。これまで気相中に負イオンを生成できる分子は限られていたが、近年の実験技術の発達によって様々な反応系の負イオン分光実験が可能になってきた。一方、有機化学では電子環状反応などを起こす共役 π 電子系に置換基を導入して反応性を制御することが広く行われている。例えば、単結合の開裂と生成が同時に起こる 1,5-ヘキサジエン系の Cope 転位に関して、置換基の種類と位置によって遷移状態が多様に変わり得ることが古くから示唆されている[4,5]。しかし、それらの反応の遷移状態を定量的に同定できたものは少ない。共役 π 電子系熱化学反応の遷移状態を負イオン分光法で観測すれば、置換基の導入によって中性分子の遷移状態と負イオンの安定構造との位置関係がポテンシャル曲面上で変化し、様々なパターンの光電子スペクトルが得られるはずである（図 2）。スペクトルのピーク構造を解析すれば、置換基導入による電子状態の変化が反応障壁の高さなどの遷移状態の性質に与える影響を精密に決定することができるであろう。

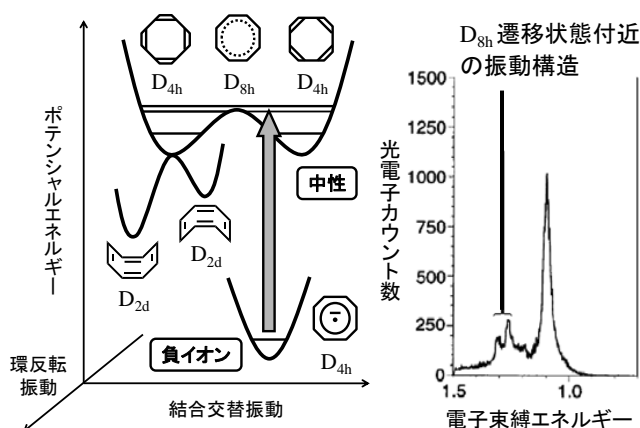


図 1 (左) COT のポテンシャル面概念図。(右) 負イオン COT の光電子スペクトル[3]。1.3 eV 付近のピークは遷移状態付近の分裂振動構造に対応。

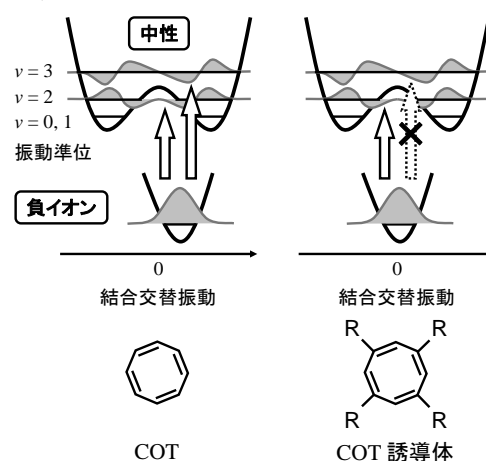


図 2 COT を例とした置換基導入による光電子脱離の変化の概念図。置換基効果によって中性の遷移状態と負イオンの安定構造の位置が変わる。振動固有関数の偶奇性から、遷移許容の準位と禁制の準位 (X の遷移) が現れる。

【目的】 本研究の目的は、共役 π 電子系に様々な置換基を導入した誘導体の負イオン光電子スペクトルを量子化学計算に基づいて第一原理的に評価することである。置換基の電子的性質や導入位置に対する反応障壁の変化を系統的に明らかにし、有機化学における置換基導入による反応制御を物理化学的に定量化する。理論計算によるアプローチと負イオン分光法を融合して、熱化学反応の遷移状態を精密に同定し、新規反応の遷移状態探索法と設計法の確立を目指す。

【モデル系と計算法】 本発表では、主に前頁の図2においてRをフッ素FとしたCOTの四フッ化体（以下、COT-F4と表記）の結合交替異性化反応を対象とした理論計算の結果を報告する。量子化学計算プログラムMOLPROを使用し、中性および負イオンCOT-F4の電子状態計算を行った。多配置電子相関理論であるCASSCF法やCASPT2法を採用し、基底関数として分散関数を含むaug-cc-pVDZなどを用いて構造最適化や基準振動解析を実行した。これらの結果を基にしてCOT-F4の光電子脱離過程に支配的に寄与する振動モードを決定し、負イオン光電子スペクトルを近似的に予測した。

【結果】 構造最適化から得られた中性および負イオンCOT-F4の安定構造における各結合距離を図3に示した。中性COT-F4は非平面構造が最安定であるが、結合交替異性化反応に着目しているため、最適化は平面構造に限定して行った。中性COT-F4は中性COTと同様に結合交替構造である。一方、負イオンCOT-F4は負イオンCOTと異なり、8員環の全ての結合距離が等しい。この結果から、図2に描いたように、COT-F4では二重井戸型ポテンシャルの分裂した振動準位への遷移に選択性が現れると予想される。そこで、中性COT-F4と負イオンCOT-F4の安定構造間の変位を中性COT-F4の基準振動モードで展開し、その展開係数を用いて負イオン光電子スペクトルを近似的に予測した（図4）。最も強いピークは0-0遷移、540, 1370, 1800 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ環呼吸振動、CF伸縮振動、結合交替振動の0-1遷移に由来する。結合交替振動のピークは1本しか現れていない。COT-F4のポテンシャル曲面に対する置換基効果が負イオン光電子スペクトルに反映されることを理論的に予測できた。今後は、結合交替異性化反応に寄与する主要な自由度に関するポテンシャル曲面と振動固有関数を求め、Franck-Condon因子を算出してより正確なスペクトルの評価を目指す。

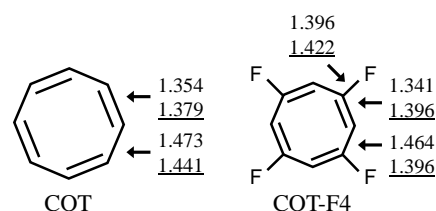


図3: COTとCOT-F4の安定構造における結合距離。上段の値が中性（平面での安定構造）、下段の値（下線が引いてある）が負イオン。

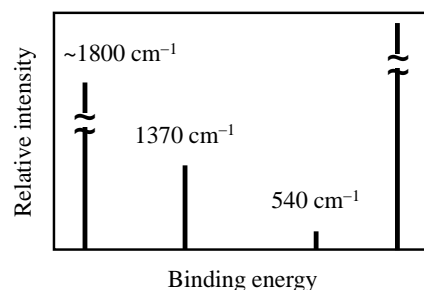


図4: COT-F4の負イオン光電子スペクトルの理論予測。右のピークは0-0遷移、540, 1370, 1800 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ環呼吸振動、CF伸縮振動、結合交替振動の0-1遷移。

- [1] K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **91**, 5974 (1989).
 [2] D. E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, *Science* **262**, 1852 (1993).
 [3] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, and W. C. Lineberger, *Science* **272**, 1456 (1996).
 [4] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, and L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5069 (1977).
 [5] J. J. Gajewski and N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6693 (1979).

回転スペクトルに現れるトンネル分裂の群論的考察：
 硝酸型分子の場合
 (産総研)山田耕一

Group theoretical consideration on the tunnelling splitting observed in rotational spectra: case of HXY_3
 (AIST) Koichi M T Yamada

【序】硝酸型分子 HXY_3 はしばしば水素原子の大振幅振動を伴い、エネルギー的に等価な配置間のトンネル効果により振動回転準位の分裂が見られる。硝酸(HNO_3)ではトンネル障壁がかなり高く、振動基底状態では、マイクロ波分光の分解能をもってしても分裂は観測にかからず、OH の内部回転の励起状態($v_9=1$)ではじめて分裂が観測されている。トンネル分裂が観測される場合、振動回転準位の対称性は置換反転(PI)群を用いて議論するのが有効である。ここでは議論を単純化するため、重原子で構成される部分(XY_3)は硬く結合した平面形で、水素原子のみが大振幅運動をすると仮定し、PI 群を用いてそのトンネル・回転準位の対称性と選択律を考察する。この際、Hougen の高障壁トンネルモデル(High Barrier Tunnelling Model)[1]を援用する。

議論は、硝酸のように H 原子がひとつの Y 原子に強く結びつき、そこで内部回転あるいは反転の大振幅振動をしている古典的な場合と、H 原子が結合する相手の Y 原子を変えながら運動する非古典的な場合(Fluxional Model)に大別される。前者はさらに、エネルギー最小の構造が硝酸のように平面 C_s の場合(ここでは C_s -I と表記)、水素原子が XY_3 平面に垂直の面外にある場合(ここでは C_s -II と表記)、及び非平面で点群の対称性を持たない場合(ここでは C_1 と表記)に分けて議論するのが便利である。

【古典的な場合】この場合の分子の構造と、大振幅振動に関わる内部座標(NYH 角: σ 、内部回転角: ρ)の定義を図 1 に示す。H 原子が結合している Y 原子を Y_1 とし、残りの Y 原子を Y_2 、 Y_3 とする。分子固定座標軸は、 z 軸を Y_1 から X の向きに、 x 軸を Y_2 から Y_3 の向きにとり、 y 軸は (xyz) が右手系になるようにとる。この場合の分子の対称性は置換反転群 $G_4=\{E, (23), E^*, (23)^*\}$ で表される。この群は点群 C_{2v} と同型で $C_{2v}^{(M)}$ と呼ばれる。ここで E は恒等変換、(23)は等価な原子 Y_2 と Y_3 の交換、 E^* は全座標の符号の反転、(23)*は(23)と E^* の積である。この群の規約表現は、交換 (23) に対する対称性 (s, a) と E^* に対する対称性(パリティ、 \pm)の組み合わせで表される 4 種類である。分子固定座標軸の方向を示すオイラーの角と大振幅振動座標 σ 及び ρ は対称操作により表 1 のように変化する。電気双極子遷移は、遷移の上下の準位の対称性 Γ' と Γ'' の直積が電気双極子の対称性 $s-$ の要素を含めば許容である。

表 1: オイラーの角と大振幅内部座標の変換

操作	E	(23)	E*	(23)*
オイラーの角	θ	θ	$\pi-\theta$	$\pi-\theta$
	ϕ	ϕ	$\phi+\pi$	$\phi+\pi$
	χ	$\chi+\pi$	$-\chi$	$-(\chi+\pi)$
大振幅内部座標	σ	σ	σ	σ
	ρ	$\rho+\pi$	$-\rho$	$-(\rho+\pi)$

図 1: 分子固定座標系と大振幅内部座標

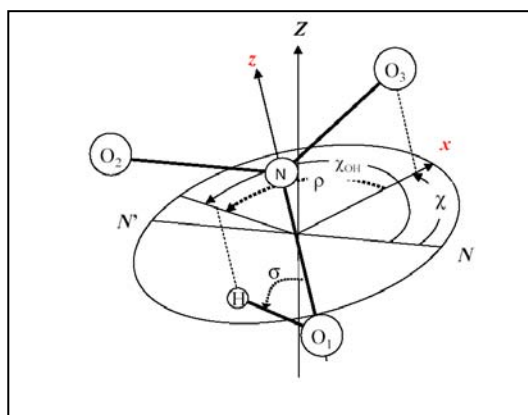


表 2: 等価回転と点群操作

操作	E	(23)	E*	(23)*
等価回転	E	$R_z^{(\pi)}$	$R_y^{(\pi)}$	$R_x^{(\pi)}$
点群操作	E	$C_2^{(x)}$	σ_{xz}	σ_{yz}

- (1) **Cs-I 構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ($\sigma=\sigma_e, \rho=0$) で、対称性から ($\sigma=\sigma_e, \rho=\pi$) の位置もまた同等である。この 2 つの配置を L と R と名づける。L と R の間のエネルギー障壁が十分高いときは、L と R の分子は、まったく同じエネルギー構造を持つものの、それぞれ別個のものと考えなければならない。また交換 (23) は “feasible” ではなく、対称性は点群 C_s と同型の $C_i=\{E, E^*\}$ となる。L と R の間のエネルギー障壁が低くければ、トンネルが許され、さきに述べた G_4 の対称性をもち、トンネル分裂準位は高障壁トンネルモデルの考察から対称性 $s+$ と $a+$ の 2 つに分裂する。
- (2) **Cs-II 構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ($\sigma=\sigma_e, \rho=\pi/2$) で、対称性から ($\sigma=\sigma_e, \rho=-\pi/2$) の位置もまた同等である。この場合も(1)の場合と同様の議論ができ、エネルギー障壁が十分高ければ対称性は点群 C_s と同型の $G_2=\{E, (23)^*\}$ となる。また、トンネルが許されれば、エネルギー準位は対称性 $s+$ と $a-$ の 2 つに分裂する。
- (3) **C_1 構造:** 位置エネルギー最小の水素原子の位置は ($\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e$)、ただし $\rho_e \neq 0, \pi, \pm\pi/2$ である。この場合は 4 つの同等な配置がある: ($\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e$), ($\sigma=\sigma_e, \rho=\pi-\rho_e$), ($\sigma=\sigma_e, \rho=-\rho_e$), ($\sigma=\sigma_e, \rho=\rho_e-\pi$)。トンネルが許されれば、エネルギー準位は対称性 $s\pm$ と $a\pm$ の 4 つに分裂する。

【非古典的な場合】 この場合 H 原子が結合する相手の Y 原子を変えることができるので、H 原子の位置を重原子系 XY_3 の重心を原点とする極座標 (r_H, θ_H, χ_H) で表すのが好都合である。また置換反転群は $S_3=\{E, (12), (23), (13), (123), (132)\}$ と $C_i=\{E, E^*\}$ の直積群 $D_{3h}^{(M)}$ で表現される。この場合もエネルギー最小の構造の間のトンネル相互作用により分裂する準位の対称性は高障壁トンネルモデルの考察から得られる。

【参考文献】

[1] J.T. Hougen, *Can. J. Phys.* **62**, 1392–402 (1984)

超音速分子線を用いたフェノール-水クラスターの振動緩和ダイナミクス

(広島大院・理¹、ベオグレド大学²) 宮崎康典¹、井口佳哉¹、江幡孝之¹、
ペトコヴィッチミレーナ²

Vibrational Energy Relaxation of Phenol-Water Complex Studied in Supersonic Molecular Beam

(Hiroshima Univ.¹, Univ. of Belgrade²) Yasunori Miyazaki¹, Yoshiya Inokuchi¹,
Takayuki Ebata¹, Milena Petkovic²

[序] 凝集相で起こる振動エネルギー緩和は励起された溶質分子から溶媒分子への不可逆なエネルギーの分散として理解される。しかしながら、溶液中では溶媒分子との相互作用が顕著に現れるため詳細なメカニズムを知ることは難しい。そのため相互作用のない孤立系からどのような過程で緩和されていくのかを探るのは凝集相へ繋げるための最初のステップともいえる。そこで我々は分子構造や振動モードのよく知られているフェノールに注目し、OH 伸縮振動の振動緩和ダイナミクスをピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法で調べた。以前の研究で、フェノール水素結合体の OH 伸縮振動を励起するとまずフェノール分子内に振動エネルギーが再分配され (IVR)、その後水素結合を介してクラスター全体に振動エネルギーが充填され (ivr)、最終的に振動前期解離 (VP) を起こすことが明らかにされている [1]。この結果をより推し進めて、振動励起エネルギーの大きさが振動前期解離に与える影響を調べるためにフェノール-OH と水溶媒分子を重水素置換したフェノール-d₁(D₂O)クラスターを用いて緩和速度を比較した。さらにクラスターの解離について統計的モデルを使って議論した。

[実験] パルスノズルの試料室で H₂O(D₂O)に湿らせたフェノール-d₀ (-d₁)の気体を約 3 atm の He キャリアガスに混合し、オリフィスから真空チャンバーに噴出させてスキマーを通して超音速分子線を生成する。超音速分子線に赤外パルスレーザーを照射しフェノールの OH (OD) 伸縮振動を励起する。赤外レーザーと同軸上に紫外パルスレーザーを入射し共鳴 2 光子イオン化法でイオン化した後、TOF 質量分析計によって質量選別し検出した。赤外レーザーパルスで OH 伸縮振動を励起させてから遅延時間を置き紫外レーザーパルスを入射することでポピュレーション変化を実時間で測定した(図 1)。

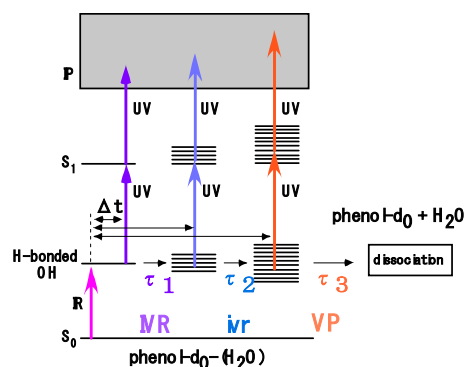


図 1 エネルギーダイアグラム

[結果と考察] 重水分子と水素結合したフェノール-d₁の OD 伸縮振動は単体に比べ約 100 cm⁻¹ レッドシフトした 2600 cm⁻¹に観測される。図 2 左にフェノール-d₁(D₂O)の OD 伸縮振動励起後に遅延時間を置いて測定した R2PI 過渡電子スペクトル、右にその中のいくつかの波数で測定した時間発展を示す。まず R2PI 過渡電子スペクトルを詳しく見ていくと OD₁⁰遷移は 33422 cm⁻¹に観測されるがその強度は 53 ps に満たないうちに失われる。そして同じ時間スケールで 34700 cm⁻¹あたりからブロードな遷移が立ち上がり始める。これは OD 伸縮振動が他の振動モードと非調和カップリングしてポピュレーションが移り変わっていく様子を表わしている。約 100 ps 以降に信号強度が失われるのはクラスターの解離を表わしている。OD 伸縮振動励起後のポピュレーションの変化を時間座標図 (図 2 右) で見ていくと、実験値 (○) をフィッティン

グするのに IVR、iv_r、VP の 3 成分が使われる。各波数でのそれぞれの 3 成分にはっきりとした傾向が見られる。具体的には IVR 成分と iv_r 成分の比に紫外エネルギー依存が見られる。これは分子間振動からの電子遷移がオリジンバンド周辺 (36022 cm⁻¹) の狭い範囲でのみ許容されるためである。

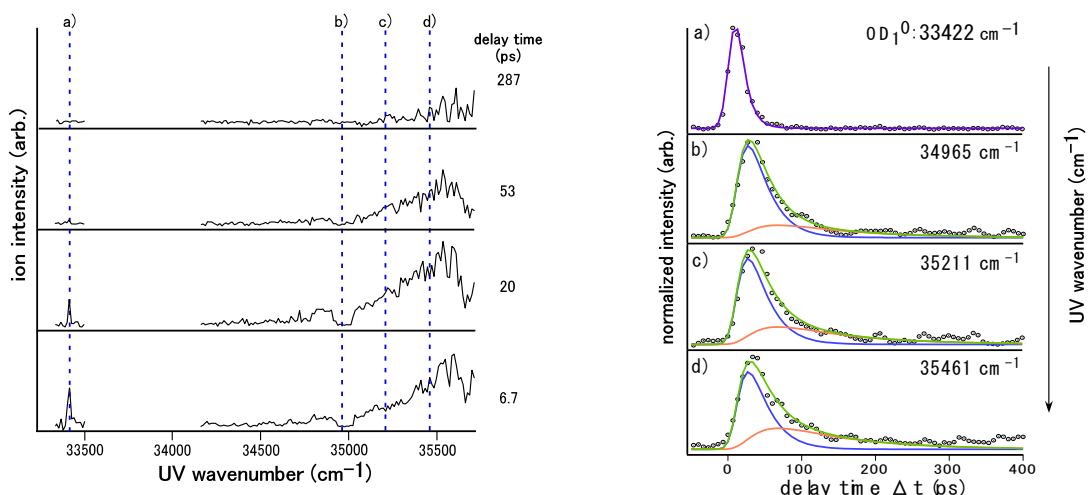


図 2 phenol-d₀(H₂O)の R2PI 過度電子スペクトル (左) と時間座標図 (右)

同様の実験をフェノール-d₀(H₂O)に対しても行った。水素結合したフェノール-OH の OH 伸縮振動は単体に比べ約 130 cm⁻¹ レッドシフトした 3530 cm⁻¹ に観測される。水素結合した OD 伸縮振動と OH 伸縮振動とそれらのレッドシフトの比が等しいことから、水素結合は同じ強度を持つことがわかる。得られた結果は表 1 に記されている。フェノール-d₁(D₂O)と比較すると IVR, iv_r, VP の寿命が 3-4 倍短い。これは OH 伸縮振動の励起エネルギーが OD 伸縮振動の励起エネルギーより約 1000 cm⁻¹ 高いためである。

このふたつのフェノール-水クラスターから励起エネルギーと解離寿命の関連性を得るために RRKM 理論を使い議論する。クラスターの状態密度、水素結合の解離エネルギー約 2000 cm⁻¹ [2]から求めた余剰振動エネルギーと解離後の振動回転を含めたすべての状態数からの RRKM 理論値 ($\tau_{3(RRKM)}$) と実験値 (τ_3) を比較すると、理論値は実験値の半分程度でよく再現されている。よって振動励起エネルギーが大きいほどクラスターの解離寿命が短くなることが定量的に明らかにされた。

表 1 : 解析で求められた 2 つのフェノール-水クラスターの数値

クラスター	状態密度 (/cm ⁻¹)	伸縮振動 (cm ⁻¹)	余剰エネルギー (cm ⁻¹)	状態数	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	$\tau_{3(RRKM)}$ (ps)
phenol-d ₀ (H ₂ O)	565756	(OH) 3530	1530	1317684	4 ^[3]	<10	25	14
phenol-d ₁ (D ₂ O)	73235	(OD) 2600	600	56079	12	24	100	44

参考文献: [1] Y. Yamada, *et al*, *J. Chem. Phys.* **120**, 7410 (2004). [2] J. E. Braun, *et al*, *Int. J. Mass. Spectrom.* **203**, 1 (2000). [3] A. Doi, *et al*, *J. Chem. Phys.* **129**, 154308 (2008).

2A05 レーザー脱離・超音速ジェット分光法によるチロシンの電子・赤外スペクトル

トル—最安定コンフォマーの特異性の考察

(東工大・資源研¹, 東理大・理²) 下藪 遥子¹, 山田 浩平¹, 築山 光一², 石内 俊一¹, 藤井 正明¹

Electronic and infrared spectra of tyrosine by laser desorption supersonic jet technique—characteristic behavior of the most stable conformer

(Tokyo Tech; Chemical Resources Laboratory¹, Tokyo University of Science; Faculty of Science²)

Yoko Shimozono¹, Kohei Yamada¹, Koichi Tsukiyama², Shun-ichi Ishiuchi¹, Masaaki Fujii¹

【序】チロシン (図 1a) は生体関連分子の気相分光研究におけるベンチマーク的な分子として、超音速ジェット分光の出現以来、数多くの研究が報告されており [1-6]、これまでの研究では気相中のコンフォマーの数は 8 個という結論に収束しつつある。しかし、それらの構造帰属については一致していない [5, 6]。一方、チロシンの類似分子であるフェニルアラニン (図 1b) では、コンフォマー数は 6 (A~E, X と表記されている) で [4]、これはアミノ酸鎖のコンフォメーションが 6 種類観測される事を意味している。

また、それぞれの構造帰属も確定している [4]。チロシンとフェニルアラニンの差はパラ位の OH 基の有無であるが、アミノ酸鎖とフェノール OH 基は遠く離れているためほとんど相互作用がないと考えられ、チロシンでも 6 種類のアミノ酸コンフォメーションが観測されると期待される。つまり、チロシンでは A~E, X の 6 種類のアミノ酸コンフォメーションにフェノール OH 基のシス・トランスの 2 つの配向を掛けた 12 種類のコンフォメーションが観測されると期待される。しかし、これはこれまでの結果 (8 個) と一致していない。チロシンのこれまでの結果を精査してみると、スペクトルの S/N 比の限界からさらに多くのコンフォマーが存在する可能性も指摘されている [6]。そこで、我々は脱離効率を大きく改善した独自のレーザー脱離・超音速ジェット法をチロシンに適用し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法、ホールバーニング (HB) 分光法、IR dip 分光法及び量子化学計算を用いて、コンフォマーの数とそれぞれの構造の再検討を試みた。

【実験】チロシンとカーボンブラックの混合物に 1064 nm のレーザーを照射して脱離・気化させ、パルスバルブから噴射した Ar ガス (40 bar) で押し流し、ジェット冷却した。これをスキマーで分子線に切り出し、

波長可変紫外レーザーを照射して、生成したイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。紫外レーザーを波長掃引して REMPI スペクトルを測定した。この方法では共存するコンフォマーの電子遷移が同時に観測されるため、HB 分光法を用いてこれらを区別した (図 2)。第 1 の紫外レーザー (ν_P) を特定のコンフォマーの電子遷移エネルギーに固定し、特定のコンフォマーのみを選択的にイオン化する。イオン量をモニターしながら第 2 の紫外レーザー (ν_B) を照射し波長掃引する。 ν_B が特定コンフォマーの電子遷移エネルギーに一致すると、電子励起によって基底状態の分子数が減少するため、イオン量が減少する。従って、 ν_P で選択した特定コンフォマーの電子遷移をイオン量の減少として抽出できる。次に、区別したコンフォマーに対して IR dip 分光法を適用し赤外スペクトルを測定した。原理は HB 分光法と同様であり、 ν_B に波長可変赤外レーザーを使用する事で赤外吸収をイオン量の減少として観測する。

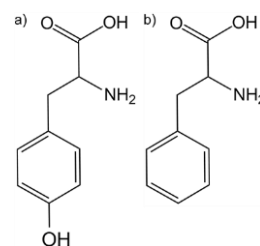


図 1 チロシン(a)と

フェニルアラニン(b)

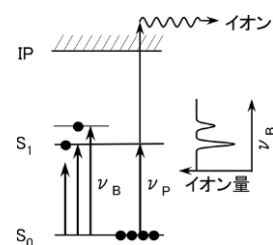


図 2 HB 分光法の原理

【結果・考察】図3にチロシンの REMPI 及び HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルで観測された各バンド (1, 2, 3, ...) をモニターして HB スペクトルを測定すると 1~12 の計 12 本の異なる HB スペクトルが観測され、REMPI スペクトルに観測される全てのバンドは 12 本のいずれかの HB スペクトル中に観測されることから、チロシンは予想通り 12 種類のコンフォメーションを取る事が判った。HB スペクトルのバンドパターンの類似性から図中に

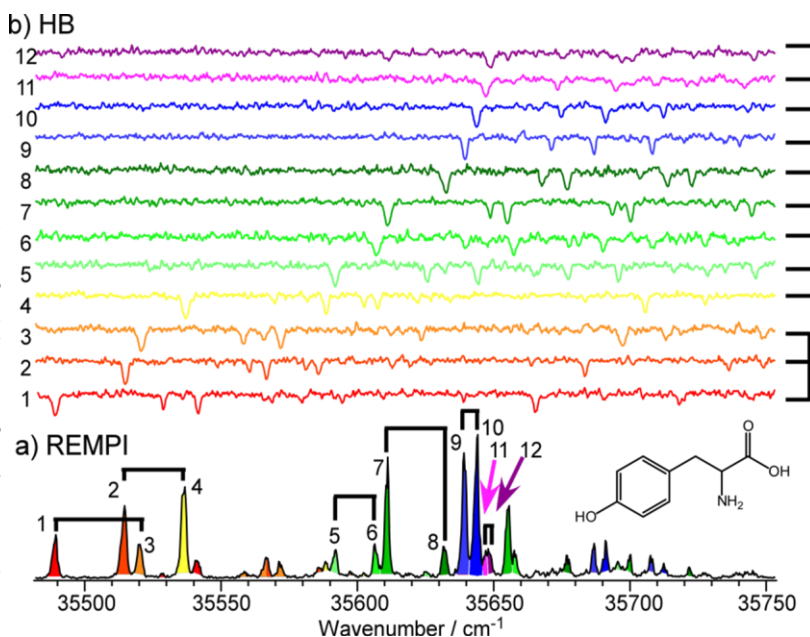


図3 チロシンの REMPI スペクトル(a)と HB スペクトル(b)

示した 6 組のペアに分類でき、各ペアは OH 配向の違いによるシス・トランス回転異性体の関係にあると考えられる。紙面の都合上詳細は述べないが、IR dip スペクトルと量子化学計算の結果から構造を帰属した。

REMPI スペクトルにおいて、各シス・トランス回転異性体ペアの 0-0 バンドの強度は、ほとんどのペアでほぼ同程度だが、7, 8 のペアでは大きく異なっている。7 と 8 の構造はそれぞれ最安定コンフォマー XR とその回転異性体 XS と帰属された (図4)。ここで X はアミノ酸鎖のコンフォメーションがフェニルアラニンのコンフォマー X である事を意味し[4], R, S はフェノール OH 基の配向を意味する (図参照)。

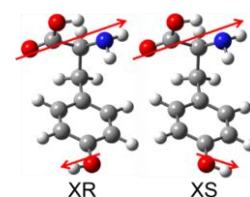


図4 XR と XS の構造

(CAM-B3LYP/cc-pVDZ) で求めたところ、XR-XS では 1.4 kJmol^{-1} であるのに対して、他のペアではほぼ 0 であった。XR-XS で安定化エネルギーに差が生じる原因は、図4に示す様にアミノ酸鎖の部分双極子モーメントがフェノール OH 基にほぼ平行になるため、OH 基の配向の違いで、両者の双極子-双極子相互作用が最大または最小となるからだと考えられる。さらにこのコンフォマーの回転異性体ペアの特異性は、赤外スペクトルでも観測された。他のコンフォマーのペアでは、赤外スペクトルはほぼ完全に一致するのに対して、XR, XS のペアでは、OH→N 型水素結合を形成するカルボキシ OH 伸縮振動に 7 cm^{-1} の差が見出された (図5)。これは、フェノール

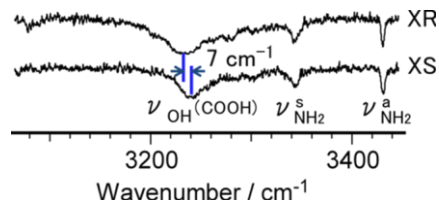


図5 XR と XS の IR dip スペクトル

OH 基の配向の違いが、芳香環を隔てて遠く離れたアミノ酸鎖の分子内水素結合力に影響を及ぼしている事を示しており、大変興味深い。そのメカニズムの詳細については量子化学計算の結果と併せて講演で議論する。【参考文献】 [1].L. Li, et al., *Appl. Spectrosc.*, 1988, **42**, 418.[2].S. J. Martinez, et al., *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **156**, 421.[3].R. Cohen, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 6351.[4].Y. H. Lee, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 69.[5].Y. Inokuchi, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3209.[6].A. Abo-Riziq, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 6077.

2A06

レーザー脱離法により気相孤立化したアデニン類の2光子共鳴イオン化検出： アデノシンの単量体はなぜ観測されないか？

(横浜市立大学¹, 横浜薬科大学²) 浦島周平¹, 大場正志², 三枝洋之¹

Resonant two-photon ionization of laser-desorbed adenine compounds: Why adenosine monomers are not observed?

(Yokohama City University¹, Yokohama College of Pharmacy²)

Shu-hei Urashima¹, Masashi Ohba², Hiroyuki Saigusa¹

【序】我々はこれまで分子内または分子間に働く局所的な相互作用を評価する手法として、気相振動分光に着目し、特に生体分子を孤立気相系で構造解析する手法を開発してきた。まずレーザー脱離-超音速分子線装置を用いて生体分子を非破壊的に気化し、生成した孤立分子やクラスターをナノ秒2光子共鳴イオン化 (nsR2PI) 法により質量選別する。この手法をアデニン類に適用したところ、Adenine(Ade)では単量体とそのクラスターが観測されたのに対し、アデニンに糖が結合した Adenosine[Ado, 図 1(a)]では単量体が観測されず、二量体以上のクラスターのみが強く観測された。

[1] その理由として、①糖を介した高次クラスターが非常に安定で単量体の分布が少ない、②Ado 単量体の励起寿命が短いために nsR2PI で観測できない、という可能性が考えられるため、図 1 に示した化合物を用いて検討した。これまで、レーザー脱離-R2PI による Ado 類の観測は Lubman ら[2]や de Vries ら[3]らにより報告されているが、我々を含めた 3 グループで全く異なる結果となっている。

【手法】YAG レーザー(532nm)を用いたレーザー脱離-超音速分子線法により気相孤立化し、nsR2PI-飛行時間型質量分析を行なった。R2PI 法により電子スペクトル、赤外-紫外二重共鳴分光法により赤外振動スペクトルを測定した。

【結果と考察】

① 糖を介した高次クラスターの安定化

糖のない Ade の単量体は同じ手法で観測されるため、糖による水素結合を介して Ado 高次クラスターが効率よく生成することが考えられる。実際、N⁶,N⁶-Dimethyladenosine [diMeAdo, 図 1(b)]では糖によるスタッキング構造を有する二量体が特異的に安定である。[1] そこで糖間の水素結合を抑制するために 2',3'-O-Isopropylideneadenosine [iPrAdo, 図 1(c)]を用いたが、図 2(c)に示した質量スペクトルには単量体は観測されなかった。従って Ado 単量体が観測されない理由として、糖間水素結合による高次スタッキング構造の安定化だけでは説明することができない。

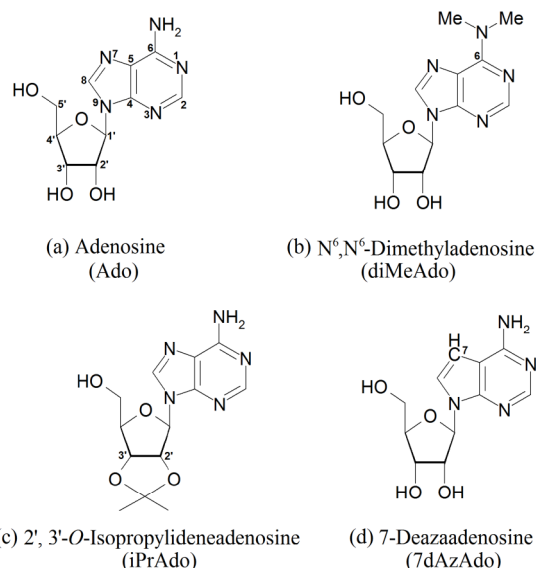


図 1. 本研究で用いた Ado 類.

一方 Lubman ら[2]は、CO₂ レーザー脱離により Ado 単量体を観測している。しかし、これは脱離レーザーの違いではなく、光イオン化に用いた紫外レーザー(266nm)のパワーが強いため、生成した Ado 高次クラスターのフラグメントとして単量体が観測されたものと解釈できる。また de Vries ら[3]は、7-Deazaadenosine [7dAzAdo, 図 1(d)] 以外はすべてレーザー脱離(1.06μ)で分解してしまうことを報告している。

② 超高速励起状態緩和

Ade の励起寿命が短いことはよく知られており、この原因として $n\pi^*$ 状態が関与した超高速緩和過程が提唱されている。従って N7 位を CH に置換すると(7dAzAdo)、Ado と異なる電子励起ダイナミクスが期待される。実際、図 2(d)に示した 7dAzAdo の質量スペクトルには、de Vries ら[3]と同様に単量体のピークが観測されている。ところが、このイオン信号をモニターして紫外、赤外スペクトルを測定した結果、この信号は 7dAzAdo の一水和物に由来することが明らかとなった。しかし、7dAzAdo の一水和物が観測されたことは、他のアデノシン誘導体と励起状態ダイナミクスが異なっていることを示唆している。

③ 二量体の励起状態ダイナミクス

以上の結果から、Ado 単体イオンが nsR2PI 法で観測されない主因は、励起状態寿命が Ade よりも短いことであると結論した。このことは二量体以上のクラスターの励起寿命が長いことを意味する。そこで糖間の水素結合が形成できないと推測される iPrAdo の二量体について、赤外スペクトルによる構造決定を試みた。図 3 に示した赤外スペクトルは、アデニン塩基同士が平面的に水素結合した構造で説明できず、図中に示したようなスタッキング構造であると帰属した。このことから、二量体形成による励起状態の長寿命化は、塩基のスタッキング構造による電子励起状態の安定化(エキシマー生成)が関与していると考えられる。

【文献】

- [1] 浅見、八木、大場、三枝、本討論会 2011、2A20。
 [2] L. Li, D. M. Lubman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1989**, 88,197。
 [3] E. Nir, M. S. de Vries, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, 219, 133。

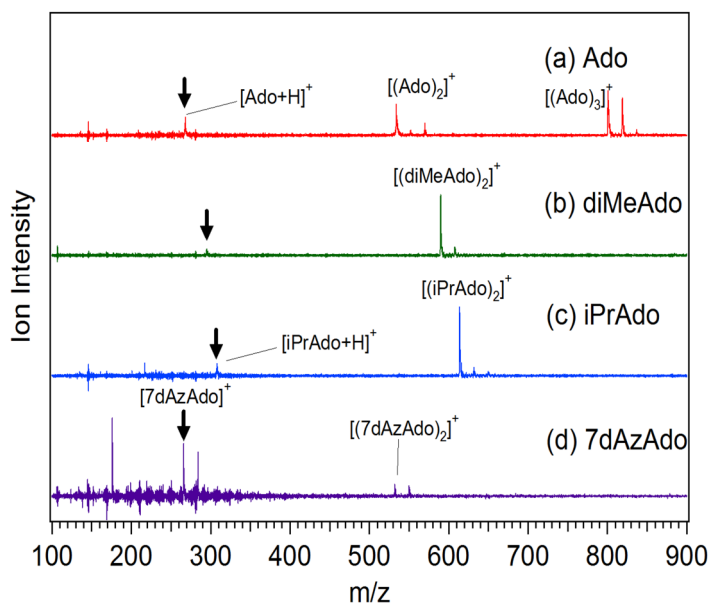


図 2. Ado 及びその誘導体の質量スペクトル。単量体イオンの質量を矢印で示す。

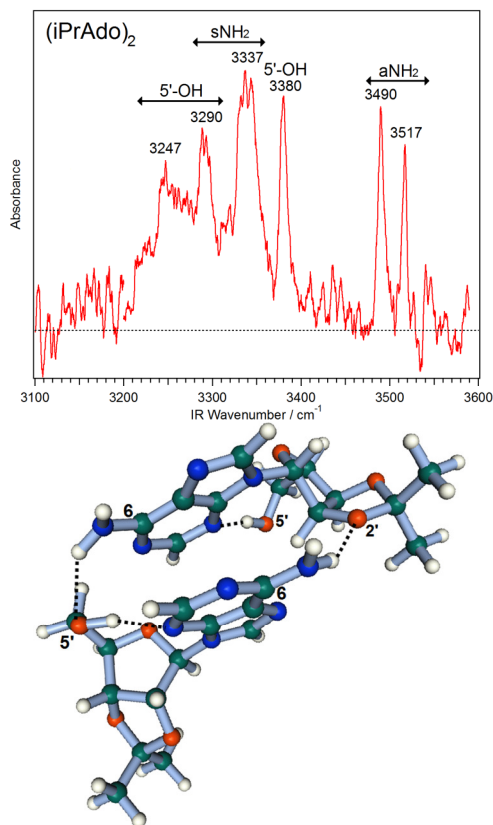
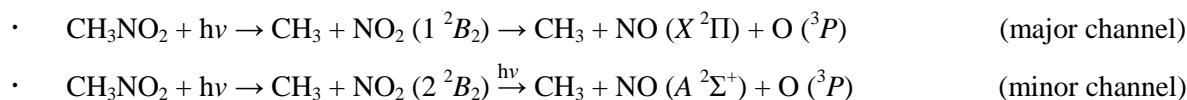


図 3. iPrAdo 二量体の赤外振動スペクトルと帰属されたスタッキング構造。

ニトロメタンの紫外光解離反応における三体解離経路の検証

(広島大院・理) 高下 慶典, 益本 修, 山崎 勝義, 高口 博志

ニトロメタン(CH_3NO_2)は紫外光領域の 200 nm 付近に強い解離性の吸収帯($\epsilon \sim 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)を持つ。この吸収帯は NO_2 基に局在化した光吸収であるため、最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタンの光解離ダイナミクスの解明は、ニトロ化合物(R-NO_2)全体の光化学過程の理解の基礎となる。ニトロメタンは紫外光吸収に伴い、初期解離過程として C-N 結合開裂による NO_2 を生成し、この NO_2 は化学発光のほか、二次解離により NO と O が生成する段階的な三体解離経路をもつことが知られている。193 nm 光解離・飛行時間型一次元並進エネルギー測定法を用いたニトロメタンの紫外光解離に関する研究[1]では、三体解離機構として電子励起状態の NO_2 が関与する以下の二つの反応機構が挙げられている。



major channel では紫外光吸収による C-N 結合開裂の後、 $\text{NO}_2(1^2B_2)$ が単分子解離し、 $\text{NO}(X^2\Pi)$ と $\text{O}(^3P)$ が生成する。一方、minor channel は生成 $\text{NO}_2(2^2B_2)$ がさらに一光子吸収し、 $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ と $\text{O}(^3P)$ に解離する二次光解離機構である。しかし、これら NO_2 の初期振電状態や C-N、N-O 二つの結合解離過程の詳細は未確定である。

本研究では、解離機構を敏感に反映する解離生成物の内部状態分布と散乱角度分布を観測し、得られた結果から、ニトロメタンの三体解離機構を詳細に解明することを目的とした。解離生成物の内部状態分布と散乱の異方性を得るために、ニトロメタンの光解離生成物(CH_3 , NO , O)に共鳴多光子イオン化法(REMPI)を用いた量子状態選別と、散乱分布画像観測法を適用し、散乱速度分布・角度分布を観測した。速度分布からは解離生成物の並進エネルギーと、対生成物の内部状態分布が得られる。これにより、状態選別検出が困難な解離性電子励起 NO_2 の内部状態分布を観測することができる。角度分布からは各フラグメントの起源が同定でき、解離機構解明への知見を与える。

0.5% $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{He}$ 試料を用いて、パルスバルブによってニトロメタンの超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光(213 nm; Nd:YAG レーザーの第五高調波)を照射し、ニトロメタンを解離させた。解離生成物である CH_3 および $\text{NO}(X^2\Pi, v=0)$ 、 $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$ を、それぞれ REMPI により状態選別イオン化し、MCP 検出器上で二次元射影された散乱分布画像を得た。

(1) CH_3 散乱分布測定

生成した CH_3 に 333 nm の紫外レーザー光を照射し、3p Rydberg 状態の 0_0^0 バンドの Q 枝を経由した(2+1) REMPI を用いて、その散乱分布画像(図1)を得た。散乱分布画像が

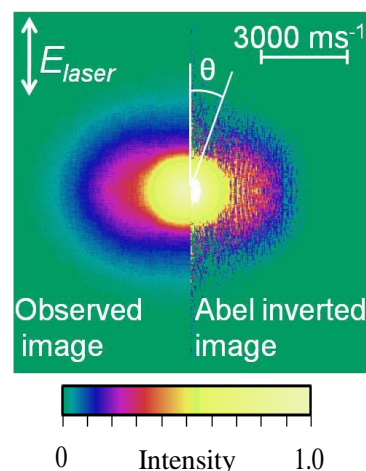


図1 CH_3NO_2 の 213 nm 光解離反応により生成した $\text{CH}_3(v=0)$ の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

ら得られた角度分布は低速成分が等方性、高速成分は負の異方性を示していた。並進エネルギー分布には、平均並進エネルギーが約4 kJ/molのシャープな成分と、約30 kJ/molのブロードな成分がみられた (図2(a))。この二成分分布は、193 nmの解離光を用いたHoustonら[1]のCH₃並進エネルギー分布でも観測されている。Houstonらは、この二つの成分が初期過程C-N解離後のNO₂ (2 ²B₂)とNO₂ (1 ²B₂)の生成に対応する、と解釈している。CH₃の回転励起状態 (図2(b)) 及び振動励起状態 (図2(c)) の速度分布では、高速成分に対する低速成分の比が小さくなっていった。

(2) NO散乱分布測定

生成したNO(X ²Π_{3/2}, v=0)に226 nmの紫外レーザー光を照射し、A ²Σ⁺状態を経由した(1+1)REMPIを用いて、その散乱分布画像を得た。REMPIスペクトルから得たBoltzmannプロットにより、平均内部エネルギーが3 kJ/molであることを得た。散乱分布画像から得られた速度分布 (図3) は低速一成分分布であった。また、角度分布は等方的であった。

(3) O原子散乱分布測定

生成したO(³P₂)に226 nmの紫外レーザー光を照射し、(2+1)REMPIを用いて、その散乱分布画像を得た。散乱分布画像から得られた速度分布 (図4) はNOと同様に低速一成分分布であり、平均並進エネルギーは5.8 kJ/molであった。また、角度分布は等方的であった。

CH₃(v=0)の低速ピークが三体解離するときの余剰エネルギーは11 kJ/molであり、測定したNO、O原子の並進・内部エネルギーの和と一致する。状態依存性分布より、余剰エネルギーがCH₃の内部エネルギーに分配された場合に、この経路が開かれないことは、余剰エネルギーが限られたものであることを示している。さらに、低速CH₃、NO及びOの角度分布は等方的である。以上のことは、これまで二光子解離経路と帰属されていた低速成分が、協奏的にC-N、N-O結合の解離が起こる一光子三体解離反応: CH₃NO₂ + hν → CH₃ + NO (X ²Π) + O (³P)であることを示唆している。

参考文献

- [1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992)

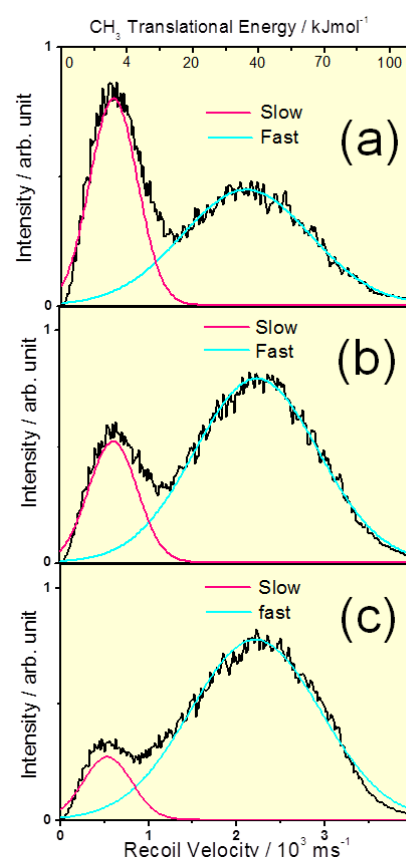


図2 生成 CH₃ の状態選別速度分布 (a) v=0, low J (b) v=0, high J (c) v₂=1, low J

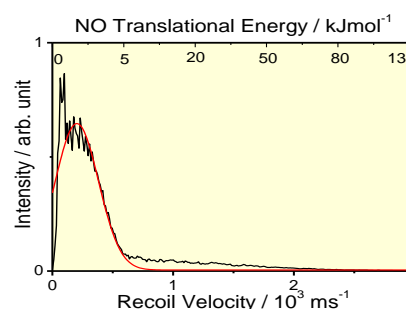


図3 生成 NO(X ²Π_{3/2}, v=0) の速度分布

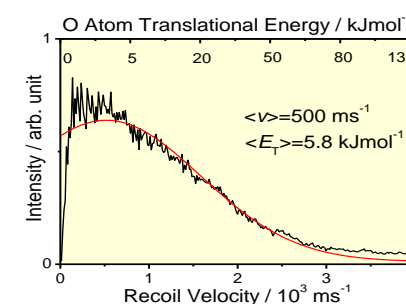


図4 生成 O(³P₂) の速度分布

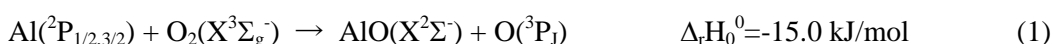
画像観測法による反応ダイナミクスの解明： $\text{Al}+\text{O}_2\rightarrow\text{AlO}+\text{O}$.

(兵庫県立大院物質) 本間 健二、宮下 一紀、松本 剛昭

Reaction dynamics studied by time-sliced velocity map imaging technique: $\text{Al}+\text{O}_2\rightarrow\text{AlO}+\text{O}$

(Univ. of Hyogo) Kenji Honma, Kazuki Miyashita, Yoshiteru Matsumoto.

【序】金属原子は様々な触媒反応の反応中心として広く使われており、基礎的な観点からも、様々な分子との相互作用に関心が持たれている。アルミニウム原子の酸化反応(1)は非常に速い反応で、ホウ素の酸化反応と並んで宇宙空間の飛翔体における推進動力源としても考えられておち、応用面からも興味深い系である。動力的興味からの研究も、実験・理論の両面からいくつかの報告がある。私たちも、交差分子線レーザー誘起蛍光法をもちいて、AlOの

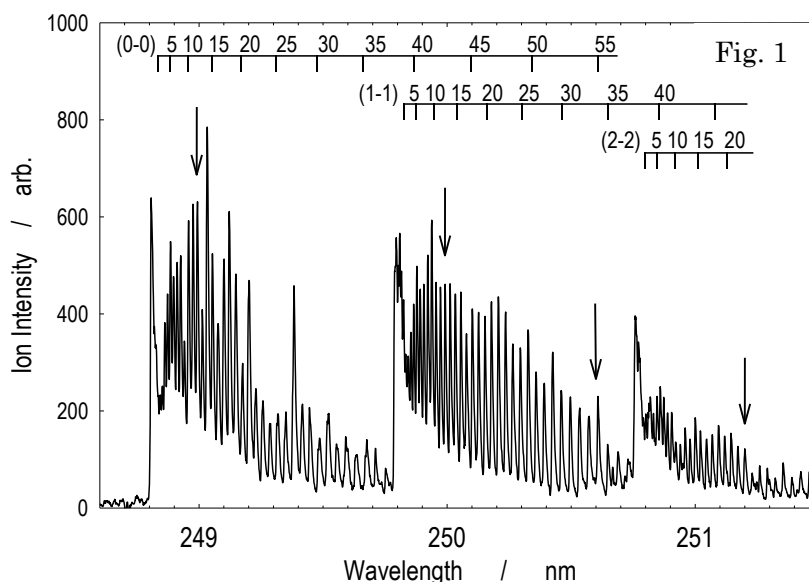


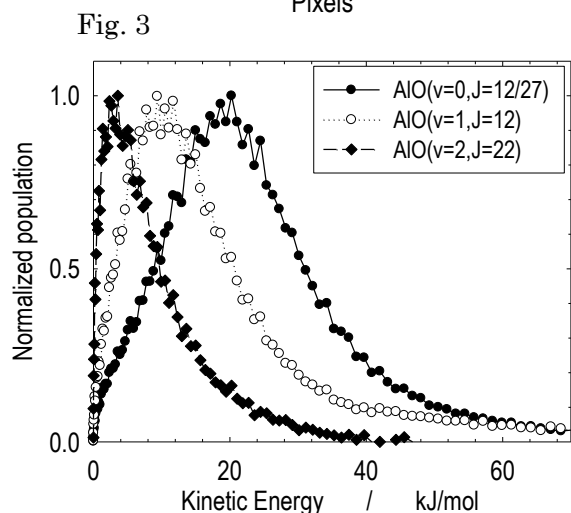
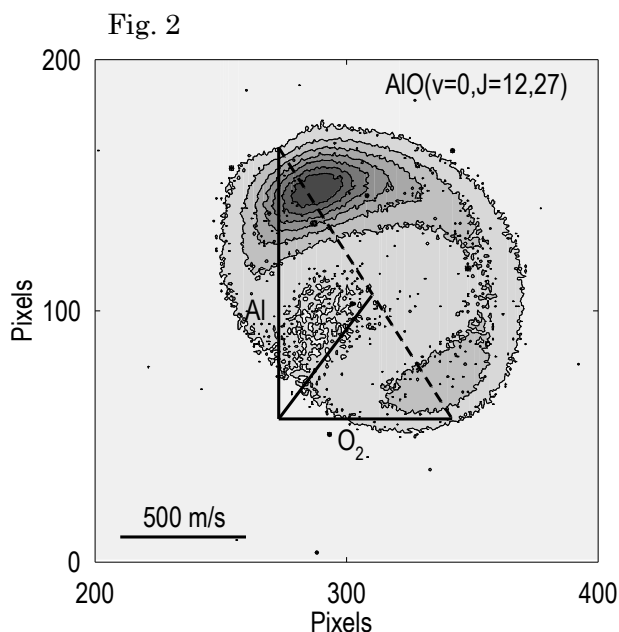
の振動準位 $v=0$ および 1 について回転状態分布を決定し、統計的に期待されるものよりもわずかに低い状態の分布が多いことを見いだした。つまり、反応は中間体を経て進むが、その寿命が十分長くはないか、反応出口において何らかの相互作用があると結論した[1]。

本研究では、交差分子線反応装置にレーザー多光子イオン化—飛行時間型質量分析計—2次元検出器を取り付け、反応(1)で生成するAlOの振動回転状態を選別した速度・角度分布の測定を行った。これにより、反応機構を直接反映した情報が得られると期待される。

【実験】YAGレーザー4倍波(266nm)によるレーザー蒸発で生成したAl原子は、パルスノズルから噴出した窒素をキャリアガスとして冷却し、スキマーを通した後にノズルスキマーで生成した O_2 ビームと交差させた。窒素は準安定励起状態 $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})$ を良く失活するので、本研究で用いたAlビームは大部分が基底状態 $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2})$ であると考えられる。AlOはその $\text{D}^2\Sigma\text{-X}^2\Sigma$ 遷移を介した(1+1)共鳴2光子イオン化を用いてイオン化した。Fig.1にそのイオン化

スペクトルを示す。図中に矢印で示した波長を用いてAlOをイオン化し、 AlO^+ をMCP-蛍光スクリーン検出器で2次元画像として観測した。MCPに30nsの高電圧パルスをかけて、 AlO^+ の飛行時間の中心を切り出した。衝突エネルギーは15.0kJ/molで測定を行った。

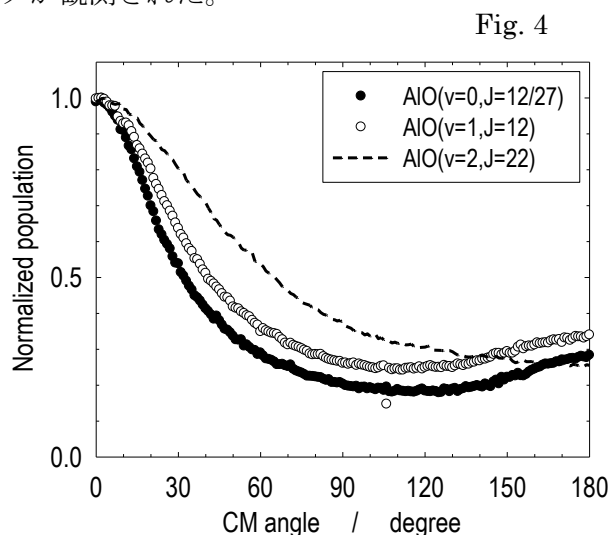




序で述べたように、反応(1)で得られる AIO の回転状態分布は、prior 分布に比べて低い回転状態の分布が多いことが報告されている。理論計算によると、 C_{2v} 対称性を持った AIO_2 (2A_2) が安定に存在すること、直接 $AIO+O$ を生成する経路はないことが報告されている。つまり、反応は、安定な中間体を経るが、その寿命はあまり長くないことが示唆されている。本研究では、振動・回転状態によらずに前方散乱に偏った角度分布が観測された。この異方性分布は、中間体の寿命がその回転周期と比べて短いことを示しており、回転状態分布に関するこれまでの結果と辻褃が合っている。

【結果と考察】Fig. 2 に $AIO(v=0, J=12,27)$ をイオン化して得られた 2 次元画像を示す。同時に示したニュートンダイアグラムからわかるように生成物 AIO は前方と後方にピークを持っているが、前方のピークははるかに強い。観測を行った他の振動回転状態でも、同様の結果が得られた。つまり、画像の大きさは、高い内部エネルギーを持つ状態については小さくなるが、いずれの場合も、前方散乱の強いピークが観測された。これらの画像を解析して得られた、生成物

の運動エネルギー分布と角度分布を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。エネルギー分布は、振動回転状態を選別しているが、Al および O_2 ビームの速度に広がりがあるためと、2 つの回転状態に対応する P 枝と R 枝が重なるために、それほど狭い分布は得られなかった。Figure 4 に示した角度分布は、画像から予測されるとおり、重心系の角度 0° にピークが観測された。



[1] Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **119**, 3641 (2003), Masayuki Ishida, T. Higashiyama, Yoshiteru Matsumoto, and Kenji Honma, *J. Chem. Phys.* **122**, 204312 (2005)..

2A09

配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ + 配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 反応における多次元立体効果

(阪大院理) 大山 浩, 丸山 哲士

Multi-dimensional steric effect in the reaction of aligned $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ + oriented $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$

(Osaka Univ.) Hiroshi Ohoyama, Satoshi Maruyama

[序] 反応系の自由度の増加に伴い、反応動力学過程にとって重要な自由度を反映した選択性は、統計的振る舞いの中に隠れてしまい、観測が困難となる。速度—速度ベクトル相関としての微分散乱断面積も等方的分布へ移行し、選択性の観測に有効でなくなると考えられる。他方、分子—分子系の衝突過程は、大自由度系でも常に分子の相対配向の組み合わせに依存した多次元的側面を持つと期待される。このため、ベクトル相関としての配向—配向相関は、複雑な多体系の研究においても選択性測定の有効な手法であると考えられる。このような見地から、大自由度系への動力学の展開を視野に入れて、今回、分子—分子系での配向—配向相関の測定を初めて試みた。

[実験] 放電励起で生成した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ を六極不均一磁場で状態選別し配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線とした。他方、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を六極不均一電場で状態選別し配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線とした。衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列は磁場により、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向は電場により独立に制御した。代表的な3つの $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置 Θ (平行(0°)、斜め(45°)、垂直(90°))、3つの $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ (N—端、O—端、ランダム) の計9つの相対配置の組み合わせにおいて (図1参照)、配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ と配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を交差させ、生成した $NO(A^2\Sigma^+)$ からの発光を光子計数した。

[結果] **配向分布:** 配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線の配向分布は、不均一磁(電)場内での軌跡シミュレーションにより求めた。得られた結果を図2に示す。

N₂ 配列依存性: 配向—配向相関の測定に先立ち、無配向 NO を用いた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性を測定した (図3)。衝突座標系での配列磁場角依存性は、顕著な Rank4 依存性を持つことがわかる。配向分布関数をもとに求めた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の立体オパシティ関数を図4に示す。 NO 配向で平均化した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性は配向角 $\theta_{VR} \sim 45^\circ$ において反応活性であることがわかる。この $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の配列依存性は、分子軌道 $N_2(2p\pi_g^*)$ の形状と良い相関を示すことから、 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌

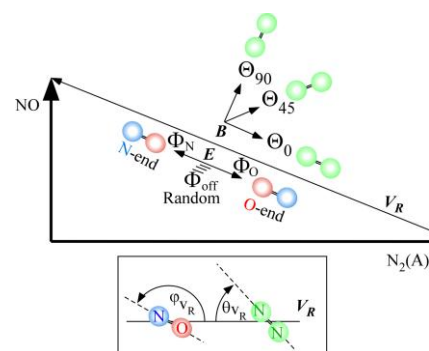


図1 衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置と $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ

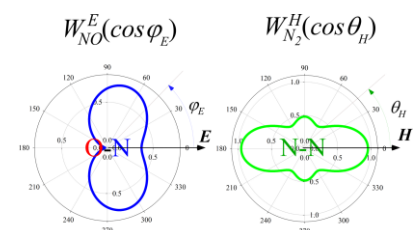


図2 配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子線及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 分子線の配向分布

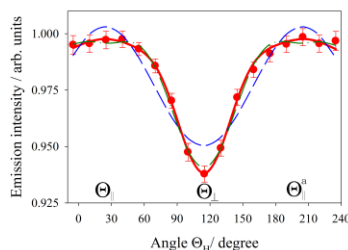


図3 $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列磁場角依存性

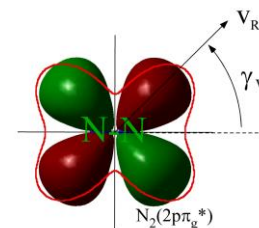


図4 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の立体オパシティ関数

道の重なりに支配される電子交換過程が重要であることが示唆される。

配向-配向相関 : 3つの $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列配置 Θ 、3つの $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向配置 Φ の計 9 つの相対配置の組み合わせにおける $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の測定結果を図 5 に示す。
 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ を配向させたことで、衝突座標系での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列磁場角依存性の Rank4 依存性がより顕著になることがわかる。また、 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向効果が小さいのに対して配列効果が顕著であることがわかる。さらに $NO(A^2\Sigma^+)$ の配列依存性が $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列により反転することがわかる。配列 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 及び配向 $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ の配向分布関数をもとに求めた多次元立体オパシティ関数を図 6 に示す。これより、下記の配向相関した反応性が見出された。(図 7 参照)

$NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 90^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ)$

$NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 0^\circ \& 180^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ)$

電子交換モデルとの比較 : $NO(A^2\Sigma^+)$ の生成には、(ET) $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ 、(BET) $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ 間の電子移動が必要である。得られた配向-配向相関を軌道重なるの側面から考察した (図 8)。 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌道の重なり (ET) は、 $NO(6\sigma)$ が等方的分布であることから、 $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ)$ で最大となり、 $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ)$ では大きな衝突径数でのみ可能であると期待される。一方、上記の配置での $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ の分子軌道の重なり (BET) は、実験で得られた配向相関と一致しない。図 8 の配置(1)(1')及び(2)(2')

は $NO(2\pi) - N_2(2p\pi_u)$ の分子軌道の重なるの観点からはそれぞれ同じ配置であるが、実験的には全く異なった反応性を示すことが分かる。このように、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のみに関する立体オパシティ関数 (図 4) では、 $NO(6\sigma) - N_2(2p\pi_g^*)$ の分子軌道の重なりに支配される電子交換過程により説明可能と思われていた結果が、配向-配向相関からは矛盾する結果となった。このように結合の組み換えのない比較的単純なエネルギー移動過程においても、静的なモデルによる反応予測が極めて困難であることが分かる。得られた配向-配向相関は、衝突座標系での分子の相対配置や衝突径数の違いがもたらす Franck-Condon 因子の緩和やエネルギー共鳴条件の改善などへの分子変形を伴う近距離での衝突ダイナミクスを反映したものと考えられる。

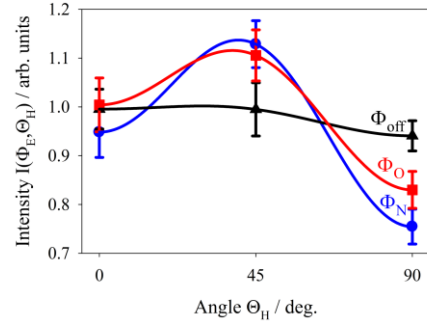


図 5 $NO(A^2\Sigma^+)$ 発光強度の相対配置依存性

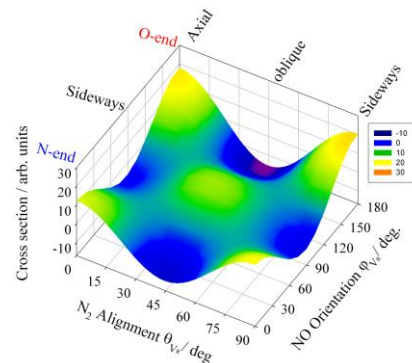


図 6 多次元立体オパシティ関数

Stereo Correlated Reactivity

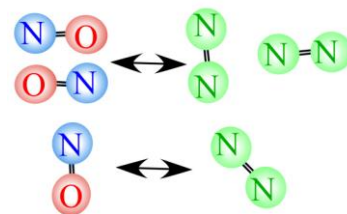


図 7 配向-配向相関

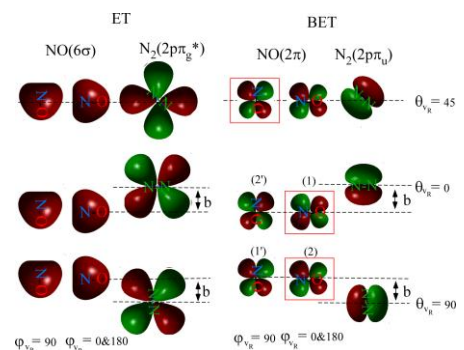


図 8 電子交換モデルと配向-配向相関の比較