

3P-001

## Ar ダイマーにおける Ar 2p→3d 共鳴 Auger 過程誘起の ICD 過程に関する研究

(東北大・多元研<sup>1</sup>, Univ. of Turku<sup>2</sup>, 愛媛大・理<sup>3</sup>, JASRI<sup>4</sup>, 産総研<sup>5</sup>)

木村美紅<sup>1</sup>, 福澤宏宣<sup>1</sup>, 坂井健太郎<sup>1</sup>, Mondal Subhendu<sup>1</sup>, 奥西みさき<sup>1</sup>, Kukk Edwin<sup>2</sup>,  
河野優太郎<sup>3</sup>, 長岡伸一<sup>3</sup>, 為則雄祐<sup>4</sup>, 齋藤則生<sup>5</sup>, 上田潔<sup>1</sup>

### Interatomic Coulombic decay in Ar dimer after Ar 2p→3d resonant Auger decay

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Univ. of Turku<sup>2</sup>, Ehime Univ.<sup>3</sup>, JASRI<sup>4</sup>, AIST<sup>5</sup>)

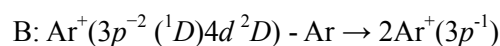
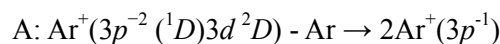
M. Kimura<sup>1</sup>, H. Fukuzawa<sup>1</sup>, K. Sakai<sup>1</sup>, S. Mondal<sup>1</sup>, M. Okunishi<sup>1</sup>, E. Kukk<sup>2</sup>,  
Y. Kohno<sup>3</sup>, S. Nagaoka<sup>3</sup>, Y. Tamenori<sup>4</sup>, N. Saito<sup>5</sup>, and K. Ueda<sup>1</sup>

イオン化された励起原子において、原子内での脱励起がエネルギー的に不可能な場合でも、近接原子が電子を放出することで脱励起することがある。この過程を原子間クーロン脱励起 (ICD; Interatomic Coulombic Decay) 過程という[1]。本研究では Ar ダイマーを用い、Ar 2p 電子を 3d 軌道へ光励起させ、共鳴 Auger 過程に続いて起こる ICD 過程の観測を試みた。

本実験は大型放射光施設 SPring-8 の直線偏光軟 X 線ビームライン BL27SU で行われた。光子エネルギーは Ar 2p→3d 励起エネルギーである 246.94 eV に設定した。Ar ダイマーは孔径 30 μm のピンホールを持つノズルに、Ar ガスを室温で約 3 気圧かけることで生成した。

本研究で用いた運動量同時計測法では、脱励起過程で生成される電子とイオンを、六角形ディレーライン型二次元検出器を備えた飛行時間型運動量分光計で計測する。図 1 に運動量分光計の概略図を示す。クラスタービームは分光計の上方から導入され、軟 X 線は紙面の前方から後方に入射する。電子とイオンの検出器は、軟 X 線とクラスタービームの交点を挟んで向かい合って設置されている。検出器に到達した荷電粒子の位置と時間を計測することにより、それぞれの荷電粒子の三次元運動量を決定した。

図 2(a)に Ar<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup>イオン対と同時に検出された電子のエネルギーと、生成された Ar<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup>イオン対の総運動エネルギー (KER; Kinetic Energy Release) との相関図を示す。ICD 過程では ICD 電子の運動エネルギーと KER の和が一定となるため、この相関図において ICD 過程は傾き -1 の線として現れる。図 2(b)は Ar<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup>イオン対と同時計測された電子のエネルギースペクトルを示す。図 2(c)は Ar<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup>イオン対の KER 分布を示す。共鳴 Auger 終状態のエネルギー状態や分岐比[2]との比較により、図中のピーク A, B において以下の共鳴 Auger 過程誘起の ICD 過程が起こっていると結論付けた。



共鳴 Auger 過程後に起こる ICD 過程の実験的な検証は本研究が初である。この新たに見出された共鳴 Auger 過程誘起の ICD 過程で特に重要なことは、系が特定の単色光を吸収すると ICD 過程がほとんど 1 に近い確率で起こり、特定のサイトに低エネルギー電子を生成することである。このことは例えば ICD と放射線損傷や放射線治療との関連を示唆するものである。

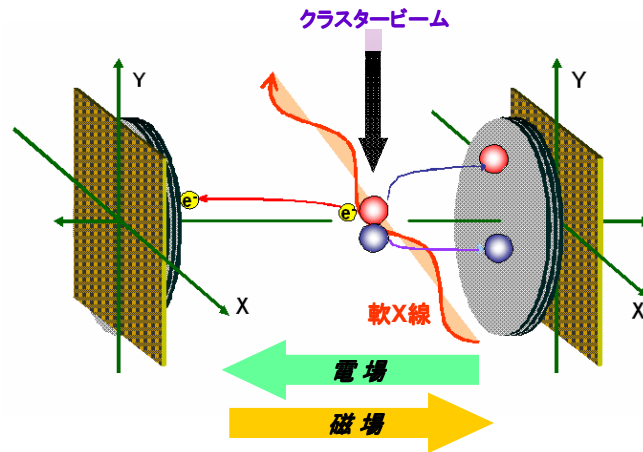


図 1. 運動量分光計の概略図.

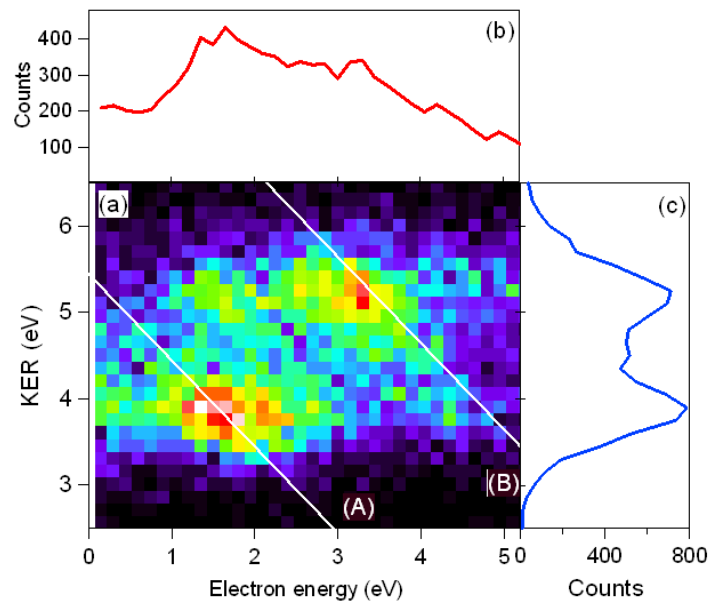


図 2. (a)  $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$  イオン対と同時に検出された電子のエネルギーと、 $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$  イオン対の KER との相関図。 (b)  $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$  イオン対と同時に検出された電子のエネルギースペクトル。 (c)  $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$  イオン対の KER 分布。

【参考文献】

- [1] L.S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4778 (1997).
- [2] M. Meyer, E. v. Ravan, B. Sonntag, and J. E. Hansen, *Phys. Rev. A* **43**, 177 (1991).

### 3P002

ヨウ化アリの紫外光解離におけるスピン軌道状態分岐機構の解明

(広島大院・理) ○住田聖太, 花田拓也, 山崎勝義, 高口博志

ヨウ化アリル( $C_3H_5I$ )は 220 nm と 270 nm 付近をピークとした 2 つの解離性吸収帯をもつ(図 1)。これらの吸収帯は、最も単純なヨウ化アルキル(R-I)である  $CH_3I$  のポテンシャルエネルギー曲面の構造と照らし合わせると、反発型ポテンシャルエネルギー曲面  $^3Q_1$ ,  $^3Q_0$ ,  $^1Q_1$  状態への遷移に相当する。 $^3Q_1$  と  $^1Q_1$  状態は  $R + I(^2P_{3/2})$ ,  $^3Q_0$  状態は  $R + I(^2P_{1/2})$  の生成経路に断熱的に漸近している。生成する異なるスピン-軌道状態のヨウ素原子  $I$  と  $I^*$  の間のエネルギー差(0.94 eV)は、 $C_3H_5I$  の紫外光解離における有効エネルギー(解離光波長 266 nm、213 nm に対してそれぞれ 2.81 eV、3.98 eV)に対して大きな割合を占める分裂幅である。このため、 $C_3H_5I$  の解離ダイナミクスは、解離に伴う  $I$  と  $I^*$  の大きなスピン-軌道状態分岐によって特徴づけられる。解離におけるスピン-軌道状態分岐比は、 $C_3H_5I$  の電子基底状態から電子励起状態への光吸収過程と、各電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面間の電子的断熱性によって決定される。共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルから得られる生成物終状態分布と、各共鳴波長における生成  $I$  原子の散乱分布は、光吸収から漸近領域への解離に至るまでの解離ダイナミクスを反映する。本研究では、2 つの吸収帯におけるスピン-軌道状態分岐機構の違いを解明することを目的に、これらのピークに相当する 213 nm と 266 nm の紫外光を解離光として用いて生成物の散乱分布の画像観測を行なった。

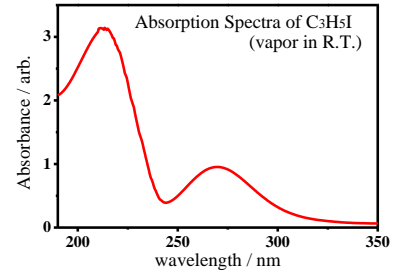
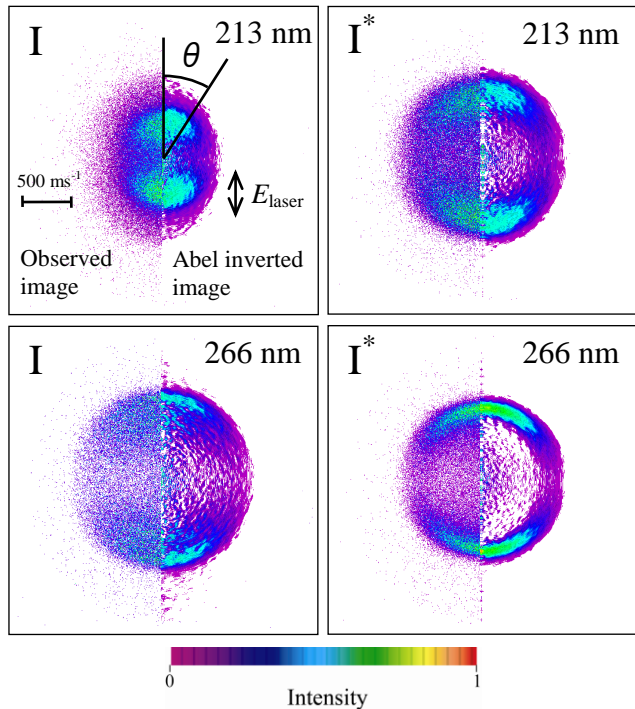


図 1.  $C_3H_5I$  の紫外光吸収スペクトル

YAG レーザーの第四高調波(266 nm)と第五高調波(213 nm)を解離光として、光解離 pump-probe 実験を行なった。ピエゾ素子駆動型のパルスバルブによって、He で 0.1 % に希釈した  $C_3H_5I$  の気体試料を真空チャンバー( $\sim 10^{-6}$  Torr)内に 10 Hz で噴出し、超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、 $I$  と  $I^*$  を生成した。この  $I$  と  $I^*$  に 303.5~307 nm の紫外レーザー光を照射し、 $6p$  Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いることで、状態選択的にヨウ素生成物を検出した。得られた REMPI スペクトルの強度から、どちらの解離波長でも  $I^*$  のスピン-軌道状態分岐比は 70 % 以上であり、 $I^*$  が優先的に生成していることが確認された。REMPI スペクトル上の  $I$  と  $I^*$  のピークに検出レーザー光の波長を固定し、MCP 検出器上に二次元射影されたそれぞれの散乱分布を CCD カメラで画像観測した(図 2)。



266 nm 光解離における散乱分布では、 $I^*$  の狭い速度幅をもつ分布に対し、 $I$  の分布は

図 2.  $C_3H_5I$  の 213 nm、266 nm 紫外光解離で生成した  $I(^2P_{3/2})$ 、 $I^*(^2P_{1/2})$  の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

比較的広がった速度分布であった。また、213 nm 光解離では、266 nm 光解離とは異なり、 $I^*$ より低速な  $I$  が生成していることを示した。

散乱分布画像(図 2)から得られた角度分布を微分散乱断面積の式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left[ 1 + \beta \left( \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right]$$

にフィッティングし、異方性パラメーター $\beta$ を決定した(図 3)。いずれの解離波長の角度分布も、 $I$ と $I^*$ はともに解離光偏光方向  $E_{\text{laser}}$  に関して正の異方性をもつ分布をしていたが、213 nm 光解離では、

266 nm 光解離に比べて低い  $\beta$  値を示した。得ら

れた  $\beta$  値に対して、解離に伴う反跳運動量が解離する C-I 結合方向のみに作用すると仮定した反発型モデルを適用して C-I 結合と遷移双極子モーメントのなす角を算出した結果、213 nm 光解離の  $I$ 、 $I^*$  ではそれぞれ  $36^\circ$ 、 $33^\circ$ 、266 nm 光解離ではそれぞれ  $24^\circ$ 、 $21^\circ$  であった。この解離波長による角度の違いは、266 nm と 213 nm の吸収帯励起状態の異なる電子的性質を反映していることを示唆していた。一方で、スピン-軌道状態の異なる  $I$ 、 $I^*$  間では  $\beta$  値の大きな変化は見られず、 $C_3H_5I$  の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状が  $I$  原子の散乱方向に影響を及ぼさない解離反応の出口領域で、スピン-軌道状態分岐が起こっていることが示唆された。

散乱分布画像(図 2)から、解離反応で  $I$  と  $I^*$  それぞれと対生成する  $C_3H_5$  ラジカルの内部エネルギー分布を求めた(図 4)。表 1 には、 $I$ 、 $I^*$  と対生成する  $C_3H_5$  ラジカルの平均内部エネルギーと有効エネルギーに対する内部エネルギー分配比を記した。213 nm 光解離における分配比は、266 nm 光解離に比べて、それぞれ 25 % 程度大きいことが示された。このことから、散乱角度分布(図 3)において 213 nm 光解離が 266 nm 光解離に比べて低い  $\beta$  値を示した原因として、フランクコンドン領域での各バンドの電子的性質を反映しているだけでなく、解離の際により大きな割合の有効エネルギーが C-I 結合を含む結合角の変角振動の励起に寄与したことも考えられた。また、213 nm 光解離では、生成する大半の  $C_3H_5$  が単分子解離( $C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$ )するために必要なエネルギー 2.75 eV 以上のエネルギーをもつことから、C-I 解離とともに解離を生じる可能性が示唆された。

## 参考文献

- [1] H. Fan and S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.* **125**, 144302 (2006).  
 [2] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **109**, 4767 (1998).

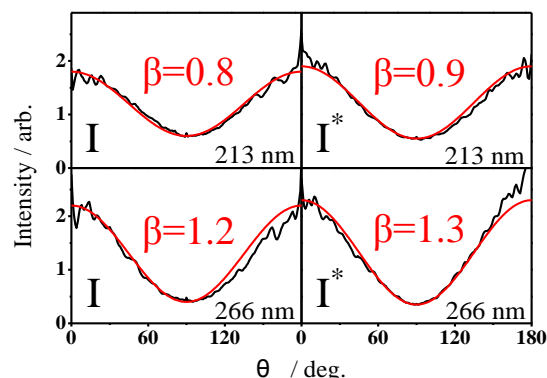


図 3.  $C_3H_5I$  の 213 nm、266 nm 紫外光解離で生成した  $I$  ( $^2P_{3/2}$ )、 $I^*$  ( $^2P_{1/2}$ ) の角度分布(黒線)と微分散乱断面積の式によるフィッティング曲線(赤線)

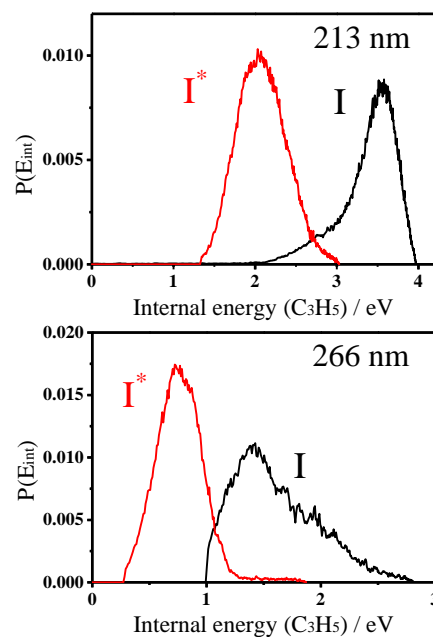


図 4.  $C_3H_5I$  の 213 nm、266 nm 紫外光解離で  $I$  ( $^2P_{3/2}$ )、 $I^*$  ( $^2P_{1/2}$ ) と対生成した  $C_3H_5$  ラジカルの内部エネルギー分布

表 1.  $C_3H_5$  ラジカルの平均内部エネルギーと内部エネルギー分配比

解離波長 / nm	対生成物	平均内部エネルギー / eV	分配比 (%)
213	$I$	3.47	88
	$I^*$	2.15	53
266	$I$	1.70	60
	$I^*$	0.80	28



動励起状態の  $C_2$  分子を観測した。LIF 励起スペクトル測定においては、干渉フィルターまたは分光器をバンドパスフィルターとして使用し、特定の波長の蛍光のみを検出することで放電からの発光による影響を抑えるだけではなく、目的の振電バンドのみを選択的に観測した。

【結果と考察】図 2 には一例として  $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$  ( $v = 10 - 6$ ) 遷移のスペクトルを示した。この遷移の下準位は、今回観測された中でも振電エネルギーが最も高い状態である。回転線まで分解したスペクトルを測定することで、 $C_2$  分子の  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Pi_u$ ,  $a^3\Pi_u$ , および  $c^3\Sigma_u^+$  電子状態について、これまでに観測されていなかった振動励起準位の項値と分子定数を決定した。本研究において、これまでに新たに観測した振動準位を図 3 に色を付けて示した。今回の実験では低い回転量子数を持つ遷移のみが観測されているため、決定された分子定数に関しては不確定な部分もあるが、各振電準位の項値については正確に決定されていると考えられる。

振動項値についての Dunham の展開式を用い、これまでに報告されている振動準位の項値から、今回新たに観測した振動準位の項値を見積もると、数波数程度で一致することがわかる(図 4)。しかし、 $C_2$  分子の各回転振電準位における 1 重項-3 重項状態のミキシングの大きさは、スピン-軌道相互作用をしている 2 準位間のエネルギー差に非常に敏感であり、異重項間遷移強度を正確に見積もろうとすれば、観測に基づいた項値および分子定数を用いて準位エネルギーを計算することが不可欠であろう。

相対論的効果と core-valence 電子相関を考慮し、MRCI(+Q)/aug-cc-pV6Z レベルで計算した  $C_2$  分子のポテンシャルを用いることで、図 3 に示したすべての振動準位の項値を  $10\text{ cm}^{-1}$  程度で、また回転定数についても 0.2% 以内でよく再現することが分かった。このことから、許容遷移強度の絶対値やスピン-軌道相互作用の行列要素等、 $C_2$  の異重項間遷移強度を計算するうえで実験から得ることの難しい情報に関しては、上記と同レベルの *ab initio* 計算によって妥当な値を見積もることができると考えられる。

講演までにはさらに多くの励起振動準位の観測を試み、決定した分子定数を報告する。

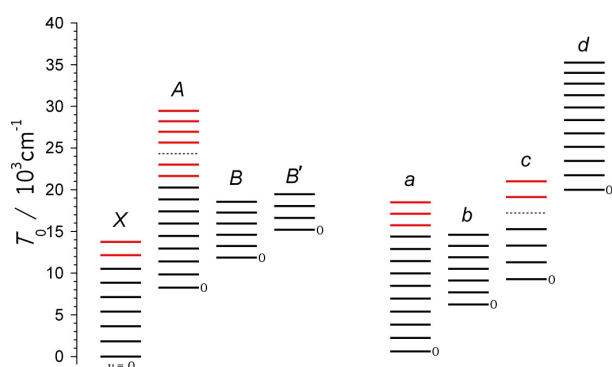


図 3:  $C_2$  分子の振電準位ダイアグラム。既知の振動準位は黒で、今回新たに観測された振動準位は赤色で示してある。破線は未観測の準位。

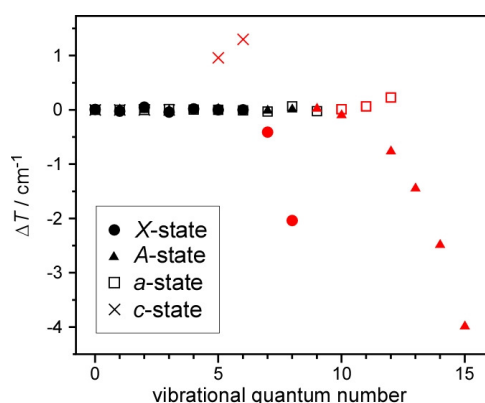


図 4: 既報準位(黒)から決定された Dunham 係数を用いて予測される振動項値と実験値との残差。赤色で示された準位が今回新たに観測された準位。

【参考文献】 [1]たとえば van Dishoeck & Black, *Astrophys. J.* **258**, 533 (1982)や Gredel *et al.*, *Astrophys. J.* **338**, 1047 (1989). [2]Le Bourlot & Roueff, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 157 (1986).

### 3P-004

気相赤外分光によるトリプタミン及びセロトニン水和クラスターの  
水素結合組み換えと水和構造ゆらぎに関する研究

(九大院理) 河野 友輝, 迫田 憲治, 関谷 博

Rearrangement and fluctuation of hydrogen bond in hydrated tryptamine and serotonin clusters revealed by infrared spectroscopy

(Kyushu univ.) Yuuki Kouno, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

【序論】生体内において、水素結合はタンパク質の構造決定や機能発現を司る重要な分子間相互作用の一つである。当研究室では、分子内にアミド基を持つホルムアニリド及びアセトアニリドの水和クラスターについて、光イオン化に伴う水素結合の再配向に関する研究を行ってきた。

本研究で扱うトリプタミン (TRA) は、アミノ酸の一つであるトリプトファンの側鎖のカルボキシル基が水素に置換された化合物である。

TRA の側鎖のアミノ基と、インドール環の NH 基は共にプロトン供与体として働き、またアミノ基の N 原子はプロトン受容体としても働く。中性及びカチオン状態では、この二つの官能基の相対的な水素結合能力が異なることが予想され、光イオン化により水素結合の組み換えが生じることが期待される。また、セロトニン (SERO) は、生体内における神経伝達物質の一つであり、TRA のインドール環の 5 位にヒドロキシル基が結合している。SERO についても、中性およびカチオン状態で、NH<sub>2</sub> 基、NH 基および OH 基の水素結合能力が異なることが予想される。そこで本研究では、TRA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> 及び SERO(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスターに注目し、

気相中における電子・振動分光、及び量子化学計算を行うことで、水和 TRA クラスター及び水和 SERO クラスターの水素結合組み換えを調査した。

【実験及び計算】超音速ジェット冷却された TRA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> 及び SERO-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルおよび赤外ディップ(IR-dip)スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (m062x/6-31++G\*\*, M06-2X/aug-cc-pVTZ)を用いて安定構造、振動スペクトル、及び IRC(Intrinsic reaction coordinate)を計算した。

【結果及び考察】TRA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の REMPI スペクトルにおいて、34958 cm<sup>-1</sup> に S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 0-0 バンドが観測された。TRA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は、S<sub>0</sub> 状態において水分子がアミノ基に対してプロトンドナーとして水素結合していることが報告されている[1]。

図 3(a)は、S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 0-0 バンドを経由して生成した D<sub>0</sub> 状態における [TRA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> の IR-dip スペクトルである。

また、図 3(b),(c)は、図中に示されたクラスターカチオンの安定構造から予測される理論 IR

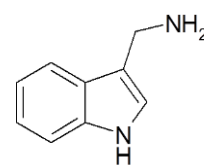


図1: Tryptamine

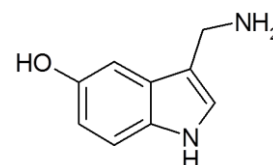


図2: Serotonin

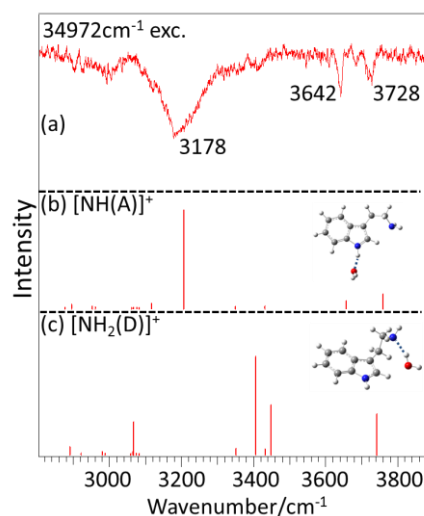


図3: カチオン状態でのIR-dipスペクトル及び各構造の理論スペクトル

スペクトルである。図 3(a)では、 $3178\text{cm}^{-1}$  付近にブロードで吸収強度の大きな振動バンドが観測されている。また、 $3642$ 、 $3728\text{cm}^{-1}$  にシャープな振動バンドが観測されている。この振動構造を最もよく再現するのは、図 3(b)の理論スペクトルである。このクラスターカチオンはインドール環の NH 基と水分子が、 $\text{NH}\cdots\text{O}$  水素結合を形成しており、水分子はプロトンアクセプターとして働いている。また、図 3(c)の構造異性体は、今回実験で得られたスペクトルを再現するような理論スペクトルを示しておらず、カチオン状態においては、図 3(c)に対応するクラスターはほとんど存在していないと結論できる。

以上の結果から、 $S_0$  状態において、側鎖のアミノ基と水分子から形成されていた  $\text{N}\cdots\text{HO}$  水素結合が光イオン化に伴って解離し、新たにインドール環の NH 基と水分子の間に  $\text{NH}\cdots\text{O}$  水素結合が生成した、即ち、水素結合の組み換えが生じたことが明らかとなった。この結果は、TRA の 2 つの官能基の水素結合形成能力は、電子状態によって大きく変化することを示しており、カチオン状態においては、NH 基が最も有利な水素結合サイトであると言える。

さらに、量子化学計算を用いて

TRA-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> の光イオン化に伴う水素結合組み換えの経路に関して調査したところ、図 4 に示す経路が得られた。図 4 では、カチオン状態で観測された  $[\text{NH}(\text{A})]^+$  構造のほかに、 $[\text{NH}_2(\text{D})]^+$  構造および中間体も安定構造として得られている。しかし、実測のスペクトルにこの 2 つの構造は観測されていない。そこで、各安定構造の振動状態密度を計算してみると、観測された  $[\text{NH}(\text{A})]^+$  構造が他の構造と比べ、3 桁程度大きな値をもつことが分かった。よって、 $[\text{NH}(\text{A})]^+$  構造は、エネルギーに加え、エントロピー的にも有利であることが分かった。また、図 4 を見ると、水素結合の組み替えと共に TRA<sup>+</sup>の側鎖の立体配座が大きく変化していることが分かる。TRA<sup>+</sup>単量体も同様に側鎖の立体配座が大きく変化するが、単量体の場合は、立体配座の変化に対してポテンシャル障壁が存在しない。一方、 $[\text{TRA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  では、立体配座の変化に対して、2 つのポテンシャル障壁が存在する。このことは、TRA<sup>+</sup>に水 1 分子が水素結合することで、側鎖の再配向が妨げられる、即ち、水 1 分子が側鎖の再配向に対して摩擦源となっていることを示している。

さらに SERO-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> クラスターについても REMPI スペクトル、及び  $S_0$  状態と  $D_0$  状態の IR-dip スペクトルを測定し、光イオン化に伴う構造変化を調査した。また、 $D_0$  状態における SERO-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> の水和構造揺らぎと比較するため、 $S_0$  及び  $D_0$  状態における 5-methoxy-tryptamine(MTRA)-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> クラスターの IR-dip スペクトルを測定した。MTRA は SERO のヒドロキシル基がメトキシ基に置換されており、その部位に水素結合能力はない。SERO-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> 及び MTRA-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> のデータを比較することで、水和構造ゆらぎに関する詳細な知見が得られた。当日はこちらの実験結果も紹介する。

[1] T. S. Twier, J. Phys. Chem. A **105**, 8827 (2001)

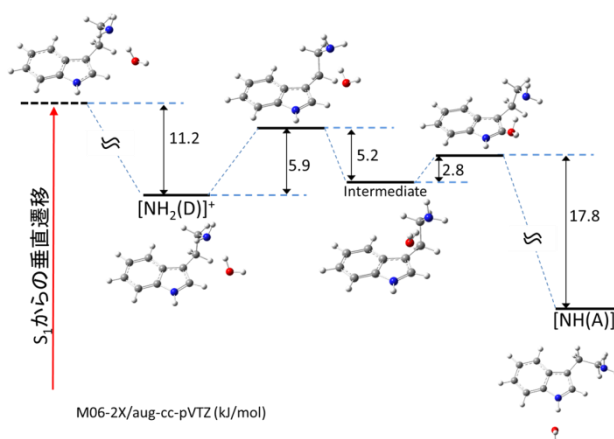


図4: 量子化学計算によって得られたカチオン状態におけるTRA-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub>の水素結合組み換えの経路



### 3P-005

7-Azaindole 水和クラスターにおける水素結合組み換えと励起状態プロトン移動の研究

(九州大学)池上 勇人, 迫田 憲治, 関谷 博

Spectroscopic study on the H-bonded rearrangement and the excited state proton transfer in 7-Azaindole( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ ( $n=2,3$ ) cluster

(Kyushu Univ.) Hayato Ikegami, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

**【序】** 水素結合ネットワーク中におけるプロトン移動は、生体反応において重要な役割を果たしている。我々は生体分子のモデル系として7-Azaindole [7AI] の溶媒和クラスターに注目して研究を行っている。過去の研究から、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  の  $S_1$  状態では励起状態プロトン移動 (ESPT) が起こるが、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  (図1) の  $S_1$  状態においては、振動余剰エネルギーの小さな領域では ESPT が起こらないことが示されている。しかしながら、最近の研究から、 $S_1$  状態において、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の振動余剰エネルギーが大きくなるに従い、各振電状態の寿命が短くなることが明らかにされた。そこで本研究では、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の電子スペクトル及び  $S_1$  状態における IR スペクトルを測定することで、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の励起状態ダイナミクスを調査した。

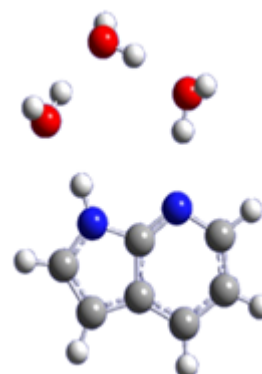


図1 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  クラスタ

**【実験】** 超音速ジェット法によって生成した 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の蛍光励起 (FE) スペクトル、および  $S_1$  の各振電状態における IR スペクトルを測定した。FE スペクトルでは、色ガラスフィルターを用いて、検出する蛍光の波長領域を選別した。

IR スペクトルの測定では、FE スペクトルで帰属された 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の各振電状態にポンプ光を固定して、各振電状態の IR スペクトルを測定した。

**【結果と考察】** 検出する蛍光の波長領域を変化させたときの FE スペクトルを図2に示す。過去に報告された 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$  および 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の共鳴2光子イオン化 (R2PI) スペクトルとの比較から、図1に観測された各振電バンドの帰属を行った (●: 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$ , ■: 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$ )。図 2(c)では、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の  $S_1$ - $S_0$  0-0 バンドが観測されているが、500 nm よりも長波長側の蛍光を検出した FE スペクトル (図 2(a),(b)) では、7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の 0-0 バンドは観測されていない。しかしなが

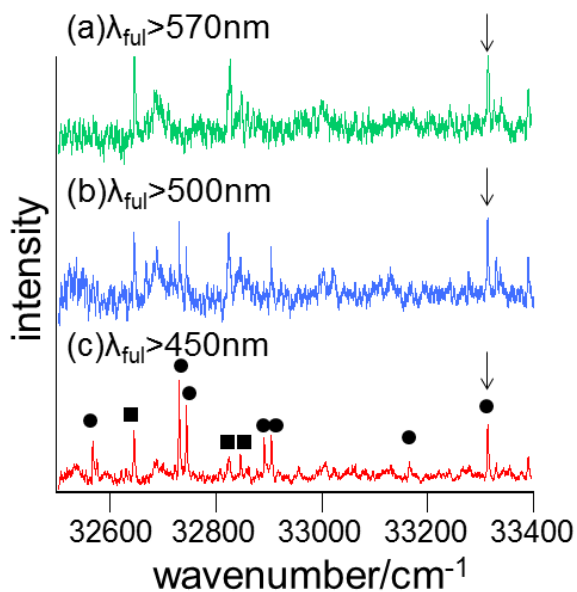


図2 7-AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$  の FE スペクトル

(●: 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_2$ , ■: 7AI( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_3$ , ↓: 33313 $\text{cm}^{-1}$ )

ら,  $33313\text{ cm}^{-1}$  (図 2 ↓) に観測されている  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の分子内振動 ( $7\text{Al}$  の骨格振動) に注目すると,  $570\text{ nm}$  よりも長波長の蛍光のみを観測している図 2(a) においても, 明らかに振電バンドが観測されている. このことは,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の  $S_1$  状態において, 振動余剰エネルギーが  $+745\text{ cm}^{-1}$  以上の領域では, ESPT が生じていることを示している.

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の各振電バンドに UV 光を固定して測定した,  $S_1$  状態における IR スペクトルを図 3 に示す. 0-0 バンドをプローブしたときに得られた IR スペクトルでは,  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  付近に亘って非常にブロードな振動バンドが観測されている. ( $3100\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  に観測されている比較的シャープなバンドは,  $S_0$  状態の振動バンドである.)

我々は, このブロードな振動バンドを水素結合した NH 基および OH 基の伸縮振動に帰属した. NH/OH 伸縮振動領域に注目して図 3 の各 IR スペクトルを比較してみると, 0-0 バンドをプローブしたときに比べ,  $+162\text{ cm}^{-1}$  以上に観測される振電バンドをプローブしたときのほうが, NH/OH 伸縮振動バンドがブルーシフトしていることが分かる. このことは,  $S_1$  状態において,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  に振動余剰エネルギーを与えると,  $7\text{Al}$  と水分子とで形成される水素結合ネットワークが変化していることを示している. ここで,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドにおける IR スペクトルを見てみると, 0-0 バンド, 及び  $+176\text{ cm}^{-1}$  以降の振電バンドを励起したときと比べて, NH/OH 伸縮振動バンドの位置および形状が若干異なっていることが分かる. 0-0 バンド, 及び  $+176\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドを励起したときの IR スペクトルを 31% と 69% の割合で合成すると,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の IR スペクトルが良く再現できることが分かった. このことは,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドを励起すると, 0-0 状態で安定であった水和構造と, 水素結合ネットワークが変化した別の水和構造が共存していることを強く示唆している.

過去の研究から,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  は  $S_0$  状態において,  $7\text{Al}$  と水 3 分子が環状水素結合を形成した planer 構造として存在することが知られている. そのため, 0-0 バンドの蛍光は, planer 構造からの蛍光と考えられる. 一方, パリ南大のグループが測定したピコ秒レーザーを用いた R2PI スペクトルから,  $S_1$  状態の  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  に振動余剰エネルギーを与えることによって, planer 構造から非平面環状水素結合構造である cyclic 構造に異性化することが強く示唆されている. 今回の IR スペクトルの測定から,  $S_1$  状態において,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の水和構造が変化していることは明らかに出来たが, スペクトルが非常にブロードなため, 詳細な構造の解明は不可能である. 今後は量子化学計算との比較などから,  $S_1$  の高振電状態において, どのような水素結合ネットワークの変化が起こっているかを詳細に調査する必要がある.

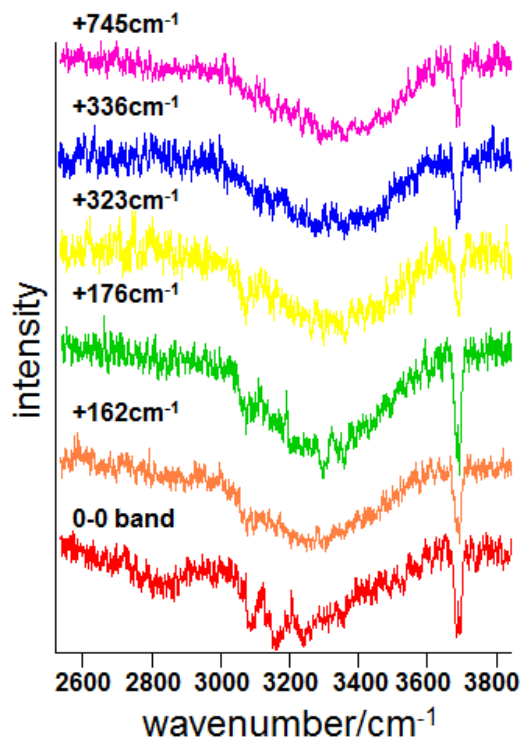


図3  $7\text{-Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の IR スペクトル

CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br のマイクロ波スペクトル

(東邦大理<sup>1</sup>, 静岡大理<sup>2</sup>, U. Lille<sup>1,3</sup>, Kean U.<sup>4</sup>) 酒井翔平<sup>1</sup>, ○谷口琴美<sup>1</sup>,  
尾関博之<sup>1</sup>, 岡林利明<sup>2</sup>, Stephane Bailleux<sup>3</sup>, Denis Duflot<sup>3</sup>, William Bailey<sup>4</sup>

【序】大気中に存在する有機ハロゲン化合物のうち、ヨウ素を含むものは塩素や臭素を含む化合物と比較して光分解しやすいため、対流圏オゾンの消長といった重要な大気化学過程に関与すると考えられている。我々はこれまで対流圏ヨウ素化学ネットワークを構成する分子を対象に、高分解能分子分光法による分光学的研究を進めてきた。<sup>1)-3)</sup> 今回我々は CH<sub>2</sub>IX 型の分子 (X=F,Cl,Br,I) のうち、高分解能分光が唯一適用されていなかった X=Br について、マイクロ波領域からミリ波領域にわたり純回転スペクトルの測定を行った。

【実験】静岡大学の Balle-Flygare 型フーリエ変換マイクロ波分光計、および東邦大学の周波数変調型ミリ波・サブミリ波分光計を用いて CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br の純回転スペクトルを 20 – 180 GHz の周波数範囲で測定した。これまでに 20-30 GHz のマイクロ波領域で約 900 本、120-180 GHz のミリ波領域で約 400 本のスペクトル線を検出し、それぞれについて遷移周波数を求めた。周波数測定誤差はマイクロ波領域で約 3 kHz、ミリ波領域で約 30 kHz である。

【スペクトルの解析】スペクトルの解析にあたっては以下の Hamiltonian を用いた。

$$H = H_{Rot} + H_{eQq}(I) + H_{eQq}(Br) + H_{NSR}(I) + H_{NSR}(Br)$$

ここで  $H_{Rot}$  は 6 次の遠心力効果による分子の変形までを考慮した Watson の S-reduced Hamiltonian、 $H_{eQq}$  および  $H_{NSR}$  はヨウ素核および臭素核の核四重極相互

作用および核スピン回転相互作用をそれぞれ表す。CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br はヨウ素核 (核スピン  $I_I = 5/2$ ) および臭素核 (核スピン  $I_{Br} = 3/2$ ) による超微細相互作用 (核四重極相互作用および核スピン回転相互作用) により、1 本の回転準位が 24 本に分裂する。さらに臭素には二種類の同位体 (<sup>79</sup>Br および <sup>81</sup>Br) が 1:1 の同位体

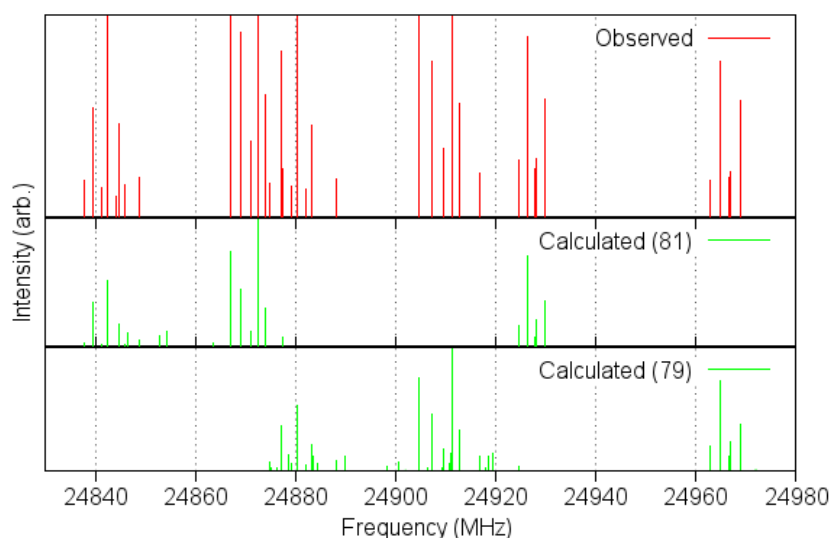


図1 24.9GHz 付近における CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br のスペクトル  
実測値 (上段) と、計算値 (中段および下段)

比で存在するため、観測される  $\text{CH}_2\text{IBr}$  のスペクトルは極めて複雑なものとなる。スペクトル線の量子数の帰属は、回転の角運動量を  $N$  として、 $F_1 = N + I_1$ ,  $F = F_1 + I_{\text{Br}}$  とする角運動量の結合様式を用いて行った。

まずスペクトルの帰属の手がかりとして、密度汎関数法 (B3LYP with SDB-cc-pVTZ) による構造最適化計算を行い、この分子の回転定数 ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) をそれぞれ推定した。併せて全電荷分布を計算し、核四重極相互作用定数 ( $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$ ,  $\chi_{cc}$ ,  $\chi_{ab}$ ) の大きさを見積もった。こうして得られた数値を *a priori* としてスペクトルパターンを予測し、観測値との比較を行ったところ、マイクロ波領域で観測された約 900 本のスペクトル線のうち、24.9 GHz 付近の 47 本が最低回転準位間の遷移 (回転量子数としては  $1_{11}-0_{00}$ ) に由来するものであることがわかった。

これらの帰属を試みた結果、図 1 に示す通り  $^{79}\text{Br}$  および  $^{81}\text{Br}$  同位体種の超微細構造スペクトルが混在したものとして説明できた。この帰属により精度よく決定できたヨウ素核および臭素核の核四重極相互作用定数の情報を用いてマイクロ波領域の残りのスペクトル線を調べたところ、図 2 のように観測されたほぼすべてのスペクトル線に関して量子数の帰属が可能になった。

ミリ波領域で観測されるスペクトルはマイクロ波領域でのそれと較べ遠心力効果が大きく表れていると考えられ、本予稿執筆時点では量子数の帰属は 200 本程度にとどまっている。しかし今後さらに追加測定と帰属の作業を進めていくことにより、 $\text{CH}_2\text{IBr}$  の分子定数を完全に決定できるようになるものと考えている。

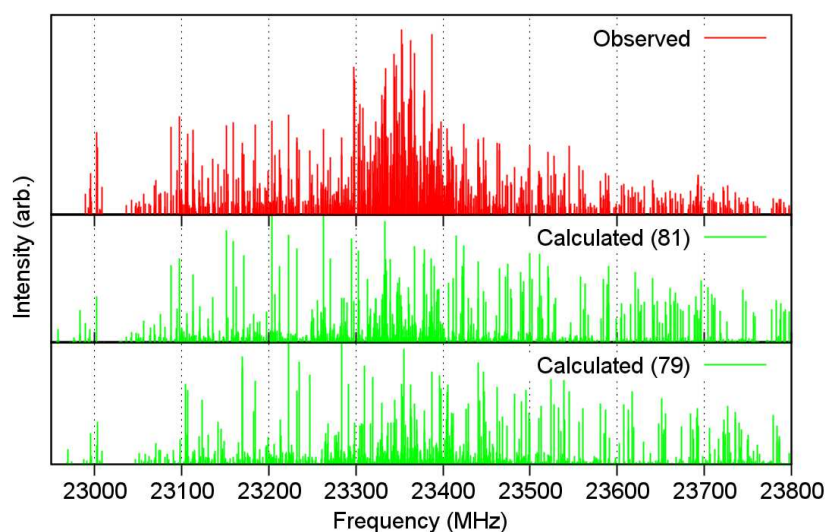


図 2 23 GHz 帯における  $\text{CH}_2\text{IBr}$  のスペクトル  
実測値 (上段) と、計算値 (中段および下段)

## References

- 1) H. Ozeki, and S. Saito, J. Chem. Phys. **120**, 5110 (2004).
- 2) S. Bailleux, P. Kania, J. Skrinsky, T. Okabayashi, M. Tanimoto, S. Matsumoto, and H. Ozeki, J. Phys. Chem. A **114**, 4776 (2010).
- 3) S. Bailleux, H. Ozeki, S. Sakai, T. Okabayashi, P. Kania, and D. Duflot, J. Mol. Spectrosc. **270**, 51 (2011).

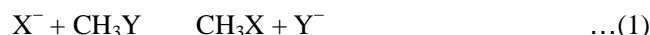
## Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)錯体及び I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)錯体の構造に及ぼす 水分子溶媒和効果の研究

(広島大院・理) 樽野 英二郎, 土井 啓右, 井口 佳哉, 江幡 孝之

Effect of the solvation by water on the structures of Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br) and I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br) complexes

(Hiroshima Univ.) Eijiro Togano, Keisuke Doi, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

【序】ハロゲン化物イオン X<sup>-</sup>とハロゲン化メチル CH<sub>3</sub>Y の反応



は, S<sub>N</sub>2 反応の代表的な例であり, 凝縮相および気相でその反応速度定数が測定されている<sup>1</sup>. 凝縮相における本反応は, 水等のプロトン性極性溶媒の混入により反応が大きく阻害されることが知られている<sup>2</sup>. 我々はこの反応性に対する溶媒効果を分子レベルで理解することを目的としている. 当研究室では, これまでに赤外光解離分光法と量子化学計算により I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 0–3) の構造を決定し, 水分子が I<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>I の反応を阻害するメカニズムについて研究を行ってきた. さらに, Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> について同様の実験を行い, ハロゲンアニオン X<sup>-</sup>のイオン半径が水分子の溶媒和効果に及ぼす影響を考察した. 今回はその延長として, I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を対象に実験し, 主にハロゲン化メチル(CH<sub>3</sub>Y)側のハロゲンの種類と水分子溶媒和効果の関係性について考察した.

【実験】パルスノズルにより CH<sub>3</sub>I 及び CH<sub>3</sub>Br(0.1–0.5%)/H<sub>2</sub>O(0.1–0.6%)/Ar の混合ガスを真空中に導入し, 電子銃によりイオン化し分子クラスターイオンを生成した. 生成したイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別し, マスゲートにより目的のイオン X<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Y)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (X, Y = I or Br, n = 0–3)を取り出した. このイオンに波長可変の IR レーザを照射して振動励起し, 生成したフラグメントイオンをリフレクトロンで質量分析し検出した. 検出したフラグメントイオンの収量を IR レーザの波数に対してプロットすることにより赤外光解離スペクトルを得た. また, 量子化学計算により X<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Y)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の構造最適化および振動解析を行い, 計算で得られた振動スペクトルと実測の赤外光解離スペクトルを比較することにより, その構造を決定した.

【結果と考察】まず n = 1 について, 図 1 に (a) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, (b) Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, (c) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の赤外光解離スペクトルを示す. これまでの研究で, I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> には安定な異性体が 2 種類存在することが分かっている. 図 1 (a) の 3369 cm<sup>-1</sup> と 3432 cm<sup>-1</sup> のバンドはそれぞれ異なる異性体の H-bonding した OH 伸縮振動に帰属される. また, 3230 cm<sup>-1</sup> の小さなバンドは H-bonding した OH 伸縮振動と水分子の変角振動(約 1600 cm<sup>-1</sup>)の二倍音の

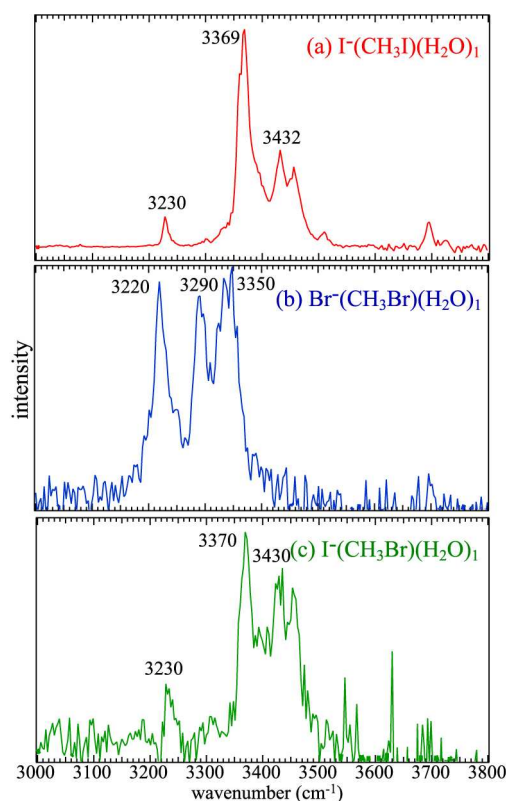


図 1. (a) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, (b) Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, (c) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の赤外光解離スペクトル

Fermi 共鳴により現れたもので、 $3369\text{ cm}^{-1}$  のバンドと対になっていると考えられる<sup>3</sup>。次に (b) の  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_1$  では、(a) と比べてバンドが全体に  $80\text{ cm}^{-1}$  程度レッドシフトしている。このことから  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$  クラスタイオンは  $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})$  クラスタイオンよりも強く水分子と相互作用しているといえる。(b) では Fermi 共鳴により出現した  $3220\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの強度が (a) と比べて明らかに大きくなっている。これは水分子が水素結合しているハロゲンアニオンを  $\Gamma$  から  $\text{Br}^-$  に替えることで OH 伸縮振動がより振動数低下し、水分子の変角振動の二倍音との Fermi 共鳴が強くなったためである<sup>3</sup>。(c)  $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  の赤外スペクトルを見ると、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  とほぼ同じ波数にバンドが現れている。よって  $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  と  $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  の水和構造は類似しており、水和構造はハロゲン化メチルの種類に依存しないことがわかる。

このことは水分子の配位数を増やしても同様である。図 2 は水分子を 2 個付着させたクラスタイオンの赤外光解離スペクトルである。過去の研究で (a) における

主要な 4 本のバンド ( $3210, 3290, 3355, 3505\text{ cm}^{-1}$ ) については安定な 2 種類の異性体によって既に帰属がなされている。(b) のスペクトルはピークが比較的にブロードであるため、振動数計算の値と比較しても正確な帰属が困難であるが、(a) と比較して全体的によりレッドシフトしていることで Fermi 共鳴が強くなり、OH 変角振動の 2 倍音に相当する  $3200\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度が大きくなっていると考えられる。一方、(a) と (c) のスペクトルを比較すると、ピーク強度は異なるものの、それぞれのバンドの構造はほぼ同じである。つまり水分子が 2 つ存在する場合でも、2 つの水分子はどちらもハロゲンアニオンとのみ強く相互作用しており、ハロゲン化メチル中のハロゲン原子の種類の違いはクラスタ構造にあまり影響を与えていないことがわかる。

以上のことから分子クラスタイオン  $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{Y})$  が水和する際、少なくとも水分子数が 2 までの場合では、水分子はほとんどハロゲンアニオン側に配位し、ハロゲン化メチルとの相互作用は非常に小さいことがわかった。これは水等のプロトン性極性溶媒が反応物の求核試薬に溶媒和して反応物を安定化させるという一般的な認識と矛盾しない結果である。

今後は分子クラスタイオン  $\text{X}^-(\text{CH}_3\text{Y})$  に対して更に多くの水分子を溶媒和させたクラスタの構造を決定し、水分子がいくつ溶媒和したときにハロゲン化メチルとの相互作用が重要になるのか、また  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応座標に対するポテンシャルエネルギー曲面はどの様に変化するのかを調査する予定である。

【参考文献】<sup>1</sup> Mikosch et al., *Science* 2008, 319, 183–186.

<sup>2</sup> For instance, Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E., *Organic Chemistry*, 4th ed; W.H.Freeman and Co.: New York and Basingstoke, 2003.

<sup>3</sup> Ayotte et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12361–12362

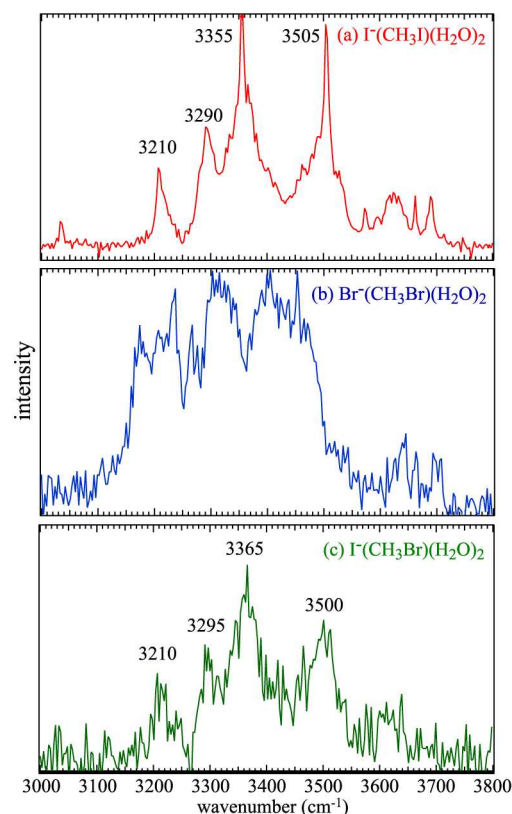


図 2. (a)  $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_2$ , (b)  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2$ , (c)  $\Gamma(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_2$  の赤外光解離スペクトル

(城西大院理)○勝家 俊介、角田 典雅、堀合 公威、上原 博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left( 1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J + 1) \quad (1)$$

$$+ \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left( 1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B / 2) \xi + \delta\Delta_B / 2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による非常に精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、fit の結果物理的意味が明瞭な分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。<sup>1)</sup> (1) の Schrödinger 方程式の解法は解析的であり、パラメーターは伝統的分子定数に基づくものである。現在多く行なわれている numerical fit<sup>2)</sup> は伝統的分子定数を無視している。

以前我々は分子構造総合討論会で GaF,  $\Delta v=1$  band の観測結果を報告した。<sup>3)</sup> しかし、本解析の精度が非常に高いこと、試料と校正スペクトルを同時に観測すること、ORIGIN あるいは OPUS によるスペクトル線形 fit で決定される波数精度が非常に高いこと、を考えるとこれらの改善がなされた現時点で、GaF の高精度なスペクトルを得て、(1) に与えられる分子定数を決定することに意味があると考え、実験を行なった。

【実験】正確にスペクトルを校正するためには GaF スペクトルと校正スペクトルを同時に観測する必要がある。校正は CO<sub>2</sub> v<sub>2</sub> band で行なった。GaF の発光を分光器に導入した後、CO<sub>2</sub> 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する図 1 に示した配置にして測定した。GaF は、AlF<sub>3</sub> 15g と Ga 10g を混合し Ar 80 hPa と共に充填した高温試料セルを 1600°C に加熱して生成し観測した。分解能 0.010 cm<sup>-1</sup>、積算回数 297 回の結果を図 2 に示した。

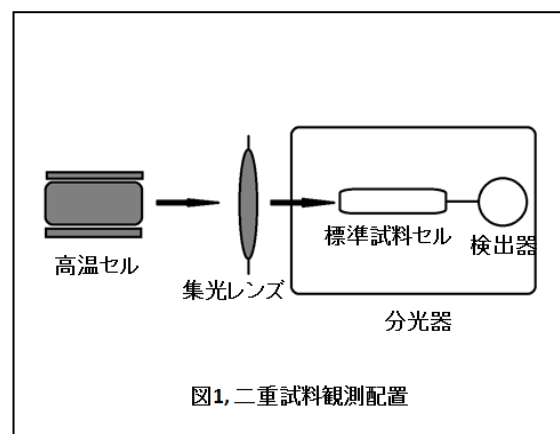


図2のGaFスペクトルはMCT検出器のカットオフによりR枝のみが観測されている。

【解析・結果】CO<sub>2</sub>標準波数は、Guelachvili, Raoの本の表を用いた。CO<sub>2</sub>スペクトルに対するObs-Standardを図3に示した。較正曲線は直線であり、fitのσは0.00030 cm<sup>-1</sup>である。GaF, CO<sub>2</sub>のスペクトル波数は全てOPUSのVoigt線形fitで決定した。この較正曲線により較正した<sup>69</sup>GaF ν=1-0 bandのスペクトルを我々が以前測定した当該スペクトルの報告値<sup>3)</sup>と比較した結果を図4に示した。縦軸は今回の値-以前の値である。今回の測定誤差はCO<sub>2</sub>スペクトルが±0.00030 cm<sup>-1</sup>であるから、GaFスペクトルに対しては±0.0005 cm<sup>-1</sup>より良いと考えている。従って、図4の点のばらつき約±0.003 cm<sup>-1</sup>は前回の測定誤差に対応していて、今回測定精度が大きく改善された。今回測定した<sup>69,71</sup>GaF, Δν=1 bandの結果を、Δν=1, 2 bandのダイオードレーザー測定結果、マイクロ波回転スペクトルの報告値と合せ、(1)式を使って解析した。結果とそれが従来の結果に対して有する利点は当日発表する。

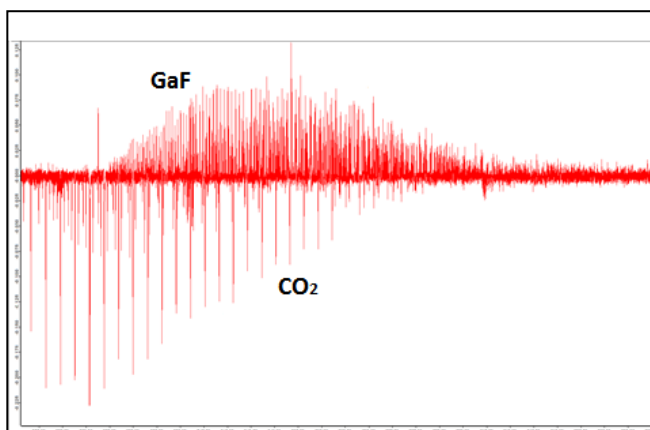


図2, GaF, CO<sub>2</sub>のスペクトル(分解能0.01 cm<sup>-1</sup>)

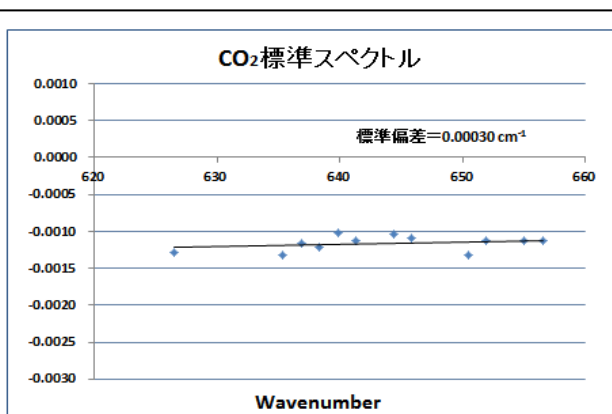


図3, 波長較正曲線

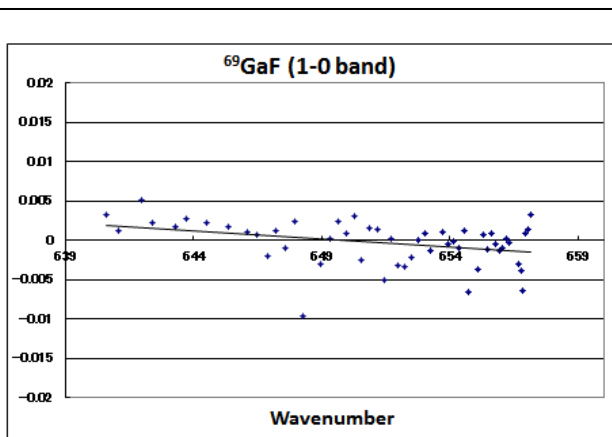


図4, This work-previous result

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) J. A. Coxon, P. G. Hajigeorgiou, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6261 (2006).
- 3) 堀合、野口、上原、分子構造総合討論会(静岡) 2006年, 4P098



3P009

## 二重試料高分解能赤外発光分光による AlH の振動回転スペクトルの精密な測定

(城西大院・理) 矢部 辰翔, 坂本 幸博, 堀合 公威, 上原 博通

### High-resolution infrared emission measurements of spectrum of AlH with dual sample cells

(Josai Univ., Sch. of Sci.) Sinka Yabe, Yukihiro Sakamoto, Kouji Horiai, Hiromichi Uehara

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left( 1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \quad (1)$$
$$+ \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left( 1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit ができていることが明らかになっている。本 Hamiltonian は伝統的分子定数に基づいて、物理的意味が明瞭な分子定数と non-Born-Oppenheimer 定数を与える。<sup>1)</sup> 解法は解析的である。現在多く行なわれている numerical fit は伝統的分子定数を無視している。

一方において、高分解能フーリエ変換分光器で得られる数多くのスペクトル線は ORIGIN や OPUS で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度の高い情報を新たに得られるものと考え、AlH 分子について検討した。これまで、AlH,  $\Delta v=1$  band の詳しい解析は Bernath のグループによって行なわれ、<sup>2)</sup>  $\Delta v=2$  band は我々により観測がなされている。<sup>3)</sup>

【実験】AlH,  $\Delta v=1$  band のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 ( $0.018 \text{ cm}^{-1}$ ) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正

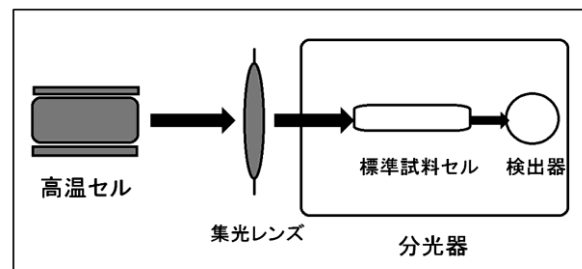


図1. 二重試料観測配置

するためには対象スペクトルと校正スペクトルとが同時に観測される必要がある。AIH,  $\Delta\nu=1$  band は  $1600\text{ cm}^{-1}$  近傍にあり、OCS,  $00^{0E}2-00^{0E}0$  band で校正した。AIH の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、昨年報告した二重光束の配置で観測を行なうことが望ましい。しかし光量が不足しているため、AIH の発光を分光器に導入した後、OCS 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する配置で測定した。これを図 1 に示した。AIH の発光スペクトルは  $\text{H}_2$  90 hPa を封入した高温試料セル中で AI を  $2000^\circ\text{C}$  に加熱することにより得た。分解能  $0.018\text{ cm}^{-1}$ 、300 回積算結果を図 2 に示した。

【解析・結果】OCS 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。OCS に対する Obs-Standard を図 3 に示した。校正曲線は直線であり、fit の  $\sigma$  は  $0.00021\text{ cm}^{-1}$  である。AIH, OCS のスペクトル波数は全て OPUS の Voigt 線形 fit で決定した。この校正曲線により校正した AIH,  $\nu=1-0$  band のスペクトルを White らの報告値<sup>2)</sup>と比較した結果を図 4 に示した。縦軸は我々の値- White らである。補正された値の差は  $\pm 0.0005\text{ cm}^{-1}$  以下に収まり、かつ、バイアスは 0 になっている。今回測定した Data を含め、これまでの AIH,  $\Delta\nu=1, 2$  band, AID,  $\Delta\nu=1$  band を (1) 式を使って解析した。結果とそれが従来の結果に対して有する利点は当日発表する。

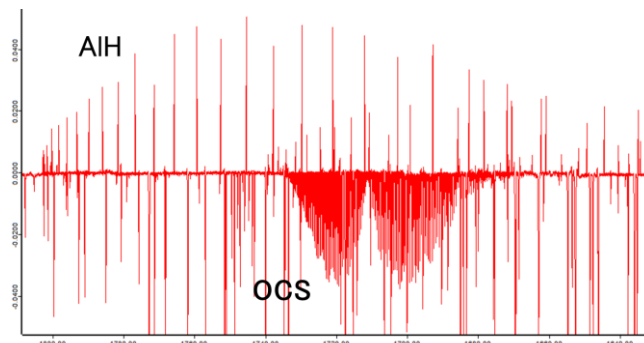


図2, AIH,OCSのスペクトル(分解能 $0.018\text{cm}^{-1}$ )

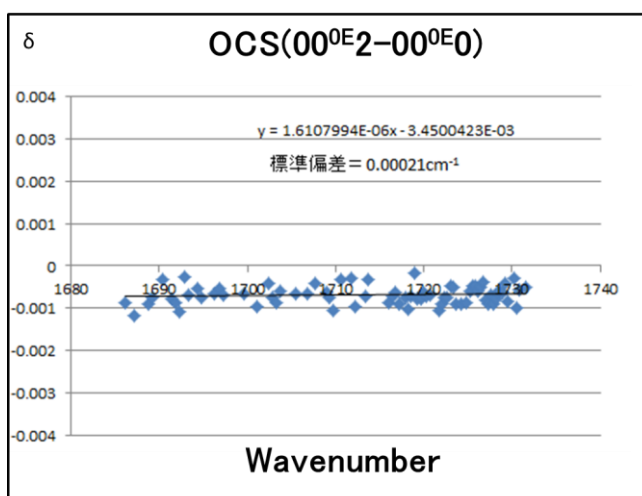


図3, 波長校正曲線

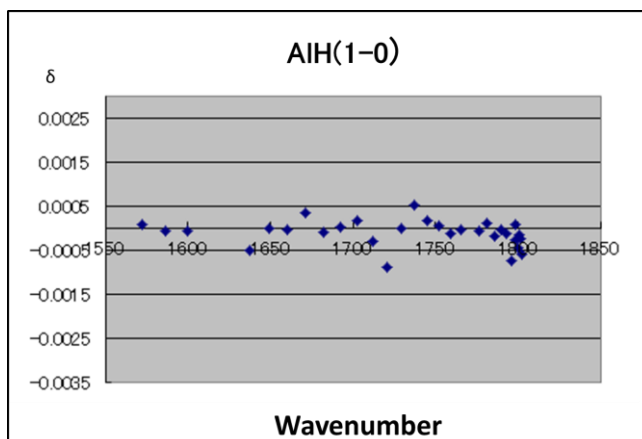


図4, This word-whiteら

1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).

2) J. B. White et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 8371 (1993).

3) 八木、堀合、上原、分子科学討論会 (名古屋) 2009 年, 2P010

## 3P010

### レーザー蒸発法とキャビティリングダウン分光法を用いた VOラジカルの検出と反応性

(日女大理) 松本珠希、金子由紀子、前田佳世、山北奈美、今城尚志

### Detection and reactivity of VO radical using laser ablation and cavity ringdown spectroscopic detection.

(Japan women's Univ) Tamaki Matsumoto, Yukiko Kaneko, Kayo Maeda,  
Nami Yamakita, Takashi Imajo

#### 【序】

遷移金属原子は配位子と錯体を形成し、有機合成等で触媒として有用なものが多い。d電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。過去に気相における基底状態の遷移金属原子の2分子反応速度定数の研究が報告された<sup>1</sup>。ホローカソード放電で原子を生成し、ファストフロー法とLIF法を組み合わせた実験により反応速度定数が測定され、遷移金属原子のほとんどは炭化水素化合物との反応に対して不活性であることがわかった。不活性である理由は遷移金属原子が4s<sup>2</sup>閉殻となりエネルギー障壁が高くなっているためと考えられている<sup>1</sup>。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの2分子反応についての報告は数少ない。FeOラジカルについては比較的遅いflowの中で光解離によりFeOラジカルを生成し、LIFで検出することにより、2分子反応速度定数が報告された<sup>2,3</sup>。TiOの反応速度定数は、当研究室においてレーザー蒸発とキャビティリングダウン分光法を用いた実験により測定し報告した<sup>4</sup>。これらの研究により、Fe、Tiは酸素原子付加により反応性が增大することがわかった。

今回の研究対象であるVOは電子基底状態がX<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>であるラジカルである。O<sub>2</sub>との反応速度定数の値はMcCleanにより全圧10, 20 Torr(Ar)について(10±2)×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>と報告された<sup>5</sup>。一方で我々は類似のラジカルであるScO(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>), TiO(X<sup>3</sup>Δ)とO<sub>2</sub>との反応速度を(3.2±0.2)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, (5.7±1.0)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>とそれぞれ報告した<sup>4,6</sup>。またScOとO<sub>2</sub>の反応速度定数には全圧依存性があることを見出した<sup>6</sup>。これらの値と比較するとVOは20倍大きな反応速度定数を持つことになる。ただ、McCleanの値<sup>5</sup>はすでに高圧限界に達している可能性が否定できないので、本研究では全圧を0.5 Torr~1.0 Torr(Ar)とし、O<sub>2</sub>との反応速度定数を決定する。

#### 【実験】

VOラジカルの生成に酸化物固体V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のレーザー蒸発を用い、検出には高反射率の凹面鏡2枚の間にNd:YAGレーザーの2倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用いた。色素にRhodamine 6Gを使用した。実験装置を図1に示す。バッファーにArを用い、全圧をバラトロン、流量をマスフローメーターで測定した。

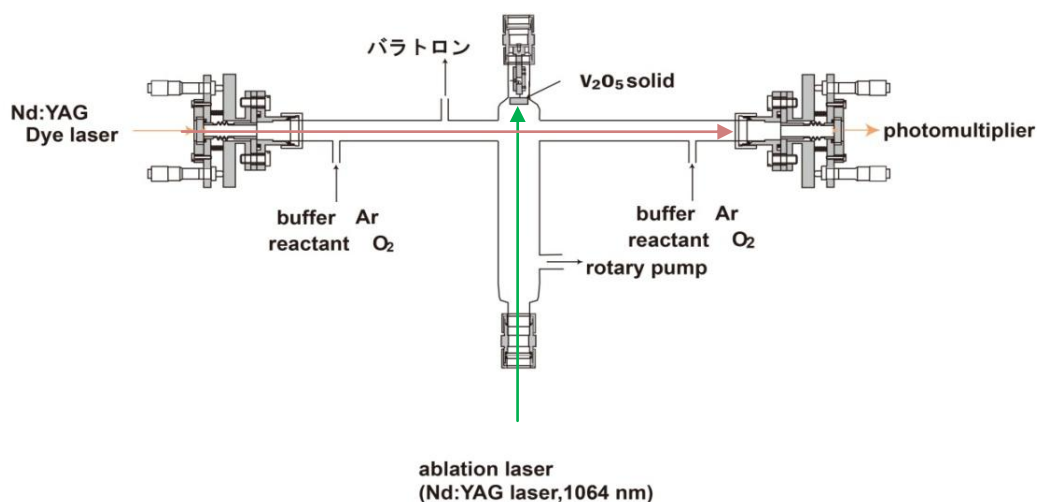


図1：実験装置

### 【結果】

検出に用いたVOラジカルの遷移は $C^4\Sigma^-X^4\Sigma^-(0-0)$ (573.91 nm)である<sup>7</sup>。観測された吸収スペクトルを図2に示す。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロスの差( $\Delta\Gamma$ )をラジカルの吸収量とし、 $\ln\Delta\Gamma$ をレーザー蒸発と検出の時間差(delay)に対してプロットしたグラフを図3に示す。VOの減衰は単一指数関数的であり、傾きから $k[O_2]$ を算出した。 $O_2$ の分圧を変えることで反応速度定数 $k$ を決定した。VOと $O_2$ の反応速度定数 $k$ は全圧0.5 Torrのとき $(2.7\pm 0.9)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torrのとき $(5.8\pm 1.6)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定した。全圧1.0 Torrについては誤差が大きいが概ね全圧依存性があると考えられる。より精度の高い測定を目指して現在実験を継続中である。

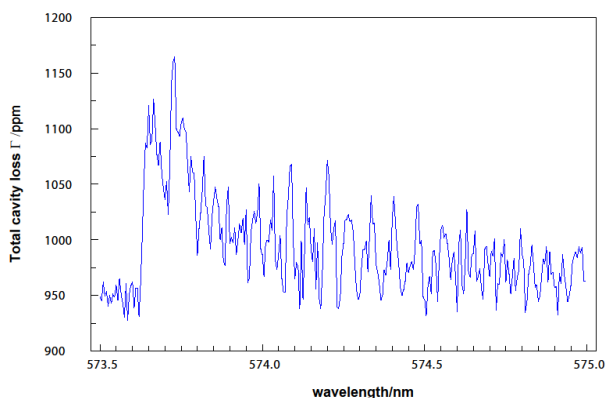


図2：VOラジカルの吸収スペクトル

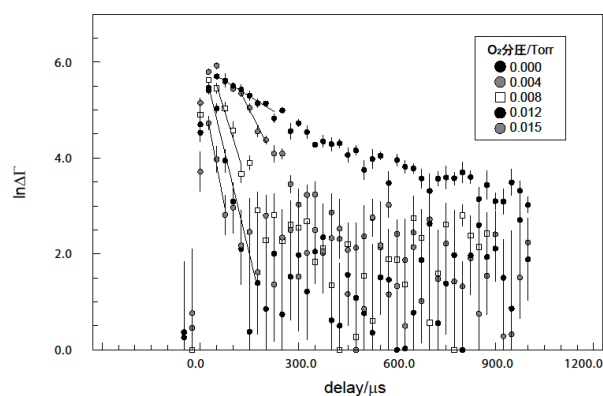


図3：吸収量の時間変化の対数プロット

### 【文献】

1. D.Ritter, John J. Carroll, and James C. Weisshaar, J.Phys.Chem.,96, 10636(1992)
2. R.J Rollason, J.M.C Plane Phys.Chem.Chem.Phys.,1,1843-1849(1999)
3. R.J Rollason, J.M.C Plane Phys.Chem.Chem.Phys.,2,2335-2343(2000)
4. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, Chem.Phys.Lett., 452, 245(2008)
5. R.E.McClean and L.Pasternack, Chem.Phys.Lett.,215,209(1993)
6. 今城、荒木、井筒、山北 分子科学討論会(2010)
7. A.J.Merer and Annu.Rev, Phys.Chem., 40,407(1989)

ブタトリエンカチオン  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の  ${}^2B_2 - {}^2B_3$  遷移発光スペクトル

(東理大院・総化研) 内田聡、荒木光典、築山光一

Emission spectrum of the  ${}^2B_2 - {}^2B_3$  transition of butatriene cation  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ 

(Tokyo Univ. of Science) S. Uchida, M. Araki, K. Tsukiyama

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) は、恒星と地球の間にある Diffuse Cloud 中の分子による吸収線である。1922 年に初めて発見され [1]、現在までに可視から近赤外にわたり数百本に及ぶ DIBs が検出されている。DIBs の起源は直鎖炭素鎖分子あるいは多環芳香族化合物であると考えられているが、分子種の同定は未だされていない。当研究室では、この問題にアプローチするために実験室内で候補分子を生成し、発光スペクトルと DIBs のスペクトルを比較することにより DIBs を同定することを目指している。このため、生成した候補分子の電子遷移による発光を観測し、分子の電子状態や振動構造の解析を行っている。本研究では、DIBs の候補分子を生成するために炭素鎖分子のグロー放電を行った。

【実験】 実験には、パルス放電発光分光装置を用いた。まず、放電セル内に試料ガスとして炭素鎖分子である 2-ブチン  $\text{H}_3\text{CCCCH}_3$ 、3-ヘキシシン  $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCCCH}_2\text{CH}_3$  ( $\sim 0.2$  Torr) を導入した。室温下、1500 V の電圧でパルス放電 (周波数 400 Hz) を行い、セル内からの発光をレンズで集光し分光器 (グレーティング 1800 本) を用いて波長分散した後、PMT で検出した。ロックインアンプで増幅後、A/D 変換し出力した。電極に丸型ステンレス電極を使用し、電極間距離 10 cm でグロー放電を行った。

【結果・考察】 試料のグロー放電により得られた放電発光スペクトルを、炭化水素であるベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_6$ 、シクロヘキサン  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  の放電発光スペクトルと共に図 1 に示す。これらのスペクトルを比較した結果、 $20370\text{ cm}^{-1}$  付近に 2-ブチンと 3-ヘキシシンのみにおいてピークが観測された。放電現象における考察、Brogli らによるブタトリエン  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2$  の光電子分光の報告 [2] から、この位置の発光はブタトリエンカチオン  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の  ${}^2B_2 - {}^2B_3$  遷移であると帰属された。

$20370\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されたピークは約  $20\text{ cm}^{-1}$  の間隔で分裂しており (図 2 右)、その間隔の大きさから振動構造由来の分裂であると推定された。 $19720\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されたジアセチレンカチオン  $\text{HCCCCH}^+$  の 0-0 バンド付近のピークも同様に約  $14\text{ cm}^{-1}$  の間隔で分裂しており (図 2 左)、この

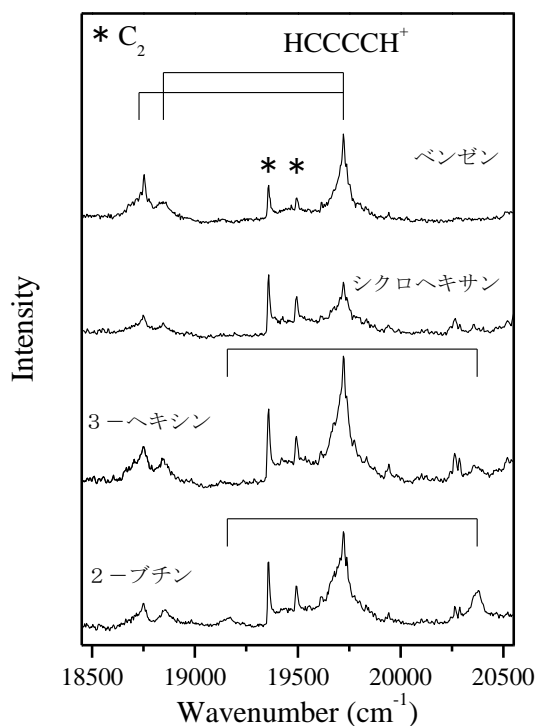


図 1. 放電発光スペクトルの比較

分裂は Callomon の報告 [3] より 0-0 バンドと低い振動モード間の  $\Delta v = 0$  ホットバンドであることが分かっている。図 2 に、室温と冷却 ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) 条件で観測された  $\text{HCCCCH}^+$  と  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の 0-0 バンド付近のスペクトルを示す。 $\text{HCCCCH}^+$  において、0-0 バンドである b とホットバンドである a の相対強度を比較した。冷却により、ホットバンドである a の相対強度が減少していることが分かる。 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  においては、a と b の相対強度は冷却により b が減少していることが分かる。これより  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の b を低い振動モード間の  $\Delta v = 0$  ホットバンド、a を 0-0 バンドであると決定した。よって、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の  ${}^2B_2 - {}^2B_3$  遷移において  $\nu_{00} = 20380\text{ cm}^{-1}$  と決定した。さらに、 $19160\text{ cm}^{-1}$  付近にも 2-ブチンの放電発光からピークが観測された。このピークは、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の  ${}^2B_2 - {}^2B_3$  遷移における振電バンドであると推定される。現在、この  $19160\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されたピークの解析を行っている。

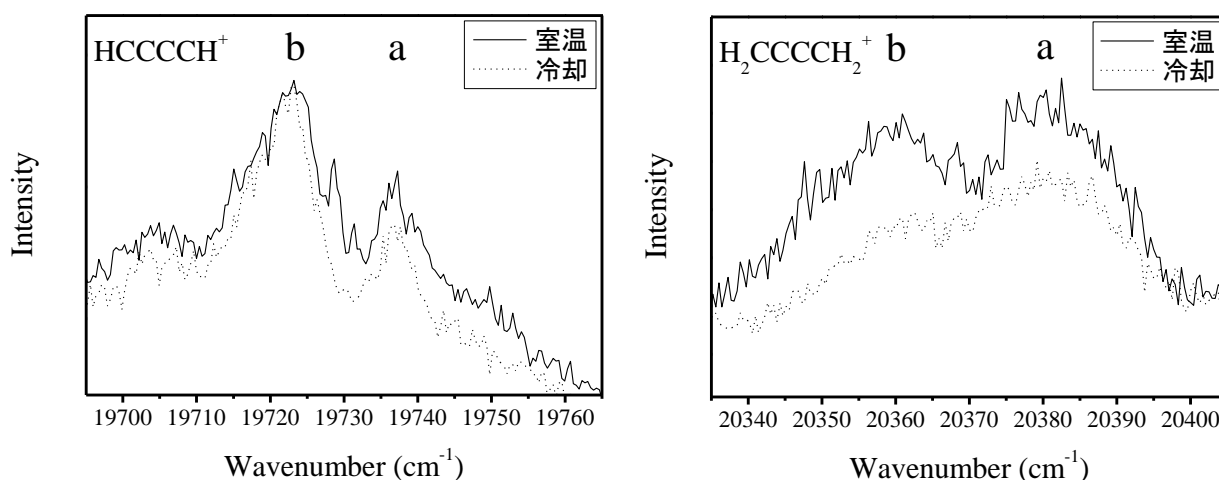


図 2.  $\text{HCCCCH}^+$  と  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  のバンドプロファイルの温度依存性

理論計算によりこの分子の基底状態  ${}^2B_3$  の分子構造と基準振動を求めた。求めた分子構造を図 3 に示す。基底状態では、分子の両端の水素はねじれ構造をとることが確認された。

0-0 バンドの付近には  $4889\text{ \AA}$  の DIB が存在しており、それらとの比較検討を行っている。

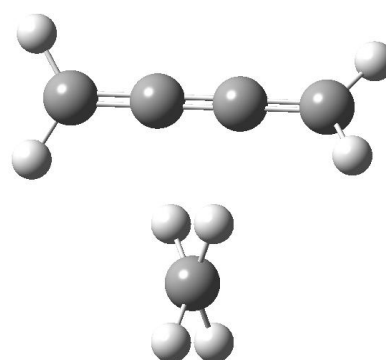


図 3.  $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$  の基底状態  ${}^2B_3$  分子構造 (B3LYP/cc-pVTZ)

- [1] Heger, *Lick Observaory bulletin*, **337**, 141 (1922)
- [2] Brogli *et al*, *Chemical Physics*, **4**, 107 (1974)
- [3] Callomon, *Canadian Journal of Physics*, **34**, 1046 (1956)

## I<sub>2</sub>のイオン対状態 $f'0_g^+$ (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)からの自然放射増幅過程に関する研究

(東京理科大学総合化学研究科<sup>1</sup>, 広島市立大情報科学研究科<sup>2</sup>)

星野 翔麻<sup>1</sup>, 荒木 光典<sup>1</sup>, 築山 光一<sup>1</sup>, 福島 勝<sup>2</sup>, 藤原 久志<sup>2</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>

### Amplified spontaneous emission from the $f'0_g^+$ (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) ion-pair state of I<sub>2</sub>

(Graduate school of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science<sup>1</sup>,

Graduate school of Information Sciences, Hiroshima City University<sup>2</sup>)

Shoma Hoshino,<sup>1</sup> Mitsunori Araki,<sup>1</sup> Koichi Tsukiyama,<sup>1</sup>

Masaru Fukushima,<sup>2</sup> Hisashi Fujiwara,<sup>2</sup> Takashi Ishiwata<sup>2</sup>

**【序】** レーザー誘起自然放射増幅光 (Amplified Spontaneous Emission: ASE) とは, レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射光が, 媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光のことである. 本研究室では, ASE の発生を励起状態の緩和過程の一つと認識し, ヨウ素分子 (I<sub>2</sub>) の ion-pair 状態間遷移の ASE を測定し, その過程を研究してきた. I<sub>2</sub> の  $f'0_g^+$  (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) –  $F'0_u^+$  (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) ion-pair 状態間で赤外領域の ASE が発生することが Donovan 等によって指摘されてきた[1]. しかし彼等は, 直接 ASE を検出したわけではなかった. 今回我々はレーザー励起により生成した I<sub>2</sub> のイオン対状態  $f'0_g^+$  からの ASE を直接検出した.

**【実験】** I<sub>2</sub> のイオン対状態である  $f'0_g^+$  状態への励起は Valence 状態である  $B0_u^+$  ( $v_B = 23$ ) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法を用いて行った. 励起光源には 2 台の Nd: YAG レーザー励起の 2 台の色素レーザーを用いた. 1 台目の色素レーザーからの出力光を  $B0_u^+$  ( $v_B = 23$ ) ←  $X0_g^+$  ( $v_X = 0$ ) の Pump 光 (≈ 551.5 nm, 20 mJ/Pulse) とし, 2 台目の色素レーザーからの出力光を第 2 高調波 (266 ~ 269 nm, < 0.4 mJ/Pulse) に変換したものを  $f'0_g^+$  ( $v_{f'} = 0 \sim 3, 5, 6$ ) ←  $B0_u^+$  ( $v_B = 23$ ) の Probe 光とした. それらの光を時間的・空間的に重ね合わせ, I<sub>2</sub> (蒸気圧: ~0.23 Torr) を封入したセルに導入した. この過程でレーザー光軸上に発生した ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し, 分光器で波長分散した後に赤外検出器 (PbSe) で検出した. また, 蛍光分散スペクトルを測定する際は, セルの横側に発生した蛍光をレンズで集光し, 分光器で波長分散した後に MCT で検出した.

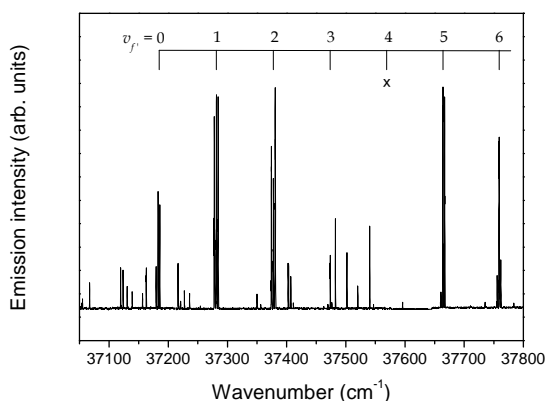


Fig. 1.  $f'0_g^+$  ←  $B0_u^+$  励起スペクトル

**【結果と考察】** Fig. 1 は  $f'0_g^+$  ( $v_{f'} = 0 \sim 3, 5, 6$ ) ←  $B0_u^+$  ( $v_B = 23$ ) 励起スペクトルである. 用いた  $B0_u^+$  ( $v_B = 23$ ) ←  $X0_g^+$  ( $v_X = 0$ ) 遷移の P<sub>39</sub> branch と R<sub>43</sub> branch の遷移周波数がほぼ同じであるために, それら 2 つの状態が同時に励起され, それらを経由して  $f'0_g^+$  ( $v_{f'} = 0 \sim 3, 5, 6$ ) 状態まで励起された. 報告されている分子定数[2]から, 得られたピークをそれぞれ P<sub>38</sub>, R<sub>38</sub>,

P<sub>44</sub>, R<sub>44</sub> branch と帰属した.

$f'0_g^+(v_{f'}=6) \leftarrow B0_u^+(v_B=21)$  励起スペクトルの R<sub>38</sub> branch を分光して得られた 200 nm ~ 450 nm 領域の蛍光分散スペクトルを Fig. 2 に示す.  $f'0_g^+(v_{f'}=6)$  に励起したにも関わらず, 強い  $F'0_u^+$  状態からの発光が観測されている. これは  $f'0_g^+ \rightarrow F'0_u^+$  の緩和経路が存在することを示している. Fig. 3 は ASE 分散スペクトルである. 帰属の印は蛍光分散スペクトルで観測されている振動準位にのみに付けられている. 蛍光分散スペクトルから予想されるように  $f'0_g^+ \rightarrow F'0_u^+$  の発光が観測されている.  $F'0_u^+$  状態の振動準位は報告されている分子定数[3]から決定された. 得られた ASE 分散スペクトルには蛍光分散スペクトルから決定した  $F'0_u^+$  状態の振動準位の分布のうち低振動準位への発光のみが観測され, 高振動準位への発光は観測されない (Fig. 3 x 印). これは, レーザーの強度が弱く, 自然放射が比較的強い発光のみが検出できるレベルで発振したと考えられる. また, ASE の強度比が蛍光分散スペクトルから決定した分布比と一致しないという特徴も見られる. 優勢な自然放射が誘導放射により強く増幅されているためと考えられる.

また, 検出した発光が ASE であることを確認するため,  $f'0_g^+(v_{f'}=1) \leftarrow B0_u^+(v_B=23)$  の R<sub>38</sub> branch を用いて, ASE 発振の立体角と 2 台のレーザーの遅延時間に対する Time profile を測定した. 観測された発光は, レーザー光軸に対し約 0.41° 程度の小さな立体角から発振されている. これは以前に我々が測定した  $f'0_g^+ \rightarrow D'0_u^+$  の ASE と同様な結果であり[4], 今回観測された発光が ASE である事を支持する結果となった.

一方, 四波混合過程(FWM)で発生する発光も ASE 同様に指向性を持つことが知られている. もし, レーザー光軸上に発生した発光が FWM によるものであるならば, 2つのレーザーが時間的に重なり合った条件下でのみ発振される. しかし, 今回観測された発光は 2つのレーザーが時間的に重なっていない条件下でも発振していることが確認された. この結果も観測された発光が ASE であることを支持している.

#### 【参考文献】

- [1] Donovan *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5885 (2007), [2] Ishiwata *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 237 (1993), [3] Ishiwata *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 89 (1986), [4] 星野翔麻・古川博基・荒木光典・築山光一, 第 5 回分子科学討論会要旨, **2P017** (2011)

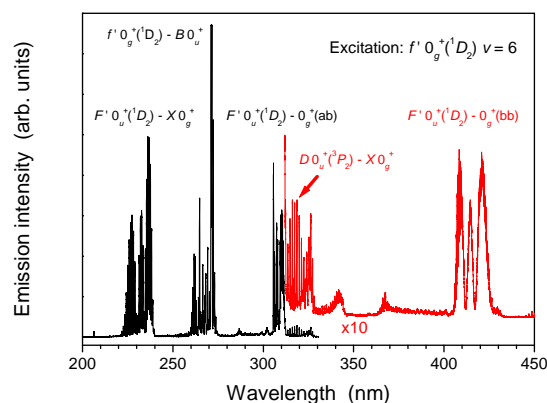


Fig. 2.  $f'0_g^+(v_{f'}=6)$  に励起した場合に観測される蛍光分散スペクトル

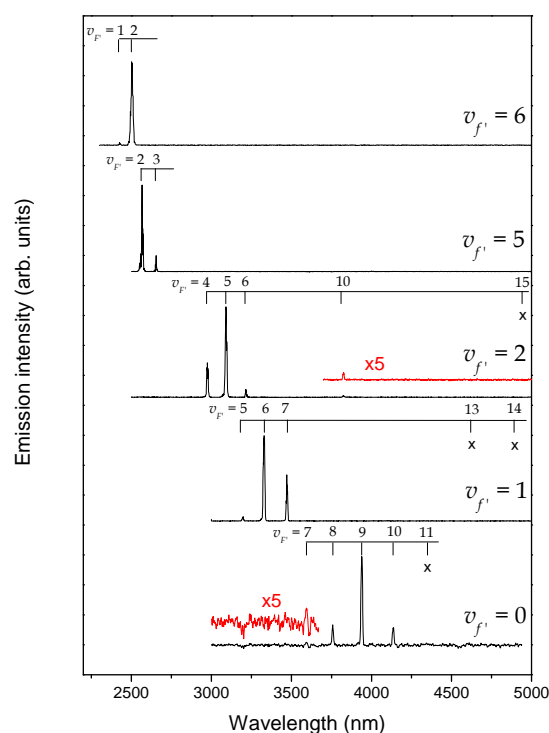


Fig. 3.  $f'0_g^+ \rightarrow F'0_u^+$  ASE 分散スペクトル



## NO の紫外発光を利用した真空紫外分光

(東工大 理工<sup>1</sup>, 日女大 理<sup>2</sup>) 村 友里恵<sup>1</sup>, 小倉 隆宏<sup>1</sup>, 今城 尚志<sup>2</sup>,  
赤井 伸行<sup>1</sup>, 河合 明雄<sup>1</sup>, 渋谷 一彦<sup>1</sup>

## Vacuum ultra-violet spectroscopy using an NO probe

(Tokyo Tech<sup>1</sup>, Japan Woman's Univ<sup>2</sup>) Mura Yurie<sup>1</sup>, Ogura Takahiro<sup>1</sup>, Imajo Takashi<sup>2</sup>,  
Akai Nobuyuki<sup>1</sup>, Kawai Akio<sup>1</sup>, Shibuya Kazuhiko<sup>1</sup>

## 【序】

真空紫外光領域(<200 nm)での直接分光は、色素レーザー等では励起光を容易に発振できない上に、空気中の酸素による光吸収など実験上の問題があるため、一般に困難である。一方、一光子吸収が真空紫外光のエネルギー領域にある電子状態への光励起は、酸素による光吸収が起こらない200nm以上の紫外光の二光子吸収を用いて可能となる。またNOの $\gamma$ バンド( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ 放射遷移)は紫外領域(226 nm)にあり、発光観測が容易である。そのため真空紫外領域のエネルギーを $N_2$ を介して効率的にNO  $A^2\Sigma^+$ にプールし、 $\gamma$ バンド発光を利用することで、対象分子Mの真空紫外光のエネルギー領域に対応する励起スペクトルを得る新規分光測定システムの構築を試みた。[1] 図1により詳細な概念図を示す。本研究ではこの分光システムの構築の第一歩として、M=NO、 $N_2$ とした場合の振電バンドの測定を行い、この分光システム構築の基礎固めを進める。

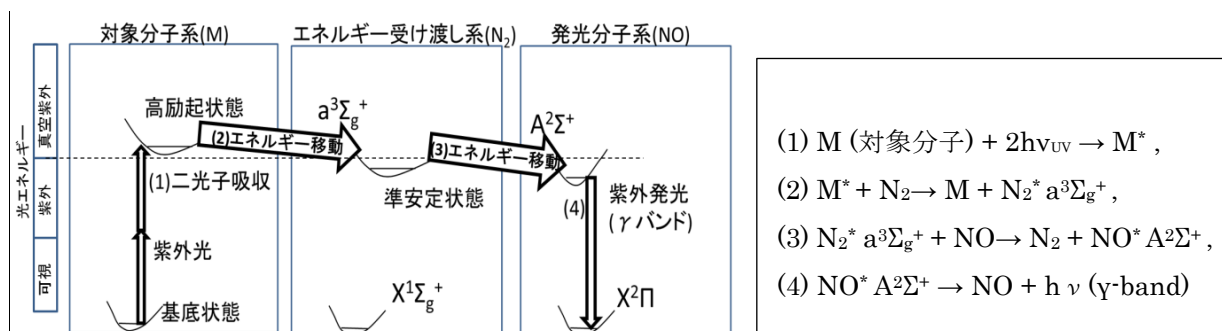


図1 M/N<sub>2</sub>/NO 混合気体で構成する真空紫外光領域への二光子吸収分光システムの概念原理

## 【実験】

NO(0.1~0.2 Torr)、 $N_2$ (350 Torr)、あるいはNO(0.1~0.2 Torr)/ $N_2$ (20~700 Torr)混合ガスを石英セルに封入して試料とした。励起紫外光は、Nd:YAG(532 nm)励起の色素レーザー及びそのSHGにより発生した励起紫外光をレンズで集光し27000~35000  $cm^{-1}$ 領域への二光子励起を実行した。生成した初期高励起分子のエネルギーは、衝突緩和の後、NO  $A^2\Sigma^+$ からの $\gamma$ バンド発光として光電子増倍管(Hamamatsu, R166UH)と干渉フィルター(Edmund Optics, 中心波長230 nm, 半値全幅10 nm)を用いて検出した。

## 【結果と考察】

<NO ~27800 cm<sup>-1</sup> 領域>

NO C<sup>2</sup>Π(v'=1) → X<sup>2</sup>Π(v''=0)

の遷移に相当する励起スペクトルが得られた。N<sub>2</sub> a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>を経由した二段階の衝突緩和[図1に示した過程(2)と過程(3)]が起こり、過程(4)による紫外発光が観測された。一方、N<sub>2</sub> を添加していない純粋のNO(0.2 Torr)系においても NO C<sup>2</sup>Π(v'=1) → X<sup>2</sup>Π(v''=7,8) の放射遷移に相当する紫外発光が検出される。図2に、横軸をN<sub>2</sub>分圧、縦軸をNOのみの時のQ<sub>11</sub>+P<sub>21</sub>強度を1としたときの相対強度を示す。N<sub>2</sub>を加えたときのエネルギー移動による強度の増強が顕著であることがわかる。増強と緩和過程の関係については当日に詳細を議論する。

<N<sub>2</sub> ~35300 cm<sup>-1</sup> 領域 >

図3に各種気体試料(a) NO/N<sub>2</sub> (b) NO (c) N<sub>2</sub>に対し、49000

cm<sup>-1</sup>付近で紫外光波長を掃引して測定された励起スペクトルを示す。

NO/N<sub>2</sub>混合系では、NOあるいはN<sub>2</sub>のみでは観測できなかった紫外発光が観測された。低エネルギー側(34960~35150 cm<sup>-1</sup>)に観測

されたバンドは、NO A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>からの発光に起因するもので、衝突緩和過程で生成した振動励起NO分子のLIF発光と考えられる。その励起機構は、A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=0) ← X<sup>2</sup>Π(v''=3)の一光子吸収と結論した。

図3(a)の高エネルギー側(35150~35200 cm<sup>-1</sup>)に現れているバンドも、NO A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=0)からの発光に起因するものと考えている。このバンドの特徴は以下の通りである。NOの高Rydberg状態への遷移と異なり高エネルギー側にバンドヘッドをもち、初期に生成した励起分子は基底状態より回転定数の小さい状態である。2次のレーザーパワー依存を示す二光子吸収によるものである。NO(valence 励起状態)B' Δ、N<sub>2</sub> a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>などの高励起分子が候補として現在帰属を検討中であり、詳細は当日議論する予定である。

## 【文献】

[1] T. Imajo, K. Shibuya, K. Obi, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **90**, 6006-6011 (1986)

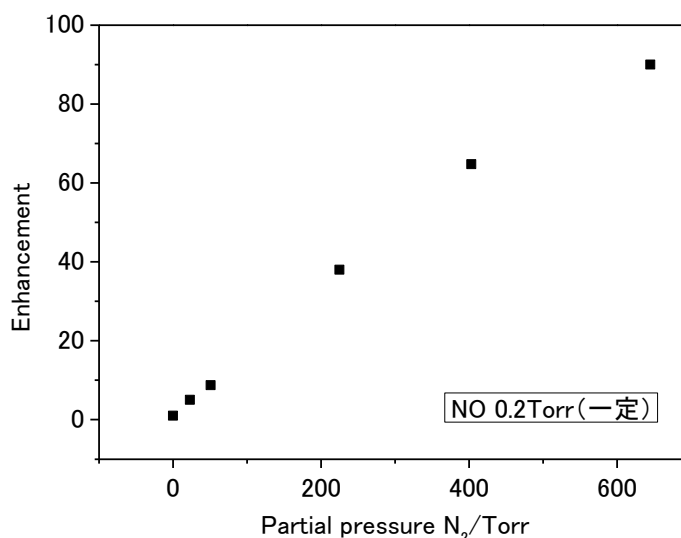


図2 N<sub>2</sub>分圧に対するNO γ-バンド強度の増強

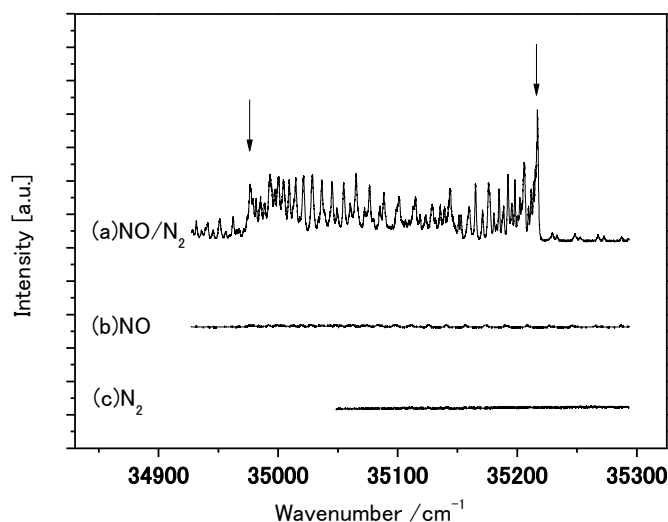


図3 各種気体試料における振動励起スペクトル

(a) NO(0.1 Torr)/N<sub>2</sub> (503 Torr)

(b) NO(0.1 Torr)

(c) N<sub>2</sub>(337 Torr)

## ジフェニルアセチレン二量体負イオンの光電子脱離分光

(東北大院理) 島森 拓土, 前山 俊彦, 藤井 朱鳥

## Photodetachment Spectroscopy of Diphenylacetylene Dimer Anion

(Tohoku Univ.) Takuto Shimamori, Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii

【序】ジフェニルアセチレン負イオン(DPA<sup>-</sup>)は凝縮相において二量化反応を起こし、2分子のアセチレン炭素原子間において新たなσ結合が形成されたジエン型の構造が生じると報告されている[1]。本研究ではその反応が外的要因のない孤立系でも起こるか否かを検証するために、気相二量体負イオン(DPA)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトルおよび吸収スペクトルに相当する光電子脱離効率スペクトルを測定した。

【実験】DPA・アルゴン混合ガスの超音速ジェット中における低速電子付着によりクラスター負イオンを生成した。光電子スペクトルの測定には磁気ボトル型光電子分光器を用いた。Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm, 1.165 eV)を負イオンに照射して、脱離した電子の飛行時間を計測し、電子束縛エネルギーに変換した。また、励起光源として光パラメトリック発振器(OPO)のシグナル光およびアイドラー光を用い、近赤外～可視領域の光電子脱離効率スペクトルを測定した。更に量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較から、二量体の構造を決定した。

【結果と考察】得られた光電子スペクトルを図1に示す。なお、比較のために水和クラスターDPA<sup>-</sup>・H<sub>2</sub>Oのスペクトルも合わせて掲載した。単量体のスペクトル(a)で最も低エネルギーに鋭く現れているバンドは、

負イオン-中性状態間の0-0遷移と帰属され、中性DPA分子の断熱電子親和力(AE<sub>a</sub>)に対応する。高エネルギー側のブロードなバンドは複数の振動モードの励起が重なって生じたと解釈される。水和クラスター(b)および二量体(c)のスペクトルは、ともに単量体と類似する形状を持ちつつ、同程度の高エネルギーシフトを示している。単量体とクラスターにおいて相対バンド強度に違いが生じるのは、励起光エネルギーと電子脱離しきい値の差が電子脱離断面積に反映される(Wigner threshold law)ことが主な原因と考えられるので、これらのスペクトルは基本的にはほぼ同等の振動構造から生じたとみなすことができる。クラスターにおける高エネルギーシフトは、一般にクラスター形成によって負イオン状態のエネルギーが大きく安定化するためである。したがって、気相二量体負イオンは、余剰電子が一方のDPA分子に局在したモノマー・コア状態であり、水和クラスターに匹敵する負イオン-中性サイト間の相互作用エネルギーを持つと考えられる。

上記の解釈をより鮮明にするために、凝縮相の実験データと直接比較できる、負イオン電子励起状態の

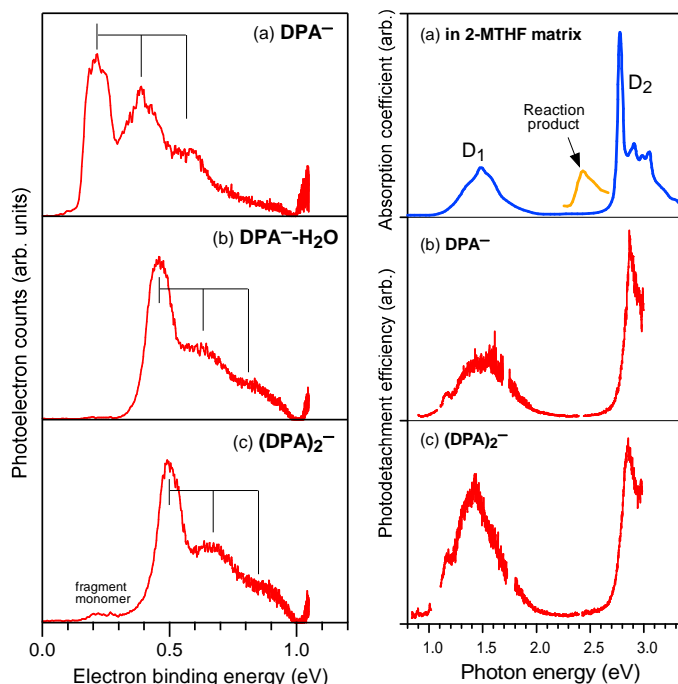


図1. (a)DPA<sup>-</sup>, (b)DPA<sup>-</sup>・H<sub>2</sub>Oおよび (c)DPA<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトル

図2. (a)凝縮相でのDPA<sup>-</sup>の吸収スペクトル[1,2]. 気相中での (b)DPA<sup>-</sup>および(c)(DPA)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子脱離効率スペクトル

観測を試みた。図 2(a) の青線は低温マトリックス中の  $\text{DPA}^-$  の吸収スペクトルであり、2 つのブロードな吸収帯が現れている。後述する量子化学計算により、低エネルギー側のバンド ( $\text{D}_1$ ) は  $\pi_{+2}(b_{3u})\alpha \leftarrow \pi_{+1}(b_{2g})\alpha$  遷移を、高エネルギー側のバンド ( $\text{D}_2$ ) は  $\pi_{+1}(b_{2g})\beta \leftarrow \pi_0(b_{3u})\beta$  遷移を、それぞれ主たる配置成分としていることが判明している(中性分子の HOMO を基準 0 として軌道番号を表示)。高濃度の加温条件あるいは溶液中では、 $\text{D}_2$  バンドよりやや低エネルギー側に、黄線で示した二量化反応の生成物由来とされる新たなバンドが出現する。低濃度の気相負イオンには直接吸収法の適用が困難であるため、その代替として光電子脱離効率の励起エネルギー依存性を測定した。観測すべき電子励起状態は、気相では電子脱離しきい値よりも高エネルギーに存在する準安定状態であり、生成後直ちに自動電子脱離を起こすが、電子基底状態からこれらへの遷移断面積が直接脱離よりも数桁大きいので、電子脱離効率のピークとして現れる。凝縮相の吸収スペクトルと気相単量体の電子脱離効率スペクトル (b) を比較するとわずかなピークシフトを示すもののよく一致していることがわかる。一方、気相二量体のスペクトル (c) には、単量体と同じエネルギー領域にのみ吸収帯が現れており、凝縮相で得られる二量体由来のバンドは出現していない。したがって、光電子スペクトルに基づく予想に違わず、気相孤立系では二量化反応は進行しないと結論付けられる。しかしながら、低エネルギー側の  $\text{D}_1$  バンドの強度が相対的に増大し、かつ大きく低エネルギーシフトしていることから、何らかの特異な分子間相互作用の存在が予見される。

実験に対する理論的裏付けを得るために密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を行った。いくつか異なる計算レベルで実行したが、ここでは長距離交換相互作用を補正した CAM-B3LYP/6-311G++(d,p) を用いた結果を示す。3 つの負イオン種の最安定構造の対称性および、断熱電子親和力の実験値と計算値を表 1 に示す。孤立状態の  $(\text{DPA})_2^-$  は図 3 に示すように負イオン状態の DPA 分子の真上に中性サイトが垂直に乗る構造を取り、 $\text{C}_s$  対称性を持つことが分かった。この構造では、かさ高いフェニル基同士が垂直に重なっており、アセチレン炭素同士が十分に近接することが出来ない。そのため、孤立系では二量化反応が進行しにくいと推論される。また、時間依存密度汎関数法(TDDFT)により  $\text{DPA}^-$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の吸収スペクトルシミュレーションを行ったところ、図 4 のような結果を得た。 $(\text{DPA})_2^-$  における  $\text{D}_1$  バンドの低エネルギーシフトや相対強度の増大について実験結果を定性的に再現している。 $\text{D}_1$  バンドの電子配置成分を精査したところ、 $(\text{DPA})_2^-$  では中性サイト側に存在する Rydberg 型軌道への遷移、つまり広い意味での電荷移動遷移が顕著に混合していることが判明した。

#### 【参考文献】

- [1] T. Majima et al., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1048
- [2] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier: Amsterdam, 1988

表1.  $\text{DPA}^-$ ,  $\text{DPA}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の断熱電子親和力の実験値と計算値の比較

	Method	Symm.	AE <sub>a</sub>	$\Delta\text{AE}_a$
$\text{DPA}^-$	Exp.	----	0.216	----
	Calc.	$\text{D}_{2h}$	0.337	----
$(\text{DPA})_2^-$	Exp.	----	0.493	0.277
	Calc.	$\text{C}_s$	0.552	0.215
$\text{DPA}^- \cdot \text{W}$	Exp.	----	0.459	0.243
	Calc.	$\text{C}_i$	0.556	0.219

(単位: eV)

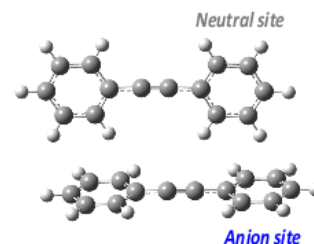


図 3.  $(\text{DPA})_2^-$  の最安定構造

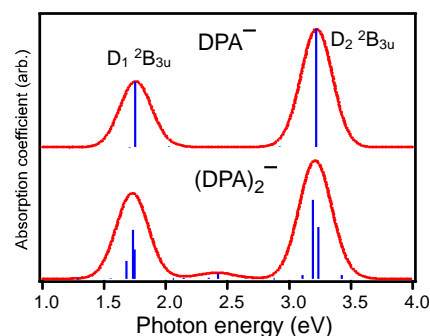


図 4. TDDFT 計算による  $\text{DPA}^-$  および  $(\text{DPA})_2^-$  の最安定構造におけるスペクトルシミュレーション

## 3P015

### 混合気体中での O<sub>2</sub> a-X, b-X 衝突誘起遷移に対する第三体効果

(東工大院理工) 秀森 丈寛, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

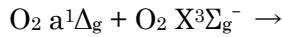
#### The effect of foreign gases on O<sub>2</sub> a-X and b-X collision-induced transitions in gas mixtures

(Tokyo Tech) Takehiro Hidemori, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya

【序】酸素は地球大気の主成分であり、生命活動に欠かせない分子である。本研究では酸素の特徴的な電子遷移である衝突誘起遷移に注目した。特に酸素の最低電子励起状態  $a^1\Delta_g$  や  $b^1\Sigma_g^+$  は一重項酸素と呼ばれる活性酸素の一種であり、これらの関与する a-X 発光過程及び b-X 光吸収過程について注目した。一重項酸素の強い酸化力は生体中の発がんなどに関与しているといわれ、大気中での一重項酸素の発光は air-glow といった自然現象として観測されている。また、酸素の b-X 光吸収は、大気中の酸素濃度や大気温度測定などの大気観測における基準として重要な吸収帯である。これらの電子遷移過程は、基底状態の酸素はスピン三重項状態 ( $X^3\Sigma_g^-$ ) に対し、スピン一重項状態の励起状態 ( $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ ) への遷移のため禁制遷移である。しかし、酸素分子は光吸収や発光の際、周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み光吸収・発光強度の増強を引き起こす。この遷移は衝突誘起遷移と呼ばれ、そのメカニズムは大変興味深い。また、酸素以外にも様々な気体分子と衝突することで衝突誘起遷移が起こることが示唆されているが、混合気体中での一重項酸素の発光増強や酸素の光吸収増加に対する定量的な実験結果はほとんど得られていない。そこで、第三体として CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Xe, Kr, Ar をそれぞれ O<sub>2</sub> 中に混合した気相中で一重項酸素の発光観測 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) 及び光吸収測定 ( $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ ) を行った。本研究では高圧混合気相中での酸素の電子遷移の増強効果を定量的に見積もり、a-X, b-X 衝突誘起遷移に対する第三体の影響について議論する。

【実験】気体試料は耐圧 150 atm の高圧セルに封入し、30-100 atm の圧力条件で実験を行った。O<sub>2</sub> に CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Xe, Kr, あるいは Ar を混合した気体を試料として用いた。酸素分子の可視光域吸収帯である二分子同時二電子遷移光吸収を利用し、可視光のパルスレーザー光を試料に直接照射することで一重項酸素を生成させた。励起光源は、ナノ秒 YAG レーザー励起の色素レーザーからのパルスレーザー可視光を用いた。一重項酸素からの近赤外域の発光は、分光器 (SOLAR TII MS3504) 並びに近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて検出し、発光分散スペクトル測定及び発光時間減衰測定を行った。UV/VIS 分光分析 (StellarNet, EPP2000, 1 nm resolution) では、光路長 1 m のステンレス製高圧セルを用い吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig 1 の 3 つのスペクトルはそれぞれ純 O<sub>2</sub> ガス (黒)、O<sub>2</sub>/Xe 混合ガス (赤)、O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合ガス (青) 中にレーザー光を照射したのちの近赤外発光スペクトルである。酸素分圧が同じ条件 (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 75 atm) で測定した。純酸素の発光スペクトルは 1269 nm にピークを持つ以下の反応式に示す衝突誘起発光 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) であると帰属した。



$\text{O}_2 \text{ X}^3\Sigma_g^- + \text{O}_2 \text{ X}^3\Sigma_g^- + h\nu(1269 \text{ nm}) \quad k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}$   
 第三体(M)として Xe や CO<sub>2</sub> を混合することで発光強度が増加している。また、混合気体の吸収スペクトル測定から 630 nm の吸光度変化は見られなかったことから、一重項酸素の生成量は第三体の影響を受けないことが分かった。つまり、第三体として Xe や CO<sub>2</sub> を混合したとき以下の反応式に示す一重項酸素の発光の増強が起きていると考えられる。

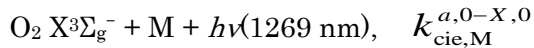
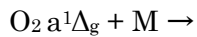
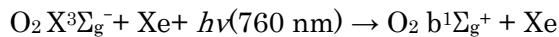


Fig 2 に第三体と酸素の混合比を変化させたときの一重項酸素の発光強度の変化を示す。第三体による衝突誘起発光強度 ( $I_{\text{em}}^{\text{O}_2/\text{M}}$ ) と純酸素による衝突誘起発光強度 ( $I_{\text{em}}^{\text{O}_2}$ ) の比は以下のように表わすことができる。

$$\frac{I_{\text{em}}^{\text{O}_2/\text{M}} - I_{\text{em}}^{\text{O}_2}}{I_{\text{em}}^{\text{O}_2}} = \frac{k_{\text{cie},\text{M}}^{a,0-X,0}}{k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}} \times \frac{n(\text{M})}{n(\text{O}_2)}$$

この式から、傾きに対応する第三体の衝突誘起発光の効率 ( $k_{\text{cie},\text{M}}^{a,0-X,0}/k_{\text{cie},\text{O}_2}^{a,0-X,0}$ ) を得た。衝突誘起発光の効率は Xe > CO<sub>2</sub> > Kr > N<sub>2</sub> > Ar の順に強く、既報の酸素の衝突誘起発光速度定数[1]から、第三体の衝突誘起発光速度定数を初めて見積もることができた[2]。

Fig 3 に b-X 遷移に対応する吸収スペクトルを示す。純酸素中では、b-X 遷移は a-X 遷移と比べ衝突誘起吸収が顕著に見られないが、O<sub>2</sub>/Xe 混合気体中では著しい吸光度の増強が見られた。他の混合気体中では、このような吸光度の増強は起きなかった。様々な O<sub>2</sub>/Xe 混合比における吸光度測定より、以下の反応式に示すような Xe の衝突誘起吸収の増強効果を見積もった。



その結果、Xe は O<sub>2</sub> に対しておよそ 3 倍の衝突誘起による光吸収増強を示すことが分かった。

本学会では、第三体の衝突誘起遷移の増強効果を定量的に解析した結果をもとに a-X, b-X 衝突誘起遷移の各々のメカニズムについて議論する予定である。

[1] J. Wildt et al., *Chem. Phys.* **1992**, *159*, 127.

[2] T. Hidemori et al., *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2032.

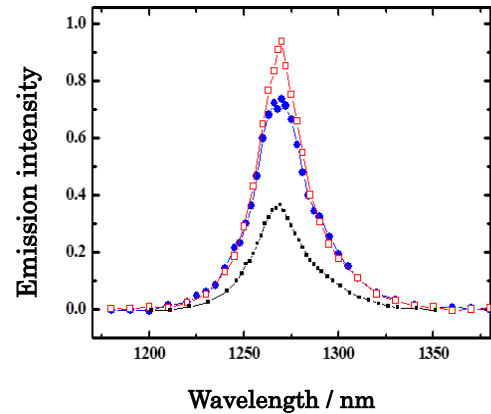


Fig 1. 一重項酸素の発光スペクトル  
 $P_{\text{O}_2}=75 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Xe}}/P_{\text{O}_2} \sim 33 \%$ ,  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} \sim 33 \%$

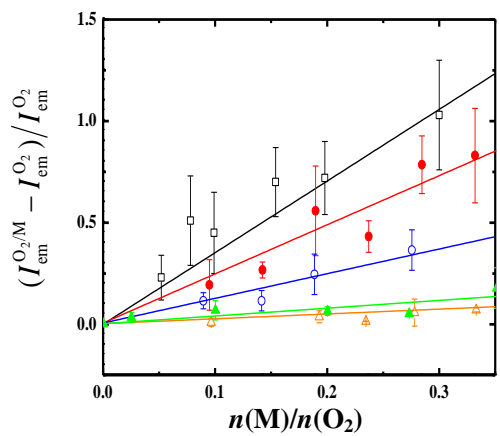


Fig 2. O<sub>2</sub> との混合気体 (M=CO<sub>2</sub> (●), N<sub>2</sub> (▲), Xe (□), Kr (○), Ar (△)) の混合比  $n(\text{M})/n(\text{O}_2)$  に対する一重項酸素の発光強度

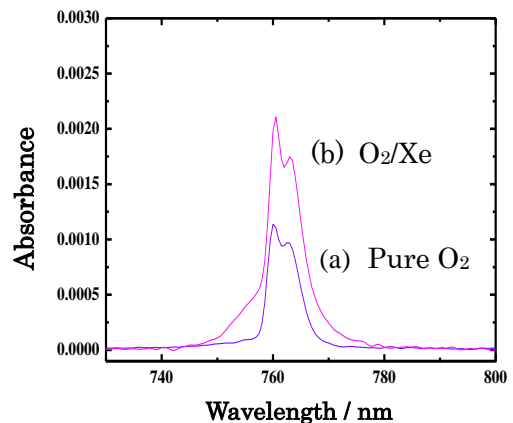


Fig 3. O<sub>2</sub>  $\text{b}^1\Sigma_g^+ \leftarrow \text{X}^3\Sigma_g^-$  の光吸収スペクトル  
 (a)  $P_{\text{O}_2}=45 \text{ atm}$ , (b)  $P_{\text{O}_2}=45 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Xe}}=16 \text{ atm}$

### 3P016

#### アミノピラジン水和クラスターの構造決定およびクラスター成長過程の考察

(福岡大学院・理) 福田有希、大庭宏海、山田勇治、仁部芳則

【序論】当研究室ではこれまで、生体分子のモデル系であるアミノピラジン(APz)について研究しており、APz monomer および APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタ領域の電子スペクトルの解析を行ってきた。その結果、APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタがアミノ基と 1 位の N 原子間で環状の水素結合を形成することがわかった。そこで本研究では、さらに低波数領域の電子スペクトルを解析し、APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、および-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> クラスタの存在を確認し、OH/NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測から構造決定を試みた。また、APz では nπ\* 遷移とππ\* 遷移が非常に近いことから、水和クラスターの成長に伴い電子状態が入れ換わる事が予想される。また異性体が存在する場合、電子状態の安定化の違いによる電子遷移シフトの値も異なってくる。これらの事をふまえ、クラスターの構造とクラスターの成長が電子遷移のシフトにどのような影響するのか考察した。

【実験】試料は約 70°C に温め、背圧約 3atm の He をキャリアーガスとして用い、超音速自由噴流中に水素結合クラスターを形成させた。レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを測定し、得られたバンドについて赤外-紫外二重共鳴(IR-Dip)法を適用し、電子基底状態の振動スペクトルを測定した。また UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトルを測定し、電子スペクトルのバンドの帰属に用いた。量子化学計算は、九州大学の高性能演算サーバー上の Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで構造最適化と振動数計算 (scaling factor = 0.957) を行い、計算結果を観測結果と比較し構造決定を行った。

【結果と考察】 Fig.1 は、APz に水を加えて測定した LIF スペクトルである。以前に帰属した APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタの origin band (30470 cm<sup>-1</sup>) より、さらに低波数領域の電子スペクトルを測定したところ、いくつかのバンドが観測された。HB および後述する IR-Dip スペクトルの結果から、このスペクトルには 3 種類の APz 水和クラスターからなり、それぞれの origin band は 30034、29857、そして 29560 cm<sup>-1</sup> であることがわかった。ここで、◆で示したバンドは時間経過とともに消失したため不純物由来のバンドと帰属した。水の濃度条件を変えた時の各バンドの相対強度の変化から、30034 cm<sup>-1</sup> のバンドは APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスタ、29857 cm<sup>-1</sup> と 29560 cm<sup>-1</sup> のバンドは APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> クラスタに起因することがわかった。これより、APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> と-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスタには異性体が存在しないのに対し、APz-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> クラスタには 2 つの異性体が存在することが確認できた。ここで、観測された水和

クラスターの構造を調べるため、各 origin band に UV 光の波長を固定し IR-Dip 分光法を適用し、各クラスターの赤外吸収スペクトルを測定した。Fig.2 に得られた

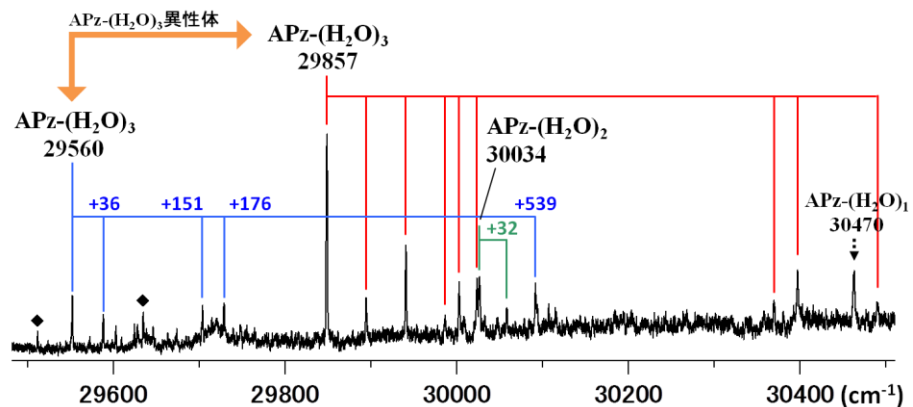


Fig.1 APz+H<sub>2</sub>O の LIF スペクトル

IR-Dip スペクトルを示す。ここで、 $29857$  と  $29560\text{ cm}^{-1}$  のバンドは互いに異なる IR-Dip スペクトルを示すため、これらが  $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターの異性体であることが確認できる。図中のスペクトル下に載せたスティックスペクトルは計算によって得られた最適化構造における赤外スペクトルである。IR-Dip スペクトルの解析から  $30034\text{ cm}^{-1}$  のバンドは W2a、 $29857$  と  $29560\text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ W3a、W3b の構造に帰属した。また、計算から求められた構造のうち W2a、W3a の構造は最安定構造、W3b は 2 番目に安定な構造であり、エネルギー的にも帰属は妥当である。以上のことより、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_1$  クラスターがさらに水和した場合、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターまでは水素結合の環が成長し、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターでは環がさらに成長する W3b の場合と、新たにアミノ基と 4 位の N 原子間で環状の水素結合を形成する異性体 W3a が存在することがわかった。また、W3a のようなアミノ基から 4 位の N 原子間での環状の水素結合は  $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターではそのような構造をとることができなかつたため、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターで新たに出現した構造であるといえる。

APz 水和クラスターの構造と電子遷移シフトの関係を Fig.3 に示す。

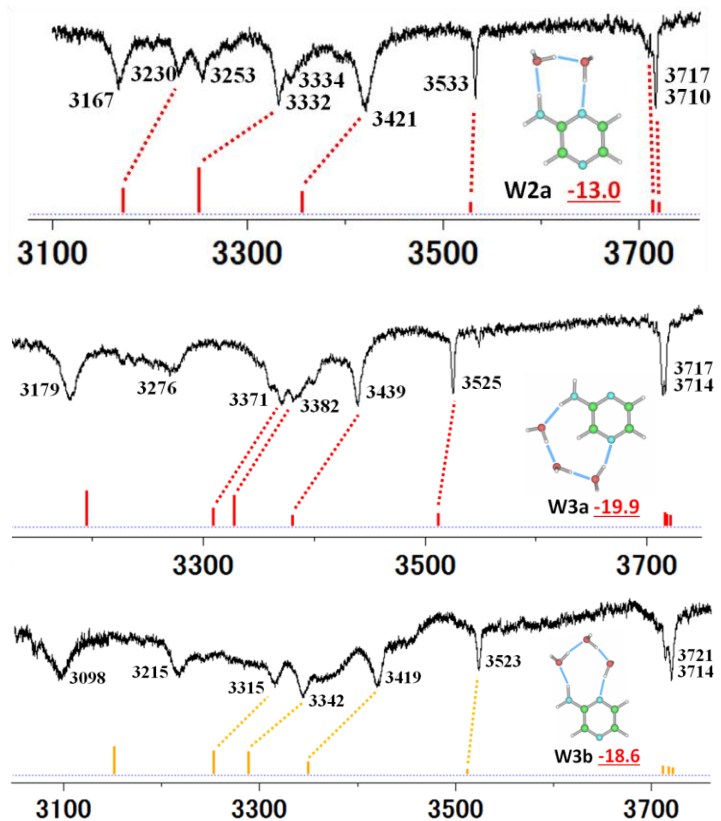


Fig.2  $30034\text{ cm}^{-1}$  (upper)  $29857\text{ cm}^{-1}$  (middle)  $29560\text{ cm}^{-1}$  (lower) を probe した IR-Dip スペクトル

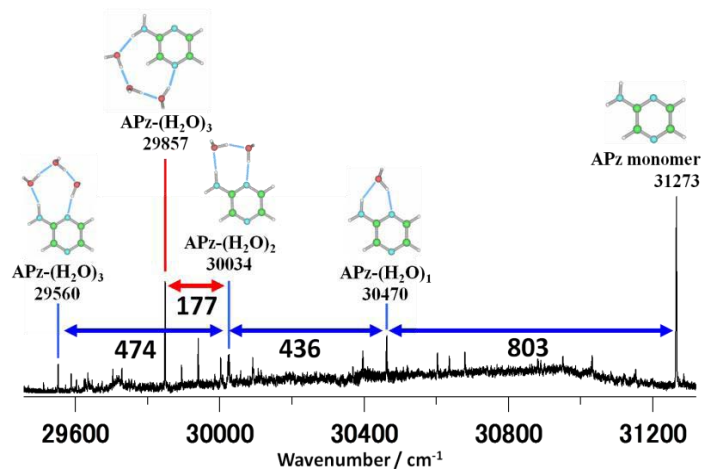


Fig.3 APz 水和クラスターの構造と電子遷移シフト

$\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_1$  から  $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスター、さらに低波数側の  $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターへの成長では、水素結合の環の成長に伴い約  $450\text{ cm}^{-1}$  ずつの電子遷移シフトを示している。このことから、クラスター成長に伴う  $\pi\pi^*$  遷移状態の安定化は比較的単純に進み、協同効果等による水素結合の強度の増大によって説明することができる。一方、W3a は新たに現れた水素結合様式のため、1 位の N 原子と環を形成する系列と異なるシフト値を示した。



低温移動管/質量分析計を用いた  $C_2H_5^+ + C_2H_2$  の速度定数と温度依存性

(大阪府立大学大学院理学系研究科) 岩本賢一 生田晴都

Rate constant and temperature dependence for the reactions of  $C_2H_5^+$  with  $C_2H_2$  using low-temperature drift tube/mass spectrometer

(Osaka Pref. Univ.) Kenichi Iwamoto and Haruto Ikuta

**「序」** 移動管は気相イオンの移動度測定に利用されている装置であり、イオンの速度は、ドリフトセル内での電場による加速と緩衝気体との衝突による減速が釣り合い、一定の速度となる。そのため、衝突エネルギーは meV から eV 程度となり、低エネルギー衝突実験が可能となる。緩衝気体中に 0.1% 程度の反応気体を混合することで、イオン-分子反応が観測できる。また、移動管を低温にすることで、低温領域で測定が可能となる。

移動管内部で起こる三体衝突が関与するイオン-分子反応は、大気化学の分子生成過程において重要である。惑星大気中での分子の生成過程を考察する上で必要となる、低温領域での速度定数の実験値は非常に少ない。低温領域での速度定数は、室温で測定された速度定数から  $T^{-1/2}$  の関係を利用して外挿する場合が多い。このため、室温から低温領域にわたる速度定数の温度依存性を測定することは重要であると考えられる。

本研究では、 $N_2^+ + C_2H_2$  の反応速度定数の測定から移動管の性能評価を行った。また、 $C_2H_5^+ + C_2H_2$  の反応に関して、室温と 125 K の速度定数と温度依存性を測定した。

**「実験」**  $N_2^+$  は電子イオン化法(EI)より生成し、 $C_2H_5^+$  は  $CH_4$  (5 Pa, 380 K) の条件下で、化学イオン化法(CI)より生成した。生成したイオンは四重極質量分析計を用いて、目的以外のイオンを除去し、移動管に打ち込んだ。移動管の圧力は 53 Pa と固定し、緩衝気体には He を使い、 $C_2H_2$  を 0.1-0.01% の範囲で変化させた。電場は 2.1-0.68 V/cm の範囲で使用した。移動管内部で生成したイオンは四重極質量分析計を用いて質量分析した。移動管は冷凍機のクールドヘッドに取り付けており、セラミックヒーターを利用することで、室温~125 K までの温度領域で使用した。

**【 $N_2^+ + C_2H_2$  の測定結果】** 図 1 a) は  $N_2^+ + C_2H_2$  のアセチレン 0.1% の分圧、移動管の電場  $E$  0.86 [V/cm] の時の質量スペクトルを示す。図 1 b) は観測されたイオンの生成経路を示し、一段階目の反応の速度定数を  $k_1$ 、電荷移動反応と水素原子引き抜き反応の分岐比をそれぞれ  $b_1$ 、 $b_2$  とする。

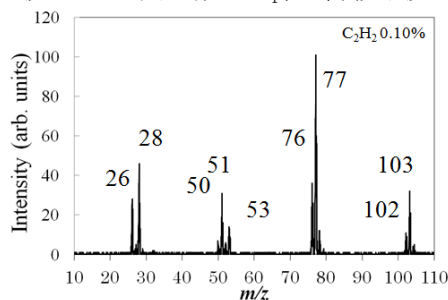
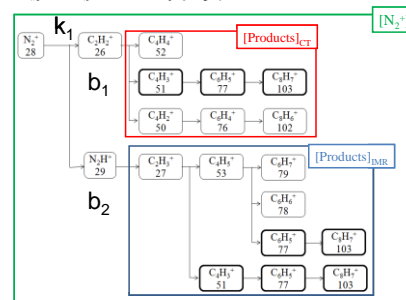
図 1 a)  $N_2^+ + C_2H_2$  の質量スペクトル

図 1 b) 観測されたイオンの生成経路

**【速度定数の解析方法】** 移動管内部のイオンの平均運動エネルギーは Wannier の式から与えられ、実効温度  $T_{\text{eff}}$  [K]、 $\Delta T_{\text{eff}}$  [K] は式(1)、(2)で示される。

$$T_{\text{eff}} = T_g + \Delta T_{\text{eff}} \quad (1)$$

$$\Delta T_{\text{eff}} = (1/3k_B) v_d^2 m_B (m_A + m_g) / (m_A + m_B) \quad (2)$$

ここで  $T_g$  [K] は移動管の温度、 $\Delta T_{\text{eff}}$  [K] は電場によるエネルギー付加分に相当する。 $k_B$  はボルツマン定数 [ $J K^{-1}$ ]、 $m_A$  は反応イオンの質量、 $m_B$  は反応分子の質量、 $m_g$  は緩衝ガスの質量を示す。

移動管内部のイオンの移動速度  $v_d$  [ $\text{cm s}^{-1}$ ]は、式(3)で与えられる。

$$v_d = 760 K_0 / (273.15 R) (E/N) \quad (3)$$

$K_0$ は換算移動度 [ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]、 $E$ は電場の強さ [ $\text{V cm}^{-1}$ ]、 $N$ は混合ガス密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]である。

$\text{N}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の反応の場合、二分子反応に相当する速度定数  $k$  [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ]は式(4)より、移動管を出射したイオン強度とアセチレンの密度から求められる。

$$\ln([\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0) = -k[\text{C}_2\text{H}_2]t \quad (4)$$

$[\text{C}_2\text{H}_2]$  はアセチレンの分圧による密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、 $t$ は移動管内での反応時間 [ $\text{s}$ ]を示し、 $t = l / v_d$  から得る。 $l$ は移動管の長さ [ $\text{cm}$ ]を示す。式(4)の左辺は観測されたイオンの強度比であり、その関係は  $[\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0 = [\text{N}_2^+]_t / ([\text{N}_2^+]_t + \Sigma[\text{Products}])$  である。 $T_g$ における速度定数は、種々の  $\Delta T_{\text{eff}}$  の測定結果を用い、 $\Delta T_{\text{eff}}$  を 0 に外挿することにより得る。

**$[\text{N}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の速度定数]** 図2 a) は  $\Delta T_{\text{eff}} = 85 \text{ K}$  の条件下 (移動管の圧力 53 Pa に固定)、アセチレンの混合比を 0.01-0.1% の範囲で変化させ、観測された全ての強度について、(4) 式とそれに付随する速度式(詳細略)を用いてフィティングした結果である。速度定数は  $k_1 = 5.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、分岐比は  $b_1 : b_2 = 0.96 : 0.04$  と得られた。 $\Delta T_{\text{eff}}$  の範囲を 52-505 K まで変化させ  $k_1$  を測定した結果を図2 b) に示す。 $\Delta T_{\text{eff}}$  を 0 に外挿することにより、298 K における速度定数は  $k_1 = 5.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  となり、過去の文献値<sup>1)</sup>と誤差範囲で一致した。これにより、本装置の速度定数に関する性能が検証された。

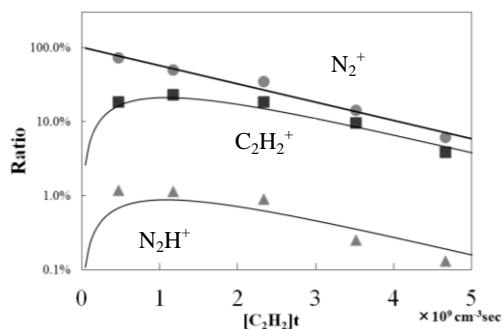


図 2 a) 種々の  $[\text{C}_2\text{H}_2]$  に対する  $[\text{N}_2^+]_t / [\text{N}_2^+]_0$  の強度比変化

**$[\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ の速度定数]** 図3 a) は 298 K における  $[\text{C}_2\text{H}_2] = 0.035\%$ 、 $E = 0.68 \text{ V/cm}$  の時、観測された質量スペクトルを示す。観測された質量スペクトルから  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  の生成物が混在していることが判明した。 $\text{C}_6\text{H}_5^+$  と  $\text{C}_8\text{H}_7^+$  のイオンは  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  と  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  の両方から生成するため、 $\text{C}_2\text{H}_3^+$  の寄与を取り除く必要がある。今回、 $\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{products}$  の速度定数值 ( $1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) を用いて、 $\text{C}_2\text{H}_3^+$  の寄与を除去した。125 K の実験においては、298 K と同じ密度になるよう、移動管の圧力を調整した。室温と 125 K における  $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$  の反応の速度定数を  $\Delta T_{\text{eff}}$  を変化させて測定した結果を図3 b) に示す。それぞれ  $k(298 \text{ K}) = 8.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  と  $k(125 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  という結果が得られた。室温での結果は過去の文献値 (SIFT 法)<sup>1)</sup>による結果  $7.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  と近い値が得られた。今回得られた、 $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$  反応の速度定数の温度依存性は  $k(T) = 8.5 \times 10^{-10} (T/300)^{-1.08} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  となった。今後、測定点の増加、 $\text{C}_2\text{H}_3^+$  からの生成物の除去方法の改良など、精度を高める必要がある。

参考文献 1) V.G.Anicich, P.F.Wilson and M.J.McEwan, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **17** (2006) 544.

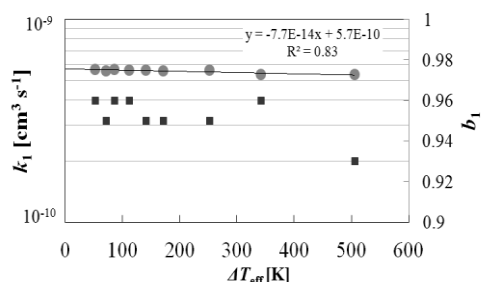


図 2 b) 種々の  $\Delta T_{\text{eff}}$  に対する  $k_1$  と  $b_1$

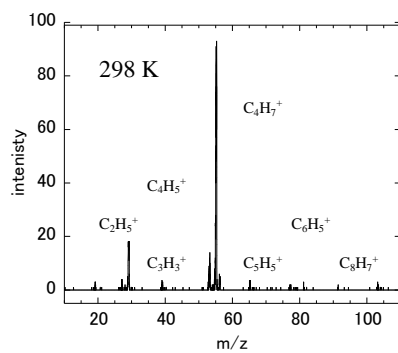


図 3 a)  $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$  の質量スペクトル

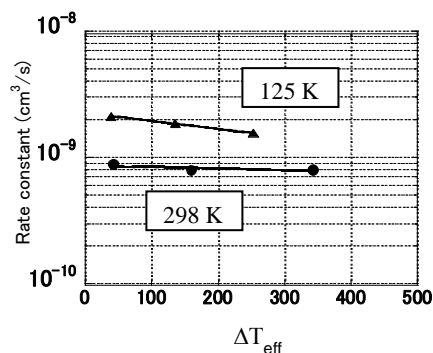


図 3 b) 測定温度に対する速度定数

### 3P-018

#### 数サイクルレーザーパルスの搬送波包絡線位相とフラグメントイオンの運動量の 同時計測装置の開発：D<sub>2</sub> 分子への応用

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻<sup>1</sup>,

Institut für Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universität<sup>2</sup>,

Photonics Institute, Vienna University of Technology<sup>3</sup>,

Department of Physics, Politecnico di Milano, National Research Council of Italy, Institute<sup>4</sup>)

安藤俊明<sup>1</sup>, 三浦 瞬<sup>1</sup>, 大高一樹<sup>1</sup>, 岩崎純史<sup>1</sup>, Xu Huailiang<sup>1</sup>, 沖野友哉<sup>1</sup>, 山内 薫<sup>1</sup>,

Hoff Dominik<sup>2</sup>, Rathje Tim<sup>2</sup>, Paulus Gerhard G.<sup>2</sup>, Kitzler Markus<sup>3</sup>, Baltuska Andrius<sup>3</sup>,

Sansone Giuseppe<sup>4</sup>, Nisoli Mauro<sup>4</sup>

#### Development of an apparatus for coincidence measurements of carrier-envelope phase of few-cycle laser pulses and momentum of fragment ions: Application to D<sub>2</sub> molecule

(Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo<sup>1</sup>,

Institut für Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universität<sup>2</sup>,

Photonics Institute, Vienna University of Technology<sup>3</sup>,

Department of Physics, Politecnico di Milano, National Research Council of Italy, Institute<sup>4</sup>)

Toshiaki Ando<sup>1</sup>, Shun Miura<sup>1</sup>, Kazuki Ootaka<sup>1</sup>, Atsushi Iwasaki<sup>1</sup>, Huailiang Xu<sup>1</sup>,

Tomoya Okino<sup>1</sup>, Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>, Dominik Hoff<sup>2</sup>, Tim Rathje<sup>2</sup>, Gerhard G. Paulus<sup>2</sup>,

Markus Kitzler<sup>3</sup>, Andrius Baltuska<sup>3</sup>, Giuseppe Sansone<sup>4</sup> and Mauro Nisoli<sup>4</sup>

【序】数サイクルレーザーパルスの電場波形は搬送波包絡線位相(Carrier-envelope Phase : CEP)によって sin 型から cos 型へと変化し、ピーク電場強度が劇的に変化する。数サイクルパルスによって生成した強レーザー場中( $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)では、分子中の電子の局在化を CEP によって制御出来ることが知られている [1]。分子の解離過程の CEP の依存性を観測する手段として、光周波数コムを利用して CEP を制御したレーザーを用いる方法と、CEP は制御せず、位相メーター [2] を用いて CEP を単一ショット測定する方法がある [3]。後者の方法には、積算時間が CEP 制御の持続時間に制限されない、CEP 制御の精度よりも位相メーターによる CEP 計測の精度のほうが高いなどの利点がある。

本研究では、数サイクル強レーザーパルスによって誘起される分子の解離過程の CEP 依存性を調べるため、位相メーターと運動量画像(Velocity Map Imaging : VMI)計測装置を同期させ、シングルショット毎に CEP とフラグメントイオンの運動量の同時計測を可能とするシステムを開発した。その性能を確認するために、D<sub>2</sub> 分子を試料とし、D<sup>+</sup> イオンの放出方向の CEP 依存性の観測を行った。

【実験】図 1 に実験装置の概図を示す。フェムト秒レーザーパルス(800 nm, 5 kHz, 0.6 mJ, 30 fs)を Ar ガス(0.5 atm)を充填した中空ファイバー(内径 330  $\mu$ m, 長さ 1.5 m)に集光し、スペクトル幅を広げた。スペクトル位相をチャープミラー、ウェッジ板を用いて補償し、数サイクルパルス(750 nm, 200  $\mu$ J, <5 fs)を発生させた。発生した数サイクルパルスをビームスプリッターを用いて二つに分け、それぞれを位相メーター、D<sub>2</sub> 分子を試料とした VMI チャンバー中に集光した( $I = 2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)。位相メーターから単一ショット測定によって得られた CEP の情報と、VMI チャンバー

の位置敏感検出器(HEX120, RoentDeck)からの信号を同時に PCI カード(TDC8HP, RoentDeck)に取り込むことにより、数サイクルパルスの CEP と、フラグメントイオンの運動量の同時計測を実現した。

【結果と考察】 図 2 に位相メーターから得られたパラメトリック非対称プロット

(Parametric Asymmetry Plot : PAP)を示す。PAP の極角  $\theta$ 、極半径  $r$  から、CEP の相対値  $\phi_r$ 、パルス幅をそれぞれ見積もることが出来る。極半径の平均値は 0.77 であり、パルス幅は 4.2 fs 程度と見積もられる [4]。

図 3 に  $D^+$ イオンの運動量画像を示す。運動量の大きなピーク ( $|p| > 40 \times 10^3 \text{ u m/s}$ ) は、トンネルイオン化した電子がレーザー電場によって加速され、 $D_2^+$ イオンに再衝突し、( $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ )の電子励起が起こる解離過程に由来する。 $2p\sigma_u$  は反結合性軌道であり、電子励起後に核間距離が大きくなるとともに、電子状態はレーザー電場によって  $1s\sigma_g$  とコヒーレントにカップルする。つまり、電子の局在化が起こる。この電子局在化はレーザー電場波形によって制御されるため、領域(a),(b)のイオン収量  $I_a, I_b$  は CEP に依存する[1]。非対称パラメータ  $P_{asym}$  を

$$P_{asym} = \frac{I_a - I_b}{I_a + I_b}$$

と定義し、 $\phi_r$  に対してプロットしたものが図 4 である。

図 4 から、非対称パラメータが  $\phi_r$  に対して  $\pm 40\%$  程度変化していることが分かる。今回の結果から、本実験装置を用いれば、数サイクル強レーザーパルスによって誘起される分子の解離過程の CEP 依存性を調べることができることが確認された。

#### 参考文献

- [1] M. F. Kling, Ch. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, I. M. Schultze, Th. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, M. J. J. Vrakking, *Science* **312**, 246(2006).
- [2] T. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M. G. Schätzel, X. Gu, A. L. Cavalieri, G. G. Paulus, and R. Kienberger, *Nat. Phys.* **5** 357 (2009).
- [3] Nora G. Johnson, O. Herrwerth, A. Wirth, S. De, I. Ben-Itzhak, M. Lezius, B. Bergues, and M. F. Kling, *Phys. Rev. A* **83**, 013412 (2011).
- [4] A. M. Saylor, Tim Rathje, W. Müller, Ch. Kürbis, Klaus Rühle, Gero Stibenz, and G. G. Paulus, *Opt. Express* **19**, 4464(2011).

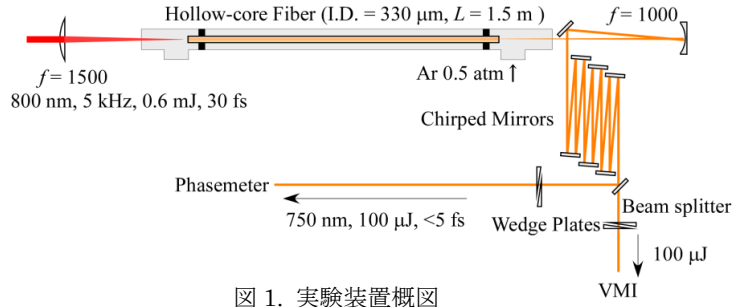


図 1. 実験装置概図

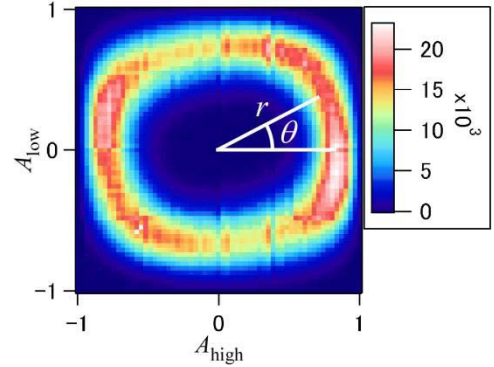


図 2. PAP

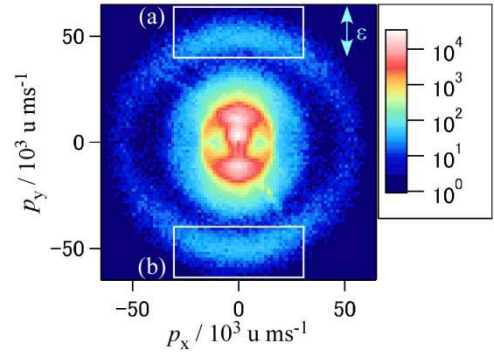


図 3.  $D^+$ イオンの運動量画像

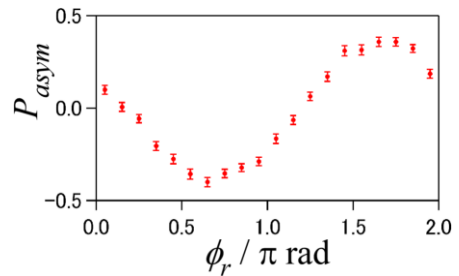


図 4. 非対称パラメータ  $P_{asym}$  の CEP 依存性

3P019

超音速ジェット分光法を用いた 2-ヒドロキシテトラリンの分子構造の解明：  
非古典的な弱い水素結合の影響

(青学大・院理工) 木伏 美加、磯崎 輔、鈴木 正

Conformations of 2-hydroxytetralin studied by supersonic jet spectroscopy:  
Effect of non-classical weak hydrogen bonding

(Aoyama Gakuin Univ.) Mika Kibushi , Tasuku Isozaki , Tadashi Suzuki

【序論】

水素結合は、分子構造の安定性を決定する重要な要因の一つである。近年、従来の古典的な O-H...O や N-H...O 水素結合とは異なる、C-H... $\pi$  や N-H... $\pi$  水素結合などの非古典的な水素結合が注目されている。これらの水素結合は古典的な水素結合に比べて弱い (<4 kcal mol<sup>-1</sup>) が、生体分子や高分子の構造安定化に影響を与えられている。しかし、高次系の複雑な分子において、個々の水素結合の物理的、化学的特性を調べることは容易ではなく、簡単な構造の分子をモデルとして弱い水素結合の情報を得ることが必要となる。

ベンゼン環と飽和六員環から成るテトラリン誘導体は、 $\pi$ 電子系との弱い水素結合を理解するのに適した分子である。これまでに、1-ヒドロキシテトラリン(1HT)について、配座異性体の分子構造を分光学的に決定し、その結果、分子内 O-H... $\pi$  水素結合の存在が明らかとなった。<sup>1</sup>また、水素結合の強度は分子の立体配座に依存することが示された。本研究では、2-ヒドロキシテトラリン(2HT)について、超音速ジェット中において電子スペクトルを測定し、観測された配座異性体の分子構造を同定することを目的とした。置換基の位置の違いは水素結合の強度に直接的に影響を与えるので、異性体の安定性を結合距離や結合角と関連付けて定量することで、弱い水素結合の起源を解明できると考えられる。

【実験】

加熱した試料蒸気をキャリアガス (Ar, 1.5 atm) に混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd<sup>3+</sup>: YAG レーザーの三倍波 (355 nm) で励起した色素レーザーの倍波を用いた。ジェット流にレーザーを照射し、蛍光を光電子増倍管で検出して、レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル、分散蛍光 (DF) スペクトルを測定した。また、プローブ光の波長を特定の異性体由来の電子遷移に固定して蛍光を検出しつつ、ポンプ光を時間的に先に照射し、蛍光強度の減少を観測することで UV-UV ホールバーニング (HB) スペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った。

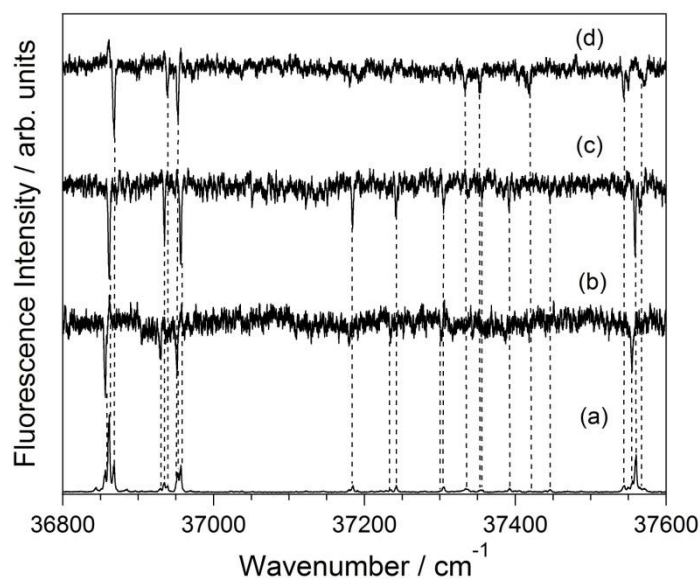


図1. 2HT の(a)LIF 励起スペクトルと (b) 36857, (c) 36863, (d) 36868 cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブして測定した HB スペクトル.

## 【結果及び考察】

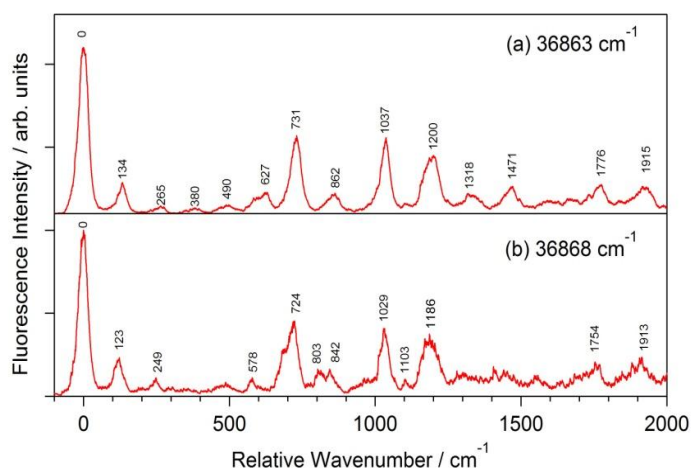


図2. 2HT の(a)36863, (b)36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起して測定した DF スペクトル.

れ異性体の 0-0 バンドであると考えられる。次に、LIF 励起スペクトルで観測されたバンドを励起して DF スペクトルを測定した。図 2 に (a) 36863, (b)36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起した際の DF スペクトルを示す。励起波長に最も強度が大きいバンドが観測された。

$\omega$ B97XD 法を用いて量子化学計算を行なった。2HT では、1HT に比べて O-H $\cdots\pi$  水素結合の寄与は小さいと考えられる<sup>2</sup>。そこで、分散相互作用に関する経験的な補正項を含んだ  $\omega$ B97XD 法を用いて計算を行なった。 $\omega$ B97XD/aug-cc-pVTZ 法によって計算された異性体の分子構造を図 3 に示す。Conformer A-C は OH 基が axial 位に、D-F は OH 基が equatorial 位に配座し、それぞれ OH 基の配向が  $120^\circ$  ずつ異なった 6 種類の構造が示された。振動数計算の結果を元に、観測された振動バンドの帰属を行な

った。その結果、(a) 36863  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは conformer F 由来のバンド、(b) 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは conformer A 由来のバンドであることがわかった。今後、測定されたスペクトルのさらなる解析から、弱い水素結合に関して議論を進める予定である。

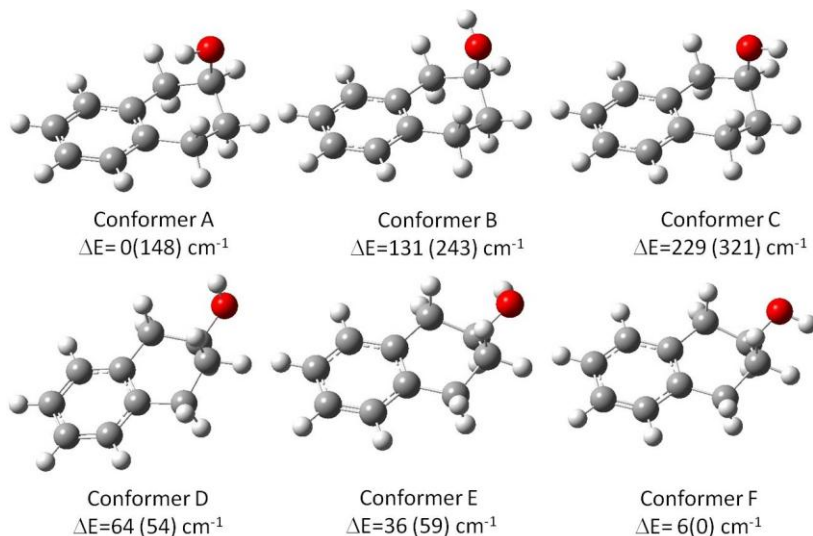


図3. 量子化学計算 ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVTZ) によって得られた 2HT の 6 種類の異性体.

<sup>1</sup> T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *495*, 175.

<sup>2</sup> H. Iga *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 5981.

図 1(a) に 2HT の LIF 励起スペクトルを示す。最も強度の大きいバンドは 36863  $\text{cm}^{-1}$  に観測され、その近傍にいくつかのバンドが観測された。REMPI スペクトル測定より、観測されたバンドは 2HT のモノマー由来のものであることが確認された。図 1 (b),(c),(d) に、36857, 36863, 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドをプローブして測定した HB スペクトルを示す。図 1(a) で観測されたバンドはこれらの 3 つの HB スペクトルで観測され、2HT においては、3 種類の異性体が存在することが明らかとなった。それぞれの HB スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された 36857, 36863, 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、それぞ

## 四塩化炭素中に分散した水滴のナノ秒温度ジャンプに伴うラマンスペクトルの変化

(東北大院・理)小滝雄太、梶本真司、福村裕史

## Raman spectral change of water droplets dispersed in carbon tetrachloride upon laser induced temperature jump

(Tohoku Univ.) Yuta Kotaki, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】 水は生命にとって不可欠な物質であり、化学だけでなく生物学など様々な分野において興味深く、その溶液構造が研究されている。特に水クラスターに関する研究は水分子間の水素結合のネットワーク構造に関する知見を与えるとして、これまで赤外分光やラマン分光といった振動分光を用いて観測、議論がされてきた。これまでの研究の多くは真空中や極低温でのクラスターを扱ってきたが、タンパク質等の生体分子とその周囲の水分子との相互作用などを解明するにあたり、常温・常圧下での水クラスターの構造およびそのダイナミクスに関する情報は非常に大きな役割を果たすと考えられる。そこで本研究では、超音波攪拌により四塩化炭素中に分散させた水滴を試料とし、ナノ秒近赤外光パルス照射することで水滴の温度上昇とそれに伴う崩壊を誘起し、過渡的に生成される水凝集体や水クラスターの室温下・液相中での観測を目的とした。

【実験】 四塩化炭素中に超音波ホモジナイザー(マイクロテック・ニチオン社、20.6 kHz)を用いて水を分散させた試料を、ポンプを用いて厚さ 1 mm のジェットセルから噴出させた。この試料に近赤外光パルス(1.9  $\mu\text{m}$ 、 $\sim 8$  ns)を照射し水分子を直接振動励起することによって温度上昇を誘起した。近赤外光パルスは Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm、8 ns、10 Hz)を高圧水素ガス中に集光し、ラマンシフトさせることによって得た。レーザー強度と吸光度から求められる温度上昇幅はレーザースポット中の水滴全体の平均で約 25°C であった。温度上昇を誘起した後、もう 1 つの Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm、8 ns、10 Hz)を照射しラマンスペクトルを得ることで、温度上昇に伴う水滴のラマンスペクトルの変化を観測した。また、比較のため様々な温度における純水のラマンスペクトルを測定した。

さらに、試料を評価するためにシャドウグラフ法により画像撮影を行った。光源としてローダミン B のエタノール溶液からの蛍光を用い、色素の励起には Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いた。20 倍の対物レンズ(Mitutoyo 社、NA 0.42)を用い、CCD カメラにより画像を得た。

【結果と考察】 シャドウグラフ法により得られた試料の画像を図 1 に示す。図から超音波攪拌により得られる四塩化炭素中に分散した水滴のサイズは数  $\mu\text{m}$  ~ 数 10  $\mu\text{m}$  であることがわかった。

超音波攪拌によるスペクトル変化を評価するために、分散した水滴のスペクトルと 25°C の純水のスペクトルおよびそれらの差スペクトルを図 2 に示した。3000  $\text{cm}^{-1}$  から 3700  $\text{cm}^{-1}$  にかけて観測されたブロードなピークは水の OH 伸縮振動に対応しており、温度変化な

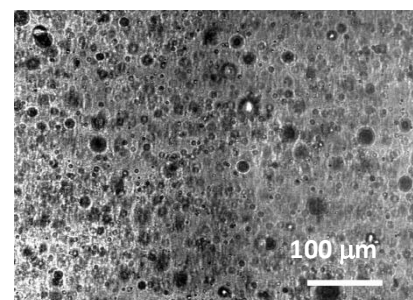


図 1: シャドウグラフ法により得た試料の画像

どによる水素結合の状態の変化に敏感であることが知られている<sup>[1], [2]</sup>。差スペクトルにおいて 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは、強い水素結合をもつ水分子に由来するとされており、強く相互作用している水分子の存在を示唆している。一方、3600  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは、溶媒中に孤立した水分子や界面に存在する水分子の OH 伸縮振動に起因すると報告されており<sup>[3], [4]</sup>、超音波攪拌により生成した水滴表面に存在する水分子、もしくはより小さな水凝集体の OH 伸縮振動を反映していると考えられる。

純水の温度上昇前後のスペクトルとその差スペクトルを図 3 に、四塩化炭素中に分散した水滴の近赤外光パルスの照射による温度上昇前後のスペクトル及びその差スペクトルを図 4 に示す。純水を温度上昇させた場合、3200  $\text{cm}^{-1}$  付近の強度は減少、3550  $\text{cm}^{-1}$  付近の強度は増加している。これは温度上昇に伴って水分子間の水素結合が弱まっているためと考えられる。一方、分散した水滴に近赤外光を照射し温度上昇を誘起した場合、純水の変化と同様に 3200  $\text{cm}^{-1}$  の強度は減少した。しかし、3100  $\text{cm}^{-1}$  付近及び 3600  $\text{cm}^{-1}$  付近において強度の増加が見られた。これは水滴の温度上昇に伴い、水滴から溶出したより小さな水凝集体や水クラスターに由来する OH 伸縮振動からの寄与が増加したためと考えられる。発表ではダイナミクスに関するより詳細な議論を行う。

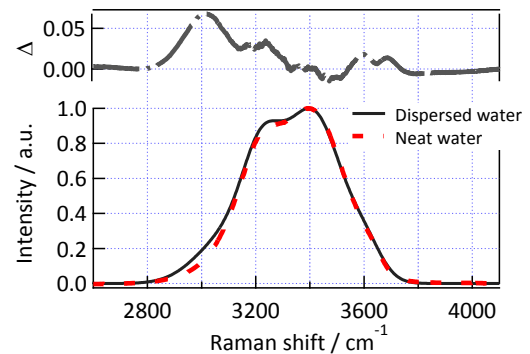


図 2: 分散した水滴と純水のラマンスペクトル

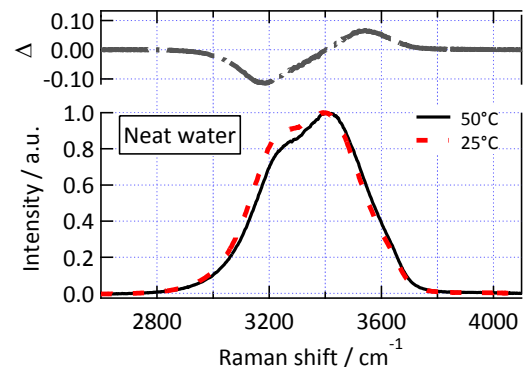


図 3: 温度上昇前後の純水のラマンスペクトル

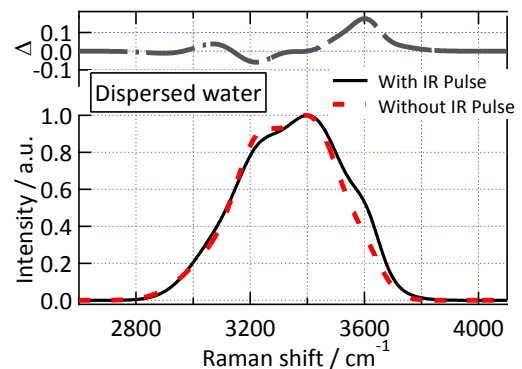


図 4: 近赤外光照射前後の分散した水滴のラマンスペクトル

- [1] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 114.  
 [2] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hopley, K. Hatanaka, K. Ohta and H. Fukumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 888.  
 [3] T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf and R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4904.  
 [4] Y. Danten, T. Tassaing and M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9415.



## 光トラップを用いた過冷却水滴のラマン分光

(明大・理工) 村岡 梓, 鈴木 秀知, 松崎 良樹, 立川 真樹

## Raman spectroscopy of super cooled water droplet in optical trap

(Meiji Univ.) Azusa MURAOKA, Hidenori SUZUKI, Yoshiki MATSUZAKI and Maki TACHIKAWA

**【序】** 水の特異性は、228 K 付近で比熱、圧縮率、体積膨張率が発散する傾向が見られるなど[1]、低温において顕著になる。近年、低温領域において高密度 (high-density liquid water : HDL) と低密度 (low-density liquid water : LDL) に相分離を起こし、水の第二臨界点仮説が提唱され注目を集めている[2, 3]。これは、液体の水とアモルファス氷の特異性を統一的に説明することができ、2つの液相はそれぞれ、高密度アモルファス氷と低密度アモルファス氷の液体状態に対応する。このような特異的な性質を解明するためには、高過冷却状態の水が興味の対象となる。しかし通常の容器の中では接触凍結が起こる為、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下の過冷却状態を維持することは難しく、これ以下の温度における実験例は少ない。

**【対向ビーム型光トラップによる過冷却水滴測定】**

我々は、非接触で対象物を捕捉し接触による凍結を回避するために、光の放射圧を利用して微粒子を捕捉する光トラップ法に着目した。波長 532 nm のレーザー光を用いた対向ビーム型の光トラップ (Fig. 1) によって、 $\mu\text{m}$  サイズの水滴を空中に非接触で保持することで、自発核形成が始まる  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近まで純粋な水を冷却することに成功した。

本研究では、この過冷却水滴をラマン分光法により解析する。特に OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルに注目し、プロファイルの温度変化から水の分子間ダイナミクスを議論する。

**【水の混合物モデルによるラマンスペクトルの帰属】**

Fig. 2 に  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 22.0, -27.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) の OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルと各成分の温度変化を示す。スペクトルの解析は水の混合物モデル[4]に基づいて、OH 伸縮領域バンドを 5つのガウス成分に分解する。これらの振動モードは、 $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$  は in phase 対称伸縮モード、 $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$  は out-of-phase 対称伸縮モード、 $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$  と  $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$  は水分子の反対称伸縮振動、そして、 $\approx 3050\text{ cm}^{-1}$  は O-H-O 変角振動の 2倍音と in-phase 対称伸縮モードと Fermi 共鳴を表す。そして、低振動数側の 3つの成分を強い水素結合をもつ水分

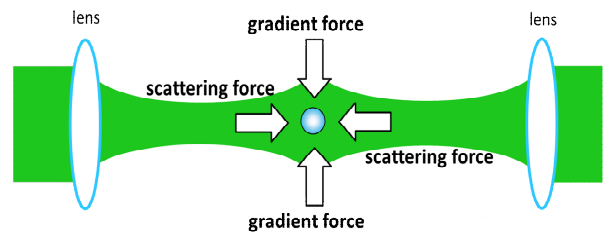
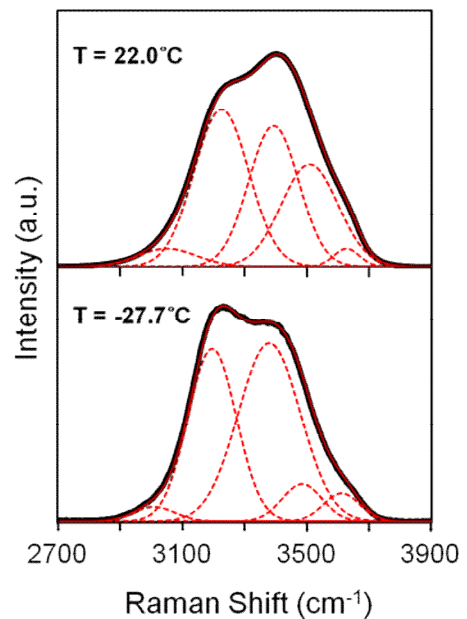


Fig. 1 対向ビーム型光トラップ

Fig. 2  $\text{H}_2\text{O}$  の OH 伸縮振動領域におけるラマンスペクトル

子, 高振動数側の 2 つの成分を水素結合の弱い水分子によるものに帰属することができた. ここで, 低振動数側の 3 つの成分の積分強度を  $I_{HB}$ , 高振動数側の 2 つの成分の積分強度を  $I_{NHB}$  とすると, 水素結合の強い分子種と水素結合の弱い分子種の平衡定数  $K$  は  $K = \frac{I_{HB}}{I_{NHB}}$  と表され, van't Hoff の式,

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

下における変化に伴う標準エンタルピー変化である. 平衡定数 を温度の逆数でプロットした van't Hoff plot を Fig. 3 に示す. このグラフの傾きが  $\Delta^\circ$  を与える.  $0^\circ\text{C}$  以上の温度では  $\Delta^\circ$  は一定であるのに対して,  $0^\circ\text{C}$  以下の過冷却領域では指数関数的に増加する傾向を示す.

液体の水のエンタルピーが, 水素結合の強弱による 2 状態のエンタルピーの線型結合,

$$H^\circ = f_{HB} H_{HB}^\circ + f_{NHB} H_{NHB}^\circ$$

と書けるとすると, 定圧モル比熱はエンタルピーの温度微分で

$$C_p = \frac{\partial H^\circ}{\partial T} = C_p^{HB} - f_{NHB} \frac{\partial H_{HB}^\circ}{\partial T} - \frac{\partial f_{NHB}}{\partial T} \Delta H = C_p^{HB} + (f_{HB} - 1) \frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} + \frac{f_{HB}(1 - f_{HB})}{R} \left[ \frac{\Delta H^\circ}{T} \right]^2$$

と表せる. van't Hoff plot から導いた  $\Delta^\circ$  を用いて水の定圧比熱を計算した結果を Fig. 4 に実線で示す. 比較としてエマルジョン状態の水の測定値[5]をプロット点で表した. ラマンスペクトルの解析から得られた定圧比熱は高過冷却温度で発散傾向を示し, エマルジョン状態の水の測定値とよく一致している. この結果は, 水の混合物モデルが高過冷却温度領域の熱力学的性質をよく表すことを示し, 更には光トラップ法が高過冷却状態の水の物性研究において有用な手段であることを提示できたといえる. [6]

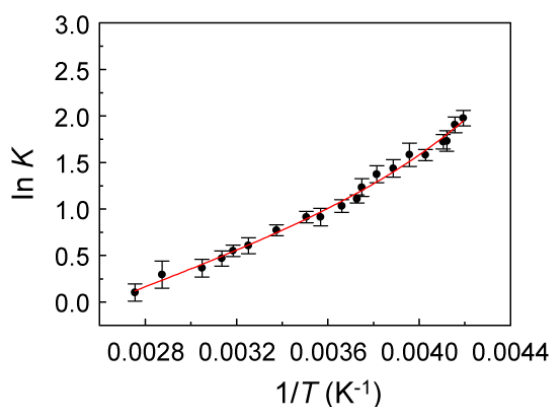


Fig. 3 van't Hoff plot

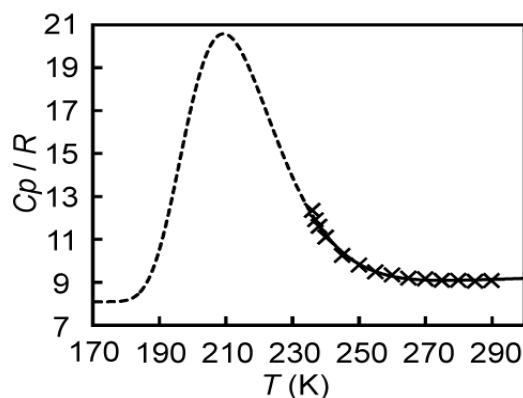


Fig. 4 水の定圧比熱の温度変化  
 × : エマルジョン状態の水[5]  
 — : 測定値

[1] C. A. Angell, in *Water* : Vol.7 (ed. F. Franks) pp. 1-81. (Plenum, New York, 1982) [2] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature*, **360**, 324 (1992) [3] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature*, **396**, 329 (1998) [4] D. Eisenberg, W. Kauzmann: *The structure and properties of water* (Oxford University Press, Oxford, 2005) [5] C. A. Angell: In *Water* vol.7 (ed. F. Franks) pp.1-81. (Plenum, New York, 1982) [6] H. Suzuki, Y. Matsuzaki, A. Muraoka, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **136**, 234508 (2012)

## 小角X線散乱法による イミダゾリウム系イオン液体-水混合系のゆらぎ

(千葉大学) 二田郁子, 森田剛, 西川恵子

### Fluctuation of imidazolium-based ionic liquid–water mixtures studied by small-angle X-ray scattering method

(Chiba Univ.) Ayako Nitta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

#### 【序】

イオン液体(ionic liquid, IL)は常温において液体であり、低い蒸気圧・高イオン伝導度といった様々な性質を持つ、アニオンとカチオンからなる物質である。ILの性質はそのイオンの組み合わせによって大きく異なり、目的に合わせてデザインできる。近年様々な分野で注目され、IL単一成分のみならず分子性液体との混合系も反応・抽出溶媒などの応用が期待されている。その中でも特にH<sub>2</sub>Oとの混合状態について詳細な情報を知ることは重要である。二成分混合系では、混ざり具合の不均一さを表す濃度ゆらぎと分子分布の不均一さを表す密度ゆらぎの概念が有効である<sup>1)</sup>。

本実験では代表的なイミダゾリウム系ILである1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub>)を選択し、水溶液の濃度ゆらぎについての知見を得ることを目的とした。このIL-H<sub>2</sub>O系はILの質量分率( $w_{IL}$ )で0.49(モル分率( $x_{IL}$ )で0.07)、277.6 Kに上部臨界点を持つことが明らかにされている<sup>2)</sup>。

#### 【実験】

C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub>の水溶液を $x_{IL}=0.0-1.0$ で調製し、高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-6Aにて室温で小角X線散乱測定を行った。サンプルセルはステンレス製で、X線窓にはダイヤモンドを使用した。検出器はPIRATUSを用いた。また、本研究室にある小角X線装置SAXSessにより、臨界組成で温度を5~25℃の範囲で測定を行った。サンプルセルはキャピラリーセル、検出器はイメージングプレートである。得られた散乱強度のデータから、関数フィッティングにより散乱角0°における散乱強度 $I(0)$ の濃度の依存性および温度依存性を得た。Fig. 1に本系の相図中における測定点を示す。

#### 【結果と考察】

Fig. 2に測定した散乱強度のプロファイルを示す。外挿値 $I(0)$ は濃度ゆらぎの情報を含み、

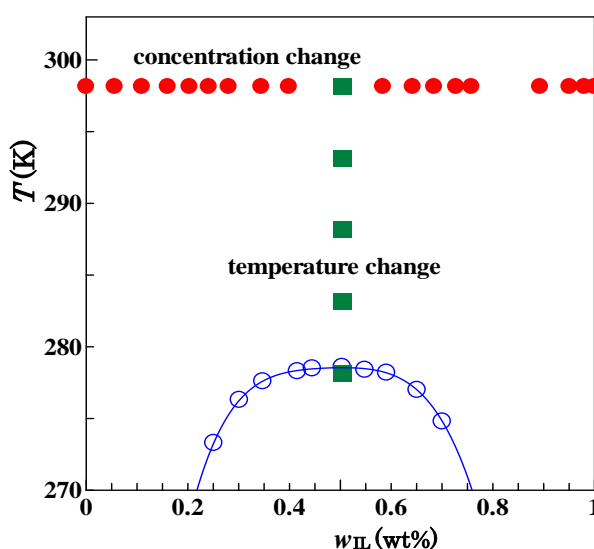


Fig. 1 C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O の相図、測定点

ゆらぎが増加するほど値が大きくなる。室温における  $I(0)$  の濃度依存性を Fig.3 に示す。濃度依存性の特徴として、IL の希薄領域でゆらぎが特異的に大きく、不均一に混合していると考えられる。Liu らによって測定された密度<sup>3)</sup>を微分することによって求めた IL の部分モル体積は希薄領域においてバルクよりも大きくなる結果となった。これと併せて、希薄領域では IL 分子を  $H_2O$  分子が取り囲む相互作用をしていると予想される。 $I(0)$  が最も大きな値をとる濃度  $x_{IL}=0.75$  はこの系の臨界組成と一致している。このことは Almsy らによる中性子散乱測定の結果とも対応する<sup>4)</sup>。一方  $x_{IL} > 0.4$  では 0.75 付近の値と比較して  $I(0)$  は小さく一定の値を示した。この領域では IL と  $H_2O$  はほぼ均一に混合していると考えられる。

次に、臨界組成において温度を室温から臨界温度(277.6 K)に近付けたときの  $I(0)$  の変化を検討した。分子性液体であるアセトニトリル-水系の臨界点とゆらぎの関係性は西川らにより既に明らかにされている<sup>5)</sup>。Fig. 4 は温度を臨界温度  $T_c$  で規格化し、 $I(0)$  の変化を表したものである。臨界点に近づくに従って  $I(0)$  は大きくなり、アセトニトリルと同様な傾向が得られたことから臨界点の大きなゆらぎが広い温度範囲において影響を及ぼしていると考えられる。

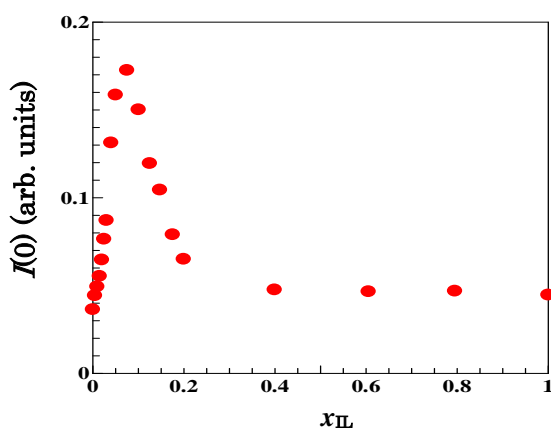


Fig. 3  $I(0)$  の濃度依存性 (25 °C)

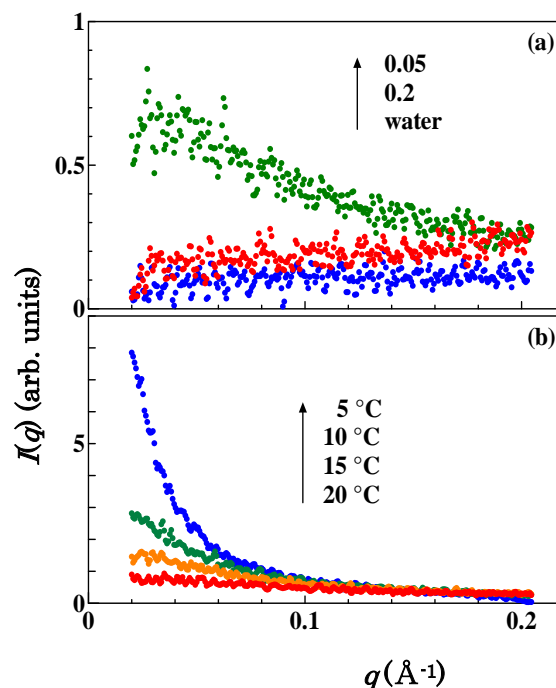


Fig. 2 小角散乱プロファイル:(a) 散乱強度の濃度依存性, (b) 散乱強度の温度依存性

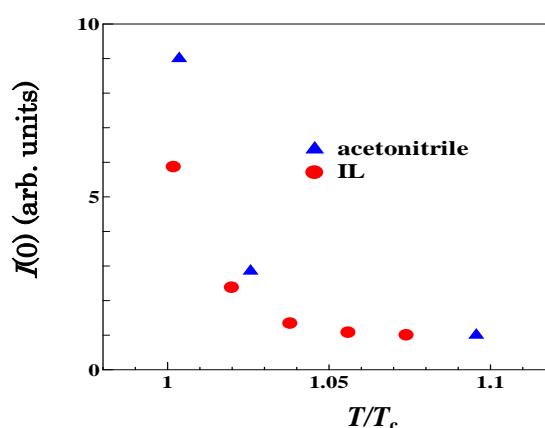


Fig. 4 臨界組成における  $I(0)$  の温度依存性

#### 【参考文献】

- 1) A.B. Bhatia, D.E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- 2) L.P. N.Rebello, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydowski, C.A. Cerdeirina, J. Troncoso, L. Romani, J.M.S.S. Esperanca, H.J.R. Guedes, H.C. de Sousa, *Green Chem.*, **6**, 369 (2004).
- 3) W. Liu, T. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, *J. Solution Chem.*, **35**, 1337 (2006)
- 4) L. Almsy, M. Turmine, A. Perera, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2382 (2008).
- 5) K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 693 (2002).

3P023

# 液相で会合体構造をとる1-Phenyl-1-cyclohexanolの<sup>1</sup>H NMRによる研究

(筑波大 数物<sup>1</sup>, 物材機構 WPI-MANA<sup>2</sup>) 長友重紀<sup>1</sup>, 延平恩<sup>1</sup>, 山村泰久<sup>1</sup>, 隅田真人<sup>2</sup>, 齋藤一弥<sup>1</sup>

## <sup>1</sup>H NMR Study on Hydrogen-Bonded Oligomers in Associating Liquid, 1-Phenyl-1-cyclohexanol

(Univ. of Tsukuba<sup>1</sup>, NIMS WPI-MANA<sup>2</sup>) Shigenori Nagatomo<sup>1</sup>, Megumi Nobuhira<sup>1</sup>, Yasuhisa Yamamura<sup>1</sup>, Masato Sumita<sup>2</sup>, Kazuya Saito<sup>1</sup>

【序】液相中の分子会合体は水素結合中に広く存在し[1], その物性決定に重要な役割を果たすと考えられている. 本研究では, 以前[2], 液相で閉じた四量体を形成することを報告した1-phenyl-1-cyclohexanol(1P1C)液体 (Figure 1) に関して, NMR測定と量子化学計算から液相におけるオリゴマーの挙動を調べた. 1P1Cの水酸基の<sup>1</sup>H NMR化学シフトは水素結合の状態を反映してさまざまな値をとることが予想される. 一方, 量子化学計算より, さまざまなオリゴマーの最安定状態の電子状態が計算され, その結果に基づいて1P1Cの水酸基の<sup>1</sup>Hの化学シフトが計算される. 両者の比較から実測の1P1Cの水酸基の<sup>1</sup>H NMR化学シフトに対応するオリゴマーを予想し, それぞれの化学シフト強度の温度依存性から, 各温度に対するオリゴマーの存在比を決定した.

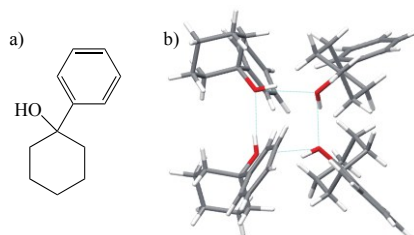


Figure 1. Structures of molecule (a) and tetramer found in crystal (b) [3] of 1-phenyl-1-cyclohexanol (1P1C).

【実験】Bruker社のAvance600フーリエ変換NMRを用いて334 - 369 Kの範囲で測定した. 1P1Cは300 K, 真空にして昇華法により精製を行い, 粉末白色試料を直径5 mmガラスセルに入れ融解して測定した. 量子化学計算は単量体, 二量体, 閉じた三量体, (閉じた) 四量体に対してGaussian 09 package を用いてDFT/B3LYP/6-31G\* levelで実行した. なお, 1P1Cの水素結合形成に際してO-H...Oが形成する面に対してフェニル基が「上」側, 「下」側にあるかで二量体, 三量体, 四量体のエネルギーが変わるのでそれらを「U」, 「D」と表記し, それぞれの構造に対する水酸基の化学シフト値を計算した.

【結果】1P1Cの349 Kでの<sup>1</sup>H NMRスペクトルをFigure 2に示す. フェニル基, メチレン基と離れて水酸基のシグナルが2.7ppmに観測されている. 1P1Cの水酸基の334 K - 369 K における化学シフトをFigure 3に示す. 温度上昇につれて水酸基に由来するプロトンシグナルが高磁場シフトし, シグナルの形が変化している. 後述するが, これは水素結合状態が異なる種々のオリゴマーの存在数が温度上昇につれて変化していることを示す. この水酸基のシグナルに対して, 3, 4のローレンツ関数を仮定してフィッティングを行った.

一方, 量子化学計算による水酸基の化学シフトの値をTable 1に示す. 多量体ではU, Dの違いにより水素結合を形成する水酸基の化学シフト値に違いがある. これは, かさ高いシクロヘキシル基, フェニル基の立体障害が形成される水素結合の強さに影響を及ぼしていることを示している. また, 水素結合している水酸基の方が

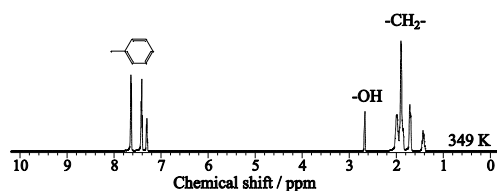


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1P1C liquid at 349 K.

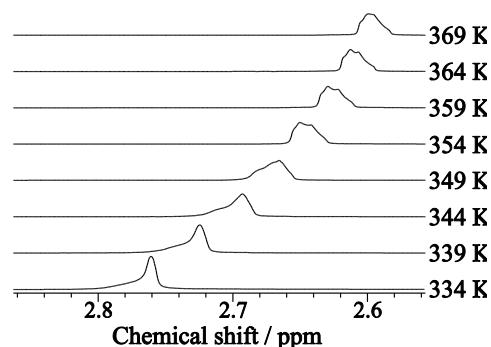


Figure 3. Temperature dependence of <sup>1</sup>H NMR spectra of liquid 1P1C in the range of the hydroxyl proton.

していない水酸基よりも低磁場に観測されることから、水素結合により水酸基のH原子の電子密度が減少していることがわかる。水素結合している水酸基に対しては、低磁場から順に（閉じた）四量体、閉じた三量体、二量体となっていることから、折れた（bent）水素結合の方が直線（straight）の水素結合より電子密度が減少している。

Table 1の結果をもとに、Figure 3の水酸基の<sup>1</sup>Hシグナルについて低磁場から順に、水素結合（bent）、水素結合（straight）、水素結合していない水酸基の<sup>1</sup>Hとみなし、その強度がそれぞれの水酸基の存在数を表すとして、温度に対しプロットした

(Figure 4)。なお、[2]で報告した熱容量、誘電率、赤外吸収スペクトルの結果を六状態モデルにより解析し[1]、（閉じた）四量体、閉じた三量体、開いた三量体、単量体の存在数を2種類のパラメータ組（A, B）で計算した結果をFigure 5に実線、破線でそれぞれ示す。オリゴマーの存在数をFigure 4左上の式にしたがって水酸基の数に換算してフィッティングしたのがFigure 4の実線、破線であり、これらはFigure 5の実線、破線と対応する。

【考察】実線と破線の計算において大きく異なる点は、開いた三量体に対する構造のとりやすさ(状態数の多さ)に関するパラメータ値である。実線でも破線でも液相においては基本的には過冷却状態を含め、低温から高温になるにつれて（閉じた）四量体、開いた三量体、単量体の順に存在数が増加する。しかしながら、<sup>1</sup>H NMRの結果から明らかになったのは、開いた三量体構造が比較的多く存在するということであり、このことは開いた三量体構造が比較的大きな自由度をもつことを示唆する。なお、以前[2]に報告した熱容量、誘電率、赤外吸収スペクトルの結果との比較では、破線の方が実線より実測値とのずれが大きいので、<sup>1</sup>H NMR結果との定量的な比較は今後の課題である。

【結論】IPICは温度上昇とともに、主に閉じた四量体から、開いた三量体を経て単量体となることが示された。これらは、分子会合体の物性（ある配置のとりやすさ）が水素結合による安定化とある配置をとる分子会合体の状態数に依存することを表している。

[1] Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita, S. Yasuzuka, and K. Saito, *K. J. Phys. Chem. B*, **113**, 10077 (2009).

[2] 延平恩ら, 第4回分子科学討論会2010大阪, 1P027.

[3] F. R. Ahmed and C. P. Huber, *Acta Cryst. B*, **37**, 1874 (1981).

Table 1. Calculated chemical shift in <sup>1</sup>H NMR (in ppm) of IPIC monomer and oligomers with respect to tetramethylsilane.

		OH H-bonded	OH non-H-bonded
Monomer		—	-0.001
Dimer	(UU)	3.446	0.581
	(UD)	3.399	0.646
Closed Trimer	(UUU)	3.99-4.72	—
	(UUD)	4.13-4.53	—
Closed Tetramer	(UUUU)	4.84-4.98	—
	(UUDD)	4.78-5.41	—
	(UDUD)	4.45-5.53	—
	(UUUD)	4.23-4.94	—

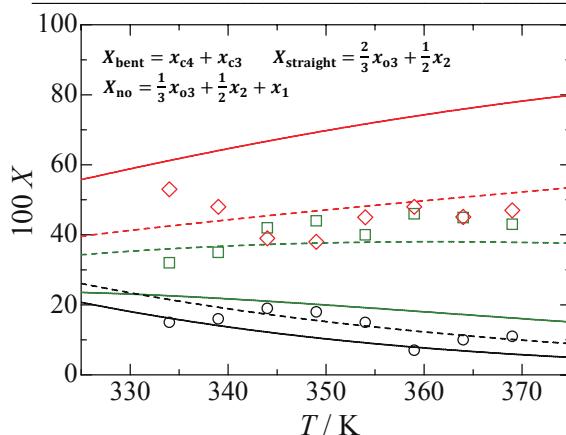


Figure 4. Populations of hydroxyl protons in different environments deduced from <sup>1</sup>H spectra of liquid IPIC (◇, □, and ○: non, straight, and bent hydrogen-bond hydroxide, respectively), and those according to the model (fit A, solid line; fit B, broken line).

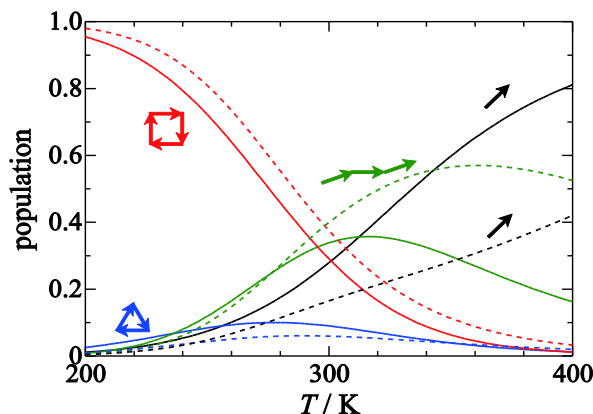


Figure 5. Temperature dependence of population of molecules involved in different oligomers calculated according to the model (fit A, solid lines; fit B, broken lines). Population of the dimer is effectively null in this scale of plots in both fits.

$\beta$ -ラクトグロブリンの会合状態に対するアルコールの影響

(福岡大理) 吉田亨次・山口敏男

Alcohol effect on aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin

(Fukuoka University) Koji Yoshida, Toshio Yamaguchi

【はじめに】 多くのタンパク質は変性すると会合し、一部はゲル化する。これまでに、タンパク質の熱変性や圧力変性に伴う会合やゲル化は広く研究されているが、共溶媒の効果による会合やゲル化は比較的知られていない。発表者らは、モノマー状態のペプチドやタンパク質のアルコール添加による $\alpha$ -ヘリックス構造安定化の機構を分子動力学法などにより明らかにしてきた[1, 2]。本研究ではタンパク質分子同士の相互作用に対するアルコール添加効果に着目した。

$\beta$ -ラクトグロブリン ( $\beta$ -LG) は、熱・圧力・アルコール添加により変性し、ゲル化することが知られている[3]。タンパク質の変性から会合に至る過程を研究することは、プリオン病の原因となるアミロイド線維形成の機構を調べる上で有用である。Table 1 は $\beta$ -LG 溶液 (20 mg/mL) に関するアルコール誘起ゲル形成の結果である。アルコールの疎水基が大きくなると、より低アルコール濃度でゲルが形成された。これは、低濃度( $\sim 0.1$ mg/mL)の $\beta$ -LG 溶液における円二色性測定 (CD) と良い相関がある。すなわち、ゲル形成が生じるアルコール濃度は $\alpha$ -ヘリックス構造が安定化するアルコール濃度とほぼ一致した[4]。しかし、疎水性の高いアルコールでは、CD 測定によると $\alpha$ -ヘリックス構造が安定化しているにもかかわらず、高アルコール濃度でゲルは生じない。本研究では、 $\beta$ -LG のアルコール添加による会合機構を調べるために、 $\beta$ -LG の構造とダイナミクスに対するアルコール濃度依存性を中性子小角散乱 (SANS)、動的光散乱(DLS)、円二色性測定 (CD)、中性子準弾性散乱(QENS)によって明らかにした。

【実験】  $\beta$ -ラクトグロブリンは SIGMA-ALDRICH から購入した。中性子散乱実験では重水中で凍結乾燥を繰り返すことにより、置換可能な水素原子を重水素原子に置換した。 $\beta$ -LG 粉末をエタノールおよび TFE と水との混合溶液 (中性子散乱実験では全て重水素化溶媒) に溶解したものを試料とした。

SANS 測定 SANS-U (東大物性研) を使用した。厚さ 2 mm の石英製の平板セルに試料を封入し、 $Q$  範囲  $0.007 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  で測定した。

Table 1. Alcohol-induced gelation of  $\beta$ -Lg as a function of alcohol concentration (vol%) for various alcohols. The circles indicate gel formation and the triangles viscous solutions.

vol%	10	20	30	40	50	60	70	80
methanol	-	-	-	○	○	○	○	○
ethanol	-	-	○	○	○	-	-	-
1-propanol	-	○	△	-	-	-	-	-
TFE	-	○	△	-	-	-	-	-

**DLS 測定** 22 mW の He-Ne レーザーを使い、ALV 社のゴニオシステムを使用した。試料は 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過を行った。

**CD 測定** J-805 (日本分光)を使用した。石英セルの光路長は 50  $\mu\text{m}$  とした。

**QENS 測定** 飛行時間型分光器 (NEAT; ベルリンヘルムホルツセンター) を使用した。光路長 1 mm の二重円筒形のアリミニウムセルに試料を封入した。Q 範囲は 0.5-2.3  $\text{\AA}^{-1}$ 、エネルギー分解能はバナジウム板の測定から ~100  $\mu\text{eV}$  であった。

**【結果】** Fig. 1 にエタノール濃度を変化させた  $\beta$ -LG の SANS プロファイルを示した。エタノール濃度が 20 vol% までは  $\beta$ -LG はモノマーで存在しているが、ゲル化が生じる 30 vol% を超えると小角領域の散乱強度がべき関数で増大した。フラクタル次元は 1.4 であり、 $\beta$ -LG ゲルは 2 次元の網目構造をしていることが示唆される。TFE についても同様に、TFE 10vol% までは  $\beta$ -LG はモノマーで存在しているが、20 vol% を超えると  $\beta$ -LG は会合した。ゲル化した後の SANS プロファイルはエタノール、TFE 系ともにほぼ同じで、アルコールの種類によらず似た構造をしていることがわかった。ゲルが生じない高 TFE 濃度 (> 40 vol%) では、散乱プロファイルはモノマー状態のものとは一致せず、網目構造とは異なる別の会合体が形成されていることがわかった。

DLS 測定では、ゲル化点で散乱強度の急激な増大 (非エルゴード成分の出現) が顕著に見られ、熱揺らぎ (動的揺らぎ) と、構造の不均一性に伴う静的揺らぎが生じていることがわかった。また、強度時間相関関数は 2 種類の時定数が異なる緩和関数の重ね合わせで表わされ、そのうち速い成分の時定数は 0.50 ms (ゲル試料)、0.05 ms (非ゲル試料) であった。

$\beta$ -LG ゲル (10 mg/mL) の CD 測定は  $\beta$ -LG が  $\beta$ -シート構造を取っていることを示した。つまり、 $\beta$ -LG はアルコール添加により、一旦、 $\alpha$ -ヘリックス構造が形成されるが、 $\beta$ -LG が高濃度の場合には、 $\beta$ -シート構造に転移し  $\beta$ -LG 同士が会合するというゲル化機構が示唆される。疎水性の高いアルコールが高濃度で存在すると  $\alpha$ -ヘリックス構造が安定化し、 $\beta$ -シート構造への転移が生じにくいため、 $\beta$ -LG の網目構造が形成しないと考えられる。

QENS 測定では、分光器のエネルギー分解能を考慮すると、タンパク質内部の水素原子の運動が反映されていると考えられる。elastic incoherent structure factor の Q 依存性から、水素原子の運動半径は純水中の  $2.1 \pm 0.2 \text{\AA}$  から 20 vol% TFE 中の  $3.5 \pm 0.8 \text{\AA}$  に増加した。このことは、タンパク質が会合するとき、部分的にアンフォールドした molten globule 状態にあることを示唆している。

[1] K. Yoshida, et al., Chem. Phys. Lett. **412**, 280 (2005). [2] K. Yoshida, et al., Pure Appl. Chem. **80**, 1337 (2008). [3] S. Takata, et al., Macromolecules **33**, 5470 (2000). [4] D. Hong, et al., J. Am. Chem. Soc. **121**, 8427 (1999).

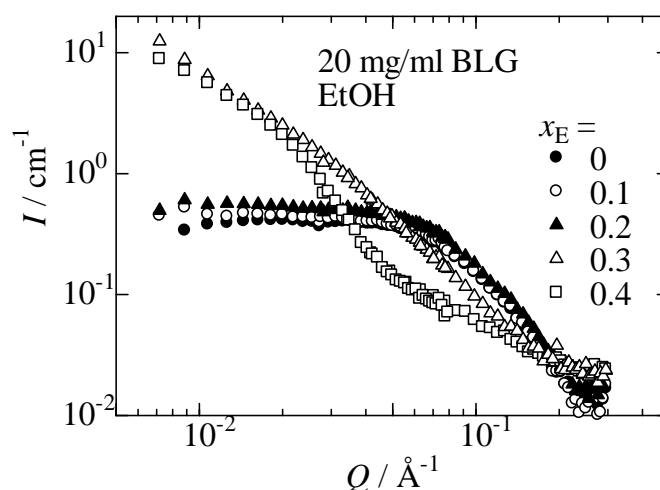


Fig. 1. SANS profiles of  $\beta$ -LG in ethanol-water mixtures at various ethanol mole fractions.



## イリジウム錯体の励起三重項状態と酸素分子の相互作用

(群馬大院・工<sup>1</sup>, 群馬高専<sup>2</sup>) 長谷部直哉<sup>1</sup>, 小林敦<sup>1</sup>, 吉原利忠<sup>1</sup>, 出口米和<sup>2</sup>, 堀内宏明<sup>1</sup>, 奥津哲夫<sup>1</sup>, 飛田成史<sup>1</sup>

### Interactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen

(Gunma Univ.<sup>1</sup>, Gunma NCT<sup>2</sup>) Naoya Hasebe<sup>1</sup>, Atsushi Kobayashi<sup>1</sup>, Toshitada Yoshihara<sup>1</sup>, Yonekazu Deguchi<sup>2</sup>, Hiroaki Horiuchi<sup>1</sup>, Tetsuo Okutsu<sup>1</sup>, Seiji Tobita<sup>1</sup>

**【序】**最近、我々は、イリジウム(III)錯体のりん光が酸素によって消光されることを利用して、担がんマウスの低酸素腫瘍組織を発光イメージングすることに成功した<sup>1)</sup>。イリジウム錯体を生体内の酸素プローブとして用いるには、光反応性に関する知見を得るとともに、酸素によるりん光消光機構を明らかにすることが重要である。これまでに、我々は、イリジウム錯体の光誘起電子移動反応性に着目し、電子供与体として *N,N*-ジメチルアニリン(DMA)、電子受容体として 1,4-ジニトロベンゼン(DNB)、ニトロベンゼン(NB)および 1,4-ジシアノベンゼン(DCB)を用いて、3種類のイリジウム錯体 BTP、PPY および PIC の光誘起電子移動反応性を明らかにする研究を行ってきた<sup>2)</sup>。本研究では、その結果を参照しつつ、Fig. 1 に示す 7 種類のイリジウム錯体の酸素によるりん光消光速度定数を測定し、イリジウム錯体の励起三重項状態と酸素分子の相互作用について検討した。

**【実験】**本研究で用いたイリジウム錯体の構造式および略称を Fig. 1 に示す。りん光寿命は、時間相関単一光子計数法を用いた発光寿命計(Hamamatsu, C11367G)を用いて測定した。励起光には、LED 光源の 365 nm を用いた。酸化還元電位は、サイクリックボルタンメトリー法を用いて測定した。溶媒は、アセトニトリル(MeCN)を用いた。

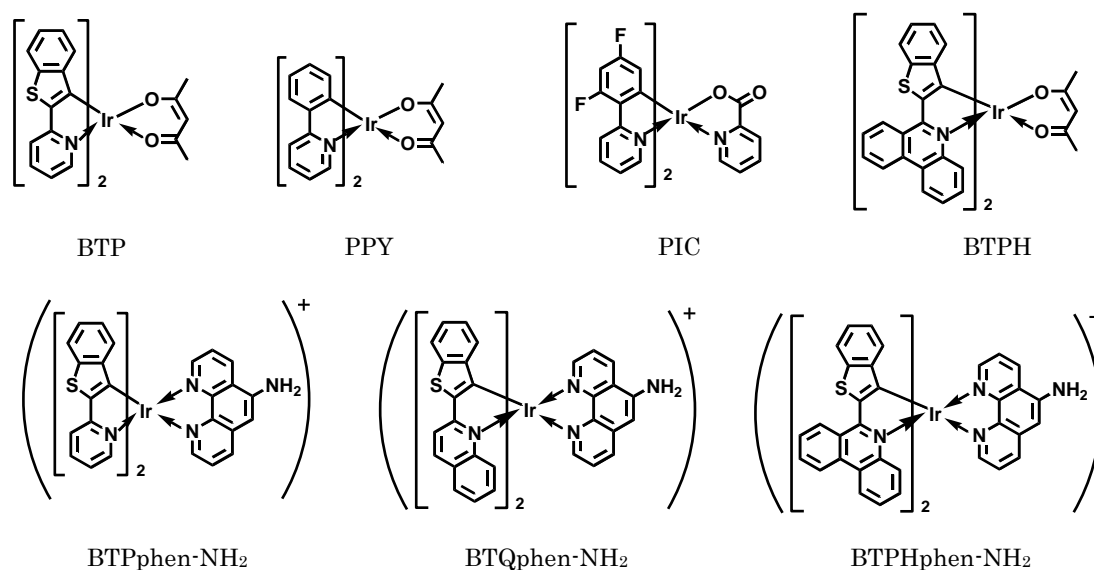
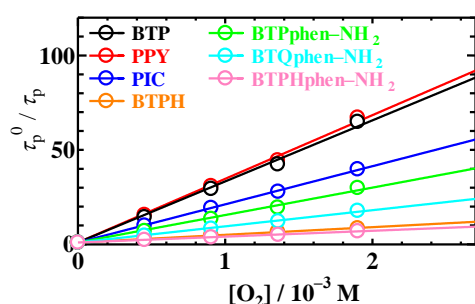
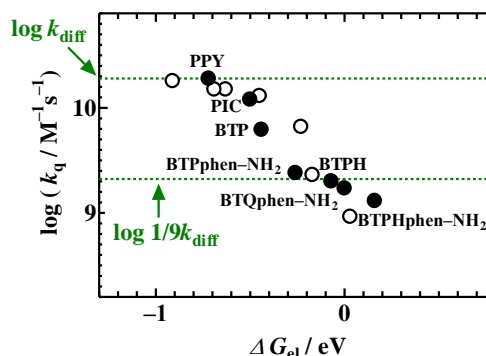


Fig. 1 Chemical structures of iridium complexes used in this study.

**【結果と考察】** まず、イリジウム錯体と酸素との反応の  $k_q$  値および  $\Delta G_{el}$  を求めた。Fig. 2 に Stern-Volmer プロット、Table 1 に得られた  $k_q$  値および  $\Delta G_{el}$  を示す。酸素によるイリジウム錯体のりん光消光には、エネルギー移動反応と電子移動反応が関与している可能性がある。励起三重項分子から酸素へのエネルギー移動反応は、スピン保存則から拡散律速速度定数( $k_{diff}$ )の 1/9 で起こると考えられる<sup>3)</sup>。MeCN 中では、その値は  $2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  となる。BTP、PPY および PIC に対して得られた  $k_q$  値は  $1/9k_{diff}$  以上の値を示したことから、光誘起電子移動反応が関与していることが示唆された。Fig. 3 に、これまでに得た電子移動反応系の Rehm-Weller プロット上に、酸素との反応の結果を加えた図を示す(○は電子移動反応系、●は酸素との反応の Rehm-Weller プロット)。Fig. 3 より、 $\Delta G_{el} \leq 0$  の領域では、酸素との反応のプロットが電子移動反応系のプロットと類似していることが分かった。このことから  $k_q$  値が著しく大きい BTP、PPY および PIC では、酸素によるりん光消光は主に光誘起電子移動反応によると考えられる。また、 $k_q$  値が  $1/9k_{diff}$  に近い値となった BTPH、BTPphen-NH<sub>2</sub>、BTQphen-NH<sub>2</sub> および BTPHphen-NH<sub>2</sub> では、りん光消光は、主にエネルギー移動反応によると考えられる。



**Fig. 2** Stern-Volmer plots of  $\tau_p^0 / \tau_p$  as a function of O<sub>2</sub> concentration for BTP, PPY, PIC, BTPH, BTPphen-NH<sub>2</sub>, BTQphen-NH<sub>2</sub> and BTPHphen-NH<sub>2</sub>.



**Fig. 3** Rehm-Weller plots for the reactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen.

**Table 1** Triplet lifetimes under N<sub>2</sub> saturated condition ( $\tau_p^0$ ), triplet energies ( $E_T$ ), oxidation potentials ( $E_{ox}$ ),  $k_q$  and  $\Delta G_{el}$  for the electron transfer reactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen in acetonitrile.

Ir complex	$\tau_p^0 / \mu\text{s}$	$E_T / \text{eV}$	$E_{ox} / \text{V vs. SCE}$	$k_q / 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta G_{el} / \text{eV}$
BTP	5.3	+2.02	+0.77	6.1	-0.44
PPY	1.7	+2.36	+0.83	19	-0.72
PIC	1.7	+2.61	+1.30	12	-0.50
BTPH	2.0	+1.72	+0.84	2.0	-0.07
BTPphen-NH <sub>2</sub>	6.1	+2.10	+1.09	2.4	-0.26
BTQphen-NH <sub>2</sub>	5.0	+1.88	+1.13	1.7	+0.00
BTPHphen-NH <sub>2</sub>	2.3	+1.73	+1.14	1.3	+0.16

$$\Delta G_{el} = E_{ox} - E_{red} - E_T - \delta \text{ (reduction potential of oxygen ; } E_{red} = -0.87 \text{ V vs. SCE).}$$

### 【参考文献】

- 1) S. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res.*, **70**, 4490-4498 (2010).
- 2) 長谷部直哉 他, 第 4 回分子科学討論会, 2P031 (2010).
- 3) P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.*, 3763-3770 (2007).