

1P001

AgOH, AgSH のフーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大院・理) 橋本壽・久保田裕文・岡林利明

Fourier transform microwave spectroscopy of AgOH and AgSH

(Shizuoka Univ.)

Hisashi Hashimoto, Hirofumi Kubota, Toshiaki Okabayashi

【序】金属の水酸化物や水硫化物は、金属の種類によりその構造が大きく変化する。水酸化物については、イオン性の高いアルカリ金属(Li-Cs)とアルカリ土類金属(Ca-Ba)では直線構造をとるが、Mg と Al では疑似直線分子となり、イオン性の小さな貨幣金属(Cu, Ag)では明確な折れ曲がり構造をとることが知られている。一方、これまでに知られているすべての金属水硫化物の結合角は 90° であり、明確な折れ曲がり構造をとる。このような構造変化については、これまで通常のマイクロ波分光を用いて系統的に調べられてきた。ところが金属の違いが O-H 結合、S-H 結合に与える影響については、これまでほとんど調べられていない。これは、この効果は非常に小さく通常のマイクロ波分光法では知見を得ることが難しいためである。そこで、本研究では極めて分解能の高い超音速分子線フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用い、金属の違いによる O-H 結合、S-H 結合のわずかな変化を捉えることを目指した。

今回の研究対象としては、電子配置が閉殻構造でありスペクトル構造が単純であること、出発物質である純金属が安定で扱いやすいことなどの理由で銀化合物を選んだ。また、通常の軽水素 ($I_H=1/2$) では目的の情報を引き出せないため、重水素 ($I_D=1$) を用いて、核四極子相互作用を通して重水素原子核周りの電荷分布の情報を引き出すことにした。

【実験・結果】FTMW 分光法における AgOH および AgSH の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。まず H 同位体種については、Nd:YAG レーザーの

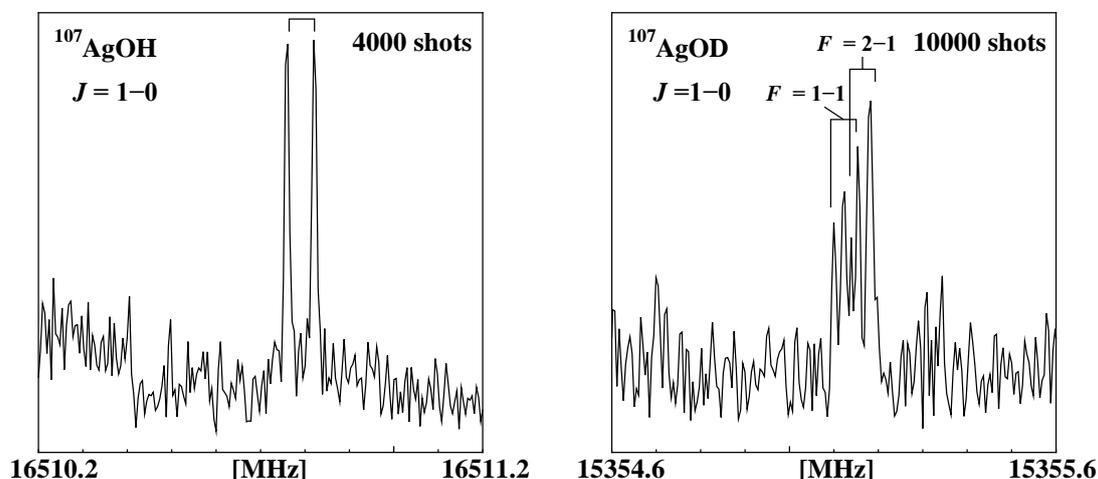


図 1: $^{107}\text{AgOH}$ および $^{107}\text{AgOD}$ の $J=1-0$ 回転遷移

2倍波(532 nm)の照射により気化させた銀原子を、パルス放電プラズマ中で H_2O (0.3% in Ar) または H_2S (0.3% in Ar)と反応させることで生成した。生成条件を最適化したのち、 D_2O , D_2S を用いて D 同位体種の測定を行った。これまでに 15~33 GHz の範囲で AgOH , AgOD , AgSH および AgSD の $J=1-0$ と $J=2-1$ 回転遷移を観測した。一例として AgOH と AgOD のスペクトルを図 1 に示す。

【解析・考察】得られた遷移周波数をミリ波分光のデータ^{[1],[2]}と共に Watson の *S-reduced Hamiltonian* を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。得られた核四極子定数 $\chi_{aa}(\text{D})$ の値を一次変換して結合軸成分の値である $\chi_{zz}(\text{D})$ の値を算出し、他の分子の $\chi_{zz}(\text{D})$ と比較した。予備的な解析では AgOD の $\chi_{zz}(\text{D})$ の値は 56 kHz ほどであり、共有結合性の C-D 結合を持つ AgCCD の eQq の値、170 kHz^[3] よりかなり小さい。これは AgOD の O-D 結合が比較的イオン性が高いことを反映すると思われる。現在、 AgSD についても同様の解析を進めている。

[1] C. J. Whitham, H. Ozeki, S. Saito, J. Chem. Phys. **110**, 11109 (1999)

[2] T. Okabayashi, T. Yamamoto, D. Mizuguchi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett. **551**, 26 (2012)

[3] T. Okabayashi, H. Kubota, M. Araki, N. Kuze, Chem. Phys. Lett. **577**, 11 (2013)

1P002

AgCN, AuCN のフーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大院・理) 久保田裕文・中根綾・岡林利明

Fourier-transform microwave spectroscopy of AgCN and AuCN

(Shizuoka Univ.)

Hirofumi Kubota, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi

【序】遷移金属-配位子間の結合の性質は、配位子の種類だけでなく金属の種類によっても大きく変化する。特に σ 供与- π 逆供与結合は、金属原子の π 逆供与能力により多重結合性が大きく変化的ことから、古くから多くの研究者の興味を引き付けてきた。この変化が最も顕著に現れるのは金属モノカルボニル MCO であり、最近では高分解能分光法を用いた詳しい研究が行われている。しかし、金属シアン化物 MCN や金属モノアセチリド MCCH など、他の σ 供与- π 逆供与系については十分な研究がなされておらず、それらとの比較を通じた結合性の広範囲な理解へと至っていない。結合性の僅かな変化を捉えることのできる指標の1つとして、核四極子相互作用定数 eQq がある。この定数は原子核周りの電荷分布を反映するため、結合の極性の変化などを敏感に捉えることができる。昨年、我々は AgCCH と AuCCH の回転スペクトルを初めて検出し、その詳しい物理化学的性質を明らかにした。そこで得られた $eQq(\text{Au})$ の値をハロゲン化物および水素化物の値と比較すると(図1)、AuCCH の $eQq(\text{Au})$ は AuI の値に近いことがわかった。これは同族金属化合物である CuCCH の $eQq(\text{Cu})$ が CuCl の値に近いことと対照的である。この原因として、我々は金の大きな相対論効果が Au-CCH 間の π 逆供与に影響を与えているためではないかと推論している[1]。

そこで本研究では、MCCH と同様に π 逆供与をもつ系である AgCN と AuCN の超微細構造を観測し、上記の推論の妥当性を検討することとした。

【実験・結果】AgCN および AuCN の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。両分子は、Nd:YAG レーザーの2倍波(532 nm)の照射により気化した金属原子を、パルス放電プラズマ中で HCN(0.1% in Ar) と反応させることで生成した。金属源としては、AgCN の生成には銀棒を、AuCN の生成にはアクリル棒の表面に金箔を貼ったものを用いた。観測されたスペクトルの一例を図2に示す。AgCN では窒素原子核($I_N=1$)に起因

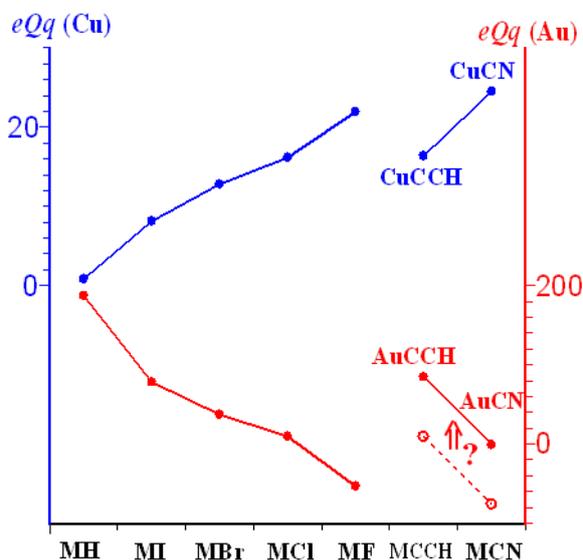


図1: 類似分子との $eQq(\text{M})$ の比較

【実験・結果】AgCN および AuCN の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。両分子は、Nd:YAG レーザーの2倍波(532 nm)の照射により気化した金属原子を、パルス放電プラズマ中で HCN(0.1% in Ar) と反応させることで生成した。金属源としては、AgCN の生成には銀棒を、AuCN の生成にはアクリル棒の表面に金箔を貼ったものを用いた。観測されたスペクトルの一例を図2に示す。AgCN では窒素原子核($I_N=1$)に起因

する超微細構造が、AuCN では窒素($I_N=1$)と金($I_{Au}=3/2$)の両原子核に起因する超微細構造が観測された。最終的に 6~26 GHz の範囲で $^{107}\text{AgCN}$, $^{109}\text{AgCN}$, および AuCN のスペクトル線をそれぞれ 16 本、16 本、25 本観測した。

【解析・考察】得られた遷移周波数をミリ波分光法のデータ[2]とともに、通常の直線分子のエネルギー式を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。得られた $eQq(\text{Au})$ の値をモノアセチリド、ハロゲン化物、および水素化物の値と比較したところ(図 1)、AuCN は AuCCH よりイオン性の高い結合をもつことが示唆された。同様の傾向は CuCN と CuCCH の間でも見られるが、両金属間で相対論効果によると思われる系統的なずれが存在した。また、類似分子 HCN および XCN(X=ハロゲン)の $eQq(\text{N})$ と結合距離 $r(\text{C}\equiv\text{N})$ の関係をプロットすると(図 3)、HCN 以外は両者の間に直線関係が見られた。これは、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合距離の増加と $|eQq|$ の増加が同じ原因で引き起こされていることを示唆しており、 π 逆供与の大小とも関連していると考えられる。

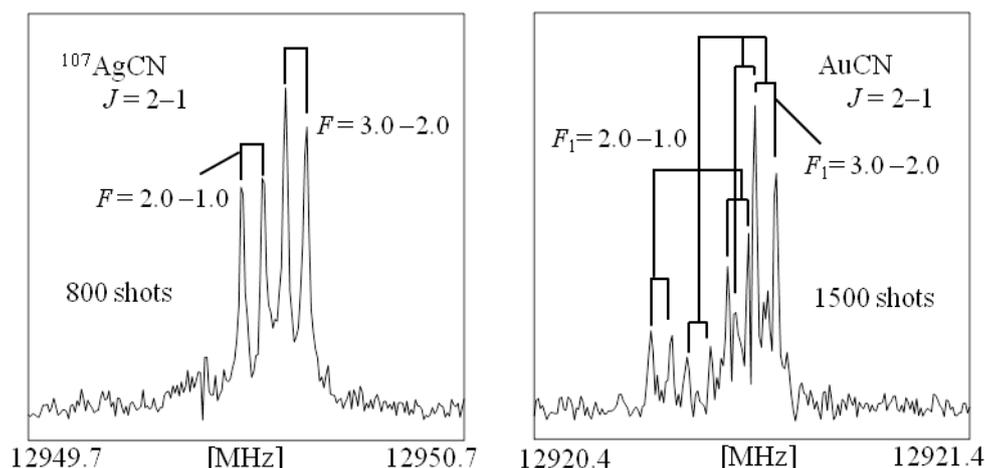


図 2: $^{107}\text{AgCN}$ および AuCN の FT-MW スペクトル

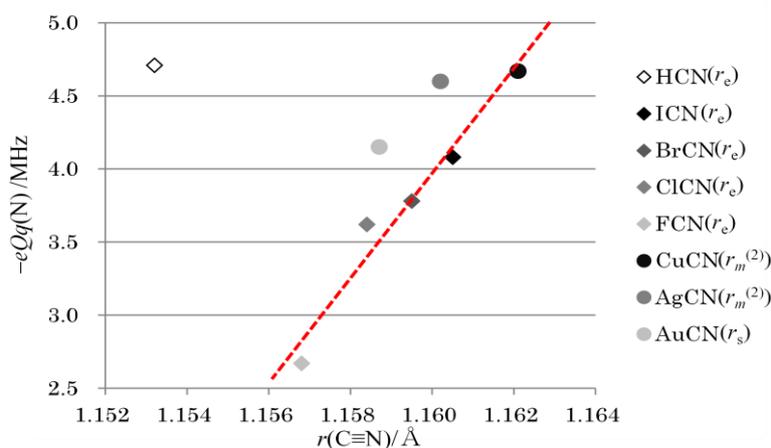


図 3: 結合距離 $r(\text{C}\equiv\text{N})$ と $eQq(\text{N})$ の関係

[1] T. Okabayashi, H. Kubota, M. Araki, and N. Kuze, Chem. Phys. Lett. **577**, 11 (2013)

[2] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, F. Koto, T. Ishida, and M. Tanimoto, J. Am. Chem. Soc. **131**, 11712 (2009)

Nitrogen nuclear quadrupole coupling constants of N-methylacetamide

(Graduate School of Natural Science & Technology Kanazawa University)

○Uchida Yohei, Fujitake Masaharu

【序】 ペプチド鎖の最も単純なモデルである N-メチルアセトアミド ($\text{CH}_3 - \text{NHCO} - \text{CH}_3$, 以下 NMA とする) の研究はペプチド鎖の構造・性質を明らかにすることにつながる。藤谷ら(1)はペプチド鎖骨格のねじれに対応する 2 つのメチル基の内部回転ポテンシャル関数 $V(\alpha_1, \alpha_2)$ を純回転スペクトルの研究から実験的に決定を試みた。NMA とその N-H 基の重水素置換分子種 (以下 ND 種) の内部回転ポテンシャル定数 V_3 について Table.1 のように報告されている。それぞれを比較すると、normal 種に対して ND 種の C- CH_3 側の V_3 は僅かながら増加している一方で N- CH_3 側の V_3 は大きく減少している。この原因として ND 種と normal 種とはペプチド結合の電子的構造が異なっていると考えられる。そうであるならば、重水素置換によって N 原子核の核四重極子結合定数の主軸値も異なっているということが考えられる。しかし藤谷らは D 原子核の超微細構造を無視して解析を行っていた。本研究では N 原子核の核四重極子超微細構造に加えて D 原子核の核四重極子超微細構造を考慮して帰属と同時解析を行い、より信頼度の高い核四重極子結合定数の決定を行った。その結果、重水素置換によって確かに異なる値となることを確認した。我々はこの原因を分子内振動の影響によるものではないかと考え、量子化学計算を用いて振動解析を行い核四重極子結合定数の振動依存性を見積もった。実験と振動解析の結果を報告し、窒素核四重極子結合定数と内部回転ポテンシャルの関係について議論する。

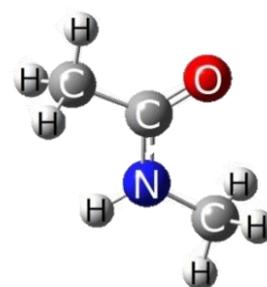


Fig.1 N-メチルアセトアミド

Table.1 内部回転ポテンシャル V_3 の違い

	Normal	ND
$V_3(\text{NCH}_3) / \text{cm}^{-1}$	77.682(15)	66.087(31)
$V_3(\text{CCH}_3) / \text{cm}^{-1}$	76.189(15)	79.035(35)

【解析】 ND 種のスペクトルには 2 つのメチル基内部回転によって 5 つに分裂した内部回転対称種の各回転線が存在し、それぞれが N 原子核と D 原子核による超微細構造により細かく分裂して観測される。本研究では ND 種の N 原子核と D 原子核の超微細構造分裂パターンを予想し、藤谷らが観測したスペクトルとの比較により遷移の帰属を行った。2 つの原子核による超微細構造と 2 つのメチル基内部回転を同時解析するのは難しい。そこで内部回転をしていないと見なせる A 内部回転対称種に対してのみ N 原子核と D 原子核の核四重極超微細構造の同時解析を行い、核四重極子結合定数の決定を行った。また観測したデータから振動の影響を知ることはできないため、normal 種と ND 種の窒素原子核による核四重極超微細

構造分裂の振動依存性を量子化学計算により算出した。量子化学計算には Gaussian 09W を用い、構造最適化計算および振動解析はMP2 /6- 311G⁺⁺(3d, 3p)レベルで行った。

【結果と考察】 決定した N 原子核と D 原子核の核四重極子結合定数のその主軸における値を table.2 に示す。ここで χ_{zz} に着目する。 χ_{zz} はペプチド結合が成す平面に対して垂直な軸に対する核四重極子結合定数である。量子化学計算による平衡構造での核四重極子結合定数の主軸値は normal 種と ND 種で当然等しい。しかし、実測値では明らかに有意な差があることから normal 種と ND 種で N 原子核上の電場勾配が異なっていると考えられる。分子振動の結合定数の影響は次のようにして見積もった。NMA は 30 の基準振動モードを持つ。各基準振動モードの基準座標を $q_i (i = 1, 2, \dots, 30)$ と表すこととする。核四重極子結合定数 χ が基準座標に依存するものと仮定して、次式で表す。

$$\chi(q_1, q_2, q_3 \dots q_{30}) = \chi^{(0)} + \sum_{i=1}^{30} (\chi^{(1)} q_i + \chi^{(2)} q_i^2 + \chi^{(3)} q_i^3 + \chi^{(4)} q_i^4 + \dots)$$

調和近似の仮定のもと、1次摂動の範囲で振動基底状態の超微細結合定数を表すと

$$\langle 0 | \chi | 0 \rangle = \chi^{(0)} + \sum_{i=1}^{30} (\chi^{(2)} \langle 0 | q_i^2 | 0 \rangle + \chi^{(4)} \langle 0 | q_i^4 | 0 \rangle + \dots)$$

となる。 $\langle 0 | q_i^2 | 0 \rangle$ 等は振動解析の結果から求めた。各係数 $\chi^{(n)}$ は n 次の展開係数であり、各基準振動モードの種々の基準座標値における分子構造で計算した結合定数を多項式フィットして求めた。基準振動モードのなかでも Fig.2 に示す N-H

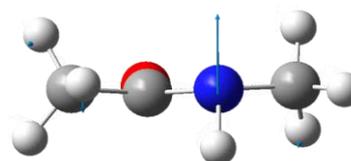


Fig.2 N-H 基の面外振動

面外振動モードがもっとも ND 同位体置換の影響が大きいと予想されたので、まずこの振動モードについて調べた。その結果 N-H 面外振動により、平衡構造の窒素核四重極子結合定数 -4.1581MHz に対して Normal 種では約 2.2%、ND 種では約 1.4%増加した。その差は約 0.8%であり、実測値の差は約 1%であるから傾向として一致している。従って窒素原子核四重極子結合定数の値が normal 種と ND 種で異なっているのは、分子内振動(特に N-H 基の面外振動)による窒素原子核上の電場勾配への影響が異なっているためであると結論付けた。これが C-CH₃側の V_3 が増加する一方でN-CH₃側の V_3 が大きく減少するという現象に関係しているのではないかと考えられる。今後は残るすべての振動についても量子化学計算を行い normal 種と ND 種の核四重極子結合定数の違いを求め、 V_3 の違いについてより深く議論していく。

Table.2 決定した窒素原子核四重極子結合定数

	実測値			平衡構造の値[MP2 /6- 311G ⁺⁺ (3d, 3p)]	
	normal	ND	ND-normal	normal	ND
χ_{xx}/MHz	2.3232(24)	2.3574(59)	0.0342(83)	2.3263	
χ_{yy}/MHz	1.8178(25)	1.8391(60)	0.0213(85)	1.8318	
χ_{zz}/MHz	-4.1410(13)	-4.1844(21)	-0.0434(34)	-4.1581	

1P004

ブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の放電発光スペクトルとねじれ振動
(東理大院・総合化学)

○内田聡、荒木光典、松下友樹、近藤倫央、築山光一

Discharge emission spectrum and the torsional vibration of the butatriene cation $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$
(Tokyo Univ. of Science)

○Satoshi Uchida, Mitsunori Araki, Yuki Matsushita, Norihisa Kondo, Koichi Tsukiyama

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) とは、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。我々は、この問題を解決するために、実験室内で候補分子を生成し、その発光スペクトルと 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。

当研究室では、ブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ をその候補と考え、ホローカソード放電により生成し電子遷移による発光の観測を行った。そして、 20381 cm^{-1} に得られた発光を、放電の物理条件及び化学的振る舞い、ブタトリエン H_2CCCCH_2 の光電子分光の報告 [2] から、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_{3u}-X{}^2B_{2g}$ 遷移であると帰属した [3]。本研究では、観測された $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の発光スペクトルのねじれ振動バンドの解析から分子構造を確認し、生成の放電条件からこの発光が陽イオンの発光であることを確認した。

【実験】 実験には、放電発光分光装置を用いた。放電セル内に試料ガスとして 2-ブチン H_3CCCCH_3 (0.2 Torr) を導入し、室温にて 1500 V のパルス電圧で放電を行った。電極には円筒型ステンレス電極 (内径: 2.1 cm、外径: 3.2 cm) を使用し、ホローカソードグロー放電により陽イオンを生成した。セル内からの発光をカソード側からレンズで集光し、分光器 (グレーティング 1800 本) を用いて波長分散した後、光電子増倍管で検出した。ロックインアンプで増幅後、A/D 変換し出力した。

【結果・考察】 まず、Gaussian 03 を用いた *ab initio* 計算により、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の $X{}^2B_{2g}$ 状態と ${}^2B_{3u}$ 状態における分子構造を求めた。そして、 $X{}^2B_{2g}$ 状態と ${}^2B_{3u}$ 状態において両末端水素のねじれ角 2θ が異なることを確認した (図 1)。このため、観測された ${}^2B_{3u}-X{}^2B_{2g}$ 遷移は、ねじれ振動を含むことが推定された。

$\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ と HCCCCH^+ の発光が観測された 2-ブチンの放電発光スペクトル図 2 (a) と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ だけが観測されなかったベンゼンの放電発光スペクトル図 2 (b) を比較した。両者の差を取り、 HCCCCH^+ を含まない $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ だけの発光スペクトルが得られた (図 3)。これらを、ねじれ振動による振電バンドに帰属した。帰属の確認を行うため、実験で決定した遷移周波数から $X{}^2B_{2g}$ 状態のねじれ振動のポテンシャル解析を行った。

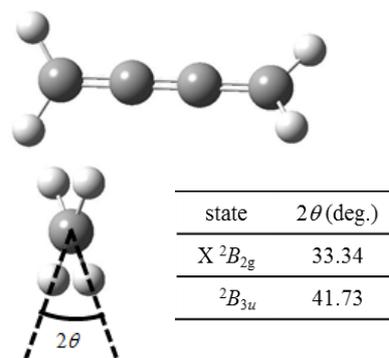


図 1. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の分子構造
(CASSCF(5,4)/cc-pVTZ)

ねじれ振動のポテンシャルとハミルトニアンには、それぞれ下記の式を用いた [4]。

$$V(\theta) = 2k\theta^2 + \epsilon(\exp\{-4\alpha\theta^2\} - 1)$$

$$H(\theta) = -A + \frac{d^2}{d\theta^2} + 2k\theta^2 + \epsilon(\exp\{-4\alpha\theta^2\} - 1)$$

最小二乗解析によりねじれ振動ポテンシャルのパラメータを $k = 6.4 \text{ cm}^{-1}\text{deg}^{-2}$, $\epsilon = 4816.7 \text{ cm}^{-1}$ (fixed), $\alpha = 1.28 \times 10^3 \text{ deg}^2$ と決定した。このねじれ振動のポテンシャルを図 4 に示す。このポテンシャル障壁 $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ は、Worth らの理論値 624 cm^{-1} と一致している [5]。

また、観測された発光が陽イオンの発光であることを確認するため、電極の極性を反転させることによる各分子の発光強度の変化を観測した。すなわち、カソードを分光器側に配置した場合とアノードを分光器側に配置した場合を比較した。後者の条件では、中性分子である C_2 の発光強度変化を一定と仮定し、陽イオンである HCCCCH^+ と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ のバンドの強度は前者に比べて減少した。ホローカソードでは、陽イオンの存在量が電極内部で多くなるため、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ と帰属したバンドは、カソード付近に多く存在する陽イオンによる発光であることが確認された。

さらに、陽イオン源として Extended negative glow 放電を用いて、磁場印加による各分子の発光強度変化を観測した。 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の 0-0 バンドとねじれ振動バンドは、磁場印加に対して同じ振る舞いをした。よって、これらのバンドは同じ分子種による発光であることが確認された。

【参考文献】

- [1] Heger, *Lick Observatory bulletin*, **337**, 141 (1922)
- [2] Brogli *et al*, *Chemical Physics*, **4**, 107 (1974)
- [3] 内田聡、荒木光典、築山光一、第 6 回分子科学討論会, 3P-011
- [4] Willitsch *et al*, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1761 (2004)
- [5] Worth *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 621 (2003)

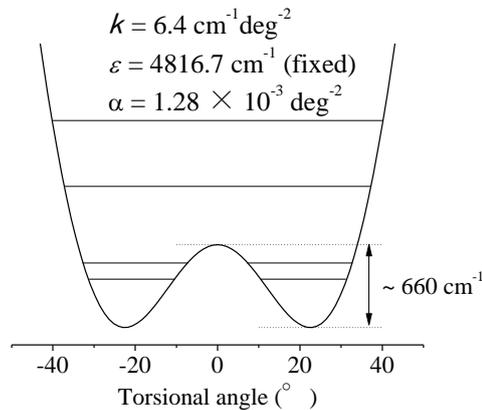


図 4. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の X^2B_{2g} 状態のねじれポテンシャル

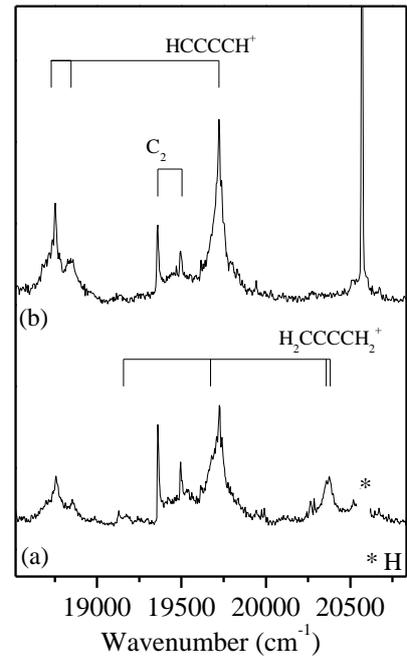


図 2. (a) 2-ブチンと (b) ベンゼンの放電発光スペクトル

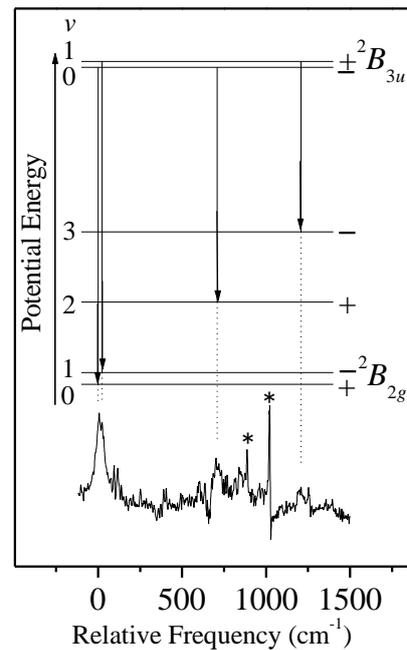


図 3. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の発光スペクトル

1P005

中赤外吸収におけるHO₂ラジカルの圧力広がり係数の回転状態依存性

(東大院・新領域¹、北大院・地球環境²、東理大・理³) 南田真矢¹、坂本陽介²、戸野倉賢一¹、築山光一³

Pressure broadening of rotational lines of HO₂ radical in mid-infrared absorption

(Univ. of Tokyo¹, Hokkaido Univ.², Tokyo Univ. of Science³) Maya Minamida¹, Yosuke Sakamoto², Kenichi Tonokura¹, Koichi Tsukiyama³

【序】

ヒドロペルオキシラジカル (HO₂) は、大気中の濃度が 10⁸ molecule cm⁻³程度と非常に低いにもかかわらず^[1]、中間体として重要な役割を担っている。分光法によって大気中のHO₂濃度を精度よく測定するには、分光データである圧力広がり係数が不可欠である。しかし現在HITRANデータベースで報告されているHO₂の圧力広がり係数は、中赤外領域において全て 0.107 ± 0.009 cm⁻¹ atm⁻¹で固定されており^[2]、その場計測やリモートセンシングなどによって得られたHO₂吸収スペクトルの解析精度を低下させる一つの大きな要因となっている。そこで本研究では、中赤外吸収分光法を用いて、ν₃バンドにおけるHO₂の振動回転スペクトルを測定し、窒素、酸素および空気に対するHO₂の圧力広がり係数 (γ⁰_{N₂}、γ⁰_{O₂}、およびγ⁰_{air}) を求めた。さらに得られた空気に対する圧力広がり係数の回転状態に対する依存性について検討を行った。

【実験】

実験装置を図1に示す。光分解光にはNd:YAGレーザー第3高調波 (355 nm、(37 ± 3) mW、10 Hz)、検出光には連続発振量子カスケードレーザー (cw-QCL、<0.004 cm⁻¹) を用いた。有効光路長は 40 cmである。HO₂は以下の反応(R1)-(R3) により発生させた。



反応系に第三体としてN₂もしくはO₂を導入し、それぞれに対するHO₂の圧力広がり係数γ⁰_{N₂}、γ⁰_{O₂}を測定し、空気 (N₂ : O₂ = 79 : 21) の圧力広がり係数γ⁰_{air}を求めた。各化学種の分圧は、各吸収線においてHO₂の生成量が一定となるように調節し、第三体の分圧のみを変化させることで全圧を 10 – 30 Torrに調節した。また温度は室温一定 (298 ± 5 K) とした。測定は 1060.0 – 1065.5 cm⁻¹の波長範囲における、解析可能な 20 本の吸収線について測定を行った。本実験範囲における、振動回転遷移の低位振動準位の回転量子数は、N' = 15 – 17 (P枝) である。

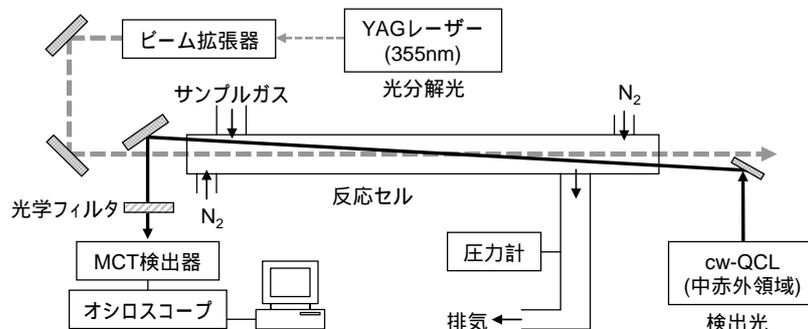


図1 実験装置外略図

【結果と考察】

図 2 にN₂分圧を変化させたときの、1062.165 cm⁻¹ (N_{Ka,Kc} = 14_{2,12} - 15_{2,13}, J = 13.5 - 14.5) および 1062.171 cm⁻¹ (N_{Ka,Kc} = 14_{2,13} - 15_{2,14}, J = 14.5 - 15.5) におけるHO₂の吸収スペクトルを示す。得られた吸収スペクトルはVoigt関数でよく再現され、フィッティングにより、各吸収線における $\gamma^{0_{N_2}}$ を求めた。O₂についても同様の実験を行い、 $\gamma^{0_{O_2}}$ を求めた。 $\gamma^{0_{air}}$ は $\gamma^{0_{N_2}} : \gamma^{0_{O_2}} = 79 : 21$ として求めた。このときGauss幅は各吸収線において一定であると仮定した。

得られた $\gamma^{0_{air}}$ の回転状態に対する依存性を検討するために、回転状態を示すパラメータ m を導入することで、P枝とR枝を同時に扱った^[3]。P枝では $m = -N'$ 、R枝では $m = N' + 1$ と置き換え、遷移の前後で回転定数が一定であると仮定すると、 m は回転準位間のエネルギー差に比例する。図 3 に m および N' に対する $\gamma^{0_{air}}$ を、先行研究結果とともにプロットし、以下に示す1,1-Padé近似をフィッティングした。

$$\gamma(m) = \frac{a + b|m|}{1 + c|m|} \quad (1)$$

ここで $a = 3.2 \times 10^{10}$ 、 $b = 5.5 \times 10^9$ 、及び $c = 7.9 \times 10^{10}$ と求められ、 $\gamma^{0_{air}}$ は回転状態に対して負の依存性をもつことが

示された。これは回転状態が高くなることで、HO₂の双極子モーメントが平均化され、N₂およびO₂との双極子-四重極子相互作用が弱くなったためであると考えられる。

【参考文献】

- (1) Bell, C. L.; van Helden, J. H.; Blaikie, T. P. J.; Hancock, G.; van Leeuwen, N. J.; Peverall, R.; Ritchie, G. A. D. *J Phys Chem A* **2012**, *116*, 5090-5099.
- (2) Rothman, L. S., et al *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2009**, *110*, 533-572.
- (3) Nakayama, T.; Fukuda, H.; Sugita, A.; Hashimoto, S.; Kawasaki, M.; Aloisio, S.; Morino, I.; Inoue, G. *Chem. Phys.* **2007**, *334*, 196-203.
- (4) Ibrahim, N.; Thiebaud, J.; Orphal, J.; Fittschen, C. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *242*, 64-69.
- (5) Mizoguchi, A.; Yagi, T.; Kondo, K.; Sato, T. O.; Kanamori, H. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 279-285.

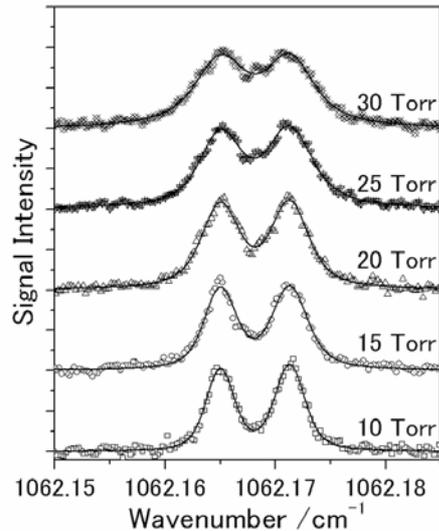


図 2 1062.165 cm⁻¹ および 1062.171 cm⁻¹ におけるN₂によるHO₂の吸収スペクトルのN₂の圧力依存

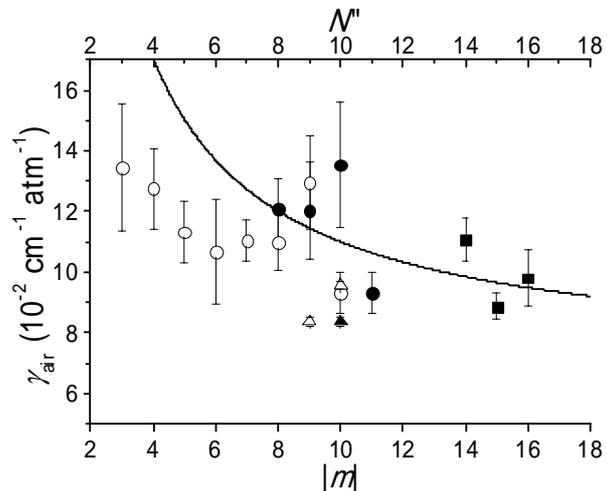


図 3 回転状態に対する $\gamma^{0_{air}}$ 。塗りつぶしのプロットは $|m|$ に対する $\gamma^{0_{air}}$ を、白抜きのプロットは N' に対する $\gamma^{0_{air}}$ を示す； 本実験、 Ibrahimら^[4]、 溝口ら^[5]

HO₂ ラジカルの回転遷移に対する希ガスの衝突幅依存性

(東工大院理工) 栗林康太、○溝口麻雄、金森英人

Dependence of rotational linewidth of HO₂ radical by collisions with rare gases
(Tokyo Institute of Technology) K. Kuribayashi, A. Mizoguchi, and H. Kanamori

【序】スペクトル線の圧力幅係数は分子間相互作用と密接に関係しており、古くからその関係についての定量的な理解を目指した研究が進められてきた[1]。また、近年では衛星からの高分解能分光リモートセンシングによる大気微量物質の高度分布決定のために必要となる圧力幅係数を実験室で測定する研究が進められている[2]。それらの微量物質の中でも、大気化学反応過程で重要な働きを担っているラジカル等の化学的短寿命種の圧力幅係数を精度良く決定することが強く求められている。しかしながら、このような短寿命種の吸収強度は極めて小さいため、実験室分光では感度を向上させるために周波数変調法を用いるのが一般的である。ただし、周波数変調分光法では微分演算が装置関数として観測スペクトルに重畳されるため、圧力線幅を高精度に決定するためにはその影響を取り除く必要があった。Pickettはこの問題に対して、緩衝ガスを導入した時のスペクトル波形を、しない時の参照スペクトルに衝突広がりを表す Lorentz 関数を畳み込み積分した波形でフィッティングすることによって、装置関数の影響を取り除いた解析が可能であることを示した[3]。我々はこの方法が参照スペクトルにラジカル分子特有の超微細構造がある場合にもそのまま適用できることに注目し、Zeeman 変調法と組み合わせることによって、水銀光増感反応で生成した HO₂ ラジカルの N₂ と O₂ に対するサブミリ波領域の圧力幅係数を決定した[4]。

一方、純回転遷移に対するより高精度な信号測定に伴い、緩衝ガスの衝突による圧力広がりだけでなく、Gaussian 線幅の狭帯化(narrowing)の影響も同時に観測されるようになった[5,6]。しかし、これまでに観測された分子はCOやO₃等の強い信号強度が得られる安定分子のみであり、測定には直接吸収や装置関数によるスペクトルの歪みが少ないチョッパー変調等、検出感度的には劣る手法である。

今回、我々は HO₂ ラジカルの純回転遷移 $N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$, $J = 10.5 - 10.5$ に対して緩衝ガスとして最も単純な希ガス(Rg)を用いた圧力幅係数の決定を試みた。この際、より高感度な Zeeman 変調法を用い、装置関数を取

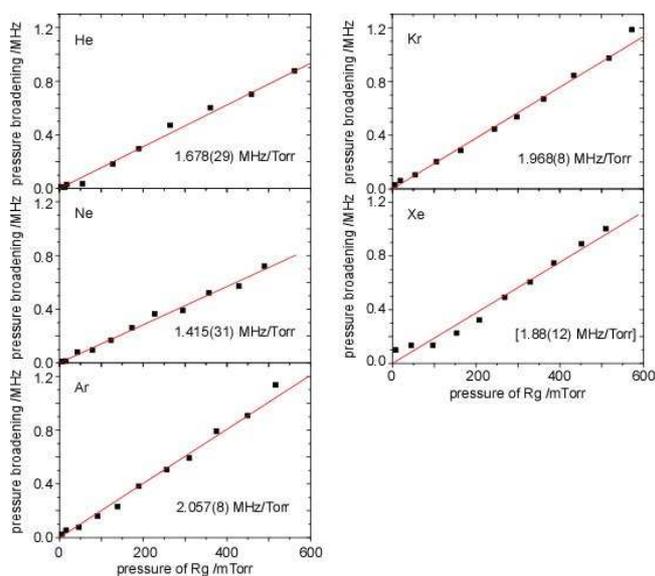


図 1. HO₂ ($N_{KaKc} = 10_{010} - 10_{19}$, $J = 10.5 - 10.5$) スペクトルに対する希ガス(Rg)の圧力幅依存性

図中のプロット(黒)は Pickett 法による解析から得られた各緩衝ガスの圧力下での圧力幅。赤線は誤差を重みとして線形関数にフィットしたものの。

り除いた解析を行うことで、Rg の衝突による narrowing の影響を解明することを試みた。

【実験および結果】 サンプルガス H₂/O₂(各 10mTorr)中に同伴した微量の Hg 蒸気を用いた水銀光増感反応により HO₂ を生成し、長さ 2m のセル中をゆっくりフローする条件下で、位相安定化した BWO 光源を用いて吸収測定した。微弱な吸収信号を高感度で検出するために、セルの外側に巻いたソレノイドコイルを用いた Zeeman 変調法を採用した[4]。この測定法はマイクロ波の干渉効果によるベースラインの歪みの影響を抑制するので、スペクトルフィッティング時に必要となる S/N を実質的に向上させることができる優れた手法である。図 1 に示すように、緩衝ガスである Rg を 0 (参照スペクトル) から 500mTorr 程度まで変化させたときのスペクトル線幅の広がりをも Pickett 法で解析することによって圧力幅 (圧力幅は半値半幅) を求め、圧力幅係数 (表 1) を決定した。

表 1. HO₂ と CO の圧力幅係数の比較

	$\alpha/\text{\AA}^3$	$\gamma(\text{HO}_2)/\text{MHz/Torr}$	$\gamma(\text{CO})/\text{MHz/Torr}^b$
He	0.21	1.678(29)	1.662(31)
Ne	0.41	1.415(31)	1.383(47)
Ar	1.64	2.057(8)	1.917(31)
Kr	2.48	1.968(8)	1.935(31)
Xe	4.02	[1.88(12)] ^a	2.307(45)

^a a tentative value, ^b Ref.[6]

【考察】 図 1 に示すように、各 Rg に対するスペクトルの圧力幅依存性は Xe を除いて、すべて原点を通る直線上にあり、従来の解析と同様に圧力幅係数を決定が可能と考えられる。一方、Xe に対しては低圧領域において直線から大きなずれを示した。原因としては Dicke narrowing の影響が考えられるため、Gaussian 幅の narrowing を考慮した Galatry 線形を用いた CO-Rg 系の結果と比較する[5]。表 1 に示すように、双極子モーメントは HO₂ (2.1D)と CO (0.1D)で 20 倍、分極率の値も He と Kr では大きく異なるにもかかわらず、圧力幅係数は数%しか増加していない。このことは Rg との衝突は相互作用ポテンシャルの近距離反発項が支配する剛体球モデルに近いことを意味する。一方、CO に対する HO₂ の圧力幅係数の数%の増加分は相互作用ポテンシャルの引力項における HO₂ の双極子モーメントの大きさを反映したものと解釈できる。図 2 に Rg の分極率に対して圧力幅係数の比 $\gamma'(\text{HO}_2)/\gamma'(\text{CO})$ を示す。但し、質量の違いによる衝突頻度を補正するために、(換算質量)^{1/2} で割った圧力幅係数 γ' を用いた。He, Ne, Ar に対する比は分極率と共に僅かに増加しているが、Kr では減少し 1 より小さく、Xe ではさらに大きく乖離している。これは Pickett 法による Gaussian 幅の narrowing を無視した解析が一因と考えられ、その影響が小さいと考えられた Kr に対する圧力幅係数でも無視できないことが予見された。現在、検出手法に対する装置関数の考察を深め、Pickett 法に代わるより高精度な圧力幅係数の決定手法の確立を目指している。

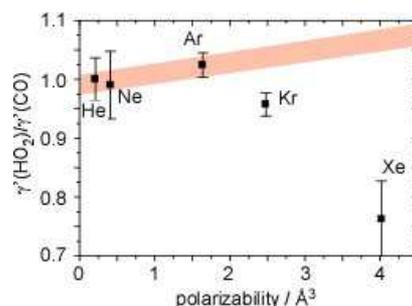


図 2. Rg の分極率に対する $\gamma'(\text{HO}_2)/\gamma'(\text{CO})$ 比
表 1 に示された圧力幅係数 γ を衝突頻度で補正した値 γ' を用いた。

[1] C. H. Townes and A. L. Schowlow, “*Microwave Spectroscopy*”, Dover, 1975, [2]NASDA.

JEM/JMILES Mission Plan, Ver. 2.1. NASDA/CRL, November 2002, [3] H. M. Pickett, *Appl. Opt.* **19**, 2745 (1980), [4] A. Mizoguchi, et. al., *JQSRT*, **113**, 279 (2012), [5] K. M. T. Yamada and H. Abe, *J. Mol. Spectrosc.* **217**, 87 (2003), [6] F. Rohart, et. al., *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 282 (2008)

1P007

高出力パルスマグネトロンスパッタリング法で生成した 2次粒子のプラズマ観測

(東北大院理¹, 東北大理², (株)アヤボ³)

○田村哲郎¹, 中村佳憲², 水内勇², 戸名正英³, 小安喜一郎¹, 大下慶次郎¹,
塚本恵三^{1,3}, 美齊津文典¹

Plasma diagnostics for secondary particles induced by high power impulse magnetron sputtering

(Tohoku Univ.¹, Ayabo Corporation²)

Tetsuro Tamura¹, Yoshinori Nakamura¹, Isamu Mizuuchi¹, Masahide Tona², Kiichirou
Koyasu¹, Keijiro Ohshimo¹, Keizo Tsukamoto^{1,2}, and Fuminori Misaizu¹

【序】 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HIPIMS) は表面保護、材質強化をはじめとする機能性薄膜の物理的蒸着法として、近年工業分野で注目を集めている手法であり、基礎研究も進められている[1,2]。この手法では、ターゲット金属にパルス状に高電圧を印加して瞬間的に大きな出力でAr⁺による衝撃脱離(スパッタ)を行う。これによって高密度プラズマの生成が可能であり、従来のRFもしくはDCマグネトロンスパッタリング法と比較して高いイオン化度が得られる[3]。このことから、HIPIMSを用いることによってより高品質の成膜が可能になると期待されている。また、多量のイオンを得られるので、電場・磁場による蒸着種の制御や膜組成の制御が可能である。このようなHIPIMSの特徴を生かした成膜技術が工業的に利用されるようになった一方で、生成するプラズマの性質や高密度プラズマ中で起こる現象は十分に解明されていない。望む特性を持った薄膜の蒸着や性能の改良を合理的に行うためにはプラズマの解析が必要である。プラズマ中に存在する粒子の種類、密度、エネルギー状態を知ることによって、反応過程、薄膜生成機構を解明するうえで大きな手がかりが得られる。また、検出信号をフィードバックすることで、プラズマ状態の再現性や制御性を改善できる。そこで、本研究では、異なるスパッタリング条件において生成するプラズマ組成の変化を飛行時間型 (TOF) 質量分析計で観測し、その結果から、対象となるイオン種が生成する機構を考察するとともに、それらが多く得られる条件について検討した。

【実験装置・方法】 本研究では、TOF質量分析計にマグネトロンスパッタ源 (Gencoa社) を組合せた装置を開発し (図1)、プラズマ解析を行った。ターゲットにTi、スパ

ッタガスにArを用いてスパッタリングを行った。スパッタ源にはHIPIMS用電源 (Zpulsar社Axia 150)を用いて高電圧パルスを印加し、プラズマを発生させた。TOF質量スペクトルはHIPIMSからのスパッタのパルス放電と同期させてアパーチャからイオンを引き出すことによって測定した。また、中性種についてもNd:YAGレーザの第九高調波(118 nm, 10.5 eV) でイオン化し、質量分析を行うことによって、イオンと同様に観測を行った。

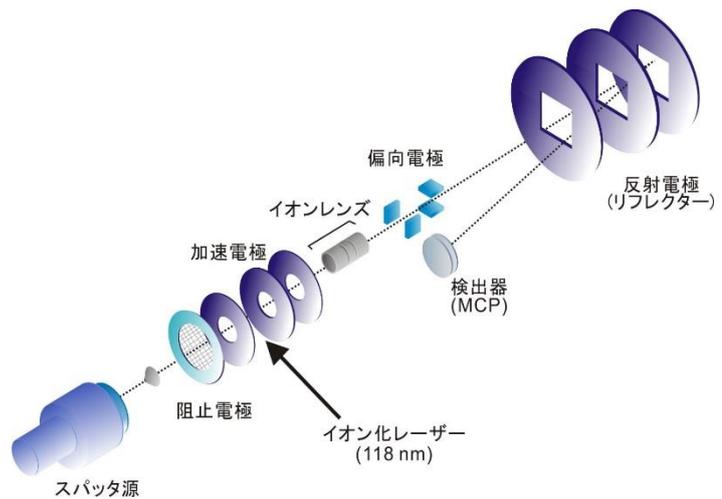


図 1. 装置図

【結果と考察】図 2 にプラズマ組成の印加電圧および放電電流依存性を示す。図 2 では横軸に電流値をとって結果を示した。Ti⁺ の強度は電流上昇に対して単調増加した後、15 A 以上で一定あるいはわずかに減少に転じた。これは電圧、電流の上昇に対して Ti⁺ の強度が単調増加するという予測とは異なる結果であった。この予測と結果の不一致は、生成した Ti⁺ が再びターゲット金属に衝突してスパッタリングを起こす現象 (自己スパッタリング) に起因する、として以下のように考察した。スパッタ率が 1 未満のターゲットの場合、自己スパッタリングを行うターゲットイオンの数よりも、この過程で生成される粒子数は少ない。よって、自己スパッタリングが起きると、予測される量よりもターゲットイオンの観測量が減少する。本実験で用いた入射エネルギーにおける Ti のスパッタ率は約 0.4 であり、また、印加電圧が高くなると自己スパッタリングが多く起こるため、15 A 以上では Ti⁺ の強度は電流上昇に対して単調増加しないと結論した。さらに、放電電流 23 A (印加電圧 360 V) のときに、生成した Ti⁺ が自己スパッタリングに寄与する割合を 56 % と見積もることができた。

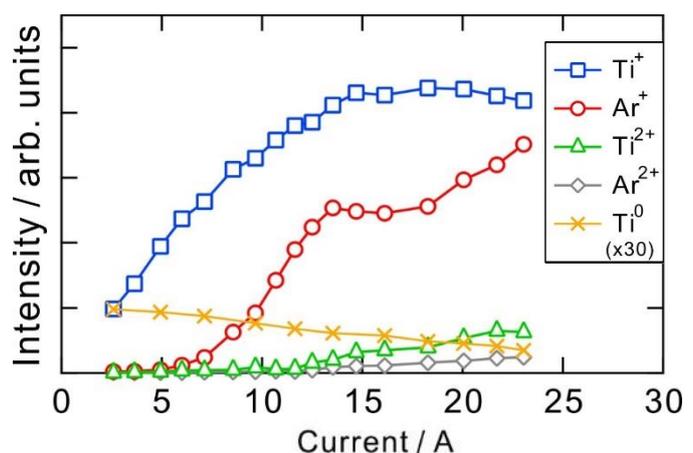


図 2. HIPIMS で生成した化学種の強度の電流依存性

【参考文献】

- [1] W.-D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, and K. Bewilogua, *J. Phys.: Conf. Series*, **2008**, 100, 082001.
- [2] A. P. Ehiasarian, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, 1247.
- [3] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, *Surf. Coat. Technol.*, **2010**, 204, 1661.

1P008

クロム 2 量体正イオンの電子基底状態：対称性に基づいた考察

(コンボン研¹, 横浜市大², 豊田工大³, 九大⁴)

○江頭和宏¹, 山田裕里佳², 北 幸海², 立川仁典², 寺崎 亨^{3,4}

Ground Electronic State of the Chromium Dimer Cation:

Consideration based on Symmetry

(Genesis Research Institute, Inc.¹, Yokohama City Univ.², Toyota Technological Institute³,

Kyushu Univ.⁴) ○Kazuhiro Egashira¹, Yurika Yamada², Yukiumi Kita², Masanori

Tachikawa², Akira Terasaki^{3,4}

【序】クロム原子は基底状態で $3d$ 、 $4s$ 軌道が共に半閉殻である $3d^5 4s^1$ の電子配置を有するため、 $6 \mu_B$ もの大きなスピン磁気モーメントを持つが、バルクでは反強磁性を示す。このため、クロムクラスターの磁性はサイズや電荷によって変化することが示唆されている。2 量体に話を絞ると、中性 Cr_2 および負イオン Cr_2^- は共に低スピン状態（それぞれ $^1\Sigma_g^+$ と $^2\Sigma_u^+$ ）であることが判明しているが、正イオン Cr_2^+ に関しては、密度汎関数理論計算によると、最安定な状態として強磁性的状態と反強磁性的状態とが近接しており[1,2]、電子基底状態が確定していない。

これまで、主に吸収スペクトルの結果から、 Cr_2^+ の電子基底状態は強磁性的であろうと推定し報告してきたが、今回、精密な量子化学計算と組み合わせることで、より詳細な検討を行なう。

【実験ならびに計算】既報の手法により[3]、光解離分光法で吸収スペクトルを測定した。また、Gaussian 09 プログラムを用いて計算を行なった。電子基底状態の決定には CCSD(T)/cc-pVQZ レベル、吸収スペクトルの計算には EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ レベルを用いた。

【結果と考察】1. 電子基底状態：結合エネルギーのクラスターサイズ依存性[4]や X 線吸収スペクトル[5]の結果より、 Cr_2^+ の結合は専ら $4s$ 電子が担っていて、 $3d$ 電子は各原子に局在しており、 $3d^5$ 配置を保持していることが報告されている。これらの実験結果を踏まえると、 Cr_2^+ の電子配置は形式的に $[Ar_2](3d\sigma_g)^1(3d\pi_u)^2(3d\delta_g)^2(3d\delta_u)^2(3d\pi_g)^2(3d\sigma_u)^1(4s\sigma_g)^1$ と書き表せ、電子状態の軌道部分は Σ_u^+ であると考えられる。加えて、可能なスピ

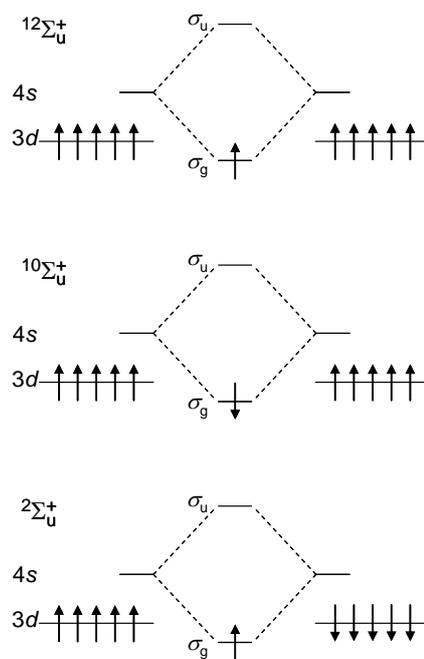


図 1 Cr_2^+ の電子基底状態の候補

ン多重度 $2S+1$ は以下の3つに限られる。即ち、図1に示すように、(1) 各原子の $3d$ 電子が反平行に整列している2重項、(2) 各原子の $3d$ 電子は平行に整列しているが、 $4s$ 電子がそれらと反平行である10重項、(3) 全ての電子が平行に整列している12重項、である[6]。候補を $^2\Sigma_u^+$, $^{10}\Sigma_u^+$, $^{12}\Sigma_u^+$ の3つに絞った上で、CCSD(T)/cc-pVQZ レベルの計算を行なったところ、12重項状態 $^{12}\Sigma_u^+$ が最安定であるという結果を得た[6]。

2. 解離極限と吸収スペクトル: Cr_2^+

のspin多重度が12であるため、相関するCrと Cr^+ はそれぞれ基底状態の 7S と 6S であると言える(Wigner-Witmer 相関則)。さらに、許容遷移による電子励起状態も12重項のものに限られることになる。例えば、解離極限 $\text{Cr}(^7S) + \text{Cr}^+(^6S)$ を基準にしてエネルギー的に3.0 eV高いところまで(電子基底状態の Cr_2^+ のポテンシャルの底からは4.3 eVまで)の間には、14の解離極限が存在するが、そのうち、Crと Cr^+ とがそれぞれ7重項・6重項であって12重項の Cr_2^+ を形成し得るのは3つだけである。このことは、遷移可能な電子励起状態が少ないため、 Cr_2^+ の可視・紫外吸収スペクトルが簡素なものになることを示唆する。

図2(a)に光解離分光法によって得られた吸収スペクトル、同(b)に

EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ レベルで得られた計算結果を示す。2 eV 近傍の吸収は直接解離性の $^{12}\Sigma_g^+ \leftarrow ^{12}\Sigma_u^+$ 遷移と帰属され、これは光解離収率が1であるという実験結果とも合致する[3]。さらに広範囲での吸収スペクトル測定を進めており、 Cr_2^+ の電子基底状態が $^{12}\Sigma_u^+$ であることの確証を得たいと考えている。

【参考文献】

- [1] N. Desmarais, F. A. Reuse, and S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **112**, 5576 (2000).
- [2] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **107**, 4755 (2003).
- [3] 江頭、伊藤、寺崎 第5回分子科学討論会 3P071 (2011).
- [4] C.-X. Su and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **99**, 6506 (1993).
- [5] J. T. Lau, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Probst, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, and B. von Issendorff, *Phys. Rev. B* **79**, 241102 (2009).
- [6] Y. Yamada, K. Hongo, K. Egashira, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **555**, 84 (2013).

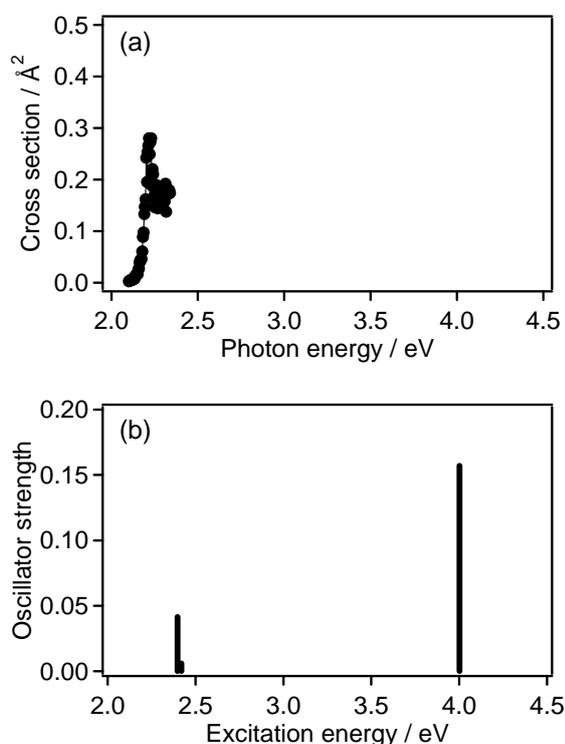


図2 Cr_2^+ の吸収スペクトル (a) 光解離分光法 (b) EOM-CCSD/aug-cc-pVQZ 計算

リングポリマー分子動力学シミュレーションによる

水和電子クラスターの非断熱励起緩和過程

(埼玉大院・理工) ○吉川武宏, 高柳敏幸

Ring polymer molecular dynamics simulation for non-adiabatic relaxation mechanisms of hydrated electron cluster.

(Saitama university) ○Takehiro Yoshikawa, Toshiyuki Takayanagi

水溶媒中に注入された電子は、周囲の水分子の配向により安定化され、水和電子を形成する。この水和電子はDNA損傷の要因の一つとして挙げられているため、生体化学や放射線化学分野で盛んに研究されている[1-2]。これまでの研究では、バルク中だけでなく余剰電子が水和クラスターに付着した水和電子クラスター($e^-(H_2O)_n$)を用いてその構造や電子脱離エネルギー、光電子スペクトルなどが議論された。その結果、クラスターサイズが小さい場合($n < 200$)、余剰電子は水クラスター表面上に付着しており、その波動関数は基底状態において s 型波動関数に似た形に広がっていることが分かった。また、最近では水和電子クラスターのダイナミクスに関する研究も実験・理論の両面で行われており、高速フェムト秒レーザーを用いた光電子スペクトルにより s 型から p 型に電子励起された余剰電子の励起緩和寿命時間 τ_e が測定されている。この励起緩和機構は主に3つの過程に分けられ、 p 型余剰電子の励起状態における熱的緩和過程(p^*-p 過程)、 p 状態と基底 s 状態が近づくことによる非断熱的 $p-s$ 遷移過程、そして基底 s 状態における熱的緩和過程(s^*-s 過程)である (Fig. 1)。実験で得られた寿命時間 τ_e においては、 $e^-(H_2O)_n$ と $e^-(D_2O)_n$ で同位体効果が観測されている(バルク中で、 $\tau_e(H_2O) \approx 60$ fs、 $\tau_e(D_2O) \approx 160$ fs)。しかし、この結果から励起緩和ダイナミクスと核の量子性との相関関係が示されているにもかかわらず、これまでの研究ではその議論がほとんどなされていない。さらに、実験で得られた寿命時間を理論研究の立場から解釈することは未だできていない。そこで本研究では、核の量子効果を考慮できるリングポリマー

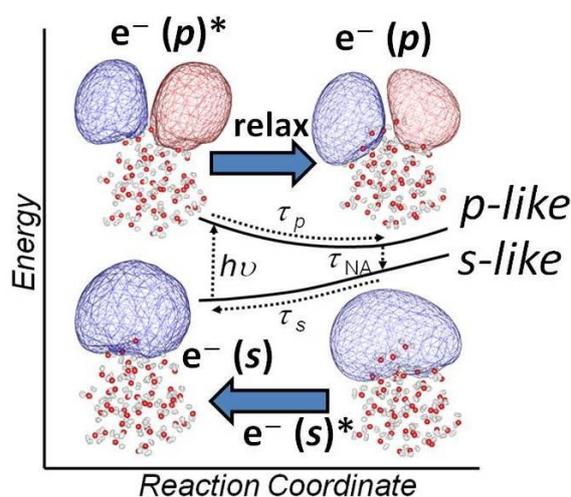


Fig. 1 $e^-(H_2O)_{50}$ における非断熱励起緩和過程モデル

分子動力学法を用いて、水和電子クラスター $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ の非断熱的励起緩和ダイナミクス過程に対する理論研究を行った。

リングポリマー分子動力学法は、経路積分分子動力学法を基礎にした近似的な量子ダイナミクスシミュレーション法であり、これまで様々な化学系に利用されている。この手法においては、原子核は複数のビーズと呼ばれる疑似古典粒子を調和振動子で互いに繋ぐことにより表現される。さらに、全てのビーズをニュートン運動させることで、原子の運動に対し核の量子性を取り入れることが可能となる。一方、余剰電子の p 状態から基底 s 状態への非断熱遷移を理解するために、我々は第一励起状態の波動関数から始めたグリッド基底量子波束シミュレーション計算を実行した。ただし、この計算手法は非常に膨大な計算コストを要するため、電子-水分子相互作用には *Borgis* と *Turi* が開発した一電子擬ポテンシャル関数を用いている[3]。我々はこれらの手法を組み合わせることで、核の量子性を考慮した非断熱的励起緩和ダイナミクスシミュレーション法を開発し $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ [4] と $e^-(\text{D}_2\text{O})_{50}$ に適用した。その結果、 p 状態から基底 s 状態への遷移には水分子の配向による局所的な電場が重要な役割を担っていること、時間に対する励起状態の生存確率から求めた平均寿命時間 τ は核の量子性を考慮することで説明可能なことが分かった(Fig. 2)。

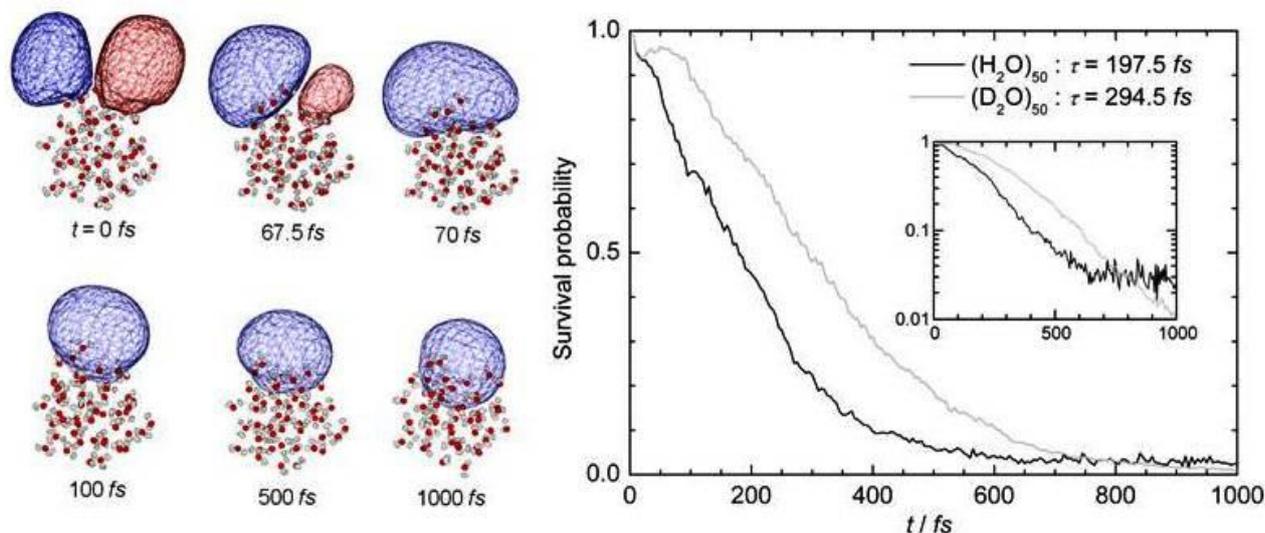


Fig. 2 時間に対する $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ 構造のスナップショット(左図) と、 $e^-(\text{H}_2\text{O})_{50}$ と $e^-(\text{D}_2\text{O})_{50}$ における励起状態の平均生存確率 (右図)

[1] R. M. Young, D. M. Neumark, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 5553.

[2] L. Turi, P. J. Rossky, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 5641.

[3] Borgis, L. Turi, *J Chem Phys*, 117 (2002) 6186.

[4] T. Yoshikawa, T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, 564 (2013) 1.

1P010

O₂/CO₂/NO 系のスーパーオキシド化学：ONOOCO₂⁻の生成と構造

(東大院総合) 中西隆造, 永田 敬

Superoxide chemistry in O₂/CO₂/NO system:

Formation and structure of ONOOCO₂⁻

(Univ. of Tokyo) R. Nakanishi and T. Nagata

【序】 スーパーオキシドO₂⁻とNOの反応で生成するperoxy型負イオンONOO⁻は、生体内反応では強力な酸化剤・ニトロ化剤として働く活性種の一つである。生体内でONOO⁻は周囲に遍在するCO₂と速やかに反応し、NO₂ + CO₃⁻（ラジカル生成）あるいはNO₃⁻ + CO₂（CO₂を触媒としたONOO⁻異性化）に至ることが知られている[1]。この反応はONOO⁻よりもさらに酸化毒性の高いCO₃⁻ラジカルを生成するため、病理学的な観点からも研究対象となっている[2]。反応速度論的な研究からは、反応中間体ONOOCO₂⁻の生成が示唆されており、図1に示すようなスキームで反応が進むとされている[1]。このスキームではONOOCO₂⁻が反応機構を支配する重要な中間体であるが、これまで実験的に観測された例はない。本研究では、気相クラスター反応を利用してONOOCO₂⁻を生成し、光電子分光法と*ab initio*計算によって電子構造・幾何構造に関する情報を得ることを目的とした。

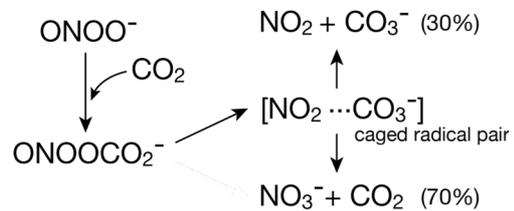
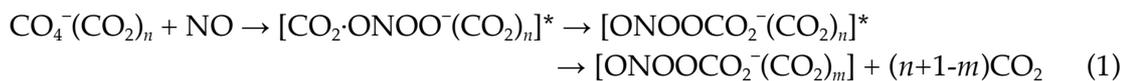


図1. ONOO⁻/CO₂系の反応スキーム

【実験・計算】 CO₄⁻(CO₂)_nクラスターとNOの衝突反応を利用してONOOCO₂⁻を生成した。CO₄⁻とNOの反応でONOO⁻が生成することから[3]、この反応をクラスター内で進行させることで、過渡的に生成するONOO⁻をさらに周囲のCO₂と反応させた。



実験では、O₂(8%)/CO₂(2%)/Ar 混合ガスの超音速ジェットを電子衝撃イオン化して CO₄⁻(CO₂)_nを生成し、ジェット外から NO を導入して得られた生成物を質量選別した後、204 nm(6.07 eV)レーザー光で光電子スペクトルを測定した。またMP2/6-311+G(d)計算で生成物の構造推定を行い、エネルギー計算には CCSD(T)/6-311+G(d)を用いた。

【結果と考察】 図2に NO ガス導入前後の質量スペクトルを示す。NO 導入によって CO₄⁻(CO₂)_nが減少し、式量[NO₃(CO₂)_m]⁻, [CO₃(CO₂)_k]⁻に相当するイオン種が生成した。

生成物[NO₃]⁻の光電子スペクトルには 3.22 eV に極大を持つ幅広いバンドが観測された (図3(a))。 *ab initio* 計算との比較から、スペクトルキャリアは ONOO⁻ (図4(a)) と結論した。 ONOO⁻ の *cis-trans* 異性体は VDE が近接しているため、

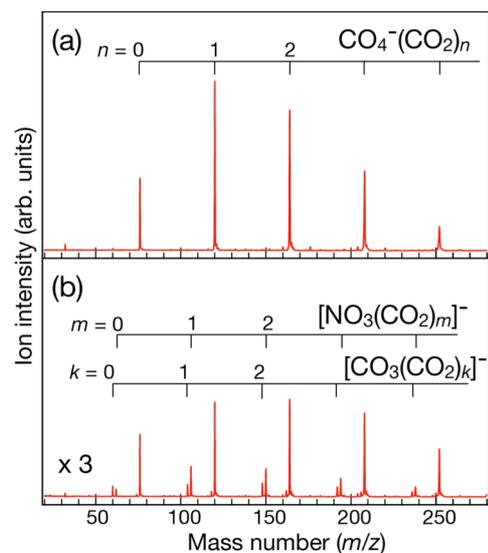


図2. NO ガス導入前(a),導入後(b)の質量スペクトル

スペクトルからは区別できない。[NO₃]⁻として硝酸イオン NO₃⁻ (¹A', D_{3h}) 構造も考え得るが、NO₃⁻に対応する光電子バンドは観測されなかった。

生成物[NO₃(CO₂)⁻の光電子スペクトルには 5 eV 以上のエネルギー領域にバンドが観測された (図 3(b)). バンド形状は 2つのガウス関数の重ね合わせで再現することができ、それぞれの極大位置は 5.39, 5.76 eV であった。ab initio 計算からは 6 種類の局所安定構造が得られ、このうち実測に近い VDE 計算値を与えるのは ONOOCO₂⁻ 骨格を持つ分子負イオンであった (図 4(b)). VDE 計算値と実測値の比較から、バンド I を cis 型負イオン、II を trans 型と帰属した。スペクトルにはバンド I, II に加えて図中矢印で示した場所に弱いバンドが観測された。これはイオン-分子錯体 NO₃⁻·CO₂ (VDE 計算値: 4.32 eV) に帰属した。

生成物[CO₃(CO₂)_{0,1}]⁻からは光電子脱離は観測されなかったが、355 nm 光励起による O⁻フラグメントの生成が確認された。この光解離過程は CO₃⁻ラジカルに特徴的であること [4] から、この生成物を CO₃⁻(CO₂)_k と同定した。以上の結果から、反応過程(1)でクラスター内に生成した ONOOCO₂⁻からは、①CO₂ 蒸発のエネルギー緩和による安定化、②OO 結合の開裂による CO₃⁻生成という二つの過程が競合的に進行すると結論した。

ONOOCO₂⁻の安定化エネルギーは、例えば cis 型の場合、cis-ONOO⁻ (¹A') + CO₂ (¹A₁) 解離限界に対して 0.85 eV、NO₂ (²A₁) + CO₃⁻ (²A₂) 解離限界に対して 0.41 eV と見積もられた。後者の値はペルオキシド化合物の典型的な OO 結合エネルギー値 (>1 eV) よりも特異的に小さい値である。ONOO⁻ と CO₂ から ONOOCO₂⁻ が生成する際に生じる発熱のエネルギーが、OO 結合エネルギーを大きく上回っており、ONOOCO₂⁻ の生成を介して CO₃⁻ が生成しているとした上述の結論と矛盾しない。分子軌道の形状から考えると、ONOOCO₂⁻ の second HOMO が NO₂ と CO₃⁻ それぞれの SOMO から構成される結合性軌道に相当しており、NO₂·CO₃⁻ ラジカル対生成は、この軌道を占有している電子対を分け合うホモリシス開裂とみなすことができる。今後はさらに計算を進め、軌道の詳細な相関関係や ONOOCO₂⁻ の生成・解離過程におけるエネルギー障壁の有無などを調べる予定である。

水溶液中では、ONOOCO₂⁻ から生成した NO₂·CO₃⁻ ラジカル対の約 70% が溶媒かご内での再会合反応を経て NO₃⁻ + CO₂ に至るとされている (図 1)。今回の実験では、CO₂ 溶媒かごが十分に形成されていなかったために、NO₃⁻ をイオン芯とする生成物がほとんど観測されなかったと推測される。

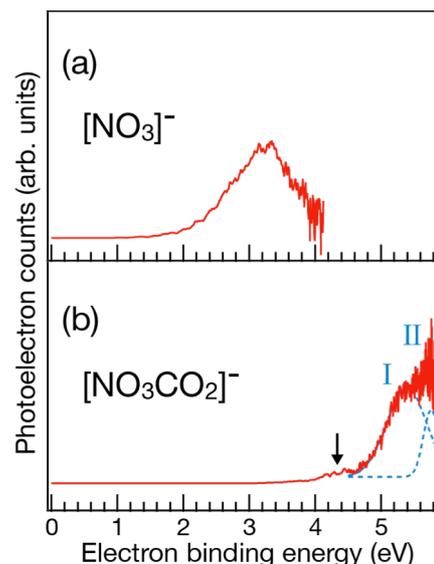


図 3. [NO₃(CO₂)_m]⁻ (m=0, 1) の光電子スペクトル

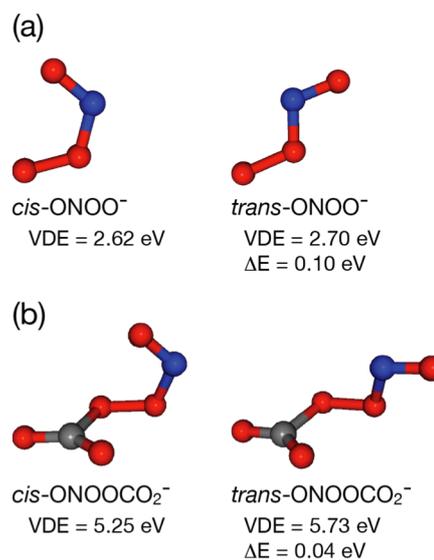


図 4. ab initio 計算による (a) ONOO⁻ (¹A', C_s), (b) ONOOCO₂⁻ (¹A, C₁) の安定構造。ΔE は cis 型に対する trans 型の相対エネルギー。

- [1] S. Goldstein, J. Lind, G. Merényi, *Chem. Rev.* **105** 2457 (2005). [2] P. Pacher, J.S. Beckman, L. Liaudet, *Physiol. Rev.* **87** 315 (2007). [3] A.A. Viggiano, A.J. Midey, A. Ehlerding, *Int. J. Mass Spec.* **255** 65 (2006). [4] G.P. Smith, L.C. Lee, J.T. Moseley, *J. Chem. Phys.* **71** 4034 (1979).

質量選別したクラスターイオンの
光解離速度マッピング画像観測法の開発

(電通大院情理工¹, 電通大情理工²) ○山北佳宏¹, 齋藤広大¹, 小林憲明¹, 下川原翔太²

Development of a photofragment velocity-map imaging spectrometer
for mass-selected cluster ions

(University of Electro-Communications)

○Yoshihiro Yamakita, Koudai Saito, Noriaki Kobayashi, and Shota Shimokawara

【序】 分子ビームに多種類のクラスターイオンが含まれる場合の光解離実験では、イオン反射を用いて目的とする親イオンの収束性を高めることが有効と考えられる。本研究では、クラスターイオンを質量選別したうえでレーザー光解離させ、解離イオンの速度マッピング画像観測(VMI)を行うための装置について報告する。親イオンとなるクラスターイオンは、飛行時間(TOF)法で質量選別することができ、その後に解離イオンの反射を行うことによってイオンルームが膨張するのに十分な飛行時間をとることができる[1,2]。この **reflectron imaging** と呼ばれる方法で問題となるのは、反射電極に張ったメッシュ近傍には微細構造に由来する不均一電場が存在するため解離イオンの軌跡が乱れてしまうことと、親イオンを加速する際に並進エネルギー温度が上がってしまうことである。これらにより観測される画像の分解能が低下してしまう[2]。そこでわれわれは、円筒対称を保ったままパルス電場で2回反射する2重リフレクトロンイメージングの方法を提案し、新たな画像観測装置の開発を進めている。クラスターイオンの光解離動力学はこれまでTOF法で研究されてきたが、質量選別されたクラスターイオンのイメージングは画像観測で研究されていないと言える。画像観測法を適用することができれば、放出運動エネルギーの低い領域と放出角度分布について直接的かつ定量的な測定が可能になる。

【装置】 Fig. 1 に本研究の2重リフレクトロンの電極の概略を示す。このセットアップでは、反射電極にメッシュは全く使われていない。親イオンは2つの反射電極群にパルス電場を印加して反射される。つまり、(1) 図中の点Aの引き出し領域で親イオンが加速されたあとに(2) 反射領域Iでの反射により時間的・空間的に収束され、(3) 反射領域IIの点Dで減速されてパルスレーザーで光解離される。(4) そして解離イオンは再加速されて位置敏感型検出器で観測される。

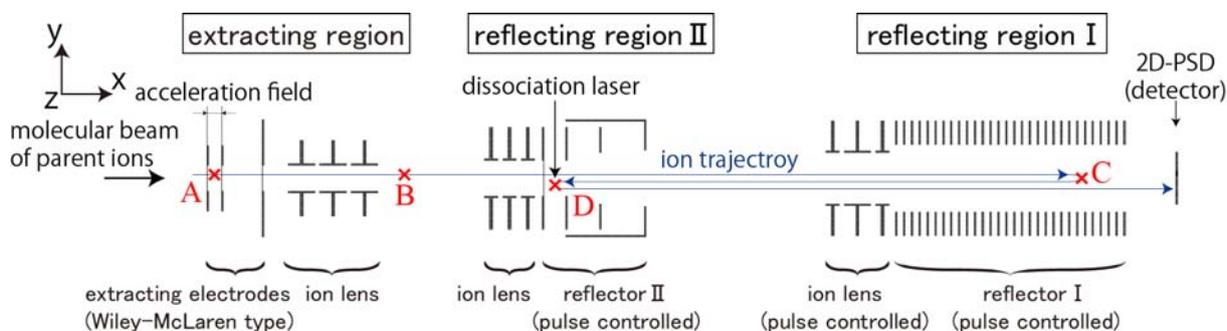


Fig. 1 A schematic illustration of a photofragment velocity-map imaging spectrometer for mass-selected cluster ions. It shows a cross section of cylindrical-symmetry electrodes. Distances between the regions are not proportionally scaled.

【結果と考察】 2重反射による収束効果を調べるため、質量電荷比 $m/Z = 102$ の親イオンが並進速度 $T_{\text{trans}} = 20$ K で生成した場合を仮定し、イオン軌道解析から位置と速度の分布を計算した。Fig. 2(a)と Fig. 2(b)はそれぞれ、加速前の点 A における親イオンの分布と、1 回目の反射で収束された点 D における親イオンの分布を示している。図における右上の正方形のプロットは、横軸に分子線方向、縦軸に分子線直交方向をとった空間分布を示している。各図下のプロットは分子線方向の位置に対して速度をプロットしたもの、各図左は分子線直交方向について示したものである。

Fig. 2(b)から分かるように、イオン反射とイオンレンズによって点 D では分子線に沿った x 軸方向とならびに分子線に直交する y 軸方向に空間収束されているものの、並進速度の成分は広がってしまっている。つまり、Fig. 2(b)で計算された v_x の分布幅は、Fig. 2(a)にお

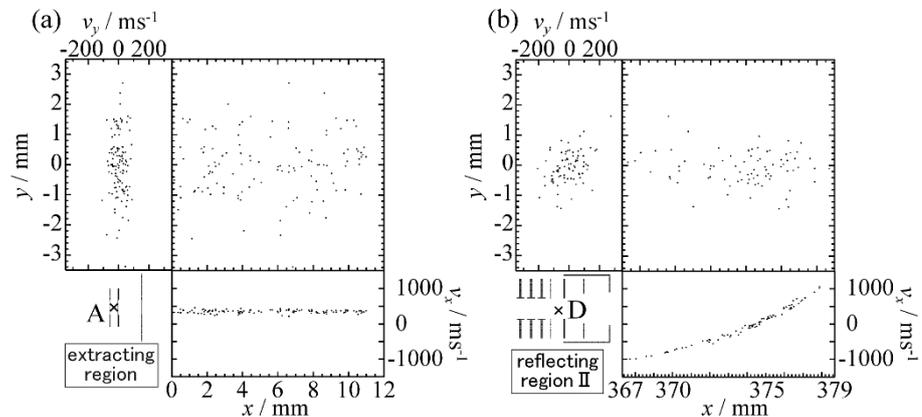


Fig. 2 Representative points of spatial and velocity distribution of parent ions (a) before and (b) after mass selection, at point A and D in Fig. 1, respectively. Right panels indicate spatial distribution, whereas bottom and left panels present velocity distributions along x and y axes, respectively.

けるもとの分布幅より約 2 桁広がっている。しかし、 v_x が x に対してほとんど線形に依存している点に着目すると、解離レーザーの照射位置を絞ることによって速度を選別できることが分かる。例えば、ビーム径 1 mm 解離レーザーで、3000 V で加速されたの親イオン $m/Z = 102$ が光解離されたとき、1 eV の余剰並進エネルギーで放出された解離イオン $m/Z = 63$ の速度分解能は、点 D から 726 mm 下流の位置で ~ 40 meV になることが分かった。つまり、解離種の振動準位を分解した実験が原理的には可能である。

Fig. 3 は、親イオンの生成から光解離までのイオン軌跡の時間変化を示す。横軸は分子線方向に並進した位置 x を、縦軸は並進速度 v_x を示す。点 A で加速された親イオンは、点 B で一旦 10 cm 近くに広がるが、転向点 C で再び圧縮される。一方で速度分布は転向点 C で広がっている。つまり、空間密度の増大と速度分布の一様性は相反する。

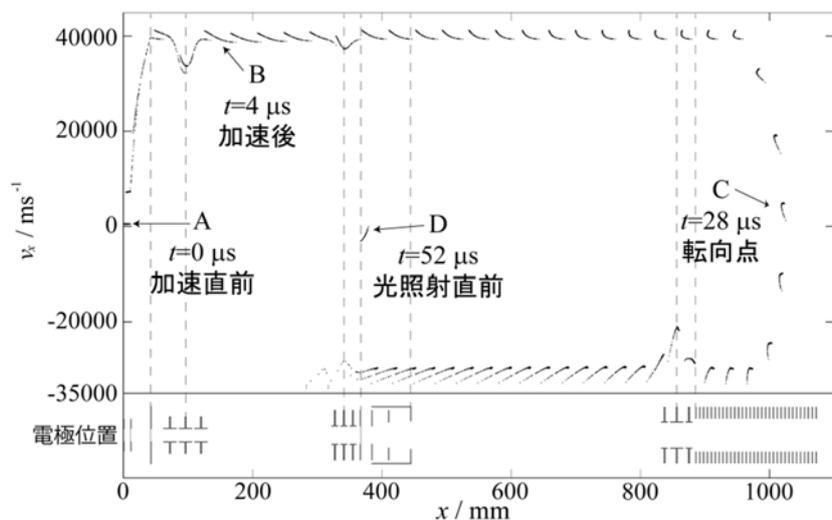


Fig. 3 Snapshots at 1 μ s intervals representing position and velocity distributions of parent ions.

[1] B. D. Leskiw, M. H. Kim, G. E. Hall, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 104101 (2005).

[2] Y. Yamakita, H. Hoshino, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu, *Faraday Discussions* 157, Assisi, Italy (2012).

分子座標系におけるヨウ化メチル分子の C 1s 光電子放出角度分布

(東北大・多元研¹, 理研・放射光科学総合研究センター², 京大・院理³,
産総研・計測標準⁴)

○山田周平^{1,2}, 福澤宏宣^{1,2}, 立花徹也^{1,2}, 伊藤雄太^{1,2}, 永谷清信^{2,3}, 西山俊幸^{2,3},
酒井司^{2,3}, 八尾誠³, 大浦正樹², 齋藤則生^{2,4}, 上田潔^{1,2}

C 1s photoelectron angular distribution from iodomethane molecules in the molecular frame

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RSC², Kyoto Univ.³, AIST, NMIJ⁴)

○Shuhei Yamada^{1,2}, Hironobu Fukuzawa^{1,2}, Tetsuya Tachibana^{1,2}, Yuta Ito^{1,2},
Kiyonobu Nagaya^{2,3}, Toshiyuki Nishiyama^{2,3}, Tsukasa Sakai^{2,3}, Makoto Yao³,
Masaki Oura², Norio Saito^{2,4}, Kiyoshi Ueda^{1,2}

【序】

分子座標系における光電子放出角度分布 (Molecular-Frame Photoelectron Angular Distribution, MFPAD) の測定は分子の光イオン化ダイナミクスの詳細を理解するの有効な研究手段である。最近 Williams らはメタン分子 (CH₄) の MFPAD を測定し、数 eV の光電子放出では光電子は C-H 結合軸方向に放出されることを見出した [1]。本研究ではヨウ化メチル分子 (CH₃I) を標的試料として MFPAD を測定し、ヨウ素置換効果の観測を目指した。

【実験】

実験は SPring-8 の BL17SU で行った。超音速分子線として真空中に導入した試料分子線に直線偏光軟 X 線を照射し、ディレイライン型位置敏感検出器を備えた二台の飛行時間型運動量分光計により、全立体角に放出される電子とイオンを検出した。光子エネルギーは、CH₃I の C 1s イオン化ポテンシャル (291.43 eV [2]) よりも約 6 eV 高い 297 eV に設定した。CH₃I は内殻イオン化後に直ちにオーグメント過程により 2 価分子イオンとなり、イオン対に解離する。本実験では CH₃⁺ と I⁺ 3 次元運動量を同時計測し、分子軸の向きを axial recoil 近似により決定した。さらに光電子の 3 次元運動量を同時計測することで MFPAD を得ることが可能である。本研究では“プロジェクション法” [3,4] を用いて MFPAD を得た。

【結果と考察】

図 1 に実験データのプロジェクション解析により得られた 4 つの F 関数 [5] を示した。この F 関数を用いて得られる MFPAD を図 2 に示した。分子軸と入射光の電気ベクトル (E ベクトル) が張る平面上の光電子放出方向を示している。入射光の E ベクトルと C-I 軸のなす角が約 80 度のときに、C-I 軸に対して約 80 度の方向に強く光電子が放出されることが分かった。この結果は C-H 軸と入射光の E ベクトルが平行な時に C-H 軸方向に光電子が強く放出されることを示唆している。この点を明確にするために 3 個のイオンの同時計測により分子を完全に固定する解析を進行中である。

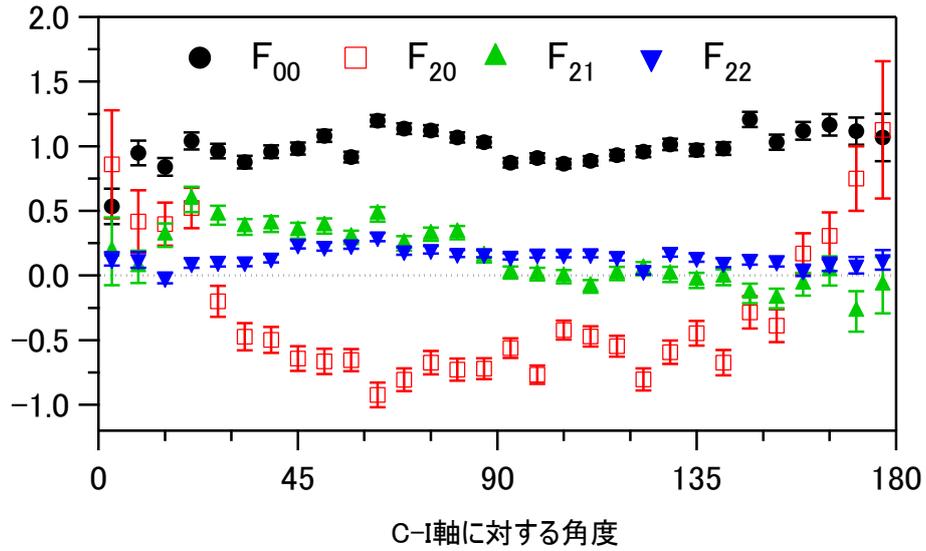


図 1. 実験データのプロジェクトン解析により得られた4つのF関数。

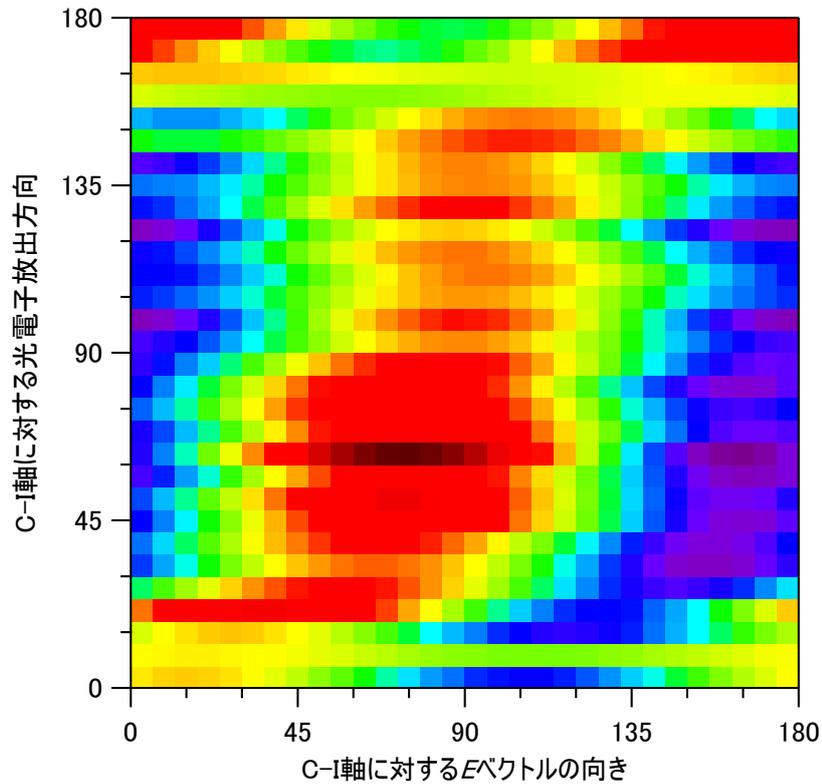


図 2. CH_3I 分子の $\text{C } 1s$ 光電子放出における MFPAD。横軸は C-I 軸に対する E ベクトルの向き、縦軸は C-I 軸に対する光電子放出方向である。角度は CH_3^+ の反跳方向を 0° 、 I^+ の反跳方向を 180° と定義している。

参考文献

- [1] J. B. Williams *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 233002 (2012).
- [2] W. L. Jolly, *et al.*, At. Data Nucl. Data Tables **31**, 433 (1984).
- [3] R. R. Lucchese *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **155**, 95 (2007).
- [4] X.-J. Liu *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, 485 (2007)
- [5] R. R. Lucchese *et al.*, Phys. Rev. A **65**, 020702 (2002).

1P013

プロトン付加ジエチルエーテルの解離過程に関する赤外分光研究

(東北大院・理¹) ○遠藤寛也¹, 松田欣之¹, 藤井朱鳥¹

Infrared spectroscopic investigation on the dissociation process of the protonated diethylether

(Tohoku University¹)○Tomoya Endo¹, Yoshiyuki Matsuda¹, Asuka Fujii¹

【序】真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法[1]では、赤外光と真空紫外光の入射時間を変えることによって垂直イオン化前後の中性分子および正イオンの赤外分光ができる。したがってこの分光法は、分子及びクラスターのイオン化ダイナミクス研究に有効である。これまで同分光法はプロトン性分子および非プロトン性分子のクラスターのイオン化によって誘起される異性化反応の研究に応用されてきた。その結果、プロトン性分子クラスターであるアンモニア二量体やメタノール二量体において、それぞれ OH および NH から分子間でプロトン移動が起こることを見出した。[2,3] また、最近、非プロトン性分子であるジエチルエーテル(DEE)二量体の光イオン化過程においても、エチル基からプロトン移動が起こり、プロトン付加ジエチルエーテル(H⁺DEE)と中性ラジカルが水素結合した構造に異性化することを見出した。さらにその異性化反応を経て生成される H⁺DEE の自発解離過程において、プロトン付加エタノールの質量数に相当する解離生成物が主に観測されることを見出した。一方、同様に真空紫外光イオン化によって生成された DEE⁺の自発解離過程では、メチル基が解離したフラグメントイオンが主解離生成物である。

本研究では、H⁺DEE の解離過程を明らかにするため、真空紫外イオン化によって生成した Ar 付加 H⁺DEE の赤外分光、および GRRM 法(Global Reaction Route Mapping method)[4]による反応経路探索を行った。それらの結果から H⁺DEE の解離ダイナミクスについて議論する。

【実験】Ar 付加 H⁺DEE の赤外スペクトルは、タンデム型四重極質量分析計を用いた真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法によって観測した。この分光法では、まず超音速ジェット中に生成した分子を真空紫外一光子イオン化する。初段の四重極質量フィルターにより生成した対象正イオンを質量選別し、赤外解離分光を行う。赤外遷移によって誘起された振動前期解離によるフラグメントイオンを二段目の四重極質量フィルターを通して観測することにより、対象イオンの赤外解離スペクトルを観測することができる。真空紫外光には、118 nm の光を用いた。

構造最適化、基準振動計算、GRRM 法[4]による反応経路探索には、Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】図 1 に真空紫外光イオン化によって生成した(a)DEE⁺および(b)H⁺DEE の自発解離によるフラグメントの質量スペクトルを示す。この質量スペクトルにおいて DEE⁺の自発解離過程では、メチル基の解離した質量数 59 のイオンが優先的に観測された。一方 H⁺DEE の自発解離過程の質量スペクトル 1(b)では、解離フラグメントとして、質量数 47 のフラグメントイオンが強い強度で観測される。このように DEE⁺と H⁺DEE の自発解離過程において、解離フラグメントが大きく異なる。

図 2 に真空紫外光イオン化検出赤外分光法によって観測された(a)Ar 付加 H⁺DEE の赤外スペクトル、(b)H⁺DEE 及び (c) H⁺DEE と同じ質量数であるプロトン付加エタノール-エチレンクラスターの最安定構造と基準振動計算の結果を示す。実測のスペクトルでは、2850~3050 cm⁻¹の領域に CH 伸縮振動バンド、3450 cm⁻¹に OH 伸縮振動に帰属されるバンドが観測される。また、2700 cm⁻¹ の低波数領域に強度の強いバンドが観測された。

図 2(c)の基準振動計算の結果において、エチレンのπ電子と水素結合した OH 伸縮振動バンドが 2620 cm⁻¹に強い強度で計算された。したがって赤外スペクトルに観測された 2700 cm⁻¹の強度の強いバンドは、図 2 (c)の構造に由来していると考えられる。プロトン付加エタノールの質量数は 47 である。よって H⁺DEE の自発解離過程において、まず図 2(c)の構造へ異性化し、プロトン付加エタノールとエチレンが解離することによって、質量数 47 のフラグメントイオンが優先的に観測されると考えられる。

講演では、H⁺DEE の解離過程について、上記の赤外分光の結果と GRRM 法による反応経路探索の結果を併せて議論する。

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

[2] Matsuda et al., J. Chem. Phys. 125, 164320 (2006).

[3] Matsuda et al., J. Chem. Phys. 129, 094306 (2008).

[4] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

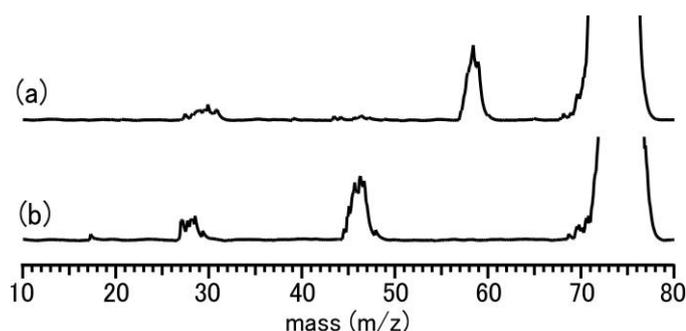


図 1. 118 nm 光イオン化で生成された(a)DEE⁺ (b)H⁺DEE の自発解離フラグメントの質量スペクトル：タンデム型質量分析を用いて、初段の四重極質量フィルターにより H⁺DEE を選別し、二段目の四重極質量フィルターを掃引して観測

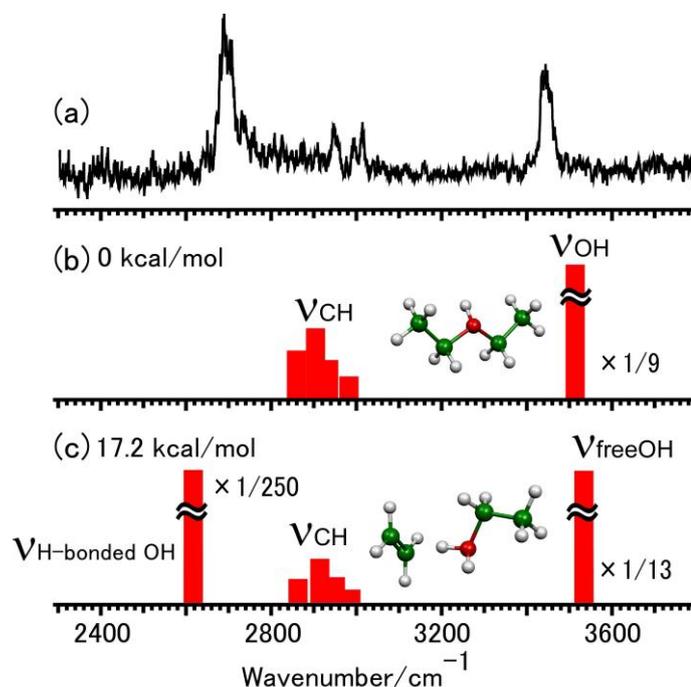


図 2. (a) Ar 付加 H⁺DEE の赤外スペクトル、(b)H⁺DEE と(c)プロトン付加エタノール-エチレンクラスターの ω B97XD/6-311++G(3df,3pd) レベルの量子化学計算で求められた安定構造と振動スペクトルの計算結果計算スペクトル(b,c)の振動数は、0.934 によりスケールされている。

1P014

プロトン付加トリメチルアミン-(ベンゼン)_nクラスターの赤外分光

—CH/π相互作用とカチオン/π相互作用—

(東北大・理¹, 東北大院・理²)

○河井 佑樹¹, 宍戸 龍之介², 藤井 朱鳥²

Infrared spectroscopy of protonated trimethylamine-(benzene)_n clusters : CH/π interaction and cation/π interaction

(Faculty of Science Tohoku Univ.¹, Graduate School of Science Tohoku Univ.²)

○Yuki Kawai¹, Ryunosuke Shishido², Asuka Fujii²

【序】神経伝達物質であるアセチルコリン (図1参照) は、芳香環からなるアセチルコリン受容体 (コリン作動性受容体) と結合する。その際、アセチルコリンのトリメチルアンモニウム基部分の各メチル基と芳香環のπ電子との間で安定化が生じる。この相互作用に関しては、

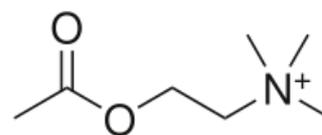


図1 アセチルコリン

静電相互作用が増強された (活性化した) CH/π相互作用と見なす意

見と、カチオン/π相互作用とする意見があり、現在まで意見の一致を見てはいない^{(1),(2)}。この相互作用はアセチルコリンの関わる信号伝達機構の本質であり、その解明は信号伝達機構の化学モデル構築に非常に重要である。

本研究では、アセチルコリン受容体のモデルとして気相中のプロトン付加トリメチルアミン-(ベンゼン)_nクラスター TMA-H⁺-(Bz)_nに着目した。トリメチルアミン (TMA) はプロトン付加することによってトリメチルアンモニウム基に類似した構造を取る。これにベンゼン (Bz) を1分子ずつ結合させ、その赤外スペクトル変化を観測することにより、トリメチルアンモニウム基と芳香環の間に働く相互作用の解明が出来るものと考えた。赤外光解離分光によりTMA-H⁺-(Bz)_nクラスターのサイズ選別赤外スペクトルを測定し、さらに量子化学計算による結果との比較を行い、分子間構造と相互作用の解析を行った。

【実験と理論計算】TMA-H⁺-(Bz)_nクラスターは、サンプルを含むアルゴンキャリアガス (~5 atm) の超音速ジェット噴流に対するパルス放電 (電圧: ~500 V) で生成させた。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象とするクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光 (2400-3800 cm⁻¹) を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。また、クラスターの構造最適化、赤外スペクトルシミュレーション、そしてNBO解析をM06-2X/6-31+G(d)レベルで行った。

【結果と考察】図2にTMA-H⁺-(Bz)_nの赤外スペクトルの観測結果を示す。3170 cm⁻¹付近のバンドは、一つめのベンゼン分子とπ水素結合したN-H⁺伸縮振動である。このバンドはクラスターのサイズ (ベンゼン分子数) が増えるに連れて高波数シフトし、相対強度が減少する。これはサイズ増大とともに部分電荷がベンゼンに溶媒和されたメチル基に移動し、N-H⁺のπ水素結合が弱くなるためであると考えら

れる。また、赤外スペクトル中に見られる 3000-3100 cm^{-1} のいくつかのシャープなバンド (赤い点線) はベンゼンのCH伸縮振動であり、中性ベンゼン分子のそれと良く一致する⁽³⁾⁻⁽⁴⁾。このバンドはサイズ増大と共に数が増え、強度も大きくなっている。しかしながらバンド位置に関してはサイズが増大してもシフトが見られない。さらに赤外スペクトルには2760 cm^{-1} 付近 (グレーの点線) にも強度の小さいバンドが観測された。量子化学計算による振動数計算ではこの付近にバンドは無く、帰属の可能性としてN-H⁺変角振動の2倍音が挙げられる。

TMAのメチル基のCH伸縮振動は3000 cm^{-1} 付近に予想されるが、該当するバンドは実測スペクトルに現れていない。量子化学計算では各メチル基に一つずつベンゼンが付着する構造が最安定となるが、ベンゼンが付着してもメチル基のCH伸縮振動の赤外強度は極めて小さく、サイズによる変化が全く見られない。もし、活性化したCH/ π 相互作用がメチル基と芳香環との相互作用の主因であれば、メチル基のCH伸縮振動バンドが相互作用の水素結合類似性からシフトと強度増大を示すはずである⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾。これらのバンドに相互作用による顕著な影響が見られないことから、トリメチルアンモニウム基と芳香環 π 電子との相互作用はカチオン/ π 相互作用と見なす方がより妥当であると結論した。

さらに、TMA-H⁺-(Bz)_n n = 1-3は赤外励起によるフラグメントチャンネルがベンゼン1分子の脱離(-(Bz)₁)であるが、TMA-H⁺-(Bz)₄においてはベンゼン2分子の脱離(-(Bz)₂)も同時に観測され、モニターする解離チャンネルにより赤外スペクトルが異なった (図2、(d)と(e)参照)。図2(d)に示した-(Bz)₂チャンネルによる結果では3170 cm^{-1} 付近にN-H⁺伸縮振動が観測されているが、(e)に示した-(Bz)₁チャンネルによるスペクトルではこのバンドが消失する。この結果から、n = 4におけるベンゼン (1分子) とH⁺TMAの結合エネルギーは18.8 kJ/molと見積もることが出来た。発表ではNBO解析の結果も示し、このクラスターのアセチルコリンモデル系としての妥当性について議論する予定である。

【参考文献】

- (1) Dennis A. Dougherty, David A. Stauffer, *Science* **250**, 1558 (1990).
- (2) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction*, Wiley-VHC, New York, 1998.
- (3) R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **89**, 5362 (1998).
- (4) B. Bandyopadhyay, T. C. Cheng, S. E. Wheeler, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7065 (2012).
- (5) So-ichi Morita, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Seiji Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10583 (2006).
- (6) Asuka Fujii, So-ichi Morita, Mitsuhiko Miyazaki, Takayuki Ebata, Naohiko Mikami, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2652 (2004).

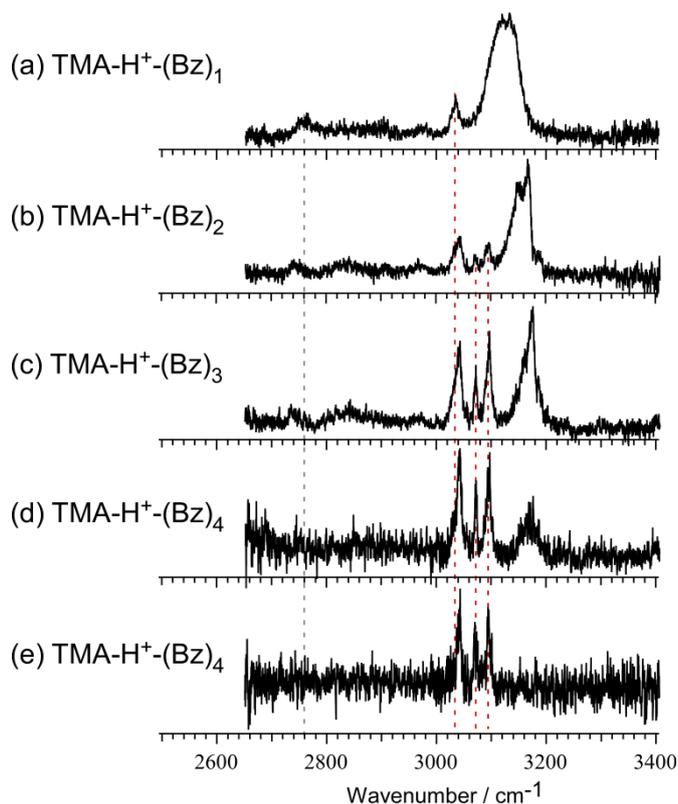


図2 TMA-H⁺-(Bz)_n クラスターの赤外スペクトル。(a)-(c),(e)のフラグメントチャンネルは-(Bz)₁、(d)は-(Bz)₂。

大サイズ中性およびプロトン付加アンモニア
クラスター ($n = 8 - 100$) の赤外分光

(東北大院・理) ○堅田 真守, 宍戸 龍之介, 藤井 朱鳥

Infrared spectroscopy of large protonated and neutral ammonia clusters

$H^+(NH_3)_n$ and $(NH_3)_n$ ($n = 8 - 100$)

(Tohoku Univ.) ○Marusu Katada, Ryunosuke Shishido, Asuka Fujii

【序】アンモニアは代表的な水素結合性分子のひとつであり、そのクラスター構造に関しては、窒素原子の関与する水素結合ネットワークのプロトタイプとして強い関心が寄せられてきた。中性及びプロトン付加アンモニアクラスター、 $(NH_3)_n$ 及び $H^+(NH_3)_n$ 、については、これまでに $n = 1 \sim 10^5$ までの非常に幅広いサイズ領域で赤外分光の報告例があるが、¹⁻⁵⁾ 一桁台のサイズを除けばいずれも平均サイズ $\langle n \rangle$ の制御がなされているだけであり、気相単分子からナノ微粒子に至る水素結合構造の発展過程とそのサイズ依存性は必ずしも明確ではない。^{3,4)}

そこで本研究では、当研究室で大サイズ水クラスターのために開発した手法を応用することで、^{6,7)} $(NH_3)_n$ ($n = \sim 10 - \sim 80$) 及び $H^+(NH_3)_n$ ($n = 8 - 100$) をサイズ選別して赤外スペクトルの測定を行った。両者のスペクトルの比較から余剰プロトンがクラスターの水素結合構造に与える影響について考察し、またスペクトルのサイズ依存性からアンモニアの水素結合ネットワークの発展過程を議論する。

【実験】中性 $(NH_3)_n$ は、アンモニアのブロードな S_1-S_0 電子遷移による 2 光子イオン化と質量分析法を組み合わせた赤外-紫外 2 重共鳴分光法⁶⁾により赤外スペクトルを測定した。プロトン付加 $H^+(NH_3)_n$ では超音速ジェット法と電子イオン化の組み合わせによって生成させ、重連型四重極質量分析器を用いた赤外光解離分光法により測定を行った。⁷⁾

【結果と考察】今回測定した $(NH_3)_n$ ($n = \sim 10 - \sim 80$) 及び $H^+(NH_3)_n$ ($n = 10 - 100$) の NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを図 1 に示す。 $(NH_3)_n$ にはイオン化検出時の解離に起因する $0 \leq \Delta n \leq \sim 10$ 程度のサイズ不確定性があるが、 $H^+(NH_3)_n$ は厳密にサイズ選択されている。全てのサイズにおいて、 3200cm^{-1} 付近に ν_1 (対称伸縮) バンド、 3400cm^{-1} 付近に ν_3 (非対称伸縮) バンドが観測される。また $3200 - 3300\text{cm}^{-1}$ 付近には ν_4 (NH 変角振動) モードの 2 倍音が予想され、 ν_1 バンドにその寄与が重なっているとされている。³⁾

アンモニアの結晶構造では 3 つの分子が環状構造を構成する (図 2)。この構造による振動遷移双

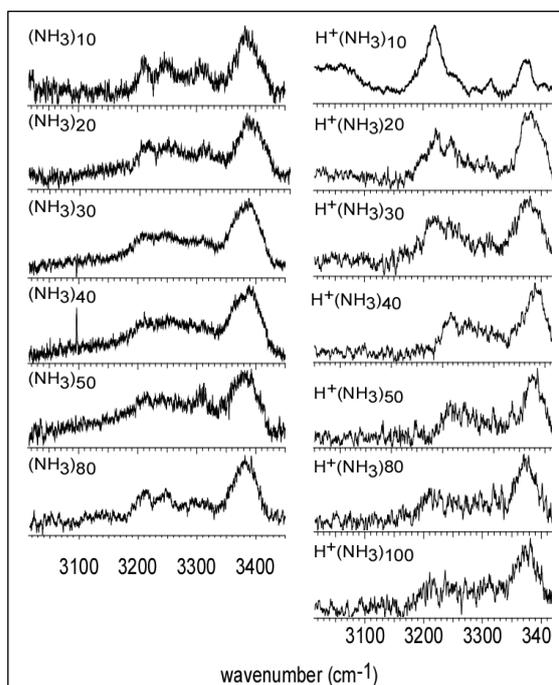


図 1 中性クラスター $(NH_3)_n$ とプロトン付加クラスター $H^+(NH_3)_n$ の赤外スペクトル

極子モーメントの打ち消しあいの結果、 ν_1 (及びその強度を借りる ν_4 倍音) が弱まり、 ν_3 バンドの相対強度が強くなる。⁴⁾ したがって非環状構造では ν_1 バンドが相対的に強く、環構造の形成につれて ν_3 バンドの強度が強まることが予想される。観測された $(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルでは、最小サイズの $n = 10$ で既に ν_3 バンドが強く、小サイズから環構造が優勢である事を示している。一方、 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルでは、 $n = 10$ と 20 の間で ν_1 ($2\nu_4$) と ν_3 バンドの強度に逆転が起きている。これは、 $n = 10$ までは NH_4^+ を核として 4 本の 1 次元水素結合鎖が放射状に広がるが、 $n = 20$ までに鎖同士を繋ぐサイトが現れ、環構造の形成が始まる事を表している。また両クラスターのスペクトルは $n \geq 30 \sim 40$ でほぼ等しくなり、クラスター全体のネットワーク構造では余剰プロトンの影響をほぼ無視できるようになっていくことが分かる。

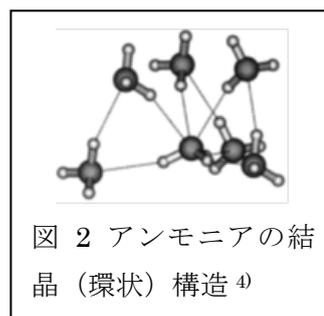


図 2 アンモニアの結晶 (環状) 構造⁴⁾

ν_3 バンドと他の振動バンドの相対強度比はアンモニアクラスターにおける結晶 (類似) 構造形成の指標となる。^{3,4)} 図 3 に今回 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ で観測したバンド強度比 (ν_3 /全バンド) のサイズ依存性と Vilesov らによる He droplet 中の $(\text{NH}_3)_{<n>}$ (平均サイズを制御) の測定結果⁴⁾ との比較を示す。両者は $n = 40$ 以降で良く一致していることがわかる。また同様に Vilesov らによる $(\text{NH}_3)_{<40>}$ と今回測定した $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{40}$ の赤外スペクトルはほぼ同一となった (図 4)。He droplet 中のクラスターは 0.38 K の極低温にあり、比較的高温 ($T \sim 200 \text{ K}$) に生成するとされてきたプロトン付加ク

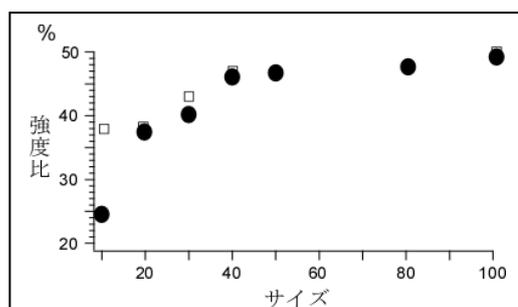


図 3 Vilesov らによる ν_3 強度比 (□) とプロトン付加クラスター ν_3 の強度比 (●) の比較

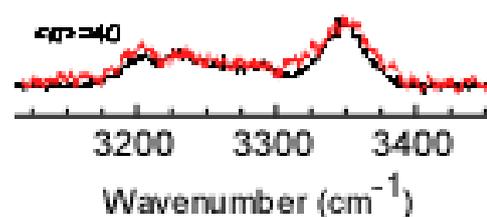


図 4 Vilesov らによる $(\text{NH}_3)_{<40>}$ のスペクトル⁴⁾ (黒) と $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{40}$ のスペクトル (赤) の比較

ラクターがほぼ同一のスペクトルを与えることは非常に興味深い。これは、水素結合構造 (スペクトル) の振動温度依存性が弱い、あるいは弱い水素結合によりクラスターの蒸発冷却が効率的に進み、冷えたクラスターが生成しているためと考えられる。

最近、宮崎らによりフェノール— $(\text{NH}_3)_n$ クラスタ ($n \leq 11$) の電子基底状態におけるクラスター内プロトン移動が赤外分光により報告されている。⁸⁾ 本研究では、更に大きな $n = 10 - 50$ のサイズ範囲におけるフェノール— $(\text{NH}_3)_n$ クラスタの赤外スペクトルを観測した。上に示した $(\text{NH}_3)_n$ 及び $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルと比較した結果についても議論を行う予定である。

【参考文献】

- (1) J. M. Price *et al.*, *J. Phys. Chem.* 95, 2182 (1991). (2) M. Jetzki *et al.*, *J. Chem. Phys.* 120, 11775 (2004).
- (3) C. Steinbach *et al.*, *J. Chem. Phys.* 125, 133403 (2006). (4) M. N. Slipchenko *et al.*, *J. Chem. Phys.* 128, 134509 (2008).
- (5) Y. Matsumoto, K. Honma, *Chem. Phys. Lett.* 490, 9 (2010). (6) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 113, 12134 (2009).
- (7) K. Mizuse *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 10119 (2010). (8) M. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 117, 1522 (2013).

1P016 H₂S クラスターの赤外分光：S-H 結合の水素結合性

(タタ基礎研究所¹, 東北大院・理², 東北大・高教センター³) Aditi Bhattacharjee¹,
松田欣之^{2,3}, 藤井朱鳥², Sanjay Wategaonkar¹

Infrared spectroscopy of the H₂S clusters: The hydrogen-bond donor ability of S-H bond

(Tata Institute of Fundamental Research¹, Graduate School of Science, Tohoku University², Center for the Advancement of Higher Education, Tohoku University³) Aditi Bhattacharjee¹, Yoshiyuki Matsuda^{2,3}, Asuka Fujii², Sanjay Wategaonkar¹

【序】 SH結合は、多くの有機分子やアミノ酸などの生体関連分子に存在し、OH結合やNH結合と同様、分子内および分子間相互作用に寄与することが知られている。それゆえSH結合の水素結合性の理解は、非共有性結合が関与するコンフォメーション、溶媒和構造、および反応素過程を微視的に理解する上で、基礎的な重要性を持つ。分子間相互作用研究において、気相孤立系に生成された分子クラスターは理想的な対象である。特にクラスターのサイズ選別赤外分光は、分子間相互作用の微視的研究においてもっとも有効な研究手法の一つである。これまでOH、NH結合の水素結合性に関しては、クラスターの赤外分光研究が精力的に展開されてきたが、SH結合についての研究例は非常に少ない。[1] 硫化水素(H₂S)は、SH結合を持つ最も単純な分子であり、SH結合の性質を理解する上で最も基本的な対象である。

本研究では、H₂Sの水素結合性を調べることを目的として、H₂Sの二量体およびH₂Sとメタノール(MeOH) [2]、ジオキサン(DO)、ジエチルエーテル(Et₂O)、ジブチルエーテル(Bu₂O)とのクラスターの赤外分光研究を行った。また同時に、構造最適化、基準振動、Natural Bond Orbital (NBO)、Atoms in Molecules (AIM)計算を行った。それらの結果を併せて、H₂SのSH結合の水素結合性について議論する。

【実験】 紫外域に発色団を持たないH₂Sのクラスターの赤外分光には、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法を用いた。[3] この分光法では、赤外光を真空紫外光より時間的に先に入射する。真空紫外光イオン化によって生成した対象クラスターのイオン信号を飛行時間型質量分析計によりモニターしながら、赤外光を波長掃引することにより、対象クラスターのサイズ選別赤外スペクトルを観測できる。

各種量子化学計算は、Gaussian 09, GAMESS, NBO 5.0, NBO5.9, AIM2000を用いて行われた。

【結果】 Fig. 1 に、(a)VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測されたH₂S 二量体の赤外スペクトルと、MP2/6-311++G**レベルにおける(b)安

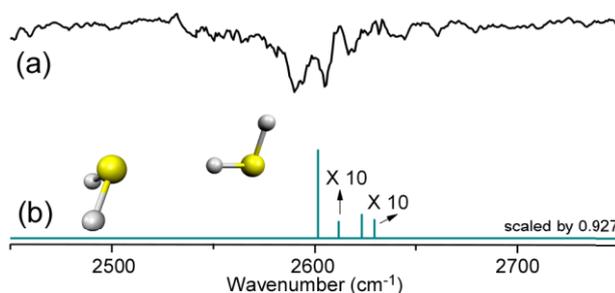


Fig.1 (a) The Observed infrared spectrum of H₂S dimer and (b) the simulated spectrum for the optimized structure of the H₂S dimer at the MP2/6-311++G** level.

定構造と基準振動計算の結果を示す。2590 cm^{-1} と 2605 cm^{-1} に観測されたバンドは、それぞれプロトン供与している SH 伸縮およびプロトン受容体の SH 対称伸縮振動(ν_1)に帰属される。2618 cm^{-1} のバンドは、プロトン供与体の自由 SH 伸縮および受容体の SH 非対称伸縮振動(ν_3)に帰属される。 H_2S の ν_1 、 ν_3 モードの振動数はそれぞれ 2615、2626 cm^{-1} であり、SH...S 水素結合形成による SH 伸縮振動の低波数シフトは、30 cm^{-1} 程度である。

Table 1 に、MP2/aug-cc-pVDZ レベルの Natural Energy Decomposition Analysis

(NEDA)によって見積もられた、 H_2S 二量体の結合エネルギーに寄与する各成分を示す。比較のため水二量体の結果も同時に示す。表から明らかのように、水二量体は静電引力を含む電気的な相互作用および電荷移動相互作用による

成分が支配的である。一方 H_2S 二量体において、分散力の寄与が水二量体に比べより大きいことがわかる。

Fig. 2 に、各種の H_2S のクラスターにおける水素結合 SH の伸縮振動数の低波数シフトと、プロトン受容分子のプロトン親和力との相関を示す。図に見られるように、クラスター形成に伴う SH 伸縮振動数シフトは、受容体のプロトン親和力と一次の比例関係を示す。この相関は、プロトン親和力の増加とともに、主に静電相互作用や電荷移動相互作用の寄与が増加することに起因する。

講演では、 H_2S の SH がプロトン供与基として作用する上記のクラスターについて、赤外分光と量子化学計算の結果の比較により、SH の水素結合性について議論する。

[1] Biswal, Shirhatti, Wategaonkar, J. Phys. Chem. A, 113, 5633 (2009).

[2] Bhattacharjee, Matsuda, Fujii, Wategaonkar, ChemPhysChem, 14, 905 (2013).

[3] Matsuda, Mikami, Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

Table 1 Contributions of different energy components to the overall binding energy of the H_2S dimer and H_2O dimer at the MP2/ aug-cc-pVDZ. All the values are given in kcal mol⁻¹.

Complex	Electrical	Charge transfer	Core	Dispersion
$(\text{H}_2\text{S})_2$	-4.45	-5.16	9.69	-1.62
$(\text{H}_2\text{O})_2$	-10.90	-8.51	15.74	-0.75

Electrical=ES+POL+SE, Charge Transfer=CT,

Core=EX+DEF+SE (ES: electrostatic, POL: polarization, SE: electrical self energy, EX: exchange repulsion, DEF: deformation)

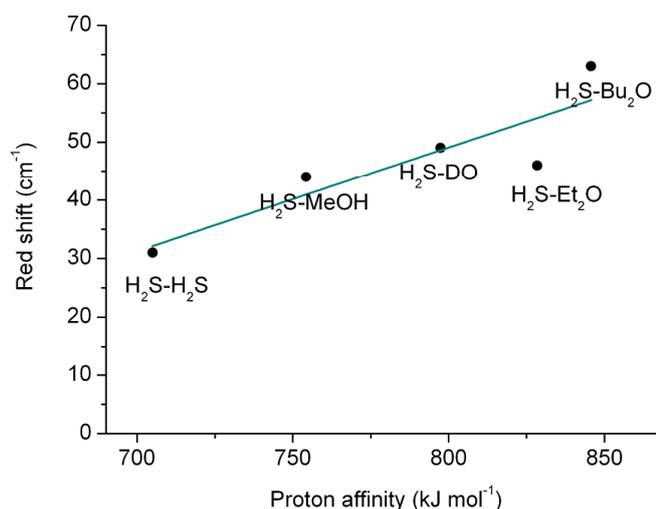


Fig. 2 Correlation of lower frequency shifts of donor SH stretches of H_2S and the proton-affinities

中赤外 dip 分光法による

1-ナフトール・アンモニアクラスターの S_1 状態の構造決定

- 励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の解明に向けて -

(東工大・資源研)○芳川俊平、清水俊彦、吉野るり子、石内俊一、宮崎充彦、藤井正明
 Structure determination of 1-naphthol–ammonia clusters in the S_1 state by mid-IR dip spectroscopy –toward determination of the size dependence of the excited state proton transfer reaction–

(Tokyo Institute of Technology) ○Shunpei Yoshikawa, Toshihiko Shimizu, Ruriko Yoshino, Shun-ichi Ishiuchi, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】1-ナフトール・アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$) (図1) は励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応を起こす系のベンチマークとして、これまで多くの研究者によって興味を持たれてきた。特に ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズが盛んに研究されてきたが、そのサイズは $n=3-5$ とグループによって見解が異なっており未だ確定していない^[1-4]。これまでの研究では ESPT 反応による反応生成物の構造を詳細に特定した報告例がなく、そのことがサイズが特定されない主要な原因であると考えられる。我々は既に水素結合構造の変化に敏感な $3\ \mu\text{m}$ 帯の赤外スペクトルを S_1 状態に対して測定し、クラスター構造の決定を試みている^[5]。しかし図2に示したように、強い水素結合に伴うブロードニングが激しく、構造決定には至らなかった。そこで我々はナフトール環の骨格振動に着目した。例えば C–O 伸縮振動はプロトンの移動により共鳴構造の寄与による二重結合性の増加とそれに伴うブルーシフトが期待され、また骨格振動はあまりブロードニングしないことから、ESPT 反応による構造変化を良く反映すると考えられる。だがこれらの振動は $5-10\ \mu\text{m}$ 帯、いわゆる中赤外領域に現れるため、従来の装置では測定することが困難である。そこで本研究では、新たに開発した $4.5-11\ \mu\text{m}$ の範囲で波長掃引可能なレーザーシステムを利用して中赤外領域での振動スペクトルを測定し、C–O 伸縮振動などの解析から ESPT 反応のサイズ依存性に対する新たな知見を得ることを試みた。

【実験】超音速ジェット中に生成した $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターに紫外レーザーを2本照射し、 S_1 状態を経由してイオン化しそのイオン強度をモニターしておく。ここで励起光よりも時間的に前に波長可変赤外レーザーを照射し波長掃引する。赤外光が振動準位に共鳴するとモニターして

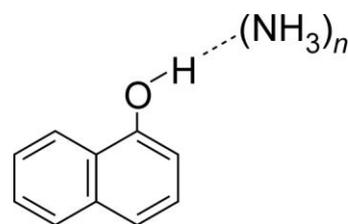


図1 1-ナフトール・アンモニアクラスターの構造

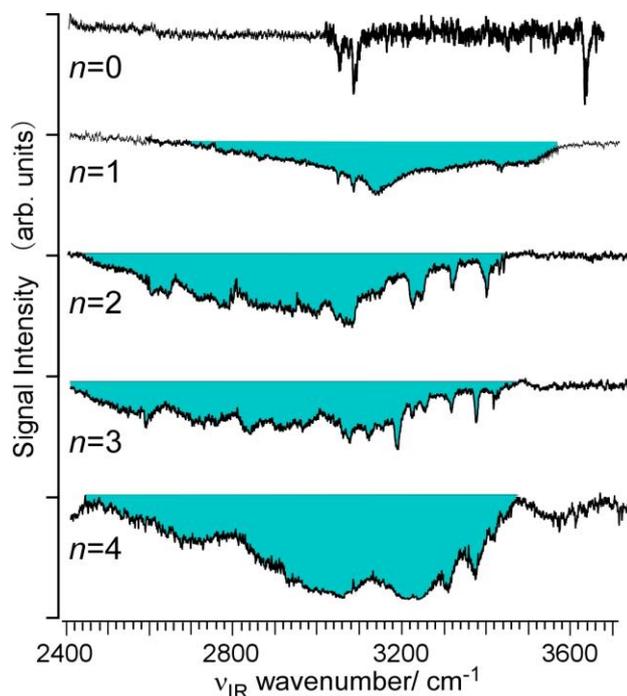


図2 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$, $n=0-4$ の $3\ \mu\text{m}$ 帯における S_1 励起状態の振動スペクトル

いるイオン強度が減少するため、イオン量の減少として S_0 状態の振動スペクトルを得た。また、赤外光を S_1 状態に励起してからイオン化するまでの間に照射することで S_1 状態の振動スペクトルを得た。波長可変中赤外光は、YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm) と色素レーザーの差周波発生により得られる 3 μm 帯の波長可変赤外光と、YAG レーザーの基本波 (1064 nm) の縮退パラメトリック発振によって得られた 2 μm 光の ZnGeP₂ 結晶中での差周波発生によって発生させた^[6, 7]。

【結果と考察】図 3 に現在までに測定した $n=0-2$ の 5–10 μm 帯の S_1 状態の振動スペクトルを示す。図 1 の 3 μm 帯の IR スペクトルと比べシャープなスペクトルが得られていることがわかる。理論計算との比較から、主要なバンドとしてまず(a)ナフトール単体では 1232 cm^{-1} 、1278 cm^{-1} のバンドを O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。次に(b)1:1 クラスターでは 1062 cm^{-1} 、1303 cm^{-1} 、1313 cm^{-1} のバンドを NH₃ 反転振動、O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。そして(c)1:2 クラスターでは 1090 cm^{-1} 、1300 cm^{-1} 、1331 cm^{-1} のバンドを NH₃ 反転振動、O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。そのほか 1400–1600 cm^{-1} 付近の吸収は C–C 伸縮振動および C–H 変角振動に帰属できる。これらのうち、特に C–O 伸縮振動のモノマーからのシフトに注目してみると 1:1 クラスターでは 35 cm^{-1} 、1:2 クラスターでは 53 cm^{-1} と、クラスターサイズに依存したブルーシフトが観測された。このブルーシフトの増大は、クラスター

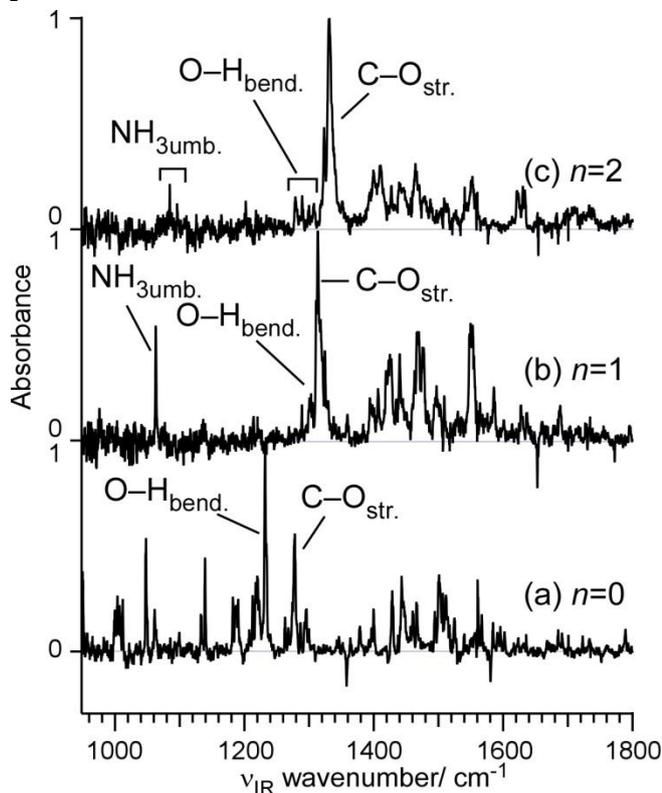


図 3 1-NpOH-(NH₃)_n, $n=0-2$ の 5–10 μm 帯における S_1 状態の振動スペクトル

サイズ増加による O–H 結合の伸長と C–O 結合の短縮、プロトン移動体への漸近を示すものと考えられる。また O–H 変角振動や NH₃ 反転振動においてもサイズに依存したピークのシフトが観測されており、骨格振動領域の赤外スペクトルは溶媒和によるクラスター構造の変化をよく反映することがわかる。しかし、ナフトールのプロトン移動体であるナフトレートアニオンの C–O 伸縮振動は理論計算で 1612 cm^{-1} と予想されており、1:2 クラスター(c)の C–O 伸縮振動(1331 cm^{-1})ですらおよそ 280 cm^{-1} もの差が生じている。したがってこれらのクラスターの構造は、プロトン移動体とは依然として大きく異なっており、ESPT 反応は起こっていないとするこれまでの報告と一致している。よって、さらに大きなサイズのクラスターの振動スペクトルを解析する必要があり、現在測定中である。講演では、理論計算との比較により、 S_0 、 S_1 状態での構造についても論じる予定である。

【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwylar, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] S.K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [3] D. C. Lührs et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4335 (2000)
- [4] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001)
- [5] 吉野ら, 分子構造総合討論会(1998)
- [6] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **31**, 3149 (2006)
- [7] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008)

1P018

赤外分光によるジメチルピロール-ケトン類分子二成分クラスターの N-H···O=C 水素結合構造の研究

(兵庫県立院物質) ○亀山 裕太, 村上 直, 松本 剛昭, 本間 健二

Study of N-H···O=C hydrogen-bonded structures of dimethylpyrrole-ketone binary clusters by IR spectroscopy

(Univ. Hyogo) ○Yuuta Kameyama, Sunao Murakami, Yoshiteru Matsumoto, Kenji Honma

【序】NH···O=C 水素結合は、タンパク質二次構造の形成において中心的役割を果たしている。この水素結合の持つ柔軟性、或いは配向多様性は、タンパク質の機能発現を考察する上で基礎的情報となり得るため、その分子論的理解がとても重要である。私達は最近、N-H···O=C 水素結合を微視的レベルで解明するために、NH基を持つピロール(Py)とCO基を持つアセトン(Ac)による二成分クラスターの赤外分光を行い、この水素結合の配向構造がクラスターサイズに応じて多様に変化することを示した[1]。

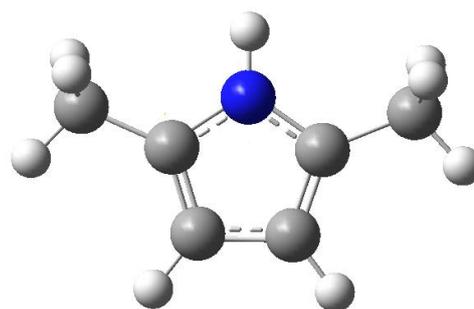


図 1. DMPy の分子構造

本研究では、N-H···O=C 水素結合が持つ柔軟性の更なる系統的理解を目指して、水素結合供与体として図 1 に示す 2,5-ジメチルピロール(DMPy)を適用して、Ac との二成分クラスターの構造解明を行う。メチル基の導入による効果は、DMPy と Ac との間の立体反発や分散相互作用の寄与、そしてメチル基の電子供与性による π 電子密度の増加などが考えられる。これらの効果が、Ac との水素結合やスタッキング相互作用にどのような影響を与えるかを、赤外分光と密度汎関数理論(DFT)により解明する。

【研究手法】DMPy-Ac 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。DMPy 及び Ac の蒸気をヘリウム(2atm)に希釈した混合ガスをパルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2枚の高反射率凹面鏡を真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。差周波混合による波長可変の赤外レーザーをキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出して赤外スペクトルを測定した。二成分クラスターの最適化構造、振動数、結合エネルギーは、M05-2X/6-311++G(d,p)により計算された。ここで振動数のスケールリング因子 0.9384 は DMPy 単量体の値が実測と計算で一致する値である。

【結果と考察】図 2(b)~(e)に DMPy-Ac の混合ガスにより生成されたクラスターの赤外スペクトルを示す。(b)~(e)は Ac の蒸気圧を 4, 6, 8, 12Torr と増加させて測定したものである。比較のために DMPy 自己集合クラスターのスペクトルを図 2(a)に示す。この DMPy のスペクトルに観測された 4 本のバンドは先行研究のものを再現しており[2]、高波数側から単量体~4 量体と帰属した。図 2(b)~(e)のスペクトルには DMPy 自己集合クラスターとは振動数が異なる NH 振動が 3369, 3325 cm^{-1} に観測され、これらを DMPy-Ac 二成分クラスターのバンドと結論

した。混合ガス中の Ac の蒸気圧を増加させた時、 3369cm^{-1} のバンドでは強度変化がないのに対して、 3325cm^{-1} のバンドは蒸気圧に応じてバンド強度が増大している。従って 3369cm^{-1} を $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_1$ (以下、1-1)、 3325cm^{-1} を $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_2$ (以下、1-2) と帰属した。

1-1, 1-2 クラスターの NH 振動は DMPy 単量体 (3505cm^{-1}) からそれぞれ 136 、 180cm^{-1} だけ低波数シフトしている。ここで単量体の NH 振動数に対するシフト率(=NH シフト量)/(単量体 NH 振動数)を算出すると、1-1 で 3.9% 、1-2 で 5.1% という値が得られた。同様のシフト率を Py-Ac の 1-1, 1-2 について計算すると、各々 4.1% 、 5.6% であり、 DMPy-Ac のものとほぼ同じであることがわかった。これは Py-Ac と同様の構造であることを示唆している。

図 3(a), (b) に DFT 計算で得られた 1-1 と 1-2 の最適化構造を示す。1-1 では水素結合型、1-2 では水素結合とスタッキングにより形成される環状型が最安定であることがわかった。これら最適化構造における NH 伸縮振動数を計算すると、それぞれ 3398 、 3354cm^{-1} の値が得られ、実測のものとは 30cm^{-1} 程の差が見られた。しかし、 DMPy 自己集合クラスターの計算結果[2]も合わせて考えると、定性的には実測の振動数をよく再現しているため、それぞれの構造であることを確認した。1-2 クラスターでの Py-Ac と DMPy-Ac の環状構造を比較すると、分子間距離や配向角度に大きな違いは見られなかった。これは Py へのメチル基導入の効果に対して、 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合やスタッキング相互作用の方が強いことを示唆している。

講演では精度レベルを上げた DFT 計算の結果、自然結合軌道(NBO)解析によるドナー=アクセプター相互作用、受容体をジメチルケトンに変えたクラスターの構造についても議論する予定である。

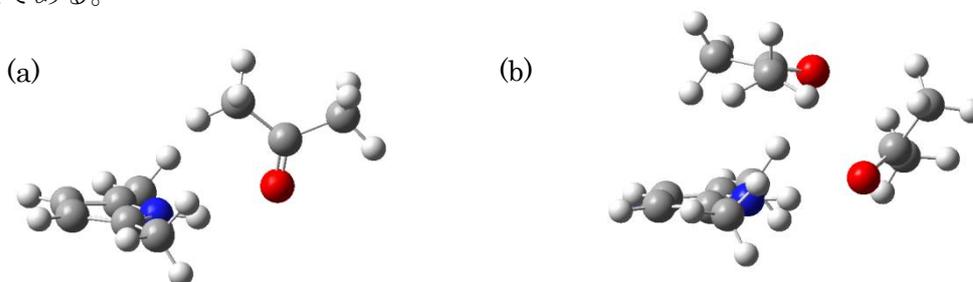


図 3. DFT 計算による $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_1$ と $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_2$ の最適化構造

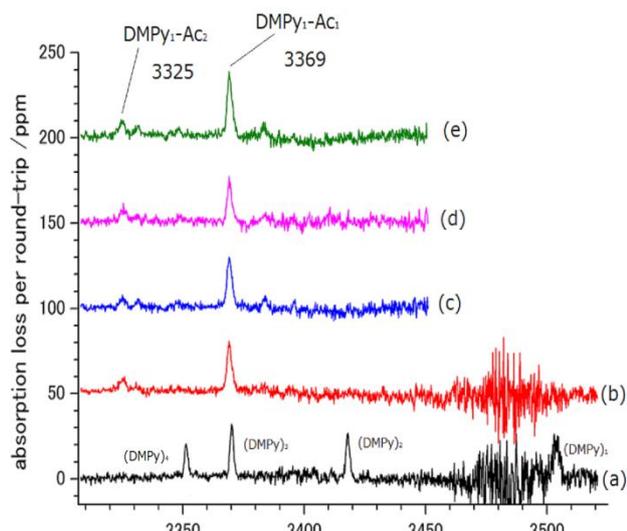


図 2. DMPy-Ac 二成分クラスターの赤外スペクトル

[1]Matsumoto, Iwamoto and Honma, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14 12938–12947

[2]Matsumoto and Honma, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 13962–13971

1P019

CCl₄ のフェムト秒レーザーアシステッド電子回折像の観測と 瞬時的分子構造の決定

(東京大学) ○森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫

Observation of femtosecond laser-assisted electron diffraction of CCl₄ and determination of its instantaneous geometrical structure

(The University of Tokyo) ○Yuya Morimoto, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

【序】 高強度レーザー場中での入射電子と原子や分子の衝突により、電子の運動エネルギーは、散乱前に比べて光子エネルギー ($\hbar\omega$) の整数倍だけ変化する。この散乱過程は、レーザーアシステッド電子散乱 (Laser-assisted electron scattering, 以下 LAES と省略) 過程と呼ばれる。我々は、LAES 過程を応用した超高速気体電子回折法であるレーザーアシステッド電子回折 (Laser-assisted electron diffraction, 以下 LAED と省略) 法を提案し、その実現に向け取り組んできた [1,2]。LAES 過程はレーザー場存在下でのみ起こるため、LAED 法により、レーザーパルスの時間幅だけの瞬時的な分子構造が明らかになると期待されている。本研究では、フェムト秒レーザーパルスを用いた、CCl₄ による LAED パターンの観測結果を示すと共に、その回折パターンが室温における CCl₄ の構造パラメーターを用いたシミュレーションによって再現されることを報告する。

【実験】 図 1 に実験装置の概略を示す。チタン・サファイアレーザーの第三次高調波 ($\lambda = 267$ nm, $\tau = 15 \pm 2$ ps) を利用した光電陰極型電子銃で、単色電子パルス ($E = 1000$ eV) を生成する。電子パルスと CCl₄ 漏れ出し分子線 (室温), 高強度レーザーパルス ($\lambda = 800$ nm, $\hbar\omega = 1.55$ eV, $\tau = 520 \pm 50$ fs, $I_{\text{peak}} = 6 \times 10^{11}$ W/cm², 直線偏光) は散乱点で互いに直交する。電子パルスと高強度レーザーパルス間の遅延時間 (Δt) は、第三次高調波の光路に設置した遅延ステージによって調整され、 $\Delta t = 0$ は遅延時間を掃引しながら、LAES 信号強度を測定することにより決定した。散乱電子は分析器入口のスリットで切り出された後、トロイダル型電子エネルギー分析器にて、運動エネルギー分布および散乱角度分布が分析され、位置敏感型検出器により計数法検出される。

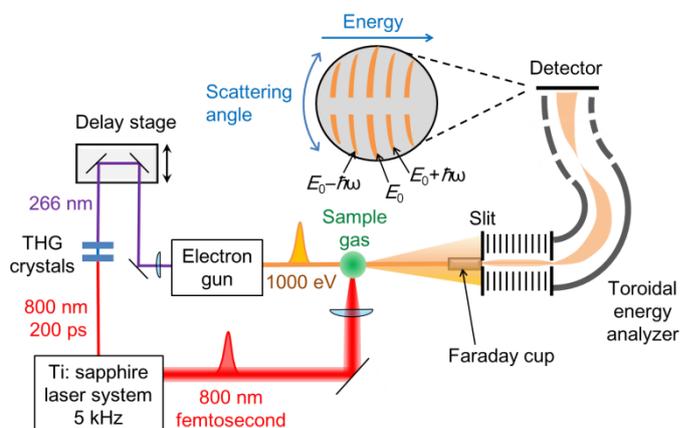


図 1. 装置概略図。検出可能なエネルギー変化の範囲は -4 から $+4$ eV, 散乱角度の範囲は 2.5° から 12.5° , エネルギーと散乱角度の分解能はそれぞれ 0.4 eV と 1° である。

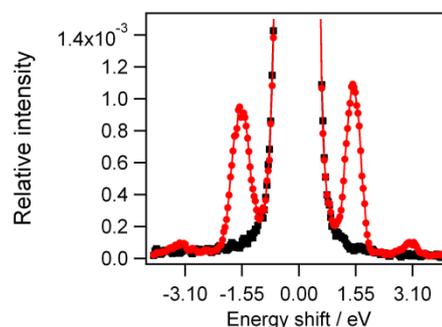


図 2. 散乱電子のエネルギースペクトル。赤丸が $\Delta t = 0$ ps, 黒四角が $\Delta t = +70$ ps の場合である。横軸は入射電子のエネルギー $E = 1000$ eV からの変化量である。信号強度は弾性散乱信号 ($\Delta E = 0$ eV) のピーク強度によって規格化されている。

【実験結果】運動エネルギーごとに散乱角度分布を積分して得た、散乱電子のエネルギースペクトルを図2に示す。赤丸と黒四角はそれぞれ、電子パルスとレーザーパルスの重なりが最大の場合 ($\Delta t = 0$ ps) と、無視できるほど小さい場合 ($\Delta t = +70$ ps) の散乱電子信号を表している。比較のために、信号強度は弾性散乱 ($\Delta E = 0$ eV) のピーク強度で規格化されている。 $\Delta t = 0$ ps のエネルギースペクトルには、 $E = \pm \hbar\omega$ および $\Delta E = \pm 2\hbar\omega$ に LAES 過程由来の信号が観測された。一方で $\Delta t = +70$ ps のエネルギースペクトルには LAES 信号は観測されず、LAES 過程がレーザー場存在下でのみ起こることを示している。

図3(a)に $\Delta E = +\hbar\omega$, (b)に $\Delta E = -\hbar\omega$ における散乱角度分布を赤丸で示す。 $\Delta E = +\hbar\omega$, $\Delta E = -\hbar\omega$ とともに、散乱角度 5.5° 付近で極小値, 9.0° 付近で極大値を取る明確な干渉縞を観測した。この極小, 極大値を取る散乱角度は、異なる条件 ($I_{\text{peak}} = 1.7 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$) で行った前回の結果 [3]と一致しており、干渉縞が分子の幾何学的構造に由来すると考えられる。

【シミュレーション】 CCl_4 の LAES 散乱角度分布に現れた干渉縞が、分子の幾何学的構造に由来することを裏付けるために、シミュレーションとの比較を行った。シミュレーションには、LAES 散乱角度分布を与える Kroll-Watson 近似 [4]と、気体電子回折法で回折パターンの計算に用いられる独立原子モデルを用いた。ただし、本研究で観測するような小角散乱領域では、独立原子モデルは定量的に良いモデルではなく、実験値とのずれが存在することが知られているため [5]、その主な原因である入射電子による偏極の効果と、化学結合による分子内電子密度分布の変化の効果を補正として加えた。図3青線で計算の結果を示す。なお、室温における CCl_4 分子の構造パラメーターには、文献 [6]の値を用いた。シミュレーションの結果は、実験で観測された極小, 極大の位置を再現するだけでなく、定量的にも良い一致を示した。

【結論】 CCl_4 の構造パラメーターを用いたシミュレーションにより、実測の LAED パターンを再現することに成功した。このことは、LAED をプローブとして用いれば、気体分子の幾何学的構造が変化する過程を、フェムト秒の時間分解能で時々刻々追跡できることを示している。

【参考文献】

- [1] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [2] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [3] 森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫, 第6回分子科学討論会, 口頭発表, 講演番号 3A12.
- [4] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).
- [5] M. Fink, K. Jost, and D. Herrmann, *J. Chem. Phys.* **63**, 1985 (1975).
- [6] Y. Morino, Y. Nakamura, and T. Iijima, *J. Chem. Phys.* **32**, 643 (1960).

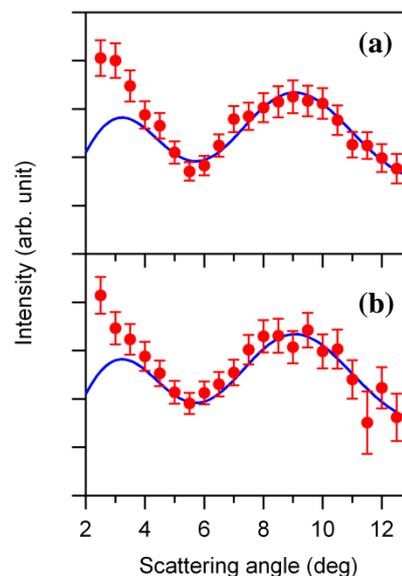


図3. CCl_4 による LAES 電子の散乱角度分布. 赤丸は実験値, 青色実線は室温における CCl_4 の構造パラメーターを用いたシミュレーション結果. (a), (b)はそれぞれ $\Delta E = +\hbar\omega$, $\Delta E = -\hbar\omega$ の場合を表している.