

(トリフルオロメキシ)ベンゼン誘導体の電子スペクトル：  
回転異性体の同定と特異的な振電構造

(青山学院大・理工) ○磯崎 輔, 安田 遼一, 鈴木 正

Electronic spectra of (trifluoromethoxy)benzene derivatives: An identification of  
rotational isomer and anomalous vibronic structures

(Aoyama Gakuin Univ.) Tasuku Isozaki, Ryoichi Yasuda, Tadashi Suzuki

【序】

ベンゼン環に OCH<sub>3</sub> 基を置換したアニソールは S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> 状態共に, *planar* 体が唯一の安定構造であることが知られている. 一方, OCF<sub>3</sub> 基を置換した(トリフルオロメキシ)ベンゼン(TFMB)は *perpendicular* 体が最安定構造であると示唆されている(図 1). これまでに, マトリックス単離赤外分光法, マイクロ波分光法, 気相電子線回折や理論計算による研究が行われてきた.

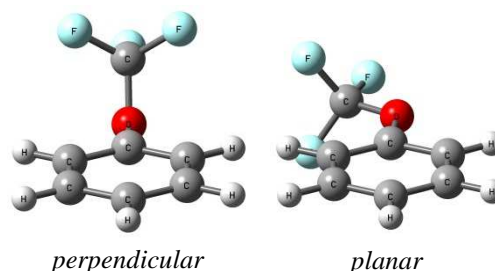


図 1. TFMB の分子構造.

*perpendicular* 体の存在に加えて, 平面構造である *planar* 体も共存する可能性が報告されているが, 最安定構造及び回転異性体の存在比について現在でも議論が続いている.

我々は, 分光学的見地から回転異性体の分子構造を明らかにするため, ジェット冷却した TFMB の電子スペクトルを測定した[1]. TFMB の単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを振動数計算結果と比較したところ, よい一致を示したのは *perpendicular* 体であった. したがって, 観測された異性体は *perpendicular* 体であると帰属された. しかし, *planar* 体の振動数との違いはわずかであり, 量子化学計算による振動数の比較のみからでは *perpendicular/planar* 体の帰属に曖昧さが残ってしまう. 本研究では, TFMB に配向性を持つ置換基を導入し, その分子における回転異性体の存在比を評価することで OCF<sub>3</sub> 基の配座が明らかになると考えた. TFMB の *p*-位に OH 基を置換した *p*-(トリフルオロメキシ)フェノール(TFMP)について, 超音速ジェット中で電子スペクトルの測定を行った.

【実験】

試料をキャリアガス(Ar または Ne)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. Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波を, ジェット流に対して垂直方向から照射した. 励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し, 蛍光励起(FE)スペクトル, SVLF 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.

【結果と考察】

図 2 に TFMP の FE スペクトルを示す. 36022, 36826 cm<sup>-1</sup> に強度の大きいバンドが観測された. 36022 cm<sup>-1</sup> より低波数領域ではバンドは観測されなかった. 36022, 36826 cm<sup>-1</sup> のバンドを励起して SVLF スペクトルを測定した(図 3). いずれのスペクトルでも励起波長での信号強度は弱く, ブロードな発光が観測された. これは, 電子励起状態の振動準位へ遷移した後に起こる, 分子内振動エネルギー再分配(IVR)が原因と考えられる. IVR が観測されたことから, 36022, 36826 cm<sup>-1</sup> のバンドは

0-0 バンドではない。SVLF スペクトルの解析から、 $36022$ ,  $36826 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは C-C-C 面内変角振動モード  $12_0^1$ ,  $12_0^2$  とそれぞれ帰属された。つまり、これらのバンドは同一の分子種に由来することがわかった。

以上の結果から、TFMB 誘導体における  $\text{OCF}_3$  基の配座について考察を行う。TFMP において  $\text{OCF}_3$  基の安定配座が *planar* 体であれば、*p*-位の OH 基の配向の違いにより *cis*, *trans* 体由来するバンドが同程度の強度で観測されるはずである。一方、安定配座が *perpendicular* 体であれば、FE スペクトルには 1 種類の異性体みのバンドが観測されるはずである。TFMP の FE スペクトルでは 1 種類の異性体みのバンドが観測されたことから、 $\text{OCF}_3$  基の安定配座は *perpendicular* 体であると結論できる。つまり、TFMB においても *perpendicular* 体が最安定構造であると考えられる。

TFMP の電子スペクトルでは、通常の芳香族分子では見られない振電構造が観測された。以下のことが挙げられる。(i) 十数  $\text{cm}^{-1}$  間隔の低波数振動プログレッションが観測された、(ii) TFMB では観測された 0-0 バンドが、TFMP では観測されなかった。(i) について、アニソールではこのような低波数振動プログレッションは観測されない。これらの低波数振動プログレッションは  $\text{CF}_3$  基の内部回転モードと帰属された。(ii) について、気相中における TFMP の吸収、蛍光励起スペクトルの測定から、0-0 バンドは吸収強度を持たないことがわかった。(i), (ii) の結果はいずれも、電子励起前後における平衡構造の違いが大きく関与しているものと考えられる。このように、TFMB 誘導体の電子スペクトルでは特異的な振電構造が観測され、 $\text{OCF}_3$  基を置換した分子に特徴的な現象として非常に興味深い。

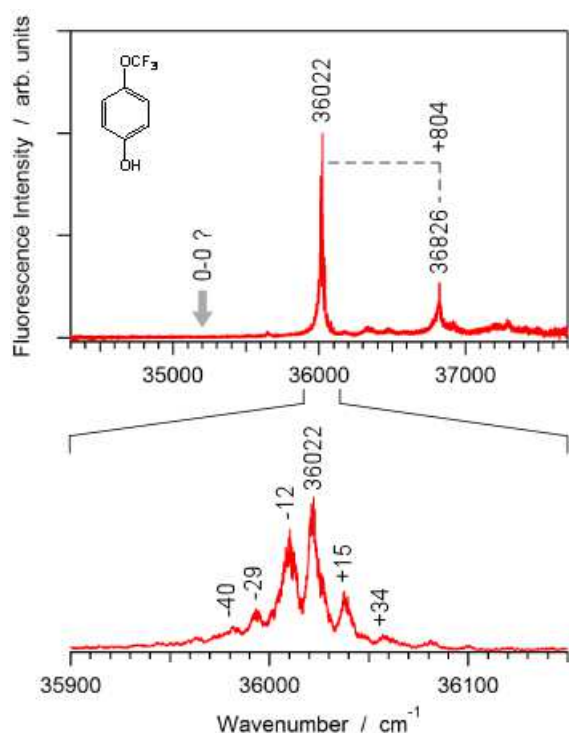


図 2. ジェット冷却した TFMP の FE スペクトル。

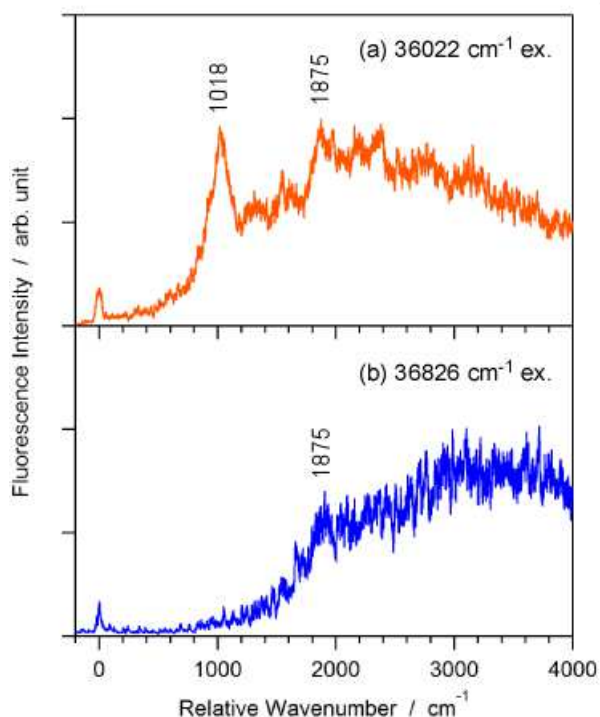


図 3. TFMP の (a)  $36022 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $36826 \text{ cm}^{-1}$  励起による SVLF スペクトル。

Ref. [1] 磯崎 輔, 大砂直矢, 鈴木 正, “ジェット冷却したトリフルオロメキシベンゼンの蛍光スペクトルと  $\text{CF}_3$  基内部回転”, 第 6 回分子科学討論会 2P002, (2012) 東京。

3P002

$^{15}\text{NO}_3$ ,  $^{14}\text{NO}_3$  の  $\nu_3+\nu_4$  状態に関する FTIR 分光と  
振動回転相互作用の解析

(岡山大院<sup>1</sup>, 名古屋大 STE 研<sup>2</sup>, 広島市大<sup>3</sup>) 川口 建太郎<sup>1</sup>, 藤森 隆彰<sup>2</sup>,  
唐 健<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>3</sup>

FTIR spectroscopy on the  $\nu_3+\nu_4$  states of  $^{15}\text{NO}_3$  and  $^{14}\text{NO}_3$ , and  
analysis of vibration-rotation interaction

(Okayama Univ.<sup>1</sup> Nagoya Univ.<sup>2</sup> Hiroshima City Univ.<sup>3</sup>) Kentraou  
Kawaguchi<sup>1</sup>, Ryuji Fujimori<sup>2</sup>, Jian Tang<sup>1</sup>, Takashi Ishiwata<sup>3</sup>

【序】平面  $D_{3h}$  対称性を持つ  $\text{NO}_3$  には 4 つの基準モードがあり、そのなかで 3 つ ( $\nu_2$ : out of plane,  $\nu_3$ : 縮重 stretching,  $\nu_4$ : 縮重 bending) が赤外活性である。許容遷移の中では通常、基音が最も強い赤外吸収強度を示すが、この分子では  $\nu_3$  基音が観測できないほど弱く、最も強く観測されるのは  $\nu_3+\nu_4$  の結合バンドであるという強度異常が見いだされている。本研究では、フーリエ変換型分光により測定した  $^{15}\text{NO}_3$  の  $\nu_3+\nu_4$  と  $\nu_3+\nu_4-\nu_4$  バンドの解析結果について報告するとともに、その強度異常について考察する。 $\nu_3+\nu_4$  バンドは以前 [1]、ダイオードレーザー分光により 6 1 本の遷移が測定解析されバンドオリジン  $1472\text{ cm}^{-1}$  が報告されているが、摂動を含む詳しい解析は報告されていない。

【実験】  $\text{NO}_3$  ラジカルは、マイクロ波放電により生成した F 原子と、 $\text{HNO}_3$  の反応により得た。生成した  $\text{NO}_3$  ラジカルを多重反射型吸収セルに導入し、フーリエ変換型赤外分光器 Bruker IFS120HR を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。測定中は He-Ne レーザーを用いて  $\text{NO}_3$  ラジカルの生成をモニターし (光路長 3 m)、常時 9~10 % 程度の吸収があるように  $\text{HNO}_3$  の流量を調整した。

【観測スペクトルと解析】  $^{14}\text{NO}_3$  の  $\nu_3+\nu_4$  バンド [2] に比べて、 $^{15}\text{NO}_3$  では大きな摂動がいくつかの  $K$  (分子回転の角運動量  $N$  の分子軸方向の成分) を持つ遷移で見いだされた。摂動の相手の振動準位としては  $\nu_2+2\nu_4$  がエネルギー的に近いが  $\nu_3+\nu_4$  との間には直接のコリオリ相互作用行列要素 ( $\Delta\nu_2=1, \Delta\nu_3(\Delta\nu_4)=1$ ) はない。しかし、非調和項  $k_{344}Q_{3\pm}Q_{4\pm}^2/6$ ,  $k_{444}Q_{4\pm}^3/6$   $k_{444}$  により波動関数の混合が生じ、 $\nu_3+\nu_4$  は  $3\nu_4$  と  $\nu_3+2\nu_4$  の性質をもつことになり、 $\nu_2+2\nu_4$  と相互作用する。それらを考慮することにより、多くの振動回転線を帰属、解析できるようになった。図 1 に相互作用を示す。解析の結果、 $\nu_2+2\nu_4$  状態 ( $l=0$ ) が  $\nu_3+\nu_4$  E 状態の  $7.11\text{ cm}^{-1}$  上に存在していることがわかった。また相互作用定数  $k_{344}$  が  $-248\text{ cm}^{-1}$  と決まり、Stanton [3] の予想  $-463\text{ cm}^{-1}$  よりはかなり小さいが理論予想の許容範囲であると考えられる。 $\nu_3+\nu_4-\nu_4$  ホットバンドは本実験で初めて観測された。最初  $\nu_4$  E' から  $\nu_3+\nu_4$  E' 状態への遷移が帰属でき、 $\nu_4$  E' の分子定数が定まり、それを基に  $\nu_4$  基音のスペクトルが解析できた [4]。また  $\Delta K=3$  の combination differences より回転定数  $C$  が決定できた。 $\nu_3+\nu_4-\nu_4$  の 2 つの A' 状態への帰属は最初  $^{14}\text{NO}_3$  の様に  ${}^P P(N, K)$  は  $l_3=-1, l_4=1 \leftarrow l_3=0, l_4=1$ ,  ${}^R R(N, K)$  は  $l_3=1, l_4=-1 \leftarrow l_3=0, l_4=-1$  としていたが、 ${}^P P(N+1, K+1)$  と  ${}^R R(N-1, K-1)$  から得られる  $\nu_3+\nu_4$  の状態の  $N, K$  準位のエネルギーが測定誤差内で一致していた。そこで観測されている A' 状態は一つであると仮定した。しかし、もう一つの A' 状

態への遷移は帰属できなかった。理由として以下に述べるように強度が弱くなっていると考えられる。観測されたA'状態は2つの $l=0(l_3+l_4=0)$ 波動関数の+結合に対応していたのでA<sub>2</sub>'と帰属した。(基底電子状態A<sub>2</sub>')

同様の解析法を<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>の $v_3+v_4$ バンドへ適用した。以前の $v_3+v_4-v_4$ ホットバンドのPP(N,K)のN, K帰属を3変化させることにより、一つのA'状態が観測されているとした。<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>では摂動をおよぼす準位とのエネルギー差は17.42 cm<sup>-1</sup>となり、<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>に比べて摂動の効果は小さいが、これまでのフィットで必要であった高次の遠心力歪み定数[2]が摂動を考慮することにより不要になった。

基底電子状態は非縮重ながら、E'振動状態では、スピン軌道相互作用定数が存在する。それは振電相互作用によると考えられ、相互作用を $h_3(q_e^+ Q_3^- + q_e^- Q_3^+) + h_4(q_e^+ Q_4^- + q_e^- Q_4^+)$  で表し、基底状態にB<sup>2</sup>E'の性質を取り入れることにより説明できる。その混合を $v_3$ 基音の遷移モーメントの見積もりに適応すると、 $|\Lambda, \Sigma\rangle |v_3^{13} v_4^{14}\rangle$  表記で

$$\langle \Psi(X, v_3=1) | \mu | \Psi(X, v_3=0) \rangle = \langle 0, 1/2 | \langle 1^0 0 | \mu_{\text{vib}} | 0, 1/2 \rangle | 0^0 0 \rangle - h_3 / \Delta E [\langle 1, 1/2 | \langle 0^0 0 | \mu_{\text{ele}} | 0, 1/2 \rangle | 0^0 0 \rangle + \langle 1, 1/2 | \langle 1^0 0 | \mu_{\text{ele}} | 0, 1/2 \rangle | 1^0 0 \rangle] \quad (1)$$

ここで $\Delta E$ は励起電子状態B<sup>2</sup>E'とのエネルギー差、 $\mu_{\text{vib}}$ と $\mu_{\text{ele}}$ はそれぞれ振動、電子遷移のモーメントである。NO<sub>3</sub>のB-X電子遷移は0-0バンドが最も強く、次に目立つのは $v_1$ のprogressionであることを考慮して式(1)には他の項は含めていない。式(1)の第2項と3項がほぼ同じと考え、 $\mu_{\text{vib}} = -2h_3 / \Delta E \mu_{\text{ele}}$ なら $v_3$ 基音が弱いことを電子遷移強度と振動遷移強度の相殺として理解できる。一方 $v_4$ が励起された $v_3+v_4-v_4$ バンドでは $v_4$ による混合が起き、ホットバンドの強度がB<sup>2</sup>E'(0000)-X<sup>2</sup>A'(0011)電子遷移からのintensity borrowingとして説明できる。その際、各振電状態への遷移強度はA<sub>2</sub>'>E'>A<sub>1</sub>'とA<sub>1</sub>'への遷移が他に比べて非常に弱く予想されていて[5]、またレーザー励起スペクトルでもA<sub>1</sub>'への遷移は観測されていない。そのことが $v_3+v_4-v_4$ バンドでA<sub>1</sub>'への遷移が弱くて見えていない理由となる。【文献】 [1] Ishiwata et al. JCP, **82**, 2196(1985), [2] Kawaguchi et al. JMS **268**, 85(2011), [3] Stanton, Mol. Phys. **107**, 1059(2009), [4] Fujimori et al. JMS **283**, 10(2013), [5] Stanton, JCP, **126**, 134309, 2007

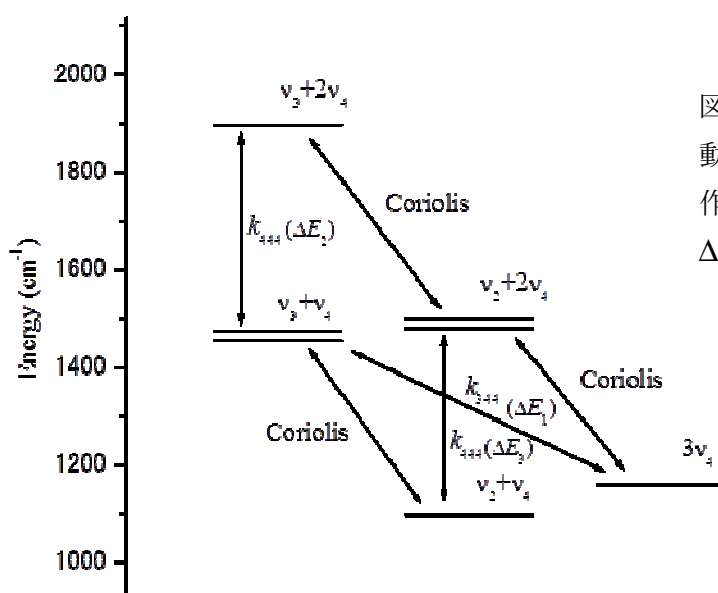


図1.  $v_3+v_4$  状態に関する振動回転相互作用、コリオリ相互作用:  $\Delta v_2=1$  と  $\Delta v_3=1$  または  $\Delta v_4=1$  非調和項:  $k_{344}, k_{444}$

二重試料高分解能赤外発光分光による  
GaH スペクトルの観測と non-Born-Oppenheimer 解析  
(城西大院・理<sup>1</sup>, 城西大・理<sup>2</sup>)  
○伏見 直樹<sup>1</sup>, 石塚 雅直<sup>2</sup>, 堀合 公威<sup>1</sup>, 上原 博通<sup>1</sup>

High-resolution infrared emission spectrum of GaH and the non-Born-Oppenheimer analysis  
(Josai Univ. Sch.Sci<sup>1</sup>, Josai Univ. Fac.Sci<sup>2</sup>)  
○Naoki Fushimi<sup>1</sup>, Masanao Ishiduka<sup>2</sup>, Kouji Horiai<sup>1</sup>, Hiromichi Uehara<sup>1</sup>

【序】我々が導いた non-Born-Oppenheimer Hamiltonian は、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>

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

ここで

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

(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 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>2)</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と、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、GaH 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 GaH 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  $N_2O$   $\nu_1$  band と OCS  $\nu_3$  band で行なった。GaH の発光を分光器に導入した後、 $N_2O$  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。

GaH は、金属 Ga 23 g 高温セルの加熱部中央にアルミナポートに入れて設置し、加熱排気後  $H_2$  Gass を 13 kPa と共に充填した高温試料セルを 1700 °C に加熱して生成し観測した。分解能  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 200 回の結果を図 2 に示した。図 2 のスペクトルは MCT 検出器を用いて観測され、標準セルがない状態の GaH の発光を上、

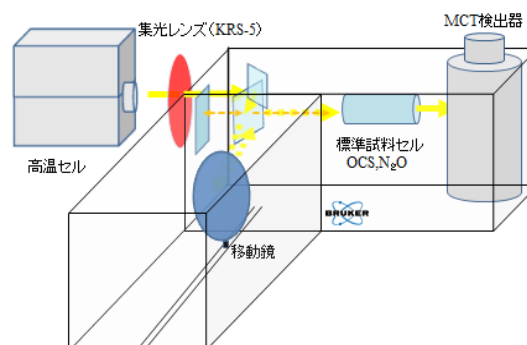


図1. フーリエ変換分光光度計の二重試料観測系の模式図

標準セルを入れた同時測定のスぺクトルを下に示した。GaHの発光とN<sub>2</sub>O, OCS吸収スペクトルは、囲みで示している。

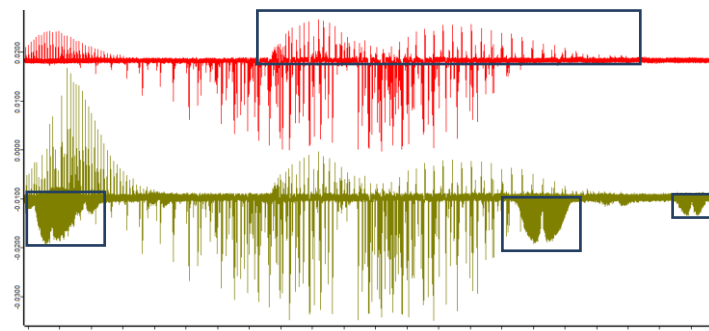


図2. GaHの発光スペクトルとN<sub>2</sub>O,OCSの吸収スペクトル

【解析・結果】GaH, N<sub>2</sub>O, OCSのスペクトル観測値の波数は、全てOPUSのVoigt線形fitで決定した。N<sub>2</sub>O, OCSの標準波数の値は、

NISTのAtlas and Wavenumber Tablesを用い、決定した分光器の値と比較した。図3にN<sub>2</sub>Oスペクトルに対するObs-Standardを示した。この較正曲線は直線であり、fitのσは0.00030 cm<sup>-1</sup>である。図4.は、OCSのObs-Standardを示した。

N<sub>2</sub>O標準スペクトル 1250 cm<sup>-1</sup>

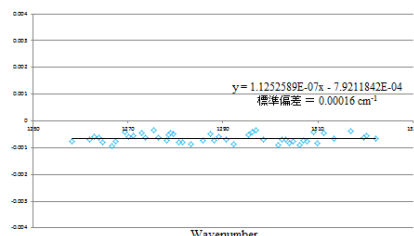


図3. 波長較正曲線

OCS標準スペクトル 2030 cm<sup>-1</sup>

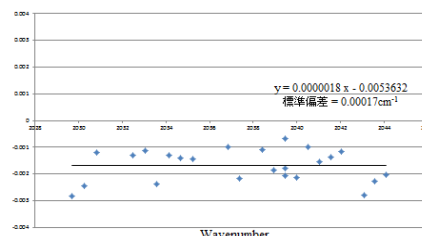


図4. 波長較正曲線

GaHの発光の値はこの較正曲線により較正した。<sup>69</sup>GaH v = 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

と比較した結果を図4に示した。今回の測定誤差はN<sub>2</sub>Oスペクトルが±0.00030 cm<sup>-1</sup>であるから、GaH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。

今回測定し波数較正したGaHのスペクトルを用いて、Loomis-Wood図を描いたのが図5である。左右いずれも<sup>69</sup>GaHのv = 1 - 0 bandのLoomis-Wood図で、左は、J.M. Campbellらの報告値<sup>3)</sup>を用いて描いたもので、Jが大きいところで直線からずれており、右は、F. ITOの報告値を用いて描いたもので、Jが大きいところまで直線を示している。また、<sup>69</sup>GaHのv = 1 - 0 bandシリーズの左に<sup>71</sup>GaHのv = 1 - 0 bandのシリーズが確認できる。

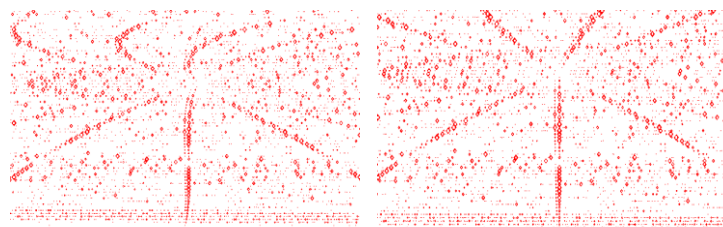


図5. GaHの1-0 band Loomis Wood 図

左は、J.M. Campbell らの、右は、F. ITO らの定数を用い

この結果は、F. ITOの報告値がよ

り正確であることを示している。そこでF. ITOらの値<sup>4)</sup>を用いて<sup>69</sup>GaHスペクトルのv = 1 - 0 bandからv = 4 - 3 bandのLoomis-Wood図を描き確認したシリーズから帰属を行った。同様に<sup>71</sup>GaHのスペクトルの帰属を行い<sup>69,71</sup>GaH Δv = 1 bandについて(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。

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

2) 堀合, 野口, 上原, 分子構造総合討論会 (静岡) 2006 年, 4P098

3) J.M. Campbell, M. Dulick, D. Klapastein, J.B. White, and P.F. Bernath, J. Chem. Phys., 99, 8379 (1993).

4) F. ITO, T. NAKANAGA, H. TAKEO, and H. JONES, J. Mol. Spectrosc., 164, 379 (1994).

## トリフルオロ酢酸メチルの $\text{CF}_3$ 基大振幅振動における 分子振動の非調和性の影響

(上智大院・理工<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>) ○石川敦士<sup>1</sup>, 久世信彦<sup>1</sup>, 河野麻帆<sup>1</sup>, 小林孝行<sup>1</sup>, 辻武正<sup>2</sup>,  
竹内浩<sup>2</sup>, 小中重弘<sup>2</sup>

Anharmonicity of the molecular vibration in the large amplitude motion  
for the  $\text{CF}_3$  group in methyl trifluoroacetate

(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>) ○Atsushi Ishikawa<sup>1</sup>, Nobuhiko Kuze<sup>1</sup>, Maho Kohno<sup>1</sup>, Takayuki Kobayashi<sup>1</sup>, Takemasa Tsuji<sup>2</sup>, Hiroshi Takeuchi<sup>2</sup>, Shigehiro Konaka<sup>2</sup>

【序】トリフルオロメチル( $\text{CF}_3$ )基はその強力な電子吸引力によってマテリアルサイエンスや薬学、農薬などの分野で重要な置換基である。 $\text{CF}_3$ 基とメチル( $\text{CH}_3$ )基を持つトリフルオロ酢酸メチルの気相での構造はこれまでマイクロ波分光(MW) [1]および気体電子回折(GED) [2]より、Fig. 1 に示す *anti* 型のみが報告されている。我々はこの分子について GED データを観測し回転定数との併用解析を試みたが[3]、以前の結果との再現性が見られなかった。これはデータ解析にあたって用いた分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項の値に問題があると考えられた。また解析結果から  $\text{CF}_3$  基の大振幅振動を考慮した解析を試みる必要があることが示唆された。そこで本研究では分子振動の非調和性を考慮した振動補正項の計算を行い、 $\text{CF}_3$  基の内部回転を考慮したデータ解析を行うことで、分子振動の取り扱いの違いが GED データ解析の結果にどのような影響をもたらすかを比較検討することを目的とした。また回転定数との併用解析についても再検討を行った。

【実験】GED の実験は加速電圧 39 kV, カメラ距離 244.7 mm, ビーム電流 1.7  $\mu\text{A}$ , ノズル温度 294 K のもとで市販の試料を用い、回折像を測定した。電子線の波長は同時に測定した  $\text{CS}_2$  の回折像から決定した。回転スペクトルの測定は 100 kHz 矩形波 Stark 変調型マイクロ波分光器を使用し、測定周波数領域 28-40 GHz、試料圧 20 Pa、試料温度 298 K で吸収線を観測した。

【結果と考察】GED データ解析に先立ち *ab initio* 及び DFT 計算を行った。MP2/6-311++G(*d,p*), MP2/cc-PVTZ, B3LYP/6-311++G(*d,p*)レベルで構造最適化および  $\text{CF}_3$  基と  $\text{CH}_3$  基の内部回転が

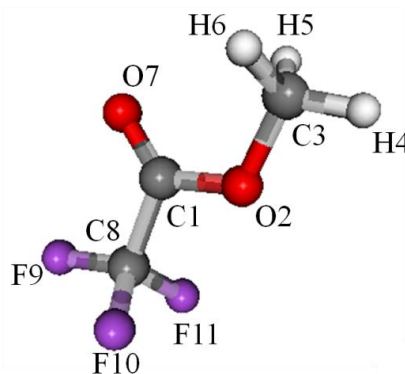


Fig. 1 トリフルオロ酢酸メチル

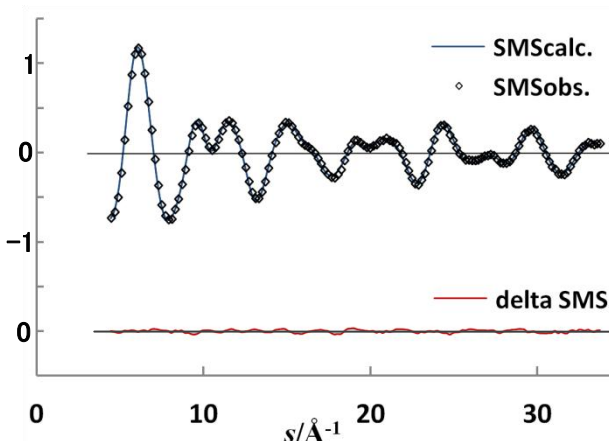


Fig. 2 分子散乱強度曲線

テンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また MP2/6-31G(*d,p*)レベルで振動計算を行い、2次と3次の力の定数を求めた。これらの値をもとに V. A. Sipachev による SHRINK プログラム[4]を使って、分子内の原子対に対応する分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項を計算した。この計算からは 1 次近似(調和振動近似:  $r_0$  構造への変換), 2次近似( $r_{hi}$  構造[4]への変換),

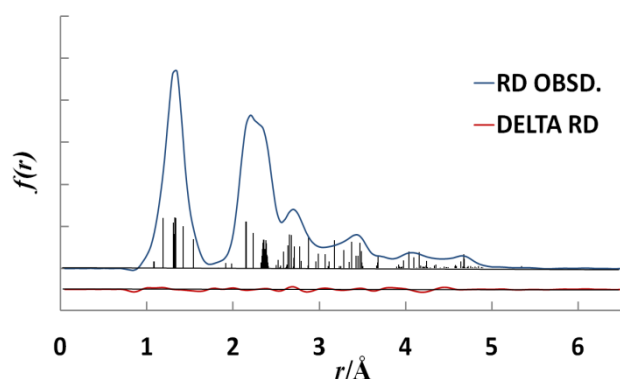


Fig. 3 動径分布曲線

非調和補正( $r_0$  構造への変換)の振動補正項を求めた。GED データ解析では分子散乱強度 ( $sM(s)$ , Fig. 2)に対する最小二乗解析を行い、構造パラメーターの値を得た。実験データからはすべての構造パラメーターの値を決定できないので、量子化学計算の結果を参考にして構造パラメーター間の従属関係を規定した。解析にあたっては(i) 3通りの量子化学計算, (ii) SHRINK で計算した3通りの補正項, (iii) 小振幅振動の仮定または  $CF_3$  基の大振幅振動, (iv) 回転定数との併用解析の4点を考慮し、どの解析モデルが最も実験値を満足し、妥当な構造パラメーターが得られるかを比較検討した。なお大振幅振動を扱った解析では  $CF_3$  基の内部回転ポテンシャルを  $V = \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\phi)$  と仮定し、ポテンシャルパラメーター  $V_3$  も最小二乗パラメーターに加えた。

その結果、B3LYP/6-311++G(*d,p*)レベルに基づく構造パラメーターの束縛条件と2次近似の振動補正項を用い、GED データのみの解析で大振幅振動を考慮したモデルが现阶段で最も実験データを再現していることがわかった。その時の動径分布曲線を Fig. 3 に、また解析で得られた主要な構造パラメーターの値を Table 1 に示す。ポテンシャルパラメーター  $V_3$  は 5.0(5) kJ/mol と求められた。これは量子化学計算によって計算された値よりも2倍以上大きい、それでも小振幅振動の解析結果よりも妥当な結果を与えていると考えられる。しかし以前の GED データ[2]と値が異なる構造パラメーターも一部あるため、解析プログラムのコードを一部書き換え、以前の研究で採用されていた独立パラメーターの定義で解析を行い、構造パラメーター間の相関について検討する予定である。

Table 1 構造パラメーター

Bond length/Å	This work	Ref. 2
C 1 - O 2	1.310 ( 2)	1.328 ( 2)
O 2 - C 3	1.422	1.444 ( 3)
C 3 - H 4	1.089 ( 6)	1.089 ( 4)
C 3 - H 5	1.092	1.089
C 1 - O 7	1.188 ( 1)	1.208 ( 2)
C 1 - C 8	1.540 ( 2)	1.544 ( 2)
C 8 - F 9	1.336	1.341 ( 2)
C 8 - F 11	1.323 ( 1)	1.329 ( 3)
Bond angles/°		
C 1 - O 2 - C 3	118.2 ( 4)	112.6
O 2 - C 3 - H 4	99.2 (12)	106.6 ( 8)
O 2 - C 3 - H 5,6	104.0	111.2 ( 6)
O 2 - C 1 - O 7	127.0 ( 3)	126.5
O 7 - C 1 - C 8	121.9	122.1 ( 4)
O 2 - C 1 - C 8	111.1 ( 3)	111.4 (10)
C 1 - C 8 - F 9,10	110.9	111.0 ( 2)
C 1 - C 8 - F 11	110.7 ( 1)	106.6 ( 8)

The figures in parentheses are the estimated standard deviations of the last digits.

【参考文献】 [1] G. I. L. Jones et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **70**, 100-112 (1974). [2] M. E. D. Lestard et al., *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 2053-2062(2009). [3] N. Kuze et al., 15th European Symposium on Gas Electron Diffraction, Frauenchiemsee, Germany, June 2013, p. 58. [4] V. A. Sipachev, *Struct. Chem.*, **11**, 167 (2000).



3P005

## Ultraviolet Absorption Spectra of N<sub>3</sub> in Solid Nitrogen

(NSRRC, Taiwan<sup>1</sup>, Caltech, USA<sup>2</sup>)

Yu-Jong Wu,<sup>1</sup> Shiang-Jiun Chiang,<sup>1</sup> Tzu-Ping Huang<sup>1</sup>, and Wei-Chen-Chen<sup>2</sup>

**[Introduction]** Molecular nitrogen (N<sub>2</sub>) is known to be abundant in the atmospheres of Earth, Titan, Triton, and Pluto in the solar system and also has been found to dominate as surface ices on several trans-Neptunian objects (TNOs), such as Triton, Pluto, and Eris. The study of excitation of N<sub>2</sub> is particularly important in understanding the related nitrogen chemistry of these planetary atmospheres and icy surfaces. In our previous work, we have investigated the effect of secondary electrons generated by irradiation of pure N<sub>2</sub> ice with 500-eV electrons and the recorded IR and UV spectra clearly showed the formations of N<sub>3</sub> and N<sub>3</sub><sup>+</sup> [1]. In the present work, gaseous N<sub>2</sub> was bombarded with 250 or 1000-eV electrons and then followed by condensation onto the cold target to form a N<sub>2</sub> ice. The IR absorption spectra of the icy sample were recorded to identify the radiolysis products and the UV absorption spectra of the same matrix sample were subsequently recorded for comparison with the recent astronomic observations of Titan and Pluto in the UV spectral region.

**[Experiment]** A nickel-plated copper flat cooled to 10 K served as a cold substrate for matrix samples. The substrate was cooled with a ARS DE-204 closed-cycle helium refrigerator system and a turbomolecular pump provided the cryo-chamber vacuum, which was backed with a scroll pump, typically yielding a pressure of less than  $1 \times 10^{-8}$  Torr. The IR absorption spectra were recorded with a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer (Bruker, Vertex 80) equipped with a KBr beamsplitter and a Hg-Cd-Te detector (cooled to 77 K), covering the spectral range of 500–4000 cm<sup>-1</sup>. For measurement of far-UV spectra of matrix samples covering the spectral region 110–350 nm, the UV light was dispersed with a 6-m monochromator on the high-flux beam line at National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC). A spectral resolution of 0.1 nm was used with an accuracy of  $\pm 0.1$  nm in the measurements of spectral positions. An electron gun (Kimball Physics, Model EFG-7) generated electron beams with energy of 250 and 1000 eV and beam current of 200  $\mu$ A for electron bombardment of gaseous N<sub>2</sub> during matrix deposition.

**[Result and Discussion]** The IR spectra recorded after electron bombardment of gaseous N<sub>2</sub> during deposition show the absorption features of N<sub>3</sub> at 1657.6 and

1652.4  $\text{cm}^{-1}$  assigned to the asymmetric stretching ( $\nu_3$ ) mode of  $\text{N}_3$  and weak peaks at 2003.3 (2005.7)  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the asymmetric stretching ( $\nu_3$ ) mode of  $\text{N}_3^-$ . In addition, green luminescence was observed during matrix deposition indicating the  $\text{N}(^2\text{D})$  atoms were produced via radiolysis and subsequently relaxed to  $\text{N}(^4\text{S})$ . We found no absorption appearing around 1170  $\text{cm}^{-1}$  relating to the formation of  $\text{N}_3^+$ .

The UV absorption spectrum of the same sample shows the single sharp band at 272.7 nm is readily assigned to the transition  $A\ ^2\Sigma_u^+ \leftarrow X\ ^2\Pi_g$  of  $\text{N}_3$  [2]. The weak progression appearing around 190 nm with an average interval 884  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the transition of  $D\ ^2\Pi_g \leftarrow X\ ^2\Sigma_g^+$  of  $\text{N}_2^+$  [3]. The complex progressions distributing in the 225–192 nm region correlated well to the transition  $A\ ^2\Sigma_u^+ \leftarrow X\ ^2\Pi_g$  of  $\text{N}_3$  at 272.7 nm. Based on the isotopic ( $^{15}\text{N}$ -) experiment, the observed progressions might be classified to three groups as shown in Figure 1. We employed time-dependent density functional theory (TD-DFT) to calculate the vertical excitation energies of low-lying electronic states of  $\text{N}_3$  with the PW91PW91/aug-cc-pV5Z. According to the TD-DFT calculations of vertical excitations of the three of the first five excited doublet states,  $2\ ^2\Pi_u$ ,  $1\ ^2\Sigma_g^+$ , and  $1\ ^2\Sigma_g^-$ , of  $\text{N}_3$  lying in 5.79, 5.83, and 6.43 eV above the ground state  $X\ ^2\Pi_g$ , respectively; are in a good agreement with our observations of three progressions in the spectral region 223–192 nm. Also considering vibronic symmetry of  $D_{\infty h}$  molecules, only the transitions involving the bending modes of  $\pi_u$  symmetry are allowed. The observed intervals might correspond to the bending modes of the upper states with one or two quanta excitations, since the  $\nu_2$  (bending) mode of  $\text{N}_3$  in the ground state is determined 472.0  $\text{cm}^{-1}$  experimentally and the  $\nu_2$  mode in the state  $1\ ^2\Sigma_g^+$  was predicted to be 1044  $\text{cm}^{-1}$  by MRCI-SD. The calculations with MRCI-SD(Q) method are performed for further information of the upper states of  $\text{N}_3$  [4].

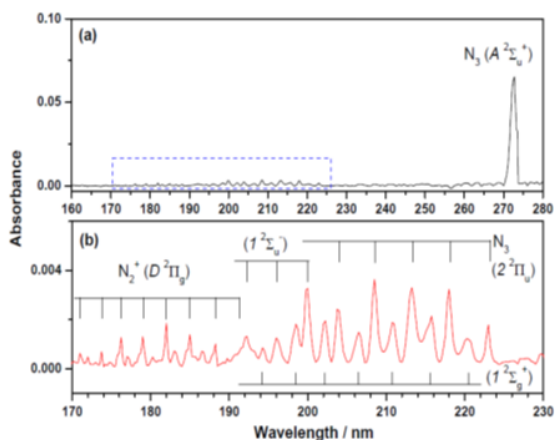


Fig. 1 UV absorption spectra of  $\text{N}_3$  in solid  $\text{N}_2$ .

## [Reference]

- [1] Wu, Y.-J.; Chen, H.-F.; Chuang, S.-J.; Huang, T.-P. *Astrophys. J.* **2013**, 768, 83.
- [2] Tian, R.; Facelli, J. C.; Michl, J. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4073.
- [3] Tanaka, Y.; Namioka, T.; Jursa, A. S. *Can. J. Phys.* **1961**, 39, 1138.
- [4] Wu, Y.-J.; Chen, H.-F.; Chuang, S.-J.; Huang, T.-P.; Chen, W.-C. **2013** submitted

## 紫外-赤外二重共鳴法による小型アルコール類の高分解能分光

(岡山大院自然) ○西口和宏, 宮本祐樹, 唐健, 川口建太郎

High resolution UV-IR double resonance spectroscopy  
of small alcohols(Okayama Univ.) ○Kazuhiro Nishiguchi, Yuki Miyamoto, Jian Tang,  
Kentaro Kawaguchi

【序】およそ 170 種の分子が星間空間でこれまで発見されてきており、その多くはマイクロ波観測によるものである。しかし、未同定線の同定や新たな分子種の発見のためには、マイクロ波に比べるとあまりなされていない赤外線領域における探索が重要であると考えられる。赤外領域での星間分子の探索には、まず実験室における高分解能赤外スペクトルを観測することが必要であり、我々は多原子分子の複雑な振動回転スペクトルの観測を目指して、高分解能紫外-赤外二重共鳴質量分析装置の開発を行ってきた(Fig.1(a))。

本研究では小型のアルコール類をサンプルとした。小型アルコール類は科学・産業など様々な分野で重要な物質でありながら、メタノール・エタノールを除くと高分解赤外分光はあまりなされていない。本研究では特に 2-プロパノールに着目した。2-プロパノールは最も小さな第二級アルコールであり、またゴーシュ型 2-プロパノールは軸性キラリティーを持つ。UV-IR 二重共鳴を行うためには、まず共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルが必要であるから、まず REMPI スペクトルの測定を行った。メタノール・エタノールの REMPI スペクトルは過去に報告されているが[1]、プロパノールは報告されていない。本研究ではエタノールの REMPI スペクトルを取ることによって装置の動作確認を行い、つづいて 2-プロパノールの測定を行った。本発表では、装置の現状とこれからの展開について述べる。

【実験】 REMPI 実験装置の略図を Fig.1(b)に示す。試料液体に Ar を通し、背圧 3

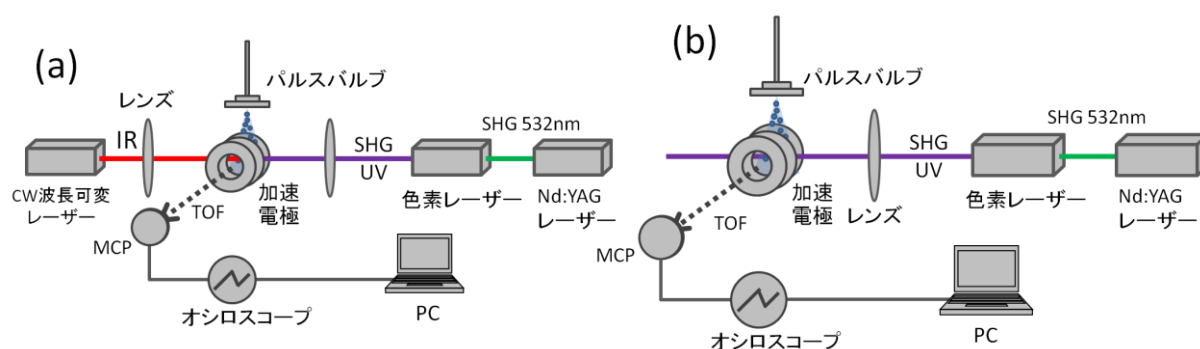


Fig. 1 (a) UV-IR 二重共鳴実験装置 (b) REMPI 実験装置の概要

気圧で真空チャンバー内にパルスノズルから噴射した。Nd:YAG レーザー(Surelite Ex)の二倍波で励起した色素レーザー(LIOP-TEC Pulsare-Pro)の第二高調波を照射して試料をイオン化し、Wiley-McLaren 型飛行時間質量分析計で質量選択的に検出した。検出器にはマイクロチャンネルプレート(浜松ホトニクス F2221-21S)を用いた。測定は 318–328 nm (DCM, 8~1mJ/pluse), 332–339 nm (LDS698, 5~1mJ/pluse)の範囲で行った。

【結果と考察】 Fig.2 に(a)エタノール、(b)2-プロパノールの 2+1REMPI スペクトルを示す。横軸はレーザーの波長、縦軸はエタノールでは  $\text{CH}_2\text{OH}$  ( $m=31$ )、プロパノールでは  $\text{CH}_3\text{CHCH}_3$  ( $m=43$ ) のイオンシグナル強度である。エタノールの遷移は  $3p \leftarrow n_o$  遷移と帰属されている[1]。2-プロパノールで観測されたバンドもこの遷移によるものと考えられる。エタノールのスペクトル (バンドオリジン  $61300\text{cm}^{-1}$ ) は過去に報告されているスペクトルを良く再現しており、高波数側の構造はそれぞれ振動バンドに帰属されている。

2-プロパノールではオリジンが  $59388\text{cm}^{-1}$  に観測された。メタノールのバンドオリジンは  $62325\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 319\text{nm}$ ) と報告されており[1]、メタノール、エタノール、プロパノールと遷移周波数がほぼ等間隔 ( $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ) に下がっていることがわかる。バンドオリジンから  $\sim 210\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 230\text{cm}^{-1}$  に観測されるピーク (図中の矢印) は、それぞれゴーシュ異性体の OH 基のねじれ運動  $209\text{cm}^{-1}$ 、トランス異性体の OH ねじれ運動  $234\text{cm}^{-1}$  と帰属される[2]。詳細な帰属を装置の現状とともに当日報告する。

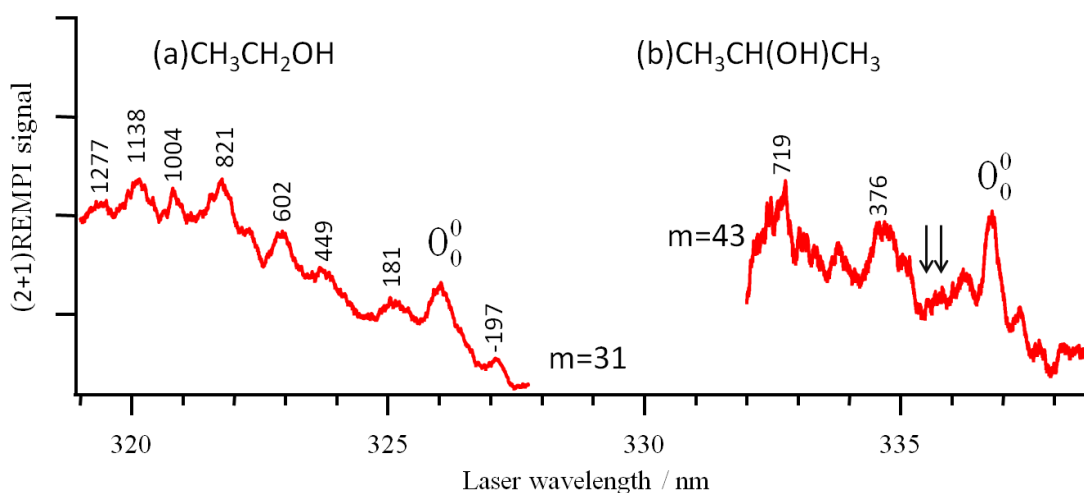


Fig. 2 (a)エタノールの REMPI スペクトル。  $m=31$  のシグナルをモニターした。(b)2-プロパノールの 2+1REMPI スペクトル。  $m=43$  のシグナルをモニターした。ピークの数字はバンドオリジンとのエネルギー差( $\text{cm}^{-1}$ )を表す。矢印は OH ねじれ運動のピークを示している。

#### 【参考文献】

[1] J.G.Philis, *Chem. Phys. Lett.* **449** (2007) 291.

[2] F. Inagaki, I. Harada, T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.* **46** (1973) 381.

## 配向-配向ベクトル相関による多重度系ダイナミクスの研究

(阪大院・理) ○大山 浩, 松浦 裕介

### Study on Reaction Dynamics in the Multi-Degree of Freedom System by using the Orientation-Orientation Vector Correlation

(Osaka Univ., Graduate School of Science) ○Hiroshi Ohoyama, Yusuke Matsuura

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

**[実験]** 分子配向に関連した以下の3つのベクトル相関の測定を行った。

#### [1] $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列- $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向ベクトル相関

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

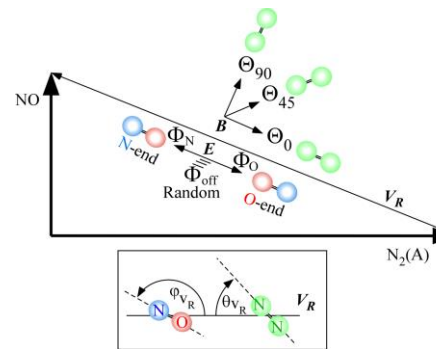


図1 衝突座標系での  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列配置  $\Theta$  と  $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$  配向配置  $\Phi$

#### [2] $NO(A^2\Sigma^+)$ 配列- $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列ベクトル相関

図2の実験配置において、衝突座標系での生成物  $NO(A^2\Sigma^+)$  の偏光度  $P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})$  を  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列配置 ( $\Theta$ ) を変えて測定した。(図3参照)

#### [3] $NO(A^2\Sigma^+)$ 配列選別反応断面積の衝突エネルギー依存性

無配向  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  分子線及び  $NO(X^2\Pi)$  分子線を用いて、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  分子線強度と  $NO(A^2\Sigma^+)$  発光強度の同時時間測定により、飛行時間法により  $NO(A^2\Sigma^+)$  偏光度  $P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})$  の衝突エネルギー依存性を測定した。

#### [結果]

##### [1] $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列- $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$ 配向ベクトル相関

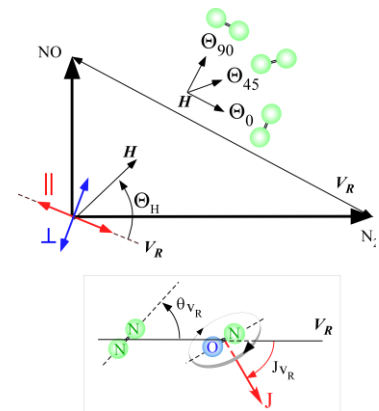


図2 衝突座標系での  $NO(A^2\Sigma^+)$  偏光配置と  $NO(A^2\Sigma^+)$  回転角運動量  $J$  の配列角 ( $J_{v_R}$ )

3つの  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列配置  $\Theta$ 、3つの  $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$  配向配置  $\Phi$  の計 9 つの相対配置の組み合わせにおける  $NO(A^2\Sigma^+)$  発光強度の測定結果と、配列  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  及び配向  $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$  の配向分布関数をもとに求めた、多次元立体オパシテイ関数を図 3 に示す。これより、下記の反応性の配向相関が見出された。

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

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

### [2] $NO(A^2\Sigma^+)$ 配列- $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 配列ベクトル相関

$NO(A^2\Sigma^+)$  の偏光度  $P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})$  の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列配置 ( $\Theta$ ) 依存性と  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配向分布から、衝突座標系での  $NO(A^2\Sigma^+)$  回転角運動量  $J$  の配列分布  $f(J_{v_R})$  の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列角 ( $\theta_{v_R}$ ) 依存性を求めた (図 4 参照)。図 3 に示した  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列- $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$  配向ベクトル相関と同様に下記の良い相関があることが分かる。

$N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ) \leftrightarrow NO(A) (J \perp \mathbf{v}_R: J_{v_R} \sim 0^\circ \& 180^\circ)$

$N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ) \leftrightarrow NO(A) (J \parallel \mathbf{v}_R: J_{v_R} \sim 90^\circ)$

### [3] $NO(A^2\Sigma^+)$ 配列選別断面積の衝突エネルギー依存性

$NO(A^2\Sigma^+)$  偏光度  $P$  の衝突エネルギー依存性から、 $NO(A^2\Sigma^+)$  回転角運動量  $J$  の空間配列分布  $f(J_{v_R})$  及び  $NO(A^2\Sigma^+)$  配列選別反応断面積の衝突エネルギー依存性を求めた。(図 5 参照) 衝突エネルギーの増加に伴い、反応断面積は、明確な閾値を示さずに増加後減少する急激な変化を示した。加えて、 $J \perp \mathbf{v}_R$  の配列がより優勢となることが分かった。

以上、得られた 3 重ベクトル相関の結果を図 6 にまとめる。

図 6 の  $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ) \leftrightarrow NO(A) (J \perp \mathbf{v}_R)$ 、 $N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ) \leftrightarrow NO(A) (J \parallel \mathbf{v}_R)$  のベクトル相関と図 5 の比較から、 $NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 90^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 45^\circ)$  及び  $NO(X) (\varphi_{v_R} \sim 0^\circ \& 180^\circ) \leftrightarrow N_2(A) (\theta_{v_R} \sim 0^\circ \& 90^\circ)$  の反応に有利な分子配向の組み合わせでの、衝突エネルギー依存性の違いが見取れ、分子配向の組み合わせに依存した多次元エネルギー曲面交差の違いによる非断熱遷移の差異が明らかになった。

実験結果についての詳細な議論は、討論会で行う。

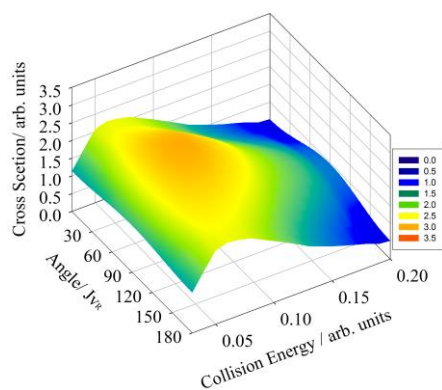


図 5  $NO(A^2\Sigma^+)$  配列選別反応断面積の衝突エネルギー依存性

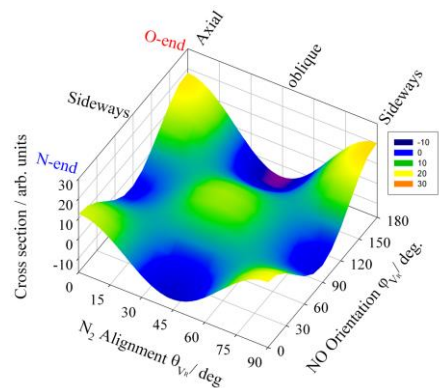


図 3  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列- $NO(X^2\Pi, \Omega = 1/2)$  配向ベクトル相関 (多次元立体オパシテイ関数)

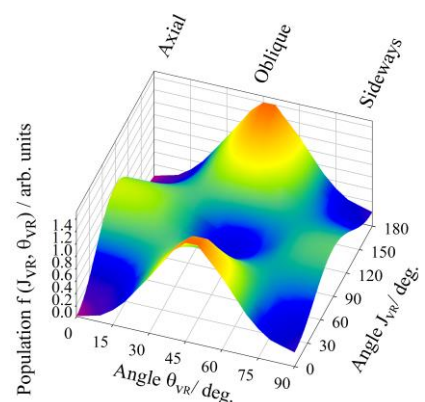


図 4  $NO(A^2\Sigma^+)$  回転角運動量  $J$  の空間配列分布  $f(J_{v_R})$  の  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列角 ( $\theta_{v_R}$ ) 依存性

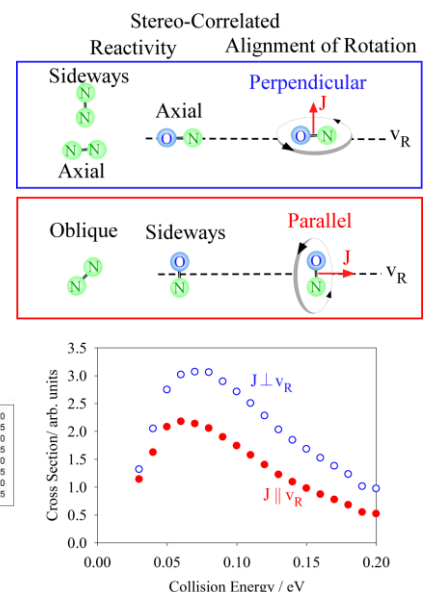


図 6  $NO(A^2\Sigma^+)$  配列- $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  配列- $NO(A^2\Sigma^+)$  配列の 3 重ベクトル相関と衝突エネルギー依存性

### 3P008

## 1 kHz 157 nm 極短パルス光源による芳香族分子の超高速ダイナミクスの研究

(<sup>1</sup>京大院理、<sup>2</sup>JST/CREST) 堀尾 琢哉<sup>1,2</sup>, ○小林 拓史<sup>1</sup>, Spesytsev Roman<sup>1,2</sup>, 鈴木 俊法<sup>1,2</sup>

### Ultrafast dynamics of aromatic molecules studied by 157-nm ultrashort pulses at 1 kHz repetition rate

(<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>JST/CREST) Horio Takuya<sup>1,2</sup>, ○ Kobayashi Takufumi<sup>1</sup>, Spesytsev Roman<sup>1,2</sup>,  
and Suzuki Toshinori<sup>1,2</sup>

[序] ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)やピラジン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)などの芳香族分子の多くは、真空紫外領域(λ < 200 nm)に価電子励起状態に加えて Rydberg 状態も有する。この領域では、励起状態が短寿命であるためスペクトルがブロードである。例として、図 1 にピラジン蒸気(常温)の吸収スペクトルを示す。したがって、周波数領域の研究から多くの情報を引き出すことは難しく、極短パルスを用いたダイナミクス研究が望ましい。最近、我々は繰返し周波数 1 kHz のチタンサファイア増幅器とフィラメンテーション非線形光学を利用することで、真空紫外領域におけるサブ 20 fs の極短パルスを発生することに成功した[1]。本研究では、この光源を用いてポンプ-プローブ光電子イメージングを行い、ピラジンの超高速ダイナミクスを研究した。

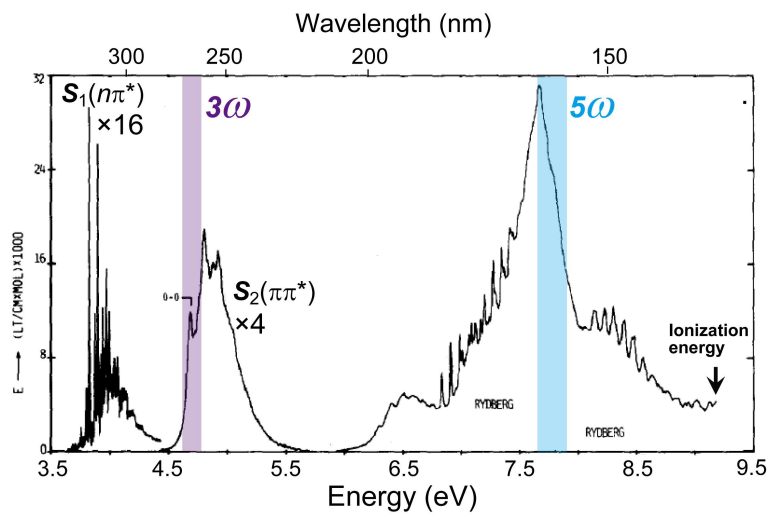


図 1.ピラジン蒸気(室温)の光吸収スペクトル (A. Bolovinos et al., *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 240 (1984)). S<sub>1</sub>(nπ\*)および S<sub>2</sub>(ππ\*)状態に対応するバンド強度(縦軸 = 吸光係数)は、それぞれ 16、および 4 倍拡大されている。図中には、本研究で用いた深紫外光 3ωと真空紫外光 5ωに対応する光子エネルギー(=波長)を示してある。

[実験] チタンサファイア・マルチパス増幅器(1.5 mJ, 770 nm, 25 fs)の基本波ωと第二高調波 2ωを、ネオンガス(〜370 Torr)に集光し、フィラメンテーション四光波混合による周波数変換を行った。これにより、二色の広帯域深紫外光 3ω(259-268 nm)、および 4ω(194-203 nm)に加えて、真空紫外光 5ω(157-162 nm)パルスが得られた[1]。超音速分子線中のピラジンに対し、5ωパルスを照射し、遅延時間を設けた 3ωパルスにより電子励起状態にあるピラジンを一光子イオン化した。発生した光電子の三次元散乱分布は、二次元電子検出器に射影し、その射影像を CCD カメラにより撮像した。5ωと 3ωの間の遅延時間を 5 fs 単位で変化させ、計 70 枚の射影像を撮像した。得られた射影像から元の断層像を再構築し、光電子運動エネルギーおよび放出角度分布を得た。

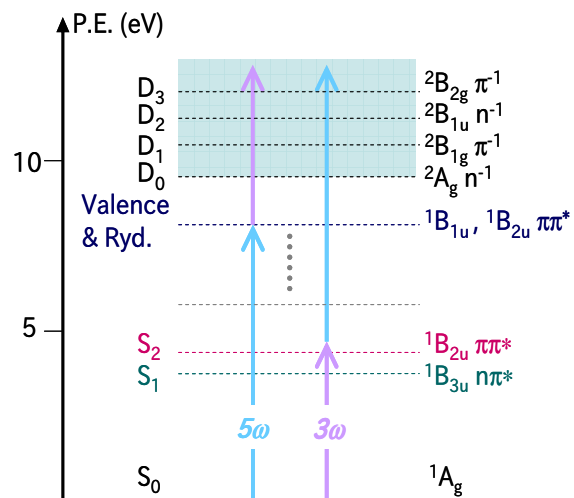


図 2.ピラジンのエネルギーダイアグラム

[結果と考察] 図 3(a)に、光電子収量の遅延時間依存性を示す。負の遅延時間においては、強度がほとんど変化しない領域（プラトー）が見られ、遅延時間 10 fs で強度は最大となり、その後減衰を示す。図 3(b)に、光電子画像から得られた運動エネルギー分布を時間に対してプロットした二次元マップを示す。この二次元マップは、図 3 のように大きく分けて三つの領域について議論することが出来る。

I)負の遅延時間：この時間領域では  $3\omega$ ポンプ- $5\omega$ プローブの信号が観測できる。図 2 より、 $3\omega$ の光でピラジンは  $S_2(\pi\pi^*)$ 状態に励起するため、この信号には  $S_2(\pi\pi^*)$ 状態のダイナミクスが反映される。この  $S_2(\pi\pi^*)$ は  $S_1(n\pi^*)$ へ超高速内部転換を起こすことが知られており、寿命は 22 fs と非常に短くなっている[2]。これは  $S_2(\pi\pi^*)$ - $S_1(n\pi^*)$ の円錐交差点が Franck-Condon 領域のごく近傍にあるためである。その後、振動励起した  $S_1(n\pi^*)$ は、22 ps という比較的長い寿命を有するため、それが図 3(a)の I)の範囲における見かけ上のプラトーを与える。

II)時刻原点付近：遅延時間が 0~50 fs の領域に、極めて短寿命な成分が運動エネルギー3 eV から 0 eV に向かって高速に移動しながら消失する様子が観測される。量子化学計算によれば、 $5\omega$ の光子エネルギー(約 8 eV)では、大きな振動子強度(0.33~0.37)を持つ二つの  $\pi\pi^*$ 状態  ${}^1B_{1u}$  および  ${}^1B_{2u}$  への励起が示唆される[3]。これらは価電子励起状態であり、近接する他の電子状態との強い相互作用のために吸収高速な失活が予想され、これが吸収スペクトルをブロードにしている原因でもある。本研究で観測された短寿命成分は、 $\pi\pi^*$ 状態からの前期解離過程に帰属される。解離が高速であることから、価電子状態の断熱ポテンシャルの平衡点近傍で解離性の状態と円錐交差している可能性が高い。

III)正の遅延時間：この時間領域では  $5\omega$ ポンプ- $3\omega$ プローブの信号が観測できる。図 3 において、III)の領域では光電子運動エネルギーが 1.7、2.2、および 2.4 eV の部分に、比較的鋭い3本のピークが観測されている。Rydberg 状態から一光子でイオン化する際、 $\Delta v = 0$ (ここで  $v$ は振動量子数)の遷移が選択的に起こり光電子スペクトル上に鋭いピークを与える。したがって観測された3本のピーク全ては  $5\omega$ パルスにより励起された Rydberg 状態に相当する。既報の結果より、1.7、2.2、および 2.4 eV のピークはそれぞれ、 $3s({}^1A_g, n^{-1})$ ,  $3p_z({}^1B_{1u}, n^{-1})$ ,  $3p_y({}^1B_{2u}, n^{-1})$ 状態に帰属される。本研究では、これら Rydberg 状態が高速で緩和する様子をリアルタイムに観測することに成功した。上記の帰属は、光電子放出角度分布の結果からも矛盾しない。

#### 参考文献

- [1] T. Horio et al., *submitted*, 本討論会 3A11, [2] Y. Suzuki, et al., *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010).  
 [3] J. E. Del Bene et al., *J. Chem. Phys.* **106**, 6051 (1997).

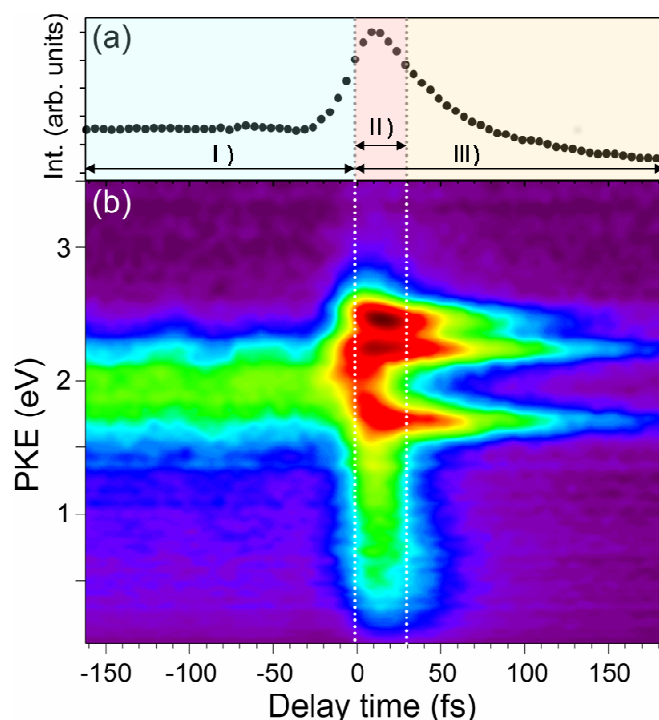


図 3. (a)光電子収量の遅延時間依存性 (b)光電子運動エネルギー (Photoelectron kinetic energy: PKE)分布の時間発展。



## CH<sub>3</sub>I の光分解により生成する I<sub>2</sub> プロファイルの速度論的解析

(東京学芸大学<sup>1</sup>, 広島市立大学院・情報<sup>2</sup>) ○松田 晶平<sup>1</sup>, 中野 幸夫<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>

### Kinetic analysis of the formation of I<sub>2</sub> profile in the photolysis of CH<sub>3</sub>I

(Tokyo Gakugei Univ.<sup>1</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>2</sup>) ○Shohei Matsuda<sup>1</sup>, Yukio Nakano<sup>1</sup>, Takashi Ishiwata<sup>2</sup>

#### 【序論】

CH<sub>3</sub>I は海中に生息する多くの藻類が放出し、その後海面から大気へ放出されるため、海洋から大気中へのヨウ素キャリアーとなる。大気中において CH<sub>3</sub>I は太陽光により光分解され、ヨウ素原子の基底状態である I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) を生成し、さらに大気中で酸化されることで、ヨウ素エアロゾルの生成過程に向かうことが近年報告されている[1]。注目されているヨウ素に関する大気化学において、I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の再結合は I<sub>2</sub> を生成し、ヨウ素原子を一時的に大気に貯蔵する働きを持つが、この反応はこれまで考慮されてこなかった。ヨウ素エアロゾル生成に対する正確な影響を知るために、I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の再結合の反応速度定数の正確な決定が必要である。一方、これまで化学反応の動力学的理解を目的に気相の再結合は研究されており、I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の再結合の反応速度定数についても報告されている。しかし、従来の研究では I<sub>2</sub> の光分解により I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) を生成し、その後の I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の再結合から生成される I<sub>2</sub> を検出するものであった[2]。そこで、本研究では I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の生成源として CH<sub>3</sub>I を用いた。また、CH<sub>3</sub>I の光分解に引き続く反応により生成される I<sub>2</sub> の検出に、初めて高感度な測定法である時間分解型キャビティーリングダウン分光法を用いた。そして、I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) の再結合の反応速度定数を決定したので報告する。

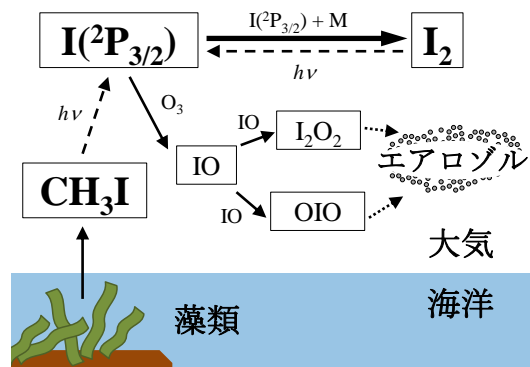


図1 海洋から放出される CH<sub>3</sub>I とその後の大気中での反応例

#### 【実験】

本研究に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法の実験装置を図2に示した。図2に示した反応領域に O<sub>2</sub> で希釈した CH<sub>3</sub>I を流入し、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第4高調波である 266 nm のパルスレーザー光を照射して CH<sub>3</sub>I を光分解し、主に以下の反応(1)-(3)を引き起こすことで I<sub>2</sub> を生成した。

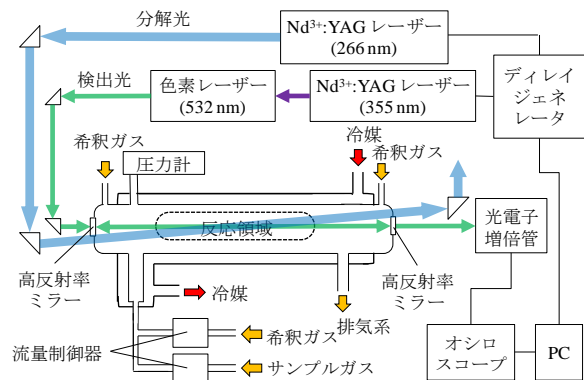
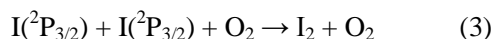
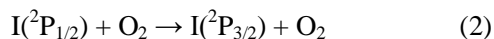
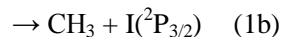
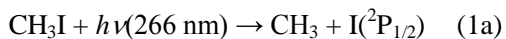


図2 時間分解型キャビティーリングダウン分光法の実験装置

ヨウ素原子の励起状態である  $I(^2P_{1/2})$  の緩和過程 (2) は十分に速く、 $I_2$  の生成に影響しない測定条件とした。生成した  $I_2$  の検出には  $Nd^{3+}$ :YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。反応開始から遅延時間をおき、532.1980 nm のパルスレーザー光を照射することで、 $I_2$  の  $B^3\Pi(0_u^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(32-0)R_{55}$  遷移での吸収を検出した。分解光の照射から検出光の照射までの遅延時間を変えて測定し、生成する  $I_2$  濃度の時間変化を得た。また、実験条件において  $I_2$  が生成することは、反応開始から遅延時間をおいた後の吸収スペクトルの測定により確認した。

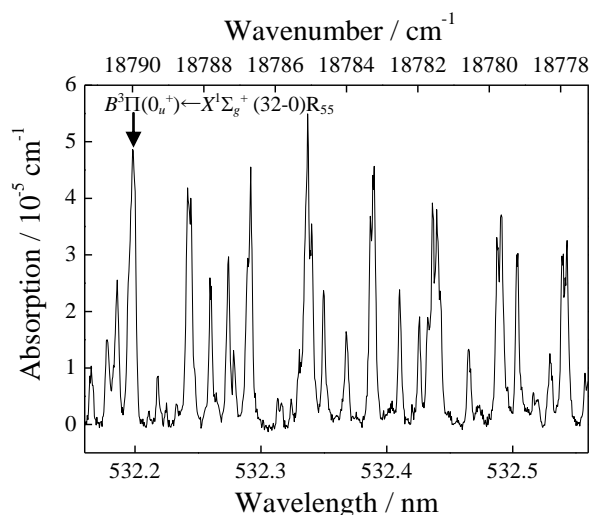


図3  $I_2$  の吸収スペクトル

### 【結果と考察】

図3に測定した  $I_2$  の吸収スペクトルを示した。続いて、図4には測定結果の一例として  $O_2$  希釈、全圧 50 Torr, 温度 298 K における  $I_2$  濃度の時間変化を示した。反応領域において  $I_2$  生成に影響を与える反応を考慮した化学反応シミュレーションを用い、実験で得られた  $I_2$  濃度の時間変化を再現するようにパラメーターを最適化した。最適化の際には、 $I(^2P_{3/2})$  の再結合の反応速度定数  $k_3$  と初期濃度  $[I(^2P_{3/2})]_0$  をパラメーターとして扱った。図4の実線は各測定結果に対してパラメーターを最適化した結果である。また、最適化された初期濃度  $[I(^2P_{3/2})]_0$  に対する最適化された反応速度定数  $k_3$  のプロットを図5に示した。図5から反応速度定数  $k_3$  は初期濃度  $[I(^2P_{3/2})]_0$  に依存しないことが確認された。このような解析により、 $O_2$  希釈、全圧 50 Torr, 温度 298 K においては、 $I(^2P_{3/2})$  の再結合の反応速度定数を  $k_3 = (7.6 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定した。講演の際には他の圧力下での実験及び解析についても報告する予定である。

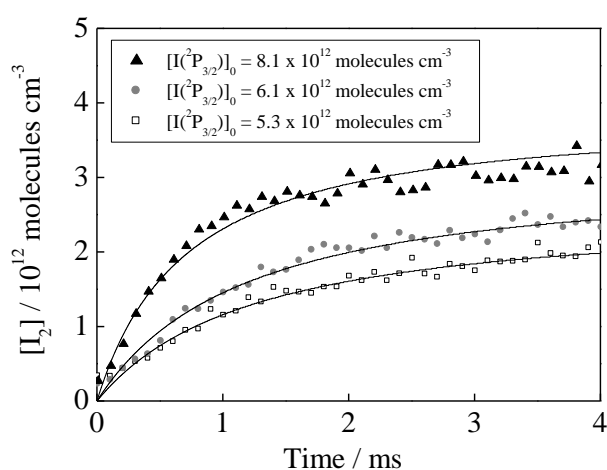


図4  $O_2$  希釈, 50 Torr, 298 K において測定した  $I_2$  濃度の時間変化

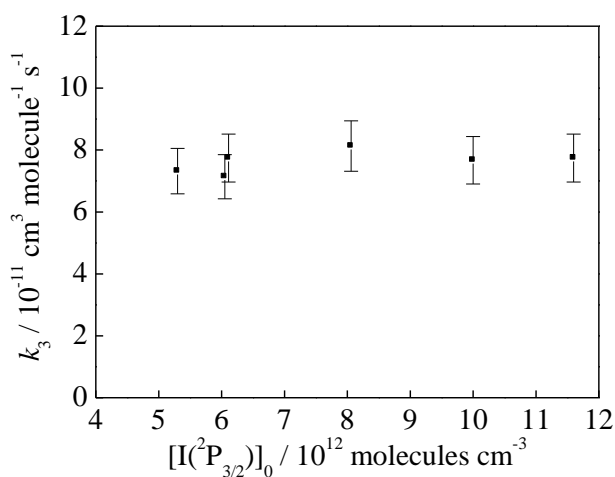


図5  $O_2$  希釈, 50 Torr, 298 K における各測定結果における最適化された  $[I(^2P_{3/2})]_0$  に対する最適化された  $k_3$  のプロット

### 【参考文献】

- [1] L. J. Carpenter, Chem. Rev. 2003, 103, 4953.  
 [2] M. E. Jenkin et al., J. Phys. Chem. 1990, 94, 2927.

NO<sub>3</sub> ラジカルとフェノールの反応からの大気中のニトロフェノール生成過程の解明(東京学芸大学<sup>1</sup>, 広島市立大学院・情報<sup>2</sup>) ○中野 幸夫<sup>1</sup>, 松田 晶平<sup>1</sup>, 八木 球美<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>Investigation of the formation mechanism of nitrophenols from the reaction of NO<sub>3</sub> radical with phenol(Tokyo Gakugei Univ.<sup>1</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>2</sup>) ○Y. Nakano<sup>1</sup>, S. Matsuda<sup>1</sup>, T. Yagi<sup>1</sup>, T. Ishiwata<sup>2</sup>

## 【序論】

ニトロフェノールは発がん性物質として働くなど環境や人に影響を与える化学物質であり、このニトロフェノールの大気中の生成源としてはフェノール(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)と硝酸ラジカル(NO<sub>3</sub>)の反応が知られている。大気中のNO<sub>3</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OHの反応過程とその大気中での重要性を図1に示した。

NO<sub>3</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OHの反応速度定数については、これまでに何件か報告があり、それらの報告値を表1にまとめた。表1よりわかるように、反応速度定数の報告値にはばらつきがあり、 $(2.61 \pm 0.53) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1] や  $(5.81 \pm 1.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [4] など大きいものでは反応速度定数の値に2倍近くの差がある。また、生成物の収率は各報告においても2-ニトロフェノールの収率が25% [3] から50% [4] とやはり2倍近く異なった値が報告されている。環境や人に対するニトロフェノールの影響を理解するためには生成源である反応の速度定数と収率を正確に決定し、反応機構を明らかにする必要がある。本研究では、NO<sub>3</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OHの気相反応の反応速度定数とその全圧依存性、生成物の収率を決定し、それらの結果より反応機構について考察したので報告する。

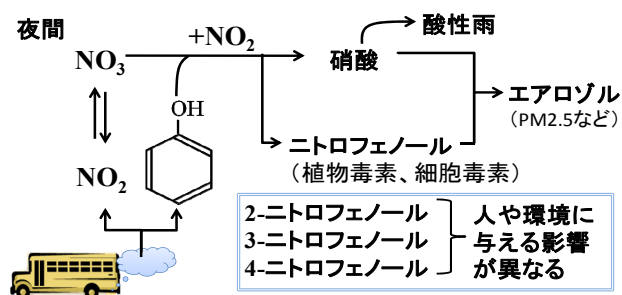


図1 大気中の硝酸ラジカルによるフェノールの反応とその大気中での重要性

表1 NO<sub>3</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OHの気相反応の反応速度定数と生成物の収率のこれまでの報告値

反応速度定数 ( $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	生成物収率 (%)		参考文献
	2-ニトロ フェノール	4-ニトロ フェノール	
$2.6 \pm 0.53$	—	—	[1]
$3.64 \pm 0.14$	—	—	[2]
$3.92 \pm 0.25$	$25.1 \pm 0.53$	—	[3]
$5.81 \pm 1.13$	$51 \pm 10$	$28 \pm 8$	[4]

## 【実験】

本研究では長光路ガスセルを備えたフーリエ変換赤外分光計(FT-IR)を用い、合成空気希釈で全圧50、100、200、300 Torrの実験条件において、既知の反応速度定数を持つNO<sub>3</sub>と硫化ジメチル(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)の反応を基準に相対速度法を用いてNO<sub>3</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OHの反応の反応速度定数の測定を行い、その全圧依存性についても調べた。



また、FT-IR により反応(1)が起こった際の IR スペクトルの経時変化の測定を行い、長光路ガスセル内のフェノール濃度の減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の経時変化を得た。

### 【結果と考察】

実験により得られた合成空気希釈で全圧 100 Torr の条件における  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  の消費量の自然対数プロットの結果を図 2 に示す。このプロットの傾き( $k_1 / k_2 = 4.5 \pm 0.1$ )と、報告されている  $k_2$  の値を用いて  $k_1$  の値を  $(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定した。同様の手順で各全圧下での  $k_1$  の値を  $(5.6 \pm 0.5) \times 10^{-12}$  (合成空気 50 Torr),  $(5.8 \pm 0.8) \times 10^{-12}$  (合成空気 200 Torr),  $(5.5 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (合成空気 300 Torr) と決定した。

これらの結果より、 $k_1$  に全圧依存性はないことがわかった。また、本研究で得られた  $k_1$  は、これまでの報告値の中で一番大きい報告値である Bolzacchini らの報告値とよく一致した。

反応混合気体の IR スペクトルを  $\text{NO}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  の反応前後に測定した結果を図 3 に示した。この結果より、反応生成物として 2-ニトロフェノールが優位に生成していることがわかった。また、図 4 に示したように、 $\text{NO}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  の反応を起こした際のフェノール濃度の減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の経時変化を測定することにより、2-ニトロフェノールの収率は  $(54 \pm 1)\%$  であることがわかった。以上の結果より、反応機構としては、中間体としてフェノキシラジカル生成を経て反応が進むことが提案される。

### 【参考文献】

- [1] P.W.L. Carter et al., Environ. Sci. Technol. 1981, 15, 829.
- [2] R. Atkinson et al., Int. J. Chem. Kinet. 1984 16, 887.
- [3] R. Atkinson et al., Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1397.
- [4] E. Bolzacchini et al., Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1791.

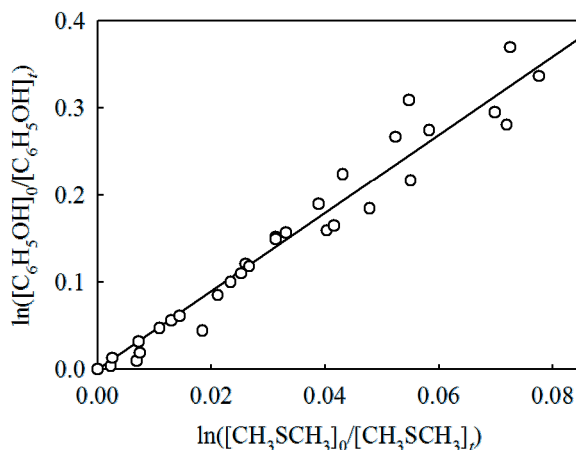


図 2 合成空気希釈で全圧 100 Torr の条件における  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  の消費量の自然対数プロット

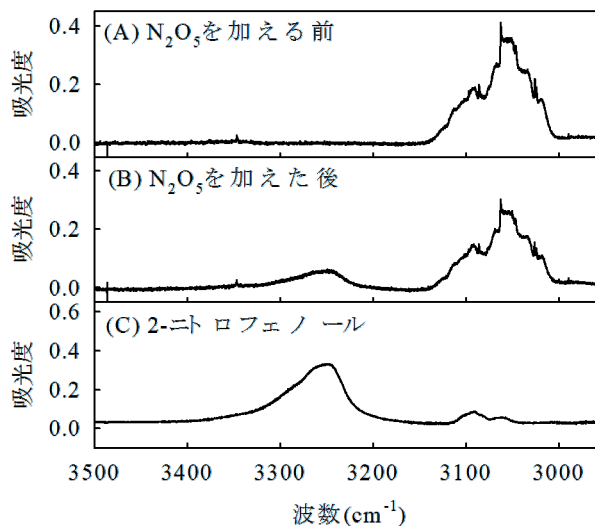


図 3  $\text{NO}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  の反応前後の反応混合気体の IR スペクトルと 2-ニトロフェノールの IR スペクトル

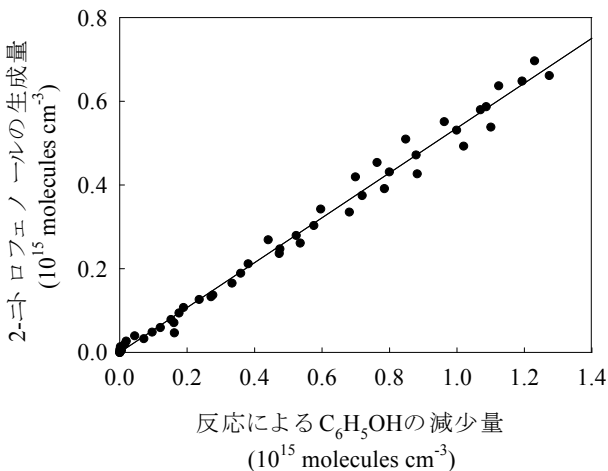


図 4  $\text{NO}_3$  と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  反応でのフェノールの減少量と 2-ニトロフェノールの増加量の関係

3P011

1-ナフトール - アンモニアクラスターの  
励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の理論的研究

(東工大資源研) ○清水俊彦、芳川俊平、宮崎充彦、藤井正明

Theoretical study on the size dependence of excited state proton transfer in  
1-naphthol-ammonia clusters

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Shunpei Yoshikawa, Mitsuhiro  
Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】

気相孤立状態の溶媒和クラスターにおける電子励起状態プロトン移動反応の反応機構を解明することを目的に、1-ナフトール - アンモニアクラスター ( $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 0-5$ )) の励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応のサイズ依存性について、時間依存密度汎関数法による理論化学研究を実施した。

最低励起一重項状態  $S_1$  への電子励起で溶液の酸性度が著しく上がる1-ナフトール - アンモニア系は、これまで ESPT 反応のモデルとされてきたが、励起状態の分子構造についてはいまだに明らかになっていない。また、1-ナフトール - アンモニアクラスターは、数個のアンモニア分子があるだけで ESPT 反応が起こるが、ESPT 反応を起こすのにアンモニア分子が何個必要かというサイズ依存性については、20 年以上の議論に関わらず未だに確定していない。Cheshnovsky や Leutwyler、および Fischer らのグループは、ブロードな蛍光スペクトルが現れることから、4 個以上のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こることを結論づけた<sup>[1-3]</sup>。一方、Zewail らのグループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個以上のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した<sup>[4]</sup>。その後、Dedonder-Lardeux らは、クラスターの蒸発について研究を行い、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子のサイズは 5 個であると結論づけ、依然として明確な結論に至っていない。これらの実験はそれぞれ異なる分光学的手法を用いていることから、サイズ依存性について異なる結果が得られている可能性がある。

一方、この問題について理論計算により現象の機構を解明し ESPT 反応のサイズ依存性の解釈ができると考えられるのであるが、1-ナフトール - アンモニアクラスターの ESPT 反応について、これまでに量子化学計算による構造決定を行った研究はわずかであり<sup>[5]</sup>、実験結果を裏付ける報告は一つも見当たらない。そこで本研究では、1-ナフトール - アンモニアクラスターの構造と ESPT 反応のサイズ依存性について、最新の量子化学計算法を用い、実験との対応可能な理論振動スペクトルの結果も踏まえて新たな知見を得ることを試みた。

【計算】

計算については、DFT 法を励起状態に拡張した時間依存密度汎関数理論 TD-DFT (M062X/cc-pVDZ) により電子励起状態の  $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 0-5$ ) の分子構造の最適化を行った。 $S_1$  での構造最適化のための初期構造としては、DFT(M062X/cc-pVTZ)での理論計算により決定した  $S_0$  状態での平衡構造を用いた。得られたすべての安定構造に対して基準振動計算を行ない、各構造が安定構造であることを確認するとともに、赤外吸収強度を見積もることで、振動スペクトルを求めた。0 K での全溶媒和エンタルピーは、スケール因子として 1-NpOH

の  $\nu_{\text{OH}}$  の実験値と計算値の比 0.948 を用いることで零点振動補正をして計算した。

### 【結果と考察】

理論計算により、1-ナフトール-アンモニアクラスターの  $S_1$  状態では、 $n = 3$  まではナフトールからアンモニアへプロトン移動していない non-ESPT 体が最安定構造となり、 $n = 4$  および 5 ではプロトン移動した ESPT 体が最安定構造となることがわかった。図に  $n = 4$  の  $S_1$  状態の場合について、最も安定な ESPT 体 (VIa)、および得られた構造異性体の中で ESPT 体よりはエネルギーが高いものの non-ESPT 体の中で最安定な異性体 (VIb) の二つの最適化構造と理論スペクトルを示す。

両者の振動スペクトルは大きく異なっていることから、IR Dip 分光法による実験でこのサイズの電子励起状態の赤外スペクトルが得られた場合、幾何構造を決定し、ESPT 反応のサイズ依存性の解釈を可能にするものと考えられる。

$n = 4$  の  $S_0$  状態では non-ESPT 体が ESPT 体に比べて 10 kcal/mol 以上も安定であるのに対し、 $S_1$  状態では逆転し、ESPT 体の方が non-ESPT 体に比べ 7 kcal/mol 程度安定となり、この点では  $n = 4$  が最小のサイズという説を支持する。一方、 $n = 4$  の基底状態の構造は non-ESPT 体なので、Franck-Condon 因子の制約により  $S_1$  励起では最初に non-ESPT 体が生じるはずであり、ポテンシャル形状によっては  $n = 4$  で反応しないことも考えられるため、ここでは即断できない。講演では、 $n = 5$  以上の結果を含め、サイズ依存性について論じる予定である。

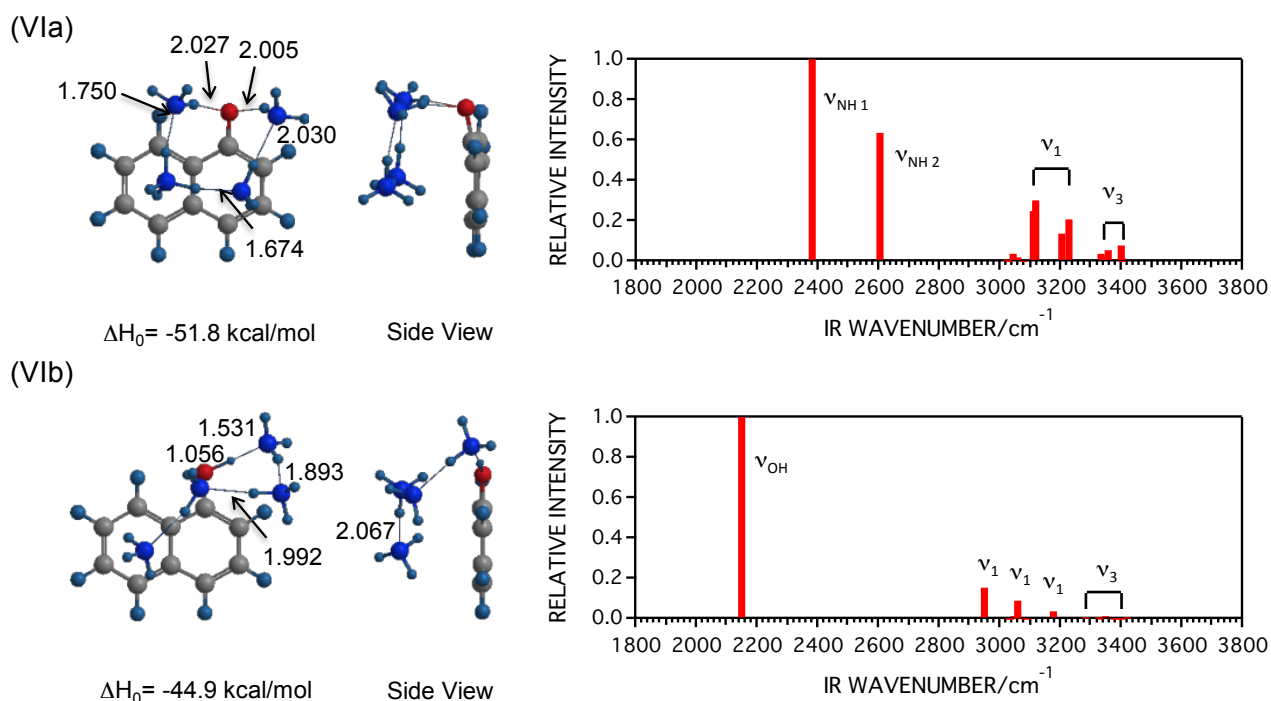


図 1-NpOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の  $S_1$  状態の計算による幾何構造と振動スペクトル

### 【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 191 (1998)
- [3] R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002)
- [4] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [5] W. Siebrand and M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 153 (2000)

ジェット冷却分子における  
偏光 2 光子励起法による電子状態の対称表現帰属

(日大院・工<sup>1</sup>，日大・工<sup>2</sup>) ○尾形大樹<sup>1</sup>，奥山克彦<sup>2</sup>

Symmetry Assignment to Low-Lying Electronic Excited States of Jet-Cooled Molecules by Polarization Two-Photon Excitation Spectroscopy

(Graduate Sch. of Eng. Nihon Univ.<sup>1</sup>, College of Eng. Nihon Univ.<sup>2</sup>)

○Daiki OGATA<sup>1</sup>, Katsuhiko OKUYAMA<sup>2</sup>

【序論】我々は、分光学的に興味ある電子励起状態をたずさえたいくつかの分子を対象に、超音速分子流中での偏光 2 光子励起分光法を行い、対称表現帰属を試みた。2 光子励起分光法において、円偏光と直線偏光で観測をされた遷移強度の比は Polarization Degree [Ω] と呼ばれ、この値が 0.3 未満ならばその遷移は全対称、1.5 程度ならば非全対称表現になる。超音速分子流中ではほとんどの分子は基底電子状態のゼロ振動準位に分布するため、電子遷移の始状態は全対称表現になる。したがって、測定結果は、遷移の終状態である励起振電状態の対称表現を表すことになる。

【実験】円偏光のレーザー励起源は、バビネソレイユ板を用いて作っている。測定は 540~600 cm<sup>-1</sup> の波長範囲であり、その範囲で偏光能に大きな変化はないことは確認している。

【結果と考察】我々は対象分子として、トラン（ジフェニルアセチレン）、インダン、イソインドリン、*p*-シアノフェニルピロールを選定した。

一般的なベンゼン誘導体は、~260 nm 付近に単一の最低励起一重項状態を有する。しかしトラン (*D*<sub>2h</sub>) は、~300 cm<sup>-1</sup> という狭い領域に 3 つの電子状態が混在している。35 248 cm<sup>-1</sup> に明瞭な 0-0 バンドをもち分子長軸方向に遷移モーメントをもつ吸収強度の大きな <sup>1</sup>B<sub>1u</sub> 状態と同じエネルギー領域にあり、吸収強度小さく 0-0 バンドが確定していない <sup>1</sup>B<sub>2u</sub> 状態、それに 34 961 cm<sup>-1</sup> に 0-0 バンドをもち 2 光子許容の *gerade* 状態である。最後の電子状態の対称表現帰属に関し 28 年間、その対称表現が <sup>1</sup>A<sub>g</sub> または <sup>1</sup>B<sub>3g</sub> のいずれかであるかについて論争が繰り広げられてきた。<sup>1</sup>A<sub>g</sub> ならばポリエチン系化合物の S<sub>1</sub> 電子状態が、二電子励起により全対称表現になる問題と関連している。Fig. 1 は、我々が測定した 0-0 バンド付近のトランの円偏光と直線偏光の 2 光子励起スペクトルである。これらは、ほぼ同じレーザー光強度で観測を行った。上下のスペクトルの遷移強度が低下している様子は認められない。よって Polarization Degree [Ω] を考えると、この結果は遷移終状態が非全対称表現を示している。したがって、この電子状態の対称表現は <sup>1</sup>A<sub>g</sub> ではなく <sup>1</sup>B<sub>3g</sub> である。また、直線偏光で現れた +42 cm<sup>-1</sup> の振電遷移が円偏光で消失している。この遷移は全対称表現の振電遷移と考えられる。したがって、電子状態が B<sub>3g</sub> であるため振動準位も b<sub>3g</sub> となり、59 番振動と考えられる。この振動は分子全体の面内トランス変角運動であり、また基底状態では 151 cm<sup>-1</sup> に観測されている。3 分の 1 の

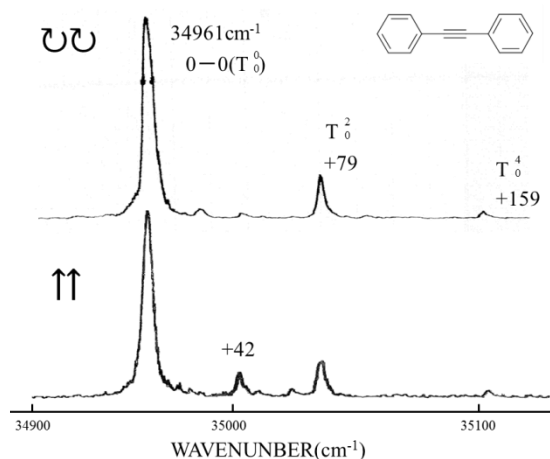


Fig. 1 トランの偏光 2 光子励起スペクトル

振動数低下は興味深い。アセチレンなどの三重結合を有する分子では低い励起電子状態で *trans-bent* 構造になることが知られている。我々が観測した遷移強度から Franck-Condon パターンを考えると、このような構造変化はないと考えられるが、この振動方向に分子がゆるくなっていることは確かである。

インダンやイソインドリンは Indan Family ( $C_{2v}$ ) と呼ばれるビシクロ化合物である。この分子群は Puckering 運動と Flapping 運動の相互作用が強く、Puzzling な電子励起スペクトルになることから

Texas A&M 大学 Jaane Laan 教授のグループにより勢力的に研究が進められてきた。

彼らは CASPT2 レベルの計算量子化学計算に基づき、最低励起一重項状態の対称表現を分子長軸方向  ${}^1A_1$  対称表現と帰属していた。しかし、我々は G. Pietrapezia et al. が報告したビシクロ化合物の 0-0 バンド高分解能回転輪郭スペクトルが B-type であり、分子短軸方向を示唆していたことからこの帰属に疑念をもっていた。この分子群は  $\pi$  電子が励起される  $\pi\pi^*$  状態と考えられ、遷移モーメントの方向は分子面内の、分子短軸方向  ${}^1B_2$  対称表現か、分子長軸方向  ${}^1A_1$  対称表現のいずれかと考えられる。Fig. 2

はインダン、Fig. 3 はイソインドリンの円偏光と直線偏光の 2 光子励起スペクトルである。両者どちらも上下のスペクトルで遷移強度が低下している様子は認められない。よって Polarization Degree [Q] を考えると、この結果は遷移終状態が非全対称表現を示している。したがって、この分子群の  $S_1$  状態は  ${}^1B_2$  対称表現ということになる。

*p*-シアノフェニルピロール ( $C_{2v}$ ) は、電子供与発色団と受容性発色団が単結合した分子である。このような分子は TICT 分子と呼ばれ、極性溶媒中で光励起すると長波長側に大きくシフトし、振動構造をもたないブロードな蛍光を発することがある。TICT 現象は、単結合した部位が垂直にねじれ分子構造をとり極性溶媒中で安定化し発光していると考えられてきた。この分子は孤立分子状態では TICT 現象を発しない。TICT 現象が安定化されず、最も低い励起状態でないからと考えられ、関連する電子状態の探索に興味もたれていた。超音速分子流中の電子スペクトルの解析から、出現領域は異なるものの、 $S_0$ - $S_1$  電子遷移はシアノ基のないフェニルピロールと酷似していることが明らかになっている。分子短軸方向に遷移モーメントをもつ局所励起の電子状態と考えられる。問題はそこからわずか  $394\text{ cm}^{-1}$  高エネルギー側にある、遷移強度の大きい複雑な振電構造をもつ吸収帯である。これは明らかに異なる電子状態と考えられるが、この吸収帯の遷移モーメントの方向を偏光 2 光子励起法で求めてみた。結果は討論会当日に報告する。

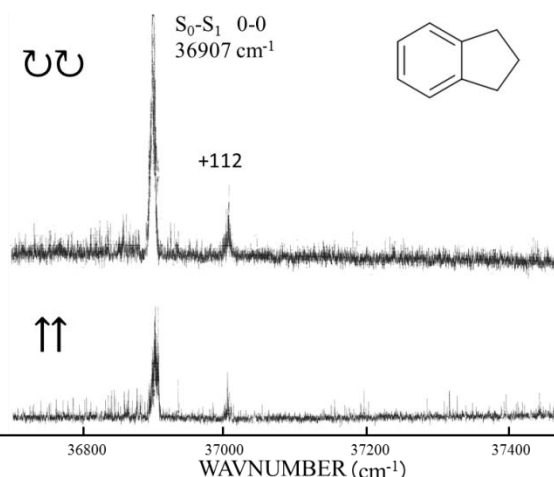


Fig. 2 インダンの偏光 2 光子励起スペクトル

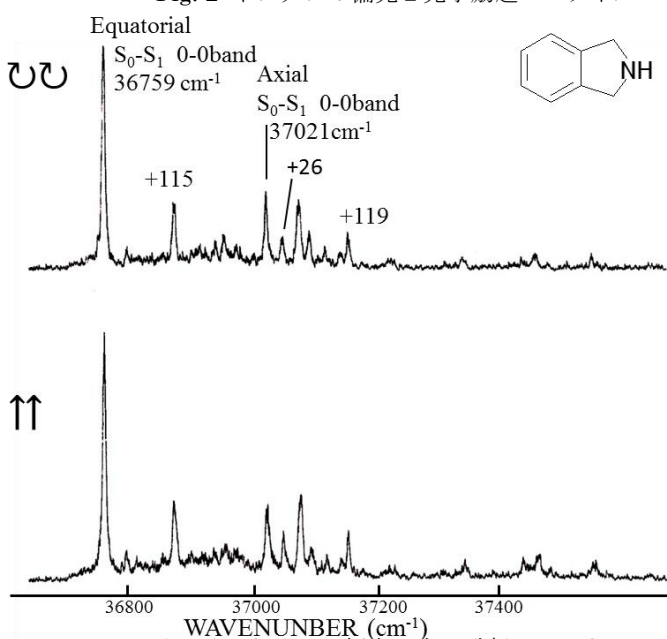


Fig. 3 イソインドリンの円偏光と直線偏光の 2 光子励起スペクトル



### 3P013

## フェノール-シランクラスターにおける二水素結合の理論的研究

(北里大・一般教育\*, 北里大・理\*\*) ○大極光太\*, 石川春樹\*\*

### Theoretical study of dihydrogen bonding in phenol-silane clusters OH

(Kitasato Univ.) ○Kota Daigoku, Haruki Ishikawa

【序】 二水素結合 (X-H...H-Y) は OH, NH などの正に帯電した水素原子 (X-H<sup>δ+</sup>) と水素化物に見られる負に帯電した水素原子 (Y-H<sup>δ-</sup>) がつくる水素結合である。この二水素結合は結晶中や固体中にみられ、X-H<sup>δ+</sup>...H<sup>δ-</sup>-M (M は金属) のような強いタイプから、C-H<sup>δ+</sup>...H<sup>δ-</sup>-Y のような弱いタイプまで様々あり、他の水素結合とともに理論的研究が盛んに行われている。気相中の分光実験では、ボラン-アミン化合物やシラン化合物における二水素結合の同定実験が行われているが、他の例はまだ少ない。最近、石川等によってフェノール-トリエチルシラン二水素結合クラスター (PhOH-TEOS) の蛍光励起スペクトルと赤外スペクトルが観測され、異なるタイプの水素結合を持つ異性体の存在が OH 伸縮振動数の低波数シフトから示唆された[1]。本研究では量子化学計算により、O-H...H-Si と π...H 結合の2つの弱い相互作用を含むフェノール-シランクラスターの計算方法の検証を行い、クラスターの電子密度解析と振動解析により実験スペクトルの同定を行った。

【方法】 計算方法には DFT 法 (M06-2X, cam-B3LYP)、MP2 法、CCSD 法を用いた。基底関数は 6-311++G(d,p)、6-311++G(2d,2p)、aug-cc-pVTZ を用いた。構造最適化、振動解析は Gaussian を使い、AIM 解析には AIMAll を使用した。

#### 【結果と考察】

SiH<sub>4</sub>...HF の二水素結合について、数種類の電子相関レベルと基底関数に対して結合距離・エネルギーを比較した(表 1)。MP2 レベルでは構造、エネルギー共に信頼度の高い CCSD 法と近い値が得られた。一方 DFT 法では、エネルギー、構造ともに cam-B3LYP 法よりも M06-2X 法が CCSD 法の結果に値が近い。また MP2, CCSD 法と比べて補正なしのエネルギーはわずかに

表 1. SiH<sub>4</sub>...HF の結合距離(Å)と結合エネルギー(kcal/mol)

Method	R <sub>Si-H</sub>	R <sub>H...H</sub>	R <sub>H-F</sub>	E	E <sub>CPC</sub>
<b>cam-B3LYP</b>					
6-311++G(d,p)	1.486	1.789	0.921	-1.39	-1.21
6-311++G(2d,2p)	1.481	1.749	0.921	-1.41	-1.23
aug-cc-pVTZ	1.484	1.768	0.923	-1.33	-1.25
<b>M062X</b>					
6-311++G(d,p)	1.484	1.867	0.918	-1.12	-0.92
6-311++G(2d,2p)	1.477	1.824	0.918	-1.06	-0.88
aug-cc-pVTZ	1.481	1.840	0.920	-1.02	-0.95
<b>MP2</b>					
6-311++G(d,p)	1.479	1.949	0.917	-1.24	-0.85
6-311++G(2d,2p)	1.477	1.837	0.918	-1.33	-0.88
aug-cc-pVTZ	1.481	1.855	0.922	-1.35	-1.01
<b>CCSD</b>					
6-311++G(d,p)	1.481	1.977	0.914	-1.22	-0.81
6-311++G(2d,2p)	1.480	1.874	0.915	-1.24	-0.82
aug-cc-pVTZ	1.485	1.906	0.918	-1.23	-0.91

低くなるが、Counterpoise 補正(CPC)を行ったエネルギーはほぼ等しくなることがわかった。

ベンゼン-メタン錯体による  $\pi \dots H$  結合の比較 (表 2) では、6-311++G(d,p)の結果と分極関数を増やした 6-311 ++G(2d,2p)の結果とで  $H \dots C$  結合距離はほぼ変わらない。後者の基底関数による計算では、M06-2X、MP2 法ともに

表 2. ベンゼン-メタン錯体の  $H \dots C$  距離(Å)と結合エネルギー(kcal/mol)

M062X	$R_{H \dots C}$	$E_{CPC}$	E	CCSD single point	
				$E_{CPC}$	E
6-311++G(d,p)	2.932	-1.48	-1.67	-0.26	-1.84
6-311++G(2d,2p)	2.929	-1.37	-1.53	-0.64	-1.38
aug-cc-pVTZ	2.927	-1.27	-1.43	-0.89	-1.55

MP2	$R_{H \dots C}$	$E_{CPC}$	E	CCSD single point	
				$E_{CPC}$	E
6-311++G(d,p)	2.932	-0.85	-2.65	-0.23	-1.83
6-311++G(2d,2p)	2.925	-1.37	-2.15	-0.62	-1.36
aug-cc-pVTZ	2.885	-1.67	-2.45	-0.81	-1.49

CPC エネルギーが改善されるが、CPC なし MP2 エネルギーは M06-2X 法のそれよりも  $C \dots H$  相互作用の安定化を過大評価する。これは MP2 法よりも M06-2X 法の方が構造最適化に適していることを示している。

フェノール-トリメチルシラン (PhOH-TMS) は  $\pi \dots H$  相互作用 ( $\pi H$ ) と  $H \dots H$  相互作用 (HH) が共存している系である。M06-2X/6-311++G(2d,2p) レベルの計算では、 $\pi H$  型と HH 型の異性体がそれぞれ存在し、 $H \dots H$  距離はそれぞれ 2.2845 Å と 2.0385 Å である。 $\pi H$  型は、水素結合間に Bond path は形成されず、1つのメチル基がベンゼン環の上まで移動してくる。OH 結合距離は水素結合により HH 型の方が

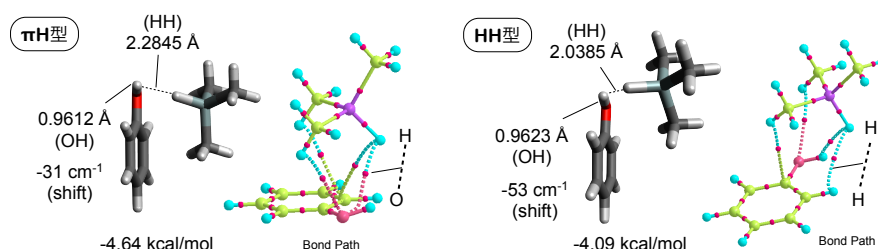


図 1. PhOH-TMSの構造とエネルギー (M06-2X/6-311++G(2d,2p))

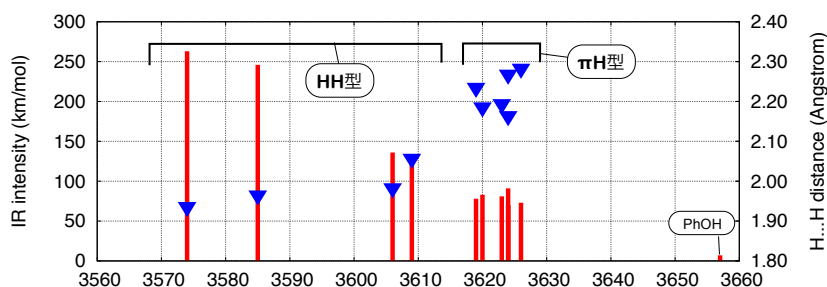


図 2. PhOH-TESのOH伸縮振動数に対する振動子強度(■)と  $H \dots H$  距離(▼)

長くなるため、OH 伸縮振動数は HH 型異性体の方が低エネルギー側にシフトする。一方、M06-2X/6-311++G(d,p) レベル、MP2/6-311++G(2d,2p) レベルで HH 型の異性体の構造最適化を行うと  $\pi H$  型構造へ収束する。これは 6-311++G(d,p) では分極関数が不足しており、また MP2 の構造最適化では  $\pi \dots H$  結合の強さを過剰に見積もってしまうためと考えられる。

PhOH-TES はエチル基の配向によって数多くの異性体が存在するため、TES の安定構造と PhOH との  $O-H \dots H-Si$  結合に対象を絞り M06-2X/6-311++G(2d,2p) によって異性体探索を行った。得られた異性体は  $H \dots H$  距離によって多数の  $\pi H$  型と少数の HH 型の異性体に分類することができる。また PhOH-TMS とは異なり、Bond path によって分類することはできなかった。HH 型異性体の方がエネルギーは高いが、安定な異性体では  $\sim 1$  kcal/mol 程度の差である。実験スペクトルでは約  $30 \text{ cm}^{-1}$  と約  $80 \text{ cm}^{-1}$  の2つの領域にバンドが観測されるが、前者は  $\pi H$  型、後者は HH 型それぞれの安定構造によるものと考えられる。

## 孤立気相中における水素結合揺らぎの研究： ベンジルアルコール水和クラスターの赤外分光

(九大院理) ○池田 貴将, 迫田 憲治, 関谷 博

### Fluctuation of hydrogen bond in hydrated benzyl alcohol cluster cations revealed by gas-phase spectroscopy

(Kyushu Univ.) ○Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

**【序】** 水和クラスターの構造は、水溶液に溶存した溶質分子周辺の水和構造の微視的モデルと捉えられ、水溶液中の化学反応における分子間水素結合の影響などを分子レベルで理解する上で有益な情報をもたらす。一般に、超音速ジェット法によって生成した水和クラスターの持つ内部エネルギーは溶液中に比べて小さいため、水和クラスターは、ポテンシャルの極小に捉えられた「静的な状態」にある。これまで、孤立気相中に生成した水和クラスターのレーザー分光によって、溶質近傍の静的な水素結合に関する知見が数多く得られた。一方、常温、常圧下にある水溶液中における溶質-溶媒間の水素結合は、熱揺らぎによって常に解離と再形成を繰り返している「動的な状態」

にあるものも多く存在している。従って、水溶液中での溶質分子の振る舞いを分子レベルで理解するには、水素結合の動的側面に関する知見が不可欠である。当研究室では近年、2-Phenyl ethanol (PEAL) 水和クラスターカチオンにおいて、水分子が PEAL の複数の結合サイトを移動し、分子間水素結合の解離と再形成を繰り返す「水和構造揺らぎ」という現象を観測した。今回は、この水和構造揺らぎの研究を拡張すべく、Benzyl alcohol 水和クラスター (BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) に対して気相赤外分光を適用し、光イオン化後における水和構造揺らぎについて考察を行った。

**【手法】** 超音速ジェット法によって生成した BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> について共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) スペクトル、S<sub>0</sub> 状態の IR-dip スペクトル、および R2PI 後のカチオン状態における IR-dip スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (M06-2X/aug-cc-pVTZ) によって、クラスターの安定構造および振動スペクトルを算出した。

**【結果・考察】** 過去の研究によって、S<sub>0</sub> 状態における BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の構造は、水分子に対して BA の OH 基がプロトンドナーとして結合する BA(Donor)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> として存在することが分かっている[1,2]。我々もこれを BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> の IR-dip スペクトルによって確認した後、光イオン化後のカチオン状態について IR-dip スペクトルを測定した。図 1(a)に BA(Donor)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> のオリジンバンドを經由してイオン化した[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の赤外スペクトルを示す。図 1(a)では 4 本のバンドが観測されており、このうち 3

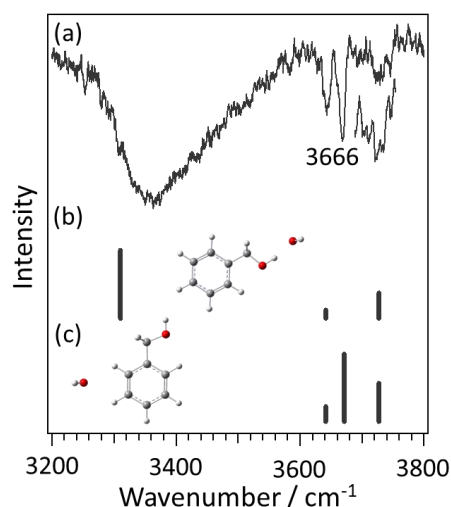


図 1. [BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の IR-dip スペクトル(a), および理論スペクトル(b,c)

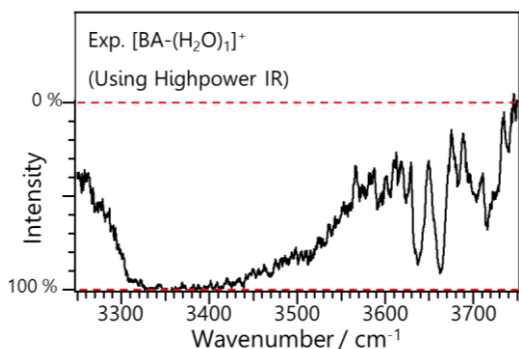


図 3. [BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の内部エネルギー分布の概念図

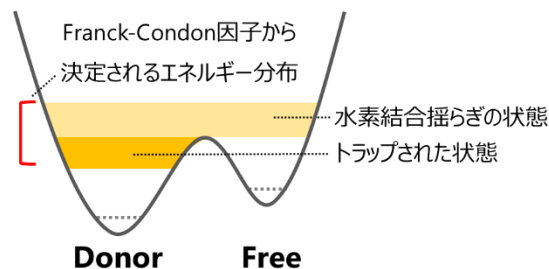


図 2. [BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の高強度 IR-dip スペクトル

本は図 1(b)の[BA(Donor)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の理論スペクトルで再現された。3663 cm<sup>-1</sup>のバンドは、出現波数から自由 OH 伸縮振動に帰属でき、OH 基に水分子が結合していない[BA(Free)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> (図 1(c)) の存在を示している。従って、光イオン化後の[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>は、Donor 構造と Free 構造の共存状態であることが分かった。

Donor-Free 構造の共存状態について、図 2 に示す赤外光を高出力にして測定した IR-dip スペクトルから考察した。まず、3400 cm<sup>-1</sup>付近を中心に観測されるブロードな H-bonded OH 伸縮振動バンドでは、100%の dip (イオン信号の全消失) が観測された。このことは、分子線中のクラスターは、H-bonded OH 領域の赤外光を吸収することによって全て解離することを意味する。ここで、Free 構造は H-bonded OH 領域に振動バンドを持たないため、この領域の赤外光を吸収できない点に留意すると、H-bonded OH 領域で 100%の dip を達成するためには、Free 構造がこの領域の赤外光を吸収する Donor 構造へと異性化する必要がある。このことから、[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>の共存状態は、クラスターの内部エネルギーが Donor-Free 間の異性化障壁を超え、水和構造が揺らいでいる状態と考えられる。一方、もし、分子線中の全てのクラスターにおいて水和構造揺らぎが生じているならば、Free OH 伸縮振動バンドにおいても 100%の dip が観測されるべきである。しかしながら、図 2 の 3666 cm<sup>-1</sup>に観測された Free OH 伸縮振動バンドの dip 強度に注目すると、H-bonded OH 伸縮振動バンドの場合とは異なり、100%の dip を示さない。

一見すると矛盾すると思われる上記の実験データは、光イオン化後のクラスターの内部エネルギーが Donor-Free 構造間の異性化障壁をまたぐ領域にわたって分布していると考えれば矛盾なく説明できる。図 3 にその概念図を示す。光イオン化後にクラスターが持つ内部エネルギーは、S<sub>1</sub>-D<sub>0</sub> 間の Franck-Condon 因子に従い分布する。この内部エネルギー分布が図 3 の様であれば、[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>は、異性化障壁を超えている領域で水和構造揺らぎの状態、超えていない領域で Donor 構造へトラップされた状態となる。これら 2 つの状態を元に、図 2 の結果について検証する。まず、H-bonded OH 領域の赤外光を照射した場合には、Donor 構造は解離し、残留した Free 構造についても Donor 構造へ異性化した後に解離するため、100%の dip が得られる。しかし、Free OH 領域の赤外光を照射した場合、異性化障壁よりも低い内部エネルギーをもつ Donor 構造は Free 構造へ異性化出来ないため [BA(Donor)-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>が分子線中に残留する。このため、Free OH 伸縮振動バンドにおいて 100%の dip (イオン信号の全消失) が見られない。以上から、光イオン化後の[BA-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>は、Donor-Free 間における水和構造揺らぎの状態 (“溶けた状態”) と、Donor 構造へトラップされた状態 (“凍った状態”) が共存していると結論付けた。

## レーザー分光実験と量子化学計算によるエストロゲンの水酸基の水素結合能力と生理活性に関する研究

(広島大院・理) ○森島 史弥, 井口 佳哉, 江幡 孝之

### The structure of estrogens and their physiological properties studied by laser spectroscopy and quantum chemical calculation

(Hiroshima University) ○Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

#### 【序論】

estrogen は 3 種の化学種 estrone( $E_1$ )、estradiol( $E_2$ )、estriol( $E_3$ )からなる女性ホルモンである。この三つの化学種のうち  $E_2$  は最も強い生理活性を示すが、それに比べて  $E_3$  はその 0.01 倍以下の活性強度しか示さない。この生理活性には estrogen 分子内の A-ring OH と D-ring OH (Fig.1) の性質が深く関わっている。今回我々は、超音速ジェットを用いたレーザー分光の結果と量子化学計算の比較により、estrogen 分子単体の構造とその水和クラスターの構造を調べ、それぞれの estrogen に特有な水酸基の性質を見出した。それらの性質の違いを基に、 $E_2$  と  $E_3$  の間に見られるような大きな生理活性の違いについて議論する。

#### 【実験】

粉末試料をポリイミド製のパルスノズルに入れ、ヒーターによりそれぞれ 130-190°C まで加熱し気化させ、直径 1 mm のオリフィスより押し圧 ~3 atm の He ガスと共にパルスとして真空内に噴出させ超音速ジェットを生成した。ジェットに直交して Nd:YAG レーザー励起色素レーザーの 2 倍波を照射し、レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。加えて、2 台のレーザーを用いた UV-UV Hole Burning(HB)法、IR-UV 二重共鳴法により分子種の選別並びに振動スペクトルの測定も行った。また、水和クラスターについても同様の実験を行った。水和クラスターはキャリアガスに水蒸気を混合することで生成した。実験結果との比較のために行った密度汎関数計算は、gaussian09 パッケージを用い、計算レベルは全て M05-2X/6-311++G\*\*であった。

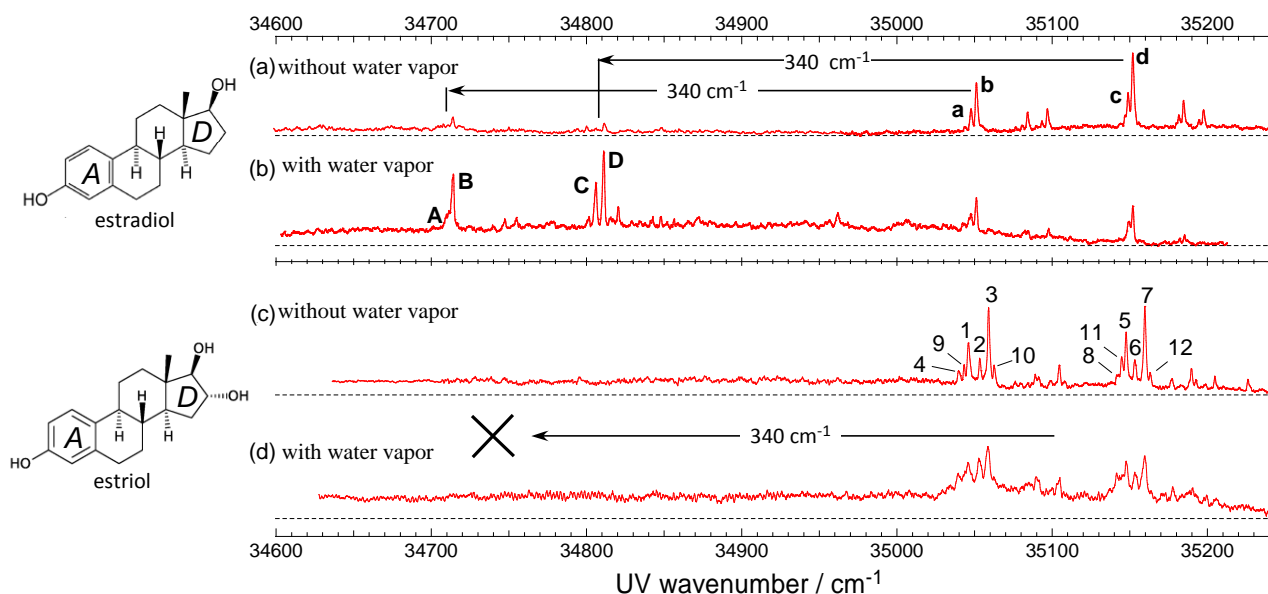


Fig.1 加える水蒸気の量を変えて測定した(a, b)estradiol, (c, d)estriol の LIF スペクトル. 左図は estradiol と estriol の簡略図.

A と D は炭素環の名前.

## 【結果・考察】

**[単体]** Fig.1(a), (c)はそれぞれキャリアガス中に水蒸気を加えず、 $34600\text{-}35200\text{ cm}^{-1}$ の領域で測定した  $E_2$  と、 $E_3$  の LIF スペクトルである。これを見ると  $35050\text{-}35150\text{ cm}^{-1}$ の領域にいくつかの鋭いバンドが観測されているのが分かる。それぞれのバンドをモニターして測定した HB 及び IR スペクトルの結果から、スペクトル(a)で観測されたバンド **a-d** と(c)で観測されたバンド **1-8** は、それぞれがすべて異なったコンフォメーションを持った  $E_2$  と  $E_3$  の単体に帰属されることが分かった。更に、DFT 計算によって得られた振動数計算と、安定構造(estradiol:6, estriol:16 個)のエネルギーとの比較により、これらのコンフォーマーは分子内の OH 基の配向の違いによって生じていることが明らかになった。興味深い結果として、 $E_3$  において予想される異性体数 16 に対して、ジェット中で観測されたそれは、その半分である 8 にまで減少していることが挙げられる。これは *D*-ring に存在する 2つの OH 基が分子内水素結合を形成することで、特定の構造が安定になっているためである。また、*D*-ring の OH 基の回転による次元ポテンシャルエネルギー曲面の計算の結果から、分子内水素結合をしていない異性体はジェット冷却中に分子内水素結合をしている異性体へ構造を変換していると示唆された。

**[水和クラスター]** 試料気体に水蒸気を加えることで、 $E_2$  の 1:1 水和クラスターの LIF スペクトルを得た(fig.1 b)。新たに得られたバンド(A, B)および(C, D)はそれぞれ、単体の原点(a, b)および(c, d)から約  $340\text{ cm}^{-1}$  Red-shift した位置に現れている。この電子遷移エネルギーの大きな Red-shift は水分子が  $E_2$  の発色団であるフェノール基に水素結合していることを示唆している。バンド **A-D** をモニターした IR スペクトルでも、 $E_2$  単体の *A*-ring OH の伸縮振動が Free に比べ約  $128\text{ cm}^{-1}$  Red-shift した位置に OH バンドが現れた。このことから  $E_2$  は、*A*-ring OH を proton donor として水分子と安定な水素結合を形成する (Fig.2 a)と結論づけた。それに対して、Fig.1 (d)に示してあるのはキャリアガスに水蒸気を加えて測定した  $E_3$  の LIF スペクトルであるが、 $E_3$  単体の原点である **1-8** から約  $340\text{ cm}^{-1}$  Red-shift した位置に新しいバンドは観測されていないことが分かる。一方、バンド **9-12** をモニターして測定した IR スペクトルでは、Free の OH 伸縮振動( $\sim 3657\text{ cm}^{-1}$ )と水素結合した OH 伸縮振動( $\sim 3536\text{ cm}^{-1}$ )、水分子の  $\nu_3$ ( $\sim 3722\text{ cm}^{-1}$ )が観測された。この結果は明らかに、バンド **9-12** が estriol 水和クラスターに帰属できることを示唆している。更にバンド **9-12** は、単体の原点バンド **1-8** からみて、水素結合形成による電子スペクトルの shift 値が小さいため、発色団から離れた *D*-ring 側の OH 基と水分子との水和クラスターによると帰属した。したがって、 $E_3$  は  $E_2$  とは異なり、*A*-ring OH ではなく *D*-ring OH が水分子と安定な水和構造をとると結論づけた。更に、Fig.2 (b)に示す DFT 計算により得られた  $E_3\text{-H}_2\text{O}$  1:1 水和クラスターの安定構造から、水分子が  $E_3$  の 2つの *D*-ring OH と環状の水素結合ネットワークを形成することで特異的な安定構造をとっていることが分かった。このように、同じ estrogen と雖も、水酸基の数が 1つ違うだけで単体構造や水素結合能力、それに付随する水和構造に大きな違いを生じることが明らかとなり、これが生理活性強度に

違いをもたらす要因の 1つであると結論づけた。発表ではここには示さなかった estrogen 単体及び、水和クラスターのコンフォメーションについても議論する。

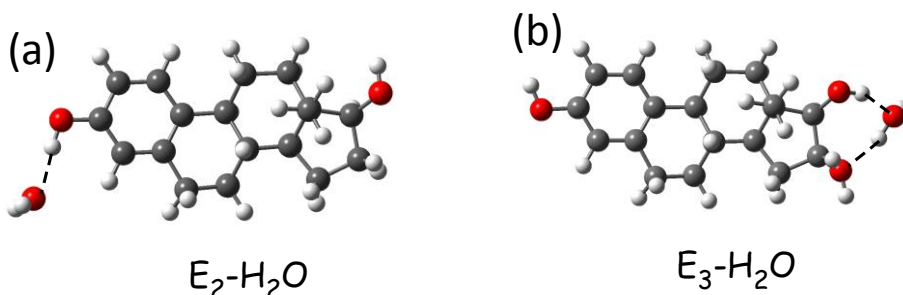


Fig.2 DFT 計算によって得られた 1:1 水和クラスターの異性体の内、最も安定な (a)estradiol- $\text{H}_2\text{O}$ , (b)estriol- $\text{H}_2\text{O}$ . 点線は水素結合を表す。

## 3P016

### 赤外-紫外二重共鳴分光法による人工甘味料アスパルテームの 気相立体構造解析

(横浜市立大学・生命ナノ) ○中村大介、三枝洋之

#### Gas-phase structural determination of an artificial sweetener aspartame by IR-UV double resonance spectroscopy

(Yokohama City University) ○Daisuke Nakamura, Hiroyuki Saigusa

**【序】** 人口甘味料アスパルテーム(APM)は、アスパラギン酸(Asp)とフェニルアラニン(Phe)からなるメチルエステル化ジペプチドであり、分子単体で生理活性を持ち、味覚受容体と特異的に結合する構造を持つ事が知られている。また、APMなどのペプチドはタンパク質の部分構造でもあることから、その詳細な構造について古くから興味を持たれている。これまで、X線結晶構造解析などによりタンパク質の構造が調べられてきた。タンパク質中のペプチドが  $\alpha$ -helix ( $\alpha$ 型)

または、 $\beta$ -sheet ( $\beta$ 型)と呼ばれる特異的な構造を形成することがわかっている。どちらのコンフォメーションを形成するかはペプチドごとに異なり、アミノ酸側鎖が主鎖に影響を与えていると考えられる。しかし、周囲の環境が存在する固相、液相では、側鎖の影響を調べることは難しかった。この影響を調べるために、孤立気相系におけるペプチドの構造解析が行われた。疎水性側鎖を含むジペプチドでは、 $\beta$ 型が安定に存在することが報告されている[1]が、側鎖に水素結合サイトを持つジペプチドの検証は不十分であった。そこで、我々は側鎖にカルボキシル基を持つ APM の立体構造解析を行い、側鎖の水素結合サイトが構造に与える影響を検討した。

**【手法】** レーザー脱離-超音速分子線法によって APM 分子線を生成し、二光子共鳴イオン化 (R2PI) スペクトル、振動スペクトルを測定した。また、理論計算により、様々な異性体の構造と振動数を計算した。MP2/6-311++G(d,p) のレベルで構造最適化を行い、相対エネルギー 5kJ/mol 以内の安定構造を抽出した。またこれらの構造に対して B3LYP/6-311++G(d,p) のレベルで調和振動計算を行った。

**【結果】** 図 2 に理論計算により得られた安定構造を示した。異性体 I、II、IV は  $\alpha$  型前駆体、III は  $\beta$  型前駆体である。どの安定構造も

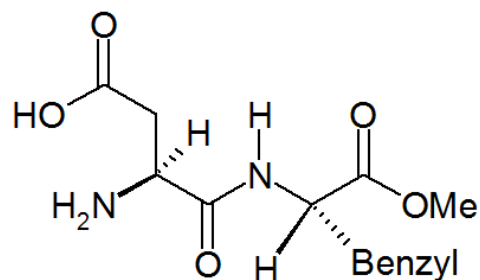


図 1. APM の構造:  $\alpha$  型はアミノ基と NH、側鎖のカルボキシル基と水素結合、 $\beta$  型はアミノ基とペプチド結合中の酸素が水素結合. Benzyl 基は -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> を示す.

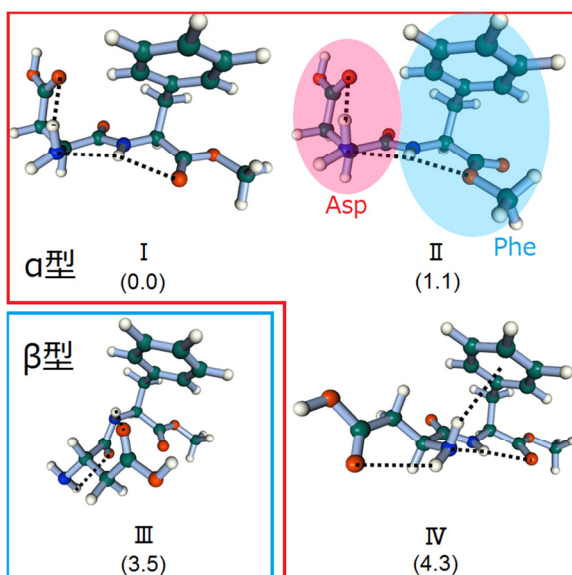


図 2. APM の安定構造.

括弧内の値は MP2/6-311++G(d,p) で計算した相対エネルギー (kJ/mol). 水素結合は破線で示した.

側鎖のカルボニル酸素が主鎖と水素結合を形成しており、側鎖が構造に影響を与えていることがわかる。一方で、Asp 側鎖の OH は強い水素結合サイトになりうるにも拘わらず、OH が水素結合に関わるような構造は相対的に不安定であった。また、主鎖の構造に着目すると、異性体 I と IV では、NH はカルボニル酸素と水素結合を形成しているのに対して、II ではメトキシ酸素と結合している。

図3は APM の UV スペクトルの零点振動付近を示したものである。シャープなピークが三本観測されたが、このうち peak A、peak C をプローブして振動スペクトルを測定したところ、図4のスペクトル(A,C)が得られた。どちらのスペクトルにも Free OH 伸縮が観測され、予想された安定構造と矛盾がない。一方、異性体 I-IV について B3LYP/6-311++G(d,p) で振動スペクトルを計算したところ、図4の下段の結果が得られた。NH 伸縮の振動数が4つの異性体で大きく異なっていることが分かる。この比較から、実験で得られた A の赤外スペクトルは異性体 I、C のスペクトルは異性体 II に帰属した。また、いずれの赤外スペクトルにもアミノ基の対称伸縮振動 ( $sNH_2$ ) が観測されていないが、これは、吸収強度が弱く、更に、水素結合によりブロードになっているためと考えられる。

一方、peak B は異性体 III、あるいは IV の可能性がある。しかし、IV はフェニル基の  $\pi$  電子とアミノ基が相互作用しているため、紫外吸収が大きくシフトすると予想される。一方、異性体 III は、観測された異性体 I、II と同様にフェニル基がフリーの状態にあるため、その紫外吸収は異性体 I、II と近いと推測される。従って peak B が異性体 III である可能性が大きい。

peak B の赤外スペクトルは現在測定中である。

**【考察】** 疎水性側鎖を含むペプチドでは、アミノ基とペプチド結合中の酸素が強く結合し、 $\beta$  型前駆体が最も安定に存在する。しかし、今回の結果によれば、APM では  $\alpha$  型前駆体が安定である。これは、アミノ基が N-H、側鎖のカルボキシル基と水素結合することで、ペプチド全体を利用した水素結合ネットワークを形成し、 $\beta$  型前駆体の安定性を上回るからだと解釈できる。このことは、側鎖の水素結合サイトは  $\alpha$  型のペプチドを安定化する可能性を示唆している。

**【文献】** [1] C. Unterberg, A. Gerlach, T. Schrader, M. Gerhards, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 8296.

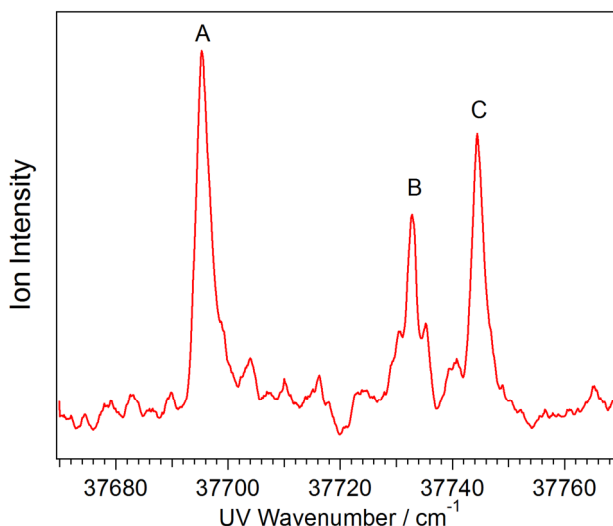


図3. APM の  $S_1$  の零点振動準位付近の UV スペクトル：主要なピークを A,B,C で示した。

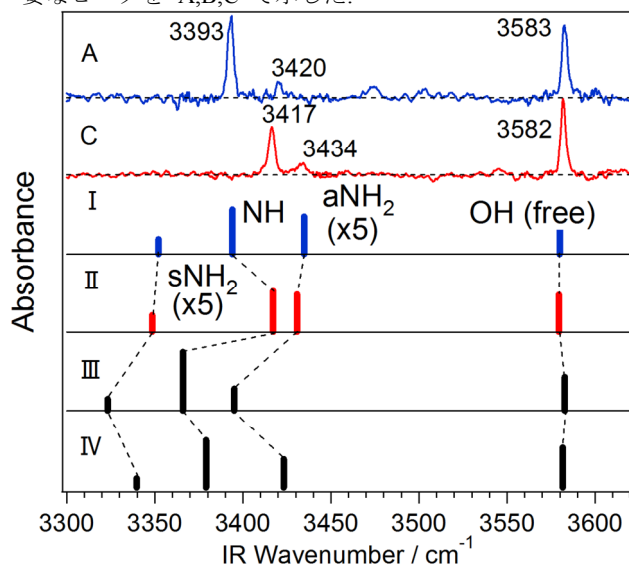


図4. APM の振動スペクトル. A, C: 図3に示した A,C をプローブした時の赤外振動スペクトル, I-IV: 図2に示した安定構造 (I-IV) についての調和振動計算の結果 (Scaling factor: 0.954).



3P017

## バナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスターの 幾何構造と電子物性の評価

(慶大理工\*, JST-ERATO\*\*) ○増渕 継之助\*, 岩佐 豪\*\*\*, 中嶋 敦\*\*\*

### Structural and electronic properties of vanadium-benzene sandwich clusters

(Keio Univ.\*, JST-ERATO\*\*) ○Tsugunosuke Masubuchi\*, Takeshi Iwasa\*\*\*, Atsushi Nakajima\*\*\*

**【序】** 強磁性金属原子を一次元状に並べた系は、金属原子上の対電子のスピンの向きが互いに同じ向きになることで系全体として高スピン状態をとり、磁気緩和が起こりにくいといった優れた磁氣的性質を有することが予測されている[1]. この系を体現した物質の一つとして、バナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層してできたバナジウム-ベンゼン多層サンドイッチクラスター ( $V_nBz_{n+1}$ ;  $Bz = C_6H_6$ ) があり、これまでに、イオン化エネルギーや磁気モーメントのサイズ依存性[2]が実験的に確かめられている. さらに、これまで報告例のなかった  $V_nBz_{n+1}^-$  負イオンクラスター ( $n \geq 2$ ) の気相合成にも成功し、光電子スペクトルの測定と密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算の組み合わせによって、幾何構造や電子物性を明らかにしてきた[3]. これらの結果から、 $V_nBz_{n+1}$  およびその負イオン (以下、 $V_nBz_{n+1}^{0-}$  と表す) が多層サンドイッチ構造を形成することに加え、フロンティア軌道 (HOMO/LUMO およびその近傍の電子軌道) がスピン分極し、準ハーフメタリックな物性を有することを明らかにした. 本研究では、両端のベンゼン分子が 1 分子もしくは 2 分子脱離したクラスターに相当する組成、 $V_nBz_n$  ( $n = 1-5$ ) および  $V_nBz_{n-1}$  ( $n = 2-5$ ), で表されるクラスターについて、その幾何構造や電子物性のサイズ変化を実験と理論から検証した.

**【実験】**  $V_nBz_m^-$  負イオンは、気相中においてレーザー蒸発法によって合成した. すなわち、バナジウム金属試料棒に  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波 (10 Hz, 532 nm) を照射し、バナジウムのプラズマ蒸気を生成した. ヘリウムガスで希釈したベンゼン蒸気を押し圧 3 atm でパルスバルブから導入して、バナジウム蒸気と混合したのち、別のパルスバルブから押し圧 40-50 atm で導入されるヘリウムガスによって真空中に強く押し出すことで、 $V_nBz_m^-$  負イオンを合成した.

次に、 $V_nBz_m^-$  負イオンを飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) によって質量選別したのち、 $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波 (2.33 eV, 532 nm) または第 3 高調波 (3.49 eV, 355 nm) を照射することによって光電子を脱離させた. 続いて、光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型エネルギー分析器によって測定することで、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを得た.

**【計算】**  $V_2Bz_2^{0-}$  の幾何構造と対応するスピン多重度を求めるため、DFT 計算を行った. ソフトウェアは TURBOMOLE 6.4 で RI 近似のもと、汎関数には BP86, 基底関数としては def2-TZVP を用いた. また、得られた幾何構造に対して断熱電子親和力 (AEA) および垂直電子脱離エネルギー (VDE) を計算し、光電子スペクトルから得られる実験値と比較した.

**【結果と考察】** 質量スペクトルで強く観測された  $V_nBz_m^-$  ( $m = n + 1, n, n - 1$ ) に対して、2.33 eV のレーザー光を用いて測定した光電子スペクトルを図 1 に示す. なお、 $V_1Bz_2^-$  は  $V_1Bz_2$  の電子親和力が負であるために生成せず、光電子スペクトルが測定されていない. 3.49 eV のレーザー光でも光電子スペクトルを測定したところ、図 1 と同等のスペクトルが得られたことから、図 1 のスペ

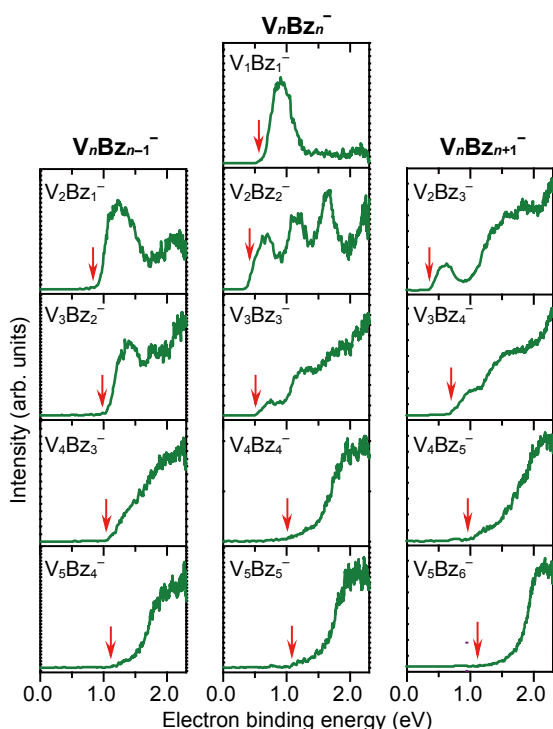


図 1.  $V_nBz_m^-$  負イオンの光電子スペクトル ( $h\nu = 2.33$  eV). 下向きの矢印はスペクトルの立ち上がりを示している.

クトルは多光子過程を含んでいないことを確認した。中性、負イオンいずれにおいても最安定構造がサンドイッチ構造と考えられるので、スペクトルの立ち上がりのエネルギーはクラスターの AEA に等しいと考えられる。スペクトルから求められた AEA のクラスターサイズ依存性を図 2 に示す。すでに報告した  $V_nBz_{n+1}$  の場合は、多層化によって AEA は単調増加し、DFT 計算との比較から、中性、負イオンとも両端がベンゼン分子のサンドイッチ構造であり、AEA は一次元状に非局在化したバナジウムの 3d 軌道に由来することを明らかにした[3]。一方、 $V_nBz_n$ ,  $V_nBz_{n-1}$  の負イオンの光電子スペクトルは、 $n = 4, 5$  において  $V_nBz_{n+1}$  とほぼ同一の形状であり、AEA も等しくなる。この結果は、 $n = 4$  以上では  $V_nBz_n$ ,  $V_nBz_{n-1}$  の中性、負イオンともに  $V_nBz_{n+1}$  の末端の 1 ないし 2 分子のベンゼンが脱離した多層サンドイッチ構造をとり、負イオンの余剰電子は  $V_nBz_{n+1}$  と同様にバナジウムの 3d 軌道に収容され一次元状に非局在化すると考えられる。しかし、 $n = 2, 3$  では、 $V_nBz_{n+1}$ ,  $V_nBz_n$ ,  $V_nBz_{n-1}$  ともにスペクトルの形状と AEA が互いに大きく異なる。とりわけ AEA に関して  $V_1Bz_1 \rightarrow V_2Bz_2 \rightarrow V_3Bz_3$  で加成性が成立しない。これは、 $V_2Bz_2^{0/-}$  ではバナジウム原子とベンゼン分子が交互に積層したサンドイッチ構造とは異なる構造異性体があることを示している。そこで、 $V_2Bz_2^{0/-}$  の構造最適化を行ったところ、 $V_2Bz_2$  の最安定構造はバナジウムの 2 量体がベンゼン分子に挟まれた構造 (図 3(a)) で、交互に積層した構造 (図 3(b)(c)) がそれに続く結果となった。 $V_2Bz_2^-$  でも図 3(a) および (c) に相当する構造が得られ、それぞれの構造に対して計算した VDE は、いずれも実験から得られる VDE と良い一致を示すことがわかった。以上の結果は、 $V_2Bz_2$  には複数の構造異性体が共存していることを示している。

#### 【参考文献】

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, and R. Sessoli, *Science* **265**, 1054 (1994).
- [2] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8473 (2007).
- [3] T. Masubuchi, K. Ohi, T. Iwasa, and A. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **137**, 224305 (2012).

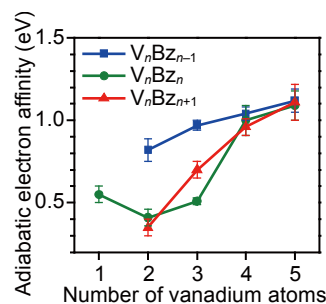


図 2.  $V_nBz_m$  の断熱電子親和力 (AEA) のクラスターサイズ依存性.

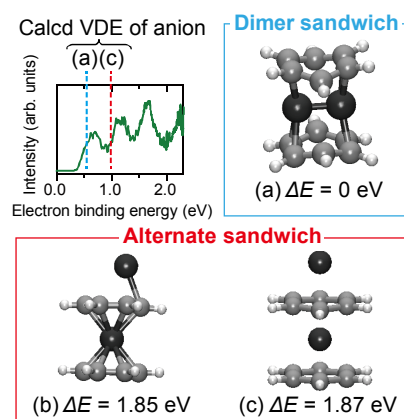


図 3.  $V_2Bz_2$  の安定構造、相対エネルギーと負イオン光電子スペクトルとの対応.

## 3P018

### 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ラジカルと炭化水素との反応性

(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

### Reactivity of VO radical with hydrocarbon 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<sup>5</sup>、また当研究室において0.5 Torrで(2.7±0.9)×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>、0.7 Torrで(4.0±0.7)×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>、1.0 Torrで(6.5±0.7)×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>と決定した<sup>7</sup>。これらよりVOラジカルとO<sub>2</sub>の反応速度定数には全圧依存性があり、会合反応が起こっていると考えられる。さらに、VOラジカルとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の反応速度定数には全圧依存性が見られなかった<sup>8</sup>。そこで今回はVOラジカルと、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>との反応性について検討する。

#### 【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。

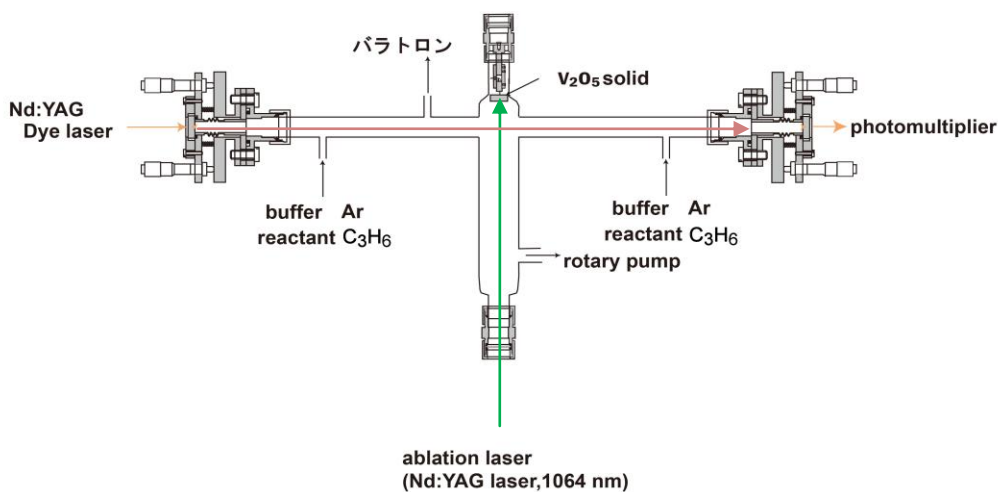


図1：実験装置

### 【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>6</sup>。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( $\Delta I$ )をラジカルの吸収量とし、 $\ln\Delta I$ 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2に示す。VOの減衰は単一指数関数的であり、傾きから $k[C_3H_6]$ を算出し、さらに $C_3H_6$ の分圧を変えることで反応速度定数 $k$ を決定した。そのグラフを図3に示す。VOと $C_3H_6$ の反応速度定数 $k$ は全圧0.5 Torrのとき $(2.7\pm 0.3)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torrのとき $(5.2\pm 1.1)\times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 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。

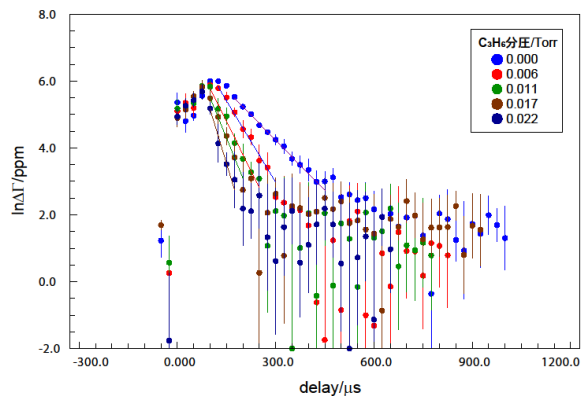


図2：全圧 0.5 Torr の吸収量時間変化

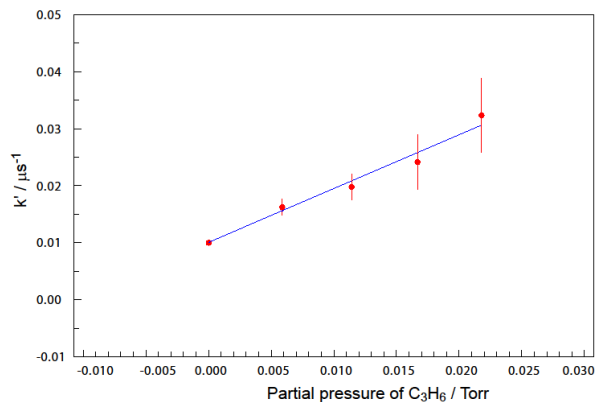


図3：全圧 0.5 Torr 反応速度定数  $k$

### 【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. A.J.Merer and Annu.Rev, Phys.Chem., 40,407(1989)
7. 松本、金子、前田、山北、今城 分子科学討論会(2012) 東京
8. 松本、金子、前田、山北、今城 分子分光研究会(2013) 岡山

## 3P019

### クラスターを対象とした高感度ペニング電子分光装置の開発

(電通大院 情理工<sup>1</sup>,電通大理工<sup>2</sup>)○宮内直弥<sup>1</sup>, 中嶋佑太郎<sup>2</sup>, 太田昌宏<sup>2</sup>, 田中泰樹<sup>2</sup>,  
財前統<sup>1</sup>, 山北佳宏<sup>1</sup>

### Development of a Penning electron spectrometer for clusters

(University of Electro-Communications)○Naoya Miyaochi, Yutaro Nakajima, Masahiro Ota,  
Taiki Tanaka, Moto Zaizen, and Yoshihiro Yamakita

【序】物質に光や励起原子などでエネルギーを与えたとき、物質から固有の光やエネルギーを持った電子が放出される。電子分光法とは、この外部に放出される電子の運動エネルギー分布を測定することで、物質固有の情報である電子が占有する分子軌道のエネルギーを知る手法である。特に化学反応過程では表面の電子分布が大きく関係するため、物質表面の電子状態を実験的に明らかにし原子分子の軌道を分析することは重要である。ペニングイオン化は、励起原子  $\text{He}^*$  と分子  $M$  との衝突イオン化  $\text{He}^*(2^3\text{S}) + M \rightarrow \text{He}(1^1\text{S}) + M^+ + e^-$  によって起こる[1]。そのため、透過能の高い光や電子にくらべて、表面電子を研究することに適している。そのため量子化学計算と共に  $(\text{CO}_2)_n$  クラスターの研究 [2], 大環状化合物である[2,2]-パラシクロファン $\pi$ 電子軌道[3]など多種の研究が盛んに行われている。しかし、気相のファンデルワールスクラスターや機能分子などの超微量の系に対しては、感度の点で困難であり実験を実施することが難しくその測定例は多くはない[3]。そこで本研究では、強磁場と弱磁場を組み合わせた磁気ボトル効果を用い、 $4\pi$  立体角すべての電子を捕集する装置を製作した。この装置を用いると従来の約 1000 倍の捕集効率が得られることが期待できる。

【装置】Fig.1 に実験装置概略図を示す。ソース真空槽 A は、8 インチの拡散ポンプとメカニカルブースターポンプによって排気され、到達真空度で  $6 \times 10^{-4}$  Pa 程度に保たれている。その中に設置された放電ノズルとスキマーとの間の直流放電によって、準安定励起原子ビーム  $\text{He}^*(2^1\text{S}, 2^3\text{S})$ 、それぞれ 20.62, 19.82 eV が生成される。 $\text{He}^*$  ビームは連続流であり、主真空槽 C の背圧を下げるため差動排気が必要となる。そのために中間真空槽 B を設置し、6 インチの拡散ポンプにより差動排気した。 $\text{He}^*$  ビームが放電されたとき、ソース真空槽 A と中間真空槽 B の真空度はそれぞれ  $3.4 \times 10^{-2}$  Pa,  $2.4 \times 10^{-3}$  Pa に保たれている。放電ノズルには、絶縁性と熱膨張率を考慮し窒化ホウ素 BN(直径 12 mm)を採用した。先端部に穴径 1 mm の噴出オリフィスをあけ、Ta 電極を中に入れた直径 12 mm のパイレックス管にシリコン接着剤を使って接着した。放電ノズルとスキマー(穴径 2 mm)の間の距離は 10 mm とした。その結果  $\text{He}^*$  ビームの生成条件は、放電電圧-510 V, 電流 40 mA となり、自己衝突と放電効率の点から押し圧 40 Torr が最適となった。ペニング電子分光では、 $\text{He}^*$  ビームを減衰することなく用いることが技術的な要点である。そのために最終的に  $\text{He}^*$  ビームが下流のイオン化点に到達するように、放電ノズルからイオン化点までの距離を 667.9 mm とした。

また差動排気のために用意した中間真空槽 B には、不要な  $\text{He}^*(2^1\text{S})$  をなくすために、水冷式のクエンチランプを設置した。その効果により主真空槽 C には  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  のみが供給される。

主真空槽 C の中央部に Nd-Fe-B 系焼結磁石(残留磁束密度 1.27~1.34 T)を配置し、上部に Cu 線ソレノイド(477 Turns / m)を巻いた電子飛行管を垂直に設置し、磁気ボトル効果が起こる条件を整えた。 $\text{He}^*$  と後述する対象分子線は垂直に交差するよう設計され、磁石上端中心から 12 mm の位置(磁石からの磁束密度 80 mT)に衝突中心がある。捕集された電子は、磁気ボトル効果により飛行管に侵入するまでに磁力線と進行方向軸との角度が減少していき、放出時の運動量を保存したまま飛行管終端のマイクロチャンネルプレート(MCP 直径 20 mm)によって検出される。電子の運動エネルギー分析を行うために飛行管の途中に阻止電極を設置した。Fig. 1 に示すように、阻止電極は 11 枚の平行な電極から成り、全ての電極表面には黒鉛微粒子が塗布されている。中心電極及び両端の電極に電気鍍造 Cu メッシュ(90.1 wires / inch, 透過率 88%)を貼り、電場が外部に漏れ出さない構造とした。中心電極に負の電圧を印加したとき、電場は接地された端の電極に向け抵抗分割によって各電極間で一定の傾きとなる。この負の電圧を掃引することで運動エネルギー

一ごとに電子を検出することが可能となる。電子の拡大率  $M$  は弱磁場  $B_f$  と強磁場  $B_s$  で  $M = (B_s/B_f)^{1/2}$  と表され、 $B_f = 0.59$  mT (ソレノイド: 1.0 A 通電時) の時、拡大率は  $M = 11.6$  となる。MCP の直径が 20 mm であることから検出可能なイオン化領域の大きさは衝突中心に対して直径 1.72 mm である。主真空槽 C はターボ分子ポンプ (560 L/s) によって排気され、到達真空度  $1.4 \times 10^{-4}$  Pa である。

また分子線源には、背圧 3 気圧程度のパルスまたは連続流を導入し、直径 0.5~1.0 mm のスキマーを通すことで、超音速分子線を実現できるようにした。この分子線源も連続流となるため大排気量の差動排気を必要とし 6 インチ拡散ポンプとメカニカルブースターポンプを使用する。また同分子線源にはファンデルワールスクラスタを生成する液体窒素冷却に対応したノズルを現在作成中である。

MCP によって計測される電子信号は、阻止電極にかけられた電圧によって積分型の運動エネルギー分布となる。そのため計測装置には、National Instruments 社製データ収集ボード PCIe-6353 を用い、阻止電極への電圧コントロールを可能とし、連動して電子信号を収集するマルチチャンネルスケーラーを LabVIEW で制作した (Fig.1)。このマルチチャンネルスケーラーは、シングルチャンネル毎に 1M Samples/s までの信号処理機能を持ち、10~14 bit までの任意の分解能で実験が行えるよう作成した。阻止電圧としては、このチャンネル分解能と連動し 1.2~19.5 mV 刻みの電圧幅でランプ波を出力し、段階的に出力する機能を持たせて電子の運動エネルギーを決める阻止電圧を信号積算時のチャンネルに連動させた。またこれらの機能は、内部クロックのみではなく、外部クロックでのコントロールが可能で、外部クロックによるチャンネルアドバンス  $t_1$  およびシングルチャンネルの計測時間  $t_2$  (dwell time) などに対応し幅広い実験に対応できるようにした。積算された電子信号はデータとして記録され、その後微分計算が行われ微分型のデータを電圧掃引毎に記録するように工夫した。

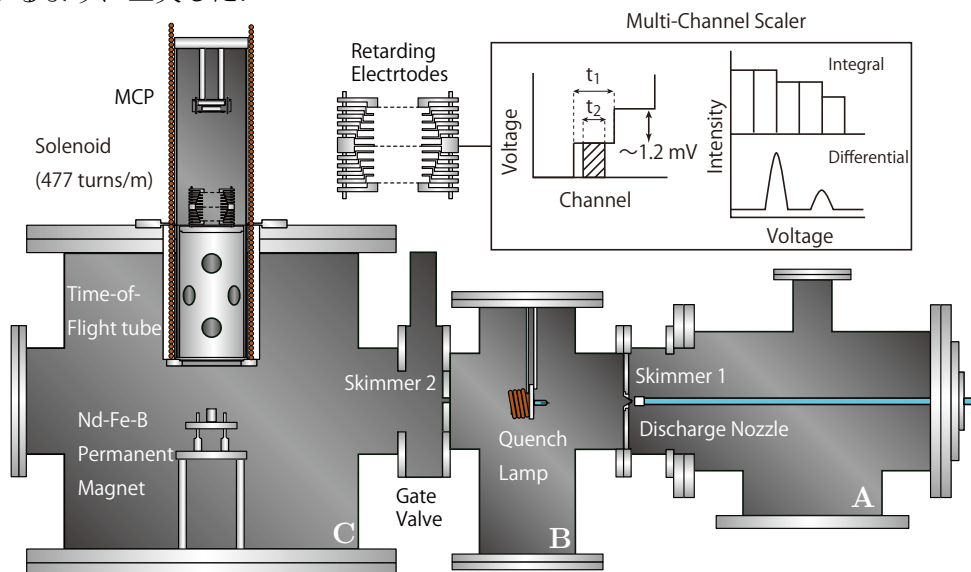


Fig.1 Schematic for a Penning ionization electron spectrometer of the magnetic bottle type.

【結論】 この装置により高感度測定が実現可能となり、気相中で極めて濃度の低い分子種の電子構造解析が可能となる。特に本研究では弱く結合したファンデルワールスクラスタの立体構造や、多環芳香族炭化水素 (PAH)、ナノカーボンなどの機能性ナノ構造や生体関連分子、溶液として溶けない物質をレーザー蒸発法を用いて気化させることにより注目し実験を行っていく。これらより表面電子の存在状態に関する基礎的な実験技術の道が拓けると期待できる。

#### 【参考文献】

- [1] F. M. Penning, *Naturwissenschaften* **15**, 818 (1927).
- [2] R. Maruyama, H. Tanaka, Y. Yamakita, F. Misaizu, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 104 (2000).
- [3] Y. Yamakita, M. Ymauchi, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 189 (2000).

## 3P020

### 衝突解離法を用いた金属-アミノ酸錯体の構造と解離過程

(大阪府立大学\*, 大阪大学\*\*) ○謝有貴\*, 松尾壮\*, 藤原亮正\*, 豊田岐聡\*\*, 早川滋雄\*

### Structures and Dissociation Processes of Metal-Amino Acid Complexes

(Osaka Prefecture Univ. \*, Osaka Univ. \*\*)

○Yuki Sha \*, So Matsuo \*, Akimasa Fujihara \*, Michisato Toyoda \*\*, Shigeo Hayakawa \*

【序】金属イオンとペプチドの相互作用は生体分子の機能に重要な役割を果たしている。中枢神経組織である *N*-methyl-D-aspartate (NMDA) 受容体は  $\text{Ca}^{2+}$  を透過させるが、 $\text{Mg}^{2+}$  は透過させないことが知られており、金属 2 価イオンとトリプトファン残基との結合がイオンチャンネルの機能に関与していると考えられている[1]。

また近年、プロトン化トリプトファン( $\text{TrpH}^+$ )の光励起により、インドール環から  $\text{NH}_3^+$  基への電子移動によって超原子価ラジカルが生成すると報告されており[2]、ペプチドの反応中間体として超原子価ラジカルの役割が注目されている。これまでにアルカリ金属から  $\text{NH}_4^+$  への電子移動や  $(\text{NH}_3)_n$  の光解離、フェノールやインドールの  $\text{NH}_3$  クラスターの光励起によってアンモニウムラジカルが生成され、構造や反応性の研究が行われている[3]。

本研究では、金属イオンやラジカルとペプチドの構造と反応性の関係調べるため、金属イオン-アミノ酸錯体を生成し、衝突活性化解離(CAD)と電子移動解離(ETD)から構造と解離反応を検討した。

【実験】エレクトロスプレーイオン化(ESI)法で生成した金属イオン-アミノ酸錯体を加速電圧 5 kV で加速し、二重収束質量分析計(JMS-HX110, JEOL)で質量選択した。プレカーサーイオンを衝突室でアルカリ金属ターゲット(Cs)と衝突させ、扇形電場でエネルギー解析することで、フラグメントイオンの質量スペクトルを得た[4]。

【結果と考察】 $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル(図 1)では、 $\text{Na}^+$  が観測された。図 2 に DFT 計算から得られた(a)  $\text{TrpH}^+$  と(b)  $\text{Na}^+\text{Trp}$  の幾何構造を示す。 $\text{TrpH}^+$  は末端アミノ基にプロトン付加した  $\text{NH}_3^+$  基を持ち、CAD で  $\text{NH}_3$  分子が脱離する[5]。266 nm の光励起ではインドール環から  $\text{NH}_3^+$  基への電子移動によって超原子価ラジカルが生成し、H 原子脱離(N-H 解離)と  $\text{NH}_3$  脱離(N-C 解離)が起こると報告されている[2]。 $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル(図 1)に  $\text{NH}_3$  脱離が観測されず  $\text{Na}^+$  が主生成物であることから、 $\text{Na}^+\text{Trp}$  は  $\text{NH}_3^+$  基を持たない中性 Trp が  $\text{Na}^+$  に溶媒和した構造(図 2b)だと考えられる。

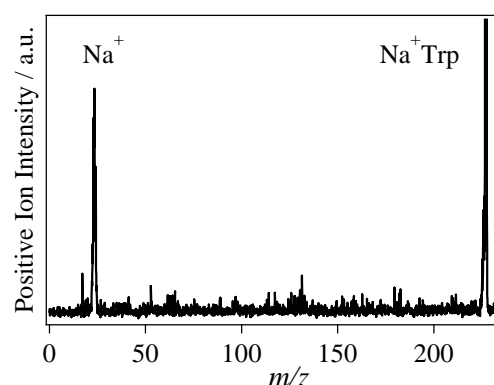


図 1.  $\text{Na}^+\text{Trp}$  の CAD スペクトル

Li<sup>+</sup>Trp, K<sup>+</sup>Trp, Cs<sup>+</sup>Trp でも同様の実験結果が得られ、アルカリ金属イオン-トリプトファン錯体は電荷溶媒和型構造をとることが明らかになった。

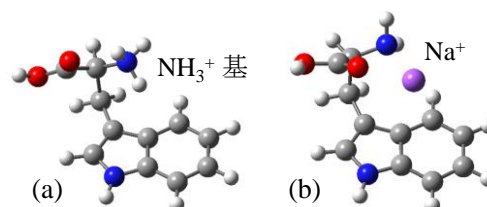


図2. (a) TrpH<sup>+</sup> と (b) Na<sup>+</sup>Trp の最安定構造.

図3にCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub> (*m/z* 224) のETDスペクトルを示す。CO+H<sub>2</sub>O脱離(*m/z* 402)とインドール誘導体脱離(*m/z* 317)、H原子脱離(*m/z* 447)とNH<sub>3</sub>脱離生成物(*m/z* 431)が観測された。フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴(FT-ICR)質量分析装置とFELIX自由電子レーザーによる赤外多光子解離(IRMPD)分光とDFT計算から提案されているCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>の構造[6]を図4に示す。片方のTrpがNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基とCOO<sup>-</sup>基を持つ双性イオン型構造となっている。Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>ではNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基が錯体表面に存在し、COO<sup>-</sup>基や中性Trpのインドール環、NH<sub>2</sub>基、COOH基がCa<sup>2+</sup>に配位した構造をとっている。以上の結果より、アルカリ金属ターゲット(Cs)からCa<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>錯体のNH<sub>3</sub><sup>+</sup>基への電子移動により超原子価ラジカルが生成し、H原子脱離(N-H解離)とNH<sub>3</sub>脱離(N-C解離)反応が起こったと考えられる。

Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>のCADスペクトルでは、NH<sub>3</sub>脱離 (*m/z* 215.5) と Trp から Ca<sup>2+</sup>への分子内電子移動で生成した1価のフラグメントイオンが観測された。発表では金属2価イオン-ペプチド錯体と水和クラスターの結果も合わせて、金属イオン-アミノ酸錯体の構造と解離過程を議論する。

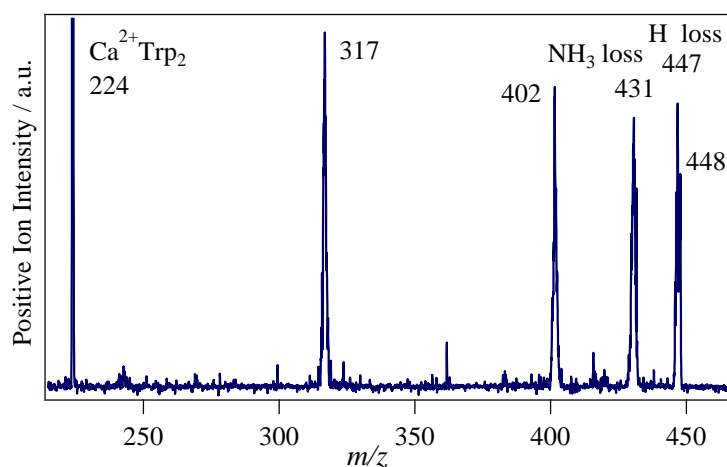


図3. Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>のETDスペクトル

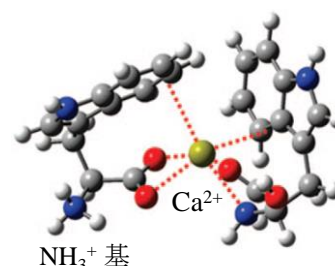


図4. Ca<sup>2+</sup>Trp<sub>2</sub>の安定構造 (Ref.6).

## 【文献】

- [1] D. P. Buck *et al.*, *Biophys. J.* **79**, 2454 (2000).
- [2] H. Kang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 394 (2005).
- [3] B. W. Williams *et al.*, *J. Chem. Phys.* **73**, 5598 (1980), K. Fuke *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 597 (1994), S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 7077 (2002), N. Stert *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5051 (2002).
- [4] H. Nagao *et al.*, *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **57**, 123 (2009).
- [5] H. Lioe *et al.*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **15**, 65 (2004).
- [6] R. C. Dunbar *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 845 (2009).