

## フェニレン分子の螺旋反転反応機構の解明

(明治大・理工) ○村岡 梓

Helical inversion reaction pathways for tetrameric *o*-phenylene oligomers

(Meiji Univ.) ○Azusa Muraoka

**【序】** 生体高分子の有する螺旋構造が生命の機能・発現のキーとなっていることから、螺旋構造を有する分子や高分子の合成、その物性について注目が集まっている。螺旋分子の原子同士の相互作用を計算し、生体分子全体の働きを解明するためには、分子動力学の導入が必要である。

螺旋構造を持つオルトフェニレン誘導体分子 (図 1, 以下 OP 分子) は、UV-Vis 法[1], 円偏光二色性分光法, *ab initio* 計算[2] によって、反転障壁エネルギーが、他の螺旋分子が数 kcal/mol に対し  $\approx 15$  kcal/mol と大きいにもかかわらず、タイトな螺旋構造を形成し溶液中で迅速な螺旋反転を繰り返す事を報告されている。OP 分子は、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって高密度に組織化し、含まれる多数の電子の再配置を繰り返しながら構造変遷する「螺旋分子」であるといえる。OP 分子が有する様々な基礎物性 (光学活性モード) を電子論的に解明できれば、電子を操作することで特異的な螺旋反転を制御可能となり、新規有機物性などへの応用がのぞめる。しかし、OP 分子が示す螺旋反転の詳細な反応経路についてわかっていない。本研究は、DFT 計算を用いて OP 分子の螺旋構造の基本最少構造である 4 量体 (以下 4-OP) の螺旋反転反応経路の解明を目的とする。

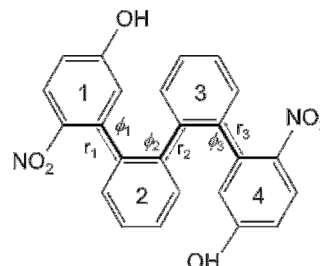


図 1 4-OP 分子の幾何構造

**【4 量体オルトフェニレン誘導体】** 計算は Gaussian 09 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで実施した。4-OP 分子の最安定構造は、二面角  $\phi_{1,3} \approx 71.5^\circ$ ,  $\phi_2 \approx 84.7^\circ$ 。平均面間距離  $\approx 3.70\text{\AA}$ 、隣接するフェニレン間の平均 C-C 結合距離は  $\approx 1.50\text{\AA}$  の螺旋構造を形成する。この構造は、Hartly らによって報告されている *o*P(H)<sup>4</sup> 分子とも大変近い[1]。

**【4-OP 分子の反転反応経路】** 反転反応経路を考えるために、4-OP 分子が取りうる局所安定構造と遷移状態を網羅的に探索した。隣接する芳香環間の二面角  $\phi_n$  すなわち 3 つの C-C 結合を回転させる。最安定構造を  $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (0, 0, 0)$  と示す。RR は、 $(0, 0, 0)$  構造配置から 1 つの芳香環だけを  $180^\circ$  回転させた初期構造を意味する。R は、隣接する芳香環間の二面角が  $180^\circ$  というねじれ構造ではない初期構造を示す。例えば、構造 (R, 0, 0) は、 $(0, 0, 0)$  から  $\phi_1$  のみ、つまり最近傍同士の芳香環 1, 2 が、 $180^\circ$  (平面状) になるように初期構造を設定した。最適化すると、 $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (174^\circ, 115^\circ, 118^\circ)$  の遷移状態を示す。最安定構造  $(0, 0, 0)$  から  $\phi_1$  のみ  $180^\circ$  回転させた初期構造は (RR, 0, 0) である。(RR, RR, RR) は、芳香環 1, 2, 3 が  $180^\circ$  回転したことを示し  $(0, 0, 0)$  の反転構造に対応する。このような初期構造の元、最適化した結果、8 個の局所安定構造と 22 個の遷移状態をみつけた。22 個の遷移状態構造は二面角  $\phi_n \approx 175^\circ$  という、隣接する芳香環同士のねじれが解けた構造を含む。そして 8 個の局所安定構造の二面角は  $\phi_n \approx 100^\circ$  のねじれ構造である。最安定構造は、右巻きまたは左巻きの構造をもつ  $(0, 0, 0)$  と (RR, RR, RR) である。すべての局所構造は 0.4-0.5 kcal/mol の活性化エネルギーを持つ。また、22 個の遷移状態は 10-32 kcal/mol の活性化エネルギーを持つ。NO<sub>2</sub> 基を保有する芳香環 1, 3 が近接する構造 (0, RR, R) や (-R, RR, 0)、構造 ( $\pm R, \pm R, \pm R$ ), ( $\pm R, \pm R, 0$ ), ( $\pm R, 0, \pm R$ ) および  $(0, \pm R, \pm R)$  というように、芳香環同士のねじれが解けた 2 つの二面角を含む構造は、隣接する芳香環同士によって立体障壁が大きいと安定化しない。

上記の構造の活性化エネルギーの結果に基づき、2つの反転反応経路の可能性を考える。まず一つは、 $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ を同時に回転することで反転をおこす経路である。この時、 $\approx 40\text{kcal/mol}$ と高い活性化エネルギーを必要とすることから、4-OP分子は右から左巻きへ一度に変換すること難しい。

次に、複数の遷移状態を経由して段階的に反転する反応経路を考えると、3つの異なる反応経路が識別できる。最安定構造から最初に $\phi_2$ を回転させた場合、すなわち構造(0, R, 0)から始めると、活性化エネルギーは $\approx 18\text{kcal/mol}$ である。

これに対し、最初に $\phi_1$ ,  $\phi_3$ から回転させると(構造(R, 0, 0), (0, 0, -R)), これらの活性化エネルギーは $15.3\text{kcal/mol}$ と好ましい。従って4-OP分子は、協奏的に反転を起こすことより、図2(赤線)に示すように $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$ と段階的に反転するメカニズムに基づく事が予測される。立体障壁は芳香環同士及び置換基によって引き起こされるので、T1(R, 0, 0)とT3(RR, RR, -R)の活性化エネルギーはほぼ等しい。

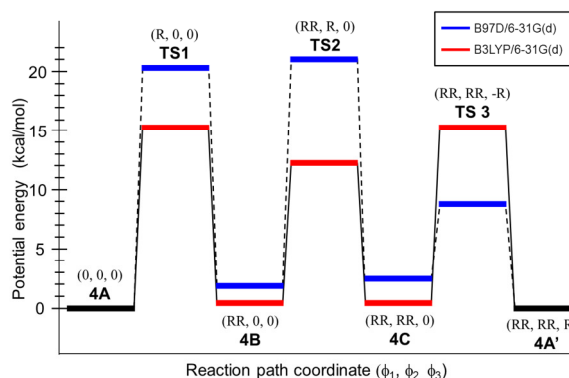


図2 DFT, DFT-D 計算による4-OP分子の反転反応経路

**【 $\pi$ - $\pi$ スタッキング間の相互作用の考慮】**OP分子が螺旋構造を保有するために重要な $\pi$ - $\pi$ スタッキングの弱い相互作用を考慮するため、B97D汎関数でDFT-D法を用いて計算した。図2にB97D/6-31G(d)レベルの4-OP分子の反転反応経路(青線)を示す。B3LYPとB97Dの2つの計算法による活性化エネルギーを比較する。局所構造の構造4Bと4Cは、B97Dの方が $\approx 2\text{kcal/mol}$ 大きい。二面角は $\phi_1 \approx 58.0^\circ$ で、B3LYPの構造とほぼ同じである。また、B97Dによる $4A \rightarrow TS1 \rightarrow 4B$ および $4B \rightarrow TS2 \rightarrow 4C$ の活性化障壁は、B3LYPより $\approx 5\text{kcal/mol}$ 高い。これらは、構造4A及び構造4Bは芳香族間の弱い相互作用によって安定化されることを意味している。しかし、経路 $4C \rightarrow TS3 \rightarrow 4A'$ の活性化エネルギーは著しく低い反転経路が推定できる。これは、B97Dによって計算された遷移状態TS3が著しく弱い相互作用によってB3LYPの遷移状態TS3の構造とは明らかに異なる、螺旋が開いた螺旋を形成するためである。

**【結論】**DFT法を用いて4-OP分子の反転反応経路に着目した。4-OP分子が協奏的に反転するには、 $40\text{kcal/mol}$ の高い活性化エネルギーを有することが判明した。しかし、複数の遷移状態を通過し、より低い活性化エネルギーで段階的に構造を変化させる反応経路であると結論付けた(図3)。また、DFT+D計算の結果、T1とT3の活性化エネルギーが対称ではないことから、4-OP分子の反転の速度論とダイナミクスは、右 $\rightarrow$ 左、左 $\rightarrow$ 右への反転に違いがある事が示唆できる。

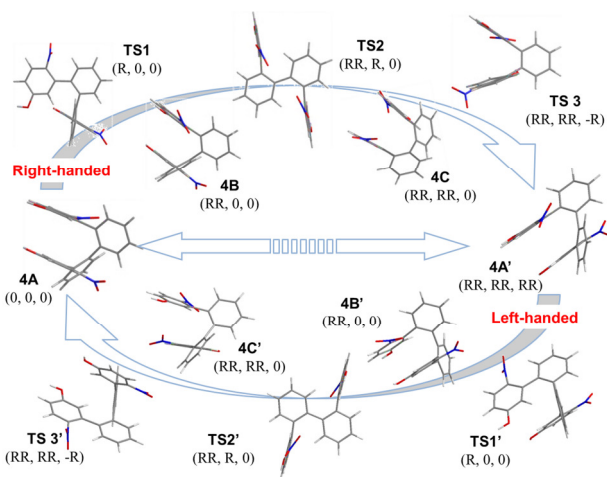


図3 螺旋反転反応経路

**【謝辞】** 東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 山下 晃一教授, 牛山 浩准教授に感謝します。

[1] S. M. Mathew, J. T. Engle, C. J. Ziegler, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 6714. [2] E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nature Chem.* **3** (2010) 68. [3] A. Muraoka, *Chem. Phys. Lett.*, *in press* (2013).

## 4A02

### GOSAT 搭載フーリエ変換分光計による地球大気中温室効果ガスの観測

(国立環境研究所)○森野勇, 井上誠, 中前久美, 菊地信弘, 吉田幸生, 内野修, 横田達也

### Observations of atmospheric greenhouse gases with a Fourier transform spectrometer onboard GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite)

(National Institute for Environmental Studies)○Isamu Morino, Makoto Inoue, Kumi Nakamae, Nobuhiro Kikuchi, Yukio Yoshida, Osamu Uchino, Tatsuya Yokota

【序】 地球温暖化は最も重要な環境問題の一つであり、原因となる温室効果ガス濃度の実態把握、地球温暖化による自然生態系・人間社会への影響評価、温暖化対策が必要である。全球の温室効果ガスの時間・空間変動を把握するためには、全球にわたり高頻度の観測が可能な人工衛星を用いた分光リモートセンシング観測が最も有効である。このため、主要な温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) やメタン (CH<sub>4</sub>) の全球分布及びその変動特性等を明らかにすることを目的に、温室効果ガス観測技術衛星 (GOSAT, Greenhouse gases Observing SATellite) が 2009 年 1 月 23 日に打ち上げられ、現在も観測継続中でこれまで約 4 年半の観測データが蓄積されている。この GOSAT プロジェクトは、環境省 (MOE)、宇宙航空研究開発機構 (JAXA)、国立環境研究所 (NIES) が共同で推進している。本発表では、GOSAT に搭載された観測装置と観測スペクトルの解析、観測結果について報告する。

【観測装置と観測スペクトルの解析】 GOSAT には、主観測装置である TANSO-FTS (Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation - Fourier Transform Spectrometer) と補助観測装置である TANSO-CAI (Cloud and Aerosol Imager) が搭載され、TANSO-FTS により地表面で反射された短波長赤外域 (SWIR、0.76、1.6、2.0 μm 帯の 3 バンド) の太陽光と、地球大気や地表面から放射される熱赤外光 (TIR、5.56 ~ 14.3 μm の 1 バンド) を波数分解能 0.27 cm<sup>-1</sup>、地表面での瞬時視野直径約 10.5 km で観測し、それぞれ CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> のカラム平均濃度 (XCO<sub>2</sub>、XCH<sub>4</sub>、以後 GOSAT データ) と濃度高度分布を導出する。雲がある場合、これらを精度良く導出することは難しいため、現在雲のない領域のみを対象とした導出を行っている。全球大気輸送モデルの逆計算による亜大陸規模の CO<sub>2</sub> フラックス分布の推定や科学的利用のためには、高い精度の GOSAT データが必要であり、GOSAT データの不確かさを明らかにする検証を継続することが重要である。検証観測の概念図を図 1 に示す。GOSAT データの検証には、地上設置高分解能 FTS 観測網 (TCCON、Total Carbon Column Observing Network) [1] で取得された

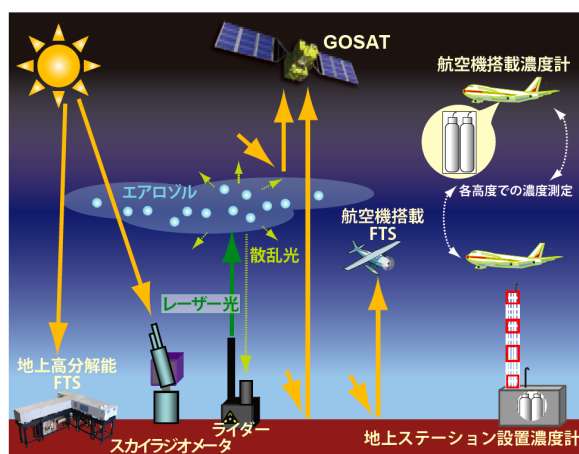


図 1. GOSAT データの検証観測の概念図 (GOSAT project パンフレットより)

XCO<sub>2</sub>とXCH<sub>4</sub>(TCCON データ)、及び民間航空機に搭載された観測装置を用いた航空機観測プロジェクト (CONTRAIL、Comprehensive Observation Network for TRace gases by AirLiner) や NOAA、DOE、NIES の航空機観測によって得られた濃度高度分布データをもとにして計算された XCO<sub>2</sub> と XCH<sub>4</sub>を用いている[2]。

【観測結果】 TCCON データを用いた初期検証では、GOSAT XCO<sub>2</sub>及びXCH<sub>4</sub>のバイアス±ばらつきは、それぞれ $-8.85 \pm 4.75$  ppm、 $-20.4 \pm 18.9$  ppb であり、CO<sub>2</sub>は-2%の大きな負のバイアスと1%程度のばらつきを示した[3]。これらの原因は、巻雲やエアロゾルの影響、分光パラメータ等によるものと考えた。

このため、つくば (36.051° N, 140.122° E) における TCCON XCO<sub>2</sub>データ及び地上設置高分解能 FTS 観測と同時に取得した放射計 (skyradiometer) 及び lidar による巻雲やエアロゾルの光学特性や高度分布データと GOSAT XCO<sub>2</sub>データを検証解析し、得られた知見をもとに GOSAT 解析アルゴリズムと参照値の修正と、これらを用いて導出された GOSAT XCO<sub>2</sub>データの検証解析による確認を繰り返した。その結果、バイアスとばらつきが大幅に改善することを示した[4]。

上記と並行して、また上記で得られた知見を適時参考にして GOSAT データ解析アルゴリズムの改良と参照値の改訂によりバイアスとばらつきの低減が期待される項目について検討を実施した。アルゴリズム改良項目としては、エアロゾル高度分布、TANSO-FTS バンド 1 輝度オフセット項等、参照値改訂項目としては、太陽照度データベース、エアロゾル光学特性、分光パラメータ、TANSO-FTS 感度劣化特性等が挙げられる。これらの検討をもとに改良した解析アルゴリズムと改訂した参照値を用いて、TCCON サイト周辺における GOSAT XCO<sub>2</sub>及びXCH<sub>4</sub>の導出を行い、TCCON データを用いて評価した。GOSAT XCO<sub>2</sub>のバイアス±ばらつきは $-1.48 \pm 2.09$  ppm となり、バイアスとばらつき共に大幅に減少し、GOSAT XCH<sub>4</sub>は $-5.9 \pm 12.6$  ppb と、バイアスが大幅に、ばらつきが半分近く減少した[5]。これらの研究成果を反映させた GOSAT プロダクトは、新バージョン (Ver. 02.xx) として GOSAT プロジェクトにより 2012 年 6 月に一般に公開された。

更なる GOSAT データのデータ質の改善を目指して、観測条件の異なる地点における GOSAT、TCCON、skyradiometer、lidar で取得したデータの解析を行い GOSAT データの巻雲やエアロゾルの影響の調査を行っている。また、XCO<sub>2</sub>及びXCH<sub>4</sub>を導出するときに同時に導出した付随パラメータとの相関を解析し、GOSAT データのバイアスを改善するための経験的補正も試みている。これらの知見や感度解析をもとに、GOSAT データ解析アルゴリズムの改良と参照値の改訂を行っている。

検証を実施するにあたり、検証データをご提供頂いた方々に深く感謝いたします。

[1] D. Wunch, G. C. Toon, J.-F. L. Blavier, et al., *Philos. T. Roy. Soc. A*, **369**, 2087-2112 (2011).

[2] Y. Miyamoto, M. Inoue, I. Morino, et al., *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 5265-5275, (2013).

[3] I. Morino, O. Uchino, M. Inoue, et al., *Atmos. Meas. Tech.*, **4**, 1061-1076 (2011).

[4] O. Uchino, N. Kikuchi, T. Sakai, et al., *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 3393-3404 (2012).

[5] Y. Yoshida, N. Kikuchi, I. Morino, et al., *Atmos. Meas. Tech.*, **6**, 1533-1547 (2013).

## トリチウム水の近赤外分光データの解析

(富山大学\*, 富山大学水素同位体科学研究センター\*\*)

○槇泰喜\*, 山本拓也\*, 小林かおり\*, 原正憲\*\*, 波多野雄治\*\*

## Analysis of Near-infrared Spectroscopic Data of Tritiated Water

(Toyama Univ.\*, Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama\*\*)

○Hiroki Maki\*, Takuya Yamamoto\*, Kaori Kobayashi\*, Masanori Hara\*\*, Yuji Hatano\*\*

【序】水素の放射性同位体であるトリチウムを含む化合物、特に水の水素がトリチウムに置き換わったトリチウム水(HTO および  $T_2O$ )は人体への影響も大きく、その検出には強い興味を持たれている。水という化学形態においても自然界では HTO の存在度が高いと考えられる。しかしながらトリチウム水の分光学的検出の報告は基本的な分子であるにもかかわらず非常に限られており[1, 2, 3, 4]、近赤外領域でのデータは存在しなかった。そこで我々は超高濃度のトリチウム水を合成し、 $\nu_3$ の倍音領域である 1.38 ミクロン帯の近赤外領域でのスペクトル測定を行った。[5]しかしながら測定したスペクトル領域が比較的狭いうちに、自己放射線分解反応により、トリチウム水はトリチウムと酸素等に分解し、測定を続けることが困難になった。また、トリチウム水の合成条件の都合で、HTO と  $T_2O$  の分量を決めることが困難であり、どちらの同位体種を測定しているかの判別が困難であった。そのため、量子化学計算との共同研究を行うことでスペクトルの帰属を行った。[6]同時に、未測定領域の測定と、放射線由来の化学反応を安全に追跡できるように、二重管構造のセルを開発した。本報告では主として、これまでの実験データの解析結果について報告する。

【実験】トリチウム水の近赤外分光の実験装置図を Fig.1 に示す。Littman 型共振器半導体レーザーを用い、FM 変調法による測定を行った。トリチウム水の合成には約 2 Ci のトリチウムを使用した。これを CuO とともに 300°C で加熱することで酸化させ、トリチウム水を合成した。分光実験中のみ、トリチウム水を貯蔵したアンプルに接続されたバルブを開放することによりサンプルセル内にトリチウム水を導入し、

測定を行う。実験終了後はトリチウム水アンプルを液体窒素で冷却しアンプル内に回収する。セ

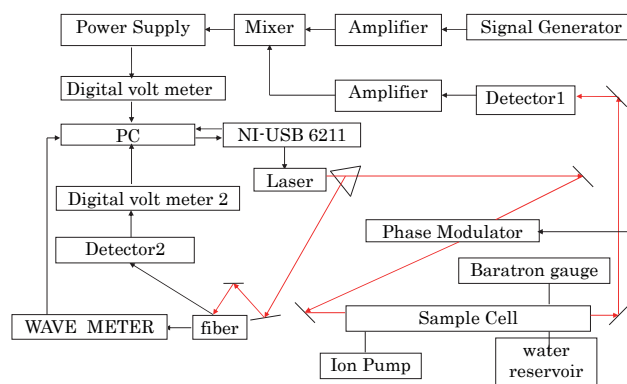


Fig.1 FM 実験装置図

ル内に残った微量のサンプルについてはセルに接続されたイオンポンプに回収することでトリチウム水が外部曝露する危険性を防いでいる。一方で、従来のサンプルシステムは、再酸化の機構がなく、一重管であるために、測定時のみ試料をいれる必要があった。この問題を解消するために、新しいサンプルセルでは再生器をつけ、漏洩を避けるためウィンドウ以外はステンレスの二重管型とし、リークテストを充分に行った。新たにトリチウム水の合成が終了次第、さらなる分光実験を行う予定である。

#### 【結果・考察】

これまでに  $7200 - 7245 \text{ cm}^{-1}$  の範囲を測定した。スペクトルの一例を Fig.2 に示す。量子化学計算によって帰属された  $2\nu_3$  バンドのスペクトルの 81 本のうち、これまでのところ Watson's *A*-reduced Hamiltonian を用いて、2 本をのぞいて、フィットすることができたが、現在のところ

rms は実験誤差範囲に収まっていない。

今後、遠心力項を増やすなどしてフ

ィットの精度の改良を行う予定である。一方、 $\nu_3$  バンドでは  $\nu_1 + \nu_2$  との相互作用を取り入れた解析もなされており [4]、本研究においても近接する  $2\nu_1 + 2\nu_2$  他準位との摂動を考慮する必要がある可能性がある。

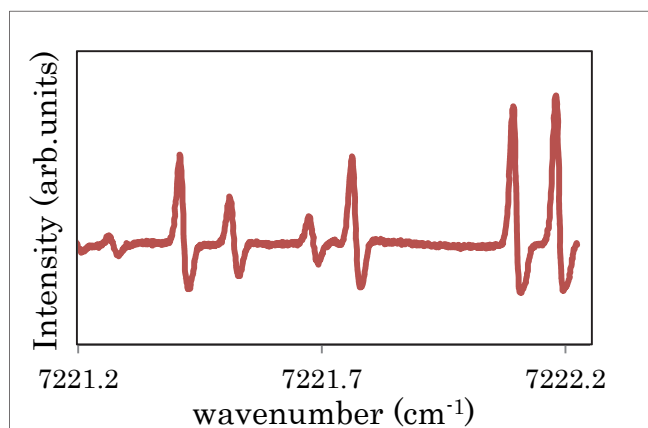


Fig.2 トリチウム水スペクトル

#### 参考文献

- [1] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy, P. A. Staats, and H. W. Morgan, *Phys. Rev. A* 10, 1072 (1974)
- [2] S. D. Cope, D. K. Russell, H. A. Fry, L. H. Jones, and J. E. Barefield, *J. Mol. Spectrosc.*, 127, 464 (1988)
- [3] P. P. Cherrier, P. H. Beckwith, and J. Reid, *J. Mol. Spectrosc.*, 121, 69 (1987)
- [4] M. Tine and L. H. Coudert, *The 60th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus (2005) RE11
- [5] K. Kobayashi, T. Enokida, D. Iio, Y. Yamada, M. Hara, and Y. Hatano, *Fusion Science & Technology*, 60(3), 941 (2011).
- [6] M. J. Down, J. Tennyson, Y. Yamada, M. Hara, and Y. Hatano, and K. Kobayashi, *J. Mol. Spectrosc.*, 289, 35 (2013).



## 4A04

### マトリックス単離振動分光の第一原理シミュレーション：HXeCl, XeBeO への適用

(北大院総合化学\*, 北大院理\*\*) ○新見 佳祐\*, 中山 哲\*\*, 小野 ゆり子\*\*, 武次 徹也\*\*

#### First-principle simulations for matrix-isolation vibrational spectra of noble gas compounds: applications to HXeCl and XeBeO

(Hokkaido Univ.) ○Keisuke Niimi, Akira Nakayama, Yuriko Ono, and Tetsuya Taketsugu

【緒言】不安定分子種の分光定数を測定する手段として用いられる「希ガスマトリックス単離法」は、マトリックス媒体が測定分子の状態に影響を及ぼさないことが前提となっているが、希ガスの種類を変えると振動数が大きくシフトする例が幾つか報告されている。たとえば BeO は希ガス原子 Xe(Ar) と特異的に強く結合し、希ガス化合物 Xe(Ar)BeO を形成する。量子化学計算によると[1]、Be-O の伸縮振動数は希ガス化合物形成により XeBeO では  $78 \text{ cm}^{-1}$ 、ArBeO では  $80 \text{ cm}^{-1}$  ブルーシフトするが、マトリックス分光実験[2]ではこのシフト量は XeBeO で  $34 \text{ cm}^{-1}$  (Xe マトリックス)、ArBeO で  $62 \text{ cm}^{-1}$  (Ar マトリックス) となり計算値との間にずれが見られる。このずれは、希ガス化合物を取り巻く周囲のマトリックス環境によるものと考えられる。また、分子内で電荷分離している HXeCl は大きな双極子モーメントを持ち、希ガス環境の影響を受けやすい。希ガス元素の分極率は  $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ne}$  の順で大きく、HXeCl と希ガスの相互作用の大きさも同じ順序である。しかし、実験で観測された HXeCl の H-Xe 伸縮振動数の大きさは  $\text{Kr} > \text{Xe} > \text{Ne}$  マトリックスの順となり[3-4]、相互作用の順序とは一致せず、その要因はよく分かっていない。振動スペクトルへのマトリックス効果を分子レベルで理解するためには、周囲のマトリックス環境を露わに考慮するという視点に立った理論研究が不可欠である。そこで、本研究ではマトリックス単離振動スペクトルを第一原理計算に基づきシミュレートする計算手法を開発し、希ガスマトリックス中の希ガス化合物の振動スペクトルへと適用して、マトリックス効果を詳細に議論した。具体的には、希ガス化合物 HXeCl, Xe(Ar)BeO を対象とし、モンテカルロシミュレーションにより実在する希ガス環境を再現し、マトリックスが対象分子の振動数に与える効果について定量的に考察した。

【計算方法】分子振動自由度を量子力学的に扱い、周囲の希ガス原子の相互作用を古典力学的に扱うため、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義し、モンテカルロシミュレーションを行う。

$$H = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(i)} + V_{\text{qm}}(\hat{\mathbf{q}}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{qm-Rg}}(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{R}^{(i)}) + \sum_{i < j}^N V_{\text{Rg-Rg}}(|\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}|)$$

ここで、 $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}$  は分子種の基準座標と運動量、 $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  は希ガス原子の座標と運動量である。希ガス化合物内の分子振動を量子自由度とし、上式で必要となるポテンシャルは、すべて CCSD(T) 法による *ab initio* 計算の結果を解析関数に fitting して求めた。Xe(Ar)BeO の計算に用いた基底関数は、Be に対しては cc-pCVQZ、O と Ar に対しては aug-cc-pVQZ、Xe に対しては Stuttgart RLC ECP を用いた。また、HXeCl の計算については、H と Cl に対しては cc-pVQZ、Ne, Ar に対しては aug-cc-pVQZ、Kr と Xe に対しては aug-cc-pVQZ-pp を用いた。量子自由度を含む項については、基準座標を用いた PO-DVR(Potential Optimized Discrete Variable Representation) 法により、マトリックス環境下での振動エネルギー準位を求めた。測定対象の振動数に対応する振動モード (Xe(Ar)BeO の場合は、Be-O 伸縮、HXeCl の場合は H-Xe 伸縮) に加え、非調和カップリングを同時に考慮するため Multi-Dimensional DVR 計算を行った。Xe(Ar)BeO の場合は Xe(Ar)-Be 伸縮振動モードからの寄与を考慮した 2D-DVR を、HXeCl の場合は 2つの HXeCl 変角振動モードからの寄与を考慮した 3D-DVR を行い、得られたエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションにより、振動スペクトルを得た。

【結果】 BeO と Xe(Ar)BeO の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の結果を表 1 に示す。振動数は BeO に対しては 1D-DVR、Xe(Ar)BeO に対しては 2D-DVR で得られた値を用いた。BeO が Xe または Ar と結合を形成することにより、振動数は  $78\text{ cm}^{-1}$  と  $80\text{ cm}^{-1}$  ブルーシフトした。Be-O 間の結合距離は、希ガス化合物を形成しても変化はなかった。次に BeO 固体 Xe(Ar)中の Xe(Ar)BeO に対してモンテカルロ計算を行ったところ、振動数は気相中の値から Xe で  $21\text{ cm}^{-1}$ 、Ar で  $8\text{ cm}^{-1}$  程レッドシフトした値となり、化合物形成によるブルーシフトを考慮すると BeO からはそれぞれ  $57, 72\text{ cm}^{-1}$  のシフトとなって、実験値の  $34\text{ cm}^{-1}, 62\text{ cm}^{-1}$  とそれぞれ良い一致を示した(図 1 参照)。

HXeCl の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の結果を表 2 に示す。振動数は 1D-DVR で計算した。希ガスマトリックス環境下での HXeCl の H-Xe 伸縮振動の振動数シフトを求めたところ、気相中と比べて Ne, Kr, Xe マトリックス中ではそれぞれ  $52, 111, 83\text{ cm}^{-1}$  ブルーシフトした (図 2 参照)。実験からはマトリックス中における測定値しか報告されていないため、気相中からのシフト量を直接比較できないが、Ne マトリックスを基準とした相対値は Kr, Xe マトリックスでそれぞれ  $52\text{ cm}^{-1}$  と  $37\text{ cm}^{-1}$  であり、これは計算で得られた  $59\text{ cm}^{-1}$  と  $31\text{ cm}^{-1}$  と非常に良い一致を示す。本研究により、マトリックス中の特異な振動数シフトを再現することに成功した。希ガスマトリックスは、対象とする分子の性質により、振動数に与える影響が異なることが明らかになった。結果の詳細については当日報告する。

表 1: 気相中の BeO, XeBeO, ArBeO の結合距離と振動数。

	$r_e(\text{Be-O}) (\text{\AA})$	$r_e(\text{Xe(Ar)-Be}) (\text{\AA})$	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )
BeO	1.333	—	1459
XeBeO	1.333	2.350	1537
ArBeO	1.333	2.086	—
BeO(exp.)	1.331	—	1464

表 2: 気相中の HXeCl の結合距離と振動数。

	$r_e(\text{H-Xe}) (\text{\AA})$	$r_e(\text{Xe-Cl}) (\text{\AA})$	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )
HXeCl	1.703	2.615	1642

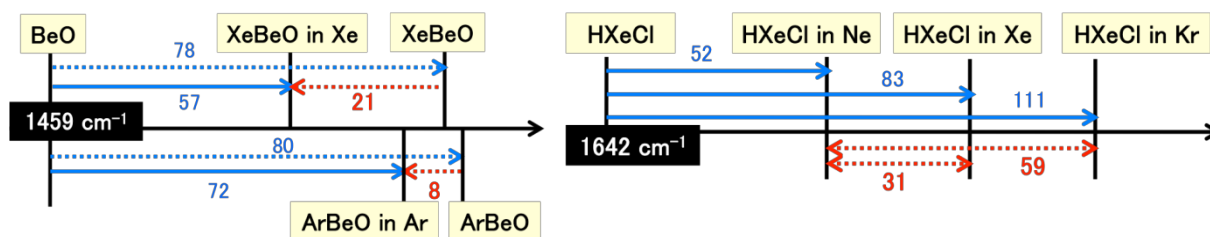


図 1: マトリックス中の XeBeO と ArBeO の振動数シフト( $\text{cm}^{-1}$ )。

図 2: マトリックス中の HXeCl の振動数シフト( $\text{cm}^{-1}$ )。

## 【参考文献】

- [1] A. Veldkamp and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 11 (1994).
- [2] C. A. Thompson and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 423 (1994); *J. Chem. Phys.* **100**, 8689 (1994).
- [3] M. Pettersson, J. Lundell, and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* **102**, 6423 (1995).
- [4] M. Lorenz, M. Räsänen, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3770 (2000).
- [5] A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **136**, 054506 (2012).



## SO<sub>2</sub> 紫外線スペクトルにおける圧力及び同位体効果

(上智大理工<sup>1</sup>, 東工大・惑星<sup>2</sup>, コペンハゲン大<sup>3</sup>) ○Sebastian Danielache<sup>1</sup>, 遠藤美朗<sup>2</sup>, 鈴木 智也<sup>1</sup>, 上野雄一郎<sup>2</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup>, Matthew S. Johnson<sup>3</sup>

Pressure and Isotopic effects on the ultraviolet Spectra of SO<sub>2</sub>  
(Sophia Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Tech.<sup>2</sup>, Copenhagen Univ.<sup>3</sup>) ○S. O. Danielache, Y. Endou<sup>2</sup>, Y. Ueno<sup>2</sup>, S. Nanbu<sup>1</sup>, M Johnson<sup>3</sup>

### Introduction.

Most chemical reactions produce mass dependent isotopic fractionation while Sulfur Non-Mass Dependent (NMD) fractionation signals reported (Fig.1) for the Archean and Early Proterozoic (>2300 Ma). The photodissociation of sulfur bearing species may have played a significant role since the concentration of oxygen is estimated to be 10<sup>-5</sup> times present atmospheric levels and therefore ultraviolet light permeates throughout the entire atmosphere, however the underlying mechanisms are not fully understood. Understanding the mechanism of sulfur isotopic fractionation during the photodissociation of SO<sub>2</sub> in reducing atmospheres is important for interpreting the geological record describing the rise of oxygen. In this report we present newly obtained data sets from experimental measurements and theoretical calculations. From the comparison of theoretical and experimental dates we discuss the limit the spectral resolution needed to obtain a fully resolved spectrum and also how atmospheric pressures effects affect isotopic effects during the photodissociation reaction.

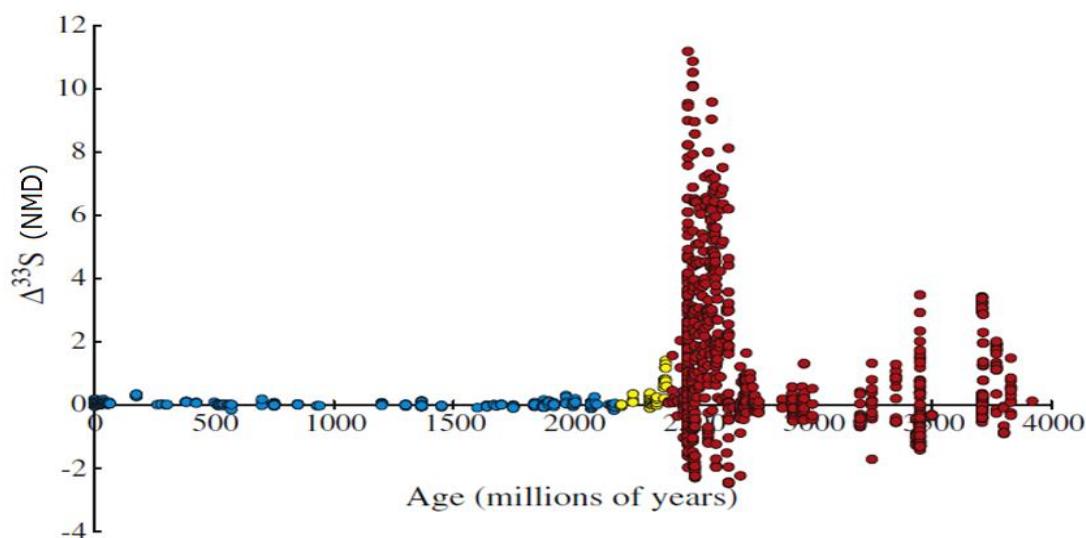


Fig. 1 NMD signal preserved in the geological record (Fig. adopted from Masterson *et al.*<sup>1</sup>)

## Experimental.

We used a dual beam monochromator in order to obtain higher accuracy cross section that is complementary to high spectral resolution Fourier transform spectrometer and previously reported [1]. High-precision and high-accuracy data of the ultraviolet absorption cross sections of  $^{32}\text{SO}_2$ ,  $^{33}\text{SO}_2$ ,  $^{34}\text{SO}_2$  and  $^{36}\text{SO}_2$ , recorded 190 to 225nm at room temperature, with slit width of 0.1nm, data interval of 0.02nm.  $\text{SO}_2$  samples were produced in an identical process via combustion of isotopically enriched  $\text{S}^0$ , eliminating effects due to variation in oxygen isotopic composition. Our measurements show red shifted peak position for heavier isotopologue relative to the  $^{32}\text{SO}_2$ , though rotational structures cannot be observed due to low spectral resolution we use these spectra to combine the analysis with theoretical calculations.

## Theoretical.

In the present work, we performed a theoretical analysis of photolytic isotopic fractionation factors with a first principle simulation. The ultraviolet absorption cross sections were computed using the wave packet propagation technique to explore the influence of excited state dynamics, transition dipole surface and initial vibrational state. The wave-packet propagation technique used here was the “real wave packet” method<sup>2</sup>. Jacobi coordinates were employed to describe the relative position of the three nuclei in the body fixed plane. The wave packet is represented using evenly spaced Fourier grids for  $R$  and  $r$  coordinates, and associated Legendre polynomials based discrete variable representation (DVR) for the angle  $\theta$ . We calculated the vibrational wave functions of the ground state using the Lanczos method. After constructing the initial wave packet, the time evolution on several PES were calculated and the autocorrelation function was computed by numerically integrating the product of the initial wave packet and the wave-packet at each time step. Total photo-dissociation cross section as a function of the excitation energy was computed as the Fourier transform of the autocorrelation function as a function of time. We compare calculated spectra for each isotopologue with experimental data and present an attempt to construct a rotationally resolved spectra.

## References.

- [1] J. F. Kasting, *SCIENCE*, **293**, 819-820 (2001)
- [2] Gray and Balint-Kurti, *J Chem. Phys.*, *108*, 950 (1998).