

1P001

## イオン液体分子線を用いた気-液界面衝突ダイナミクスの研究

(大阪大学理学研究科<sup>1</sup>, 立命館大学理工学部<sup>2</sup>) 松浦 裕介<sup>1</sup>, 寺本 高啓<sup>2</sup>, ○大山 浩<sup>1</sup>

### Study on collision dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

(Graduate School of Science Osaka University<sup>1</sup>, Department of Electrical & Electronic Engineering, Ritsumeikan University<sup>2</sup>) Yusuke Matsuura<sup>1</sup>, Takahiro Teramoto<sup>2</sup>, ○Hiroshi Ohoyama<sup>1</sup>

**[序]** 気-液界面での動的過程（エネルギー移動・分子移動・反応）は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象（例えば、溶解過程、蒸留過程さらには生物の呼吸・細胞膜の分子移動等）と深く関わっている。しかしながら、これら基礎的過程の衝突ダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。本研究では、蒸気圧の極めて低いイオン液体等を液体フィルム分子線として真空中に噴出し、これに量子状態制御した分子線を照射し、内部状態選別微分散乱断面積の測定及びその液体流速・温度及びパルス強磁場電場印加効果から「気-液界面でのエネルギー移動・分子移動・反応過程におけるダイナミクス研究」という新規研究領域を創出することを目的として装置開発を行った。

#### [イオン液体分子線の開発]

イオン液体フィルム分子線発生のため、図1に示す循環システムを有する分子線装置を試作した。均一で薄い膜厚の液体フィルムの発生を可能にするため、様々な形状のノズルチップを試作し、最適化した。イオン液体[C2min][NTf2]に対して得られた液体フィルムの写真を図2に示す。約10mm幅のフィルム分子線が形成されている事が分かる。また、分子線の衝突入射角を可変とするため、ノズルを回転可能とした。さらにイオン液体の粘性が、温度に非常に敏感であるため、熱電対及び冷却水循環系を組み合わせた制御システムを構築し、これにより安定した液体フィルムの発生を実現した。また液体表面構造の解析のため、磁気ボトル型のペニング電子分光装置を設置した。

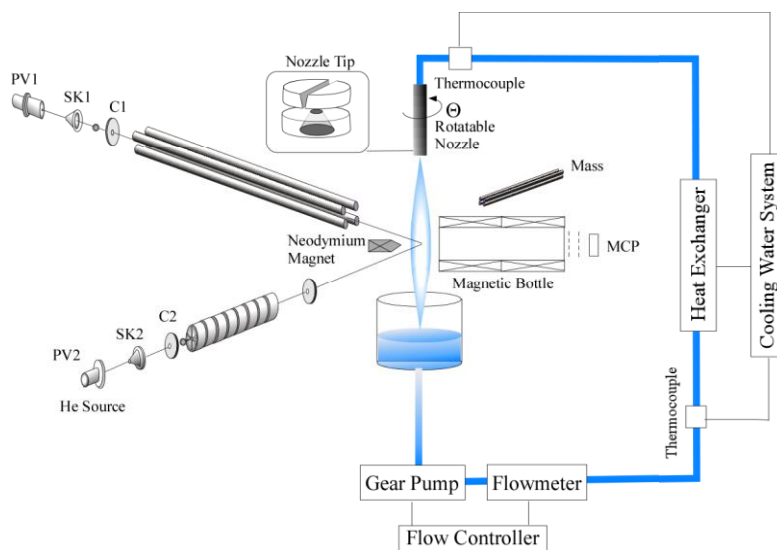


図1 イオン液体フィルム分子線循環システム



図2 イオン液体 [C2min][NTf2] のフィルム分子線

**[膜厚測定]** 真空内のイオン液体[C2min][NTf2]フィルム分子線に、 $\phi 1\text{mm}$  にコリメートした白色 LED 光を入射角  $45$  度で照射し、鏡面反射方向で反射光を測定した。冷却マルチチャンネル分光器により光源及び反射光のスペクトルを測定し、これより反射率スペクトルを求めた(図 3)。反射率スペクトルには、液体フィルム分子線の表面と裏面からの反射光の干渉縞が観測され、光学精度の均一な膜が生成していることを確認した。干渉パターンから算出した(図 4)、流量( $1.1\text{ mLs}^{-1}$ )、液温( $23\text{ }^\circ\text{C}$ ) における膜厚は  $3.4\text{ }\mu\text{m}$  となった(図 5)。膜厚は、循環の際の流速・温度条件を変えることで  $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$  の範囲で制御可能である。このように気-液界面での衝突ダイナミクスに必要な不可欠な光学精度の均一なイオン液体フィルム分子線を真空中で発生させることに成功した。

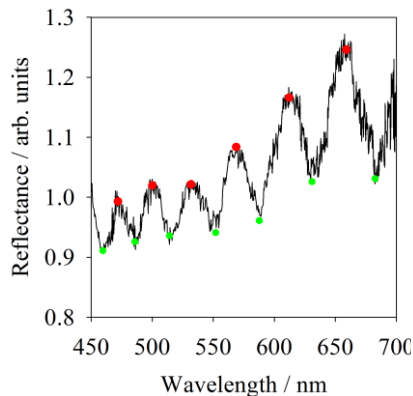


図 3 反射率スペクトル

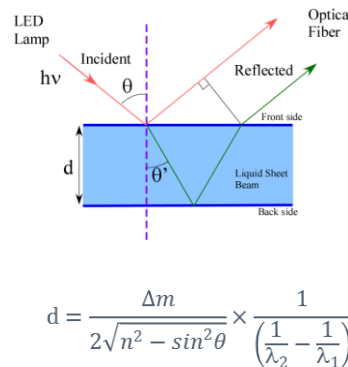


図 4 干渉縞と膜厚の関係

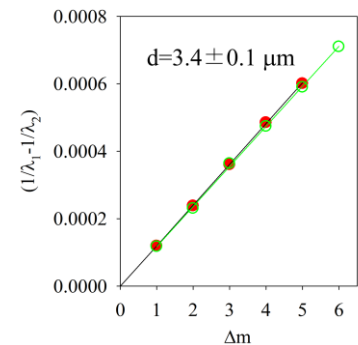


図 5 [C2min][NTf2] フィルム分子線の膜厚

**[[C2min][NTf2]への CO<sub>2</sub> 溶解過程]** 量子状態制御した分子線による気-液界面衝突ダイナミクス研究に先駆け、[C2min][NTf2]への CO<sub>2</sub> 溶解過程の予備的測定を行った。イオン液体[C2min][NTf2]フィルム分子線に、3 段差動排気して $\phi 1\text{mm}$  にコリメートした CO<sub>2</sub> 分子線を衝突させ、King and Well 法により、質量分析計( $m/e=44$ ) を用いて、溶解確率を求めた。法線方向から入射した場合の測定結果の例を図 6 に示す。ビームフラッグを on-off することで、[C2min][NTf2]フィルム分子線に CO<sub>2</sub> 分子線が衝突し溶解することで信号強度が減少するのが分かる。溶解確率を  $s = (I_{F-on} - I_{F-off})/I_{F-on}$  で定義すると  $s \sim 0.08$  が得られた。

気-液界面での溶解過程では、CO<sub>2</sub> 分子がイオン液体表面分子間の相互作用(表面張力)に打ち勝ってイオン液体内へ侵入し溶媒和によって安定化する必要があると期待される。図 7 に CO<sub>2</sub> 分子線の法線方向速度分布の入射角依存性を示す。入射角により法線方向衝突エネルギーが大きく変わるため、溶解過程に閾値がある場合には、溶解確率が顕著な入射角依存性を示すことが予想される。この測定結果についても合わせて報告する。

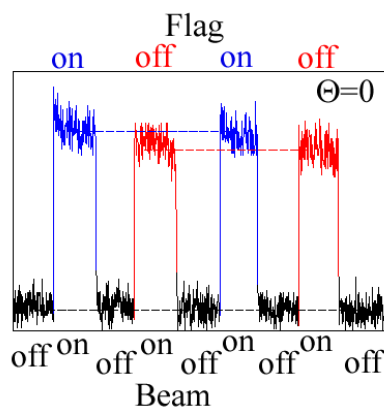


図 6 [C2min][NTf2]への CO<sub>2</sub> 溶解過程の King and Well 法による測定

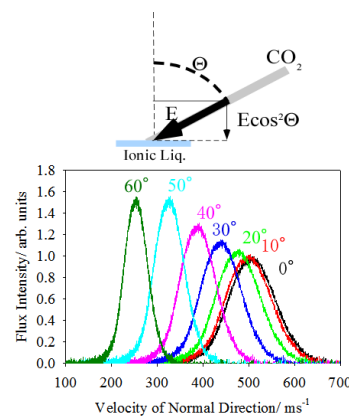


図 7 CO<sub>2</sub> 分子線の法線方向速度成分の入射角依存性

## 1P002

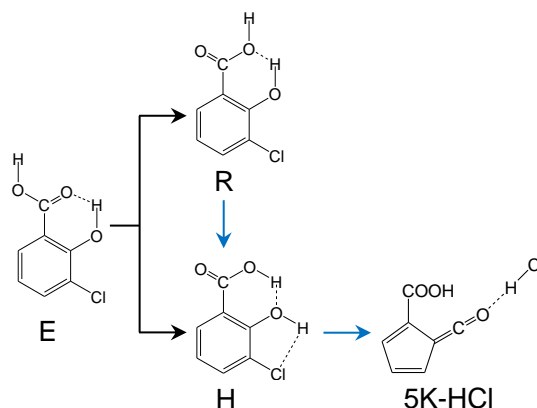
サリチル酸の光反応機構と塩素原子の置換による影響  
 (東農工大院・BASE) 宮川 雅矢, 赤井 伸行, ○中田 宗隆

Photoreaction mechanisms of salicylic acid and chloro-substitution effects  
 (Graduate school of BASE, Tokyo University of A & T)  
 Masaya Miyagawa, Nobuyuki Akai, ○Munetaka Nakata

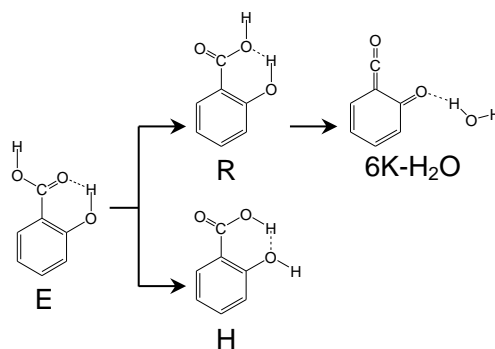
**【序】** 我々は、これまでに3-クロロサリチル酸 (3-Chlorosalicylic acid, CSA) の構造と光反応を低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法で調べた[1,2]. その結果, 吹きつけ直後にはE型 (Scheme 1) のみが存在し,  $\lambda > 330$  nm の紫外光の照射でR型またはH型に異性化すること,  $\lambda > 270$  nm の紫外光の照射ではR型がH型に異性化し, H型からはHClが脱離した後にWolff転移によって5員環ケテン-HCl錯体 (5K-HCl) が生成することを見出した. 一方, サリチル酸 (Salicylic acid, SA) では, 吹きつけ直後にはE型のみが存在し,  $\lambda > 290$  nm の紫外光の照射でR型またはH型に異性化するだけでなく, R型からはH<sub>2</sub>Oが脱離して6員環ケテン-H<sub>2</sub>O錯体 (6K-H<sub>2</sub>O) を生成することを見出した (Scheme 2) [3]. 本研究では, CSAの光反応機構の波長依存性をさらに詳しく調べ, また, CSAとSAの紫外可視吸収スペクトルを測定して比較検討をおこなった.

**【実験と計算】** 赤外吸収スペクトル測定法と量子化学計算法 (DFT/B3LYP/6-31++G\*\*) についてはすでに報告した[1,2]. 紫外可視吸収スペクトルの測定では, アルゴンで希釈したCSAの混合ガスをヘリウム冷凍機で20 Kに冷却した石英基板に吹きつけて, マトリックス単離試料を作成した. 光照射実験の光源には超高压水銀ランプを用い, 短波長カットフィルターで照射波長を選択した.

**【結果と考察】** 測定したCSAとSAのE型の紫外可視吸収スペクトルをFig. 1に示す. CSAは電子吸引性の塩素原子をもつために, SAの $\pi\pi^*$ 遷移の吸収ピーク (300 nm付近) よりもおおよそ10 nm長波長側にシフトすることがわかった. この結果はCSA



Scheme 1. CSAの光反応機構; 黒矢印は $\lambda > 330$  nm, 青矢印は $\lambda > 270$  nmを表す.



Scheme 2. SAの光反応機構 ( $\lambda > 290$  nm).

が  $\lambda > 330$  nm の紫外光で, SA が  $\lambda > 290$  nm の紫外光で異性化した実験事実と一致する.

SA と同様に, CSA でも R 型から 6K-H<sub>2</sub>O が光生成する可能性が考えられる. しかし, CSA への  $\lambda > 330$  nm の紫外光の照射では, E 型から R 型または H 型への異性化のみが起き, R 型は光反応しなかった. そこで, E 型

に  $\lambda > 330$  nm の紫外光を 300 分間照射して R 型を蓄積させたマトリックス単離試料に, これまで報告した  $\lambda > 270$  nm よりもエネルギーの低い  $\lambda > 290$  nm の紫外光を 1 分間照射した. 照射前後の差スペクトル (Fig. 2(a)) では, R 型のバンドが下向きに, H 型のバンドが上向きに現れた. したがって, R 型から H 型への異性化は  $\lambda > 270$  nm

だけではなく,  $\lambda > 290$  nm の光照射でも起きることがわかった. また, 実測のスペクトルには H 型以外のバンド (\*印) が上向きに現れた. とくに, 2150 と 1640 cm<sup>-1</sup> 付近に C=C=O と C=O 伸縮振動に帰属されるバンドが現れたことから, CSA でも 6K-H<sub>2</sub>O の光生成が示唆された (Scheme 3).

実際, \*印のバンドは, 6K-H<sub>2</sub>O の計算スペクトルパターン (Fig. 2(b)) でうまく再現させることができた. DFT 計算の結果では,

6K-H<sub>2</sub>O に含まれる水分子の配座は SA と CSA で異なった. これは, CSA では, 水分子の酸素原子と 6 員環ケテンの塩素原子の非共有電子対どうしが反発している可能性を示している. 今後, 別の計算法で確認する予定である. なお,  $\lambda > 290$  nm の紫外光の照射を 120 分間まで延長しても, 2700 ~ 2900 cm<sup>-1</sup> の領域に脱離した HCl のバンドは現れなかった. つまり,  $\lambda > 290$  nm の光照射では H 型から 5K-HCl は生成せず,  $\lambda > 270$  nm で生成することがわかった.

【引用文献】 [1] 宮川雅矢ほか, 2012 光化学討論会要旨集, 2P019.

[2] 宮川雅矢ほか, 2013 日本化学会春季年会, 1G6-06.

[3] M. Miyagawa, N. Akai, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* 602 (2014) 52.

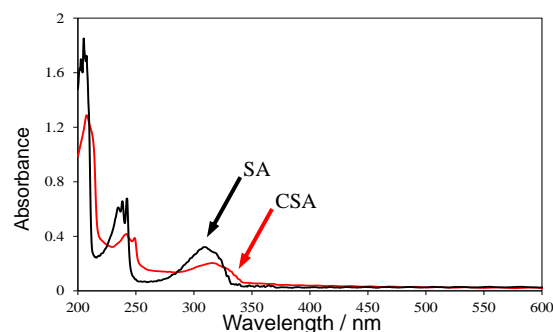


Fig. 1. E 型の紫外可視吸収スペクトル.

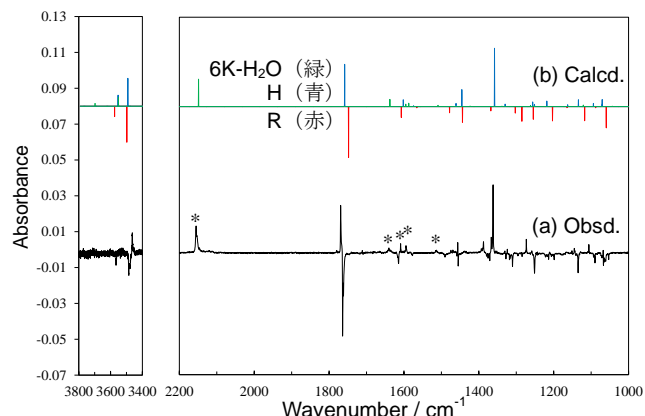
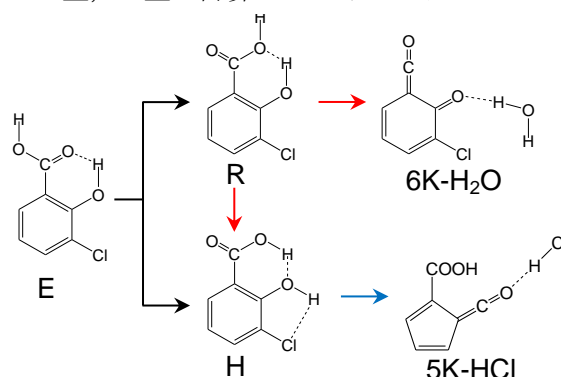


Fig. 2. 紫外光照射前後の差スペクトル; (a) 実測スペクトル (1-0 min,  $\lambda > 290$  nm), (b) 6K-H<sub>2</sub>O, H 型, R 型の計算スペクトルパターン.



Scheme 3. CSA の光反応機構; 黒矢印は  $\lambda > 330$  nm, 赤矢印は  $\lambda > 290$  nm, 青矢印は  $\lambda > 270$  nm を表す.

## クロロヒドロキシピリジン類の光反応機構

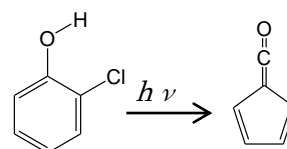
(東農工大院・BASE) ○古賀 央人, 赤井 伸行, 中田 宗隆

## Photoreaction mechanism of chlorohydroxypyridines

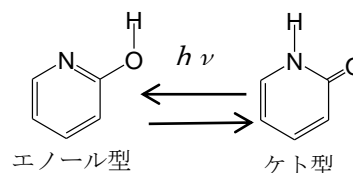
(Graduate school of BASE, Tokyo University of A &amp; T)

○Hiroto Koga, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

【序】当研究室は、マトリックス単離した 2-クロロフェノール類に紫外光を照射すると、塩化水素が脱離したのちに Wolff 転位によって五員環ケテンが生成することをこれまでに報告してきた (Scheme 1) [1]. しかし、ヘテロ環に関する類似の Wolff 転位については、これまでに調べられていない. そこで本研究では、ヘテロ環誘導体である 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンおよび 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの光反応機構の解明を目的とした. 特に、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンでは、Wolff 転位のほかにケト-エノール互変異性 (Scheme 2) [2] も起こる可能性があり、光反応生成物の照射波長依存性などについても詳しく調べた.



Scheme 1



Scheme 2

【実験】実験方法には低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法

を用いた. 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンは 321 K で、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンは室温付近で気化させてネオンで希釈し、ヘリウム冷凍機で 6 K に冷却した CsI 基板に吹き付けた後に、赤外吸収スペクトルの測定を行った. 得られた赤外吸収スペクトルは量子化学計算の結果と比較し、分子種の同定を行った. 量子化学計算には、密度汎関数 (DFT) 法の B3LYP/6-31++G\*\*を用いた. 光反応の光源には Xe ランプを用い、短波長カットフィルターで照射波長を選択した.

【結果と考察】3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンを吹き付けた直後の赤外吸収スペクトルを量子化学計算の結果と比較すると、ケト型とエノール型の両方が存在することが分かった. この結果はケト型とエノール型が塩素と酸素との反発のためにも不安定となり、両者のエネルギー差が小さいという計算結果とも一致する.

試料は 325 nm の紫外光の照射で反応が起こり、波長を短くするにしたがって反応が速くなった. Fig. 1 には 170 分間の紫外光 ( $\lambda > 300$  nm) 照射前後の差スペクトルを示す. 紫外光を照射したことによる新たな光生成物のバンドは観測できなかったが、1714  $\text{cm}^{-1}$  の C=O 伸縮振動のバンドで代表されるケト型のバンド強度が減少した. 一方、

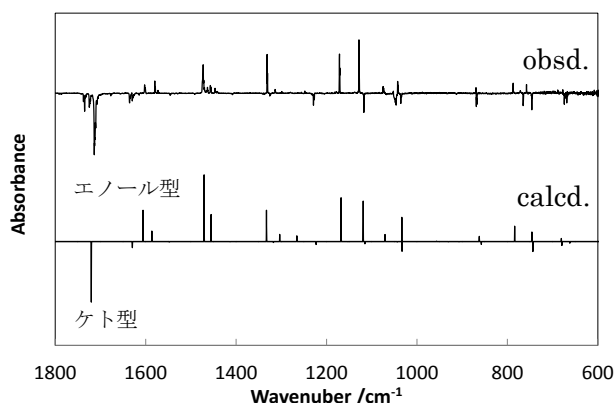


Fig. 1: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 170 分間の紫外光 ( $\lambda > 300$  nm) 照射前後の差スペクトル

エノール型 ( $1472\text{ cm}^{-1}$ ,  $1171\text{ cm}^{-1}$  など) のバンド強度が増加した。すなわち、ケト型からエノール型への異性化反応が起きていることが分かった。さらに、この試料に 30 分間  $\lambda > 250\text{ nm}$  の紫外光を続けて照射したときの差スペクトルを Fig. 2 に示す。ケト型のバンド強度の増加とエノール型のバンド強度の減少を確認でき、逆異性化が起こることがわかった。また、 $2144\text{ cm}^{-1}$  に非常に強いケテンに特有のバンド ( $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  伸縮振動) が現れた。そのほかにも、ケト型に帰属できないバンドが  $1380\text{ cm}^{-1}$  などに新たに現われており (\*印)、これらは量子化学計算の結果との比較から、窒素原子を含む五員環ケテン化合物に帰属できた。なお、 $2882\text{ cm}^{-1}$  に塩化水素のバンドが現れたことから、塩化水素が脱離していることも確認できた。結局、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 250 nm の紫外光を照射すると、エノール型からケト型に戻る逆異性化反応と、塩化水素が脱離したのちに Wolff 転移によって含窒素五員環ケテンが生成する反応が同時に起きたと考えられる (Scheme 3)。

一方、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの吹き付けた直後の赤外吸収スペクトルは、塩素と水素が分子内水素結合している安定なエノール型のみで説明できた。この試料に 10 分間の紫外光 ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) を照射すると、ケト型に特徴的な  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の領域にバンドは現れずに、 $2170\text{ cm}^{-1}$  にケテンの特徴的な強いバンドが現れた (Fig. 3)。また、 $1449\text{ cm}^{-1}$  に弱いながらもバンドが現れたことから (星印)、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンの光生成物とは窒素の位置が異なる五員環ケテン化合物が生成したと結論した (Scheme 4)。すなわち、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンに紫外光を照射すると副反応を伴うことなしに、塩化水素を脱離した後に Wolff 転移によって含窒素五員環ケテンが生成することがわかった。

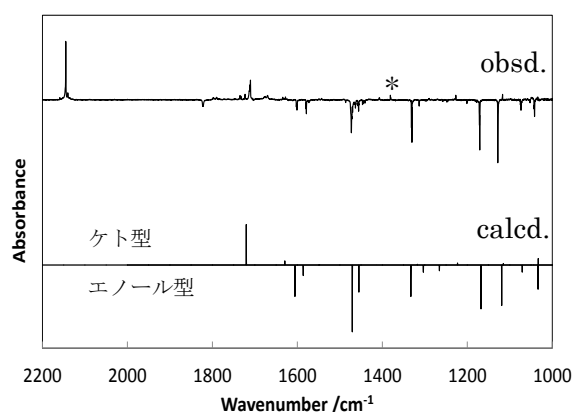
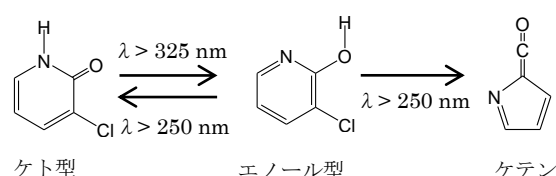


Fig. 2: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 30 分間の紫外光 ( $\lambda > 250\text{ nm}$ ) 照射したときの差スペクトル



Scheme 3: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンの光反応

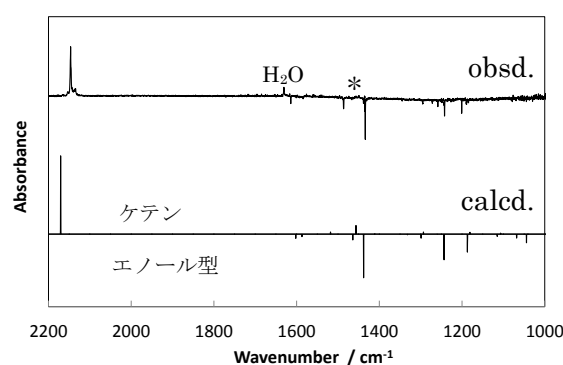
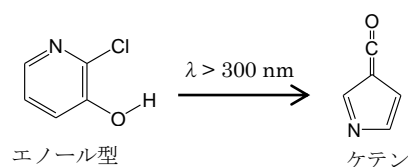


Fig. 3: 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンに 10 分間の紫外光 ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) 照射したときの差スペクトル



Scheme 4: 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの光反応

[1] N. Akai et al., J. Photochem. Photobiol. A., **146**, 49 (2001). など

[2] M. J. Nowak et al., J. Phys. Chem., **96**, 1562 (1992).

(産総研・計測フロンティア) ○永井秀和

## Infrared laser desorption ionization of strontium nitrate

(AIST, RIIF) ○Hidekazu Nagai

【序】レーザー脱離イオン化法 (LDI) は、マトリックス支援レーザーイオン化法 (MALDI) に代表されるように、試料の気化およびイオン化がパルスレーザーの照射により瞬間的にできるため、固体試料の質量分析におけるイオン化法として広く利用されている。そのイオン化の機構は、対象となる物質の特性 (光吸収や固体表面の状態など)、レーザー光の波長や強度など様々な要素が複雑に関係している。また脱離の際に発生するのはイオンよりも中性粒子が多いと考えられている。しかしながら中性粒子を同時にイオン化観測した例はまだ少ない。本研究では、ストロンチウム同位体分析のためのレーザーイオン化飛行時間質量分析 (TOF-MS) において、試料の導入に硝酸ストロンチウムの赤外レーザー照射による脱離を用いたところ、レーザー脱離によって発生したイオンと、共鳴イオン化 (REMPI) によって発生したイオンが同時に観測された。脱離とイオン化の二つのレーザーパルスの時間差による質量スペクトルの変化などから、硝酸ストロンチウムの赤外レーザーによる脱離イオン化過程について考察を行った。

【実験】 装置の概要を図 1 に示した。試料は 0.1% の  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  水溶液 0.5 $\mu\text{L}$  をステンレス板に滴下し乾燥させたものを用いた。質量分析はリフレクトロン型飛行時間質量分析計を用いた。試料のプレートを電極に固定し、入射角 45° で YAG レーザーの基本波 (1064nm、パルス幅 9ns) を照射した。イオンの引出し電場はパルス幅 3 $\mu\text{s}$  で、レーザーパルスと一定の遅延時間を設けてイオンの加速を行った。イオン化レーザーは色素レーザーの 2 倍波 (波長 293.3nm) で、電極板と平行に試料上部 5mm を通過させた。二つのレーザーパルスおよび加速電場のパルスのタイミングの制御は、デジタル遅延パルス発生器により行った。レーザーはどちらもビーム径 2mm に絞り、レンズを入れずに平行光として照射した。パルスエネルギーは、ポンプ光が 10~14mJ、プローブ光が 0.1mJ である。

【結果と考察】 観測された TOF 質量スペクトルを図 2 に示した。二つのレーザーパルスの遅延時間を変えて測定した 3 種のスペクトルを並べて比較している。遅延時間が 1 $\mu\text{s}$  のスペクトルには、LDI によって生成した Sr と

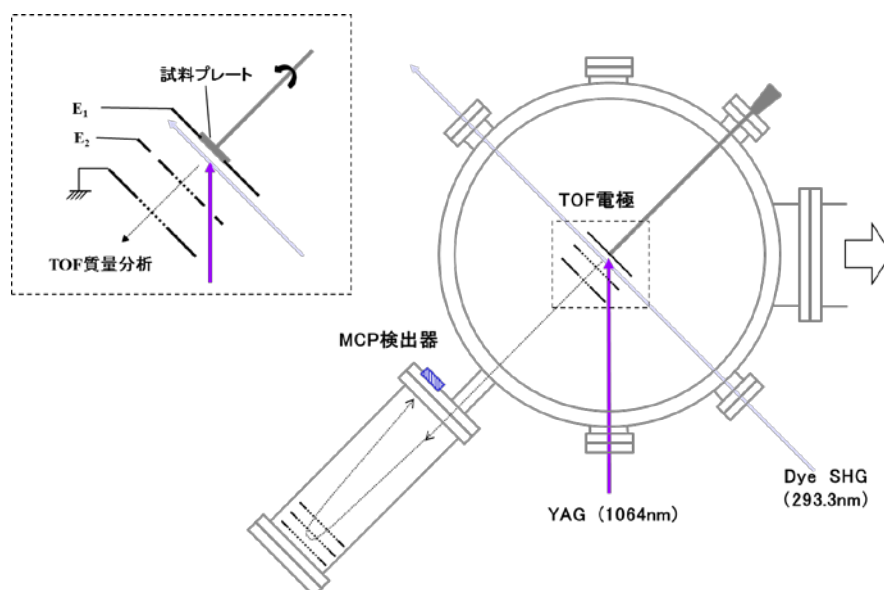


図 1 測定装置

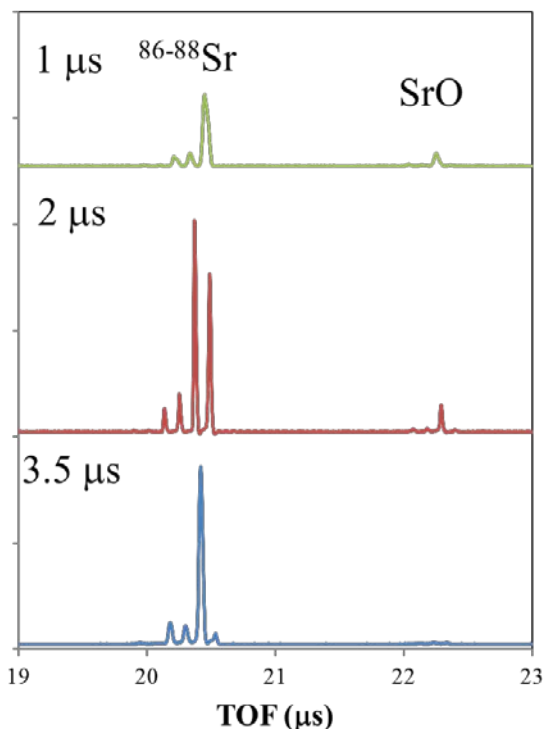


図2 TOF-MS スペクトル

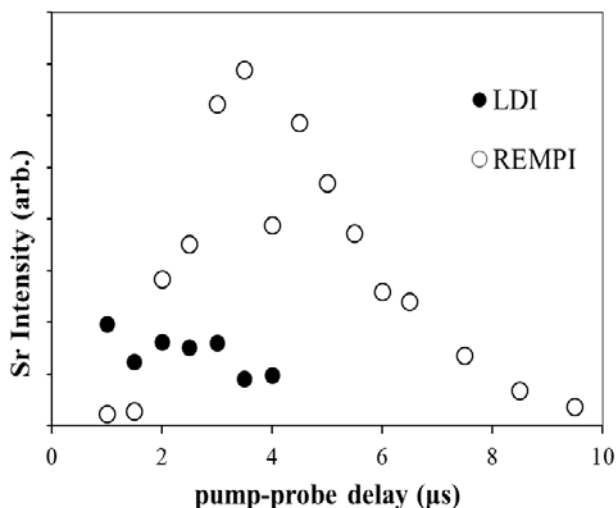


図3 遅延時間による Sr 強度変化

SrO の 3 つの安定同位体が観測されている。遅延時間が  $2\mu\text{s}$  になると、中性の Sr が REMPI によって生成した Sr イオンのピークが  $0.1\mu\text{s}$  ずれて現れる。遅延時間の経過とともに、LDI による Sr と SrO のピークは減衰し、 $3.5\mu\text{s}$  のスペクトルでは、REMPI による Sr が主に観測され、SrO はほとんど見られない。SrO は硝酸ストロンチウムの熱分解  $2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{SrO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  による生成物として知られているが、レーザー脱離の過程でも多く生成していることがわかる。ただイオンとしては Sr のほうが 5 倍程度多く観測されていることから、さらに原子まで分解が進んでしまうか、イオンが分解 ( $\text{SrO}^+ \rightarrow \text{Sr}^+ + \text{O}$ ) している可能性が考えられる。REMPI で生成する Sr イオンは、試料表面から拡散してくる中性の Sr 原子とイオン化レーザーの重なり

りや、タイミングによりその生成効率は変わるため、レーザーパルスの遅延時間やイオン化レーザーの通過する試料表面からの距離に大きく依存する。どんなに効率が良くてもせいぜい 10% 程度と思われるが、それにもかかわらず REMPI による Sr の強度は最大で LDI の 5 倍近くになることから、イオンよりも中性の原子の方が圧倒的に多量に生成していることがわかる。

図 2 に LDI と REMPI によって生成した Sr イオン強度の遅延時間による変化を示した。REMPI は  $2\mu\text{s}$  ぐらいから立ち上がり、 $3.5\mu\text{s}$  付近で最大になった後も  $9\mu\text{s}$  ぐ

らいまで残っている。これは中性の Sr 原子の発生がレーザーのパルス幅 ( $9\text{ns}$ ) 以内に起こっているとすると、発生した Sr 原子の速度分布を反映していると考えられる。一方 LDI はレーザー照射から引出し電場の遅延時間に対応した強度変化を示しているが、照射直後から、生成イオンの拡散により減衰している。またイオンの拡散がある程度進むと質量スペクトルのピークとして収束しなくなるため、中性の原子に比べて減衰は早い。これは明らかに中性の原子に比べイオンのほうが高速度に分布していることを示している。また、ここには示していないが、LDI で発生する SrO イオンも Sr イオンとほぼ同様の時間変化を示していることが分かった。このことから Sr イオンはほとんど SrO イオンからの解離によって生成していることが推測される。



1P005

## 活性化した CH/ $\pi$ 相互作用エネルギーの決定

### ～プロトン付加トリメチルアミン・ベンゼンクラスターの赤外分光～

(東北大院・理) ○宍戸 龍之介, 河井 佑樹, 藤井 朱鳥

#### Determination of the activated CH/ $\pi$ interaction energy : Infrared spectroscopy of protonated trimethylamine-(benzene) $_n$ clusters

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Ryunosuke Shishido, Yuki Kawai, Asuka Fujii

【序】神経伝達物質であるアセチルコリン(図1)は、芳香環を有するアセチルコリン受容体(コリン作動性受容体)と結合する(図2)。その際、アセチルコリンのトリメチルアンモニウム基( $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ )部分の各メチル基と芳香環 $\pi$ 電子との間で安定化が生じる。この相互作用に関しては、電荷により増強された(活性化した)CH/ $\pi$ 相互作用と見なす意見と、カチオン/ $\pi$ 相互作用とする意見があった<sup>(1),(2)</sup>。この相互作用はアセチルコリンの関わる信号伝達機構の本質であり、その性質の解明は信号伝達機構の化学モデル構築に非常に重要である。

本研究ではこれを解明するためにアセチルコリン-受容体のモデルとして気相中のプロトン付加トリメチルアミン-(ベンゼン) $_n$ クラスター  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$ に着目し、以下に述べる実験を行った。トリメチルアミン(TMA)はプロトン付加することによってトリメチルアンモニウム基に類似した構造を取る。これにベンゼン(Bz)を1分子ずつ結合させ、その赤外スペクトル変化を観測することにより、トリメチルアンモニウム基と芳香環の

間に働く相互作用の解明ができるものと考えた。前回の討論会では赤外光解離分光による  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$  クラスターのサイズ選別赤外スペクトル測定と量子化学計算による結果との比較を報告したが<sup>(3)</sup>、今回更に解析を進め、相互作用エネルギー決定を行った<sup>(4)</sup>。

【実験と理論計算】  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$  クラスターは、サンプルを含むアルゴンキャリアガス( $\sim 5$  atm)の超音速ジェット噴流に対するパルス放電(電圧: $\sim 500$  V)で生成させた。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象とするクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光( $2400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ )を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。また、クラスターの量子化学計算を M06-2X/6-311+G(2d,p) レベル及び  $\omega\text{B97X-D}/6\text{-}311\text{+G}(2\text{d,p})$  レベルで行った。

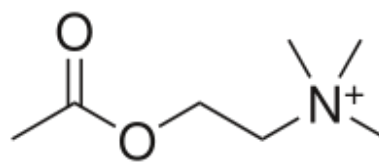


図1 アセチルコリン

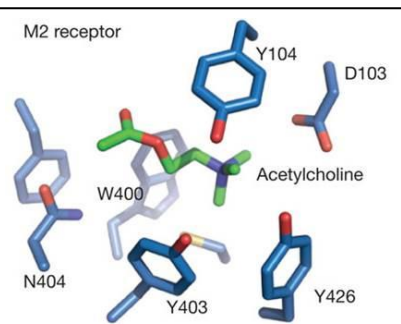


図2 アセチルコリンが受容体と結合した様子。K. Haga *et al.*, *Nature* **482**, 547 (2012).

【結果と考察】 前回の討論会にて、 $\text{H}^+\text{TMA}-(\text{benzene})_n$   $n=1-4$ に関する赤外スペクトルおよび理論計算の結果を報告し、このクラスターはベンゼン分子がメチル基側に1分子ずつ溶媒和していく構造をとることを確認した<sup>(3)</sup>。さらに理論計算によるクラスターの最適化構造ではメチル基のCH結合が芳香環の中心に対する方向性を示した。これによりクラスター内の相互作用で水素原子が重要な役割を果たす”活性化したCH/ $\pi$ 相互作用”がより妥当な見解であると結論した。

図3に $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$   $n=3,4$ の赤外スペクトルの観測結果を示す。ここで注目すべきは、 $3170\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるベンゼン分子と $\pi$ 水素結合した $\text{H}^+\text{TMA}$ のN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドである。赤外光解離分光においてベンゼン1分子解離のチャンネルにより測定した $n=1-3$ ではこのバンドが観測されるが、図3(b)に示した $n=4$ ではそれが消失している。しかしながらベンゼン2分子解離チャンネルによる測定ではこのバンドを観測することができた(図3(c))。

即ち、 $n=4$ においてモニターする解離チャンネルにより赤外スペクトルが異なる結果となった。この結果は $n=4$ においてN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドの励起エネルギーがベンゼン2分子解離のエネルギー閾値よりも大きく、励起したクラスターは全て-2(Bz)チャンネルで解離するため、-(Bz)チャンネルをモニターしてもN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドが観測されなかったためと考えられる。つまり $n=4$ におけるベンゼン2分子解離のエネルギー閾値はC-H伸縮振動( $3098\text{ cm}^{-1}$ )とN-H<sup>+</sup>伸縮振動( $3176\text{ cm}^{-1}$ )の中間に存在すると考えられ、実験結果よりベンゼン1分子あたりの解離エネルギーは $\sim 19\text{ kJ/mol}$  ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ )と見積もることができた。表1に $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_4$ の相互作用エネルギーの実験値と計算値(BSSE+ZPE補正)の比較を示した。 $\omega\text{B97X-D/6-311+G(2d,p)}$ レベルで求めた計算値は、CCSD(T)/basis set limitレベルによるテトラメチルアンモニウム・ベンゼンの計算値 $40.4\text{ kJ/mol}$ <sup>(5)</sup>に近い結果となった。実験値と計算値を比較すると、計算値が約2倍程度大きく( $30.7\sim 38.0\text{ kJ/mol}$ )、誤差としては受け入れ難い数値となった。そこで実際の解離過程が二光子吸収過程であると仮定した。この過程による実験値は $37.0\sim 38.0\text{ kJ/mol}$ となり計算値と非常に良い一致を示すので、この解釈が妥当であると考えている。

【参考文献】

- (1) Dennis A *et al.*, *Science* **250**, 1558 (1990). (2) M. Nishio *et al.*, *The CH/ $\pi$  Interaction*, Wiley-VHC, New York, 1998. (3) Y. Kawai *et al.*, 第7回分子科学討論会(京都) 1P014. (4) R. Shishido *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp4115157. (5) S. Tsuzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2584 (2008).

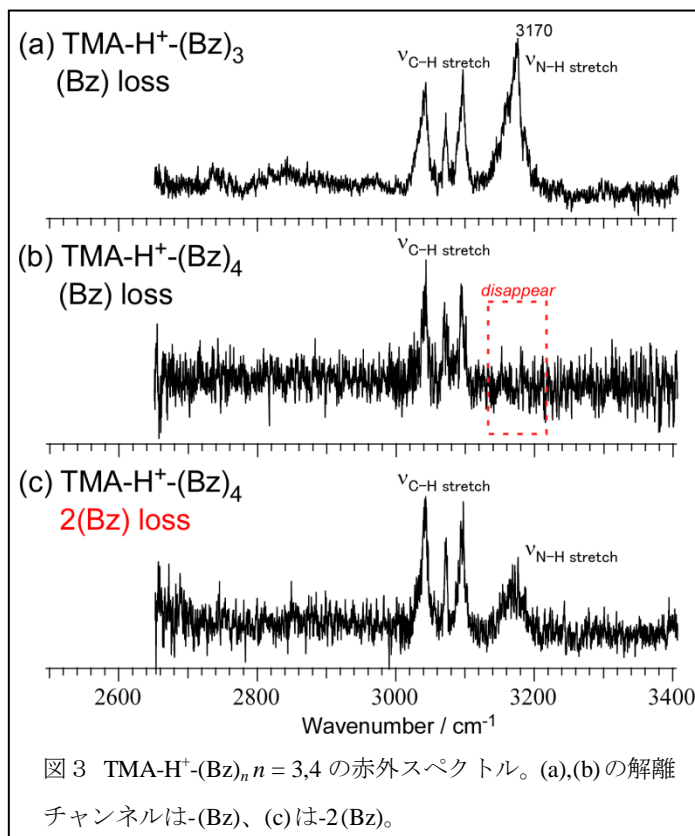


図3  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$   $n=3,4$ の赤外スペクトル。(a),(b)の解離チャンネルは-(Bz)、(c)は-2(Bz)。

表1  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_4$ の相互作用エネルギー

kJ/mol		$\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_4$	
		M06-2X/6-311+G(2d, p)	$\omega\text{B97X-D/6-311+G(2d, p)}$
計算値		30.7	38.0
実験値	一光子過程	18.5 ~ 19.0	
	二光子過程	37.0 ~ 38.0	

2 級アミド・水 (2:1) クラスター負イオン系における異性体形成  
(東北大院・理)○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Isomer formation in the secondary amide-water (2:1) cluster anion systems  
(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】タンパク質の構造・機能の多様性は、ごく端的に言えば、遺伝子配列により決定された側鎖の種類によって、ペプチド基どうしの水素結合ネットワーク形成やペプチド基と外部媒質との間の相互作用が影響を受けたことの帰結である。我々はアミド分子の気相水素結合クラスター負イオンをペプチド鎖と余剰電子の相互作用モデル系と捉え、側鎖の違いにより分子間ネットワーク構造や電子束縛機構にどのような効果が現れるかを、光電子分光法と量子化学計算を用いた一連の研究 [1] において調査してきた。本研究では、水和環境下にあるペプチド鎖のプロトタイプとして、2 級アミド (N-モノアルキルアミド:  $\text{RNH-R}'\text{CO}$ ) と水分子を交えた 2 成分系の内、特に (2:1) クラスター負イオンに着目した。(2:1) 系では同種 3 量体よりも飛躍的に多くの分子間結合構造のパターン、即ち複数の異性体形成が想定され、それによる電子束縛機構の変化に興味を持たれる。また、異性体形成における優先順位が側鎖の違いによって影響されるか否かは、小さなモデル系からタンパク質の多様性の根源に繋がる現象であり、非常に重要である。

【実験と理論計算】NMA ( $\text{R, R}' = \text{CH}_3$ ), NMP ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ), NEA ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3$ ), NEP ( $\text{R, R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ) の 4 種の 2 級アミドについて実験を行った。およそ 100 °C に加熱したパルスバルブより試料とアルゴンの混合蒸気を真空相中へ噴出し、生じた中性クラスターに低速電子を付加してクラスター負イオンを得た。この際、水は試料やガス配管に微量に残留する成分を用いた。目的の負イオンを飛行時間により質量選別した後、減速を経て、磁気ボトル型光電子分光器に導入した。スペクトル測定には、光源として Nd:YAG レーザーの基本波を用いた。実験結果を解釈するために量子化学計算を行っているが、現在のところ NMA 系についてのみ、まとまった解析ができています。用いた理論レベルは MP2 と、長距離補正した密度汎関数法の一つである LC-BLYP である。基底関数として 6-311++G(d,p) を用いたが、クラスター負イオンについての計算では、2 個のアミド分子の N 原子と水分子の O 原子に中心をおいた 3 つの sp 型 diffuse 関数を追加した。

【結果と考察】図 1 に得られた光電子スペクトルを示す。最上段 (a) の NMA 系においては単一のバンドピークが現れた。これは既に報告している NMA<sub>2</sub> 量体および 3 量体負イオン [2] のバンドピークの間位置するため、それらと同様に鎖状の双極子束縛状態であり、水素結合鎖の先頭に配置した NMA 分子の自由 NH 基が電子束縛において主要な寄与をしていると考えられる。ところが、片方の側

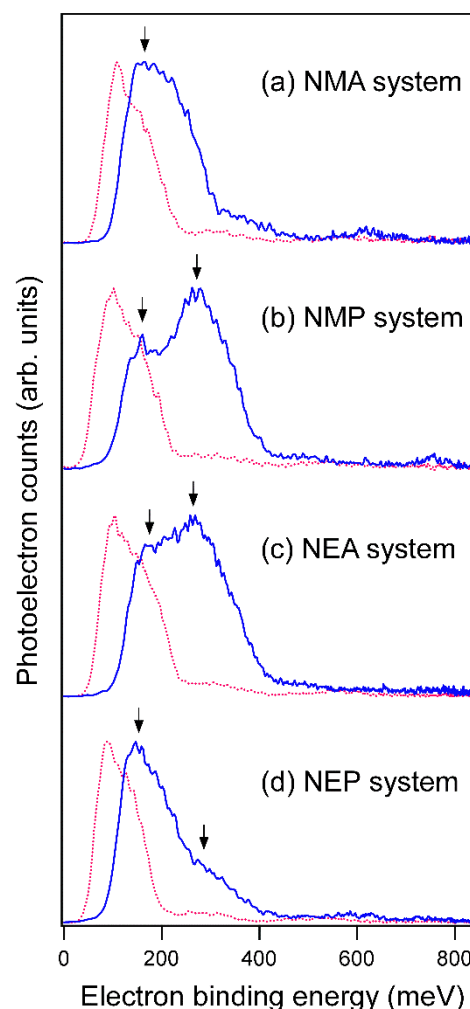


図 1. 2 級アミド 2 量体負イオン (赤点線) およびアミド・水 (2:1) クラスター負イオン (青線) の光電子スペクトル。矢印は VDE を示す。

鎖が  $C_2H_5$  基置換された NMP 系 (b) および NEA 系 (c) では、NMA 系とほぼ同じ位置のバンドピーク (L バンドと呼ぶ) に加えて、高エネルギー側に新たなバンドピーク (H バンドと呼ぶ) が出現した。単一種のクラスター負イオンの光電子スペクトルに現れるバンド構造は、ほとんど場合分子内振動モードに由来するが、側鎖の違いだけで振動状態間の Franck-Condon 因子が大きく変化するとは考えにくい。したがって、H バンドは異なる分子間結合構造を持つ異性体由来と判断できる。更に 2 つの側鎖の両方が  $C_2H_5$  基置換された NEP 系 (d) でも測定を行ったところ、H バンドの相対強度は弱まり、異性体形成の優先順位の変化がアルキル側鎖の長さに単純に依存する結果とは成らなかった。

実験では NMA 系における異性体形成は認められなかったが、異性体構造の帰属は NMA 系についての計算結果を基に行う。また、2 つの理論レベルで得られた異性体の最適化構造やエネルギーには大きな相違がいくつか現れたが、ここでは紙面の都合により LC-BLYP レベルの結果のみを示す。図 2 はエネルギー的に最安定の負イオン異性体を基準にして相対エネルギーをプロットしたグラフであり、横軸には各負イオンの垂直電子脱離により生じる中性状態の双極子モーメント ( $\mu_{vn}$ ) を用いている。 $\mu_{vn}$  が最も大きい 13 D 付近にある 2 種の負イオン異性体 (*h* 型) は他の異性体よりエネルギー的に遥かに安定であり、鎖状双極子の正極末端に配置された水分子が電子束縛の主たる要因となっている。これらの垂直電子脱離エネルギー (VDE) の計算値は 320 meV 程度であり、NMA 系の実験スペクトルには現れなかった H バンド (~270 meV) に対応していると考えられる。実験スペクトルの VDE 値 (~150 meV) に対応しているのは、 $\mu_{vn}$  が 11~12 D の異性体であり、鎖状双極子の中央または負極末端に水分子が配置した構造 (*m* 型, *t* 型) である。計算上では、水素結合鎖が大きく折れ曲がり  $\mu_{vn}$  を小さくする構造 (*s* 型) も見つかったが、これらの負イオンは電子束縛エネルギーが非常に小さいため実際には生成されにくい。

NMA 系で *h* 型異性体負イオンが生成しないのは、前駆体である中性クラスターの構造に依存していると考えられる。熱平衡条件下における中性クラスターの異性体形成の優先性を振動分配関数から見積もると、極低温では *s* 型だが、200 K 程の温度では *m* 型および *t* 型の異性体が優勢であることが判明した。したがって NMA 系では、電子付加の際の過剰なエネルギーを、水素結合の組み換えなしに Ar ガスとの衝突エネルギー移動によって放出して、*m* 型または *t* 型の異性体負イオンが生じたと推定できる。一方、 $C_2H_5$  基を持つ系で *h* 型異性体負イオンが生じやすくなる理由としては、第一に、*h* 型もしくはそれに類似した構造が中性状態において優先的に形成される可能性が挙げられるが、水素結合の組み換え等の動的過程に対する効果も有り得る。今後更なる理論解析を進め、実験で観測された側鎖の影響の原因を解明して行きたい。

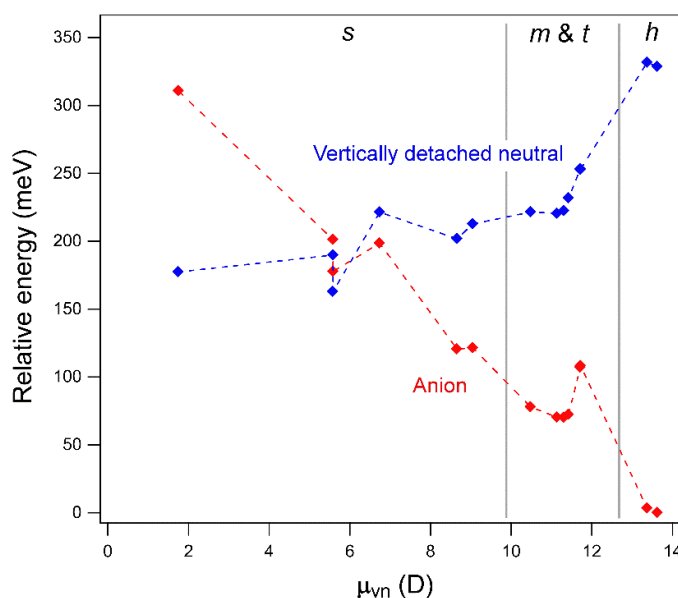


図 2. NMA・水(2:1)クラスターの異性体間の相対エネルギー。赤:負イオンの最適化構造, 青:垂直脱離で生じた中性クラスター。赤と青の上下で対応する2点間のエネルギー差が各異性体負イオンの VDE に相当する。

[1] T. Maeyama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006); *J. Phys. Chem. A* **116**, 3771 (2012).

[2] 島森ら, 第7回分子科学討論会2013(京都), 2p013.

## ベンジルメチルエーテルのコンフォメーションの研究

## -重水素置換体を用いた赤外スペクトルの解析-

(福岡大・理) ○西菌 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則

## Study on the conformation of benzylmethyl ether

## -Deuteration effect on IR spectra-

(Fukuoka Univ.) K. Nishizono, Y. Yamada, Y. Nibu

**[序論]** エーテル基のコンフォメーションは、*trans* 体が支配的であるアルキル鎖の場合と異なり、*gauche* 体も比較的安定に存在し、凝集状態も異なる。そのため融点・相転移などのマクロな物性に大きな影響を及ぼす。このミクロスコピックなコンフォメーションを決める因子として、超共役などの分子内軌道間相互作用や分子内水素結合、CH $\cdots$  $\pi$ 相互作用などが挙げられる。本研究では、これらの分子内相互作用に

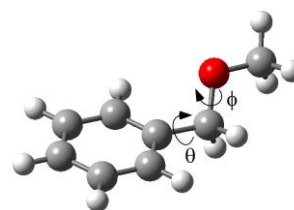


図1 BMEの2つの二面角

によるエーテル基のコンフォメーションの安定性を議論するために、超音速ジェット中に生成するジェット冷却されたベンジルメチルエーテル(BME)単量体について、レーザー誘起蛍光(LIF)法及びUV-UVホールバーニング法を用いて電子スペクトルを測定した。その結果、図1に示した2つの二面角( $\theta$ ,  $\phi$ )に関して異なる3つの異性体が見つかり、二面角 $\phi$ に関して *gauche* 体だけではなく *trans* 体構造も局所安定構造として存在することが分かった[1]。しかし、これまでは異性体の詳しい構造の帰属を行うことができなかった。その原因として、以前の研究では3つの異性体のCH伸縮振動領域における赤外スペクトルの解析から構造決定を試みた

が、スペクトルにはフェルミ共鳴などに起因する複雑な振動構造が観測され、詳細な解析が困難であった。そこで今回は、末端のメチル基を重水素置換することで振動スペクトルの簡略化をはかった。BME重水素置換体(BME-d<sub>3</sub>)に蛍光検出赤外分光(FDIR)法を適用しCH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、無置換体(BME-d<sub>0</sub>)との比較から振動バンドの帰属を行った。この帰属を基にコンフォメーションの決定を狙い、単量体の異性体構造の解析を行った。

**[実験]** 背圧が約3 atmのHe気体を用いて試料のBMEを真空中に超音速ジェットとして噴出した。それらに波長可変の紫外光を照射し、電子遷移による蛍光を光電子増倍管で検出することでLIFスペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度を観測しながら、紫外光の50 ns前に照射した赤外光の波長を掃引することで、FDIRスペクトルを測定した。BME単量

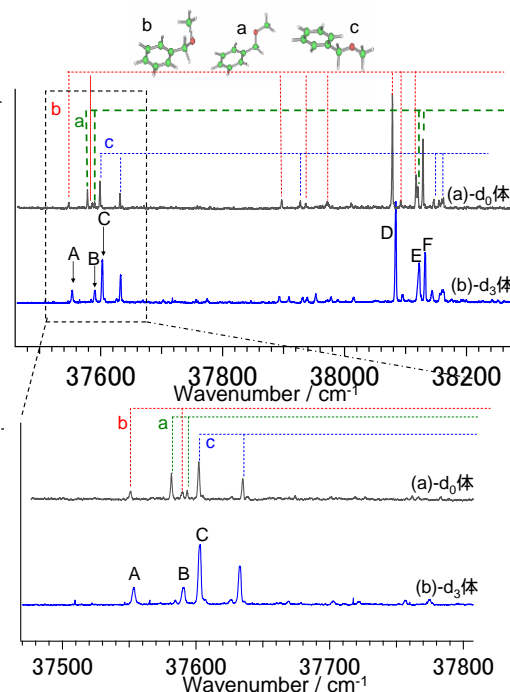


図2 BME(a)-d<sub>0</sub>及び(b)-d<sub>3</sub>のLIFスペクトル。下図は origin band 付近を拡大したスペクトル

体の構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 プログラムを使用し、MP2 法や各種密度汎関数法 (B3LYP, M05-2X, M06-2X,  $\omega$ B97x-D) で行い、測定結果と比較した。

**[結果と考察]** 図 2 に BME-d<sub>0</sub> 及び d<sub>3</sub> 単量体の LIF スペクトルを示す。下図には、その origin band の領域を拡大したものを示している。以前の結果から、d<sub>0</sub> 体のスペクトルについては a~c で示した 3 種類のコンフォーマーに分類される振電バンドが帰属されている。また、それらのコンフォーマーの構造については、現段階では図中の挿入図に示すように  $\phi$  に対して trans 体である a、c と gauche 体である b に帰属されているが、a または c についての厳密な帰属には至っていない。d<sub>0</sub> 体のスペクトルとの対応から d<sub>3</sub> 体の振電バンドの帰属を試みる。末端のメチル基の重水素置換効果は電子遷移にはあまり影響しないと予想されるので、図中の A、B、D、E は b の gauche 体であり、C と F は c の trans 体に由来する振電バンドと推定される。

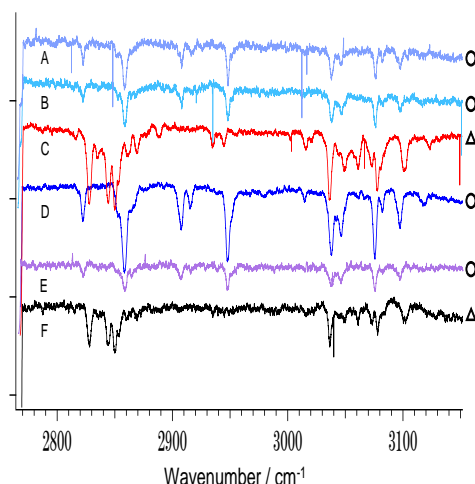


図 3 LIF スペクトル中の A-F のバンドをプローブして得られた FDIR スペクトル

図 3 に LIF スペクトル中の A から F までの電子遷移にプローブ波長を固定して得られた CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルを載せている。これらと比較して、A、B、D、E のスペクトルが一致し、同様に C と F のスペクトルが同じであることが分かった。この結果から、上述した LIF スペクトルによる異性体の構造推定と同じ結果が得られた。

図 4 には比較のために、以前に測定した BME-d<sub>0</sub> 単量体の IR スペクトルと今回測定したバンド C と D に対する IR スペクトルを示す。実測のスペクトルの下に  $\omega$ B97x-D/6-311++G(d,p) によって計算したコンフォーマー a~c の振動バンドをスティックスペクトルで表している。BME を重水素置換することで、d<sub>0</sub> 体の振動バンドの一部が消えることが、測定結果とスティックスペクトルによって分かった。これにより、消えたバンドにあたる部分はメチル基に由来する基準振動と考えられ、一方重水素置換をしても同じ箇所にバンドが現れるものは、フェニル基及びメチレン基によるものであると結論される。帰属の詳細に関しては当日発表する。

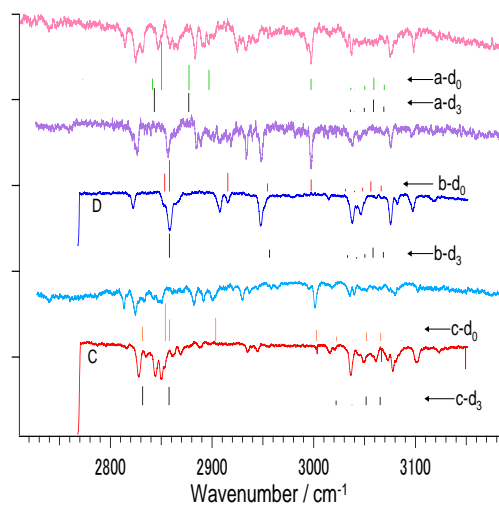


図 4 CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは量子化学計算 ( $\omega$ B97x-D/6-311++G(d,P)) の結果

## 分子陽イオンの環開裂・解離反応経路の自動探索

(東北大院理<sup>1</sup>, 東北大理<sup>2</sup>, 量子化学探索研究所<sup>3</sup>)○岸本 直樹<sup>1</sup>, 常盤 恭樹<sup>1</sup>, 原山 麻奈美<sup>2</sup>, 大野 公一<sup>1,3</sup>Automatic search of ring-cleavage and dissociation reaction route  
of molecular cation(Graduate School of Science, Tohoku University;<sup>1</sup> Faculty of Science, Tohoku University;<sup>2</sup>Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>)○Naoki Kishimoto,<sup>1</sup> Takaki Tokiwa,<sup>1</sup> Manami Harayama,<sup>2</sup> and Koichi Ohno<sup>1,3</sup>

【序】中性で安定な分子に第一イオンエネルギー以上のエネルギーを加えると、様々な経路を経て陽イオンと中性の断片に解離する反応が促されることがある。環状の有機分子であるエチレンスルフィド (*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S) は、放射光によって連続的に入射エネルギーを変化させながら、光電子-光イオンコインシデンス計測法でフラグメント陽イオンの質量と運動量が計測されている[1]。本研究では、化学反応経路自動探索法[2]を用いて*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>の基底電子状態での異性化、開環ならびに解離へ繋がる反応経路を計算し、放射光実験によって得られているフラグメント陽イオンの出現エネルギー (AE) と第一イオン化エネルギーの差で見積もった値との関係について考察した。

【計算】*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>の反応経路の計算には、化学反応経路自動探索プログラム (GRRM11) [3]を用いた。自動探索の計算では基底関数は6-31Gを、計算方法はハイブリッド汎関数M06-2Xによる密度汎関数法を用いた。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>をランダムに配置した初期構造から安定構造を決定し、遷移状態を辿る方法を繰り返して反応経路の全面探索を行った。得られた安定構造と遷移構造のエネルギーは4次の摂動法を用いてMP4/6-311++G\*\*で再計算した。

【結果と考察】図1に、解離に関係した反応経路をまとめて示す。大きなカチオンから順に、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, HCS<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>の5つが解離する環開裂反応経路が見つかった。その中で、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>以外の4つは遷移状態TS3/0 (*E* = 1.48 eV)を経て*c*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> (EQ3) よりもエネルギーの低いCH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup> (EQ0) からの異性化反応を経て解離している。この中で、最も低いエネルギーで解離するフラグメントはC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>で、遷移状態TS0/D(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>)のエネルギーから、第一イオン化エネルギーよりも2.19 eVだけ高いエネルギーが必要であると考えられるが、放射光を用いた実験から見積もった値は1.67 eVであった[1]。HCS<sup>+</sup>は、放射光を用いた実験から見積もったエネルギー値2.09 eV [1]よりも少し高いエネルギー値 (*E* = 2.33 eV)が計算された。図1の2つの解離経路のエネルギー差は0.14 (= 2.33 - 2.19) eVであるが、実験では出現エネルギーの差は約0.4 eV [1]であった。C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>は第一イオン化エネルギーよりも3.5 eV程度高いエネルギーの放射光で観測されている[4]が、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>は遷移状態TS 0/2 (*E* = 2.30 eV)を経た後に安定なEQ2から解離する際のエネルギーが2.35 eV以上必要であると計算された。また、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>とH<sub>2</sub>に解離する経路は、エネルギーの高いTS3/D (*E* = 2.66 eV)を経ることが分かった。放射光を用いたイ

オンの質量分析実験では、 $C_2H_2S^+$ は第一イオン化エネルギーよりも4 eV程度高いエネルギーで観測されている[4]ことから、励起状態のイオンからの解離が幾つかのフラグメントの主な生成経路になっていると考えられる。一方、 $H_2S^+$ が解離する経路は、第一イオン化エネルギーよりも3.54 eV以上高いエネルギーを必要とするが、放射光による実験からは2.92 eV [4]と見積もられているため、別の経路を経て解離している可能性がある。

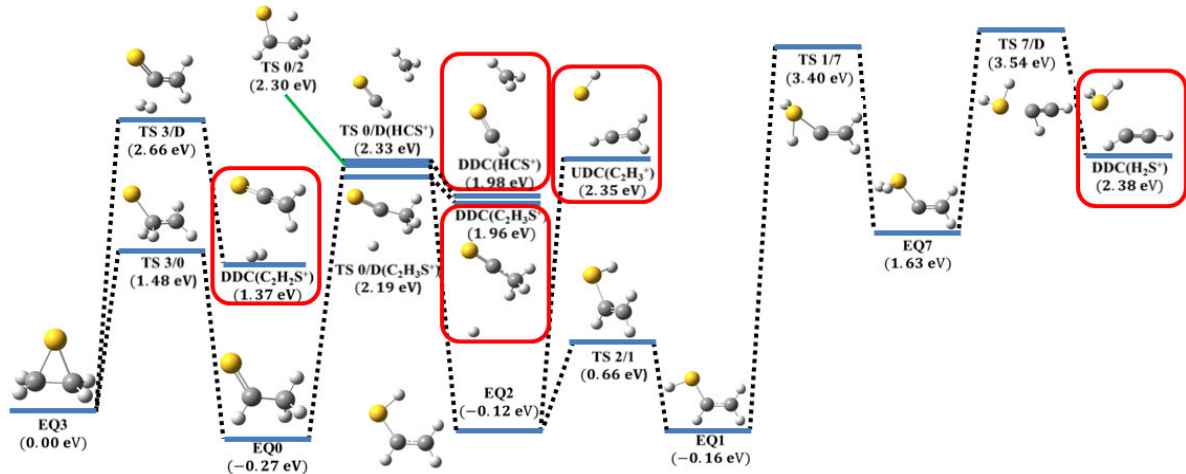


図1.  $c-C_2H_4S^+$ からの解離反応経路(M062X/6-31G//MP4/6-311++G\*\*)

図2には、 $c-C_2H_4S^+$ からの開環反応経路を示す。 $c-C_2H_4S^+$ から直接、開環反応が起こるときにはTS 3/4( $E = 2.07$  eV)やTS 4/5( $E = 3.38$  eV)を経て $HCSCH_3^+$ が生成しているが、 $c-C_2H_4S^+$  (EQ3) よりもエネルギーの低い

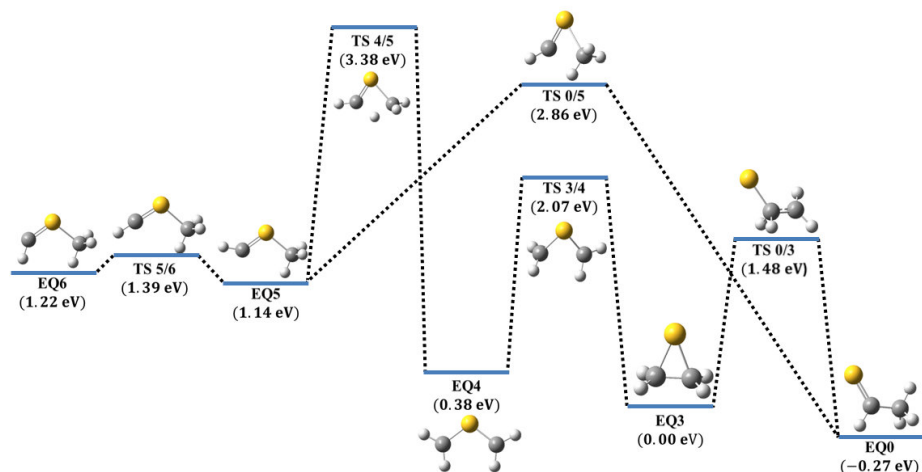


図2.  $c-C_2H_4S^+$ からの開環反応経路(M062X/6-31G//MP4/6-311++G\*\*)

い $CH_3CHS^+$  (EQ0) からの異性化反応では、TS 0/5( $E = 2.86$  eV)を経て一段階で $HCSCH_3^+$ が生成していることが分かった。

#### References

- [1] Y. Fang, I. Lin, Y. Lee, and S. Chiang, *J. Chem. Phys.* **123**, 054312 (2005).
- [2] (a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004). (b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5724 (2005). (c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [3] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.
- [4] S. Chiang and Y. Fang, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147** (2005) 223-226.



1P009

## 直線二段反射型質量分析計を用いた $\text{Mg}^+\text{Ar}$ 錯体イオンの光解離画像観測

(東北大院理)○山崎 謙一郎, 奥津 賢一, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

### Ion imaging study of photodissociation of $\text{Mg}^+\text{Ar}$ complex with a linear-type tandem reflectron mass spectrometer

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University)

Kenichiro Yamazaki, Kenichi Okutsu, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】 画像観測法は運動エネルギー分布と放出角度分布を同時に測定できる有用性から、光解離・光イオン化・二分子反応などの化学反応動力学の研究に広く適用されてきた。我々はこれまでに反射型飛行時間質量分析計とイオン画像検出器を組み合わせ、質量選択されたクラスターイオンの光解離反応動力学について研究を行ってきた。従来はV字型のリフレクトロンを用いていた[1]が、今回は新たに直線型二段反射型質量分析計と画像検出器を組み合わせた装置を開発した。図1に装置の概略図を示す。

この装置では、1st Reflectronにより図の左側から入射した親イオンの質量選別と光解離点での空間収束を行い、2nd Reflectronで解離イオンの質量分析とVelocity map imagingの条件を満足させることによって、光解離イオンの高分解能画像を得ることを目指している。これまで、

この装置の性能を  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  錯体イオンの紫外光解離反応実験により確かめた結果、2nd Reflectronの反射電極電圧に依存して解離イオン  $\text{Mg}^+$ の画像の大きさが変化することが分かった。そこで今回、既知である  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ の結合エネルギー  $D_0$ を用いて電圧を設定し、校正条件を決定した。

【実験】 親イオン  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を含むマグネシウム-アルゴン二成分クラスターイオンをレーザー蒸発法によって生成し、パルス電場を用いてイオンを約1 keVまで加速した。マスゲートを備えた飛行時間型質量分析計で質量選別を行い、 $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を1st Reflectronに入射した。その際、2nd Reflectronにはパルス電圧を印加せずにイオンを通過させた。次に  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ を1st Reflectronで反射し、二つのReflectronの中間点において  $\text{Mg}^+\text{Ar}$ 親イオン

に直線偏光の解離レーザー(Nd: YAGレーザー第四高調波、266 nm、4.66 eV)を照射した。光解離で生じた  $\text{Mg}^+$ を2nd Reflectronで反射し再度質量分析を行った後に、蛍光スクリーン付マイクロ

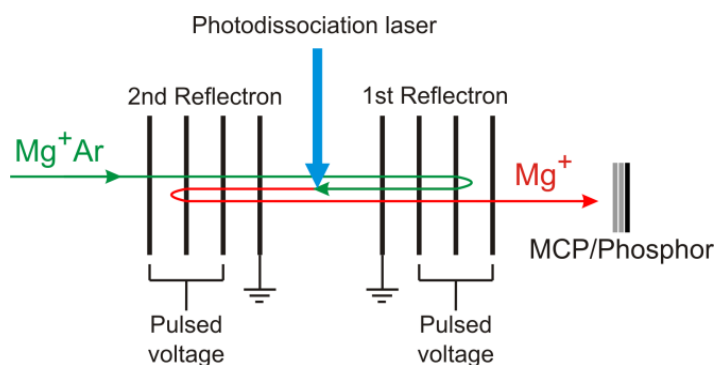


図1 開発した装置の概略図

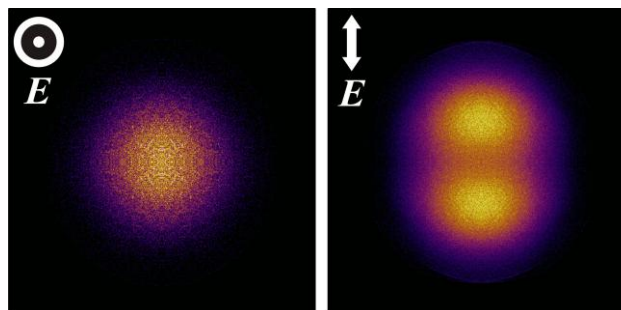


図2 解離イオン  $\text{Mg}^+$ の観測画像

(左)  $E // Z$  (右)  $E \perp Z$

チャンネルプレート検出器にパルスゲート電圧を印加して質量選択的に検出した。画像は冷却型 CCD カメラにより積算した。得られた画像は解離イオンの三次元分布を二次元に投影したものであるため、p-BASEX プログラム[3]により三次元断層像として再構築した。

【結果】 この実験で用いた電子遷移は、 $\text{Mg}^+$ イオン部分の  $3p_z \leftarrow 3s$  ( $^2P \leftarrow ^2S$ ,  $z$  軸は結合軸)由来の電子励起によるものであり、遷移双極子モーメント  $\mu$  は  $\text{Mg-Ar}$  結合軸に平行に存在している[2]。イオンの進行方向  $Z$  に対して解離レーザーの偏光方向  $E$  を変化させたときの解離イオン  $\text{Mg}^+$  の画像を図 2 に示す。 $E \perp Z$  の条件で  $E$  に沿って上下に分裂した  $\text{Mg}^+$  の分布が見られる。解離時における  $E, Z, \mu$  の関係を図3に示す。 $\text{Mg}^+$  は  $E$  および  $\mu$  と平行な方向に反跳速度を得るため、 $E \perp Z$  の時に上下方向の分裂が現れる。このように解離レーザーの偏光方向に対する異方性が見られたことから、この解離が  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の回転周期に比べ十分に早く起こったことが確認できた。解離における放出角度分布の異方性パラメータ  $\beta$  は0.82と決定された。これは遷移双極子モーメントが解離する分子軸に対して平行な場合である平行遷移 ( $\beta=2$ ) の傾向を示している。

三次元断層像に再構築したイオンの分布と、光解離から検出までの飛行時間を用いて、2nd reflectron のさまざまな電圧条件で速度分布を得た。図 4 にその一例を示す。この図から速度分布のピークから  $\text{Mg}^+$  の最確速度を 623 m/s と決定することができ、この値から全並進エネルギー  $E_t$  を求めた。 $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の光解離では、励起後の余剰エネルギーはすべて解離種の全並進エネルギーに分配されるため、 $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の基底状態の結合エネルギー  $D_0$  は次の式のように表すことができる。

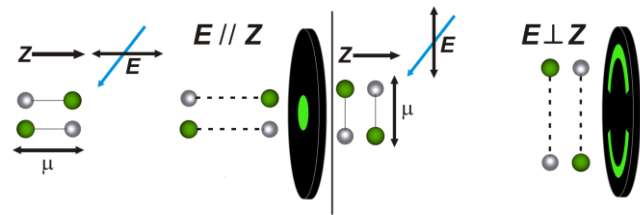


図3 予想される反応機構(左)  $E \parallel Z$  (右)  $E \perp Z$

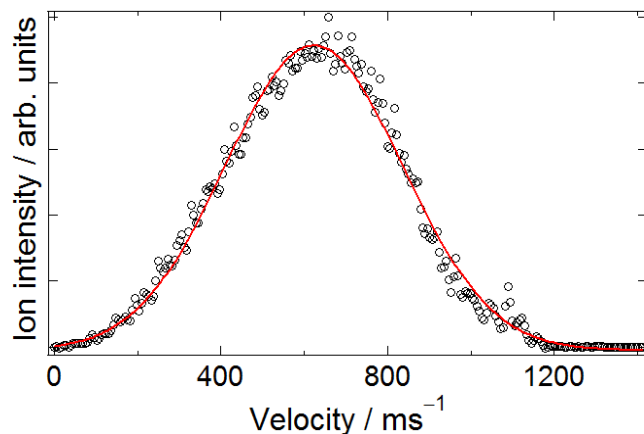


図4. 解離イオン  $\text{Mg}^+$  のある反射電圧条件下での速度分布 (実線は測定点をフィッティングしたガウス関数)

$$D_0 = h\nu - E_t - E(^2P - ^2S)$$

ここで、 $h\nu$  は解離光のエネルギー (4.66 eV)、 $E(^2P - ^2S)$  は  $\text{Mg}^+$  の  $^2P$  状態と  $^2S$  状態間のエネルギー差 (4.43 eV[4]) である。図 4 の電圧条件では  $D_0 = 0.153$  eV が得られ、過去の分光実験[2]で得られた値 ( $D_0 = 0.159$  eV) をほぼ再現した。今回、本装置の Reflectron に印加すべき電圧の校正条件を得ることができたとともに、画像の電圧条件に対する依存性を系統的に調べることによって、今後さまざまな解離イオンの観測に適用し得る条件データを得ることができた。

[1] H. Hoshino, Y. Yamakita, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, and F. Misaizu, 16th ISSPIC, B25 (2012).

[2] J. S. Pilgrim, C. S. Yeh, K. R. Berry, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7945 (1994).

[3] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004).

[4] W. C. Martin and R. Zalubas, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1 (1980).

1P010

## メチルシンナメート誘導体の電子励起状態無輻射緩和の置換基及び水素結合効果

(広島大院・理<sup>†</sup>, 分子科学研究所<sup>‡</sup>)○山本 冠仁<sup>†</sup>, 青木 淳<sup>†</sup>, 宮崎 康典<sup>†</sup>, 井口 佳哉<sup>†</sup>,

江原 正博<sup>‡</sup>, 江幡 孝之<sup>†</sup>

### Effects of substitution and hydrogen-bonding on nonradiative decay process of Methyl Cinnamate

(Hiroshima Univ. <sup>†</sup>, Institute for Molecular Science<sup>‡</sup>)

○Kanji Yamamoto<sup>†</sup>, Jun Aoki<sup>†</sup>, Yasunori Miyazaki<sup>†</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>†</sup>, Masahiro Ehara<sup>‡</sup>, Takayuki Ebata<sup>†</sup>

#### 【INTRODUCTION】

Photoactive Yellow Protein (PYP)のモデル発色団として、*p*-クマル酸やメチルシンナメート誘導体は、*trans-cis* 光異性化反応のダイナミクスを理解するために広く研究が行われている。現在、この光励起後の初期緩和経路として 1) 異性化座標に沿って二重結合まわりに回転し緩和する経路と 2)  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態に近接した dark state ( $S_3(1n\pi^*)$ 状態)にポテンシャルが乗り移って緩和する経路が提案されている。これまで我々は、メチルシンナメート誘導体として *para*-Methoxy Methyl Cinnamate(*p*-MMC)及びその 1:1 水和クラスターについて電子スペクトルや  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命、及び赤外スペクトルを測定した。その結果、カルボニル基に水分子が水素結合すると、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命が短くなることを見出し、この結果と理論計算の比較から *p*-MMC の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の緩和経路を 1)と結論した。本研究では、この結論を支持する情報を得るため 2)の緩和経路の可能性も踏まえ、両緩和経路を計算で比較した。また、ベンゼン側のメトキシ基の置換位置によって励起状態ダイナミクスに与える影響を調べるため、*ortho*-Methoxy Methyl Cinnamate(*o*-MMC)と *meta*-Methoxy Methyl Cinnamate(*m*-MMC)の電子スペクトルと  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命を求めた。

#### 【EXPERIMENTAL】

超音速分子線中の *p*-MMC と *p*-MMC-H<sub>2</sub>O に UV laser を照射し、共鳴2光子イオン化(R2PI)で生成したイオンを TOF フライトチューブで質量選別しながら  $S_1$ - $S_0$  電子スペクトルを得た。次に、コンフォーマー固有の電子スペクトルを UV-UV HB 分光法を用いて得た。*p*-MMC の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命はピコ秒 laser を用いた Pump-Probe 実験で得られた時間発展からコンボリューション法で  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命を求めた。一方、*o*-MMC と *m*-MMC の電子スペクトルは LIF 法で、また  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命は蛍光減衰曲線から求めた。

#### 【RESULT AND DISCUSSION】

##### 1. *p*-MMC の $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態緩和ルート

1-1. *p*-MMC と *p*-MMC-H<sub>2</sub>O の  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態の各電子励起状態の計算を pbe0/cc-pVDZ で行った。その結果を図 1(a)に示す。断熱計算によって求めた  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態の座標を元に  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態から  $S_3(1n\pi^*)$ 状態へ構造変化させ、各構造で垂直遷移エネルギー計算を行い、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態と  $S_3(1n\pi^*)$ 状態を求め、各点をつなげることでポテンシャル曲線を得た。図から分かるようにカルボニル基に水素結合することで  $S_1$ 状態から  $S_3$ 状態へ乗り移るバリアが *p*-MMC の 0.05eV に対して *p*-MMC-H<sub>2</sub>O は 0.18eV と高くなる。もし、 $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態から  $S_3(1n\pi^*)$ 状態への緩和経路を介するならば、*p*-MMC よりも *p*-MMC-H<sub>2</sub>O の方が  $S_1(1\pi\pi^*)$ 状態の寿命が伸びるはずである。それにも関わらず、実験で

は寿命が短くなっているためにこの経路への可能性は小さく考えられる。

1-2. 二重結合まわりの回転に対しては CISD/aug-cc-pVDZ で計算を行った。*p*-MMC は二重結合まわりで回転したときに 0.02eV のバリアが見られるのに対して、水分子がカルボニル基に水素結合するとバリアが 0.014eV だけ小さくなり、緩和が起りやすくなることが示された。これらの計算から  $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の緩和経路は、二重結合まわりの *trans-cis* 方向への緩和経路が妥当であると結論した。

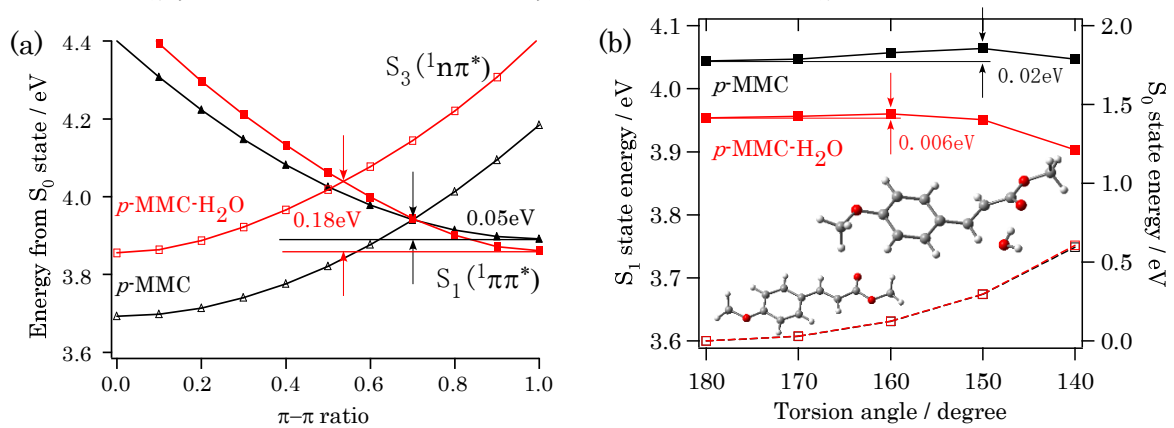


Figure 1. (a) Potential crossing between  $S_1(1\pi\pi^*)$  and  $S_3(1n\pi^*)$  states for *p*-MMC (black) and *p*-MMC-H<sub>2</sub>O (red)(b) Potential energy curves of the  $S_0$  (dashed line) and  $S_1$  (solid line) states for *p*-MMC and *p*-MMC-H<sub>2</sub>O vs. dihedral angle.

## 2. $\sigma$ -MMC and *m*-MMC

$\sigma$ -MMC と *m*-MMC の LIF スペクトル(図 2)と HB スペクトルを測定した。その結果、 $\sigma$ -MMC では 2 つ、*m*-MMC では 4 つのコンフォーマーが存在することが分かった。各バンドについて蛍光減衰曲線を測定し、コンボリューション法で  $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の寿命を見積もった。(図 2) *p*-MMC とは異なり、 $S_1(1\pi\pi^*)$  状態の寿命はナノ秒オーダーであり、全体的に長いことが分かった。さらに、バンドオリジンからの余剰エネルギーに対する寿命の依存性が見られなかった。*p*-MMC の無輻射緩和と同様の計算を  $\sigma$ -MMC と *m*-MMC についても行った。その結果、1)と 2) のどの過程も緩和経路上のバリアが高く、 $S_1(1\pi\pi^*)$  状態は *p*-MMC に比べ寿命が長くなることが予測された。これは寿命に依存性が見られなかった実験結果とよく一致している。よって、*p*-MMC とは異なり、 $\sigma$ -MMC と *m*-MMC は IC や異性化を含む無輻射過程はないと結論した。この結果から、メチルシンナメート誘導体は、置換基の種類だけでなく、置換位置によって大きく励起状態ダイナミクスが変化することが分かった。

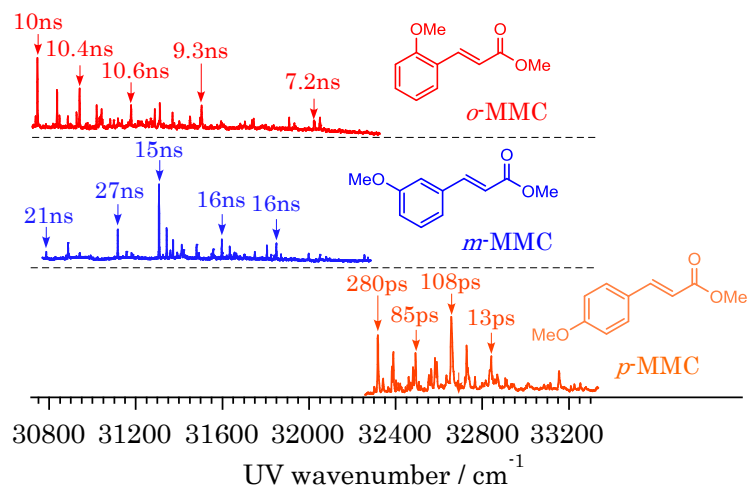


Figure 2. LIF spectra of  $\sigma$ -MMC, *m*-MMC and R2PI spectrum of *p*-MMC and  $S_1(1\pi\pi^*)$  state lifetime at each bands

## 【REFERENCE】

山本 冠仁, 宮崎 康典, 井口 佳哉, 江幡 孝之 第7回分子科学討論会 2013(京都) 3A17