

ESI 法による ubiquitin 多電荷イオンのプロトン移動反応と立体構造

(横浜市立大学) ○川島みなみ, 磯野英雄, 秋山寛貴, 谷村大樹,
宮澤雅人, 野々瀬真司

Proton transfer reactions and conformation change

for multiply-charged ubiquitin ions with ESI

(Yokohama City University) ○Minami Kawashima, Hideo Isono, Hiroki Akiyama, Taiju
Tanimura, Masato Miyazawa, Shinji Nonose

【序論】タンパク質や核酸などの生体分子は、水分子をはじめとする溶媒分子に取り囲まれた状態で機能する。溶媒分子に作用された状態での研究は、生体分子の“物質”としての本質を明らかにするという部分については、十分とは言えない部分もある。本研究では、孤立した生体分子の立体構造と反応挙動を明らかにすることを目的とし、ESI 法によって生成した ubiquitin 多電荷イオンと塩基性分子（標的分子）の衝突反応を観測した。

【実験】

本研究では、ESI イオン源を備えた自作のタンデム質量分析・衝突反応装置を用いた。実験の流れは、(1) ESI 法を用いて ubiquitin をイオン化、(2) Q-MASS によって特定電荷数のイオンを選別、(3) 衝突反応セルにて標的分子 (TM) と反応・温度変化、(4) TOF-MS を用いて分析、のようになっている。標的分子には、pyridine、2,6-dimethylpyridine、3,5-dimethylpyridin 等を用いた。得られたマスペクトルから温度変化に伴うピーク強度の変化をプロットした分岐比と反応速度定数を算出した。

一級アミン名称(略称)	プロトン親和力(kj/mol)
1-propylamine(1-pr)	917.8
1-butylamine(1-bu)	921.5
1-pentylamine(1-pe)	932.5
tert-butylamine(t-bu)	934.1

二級アミン名称(略称)	プロトン親和力(kj/mol)
pyridine(py)	930
2-methylpyridine(mpy)	949.1
2,6-dimethylpyridine(26dmpy)	963
3,5-dimethylpyridine(35dmpy)	955.4
diethylamine(det)	952.4
dipropylamine(dpr)	962.3
dibutylamine(dbu)	968.5

表 1. 標的分子(TM)一覧

【結果と考察】図 1 は、ubiquitin イオンの電荷数+7 の状態、 $[M+7H]^{7+}$ 、と 3,5-dimethylpyridine を衝突反応させた際のマスペクトルである。(1)は Q-MASS の直流電圧を off、(2)は $[M+7H]^{7+}$ を選別、(3)~(9)は 3,5-dmpy を衝突させセル内の温度を変化させた。(2)と(3)のスペクトルを比較すると、選別した親イオンである $[M+7H]^{7+}$ が減少し、価数の少ないイオンが増加していることから、以下のようなプロトン移動反応が起こっていると言える。



衝突反応セル内の温度を高温から低温に変化させると、親イオンである $[M+7H]^{7+}$ は徐々に減少した。一方で、生成物イオンである $[M+6H]^{6+}$ は370K 付近まで減少してその後増加し、 $[M+5H]^{5+}$ は340K 付近まで増加してその後減少し、 $[M+4H]^{4+}$ は430K まで増加しその後減少した。このように、マススペクトル分布は大きく変化した。他の電荷数の ubiquitin イオンや他の標的分子の組み合わせにおいても同様の測定を行い、温度依存性マススペクトルを得た。得られたマススペクトルの強度比から、反応速度定数を求めた。図2は、電荷数+7の ubiquitin イオン $[M+7H]^{7+}$ と、種々の標的分子の反応マススペクトルから得た反応速度定数である。

これらの挙動は、温度変化に伴い ubiquitin 分子の立体構造に変化があったことが要因と考えられる。立体構造変化の要因には、タンパク質の Folding/Unfolding 構造、塩基性アミノ酸に付加したプロトンH+同士のクーロン反発、側鎖の水素結合によるH+への自己溶媒和、標的分子のプロトン親和力の値と立体構造などがあると考察し、ポスター発表ではこれについて議論していく。

Reference

- (1) “Temperature dependence of gas-phase conformations for ubiquitin ions characterized by proton transfer reactions”
Shinji Nonose, Takuya Okamura, Kazuki Yamashita, Ayako Sudo
Chem. Phys. 419 (2013) 237-245

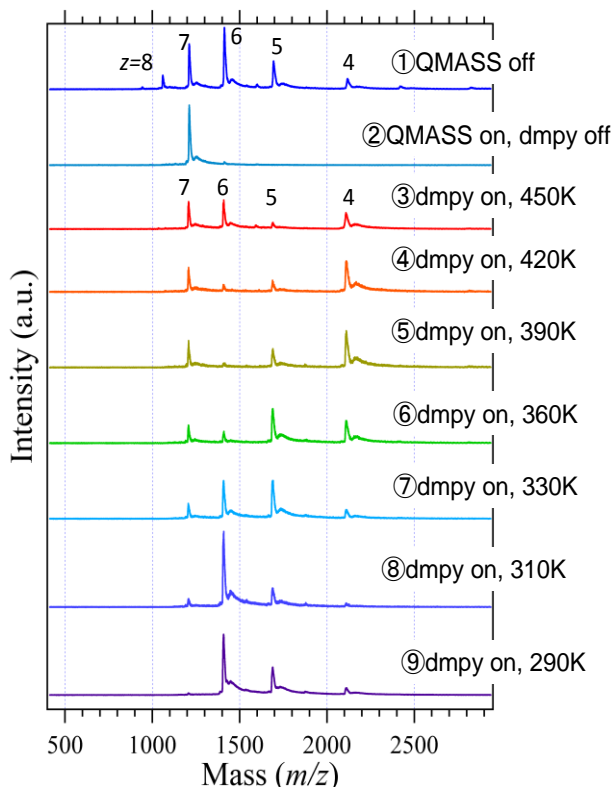


図1. ubiquitin ($z=7$) イオンと 3,5-dimethylpyridine 衝突反応のスペクトルの温度依存性

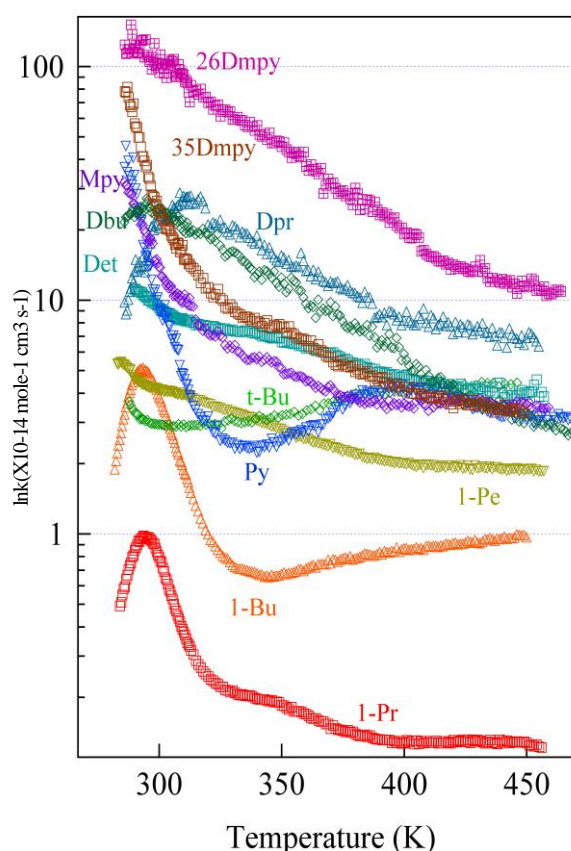


図2. ubiquitin ($z=7$) イオンと標的分子の衝突反応における反応速度定数の温度依存性

2P012

時間依存密度汎関数法による 1-ナフトール - アンモニア クラスターの励起状態計算

— 励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性 —

(東工大資源研) ○清水俊彦、宮崎充彦、芳川俊平、藤井正明

Excited state calculations on 1-naphthol-ammonia clusters by TD-DFT method

- Size dependence on excited state proton transfer -

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Mitsuhiko Miyazaki, Shunpei Yoshikawa, 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。

1-ナフトールは最低励起一重項状態 S_1 への電子励起で酸性度が著しく上がると言われており、アンモニアとの分子クラスターは 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は、20 年以上の議論に関わらず未だに確定していない。Cheshnovsky と Leutwyler はブロードな蛍光スペクトルの出現から、4 個のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こると結論し、Fischer グループも寿命測定から同じ結論を得た^[1-3]。一方、Zewail グループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した^[4]。その後、Dedonder-Lardeux らは、クラスターの蒸発を考慮し、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子数は 5 個であると結論したが、依然としてサイズ依存性に関して結論は確立していない。その原因は、これらの実験がそれぞれ異なった分光学的手法を用いていることであり、サイズ依存性に関して異なる結果が得られている可能性がある。

一方、ESPT に対する理論的研究は 2000 年に CIS/6-31+G*レベルの理論計算により ESPT の最小個数が 4 個と報告されているが^[5]、近接した電子状態を有するナフトールクラスターに対する計算としては現在の水準から見て不十分であり、結論は確定していない。そこで、本研究では最新の励起状態に対する量子化学計算を用いてこの問題の解決を試みている。昨年度は $n = 4$ から励起状態でプロトンがアンモニア側へ移動した構造が現われ始め、 $n \geq 5$ ではプロトン移動体がより安定になることを報告した。本年度は、プロトン移動の閾サイズ近傍の $n = 3-5$ において、より徹底的な構造探索を進め、同時に実験条件を考慮して ESPT を起こす最小溶媒分子数に関して議論する。

【計算】 S_0 状態については、DFT 法 (M06-2X/cc-pVTZ) により分子構造の最適化を行なった。 S_0 の構造探索における初期構造として、1 - ナフトールの OH 基を中心にアンモニアが水素結合ネットワークを形成する構造を選定することにより構造最適化を行った。電子励起状態については、 S_0 状態で得られた安定構造を初期構造として、時間依存密度汎関数理論 TD-DFT

法 (M06-2X/cc-pVDZ) により L_b 及び L_a それぞれについて構造最適化を行った。得られた電子励起状態の最適化構造はそのエネルギーをより正確に見積もるため、CISD/aug-cc-pVDZ 法により 1 点エネルギー計算を行った。すべての計算は Gaussian 09 を利用した。

【結果と考察】 1 - ナフトールでは接近して存在する二つの電子励起状態である S_1 (L_b) と S_2 (L_a) の両状態の順序および反応性がプロトン移動反応の鍵を握るとされていることから、 S_1 (L_b) のみならず S_2 (L_a) にも安定構造探索の範囲を広げた。

実験との対応を考えると、 S_0 状態の安定構造からの電子励起状態への垂直遷移のエネルギーを考える必要がある。そこで S_0 状態、 L_b 状態および L_a 状態でそれぞれ最適化した構造において、 L_b および L_a への垂直遷移のエネルギーを計算した。ここで、励起状態同士のエネルギー関係を考えるために、 L_b 状態で最適化した構造 (L_b -opt) での基底状態と L_a 状態のエネルギーを計算する必要がある。同じく、 L_a 状態での最適化構造 (L_a -opt) に固定して基底状態と L_b 状態のエネルギーも計算する必要がある。この計算で得られた基底状態からの相対エネルギーは、 S_0 状態での最適化構造の最安定構造からの絶対エネルギーを与える。これらのエネルギーの比較を $n=3-5$ のすべての構造で行った。この内、 $n=4$ の場合について、得られた 8 個の構造異性体について S_0, L_b, L_a 状態のエネルギーを最安定な異性体 IVa の S_0 に対してプロットしたものを図に示す。 $n=4$ の S_0 状態では最安定構造 IVa と次に安定な構造 IVb の間には 0.4 kcal/mol のエネルギー差がある。さらに、最安定構造 IVa と 3 番目に安定な構造 IVc の間には 0.7 kcal/mol のエネルギー差がある。従って、分布はほとんど IVa と IVb に集中していると考えるのが妥当である。これらの垂直遷移で生成するのは L_b 状態であり、 L_a, L_b 共に構造は non-ESPT 体である。従って光励起では、Franck-Condon 因子の制約により最初に non-ESPT 体が生成されると考えられる。励起状態で可能な他の構造を探索すると、図に示す様に PT 体がより安定であるが、そのためにはクラスターが最初に異性化する必要がある。従って、 $n=4$ で ESPT を起こすには異性化バリアを超えられる十分な過剰エネルギーが必要であり、オリジン付近への励起では ESPT が起きないと考えられる。講演では、 $n=3-5$ の結果を含め、サイズ依存性について論じる予定である。

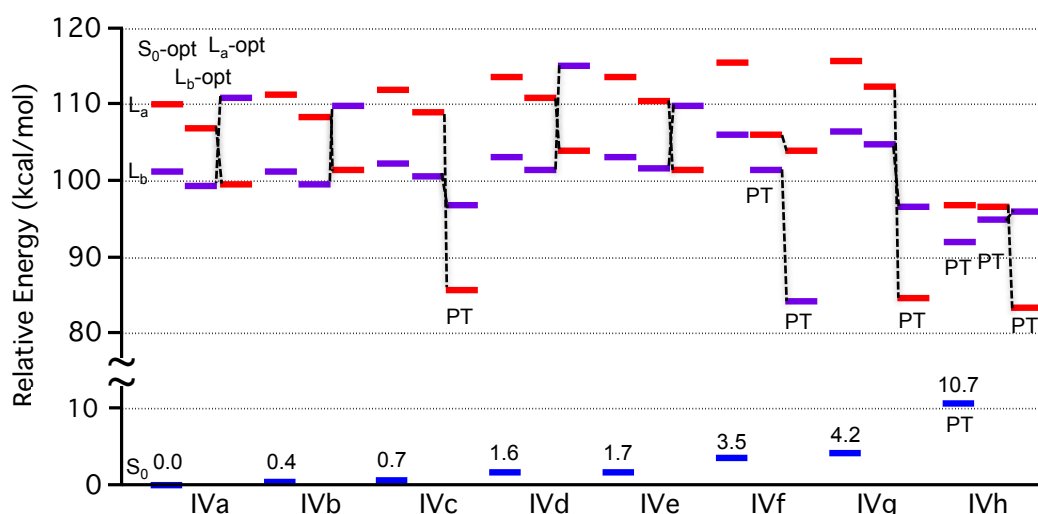


図 1-NpOH-(NH₃)₄ クラスターにおける異性体の励起状態エネルギー準位の比較

【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)

2P013 プロトン化ヒスチジン水素結合クラスターの赤外分光

(北里大院理¹・北里大理²) ○近藤誠¹ 笠原康利² 石川春樹²

Infrared spectroscopy of hydrogen-bonded clusters of protonated histidine
(Kitasato Univ.) ○Makoto Kondo, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】ヒスチジン(His)は、側鎖にイミダゾール環(Im)を有するアミノ酸で、しばしば酵素反応における活性中心となる。このことから、生物学的メカニズムにおいて His の分子間相互作用および分子構造が重要な役割を果たしていることが考えられる。我々は His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、単結晶中での異なる価数状態の His の分子間相互作用および分子構造の違いについて研究を行ってきた[1]。本研究では、His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、気相中におけるプロトン化ヒスチジン(HisH⁺)水素結合クラスターの赤外分光から分子構造と分子間相互作用の関係について考察した。

【実験】本研究で用いた実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。本研究では 200 μ M His 塩酸塩メタノール溶液を試料として、エレクトロスプレーイオン化法により HisH⁺・メタノールクラスター、HisH⁺(MeOH)_n を生成した。キャピラリーを通して真空槽に導入されたイオンを、オクタポールイオンガイドでトラップした後、イオンバンダーで 90°方向に誘導し、第一の四重極質量選別器(QMS1)で HisH⁺・MeOH を選別した。その後、赤外光を照射し、赤外光解離分光を行った。赤外吸収が起こるとクラスターが振動励起し、解離して HisH⁺ を生成する。この HisH⁺ を第二の四重極質量選別器(QMS2)で選別し検出した。また、量子化学計算による構造最適化および基準振動解析を行った。計算レベルは M05-2X/6-31++G(d,p)とした。実測の赤外スペクトルと計算による予測を比較し、構造決定を行った。

【結果と考察】まず、質量スペクトルの測定により HisH⁺・MeOH クラスターの生成を確認した。次に、HisH⁺・MeOH について、3000 - 3750 cm⁻¹ の領域の赤外スペクトルを測定し、Fig. 2 に示した。この領域には His の NH/OH 伸縮および MeOH の OH 伸縮が現れる。その結果、3667 cm⁻¹、3563 cm⁻¹、3491 cm⁻¹、および 3172 cm⁻¹ に 4 本のピークを確認した。赤外信号強度は 3100 cm⁻¹ から低波数側にかけて減少しているが、これは 3000 -

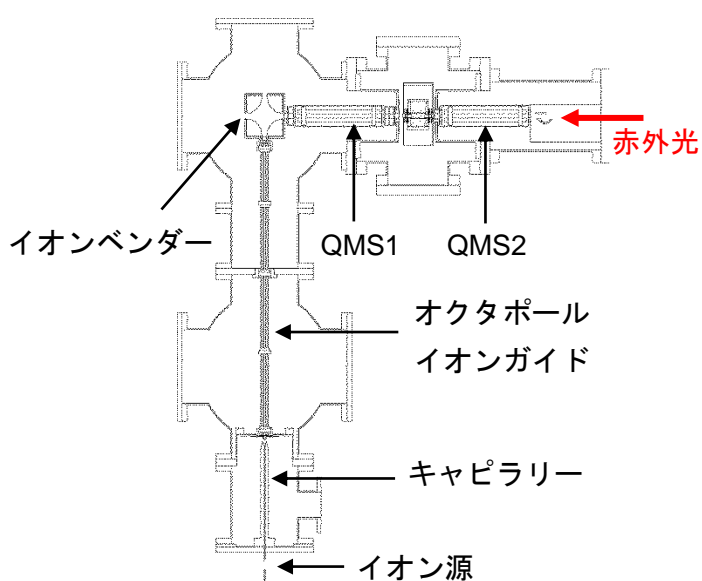


Fig. 1 イオントラップ分光装置[2,3]

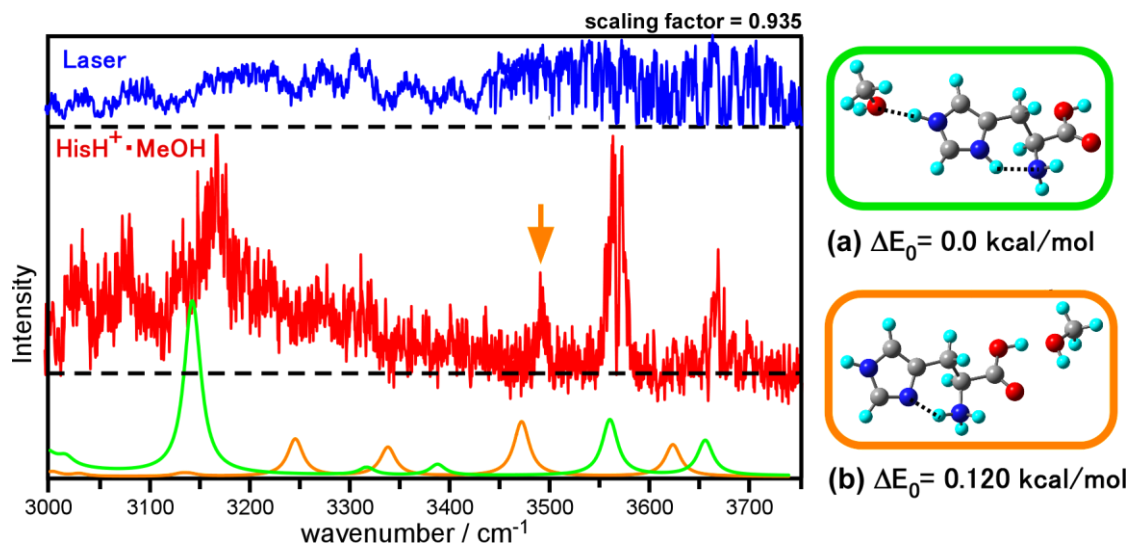


Fig. 2 HisH⁺·MeOH の赤外スペクトルおよび最適化構造

3170 cm⁻¹ の範囲においてレーザーの強度が低下しているためであり、これを考慮すると 3100 cm⁻¹ から低波数側にかけてブロードで強い吸収であることが示唆された。3667 cm⁻¹ および 3563 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ MeOH の OH およびカルボキシル基の OH 伸縮振動数に一致することから、これらの OH が水素結合におけるプロトン供与体になっていない構造をとっていることが予想される。

量子化学計算により得られた最適化構造のうち最もエネルギー的に安定な 2 つの構造を Fig. 2 右に示した。最安定構造(a)では、Im の N にプロトンが付加し、さらにアミノ基と分子内水素結合し、Im のもう一方の NH 基に MeOH がプロトン受容体として分子間水素結合している。この構造は赤外スペクトルから予測された構造と一致している。次に安定な構造 (b)では、アミノ基にプロトンが付加し、さらに Im の N と分子内水素結合し、His のカルボキシル基に MeOH が分子間水素結合している。ΔE₀ からはこの両方の構造が存在することが示唆される。

2 つの構造に対する赤外スペクトルの予測を Fig. 2 左に併せて示した。スペクトルの色は Fig. 2 右の構造を囲んだ線の色と合わせている。図から明らかなように、構造(a)は実測のスペクトルとよく一致している。しかしながら、構造(a)だけでは図中に黄矢印で示したピークの説明ができなかった。一方、構造(b)では、そのピークが Im の NH 伸縮振動として帰属できることから、我々の実験条件で生成した HisH⁺·MeOH では(a)が優勢であるが、(b)も存在していることが確認された。講演ではそれらの分子構造および分子間相互作用の違いについて詳細を発表する。

【参考文献】

- [1] 笠原 康利, 近藤 誠, 石川 春樹 第 8 回分子科学討論会 2P052 (2014)
- [2] Fujiwara, et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8169 (2009).
- [3] Ishikawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 2 34 (2011).

2P014

エントロピー駆動による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の異性体スイッチング

(九大院理¹, 分子研²) ○大橋 和彦¹, 古川 一輝¹, 十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

Entropy-driven isomer switching in $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$

(Kyushu Univ¹, IMS²) ○K. Ohashi¹, K. Furukawa¹, K. Judai², N. Nishi², H. Sekiya¹

【はじめに】我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4-6$) の赤外光解離スペクトルは既に報告した [1]. その際、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ のスペクトルが N_2 分子の付加により顕著に変化することを見出し、溶媒和イオンの温度変化に応じた異性体分布の変化がその原因であると解釈した. 今回は、この解釈の妥当性を検証するため、溶媒和イオンの各異性体について熱力学関数を計算し、エントロピーの影響について調査した.

【計算】密度汎関数(B3LYP)法およびMP2法を使用した. Co原子に6-311+G(2df), その他の原子に6-31+G(d)基底関数を用いた. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ および $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の各異性体について、調和振動数からゼロ点補正エネルギーを求め、剛体回転子-調和振動子近似のもとに分子分配関数を求めた. その結果より自由エネルギーを温度の関数として計算した.

【結果と考察】図 1c および 1d は、それぞれ $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ および N_2 分子が付加した $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の赤外光解離スペクトルである. 結合エネルギーの値から、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の有効温度を約 400 K と推定した. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の有効温度はそれより低くなっている. 図 1a, 1b および 1e は、水 3 分子が Co^+ に直接配位し 1 分子が第 2 水和圏を占める(3+1)型の異性体 3 種類の構造と赤外スペクトルを、B3LYP レベルで計算した結果である. (3+1_o)は、第 2 水和圏の水分子が第 1 水和圏の 2 分子を水素結合により架橋した閉環構造である. 一方、(3+1_i)および(3+1_s)は、(3+1_o)の 2 本の水素結合の片方が切断されて環が開いた構造である. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の光解離スペクトルには、3430, 3520, 3620, 3700 cm^{-1} に 4 本のピークが観測され、3413, 3519, 3628, 3714 cm^{-1} に遷移を示す(3+1_o)の存在比が大きいことがうかがえる. 一方、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ のスペクトルでは、(3+1_o)に特徴的な 4 本のピークは消失し、それよりも低波数の領域に、3150 および 3310 cm^{-1} を中心としたブロードな吸収帯が出現している. 前者は(3+1_o)の 3200 cm^{-1} の遷移、後者は(3+1_s)の 3333 cm^{-1} の遷移に対応しており、有効温度が高くなると(3+1_o)にかわって(3+1_i)および(3+1_s)の存在比が増大することがわかる.

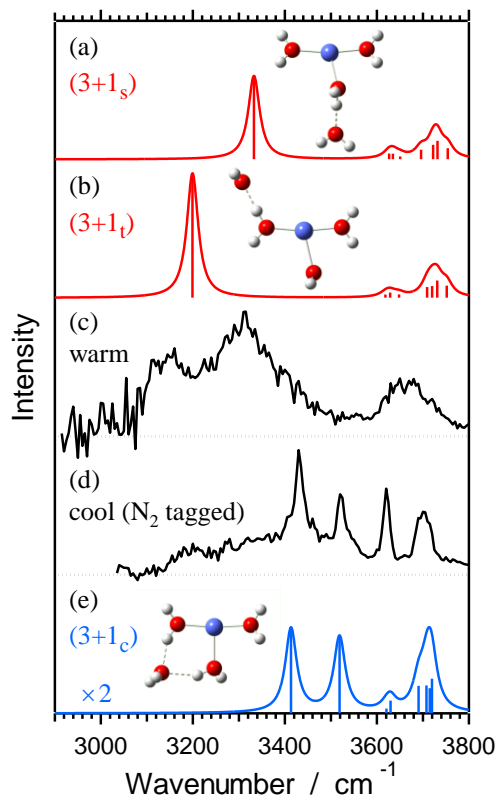


図 1. (c) $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$, (d) $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の赤外光解離スペクトル. (a, b, e) B3LYP 計算による 3 種類の(3+1)型異性体の最適化構造と赤外スペクトル.

B3LYP 計算によると, $(3+1_c)$ が最安定であり, $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ はそれぞれ 2 および 9 kJ/mol 高エネルギーとなる. それに対して MP2 計算によると, $(3+1_c)$ が最安定であり, $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ はそれぞれ 6 および 10 kJ/mol 高エネルギーとなる. $(3+1_c)$ の第 2 水和圏を占める水分子は 2 本の水素結合の受容体となっており, その運動は束縛されている. これと比較して, $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ において 1 本の水素結合で保持された水分子は, 運動の束縛がゆるいと予想される. このことを検証するために, 各異性体の自由エネルギーを求めた. B3LYP 計算にもとづいた結果を図 2a に示す. 縦軸は $(3+1_c)$ を基準とした相対値 ΔG である. 前述のように, 0 K では $(3+1_c)$ および $(3+1_o)$ が安定である. ところが, 温度の上昇にともなって開環構造である $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ の自由エネルギーが相対的に低下し, 230 K 以上では開環構造の $(3+1_o)$ が最も高エネルギーとなる. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の有効温度である 400 K における $(3+1_o)$, $(3+1_s)$, $(3+1_c)$ の存在比は, ΔG の値から 1 : 0.3 : 0.02 と見積もられ, $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の赤外スペクトルを都合よく説明できる. ところが, $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の有効温度と推定される 200–300 K においても $(3+1_c)$ が最安定であり, $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の赤外スペクトルに主として $(3+1_c)$ が観測されていることを説明できない. そこで, $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の各異性体についても自由エネルギーを算出した. B3LYP 計算にもとづいた結果を図 2b に示す. 縦軸は $(3+1_c) \cdot \text{N}_2$ を基準とした相対値 ΔG である. 図 2a とは異なり, 0–300 K において $(3+1_c) \cdot \text{N}_2$ が最安定となり, 赤外スペクトルからの予測と一致する. 200–300 K における $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$, $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$, $(3+1_c) \cdot \text{N}_2$ の存在比を ΔG の値から見積もると 1 : 0.2–0.9 : 0.04–0.3 となり, $(3+1_c) \cdot \text{N}_2$ に加えて $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$ および $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$ も共存すると予想される. たしかに, $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ のスペクトルには 3100–3600 cm^{-1} にブロードな吸収がみられ, $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$ あるいは $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$ が共存することを示唆している. MP2 計算にもとづいた結果はここには示していないが, ΔG の温度依存性は図 2a および 2b とほぼ同じ傾向であった.

低温条件下では, エンタルピー的に有利な閉環構造 $(3+1_c)$ が優先的に観測される. 一方, 開環構造である $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ は 1 本の水素結合で保持された水分子を有し, そのエントロピーへの寄与は大きい. このため, 温度の上昇にともなって, エンタルピー的に有利な $(3+1_c)$ からエントロピー的に有利な $(3+1_o)$ および $(3+1_s)$ への異性体スイッチングが起こる.

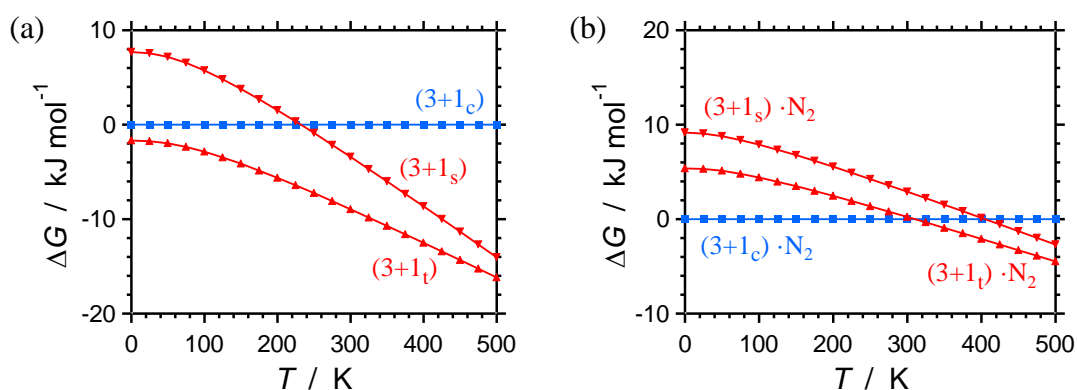


図 2. B3LYP 計算にもとづいた $T = 0\text{--}500$ K における (a) $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ および (b) $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$ の 3 種類の $(3+1)$ 型異性体の自由エネルギー. 縦軸は $(3+1_c)$ あるいは $(3+1_c) \cdot \text{N}_2$ を基準とした相対値.

【参考文献】

- [1] K. Furukawa, K. Ohashi *et al.*, Chem. Phys. Lett. **508**, 202 (2011).

2P015

AuSD のマイクロ波分光

(静岡大院理)○高橋竜樹・橋本壽・久保田裕文・岡林恵美・岡林利明

Microwave spectroscopy of AuSD

(Shizuoka Univ.)

Tatsuki Takahashi, Hashimoto Hisashi, Hirofumi Kubota, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

【序】金は化学的に非常に安定で極めて反応性に乏しい元素として知られており、古くから貨幣や装飾品として利用されてきた。しかし近年になって、金をナノサイズまで微小化した金クラスターに高い反応性と触媒活性が発現することが明らかとなってきた[1]。この際、金クラスター単独では不安定であるためチオラート(RS)などの有機化合物で表面を保護する必要があり[2]、その安定化にはクラスター表面での金-硫黄間結合が大きく寄与していると考えられている。我々は数年前より金-硫黄間結合に対する最も単純なモデル分子の1つである AuSH に注目し、マイクロ波分光による研究を行ってきた。昨年の分子分光研究会において、我々は AuSH の初めての分光学的検出を報告し、予備的な r_0 構造決定と金原子核に起因する核四極子相互作用に関する議論を行った[3]。今回、新たに重水素化体 AuSD を観測し、AuSH のデータと同時解析を行うことで、さらに詳しい知見を得たので報告する。

【実験・結果】AuSD の観測には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器と、スパッタリング法と組み合わせた光源変調型ミリ波(mmW)分光器を用いた。

FTMW 分光器による実験では、Ng:YAG レーザーの2倍波 (50 mJ/pulse) を金箔上に集光し、気化した金原子を放電プラズマ中で $D_2S(0.3\% \text{ in Ar})$ と反応させることで AuSD を生成した。得られたスペクトル線の例を図1に示す。図に示されているように、Au 原子核だけでなく重水素原子核に起因する超微細分裂が観測された。最終的に、7~35 GHz の領域で、 $J=1-0\sim 5-4$ 、 $K_a=0$ のスペクトル線を計11本観測した。

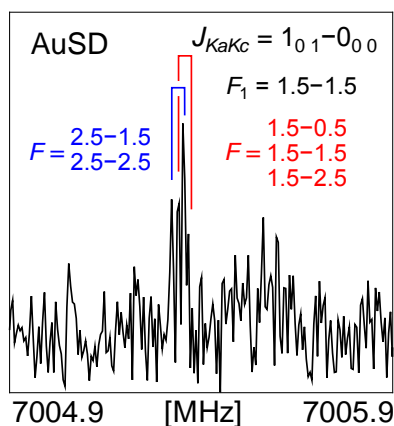


図1. AuSD の FTMW スペクトル

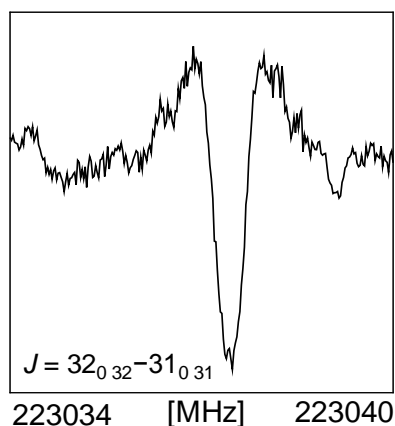


図2. AuSD のミリ波スペクトル

ミリ波分光器による実験では、3 mTorr の Ar で希釈した微量の D_2S を用いて、放電電流 200 mA の直流グロー放電により、 -150°C に冷却したセル内の陰極上に置いた金板からのスパッタリング反応を起こすことで AuSD を生成した。得られたスペクトル線の一例を図 2 に示す。この領域では、どちらの原子核に起因する超微細分裂も観測されなかった。最終的に、145~244 GHz の領域で、 $J=21-20\sim 35-34$ 、 $K_a=0\sim 7$ の a 型遷移のスペクトル線を計 111 本観測した。

【解析・考察】観測された遷移周波数を Watson の S -reduced ハミルトニアンを用いて最小自乗法解析し、AuSD の分子定数を決定した。この際、遠心力歪み定数 D_k の値は調和力場計算による推定値に固定した。求めた AuSD の基底状態の回転定数と先の AuSH [3] の基底状態の回転定数に対して、力場計算から求めた振動回転定数の調和項を補正して、零点振動の効果の大部分を取り除いた回転定数を得た。これら二種類の回転定数に対して最小二乗法解析を行い、AuSH の r_0 構造と r_z 構造を決定した。表 1 にその結果を示す。類似分子である CuSH, AgSH の r_z 構造と比較すると、S-H 結合は 0.01 Å 程、結合角は 1° 程の差でよく一致しており、これらの分子種における金属-硫黄間結合の様式がよく似ていることが確かめられた。

また、得られた分子構造を使って、AuSD の $\chi_{aa}(D)$ の値から結合軸方向成分 $\chi_{zz}(D)$ の値を見積もった。結果を表 2 に示す。得られた $\chi_{zz}(D)$ の値は類似分子である AgSD や HSD の値と大きな差が見られなかった。このことから AuSD の S-D 結合は、金原子核の大きな相対論効果の影響をほとんど受けておらず、その影響は D 原子付近まで到達していないと考えられる。

表 1. MSH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

	AuSH		AgSH	CuSH
	MW(r_0)	MW(r_z)	MW(r_z)	MW(r_z)
$r(M-S)/\text{\AA}$	2.214	2.215	2.314	2.093
$r(S-H)/\text{\AA}$	1.374	1.351	1.347	1.351
θ/degree	94.1	94.6	93.1	93.7
Ref.	This work	This work	[4]	[4]

表 2. MSD (M=Au, Ag) および HSD の $\chi_{zz}(D)$

	AuSD	$^{107}\text{AgSD}$	$^{109}\text{AgSD}$	HSD
$\chi_{zz}(D)$	154	159	178	153.7
Ref.	This work	[5]	[5]	[6]

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal., **115**, 301 (1989)
 [2] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, H. Grönbeck, J. Am. Chem. Soc., **130**, 3756 (2008)
 [3] 久保田裕文, 内田将太, 岡林利明, 分子分光研究会 L6 (2013)
 [4] T. Okabayashi, Y. Yamamoto, D. Mizuguchi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett., **551**, 26 (2012)
 [5] 橋本壽, 久保田裕文, 岡林利明, 分子科学討論会 1P001 (2013)
 [6] R. Viswanathan, T. R. Dyke, J. Mol. Spectrosc., **103**, 231 (1984)

2P016

TiO ラジカルと O₂ との反応速度定数

(日女大理) ○山北奈美、堀澤里菜、宮本茉莉子、高岡栞、山崎由貴、樋口容子、今城尚志

Kinetics of the reaction of TiO radical with O₂

(Japan Women's Univ.) ○Nami Yamakita, Rina Horisawa, Mariko Miyamoto,

Shiori Takaoka, Yuki Yamasaki, Yoko Higuchi, Takashi Imajo

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、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。気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され、基底状態において 3dⁿ24s² の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった¹。Sc、Ti、V、Ni は、炭素-炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない¹。Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O₂、N₂O との反応速度定数が報告されている²。基底状態の Ti (3F) (電子配置: 3d²4s²) と O₂ では全圧 0.8 Torr で $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である²。

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それほど多くはない³⁻⁶。VO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出することにより、O₂、NO、CO₂ との 2 分子反応速度定数が報告された³。同様の手法により、FeO ラジカルの NO₂、O₃、O₂、CO₂、H₂O との 2 分子反応速度定数が報告された^{4,5}。Fe 原子は O₂ とほとんど反応しないが⁷、FeO ラジカルは反応する。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより NO との反応速度定数が報告された⁶。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、一連の 3d 遷移金属一酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきており、TiO ラジカルと O₂ の反応については、当研究室において本研究と同様な方法により測定し 2008 年に報告した⁸。本研究は 2008 年に報告した TiO ラジカルと O₂ との反応速度定数についての続報である。

[実験]

円盤状の TiO₂ 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、TiO ラジカルを生成した。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、既知の 616 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 101 を用いた。バッファーガスは Ar である。全圧測定にバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせることで TiO ラジカルと O₂ との反応速度定数を決定した。

【結果】

反応速度定数の決定に用いた TiO ラジカルの変移は、 $B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$ である⁹。反応速度定数を決定する方法は以前⁸と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロスの差 (ΔI) をラジカルの変移量とした。変移量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減衰となる。その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。複数回の実験から決定された反応速度定数は、標準偏差を σ とした時の 1σ を誤差として、全圧 0.5 Torr で $(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、全圧 1 Torr で $(3.6 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。1 Torr での誤差が大きいが、現時点で TiO ラジカルと O_2 との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。現在、測定精度を良くするために再度測定を行っている。

表 1 にこれまでの結果をまとめた。当研究室における遷移金属一酸化物ラジカル生成方法は、以前は遷移金属をレーザー蒸発により原子化し、酸素と反応させてラジカルを生成する方法であった。しかし、その方法ではラジカルが十分に生成していないと考えられる遷移元素があったため、遷移金属酸化物固体をレーザー蒸発する方法に変更した。また、TiO ラジカルの変移速度定数の決定において、以前は $C^3\Delta-X^3\Delta(0-0)$ 変移 (517 nm 付近) を使用していたが⁸、今回はより長波長側にある $B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$ 変移を用いて測定した。どちらも同じ基底状態の TiO ラジカルについての測定なので、同じ結果が得られると予想していたが、結果的には 4 倍かそれ以上に大きな反応速度定数が得られた。現在、ラジカル生成方法や観測する変移などの測定条件の違いによって反応速度定数が変化する理由について検討している。

表 1 : 実験方法と得られた反応速度定数の比較

	以前の結果 ⁸	本研究
変移, 励起波長	$C^3\Delta-X^3\Delta(0-0)$, 517 nm	$B^3\Pi-X^3\Delta(0-0)$, 616 nm
ラジカル生成方法	Ti レーザー蒸発 + O_2	TiO_2 レーザー蒸発
全圧 0.5 Torr	$(5.7 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
全圧 1 Torr	$(9.0 \pm 1.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$(3.6 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$

【参考文献】

1. D.Ritter, J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
3. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
4. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
7. S.A.Michell and P.A.Hackett, *J.Chem.Phys.*, **93**, 7822(1990).
8. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
9. J.G.Phillips, *Astrophys.J.Suppl.Ser.*, **26**, 313(1973).

2P017

[PhOH(H₂O)_n]⁺の水和構造に対する温度効果の研究 (北里大院理¹, 北里大理²) ○八木令於名¹, 笠原康利², 石川春樹²

Investigation of the temperature effect on the hydrated structures of
[PhOH(H₂O)_n]⁺

(Kitasato Univ.) ○Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】近年赤外分光の発達により、様々な系における気相分子クラスターの微視的水和構造が明らかにされてきた。また現在では、微視的水和過程の研究の次の段階として温度効果についての研究も進められている。本研究では温度可変イオントラップ分光装置を用いて微視的水和構造に対する温度効果について調べることを目的とし、分光学的情報が既知であり、水和構造に対する温度効果について議論できる系としてフェノール-水クラスターカチオン ([PhOH(H₂O)_n]⁺) を対象とした。過去に温度制御されていない[PhOH(H₂O)_n]⁺の紫外光解離スペクトルの測定がなされている[1]。その報告では、[PhOH(H₂O)_n]⁺は水和数 n が 3 以上になると PhOH⁺のプロトンが(H₂O)_n側に移動してフェノキシラジカル(PhO[•])が生じ、その振電バンドが紫外光解離スペクトルで観測されている。我々はこの PhO[•]の振電バンドに着目し、様々な温度での紫外光解離スペクトルの測定を行うことで温度によるバンド形状の変化を見た。

【実験】本実験では Fig. 1 の装置を用いた[2]。まず、PhOH を He と H₂O の蒸気とともに真空中にパルスノズルから噴出した。ノズル直下で光イオン化した PhOH⁺と H₂O との衝突で[PhOH(H₂O)_n]⁺を生成させた。生じた[PhOH(H₂O)_n]⁺はオクタポールとイオンベンダーにより初段の四重極質量選別器(QMS1)に誘導される。目的の水和数のクラスターのみを選別した後、温度可変 22 極イオントラップへ導入する。目的のイオンは電場で補足、温度制御される。イオンの温度制御は温度制御された He バッファガスとの多重衝突によって行っている。また、イオンの補足時間は 1 ms、温度制御範囲はおよそ 30~300 K である。温度制御の後、紫外光を照射してクラスターを光解離させ、フラグメントイオンを二段目の質量選別器(QMS2)で選別し、検出器で検出している。フラグメントイオンをモニターしながら波長を掃引することで光解離スペクトルが得られる。

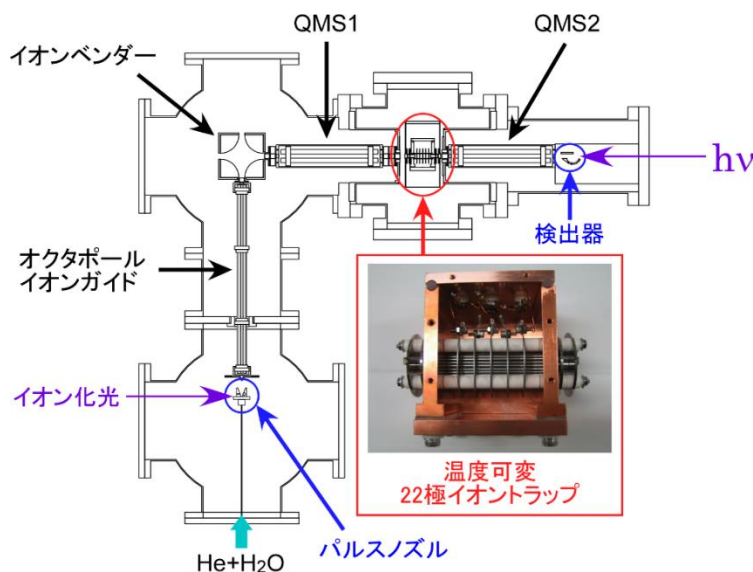


Fig. 1. 実験装置図概要[2]

【結果と考察】実験を行うにあたり、まずクラスターの温度制御条件を確立する必要があるため、温度制御なしと約 30 K（本装置の最低温度）に温度制御した条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{3-5}]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行った。その結果を Fig. 2 に示した。n = 5 の 30 K で測定したスペクトルを温度制御なしのものと比較すると、バンド幅の大きな減少と共にブロードなバックグラウンド信号に埋もれていた弱いバンドが現れることを確認した。この結果はクラスターが冷却されていることを示している。一方、n = 4 では温度制御なしと 30 K の紫外光解離スペクトルでほぼ同じ形状のバンドが得られた。実験条件は n = 5 の場合と同じなので、クラスターは冷却されている。したがって、n = 4 の広いバンド幅は励起状態の短い寿命によるものと判断した。また、n = 3 は温度制御なしと 30 K の紫外光解離スペクトルでブロードなスペクトルのみが得られ、 $\text{PhO}\cdot$ のバンドが現れなかったことから、n = 3 ではプロトン移動型構造は存在しないと考えた。現在、様々な温度条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を進めている。また、予備実験として温度制御なしの条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_{1-5}]^+$ の赤外スペクトルの測定を行っており、量子化学計算により得られたスペクトルと比較することで水和構造の推定を行った。講演では紫外及び赤外光解離スペクトルから得られた結果をトラップ・温度制御時におけるクラスターの衝突解離の影響の詳細と併せて報告する。

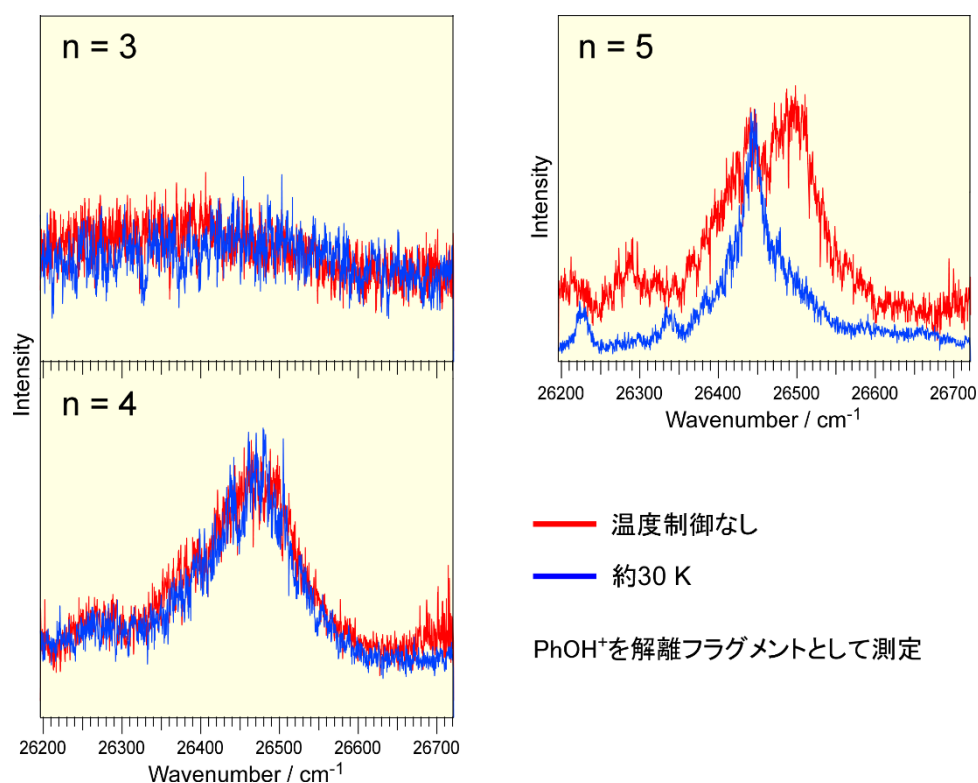


Fig. 2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトル

[1] S. Sato and N. Mikami, *J.Phys.Chem.* **100**, 4765 (1996).

[2] H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).

状態選別散乱分布測定によるメチルアミンの光解離機構の動力学研究

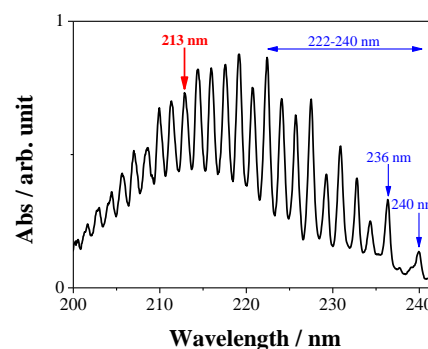
(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 高下 慶典, 山崎 勝義, 高口 博志Dynamics Study of Photodissociation Mechanism of Methylamine
by Measuring the State-resolved Scattering Distribution(Hiroshima Univ.) ○Yuuki Onitsuka, Yasunori Kohge, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

メチルアミン(CH_3NH_2)は、紫外領域に明瞭な振動構造をもつ吸収帯 (図 1) を示し、アンモニア(NH_3)と同様に、紫外光吸収により前期解離すると考えられている。N-H 結合が前期解離する NH_3 から類推すると、 NH_3 のメチル基置換体である CH_3NH_2 は、C-N 結合解離 ($\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$) , もしくは N-H 結合解離 ($\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{NH} + \text{H}$) が起こると予想される。長波長端領域 (240 nm, 236 nm) での光解離実験では、H 原子のトンネル効果による N-H 結合解離が主要経路と報告された^[1]。し

かしながら、近年、222-240 nm 領域での光解離実験で、上記の予想とは異なる三重項電子基底状態の $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ が生成する“Roaming”機構 ($\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$) が主要経路として提唱された^{[2][3]}。今回、我々は CH_3NH_2 の光解離実験を行い、C-N 結合解離により生成する CH_3 を探索するとともに、 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路も含めた生成物の状態選別散乱分布を測定することで生成物への有効エネルギーの分配を決定し、 CH_3NH_2 の前期解離ダイナミクスの解明を目指した。

YAG レーザーの第五高調波(213 nm)を解離光として、pump-probe 実験を行なった。He で 1%に希釈した CH_3NH_2 の気体試料をパルスバルブから 10 Hz で噴出し、スキマーで切り出して超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、生成したフラグメントを REMPI 法によって状態選別イオン化の後、二次元位置検出器である MCP 検出器を用いて検出した。検出光の波長を掃引することにより、生成物の終状態分布を示す REMPI スペクトルを測定し、また、得られたスペクトルのピークに波長を固定して、CCD カメラを用いて単一量子状態の散乱分布を二次元射影像として測定した。その二次元射影像に逆アーベル変換を施して復元した三次元断層像から解離生成物の速度分布と角度分布を抽出した。速度分布に全エネルギー保存則および運動量保存則を適用することで、有効エネルギー分配を得た。また、角度分布からは解離生成物の散乱を特徴付ける異方性パラメータを得た。これらの物理量は光解離機構の解明への知見を与える。

今回我々は、生成が報告された $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ に加えて、 NH_3 の N-H 結合解離と対応づけられる C-N 結合解離により生成した CH_3 を新たに検出した。 CH_3 には、検出波長が 333 nm 付近の $3p$ Rydberg 状態を経由する(2+1) REMPI 法を適用し、 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ には 336 nm 付近の $\text{D}^3\Pi$

図 1. CH_3NH_2 の紫外吸収スペクトル

状態を経由する(3+1) REMPI 法を適用した。

A) CH_3 終状態分布・散乱分布

生成 CH_3 の REMPI スペクトル (図 2) から, CH_3 が振動基底状態(0_0^0 band)と, C-H 対称伸縮振動励起状態(1_1^1 band)に分布していることがわかった。各振動状態で測定した散乱分布から抽出した速度分布より, この経路では, 有効エネルギー(203 kJmol^{-1})の多く($v=0$; 約 60%, $v_1=1$; 約 70%)が対生成物 NH_2 の内部状態に分配されており, 電子励起状態の $\text{NH}_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$ を生成しうることが示唆された。さらに, CH_3 が振動励起すると, NH_2 への内部エネルギー分配が増加することがわかった。また, 角度分布は負の異方性パラメータを示した。

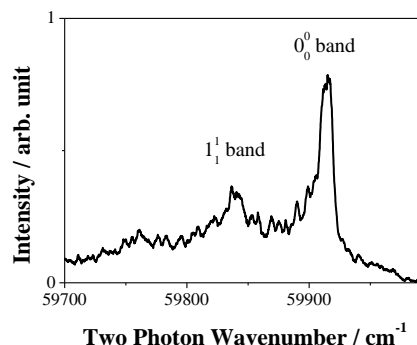


図 2. 生成 $\text{CH}_3(\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2^-, v=0 \text{ and } v_1=1)$ の (2+1)REMPI スペクトル

B) $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 終状態分布・散乱分布

生成 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ の散乱分布を図 3 に示した。得られた速度分布は, この経路の有効エネルギー(242 kJmol^{-1})の約 85%が対生成物 CH_4 の内部状態に分配され, CH_4 は高振動・回転励起状態であることを示した。また, 角度分布は等方的であった。

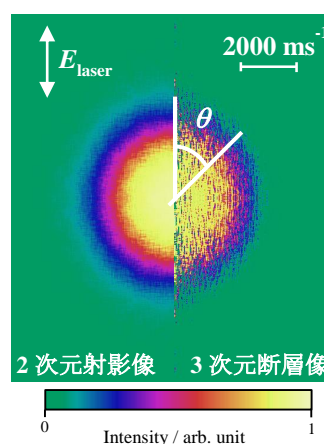


図 3. 生成 $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ の散乱分布の 2次元射影像(左)と3次元断層像(右)

本研究により, CH_3NH_2 の光解離経路としてこれまでに報告された $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路と N-H 結合解離経路のほかに, C-N 結合解離経路が競合していることが明らかとなった。

そして, C-N 結合解離経路と $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路についての生成物への有効エネルギー分配(表 1)より, 両経路とも有効エネルギーを生成物の内部状態に優先的に分配していることがわかった。このことは, 解離光照射によって振電励起した CH_3NH_2 が, 部分的な振動再分配(IVR)の進行とともに解離することを示唆している。

表 1. C-N 結合解離経路と $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ 生成経路の有効エネルギー分配

C-N 結合解離経路 ; $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu_{(213 \text{ nm})} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ ($E_{\text{av1}} = 203 \text{ kJmol}^{-1}$)				
CH_3	$\langle E_{\text{trans-tot}} \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_3) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}_2) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}_2) \rangle / E_{\text{av1}}$
$v=0$	80 kJ/mol	0 kJ/mol	123 kJ/mol	0.60
$v_1=1$	29 kJ/mol	36 kJ/mol	138 kJ/mol	0.68
NH($\text{X}^3\Sigma^-$)生成経路 ; $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu_{(213 \text{ nm})} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)$ ($E_{\text{av1}} = 242 \text{ kJmol}^{-1}$)				
NH($\text{X}^3\Sigma^-$)	$\langle E_{\text{trans-tot}} \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{NH}) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_4) \rangle$	$\langle E_{\text{int}}(\text{CH}_4) \rangle / E_{\text{av1}}$
$v=0$	37 kJ/mol	0 kJ/mol	203 kJ/mol	0.84

参考文献

- [1] S. J. Baek, K. W. Choi, Y. S. Choi, and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **118**, 11025 (2003).
- [2] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1341 (2012).
- [3] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013)

2P019

CO₂の O1s 内殻励起時におけるリュードベリ酸素原子より 放出される光電子のドップラープロファイルの観測 (兵庫県立院物質*、UVSOR**)

○明神 克*, 下條 竜夫*, 田尻 貴大*, 本間 健二*, 岩山 洋士**, 繁政 英治**

The observation of Doppler profile of photoelectrons emitted from Rydberg oxygen atom following O 1s inner-shell excitation of CO₂ (University of Hyogo*, UVSOR**)

○K. Myojin*, T. Gejo*, T. Tajiri*, K. Honma*, H. Iwayama**, E. Shigemasa**

【序】

分子の内殻電子をイオン化しきい値付近に励起した際に、様々な緩和過程の中で高励起のリュードベリ原子が生成することが知られている。この高励起のリュードベリ原子はイオンコアの電子状態を変化させオーグジュ電子を放出するため、光電子スペクトルからそのリュードベリ状態を特定することができる。O1s 励起領域にある CO₂ においてもリュードベリ原子 (O*) が生成される。この O* は運動量をもつため、O* から放出される光電子のスペクトルに、ドップラー効果によるピークの分裂があらわれる。そこで我々は O* の生成メカニズムを解明するため、CO₂ の光電子スペクトルに現れるドップラープロファイルを観測し、解離の異方性について考察を行った。

【実験】

実験は UVSOR BL6U で行った。二酸化炭素をガスセル内に導入し、高分解能光電子分光装置 MBS1 を用い光電子スペクトルを測定した。入射光の偏光方向に対して、平行と垂直の二方向に検出器を設置して測定を行った。

【結果と考察】

図 1 に、538.85、539.50、539.90、540.65 eV の励起光による CO₂ の光電子スペクトルを示す。励起光の偏光方向に対して平行に検出器を設置して測定した光電子スペクトルにのみドップラー効果によるピークの分裂が明確に現れた。この結果は、光解離により生成されたリュードベリ原子 O* が主に偏光方向の運動量をもつことを表している。

二酸化炭素の O 1s-1σ* 励起領域における光解離イオンについては、二つの角度分解吸収スペクトルから求められる異方性パラメーター β が測定されており [1]、励起光エネルギーにより、 β 値が 0 から 1 の間で大きく変動すると報告されている。このような解離によって中性励起酸素原子が生成され、光電子を放出しているとすれば、励起光エネルギー毎に異なる CO₂ 光解離の異方性により、光電子スペクトルの概形に変化が現れると考えられる。しかし、本研究で測定した光電子スペクトルは励起光エネルギーに対して大きな概形変化を示さず、偏光方向に対して水平に検出器を設置した時の光電子スペクトルにおいてのみドップラー分裂が観測された。

そこで我々は今回得られたスペクトルから、光電子放出における異方性パラメーター β を推定するために、次の解析を行った。

二つのピーク間のエネルギー差 ΔE_{peak} はドップラー効果によるピークのエネルギーシフト ΔE の 2 倍であり、光電子の速度 V_e とフラグメントイオンの速度 V_{frag} および並進運動エネルギー E_{KER} 、電子、 CO^+ 、 O^* の質量 (m_e, m_A, m_B) を用いて次の式で表される。

$$\Delta E_{peak} = \frac{1}{2} m_e (V_e + V_{frag})^2 - \frac{1}{2} m_e (V_e - V_{frag})^2 = 2m_e V_e V_{frag} = 2\Delta E$$

ここで $V_e = (2E_e / m_e)^{\frac{1}{2}}$, $V_{frag} = (2E_{KER} [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}}$ とすると

$$\Delta E_{peak} = 2m_e V_e (E_{KER} / [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}} = 4(E_e E_{KER} m_e / [m_A (1 + m_A / m_B)])^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{KER} = \frac{1}{16} \Delta E_{peak}^2 m_A (1 + m_A / m_B) / (E_e m_e)$$

自動イオン化によって生じる光電子放出の角度分布が等方的だとすると、フラグメントの解離方向と偏光方向の角度が θ のとき、光電子スペクトルのドップラープロファイルはフラグメントの角度分布 $f(\theta)$ の畳み込みで表すことができる。直線 3 原子分子である CO_2 の場合、フラグメントの解離方向は分子軸方向にほぼ等しく、その角度分布 $f(\theta)$ は以下のように書き表せる。

$$f(\theta) = \frac{\sigma}{16} \left[8 + (3P \cos 2\alpha + 1)(\beta(3 \cos^2 \theta - 1)) \right], \quad \cos^2 \theta = \frac{E - E_0}{\Delta E}$$

β は異方性パラメーターで、純粋な $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移では 2、 $\Pi \leftarrow \Sigma$ 遷移では -1 に等しい。

上記の関数を用い、運動エネルギー分布と β 値を仮定し、観測されたドップラープロファイルについてフィッティングを行った。その結果、ガウス幅を 20 meV とすると、 β 値は約 1.2 と推定される。このことから、主に偏光方向の角度範囲内に解離した中世励起酸素原子が、光電子を放出していると結論づけることができる。これは主に $\Sigma \leftarrow \Sigma$ 遷移により分子軸方向に励起されたリュードベリ状態にある電子を、解離する酸素イオンが捕獲するという描像を示唆している。

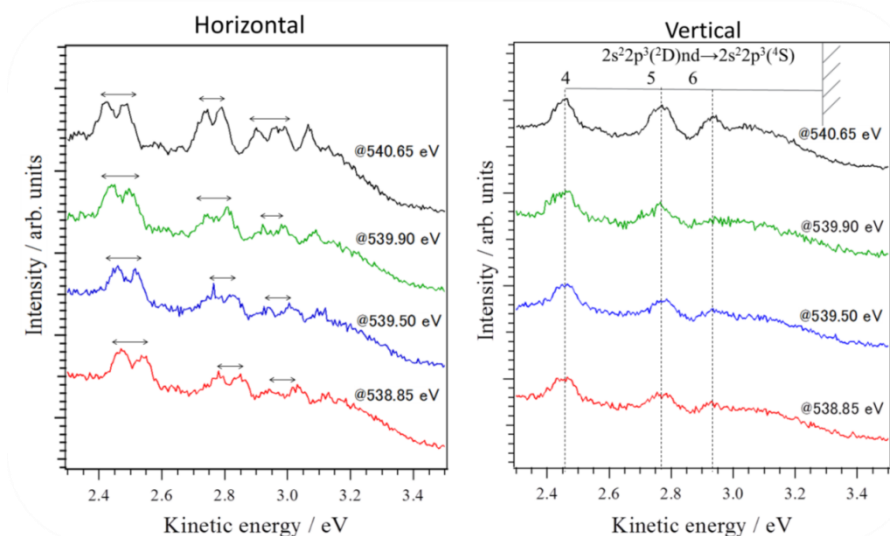


図 1 CO_2 の光電子スペクトル

[1] K.Okada *et al. Phys. Rev. A*, **66**, 032503 (2002)

フーリエ変換マイクロ波分光と量子化学計算による
エチレンオキシドとエチレンスルヒド錯体の構造解析

(神奈川工大*・総研大**)○間瀬貴之*・川嶋良章*・廣田榮治**

Conformational analysis of the ethylene oxide-ethylene sulfide complex using
Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations

(Kanagawa Inst. Tech.* and The Graduate Univ. Advanced Studies**)

Takayuki Mase*, Yoshiyuki Kawashima*, and Eizi Hirota**

【序】分子間力について包括的知見をえるため、 C_{2v} など対称性の高い成分分子からなる分子錯体をフーリエ変換マイクロ波分光 (FTMW) および量子化学計算により系統的に研究してきた¹⁾。その際、酸素原子と硫黄原子が果たす役割の差に注目し、具体的にはエチレンオキシド (EO)、エチレンスルヒド (ES)、ジメチルエーテル (DME)、ジメチルスルヒド (DMS) などを取り上げ、分子構造や構成分子間運動の詳細を明らかにした。DME 二量体は3個の弱い水素結合により安定な錯体を形成することが報告されており²⁾、DMS-DME の二量体も研究されている³⁾が、DMS 二量体の存在は不思議なことに確認されていない。EO、ES それぞれの二量体は無極性錯体を形成するためか、研究報告はない。今回、EO-ES 錯体の検出に成功し、分子構造を決定し分子間振動について検討した。

【計算】EO、ES の二量体につき、Gaussian09 を用いて分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。EO 二量体、ES 二量体には、2個の分子が垂直対称面を共有するアンチパラレル型と重原子分子面がお互いに垂直な型が安定に存在する。アンチパラレル二量体では双極子モーメントが打ち消しあうので回転スペクトルは観測されない。垂直二量体はアンチパラレル型に比べてエネルギーが $250\sim 333\text{ cm}^{-1}$ 高い。EO-ES のヘテロ二量体にも同様の2個の安定構造: アンチパラレル型 (conformer I)、垂直型 (conformer II) がある (図1)。安定化エネルギー、ゼロ点振動補正、回転定数、双極子モーメントの計算値を表1にまとめた。

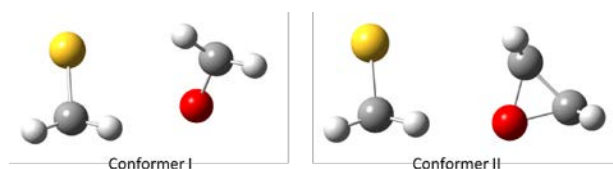


Fig.1 Two stable conformers of the EO-ES complex

【実験】EO と ES を等量混合し、アルゴンガスで約 0.5% に希釈した。背圧を 4~5 気圧とし 8 GHz 領域を掃引した。精密測定は積算回数 200~1000 回で行った。天然に存在する ^{34}S および 2 個の ^{13}C 種の回転スペクトルを測定した。

【結果】8 GHz 領域で観測したスペクトルから、EO と ES 単量体、Ar-EO、Ar-ES のものを除き、 $J=3\leftarrow 2$ 、 a 型遷移を検出した。 $J=2\leftarrow 1$ から $8\leftarrow 7$ までの a 型遷移 39 本と弱い b 型遷移 14 本を帰属した。 c 型遷移は観測されなかった。また、 a 型遷移、 $3_{22}\leftarrow 2_{21}$ 、 $3_{21}\leftarrow 2_{20}$ 、 $4_{32}\leftarrow 3_{31}$ 、 $4_{31}\leftarrow 3_{30}$ 、 $5_{42}\leftarrow 4_{41}$ 、 $5_{41}\leftarrow 4_{40}$ は強度の等しい 2 本に分裂 (約 20kHz) して観測され、解析にはそれらの平均値を用いたところよい収束をえた。 b 型遷移、 $3_{22}\leftarrow 2_{11}$ 、 $3_{21}\leftarrow 2_{12}$ 、 $4_{23}\leftarrow 3_{12}$ 、 $4_{22}\leftarrow 3_{13}$ 、 $4_{23}\leftarrow 4_{14}$ 、 $4_{22}\leftarrow 4_{13}$ などは 3 重線で、中心線の強度が強く、弱いサテライトを両脇に伴う。解析には中心線の周波数を用いた。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の

A-reduced Hamiltonian を用い、3 個の回転定数と 5 個の遠心力歪定数 Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K を最小二乗法により決定した。得られた分子定数を表 2 に示す。決定した回転定数を量子化学計算の結果と比べ、検出した EO-ES 錯体は conformer I であると結論した。同様に自然存在比の ^{34}S と ^{13}C 同位体種のスペクトル帰属を行った。Conformer I は C_s 対称性に属するので、2 個の炭素原子は等価であり ^{13}C 種の存在比は 2 倍になる。 ^{34}S と $^{13}\text{C}(\text{EO})$ および $^{13}\text{C}(\text{ES})$ 同位体では、*a* 型遷移 28 本を観測・帰属することができたが、*b* 型遷移は検出できなかった。最小 2 乗法解析には、2 個の遠心力歪定数 Δ_K と δ_K をノーマル種の値に固定した。得られた回転定数を表 2 に示す。

Table 1 Calculated dissociation energies D_e , counterpoise (CP) corrections for the basis set superposition errors, zero-point vibrational energy (ΔZPV) corrections, predicted rotational constants, and dipole moment components of the EO-ES complex at the MP2/6-311++G(d, p) level of the theory

	conformer I	conformer II
D_e / kJmol^{-1}	22.4	19.4
CP / kJmol^{-1}	8.6	7.5
$\Delta\text{ZPV} / \text{kJmol}^{-1}$	3.0	2.9
$D_0 = D_e + \Delta\text{ZPV} / \text{kJmol}^{-1}$	19.4	16.5
$D_0 + 50\% \text{CP} / \text{kJmol}^{-1}$	15.1	12.8
A / MHz	5259.2	6162.4
B / MHz	1447.4	1231.7
C / MHz	1374.0	1131.5
μ_a / D	1.28	2.33
μ_b / D	0.29	0.44
μ_c / D	0.00	0.00

Table 2 Molecular constants of the normal, ^{34}S , $^{13}\text{C}(\text{EO})$, and $^{13}\text{C}(\text{ES})$ species of the EO-ES complex and the substituted coordinates of the S and the two C atoms in the normal species of the EO-ES complex

	normal	^{34}S	$^{13}\text{C}(\text{EO})$	$^{13}\text{C}(\text{ES})$
A / MHz	5220.98936 (57)	5153.570 (26)	5185.667 (32)	5154.706 (32)
B / MHz	1400.07297 (23)	1383.36387 (10)	1380.29696 (13)	1389.91138 (14)
C / MHz	1327.29209 (23)	1307.927342 (96)	1310.78746 (12)	1317.43521 (13)
Δ_J / kHz	1.48589 (64)	1.46046 (33)	1.44595 (42)	1.45247 (45)
Δ_{JK} / kHz	5.5832 (35)	5.3728 (99)	5.4005 (69)	5.5335 (74)
Δ_K / kHz	-5.21 (12)	(-5.21)	(-5.21)	(-5.21)
δ_J / kHz	0.07952 (40)	0.08107 (48)	0.07478 (61)	0.07841 (66)
δ_K / kHz	-1.37 (11)	(-1.37)	(-1.37)	(-1.37)
$N_a / -$	57	28	28	28
$N_b / -$	21	---	---	---
σ / kHz	1.5	1.3	1.2	1.3
$a_s (\text{\AA})$	---	1.5069	-2.1790	1.4696
$b_s (\text{\AA})$	---	-0.8223	-0.3779	0.8545
$c_s (\text{\AA})$	---	0.00	0.7167	0.7435

【錯体の分子構造と分子間力】

得られた同位体種の回転定数から置換座標を求めた。ただし、 ^{34}S の実測置換座標 $c_s (\text{S})$ は絶対値の小さな虚数となったので、この値をゼロと仮定した。置換座標を表 2 に示す。*c* 型遷移が観測されなかったこと、 ^{13}C 種の相対強度が約 2 倍強いことおよび ^{34}S 種の c_s 座標が虚数であることから EO-ES 錯体は *ab* 面を対称面とする C_s グループに属すると結論した。EO-ES および類似錯体の力の定数 k_s 、安定化エネルギー E_B 、分子間距離 R_{cm} および NBO 解析による電荷移動相互作用 CT エネルギーを表 3 に示す。EO-ES の分子間結合は、類似錯体の中でもっとも強い。*a* 型遷移および *b* 型遷移で測定された小さな分裂は *a* 軸まわりの捩れ振動によるものと推定しており、この線に沿って引き続き検討を重ねている。

Table 3 Estimated stretching force constant k_s , binding energy E_B , distance between the centers of the mass of monomers R_{cm} , and the calculated stabilized energy of the charge transfer CT of the EO-ES and related complexes

	k_s / Nm^{-1}	E_B / kJmol^{-1}	$R_{cm} / \text{\AA}$	CT / kJmol^{-1}
CO-EO	3.3	3.6	3.607	8.77
CO ₂ -EO	8.0	7.1	3.259	14.06
CO-ES	3.2	3.9	3.796	10.96
CO ₂ -ES	6.9	7.1	3.471	13.52
EO-ES	9.7	10.0	3.518	17.91

【参考文献】¹⁾ Y. Kawashima, et al., *J. Phys. Chem. A* **116** (2011) 1224.

²⁾ Y. Tatamitani, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2739.

³⁾ 豊谷仁男・川嶋良章・廣田榮治、1P122 分子構造総合討論会(2005)、タワーホール船堀(東京)