

InH 及び InD の高分解能赤外発光スペクトル

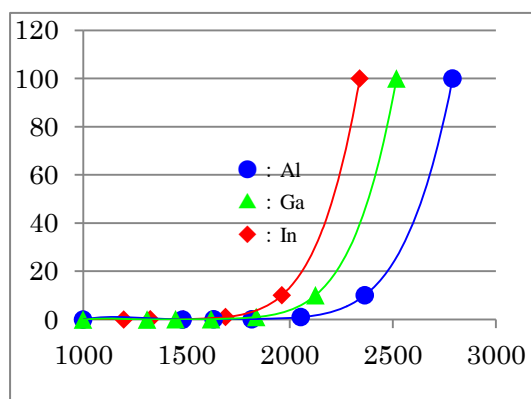
(城西大学院・理) ○山口 栞, 菊地 紳太郎, 伏見 直樹, 石塚 雅直, 堀合 公威, 上原 博通

High resolution infrared emission spectrum of InH and InD

(Josai Univ, Sch.Sci) ○Yamaguchi Shiori, Kikuchi Shintaro, Fushimi Naoki, Masanao Ishiduka, Kouji Horiai, Hiromichi Uehara

【序】

高温分子は高温下でのみ分子として存在し、低い振動状態に遷移するとき振動回転スペクトルを赤外光として放出する。我々は高温試料セルを用いて金属水素化物などの二原子分子の高励起振動状態からの発光を観測し分子定数を決定してきた。InH は、 $\Delta v=1$ 、 $v=1-0\sim 5-4$ まで、InD は、 $\Delta v=1$ 、 $v=1-0\sim 4-3$ 、まで観測され過去に報告されているが、今回は、InH と InD の振動回転スペクトル $\Delta v=1$ 、 $\Delta v=2$ を観測したので報告する。右に、III B 族金属の蒸気圧曲線を示した。横軸は温度($^{\circ}\text{C}$)、縦軸は圧力(kPa)である。この蒸気圧データをもとに、III B 族金属水素化合物の生成と蒸気圧の関係についても検討した。



【実験】

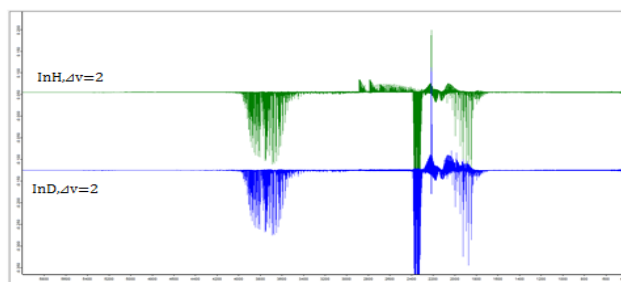
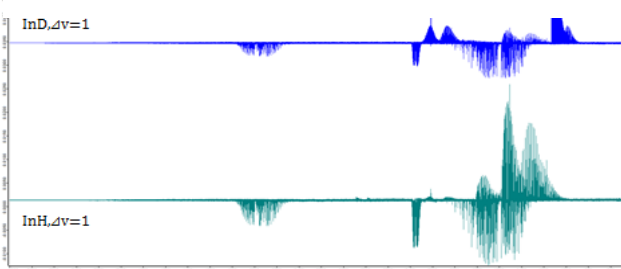
測定装置は高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)を使用した。測定温度は、約 1800°C で、他の報告値よりも高温下での実験を実現した。

(1) InH 及び InD の $\Delta v=1$ 遷移の観測

アルミナ管の高温試料セルの中央に、In50g をアルミナボートに入れて置いた。このセルを予熱排気後、 1800°C で加熱し、 H_2 ガス又は D_2 ガスを 100Torr 加え測定した。InH の測定は、積算回数 144 回、InD は積算回数 256 回、分解能を 0.015cm^{-1} で行い、検出器は、MCT を用いて測定した。

(2) InH 及び InD の $\Delta v=2$ 遷移の観測

$\Delta v=2$ 遷移の測定は、高温セルの条件は、 $\Delta v=1$ の測定と同じで、検出器を InSb に変更して測定した。

Fig.1 InHとInDの $\Delta v=2$ のスペクトルの全体図Fig.2 InHとInDの $\Delta v=1$ のスペクトルの全体図

【結果と考察】

測定は、二重試料系での測定とリファレンス無しの測定を行った。この測定で得られた InH・InD 発光強度は、後者の測定で得られたスペクトルの方が約 2 倍であった。InH および InD のスペクトルは、ベースライン補正後、InH と InD の $\Delta v=1$ のスペクトルは、それぞれ $1000\sim 1575\text{cm}^{-1}$ ・ $860\sim 1140\text{cm}^{-1}$ の範囲に良好な発光 (Fig.1.) が確認され、InH と InD のスペクトルは、 $\Delta v=2$ についてそれぞれ $2250\sim 2900\text{cm}^{-1}$ ・ $1800\sim 2100\text{cm}^{-1}$ の範囲に良好な発光 (Fig.2.) が確認された。それ

それぞれの InH・InD のスペクトルは、二重試料系でリファレンスの OCS・CO・N₂O を同時測定し、InH・InD のスペクトルの発光強度が強いピークについて、スペクトル位置を校正し、二次のスペクトル標準とした。リファレンス無しで測定した、InH・InD のスペクトルは、二重試料系で校正した InH・InD の強度の強いスペクトルのピーク位置を、二次のスペクトル標準スペクトルとして用いて校正した。Fig. 3. は、

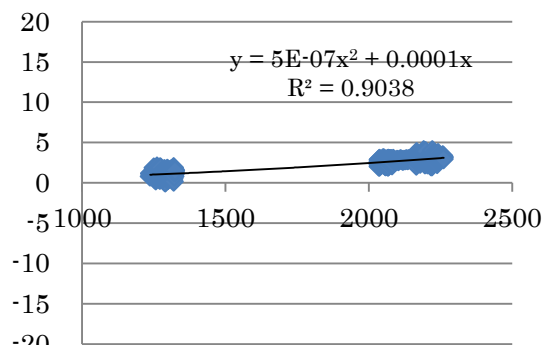


Fig. 3. 校正曲線

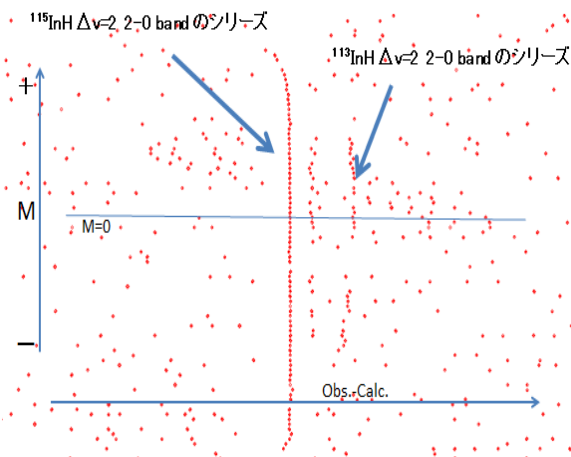


Fig. 4. v=2→0 band の Loomis-Wood 図

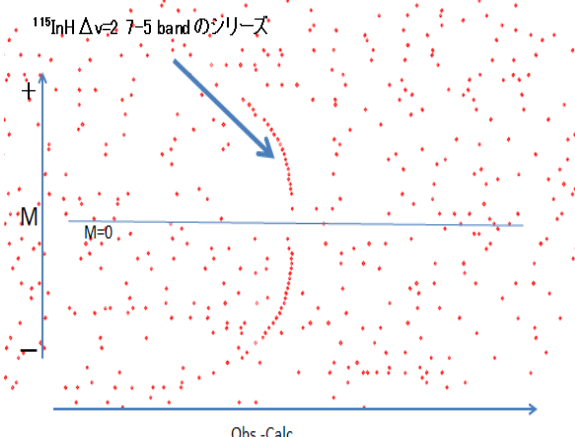


Fig. 5. v=7→5 band の Loomis-Wood 図

OCS・CO・N₂O の校正曲線で、横軸は cm⁻¹、縦軸は、Obs-NIST である。InH・InD のスペクトルは、Loomis-Wood 図を描いて帰属し、ダナム展開式で最小二乗 Fit を行い、4 種の同位体種の、ダナム係数を決定した。Fig. 4. と Fig. 5. は、v=2→0 band と 7→5 band の Loomis-Wood 図を示した。Table 1. に、今回決定した ¹¹⁵InH・¹¹³InH・¹¹⁵InD・¹¹³InD のダナム係数を示した。これまでの報告値より、高次の項を決定された。現在 non-Born-Oppenheimer Hamiltonian による解析を行っている。

Table 1. InH, InD のダナム係数

Y _i	¹¹⁵ InD	¹¹³ InD	¹¹⁵ InH	¹¹³ InH
Y ₁₀	1048.59551(140)	1048.7541(36)	1475.39312(292)	1475.4162(597)
Y ₂₀	-12.69553(98)	-12.7011(22)	-25.12614(18)	25.14499(37)
Y ₃₀ × 10 ¹	0.083628(30)	0.08479(54)	2.28269(46)	0.23428(99)
Y ₄₀ × 10 ²	-0.107364(41)	-0.1265(44)	-0.03523(55)	-0.43385(119)
Y ₅₀ × 10 ⁴	-0.105(21)		-0.09736(24)	-0.579(53)
Y ₀₁	2.5240850(108)	2.524891(25)	4.995980(203)	4.9959416(453)
Y ₁₁ × 10 ¹	-0.521477(24)	-0.521737(40)	-1.45315(91)	-0.145290(26)
Y ₂₁ × 10 ³	0.435212(80)	0.44169(106)	0.1685(35)	0.168869(103)
Y ₃₁ × 10 ⁵	-0.490278(118)	-0.6914(103)	-0.217923(491)	-0.241941(152)
Y ₄₁ × 10 ⁶	-0.1657(68)		-0.1578(24)	-0.1338(79)
Y ₀₂ × 10 ⁴	-0.58363(25)	-0.58510(52)	-0.22832(33)	-0.228301(102)
Y ₁₂ × 10 ⁶	0.8094(27)	0.8221(26)	0.4519(11)	0.4423(46)
Y ₂₂ × 10 ⁸	-0.599(46)	-0.1097(28)	-4.3418(28)	-0.2356(13)
Y ₃₂ × 10 ⁹	-0.5398(30)		-0.7672(19)	-0.9082(87)
Y ₀₃ × 10 ⁹	0.6541(181)	0.738(35)	0.543(155)	0.54517(648)
Y ₁₃ × 10 ¹¹	-0.184(146)	-0.1076(119)	-1.0627(388)	-0.6796(238)
Y ₂₃ × 10 ¹¹	-0.1363(125)		-0.1414(700)	-0.1884(511)

【参考文献】

- 1) J.M. Campbell, M.Dulick, D.Klapastein, J.B.White, and P.F.Bernath, J. Chem.Phys.,99,8379(1993).
- 2) H.Uehara et al., J. Phys. Chem.A,113,10435(2009).
- 3) R.Hermam, R F Wallis, J.Chem.Phys.23,637(1995)

GaH 及び GaD の高分解能赤外発光分光スペクトル

(城西大学院・理) ○伏見 直樹, 石塚 雅直, 堀合 公威, 上原 博通

High resolution infrared emission spectrum of GaH and GaD

(Josai Univ, Sch.Sci) ○Fushimi Naoki, Masanao Ishiduka, Kouji Horiai, Hiromichi Uehara

【序】

第7回分子科学討論会において、我々は GaH 及び GaD、 $\Delta v = 1$ のスペクトルを測定し、検討を行った。今回新たに InSb 検出器を用いた測定を行い、GaH 及び GaD の $\Delta v = 2$ の高分解能赤外発光スペクトルを観測した。これまでに GaH 及び GaD の $\Delta v = 2$ の報告はなく、測定した GaH 及び GaD の $\Delta v = 1$ のスペクトルを含めて、CO と OCS を用いてスペクトルを正確に校正した。これら4ヶの同位体種の振動回転バンドの帰属を行い、各同位体種の Dunham 係数を決定し、non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian を用いて解析を行っている。またスペクトル強度から Harman-Wallis 効果について検討した。

【実験】

金属 Ga 40 g をアルミナポットに乗せ、高温試料セルの高温部に置き、水素ガス 133.32 hPa 測定温度約 1800 °C で測定した。今回 GaD の測定には約 99.8% の重水素ガスを使用した。Fig.1 に二重試料測定系

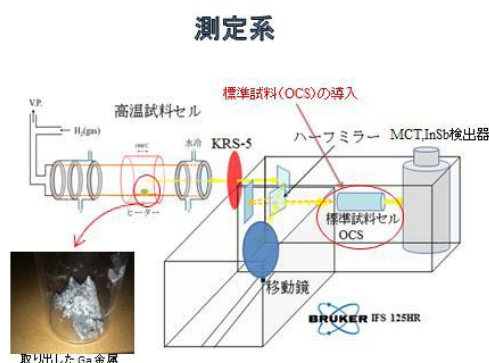


Fig.1 二重試料測定系

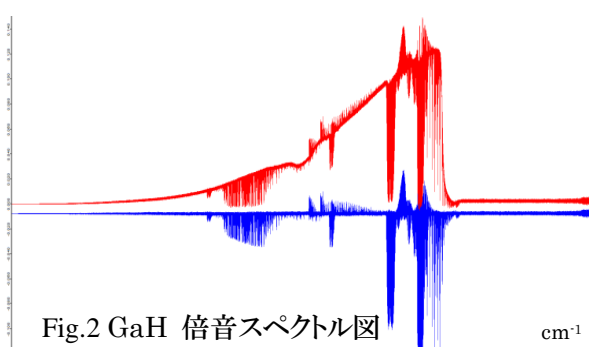


Fig.2 GaH 倍音スペクトル図

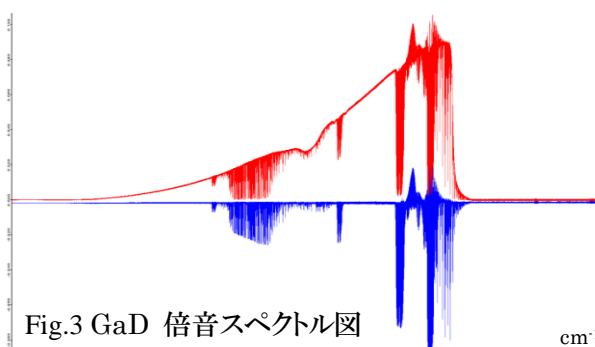


Fig.3 GaD 倍音スペクトル図

定系を示した。この系を用いて測定されたスペクトルは、波数を校正するため NIST の Attars and wave number tables の OCS を用いて行った。波数校正された GaH・GaD のスペクトルは、強度の強いピークを選択し、二次のスペクトル標準とした。またあらたに、標準試料セルなしでの測定を行った。この二つの測定におけるスペクトル強度の比は約2倍であった。GaH・GaD の発光スペクトルの観測は、分解能 0.015 cm^{-1} 積算回数で 100 回測定した。

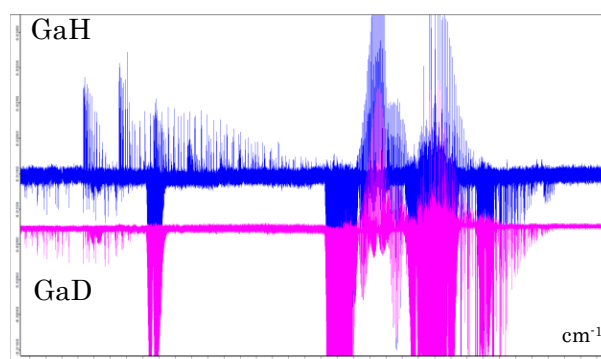


Fig.4 GaH, GaD の倍音スペクトル

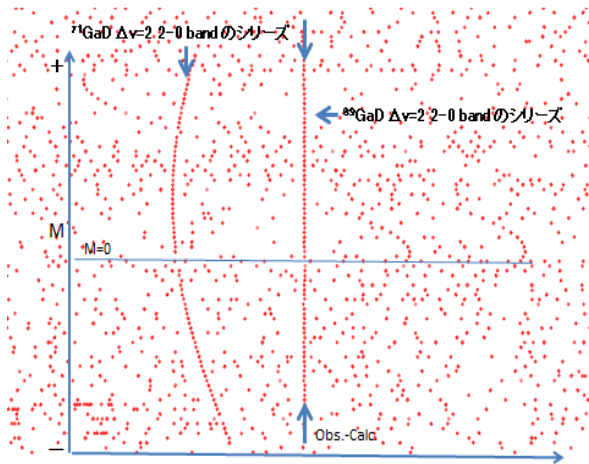


Fig.4 GaD 2-0 band のLoomis – Wood 図

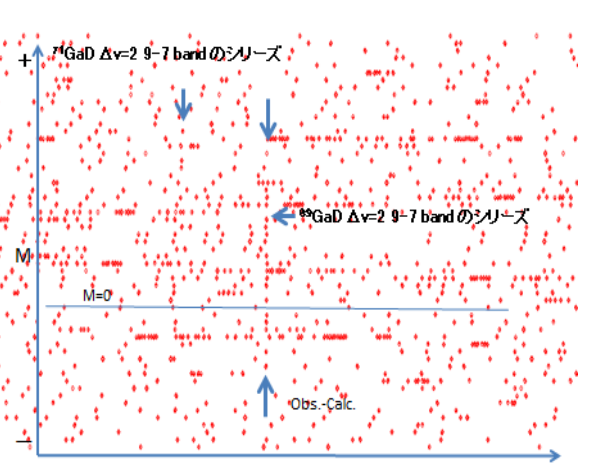


Fig.5 GaD 9-7 band のLoomis – Wood 図

【結果と考察】

Fig.2 に GaH 倍音の測定したスペクトルの全体図とベースラインを補正した図を示し、Fig.3 に GaD 倍音の全体図とベースラインを補正した図を示した。Fig.4 には、GaH・GaD 倍音のスペクトル領域の図を示した。

この GaH 及び GaD のピーク位置を読み取り、波数較正し、Loomis-Wood 図を描きスペクトルを帰属を行った。図5は、GaD 2-0 band のLoomis-Wood 図で、図6は、GaD 9-7 band のLoomis-Wood 図で、ある。中央付近に明確なシリーズが見られる。

確認できたシリーズは ^{69}GaH で、 $v=2-0 \sim 7-5$ band まで、 ^{71}GaH は $v=2-0 \sim 8-6$ band まで、同様に GaD についても 帰属を行い

^{69}GaD は $v=2-0 \sim 9-7$ まで、 ^{71}GaD は $v=2-0 \sim 8-6$ まで観測することができた。

これらのスペクトルをダナム展開式に最小二乗 Fit して、 $^{69}\text{GaH} \cdot ^{71}\text{GaH} \cdot ^{69}\text{GaD} \cdot ^{71}\text{GaD}$ のダナム係数 Y_{ij} を求めた。これらの係数は、倍音スペクトルを合わせて解析することで、改善された。その結果を Table.1 に示した。

現在、この帰属データをもとに non-Born-Oppenheimer effective Hamiltonian を用いて解析を行うと共に スペクトル強度から Harman-Wallis 効果 について検討した。今回測定した GaH,GaD の分子定数と Harman - Wallis 効果 については当日発表する。

表1. GaH 及び GaD の Danham 係数				
Danham係数	^{69}GaH	^{69}GaD	^{71}GaH	^{71}GaD
Y_{10}	1603.93657(214)	1143.22789(101)	1603.60662(95)	1142.76972(130)
Y_{20}	-28.4046(168)	-14.42628(54)	-28.38997(58)	-14.41461(79)
Y_{30}	0.32137(57)	0.11644(13)	0.32025(16)	0.11629(21)
Y_{40}	6.1433451(97)	3.1218876(92)	6.1408736(101)	3.1193905(98)
Y_{50}	-0.1906360(73)	-0.0690056(21)	-0.1905246(39)	-0.0689199(31)
$Y_{01} \times 10^2$	0.27490(34)	0.070937(62)	0.27463(12)	0.07042(10)
$Y_{11} \times 10^3$	-0.359262(28)	-0.093010(17)	-0.359044(31)	-0.0092842(16)
$Y_{21} \times 10^5$	0.8604(15)	0.1598545698(19)	0.8632007056(93)	0.1590694461(33)
$Y_{31} \times 10^7$	0.12702(23)	0.017458(93)	0.12736(25)	0.017281(73)
$Y_{41} \times 10^9$	-0.1618(10)	-0.02438(70)	-0.1897(72)	-0.0205(12)
$Y_{02} \times 10^4$	-0.4370(65)	-0.08127(75)	-0.4329(17)	-0.0785(14)
$Y_{12} \times 10^7$	-0.714(39)	-0.105(35)	-0.792(16)	-0.1051(71)
$Y_{22} \times 10^2$	-0.6086(86)	-0.1588(14)	-0.5961(19)	-0.1589(26)
$Y_{32} \times 10^4$	-0.433(48)	-0.0707(55)	-0.4890(85)	-0.063(12)
$Y_{03} \times 10^5$	-0.1429(43)	-0.01790(33)	-0.14612(83)	-0.02095(71)
$Y_{13} \times 10^7$	-0.1172(34)	-0.01085(18)	-0.11232(85)	-0.00971(40)
$Y_{23} \times 10^{10}$	-0.340(15)	-0.01644(69)	-0.2945(89)	-0.0219(18)

【参考文献】

- 1) F. ITO, T.NAKANAGA, H.TAKEO, and H.JONES, J. Mol. Spectrosc.,164,379(1994).
- 2) H. Uehara et al ., J. Phys. Chem.A,113,10435(2009).
- 3) J.M. Campbell, M.Dulick, D.Klapastein, J.B.White, and P.F.Bernath, J. Chem.Phys.,99,8379(1993).
- 4)R.Herman, R F Wallis, J.chem.phys.23,637(1955)

3P013

Ultrafast photoelectron imaging using VUV and tunable DUV pulses

Nate C.-M. Bartlett¹, Yoshihiro Ogi¹, Toshinori Suzuki^{1,2}

¹RIKEN Center for Advanced Photonics, RIKEN, Wako, 351-0198, Japan

²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, 606-8502, Japan

Time-resolved photoelectron imaging (TRPEI) enables direct access to ultrafast electronic dynamics in a molecule. We have been performing TRPEI using sub-20 fs deep ultraviolet (DUV) and vacuum ultraviolet (VUV) pulses generated in filamentation four-wave mixing to observe non-adiabatic dynamics in photoexcited molecules. So far, we have employed cascaded four-wave mixing of either the fundamental (ω) and the second harmonic (2ω) in Ne [1] or of 2ω and 3ω [2] in Ar to generate DUV and VUV simultaneously in a single gas cell. The limitation of these methods is that the wavelength of the DUV is not tunable. Tunable DUV will be highly useful for exploring wavelength dependence of photophysical and photochemical processes. Therefore, we introduce here a non-collinear parametric amplifier (NOPA) to attain tunable DUV to excite a target molecule to different states more easily. This modification also obviates the need of a cascaded mixing scheme and enables the use of a more straightforward four-wave mixing scheme of $3\omega + 3\omega - \omega = 5\omega$ to generate a 5ω (159 nm) pulse.

The experimental layout is displayed in Figure 1. A cryogenically-cooled Ti:Sa regenerative amplifier (KMLabs, Wyvern) delivers 80 fs pulses at 1 kHz with a pulse energy of 2.7 mJ. The center wavelength of 795 nm was used to generate 159 nm and 260 nm radiation from filamentation and NOPA, respectively. The output of the Ti:Sa laser is split into two, with 2.6 mJ delivered for generating filamentation and 100 μ J used to pump the NOPA. The output of the Ti:Sa laser was further split in a 30:70 ratio, with the higher fraction used to generate the third harmonic (TH). The fundamental frequency (FF) (700 μ J) and TH (340 μ J) beams were gently focused ($r = -2000$ mm) into a krypton gas cell ($L \sim 1.5$ m) in a collinear geometry. When the beams are spatially and temporally overlapped, a bright filament appears and the 5ω beam can be observed on fluorescent glass (Lumilass G9) or a Ce:YAG plate after separation from the FF and TH, either using dichroic mirrors or a VUV compatible prism. The conversion efficiency and spatial mode of the 5ω beam is strongly dependent on the pressure of the krypton gas, with ca. 10 Torr krypton giving the best performance for both. At this gas pressure, up to 600 nJ of the fifth harmonic can be produced, corresponding to a conversion efficiency of 1.8×10^{-3} , and the beam mode is best described as a “ring.” The 5ω beam then enters a vacuum chamber that houses optics used to filter out the generating harmonics before being delivered into our photoelectron imaging instrument.

Our NOPA system uses a 90 μ J input pulse to generate tunable DUV radiation by performing second harmonic generation of the visible output. The 795 nm input beam is split into two portions, with a small amount (> 1 μ J) used to generate the white light continuum seed, and the major portion used to generate the 400 nm pump beam (40 μ J) by performing SHG. The pump and seed beams are focused onto a

type-I beta-barium borate crystal (BBO, 30.2°), which generates ca. $4.5 \mu\text{J}$ in the range of 500-540 nm. The tuning range can be expanded by using broadband optics inside the NOPA. The output is directed into another BBO crystal (44.3°) to produce the second harmonic, in this case 260 nm, with a pulse energy of around 450 nJ), which is then delivered to our photoelectron imaging apparatus.

The PEI apparatus is of a standard design, which we employed previously for TRPEI using a VUV free electron laser SCSS (SPring-8 SASE source) [3]. The pulse energies of several hundred nanojoules for both our 260 nm DUV and 159 nm VUV beams have enabled us to observe photoelectron images of molecules. An example of a one-color photoelectron image of toluene using ionization at 260 nm is shown in Figure 2. We will present preliminary pump-probe results at the conference.

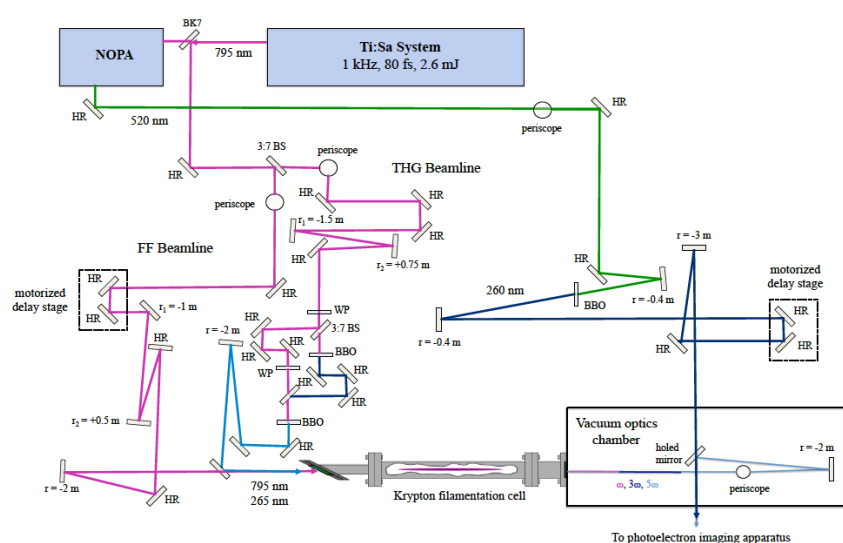


Figure 1: Schematic of the experimental layout showing the combination of tunable DUV (NOPA) and VUV (filamentation) generation for photoelectron imaging.

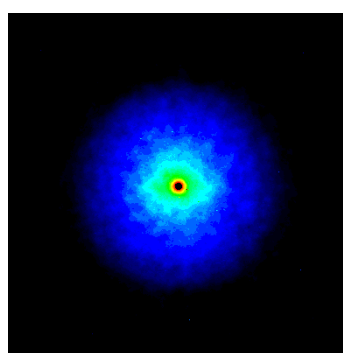


Figure 2: Photoelectron image obtained from toluene ionization (1+1) at 260 nm.

References

1. T. Horio, R. Spesytysev, and T. Suzuki, *Optics Express*, **Vol. 21**, Issue 19, pp. 22423-22428 (2013)
2. P. Zuo, T. Fuji, T. Horio, S. Adachi, T. Suzuki, *Appl. Phys. B*, **108**, 815 (2012)
3. S.Y. Liu et al., *Phys. Rev. A*, **81**, 031403 (2010)

UV-UV hole burning and IR dip spectroscopy of hydrated adrenaline by laser desorption supersonic jet technique: Hydration effects on the conformation

(Tokyo Institute of Technology) ^oWoon Yong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi and Masaaki Fujii

[Introduction] Neurotransmitters play an important role to propagate neural signals. When the neurotransmitter binds to a specific receptor protein, the signal is transferred over the neuro-system. Because of the high selectivity of the binding process, this molecular recognition is often likened to ‘key’ (neurotransmitter) and ‘lock’ (receptor). However, the neurotransmitters should have many stable conformations because they have many single bonds. The fact that such soft molecules act as elaborate keys is far from our common sense. Thus, to understand the molecular recognition mechanism in the molecular level, it should be the first step to know how many conformations exist and what kinds of structures they adopt. In the next step, the water molecule should be taken into account, because water can strongly interact with the neurotransmitters by intermolecular hydrogen bonds and it can influence their conformations. However, it is difficult to study the conformations in solution because many conformers cannot be distinguished due to the structural fluctuation and it is impossible to investigate each conformer individually. Gas phase spectroscopy, particularly, supersonic jet spectroscopy can be a very powerful tool to investigate their conformations because the fluctuation among several conformations can be frozen down and they can be distinguished as isomers by several double resonance laser spectroscopic techniques. In order to overcome a non-volatility of the neurotransmitters, a laser desorption method has been used instead of a general heating method. By measuring size-selected hydrated clusters of the neurotransmitters prepared by the laser desorption, we can investigate the solvent effects on the conformations step-by-step.

In this work, we studied adrenaline mono-hydrated cluster to understand hydration effect on the conformation by using laser desorption supersonic jet technique. Adrenaline is one of catecholamine neurotransmitters and the monomer has already been studied by Çarçabal et al.[1]. According to the former study, two conformers were identified by resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and UV-UV hole burning (HB) spectra, and their structures were assigned by comparing observed and calculated IR spectra. However, some bands in REMPI spectrum were not found in any HB spectra, which indicate that some other conformers should exist than the observed ones. In addition, S/N ratio of the IR spectra was not high enough to assign their structures reliably. Thus we re-measured the adrenaline monomer by using high-sensitive and high-jet-cooling laser desorption source developed by ourselves. As a result, two more conformers were found and the structures of the total 4 conformers were assigned by IR dip spectroscopy together with quantum chemical calculations. To go to the second step, we expanded our scope to the hydrated adrenaline clusters. On the basis of structures of conformer-selected monomer, we investigated the hydration effect on the conformations.

[Experimental] In order to observe conformer selective UV spectra, we employed HB spectroscopy and the scheme is presented in Figure 1. The wavelength of the first UV laser (ν_P) was fixed at the transition of the target conformer and the second tunable UV laser (ν_B) was introduced 1 μ s before the first UV laser to deplete the population of the target conformer. By scanning ν_B , the conformer-selected electronic spectrum can be measured as decreases of ion current signal. In order to measure conformer-selected IR spectra (IR dip spectra), the second UV laser was replaced by a tunable IR laser.

[Results and discussion] HB spectra of adrenaline (H_2O)₁ cluster measured by fixing the probe lasers at 35042 cm^{-1} for spectrum A and 34991 cm^{-1} for spectrum B are presented in Figure 2 together with REMPI spectrum of it. Because we found two different HB spectra, it clearly shows that at least two different conformers co-exist in the jet. We cannot exclude the possibility that more than two conformers exist because we could not probe very weak bands observed in the REMPI spectrum. However, it is also true that the population of the hydrated adrenaline are dominated by the two conformers.

In order to assign the observed spectra, it is necessary to explore possible conformations by using calculations. We tried to find several possible binding sites manually and optimized them by using density functional theory calculation (M06-2X/aug-cc-pVTZ level) and energetically favored three binding sites were selected (W1: catecholic OH – water, W2: OH in the chain – water, W3: OH in the chain – water – NH in the

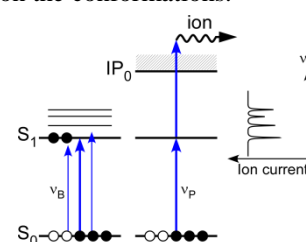


Fig.1 Scheme of HB spectroscopy

chain). Four observed conformers in the former study of the adrenaline monomer were taken into account and the above mentioned three binding sites are considered together with them. In total, twelve conformers were chosen for the present study. The optimized structures of the twelve conformers are presented in Figure 3. In order to classify the geometry of adrenaline, we employed the similar notations used in synephrine in the former report.[2] Because synephrine has the same chain structure with adrenaline and includes phenol ring, it is possible to use similar notations for the chain structure (S-AG-OHN etc.). AG-OHN corresponds to the geometry of the chain and S in the head of the notation means the name of the molecule, synephrine. Thus, the notation for the molecular name should be changed from S to A (A-AG-OHN etc.). The way of the notations for the direction of the phenolic OH (c and t) is also changed because catechol ring has two more possible conformations (cR, cL, tR and tL). The observed four conformers of adrenaline were named PA-AG-OHN-cR and cL, A-AG-OHN-cR and A-GG-OHN-cR in accordance with the above mentioned notations.

Conformer-selected IR spectra were measured by fixing the probe laser at the same transitions used in the HB spectra and presented in Figure 4 together with calculated spectra obtained by the same level used in the conformational search. By comparing the observed IR spectra with the twelve simulated spectra, we assigned conformer A to A-GG-OHN-cR-W3 and conformer B to PA-AG-OHN-cR-W1. As can be seen in the figure, the water molecule is attached to the chain in conformer A (W3 form) and the geometry of the solute corresponds to A-GG-OHN-cR form as depicted in beside of the simulated spectrum. On the other hand, in conformer B, the water molecule is attached to the catecholic OH (W1 form) and the geometry of the solute corresponds to PA-AG-OHN-cR form. As can be seen in the figure, conformer A shows an interesting geometry, in which water is inserted between OH and NH in the chain. In order to generate this conformer, the intramolecular hydrogen bond should be broken and two intermolecular hydrogen bonds with water are made.

We found two main conformers of mono-hydrated adrenaline. Interestingly, the most stable conformer is also changed from PA-AG-OHN-cR to A-GG-OHN-cR by adding water. It suggests that conformations of adrenaline are changed by attaching the water molecule.

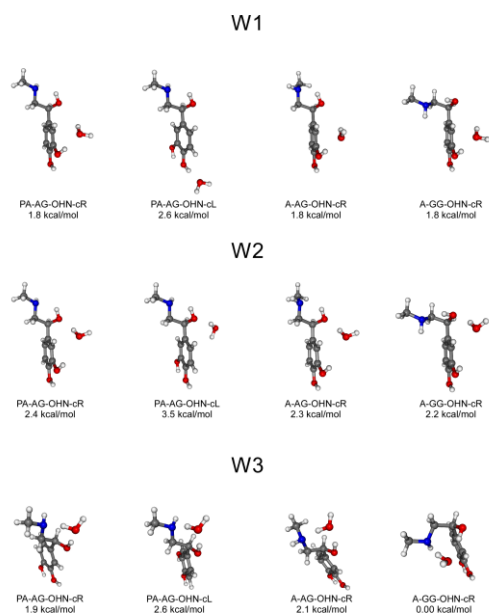


Fig.3 Twelve conformers of adrenaline (H_2O)₁ cluster

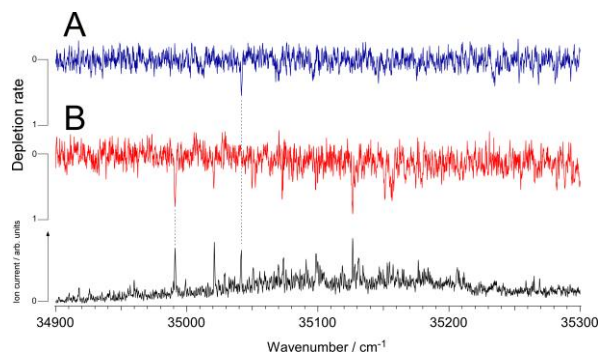


Fig.2 REMPI (lower) and HB spectra (upper) of adrenaline (H_2O)₁ cluster

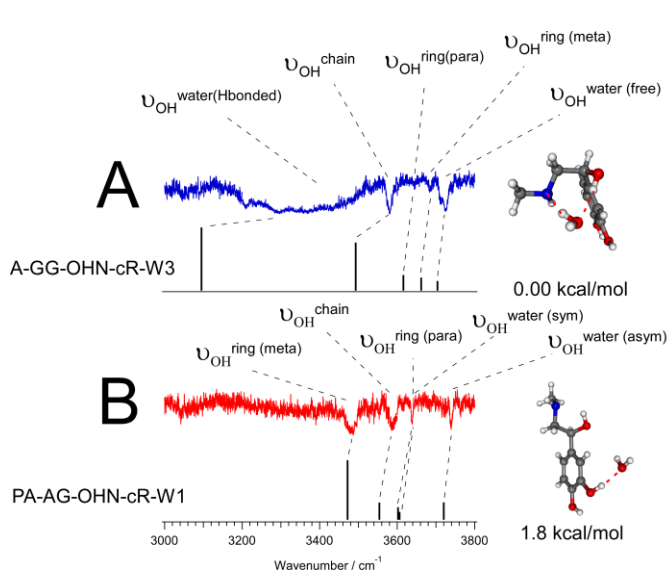


Fig.4 Conformer selective IR spectra of mono-hydrated adrenaline together with the simulated spectra

[References]

- [1] P. Çarçabal, L.C. Snoek, T. Van Mourik, Mol. Phys. 103 (2005) 1633.
- [2] S. Ishiuchi, T. Asakawa, H. Mitsuda, M. Miyazaki, S. Chakraborty, M. Fujii, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 10363.

レーザー脱離超音速ジェット分光法を用いた

GYG ペプチドの電子スペクトル

(東工大・資源研) ○篠原 潤平, 孫 雲龍, 石内 俊一, 藤井 正明

Electronic spectra of GYG peptide
by laser desorption supersonic jet spectroscopy
(Chemical Resources Lab., Tokyo Tech.)

○Junpei Shinohara, Woon Yong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

【緒言】フェニルアラニンを含むペプチドの励起状態ダイナミクスは、コンフォメーションに強く依存することが報告されており[1, 2]、他のペプチドでも同様なコンフォメーション依存性が存在するかに興味を持たれる。当研究室では以前にモデルペプチドとして、両末端を保護(C-末端をアセチル化、N-末端をアミド化)したチロシンの電子スペクトルを測定した[3]。その結果、5つのコンフォマーが観測され、そのうち2つがブロードな電子スペクトルを与える事を見出した。そこで、さらにペプチド鎖を伸長するとどうなるかに興味をもち、チロシンの両末端をグリシンと結合させた末端保護トリペプチド Ac-Gly-Tyr-Gly-NH₂(以降 GYG)に着目した。類似ペプチドとして YG、YGG は既に報告されており[4]、これらを比較することで、励起状態ダイナミクスのペプチド鎖長依存性やアミノ酸配列依存性に関する知見が得られると期待される。本研究ではまずこの第一歩として GYG にレーザー脱離・超音速ジェット法を適用し、共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル、UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトル及び IR dip スペクトルを測定することで、コンフォマーの数と各コンフォマーの構造決定を試みた。

【実験】リンクアミドレジンを用いた固相合成法により GYG を合成し、凍結乾燥法を用いてペプチド微粉末サンプルを得た。このサンプルに等量のカーボンブラック粉末を加え十分に混合した後、グラファイト製ディスク側面に塗布した。ここに脱離レーザー(1064 nm)を照射しサンプル

を脱離させ、80 bar の超音速ジェットにより極低温状態に冷却した。スキマーを用いて分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射して GYG をイオン化した。生成したイオンを飛行時間型質量分析装置によって検出した。同時に複数のコンフォマーの電子遷移が REMPI スペクトル上で観測されるため、これらを区別できる HB 分光法を適用した(Fig.2)。REMPI スペクトルに観測された特定のバンドに第1の紫外レーザー ν_p を固定し、得られるイオン量をモニターする。このイオン量は選択されているコンフォマーの基底状態の分子数に比例する。ここに ν_p より前に第2の紫外レーザー ν_B を照射し、波長掃引する。 ν_B がモニターしているコンフォマーの電子遷移に共鳴すると、その基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量も減少する。従って特定のコンフォマーの電子遷移をイオン量の減少として観測することができる。また、紫外レーザーの代わりに波長可変赤外レーザ

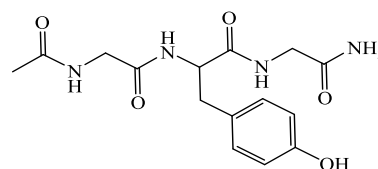


Fig.1 Structure of GYG

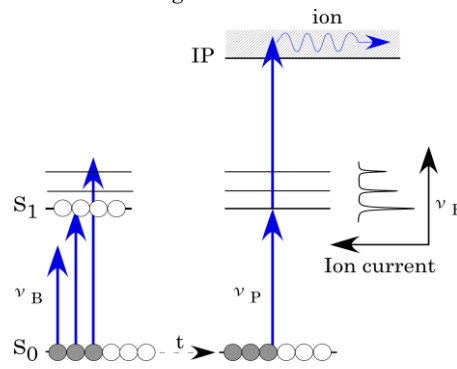


Fig.2 UV-UV Hole burning spectroscopy

ーを ν_B に用いれば、特定のコンフォマーの赤外スペクトルを測定することができる (IR dip 分光法)。

【結果・考察】GYG の REMPI スペクトルを Fig.3a に示す。末端保護されたチロシンに見られたブロードなバンドは観測されなかった。複数のコンフォマーが共存しているのか否かを明らかにするために、HB スペクトルを測定した (Fig.3b)。

異なる 2 本の HB スペクトルが観測され (Fig.3b-A, B)、2 つのコンフォマーが共存する事が明らかになった。それぞれの 0-0 遷移を 35431 , 35494 cm^{-1} と決定した。それぞれのバンドをモニターして測定した OH, NH 伸縮振動領域の IR dip スペクトルを Fig.4 に示す。2 つの IR スペクトルは類似しているため 2 つのコンフォマーの主鎖の水素結合パターンは類似していると考えられる。最も高波数側に観測された 3660 cm^{-1} 付近のシャープなバンドはその振動数からチロシン残基の水素結合していないフェノール OH 伸縮振動に帰属できる。したがって残りの 5 つのバンドは NH 伸縮振動に帰属できる。まず、NH 伸縮振動の中で最も高波数側に観測されたバンドは、その振動数から C-末端 NH_2 の逆対称伸縮振動に帰属できる。これに付随する対称伸縮振動は、逆対称伸縮振動とのデカップリングによりその振動数を推定することができ、過去の報告[5]を基に 3380 cm^{-1} 付近の最も低波数側に観測されたバンドを NH_2 対称伸縮振動に帰属した。この対

称伸縮振動は大きくレッドシフトしており、その振動数から C_7 -type の水素結合 (7 員環を形成する水素結合) を形成していると考えられる。残りの 3 つの NH バンドも過去の報告[5]との比較により帰属でき、 3400 cm^{-1} 付近のバンドを C_{10} -type の水素結合、 3425 cm^{-1} 付近のバンドを C_5 -type の水素結合、 3490 cm^{-1} 付近のバンドを水素結合を形成していない (あるいは $\text{NH}\cdots\pi$ 水素結合) NH 伸縮振動と帰属できる。以上の帰属を基にペプチド主鎖の水素結合パターンを考えると、可能なパターンは一通りしかない (Fig.5)。原理的にはチロシン残基のフェノール OH 基の配向の違いによりシス・トランス回転異性体のペアが共存するはずであるが、今回観測した 2 つのコンフォマーがそれに対応するか否かを結論するためには、量子化学計算による詳細な構造決定が必要であり、現在進行中である。

【参考文献】

- [1] M. Mališ, Y. Loquais, E. Gloaguen, H. S. Biswal, F. Piuzzi, B. Tardivel, V. Brenner, M. Broquier, C. Jouvet, M. Mons, N. Došlić, I. Ljubić, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20340 (2012). [2] W. Domcke, A. L. Sobolewski, *Nature Chem.*, **5**, 257 (2013). [3] W. Y. Sohn, Y. Shimoazono, P. Çarçabal, S. Isiuchi, M. Fujii, 第 7 回分子科学討論会, **1A07** (2013). [4] A. Abo-Riziq, L. Grace, B. Crews, M. P. Callahan, T. van Mourik, M. S. de Vries, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 6077 (2011). [5] W. Chin, F. Piuzzi, I. Dimicoli, M. Mons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1033 (2006).

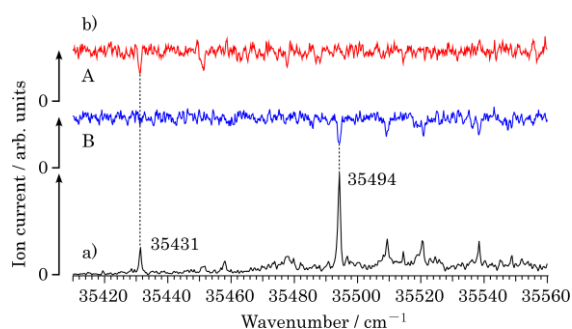


Fig.3 a) REMPI and b) HB spectra

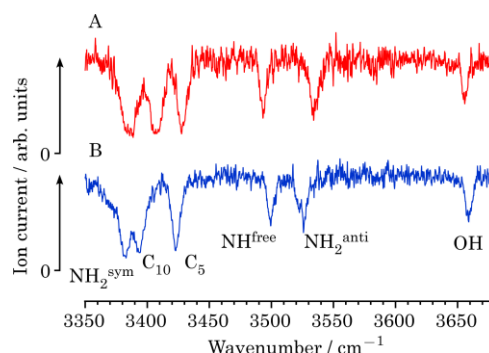


Fig.4 IR dip spectra

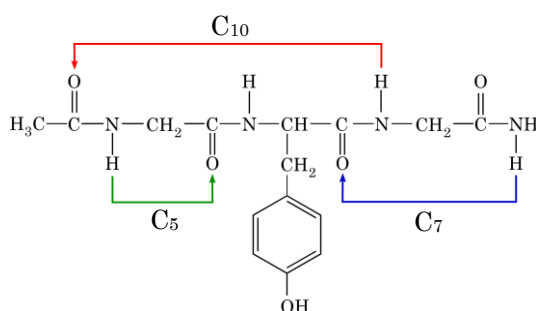


Fig.5 H-bonding scheme of GYG

3P016

フェノキシラジカルの ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の高分解分光
(東京理科大学総合化学) ○松下友樹, 荒木光典, 庭山桂, 築山光一

High resolution spectroscopy of the ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ electronic transition of phenoxy radical
(Tokyo Univ. Science) Yuki MATSUSHITA, Mitsunori ARAKI, Kei NIWAYAMA and Koichi TSUKIYAMA

[序] 1922年に、恒星と地球との間にある希薄な分子雲の分子による吸収線 Diffuse Interstellar Bands(DIBs)が報告された[1]。現在までに可視から近赤外の領域にわたり、600本程度検出されているが、分子種の同定はされていない。芳香族化合物はDIBsのキャリア候補として注目されており、本研究室では吸収と発光の両面からのアプローチを試みている。これまでに本研究室では放電と組み合わせた Cavity Ring Down 分光法によるフェニルチオラジカル C_6H_5S 電子遷移の吸収スペクトルの観測に成功している。過去に Radziszewski らによって、マトリックス中におけるフェノキシラジカルの ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移が報告されている[2]。本研究では、フェニルチオラジカルと類似した構造を持つフェノキシラジカル C_6H_5O の気相中における ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の高分解能吸収スペクトルを測定した。

[実験] 本実験では、放電装置と組み合わせた Cavity Ring Down 分光装置を用いた。放電セル内にアニソール 0.1 Torr とヘリウム 0.4 Torr の混合ガスを導入した。レーザー発振から 700 μs 手前で、電圧 1000 V, 繰り返し周波数 10 Hz のパルス放電を行い、フェノキシラジカルを生成した。反射率 $R > 99.99\%$ のミラーを用いて形成した光学キャビティ内に YAG レーザー励起の色素レーザー光を導入し、570 – 620 nm 領域で波長掃引した。光学キャビティを透過したレーザー光を光電子増倍管で検出し、その Ring Down 波形をオシロスコープ経由で PC に取り込み、吸収スペクトルを測定した。

[結果と考察] 570 – 620 nm 領域について、フェノキシラジカルの吸収スペクトルを測定し、3本のバンドを確認した(図1)。個々に測定した各バンドの実験条件が異なるため、相対強度は任意である。これらバンドの吸収波長は過去のマトリックス中における吸収スペクトル[2]を再現しているため、フェノキシラジカルの ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 遷移であると考えられる。

これらのバンドの間隔は 500 cm^{-1} 程度である。量子化学計算(B3LYP/cc-pVDZ)から、励起状態の ν_{11} の振動モード(a_1 対称)の振動数 ω'_e は 498 cm^{-1} と見積もられた。観測されたこれらバンドは ν_{11} モードの振動プログレッションに帰属される。マトリックス中においては 0 – 0 バンドが 15930 cm^{-1} 近傍に報告されていることから、今回観測された3本のバンドは低波数側からそれぞれ 1 – 0, 2 – 0, 3 – 0 バンドであると帰属された。

16900 cm^{-1} 付近のバンドには、2-0 バンドよりも低波数側に他の 2 つの成分が含まれている(図 2)。量子化学計算で見積もられた基底状態の ν_{11} モードの振動数 ω_e'' は 511 cm^{-1} である。仮に低波数側に存在する成分が $\nu_{11}'' \geq 1$ からのホットバンドであるとして 2 つの考察を行った。

第一にバンドの間隔について考察した。この時、2-0 バンドの低波数側の 2 つの成分を 3-1、4-2 バンドとする。これらのバンドの間隔は励起状態と基底状態の振動数差 $\omega_e' - \omega_e''$ に一致する。量子化学計算で見積もられた振動数の差は $\omega_e' - \omega_e'' = 13 \text{ cm}^{-1}$ となり、この間隔で $\Delta v = 2$ のシーケンスが観測されるはずである。しかし、実測の 2-0、3-1、4-2 バンドの間隔は約 70 cm^{-1} であり、計算値に対して非常に大きなものとなった。

第二に基底状態の振動数について考察した。図 1 において 1-0 バンドの低波数側を 2-1 バンドとする。この時、2-1 バンドと 2-0 バンドの波数差は基底状態の振動数 ω_e'' に等しく、570 cm^{-1} 程度である。計算値($\omega_e'' = 511 \text{ cm}^{-1}$)と比較すると、約 60 cm^{-1} のずれが存在し、Combination differences は成り立たない。

以上の考察により、2-0 バンドの低波数側に存在する 2 つの成分は ν_{11}'' 由来のホットバンドではないことが理解される。これらの 2 つのバンドは ν_{11} 以外の振動モードのホットバンド、または ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の回転構造である可能性がある。今後は冷却等の実験から、低波数側の 2 成分のピークの相対強度を観測し、DIBs のキャリアとしての可能性も視野に入れて解析を行う。

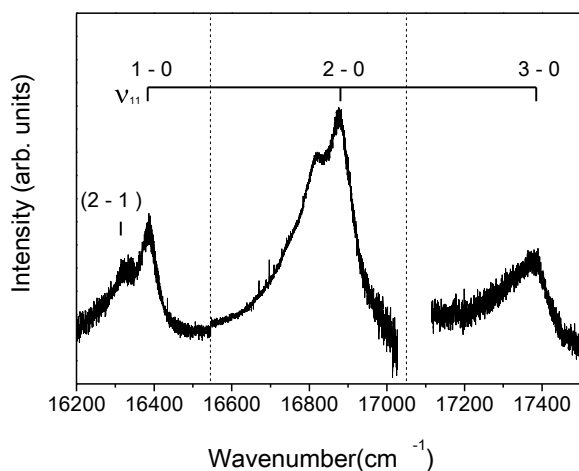


図 1 観測されたフェノキシラジカルの吸収スペクトル(2-1 は未帰属)

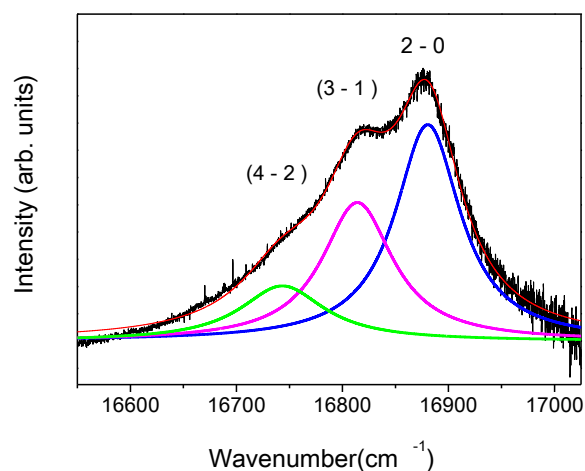


図 2 フェノキシラジカル ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の 2-0 バンド(3-1, 4-2 は未帰属)

[参考文献]

- [1] Heger M. L., *Lick Obs. Bull.* **10**, 141 (1922)
- [2] Radziszewski *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001)

3P017

ホルムアニリド-水クラスターにおけるイオン化誘起水移動反応 —ピコ秒時間分解赤外分光法による実時間観測—

(東工大・資源研) ○塚田耕平, Martin Weiler, 中村崇志, 宮崎充彦, 藤井正明

Real-time observation of ionization-induced water migration in formanilide-water cluster by picosecond time-resolved IR spectroscopy

(Tokyo Institute of Technology)

○Kohei Tsukada, Martin Weiler, Takashi Nakamura, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】

水溶液中では、溶媒である水分子によって形成される溶媒和構造が、基質の構造や反応性の決定に大きな役割を果たしている。したがって、水溶液中で起こる反応を理解するためには、少なくとも溶質近傍の水分子については、動的挙動を明らかにすることが必要である。しかし、溶媒和の構造変化はピコ秒の時間スケールで起こる過程であり、個々の水分子の空間的・時間的な挙動を明確にとらえた報告例はきわめて限られている。超音速ジェット中に生成する気相水和クラスターは、溶質近傍の局所構造を再現するよいモデルであり、水和構造を規定した上で反応を追跡できることから、溶媒ダイナミクスを詳細に調べるための優れた系といえる。我々はこれまでに、アセトアニリド-水 1:1 クラスター(AA-W)について、中性基底状態で CO 基に結合していた水分子がイオン化後およそ 5 ps で NH 基に移動する現象をピコ秒時間分解赤外スペクトルの変化により実時間で捉えることに初めて成功している[1]。一方、Ikeda らは類似の構造をもつホルムアニリド-水 1:1 クラスター(FA-W)に注目し、この系についても、Fig. 1 に示すように AA-W と同様のイオン化誘起水移動反応が起こることを、イオン化前後のスペクトルの変化から明らかにしている[2]。この異性化反応については、ab initio MD 計算によるシミュレーションが行われており、水分子が酸素原子を FA⁺の方向に向けながら FA⁺の分子面内をおよそ 1 ps 以内で移動すると報告されている[3]。これは AA-W に比べるとかなり速く、この差は興味深い。しかし、この系における異性化反応を実時間観測した例は報告されていない。本研究では、FA-W に対してピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、この水移動反応の実時間観測を試みた。

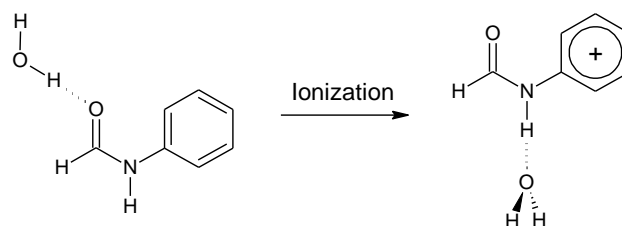


Fig. 1 FA-W のイオン化誘起水移動反応

【実験】

イオン状態の赤外スペクトルは、ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法によって測定した。Fig. 2 に励起スキームを示す。超音速ジェット中で生成される、中性基底状態で水分子が CO 基に結合したクラスター FA(CO)-W について、UV₁ (36101 cm⁻¹) により 0-0 励起、UV₂ (32258 cm⁻¹) によりイオン化し、イオン信号

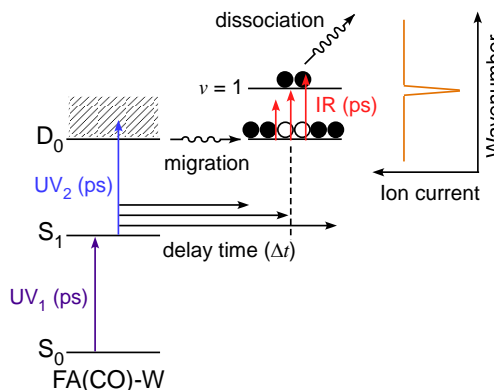


Fig. 2 ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法の励起スキーム

をモニターしておく。そこに、IR 光をイオン化から Δt だけ遅らせて入射した。IR 振動数が振動遷移に一致すると、モニターしているカチオンクラスター $[\text{FA}-\text{W}]^+$ が振動励起したのちに解離し、イオンのポピュレーションが減少することから、イオン化から Δt 後の赤外スペクトルをイオン信号の減少として測定した。

【結果・考察】

イオン状態のホルムアニリド-水クラスターのピコ秒時間分解赤外スペクトルを Fig. 3 に示す。イオン化前の $\text{FA}(\text{CO})-\text{W}$ のスペクトルでみられた 3580 cm^{-1} 付近の水素結合 OH バンド(OH^{Hb})はイオン化の直後から強度の減少がみられ、4 ps 後には消失している。これに対し、 3150 cm^{-1} 付近の水素結合 NH バンド(NH^{Hb})の強度は時間経過とともに単調に増加している。また、イオン化から 10 ps 経過後のスペクトルは、Ikeda らによって報告された $[\text{FA}(\text{NH})-\text{W}]^+$ のナノ秒スペクトル (Fig. 3 最下段)と一致している[2]。これらのことから、イオン化前に CO 基に結合していた水分子が、イオン化後に結合サイトを NH 基へ変えていることがわかる。

イオン化後 2 ps のスペクトルからは、 3400 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れ始め、強度が一旦増加したのちに減少し、イオン化後 6 ps のスペクトルでは消失している。 $[\text{FA}-(\text{Ar})]^+$ の IR-dip スペクトルとの比較から、このバンドは FA^+ の自由 NH 振動(NH^{free})に帰属できる[2]。よってイオン化後 2 - 4 ps 付近では、水分子が CO 基を離れ、NH 基に向かって移動する途中の中間体に相当する構造が観測されている。類似の挙動を示す NH^{free} バンドは $[\text{AA}-\text{W}]^+$ のピコ秒時間分解スペクトルにおいても観測されており[1]、 $\text{FA}-\text{W}$ におけるイオン化誘起水移動反応が $\text{AA}-\text{W}$ と同様に進行していることが示唆される。

Fig. 4 に、 3148 cm^{-1} をモニターすることによって得られた NH^{Hb} バンドの時間発展を示す。フィッティングから、立ち上がり時間は約 10 ps であり、これは $\text{AA}-\text{W}$ よりも遅い。また、1 ps 以下の反応の進行を予測する *ab initio* MD 計算の結果と比較しても遅いことから、MD 計算で予測される経路とは異なる経路で水分子移動が起こっている可能性が考えられる。この経路についても今後、議論を行う必要がある。

【参考文献】

- [1] K. Tanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6604.
- [2] K. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 3816.
- [3] H. Tachikawa *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 7505.

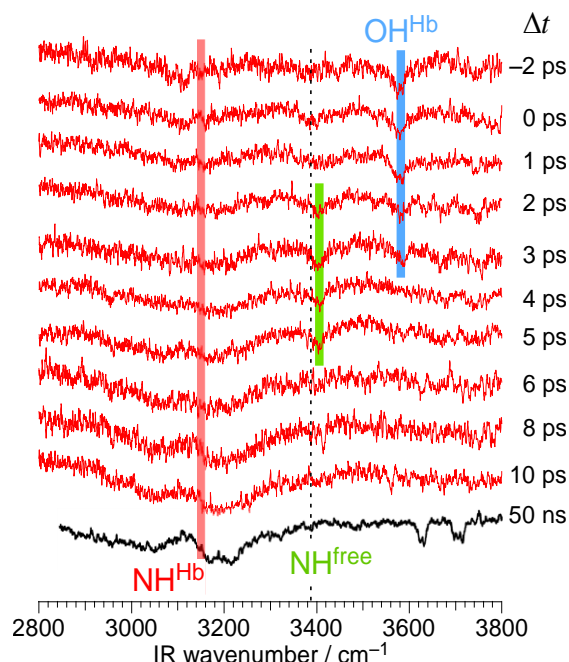


Fig. 3 $[\text{FA}-\text{W}]^+$ のピコ秒時間分解赤外スペクトル

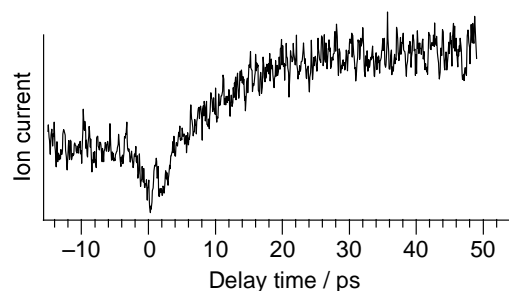


Fig. 4 水素結合 NH バンド (NH^{Hb}) の時間発展

3P018 レーザー分光法を用いたアニリニウムイオンの水和構造の研究 (北里大理¹・北里大院理²) ○来栖諄¹・八木令於名²・笠原康利¹・石川春樹¹

Laser spectroscopic study on the hydration structure of anilinium ion
(Kitasato Univ.) Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】我々は、気相分子クラスターを用いた微視的水和構造に対する温度効果の研究を進めている[1]。これまで、フェノールカチオンの水和を対象としてきたが、本研究ではアニリニウムイオン ($C_6H_5NH_3^+$; AnH^+) に着目した。フェノールカチオンではフェノールの OH 基が中心となった水和構造を形成する。一方 AnH^+ では、その電子配置からフェニル基がプロトン受容体として働くと考えられ、図 1 に模式的に表したように、溶質分子である AnH^+ を取り囲むような水和構造を形成すると予想される。したがって、フェノールカチオンの場合と異なる水和ネットワーク構造についての情報が得られると期待されるため、水和 AnH^+ 系には興味を持たれる。

気相 AnH^+ に関する分光研究については次のような報告がある。Jouvet らは紫外光解離スペクトルを測定し、 $C_6H_5NH_3^+$ の電子遷移の 0-0 バンドが中性アニリンに比べると約 4200 cm^{-1} 高波数側に現れることを見出している[2]。クラスターについては Dopfer らによる AnH^+-L_n ($L=Ar, N_2$) の赤外スペクトルの報告[3] があるが、彼らの研究は、 AnH^+ のカルベニウム型異性体図 2 の存在の有無を目的としたものであった。これまでに水和 AnH^+ クラスターについての分光研究の報告はなく、本研究では、研究の第一段階として水和アニリニウムイオンのレーザー分光を行い、水和構造について考察することを目的とした。

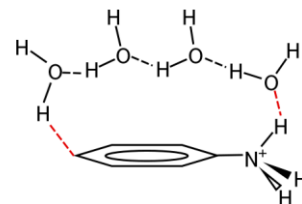


図 1 期待される水和構造

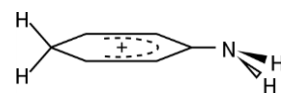


図 2 カルベニウム型構造

【実験】本研究では既報の 22 極イオントラップ分光装置[4]を用いた。本研究では水和 AnH^+ ($AnH^+(H_2O)_n$) をエレクトロスプレーイオン化法によって生成した。試料には、 0.5 mM のアニリン塩酸塩水溶液に少量の酢酸を加えたものを用いた。スプレー針に約 2 kV の電圧を印加し、気化した試料を $90\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したキャピラリーを通して真空槽へ導入した。イオンは連続的に生成しているので、オクタポールイオンガイドをイオントラップとして用い、パルス化して第一の四重極質量選別器に導入し、目的のイオンを選別した。そのイオンにレーザー光を照射し、解離フラグメントを第二の質量分析器で検出した。

量子化学計算には Gaussian09 を用い、M05-2X/6-31++G(d,p) レベルで構造最適化及び振動解析を行った。

【結果と考察】図 3 に本研究で生成した水和アニリニウムイオンの質量スペクトルの例を示した。質量スペクトルから水和アニリニウムイオンの生成が確認できた。そこで、 $AnH^+(H_2O)$ クラスターについて赤外分光を行った。得られた赤外スペクトルを図 4 に示した。図には赤外レーザー強度を併せて示している。 $3280\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ にかけてややブロードなバン

ドが現れた。また、 3640 cm^{-1} 付近にもバンドが現れている。

量子化学計算で得られた最安定構造を図5に示した。 AnH^+ のNH基の先に H_2O が水素結合した構造になっている。水素結合したNH基はベンゼン環に対して約46度ねじれた配座が安定になっていた。 $\text{NH}\cdots\text{O}$ 距離は 1.717 \AA であり、結合エネルギーは 68.9 kJ/mol であった。この構造から予想される赤外スペクトルを図4(c)に併せて示した。スケール因子は0.940とした。実測との一致は良く、 $3280\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ のバンドは水素結合していない AnH^+ のNH伸縮振動と帰属できた。 3640 cm^{-1} のバンドは H_2O の対称伸縮振動であり、逆対称伸縮振動は赤外レーザー強度の極度の低下のため、バンドの判別が困難になっていると考えた。水素結合したNH伸縮バンドは計算では 2860 cm^{-1} 付近に非常に強い強度で現れると予想されている。

現在、赤外および紫外光解離スペクトルの測定を予定しており、その結果も合わせて、講演で水和 AnH^+ の構造について議論する。

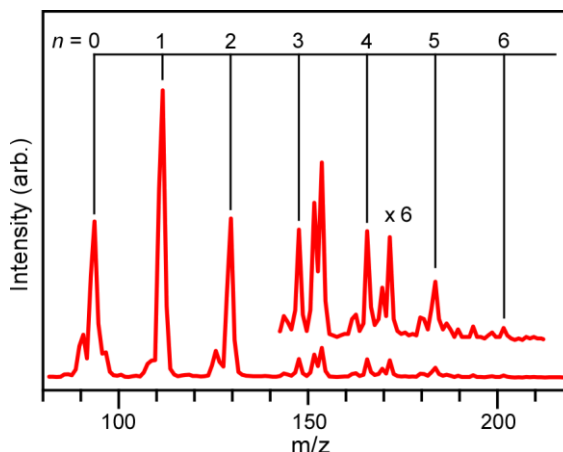


図3 水和アニリニウムイオン ($\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) の質量スペクトル

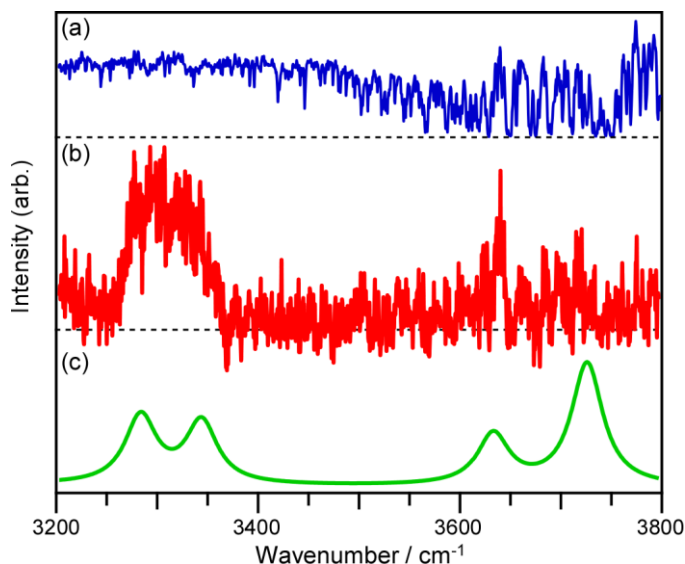


図4 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の赤外光解離スペクトル
(a) 赤外レーザー強度, (b) 光解離スペクトル, (c) 量子化学計算による予測

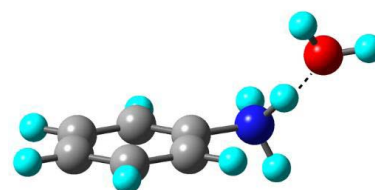


図5 $\text{AnH}^+(\text{H}_2\text{O})$ の最安定構造

【文献】

- [1] 八木令於名・笠原康利・石川春樹 第7回分子科学討論会 4P012 (2013), 第8回分子科学討論会 2P017 (2014).
- [2] G. Féraud *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 5250 (2014).
- [3] F. M. Pasker *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 12793 (2006).
- [4] H. Ishikawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **106**, 514, 234 (2011).

グアニンの光励起状態緩和過程に関する理論的研究

(上智大学大学院理工学専攻¹, 個人²) ○伊藤 亮一¹, 石田 俊正², 南部 伸孝¹

Theoretical study of photostability for guanine in UV

(Graduate School of science and technology, Sophia Univ.¹, Individual²)

○Ito Ryoichi¹, Isida Toshimasa², Nanbu Shinko¹

【目的】

DNA や RNA を構成している核酸塩基は、200～300 nm の紫外光に対して吸収帯を持っている。しかし、これらが紫外光にさらされても、突然変異やガンを誘発する光化学反応は起こりにくい。つまり、核酸塩基は光に対して安定である。このような性質を持つ核酸塩基に対して多くの実験・理論研究がなされている。その一つとして、DNA 塩基の一つであるグアニンでは共鳴二光子イオン化分光法(R2PI 法)により、エノール体のスペクトルピークは観測されるがケト体のスペクトルピークがほとんど観測されないという結果が得られている^[1]。このことから、グアニンはケト体にのみ超高速の励起状態緩和過程が存在しているのではないかと考えられている。また、9H-keto-amino-guanine については励起状態緩和時間がポンプ-プローブ紫外可視時間分解分光によって 148 fs と求められている^[2]。しかしながら、この超高速励起状態緩和メカニズムの詳細については未だ明らかでない。そこで、本研究では理論計算によるケト体及びエノール体グアニンの励起状態緩和メカニズムの違い明らかにし、互変異性体によって R2PI 法でのスペクトルの得られやすさが異なる理由の解明を目的とした。

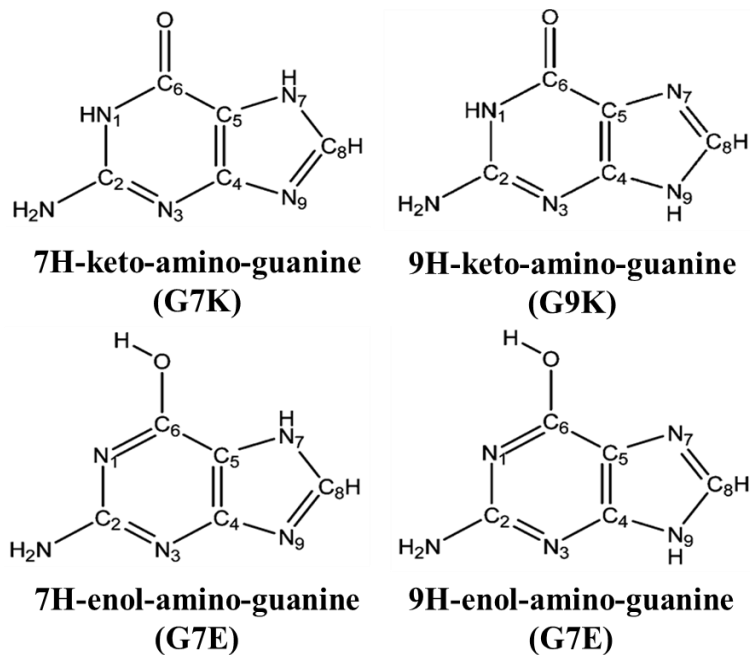


図1 計算対象としたグアニン互変異性体

【理論計算】

本研究では、図 1 に示した 7H-keto-amino-guanine(G7K)・9H-keto-amino-guanine(G9K)・7H-enol-amino-guanine(G7E)・9H-enol-amino-guanine(G9E)それぞれに対して理論計算を実行した。はじめに、基底(S₀)状態の構造最適化を行い、最安定構造を求めた。次に、得られた最安定構造の座標において調和振動子解析を行い、乱数発生を利用して分子の初期座標および運動量を与えた。さらに、ハミルトンの運動方程式を数値的に解くことで古典軌道の時間発

展を実行した。その際に、Zhu-Nakamura 公式に基づく古典軌道ホップ法(ZN-TSH 法)を用いて、非断熱遷移の有無を考慮した。本研究では、第二励起(S_2)状態に垂直励起させた後の無輻射過程を追跡した。計算方法には CASSCF を、基底関数には cc-pVDZ を用いた。計算方法については、G7K に対して計算方法を CASPT2 と CASSCF の双方で実行した(基底関数は共に cc-pVDZ)ところ CASPT2 での緩和時間が 196.317 fs、CASSCF での緩和時間が 169.252 fs であったため、CASSCF でも信頼性のある結果が得られると判断した。

【結果と考察】

表 1 にグアニン互変異性体の第一励起(S_1)状態、第二励起(S_2)状態の寿命を示す。この表から S_2 状態の寿命の違いが最大 10 fs 程度、 S_1 状態の励起寿命の違いが最大 170 fs 程度であることがわかる。

図 2 は典型的なポテンシャルエネルギー時間変化の一例である。垂直励起直後 S_2 状態と S_1 状態のポテンシャルエネルギー

	s2 lifetime(fs)	s1 lifetime(fs)	total lifetime(fs)	実験値(fs)
g9k	16.921	98.580	115.500	148
g7k	13.665	155.587	169.252	-
g9e	6.531	267.144	273.675	-
g7e	10.517	244.483	255.000	-

表 1 グアニン互変異性体の緩和時間

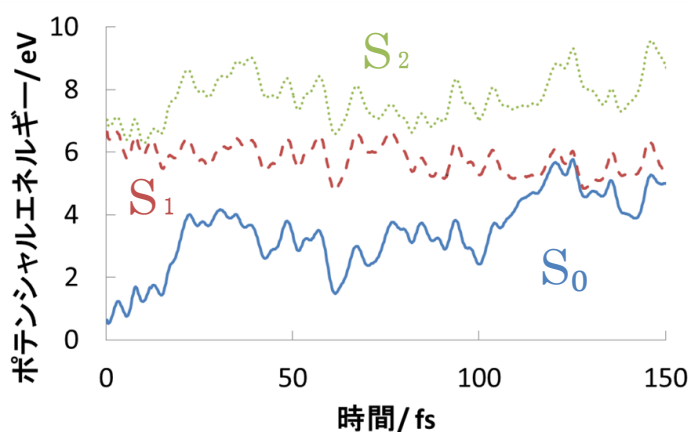


図2 典型的なポテンシャルエネルギー変化の一例(G7K)

の差が 0.25 eV と近接しているため容易に $S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移を起こすと考えられる。この特徴はすべての互変異性体で確認された。 $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移は、光励起後から時間の経過に伴い S_0 状態のポテンシャルエネルギーが不安定化し、 S_1 状態のポテンシャルエネルギーに近接することで起こりやすくなる傾向がみられた。この傾向が表われる確率が互変異性体によって異なり、基底状態への緩和に差が生じている。以上より、 S_1 状態の寿命の差が R2PI 法によって得られるスペクトルに差を生み出していることが分かった。

また、緩和過程を追跡する過程で 1000 fs を経過しても基底状態に緩和しない古典軌道が表われた。この緩和メカニズムを調べるため、今後はスピン・軌道相互作用が引き起こす交差の可能性を探る予定である。

【参考文献】

- [1] H. Saigusa, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 7, 197(2006) .
- [2] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, L. Dimicoli, and M. Elhaninea J. Chem. Phys. 122, 074316 (2005)

3P020

高速イオン衝突による C_2H_n 分子の多重電離と解離ダイナミクス

(京大院工¹, 京大工²)

○吉田慎太郎¹, 間嶋拓也¹, 浅井達也¹, 松原正弥²,
土田秀次¹, 伊藤秋男¹

Multiple ionization and fragmentation dynamics of C_2H_n molecules by fast ion collisions

(Kyoto Univ.)

○S.O.Yoshida, T. Majima, T. Asai, M. Matsubara,
H. Tsuchida, and A. Itoh

1. はじめに

MeV エネルギー領域の高速イオンは物質中の電子とのクーロン相互作用により多重電離や電子励起を引き起こし、局所的に高いエネルギーを付与するのが特徴である。その後、様々な緩和過程を経由し、分子結合の切断や原子の組み換え反応を引き起こす。粒子線がん治療はこの特徴を生かした顕著な応用例のひとつであるが、電子系へのエネルギー付与からその緩和に至る一連の物理過程は十分理解されていないのが現状である。我々のグループではその基礎として、高速イオン衝突による孤立分子の解離反応過程の解明を目的に、(1)生成イオン、(2)二次電子、(3)衝突後の出射イオン、の多重同時測定システムを開発し、解離イオンの運動量相関や、多重電離状態を規定した解離イオン分布などについて測定を進めてきた[1, 2]。本発表では、エタンなどの炭化水素分子を標的とした研究を中心に最近の結果を報告する。

2. 実験方法

図1に実験装置の概略を示す。実験は京都大学大学院工学研究科附属量子理工教育研究センターの1.7 MV コッククロフト・ウォルトン型タンデム加速器を用いて行った。

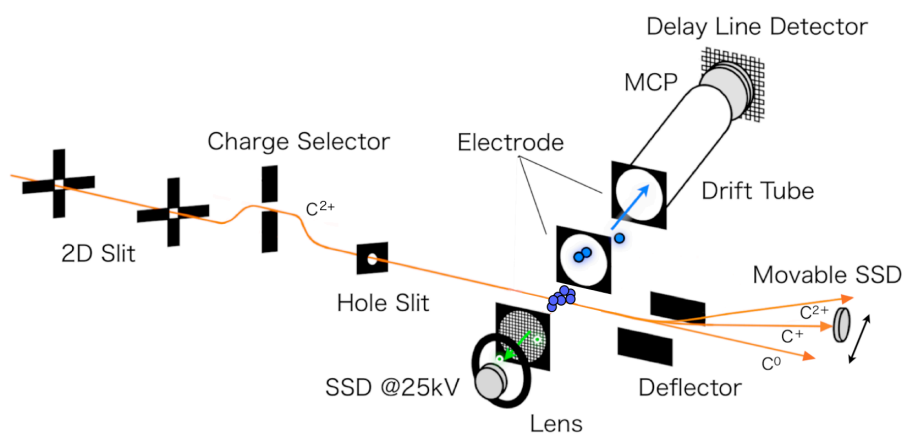
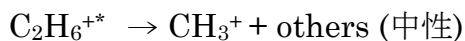


図1. 実験装置の概略図.

加速器から引き出したイオンビームを2組の二次元スリットを用いて $0.3 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 程度にコリメートした後、チャンバ内全体に満たした気相標的と衝突させた。衝突により生じた生成イオンを静電場でビーム軸と垂直方向に引き出し、飛行時間 (TOF) 測定法による質量分析および速度分布イメージング法による運動エネルギー測定を行った。衝突後のビームを静電型偏向板により価数選別して半導体検出器 (SSD) で検出し、TOF測定のスタート信号として用いた。これにより、特定の電荷変換衝突のイベントのみを選択することになる。衝突により放出された二次電子を生成イオンと逆方向に引き出し、+25 kVに昇圧したSSDを用いて放出電子個数を測定した。SSDは、検出した粒子のエネルギーに比例した高さのパルス信号を出すのが特徴である。ある衝突イベントで n_e 個の電子が放出された場合、 $25n_e \text{ keV}$ に相当する信号を出す。したがって、パルス波高分析によって放出電子個数の情報が得られる。今、電荷変換の条件も限定されているため、これで全ての電子の移動の情報を押さえていることになり、解離直前の多重電離状態が一意的に求まる。さらに解離イオンとの相関測定から、多重電離状態に依存した解離過程を調べることが可能となる。

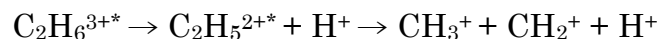
3. 結果・考察

結果の一例として、1.2 MeV C^{2+} イオンの1電子捕獲衝突においてエタン分子 (C_2H_6) 標的から解離生成された CH_3^+ イオンの、運動エネルギー分布の親イオン価数 (r) 依存性を図2に示す。1 eV以下の低エネルギー成分は1価の親イオンからの解離過程 (次式) の寄与であることがわかる。



また、2~4 価の親イオンから生成され

た CH_3^+ イオンの運動エネルギー分布は2.5 eV付近にピークを持ち、親イオン価数依存性が小さいことが分かった。親イオン価数が高いほど、クーロン斥力の増加に伴う運動エネルギーの増大が予想されるが、今の場合、例えば



のような逐次解離過程によって、 CH_3^+ イオンの運動エネルギーの増大が抑制されているものと推測される。

参考文献

- [1] T. Majima et al, Phys. Rev. A **69**, 031202(R) (2004).
- [2] T. Mizuno et al, Phys. Rev. A **81**, 012704 (2010).

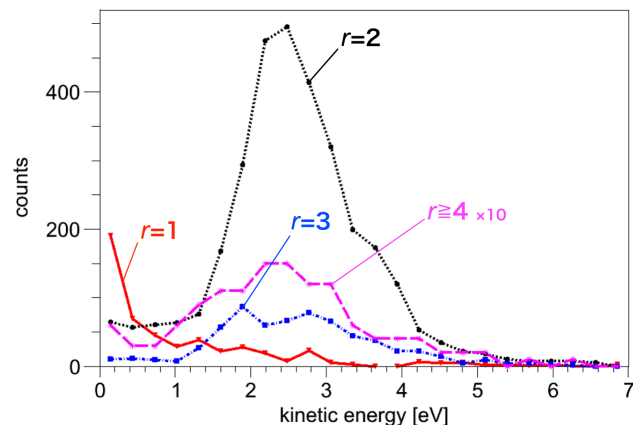


図2. CH_3^+ 解離イオンの運動エネルギー分布。