低温マトリックス赤外分光法と超音速ジェット分光法による桂皮酸誘導体の光異性化の研究 (広島大院・理<sup>1</sup>,東農工大院・BASE<sup>2</sup>,分子研<sup>3</sup>,総研大<sup>4</sup>)〇宮崎康典<sup>1</sup>, 井口佳哉<sup>1</sup>,江幡孝之<sup>1</sup>,玉木愛梨<sup>1</sup>,小島聡志<sup>1</sup>,赤井伸行<sup>2</sup>、金澤悠紀<sup>3,4</sup>,江原正博<sup>3,4</sup>

Study on photoisomerization of methylcinnamate derivatives by low-temperature matrix-isolated FTIR and supersonic jet laser spectroscopies
(Hiroshima Univ. <sup>1</sup>, Tokyo Univ. of A & T BASE<sup>2</sup>, IMS<sup>3</sup>, SOKENDAI<sup>4</sup>) O Y. Miyazaki<sup>1</sup>,
Y. Inokuchi<sup>1</sup>, T. Ebata<sup>1</sup>, A. Tamaki<sup>1</sup>, S. Kojima<sup>1</sup>, N. Akai<sup>2</sup>, Y. Kanazawa<sup>3,4</sup>, M. Ehara<sup>3,4</sup>

[序] 桂皮酸メチルは260-350 nm の紫外光を吸収し、トランス→シス異性化(分子内構造変化) することが知られている(図1)。この光化学的性質を保つ誘導体が植物のサンスクリーン剤や化 粧品の日焼け止め剤に使われている[1-3]。しかしながら、光異性化が起きるときの電子状態とそ の機構はまだ明らかにされていない。我々は気相の超音速ジェットで冷却した桂皮酸メチル誘導 体の電子励起状態の寿命と余剰エネルギー依存性及び緩和経路の理論計算から、光異性化ダイナ ミクスの解明に取り組んできた。今回、新たに低温マトリックス単離分光法を用い、桂皮酸メチ ル(MC)、2・ヒドロキシ桂皮酸メチル(2HMC)、3・ヒドロキシ桂皮酸メチル(3HMC)と4・ヒ ドロキシ桂皮酸メチル(4HMC)の光異性化に伴ったシス体の観測を試みた(図2)。2つの実験 アプローチと理論計算を合わせて導かれた桂皮酸メチル誘導体の電子励起状態ダイナミクスを報 告する。 MC 2HMC



図 1: 光誘起異性化スキーム

図 2: 桂皮酸メチル誘導体の分子構造

[実験と解析方法] 超音速ジェット分光法では Ne ガスで希釈した試料を真空チャンバー内に噴出 させて発生させた超音速分子線に波長可変紫外レーザーを照射し、共鳴 2 光子イオン化(R2PI) スペクトルを得た。ポンプ・プローブ実験では、入射時間の異なる 2 本の紫外レーザーから得られ た時間発展を 12 ps のパルス幅でコンボルーションし、励起状態の寿命を求めた。マトリックス 単離実験は、6K に冷却した CsI 基板にマイルドに気化させた試料と Ne ガスを吹き付けてマトリ ックス試料を作成した。カットオフフィルターで波長を狭めたキセノンランプの光を照射する前 と後の赤外スペクトルから生じる差を観測し、密度汎関数法 B3LYP/6・311++G(d,p)で計算したト ランス体とシス体の差スペクトルと比較した。電子励起状態計算では 2 つの緩和経路を検証した。 直接異性化に繋がる二重結合のねじれに沿ったポテンシャル障壁は、C=C の二面角の角度を変化 させて CIS 法による部分最適化を行い、CIS(D)/aug-cc-pVDZ を用いて計算した。同様に、S1(nn\*) から hnr\*に構造変化するときのそれぞれのエネルギーを CIS(D)/aug-cc-pVDZ で計算し、線形補 間することで内部転換座標に沿ったポテンシャル障壁を見積もった。 [結果] ジェット冷却した桂皮酸メチル誘導体の電子スペクトルと測定された S<sub>1</sub>(mm\*)の寿命を図 3 に示す。(a) MC、(b) 2HMC、(c) 3HMC の S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>バンドオリジンの寿命はそれぞれ 11 ns、14 ns、 29 ns であり、蛍光放出による緩和が主要な経路となっている。一方、(d) 4HMC は寿命が 9 ps と非常に短く、無輻射緩和速度が促進されている。これらの結果は、電子励起状態ダイナミクス が置換基による影響を受けていることを示唆しており、光異性化の割合も異なると考えられる。



図 3: (a) MC、(b) 2HMC、 (c) 3HMC、(d) 4HMC のジ ェット冷却下で測定された 電子スペクトルと、それぞ れの吸収バンドに合わせて 得られた S1(nn\*)の寿命

MC のマトリックス単離実験の結果を図4に載せる。図4左(a)はマトリックス試料に紫外光を入 射する前の実験スペクトル、(b)と(c)はトランス体のMC で安定構造をとるコンフォマーの計算ス ペクトルである。これら2つのコンフォマーをボルツマン分布の比で足し合わせたスペクトル(d) は実験とよく一致するため、光照射前はトランス体のみが存在していることがわかる。密度汎関 数計算からバンドAとBは各コンフォマーのC-O伸縮振動モード、バンドCはC=C伸縮振動モ ード、バンドDはC=O伸縮振動モードと帰属した。図4右(a)に300 nmの紫外光をマトリック ス試料に入射した後の実験差スペクトル、(b)-(d)は計算したシス体とトランス体の赤外スペクト ルの差を示す。中でも(b)は実験で見られたC=C伸縮振動の差(C'とC)をよく反映しており、ト ランス→シス光異性化が起きていることを示している。電子励起状態の理論計算の結果およびそ の他の桂皮酸メチル誘導体の結果は当日議論する。



図4左:(a) 紫外光照射前の赤 外スペクトル、(b)-(c) 計算か ら得られたトランス体の赤外 スペクトル、(d) 2 つのコンフ ォマーを足した計算スペクト ル

図4右:(a)300 nmの紫外光照 射後の赤外差スペクトル、 (b)-(d)シス体とトランス体の 計算スペクトルの差

#### 参考文献

- [1] Chapple C. C. S.; Vogt T.; Ellis B. E.; Somerville C. R. The Plant Cell, 1992, 4, 1413.
- [2] Schauder S.; Ippen H. Contact Dermat. 1997, 37, 221.
- [3] Pattanaargson S.; Limphong P. Int. J. Cosmet. Sci. 2001, 23, 153.

低温アルゴンマトリックス中に単離したチアゾールの光化学反応 (農工大院工<sup>1</sup>, 農工大院 BASE<sup>2</sup>) 〇宮崎 淳<sup>-1</sup>、宮川雅矢<sup>2</sup>, 滝山博志<sup>-1</sup>, 中田宗隆<sup>-2</sup>

Photoreaction mechanism of thiazole isolated in low-temperature argon matrices (Inst. of Eng.<sup>1</sup> and Graduate School of BASE<sup>2</sup>, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.) OJun Miyazaki<sup>1</sup>, Masaya Miyagawa<sup>2</sup>, Hiroshi Takiyama<sup>1</sup>, Munetaka Nakata<sup>2</sup>

【序】チアゾール (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS) は、シクロペンタジエン (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) と同様な五員環骨格を有し、構造中に窒素と硫黄を一つずつ含む複素環化合物である。この骨格は、ビタミン B1などの生体化合物でよく見られる構造である。チアゾールの光化学反応に関しては、メチル基やフェニル基が置換したチアゾール誘導体におけるイソチアゾール骨格への異性化反応や、イソチアゾール (誘導体を含めて)からチアゾールへの光異性化反応が知られているが、溶液中のチアゾールの光化学反応は進行しない事が報告されている [1]。また、低温マトリックス単離法を用いたチアゾールの光化学反応に関する研究報告例は無い。我々はこれまで、低温マトリックス単離したシクロペンタジエン [2]、ベンゼン、フェノール誘導体などの環状有機化合物の光化学反応に関する研究を進めてきた。本研究では、アルゴンマトリックス中にチアゾールを単離・捕捉し、紫外光照射により生成する化学種の構造と安定性を赤外分光法により検討する事を目的として実験を行った。



【実験】チアゾール (TCI, purity > 98.0%) は使用前に脱気生成を行い、ガスライン中でアル ゴンガスと混合したものを使用した。閉サイクル型 GM 冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板 を試料生成面とし、チアゾール/Ar 混合試料を 30~40 分間、低温基板上に吹き付ける事で低 温マトリックス単離試料を作成した。この試料に、超高圧水銀灯の光を照射し、光化学反応 生成物をフーリエ変換赤外分光器により測定した。観測された化学種の帰属を行うため、密 度汎関数法 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) を用いて予測される化学種の構造最適化を行い、振動数解 析を行った。振動数解析の結果と観測された赤外吸収スペクトルの比較から、光化学反応生 成物を同定した。

【結果および考察】低温アルゴンマトリックス中に単離したチアゾールの赤外吸収スペクトルでは、得られた吸収ピークの線幅が溶液のスペクトルと比較して細くなっている事、また密度汎関数法による結果と良い一致が見られる事から、チアゾールが低温アルゴンマトリックス中に捕捉・単離されたと考えられる。吸収強度が大きいピークは795.6 と 862.4 cm<sup>-1</sup> に観測され、それぞれ C-H 面外変角と呼吸振動と帰属した。3097 や 3144 cm<sup>-1</sup> 付近には C-H 伸縮振動が観測されたが、1800~2200 cm<sup>-1</sup> 付近には大きな吸収が観測されなかった。

Fig.1 に、超高圧水銀灯を用いて3 分間紫 外光照射した際の赤外吸収差スペクトルを示 す。上に伸びるのが紫外光照射による生成物、 下が反応物である。3 分という短い照射時間 の間に、1484 と 1043 cm<sup>-1</sup>のチアゾールの吸 収が減少し、新たに 2113, 1591, 1013 cm<sup>-1</sup> に 吸収が観測された (Fig. 1a)。チアゾールの異 性体であるイソチアゾールの吸収は、観測さ れたピーク位置とは一致しない。また、2100 cm<sup>-1</sup>の領域はチアゾール骨格では吸収が無 い事から、チアゾールからイソチアゾールへ の異性化反応が進行したのではなく、紫外光 照射によるチアゾールの新規化学種生成反応 が起こったと考えられる。DFT 計算を用いて 検討した結果、これらのピークを、チアゾー ルが開環した syn-2-isocyano-ethenethiol (syn-2) に帰属した (Fig. 1b)。5 分間程度の短い照射 時間では、この他のピークはほとんど観測さ れなかった。また、色ガラスフィルターを用いて波

長が 280 nm 以上の光を長時間照射してもスペクト ルに変化は見られない事から、*syn-2*は、超高圧水銀 灯の 200 < λ/nm < 280 の光により生成したと考えら れる。

Fig. 2 は、超高圧水銀灯を用いて紫外光を 10 分 (a), 45 分 (b), 180 分 (c) 照射した際の低温マトリ ックス単離したチアゾールの赤外吸収差スペクトル である。10 分間照射した際には (Fig. 2a)、2113 cm<sup>-1</sup> の syn-2 の吸収の他に、2116, 2132, 2151, 2157 cm<sup>-1</sup> に新たな吸収が観測された。また、45 分 以上の照 射で、はじめに見られた syn-2 (2113 cm<sup>-1</sup>) の吸収は 減少を始め、2151, 2157 cm<sup>-1</sup> の吸収強度が増大した (Fig. 2b,c)。観測されたピークと DFT 計算の結果を 比較すると、2116 cm<sup>-1</sup> は syn-2 の異性体である *anti-*2-isocyano-ethanethial (*syn-*3 と *anti-*3)、2132 cm<sup>-1</sup> は 2-thiirane-carboisonitrile (4) と帰属した (Fig. 2d)。

#### 【参考文献】

[1] J. P. Catteau, et al., J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.1018 (1969)

[2] J. Miyazaki, et al., J. Mol. Struct. 692, 145 (2004)



isolated in solid argon matrices (after irradiation for 3 minutes minus after deposition).
(b) Calculated spectrum of thiazole (1) (negative) and *syn*-2-isocyaono-ethenethiol (*syn*-2) (positive)

using UB3LYP/aug-cc-pVTZ.



Fig. 2 Difference IR spectra of thiazole isolated in solid argon matrices at 10 K. An each spectrum was subtracted after irradiation using super high-pressure mercury lamp from after deposition of matrix-isolated thiazole. Irradiation time was (a) 10 min, (b) 45min, and (c) 180 min, respectively. (d) Calculated spectral pattern of photoproducts of thiazole using UB3LYP/aug-cc-pVTZ.

# 分子内回転を有したアニソール類のペニングイオン化反応

(電通大院情理工<sup>1</sup>、富山大理<sup>2</sup>)〇石黒 勇希<sup>1</sup>,太田 昌宏<sup>1</sup>,山北 佳宏<sup>1</sup> 林 直人<sup>2</sup>

### Penning ionization of anisole analogues having intramolecular rotation

(Univ. of Electro-Communications)

#### OYuki Ishiguro, Masahiro Ota, Yoshihiro Yamakita, Naoto Hayashi

【序】α位にカルコゲン原子を有するアニソール類 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XCH<sub>3</sub>(X=O,S,Se)の分子構造は、C(sp<sup>2</sup>)-X の結合の内部回転により planar 構造と vertical 構造の 2 つの回転異性体に分かれる(図 1)。これま でに実験、理論の両面から研究が行われており planar 構造と vertical 構造のエネルギー差

Δ*E=E*(p)-*E*(v)はアニソール 12.3 kJ mol<sup>-1</sup>、チオアニソール 2.03 kJ mol<sup>-1</sup>、セレノアニソールは自由回転と求められている[1-4]。本研 究では、分子内回転に伴う電子分布の変化を調べることを目的と し、磁気ボトル効果を利用した高感度ペニング電子分光スペクト ル(PIES)を測定した。He I 光電子スペクトル(UPS)および量子化学 計算と比較することにより分子軌道の帰属を行い、PIES 強度か

図 1 planar 構造と vertical 構造 ら表面電子分布に関する研究を行った。

【実験と計算】ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起ビーム源とクエンチランプ で生成した準安定励起原子 He\*(2<sup>3</sup>S)ビームを標的分子に衝突させた後、磁気ボトル効果により 4π立体角すべての電子について捕集した。得られた PIES の強度は、分子表面外部に露出した電 子密度について注目した Exterior Electron Density (EED)モデルに基づく計算と比較した[5]。イオ ン化エネルギーの計算には、多体電子相関の効果が含まれる外価グリーン関数法(OVGF)計算を 用いた。

【結果と考察】図 2~4 に観測した (a) He I UPS と (b) He<sup>\*</sup>(2<sup>3</sup>S) PIES に加えて(c) planar 構造、(d) vertical 構造について EED 計算 で計算された PIES スペクトルをそれぞれ示す。また EED 計算の バンド強度は PIES 強度に対応する。

図 2 のアニソールの実測の (a) UPS と(b) PIES において、バン ド1,2,4 はπ軌道由来のイオン化、一番強いピークを示したバンド 7 付近は環とメトキシ基に広がるπ軌道とσ軌道に由来するバン ドであると帰属される。

(b) PIES と(c),(d) EED 計算を比較すると planar 構造のものに類 似していることがわかる。特に HOMO 付近のバンドの形状は 2 (d) EED vertical つの回転異性体で全く異なるため両者を明瞭に区別することが できる。(d)で Electron Energy =9 eV 付近に計算されるバンドが(b) で全く観測されないことから、vertical 構造の寄与はないといえる。オン化スペクトルと EED 計算



の比較



図3のチオアニソールの場合もバンド1,2,6 はπ軌道由来のイオン化、一番強いピークを示した10バンド付近はチオール基に広がるπ軌道とσ軌道の重なりであると帰属される。(b) PIESと(c),(d) EED 計算を比較すると(c) planar 構造の計算結果とほとんど一致した。アニソール及びチオアニソールの結果はこれまでの実験及び計算の結果と一致する[2,4]。

図 4 のセレノアニソールの(b) PIES はバンド 1,2,7 がπ軌道由来のイオン化である。(b) PIES と (c),(d) EED 計算を比較すると(d) vertical 構造の計算結果と類似していることがわかる。これはこ れまでの通説と逆の結果である。しかし特にバンド 1~3 及びバンド 4~6 の形状は(d)の vertical 構造の EED 計算でしか説明できない。

実験の結果セレノアニソールのみ vertical 構造になるという事実は、planar 構造と vertical 構造 のエネルギー差 $\Delta E = E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{v})$ が O→S→Se になるにつれて小さくなるということに起因しており カルコゲン原子を介した側鎖と環の相互作用が変化していることを反映している。



(b) He\*(2<sup>3</sup>S) PIES  $1(\pi)$   $7(\pi)$   $1(\pi)$  6  $7(\pi)$   $1(\pi)$   $1(\pi)$  6  $7(\pi)$   $1(\pi)$   $1(\pi)$  1(

Ionization Energy / eV 6 8 10 12 14 16

(a) He I UPS

Se CH<sub>3</sub>

7(π`

図 3 チオアニソールのペニングイオン化ス ペクトルと EED 計算の比較

図 4 セレノアニソールのペニングイオン化 スペクトルと EED 計算の比較

【参考文献】

- [1] N. M. Zaripov, Zh. Strukt. Khim. 17, 741 (1976).
- [2] H. M. Seip and R. Seip, Acta Chem. Scand. 27, 4024 (1973).
- [3] V. M. Bzhezovski and E. G. Kapustin, Russ. J. Org. Chem. 38, 564 (2002).
- [4] Y. Yamakita, Y. Isogai, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 124, 104301 (2006).
- [5] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, J. Am. Chem. Soc. 105, 4555 (1983).

# 解離生成物の全自由度測定による ニトロメタンの多経路光解離反応の動力学的研究 (広島大院・理)〇住田 聖太、山崎 勝義、高口 博志

# Dynamics study of the multichannel photodissociation of nitromethane by the measurement of all degrees of freedom of the photofragments

(Hiroshima Univ.) OMasataka Sumida, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

ニトロアルカン(R-NO<sub>2</sub>)の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に帰属される紫外領域の解離性吸収帯(190-230 nm)は、-NO<sub>2</sub>部位に局在化した光励起に起因する。この局在化した電子遷移の性質のため、全ての R-NO<sub>2</sub>は類似した光解離機構を示すことが予測されている。そのため、R-NO<sub>2</sub>の中で最も単純な構造をもつニトロメタン(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)の解離メカニズムを解明することは、ニトロ化合物の光化学過程を理解する上で重要な指標となる。これまでに CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>の 193 nm 光解離実験[1]によって、異なる電子励起状態の NO<sub>2</sub>を生成する 2 つの C-N 結合解裂経路が提案された。

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(1^2B_2) \rightarrow CH_3 + NO(X^2\Pi_{\Omega}) + O(^3P_J)$$
(1)

 $CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3 + NO_2(2 \ ^2B_2) \xrightarrow{+h\nu} CH_3 + NO(A \ ^2\Sigma^+) + O(^3P_J)$ 

(2)

これに対し、近年の理論研究[2][3]では、(2)の NO<sub>2</sub>(2<sup>2</sup>B<sub>2</sub>)の生成がエネルギー的に禁制である こと、NO(A)が NO<sub>2</sub>生成物の光解離で生成できないこと、さらに、ππ\*状態(S<sub>3</sub>)からの電子緩和 が効率的に進行し、より低エネルギーの電子状態(S<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>0</sub>)から C-N 結合解裂以外の多様な解 離経路が開くことが予測された(図 1)。本研究では、CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>の光解離ダイナミクスを解明す るために、主な解離フラグメントである CH<sub>3</sub>、NO(X, A)、O(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)原子の内部状態分布測定およ び内部状態を選別した散乱分布画像観測を行い、全自由度の運動エネルギー分布を決定した。 0.1% CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/He 気体試料をピエゾ素子駆動型パルスバルブによって高真空チェンバー内に 噴出し、超音速分子線を発生させた。この分子線に YAG レーザーの第5高調波(213 nm)を照

射し、解離フラグメント(CH<sub>3</sub>、NO(*X*, *A*)、O(<sup>3</sup>*P*<sub>J</sub>)原子)を発生させた。CH<sub>3</sub>とO(<sup>3</sup>*P*<sub>J</sub>)原子は、3*p* Rydberg 状態を経由した[2+1]共鳴多光子イオン化(REMPI)法によりイオン化検出を行った。さ らに、円偏光を検出光として用いることで、回転状態選別した CH<sub>3</sub>の散乱分布の観測に成功



図 1. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 光解離反応のエネルギーダイアグラム

分布を示した。これは、電子励起が-NO2部位に局在化し たππ\*状態からの解離ダイナミクスの性質を反映してい る。CH3の速度分布は以前の報告と同様に低速・高速の 2成分をもち[4]、それぞれ等方的、レーザー偏光方向に 対して垂直方向に強く分布した散乱角度分布を示し た。これは、CH3には2つの異なる生成起源が存在する ことを示している。さらに CH<sub>3</sub>(v=0)の回転状態を選別 した速度分布測定(図2(上))から、低速成分の割合が回 転準位の上昇に伴って減少することが明らかになっ た。振動基底状態の NO(v=0)は、等方的な角度分布をも つ低速・高速の2成分の速度分布を示し、低速成分の割 合は CH<sub>3</sub> と同様に回転準位の上昇に伴って減少した(図 2(下))。さらに、振動励起状態の NO(v=1, 2)は NO(v=0) と比較して高回転励起状態に分布しており、その散乱 分布は高速成分のみからなる単一の速度分布を示し た。これらの結果は、低速 NO と低速 CH3 はともに高速



図 2. 回転状態選別した CH<sub>3</sub>(v=0)(上)、 NO(v=0)(下)の反跳速度分布

成分と比較して内部的に冷えた分布をしていることを表している。NO(A)の REMPI スペクト ルは複雑な振動・回転構造を示し、散乱分布は NO(X)の高速成分とほぼ一致した。また、O(<sup>3</sup>P) 原子の速度分布は主に低速・高速の 2 成分で構成されていた。高速成分は非常に大きな並進 エネルギーをもつことから、同一レーザーパルス内での二次光解離の生成物であることが示 唆された。

以上の実験結果は最近の理論研究の予測を支持しており、以下の解離経路が競合して CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>の光解離反応は進行していることを示唆している。

$$CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3 + NO_2(1^2B_2)$$
(3)

$$CH_3NO_2 + h\nu \rightarrow CH_3O + NO(X^2\Pi_{\Omega})$$
(4)

 $CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3NO + O(^3P_J) \xrightarrow{partially} CH_3 + NO(X^2\Pi_{\Omega}) + O(^3P_J)$  (5)

高速 CH<sub>3</sub> は C-N 結合解裂経路(3)、高速 NO は CH<sub>3</sub>O 生成経路(4)、低速 O(<sup>3</sup>*P*)原子は CH<sub>3</sub>NO 生 成経路(5)にそれぞれ帰属できる。内部的に冷えた振動・回転状態分布をもつ低速 CH<sub>3</sub> と低速 NO は、全分配可能エネルギーが 11 kJ mol<sup>-1</sup> と小さい段階的な三体解離反応経路(5)に帰属で きる。また、高速 O(<sup>3</sup>*P*)原子は(3)で生成した NO<sub>2</sub> の二次光解離によって生成していると考え られる。高速 NO(*A*)に関しては、以前の報告[2]で提案された(2)の経路への帰属がエネルギー 的に禁制であり、NO(*X*)の高速成分と類似した散乱分布を示したことから、光解離反応の直接 生成物ではなく、高速 NO(*X*)の偶発的な共鳴励起( $A \leftarrow X$ )によって生成している可能性が示唆 された。

#### 参考文献

[1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, J. Chem. Phys. 96, 237 (1992).

- [2] J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto, J. Chem. Phys. 122, 084324 (2005).
- [3] M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 140, 244310 (2014).
- [4] Y. Kohge, T. Hanada, M. Sumida, K. Yamasaki, and H. Kohguchi, Chem. Phys. Lett. 556, 49 (2013).

# ハロアルカンの炭素–ハロゲン結合への金原子負イオンの挿入 (東大院理<sup>1</sup>, 京大ESICB<sup>2</sup>)○村松悟<sup>1</sup>, 小安喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

#### Insertion of atomic gold anion into carbon-halogen bond of haloalkanes

(The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) O Satoru Muramatsu<sup>1</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序論】近年,金ナノ粒子・クラスターが,Ullmann反応などの炭素-炭素結合形成反応に対して触媒活性を示すことが明らかになってきた[1]。銅などの均一系触媒によるUllmann反応は ハロゲン化アリールへの酸化的付加により開始することが知られており,金クラスターの場 合にもハロゲン化アリールの解離吸着を契機とする反応機構が理論計算により提案されてい る。金クラスターによるC-X結合の活性化機構の解明に向けた第一歩として,最も単純な系 である金原子負イオン(Au<sup>-</sup>)とハロアルカンとの反応を質量分析・光電子分光および密度汎関 数法(DFT)計算により調べたところ,新しい活性化経路を見出した。

【実験・計算方法】質量分析・光電子分光[2] まず、5-10気圧のヘリウムガス中で、金ディスクに対してNd:YAGレーザーの第2高調波(532 nm)を集光してAu<sup>-</sup>を生成した。次に、生成したAu<sup>-</sup>を反応セルに導入し、ハロアルカン(CH<sub>3</sub>IおよびC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I)蒸気と反応させた。負イオン反応生成物を飛行時間型質量分析計によって検出した。さらに、質量選別した生成物に対してNd:YAGレーザーの第3または第4高調波(355,266 nm)を照射し、磁気ボトル型光電子分光計を用いて光電子スペクトルを得た。

**DFT計算** 得られた生成物の構造および生成過程の反応経路をDFTに基づいて計算した。汎 関数としてB3LYPを,基底関数としてLanL2DZ (Au, I),および6-31+G(d,p) (C, H)を用いた。 様々な初期構造から構造最適化の結果得られた構造に対して,振動数解析によって安定構造 であることを確認した。各安定構造に対して垂直電子脱離エネルギー(VDE; vertical detachment energy)を計算した。また,遷移状態(TS)への構造最適化および固有反応座標(IRC) 計算により,反応物(Au<sup>-</sup>とハロアルカン)から生成物に至る反応経路を求めた。計算には Gaussian 09およびGRRM (Global Reaction Route Mapping)パッケージ[3]を用いた。

【結果・考察】Au<sup>-</sup>とCH<sub>3</sub>Iを反応させて得られた質量スペクトルを図1に示す。反応によって Au<sup>-</sup>のピークが消失し,Au<sup>-</sup>,Au<sup>-</sup>などとともに,反応物の付加体に相当するAuCH<sub>3</sub>I<sup>-</sup>が検出 された。付加体AuCH<sub>3</sub>I<sup>-</sup>の光電子スペクトルを測定したところ,3本のピーク(A – C)が検出さ

れた(図2)。ピークA, Bの電子束縛エネルギーをそ れぞれ2.45, 3.96 eVと求めた。一方, Cについては 低速の光電子の検出感度が低いため, 定量的な解析 を行わなかった。図3にAuCH<sub>3</sub>I-の3種類の安定構造 (1-3)と相対的なエネルギーを示す。構造1ではAu<sup>-</sup> がCH<sub>3</sub>IのIとの間に結合を形成しているのに対し, 構造2はΓとCH<sub>3</sub>Auからなるイオン-分子錯体とみな すことができる。最安定構造3は, AuがCH<sub>3</sub>IのC-I 結合に挿入した構造をもつ。また, 反応経路探索の



図 1. Au と CH<sub>3</sub>Iの反応前後の質量スペクトル。

結果,反応物からそれぞれの安定構造への反応経路 は,以下のように説明できることがわかった。構造 1および2は,それぞれAu<sup>-</sup>がCH<sub>3</sub>IのI側およびC側か ら近づくことで形成される。特に2の形成過程では, AuからCH<sub>3</sub>Iへの電荷移動と結合の組み替えが協奏 的に進行することから,S<sub>N</sub>2型の求核置換反応であ るとみなすことができる。構造2からはさらに,「 とCH<sub>3</sub>Auへの解離経路よりもエネルギー的に低い 遷移状態を経由してI<sup>-</sup>がAu側に回り込み,構造3を

形成する経路が見出された。1-3のVDEの計算値(VDE<sub>cale</sub>)を図3 に併せて示す。光電子スペクト ルの主要ピークBは最安定構造3 に帰属される。ピークAは1また は飛行中に単分子解離により生 成したAul-に帰属される。

Au<sup>-</sup>がハロアルカンに対する S<sub>N</sub>2反応を経てC-X結合に挿入さ れる機構を検証するために, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Iを用いて反応に対する 立体効果を調べた。図4に, AuC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sup>-</sup>の光電子スペクトル を示す。2.77, 3.83 eVの電子束縛

エネルギーをもつ2本のピーク(D, B')が観測された。 ピークB'は、安定性およびVDE値より、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Iの C-I 結合にAuが挿入した構造に帰属できる。一方、 ピークDはS<sub>N</sub>2反応の初期段階に生成するAu<sup>-</sup>と C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Iのイオン-分子錯体に帰属した。このイオ ン分子錯体の生成は、S<sub>N</sub>2反応経路において立体的 な要因による活性化障壁が生じることを表してお り、計算結果と矛盾しない。以上のように、本研究 によってAu<sup>-</sup>がS<sub>N</sub>2反応を経てハロアルカンのC-X 結合を切断し、最終的にC-X結合に挿入されること が明らかになった。



Electron binding energy (eV) 図 2. AuCH<sub>3</sub>「の光電子スペクトル。表には A, B の電子束縛エネルギー値および帰属を示した。



図 3. AuCH<sub>3</sub>「の最適化構造および生成物から至る反応経路。黄: Au, 紫: I,黒:C,白:Hを表す。結合距離はÅで表しており、括弧中には NBO 電荷を示した。点線は IRC を表し、一部経路中の適当な構造を参考のた めに記した。表には各安定構造に対する VDE の計算値を示した。



図 4. AuC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sup>-</sup>の光電子スペクトル。各ピーク の帰属にあたる構造と VDE の計算値を併せて示 した。

【参考文献】[1] Li, G. et al. Nanotechnol. Rev. 2012, 2, 529. [2] Watanabe, T.; Tsukuda, T. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 6664. [3] Ohno, K.; Maeda, S. Chem. Phys. Lett. 2004, 384, 277.

【謝辞】東北大学の大野公一名誉教授には、GRRMパッケージをご提供頂き、その利用に関 して貴重なご助言を多く頂きました。ここに感謝の意を表します。

#### 反射型飛行時間質量分析計を用いた

## Mg<sup>+</sup>-ハロゲン化メチル気相錯体イオンの光解離イオン画像観測

(東北大院理) 〇奥津賢一、山崎謙一郎、大下慶次郎、美齊津文典

# Ion imaging study of fragment ions from Mg<sup>+</sup>-methyl halide complex ion using a reflectron mass spectrometer

(Tohoku Univ.) OKenichi Okutsu, Kenichiro Yamazaki, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】 金属を含むクラスターイオンの光解離はこれまで広く研究されてきた。我々のグループで は Mg<sup>+</sup>とハロゲン化メチルの1対1 錯体イオンの光解離実験を、飛行時間質量分析計を用いて行 った[1]。その結果、解離光の偏光方向に遷移双極子モーメントの向きを配列させた錯体イオンか ら放出された解離イオンが観測され、その速い光解離過程が明らかとなった。

光解離や光電子分光実験などで生成したイオンや電子の速度分布と放出角度分布を同時に計 測する方法の一つに画像観測法があり、近年広く適用されている。しかしながら、光解離生成物 の画像観測実験では中性種を光解離・光イオン化して検出した研究例が多い。我々は反射型飛行 時間質量分析計(リフレクトロン)と画像観測装置を組み合わせて、質量選別したクラスターイ オンの光解離生成物の速度・角度分布を画像によって観測する装置を新たに開発した[2,3]。

本研究では反射型飛行時間質量分析計を用いて、Mg<sup>+</sup>XCH<sub>3</sub> (X = F, Br)錯体イオンからの紫外光 解離イオンの分布を画像観測した。特に、量子化学計算を用いて得られた解離ポテンシャルエネ ルギー曲線に基づいて、解離過程を詳細に議論した。

【実験】 反射型飛行時間質量分析計と画像観 測装置を組み合わせた装置(図 1)を用いた。 パルスバルブから噴射した CH<sub>3</sub>X/He 混合ガス と、レーザー蒸発法で生成した Mg<sup>+</sup>を反応させ て、親イオン Mg<sup>+</sup>XCH<sub>3</sub> (X = F, Br)を含むクラ スターイオンを生成した。クラスターイオンは パルス電場により約 1 keV に加速された。飛行 時間により質量選別されたイオンに直線偏光 の解離光(Nd:YAG レーザーの第四高調波, 266



nm, 4.66 eV)を照射して光解離を行った。解離イオンはリフレクトロンにより質量選別し、蛍光ス クリーン付マイクロチャンネルプレート(MCP)検出器により検出した。最終的に、得られる蛍光 画像を CCD カメラで積算して観測した。観測画像は p-BASEX プログラム[4]を用いて三次元に再 構築して断層像とし、それをもとに解離イオンの放出角度分布と速度分布の情報を得た。

さらに、解離過程を詳細に議論するため量子化学計算を行った。具体的には Gaussian09 を用い て、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)により励起状態の計算を行った。Mg<sup>+</sup>FCH<sub>3</sub>の光解離では解離 イオンとして MgF<sup>+</sup>を観測したことから、F-C 間の距離を変化させて TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ レベ ルでポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また、Mg<sup>+</sup>BrCH<sub>3</sub>からは BrCH<sub>3</sub><sup>+</sup>を解離イオン として観測した。そこで、Mg-Br 間の距離を変化させて TD-M06-2X/aug-cc-pVTZ レベルでポテン シャル曲線を計算した。 【結果と考察】 図 2(a), (b)に Mg<sup>+</sup>FCH<sub>3</sub> からの 解離イオン MgF<sup>+</sup>の観測画像を示す。画像はイ オンビームの進行方向(Z)に対して、解離光の 偏光方向(E)を変化させて得られた。図 2(b)の 画像から断層像を再構築して、速度分布と、角 度分布の指標となる異方性パラメータ  $\beta$ を得 た。その結果、最確並進エネルギーは 0.58 eV となり、異方性パラメータは  $\beta$ = 1.09 と決定さ れた。

図3にF-C間の距離を変化させた  $Mg^+FCH_3$ のポテンシャルエネルギー曲線を示す。解離イ オン $MgF^+$ は、 $C_{3v}$ 対称性を持つ $Mg^+FCH_3$ が4.66 eVの光子により $Mg^+$ の3sから $3p_z$ へ電子遷移 ( $2^2A_1 \leftarrow 1^2A_1$ の励起に対応)した後に、ほぼ解 離性のポテンシャルを経由して生成したこと が分かった。ここで、z軸はMg-F結合軸と平 行な向きである。

図 2(c), (d)に  $Mg^+BrCH_3$  からの解離イオン BrCH<sub>3</sub><sup>+</sup>の観測画像を示す。 $MgF^+$ の場合と同様 に図 2(d)から速度分布と異方性パラメータを 得た。その結果、最確並進エネルギーは 0.59 eV、 異方性パラメータ $\beta = 1.08$  と決定した。  $Mg^+BrCH_3$ の電子基底状態では、Mgに正電荷 が局在化している。このため BrCH<sub>3</sub><sup>+</sup>の生成に おいて、解離ととともに電荷移動が起きてい



図 2. 観測画像 (a)  $MgF^{+}(E // Z)$ , (b)  $MgF^{+}(E \perp Z)$ , (c)  $BrCH_{3}^{+}(E // Z)$ , (d)  $BrCH_{3}^{+}(E \perp Z)$ .



図 3.  $Mg^+FCH_3$ の F-C 結合間距離に対するポテ ンシャルエネルギー曲線。

る。TD-DFT 計算で得られた Mg<sup>+</sup>BrCH<sub>3</sub>のポテンシャル曲線から、4.66 eV の光子により Mg<sup>+</sup>の 3s から 3p への電子遷移を起こした後に、解離性のポテンシャルを経由して Mg と BrCH<sub>3</sub><sup>+</sup>に解離す る経路を見出した。この解離性ポテンシャルは Br の 4p 軌道から Mg の 3s への電子遷移に対応し ているが、電子基底状態からの遷移の振動子強度が極めて小さいため、直接励起される可能性は 低いと考えられる。この過程は速い解離および電荷移動を含むという実験結果と矛盾しない。

なお、著者らはさらに観測画像の分解能を向上することを目標として、直線上に反射電極を二 組配置した新たな画像観測装置の開発を現在進めている[5]。

[1] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno, J. Chem. Phys. 125, 094310 (2006).

[2] H. Hoshino, Y. Yamakita, K. Okutsu, Y. Suzuki, M. Saito, K. Koyasu, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **630**, 111 (2015).

[3] K. Okutsu, K. Ohshimo, H. Hoshino, K. Koyasu, and F. Misaizu, Chem. Phys. Lett. 630, 57 (2015).

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

[5] K. Fujimoto, Y. Nakashima, K. Yamazaki, K. Okutsu, M. Nakano, K. Ohshimo, and F. Misaizu, 第9回 分子科学討論会, 1P001 (2015).

## プロトン移動反応を用いた気相生体分子イオンの構造と反応に関する研究

(横市大院生命ナノシステム科学)〇野々瀬 真司,磯野 英雄,秋山 寛貴,谷村 大樹,宮澤 雅人

### Proton Transfer Reactions of Biomolecular Ions in the Gas Phase

(Yokohama City University) OShinji Nonose, Hideo Isono, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura and Masato Miyazawa

【序】気相中で孤立状態にあるペプチドの多電荷イオンと、種々のアミン等の H<sup>+</sup>親和力の大きな気体分子との衝突反応に関して研究した。気相中の衝突反応による、H<sup>+</sup>移動の反応速度をひとつの指標として、生体分子の集団的な挙動を素過程に分解することによって、孤立状態にあるペプチドイオンの立体構造と反応に関して詳細に検討した。

【実験方法】研究の遂行には、自作のエレクトロスプレーイオン化法(ESI)を用いた二重質量分析・ 衝突反応装置を用いた。ESI法によって孤立状態にあるペプチドの多電荷イオン、[M + zH]<sup>z+</sup>、を生 成させた。四重極質量分析計(QMASS)において、特定の電荷数のイオンを選別した後、温度可変 の衝突反応セルに導いた。衝突反応セルに一級アミン、二級アミン、ピリジン類、ジアミン等の気体

分子を He とともに導入した。イオ ンと気体分子とを衝突させ、H<sup>+</sup>移 動反応を誘起した。飛行時間型 質量分析計(TOF-MS)において、 H<sup>+</sup>移動反応によって生成したイ オン種を質量分析し、検出した。 得られた質量スペクトルのイオン 強度から、H<sup>+</sup>移動の絶対反応速 度を算出した。特に衝突反応セ ルの温度を280 Kから460 Kま での範囲で変化させながら、H<sup>+</sup> 移動反応を観測し、反応速度の 温度依存性について調べた。

【結果と考察】図1に電荷数2 の substance P(Sbp)イオン、[Sbp + 2H]<sup>2+</sup>、と1,3-propyldiamine (Pda) とのH<sup>+</sup>移動反応の温度依 存性に関する質量スペクトルを示 す。(A)は全てのイオンが QMASS を透過した場合、(B)は電 荷数 z が 2 のイオンのみを QMASS において選別した場合、(C)~(I)



**Figure 1.** Proton transfer of  $[Sbp + 2H]^{2+}$  reacted with Pda at various temperature.

は衝突反応セルに Pda を導入し て、H<sup>+</sup>移動反応を誘起した場合 をそれぞれ表す。(C)から(I)へ の順で、衝突反応セルの温度が 低下している。温度が 460 K から 310Kの領域では、温度低下に 伴って、H<sup>+</sup>移動反応の生成物で ある[Sbp + H]<sup>+</sup>の割合が低い値 で保たれていた。ところが、310K から286 K の領域では、温度低 下に伴って[Sbp + H]<sup>+</sup>の生成す る割合が急激に増加した。それと 同時に、親イオンと標的分子との 複合体である[Sbp·Pda + 2H]<sup>2+</sup>、 の生成する割合も増加した。この ように衝突反応セルの温度変化 に伴って親イオン・生成物イオン の強度が大きく変化した。親イオ ン・生成物イオンの強度比から H<sup>+</sup>移動の絶対反応速度を算出する と、310K付近を境にして劇的に変 化した。



**Figure 2.** Proton transfer of  $[AngI + 2H]^{2+}$  reacted with Pda at various temperature.

図 2 に電荷数 2 の angiotensin I (AngI)イオン、[AngI + 2H]<sup>2+</sup>、と 1,3-propyldiamine (Pda) との H<sup>+</sup> 移動反応の温度依存性に関する質量スペクトルを示す。(A)は全てのイオンが QMASS を透過した 場合、(B)は電荷数 z が 2 のイオンのみを QMASS において選別した場合、(C) ~ (I)は衝突反応セ ルに Pdaを導入して、H<sup>+</sup>移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から(I) への順で、衝突反応 セルの温度が低下している。温度が 460 K から 320 K の領域では、温度低下に伴って、H<sup>+</sup>移動反応 の生成物である[AngI + H]<sup>+</sup>の割合が高い値で緩やかに増加した。ところが、320 K から 286 K の領 域では、温度低下に伴って[AngI + H]<sup>+</sup>の生成する割合が急激に減少した。それと同時に、親イオン と標的分子との複合体である[AngI·(Pda)<sub>n</sub> + 2H]<sup>2+</sup>、(n = 1 - 3)、の生成する割合が増加した。H<sup>+</sup>移動 の絶対反応速度を算出すると、320 K 付近を境にして劇的に変化した。以上の結果から、[Sbp + 2H]<sup>2+</sup>や[AngI + 2H]<sup>2+</sup>の立体構造が 310 – 320 K 付近を境にして大きく変化すること、および H<sup>+</sup>移動 の反応過程が複合体形成によって促進あるいは抑制されることが分かった。

#### References

- [1]. S. Nonose, T. Okamura, K. Yamashita and A. Sudo, Chem. Phys., 419 237-245 (2013).
- [2]. S. Nonose, K. Yamashita, A. Sudo, and M. Kawashima, Chem. Phys., 423 182-191 (2013).
- [3]. S. Nonose, K. Yamashita, T. Okamura, S. Fukase, M. Kawashima, A. Sudo and H. Isono, *J. Phys. Chem. B*, **118** 9651–9661 (2014).

## I+HI 反応の遷移状態分光スペクトルシミュレーション

## 及び IMuI の振動結合

(埼玉大院・理工) 〇吉田崇彦, 佐藤和宇眞, 高柳敏幸

# Simulation of transition state spectra of the I + HI reaction and vibrational bonding in IMuI

(Saitama Univ.) 🔿 Takahiko Yoshida, Kazuma Sato, Toshiyuki Takayanagi

化学反応の遷移状態はポテンシャルエネルギー曲面の鞍点に相当し、安定な振動状態は存在しない. しかし、遷移状態付近に共鳴と呼ばれる準安定な振動状態が存在する場合がある. 二分子反応である  $H + LH' \rightarrow HL + H'(H,H': 重い原子, L: 軽い原子)は Heavy-Light-Heavy 反応と呼ばれ、1980 年代に理論的な面から広く研究されてきた. この反応は遷移状態領域で$ 

H…L…H'構造をとるが、その大きな質量差のために、H-H'が伸縮する対称伸縮振動とH-H'間を L が振動する反対称伸縮振動では時間スケールが大きく異なる.そのためH…L…H'が解離する 間にLが一時的に振動する共鳴現象が起こる.この共鳴を分光実験で直接観測するために、アニ オン分子の電子脱離を用いた遷移状態分光法がLineberger, Neumark などのグループによって 開発された.アニオン分子の電子脱離を用いた遷移状態分光法がある.この手法では、安定に存 在するアニオン分子の余剰電子を光で脱離させ、その脱離電子のエネルギーを測定する.このと き測定したい中性状態の遷移状態領域がアニオンからの光吸収過程のFranck-Condon 領域にあ る必要がある.

Neumark らによって Heavy-Light-Heavy 反応である I + HI 反応および I + DI 反応について, それぞれ IHI アニオン, IDI アニオンの電子脱離スペクトルが測定されている[1]. スペクトルは 共鳴によるシャープなピークを持ち,これらは過去のシミュレーションによる解析より,遷移状 態領域における共鳴構造 I…H…I の反対称伸縮振動に帰属されている.しかし,これらのシミュ レーションは半経験ポテンシャルエネルギー曲面に基づくものであり,定性的にスペクトルの特 徴を説明するにとどまっていた.

そこで本研究では *ab-initio* に基づくシミュレーションによって IH(D)I アニオンの電子脱離ス ペクトルの再現を試みた. ポテンシャルエネルギー曲面は中性, アニオンそれぞれについて高精 度な *ab-initio* 電子状態計算により作成した. また量子波束法により,中性のポテンシャルエネル ギー曲面上での波束とアニオンの波動関数との重なりから電子脱離スペクトルを計算した. 得ら れたスペクトルを Fig. 1 に示す. 黒線は今回シミュレーションしたスペクトルであり, 赤線の実 験のスペクトルを良く再現している. さらに, このことはポテンシャルエネルギー曲面の正確さ を示唆している.

また, IHI 系には Vibrational-bonding(振動結合)の存在が予測される. これはゼロ点振動エネ ルギーを考慮することにより,反応系のエネルギーよりも遷移状態のエネルギーが低くなる現象 で,約 30 年前から Manz, Clary, Connor らによってその存在が予想されていた. Vibrational-bonding 現象により,系は遷移状態に相当する分子構造をとり得る. 最近の研究では BrHBr 系の水素原子を軽い同位体であるミュオニウム(Mu)に置換した BrMuBr 系でその存在が 報告されている[2]. そこで H を Mu で置換した IMuI 系に関して計算を行ったところ, Fig. 2 に示すように最低振動状態の波動関数はポテンシャル上の遷移状態付近に局在化した. また IHI 系にはこのような現象は見られなかった. これは Vibrational-bonding に基づく IMuI 分子の存在 を理論的に示すものである.



Fig.1 実験のスペクトル(赤)とシミュレーションスペクトル(黒)の比較



Fig. 2 I-Mu-I における Vibrational-bonding の描像

[1] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* 92 5558. (1988).
[2] D.G. Fleming, J. Manz, K. Sato, T. Takayanagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 13706 (2014).

### 第一原理分子動力学計算によるエタン2価カチオンの水素スクランブリング

(東大院理)o中井 克典,加藤 毅,山内 薫

Hydrogen scrambling in ethane dication by first-principle molecular dynamics calculation (School of Science, The University of Tokyo) o Katsunori Nakai, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】部分的に重水素化したエタン CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub>に高強度の近赤外レーザーパルス(光強度  $I = 1.0x10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,中心波長 $\lambda$  = 800 nm,パルス幅  $\tau$  = 120 fs)を照射すると、2価の親カチオン CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub><sup>2+</sup>の生成を 経由して、3原子水素分子イオンが生成し、その生成量の比が、H<sub>3</sub><sup>+</sup>:H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>:HD<sub>2</sub><sup>+</sup>:D<sub>3</sub><sup>+</sup> = 8:43:43:6 となり、統計的比率 1:9:9:1 に近くなること、そして、3原子水素分子イオンの放出運動量ベクトルの角 度分布が、ほぼ等方的であることが報告されている[1]。これらの結果から、3原子水素分子イオンを放出 する2価カチオンの寿命は分子全体の回転の周期(~1.6 ps)よりも長く、その長い寿命の間に親イオン内 で水素スクランブリングが起きていると考えられている。

本研究では、CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub><sup>2+</sup>が生成した後に、その幾何学的構造がどのように時間変化するのか、そして、 その結果として、どのように H 原子と D 原子が混ざり合って3原子水素分子イオンを生成するのかを明ら かにするために、分子動力学計算によるシミュレーションを行った。

【GO 法による第一原理分子動力学計算】Eckert と Werner が提案したトラジェクトリーに沿って PES を構築する MD 計算手法[2]を改良し、5原子分子以上の多原子分子の MD 計算ができるように拡張した Geographical orienteering (GO)法[3]を用いてトラジェクトリーを計算した。イオンの幾何学的構造の時間 発展は速度ベルレ法を用いて求めた。時間刻み幅は 0.1 fs とし、最大 1 ps まで計算を行った。原子間距 離が 10 Å 以上離れたトラジェクトリーは解離が完了したとみなし計算を打ち切った。GO 法におけるグリッ ドサイズは全ての核の座標について 0.02 Å とした。量子化学計算の部分は Gaussian09 を用いて UB3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。また、2つのタイプの二重イオン化過程、すなわち、瞬間的な二重 イオン化と段階的な二重イオン化のそれぞれについて計算を行った。

瞬間的二重イオン化に対する初期配置は以下のように作成した。まず中性 CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>の電子基底状態 におけるゼロ点振動波動関数を調和振動子近似の下で求めた。そして、各原子核の位相空間内におけ る分布を再現するように Wigner 分布関数を用いて 1000 組の座標と速度の分布を求めた。次に一方のメ チル基を重水素化し、重水素化した水素の速度を $\sqrt{m_H/m_D}$ 倍にした。

一方、段階的二重イオン化では、パルス包絡線内で一価イオンへとイオン化後、幾何学的・電子的構造変形が起こり得る。本研究においては、段階的な二重イオン化における初期核配置は CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>+の電子基底状態を用いて、中性 CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>と同様の手続きで求めた。

【結果】まず、瞬間的な二重イオン化を仮定した場合に得られた CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub><sup>2+</sup>の解離経路とそのトラジェ クトリーの出現比率を表1の左カラムに示す。3原子水素分子イオンの生成比率は、H<sub>3</sub><sup>+</sup>: H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>: HD<sub>2</sub><sup>+</sup>: D<sub>3</sub><sup>+</sup> = 1.4: 4.2: 4.9: 1.3と計算され、実験結果を良く再現した。

そこで3原子水素分子イオンを放出するトラジェクトリーにおいて、2価の親カチオン内で水素移動のイベントが何回起きたかを解析したところ、1つの水素原子あたり最大4回、平均0.75回と見積られ、1つのイオンに含まれる6個の水素原子の総和では、最大13回、平均4.5回であった。また、水素原子がイオン内を移動する様子を追跡したところ、(i)水素原子が単独で移動する場合と(ii)2つの水素原子が水素

分子を作り、その水素分子が親イオンの周囲 を移動する場合が観察された(図 1)。経路(ii) のように、中性の水素分子が生成し、親イオ ンの周囲を移動する過程は、メタノール2価カ チオンのトラジェクトリー計算によっても得られ ており[4]、炭化水素分子の2価カチオンにお いて普遍的に存在する反応経路であることが 示唆される。

次に、段階的二重イオン化の場合のトラジ ェクトリー計算の結果を表1の右カラムに示 す。瞬間的な二重イオン化を仮定した場合と 同様に2価の親カチオン内でH2の生成が観 察され、3原子水素分子イオンの放出も見ら れた。一方、二重イオン化後1psを経た後 でも解離しないトラジェクトリーの出現比率 は、瞬間的な二重イオン化の場合の比率に 比べて3倍以上に増加する傾向が見られた。 この出現比率の増加は瞬間的な二重イオン 化との初期配置の相違を反映したものと考え られる。実測されている2価の親カチオンは、 主に1価の親カチオンを経由する段階的二重

表1. 二重イオン化過程で得られた CH<sub>3</sub>CD<sub>3</sub><sup>2+</sup>の解離 経路の種類と出現比率。

瞬間	間のイオン化	段階的イオン化 <sup>a</sup>
解離経路	%	%
$\text{CCD}_3^+ + \text{H}_3^+$	1.4	1.1
$CHCD_2{}^+ + H_2D^+ \\$	4.2	3.3
$CH_2CD^+ + HD_2^+$	4.9	2.2
$CH_3C^+ + D_3^+$	1.3	0.4
$CH_2CD^{3+} + H^+$	6.8	1.3
$CH_3CD^{2+} + D^+$	2.8	0.2
$\mathrm{CHCD}_3{}^{2+} + \mathrm{H}_2$	8.3	4.3
$CH_2CD_2^{2+} + HD$	9.2	8.9
$CH_3CD^{2+} + D_2 \\$	9.0	3.9
$\mathrm{CHCD}_3^+ + \mathrm{H}_2^+$	11.7	5.0
$CH_2CD_2{}^+ + HD^+$	12.3	8.1
$CH_3CD^+ + D_2^+$	8.6	4.6
$CH_{3}^{+} + CD_{3}^{+}$	0.1	0.5
$CH_2D^+ + CHD_2^+$	1.2	0.9
1 ps まで解離せる	۴ 16.8	52.4

a 540 本時点での結果。

イオン化過程によって生成されている可能性を示している。



図 1.  $CH_3CD_3^{2+}$ からの  $HD_2^+$ の放出。中性の水素分子が2価のイオンコアの周囲を移動後  $HD_2^+$ が放出される。大きい黒球が C 原子、小さい青球は H 原子、小さい白球は D 原子を表す。

#### 【参考文献】

[1] R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.-M. Weitzel, K. Hoshina, K. Yamanouchi, J. Chem. Phys. 136, 204309 (2012).

[2] F. Eckert, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 302, 208-214 (1999).

[3] K. Nakai, T. Kato, K. Yamanouchi, in preparation.

[4] K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, J. Chem. Phys. 139, 181103 (2013).