

3P001

レーザー脱離超音速ジェット分光および非調和振動解析によるドーパミンの構造帰属

(東工大資源研¹、理研・杉田理論分子科学²) ○藁科 太一¹、大滝 大樹²、八木 清²、石内 俊一¹、杉田 有治²、藤井 正明¹

Structural assignments of dopamine conformers by laser desorption supersonic jet spectroscopy and anharmonic vibrational

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.¹, RIKEN²) ○Warashina Taichi¹, Otaki Hiroki², Yagi Kiyoshi², Ishiuchi Shun-ichi¹, Sugita Yuji², Fujii Masaaki¹

【序】 カテコールアミンは神経伝達物質の一種であり、カテコール骨格にアミン側鎖を有する分子である。これらが神経細胞の先端から放出されて特定の受容体と結合することで神経シグナルが伝達される。この分子認識過程はしばしば鍵と鍵穴に例えられる。鍵の役割を果たす神経伝達物質は複数の単結合をもち、多数のコンフォメーションをとり得る柔らかい分子であるが、なぜその様な分子が精密な鍵として機能するのか興味深い。この機構を理解するためには、カテコールアミンおよび関連分子のコンフォメーションを知る必要がある。しかし、常温溶液中では様々なコンフォメーションの間を揺らいでおり精密な構造解析は困難である。一方、超音速ジェット法を用いるとコンフォメーションの揺らぎを凍結することができ、各コンフォマーを異性体として分離観測することができる。我々はカテコールアミンおよびその関連分子に超音速ジェット法を適用し、それらのコンフォメーションを研究してきた[1]。

昨年、我々は本討論会でカテコールアミンの1つであるドーパミンの分光測定結果を報告した[1]。ドーパミンは空気中で容易に酸化されるため分光研究が困難であった。その問題を解決するため、空気中でも安定な塩酸ドーパミンを用いた新規気化方法を開発し、ドーパミンの分光測定に成功した。共鳴多光子イオン化分光法および UV-UV ホールバーニング分光法を用いて、コンフォマーを区別した電子スペクトルを測定し、5 個のコンフォマーが共存していることを明らかにした。また、それらの構造を調べるためにコンフォマーごとの赤外スペクトルを測定した(図 1 中段)。その結果、OH 伸縮振動および NH 伸縮振動の領域ではほとんど差が見られなかった。一方、2800 cm⁻¹ から 3000 cm⁻¹ のアミン鎖の CH 伸縮領域では明瞭な差が観測された。この結果と量子化学計算で求めた理論スペクトルを比較すれば構造決定が可能ははずであるが、一般に CH 伸縮振動領域はモード間の非調和性が強いために、従来の調和振動解析では実験結果と比較し得る精度で理論スペクトルを得る事は困難である。そこで、ドーパミンの類似分子であり既に構造が決定されているフェニルエチルアミン(PEA)の赤外スペクトル(図 1 上段、図 2)と比較した。まずドーパミンの赤外スペクトルはバンドパターンから 2 つのグループに分けられる。ドーパミン A,B は 2880cm⁻¹ 付近に 2 本、2940cm⁻¹ 付近に 2 本のバンドが観測されている。一方ドーパミン C,D,E は 2850cm⁻¹ 付近に 1 本の強いバンド観測され、2950cm⁻¹ 付近に 3 本のバンドが観測されている。次に PEA の赤外スペクトルを見ると、PEA1 および PEA3 ではドーパミン A,B と同じパターンが観測されている。さらに振動数を比較することで、ドーパミン A,B は PEA1 と同じアミン鎖の構造を持ちカテコール OH 基の配向のみが異なると帰属した(図 3a)。PEA2 ではドーパミン C,D,E と同じパターンが観測されている。したがってドーパミン C,D,E は PEA2 と同じアミン鎖構造でカテコール OH 基の配向が異なると帰属した(図 3b)。これらの暫定的な帰属を確かめるために非調和振動解析を行い、CH 伸縮振動領域の非調和カップリングを考慮した赤外スペクトルを計算した。

【方法】 PEA1~4 と同じアミン鎖の構造を持つドーパミンのコンフォマー a~d に非調和振動解析を適用した。カテコール OH の配向は複数考えられるが、その配向は CH 伸縮領域のバンドパ

ターンには殆ど影響しないためそれぞれ 1 種類のみを計算した。非調和振動解析には八木らが開発した SINDO を用いた[2]。まず、量子化学計算により基準座標を計算し、基準振動座標に基づいて 4 次のテイラー展開ポテンシャル(QFF: Quartic Force Field)を生成した[3]。生成したポテンシャルに対して振動擬縮退摂動法 (VQDPT: Vibrational quasi-degenerate perturbation theory) を適用し、振動状態を計算した[4]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は cam-B3LYP/cc-pVTZ で行った。

【結果】 図 1 下段に非調和振動解析の結果を示した。まず非調和計算 a および c のバンドパターンは、ドーパミン A,B のパターンと良く類似しているが、振動数を比較すると非調和計算 a がドーパミン A,B の実測スペクトルをよく再現している。従って、ドーパミン A,B はコンフォマー a のアミン鎖を持ち、カテコール OH の配向が異なる構造であると帰属した。次に非調和計算 b はドーパミン C,D,E のバンドパターンを良く再現している。従って、ドーパミン C,D,E はコンフォマー b のアミン鎖を持ち、カテコール OH の配向が異なる構造であると帰属した。非調和振動解析の結果より、PEA からの暫定的な帰属が正しいことが確かめられた。発表では CH 伸縮振動領域のバンド帰属や非調和カップリングについても議論する予定である。

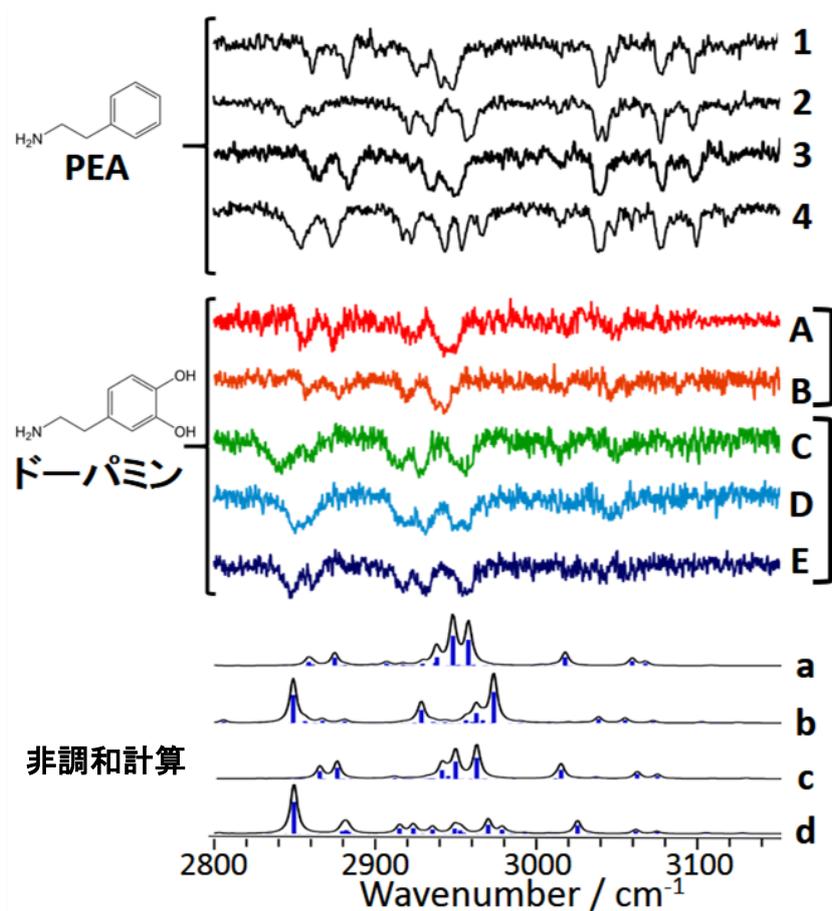


図 1. PEA の赤外スペクトル (上段) とドーパミンの赤外スペクトル (中段) および非調和計算の比較 (下段)

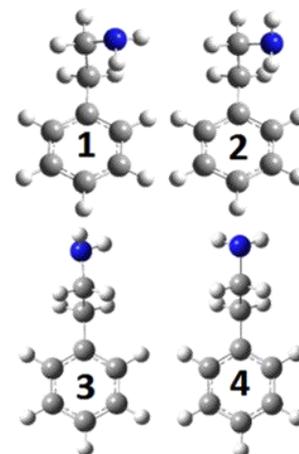


図 2. 報告されている PEA のコンフォマー

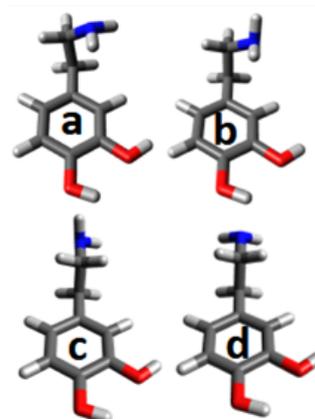


図 3. PEA との比較から帰属されたドーパミンのコンフォマー

【参考文献】 [1]第8回分子科学討論会2014, 2A13 [2] K. Yagi, SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo). [3] J. Chem. Phys., 121, 3, (2004) [4] Phys. Chem. Chem. Phys., 10,1781 (2008)

3P002

グリシン水和クラスターの光イオン化過程に関する反応経路自動探索：水分子の役割

(北大院・理¹, JST-CREST²) ○市野智也^{1,2}, 前田理^{1,2}, 武次徹也^{1,2}

Automated search for photoionization pathways of hydrated glycine clusters: Role of water molecule

(Hokkaido. Univ.¹, JST-CREST²) ○Tomoya Ichino^{1,2}, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序】 生体分子は酸化剤や光照射によりラジカル化される。生体分子のラジカル種は正常な生理作用を阻害すると考えられているため、その反応性を調べることは重要である。気相中のグリシンラジカルカチオン($\text{NH}_2\text{C}_\alpha\text{H}_2\text{COOH}^+$)では C_α との化学結合が開裂しやすく、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*]$ などへのフラグメント化が起きる。 $\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^+$ などへの異性化経路も見出されているが、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*]$ へのフラグメント化の方がエネルギー的に有利であると報告されている [1]。一方、溶媒水分子との水素結合が生体分子の安定性や反応性に重要な役割を果たしているにもかかわらず、水和された $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$ の反応性は十分には明らかにされていない。水分子の存在によりフラグメント化と異性化のどちらが有利に進行するのかに興味を持たれている。

真空紫外光イオン化と赤外解離分光法を組み合わせることにより、中性分子クラスターの光イオン化ダイナミクスを観測することができる [2]。これにポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造と遷移状態構造を系統的に自動探索する反応経路自動探索法 (GRRM) を組み合わせることで、反応メカニズムの詳細な解析が可能となる。ホルムアミド水和クラスター ($\text{NH}_2\text{COH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) の光イオン化反応に関する研究から、水分子のマイグレーションとその後のケト-エノール互変異性が起きることが示された [3]。このとき、異性化において水分子が CH 基から引き抜いたプロトンを CO 基へ受け渡すプロトン移動機構 (catch and release 機構) が明らかになっている。本研究ではグリシンに着目した。グリシンとホルムアミドの分子構造には類似性があるため、同様な反応機構が見られるか関心がある。本研究では、GRRM 法を用いてグリシン水和クラスターの光イオン化過程の反応経路を自動探索し、ラジカルカチオンの反応性と水分子の振る舞いについて調べた。

【計算法】 グリシン水和クラスター ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) には複数の安定構造が存在する [4]。そこで、先行研究 [4] で報告されたエネルギー最安定構造を求め、これを光イオン化前の出発構造とした (最適化構造を図 1 に示す)。光イオン化後の反応経路自動探索には単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法を用いた [5]。このとき、ポテンシャルエネルギー曲面上の構造探索を効率的に行うために UB3LYP/6-31G 法を適用した。SC-AFIR の衝突エネルギーパラメータは 100 kJ/mol とし、また結合が組み替わった安定構造 (EQ) からは反応経路の探索を行わないように設定した。SC-AFIR 法で得た遷移状態 (TS) は UM06-2X/6-311+G(2d,p) レベルで再度最適化計算を行った。全ての計算には Gaussian09 と連動した GRRM プログラムを用いた。

【結果・考察】 UB3LYP/6-31G レベルでの SC-AFIR 計算により得られた EQ および TS の数はそれぞれ 62 と 128 であった。その後 UM06-2X/6-311+G(2d,p) レベルで重要な TS を再計算し、反応経路と反応障壁の精度を向上させた。フラグメント化後の EQ 群は、1) $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$, 2) $[\text{NH}_3\text{CH}_2^+, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$, 3) $[\text{NH}_2\text{CHCO}^+, 2\text{H}_2\text{O}]$ の 3 つとなった。一方異性化後の EQ 群は、1) $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^+, \text{H}_2\text{O}]$ 2) $[\text{NH}_3\text{CHCOOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$, 3) $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^+, \text{H}_2\text{O}]$, 4) $[\text{NHCH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+, \text{H}_2\text{O}]$, 5) $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+, \text{OH}^*]$ の 5 つとなった。

図1に、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^+, \text{H}_2\text{O}]$ へのフラグメント化経路と $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ への異性化経路のエネルギーダイアグラムを示した。相対エネルギーの基準は、垂直イオン化した Franck-Condon 状態にとった。中性のグリシン水和クラスターが光イオン化され、構造緩和した EQ1 からそれぞれの経路に沿った構造変化も示した(分子構造は各経路の EQ およびフラグメント化と異性化の TS)。両反応経路の初期段階は $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合軸での回転運動である。 $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合長は 1.65~1.78 Å と中性状態の 1.52 Å より長くなっており、一電子酸化により結合が弱くなったと考えられる。2つの反応経路は EQ2 で分岐する。 H_2O は COOH と水素結合を形成しているが、 $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合回転後に H_2O のマイグレーションが起こる。これはホルムアミド水和クラスター [3]でも見られた変化である。その後、フラグメント化と異性化が起きる。前者は $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合開裂を伴い $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^+, \text{H}_2\text{O}]$ が生成し、反応障壁は 31.6 kJ/mol である。後者は水分子を介したプロトン移動を伴い $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ が生成し、反応障壁は 7.8 kJ/mol である。特に反応が完結すると生成物は大きな安定化を受ける。図1は、フラグメント化よりも異性化がエネルギー的に有利であることを示しており、グリシンラジカルカチオン単体の反応性 [1]とは異なっている。これは、水分子がプロトン移動を伴う異性化の障壁を下げる触媒として振る舞ったためと解釈できる。異性化の IRC (EQ4→TS→EQ5)から、プロトン移動は proton relay 形式で進行することが分かった(図1の*のついた H を参照)。

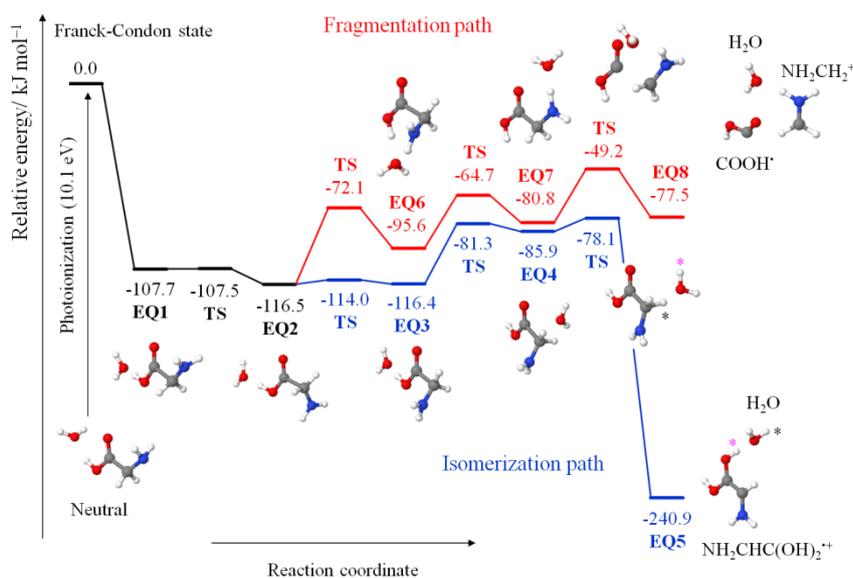


図1. UM06-2X/6-311+G(2d,p)計算によるフラグメント化 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^+, \text{H}_2\text{O}]$ と異性化 $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ 経路のエネルギーダイアグラム。

謝辞 本研究内容について議論していただいた松田欣之先生(東北大学大学院理学研究科)に感謝申し上げます。

参考文献 [1] S. Simon, M. Sodupe, J. Bertran, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5697. [2] Y. Matsuda, N. Mikami, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1279. [3] S. Maeda, Y. Matsuda, S. Mizutani, A. Fujii, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11896. [4] C. Espinoza, J. Szczepanski, M. Vala, N.C. Polfer, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5919. [5] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.

芳香族水和クラスターのイオン化誘起水移動反応

—ピコ秒時間分解赤外分光法と分子動力学法による水和ダイナミクスの解明—

(東工大・資源研¹, ヴュルツブルク大², ベルリン工科大³) ○塚田耕平¹,
Matthias Wohlgemuth², 宮崎充彦¹, Roland Mitrić², Otto Dopfer³, 藤井正明¹

Ionization-induced water migration in aromatic hydrated cluster

—Elucidation of hydration dynamics by picosecond time-resolved IR spectroscopy and MD simulation—

(Tokyo Tech¹, Univ. Würzburg², TU Berlin³) ○Kohei Tsukada¹, Matthias Wohlgemuth²,Mitsuhiko Miyazaki¹, Roland Mitrić², Otto Dopfer³, Masaaki Fujii¹

【序】水溶液中では、溶媒である水分子が溶質分子を取り囲むことで溶媒和構造を形成しており、基質分子の構造や反応性を理解する上で、このような溶質分子近傍の水和ダイナミクスを明らかにすることは重要である。超音速ジェット中で生成する気相水和クラスターは、溶質分子とその近傍にある特定の溶媒分子のみを取り出したモデルとみなすことができ、水和ダイ

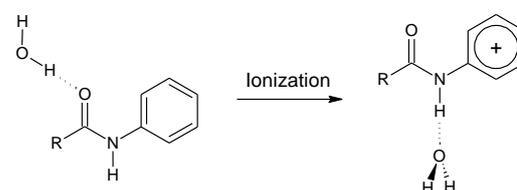


Fig. 1 AA-W (R = CH₃) および FA-W (R = H) のイオン化誘起水移動反応

ナミクスを詳細に調べるための優れた系である。我々はこれまでに、いくつかの種類の芳香族水和クラスターにおいて、イオン化による電荷分布変化に誘起されて水分子が水素結合サイトを変える現象を、ピコ秒時間分解赤外スペクトルの変化から実時間で捉えることに成功している[1]。その代表例である、アセトアニリド-水 1:1 クラスター (AA-W) およびホルムアニリド-水 1:1 クラスター (FA-W) では Fig. 1 に示すように、中性基底状態で水分子が CO サイトに結合したクラスターをイオン化すると、水分子が NH サイトへと移動する。これまでに得られた時間分解赤外スペクトルでは、CO-bound 構造の水素結合 OH バンド(OH^{fb})がイオン化後徐々に消失していく一方で、NH-bound 構造の水素結合 NH バンド(NH^{fb})の強度が単調に増加する変化がみられた。さらにその途中には、フリーNH バンド(NH^{fcc})が一時的に現れていることから、水分子がいずれのサイトにも結合していない中間体構造の存在が認められた。しかし、この異性化反応の詳細な反応機構や中間体の構造に関する情報は、実験的に得られたスペクトルのみからは得ることができない。そこで我々は、MD シミュレーションに基づくアプローチを行い、実験と理論の両面から、水和配向ダイナミクスを解明することを試みている。本研究では、シミュレーションの手法の検討を目的として、反応速度が既にわかっている AA-W に関して時間分解赤外スペクトルの再現を行った。また FA-W に関しては、系の正確な時間発展が実験的に得られていなかったことから、再測定を試みた。

【実験・計算】時間発展の測定には、ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法を適用した(Fig. 2)。中性基底状態の FA(CO)-W について、UV₁ により 0-0 励起、UV₂ によりイオン化し、イオン信号をモニターしておく。カチオンクラスターの振動遷移に一致する振動数の IR 光がΔt だけ遅れて入射したとき、カチオンクラスター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ため、赤外スペクトルをイオン信号の減少として測定できる。IR 光の波長を振動バンドに固定し

た状態で、遅延時間 Δt を掃引することで、バンドの時間発展を測定した。

MD シミュレーションは、密度汎関数理論の枠組みにおける on-the-fly 計算 (time-step : 0.1 fs) によって行い、双極子モーメントの時間変化を Fourier 変換することによって、時間分解赤外スペクトルを再現した。

【結果と考察】AA-W については、ピコ秒時間分解赤外分光法による実時間観測の結果から、反応はおよそ 5 ps で進行することがわかっている[1]。この系の反応に関して、上記の手法に基づく時間分解赤外スペクトルの再現を行った結果、Fig. 3 B に示すスペクトルが得られた[2]。シミュレーションの結果は、実験で得られたスペクトル(A)をよく再現できていることがわかる。このシミュレーションによれば、[AA-W]⁺の CO サイトから NH サイトへの水移動には、AA のメチル基側を経由して NH サイトへ向かう fast-channel と、フェニル基側を経由する slow-channel の 2 つの経路が存在し、両者の寄与を足し合わせることで Fig. 3 B のスペクトルが再現された。この[AA-W]⁺の例から、本手法による時間分解赤外スペクトルの再現は、異性化反応の詳細なダイナミクスにアプローチする上できわめて有用な手法であることが示された。さらに、この結論はシミュレーションと実験の対比によって得られたものであり、実験的に得られるスペクトルが必須であることもわかる。本研究では現在、[FA-W]⁺における水移動反応のダイナミクス解明に向けて、MD シミュレーションを進めている。

FA(CO)-W イオン化後の、水素結合 NH バンドの時間発展を Fig. 4 上段に示す。FA-W に関して、正確なバンドの時間発展曲線はこれまで得られていなかったが、本実験では正確な測定に成功した。フィッティングから、立ち上がり時間は 10.3 ps であり、[FA-W]⁺における水移動反応は、Fig. 4 下段に示した[AA-W]⁺よりも遅く進行することが示唆される。今後は、シミュレーションの結果と、実験で得られた時間分解赤外スペクトルとの比較から、詳細なダイナミクスについて考察する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Tanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6604.
- [2] M. Wohlgenuth *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 14601.

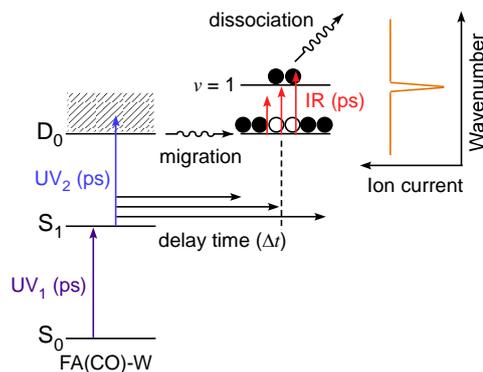


Fig. 2 ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法

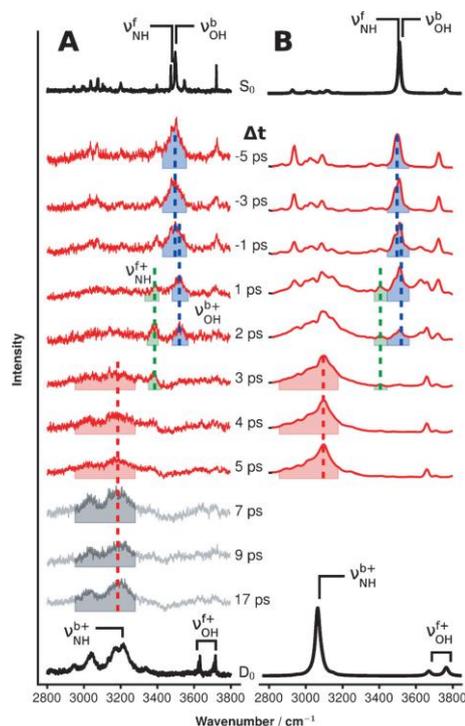


Fig. 3 実験(A)および MD シミュレーション(B)で得られた、[AA-W]⁺のピコ秒時間分解赤外スペクトル[2]

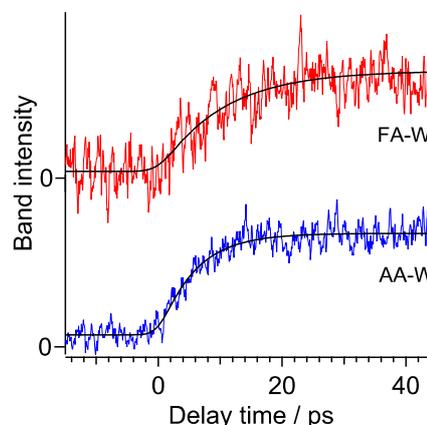


Fig. 4 FA-W(上)および AA-W(下)イオン化後の、水素結合 NH バンド(NH^{hb})の時間発展

3P004

(トリフルオロメトキシ)ベンゼンおよびその誘導体の
超音速ジェット分光

— OCF₃ 基の配座と振電構造の特異性 —

(青山学院大・院理工) ○安田 遼一, 磯崎 輔, 鈴木 正

Supersonic Jet Spectroscopy of (Trifluoromethoxy)benzene and Its Derivatives

— Conformation of OCF₃ Group and Anomalous Vibronic Structures —

(Aoyama Gakuin Univ.) ○Ryoichi Yasuda, Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】 (トリフルオロメトキシ)ベンゼン (TFMB, Fig. 1) の最安定構造について、これまで様々な実験や理論計算による研究が行われてきた。ベンゼン環に対して OCF₃ 基が垂直に配座した *perpendicular* 体が TFMB の最安定構造であると示唆されている。一方、平面構造である *planar* 体が共存する可能性も報告されており、TFMB の最安定構造及び回転異性体の存在比について現在でも議論が続いている。

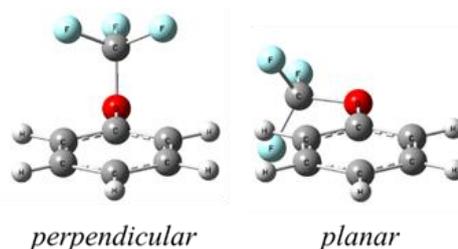


Fig. 1 TFMB の分子構造.

我々は、紫外・可視領域における分光学的知見から TFMB の最安定構造を明らかにするために、超音速ジェット条件下で電子スペクトルを測定した [1]。TFMB の単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを量子化学計算による振動数解析結果と比較したところ、より良い一致を示したのは *perpendicular* 体であった。したがって、観測された異性体は *perpendicular* 体であると帰属した。しかし、*planar* 体の振動数との違いはわずかであり、量子化学計算による振動数の比較のみからでは *perpendicular/planar* 体の帰属に曖昧さが残る。本研究では、TFMB の *p*-位に配向性を持つ OH / OCH₃ 基を導入した、*p*-(トリフルオロメトキシ)フェノール (TFMB-OH)、*p*-(トリフルオロメトキシ)アニソール (TFMB-OCH₃) の電子スペクトルを測定した。OH / OCH₃ 基の配向の違いによる異性体の存在比を評価することで、TFMB およびその誘導体における OCF₃ 基の安定配座を明らかにした。

TFMB の蛍光励起 (FE) スペクトルでは 0-0 バンドが観測されている。一方、今回測定を行った TFMB 誘導体では 0-0 バンドは強度を持たず、振電バンドのみが観測された。置換基が電子スペクトルの Franck-Condon 強度に及ぼす影響についても詳細に検討を行った。

【実験】 試料をキャリアガス (Ar または Ne) に混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の色素レーザーの二倍波を、ジェット流に対して垂直方向から照射した。FE スペクトル測定では蛍光を光電子増倍管で検出し、SVLF スペクトル測定では分光器で分散した蛍光を CCD カメラで検出した。量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】 Fig. 2a, b に TFMB-OH, TFMB-OCH₃ の FE スペクトルを示す。36022, 36826 cm⁻¹ (TFMB-OH)、36009, 36821 cm⁻¹ (TFMB-OCH₃) の各バンドを励起して SVLF スペクトルを測定した (Fig. 3)。いずれのスペクトルでもブロードな発光が観測され、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が起こっていると考えられる。IVR が観測されたことから、これらのバンドは 0-0 バンド

ではない。36022 (TFMB-OH) , 36009 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) のバンドは C-C-C 面内変角振動モード 12_0^1 、36826 (TFMB-OH), 36821 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) のバンドはその倍音 12_0^2 と帰属された。TFMB-OH, TFMB-OCH₃ の FE スペクトルで観測されたバンドは同一の分子種に由来していることが分かった。

TFMB-OH, TFMB-OCH₃ において OCF₃ 基の安定配座が *planar* 体であれば、OH, OCH₃ 基の配向の違いにより *cis*, *trans* 体が同程度の強度比で観測されると考えられる。一方、OCF₃ 基の安定配座が *perpendicular* 体であれば、FE スペクトルには 1 種類の異性体によるバンドのみが観測されるはずである。TFMB-OH, TFMB-OCH₃ の FE スペクトルではいずれも 1 種類の異性体によるバンドのみが観測されたことから、OCF₃ 基の安定配座は *perpendicular* 体であることが分かった。つまり、TFMB とその誘導体においては *perpendicular* 体が最安定構造であると考えられる。

TFMB の FE スペクトルで観測された 0-0 バンド (37539 cm^{-1} , Fig. 2d) は、TFMB 誘導体 (TFMB-OH, TFMB-OCH₃, TFMB-F) では観測されなかった。*p*-位への置換基の導入により電子遷移の Franck-Condon 強度に違いが見られた。この理由を詳細に検討するため、TFMB およびその誘導体の S₀, S₁ 状態における構造最適化を行った。いずれの分子でも、電子遷移後にベンゼン環の C-C 結合距離が長くなっていた。また、1位と4位の炭素原子部分の内角にも、電子遷移前後での変化が見られた。内角変化量は、TFMB と比べて TFMB 誘導体の方が大きかった。1位と4位の炭素原子部分の内角の変化は、C-C-C 面内変角振動モード 12 の位相と一致する。つまり、TFMB 誘導体では電子遷移前後での平衡構造の差が TFMB よりも大きく、0-0 遷移の Franck-Condon 活性が低下したものと考えられる。このように、TFMB 誘導体の電子スペクトルには特異的な振電構造が観測され、OCF₃ 基を置換した分子に特徴的な現象として非常に興味深い。

[1] 磯崎, 大砂, 鈴木, “ジェット冷却した (トリフルオロメトキシ) ベンゼンの蛍光スペクトルと CF₃ 基内部回転”, 第 6 回分子科学討論会 2P002, (2012) 東京.

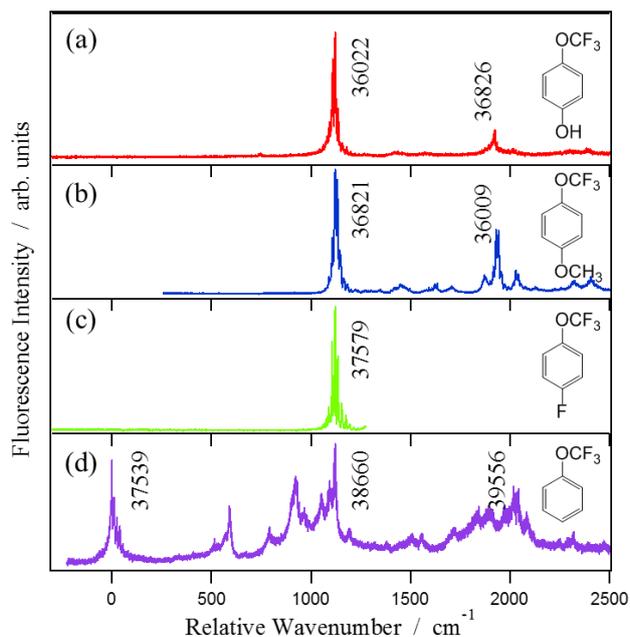


Fig. 2 (a) TFMB-OH, (b) TFMB-OCH₃, (c) TFMB-F, (d) TFMB の FE スペクトル.

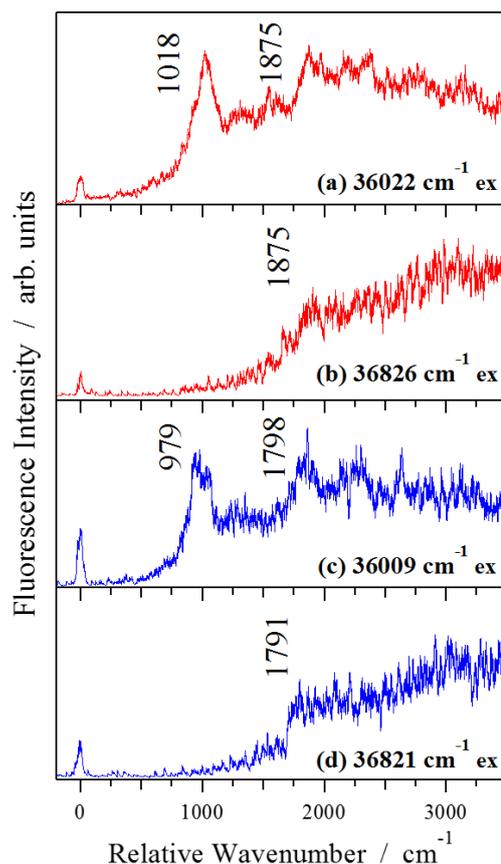


Fig. 3 (a) 36022, (b) 36826 cm^{-1} (TFMB-OH), (c) 36009, (d) 36821 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) 励起による SVLF スペクトル.

3P005

液滴分子線赤外レーザー蒸発法によるグアニンヌクレオチドの気相分光:
親イオンの長時間トラップと紫外光解離
(学習院大・理) ○浅見祐也, 河野淳也

Gas phase spectroscopy of guanine nucleotide by IR-laser ablation of droplet beam: UV photodissociation combined with electrostatic trap of the parent ion for long-time storage
(Gakushuin Univ. Faculty of Science) ○Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] 近年、生体分子が持つ多様な構造と物性を解明するため、孤立気相状態での精密な構造決定が盛んに行われている。特にレーザー脱離法[1]や ESI 法[2,3]を利用した極低温の気相分光が注目を集めており、基礎的な生体分子の構造や物性に関して理解が進んでいる。しかしながら、これらの手法は分子の冷却効率が高い一方で、溶液中の構造とは異なる気相分子としての構造が観測されるため、溶液中の構造情報を保存した分子計測は困難である。本研究ではこれを可能にする液滴分子線赤外レーザー蒸発法を利用して、

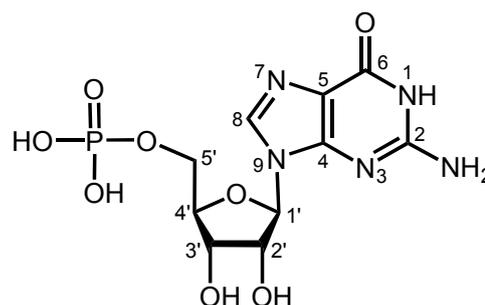


図 1. GMP の構造図。

核酸塩基ヌクレオチドの一つであるグアノシン 5'-リン酸(GMP)の親イオンの長時間トラップと紫外光解離を利用した紫外吸収スペクトルの測定を試みた。

[手法] 1.5 M の GMP 水溶液を市販の液滴ノズルから 10 Hz でパルス射出し、直径 70 μ m の液滴を生成した。この液滴をメカニカルブースターポンプ及びターボ分子ポンプで 2.0×10^{-7} Torr 程度に差動排気された真空槽へ導入した。この真空槽にはエンドキャップ及びリング電極から成る静電トラップを設置した。2 つのスキマーを介しこの電極部へ誘導された液滴に、水分子の吸収帯である 3586cm^{-1} に波数を合わせた赤外レーザー光を照射した。この時液滴に溶解した GMP は、レーザー蒸発の際にプロトン付加体イオン(GMPH)⁺を生じて真空中で気相単離される。生成した様々なイオン分子は、リング電極部に印加された高周波電圧によって長時間トラップされ、リフレクトロン型の TOF 質量分析計により観測される。[4] また、このトラップによって冷却されたイオン分子に紫外レーザー光を照射し、効率的な光解離信号の観測を行った。

[結果] 親イオンの観測と静電トラップによる冷却: 図 2 に GMP の質量スペクトルを示した。スペクトル a に示すように、液滴を利用した赤外レーザー蒸発法では初めて(GMPH)⁺の信号を観測した。またこのフラグメントとして塩基部のみの分子 (GH)⁺や塩基と糖部のみの分子(GsH)⁺が観測された。この時、リング電極に高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)を印加すると、スペクトル b に示すように親イオンである(GMPH)⁺が選択的にトラップされ、GMP の Na 付加体(GMPNa)⁺以外の余分なイオン信号が消失することが分かる。またこれらのスペクトル a,b の比較により、トラップされた(GMPH)⁺イオンではピークの半値幅が約 1/12 になることが明らかになった。このことは、トラップ中にイオン分子の並進運動が効率的に冷却されていることを示唆している。

解離信号の観測: 70 ms トラップした(GMPH)⁺イオンに紫外レーザー光(34772cm^{-1})を照射した結果を図 2c に示した。主な解離信号は(GH)⁺であることが分かるが、これに加え弱いながらもリン

酸基部が解離した $(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ も観測された。また紫外光照射による信号の減衰を観測すると、 $(\text{GMPNa})^+$ よりも $(\text{GMPH})^+$ のイオン量の減衰量が顕著に大きいことが分かった。一般的にプリン塩基を持つヌクレオチドでは、塩基部 N7 位にプロトンが付加することによって容易に脱プリン化反応が進行すると知られている。このことから $(\text{GH})^+$ イオンは主に $(\text{GMPH})^+$ イオンの脱プリン化によって生じていると考えられる。 **$(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトル:**

70 ms トラップされた $(\text{GMPH})^+$ イオンが紫外光を吸収し、 $(\text{GH})^+$ へと光解離する過程を利用し、 $(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトルを測定した。その結果、図 3 に示すように 34600 cm^{-1} 付近で著しい信号強度の減衰が観測されたため、このスペクトルにはブロードな二つのピークが存在することが明らかになった。これまでに ESI 法を用いた GMP アニオンの紫外吸収スペクトルが報告されているが、[3] この波数領域では高波数側に向かうに連れて信号強度は単調に増加する。従って本実験の結果は、 $(\text{GMPH})^+$ イオンでは GMP アニオンとは異なる構造を生じている、もしくはトラップ時間の違いによって冷却効率が異なりホットバンドが増減することによって由来すると考えられる。そこで、図 3 中の矢印で示した点に紫外レーザーの波数を固定し、これら 3 点におけるトラップ時間と信号強度の相関を調べた。その結果、図 4 に示すようにトラップ時間が 60 ms と 70 ms の間で初めて 34600 cm^{-1} 付近の信号強度の減衰が観測され、スペクトルが二つに分離することが明らかになった。このことは、 $(\text{GMPH})^+$ イオンの構造を分離するためには、少なくとも 70 ms 以上のトラップが必要であることを意味している。本発表では、より長波長側のスペクトル及び、解離信号の種類とその波長依存性についても議論する予定である。

70 ms の間で初めて 34600 cm^{-1} 付近の信号強度の減衰が観測され、スペクトルが二つに分離することが明らかになった。このことは、 $(\text{GMPH})^+$ イオンの構造を分離するためには、少なくとも 70 ms 以上のトラップが必要であることを意味している。本発表では、より長波長側のスペクトル及び、解離信号の種類とその波長依存性についても議論する予定である。

[文献][1] H. Asami, M. Tsukamoto, Y. Hayakawa, H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 13918-13921. [2] J. C. Marcum, A. Halevi, J. M. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1740-1751. [3] J. C. Marcum, S. H. Kaufman, J. M. Weber, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2011, **303**, 129-136. [4] J. Kohno, T. Kondow, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 1220-1221.

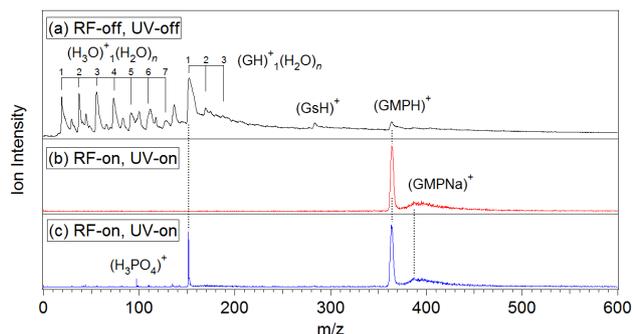


図 2. GMP の質量スペクトル(a) 高周波電圧なし、UV 光照射なし、(b) 高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)あり、UV 光照射なし、(c) 高周波電圧(400 kHz, 700 Vpp)あり、UV 光照射あり。

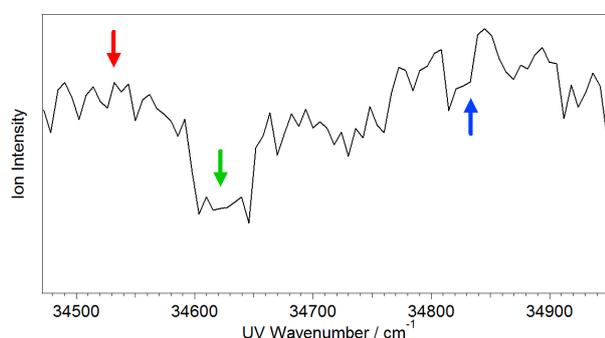


図 3. $(\text{GMPH})^+$ イオンの紫外吸収スペクトル. 図中の矢印でマークした波数でトラップ時間依存性を調べ、その結果を図 4 に示した。

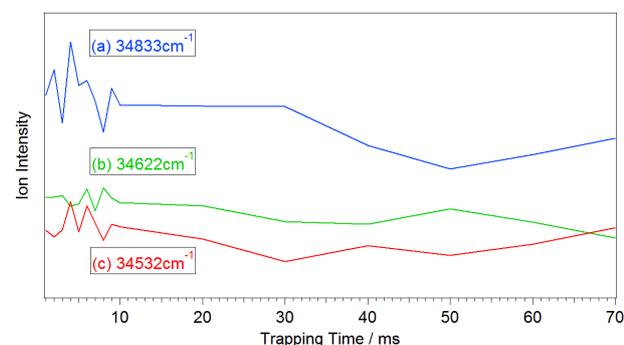


図 4. $(\text{GMPH})^+$ イオン強度のトラップ時間依存性. 紫外レーザーの波数を(a) 34833 cm^{-1} , (b) 34622 cm^{-1} , (c) 34532 cm^{-1} に固定した. 1~10 ms の間は 1 ms 毎にプロットし、10~70 ms の間は 10 ms 毎にプロットした。

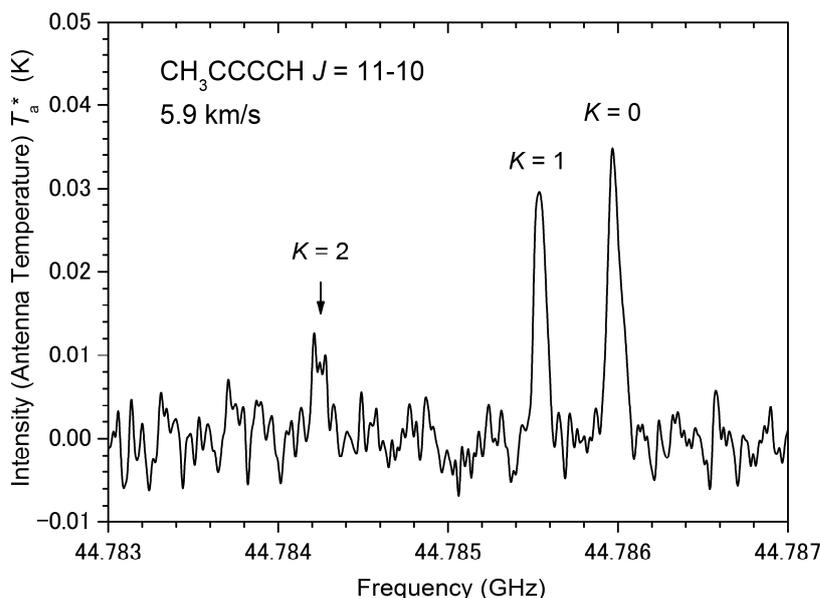
低質量星形成領域 L1527 における 42–44GHz 帯の炭素鎖分子ラインサーベイ

(東京理科大学¹, 日本大学², 理研³, 東京大学⁴, 上智大学⁵)○荒木 光典¹, 高野 秀路², 坂井 奈美³, 山本 智⁴, 小山 貴裕¹, 久世 信彦⁵, 築山 光一¹Carbon-chain molecule line survey of low-mass star forming region L1527
in the 42–44 GHz region(Tokyo Univ. of Science,¹ Nihon Univ.,² RIKEN,³ Univ. of Tokyo,⁴ Sophia Univ.⁵)○Mitsunori Araki,¹ Shuro Takano,² Nami Sakai,³ Satoshi Yamamoto,⁴ Takahiro Oyama,¹
Nobuhiko Kuze,⁵ Koichi Tsukiyama¹

炭素鎖分子は、黒鉛、ダイヤモンドに次ぐ炭素の第3の形態であるといわれている。その炭素鎖分子は、これまで暗黒星雲、特におうし座分子雲 TMC-1 で多く発見されてきた。そして近年、暗黒星雲だけでなく星形成領域でも検出されている。その代表例が低質量星形成領域 L1527 である。しかし、長い炭素鎖分子については、L1527 での検出は TMC-1 より遅れている。そこで、今回、L1527 での長い炭素鎖分子の存在量調査を行なった。本調査は、アメリカ国立電波天文台の GBT 100m 電波望遠鏡を用いて、42–44 GHz 帯にて行なわれた。2015年3月20日から5月2日まで行なわれ、割り当て観測時間 25.5 時間において、積算時間 15 時間 31 分を確保できた。

その結果、第一に、これまで TMC-1 でしか見つかっていなかった $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$ を L1527 で初めて検出できた (図1)。検出された遷移は、 $J = 11-10, K = 0, 1, 2$ の回転遷移である。これら3本の遷移強度はボルツマン分布でよく説明でき、これら遷移から分子軸回りの回転温度 (K 温度) を求めたところ、31 K となった。同じ温度を分子全体の回転温度においても仮定し、柱密度 (視線方向の存在量) は $9.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と求められた。 $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ の柱密度ⁱと比較すると

$[\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}]/[\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}] = 1/6.6$ となり、TMC-1 の場合の $1/3^{\text{ii,iii}}$ と比べると小さな値であった。すなわち、L1527 を TMC-1 と比較すると、炭素鎖の伸びによる柱密度の減少が顕著であることが観察された。この傾向はこれまで報告されている C_nH ($n = 4, 6$) や HC_nN ($n = 5, 7, 9$) と同様であったⁱ。

図1、低質量星形成領域 L1527 における $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$ の回転遷移

第二に、 l -C₆H₂ (CCCCCCH₂) を検出できた。検出された遷移は、 $J=16-15$ に属する $K_a = 0$ と 1 の回転遷移である (図 2)。この分子は、これまで、 $K_a=1$ の ortho 種しか観測されたことがなかったが、今回この分子ではじめて、 $K_a=0$ の para 種を検出することができた。励起温度を 12.3 K と仮定し 3 本の遷移から柱密度を求めると、ortho 種と para 種でそれぞれ $\sim 3 \times 10^{11}$ と $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ となり、全体では $2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ となった。しかし、現時点での積算では、ortho-para 比を求めるに十分な S/N ではなかった。今年度後半の追加観測に期待したい。

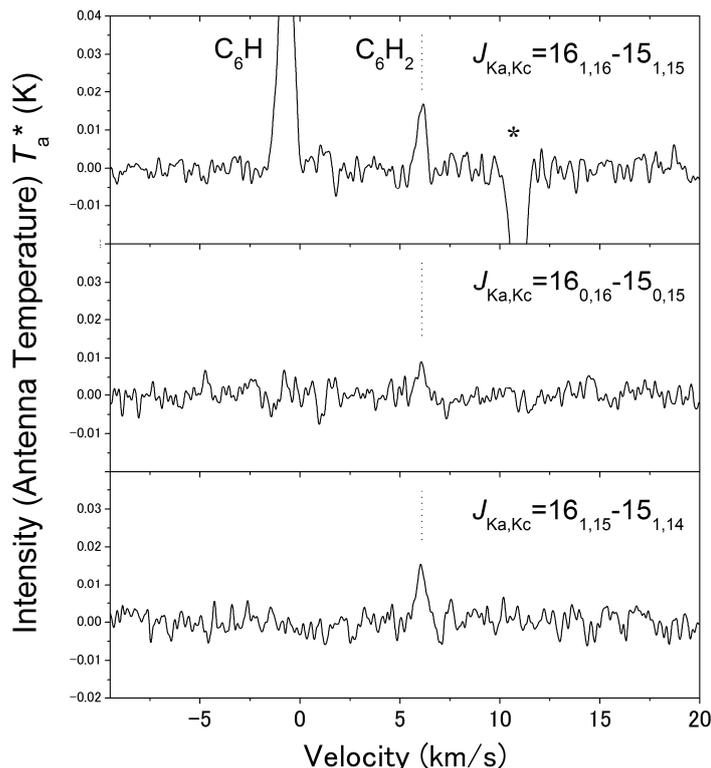


図 2、低質量星形成領域 L1527 における l -C₆H₂ の回転遷移
*部分は周波数スイッチングによる妨害成分である。

第三に、短い炭素鎖分子 HC₃N については、すべての同位体 (D,¹³C,¹⁵N) の同時観測ができた (図 3)。今後、これらの結果から、各炭素鎖分子の存在量を見積り、TMC-1 と比較検討を行う。

その他、C₃H がこれまで検出されているにもかかわらず、炭素鎖が長くなった C₄H は未検出であった。また、HC₃N もこれまで検出されているが、HC₄NC は未検出であった。

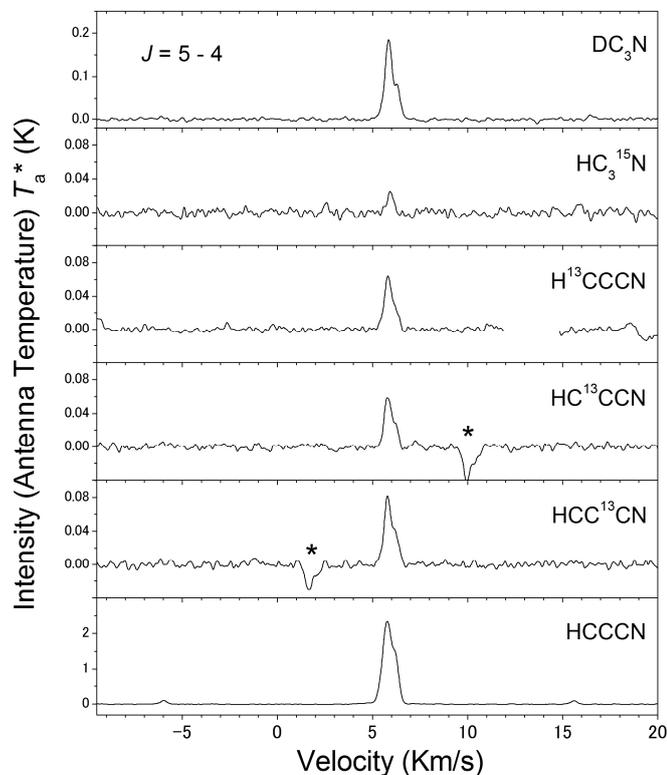


図 2、低質量星形成領域 L1527 における HC₃N 同位体種の回転遷移

ⁱ Sakai *et al.*, *ApJ*, **672**, 371, 2008
ⁱⁱ Irvin *et al.*, *ApJ*, **248**, L113, 1981
ⁱⁱⁱ Remijan *et al.*, *ApJ*, **643**, L37, 2006

C₂ 発光スペクトルの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドシステムの帰属

(岡大院自然科学) ○陳 望、川口 建太郎、唐 健

The assignment of $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ band system for the emission spectrum of C₂

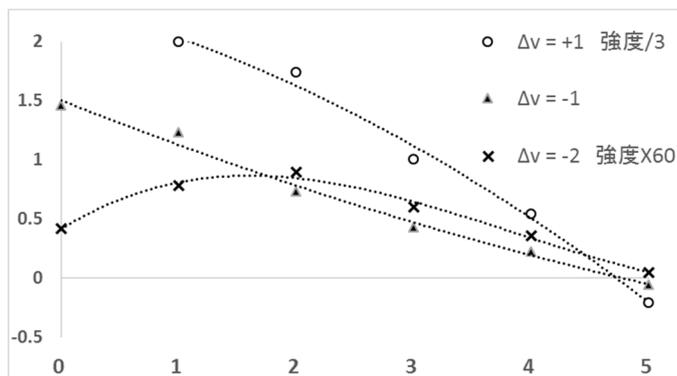
(Okayama Univ.) Wang Chen, Kentarou Kawaguchi, Jian Tang

【序】C₂の $B^1\Delta_g$ ($\sim 12000\text{ cm}^{-1}$) と $B^1\Sigma_g^+$ ($\sim 15000\text{ cm}^{-1}$) 電子状態は Swan バンドの $d^3\Pi_g$ 電子状態との相互作用が摂動で現れることによって、その存在が指摘され、1988年に Douay ら⁽¹⁾により $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ と $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが観測された。今まで、この唯一の観測では、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の振動レベル $v=3$ までの 6 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが帰属された。最近、我々は一重項と三重項間の摂動解析により一重項と三重項間の禁制遷移の観測に成功した⁽²⁾。その研究中に、 $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ システムの新しいバンドを見つけた。本研究では、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の $v=4$ までの 11 個の $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが帰属できた。

【帰属と解析】発表した文献 2 と同様に、文献 1 と文献 3 のスペクトルを用いて、帰属を行った。まず、Douay ら⁽¹⁾の分子定数を使って、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の振動 $v=3$ までの 8 個のバンドを新たに帰属した (表 1)。文献 1 に帰属したバンドも回転量子数 $J=40$ までの遷移に拡張した。 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関するバンドを帰属するため、その強度を見積もった。観測された $B^1\Sigma_g^+$ の $v=3$ までの振動バンドの強度を図 1 にプロットして、その変化から、 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関する 3 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンド ($v=4-3, 4-5, 4-6$) の観測が可能で、 $v=5$ に関するバンドの強度はスペクトルのノイズレベル以下であることが分かった。実際に観測した $v=4$ に関する 3 つのバンド強度は図 1 に示すように予測どおりだった。帰属した $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部分を図 2 に示した。

$B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$					
Δv	$v'-v''(J_{\max})$				
-2	0-2(30)	1-3(32)	2-4(30)	3-5(28)	4-6(26)
-1	0-1(37) ^a	1-2(41) ^a	2-3(40)	3-4(34)	4-5(30)
0	0-0(41) ^a	1-1(35)	2-2(26)		
1		1-0(40) ^a	2-1(38) ^a	3-2(34) ^a	4-3(28)

^a Douayら⁽¹⁾の帰属より高いJに拡張した。

表 1. 本研究で帰属した C₂ 発光スペクトルバンド図 1. $B^1\Sigma_g^+$ 状態の $v=1-5$ に関するバンドの強度

て、その変化から、 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関する 3 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンド ($v=4-3, 4-5, 4-6$) の観測が可能で、 $v=5$ に関するバンドの強度はスペクトルのノイズレベル以下であることが分かった。実際に観測した $v=4$ に関する 3 つのバンド強度は図 1 に示すように予測どおりだった。帰属した $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部分を図 2 に示した。

Douay ら⁽¹⁾の振動展開定数から $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ の振電エネルギーは 20883.8 cm^{-1} と予測したが、我々が帰属したスペクトルからその値は予測より 5.8 cm^{-1} 小さい。その予測がうまく行かなかった原因は Douay らが $B^1\Sigma_g^+$ の $v=3$ までの 4 つの振動レベルのエネルギー項値から 4 つの振動展

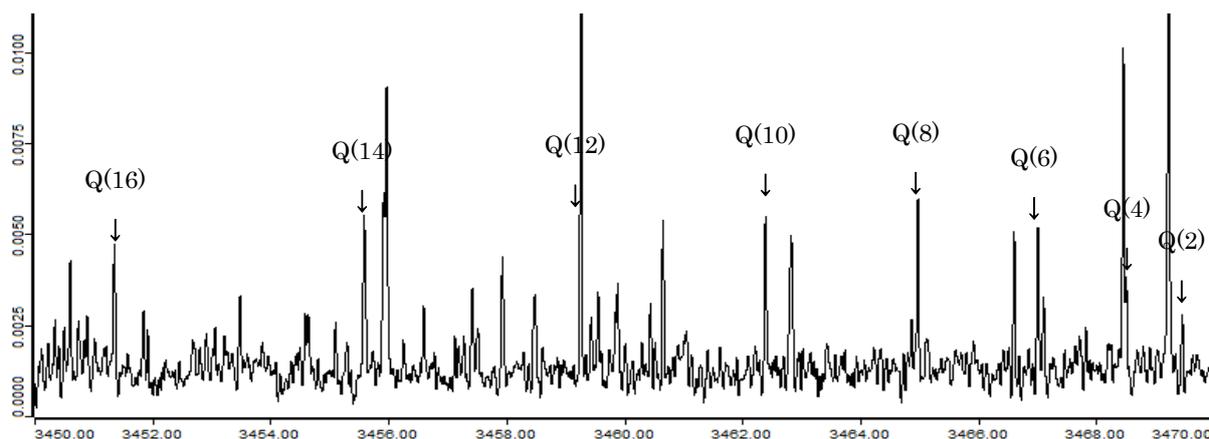


図 2. $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部

開定数 (表 3) を誤差なしで求めた方法にあると考えられる。我々は $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ までの振動レベルのエネルギー項値から非調和振動項 $\omega_e x_e$ を求めたところ、その値が $0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ と極めて小さく、良く決められないパラメータとなった (表 3)。

【考察】Pekeris 関係式⁽⁴⁾によって、

$$\omega_e x_e = \frac{\left(\frac{1}{6}\omega_e \alpha_e + B_e^2\right)^2}{B_e^3},$$

$\omega_e x_e = 6.4 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる。しかし、解析から得られた $\omega_e x_e$ の値は $0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ と 60 分の一以下であり、相互作用による実効的な値と考えられる。本来、非調和振動項 $\omega_e x_e$ により振動準位の間隔は高い振動になるにつれ $-2\omega_e x_e$ ずつ小さくなるが、観測された $B^1\Sigma_g^+$ のほぼ等間隔な振動

準位は、相互作用により押し上げられ、偶然に非調和振動項の縮みを打ち消していると考えられる。今のところはこの相互作用の相手はまだ決定できないが、基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ の高い振動状態による可能性を検討している。電子配置 $(\pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)^2$ の $B^1\Sigma_g^+$ と電子配置 $(\pi_u 2p)^4$ の $X^1\Sigma_g^+$ の間に $B(N^+L + NL^+)$ 相互作用があり、 $B^1\Sigma_g^+$ と接近する $X^1\Sigma_g^+$ の $v=6-9$ 振動準位では相互作用を受けている証拠もあり、今後、これをさらに詳しく考慮するつもりである。

【参考文献】

1. M. Douay, R. Nietmann, and P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 261 (1988).
2. W. Chen, K. Kawaguchi, P.F. Bernath, and J. Tang, *J. Chem. Phys.* **142**, 064317 (2015).
3. P. N. Ghosh, M. N. Deo, and K. Kawaguchi, *Astrophys. J.* **525**, 539 (1999).
4. G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules" 2nd ed., p.108, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950

	This work		Douay et al.
	T_e	15410.33(36)	15410.77(59)
ω_e	1420.3612(1262)	1419.8405(5540)	1424.11890 ^a
$\omega_e x_e$		0.1042(1078)	2.57113 ^a
$\omega_e y_e$			0.46398 ^a
B_e	1.47967(82)	1.47967(82)	1.481006(296)
α_e	0.00943(29)	0.00943(29)	0.011752(459)
$\gamma_e \times 10^5$			67.18(1387)
()内は1 σ 誤差			
a 誤差なしの解			

表 3. 得られた C_2 の分子定数

ヨウ素分子の 2_u (1D_2)イオン対状態からの衝突緩和過程(1東理大, 2学芸大, 3広島市大) 星野 翔麻,¹ 中野 幸夫,² 石渡 孝,³ 荒木 光典,¹ ○築山 光一¹Collisional energy transfer from the 2_u (1D_2) ion-pair state of I_2

(1Tokyo Univ. of Science, 2Tokyo Gakugei Univ., 3Hiroshima City Univ.)

Shoma Hoshino,¹ Yukio Nakano,² Takashi Ishiwata,³ Mitsunori Araki,¹ and Koichi Tsukiyama¹

【序】 ヨウ素分子(I_2)はイオン対状態と呼ばれる, 解離極限で正負のイオン I (1S_0) + I^+ ($^3P_{2,1,0}$, 1D_2 , 1S_0)に相関する電荷分離型の励起状態を持つことが知られている. ヨウ素分子のイオン対状態の電子構造は分子分光学的実験手法の発展に伴って良く解明され, 数多くの報告がなされてきた. このような状況のもと, 興味の対象はヨウ素分子のイオン対状態の緩和ダイナミクスへと移り変わってきた. 近年, 我々のグループは $E0_g^+$ (3P_2)イオン対状態の励起に際して $D0_u^+$ (3P_2)イオン対状態への緩和過程に放射緩和過程である ASE 過程と無放射緩和過程である衝突緩和過程の 2 種類の経路が存在することを示した[1]. 本研究では, これまで取り扱われなかった 2_u (1D_2)イオン対状態からの衝突緩和過程の観測に成功し, 衝突断面積等の詳細なダイナミクスに関する知見を得た.

【実験】 I_2 の 2_u (1D_2)イオン対状態への励起は価電子状態である $c^1\Pi_g \sim B^3\Pi(0_u^+)$ 混合状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された[2]. 励起光源には 2 台の Nd^{3+} :YAG レーザー(Continuum, Surelite I and Surelite II)励起の色素レーザー(Continuum, ND6000)を用いた. それぞれの励起光のエネルギーは Pump 光: 10 mJ/pulse, Probe 光: 1 mJ/pulse 程度である. これらのレーザー光を空間的に重ね合わせ, I_2 を封入した石英セルに導光した. この過程でレーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視領域の蛍光を分光器(Horiba/Jovin-Yvon, iHR320, $f = 32$ cm, 1800 grooves/mm)で波長分散した後に光電子増倍管(Hamamatsu, R928/R1893)により検出した.

【結果と考察】 2_u (1D_2)状態励起に際して, エネルギー的に近接した 2_g (1D_2)状態から $A'^3\Pi(2_u)$ 状態への遷移に帰属される弱い発光が観測された. 図 1 は 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して観測される 220 - 233 nm 領域の紫外蛍光分散スペクトルである. このことは, 2_u (1D_2)状態から 2_g (1D_2)状態への占有数移動過程が存在することを示している.

Franck-Condon 的な解析から, 生成した 2_g (1D_2)状態の振動分岐比を決定した. 例えば, 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して

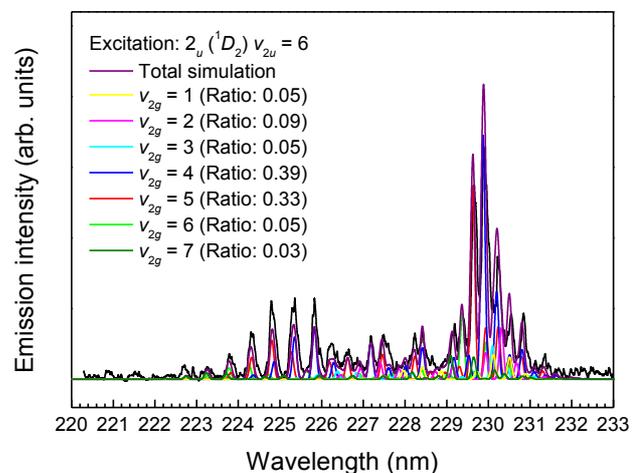


図 1. 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して観測される紫外蛍光分散スペクトル.

は, $2_g (^1D_2)$ 状態の $v = 1 - 7$ を $0.05 : 0.09 : 0.05 : 0.39 : 0.33 : 0.05 : 0.03$ の比で混合したシミュレーション波形で良く再現されている。

我々は $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動過程が衝突過程によるものと考え, 2つの観点から解析を行った. 衝突過程により生じる終状態の振動分岐比は始状態との Franck-Condon 因子 $q_{v',v''}$ およびエネルギー差 ΔE_{vib} を用いて以下の式で記述される[3].

$$\ln\left(\frac{\phi(v)}{q_{v',v''}}\right) = \ln K - \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{\beta} \quad (1)$$

これは, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動過程が衝突過程によるものであれば, $\ln(\phi(v)/q_{v',v''})$ と ΔE_{vib} のグラフが直線になることを意味している. 図 2 には本研究で得られた分岐比を用いたプロットを示した. $2_u (^1D_2)$ ($v = 6$) 励起に際して生成された $2_g (^1D_2)$ 状態の $v_{2g} = 1 - 7$ について良い線形性が確認された.

次に, 紫外発光のタイムプロファイルの測定を行った. 図 2 は $2_u (^1D_2)$ ($v = 5$) 励起に際して得られたタイムプロファイルである. ここで, 波形(a)はプローブレーザー, 波形(b)は $2_u (^1D_2)$ からの発光, 波形(c)は $2_g (^1D_2)$ からの発光のタイムプロファイルである. 波形(c)は波形(b)と指数関数的減衰関数のコンボリューションで表される. これは, $2_g (^1D_2)$ からの発光の励起関数が $2_u (^1D_2)$ 状態の減衰に対応していること, つまり $2_g (^1D_2)$ 状態はレーザー励起により生成されているわけではなく, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動の結果生じていることを示している.

以上の考察から, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ 間の衝突過程が存在していることが示された. エネルギー的に密集したイオン対状態間ダイナミクスにおいて衝突過程は無視できない寄与をもたらす. $2_u (^1D_2)$ 状態および $2_g (^1D_2)$ 状態の消光定数や $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ 間の衝突反応速度定数等については発表当日に詳しく議論する.

【参考文献】

- [1] Hoshino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **140**, 104309 (2014)
- [2] Ishiwata *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1605 (2001)
- [3] Fecko *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4132 (2001)

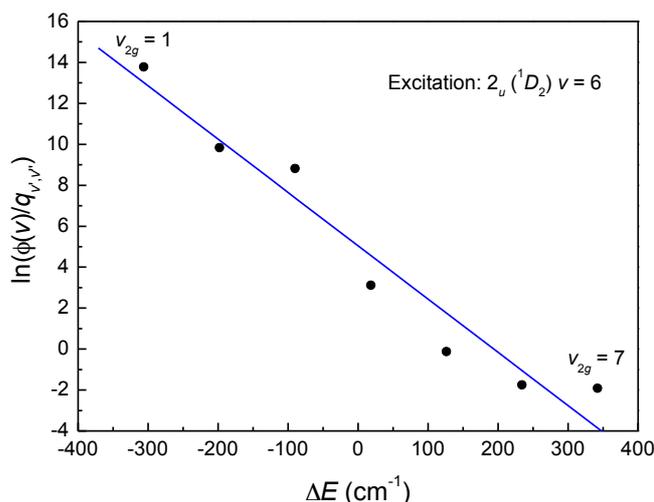


図 2. (1)式の衝突モデルによる振動分岐比のプロット.

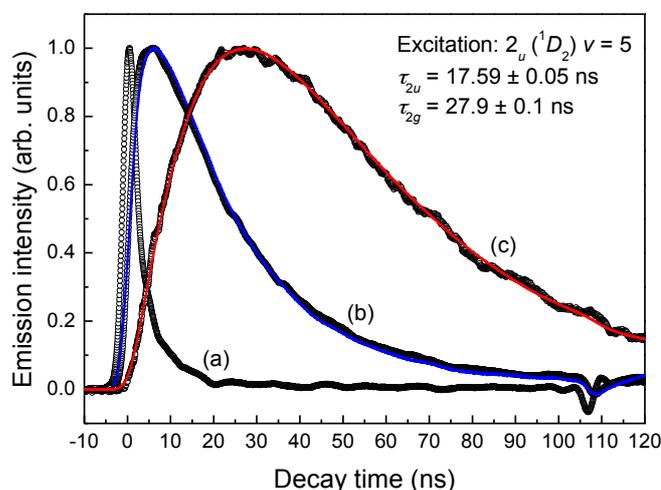


図 3. $2_u (^1D_2)$ ($v = 5$) 励起に際して観測される紫外発光のタイムプロファイル. (a) Probe レーザー, (b) $2_u (^1D_2)$ からの発光, (c) $2_g (^1D_2)$ からの発光.

ギ酸メチル同位体 $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$ の
ねじれ振動第二励起状態のマイクロ波分光

(富山大学 院理工) ○桑原拓郎, 小林かおり

The Microwave Spectroscopy of $\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$
in the Second Torsional Excited State

(Univ. of Toyama) ○Takuro. Kuwahara, Kaori. Kobayashi

【序】

ギ酸メチルは 1975 年に Sgr B2 においてギ酸メチルが初めて発見された 1 星間分子である。Orion KL や Sgr B2 等の領域で多くのスペクトル線が観測されている。この分子は CH_3 基の水素以外を同一平面に持つ prolate 型の非対称こま分子であり、星間空間に存在する分子の中では比較的複雑な構造をしている。またメチル基の内部回転により A と E の二つの対称種に分裂し、内部回転による低い振動励起状態にも分布するため、多くのスペクトル線をもつ。実験室マイクロ波分光によってその励起状態や同位体の回転スペクトルの研究が行われている。中でも ^{13}C のギ酸メチル同位体はノーマルのギ酸メチルに対して宇宙空間での存在量は約 1/50 と多く、マイクロ波分光データに基づいて Orion KL のような星間空間でもねじれ第一励起状態まで同定されている。^{2,3} ギ酸メチル同位体のより高い励起状態も近年の電波望遠鏡の感度向上により観測される可能性がある。ギ酸メチル同位体($\text{HCOO}^{13}\text{CH}_3$)のねじれ振動第二励起状態に関する研究報告はなく、今回我々が第二励起状態のスペクトルを初めて同定することに成功したので報告する。

【実験およびデータ】

富山大学の周波数変調マイクロ波分光計を用い、ノーマル種との類推も考慮して、ねじれ振動第二励起状態の遷移周波数の予測される範囲の測定を行った。これまでに 147-262 GHz の範囲で、主に第二励起状態の期待される周波数帯で測定を行った。

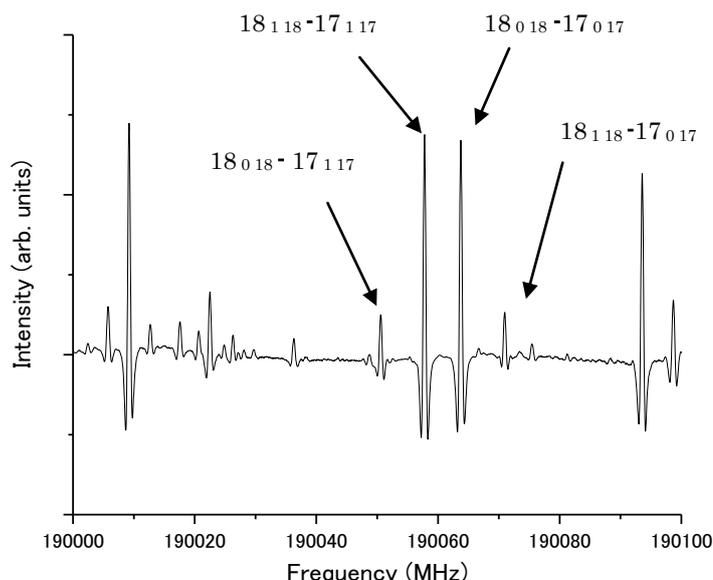


図 1 ; ねじれ振動第二励起状態のスペクトルの例
対称種はすべて A である

図1はねじれ振動第二励起状態のスペクトルの例である。量子数 J の高い領域では図のような量子数の遷移の組み合わせのスペクトルは4本組のパターンとして表れている事が知られている。 J, Kc の回転量子数が変わっても同様のパターンが現れる。ノーマル種の大極子モーメントの a 軸成分と、 b 軸成分はそれぞれ 1.63D、0.68D である。⁴ メチル基の炭素が ^{13}C に置換されても大極子モーメントの成分は大きく変化はしないことが期待される。図の中央の2本は a -type の強いスペクトルで、その脇に b -type の2本の弱いスペクトルが見られる。これらを手掛かりに帰属することができた。

【結果・解析】

解析には新たに測定したデータに加え、富山大学でこれまでに蓄積したギ酸メチル同位体のデータを用いた。現在のところ、以下のハミルトニアンを用いて A 対称種と E 対称種の個別のフィットを行い、分子定数を改善し、帰属を拡張、さらに実験のようなサイクルを継続しているところである。ハミルトニアンは以下の実効的なものを利用した。右辺の最後の三項は E 対称種にのみ使用している。

$$\begin{aligned}
 H = & AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 - \Delta_J \mathbf{J}^4 - \Delta_{JK} \mathbf{J}^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \\
 & - 2\delta_J \mathbf{J}^2 (J_x^2 - J_y^2) - \delta_K \{ J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2 \} \\
 & + qJ_z + rJ_x + sJ_y
 \end{aligned}$$

現在までにねじれ振動第二励起状態のスペクトルを A 対称種は約 20 本、E 対称種は約 30 本帰属することができた。

参考文献

1. R. D. Brown, J. G. Crofts, P. D. Godfrey, F. F. Gardner, B. J. Robinson, and J. B. Whiteoak, *Astrophys. J.*, **197**, L29 (1975).
2. M. Carvajal, L. Margulès, B. Tercero, K. Demyk, I. Kleiner, J. C. Guillemin, V. Lattanzi, A. Walters, J. Demaison, G. Wlodarczak, T. R. Huet, H. Møllendal, V. V. Ilyushin, and J. Cernicharo, *Astronom. Astrophys.*, **500**, 1109 (2009).
3. I. Haykal, M. Carvajal, B. Tercero, I. Kleiner, A. López, J. Cernicharo, R. A. Motiyenko, T. R. Huet, J. C. Guillemin, and L. Margulès, *Astronom. Astrophys.*, **568**, A58 (2014)
4. R. F. Curl Jr, *J. Chem. Phys.* **30**, 1529 (1959)

3P010

数サイクルパルスによるメチルアセチレンの異性化反応の時間分解測定

(東京大院・理) ○外山 未琴, 安藤 俊明, 岩崎 純史, 山内 薫

Determination of time constant in ultrafast hydrogen migration in methylacetylene ion by pump-probe coincidence momentum imaging with few-cycle laser pulses

(Graduate School of Science, The University of Tokyo)

○Mikoto Toyama, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場にさらされた炭化水素分子では、分子内で水素原子がフェムト秒のスケールで高速に移動し、分子構造が大きく変化する。メチルアセチレンの場合には、高強度レーザーパルスの照射に伴って、イオン化とともに分子内水素移動が誘起されることが、三体クーロン爆発過程、



を短パルスレーザー（パルス幅 40 fs）を用いたコインシデンス運動量画像法によって調べることに
よって明らかになった[1]。本研究では、数サイクルパルス（パルス幅 5 fs）を用いたポンプ-プローブ
コインシデンス運動量画像法によって、メチルアセチレンイオンの分子構造の変化を時間分解測定し、
メチルアセチレンイオンがアレンイオンに異性化する反応の時間スケールを決定した。

【実験】実験装置の概要を図 1
に示す。フェムト秒レーザー
の出力を Ar ガス (0.5 atm)
を充填した中空ファイバーに
集光し、スペクトル幅を広げ
た。その後、チャープミラーと
石英ウェッジ板を用いてスペ
クトル位相を補償すること
によって、数サイクルパルスを

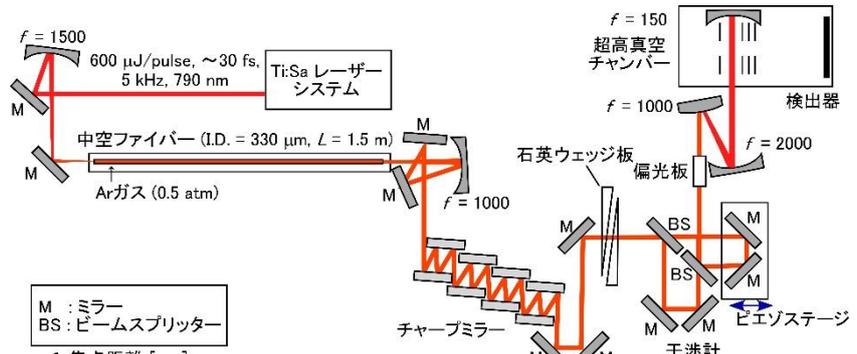


図 1. ポンプ-プローブコインシデンス運動量画像法の実験装置の概要

得た。これを干渉計によって遅延時間 Δt を持つ 2 つのパルス (790 nm、5 kHz、5 fs、13 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)
に分割した。遅延時間 Δt は干渉計内のピエゾステージを連続的に動かすことによって、0 ~ 500 fs の
間で変化させた。2 つのパルスを超高真空チャンバーに導入し、メチルアセチレン分子に集光した
($1 \times 10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$)。生成したフラグメントイオンを静電場で加速して 2 次元位置敏感型検出器で検出
した。観測された位置情報と飛行時間から、三体クーロン爆発過程(1)、(2)によって生成したフラグメ
ントイオンの 3 次元運動量ベクトルを求めた。

【結果と考察】三体クーロン爆発過程(1),(2)における放出運動エネルギー E_{kin} の遅延時間依存性を図
3(a),(b)に示す。両過程ともに、遅延時間 Δt の増加に伴って E_{kin} が減少する成分と、遅延時間 Δt によら
ず E_{kin} がほぼ一定となる成分が観測された。遅延時間 Δt に依存する成分は、ポンプパルスによって 1
価または 2 価の親イオンが生成し、その後、プローブパルスによって 3 価にイオン化された後三体ク
ーロン爆発が起こることを示している。この場合、遅延時間が長くなる程、1 価または 2 価の親イオン
において核間距離が増加するため、プローブパルスによる 3 価へのイオン化に伴って放出される E_{kin}

が減少したと考えられる。また、遅延時間 Δt に依存せずに高い E_{kin} を持つ成分は、ポンプパルスによって 1 価または 2 価の親イオンが遅延時間によってその構造を大きく変えない状態に生成されたことを示している。

図 2 のように、3 つのフラグメントイオンの 3 次元運動量ベクトルを \mathbf{p}_1 、 \mathbf{p}_2 、 \mathbf{p}_3 としたとき、 H^+ の放出角度 χ は、 $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3$ と \mathbf{p}_1 との内積を用いて、

$$\chi = \cos^{-1} \left\{ \left(\frac{\Delta \mathbf{p}}{|\Delta \mathbf{p}|} \right) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_1}{|\mathbf{p}_1|} \right) \right\} \quad (3)$$

と表される。放出角度 χ は 90° より小さい場合、親イオンはメチルアセチレン型の構造をとると考えられるが、 χ が 90° より大きい場合には、親イオンは水素マイグレーションの結果、アレン型の構造をとると考えられる。図 3(a),(b) の時間に依存しない成分 ($E_{\text{kin}} > 12 \text{ eV}$ の領域) のデータを用いて得られた放出角度 χ の遅延時間依存性をそれぞれ図 3(c),(d) に示す。遅延時間の増加とともに放出角度 χ が大きくなる傾向が見られた。図 3(c),(d) のデータの時間領域を 110 fs ごとに区切って放出角度の平均値 $\bar{\chi}$ を求めると、過程(1)では図 3(e) に示す通り、0 ~ 20 fs において $\bar{\chi} = 76^\circ$ であった平均放出角が、380 ~ 490 fs では $\bar{\chi} = 83^\circ$ にまで増加した。過程(2)においても、図 3(f) に示す通り、0 ~ 20 fs において $\bar{\chi} = 81^\circ$ であった平均放出角が、380 ~ 490 fs では $\bar{\chi} = 84^\circ$ にまで増加した。遅延時間 Δt の増加に伴って平均放出角が増加したことは、分子内水素移動に伴い、ポンプパルスによって生成された親イオンがアレン型構造へと異性化していることを示している。

この平均放出角の増加を、関数 $A - B \exp(-\Delta t/\tau)$ を用いてフィッティングしたところ、異性化反応の時間スケールはそれぞれ、 $\tau = 147(55) \text{ fs}$ 、 $\tau = 137(55) \text{ fs}$ と求められた。これは、いずれの経路においても、メチルアセチレンイオンの異性化反応の時間スケールが約 140 fs であることを示している。

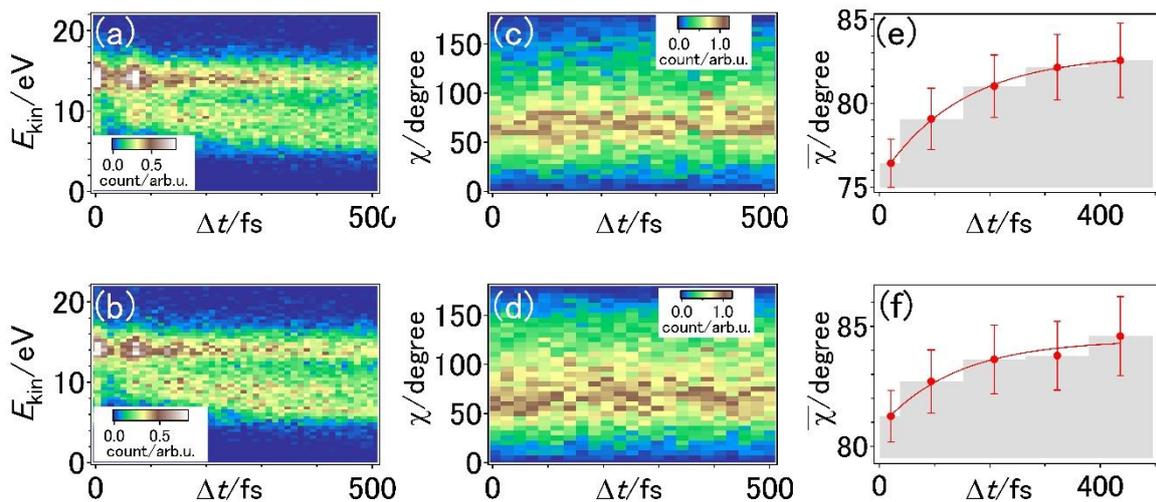


図 3. 三体クーロン爆発過程(1),(2)についての E_{kin} の遅延時間依存性(a),(b)、 χ の遅延時間依存性(c),(d)、 $\bar{\chi}$ の遅延時間依存性(e),(f)。上段(a), (c), (e)が過程(1)の結果、下段(b), (d), (f)が過程(2)の結果を示す。

【参考文献】[1] T. Okino, A. Watanabe, H. Xu, and K. Yamanouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10640 (2012).

3P011

分子回転波束ダイナミクスマルチパルス制御と実時間イメージング

(日本女子大¹・理¹, 東工大²・理工², 分子科学研究所³)

○藤本 路夢¹, 水瀬 賢太², 今城 尚志¹, 大島 康裕^{2,3}

Multi-pulse control and real-time imaging of molecular wave packet dynamics

(JWU¹, TokyoTech², IMS³) ○Romu Fujimoto¹, Kenta Mizuse²,

Takashi Imajo¹, Yasuhiro Ohshima^{2,3}

【序】気相分子における運動や速度、配向の分布は一般に不均一であり、ダイナミクスの観測結果は空間平均を取った情報しか得られない。従って、量子状態の揃った分子集団を作り出す操作は、高度で正確な計測を行う上で極めて高い意義を有する。近年では、高強度超短パルスレーザー技術の進歩とあいまって、光と分子の相互作用を利用した回転量子状態のコヒーレント制御に関する研究例が数多く報告されている⁽¹⁾。先行研究では、ダブルパルスによる分子の回転運動方向の制御と実時間での観測がなされ、量子性を含む分子ダイナミクスの可視化が達成されている⁽²⁾。一方向の回転量子波束の生成が実現したことで、パルスの追加によるさらに高度な波束制御の可能性が示唆された。配向や速度の自在な操作が実現できれば、より詳細なダイナミクスの解明に繋がると期待できる。そこで本研究では、N₂分子を対象とし、マルチパルスによる高度な波束制御を実現するとともに、生成した分子回転波束ダイナミクスの実時間発展を、イオン画像観測法によって詳細に観測することを目的とした。

【実験】光源の Ti:Sapphire レーザーより出力された超短パルス光(820 nm,30 fs,2.5 mJ,500 Hz)を DM で分割し、それぞれポンプ光とプローブ光とした。ポンプ光は Michelson 型干渉計を通してさらに分割し、超音速ジェット中の N₂ 分子に照射することで回転量子波束を生成させた。時間遅延 Δt 後に高強度プローブ光を照射し、多重イオン化過程を経てクーロン爆発させた後、生成したフラグメントイオンの空間分布を二次元イメージとして観測し、実時間での追跡を行った。なお、ここで観測されたフラグメントイオン分布は解離直前の分子の配向を直接反映している。ポンプ光照射の時間遅延としては、第 1 のパルスを照射後、分子の整列度合が最大となった瞬間に一方向回転を誘起するための第 2 のパルスを照射し、続けて速度変化を誘起するための第 3 のパルスを照射し、その後の時間発展を観測した。パルスの偏光条件及び照射の時間遅延をパラメーターとして、N₂ 分子の回転量子波束への影響を探った。

【結果と考察】ここでは 3 パルス照射による分子回転運動の減速操作について述べる。図 1 は観測された分子配向分布と励起スキームであり、生成したフラグメントイオンの空間分布を極座標で表している。第 1 のパルス照射時刻を開始点(0 fs)とし、その後の時間発展を観測した。分子の整列度合が最大となる瞬間(12042 fs)に、整

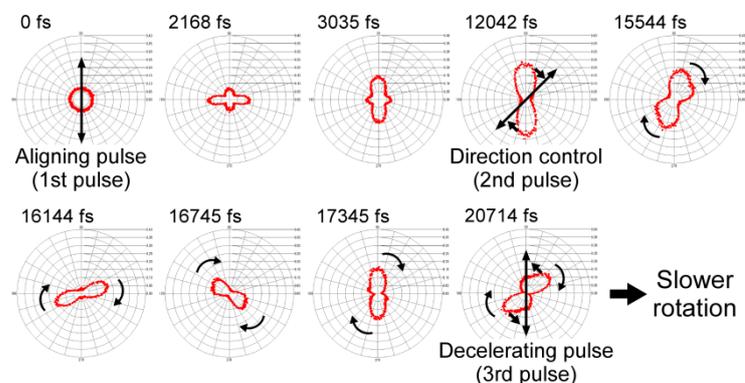


図 1 実時間イメージングにより観測した分子配向分布の極座標表示(抜粋)と励起スキーム。

列軸から 45 度傾けた第 2 のパルス照射することで一方向回転を誘起した。続いて回転途中(20714 fs)で、逆方向にトルクが生じるような角度で第 3 のパルス照射し、右回転運動を減速させた。図 2(a)は分子配向分布の時間発展を示しており、第 2 のパルス照射後に斜線模様が見られた。等方的であった空間分布に生じたこのような変化は、分子の一方向回転波束の生成を反映している。また第 3 のパルス照射後にはコントラストの低下が見られた。解析のため、分子配向関数 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ のフーリエ変換を行ったところ [図 2(b)]、第 3 のパルス照射後には $J = 2 \sim 5$ のような高い回転準位成分が減少していることが明らかとなった。以上の結果は、マルチパルス照射による分子の回転速度制御に成功したことの明瞭な証拠であると解釈できる。なお、ここでは減速操作の結果のみを記載したが、講演では様々な条件における波束制御の結果をダイナミクスの映像とともに示す。

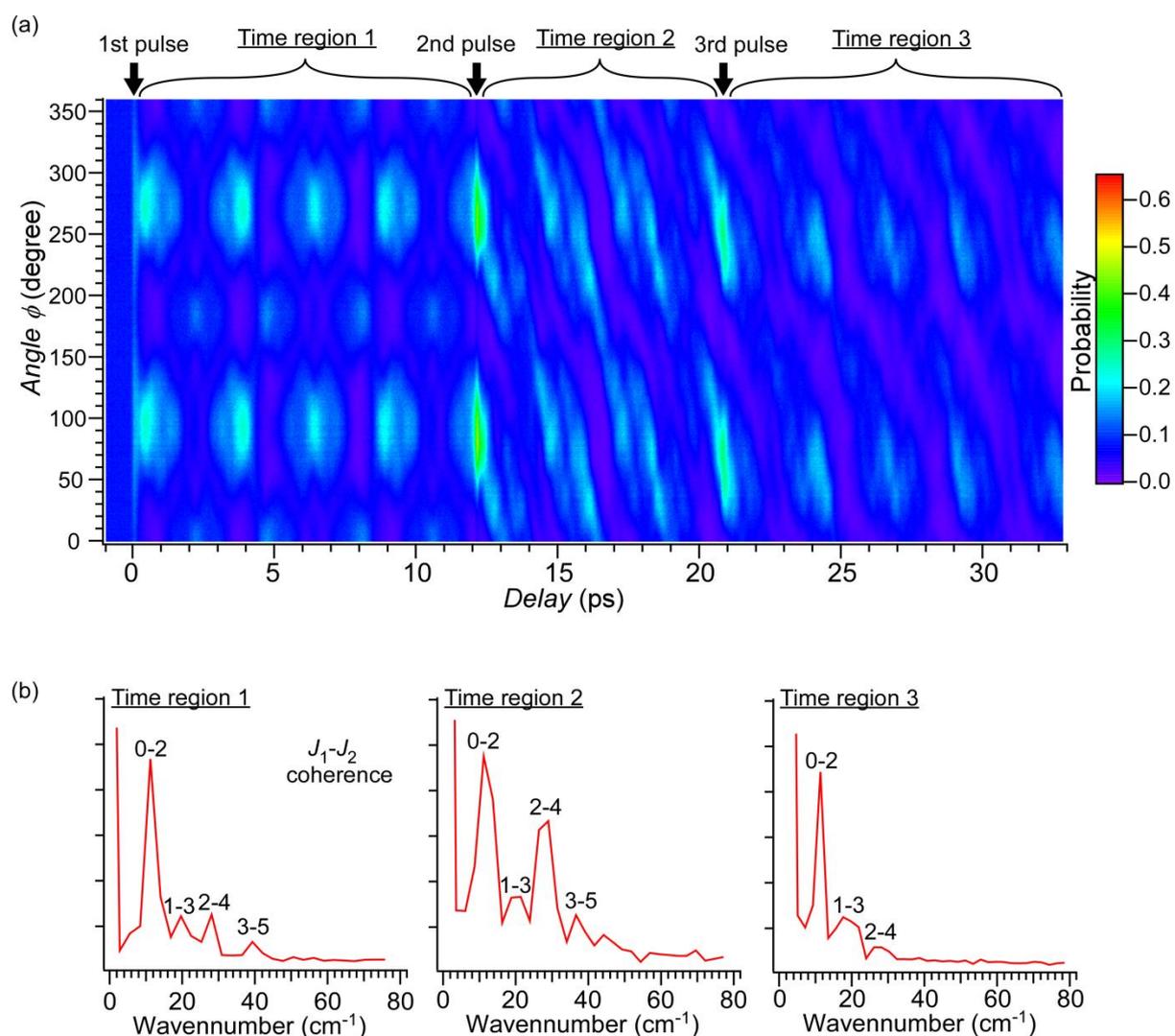


図 2 (a) 図 1 で示した 3 パルス照射実験における分子配向分布の時間発展。(b) 各パルス照射時刻における分子配向関数 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ のフーリエ変換スペクトル。

- (a) H. Stapelfeldt, T. Seideman, Rev. Mod. Phys. **75**, 543-557 (2003); (b) Y. Ohshima, H. Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem. **29**,619-663 (2010); (c) K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, Phys. Rev. Lett. **103**, 223002 (2009).
- K. Mizuse et al., Sci. Adv. **1**, e1400185 (2015); 水瀬, 大島, 第 8 回分子科学討論会 1A18 (2014).

3P-012

気相分子の超高速構造変形の実時間観測を目的とした気体X線回折実験

(¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 理化学研究所放射光科学総合研究センター,
³ 高輝度光科学研究センター)

佐藤 堯洋^{1,2}, 山田 佳奈^{1,2}, 岩崎 純史^{1,2}, 大和田 成起², 玉作 賢治²,
矢橋 牧名^{2,3}, 山内 薫¹

Ultrafast X-ray diffraction for real-time measurements of ultrafast structural deformation of gas phase molecules

(School of Science, The Univ. of Tokyo¹, RIKEN SPring-8 Center², JASRI³)

Takahiro Sato^{1,2}, Kana Yamada^{1,2}, Atsushi Iwasaki^{1,2}, Shigeki Owada², Kenji Tamasku²,
Makina Yabashi^{2,3}, Kaoru Yamanouchi¹

【序】 気体分子の幾何学的構造は、これまで電子線回折法を用いて決定されてきた。一方、Debye のグループが、 CCl_4 をはじめとした多原子分子の X 線回折像の観測を報告しているが [1]、X 線散乱断面積は電子散乱断面積に比較して 6 桁も小さいため、X 線回折法は気体分子の幾何学的構造の決定には利用されて来なかった。ところが、近年、SPring-8 の高輝度放射光(10^{13} 個/秒)や、10 fs のパルス幅内に 10^{11} 個以上の X 線光子を発生することができる高強度超短パルス X 線自由電子レーザー(XFEL)が実現し、気体分子の幾何学的構造の決定への X 線回折法の応用が現実のものとなった。さらに、XFEL 光は短パルス光であることから、時間分解計測も可能となるため、分子構造変化の実時間計測に利用できるものと期待されている[2, 3]。

一方、現在利用可能な XFEL 光源の波長は約 1\AA であるため、X 線回折像から高い分解能で分子構造を決定するためには、低散乱角から高散乱角にわたる広い散乱角の領域で回折像を計測する必要がある。ところが、X 線用 2 次元検出器のサイズには上限があり、広い散乱角の領域をカバーするためには、試料から検出器までの距離であるカメラ長を短くしなければならない。我々は、XFEL 施設の SACLA から発生した X 線パルスを用いて時間分解 X 線回折実験を行うため、短作動距離仕様の 2 次元検出器を組み合わせた X 線回折像計測装置を開発した。そして、その性能を評価するために、SPring-8 の BL19LXU(理研物理科学ビームライン II)のシンクロトン放射光を用いて気相試料による散乱 X 線の計測を行った。

【実験】 X 線回折像計測装置の模式図を図 1 に示す。X 線回折像計測装置は、(i) 上流光学系に起因する寄生散乱を除去することを目的とした 3 つの 4 象限スリット、(ii) ターボ分子ポンプを備えたフェムト秒レーザー導入用ミラーチャンバー、(iii) 試料導入部を備え、広角カプトン窓が装着された回折チャンバーから構成される。回折実験では、回折チャンバー中に設置したパルスノズル(開口径 ϕ 0.8 mm)から、真空中に気相試料(四塩化炭素(CCl_4))を貯気槽圧 0.1 atm で噴出し、SPring-8 BL19LXU の Si(1 1 1)二結晶分光器によって波長選択したアンジュレータ放射光(1\AA 、12.4 keV、 10^{13} 光子/秒、30 ps)を、4象限スリットおよび穴空きミラーを通過させた後、照射した。試料を通過し直進した X 線ビームはタングステン製

のビームストッパーに導入された。気相試料によって散乱した X 線は、カプトン窓を通過して大気中に設置したアバランシェフォトダイオード (APD) 検出器を用いて検出し、光子カウンティング法によって積算を行った。さらに、APD 検出器の位置を掃引することによって、散乱 X 線強度の角度分布を計測した。

【結果】 X 線ビームに対して、APD 検出器位置を、0.5 mm 毎に鉛直方向にスキャンし、各点において、10 秒間積算することによって得られた散乱 X 線強度を図 2(a)に示す。また、図 2(b)に、12.4 keV の X 線による CCl₄ 分子からの散乱 X 線強度 $I(s)$ の計算値を示す。ここで、散乱 X 線強度 $I(s)$ は、散乱パラメタ $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ に対して式(1)を用いて計算した。

$$I(s) = I_e \left(4f_{\text{Cl}}^2 + f_{\text{C}}^2 + 12f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin(s \cdot l_{\text{Cl-Cl}})}{s \cdot l_{\text{Cl-Cl}}} + 8f_{\text{C}}f_{\text{Cl}} \frac{\sin(s \cdot l_{\text{C-Cl}})}{s \cdot l_{\text{C-Cl}}} \right) \quad (1)$$

ここで、 I_e は電子の散乱能、 $l_{\text{Cl-Cl}}$ と $l_{\text{C-Cl}}$ はそれぞれ Cl-Cl、C-Cl 原子間の核間距離、 f_{C} と f_{Cl} はそれぞれ Cl、C 原子の原子散乱因子を示す。図 2(a)に示した X 線散乱分布には、CCl₄ の Cl-Cl と C-Cl 原子間距離を反映した散乱 X 線の干渉成分が、極大値、極小値として、2 周期にわたって観測され、散乱 X 線強度 $I(s)$ の計算値は実験値をよく再現している。本研究によって、高輝度 X 線光源を用いて、気相分子の幾何学的構造が決定できることが示された。

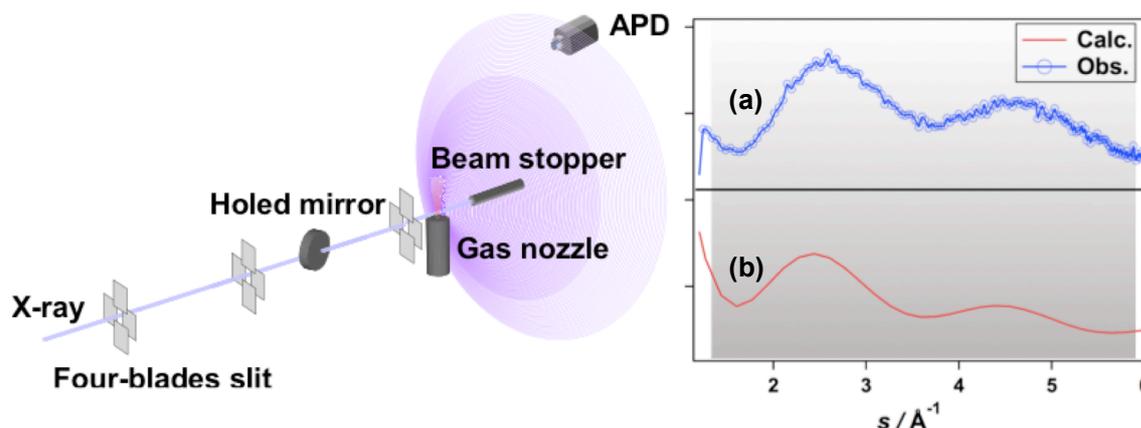


図 1. X 線回折像計測装置

図 2. (a) CCl₄ 気相試料の X 線の散乱分布曲線。(b) 理論計算によって得られた CCl₄ の X 線散乱分布 $I(s)$ 。

【参考文献】

- [1] P. Debye, *et al.*, *Phys. Z.* **30**, 84 (1929).
- [2] M. P. Minitti, *et al.*, *Faraday Discuss.* **171**, 81 (2014).
- [3] M. P. Minitti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015).

RF イオントラップに単離されたイオンの分光観測

(兵庫県立大学院・物質) 本間 健二

Spectroscopy of isolated ions in a RF ion trap

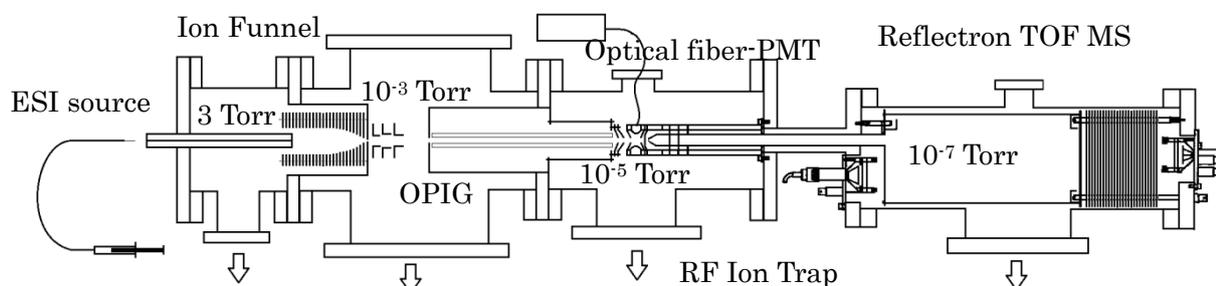
(Faculty of Material Science, Univ. of Hyogo) HONMA Kenji

【序】

エレクトロスプレーイオン化(ESI)法の開発によって、これまで真空中に取り出すことができなかった錯イオンや生体高分子を、溶媒分子の無い孤立分子状態で観測することが可能になった。定常的に生成するが瞬間濃度が低いこと、イオン特有の空間電荷効果により密度を高くできないことなどのために、これまで ESI 法によって真空中に取り出されたイオンは、主に質量分析計によって観測されてきた。しかし、生体高分子などは、生体中・溶液中で吸収・発光など光学分光法によって観測され、その性格が決定されてきたため、気相孤立分子中の情報は、そのような生体中の情報とは直接結びつけることが難しかった。本研究では、ESI 法によって生成し、真空中に単離したイオンを、吸収・発光分光法によって観測することを目標として、実験装置を開発・改良し予備的な実験を行った。ESI 法で生成し、イオントラップに保持した孤立分子イオンの発光を観測する試みは、J. Parks の先駆的な研究以来、近年いくつかの研究が行われるようになってきている。

【実験】

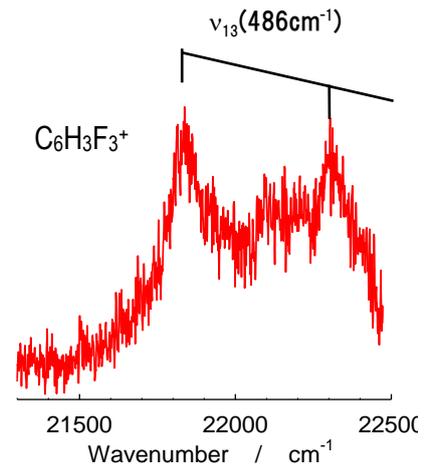
実験装置を下の図に示す。高電圧のかかった ESI ニードルから試料溶液(水・メタノール混合溶媒)を流し、スプレーを形成する。150mm のキャピラリーを通して真空中にあるイオンファネルに導入する。この領域は 2~3Torr 程度で、試料イオンは残留気体(N_2 および O_2)と多くの衝突を経て、脱溶媒化する。その後、レンズ、8 極子イオンガイド(OPIG)を経て、RF トラップに導入される。ここでイオンを蓄積し、レーザー(紙面垂直方向に進行)を照射し、イオンからの発光をレンズ-光学ファイバーからなる集光系を通して光電子増倍管(PMT)で検出する。PMT の出力をフォトンカウンターで数える。また、イオントラップの一方のエンドキャップ電極に、高電圧パルスをかけ、飛行時間型質量分析計で質量スペクトルを観測する。



【結果と考察】

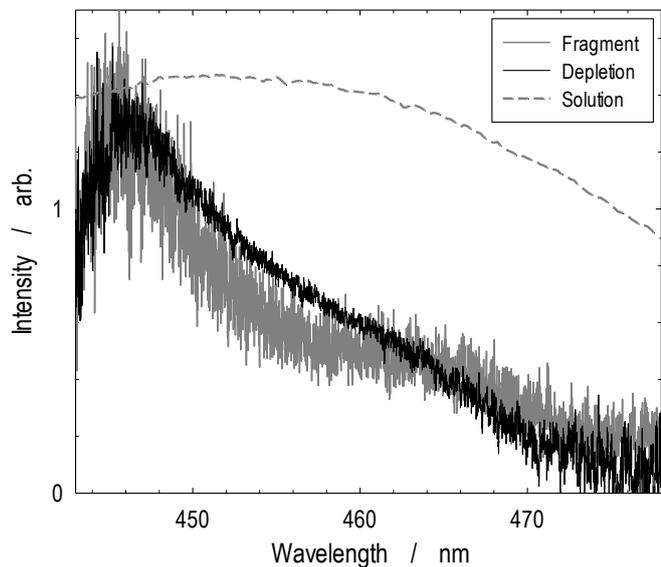
蛍光検出：イオントラップに保持されたイオンの LIF 観測を試みた。イオントラップに C_6F_6 あるいは $C_6H_3F_3$ の蒸気を導入し、YAG レーザー4 倍波(266nm)を集光しイオンを生成した。

レーザー多光子イオン化で CF^+ などのイオンが生成するが、 $10\mu\text{s}$ 程度経過すると電荷移動反応によって C_6F_6^+ あるいは $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^+$ イオンが生成し、保持時間を長くすると、これらのイオンだけが残る。これらのイオンは 460nm 付近の光を吸収して発光することが知られている。その発光を観測して LIF スペクトルを観測した。その結果を図に示す。



ESI によって生成したイオンの検出 : ESI によって、生成したイオンをイオントラップに保持し、その蛍光観測を試みた。対象としては、蛍光の量子収率の大きいローダミン 640 を用い、YAG レーザー2 倍波(532nm)により励起し発光観測を試みた。TOF スペクトルでは $m/z=490$ 付近に親イオンのピークだけが観測されたが、蛍光は観測されなかった。イオントラップ内で多光子イオン化によってイオンを生成した場合に比べ、ESI によって生成したイオンは、はるかに濃度が低く、現段階では検出できる濃度になっていないことが考えられる。しかし、多光子イオン化の結果は、イオントラップに保持できる濃度の限界近くまで濃度を上げれば LIF 観測が可能であることを示している。

光解離をモニターした吸収スペクトルの測定 : 現在、気相イオンの吸収スペクトル観測手段として最も広く用いられている方法は、光解離による親イオンの減衰・フラグメントイオンの生成をモニターするものである。この方法を用いて、人工光合成系で重要な役割を果たす錯イオンである $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の孤立分子状態における吸収スペクトルを測定した。図中に破線で示したものは、溶液中の吸収スペクトルである。フラグメント、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ の生成量をモニターしたスペクトルと、親イオンの減衰量によるスペクトルはほぼ一致している。レーザーの強度依存性から、この解離は 2 光子過程であると考えられる。



当初の目標に対しては、イオントラップに保持するイオン量を増やすこと、蛍光の検出感度を上げることが重要である。また、最近の研究では、CW レーザーもしくは高繰り返し短パルスレーザーを用い、吸収-発光の繰り返しを活かした測定を行っており、その方向の検討も必要だと考えられる。

3P014

エレクトロスプレー・冷却イオントラップを用いた 新規光解離分光装置の開発

(東工大・資源研¹, 東理大・理²) ○加藤大智¹, 輪胡宏学¹, 鷲尾望², 石内俊一¹, 築山光一²,
藤井正明¹

Development of a electrospray / cold ion trap machine for photodissociation spectroscopy of protonated species

(Tokyo Institute of Technology¹, Tokyo University of Science²) ○Daichi Kato¹,
Hiromichi Wako¹, Nozomi Washio² Shun-ichi Ishiuchi¹, Koichi Tsukiyama², and
Masaaki Fujii¹

【序】1980年半ばに発明されたエレクトロスプレーイオン化(ESI)法[1]により、試料分子を分解することなくイオン化して気相中に取り出すことが可能となり、生体分子の質量分析が急速に拡大した。今日では、生化学研究や材料開発において質量分析は最も強力なツールの1つとなっている。しかし、質量分析から分かることは言うまでもなくその分子の分子量であり、分子構造やダイナミクスに関する情報を直接得ることは難しい。そのような情報を得るためには分光測定が適している。そこで本研究では、ESI質量分析法とレーザー分光を組み合わせた装置の開発を行った。ESIで得られるイオンは室温状態であるため、そのまま分光測定を行うと、生体分子のようなフレキシブルな分子では種々のコンフォメーションの寄与による非常にブロードなスペクトルが観測される。イオンを極低温に冷却することができればコンフォメーションのゆらぎを止めることができ、超音速ジェット分光と同様にコンフォメーションを区別した分光測定が可能になる。Rizzoら[2]はヘリウム冷凍機に設置した22極子イオントラップ[3]を用いて真空中に導入したイオンの極低温冷却を行っているが、本研究では取り扱いが簡便かつ飛行時間型質量分析器(TOF-MS)と組み合わせることができる四重極イオントラップ(QIT)[4]を採用した。本装置を用いることで、分子量の大きな分子のプロトン付加体や金属イオン錯合体、超分子などのコンフォーマー選別した電子スペクトルや赤外スペクトルを測定することができる。

【実験】装置の概略を図1に示す。ESI部で生成したプロトン付加体を含む微細液滴を加熱キャピラリーに通して脱溶媒させ、イオンを真空中に導入する。六極子イオンガイドを用いて四重極質量分析器(Q-mass)に輸送し、特

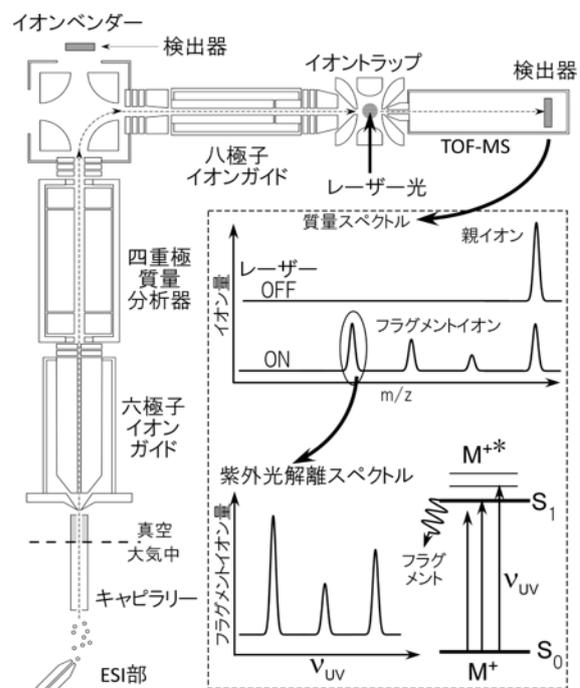


図1 ESI/冷却イオントラップ装置の概略と光解離分光法の原理

定の質量のイオンのみを選択する。続いて、イオンベンダーを用いてイオン軌道を直角に曲げ、八極子イオンガイドを用いてQITに導入する。ヘリウム冷凍機に設置したQITは約5 Kまで冷却されている。ここにイオン導入前にあらかじめHeガスを導入し、冷えたHeガスで満たしておく。イオンは極低温Heガスと衝突することで冷却される。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、波長掃引する。紫外レーザーが電子遷移に共鳴しイオンが電子励起されると、前期解離によりフラグメントイオンが生成する。これをTOF-MSで検出することにより、電子遷移をフラグメント量の増加として測定することができる。Johnsonら[5]やJovetら[6]、Kimら[7]もイオントラップとしてQITを使用しているが、本装置の特徴はQIT前に設置したQ-massとイオンベンダーである。Q-massを用いることによりESI生成物の質量分析を行うことができ、ESI部の最適化を図ることができる。また、イオンベンダーにより、中性分子の分離と、冷却に伴うQITの位置のずれを目視により補正することができる。

【結果と考察】本装置のデモンストラーションとして、プロトン付加チロシンの紫外光解離スペクトルを測定した(図2.b)。測定の際には107 amuのフラグメントイオン(C α -C β 結合開裂により生成)をモニターした。Rizzoらが測定したスペクトル(図2.a)と比較すると、イオンの温度が高いためにホットバンドが確認でき、回転輪郭によりブロードニングしている。バンド幅からチロシンの温度を推定したところ約45 Kであり、QITの温度(約5 K)とは大きく異なる。

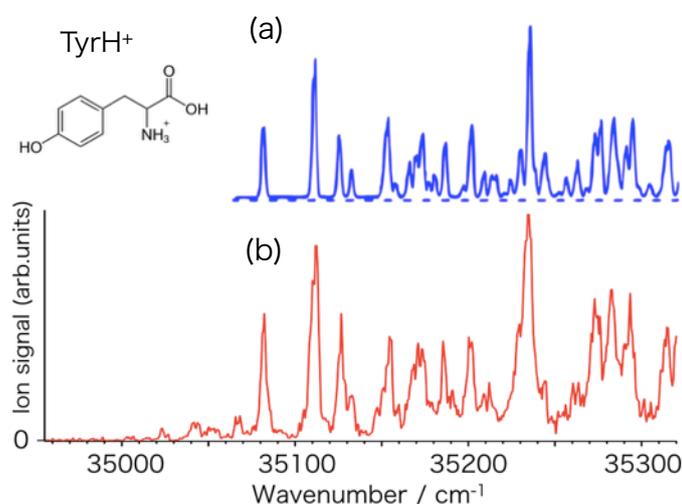


図2 プロトン付加チロシンの紫外光解離スペクトル
a. T. Rizzoら[8] b. 本装置で測定

原因としては、1) QITの高周波

電場によりHeガスとイオンの衝突が必要以上に誘起されイオンがHeガスの温度まで冷えない、2) そもそもHeガスが冷えていないことが考えられる。QITでは専ら原因1) が指摘されるが、QITがステンレス鋼製であることを考えると原因2) の寄与は決して無視できない。4 Kにおけるステンレス鋼の熱伝導率は約0.3 Wm⁻¹K⁻¹であり、木材並みである。これではQITとHeガスの熱交換が十分に機能していない可能性が高い。そこで、冷却効率を改善するために極低温でも熱伝導率の高い銅(4 Kで約2000 Wm⁻¹K⁻¹)でQITを作り直すことにした。講演では、装置の詳細及びイオントラップ改良による冷却効率の評価に加え、カテコールアミン神経伝達物質の1つであるプロトン付加アドレナリン及びノルアドレナリンの測定結果について議論する。

【参考文献】

- [1]J. Phys. Chem. **88**, 4671-4675, (1984). [2]Rev. Sci. Instrum. **81**, 073107 (2010).
[3]Adv. Chem. Phys. **82**, 1 (1992). [4]Mass Spectrom. Rev. **28**, 961-989, (2009).
[5]Int. J. Mass Spectrom. **300**, 91-98, (2011). [6]J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1236-1240, (2014).
[7]Int. J. Mass Spectrom. **337**, 12-17, (2013). [8]Int. Rev. Phys. Chem. **28**, 481-485, (2009).

3P015

SiCl₄分子のSi K殻オージェ電子放出に続くSi L殻カスケードオージェ電子放出
(愛媛大院理工¹・東北大多元研²・JASRI³・産総研⁴)

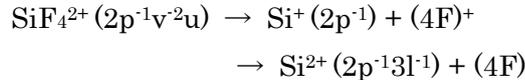
○坂東宥奎¹・望月系¹・長岡伸一¹・福澤宏宣²・高梨司²・立花徹也²
山田周平²・上田潔²・為則雄祐³・鈴木功⁴

Cascade Auger decays following Si KL₂₃L₂₃ Auger transitions in SiCl₄
(Ehime Univ.¹, Tohoku Univ.², JASRI³, AIST⁴)

○Yuki Bando¹, Tsunagu Motizuki¹, Shin-ichi Nagaoka¹, Hironobu Fukuzawa²,
Tsukasa Takanashi², Tetsuya Tachibana², Syuhei Yamada², Kiyoshi Ueda²,
Yusuke Tamenori³, Isao H. Suzuki⁴

1. 序論

分子の内殻軌道電子の励起で生成する空孔が、外側にある電子によって埋められるとき、蛍光X線放射あるいはオージェ電子放出が発生する。1 keV近傍で主に発生するオージェ過程では、電子の運動エネルギーが、空孔生成に続く緩和過程に関与した電子軌道のエネルギーを直接反映するので、電子状態についての知見が得られる。我々は、SiF₄ 気相分子のSi 1s励起後のKLL→LVVカスケードオージェ電子スペクトルを測定し、Si 原子由来の鋭いピークの検出によって、次のような超高速の分子解離が生じることを見出した[1]。



ここでvは価電子軌道、3lは3s, 3p軌道を示す。分子内の電子緩和前に結合解離が起こり、生成したSi⁺あるいはSi²⁺がオージェ電子を放出し、その信号をスペクトル中に検出した。

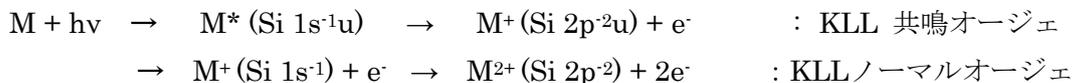
本研究では、SiCl₄ 気相分子の1s励起に続くKLL→LVVカスケードオージェスペクトルを測定することで、同様の超高速解離が生じるかどうかを検討した。ClはFより重いので解離する時間が長くかかること、SiCl₄のオージェ過程ではSiF₄よりも低エネルギーの2価イオン状態へ多く遷移するため[2]、上記の解離の収率は小さくなると予想される。

2. 実験

実験は放射光施設SPring-8のBL27SUcブランチで行い、オージェ電子の検出には静電半球型電子エネルギー分析装置(SES2002)を使用した[1,3]。光エネルギーの分解能は多くの場合0.92 eV、電子検出の分光器の分解能は0.47 eVとした。

3. 結果と考察

Si含有分子(M)のSi 1s電子が非占有軌道(u軌道)へ励起されると、共鳴オージェ過程が生じて、分子は一価イオンの高励起状態になる[3]。主要な過程をイオン化の場合(ノーマルオージェ過程)も含めて以下に記す。



これら2p軌道での2個の空孔がどのように埋められるかが、本研究の主要なテーマである。

図1に光エネルギー1857.7 eV (a), 1846.2 eV (b)でのSi 1s励起に続くKLL→LVVカスケードオージェ電子スペクトルの測定結果(実線)とオージェカスケード過程のシミュレーションスペクトル(破線)を示す。(a)はSi 1sイオン化、(b)は非占有分子軌道である9t₂への共鳴励起の場合のスペクトルである。図1において、(a)の縦棒のNA-1はノーマルオージェ過程で放出された電子によるもので、(b)のV-1は参与型オージェ過程、V-2は傍観型オージェ過程での放出電子によるピーク(あるいはショルダー)である。シミュレーションスペクトルとの比較から、A-1, A-2などの分子由来でない鋭いピークもいくつか観測され、SiCl₄でも超高速解離が起こっていると考えられる。しかし、SiF₄の場合ほどSi原子由来ピークは顕著ではないことから、SiCl₄ではSiF₄ほど分子解離は早くは進行しないと推測される。Oulu大グループのSi原子のオージェ電子の精密計測の研究を踏まえて[4]、図1 (a), (b)のカスケードオージェスペクトルでの主なピークの帰属は以下のように表せる。

NA-1: M ²⁺ (Si 2p ²) → M ³⁺ (Si 2p ¹ v ²)	: 分子性ノーマルオージェ
V-1: M ⁺ (Si 2p ² u) → M ²⁺ (Si 2p ¹ v ¹)	: 分子性参与型オージェ
V-2: M ⁺ (Si 2p ² u) → M ²⁺ (Si 2p ¹ v ² u)	: 分子性傍観型オージェ
R-1: M ⁺ (Si 2p ² R) → M ²⁺ (Si 2p ¹ v ² u)	: 分子性シェイク型オージェ
A-1: Si ⁺ (2p ¹) → Si ²⁺ (3p ²)	: 原子性ノーマルオージェ
A-3: Si ⁺ (2p ¹) → Si ²⁺ (3s ¹ 3p ¹)	: 原子性ノーマルオージェ
A-5: Si ⁺ (2p ¹) → Si ²⁺ (3s ²)	: 原子性ノーマルオージェ
A-7: Si ⁺ (2p ¹) → Si ²⁺ (3s ² 3p ¹ 3d)	: 原子性シェイク型オージェ

Si KLLオージェ過程に続く一段目のカスケードオージェを経た後に、分子イオンは解離し、生成したSi原子の一価(あるいは二価)イオンが二段目のカスケードオージェ過程を起こし、その電子で生じるピークが観測されたと考えられる。

- [1] I.H. Suzuki, et al., J. Chem. Phys., 138, 024302 (2013)
 [2] S. Aksela, et al., Phys. Rev. A 37, 2934 (1988)
 [3] I.H. Suzuki, et al., J. Phys. B, 46, 075101 (2013).
 [4] K. Jankala, et al., Phys. Rev. A, 77, 062504 (2008).

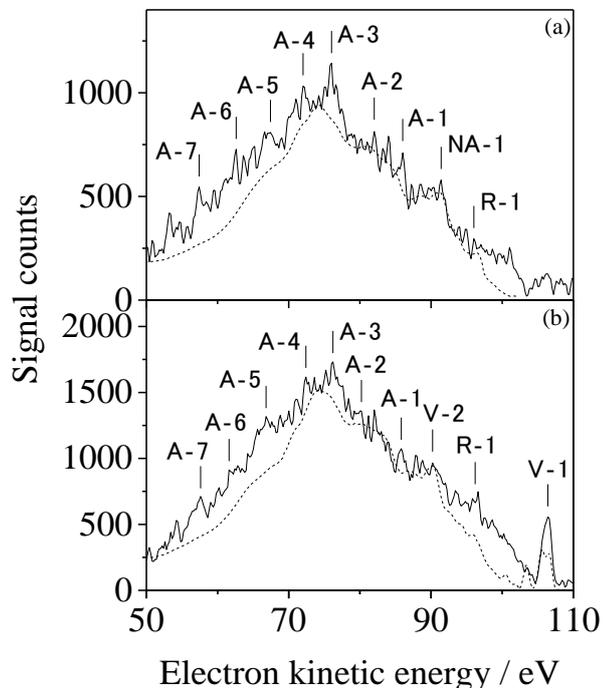


図1. SiCl₄ のKLL→LVV カスケードオージェ電子スペクトルの実験データ(実線)とそのシミュレーションスペクトル(破線)。(a) イオン化 (光子エネルギー: 1857.7 eV)、(b) 励起: 1846.2 eV。

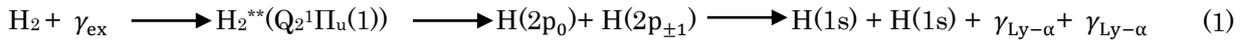
H₂ および HD 分子の光解離で生成する Lyman- α 光子ペアの角度相関

(^a 東京工業大学理工学研究科化学専攻, ^b 上智大学理工学部物質生命理工学科, ^c Institute of Physics, University of Kassel, ^d Department of Physical Sciences, University of Oulu) ○鳥塚祐太郎^{a)}, 穂坂綱一^{a)}, 谷内一史^{a)}, Philipp Schmidt^{c)}, 小田切丈^{b)}, Andre Knie^{c)}, Kari Jänkälä^{d)}, Arno Ehresmann^{c)}, 北島昌史^{a)}, 河内宣之^{a)}

Angular correlation of a pair of Lyman- α photons produced in the photodissociation of H₂ and HD

(^aDepartment of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, ^bDepartment of Materials and Life Science, Sophia University, ^c Institute of Physics, University of Kassel, ^d Department of Physical Sciences, University of Oulu) ○Yutaro Toriduka^{a)}, Kouichi Hosaka^{a)}, Kazufumi Yachi^{a)}, Philipp Schmidt^{c)}, Takeshi Odagiri^{b)}, Andre Knie^{c)}, Kari Jänkälä^{d)}, Arno Ehresmann^{c)}, Masashi Kitajima^{a)}, and Noriyuki Kouchi^{a)}

【序】 量子もつれ状態とは、全系の波動関数がそれを構成する部分系の波動関数の積で表せない状態のことである。この状態は、全系は状態の定まった部分系から構成されるという、我々の直感と反している。それゆえに量子力学の摩訶不思議さの根源である。Odagiri らは 2 電子励起 Q₂¹ Π_u (1) 状態を経由する水素分子の光解離過程(1)により、H(2p)原子ペアが生成することを見出した[1]。



ここで γ_{ex} は入射光子を、 $\gamma_{\text{Ly-}\alpha}$ は Lyman- α 光子を表す。また 2p の添え字 0, ± 1 は核間軸に関する磁気量子数を表す。Miyagi ら[2]、及び Jänkälä ら[3]は、過程(1)により生成する 2p 原子ペアが量子もつれ状態にあることを理論的に示した。さらに原子ペアの量子もつれは、それが放出する Lyman- α 光子ペアの角度相関測定により、診断できることを示した[2, 3]。

このような背景の下、Nakanishi ら[4]は、過程(1)により生成する Lyman- α 光子ペアの角度相関関数(ACF)を測定し、量子もつれ 2p 原子ペアに基づく Miyagi ら[2]、及び Jänkälä ら[3]の理論予測と比較した。実験結果は理論予測と定性的には一致し、量子もつれ原子ペア生成を示唆するものの、定量的な不一致が大きい(図 2 参照)。

本研究では、これら 2 つの理論予測との定量的不一致の原因を探るべく、HD の光解離に由来する Lyman- α 光子ペアの ACF を測定した。H₂ の光解離で生じる H(2p)原子ペア状態は、同種粒子の不可弁別性の原理から、原子核の交換に対して対称、または反対称でなければならない。一方、HD 分子ではそのような制約を受けない。したがって H₂ と HD の光解離に由来する Lyman- α 光子ペアの ACF には違いが現れると予想される。予想通り、ACF に違いが現れるかどうかは、2p 原子ペアの電子状態を知る上で重要である。

【実験】 実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーのビームライン 20A と 28B にて行った。入射光は直線偏光した放射光である。本実験装置の概略を図 1 に示す。水素ガスを満たしたガスセルに(ガスセルは図には示されていない)、入射光子エネルギー 33.66 eV の放射光を X 軸に沿って導

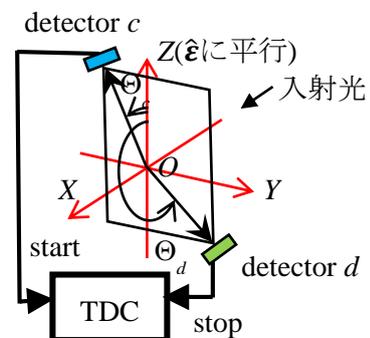


図 1 本実験装置の概略図。εは直線偏光した入射光の偏光ベクトルである。

入し、過程(1)により生成する Lyman- α 光子ペアを 2 個の光子検出器 c と d で同時計数した。検出器 c と d は、入射光軸に直交する面、すなわち YZ 面に置かれ、その方向は入射光の偏光ベクトル $\hat{\epsilon}$ から測る。検出器 c と d からの信号を time-to-digital converter(TDC)に入力して、Lyman- α 光子がそれぞれの検出器に到着する時刻 t_c と t_d を記録する。到着時刻差 $t_d - t_c$ が T である事象の頻度を T の関数として計数し、Lyman- α 光子ペアのコインシデンスタイムスペクトルを得る。Nakanishi ら[4]の手法により、コインシデンスタイムスペクトルを解析し、Lyman- α 光子ペアの同時計数値を求める。実験は、 H_2 についてはガス圧力 $\sim 0.9\text{Pa}$ と $\sim 0.4\text{Pa}$ で、 HD については $\sim 0.9\text{Pa}$ で行った。この圧力範囲では光子ペアの同時計数値は圧力に比例する[4]。得られた Lyman- α 光子ペアの同時計数値を測定時間、入射光量、水素ガス圧で規格化し、その結果を角度 (θ_c, θ_d) に対してプロットしたものが Lyman- α 光子ペアの ACF である。

【結果と考察】 図 2 に、本実験で測定された ACF を示す(● : H_2 , ○ : HD)。(a)は $\theta_d = \theta_c + 180^\circ$ における ACF を示し、(b)は $\theta_d = -\theta_c$ における ACF と $\theta_d = -\theta_c + 180^\circ$ における ACF を示す。図 2 には、Miyagi らの理論予測[2]と Jänkälä らの理論予測[3]も示す。意外にも、 H_2 と HD に対する Lyman- α 光子ペアの ACF には有意な違いは見られない。すなわち、実験結果は理論予測と定性的には一致し、量子もつれ原子ペア生成が示唆されるが、定量的な不一致が大きい。このことを手がかりに過程(1)の $2p$ 原子ペア状態を解明したい。

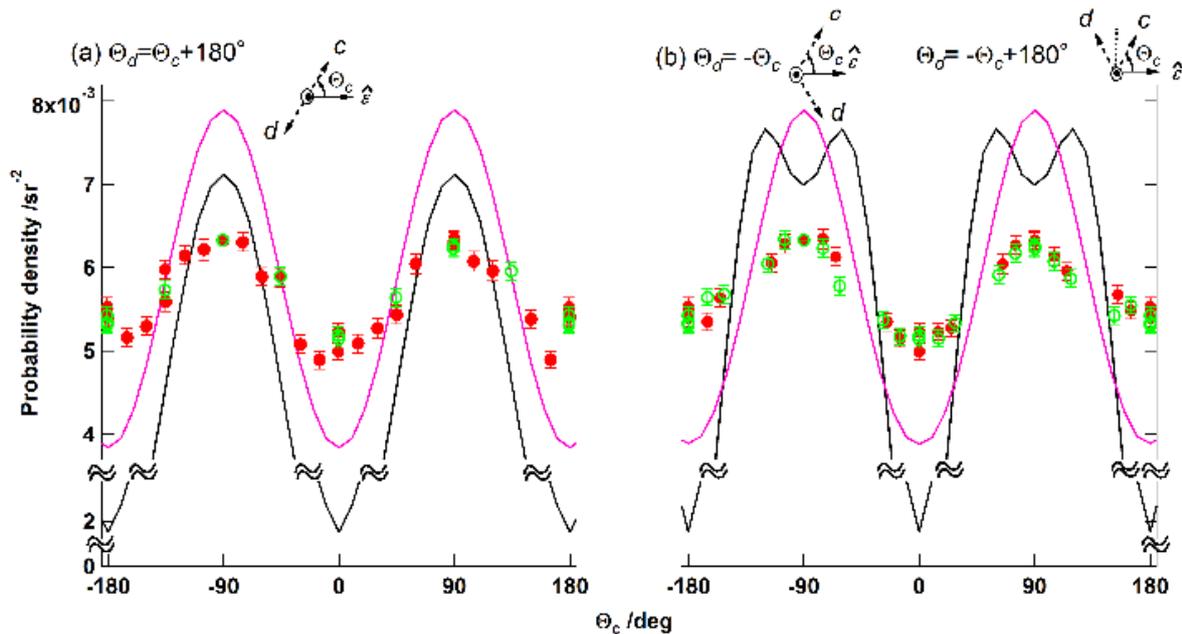


図 2 本実験により測定された ACF(● : H_2 , ○ : HD)。— : Miyagi らの理論予測[2], — : Jänkälä らの理論予測[3]。二つの理論予測は、本実験の角度分解能をたたき込んだ結果である。

【引用文献】 [1]T. Odagiri *et al.*, *J. Phys.* **B**37, 3909 (2004). [2]H. Miyagi *et al.*, *J. Phys.* **B** 40, 617 (2007). [3]K. Jänkälä *et al.*, *J. Phys.* **B** 43, 065104 (2010). [4]Y. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Rev. A* 90, 043405 (2014).

3P017

ホルムアルデヒドの光反応に関するスピン軌道相互作用を

考慮した非断熱 *ab initio* 分子動力学シミュレーション

(¹上智大院・理工) ○徳永直也¹, 村上龍大¹, 南部伸孝¹

On-the-fly nonadiabatic *ab initio* MD simulation including spin-orbit couplings of UV photolysis of formaldehyde

(¹Fac. Sci. and Tech., Sophia Univ.) ○Naoya Tokunaga¹, Tatshuhiro Murakami¹ and Shinkoh Nanbu¹

【序】

ホルムアルデヒドは燃焼や光分解などの多くの化学反応に関与している分子であるため、長年研究の対象として多くの注目を集めてきた。その中でも、紫外光の吸収による光反応には多くの関心が寄せられており、理論と実験の両面から研究がなされてきている[1]。理論計算による研究も近年活発に行われているが、まだ研究の余地は残されている。そこでホルムアルデヒドの光吸収に伴う多状態間での反応プロセスの解明を目的とし、非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行った。この計算では状態間での非断熱遷移や項間交差を考慮に入れている。

【計算手法】

本研究では、ホルムアルデヒドに対して、2つの一重項状態(S_0 , S_1)と1つの三重項状態(T_1)を考慮に入れた、Zhu-Nakamura 公式に基づく Trajectory Surface Hopping 法 (ZN-TSH 法)に

より非断熱 *ab initio* 分子動力学計算を行った。はじめに、基底状態における最安定構造を計算により求めた。この構造において調和振動子解析を行い、得られたゼロ点振動波動関数と重な

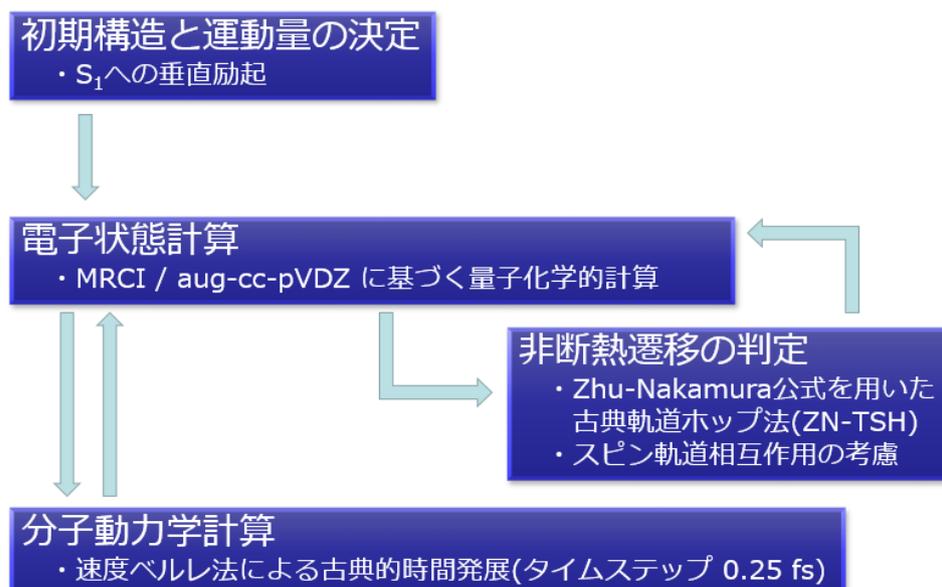


図 1. 非断熱 *ab initio* 分子動力学計算の模式図

りをもつ正規分布をもとに、初期構造及び初期運動量を決定した。本研究では第一励起(S_1)状態に垂直励起させた後の反応プロセスについて、タイムステップ 0.25 fs 毎に電子状態計算を行い、そこから速度ベルレ法に基づいた古典的時間発展を行っている。このシミュレーションでは励起状態から基底状態への遷移を考慮に入れなくてはならない。そこで遷移が起こるかどうかを毎ステップチェックしながら、遷移が起こりうるときは Zhu-Nakamura(ZN)公式を用いて非断熱遷移を取り扱う。また、項間交差についてはスピン軌道相互作用の効果を取り入れることで、ZN 公式により項間交差確率の算出を可能にしている。以上の計算手法について模式的に表したのが図 1 である。

【結果と考察】

電子状態計算の手法について、CAS-SCF 法と MRCI 法に対し様々な基底関数の組を用いて精度と計算速度を調べた結果、11 電子 9 軌道の MRCI / aug-cc-pVDZ のとき精度と効率ともによく計算が行えると判断をした。計算に含む電子数を 12 電子にした場合と 11 電子にした場合で比較をすると、計算速度で 4 倍以上の差がでるため、計算リソースの削減につなげることができた。この条件のもとで水素原子が解離していく過程での計算を行ったところ、定性的な記述には十分であることを確認している。図 2 にトラジェクトリの一例を示したが、状態間の遷移を含めてバランスのよい記述が行えている。緩和時間や反応のプロセスについての考察は、当日ポスター発表の中で述べる。

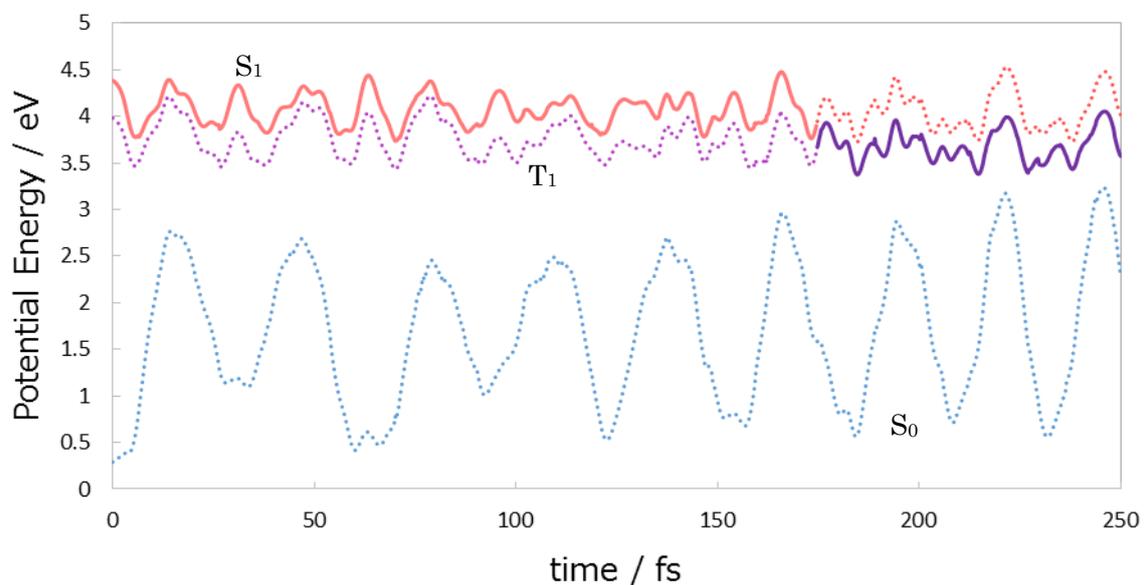


図 2. 典型的なトラジェクトリの例

【参考文献】

- [1]. Townsend, D., *et al*, *Science*.2004, 306, 1158.

ウラシルと 6-アザウラシルの光異性化反応に関する 項間交差を取り入れた非断熱分子動力学

(¹上智大院理工) ○高島壮大¹、村上龍大¹、南部伸孝¹

On-the-fly Nonadiabatic *ab initio* Molecular Dynamics including intersystem crossing for photoisomerization of uracil and 6-azauracil

(¹Sophia Univ.) ○Sodai Takashima¹, Tatsuhiro Murakami¹ and Shinkoh Nanbu¹

【序】

ウラシル(Ura)[図 1]をはじめとする核酸塩基は紫外線を強く吸収するが、同時に高い光安定性を有することが知られている[1]。そのため、光励起状態からの高速緩和過程が存在すると考えられ、これまで多くの研究がなされてきた。一方、Ura の 6 位の炭素を窒素に置換した 6-アザウラシル(6AU)は抗ウイルス剤や成長阻害剤として用いられている。この一か所のアザ置換により、一重項第二励起状態(S_2)からの緩和過程において、項間交差の量子収率が大きく変化することが小林らによって報告された[2]。Gobbo らは minimum energy path(MEP)を用いて 6AU の光化学過程を議論した[3]が、我々は反応経路が必ずしも MEP 通りとは限らないことを証明した[4]。そこで本研究では項間交差を取り入れた *ab initio* 分子動力学法を用いて、Ura と 6AU の光化学反応の解析・比較を行う。

【手法】

三つの一重項状態(S_0 、 S_1 、 S_2)と三つの三重項状態(T_1 、 T_2 、 T_3)を考慮に入れ、朱・中村公式に基づく古典軌道ホップ法を用いた励起状態 *ab initio* 分子動力学法を行った。まず基底状態における構造最適化、調和振動子解析を行い、得られたゼロ点振動波動関数を満足するような初期構造・初期運動量を決定し、Frank-Condon 原理に従って振動子強度の大きな S_2 状態に垂直励起させた。そして、その構造での電子状態計算により、ポテンシャルエネルギーとその勾配を求め、速度ベレルレ法によって原子核を古典的に時間発展させた。電子状態計算は CASSCF 法を用い、タイムステップは 0.25 fs とした。二つの電子状態が近接した際には、朱・中村公式を用いて遷移確率を計算したのち、乱数を用いて遷移の有無を判定した。項間交差時の判定時は、対角項に断熱ポテンシャルエネルギー、非対角項にスピン軌道相互作用(SOC)を持つ行列を対角化することにより、SOC を取り入れた断熱ポテンシャルエネルギーを計算し、これを遷移の判定に用いた。SOC により三重項状態は分裂するが、分裂幅が 1 cm^{-1} 程度と極めて小さいために、分裂した三つの三重項状態の平均を取り、それを三重項状態の代表として扱うことにしている。即ち、

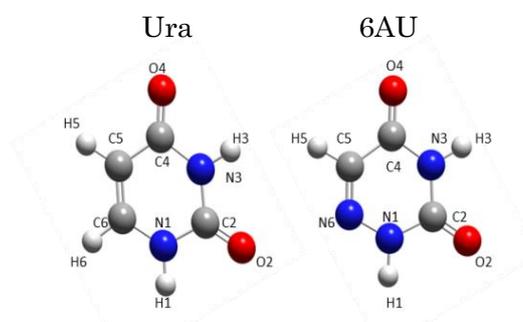


図 1. Ura と 6AU の構造

$$U^\dagger \begin{pmatrix} V_{S_1} & V_{S_1 T_{1a}} & V_{S_1 T_{1b}} & V_{S_1 T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1a}} & V_{T_{1a}} & V_{T_{1a} T_{1b}} & V_{T_{1a} T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1b}} & V_{T_{1a} T_{1b}} & V_{T_{1b}} & V_{T_{1b} T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1c}} & V_{T_{1a} T_{1c}} & V_{T_{1b} T_{1c}} & V_{T_{1c}} \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} E_{S'_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{T'_{1a}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{T'_{1b}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{T'_{1c}} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} E_{S'_1} & 0 \\ 0 & E_{T'_1} \end{pmatrix} \quad (1)$$

を行うことにより、ポテンシャルの交差を擬交差化し、朱-中村公式を適応している。(1)式中における対角項 V_a は状態 a の断熱ポテンシャルエネルギー、 V_{ab} は状態 a と状態 b の SOC を表している。また、三重項状態同士の SOC は存在しないが、形式上残してある。これに伴う変化を図 2 に示す。非断熱結合ベクトルは異なるスピン状態においては計算できないため、今回はその代わりとして古典軌道の進む方向を用いた。



図 2. ポテンシャルエネルギー変換

【結果と考察】

表 1 に Ura と 6AU について、それぞれ同じ構造における種々の活性軌道、基底関数系における計算結果を示す。Ura において、augmented-cc-pVDZ 基底関数系を用いた場合、 S_2 状態への垂直励起エネルギーが cc-pVDZ 基底関数系を用いた垂直励起エネルギーよりも小さくなることから、Ura に関してはイオン性が極めて大きいことが読み取れる。一方 6AU に関してはこのような差異は得られなかった。励起状態 *ab initio* 分子動力学法により得られる Ura、6AU の詳細な緩和過程と、アザ置換に伴い生じる光励起状態 S_2 からの緩和過程の変化に対する考察をポスター発表において行う。

表 1. Ura と 6AU の垂直励起エネルギー

電子状態	垂直励起エネルギー/eV			
	Ura		6AU	
	16 電子 11 軌道 cc-pVDZ	10 電子 10 軌道 aug-cc-pVDZ	16 電子 11 軌道 cc-pVDZ	16 電子 11 軌道 aug-cc-pVDZ
S_0	0.000	0.000	0.000	0.000
S_1	5.187	4.895	4.909	4.922
S_2	7.339	5.922	6.318	6.327
T_1	4.074	4.217	4.081	4.047
T_2	4.961	4.815	4.556	4.572
T_3	6.301	5.835	5.712	5.742

【参考文献】

1. Canuel et al., *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**
2. T.Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13308
3. J.P.Gobbo et al., *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 6243
4. T. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11546

キャビティリングダウン分光法を用いた

酸素分子の $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移付近の吸収スペクトル測定

(東京工業大学) ○柏原航, 東海林敦士, 河合明雄

Absorption spectra of oxygen molecule around $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ transition
as studied by cavity ring-down spectroscopy

(Tokyo Institute of Technology) ○Wataru Kashihara, Shoji Atushi, Akio Kawai

【序言】 酸素分子の最低電子励起状態 $a^1\Delta_g$ や第二励起状態 $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素と呼ばれ活性酸素の一種である。酸素の基底状態 $X^3\Sigma_g^-$ から一重項酸素($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$)への遷移は、電子遷移の選択則により禁制である。しかし、酸素の可視・近赤外吸収スペクトルには、これらの遷移に由来する微弱な吸収帯が多数存在する。これらのうち $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移は、磁気双極子による遷移であることが理論的に提唱されている。この遷移の中で A-band ($v'=0 \leftarrow v''=0$)、B-band ($v'=1 \leftarrow v''=0$) については多数の高感度・高分解能の測定が報告されており、大気環境測定に応用されている^[1]。しかし、630 nm 付近に存在する γ -band ($v'=2 \leftarrow v''=0$) は、A-band, B-band の強度よりも小さく報告例も少ない。そこで、本研究では高感度なキャビティリングダウン分光装置により γ -band を詳細に測定し、振動バンド強度を正確に決定した。これにより、一重項酸素の電子禁制遷移の理解を目指す。

【実験】 実験は Fig.1 のキャビティリングダウン吸収分光装置を製作して行った。真空チャンバーの両端の2枚の高反射率ミラー(反射率: 99.997% at 630 nm)によりレーザー光が多重反射する。これにより長さ 0.9 m のセル長で、最長 30 km の実効光路長を実現した。光源として色素レーザー(Nd:YAG レーザーの 532 nm ポンプ, 色素は LC6500)を用いた。凸レンズとピンホールにより単一モードのみに選別されたレーザーをキャビティに入射した。ミラーからの透過光を光電子増倍管で検出し、そのリングダウン波形をデジタルオシロスコープで取り込んだ。

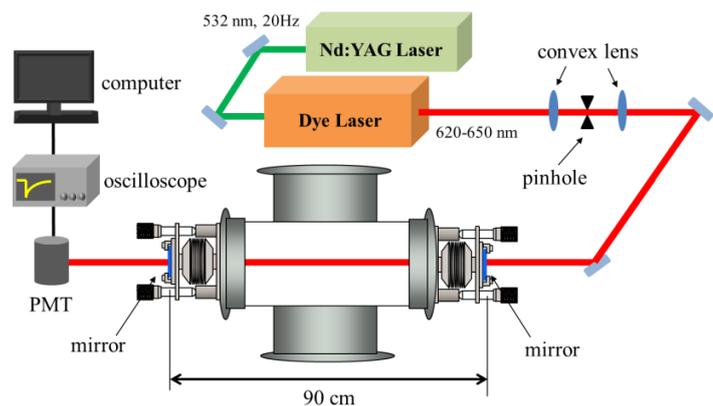


Fig.1 キャビティリングダウン吸収分光装置

【結果と考察】 Fig.2 は酸素 0.5 atm、室温条件で観測した γ -band の吸収スペクトルである。回転線まで分離されたスペクトルについて $^P P$ 枝, $^P Q$ 枝, $^R Q$ 枝, $^R R$ 枝の帰属を行った。回転線の積分強度 I_{abs} は、酸素の分圧 n_{O_2} に比例し以下の式で与えられる。

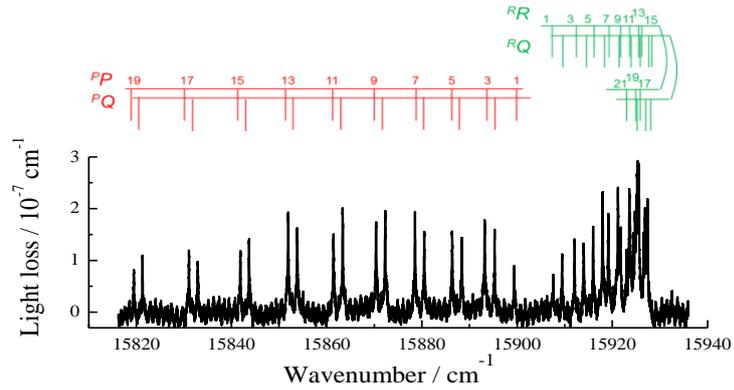


Fig.2 酸素 γ -band の吸収スペクトル

$$I_{abs} = \int \alpha(\nu) d\nu = S(J'v' \leftarrow J''v'') n_{O_2} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は波数 ν に依存する吸収量、(1)式の比例定数 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ は回転線の強度である。本実験条件で酸素の回転線の線幅 ($< 0.05 \text{ cm}^{-1}$) は、レーザーのバンド幅 (0.15 cm^{-1}) に比べて小さい。そのため、積分強度 I_{abs} の値を詳細に決定するため、得られたデータからレーザーのバンド幅の影響を取り除く解析を行った。各回転線について、0.5 atm 以下で積分強度 I_{abs} を算出し、(1)式を用いて $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ を決定した。また、 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ は、以下の式で表される。

$$S(J'v' \leftarrow J''v'') = S(v' \leftarrow v'') S(J' \leftarrow J'') \quad (2)$$

$$S(J' \leftarrow J'') = \left(\frac{i_{J'}}{Q} \right) \exp\left(-\frac{F_i hc}{kT} \right) \quad (3)$$

ここで、 $S(v' \leftarrow v'')$ は振動バンド強度、 $i_{J'}$ は Hönl-London 因子、 Q は分子分配関数、 F_i は基底状態のエネルギーである^[2]。Fig.3 は、実験で得られた $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ を(3)式で計算した $S(J' \leftarrow J'')$ に対してプロットしたものである。グラフの傾きから P 枝と R 枝において、 $S(v' \leftarrow v'')$ の値をそれぞれ $(23 \pm 11) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ 、 $(24 \pm 1) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ と決定した。 γ -band 全体の $S(v' \leftarrow v'')$ は、これらの和で表され、 $(48 \pm 2) \times 10^{-27} \text{ cm molecule}^{-1}$ と決定した。この値は過去に報告されたものとよく一致した^[2]。本研究では、室温において酸素 γ -band の $S(v' \leftarrow v'')$ の値を 0.5 atm 以下の圧力条件で初めて決定した。また、過去の報告に比べて、より多くの回転線を用いて解析を行うことで、信頼度の高い値を決定した。

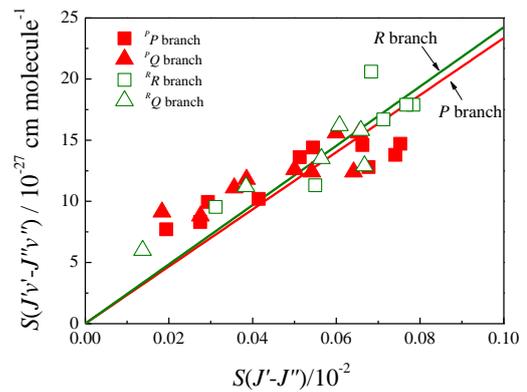


Fig.3 $S(J'v' \leftarrow J''v'')$ vs. $S(J' \leftarrow J'')$ プロット

討論会では、磁気双極子遷移による理論的振動子強度と実験値を比較し、 $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ 遷移について議論をする。

[1] D.M. O'Brien, S.A. English, G. Da Costa, *J. Atmos. Ocean. Technol.*, 14 (1997) 105.

[2] M.A Melieres, M. Chenevier, F. Stoeckel, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 33 (1985) 337.

ピリジニウム系イオン液体中における
一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命のカチオン側鎖長依存性
(東工大院・理工) ○石渡 尚也, 吉田 剛, 河合 明雄

Lifetime of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ in pyridinium ionic liquids
and its dependence on alkyl chain length of cations
(Tokyo Tech.) ○Naoya Ishiwata, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体は、100 °C未滿の融点を持つイオン性化合物である。親水性の高いイオン部分と疎水性の強いカチオンアルキル鎖部分とを併せ持つことから、それらが液体構造や溶媒和にどのような影響を与えるかが注目されている。近年、MD シミュレーションにより親水性部と疎水性部とが分離した不均一構造の存在が示唆された¹。本研究では、ごく小さい分子である一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の持つ特徴的な緩和機構に着目し、イオン液体の不均一な液体環境についての知見を得ることを目指した。溶液中の $O_2(^1\Delta_g)$ は、溶媒分子と衝突することで溶媒分子の振動モードを励起して失活する(electronic-to-vibrational energy transfer)ことが知られている²。本研究室では、異なるカチオンを持つ多くのイオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命が測定されており、アルキル側鎖の C-H 伸縮振動により $O_2(^1\Delta_g)$ が失活することやイオン部分による失活が小さいことが示唆されている³。

本報告では、ピリジニウム系イオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ を発生させ、その燐光強度の時間減衰から決定した $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を示す。更に、 $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度に対するカチオン側鎖長やアニオン種依存性をもとに、ピリジニウム系イオン液体の持つ不均一な液体構造について議論する。

【実験】今回使用したイオン液体の構造を図1に示した。各サンプルは、活性炭による精製と純水による洗浄を行った。サンプル中の水は $O_2(^1\Delta_g)$ を速やかに消光するため、サンプルは測定前に真空乾燥を行い、測定後の水分量を 800 ppm 未滿とした。 $O_2(^1\Delta_g)$ はメチレンブルーを用いた光増感反応により生成させ、励起光源には Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。1275 nm における $O_2(X^3\Sigma_g^-) \leftarrow O_2(a^1\Delta_g)$ 遷移の燐光強度の時間変化を、分光器と近赤外光用の光電子増倍管(Hamamatsu Photonics, H10330-45)とを用いて測定した。

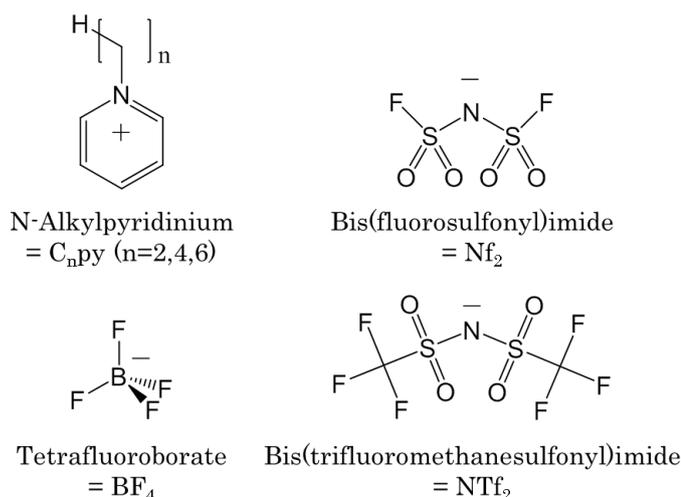


図1 使用したイオン液体の構造式

【結果と考察】 ピリジニウム系イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間変化の例を図 2 に示した。発光強度は、始めに光増感反応による立ち上がりがあり、続いて消光による減衰が見られた。 $O_2(^1\Delta_g)$ の発光強度が時間に対し指数関数的に増加および減衰したことから、double-exponential 式で時間変化曲線を解析し、イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の失活速度 k を決定した。

失活速度は、およそ $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であり、カチオンアルキル鎖が長くなるにつれて若干の値の増加がみられた。このことより、ピリジニウム系イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ は、アルキル鎖の C-H 結合により消光されると考えた。溶媒分子の振動モードによる $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度は、各基準振動による消光速度定数の和で表すことができる² ため、カチオン側鎖の C-H 結合が $O_2(^1\Delta_g)$ の消光に寄与する場合、失活速度定数 k/C とアルキル側鎖 C-H 数 N との間には、

$$k/C = k_{\text{chain}} \times N + k' \quad (1)$$

の関係が成立する。ここで C はイオン液体濃度、 k_{chain} はアルキル側鎖 C-H

結合 1 mol あたりの消光速度定数、 k' は切片である。イオン液体 $[C_n\text{py}][\text{Nf}_2]$ ($n=2,4,6$) 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度について、(1)式を用いて解析したところ、 k_{chain} は $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であった(図 3)。これが n -alkane の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数($340 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)³ とおよそ一致することから、ピリジニウム系イオン液体においても electronic-to-vibrational energy transfer による $O_2(^1\Delta_g)$ の消光が起きていると結論した。また、(1)式の切片 k' には、ピリジニウム環の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光の寄与が含まれており、イオン対形成等により生ずる不均一な液体構造の影響が k' の大きさに現れると考えられる。当日は、異なるアニオンを持つ他のピリジニウム系イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度の測定結果についても示し、アルキル側鎖の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数や、アニオン種類に依存した $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度について議論する。

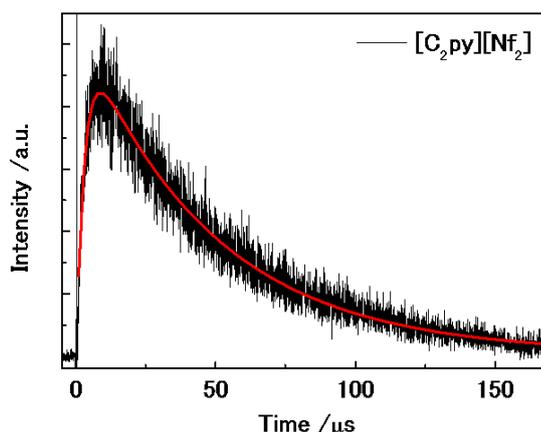


図2 $[C_2\text{py}][\text{Nf}_2]$ 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間変化

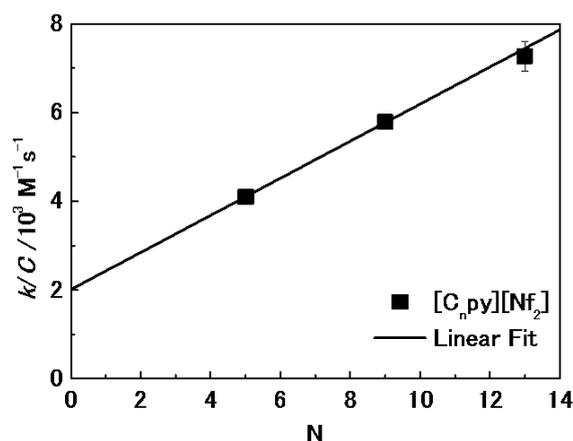


図3 $[C_n\text{py}][\text{Nf}_2]$ 中におけるアルキル側鎖長 N と $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度定数 k/C との関係

[1] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3330-3335 (2006)

[2] R. Schmidt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 788-794 (1992)

[3] T. Yoshida, et al, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6696-6702 (2015)