#### 4P001 赤外励起により過渡種を識別した蛍光スペクトル測定法の開発

#### (北里大理) 〇加藤 凌太・石川 春樹

## Discrimination of reaction intermediates in the fluorescence spectrum by IR excitation (Kitasato Univ.) ORyota Kato, Haruki Ishikawa

【序】種々の光誘起による励起状態反応では、過渡種や生成物の蛍光スペクトルに基づいた 議論が重要である。特に、励起状態分子内電荷移動(ICT)反応や励起状態プロトン移動反応で は、大きくストークスシフトしブロードな蛍光を示すことが特徴であり、この蛍光に基づい て反応機構が議論されてきた。時間分解蛍光スペクトル測定では、スペクトルのシフトや波 形の変化から反応の進行や過渡種の存在を調べることができるが、ブロードな蛍光と分子構 造を直接結びつけることは難しい場合が多い。一方、気相、特に分子クラスターの反応では、 試料の濃度が低いために、時間分解蛍光スペクトルの測定はしばしば困難となる。しかしな がら、ポンプ-プローブ型の赤外分光を用いることで、光励起や光イオン化後のクラスター内 溶媒分子移動が観測されている。それらの手法のうち、蛍光検出の場合には赤外励起による 蛍光量子収率の減少を検出する。これは、赤外励起により、特定の状態すなわち過渡種の蛍 光強度を選択的に弱くできるということである。そこで我々は、赤外励起により過渡種を識 別した(以下、赤外ラベルとよぶ。)蛍光スペクトル測定により、過渡種の蛍光スペクトルと 構造の情報を結びつけた測定手法を考案した。

【測定方法】図1に測定の原理を反応のスキームを併せて示した。ここでは、光励起により 生成した S<sub>1</sub>状態から逐次的に2つの励起状態(AおよびB)が生成するものとする。(i)赤外 励起ラベルがない通常の場合、蛍光スペクトル測定ではAとBからの蛍光が重なったもの *I*(IR<sub>off</sub>)が観測される。(ii)Bを赤外ラベルした場合、赤外励起によりBからの蛍光強度のみが 減少する。したがって、得られる蛍光スペクトル*I*(IR<sub>on</sub>)では、Aからの蛍光とBからの蛍光 の相対強度比が(i)に比べて変化する。この差スペクトルをとると、Bからの蛍光*I*(B)を抽 出することができ、さらに、*I*(B)に適切なスケールをかけて、元のスペクトル(*I*(IR<sub>off</sub>)または *I*(IR<sub>on</sub>))と差を取るとAからの蛍光*I*(A)を得ることが可能となる。



(i) 赤外ラベルなし

図1 赤外ラベルを用いた蛍光スペクトル測定の原理

【実験】本研究ではこの手法を, Ishikawa らが行った *p*-シアノフェニルペンタメチルジシラン(CPDS)の溶媒和クラスターにおける ICT 反応[1]に適用し,原理の検証を行った。図2に示したように,CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターは,電子励起の後,S<sub>1</sub>状態から2種類のCT 状態(CT1,CT2)が逐次的に生成することが報告されている。CT 蛍光も観測されているが,2つのCT 状態からの蛍光は分離されておらず,この系は本研究で考案した分光法の検証に適している。2

つの CT 状態からの蛍光が分離できれば, ICT 反応に関する新たな情報を得ることができる。

実験は,既報の文献にある分散蛍光ス ペクトル[2]と過渡赤外スペクトル[1] の測定方法を組み合わせて行った。

【結果と考察】図3にCPDS-H<sub>2</sub>Oクラスタ ーの S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移 0-0 バンドを励起して得ら れた蛍光スペクトルを示した。(a)は、赤外 ラベルなし、赤外ラベルありそれぞれの蛍 光スペクトルである。本実験では CT2 状態 の水分子の OH 逆対称伸縮振動バンドで赤 外励起した。CT2状態が生成する前のS1状 態からの蛍光強度は赤外励起の影響を受け ないので、この強度を用いて規格化し、赤 外ラベルの有無による差スペクトルを求め た。その結果が(b)のスペクトルである。こ の差スペクトルはCT2状態からのCT 蛍光 にあたる。この蛍光は非常にブロードで, (a)の2つのスペクトルとの違いはわかりに くい。しかしながら, さらに(b)と(a)の差を 取った(c)の差スペクトルには CT1 状態か らの蛍光に相当するバンドが現れている。 CT1 蛍光は, CT2 蛍光に比べるとピーク位 置が高波数側であり、幅も狭いことが明ら かとなった。CT1 状態が過渡種で CT2 状態



よりも基底状態との構造の違いが小さいことを考えると、妥当な結果であると思われる。

これらの結果は、本研究の目的の「赤外ラベルにより過渡種を識別した蛍光スペクトルの 測定」の成功を示している。現在、スペクトルの質の向上に向けて測定条件を検討している。

【謝辞】CPDSの試料をご提供頂いた首都大学東京 瀬高 渉 准教授に感謝いたします。

[1] Ishikawa, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 117 (2007).

[2] Ishikawa, et al., J. Phys. Chem. A 107, 10781 (2003).

## 重水素置換したベンジルメチルエーテルの単量体 及び溶媒和クラスターの配座構造の研究 (福岡大院・理) 〇西薗 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則

## Study on the conformational of monomer and solvated cluster of deuterated benzylmethyl ether

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

[序論] 有機化合物における単結合のエーテル基のコンフォメーシ ョンは、trans体が支配的なアルキル鎖の場合と異なり、gauche体 も比較的安定に存在している。このコンフォメーションを決める因 子として、超共役などの分子内軌道間相互作用や分子内水素結合、 CH···・π相互作用などが挙げられる。これらの分子内相互作用によ



るエーテル基のコンフォメーションの安定性を議論するため、ベン Fig.1: BMEの2つの二面角 ジルメチルエーテル(BME)を対象とした。BME には Fig.1 に示した 2 つの二面角(θ, φ)に関して 異なる配座異性体が存在することが予想される。

過去の研究において、Arマトリックス中における BME 単量体の赤外スペクトルが測定され、 異性体は2種類存在すると報告された。しかし、Ar マトリックス中における赤外吸収の実験であ

り異性体分離が十分に出来ていなかった。そこ () で本研究では超音速ジェット法を用い、ジェッ ト冷却された BME 単量体の異性体を分離した 電子及び振動スペクトルを測定し、異性体の構 造決定を行った。さらに、これらの異性体に水 やメタノールなどが溶媒和したことによる電子 6 、 構造の変化とそれに伴うコンフォメーション安 定性への影響を調べるため、溶媒和クラスター の電子・振動スペクトルの観測を行った。また、 末端のメチル基を重水素置換し(BME-d<sub>3</sub>)、振動 スペクトルの簡略化をはかり、無置換体 (BME-do)と比較して解析を行った。

[実験] ジェット冷却された BME-do 及び BME-d3 単量体、そしてその溶媒和クラスターは、 水またはメタノール蒸気を含んだ He 気体と共 に BME 蒸気を約3 atm の背圧をかけて真空チ ャンバー中に噴出させることで生成させた。そ ペクトルは(c)に示した各異性体の計算された振動 れらに波長可変の紫外光を照射し、電子遷移に スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))



Fig.2: BME-d<sub>0</sub>のLIFスペクトル(a)及びCH 伸縮振 動領域の FDIR スペクトル(b)。図中のスティックス

よる蛍光を検出することでレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。また、観測された電子 スペクトルの各バンド強度を観測しながら、紫外光より前に赤外光または紫外光を照射し、波長 掃引し蛍光検出赤外分光(FDIR)スペクトル及び UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトルを測定 した。量子化学計算は Gaussian 09 を用い、様々な計算レベルで行い、実験結果と比較して構造 を決定した。

[結果と考察] Fig.2 (a)に BME-do 単量体の LIF スペクトルを示す。スペクトルには、37600 cm<sup>-1</sup> 付近に複数のバンドが現れており、また UV-UV HB スペクトルとの比較から jet 中における BME 単量体には3つの異性体が存在すると結 論される。Fig.2 (b)は BME-doの 3 つの異性体 のCH 伸縮振動領域のFDIR スペクトル及び量 子化学計算によって得られた振動スペクトルを 示す。計算によると構造 a と c の異性体は 2900 cm<sup>-1</sup>~3000 cm<sup>-1</sup>に振動のピークが観測されな いが、b はその領域に吸収があることを示す。 従って、バンドbの FDIR スペクトルは構造 b に対応していると帰属される。(a)と(c)に関して は決定的な違いは見られなかったが、振動数計 算との比較から図のように帰属した。ここで、 この複雑なスペクトルを解析するために BME-d<sub>3</sub>の電子・振動スペクトルを測定した。

Fig.3 (a)は BME-do 及び d<sub>3</sub> 単量体の LIF スペクトル を示し、Fig.3 (b)は BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクト ル及び量子化学計算によって得られた振動スペクトル を示す。Fig.3 (a)より、重水素置換による LIF スペク トルの変化は非常に小さく、重水素置換は電子遷移に ほとんど影響しないと結論され、BME-do と同様に 3 つの異性体が存在することが分かった。Fig.3 (b)にお いて、末端メチル基を重水素置換することで、BME-do の振動バンドの一部が消失していることが確認でき、 振動スペクトルを簡略化することができた。これらの 結果は BME-do における Fig.2 (c) の構造帰属を裏付 けている。

Fig.4 は BME-d<sub>0</sub> 単量体に水やメタノール・d<sub>3</sub>を加え て得られた LIF スペクトルである。ここで、メチル基 の CH バンドの重複を避けるため、メチル基を全て重水 素置換したものを用いた。Fig.4 においてクラスター由 来の新たなバンドを図中の Wa ~ Mb で表した。37702 cm<sup>-1</sup> のバンドは OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルか らメタノールとの1:2 クラスターであることが分かった。

Fig.4 中の Wa~Mb で示したバンドにプローブ波長 を固定して得られた CH 伸縮振動領域の FDIR スペクト ルを Fig.5 に示す。これらの比較により、Wa と Ma 及 び Wb と Mb はスペクトルの形状が非常に似ており、ま



Fig.3: BME-d<sub>0</sub>と BME-d<sub>3</sub>単量体の LIF スペクトル (a)及び CH 伸縮振動領域における FDIR スペクトル (b)。図中のスティックスペクトルは fig.2 (c)で示し た構造と同じ重水素置換体の振動スペクトル (B3LYP/6-311++G(d,p))



Fig.4:(a)BME-d<sub>0</sub>単量体、(b)BME-d<sub>0</sub>+水、 (c)BME-d<sub>0</sub>+メタノール-d<sub>3</sub>の LIF スペクト



Fig.5:BME-d<sub>0</sub>溶媒和クラスターの CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル

たそれぞれ単量体 a と b 由来の骨格を持つクラスターであることが分かった。一方、単量体 c 由 来のクラスターは観測されず、計算結果もこれを支持した。

帰属の詳細については異なる計算レベルの結果を併せ、当日発表する。

## ジオールのイオン化誘起プロトン移動反応の赤外分光研究

(東北大院理) 針谷裕行,神山貴大,松田欣之,藤井朱鳥
Infrared spectroscopic investigations of proton-transfer reaction of ionized diol
(Graduate School of Science, Tohoku University) Hiroyuki Harigaya,
Takabira Kamiyama - Yoshiyuki Matsuda - Asuka Fujiji

Takahiro Kamiyama, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

【序】近年我々は、プロトン性分子および非プ ロトン性分子のクラスターの光イオン化誘起異 性化反応について赤外分光研究を行なってきた。 図1にメタノール二量体の光イオン化前後の構 造を示す。メタノール二量体の光イオン化にお いては、プロトン供与側のメタノールがイオン 化される。イオン化後、イオン化されたメタノ ールの OH 基から受容側の酸素原子へ、分子間 プロトン移動が起こり、メトキシラジカルとプ





ロトン付加メタノールが水素結合した構造を形成する。[1] このことから、ポリオールや糖などの 分子内に二つ以上の OH 基を持つ分子をイオン化すると分子内でプロトン移動が起こることが示 唆される。

そこで本研究では、分子内に2つのOH基を持つエチレングリコールを対象として、光イオン 化前後に相当する中性のエチレングリコールおよびエチレングリコール正イオンの赤外分光を行 った。赤外分光の結果と量子化学計算による構造最適化、基準振動計算、反応経路探索[2]の結果 に基づき、エチレングリコールの光イオン化ダイナミクスに ついて議論する。

【実験および計算法】真空紫外光イオン化検出赤外分光法[3] により、中性および正イオンのエチレングリコールの赤外分 光を行った。この分光法では、超音速ジェットとして真空中 に噴出したエチレングリコールを118 nmの真空紫外光でイオ ン化し、イオン信号を飛行時間型質量分析計でモニターする。 中性分子の赤外分光では、赤外光をイオン化光より時間的に 先に入射する。一方、正イオンの赤外分光では、赤外光をイ オン化光より遅延させて入射する。赤外振動励起による親イ オンまたはフラグメントイオンのイオン信号強度の変化を検 出することにより、対象分子および正イオンの赤外スペクト ルをそれぞれ観測することができる。

構造最適化と基準振動計算は、Gaussian 09 プログラムを用 いて M06-2X/6-311++G\*\*レベルで行った。振動計算で得られ た振動数は、0.95 でスケーリングした。アルコール分子の光 イオン化後の異性化反応経路の探索には GRRM 法[2]を適用した。



図 2 中性エチレングリコー ルの(a)赤外スペクトルと (b)図 3 に示す安定構造に ついての基準振動計算の 結果 【結果】図2に、中性のエチレングリコールの(a)実測赤外ス ペクトルと(b)図3に示した最安定構造についての基準振動計 算の結果を示す。2800 cm<sup>-1</sup>から3000 cm<sup>-1</sup>の領域にCH 伸縮振 動バンドが、そして3700 cm<sup>-1</sup>付近に2本のOH 伸縮振動バン ドが観測される。後者の高波数側のバンドは、プロトン受容側 のOH 伸縮振動、低波数側のバンドは、プロトン供与側のOH 伸縮振動に帰属される。よってエチレングリコールは、図3 に示す分子内で弱い水素結合を形成した構造を持つことがわ かる。

図 4 に、(a)エチレングリコール正イオンの赤外スペクトル および(b)図5に示した最安定構造についての基準振動計算 の結果を示す。実測スペクトル中には 3600 cm<sup>-1</sup>に OH 伸縮 振動、2900-3100 cm<sup>-1</sup>に数本の CH 伸縮振動バンドが見える が、それらバンドと共に、3200 cmから低波数域にブロー ドな吸収が広がることが観測された。このブロードな吸収 の低波数域での強度減少は、観測に用いた赤外光のパワー の減少によるものであり、吸収は実際にはさらに低波数の 領域まで広がっている。図5に示す構造は、エチレングリ コール正イオンの最安定構造であり、プロトン供与側の OH 基のプロトンが、受容側の OH 基に分子内で移動した プロトン移動型構造である。この構造では、移動したプロ トンが、二つの酸素原子により共有されている。3200 cm<sup>-1</sup> から低波数域に現れたブロードな吸収は、同領域の CH 伸 縮振動バンドとは明らかに線幅が異なり、またアルキルの CH 伸縮振動領域よりもさらに低波数域まで広がっている。よって このブロードな吸収は、プロトン移動型構造における共有され たプロトンの振動に帰属される。この結果は、エチレングリコ ールのイオン化において、OH 基間で分子内プロトン移動が起 こっていることを示している。

講演では、観測した赤外スペクトル、量子化学計算に基づく 反応経路探索、質量スペクトル観測によるフラグメントイオン の分布から、エチレングリコールのイオン化誘起異性化反応に ついて詳細に議論する。



図 3 M06-2X/6-311++G\*\*
レベルの量子化学計算で
得られた中性のエチレン
グリコールの最安定構造



図 4 エチレングリコールの正イオンの(a)赤外スペクトルおよび
(b)図 4 に示す安定構造についての基準振動計算の結果



図 5 M06·2X/6·311++G\*\*レ ベルの量子化学計算で得ら れた安定構造

#### 【参考文献】

M. Hachiya *et al.*, J. Chem. Phys., **125**, 164320 (2006).
K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., **384**, 277 (2004).
Y. Matsuda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 1279 (2009).

## 1-ナフトール・ピペリジンクラスターの超音速ジェット赤外分光 —構造から考える励起状態プロトン移動反応—

(東工大・資源研) 〇真仁田峻、清水俊彦、宮崎充彦、藤井正明

Infrared spectroscopy of 1-naphthol-piperidine clusters in a supersonic jet

-The excited state proton transfer reaction detected by vibrational transitions-

(Tokyo Institute of Technology) oShun Manita, Toshihiko Shimizu, Mitsuhiko Miyazaki and Masaaki Fujii

#### 【序】

プロトン移動反応は最も基本的な化学反応の一つである。しかし、溶質分子に溶媒分子が何個 つけばプロトン移動反応が起こるか、という基礎的なメカニズムを溶液中で明らかにすることは 難しい。超音速ジェット中で生成する溶媒和クラスターは特定の溶媒分子数と溶質分子から構成 されているため、このような酸解離反応のメカニズムを研究する理想的な系である。本研究で取 り上げた 1-ナフトールは、基底状態では弱い塩基 (pKa = 9.4) だが、励起状態では強い酸 (pKa = 0.5) となり<sup>[1]</sup>、プロトンを溶媒に放出する Excited State Proton Transfer (ESPT)を起こすといわれて いる。そのため、様々な溶媒和クラスターにおいて、ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズ が 30 年に渡り注目を集めてきた<sup>[2][3]</sup>。

我々の研究室では、1-ナフトール・アンモニアク ラスター (1-NpOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>) に中赤外分光を適用し た(図1<sup>[4]</sup>)。*n*=4まではC-O伸縮振動が1300 cm<sup>-1</sup> 付近からサイズの増加に伴いブルーシフトしており、 このシフトは C-O 結合の二重結合性の増大を反映 していると考えられる。それに対し、n = 5 で 1400 cm<sup>-1</sup>付近に複数の強いバンドが現れ、大きなスペク トル変化が起こっている。この顕著なバンド変化は ESPT 反応に伴うナフトール骨格の構造変化に由来 すると考えられるが、中赤外領域では様々な振動モ ードによる寄与がスペクトルに現れることや、励起 状態に対する量子化学計算の難しさなどから、完全 な帰属には至っていない。そこで本研究では振動モ ードのスペクトルへの寄与を減らすため、より小さ いサイズのクラスターで ESPT 反応を起こすことを 試みた。1-ナフトール・ピペリジンクラスター

(1-NpOH-(Pip)<sub>n</sub>)では、分散蛍光スペクトル<sup>[3]</sup>、励 起寿命<sup>[5]</sup>の測定から n = 2 で ESPT が起こるとされて いる。そのため、この系に赤外分光を適用し、より シンプルなクラスターで赤外スペクトルの変化から ESPT 反応の存在を明らかにすることを目的とした。



図 1 1-NpOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 0-7)の中赤外領域 の励起状態振動スペクトル

#### 【実験】

超音速ジェット中に生成した 1-NpOH-(Pip)<sub>n</sub>を第 1 の紫外レーザーで光励起し、続けて第 2 の 紫外レーザーを照射してイオン化し、そのイオン量を検出する。この状態で第 1 の紫外レーザー を照射するよりも前に波長可変赤外レーザーを照射し波長掃引すると赤外光が振動準位に共鳴し、 振動前期解離により検出しているイオン量が減少するため、特定サイズの S<sub>0</sub>状態の赤外スペクト ルをイオン量の減少として観測できる。また第 1 と第 2 紫外レーザーの間に照射すると S<sub>1</sub>状態の 赤外スペクトルが得られる。

【結果と考察】

図2に*n*=0-2のREMPIスペクトルを示す。 赤で示したスペクトルは本研究室で測定し たもので、黒で示したスペクトルはLeutwyler らのグループが報告したものである<sup>[3]</sup>。*n*=1 ではシャープなスペクトルが得られ、 Leutwyler らの結果を概ね再現した。一方、*n*= 2 ではブロードニングがみられるようになる が、Leutwyler らの1波長2光子イオン化スペ クトルと我々が測定した2波長2光子イオン 化スペクトルとを比較すると、大きく形状が 異なっている。これは、より大きなサイズの クラスターからのフラグメントの影響を抑 えられたためであると考えている。

次にこれらのクラスター構造を調べるた めに赤外スペクトルを測定した。図3にS<sub>0</sub> 状態の3µm帯における赤外スペクトルを示 す。1-NpOHモノマーで3654 cm<sup>-1</sup>に見られた O-H伸縮振動が、ピペリジンが1分子付加し たクラスターではその高い塩基性を反映し て、3000 cm<sup>-1</sup>付近に約600 cm<sup>-1</sup>レッドシフ トし、バンド幅も約400 cm<sup>-1</sup>と強いブロード ニングを示した。ピペリジン2分子配位した クラスターでは3196 cm<sup>-1</sup>にN-H伸縮振動が 現れており、量子化学計算による最安定構造 の理論値と一致している。発表では、励起状 態の赤外スペクトルも含め、クラスター構造 と ESPT について議論する予定である。

【参考文献】



図 2 1-NpOH-(Pip)<sub>n</sub> (n = 0-2)の REMPI スペクトル



図 3 1-NpOH-(Pip)<sub>n</sub> (n = 0-2)の 3 µm 帯における S<sub>0</sub> 状態の振動スペクトル

[1] C. M. Harris and B. K. Selinger, J. Phys. Chem. 84, 1366 (1980). [2] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* 121, 1 (1985). [3] O. Cheshnovsky and Leutwyler, J. Chem. Phys. 88, 4127 (1988). [4] 芳川ら、第8回分子科学討論会 2014 [5] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* 228, 369 (1994).

#### 大サイズアセチレンクラスターカチオン

## ((C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>+:n ≤ 70)の赤外分光

# (東北大院・理)○堅田 真守,千葉 崇,藤井 朱鳥 Infrared spectroscopy of large size acetylene cluster cations (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>+ (Tohoku Univ.) ○Marusu Katada, Takashi Chiba, Asuka Fujii

【序】CH/π相互作用はCH基とπ電子の間に働く弱い引力相互作用である[1]。CHを多 く含む生体巨大分子内でこの相互作用が、集合的に働き、高次構造に大きな影響を与える という指摘がある。しかし典型的なアルキル基によるCH/π相互作用においては、引力の 主な原因は分散力である。そのためCH/π相互作用による協同効果はあまり顕著ではない と予想される。しかしアセチレンのような、CHの分極が大きく、水素原子が比較的大きな 正電荷を持つ場合、CH/π相互作用は誘起力や静電力の寄与が大きくなることが知られてお り、協同効果が表れるはずである[2]。さらにクラスター内に余剰電荷(イオン)を含む場 合、誘起力が強化され、より協同効果が強くなることが期待される。誘起力が強化された CH/π相互作用の協同効果を明らかにする方法としてCH伸縮振動数の挙動を観測する方 法が考えられる。しかしこれまでにアセチレンクラスターカチオンを対象にした研究は赤 外分光法[3]やイオン移動度[4]等を用いて幅広く行われているが、アセチレンイオンの重合 反応について焦点を絞ったものが多く、アセチレンクラスターカチオン自身の構造につい ては少ない。

これまでにアセチレンの CH 伸縮振動は結晶形成により単量体から約 100cm<sup>-1</sup>の低波数 シフトを示すことが知られている [5]。サイズ選択された中性アセチレンクラスター(*n* ≤ 30)の CH 伸縮振動の低波数シフトが報告されているが[2]、結晶構造における CH 伸縮振動 数とは依然差がある。そこで本研究ではアセチレンクラスターカチオン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>+ *n* = 10 - 70 に対してサイズ選別赤外解離分光法を適用し、中性状態で測定されたサイズよりも大きな サイズまでのアセチレンクラスターの赤外スペクトルの測定を行い、それらのサイズ依存 性を観測し、クラスター構造を解析することを試みた。

【実験】アセチレンクラスターカチオン( $C_2H_2$ )<sub>n</sub>+はアセチレンガス(5%)を含むヘリウムキャ リアガスの超音速ジェット法と電子イオン化の組み合わせによって生成させた。サイズ選 別には重連型四重極質量分析器を用いた。一段目の四重極質量選別器で測定対象とするサ イズのクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で CH 伸縮振動領域の赤 外光(3000-3400cm<sup>-1</sup>)を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴した時、振 動前期解離が起こり、クラスターが解離する。これによって生成したフラグメントイオン(n< 30)の増大、もしくは親イオンの減少( $n \leq 30$ )を二段目の質量分析器で検出した。これら のイオン強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定 した。

【結果と考察】図1に測定した(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>+の赤 外スペクトルを示す。赤色の点線はバンドシ フトを明瞭にするために引いた。スペクトル 中に表れているバンドはアセチレンの CH 伸 縮振動である。これまでに(アセチレン)』クラ スター中に発色団(ベンゼン、フェノール)を 混合させることで n ≤ 30 のサイズの範囲で サイズ選別赤外分光が行われている。昨年 我々は中性アセチレンクラスターにおいて、 小サイズでは CH バンドの形状がほぼ対称で あるが、サイズ増大に従って低波数側への伸 長が見られ、形状が非対称になっていくこと を観測した。[2]これはクラスター内部のアセ チレンの CH 伸縮振動が CH/π相互作用の協 同効果によってクラスターの表面よりも強く CH 伸縮振動が低波数シフトしたためである と考えられる。本研究においてもサイズ増大 に伴い( $n \leq 50$ )、低波数側への伸長が起こり、 バンド 形状が非対称であることが観察され、 協同効果の増加が確認できた。しかしクラス



ターサイズ(*n*=70)ではバンドの形状がほぼ対称に変化したことが観測された。これはサイ ズ増大に伴い、クラスター構造に占める内部の割合が増え、バンド強度の分布が赤外スペ クトル上で等しくなったためであると考えられる。今回測定した最大のサイズ(*n*=70)のピ ーク位置は3242cm<sup>-1</sup>で、低波数端は3228cm<sup>-1</sup>であった。これはアセチレン結晶の振動数 のピーク(3230cm<sup>-1</sup>)にかなり接近しており、CH/π相互作用が相互に影響を及ぼす最大サイ ズと言える結晶構造と非常に似たクラスター構造を形成していることが推測される。

本講演では以前測定された中性アセチレンクラスターの赤外スペクトルと比較検討し、より詳細な解析を行う。

M.Nishio, M. Hirata, Y. Umezawa, *The CH/π interaction.* Wiley-VCH, 1998. [2] 千葉 崇、堅田 真守、島森 拓土、藤井 朱鳥、1P023、分子科学討論会、東広島、(2014) [3]
R. A. Relph, J. C. Bopp, J. R. roscioli, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **131** 114305 (2009)
P. O. Momoh, S. A. Abrash, R. Mabrouki, M. S. El-Shall, J. AM. Chem. Soc., 128, 12408 (2006) [5]T. C. Preston, G. Firanescu, R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7924, (2010)

#### AuOH のミリ波分光

(静岡大院理)〇高橋竜樹・岡林恵美・岡林利明

## Millimeter microwave spectroscopy of AuOH (Shizuoka Univ.)

Tatsuki Takahashi, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi

【序】金は化学的に非常に安定で、極めて反応性に乏しい元素として知られており、古くから貨幣や装飾品として利用されてきた。しかし、近年になって構成原子数 100 個以下の金クラスターに高い反応性と触媒活性が発現することが明らかになり、新しい機能性物質の構成単位として注目されている[1]。その際、金クラスターは単体では不安定であるため、チオラート(RS)などで表面を保護してやる必要がある[2]。このような安定化はセレノラート(RSe)ではより強く発現し[3]、アルコキシド(RO)では発現しないことから、金-16 族元素間の結合性とクラスター安定化との関係に興味がもたれている。当研究室では、金-アルコキシド系の最も単純なモデル分子の1つである AuOH に注目し、Au-O 結合に関する詳しい物理化学的知見を得ることを目的として、マイクロ波分光による研究を行ってきた。本年の分子分光研究会において、AuOH と AuOD のフーリエ変換マイクロ波分光について報告したが、 *Ka*=0 状態の遷移しか観測できなかったために、詳しい分子構造等について議論することができなかった[4]。そこで、今回ミリ波分光法を用いて、*Ka*>0 状態の遷移の検出を目指した実験を行った。

【実験・結果】AuOHの観測には、スパッタリング 法と組み合わせた光源変調型マイクロ波分光器を 用いた。水バブラーを通過させた Ar ガスを3 mTorr の圧力でセルに導入し、放電電流 200 mA の直流 グロー放電を行い、陰極上に置いた金板からのス パッタリング反応によって AuOH を生成した。こ の際、セルの温度は約-150℃に冷却した。得られた スペクトル線の一例を図 1 に示す。これまでに、 150~301 GHz の領域で、J=12-11~18-17、K<sub>a</sub>=0~4 の a 型遷移のスペクトル線を計 24 本観測した。

【解析・考察】観測された遷移周波数を Watson の *S*-reduced ハミルトニアンを用いて最小自乗法解析 し、非対称コマとしての AuOH の分子定数を初め





て決定した。得られた AuOH の回転定数  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  と FTMW 分光[4]による AuOD の( $B_0+C_0$ )/2 を用いて予備的な  $r_0$ 構造を得た。その結果を表 1 に示す。得られた結合角は 103.0° であり、 理論計算〔DK3-CCSD(T)〕[5]の値と非常によく一致する。また、この値は、他の貨幣金属水 酸化物である AgOH と CuOH の結合角[6]よりも明らかに小さい。金属水酸化物の結合角は金 属 – 酸素間結合のイオン性と密接な関係があることが知られており、イオン性の大きなアル カリ金属などでは直線構造を、イオン性がやや小さいアルミニウムなどでは擬似直線構造を とるが、イオン性が小さく共有性の大きな貨幣金属では折れ曲がり構造をとる。今回の AuOH の結合角はこれまで知られている金属水酸化物の中では最小であり、水の結合角(104.5°[7]) よりも小さい。これは金 – 酸素間結合がほぼ共有結合であると見なしてよいことを意味する。

また、今回求めた Au-O 結合距離は 0.02 Å程理論計算値よりも長い。金は非常に相対論効 果の影響が大きく表れる原子であることから、今回みられる差は理論計算において相対論効 果による原子半径の収縮を十分に考慮できていないことが原因である可能性が高い。一方、 O-H 結合距離も 0.03 Å程理論計算値よりも長いが、理論計算値は AgOH, CuOH の実験値とよ く一致していることから、こちらは実験値の方に問題がある可能性がある。この原因として、 現段階では AuOD の回転定数 A<sub>0</sub>, B<sub>0</sub>, C<sub>0</sub>が独立に決まっていないことが挙げられる。そこで、 現在 AuOD のミリ波スペクトルの観測を進めている。また、O-H 間距離については零点振動 の影響を強く受けていることが予想されるので、ミリ波分光により決定できる遠心力歪定数 を用いて調和力場解析を行い、振動平均構造(r<sub>z</sub>構造)を用いた議論も行う予定である。

	AuOH		AgOH	CuOH	
	$MW(r_0)$	DK3-CCSD(T)*	$MW(r_z)$	$MW(r_z)$	
<i>r</i> (M−O)/Å	1.9414	1.963	2.0185	1.7718	
<i>r</i> (O−H)/Å	1.002	0.977	0.9639	0.9646	
$\theta$ /degree	103.0	103.7	107.8	110.1	
Ref.	This work	[5]	[6]	[6]	

表 1. MOH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

\*基底関数 Au: (21s17p11d9f)/[13s11p7d4f], O: (10s6p4d)/[5s3p2d], H: (6s4p)/[3s2p]

[1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, J. Catal., 115, 301 (1989)

[2] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, and H. Grönbeck, J. Am. Chem. Soc., 130, 3756 (2008)

[3] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, and Y. Negishi, J. Phys. Chem. Lett., 3, 2649 (2012)

[4] 岡林利明, 橋本壽, 岡林恵美 分子分光研究会 L11 (2015)

[5] S. Ikeda, T. Nakajima, and K. Hirao, Mol. Phys., 101, 105 (2003)

[6] C. J. Whitham, H. Ozeki, and S. Saito, J. Chem. Phys., 112, 641 (2000)

[7]A. R. Hoy and P. R. Bunker, J. Mol. Spectrosc., 74, 1 (1979)

#### Methyl trimethyl acetate のマイクロ波分光

(上智大学 理工) ○多治見雄暉、野村梨絵、石川敦士、久世信彦

### Rotational spectrum of methyl trimethyl acetate

## (Sophia Univ) Yuki Tajimi, Rie Nomura, Atsushi Ishikawa, Nobuhiko Kuze

#### 【背景】

Methyl trifluoroacetate (MTFA, Fig. 1)に ついてこれまでマイクロ波分光<sup>1)</sup>と気 体電子回折<sup>2)</sup>の報告例があるが最近 我々は気体電子回折によりこの分子の CF<sub>3</sub> 基の内部回転ポテンシャルを決定 した<sup>3)</sup>。本研究はメトキシカルボニル化 合物 RCOOCH<sub>3</sub> に着目し、置換基 R を変



化させることで分子構造にどのような影響を与えるのかを検討することを目的とした。 Methyl trimethylacetate (MTMA, Fig. 2) は置換基 R を tert-ブチル基にした立体障害の大きい分 子であり、これまでマイクロ波分光の報告例はない。そこで、量子化学計算によって算出さ れた回転定数を参考に、マイクロ波分光による実験手法を用いて MTMA 分子の振動基底状態 の回転スペクトルの帰属を行うことを目的とする。また、その結果と気体電子回折によって 得られた結果から、CH<sub>3</sub>基、tert-ブチル基の内部回転障壁による分子構造への影響について調 べることを目的とした。

#### 【実験】

市販の MTMA を脱ガスして実験に使用した。マイクロ波スペクトルの測定は、100 kHz 矩形 波 Stark 変調型マイクロ波分光器を用いた。剛体近似の予測計算で得た遷移周波数を参考にし て、26000~60000 MHz の範囲において室温下でマイクロ波スペクトルを観測した。実験条 件の最適化を行い、Stark 電圧 100 V、試料圧 10-20 Pa、PSD の Time Constant を 3 ms、 Sensitivity を 100 mV の設定でスペクトルの測定を行った。

【量子化学計算】

ab initio 計算は Gaussian09 を用い、MP2/6-311++G(d,p)、B3LYP/6-311++G(d,p)、 MP2/cc-pVTZ レベルで anti型( $\alpha$ =180°, Fig. 2)と syn型( $\alpha$ =0°)について安定配座の構造 最適化を行なった。また二面角 $\alpha$ (C3O2C1C8)、 $\phi$ (O7C1C8X, X = F,C)、 $\tau$ (C1O2C3H4)に 関するポテンシャルエネルギー曲線を作成し、それぞれのねじれ振動のポテンシャル障壁を 求めた。

【結果と考察】

量子化学計算から得られた MTFA と MTMA の置換基 R に関する内部回転ポテンシャル曲線を Fig. 3 に示す。また C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>、C<sub>3</sub>における CH<sub>3</sub> 基の内部回転障壁の値はそれぞれ 15.41 kJ/mol、 15.07 kJ/mol、5.07 kJ/mol と求められた。計算結果より *anti*型が *syn*型より安定であり、この 配座を想定して回転スペクトルの探索を行った。量子化学計算結果からは anti 型の回転定数 A、 *B、C*はそれぞれ 3180.73 MHz、1521.03 MHz、1336.97 MHz と求められた。実際にマイクロ 波分光を用いて測定した結果  $J=11\leftarrow10$ 、12 $\leftarrow11$ 、13 $\leftarrow12$ 、における振動基底状態及び振動励 起状態と考えられるマイクロ波スペクトルの吸収線を得た。得られたスペクトルの一部 (J=13 $\leftarrow12$ )を Fig. 4 に示す。吸収線の出現パターンから *a*-type ではなく *b*-type を観測したと予測 されたため、量子科学計算を用いて MTMA の *b*-type の Q-branch の予測吸収スペクトルを求 めた。これらの情報から再度実験を行い、現在吸収スペクトル線の再現性をとることと、吸 収線の帰属を試みている。



Fig. 3 φにおける内部回転ポテンシャル (R = CF<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)



Fig. 4 Methyl trimethyl acetate のマイクロ波スペクトル

- 1) G. I. L. Jones, T. D.Summers and N. L.Owen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 70,100 -112(1973).
- M. E. D. Lestard, M. E. Tuttolomondo, E. L. Varetti, D. A. Wann, H. E. Robertson, D. H. Rankin, and A. B. Altabef, *Journal of Raman Spectroscopy*,40,2053-2062(2009).
- N. Kuze, A.Ishikawa, M. Kono, T. Kobayashi, N. Fuchisawa, T. Tsuji, and H.Takeuchi, J. Phys. Chem. A, 119 (9), 1774–1786(2015).

トランス-2-ヘキセナールのフーリエ変換マイクロ波スペクトル (神奈川工大\*・総研大\*\*)○横山良輔\*・川嶋良章\*・廣田榮治\*\* Fourier transform microwave spectrum of *trans*-2-hexenal

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

Ryosuke Yokoyama\*, Yoshiyuki Kawashima\*, and Eizi Hirota\*\*

【序】芝生の匂いの原因物質の一つである cis-3-ヘキセナ ールを取り上げた。市販されている cis-3-ヘキセナールを 50℃に加熱、FTMW 分光計を用いて回転スペクトルを測定 し、強い吸収線を得た。スペクトルから求めた回転定数の 値は、trans-2-ヘキセナール(t-2-hexenal)の計算値に近い。 cis-3-ヘキセナールは容易に trans-2-ヘキセナールに異性化 することが知られている。今回、市販の trans-2-ヘキセナ ールを用い FTMW 分光計により 3 種の回転異性体の回転 スペクトルを観測・帰属したので報告する。



Fig.1 Molecular structure of the skew-*t* form of t2-hexenal

【実験】市販の*t*-2-hexenal をステンレス製の容器に入れ、

背圧 2.0 atm のアルゴンで希釈、噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して試料の分子線を 生成した。容器を約 50℃に保ちながら測定した。測定周波数領域は 4~24GHz、精密測定には 積算回数を 100~1000 とした。

【計算】Gaussian09を用いて ab initio 分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p)、B3LYP/6-311++G(d,p)、 cam-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで行った。*trans*-2-hexenal の安定構造は、2 面角 C3=C4-C5C6 について *cis*(*c*)型と *skew*(*s*)型、2 面角 C4C5-C6C7 について *trans*(*t*)型と *gauche*(*g*)および(*g*')型 の組み合わせ、合計 5 種類あることが分かった。Skew-trans 型を図1に示す。MP2、DFT に より計算した回転定数はお互いによく一致していたが、エネルギーには大きな差があった。 計算結果を表1に示す。5 個の回転異性体について計算した分子内振動の振動数はすべて正 であった。

【結果】量子化学計算から期待される a 型遷移  $J = 5 \leftarrow 4$  の周波数領域 8.0~ 8.3GHz を掃引し、 強い吸収線を観測した。さらに 9.7GHz 近辺に  $J = 6 \leftarrow 5$  を、6.45GHz に  $J = 4 \leftarrow 3$  を見出し、帰 属した。これらのデータから得た実効回転定数 B+C の値は 1614MHz (set1 と名付ける)であ る。他の回転異性体に期待される周波数領域を掃引し、2 組の a 型遷移を測定・帰属した。 実効回転定数はそれぞれ、2019MHz (set2)、1800MHz (set3)である。Set1 の b 型、c 型遷移は 観測できなったが、set2、set3 は b 型 R 枝遷移を 6 本測定・帰属した。回転スペクトルの解析 には、非対称コマ回転スペクトルに対する Watson の *S*-reduced Hamiltonian を用いた。set1 で は  $J = 3 \leftarrow 2 \sim 11 \leftarrow 10$ 、 $K \leq 10$  の a 型 R 遷移 113 本を用いて最小二乗法により回転定数と 5 個の 遠心力歪定数  $D_J$ 、 $D_{JK}$ 、 $d_I$ 、 $H_{JK}$  と  $H_{KJ}$ を決定した。同様に、set2 と set3 に対しても解析を行 った。スペクトルの強い回転異性体(set1 と set2)の <sup>13</sup>C 種の測定・帰属を行っている。 【考察】スペクトル解析結果と量子化学計算を比較すると、set1 を *s*-*t*、set2 を *s*-*g*、set3 を *c-t*に帰属できる。cam-B3LYP で計算された エネルギーが測定スペクトル強度とよく対 応している。5 個の回転異性体周辺の PES を 図 2 に示す。回転異性体間の山は 400~1100 cm<sup>-1</sup>である。

検出された3個の回転異性体のa 型 R 遷移のうち $K_a = 2,3,4$ のK 型 2 重項線の間には1ないし2本の付加的な吸収線が検出された。 このスペクトル分裂は末端メチル基の内部 回転によるもので、メチル基内部回転の方向 がa軸に近いset1とset3では分裂が明確に測 定された。プログラム XIAM を用い、メチル



基の回転定数 F を 159.21GHz、メチル基の方向余弦を

cam-B3LYP による計算値に固定して最小二乗法解析した。分裂の観測例が少ない set2 では  $V_3$ の誤差が大きい。結果を表 2 に示す。メチル基の内部回転障壁  $V_3$ 値は、cam-B3LYP によって計算すると s-t、s-g'、c-t に対し 1018、992、1012cm<sup>-1</sup>となり、回転定数の場合と同様、よく一致している。

Table 1. Rotational constants, dipole moment, and energy difference from the most stable isomer of *t*-2-hexenal, calculated by ab initio MO methods, MP2/6-311++(d,p), B3LYP/6-311++(d,p), and cam-B3LYP/6-311++(d,p).

	( ) <b>1</b> )				
Rotational	skew-trans	skew-gauche	skew-gauche'	cis-trans	cis-gauche
conformer	(s-t) = (s'-t)	(s-g) = (s'-g')	(s-g') = (s'-g)	(c-t)	(c-g) = (c-g')
A /MHz	14010.0	8293.1	6804.8	9313.4	5596.4
<i>B</i> /MHz	809.2	949.8	1035.6	936.6	1181.1
C/MHz	804.7	898.0	959.3	864.5	1039.5
$\mu_a/\mathrm{D}$	4.23	4.32	4.12	3.83	3.75
$\mu_b$ /D	0.78	0.02	1.26	2.09	2.19
$\mu_c/D$	1.06	0.77	0.89	0.00	0.55
MP2 /cm <sup>-1</sup>	84.9	229.7	0.0	274.1	451.7
B3LYP/cm <sup>-1</sup>	0.0	300.0	136.3	152.2	537.5
cam-B3LYP/cm <sup>-1</sup>	0.0	276.3	104.6	80.9	439.5

Table 2. Observed molecular constants of three rotational isomers of the *t*-2-hexenal

	Set 1 ( <i>s</i> - <i>t</i> )	Set 2 (s-g')	Set 3 $(c-t)$
A / MHz	13805 (45)	6628.17061 (64)	9173.15264 (68)
<i>B</i> / MHz	808.671848 (72)	1049.653776 (64)	936.696450 (69)
C / MHz	805.383571 (72)	968.620638 (62)	863.705276 (66)
$D_J$ / kHz	0.090242 (85)	0.38229 (11)	0.07045 (11)
$D_{JK}$ / kHz	-11.66076 (59)	-4.97629 (69)	-2.7625 (16)
$V_3 / \text{cm}^{-1}$	1009.2 (30)	1023 (33)	1026.7 (16)
$\lambda_a/$ -	( 0.9202367)	( 0.047356)	(-0.999906)
$\lambda_b/$ -	( 0.3912981)	(-0.976306)	( 0.00136)
$N_{(a-type)}$ / -	113	118	101
$N_{(b-\text{type})}$ / -	0	6	6
$\sigma / \text{kHz}$	1.3	1.6	1.9

#### ペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性

(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科)○秋山寛貴,磯野英雄,谷村大樹,宮澤雅人,野々瀬真司

#### Temperature Dependence of Proton Transfer Reactions of Peptide Ions

(Graduate School in Nanobioscience, Yokohama City University) OHiroki Akiyama, Hideo Isono, Taiju Tanimura, Masato Miyazawa, Shinji Nonose

【序論】生体分子は生体中に水分子などの溶媒分子に取り囲まれた液相中で本来の物質としての 構造とは異なる形で機能している。本研究では気相中におけるペプチドに関する研究を行った。 エレクトロスプレーイオン化法(ESI法)でペプチドをイオン化することによって、非破壊的な 状態で真空中に導入した。気相中で孤立状態となったペプチド多電荷イオンに、塩基性分子を衝 突させた。それによって誘起したプロトン移動反応の温度依存性を観測した。ペプチド多電荷イ オンにおける温度依存性の研究を報告する。

#### 【実験方法】

本研究ではイオン化源に ESI 法を利用し、 四重極質量分析計(QMASS)と飛行時間型 質量分析計(TOF MS)の二つの質量分析器 を備えたタンデム型質量分析装置を用いた。 この装置を用いてペプチド多電荷イオンの 質量分析を行い、マススペクトルを得た。 ESI 法により生成した多電荷イオンを真空 中に導入し、QMASS によって電荷数2を選 別した。温度可変のセル内で He と塩基性 の分子を導入し、選別した電荷数2のイオ ンと衝突させてプロトン移動反応を起こし た。ガスセル内は約450K~290Kまで下げ て温度を変化させた。衝突反応により生成 した各イオンを TOF MS により質量分析し、 温度ごとのマススペクトルを得た。得られ たマススペクトルから各温度の絶対反応速 度を見積もった。実験は生体分子試料に Bradykinin(BK), Substance P , Somatostatin を用いた。これらのペプチド多電荷イオン を電荷数2に選別して実験を行った。



**Figure.1** Time-of-flight mass spectra of Bradykinin ions,  $[M+2H]^{2+}$ , reacted with Eda at various temperature.

【結果と考察】BK 多電荷イオンと Ethylenediamine(Eda)の衝突反応の温度依存 性に関する質量スペクトルをFigure.1に示す。 スペクトルaはQMASSを用いず,電荷数を 選別していない BK 多電荷イオン  $[M+zH]^{z+}(z=1,2)$ のスペクトルである。スペク トルbはQMASS を用いて BK 多電荷イオン [M+2H]<sup>2+</sup>に選別したスペクトルである。スペ クトル c~g は選別後のセル内に Eda を導入し [M+2H]<sup>2+</sup>とプロトン移動反応を起こし,温度 を変化させたスペクトルである。同様に BK 多電荷イオンと 1,3-Propanediamine(Pda)の衝 突反応の温度依存性に関する質量スペクト ルを Figure.2 に示す。Figure.1 と Figure.2 の それぞれのスペクトルからプロトン移動反 応の速度定数を見積もり、横軸を絶対温度で 比較したグラフが Figure.3 である。塩基性分 子によって反応速度の挙動が大きく異なるこ とが分かる。Eda とのプロトン移動反応にお ける反応速度は330K付近で反応速度が急激 に上昇するが、290K 付近で複合体の形成に 伴い反応速度が変化した。Pda とのプロトン 移動反応における反応速度は高温時から温 度変化によって単調に反応速度が上昇して いるが、315K 付近より低温では複合体が形 成され、それに伴い反応速度が変化した。ど ちらも低温時で複合体が形成され、反応速度 が変化している。これは温度変化に伴いペプ チドイオンのコンホーメーションが変化し 電荷の非局在化が生じ、プロトンの反応性に 影響を与えたものと考える。

上記のような実験と考察を Bradykinin の他 に Substance P と Somatostatin で行った。プロ トン移動反応を起こすために使用した塩基 性分子も上記以外の分子も用いて,反応速度 定数を見積もり比較した。



**Figure.2** Time-of-flight mass spectra of Bradykinin ions,  $[M+2H]^{2+}$ , reacted with Pda at various temperature.



Temperature[K]

**Figure.3** Reaction rates constant of Bradykinin ions [M+2H]<sup>2+</sup> with Eda and Pda at various temperature.

## マトリックス単離赤外分光法によるリン化合物の気相反応機構

(東農工大院 BASE) 〇市原 凜太郎、赤井 伸行、中田 宗隆

## Gas phase reaction mechanisms of phosphorus compounds studied by matrix-isolation infrared spectroscopy

(Tokyo Univ. A & T, BASE), Rintaro Ichihara, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

【序】リン化合物は、化学肥料など様々な分野で広く用いられており、多くのリン製品の出 発物質及び製造中間体として三塩化リン(PCl<sub>3</sub>)が使用されている。PCl<sub>3</sub>は安価であることか ら多量に利用されているが、その反応機構はあまりわかっていない。例えば、PCl<sub>3</sub>は水と激 しく反応し、塩化水素とリン酸化物を生成することが知られているが(PCl<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>O→ 3HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)、反応性が非常に高く中間体などの反応素過程はわかっていない【1】。また、 Schnockel らによる研究では PCl<sub>3</sub>が 700 K という高温条件で部分的に加水分解され、POCl が生成すると報告されているものの【2】、PCl<sub>3</sub>と H<sub>2</sub>O との気相反応は未だ解明されていない 点が多い。そこで本研究では、赤外分光法を用いて気体の PCl<sub>3</sub>と水蒸気との反応素過程に注 目し、気相における反応機構の解明を試みた。また、PCl<sub>3</sub>は本実験で用いられる中赤外領域 に吸収をもたないことから、スペクトル解析が難しい。そのため塩素原子 1 つをフェニル基 に置換した、二塩化フェニルホスフィン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub>)を用いた実験を併せて行った。

【実験】気体の赤外吸収スペクトル測定は、光路長 10 cm の KBr 窓ガスセルに約 0.5 kPa の PCl<sub>3</sub>を封入し行った。測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計(JEOL JIR-SPX200ST)を 用いて分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>、積算回数 5 回で行った。PCl<sub>3</sub> は極めて反応性が高いので、中間体を 検出するために低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法を用いた。真空ラインを用いて気化 させた PCl<sub>3</sub> と D<sub>2</sub>O を個々に Ne で任意の濃度に希釈し、ガラス製サンプル球に封入した。そ れらを、循環式へリウム冷凍機で約 6 K に冷却したヨウ化セシウム基板上に、それぞれのサ ンプルが基板直前に混合するように 2 つのノズルを用いて吹き付け凍結させた。測定はガス セル測定と同じ機器を用い、分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>、積算回数 100 回で行った。

 $C_6H_5PCl_2$ はサンプル球に封入するには蒸気圧が足りないため、ノズル手前に直接  $C_6H_5PCl_2$ が入ったガラス管を取り付け、氷水で  $C_6H_5PCl_2$ を冷却して Ne との混合比を調整した。その他の実験条件は PCl\_3 と同様に行った。

生成物及び中間体の同定には量子化学計算を用いた。計算には振動解析で一般的に用いられている DFT 法の B3LYP 汎関数を用い、基底関数は 6-311++G(3df,3pd)とした。

【結果と考察】KBr 窓ガスセルを用いた PCl<sub>3</sub>の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。a)、 b)、c)はそれぞれサンプリングから 4 分、310 分、1440 分経過したスペクトルである。2800 cm<sup>-1</sup>付近には HCl の振動回転線が現れている。また、a)の X に示した 1320 cm<sup>-1</sup>のバンド は POCl<sub>3</sub> と帰属できた。このようにサンプリング直後に測定したにもかかわらず、PCl<sub>3</sub>の反 応生成物が検出された。また、時間の経過とともに POCl<sub>3</sub>のバンドは消滅し、低波数側のス ペクトルの形状が変化し、800 ~ 1200 cm<sup>-1</sup>に固体が析出したことを示すブロードなバンド が出現した。このスペクトル変 化は PCI<sub>3</sub> がセル表面に吸着し た水(H<sub>2</sub>O)と反応した結果であ ると考えられるが、反応は速く、 複雑であるため、中間体を同定 するためには実験的に工夫す る必要があった。

マトリックス単離法を用い て測定した赤外スペクトルを Fig. 2 に示す。a)は PCl<sub>3</sub>のみ を 80 分間吹き付けたスペクト ル、b)は PCl<sub>3</sub>と D<sub>2</sub>O を混合し ながら吹き付けたスペクトル である。図中の\*印は H<sub>2</sub>O、 HDO 及び D<sub>2</sub>O のバンドである。 a)のスペクトルでは、2700~ 2800 cm<sup>-1</sup>付近に HCI が生成し ており、サンプル球のガラス壁 面の水(H<sub>2</sub>O)と反応しているこ とがわかった。b)のスペクトル では、新たに複数のバンドが形 成された。注目したバンドをそ れぞれ低波数側から R(961 cm<sup>-1</sup>), P(1011 cm<sup>-1</sup>), Q(1320 cm<sup>-1</sup>), G(1948 cm<sup>-1</sup>), J(2064



 $cm^{-1}$ )と示した。バンド」は量子化学計算や過去の文献値【3】との比較から、DCI に帰属で きた。このことから、PCI<sub>3</sub> は加熱なしでも気体の水(D<sub>2</sub>O)と気相反応することを初めて示し た。バンドGは塩化水素と水との錯体と帰属した。バンドQとRは、a)のスペクトルにも少 し現れているが、D<sub>2</sub>O と混合したことによって強度が増大している。バンドQは POCI<sub>3</sub> と帰 属できたことから、PCI<sub>3</sub>のCI原子が加水分解によって脱離して HCI が生成する従来の反応経 路とは別に、CI原子の脱離なしに酸化されて POCI<sub>3</sub>が生成する新たな反応経路が存在すると 考えられる。また、バンドPとRについてはマトリックス中に含まれている4種類の原子H、 P、CI、Oを組み合わせてできる既報の分子ではこの領域に吸収は現れないため、未知の反応 中間体であると考えられる。現在 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCI<sub>2</sub> との比較解析と共に質量分析法を用いた反応中間 体の同定を行っており、当日報告する予定である。

【1】Atkins 他,無機化学(上)第4版(2008).【2】H. Schnockel, et al., *Z. anorg. Allg. Chem.*, *548*:161(1987).【3】M. Broquier, et al., *The Eur. Phys. J. D.*, *3*6:41(2005).

#### 第一原理計算および実験に基づく

レゾルシノールの熱分解機構解析

(九大総理工) 〇古谷優樹、楊華美、工藤真二、林潤一郎、則永行庸

## Thermal decomposition pathways of resorcinol analyzed by *ab initio* calculations and experiments

(Kyushu University) oFurutani Yuki, Yang Huamei, Kudo Shinji, Hayashi Jun-ichiro, Norinaga Koyo

#### 1. 緒言

熱効率が高く環境負荷の小さいガス化技術はバイオマス、石炭等の有効利用技術の一つとして注目されている。ベンゼンジオール異性体(図1)はこれらの固形燃料の構成要素の一つであり、ガス化過程で揮発性物質として発生し、その後 CO、H<sub>2</sub>等の気体燃料へと分解されていく。しかし、

これらの熱分解機構は未解明であり、ガス化原理を深く理解 するためには実験と分子レベルの高度な第一原理計算に裏 付けられた機構解明が不可欠である。そこで本研究では、ベ ンゼンジオール異性体の迅速熱分解実験により生成された 無機ガス(CO、CO<sub>2</sub>)の分布を GC で測定し、第一原理計 算に基づいて熱分解反応経路を解析することを目的とした。



カテコール レゾルシノール ヒドロキノン 図 1. ベンゼンジオール異性体

#### 2. 実験

迅速熱分解実験で用いる反応器には、試料を揮発させる第一ゾーンと揮発成分を熱分解する第二 ゾーンを連結した二段式反応器(TS-TR)<sup>[1]</sup>を用いた。キャリアガスにはヘリウムを使用した。試 料は熱収縮チューブ内にクリップで固定し、クリップを外すことで反応器に投入され、第一ゾー ンで迅速熱分解され揮発する。揮発成分は直ちに第二ゾーンに導入され、0.3 s の滞留時間で熱分 解し、反応器から流出する。流出された生成物はガスクロマトグラフ(GC)に導入され、生成物 の分布が解析される。

図 2 に所定の温度範囲(650℃ -950℃) で検出された無機ガ スの収率を示す。カテコール、 ヒドロキノンは主に CO を生 成するが、レゾルシノールのみ CO とほぼ同量の CO<sub>2</sub>を生成す ることが分かった。



図 2. 迅速熱分解による無機ガスの収率とその温度依存性

#### 3. 第一原理計算

レゾルシノールから CO と CO<sub>2</sub> 生成に至る熱分解反応経路(図 3)を提案し、量子化学計算に基 づいて反応ポテンシャル曲面を求めた。安定構造および遷移状態の最適化構造は密度汎関数法を 用いて決定した(B3LYP/6-311G(2d,d,p))。さらに、遷移状態であることを確認するため、振動計算 および IRC 計算(反応経路解析)を合わせて行った。最適化された分子のエネルギーについては 高精度なエネルギー計算法として知られている CBS-QB3 法により求めた。 図4にCO生成までの反応ポテンシャル曲面を示す。 Step8 に比べて Step2 の活性化エネルギーは 37.5 kcal/mol だけ小さいので、*m*-セミキノンラジカル

(M1)から縮合反応を起こし M2 を経由する反応経路 (Step1 → Step2 → Step3、Step5 → Step4、Step6) が有利に進行するものと考えられる。この律速段階 は R における O-H 解離反応 (Step1) であり、活性 化エネルギーは 86.2 kcal/mol であった。また、CO<sub>2</sub> 生成までの反応経路においても M2 を経由する反応 経路が有利になることが確認できた (図 5)。すなわ ち、CO と CO<sub>2</sub> を生成に至る反応経路は同じ律速段 階 (Step1)を持ち、量子化学計算においてもレゾル シノールからの CO<sub>2</sub> 生成が予測された。

次に、全反応の自由エネルギー変化を算出し、反応 の自発性を評価した。最終的に M5 と M10 はアセチ レン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、ビニルアセチレン (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) あるいはシ クロブタジエン (c-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) に分解され<sup>[2]</sup>、M14 はシ クロペンタジエン (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) あるいはナフタレン

(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)を形成することが知られており<sup>[3],[4]</sup>、全体 として下記の反応が起こると考えられる。

$R \rightarrow 2C_2H_2 + 2CO + H_2$	(Rxn-1)
$R \rightarrow C_4 H_4 + 2 CO + H_2$	(Rxn-2)
$R \rightarrow c\text{-}C_4H_4 + 2CO + H_2$	(Rxn-3)
$R \rightarrow 1/2C_{10}H_8 + CO_2 + H_2$	(Rxn-4)
$R \rightarrow C_5 H_6 + CO_2$	(Rxn-5)

図 6 に上記の自由エネルギー変化の温度依存性を示 図 5. Cd す。Rxn1、Rxn-2、Rxn-3 は各々900K、750K、1500K 以上で自由エネルギー変化の値が負になり、自発的 に進行するものと考えられる。また、全温度範囲で Rxn-4 と Rxn-5 の自由エネルギーは負であり、CO<sub>2</sub> 生成への反応経路 の妥当性を確認した。

#### 4. 結言

ベンゼンジオール異性体の迅速熱分解実験により、レゾルシ ノールのみ CO とほぼ同量の CO<sub>2</sub> を生成することを見出し た。熱分解反応経路を量子化学計算により検証し、CO と CO<sub>2</sub>

生成に至る両方の反応経路は同じ律速段階(RのO-H解離反応)を持つことが分かった。また、 CO2 生成経路は全温度範囲で負の自由エネルギー変化を持ち、反応経路の信憑性が確認できた。 参考文献: [1] K. Norinaga et al.: *Biomass Bioenergy* 69, 144 (2014). [2] Scheer, A. M. et al.: *J. Phys. Chem. A* 115, 13381 (2011). [3] Melius, C. F. et al.: *Symp. Combust.* 26, 685 (1996). [4] Cavallotti, C. et al.: *Proc. Combust. Inst.* 34, 557 (2012).



図 3. CO と CO<sub>2</sub> 生成に至るまでの反応経路







高強度レーザーパルスにより変調された振動量子ビートシグナルのシミュレーション (東北大院・理<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、総研大<sup>3</sup>、CREST<sup>4</sup>)

○安食 徹<sup>1</sup>、大槻 幸義<sup>1</sup>、河野 裕彦<sup>1</sup>、後藤 悠<sup>2</sup>、香月 浩之<sup>2,3</sup>、大森 賢治<sup>2,3,4</sup> Simulation study on vibrational quantum beat signals modulated by strong laser pulses

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, SOKENDAI<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>)

OToru Ajiki<sup>1</sup>, Yukiyoshi Ohtsuki<sup>1</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>,

Haruka Goto<sup>2</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>2,3</sup>, Kenji Ohmori<sup>2,3,4</sup>

【序】通常の振動量子ビートは、ポンプパルスで 励起電子状態に振動波束を生成し、その後にプロ ーブパルスを照射することで、遅延時間に対する シグナル強度の変化として測定される。時間幅の 短いプローブパルスを照射することで波束の運動 を反映した位置選択的な測定が行われる。通常の 量子ビートには、励起された複数の振動固有状態 間のすべての組み合わせのエネルギー差に対応す る周波数成分が含まれ、周波数差による崩壊とリ バイバルの構造が見られる。単一の固有状態を選 択的に測定した場合には量子ビートは現れない。



図1. ヨウ素分子のポテンシャル曲線と実験スキーム

近年、ヨウ素分子の励起電子 B 状態に生成した振動波束に対し、測定の前に高強度の近赤外レ ーザーパルス(以下、高強度 NIR パルスとよぶ)を照射する実験[1]が行われた(図1)。測定にはナ ノ秒レーザーパルスを用い、単一の振動固有状態の分布を高強度 NIR パルスの遅延時間に対して プロットした。この実験では通常の量子ビートとは異なり、測定した振動固有状態とその近隣の 状態のエネルギー差に対応する周波数成分を含むシグナルが得られた。固有状態選択的な測定で 量子ビートが現れたのは、高強度 NIR パルスにより誘起されたラマン遷移により単一の固有状態 に到達する経路が複数現れ、それらが量子干渉を起こしたためであると考えられる。これを強レ ーザー誘起干渉(strong-laser-induced interference, SLI)とよぶ[1]。我々は数値解析により SLI シグナルを半定量的に再現し、ラマン遷移間の量子干渉の理論解析により SLI の機構を定性的に 説明した[2]。

これを応用して、高強度 NIR パルスを用いた位置選択的なポンプ・プローブ実験が行われている。本研究では、実験シグナルをシミュレーションで解析し、高強度 NIR パルスにより変調した シグナルから得られる振動コヒーレントダイナミクスの知見を明らかにする。

【理論】ヨウ素分子の電子状態を記述するために以下のような3電子状態モデルを考える。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\psi_{\rm E}(t)\rangle \\ |\psi_{\rm B}(t)\rangle \\ |\psi_{\rm X}(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\rm E}^{0} & -\mu_{\rm EB}(r)E(t) & 0 \\ -\mu_{\rm EB}(r)E(t) & H_{\rm B}^{0} + V_{\rm B}^{(\alpha)}(t) & -\mu_{\rm BX}(r)E(t) \\ 0 & -\mu_{\rm BX}(r)E(t) & H_{\rm X}^{0} + V_{\rm X}^{(\alpha)}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_{\rm E}(t)\rangle \\ |\psi_{\rm B}(t)\rangle \\ |\psi_{\rm X}(t)\rangle \end{pmatrix}$$
(1)

N が各電子状態(X,B,E)を表すことにすると、 $|\psi_N(t)\rangle$ は各電子状態の振動波束である。全電場は

$$E(t) = E_{\text{pump}}(t) + E_{\text{NIR}}(t - \tau_{\text{NIR}}) + E_{\text{probe}}(t - \tau_{\text{probe}})$$
(2)

で与えられる。 $\mu_{BX}(r), \mu_{EB}(r)$ はそれぞれ B-X, E-B 状態間の遷移双極子モーメントであり、rはヨ ウ素分子の核間距離を表す。対角要素の $H^0_N$ はレーザー電場を含まないハミルトニアンであり、X,B 状態に対しては分極率を $\alpha_N(r)$ として、高強度レーザーパルスによる分極相互作用

$$V_{\rm N}^{(\alpha)}(t) = -\frac{1}{2}\alpha_{\rm N}(r)[E_{\rm NIR}(t-\tau_{\rm NIR})]^2$$
(3)

を導入した(ポンプ、プローブパルスの強度は十分低く、分極相互作用への寄与が無視できると仮 定した)。

計算ではポンプ、プローブ、高強度 NIR パルスをそれぞれ半値全幅が 115 fs, 94 fs, 116 fs のガ ウスパルスで近似し、分極相互作用が10<sup>-3</sup> a.u.のオーダーとなる強度の NIR パルスを仮定した。 2次のスプリットオペレータ法と高速フーリエ変換(FFT)を組み合わせて時間依存シュレーディ ンガー方程式(1)を数値的に解いた。理論解析に関しては本発表で報告する。

【結果・考察】初めに、高強度 NIR パルスを 照射しない場合のシグナルをシミュレーショ ンで再現した(図 2 (a))。横軸はプローブパル スの遅延時間、縦軸は蛍光強度であり、崩壊 とリバイバルの構造が見られる通常の量子ビ ートが得られた。シグナルの減衰の度合や変 調が現れるタイミングを調整するために、シ ミュレーションではポンプパルスとプローブ パルスに線形チャープがかかっていると仮定 した。 $\tau_{\text{probe}} = 6 \text{ ps}$ までのシグナルの減衰の 度合及び $\tau_{\text{probe}} = 7 \text{ ps}$ 以降の振動数が2倍に なる区間の様子をよく再現することができた。

続いて高強度 NIR パルスを照射した場合 のシグナル再現の現状を図2(b)に示す。遅延 時間は実験が5.36 ps,シミュレーションが 5.26 ps であり、崩壊のタイミングが遅くなる 様子を半定量的に再現することができた。遅 延時間のズレの原因は現在検討中である。本 発表では、高強度 NIR パルスの遅延時間を変 えて得られるシグナルを示し、定性的・定量 的な解析結果を報告する予定である。



#### 【参考文献】

H. Goto, H. Katsuki, H. Ibrahim, H. Chiba and K. Ohmori, *Nat. Phys.* 7, 383 (2011)
Y. Ohtsuki, H. Goto, H. Katsuki and K. Ohmori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 5689 (2014)

## キシレンのフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル:二価

## イオンにおけるメチル基転位ダイナミクス

(新潟薬大1,台湾交通大2)腰越洋1,新發田美紀1,城田起郎1,柘植雅士2,〇星名賢之助1

## Femosecond laser ionization mass spectrometry of xylene:Rearrangement dynamics of methyl group in xylene dication

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences<sup>1</sup>, National Chiao Tung Univ.<sup>2</sup>) Yo Koshigoe<sup>1</sup>, Miki Shibata<sup>1</sup>, Tatsuro Shirota<sup>1</sup>, Masashi Tsuge<sup>2</sup>, <u>Kennosuke Hoshina</u><sup>1</sup>

【序】イオン化による質量スペクトルを用いて位置異性体を同定することは、電子イオン化法で は容易ではない.電子イオン化による1価イオンの断片化では、余剰エネルギーの分子内エネル ギー再分配が優先的に進行したのち解離に至る.そのため、互いに解離しやすい部位が似ている 位置異性体の場合では、質量スペクトルが似たパターンになるからである.実際に、キシレンの 3 つの位置異性体、ortho-、meta-、para-の電子イオン化による質量スペクトルに明確な違いを 見出すのは難しい[1].これは、イオン化ソースを光イオン化に置き換えてもほぼ同じことが予想 される.

これに対して、フェムト秒レーザーイオン化をもちいると、その位相を制御することにより C<sup>+</sup>、 CH<sub>3</sub><sup>+</sup>、C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> などのフラグメントイオンの相対収量が、o-と p-で大きく異なることが見出されてい る[2,3].その機構は明らかではないが、エネルギー緩和とそれに続く解離過程が強いレーザーパ ルス電場下で起きることが影響していると考えられている.本研究では、xylene 位置異性体に対 し、100fs の近赤外フェムト秒レーザーパルスを用いたイオン化質量スペクトルを測定し、これ まで着目されていない 2 価イオン由来の信号に基

づくスペクトルパターンの違いを見出した.

【実験および量子化学計算】光源にフェムト秒レ ーザー(800 nm, 100 fs, 0.3 mJ/pulse, 10 Hz) を用いて、リニア型飛行時間型質量分析器 (m/ $\Delta$ m=800)に導入された分子線に集光し生成したイオ ン種を質量スペクトルとして検出した. 試料は常 温のキシレン蒸気をパルスバルブにより導入した. レーザー偏光方向は波長板により制御し、集光点 におけるレーザー強度は 10<sup>14</sup>W/cm<sup>2</sup>程度である. 量 子化学計算は、キシレン二価イオン、およびメチ ル基転位とメチル基放出クーロン爆発経路におけ る 安 定 構 造 ・ 遷 移 状 態 に つ い て 、 DFT/6-311++G(2d, 2p)により構造最適化および振 動解析を行い、CCSD(T)/6-311++G(2d, 2p)によりエ ネルギーを計算した.



図1:キシレン位置異性体のイオン化質量スペクトル. フェムト秒レーザー(上), 70eV 電子イオン化(下)

【結果と考察】図1は、今回測定したフェムト秒レーザーイオン化と電子イオン化[1]によるスペ クトルを比較する. M<sup>+</sup>(=106)や1価イオン由来の(M-15)<sup>+</sup>,(M-29)<sup>+</sup>などについては、3つの異性 体間で大きな違いはなく、また、電子イオン化のスペクトルともほぼ同じパターンを示した.と ころが,フェムト秒レーザーイオン化ではこれらの1価イオン由来の信号に加えて,m/e=53,52, 51 に 2 価イオン M<sup>2+</sup>, (M-2H)<sup>2+</sup>, (M-4H)<sup>2+</sup>が鋭い信号として観測されている. これら 3 本の信号に は,異性体に依存した強度パターンが明確に見られた.特に,p-xyleneにおいては,M<sup>2+</sup>が強く観 測された.2 価分子イオンの安定性によるものと思われるが、少なくともこの信号パターンによ り p-と o-, m-の判別が可能である.次に, CH<sub>3</sub>信号の拡大したスペクトルを図2に示す.分裂した 鋭いピークは、クーロン爆発過程  $M^{2+} \rightarrow C_7 H_7^+ + C H_3^+$ によって大きな運動エネルギーとともに解離 した CH<sub>3</sub><sup>+</sup>信号であり,おなじサイドピークが C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>にも見られている.この過程の全開放エネルギ ーは、どれも中心値 2.67eV で異性体間の違いは今の測定条件では見出せない.一方、レーザー電 場方向と TOF 軸の角度を 0°(平行), 45°, 90°(垂直)で測定したところ, 図 2 のように強度が徐々 に減少する変化が見られた. すなわち, レーザー電場軸に対称で, 電場方向に偏った異方性をも って CH<sub>3</sub><sup>+</sup>が射出されていることが分かった. 図 2 よりその傾向は p-で顕著であり,相対強度は *I*(0°) > *I*(45°), および, *I*(90°) に対して *I*(0°) が1.8倍の強度増加を示す点は, o-とm-(*I*(0°) ≈ *I*(45°), 同1.5倍)とは明らかに異なる.このCH<sub>4</sub><sup>+</sup>の射出方向は,①2価イオン生成における電場方向と分 子軸分布, ②分子座標系での CH<sub>4</sub><sup>+</sup>射出方向, および, ③解離寿命により決まる. ①と②の効果を 推察するために行った量子化学計算に結果のうち o-xylene について図 3 に示す.特徴的なのは, CH。基がベンゼン環の各位に転位する異性化反応による準安定状態があり、それと直交するように CH<sub>4</sub><sup>+</sup>脱離経路がある.そして、その脱離経路が開くのは限られた準安定構造からであり、o-の場合 は、構造1に二価イオンが準備され、脱離する CH<sub>3</sub>がベンゼン環のまわり周るように転位し、構 造4あるいは構造5からクーロン爆発チャネルが開けることが分かった.他の異性体においても、 同様の異性化経路が存在する.発表では、量子計算に基づく射出方向、トンネルイオン化確率と 分子軸方向の関係を考慮し、実験結果の解釈を試みる.





図2:CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>信号強度のレーザー偏光方向依存性、角度は電 場方向と TOF 軸のなす角である. 鋭いサイドピークは, xylene<sup>2\*</sup>→C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>\*+ CH<sub>3</sub>\*により生成する CH<sub>3</sub>\*.

図3:o-xylene 二価イオンにおける異性化および CH<sub>3</sub>脱離経路.構造1から構造4あるいは構造5に異性 化することにより、CH<sub>3</sub>脱離が起きる.構造5から6への遷移状態見つかっていない.

References

[1] NIS Chemistry webBook.
[2] J.M.Dela Cruz, V.V.Lozovoy, and M.Dantus, J.Chem.Phys.A, 109(2005)8447 [3]
G.Urbasch, H.G.Breunig, K-M. Weitzel, ChemPhysChem 8(2007)2185.

## 4P014 3-と4-ヒドロキシベンズアルデヒド気体のリン光と励起状態 (広島大院•総合科学)〇伊藤隆夫

## Phosphorescence emission and excited states of 3- and 4-hydroxybenzaldehyde vapors

Takao Itoh (Hiroshima Univ.)

**Introduction** The location of the  $T_1$  ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) level of 4-hydroxybenzaldehyde (4-HOB) vapor has not been determined, because neither of the  $T_1$  phosphorescence nor the  $T_1$  absorption has been detected in the vapor phase. In the case of 3-hydroxybenzaldehyde (3-HOB) vapor, doublet structures in the C=O stretching bands have been reported in the phosphorescence spectrum. It is shown, based the temperature dependence of the phosphorescence spectrum, that the phosphorescence of 4-HOB vapor originates from the  $T_2$  (n,  $\pi^*$ ) state. In the case of 3-HOB vapor, the emission is shown to consist of that of 3-HOB and benzaldehyde vapors, with the latter being generated as the result of decomposition of 3-HOB. The rotational isomer responsible for appearance of the phosphorescence of 3-HOB vapor is suggested based on spectral measurements and DFT calculation.

**Experimental and Computational** Emission, excitation spectra and lifetimes were measured with a Spex Fluorolog-3 (Model 21-SS) spectrophotometer. In most of the emission measurements, the silt width was kept near 2.0 A°. Harmonic vibrational wavenumber were obtained by DFT B3LYP/  $6-311++G^{**}$  level calculations.

Results and Discussion Emission of 3-HOB vapor: Fig. 1 shows emission spectrum of 3-HOB vapor at two different temperatures, along with that of benzaldehyde vapor. It is seen that there are doublet structures in the main C=O stretching bands. One can notice that one of the peaks in the doublet structure agrees exactly in position with the phosphorescence peak of benzaldehyde vapor. Further, the phosphorescence peak intervals agree exactly with those of benzaldehyde vapor. Thus, we can safely say that the observed mission involves the peaks originating from benzaldehyde vapor. The excitation spectrum of the phosphorescence emission agreed with the absorption spectrum of 3-HOB. This observation suggests that benzaldehyde is generated as the result of photochemical conversion in the excited state of 3-HOB vapor. Thus, the phosphorescence peak seen at 25010 cm<sup>-1</sup> can be assigned as the  $T_1$ phosphorescence origin of 3-HOB vapor, which agrees in position with the  $T_1(n, \pi^*)$ absorption origin in hexane. The weak delayed  $S_1(n, \pi^*)$  fluorescence band of 3-HOB vapor also agrees with the  $S_1(n, \pi^*)$  absorption origin in hexane. There are four possible metastable rotamers for 3-HOB (Fig. 2). DFT calculations indicate that among the four rotational isomers of 3-HOB, the C=O-syn-OH-syn conformer is the most stable rotamer. Further, the observed C=O stretching frequency in the phosphorescence of 3-HOB vapor is 1725 cm<sup>-1</sup> which agrees favorably with the calculated frequency of 1728.9 cm<sup>-1</sup> obtained for the most stable C=O-syn-OH-syn conformer, while those of the C=O-syn-OH-anti, C=O-anti-OH-anti and C=O-anti-OH-syn conformers are calculated to be 1735.1, 1735.7 and 1735.7 cm<sup>-1</sup>, respectively. Thus, the observed phosphorescence of 3-HOB vapor is considered to originate from the C=O-syn-OH-syn conformer.

Emission of 4-HOB vapor: Fig. 3 shows the emission spectrum of 4-HOB vapor along with that of 4-HOB in rigid glass at 77 K. The emission of 4-HOB is considered to consist of the T<sub>2</sub> (n,  $\pi^*$ ) phosphorescence accompanied by weak thermally activated  $S_1$  (n,  $\pi^*$ ) delayed fluorescence, while the emission at 77 K was assigned to the  $T_1$  $(\pi, \pi^*)$ phosphorescence. The phosphorescence in the vapor phase exhibits a prominent feature of the C=O stretching vibration with the frequency of 1720 cm<sup>-1</sup>. The phosphorescence origin in the vapor phase is seen at 25710 cm<sup>-1</sup>, while that in a rigid glass at 77 K is seen at 24000 cm<sup>-1</sup>. The phosphorescence origin of 4-HOB vapor agrees with the T<sub>2</sub> band in hexane. The phosphorescence lifetime of 4-HOB was obtained to be 0.35 s in a rigid glass at 77 K with the quantum yield of about 0.1, suggesting that the  $T_1$ state is  ${}^{3}(\pi, \pi^{*})$  in nature. Both of the phosphorescence and fluorescence intensities of 4-HOB vapor are found to increase upon elevation of temperature. This observation supports the assignment T<sub>2</sub>-phosphorescence for 4-HOB vapors. The measured emission intensities were analyzed quantitatively.



Fig. 1 Emission spectra of 3-HOB vapor at two different temperatures and the phosphorescence spectrum of benzaldehyde vapor.



Fig. 2 Possible rotational isomers of 3and 4-HOB. The energy values in parentheses indicate the DFT calculated energy differences between the most stable isomer and each isomer in the ground state.



Fig. 3 Corrected emission spectrum of 4-HOB vapor at 90 °C (solid-line spectrum) and the phosphorescence spectrum of 4-HOB in an isopentane-methycyclohexane mixture at 77 K (broken-line spectrum).

**Ref.** T. Itoh, Chem. Rev., 112 (2012) 4541.

T. Itoh, J. Molec. Spectrosc. 295 (2014) 26.

気相における MnO ラジカルと酸素、プロペンの反応速度定数測定

(日女大理) 〇甲千幸、菊地舞華、山北奈美、今城尚志

#### Reaction rate constant measurement of MnO radicals and O<sub>2</sub>, propene in the gas phase (Japan Women's Univ.) OChiyuki Kabuto, Nami Yamakita, Takashi Imajo

[序] 遷移金属は、様々な有機化合物や無機化合物と結合を形成して触媒の活性中心として 重要な役割を果たしている。これは遷移金属原子がd電子を持つためと考えられてきたが、 最近の研究において基底状態で 3d<sup>n2</sup>4s<sup>2</sup> の電子状態を持つ遷移金属原子は不活性であると いうことが明らかになった <sup>1,2</sup>。不活性である理由は、4s<sup>2</sup>となることで 3d 電子を遮蔽し、 反応物に対してポテンシャル障壁をつくるからであると説明されている。一方、電子配置 3d<sup>n1</sup>4s<sup>1</sup> である基底状態の遷移金属原子は、O<sub>2</sub>と会合体を生成する<sup>2</sup>。本研究では、遷移金 属原子に酸素原子を付加すると 4s 電子が化学結合に使われ 4s<sup>2</sup>ではなくなり、3d 電子の遮 蔽効果が弱まるため反応性が増大すると予測し、遷移金属一酸化物ラジカルの反応性につ いて調べてきた。

Mn の電子配置は[Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup>であり、6S の項を持つ。d 軌道に 5 つの不対電子があり、 反応性は高いと考えられるが、過去の研究によれば O<sub>2</sub> や炭化水素と反応せず、不活性な原 子であることがわかっている <sup>1,2</sup>。一方で、O<sub>3</sub> とは反応し MnO A6 $\Sigma$ +が発光することが報告 された<sup>3</sup>。今回は、Mn 原子に O 原子を結合させ電子軌道を変化させることで反応性が高ま ると予測し、MnO と O<sub>2</sub> または C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(プロペン)との反応速度定数に関しての実験を行った ので報告する。

[実験] 酸化マンガン (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレン ズで集光して照射し、MnO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザーを往復させるキャビティリングダウン 分光法を用いることで、既知の 560 nm 付近の吸収スペクトル A<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup> - X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>を観測した。色 素には rhodamine 6G を、全圧測定にはバラトロンを用いた。また、流量はマスフロメー ターで測定した。時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせて MnO ラジカ ルと O<sub>2</sub> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応速度を測定した。

[結果] 測定した吸収スペクトルを図1に示す。反応速度定数の測定には560 nm 付近のピークを用いた。吸収のピーク波長とベースラインでのトータルキャビティロスの差(ΔΓ)をラジカルの吸収量とした。図2より MnO ラジカルは酸素分圧を変化させても吸収量に変化がないことから酸素とは反応しないことが分かった。図3は、Ar バッファー(0.5 Torr)中で、反応物 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を加えた時の MnO ラジカルの吸収量をレーザー蒸発と検出の時間差に対してプロットしたものである。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の分圧は図中に示した通りである。吸収量の時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少するので、対数値を取ると直線的減少となる。その傾きから、擬一次反応速度定数を測定し、プロットすることで反応速度定数を測定した。現時点で MnO

が $O_2$ と反応せず、一方、 $C_3H_6$ とMnOとの反応は $C_3H_6$ の分圧を上げると直線部分の傾き が増大し、 $C_3H_6$ と反応することを見出した。反応速度定数に関しては現在測定中であるた め、全圧依存性も含めて、討論会にて報告する。



#### [参考文献]

D.Ritter, J.J.Carroll, and J.C.Weisshaar, J.Chem Phys, 96, 10638(1992)
C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, J.Chem Phys, 95, 1062(1991)
K.M.Green, R.P.Kampf, and J.M.Parson, J.Chem Phys, 112, 1721(2000)

特異的終状態分布を示すメチルアミンの前期解離ダイナミクスの観測

(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 柳井谷 拓馬, 山崎 勝義, 高口 博志

## Observation of the predissociation dynamics of methylamine showing the specific final state distribution

## (Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) O<u>Yuuki Onitsuka</u>, Takuma Yanaidani, Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi

メチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)は、紫外光を吸収して S<sub>1</sub> 状態で前期解離することが報告されている<sup>[1]</sup>. 一般的に前期解離では、分子内振動再分配(IVR)の後に解離が進行するため、生成物は反応物の光 励起された振動状態によらず統計的な状態分布を示すと解釈される.近年、C-N 結合解離経路 (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> + hv  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>)について、解離生成物 CH<sub>3</sub> は CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の光励起された振動状態に依 存しない統計的終状態分布を示すが、優先的に C-H 結合の励起状態に分布する特異的終状態分布 を示すことが報告された<sup>[2]</sup>. この二面性をもつ C-N 結合解離機構の解明のためは、CH<sub>3</sub>の対生成 物 NH<sub>2</sub>の状態分布及び、生成物への並進・内部エネルギーへの有効エネルギー分配を明らかとす る必要がある.そこで本研究では、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の  $v_9$  モード(NH<sub>2</sub> wagging; 636cm<sup>-1</sup>)と  $v_7$  モード(CH<sub>3</sub> rocking; 1008cm<sup>-1</sup>)の倍音・結合音の 8 つの振動状態に対して、解離生成 CH<sub>3</sub>の終状態分布及び振 動状態を選別した散乱分布観測を行い、それぞれの光励起された振動状態における生成 NH<sub>2</sub>の内 部エネルギー分布及び有効エネルギーの分配について考察した.

He で希釈した CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>気体試料を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. 分子線に 205~240nm の解離光を照射することで, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>を 8 つの振電バンドに選択的に励起さ せ解離させた. 解離生成した CH<sub>3</sub>フラグメントに検出光を波長掃引しながら照射することで, *3p* Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルを得た.また,検出光の波長 をスペクトルの振動バンドのピーク波長に固定することで,振動状態選択的に CH<sub>3</sub>をイオン化し, 位置検出器(MCP 検出器)に二次元射影された CH<sub>3</sub>+イオンの散乱分布を CCD カメラで観測した.

8 つの CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の光励起された振動状態に対するそれぞれの REMPI スペクトルは, CH<sub>3</sub>が振 動基底状態(v=0)と C-H 対称伸縮振動励起状態( $v_1$ ; 3005 cm<sup>-1</sup>)に分布していることを示した. スペク トルの振動バンドの面積に遷移強度を考慮することで, 光励起された各振動状態に対する CH<sub>3</sub>(v=0)と CH<sub>3</sub>( $v_1=1$ )の相対生成比を算出した(表 1). 相対生成比は光励起された振動状態に依存 せず一定の値を示した. また, 光励起された各振動状態において CH<sub>3</sub>の面外変角振動励起状態( $v_2$ ; 606cm<sup>-1</sup>)の検出を試みたが, CH<sub>3</sub> は  $v_2$ 振動励起状態には分布していなかった. CH<sub>3</sub>の終状態分布が CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の光励起された振動状態に依存しないことは, IVR が起きていることを示している. しか し, CH<sub>3</sub> が  $v_2$ モードより高い振動数をもつ $v_1$ モード振動励起状態にのみ分布する特異的な終状態 分布を示したことは, IVR による反応物の光励起された振動状態の再分配が完全に終わる前に C-N 結合が解離していることを示している.

$\lambda_{photolysis}$	205nm	211nm	213nm	224nm	230nm	234nm	236nm	240nm
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> の 振動状態	$7^7_0, 9^{11}_0, 7^5_09^3_0$	$7^5_09^1_0\\7^3_09^4_0$	$9_0^8, 7_0^4 9_0^2,$	$7^1_09^4_0, \ 7^3_09^1_0$	$7^1_0 9^1_0$	$7^{1}_{0}$	$9^{1}_{0}$	$0_{0}^{0}$
CH <sub>3</sub> (v=0)	0.53	0.49	0.56	0.49	0.52	0.48	0.45	0.54
$CH_3(v_1=1)$	0.47	0.51	0.44	0.51	0.48	0.52	0.55	0.46

表1 CH<sub>3</sub>(v=0)とCH<sub>3</sub>(v<sub>1</sub>=1)の相対生成比

CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の0<sup>0</sup>バンド(λ<sub>photolysis</sub>=240nm)励起状態 から解離生成した CH<sub>3</sub>(v=0)と CH<sub>3</sub>(v<sub>1</sub>=1)の散乱分 布を図1に示した.得られた散乱分布から抽出さ れた CH<sub>3</sub>(v=0)の速度分布は 2 成分の速度成分, CH<sub>3</sub>(v<sub>1</sub>=1)は1 成分の速度成分から構成されてい た.他のCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の振動状態に対しても速度成分 の構成は同じであった. 運動量保存則とエネルギ ー保存則を速度分布に適用して得られた対生成 物 NH2の内部エネルギー分布を図2に示した.全 解離波長に対して、より高内部励起した NH2の内 部エネルギー分布(赤線)の大部分が電子励起状態 の NH<sub>2</sub>の生成しきい値(点線: 123kJmol<sup>-1</sup>)を越えて いることから,この成分を NH<sub>2</sub>(Ã)生成経路と帰属 した. もう一方の NH2 の内部エネルギー分布(青 線)は、長波長領域の解離光では、内部エネルギー 分布がしきい値を越えていないことから NH<sub>2</sub>(Ĩ) 生成経路と帰属した. 短波長領域の光解離反応で は、123kJmol<sup>-1</sup>を越える内部エネルギーをもつ  $NH_2$ が生成しているが、解離波長とともに  $NH_2(\tilde{X})$ 生成経路に連続的につながっていることから,高 振動回転励起した NH<sub>2</sub>(Ĩ, v<sub>high</sub>, J<sub>high</sub>)の生成経路と 帰属した. つまり, C-N 結合解離経路は以下の二 つの経路を含むことが示唆された.

 $CH_3NH_2 + h\nu \rightarrow CH_3(\nu=0) + NH_2(\widetilde{A})$ 

 $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>(v=0 and v<sub>1</sub>=1) + NH<sub>2</sub>( $\widetilde{X}$ )



図 1 CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>の0<sup>0</sup>バンドにおける解離生成物 CH<sub>3</sub>(v=0), CH<sub>3</sub>(v<sub>1</sub>=1)の散乱分布



 $CH_3NH_2 O S_1 PES は断熱的に NH_2(Ã)生成経路とつながっていて、NH_2(Ĩ)生成経路は S_0 PES とつ$  $ながっている.理論研究では反応の出口付近に S_0 と S_1 PES の円錐交差(CI)が存在することが示さ$  $れている<sup>[1]</sup>.本測定で示された NH<sub>2</sub>(Ĩ)生成経路は、光励起された CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> O S_1 PES から S_0 PES へ$ CI を通して非断熱遷移していると考えられる.

本研究により、 $CH_3NH_2$ のC-N結合解離は、IVR による振動エネルギーの完全な再分配が終了 する前に進行し、出口付近の円錐交差によって $NH_2(\tilde{A})$ と $NH_2(\tilde{X})$ の生成に分岐することが示唆さ れた.

参考文献

[1] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, J. Phys. Chem. A 117, 5757 (2013).

[2] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, J. Phys. Chem. A 118, 9844 (2014).

#### VO ラジカルとO2との反応速度定数の決定

(日女大理) 〇山北奈美、松本珠希、今城尚志

#### Kinetics of the reaction of VO radical with O<sub>2</sub>

(Japan Women's Univ.) ONami Yamakita, Tamaki Matsumoto, Takashi Imajo

#### [序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、d 電子は遷移金属を含む 化合物の反応性に寄与していると考えられている。気相において、基底状態における遷移金 属原子の2分子反応速度定数が報告され、基底状態において 3d<sup>n2</sup>4s<sup>2</sup>の電子状態を持つ遷移 金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった<sup>1</sup>。Sc、Ti、V、 Ni は、炭素・炭素2重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど 反応しない<sup>1</sup>。Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O との反応速度定数が報告されており、 V (4F) (電子配置: 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>) と O<sub>2</sub>では、全圧 0.8 Torr と 0.4 Torr でそれぞれ (2.9±0.04)×  $10^{-12}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> と (2.9±0.3)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>である<sup>2</sup>。また V については、全圧 20 Torr での O<sub>2</sub>、 NO、CO<sub>2</sub> との反応速度定数が報告されており、O<sub>2</sub> では(3.26±0.49)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> である<sup>3</sup>。 これらの値は基底状態の V と O<sub>2</sub> との反応速度定数には全圧依存性がないことを示している。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの2分子反応についての報告は それほど多くはない<sup>46</sup>。FeO ラジカルは slow flow 中で光解離により生成し LIF で検出する ことにより、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O との反応速度定数が報告された<sup>4.5</sup>。TiO ラジカルは、 fast flow 中でレーザー蒸発法により生成し LIF で検出することにより NO との反応速度定 数が報告された<sup>6</sup>。我々は、3d 遷移金属原子にO原子を付加することによる電子軌道対称性 の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、 一連の 3d 遷移金属一酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきており、TiO ラジカルと O<sub>2</sub>の反応については、当研究室において本研究と同様な方法により測定し 2008 年に報告した<sup>7</sup>。

本研究で対象とする VO ラジカルについては、Ar をバッファーガスとした slow flow 中で VOCl<sub>3</sub>を光解離して VO を生成し LIF で検出することにより、O<sub>2</sub>、NO、CO<sub>2</sub> との反応速度 定数が報告された<sup>8</sup>。V (X<sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>)と O<sub>2</sub>では、室温において全圧 10 Torr、20 Torr、100 Torr で それぞれ(10±2)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>、(10±2)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>、(12±2)×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> である<sup>8</sup>。この 結果から全圧依存性がないと結論された<sup>8</sup>が、すでに高圧限界に達している可能性が否定で きないとして、当研究室において全圧 1 Torr 以下での反応速度定数を測定し、全圧依存性が あることを報告した<sup>9</sup>。本研究はその続報であり、全圧 5 Torr までの測定結果を報告するも のである。

#### [実験]

円盤状の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照 射し、VO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知 の 574 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine 6G を用いた。バッファ ーガスは Ar である。全圧測定にバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。 時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせて VO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速 度定数を決定した。

#### [結果]

反応速度定数の決定に用いた VO ラジカルの遷移は、C4 $\Sigma$ -X4 $\Sigma$ -(0-0)である <sup>10</sup>。反応速度 定数を決定する方法は以前 <sup>7</sup> と同様である。吸収ピーク波長とベースラインでのトータルキ ャビティロスの差( $\Delta\Gamma$ )をラジカルの吸収量とした。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数 関数で減少するので、対数値を取ると直線的減衰となる。その傾きから擬一次反応速度定数 を決定した。複数回の実験から決定された反応速度定数を McClean らの値とともに表にまと め、図に示した。基底状態の VO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速度定数には全圧依存性があること が明確になり、同時に McClean らが報告した値が高圧限界であることが示唆された。



#### [参考文献]

- 1. D.Ritter, J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, J.Phys.Chem., 96, 10636(1992).
- 2. D.Ritter and J.C.Weisshaar, J.Phys.Chem., 94, 4907(1990).
- 3. R.E.McClean and L.Pasternack, J.Phys.Chem., 96, 9828(1992).
- 4. J.M.Plane and R.J.Rollason, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 1843(1999).
- 5. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2, 2335(2000).
- 6. D.Ritter and J.C.Weisshaar, J.Phys.Chem., 93, 1576(1989).
- 7. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, Chem. Phys. Lett., 452, 245 (2008).
- 8. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
- 9. 松本、金子、前田、山北、今城、第6回分子科学討論会 3P010(2012).
- 10. A.S-C.Cheung, R.C.Hansen and A.J.Merer, J.Mol.Spectrosc., 91, 165(1982).

### 解離イオン同時計測 EELS 実験による N2とO2の価電子イオン化の研究

(東北大·多元研)〇山田 聡, 渡邊 昇, 平山 司, 高橋 正彦

## Electron-ion coincidence spectroscopy study on the valence ionization of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>

(IMRAM, Tohoku University)

OSo Yamada, Noboru Watanabe, Tsukasa Hirayama, and Masahiko Takahashi

【序】大気中の光化学反応に代表されるように、自然界における多くの反応は光や荷電粒子と分子との 衝突によって誘起される電子励起を引き金としている。多様な反応の出発点と位置づけられる分子の電 子励起過程を理解するため、我々は電子エネルギー損失分光(EELS)[1]を用いた研究を進めてきた。 高速電子の散乱実験から得られる EELS 断面積は電子励起過程を反映した特徴的な移行運動量依存 性を示すため、その分布形状より励起電子軌道の形状に関する議論や励起バンドのキャラクタリゼーショ ンを行うことができる。しかしながら従来の EELS では、標的気体分子のランダムな配向により実験結果が 空間平均され、分子の異方的形状に起因した電子衝突ダイナミクスの詳細に関する情報が失われていた。 そこで我々は、空間平均の実験的困難を克服すべく、分子座標系において EELS 断面積を測定する手 法の開発を進めている[2]。本研究では、この新しい測定手法の更なる精度向上を図るとともに、本手法を 二原子分子の inner-valence イオン化に適用した。inner-valence イオン化復域では、電子相関が強く関与 した複雑な励起が数多く起こり、その興味から、分子座標系における光イオン化実験などを用いた研究が 盛んに行われてきた。分子座標系におけるイオン化断面積の移行運動量依存性を測定できる本手法を 用いれば、inner-valence イオン化過程に関するより詳細な理解が期待できる。発表では開発を進めてき た測定手法を紹介するとともに、 $N_2 \ge O_2$ の価電子イオン化を対象とした実験結果について報告する。

【実験】電子衝突により励起した分子は、しばしば不安定となり解離する。分子の回転に比べて十分速く 解離する axial recoil 条件下では、イオンの飛行方向が電子衝突時における分子軸方向と一致するため [3,4]、散乱電子と解離イオンとを同時計測することで分子配向を規定した EELS 実験が可能となる。

本原理に基づき製作した実験装置の模式図を図 1に示す。電子銃で生成したパルス電子線を散乱 点で試料ガスと交差させ、角度の方向に非弾性散 乱された電子を半球型電子分析器でエネルギー分 析した後、位置敏感型検出器で検出する。さらに、 電子を検出すると同時に散乱点下部に設置した電 極に電圧を印加し、散乱点上方に解離イオンを画 像観測型イオン分析器へ引き込む。分析器内に入 射した解離イオンは平行電場によって散乱面に対 し垂直方向へ加速され、飛行管を通過した後、二 次元検出器に到達する。イオンの飛行時間と二次



図1. 装置模式図

元検出器上の到達位置から、その初期運動量を決定でき、電子衝突時における分子軸の方向がわかる。

【結果と考察】図 2(a)は、入射電子エネルギー 1.4 keV、散乱角θ=2°の条件で測定した N<sub>2</sub>のエ ネルギー損失スペクトルである。図には、光電子 分光で測定されたイオン化バンドの位置[5]を併 せて示している。本エネルギー領域において、解 離を伴うイオン化状態は、主に $C^{2}\Sigma_{u}^{+}$ 、 $F^{2}\Sigma_{g}^{+}$ およ びH25g<sup>-1</sup>状態の3つに帰属される。しかしながら、 通常の EELS 実験で得られるエネルギー損失ス ペクトルでは、様々なイオン化による連続的な強 度分布が重なっており、これらの状態を選別する ことはできない。これに対し、我々は、個々のイオ ン化状態が有するポテンシャルカーブを反映し て解離イオンが異なる運動エネルギー分布を示 す性質を利用することで、同時計測した N<sup>+</sup>の運 動エネルギーからイオン化状態の選別を試みた。 図 2(b)に、その解析結果を示す。C  $^{2}\Sigma_{n}^{+}$ 、F  $^{2}\Sigma_{n}^{+}$ 、 および $H 2\sigma_g^{-1}$ 状態の寄与がそれぞれ支配的とな るように、N<sup>+</sup>の運動エネルギーを 0~0.3 eV、 0.5~1.3 eV および 1.8~3.7 eV の範囲に分け、同 時計測数を損失エネルギーの関数としてプロット した。得られた結果は、報告されている光イオン 化過程に対しての知見[6]と矛盾がなく、状態の 選別に成功したことが分かる。

次に、各イオン化遷移に対し、分子座標系にお ける EELS 断面積の移行運動量依存性を調べた。 ここでは一例として、F<sup>2</sup> $\Sigma_g$ <sup>+</sup>イオン化過程に対する 結果を示す(図 3)。分子軸と移行運動量ベクトル *K* とが成す角 $\varphi_K$ の関数として表示している。異な る移行運動量で測定した角度分布の形状を比較 するため、強度を $\varphi_K = 270^\circ$ で規格化した。図から、



移行運動量に依存した EELS 断面積

実験結果は移行運動量に依存した分布形状の変化をとらえることに成功したことが分かる。発表では、O2の結果についても報告すると伴に、実験結果に関する詳細な議論を行う予定である。

#### 【参考文献】

[1] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971).

[2] 渡邊昇,山田聡,平山司,関淳志,鈴木大介,高橋正彦,第8回分子科学討論会 2014 東広島, 1A16.

[3] R. N. Zare, Mol. Photochem. 4, 1 (1972).

[4] M. Takahashi, N. Watanabe, Y. Khajuria, Y. Udagawa, and J.H.D. Eland, Phys. Rev. Lett. **94**, 213202 (2005).

[5] M Eckstein, et al. J. Phys. Chem. Lett. 6, 419-425 (2015).

[6] G R Wight, M J Van der Wiel, and C E Brian, J. Phys. B, 9, 675-689 (1976).

## 電子-H<sub>2</sub>O分子衝突における二電子励起過程

(東工大院・理工<sup>1</sup>、上智大・理工<sup>2</sup>) ○谷内 一史<sup>1</sup>、小田切 丈<sup>2</sup>、 土田 明代<sup>1</sup>、重村 圭亮<sup>1</sup>、穂坂 綱一<sup>1</sup>、北島 昌史<sup>1</sup>、河内 宣之<sup>1</sup>

## Double excitation in electron-H<sub>2</sub>O collisions

(Tokyo Inst. of Tech.<sup>1</sup>, Sophia Univ.<sup>2</sup>) oKazufumi Yachi<sup>1</sup>, Takeshi Odagiri<sup>2</sup>, Toshinori Tsuchida<sup>1</sup>, Keisuke Shigemura<sup>1</sup>, Kouichi Hosaka<sup>1</sup>, Masashi Kitajima<sup>1</sup>, and Noriyuki Kouchi<sup>1</sup>

【序】原子核と電子から成り、Coulomb力が支配する少数多体系である分子においては Born-Oppenheimer近似が、その基底電子状態及び低い励起状態の記述に絶大な力を発揮す る。しかし、内部エネルギーがイオン化ポテンシャル以上である分子二電子励起状態のよう な共鳴状態においては、離散的電子状態と連続的電子状態との配置間相互作用によりBorn-Oppenheimer近似の帰結とは異なり、核の相対運動と電子運動が分離出来ない。そのため、 分子二電子励起状態の生成と崩壊のダイナミクスは重要な研究対象である。その研究は二電 子励起分子を観測することの困難さにより、散発的なものに限られていた。本研究グループ では、電子衝突における二電子励起状態を観測する強力な手法である角度分解Lyman-α光子 標識付き電子エネルギー損失分光法を開発した[1]。本研究では、この手法によりH<sub>2</sub>O分子の Lyman-α光子標識付き電子エネルギー損失スペクトル(CoEELS)を電子散乱角の関数として 測定した。電子散乱角を大きくすることは、電子衝突を遠方衝突から近接衝突に変えること を意味する。このことは、電子衝突による二電子励起過程の原動力を明らかにする上で、重 要である。さらに本研究では、一光子吸収による二電子励起過程の本質を探る。

【実験】実験には、本研究グループが開発した角度分解Lyman-α光子標識付き電子エネルギー損失分光法[1]を用いた。実験装置は電子エネルギー分光システム、真空紫外光検出器、および多次元同時計数系からなる。散乱角とエネルギーを選別した電子と、解離H(2p)原子が放出するLyman-α光子とを同時計数することにより、CoEELSを電子散乱角の関数として得た。具体的には、標的分子をH<sub>2</sub>Oとし、入射電子エネルギー100eV、電子散乱角3°,15°,20°, 30°において測定した。また、電子散乱角8°におけるTsuchida *et al.* による実験結果[2]も本研究と比較出来るように共通の縦軸スケールに乗せた。

【結果】図1.(b)-(e)に入射電子エネルギー100eVで得られた $H_2$ OのCoEELSを示す。図1.(a) には光励起による $H_2$ OのLyman-αけい光放出断面積[3]から導かれた光学的極限における CoEELSを示した。光学的極限とは、入射電子エネルギー +∞、電子散乱角0°における電子 衝突をいう。Nakano *et al.*[3]は、入射光子エネルギー22-33eVにおけるLyman-αけい光放出 断面積には、二電子励起D1, D2状態、及び '(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup> (mo')' 状態が寄与していると結論付けた 。本研究で得られたCoEELSにおいて電子散乱角3°の31.5eV周辺(図1.(b)の青矢印)及び電子 散乱角8°の27.5eV周辺(図1.(c)の赤矢印)に、光学的極限におけるCoEELSには現れない鋭い ピークが観測された。他の電子散乱 角にはこれらのピークが明確には観 測されておらず、このピークが光学 的禁制状態による可能性は小さい。

一電子励起状態では、Franck-Condon 領域内での擬交差 [4] や振電 相互作用 [5] が原因で一電子励起状態 に由来するピーク形状が電子散乱角 とともに変化することが知られてい る。本研究で観測した二電子励起状 態では、離散的および連続的電子状 態の相互作用により同様の現象が起 き易くなっている可能性がある。

強度に注目すると、光学的極限か ら、入射電子エネルギー100eV・電 子散乱角3°へ、また電子散乱角がさ らに大きくなるに従い、一電子励起 状態 (17.5eV 周辺) のピーク強度に 対する二電子励起状態群 (22.0-33.0 eV) のピーク強度の比が大きくなる ことがわかる。これは、光励起過程 と比べて電子衝起過程の方が、一電 子励起に対して二電子励起が起き易 く、その傾向は電子散乱角が大きく なるに従い(すなわち、遠方衝突か ら近接衝突に移り変わるに従い)、 より顕著になることを示している。 光による分子の二電子励起過程では、 分子内の電子相関が原動力となる。 電子衝突による分子の二電子励起過 程では、電子が分子の遠方を瞬間的 に通り過ぎるときは光と同じである が(光学的極限)、電子が分子の軌道 電子付近まで入り込む事により、一 電子励起に対して二電子励起が促進 される様子が見てとれる。

#### 【参考文献】

[1] K. Yachi *et al. J. Phys. B* **43**, 155208 (2010)

- [2] T. Tsuchida *et al. J. Phys. B* **44**, 九 175207 (2011)
- [3] M. Nakano et al. J. Phys. B 44, 215206 (2010)
- [4] M. Kimura et al. Z. Phys. D 38, 165 (1996)
- [5] N. Watanabe et al. J. Chem. Phys. 134, 234309 (2011)



図 1. (a) 光学的極限 (入射電子エネルギー +∞、電子散乱 角 0°) における CoEELS、(b)-(f) 入射電子エネルギー 100 eV における CoEELS。(b)-(f) を通して、縦軸スケールは 共通である。電子散乱角は (b)3°, (c)8°, (d)15°, (e)20°, (f)30° である。(a) の破線は Nakano *et al*.[3] により得られ た二電子励起状態に起因する構造、実線はそれらの寄与の 和である。

## イオン液体 N-アルキルアンモニウムナイトレイト中における クマリン 153 の回転拡散

(東工大院・理工) 〇嶋山 慶信、河合 明雄

## Rotational diffusion dynamics of coumarin153 in n-alkylammonium nitrate (Tokyo Tech.) OYoshinobu Shimayama, Akio Kawai

#### 【序】

近年、イオン液体中の溶質の回転拡散に関して蛍光性溶質クマリン153(図1.(a))を用いた実 験が行われている。これまでの報告によれば、回転相関時間は、通常の有機溶媒と同様に流体力 学理論の Stokes-Einstein-Debye (SED)の式によく従うが、溶質が感じる粘度はおよそ半分程度 になることが報告されている[1]。しかし、当研究室では、EPR 法を利用した実験により、比較的 小さいラジカル分子が、イオン液体中において粘度をほとんど感じずに、著しく速く回転拡散す るという結果を得た[2]。我々は、溶質と溶媒の相対的な大きさがイオン液体中における溶質の回 転拡散の挙動を決定する重要な要因であると考えた。そこで本研究では、クマリン153を蛍光性 溶質に用い、溶媒のイオン液体としてはその構成イオンのサイズが溶質より小さい N-アルキルア ンモニウムナイトレイト(図1.(b))を用い、回転拡散を蛍光異方性の観測によって調べた。

#### 【実験】

サンプルには、イオン液体の N-アルキルアンモニウムナイト レイト中に、蛍光性溶質のクマリン 153 を溶解させたものを用 いた。時間分解蛍光異方性測定では、ピコ秒パルス半導体レー ザー(波長 408.8 nm、パルス幅 40 ps、周波数 1 MHz)でク マリン 153 を励起し、励起光の偏光方向に対して平行な蛍光偏 光強度  $I_{\parallel}(t)$  と垂直な蛍光偏光強度  $I_{\perp}(t)$  の時間変化を単一光 子計数法により観測した。蛍光異方性の時間変化 r(t) は、その 定義式である以下の(1)式

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - G I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2 G I_{\perp}(t)}$$
(1)

を用い、実測した  $I_{\parallel}(t)$  と  $I_{\perp}(t)$  を(1)式に代入することにより 求めた。ただし、(1)式中の *G* は光学系の各偏光に対する感度補 正項である。



(a) クマリン 153

$$NO_3$$

(b) N-アルキルアンモニウムナイトレイト (n=1: EAN、n=2: PAN、n=3: BAN)

図 1. (a) クマリン 153 と、(b) 溶媒として 用いたイオン液体の構造

#### 【結果と考察】

図 2 にクマリン 153 の EAN 中における吸収および分散蛍光スペクトルを示す。2 つのスペクトルはよい鏡像関係にあることがわかる。蛍光スペクトルは 550 nm に極大波長をもち、この波長で吸収がほとんどないため、蛍光異方性測定は 550 nm の蛍光を検出光として行った。

図 3 は室温で EAN 中において測定したクマリン 153 の蛍光異方性の時間変化である。イオン液体中 のクマリン 153 が単一の回転相関時間をもって回転 拡散をしていると仮定して、得られた蛍光異方性の 時間変化 r(t) を次式

$$r(t) \cong r_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)$$
 (2)

によって解析した。ただし、 $r_0$ は異方性の初期値、  $\tau_r$ は回転相関時間である。図3には、蛍光異方性の 時間変化を(2)式でフィッティングした曲線が示さ れており、これより $\tau_r = 2.72$  ns と決定した。

次に、同様の測定を様々な温度で行った。回転相 関時間については、以下の SED の式

$$\tau_{\rm r} = \frac{VfC}{k_B} \left(\frac{\eta}{T}\right) \tag{3}$$

(*V*: 溶質の体積、 $\eta$ : 溶媒の粘度、 $k_B$ : Boltzmann 定数、*T*: 絶対温度、*f*: 溶質の形状による補正パラ メータ、*C*: 溶質・溶媒間の結合状態パラメータ) が知られている。 $\tau_r$ の温度依存性データに基づき、 クマリン 153 の回転拡散が SED の式に従うか考察 した。図4は、 $\tau_r$ 及びEAN の粘度 $\eta$ の温度依存性 を測定し、 $\tau_r & \eta/T$ に対してプロットした図であ る。クマリン 153 の $\tau_r$ は $\eta/T$  に比例する結果が得 られた。また、SED の式では、溶質と溶媒の間の相 互作用に依存して、パラメータ*C*に Stick と Slip の 2 つの極限的な境界条件が考えられている。Stick は SED の式がそのまま成り立つ場合で、Slip は溶 質が溶媒の粘度をまったく感じないで回転拡散し ている場合である。今回の測定結果は、Stick 条件 と Slip 条件の間にあり、*C* = 0.55 であることがわか



った。この値は過去の研究結果とほぼ一致する値であり、構成イオンのサイズが溶質より小さい EAN 中におけるクマリン 153 の回転拡散に異常は見られなかった。

討論会では、EAN 以外のアルキル鎖長の異なる N-アルキルアンモニウムナイトレイトを溶媒 として用いた測定結果も含めて発表を行う。測定値の SED の式による理論解析結果に基づき、イ オン液体中における溶質の回転拡散に対する、溶質と溶媒の相対的なサイズの影響を議論する。

【参考文献】

[1] Hui Jin et al. J. Phys. Chem. B, 111, 7291 (2007).

[2] Yusuke Miyake et al. J. Phys. Chem. A, 115, 6347 (2011).