

極低温気相分光による、ベンゾ-12-クラウン-4 イオン錯体の紫外スペクトルと
UV-UV ホールバーニングスペクトルの観測

(広島大理、広島大院理)○中間真紀、木田基、江幡孝之、井口佳哉

UV and UV-UV hole-burning spectra of benzo-12-crown-4 ion complexes
under cold gas-phase conditions

(Hiroshima Univ.) ○Maki Nakatsuma, Motoki Kida, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi

【序】ホスト-ゲスト化学において代表的なホスト分子であるクラウンエーテル(CE)は、その空孔内に金属イオンを取り込み、イオンサイズを認識する。我々の研究グループでは、溶液中での CE の金属イオン選択性の起源の解明を目指し、極低温気相分光により研究を進めてきた。本研究では、CE のキャビティサイズとイオン包接構造との関係を調べることを目的として、ベンゾ-12-クラウン-4 (B12C4)とアルカリ金属イオンとの間のイオン錯体($M^+ \cdot B12C4$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$)の極低温気相分光を行った。

【実験】紫外光解離(UVPD)分光の実験の詳細は以前の論文に記した。^[1]まず始めに、エレクトロスプレーイオン化法により $M^+ \cdot B12C4$ を真空中に生成させた。生成したイオンをオクタポールイオンガイドにおいて100 ミリ秒間蓄積した後、極低温イオントラップへと導入して、10 Kまで冷却した。冷却されたイオンに紫外レーザー光を照射し、生成した娘イオンの収量を飛行時間型質量分析計によりモニターすることにより、UVPD スペクトルを得た。また、コンフォーマーの数を決定するため、UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)を行った。UV-UV HB では、ポンプ光とプローブ光の2つの紫外レーザーを使用した。UVPD スペクトルの中で大きな強度を示す 0-0 バンドの位置にプローブ光を固定し、ポンプ光を波長掃引することで、UV-UV HB スペクトルを得た。^[2]

【結果と考察】図1に 36300 - 37600 cm^{-1} の領域の UVPD スペクトルを示す。いずれのスペクトルにも、非常にシャープなバンドが見られた。 $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ のスペクトルにおいて、それぞれ 36673, 36617, 36543, 36510, 36472 cm^{-1} に強い 0-0 バンドが現れた。0-0 バンドが強いことは、 S_1-S_0 遷移に伴う構造変化があまりないことを示している。また、図の点線で示されるように、0-0 バンドから ~ 487 cm^{-1} 、 ~ 729 cm^{-1} 、 ~ 953 cm^{-1} 高波数側にも振電

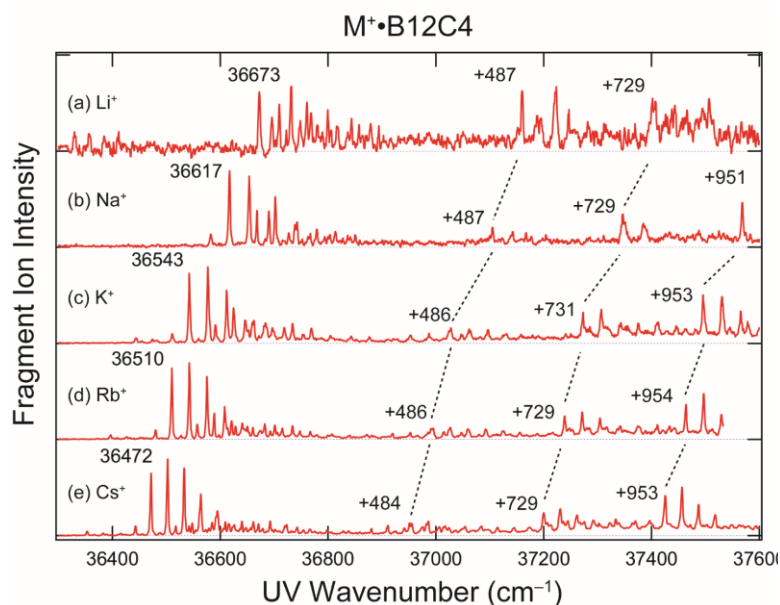


図1 $M^+ \cdot B12C4$ の UVPD スペクトル

バンドが現れている。これはベンゼン環の振動に帰属される。

図2に $M^+ \cdot B12C4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) の UVPD スペクトル(黒)と UV-UV HB スペクトル(赤)を示す。UVPD スペクトルに観測された全ての振電バンドが UV-UV HB スペクトルに現れていることから、これらの振電バンドは一つのコンフォマーに帰属できる。 $Li^+ \cdot B12C4$ については、娘イオンの弱い強度のため、UV-UV HB の測定が行うことができなかったが、振電構造の比較により2種類のコンフォマーが存在していることが分かった。それぞれのイオン錯体は類似した振電構造を持つことから、実験的に $M^+ \cdot B12C4$ はいずれも類似した包接構造を持つと考えられる。

図3では、TD-DFT により求めた電子遷移と実測のスペクトルとの比較を行った。最安定構造の遷移を赤線で、次に安定な構造の遷移を青線で示す。 $Na^+ \cdot B12C4$ から $Cs^+ \cdot B12C4$ では、赤線が青線よりも、実測の 0-0 バンドに近いことから、実験で見られたコンフォマーは最安定構造をとっていると帰属できる。これらの最安定構造はそのキャビティのコンフォメーションが非常に似かよっており、これは実験で予想された結果と一致する。 $Li^+ \cdot B12C4$ では、最安定構造(Li-I)の遷移エネルギーは 0-0 バンドとよく一致している。しかし、2番目に安定な構造(Li-II)の遷移エネルギーも最安定構造に近接している。よって、UVPD スペクトルで観測された2つのコンフォマーは、この1番目と2番目に安定な構造に帰属することができる。

【参考文献】

- [1] Inokuchi et al. , *J. Phys. Chem. A* , 2015 , 119, 8512-8518.
 [2] Inokuchi et al. , *J. Phys. Chem. A* , in press. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b06626

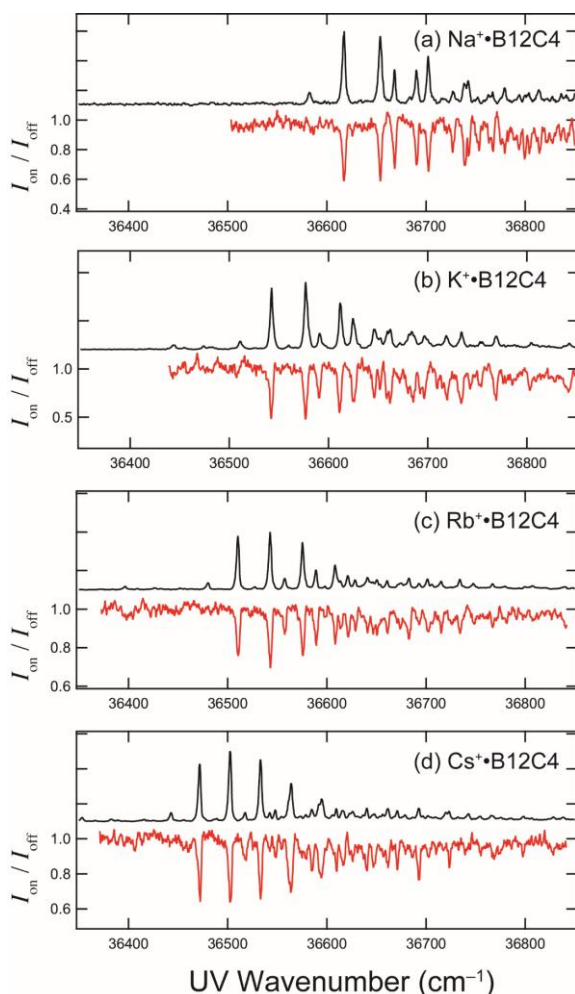


図2 $M^+ \cdot B12C4$ の UVPD スペクトルと UV-UV HB スペクトル

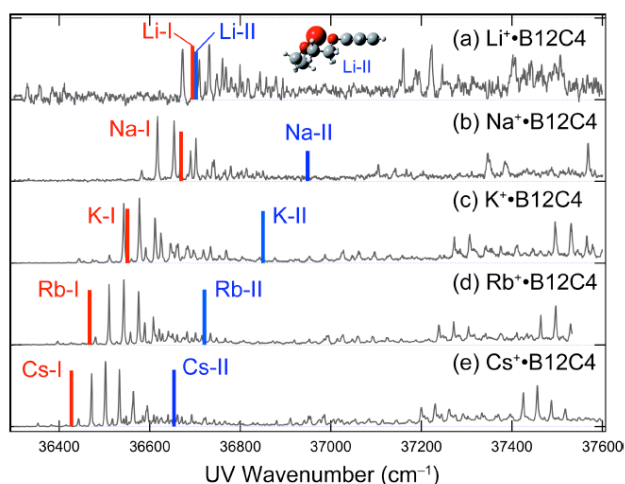


図3 $M^+ \cdot B12C4$ の UVPD スペクトルと TD-DFT 計算値の比較

セシウム-希ガス間のポテンシャルエネルギーカーブについての *ab initio* 計算

(広島大院工) ○小林 孝徳、松岡 雷士、結城 謙太、難波 慎一

An *ab initio* study to develop the four low-lying electronic potential energy curves between atomic cesium and rare gases

(Graduate school of engineering, Hiroshima University)

Takanori Kobayashi, Leo Matsuoka, Kenta Yuki, and Shinichi Namba

【緒言】

我々は希ガス中で発生するアルカリ原子電子励起状態の衝突緩和によって発生する原子流「光誘起ドリフト(LID)」を利用した放射性セシウム(Cs)の超高効率レーザー同位体分離法の開発を目指している。LIDとは、狭帯域連続発振レーザーの照射によって、特定の速度を持った粒子のみを電子励起状態に遷移させ、基底状態と励起状態のバッファーガスとの衝突断面積の違いを利用して群全体に一定方向への流れを発生させる方法である。これを利用することでCsのような同位体シフトがほとんど無い重元素に対しても、同位体選択的に定常的な速度付与を行うことができる可能性がある。また、LIDは実験的に正確にポテンシャルカーブ(PEC)の形状を得ることができる方法の一つでもある。LIDによるCsの同位体選択的な分離の実験あるいはシミュレーションのために、まずはCsと希ガス間の基底状態と励起状態を含んだ出来るだけ正確な第一原理計算によるPECを得る必要がある。

同様の系は近年アルカリレーザーへの興味から研究が進められている。BlankらはSOCI法を用いてアルカリ原子(M=K, Rb, Cs)と希ガス間(Rg=He, Ne, Ar)のPECの計算を報告している[1]。彼らの結果はアルカリ原子のスピ軌道分裂などで実験値とかなりの一致を示す。一方で、彼らの使用した基底関数は希ガスに対してはdef2-TZVPPと比較的小さめである。また、彼らはKrとXeに対する計算結果を報告していない。我々はバッファーガスの違いによるドリフトへの影響のシミュレーションを行いたいことから、CsとRg(=He, Ne, Ar, Kr, Xe)すべての組み合わせのPECをSOCIのような高計算レベルで揃える必要がある。しかし、SOCIによるさらに広がった基底関数を用いた計算はかなりの計算資源を要する。そこで、我々はMRCI法を用いて同レベルの精度のPECを得ることができるかどうかの検証を行った。

本研究は、Cs-Rg(=He, Ne, Ar, Kr, Xe)のより正確なPECを得ることが目的である。まずはPECの形状についてのSOCIとMRCIの違いを見る。基底関数が同じであれば形状に大きな違いがないことを示す。その後より広がった基底関数を用いてより正確なPECを得る。

【計算方法】

全ての*ab initio*計算はMOLPRO version 2012.1を用いて行った。計算にはMRCISDを用いた。活性空間はCsの6sと6p軌道とし、Davidson補正を行った。スピ軌道擬ポテンシャルを用いてスピ軌道相互作用を含むエネルギーを得た。全ての計算はC₁点群で行った。

基底関数のセットとして2種類用意した。1つ目はCsにECP46MDFを、全てのRgにdef2-TZVPPを用いた組み合わせである。この基底関数を”def2”と呼ぶ。def2は、BlankらがSOCI計算で用いた基底関数の組み合わせと同じものである。もう1つはCsにECP46MDFを、He, Ne, Arにaug-cc-pV5Zを、Kr, Xeにaug-cc-pV5Z-PPを用いた組み合わせである。この基底関数を”AV5Z”と呼ぶ。

電子エネルギー計算を核間距離 $d(\text{Cs-Rg}) = 100, 50, 20 \text{ \AA}$ と行い、そこから近傍の点までおよそ30点の計算を行った。すべての原子の組み合わせのすべての電子状態で $d(\text{Cs-Rg}) = 100 \text{ \AA}$ と

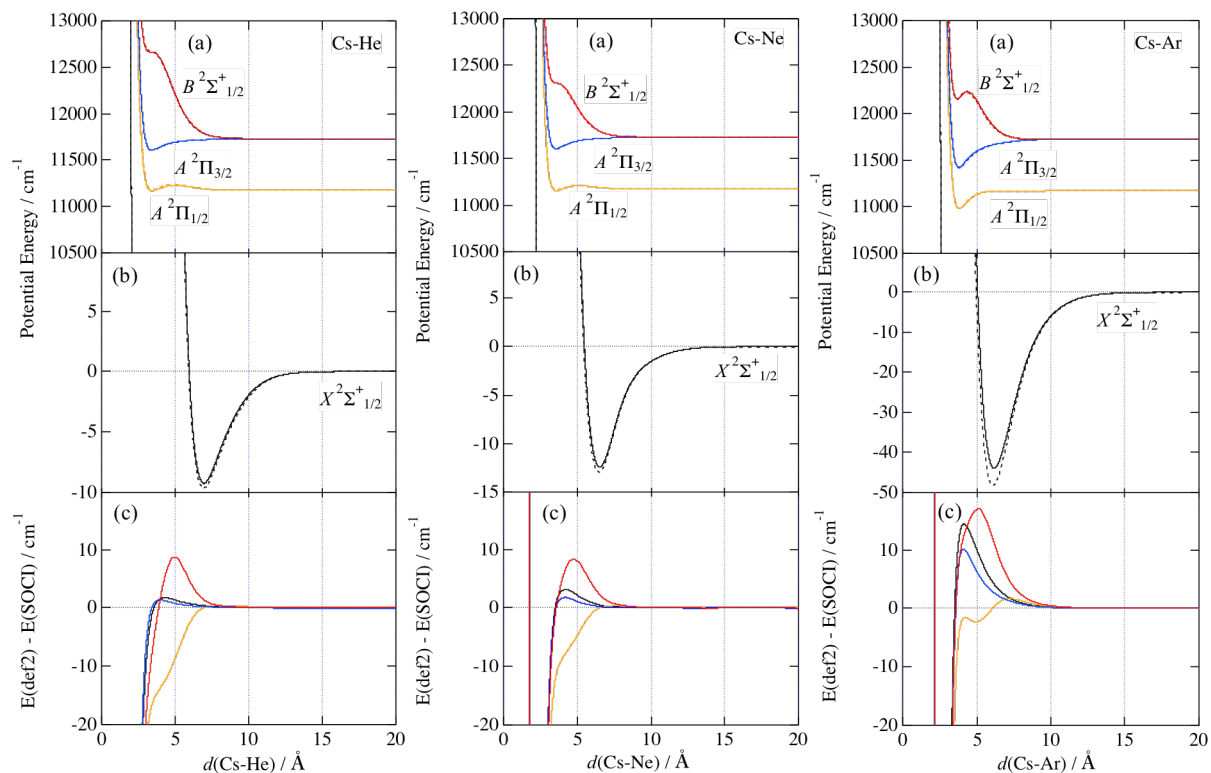


図 Cs-Rg の(a)黄 $A^2\Pi_{1/2}$ 、(青) $A^2\Pi_{3/2}$ 、(赤) $B^2\Sigma^+_{1/2}$ 状態の PEC。(b)黒 $X^2\Sigma^+_{1/2}$ 状態の PEC。(a)(b)において実線は PEC_{def2} 、破線は $\text{PEC}_{\text{SOCl}}[1]$ である。(c) 各点における PEC_{def2} と PEC_{SOCl} との差。

50 Å ではそれぞれ結果が同じであった。このことから $d(\text{Cs-Rg}) = 100 \text{ \AA}$ を解離極限とみなした。得られた PEC について、それらの形状を計算レベル間で比較するためにオフセットを施した。この時に得られた PEC で、def2 を使用して得たものを PEC_{def2} 、AV5Z を使用したものを PEC_{AV5Z} とする。また、Blank らによって計算された PEC を PEC_{SOCl} とする。

【結果と考察】

PEC_{def2} と PEC_{SOCl} の計算結果、 PEC_{def2} と PEC_{SOCl} のエネルギー差を図に示す。図より、励起状態の原子間反発が顕著になる原子間距離までお互いの原子が近接しても、 PEC_{def2} と PEC_{SOCl} の差が最大 20 cm^{-1} 程度である。それ以上お互いの原子が近接すればそのエネルギー差は大きなものとなるが、少なくとも常温程度の原子間衝突に関連するエネルギー領域では PEC_{def2} と PEC_{SOCl} はほぼ同じとみなすことができる。この結果は PEC の形状は、基底関数が同じであればスピン軌道分裂の計算法に対してほとんど影響を受けないことを示している。MRCI と SOCI では実質的に同じ PEC が得られたことから、 PEC_{AV5Z} は PEC_{SOCl} よりも精確な PEC であることが期待できる。

【参考文献】

[1] L. Blank, D.E. Weeks and G.S. Koedziora, J. Chem. Phys. 2012, 136, 124315.

1P003

1-ナフトールアンモニアクラスターの基底状態プロトン移動反応の サイズ依存性に対する理論的研究

(東工大化生研) ○清水俊彦、宮崎充彦、藤井正明

Theoretical study on the size dependence of ground state proton transfer in 1-naphthol
ammonia clusters

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】気相孤立状態の1-ナフトール-アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ ($n=6-9$)) の基底状態の構造を密度汎関数法を用いて計算し、基底状態プロトン移動 (Ground State Proton Transfer, GSPT) 反応のサイズ依存性について理論化学研究を実施した。

これまで $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ の励起状態プロトン移動 (Excited State Proton Transfer, ESPT) 反応のサイズ依存性については、多くの研究グループにより解析が試みられてきた。数個のアンモニア分子があるだけで ESPT 反応が起こるが、ESPT 反応を起こすのにアンモニア分子が何個必要かというサイズ依存性は、20 年以上にわたり議論されてきた。Cheshnovsky と Leutwyler はブロードな蛍光スペクトルの出現から、4 個のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こると結論し、Fischer グループも寿命測定から同じ結論を得た^[1-3]。一方、Zewail グループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した^[4]。その後、Dedonder-Lardeux らは、溶媒分子の蒸発を考慮し、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子数は 5 個であると結論した^[5]。これまで我々の研究グループによっても、標準的な実験条件のもとでは、ESPT 反応を起こすのに必要なクラスターサイズは 5 個であることを明らかにしている^[6]。

一方、光励起なしで起こる GSPT は、酸塩基反応の基本原則を理解するのに極めて重要なものにもかかわらず、反応が起こるクラスターサイズの閾値などはこれまで実験が全く報告されていない。また、理論計算においても、Vener および Iwata による報告^[7]と Siebrand および Zgierski による報告^[8]があるのみであり、いずれの研究においても、プロトン移動したクラスターがどのサイズを境に基底状態での最安定種になるのか明瞭に示したものはない。我々の理論研究では、 $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ の ESPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値を探索したときに、その初期構造となる基底状態の分子構造も $n=5$ まで求めたものの、最安定種はどのクラスターサイズにおいてもプロトン移動していない構造 (non-PT 体) であり、プロトン移動体 (PT 体) は $n=5$ まででは non-PT 体に比べ 10 kcal/mol 以上不安定であることを明らかにした^[6]。したがって、GSPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値を調べるためには、 $n=6$ 以上のアンモニア分子数についても理論計算を行う必要がある。そこで、本研究では $n=6-9$ までの $1\text{-NpOH-(NH}_3)_n$ クラスターについて、基底状態の構造を M06-2X 密度汎関数法を用いて系統的に計算した。

【計算】電子基底状態について、DFT 法 (M06-2X/cc-pVTZ) により分子構造の最適化を行った。1-NpOH の OH 基を中心にアンモニアが水素結合ネットワークを形成する構造を初期構造として構造最適化を行った。0 K での全溶媒和エンタルピーを電子エネルギーに零点振動エネルギー (ZPE) 補正を行なうことで求めた。さらに、基底関数重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error, BSSE) に対する counterpoise (CP) 法による補正も行った。すべての計算

は Gaussian 09 を利用した。

【結果と考察】1-NpOH-(NH₃)_n (n = 6–9) の GSPT 反応のサイズ依存性について議論するため、各クラスターサイズで構造最適化を行った結果、n = 6 において 21 種類の異性体が得られた。同様に、n = 7 から n = 9 においても異性体がそれぞれ 27 種類、21 種類、18 種類得られた。プロトン移動体は、クラスターサイズが増加するにしたがって、より安定になる傾向がある。n = 7, 8 および 9 の場合の最も安定な 2 種の異性体を図に示す。各最適化構造の下に、ZPE 補正も CP 補正もなし、ZPE 補正のみ、ZPE 補正と CP 補正の両方ありの順で相対エネルギーを示した。n = 7 では最も安定な 2 種の異性体は共に non-PT 体であり、PT 体は最も安定な異性体より 10 kcal/mol 以上不安定であった。典型的な分子線中の実験では、0.7 kcal/mol 程度まで分子線が分布すると期待されるので^[9]、n = 7 では GSPT は起きないと結論される。一方、n = 8 の S₀ では最も安定な構造 VIIIb (non-PT 体) と次に安定な構造 VIIIa (PT 体) の間には 0.5 kcal/mol のエネルギー差しかないことから、従来の実験条件下では両者が共存していると考えるのが妥当である。n = 9 でも同様のことがいえる。したがって、基底状態でプロトン移動反応が起こるには最低でも 8 個のアンモニア分子が溶媒和する必要があり、GSPT 反応が起こるクラスターサイズの閾値は n = 8 であると結論した。講演では芳香環の溶媒和と GSPT の反応機構との関係についても論じる予定である。

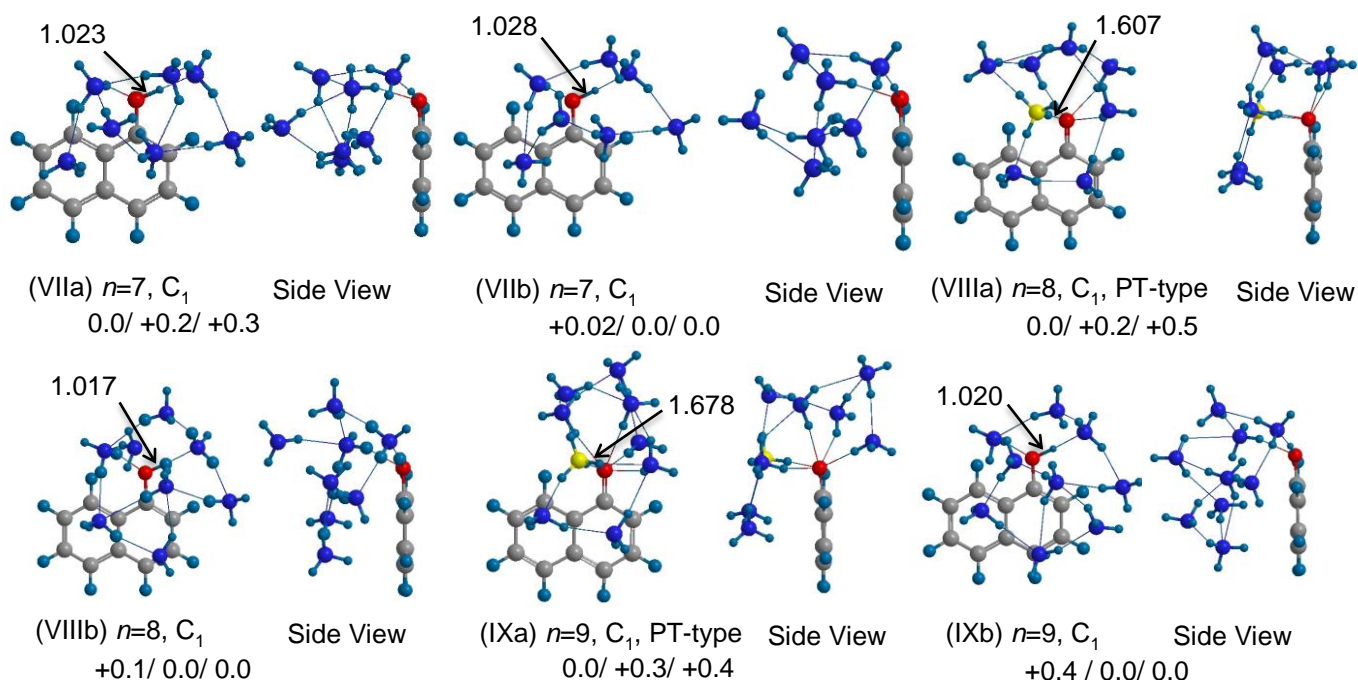


図 1-NpOH-(NH₃)_n (n = 7, 8, 9) の各クラスターにおける安定構造の比較

【参考文献】 [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988), [2] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 191 (1998), [3] R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002), [4] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994), [5] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001), [6] T. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 2415 (2015), [7] M. V. Vener and S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 87 (1998), [8] W. Siebrand et al., *Chem. Phys. Lett.* **320**, 153 (2000), [9] T. Shimizu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25393 (2015).

1P004

光電子分光法と密度汎関数法計算による

Alq₃ 負イオンの電子構造の解析

(東大院理¹、東大院総合²、京大 ESICB³)

○柳瀬俊晃¹、村松悟¹、中西隆造²、小安喜一郎^{1,3}、永田敬²、佃達哉^{1,3}

Electronic structure of Alq₃ anion studied by photoelectron spectroscopy and density functional theory calculation

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹; Grad. Sch. of Arts and Sci., The Univ. of Tokyo²;

ESICB, Kyoto Univ.³) ○Toshiaki Yanase¹, Satoru Muramatsu¹, Ryuzo Nakanishi²,

Kiichirou Koyasu^{1,3}, Takashi Nagata², Tatsuya Tsukuda^{1,3}

【序】有機発光ダイオード(OLED)は、低消費電力で高速の応答が可能な発光素子であり、照明や薄型ディスプレイなどへの実用化が進められている。OLEDの動作性能は、それを構成する電子輸送層・発光層・空孔輸送層の電子構造や各層でのキャリアの輸送効率などに支配される。各層の材料としてこれまでさまざまな有機分子が開発されてきたが、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq₃)は、発光層・電子輸送層として最も古くから研究されてきた物質の1つである[1]。Alq₃の薄膜の電子構造は、逆光電子分光などの方法で実験的に直接求められてきた[2]。一方で、Alq₃薄膜における電子の輸送効率は、電子親和力や電子脱離エネルギーなど電子の授受に関わる基礎物性の実験的な情報が不足していることから、理論的な検証にとどまっていた。そこで本研究では、Alq₃分子の負イオンを真空中に発生させ、光電子分光法により電子束縛エネルギーを決定した。また、得られた結果を理論計算の結果と比較することで、Alq₃が電子輸送材料として優れた性能を発現する理由を考察した。

【実験および計算方法】Alq₃負イオンのイオン源として、固体物質に適用できるように改良したパルス放電ノズル(PDN)[3]を用いた。生成した負イオン Alq₃⁻を飛行時間型質量分析装置で質量選別した後、Nd:YAGレーザーの高次高調波(355, 532 nm)を脱離光として用い、光電子イメージング装置で光電子スペクトルを測定した。光電子スペクトルのピークから垂直電子脱離エネルギー(VDE)を見積もった。

一方、密度汎関数法(DFT)計算(B3LYP/6-311++G(d,p))を用いて、Alq₃⁻の最適化構造を求めた。また、Alq₃⁻の安定構造と同じ構造をもつ中性 Alq₃分子のエネルギーを求め、これと Alq₃⁻のエネルギーとの差から VDE を求めた。さらに、Alq₃⁻と Alq₃のフロンティア軌道の形状も調べた。

【結果と考察】図1に示すように、PDNを用いたイオン化によって、親イオンである Alq₃⁻と配位子が1つ解離した Alq₂⁻が生成した。532 nmで測定した Alq₃⁻の光電子スペクトルを図2に示す。ガウス関数でフィッティングすることによって Alq₃⁻の VDE を 1.19 eV と決定した。ま

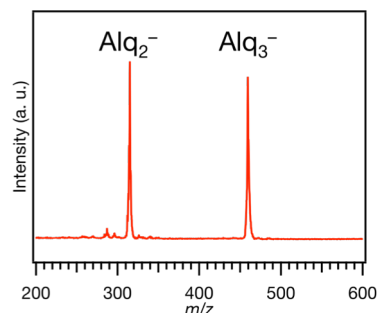


図1. Alq₃に放電して得られた質量スペクトル。

た、DFT 計算によって Alq_3^- の構造を最適化したところ、既報[4]と同様に C_1 対称性をもつ meridional 型と C_3 対称性をもつ facial 型の2つの異性体を得られた(図3)。安定性を比較したところ、meridional 型のエネルギーが 0.26 eV 安定であった。それぞれの異性体に対して VDE を計算したところ、meridional 型は 1.18 eV、facial 型は 1.06 eV となった。安定性、および VDE の実験値と理論値の比較から、meridional 型の Alq_3^- が生成したと考えられる。

以下では、 Alq_3 分子間の電子輸送効率について、ホッピングモデルに基づいて考察する。このモデルに従うと、再配向エネルギー λ が小さいほど、また電子の相互作用 V が大きいほど、隣接する分子間の電子移動速度が増加する。 λ は、負イオンから構造を保ったまま隣接する中性分子に電子を移動させるのに必要なエネルギーである。さらに、電子移動の前後で周辺の分子による溶媒和エネルギーが変わらないと仮定すると、 λ は対応する単一分子の

VDE と垂直電子親和力(VEA)との差で近似できる。すなわち、電子付着に伴う構造緩和が小さい分子に対しては、 λ は小さな値となる。meridional 型の Alq_3 の VEA の計算値が 0.90 eV であることから、 Alq_3 の λ は 0.28 eV と見積もることができた。電子輸送材料として知られるオキサジアゾール系物質の λ 値 (0.30-0.73 eV [6]) と比較しても、 Alq_3 の λ は小さいと言える。一方、 V は電子移動に関与する分子軌道の重なり、つまり負イオンの SOMO と中性分子の LUMO の重なりを示している。理論計算によって、どちらの軌道も2つの配位子 q_1 と q_2 にまたがって分布していることがわかった。このことから、薄膜中でも隣接する Alq_3 の分子軌道が有効に重なり、大きな V 値を与えるものと考えられる。特に、結晶構造 ($\beta\text{-Alq}_3$) [7]では、隣接する Alq_3 の配位子 q_1 同士、あるいは配位子 q_2 同士の重なりが大きいことから、アモルファス層に比べて電子移動効率が向上するものと予想される。本研究によって、 Alq_3 は電子の授受に伴う構造変化が小さいため λ が小さく、電子授受に関わる分子軌道が2つの配位子に渡って分布するため V が大きいことが明らかになった。 Alq_3 が電子輸送層材料として優れた性能を発揮するのは、これらの特質によるものと考えられる。

【参考文献】 [1] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913. [2] Muhammad, F. F.; Abdul Hapip, A. I.; Sulaiman, K. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2526. [3] Iida, M.; Ohshima, Y.; Endo, Y. *Astrophys. J.* **1991**, *371*, L45. [4] Curioni, A.; Boero, M.; Andreoni, W. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 263. [5] Dong, S.; Wang, W.; Yin, S.; Li, C.; Lu, J. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 385. [6] Risko, C.; Zojer, E.; Brocorens, P.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. *Chem. Phys.* **2005**, *313*, 151. [7] Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147.

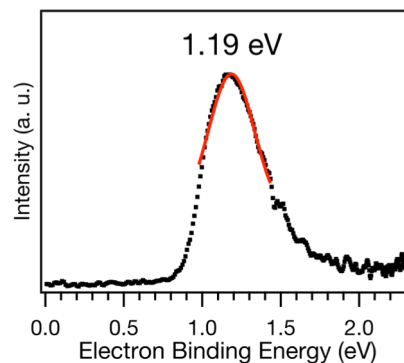


図 2. Alq_3^- の光電子スペクトル.

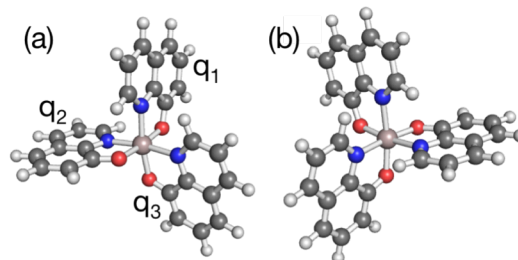


図 3. Alq_3 の最適化構造. (a) meridional 型, (b) facial 型.

Infrared spectroscopy of protonated and ionic hydrogen sulfide clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ and $(\text{H}_2\text{S})_n^+$ ($n \leq 6$)

(Tohoku Univ.) Dandan Wang, Asuka Fujii

Sulfur centered hydrogen bond (SCHB) has recently attracted much interest since SCHB is ubiquitous and significant in biological systems. Sulfur plays a crucial role in protein folding process and serves as an active bonding site of protein^[1]. While sulfur belongs to the same group as oxygen, its heavier atomic weight suggests that dispersion should be more important in SCHB than in typical hydrogen bonds^[2]. Therefore, exploration of the particularity and generality of SCHB in comparison with conventional hydrogen bond is of great interest. Several spectroscopic studies on SCHB model clusters have recently been reported^[2,3]. However, the property of SCHB, especially its preferred network structures and influence of the excess charge (proton), is still elusive. In the present study, as benchmark systems for networks formed by SCHB, we study structures of protonated and ionic hydrogen sulfide clusters, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ and $(\text{H}_2\text{S})_n^+$, by infrared (IR) spectroscopy combined with ab initio calculations.

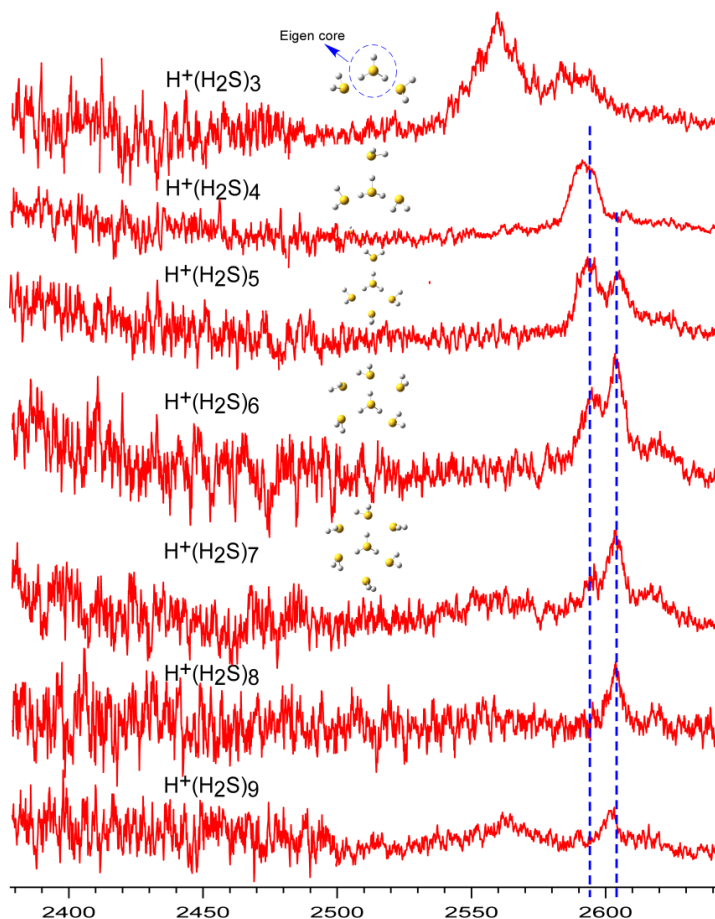


Figure 1. Overview of the vibrational predissociation spectra of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ ($n=3$ to 9) in SH stretching region of neutral H_2S and the calculated lowest-energy structures from size 3 to 7.

Figure 1 shows the observed IR spectra of size-selected $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ ($n=3-9$) in the SH stretch region. The spectra were measured by IR dissociation spectroscopy, and the H_2S loss channel was monitored. All the bands higher than 2580 cm^{-1} are assigned to free SH stretches of neutral H_2S moieties in the clusters^[3]. The strong band at 2560 cm^{-1} in the spectrum of $n=3$ disappears in the larger sizes. Therefore, this band is attributed to the free SH stretch of the Eigen type ion core (H_3S^+). This also indicates that the first H-bond solvation shell of the ion core is completed

in $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_4$, as shown in Figure 1 (H-bonded SH bands of the ion core are expected below 2000 cm^{-1}). The free SH band at 2594 cm^{-1} is then attributed to those of the first H-bond shell (ν_1 , sym. stretch).

In $n=5$, a new free SH band strongly appears at 2604 cm^{-1} , but H-bonded SH bands, which are expected at around 2550 cm^{-1} or lower for 2-coordinated H_2S site, are absent. This means the second H-bond solvation shell of the ion core is not formed in $n=5$. Optimized structure search at the MP2/aug-cc-pVDZ level suggests that in $n>4$, further H_2S prefers to directly solvate the ion-core by the charge-dipole interaction rather than the second H-bond solvation shell formation. This calculation result explains well the observed spectra, and the band at 2605 cm^{-1} is attributed to the ν_1 sym. stretch of H_2S in the “charge-dipole shell”. Both in the H-bond and charge-dipole shells, only the ν_1 band strongly appears and the ν_3 band is much weaker or almost disappears. The same trend has been observed for H_2O directly solvating a protonated or positively charged site.

In the size range of $n=5-8$, the basic spectral motifs are kept, but a remarkable intensity ratio change happens between the two free SH bands with increase of the size. The intensity of the band at 2594 cm^{-1} is gradually overtaken by the band at 2604 cm^{-1} . This spectral change shows the filling process of the charge-dipole shell. At $n=9$, a somewhat broadened band appears at 2564 cm^{-1} , and this band is assigned to an H-bonded SH band. This is the beginning of the second H-bond shell formation. Therefore, there would be 4 sites for the charge-dipole solvation of the ion core (3 are in the plane of the first H-bond shell, and 1 is under the umbrella of the ion core), and totally 7 H_2S molecules directly solvate the Eigen type ion core. To form such a dense solvation structure around the ion core, not only the charge dipole interaction but also dispersion should play an important role. This is proved by the fact that the B3LYP calculation, which is known to lack the contribution of dispersion, largely underestimates the stability of the charge-dipole solvation structures. In the previous theoretical study of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ at the HF level^[4], which has been the unique study on the structures of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ so far, also could not find this type of solvation structures.

We also note that no evidence for the Zundel type ion core ($\text{H}_2\text{S}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{S}$) formation is obtained in the observed size range ($n=3-9$), though the Zundel ion core is most stable in $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ^[5]. Moreover, the observed network structures of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n$ is totally different from those of $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ in $n>4$.

Spectra and structures of $(\text{H}_2\text{S})_n^+$ radical cluster ions will also be discussed in the presentation.

References:

- [1] S. Ghosh, S. Bhattacharyya, S. Wategaonkar. *J. Phys. A* 2015, 119, 10863-10870.
- [2] H. S. Biswal, S. Bhattacharyya, A. Bhattacharjee, S. Wategaonkar. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2015, 34, 99-160.
- [3] A. Bhattacharjee, Y. Matsuda, A. Fujii, S. Wategaonkar. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 1117-1126.
- [4] S. Yamabe, T. Minato, M. Sakamoto, K. Hirao. *Can. J. Chem.* 1985, 2571-2574.
- [5] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, K. D. Jordan. *Science* 2005, 308, 1765-1769.

1P006

ヨウ化メチルの C-I 結合伸長に伴うメチル基の立体構造変化の赤外分光による観測
(東北大院理) ○千葉 崇, 藤井 朱鳥

Infrared spectroscopic observation of structure change of the methyl group in methyl iodide
along with C-I bond extension

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Takashi Chiba, Asuka Fujii

【序】

ヨウ化メチル(CH₃I)中のメチル基は sp³ 混成軌道により立体的な構造を取るが、CH₃I のメチル基とヨウ素原子の結合が切れると、孤立したメチル基は混成が sp² に変化して平面になる。直感的には、CH₃I の C-I 結合長を増大させると、その長さに応じてメチル基はその混成を変化させ立体から平面に近づいた中間的な構造をとると考えられるが(図 1)、そのような中間構造は実験的に観測されていない。

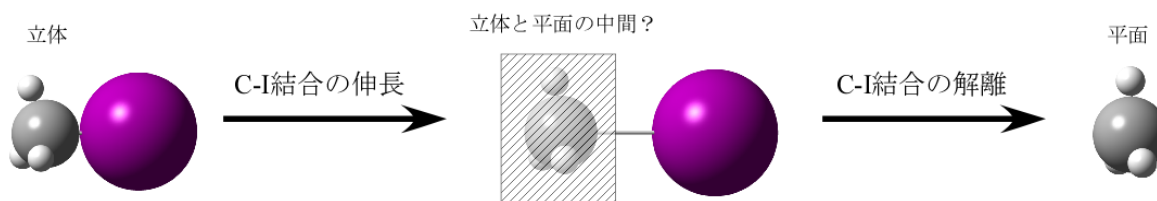


図 1 C-I 結合伸長に伴うメチル基の立体構造変化

このような中間的な構造は、CH₃I 正イオン(CH₃I⁺)の C-I 結合の伸長においても同様に存在すると考えられる。そこで、本研究では CH₃I と様々な分子 X からなるカチオンのクラスター [CH₃I-X]⁺を対象として赤外光解離分光実験を行い、C-I 結合の伸長に伴うメチル基の構造変化の観測を試みた。クラスター中の CH₃I の構造は、X との分子間相互作用に応じて電子状態とともに変化するため、分子 X が異なれば CH₃I の構造も異なる。とくに C-I 結合長は、CH₃I における C-I 結合エネルギーが 231kJ/mol と小さいため¹⁾、相互作用の影響を受けやすいと期待される。また、クラスター中のメチル基の CH 伸縮振動数を測定することで、メチル基の立体構造を推測することが可能である。平面になったメチル基の CH 伸縮振動数は、CH₃I⁺の振動数よりも高いため、[CH₃I-X]⁺の CH 伸縮振動数がこれらの値の中間の振動数であるならば、メチル基の構造が平面に近づいている可能性がある。また本研究では量子化学計算により各クラスターの赤外スペクトルのシミュレーションも行い、実験と比較した。

【実験と計算】

真空槽中のジェット噴流に対する放電によって生成したクラスター[CH₃I-X]⁺ (X=CO₂, Ar, C₂H₂, CH₃D)に対して、二段階四重極質量分析器と波長可変赤外レーザーを用いた赤外光解離分光法を適用した。実験ではクラスター[CH₃ICH₃-X]⁺ (X=CO₂, H₂O)の存在も観測されたため、[CH₃I-X]⁺の系と同様に赤外光解離分光法を適用した。量子化学計算は、[CH₃I-X]⁺の系に対してUMP2/6-31+G(d,p), [CH₃ICH₃-X]⁺の系に対してMP2/6-31+G(d,p)レベルで行った。ただし、どちらの場合もヨウ素原子の基底関数にはDGDZVPを用いた。

【結果】

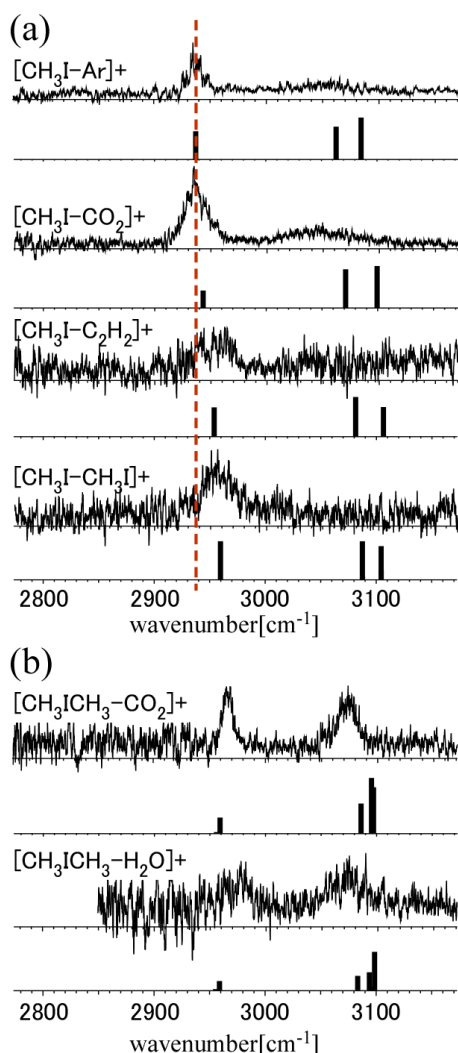


図 2 (a) $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ クラスタ (上から $\text{X}=\text{Ar}$, CO_2 , C_2H_2 , CH_3I) (b) $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$ クラスタ (上から $\text{X}=\text{CO}_2$, H_2O) の赤外光解離スペクトルと計算によって得られた赤外スペクトル。上段が実測、下段が計算。点線は CH_3I^+ の sym 振動数を示す。

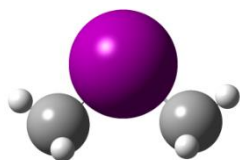


図 3 予想される CH_3ICH_3 の構造

$[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ ($\text{X}=\text{Ar}$, CO_2 , C_2H_2 , CH_3I)それぞれのCH伸縮振動領域における赤外光解離スペクトルと計算により得られた赤外スペクトルの比較を図 2 (a)に示す。まず、いずれの赤外光解離スペクトルにおいても、 $2900\sim 3000\text{cm}^{-1}$ に対称伸縮振動(sym)バンドが観測されたが、 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の非対称伸縮(antisym)バンドは $[\text{CH}_3\text{I-C}_2\text{H}_2]^+$, $[\text{CH}_3\text{I-CH}_3\text{I}]^+$ において観測されなかった。これは、ノイズに信号が隠れてしまったためだと考えられる。このため、sym バンドのみで比較を行った。 CH_3I^+ 単体の sym 振動数^[2]を点線で図に示す。この振動数が $\text{X}=\text{Ar}$, CO_2 クラスタの sym 振動数とほぼ一致することから、これらのクラスタ中の CH_3I の構造は CH_3I^+ とほぼ同じであると考えられる。一方、 $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_2$, CH_3I クラスタの sym 振動数はこれより高い。これは、これらのクラスタ中の CH_3I では CH_3I^+ よりも C-I 結合が伸長しており、またメチル基も平面型に近い構造を取っていることを示唆する結果である。 $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$ ($\text{X}=\text{CO}_2$, H_2O) クラスタについても同様の観測と解析を行った(図 2 (b))。このクラスタ中の CH_3ICH_3 は図 3 の様な構造をしていると考えられる。この 2 つのクラスタにおいて、実験で得られた sym バンドは、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ のどのクラスタの sym バンドよりもさらに高波数側に位置することがわかった。このことから、これらのクラスタ中の CH_3ICH_3 部分では、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ の系よりもさらに C-I 結合が伸長し、メチル基の傘がより平面型に近づいている可能性がある。しかしながら、 $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$ の系の sym バンドと antisym バンドの強度比が、 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ の場合と大きく異なることを考えると、これらの系を同列に扱えるかどうかについては慎重な議論が必要である

ことは疑いない。 $[\text{CH}_3\text{I-X}]^+$ および $[\text{CH}_3\text{ICH}_3\text{-X}]^+$ の系のそれぞれのクラスタについて計算された赤外スペクトルは実測のスペクトルをある程度は再現したが、どちらの系においても sym と antisym バンドの間の強度比あるいはクラスタ間のバンドシフトの傾向について実測との一致に難があり、計算レベルおよび基底関数の選択にはまだ改善の余地がある。

[1] 日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂 5 版 (2004)

[2] X.Xing et al. *J. Chem. Phys.*, **128**, 104306 (2008)

1P007

振動分光法による 3-アミノピリジン-(水-メタノール)混合クラスターの溶媒和構造の決定

(福岡大院理) ○小川真央、石田陽一、山田勇治、仁部芳則

Determination of Solvation Structure of 3-Aminopyridine-(Water-Methanol) Mixed Clusters by Vibrational Spectroscopy

(Fukuoka Univ.) ○Mao Ogawa, Yoichi Ishida, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序】水素結合の研究は、DNA の二重らせん構造のような生体内の分子間相互作用を議論する上で重要な情報が得られると期待されている。当研究室では、ピリジン誘導体とプロトン性溶媒との間に形成される水素結合について分光研究を行ってきた。ピリジンやピラジン等の含窒素複素環式芳香族分子の溶媒和構造は、近接した $n\pi^*$ および $\pi\pi^*$ 電子励起状態の変化を伴い光励起後の緩和過程に様々な影響を与える。これまでに 3AP の水-メタノールクラスターは、溶媒和が進むと 3AP-水 1 : 2 クラスター(W2)と 3AP-メタノール 1 : 2 クラスター(M2)共にピリジン環の N 原子から 2 位の CH 基へと溶媒分子が環状に水素結合を形成することが分かっている。

そこで本研究では、超音速ジェット中での 3AP-(水-メタノール)混合クラスターの溶媒和構造を検討した。一般に水素結合の形態を観測する際には、Raman や赤外スペクトルの OH 伸縮振動領域が用いられるが、本研究では、メタノールの CH 伸縮振動領域に着目した。これまでの報告で、水-メタノールクラスターにおけるメタノールは、水素結合のアクセプターとして働くと CH 伸縮振動領域が blue-shift することが明らかとなっている。このことを利用して 3AP-水-メタノールクラスターにおいて、水とメタノールのどちらの溶媒分子がピリジン環の N 原子に水素結合を形成するのかを検討した。

【実験】加熱した 3AP を、水-メタノール混合溶媒(室温)と共に背圧約 3atm の He キャリアーガスを用いて超音速ジェットとして噴出し、チャンバー内で極低温に冷却した(超音速ジェット法)。ここで波長可変の紫外レーザーを掃引し、電子遷移による蛍光を検出することで電子スペクトルを測定した(LIF 法)。また、観測さ

れた電子スペクトルの各バンドに紫外レーザー波長を合わせて固定し、紫外レーザーより時間的に先に波長可変の赤外レーザーを掃引することで赤外スペクトルを測定した(IR-Dip 法)。更に、理論的なアプローチとして量子化学計算(密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p), Møller-Plesset 摂動法 MP2/6-311++G(d,p))を利用した構造最適化と振動数計算(スケーリングファ

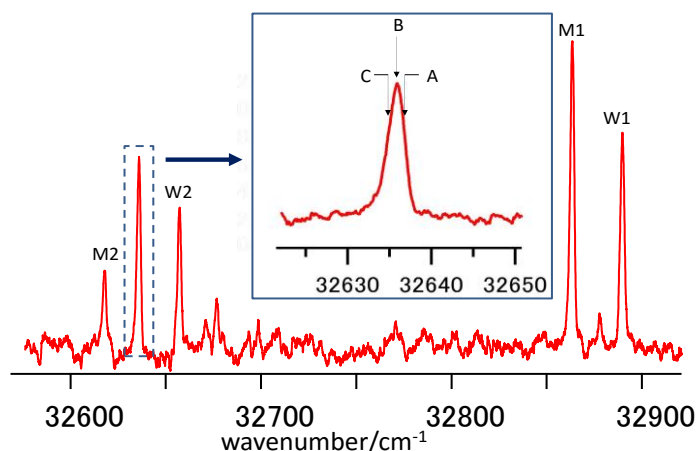


Fig.1 3AP-水-メタノール混合クラスターの LIF スペクトル

クター : 0.9634)を行い、観測結果と比較した。

【結果と考察】3AP, 水, メタノールの混合気体の LIF スペクトルを観測した結果、W2 と M2 の間に 1 本のピークが得られた (Fig.1)。このピークに probe 波長を合わせて赤外光を掃引して得られた IR スペクトルを Fig.2 に示す。また、量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p) レベル) により得られた、異性体 WM と MW のスティックスペクトルと、実測

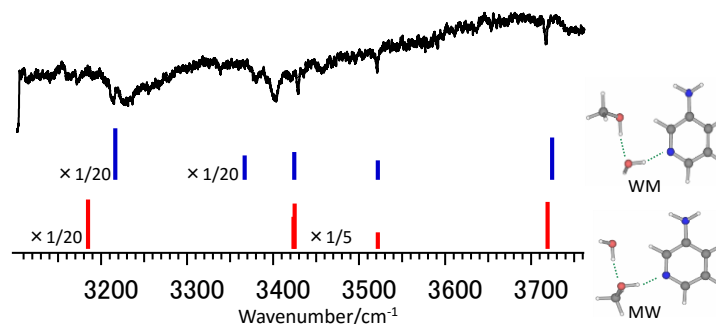


Fig.2 3AP-水-メタノール混合クラスターの IR スペクトルと異性体のスティックスペクトル

の IR スペクトルを比較した。WM は、3AP のピリジン環の N 原子と水が水素結合を形成し、MW はメタノールが水素結合を形成する構造をとる。しかしながら、クラスター構造から予想されるものより多くのバンドが得られ、これらの結果からは、構造が2つ存在する可能性もあるが、フェルミ共鳴によるOH変角振動の倍音が現れる可能性も考えられ、明確な帰属は困難であった。

次に、同じ LIF のピークに対してわずかに波長をずらした A,B,C の位置を probe 波長として CH 伸縮振動領域の IR スペクトルの観測を行った (Fig.3)。メタノールの OH 基に対して *anti* の位置の CH 伸縮振動 (ν_2) に帰属される Dip が 2980cm^{-1} 付近に 2 本現れ、更に A から C へと probe 波長を低波数側へ変化させるにつれて、2 本の Dip の低波数側の相対強度が大きくなった。量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p) レベル) との比較の結果 3AP-水-メタノール混合クラスターの CH_3 基の振動は、この領域においてわずかにずれたバンドを有することが予想された。つまり、3AP-水

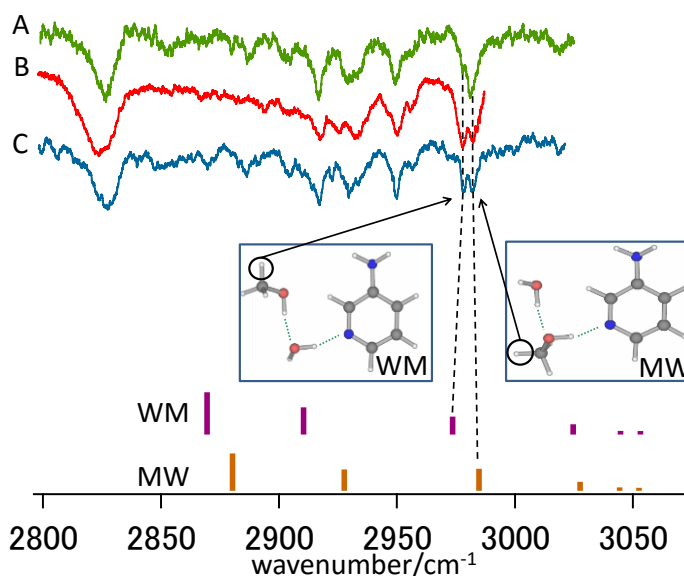


Fig.3 異なる probe 波長 (A,B,C) における 3AP-水-メタノール混合クラスターの IR スペクトルと量子化学計算から得られた構造異性体のスティックスペクトル

-メタノール混合クラスターにおける Fig.3 丸印で示したメタノールの CH の ν_2 振動が、WM と MW でわずかに異なることが分かった。これらのことから、3AP-水-メタノール 1 : 1 : 1 クラスターは、2 種の構造異性体 (WM, MW) が存在し、電子遷移エネルギーがほとんど同じであるため、LIF スペクトルには 1 本のバンドとして現れたと結論できる。

1P008

プロトン付加フェニルアラニン・セリン 2 量体の 多段階項間交差経路と光異性化反応

(¹ 北大院理・² JST-CREST)

○山崎 馨^{1,2}・原渕 祐^{1,2}・前田 理^{1,2}・武次 徹也^{1,2}

Multi-step intersystem crossing and subsequent photoisomerizations of protonated phenylalanine serine dimers

(¹Hokkaido Univ., ²JST-CREST)

○Kaoru Yamazaki^{1,2}, Yu Harabuchi^{1,2}, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序論】 タンパク質に強い紫外光 (UV) が照射されると、電子励起状態を経由した異性化・解離反応が起きる。このような構造変形が繰り返し起きることで、皮膚がんや皮膚の老化などが引き起こされると考えられている[1]。複雑な構造を持つタンパク質の光化学を解明するうえで、タンパク質と同様の柔軟な水素結合ネットワークを持つアミノ酸二量体は良いモデル系となる。そこで Lorenz らは低温 (約 10 K) における IR-dip 分光法およびナノ秒 UV ポンプ・IR プローブ分光法を用いて、プロトン付加フェニルアラニン・セリン二量体 PheH⁺/Ser の構造[2]と電子励起状態における光解離動力学[3]を調べた。その結果、PheH⁺のベンジル基と Ser の OH 基の間に OH- π 結合を持つ構造では、最低一重項励起 (S_1) 状態から項間交差して解離することを見いだした[3]。そこで我々は Lorentz らの実験で観測された OH- π 結合を持つ PheH⁺/Ser の構造を決定し、 T_1 状態への項間交差が T_3/S_1 交差を経由する多段階過程で起きることを解明した[4]。本発表では T_1 状態に項間交差した後の異性化・解離反応について議論する。

【計算手法】 図 1 に示す OH- π 結合を持つ PheH⁺/Ser 構造において、 S_1 状態から T_1 状態までの項間交差経路を探索した[5-7]。 S_1, S_0 状態および T_n ($n = 1-5$) 状態の極小点 (min) と遷移状態、そして状態間のポテンシャル交差の構造を時間依存 (TD-) CAM-B3LYP/6-31G(d)法で最適化した。項間交差が起きる確率は TD-CAM-B3LYP/6-31G(d)法を用いて計算した S_1/T_n 状態間および S_0/T_1 状態間のポテンシャル交差におけるスピン軌道相互作用の大きさから見積もった[8,9]。

【結果と考察】 まず、項間交差により誘起される PheH⁺/Ser の解離反応が T_1 状態及び S_0 状態のいずれかでより起こりやすいかを明らかにするために、PheH⁺/Ser の解離エネルギーを T_1 状態及び S_0 状態において計算した。図 1 に解離エネルギーが低い 2 つの解離チャンネルへの解離エネルギーを示す。最も解離エネルギーが低いチャンネルは PheH⁺と Ser に S_0 状態で解離するチャンネルであり、2 番目に解離エネルギーが低いのは Phe と Ser H⁺に S_0 状態で解離するチャンネルである。この結果は UV ポンプ光照射後に PheH⁺が主要解離生成種として、Ser H⁺ が副解離生成種として生成したという Lorentz らの実験と結果と一致する。なお、 T_1 状態における解離経路は、 T_1 状態への多段階項間交差によって系に注入される余剰エネルギーとほぼ同じかそれ以上のエネルギーを必要とするため、熱力学的に非常に不利である。

そこで、 T_1 状態から S_0 状態に至る項間交差経路を明らかにするために T_1 min 1 付近の T_1/S_0 状態間のポテンシャル交差を探索した。その結果、項間交差直後の構造から 1 eV 以内に 161 個の交差が見つかった。このことから、 S_1 状態から T_1 状態に項間交差した PheH^+/Ser は T_1 状態において異性化するとともに、 T_1/S_0 などのスピン軌道相互作用が比較的大きい低エネルギーな交差を経由して S_0 状態へとさらに項間交差し、それによって注入された余剰エネルギーによって解離反応が誘起されると考えられる。反応経路の詳細については当日報告する。

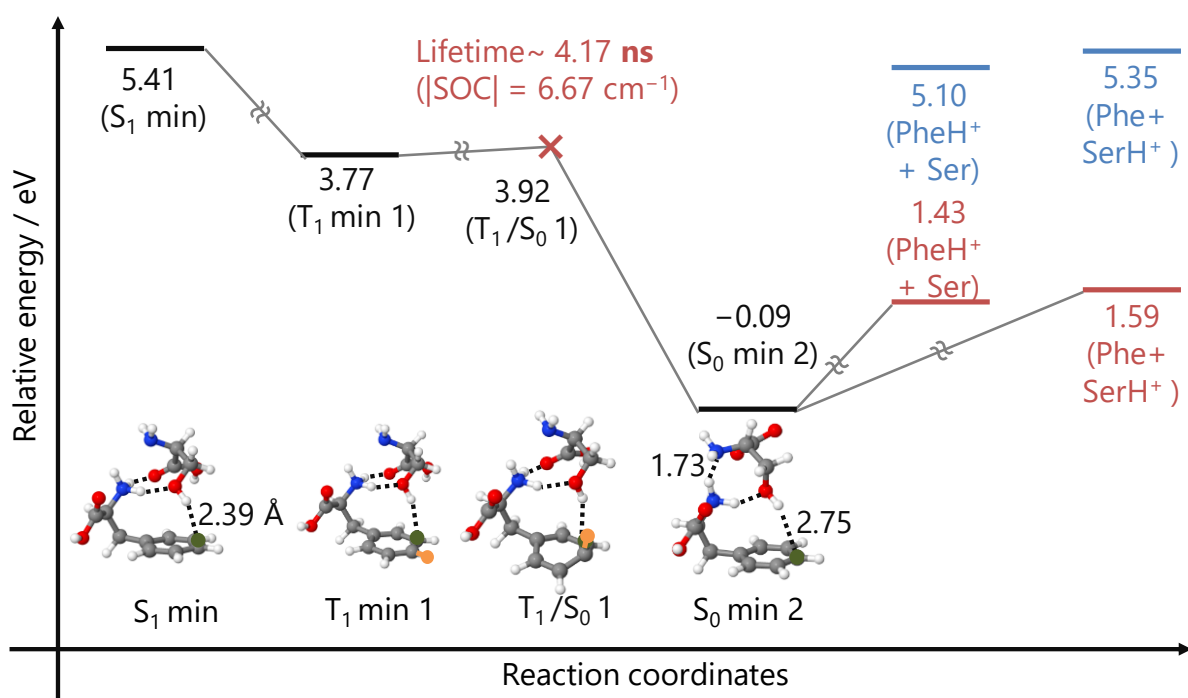


図 1: OH- π 結合をもつ PheH^+/Ser 二量体の多段階項間交差過程及びそれによって誘起される解離反応のポテンシャルエネルギープロファイル (概略). (TD-) CAM-B3LYP/6-31G(d)法による結果.

参考文献:

- [1] G. J. Fisher *et al.*, *Nature* **1996**, 379, 335.
- [2] U. J. Lorenz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11054.
- [3] U. J. Lorenz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14974.
- [4] K. Yamazaki *et al.*, 第9回分子科学討論会(1A15), 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都, 2015年9月16-19日.
- [5] S. Maeda *et al.*, *J. Comp. Chem.* **2014**, 35, 166.
- [6] S. Maeda *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 12050.
- [7] S. Maeda *et al.*, *Chem. Rec.* **2016**, in-press, DOI:10.1002/tcr.201600043.
- [8] C. M. Marian, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 187.
- [9] O. Vahtras *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9178.

1P009

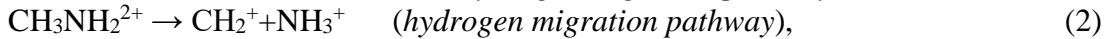
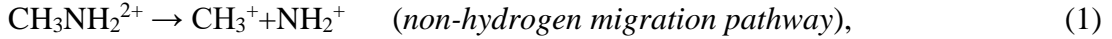
Ultrafast Nuclear Dynamics in Methylamine in Few-cycle Laser Field

(University of Tokyo, School of Science)

○Meng Zhang, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi

Introduction

It has been revealed from our recent studies that ultrafast hydrogen migration proceeds in hydrocarbon molecules when they are irradiated with ultrashort intense laser pulses [1, 2]. In the present study, hydrogen migration processes of methylamine induced by few-cycle intense near-infrared pulses were investigated by the coincidence momentum imaging (CMI) method. By the analysis of the released kinetic energy distributions of the Coulomb explosion pathways:



we found that there are two peaks in the angle-resolved released kinetic energy distribution in the hydrogen migration pathway, indicating that two different electronic states are involved both in the hydrogen migration and in the non-migration pathways.

Experimental

The output of a chirped-pulse-amplification femtosecond Ti:sapphire laser system (0.5 mJ, 30 fs, 5 kHz, 800 nm) was focused into a hollow-core fiber (1.5 m in length, 300 μm in inner diameter) filled with an Ar gas (0.5 atm) and the spectrum was broadened through the self-phase-modulation. The spectral phase dispersion was compensated by chirped mirrors and wedged fused silica plates. The pulse duration was measured by a two-dimensional spectral interferometer to be 4.3 fs. The few-cycle laser pulses were introduced to an ultrahigh vacuum chamber for ion momentum imaging and focused by a concave mirror ($f = 150$ mm) on a molecular beam of methylamine. The laser field intensity at the focal spot was estimated to be 1.3×10^{14} W/cm² from the pulse energy, pulse duration and focal spot size. The parent and fragment ions were guided by a static electric field in the velocity map configuration toward a position sensitive detector with delay-line anodes (HEX120, RoentDek). The count rate of the fragment ions was 2×10^3 cps. The momentum vectors of the fragment ions were determined from the flight time and the positions of the fragment ions. By applying coincidence momentum conditions, the Coulomb explosion pathways (1) and (2) were extracted.

Result and Discussion

Figure 1(a) and (b) shows the distribution of the released kinetic energy E_{kin} in the Coulomb explosion pathway: non-migration ($\text{CH}_3\text{NH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{NH}_2^+$) and migration ($\text{CH}_3\text{NH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{NH}_3^+$) pathways. In the hydrogen migration pathway, we found two peaks at 4.1 eV and 5.6 eV. In the non-migration pathway, we found only one peak at 5.5 eV with a shoulder structure. The two peaks appearing in the hydrogen migration means that the precursor species for the hydrogen migration pathways are prepared in the two different electronic states from which the Coulomb explosion process (2) proceeds.

Figures 1(c) and (d) show the angle-resolved kinetic energy distributions $I(E_{\text{kin}}, \theta) = Y(E_{\text{kin}}, \theta)/\sin\theta$, where the θ is the angle of the momentum of the fragment ions with respect to the laser polarization direction and Y is the ion yields. In the non-migration pathway, the distribution exhibits maxima at around $\pi/4$ and $3\pi/4$ radians at 6.9 eV while the distribution of the fragment ions are stretched along the laser polarization direction at 5.8 eV. These angular distributions can be ascribed to the angle dependent ionization probability of CH_3NH_2 , and the different angular distributions at 5.8 eV and 6.9 eV indicate that $\text{CH}_3\text{NH}_2^{2+}$ is prepared by the ejection of the electrons from different molecular orbitals. In the migration pathway, the angular distribution of the lower E_{kin}

component at 3.7-5.0 eV exhibits a flat angular dependence, and that of the higher E_{kin} component at 5.0-7.5 eV exhibits peaks at around 0.5 radians and 2.6 radians. From the angle resolved kinetic energy distributions, it is shown that these pathways are originated from the two different precursor states.

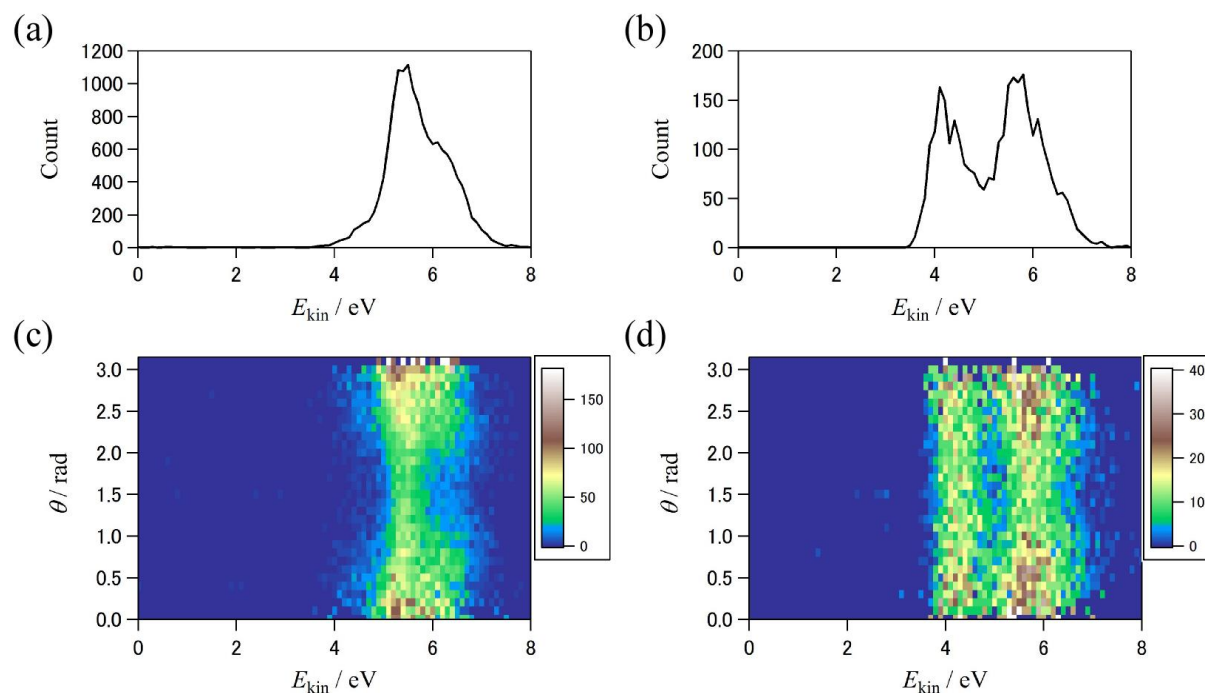


Figure 1. The distributions of the released kinetic energy E_{kin} in (a) the non-migration pathway ($\text{CH}_3\text{NH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{NH}_2^+$) and (b) the migration pathway ($\text{CH}_3\text{NH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{NH}_3^+$). The angle-resolved kinetic energy distributions for (c) the non-migration pathway and (d) the migration pathway.

References:

- [1] A. Hishikawa, H. Hasegawa, K. Yamanouchi, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **141**, 195 (2004).
- [2] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78 (2015).

1P010

エタン 2 価カチオン内水素原子スクランブリングの古典トラジェクトリー

(東大院理)○中井 克典, 山内 薫

Classical trajectories of hydrogen atom scrambling in ethane dication

(School of Science, The University of Tokyo) ○Katsunori Nakai, Kaoru Yamanouchi

【序】極短レーザーパルスが炭化水素分子に照射されると、水素マイグレーションや水素スクランブリングが起こる。コンシデンス運動量画像法を用いた CH_3CD_3 の実験から、3 原子水素分子陽イオンは、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 8 : 43 : 43 : 6$ の比率で $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ から放出されることが示された[1]。この比率は水素原子がクーロン爆発により解離するよりも前に十分に混合していると仮定した場合の 3 原子水素分子陽イオンの統計的生成比率 $5 : 45 : 45 : 5$ に近い比率となっている。本研究では、この水素スクランブリングの機構を解明するために、トラジェクトリーに沿って多次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を量子力学計算によって求めた上で、得られた PES 上でのトラジェクトリー計算を行った。これは Eckert と Werner が提案した方法[2]を発展させたものである。

【計算手法】Eckert と Werner の方法 (EW 法) は、分子構造を原子核間距離の関数で表現しているため、4 原子分子以上の系では利用できない。そこで本研究では、PES 計算を行う分子構造の原子の位置を、分子固定カーテシアン座標の格子点上に制限することによって、多原子分子も取り扱うことができるように EW 法を拡張した。格子間隔は全ての座標空間の自由度で 0.02 \AA とした。分子構造の時間発展は時間刻み $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$ の速度ベルレ法で計算した。初期配置は CH_3CD_3 の中性電子基底状態の振動基底状態の波動関数を再現する Wigner 分布を Newton-X プログラムパッケージを用いて求め、垂直イオン化によりそのまま 2 価の PES 上に瞬間的に $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ が生成したと仮定してトラジェクトリー計算を行った。一般的な on-the-fly *ab initio* MD 法では、トラジェクトリーで現れる分子構造 $X(t)$ で量子化学計算を行うが、本手法では $X(t)$ ではなく $X(t)$ から算出されたグリッド上の位置で量子化学計算を行なっている。そのため、トラジェクトリー上での分子構造における力は 2 次の Taylor 展開で推定した。また原子の電荷の時間変化は参照点として利用したグリッド上の構造における Mulliken 電荷を用いて推定した。

【結果と考察】表 1 にシミュレーション結果を示す。3 原子水素分子陽イオンの生成比率は $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 17 : 61 : 63 : 18$ であり、実験結果と傾向が一致した。実験で得られている H_2^+ 、 H^+ などの水素分子イオン、水素イオンの放出過程も得られた。C-C 解離のトラジェクトリーも含まれており、 $\text{CH}_2\text{D}^+ + \text{CHD}_2^+$ のように水素マイグレーション後のクーロン爆発を示すトラジェクトリーも 1.7 % 含まれていた。さらに、中性水素分子が放出される過程の他、2 ps たっても解離しないトラジェクトリーも 8.7 % 存在している。

多価陽イオン内での水素の移動の様子を示すために HD_2^+ が最終的に放出されるトラジェクトリーのスナップショットを図 1 に示す。水素分子部分 HD が $t = 200 \text{ fs}$ で作られた後に、HD 部分が残りのフラグメント部分の周囲を移動して HD_2^+ が生成している。この HD 部分が残りのフラグメント部分と即座にクーロン爆発を起こさない要因は、 $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ 部分が 2 価カチオンであり、HD 部分が中性であることによるイオン-誘起双極子相互作用による束縛ポテンシャルの存在によるものであることが、原子電荷の時間変化から

Table 1. Relative yields of the decomposition pathways of $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$

Final products	%	Final products	%
$\text{CCD}_3^+ + \text{H}_3^+$	1.7	$\text{CH}_3^+ + \text{CD}_3^+$	0.8
$\text{CHCD}_2^+ + \text{H}_2\text{D}^+$	6.1	$\text{CH}_2\text{D}^+ + \text{CHD}_2^+$	1.7
$\text{CH}_2\text{CD}^+ + \text{HD}_2^+$	6.3		
$\text{CH}_3\text{C}^+ + \text{D}_3^+$	1.8	$\text{CHCD}_3^{2+} + \text{H}_2$	6.6
$\text{CHCD}_3^+ + \text{H}_2^+$	7.9	$\text{CH}_2\text{CD}_2^{2+} + \text{HD}$	11.4
$\text{CH}_2\text{CD}_2^+ + \text{HD}^+$	18.7	$\text{CH}_3\text{CD}^{2+} + \text{D}_2$	9.4
$\text{CH}_3\text{CD}^+ + \text{D}_2^+$	11.2		
$\text{CH}_2\text{CD}^{3+} + \text{H}^+$	1.2		
$\text{CH}_3\text{CD}^{2+} + \text{D}^+$	6.6	No dissociation until 2 ps	8.7

示された[3]。水素分子が束縛されている運動はトラジェクトリー内で数多く見られており、水素が交換する要因になっている様子が見られたため、 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ のエネルギーダイアグラムの確認を行った(図 2)。垂直イオン化によって、 $\text{CH}_3\text{CH}_3^{2+}$ は2価陽イオンの安定構造 $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$ に比べて、5.8 eV 高いエネルギーを持って生成する。一方、 $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$ から $\text{CH}_2\text{CH}_4^{2+}$ への水素の移動反応や、 H_3^+ の放出のためのTSのエネルギーは1.6 eV よりも低いことが示された。以上の結果は、イオン化によって生成する2価カチオンは水素移動を起こすために十分なエネルギーを持つことを示している。また、中性 H_2 の吸脱着および2つのC原子間で H_2 分子が往来をすることにより、十分な水素の混合、すなわち水素スクランブリングが起こることが明らかになった。

参考文献

- [1] R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.-M. Weitzel, K. Hoshina, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 204309 (2012).
 [2] F. Eckert, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 208-214 (1999).
 [3] K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).

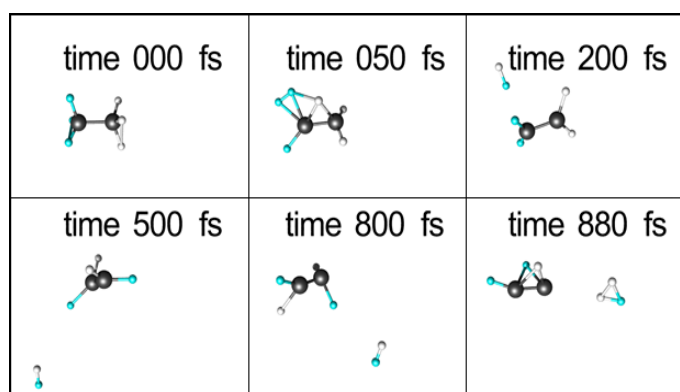


Fig. 1. Snapshots of a trajectory releasing HD_2^+ from $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$: black, blue, and white spheres indicate C, H, and D atoms, respectively.

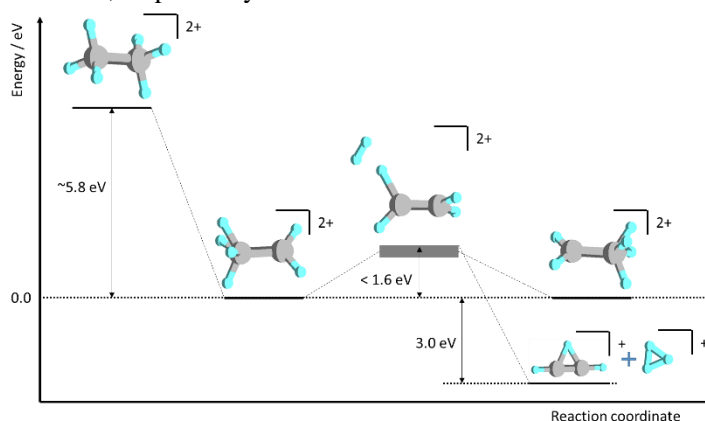


Fig. 2. Energy diagram of $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$: gray and cyan spheres indicate C and H atoms, respectively.

1P011

メタンイミン内水素マイグレーションの反応経路解析

(東大院理) 高 翔、中井 克典、山内 薫

Reaction pathway analysis of hydrogen migration in methanimine

(School of Science, The University of Tokyo) Sho Koh, Katsunori Nakai, Kaoru Yamanouchi

1. Introduction

When hydrocarbon molecules are exposed to an intense laser field, a variety of characteristic phenomena are induced such as multiple ionization, chemical bond rearrangement, and ejection of H_3^+ [1,2,3]. It has been revealed from *ab initio* molecular dynamics calculations that a neutral H_2 moiety appearing for a relatively long period of time (~ 1 ps) within a dication molecule plays a central role in the ejection of H_3^+ [4]. In the present study, in order to understand the mechanism of the H_3^+ ejection from hydrocarbon molecular species, we performed theoretical calculations of hydrogen migration in methanimine CH_2NH having only three hydrogen atoms, which can be considered as one of the simplest molecular species from which H_3^+ is to be ejected, using the method of global reaction route mapping (GRRM) [5,6,7].

2. Method

Reaction pathways in the manifolds of neutral CH_2NH , CH_2NH^+ and CH_2NH^{2+} were explored by searching intrinsic reaction coordinates by the scaled hypersphere search method using GRRM (ver. 1.20) and Gaussian 09 at the B3LYP/6-31G level. The initial structures of CH_2NH , CH_2NH^+ and CH_2NH^{2+} were optimized by Gaussian 09.

3. Results and Discussion

The numbers of equilibrium structures (EQs), transition structures (TSs) and dissociation channels (DCs) identified in CH_2NH^+ are 10, 24, and 13, respectively. We found TS6 of CH_2NH^+ in which a H_3^+ moiety is formed is connected from EQ5 composed of a neutral H_2 moiety and CNH^+ . As shown in Fig. 1, in order that H_3^+ is to be produced, the isomerization reaction in CH_2NH^+ proceeds in multiple steps. First, one hydrogen atom in CH_2 group moves to the N atom side to form $CHNH_2^+$ (EQ2), and then, through the pathway of EQ2-TS3-EQ4, CNH_2^+ and H are formed, or through the pathway of EQ2-TS2-EQ3, CNH_3^+ can be formed. It is found that the migration of a hydrogen atom from CH group to NH_2 group exhibits a relatively high energy barrier larger than 4 eV for both of the two reaction routes, as

represented by the two red dotted lines in Fig. 1. It is true that an H_3^+ moiety can be formed in the transition state, TS6, which may be represented as $[\text{CN}\cdots\text{H}_3]^+$, and that the motion of neutral H_2 plays a key role in the formation of TS6, but the height of the energy barrier, 5.41 eV, measured from the equilibrium structure, EQ1, to produce TS6 is significantly large, which implies that the ejection of H_3^+ may not be an abundant dissociation channel.

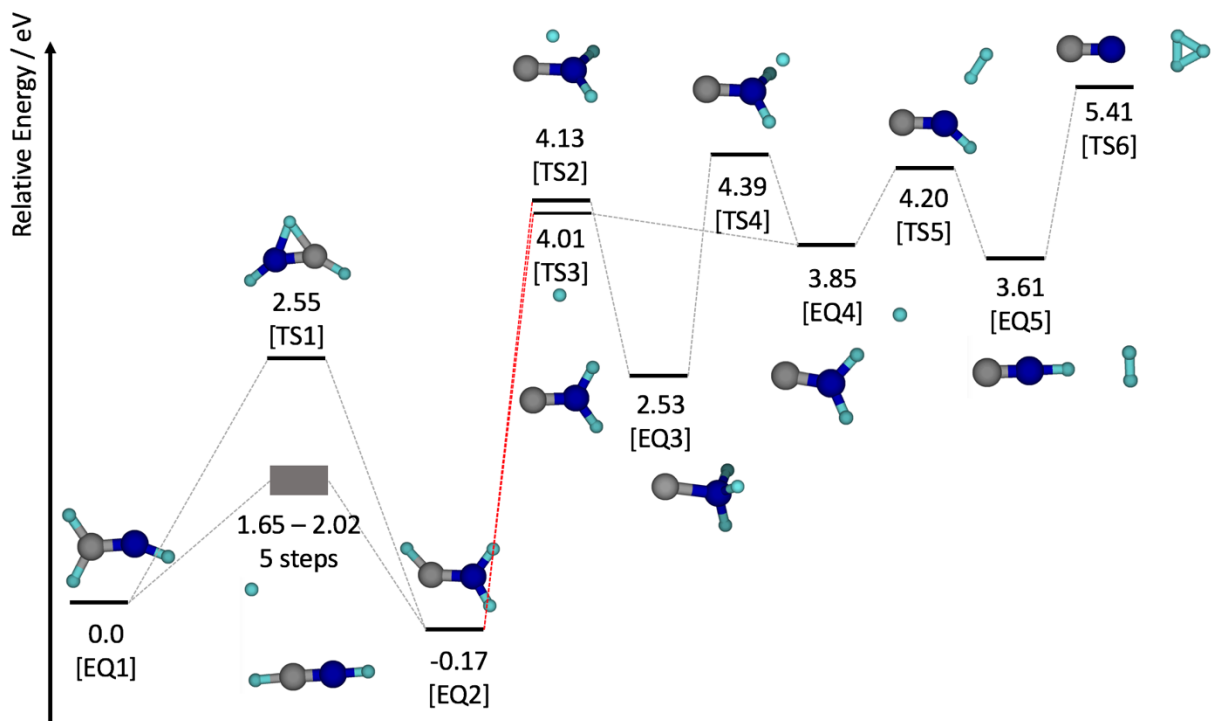


Figure 1. Reaction pathway from EQ1 to TS6 of CH_2NH^+ from which H_3^+ can be ejected: C, N, and H atoms are represented by gray, blue, and cyan spheres, respectively. The zero-point vibrational energies are not taken into account.

References

- [1] K. Yamanouchi, *Science*, **295**, 1659 (2002).
- [2] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 223 (2006).
- [3] K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 104302 (2008).
- [4] K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).
- [5] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004)
- [6] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **109**, 5742 (2005)
- [7] K. Ohno, S. Maeda, *J. Chem. Phys.* **110**, 8933 (2006)

1P012

二色位相制御強レーザーパルスによる CO₂ 分子の選択的結合切断

(名大院・理¹, 名大・RCMS², INRS-EMT³)

○藤瀬光香^{1*}, 遠藤友随^{2,3}, 河地 由奈¹, 石原 采佳¹, 菱川 明栄^{1,2}

Asymmetric Coulomb explosion of CO₂ in phase-locked two-color intense laser fields

(Dept. Chem., Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², INRS-EMT³)

○Hikaru Fujise^{1*}, Tomoyuki Endo^{2,3}, Yuuna Kawachi¹, Ayaka Ishihara¹, Akiyoshi Hishikawa^{1,2}

Laser pulse shaping has provided a unique approach to control reaction dynamics in the strong field regime. Compared with complex shaping schemes using a spatial light modulator [1], ω - 2ω two-color mixing offers a simple method to control chemical reactions through spatial asymmetry of laser electric fields, as demonstrated in orientation-selective ionization of asymmetric molecules [2] and directional ejection of D⁺ from D₂⁺ [3]. Here we apply the two-color asymmetric laser pulses to selective breaking of one of the two equivalent C–O bonds of CO₂²⁺ in the Coulomb explosion process, CO₂²⁺ → CO⁺ + O⁺, and discuss the dependence of the two-color relative phase and the laser field intensity.

The output of a femtosecond Ti:sapphire laser system (800 nm, 45 fs) was introduced into a phase-locked two-color intense laser pulse generator. The two-color laser electric field can be expressed as $E_{\omega+2\omega} = E_{\omega}\cos(\omega t) + E_{2\omega}\cos(2\omega t + \phi)$, where E_{ω} and $E_{2\omega}$ are the amplitudes of 800 nm and 400 nm laser electric fields, respectively, and ϕ is the relative phase which alters the laser pulse shape. The ω - 2ω generator is an inline optical setup consisting a β -BBO crystal to generate the second harmonic light (400 nm, 110 fs), α -BBO crystals to compensate the relative phase between the two lights, and a pair of silica wedge plates to alter ϕ , which was locked by a feedback loop utilizing 2ω - 2ω spectral interference [4]. The two-color laser pulse was focused onto the CO₂ introduced as a molecular beam, with a concave mirror ($f = 75$ mm) in a coincidence momentum imaging chamber. Fragment ions produced from CO₂ in the interaction region were accelerated to a position sensitive detector by four electrodes in the velocity mapping configuration. The three-dimensional momentum $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$ was obtained for each ion from the flight time (t) and position (x, y). For the coincidence detection, momentum matching condition $|\mathbf{p}_{\text{CO}^+} + \mathbf{p}_{\text{O}^+}| < 20$ a.u. was used.

The momentum distribution of O⁺ fragment ions, detected in coincidence with CO⁺, in a one-color laser field (800 nm, 5.1×10^{14} W/cm²) is shown in Fig. 1(a). The corresponding images for two-color laser fields (800 + 400 nm, 5.2×10^{14} W/cm²) are shown in Figs. 1(b), and (c), where the differences from the momentum images averaged over ϕ ($0 \leq \phi < 2\pi$) are plotted. It is clearly seen that positive signals are observed on the larger electric field amplitude side, as depicted below in the figure, indicating that C–O bonds are selectively broken on the larger electric field amplitude side. For quantitative discussions, the asymmetric distribution of the O⁺ fragments was evaluated by the asymmetric parameter, $A(\phi) = (Y_+(\phi) - Y_-(\phi))/(Y_+(\phi) + Y_-(\phi))$, where $Y_+(\phi)$ and $Y_-(\phi)$ are the yields of O⁺ fragment ions, observed with positive and negative momenta as indicated in Fig. 1(a). The asymmetric parameter of O⁺ fragment ions as a function of the relative phase ϕ is shown in Fig. 1(d).

The obtained results show a clear dependence on ϕ , indicating that bond scission can be controlled by the relative phase between the ω and 2ω laser fields [4]. This is in good agreement with a theoretical prediction based on the time-dependent adiabatic state approach [5], showing that the deformation of the CO_2^{2+} potential by the asymmetric laser field is responsible for the selective bond scission. However, at lower laser intensities, an increase in amplitude of the asymmetric parameter and a positive phase shift were identified, suggesting contributions from a different control mechanism.

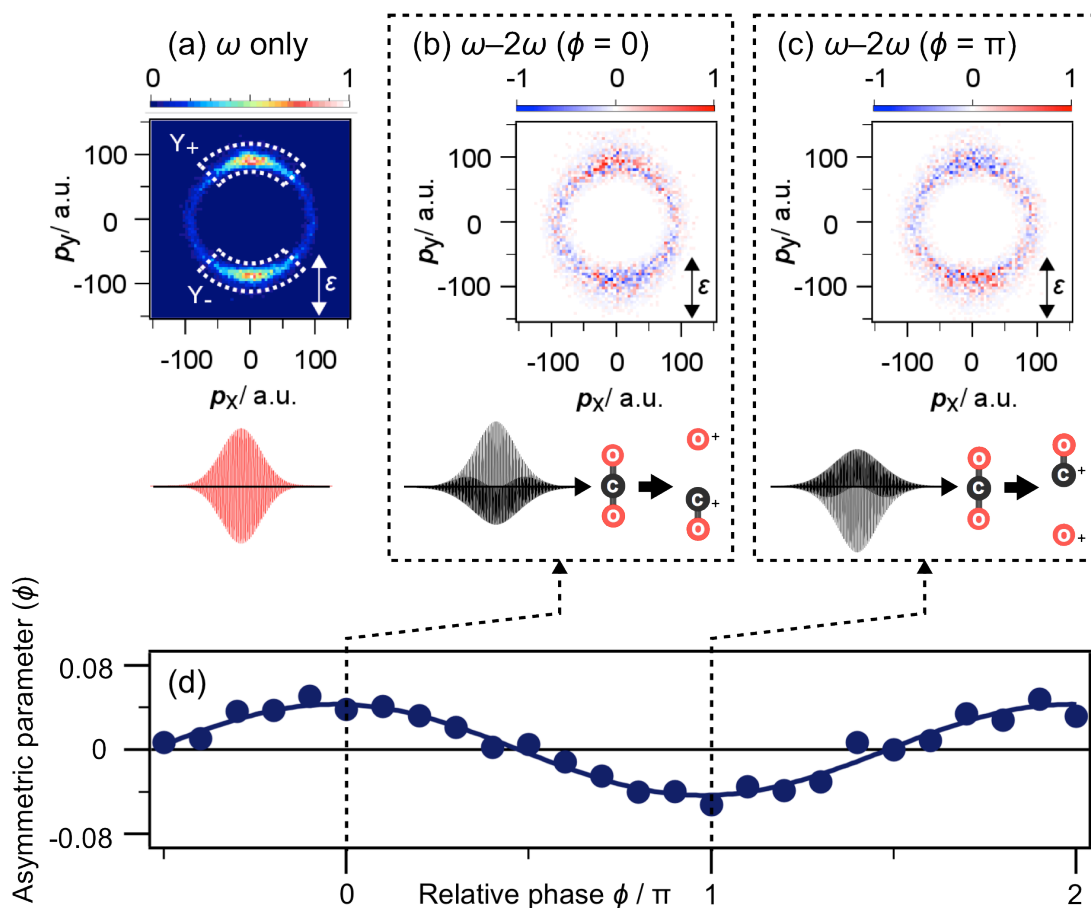


Figure 1: (a) Momentum image of the O^+ fragments produced in a one-color laser field (800 nm, $5.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$). (b), (c) The difference momentum images, for $\phi = 0$ and π , respectively, in two-color laser fields (800 + 400 nm, $5.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$). The laser polarization direction is noted with the double-headed arrow for all momentum images. The corresponding laser electric fields are shown below. (d) Asymmetric parameter plotted as a function of the relative phase. The solid line is a numerical fit by a sine function.

【References】

- [1] R. J. Levis et al., *Science* **2001**, 292, 709
- [2] H. Ohmura and T. Nakanaga, *J. Chem. Phys.* **2003**, 120, 5176
- [3] D. Ray et al., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 223201
- [4] T. Endo et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2016**, 207, 50
- [5] Y. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8019

* Present affiliation: Institute for Molecular Science and SOKENDAI

1P013

気相中におけるリチウムイオン移動反応と競争過程

(九州大基幹¹、九州大院総理工²) ○古屋謙治^{1,2}

Lithium ion transfer and competitive reactions in the gas phase

(Faculty of Arts and Science, Kyushu Univ.¹, Faculty of Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.²) ○Kenji Furuya

【序論】 気相でのリチウムイオン(Li⁺)付着による分子のイオン化はほとんどの場合フラグメントフリーであり、反応性プラズマ中に存在する種々の中性分子やラジカルを事前に分離することなく質量分析法で同定することを可能にする[1]。しかしながら、付着反応を利用したこのイオン化法は三体衝突が十分に起こるような低圧条件でなければ効率が悪い。もし、リチウムイオン移動反応(A-Li⁺ + B → A + B-Li⁺)が効率的に起こるのであれば、高真空中においても利用できる新たなフラグメントフリーイオン化法になると期待できる。一方、この反応は衝突誘起解離(CID)反応と競争すると予想される。そこで本研究では、いくつかの反応系で ab initio MD 計算を実行し、リチウムイオン移動反応が効率的に起こり得る衝突エネルギーについて検討した。

【反応系と計算方法】反応物となる Li⁺付着物として ArLi⁺を、標的分子としてクリプトン(Kr)、水(H₂O)、エタノール(EtOH)の 3 種を選んだ。Ar への Li⁺付着エネルギーは CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)レベルの計算では 0.28 eV である。この値は他の分子への付着エネルギー(概ね 0.5~2 eV)に比べてかなり小さいが、ArLi⁺の生成は実験的に確認されている。Kr、H₂O、EtOH への Li⁺付着エネルギーはそれぞれ、0.30、1.50、2.01 eV であり、いずれの標的分子を選んでも Li⁺移動反応は発熱反応となる。よってこれらの系では、Li⁺移動に伴う余剰エネルギーと衝突エネルギーが生成物の並進エネルギーや振動回転エネルギーにうまく分配されるか、それとも反応物の解離に消費されてしまうかが Li⁺移動反応の効率を左右する。

各反応系について、種々の衝突エネルギーと初期配置のもと、最長 2.2 ps に渡って BOMD 計算を CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで実行した。初期エネルギーとしては入射粒子の並進エネルギーのみを指定し、標的分子は静止させておいた。すべての計算には Gaussian09 プログラムを用いた。また、各系における反応経路の全体像を掴むため、GRRM 計算[2]を実行した。

【結果】《ArLi⁺ + Kr 衝突》 図 1 に MD 計算で用いた初期配置と衝突方向を示した。この系では静止した ArLi⁺に対して Kr を衝突させた。なお、以下の記述では衝突エネルギーをすべて分子座標系に変換した値で表記している。図 1①のような分子軸に沿った方向での衝突では、衝突エネルギーが高い場合には CID が起こり、衝突エネルギーが 4 eV 以下に

低下すると弾性衝突が起こるようになった。さらに、0.39 eV 以下では Li^+ 移動反応が起こった。図 1②の衝突では、衝突エネルギー0.028 eV 以下で、図 1③、④の衝突では0.17 eV 以下で Li^+ 移動反応が確認できた。

《 $\text{ArLi}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 衝突》 図 2 に初期配置と衝突方向を示した。①-③は平面内での衝突だが、④や⑤では ArLi^+ の進行方向が H_2O を含む平面から離れている。①では 7.6 eV で Li^+ 移動を確認できた。このような高い衝突エネルギーにも関わらず H_2OLi^+ 生成が進んだ理由は、Ar による O への衝突によって H_2O が獲得する速度ベクトルと、Ar に並走していた Li^+ の速度ベクトルの大きさと向きがほぼ一致していたためである。②-⑤ではいずれも衝突エネルギー1.9 eV では ArLi^+ の解離が確認され、0.47 eV になって H_2OLi^+ 生成が確認された。この生成においては、衝突によってまず Ar と Li^+ が解離し H_2O から離れて行こうとするが、 Li^+ と H_2O の並進速度がともに小さいために、最終的には Li^+ と H_2O が引き合っただけで離れなくなる動きが見られた。

《 $\text{ArLi}^+ + \text{EtOH}$ 衝突》 図 3 に初期配置と衝突方向を示した。なお、右側に示している図は左側の図を約 90 度回転した場合の一例を示している(ArLi^+ は O ではなく C に向かって進んでいることを示すため)。0.84 eV の衝突エネルギーならどの初期配置でも EtOHLi^+ の生成が確認された。衝突エネルギー13.5 eV でも EtOHLi^+ が生成する場合も見られた。

いずれの系においても衝突エネルギーを大まかにしか変化させていないため、 Li^+ 移動反応が起こり得る上限の衝突エネルギーを見出したわけではない。しかし、反応の進行度合いが初期条件に大きく依存することを ab initio MD 計算によって確認できた。

【参考文献】

1. K. Furuya et al., J. Appl. Phys., 51 (2012) 070205, and references therein.
2. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.

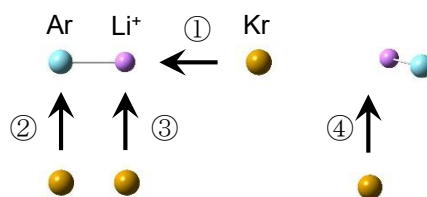


図 1. $\text{ArLi}^+ + \text{Kr}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向

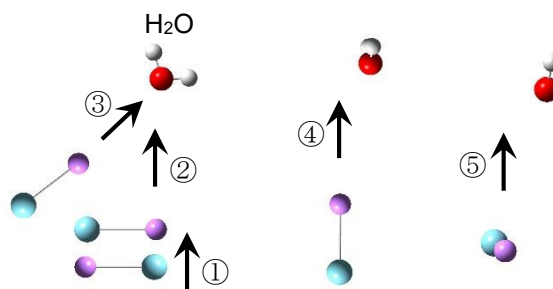


図 2. $\text{ArLi}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向

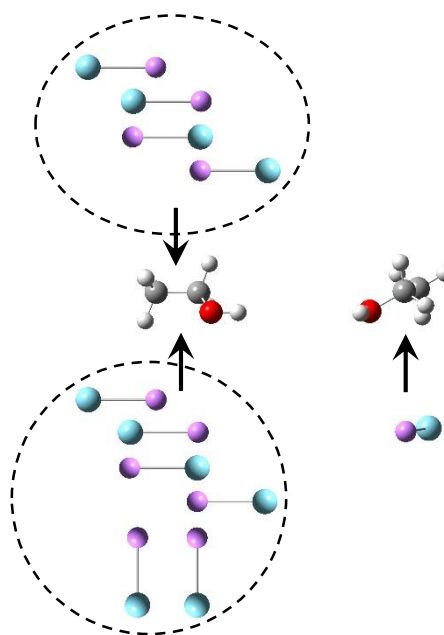


図 3. $\text{ArLi}^+ + \text{EtOH}$ 衝突計算における初期配置と衝突方向

1P014

硝酸の光解離過程に関する *ab initio* 分子動力学計算

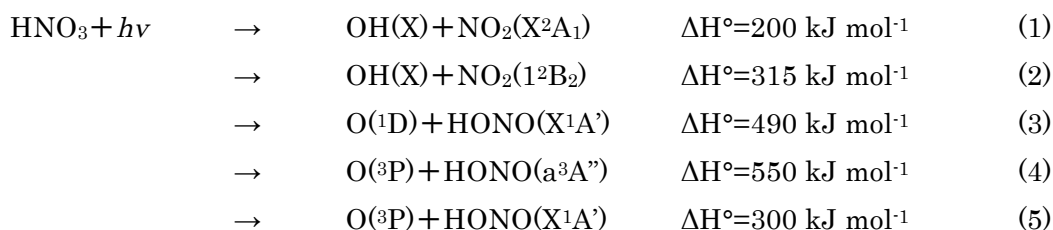
(上智大院理工)高島壮大、○山戸奈々、佐賀祐哉、南部伸孝

Theoretical research of the photodissociation process of nitric acid
using *ab initio* molecular dynamics approach

(Sophia Univ.) Sodai Takashima, ○Nana Yamato, Yuya Saga, Shinkoh Nanbu

【序】

硝酸分子の光解離過程は、大気化学におけるこの分子の重要性が大きいため、その詳細を確かめるための研究が多くなされてきた。これまでに判明している解離過程は以下の5つである。



硝酸の光解離過程の中でも $S_1 \leftarrow S_0(n\pi^*, 260 \text{ nm 付近})$ 、及び $S_3 \leftarrow S_0(\pi\pi^*, 200 \text{ nm 付近})$ 遷移についてはこれまでも多くの実験がなされている。その中でも3人が以下のように報告している。Jolly は、レーザー光分解と共鳴吸収を組み合わせた、直接的に OH 分子の量子収率を求められる手法により実験し、励起光波長 222 nm での OH 分子量子収率は、 $\phi(\text{OH}) = 0.89 \pm 0.08$ であったと報告している*1。

一方 Myer は PTS (photofragment translational energy spectroscopy) を適用して、励起光波長が 193 nm の場合での HNO_3 の光解離を調べた*2。この波長帯においては S_3 への励起が引き起こされるが、この場合においては $\text{O} + \text{HONO}$ の解離が主であり、酸素原子について $\phi[\text{O}(1D)] = 0.54 \pm 0.04$ 、 $\phi[\text{O}(3P)] = 0.13 \pm 0.04$ 、酸素原子の合計量子収率は 0.67 ± 0.04 であり、また OH 分子については $\phi(\text{OH}) = 0.33 \pm 0.04$ であると報告された。これまでに分かっている特筆すべきダイナミクスは、 S_1 に励起した際に HNO_3 分子が解離する際に、図1のような全分子が同一平面上に乗った平面構造から、N 原子が上部にあるピラミッド構造に変化したのちに N-O 単結合が切れて $\text{OH} + \text{NO}_2$ に解離すると報告されていることが挙げられる。

また理論の計算においては Nonella らが 2 次元 PESs (potential energy surfaces) を計算し、そこでの波束ダイナミクスを行うことで報告している。そこでは二つの次元として、OH 解離に対応する距離 $r(\text{N}-\text{O})$ と、より解離しやすいと考えられている trans 位の酸素解離に対応する距離 $r(\text{N}=\text{O})$ の自由度を選択している。 S_1 へ波束を励起させた場合、最終的に $\text{OH} + \text{NO}_2$ を生成する。 S_3 への励起では、フランクコンドン領域付近の波束が途中で2つにわかれ、約 60% が $\text{O} + \text{HONO}$ を、約 40% が $\text{OH} + \text{NO}_2$ を生成する過程に入ると報告されている。ただし、先述のように S_1 励

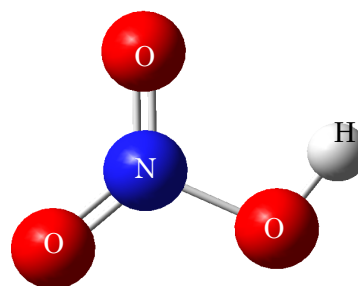


図 1 硝酸の構造

起の際にはピラミッド構造を取ることが報告されているため、この2自由度で得られた結果が確かなものとは言い難い。このことから、理論計算においても全自由度を取り込んだ非断熱分子動力学シミュレーションが望まれる。また、 S_1 、 S_3 への励起については実験結果が豊富にあるが、 S_2 へ励起した結果についての報告はこれまでにない。そこで今回は S_1 、 S_2 、 S_3 に励起した硝酸の挙動を、全自由度を考慮した非断熱分子動力学計算を用いて追っていくことにした。

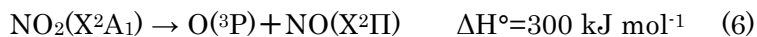
【計算方法】

4つの一重項状態(S_0 、 S_1 、 S_2 、 S_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 原理に従って各電子励起状態へ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 0.10 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。

【結果と考察】

下の表 1 に結果をまとめた。先に示した量子収率と比較するためにそれぞれについて量子収率の値を示す。 S_1 へ励起させたときは全 31 古典軌道のうち、30 軌道で N-O 結合が切れて OH+NO₂ を生成し、残る 1 つのみがさらに解離して OH+O+NO を生成した。その結果 S_1 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=1.00$ 、 $\phi(\text{O})=0.03$ となった。これは Jolly の先行結果とよく一致している。

ここで $\phi(\text{OH})+\phi(\text{O})$ が 1 を超えているのは、過程(1)で NO₂が二次解離を起こして OH+O+NO を生成するためである。二次解離は次の(6)式ようになる。



S_3 への励起では全 53 古典軌道のうち、14 軌道で OH+NO₂ を生成し、36 軌道で N=O 結合が切れて O+HONO を生成し、残る 3 つが OH+O+NO を生成した。その結果 S_3 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=0.32$ 、 $\phi(\text{O})=0.74$ となった。 $\phi(\text{OH})$ は Myer の理論計算とよく一致しているが、 $\phi(\text{O})$ は先行結果よりわずかに大きい値になった。また、新しい試みである S_2 への励起では全 19 古典軌道のうち、7 軌道で OH+NO₂、6 軌道で O+HONO、6 軌道で OH+O+NO を生成し、3 つの過程ともほぼ同数で生成した。その結果 S_2 へ励起の際の量子収率は $\phi(\text{OH})=0.68$ 、 $\phi(\text{O})=0.63$ となった。 S_2 へ励起では OH+O+NO の生成割合が多いのが特徴的である。

表 1 解離生成物の割合 (古典軌道数で表示)

	OH+NO ₂	O+HONO	OH+O+NO	計
S_1	30	0	1	31
S_2	7	6	6	19
S_3	14	36	3	53

【参考文献】

1. G.S.Jolly et al., J.Chem.Phys.84(1986)6662
2. T.L.Myers et al., J.Chem.Phys.107(1997)5361
3. M.Nonella, H.U.Suter, Robert Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 487(2010)28-31
4. J.Robert Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 5(2004)1663-1669

水素(H₂, HD, D₂)の光解離で生成する Lyman-α 光子ペアの角度相関

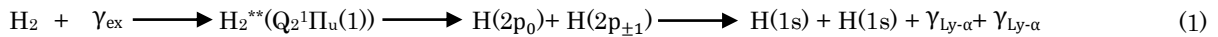
(^a東京工業大学理学院, ^bInstitute of Physics, University of Kassel, ^c上智大学理工学部物質生命理工学科, ^dDepartment of Physical Sciences, University of Oulu) ○鳥塚祐太郎^{a)}, 穂坂綱一^{a)}, Philipp Schmidt^{b)}, 谷内一史^{a)}, 小田切丈^{c)}, Andre Knie^{b)}, Kari Jänkälä^{d)}, Arno Ehresmann^{b)}, 北島昌史^{a)}, 河内宣之^{a)}

Angular correlation of a pair of Lyman-α photons produced in the photodissociation of H₂, HD and D₂

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

【序論】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、全体は状態の定まった部分から構成されるという、我々の直感と著しく反している。それゆえに量子力学の摩訶不思議さの根源である。Miyagi ら(本研究室)[1]及び Jänkälä ら[2]は、水素分子の光解離により、もつれた水素原子ペアが生成することを理論的に示した。もつれ原子ペアの生成において中心的役割を果たすのが、電子状態の対称性である。Miyagi ら[1]及び Jänkälä ら[2]の予測どおり、a)光解離によりもつれ水素原子ペアが生まれるのか、それとも生まれないのか、b)生まれない場合には、もつれがどのように消滅するのか、を解明することは、光励起の物理化学における重要な課題である。

本研究では水素分子の光解離過程(1)を研究する。



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 $0, \pm 1$ はそれぞれの水素原子の核間軸に対する磁気量子数を表す。H₂ と D₂ については、本研究室により、前駆二電子励起状態が $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態であることがわかっている[3]。HD においても、主として同じ二電子励起状態が寄与していると考えられる。Miyagi ら[1]及び Jänkälä ら[2]によれば、 $\text{Q}_2^1\Pi_u(1)$ 状態の対称性は、 $2p$ 原子ペアに移り、そのもつれも含めて、Lyman-α 光子ペアに転写され、その角度相関関数に現れる。したがって Lyman-α 光子ペアの角度相関関数を測定すれば、上記の間 a)及び b)に答えることができる。

H₂ と D₂ の Π 項には二つの電子状態が存在する。そのうちの一つは原子核の交換に対し対称であり、残りの一つは反対称である。ところが HD においては、それらの任意の重ね合わせ状態が許され、線形独立な二つの状態の選び方は、一意的ではない。したがって、HD では、H₂ 及び D₂ と比べて、かなり異なる角度相関関数が予想される。そこで本研究では、上記の間 a)及び b)の解明をめざして、H₂, HD, 及び D₂ の光励起に起因する Lyman-α 光子ペアの角度相関関数を測定した。

【実験】実験は KEK Photon Factory BL20A 及び 28B で行った。実験装置の詳細は[4]に述べた。光子エネルギー 33.66 eV の直線偏光をガスセルに導く。入射光軸に直交する面内に二つの光子検出器 c と d を置く。検出器 c と d の向きを表す角度は、入射光の偏光ベクトルから測り、それぞれ θ_c 及び θ_d で表す。実験は角度相関関数が水素ガス圧力に依存しない圧力領域で行った[4]。

【結果と考察】図 1 に測定された角度相関関数を示す。配置 $\theta_d = -\theta_c$ 及び配置 $\theta_d = -\theta_c + 180^\circ$ における角度相関関数を示す。Miyagi らの理論予測[1](黒破線)と Jänkälä らの理論予測[2](黒一点鎖線)も示す。これらの予測は、 $^1\Pi_u$ 状態に基づいている。実験結果との一致は十分ではない[4]。

注目すべきことに、当初の予想に反して、H₂, D₂, 及び HD において Lyman-α 光子ペアの角度相関関数が、実験誤差以内で一致している。このことは、Lyman-α 光子ペアを放出する状態が、 Π 状態ではなく、 Σ 状態である

ことを示唆している。 Σ 項であれば、 Π , Δ , ... 項とは異なり、縮重していないので、一つの状態しか存在しない。ところが、 Π , Δ , ... 項は、二重に縮重している。これらの状態においては、序論で述べたように、 H_2 と D_2 では、原子核の交換に対し対称な状態と反対称な状態の二つのみが許される。しかし HD では、それらの任意の重ね合わせ状態が許され、線形独立な二つの状態の選び方は一意的ではない。したがって角度相関関数が H_2 , D_2 , 及び HD において同一であることは、光子ペア放出状態が、縮重のない Σ 項に属することを示唆する。

2p 原子ペアから生じる一重項状態のうちで (building-up 原理による [5])、 H_2 , D_2 , 及び HD を問わず、 $^1\Pi_u$ 状態から非断熱遷移が可能なのは、 $^1\Sigma_u^-$ 状態と $^1\Pi_u$ 状態のみである。 HD については、これに加えて、**g-u symmetry breakdown** [6] により、**gerade** 状態への非断熱遷移も可能となるが、これは発表当日、議論する。核間距離 R が無限大における $^1\Sigma_u^-$ 状態の表現を求めると、

$$|^1\Sigma_u^-\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{2} (|2p_a^i(1)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(2)\rangle + |2p_a^i(2)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(1)\rangle - |2p_a^{i-1}(1)\rangle \otimes |2p_b^i(2)\rangle - |2p_a^{i-1}(2)\rangle \otimes |2p_b^i(1)\rangle) \quad (2)$$

を得る。ここで a と b は原子核につけたラベルであり、1 と 2 は電子につけたラベルである。式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 状態は、原子核の交換と電子交換に対し対称である。式(2)の電子状態は、電子 1 がどちらの核に束縛され、電子 2 がどちらの核に束縛されるかが定まっていない。さらに、電子 1 の磁気量子数が定まっておらず、また電子 2 の磁気量子数も定まっていない。したがって、式(2)の電子状態は量子もつれ状態である。式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 原子ペア状態から放出される光子ペアの角度相関関数を Miyagi ら [1] の手法により計算したところ、図 1 緑実線が得られた。実験結果との一致はよくない。そこで式(2)の前半の 2 項のみからなる状態、

$$|^1\Sigma\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_a^i(1)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(2)\rangle + |2p_a^i(2)\rangle \otimes |2p_b^{i-1}(1)\rangle) \quad (3)$$

及び後半 2 項のみからなる状態、

$$|^1\Sigma'\rangle \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_a^{i-1}(1)\rangle \otimes |2p_b^i(2)\rangle + |2p_a^{i-1}(2)\rangle \otimes |2p_b^i(1)\rangle) \quad (4)$$

について、それらから放出される光子ペアの角度相関関数を計算した。どちらの原子ペアからも同じ角度相関関数が得られた。それを示したのが図 1 のピンク実線であり、実験結果とよく一致することがわかる。式(3)と(4)の状態は、空間反転対称性と核間軸を含む面に対する鏡映対称性を失っているが、原子核の交換と電子の交換に対して、対称のままである。また(3)と(4)の状態は、どちらも、もつれ状態である。 $Q_2^1\Pi_u(1)$ 状態へ光励起した水素分子が、**Franck-Condon** 領域を離れてまもなく、式(2)の $^1\Sigma_u^-$ 状態へ非断熱遷移し、さらに核間距離が大きな領域で式(3)及び式(4)の Σ 状態へ何らかの遷移を起こしているようである。分子の電子状態が有している空間反転対称性と鏡映対称性が、核間距離無限大の極限に到り、失われるが、量子力学の根本ともいえる交換対称性を保持している点が興味深い。

【引用文献】 [1] H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40**, 617 (2007). [2] K. Jänkälä *et al.*, *J. Phys. B* **43**, 065104 (2010). [3] a) T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004), b) K. Hosaka *et al.*, *Phys. Rev. A* **93**, 063423 (2016) [4] Y. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Rev. A* **90**, 043405 (2014). [5] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol.1. *Spectra of Diatomic Molecules* (1950) pp.315-322. [6] A. de Lange *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **21**, 257(2002)

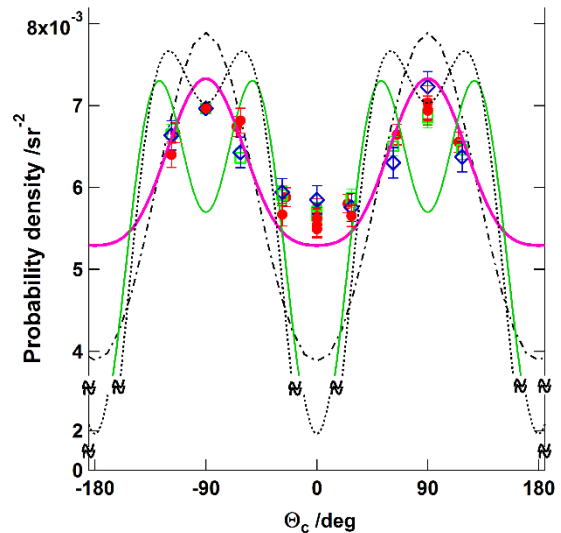


図 1 本研究で測定された水素の光励起に由来する Lyman- α 光子ペアの角度相関関数 [H_2 (●)、 D_2 (◇)、及び HD (□)] とその理論予測 (曲線)。配置 $\theta_d = -\theta_c$ 及び配置 $\theta_d = -\theta_c + 180^\circ$ における結果を示す。実験結果はピンク実線とよく一致する。詳細については本文を参照。

1P016

ScO ラジカルと O₂、C₃H₆、C₂H₄ との反応速度定数の決定

(日女大理) ○山北奈美、北島万里帆、今城尚志

Kinetics of the reaction of ScO radicals with O₂, C₃H₆, C₂H₄

(Japan Women's Univ.) ○Nami Yamakita, Mariho Kitajima, 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 3dⁿ4s² の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった¹。Sc、Ti、V、Ni は、炭素-炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない¹。Sc、Ti、V は、それぞれ NO、O₂、N₂O との反応速度定数が報告されており、Sc (²D) (電子配置 : 3d¹4s²) と O₂ では、全圧 0.8 Torr と 0.4 Torr でそれぞれ $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である²。

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산화物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。TiO ラジカルと O₂ との反応については、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³。また 2010 年には、全圧 0.5 Torr と 2 Torr での ScO ラジカルと O₂、C₃H₆、C₂H₄ との反応速度定数を報告した⁴。O₂ では 0.5 Torr よりも 2 Torr で反応速度定数が大きくなる全圧依存性が見られたので反応機構は会合反応であると考えた⁴。一方、C₃H₆、C₂H₄ では 0.5 Torr と 2 Torr で反応速度定数が変わらなかったため、O₂ 引き抜き反応などの反応機構を仮定したが、第一原理分子軌道法の計算を用いた反応熱予測では、会合反応だけが発熱反応となり、実験結果をうまく説明できなかつた⁴。過去の測定では、十分に衝突緩和が進行していなかつたために 2 Torr での反応速度定数が小さく見積もられた可能性がある。この点に注意し、5 Torr までの測定を行った。

[実験]

円盤状の酸化スカンジウム (Sc₂O₃) 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、レーザー蒸発させることにより ScO 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 603.6 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には rhodamine B 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。測定は全圧を 0.5 – 5 Torr の間で変化さ

せて行った。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、ScO ラジカルと O₂、C₃H₆、C₂H₄ との反応速度定数を決定した。

【結果と考察】

反応速度定数の決定に用いた ScO ラジカルの遷移は、A²Π-X²Σ⁺(0-0)である⁵。反応速度定数を決定する方法は以前³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 (ΔΓ) 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。反応物の分圧を変え、複数回の実験から決定された O₂ との反応速度定数を表 1 にまとめた。基底状態の ScO ラジカルと O₂ との反応速度定数に全圧依存性があることは 2010 年に報告したが、今回は測定する圧力領域を 5 Torr まで上げることに成功した。図 1、2 に全圧 5 Torr での結果を示す。

ScO ラジカルと C₃H₆ との反応速度定数については、2010 年には全圧 0.5 Torr で $(1.20 \pm 0.18) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と報告したが、今回再解析を行い $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ とした。4 Torr では暫定的に $3.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ という値が得られている。全圧依存性がありそうだが、今後 5 Torr の結果も含めてデータの精度を高めていく予定である。また、反応機構についても検討を行う。

表 1: ScO ラジカルと O₂ との反応速度定数

Total pressure (Torr)	$k \pm 2\sigma$ ($10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$)
0.5	3.5 ± 0.4
1.0	6.2 ± 1.2
2.0	7.7 ± 0.6
3.0	9.5 ± 0.8
4.0	13.7 ± 1.2
5.0	15.8 ± 1.8

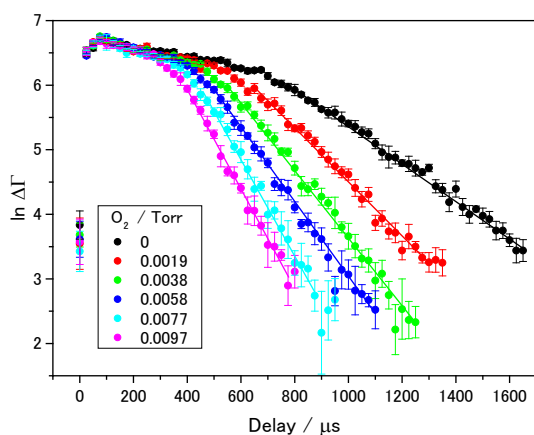


図 1: ScO ラジカルの吸収量時間変化

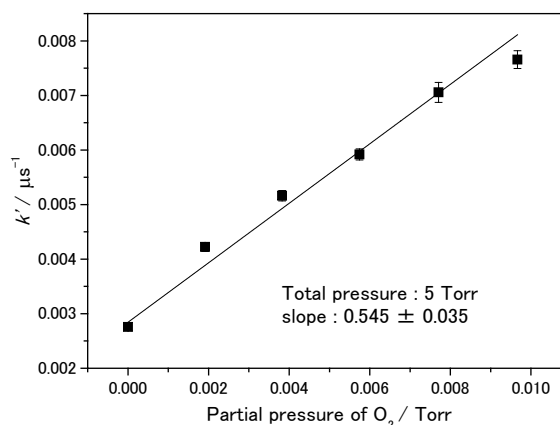


図 2: 反応速度定数

【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. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
4. 山北、荒木、井筒、今城、第 4 回分子科学討論会 1P003(2010).
5. R.Stringat, C.Athenour and J.L.Femenias, *Can.J.Phys.*, **50**, 395(1972).

1P018

X₂Y-NCS、X₂Y-NCO (X = F,Cl、Y = PS,PO) の

マイクロ波分光

(上智大学) 多治見雄暉、久世信彦

Microwave Spectra of X₂Y-NCS and X₂Y-NCO (X = F,Cl、Y = PS,PO)

(Sophia Univ.) Yuki Tajimi, Nobuhiko Kuze

【序】

シアン酸イオン (OCN⁻) とチオシアン酸イオン(SCN⁻)はそれぞれ NCO⁻、NCS⁻という共鳴構造を持ち、窒素または酸素(硫黄)のどちらも求核剤として作用する両座配位子である。本研究室ではこれまでマイクロ波分光によりシアン基 (-NCO)、チオシアン基 (-NCS) を有する分子の安定構造や結合に至るまでの反応経路を知ることがを目的に構造決定を行ってきた。本研究では F₂PSNCO、F₂PSNCS、Cl₂PONCO

の 3 種のシアン基、チオシアン基を有する分子の最安定構造を量子化学計算及びマイクロ波分光により決定し、各置換基が分子の立体配座にどのような影響をもたらすのかを検討することを目的とした。Fig.1 には F₂PSNCO の安定構造と考えられる *syn* 型、*anti* 型を示す。

他の分子も同様に *syn,anti* の異性体を有し、安定構造と考えられる。

【実験】

マイクロ波スペクトルの測定は 100 kHz 矩形波シュタルク変調型マイクロ波分光器を用いて行った。

3 m の X-band の導波管セルを用いて、周波数領域 26.0~40.0 GHz、試料圧 10~17 Pa、シュタルク電圧 50~500 V、の条件下において行った。

【*ab initio* 計算】

Gaussian09 プログラムを用いて計算レベル MP2/6-311++G(d,p)、MP2/aug-cc-pvtz で *ab initio* 計算を行いそれぞれの分子の回転定数、双極子モーメント、分子内ポテンシャル曲線を得た。F₂PSNCO の計算レベル MP2/6-311++G(d,p)における計算結果を Fig.2 に示す。回転定数及び双極子モーメントはそれぞれ A, B, C = 2638.33, 1364.52, 1112.18 MHz、 $\mu_a, \mu_b, \mu_c = -1.240, -0.533, 0.000$ Debye と求められた。計算結果より①*anti* 型より *syn* 型の異性体が安定配座である。②双極子モーメントより得られるスペクトル線は a-type 由来のものである。この 2 点を考慮し、得られる予測回転遷移スペクトルを算出し(Fig.3)測定を行った。

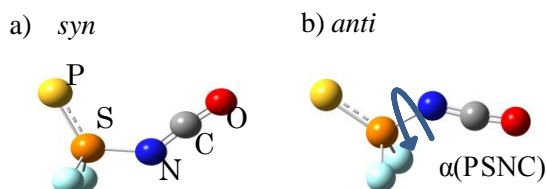


Fig.1 F₂PSNCO (a)*syn* (b)*anti*

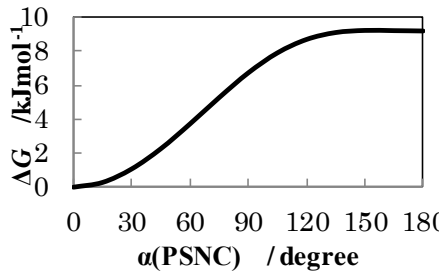


Fig.2 二面角 $\alpha(\text{PSNC})$ における分子内ポテンシャル曲線

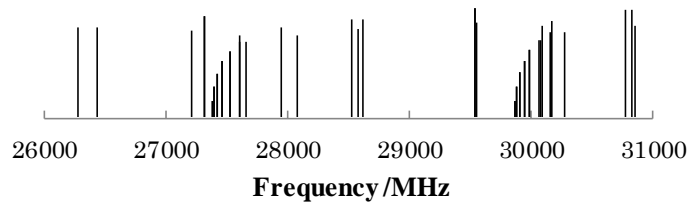


Fig.3 予測回転遷移スペクトル

【結果と考察】

シュタルク電圧を 100V で測定したスペクトルの一部を Fig.4, Fig.5 に示す。各グループの間隔と理論計算による $B+C$ の値(2476.70 MHz)を比較することによってスペクトル線は $F_2\text{PSNCO}$ 由来のものであると考えられた。理論計算の結果を加味して考えるとグループ I は $J=12\leftarrow 11$ 、グループ II は $J=13\leftarrow 12$ の遷移である。得られた強度の大きなピークは K_{-1} の大きな遷移によるものであると考えられ、現在各遷移の K_{-1} 、 K_{+1} の帰属を目標に、より高いシュタルク電場に調整しながら、 K_{-1} の小さな遷移の測定を行っている。他の分子に関しても同様に現在理論計算の結果を参考にしながら帰属を目標として測定を行っている。

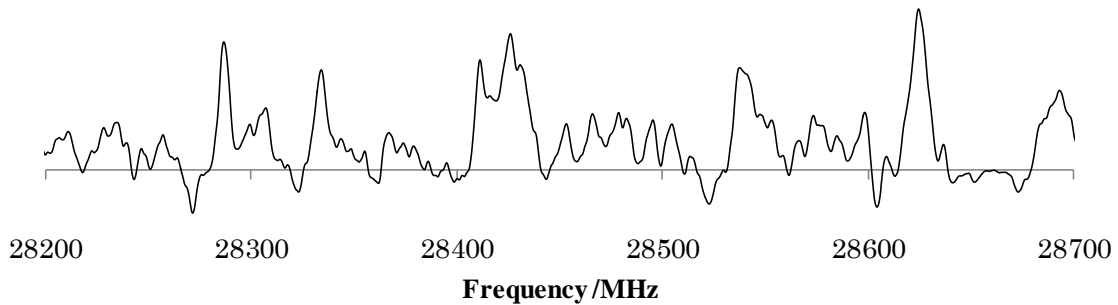


Fig.4 得られた回転遷移スペクトルの一部(グループ I)

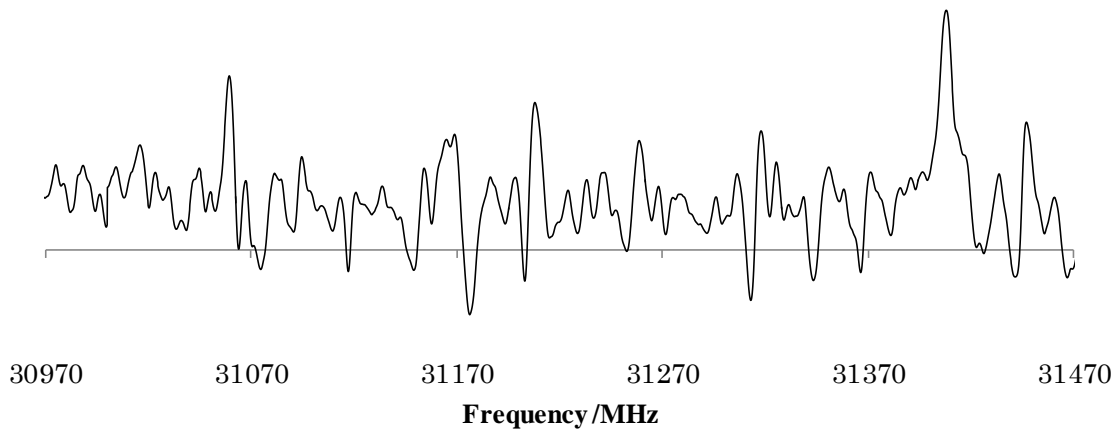


Fig.5 得られた回転遷移スペクトルの一部(グループ II)

非調和振動補正項の計算における分子内大振幅振動の影響

(上智大院・理工) ○久世信彦, 依光杏奈, 石塚卓也

Anharmonicity of the molecular vibration in the large amplitude motion
for calculating the mean vibrational amplitudes and shrinkage corrections

(Sophia Univ.) ○Nobuhiko Kuze, Anna Yorimitsu, Takuya Ishizuka

【序】分子は、その平衡位置のまわりで運動を行っている。平衡核間距離からの変位の二乗の期待値は平均二乗振幅と呼ばれ、温度 T によってその値は異なる。気体電子回折(GED)では、2つの原子の核間を結ぶ軸(z 軸)方向の平均二乗振幅成分 $\langle \Delta z^2 \rangle = r^2$ と、核間軸に直交する平均二乗振幅から求められる短縮補正 K_{ij} を用いることにより、実験データから物理的に意味のある振動平均構造を決定することができる。

通常、振動の平均振幅 r と短縮補正の値は、量子化学計算での調和振動解析によって得られる調和振動ポテンシャルのヘシアン (力の定数行列) から求められる。近年、計算プログラムと計算機の性能向上にともなって、小さなサイズの分子では3次の力の定数の計算も容易となった。これより、非調和性を考慮した振動補正項を取り込んだ GED データ解析の研究例もみられるようになり、実験的に、平衡構造に類似した構造を決定することができる。

我々は最近トリフルオロ酢酸メチル ($\text{CF}_3\text{COOCH}_3$) [1] とトリメチル酢酸メチル ($(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$) [2] について、2次と3次の力の定数を用いた非調和性を考慮した振動計算を行い、GED のデータ解析を行った。トリフルオロ酢酸メチルでは、調和振動近似のもとで回転分光法から得られた回転定数と、GED から得られる構造から計算される回転定数をゼロ点平均振動構造での回転定数にそれぞれ変換し、両者を比較したが誤差内で一致を見なかった。このため CF_3 基の大振幅振動を考慮した解析を行い、最終的には非調和補正を考慮した振動補正項を使用して構造決定を行った。トリメチル酢酸メチルにも同様のアプローチを行ったが、わずかに調和振動補正項を用いた解析結果のほうが実験値との一致を見た。

先に述べたように非調和補正を考慮した振動補正項を使用して GED のデータ解析を行った報告例は近年増えているが、その多くは小振幅振動の仮定が妥当であるような分子に限られている。そこで本研究は大振幅振動を伴うと考えられる分子をいくつか対象として、非調和性を考慮した振動補正項を計算し、従来の調和振動補正項の比較を行うことで、平均振幅 r と短縮補正の計算値に関する系統的な知見を得ることを目的とした。

【計算】対象として1,1-ジクロロプロパノンオキシム(1,1-DCPO, $\text{Cl}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$) と 1,3-ジクロロプロパノンオキシム(1,3-DCPO, $(\text{CHCl}_2)_2\text{C}=\text{NOH}$) を取り上げ、Gaussian09 プログラムを用いて *ab initio* 及び DFT 計算を行った。MP2/6-311++G(d,p), MP2/cc-PVTZ, B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで構造最適化と振動計算を行った。1,1-ジクロロプロパノンオキシムでは CHCl_2 基、1,3-ジクロロプロパノンオキシムでは2つの CH_2Cl 基の内部回転ポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また MP2/6-31G (d,p) レベルで振動計算を行い、2次と3次の力の定数を求めた。これらの値をもとに Sipachev による SHRINK プログラム[3]を使って、分子内の原

子対に対応する分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項を計算した。

【結果と考察】 SHRINK 計算からは 1 次近似(調和振動近似： r_a 構造への変換), 2 次近似(r_{h1} 構造[4]への変換), 非調和補正(r_e 構造への変換)の振動補正項を求めた。

1 次近似では原子 i と j の間の短縮補正項は

$$K_{ij} = r_a - r_a = -(\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T + \langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T) / 2r_{ij} + \langle \Delta z_{ij}^2 \rangle_T / r_{ij},$$

で計算される。ここで r_a はある温度で熱平衡状態のあるときの原子位置の振動平均から得られる原子間距離であり, r_a は GED のデータから直接求められる原子間距離である。2 次近似ではデカルト座標と内部座標間の curvilinear な距離の変換を施し, 短縮補正項は $K_{ij,h1} = r_a - r_{h1}$ で求められる。ここで r_{h1} は curvilinear 補正を行った原子間距離である。この近似では遠心力ひずみ補正項も加わっており, r_{h1} は従来の r_g 構造(原子間距離の振動平均)と近い。非調和補正では $K_{ij} = r_e - r_a$ が計算され, 遠心力ひずみ補正項も加わっており, GED の実験データから平衡構造に変換することができる。

Fig 1 に MP2/cc-PVTZ レベルで計算した 1,1-DCPO の CHCl_2 基まわりの内部回転ポテンシャル図を示す。この分子は $\text{C}=\text{N}$ 二重結合に対して(E)と(Z)型の異性体が考えられ, それぞれ 2 つのポテンシャル極小を持つ。

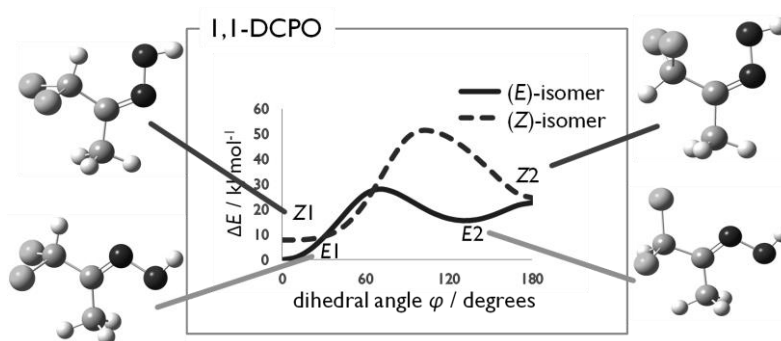


Fig. 1 1,1-DCPO のポテンシャル曲線

Table 2 にはこのうちの Z-1 conformer (Fig. 1 参照)について C1 の原子(Fig. 2 参照)と他の原子との間における平均振幅と短縮補正值を抜粋して示した。平均振幅はメチル基の水素原子が関与するところの値が大きい。一方短縮補正の値は 1 次近似の値が他の結果と比べて著しく大きかったが, これは遠心力項の有無によると考えられる, また SHRINK プログラム中で特定の振動の寄与をカットできる ignore オプションを用いて計算を行ったところ, 短縮補正の値はかなり小さくなった。

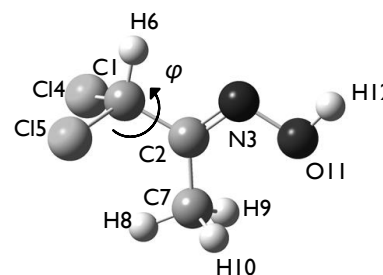


Fig. 2 1,1-DCPO の原子の番号付け

Table Vibrational Mean Amplitudes (l), Interatomic Distances (r) and Shrinkage Corrections (\AA) for Z-1 conformer of 1,1-DCPO

Atom pair ^c	r_a	$l_{\text{calc.}}$			$l_{\text{calc.}}$			$r_a - r_a$			$r_{h1} - r_a$			$r_e - r_a$		
		first		second		Anh		first		second		Anh				
		scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore			
C1 - C2	1.502	0.0506	ignore	0.0506	ignore	0.0536	ignore	-0.0030	ignore	-0.0005	ignore	-0.0035	ignore			
C1 - N3	2.455	0.0598	0.0598	0.0598	0.0598	0.0814	0.0622	-0.1753	-0.0013	0.0062	0.0020	0.0899	-0.0121			
C1 - C14	1.780	0.0532	0.0518	0.0703	0.0519	0.0736	0.0547	-0.2191	-0.0013	0.0016	0.0004	0.0008	-0.0078			
C1 - C15	1.780	0.0532	0.0518	0.0704	0.0519	0.0737	0.0547	-0.2197	-0.0014	0.0016	0.0004	0.0013	-0.0077			
C1 - H6	1.082	0.0757	0.0757	0.0757	0.0757	0.0760	0.0759	-0.1251	-0.0084	0.0012	0.0012	-0.0228	-0.0151			
C1 - C7	2.602	0.0677	0.0677	0.0683	0.0683	0.0864	0.0712	-0.0588	-0.0015	0.0082	0.0035	-0.0368	-0.0130			
C1 - H8	2.891	0.3582	0.1786	0.6443	0.1795	0.6579	0.1854	-0.3717	-0.0121	0.1122	0.0083	0.0519	-0.0159			
C1 - H9	2.890	0.3582	0.1785	0.6436	0.1794	0.6572	0.1853	-0.3726	-0.0121	0.1121	0.0083	0.0531	-0.0158			
C1 - H10	3.494	0.1026	0.1026	0.1029	0.1029	0.1089	0.1055	-0.0347	-0.0153	0.1256	0.0263	0.0731	-0.0075			
C1 - O11	2.644	0.0888	0.0888	0.0889	0.0889	0.1943	0.0907	-0.5175	0.0008	0.0098	0.0034	0.3320	-0.0165			
C1 - H12	3.595	0.1071	0.1071	0.1072	0.1072	0.1929	0.1085	-0.6180	-0.0083	0.0416	0.0319	0.3192	-0.0041			

【参考文献】 [1] N. Kuze, et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 1774-1786 (2015). [2] 石川ら, 第 8 回分子科学討論会(広島), 4P002 (2014 年 9 月 24 日) [3] V. A. Sipachev, *Struct. Chem.*, 2/3 167 (2000).

NO₂ ラジカルの 615-670 nm 領域の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト¹、神戸大院理²) ○笠原 俊二¹、多田 康平¹、平田 通啓²

High-resolution laser spectroscopy of NO₂ radical in the region of 615-670 nm

(Kobe Univ.) ○Shunji Kasahara, Kohei Tada, Michihiro Hirata

【序論】 二酸化窒素 (NO₂) は安定なラジカルであり代表的な窒素酸化物であるため、大気化学の視点や分子科学の視点から興味深く、数多くの研究がなされている。特に、分光学においては可視光領域に強い吸収を持つため、幅広い領域でのスペクトル観測が報告されている。この可視領域の強い吸収遷移はおもに基底状態 X^2A_1 状態から電子励起状態 A^2B_2 状態への遷移と考えられるが、観測される振電バンドは非常に複雑であることが知られ、これは、基底状態の高振動励起状態とのカップリングによると考えられている[1]。特に、高分解能分光により各回転線の超微細分裂を観測することで、超微細分裂の大きさから基底状態である 2A_1 状態の寄与が考察されている[2-5]。一方、我々は近年、硝酸ラジカル (NO₃) の可視領域における $B^2E'-X^2A_2'$ 遷移の高分解能レーザー分光を進めており[6]、その際に、NO₂ の観測も同時に行うため、NO₂ についても高分解能での観測データが蓄積しつつある。そこで、本研究では、観測された NO₂ $A-X$ 遷移の幾つかのバンドの回転構造と超微細分裂について解析を行い、超微細相互作用定数を決定することで NO₂ の相互作用に関する知見を得たので報告する。

【実験】 光源には Nd³⁺: YVO₄ レーザー (Coherent Verdi-V10) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29、色素 DCM、線幅 数 MHz) を用いた。NO₂ ガスは He ガスと共にパルスノズル(φ0.8 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー(φ1 mm)とスリット(幅1 mm)に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光とを直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた。また、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、レーザー光の絶対波数を ±0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。

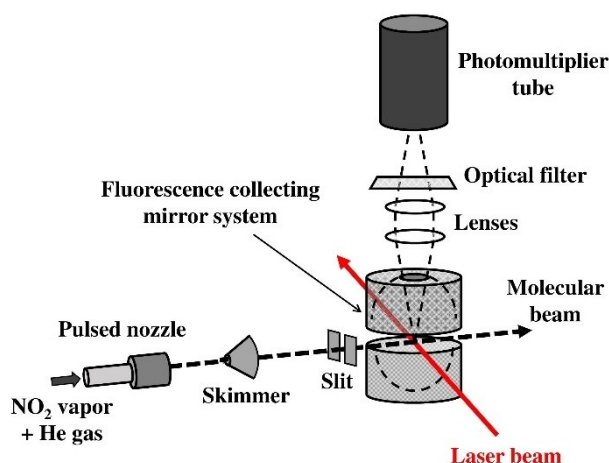


図 1. 実験配置図(真空チャンバー部分)

【結果と考察】 15000-16200 cm^{-1} の領域にある振電バンドについて回転線まで分離した高分解能系高齢期スペクトルを観測した。例として、15435 cm^{-1} 付近で観測された回転線を図 1 に示す。上段が観測された回転スペクトル、下段が Smalley らによって報告されている分子定数を用いて PGOPHER プログラムによって計算されたスペクトルである。計算のスペクトルでの回転線の分裂は微細分裂であり、観測された回転線はさらに超微細相互作用によって分裂している。このうち、 ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂をエネルギー準位のスキームとともに図 2 に示す。解析の結果、このバンドについての分子定数と超微細相互作用定数(フェルミ接触相互作用定数)を決定した。同様に、15000-16200 cm^{-1} の領域において 10 個のバンドについて観測を行い、それらの超微細相互作用定数を決定した。これまでに超微細相互作用定数が報告されている 11200-13680 cm^{-1} [2,3]、および 16790-21500 cm^{-1} [4,5]の領域に加えて、振電相互作用に関する考察を行った。

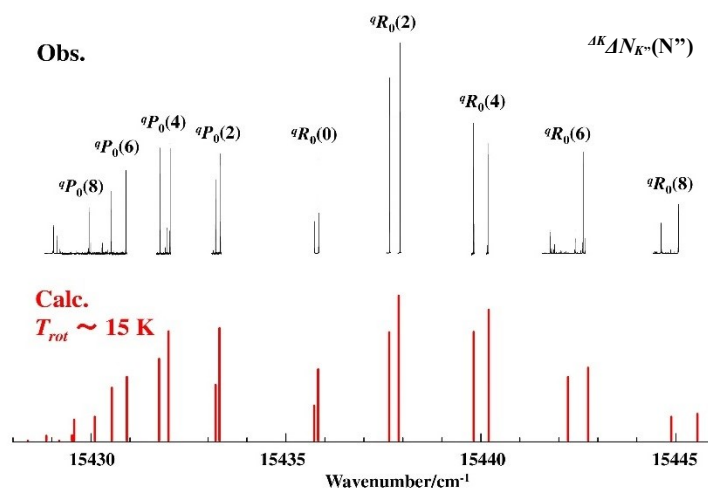


図 1. 蛍光励起スペクトル (15435 cm^{-1} バンド)

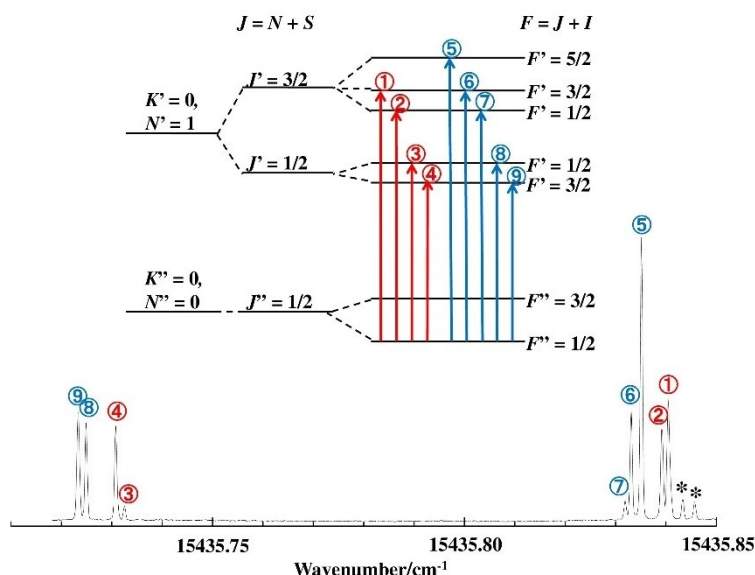


図 2. ${}^qR_0(0)$ 遷移の超微細分裂 (15435 cm^{-1} バンド)

*は他の回転線を示す。

【References】

1. R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **63**, 4977 (1975).
2. C. A. Biesheuvel, D. H.A. ter Steege, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, J. G. Snijders, and S. Stolte, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 515 (1997).
3. C. A. Biesheuvel, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, S. Stolte, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **109**, 9701 (1998).
4. G. Persch, H. J. Vedder, and W. Demtröder, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 356 (1987).
5. J. Xin, S. A. Reid, F. Santoro, and C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **115**, 8868 (2001).
6. K. Tada, W. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).