

## 2P001 レーザーアブレーション/超音速分子線を用いた包接化合物のレーザー分光

(広島大・院理) ○江幡孝之, 森島史哉, 井口佳哉

Laser spectroscopic study of gas phase inclusion complexes by laser ablation /supersonic beam method

(Hiroshima University) ○Takayuki Ebata, Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi

【序】現在, アミノ酸やペプチドなどの生体関連分子を中心にした不揮発性分子の気相条件下でのレーザー分光が盛んに行われている。これら分子は不揮発性というだけでなく, 気化温度では同時に熱分解が起きるために試料の気化としてレーザー蒸発法(レーザーアブレーション)が用いられている。一方, 我々の研究室ではこれまでホストゲスト錯体の代表であるクラウンエーテルやカリックスアレンとそれらの包接錯体の超音速ジェット/レーザー分光実験を行ってきた。カリックスアレンについては, フェノール4分子が繋がったカリックス[4]アレン(C4A, 分子量424.5)を加熱気化して超音速ジェット/レーザー分光実験に成功している<sup>1)</sup>。しかしながら, それ以上大きなC6A(分子量636.7), C8A(分子量849)は, 加熱気化すると熱分解することが分かり, これら分子および包接錯体の研究にはレーザー蒸発法(レーザーアブレーション)が必要不可欠であることが分かった。そこで本研究では, レーザーアブレーションを用いたカリックスアレンの超音速ジェット/レーザー分光実験を目的とした実験を行った。

【実験】固体粉末試料を乳鉢で擦りつぶして微粒子にし, 同じく微粒子化したカーボンブラックと混ぜた粉末を2~3MPaの圧力で押し固め直径7mm, 厚さ5mmの円柱形ペレットを作成した。ペレットをジェネラルバルブの先端に固定し回転させながら, ナノ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーあるいはピコ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの基本波(1.064 μm)をf = 500 mmのレンズでペレット表面にソフトに集光し, ペレット中の試料をレーザー蒸発させた。レーザー蒸発と同期してパルスバルブからArキャリアーガス(10気圧)を真空チャンバーに噴出し, Arと試料の混合気体を断熱膨張させ, 超音速ジェットとした。超音速ジェットは3cm後方のスキマーを通して分子線とし, 更に5cm下流で波長可変紫外レーザー光を照射し, 共鳴2光子イオン化(R2PI)でS<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>電子スペクトルを観測した。アブレーションの効率にはピコ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーのほうがナノ秒

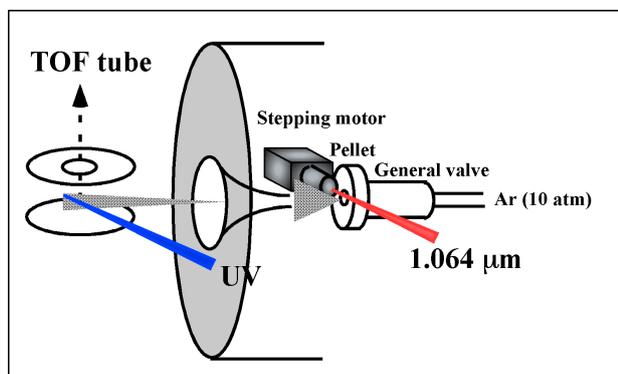


Fig. 1 Experimental setup of laser ablation/supersonic beam/laser spectroscopy

Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーよりも著しく高く通常実験では 200~300  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  程度で十分な R2PI 信号強度を得た。

【結果】まず、*L*-tyrosine (*L*-Tyr) に対して実験を行った。図 2 にレーザー蒸発/音速ジェットで生成した *L*-Tyr の R2PI スペクトルを示す。*L*-Tyr の超音速分子線レーザー分光は、これまで加熱型ノズル<sup>2)</sup>やレーザー蒸発法<sup>3)</sup>が用いられているが、最終的に藤井らのグループ<sup>3)</sup>が 12 種類のコ

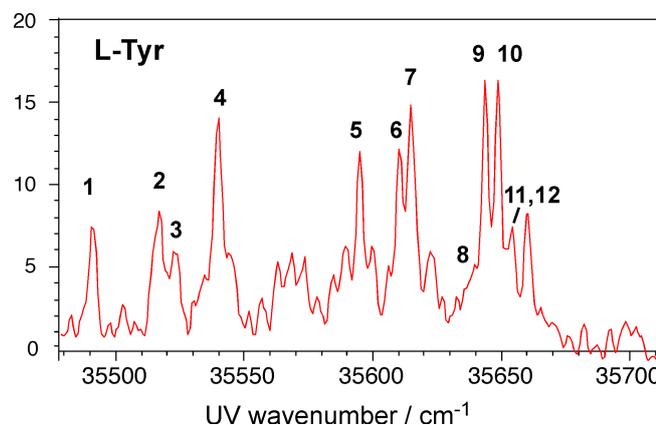


Fig. 2 R2PI spectrum of jet-cooled *L*-Tyr generated by laser ablation

ンフォマーを見出している。彼らのスペクトルと比べ、コンフォマー5 が強く現れて

いることと、コンフォマー8 のバンド強度が弱い点を除けば、我々の実験も彼らとほぼ同様な電子スペクトルを得た。次に、C4A, C6A のレーザー蒸発実験を行った。C4A では、*L*-Tyr とほぼ同じ実験条件で行えたが、C6A ではアブレーションレーザーの強度を約 2 倍程度強くする必要があった。図 3 (b),(c)にレーザー蒸発した C4A, C6A の音速ジェット冷却 R2PI スペクトルを示す。比較として、図 3 (a)に加熱気化した C4A の音速ジェット冷却 R2PI スペクトルを示す。スペクトルの s/n 比は加熱気化

した場合の方が勝っているが、レーザー蒸発を用いてもほとんどの振電バンドが再現されている。一方、C6A の場合加熱気法では熱分解するので、レーザー蒸発が唯一の方法である。実際に TOF スペクトル中は、C6A の質量ピークのみ観測され解離はしていない。C6A の電子スペクトルはまだ十分に冷却されたものは観測できていないが、(0,0)バンドが、

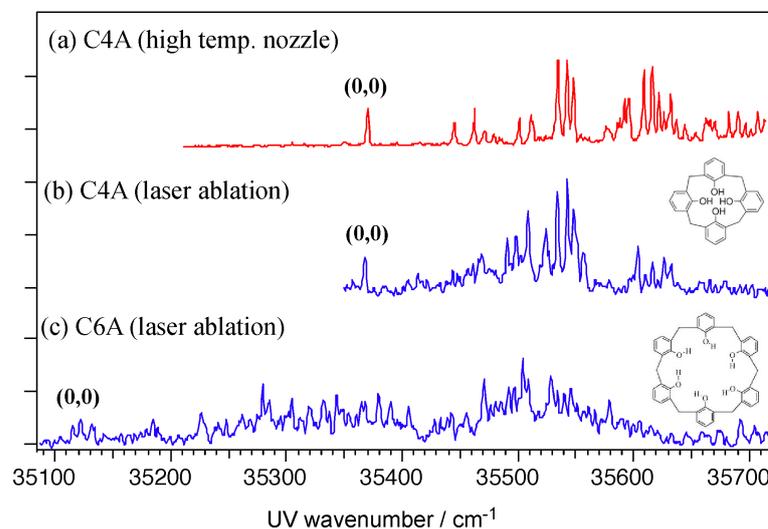


Fig. 3 R2PI spectra of jet-cooled (a)(b) C4A, and (c) C6A.

35120  $\text{cm}^{-1}$  辺りに現れており、C4A (35357  $\text{cm}^{-1}$ ) より約 230  $\text{cm}^{-1}$  ほどレッドシフトしている。複数の異性体の存在の可能性も高いので、今後条件を絞ってより質の高いスペクトルの観測と包接錯体の形成を試みる。

[References] 1) T. Ebata et al. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 141101. 2) Y. Inokuchi et al. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3209–3215. 3) Y. Shimozono et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2013, **15**, 5163.

## 2P002

### エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による アルカリ金属セロトニン錯体の気相分光

(東工大化生研<sup>1</sup>、Pacific Northwest National Laboratory<sup>2</sup>)

○佐々木裕太<sup>1</sup>、関口翼<sup>1</sup>、石内俊一<sup>1</sup>、S. Xantheas<sup>2</sup>、藤井正明<sup>1</sup>

Gas phase spectroscopy on alkali metal - serotonin complex  
by electrospray ionization / cold ion trap technique

(Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Pacific Northwest National Laboratory<sup>2</sup>)

○Yuta Sasaki<sup>1</sup>, Tsubasa sekiguchi<sup>1</sup>, Shun-Ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Sotiris Xantheas<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【序】セロトニン (sero) は神経伝達物質の一種であり、精神安定に寄与している。古来より炭酸リチウムは精神安定剤として知られており、Li<sup>+</sup>の存在でセロトニンの遊離量が増すことが知られている[1]。しかし、その作用機序は諸説紛々として未だ明らかでない。1つの仮説としてLi<sup>+</sup>とセロトニンが錯形成することで、セロトニンの再吸収が阻害される可能性がある。生体内にはNa<sup>+</sup>やK<sup>+</sup>も存在するためLi<sup>+</sup>錯体のみが特異的な構造を取る可能性があり、その構造に興味を持たれる。

Dopfer のグループは室温のプロトン付加セロトニン (sero-H<sup>+</sup>)の赤外多光子解離スペクトル及び量子化学計算から、セロトニン側鎖のアミノ基に付加したプロトンが芳香環と強い $\pi$ -H 水素結合を形成することを報告した[2]。最安定な構造は主にベンゼン環と $\pi$ -H 水素結合を形成する g-1 で、次に安定な構造は主にピロール環と $\pi$ -H 水素結合を形成した g+1 である (図 1)。OH 基の回転異性体の g-2 と g+2 も考えられるが、g-1 より約 7~9 kJ/mol 不安定である。赤外多光子解離分光はコンフォメーションを区別した分光測定ではないため、彼らの報告では、g-1 が主に存在するコンフォマーであると結論されているが、他のコンフォマーの寄与については明言されていない。一方、セロトニンのアルカリ金属イオン錯体 (sero-M<sup>+</sup>) についてはこれまで報告されていない。そこで、本研究では、エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法及び IR-UV 二重共鳴分光法を用いて、セロトニンのプロトン付加体及びアルカリ金属イオン (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) 錯体の構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】装置の概略図を図 2 に示す。エレクトロスプレーを用いて sero-H<sup>+</sup>及び sero-M<sup>+</sup>を気相中に取り出し、質量選別した後、冷却イオントラップ内に保持した。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、波長掃引した。紫外レーザー照射により生成したフラグメントイオンを検出

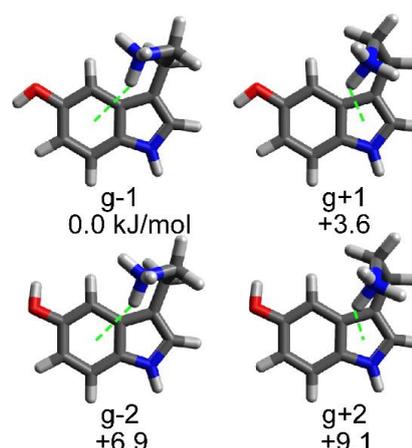


図 1. sero-H<sup>+</sup>の安定コンフォマーと相対安定化エネルギー (MP2/aug-cc-pVDZ)

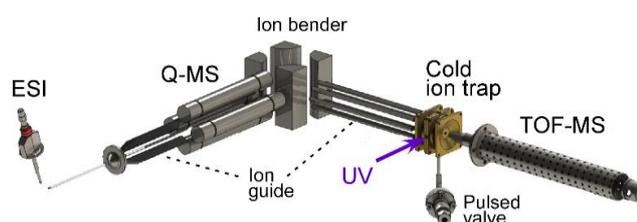


図 2. 実験装置の概略図

することで紫外光解離 (UVPD) スペクトルを測定した。複数のコンフォマーの電子遷移が UVPD スペクトル上に観測されるので、それらを区別するために UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法あるいは、IR-UV HB 分光法を用いた。UVPD スペクトルに観測された特定の異性体のバンドに紫外レーザーの波長を固定し、赤外レーザーを波長掃引することでコンフォマー選別した赤外スペクトルを測定した。

【結果・考察】 sero-H<sup>+</sup>と sero-Li<sup>+</sup>の UVPD スペクトルの測定結果を図 3 に示す。UVPD スペクトルには多数のシャープなバンドが観測されており、複数のコンフォマーが存在していると考えられる。それぞれの異性体を区別するために HB 分光を行うと、sero-H<sup>+</sup>と sero-Li<sup>+</sup>ともに 2 つのコンフォマーが共存していることが明らかになった。これらの構造を明らかにするために図 3 の矢印で示したバンドをモニターして測定した赤外スペクトル及び sero-H<sup>+</sup>の g-1 及び

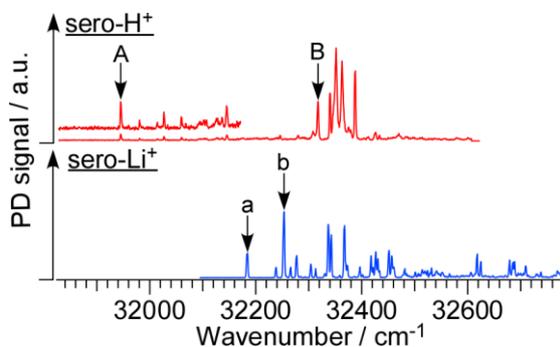


図 3. seroH<sup>+</sup>及び seroLi<sup>+</sup>の UVPD スペクトル (矢印は各コンフォマーの 0-0 バンド)

g+1 の理論赤外スペクトルを図 4 に示す。A, B に共通して観測される 3653 cm<sup>-1</sup> 及び 3507 cm<sup>-1</sup> のバンドはそれぞれ OH 伸縮及びインドール環の NH 伸縮振動と帰属できる。また、3350 cm<sup>-1</sup> 付近及び 3300 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドはそれぞれ NH<sub>2</sub> 逆対称及び対称伸縮振動と帰属できる。3070 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドはそのレッドシフトから芳香環と強いπ型水素結合を形成した NH<sup>+</sup>伸縮振動と帰属した。これにより Dopfer らが示唆していた強い NH<sup>+</sup>-π型の水素結合の存在を実証できた。また sero-H<sup>+</sup>の量子化学計算より g-1, g+1 の理論赤外スペクトルは実測をよく再現しており、他のコンフォマーはこれらよりエネルギーが 8 kJ/mol 以上高いため、今回観測されたコンフォマーは g-1, g+1 であると考えられる。

一方、sero-Li<sup>+</sup>の赤外スペクトル a, b は NH<sup>+</sup>伸縮振動が観測されないこと以外は sero-H<sup>+</sup>とほぼ同じであった。この結果より、強い水素結合を形成していた H<sup>+</sup>が Li<sup>+</sup>に置換されたと考えられる。しかし観測された赤外スペクトルからだけでは、それぞれのコンフォマーが g-1 構造か、g+1 構造かを結論づけることは困難であり、構造帰属のためには電子スペクトルの帰属も不可欠である。発表では、その結果と他のアルカリ金属イオン錯体の実験及び解析結果についても報告する予定である。

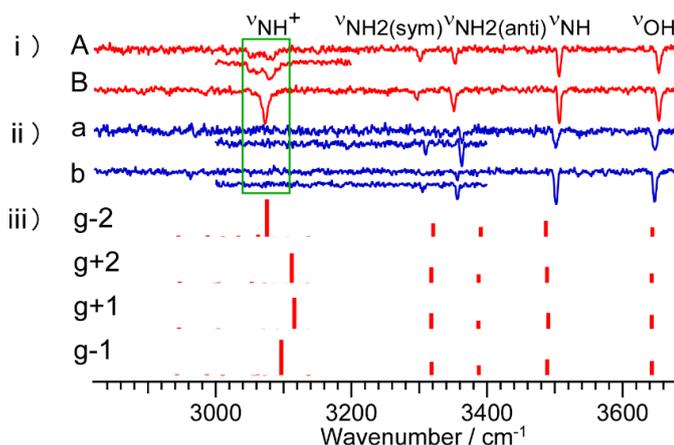


図 4. i) sero-H<sup>+</sup>, ii) sero-Li<sup>+</sup>の実測の赤外スペクトル及び iii) sero-H<sup>+</sup>の理論赤外スペクトル (MP2/aug-cc-pVDZ scaling factor: 0.965) A, a, b の下のスペクトルは高強度の赤外レーザーを用いて測定したもの

【参考文献】 [1] Schou M., *J. Affect. Disord.* **67** (2001) 21–32. [2] Lagutschekov A., et al., *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 13268-13276.

## 2P003

### イオントラップ飛行時間型質量分析法による強光子場中の $[\text{Ar-N}_2]^+$ の光解離反応

(東大院・理) ○鈴木貴裕, 歸家令果, 山内 薫

#### Photodissociation reaction of $[\text{Ar-N}_2]^+$ in intense laser fields by ion trap TOF-MS

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Takahiro Suzuki, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi

【序】強光子場によって誘起される化学反応の研究は、これまで単分子反応過程を中心に行われてきたが、これを二分子反応過程の研究へと展開させる有効な方法の一つは、質量選別された分子錯合体イオンを試料として、その分子錯合体イオン内で誘起される反応過程を調べることである。しかし、このような研究は、実験の困難さのために、当研究室が 2002 年から 2004 年にかけて報告したタンデム飛行時間型質量分析法による $[\text{aniline}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1, 2, 3$ ) [1-3], および,  $[\text{aniline}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1, 2$ ) [2] の研究に限られていた。近年、当研究室では、イオントラップ飛行時間型質量分析法によって、強光子場中での  $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$  イオンの光解離過程を調べ[4], 生成効率の低いイオン種に対しても、イオントラップを用いて質量選択的にイオンを蓄積すれば、強光子場による光解離過程を研究できることを示した。本研究では、イオントラップ飛行時間型質量分析法を分子錯合体イオンに適用することによって、強光子場によって誘起される $[\text{Ar-N}_2]^+$ イオンの分子間電荷移動反応過程を調べた。

これまでの研究から、直線状の最安定構造を持つ $[\text{Ar-N}_2]^+$  は、270 nm から 650 nm にわたる波長領域のナノ秒レーザーの弱い光によって、図 1 に示すように  $\text{Ar}^+(2\text{P}) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  へと漸近する解離性電子励起状態へと励起され、励起波長に関わらず、その約 80% が  $\text{Ar}^+ + \text{N}_2$  へと解離し、残る約 20% は電子基底状態への非断熱遷移によって分子間電荷移動反応を起こし、 $\text{Ar}^+(1\text{S}) + \text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$  へと解離することが知られている[5-6]。本研究では、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  の分子間電荷移動反応が強光子場によって如何に影響を受けるかを解明することを目的として、波長 800 nm の高強度レーザーを用いて $[\text{Ar-N}_2]^+$  の光解離実験を行い、 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  との収率比を測定した。

【実験】実験装置の概略図を図 2 に示す。 $\text{Ar}$  と  $\text{N}_2$  の 1 : 1 混合気体 (4 atm) を 5 ms 毎に 5 回噴出し、スキマーを通してイオントラップ内に導入する。混合気体の導入から約 10 ms の間、高強度レーザーパルス (800 nm,  $1.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 5 kHz) を集光照射することによって、 $\text{Ar}^+$  および  $\text{N}_2^+$  を生成する。生成したイオンをイオントラップで捕捉しながら、中性の  $\text{Ar}$  や  $\text{N}_2$  と衝突させることによって、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  を生成する。生成イオンを 3.21 s 捕捉した後に、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  以外のイオン種を

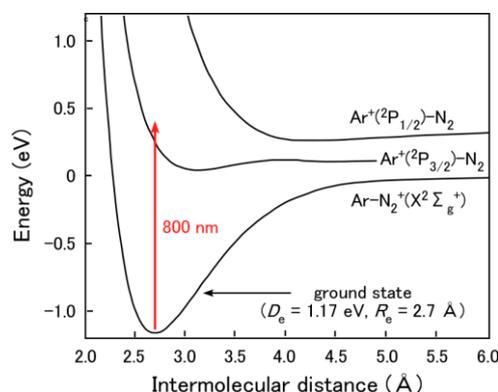


図 1.  $[\text{Ar-N}_2]^+$ イオンのポテンシャル曲線の概略図。

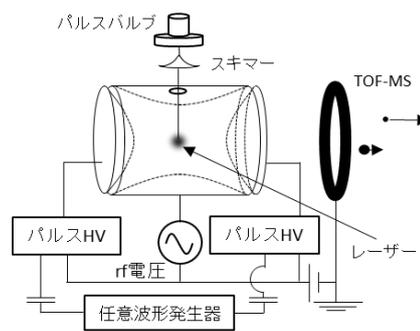


図 2. 実験装置の概略図。

SWIFT 法[7]を用いてトラップ内から排除する。そして、選択的に捕捉された $[\text{Ar-N}_2]^+$  に高強度レーザーパルス照射することによって光解離反応を誘起した後、イオントラップ内のイオンをパルス電圧で引き出し、飛行時間型質量分析法を用いて解離生成物イオンを計数法検出した。なお、レーザー光の偏光方向は TOF 軸と平行である。

【結果と考察】図 3(a)に解離光照射前のイオントラップ内のイオン種の質量スペクトルを示す。SWIFT 法によって $[\text{Ar-N}_2]^+$  のみが選択的にイオントラップ内に捕捉されていることが確認できる。図 3(b)は高強度レーザーパルス (800 nm, 40 fs,  $1.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 5 kHz) 照射後の解離生成物イオンの質量スペクトルである。 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  が解離生成物イオンとして検出されている。 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  とともに分裂したピーク構造を持っていることから、分子軸がレーザー偏光方向と平行な $[\text{Ar-N}_2]^+$  が光励起され、解離したことが分かる。ピークの分裂幅から見積もられた運動エネルギー放出量は、“ $[\text{Ar-N}_2]^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2^+$ ” と “ $[\text{Ar-N}_2]^+ \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{N}_2$ ” とともに 0.5 eV 程度であり、どちらの過程も正味として 1 光子吸収の後に解離していることが分かった。

$\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  の信号の積分強度比は  $\text{N}_2^+ : \text{Ar}^+ = 66 : 34$  であり、弱い光励起での収率比 ( $\text{N}_2^+ : \text{Ar}^+ = 20 : 80$ ) との顕著な違いが見られた。この結果は、強レーザー場によって形成された光ドレストポテンシャル (図 4) によって説明できる。すなわち、基底状態の $[\text{Ar-N}_2]^+$  が二つの一光子交差点において一光子ずつ合計で二光子吸収した後、光電荷移動を伴う一光子交差点において一光子放出した後  $\text{Ar} + \text{N}_2^+$  へと解離したものと考えられる。このことは、光ドレスト状態の生成に伴って、分子間電荷移動反応、 $\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2^+$ 、が大きく促進されたことを示している。

【謝辞】 この研究は JSPS 科研費 (18205001, 19002006, 24245003, 24750011, 26288004, 15H05696), 公益信託分子科学研究奨励森野基金, グローバル COE プログラム (理工連携による化学イノベーション), イノベーションシステム整備事業の支援を受けて行われた。

- [1] J. Watanabe, R. Itakura, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **116**, 9697 (2002).
- [2] R. Itakura, T. Asano, K. Yamanouchi, *J. Photochem. Photobiol. A* **158**, 77 (2003).
- [3] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Yasuike, K. Someda, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 208 (2004).
- [4] T. Yamazaki, Y. Watanabe, R. Kanya, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **144**, 024313 (2016).
- [5] T. F. Magnera, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 99 (1992).
- [6] R. Candori, S. Cavalli, F. Pirani, A. Volpi, D. Cappelletti, P. Tosi, D. Bassi, *J. Chem. Phys.* **115**, 8888 (2001).
- [7] S. Guan, A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **157-158**, 5 (1996).

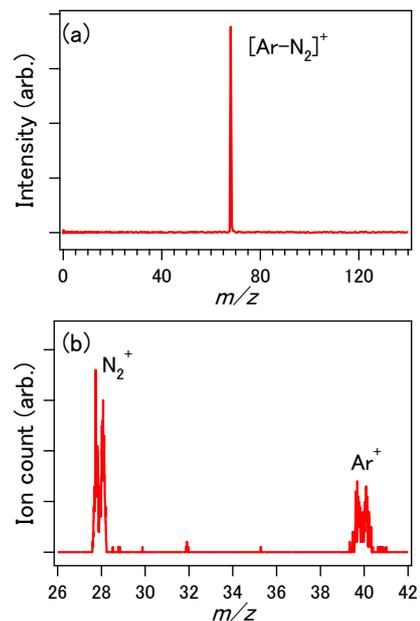


図 3. (a) 解離光照射前のイオントラップ内のイオン種の質量スペクトル. (b) 解離光照射後の解離生成物イオンの質量スペクトル.

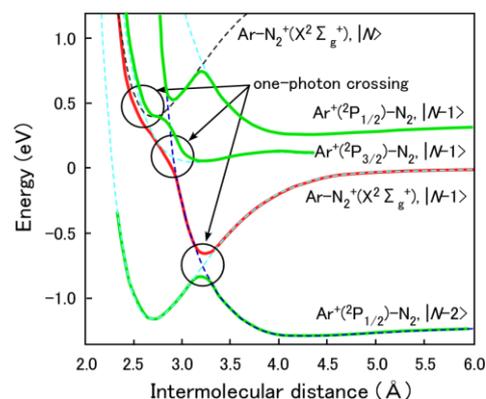


図 4.  $[\text{Ar-N}_2]^+$  イオンの光ドレストポテンシャル曲線の概略図.

2P004

プロトン付加メタノールクラスターにおける異性体分布の  
内部エネルギー依存性

(東北大院・理) ○島森 拓土, 藤井 朱鳥

**Internal Energy Dependence of Isomer Population of  
Protonated Methanol Clusters**

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii

【序】水素結合クラスターに関する研究は、その多くが最安定構造の決定を中心として行われてきた。しかしながら、クラスターには最安定構造とは異なる多数の安定構造も存在しており、氷が水へと融解するように、温度上昇にともなって最安定構造から高いエントロピーを持つ構造へと分布が推移すると考えられる。このような温度に依存したクラスターの構造変換は微視的な相転移現象とみなすことができ、近年理論と実験の両分野で強い興味を持たれている。

昨年我々はプロトン付加メタノールクラスター（以下  $H^+M_n$ ）を対象に、メッセンジャー法（不活性種の付加）を用いた内部エネルギーの段階的制御についての報告を行った[1]。  $n=5$  サイズではこれまで、高温・低温領域の極限でそれぞれ別の構造異性体のみが観測されていた。これに対し我々は、クラスターの温度（内部エネルギー）を制限するメッセンジャー（タグ）種自身を可変パラメーターとすることによりクラスターの温度を制御することを試みた。この新しい手法を用いて様々な温度領域に相当する内部エネルギーを持つクラスターを実現し、言わば相転移温度に相当する領域では2つの構造異性体が共存することを立証した。またこれにより、温度変化に対する連続的な分子間構造の変化を水素結合クラスターにおいても観測することにも成功したと言える。

一方、  $n=7$  サイズにおいては、クラスターの内部エネルギーを選択することによって3つの異なる赤外スペクトルが測定され、それらが過去に理論予測されていた3種の構造異性体に対応すると帰属した。しかしながら、それぞれの異性体の分布が理論予測されているものとは必ずしも一致しない結果となった。この原因のとして、理論予測で用いた計算レベルが不十分であることが考えられる。  $n=7$  サイズではクラスターの水素結合ネットワーク構造も複雑化し、温度を実効的に定めるクラスターとメッセンジャー種との相互作用のより正確な予測のためには分散力が考慮された高いレベルでの計算が求められる。また、メッセンジャー種の付加部位によりエネルギーが変化するため、付加可能な部位の探索を充分に行う必要がある。本研究では  $n=7$  サイズに対する理論計算の精査を改めて行い、実測スペクトルとの比較から異性体相対分布比の温度依存性を議論する。

【計算】分散力が考慮された $\omega$ B97XD/6-311++G(3df, 3pd)レベルを用いて、 $n=7$ サイズの構造異性体を対象として構造最適化および基準振動計算を行った。ここである異性体  $a$  の相対分布比  $P_a(T)$  は、計算で求められる調和振動数  $f$  を用いて以下のように求まる。

$$P_a(T) = \frac{Z_a(\beta)}{Z(\beta)} \quad ; \quad Z_a(T) = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \prod_{f=1} \frac{\exp\left(\frac{h\nu_f^a}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_f^a}{k_B T}\right)}, \quad Z(T) = \sum_a Z_a(T)$$

また、メッセンジャー法で用いるタグ分子との結合エネルギー  $D_e$  以下の内部エネルギー  $E_{\text{vib}}(T)$  を持つクラスターのみが生成しているという仮定のもとで、クラスターのとり得る有限温度 ( $T_{\text{max}}$ ) を以下のように求めた。

$$E_{\text{vib}}(T) = \sum_{f=1} \frac{h\nu_f}{\exp\left(-\frac{h\nu_f}{k_B T}\right) - 1}, \quad E_{\text{vib}}(T) = D_e \quad \text{のとき} \quad T = T_{\text{max}}$$

【結果と考察】  $n=7$  サイズでは、理論予測によって主に以下の3つの構造異性体が存在すると考えられている。ひとつは水素結合ネットワークが一次的に伸長した Linear 型 (L)、ひとつは環状ネットワーク構造から枝分かれした Cyclic tail 型 (Ct)、そして二環構造を有する Bicyclic 型 (bc) である。これらの異性体は高温領域 ( $>200$  K) では L 体、中温領域 (100~200 K) では Ct 体、そして低温領域 ( $<100$  K) では bc 体と、それぞれ異なる温度領域で優先的に生成すると予想されている。 $n=7$  サイズのスペクトルを図1に示す。我々は既報の Bare および Ar タグのスペクトルとの類似性から、 $C_6H_6$  および  $C_2H_2$  タグでは L 体、 $CS_2$  タグでは bc 体が優先的に生成していると結論した。一方、CO および  $CO_2$  タグのスペクトルは Bare および Ar タグのものと形状が異なることから、Ct 体を反映したものと考えられる。しかしながら、この帰属のもとそれぞれのクラスターの  $T_{\text{max}}$  を求めると、 $C_6H_6$  および  $C_2H_2$  タグでは 100~140 K、CO および  $CO_2$  タグでは 70~110 K と理論予測よりも過小評価された値を取り、 $CS_2$  タグでは 80 K 程度と、予想される分布と一致しない結果が得られた。講演では、分散力の考慮された計算レベルでの相対分布比の計算や、タグの結合サイトによる  $T_{\text{max}}$  の差異について議論する。

【参考文献】

[1] 島森、藤井、第9回分子科学討論会、1A18

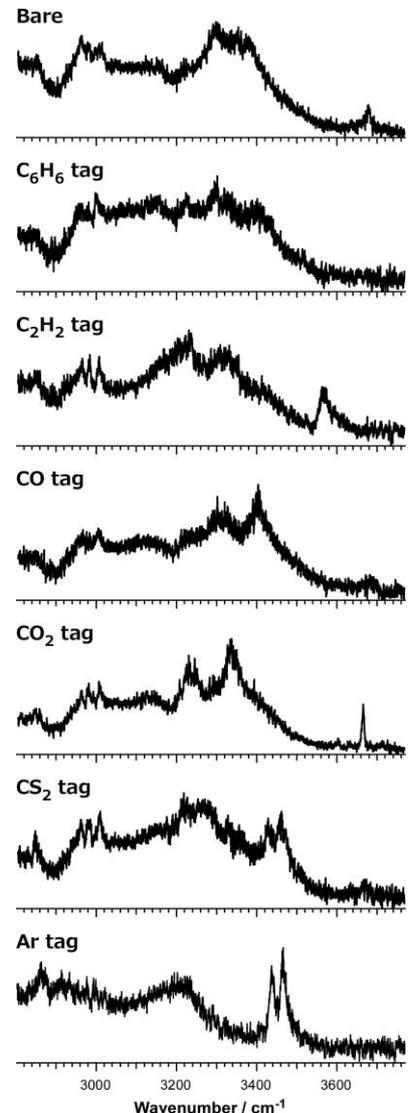


図1.  $H^+M_7$ ,  $H^+M_7-X$  ( $X: C_6H_6, C_2H_2, CS_2, CO, CO_2, Ar$ )の赤外スペクトル

## 2P005

### プロトン付加アルコールクラスターの構造決定における 水素結合とアルキル基間相互作用の競合

(東北大院・理<sup>1</sup>, 原子・分子科学研究所<sup>2</sup>) ○菅原 夏子<sup>1</sup>, Jer-Lai Kuo<sup>2</sup>, 藤井 朱鳥<sup>1</sup>

### Competition between hydrogen bonds and alkyl-alkyl interactions in intermolecular structures of H<sup>+</sup>(alcohol)<sub>n</sub> clusters

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan<sup>2</sup>)

○Natsuko Sugawara<sup>1</sup>, Jer-Lai Kuo<sup>2</sup>, Asuka Fujii<sup>1</sup>

【序】分子間相互作用は化学的な環境に応じて様々な名称で呼ばれるが、その物理的な起源は3種の遠距離相互作用と2種の近距離相互作用の組み合わせに帰着する。その一例としてアルキル鎖間に働く相互作用を考えると、その主要な内訳は分散力(dispersion)と交換反発(exchange repulsion)になる。アルキル鎖長が長いほど、

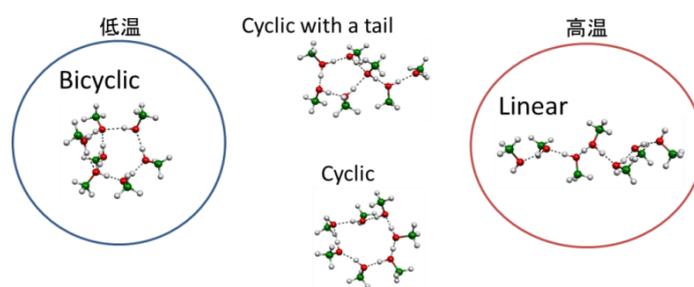


図1 H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>7</sub>の4つの構造異性体

分散力の高まりにより相互作用エネルギーは大きくなり、互いに強く引き合うことがMP2計算により示されているが<sup>[1]</sup>、これは長鎖アルカンの熱力学的諸量に反映されていることが容易に理解できる。

図1にプロトン付加メタノール7量体 H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>7</sub>の取りうる4種類の基本的な異性体構造を示す。このクラスターは、低温では最安定構造である Bicyclic 構造を取り、高温ではエントロピー的に有利な Linear 構造に変化することが知られている<sup>[2]</sup>。これらの構造とその温度依存性は水素結合のみを考慮して説明されてきた。しかしアルコール分子のアルキル鎖が長くなるにつれ、アルキル鎖同士に働く分散力や立体反発の影響が大きくなり、水素結合と競合することが予想される。そこで本研究では、様々なアルキル鎖長のアルコールクラスターの赤外スペクトルを測定し、異性体構造変化の検討を行った。

【実験】H<sup>+</sup>(alcohol)<sub>n</sub>クラスターは、試料を含む Ar(5%)+He キャリアガス(45-70 atm)のジェット噴出に対し電子銃を照射して生成させた。試料として、ethanol、1-propanol、1-butanol、1-pentanol、2-propanol、tert-butanol の6種類のアルコールを用いた。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象クラスターのみを質量選別し、続くイオンガイド中で赤外光(2800-3800 cm<sup>-1</sup>)を照射した。赤外光の吸収によって生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら入射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2に、今回測定した各種 H<sup>+</sup>(alcohol)<sub>7</sub>のスペクトルを示す。やや高温(~200 K)である bare クラスターのスペクトルにおいて、3700 cm<sup>-1</sup>付近に自由 OH 振動バンド、3000-3600 cm<sup>-1</sup>には水素結合 OH のブロードなバンドが観測された。3000 cm<sup>-1</sup>付近の鋭いピークは CH 振動バンドである。低温(<~100 K)の Ar-tagged スペクトルには 3400 cm<sup>-1</sup>に double acceptor OH バンドが観測され、環構造の存在を示している。また、bicyclic 構造には自由 OH を持たないという特徴がある。

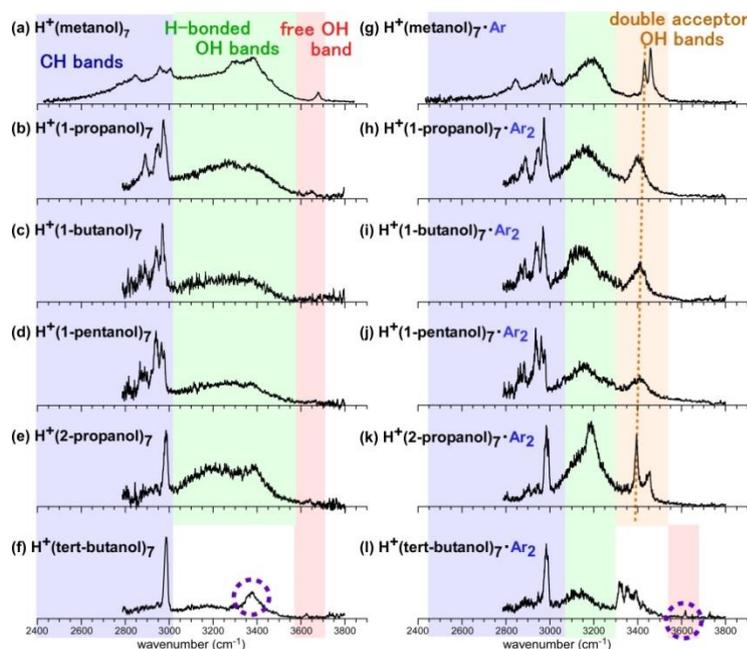


図2 プロトン付加アルコール7量体の赤外スペクトル  
(左) bare クラスタ (右) Ar tagged クラスタ

スペクトルの特徴と量子化学計算から、直鎖アルコールにおいては、アルキル基を伸長してもその相互作用による水素結合構造の変化はなく、高温の(a)-(d)は linear 構造、低温の(g)-(j)は bicyclic 構造を形成していることが分かった。また、分岐アルキル基を持つ 2-propanol (e)(k)も同様の構造をとることが示唆された。

一方、図2最下部(f)(l)に示した分岐アルキル基を持つ  $H^+(tert\text{-butanol})_7$  ではスペクトルの特徴が大きく異なる。Ar-tagged スペクトルには  $3618\text{cm}^{-1}$  に自由 OH バンドが出現し、bicyclic 構造を取らないことがわかる。また、bare クラスタの自由 OH バンドとの振動

数差は  $\sim 11\text{cm}^{-1}$  で、これは Ar 付加の影響とするには大きい。このことから、両者は異なる構造をとると示唆される。更に、(f)(l)いずれにも  $3400\text{cm}^{-1}$  付近にバンドが存在するが、量子化学計算との比較から最終的に両者は異なる構造によるものと帰属された。すなわち、低温の  $H^+(tert\text{-butanol})_7$  は嵩高いアルキル基間の立体障害が大きい bicyclic 構造を避けて cyclic 構造を、高温の  $H^+(tert\text{-butanol})_7$  は linear 構造を主に形成していると決定した。

以上の実験から、2種の分岐アルキル基を持つアルコールのクラスタ構造について、大きく異なった結果が得られた。アルキル基の嵩高さを示す指標としては、A-value が挙げられる。1置換 cyclohexane の2つの椅子型構造 (エクアトリアル、アキシアル型) は、環反転により舟形構造を経由して互いに異性化する。このとき、嵩高い置換基は立体配座の安定性に影響を与え、エクアトリアル型がより安定になる。この2つの椅子型構造の自由エネルギー差を A-value と呼び、tert-butyl 基は 2-propyl 基よりも2倍近く大きな値を持つ<sup>[3]</sup>。このことから、tert-butyl 基は 2-propyl 基に比して非常に立体反発が大きく、水素結合との実効的な競合が起きたと考えられる。

クラスタの安定構造に影響を与える因子として、アルキル鎖間の相互作用以外にも、アルキル鎖長の変化による電子的効果として、水素結合強度自身が変化する可能性が考えられる。そこでアルキル鎖長と水素結合強度の関係を調べるために、中性アルコールの二量体の量子化学計算を行った。更に  $\omega\text{B97X-D}$  と B3LYP の2つの汎関数での計算結果を比較することで、分散力がクラスタの安定構造に与える影響を見積もった。基底関数にはいずれも 6-311+g(d,p)を用い、BSSE補正を行った。この計算から、嵩高いアルキル鎖をもつ  $(2\text{-propanol})_2$  と  $(tert\text{-butanol})_2$  では、水素結合の強さ自身にはほとんど差がないことがわかった。

当日の発表では実験から得られたスペクトルと量子化学計算の結果についてより詳細に議論する。

[1] S. Tsuzuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 114304 (2006). [2] T. Hamashima, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 101–107(2013).

[3] *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, p. 696 (1993).

## ジオールのイオン化誘起分子内プロトン移動反応に関する赤外分光研究

(東北大院・理) ○松浦 歩、松田 欣之、神山 貴大、藤井 朱鳥

## Infrared spectroscopic study on ionization-induced intramolecular proton-transfer reaction in ethylene glycol and 1,3-propanediol

(Graduate School of Science, Tohoku University) ○Ayumu Matsuura, Yoshiyuki Matsuda, Takahiro Kamiyama, Asuka Fujii

【序論】近年真空紫外光イオン化検出赤外分光法の開発により、不安定なラジカル正イオンやクラスター正イオンの振動分光研究が可能になった。[1] その結果、メタノールやアンモニアなどのプロトン性分子のクラスターのイオン化において、水素結合性官能基間で直ちに分子間プロトン移動が起こることが明らかになった。[1] この結果は糖やポリオールなど、分子内に複数の水酸基を持つ分子のイオン化において、分子内でプロトン移動が起こる可能性を示唆する。一方、アミンやエーテルのイオン化においては、CH 結合からのプロトン移動やCH のプロトン供与性の増大を示す赤外分光結果も得られている。[2, 3] 以上の結果から、正イオン状態において、OH やNH などの元来のプロトン性官能基と中性では非プロトン性であったCH のどちらのプロトン供与性が大きいのか疑問が生じる。

本研究では、分子内に二つの水酸基と複数のCH 結合を持つエチレングリコールと1,3-プロパンジオール(以下、プロパンジオール)を対象に、イオン化過程における分子内プロトン移動反応の理解を目的として、赤外分光実験と量子化学計算を行った。イオン化によって生成したジオール正イオンの構造およびイオン化過程における異性化反応経路について議論する。

【実験と計算】超音速ジェット中の中性のジオール分子を118 nmの真空紫外光照射によりイオン化し、生成イオンを飛行時間型質量分析計により観測した。真空紫外光と同軸に赤外光を入射し、イオン量の変化の測定から赤外解離スペクトルを観測した。2つの光の相対入射時間を変えることによって、イオン化の前後の中性分子と正イオンのスペクトルをそれぞれ観測することができる。構造最適化および振動計算にはGaussian 09を、異性化反応経路の探索にはGRRM法[4]を用いた。

【結果と考察】図1に、118 nm光イオン化により観測された(a)エチレングリコール正イオンと(b)プロパンジオール正イオンの質量スペクトルを示す。

エチレングリコール正イオンの質量スペクトルでは親イオン( $m/z=62$ )の信号が強い強度で観測され、イオン化においてエチレングリコールはほとんど解離していないことが分かる。一方、プロパンジオール正イオンの質量スペクトルにおいては、親イオン ( $m/z=76$ )の信号強度

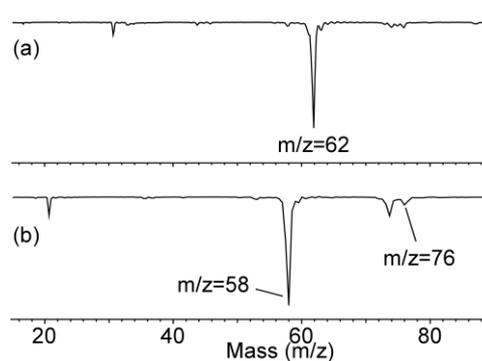


図1 エチレングリコール正イオン(a)と1,3-プロパンジオール正イオン(b)の質量スペクトル

は非常に弱く、水分子の脱離に相当する質量のフラグメントイオン( $m/z=58$ )が強く観測された。これは、プロパンジオールのイオン化過程において、分子内でプロトン移動が起こり、水分子が生成していることを示唆している。

図2にエチレングリコール正イオンの赤外スペクトルとその最適化構造であるビニルアルコール型とプロトン移動型についての基準振動計算の結果を示す。計算はwB97X-D/6-311++G(3df, 3pd)レベルで行い、対応する構造は図3に示した。ビニルアルコール型が最安定構造であり、CHからOHへのプロトン移動が起きて生じた水分子が他方のOH基へと移動して水素結合した構造である。プロトン移動型は、OH基間でプロトンが移動した構造である。実測のスペクトルには、 $3600\text{ cm}^{-1}$ の自由OH伸縮振動と $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近の複数のCH伸縮振動とともに、 $3200\text{ cm}^{-1}$ から低波数側にかけて広がるブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、強く水素結合したOH基の伸縮振動に帰属される。 $3600\text{ cm}^{-1}$ のバンドは、非対称的な形をしているので、2つ以上のバンドが重なっていると考えられる。以上のスペクトルの特徴により、エネルギー的にも大きく安定なビニルアルコール型の構造の形成が示唆される。

現在エチレングリコールのイオン化における異性化反応経路を探索中である。また同様にプロパンジオールについても赤外分光を行っている。講演では、エチレングリコール正イオンとプロパンジオール正イオンの構造および異性化反応経路について、赤外分光と理論計算の結果を併せて議論を行う。

## 参考文献

- [1] Y. Matsuda *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1279 (2009).
- [2] Y. Matsuda *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 9619 (2014).
- [3] Y. Matsuda *et al.* J. Phys. Chem. A, **119**, 4885 (2015).
- [4] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., **384**, 277 (2004).

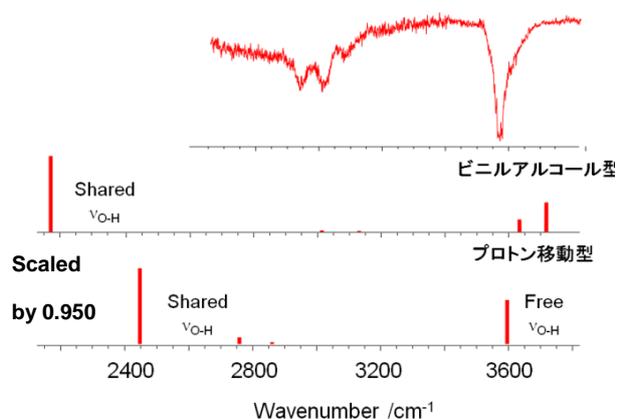


図2 エチレングリコール正イオンの赤外スペクトルと図3に示す最適化構造についての基準振動計算の結果。

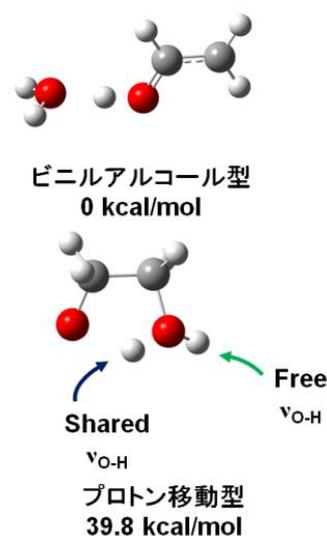


図4 wB97X-D/6-311++G(3df, 3pd)レベルで最適化されたビニルアルコール型とプロトン移動型の構造

## 2P007

直線二段反射型質量分析計を用いた

Mg<sup>+</sup>Ar および Ca<sup>+</sup>Ar 錯体イオンの紫外光解離画像観測

(東北大院理) ○中島祐司、奥津賢一、藤本圭太、中野元善、大下慶次郎、美齊津文典

### Ion imaging study of photofragments from Mg<sup>+</sup>Ar and Ca<sup>+</sup>Ar complex ions using double linear reflectron mass spectrometers

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Yuji Nakashima, Kenichi Okutsu, Keita Fujimoto, Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】放出粒子の速度分布と角度分布を同時に測定できる利点から、画像観測法は光解離反応の動力学や光電子分光の研究に広く適用されている。光解離反応の画像観測実験は中性分子を対象とした研究が盛んであるが、我々は質量選別されたクラスターイオンの光解離反応過程を観測するために、反射型飛行時間質量分析計と位置敏感型検出器を組み合わせた画像観測装置で実験を行ってきた[1]。近年では、より分解能の高い画像を得るために、直線二段反射型質量分析計を用いた観測装置を開発している。Fig. 1 に装置の模式図を示す。質量分析計の電極電位はすべてパルス制御されている。生成したクラスターイオンは加速されて左方から二段反射領域に入射される。1st reflectron では親イオンを質量選別し、2nd reflectron では解離イオンを質量分析する。この質量分析計に位置敏感型検出器を組み合わせて画像観測を行う。また 2nd reflectron における静電レンズ効果によって velocity map imaging を達成し、観測画像の分解能が向上するように設計されている。本研究では、錯体イオン Mg<sup>+</sup>Ar と Ca<sup>+</sup>Ar の光解離画像観測を行い、この装置の較正実験を行った。

【実験】親イオン M<sup>+</sup>Ar (M = Mg, Ca) を含む錯体イオン M<sup>+</sup>Ar<sub>n</sub> をレーザー蒸発法と超音速ジェット法により生成し、飛行時間質量分析計へと導入した。

Wiley-McLaren 型加速電極で加速した後、1st reflectron で親イオン M<sup>+</sup>Ar を反射して質量選別した。2つの反射電極の中央で直線偏光の光解離レーザー (Mg<sup>+</sup>Ar: 266 nm, Ca<sup>+</sup>Ar: 355 nm) を M<sup>+</sup>Ar に照射した。生成した解離イオン M<sup>+</sup>を 2nd reflectron で反射して質量分析し、最終的に蛍光面付マイクロチャンネルプレートで検出した。蛍光面から放出される蛍光を CCD カメラで観測して画像を得た。

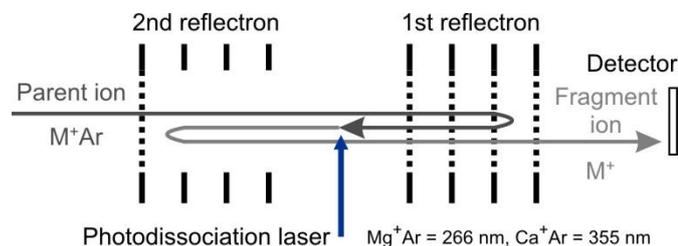


Fig. 1 Schematic view of imaging apparatus.

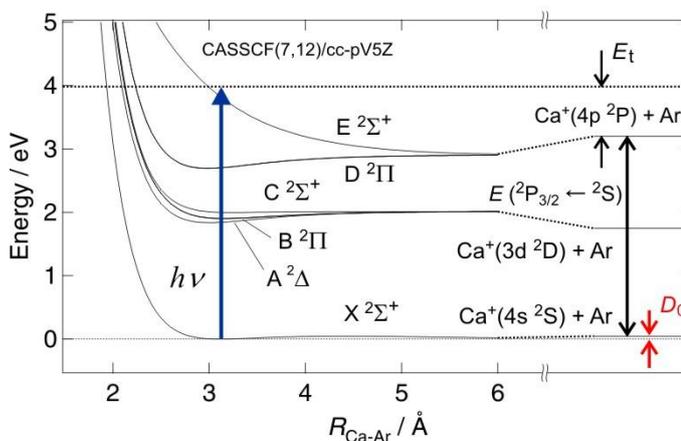


Fig. 2 Potential energy curves of Ca<sup>+</sup>Ar.

【結果と考察】266 nm 励起による  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  の光解離はこれまでに多く研究されている[1]。  $\text{Mg}^+$  の  $3p_z \leftarrow 3s$  ( $z$  は結合軸方向) の 1 電子励起に局在化した電子遷移  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  が起き、  $B$  状態の斥力的なポテンシャルで解離が進行し、  $\text{Mg}^+(3p^2P_{3/2}) + \text{Ar}(^1S)$  を生成することが知られている。一方、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  について、量子化学計算(CASSCF(7,12)/cc-pV5Z)により得られたポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  の 355 nm を用いた光励起では、  $\text{Ca}^+$  の  $4p_z \leftarrow 4s$  の 1 電子励起に局在化した  $E^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$  の電子遷移が起き、  $\text{Ca}^+(4p^2P_{3/2}) + \text{Ar}(^1S)$  の解離反応が起きると予想される。

Fig.3 に、解離光の偏光方向( $E$ )と分子線の進行方向( $Z$ )が垂直な条件( $E \perp Z$ )における解離イオン  $\text{Mg}^+$  (Fig. 3a) と  $\text{Ca}^+$  (Figs. 3b, 3c) の観測画像を示す。いずれも解離イオンの位置分布が上下に分裂している。電子遷移の確率は、遷移双極子モーメント  $\mu$  と電場の偏光方向  $E$  が平行に近いほど大きくなる。また  $\Sigma \leftarrow \Sigma$  間の電子遷移(平行遷移)の  $\mu$  は結合軸に平行である。したがって  $E$  と平行に配向した親イオンが選択的に励起されて、結合軸方向に沿って解離し、上下に分裂した分布になったと説明できる。さらに  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  の画像観測では、Wiley-McLaren 型加速電極の電場勾配を、高質量分解能の space focusing 条件よりも小さくして親イオンの速度分布幅を抑えることによって、画像の高分解能化を試みた(Fig. 3c)。この試みにより光解離領域内の親イオンの  $Z$  軸方向の速度分布幅が抑えられることを、親イオンの軌跡計算からも確認した。解離イオンの反跳速度は画像中心からの距離に対応しており、その速度分解能  $\Delta v/v$  は space focusing の条件の画像(Fig. 3b)では 0.558 であったが、親イオンの速度分布幅を抑えた条件の画像(Fig. 3c)では  $\Delta v/v = 0.345$  に向上した ( $v$  は速度分布をガウス関数で近似した際の最確値、 $\Delta v$  は FWHM)。

観測画像を解析して解離イオンの放出分布の断層像を得た。この断層像より解離イオンの速度分布と角度分布を求めた。その結果、解離における全運動エネルギー放出  $E_t$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  で  $482 \pm 220 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3a)、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $1390 \pm 430 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3c) と決定された。一方、基底状態における結合エネルギー  $D_0$  を用いて、  $E_t$  は  $E_t = h\nu - E(^2P_{3/2} \leftarrow ^2S) - D_0$  の式で求められる。ここで  $h\nu$  は励起エネルギー、  $E(^2P_{3/2} \leftarrow ^2S)$  は  $\text{M}^+$  の  $^2P_{3/2} \leftarrow ^2S$  の遷移エネルギーである。  $D_0$  として分光実験の文献値[2,3]を用いると、  $E_t$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  で  $593 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ 、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $2003 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$  になると予想される。  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  における値は本研究での実測値と誤差の範囲内で一致した。  $\text{M}^+$  の最確反跳速度における異方性パラメータ  $\beta$  は  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  では  $1.06 \pm 0.17$ 、  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  で  $1.70 \pm 0.21$  と求められたが、いずれも平行遷移から予想される  $\beta = 2$  の値から小さくなっている。この差は、  $E_t$  の大きさと解離以前に親イオンがもっている回転運動から議論することができると考えられる。

[1] H. Hoshino et al., *Chem. Phys. Lett.* **630**, 111 (2015), and references therein.

[2] S. Massick and W. H. Breckenridge, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 465 (1996).

[3] J. G. Kaup and W. H. Breckenridge, *J. Chem. Phys.* **107**, 4451 (1997).

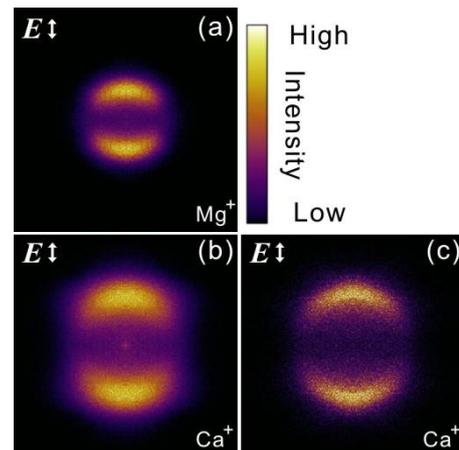


Fig. 3 Observed images of photofragments (a)  $\text{Mg}^+$  from  $\text{Mg}^+\text{Ar}$  and (b,c)  $\text{Ca}^+$  from  $\text{Ca}^+\text{Ar}$  in  $E \perp Z$  condition. Only (c) was obtained without space focusing conditions in the acceleration electrodes.

## CH 伸縮振動領域の非調和振動解析による ベンジルメチルエーテルのコンフォメーションの研究

(福岡大院・理<sup>1</sup>, 理研・杉田理論分子科学<sup>2</sup>)

○西園 晃平<sup>1</sup>, 山田 勇治<sup>1</sup>, 仁部 芳則<sup>1</sup>, 八木 清<sup>2</sup>

### Study on the conformation of benzyl methyl ether with the anharmonic vibrational analysis of the CH stretching vibration region

(Fukuoka Univ.<sup>1</sup>, RIKEN<sup>2</sup>) ○Kohei Nishizono<sup>1</sup>, Yuji Yamada<sup>1</sup>, Yoshinori Nibu<sup>1</sup>, Kiyoshi Yagi<sup>2</sup>

**[序]** 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 $\cdots\pi$ 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、ベンジルメチルエーテル(BME)を対象とした。これまで当研究室では、超音速ジェット中の冷却された BME 単量体

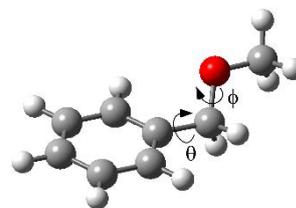


Fig.1 : BME の 2 つの二面角

について、レーザー誘起蛍光(LIF)法及び UV-UV ホールバーニング分光法を用いて電子スペクトルを測定した。その結果、Fig.1 に示した二つの二面角( $\theta$ ,  $\phi$ )に関して Fig.2 に示すような 3 つの配座異性体が存在することを明らかにし、二面

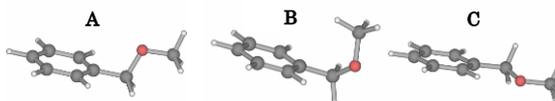


Fig.2 : BME の 3 つの配座異性体

角  $\phi$  に関して *gauche* 体だけではなく *trans* 体も局所安定構造として存在することが分かった。しかし、CH 伸縮振動領域における赤外スペクトルの解析からはメチル基内部回転やフェルミ共鳴などに起因する複雑な振動構造が観測され、異性体の決定的な帰属を行うことが出来なかった[1]。

昨年、我々はこの問題を解決するため、BME の末端部分であるメチル基を重水素置換し、振動スペクトルの簡略化をはかった[2]。BME の重水素置換体(BME-d<sub>3</sub>)に蛍光検出赤外分光(FDIR)法を適用し CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、無置換体(BME-d<sub>0</sub>)との比較から振動バンドの帰属を試みた。Fig.3 に示すように、重水素置換による BME-d<sub>0</sub> の振動バンドの一部が消失することを確認し、振動スペクトルを簡略化することができた。しかし、量子化学計算による調和振動解析との比較からはやはり詳しい帰属に至ることは出来なかった。その原因として、CH 伸縮振動領域ではモード間の非調和カップリングが強く作用するため、BME-d<sub>3</sub>においても基準振動に加えて非調和性による複雑な振動構造が出現したことが原因であると考えられる。

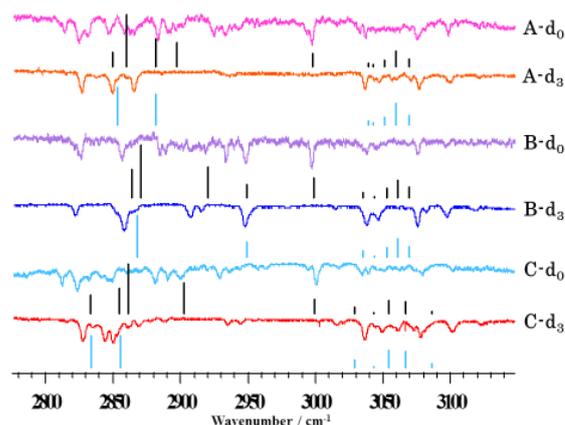


Fig.3 : BME-d<sub>0</sub> と BME-d<sub>3</sub> 単量体(A-C)の CH 伸縮振動領域における FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは Fig.2 で示した構造における振動スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))

そこで本研究では、単量体構造の帰属を確かめるために非調和振動解析を行い、非調和性まで

考慮した CH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを計算した。

**【手法】** 試料の BME を背圧約 3 atm の He 気体と共に超音速ジェットとして噴出し、波長可変の紫外光を照射し、電子遷移による蛍光を検出することで 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を波長掃引することで FDIR スペクトルを測定した。BME-d<sub>3</sub> 単量体の 3 つの配座異性体に対して、八木らが開発した非調和振動解析ソフト SINDO を用いて解析を行った[3]。この手法は量子化学計算により非調和ポテンシャルエネルギー曲面を求め、基準振動座標の 4 次の項まで考慮したポテンシャル (QFF: Quartic Force Field) を生成した。生成したポテンシャルに対し、状態間の相互作用の弱い場合には摂動的に扱い、強い場合には配置間相互作用で扱う擬縮退摂動理論 (QDPT) を振動計算に取り入れた振動擬縮退摂動理論 (VQDPT: Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory) を適用し、振動状態を計算した[4]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は 2 つの計算レベル ( $\omega$ B97x-D, B3LYP) と基底関数として 6-311++G(d,p) を使用した。

**【結果と考察】** Fig.4 に BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと  $\omega$ B97x-D 汎関数で得られた 異性体 A~C の非調和振動計算との比較を示す。異性体 B に対し、メチレン基由来の振動が予想される 2800cm<sup>-1</sup>~2950cm<sup>-1</sup> 領域において、3 体項まで考慮した非調和計算が実測スペクトルのバンド強度及び振動パターンをよく再現している。全ての異性体の実測スペクトルではフェニル基の振動パターンがほぼ同じ様相を示すのに対して、非調和振動解析では大きく異性体に依存する。この原因については現在検討中である。Fig.5 に B3LYP 汎関数で得られた非調和振動解析との比較を示す。CH 伸縮振動領域における非調和振動解析は Fig.4 に示した  $\omega$ B97x-D 汎関数による非調和振動計算に比べ再現性が悪く、この系のポテンシャル作成には不向きな汎関数であると考えられる。現在行っている解析を含め、より詳しい帰属については本討論会にて述べる。

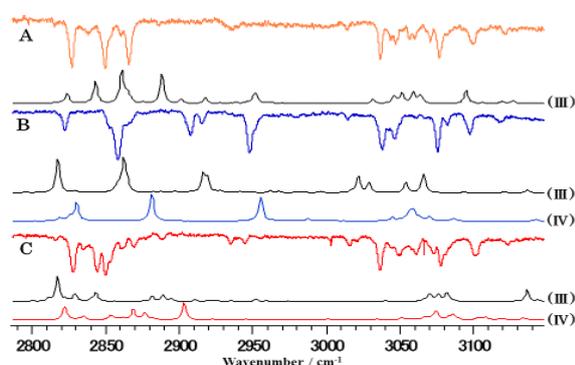


Fig.4 : CH 伸縮振動領域における BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと非調和振動計算の比較。図中の(Ⅲ)は 3 体項、(Ⅳ)は 4 体項までを考慮した計算スペクトル( $\omega$ B97x-D/6-311++G(d,p))

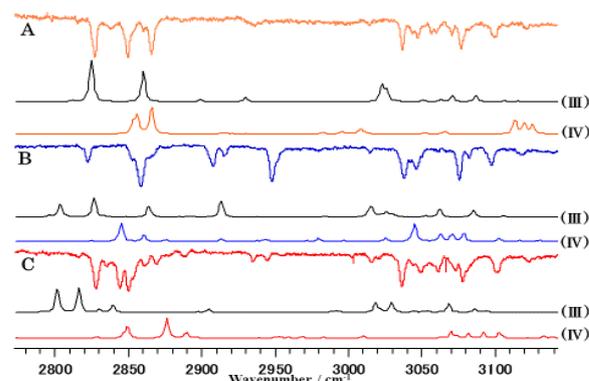


Fig.5 : CH 伸縮振動領域における BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと非調和振動計算の比較。図中の(Ⅲ)は 3 体項、(Ⅳ)は 4 体項までを考慮した計算スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))

#### 【参考文献】

- [1] 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則 第 6 回分子科学討論会 2012(東京) 2P019
- [2] 西菌晃平, 山田勇治, 仁部芳則 第 9 回分子科学討論会 2015(東京) 4P002
- [3] K. Yagi, SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo).
- [4] K. Yagi, et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 1781 (2008)

温度制御したフェノール-メタノール  
水素結合クラスターカチオンの光解離分光

○加藤凌太<sup>1</sup>・来栖 諄<sup>1</sup>・笠原康利<sup>2</sup>・石川春樹<sup>2</sup>  
(北里大院理<sup>1</sup>・北里大理<sup>2</sup>)

Photodissociation spectroscopy of temperature-controlled phenol-  
methanol hydrogen-bonded cluster cations

○Ryota Kato, Itaru Kurusu, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa  
(Kitasato Univ.)

【序】凝集系の微視的モデルである気相分子クラスターの分光実験により、様々な系の微視的水素結合構造が決定されてきた。現在では赤外分光の発展により水和構造の決定が可能となり、微視的水和構造の温度効果の研究が進められるようになってきた。当研究室においても温度可変イオントラップ分光装置<sup>1)</sup>を用いた温度制御した水和フェノールカチオンの光解離分光実験を行っている<sup>2)</sup>。本研究では水素結合部位が制限され、水とは異なる水素結合ネットワーク構造を構築すると予想されるメタノールの水素結合構造に着目し、フェノールカチオン-メタノールクラスター ( $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$ ) を対象に光解離分光実験及び量子化学計算を行い、その水素結合構造に対する温度効果について議論することとした。

【実験】Figure 1 に本実験で用いた温度可変イオントラップ分光装置の模式図を示した。測定対象となる  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  は PhOH, MeOH を含んだ He ガスをパルスノズルから真空中に噴射し、ノズル直下でイオン化光を照射することで得た。生成したイオンのうち、目的のサイズのクラスターを初段の四重極質量選別器(QMS1)により質量選別した後、温度可変 22 極イオントラップで捕捉し、温度制御された He と多重衝突させることで温度制御を行った。温度制御の後、クラスターに紫外光を照射し、生じた解離フラグメントを二段目の四重極質量選別器(QMS2)で選別、検出した。フラグメントイオンをモニターしながら、紫外光の波長を掃引することで光解離スペクトルを得た。

また  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  ( $n=2, 3$ ) について、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,P)}$  レベルの密度汎関数法による構造最適化および振動数解析を行った。

【結果と考察】本研究では、温度が高い条件として生成後温度制御をしない条件と、温度可変イ

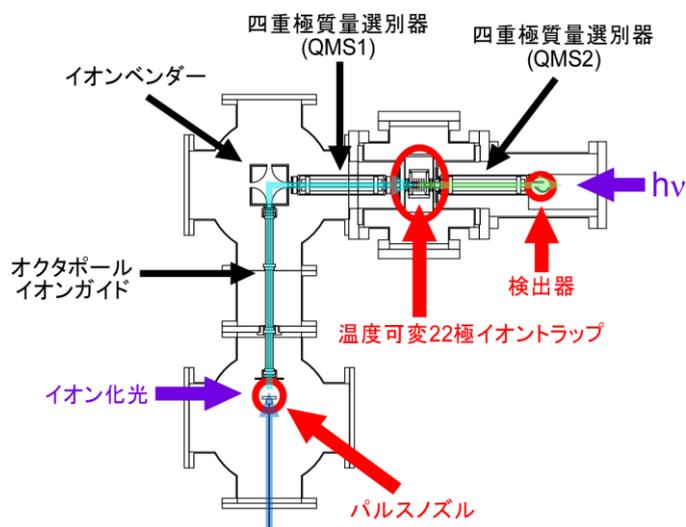


Figure 1 実験装置図

オントラップを用いて冷却した条件で  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  ( $n=1-3$ ) の光解離スペクトルを測定した。いずれのクラスターについても  $\text{PhOH}^+$  を解離フラグメントとして検出し、温度可変イオントラップ内に捕捉する時間は温度制御に十分な 5 ms とした。Figure 2 にその結果を示した。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})]^+$  ではブロードなスペクトルが得られた。過去の文献<sup>3)</sup>との比較より、これはフェノールカチオンの吸収であると考えられる。 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  のスペクトルは、25250  $\text{cm}^{-1}$  付近にやや幅の広いバンドが現れた。これはクラスター内でフェノールカチオンからメタノールへのプロトン移動が起き、フェノキシラジカルの 0-0 バンドに対応する吸収が現れたものである。Figure 3(a) に示した量子化学計算による最安定構造はフェノールカチオン型であるのに対し、実測のスペクトルがフェノキシラジカルの存在を示していることから、このクラスターは Shared-proton 型であると考えられる。また、冷却してもほとんど変化が見られなかった。

一方  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  では、冷却によって非常にシャープなバンドが現れ、明確なスペクトルの温度依存性が観測された。その 0-0 バンドは温度制御なしの場合のスペクトルに比べて 70  $\text{cm}^{-1}$  ほど低波数側に位置しており、温度によって支配的な異性体が異なることを示している。計算で得られた最安定構造を Figure 3(b) に示したが、この構造はエントロピー的に不利なため、高温時では分布が減少し、エントロピー的に有利な鎖状の水素結合構造のクラスターの分布が増加する。そのため、温度の違いにより異なる形状のスペクトルが得られたと考えられる。

今回見出された  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  と  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  における温度依存性の違いと同様の傾向は水和フェノールカチオン ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  と  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ) においても観測されている。この挙動は水素結合構造や励起状態の寿命に関係すると考えられ非常に興味深く、現在その原因を検討している。

- 1) Ishikawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- 2) 来栖ら, 第 10 回分子科学討論会 3A13 (2016).
- 3) Sato and Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).

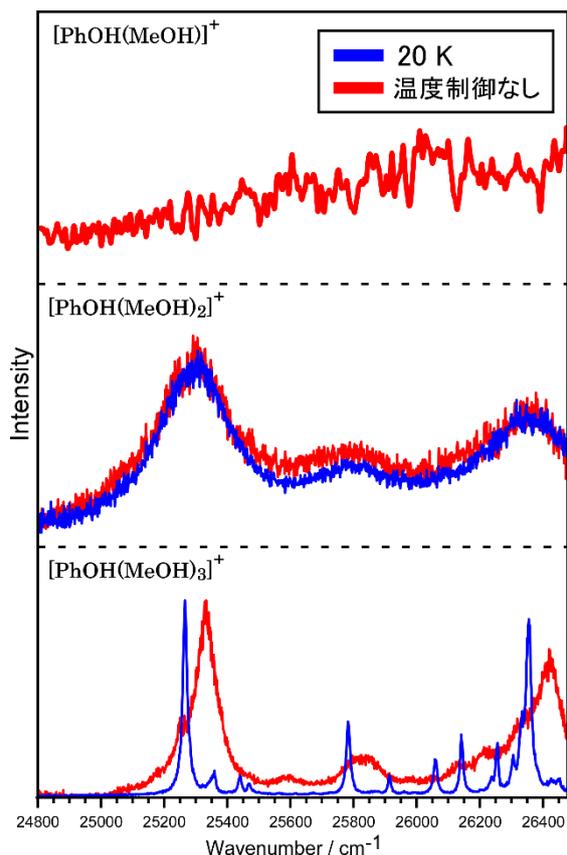


Figure 2  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_n]^+$  の光解離スペクトル

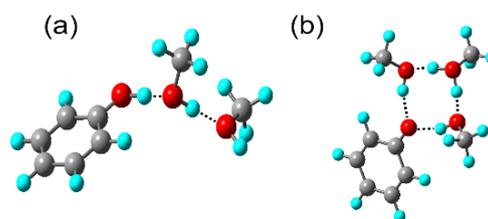


Figure 3 (a)  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_2]^+$  及び (b)  $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$  の最安定構造

2P010

## 回転状態選別された NO 分子の高強度短パルス光によるイオン化

(東京大学大学院総合文化研究科\*, 東京大学大学院理学系研究科\*\*)

○園田浩太郎\*, 岩崎純史\*\*, 山内薫\*\*, 長谷川宗良\*

### Ultrafast strong-field ionization of rotational state-selected NO molecules

(Graduate School of Arts and Sciences, the University of Tokyo\*,  
School of Science, the University of Tokyo\*\*)

○Kotaro Sonoda\*, Atsushi Iwasaki\*\*, Kaoru Yamanouchi\*\*,  
and Hirokazu Hasegawa\*

[序] 高強度短パルス光による分子のイオン化確率は、イオン化光の偏光と分子軸のなす角度  $\theta$  に依存する。特にトンネルイオン化では、最もイオン化エネルギーの小さな最高被占有軌道 (HOMO) から多くの電子が抜けるため、イオン化確率の角度依存性は HOMO の形状を反映することが知られている。このため、分子内電子の空間分布イメージングなどの応用の立場からも、この角度依存性は注目されている [1 - 3]。一方、HOMO からのイオン化に加えて、HOMO-1 からのイオン化も観測されており [4]、イオン化確率の角度依存性から、高強度短パルス光によるイオン化の機構を調べることが可能となる。本研究では、高分解能レーザー光により NO 分子を電子励起状態の特定の回転状態に共鳴励起することによって分子軸を空間的に配列させ、高強度短パルス光によりイオン化することによって、そのイオン収量からイオン化確率の分子軸方向に対する角度依存性を求めた。

[実験] 実験スキームを図 1(a)に示す。直線偏光の高分解能ナノ秒色素レーザー (分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) の出力を、BBO 結晶を用いて、NO 分子の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$  (0-0) 遷移に対応する紫外光 ( $\lambda \sim 226 \text{ nm}$ ) へ変換した。10%に希釈した NO/Ar ガス (背圧 10 atm) を、飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS) を備えた真空チャンバー内へパルスバルブから噴出し、スキマーを通すことによって超音速分子線とした。分子線に対して垂直方向からレーザー光を集光し、 $A^2\Sigma^+$  状態の特定の回転準位を生成した。紫外光照射の 20 ns 後、直線偏光の高強度短パルス光 (中心波長 780 nm、パルス時間幅 110 fs、強度  $3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) を照射し、 $A^2\Sigma^+$  状態の分子を選択的にイオン化した。生成した  $\text{NO}^+$  を TOF-MS で検出し、得られたイオン信号のピーク面積から、 $\text{NO}^+$  のイオン収量を得た。色素レーザーの波長を掃引し、 $\text{NO}^+$  の収量を測定することによって、 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$  励起スペクトルを得た。

[結果・考察] 測定された  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$  励起スペクトルを図 1(b)に示す。得られた励起スペクトルには、 $\Delta J = 0, \pm 1$  の遷移にともなう複数の回転線が観測された。各回転線の信号強度は、 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$  の遷移確率および高強度短パルス光による  $A^2\Sigma^+$  状態のイオン化確率に比例す

る。このとき、 $A^2\Sigma^+(N', J') \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(J'')$  遷移の回転線強度は、直線偏光を用いたときには  $M$  が保存することを考慮し、次のように与えられる。

$$I_{J', N'; J''} = C_0 \sum_M P_{J'', M} S_{N', J', M; J'', M} T_{N', J', M} \quad (1)$$

ここで、 $C_0$  は装置により決まる比例定数、 $P_{J'', M}$  は  $X^2\Pi_{1/2}$  状態における回転準位 ( $J'', M$ ) の占有数、 $S_{N', J', M; J'', M}$  は  $A^2\Sigma^+(N', J', M) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(J'', M)$  の遷移確率、 $T_{N', J', M}$  は高強度短パルス光による  $A^2\Sigma^+$  状態における回転準位 ( $N', J', M$ ) のイオン化確率である。 $P_{J'', M}$  は回転温度と Boltzmann 分布より求めることができる。また、 $S_{N', J', M; J'', M}$  は遷移モーメントの回転状態に依存する部分から計算できるため、(1)式を用いて、観測された回転線の信号強度  $I_{J', N'; J''}$  から、イオン化確率  $T_{N', J', M}$  を決定することができる。

$T_{N', J', M}$  は、イオン化確率の角度依存性  $W(\theta)$  を用いて次のように表される。

$$T_{N', J', M} = \langle N'JM | W(\theta) | N'JM \rangle = \sum_k a_k \langle N'JM | P_{2k}(\cos\theta) | N'JM \rangle \quad (2)$$

ここで、 $P_{2k}(\cos\theta)$  は Legendre 多項式、 $a_k$  は  $W(\theta) = \sum_k a_k P_{2k}(\cos\theta)$  としたときの展開係数、 $|NJM\rangle \equiv |A^2\Sigma; N, J, M\rangle$  は  $A^2\Sigma^+$  状態の回転波動関数である。そこで、実測の励起スペクトルの信号強度を再現するように係数  $a_k$  を定めることによって、 $A^2\Sigma^+$  状態のイオン化確率の角度依存性を決定できる。 $A^2\Sigma^+$  状態のイオン化ポテンシャルは 3.8 eV と小さいため、トンネルイオン化が支配的になり、 $W(\theta)$  は分子軌道の形状を反映すると考えられる。 $A^2\Sigma^+$  状態の電子配置は  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^0 3s\sigma^1$  と表されるので、最高半占軌道の  $3s\sigma$  性を反映して、レーザーの偏光と分子軸が垂直となるよりも、平行となる場合にイオン化確率が大きくなると期待される。そこで、 $A^2\Sigma^+$  状態のイオン化確率の角度依存性を分子軌道の形状に基づいて議論する。

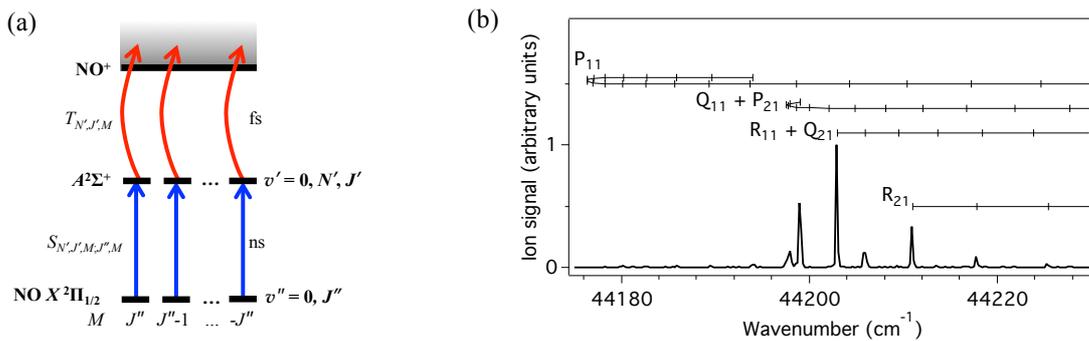


図 1. (a) 励起過程とイオン化過程 (b)  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$  励起スペクトル

#### [参考文献]

- [1] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Nature*, **432**, 867 (2004)
- [2] D. Pavičić, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007)
- [3] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 163002 (2016)
- [4] H. Akagi, T. Otake, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Science*, **325**, 1364 (2009)

## 2P011

### 高分解能断層画像観測装置を用いた 分子回転量子波束ダイナミクスの実時間イメージング

(東工大<sup>1</sup>・理<sup>1</sup>, 北里大<sup>2</sup>・理<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>)

○藤本 路夢<sup>1</sup>, 水瀬 賢太<sup>1</sup>, 佐藤 光<sup>2</sup>, 石川 春樹<sup>2</sup>, 大島 康裕<sup>1,3</sup>

### Real-time imaging of molecular rotational quantum wave packet dynamics using a high-resolution sliced image observation apparatus

(TokyoTech<sup>1</sup>, Kitasato Univ.<sup>2</sup>, IMS<sup>3</sup>)

○Romu Fujimoto<sup>1</sup>, Kenta Mizuse<sup>1</sup>, Hikaru Sato<sup>2</sup>, Haruki Ishikawa<sup>2</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>1,3</sup>

【序論】近年、高強度超短パルス光を利用した回転量子波束の生成・制御に関する研究が数多く報告されている [1]。このような研究において、気相分子に対する荷電粒子イメージング法は、分子の空間配向分布の時間発展を明瞭に可視化・観測する強力な手法として利用されてきた。これまで、2次元・3次元での画像観測がなされてきたが、既存の2次元観測では角度に依存したイオン化を伴うために、配向分布の直接的な特定が困難であった [2]。一方、3次元観測においては空間分布の特定は可能であるが、S/N比の低さゆえに高精度なデータ取得が困難であった [3]。我々はこれらの問題を克服するために、3次元的な広がりを持つ分子配向分布の断層像を直接観測する手法を考案した [4]。この手法によって観測された配向分布の時間発展には、異なる角速度に対応する複数の波が干渉し合う量子効果が明瞭に反映されたが、観測した波束は  $J \leq 4$  程度の比較的低い固有状態から構成されるものであった [5,6]。さらに高い  $J$  まで励起された回転波束においては、空間・時間分解能の高い観測装置を用いることで、節部分などの微細構造が明瞭に観測されると期待される。そこで本研究では、高強度光パルスを用いて分子をより高い回転準位にまで励起させ、生成した回転量子波束の時間発展を高分解能画像観測装置を用いて詳細に観測し、干渉効果などの波動性が画像としてどのように観測されるかを明確にすることを目的とした。

【実験】観測装置の概略を図1に示す。フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー (820 nm, 30 fs, < 2.5 mJ, 500 Hz) の基本波を pump 光とし、その第2次高調波 (407 nm) を probe 光とした。pump 光は 120 mW で直線偏光とし、超音速ジェット中の N<sub>2</sub> 分子に集光することで回転励起を行った。続けて、遅延時間  $\Delta t$  後に高強度円偏光 probe 光を照射し、多重イオン化過程を経て偏光面内における全分子をクーロン爆発させた。このとき生じる正電荷のフラグメントイオン (N<sup>2+</sup>) は、解離前の分子配向を反映する。3次元的に広がりながら飛行するイオンを装置内部に組み込まれたスリットで切り出すことで、直接的に空間分布の断層化を行った [4]。その後、切り出されたイオン雲分布を2次元検出器 (MCP、蛍光スクリーン、カメラ) によって取得した。probe 光の遅延時間を変化させながら同様の操作を連続的に繰り返すことで、量子波束の実時間発展をスナップショット的に撮影し

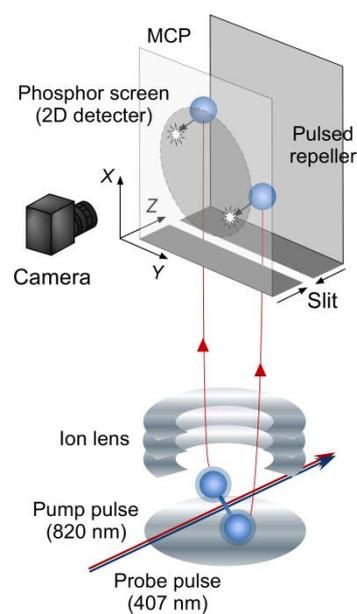


図1. 二次元画像観測装置

た。なお、本研究で観測している 2 次元断層画像(角度分布)は波動関数の絶対値の 2 乗  $P = |\Psi(\theta = \pi/2, \phi, t)|^2$  に対応しており、 $\phi$  はレーザー電場の偏光方向(X 軸)からの角度を示す。

【結果と考察】 図 2 (a) は生成した波束に対応する空間配向分布であり、 $\phi = 0 \sim 180^\circ$  に対する分布強度の時間変化を表す。次に、波束の構成要素である回転固有状態の分布に関する情報を得るため、分子配向関数  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  のフーリエ変換を行った[図 2 (b)]。スペクトル上の各ピークは波束を構成する 2 つの固有状態間における干涉強度を表している。83 mW pump 光で生成させた波束は  $J \leq 4$  の成分が支配的なものであるのに対して、120 mW pump 光では  $J = 8-10$  程度までの励起が確認された。また、もともと等方的であった空間分布 ( $t < 0$ ) が、パルス照射後は大部分の時刻で  $\phi = 0^\circ(180^\circ)$  付近に集中していることが確認され、古典的運動との対応の点で興味深い。120 mW pump 光(図 2 下段)により生成した波束に対応する分子配向分布のスナップショットを図 3 に示す。各分布における波束は複数の節を持つことが画像上から確認でき、分子運動を支配する量子力学的な波動性が明瞭に観測された。講演では、観測装置の詳細や改良を加えた点などを併せて報告する。

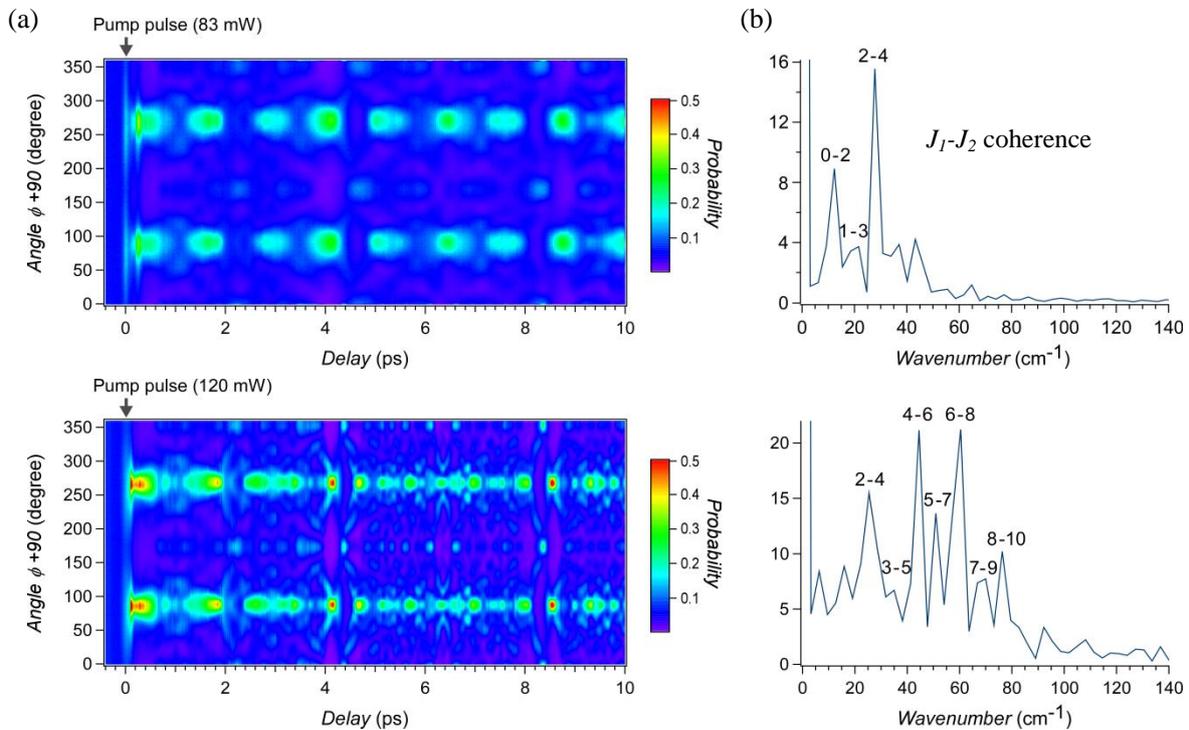


図 2. (a) 波束の空間配向分布、(b) 分子配向関数  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  のフーリエ変換スペクトル  
(上段) 83 mW pump 光、(下段) 120 mW pump 光

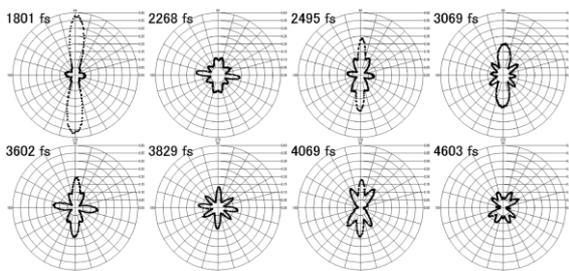


図 3. 実時間イメージングにより観測した分子配向分布の極座標表示(抜粋)

- [1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
- [2] F. Rosca-Pruna and M.J.J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153902 (2001).
- [3] P. W. Dooley *et al.*, *Phys. Rev. A* **68**, 023406 (2003).
- [4] 水瀬, 大島, 第 8 回分子科学討論会 1A18 (2014).
- [5] K. Mizuse *et al.*, *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015).
- [6] 藤本, 水瀬, 今城, 大島, 第 9 回分子科学討論会 3P011 (2015).

## 2P012

### コインシデンス運動量画像法によるアセトニトリルの水素マイグレーションの 実時間観測

(東大院・理) ○山田 明純、安藤 俊明、岩崎 純史、山内 薫

#### Real time observation of hydrogen migration in acetonitrile by coincidence momentum imaging

(Graduate School of Science, The University of Tokyo)

○Akizumi Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場においては、分子内の水素原子が分子内を移動する水素マイグレーション過程が起こることが知られている[1,2]。近年、数サイクルレーザーパルスを用いたポンプ・プローブコインシデンス運動量画像(CMI)法によって、メタノール分子1価イオンの水素マイグレーション過程が20 fs以下の極めて短い時間内に進行することが明らかになった[3]。本研究では、同様の方法によってアセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )の二価カチオンからのクーロン爆発過程 (i)  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN}^+$  および (ii)  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CHN}^+$ の時間分解CMIを計測し、1価カチオンで進行する超高速水素マイグレーション過程、 $\text{CH}_3\text{CN}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{-CNH}^+$ 、を明らかにすることを目指した。また、遅延時間に対する1価の親イオン収量の周波数解析を行った。

【実験】中空ファイバーを用いたパルス圧縮法によって、チタンサファイアレーザーパルスから数サイクルレーザーパルスを発生し、干渉計によってポンプ光と遅延時間をもつプローブ光の2つのパルス(5 fs, 800 nm, 5 kHz, 9.6  $\mu\text{J}/\text{pulse}$ )に分割し、真空チャンバー内で $\text{CH}_3\text{CN}$ の分子線に集光した(集光強度:  $2.7 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ )。CMI法を用いて二つのクーロン爆発過程を遅延時間に対して抽出した。

【結果と考察】遅延時間に対する放出運動エネルギー $E_k$ 分布を図1に示す。 $E_k$ の時間変化は1価イオンにおけるC-C結合距離の変化を表している。図1(a), (b)において、遅延時間に対して $E_k$ が変化しない4-8 eV付近の成分と減少する1-4 eV付近の成分は、それぞれ1価イオンのC-C結合の伸長が伴わない成分とC-C結合が伸長する成分を表している。

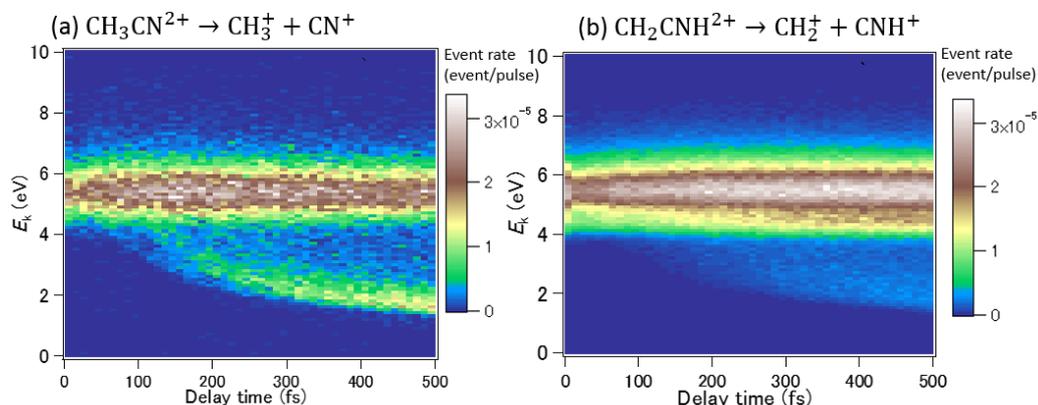


図1: プローブ光の遅延時間に対する $E_k$ 分布(a)  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN}^+$ 、  
(b)  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CHN}^+$ 。

$E_k=4\text{-}8\text{eV}$  のイベント数は、経路(i), (ii)において遅延時間が 0-100 fs の領域では増加した。これは、構造変形によって 2 価イオン化が促進されたためと考えられる。一方、遅延時間が 100 fs より大きい領域では、遅延時間の経過とともに経路(i) のイベント数の減少と経路(ii) のイベント数の増加がみられた。これは、 $\text{CH}_3\text{CN}^+$ において水素マイグレーションが進行したためと考えられる。

また、 $\text{CH}_3\text{CN}^+$ と水素が脱離した  $\text{CH}_2\text{CN}^+$ の収量を遅延時間に対してプロットしたところ周期的成分が見られた。遅延時間に対するイオン収量をフーリエ変換した結果を図 2 に示す。周波数分解能は  $70\text{ cm}^{-1}$  である。図 2(a)の  $\text{CH}_3\text{CN}^+$ のフーリエ変換スペクトルに現れた、 $900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1940\text{ cm}^{-1}$ 、 $2240\text{ cm}^{-1}$ 、 $2910\text{ cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ  $\text{CH}_3\text{CN}$  の C-C 伸縮振動、 $\text{CH}_3\text{CN}^+$ の C-N 伸縮振動、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の C-N 伸縮振動、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の C-H 伸縮振動に帰属できる。また、図 2(b)の水素が脱離した  $\text{CH}_2\text{CN}^+$ のフーリエ変換スペクトルに現れた、 $900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1940\text{ cm}^{-1}$ 、 $2910\text{ cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ  $\text{CH}_3\text{CN}$  の C-C 伸縮振動、 $\text{CH}_3\text{CN}^+$ の C-N 伸縮振動、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の C-H 伸縮振動に帰属できる。このことはポンプ光によってコヒーレントに分子振動が誘起されることを示している。

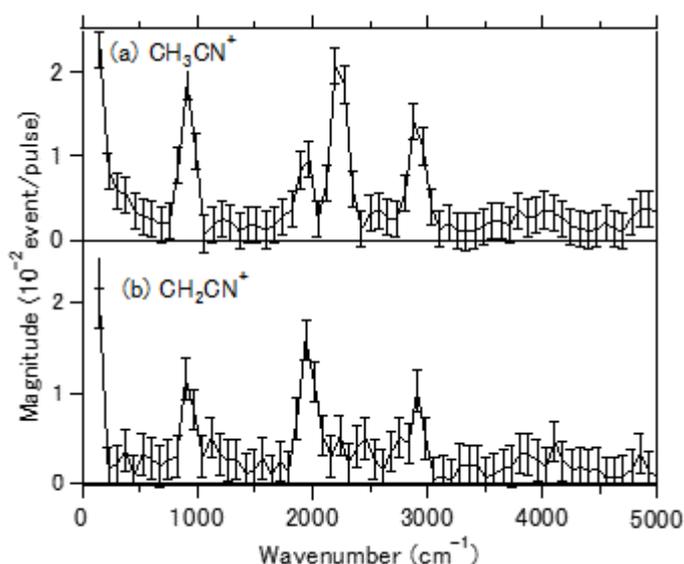


図 2: 遅延時間に対する (a) 親イオン  $\text{CH}_3\text{CN}^+$  と、(b) 水素が脱離した  $\text{CH}_2\text{CN}^+$  の収量のフーリエ変換スペクトル。

## References

- [1] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 220-224 (2006).
- [2] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, *Phys. Scripta* **110**, 108-111 (2004).
- [3] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78-82 (2015).

## Insulin および Insulin chain B イオンのプロトン移動反応と

## 立体構造変化

(横浜市立大) ○宮澤雅人、秋山寛貴、谷村大樹、笹岡映也人、臼井優、野々瀬真司

## Proton Transfer Reactions of Insulin and Insulin Chain B Ions

## in the Gas Phase

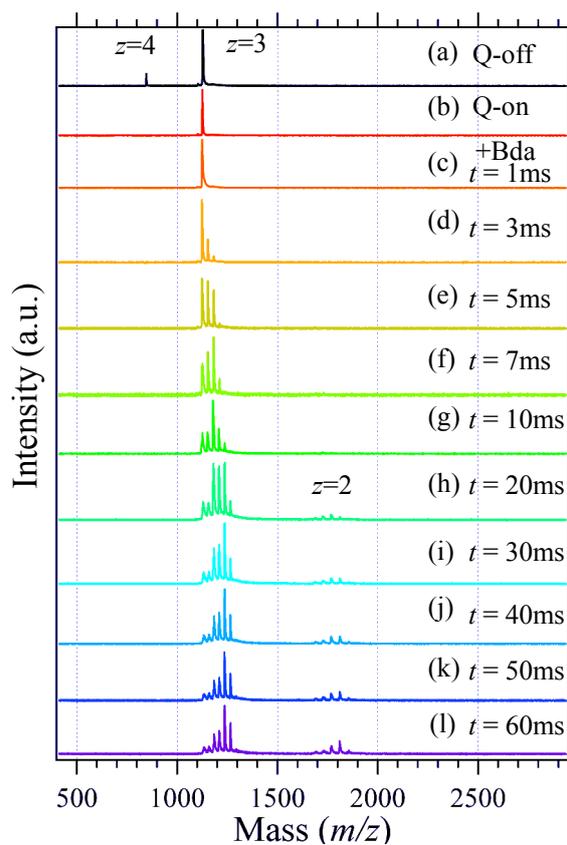
(Yokohama City Univ.) ○Masato Miyazawa, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura,

Hayato Sasaoka, Yu Usui, Shinji Nonose

**[序]** 気相の insulin(Ins)の多電荷イオンと 1,4-butanediamine (Bda)との衝突反応に関して研究した。具体的には衝突によって insulin 多電荷イオンから Bda へとプロトン  $H^+$ が移動する  $H^+$ 移動反応を引き起こした。温度または反応時間を変化させたときの反応性の変化から、insulin 多電荷イオンの立体構造について検討した。

また、insulin の S-S 結合を切断し、insulin chain B(InsB)イオンについても同様の測定を行い、insulin イオンの結果と比較した。

**[実験方法]** 実験には研究室自作のタンデム型質量分析器を用いた。まずエレクトロスプレーイオン化法(ESI)によって insulin または insulin chain B 多電荷イオンを生成し、真空中に導入した。その後、イオンファネルにイオンをトラップし、パルス的に四重極質量分析計(QMASS)に導入した。QMASS によって特定の電荷数のイオンのみ選別し、反応セル内に導入した。反応セル内でイオンと Bda を衝突させて  $H^+$ 移動反応を誘起し、生成物イオンを飛行時間型質量分析計(TOFMS)で質量分離し、検出した。得られたマススペクトルの強度比から  $H^+$ 移動反応の絶対反応速度を算出した。また、反応セルの温度や反応時間(反応セル滞在時間)を変化させ、 $H^+$ 移動反応の温度・時間依存性について研究した。



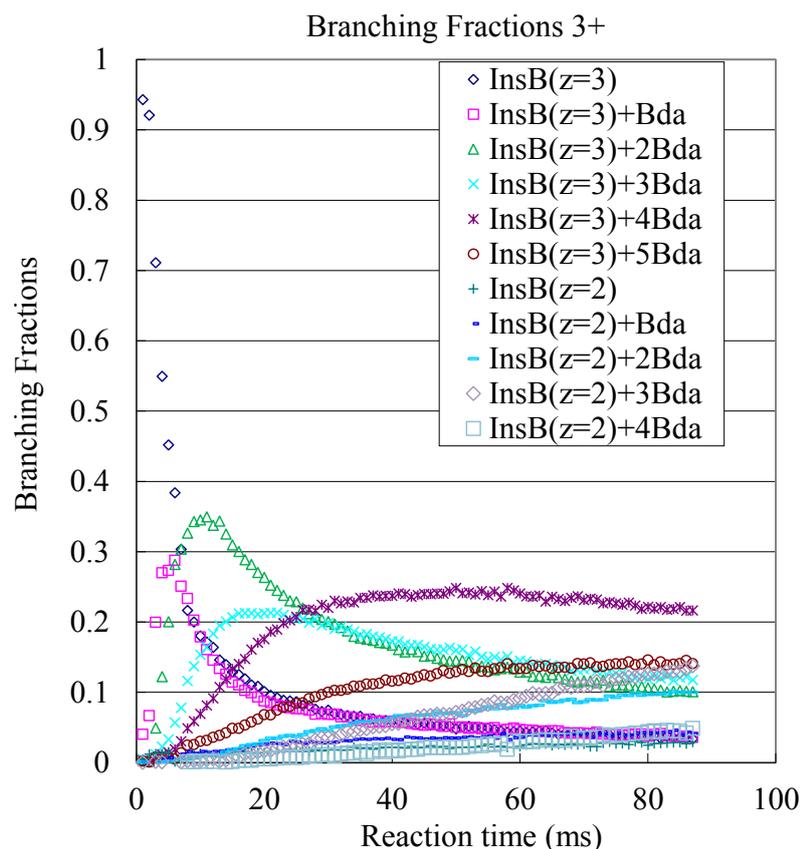
**Figure 1.** Mass spectra of proton transfer on  $[InsB + 3H]^{3+}$  reacted with Bda in various reaction times at 285 K.

**[結果と考察]** Figure 1 に約 285 K での電荷数 3 の insulin chain B イオン $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$  と Bda のプロトン移動反応における時間依存性に関するマスペクトルを示した。(a)は ESI で生成したすべての insulin chain B イオンを示しており、(b)は QMASS によって選別された $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ を示している。(c)~(l)は Bda を反応セルに導入したときの、各反応時間  $t$  でのマスペクトルである。反応時間  $t \leq 20\text{ms}$  では  $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$  と Bda の複合体 $[\text{InsB} + 3\text{H} + n\text{Bda}]^{3+}$  増加し、 $t$  の増加とともにその分布が変化した。また、 $t > 20\text{ms}$  では $[\text{InsB} + 2\text{H}]^{2+}$ が検出され、 $t$  の増加とともに $[\text{InsB} + 2\text{H} + n\text{Bda}]^{2+}$ が発生・増加した。Figure 1 のマスペクトルにおける各イオンの分岐比を Figure 2 に示した。 $t$ が増加するとともにプリカーサーイオンである $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$ が減少し、複合体 $[\text{InsB} + 3\text{H} + n\text{Bda}]^{3+}$ が増加した。 $[\text{InsB} + 3\text{H} + \text{Bda}]^{3+}$ 、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 2\text{Bda}]^{3+}$ 、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 3\text{Bda}]^{3+}$ はそれぞれ  $t = 6, 11, 21\text{ms}$  で分岐比が最大値となり、それ以上の  $t$  では減少している。 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 4\text{Bda}]^{3+}$ も  $t = 50\text{ms}$  あたりからわずかに減少しているが、 $[\text{InsB} + 3\text{H} + 5\text{Bda}]^{3+}$ は  $t \leq 87\text{ms}$  の領域では減少せず、増加し続けている。 $t$ が大きいほど Bda が多く付加したものが安定化することがわかった、また、さらに  $t$  を大きくすれば、いずれ $[\text{InsB} + 3\text{H} + 5\text{Bda}]^{3+}$ も減少することが推測できた。

同様の実験を $[\text{InsB} + 4\text{H}]^{4+}$  に対して行ったところ、 $[\text{InsB} + 4\text{H}]^{4+}$  のピーク強度は指数関数的に減少した。しかし、 $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$  の場合は指数関数的には減少しなかった。このことから、 $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$  には反応速度の大きいものと、複合体として安定してしまう反応速度の小さいものからなる、複数の異性体が存在していることが推察できた。

## References

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



**Figure 2.** Branching fractions of proton transfer on  $[\text{InsB} + 3\text{H}]^{3+}$  reacted with Bda in various reaction times at 285 K.

電子励起状態の NH<sub>2</sub> を生成するメチルアミンの光解離ダイナミクス

(広島大院・理) ○鬼塚 侑樹, 山崎 勝義, 高口 博志

Photodissociation Dynamics of Methylamine  
Producing the NH<sub>2</sub> fragment in the electronically excited state

(Hiroshima Univ.) ○Y. Onitsuka, K. Yamasaki, H. Kohguchi

複数の生成経路が競合する多原子分子の光解離反応では、2つのポテンシャルエネルギー曲面(PES)の円錐交差(CI)が解離反応の分岐に重要な役割を果たしている。アンモニア(NH<sub>3</sub>)のN-H結合解離は、出口領域のCIによって電子状態の異なるNH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^2B_1/\tilde{A}^2A_1$ )を生成する二つの経路に分岐することが報告されている[1,2]。NH<sub>3</sub>と類似した電子構造を持つメチルアミン(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)は、C-N結合解離方向の出口領域にCIが存在することが報告されており[3]、電子状態の異なるNH<sub>2</sub>フラグメントの生成が予想される。しかし、光フラグメントの並進エネルギー分光実験[4]において、C-N結合解離反応は排他的に電子励起状態のNH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2A_1$ )を生成することが示唆された。一方で、共鳴多光子イオン化法(REMPI)によるCH<sub>3</sub>フラグメントの終状態分布測定[5]では、CH<sub>3</sub>フラグメントが振動励起していることが報告された。エネルギー的考察により、振動励起したCH<sub>3</sub>とNH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2A_1$ )が共生成する経路は不利であるとされ、NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^2B_1$ )生成経路のみが進行することが示唆された。今回我々は、生成物NH<sub>2</sub>の電子状態をエネルギー的・分光学的に明らかにするために、CH<sub>3</sub>の振動状態を選別した散乱分布観測とフローセルを用いたNH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2A_1$ )の分散蛍光測定を行った。

超音速分子線中のCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>に、和周波発生法により得た深紫外領域の解離光(205-240 nm)を照射した。生成したCH<sub>3</sub>フラグメントをREMPIによって状態選別イオン化して、REMPIスペクトルと振動状態を選別した散乱画像を測定した。散乱分布から抽出された速度分布に、エネルギー・運動量保存則を適用して対生成物NH<sub>2</sub>フラグメントの内部エネルギー分布を得た。分散蛍光測定では、フローセル(298 K)中のCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>に解離光(213 nm)を照射して、生成したNH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2A_1$ )フラグメントからの蛍光を、分光器を通して検出することで分散蛍光スペクトルを得た。

測定したREMPIスペクトル(図1)は、解離生成したCH<sub>3</sub>フラグメントのC-H伸縮振動が励起されていることを示した。REMPIスペクトルをローレンツ関数でフィッティングして得られたCH<sub>3</sub>フラグメントの振動状態分布は、解離光の波長に依存せず一定の値を示した。振動状態を選別した散乱分布から抽出した速度分布はすべての解離波長に対して、CH<sub>3</sub>( $\nu_{CH}=0$ )は2成分、CH<sub>3</sub>( $\nu_{CH}=1$ )は1成分の速度成

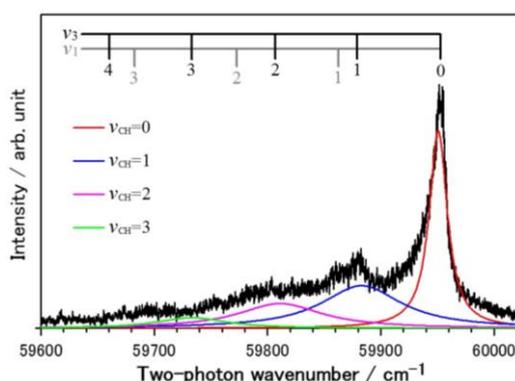
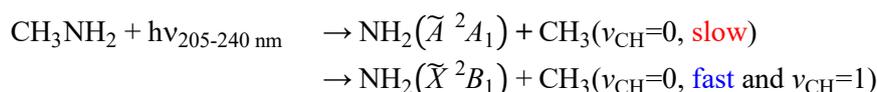


図1 生成CH<sub>3</sub>の[2+1] REMPI スペクトル (解離光波長 213 nm)

分で構成されていた。それぞれの速度分布から算出した対生成物  $\text{NH}_2$  フラグメントの内部エネルギー分布を図 2 に示す。  $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=0)$  の対生成物  $\text{NH}_2$  (図 2 左) では、より高エネルギーかつ狭い分布幅をもつ  $\text{NH}_2$  の内部エネルギー分布(赤線)は  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の生成しきい値(破線)を超えているため、  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  生成経路に起因していると考えられる。もう一方の内部エネルギー分布(青線)は、生成しきい値を超えていないため、  $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$  生成経路に対応している。振動励起した  $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=1)$  の対生成物  $\text{NH}_2$  の内部エネルギー分布(図 2 右)も同様に、生成しきい値を超えていないため、  $\text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$  生成経路に対応している。

$\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の分散蛍光測定の結果を図 3 に示す。スペクトル中のピークは、  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1, 0, \nu_2, 0 - \tilde{X}^2B_1, 0, 0, 0)$  遷移( $\nu_2$ ; 変角振動)で帰属された。このスペクトルは、C-N 結合解離反応によって  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  が生成することを分光学的に証明している。

以上の実験結果は、C-N 結合解離反応は電子状態の異なる  $\text{NH}_2$  を生成する以下の 2 つの経路に分岐することを明らかにした。



近年、C-N 結合解離が非断熱遷移を経由して  $S_0$  PES 上で進行することが報告されている[5]。今回測定した  $\text{CH}_3$  の終状態分布と速度分布が解離波長に依存しないことは、非断熱遷移を伴う  $S_0$  PES 上での長寿命の解離ダイナミクスを支持している。また、  $\text{CH}_3$  の速度分布と終状態分布から算出した反応分岐比( $\tilde{A}/\tilde{X}$ )は、解離波長依存性を示さなかった。これは、反応の分岐比が出口領域の CI で決定されているためであると解釈される。

## 参考文献

- [1] J. Biesner, L. Schnieder, G. Ahlers, X. Xie, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **88**, 3607 (1988).
- [2] J. D. Rodriguez, M. G. Gonzalez, L. Rubio-Lago, and L. Banares, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 406 (2014).
- [3] H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013).
- [4] G. C. G. Waschewsky, D. C. Kitchen, P. W. Browning, and L. J. Butler, *J. Phys. Chem.* **99**, 2635 (1995).
- [5] J. O. Thomas, K. E. Lower, and C. Murray, *J. Phys. Chem. A* **118**, 9844 (2014).

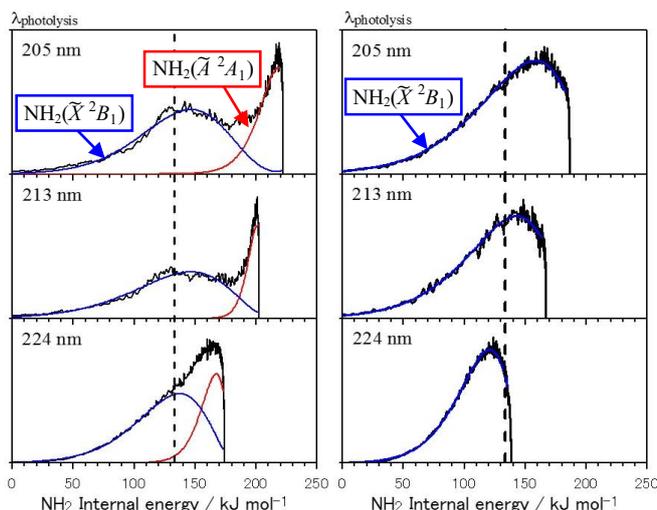


図 2 対生成物  $\text{NH}_2$  の内部エネルギー分布

左:  $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=0, \text{slow and fast}) + \text{NH}_2$

右:  $\text{CH}_3(\nu_{\text{CH}}=1) + \text{NH}_2$

破線:  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の生成しきい値 (133  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

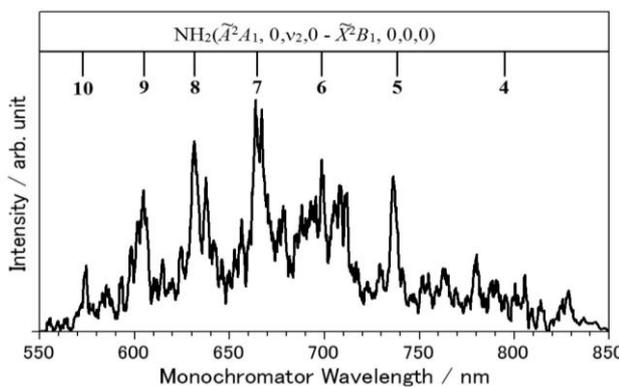


図 3 生成  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の分散蛍光スペクトル

2P015

ペニング電子分光と異性体探索計算によるアミノ酸の表面電子分布の研究  
(電通大院情理工<sup>1</sup>、電通大情報理<sup>2</sup>)○石黒 勇希<sup>1</sup>, 高野 陽輔<sup>2</sup>, 山北 佳宏<sup>1</sup>

Surface electron distribution of amino acids studied by Penning electron spectroscopy and isomer search calculations

(Univ. of Electro-Communications)

○Yuki Ishiguro, Yousuke Takano, Yoshihiro Yamakita

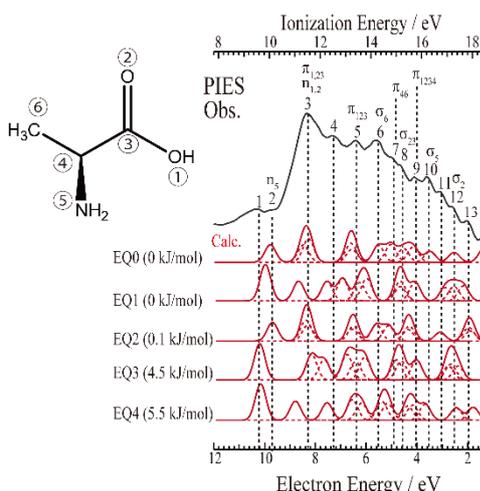
【序】ポリペプチド鎖からなるタンパク質は、アミノ酸の配列順序の違いによって、多種多様な三次構造や機能を持つ。これらの高次構造や機能を解明することは、大きな分子（集合体）であることに由来する測定や解析上の難しさがある。本研究では、タンパク質の基となるアミノ酸を起点として、ペニングイオン化電子分光測定および理論計算を行い、表面電子分布、分子内相互作用、回転異性体の安定性の解明を行った。アミノ酸の中でアルキル鎖をもつアラニン、ヒドロキシ基を持つセリン、硫黄を含むシステインに対して、磁気ボトル効果を利用した高感度ペニング電子分光装置で実験を行い表面電子分布の解析を行った。またアミノ酸には多数の回転異性体が存在するため、GRRM法を用いて異性体および反応経路探索を行った[1-3]。

【実験と計算】ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起ビーム源により生成した  $\text{He}^*(2^3\text{S}, 2^1\text{S})$  ビームからクエンチランプとディフレクターにより  $\text{He}^*(2^1\text{S})$  および高リュードベリ原子を取り除いた  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  を標的分子に衝突させる。衝突した際に放出される電子は、磁気ボトル効果により  $4\pi$  立体角方向すべてについて捕集した。得られたペニング電子スペクトル(PIES)の強度は、分子表面外部に露出した電子密度について注目した Exterior Electron Density (EED) モデル[4]に基づく B3LYP/6-311++G(d,p) レベルの計算と比較した。イオン化エネルギーの計算には、多体電子相関の効果が含まれる外価グリーン関数法(OVGF)計算を用い、計算レベルは OVGF/6-311++G(d,p) とした。異性体探索には化学反応経路自動探索プログラム GRRM14 を用い、電子状態の計算レベルを B3LYP/6-311++G(d,p) として IADDF (large-ADD-following) 法を使用した。IADDF 法は大きな非調和下方歪み(ADD)を示す経路を複数たどり、低エネルギー構造を効率的に探索する方法である。ADD の大きい経路を4つまでたどるよう LADD=4 と設定した。

【結果と考察】図 1~3 に観測した L-アラニン、L-セリン、L-システインの PIES と GRRM 法で計算されたエネルギーの低い EQ 5 つの EED 計算の結果を示す。また GRRM の計算結果は、L-アラニンについて EQ 11 個、TS 31 個、L-セリン EQ 91 個、TS 177 個、DC 29 個、L-システイン EQ 69 個、TS 116 個、DC 4 個であった。

図 1~3 の実測 PIES では分子内に分布する  $\sigma$  軌道由来のバンドは弱く、 $\pi$  軌道由来のバンドや非結合性軌道由来のバンドは強く現れる。この結果は  $\pi$  軌道や非結合性軌道の空間的広がりが大きく、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$  と有効に相互作用をすることを示す。特に図 1~3 共通で Electron Energy = 8 eV 付近に強い PIES 強度も持つ。これは共通に図 4 に示すような二種の分子軌道

由来のバンドでありアミノ酸におけるカルボキシ基が分子平面及び垂直方向どちら方向に対しても反応性が高いことを示している。また図2では最安定構造であるEQ0の由来でないバンドも観測された。特にバンド4は、EQ0には存在しないピークであることと、バンド2が計算より低IE側に約200 meV程度観測されていることからEQ1由来であることが示された。この傾向は、L-システイン、L-アラニンでも見られた。



## 気相における MnO ラジカルと酸素との反応速度測定 2

日女大理<sup>1</sup>, お茶大理<sup>2</sup>今城尚志<sup>1</sup>, 甲 千幸<sup>1</sup>, 山北奈美<sup>1</sup>, 平野恒夫<sup>2</sup>

Reaction rate constant of the MnO radical with oxygen molecule in gas phase

(Japan Women's Univ.<sup>1</sup>, Ochanomizu Univ.<sup>2</sup>)Takashi Imajo<sup>1</sup>, Chiyuki Kabuto<sup>1</sup>,Nami Yamakita<sup>1</sup>, Tsuneo Hirano<sup>2</sup>

基底状態の Mn 原子は  $3d^5 4s^2$  の電子配置を持ち、電子状態は  $^6S$  であり 3d 軌道に 5 個の対電子がある。3d 軌道に電子を持つ遷移金属原子では Cr が 6 個の対電子を持つが、Mn 原子はそれに次いで対電子が多い原子といえる。ただ、気相において Mn 原子の反応はあまり起こらない<sup>1,2</sup>。プロペン、エテン、プロパン、エタンと反応せず、これは Mn 原子の電子配置が  $4s^2$  であり、反応物から見ると Ar の様な閉殻原子に見え、反応性が大きい d 軌道と d 電子を遮蔽するからであると説明された<sup>1</sup>。Sc から Cu までの遷移金属原子と酸素との反応では Sc, Ti, V では酸素原子引抜き反応であり、反応速度定数の大きさが電子移動機構で説明された<sup>2</sup>。Cr から Cu では Mn と Fe が酸素と反応せず、Cr, Ni, Cu は酸素との会合反応を起こすことが報告され、会合反応が起こるには  $3d^n 4s^1$  の電子配置が重要であると結論されている<sup>3</sup>。

これらの研究を受けて Mn 原子とオゾンとの反応が気相において観測され  $MnO(A^6\Sigma^+)$  状態からの化学発光が観測された<sup>4</sup>。オゾンの O-O 結合が酸素分子の結合よりも弱いため反応が起きたと説明されたが、Mn 原子と酸素やプロペンが反応しないことを含め、総合的に Mn 原子の反応について理解されたとはいえないように思われる。遷移金属原子の反応性については原子の電子配置が重要であることが、遷移金属原子の励起状態の反応速度測定により明らかにされたが<sup>5</sup>、私達は遷移金属原子を電子励起することなく、酸素原子を付加することにより電子軌道を変形させ、また電子配置を変えることで反応性に違いが出るのではと考え、遷移金属 1 酸化物ラジカルの反応速度についての測定を行ってきた。MnO ラジカルについては本討論会において報告し、酸素とは反応せずプロペンとは反応することを見出した<sup>6</sup>。酸素原子を付加することで Mn 原子の電子軌道が変形し反応物との活性化エネルギーが低下することを期待したが、プロペンと反応が起こり酸素とは反応しなかった。酸素原子付加により活性化エネルギー低下は起こるが、酸素分子との反応では室温で反応するほどの低下がなかったと解釈できる。

Mn 原子の酸化物  $MnO_x (x=1-3)$  の電子状態と分子構造については、アニオンの光電子分光と量子化学計算による報告が成され、最安定構造は  $MnO_2$  では  $C_{2v}$  対称を持ち  $^4B_1$  が、 $MnO_3$  は  $C_{3v}$  対称の  $^2A_1$  であるとされた<sup>7</sup>。本報告では Mn 原子または MnO ラジカルと酸素分子との会合反応について反応が  $C_{2v}$  対称を保ちながら進行すると仮定し、活性化エネルギーを第 1 原理計算で見積もることを目的とする。

計算には MOLPRO を用い、基底関数は ANO-RCC QZP(Mn), ANO-RCC QZP+g(O) である。 $MnO_2$  では full-valence の MCSCF 計算と MR-SDCI 計算を行った。 $MnO_3$  では full-valence 計算に時間がかかりすぎるので、活性空間を小さくして MCSCF 計算を行った。酸素分子の電子状態は  $^3\Sigma_g^-$  であり、Mn 原子が  $^6S$  なので、これらに解離する  $MnO_2$  はスピン保存と  $C_{2v}$  対称で考えた軌道対称性から  $^4B_1$  である。それゆえ Mn 原子と酸素分子の会合を記述するポテンシャルエネルギー曲面を  $^4B_1$  として計算した。解離状態の計算を出発点として、Mn 原子と酸素の重心 (X) までの距離を  $0.1 \text{ \AA}$  ごとに  $4 - 0.4 \text{ \AA}$  まで、 $O_2$  の重心から O 原子までの距離を  $0.05 \text{ \AA}$  ごとに  $0.6 - 1.7 \text{ \AA}$  まで、合計 851 点の計算を行った。計算されたエネルギーから解離状態のエネルギーを差し引き、 $\text{kJ mol}^{-1}$  単位に換算し、3 次元表示と等高線表示を行ったのが図 1 である。Mn 原子に酸素分子が接近するにつれてエネルギーが上昇し、Mn 原子と酸素の重心までの距離 (R1) が  $2 \text{ \AA}$  付近を越えると局所安定構造があるが、その先の遷移状態を経て会合体  $MnO_2$  となることがわかる。

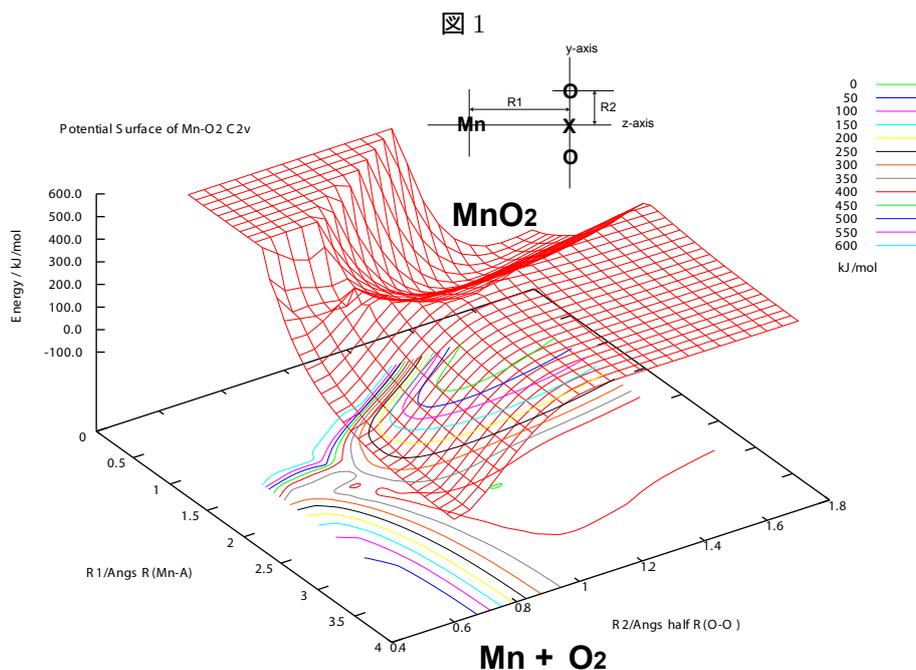
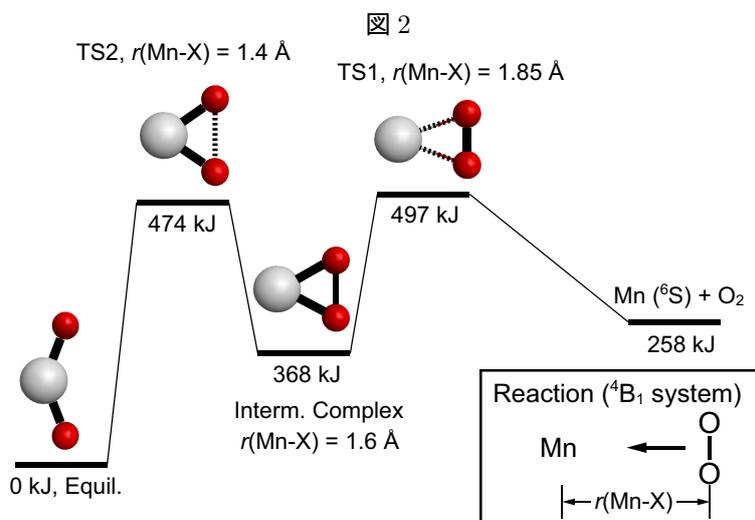


図 2 に MR-SDCI 計算により反応経路をたどった結果を示す。遷移状態 TS1 と解離状態のエネルギー差は  $239 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、これより活性化エネルギーが  $239 \text{ kJ mol}^{-1}$  であることがわかった。300 K における平均的な熱エネルギーが  $2.49 \text{ kJ mol}^{-1}$  であると考えれば、この反応が室温では進行しない大きな活性化エネルギーを持つことがわかる。



$\text{OMn-O}_2$  のポテンシャル曲面については  $\text{MnO}$  の電子状態が  ${}^6\Sigma^+$  であり  $\text{C}_{2v}$  では  $\text{Mn}$  原子と  $\text{O}_2$  の場合と同様に  ${}^4\text{B}_1$  である。この場合には full-valence 計算ができなかったため、 $\text{OMn} + \text{O} + \text{O}$  の解離を記述することができないが、反応経路に沿った部分については概ね  $\text{Mn-O}_2$  と類似のポテンシャル曲面が得られている (MCSCF)。活性化エネルギーは酸素付加により小さくなっているようであるが、詳細は討論会当日に報告したい。

#### References

- 1 D.Ritter, J.C. Carroll, and J.C.Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **96** 10636 (1992)
- 2 D. Ritter and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **94** 4907 (1990)
- 3 C.E.Brown, S.A.Mitchell, and P.A.Hackett, *J. Phys. Chem.* **95** 1062 (1991)
- 4 K.M.Green, R.P.Kampf, and J.M.Parson, *J. Chem. Phys.* **112** 1721 (2000)
- 5 K.Honma, *Mol. Sci.* **2** A0025 (2008)
- 6 甲, 山北, 今城 分子科学討論会 2015 4P015
- 7 G.L.Gutsev, B.K.Rao, and P.Jena, *J. Chem. Phys.* **113** 1473 (2000)

## 2P017

### CO<sub>2</sub>、エチレン及びブタジエンのπ軌道の電子運動量分布の比較研究

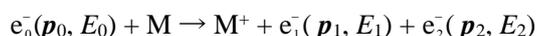
(東北大学多元物質科学研究所) ○中島功雄、山崎優一、渡邊昇、高橋正彦

#### A comparative study on electron momentum profiles of the π orbitals of CO<sub>2</sub>, ethylene and 1,3-butadiene

(IMRAM, Tohoku Univ.) ○I. Nakajima, M. Yamazaki, N. Watanabe, and M. Takahashi

【序】 温室効果ガスとしてよく知られている CO<sub>2</sub> は、地球上の炭素循環の重要な役割を担う [1] とともに、燃料の炭素源や合成原料としても利用されている。エチレンと 1,3-ブタジエンもまた、工業やバイオテクノロジーなどの分野で基本的かつ重要な化学物質である。単純なモデルで考えると、これら 3 つの分子の最高被占軌道 (HOMO) は、O 原子や C 原子上の 2p 原子軌道の線形結合からなる π 軌道で表せる。しかし HOMO の空間分布は反応性など分子の化学的性質の多くを支配しているため [2]、先に述べた理由から、これらの分子の HOMO の空間分布をより詳細に調べることは重要である。この目的のために本研究では上記 3 つの分子に対して電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [3,4] を行い、得られた各 HOMO の電子運動量分布を density oscillation 解析 [5-7] とフーリエ解析 [8] の 2 通りで解析した結果について報告する。

【実験】 EMS 実験では、高速入射電子  $e_0^-$  の電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子  $e_1^-$  と電離電子  $e_2^-$  の運動量  $p_1, p_2$  とエネルギー  $E_1, E_2$  を同時計測する。



EMS が対象とする大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱では、散乱過程は入射電子と標的電子の二体衝突として記述され、生成イオン  $M^+$  は傍観者として振舞う。従って、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則から、標的電子の束縛エネルギー  $E_{\text{bind}}$  と衝突前の運動量  $p$  が決定される。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad p = p_1 + p_2 - p_0$$

以上の原理により EMS を用いて、標的電子の軌道毎の運動量分布を観測することが出来る。

実験は、我々が開発した高感度  $2\pi$  型電子運動量分光装置 [9] を使用し、 $E_0 \sim 1.2$  keV において symmetric non-coplanar 配置で行った。この配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子の内、エネルギーが相等しくかつ入射電子に対し共に  $45^\circ$  方向に散乱されたもののみを同時計測する。このとき、標的電子の運動量の大きさ  $|p|$  は、検出二電子間の方位角差  $\Delta\phi$  を用いて  $|p| = \sqrt{(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2))^2}$  で与えられる。

【結果と考察】 一例として以下にエチレンの EMS 実験および解析の結果を示す。図 1 は、 $\Delta\phi$  に対して積分したエチレンの電子束縛エネルギースペクトルの実験結果である。エネルギー分解能はおよそ 2.7 eV であるが、HOMO である  $1b_{3u}$  軌道からのイオン化遷移バンドはガウス関数を用いた波形分離により他のバンドと分離できることが見て取れる。そこで、 $1b_{3u}$  バンドの波形分離

を各 $\Delta\phi$ において行い、得られた遷移強度 $\sigma_{\text{EMS}}(p)$ を $p$ の関数としてプロットすることで、電子運動量分布を求めた。そうして得た $1b_{3u}$ の電子運動量分布を図2に示す。

エチレンの $1b_{3u}$ 軌道は近似的に $C2p$ 軌道の線形結合で与えられ、この場合 density oscillation  $\sigma_{\text{EMS}}(p)/\sigma_{2p}(p)$ は

$$\sigma_{\text{EMS}}(p)/\sigma_{2p}(p) \propto [1 + C_0 j_0(pR_{\text{CC}}) + C_2 j_2(pR_{\text{CC}})] \quad (1)$$

と表される[5]。ここで、 $R_{\text{CC}}$ はC原子間の距離、 $j_0(pR_{\text{CC}})$ と $j_2(pR_{\text{CC}})$ は0次および2次の球ベッセル関数である。また、係数 $C_0$ 、 $C_2$ は $C2p$ 軌道をプラスで結んだ $1b_{3u}$ の場合共に+1で、 $C2p$ 軌道をマイナスで結んだ軌道の場合-1であることに注意されたい。式(1)の density oscillation を調べるため、図2の電子運動量分布 $\sigma_{\text{EMS}}(p)$ をC原子の $2p$ 軌道に対する理論的電子運動量分布 $\sigma_{2p}(p) \propto |\phi_{2p}(p)|^2$ で割った結果を図3に示す。図から、 $1b_{3u}$ 軌道の density oscillation は運動量原点で最大値を取ることが見て取れる。これは、運動量原点では $j_0=1, j_2=0$ の値を持つことを考え合わせると、実験で対象とした $1b_{3u}$ 軌道が $C2p$ 軌道をプラスで結んだものであることが明らかである。こうした観測結果を、図中に併せて示した(1)式の理論的干渉項が支持する。さらに電子運動量分布のフーリエ解析からは、位相に関して同様の結果が得られるのみならず、分子軌道の空間分布に関して上記の単純なモデル以上の情報が得られると期待される。ポスターセッションでは、これらの解析を3つの分子に対して行った結果を比較し、各分子軌道の空間分布について議論を行う。

### 【参考文献】

- [1] 例えば, Carbon Dioxide and Organometallics, edited by X.-B. Lu (Springer, New York, 2016).
- [2] K. Fukui, Science **218**, 747 (1982).
- [3] E. Weigold and I. E. McCarthy, Electron Momentum Spectroscopy (Kluwer/Plenum, New York, 1999)
- [4] M. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **82**, 751 (2009).
- [5] N. Watanabe, X.-J. Chen, and M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **108**, 173201 (2012).
- [6] M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, and M. Takahashi, Phys. Rev. A **90**, 052711 (2014).
- [7] N. Watanabe, M. Yamazaki, and M. Takahashi, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **209**, 78 (2016).
- [8] J. A. Tossell, J. H. Moore, M. A. Coplan, G. Stefani, and R. Camilloni, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7416 (1982).
- [9] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, Meas. Sci. Technol. **22**, 075602 (2011).

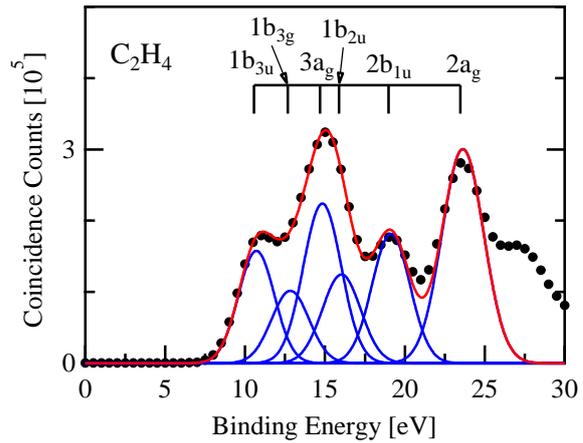


図1. エチレンの束縛エネルギースペクトル

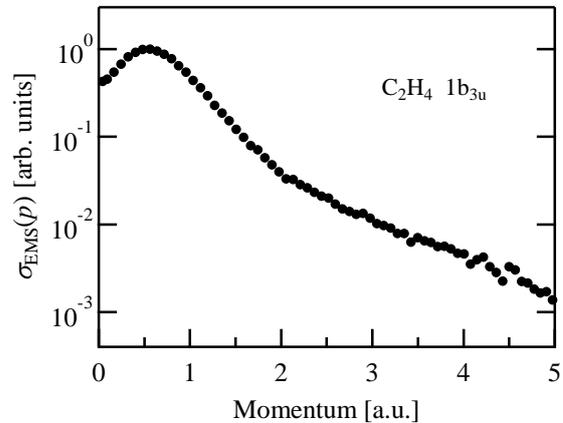


図2. エチレンの $1b_{3u}$ 軌道の電子運動量分布

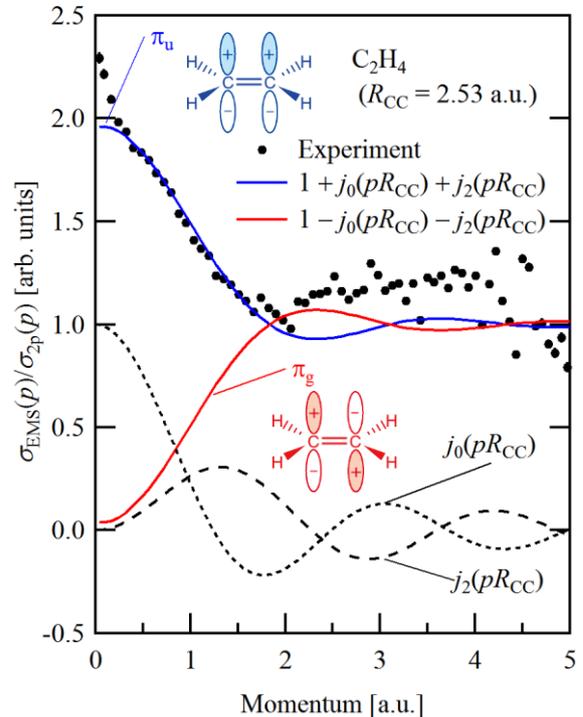


図3:  $1b_{3u}$ 軌道の density oscillation

2P018

## フルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大院理<sup>a</sup>, 神戸大分子フォト<sup>b</sup>) ○黒田真司<sup>a</sup>・中野拓海<sup>a</sup>・笠原俊二<sup>a,b</sup>

### High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of fluorene

(Kobe Univ.) Shinji Kuroda, Takumi Nakano, Shunji Kasahara

【序】単色性の良いレーザー光を光源として高エネルギー分解能分光実験を行うと、電子励起状態にある分子を回転線まで分離して観測することができる。観測された回転線の規則性からは分子構造についての情報が得られ、また回転線の位置・強度・線幅などの異常からは励起状態における状態間相互作用に関する情報が得られる。多原子分子の電子励起状態では、内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などの状態間

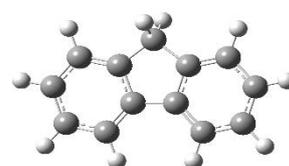


図1. フルオレン

相互作用があることが知られており、近年ナフタレンの  $S_1$  状態における高分解能レーザー分光実験の結果から、状態間相互作用に関する議論がなされている[1]。これに対してフルオレン(図1)の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移については、J. T. Yi らによっていくつかの振電バンドで高分解能分光の報告がなされているが[2]、状態間相互作用に関する知見は得られていない。そこで、本研究ではフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移について、 $0_0^0$ 、 $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドの3つのバンドで高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。また、磁場によるスペクトルの変化の観測も同時に行った。

【実験】光源には  $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$  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)を用いた。その出力光を第2次高調波発生用外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(エネルギー幅2 MHz、出力30 mW)を得た。市販のフルオレン結晶(Nakalai 98%)をヒーターで加熱して蒸気とし、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー( $\phi 2 \text{ mm}$ )とスリット(1 mm)に通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と紫外レーザー光を真空チャンバー内で直交させ、交点での励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出して、分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置した電磁石によって磁場を1.2 Tまで印加して、スペクトルの磁場による変化も観測した。また、絶対波数を較正するためにヨウ素のドップラーフリー飽和スペクトルと共振器長を安定化したエタロンを同時に測定することによって、絶対波数を  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  の精度で較正した。

【結果と考察】観測されたフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移  $0_0^0$  バンドの高分解能蛍光励起スペクトルを図 2(Obs.)に示す(33774-33777  $\text{cm}^{-1}$ )。回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。フルオレンの  $0_0^0$  バンドの蛍光寿命は 15.6 ns と報告されており [3]、寿命幅は 10 MHz と算出できる。そのため、残りの 15 MHz は主に残留ドップラー幅に起因すると考えられる。図 2. (A)のスペクトルのパターンから  ${}^qP$ 、 ${}^qQ$ 、 ${}^qR$  枝を帰属することができ、遷移モーメントの向きが  $a$  軸に平行である  $a$ -type 遷移(遷移選択則  $\Delta K=0$ 、 $\Delta J=0, \pm 1$ )であることが分かった。実測スペクトルの回転温度は 8 K であり、J. T. Yi らが報告しているスペクトルの回転温度 2.8 K に比べて、回転温度が高くなっている。そのため、回転量子数が大きな領域まで回転線を観測でき、より多くの回転線を帰属することができた。解析の結果、2489 本の回転線を帰属することに成功し、分子定数を高い精度で決定することができた。これらの定数は J. T. Yi らが報告している値と良い一致を示している。決定した分子定数から計算したスペクトルも図

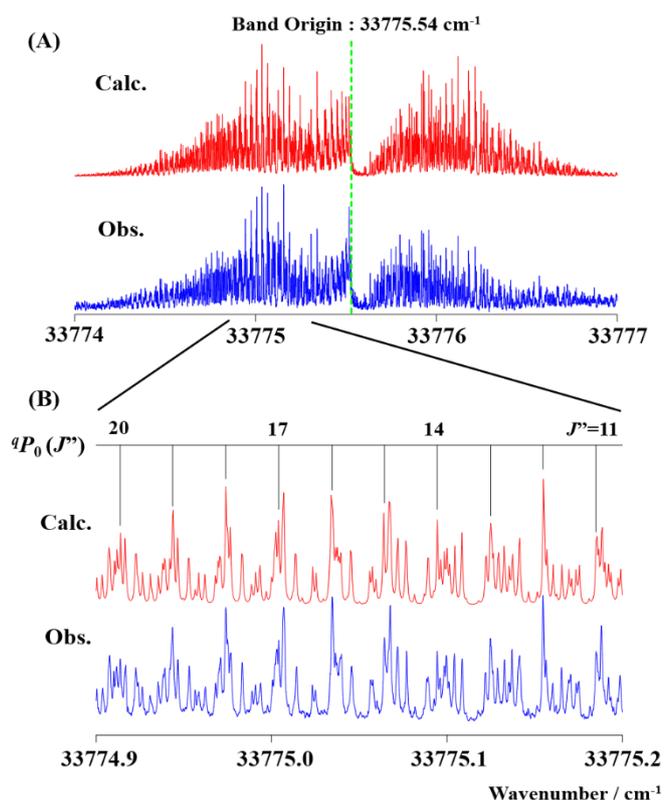


図 2. (A)はフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移  $0_0^0$  バンドの高分解能蛍光励起スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc. 回転温度 8 K、半値全幅 25 MHz とした)、(B)は  ${}^qP$  枝の一部の領域を拡大したスペクトルとその帰属

2(Calc.)に示した。計算スペクトルと実測スペクトルを比較すると、計算スペクトルは実測スペクトルをよく再現していることが分かる。 $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドも  $0_0^0$  バンドと同様に回転線の帰属を行い、分子定数を決定したが、高い量子数の領域では帰属が困難な箇所が見つかった。 $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドについては現在、解析を進めており併せて結果を報告する。また、観測した 3 つのバンド全てにおいて、磁場を 1.2 T 印加したスペクトルも観測した。ナフタレンなどの多環芳香族分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移については、 $S_2$  状態との  $J$ - $L$  coupling によって微小なゼーマン広がりが見られる。今回のフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の測定では、全てのバンドでそのようなゼーマン広がり観測されなかった。

## 【References】

- [1] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, M. Baba, J. Chem. Phys. **130**, 194304 (2009)
- [2] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)
- [3] A. R. Auty, A. C. Jones, D. Phillips, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1219 (1986)

窒素分子とエチレンスルヒドおよびジメチルスルヒドとの分子錯体の  
フーリエ変換マイクロ波分光 (第2報)

(神奈川工科大<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>) ○岩野 栄<sup>1</sup>・川嶋良章<sup>1</sup>・廣田榮治<sup>2</sup>

FTMW spectroscopy on the N<sub>2</sub>-ES and N<sub>2</sub>-DMS complexes

(Kanagawa Inst Tech<sup>1</sup>, Grad Univ Advanced Studies<sup>2</sup>)

○Sakae Iwano<sup>1</sup>, Yoshiyuki Kawashima<sup>1</sup>, Eizi Hirota<sup>2</sup>

【序】近接距離における分子間力の詳細を明らかにするため、対称性の高い分子としてジメチルエーテル(DME)、ジメチルスルヒド(DMS)、エチレンオキシド(EO)、エチレンスルヒド(ES)を選び、希ガス(Rg)、CO、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>との2分子錯体をフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により系統的に研究してきた。<sup>1)</sup> 前回 N<sub>2</sub>を含む分子錯体として<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-ES、<sup>15</sup>NN-ES、<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-DMS、<sup>15</sup>NN-DMSの回転スペクトルを測定・帰属し、N<sub>2</sub>-ESとN<sub>2</sub>-DMS錯体ともにN<sub>2</sub>分子はESやDMSの重原子平面CSCに対して垂直に配位していることを報告した。<sup>2)</sup> 錯体の最適化構造は(図1、図2)示した通りで、N<sub>2</sub>分子を含む対称面はN<sub>2</sub>-ESでは*a-b*面、N<sub>2</sub>-DMSでは*a-c*面であった。今回<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-ES、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-DMSの*ortho*と*para*の帰属、*eQq*の解析とDMSの2つのメチル基による内部回転分裂から*V*<sub>3</sub>を解析すること、量子化学計算と比較することを目的とした。

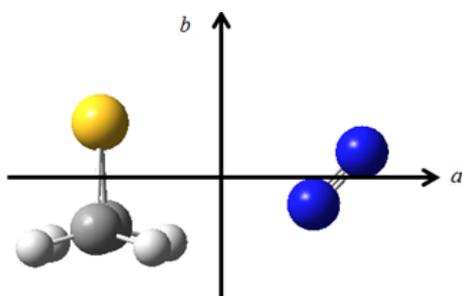


Fig.1 Molecular structure of the N<sub>2</sub>-ES

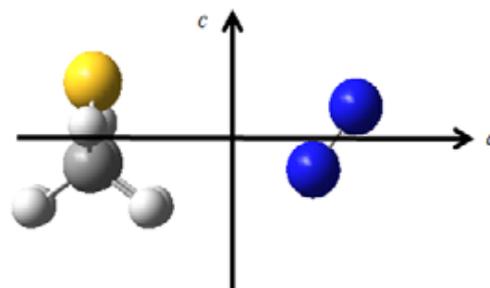


Fig.2 Molecular structure of the N<sub>2</sub>-DMS

【実験】市販のESあるいはDMS 0.5%を1.5%のN<sub>2</sub>と混合し、アルゴンで希釈した。背圧を3~5気圧として、5~25GHzの周波数領域を0.25MHz毎に20回積算して、掃引した。精密測定は積算回数100~1000回で行った。

【結果と考察】1. N<sub>2</sub>-ESのスペクトル *b*型*R*枝遷移*J*=1←0~9←8、*Q*枝遷移*J*=1~8を測定し、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-ES *ortho*と*para*において*b*型遷移をそれぞれ20本、32本測定帰属した。いずれの錯体においても*a*型遷移は測定できなかった。非対称コマのハミルトニアン(*A*-reduced)を用い、最小二乗法で回転定数、遠心力歪定数、核四重極子定数を求めた(表1)。<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-ES *ortho*に対する標準偏差が大きいのは、<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-ES *para*に比べて超微細構造(hfs)による分裂の本数が多く解析が困難なためである。N<sub>2</sub>-ES内の*r*<sub>s</sub>(N≡N)結合距離は<sup>14</sup>N<sub>2</sub>-ES、<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-ESで、それぞれ1.071(5)Å、1.057(5)Åとなり、N<sub>2</sub>自由分子の*r*<sub>0</sub>(N≡N)=1.10071Åよりも短い。

Table 1 Molecular constants of the  $^{14}\text{N}_2$ -ES,  $^{15}\text{NN}$ -ES, and  $^{15}\text{N}_2$ -ES

	$^{14}\text{N}_2$ -ES ( <i>ortho</i> )	$^{14}\text{N}_2$ -ES ( <i>para</i> )	$^{15}\text{N}_2$ -ES ( <i>ortho</i> )	$^{15}\text{N}_2$ -ES ( <i>para</i> )	$^{15}\text{NN}$ -ES ( <i>inner</i> )	$^{15}\text{NN}$ -ES ( <i>outer</i> )
$A$ /MHz	7534.185 (35)	7531.58597 (83)	7495.41850 (43)	7497.38297 (48)	7512.04530 (50)	7518.52168 (80)
$B$ /MHz	1658.611 (43)	1658.44634 (44)	1588.72568 (33)	1588.81347 (32)	1631.7179 (60)	1613.3913 (16)
$C$ /MHz	1516.320 (30)	1516.24088 (48)	1456.34945 (35)	1456.36435 (33)	1492.98395 (57)	1477.8686 (14)
$\Delta_J$ /kHz	7.3 (13)	8.4398 (24)	7.845 (35)	7.8668 (22)	8.1168 (35)	8.2386 (14)
$\Delta_{JK}$ /kHz	8.9 (19)	8.778 (24)	6.564 (11)	9.156 (11)	9.718 (14)	8.416 (37)
$\Delta_K$ /kHz	13.9 (10)	8.38 (16)	16.832 (38)	26.961 (42)	17.99 (10)	18.04 (15)
$\delta_J$ /kHz	4.20 (12)	0.44489 (28)	0.8076 (10)	0.81638 (86)	0.8494 (14)	0.857 (39)
$\delta_K$ /kHz	3.76 (72)	3.73 (11)	13.28(13)	14.41 (12)	15.32 (27)	15.15 (76)
$\chi_{aa}$ /MHz	-0.587 (13)	-0.5872 (25)	---	---	-0.6217 (22)	-0.5830 (15)
$\chi_{bb}-\chi_{cc}$ /MHz	-3.400 (29)	-3.7028 (40)	---	---	-3.6732 (37)	-3.7868 (26)
$N_{(b\text{-type})}$ /-	20	32	44	44	26	22
$\sigma$ /kHz	49.6	4.7	2.8	3.1	2.6	3.3

2.  $\text{N}_2$ -DMS のスペクトル  $c$  型遷移を  $^{14}\text{N}_2$ -DMS *ortho* と *para* でそれぞれ 28 本と 22 本測定帰属した。いずれの錯体においても  $a$  型遷移は測定できなかった。 $^{14}\text{N}_2$ -DMS *ortho* と *para*、 $^{15}\text{NN}$ -DMS *inner* と *outer* のスペクトル解析は、 $eQq$  の分裂パターンを予測し、メチル基内部回転による分裂を考慮して行った。 $S$ -reduced ハミルトニアンを用い、最小二乗法で  $^{14}\text{N}_2$ -DMS の *ortho*、*para* の回転定数と遠心力歪定数、核四重極子定数を求めた。*para* 以外は高次の遠心力歪定数  $H_{JK}$ 、 $H_{KJ}$  を加える必要があった。 $^{14}\text{N}_2$ -DMS *ortho* の標準偏差が大きいのは  $^{14}\text{N}_2$ -DMS *para* に比べて超微細構造 (hfs) による分裂の本数が多く、メチル基内部回転による分裂も加わって解析を困難にしたためである。

### 3. 類似錯体との比較

類似錯体を含めて NBO 解析を行い、CT を計算した。電荷移動による安定化エネルギー-CT ( $=\Delta E\sigma\sigma^*$ ) と結合エネルギー- $E_B$  との相関を図 3 に示す。安定化エネルギー-CT と結合エネルギー- $E_B$  の間には良い相関のあることが分かった。図 3 より、 $\text{CO}_2$  を含む分子錯体で安定化エネルギーと結合エネルギーが大きいことから分子間での電荷の移動が起こりやすく、結合が強いと考えられる。Ar、 $\text{N}_2$ 、CO を含む錯体の順に  $E_B$  と CT が漸増していることが分かる。

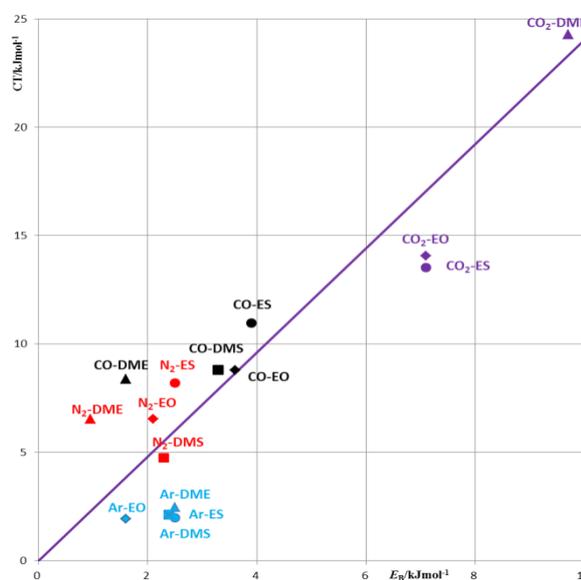


Fig.3 Relationship between the charge transfer energy CT and the binding energy  $E_B$

【文献】<sup>1)</sup> Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).

<sup>2)</sup> 第 16 回分子分光研究会 (2016) 東京

## 1-ヘキサノールのフーリエ変換マイクロ波分光

神奈川工大<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup> ○細谷佳生<sup>1</sup>・川嶋良章<sup>1</sup>・廣田榮治<sup>2</sup>Fourier transform microwave spectroscopy of 1-hexanol  
(Kanagawa Inst Tech<sup>1</sup>, Grad Univ Advanced Studies<sup>2</sup>)○Yoshiki Hosoya<sup>1</sup>, Yoshiyuki Kawashima<sup>1</sup>, Eizi Hirota<sup>2</sup>

【序】これまで1-ブタノール、1-ペンタノールの回転異性体について系統的に研究してきた。1-2)その結果アルコール分子の場合はCC-CO結合において *gauche*(*G*)型が優位であり、C-O結合においては

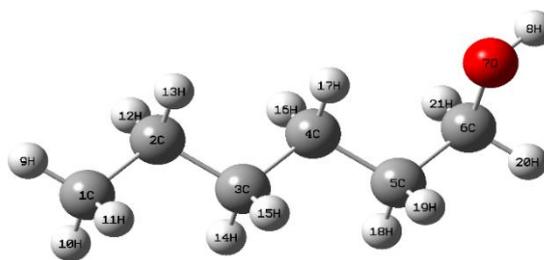


Fig. 1 Molecular structure of the *TTTGt* of 1-hexanol

*trans*(*t*)型が優位である。各結合角の組み合わせにより 122 種の回転異性体が推定される。今回、1-ヘキサノールの安定な配座に関する詳細な知見を得ることを目的とし、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用いて 1-ヘキサノールの回転スペクトルを測定し、実験結果と分子軌道計算の結果とを比較した。

【実験】市販の 1-ヘキサノールをステンレス製の液溜めに入れ、背圧 2 atm のアルゴンおよびネオンで希釈し、ヒーターで 50°C に保ちながら真空チャンバーに噴射して分子線を得た。測定周波数領域は 5.4~20 GHz とし、0.2~0.25 MHz ごとに 20~30 回積算することによりスペクトルを測定した。精密測定は 200~500 回積算した。

【計算】Gaussian09 を用いて cam-B3LYP/6-311++G(*d,p*)、B3LYP/6-311++G(*d,p*)、MP2/6-311++G(*d,p*)にて行った。最安定構造から 6 番目までの構造について回転定数と双極子モーメント、エネルギー差を求めた。これまでの研究により cam-B3LYP の計算が良い一致をしていたため表 1 に示す。

Table 1 Rotational constants, dipole moment, and energy difference of 1-hexanol, calculated by ab initio cam-B3LYP/6-311++(*d,p*)

cam-B3LYP	<i>TTTGt</i>	<i>TTTTt</i>	<i>TTTTg</i>	<i>TTTGg</i>	<i>TTTGg'</i>	<i>TTGGt</i>
<i>A</i> /MHz	8583.800	12966.497	12904.29	8493.056	8714.476	5438.981
<i>B</i> /MHz	826.821	725.367	721.226	819.819	816.838	1004.461
<i>C</i> /MHz	793.550	704.849	701.825	788.645	782.446	951.805
$\mu_a$ /D	1.06	0.08	1.57	0.44	1.64	0.38
$\mu_b$ /D	0.74	1.72	0.05	1.43	0.32	0.44
$\mu_c$ /D	1.02	0.00	1.20	0.87	1.07	1.44
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	0	59	66	75	97	235

【結果】6~12.8 GHz で測定されたスペクトルを図 2 に示す。6.4~16 GHz の 1600 MHz 毎に測定された強度の高いスペクトルを *a*型遷移として帰属した。得られた回転定数から最安定の *TTTGt* と確認した。6.28~9 GHz に測定された *Q*型遷移に注目し、*TTTGt* の *b*型および *c*型

遷移として帰属した。次に安定な  $TTTTt$  は 12~13 GHz の  $Q$  枝遷移を測定・帰属し、7.1 と 8.5 GHz で 1400 MHz 毎に測定された  $a$  型遷移を帰属した。 $c$  型遷移は測定できなかった。3 番目に安定な  $TTTtG$  は、希釈ガスを Ar から Ne にして 7~17 GHz の 1500 MHz 毎に測定された  $a$  型遷移を帰属した。このスペクトルは図 3 のような doublet が見られ、OH 基のトンネル効果によるものと考えた。 $c$  型遷移・ $b$  型遷移は現在測定されていない。計算による双極子モーメントの大きい  $c$  型遷移においては予測スペクトルを計算すると感度の低い 11~13 GHz に測定される。 $TTTtG$ ,  $TTTTt$ ,  $TTTTg$  で得られた分子定数を表 2 に示す。今後は感度の低いこの周波数帯のスペクトルを得るとともに未帰属のスペクトルについて次に安定な構造である  $TTTgG$  や  $TTTgG'$  が存在しているか検討中である。

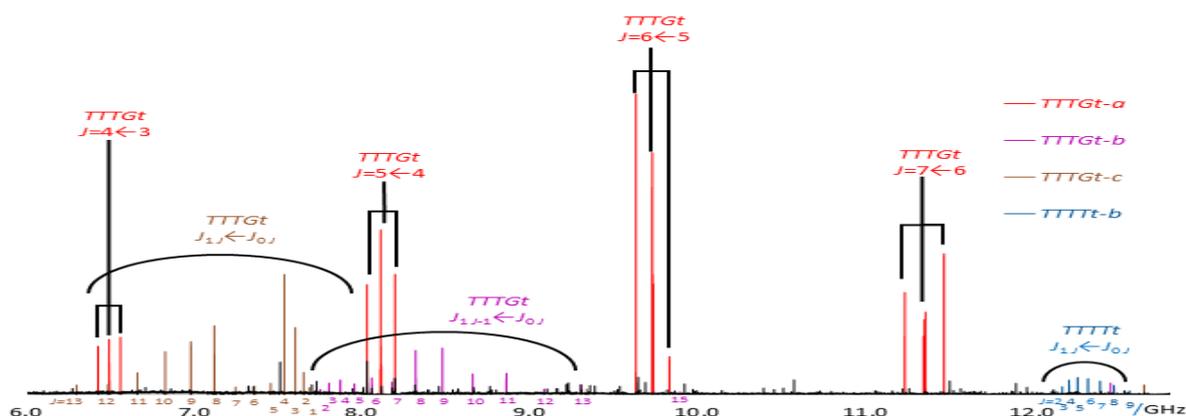


Fig. 2 Observed spectra of 1-hexanol

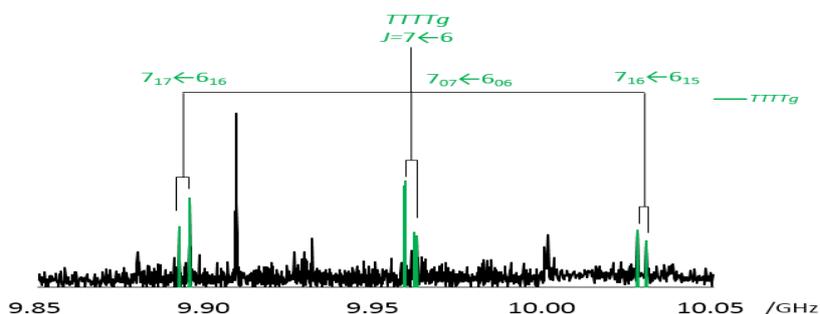


Fig. 3 Observed spectra of  $TTTTg$  of 1-hexanol

Table 2 Molecular parameters of  $TTTtG$ ,  $TTTTt$  and  $TTTTg$  of 1-hexanol

observed	$TTTtG$	$TTTTt$	$TTTTg$ (+)	$TTTTg$ (-)
$A$ /MHz	8498.61987 (38)	12813.9494 (16)	12618 (6.2)	12912 (12)
$B$ /MHz	826.666665 (36)	724.58091 (48)	721.28049 (36)	721.12314 (25)
$C$ /MHz	793.332914 (36)	704.33457 (33)	701.98746 (35)	701.71959 (24)
$\Delta_J$ /kHz	0.06165 (15)	0.0223 (44)	0.01521 (66)	0.01956 (24)
$\Delta_{JK}$ /kHz	-1.4521(13)	-0.716 (83)	3.479 (27)	-7.12 (18)
$\Delta_K$ /kHz	43.98 (11)	-	-	-
$d_1$ /kHz	-0.00591 (48)	-0.0058	-0.00142 (79)	-0.00217
$d_2$ /kHz	-	-0.203	-	-
$\sigma$ /kHz	42.8	56.1	61.2	48.4
$N(a\text{-type})$	79	9	30	24
$N(b\text{-type})$	27	17	-	-
$N(c\text{-type})$	22	-	-	-

【参考文献】<sup>1)</sup> 第 5 回分子科学討論会 1A07 (2011) 札幌 <sup>2)</sup> 第 5 回分子科学討論会

2P015 (2011) 札幌