

極低温気相紫外分光を用いた、calix[4]arene と

4-tert-butyl-calix[4]arene の金属イオン包接構造の研究

(¹広島大学大学院 理学研究科 化学専攻)

○平井 健太¹, 木田 基¹, 江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹

UV photodissociation(UVPD) spectroscopy of $M^+ \cdot \text{calix[4]arene}$ and $M^+ \cdot 4\text{-tert-butyl-calix[4]arene}$ complexes under the cold gas-phase condition

(¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University)

○Kenta Hirai¹, Motoki Kida¹, Takayuki Ebata¹, and Yoshiya Inokuchi¹

【序論】我々の研究グループではこれまでに、クラウンエーテルなどの包接錯体の分光学的研究を行ってきた。今回、我々は新たに calix[4]arene(C4A)の包接錯体について研究を行った。C4A は、4 個のベンゼン環がメチレン鎖でつながり、4 個の OH 基が環状の水素結合を形成することで、カップのような構造を形成している(Figure 1)。C4A はそのキャビティにサイズ選択的に分子やイオンを取り込む性質があり、ホスト-ゲスト化学において代表的なホスト分子である。また、有機化学では C4A の置換体について数多く研究がなされている。C4A 置換体でカプセル型の分子を形成し、カプセルのサイズ選択性を利用する研究などが行われている^[1]。C4A の包接構造を知ることで、ゲスト分子の包接のメカニズムや選択性、包接能力などの情報が得られる。今回我々は、アルカリ金属イオン(M^+)と、C4A とその置換体である 4-tert-butyl-calix[4]arene(4tBu-C4A)の包接錯体について研究を行った。まず $M^+ \cdot \text{C4A}$ について、紫外解離分光法(UVPD)を用いて UV スペクトルを測定した。また、量子化学計算の結果と実測の UV スペクトルを比較し、包接構造を決定した。次に、 $M^+ \cdot 4\text{tBu-C4A}$ についても同様に包接構造を決定し、包接に与える置換基効果の情報を得た。

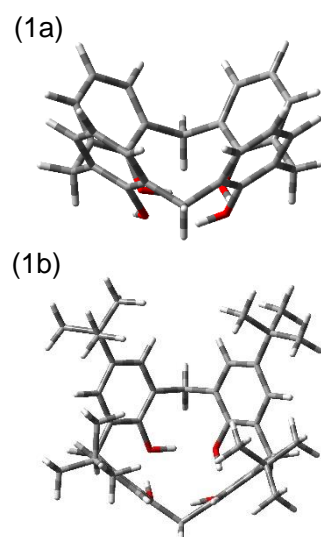


Figure 1 (1a)calix[4]arene
(1b) 4-tert-butyl-calix[4]arene

【実験・計算概要】 $M^+ \cdot \text{C4A}$ と $M^+ \cdot 4\text{tBu-C4A}$ について紫外光解離(UVPD)分光法を用いて UV スペクトルを測定した。スペクトルの測定には当研究グループで開発した極低温イオントラップ/レーザー分光測定装置^[2]を使用した。イオンソースにはエレクトロスプレーを使用し、四重極イオントラップは He 冷却器によって約 4K に冷却した。イオントラップ中で冷却されたイオンに UV 光を照射し、解離生成する娘イオン(M^+ イオン)を飛行時間型質量分析計で検出した。UV 光の波長に対し娘イオンの収量をプロットして UVPD スペクトルを得た。包接錯体の構造計算、電子遷移エネルギー計算は Gaussian09 を用いて、M05-2X / 6-31+G(d)レベルで行った。

【結果・考察】今回測定した $M^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトルと中性の C4A の電子スペクトルを Figure 2(赤の実線)に示す。 $K^+ \cdot C4A$ と $Rb^+ \cdot C4A$ は比較的シャープな構造が確認でき、 $Na^+ \cdot C4A$ と $Cs^+ \cdot C4A$ は極低温にもかかわらずブロードなスペクトルになっている。また、 Cs^+ から K^+ へとイオンのサイズを小さくするとスペクトルがブルーシフトしているが、逆に Na^+ は K^+ に比べレッドシフトする傾向を示している。

量子化学計算で $M^+ \cdot C4A$ の構造最適化を行うと、全ての包接錯体で C4A の内部に M^+ が取り込まれた構造が他の構造よりも 60 kJ/mol 以上も安定であることが分かった(Figure 3)。よって、今回の測定条件下で観測できたものは包接型のコンフォーマーのみであると考えられる。Figure 2 に包接型構造の電子遷移エネルギーを TD-DFT 計算で求めた結果を合わせて示した(黒の棒線)。いずれの包接錯体も $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の振動子強度は非常に小さい。各包接錯体の TD-DFT の計算結果は、C4A に比べ全ての M^+ でブルーシフトしていることが分かり、これは実測の UVPD スペクトルの傾向と一致する。また、計算で得た $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移は、 Rb^+ が K^+ に比べ約 440 cm^{-1} 、 Cs^+ が Rb^+ に比べ約 230 cm^{-1} と大きくレッドシフトしているが、 K^+ は Na^+ に比べ 60 cm^{-1} でシフトが小さかった。この計算結果は、実験で Na^+ の UVPD スペクトルが K^+ に比べてほとんどブルーシフトせず、むしろ若干レッドシフトしていることに対応すると考えられる。

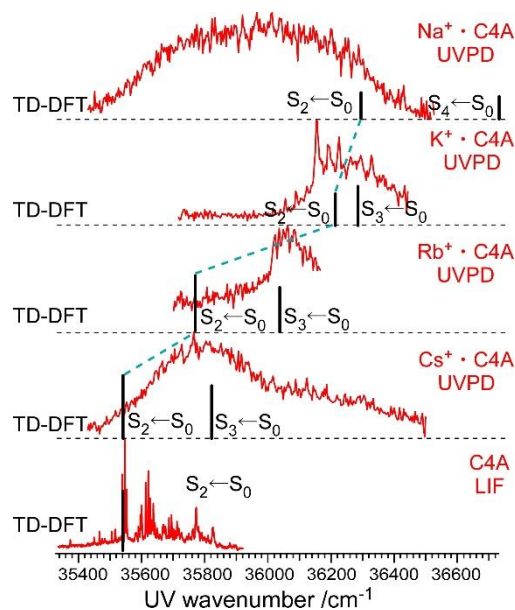


Figure 2 $M^+ \cdot C4A$ の UVPD スペクトルと TD-DFT の計算結果

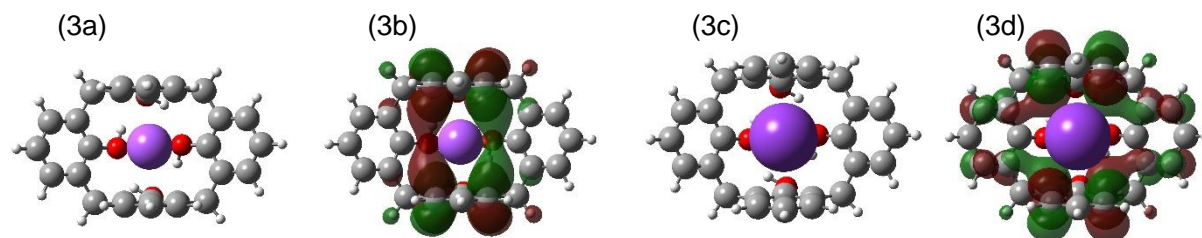


Figure 3 (3a) $Na^+ \cdot C4A$ の最安定構造 (3b) $Na^+ \cdot C4A$ の LUMO 軌道
(3c) $K^+ \cdot C4A$ の最安定構造 (3d) $K^+ \cdot C4A$ の LUMO 軌道

$Na^+ \cdot C4A$ のスペクトルがレッドシフトしブロードになる原因として、分子軌道の影響が考えられる。Figure 3b に Na^+ 錯体の LUMO を示した。 $Na^+ \cdot C4A$ の LUMO 軌道は向かい合うベンゼン環の距離が近いためにその π 軌道が結合し、分子軌道が非局在化することで安定化している。また、 Na^+ の基底状態の構造は他の M^+ よりも大きく歪んでおり、電子遷移の前後で構造が大きく変化していることが考えられる。これにより、電子遷移が長波長にシフトし、その構造変化の方向に対応するプレグレーションのためにスペクトルがブロードになっていると考えられる。本発表では $M^+ \cdot C4A$ のさらに詳細な議論と、 $M^+ \cdot 4tBu-C4A$ の結果についても報告する。

【参考文献】 [1] Xuan-Feng Jiang ; et al. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *11*, 1172-1181

[2] Inokuchi ,Y ; et al. ; *J. Phys. Chem. A.*, **2015**, *119*, 8512-8518

3P002

極低温気相レーザー分光によるジベンゾ-15-クラウン-5 イオン錯体の構造と分子間相互作用の研究

(広大院理) ○木田基, 江幡孝之, 井口佳哉

The structure and Interaction of Dibenzo-15-Crown-5 Complexes under Cold Gas-Phase condition

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

【序】クラウンエーテル(CE)は溶液中において、金属イオンを選択的に取り込むホスト分子であることが知られており、この選択性の解明には CE-金属イオン包接錯体の構造を知ることが重要である。我々の研究グループでは、金属イオン包接錯体を気相中に取り出して極低温まで冷却し、紫外スペクトルを測定する方法で構造解析を行っており、これまでも CE-金属イオン包接錯体の構造に関する研究を数多く行ってきた。そこで本研究では、ジベンゾ-15-クラウン-5 とアルカリ金属イオンとの包接錯体($M^+ \cdot DB15C5$, $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$)を対象とし、その幾何構造や電子状態を調べた。

【実験】図 1 に本実験装置の概略図を示す。まずエレクトロスプレーイオン化(ESI)法により、気相中に $M^+ \cdot DB15C5$ を生成させ、オクタポールイオンガイド(OPIG1)により 100 ミリ秒間イオンを蓄積する。その後、パルス的に取り出されたイオンはイオントラップへと導入される。イオントラップはヘリウム冷凍機により $\sim 4\text{ K}$ まで冷却され、その中にはヘリウムガスが導入されている。

トラップされたイオンは、このヘリウムガスとの衝突により冷却される。冷却されたイオンに紫外レーザー光を照射し、直後にイオントラップより取り出して、その先の飛行時間型質量分析計により質量選別する。解離生成する娘イオンの収量を紫外レーザー光の波数に対してプロットすることにより、イオン包接錯体の紫外光解離(UVPD)スペクトルを観測することができる。また、 $M^+ \cdot DB15C5$ のコンフォーマーの数を決定するために UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)スペクトルの測定を行った。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、ポンプ光はプローブ光よりも $5 \sim 50 \mu\text{s}$ ほど前にイオントラップに照射した。UVPD スペクトルにおいて強度の大きかった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スペクトルを得た。

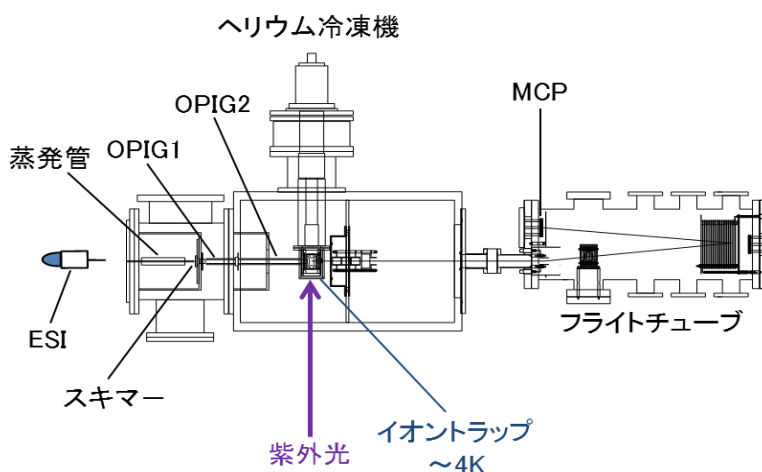


図 1 実験装置の概略図

【結果】 図 2 に $M^+ \cdot DB15C5$ の UVPD スペクトルを示す。 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 錯体はいずれも似た振電構造を示しており、その包接構造は類似していると考えられる。 $K^+ \cdot DB15C5$ のスペクトルにおいて、 $36600-36830 \text{ cm}^{-1}$ の領域に $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$ 間隔の弱い振動プログレッション、さらに 36839 cm^{-1} の非常に強いバンドとそれに伴う $\sim 26 \text{ cm}^{-1}$ 間隔のプログレッションが観測されている。プログレッションの間隔や強度のパターンから、この 2 つの領域は異なるコンフォーマーであるか、異なる電子状態であると帰属される。

次に、図 3 に $K^+ \cdot DB15C5$ の UV-UV HB スペクトルを示す。黒が UVPD スペクトル、赤が UV-UV HB スペクトルを示しており、UV-UV HB スペクトルは図中の矢印で示した 36839 cm^{-1} にプローブ光を固定し測定を行った。UVPD スペクトルにより観測された全ての振電バンドが UV-UV HB スペクトルにおいても観測されたことから、全てのバンドは 1 つのコンフォーマー由来であることがわかる。以上のことから、UVPD スペクトルにより観測された 2 つのプログレッションはそれぞれ S_1-S_0 , S_2-S_0 遷移であると帰属できる。

さらに、これらのコンフォーマーの構造と電子状態を決定するために量子化学計算を行った。図 4 に $M^+ \cdot DB15C5$ の最安定構造を示す。 K^+ , Rb^+ , Cs^+ 錯体は全て類似したコンフォメーションをとっており、最安定構造と 2 番目に安定な構造のエネルギー差がそれぞれ 4.5, 5.6, 6.1 kJ/mol であった。よって、極低温条件下では最安定構造のみが存在していると考えられる。また図 4 において、TD-DFT により求めた電子遷移のパターンと実測のスペクトルとの比較を行った。図中の I と II はそれぞれ S_1-S_0 , S_2-S_0 遷移を示しており、これらの電子励起は 2 つあるベンゼンのどちらか一方に局在している。つまり、2 つのベンゼンの環境が大きく異なるために、相互作用が発生していないことがわかる。

この結果をふまえて、過去に研究された $M^+ \cdot B15C5$, $M^+ \cdot DB18C6$ との比較を行い、その構造と電子状態の関係について議論する予定である。 [1], [2]

[1] Inokuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256

[2] Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012** *116*, 4057

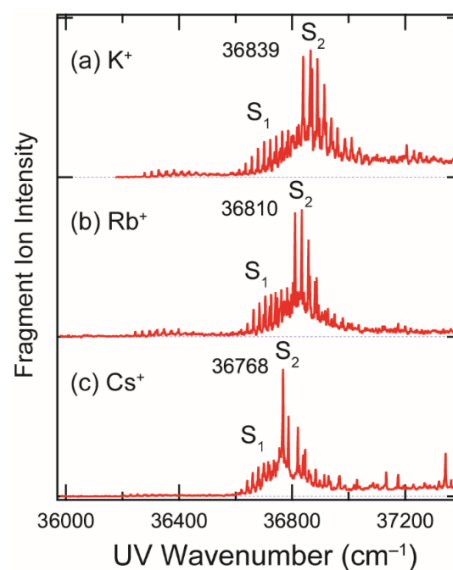


図 2 $M^+ \cdot DB15C5$ の UVPD スペクトル

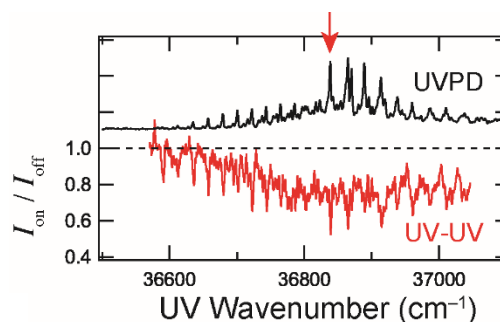


図 3 $K^+ \cdot DB15C5$ の UV-UV HB スペクトル

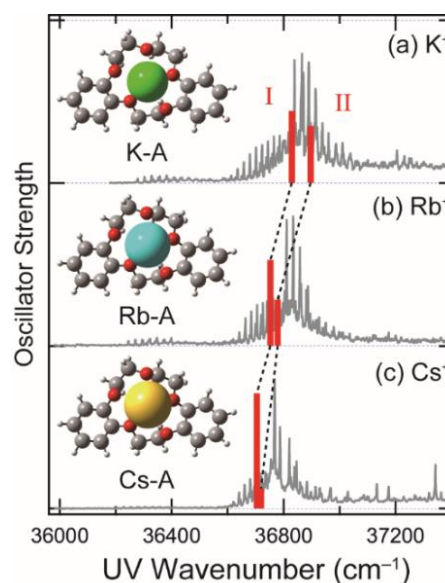


図 4 UVPD スペクトルと TD-DFT との比較

3P003

二次元相関赤外分光法によるピロールクラスターの振動バンドの解析

(静岡大院総合*、静岡大理**)

○手束惣一*、松本剛昭**

Two dimensional correlation IR spectroscopy of pyrrole clusters
to analyze broad absorption

(Graduate School of Science, Shizuoka Univ.*, Faculty of Science, Shizuoka Univ.**)

○Souichi Tezuka* and Yoshiteru Matsumoto**

【序】ピロール (C_4H_5N 、以下 Py) は複素五員環芳香族分子であり、水素結合の供与体である NH 基と受容体である芳香環 π 電子が存在する。したがって、複数の Py 分子が集まると NH- π 水素結合によりクラスターが形成され、その水素結合構造のサイズ依存性が広く研究されてきた。Py クラスターの 2~5 量体に関しては、赤外吸収分光と密度汎関数計算により、その水素結合構造は詳細に解明されてきた[1]。測定された赤外スペクトルには、2~5 量体由来する鋭いバンドの他に幅の広いバンドも観測され、このバンドが異なる 2 つのバンドの重なりであることが推測された。しかし、その結果はカーブフィッティングを用いたバンド強度の比較によって得られたものなので、そこには曖昧さが残る。そこで本研究では、計量化学の手法を用いて幅の広いバンドを解析的に分離することを目的とする。超音速ジェット中に生成した Py クラスターの NH 伸縮振動を観測し、得られた赤外スペクトルに二次元相関分光法を適用した。そして、クラスターサイズの議論を行うとともに、この手法が気相クラスターのスペクトル解析に適用可能であることを示した。

【実験】Py クラスターは、超音速ジェット法を用いて生成した。Py 蒸気を He で希釈した混合ガスを、パルスバルブから真空槽中に噴出することで冷却されたクラスターを得た。クラスターのサイズ分布の制御は、混合ガスの Py 濃度を変化させることで行った。液体 Py の温度を $-5\sim 22.5^\circ\text{C}$ まで 2.5°C 刻みで変化させ、蒸気圧を制御することで濃度を变化させた。Py クラスターの NH 伸縮振動は赤外キャビティリングダウン分光法で観測した。二次元相関スペクトルを得るためのデータ処理は、2Dshige プログラムを用いて行った[2]。

【結果と考察】図 1 に、Py クラスターの NH 伸縮領域の赤外スペクトルを示す ($-5^\circ\text{C}\sim 22.5^\circ\text{C}$ までのスペクトルのうち、 -5°C 、 10°C 、 22.5°C の 3 つを示す)。 3444 、 3392 、 3382 、 3406 cm^{-1} に観測される鋭いバンドは、それぞれ 2~5 量体によるものと先行研究で帰属されており、これらの水素結合構造は理論計算により決定されている[1]。

次に、 $3340\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ に観測される幅の広いバンドに注目する。まず、 3400 cm^{-1} 付近に注目すると、低濃度で強度の増大が観測される。一方、 3370 cm^{-1} 付近では高濃度で初めて強度の増大が観測される。この結果は、 $3340\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ のバンドは 2 つのバンドの重なりであり、異なる 2 つの構造あるいはサイ

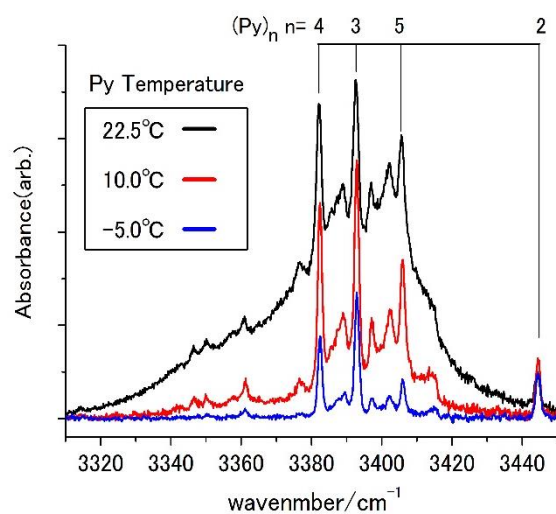


図1 Py クラスターの赤外スペクトル

ズのクラスターに由来することが推測される。これを解析的に確認するために、 $-5\sim 22.5^\circ\text{C}$ で測定されたスペクトルに対して二次元相関分光法を適用した。

二次元相関分光法における二次元相関スペクトルの計算方法の概要は次の通りである[5]。まず、Py 濃度 c の関数としてスペクトル強度を $y(\nu, c)$ で表し、これを用いて動的スペクトルを定義する。

$$\tilde{y}(\nu, c) = y(\nu, c) - \bar{y}(\nu)$$

ここで、 $\bar{y}(\nu)$ は各濃度で得られたスペクトルを平均化したものである。この動的スペクトルを用いると、任意の波数 ν_1 と ν_2 の間の二次元相関スペクトルは以下の式で表わされる。

$$X(\nu_1, \nu_2) = \langle \tilde{y}(\nu_1, c) \cdot \tilde{y}(\nu_2, c) \rangle = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\psi(\nu_1, \nu_2) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

$\langle \rangle$ の記号は最右辺の積分を表し、 $\tilde{Y}_1(\omega)$ と $\tilde{Y}_2^*(\omega)$ は ν_1 と ν_2 における動的スペクトルのフーリエ変換である。二次元相関スペクトル $X(\nu_1, \nu_2)$ には、実部 Φ と虚部 ψ の二つから成り、実部は同時相関スペクトル、虚部は異時相関スペクトルである。

ここでは異時相関スペクトルの読み取り方を説明する。2つの波数 ν_1 と ν_2 のバンド強度がPy濃度に応じて増大するとき、波数によって異なる挙動を示す場合がある。そして、強度増大が ν_1 に対して ν_2 の方が遅れるときに正の相関信号を与える。図2はPyクラスターの異時相関スペクトルを示す。たとえば5量体の 3406 cm^{-1} を ν_1 、 3400 cm^{-1} のバンドを ν_2 としたとき、その交点周辺に注目すると正の相関強度が観測された。この結果は、 3400 cm^{-1} のバンドの方が5量体の鋭いバンドよりも強度増大が遅れていることを示す。つまり、高濃度条件で強度増大が顕著であるから、 3400 cm^{-1} のバンドは5量体よりも大きいサイズのクラスターに由来することがわかった。次に、 3370 cm^{-1} のバンドを ν_1 、 3400 cm^{-1} のバンドを ν_2 としてその交点周辺に注目すると、負の相関強度が観測された。このことは、 3370 cm^{-1} のバンドの方が 3400 cm^{-1} よりも強度増大が遅れていることを示す。したがって、 3370 cm^{-1} のバンドは 3400 cm^{-1} よりさらにサイズの大きいクラスターに由来することがわかった。

これら2つのバンドと凝集系のPyのNH伸縮振動を比較すると、 3370 cm^{-1} のバンドは固体結晶、 3400 cm^{-1} のバンドは液体の振動数に近いことがわかった[3],[4]。この結果から、前者は配列された水素結合、後者は乱雑な水素結合を形成していると推測される。

これら2つのバンドと凝集系のPyのNH伸縮振動を比較すると、 3370 cm^{-1} のバンドは固体結晶、 3400 cm^{-1} のバンドは液体の振動数に近いことがわかった[3],[4]。この結果から、前者は配列された水素結合、後者は乱雑な水素結合を形成していると推測される。

【参考文献】 [1] Y. Matsumoto and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007). [2] 2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansai-Gakuin University, (2004-2005). [3] A. Gómez-Zavaglia and R. Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6953 (2004). [4] W. T. Grubbs, T. P. Dougherty, and E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem.* **99**, 10716 (1995). [5] I. Noda and Y. Ozaki: *Two-dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, England, 2004)

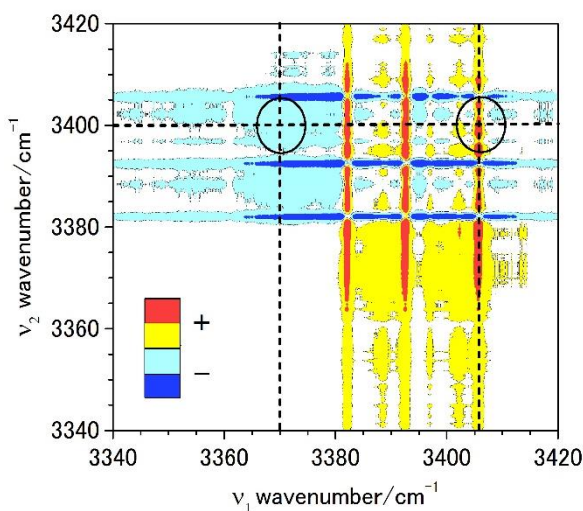


図2 Pyクラスターの異時相関スペクトル

3P004

フェムト秒時間分解近赤外分光による

フェノール・アンモニアクラスターの励起状態水素移動反応ダイナミクス

(東工大・化生研¹, 北里大・理²) 鷲尾望¹, 尾下徹¹, 小野純平¹, 小野愛真¹, 今野裕貴²,
宮崎充彦¹, 石川春樹², 藤井正明¹

Excited state hydrogen transfer dynamics of phenol-ammonia clusters studied by femtosecond time-resolved near infrared spectroscopy

(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology¹, Kitasato University²)

Nozomi Washio¹, Akira Oshita¹, Junpei Ono¹, Megumi Ono¹, Yuki Konno²,
Mitsuhiko Miyazaki¹, Haruki Ishikawa², Masaaki Fujii¹

【序】フェノール分子は励起状態で酸性度が大幅に上昇することから、フェノール・アンモニアクラスター ($\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$) は光励起により、励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応が起きると考えられてきた。しかし 15 年ほど前に、実際には $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ と $\text{PhO}\cdot$ の二種類のラジカルが生成する水素原子移動 (ESHT) 反応が起きることが確認された[1]。この反応メカニズムは理論計算から、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタが紫外光により $\pi\pi^*$ 状態に励起された後、OH 結合の反結合性状態である $\pi\sigma^*$ 状態へ内部転換することで OH 結合がラジカル解離し、水素原子移動が起こるとされている[2]。この ESHT 反応は $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタのみならず、OH 基や NH 基を有する芳香族分子に一般的に生じる反応であることが明らかになっており、DNA 中の核酸塩基分子の光反応などを理解する上でも重要である。

この ESHT 反応プロセスをより詳細に考えてみると、電子とプロトンが同時に移動、つまり文字通り水素原子が移動する協奏的反応と、電子とプロトンが別々に移動する段階的反応の 2 通りが考えられる[2]。我々は両者を区別する方法として、電子遷移と振動遷移の過渡吸収の時間依存性の違いを用いる方法を試みてきた。すなわち、水素移動によって移動する電子はアンモニアの最低空軌道である 3s 軌道に入り、その電子は近赤外領域に強い $3p \leftarrow 3s$ Rydberg 遷移を持つ。従って、近赤外領域の吸収の出現により電子移動を検出できる。一方、ESHT 反応生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ ラジカルの NH 伸縮振動は極めて強い吸収を持つことが分かっている。つまり、NH 伸縮振動の出現は水素移動が完了したことを意味する。従って、これらの時間発展が等しければ協奏的、異なれば段階的に ESHT 反応が進行すると結論できる。我々はこの考えに基づきピコ秒レーザーを用いて ESHT 反応生成物の電子遷移、振動遷移の時間発展を測定してきた。

これまでに、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタについて $n = 3$ では協奏的反応であり、ESHT の反応時定数は 24 ps と決定されている[3]。一方で $n = 4, 5$ では段階的反応となる。両者とも生成物の立ち上がりは 15 ps であるが、近赤外吸収の立ち上がりは $n = 4$ では 8 ps、 $n = 5$ では <3 ps であった。 $n = 5$ ではピコ秒レーザーの時間分解能よりも速く、反応時定数を決定できなかった[4-5]。そこで本研究では、フェムト秒レーザーを用いてその過程を観測し、電子移動速度の決定および反応機構の解明を試みた。

【実験】図 1 にフェムト秒時間分解 UV-NIR-UV 分光法の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成した $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタにフェムト秒紫外レーザー (ν_{exc}) を照射して S_1 状態に励

起し、ESHTを開始させる。その後、200 nsの遅延時間を置いてナノ秒紫外レーザー (ν_{ion}) により、反応生成物の $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ ラジカルをイオン化し、飛行質量型選別器 (TOF) を用いて質量選別して検出する。このイオン量をモニターしながら、励起光から Δt 後にフェムト秒近赤外レーザーを照射する。近赤外光の吸収が生じると、クラスターが解離するため、モニターしている $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ イオン量が減少する。従って、イオン量の減少により近赤外吸収を与える中間状態の生成量を実時間で求めることができる。

【結果と考察】図2に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターを励起して生成する電子遷移 (8900 cm^{-1}) をプローブした吸収強度の時間変化を示す。 $n=3$ クラスターでは2 ps以内に吸収は見られず、反応が起っていない。このことは先行研究で24 psで協奏的反応が起こるとされていたことと一致する。

一方、 $n=4$ クラスターでは $\Delta t=0$ ps を境に吸収が立ち上がり、1 ps でほぼ一定の吸収強度になっていることが分かる。この立ち上がりを単一指数関数でフィッティングすると時定数240 fsが得られた。この値は先行研究でピコ秒レーザーを用いて得られた8 psと大きく異なっている[5]。しかし、先行研究の時間発展の立ち上がりには速い立ち上がりの成分も見られ、今回はこの立ち上がりを見たと考えられる。

$n=5$ クラスターではさらに速い立ち上がりが見られ、時定数として110 fsが得られた。この結果、図3に示すように $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスターのESHTダイナミクスは、励起光を照射してから110 fsでアンモニア側へ電子移動が起こり、その後15 psかけてプロトンが移動して、最終生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_5$ が生成することが分かった。

【参考文献】

- [1] G. A. Pino et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 10747 (1999).
- [2] A. L. Sobolewski et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [3] S. Ishiuchi et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 5149 (2003).
- [4] M. Miyazaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15089 (2015).
- [5] 小原ら, 第5回分子科学討論会 **3A03** (2010).

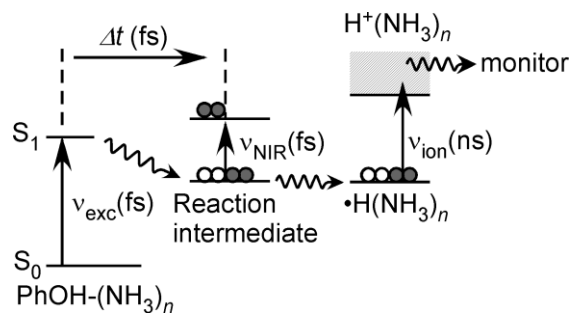


図1 フェムト秒時間分解UV-NIR-UV分光法の原理図

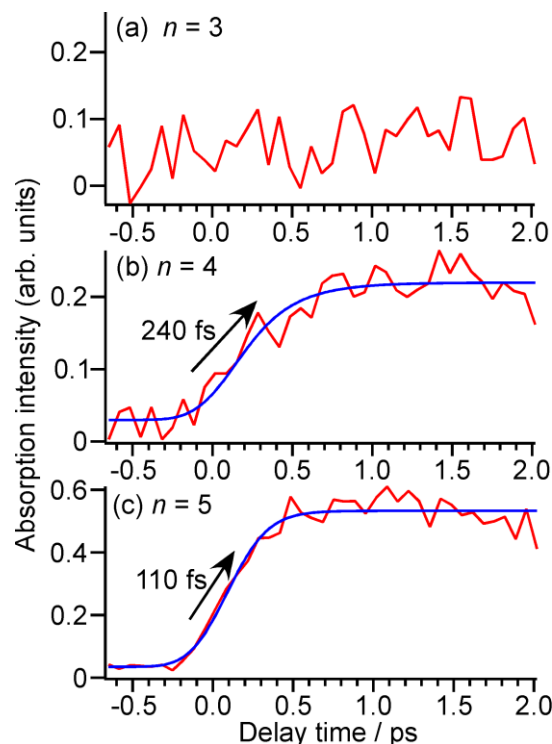


図2 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ の 8900 cm^{-1} での光吸収強度の時間発展

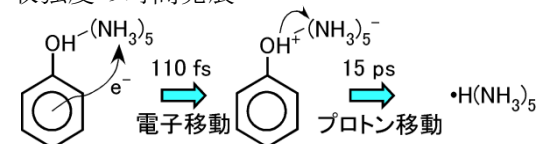


図3 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスターのESHTメカニズム

アミド分子 3 量体の異性体構造形成における分散力効果

(東北大院・理) ○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Dispersion effects on formation of isomeric structures in amide molecular trimers

(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】2級アミド (N-モノアルキルアミド: RCONHR') の分子クラスターはポリペプチドの高次構造形成とそれに付随する機能発現の最も単純なモデル系と見做すことができる。我々は以前, アミドクラスターへの低速電子付着による負イオン生成実験において 3 量体負イオンの検出効率がアルキル側鎖の伸長と共に増大することを見出した[1]。光電子分光により, この負イオンは鎖状のアミドクラスターの正極端 (自由 NH 基) 周辺に余剰電子が分布する双極子束縛型であると帰属された[2]。アルキル側鎖長による負イオン検出効率の変化は, 前駆体である中性状態において電子を付加できる鎖状構造と付加しにくい環状構造のいずれの異性体構造をとり易いかに依存していると考えられる。一方, 近年, 量子化学計算による分子クラスター構造の予測のために, 経験的分散力効果を取り入れた密度汎関数法が広く適用され始めている。しかしながら, 必ずしもその妥当性は明らかではなく, 多くの分子集合系における検証が望まれる。本研究では, 中性アミド分子 3 量体系について分散力効果が露わに組み込まれている ω B97X-D 法とそうではない LC-BLYP 法の 2 つの理論レベルでの量子化学計算を行い, 分散力が異性体構造とその熱統計的優位性にどのような影響を与えるかを吟味した。

【方法】NMF (R = H, R' = CH₃), NMA (R, R' = CH₃), NMP (R = C₂H₅, R' = CH₃) の 3 種の 2 級アミドの 3 量体について構造最適化および振動数計算を行った。共通の基底関数として 6-311++G(d,p)を用い, ZPE および BSSE 補正された異性体間の相対エネルギーを求めた。また, 調和振動子・剛体回転子近似の下で振動・回転分配関数を計算し, それらの値から熱平衡条件における鎖状と環状の 2 種類の異性体の存在比率を見積もった。

【結果と考察】すべての系において多数の異性体構造が見出された (最も多いもので, NMP3 量体の LC-BLYP レベルでの計算において環状異性体 12 種と鎖状異性体 64 種。鏡像異性を考慮すると倍の数となる。) が, 紙面の制限のため詳細は講演の機会に譲るとして, クラスター構造およびそれらの相対エネルギーについて判明した一般的傾向を記す。第一に, 2 つの理論レベルのいずれにおいても, アルキル側鎖の長さに依らず環状異性体のうち

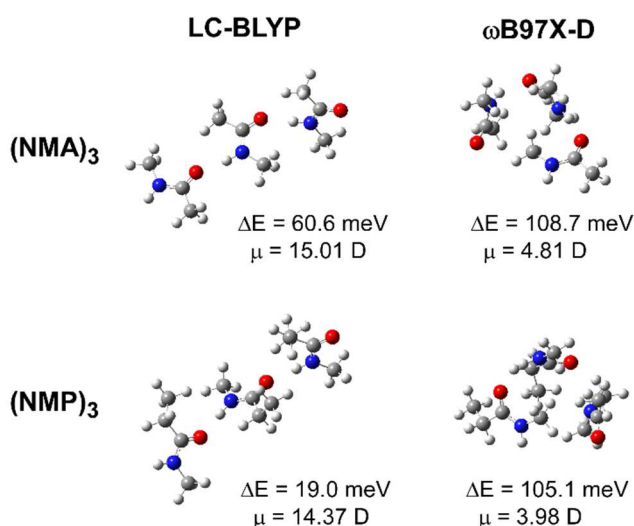


図 1. NMA および NMP 3 量体における最低エネルギー鎖状異性体の構造。最安定の環状異性体との相対エネルギー値 (ΔE) と双極子モーメント値 (μ) を付記した。

の1種が最低エネルギーとなった。NMFとNMA系の場合、最安定の環状構造において静電的に有利な最小の双極子モーメント値を示したが、NMP系の環状異性体の場合には双極子モーメント値と相対エネルギーの間に単純な相関は確認されなかった。これは、NMPの持つエチル基の配向によって、内部回転の歪みのエネルギーと、エチル基同士の反発・引力の複合の効果が大きく変化するためだと考えられる。第二点として、アルキル基の伸長に伴う鎖状構造の相対エネルギーは理論レベルによって大きく異なることがわかった。議論を簡略にするために、図1のようにNMA系とNMP系の間で比較する。LC-BLYP法では、最安定の鎖状異性体の相対エネルギー値はNMA: 60.6 meV, NMP: 19.0 meVであり、アルキル基伸長と共に減少する。一方、 ω B97X-D法では同順で108.7 meV, 105.1 meVと求められており、アルキル基の長さによる変化が小さく、環状異性体とは大きなエネルギー差のままである。分散力は全原子間における引力作用となり、クラスターを構成するすべての分子間距離をできるだけ短くするように働く。そのために、エチル基による立体反発の効果が顕示されずに3つのアミド基同士が互いに近接する環状構造の優位性が強調されたのだと考えられる。同様の効果は、安定な鎖状異性体が折れ畳まれた形状を取り、小さな双極子モーメント値を示していることにも反映されている。

図2に計算によって得られた熱平衡条件下における鎖状異性体の存在比率(P_{OC})の温度変化を示す。

LC-BLYP法(a)の場合は、アルキル基の伸長とともに環状から鎖状異性体への転移温度が低下するという、負イオン生成実験の結果から期待される傾向が現れた。しかし、これらの転移温度は、電子付着過程の余剰エネルギーに相応する振動励起が起こるのであるうイオン化ジェット中の中性クラスターに対する算定としては低すぎると考えられる。一方、 ω B97X-D法(b)の場合は、転移温度の範囲自体は常温をやや下回る程度の納得できる振る舞いを見せたが、アルキル側鎖の違いによる顕著な変化は現れなかった。この結果は、 P_{OC} の算出において採用した仮定と近似の不適切性を反映していると推測されるが、 ω B97X-D法における分散力の寄与の見積もりが大きすぎるために、環状異性体の統計的優位性が高温において過大評価されている可能性もある。

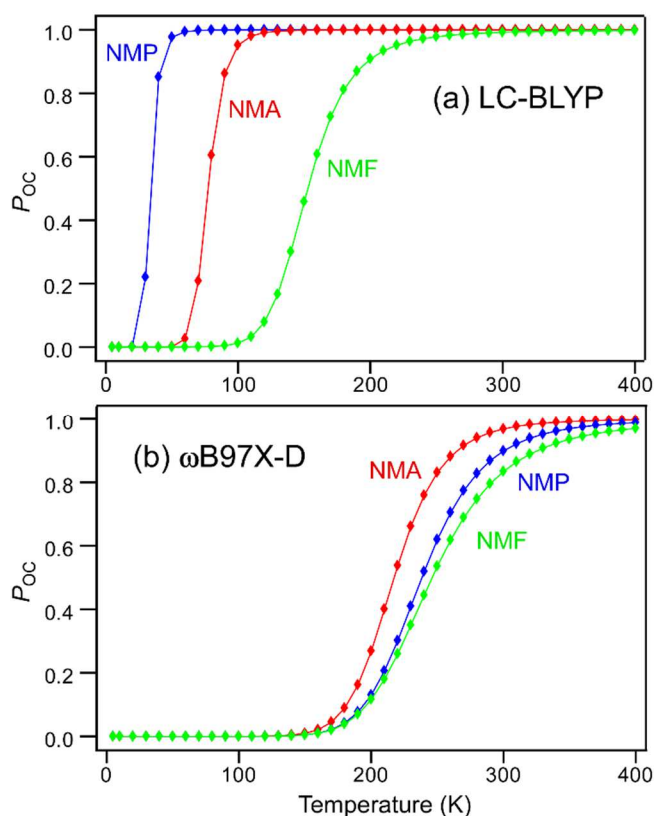


図2. 熱平衡条件下におけるアミド分子3量体の鎖状異性体の存在比率。(a) LC-BLYP法, (b) ω B97X-D法。

[1] T. Maeyama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)

[2] 島森ら, 第7回分子科学討論会2013(京都), 2p013.

ベンジルメチルエーテルの振電構造に対する 配座構造及び溶媒和効果に関する研究

(福岡大院・理) ○山田 勇治, 西園 晃平, 緒方 啓太, 仁部 芳則

Study on Conformational and Solvation Effects on Vibronic Structure of Benzyl Methyl Ether

(Fukuoka Univ.) Y. Yamada, K. Nishizono, K. Ogata, Y. Nibu

[序論] ベンゼン誘導体の可視紫外吸収分光は、古くから用いられる古典的な手法にも関わらず、その電子状態(主に π , π^* 軌道)の情報を得る有益な手法である。これらのスペクトルには振動状態変化に伴った振電構造が現れ、その代表例はベンゼンの第一電子遷移(${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$)である。対称性から origin band は禁制であるが、 $6b_{1g}$ バンドが振電相互作用によって強く現れることは広く知られている。トルエンなどの一置換ベンゼン誘導体においても、対称性が緩み許容遷移になるにも関わらず、intensity borrowing によって $6b_{1g}$ バンドが origin band と同等、又はそれ以上の強度で現れる場合も多い。我々は、この現象をベンジルメチルエーテル(BME)のコンフォメーションと関連付けて研究を進めてきた。この分子は、Fig. 1 の θ と ϕ で定義される2つの二面角に関して異なる3つの異性体(A~C)が超音速ジェット中に存在することが異性体選別赤外スペクトルの解析から分かっている[1]。特に異性体 B は ϕ (CCOC 二面角)に関して *gauche* 配座を持ち、他の二つと異なることから電子構造の変化が期待される。さらに過去の研究から、これら3つの異性体は水などのプロトン性溶媒と水素結合を形成することで、異性体の数が2つに減少し、単量体における C 構造が A に緩和することも明らかになっている[1]。

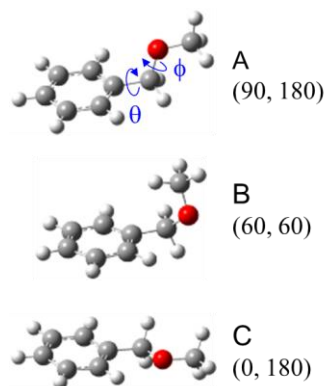


Fig. 1 BME 単量体の3つの配座異性体と2つの二面角(θ , ϕ)

本研究ではジェット冷却された BME 単量体及びメタノール1分子または2分子溶媒和したクラスター(-M1, -M2)の電子スペクトルを測定し、振電構造(主に $6b_{1g}$ バンド)のコンフォメーション依存性・溶媒和依存性を調べた。さらに量子化学計算を利用し、振電構造の変化を電子構造の観点から理解することを目的とした。

[実験] ジェット冷却された BME 単量体及びその溶媒和クラスターは、溶媒分子蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BME 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンバー中に噴出させることで生成した。それらに波長可変の紫外光を照射し、発する蛍光強度を光電子増倍管で検出することでレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。LIF で得られた各振電バンドの蛍光寿命は、蛍光減衰曲線をレーザーパルス幅でデコンボリューションすることで得た。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度をモニターしながら、紫外光よりも前に照射した赤外光またはもう一方の紫外光の波長を掃引し、蛍光検出赤外(FDIR)スペクトル及び UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトルを測定した。BME 単量体とその溶媒和クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 package を利用し、MP2 法や各種密度汎関数法(B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, ω B97X-D)で行った。電子励起状態の情報には時間依存密度汎関数(TD-DFT)法を利用した。

[結果と考察] Fig. 2(a)に、BME 単量体の LIF スペクトルを示す。FDIR スペクトル及び UVUV-HB スペクトルの結果から、図中の複雑なプログレーションは、Fig. 1 の3つの異性体 A~C の振電バンドに帰属される。特に 38100 cm^{-1} 周辺には origin band よりも強度の大きい振電バンドが観測され、振電相互作用を介して現れた $6b^1_0$ バンドに帰属される。 S_1 状態における mode 6b の振動数は約 530 cm^{-1} とコンフォーマー依存性は無いが、その origin band に対する強度比(I_{6b}/I_{origin})については、コンフォーマーB が約 8 倍程度であり、他のコンフォーマー(例えば、A では 1.5 倍)に比べて顕著に大きい。すなわち、振電相互作用による intensity borrowing がコンフォーマー依存性を示していることが分かる。さらにメタノールを加えて測定した LIF スペクトル(Fig. 2(b))では、低波数領域に新たに $37584, 37702, 37707\text{ cm}^{-1}$ の3本のピークが現れ、FDIR の結果からそれぞれ M1b (コンフォーマーB にメタノール1分子が溶媒和したクラスター), M2a (コンフォーマーA にメタノール2分子が溶媒和), M1a (1:1 クラスター)の origin band と過去の研究で帰属されている[1]。一方、高波数領域には、 $38238, 38245\text{ cm}^{-1}$ に2本のピークが新たに現れ、M2a と M1a の origin band からのシフトが共に $+538\text{ cm}^{-1}$ と単量体における 6b の振動数(530 cm^{-1})に近いことから、これらはそれぞれ M2a と M1a の $6b^1_0$ バンドに帰属される。より高波数側では両者のスペクトルは一致し、メタノール溶媒和クラスター由来の振電バンドは他に確認できなかった。

メタノール溶媒和による振電相互作用の変化を議論するために、M1a と M2a におけるバンド強度比(I_{6b}/I_{origin})を比較した。M1a では 1.16 倍であり、二つのバンドはほぼ同じ強度を有し、一方 M2b では、その比は 0.58 と $6b^1_0$ バンドが弱くなる。励起状態の構造変化の誘起による origin band の Franck-Condon 因子の減少も予想されるが、その効果は M1a と大きく相違しないと仮定すると、振電相互作用が溶媒和によって抑制されたと考察できる。この原因の詳細は、TD-DFT 計算を利用した振電構造シミュレーションなどと共に、当日発表する予定である。

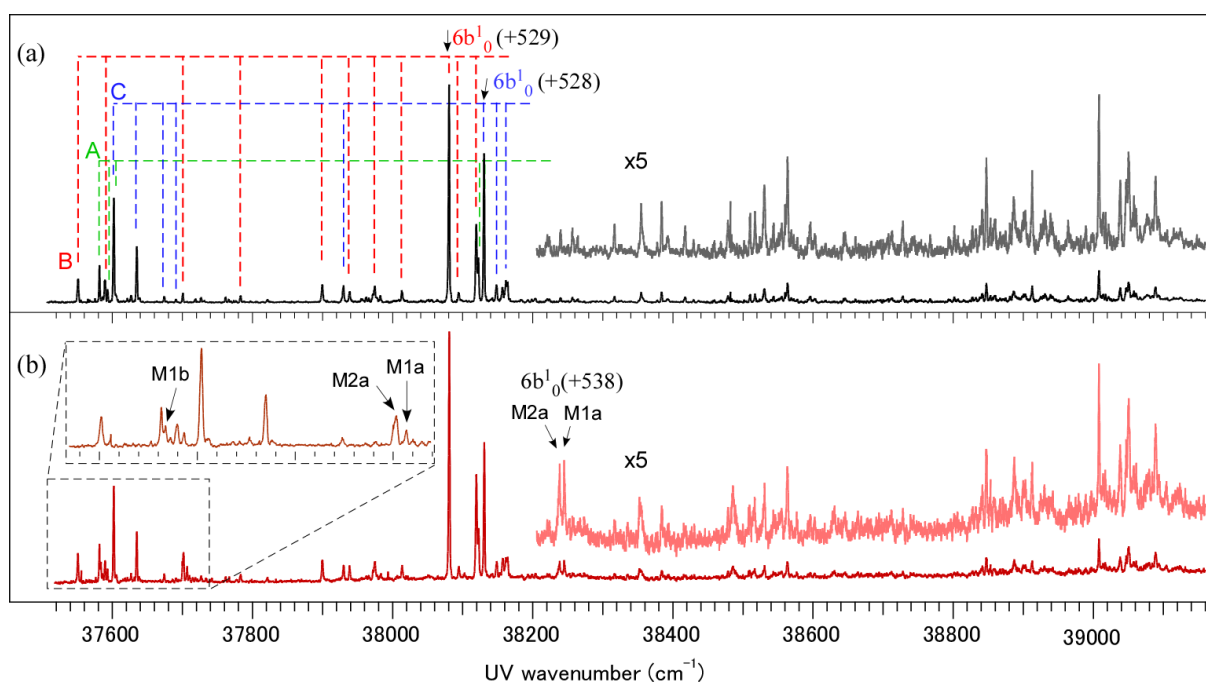


Fig. 2 (a)BME 単量体, (b)BME + メタノールの LIF スペクトル. (b)中の挿入図は、低波数領域(点線で囲んだ部分)を拡大したもの. ()内の数値は $6b^1_0$ バンドの origin band からのシフト値を示す。

[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.

3P007

超音速ジェット分光法を用いた
(*p*-トリフルオロメチルフェニル)ペンタメチルジシランの
分子内電荷移動反応の研究

(北里大理¹, 北里大院理²) ○高橋 潤平¹・加藤 凌太²・石川 春樹¹

Intramolecular charge-transfer process of
(*p*-trifluoromethylphenyl)pentamethyldisilane in the jet-cooled condition
(Kitasato Univ) ○Jumpei Takahashi, Ryota Kato, Haruki Ishikawa

【序】有機ケイ素化合物は対応する炭素化合物と異なる光物理的、化学的挙動を示すことが知られている。その1つにフェニルジシラン類の分子内電荷移動 (Intramolecular Charge-Transfer; ICT) 反応がある。フェニルジシランを紫外光で励起すると、生成した局所励起 (LE) $\pi\pi^*$ 状態において $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道の電子が π

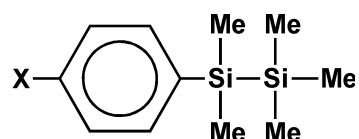


図1 フェニルジシラン

軌道に移動した電荷移動 (CT) $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$ 状態を生成する。そのため、発光スペクトルには、LE状態からの蛍光 (LE 蛍光) と CT 状態からの蛍光 (CT 蛍光) の二重蛍光が現れる。CT 蛍光は大きくストークスシフトし、ブロードで構造がないことが特徴である。我々はフェニルジシラン類の ICT 反応機構やそれに伴う分子内・分子間の構造変化を明らかにするために、超音速ジェット分光法を用いた研究を行ってきた。これまでに図1中の置換基 X をシアノ基にした(*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS) が、気相極低温孤立状態でも ICT 反応を起こし CT 蛍光を発すること、反応においてフェニル基に対してジシラニル基がねじれる TICT 型構造変化を起こすことを明らかにした[1, 2]。さらに溶媒和クラスターを用いて ICT 反応にともなう溶媒再配向過程の実時間観測を行い、2段階の再配向が起こることも見出している[3]。しかしながら、溶液では多くのフェニルジシラン類が ICT 反応を示すのに対し、気相では、CPDS の観測のみにとどまっていた。観測例を増やし比較検討することができれば、フェニルジシラン類の ICT 反応の理解をより深化することができる。気相中で ICT 反応を起こす候補として、CT 状態を安定化すると考えられる電子吸引性のトリフルオロメチル基を導入した(*p*-trifluoromethylphenyl)pentamethyldisilane (FPDS) がある[4, 5]。そこで本研究では、FPDS を対象とした超音速ジェット分光を行ったので、これを報告する。

【実験】実験には通常の超音速ジェット分光装置を用いた。測定に十分な蒸気圧を得るために、試料の FPDS は約 50 °C に加熱した。ジェットに対し垂直な方向から紫外レーザー光を照射し、ジェットとレーザーの両方に垂直な方向から蛍光を観測した。分散蛍光 (DF) スペクトルの測定では光電子増倍管の前に分光器 (f = 350 mm) を挿入した。

【結果と考察】図2(a)に本研究で得られた FPDS の蛍光励起スペクトルを示した。36457 cm^{-1} および 36622 cm^{-1} の強いバンド (A, B) に加え、36635 cm^{-1} のバンド C をオリジンとする低波数のプログレッションが現れた。図2(b), (c)はそれぞれ LE 蛍光, CT 蛍光をモニターして測定した励起スペクトルである。バンド A および B は(c)にのみ現れ、プログレッション C は

(b)にのみ現れることから、異なるスペクトル担体によるものと考えられる。図3にA, Bを励起して測定したDFスペクトルを示した。いずれもCT蛍光のみを示し、そのストークスシフトは 9000 cm^{-1} 以上であった。この値はCPDSに比べても大きなシフトであり、CPDSに続く気相におけるCT蛍光の観測例である。

次に、スペクトル担体帰属のため、種々の検討を行った。

(i) ジェット条件による検討

ノズルの開放に対するレーザーの遅延を短くし、よりホットな条件で測定するとプログレッションCしか現れなかった。これは、CがFPDS単量体のバンドであることを示唆しており、AおよびBの担体はクラスターであると考えられる。

(ii) 水の添加による検討

不純物としては水が考えられるので、試料に水を加えて測定を行った。図2(d)のように、Cと同じ領域にブロードなバンドが現れたので、これをFPDS-H₂Oクラスターのバンドと帰属した。図2(e)に示したように、CT蛍光モニターのスเปクトルにもこのバンドが現れたことから、FPDS-H₂OクラスターはICT反応を示すことがわかった。FPDSは単量体ではCT蛍光を示さず、クラスターになるとCT蛍光を示すという結果であり、FPDSのICT反応における溶媒和の効果に興味を持たれる。

現在、A, Bの帰属を行うべく研究を進めており、講演ではその結果も合わせて報告する。

【謝辞】本研究の予備的研究は東北大学大学院理学研究科で行われました。FPDSを合成いただいた田島裕子博士、吉良満夫名誉教授、予備実験に実施に関して島貫洋一氏、三上直彦名誉教授に感謝致します。

- [1] Tajima, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7400 (1997).
- [2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **109**, 8959 (2005).
- [3] Ishikawa, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117 (2007).
- [4] Kira, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3116 (1993).
- [5] 島貫洋一 東北大学大学院理学研究科 修士論文 (1999).

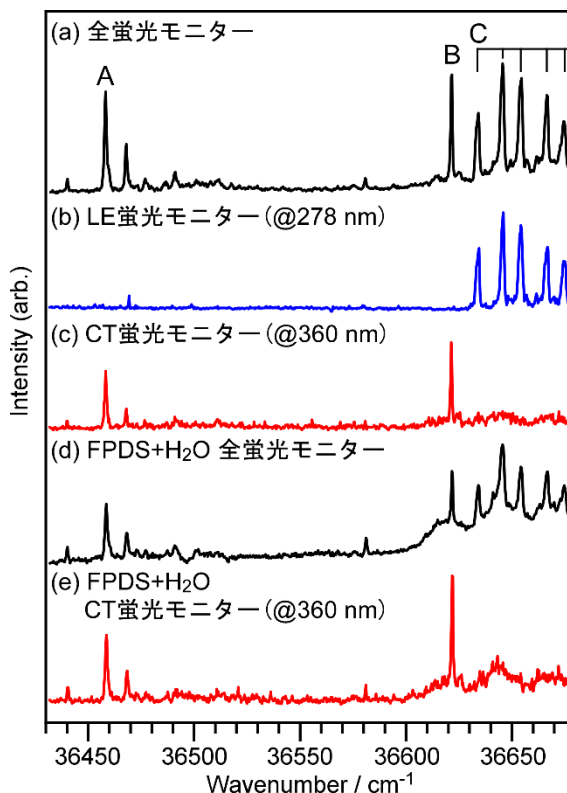


図2 FPDSおよびFPDS-H₂Oの蛍光励起スペクトル測定条件は図中に示した通りである。

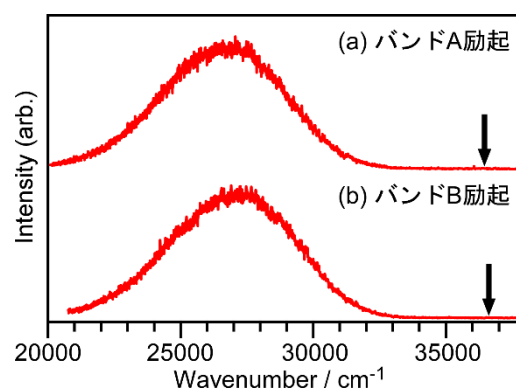


図3 分散蛍光スペクトル
各矢印は励起波数を示す。

3P008

種々のアルキルシランを含む Si-H \cdots H-O 型二水素結合 クラスターの赤外分光

(北里大院理¹・北里大理²) ○渋谷 亮¹・水野 敦²・笠原 康利²・石川春樹²

Infrared spectroscopy of Si-H \cdots H-O type dihydrogen-bonded clusters involving various alkylsilanes

(Kitasato Univ.) ○Ryo Shibutani, Atsushi Mizuno, Yasutoshi Kasahara,
Haruki Ishikawa

【序】気相分子クラスターに対する分光学的研究の進歩により、特殊な水素結合の研究が行われるようになった。その1つに二水素結合がある。二水素結合とは、電気陰性度の大きな原子 X と結合し正の部分電荷を持つ水素原子 H(δ^+)と電気陰性度の小さな原子 Y と結合し負の部分電荷を持つ水素原子 H(δ^-)の間に形成される X-H(δ^+) \cdots H(δ^-)-Y 型の水素結合である。これまで原子 Y として、ホウ素やリチウムなどが知られていたが、ケイ素原子に結合した水素原子も二水素結合を形成できることが、フェノール(PhOH)-ジエチルメチルシラン(DEMS)クラスターの赤外分光によって初めて示された[1]。我々は、Si-H 基を含む二水素結合の性質の解明を目的として研究を進めており、中性基底状態の PhOH-トリエチルシラン(TEs)クラスター[2]及び PhOH-*t*-ブチルジメチルシラン(*t*-BDMS)クラスター[3]では二水素結合が分散相互作用と競争する構造の異性体と、二水素結合が優勢な構造をもつ異性体が存在することを報告している。Si-H 基を含む二水素結合の分子論的理解をより深めるためには、さらに観測例を増やす必要がある。*t*-BDMS では、DEMS や TES と異なり、安定な配座が1種類しか存在しないため、分子間配向の違いに由来する異性体だけを考慮すれば良い。またジエチルシラン(DES)は分子内に Si-H 基が2つ存在するため、2つの Si-H 基が二水素結合に関与するのか興味を持たれる。そこで本研究では、PhOH-*t*-BDMS, PhOH-DES 二水素結合クラスターの紫外及び赤外分光測定を行い、以前測定された PhOH-TES と併せて報告する。

【実験方法】本研究では、通常超音速ジェット分光装置と紫外及び赤外レーザーを用いて実験を行った。試料の *t*-BDMS, DES は、 -15°C に冷却し、蒸気圧を調整して用いた。赤外スペクトルは、赤外-紫外二重共鳴分光法により測定した。また Gaussian09 を用いて M05-2X/6-311++G(3d,2p)レベルの DFT 計算を行い、各クラスターについて安定構造を求めた。

【結果と考察】PhOH-TES, PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS の蛍光励起スペクトルを Fig.1 に示した。PhOH-TES, PhOH-*t*-BDMS の異性体は IR-UV ホールバーニング分光法により確認した。PhOH-DES の異性体に関しては、Fig.1 のように暫定的に帰属した。PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS のバンドのラベルは、シフトの大きさ、プログレッションの間隔、本数等に基づき、PhOH-TES に倣ってつけたものである。PhOH-TES と比較して PhOH-*t*-BDMS は全体的に低波数シフト、PhOH-DES は高波数シフトしている。PhOH-*t*-BDMS では C に対

応するバンドが現れていないことから、B、Cはエチル基の配座が異なる異性体と考えられる。

これらのクラスターについて赤外スペクトル測定を行ったところ、いずれも OH 伸縮振動バンド (ν_{OH}) が PhOH 単量体に比べて低波数シフトしており、二水素結合の形成を確認できた。PhOH-DESの結果を Fig.2 に示した。各クラスターの ν_{OH} を Table 1 にまとめた。

ν_{OH} のシフトの大きさから、すべてのクラスターで A、B、C では、二水素結合と分散相互作用が競争した構造を取っていると考えられる。D および E は A、B、C よりも大きなシフトを示していることから D および E は二水素結合が優勢な構造を取っていると考えられる。他のクラスターと大きな違いがないことから PhOH-DES では、Si-H 基のうち 1 つだけが二水素結合に関与していると推測される。

DFT 計算の結果、A、B、C に該当する安定構造が得られたが、いずれも二水素結合と分散相互作用が競争した構造となっている。一方、D および E に該当する異性体に関して二水素結合が優勢な構造の異性体がいくつか得られているものの、振動数の一致がよくなかったり、エネルギーが高くジェット中での存在の可能性が低いものであったりし、帰属に至る異性体が見つからない。他の可能性として D、E が PhOH に対してアルキルシランが 2 つ結合した 1:2 の異性体がある。現在、PhOH-DES のホールバーニング分光法による異性体の識別と Si-H 伸縮振動の観測による帰属を計画している。講演では、それらの結果も含めて、二水素結合と競争する分子間相互作用に関して議論する予定である。

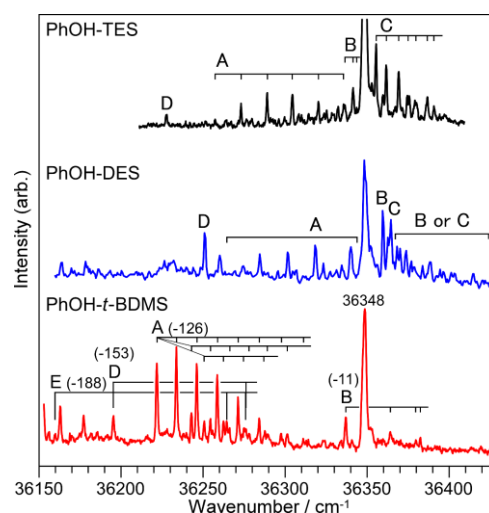


Fig.1 PhOH-TES, PhOH-DES, PhOH-*t*-BDMS の蛍光励起スペクトル

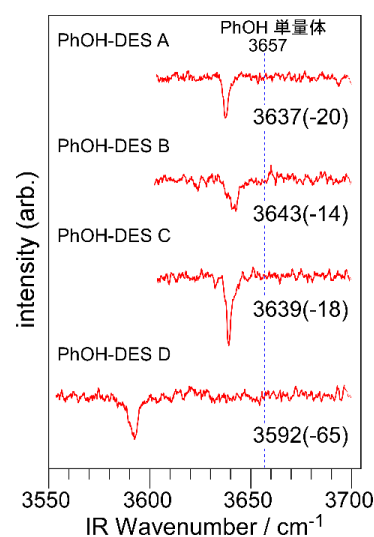


Fig.2 PhOH-DES の赤外スペクトル

Table 1 各クラスターの OH 伸縮振動バンド ()内は PhOH 単量体からのシフトを表す。

	A	B	C	D	E
PhOH-TES	3626 (-31)	3635 (-22)	3633 (-24)	3579 (-78)	
PhOH-DES	3637 (-20)	3643(-14)	3639 (-18)	3592 (-65)	
PhOH- <i>t</i> -BDMS	3613 (-44)	3637 (-20)		3556 (-101)	3559 (-98)

[1] Ishikawa, Saito, Sugiyama, Mikami, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).

[2] Ishikawa, Kawasaki, Inomata, *J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).

[3] 渋谷 亮, 笠原 康利, 石川 春樹 第 9 回分子科学討論会 2P002 (2015).

3P009

イオンイメージングを利用した分子回転量子波束再構築法の開発

(東京工業大学) ○上野一樹・水瀬賢太・大島康裕

Development of the reconstruction method of molecular rotational wave packet

(Tokyo Institute of technology) ○Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

[序論]

近年、極短パルス光を利用した分子の制御に注目が集まっている [1]。これらの研究ではフェムト秒からピコ秒のスケールで時間発展する量子状態の生成・観測が中心課題となる。このような時間依存する波動関数である量子波束は、一般に固有状態の線形結合として表される。波束を実験的に特定すること、つまり線形結合の展開係数を決定することは波束の再構築と呼ばれている。再構築によって、分子運動に関する全ての物理量が計算可能になる [2,3]。

近年、回転波束の高精度なイメージングが報告されるようになった [4]。ここでは、クーロン爆発によるイオン化過程において円偏光を用いることで、イオン化における角度依存性の影響を取り除いた回転波束のイメージングが実現されている。しかしながら、このような実験データを用いて回転波束の再構築を行うための方法論は確立されておらず、回転速度の定量的見積もりなどは実現されていなかった。そこで本研究では、イメージングで得た回転波束を再構築する、新しい手法を検討したので報告する。

[理論]

2原子分子の回転波束は、固有状態 (J, m) に対応した球面調和関数 $Y_{J,m} = \Theta_{J,m}(\theta)e^{-im\phi}$ を基底関数として以下のように記述される。

$$\Psi(\theta, \phi, t) = \sum_J \sum_m A_{J,m} \Theta_{J,m}(\theta) e^{-im\phi} e^{-i\omega_J t} \quad (1)$$

なお、極座標 (θ, ϕ) は分子の空間配向を示し、レーザーの進行方向を Z 軸とする空間固定系で定義されるとした。ここで、 $A_{J,m}$ は各固有状態の寄与を反映する複素係数である。 $\Theta_{J,m}(\theta)$ は規格化されたルジャンドル陪関数で、実験における観測面は Z 軸となす角度 $\theta = \pi/2$ となる面である。また、時間発展係数 $e^{-i\omega_J t}$ に含まれる ω_J は回転周波数で、回転定数 B [Hz]と J を用いて $\omega_J = BJ(J+1)$ と示される。

実験から得られる角度分布 $P(\theta = \pi/2, \phi, t)$ は、式(1)で示された波動関数の絶対値の2乗である。

$$\begin{aligned} P(\pi/2, \phi, t) &= \left| \sum_J \sum_m A_{J,m} \Theta_{J,m}(\pi/2) e^{-im\phi} e^{-i\omega_J t} \right|^2 \\ &= \sum_{J'} \sum_{m'} \sum_J \sum_m A_{J',m'}^* A_{J,m} \Theta_{J',m'}(\pi/2) \Theta_{J,m}(\pi/2) e^{i(\Delta m)\phi} e^{i(\Delta\omega)t} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)において、時間成分と角度成分の周期関数が現れる。時間成分についてフーリエ変換を行うことにより、周波数の差分 $(\Delta\omega = \omega_{J'} - \omega_J)$ を取り出すことができ、角度の成分に対してフーリエ変換を行うことで、量子数の差分 $(\Delta m = m' - m)$ に対応したピークが取り出せる。そのため、両成分に関する2次元フーリエ変換を行うことで、2つの差分成分を組み合わせると期待される。

例えば、一方向に回転する波束では、 m の分布が正負で偏り、また、高速な回転ほど ω の大きな成分が寄与する。このように操作=パルス照射の結果を定量的に検証できるので、回転運動の加減速や方向制御など、より高度な波束制御への展開が見込まれる [5]。

[モデル計算の結果]

任意に係数を定めて作成した波束に2次元フーリエ変換を適応し、複素係数 $A_{J,m}$ の振幅と位相の情報を引き出せるか検証した。回転波束は $(J, m) = (0, 0), (2, 0), (2, 2), (2, -2)$ の4つの状態から構成されるとして、その時間発展を以下のように記述した。

$$\Psi(\pi/2, \phi, t) = A_{0,0}\Theta_{0,0}(\pi/2)e^{-i0\phi}e^{-i\omega_0 t} + A_{2,0}\Theta_{2,0}(\pi/2)e^{-i0\phi}e^{-i\omega_2 t} + A_{2,2}\Theta_{2,2}(\pi/2)e^{-i2\phi}e^{-i\omega_2 t} + A_{2,-2}\Theta_{2,2}(\pi/2)e^{-i(-2)\phi}e^{-i\omega_2 t} \quad (3)$$

Case 1では、 $A_{2,2} = A_{2,-2}$ とし、 $\langle m \rangle = 0$ となる波束を考えた。図1aに、 $P(\pi/2, \phi, t)$ の2次元プロットを示す。ここで、時間 t はリバイバル周期 $T_{\text{rev}} = 1/(2B)$ を単位としてプロットしてある。図1bには、図1aを2次元フーリエ変換したパワースペクトルを、 Δm を縦軸、 $\Delta\omega$ を横軸として示した。フーリエ変換プロットには、図1bのように各複素係数の振幅の積が現れる。この情報から再構築を行い、全ての $A_{J,m}$ について振幅を決定した。その結果、 $m = +2$ と -2 では同一の振幅となることが確認された。

Case 2では、 $A_{2,-2} = 0$ として左回転する波束を考えた。図2aに、角度分布の時間発展を、図2bにそのフーリエ変換を示す。 $\Delta m = -2$ のピークが消失しており、波束の回転方向が本手法によって評価できることが確認された。

以上、イメージング画像を実測データとして回転波束の再構築を行う際に、フーリエ変換を用いることは十分に強力であることが判明した。当日は、実験との対応について複素係数 $A_{J,m}$ の位相を含めて報告する。

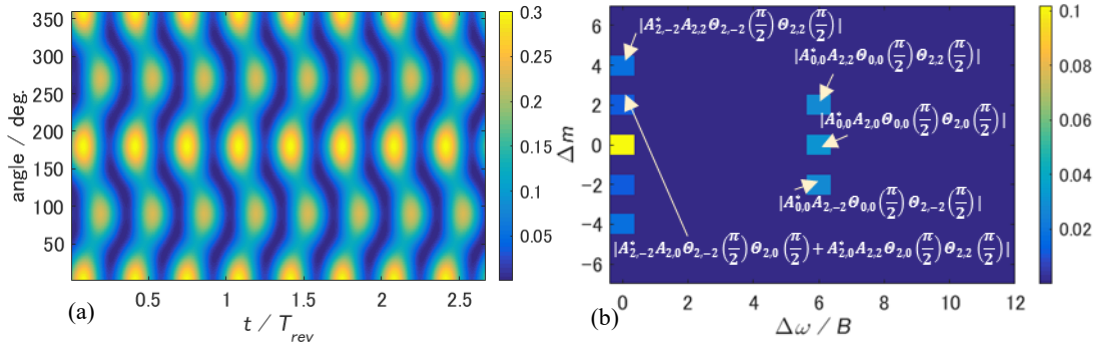


図 1 Case 1における、(a) $P(\pi/2, \phi, t)$ の2次元プロット、ならびに(b)そのフーリエ変換

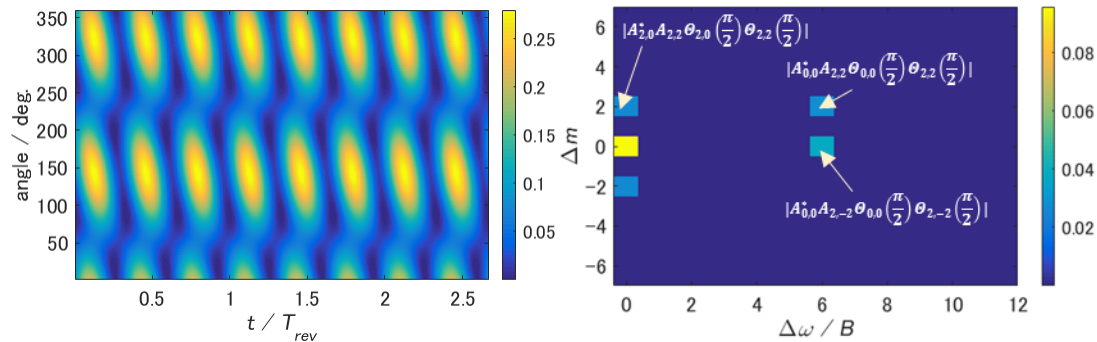


図 2 Case 2における、(a) $P(\pi/2, \phi, t)$ の2次元プロット、ならびに(b)そのフーリエ変換

[参考文献]

- 1, Y. Ohshima and H. Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 4 619 (2010).
- 2, A. S. Mouritzen and K. Molmer, J. chem. Phys. **124**, 244311 (2006).
- 3, H. Hasegawa and Y. Ohshima, Phys. Rev. Lett. **101**, 053002 (2008).
- 4, K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, Sci. Adv. **1**, e1400185 (2015).
- 5, 藤本路夢, 水瀬賢太, 今城尚志, 大島康裕, 第9回分子科学討論会 3P011 (2015).

3P010

円偏光数サイクルレーザーパルスによる絶対 CEP の決定

(東大院理*, FSU Jena**) ○深堀 信一*, 安藤 俊明*, 三浦 瞬*, 歸家 令果*, 山内 薫*,
T. Rathje**, G.G. Paulus**

Determination of absolute CEP by circularly-polarized few-cycle pulses

(Univ. of Tokyo*, FSU Jena**) ○S. Fukahori*, T. Ando*, S. Miura*, R. Kanya*, K. Yamanouchi*,
T. Rathje**, G. G. Paulus**

【序】強レーザー場中における原子・分子の光イオン化過程や分子の光解離過程は、レーザーパルス電場の波形によって影響を受ける。近年のレーザー技術の発展は、包絡線内に数サイクルのみを含むような極めて短いパルス幅を持つレーザーパルスを生成させることを可能とした。このような数サイクルレーザーパルスの電場波形は、包絡線の形状に加え、その搬送波包絡線位相 (Carrier-envelope phase, CEP) によって変化するため、数サイクル強レーザー場中における光イオン化・光解離過程は、CEP に依存することが知られている^{1,2}。一方、原子・分子とレーザー場が相互作用する空間的な位置においてレーザー場の CEP を決定することは難しく、その有効な決定方法が待ち望まれている。我々は、円偏光数サイクルパルスのレーザー電場の向きが CEP に依存して変化することを利用し、高エネルギー領域の光電子の角度分布から絶対 CEP を決定できることを示してきた³。本研究では、迷光電子に起因するノイズを軽減するために光電子計測装置を改良し、実験結果と半古典的計算結果の一致を改善するとともに、絶対 CEP 決定における系統誤差となる Ar^+ と光電子の間のクーロン力の影響について検討する。

【実験】チタンサファイアレーザーシステムから得た直線偏光フェムト秒レーザーパルスを、 Ar (~50 kPa) を充填した中空ファイバーに集光し、自己位相変調によりレーザースペクトルを広げ、チャープミラーにより分散を補償した後、ビームスプリッターを用いて 2 つにレーザーパルスを分けた。それぞれの光路においてウェッジ板対を用いて分散を調整し、数サイクルレーザーパルス (722 nm, 4.1 fs, 5 kHz) を得た。一方は、相対 CEP の測定のため、位相メーター⁴ に導入した。他方は、1/4 波長板により右回り円偏光に変換した後、光電子分光器 (ARTOF-10k, VG Scienta 社) に導入し、 Ar の漏れ出し原子線にレーザーパルスを集光した。放出された光電子が距離 1 m を飛行するのに要する時間を測定し、運動エネルギーを算出した。なお、捕集角は $\pm 1.2^\circ$ であり、集光点におけるレーザー強度は $5.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ であった。分光器の内壁に光電子が当たったのち、検出器に到達する迷光電子を軽減するために、ピンホール (1 mm ϕ) をレーザーパルスの集光点から 25 mm の位置においた。

【結果と考察】測定された光電子の生成量 $Y(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}})$ を図 1(a) に示す。そして、非対称性パラメーター $A(E_{\text{kin}}, \phi)$ を

$$A(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}}) = \frac{Y(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}}) - Y(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}} + 180^\circ)}{Y(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}}) + Y(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}} + 180^\circ)} \quad (1)$$

と定義し、図 1(b) にカラースケールで示した。図 1(b) には、非対称性パラメーターの実測値を CEP についての余弦関数

$$A(E_{\text{kin}}, \phi_{\text{abs}}) = A_0(E_{\text{kin}}) \cos(\phi_{\text{abs}} - \phi_0(E_{\text{kin}})) \quad (2)$$

を用いて最小二乗解析を行ったときに得られた位相オフセット $\phi_0(E_{\text{kin}})$ を示した。

イオン化過程がトンネルイオン化であると仮定し、イオン化確率を ADK 理論により求め、イオ

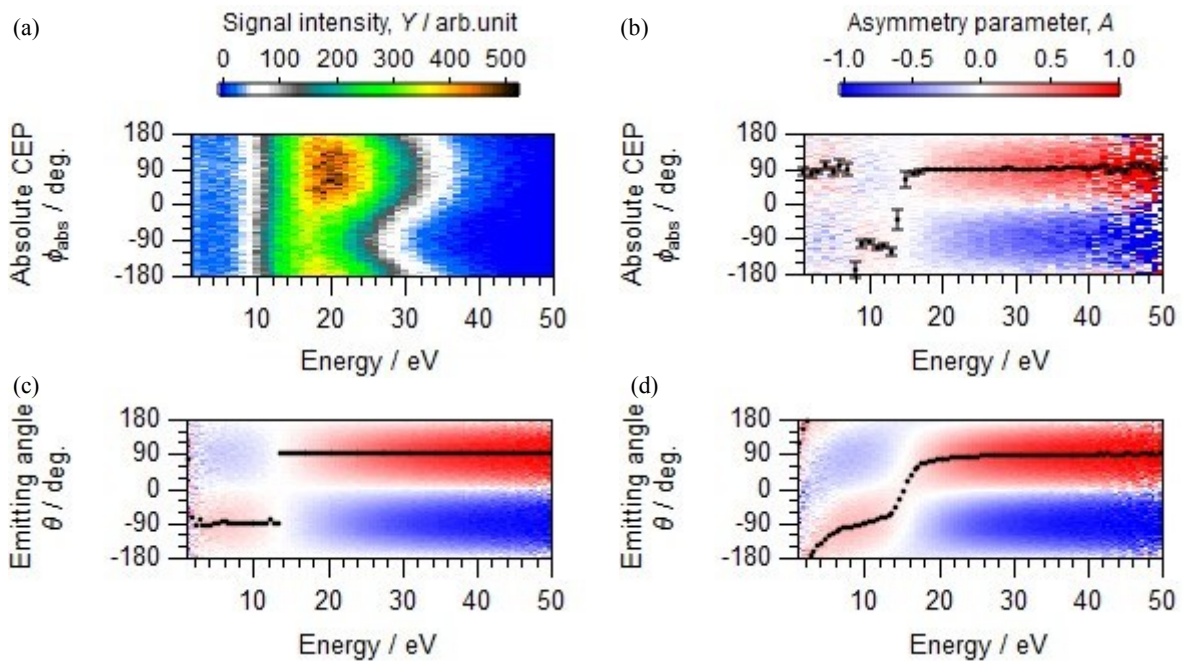


図 1 (a) 実測の CEP 分解光電子スペクトル $Y(E_{\text{kin}}, \phi)$ 。(b)-(d) 非対称性パラメータープロット $A(E_{\text{kin}}, \phi)$ 。黒丸は位相オフセット $\phi_0(E_{\text{kin}})$ を示す。(b) 実測値。(c) Ar^+ の Coulomb 場を考慮しない場合の計算結果。(d) Ar^+ の Coulomb 場を考慮した場合の計算結果。(c), (d) の縦軸は、絶対 CEP が 0° の場合の光電子放出角度を表す。

ン化後の光電子の運動を Newton の運動方程式を解くことによって計算し、絶対 CEP が 0° のときの角度分解光電子スペクトルを求めた。図 1(c) に計算によって得られた非対称性パラメーターおよび位相オフセットを示す。光電子のエネルギーが高い極限における位相オフセットは $\phi_0 = 90^\circ$ と計算され、これと一致するように図 1(a), (b) の絶対 CEP を定めた³。実験結果 (図 1(b)) では、低エネルギー域 ($E_{\text{kin}} = 8 \sim 13 \text{ eV}$) において、非対称性パラメーターが高エネルギー域 ($E_{\text{kin}} > 16 \text{ eV}$) とは逆符号となり、計算結果 (図 1(c)) は実測を良く再現している。

また、図 1(d) に、 Ar^+ と光電子の間のクーロン力を考慮した場合の古典軌道計算の結果を示す。光電子の生成量が多い $E_{\text{kin}} = 20 \text{ eV}$ では位相オフセットが $\phi_0 = 75^\circ$ と計算されるが、エネルギーが大きくなるに従って、位相オフセットがクーロン場を考慮していない場合と同じく $\phi_0 = 90^\circ$ に漸近することが示された。高エネルギーの光電子は、トンネルイオン化直後のレーザー場のベクトルポテンシャル方向への初期運動量が大きい電子に相当するものであり、 Ar^+ と光電子間の距離が早く遠くなるため、クーロン力による古典軌道への影響が小さくなると考えられる。このことは、高エネルギー光電子の角度分布を用いれば、円偏光数サイクルパルス of 絶対 CEP を決定できることを示している。

【参考文献】

- [1] P. Dietrich, F. Krausz, and P. B. Corkum. *Opt. Lett.* **25**, 16 (2000).
- [2] S. Miura, T. Ando, K. Ootaka, A. Iwasaki, H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, D. Hoff, T. Rathje, G. G. Paulus, M. Kitzler, A. Baltuška, G. Sansone, and M. Nisoli. *Chem. Phys. Lett.* **595–596**, 61 (2014).
- [3] 深堀 信一, 安藤 俊明, 三浦 瞬, 歸家 令果, 山内 薫, T. Rathje, G. G. Paulus, 第 8 回分子科学討論会, 3A09 (2015).
- [4] T. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M. G. Schätzel, X. Gu, A. L. Cavalieri, G. G. Paulus, and R. Kienberger. *Nat. Phys.* **5**, 357 (2009).

3P011

フェムト秒時間分解質量分析による共役系ジエンの光励起緩和ダイナミクスの観測

北大院・工¹, 北大院・理², 量研機構・関西研³

○跡部 龍之介¹, 天宅 建晴¹, 関川 太郎¹, 佐藤 壮太², 原渕 祐², 武次 徹也², 赤木 浩³, 板倉 隆二³

Relaxation dynamics in conjugated diene systems studied by femtosecond time-resolved mass spectrometry

Dept. of Appl. Phys., Hokkaido Univ.¹, Dept. of Chem., Hokkaido Univ.², QST・KPSI³

○R. Atobe¹, T. Tentaku¹, T. Sekikawa¹, S. Sato², Y. Harabuchi², T. Taketsugu², H. Akagi³, and R. Itakura³

[序論] 我々は時間分解光電子分光による 1,3-butadiene(BD)の光励起緩和ダイナミクスを観測した [1]。フランクコンドン状態から構造緩和した 2^1A_g 状態を経て、基底状態(1^1B_u)に時定数 55 fs で緩和した。理論計算によると、構造緩和した 2^1A_g 状態と基底状態のポテンシャル面が交差する円錐交差を經由して高速緩和する。BD の最も安定な円錐交差における分子構造は、末端 H 原子が平面性を崩す方向に立ち上がり、末端 C 原子がピラミダル構造を取る。そこで、BD の末端 H 原子をメチル基に置換することにより緩和機構が変わる置換基効果が見られるのではないかと考えた。メチル基は水素原子より重いいため、反応ダイナミクスの変化が期待される。また、メチル基の立体反発により励起状態における構造変化が制限されることが期待される。今回は、BD の末端 H 原子をメチル基に置換した trans-1,3-pentadiene (PD、質量数 68)と 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (DH、質量数 110)を取り上げ、時間分解質量分析法により光励起緩和ダイナミクスを観測した。本実験は、光解離の情報を与える点で時間分解光電子分光の結果[2]と相補的である。

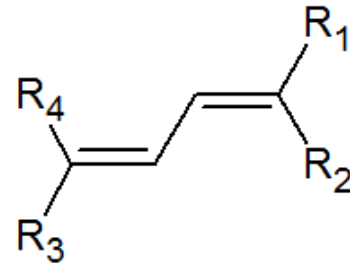


図 1 : 1,3-butadiene 誘導体の構造式
1,3-butadiene は $R_{1,2,3,4} = H$ 。
trans-1,3-pentadiene は $R_1 = CH_3$, $R_{2,3,4} = H$ 。
2,5-dimethyl-2,4-hexadiene は $R_{1,2,3,4} = CH_3$ 。

[手法] PD と DH の光励起緩和ダイナミクスを時間分解質量分析法で観測した。光源として Ti:sapphire レーザー(中心波長 800nm・繰り返し周波数 1kHz)を用いた。第 2 次高調波(400nm:3.1eV)を励起光とし、2 光子吸収により励起する。また、基本波をプローブ光とし、試料は真空槽へのもれ出し分子線をスキマーによりコリメートした。測定系の応答関数は 400nm と 800nm 間の交差相関関数を用いた。半値全幅はガウス関数を仮定して、85fs であった。

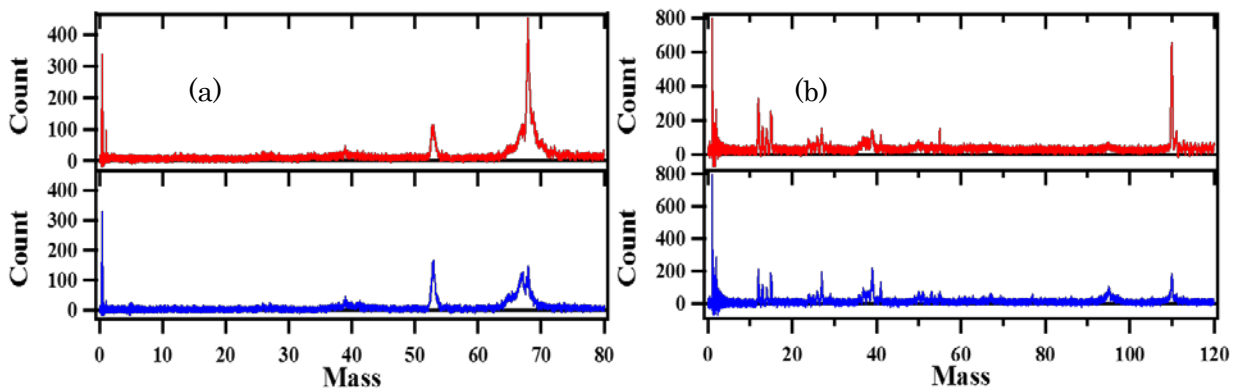


図 2 : イオンの質量スペクトル (a) trans-1,3-pentadiene、(b) 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene
上段(赤色)がプローブ光のみ、下段(青色)が励起光のみを照射した結果である。

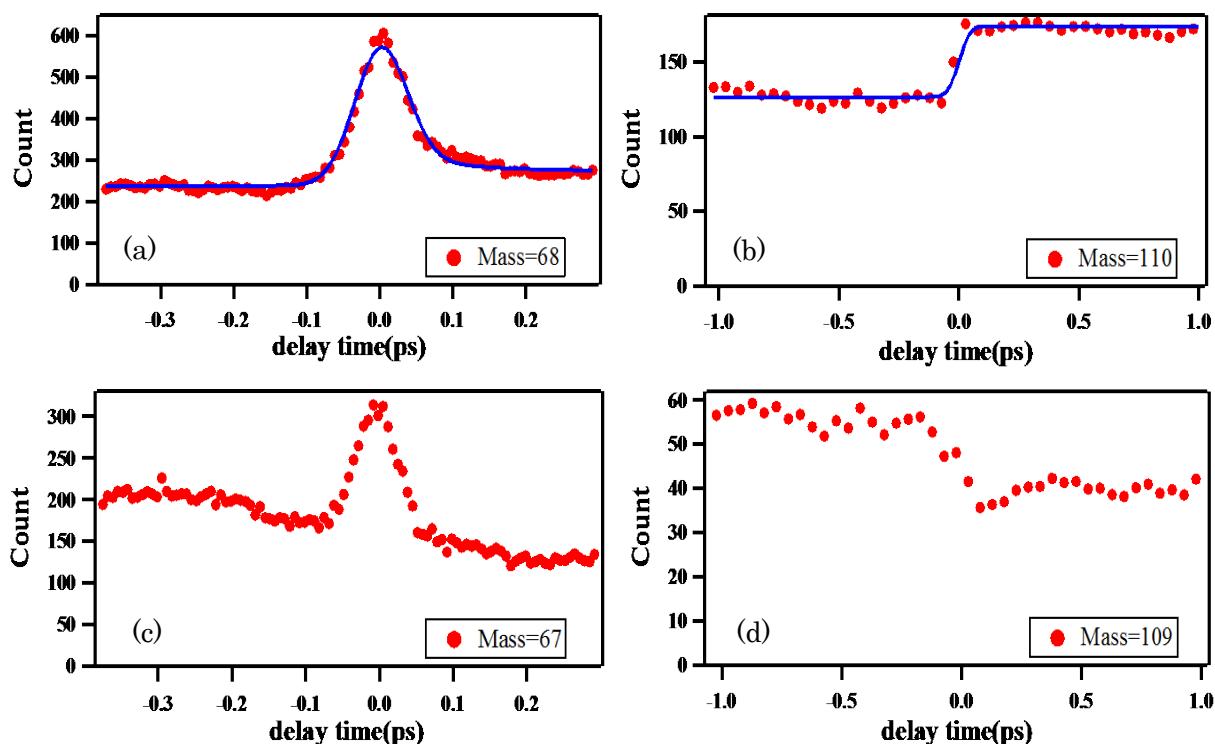


図3：時間分解質量分析で測定した2つの分子におけるイオンの時間変化

(a) PD 質量数 68、(b) DH 質量数 110、(c) PD 質量数 67、(d)DH 質量数 109

[結果と考察] 図2に励起光とプローブ光による質量分析スペクトルを示す。両分子とも800nmによって、主にイオン化することが分かる。図3(a)(b)には一価イオンの生成量の時間依存性を示す。図3(c)(d)は、水素原子が1つ解離した一価イオンの場合を示す。

PDの一価イオンは時間ゼロ付近に、2色のレーザー電場が重なることによる電場増強効果(コヒーレントスパイク)が大きく現れた後、時定数 95 ± 18 fsで緩和し、励起後のイオン化収率は1割程度増えただけである。一方、DHは時間分解能でイオンの生成量が増し、観測した1 psまではほぼ一定である。また、イオンの生成量は励起光により3割以上増す。一方、図3(c)(d)に示すように、解離種はPD、DHともに光励起により生成量が下がることから、光励起による解離の確率は低いと考えられる。

以上の結果より、各分子の緩和ダイナミクスを考察する。PDはコヒーレントスパイクに比べ励起後のイオン収率が小さいことから時定数 95 ± 18 fsで、基底状態へ緩和していると考えられる。1割ほど生成量が増えるのは、緩和後高い振動励起状態にいるためと考える。なお、図3(a)中の実線は、瞬時応答を表わしたガウス関数と、緩和を表わす指数関数と、イオン化を表わすステップ関数の足し合わせを用いてフィッティングを行った結果である。一方、DHはそのまま励起状態にとどまるか、励起後に異性化することによりイオン化確率が上がっていると考えられる。

以上より、PDとDHでは、置換基効果により緩和ダイナミクスが変化する様子が観測された。当日は、時間分解光電子分光と理論計算の結果を含めて議論する。

参考文献

- [1]A.Makida *et. al.*, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1760
- [2]天宅建晴他 第10回分子科学討論会 1A05 (2016)

3P012

気相ペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性に関する研究

(横浜市大)○笹岡 映也人,秋山 寛貴,谷村 大樹,宮澤 雅人,臼井 優,野々瀬 真司

Temperature dependence of proton transfer reaction of peptide ion in the gas phase

(Yokohama City University) ○Hayato Sasaoka, Hiroki Akiyama, Taiju Tanimura, Masato Miyazawa, Yu Usui and Shinji Nonose

【序論】

生体分子の生体内での機能や構造の解明は生命現象を理解する上で重要である。ところが、生体分子同士の相互作用だけでなく、周囲に存在する多数の水分子との相互作用もあるため生体内での生体分子の機能や反応を研究することは困難である。そこで、この研究では真空中に生体分子をおくことで他の水分子や生体分子との相互作用がない孤立状態にし、生体分子の3次元的な構造や機能を理解する上で重要な分子内相互作用や分子間相互作用を調べている。本実験では、生体分子の立体構造と反応挙動を解明するため、ペプチドである Angiotensin I をイオン化し、質量分析装置を用いて amine 類などの塩基性の分子と温度可変のセル内で衝突反応させた。

【実験方法】

本研究では自作の ESI 源を搭載した二重質量分析計を用いた。ESI 法により Angiotensin I (Ang I) をイオン化し、多電化イオン、 $[M+zH]^{z+}$ を生成させた。四重極量分析計(QMASS)で特定の電荷数のイオンを選別し、滞在時間および温度可変の Gas Cell に導入した。Gas Cell ではイオンをトラップし、標的分子である 1,4-Butanediamine (Bda) と衝突反応させ、 H^+ 移動反応を誘起した。その後飛行型時間質量分析計(TOFMS)で質量分析し、Daly 検出器でイオンを検出した。Gas Cell 内での反応時間(1ms~87ms)、温度(280K~460K)を変化させ、プロトン移動反応の時間および温度依存性につ

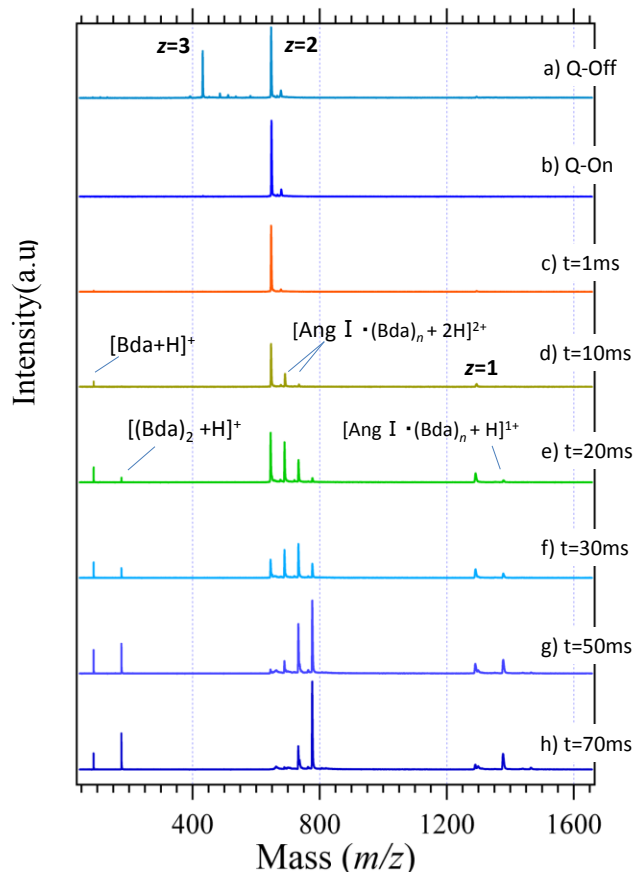


Figure 1. Mass spectra of proton transfer on $[M + 2H]^{2+}$ reacted with Bda in various reaction times.

いて測定した。

【結果・考察】

電荷数 2 の Ang I イオン $[M+2H]^{2+}$ と Bda との反応における反応時間依存性のスペクトルを図 1 に示した。(a)は電荷数 2,3 のイオン $[M+zH]^{z+}$ ($z=2,3$) のスペクトルであり、(b)では QMASS により特定の電荷数 $z=2$ のイオンのみを選

別したスペクトル、(c)~(h)では Gas Cell に Bda を導入し、 $[M+2H]^{2+}$ と衝突反応させたときのスペクトルである。反応時間はそれぞれ 1ms、10ms、20ms、30ms、50ms、70ms であり、Gas Cell の温度は 288K であった。図 1 のマススペクトルの強度を分岐比にして図 2 に示した。図 1、2 からわかるように、プロトン移動反応により $[M+H]^+$ 、 $[M(Bda)_n+H]^+$ ($n=1,2$) が生成した。反応時間が短い 1ms~30ms では、標的分子イオン $[Bda+H]^+$ 、 $[(Bda)_2+H]^+$ の生成に伴い娘イオン $[M+H]^+$ も生成している。しかし、反応時間が 30ms 程度より大きくなると、

親イオンと標的分子の複合体イオン $[M(Bda)_n+2H]^{2+}$ の強度は反応時間の増加に伴い、単調

に増加している。この結果から同じ温度でも親イオン $[M+2H]^{2+}$ にはプロトン移動の反応速度が大きいものと小さいものとの異性体が存在することが考えられる。

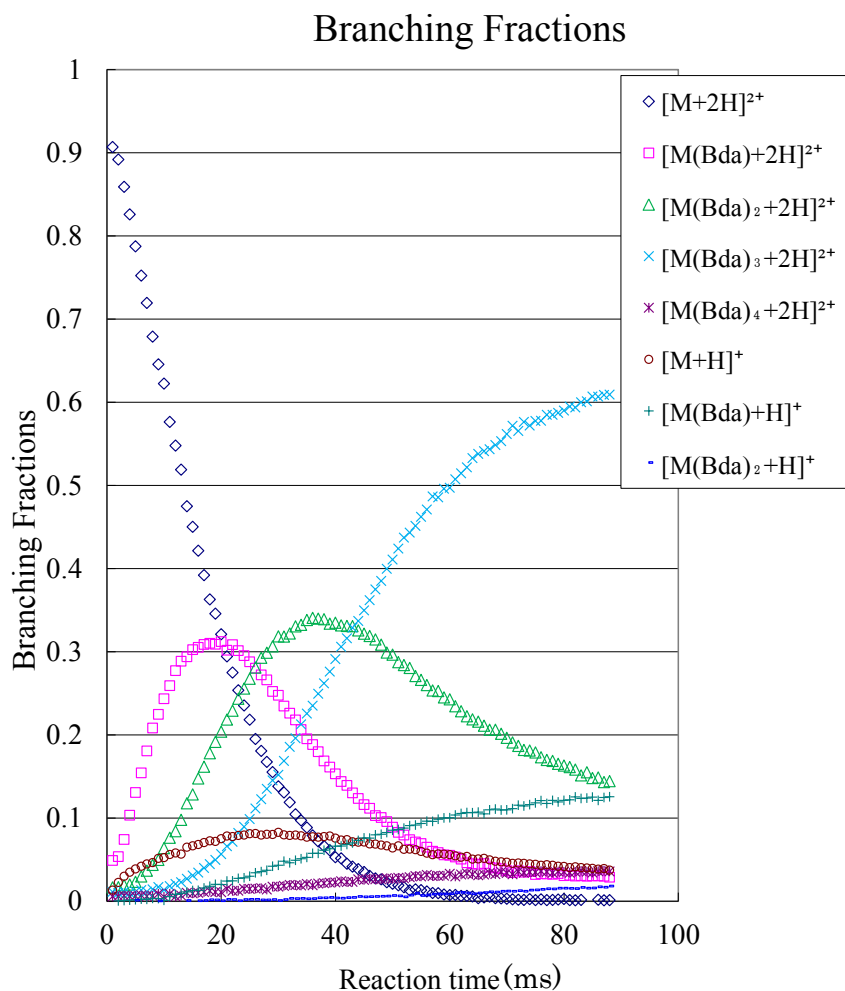


Figure 2. Branching Fractions of proton transfer on $[M + 2H]^{2+}$ reacted with Bda in various reaction times.

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).

3P013

光解離生成物が内部状態反相関を示す CH_3ONO の動力的研究

(広島大院・理) ○住田聖太、益本修、加藤光枝、山崎勝義、高口博志

Dynamics study of CH_3ONO characterized by the internal state anti-correlation of the photofragments

(Hiroshima Univ.) ○Masataka Sumida, Shu Masumoto, Mitsue Kato, Katsuyoshi Yamasaki,
Hiroshi Kohguchi

【序】亜硝酸メチル(CH_3ONO)は紫外領域に2つの解離性吸収帯をもつ(図1)。波長領域300-400 nmの振電構造を示す吸収帯は $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移、210 nmをピークとする強い吸収帯は $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 遷移にそれぞれ帰属され、どちらの励起状態でも主に O-N 結合解裂反応 ($\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$) が進行することが知られている。しかし、 $\pi\pi^*$ 励起状態からの解離が非直接解離(前期解離)であるのに対し、 $\pi\pi^*$ 励起状態では 25 ± 15 fs の速い直接解離が進行し[1]、それぞれ異なる解離ダイナミクスを示す。さらに、Huber らは、 CH_3ONO を含む亜硝酸アルキル種の光解離生成物の TOF 分布測定および LIF スペクトル測定結果から、 $\pi\pi^*$ 励起状態の CH_3ONO から生成した CH_3O と NO の内部状態間に反相関があることを予測した[2]。すなわち、内部的に高温の CH_3O と低温の NO (またはその逆) が対生成することを意味している。我々は、 $\pi\pi^*$ 状態の CH_3ONO のこの特異的な解離ダイナミクスを解明するために、イオンイメージング法を用いて、内部状態を選択した解離生成 NO の並進エネルギー分布の測定を行った。さらに、全解離生成物 (CH_3O 、 NO) の終状態分布を決定するために、新たに LIF 検出装置の開発を行った。

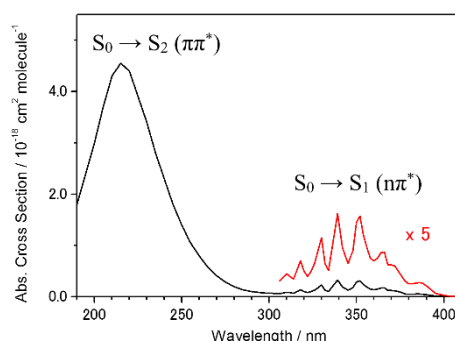


図1. CH_3ONO の紫外吸収スペクトル

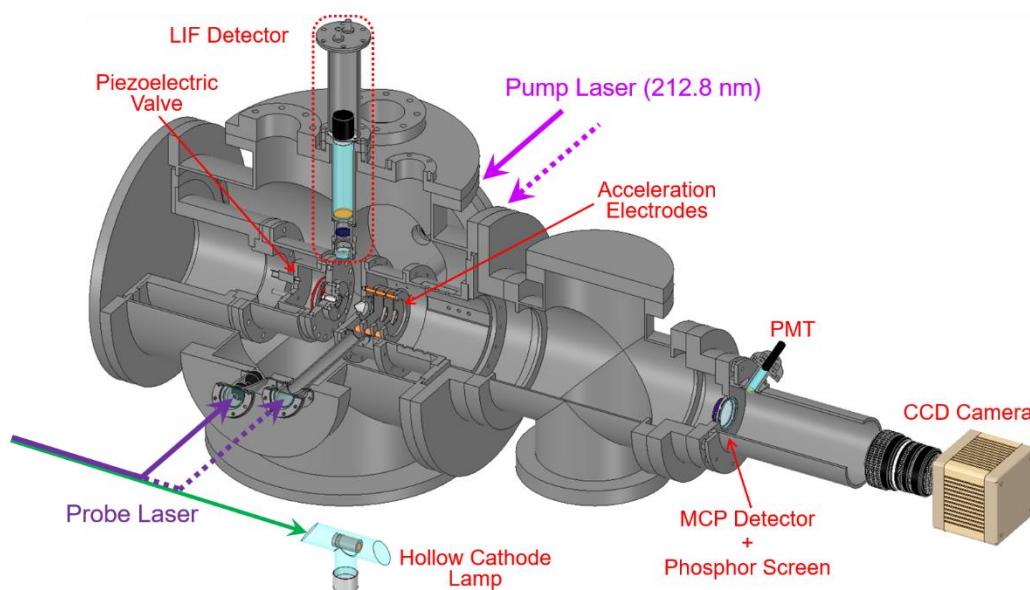


図2. イオンイメージングおよびLIF観測実験装置図

【実験】実験装置を図2に示した。0.5% CH₃ONO/Heの気体試料をピエゾバルブで高真空チャンバー内に噴出した。これをスキマーで切り出し、3枚の加速電極系の内部で解離レーザーと検出レーザーを対向方向から照射する(図2破線矢印)ことで解離生成したNOを状態選別イオン化した。解離レーザーとしてNd:YAGレーザーの第5高調波(212.8 nm)を用いた。生成したイオンをMCP検出器で検出し、蛍光スクリーン上の輝光の分布をCCDカメラで観測することで散乱分布を、輝光強度をPMTで測定することでREMPIスペクトルを測定した。さらに、ノズル先端から7.5 mmだけ離れた位置に解離レーザーと検出レーザーを同軸で照射し(図2実線矢印)、分子線およびレーザーに対して垂直方向に設置したPMTによって解離生成物のLIF観測を行った。また、検出レーザー光の一部をNeガスが封入されたホローカソードランプに入射し、オプトガルバニックスペクトルを各スペクトルと同時に測定することで、検出レーザー光の波長校正を行った。

【結果】図3にNO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)のREMPIスペクトルを示した。観測されたオプトガルバニックスペクトルの約80本のピークはそれぞれNeの特定の状態間の共鳴遷移として帰属された。これらのピークを用いて、検出レーザー光を $\pm 0.04\text{ cm}^{-1}$ の誤差の範囲内で校正した。NO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)のスペクトルの各ピークは、すべて特定のスピン-軌道状態(Ω)および回転状態(J)に帰属された。REMPIスペクトルのピーク強度から、NOの振動・回転状態分布を決定した。検出レーザー波長

を各ピーク波長に固定することで、各内部状態(Ω, v, J)のNOの散乱分布画像の観測を行った。観測画像から、NOの並進エネルギー分布および対生成CH₃Oの内部エネルギー分布を求めた。CH₃Oの内部エネルギー分布をNOの内部エネルギーの関数として表すことで、Huberらが予測した $\pi\pi^*$ 状態のCH₃ONOの解離生成物間の内部状態反相関を定量的に明らかにした。

光解離生成CH₃Oの内部状態分布を決定するために、CH₃OのLIF励起スペクトルの測定を行った。図4に示すように、CH₃Oの回転線が分離したスペクトル構造が観測された。各回転線の帰属を行い、CH₃Oの回転状態分布を求め、全解離生成物の観測結果から、解離生成物が内部状態反相関を示す $\pi\pi^*$ 励起状態CH₃ONOのO-N結合解裂ダイナミクスについて議論する。

【参考文献】

- [1] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* 303, 521 (1999).
 [2] C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* 94, 296 (1990).

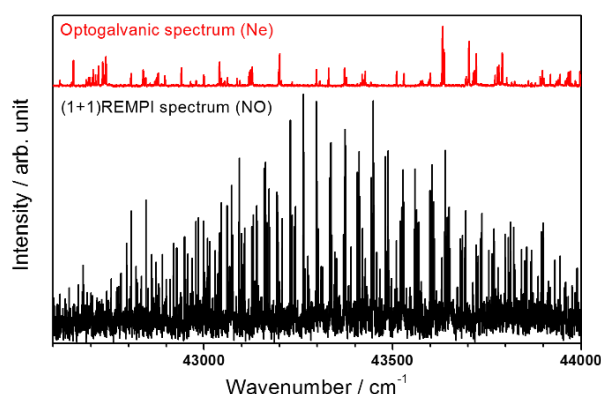


図3. 光解離生成NO($X^2\Pi_{\Omega}; v=1$)の(1+1) REMPIスペクトル(黒)と相対波長校正のためのNeオプトガルバニックスペクトル(赤)

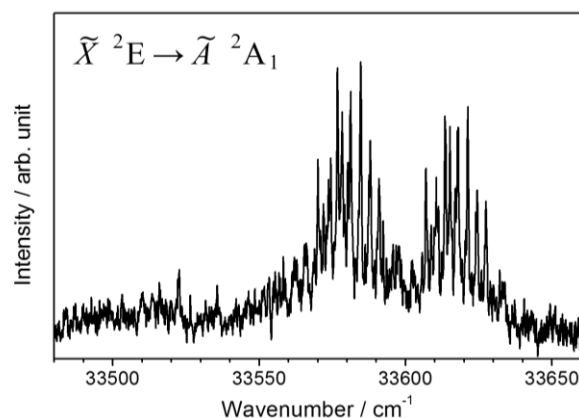


図4. 光解離生成CH₃OのLIF励起スペクトル

配向状態を規定したキラル分子の光解離ダイナミクス

(阪大院理¹、台湾大²、ペルージャ大³) ○蔡 徳七¹、中村 雅明²、笠井 俊夫²、K. -C. Lin²、F. Palazzetti³、V. Aquilanti³

Photodissociation Dynamics of oriented chiral molecule

(Osaka Univ.¹、NTU²、Perugia Univ.³) ○D. -C. Che¹、M. Nakamura²、T. Kasai²、K. -C. Lin²、F. Palazzetti³、V. Aquilanti³

【序】不斉中心を持つ（キラル）分子には鏡像異性体が存在する。両者は物理化学的性質が等しい。しかし生体などでは片方の異性体のみから構成されるという「ホモキラリティー」の重要な問題があり科学研究の根源的問題となっている。近年、分子レベルでの動力的挙動の観測から、鏡像異性体間で、物理化学的現象にわずかな違いが生じることがいくつかの研究グループにより報告された。[1-3]これらの報告はいずれも分子を構成する原子配置の違いが相互作用を起こす光や分子の間でわずかな異方性を持つことが理由であると考えられた。しかし、報告された実験結果はいずれも無秩序配向による研究結果であり、見出された異性体間の差異は極めて小さい。

一方で、我々はキラル中心を持つ鏡像異性体の配向状態を空間に固定し、光解離による生成物の散乱分布を調べた場合の理論的な計算結果を報告した。[4]生成物の散乱分布は(Eq.1)で表すことができる。その場合の散乱分布を Fig. 1 に示す。図中の左側に示した散乱分布はラセミ体の光解離を行った場合の結果である。右側に示した結果は二種類のエナンチオマーの光解離の散乱分布であり、両者で明らかに相違が見られることがわかる。

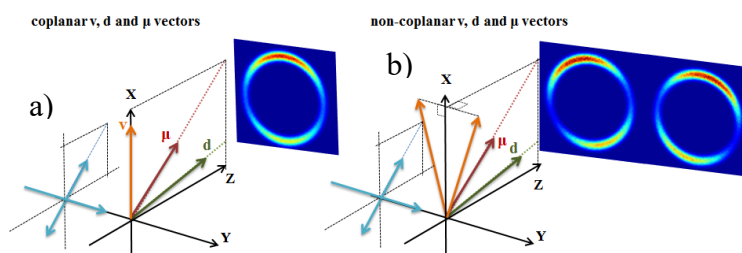


Fig.1. Illustration of the vector correlation and the corresponding imaging results for each of the two enantiomers of a chiral molecule.

$$\begin{aligned}
 I(\theta_v) = & \left[1 + 2P_2(\cos\Theta)P_2\left(\frac{\cos(\theta_v)}{\sqrt{2}}\right) \right] [1 - c_2P_2(\cos\theta)] \\
 & + 3c_1\sin\theta\cos\theta\sin\theta\cos\theta_v(\cos\psi + \sin\psi\sin\theta_v) \\
 & + \frac{9}{8}c_2\sin^2\theta\sin^2\theta\left(\frac{1}{2}\cos 2\psi\cos^2\theta_v + \sin 2\psi\sin\theta_v\right)
 \end{aligned}
 \tag{Eq.1}$$

ここで、光解離生成物の散乱方向を \mathbf{v} 、遷移双極子モーメントの方向を $\boldsymbol{\mu}$ 、分子の持つ双極子モーメントの方向を \mathbf{d} とする。 Ψ は分子座標軸上への $\boldsymbol{\mu}$ の射影成分である。キラル分子間の違いは分子の配向状態即ち、 \mathbf{d} に対して異性体間で異なった方向が規定されることになる。この違いは Ψ の符号の違いとして現れる。遷移双極子モーメントの方向を $\boldsymbol{\mu}$ 、分子の持つ双極子モーメントの方向を \mathbf{d} の方向が同じ方向を持つ場合、両者の散乱分布では見られない。本研究では $\boldsymbol{\mu}$ と \mathbf{d} の方向が異なる分子を対象として光解離生成物の散乱分布を測定する。

【実験】本研究では1-chloro-2-methylbutane (1C2MB) の光解離の研究を行う。1m長の六極電場を用いて分子の状態選別を行った後、配向電場を設置することで分子の配向状態を選別する。配向状態を選別した1C2MB分子に235nmの紫外光を照射しCl原子を生成する。生成したCl原子を多光子イオン化法により検出しその散乱分布を決定する。Fig.3に実験室系において分子ビーム方向、レーザー照射方向及び検出器方向の座標を示した。

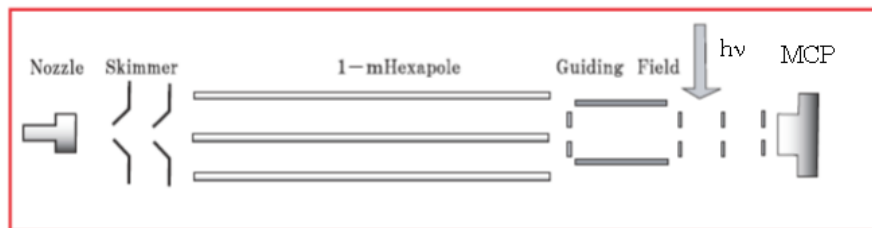


Fig.2. Experimental apparatus for photodissociation of oriented molecule.

Fig.3に実験室系において分子ビーム方向、レーザー照射方向及び検出器方向の座標を示した。

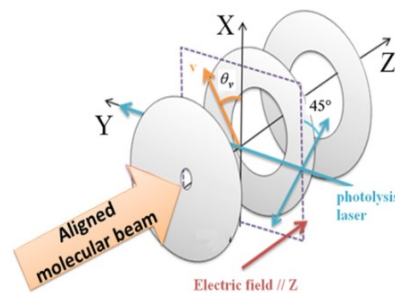


Fig.3 the geometry of a photodissociation experiment in the laboratory frame XYZ

【結果と考察】Fig.4に六極電場の印加電圧に対する分子線強度の変化を四重極質量分析計で測定した結果を示す。電圧の上昇に伴い分子線強度が増大することがわかる。1C2MBの分子構造を計算したところ、三つの回転異性体が存在することがわかった。現在、それぞれの回転異性体について、六極電場内での軌跡計算を行い、実験結果の再現を試みている。

Fig.5に235nmにおける1C2MB分子の光解離により生成したCl原子の飛行時間スペクトルを示した。測定は検出器に対してレーザーの偏光ベクトルを垂直に設置した場合の結果である。このことからCl原子が生成する場合、レーザーの偏光ベクトルに対して垂直遷移で解離していることがわかる

現在、実験結果の詳細な解析とともに分子を配向させた場合のスペクトル測定を行っている。得られた結果から生成物の解離方向と双極子モーメントに沿った分子軸のベクトル相関の関係の解明を進めている。

【参考文献】 1) G Alberti, et al., *Phys. Scr.*, **78**, 058120 (2008). 2) K. Ray, et al., *Science*, **283**, 814 (1999). 3) J. W. Kim, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 107601 (2005). 4) F. Palazzetti, et al., *Rend. Fis. Acc. Lincei*, vol. 24, 299-308(2013).

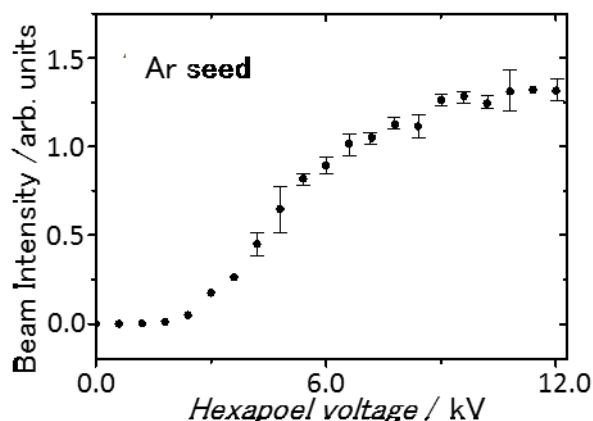


Fig.4 Focusing curve for 1C2MB

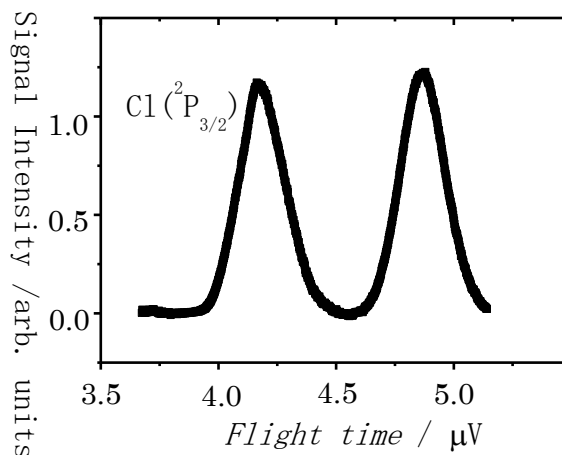


Fig.5 TOF spectrum for photodissociation of 1C2MB

3P015

含フッ素ポリマーの分子レベルでの熱分解機構の解明

(東京農工大院・BASE¹、ダイキン工業株式会社²)

○湊山 海咲¹、本坊 恭一郎¹、赤井 伸行¹、野口 剛²、中田宗隆¹

Elucidation of thermal degradation mechanism of fluorine-containing polymers

(Tokyo Univ. A&T・BASE¹, DAIKIN INDUSTRIES, LTD.²)

○Misaki Minatoyama¹, Kyoichiro Hombō¹, Nobuyuki Akai¹, Tsuyoshi Noguchi², Munetaka Nakata¹

【序】

含フッ素ポリマーは炭化水素系ポリマーに比べ、熱的・化学的に安定なものが多い。なかでも図 1 に示したテトラフルオロエチレン・パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体(以降、このポリマーを TP と表記する)は極めて安定であり、耐熱性・耐薬品性・耐油性に優れる。そのため o-リングやオイルシール、パッキ

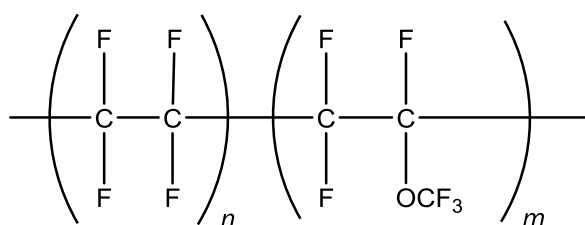


図 1 . 共重合体(TP)の構造式

ンなどのシール材として自動車用途や化学プラント、半導体関連機器等で広く用いられており、さらなる耐熱性の向上が求められている。そこで、本研究では TP の熱分解機構の解明を目指し、低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法と質量分析法を用いて、熱分解生成物の特定を試みた。

【実験方法】

試料として無色透明でシート状の TP を使用した。試料約 100 mg を石英管に入れ、真空中($\sim 10^{-6}$ Pa)でアルゴンガスを流しながら、室温から 250 °C まで加熱した。TP から脱離した気体とアルゴンの混合ガスを循環式ヘリウム冷凍機で約 13 K に冷却したヨウ化セシウム板上にマトリックス単離した。脱離した気体とアルゴンガスの混合比は赤外吸収スペクトルを測定して、マトリックス単離試料に特徴的な狭いバンド幅を示すようにアルゴンガスの圧力をニードルバルブで調整した。赤外吸収スペクトルはフーリエ変換型赤外分光光度計 (JEOL, JIR-WINSPEC50) を用いて、分解能 0.5 cm^{-1} 、積算回数 50 回で測定した。

【結果と考察】

TP を加熱したところ、約 170 °C で分解物のピークが現れ始めた。200 °C で加熱したときのマトリックス単離赤外吸収スペクトルを図 2 に示した。743, 1027, 1065, 1069, 1175, 1176 cm^{-1} に強い赤外吸収バンドが現れた。これらのバンドは既報^{(1),(2)} との比較から、すべて CF_3I に帰属できた。1065, 1069 cm^{-1} のバンドお

よび 1175, 1176 cm^{-1} のバンドについてはマトリックス効果による分裂であると判断した。これは、気体状態および量子化学計算では分裂が報告されていないこと、また、得られたスペクトルのバンド形状から結論した。各バンドの振動モードの帰属を表 1 に示した。TP を構成する炭素, フッ素, 酸素 で構成される化学種が熱分解によって脱離すると想定していたが、ヨウ素を含む化学種 CF_3I が脱離するという結果になった。これは、TP の末端が $-\text{I}$ の構造を有するためだと考えられる。TP の重合には重合開始剤としてヨウ素を含む化合物が用いられており、開始剤由来のヨウ素が TP の末端に残っており、加熱により、末端の脱離が起こったためであると考えられる。 CF_3I の発生については質量分析法でも確認した。

引き続き、250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱したときのスペクトルを図 3 に示した。 CF_3I のバンドの強度が強くなるとともに、1041, 1067, 1071, 1074, 1083, 1169, 1190, 1219 cm^{-1} に新たなバンドが現れた。これらのバンドは C-F 伸縮振動に帰属できること、および TP の構成元素から考察するに、末端の脱離に続いて、TP 構成元素である 3 種類すべてあるいは一部で構成される化学種の熱分解による脱離が起こったと考えられる。現在、脱離物の特定を試みている。

TP の加熱により 200 $^{\circ}\text{C}$ で CF_3I が熱分解により脱離し、250 $^{\circ}\text{C}$ でさらなる熱分解が起こっていることから、TP の熱分解は、開始剤由来のヨウ素末端の熱分解をきっかけとして進行すると考えられる。詳細な熱分解機構については当日議論する。

表 1 . 測定された CF_3I の波数と振動モード

振動モード	C-F 逆対称伸縮 (マトリックス効果)		CF_3 対称伸縮 (マトリックス効果)		CF_3 対称変角 +	CF_3 対称変角 C-I 伸縮
	wavenumber/ cm^{-1}	1176	1175	1069	1065	1027

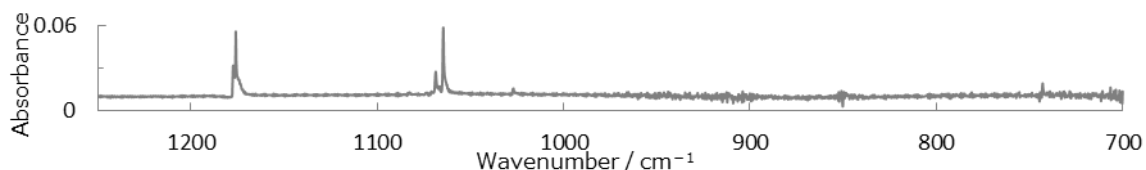


図 2 . 200 $^{\circ}\text{C}$ での赤外吸収スペクトル

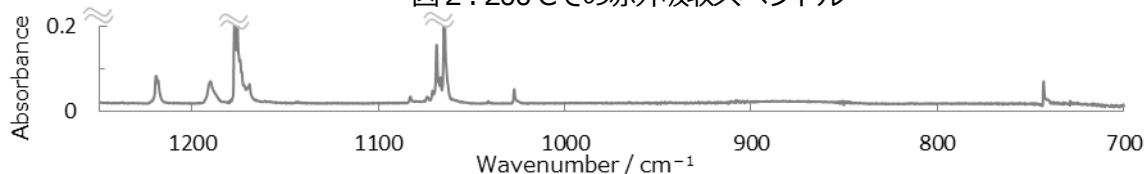


図 3 . 250 $^{\circ}\text{C}$ での赤外吸収スペクトル

【参考文献】

- (1) K. C. Clemmshaw et al. , J. Chem. Phys. **92**, 5491 (1988)
- (2) M. Matsumoto et al., J. Mol. Spectrosc. **118**, 310 (1986)

気相アルミニウム原子の酸化反応ダイナミクス

(兵庫県立大学院・理)○平田 大貴,本間 健二

Oxidation reaction dynamics of gas-phase aluminum atom
(Univ. of Hyogo) Hirata Daiki, Honma Kenji

【序論】金属原子の酸化反応は、大気化学において重要な反応である。そのため、いくつかの金属原子の酸化反応に関する研究が行われている。中でも、アルミニウム原子の酸化反応は、アルミニウムがロケットの推進剤として利用される可能性があることもあって、実験・理論両面から研究が行われている。我々の研究室でも、共鳴多光子イオン化(REMPI)-速度マップイメージング(VMI)技術を用いた、アルミニウム原子と酸素分子の反応ダイナミクスの解明研究を以前に行っている[1]。ここでは、同じ実験手法を使用した、二酸化炭素分子によるアルミニウム原子のルイス酸化反応の研究(R1)について議論する。



【実験】実験は交差分子線-画像観測法を用いて行った。今回用いた装置は、二次元検出器を組み込んだ飛行時間型質量分析計から成り立っている。Al 原子線は、Al ロッドに Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(266 nm)を集光して蒸発させ、パルスノズルから吹き出したキャリアガスと混合させて生成した。Al 原子線のキャリアガスには、より高い衝突エネルギー条件(50.1 kJ/mol)では窒素とヘリウムの混合ガスを用い、より低い衝突エネルギー条件(26.2 kJ/mol)では窒素を用いた。CO₂ 分子線は、CO₂ とヘリウムの混合ガスを別のパルスバルブから吹き出し、Al 原子線と 90° で交差させた。生成物 AlO は、AlO(D-X)遷移を介した(1+1)共鳴多光子イオン化により振動回転状態を選別してイオン化し、飛行時間型質量分析計を通して、MCP-蛍光スクリーン-CCD カメラで 2 次元画像として観測した。イオン化には YAG レーザー(355 nm)励起の色素レーザーの第 2 高調波を用いた。

【結果・考察】図 1 に、反応によって生成した AlO ($v=0, J=11$)の画像と、実験室座標系から重心座標系に変換するニュートンダイアグラムを示す。観測される AlO は CO₂ との反応で生み出されるものだけではなく、キャリアガス中の不純物と Al が蒸発直後に反応して生成する AlO も含まれている。そのため、反応物 CO₂ が

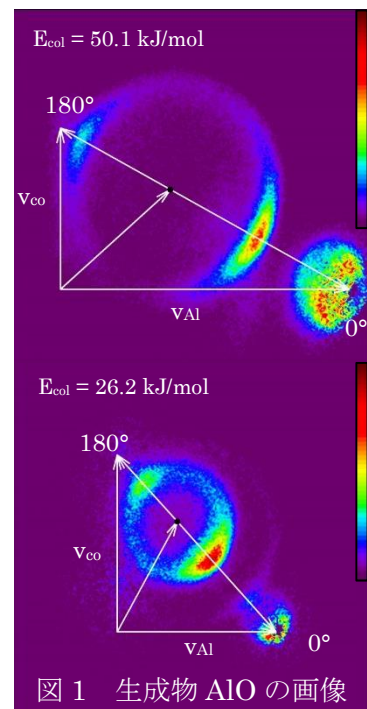


図 1 生成物 AlO の画像

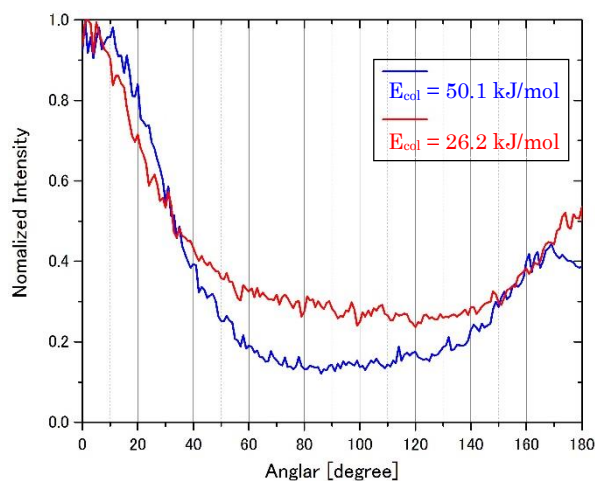


図2 重心系角度分布

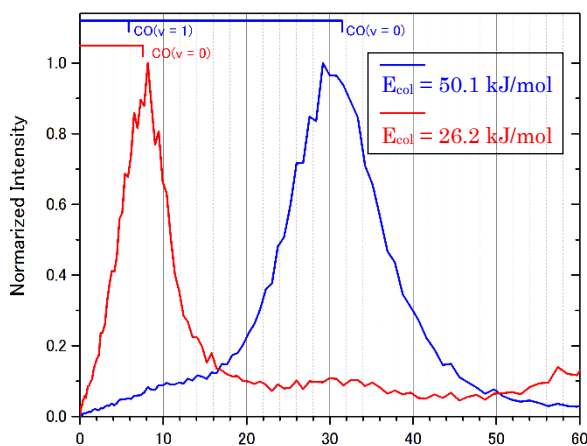


図3 並進エネルギー分布

無い場合の画像との差をとることで Al + CO₂ 反応によって得られる正味の画像を得た。得られた画像は、前方に強い散乱ピークがあることを示している。得られた画像から、重心系角度分布 (図2) と並進エネルギー分布 (図3) を導出した。

角度分布は、画像から期待されるとおり、前方にピークがあるが、後方にも弱いピークがあることを示している。

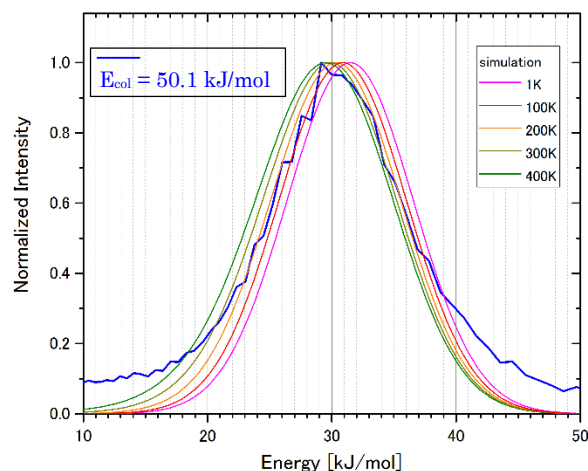


図4 並進エネルギー分布のシミュレーション

この実験では、生成物 AIO の内部エネルギーが正確に規定されているので、並進エネルギー分布は対生成物 CO の内部エネルギー分布を反映している。対生成物 CO の回転状態にボルツマン分布を仮定し、並進エネルギー分布のシミュレーション(図4)を行った。対生成物 CO の回転温度に 200±100K を用いた場合、並進エネルギー分布の幅をよく再現することができた。対生成物 CO の回転温度が 200 K とすると、対生成物 CO の回転エネルギーは 1.7 kJ/mol で、放出されるエネルギーの約 5 % となる。生成物 AIO(v=0, J=11) の内部エネルギーは 1.0 kJ/mol (約 3 %) であるので、大部分のエネルギー(31.0 kJ/mol, 約 92%) が並進エネルギーに分配されていることになる。

角度分布で前方に強いピークが観測されること、大部分のエネルギーが並進エネルギーで放出されることなどから、この反応が直接酸素引き抜き機構で進行することが示唆された。しかし、後方にも明らかなピークが見られ、生成物 AIO の回転状態分布は「統計分布」に準じた分布であるという報告があること、などから別の反応機構が併存している可能性もある。

【参考文献】

[1] Honma, K.; Miyashita, K.; Matsumoto, Y. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214304.

3P017

NO₃ラジカル *B* 状態の高分解能レーザー分光

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 広島市大院情報³, 総研大⁴)

○平田 通啓¹, 笠原 俊二^{1,2}, 多田 康平^{1,2}, 石渡 孝³, 廣田 榮治⁴

High-resolution laser spectroscopy of NO₃ radical *B* state

(Kobe Univ.¹, Hiroshima City Univ.², SOKENDAI³)

○Michihiro Hirata¹, Shunji Kasahara¹, Kohei Tada¹, Takashi Ishiwata², Eizi Hirota³

【序】 NO₃ラジカルには基底状態(X^2A_2')から2 eV 以内に2つの縮退した電子励起状態(A^2E'' , B^2E')が存在する事が知られている。これら3つ(X , A , B)の電子状態間の相互作用が非常に複雑である事から、NO₃は状態間相互作用の解明のモデル分子として注目されている。その中でも、我々は *B* 状態に着目し高分解能分光研究を行ってきた。これまでに当グループでは、*B*-*X* 遷移 0-0 バンド (≈ 15100 cm⁻¹)の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、*B* 状態の振動基底状態での相互作用に関する知見を得ている^[1, 2]。現在、我々は振動励起状態での状態間相互作用およびエネルギー準位構造の解明を試み、15900 cm⁻¹ 付近に存在する *B* 状態の振動励起状態への遷移に着目している。本研究では、15860-15920 cm⁻¹ の高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行い、観測した回転線の帰属を行った。帰属を行った結果から、0-0 バンドでの結果と同様にこの領域には複数の振電バンドが存在している事を確認した。

【実験】 光源には単一モード色素レーザー(Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz)を用いた。試料として N₂O₅ を用い、-5°C で N₂O₅ 蒸気と Ar を混合させ、パルスノズルから真空チャンバー内部に噴出させた。パルスノズルの先端に設置したヒーターで N₂O₅ を約 300°C に加熱し、N₂O₅ の熱分解(N₂O₅ → NO₃ + NO₂)によって NO₃ を発生させた。発生させた NO₃ をスキマーとスリットによって並進方向の揃った分子線とし、分子線とレーザー光を直交させる事で回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。また、ヘルムホルツコイルにより外部磁場を印加し、Zeeman 効果による回転線の分裂も観測した。スペクトルの絶対波数は周波数安定化エタロンの透過パターンと I₂ 分子のドップラーフリー吸収スペクトルから、0.0001 cm⁻¹ の精度で校正した。

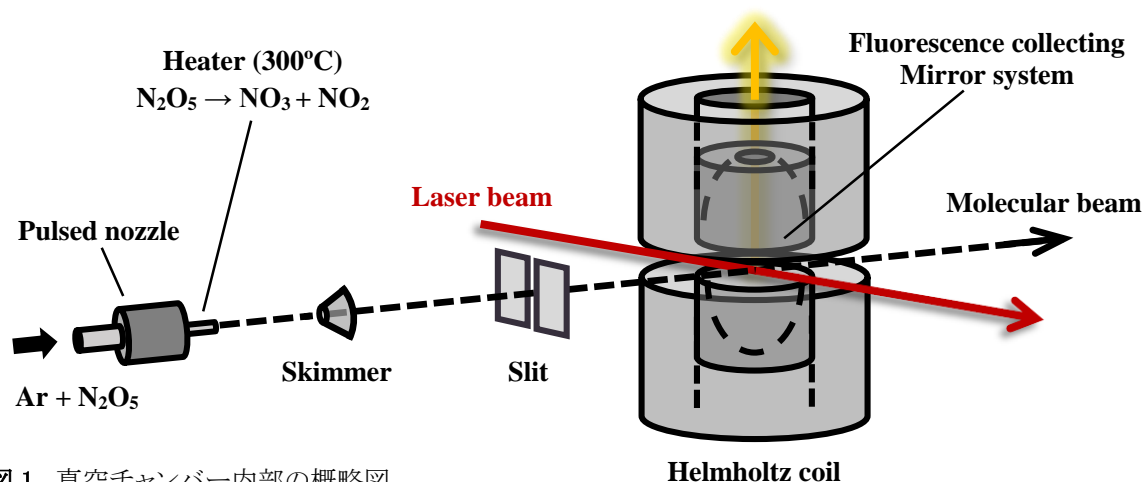


図 1. 真空チャンバー内部の概略図

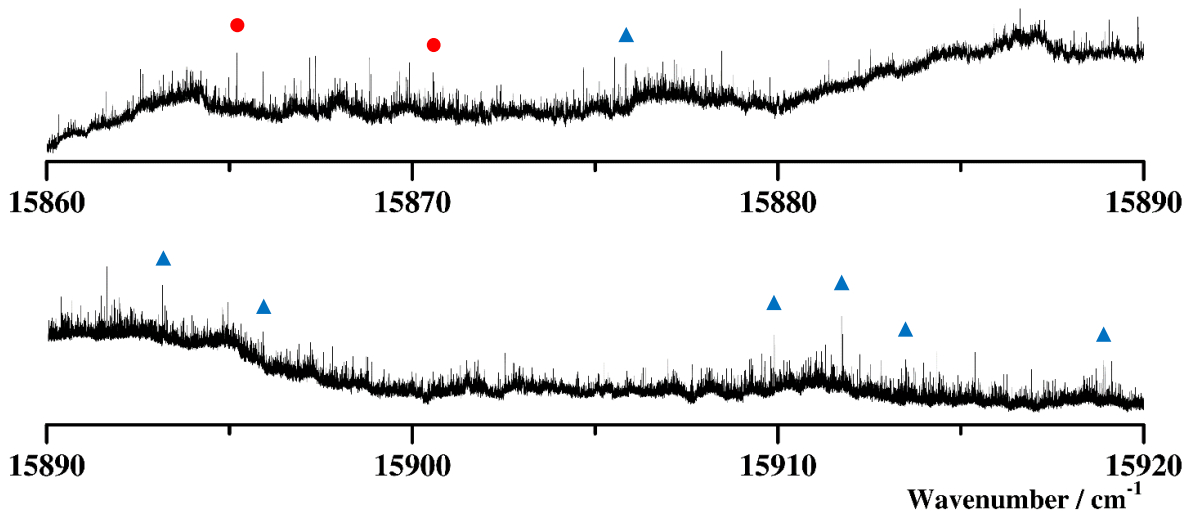


図 2. 15860–15920 cm^{-1} の蛍光励起スペクトル ●は ${}^2E'_{3/2}$ への遷移、▲は ${}^2E'_{1/2}$ への遷移を示す

【結果と考察】 NO_3 の B 状態の振動励起状態への遷移である 15860–15920 cm^{-1} の領域において、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。図 2 に観測した蛍光励起スペクトルを示す。この領域には 3000 本以上の回転線が観測され、1 つの振電バンドとして予測されるよりも回転線が多く、非常に複雑なスペクトルである事が分かった。これは状態間相互作用による摂動の結果、複数の振電バンドが重なって観測されていると解釈できる。振電バンドの分布から状態間相互作用に関する知見を得る為、電子基底状態の最もエネルギーの低い回転準位からの遷移について帰属を行った。

帰属の出来た回転線の一例として図 3 に 15870 cm^{-1} 付近の Zeeman 分裂のスペクトルを示した。この領域の 2 本の回転線は 0.0250 cm^{-1} の間隔を持ち、この間隔は電子基底状態(X^2A_2')の微細分裂^[3]と一致する。また図 3 から、外部磁場を印加すると、それぞれの回転線が 2 本と 3 本に分裂する事が分かった。この結果は 0–0 バンドでの結果^[1]と一致する為、図 3 の回転線の組は ${}^2E'_{3/2}$ の $J=1.5$ への遷移であると帰属した。

同様にして帰属を行った結果、観測した領域には ${}^2E'_{3/2}$ の $J=1.5$ への遷移が 2 組、 ${}^2E'_{1/2}$ の $J=0.5$ への遷移が 7 組存在している事を確認した。図 2 に帰属を行った結果を示した。これらの回転線の分布から、今回観測した領域は 0–0 バンドよりも複雑な相互作用を示す事がわかった。現在、帰属のできていない回転線についても帰属を進めている。

- [1] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **141**, 184307 (2014).
 [2] K. Tada *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **321**, 23 (2016).
 [3] K. Kawaguchi *et al.*, *Chem. Phys.*, **231**, 193 (1998).

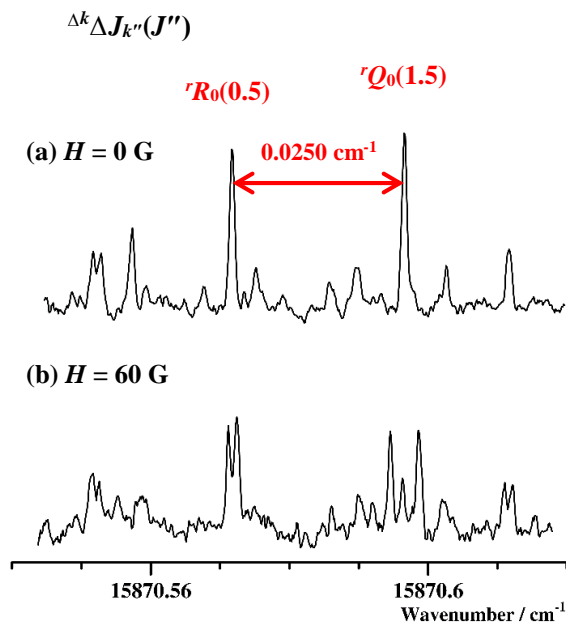


図 3. 帰属を行った回転線の Zeeman 効果によるスペクトルの変化
 (a)は磁場を印加せずに測定したスペクトル
 (b)は $\Delta M_J = 0$ の条件($H \parallel E$)で磁場を印加し測定したスペクトル

AuOD のミリ波分光

(静岡大理)○岡林利明・高橋竜樹・岡林恵美

Millimeter microwave spectroscopy of AuOD

(Shizuoka Univ.)

Toshiaki Okabayashi, Tatsuki Takahashi, Emi Y. Okabayashi

【序】金は化学的に非常に安定で、極めて反応性に乏しい元素として知られており、古くから貨幣や装飾品として利用されてきた。しかし、近年になって構成原子数 100 個以下の金クラスターに高い反応性と触媒活性が発現することが明らかになり、新しい機能性物質の構成単位として注目されている[1]。その際、金クラスターは単体では不安定であるため、チオラート(RS)などで表面を保護してやる必要がある[2]。このような安定化はセレンラート(RSe)ではより強く発現し[3]、アルコキシド(RO)では発現しないことから、金-16 族元素間の結合性とクラスター安定化との関係に興味もたれている。当研究室では、金-アルコキシド系の最も単純なモデル分子の 1 つである AuOH に注目し、Au-O 結合に関する詳しい物理化学的知見を得ることを目的として、マイクロ波分光による研究を行ってきた。昨年の分子分光研究会において、AuOH と AuOD のフーリエ変換マイクロ波分光について報告したが、 $K_a=0$ 状態の遷移しか観測できなかったために、詳しい分子構造等について議論することができなかった[4]ので、ミリ波分光法を用いて $K_a>0$ 状態の遷移の観測を行った。AuOH の結果については、昨年の分子科学討論会[5]にて報告したが、その後 AuOD についても観測を行ったので報告する。

【実験・結果】AuOD の観測には、スパッタリング法と組み合わせた光源変調型マイクロ波分光器を用いた。重水バブラーを通過させた Ar ガスを 3 mTorr の圧力でセルに導入し、放電電流 200 mA の直流グロー放電を行い、陰極上に置いた金板からのスパッタリング反応によって AuOD を生成した。この際、セルの温度は約-150°Cに冷却した。得られたスペクトル線の一部を図 1 に示す。これまでに、202~311 GHz の領域で、 $J=13-12\sim 20-19$ 、 $K_a=0\sim 4$ の a 型遷移のスペクトル線を計 31 本観測した。

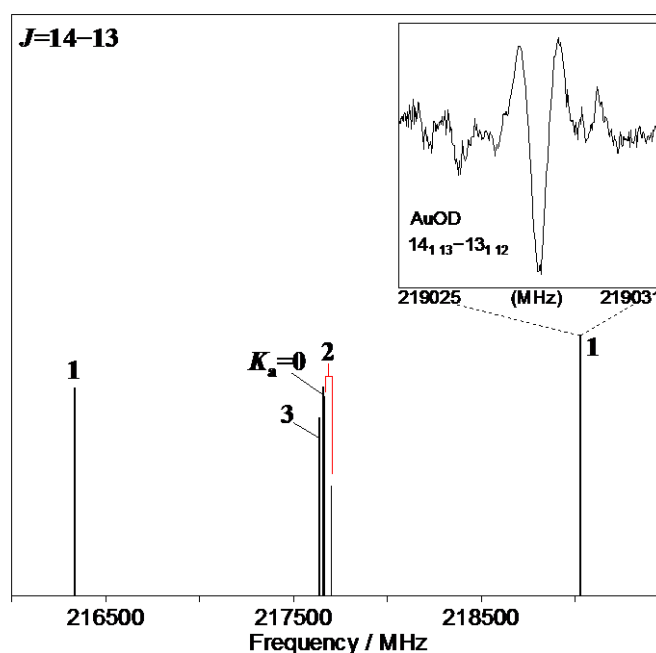


図 1 観測された AuOD のスペクトルパターン

【解析・考察】観測された遷移周波数を Watson の *S*-reduced ハミルトニアンを用いて最小自乗法解析し、非対称コマとしての AuOD の分子定数を決定した。昨年報告した AuOH の回転定数 A_0, B_0, C_0 [5]と本研究による AuOD の A_0, B_0, C_0 を用いて r_0 構造を決定した。さらに、両同位体種について得られた遠心力歪定数を再現するように調和力場を設定し、それを用いてゼロ点振動の調和振動成分の影響を取り除いた r_z 構造を決定した。その結果を表 1 に示す。得られた結合角は 104.1° であり、理論計算 [DK3-CCSD(T)] [6]の値と非常によく一致する。また、この値は、他の貨幣金属水酸化物である AgOH と CuOH の結合角[7]よりも明らかに小さい。金属水酸化物の結合角は金属-酸素間結合のイオン性と密接な関係があることが知られており、イオン性の大きなアルカリ金属などでは直線構造を、イオン性がやや小さいアルミニウムなどでは擬似直線構造をとるが、イオン性が小さく共有性の大きな貨幣金属では折れ曲がり構造をとる。今回の AuOH の結合角はこれまで知られている金属水酸化物の中では最小であり、水の結合角(104.5° [8]) よりも小さい。これは金-酸素間結合がほぼ共有結合であると見なしてよいことを意味する。

また、今回求めた Au-O 結合距離は 0.02 \AA 程理論計算値よりも短い。金は非常に相対論効果の影響が大きく表れる原子であることから、今回みられる差は、理論計算において相対論効果による原子半径の収縮を十分に考慮できていないことが原因である可能性が高い。一方、O-H 結合距離は理論計算値とよく一致する。また、この値は AgOH, CuOH の値ともよく一致しており、水酸基部分の構造はどの貨幣金属水酸化物においても大きくは変わらないことが確かめられた。

表 1. MOH (M=Au, Ag, Cu) の分子構造

	AuOH		AgOH	CuOH
	MW(r_z)	DK3-CCSD(T)*	MW(r_z)	MW(r_z)
$r(\text{M-O})/\text{\AA}$	1.9431(1)	1.963	2.0185	1.7718
$r(\text{O-H})/\text{\AA}$	0.9707(13)	0.977	0.9639	0.9646
θ/degree	104.1(1)	103.7	107.8	110.1
Ref.	This work	[6]	[7]	[7]

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

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989)
 [2] J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, and H. Grönbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3756 (2008)
 [3] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2649 (2012)
 [4] 岡林利明, 橋本壽, 岡林恵美 L11 分子分光研究会 (2015)
 [5] 高橋竜樹, 岡林恵美, 岡林利明 4P006 分子科学討論会 (2015)
 [6] S. Ikeda, T. Nakajima, and K. Hirao, *Mol. Phys.*, **101**, 105 (2003)
 [7] C. J. Whitham, H. Ozeki, and S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **112**, 641 (2000)
 [8] A. R. Hoy and P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.*, **74**, 1 (1979)

3P019

一酸化窒素分子の高 Rydberg 状態からの遠赤外発光過程

(東理大院・総合化学,¹ 東理大・FEL センター,² 東工大・理³)

○西村 健人,¹ 荒木 光典,² 星野 翔麻,³ 小山 貴裕,¹ 築山 光一¹

Far infrared emission from high Rydberg states of nitric oxide

(Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science,¹ IR Free Electron Laser Research center, Tokyo university of Science,² Department of Chemistry School of Science, Tokyo Institute of Technology³)

○Kento Nishimura,¹ Mitsunori Araki,² Shoma Hoshino,³ Takahiro Oyama,¹ Koichi Tsukiyama¹

【序】 当研究室は、一酸化窒素分子 (NO) の Rydberg 状態間放射過程の直接検出を通じて、励起状態緩和過程における誘導放射過程の重要性を評価してきた[1]. 特に近年では、黒体放射によって駆動される特異的な占有数移動過程 (吸収および誘導放射過程) を主対象とした研究を展開してきた[2]. 本研究では、これまでの取り組みに立脚し、さらに状態密度が高いエネルギー領域に存在する、13f ($\nu_{13f} = 0$) および 14f ($\nu_{14f} = 0$) Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射の検出に成功し、そのエネルギー緩和経路を State-to-State Chemistry の立場から明らかにした.

【実験】 目的の 13f ($\nu_{13f} = 0$) および 14f ($\nu_{14f} = 0$) Rydberg 状態への励起は、 $A^2\Sigma^+ (\nu_A = 0)$ 状態を中間状態とした光-光二重共鳴法を用いることにより達成された. 励起光源には 2 台の Nd³⁺:YAG レーザー (Continuum, Surelite II) の第二高調波励起の色素レーザー (Continuum, ND6000) を用いた. 1 台目の色素レーザーからの出力光の第三高調波 ω_1 を $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ の励起光とした. このとき $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ の P₁₂(e,e) branch を採用することで、 $A^2\Sigma^+$ 状態の単一振動回転準位を生成した. 2 台目の色素レーザーからの出力光の第二高調波 ω_2 を 13f - $A^2\Sigma^+ (0,0)$ の励起光とした. それぞれの励起光のエネルギーは ω_1 : 1 mJ/pulse, ω_2 : 5 mJ/pulse 程度である. それらを時間的・空間的に重ね合わせ、NO を約 5 Torr で封入したステンレスセルに導入した. この過程でレーザー光軸上に発生した遠赤外誘導放射光を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器 (Bunko - Keiki M50 - T; 60) で波長分散した後、ボロメータ (QMC Instruments, Type QGeGa/2) で検出した.

【結果と考察】 レーザー光軸上に伝播する Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射光を検出しなが

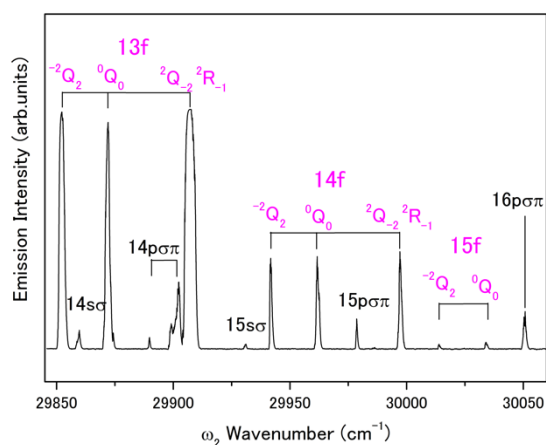


図 1. $A^2\Sigma^+ (\nu_A = 0, N_A = 3)$ を経由した励起スペクトル.

ら ω_2 を掃引することで、励起スペクトルを測定した (図 1) . $ns\sigma$ ($n = 14, 15$) 状態および $n\rho\sigma\pi$ ($n = 14 - 16$)状態への遷移に加え, nf ($n = 13 - 15$)状態への遷移が観測されている.

図 2 には $14f$ ($\nu_{14f} = 0, \mathcal{L}_{14f} = 0$)状態からの遠赤外誘導放射光の分散スペクトルおよび、対応するグロトリアン図を示す. 観測された発光は $14f$ から $13g$ 状態への発光 ($\sim 105 \mu\text{m}$) および、それに次ぐ $13g$ から $12f$ 状態への cascade 遷移 ($\sim 88 \mu\text{m}$) に帰属される.

エネルギー差の大きい準位間、つまり発光波長が近赤外から中赤外領域にある場合、媒質からの自然放射光がトリガー光となり、多段階の誘導放射増幅が引き起こされる. しかし、トリガー光となる自然放射の確率は波長の 3 乗に反比例するため、今回のような遠赤外領域における誘導放射過程には適用できない. このような場合、周囲の黒体放射をトリガー光とした誘導放射過程であると考えerほうが妥当である. 自然放射遷移の確率 $A_{n'l, n'l}$ および黒体放射誘起遷移の確率 $K_{n'l, n'l}$ は以下のように与えられる [3].

$$A_{n'l, n'l} = -\frac{2e^2\omega_{n'l, n'l}^2}{\hbar c^3} \bar{f}_{n'l, n'l} \quad (1)$$

$$K_{n'l, n'l} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{n'l, n'l} / kT) - 1} A_{n'l, n'l} \quad (2)$$

ここで $\bar{f}_{n'l, n'l}$ は振動子強度であり、水素原子の遷移双極子モーメントを用いて近似的に計算した [1]. 本研究で観測された、 $14f \rightarrow 13g$ および $13g \rightarrow 12f$ 遷移に関して比較すると、 $K_{14f, 13g}/A_{14f, 13g} \sim 1.91$, $K_{13g, 12f}/A_{13g, 12f} \sim 1.33$ であり、どちらの場合も黒体放射による遷移確率が自然放射の確率よりも大きい. 従って、本研究で観測された遠赤外発光は黒体放射誘起による誘導放射過程が寄与している可能性が考えられる.

以上のように、本研究では一酸化窒素分子の $13f, 14f$ ($\nu = 0$) Rydberg 状態からの放射緩和経路を明らかにした. 状態密度が高いエネルギー領域においては、黒体放射に起因する誘導放射過程が重要かつ本質的な緩和過程となり得る.

【参考文献】

- [1] Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 303 (2007).
- [2] Furukawa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 244311 (2013).
- [3] T. F. Gallagher *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 369 (1979).

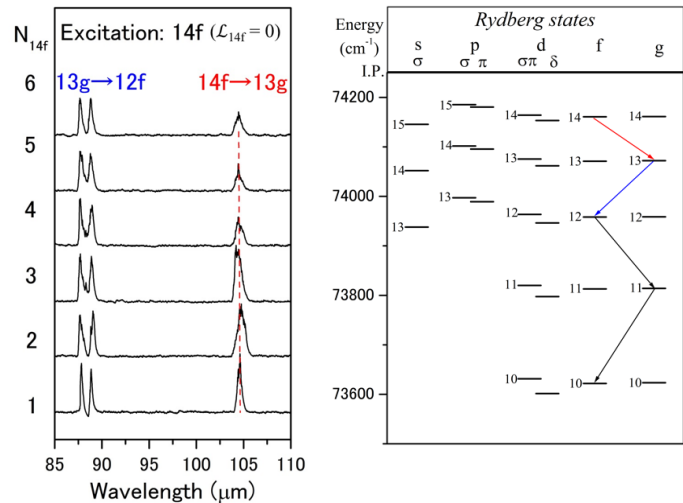


図 2. $14f$ ($\nu_{14f} = 0, \mathcal{L}_{14f} = 0$)励起に際して観測される遠赤外誘導放射光の分散スペクトルおよび対応するグロトリアン図(赤,青矢印は今回測定された放射経路,黒矢印は以前に観測された放射経路).

時間分解赤外分光を用いた KrD の観測と解析

(岡山大学¹, バーバ原子力研究センター²)○西口和宏¹, Deo Mukul², 唐 健¹, 川口 建太郎¹

Time-resolved infrared spectroscopy of KrD

(Okayama University¹, Bhabha Atomic Research Centre²)○Kazuhiro Nishiguchi¹, Mukul Deo², Jian Tang¹, Kentarou Kawaguchi¹

【序】 KrD の遷移は 1988 年に Dabrowski 等によってはじめて観測された[1]。Figure1 にこれまでに分かっている KrD の電子状態のエネルギーを示す[2,3]。基底状態は 5s (結合原子極限 Rb 原子に対応) から生じる Σ^+ で、ArH ではその状態への遷移は線幅が広く観測されているが、KrD では線幅は狭くない。本研究では、1800-8000 cm^{-1} の範囲で多くの遷移が観測された。その中で 2800 cm^{-1} 付近のバンドについて解析したので報告する。

【実験】 実験には高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker 120 HR を用いた。Kr 3.3 Torr、D₂ 0.15

Torr のセル中でパルス放電を行った。パルスの繰り返しは 10 kHz で 20 マイクロ秒間放電した。ピーク電流は 500 mA であった。分解能は 0.07 cm^{-1} 、3 マイクロ秒ごとに 30 点データサンプリングを行った。Rydberg 状態の KrD は放電後のいわゆるアフターグローで強い発光が観測された。時間的振る舞いも興味あるが、この度は、放電開始後 18 番目 (54 マイクロ秒後) に取得したデータを解析した。

【結果と考察】 Kr と D₂ の混合物にパルス放電を行い、54 マイクロ秒経過後のスペクトルを Figure 2 に示した。5800 cm^{-1} の $4d^2\Pi - 5p^2\Sigma$ から回転温度を求めたところ約 1000 K であった。新しいバンドの解析にはこの温度を用いることにした。4000 cm^{-1} 以下は、ほとんど報告されていないが、今回 6~7 個のバンドが見つかった。その中で比較的簡単な構造を示す 2800 cm^{-1} 付近のバンドを解析した。これまでのデータから $5d^2\Pi - 5d^2\Sigma$ に近いが、それによるとバンドオリジンが 2845 cm^{-1} に予想された。今回のデータと過去の低分解能のデータの再解析を行ったところ、バンドオリジン 2789 cm^{-1} で説明でき、両方の状態の分子定数を決定できた。Figure2 の 2500 cm^{-1} 付近の強いスペクトルは $7s^2\Sigma - 6p^2\Pi$ に帰属できるが、その解析は進行中である。

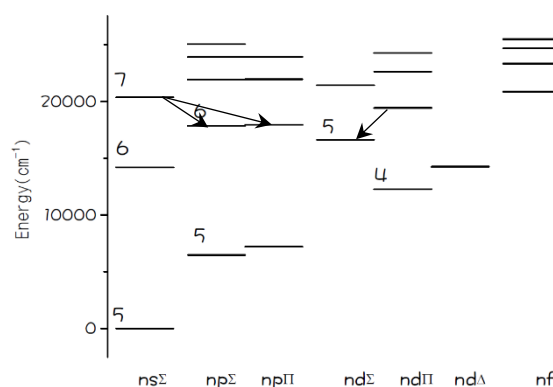


Figure 1 KrD の電子エネルギー準位図。

図中の矢印で、今回新たに帰属した遷移を示した。

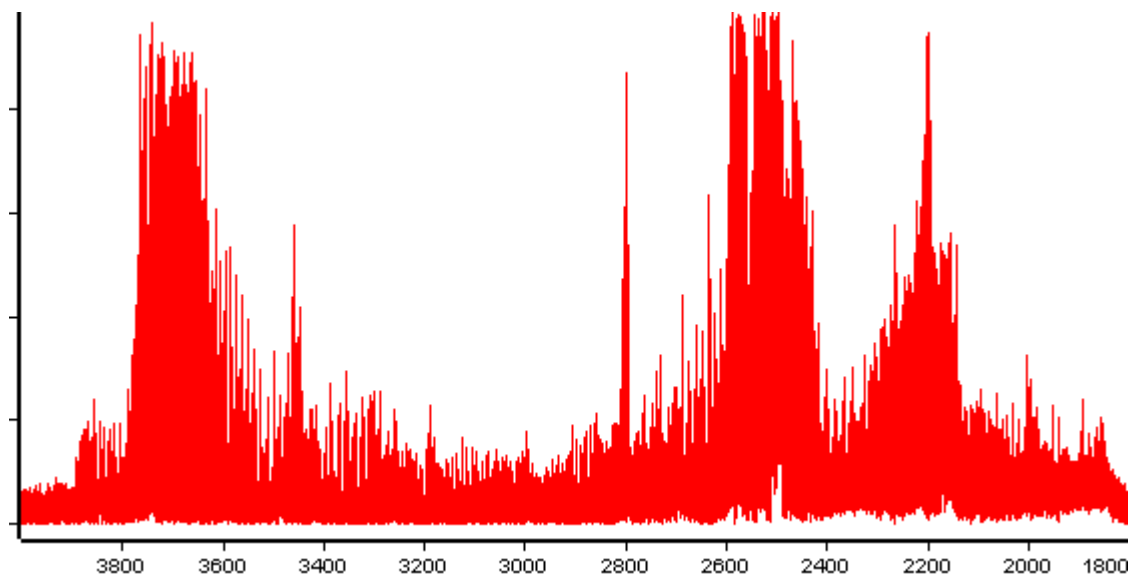


Figure 2 本研究で観測したスペクトル。縦軸は発光の強度、横軸は波数 (cm^{-1}) である。
2500 cm^{-1} と 2800 cm^{-1} 付近のバンドは帰属を行うことができた。

【参考文献】

- [1] I.Dabrowski, G.Herzberg, B.P.Hurley, R.H.Lipson, M.Vervloet, D.C.Wang, *Mol.Phys.* **63** (1988) 269-287
- [2] I.Dabrowski, G.DiLonardo, G.Herzberg, J.W.C.Johns, D.A.Sadovskii, M.Vervloet, *J.Chem.Phys.* **97**, (1992) 7093
- [3] I.Dabrowski, D.A.Sadovskii, *Mol.Phys.* **81** (1994) 291-326