

## 可視光で誘起されるオゾン-ジメチルアミン錯体の反応機構

(農工大院・BASE)

○鎌田賢太郎, 赤井伸行, 中田宗隆

## Visible-light induced reaction mechanism of ozone-dimethylamine complex

○Kentaro Kamata, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

BASE, Tokyo University of Agri. and Tech.

**【Abstract】** Photoreaction of molecular complex composed of ozone and dimethylamine is investigated by matrix-isolation IR and UV-visible spectroscopies. The UV-visible spectrum of the molecular complex isolated in an Ar matrix shows two broad bands in the region between 400 and 700 nm. Upon red-light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm), dimethylamine-*N*-oxide is produced by intermolecular oxygen-atom transfer from O<sub>3</sub> to the lone pair on the nitrogen atom of dimethylamine. Dimethylamine-*N*-oxide isomerizes to *N,N*-dimethylhydroxylamine by intramolecular hydrogen-atom migration upon the second light irradiation ( $\lambda \geq 385$  nm). The both photoproducts are identified by the DFT calculation at the B3LYP/6-31++G(d,p) level.

**【序】** オゾン (O<sub>3</sub>) は、可視光から紫外光にかけて幅広い波長の光を吸収する。特に 200 nm から 310 nm の領域に強い吸収を持ち、この吸収帯への紫外光照射による反応は大気化学で重要な OH ラジカルの生成に関与し、注目されてきた。一方で可視光領域では O<sub>3</sub> の吸収は極めて弱く、重要とされてこなかった。しかし、O<sub>3</sub> が他の分子と錯体を形成すると可視光領域の吸収強度が増強されるという報告がなされており、O<sub>3</sub>-分子錯体の可視光吸収による光反応に興味を持たれている。例えば、マトリックス単離法を用いて捕捉した O<sub>3</sub>-ジメチルスルフィド錯体は、 $\lambda \geq 700$  nm の光照射によって光酸化反応が進行してジメチルスルホキシドが生成することが報告された[2]。このような O<sub>3</sub>-分子錯体についての反応機構は、O<sub>3</sub> の反応性が高いことや、正確な量子化学計算が難しいことから、十分には理解されてこなかった。しかし、これまでの研究から、O<sub>3</sub>-分子錯体の光反応では、O<sub>3</sub> と錯体を形成している分子の非共有電子対に、O<sub>3</sub> から酸素が移動する傾向があることがわかってきた。そこで本研究では、窒素に非共有電子対を持つ分子としてジメチルアミン (DMA, Fig. 1) を選び、O<sub>3</sub> との分子錯体の光反応機構についてマトリックス単離法を用いて研究を行った。

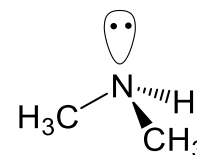


Fig. 1 Structure of DMA

**【実験方法】** Ar ガスで別々に希釈した O<sub>3</sub> 及び DMA を、約 15 K に冷やした基板に混合しながら吹き付けてマトリックス単離試料を作成し、電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。また、光学フィルターで波長を選択した可視光を照射した。電子吸収スペクトルではフッ化カルシウム基板を用い、小型紫外可視分光光度計 (StellarNet 社, Blue Wave) で、分解能 1.6 nm で測定した。また、赤外吸収スペクトルではヨウ化セシウム基板を用い、フーリエ変換型赤外分光光度計 (JEOL, JIR-SPX200) で、分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>, 積算回数 100 回で測定した。光反応を誘起する可視光の光源にはキセノンランプを用いた。光照射により生成した化合物の同定は、実測の赤外吸収スペクトルを密度汎関数 (DFT/B3LYP/6-31++G\*\*) 法で計算した振動スペクトルパターンと比較することによって行った。

**【結果・考察】** DMA/Ar と O<sub>3</sub>/Ar を混合しながら作成したマトリックス単離試料の電子吸収スペクトルには、可視光領域にブロードなバンドが現れた (Fig. 2 の黒色の実線). このバンドは、430 nm と 613 nm にそれぞれ極大をもつ2つのガウス関数 (青色と緑色の実線) でフィッティングすることができた. DMA 単体には可視光領域に吸収がなく、O<sub>3</sub> 単体の可視光領域の吸収は非常に弱い. したがって、観測されたバンドは O<sub>3</sub>-DMA 錯体であると帰属した. このマトリックス単離試料に対して可視光 ( $\lambda \geq 680$  nm) を照射すると、バンド強度の減少がみられた (黒色の破線). すなわち、可視光照射により O<sub>3</sub>-DMA 錯体が反応したことがわかった.

錯体の反応による分子構造の変化を調べるために、マトリックス単離試料の赤外吸収スペクトルを測定した. Fig. 3

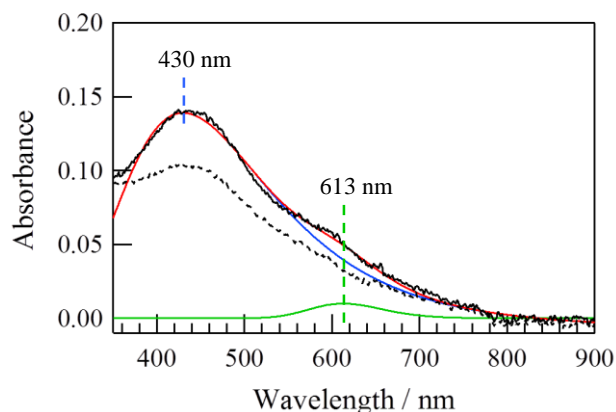
(a) には、 $\lambda \geq 680$  nm の光を 150 min 照射した後から、照射前を差し引いた差スペクトルを示した. このスペクトルの下向きに出ている反応物のバンドは、O<sub>3</sub>-DMA 錯体であると帰属した. 一方、上向きに現れた生成物のバンドは、同一の相対強度で増加した. その後、さらに  $\lambda \geq 385$  nm の光を 80 分間照射すると、

(a) の差スペクトルで確認された生成物のバンドは、増加する成分と減少する成分に分かれた (Fig. 3 (b)). 得られたスペクトルを、生成が予想される分子種の量子化学計算の結果と比較したところ、増加及び減少した成分は、それぞれ *N,N*-ジメチルヒドロキシアミン (以下、DMOH) とジメチルアミン-*N*-オキシド (以下、DMAO) であることがわかった.

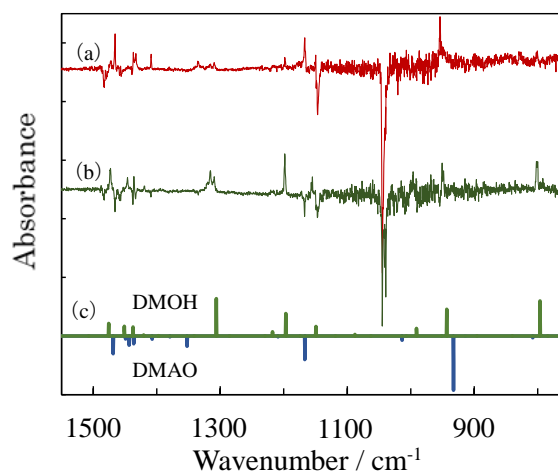
Fig. 3 (c) に、計算によって得られた理論スペクトルを示した. 本研究からわかった反応経路を Scheme 1 に示した. 可視光で誘起された O<sub>3</sub>-DMA 錯体から DMOH, DMAO が生成した. さらに  $\lambda \geq 385$  nm の光照射によって、DMAO の窒素に結合した水素が分子内移動し、DMOH が生成する[3].

### 【参考文献】

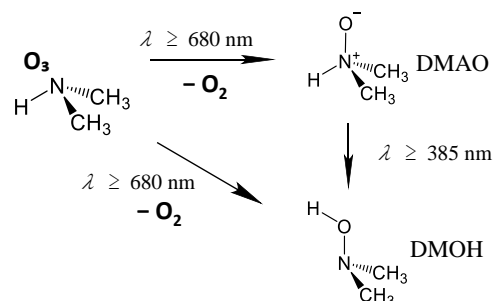
- [1] Matsumi, Y.; Kawasaki, M., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4767-4781.  
 [2] Wakamatsu, D.; Akai, N.; Kawai, A.; Shibuya, K., *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 252-253.  
 [3] Kamata, K.; Akai, N.; Nakata, M., *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 707, 49-53.



**Fig. 2** Matrix-isolation UV-visible spectra of a mixture of O<sub>3</sub>/Ar=1/100 and DMA/Ar=1/100 measured before irradiation (black line) and after  $\lambda \geq 680$  nm irradiation for 60 min (black broken line). The broad band is separated to two gaussian functions (blue and green lines).



**Fig. 3** Difference spectra of DMA/O<sub>3</sub>/Ar (a) difference spectra after and before visible light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm), (b) difference between the spectra measured before and after UV-visible light irradiation ( $\lambda \geq 385$  nm) subsequently to visible light irradiation ( $\lambda \geq 680$  nm). (c) The calculated spectral patterns of DMOH (positive) and DMAO (negative).



**Scheme 1** Photoreaction mechanism of O<sub>3</sub>-DMA complex.

## 1-Pentanethiol のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

上智大院理工  
○鈴木鴻次郎, 久世信彦, 川嶋良章

## Fourier Transform Microwave Spectra of 1-Pentanethiol

○Kojiro Suzuki, Nobuhiko Kuze, Yoshiyuki Kawashima  
Department of Material and Life Sciences, Sophia University, Japan

**【Abstract】** Rotational spectra of the 1-pentanethiol (1-C<sub>5</sub>SH) were observed using a Fourier transform microwave spectrometer. Four sets of the 1-C<sub>5</sub>SH were assigned by combined with the quantum chemical calculations. The small splittings for the *a*-type transitions of the set 1 were observed due to the torsional motion of the SH group and the internal rotation of the CH<sub>3</sub> group of the *TTTg* conformer of the 1-C<sub>5</sub>SH. For set 2, *a*-, *b*-, and *c*-type transitions were observed and assigned as to *TTGg'* conformer. Only *a*-type transitions of the 3 and 4 sets were observed and analyzed by the *S*-reduced Hamiltonian. The obtained rotational constants of the sets 3 and 4 agreed with the calculated values of the *TGTg/TGTg'* and *GTTg/GTTg'*, respectively.

**【序】** これまで直鎖状のアルコールやチオールは系統的に研究されており[1]、チオールに関してはSH基のゴーシュ型が安定であることが報告されている。さらに直鎖状のチオールである1-Pentanethiol (1-C<sub>5</sub>SH) のゴーシュ型にはトンネル効果による分裂も期待されている。そこで本研究では、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計での測定と量子化学計算によりこの分子の回転スペクトルを解析し回転定数と立体配座を求めたので報告する。

**【実験】** アルゴンで市販の1-C<sub>5</sub>SHを0.3%に混合希釈し、背圧2.0 atmでパルスノズルから真空チャンバー内に試料ガスを噴出させ分子線を得た。0.25 MHzごとに20回積算しながら周波数領域7.0~18.0 GHzで掃引し、精密測定は各スペクトル線に対し50-300回の積算とした。

**【理論】** 1-C<sub>5</sub>SHの2つのC-C-C-C、C-C-C-S、およびC-C-S-Hの二面角について *trans* および2種の *gauche* 配座を考慮すると計81種類の構造が考えられる。Gaussianプログラムで計算レベルMP2/cc-pVDZの *ab initio* 計算を行い、結果を整理して鏡像関係を除くと41種類の構造異性体が存在することがわかった。

**【結果・考察】** 測定周波数領域に観測された吸収線の中、7.6~8.1 GHzに現れた強度の強い1組の *a* 型遷移 ( $J = 4 \leftarrow 3$ ) を手掛かりとし、1.5 GHzごとに現れた  $J = 5 \leftarrow 4$ 、 $6 \leftarrow 5$ 、 $7 \leftarrow 6$  の *a* 型遷移を帰属した。*a* 型遷移はSH基内部回転トンネル効果によって対称状態と逆対称状態に分かれており、メチル基の内部回転も重なっているため、複수에分裂したスペクトル線が観測された。このスペクトルは *TTTg* (Fig.1 左上) の回転異性体に帰属した。さらに7.8~8.1 GHzに現れた *a* 型遷移 ( $J = 4 \leftarrow 3$ ) を手掛かりに  $J = 5 \leftarrow 4 \sim 9 \leftarrow 8$  までの *a* 型遷移を帰属し、*b* 型と *c* 型遷移を帰属した。このスペクトルは *b* 型と *c* 型遷移が同じくらいの強度で測定されていることから、*TTGg'* (Fig.1 右上) に帰属した。8.8~9.0 GHzに現れた *a* 型遷移 ( $J = 5 \leftarrow 4$ ) から、 $J = 6 \leftarrow 5 \sim 9 \leftarrow 8$  までの *a* 型遷移を帰属した。このスペクトルは量子化学計算の回転定数の値から *TGTg* か *TGTg'* (Fig.1 左下) に帰属すると考えた。さらに8.9~9.1 GHzに現れた *a* 型遷移 ( $J = 5 \leftarrow 4$ ) から、 $J = 6 \leftarrow 5 \sim 9 \leftarrow 8$  までの *a* 型遷移を帰属した。このスペクトルも量子化学計算

の結果から、*GTTg*(Fig.1 右下)あるいは *GTTg'*に帰属すると考えられるが、*b* 型遷移と *c* 型遷移が帰属されていないため現在検討中である。

測定された遷移周波数は非対称コマ分子の *S*-reduced ハミルトニアンを用いて解析した。得られた分子定数と帰属した構造の *ab initio* 計算の結果を Table1 に示した。帰属できていない遷移や構造が多く残っているため、未帰属線の整理を行っている。

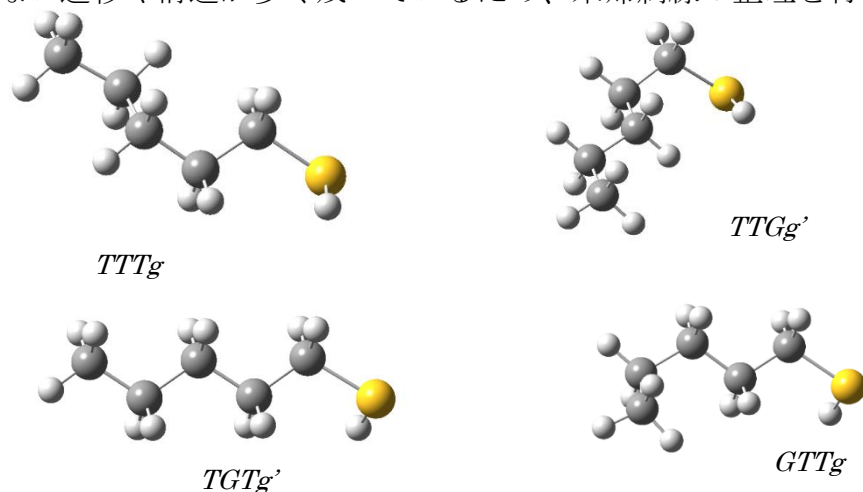


Fig.1 Four assigned rotational conformers of 1-C<sub>5</sub>SH

Table1. Obtained rotational and centrifugal distortion constants of four conformers of 1-C<sub>5</sub>SH and comparison with the results of *ab initio* calculations.

Experimental	<i>TTTg</i>	<i>TTGg</i>	<i>TGTg'</i>	<i>GTTg</i>
<i>A</i> /MHz	14416(45)	6641.52792(84)	9927.0(21)	7933.26(16)
<i>B</i> /MHz	792.89343(69)	1022.540764(98)	900.35563(26)	933.27779(15)
<i>C</i> /MHz	772.58202(76)	935.441995(92)	864.79264(25)	879.75237(14)
<i>D<sub>J</sub></i> /kHz	0.0372(34)	0.18120(56)	0.0782(12)	0.10337(32)
<i>D<sub>Jk</sub></i> /kHz	-0.74(13)	-3.403(15)	-2.795(52)	-2.021(15)
<i>D<sub>k</sub></i> /kHz	—	35.07(19)	—	—
<i>d<sub>J</sub></i> /kHz	—	-0.03749(48)	—	-0.01792(47)
<i>N(a</i> -type)	35	35	30	36
<i>N(b</i> -type)	—	13	—	—
<i>N(c</i> -type)	—	4	—	—
<i>ab initio</i> calculation				
<i>A</i> /MHz	14274.01	6520.77	9890.32	7822.41
<i>B</i> /MHz	787.26	1024.48	896.52	931.92
<i>C</i> /MHz	767.07	933.67	859.89	876.07
$\mu_a$ /D	1.69	0.75	1.53	1.59
$\mu_b$ /D	0.09	1.44	0.78	0.79
$\mu_c$ /D	0.74	0.48	0.61	0.62

## 【参考文献】

- [1] 田中雄悟, 川嶋良章, 廣田榮治 第2回分子科学討論会, 1D18(2008)

1P004

## 気相イオンの極低温冷却法の開発と気相NMR分光法への応用

豊田理研  
○富宅喜代一

### Preparation of Ultra-cold Ions and its Application to Gas-phase NMR Spectroscopy

○ Kiyokazu Fuke

*Toyota Physical and Chemical Research Institute*

**【Abstract】** Mass spectroscopies are widely used for chemical analysis in various research fields including life and medical sciences. Since this method gives information only on the mass number, the molecular structures of the parent ions are speculated with an aid of the computer simulations for the fragment ions in the mass spectra. Under these circumstances, a new extension of NMR to the gas-phase ions, which enables us to obtain rich information on the structure, becomes increasingly important in both fundamental and applied sciences. We are developing a gas-phase NMR apparatus based on a Stern-Gerlach type experiment in a Penning trap. We also developed the experimental techniques for the formation and the manipulation of cold ions under a strong magnetic field, which are the key techniques to detect NMR. In this report, we present the experimental procedures for the RF magnetic-field excitation and discuss the latest progress on the apparatus under development.

**【序】** 質量分析技術を用いた化学分析法が生命科学や医療科学を含めた非常に広い分野で利用されるようになり、気相イオンの構造の情報を得る一般的な構造解析法の出現が希求されている。本研究ではこの要請に応え凝集相の NMR 分光法を気相イオンに拡張するため、磁場内に設置したイオントラップ内で Stern-Gerlach 型実験を行う新しい磁気共鳴検出法を提案し開発を進めている [1]。この方法では低速で速度の揃ったイオン束を用いて磁気共鳴を検出するため、イオンの極低温冷却と精密制御が基盤技術となる。ここでは低速イオン源とイオンの極低温冷却法を新たに開発すると共に、RF 磁場励起技術を開発して集約し、気相 NMR 法の原理検証実験を進めている。講演では低速イオンの RF 磁場励起法を紹介し、NMR 検出の技術的問題を議論する。

**【実験】** 図 1 A に最新の気相イオン NMR 分光装置の概略図を示す。試行装置としてイオン光学系はイオン源と NMR セルで構成され、イオンの発生はレーザー光イオン化を用いている。NMR セルは高磁場と低磁場側の捕捉電極と磁気共鳴用の RF コイルからなり、超電導磁石内の 9 T と 3 T の均一磁場部にコイルが位置するように設置している。磁気共鳴の検出は、捕捉したイオン束の往復運動に同期してセル両端で RF 磁場を照射して核スピンを繰り返し反転させ、イオン束に速度変調を加算的に加えて核スピンの分極を発生させ、飛行時間差として観測する [1]。この検出を可能にするイオン束の要件は、シミュレーション計算により初速度と速度分布幅は 100 m/s (数 meV) と

$\pm 0.5$  m/s (1 mK) 以下と予測され、イオンを極低温冷却する必要がある。このため Rabi ら [2] が克服した分子線の垂直速度成分の冷却とは別に新たに並進速度成分の冷却法

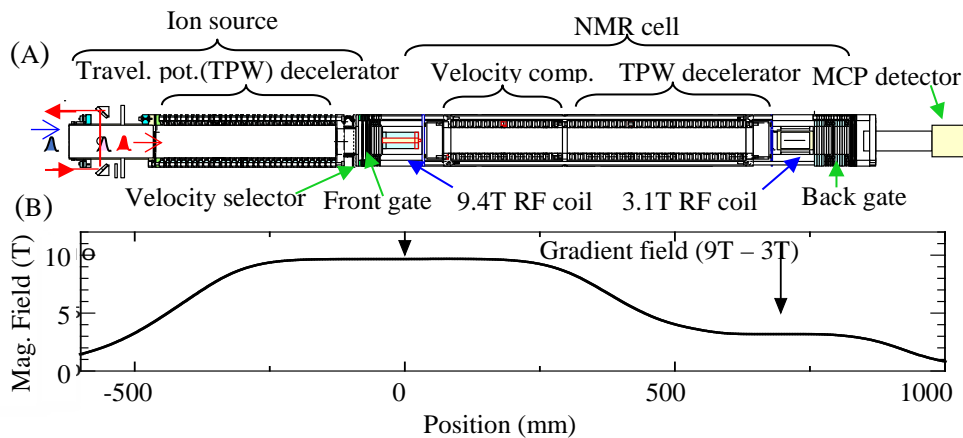


Fig. 1. Schematics of gas-phase NMR apparatus; (A) ion optics, (B) magnetic field

の開拓が重要となる。本研究ではこれまで極低温イオン束の発生法として図 1A の進行波型多段ポテンシャル (TPW) を用いた減速器やメッシュ電極を用いた速度選別器、速度分布圧縮用の速度分散補償器を考案し、減速したイオンの速度分布幅と時間幅の制御法を開発した。また測定原理の検証を行うため、次に述べる RF コイルと同調回路の最適化と磁場励起システムを構築した。

**【結果と考察】** 本方法では磁気共鳴の検出はスピン分極の観測により行うので、RF 磁

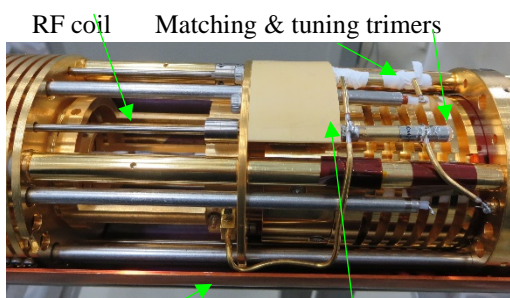


Fig 2. 3T-RF coil and tuning circuit

場励起によるスピン反転操作が要となる。このためセル内に捕捉したイオンの励起に最適なサドル型コイルを開発してきた。真空中での RF 磁場発生では、放電対策と同時に RF 回路の外部からの調整と安定動作を確保するために機械的振動の対策が重要となる。また浮遊電場の抑制のため、セル全体を銅チューブで覆いベーキングする必要がある。この際に浮遊容量が増え、RF 回路の同調が非常に困難

になる。これらの課題を克服した RF コイルと同調回路部を図 2 に示す。銅チューブの同調への影響は、トリマーに近接するチューブ壁の一部を切り取り窓を開けることにより除去した。コイルと同調回路の校正は水試料をコイル内に設置し、水の NMR スペクトル強度を測定して行った。核スピン分極を誘起するために、9.4T と 3.1T 用の RF コイルをイオンの往復運動と同期して駆動し共鳴磁場励起する。ここではコンピュータに繋いだ 2 台の信号発生器で発生した異なる周波数の RF 信号を、イオンの運動に同期した任意波形発生器で制御した電力増幅器によりパルス増幅しコイルに印加する。この RF 磁場励起システムを用いて、トリメチルアミンイオン等の標準イオンの核スピン分極の検証実験を進めている。

### 【参考文献】

- 【1】 Fuke, K. et al., Rev. Sci. Instrum., 83, 085106-1-8 (2012); Hyp. Interac., 236(1), 9-18 (2015).
- 【2】 Rabi, I. I. ,et al., Phys. Rev. 55 526 (1939).

1P005

## 時間分解電子運動量分光によるアセトン $S_2$ 状態の光解離反応経路の研究

<sup>1</sup>東北大多元研, <sup>2</sup>西北大, <sup>3</sup>台湾国立交通大

○飯田 健介<sup>1</sup>, 中山 祥太郎<sup>1</sup>, 于 乐<sup>1,2</sup>, 山崎 優一<sup>1</sup>, 朱 超原<sup>3</sup>, 高橋 正彦<sup>1</sup>

### Photodissociation pathways of the normal acetone molecule at 195 nm studied by time-resolved electron momentum spectroscopy

○Kensuke Iida<sup>1</sup>, Shotaro Nakayama<sup>1</sup>, Le Yu<sup>1,2</sup>, Masakazu Yamazaki<sup>1</sup>,  
Chaoyuan Zhu<sup>3</sup>, Masahiko Takahashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku Univ., Japan

<sup>2</sup>Northwest Univ., China

<sup>3</sup>Natl. Chiao Tung Univ., Taiwan

**【Abstract】** We report on progress in elucidation of photodissociation pathways of the acetone molecule in its  $S_2$  state. We conducted time-resolved (e, 2e) electron momentum spectroscopy (TR-EMS) on normal acetone molecule at 195 nm to see whether or not there is a significant difference, which had been found in our previous study on deuterated acetone, between experimental and theoretical TR-EMS electron binding energy spectra. Because the timescale of the whole reaction is of the same order as the current TR-EMS time resolution, the theoretical spectrum was created by calculating EMS electron binding energy spectra of all the reactant, intermediates, and products and by summing up those with appropriate weight factors determined by their lifetimes. As a result, the experimental data were well reproduced by the associated theoretical spectrum, supporting the currently suggested pathways. At the same time, this observation does indicate that there are deuterium isotope effects on reaction pathways of the acetone molecule in its  $S_2$  state.

**【序】** 我々は、化学反応とは電子運動の変化を駆動力とした原子核配置の変化であると定義づけ、電子運動量の変化そのものを観測する時間分解電子運動量分光 (TR-EMS) の開発を進めている[1]。本手法は、分子軌道ごとに電子運動量分布を観測する EMS にポンププローブ分光を組み合わせることで、反応中の分子軌道の形状変化を運動量空間で観測する。近年、我々はアセトン重水素置換体 (D 体) の  $S_2$  状態の光解離反応を対象とした TR-EMS 実験を行い、TR-EMS 電子束縛エネルギースペクトルの形状が現在提案されている反応機構[2]では説明できないことを明らかにしてきた[3]。そこで本研究では、このことが重水素化していない通常のアセトン (H 体) でも同様に当てはまるかどうかを調べるため、H 体の  $S_2$  状態の三体光解離反応を対象とした TR-EMS 実験を行った。その結果、アセトン  $S_2$  状態の反応経路に同位体効果があることを強く示唆する結果を得たので、報告する。

**【実験方法】** 実験は、我々が最近開発した TR-EMS 装置[1]を用いて行った。真空槽内に分子線として導入したアセトン分子に、ポンプ光パルス (195 nm, 4  $\mu$ J, 120 fs, 2.5 kHz) を照射して  $S_2$  状態へ光励起させた。それと同時に、プローブとして超短パルス電子線 (260 nm, 1.2 keV, ~80 pA, 1 ps, 5 kHz) を用いて、光励起からの遅延時間 0 ps でのアセトン分子の EMS を行った。EMS 実験は、コンプトン散乱条件下における高速電子衝撃イオン化実験であり、高速入射電子による標的分子のイオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のエネルギー  $E_1$ ,  $E_2$  と運動量  $p_1$ ,  $p_2$  を同時に計測する。

これらと既知の入射電子のエネルギー $E_0$ と運動量 $p_0$ を用いて、エネルギー保存則および運動量保存則から標的電子の束縛エネルギー $E_{\text{bind}}$  ( $E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$ )と運動量 $p$  ( $p = p_1 + p_2 - p_0$ )を決定する。

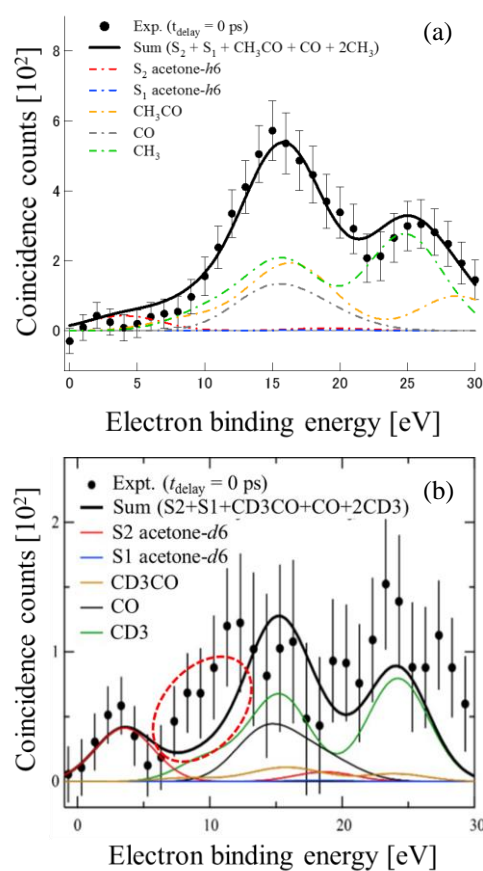
**【理論計算】**  $S_2$ 状態のアセトン分子は、アセトン  $S_1$ 状態やアセチルラジカルを経て、COと2つの $\text{CH}_3$ を生成するとの反応機構が提唱されている[2]。反応全体の時間スケールが実験の時間分解能 ( $\pm 35$  ps)と同程度であるため、実験データにはこれら全ての反応物、中間体、および生成物の寄与が含まれる。したがって、 $S_2$ および $S_1$ 電子状態の $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}$ 、CO、そして $\text{CH}_3$ の計5つの分子に対して「平衡核配置」で理論計算したEMS電子束縛エネルギースペクトルを求め、それらを時間分解能と各分子の寿命[2]から速度論的に得られる存在比を考慮して足し合わせることで、実験結果と直接比較できる理論的スペクトルを得た。

**【結果・考察】** Figure 1に、遅延時間0 psの条件で得た実測TR-EMS電子束縛エネルギースペクトルを理論的スペクトルと比較して示す。Fig. 1(a)は、本研究のH体の結果であり、黒丸が実験値、一点鎖線が反応物、中間体、および生成物の理論スペクトルで、それらを存在比を考慮して足し合わせたスペクトルが実線に対応している。Fig. 1(b)は、過去にD体で行った同様の実験結果[3]であり、10 eV付近のスペクトル強度に関して、実験と理論の間に有意な差が認められる。一方、今回のH体ではそうした差異は現れず、理論スペクトルが実験結果を良く再現していることが見て取れる。このことは、D体とは異なり、H体のTR-EMS実験結果は、現在提案されている反応経路[2]を支持すると同時に、アセトン分子を重水素化することで、光解離反応経路が大きく異なる可能性、すなわち同位体効果が存在することを強く示唆している。

そこで現在この仮説を検証するため、D体の光解離反応について、ポテンシャル面上のすべてのトラジェクトリを考慮した理論計算と実験結果の比較から、反応経路を明らかにすることを試みている。

### 【参考文献】

- [1] M. Yamazaki, Y. Kasai, K. Oishi, H. Nakazawa, M. Takahashi *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 063105 (2013).  
 [2] W. K. Chen, Jr-W. Ho, P. Y. Cheng *Chem. Phys. Lett.* **415**, 291 (2005).  
 [3] M. Yamazaki, S. Nakayama, C. Y. Zhu, M. Takahashi *J. Phys. Conf. Ser.* **875**, 012004 (2017).



**Fig. 1.** Electron binding energy spectra in the  $S_2$  state. (a) the acetone- $h_6$  and (b) the acetone- $d_6$ [3].



## 一酸化窒素分子の超励起Rydberg状態からの遠赤外誘導放射

<sup>1</sup>東理大院・理, <sup>2</sup>東工大・理, <sup>3</sup>日本学術振興会  
○安部凜<sup>1</sup>, 西村健人<sup>1</sup>, 星野翔麻<sup>2,3</sup>, 築山光一<sup>1</sup>

### Far-infrared stimulated emission from the superexcited Rydberg states of NO

Rin Abe<sup>1</sup>, Kento Nishimura<sup>1</sup>, Shoma Hoshino<sup>2,3</sup>, and Koichi Tsukiyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Department of Chemistry, Tokyo University of Science

<sup>2</sup>Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

<sup>3</sup>Japan Society for the Promotion of Science

#### 【Abstract】

Radiative deactivation process of excited molecules is an important aspect of fundamental chemical physics. In our research group, we observed the stimulated emission process in the infrared region from high Rydberg states of NO molecule and investigated the importance of the stimulated emission process as one of dominant relaxation process in highly excited states. In this work, we succeeded to observation of the far-infrared emission from the superexcited 13 – 14f Rydberg states, lying above the first ionization potential. We concluded that the stimulated emission process is competing with the autoionization process in the same time scale.

#### 【序】

当研究室は、一酸化窒素分子 (NO) の Rydberg 状態間誘導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<sup>[1]</sup>。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。これまで、13f ( $\nu = 0$ ) および 14f ( $\nu = 0$ ) Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射の検出に成功している<sup>[2]</sup>。本研究では、これまでの取り組みに立脚し、第一イオン化ポテンシャルを超えた領域に存在する超励起準位 13f, 14f ( $\nu = 1, 2$ ) からの遠赤外誘導放射を直接観測し、競合する自動イオン化過程の影響を考察した。

#### 【実験】

目的の 13f, 14f ( $\nu = 1, 2$ ) Rydberg 状態への励起は、 $A^2\Sigma^+$  状態を中間状態とした光-光二重共鳴法により行った。励起光源には 2 台の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー (Continuum, Surelite II) 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を第三高調波に変換し、 $A^2\Sigma^+$  ( $\nu = 1, 2$ ) ←  $X^2\Pi$  ( $\nu = 0$ ) 遷移の Pump 光 (205.1 nm, 1 mJ/pulse) とした。2 台目の色素レーザーからの出力光の第二高調波を 13f, 14f ( $\nu = 1, 2$ ) ←  $A^2\Sigma^+$  遷移の Probe 光 (333–335 nm, 5 mJ/pulse) とした。これらのレーザー光を時間的・空間的に重ね合わせ、NO (~5 Torr) を封入した 15 cm 長のステンレスセルに導光した。レーザー光軸上に指向性を持って伝播する遠赤外発光を光学フィルターによりレーザー光と分離し、遠赤外分光器 (Bunko-Keiki M50-T) で波長分散した後、ボロメータ (QMC Instruments, TypeQGeGa/2) により検出した。

## 【結果と考察】

レーザー光軸上に伝播する Rydberg 状態からの遠赤外発光を検出しながら Probe 光の波長を掃引することで、励起スペクトルを測定した。Fig. 1 は 29850–30025  $\text{cm}^{-1}$  領域の  $\text{Ry} \leftarrow A^2\Sigma^+ (\nu = 2)$  励起スペクトルである。各回転線は 13f ( $\nu = 2$ ) および、14f ( $\nu = 2$ ) への  $^{-2}Q_2$ 、 $^0Q_0$ 、 $^2Q_{-2}$  ブランチに帰属される。Fig. 2 には遠赤外発光の分散発光スペクトルを示す。13f 状態を励起した際には、13f  $\rightarrow$  12g 遷移に帰属される発光が  $\sim 88 \mu\text{m}$  に観測された。同様に、14f 状態励起に際しては、14f  $\rightarrow$  13g 遷移に帰属される発光が  $\sim 110 \mu\text{m}$  に観測された。この際、14f 状態を選択的に励起しているにも関わらず、 $\sim 88 \mu\text{m}$  の領域に 13g  $\rightarrow$  12f 遷移に帰属される発光が観測されている。これは、14f 状態励起による 14f  $\rightarrow$  13g の発光過程に次ぐ 13g  $\rightarrow$  12f のカスケード遷移であると解釈できる。

次に、13f 状態からの遠赤外発光強度の Probe 光強度依存性を測定した (Fig. 3)。図中には 13f 状態の  $\nu = 1$  からの発光強度の Probe 光強度依存性も合わせて示してある。誘導放射過程は十分な反転分布形成を必要とする非線形光学過程であり、励起状態の占有数がある臨界値を超えた場合にのみ発振される。従って、その発振は Probe 光強度に対して閾値を持つことになる。13f 状態の各振動準位からの発光強度は Probe 光強度に対して明確な閾値を有しており、観測された遠赤外発光が誘導放射過程であることが確認される。

各振動準位からの遠赤外発光の発振閾値を比較すると、 $\nu = 1$  準位よりも  $\nu = 2$  準位の方が高い発振閾値を有していることがわかる。13f 状態の  $\nu = 1, 2$  振動準位は第一イオン化ポテンシャルよりも高エネルギー領域に存在する超励起状態であり、自動イオン化による占有数移動過程を生じる。そのため、励起状態の占有数は自動イオン化過程により減少し、誘導放射発振に必要な臨界値は増加する。従って、誘導放射の発振閾値の違いは主として自動イオン化過程の速度の違いに起因していると考えられる。

## 【参考文献】

- [1] Y. Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 303-307 (2007)  
 [2] 西村ら, 第 10 回分子科学討論会, 3P019 (2016)

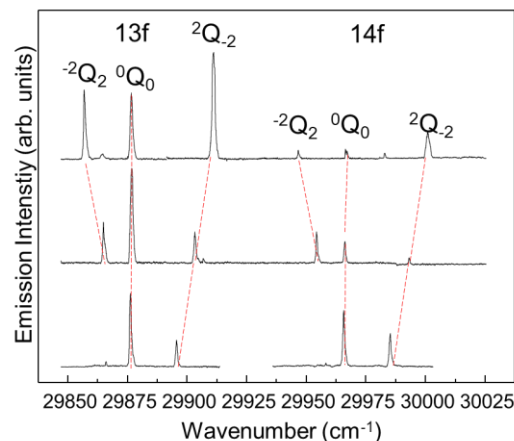


Fig. 1.  $\text{Ry} \leftarrow A^2\Sigma^+ (\nu = 2)$  excitation spectra.

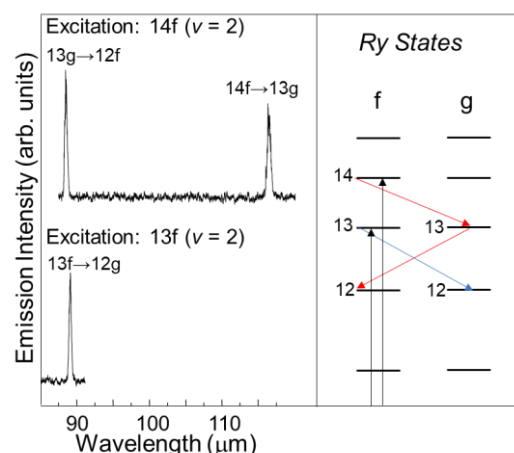


Fig. 2. Dispersed FIR spectra obtained by the excitation to the 13f ( $\nu = 2$ ) and 14f ( $\nu = 2$ ) Rydberg states.

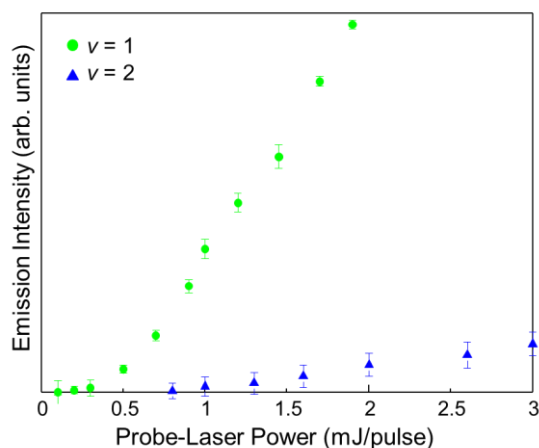


Fig. 3. Probe-laser power dependence of the intensity of FIR emission from the 13f Rydberg state.

## フェノール-水-メタノール混合クラスターカチオン における水素結合構造の温度依存性

<sup>1</sup>北里大理, <sup>2</sup>北里大院理

○鈴木圭汰<sup>1</sup>, 折戸雅隆<sup>2</sup>, 佐藤光<sup>2</sup>, 笠原康利<sup>1</sup>, 石川春樹<sup>1</sup>

### Temperature dependence of the hydrogen-bond structures of phenol-water-methanol mixed clusters

○Keita Suzuki<sup>1</sup>, Masataka Orito<sup>2</sup>, Hikaru Sato<sup>2</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>1</sup>, Haruki Ishikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Science, Kitasato University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** We have been investigating the temperature effect on the microscopic hydrogen-bond structures of hydrogen-bonded phenol cations trapped in the temperature-variable ion trap. Recently, we succeeded in observing a temperature dependence of the relative populations among the isomers having distinct hydrogen-bond structures by means of ultraviolet photodissociation (UVPD) spectroscopy. In the present study, we carried out UVPD spectroscopy on the phenol-water-methanol mixed cluster cations,  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{MeOH})_m]^+$ . In the case of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_3\text{MeOH}]^+$ , a clear inversion of the relative populations between the ring-with-tail- and the chain-type isomers was observed. On the other hand, an inversion of the relative populations was not observed for  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]^+$ . In this cluster, the ring-type isomer is still stable at higher temperature. However, a difference in the branching ratio in the dissociation was observed between the chain- and the ring-type isomers of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]^+$ .

**【序】** 水素結合は様々な反応や物性の決定において重要な役割を果たしており、その微視的性質を明らかにするために分子クラスターを用いた研究が盛んに行われてきた。近年では微視的水素結合構造に対する温度効果の解明を目的とした研究が行われるようになってきた。我々は水素結合構造が異なる異性体分布に対する温度効果について、温度可変イオントラップ分光装置を用いた研究を進めてきた[1-3]。これまでフェノール (PhOH) カチオンを溶質とし、溶媒分子として水またはメタノール (MeOH) のそれぞれを対象とした研究を行ってきたが、水-メタノール混合系では水素結合ネットワークがさらに異なると期待される。そこで本研究では、水-メタノール混合クラスター ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{MeOH})_m]^+$ ) の紫外光解離 (UVPD) スペクトルから異性体分布の温度依存性を明らかにし、水系、メタノール系との比較により水素結合構造について考察を行った。以下、PhOH, 水および MeOH をそれぞれ Ph, W, M とし、クラスターを  $[\text{PhW}_n\text{M}_m]^+$  と簡略表記する。

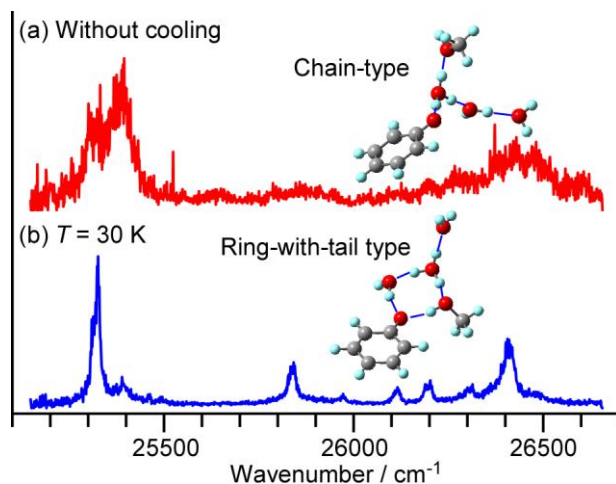
**【方法 (実験・理論)】** 紙面の都合により実験ならびに量子化学計算についての詳細は文献[1]を参照されたい。以前の研究との比較から極低温条件におけるイオンの振動温度は 30 K 程度と見積もられている[1]。また比較のため高温 (~200 K) 状態の目安として、トラップを行わず冷却なしの状態でのスペクトルも測定した。

**【結果・考察】** Fig. 1 は極低温条件と高温条件下でそれぞれ測定した  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$  の UVPD スペクトルである。30 K では  $25325 \text{ cm}^{-1}$  に 0-0 バンドが強く表れており、1 種類の異性体のスペクトルと帰属される。高温条件では  $25380 \text{ cm}^{-1}$  に新たなバンドが強く現れ、逆に  $25325 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは弱くなっており、強度の逆転が起こっている。以前の研究と理論計算を基にすると、30 K で存在する異性体は環+鎖型の水素結合構造をもち、 $25380 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは鎖状の異性体のものと帰属された。

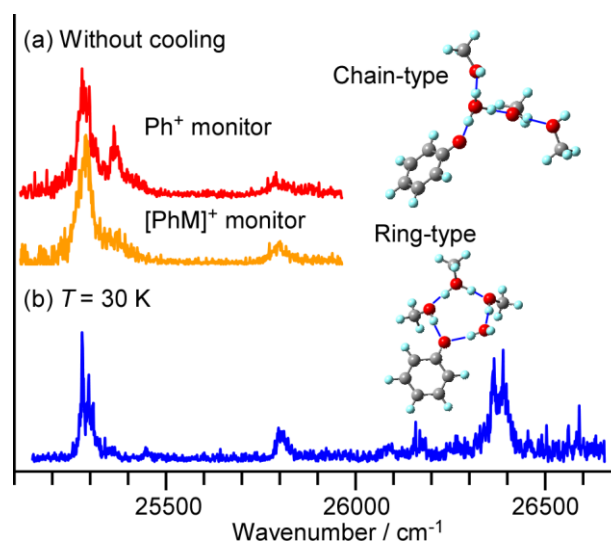
Fig. 2 は極低温条件と高温条件下でそれぞれ測定した  $[\text{PhWM}_3]^+$  の UVPD スペクトルである。30 K では  $25280\text{-}25300 \text{ cm}^{-1}$  付近に複数のピークが確認された。再度測定し確認する必要があるが、暫定的に低温では 1 種類の異性体が優勢であると考えている。高温条件で  $\text{Ph}^+$  をモニターしたスペクトルでは、上述のバンドに加えて  $25362 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが現れた。 $[\text{PhM}_4]^+$  [3],  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$  との比較から低温では環状構造が優勢であり、高温で現れる異性体は鎖状構造であると帰属された。高温状態で  $[\text{PhM}]^+$  をモニターして測定したスペクトルでは、鎖状構造の異性体のバンドが現れなかった。我々の研究でフラグメントによってスペクトルが異なった例は初めてであるが、図中に示した構造のようにフェノールと溶媒分子が水を介して水素結合しているために  $[\text{PhM}]^+$  が形成されないためであると考えられる。講演では実験結果の詳細及び、量子化学計算の結果について述べる予定である。

### 【参考文献】

- [1] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).  
 [2] 来栖, 八木, 加藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 4A11 (2017).  
 [3] 折戸, 加藤, 佐藤, 笠原, 石川 第11回分子科学討論会, 1P008 (2017).



**Fig. 1.** Photodissociation spectra and typical structures of  $[\text{PhW}_3\text{M}]^+$ . Temperature condition for each spectrum is shown in the figure.



**Fig. 2.** Photodissociation spectra and typical structures of  $[\text{PhWM}_3]^+$ . Temperature condition for each spectrum is shown in the figure.

## エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法によるプロトン付加 ノルアドレナリン水和クラスターの気相レーザー分光

<sup>1</sup>東工大・科創院・化生研, <sup>2</sup>東工大院・生命理工, <sup>3</sup>北里大・理

○山口 佳祐<sup>1,2</sup>, 加納 光毅<sup>3</sup>, 石内 俊一<sup>1,2</sup>, 藤井 正明<sup>1,2</sup>

### Laser spectroscopy of hydrated clusters of protonated noradrenaline by using electrospray / cold ion trap technique

○Keisuke Yamaguchi<sup>1,2</sup>, Koki Kano<sup>3</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1,2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup>School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>3</sup>Department of Chemistry, School of Science, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** Noradrenaline (NAd), one of typical neurotransmitters, can have various conformations because it has several single bonds. It takes a specific conformation when it is bound in the receptor. Therefore, it is important to explore its stable conformations to understand its molecular recognition mechanism. Theoretical calculations of protonated noradrenaline (NAdH<sup>+</sup>) predict that the most stable structure in solution is different from that in gas phase. However, such conformational difference has not been proved by the conventional methods such as NMR. To reveal the hydration effect on the conformation, we measured the UV and IR spectra of NAdH<sup>+</sup>-water<sub>n</sub> clusters with improved reaction ion trap. The conformational change by stepwise hydration has been explored for the larger clusters with more than five waters.

**【序】** 神経伝達は受容体が特定の神経伝達物質と選択的に結合する事でシグナルが伝達される。この過程は鍵と鍵穴の関係と言われるほど高い分子選択性を有している。神経伝達物質は単結合を複数持ち、多くのコンフォメーションを取りうるが、受容体と結合する際には特定の構造を取る必要がある。このため、神経伝達物質が単体でどのようなコンフォメーションをとりえるかは、分子認識過程を理解する上で、極めて重要である。

神経伝達物質の一種であるノルアドレナリン (NAd) は、生理条件下ではプロトン付加体 (NAdH<sup>+</sup>) として存在しており、理論計算を用いて、溶液内のコンフォメーションが研究[1]されている。理論計算によると、NAdH<sup>+</sup>のアミン側鎖の構造には 3 種類の安定なコンフォメーション (fold-1 型、extend 型、fold-2 型 : Fig.1)

が存在し、気相中では fold-1 型が最安定構造になると予測されている。一方、水溶液中では 4-5 個の水分子との強い水素結合により extend 型が最安定になると予測されている。このことを確かめるために NMR[2-3]を用いた研究が報告されているが、結論が一致しておらず、実験的には安定構造が確立していない。そこで我々は、このような水和による構造転移が実際に起こるかを、NAdH<sup>+</sup>の水和クラスターを用いて、紫外・赤外分光により明らかにしようとして試みている。昨年までの結果では、NAdH<sup>+</sup>水和クラスター(NAdH<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-4))の紫外光解離(UVPD)スペクトルおよび IR dip

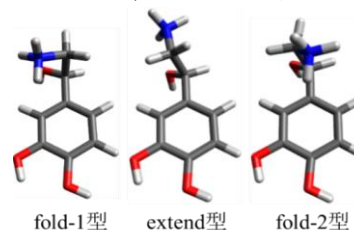


Fig.1 Stable conformers of NAdH<sup>+</sup>

スペクトルから、水分子が3個配位すると  $\text{NAdH}^+$  の構造が大きく変化する可能性が示唆されている[4]。しかし、さらに水分子を増やして測定しようとしたが、 $n \geq 5$  の水和クラスターの強度が非常に弱くスペクトル測定が困難であった。調査の結果、原因は、昨年開発した水和クラスター生成のための温度可変8極子イオントラップ(反応トラップ)にあることが判明した。具体的には、8極子イオントラップに印加したRF電圧が、静電カップリングにより入口・出口のアパーチャー電極にも重畳してしまい、その結果、トラップ軸方向に対し発生したRF電場によって不必要なイオンの振動運動が起こり、水和クラスターが解離している可能性があることが判った。そこで本研究では、反応トラップを改良し、不必要なRF電場を取り除くことによって、 $n \geq 5$  の水和クラスターを生成し、大きいサイズのクラスターでの構造変化を追跡することを目的とした。

**【方法】**  $\text{NAdH}^+$  をエレクトロスプレーイオン化(ESI)法を用いて生成し、真空中に導入した。これを今回改良した反応トラップに捕捉し、適度に冷却しながら水蒸気(または重水の蒸気)を含むヘリウムガスを導入して  $\text{NAdH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  (または  $\text{NAdH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$  の重水クラスター)を生成した。これを、四重極質量分析器でクラスターをサイズ選別し、分光測定用の極低温冷却イオントラップで捕捉・冷却( $\sim 10$  K)した。ここに波長可変紫外レーザーを導入し、光解離生成物を飛行時間型質量分析器で検出した。光解離生成物の信号をモニターしながら紫外光を波長掃引する事でUVPDスペクトルを得た。また、観測された特定のバンドに紫外レーザーの波長を固定し、赤外レーザーを照射・波長掃引することでIR dip スペクトルを測定した。

**【結果・考察】** 通常、イオントラップの入口・出口のアパーチャー電極には静電カップリングがあっても8極子電極のRF電圧は重畳しない。それは、8極子電極には1本おきに逆位相のRF電圧を印加するので、それらがキャンセルするためである。しかし、本イオントラップでは、8極子電極を4本ずつ保持する電極が2つあり、これらに逆位相のRF電圧を印加しているため、入口・出口のアパーチャー電極はそれぞれの保持電極と静電カップリングしてしまい、逆位相RFによるキャンセルが起らない。そこで、アパーチャー電極と保持電極の間にRF遮蔽のための薄いステンレス板(RF shield)を挿入し、それらを連結することでステンレス板へのRF重畳をキャンセルした。

(Fig.2)。Fig.3に改良後の反応トラップで測定した  $\text{NAdH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$  の質量スペクトルを示す。トラップの温度を150 K以下にすると、改良前ではほとんど観測できなかった  $n \geq 5$  の  $\text{NAdH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  のピークが観測されるようになった。講演では、大きいサイズのクラスターのUVPDおよびIR dip スペクトルを示し、詳細な構造について議論する。

### 【参考文献】

- [1] P. I. Nagy, et al., J. Am. Chem. Soc. **125**, 2770 (2003).
- [2] P. Solmajer, et al, Z. Naturforsch. **38c**, 758 (1983).
- [3] M. K. Park, et al, Bull. Korean Chem. Soc. **13**, 230 (1992).
- [4] 山口他, 第11回分子科学討論会, 2A03 (2017).

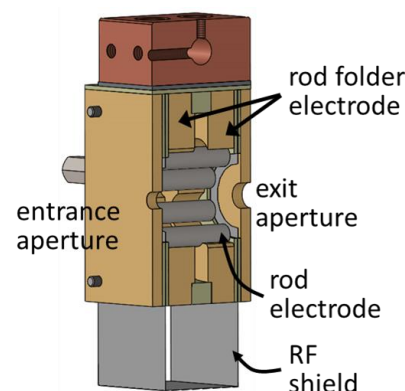


Fig.2 Reaction trap

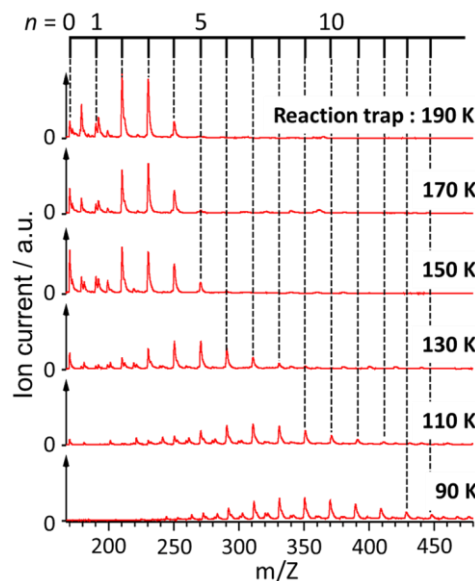


Fig.3 Mass spectra of  $\text{NAdH}^+(\text{D}_2\text{O})_n$

## エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による カリウムイオンチャネルのイオン選択性に対する水和効果

<sup>1</sup>東工大科創院化生研, <sup>2</sup>東工大生命理工, <sup>3</sup>イリノイ大, <sup>4</sup>東工大WRHI  
○根来拓己<sup>1,2</sup>, 石内俊一<sup>1,2</sup>, James M. Lisy<sup>3,4</sup>, 藤井正明<sup>1,2,4</sup>

### Hydrogen effect on ion selectivity of K<sup>+</sup> channel by using electrospray cryogenic ion trap technique

○Takumi Negoro<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, James M. Lisy<sup>1,2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup>School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

<sup>4</sup>World Research Hub Initiatives, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

**【Abstract】** The K<sup>+</sup> channel is permeable to K<sup>+</sup>, while Na<sup>+</sup> cannot go through even though its ion radius is smaller than that of K<sup>+</sup>. Local interactions between the selectivity filter, a specific domain which binds K<sup>+</sup>, and the ions are responsible for the selectivity. This ion-selectivity is explained by energetical competition between ion-selectivity filter and ion-water interactions. In this work, in order to clarify the role of hydration for the ion-selectivity experimentally, we applied IR spectroscopy combined with electrospray / cold ion trap technique to Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> complexes of AcYNHMe peptide, which is a partial peptide of the selectivity filter, and their hydrated clusters. It was revealed that the hydrated structures of the two complexes is significantly different.

**【序】** K<sup>+</sup>チャネルは K<sup>+</sup>を選択的に透過する膜タンパク質である。Na<sup>+</sup>はイオン半径が 1.16 Åで K<sup>+</sup> (1.51 Å)よりも小さいにも関わらずほとんど通過しない。このような選択的イオン透過のメカニズムの解明のために多くの研究が報告されている。K<sup>+</sup>チャネルの1つである KcsA はその結晶構造が解かれ、選択フィルターと呼ばれるアミノ酸配列 Gly-Tyr-Gly (GYG)が K<sup>+</sup>に特異的に配位していることが明らかになった[1]。K<sup>+</sup>チャネルに入る前は、K<sup>+</sup>は水和された状態で存在しているが、チャネルを透過するには脱水和しなければならない。K<sup>+</sup>の場合、GYG への配位構造が K<sup>+</sup>の水和構造に近いいため、K<sup>+</sup>の脱水和によるエネルギー損失を、選択フィルターに結合して得られるエネルギー利得が相殺するため、水和イオンから選択フィルターに容易に移行できる。しかし、Na<sup>+</sup>の場合は水和構造と選択フィルターとの配位構造が異なり、水和構造の方が安定となるため、チャネル内へ侵入できないと考えられている。つまり、イオン選択性は、金属イオンと選択フィルターの結合と水和との競合によって生み出されていると考えられている。K<sup>+</sup>イオンが選択フィルターに結合する様子は X 線結晶構造解析で明らかになった。一方、Na<sup>+</sup>が水和と競合して選択フィルターから除外される様子は理論計算[2]による類推のみで、実験的には観測され

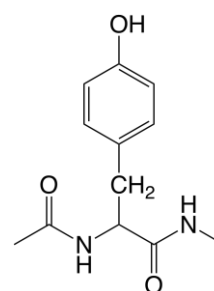


Fig.1. AcYNHMe

ていない。そこで、イオン選択性のメカニズムを解明するために、選択フィルターの部分ペプチド AcYNHMe (Fig.1) のアルカリ金属イオン錯体とその水和クラスターの構造を気相クラスター分光の手法を用いて調べることを着想した。

本研究では、AcYNHMe の  $K^+$  及び  $Na^+$  錯体の水和クラスターをエレクトロスプレー・冷却イオントラップ法で生成し、赤外光解離分光法によりそれらの構造の差異を明らかにすることでイオン選択性のメカニズムを解明することを目的とした。

**【実験方法】** 図 2 に装置図を示す。エレクトロスプレーイオン化法を用いて AcYNHMe  $\cdot M^+$  ( $M=Na, K$ ) 錯体を気相中に取り出し、クラスター生成トラップに導入した。ここでイオンを保持し、水蒸気を含む低温のヘリウムガスと衝突させ、AcYNHMe  $\cdot M^+$  水和クラスター (AcYNHMe  $\cdot M^+ \cdot (H_2O)_n$ ) を生成した。その後、四重極質量分析器で特定のサイズのクラスターを選び出し、冷却イオントラップで保持・冷却 ( $\sim 10$  K) した[3]。ここに波長可変赤外レーザーを導入し、水クラスターの赤外吸収によって解離生成したモノマーイオン (AcYNHMe  $\cdot M^+$ ) を飛行時間型質量分析器で検出した。赤外吸収が起きたときだけモノマーイオンが生成するので、このモノマーイオン量をモニターしながら赤外レーザーを波長掃引することで赤外光解離 (IRPD) スペクトルを測定した。

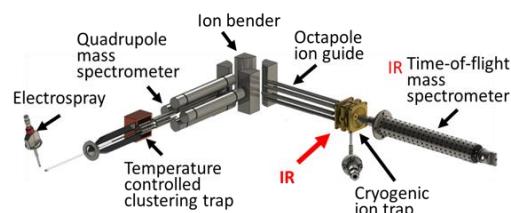


Fig.2. Experimental setup

**【結果・考察】** 図 3 に (a) AcYNHMe  $\cdot K^+ \cdot (H_2O)_1$  と (b) AcYNHMe  $\cdot Na^+ \cdot (H_2O)_1$  の IRPD スペクトル (赤) を示す。水由来のバンドを帰属するために、 $D_2O$  によるクラスターの IRPD スペクトル (青) も測定した。クラスター生成トラップでは、冷却しながら水和クラスターを生成しているため、H/D 交換反応は起こらない。従って、図中に示した振動数領域では、 $H_2O$  クラスターのみを観測されているバンドが水由来のバンドと一義的に帰属できる。水由来のバンドのうち、 $3700 \sim 3750$   $cm^{-1}$  のバンドは水分子の OH 逆対称伸縮振動と帰属できる。 $K^+$  錯体のみを観測された  $3550$   $cm^{-1}$  のバンドは、振動数からプロトンドナーとして水素結合している水の OH 伸縮振動と考えられる[4]。その様な水素結合構造は、水分子がペプチドに結合したときしか起こりえないので、 $K^+$  錯体では水分子がペプチドに水素結合した構造も取りうることを示唆された。一方で、 $Na^+$  錯体ではその様なバンドは観測されておらず、水分子の酸素原子が  $Na^+$  に配位した構造のみが生成していると考えられる。これらの結果は、 $Na^+$  は水和構造の方が安定で、 $K^+$  は選択フィルターと水和の安定性が拮抗しているとする従来の説を支持している。講演ではさらに大きなサイズの水和クラスターの結果についても議論する。

**【参考文献】**

- [1] J. H. Morais-Cabral, et al., *Nature*. **414**, 37-42 (2001)., Y. Zhou, et.al., *Nature*. **414**, 43-48 (2001).
- [2] T. Allen, et al., *Biophys. J.*, **77**, 2502-2516 (1999).
- [3] S. Ishiuchi, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **332**, 45-51 (2017).
- [4] D. J. Miller, J. M. Lisy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15393-15404 (2008)

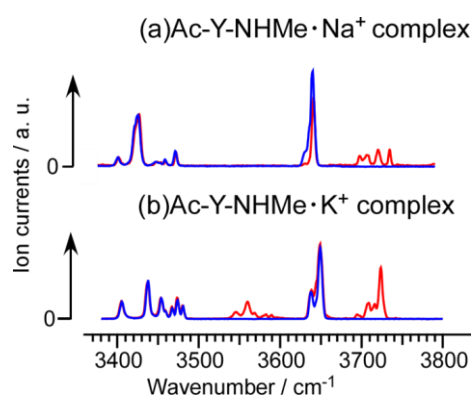


Fig.3. IRPD spectra of hydrated cluster. (a) Red: AcYNHMe  $\cdot K^+ \cdot (H_2O)_1$ , Blue : AcYNHMe  $\cdot K^+ \cdot (D_2O)_1$ , (b) Red: AcYNHMe  $\cdot Na^+ \cdot (H_2O)_1$ , Blue: AcYNHMe  $\cdot Na^+ \cdot (D_2O)_1$



1P010

## $C_6H_5CH_2X$ (X = H, Cl) の非調和振動数計算

<sup>1</sup>福岡大院・理, <sup>2</sup>理研・杉田理論分子科学  
○山口 修平<sup>1</sup>, 山田 勇治<sup>1</sup>, 仁部 芳則<sup>1</sup>, 八木 清<sup>2</sup>

### Anharmonic Vibrational Calculation in the CH Stretching Vibrational Region of $C_6H_5-CH_2X$ (X = H, Cl)

○Shuhei Yamaguchi<sup>1</sup>, Yuji Yamada<sup>1</sup>, Yoshinori Nibu<sup>1</sup>, Kiyoshi Yagi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

<sup>2</sup>Theoretical Molecular Science Laboratory, RIKEN, Japan

#### 【Abstract】

We have theoretically simulated IR spectra including complicated vibrational structure due to anharmonic interaction by using SINDO program based on quantum chemical calculation. In previous studies, we applied this method to Benzyl Alcohol (BA) and Benzyl Chloride (BzCl). The simulated spectra of BA did not reproduce the experimentally observed ones. The simulated spectra of BzCl reproduce accurately the experimentally observed ones regardless of basis sets. In this study, we measured IR spectra of BzCl and Toluene (TLE) monomer in supersonic jets of He carrier gas and discussed the optimized structure and IR spectra obtained with the quantum chemical calculations at various calculation levels. As a result, the calculated IR spectra of BzCl reproduce the observed one when B3LYP are applied as a functional. Comparison between the observed IR spectra and the calculated ones of TLE gives good agreement for relatively stronger bands. For the weaker bands, some discrepancies are observed. Therefore, it might be concluded that IR spectral simulation has difficulty to reproduce low frequency anharmonic vibrations where the potential surface is shallow and anharmonic.

#### 【序】

IR 測定はそれぞれの分子に特徴的なスペクトルを示し、そのスペクトル形状から分子の構造や結合強度などの様々な情報が得られるため、幅広い分野で利用されてきた。IR スペクトルは量子化学計算によって理論的に求めることができ、さらに、非調和振動まで含めた計算方法として Yagi らによって開発された SINDO プログラムがある [1]。前回の本討論会では、ベンジルアルコール(BA)および塩化ベンジル(BzCl)に対して観測されたスペクトルと SINDO プログラムを用いた計算によりスペクトルを比較し異性体の帰属を試みた [2]。BA では CH 伸縮振動領域における非調和振動解析による再現性は悪く、また計算レベルを変えることによりスペクトルがかなり異なった。しかし BzCl では、計算によるスペクトルは汎関数に依存せず、実測値とよい一致を示した。今回の研究では、BzCl およびトルエン(TLE)の計算によるスペクトルと実測値との比較、また Gaussian および SINDO による非調和振動数計算の結果について比較を行った。

#### 【方法 (実験・理論)】

試料の BzCl および TLE 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レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度を観測しながら、紫外光の約 50ns 前に赤外光を照射し、赤外光を波長掃引することで蛍光検出赤外分光(FDIR)スペクトルを測定した。BzCl および TLE に対して、

SINDO プログラムを用いて IR スペクトルを計算した[1]。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)を生成する。生成したポテンシャルに対し、状態間の相互作用が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[3]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は4つの汎関数(B3LYP,  $\omega$ B97x-D, cam-B3LYP, M06-2X)を用い、基底関数として 6-311++G(d,p), cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZ を使用した。

### 【結果・考察】

Fig.1 は BzCl の FDIR スペクトル及び SINDO プログラムによる CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの計算結果である。2970 $\text{cm}^{-1}$ の強いピークは  $\text{CH}_2\text{X}$  部分の対称および反対称伸縮振動を、3030 $\text{cm}^{-1}$ 付近ではベンゼン部分の伸縮振動を表している。図からわかるように、B3LYP では実測のスペクトルをよく再現しているが、他の汎関数ではバンド位置のずれや、バンド本数の不一致が見られる。Fig. 2 は、TLE の FDIR スペクトル及び SINDO プログラムによるシミュレーション結果である。こちらも同じく 2970 $\text{cm}^{-1}$  付近の強いピークは  $\text{CH}_3$  部分の対称および反対称伸縮振動を、3030 $\text{cm}^{-1}$  付近ではベンゼン部分の伸縮振動を表している。図から計算による TLE スペクトルでは、基底関数を変化させてもスペクトルに大きな違いが見られなかった。2970 $\text{cm}^{-1}$  付近および 3030 $\text{cm}^{-1}$  付近などではほぼ類似したピーク構造を示しており、また実測との比較すると、良い対応を示している。しかし、弱いピークに関しては実測のスペクトルも不明瞭なため充分再現できているとは言えない。これまでの結果より、ポテンシャルが浅く複雑な場合は、低振動数のような非調和の大きい振動のポテンシャル曲面を充分再現ができていないことが考えられる。TLE の実測スペクトルおよびその他の詳しい帰属などについては本討論会で述べる。

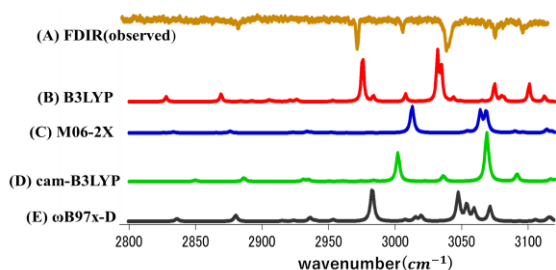


Figure 1. (A) Observed FDIR spectra and (B) - (E) calculated IR spectra of BzCl. The SINDO program using 6-311++G(d,p) basis sets with several functional are applied for the calculations.

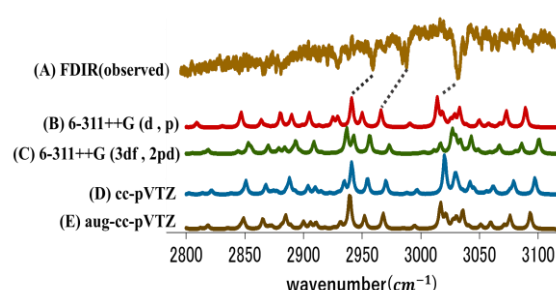


Figure 2. (A) Observed FDIR spectra and (B) - (E) calculated IR spectra of TLE. The SINDO program using B3LYP functional with several basis sets are applied for the calculations.

### 【参考文献】

- [1] 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).
- [2] 山口修平, 酒井 みきな, 西菌 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則, 八木 清 第 11 回分子科学討論会 2017(仙台) 4P003.
- [3] K. Yagi, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008) .

# 一酸化窒素分子における回転固有状態および回転波束の可視化

東工大理

○池田大, 水瀬賢太, 大島康裕

## Visualization of rotational eigenstates and wave packets of nitric oxide

○Dai Ikeda, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

**【Abstract】** Rotational eigenfunctions play important role in the field of molecular science. For example, spatial distribution of molecular alignment and orientation is represented as linear combination of rotational eigenfunctions. Molecular rotation is described with the theory of angular momentum, which interprets consistently a lot of experimental results. So, clear visualization of rotational eigenfunctions in experiments is of great significance. To achieve this purpose, we visualized angular distribution of electronically excited molecules using both nanosecond and femtosecond laser combined with ion-imaging technique. We observed two angular distributions on single rotational level,  $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$  and  $(3/2, 1/2)$ , of electronically excited nitric oxide ( $A^2\Sigma^+, v = 0$ ). Because we used ultraviolet single photon resonance whose selection rule was  $\Delta J = 0, \pm 1$ , we could access only two rotational eigenstates just mentioned. To access other rotational levels, implementation of multiphoton excitation will be useful. Here we demonstrate the (2+2) excitation spectrum of the NO A–X band. We will show spatial distribution of the other rotational eigenstate.

**【序】** 近年の分子配列および配向の制御技術の発展に伴い、気相における高次高調波発生や分子衝突実験などにおいて、分子の異方性を反映させ得る高度な実験が可能になりつつある。配列や配向は分子の向きが異方的な分布を示す状態であり、回転固有関数を基底として記述できる。したがって、回転固有関数の実空間における形状は分子科学分野において重要な役割を果たす。量子力学的な回転運動は角運動量の理論により体系立てられており、理論的に与えられる固有関数はこれまでの数多くの実験結果をよく説明する。しかしながら、回転固有関数に注目してその形状を実験により直接的に規定した例はほとんどない。本研究グループでは、紫外ナノ秒レーザー光により単一回転準位に電子励起させた一酸化窒素分子を対象に、フェムト秒レーザー光と独自開発した断層イオンイメージング装置[1]を用いることで、回転固有関数を明瞭に反映した画像観測に成功している[2,3]。この時得られた測定結果は、全角運動量量子数  $J$  とその空間軸への射影  $M$  で表される、 $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$  および  $(3/2, 1/2)$  のふたつのエネルギー固有状態に対する観測画像のみであった。そこで、本研究ではさらに異なる回転状態の観測を進めることを目的とした (Fig. 1)。

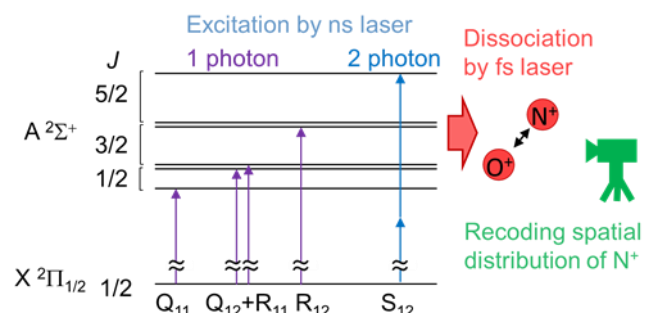


Fig. 1. Experimental Scheme

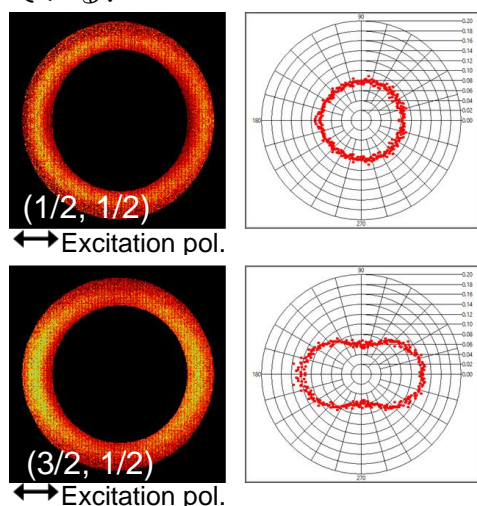
**【実験】** 直線偏光のナノ秒色素レーザー光を励起光として、円偏光のフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー光 ( $\sim 500 \mu\text{J/pulse}$ , 820 nm,  $< 100 \text{ fs}$ ) をイオン化光として利用し

た. 超音速ジェット中の NO 分子に励起光を集光し, 第一電子励起状態の単一振動回転準位に励起した. 続けて, イオン化光を集光することで解離性多価イオン  $\text{NO}^{n+}$  を生成させた. 二次元断層イオン検出器[1]によって  $\text{NO}^{2+}$  の解離により放出された  $\text{N}^+$  フラグメントイオンの空間分布を画像観測した. 電子基底状態に比べ電子励起状態の方がイオン化しやすいことに注目し, イオン化光強度をフラグメントイオンが生成する閾値程度にした測定を行い, 励起光なしのバックグラウンド画像との差分を取ることで, 基底状態と比べ少ない占有数の電子励起分子由来の信号抽出を実現した.

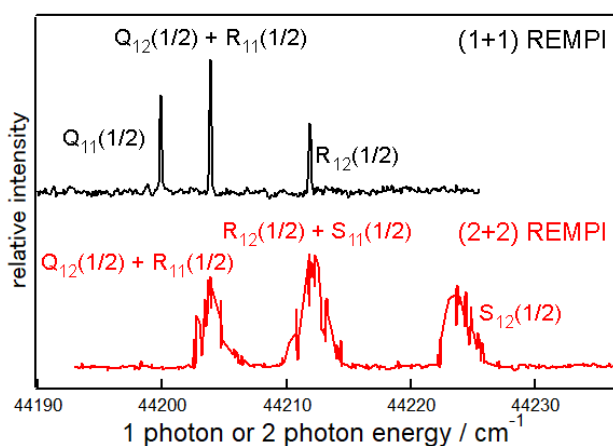
**【結果・考察】**  $|M|$  が異なると関数形も異なるため, 単一の固有関数の形状を確認するには単一の  $|M|$  のみ励起する必要がある. したがって, 始状態としては回転基底状態である  $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$  が望ましい. これまでは紫外光 ( $\sim 226 \text{ nm}$ ) の一光子吸収による A-X 電子遷移の  $\text{Q}_{11}(1/2)$  枝と  $\text{R}_{12}(1/2)$  枝を利用することで, NO の A 状態における  $(1/2, 1/2)$  と  $(3/2, 1/2)$  のふたつの回転固有状態 (Fig. 1 左) に対する観測を行った (Fig. 2). 角度分布は  $J$  が半整数値であることに起因して, 回転の固有関数としてよく知られた球面調和関数とは異なる, 特徴的な関数形を示す (Fig. 2. 右下).

多光子吸収では遷移の選択則が一光子吸収の場合と異なることに注目すれば, さらに異なる回転準位の測定が実現できると考えられる. Fig. 3 にナノ秒光による NO 分子の A-X 電子励起スペクトルを示す. 図中の上段は紫外光 ( $\sim 226 \text{ nm}$ ) による  $(1+1)$  REMPI スペクトル, 下段は可視光 ( $\sim 452 \text{ nm}$ ) による  $(2+2)$  REMPI スペクトルを, それぞれ 1 光子エネルギーおよび, 2 光子エネルギーに対してプロットした.  $(2+2)$  REMPI スペクトルは  $(1+1)$  REMPI スペクトルと比べ線幅が広がっているが, これはパワー広がりによると考えられる. 2 光子吸収においては 1 光子吸収では確認できない,  $\text{S}_{12}(1/2)$  のピークが見られ,  $(5/2, 1/2)$  の単一回転エネルギー準位への励起が確認された.  $(5/2, 1/2)$  における  $\text{N}^+$  フラグメントの放出角度分布は  $(3/2, 1/2)$  に比べ励起光の偏光方向の分布が大きくなり, 節のような部分の増えた, より複雑な構造になることが期待される. 講演では,  $\text{S}_{12}(1/2)$  遷移を利用した  $(5/2, 1/2)$  における角度分布を示し, 固有関数の  $J$  依存性を報告する予定である.

非定常な状態を表す回転量子波束の角度分布についても, NO 分子においては半整数の  $J$  に特徴的な固有関数で記述される. 非共鳴フェムト秒レーザー光を用いて電子基底状態に生成した NO 分子の回転波束ダイナミクスについても, 観測と解析を進めている.



**Fig. 2.** Image of released  $\text{N}^+$  fragments and their angular distribution.



**Fig. 3.**  $(1+1)$  and  $(2+2)$  REMPI spectra of NO A-X ( $v = 0-0$ ) band

### 【参考文献】

- [1] K. Mizuse *et al.* *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015). [2] K. Mizuse *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3303 (2018). [3] 池田, 水瀬, 大島, 第11回分子科学討論会, 2A09 (2017).

## 小質量星形成領域L483における炭素鎖分子の観測

<sup>1</sup>東京理科大学, <sup>2</sup>日本大学, <sup>3</sup>群馬大学, <sup>4</sup>上智大学

○小山貴裕<sup>1</sup>, 荒木光典<sup>1</sup>, 南賢明<sup>1</sup>, 高野秀路<sup>2</sup>, 祖母井杏耶<sup>1</sup>, 大杉歩<sup>1</sup>,  
尾崎裕則<sup>3</sup>, 住吉吉英<sup>3</sup>, 久世信彦<sup>4</sup>, 築山光一<sup>1</sup>,

### Observations of carbon-chain molecules in the low-mass star-forming region L483

○Takahiro Oyama<sup>1</sup>, Mitsunori Araki<sup>1</sup>, Yoshiaki Minami<sup>1</sup>, Shuro Takano<sup>2</sup>,  
Aya Ubagai<sup>1</sup>, Ayumu Ohsugi<sup>1</sup>, Hironori Ozaki<sup>3</sup>, Yoshihiro Sumiyoshi<sup>3</sup>,  
Nobuhiko Kuze<sup>4</sup> and Koichi Tsukiyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokyo University of science, Japan

<sup>2</sup> Department of Physics, College of Engineering, Nihon University, Japan

<sup>3</sup> Division of Pure and Applied Science, Graduate School of Science and Technology,  
Gunma University, Japan

<sup>4</sup> Department of Materials and Life Science, Sophia University, Japan

**【Abstract】** Isotopic ratio is a critical parameter to understand galactic chemical evolution. Especially, carbon isotopic ratios and isotopic fractionation of carbon-chain molecules reflect their formation mechanism. We observed the simplest cyanopolyne HC<sub>3</sub>N and its isotopomers in the low-mass star-forming region L483 with Nobeyama 45 m radio telescope. The column density and the rotational temperature of HC<sub>3</sub>N were determined to be  $1.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and 10.9 K, respectively. The ratios of the column densities for the <sup>13</sup>C isotopomers were derived to be  $[\text{H}^{13}\text{CCCN}]:[\text{HC}^{13}\text{CCN}]:[\text{HCC}^{13}\text{CN}] = 1 : 2.1(3) : 1.2(2)$ , where the errors ( $1\sigma$ ) are calculated from those of integrated intensities. The rotational temperature was fixed to that of HC<sub>3</sub>N. The column density of HC<sup>13</sup>CCN is two times higher than that of H<sup>13</sup>CCCN.

**【序】** 星間分子の約 4 割は直線炭素鎖分子であり、その生成機構の研究は星間空間における分子の化学進化を解明する上で不可欠である。直線炭素鎖分子は分子雲の初期段階の低温環境下で、主に生成および伸長するとこれまで考えられてきた。しかし近年、星形成領域周辺の比較的暖かい領域で、星間塵の表面から昇華した CH<sub>4</sub> がトリガーとなって直線炭素鎖分子が生成する Warm Carbon-Chain Chemistry (WCCC) 過程の存在が明らかになった[1]。小質量星形成領域 L483 は、そのような WCCC が起こっている天体として注目されているが[2]、直線炭素鎖分子の観測は十分に行われているとは言えない。直線炭素鎖分子には複数の <sup>13</sup>C 同位体種一置換体があり、それらの存在比は直線炭素鎖分子の生成機構に対する知見を与える。我々はこれまでに直線炭素鎖分子の代表例である HC<sub>3</sub>N について、<sup>13</sup>C 同位体種の存在比を高精度に測定することで、その生成過程を明らかにしてきた[3]-[5]。そこで本研究では、L483 における直線炭素鎖分子の生成機構解明を目指して、HC<sub>3</sub>N およびその <sup>13</sup>C 同位体種について観測を行った。

**【観測】** 国立天文台野辺山宇宙電波観測所 45 m ミリ波望遠鏡を用いて、小質量星形成領域 L483 ( $18^{\text{h}}17^{\text{m}}29.8^{\text{s}} -04^{\circ}39'38.3''$ , epoch = J2000) に対して、2018 年 3 月 29-31 日に 90 GHz 帯で観測を行った。観測には両偏波同時受信の SIS 受信機を使用し、デジ

タル型の電波分光計 (SAM45) を用いた。望遠鏡の空間分解能に相当するビーム幅は 19." 0~20." 3、実質的なデータの積算時間は約 5 時間である。

**【結果・考察】** まず、今回観測された HC<sub>3</sub>N の  $J=10-9$  遷移と先行研究の Hirota ら [6] の  $J=5-4$  遷移の積分強度から柱密度と回転温度を  $1.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  および 10.9 K と算出した。次に三つの <sup>13</sup>C 同位体種、H<sup>13</sup>CCCN、HC<sup>13</sup>CCN および HCC<sup>13</sup>CN の積分強度からそれぞれの柱密度を  $(2.9 \pm 0.5) \times 10^{11}$ 、 $(6.1 \pm 0.9) \times 10^{11}$ 、 $(3.6 \pm 0.5) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  と算出した (Fig.1)。この際、回転温度は HC<sub>3</sub>N の値 10.9 K に固定し、柱密度の誤差は積分強度の測定誤差から見積った。現状の限られた S/N において、これらの柱密度の比を取ると [H<sup>13</sup>CCCN] : [HC<sup>13</sup>CCN] : [HCC<sup>13</sup>CN] : [HCCCN] = 1 : 2.1(3) : 1.2(2) : 65.5(9) となり、中心の炭素原子に <sup>13</sup>C が置換した同位体種の存在量が他の同位体種に比べて約 2 倍高い値となった。Table 1 に、これまでに HC<sub>3</sub>N の <sup>13</sup>C 同位体種の柱密度の比が測定されている天体の例を示す。天体ごとに様々な値を示すが、大きく分けて H<sup>13</sup>CCCN と HC<sup>13</sup>CCN の比がほぼ等しい天体と異なる天体がある。等価炭素型は、HCCH + CN → HCCCN + H のように等価な炭素原子を持つ前駆体から、非等価炭素型は C<sub>2</sub>H + HCN → HCCCN + H のような非等価な炭素を持つ前駆体から生成したと考えられ、これは同じ分子でも天体ごとにその生成過程が違うことを意味する。今回の観測から L483 は非等価炭素型と考えられる。

今回、HCC<sup>13</sup>CN のラインに重なって未報告のラインが観測された (Fig.1)。そこで今後、他の周波数領域でより長時間の観測を行い、HC<sub>3</sub>N の三つの <sup>13</sup>C 同位体種についてより精密な同位体比を明らかにする予定である。また、発表当日は同時観測した HC<sub>5</sub>N、C<sub>4</sub>H および C<sub>6</sub>H の結果を合わせて、L483 における直線炭素鎖分子の生成機構について議論する予定である。

Table 1. Column Density Ratios of HC<sub>3</sub>N and its <sup>13</sup>C isotopomers

Objects	H <sup>13</sup> CCCN	HC <sup>13</sup> CCN	HCC <sup>13</sup> CN	HCCCN
Starless dark cloud				
L1521B [7]	0.98(14)	1	1.52(16)	115(16)
L134N [7]	1.5(2)	1	2.1(4)	94(26)
TMC-1 CP [5]	0.95(13)	1	1.4(2)	75(10)
Low-mass star-forming region				
<b>L483</b>	<b>1</b>	<b>2.1(3)</b>	<b>1.2(2)</b>	<b>65.5(9)</b>
L1527 [4]	1	1.01(2)	1.35(3)	86.4(16)
Massive star-forming region				
Sgr B2(M) [3]	1	1.03(4)	0.99(3)	~20

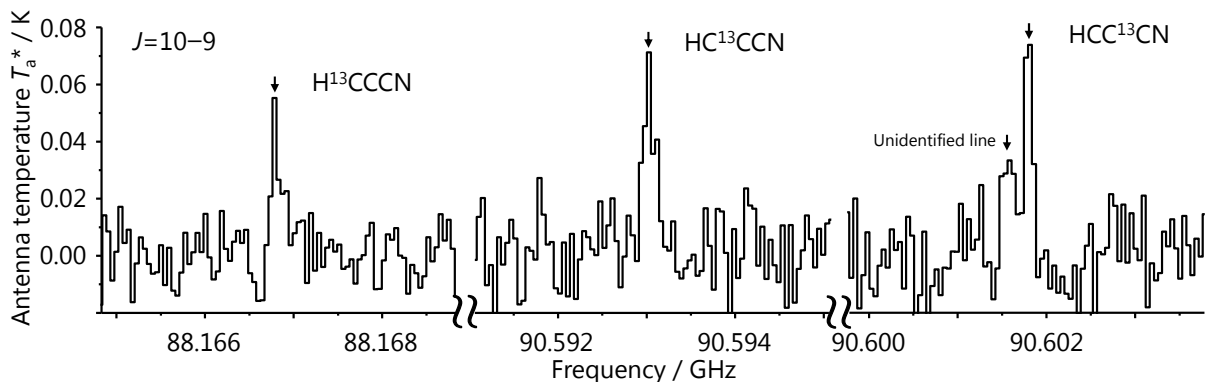


Fig. 1. Observed Lines of the <sup>13</sup>C isotopomers of HC<sub>3</sub>N.

**【参考文献】** [1] N. Sakai *et al.*, *Chem. Rev.* **113**, 8981 (2013). [2] T. Hirota *et al.*, *ApJ* **720**, 1370 (2010). [3] 小山, 荒木, 高野, 第 10 回分子科学討論会, 2A17 (2016). [4] M. Araki *et al.*, *ApJ* **833**, 291 (2016). [5] S. Takano *et al.*, *Astron. Astrophys.* **329**, 1156 (1998). [6] T. Hirota *et al.*, *ApJ* **699**, 585 (2009). [7] K. Taniguchi *et al.*, *ApJ* **846**, 46 (2017).

1P013

## 星形成領域 Sgr B2(M) における CH<sub>3</sub>NCO の検出と CH<sub>3</sub>NCO/HNCO 比の導出

<sup>1</sup>東理大院理, <sup>2</sup>日大工, <sup>3</sup>上智大院理

○南賢明<sup>1</sup>, 荒木光典<sup>1</sup>, 小山貴裕<sup>1</sup>, 高野秀路<sup>2</sup>, 久世信彦<sup>3</sup>, 築山光一<sup>1</sup>,

## Detection of CH<sub>3</sub>NCO and Measurement of the CH<sub>3</sub>NCO/HNCO Ratio in the Star-Formation Region Sgr B2(M)

○Yoshiaki Minami<sup>1</sup>, Mitsunori Araki<sup>1</sup>, Takahiro Oyama<sup>1</sup>, Shuro Takano<sup>2</sup>,  
Nobuhiko Kuze<sup>3</sup>, Koichi Tsukiyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Department of Physics, College of Engineering, Nihon University, Japan

<sup>3</sup> Department of Materials and Life Science, Sophia University, Japan

**【Abstract】** Various organic molecules are abundantly produced in interstellar space. They are thought to be origin of initial organic molecules on the earth, because they were transported to the primitive earth by impact of comet. Thus, it is important to explore composition of organic molecules in space. In this study, to detect the simplest isocyanate CH<sub>3</sub>NCO, we observed the massive star-forming region Sgr B2(M) located at the Galactic center with the 45 m telescope of Nobeyama Radio Observatory. As a result, CH<sub>3</sub>NCO was successfully detected for the first time in Sgr B2(M). The column density of CH<sub>3</sub>NCO was estimated to be  $3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  by a rotational diagram analysis. The abundance ratios of HNCO/CH<sub>3</sub>NCO, CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>3</sub>NCO and CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>3</sub>NCO were derived to be 19, 8 and 101, respectively. These ratios suggest a similarity of chemical compositions between Sgr B2(M) and Sgr B2(N).

**【序】** 原始地球上の最初の有機物の起源は星間空間にあり、それら有機物は彗星衝突によって原始地球に飛来したとする説が有力である。そこで、星間空間と彗星で有機物を探査することがこの説へのアプローチにつながる。さらに、星間分子から彗星物質への進化の情報も必要で、そのためには進化段階の異なる分子雲で分子組成を調べる必要がある。特にペプチド結合に類似した NCO 構造を持ち、前生物的分子である CH<sub>3</sub>NCO はタンパク質等の複雑な有機分子に繋がる重要な分子である。CH<sub>3</sub>NCO はこれまで彗星 67P/Churyumov-Gerasimenko [1]、小質量星形成領域 IRAS 16293-2422 [2]、大質量星形成領域 Sgr B2(N) [3,4]、Orion KL [3]で検出されている。しかし、CH<sub>3</sub>CN や CH<sub>3</sub>OH の CH<sub>3</sub>NCO に対する存在量比は、彗星では極めて小さく、星形成領域では大きい[5] (Table 1)。これは化学進化の何処かで CH<sub>3</sub>NCO の増加が起こっている可能性を示している。本研究では、同じ大質量星形成領域で Sgr B2(N)よりも進化が進んでいる Sgr B2(M) [6]における CH<sub>3</sub>NCO の検出と定量を目指した。そして、他の分子との存在量比を算出し、天体の進化による化学組成の変化を研究した。

**【観測】** 大質量星形成領域 Sgr B2(M)[17<sup>h</sup>47<sup>m</sup>20.3<sup>s</sup>, -28°23'07.3" : 2000 年分点]の観測を国立天文台野辺山宇宙電波観測所 45 m ミリ波望遠鏡を用い2016年4月9~11日に87、103 GHz 帯、2018年2月7~9日に110 GHz 帯を観測した。受信機には両偏波両サイドバンド同時受信の受信機 (T70 と Forest) を、分光計にはデジタル型の電波分光計 (SAM45) を用いた。S/N 比は3~5程度であった。

**【結果・考察】**Sgr B2(M)において  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の 4 本の遷移の検出に成功した。 $\text{HNCO}$  との比較も含めていくつかのスペクトルを Fig. 1 に示す。検出されたラインのドップラー速度と線幅はこの天体の一般値と一致した[4]。 $\text{CH}_3\text{NCO}$  のメチル基のねじれ振動は  $8.4 \text{ cm}^{-1}$  であるため1つの分子として解析を行った。ライン強度から回転ダイアグラム法[7]を用いて計算したところ  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の存在量は  $3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、励起温度は 33 K と算出された。

Table.1 に  $\text{CH}_3\text{NCO}$  に対する  $\text{HNCO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の存在量比を示す。この結果の範囲では、分子雲と彗星の間での化学組成の違いは、分子雲相互の違いよりはるかに大きいことが再確認できた。Sgr B2(M)と Sgr B2(N)は大質量星形成領域という点で同じであるが、一方で進化段階は少し異なり、(M)は(N)よりも進化が進んでいる[6]。しかし、今回の結果からは彗星の結果と比較して化学組成に大きな違いは見られなかった。分子雲から彗星への進化の過程で起こると推定される  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の存在量比の増加は、両者の間では見られなかった。

今回、 $\text{CH}_3\text{NCO}$  のいくつかのラインが他の分子のラインと重なり解析できなかった。今後はより多くの遷移で長時間の観測を行い、より正確な存在量を算出する。また、発表当日には Sgr B2(M)の  $\text{HNCO}$  の解析や、同時に観測を行った Sgr B2(N)の解析の結果も発表する予定である。

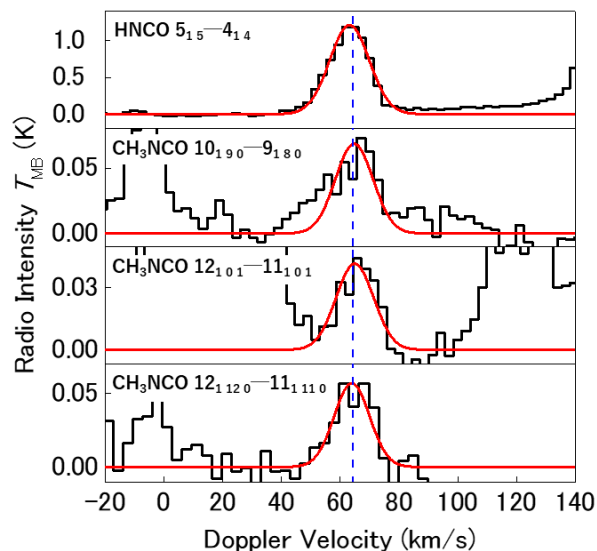


Fig. 1 Detection of the rotational lines of  $\text{CH}_3\text{NCO}$  in Sgr B2(M). The numbers in the frames show the rotational transitions by using the quantum numbers  $J_{Ka, Kc, v}$  based on CDMS [10].

**Table.1** Comparison of abundance ratios of organic molecules among different sources.

Source	$\text{HNCO}/\text{CH}_3\text{NCO}$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{NCO}$	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{NCO}$	Reference
Comet 67P/C-G	>0.2	>0.2	-	[1,8]
IRAS16293 A	4	9	3200	[2]
IRAS16293 B	12	8	3333	
Orion BN/KL Position A	15	10	400	[3]
Orion BN/KL Position B	15	25	255	
Sgr B2(N)	40	50	40	[4,9]
Sgr B2(N)	9	10	182	
Sgr B2(M)	19	8	101	

### 【参考文献】

- [1] Goesmann *et al.*, *Science*, **349**, 689 (2015).  
 [2] Martin-Domenech *et al.*, *MNRAS*, **469**, 2230 (2017).  
 [3] Cernicharo *et al.*, *A&A*, **587**, L4 (2016).  
 [4] Belloche *et al.*, *A&A*, **587**, A91 (2016).  
 [5] Ligterink *et al.*, *MNRAS*, **469**, 2219 (2017).  
 [6] Pols *et al.*, *A&A*, **614**, A123 (2018).  
 [7] Turner *et al.*, *ApJS*, **76**, 617 (1991).  
 [8] Altwegg *et al.*, *MNRAS*, **469**, S130 (2017).  
 [9] Belloche *et al.*, *A&A*, **601**, A49 (2017).  
 [10] <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms>.



## 核酸塩基対生成に特徴的な赤外マーカースペクトルの探索

横浜市立大院生命ナノ

○三枝 洋之, 小山 歩美

### Search for IR Marker Bands Characteristic of the Formation of Nucleic Acid Base Pair

Hiroyuki Saigusa, Ayumi Oyama

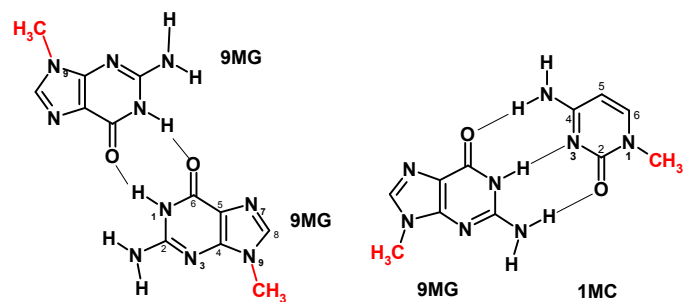
Graduate School for Bio- and Nanosystem Sciences, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】** Mid-IR spectroscopic method is employed to investigate the base-pair structures of nucleic acids formed in the gas phase. The result obtained for 9-methylguanine dimer, in which the methylation mimics the presence of sugar-phosphate backbone, shows that the so-called C=O stretching normal mode is not really localized on the C6O internal coordinate. Vibrational energy distribution analysis (VEDA) indicates that the relative contribution of the internal coordinate associated with the C6O stretching in the C=O normal mode decreases from 58% in the monomer to ca.10% in the base pair. This normal mode is characterized by substantial contributions of N1H bending coordinates, and thus can be used to IR “marker bands” which are sensitive to base pair formation. A preliminary result for 9-methylguanine/1-methylcytosine base pair of the Watson-Crick (WC) structure will also be discussed in this presentation.

**【序】** ラマン散乱法は、タンパク質やアミノ酸側鎖などの高次構造を知る有力な方法として広く用いられている。特に紫外共鳴効果を利用すると、高次構造を敏感に反映するようなラマンバンドが指紋領域に観測され、これをマーカースペクトルとして用いることができる[1]。一方、赤外分光法も DNA の高次構造(A, B, Z)などを決定するために用いられてきたが、共鳴効果による選択性が無いため“赤外”マーカースペクトルは多くは報告されていない[2]。

我々はこれまで気相クラスターを用いて、核酸塩基対（水素結合型、スタッキング型）、水和構造（塩基、糖への水和）、糖やリン酸基の立体構造（syn、anti 構造）などを赤外分光法により検討してきた。しかし、近赤外領域に現れる振動は NH や OH 伸縮振動のような局在化したモードであるため、高次構造に関する直接的な情報を得ることが困難である。そこで本研究では、中赤外領域での振動スペクトルを測定することで、核酸塩基対の立体構造をより顕著に反映するようなマーカースペクトルを見出すことを目的とした。対象はグアニンを含む塩基対、9-メチルグアニン 2 量体[(9MG)<sub>2</sub>]と 9-メチルグアニン-1-メチルシトシン WC 型塩基対[(9MG)(1MC)](Structure I 参照)である。

Structure I



(a) (9MG)<sub>2</sub>

(b) (9MG)(1MC) WC base pair.

**【方法】** 中赤外スペクトルの測定は、赤外-紫外二重共鳴法により行った。この手法は、紫外の波長を選択することで、構造異性体がある程度分離することが可能である。調和振動計算(B3LYP/cc-pVTZ)により基準振動解析を行い、VEDA プログラム[3]により PED (内部座標の変化の寄与の%割合) を計算した。試料はレーザー脱離-超音速分子線法を用いて気化及び塩基対を行った。

**【結果】**

**(9MG)<sub>2</sub>:** 図 1(a) に (9MG)<sub>2</sub> の中赤外スペクトルを示す。UV 励起に用いた波長 (302.5nm) では、Structure I(a)の対称的な塩基対構造が主に観測される[4]。3つのピークのうち 1721cm<sup>-1</sup>のピークは計算スペクトル[Fig. 1(b)]との比較から、2つの C6O 伸縮振動が反対称的 (out-of-phase) に結合したバンドと帰属できる。しかしこの基準振動における C6O 伸縮内部座標(internal coordinate)の

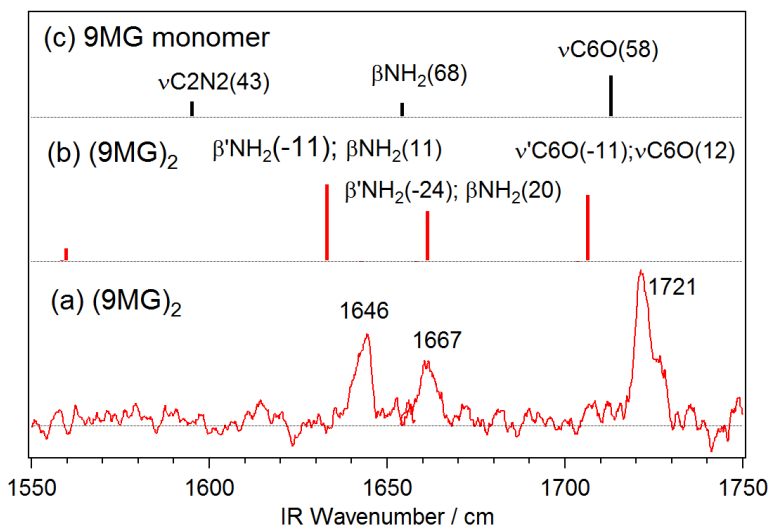
PED は、それぞれ-11%と 12%であり、9MG 単量体の場合[Fig. 1(c)]の 58%に比べかなり低下している。この場合、最も大きな PED は N1H を含む面内変角(β'C6N1H)で、22%と見積もられた。一方対称的結合 (in-phase) の強度は殆どゼロである。1667 と 1646cm<sup>-1</sup>のピークは、2つのアミノ基変角βNH<sub>2</sub>が反対称結合した PED の寄与が大きく、またこの 2つの違いは面内変角(βC2N1H)の位相が異なる点である。以上から、塩基対を生成すると内部座標の寄与の割合が大きく変化するため詳細な PED 解析が必要であることがわかる。

**(9MG)(1MC):**

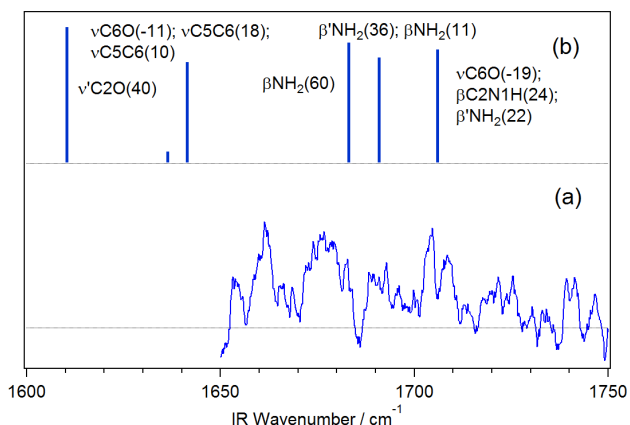
Fig. 2 に(9MG)(1MC)の WC 型塩基対の赤外スペクトルを示す。(9MG)<sub>2</sub> の場合と同様、1700 cm<sup>-1</sup> 付近のピークにおける 9MG の C6O 伸縮モードの寄与は 19%に低下している

**【参考文献】**

- [1] A. Asher et. al., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2604.
- [2] E. Taillandier, J. Liquier, in *Method in Enzymology*, Vol. 211, p307. Academic Press.
- [3] M. H. Jamróz, *Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program*, Warsaw (2004).
- [4] Urashima et. al., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 11231.



**Fig. 1.** (a) Mid-IR spectrum of (9MG)<sub>2</sub>, Calculated spectra of (b) (9MG)<sub>2</sub> and (c) 9MG. The sign (') in internal coordinates description is used to distinguish the two 9MG moieties.



**Fig. 2.** (a) Experimental and (b) calculated IR spectra of (9MG)(1MC) WC base pair. The sign (') denotes internal coordinates associated with the 1MC moiety.

## 気体電子回折とマイクロ波分光による 2,5-dimethylfuranの零点平均構造

上智大院理工  
○岡本多聞, 久世信彦

### Zero-point average structure of 2,5-dimethylfuran determined by gas electron diffraction and rotational spectroscopy.

○Tamon Okamoto, Nobuhiko Kuze  
*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan*

**【Abstract】** 2,5-Dimethylfuran is one of the important compounds as a potential biofuel in green chemistry and energy science. Its molecular structure has been determined by the joint analysis of gas electron diffraction and rotational spectroscopic data. Vibrational corrections of the rotational constants and shrinkage corrections for interatomic distances were derived for the harmonic force field of the molecule. Least-squares fitting against the diffraction data and rotational constants has been carried out for the stable conformation. Determined structural parameters (bond distances in angstrom and bond angles in degrees) are:  $r_g(\text{O-C}) = 1.357(10)$ ,  $r_g(\text{C=C}) = 1.378(12)$ ,  $r_g(\text{C-CH}_3) = 1.482(6)$ ,  $r_g(\text{C-H}_{\text{ring}}) = 1.103(5)$ , in-plane  $r_g(\text{C-H}_{\text{methyl}}) = 1.114$ , out-of-plane  $r_g(\text{C-H}_{\text{methyl}}) = 1.117$ ,  $\angle_{\alpha}\text{OCC} = 109.3(7)$ ,  $\angle_{\alpha}\text{OCC}_{\text{methyl}} = 118.0(8)$ , in-plane  $\angle_{\alpha}\text{CCH}_{\text{methyl}} = 107.5(12)$ , out-of-plane  $\angle_{\alpha}\text{CCH}_{\text{methyl}} = 109.3$ , respectively.

**【序】** 2,5-dimethylfuran は近年バイオ燃料として注目される分子であり (Fig.1)、エタノールと比較して高エネルギー密度、利用時のエネルギー量が 1/3、自然界の化合物から効率的に生成できるなどの利点がある。この分子については、これまで気体電子回折(GED)により小振幅[1]および大振幅振動を考慮した[2]構造決定がなされている。そこで本研究では GED データ[1]と最近報告された回転定数[3]を併用解析することで、気相中における小振幅振動を仮定した零点平均構造を求め、分子振動の取り扱いの違いが解析結果にもたらす影響を先行研究と比較検討した。この際、GED のみでの解析では、 $\text{CH}_3$  基の内部回転におけるポテンシャル障壁  $V_3$  を文献[3]で報告された値に仮定した。また併用解析では、零点平均構造を求めるため短縮補正項および回転定数について調和振動近似に基づく振動補正項を計算したうえで、解析を行った。

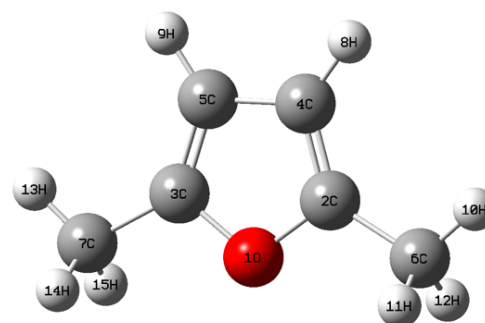


Fig.1 2,5-dimethylfuran

**【理論計算】** Gaussian09 プログラムを用いて ab initio 計算(MP2/cc-pVDZ)による構造最適化と振動計算を行い、2 次の力の定数を求めた。これらの結果から GED データ解

析に必要な振動の平均二乗振幅と短縮補正、及び回転定数に対する調和振動近似に基づく振動補正項を計算した。

### 【結果・考察】

回転定数の実験値[3]に振動補正を施し、GED + MW の併用解析用データを作成し、分子散乱強度と回転定数に対する最小二乗計算を行ったところ、GED データのフィッティングの程度を示す *R*-factor の値は 0.046 となった。この値は GED のみでの解析結果と変わらず、併用解析が解析結果を大きく改善することはなかった。この時の動径分布曲線と残差を Fig. 2 に、主要な構造パラメーターの値を Table 1 に示す。

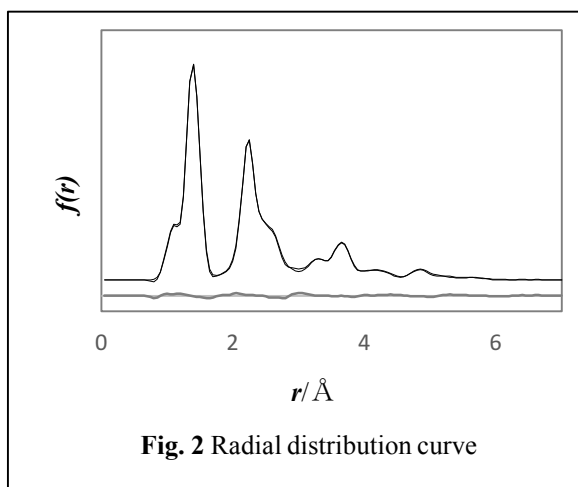


Fig. 2 Radial distribution curve

併用解析(Table 1 の GED+MW の欄)では、5 員環 O-C と C-C 結合距離の値が量子化学計算と異なり、それらの誤差は GED データのみの大振幅振動を考慮した解析結果(Table 1 の GED の欄)より大きくなっている。現在、併用解析における回転定数のデータの重みの更なる吟味及び解析を行っており、得られた結果は当日報告する。

Table 1 Structural parameters of 2,5-dimethylfuran.<sup>a)</sup>

	GED <sup>b)</sup>	GED+MW <sup>b)</sup>	QC <sup>c)</sup>
$r(\text{O1-C2})$	1.368(2)	1.357(10)	1.362
$r(\text{C2-C4})$	1.366	1.378(12)	1.360
$r(\text{C2-C6})$	1.482(5)	1.482(6)	1.476
$r(\text{C4-H8})$	1.105(5)	1.103(5)	1.074
$r(\text{C6-H10})$	1.116	1.114	1.086
$r(\text{C6-H11})$	1.119	1.117	1.088
$\angle \text{O1-C2-C4}$	109.1(7)	109.3(7)	109.4
$\angle \text{O1-C2-C6}$	117.2(4)	118.0(8)	116.8
$\angle \text{C2-C6-H10}$	106.8(14)	107.5(12)	109.3
$\angle \text{C2-C6-H11}$	108.6	109.3	111.2

a)  $r/\text{\AA}$ ,  $\angle/^\circ$ , ( ): 1 $\sigma$ . b) This work.

c) MP2(full)/aug-cc-pVTZ calculation.

Errors in parentheses are 3 $\sigma$ .

### 【参考文献】

- [1] 坂田、辻、高嶋、竹内、江川、小中、日本化学会講演予稿集 74(1), 469 (1998).  
 [2] N. Kuze *et al.*, in preparation  
 [3] V. Van *et al.*, J, Mol, Spectrosc., 343 (2018) 121–125

## アラニンの3次元整列の最適制御シミュレーション

東北大院理,

○荒川侑太, 吉田将隆, 大槻幸義, 河野裕彦

## Optimal control simulation of 3D alignment of alanine

○Yuta Arakawa, Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan

## 【Abstract】

Laser-induced, three-dimensional (3D) alignment of asymmetric top molecules are numerically studied through a case study of alanine, whose principal axis of inertia is slightly tilted from that of the polarizability. The former axis characterizes the rotational motion, while the latter characterizes the induced dipole interaction. We, thus, need to find a suitable combination of pulses as well as their polarization vectors to effectively 3D-align the alanine molecule. To answer this question, we adopt optimal control simulation to design the laser pulse that best achieves the control objective. Our simulation predicts a multipulse excitation scheme beyond the conventional double-pulse schemes to realize high degrees of alignment. We will discuss the alignment control mechanisms by examining the temporal structures of the optimal laser pulses.

【序】 分子座標系で観測や操作を行うためには、分子を特定の空間固定系に対して3次元整列させる必要がある。レーザーパルスは制御された高強度の電場を正確なタイミングで印加できるため、誘起双極子（分極）相互作用を通じた整列制御が盛んに議論されている。非対称コマ分子の3次元整列においても、分極率主軸と慣性モーメント主軸が一致する  $C_{2v}$  対称性を持つ分子を中心に研究が進められ、物理的な考察に基づくいくつかの制御法が提案されている[1]。例えば、2つの互いに直交する直線偏光パルスを用いる方法では、最初のパルスが分極率の最も大きな分子軸を偏光方向に揃え、そのタイミングで2番目のパルスが次に分極率の大きな分子軸の向きを揃え3次元整列を達成する。直観的な制御法であり有効性も実験で確かめられてはいるが、それほど高い整列度合いは得られていない[2]。分子座標系での操作や観測に向けては、より高い整列度合いの実現が望まれる。

本研究では  $C_{2v}$  対称性を持たない（一般的な）非対称コマ分子としてアラニンに着目し、レーザー誘起3D整列の制御機構を最適制御シミュレーションで明らかにする。1次元整列の制御機構と比較することにより、3D整列制御の課題および解決法を議論する。

【理論】 剛体でモデル化したアラニンに、非共鳴レーザーパルスを照射する。図1に示した慣性主軸まわりの回転定数を  $A > B > C$ , 角運動量演算子の成分を  $J_a, J_b, J_c$  とする。密度演算子  $\rho(t)$  は量子リウヴィル方程式に従い、全ハミルトニアン  $H(t)$  を用いて

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] = \left[ H_0 - \frac{1}{2} \mathbf{E}(t) \alpha \mathbf{E}(t), \rho(t) \right] \quad (1)$$

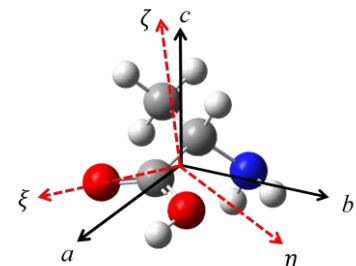


Fig.1 L-alanine

と表させる。ここで、自由回転のハミルトニアン  $H_0 = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2$ 、 $\alpha$  は分極率、 $\mathbf{E}(t)$  は非共鳴レーザーパルスの電場ベクトルで空間固定  $XY$  面上にあるとする。

最適化シミュレーションでは、まず目的汎関数  $F[\mathbf{E}(t)] = \text{Tr}\{W\rho(t_f)\}$  を設定する。 $W$  はターゲット演算子とよばれる演算子、 $t_f$  は目的時刻である。さらに、パルスの強度を抑えるためにハミルトニアンにペナルティ項を加える。具体的には、正の定数  $\gamma$  を用いて分極率を人為的に  $\alpha_\gamma = \alpha(1+i\gamma)$  と表す。高強度のパルスは  $\gamma$  に比例する非エルミート演算子を通して系のノルムを減少させ目的の期待値を減少させる（ペナルティを受ける）[3]。目的汎関数に変分法を適用して、パルス設計方程式

$$\text{Im Tr}\{\Xi(t)\alpha\mathbf{E}(t)(1+i\gamma)\rho(t)\} = 0 \quad (2)$$

を得る。 $\Xi(t)$  はラグランジュ未定乗数であり、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi(t) = [H_\gamma^\dagger(t), \Xi(t)] \quad \text{終時刻条件} \quad \Xi(t_f) = W \quad (3)$$

に従う。ここで、 $H_\gamma(t)$  は分極相互作用を  $\alpha_\gamma$  で表したハミルトニアンである。パルス設計方程式を繰り返し計算により解き、得られる最適パルスの波形から制御機構を解析する。なお、整列度合いは最適パルスを得た後、ペナルティ項を含まないハミルトニアン  $H(t) = H_{\gamma=0}(t)$  で再計算する。

**【結果・考察】** 回転定数は RHF/6-311G\*\* でアラニンの構造を最適化し求めた。表 1 に示した分極率は最適化後、CCSD(T)/cc-pVDZ で計算した。便宜上、回転周期  $T_{\text{rot}} = 1/2(B+C) = 91.3$  ps を単位に時間を表す。目的時刻を  $t_f = 2T_{\text{rot}}$ 、系の回転温度を 0.15 K とした。3D 整列制御に向けた準備評価として、1次元整列のシミュレーション結果を示す。目的の整列の軸を  $c$  軸 (図 1) に選んだ場合、シミュレーションの結果を図 2 に示す。最適パルス(a)は目的時刻において整列度合い(b)を 0.57 まで高めている。(c)より、最適パルスは回転エネルギーの期待値を単調に増加させる。分極率  $\zeta$  軸を目的の整列軸に選んでも、ほぼ同様の結果を得た。これは 2 つの軸が近い方向であるからと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Y. Ohtsuki, M. Yoshida, and Y. Arakawa, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science (PUILS) in press.*
- [2] K. F. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 173001 (2006).
- [3] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011).

Table.1 Polarizability of L-alanine (a.u.)

	$a$	$b$	$c$
$a$	45.7	1.48	-0.0478
$b$		46.4	1.01
$c$			35.4

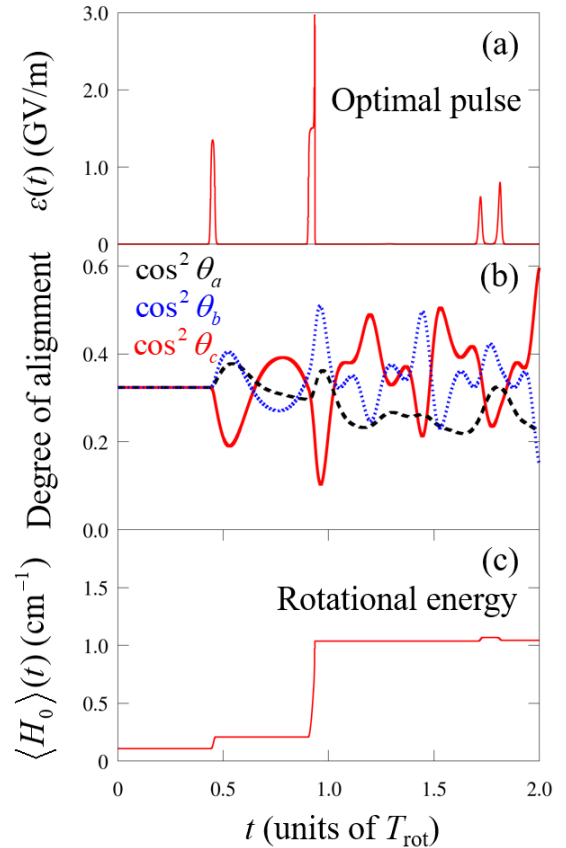


Fig.2 Results of optimal control

## NOおよびCO分子の再散乱電子分光と再散乱電子波束を用いた解析

<sup>1</sup>東北大多元研, <sup>2</sup>電通大量子科学研究センター, <sup>3</sup>モスクワ物理工科大学  
伊藤 雄太<sup>1</sup>, ○奥西みさき<sup>1</sup>, 森下亨<sup>2</sup>, Oleg I. Tolstikhin<sup>3</sup>, 上田潔<sup>1</sup>

### Rescattering photoelectron spectroscopy of heterodiatom NO and CO molecules with an analytical returning photoelectron wave packet

Yuta Ito<sup>1</sup>, ○Misaki Okunishi<sup>1</sup>, Toru Morishita<sup>2</sup>, Oleg I. Tolstikhin<sup>3</sup> and Kiyoshi Ueda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMRAM, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup>Institute for Advanced Science, The University of Electro-Communications, Japan

<sup>3</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Russia

**【Abstract】** Angle-resolved photoelectron momentum distributions of rescattering electron generated by intense infrared laser pulses were measured for NO and CO molecules. It is shown that the measured distributions along the outermost backward rescattering caustic are well reproduced by calculations based on a newly developed factorization formula with the analytical returning photoelectron wave packet. The good agreement between the experimental and theoretical results confirms the validity of the theory for molecular targets.

**【序】** 強光子場中での原子・分子のイオン化過程に伴い放出された電子の一部が、光電場の振動に伴い、電子を放出した親イオンへ衝突する電子の再衝突・再散乱過程において、放出される高エネルギー再散乱電子運動量分布には、再衝突時における電子・イオン微分散乱断面積(DCS)に関する情報が含まれている。森下らは、時間依存シュレディンガー方程式の計算により得られた角度分解再散乱電子運動量分布の高エネルギーカットオフ領域の分布から、最大の運動量で再衝突したときの電子・イオン微分散乱断面積を抽出することが可能であることを示した[1]。この方法のキーポイントは、カットオフ領域の電子運動量を  $p$  とするとその分布  $S(p)$  が微分散乱断面積  $\sigma(p_r, \theta)$  と波束  $W(p_r)$  の積に近似的に分離出来るところにある。ここで  $p_r$  はレーザー電場強度で決まる電子の最大再衝突運動量で、 $\theta$  は再衝突時の散乱角である。波束は散乱角に依存しないと仮定すると、この最大運動量領域の電子運動量角度分布が微分散乱断面積の角度依存性と一致する。

この方法が提案されてから希ガス原子や幾つかの分子について実験的な検証が行われ、理論計算で得られた電子・イオン微分散乱断面積と実験的に抽出された断面積の比較が行われた。更に実験的に分子内の原子間距離を決定することも試みられている。一方、最近、断熱近似トンネルイオン化理論に基づくカットオフ領域の電子運動量分布に関する新しい理論が提案され、電子運動量分布の分離公式に現れる再散乱電子波束の計算方法が導かれた[2]。この理論では波束の散乱角依存性も計算される。本研究では、異核二原子分子である NO と CO の再散乱電子運動量分布を測定し、この新しい分離公式と電子・イオン微分散乱断面積の計算結果を用いて、カットオフでの電子運動量分布の実験値と計算値を比較した。同様の解析を従来の手法でも行い、両者を比較し、最も高い高エネルギーのカットオフ近傍では、新しい分離公式を用いた解析がより実験結果を再現していることを見出した[3]。

**【実験】** 波長 800 nm パルス幅 100fsec のレーザーパルスを用いた増幅器

に入射し、赤外レーザーパルスを生成する。この赤外パルスを超高真空槽内に漏れ出し分子線として導入した試料ガスに集光照射し、イオン化に伴い放出された電子を飛行時間型電子エネルギー分析器で検出した。 $\lambda/2$  波長板を用い入射光の偏光方向を回転させながら測定することで、電子スペクトルの空間運動量分布を得た。

**【結果・考察】** 従来の分離公式との違いは次の 2 点にある。(i)電子運動量分布のカットオフ運動量を、従来は一定の衝突エネルギーの弾性散乱を仮定して、運動量空間の円上にあると仮定していたが、実際には円からわずかにずれており、新しい理論では、これを考慮に入れる。図 1 に測定した CO 分子の電子運動量分布と計算に用いたカットオフ電子運動量の位置の関係を示している。白線が従来の円で近似した運動量、赤線が数値計算により得られた正確なカットオフ運動量であり、散乱角が小さくなるにつれて若干ずれていくことが分かる。(ii)もう一点の違いは、波束の散乱角依存性を取り入れているところにある。従来の手法では、波束は散乱角に依存しないと仮定していたので、事実上無視されていたが、これをトンネルイオン化レートから計算することで、この効果を取り入れて、計算と実験結果を比較が出来るようになった。図 2 は CO 分子のカットオフ領域での電子運動量分布の再散乱角依存性の実験値と理論計算の比較である。点線は従来の円近似での計算結果で実線は新しい分離公式を用いた結果である。図に示すように散乱角が小さい領域で新しい方式の方がより実験値を良く再現していることが分かる。

**【参考文献】**

- [1] T. Morishita, A.-T. Le, Z. Chen, and C. D. Lin, Phys. Rev. Lett. **100**, 013903 (2008).
- [2] T. Morishita and O. I. Tolstikhin, Phys. Rev. A **96**, 053416 (2017).
- [3] Y. Ito *et al*, Phys. Rev. A **97**, 053411 (2018).

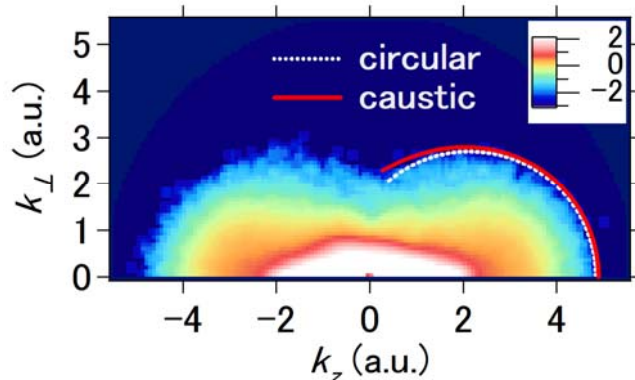


Fig.1 Experimental electron momentum distribution for CO molecules at 1650 nm on a logarithmic scale. The red line shows the outermost caustic determined by the effective peak field intensity 0.06 a.u. and the white dotted line shows the circular approximation to the caustic.

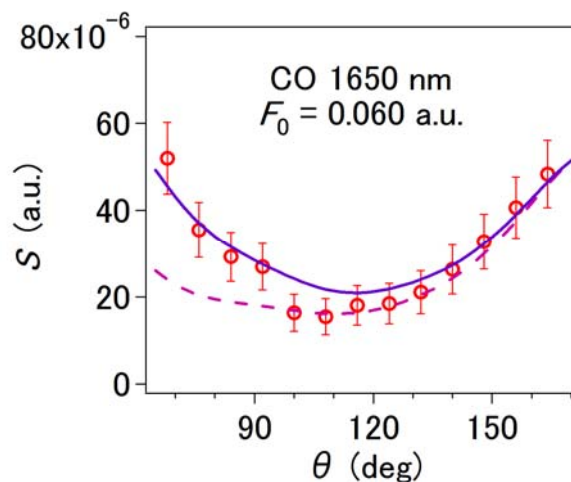


Fig.2 Experimental and theoretical electron momentum distribution for CO molecules at 1650 nm along the outermost caustic as a function of rescattering angle ( $\theta$ ). The blue line is the calculation based on the new factorization formula and the dashed line is that calculated by the circular approximation.



## 6 $\pi$ 電子系の開環反応における高位励起状態の反応性： 構造緩和と対称性の影響

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>奈良先端大院先端科学技術, <sup>3</sup>横国大院工  
○長坂龍洋<sup>1</sup>, 五月女光<sup>1</sup>, 河合 壯<sup>2</sup>, 横山 泰<sup>3</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

### Chemical Reactivity of Higher Excited States in the Cycloreversion Reaction of 6 $\pi$ -Electron Systems : Effects of Structural Relaxation and Symmetry

○Tatsuhiko Nagasaka<sup>1</sup>, Hikaru Sotome<sup>1</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>2</sup>, Yasushi Yokoyama<sup>3</sup>,  
Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology,  
Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Japan

**Abstract** Diarylethene derivatives undergo effective ring-opening (cycloreversion) reaction in higher excited states attained by stepwise two-photon absorption, compared with that by the one-photon reaction. Two low-lying excited states are a key intermediate state in this reaction enhancement. Our recent investigation has revealed that the excitation of the 2A state leads to the reaction enhancement, while the excitation of the Franck-Condon 1B state does not result in the efficient cycloreversion reaction. This specific behavior of diarylethene derivatives can be explained by the symmetry of the wave function and molecular geometry in the intermediate state. In order to elucidate the generality of these factors in other 6 $\pi$ -electron systems, we have investigated the two-photon cycloreversion reactions of dithiazolylarylene and fulgide derivatives with rigid and asymmetrical structure.

**【序】**ジアリールエテン誘導体は、閉環体（着色体）と開環体（無色体）の間で、光誘起環開閉反応を示すフォトクロミック化合物である。我々は、① 閉環体が可視光の逐次2光子吸収によって高い励起状態を生成した場合、非常に高効率な開環反応を行うこと、一方、② 同程度の紫外光の1光子励起では、このような反応の促進が起こらないことを見出し、そのダイナミクスやメカニズムの研究を行ってきた[1]。フェムト秒2パルスによる逐次2光子励起による測定の結果、可視1光子励起で生成する1B状態をさらに励起した場合には開環反応は促進されないが、数100fsの時定数で1Bから生成する2A状態を励起した場合には、高位電子励起状態から高効率な開環反応が進行することがわかった。これはA状態から光学許容吸収で生成するB状態は、開環反応に関与するC-C結合の間に波動関数の節を持つが、Bから吸収で生成するA状態は節を持たないことに起因するためと考えられる[2,3]。また閉環体励起状態は2Aに遷移後、3ps程度の時定数で構造緩和を行うが、緩和後の2A状態を励起した場合には、高位電子励起状態から開環反応がより効率的に進行することも明らかになった[2,3]。これは、高位電子励起状態はその寿命が短く(300fs程度)、大きな分子の構造変化の前に失活するので、2光子目の吸収のFranck-Condon核配置が、開環反応に大きく影響を与えることを示すと考えられる。また高位励起状態がBの場合、基底状態からの光学遷移が可能となると考えられるが、②の結果が観測されたのは、垂

直遷移では到達できない分子の構造を含めた電子状態が開環反応に重要な役割を果たすことを示すと考えられる。今回は、高位電子状態の開環反応に対する軌道の対称性と分子の構造の役割の一般性を確認するために、 $6\pi$  電子系ではあるが対称性が低いフルギド誘導体 (Fig. 1a, **F**)と剛直な構造をもつ誘導体 (Fig. 1b, **DTA**)を対象に、その2光子開環反応をフェムト秒2段階励起により測定した。

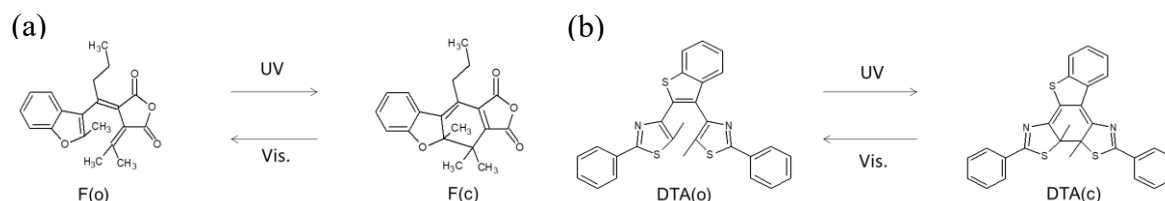


Figure 1. Photochromic reactions of (a) **F** and (b) **DTA**.

**【実験】** 1 番目の可視フェムト秒パルスで閉環体を励起し、生成した  $S_1$  状態に対して遅延時間  $\Delta t$  の後に2番目の励起パルスを照射した。開環反応が終了した 400 ps で閉環体の減少量を過渡吸光度変化として検出し開環反応量を決定した。

**【結果・考察】** Fig. 2 に、**DTA(c)** の2段階励起による開環反応量を2パルスの照射時間差 ( $\Delta t$ ) の関数として図示した。 $\Delta\Delta\text{Abs}$  は1光子反応の寄与を差し引いた閉環体吸収の減少量で、負の値は2番目の励起光による開環反応の増大を示す。図中の  $-\Delta\Delta\text{Abs}$  は 1B 状態から 2A 状態への内部転換によって 1 ps 以内に増加し、その後、励起状態寿命に対応する 25 ps の時定数で反応量が減少した。この結果は 1B 状態ではなく 2A 状態の励起によって高効率な開環反応が進行することを示す。しかし、**DTA(c)** の場合には他の誘導体において観測された数 ps 程度の構造緩和による反応の増加の過程は観測されなかった。この結果は、**DTA(c)** が剛直な構造を持ち大きな構造変化を進行しにくいと考えられる。2A 状態の励起で生成する高位励起状態の反応収率は 10-20% と 1 光子開環反応収率 (0.8%) よりも大きな値ではあるが、1 光子開環反応収率が同程度のジアリールエテン誘導体の高位励起状態の反応収率 (50-90%) と比べて低い。この結果も構造緩和が高位励起状態の反応性に影響を与えていることを示すと考えられる。一方、フルギド誘導体では、1B と 2A の励起後の反応性の違いに加え、ジアリールエテン誘導体と同様に数 ps の開環反応量の増加が確認されたが、1 光子反応量と 2 光子反応量の比は対称性の良いジアリールエテンよりは小さな値となった。

以上のように、 $6\pi$  電子系の高位励起状態の反応性は、基本的には波動関数の対称性に基づく選択律が支配すること、またこれに加えて、数 ps の時間スケールで生成する 2A 状態の構造緩和も高位励起状態の開環反応に重要な役割を果たすことを支持する結果が得られた。講演では、励起波長の効果、他のジアリールエテンやフルギド誘導体の結果を含めて総合的に議論を行う。

#### 【参考文献】

- [1] H. Miyasaka, S. Ito, Y. Ishibashi, "Photon-Working Switches", ed. by Y. Yokoyama, K. Nakatani, pp. 225–235, Springer, Berlin, (2017).
- [2] H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159 (2017).
- [3] T. Nagasaka, H. Sotome, Y. Yoshida, Y. Yokoyama, H. Miyasaka, submitted, 2018.

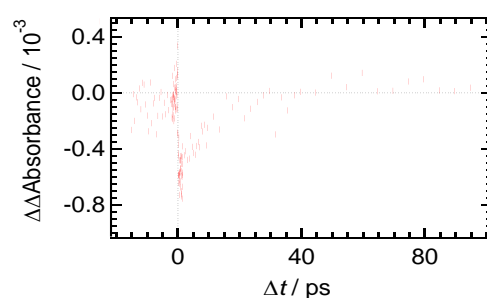


Figure 2. Two-photon cycloreversion reaction amount of **DTA(c)** induced by the stepwise two-photon excitation vs. the time interval between the two pump pulses,  $\Delta t$ . Wavelengths of the pump 1 and pump 2 were 600 and 730 nm, respectively.

## 二酸化炭素還元ルテニウム錯体触媒の 配位子設計のための理論研究

阪大院基礎工

○寺本玲奈, 富永萌, 青木笙悟, 江良伊織, 多田隼人, 北河康隆, 中野雅由

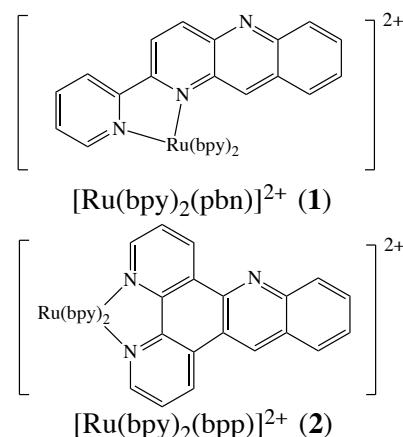
### Theoretical study for ligand design of the CO<sub>2</sub> reduction Ru complex catalysts.

○Rena Teramoto, Moe Tominaga, Shogo Aoki, Iori Era, Hayato Tada,  
Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

*Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Japan*

**【Abstract】** New catalysts that reduce carbon dioxide have been investigated with great interest to find new energy sources. Recently, it was reported that two-electron reductant of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$  changes carbon dioxide into formic acid anion. It was also reported that two-electron reductant of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$  changes oxygen into hydrogen peroxide. In addition, these two-electron reductant complexes were found to return to the original  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$  or  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ . In this study, in order to clarify the reaction mechanism of these catalytic cycles, we investigate the electronic structures of these complexes and their two-electron reductants by density functional theory (DFT) calculations. The results indicated that the LUMO of complex **2** is unstable compared to complex **1** because **2** involves more “nodes” in its LUMO than that of **1**. In addition, we also found some differences in the relative energies and spatial distributions of frontier orbitals between complexes **1** and **2**, which contribute to the differences in their reactivities. On the basis of these results, we present a ligand design-guideline to realize an efficient catalyst.

**【序】** 現在、CO<sub>2</sub>を還元し新たなエネルギー源を作り出すための触媒設計が盛んに行われている。生体内の温和な環境で再生過程を持つ酸化還元試薬としてNAD<sup>+</sup>/NADHがある。近年これをモデルとした二酸化炭素還元触媒として、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pbn})]^{2+}$ (**1**)が作られた。<sup>[1]</sup>この錯体触媒に犠牲試薬トリエタノールアミン存在下で可視光を照射すると二電子還元され、それに安息香酸イオンを加えると、CO<sub>2</sub>がギ酸アニオンへ二電子還元される触媒サイクルが報告された。<sup>[1],[2]</sup>一方、類似錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ (**2**)は同様の経路で二酸化炭素を還元しないことがわかった。また、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpp})]^{2+}$ (**2**)による、可視光照射で酸素を過酸化水素へ還元する触媒サイクルについても報告されている。<sup>[3]</sup>これらの錯体の反応性の違いについて知るため、それらの反応機構の詳しい過程を明らかにすることを目標に、それぞれの錯体とその二電子還元体の電子状態を、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、二つの錯体の特徴について調べた。さらに、それらの結果より、より効率的な触媒開発のための配位子設計指針を提案した。

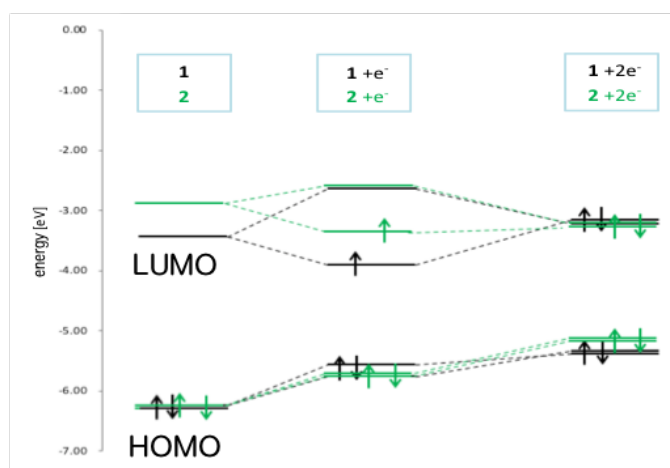


**Fig. 1.** Target complex.

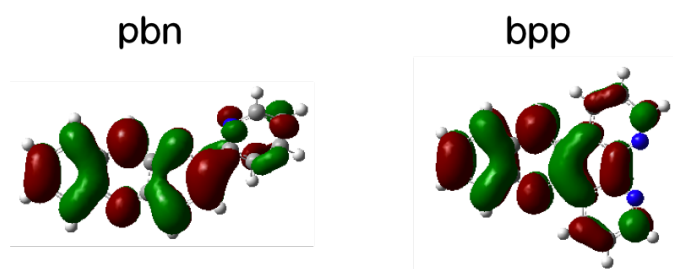
それぞれを目標に、それぞれの錯体とその二電子還元体の電子状態を、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、二つの錯体の特徴について調べた。さらに、それらの結果より、より効率的な触媒開発のための配位子設計指針を提案した。

**【方法】** 錯体 **1**、**2** の構造を Fig. 1 に示した。まず、錯体 **1**、**2** とそれらの二電子還元体について溶媒条件下での構造最適化を実行し、電子状態を明らかにした。さらに TD-DFT により励起状態を求め、実験的に得られた吸収スペクトルの帰属を行った。また、HOMO や LUMO の軌道エネルギーを変化させるために、官能基を付加した構造についても電子状態を調べた。全ての計算で、Gaussian09 により汎関数として B3LYP、基底関数として Ru には LANL08(f)、その他の原子には 6-31G\* を用いた。溶媒は実験条件のアセトニトリルを仮定し、IEFPCM 法により考慮した。

**【結果・考察】** まず中性錯体 **1**、**2** の基底状態の分子構造を求めた。その後 TD-DFT 計算により計算した錯体 **1**、**2** の吸収スペクトルは、それぞれの実験結果とよく一致した。次いで、それぞれの 1 電子並びに 2 電子還元体（錯体  $1+e^-$ 、 $1+2e^-$ 、 $2+e^-$ 、 $2+2e^-$ ）の電子状態を求め、得られたフロンティア軌道のエネルギー準位を Fig. 2 に示した。まず中性錯体 **1**、**2** を比べると、錯体 **2** の LUMO は錯体 **1** に比べてエネルギーが不安定であった。つまり、錯体 **1** に比べて錯体 **2** の方が還元体のエネルギーが不安定で、より高いエネルギー貯蔵が可能であると示唆された。LUMO は主に配位子に分布する軌道であることからこれを配位子に着目して考える。まず、pbn 配位子に比べて bpp 配位子は、LUMO の節の数が多いために、軌道エネルギーが不安定となる (Fig. 3)。また、錯体 **1** では、中性錯体の LUMO よりも、そこに 2 電子入った還元体  $1+2e^-$  の HOMO の方がよりエネルギーが高い。他方、錯体 **2** では、中性錯体の LUMO より還元体  $2+2e^-$  の HOMO の方がよりエネルギーが低い。このことから、両錯体における、錯体の酸化還元挙動の違いが示された。このような錯体 **1** と **2** の特徴的なフロンティア軌道の違いが、それぞれの反応性の違いに寄与している可能性がある。また、それぞれの錯体の配位子の軌道から、特定の箇所に電子供与基を付加し、反応性を高めることができる可能性を見出した。



**Fig.2.** Orbital energies of complexes **1** and **2** and their reduction states



**Fig.3.** LUMO of ligands

### 【参考文献】

- [1] T. Fukushima et al., *Dalton Trans.*, **39**, 11526-11534. (2010).
- [2] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9792-9795. (2012)
- [3] K. Kobayashi et al., *Inorg. Chem.*, **55** (5), 2076-2084. (2016)

## イオン液体中でのニトロアニリン類の励起状態緩和過程に対するアルキル鎖長効果

<sup>1</sup>同志社大院理工, <sup>2</sup>同志社大理工  
○木村佳文<sup>1,2</sup>, 福井哲平<sup>2</sup>, 岡副眞也<sup>1</sup>, 遠藤太佳嗣<sup>2</sup>

### Effect of the Alkyl-Chain Length on the Relaxation Process from the Electronic Excited State of Nitroaniline Related Compounds in Ionic Liquids

○Yoshifumi Kimura<sup>1</sup>, Teppei Fukui<sup>2</sup>, Shinya Okazoe<sup>1</sup>, Takatsugu Endo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

<sup>2</sup> Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

**【 Abstract 】** Photo-excitation dynamics of p-nitroaniline (pNA) and *N,N*-dimethyl-p-nitroaniline (DMpNA) have been studied in imidazolium-cation based and phosphonium-cation based ionic liquids by transient absorption spectroscopy. Both the internal conversion rate from the excited state and the vibrational energy relaxation rate of pNA became slower with increasing the #C, where #C is the number of carbon in the alkyl-chain of cations. On the other hand, both rates of DMpNA showed little dependence with an increase in #C more than 15, while they became slower with increasing the alkyl-chain length up to #C = 15.

**【序】** 典型的な push-pull 型の分子である p-ニトロアニリン(pNA)および *N,N*-ジメチル-p-ニトロアニリン(DMpNA)(Fig.1)は光励起によって電荷分離した励起状態が生成したのち、高速の内部転換過程（逆電子移動反応）を経て、基底状態に戻る。また逆電子移動反応直後は、基底状態において振動励起された状態が形成され、その振動緩和過程が観測される。我々はイオン液体中でこれらの過程がどのように変化するかに興味をもち、これまでにイミダゾリウム系のイオン液体中での励起状態緩和過程を測定した。その結果、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖を伸ばしていくと、逆電子移動反応速度も振動緩和速度も遅くなることを明らかにしてきた[1]。本研究ではホスホニウム系のイオン液体をもちいて、アルキル鎖長を変化させたとき

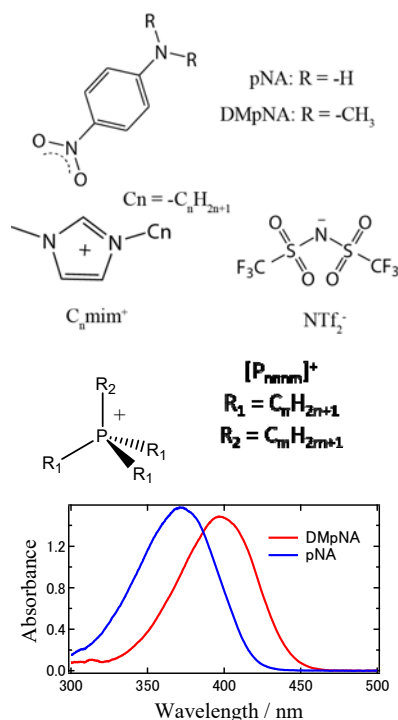


Fig. 1. Molecular structures of species used in this study together with the absorption spectra of pNA and DMpNA in [P<sub>8888</sub>][NTf<sub>2</sub>].

の変化を測定し、イオン液体のもつ不均一構造との関連を検討した。

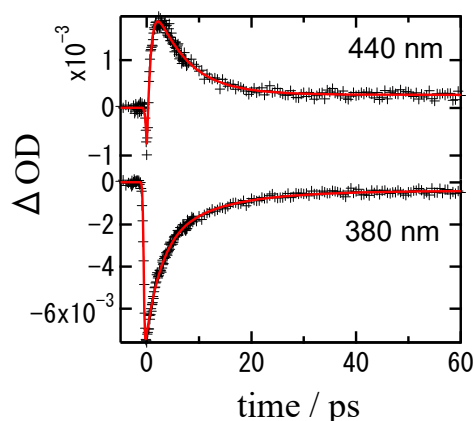
**【方法 (実験・理論)】** 超高速過渡吸収測定は既報の手法にしたがっておこなった[1]。励起波長を 400 nm とし、バンドパスフィルターを用いて各波長での過渡吸収信号の時間変化を測定した。イオン液体のカチオンには  $[P_{2228}]^+$ ,  $[P_{4448}]^+$ ,  $[P_{8881}]^+$ ,  $[P_{8888}]^+$ ,  $[P_{88816}]^+$ ,  $[P_{44416}]^+$  をもちい、アニオンは  $[NTf_2]^-$  に統一した。イオン液体はすべて研究室で合成したものをを用いた。

**【結果・考察】** Fig. 2 に pNA の典型的な過渡吸収信号の例を示す。pNA の吸収スペクトルのピーク付近(385nm)では、励起直後にブリーチ信号が観測され、それが二指数関数で減衰していく様子が観測された。一方で吸収のレッドエッジ付近(440nm)ではブリーチから吸収への信号の変化が観測された。DMpNA でもほぼ同様の信号が得られたが、吸収のピークが pNA に比較して長波長にずれている分、pNA よりおよそ 20 nm 長波長側にずれたところで同じ形状の信号が観測された。

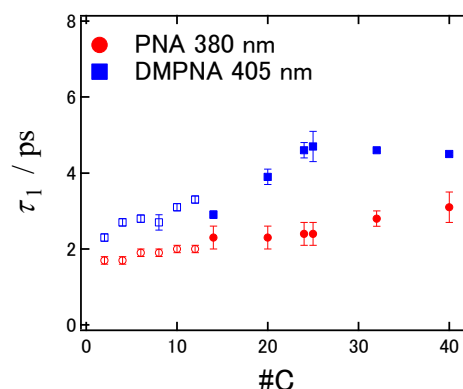
pNA と DMpNA の吸収スペクトルのシフト分を考慮して、お互いの吸収スペクトルのピーク付近でのブリーチ信号の速い回復の時定数を比較したのが Fig.3 であり、これが逆電子移動時間を反映しているものと考えられる。一方で、長波長側の振動緩和の速度を比較したのが Fig. 4 である。pNA ではいずれの場合もアルキル鎖長 (#C) が伸びるにしたがって、時定数が大きくなっていることがわかるが、DMpNA では逆電子移動反応速度の時定数ならびに振動緩和時間が、#C が 15 を超えたあたりからあまり変化していないことがわかる。講演では、これらの詳細について議論する予定である。

**【参考文献】**

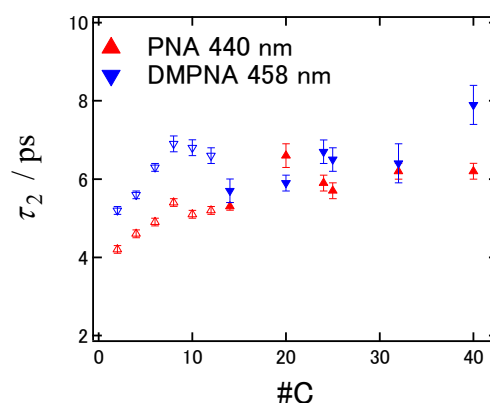
[1] Y. Kimura, et al., PCCP, 19, 22161 (2017).



**Fig. 2.** Typical time profiles of transient absorption of pNA in  $[P_{888}][NTf_2]$ .



**Fig. 3.** #C dependence of the back-electron transfer time constant.



**Fig. 4.** #C dependence of the vibrational energy relaxation time in the ground state