

## IR dip分光法による4-メチルホルムアニリド - 水1 : 1クラスターにおけるイオン化誘起水分子マイグレーションの観測

<sup>1</sup>東工大・化生研、<sup>2</sup>東工大・生命理工

○紙谷大陸<sup>1,2</sup>, 今野裕貴<sup>1,2</sup>, 大塚玲美奈<sup>1,2</sup>, 宮崎充彦<sup>1,2</sup>, 藤井正明<sup>1,2</sup>

### Ionization induced water migration in the 4-methylformanilide–water 1:1 cluster probed by IR dip spectroscopy

○Tairiku Kamiya<sup>1,2</sup>, Konno Yuki<sup>1,2</sup>, Remina Otuka<sup>1,2</sup>, Mitsuhiro Miyazaki<sup>1,2</sup>, and Masaaki Fujii<sup>1,2</sup>

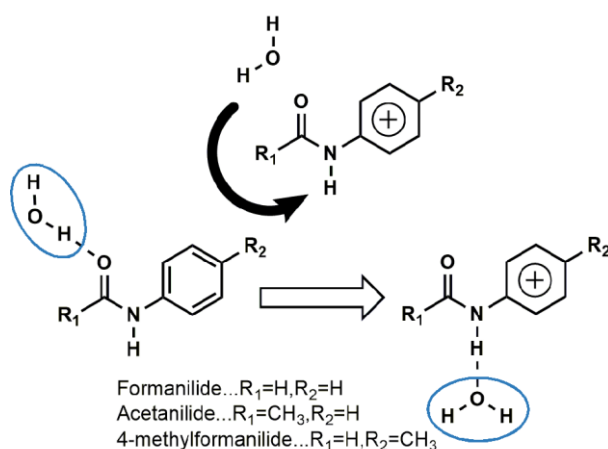
<sup>1</sup>Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

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

**【Abstract】** Hydrated clusters of acetanilide (AA) and formanilide (FA) have been studied as a model of hydration dynamics around peptide linkage. Hydration occurs on either the NH or the CO site of the amide bond to provide the AA/FA–W(NH) or AA/FA–W(CO) structure. Ionization of the AA/FA–W(CO) structure induces a water migration to the NH site. Time-resolved IR spectroscopy revealed that the reaction time in AA–W(CO) is two times shorter than that of the FA–W(CO) even though the methyl group of AA plays as a barrier in the reaction path. Ab initio MD simulations have suggested that rate of the intracluster vibrational energy redistribution (IVR) controls the reaction rate. In this study, water migration in 4-methylformanilide (4MFA), where the methyl group in AA is shifted to the *para*-position to remove the barrier with keeping the vibrational density of states, was investigated to elucidate the effects of IVR.

**【序】** 光照射によって引き起こされる化学反応においては、反応の進行と基質分子近傍の溶媒分子の再配向が並行して起こり終状態に至る。再配向反応は反応の進行、終状態の安定化に大きな影響を与えるため、その理解は非常に重要である。再配向を分子レベルで理解するためには、個々の溶媒分子の振る舞いを明らかにする事が要求される。

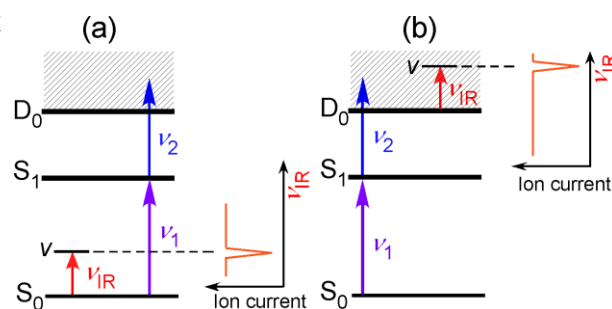
アセトアニリド (AA) とホルムアニリド (FA) は分子内にアミド結合を有する芳香族分子であり、これらの水和クラスターは、ペプチド結合の水和モデルとして研究されてきた。これらの水和クラスターのうち CO 基に水分子が水素結合した AA/FA–W(CO) を光イオン化すると、水分子が NH 基へと移動する反応を起こす (図 1) [1,2]。この反応では、AA はメチル基が水分子の移動経路を障害するにも関わらず、反応時間は AA が ~5 ps、FA が ~10 ps と AA の反応が 2 倍速く完了する事が見出された[3]。この差が生じる要因はメチル基が分子内振動エネルギー



**Fig. 1** Scheme of the ionization induced water migration in substituted anilides.

再分配 (IVR) の速度を上昇させるためであると *ab initio* MD 計算から予想されている[3]。そこで本研究では、水移動経路を阻害することなくメチル基の IVR への効果をより明確にするために、AA のメチル基を芳香環のパラ位に移した 4-メチルホルムアニリド (4MFA) に注目した。本発表では、各状態における水和構造、およびイオン化誘起水移動反応の有無について、4MFA-W の異性体を選別した赤外分光を中性、イオン状態で測定して検討した。

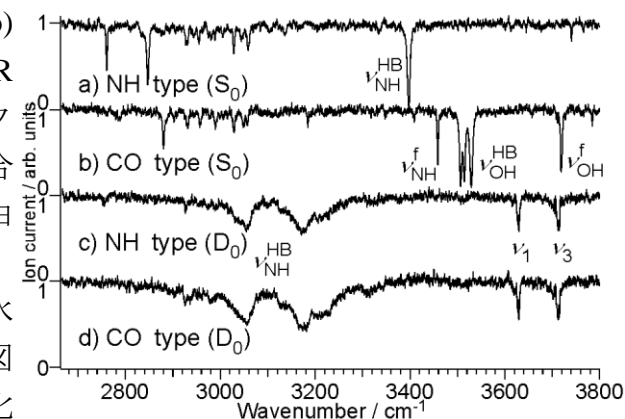
**【実験方法】** 本研究で用いた IR dip 分光法のスキームを図 2 に示す。超音速ジェット法により生成した 4MFA-W クラスタ



**Fig. 2** Excitation scheme of IR dip spectroscopy for (a)  $S_0$  state and (b)  $D_0$  state.

として検出することができる。 $v_{IR}$  の入射タイミングを  $v_1$ 、 $v_2$  の前後で調整し、 $S_0$ 、 $S_1$ 、および  $D_0$  状態の赤外スペクトルを測定した。

**【結果・考察】** 図 3 a) に 4MFA-W(NH)、3 b) に 4MFA-W(CO) クラスタの  $S_0$  状態の IR dip スペクトルを示す。 $S_0$  状態の CO 型クラスタでは  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近に水素結合 OH 伸縮振動 ( $\nu_{OH}^{HB}$ ) と  $3460\text{ cm}^{-1}$  に自由 NH 伸縮振動 ( $\nu_{NH}^f$ ) が見られ (図 3 b))、NH 型クラスタでは  $3400\text{ cm}^{-1}$  付近に水素結合 NH 伸縮振動 ( $\nu_{NH}^{HB}$ ) が見られ (図 3 a))、構造帰属が確定した。共鳴イオン化により c) NH 型または d) CO 型を選択的に



**Fig. 3** IR spectra of 4MFA-W(NH) and 4MFA-W(CO) in the  $S_0$  and  $D_0$  states.

イオン化して得られた  $D_0$  状態の赤外スペクトルは、どちらの異性体についてもほぼ同様のスペクトルが得られ、イオン化による水分子移動反応が示唆される。 $3000\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  のブロードな水素結合 NH 伸縮振動 ( $\nu_{NH}^{HB}$ ) と  $3600\sim 3720\text{ cm}^{-1}$  の 2 本の自由 OH 伸縮振動 ( $\nu_1, \nu_3$ ) が見られることから、イオン化後の構造は NH 型クラスタの構造であることが分かる。従って、AA や FA と同様に、4MFA-W もイオン化によって CO 基から NH 基へと水移動反応が起きることが明らかになった。講演では、励起状態での IR dip スペクトル、また量子化学計算との比較についても議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] K. Sakota, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 626.
- [2] K. Tanabe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 6604.
- [3] M. Wohlgenuth et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 22564.

3P002

## Benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> クラスターのレーザー分光研究

東北大院理

○ 王丹丹, 藤井朱鳥

### Laser Spectroscopic Investigation of Benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> Clusters

○ Dandan Wang, Asuka Fujii

*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** Electronic and infrared spectroscopy of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> in the gas phase was performed. Tentative assignments of the electronic spectra were obtained by the combination of infrared-ultraviolet double resonance spectroscopy and MP2/6-311++G(d,p) level calculations. We found that the  $6^1_0$  band of the S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> electronic transition of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub> shows a blue-shift relative to that of the benzene monomer. This suggests that the electrostatic term is dominant for benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub>. On the other hand, the band of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> is red-shifted, suggesting increase of contribution of dispersion to the intermolecular interaction.

#### 【Introduction】

Noncovalent interactions involving aromatic side chains of amino acids are one of the most significant decisive factors in the dynamics of protein folding. One of such interactions is the SH···π interaction. It has been confirmed by the database searches (Brookhaven Protein Data<sup>[1]</sup> and Cambridge Crystallographic Database<sup>[2]</sup>) that the SH···π contact exists more frequently than expected from the random association of amino acids. However, understanding of the property of the SH···π interaction has been still limited because of the shortage of experimental characterization and difficulty in theoretical computations. Thus, in this study, we focus on benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> clusters in the gas phase as the simplest prototype of the SH···π interaction. We perform electronic and infrared (IR) spectroscopy of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> and discuss stable structures of the cluster and the property of the interaction between benzene and H<sub>2</sub>S.

#### 【Methods】

Benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> clusters were produced by a supersonic jet expansion. Mass-selected multiphoton ionization spectra of the S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> transition and infrared-ultraviolet double resonance (IR-UV) spectra of the clusters were measured. Stable cluster structures were searched at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory, and their IR spectra were calculated under the harmonic approximation.

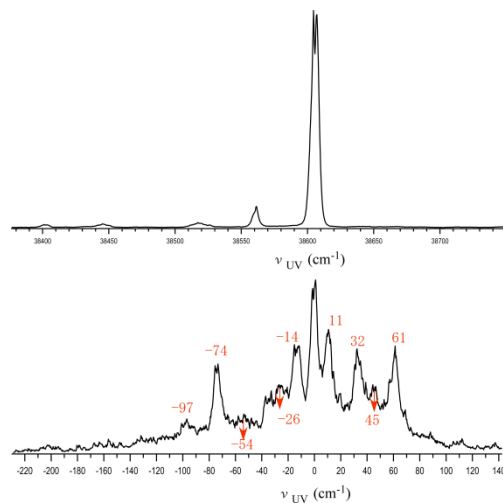
#### 【Discussion】

**Fig.1** shows the electronic spectra of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> around the S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 6<sup>1</sup><sub>0</sub> band measured by monitoring (upper) benzene<sup>+</sup> and (lower) [benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> channels. In the spectrum by monitoring [benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>, the 6<sup>1</sup><sub>0</sub> band of the benzene monomer is seen because of the collision after ionization of benzene. Around the monomer band, six dominant bands due to clusters are seen at +61, +32, +11 cm<sup>-1</sup> in the blue side and -14, -74, -97 cm<sup>-1</sup> in the red side. The electronic spectrum by monitoring [benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> channel is totally broadened but its absorption is mainly weighted in the red side of the monomer band.

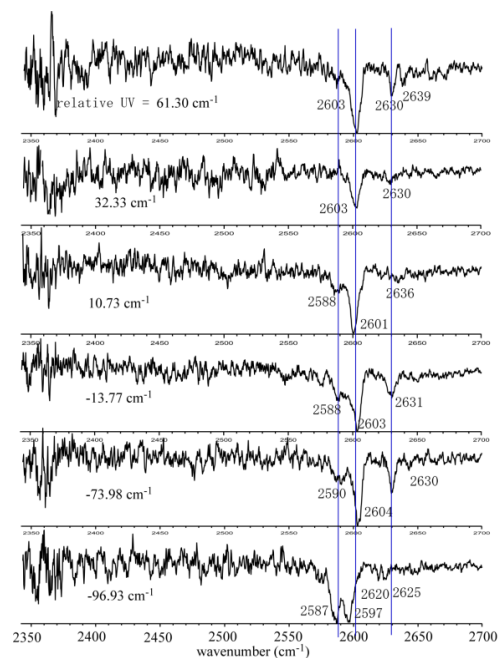
To figure out the assignments of the electronic spectra, we employed IR-UV spectroscopy in the SH stretch region. The IR-UV spectra in the SH stretch region are shown in **Fig.2**. There are three major features marked by blue lines in the spectra. The bands around 2603 and 2630 cm<sup>-1</sup> are assigned to the sym. stretch (or SH•••π bonded SH) and asym. stretch of H<sub>2</sub>S, respectively. That around 2587 cm<sup>-1</sup> is the stretch of H-bonded SH in benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>. These assignments are verified by the theoretical calculations at the MP2/6-311++G(d,p) level. We tentatively assign the +32 cm<sup>-1</sup> band to the 6<sup>1</sup><sub>0</sub> band of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub>, and -74 cm<sup>-1</sup> to benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> (the -97 cm<sup>-1</sup> band would be due to a higher cluster). It is very interesting that the band shift direction changes with the cluster size. A similar blue shift is seen in benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, and a red-shift occurs in benzene-Ar. While the electrostatic interaction plays an important role in the former case, dispersion is dominant in the latter. The observed shift behavior suggests that the electrostatic term is dominant for benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub> while the contribution of dispersion is largely enhanced in benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.

### 【References】

- [1] Bernstein, F. C. et al. *J. Mol. Biol.* **112**, 535(1977).  
 [2] Allen, F. H. *Acta Crystallogr. B* **58**, 380(2002).



**Fig. 1** S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> electronic spectra of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> measured by monitoring the benzene<sup>+</sup> channel (upper) and [benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>1</sub>]<sup>+</sup> channel (lower). The abscissa in the lower panel is the relative frequency to the monomer band.



**Fig. 2** IR-UV spectra of benzene-(H<sub>2</sub>S)<sub>n</sub> in the SH stretch region.

3P003

## シラン化合物を含む二水素結合クラスターの共同効果の研究

<sup>1</sup>静大院総合, <sup>2</sup>静大理, <sup>3</sup>北里大理  
○小川瞭<sup>1</sup>, 松本剛昭<sup>2</sup>, 石川春樹<sup>3</sup>

### Study on cooperative effect of dihydrogen bonded clusters with silane compounds

○Ryo Ogawa<sup>1,\*</sup>, Yoshiteru Matsumoto<sup>2</sup>, Haruki Ishikawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan*

<sup>2</sup>*Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan*

<sup>3</sup>*Faculty of Science, Kitasato University, Sagamihara, Japan*

**【Abstract】** For the last decade, the dihydrogen bond (dHB) has attracted an attention as one of unique intermolecular interactions. To obtain precise information about dHB, IR spectroscopy has been applied to jet-cooled molecular clusters formed by dHB. In this study, our goal is to observe only dHB in a jet-cooled cluster, without dispersion interactions. Thus, we use acetylene and methanol, which have no bulky substituent, as a H-bond donor, and observe the CH stretching vibrations and OH stretching vibration of dihydrogen-bonded clusters, respectively. The dHB structures and interaction energies are analyzed by DFT calculation. We obtained stable structures of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES 1-1 and 2-1 clusters by DFT calculation. Calculated CH frequencies are 3273 and 3260 cm<sup>-1</sup> for 1-1 and 1-2 clusters, which reproduce the observed frequencies very well.

**【序】** 近年、新しい水素結合の一つとして二水素結合が注目されている。Al や Si のような電気的に陽性な原子と結合している H 原子は部分的負電荷を帯びる。このような水素原子は水素結合の受容体となり得るので、OH 基や NH 基と水素結合を形成することができる。この特異的な水素結合は二水素結合と呼ばれ、水素同士の間で結合ができることから水素発生反応の中間体の構造として考えられ興味もたれる [1]。二水素結合を有するクラスターの例として、石川らはフェノール-トリエチルシランクラスターを報告した [2]。彼らは赤外-紫外二重共鳴分光法を用いることで、異性体を選別して O-H...H-Si の二水素結合の観測に成功したが、芳香環とトリエチルシランのアルキル基との間の分散相互作用がクラスター構造に大きな影響を与え、純粋な二水素結合を理解することの妨げになるという課題も見出した。一方我々は、フェノールの代わりにアセチレンやメタノールなどの小さい分子を用いれば、分散相互作用を減少させて二水素結合に焦点を当てて研究できると考えた。そこで本研究では、水素結合の受容体にトリエチルシラン (TES) 及び *t*-ブチルジメチルシランを、アクセプターにはアセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) およびメタノールを用いて、二水素結合を形成するクラスターの構造を明らかにするため、赤外吸収スペクトルの測定と密度汎関数法による理論計算を行った。

**【方法 (実験・理論)】** 二水素結合クラスターは超音速ジェット法により生成した。クラスターの赤外吸収スペクトルはキャビティリングダウン分光法を用いて行い、アセチレンの CH 伸縮振動またはメタノールの OH 伸縮振動領域を測定した。クラスターの安定構造と CH 伸縮振動数の密度汎関数計算及び NBO 解析は Gaussian09 を用いて行った。汎関数及び基底関数は M06-2X/6-311++(d, p)を用いた。

**【結果・考察】** C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES クラスターの赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。3270 cm<sup>-1</sup> と 3255 cm<sup>-1</sup> に、幅の広いバンドが観測された。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の濃度増加に伴う 3255 cm<sup>-1</sup> のバンド強度の増大が 3270 cm<sup>-1</sup> のバンドに比べ顕著であること、そして理論計算で得られた振動数が実測を再現したことから、3270 cm<sup>-1</sup> と 3255 cm<sup>-1</sup> のバンドをそれぞれ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES と (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-TES の CH 伸縮振動と帰属した。

Fig.2(A)に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES の最適化構造を示す。これを見ると、二水素結合 Si-H...H-C は直線上ではなく折れ曲がった構造が安定であることがわかる。このことは、アセチレンの π 電子と TES のエチル基との間に分散相互作用または弱い CH-π 水素結合が存在していることを示している。

二水素結合を定量的に考察するために、NBO 解析による電子移動相互作用のエネルギーを得た。結合性の σSiH と反結合性の σCH\*との相互作用を表す二次の摂動エネルギー E<sup>(2)</sup>の値は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES で 0.88 kcal/mol

であるのに対し、(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-TES では 0.68 kcal/mol と小さくなることがわかった。この結果は、Fig.2(B)に見られるような C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 同士で形成される π 水素結合が、二水素結合へ負の共同効果を及ぼしていることを示している。同様の計算をメタノール-TES クラスターについて行くと、2-1 クラスターにおいてメタノール間 O-H...O の水素結合が Si-H...H-O の二水素結合に正の共同効果を及ぼし、1-1 クラスターの二水素結合よりも強くなっており、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の場合とは対照的であることがわかった。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES での負の共同効果の要因は現在検討中である。本講演では t-ブチルジメチルシラン及びメタノールを用いた実験結果についても報告する予定である。

**【参考文献】**

[1] Hu et al., J. Phys. Chem A, 108, 1448-1459 (2004).  
 [2] Ishikawa, et al., J. Phys. Chem. A, 119, 601-609 (2015).

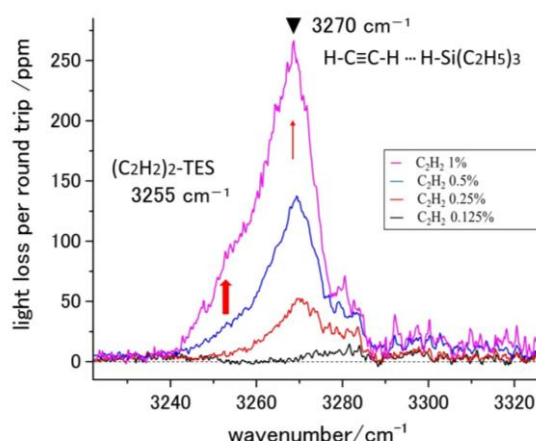


Fig.1. Infrared spectra of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES changed C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

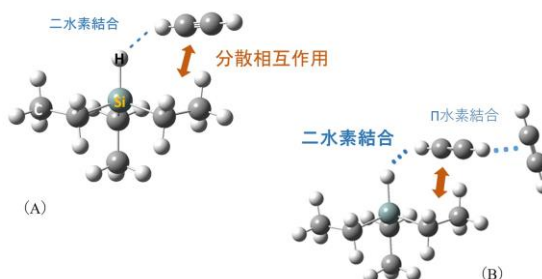


Fig.2. (A)The structure of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES 1-1 cluster  
 (B) The structure of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-TES 2-1 cluster

## 冷却イオントラップに捕捉した極低温イオンのための IR-IRイオンディップ分光法の開発

<sup>1</sup>東工大・化生研, <sup>2</sup>東工大院・生命理工, <sup>3</sup>東理大  
○笠井賢一<sup>1,2</sup>, 石内俊一<sup>1,2</sup>, 築山光一<sup>3</sup>, 藤井正明<sup>1,2</sup>

### Development of IR-IR ion dip spectroscopy for ultra-cold ions in a cryogenic ion trap

○Ken-ichi Kasai<sup>1,2</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1,2</sup>, Koichi Tsukiyama<sup>3</sup>, Masaaki Fujii<sup>1,2</sup>

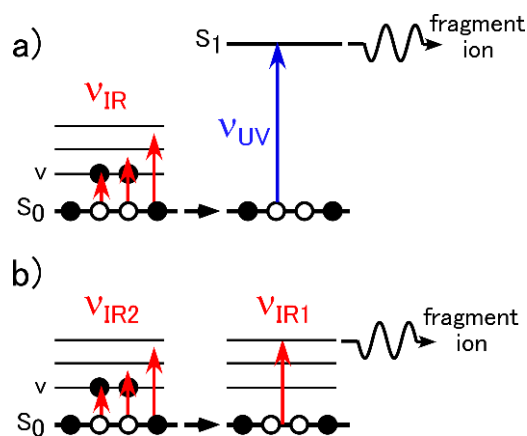
<sup>1</sup>Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

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

<sup>3</sup>Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** Electrospray (ESI)/ cryogenic ion trap technique enables high-resolution spectroscopy on large biomolecular ions. In addition, conformer-selected spectroscopies are available by using double resonance laser spectroscopic techniques. In this work, we developed a new double resonance technique, IR-IR ion dip spectroscopy, which can measure conformer-selected IR spectra of ions in ESI cold ion trap. To demonstrate this technique, we applied it to Ar-tagged protonated tryptophan and confirmed the coexistence of two isomers.

**【序】** エレクトロスプレー法(ESI)により、従来の気相分光では扱えなかった大きな生体分子イオンを非破壊的に気相中に導入することができるようになった[1]。これに冷却イオントラップを組み合わせることで、構造の揺らぎを凍結させ、高分解能なスペクトル測定が可能である。複数の異性体が共存する場合、2台の波長可変レーザーを用いる二重共鳴分光法により、異性体ごとのスペクトルを分離して測定できる。従来、この二重共鳴分光法として、赤外光と紫外光を用いる IR-UV 二重共鳴分光法が用いられてきた (Fig. 1a) [2]。この方法では、紫外レーザー $\nu_{UV}$ の波長を特定の異性体の電子遷移エネルギーに固定し、電子励起に伴う前期解離で生成したフラグメントイオンを検出する。このとき検出されるフラグメント量は特定の異性体の基底状態の分子数に比例する。ここに波長可変赤外レーザー $\nu_{IR}$ を照射し波長掃引をする。赤外光が特定の異性体を振動励起すると基底状態の分子数が減少するためフラグメントイオン量も減少し、結果として赤外吸収をフラグメントイオン量の減少として観測できる。しかし、この方法は、1) 紫外吸収をもち、2) それに伴う光解離を観測することができ、かつ3) 異性体を個別に励起できるシャープな紫外スペクトルを示す分子にしか適用できない。生体分子の様な柔らかく大きな分子では、これらの条件を全て満たすことは稀である。そこで本研



**Fig.1** Conformer-selected IR spectroscopy

a) IR-UV and b) IR-IR ion dip spectroscopies

究では、異性体選別に電子遷移ではなく振動遷移を用いる IR-IR イオンディップ (IR-IR ion dip) 分光法を開発することを目的とした。この方法では、上述の紫外光の代わりに赤外光を用いて、振動前期解離によって生じるフラグメントイオンを検出する (Fig. 1b)。方法論の検証のために、プロトン付加トリプトファン ( $\text{TrpH}^+$ ) を測定対象とした。 $\text{TrpH}^+$  はブロードな電子スペクトルを与えるため[3]、従来の IR-UV 二重共鳴分光法では異性体選別した赤外スペクトルを測定することが困難である。

**【実験方法】** Fig. 2 に実験装置を示す。ESI 法で  $\text{TrpH}^+$  を生成し真空中に導入した。 $\text{TrpH}^+$  は  $3 \mu\text{m}$  程度の赤外光 1 光子では解離しないので、結合エネルギーの小さい Ar 原子 (タグあるいはメッセンジャーと呼ばれる) を付着させ、Ar 原子の振動前期解離を観測することで赤外吸収を検出することとした。

そのために、 $\text{TrpH}^+$  をまず 40 K に保たれたクラスター生成トラップ (8 極子線形イオントラップ) に捕捉し、Ar/He ガスを導入することで Ar クラスター ( $\text{TrpH}^+\cdot\text{Ar}$ ) を生成した。これを冷却イオントラップ (3D-四重極イオントラップ) に捕捉して 10K 程度に冷却した。ここに異性体選別用の赤外レーザー ( $\nu_{\text{IR1}}$ ) を導入し、振動前期解離で生成した  $\text{TrpH}^+$  を飛行時間型質量分析器で検出した。 $\nu_{\text{IR1}}$  よりも時間的前に分光測定用の波長可変赤外レーザー ( $\nu_{\text{IR2}}$ ) を照射し、波長掃引することによって異性体選別した IR-IR ion dip スペクトルを測定した。ディップスペクトルを測定するためには  $\nu_{\text{IR1}}$  のみが生成する  $\text{TrpH}^+$  をプローブしなければならないが、 $\nu_{\text{IR2}}$  も  $\text{TrpH}^+$  を生成するため、両者を区別する必要がある。 $\nu_{\text{IR2}}$  によって生成した  $\text{TrpH}^+$  はイオントラップに捕捉されたままなので、ここに  $\nu_{\text{IR1}}$  を照射すると、それぞれの生成する  $\text{TrpH}^+$  を区別することができない。そこで、 $\nu_{\text{IR1}}$  を照射する前に、イオントラップ中で周期運動する  $\text{TrpH}^+$  の固有周波数に共鳴した交流パルス (tickle RF[1,4]) をイオントラップ電極に印加し、 $\text{TrpH}^+$  のみをイオントラップから排除した。

**【結果・考察】** Fig. 3a, b に  $\text{TrpH}^+\cdot\text{Ar}$  の IR-IR ion dip スペクトルを示す。比較のため、 $\nu_{\text{IR1}}$  のみを照射・波長掃引して得られた赤外光解離 (IRPD) スペクトルを Fig. 3c に示す。矢印は IR-IR ion dip スペクトル測定に際して  $\nu_{\text{IR1}}$  を固定したバンドである。IRPD スペクトルに観測されたすべてのバンドは 2 つの IR-IR ion dip スペクトルのいずれかに観測されており、 $\text{TrpH}^+\cdot\text{Ar}$  には二つの異性体が共存していることが明らかになった。講演では実験の詳細と、他のタグを用いた結果について報告する。

#### 【参考文献】

- [1] S. Ishiuchi, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **332**, 45(2017).
- [2] H. Wako, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 10777 (2017).
- [3] O. V. Boyarkin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2816, (2006).
- [4] H. Kang, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2760 (2014).

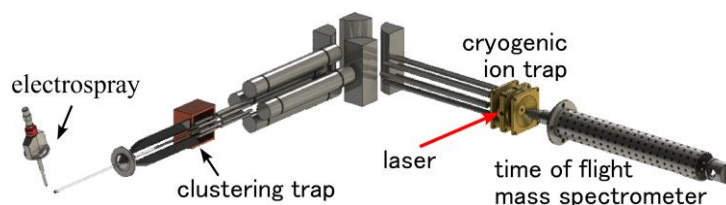


Fig.2 Experimental setup

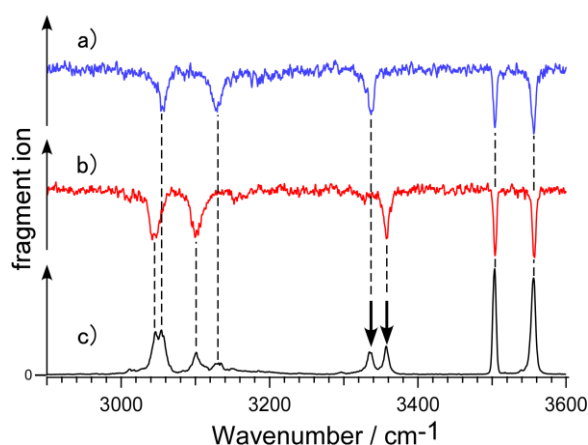


Fig.3 a) and b) IR-IR ion dip spectra and c) IRPD spectrum of  $\text{TrpH}^+\cdot\text{Ar}$



## 硫酸の第3電子励起状態による光解離反応での硫黄同位体効果の解明

<sup>1</sup>上智大院理工

○佐賀 祐哉<sup>1</sup>, Sebastian O. Danielache<sup>1</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup>

### Elucidation of multiple sulfur-isotope effects on photodissociation dynamics of sulfuric acid after excitation to the third excited state( $S_3$ )

○Yuya Saga<sup>1</sup>, Sebastian O. Danielache<sup>1</sup>, Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

**【Abstract】** Photolysis of  $H_2SO_4$  by the third electronic excited state ( $S_3$ ) was theoretically explored with on-the-fly *ab initio* molecular reaction dynamics with Zhu-Nakamura trajectory surface hopping technique; the electronic structures were computed at CASSCF/aug-cc-pVDZ level. The eight different dissociation channels were found in 111 trajectories, three of which are highly relevant to the atmospheric photochemistry -  $SO_2(1^2A_2) + 2OH(^2\Pi)$ ,  $SO_3(1^2A_2) + H(^2S) + OH(^2\Pi)$  and  $H_2SO_2(1^2A_2) + 2O(^1D)$ . These channels contribute to 20.7% of all trajectories and are similar to the previous study at less than 50 trajectories; three-body dissociation and sequential dissociation appeared in these reactions, as well as of  $HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$ . The remaining observed products along with of  $HOSO(1^2A'')$  production are  $HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$ ,  $HSO_3(1^2A'') + OH(^2\Pi)$  and  $H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$ .

**【序】** 硫黄原子の特徴的な性質として、多くの安定同位体( $^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S$ )を持つことや幅広い酸化数 (-2 ~ +6) を持つことがあげられる。その中でも硫黄の安定同位体は、原始の地球大気組成や生命進化を解明する重要な指標とされ、長年研究が行われている。特に現在まで、2001年に J.F. Kasting が提唱した還元大気条件下、すなわち古代大気における大気硫黄循環や大気組成に関する連鎖反応モデル<sup>[1]</sup>が、多くの研究者により支持されている。だが一方で、硫黄含有化合物には、高活性・高腐敗性のものが数多く存在するため、実験で取り扱うことが困難であり、提唱された硫黄含有化合物の光化学反応メカニズムには、未だよく理解されていない点が多く残っている。そこで我々は、硫黄含有化合物の中でも特に実験で取り扱うことが困難な硫酸に着目し、理論計算により光反応の解明を目指している。これまで先行研究により、第1電子励起状態( $S_1$ )から第4電子励起状態( $S_4$ )についてはそれぞれ光解離反応メカニズムが報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では、中でも最も遷移強度が強い第3電子励起状態( $S_3$ )に着目し、その光解離反応における硫黄同位体効果の解明を目的とする。

**Table 1.** Sulfuric acid photolysis channels after excitation to  $S_3$  state

Products	# of trajectories	Formation ratio, %
$HSO_4(1^2A'') + H(^2S)$	36	32.4
$H_2SO_3(1^1A') + O(^1D)$	27	24.4
$HOSO(1^2A'') + O(^3P) + OH(^2\Pi)$	24	21.6
$H_2SO_2(1^1A_2) + 2O(^1D)$	20	18.0
$HSO_3(1^2A'') + OH(^2\Pi)$	2	1.8
$SO_3(1^1A_2) + H(^2S) + OH(^2\Pi)$	1	0.9
$SO_2(1^1A_2) + 2OH(^2\Pi)$	1	0.9
	111	100

### 【理論計算】

計算手法は、非断熱遷移を考慮した非断熱 *ab initio* 分子動力学法を用いた。まず初めに、気相中の硫酸の最安定構造の決定と振動解析を基底状態( $S_0$ )上で行った。その計算結果に基づく Wigner 分布に従い、初期構造と運動量を決定し、その後フランクコンドン原理に従い第 3 電子励起状態( $S_3$ )に光励起したシミュレーションを行った。核の座標と運動量は速度ベルレ法を用い、On-the-fly 法にて直接ポテンシャルエネルギーとその傾きを求めながら時間発展させた。量子化学計算には Molpro2012 プログラムパッケージを用い、計算レベルは完全活性空間自己無撞着場(CAS(14e,10o)SCF)法 / aug-cc-pVDZ を用いた。さらに、非断熱遷移を考慮するため、現在の電子状態のエネルギーが、他の電子状態のエネルギーに近接した場合、Zhu-Nakamura 理論<sup>[3]</sup>に基づく古典軌道ホップ(Trajectory-Surface-Hopping, TSH)法を用いて、確率的に非断熱遷移判定を行った。また、硫黄同位体効果を見積もるために、硫黄安定同位体( $^{32}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ )を用いて比較を行った。

### 【結果・考察】

111 個の古典軌道計算の光解離反応メカニズムをそれぞれ調べた結果、Table 1 に示すように 7 つの解離経路が見出された。その中には、Kasting が提唱した大気硫黄循環モデルで示唆されていた二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を生成する解離経路に加え、重要な解離生成物として三酸化硫黄  $\text{SO}_3$ 、スルホキシル酸  $\text{H}_2\text{SO}_2$  が見いだされた。このとき、硫黄安定同位体( $^{32}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ )を用いて比較を行った結果、Fig. 2, Fig. 3 に示したように、同じ初期構造の古典軌道でも生成物が異なることを確認した。硫黄安定同位体を考慮した場合、硫酸のポテンシャルエネルギー曲面が硫黄原子の重さによって変化し、異なる生成物を与えたのである。

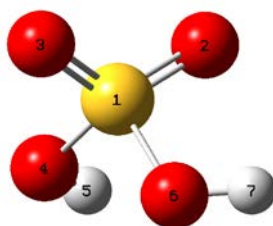


Fig. 1. Equilibrium structure for the ground state of sulfuric acid.

Red, oxygen; white, hydrogen; yellow, sulfur.

The number on atoms are for used for atom identification in interatom distance figures.

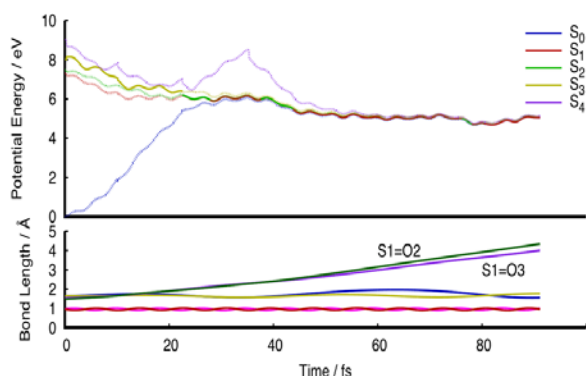


Fig. 3. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of

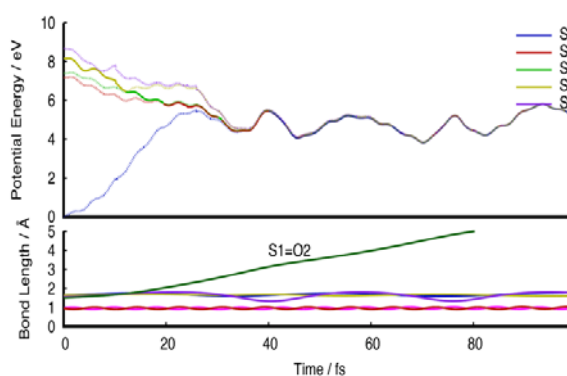
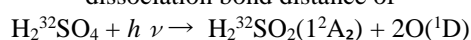
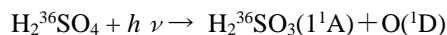


Fig. 4. Photodissociation dynamics trajectories on potential energy surface and dissociation bond distance of



### 【参考文献】

- [1] J. F. Kasting, *Science*, **293**, 819-820, (2001).
- [2] T. Murakami, A. Ohta, S. Nanbu, *J. Chem. Phys.*, **452**, 17-24. (2015).
- [3] C. Zhu, K. Nobusada, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3021-3044. (2001).

3P006

methoxy ethylcinnamateの構造異性体における  
*trans* → *cis*光異性化の研究

広島大院理

○中山晋吾, 木下真之介, 井口佳哉, 江幡孝之,  
鬼塚侑樹, 高口博志, 下山大輔, 灰野岳晴, 門脇範人, 安倍学

Study on *trans* → *cis* photoisomerization of *para*-, *meta*-, *ortho*-  
methoxy ethylcinnamate

○Shingo Nakayama, Shin-nosuke Kinoshita, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata,  
Yuuki Onitsuka, Hiroshi Kohguchi, Daisuke Shimoyama, Takeharu Haino,  
Norito Kadowaki, Manabu Abe

Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** Cinnamic acid and its derivatives exist as the stable *trans* forms in the  $S_0$  ground state. After the excitation to the  $S_1$  state by absorbing UV light, they finally isomerize to the *cis* form through several electronic states. In nature, there are many substituted species at the *para* position. 2-ethylhexyl-4-methoxy cinnamate (2EH4MC) used as sunscreen agents is one of them. To investigate the substituent effects on the *trans* → *cis* photoisomerization, we measured electronic spectra and the  $S_1$  lifetimes of *para*-, *meta*-, *ortho*-methoxy ethylcinnamate (*p*-MEC, *m*-MEC, *o*-MEC) under the jet-cooled condition. We found difference in the absorption UV range and timescale of  $S_1$  lifetimes. Also, we observed the generation of *cis* form by using Low-Temperature Matrix-Isolation FTIR spectroscopy.

**【序】** 桂皮酸とその誘導体は、基底状態では安定な *trans* 体として存在しているが、紫外光を吸収した後、いくつかの電子状態を経て *cis* 体に光異性化することが知られている。自然界ではベンゼン環の *para* 位に置換基のついた *para* 体が多く存在しており、日焼け防止化粧品の主成分として使用されている 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate もその一つである。我々は *trans* → *cis* 光異性化に及ぼす置換位置の影響を調べるため、*para*-, *meta*-, *ortho*-methoxy ethylcinnamate (*p*-, *m*-, *o*-MEC) を対象分子とし、超音速ジェットレーザー分光法を用いて気相極低温条件下における紫外吸収スペクトルの測定や励起状態の寿命測定を行った。また、極低温マトリックス赤外分光法を用いた紫外光照射後の *cis* 体生成についても議論する。

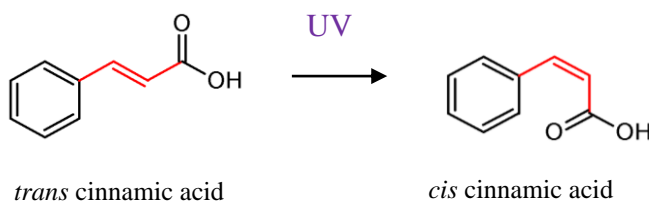


Fig.1 Photoinduced isomerization of cinnamic acid

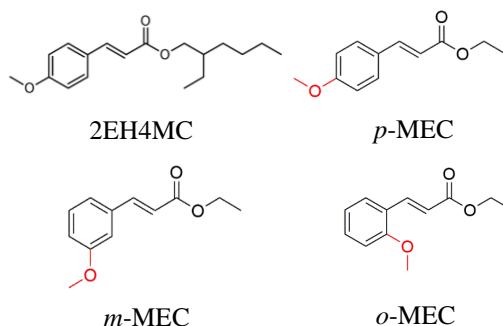


Fig.2 Cinnamic acid derivatives

### 【実験】

超音速分子線中の MEC に、垂直方向から波長可変のナノ秒紫外レーザーを照射し、共鳴二光子イオン化(R2PI)により  $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$  電子スペクトルを測定した。また、ピコ秒レーザーを用いた pump-probe 法により  $S_1$  状態の寿命測定を行った。さらに、極低温( $\sim 20$  K)に冷却した CsI 板に試料と Ar carrier gas

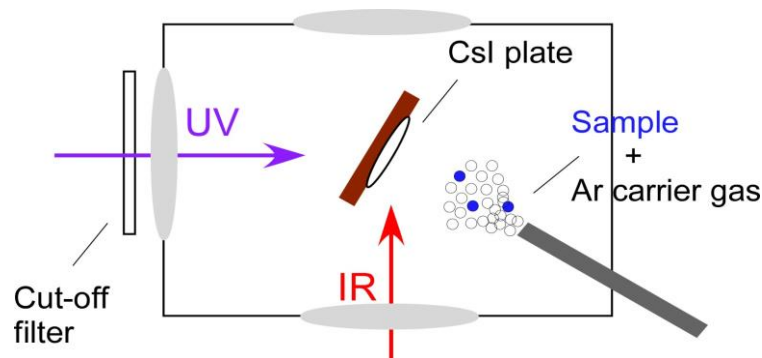


Fig.3 Low-Temperature Matrix-Isolation FTIR spectroscopy

の混合気体を吸着してマトリックスを形成し、極低温マトリックス赤外分光法 (図 3) により得た IR スペクトルを紫外光照射前後で比較することで生成物を観測した。

### 【結果・考察】

図 4 に各試料における  $S_1 \leftarrow S_0$  電子スペクトルと 0 - 0 band の  $S_1$  寿命測定の結果を示した。実際に日焼け防止剤の主成分として使われている 2EH4MC は他の分子に比べ、より幅広い吸収領域を持つこと、また、*para* 体は *meta* 体、*ortho* 体に比べ  $S_1$  状態の寿命が著しく短く、中でも 2EH4MC は効率よくエネルギーを放出していることが分かった。これらの結果より、2EH4MC は日焼け防止剤として有効な物質であると考えられる。

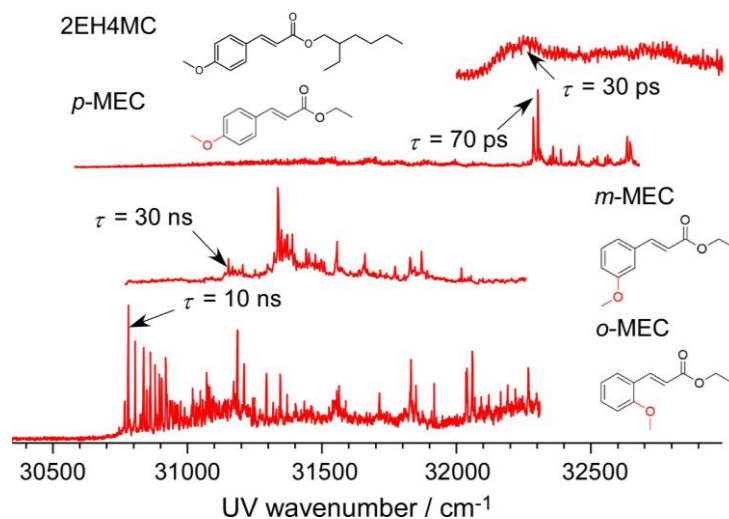


Fig.4  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic spectra and  $S_1$  lifetimes

*p*-MEC において、極低温マトリックス赤外分光法を用いて得た紫外光照射前後の IR 差スペクトルの結果を図 5 に示す。照射時間の経過に伴って親分子の減少と生成物の band の増加が明確となり、 $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1700$   $\text{cm}^{-1}$  に現れている生成 band はそれぞれ *cis* 体の C=C stretch (propenyl)、C=O stretch (ester) と帰属されることから、*cis* 体の生成を観測できた。

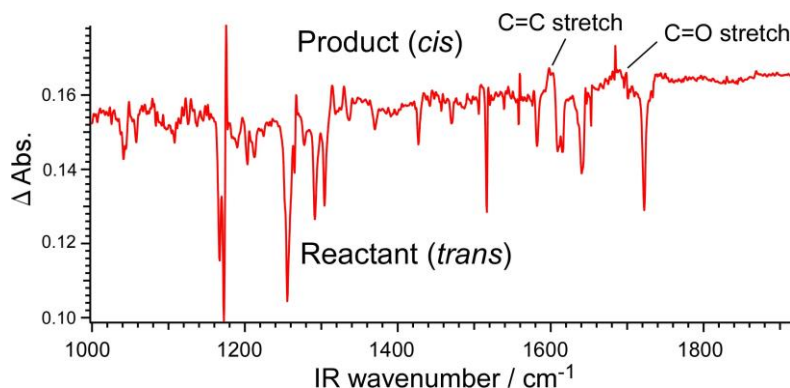


Fig.5 Difference IR spectra of *p*-MEC before and after UV irradiation

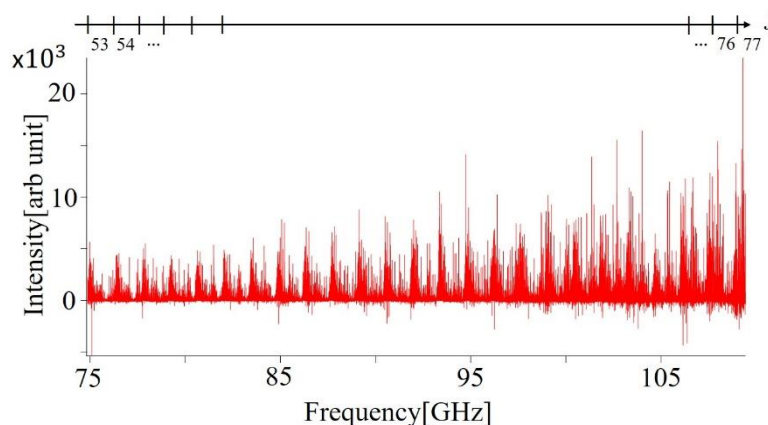
## chirped FT分光器を用いたヨードベンゼンのミリ波分光

<sup>1</sup>東工大・理, <sup>2</sup>上智大院・理工○原 奈緒子<sup>1</sup>, 金森 英人<sup>1</sup>, 久世 信彦<sup>2</sup>chirped FT mm-wave spectroscopy of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I○Naoko Hara <sup>1</sup>, Hideto Kanamori <sup>1</sup>, Nobuhiko Kuze <sup>2</sup><sup>1</sup> Department of physics, Tokyo Institute of Technology, Japan<sup>2</sup> Department of Materials and Life sciences, Sophia University, Japan

**【Abstract】** Chirped FTMW spectroscopy allows us to observe high resolution molecular rotational spectrum in the cm-wave region very efficiently. Recently, its measurable region is extended to the mm-wave region. Here, we present rotational spectroscopy of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I in the whole W-band region 75-110 GHz by using this new method. The C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I sample in a waveguide cell was measured at room temperature. Hundreds lines are assigned and analyzed by an asymmetric rotor Hamiltonian including quadrupole interaction, then the centrifugal constants are newly determined and the rotational constants and hyperfine constants are improved.

**【序】**今回、最近開発されたミリ波Wバンド全領域[75-110GHz]の広範囲にわたるスペクトル測定を可能にする chirped FTMW 分光器を用いて、ヨードベンゼンの回転スペクトル測定を行った。ヨードベンゼンのセンチ波(12~25[GHz])領域では、量子数  $J=8 \sim 18, Ka=0 \sim 2$  の範囲での回転遷移 8 本について、超微細構造を分離したスペクトルが測定されており、回転定数  $A, B, C$  と四重極相互作用定数  $\chi_{aa}, \chi_{bb}$  が報告されていた[1]。しかしながら、低い  $J, Ka$  の遷移しか観測していないため、遠心力歪定数が決まっておらず、ミリ波帯の遷移周波数予測には十分な状況ではなかったため、chirped FTMW 分光器を用いてミリ波領域の回転遷移スペクトルを測定した。測定された数千本のスペクトルの中には一部超微細構造分裂と見られる分裂も確認されたので、四重極相互作用を考慮した非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析することとした。

**【実験】**近年、マイクロ波分光測定において有力な手法として用いられるようになってきた chirped FTMW 分光器は、cm 波領域に限定されていた。今回用いた chirped FTMW 分光器は、74.88~109.44[GHz]をたくさんのセグメントに分割し、1セグメントあたりの chirp 周波数の範囲を狭くすることによって、比較的小さなパワーでの FID の測定を可能にしている。セグメントごとの FID の観測時間は 4.0[ $\mu$ s]とし、実行的周波数分解能を 60[kHz]とした。全領域の掃引時間約 0.01 秒で、500000 回積算することで、1回のスペクトル測定とした。サンプルは 50cm の導波管セルにヨードベンゼンの圧力を 0.5[mTorr]とするゆっく

Fig. 1. Rotational spectrum of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I

りとしたフローの条件とし、室温 17[°C]で行った。

Molecular constants	Ref[1][MHz]	This work[MHz]
A	5671.89(73)	5669.21(28)
B	750.416(2)	750.4145(11)
C	662.627(1)	662.6365(10)
$\Delta_J$	-	0.00001943(15)
$\Delta_{JK}$	-	0.0001616(13)
$\Delta_K$	-	0.3(48)
$\delta_J$	-	2.490(55)E-06
$\delta_K$	-	0.123(44)E-03
$\chi_{aa}$	-1892.1(22)	-1870.4 (35)
$\chi_{bb}$	976.2(15)	62.0(36)
$\sigma_{fit}$	-	0.248

Table. 1. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I molecular constants

マ分子のハミルトニアンを用いて、最小二乗法より回転定数 A, B, C と遠心力歪定数  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$ 、四重極相互作用定数  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  を決定した。その結果を Table.1 に示す。[1]と比べて新たに遠心力歪定数を決定でき、回転定数 A, B については誤差を小さくすることができた。現在はまだ解析途中で、これからさらにスペクトルの帰属を増やし、分子定数の誤差をより小さくしていく予定である。

四重極相互作用分裂については、I 核の核スピン ( $I=5/2$ ) によって回転遷移が 6 本に分裂するが、ミリ波領域では 2 本または 3 本に分かれている状態で観測されるものが多かった。四重極相互作用分裂の大きさは、対称コマ極限では  $[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1]$  と表されるが、今回のスペクトルについても Fig.2 に示されるように、量子数 J が小さくなると分裂は大きくなり、 $K_a$  が大きくなると分裂が大きくなるという J,  $K_a$  依存性が確認される。今後はより多くの超微細構造分裂の帰属を増やし、四重極相互作用の非対角項を決定することによって、分子定数のさらなる改善を目指す。

### 【参考文献】

- [1] A.M. Mirri, W.Caminati, Chem.Phys.Lett.8,5,409(1971).  
 [2] H.M.Pickett, J.Mol.Spectrosc. 148,371-377(1991).

**【結果・考察】** スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。これまでに a-type R 遷移 ( $\Delta J=+1$ ,  $\Delta K_a=0$ ) のうち量子数  $J=53\sim 81$ ,  $K_a=0\sim 18$  にわたる 217 本について、帰属を行った。その一部に超微細構造分裂 ( $\Delta F=1$ ) が見られた。

論文[1]のセンチ波帯の回転遷移 8 本と今回のミリ波 217 本を用いてスペクトル解析を行った。解析には SPFIT [2] の四重極相互作用を入れた非対称コ

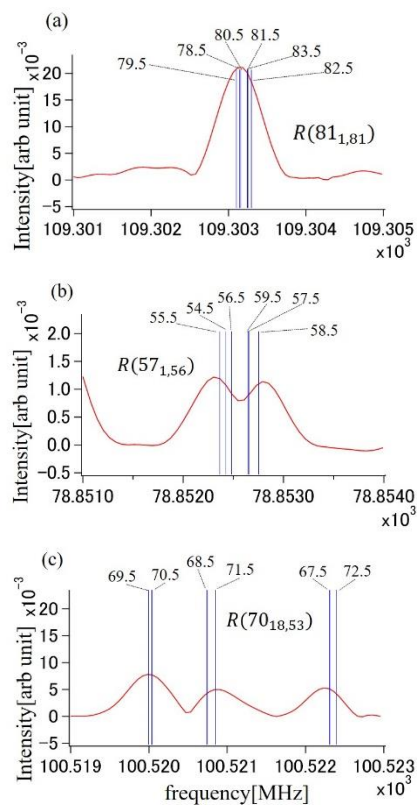


Fig. 2. Examples of Hyperfine structure  
 Blue lines are hyperfine structure calculated with Table.1 by SPFIT  
 (a) degenerated pattern, (b) doublet pattern, and (c) triplet pattern

## 原子運動量分光を用いた二原子分子の振動波動関数形状の観測

<sup>1</sup>東北大学多元物質科学研究所  
○立花佑一<sup>1</sup>, 山崎優一<sup>1</sup>, 高橋正彦<sup>1</sup>

### Observation of shapes of vibrational wave functions of diatomic molecules by using atomic momentum spectroscopy

○Yuichi Tachibana<sup>1</sup>, Masakazu Yamazaki<sup>1</sup>, Masahiko Takahashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

**【Abstract】** Recently, it has been shown that scattering of keV-electron with a large value of momentum transfer  $|q|$  can be used to observe electron-atom Compton profile. Here, the Compton profiles measured for a molecular target represent projection of the momentum distributions of the constituent atoms onto the direction of  $q$ . By extending this technique, called atomic momentum spectroscopy (AMS), to its time-resolved version, we aim to observe temporal evolution of the momentum distributions of atoms involved in a decaying system or to measure intramolecular forces acting on the atoms in real time. To this end, however, there is an issue to be settled in advance; one must need a protocol to see intramolecular atomic motions by excluding effect of translational motion of the target molecule. For this purpose, we have conducted a series of AMS experiments on rare gas atoms, which have translational motion only, and tested the validity of the protocol with AMS experimental data on diatomic molecules.

**【序】** 化学反応の実時間観測という目標に向けて、これまでに様々な手法が開発されてきている。例えば時間分解振動分光、時間分解電子線・X線回折などの手法により分子の構造変化や化学結合の切断、生成を観測することが可能となってきた。そこで我々は、このような反応の駆動力たる、分子内原子に働く力を実時間計測できる新規分光法の開発を目指し、分子内原子の運動量分布を観測できる原子運動量分光(AMS)を時間分解分光法へと展開することを試みている。これによって、運動量の期待値の時間微分として分子内原子に働く力を実時間計測できると期待される。

原子運動量分光では、大きな移行運動量  $q$  を伴う高速電子の準弾性後方散乱過程を利用する。この散乱過程は入射電子と分子内のある1つの原子との二体衝突としてよく記述できるため、原子の質量を  $M$ 、運動量を  $p$  とすると電子のエネルギー損失は、 $E_{\text{loss}} = q^2/2M + q \cdot p/M$  で与えられる[1]。よってエネルギー損失スペクトルを測定することで分子内原子の運動量分析を行うことができる。しかし、ここで得られる運動量には分子の並進・回転・振動運動の寄与が含まれていると考えられ、我々の目的のためには実験結果から分子の内部運動の運動量分布のみを抽出する必要がある。本講演ではこの課題に対する取り組みを発表する。

**【実験方法】** 実験装置[2]の概略を Fig.1 に示す。2 keV の入射電子線を、ガスノズルから噴射した標的ガス(希ガス原子、二原子分子)と散乱点で衝突させ、散乱角  $135^\circ$  方向に準弾性散乱した電子のみを球型アナライザーに導いてエネルギー分散させた後、二次元検出器で検出する。本装置は標的ガスの進行方向を  $0^\circ$  として、方位角  $0^\circ$  から  $72.5^\circ$ 、 $107.5^\circ$  から  $252.5^\circ$ 、 $287.5^\circ$  から  $360^\circ$  に散乱した電子を一度に捕集することができる。これによって、検出効率の大幅な向上を実現したとともに、散乱方位角に分

けたAMS測定が可能となっている。この装置を用いてまず、内部運動をもたない希ガス原子(He, Ne, Ar, Kr)を対象にAMS実験を行い並進運動が実験結果に与える影響を調べた。そこで得られた知見を二原子分子の実験結果の解析に利用した。

**【結果・考察】**希ガスの実験の結果、Heより重い原子 (Ne, Arおよび Kr) では並進運動の寄与は無視できるほど小さく、特にスペクトル形状が質量に依存しないことが分かった。これは、Heを除く希ガスの実測スペクトルを、装置関数として利用できることを示唆している。この装置関数を二原子分子の内部運動の運動量分布の抽出に利用した。

本研究では、二原子分子のAMSスペクトルを分子振動に対する原子運動量分布に、装置関数と回転運動の寄与を表すガウス関数を畳み込んだ形で表した。ここで、振動運動の原子運動量分布は、基底状態調和振動子の運動量空間波動関数を二乗し、 $q$ 方向に射影した成分を空間平均して得られる[3]。Figure 2の黒丸は、 $H_2$ および $N_2$ の振動数をパラメータとして実測スペクトルに対してフィッティングし、得られた振動運動の原子運動量分布のみを抽出して示したものである。こうして実験的に得られた分布は、 $H_2$ および $N_2$ の振動数の実測値  $4401\text{ cm}^{-1}$ ,  $2358\text{ cm}^{-1}$  を用いて計算した理論的運動量分布 (図中の赤線) と非常に良く一致している。この結果は、まだ予備的ではあるものの、原子運動量分光によって、分子の内部運動の運動量分布を抽出可能であることを強く示しているとともに、希ガスの実験結果を装置関数として用いた我々のアプローチの妥当性を実証している。今後は、調和振動子の波動関数を仮定せずに内部運動を抽出できる一般的な手法を確立していくとともに、時間分解原子運動量分光の実現に向けた装置開発を進めていく。

**【参考文献】**

[1] M. Vos, M. R. Went, G. Cooper, and C. Chatzidimitriou-Dreismann, *J. Phys. B* **41**, 135204 (2008).  
 [2] M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, and M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 063103 (2017).  
 [3] E. B. Karlsson, *Nucl. Instrum. Methods B* **694**, 286 (2012).

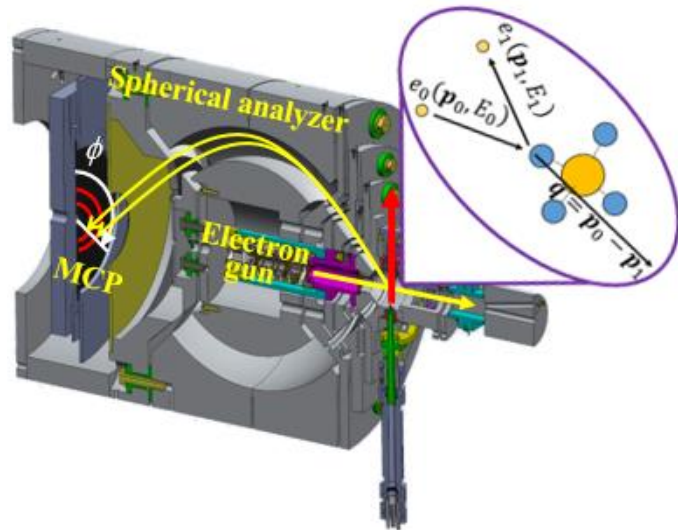


Fig. 1. Experimental setup for atomic momentum spectroscopy

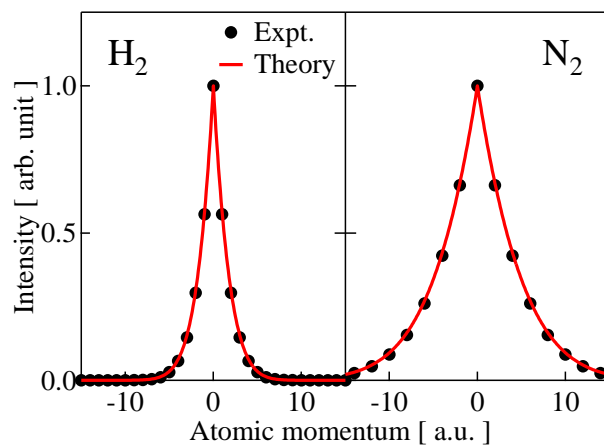


Fig. 2. Extracted momentum distributions of  $H_2$ ,  $N_2$



## ホルムアミドの電子運動量分光： 大振幅振動の分子軌道形状への影響と高温実験への展開

東北大多元研

○佐藤公洋，渡邊昇，高橋正彦

### Electron momentum spectroscopy of formamide: effects of large-amplitude vibrations on molecular orbital patterns and an attempt to high-temperature experiments

○Kimihiko Sato, Noboru Watanabe, Masahiko Takahashi  
*IMRAM, Tohoku University, Japan*

**【Abstract】** We report an electron momentum spectroscopy study of vibrational effects on the electron momentum distributions for the outer valence orbitals of formamide. The symmetric non-coplanar ( $e$ ,  $2e$ ) experiment has been conducted at an incident electron energy of 1.2keV. Furthermore, a theoretical calculation of the electron momentum distributions with vibrational effects being involved has been carried out. Comparisons between experiment and theory have shown that ground state nuclear dynamics appreciably affects the momentum profiles of the  $\{10a'+2a''\}$  and  $8a'$  orbitals. Further analysis has revealed that the change in the  $\{10a'+2a''\}$  momentum profile is mainly due to the  $\nu_3$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  and  $\nu_{12}$  vibrational modes. We also discuss expected temperature effect on the electron momentum distribution due to excitation of the  $\nu_{12}$  low-frequency mode at high temperature.

**【序】** 分子振動と電子運動との相関である振電相互作用が、分子の性質にしばしば顕著な影響を与えることが知られている。光学スペクトルに現れる禁制線の存在は、その一例である。禁制線の出現は、分子振動に伴う電子波動関数の歪みにより電子励起のキャラクターが変化した結果として理解される。さらに振電相互作用は振動状態に強く依存することから、その影響は分子の多くが振動励起しているプラズマ中や上層大気中などの高温環境下における反応を理解する上での鍵ともなっている。我々は、運動量空間において分子軌道を可視化する電子運動量分光 (EMS) を用いて、核変位に応じた電子波動関数の歪みそのものを実験的にとらえることで、振電相互作用が分子物性に与える影響を明らかにすることを目指してきた。室温下の分子を対象としたこれまでの研究から、ゼロ点振動でさえ分子軌道形状へ大きな影響を与える場合があることを見出している[1,2]。これを踏まえ、振電相互作用効果がより顕著となる高温下の振動励起分子に研究対象を広げることで、分子物性が示す温度依存性の起源解明を目指した研究への展開を現在試みている。このような状況の下、本研究では高温条件での実験に先立ち、温度上昇に伴う効率的な励起が期待される大振幅振動モードを有するホルムアミドを対象に EMS 実験を行った。 $\text{NH}_2$  wagging 大振幅振動の影響を調べるとともに、高温実験で期待される温度効果について考察したので報告する。

**【実験・理論計算】** EMS は高速電子衝撃イオン化で生成する非弾性散乱電子と電離電子を同時計測する実験手法である。散乱前後のエネルギー保存則より標的電子のイオン化エネルギーが、また運動量保存則より標的電子がイオン化以前に有していた運動量が決定される。EMS 断面積は標的電子が属していた軌道の運動量分布に比例するため、位置空間とフーリエ変換の関係にある運動量空間において個々の分子軌道を

可視化できる。実験には画像観測型 EMS 装置[3]を用い、入射電子エネルギー1.2keV、エネルギー分解能 1.7eV の測定条件において積算実験を行うことで、測定結果を得た。

実験と比較するために理論計算を行った。ホルムアミドの持つ 12 個の基準振動モードのうち、NH<sub>2</sub> wagging 大振幅振動 ( $\nu_{12}$  モード) については、NH<sub>2</sub> wagging 角に対する存在確率[4]を用いた加重平均をとることで、その影響を計算した。それ以外の振動モードの寄与は、我々のグループで開発した Harmonic Analytical Quantum Mechanical (HAQM) 法 [1]に基づき見積もった。HAQM 法では、分子振動の影響は個々の基準振動の寄与の足し合わせとして与えられる。電子運動量分布の計算には、DFT 法で求めた Kohn-Sham 軌道を用いた。

**【結果・考察】** 結果の一例として、実験より求めた  $\{10a'+2a''\}$  軌道の電子運動量分布と理論計算の比較を Fig. 1 に示す。平衡核配置を仮定した理論計算は低運動量領域で強度をかなり低く見積もっており、測定結果を説明できない。これに対し、分子振動の影響を考慮すると結果は大幅に改善された。以上の結果は、分子振動にともなう  $\{10a'+2a''\}$  軌道の歪みを、電子運動量分布の変化として実験的にとらえたことを意味している。

本研究で用いた理論計算法によれば、分子振動の影響は個々の基準振動の寄与の足し合わせとして与えられるため、それらを個別に検証できる。解析の結果、 $\nu_3$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  および  $\nu_{12}$  モードが  $\{10a'+2a''\}$  軌道の電子運動量分布の変化に大きく関与していることがわかった。なかでも、NH<sub>2</sub> wagging 型の大振幅振動である  $\nu_{12}$  モードの影響が最大であり、この結果は本モードの寄与のみを調べた Miao 等の研究[4]とも矛盾がない。

次に、 $10a'$  と  $2a''$  軌道のうち、電子運動量分布に対する分子振動の影響がより顕著な  $10a'$  軌道へ焦点を絞り、 $\nu_{12}$  振動がその分子軌道形状に与える影響について考察する。平衡核配置である平面構造での理論波動関数を Fig. 2(a) に、また、NH<sub>2</sub> wagging 角を 46°傾けた構造で計算した波動関数を Fig. 2(b) に示す。 $\nu_{12}$  振動によりアミノ基の H 原子が分子面外に変位した結果、その近傍の電子分布が広がり、結果として低運動量領域の強度分布が増加したものと考えられる。

発表では、上記解析結果に基づき見積もった温度効果についても議論するとともに、振動励起分子を対象とする EMS 実験に向けた高温分子ビーム源の開発状況についても報告する。

#### 【参考文献】

- [1] N. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137**, 114304 (2012); *ibid.*, **141**, 244314 (2014).  
 [2] F. Morini, N. Watanabe, M. Kojima, M.S. Deleuze, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **143**, 134309 (2015).  
 [3] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **141**, 83 (2004).  
 [4] Y. R. Miao, J. K. Deng, and C. G. Ning, *J. Chem. Phys.* **136**, 124302 (2012).

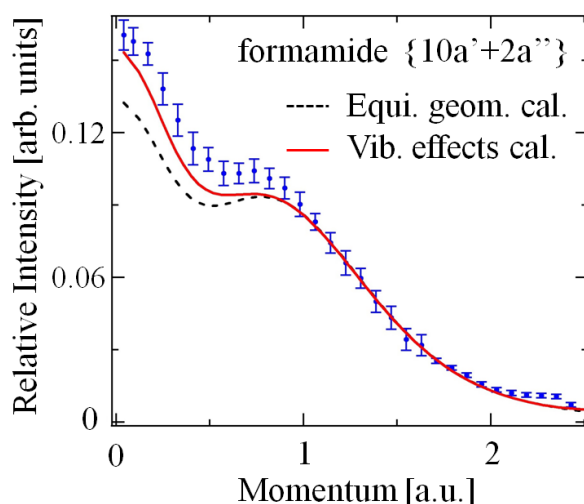


Fig. 1. Momentum profile of the  $\{10a'+2a''\}$  orbital of formamide.

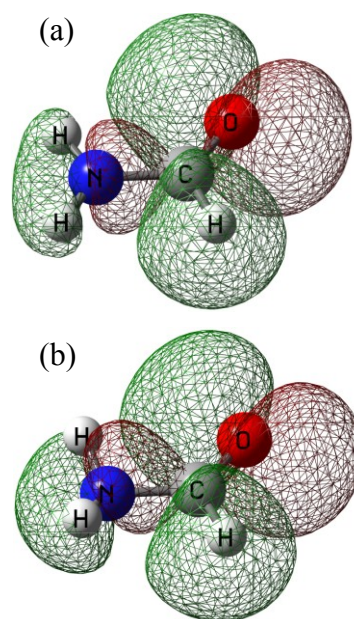


Fig. 2. Theoretical electron density distribution of the  $10a'$  orbital.

## イオン移動度質量分析装置を用いた シクロヘキセンから生成した $C_5H_7^+$ の構造

<sup>1</sup>大阪府立大院理

○岩本賢一<sup>1</sup>, 中西利基<sup>1</sup>

### Structure analysis of $C_5H_7^+$ from cyclohexene precursor using ion mobility/TOF mass spectrometer

○Kenichi Iwamoto<sup>1</sup>, Toshiki Nakanishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

**【Abstract】** We constructed a new ion mobility spectrometer (IMS) with high ion transmission efficiency using radio-frequency (RF) electric field. To measure the exact value of reduced mobility  $K_0$  at low Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$ ), two ion gates are installed in the IMS. The  $K_0$  values of  $O_2^+$  and  $C_6H_6^+$  ions are measured as a function of Td. In addition, the  $K_0$  of  $CH_3OCH_2^+$  fragment ions is measured. These  $K_0$  measurement results are consistent with previous results obtained using electrostatic drift tube apparatus. The structure of  $C_5H_7^+$  from cyclohexene ( $C_6H_{10}$ ) was calculated using the value of  $K_0$  measurement. The cyclic structure was obtained by the result, and consistent with the prediction of ab initio calculation.

**【序】** イオンモビリティ分析計(IMS)は、電場による加速と緩衝ガス分子との衝突による減速を繰り返すことで、イオンの速度が一定となり、この一定速度から換算移動度 ( $K_0$ ) を取得する装置である。 $K_0$  は式 (1) で示され、その値からイオンの同定と構造情報の取得が可能である。

$$K_0 = \frac{v_d N}{N_0 E} \quad (1)$$

ここで、 $v_d$  はイオンの速度、 $N$  はバッファガスの数密度、 $N_0$  は Loschmidt number ( $N_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) である。また、 $E/N$  は Td を用いた。 ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$ ) 緩衝ガスとイオンの衝突による衝突積分について、構造情報が引き出せる断面積  $\Omega$  と  $K_0$  の関係は式 (2) で表わされる。

$$K_0 = \frac{3ze}{16N_0} \left( \frac{2\pi}{\mu k T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega(T_{\text{eff}})} \quad (2)$$

$ze$  はイオンのチャージ、 $\mu$  は換算質量、 $T_{\text{eff}}$  は有効温度を示す。

近年、高い検出感度と同定精度を有するイオン移動度装置が開発されている。本研究では、高周波電場を利用し、イオンの通過効率が低い、新規 IMS を製作し、飛行時間質量分析計(TOF-MS)と組み合わせた装置を作製した。装置全体の性能を検証するとともに、シクロヘキセンの解離イオン  $C_5H_7^+$  の構造を  $K_0$  から判別した。

**【方法 (実験)】** 開発した装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置の構成は、メタステーブルイオン源、イオントラップ、IMS、直交加速電極と TOF-MS からなる。イオン源と TOF-MS はそれぞれ TMP で排気しており、IMS を設置したチャンバーは真空ポンプによる排気は行っていない。IMS の作動条件は、圧力 120 Pa 以下、温度は室温、

電場 5V/cm である。緩衝ガスには He を用いており、IMS のチャンバーは 1mm のスリットによって各真空チャンバーと隔離されている。IMS を用いたイオンの構造分離能力は装置の全長に依存するため、長い IMS を作製する傾向にある。今回、高周波電圧を利用し、イオンの閉じ込めを行い、高い通過効率を達成した。IMS の全長は 22.6 cm である。装置全体の性能を検証するために、 $O_2^+$ 、 $C_6H_6^+$  と  $C_2H_5O^+$  のイオンについて、換算移動度測定を Td に対して行った。 $C_2H_5O^+$  は異性体が存在する。今回、クロロエチルメチルエーテルのフラグメントイオンである  $CH_3OCH_2^+$  について換算移動度を測定した。その結果を Fig.2 に示す。過去の報告と良い一致を示したため、本装置はフラグメントイオンの構造解析を行うことが可能である。

【結果・考察】シクロヘキセン( $C_6H_{10}$ ) から生成したフラグメントイオン  $C_5H_7^+$  は、5 員環構造であると質量分析の結果と解離経路から推定されている。[2] 解離イオンは生成経路が多数存在するため、構造を決定することは困難である。今回、移動度測定によって  $C_5H_7^+$  の構造を解析した。 $C_5H_7^+$  の有効温度( $T_{eff}$ ) に対する換算移動度( $K_0$ ) の測定結果を Fig.3 に示す。実線は MOBCAL を用いた直線構造と環状構造の  $K_0$  の値を示している。 $C_5H_7^+$  の実験結果は MOBCAL の計算結果と完全に一致していないが、環状構造に近いことから、5 員環構造であると判別できる。合計 4 種類の  $C_5H_7^+$  の異性体についても換算移動度を計算した。5 員環構造が最安定構造であり、断面積が最も小さいという結果が得られた。このことから、今回測定した  $C_5H_7^+$  は文献 2 で提案されている解離機構によって生成していると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] P. W. Harland *et al.* *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 2039 (1986).  
 [2] J. Chen, *et al.* *J. Mass Spectrom.*, **51**, 169 (2016).

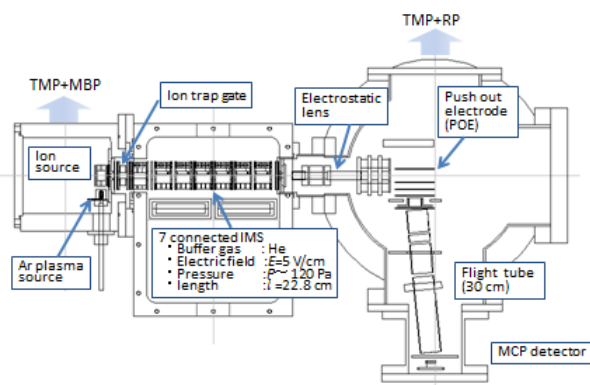


Fig. 1. Schematic diagram of the IMS/oa TOF-MS.

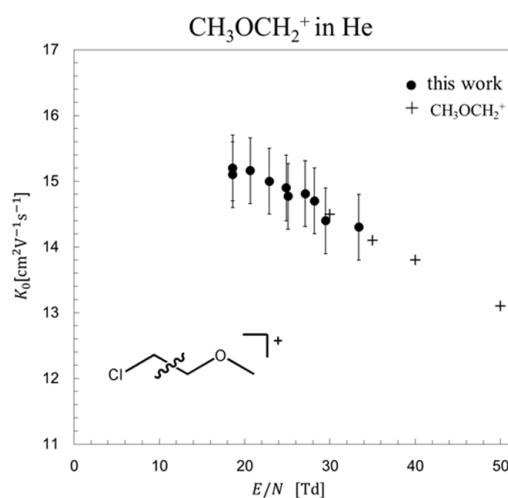


Fig.2.Reduced mobilities  $K_0$  of  $C_2H_5O^+$  ( $m/z$  45) in He buffer gas at 293 K as a function of  $E/N$ . The  $C_2H_5O^+$  ions are produced from 2-methoxyethyl chloride.

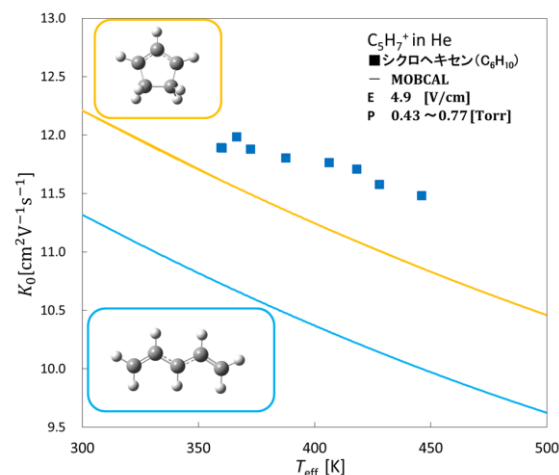


Fig. 3. Comparison of measured and calculated mobilities  $K_0$  of  $C_5H_7^+$  in He at 297K.

## オキサゾールのマイクロ波分光

富山大院理工(理学)

○小林 かおり, 青木 茄津未, 宇野 将太, 常川 省三

## Microwave Spectroscopy of Oxazole

○Kaori Kobayashi, Natsumi Aoki, Shota Uno, Shozo Tsunekawa

*Department of Physics, University of Toyama, Japan*

**【Abstract】** Oxazole ( $C_3H_3NO$ ) is a five membered ring molecule with two hetero-atoms, nitrogen and oxygen. Previous microwave spectroscopic studies were carried out below 40 GHz and it is desirable to have information for future interstellar detection. In this study, pure rotational spectroscopy of oxazole was carried out by using conventional microwave spectroscopy and chirp-pulse Fourier-transform spectroscopy with a waveguide cell. Up to 340 GHz was observed at room temperature. Assignment was straightforward based on the previous molecular constants and detailed analysis using Watson's  $S$ -reduced Hamiltonian will be reported.

**【序】** アミノ酸は 5 員環分子であるヒダントインの加水分解によって生成させることができる。また骨格中に 5 員環分子を持つアミノ酸も存在する。これらのことから 5 員環分子に着目して研究を行っている。オキサゾール ( $C_3H_3NO$ ) は 1 位に酸素、3 位に窒素のヘテロ原子を含む 5 員環芳香族化合物の一つであり、構造異性体には 2 位に窒素を有するイソオキサゾールがある。Fig. 1.にオキサゾールの構造を示す。

Mackrodt らによってシュタルク変調型マイクロ波分光計による測定を用いて  $J=1-0, 2-1$  の測定が行われ、双極子モーメントと核四重極子相互作用を含む分子定数が決定された。[1] Kumar らによる 40 GHz 以下の帯域での 2 重共鳴変調マイクロ波分光およびシュタルク変調型マイクロ波分光計による測定によって、同位体置換体を含めた測定が 40 GHz 以下の周波数領域で行われ構造および分子定数が決定された。[2, 3]  $600-1400\text{ cm}^{-1}$  の帯域での高分解能赤外分光によって基底状態及び 10 個の振動励起状態の分子定数が求められた。

[4] 将来的な星間分子としての観測にはより広い帯域での静止周波数の測定が望

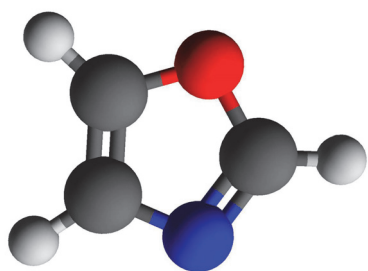


Fig. 1. Structure of oxazole

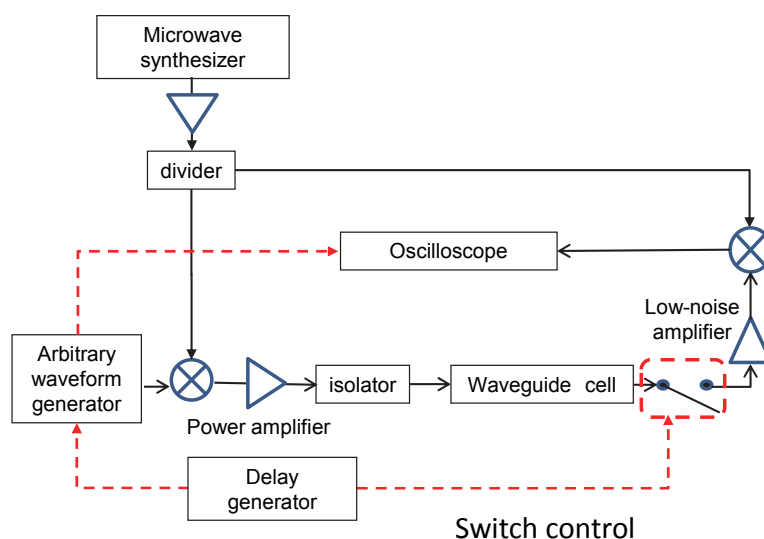


Fig. 2. Experimental setup of CP-FTMW spectrometer

まれる。本研究では 340 GHz 以下の帯域におけるオキサゾールのマイクロ波分光を行った。

**【実験】** マイクロ波分光の実験はチャープパルスフーリエ変換型(CP-FTMW)[5]および周波数変調型マイクロ波分光計[6]を用いて行った。Fig. 2.に概略図を示すチャープパルスフーリエ変換型マイクロ波分光計はチャープパルスの帯域が最大 240 MHz で中心周波数 8-18 GHz 帯の測定が可能である。セルには導波管を用いており圧力は約 10 mTorr で測定を行った。圧力が低く変調幅も持たないため、中心周波数の決定精度は 30 kHz 程度である。周波数変調型のマイクロ波分光計では 40-340 GHz 帯を圧力 20-50 mTorr で測定した。精度は約 50 kHz である。いずれも実験は室温である。

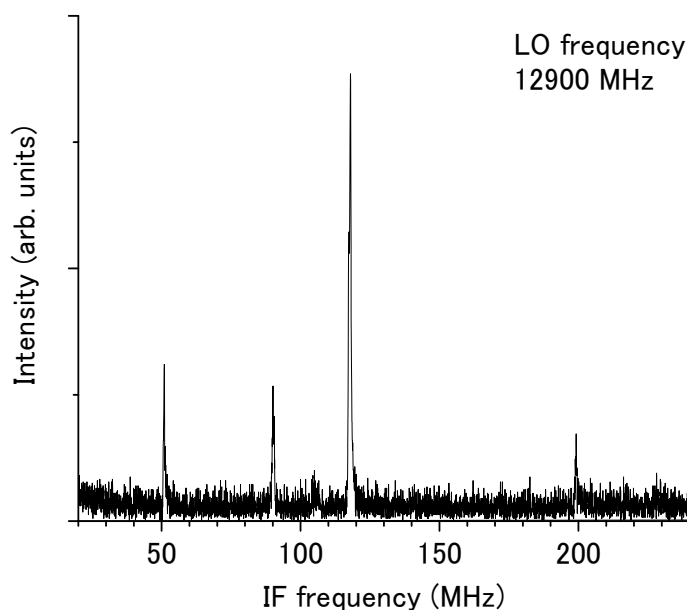


Fig. 3. A sample spectrum obtained by using CP-FTMW spectrometer

### 【結果・解析】

Fig. 3.に CP-FTMW によるオキサゾールの測定例を示す。ダブルサイドバンドとしているために、ローカル周波数の両側に現れる 20-240 MHz の帯域を表すものになる。帰属は先行研究による分子定数を用いた周波数予測に基づいた。双極子モーメントも大きく、予想された約 10 GHz おきに現れる強い Q-branch も測定され、帰属は容易であった。Watson's S-reduced Hamiltonian を用いて解析を行っており、当日は詳細を報告する予定である。

### 【参考文献】

- [1] W. C. Mackrodt, A. Wardley, P. A. Curnuck, N. L. Owen, and J. Sheridan, *Chem. Commun. (London)*, **0**, 692(1966).
- [2] A. Kumar, J. Sheridan, and O. L. Stiefvater, *Z. Naturforsch.* **33a**, 145-152 (1978).
- [3] A. Kumar, J. Sheridan, and O. L. Stiefvater, *Z. Naturforsch.* **33a**, 549-558 (1978).
- [4] F. Hegelund, R. Wugt Larsen, M.H. Palmer, *J. Mol. Spectroscop.* **241**, 26-44 (2007).
- [5] 小林かおり、*分光研究* **66**(1), 23-33 (2017).
- [6] K. Kobayashi, K. Takamura, Y. Sakai, S. Tsunekawa, H. Odashima, and N. Ohashi, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **205**, 9 (2013).

3P012

## 真空中に単離した気相イオンのLIF/DF観測：生体分子観測の可能性

兵庫県立大院・物質理

○本間 健二

### LIF /DF measurements for gas-phase isolated ions: Possibility for observation of biomolecules

○Kenji Honma

*Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan*

**【Abstract】** Laser-induced fluorescence (LIF) and dispersed fluorescence (DF) spectra of rhodamine 590 cations (R590) were measured in gas-phase. Ions were formed by the ESI and stored in an RF ion trap. Three absorption bands were observed, i.e. one visible (vis) and two ultraviolet (uv) bands. All bands appeared at shorter wavelengths compared with those in methanol solution. DF spectra of the uv excitation were observed at similar wavelength region to the spectrum of the vis excitation and assigned to  $S_1$ - $S_0$  transition. This result suggests that highly electronically excited states are converted to vibrationally excited levels of the  $S_1$  state even in the gas-phase. The fluorescence from these levels appears because of the lack of the vibrational relaxation by collisions with solvents. In this research, fluorescence from protonated tryptophane (Trp) was also tried to measure, however no photon signal could be observed. Compared with R590, fluorescence quantum yield of Trp is supposed to be much smaller because of faster nonradiative relaxation such as photodissociation.

**【序】** エレクトロスプレーイオン化(ESI)法は、生体高分子など加熱に対して不安定な化学種をそのまま気相中に取り出すことができるため、これらの分子種の気相における構造や反応を観測する手段として広く用いられている。近年はレーザー蒸発などの方法に比べて瞬間濃度が高らかに低いという弱点を克服して、発光を観測する分光法（レーザー誘起蛍光(LIF)、分散蛍光(DF)）も適用されるようになってきた。これによって、生体分子内のエネルギー移動反応やタンパク質のコンフォメーション変化などを気相生体高分子で観測することが可能になり、これまでの溶液・生体中の観測と直接比較し、それらの現象をより分子レベルから理解することへ道が拓かれつつある。本発表では、ESI法で生成しイオントラップに単離したローダミン 590(R590)イオンについて、LIF/DF観測から得られる知見について報告する。また、今後の展開にとって重要と思われる「レーザー色素分子イオン以外の気相における蛍光は観測されていない」ことについて検討をしたい。

**【実験】** 実験装置についてはすでに分子科学討論会で報告した[1]。試料溶液をエレクトロスプレーしてキャピラリーイオンファネルを通して溶媒分子を取り除き、8極子イオンガイドを経てRFイオントラップに導き数秒間保持する。エキシマーレーザー励起またはYAGレーザー励起色素レーザー(10Hz)をイオントラップ内のイオンに照射し、フィルターを通して蛍光を光電子増倍管で観測してLIFスペクトルを得た。また、蛍光を分光器で分散しICCD検出器で測定してDFスペクトルを得た。保持したイオンは、数秒ごとに飛行時間型質量分析計へ送り込まれ質量スペクトルを観測した。イオントラップ内におけるHeとの衝突頻度は $10^3 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ と見積もられる。

## 【結果・考察】

R590 溶液から ESI によってイオントラップ(IT)に単離したイオンの LIF スペクトルとメタノール溶液の蛍光励起スペクトルを Fig.1 に示す。

可視光領域のバンドと共に、紫外光領域に2つ以上のバンドが観測された。可視光のバンドは  $S_1-S_0$  遷移に対応する。

$30000\text{cm}^{-1}$  付近のバンドは理論計算との比較から  $S_3-S_0$  遷移に同定される[2]。いずれも溶液中のスペクトルが長波長側にシフトしており、メタノール中で、励起状態の受ける安定化が基底状態のそれよりも大きいことを示している。 $36000\text{cm}^{-1}$  付近の吸収帯はさらに高い電子状態への遷移に対応すると考えられる。

Fig.2 には、Fig.1 で示した3つの吸収帯を励起して得られる DF スペクトルを示した。短波長励起でも紫外領域の発光は観測されず、 $S_1-S_0$  遷移と同定される発光のみが観測された。溶液中では、非常に速い内部転換の後に溶媒分子との衝突による振動緩和によって  $S_1$  状態の最低振動状態が生成し発光するため、励起波長によらず全く同一の発光スペクトルを示すが、気相では振動緩和が起こらないために、振動励起した  $S_1$  状態からの発光が観測されていると考えられる。振動励起に従ってピークが長波長へシフトしている。

$S_3$  あるいはそれ以上のエネルギーを持つ電子状態から内部転換によって  $S_1$  の非常に高い振動励起状態が生成し、なお発光が観測されるのは、解離反応にはエネルギーが不足し、 $S_1-S_0$  の内部転換および  $S_1-T_1$  の系間交差が共に効率悪いからであると考えられる。

生体分子の発光観測によく用いられるトリプトファンなどの発光性アミノ酸イオンについて、気相における発光観測を試みたが、ノイズレベルを超える蛍光は観測されなかった。R590 などのレーザー色素に比べて分子吸光係数は確かに小さいが、溶液中では発光の量子収率はそれほど小さくはなく、孤立分子状態でも蛍光が観測されてもよいと考えられる。しかし、質量スペクトルから、解離反応が効率よく起こっていることが示唆され、振動緩和の起こらない気相中では発光の量子収率が低く、発光は観測されないのではないかと考えられる。

## 【参考文献】

[1] 本間健二, 第11回分子科学討論会, 2P02(2017).

[2] J. Guthmuller and B. Champagns, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112** (14), 3215-3223.

Fig. 1. LIF spectra of gas-phase R590 cation

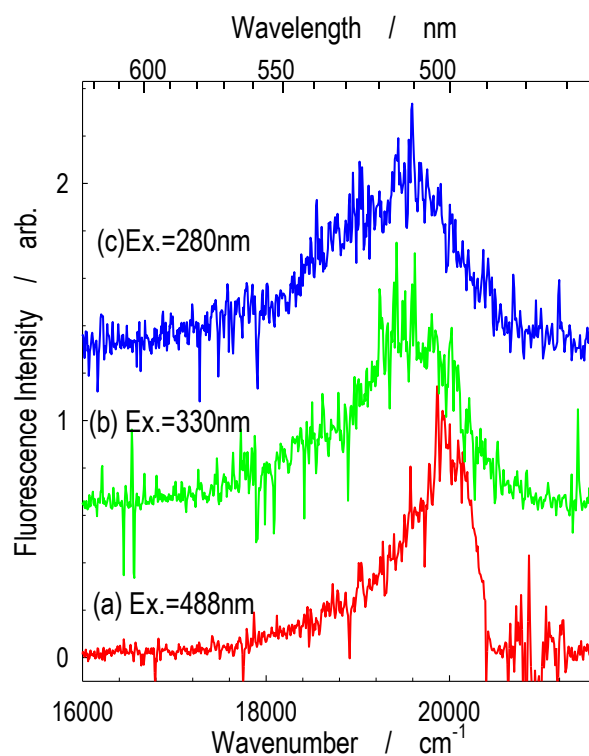
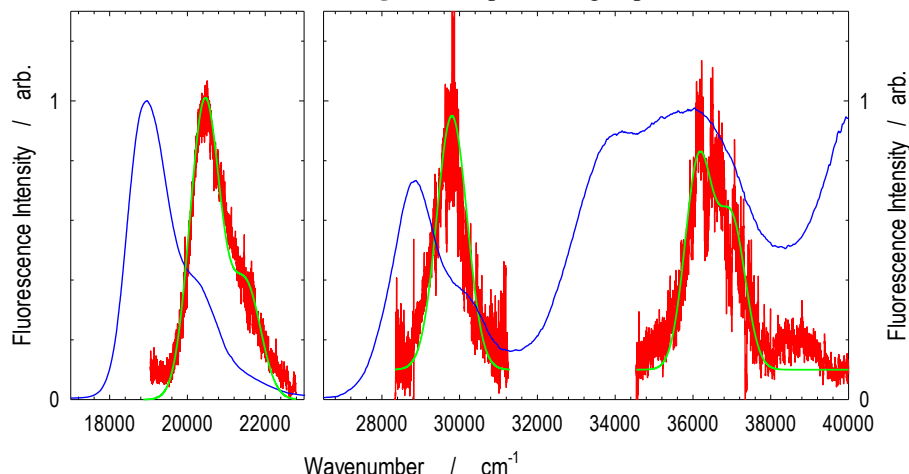


Fig. 2. DF spectra measured at three wavelengths.



3P013

## 電子励起フレキシブル 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの 分子構造と基準振動

<sup>1</sup>日大院工, <sup>2</sup>日大工

○山本改<sup>1</sup>, 奥山克彦<sup>2</sup>

### The Molecular Structure of Electronically-Excited Flexible 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene

○Osamu Yamamoto<sup>1</sup>, Katsuhiko Okuyama<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Tohoku University, Japan

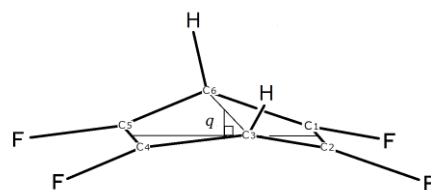
**【Abstract】** There are some molecules. One of its normal modes gets flexible upon the electronic excitation. 1,2,4,5-tetrafluorobenzene is one of such molecules. Drastic decrease in frequency of the butterfly mode occurred upon the excitation and its equilibrium structure was non-planar. Firstly, we determine the equilibrium butterfly angle of  $171.3 \pm 1.2^\circ$  from the quantitative analysis of the butterfly coordinate. Next, we search a mode lowering in frequency other than the butterfly mode on the basis of idea that a similar electronic mechanism should make the frequency of other mode decrease. Detailed analysis on the single-vibronic-level disperse fluorescence gives us possibility that 10b mode is one of some candidates.

**【序】** 電子励起されることにより、基準振動のひとつが柔らかくなり大振幅な運動をはじめめる分子がある。報告例は決して多くないものの、それら一つひとつには分子科学的考察が行われ、分子の新たな姿を提供してくれている。1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンもそのひとつである[1]。ベンゼンのフッ素多置換誘導体の第一吸収帯への電子遷移は、フッ素が3個までは通常のベンゼン誘導体と同様であるが、4つ以上となると変になる。ペンタフルオロやヘキサフルオロベンゼンでは蛍光は発するものの、超音速分子流中であっても離散的な振電構造は示さず、ブロードな吸収帯を示す。1,2,4,5誘導体はこれら一連の境界を形成するように低振動数で不規則な振動数間隔をもつプログレッションが多く重なった振動構造を示す。

単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) 蛍光分光法と振動解析の結果、Lord の標記で 11 番、通称 Butterfly 運動が、電子励起されることで極端にやわらかくなり、平衡構造はベンゼン環平面が折れ曲がった、あたかも蝶が花の上で羽を休めるような、構造 (Fig. 1) であることが

明らかになった[1]。そしてその原因として、通常高いエネルギー位置にある CF 結合の  $\sigma$  電子が反結合性軌道に励起された電子状態が、4つのフッ素の影響で低下し、最低励起一重項電子状態と振電相互作用した結果であると解釈されている。このような状況のもと、本研究で、我々は以下の二つの試みを行っている。

(A) ハミルトニアン演算子における運動エネルギー標記を、大振幅を想定した座標



**Fig. 1.** Equilibrium structure and butterfly motion in the excited electronic state of 1,2,4,5-tetrafluorobenzene.

依存のものとし、さらに定量的に扱うことでポテンシャル極小位置すなわち Butterfly 角を求めること。

(B) Butterfly 運動の発生が反結合性  $\sigma^*$  電子状態のエネルギー的低下であるならば、他の基準振動で同様な振る舞い、または兆候が見い出されるのではないかと考え、この領域の振電遷移を詳細に再検証した。

(A) について、1988 年に Reading 大学(英国)の Michael Hollas らのグループが、常温気相紫外吸収スペクトルの 0-0 遷移領域を高分解能測定し、回転輪郭解析を行い、 $169 \pm 4^\circ$ と報告している[2]。解析誤差が大きいことと、異なるアプローチで検証する価値を考えて、敢えて試みた。(B) については、電子励起により大きな振動数変化があるとか、平衡位置の変化があれば、基音振動は現れなくとも、偶量子のプログレッションは現れると考えられ、それを検証することを目的としている。

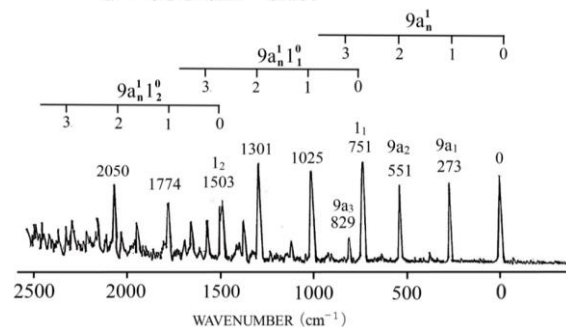
**【結果と考察】** この運動が見いだされた当初、ハミルトニアン演算子は座標依存のない換算質量を用いた相対座標を用い、振動数の合わせ込みを目的としたポテンシャル解析をしていた。二極小ポテンシャルは得られるものの極小位置は求められなかった。今回、Butterfly 座標を Fig. 1 の  $q$  とすることで、大振幅運動を想定した絶対座標を組み上げることに成功し、極小位置すなわち Butterfly 角を  $171.3 \pm 1.2^\circ$ と求めることができた。次に (B) については、当初観測されていた蛍光励起スペクトルを、遷移強度の小さい遷移を含め再検討し、 $0 + 330 \text{ cm}^{-1}$  の遷移に注目した。この遷移はもともと Lord 標記で  $9a_1^1 11_2^0$  と帰属されていたが、 $0_0^0$  から始まる  $11^{2n}$  のプログレッションと比べて、この遷移だけが突出していること、この遷移から始まる新たな  $11^{2n}$  プログレッションが認められることから、他の遷移が重なっていると判断した。Fig. 2 はこの準位を励起した SVL 蛍光分光スペクトルである。 $9a_n^1$  と  $1_n^0$  のプログレッションが現れている。 $11_{2n}^2$  のプログレッションは見えないが、これは強度分布シミュレーションから納得できる。不可思議な点はこのスペクトルが、一見して、ここで示したとおり既知の振電遷移ですべて説明されてしまう点である。重なっている遷移が見えないことである。しかし、よく見ると  $9a_n^1$  プログレッションの 2 量子準位 ( $0 - 551 \text{ cm}^{-1}$ ) の強度が突出している。 $0 - 1301 \text{ cm}^{-1}$  と  $0 - 2050 \text{ cm}^{-1}$  でも見られる。遷移の重なりという偶然が二回起こることはこころ苦しいが、現時点ではそのように解釈している。振動数から考えて 10b モードと考えられる。電子励起による振動数の低下を Table にまとめた。

**Table** Frequency reduction upon the excitation

	$S_0 \longrightarrow S_1$	低下率	構造変化
10b	$551 \text{ cm}^{-1}$ $330 \text{ cm}^{-1}$	60 %	なし
Butterfly	$338 \text{ cm}^{-1}$ $57 \text{ cm}^{-1}$	15 %	あり
9a	$273 \text{ cm}^{-1}$ $268 \text{ cm}^{-1}$	98 %	なし
1	$751 \text{ cm}^{-1}$ $730 \text{ cm}^{-1}$	97 %	なし

**【参考文献】** [1] K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3948 (1986). [2] J. M. Hollas, M. Z. Hussein, *Chem. Phys.*, **124**, 297 (1988).

$0 + 330 \text{ cm}^{-1} \text{ exc.}$



**Fig. 2.** SVL dispersed fluorescence spectrum obtained by the excitation of  $0 + 330 \text{ cm}^{-1}$  level

## メチルアミン類のオゾン反応からのOHラジカル生成

国立環境研究所

○今村隆史, 佐藤圭, 古濱彩子

## OH-radical formation from the reactions of methyl amines with ozone

○Takashi Imamura, Kei Sato, Ayako Furuhami

National Institute for Environmental Studies Japan

**【Abstract】** Although alkyl amines do not contain a C=C double bond, they are known to react with O<sub>3</sub>. Our recent theoretical study using a single-component artificial force induced reaction method suggested that the reactions proceed the H-atom abstraction from amine as an initial step and intermediates with the O<sub>3</sub>H character are formed as post-reaction intermediates. In this study, we examined if OH radicals were formed from the reactions of O<sub>3</sub> with dimethyl amine (DMA) and trimethyl amine (TMA) by using three different methods, i.e., measurements of relative rate, amine decay, and OH-tracer loss. Relative rate and amine loss kinetics showed the enhancement of amine loss in the absence of excess amount of OH scavenger, CO, which suggests the OH production from O<sub>3</sub> + amine reaction. Furthermore, O<sub>3</sub> + amine reactions led to the change of OH-tracer (1,3,5-trimethyl benzene) concentration. OH tracer loss relative to O<sub>3</sub> consumption gives the OH yields for the O<sub>3</sub> + DMA and TMA to be ~0.5 and ~0.3, respectively.

**【序】** 有機アミン類は様々な自然ならびに人為的な発生源から多岐に放出される悪臭を伴う有害物質である。近年では、化学吸着法を用いた CO<sub>2</sub> の回収・分離・貯留技術において、有機アミンが CO<sub>2</sub> の吸収剤の候補物質として挙がっており、特に開放系での利用では、有機アミンならびにその劣化物質の大気への放出も懸念される。大気中に放出された有機アミンは大気中に存在する水滴やエアロゾルへの不均一除去ほか、OH ラジカルをはじめとする大気酸化剤との反応によっても消失する。アルキルアミンは分子内に C=C 二重結合を有しないものの、O<sub>3</sub> と反応することが知られている[1]。最近我々は O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応について、人工力誘起反応法を用いた反応経路探索を行った結果、反応の初期過程は、O<sub>3</sub> による H 原子引き抜き反応が主であり、エネルギー障壁後の反応中間体には HOOO 型の構造を有する中間体が存在する結果を得た[2]。(反応の最終生成物の探索までは行っていないが) HOOO 型錯体生成の経路が予想されることから、O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応からの OH ラジカル生成の可能性が示唆される。そこで、本研究では、O<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応からの OH ラジカル生成収率を実験的に決定することを目的とした。

**【実験】** 実験は全て内容積 6m<sup>3</sup> の大気反応チャンバーを用いて、1 気圧室温条件で行った。なお、一級アミンの CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の反応は遅く十分な精度での OH 収率測定が困難なため、今回の実験では DMA ならびに TMA と O<sub>3</sub> との反応を測定対象とした。OH ラジカルの生成収率の見積もりは、1) DMA-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>3</sub>、TMA-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>3</sub> 反応系でのアミンとオレフィンの相対的な減少速度測定； 2) DMA-O<sub>3</sub>、TMA-O<sub>3</sub> 反応

系での二次反応条件下 ( $[O_3] \geq [amine]$ ) での DMA ならびに TMA の消失速度測定 ;  
 3) DMA (or TMA)–1,3,5-Trimethyl benzene (OH トレーサー : TMB) – $O_3$  反応系での  $O_3$  消失量に対する TMB 消失量の測定、の 3 つの方法を用いた。

### 【結果・考察】

1) 相対速度法 : 過剰の OH 捕獲剤 (CO) が存在する条件下では、DMA と  $C_2H_4$  は  $O_3$  反応のみで消失する。一方、CO 非存在下では、DMA ならびに  $C_2H_4$  は、 $O_3$  反応に加え、 $O_3$  反応で生成される OH ラジカルとの反応によっても消失するため、CO の有無による相対速度が異なる。過剰の CO 存在の有無の下で観測された DMA ならびに  $C_2H_4$  の相対減少率の違いを化学反応モデルで解析した結果、相対減少率の違いは  $O_3 + C_2H_4$  反応に加え  $O_3 + DMA$  反応からも OH ラジカルが生成されるとすることで、説明できることが分かった。

2) アミン減衰測定法 :  $O_3 + DMA$  反応で OH が生成される場合、生成された OH ラジカルは DMA との反応によって直ちに消失されるため、OH ラジカルの定常濃度は、 $[O_3]$  ならびに  $O_3 + DMA$  反応からの OH 生成収率 ( $Y_{OH}$ ) に比例する。一方、過剰の OH 捕獲剤 (CO) 存在下では DMA は  $O_3$  との反応によってのみ消失する。よって、CO 存在/非存在下での DMA の減衰速度の比から、 $Y_{OH} = 0.6 \pm 0.2$ 、と求められた。

3) OH トレーサー法 :  $[O_3] \ll [DMA]$  条件下での  $O_3 + DMA$  反応系に OH ラジカルとのみ反応する OH トレーサー (TMB) を添加して、TMB の減少量を測定した。

$O_3$  反応によって生成する OH ラジカル濃度は、消失した  $O_3$  濃度と OH ラジカル生成収率  $Y_{OH}$  で与えられる ( $[OH]_{prod} = \Delta[O_3]_{reacted} \times Y_{OH}$ )。一方、生成した OH ラジカルは、反応系に存在する DMA ならびに TMB との反応によって消失するが、TMB の消失量は OH ラジカル濃度ならびに  $OH + DMA$  と  $OH + TMB$  の消失速度比の関数として与えられる ( $\Delta[TMB]_{reactd} = [OH]_{loss} \times k_{OH+TMB} \cdot [TMB] / (k_{OH+TMB} \cdot [TMB] + k_{OH+DMA} \cdot [DMA])$ )。  $[OH]_{prod} = [OH]_{loss}$  であることから、OH ラジカルの TMB との反応による消失の割合変化させて、 $\Delta[TMB]_{reacted} / \Delta[O_3]_{reacted}$  を測定した結果を図 1 に示す。プロットの傾きから、 $Y_{OH} = 0.49 \pm 0.08$ 、と決定された。

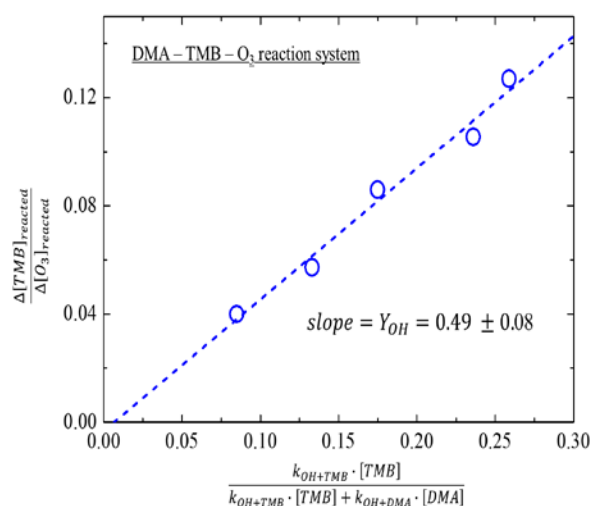


Fig. 1. Plot of  $\Delta[TMB]_{reacted}/\Delta[O_3]_{reacted}$  as a function of  $k_{OH+TMB} \cdot [TMB] / (k_{OH+TMB} \cdot [TMB] + k_{OH+DMA} \cdot [DMA])$ .

以上、3 つの異なる手法のいずれにおいても、 $O_3 + DMA$  反応からの OH ラジカル生成を支持する結果が得られ、OH 生成収率は  $Y_{OH} \sim 0.5$  と見積もられた。 $O_3 + TMA$  反応からの OH ラジカル生成も同様にして確かめられたが、 $Y_{OH}$  は  $O_3 + DMA$  反応に比べて小さい値 ( $Y_{OH} \sim 0.3$ ) と見積もられた。

### 【参考文献】

- [1] Tuazon et al., *Res. Chem. Intermediates*, **20**, 303 (1994)  
 [2] Furuhashi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **692**, 111 (2018)

## SO<sub>2</sub>分子に対する3次元整列制御の最適化と 超短パルス電子線による回折像のシミュレーション

(東北大院・理) ○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

### Optimal 3D alignment control of sulfur dioxide and simulation of the diffraction patterns by an ultrashort electron pulse

(Tohoku Univ.) ○Masataka Yoshida, Yukiyooshi Ohtsuki, Hirohiko Kono

**【Abstract】** The photochemical reactions could be monitored by using time-resolved electron diffraction patterns [1]. As each measurement damages the sample molecules, before the next measurement, we have to exchange the samples that should be prepared in the same initial state as before. The present study focuses on rotational degrees of freedom and aims at aligning molecules in a field-free condition. The alignment control is also essential to induce molecular dynamics in a molecule-fixed frame and to improve the signal-to-background ratio. As a case study, we consider a SO<sub>2</sub> molecule modeled by an asymmetric top and design an optimal pulse to achieve the high degree of alignment. We simulate the time-dependent electron diffraction patterns of the optimally aligned SO<sub>2</sub>, and show that the molecular structure is directly constructed by the Fourier transform.

**【序】** 高いエネルギーの超短パルス電子線を用いれば、反応に伴う分子構造の変化を時間分解電子線回折像のスナップショットとして直接観測できる[1]。しかし、繰り返し測定を行う際に試料分子の向きを揃えなければ、高い分解能で分子構造を追跡することは難しい。分子配向を特定の空間固定系に対して揃える整列制御には高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。

赤外レーザーパルスは整形技術が進んでおり、制御に十分な強度（～GV/m）のパルスを得ることが容易である。特にレーザーパルスを用いた直線分子の整列制御は既によく発達しており、分子軌道の測定などの応用実験が報告されている[3]。しかし非直線分子の場合、3次的に分子を整列させるのに最適な制御機構は、明らかになっていない。

本研究ではSO<sub>2</sub>分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[4]を拡張し、パルスエネルギーを指定した値に保ちつつ、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。さらに整列ダイナミクスの観測法の1つとして時間分解X線回折に着目し、回折パターンと回折波束の時間変化の関係をシミュレーションにより考察する。

**【理論】** 剛体モデルで近似した SO<sub>2</sub> に、レーザーパルス  $E_X(t), E_Y(t)$  を照射する。なお本研究では偏光条件も最適化する。各慣性主軸と空間固定軸（図1）のなす角をそれぞれ  $\theta_{ax}, \theta_{by}, \theta_{cz}$  とし、整列度合いは  $\cos^2\theta_{ax}, \cos^2\theta_{by}, \cos^2\theta_{cz}$  の期待値で評価する。整列度合いを最大にするレーザーパルス  $E_X(t), E_Y(t)$  は、変分法により導出されるパルス設計方程式から求められる。最適化シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。パルスエネルギーと目的時刻における整列度合いが収束するまで繰り返し計

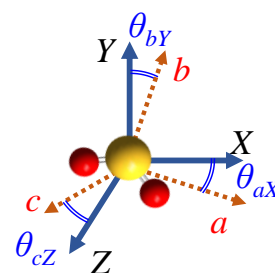


図1：空間固定軸とSO<sub>2</sub>の慣性主軸

算を行う。

また、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列分子より得られる回折パターンをシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}(\tau) \propto \int_0^\infty dt A(t, \tau) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで $F_m(\mathbf{Q})$ ,  $\mathbf{R}_m$ はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t, \tau)$ ,  $\tau$ はパルス電子線の包絡線関数とその中心時刻、 $\rho(t)$ は回折波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】目的時刻は、回転定数 $2(B + C)$ の逆数として定義される回転周期 $T_{\text{rot}}=26.1$  psを用いて、 $t_f = 4T_{\text{rot}}$ とした。このときの最適なレーザーパルス波形を図2(a)(b)に示す。

なお回転温度を1 Kとした。この時、回転エネルギーの期待値と $a, b, c$ 軸方向に対するそれぞれの整列度合いの平均値をそれぞれ図2(c)(d)に示す。最適レーザーパルスを照射することで $a, b, c$ 軸方向の整列度合いの平均値を0.75まで高められる。最適パルスの照射時刻は $X$ 軸方向成分と $Y$ 軸方向成分で時間的重なりを持たないことから、最適パルスは互いに垂直な直線偏光パルスの組み合わせからなる。また回転エネルギーの期待値が単調に増加していることから、最適パルスは主に整列度合いの時間微分が正值となる時刻に照射され、効果的に回転励起を誘起している。

また、目的時刻にパルス電子線を照射して得られる時間分解電子線回折像を図3に示す。パルス電子線のエネルギーは20 keV

(0.086 Å)、時間幅は100 fs、伝播方向は $Z$ 軸方向とした。目的時刻においてパルス電子線を照射すると、時間分解電子線回折像には分子の整列方向に対して明瞭な異方性が現れる。これを逆フーリエ変換することで、図3のように2つのピークを持つ分子構造情報が得られる。このピークは、 $\text{SO}_2$ の片方のOを原点とみた場合、Sともう片方のOの位置に対応している。これより、整列制御した分子に電子線回折を適用することで、各原子間の距離を明確に表した構造情報を得ることができる。

【参考文献】 [1] J. Yang et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 153002 (2016). [2] Y. Ohtsuki et al., *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy*, World Scientific, vol. 23 (2016). [3] J. Itatani et al., *Nature* **432**, 867 (2004). [4] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014).

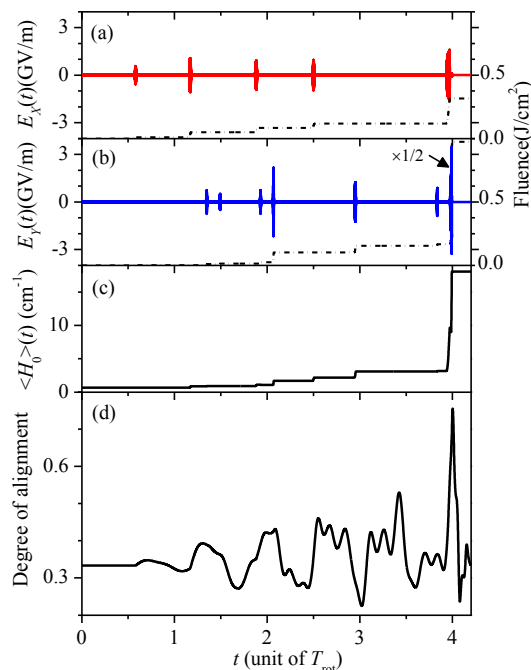


図2：最適化シミュレーションの結果  
(a)最適パルスの $X$ 軸方向成分  
(b)最適パルスの $Y$ 軸方向成分  
(c)回転エネルギーの期待値の時間発展  
(d)整列度合いの平均値の時間発展

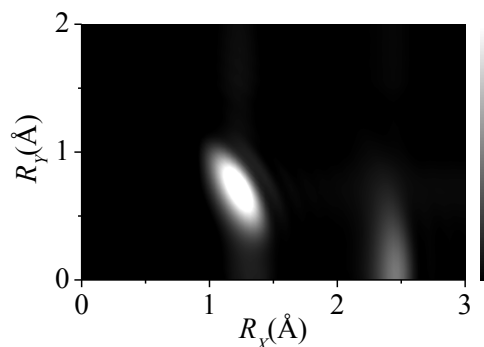


図3：整列制御した $\text{SO}_2$ の電子線回折像より得られる分子構造情報

## 2光子励起スペクトルにおけるメチル基内部回転遷移の強度分布

<sup>1</sup>日大工院, <sup>2</sup>日大工  
○野田豪矩<sup>1</sup>, 奥山克彦<sup>2</sup>

### Intensity distribution of methyl-group internal-rotation transition in the two-photon excitation spectrum

○Takenori Noda<sup>1</sup>, katsuhiko Okuyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of College of Engineering, Nihon University, Japan

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

**【Abstract】** For the final goal to establish the approach of the symmetry assignment for the methyl-group internal-rotation transition for weak-fluorescent or non-fluorescent molecules, we propose the introduction of the polarization degree that is the transition intensity ratio in the two-photon excitation measured with the linear and the circular polarization. In this meeting, as a first step, we estimate the polarization degree for the  $a_1 \leftrightarrow a_1$  and  $e \leftrightarrow e$  transitions to be 0 ~ 0.3 and 1.0 ~ 1.8, respectively. For *m*-ethynyltoluene as a test sample, we measured the two-photon excitation spectra in a jet. This molecule is fluorescent and the methyl-group internal-rotation potential has been already analyzed in 2005. Intensity distribution in the two-photon excitation spectrum with the linear polarization is almost identical to that in the one-photon excitation one, but the intensity of the transition from 0a1 to 3a1 of the one-photon spectrum reduces that in the two-photon. The two-photon excitation with the circular polarization is not yet measured and we can't now discuss the polarization degree for each transition.

**【序】** 置換基の芳香族環に対する電子的効果には共鳴効果と誘起効果がある。メチル基は他の置換基と比べ、そのいずれも決して大きなものではない。1979年にCoulsonは自著の「化学結合論」の中で超共役効果を提唱したものの、これは根元のCC結合長の短縮やメチル基傘を開かせるもので、メチル基水素の配向を決めるものではなかった。従って、その内部回転運動には、電子的効果ではなくメチル基の置かれた立体的効果が大きく影響を及ぼすと考えられてきた。

しかし、この考えも電子軌道の広がりがない基底電子状態にとどまるものであることが、電子励起分子のメチル基内部回転の異常な振る舞いが見いだされたことで明らかになった[1]。オルソ位に入ったメチル基がほぼ自由回転になったり、立体障害の少ないメタ位のメチル基で束縛回転が発生したりした。そして、これらの振る舞いに対して、反結合性 $\pi$ 電子軌道とメチル基CH結合の反結合性 $\sigma$ 軌道との間で超共役効果が発生し、こちらがメチル基の配向に直接影響を及ぼしたと説明された。さらに、その配向と障壁は、トルエン誘導体の置換基による電子的効果により定性的にも定量的にも説明された[2]。これら一連の分光学的発見や新しい理論は、分子科学に関する考察を一步進めたことは確かである。

このような成果において、振電準位の確かな帰属を可能にした単一振電準位蛍光分光法の功績は大きい。しかし、その一方で研究対象が蛍光性の分子に限られてきたこ

とも確かである。最低励起状態が  $\pi\pi^*$  電子状態になる場合、蛍光性になることは多い。しかし、蛍光量子収率が小さい場合や最低励起状態が  $n\pi^*$  状態になる場合、離散的な振電遷移は与えるものの、確かな帰属が得られないことから報告例はほとんどない。内部回転運動の量子数の帰属は低エネルギー側から昇順に行えば良いが、Franck-Condon 的に強度欠損が発生することはあり得るし、 $a_1 \leftrightarrow a_1$  遷移と  $e \leftrightarrow e$  遷移の明確な帰属は困難になる。

このような状況下、本研究ではこれらの帰属に2光子遷移の適用を試みた。分子に对称中心がなかったとしても、通常2光子遷移には全対称遷移が最も強く現れる。しかし、それ以外の二階テンソル成分をもつ対称表現は許容となる。両者の強度比はランダム配向の分子であっても、直線偏光と円偏光で観測した場合、明らかな違いがでる。この強度比を Polarization Degree という。もともとレーザー発明と同時に1960年代から吸収スペクトルの中に隠れた電子遷移を見だし、対称表現帰属を行う方法として精力的に使われてきたが、超音速分子流分光法においても分離された振電遷移の帰属に応用されてきた。しかし、メチル基内部回転遷移に適用された報告例はほとんどない。

**【実験】** He をキャリアー気体とした超音速分子流レーザー分光法を用いている。試料は東京化成から購入し、十分な蒸気圧を得るために 80°C まで加熱している。

**【結果と考察】** メチル基内部回転の準位に対して、2光子遷移では1光子許容遷移に加えて  $a_1 \leftrightarrow e$  遷移も許容となる。 $a_1 \leftrightarrow a_2$  遷移は禁制である。また、 $e \leftrightarrow e$  遷移の対称積  $e \times e$  は、 $a_1 + a_2 + e$  に分解される。通常、Polarization Degree は全対称遷移で 0~0.3、非全対称遷移で 1.0~1.5 の強度比を与えるから、内部回転遷移に適用すると、 $a_1 \leftrightarrow a_1$  遷移で 0~0.3、 $a_1 \leftrightarrow e$  遷移で 1.0~1.5、 $e \leftrightarrow e$  遷移で 1.0~1.8 程度と予測される。

図1は、*m*-エチニルトルエンの最低励起一重項電子状態への0-0遷移領域である。この分子は蛍光性であり、すでに内部回転解析は行われているが[3]、試験的対象分子として測定を試みた。(a)は1光子励起スペクトル、(b)は2光子励起である。対称中心がないことから二つのスペクトルには同じ位置に遷移が認められる。現時点で円偏光での2光子励起スペクトルは観測されておらず Polarization Degree による議論はできないが、0  $a_1 \leftrightarrow 3 a_1$  遷移が弱く、可能性は感じられる。

#### 【参考文献】

- [1] K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5617 (1985).
- [2] H. Nakai and M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 272 (1999).; H. Nakai and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **113**, 2168 (2000).
- [3] S. Tanaka and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **134**, 084311 (2011).

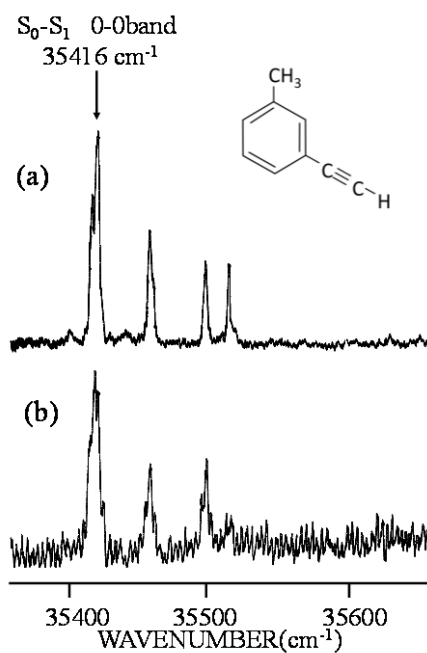


Fig.1 (a) One-photon and (b) two photon spectra of je-cooled *m*-ethynyltoluene



低温マトリックス中における $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$ 錯体の振動スペクトル

<sup>1</sup>岩手大理工, <sup>2</sup>岩手大院工  
○鈴木映一<sup>1</sup>, 戸井口侑太<sup>2</sup>, 八代仁<sup>1</sup>

Vibrational spectra of the  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$  complex  
in low-temperature matrices

○Eiichi Suzuki<sup>1</sup>, Yuta Toiguchi<sup>2</sup>, Hitoshi Yashiro<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Japan  
<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Iwate University, Japan

**【Abstract】** Superacid  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  vapor was co-deposited onto CsI cold plate (15 K) with excess Ar containing  $\text{N}_2$ . FT-IR spectra of deposited matrices were recorded. Several absorptions due to the  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$  complex were determined by the comparison with the spectra in pure Ar and  $\text{N}_2$  matrices. Optimized geometry of the 1:1  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$  complex obtained from the quantum chemical calculation is the hydrogen-bonded complex where the OH group of  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  coordinates along the  $\text{N}_2$  molecular axis. The red-shift of OH stretching mode was *ca.*  $70\text{ cm}^{-1}$ , which is rather large as a hydrogen-bonded complex with  $\text{N}_2$ . Characteristics of the hydrogen-bonded complex of strong acid will be discussed from the electron density and molecular orbital points of view.

**【序】** 水素結合は化学の様々な分野で重要であり、水素結合錯体の構造と性質についても実験、理論の両面から多くの研究がなされている。近年では、低温マトリックス法により、硫酸とアミンおよび水を含む系でプロトン移動した強い水素結合錯体が捕捉された例[1]もある。我々は100%硫酸より強い超酸の一つであるトリフルオロメタンスルホン酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )と水分子が形成する強い水素結合錯体について昨年の分子科学討論会で報告した[2]。今回、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ が非常に弱いH受容体である $\text{N}_2$ とも水素結合錯体を形成することを確認したので、その低温マトリックス赤外スペクトルを報告し、電子密度と分子軌道の観点から相互作用の性質を議論する。

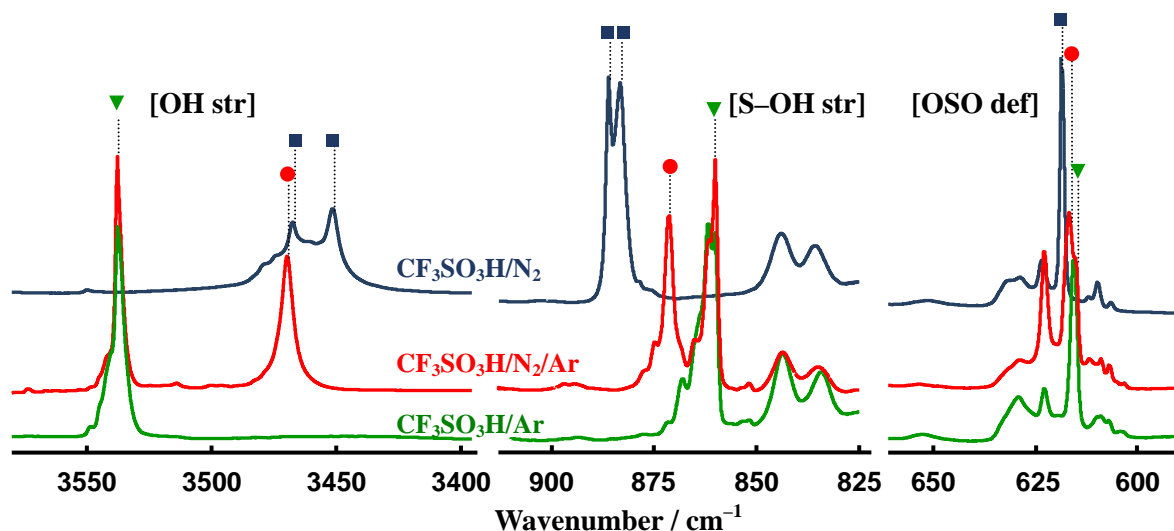
**【実験および計算方法】**  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は市販品をテフロングリースレスコック付ガラスサンプルに採取し、 $-20\text{ }^\circ\text{C}\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ に保持して真空ライン中で排気し精製した。サンプルをマトリックス用真空ラインに接続し、 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ で気化させた $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 蒸気をマトリックスガス( $\text{N}_2/\text{Ar}$ )と混合して15 Kに冷却したCsI基板上に吹き付けた。基板温度を10 Kに下げ、Nicolet Magna 750を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。量子化学計算ではGaussian 09を使用し、基底関数に6-311++G(2d,2p)を用い、MP2およびDFT法で構造最適化と調和振動数計算を行った。得られた波動関数を使ってAIMAllプログラムによりQTAIM解析を行った。本研究の計算結果の一部は東北大学サイバーサイエンスセンター大規模科学計算システムを利用して得られた。

**【結果と考察】**  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{N}_2/\text{Ar}$  ( $\text{N}_2/\text{Ar} = 1/400$ )のマトリックス赤外スペクトルでは、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Ar}$ のスペクトルには見られないいくつかの新たな吸収が観測された。スペクトルの一部を純Arまたは $\text{N}_2$ 中の結果とともにFig. 1に示す。O-H伸縮振動領域ではAr中で $3538\text{ cm}^{-1}$ に見られた $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ モノマー吸収の低波数側 $3470\text{ cm}^{-1}$ にシャープなバンドが観測された。 $\text{N}_2$ マトリックス中ではより低波数に分裂して( $3468, 3451\text{ cm}^{-1}$ )現れブロード化していた。また、S-OH伸縮振動領域では、Ar中での

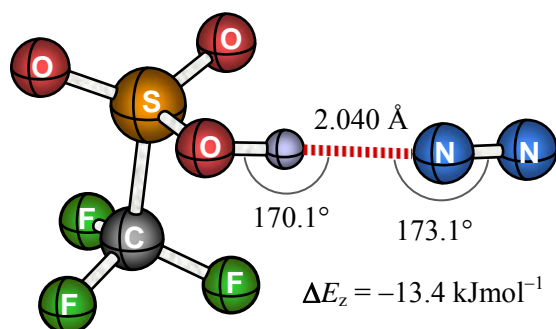
CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H モノマーの吸収 (860 cm<sup>-1</sup>) より高波数シフトした 871 cm<sup>-1</sup> に明確なバンドが現れた. N<sub>2</sub> 中ではさらに高波数にシフトして分裂 (883, 886 cm<sup>-1</sup>) していた. 一方, OSO 変角など他の領域では純 Ar 中でのピークとの差は小さく, 識別できないものもあった. 以上より CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/N<sub>2</sub>/Ar で新たに観測された吸収は CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-N<sub>2</sub> 1:1 錯体のものであり, 相互作用は CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H の OH 基が関与する水素結合型と推測される. なお, 高濃度の N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>/Ar = 1/50) を用いると, 純 Ar 中で見られた CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H モノマーのバンドはほとんど消失してしまい, 錯体を形成しやすいことがわかる.

量子化学計算で得られた CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-N<sub>2</sub> 1:1 錯体の最適化構造は CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H の OH 基が N<sub>2</sub> の分子軸の方向から配位する水素結合型であり実験結果と対応する. DFT と MP2 では定性的にはほぼ同じ結果となった. **Fig. 2** に MP2 での最適化構造を示し, 以下の説明でも MP2 での値を用いる. ゼロ点振動補正後の安定化エネルギーは -13.4 kJmol<sup>-1</sup> であり N<sub>2</sub> との水素結合としてはかなり大きい. また, 錯体形成に伴う調和振動数の波数シフト  $\Delta\nu$  は O-H 伸縮, S-OH 伸縮および SOH 変角振動で特に大きく, それぞれ -94.7, +15.6, +185.3 cm<sup>-1</sup> であった. 前二者の実測値は -68, +11 cm<sup>-1</sup> であり対応はよい.

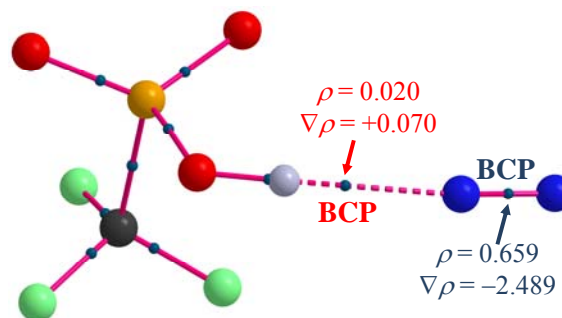
CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-N<sub>2</sub> 1:1 錯体の QTAIM 解析の結果 (分子グラフ) を **Fig. 3** に示す. OH 基と N 原子の間にも Bond Path (BP) と Bond Critical Point (BCP) が存在するのがわかる. H-N 間の BP はほぼ直線であり, BCP における電子密度とその Laplacian の値はそれぞれ 0.020, +0.070 である. これらは水二量体中の水素結合での値に匹敵し, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H は N<sub>2</sub> との間でも弱くない水素結合を形成するといえる.



**Fig. 1.** FT-IR spectra of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H in low-temperature matrices



**Fig. 2.** Optimized geometry of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-N<sub>2</sub>



**Fig. 3.** QTAIM molecular graph of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H-N<sub>2</sub>

### 【参考文献】

- [1] M. Rozenberg and A. Loewenschuss, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 1104 (2014).  
 [2] 戸井口, 八代, 鈴木, 第11回分子科学討論会, 3P054 (2017).

## 電子励起トランの分子構造

<sup>1</sup>日大院工, <sup>2</sup>日大工  
○久保園尚樹<sup>1</sup>, 奥山克彦<sup>2</sup>

## The Molecular Structure of Electronically Excited Toluene

○Naoki Kubozono<sup>1</sup>, Katsuhiko Okuyama<sup>2</sup>

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

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

**【Abstract】** In a first absorption band of toluene (diphenylacetylene) in a vapor phase there are low-lying three  $\pi$ - $\pi^*$  electronic states. We discussed the mol. structure of these states. First is  $^1B_{1u}$  state forming the first absorption band with the transition moment along the long molecular axis, of which 0-0 transition was measured at  $35\,248\text{ cm}^{-1}$ . Second is  $^1B_{2u}$  state with the small oscillator strength, of which vibronic transitions appear with the intensity borrowing from the  $^1B_{1u}$  state. Third is the two-photon allowed  $^1B_{3g}$  of which 0-0 transition was measured at  $34\,960\text{ cm}^{-1}$ . The key point to determine the mol. structure of  $^1B_{1u}$  state is the assignment of  $0 + 341\text{ cm}^{-1}$  A band, which has higher intensity than the 0-0 transition and forms a progression. The single-vibronic-level fluorescence spectra excited at A level is quite similar that excited at 0 level, but showing slightly difference with respect to the appearance of the second quanta of 59th vibration. This mode is the in-plane *trans* bending. We conclude the  $C_{2h}$  molecular structure. For the  $^1B_{2u}$  state D. W. Pratt, et al. reported the  $D_{2h}$  structure from the high-resolution rotational spectrum in the vibronic band. The molecular structure of the  $^1B_{3g}$  state is estimated to be  $D_{2h}$  from the vibronic structure.

**【序】** 芳香族分子の可視・紫外領域に広がる第一吸収帯, それを構成する電子状態はいくつかの重要な意味において分光学的研究の対象とする価値がある。我々は二つのベンゼン環が三重結合で結ばれたトランについて, 気相の第一吸収帯を構成する三つの電子状態に注目している。ひとつは最も大きな振動子強度をもち分子長軸方向に遷移モーメントのある  $^1B_{1u}$  状態, この電子状態の 0-0 遷移は  $35\,248\text{ cm}^{-1}$  にあり, ねじれ運動 2 量子準位は  $95\text{ cm}^{-1}$  を示す。二つ目は, わずかに低いエネルギー領域にあり, 振動子強度の小さい  $^1B_{2u}$  状態, これへの振電遷移は,  $^1B_{1u}$  状態への電子遷移からの強度借款から現れる振電相互作用によるものだけであり, 1 光子許容であるが 0-0 遷移は現れない。三つの電子状態では遷移エネルギーが最も低く, その意味で最低励起一重項状態であり, 蛍光遷移の始状態といえる。ねじれ運動の 2 量子準位は  $85\text{ cm}^{-1}$  を示す。最後は二光子許容の電子状態で,  $34\,960\text{ cm}^{-1}$  に明瞭な 0-0 遷移を示す。この電子状態はマトリクス中でも観測されており, 対称表現帰属に関して  $^1A_g$  なのか  $^1B_{3g}$  であるのかながら議論はあったが, 2006 年に尾形らにより円偏光二光子スペクトルが観測され, その強度比から後者と帰属されている。ねじれ運動 2 量子準位の振動数は  $78\text{ cm}^{-1}$  である。

先ほどから記しているねじれ運動は大振幅運動であり, 三重結合を通した二つのベンゼン環の間で起こっている。この運動のポテンシャル関数は, 安定分子構造に対応

する平面配向で最小になり，垂直配向で最大になる。二つのベンゼン環の間の  $\pi$  電子共役もこれら二つの配向で最小および最大となり，ポテンシャルが分光的に求められれば， $\pi$  電子共役の強さを定量していることになる。基底電子状態  ${}^1A_g$  ではねじれ運動 2 量子準位の振動数は  $34\text{ cm}^{-1}$  に観測され，二つの配向のエネルギー差は  $202\text{ cm}^{-1}$  と求められている。従って，ねじれ運動の 2 量子準位振動数は電子状態を特性する意味があり，そのような理由から前段落で記している。

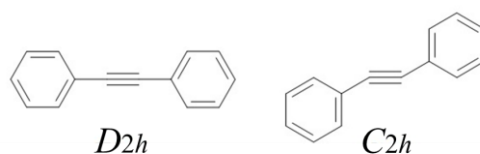


Fig. 1 The structure of  $D_{2h}$  and  $C_{2h}$

【実験】超音速分子流レーザー分光法を用いている。試料は東京化成より購入し，十分な蒸気圧を得るため試料室内で  $120^\circ\text{C}$  まで加熱し，測定を行っている。

【結果・考察】これらの電子状態における分子構造も，電子状態を特性する目安になる。アセチレンの最低励起一重項状態は，Rennar-Teller 相互作用により曲がっていることが知られており，この特性が含まれるならばトランの電子状態のいずれかも同様な屈曲が現れるかもしれない。このような予測は量子化学計算の得意なところであると考えられるが，計算方法と基底関数の適切な選択と多くの CPU 時間を費やせば可能と考えられる。しかし，実験的な検証データは重要である。電子励起分子の分光的構造決定には，ジェット冷却された状態での高分解能電子スペクトルの観測が常套手段である。トランにおいては 2001 年に D. W. Pratt らにより報告されている。それによると  ${}^1B_{2u}$  電子状態では，明瞭な回転構造が観測され，屈曲のない基底状態と同じ  $D_{2h}$  構造 (Fig. 1 左) であり，分子定数も報告されている。しかし，大きな吸収帯を形成している  ${}^1B_{1u}$  電子状態については，エネルギー的に下にある  ${}^1B_{2u}$  電子状態からの摂動で回転準位が乱れ解析できなかつたとのことである。このような状況のもと，我々は振電遷移の的確な帰属と定量的 Franck-Condon 因子の評価を行うことにより， ${}^1B_{1u}$  電子状態の分子構造の導出を試みた。

Fig.2 はトランの常温気相の吸収スペクトル (a) と超音速分子流中の蛍光励起スペクトル (b) である。これらのスペクトルにおいて構造変形を示す未帰属の振電遷移は  $0+351\text{ cm}^{-1}$  の A 遷移である。吸収スペクトルでは 0-0 遷移より吸光度があり，2 量子準位もわずかな肩として認められる。蛍光励起スペクトルでは蛍光量子収率の低下から正確な強度を見積もることは出来ないが，0-0 遷移に次ぐ強度を示している。単一振電準位蛍光分光スペクトルでは，ゼロ準位励起とほぼ同じ振動構造を示し，帰属につながる積極的な証拠は得られなかったが，59 番振動の 2 量子がわずかに現れていた。この振動は面内 *trans* 変角振動であり，この帰属を確かめられれば Fig. 1 左の  $C_{2h}$  構造に変形しているものと考えられる。対称中心を保持しており，交互禁制則も満たしている。Franck-Condon 因子評価による変形量の導出は討論会当日に発表したい。

#### 【参考文献】

- [1] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 1711-1716.  
 [2] D. R. Borst, S. G. Chou, and D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.*, 2001 **343**, 289-295,

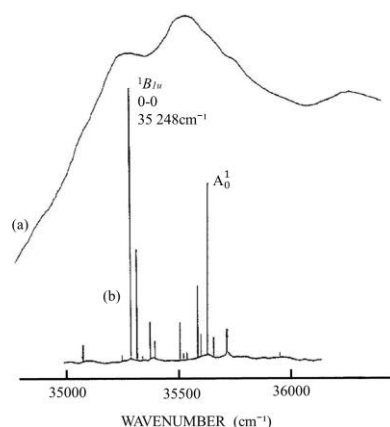


Fig. 2 Absorption(a) and the fluorescence excitation spectra(b) of tolane

## 超臨界アルコール中での励起状態プロトン移動の測定と 拡散反応モデルに基づく解析

<sup>1</sup>同志社大院 理工, <sup>2</sup>同志社大 理工

○藤井香里<sup>1</sup>, 荒巻愛<sup>2</sup>, 木村佳文<sup>1,2</sup>

### Excited state proton transfer in supercritical alcohol

#### assessed by diffusional model analysis

○Kaori Fujii<sup>1</sup>, Megumi Aramaki<sup>2</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>1,2</sup>

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

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

#### 【Abstract】

Excited state proton transfer (ESPT) dynamics of 5, 8-dicyano-2-naphthol (DCN2) is assessed by measuring the time-resolved fluorescence spectrum in high-temperature and high-pressure methanol including supercritical states. Spectrum measurements were conducted along 30 MPa isobar between 294 K and 543 K. Up to at 513 K and 30 MPa, fluorescence from ROH\* and RO<sup>-</sup>\* were observed, indicating DCN2 undergoes PT reaction. We analyzed the time-profile of fluorescence intensity by considering the association process to generate ROH\* from RO<sup>-</sup>\* $\cdots$ H<sup>+</sup> because of the fast diffusion process under high-temperatures. The PT rate constants of DCN2 under various thermal conditions have a linear correlation with the hydrogen bonding basicity ( $\beta$ ) of alcohols; the PT rate decreases with increasing  $\beta$  value.

#### 【序】

温度、圧力がともに臨界点以上の超臨界状態では、圧力の微小な変化によって流体の密度が大きく変化する。そのため特に水やアルコールなどの水素結合性の溶媒においては、臨界密度付近で特異な溶質・溶媒水素結合が観測されてきた。我々は分子間に形成される水素結合の影響が最もよく反映されると予想されるプロトン移動 (PT) 反応に着目し、超臨界流体中での溶質分子の PT 反応ダイナミクスに着目し研究を進めてきた。超臨界水中での 5-シアノ-2-ナフトール (5CN2) の時間分解蛍光スペクトルの測定から PT ダイナミクスを評価したところ、臨界点付近で溶質・溶媒間水素結合に由来する特異な PT 反応中間体が観測された[1]。このような分子種が他の水素結合性の超臨界流体においても観測されるのかということは興味深い。そこで今回溶質分子として、5CN2 よりも酸性度の高い 5,8-ジシアノ-2-ナフトール (DCN2、Figure 1 参照)を用い、超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノール中での時間分解蛍光スペクトルの測定より、PT ダイナミクスを評価した。その結果、特異な中間体は観測されなかったものの、PT 反応速度を拡散による戻り反応 (RO<sup>-</sup>\* $\cdots$ H<sup>+</sup> $\rightarrow$ ROH\*)を考慮した上で速度論的な解析を行ったところ酸解離定数や速度定数について溶媒の水素結合性と興味深い相関が得られたので報告する。

#### 【実験方法】

時間分解蛍光スペクトルの測定には、Ti: Sapphire レーザーからの 800 nm の光を光パラメトリック増幅器、BBO 結晶を用いて 370 nm に変換し、DCN2 の励起光とした。高温・高圧下での測定には、温度、圧力を制御するための特殊なセルを用い、30 MPa で 294 K~543 K の間で測定を行った。試料からの蛍光はストリークカメラを用いて検

出した。常温・常圧の *n*-アルコールを用いて測定も行い、溶媒の極性、水素結合性の観点から結果を比較した。

### 【結果・考察】

Figure 1 に 373 K、30 MPa における DCN2 の時間分解蛍光スペクトルを示す。光励起直後、高周波数側 (短波長) の ROH\* 体が出現し、時間の経過に伴って低周波数 (長波長) 側に現れる RO<sup>-</sup>\* 体の蛍光強度が大きくなる。温度が上昇すると、RO<sup>-</sup>\* 体の蛍光強度が小さくなることから温度上昇に伴って PT 反応の収率が小さくなることが予想される。これらの時間分解蛍光スペクトルを Log-Normal 関数でフィットし、スペクトルを分割することで各成分 (ROH\* 体、RO<sup>-</sup>\* 体) の時間変化を抽出した。

高温下では分子の拡散速度が大きくなることから、プロトン解離後に生じるイオン対 RO<sup>-</sup>\*...H<sup>+</sup> からの戻り反応も考慮する必要がある。そこで、*k<sub>a</sub>* で表される戻り反応過程をふくめた反応スキーム (Figure 2 参照) をもとに以下の速度式(1)-(3)を考え、各成分 *i* の存在確率 *p(i, t)* が時間変化する様子、すなわち成分 *i* の濃度の経時変化を、プログラムを用いて計算した[2]。

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\text{ROH}^*, t) = -(k'_{\text{nr}} + k_{\text{d}})p(\text{ROH}^*, t) + 4\pi \int \frac{\delta(r-a)}{4\pi a^2} k_{\text{a}} p(\text{RO}^{-*}, t) r^2 dr \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p(\text{RO}^{-*}, t) = \angle p(\text{RO}^{-*}, t) - k_{\text{nr}} p(\text{RO}^{-*}, t) + \frac{\delta(r-a)}{4\pi a^2} \{k_{\text{d}} p(\text{ROH}^*, t) - k_{\text{a}} p(\text{RO}^{-*}, t)\} \quad (2)$$

$$\angle \equiv r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} D r^2 e^{-V(r)} \frac{\partial}{\partial r} e^{-V(r)} \quad (3)$$

上式において、*a* は接触半径を表す。式(1)、(2)は反応分子種同士が拡散により分子間距離 *r* = *a* となると反応が進行し濃度が変化することを表している。RO<sup>-</sup>\*...H<sup>+</sup> から拡散により RO<sup>-</sup>\* 体が生成する過程はイオン対に働くクーロン力の下での拡散方程式に従い、(2) 式の右辺第 1 項、(3) 式で表される (*D* はイオンの相互拡散係数)。速度式の計算に必要な拡散係数などの物理化学的パラメータは文献値を用いて内挿または数値的に計算して決定した。シミュレーションの結果得られた *p(i, t)* の時間変化の一例 (373 K、30 MPa) を Figure 2 に示す。

Figure 3 は得られた PT 反応速度定数と、溶媒の水素結合受容能 ( $\beta^R$ ) との相関である。分子の拡散過程の異なる高温・高圧の C<sub>1</sub>OH、常温・常圧の C<sub>*n*</sub>OH とともに溶媒の水素結合受容能と PT 反応速度は良い相関を示し、高温・高圧条件における溶媒と環境の違いに関わらず、溶媒の静的なパラメータと PT 反応速度が良い相関を示すことがわかった。

### 【参考文献】

- [1] Fujisawa et. al., *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 5515-5526.  
 [2] Solntsev et. al., *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 6984-6997

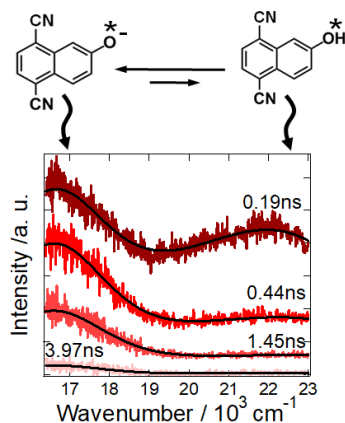


Figure 1 Time-resolved fluorescence spectrum of DCN2 in C<sub>1</sub>OH at 373 K and 30 MPa.

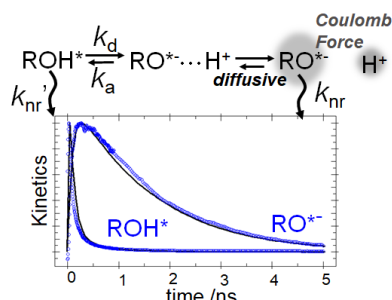


Figure 2 PT scheme considering the diffusion process in the coulomb potential fields. The blue markers represent the experimentally obtained time profile, and the black line shows the result of the simulation.

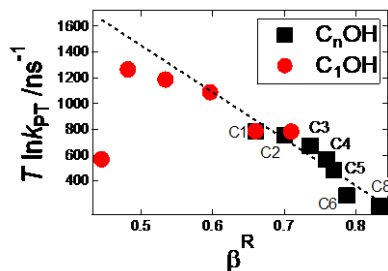


Figure 3 Correlation of PT rate constants of DCN2 in C<sub>1</sub>OH under various thermal conditions (red circle) and C<sub>*n*</sub>OH under ambient conditions (green cube) against  $\beta^R$  ( $\beta$  assessed by Raman spectroscopy)

## イミダゾリウム系イオン液体 [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]および[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]中のCO<sub>2</sub>の溶存状態

<sup>1</sup>千葉大院理, <sup>2</sup>帝京科学大自然環境  
○鈴木肯匡<sup>1</sup>, 仲山英之<sup>2</sup>, 西川恵子<sup>1</sup>, 森田剛<sup>1</sup>

### Absorption state of CO<sub>2</sub> molecules in imidazolium-based ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

○Sakitada Suzuki<sup>1</sup>, Hideyuki Nakayama<sup>2</sup>, Keiko Nishikawa<sup>1</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Department of Natural and Environmental Sciences, Teikyo University of Science, Japan

**【Abstract】** Ionic liquids are intensively investigated as novel and effective media for separation process of CO<sub>2</sub>. Although the knowledge of the interaction aspects between the dissolved CO<sub>2</sub> and ionic liquids is essential for understanding core mechanism on the absorption process, absorption state of CO<sub>2</sub> is not sufficiently clarified. In the present study, Raman spectral changes of CO<sub>2</sub> induced by the absorption were evaluated for the Fermi dyad continuously up to 15 MPa of equilibrium CO<sub>2</sub> pressure. Little pressure dependence was observed for the band positions of the absorbed CO<sub>2</sub>, compared to those for neat supercritical CO<sub>2</sub>. Furthermore, the band positions lay at much lower values than those for neat CO<sub>2</sub>. The bandwidth broadening was observed for the absorbed CO<sub>2</sub> even in the lower pressure region. In addition, the conformational changes of the [C<sub>4</sub>mim] cation and [NTf<sub>2</sub>] anion induced by the presence of CO<sub>2</sub> was evaluated using ratio of Raman intensities.

**【序】** イオン液体 (Ionic Liquid, IL) はカチオンとアニオンのみから構成される、室温付近において液体状態で存在する物質群である。IL の持つ様々な特性の一つとして CO<sub>2</sub> を多量かつ選択的に物理吸収することが知られており[1]、火力発電所等から排出される CO<sub>2</sub> の分離回収などの環境調和型プロセスへの応用が期待されている。IL は分子性溶媒に比べ CO<sub>2</sub> の溶解に伴う体積膨張率が極めて小さい[2]。このような体積挙動は IL 中の空隙を CO<sub>2</sub> が占有するためと解釈されている[3]。本研究では、IL 中の空隙という制限された場に存在している CO<sub>2</sub> の溶存状態についての知見を得ることを目的としている。実験に用いた IL は、CO<sub>2</sub> を多量に吸収し、密度や溶解度などが多く報告されている[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]および[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]の2つを選択した。

**【実験】** Fig.1 にラマン散乱測定に用いたサンプルホルダー[4]を示した。サンプルホルダーに入れた IL を真空乾燥し、高压の CO<sub>2</sub> ガスで加圧して 18 時間攪拌しながら放置した後、15 MPa から降圧過程でラマン散乱測定を行った。連続的な密度変化を達成するため、CO<sub>2</sub> の臨界温度以上で実験を行った。IL([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] および [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>])中に吸収された CO<sub>2</sub> のラマンスペクトルを、圧力を連続的に変化させて測定し、

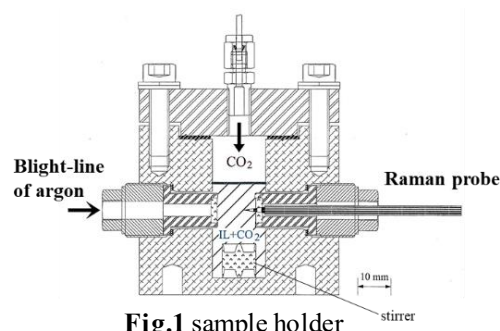


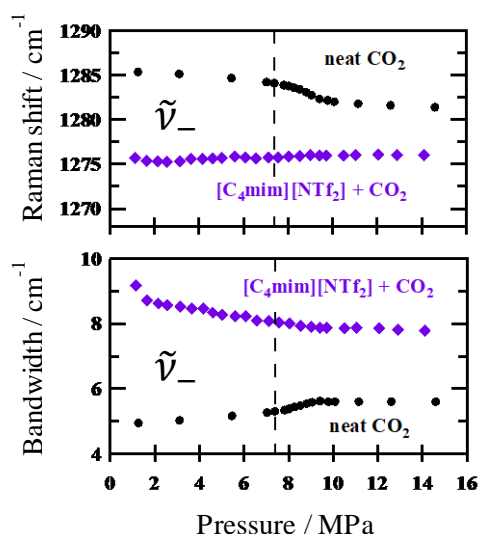
Fig.1 sample holder

得られた CO<sub>2</sub> のフェルミ共鳴バンドを、同一条件で測定した超臨界 CO<sub>2</sub> 単成分系のバンドと比較した。また、[C<sub>4</sub>mim]カチオンの *trans-gauche* 平衡に及ぼす圧力効果から、*trans-gauche* 間の部分モル体積差  $\Delta V^{trans \rightarrow gauche}$  を決定した。同様に、[NTf<sub>2</sub>]アニオンの *trans-cis* 平衡についても考察を行った。

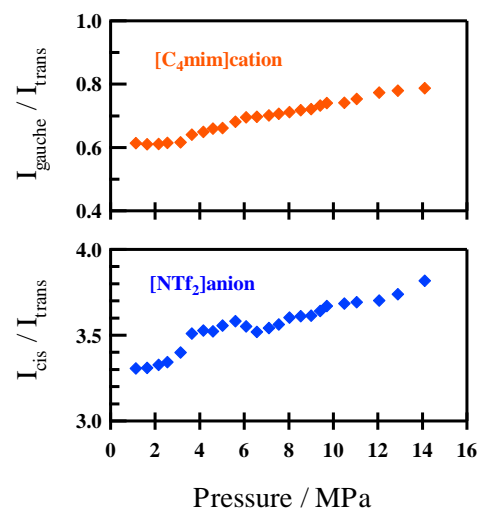
**【結果・考察】** [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]中の CO<sub>2</sub> Fermi 共鳴バンドのラマンシフトとバンド幅の圧力依存性を Fig.2 に示す。 $\tilde{\nu}_-$  は低波数側の Fermi 共鳴バンドを表している。Fig.2 より、neat CO<sub>2</sub> では、ラマンシフトおよびバンド幅の両方が臨界圧力（点線で表記している）を超えた領域で急激に変化する。前者は急激な密度の増加の影響を、後者は密度ゆらぎの増加の影響を反映していると考えられる[5]。一方、[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]-CO<sub>2</sub> 系では、ラマンシフトは圧力依存性が小さいことが分かった。また、バンドは neat CO<sub>2</sub> と比べ有意に低波数側に位置していることが分かる。バンド幅に関しては、neat CO<sub>2</sub> よりも [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]-CO<sub>2</sub> 系の方が広く、かつ低圧時においてもこの特徴がみられる。このようなバンド位置とバンド幅に関する結果は、CO<sub>2</sub> と IL との間に、低圧域においても引力的な相互作用が存在し、かつその強さが、CO<sub>2</sub> の広い濃度範囲において大きく変化しないことを示唆している。Fig.3 に [C<sub>4</sub>mim]カチオンのコンフォメーション比 ( $I_{gauche} / I_{trans}$ ) および [NTf<sub>2</sub>]アニオンのコンフォメーション比 ( $I_{cis} / I_{trans}$ ) の圧力依存性を示す。圧力増加に伴い、[C<sub>4</sub>mim]カチオンでは *gauche* 体、[NTf<sub>2</sub>]アニオンでは *cis* 体が増加する。両者のコンフォメーション変化に伴う部分モル体積差 ( $\Delta V^{trans \rightarrow gauche}$  および  $\Delta V^{trans \rightarrow cis}$ ) は -0.56 cm<sup>3</sup>/mol と -0.26 cm<sup>3</sup>/mol であった。この結果から CO<sub>2</sub> の溶解は、溶媒である [C<sub>4</sub>mim]カチオンおよび [NTf<sub>2</sub>]アニオンのよりコンパクトな状態へのコンフォメーション変化を引き起こすことが分かった。

### 【参考文献】

- [1] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- [2] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- [3] X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, B. J. Berne, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17842 (2005).
- [4] S. Suzuki, S. Okumura, K. Nishikawa, H. Nakayama, T. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **684**, 346 (2017).
- [5] H. Nakayama, K. I. Saitow, M. Sakashita, K. Ishii, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 323 (2000).



**Fig.2** Pressure dependences of the band shift and bandwidth (FWHM) for Raman spectra of CO<sub>2</sub> absorbed in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]



**Fig.3** Pressure dependences of the intensity ratio between the conformers of [C<sub>4</sub>mim]cation and [NTf<sub>2</sub>]anion