

# 赤外 - 紫外二重共鳴分光法による 2-フルオロピリジン水素結合クラスターの研究

仁部 芳則<sup>1)</sup>

(平成 23 年 5 月 31 日受理)

## A Study on the Hydrogen-bonded Clusters of 2-Fluoropyridine based on IR-UV Double Resonance Spectroscopy

Yoshinori NIBU<sup>1)</sup>

(Received May 31, 2011)

### Abstract

IR spectra of hydrogen-bonded 2-fluoropyridine clusters with water and methanol were observed in a supersonic free jet. The obtained spectra were compared with the molecular orbital calculations. In the observed clusters, 2-fluoropyridine behaves as proton acceptor as expected from the molecular structure. For 2-fluoropyridine-(water)<sub>1</sub> cluster, a hydrogen atom of the water molecule interacts only with the N atom of pyridine ring. For 2-fluoropyridine-(water)<sub>2</sub> and 2-fluoropyridine-(water)<sub>3</sub> clusters, water molecules interact not only with the N atom of the ring but also with the hydrogen atom of CH bond at the 6-th position of 2-fluoropyridine. Methanol clusters also form similar structure with those of water. For 2-fluoropyridine-water-methanol mixed clusters, two conformational isomers were observed. From the comparison of the isomers, it is concluded that the OH group of methanol behaves as stronger proton donor and acceptor than those of water. From the IR spectra of methanol clusters, the hydrogen bond of methanol through OH bond affects the CH bond of the methyl group although the methyl group does not contribute directly to the hydrogen bond interaction. The effect is well explained with taking into account of hyperconjugation between  $\sigma_{\text{CH}}$  and  $\sigma_{\text{OH}}^*$ .

---

<sup>1)</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

## 序 論

我々は様々な物質の性質について議論する際、物質を構成する分子自身の持つ基本的な性質や構造に基づいて議論する。従って、分子の基本的な性質や構造を知ることは非常に重要である。しかしながら、我々がこのような情報を求めようとする際、実験上の制約からしばしば液体や固体等の凝集相における結果をそのまま使用することも多い。ほとんどの場合、分子内の原子同士の結合は分子間の原子同士の結合よりかなり強いのでこのような議論は妥当である。しかし、分子自身のもつ基本的な性質を知るためには、周囲と相互作用を無視できる気相中における観測が理想的である。しかし、分子を気体にするためには温度を上げる必要があり、分子がこのような状態におかれると個々の分子は様々な異なるエネルギー準位にボルツマン分布する。従って、得られた実験結果には様々なエネルギー準位からの寄与が含まれるため、実験結果の解析が困難になる事がある。従って、分子本来の性質を精密に求めようとする場合、低温で気体状態という相反する条件での実験が望ましい。この理想的な状態を作り出す一つの方法が超音速ジェット法である。この方法は、気体試料をヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスと共に真空中に噴出することによって、過渡的に極低温気体の状態を達成する方法である。小さな噴出孔から試料を連続的に真空中に噴出させてこのような極低温気体を得ようとするためには大容量の排気系を必要とするため、従来、非常に大がかりな排気装置が必要であった。しかし、パルス電圧を印加することによって開閉する電磁バルブを利用して瞬間的に試料を噴出する方法が開発され、排気系にあまり負担をかけずに極低温気体を発生させることが可能になった。<sup>1, 2)</sup> さらに、波長可変のパルス色素レーザーが市販されるようになり、現在では様々な波長変換法が開発され、可視・紫外光にとどまらず、赤外や真空紫外領域においても波長可変の光源が入手可能であり、様々な分光測定に使用されている。

化学反応等は主に溶液等の凝集相で行われることが多く、生体分子などの多くは水などの凝集相中においてその機能を発現する機会が多い。また化学反応なども溶媒を変化させることによって大きく影響を受けることはしばしば経験する。このような溶媒が溶質に与える効果は溶媒効果と呼ばれるが、凝集相中における分子を考える際は常に考慮しなければならない。従って、溶媒と溶質の相互作用である溶媒効果を明らかにすることは、化学を研究において、最も基礎的な研究課題の一つである。従来、溶媒効果を分光法により研究する方法として、目的の分子を溶媒に溶かしてスペ

クトルを測定し、その溶媒による違いから溶媒効果を観測する方法を用いられてきた。これらは、溶質の周りを溶媒が取り囲み、溶媒との相互作用が熱的に平均化された状態の情報を得ることに相当する。もし、ある目的分子を真空中に浮かせておいて溶媒分子を1個、2個と個数を制御しながら結合させていき、その際の分子の性質や結合の状態の変化を見ることができれば、溶媒和の初期過程についての情報が得られると期待される。上記に述べた超音速自由噴流中においては、極低温の気体が得られるので、過渡的ではあるが水素結合やファンデアワールス力のような分子間の弱い相互作用によるクラスターと呼ばれる分子間化合物が容易に生成する。我々は、これまで、この方法を使って目的分子に水やメタノール等が水素結合したクラスターを観測し、このような結合が目的分子にどのような変化をもたらすのか検討を行ってきた。従来の研究は、光源の制約から目的分子の電子スペクトルの観測に限られ、クラスター形成した目的分子の電子スペクトルの測定によって、クラスター形成による分子の電子遷移や振動状態に及ぼす影響についての知見を得た。<sup>3)</sup> しかし、水素結合を形成する際、分子中の様々な化学結合のうち水素結合に直接関与する結合の振動が大きく影響を受けると考えられる。つまり、水素結合はOHやNHなどの置換基によって生じるので、これらの振動を観測するのが最も水素結合の状態を検討するには都合がよい。しかし、クラスター形成に直接関与するOHやNH等の振動は電子遷移には現れにくいので、これまでの電子スペクトルを測定するような実験法では観測ができなかった。分子の分光測定をする場合、振動分光と呼ばれる分野がある。これは、赤外領域の光のエネルギーが分子中の個々の原子の結合の振動状態が変化するエネルギー遷移に相当し、赤外光の吸収スペクトルを解析することによって、分子中の個々の原子の結合状態について研究する手法である。中でも $3000\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の領域には、OHやNH基中の水素原子が伸び縮みする振動が現れ、水素結合等の相互作用が生じると敏感に変化することが分かっている。従って、水素結合を振動分光によって研究するためには、この領域の振動分光が非常に有用である。

超音速ジェット法を用いて分子クラスターを振動分光によって研究する試みは、発色団としてアミノ酸の骨格分子であるフェノール<sup>4)</sup>やインドール<sup>5)</sup>について数多く行われてきた。これらの分子はいずれもOHやNH基によって他の分子と水素結合する際、プロトン供与体として振る舞う分子である。これに対して、我々は水素結合においてプロトン受容体として振る舞い、生体分子としても重要なピリジン等の分子に興味

をもって研究を行ってきた。ただし、ピリジン自身は電子励起状態からほとんど発光しないために実験が困難である。近年、我々はピリジンをフッ素置換すると蛍光を発するという事を見出し、これまで、いくつかの分子について様々なクラスターを形成して、その電子スペクトルについて研究を行ってきた。<sup>3, 6, 7)</sup>しかし、従来の研究においては電子スペクトルの観測であったため、クラスター構造の詳細については検討することは困難であった。今回、赤外領域のレーザー光を発生できるようになったため、超音速自由噴流中において生成するクラスターの振動スペクトルが測定可能となり、それによってピリジン誘導体と水やメチルアルコール等の溶媒和過程について検討したので、その結果について報告する。実験は、超音速ジェット中に生成する分子およびその水素結合クラスターの赤外分光を行い、主に、水素結合に直接関与するOH伸縮振動に着目してスペクトル測定を行った。また、直接には水素結合に関与しないと考えられるCH結合についても観測し、水素結合が分子に及ぼす影響について検討した。

またこのような赤外吸収スペクトルを観測することによってクラスターの研究が可能になったもう一つの理由は、コンピューターによる分子軌道計算の発達によるところが大きい。分子軌道計算によって、分子の性質を計算によって求めようという試みはこれまでもかなり精力的に行われてきた。しかし、コンピューターを用いて行う計算は、いわば周囲と全く相互作用のない分子を真空中、絶対温度ゼロ度において計算して、実験結果と比較する事と考えてよい。凝集相での実験結果は当然このような条件を満たすことができないので、計算結果が実験結果を再現できなくても、計算精度が不十分なためなのか、溶媒効果のために実験結果が周囲の影響を受けているのか判定する事ができなかった。しかし、超音速ジェット中の実験条件は、まさに極低温分子が真空中に1個浮かんだ状態を達成できるため、計算結果と実験結果を直接比較することが可能となった。特にクラスターの赤外領域に現れる振動スペクトルはクラスター構造を敏感に反映し、ある精度以上の計算を行うとクラスターの振動スペクトルをかなり正確に再現する<sup>8)</sup>ということが明らかになった。実験で得られる振動スペクトルから直接クラスターの構造を求めることは非常に困難なので、現在はクラスターの構造研究において分子軌道計算は不可欠である。

## 実 験

まず超音速自由噴流中においては、試料の濃度が非

常に低いので、通常の吸収法による方法は使えず高感度の実験法が不可欠である。高感度に分子のスペクトルを測定する方法の一つがレーザー誘起蛍光(LIF: Laser Induced Fluorescence)法であり、詳細については文献3に述べている。この方法は電子遷移に相当するレーザー光を吸収した分子が発する蛍光を検出しながら、レーザー光の波長を掃引する。この蛍光はレーザーのエネルギーと吸収する分子のエネルギー準位間の差が一致した時のみ得られるので、励起状態の蛍光収率に振電準位による違いがなければ、吸収スペクトルと同じスペクトルを与える。この方法は吸収が起こらない場合には出力信号がない、いわゆるゼロ検出の方法であり、非常に高感度に分子の吸収スペクトル測定できる方法である。また、分子の電子遷移は通常可視・紫外光の領域に現れ、この領域は光電子増倍管と呼ばれる非常に高感度の検出器が使用可能であるので、他の波長領域に比べて高感度な分光測定が可能である。

図1には超音速自由噴流中において生成された分子の振動スペクトルを観測する方法である蛍光検出赤外(FDIR: Fluorescence Detected Infra-Red)分光法の原理図を示している。まず基底状態と電子励起状態のエネルギー差に相当する紫外レーザーを照射する。すると分子は電子励起状態へ遷移しレーザー誘起蛍光(LIF)を発する。この蛍光を光電子増倍管で検出しながら、紫外レーザーを照射する直前に(実験では約50 nsに設定)赤外レーザーを照射する。もし、この赤外レーザー光が紫外光によって蛍光を発する分子の振動準位に一致するならば、この赤外レーザーによって基底状態にある分子は振動励起状態に励起される。この赤外レーザーによって赤外遷移が起これば紫外遷移を引き起こす分子の数、つまり基底状態にある分子の数が赤外レーザーの照射によって減少することになる。このような条件で、紫外レーザーを、ある遷移に固定して蛍光強度を観測しながら赤外レーザーを掃引すると、分子が赤外レーザーを吸収するたびに蛍光強度が減少する。この結果、紫外光で励起される分子に対する赤外吸収スペクトルを高感度に観測可能な蛍光強度の変化として検出することができる。つまり、ある分子種の電子遷移によるLIFの信号を検出することができれば、その分子種の赤外吸収スペクトルを測定できる。通常クラスターを生成する条件でLIFスペクトルを測定すると様々なクラスターに基づくバンドが観測され、そのスペクトルのみからどのような分子種が存在するのか解析を行うことは非常に難しい。しかし、紫外レーザーによってある特定の分子種を選んで赤外吸収を観測することができるので、通常異なる分子種は異なる遷移波長をもっており、紫外レー

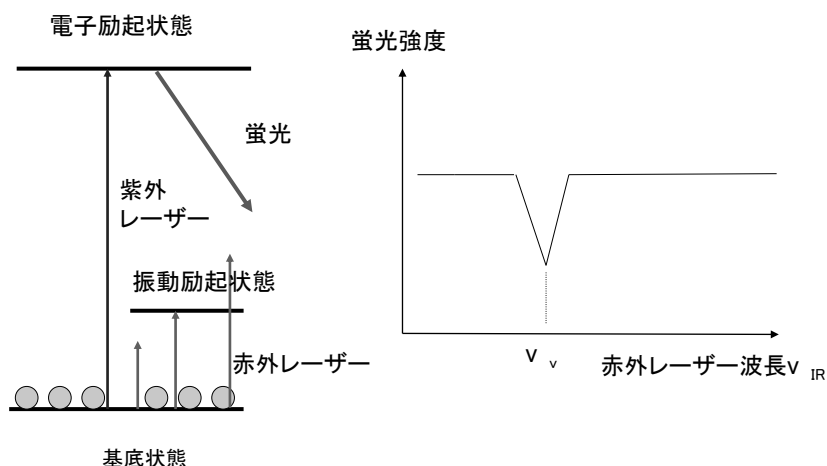


図1. 蛍光検出赤外 (FDIR) 分光法の原理図. 基底状態から電子励起状態への遷移に相当する紫外レーザー光を照射し蛍光を検出する. 紫外レーザーの 50 ns 前に, 赤外レーザーを試料に照射し, 赤外光が振動励起状態への遷移エネルギーと一致すると, 振動遷移が起こり基底状態の分子数が減少するため, 電子励起される分子数が減り蛍光強度が減少する. 蛍光強度を観測しながら赤外レーザーの波長を掃引して, 赤外吸収スペクトルを得る.

ザーによって目的の分子種のみを選択し, 目的とする分子種のみを赤外吸収スペクトルを観測することが可能である.

図2には今回使用したFDIRを行うための実験装置図を示している. まずパルスジェネレーターで10 Hzのパルス列を発生させる. このパルス列に同期して, 気体をパルスの噴出するための電磁バルブを開ける. この時の真空容器の圧力は $10^{-3}$  Pa程度である. この電磁バルブはパルスの試料を数気圧のヘリウムガスと共に真空容器に気体として噴出させる. この方法によって得られた気体は超音速ジェットと呼ばれ, その気体は過渡的ではあるが数Kという極低温の状態を達成できる. しかしながら, 噴出口からレーザーの照射域である数mm下流において, この気体は衝突がほとんど起きないので, 各運動間の緩和は十分には起こっておらず非平衡となっている. 我々が分光実験を行うレーザーの照射領域において, 振動, 回転, 並進間の緩和は十分に起こらず, 各運動の自由度は異なる温度で表される. 通常, 我々の実験条件においては各エネルギー準位の分布から見積もった振動温度は数十K, 回転, 並進温度は数K程度の温度である. このように極低温の気体を得られるため, 超音速ジェット中の分子は, 室温においてはほとんど存在しないような, 分子同士の間に弱く働く分子間相互作用によって, 分子同士が結合した分子クラスターを容易に作り出すことが可能である. たとえば, Heは最も他の原子や分子と相互作用の小さい原子であるが, 容易にベンゼンなどの芳香族分子と結合することも知られており, ヘリウム同士が2個結合した,  $(\text{He})_2$ でさえも超音速ジェット中では生成させることも可能であ

る.

この超音速ジェットと同期してYAGレーザー励起の波長可変色素レーザーを2倍波(SHG: Secondary Harmonic Generation)発生用の結晶に入射して紫外光を発生させる. この波長可変レーザー光が試料の吸収波長と一致したとき, 試料は電子励起され蛍光を発生する. この蛍光は, レーザーとジェットの双方に対して垂直の方向においた光電子増倍管で検出し, ボックスカー積分器で蛍光強度を直流電圧に変換し最終的にコンピュータに取り込む. 赤外レーザーは紫外レーザーの反対側から導入し, ジェットの下流で紫外レーザーと赤外レーザーを1点で重なるように光路を調整する. 赤外光のレーザー波長を変化させ, 先の蛍光強度を赤外波長の強度として記録し, 赤外吸収スペクトルを蛍光強度の減少として得る.

## 分子軌道計算

分子軌道計算は九州大学の高性能演算サーバー上のGaussian98<sup>9)</sup>またはGaussian03<sup>10)</sup>で行った. 分子軌道計算には様々な方法があるが, なかでも密度汎関数法は電子相関を比較的簡単に取り込むことができ, 電子相関を考慮していないハートリーフォック(HF)法に比べて, わずかの計算時間の増加にもかかわらず, 非常によく実験結果を再現することが分かっている. 計算を行うための電子相関を表す方法として様々なものが提案されているが, その中でもB3LYPと呼ばれるものは, 水素結合のような比較的強い分子間相互作用を行うクラスターについては実験結果をよく再現することが分かっている. さらに分子軌道を表す基

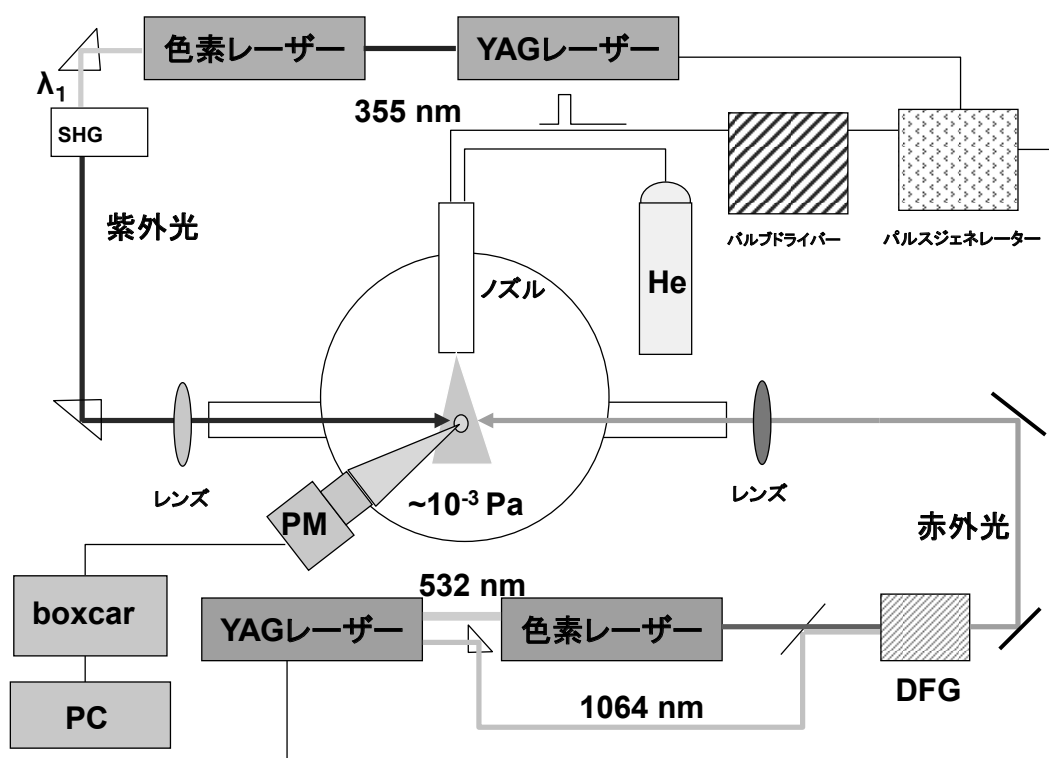


図2. FDIR 測定装置の概略図.

基底関数としては計算の容易さからガウス関数を用いたもの、なかでも分子を構成する原子の軌道を様々なガウス関数の1次結合としてあらわしたものを使用する。我々はその中でも6-311++G(d,p)と呼ばれる基底関数を用いて計算した。上記の計算方法はB3LYP/6-311++G(d,p)法と表記される。計算は様々なクラスターの初期構造を入力するとコンピューターが各原子間に働く力を計算して、より働く力を小さくするように新しい構造を決める。このような計算を繰り返していき、最終的に原子間に働く力および計算前後の分子構造の変化がある一定値を下回った場合、その構造を平衡構造とみなして計算を終了する。一般に、原子間に力が働かない構造は必ずしもポテンシャルエネルギーの極小値とは限らないので、必ず基準振動計算を行い、振動数がすべて正の値をもちエネルギー的に安定構造であることを確認している。もしこの振動数計算を行って、虚数の振動数(計算結果の出力として負の振動数としてあらわされる)をもつ場合は、その振動数を与える振動座標に沿って構造を変化させて再計算を行う。このような手続きを構造最適化と呼び、最適化された構造に対して得られた振動数、および吸収強度から赤外吸収スペクトルを計算した。一般にこのようにして得られる安定構造は1つだけとは限らないので、いくつかの初期構造を仮定して計算を行い、得

られたいくつかの構造と実験を比較することによって、実験結果の解析を行う。このような計算で得られた振動数は、すべての振動を調和振動子で近似した振動数であり、実際の分子の振動は非調和性をもっているため、実験で得られる振動数は通常その値より小さい。そのため、1よりわずかに小さいスケールリングファクターと呼ばれる値を計算値にかけて実験で得られた振動数と比べる。我々は、このスケールリングファクターとして0.957を使った。このスケールリングファクターは気体状態の水の振動数を最もよく再現する値である。

## 結果と考察

### I 2-フルオロピリジン-水クラスター<sup>11)</sup>

図3に2-フルオロピリジン(以下2FP)と水を同時に噴出した時のLIFスペクトルを示している。38019 cm<sup>-1</sup>に現れるバンドは水がない場合でも観測されるので、2FP分子自身のバンドオリジンに帰属される。水を導入することによって、2FPのバンドオリジンから-4, -74, -120 cm<sup>-1</sup>の位置に新たなバンドが出現する。以前のLIFスペクトルの研究からこれらのピークはそれぞれ、高エネルギー側から2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, 2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>クラスターで

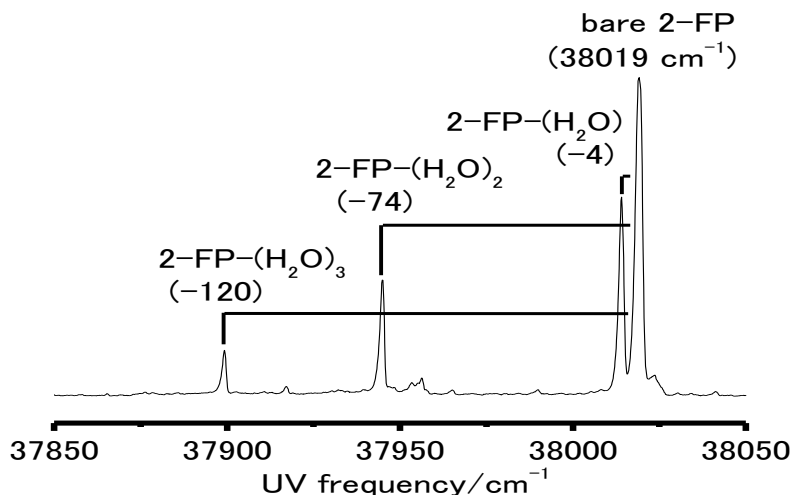


図3. 2FPと水を同時に超音速ジェット中に噴出させ、得られたLIFスペクトル. 38019 cm<sup>-1</sup>のバンドは2FP単体のバンドオリジン.

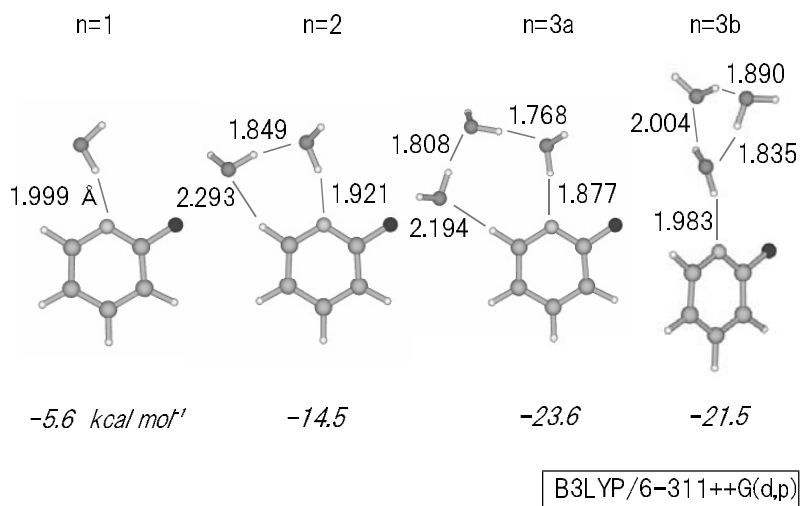


図4. 分子軌道計算 B3LYP/6-311++G(d,p) によって得られた安定構造. n は結合した水分子の個数を示しており、n = 3 に関しては2つの異性体が安定構造として得られる. 下に示している数値はそれぞれのクラスター構造の安定化エネルギー (kcal/mol).

あると、各ピーク強度の水の濃度依存性から帰属されていた。<sup>7)</sup>

図4には2FPに水が結合したクラスターの安定構造と安定化エネルギーを示している. いずれのクラスターもピリジン環の窒素原子に水が結合し、その水に2個目、3個目の水が配位していく様子が分かる. 2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> クラスターについては2種類の異性体(a), (b)が存在することが計算により得られた. エネルギー的には(a)の構造が安定であるが、いずれもかなり安定化エネルギーは大きい. 図3において得られたLIFスペクトルの各ピークに紫外レーザーを固定して得られたFDIRスペクトルの結果を図5に示す.

図5(a)のスペクトルは以前の研究で、それぞれ水が1個結合したクラスターであると帰属されていたピークに紫外光を固定して得られた赤外吸収スペクトルである. 予想通りOH伸縮振動が現れる領域に、水の2個のOH結合に由来する2本の吸収ピークが観測されている. ちなみに、この領域に2FPの吸収ピークは全く観測されない. 図5の上方に計算による気体の水の吸収ピークの位置と強度を示している. 水において低振動数側のOH対称伸縮振動であるν<sub>1</sub>は非常に強度が弱く、高振動数側の反対称伸縮振動ν<sub>3</sub>の吸収強度が強く、これは実験結果とよく対応している. しかし、図5(a)では低振動数側のピークの強度が強く高振動数側のピークの方が弱い. 水の場合、2つ

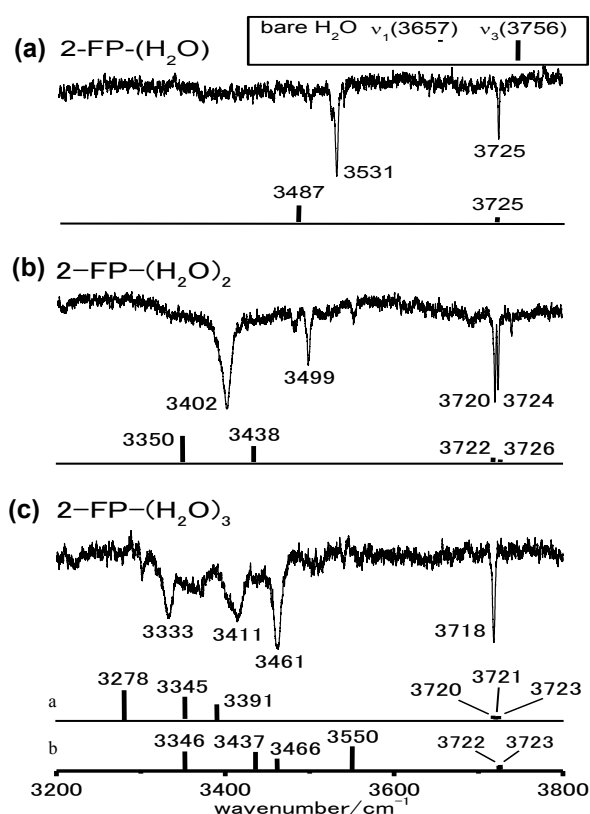


図5. 図3のLIFスペクトルにおいて、それぞれ (a)  $-4 \text{ cm}^{-1}$  のバンド (b)  $-74 \text{ cm}^{-1}$  のバンド、(c)  $-120 \text{ cm}^{-1}$  のバンドに紫外光を固定して得られたOH伸縮振動領域のFDIRスペクトル。棒グラフの横軸は振動数、縦軸は吸収強度を表している。最上部は水の計算結果。各クラスターの振動数および吸収強度の計算値はそれぞれのスペクトルの下に棒グラフで示している。(d)の下部に示したa, bは図4における2つの構造に対応する。

のOH伸縮振動は等価であり、それらの基準振動は対称、反対称の伸縮振動2本に分類される。しかし、クラスターを形成すると2つのOH結合は等価ではなく、水素結合したOHと水素結合しないOHの2つに分けることができる。従って、低振動数側のピークは主に水素結合したOH伸縮振動によるピーク、高エネルギー側は主に水素結合していないOH伸縮振動のピークと考えてよい。実験結果は水素結合したOHの伸縮振動は非常に強度が強く、低振動数に現れることを示している。これは凝集相の実験で観測された実験事実とよく対応しており、1:1のクラスターにおいてもその傾向をよく表している。計算結果もこのような実験結果をよく再現しており、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>については、ピリジンや水の分子構造から予想されるクラスター構造をよく反映していると言える。

図5 (b) については、4本の強い吸収を与えるので、以前のクラスターの帰属通り2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>であることが分かる。最も低振動数側に現れる水素結合したOHの伸縮振動は2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>よりさらに低振動数側に現れる。最も低振動数に現れるピークは、2つの水のうち内側の水のピリジン骨格に結合した水のOHの伸縮振動であることが振動モードの計算からわかった。つまり、FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>は水の2量体がピリジンに結合したものと考えられるが、水が1個でピリジンに結合する場合よりも、水がプロトンアクセプターとして水素結合された水のOHの方が、より強いプロトンドナーとして振る舞っており、より強い水素結合を形成する様子を表しているものと考えられる。2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>ではさらに低振動数側に現れており、これは協同効果と呼ばれ水素結合の鎖が伸びるにつれて水素結合が強くなっていく様子を表していると考えられる。しかも、この最も低振動数側のバンドの振動数の低下の度合いは、クラスター内の水の個数が0 → 1, 1 → 2, 2 → 3と水素結合する水の個数が増えるにしたがって146, 129, 69 cm<sup>-1</sup>とだんだん小さくなっていく。これは水素結合の鎖を無限に大きくしていた場合、どこまでも低下するわけではなく、ある一定値に収束することを予想させる。事実、凝集相における水のOH伸縮振動は3400 cm<sup>-1</sup>付近を中心として非常に幅広い吸収ピークを与えるが、水が3個ほど結合したクラスターにおいてもその傾向をよく表しているものと考えられる。

図4に示したように、2FPに水が3個結合したクラスターについては、安定構造として2種類のクラスターの構造が得られたが、水素結合したOHの伸縮振動に帰属される低振動数側のOH伸縮振動のピーク数が3個であること、および(b)のクラスターに予想される3550 cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが現れないことから、実験に現れたクラスターは(a)の構造であると結論される。これは、計算によって得られた安定化エネルギーも(a)の構造が安定であることを示しており、実験に現れているピークは(a)のクラスター構造によるもの1種類であると結論される。

観測されたOH伸縮振動に関して、3720 cm<sup>-1</sup>付近の高振動数のバンドと、3500 cm<sup>-1</sup>以下に現れる低振動数のピークに分類できる。高振動数側のピークは水素結合していないOH伸縮振動に帰属され、これらのクラスターの振動数と、計算によって得られた振動数を比べてみると、結合していないOH伸縮振動に関しては、非常によく実験値を再現している。しかし、低振動数側に現れる水素結合したOHの伸縮振動については、計算値は実験値よりも常に低い振動数を与えることが分かる。計算から得られる振動数は、ス

ケーリングファクターと呼ばれる非調和性の補正に対する値を計算で得られた振動数にかけることによって得られる。このスケーリングファクターは気体状態の水分子の振動数をもっともよく再現するように選んでいる。水素結合したOH伸縮振動の非調和性は、水素結合していないOH伸縮振動のそれとは異なることが予想されるので、クラスターを形成した際に、水素結合していないOH伸縮振動についてはよく実験値を再現するが、水素結合したOHに関しては再現しないことが考えられる。つまり、水素結合したOH伸縮振動と水素結合しないOH伸縮振動では異なる非調和性をもっているため実験値と計算値が異なる。もう一つの可能性は、水の場合、OH結合が2本あるので、どちらか水素結合した場合のOH伸縮振動間の相互作用を正しく計算に取り入れることができないためと考えられる。これはOH結合が1つしかないメタノールについて比較検討すればよい。

図6は3000 cm<sup>-1</sup>付近における2FP-水クラスターの赤外吸収スペクトルを示している。この領域にはCH伸縮振動に基づくピークが現れる。図6(a)には2FPのみを測定した赤外吸収スペクトルを示している。これは、すべて2FPのピリジン骨格のCH伸縮振動と帰属される。2FPは4つのCH結合があるので、4本のCH伸縮振動が予想される。しかし、スペクトルには最低8本のピークが観測されており、この領域のCH伸縮振動は3100 cm<sup>-1</sup>より低振動領域に存在する振動の倍音や結合音とフェルミ共鳴を起こしているためであり、個々のバンドをCHの基準振動モードと帰属することはできない。

図6(b)は水が1個結合したクラスターの吸収スペクトルを示す。図6(a)と(b)を比べてみると、吸収スペクトルの構造は非常によく似ている。これは、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>のクラスター構造から分かるように、ピリジン環のCHは水素結合に関係しないので、水が一個結合しても環のCH伸縮振動にはほとんど影響しないためであると言える。ところが、図6(c)、(d)の3100 cm<sup>-1</sup>以下の領域のスペクトルは、図6(a)、(b)とは異なるスペクトル構造をもっていることが分かる。計算結果も2FP、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>と2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>ではこの領域の振動構造が異なることを示している。クラスター構造をよく見てみると、水が2ないし3個結合したクラスター(図5参照)はピリジン環から数えて一番外側に結合した水の酸素原子が6位のCHとかなり距離が近いことを示している。つまり、水の酸素原子がCH基と弱く水素結合していると考えられる。この領域における赤外吸収バンドの強度計算の結果によると、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>と2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>に対して、1本のCH伸縮振動の強度が

他のCH伸縮振動よりも強く現れることを示している。そのピークを与える振動は環の6位のCH結合の伸縮振動である。OH伸縮振動は水素結合することで低振動数シフトして吸収強度が強くなることを述べたが、CH基も水の酸素原子と弱いながらも水素結合するために、振動数低下は小さいが赤外吸収強度を増していると結論される。実験結果によると2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>、2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>のスペクトル中の3040 cm<sup>-1</sup>付近に少し幅の広いバンドが観測されている。このピークが水と水素結合したCH伸縮振動であると考えられる。従って、ピリジンに水が水和する際、水の数が増えると水はピリジン環の窒素原子のみと相互作用するだけでなく6位のCHとも弱いながら相互作用すると結論される。

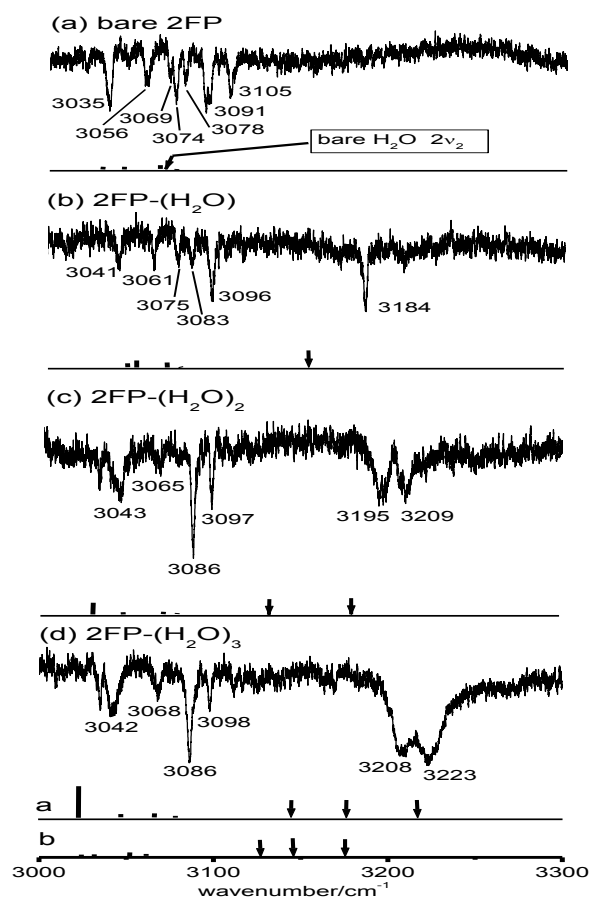


図6. 2FP-水クラスターのCH伸縮振動領域のFDIRスペクトル。それぞれ図3の(a) 38019 cm<sup>-1</sup>のバンド(2FP単体)、(b) - 4 cm<sup>-1</sup>(2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>)、(c) - 74 cm<sup>-1</sup>(2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)、(d) - 120 cm<sup>-1</sup>(2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>)のバンドに紫外光を固定して得られたFDIRスペクトル。スペクトルの下に示した棒グラフは計算による振動数と吸収強度を示す。



さらに、図6 (b) ~ (d) のスペクトルを見てみると  $3200\text{ cm}^{-1}$  付近に比較的強い吸収が観測される。これらの吸収が何によるものか検討するために、2FPと重水のクラスターを形成して、同じくCH伸縮振動領域のスペクトルを測定したものが図7である。このスペクトルを見ると  $3100\text{ cm}^{-1}$  以下の吸収ピークは図6に現れた対応するクラスターのスペクトルとほとんど変わらない。しかし、 $3100\text{ cm}^{-1}$  以上のピークはすべて消失している。この結果は、図6における  $3200\text{ cm}^{-1}$  付近のピークはクラスターを形成する水由来のものであることを意味している。水の基準振動は  $3200\text{ cm}^{-1}$  付近には存在しないが、その半分の振動数である  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近には水のOH変角振動が存在し、重水では  $1200\text{ cm}^{-1}$  付近に振動数が低下することが分かっている。従って、 $3200\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる振動は、水の変角振動の倍音であると予想される。水の倍音は水素結合することによって高振動数側にシフトすることが知られている。図5のスペクトルの下部に、この変角振動の2倍音の予想される位置を矢印で示しているが、計算結果も水の個数が増えると高振動数側にシフトしていることが分かり、実験結果とよく対応している。従って、 $3200\text{ cm}^{-1}$  付近に現

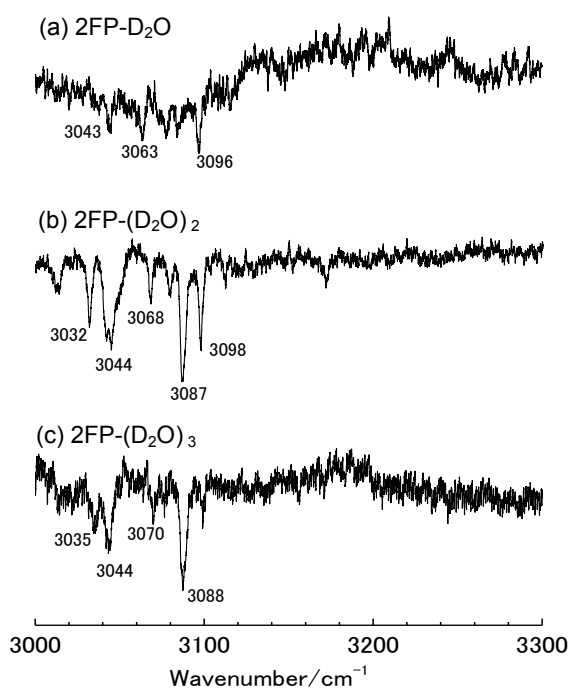


図7. 2FPと重水のクラスターを測定したIRスペクトル。それぞれLIFスペクトルの(a)  $2\text{FP}-(\text{D}_2\text{O})_1$ , (b)  $2\text{FP}-(\text{D}_2\text{O})_2$ , (c)  $2\text{FP}-(\text{D}_2\text{O})_3$  のピークに紫外光を固定して得られたCH伸縮振動領域のFDIRスペクトル。

れる振動ピークはクラスターを形成した水のOH変角振動の倍音であると結論される。また水が3個結合したクラスターは計算結果より2つの構造が予想されると述べたが、水が3個結合した(b)の構造(図4参照)から得られるスペクトル構造は、水の変角振動の振動数は水が2個結合したクラスターと同じか、わずかに低振動数側に現れることが予想される。実験結果は倍音によるピークは、水が2個結合したクラスターより高振動数側に現れており、やはり水が3個結合したクラスターの構造は(a)の構造であると結論され、これはOH伸縮振動領域において行った帰属を裏付けるものである。

## II 2-フルオロピリジン-メタノールクラスター<sup>12)</sup>

図8に2FPとメタノールを同時にジェット中に噴出して得られたLIFスペクトルを示す。水同様低エネルギー側に新たなピークが出現し、水のクラスターとの対応を考慮して図中のように帰属した。得られた  $-11$ ,  $-97$ ,  $-138\text{ cm}^{-1}$  のピークに紫外レーザーを固定して得られたFDIRスペクトルを図9に示している。メタノールのOH結合はメタノール1個につき一つなのでそれぞれOHの吸収スペクトルの現れる領域には、メタノールが1, 2, 3個結合するとそれぞれ1本, 2本, 3本のピークが現れる。これらの吸収ピークは、計算によって予想されるピーク位置とよく一致している。図10に2FPとメタノールのクラスターの安定構造を示しているが、これは水のクラスター構造とよく似ている。メタノールの場合も水同様2個以上のメタノールがピリジン環に結合すると酸素原子と6位のCHが相互作用することを示している。

計算結果と実験結果を比べてみると、水の場合は水素結合したOHの伸縮振動の計算結果は常に実験値より低振動数側に現れたが、メタノールでは計算結果は実験値を非常によく再現していることが分かる。この結果は、メタノールの計算においてはスケールングファクターをかけることはそのまま非調和性の補正と考えてよいこと示していると思われる。従って、水について計算結果が振動数をうまく再現できないのは、水の2つのOH結合間の相互作用を計算によってうまく取り込めていないことが原因だと考えられる。ただし、この問題に対しては、計算はB3LYP/6-311++G(d,p)という種類の計算のみなので、さらに検討を行うことが必要であろう。

図11は2FPとメタノールクラスターのCH伸縮振動領域のFDIRスペクトルの測定結果である。水同様、メタノールが1個結合したクラスターにおいて、ピリジン環のCH伸縮振動は2FPの場合に比べほとんど変化しない。また、メタノールが2個ないし3個

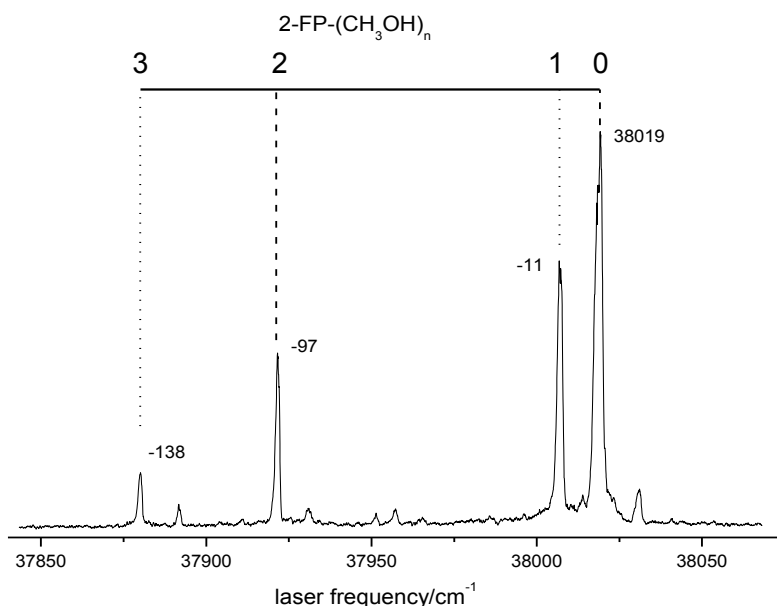


図 8. 2FP とメタノールを超音速ジェット中に噴出させた気体の LIF スペクトル.  $n$  は 2FP に結合したメタノールの個数を示す.

結合すると  $3040\text{ cm}^{-1}$  付近に比較的強い吸収が現れ、水同様これらのクラスターは 6 位の CH とメタノールの酸素原子が相互作用している結果である. 図 11 (b) ~ (d) において  $3000\text{ cm}^{-1}$  以下に現れるピークはメタノールのメチル基の CH 伸縮振動に由来するバンドである. メタノール単体の CH 伸縮振動について, CH 結合は 3 個あるので, この領域に 3 本の吸収ピークが予想されるが, 低振動数の倍音や結合音と複雑に相互作用して 3 本以上のピークが出現することが以前の研究で分かっている.<sup>13)</sup> その中で最も高振動数に現れる振動はメチル基の 3 個の CH 結合のうち, OH 結合に対してアンチの位置にある CH の伸縮振動である  $\nu_2$  であり, この振動は他の振動とあまり相互作用しない, つまり比較的独立した CH の伸縮振動であることが分かっている.<sup>13)</sup> メタノールが 2FP に 1 個結合した場合, この振動は  $2983\text{ cm}^{-1}$  に現れる.  $\nu_2$  振動はクラスターを形成するメタノールの個数を 2 個, 3 個と増やしていくと 2 本, 3 本に分裂する. (図 11c, d) 表 1 は計算および実験において得られたメタノールの  $\nu_2$  振動の振動数である. 表 1 に示した通り,  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})_1$  の計算結果はメタノール自身の  $\nu_2$  振動がクラスター形成によって  $21\text{ cm}^{-1}$  低振動数にシフトすることを予想するが, 実験結果は  $16\text{ cm}^{-1}$  低振動数側にシフトしており実験結果をよく再現する. また,  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})_2$  において,  $\nu_2$  は  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})_1$  に比べ, 内側のメタノール (I) の振動は高振動数側にシフトし, 外側 (II) はわずかに低振動数側にシフトすることを計算結果は示しているが, 実

験結果も同様なシフトを示している. 同様に  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})_3$  クラスターについても計算結果はよく実験結果を再現しており, メタノールのメチル基の  $\nu_2$  振動は, クラスター内のメチル基の位置によって特徴的な振動数を与えることが分かる. つまり, メタノールのメチル基の CH 伸縮振動は直接水素結合に関与するわけではないが, メタノールの置かれた環境によって, 特徴的なシフトをする. この実験結果から, メタノールがプロトンドナーとして働く場合  $\nu_2$  は低振動数シフトし, プロトンアクセプターとして働く場合は, ブルーシフトすると考えれば上記のメチル基のシフトの様子をよく再現する.

エタンの回転障壁を生じる理由は, 従来言われてきたような CH 結合の電子間の反発などによる立体障害ではなく,  $\sigma_{\text{CH}}$  と  $\sigma_{\text{CH}}^*$  との超共役が重要であるということが理論計算<sup>14, 15)</sup> から示唆されている. メタノールにおいてメチル基の 3 本の CH 結合が等価ではなく, OH のアンチの位置の CH の伸縮振動が最も高振動数に出てくる理由もこの超共役で説明可能である. つまり,  $\sigma_{\text{OH}}^*$  はアンチの位置の  $\sigma_{\text{CH}}$  と超共役を起こすため, アンチの位置の CH 結合が強くなり, 振動数が他の CH 結合に比べて高くなる. メタノールが水素結合をすると, この  $\sigma_{\text{OH}}^*$  軌道が影響を受けるので, その結果  $\sigma_{\text{CH}}$  との超共役が変化する. 計算によると  $\sigma_{\text{OH}}^*$  軌道のエネルギー変化は, OH がプロトン供与体であるか受容体であるかによって逆のシフトをするので,  $\nu_2$  が水素結合の仕方によって逆方向にシフトする結果をよく再現する. 従って, 水素結合と直接

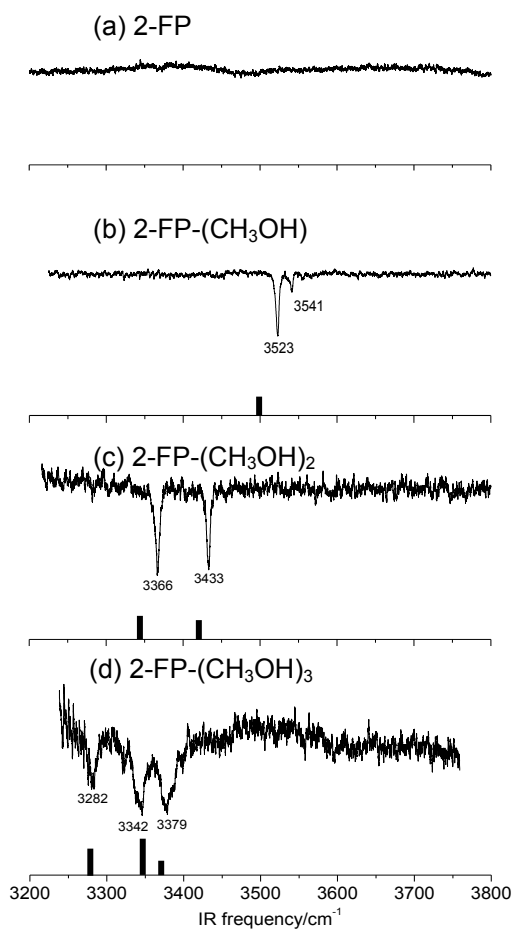


図9. 図8のLIFスペクトルにおいて, 2FPの(a)バンドオリジンからそれぞれ, (b)  $-11\text{ cm}^{-1}$ , (c)  $-97\text{ cm}^{-1}$ , (d)  $-138\text{ cm}^{-1}$ シフトしたバンドに紫外光を固定して得られたOH伸縮振動領域のFDIRスペクトル

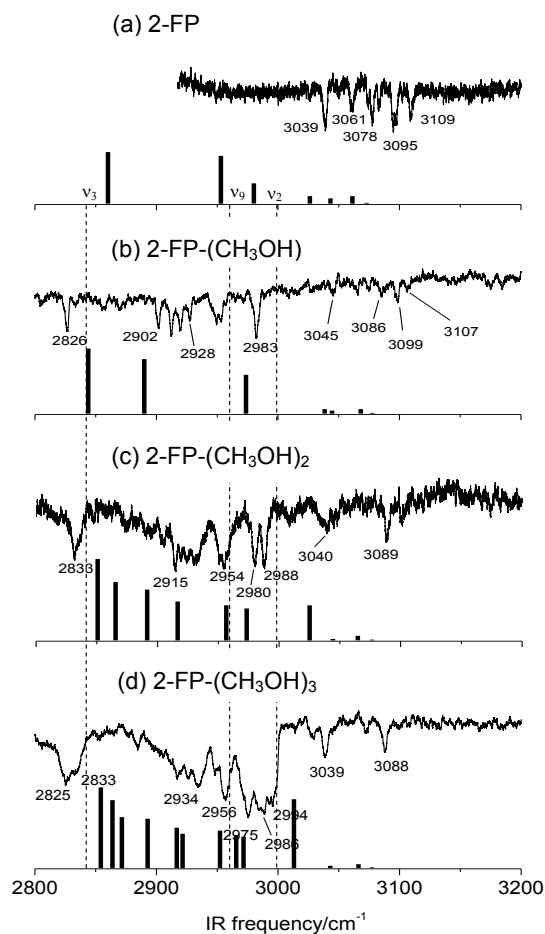


図11. 2FP-メタノールクラスターのCH伸縮振動領域のIRスペクトル. それぞれ, LIFスペクトル(図8)の(a) 2FP (b) 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> (c) 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> (d) 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>のピークに紫外光を固定して得られたFDIRスペクトル

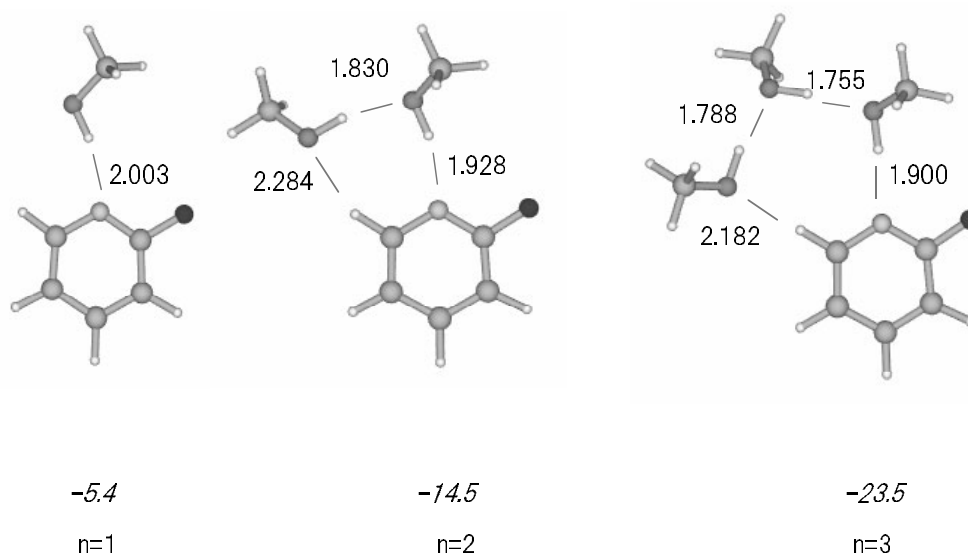


図10. 分子軌道計算B3LYP/6-311++G(d,p)によって得られた2FP-メタノールクラスターの安定構造. nは結合した分子の個数を示しており, 各構造の下に示している数字はそれぞれのクラスターの安定化エネルギー(kcal/mol).

表 1. 2-Fluoropyridine-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> のメチル基のCH伸縮振動の観測結果と計算結果/cm<sup>-1</sup>

	n=0 <sup>a)</sup>		n=1		n=2		n=3		
	観測値 <sup>b)</sup>	計算値	観測値 <sup>b)</sup>	計算値	観測値 <sup>b)</sup>	計算値	観測値 <sup>b)</sup>	計算値	
CH伸縮振動 (メチル基)	2999	2978 (27) $\nu_2$	2983	2957 (52) $\nu_2$	2988	2970 (43) $\nu_2$ I	2994	2971 (42) $\nu_2$ I	
				2953		2980	2956 (47) $\nu_2$ II	2986	2966 (44) $\nu_2$ II
				2949		2954		2975	2952 (50) $\nu_2$ III
	2959	2905 (64) $\nu_9$	2928	2886 (73) $\nu_9$	2932	2916 (52) $\nu_9$ I	2956	2923 (46) $\nu_9$ I	
				2920		2924	2892 (68) $\nu_9$ II	2934	2915 (54) $\nu_9$ II
				2912		2919		2926	2893 (66) $\nu_9$ III
	2843	2861 (69) $\nu_3$	2902		2915	2866 (78) $\nu_3$ I	2917	2871 (68) $\nu_3$ I	
				2826	2846 (87) $\nu_3$	2833	2851 (109) $\nu_3$ II	2884	2866 (99) $\nu_3$ II
								2833	2852 (108) $\nu_3$ III
								2825	

a) CH<sub>3</sub>OH 自身の計算値及び測定結果

b) メタノールの値は文献13の値

c) B3LYP/6-311++G(d,p)による計算結果. ( ) 内は吸収強度を表している. I, II, III はピリジン側から数えたメタノールの位置を表す.

関係しないメチル基が、水素結合によって変化するのは、水素結合によってこの超共役が変化するためであると考えられる。

### III 2-フルオロピリジン-水-メタノール混合クラスター

図 12 はフルオロピリジンと水、メタノール混合気体の LIF スペクトルを示したものである。図 12 (a) はメタノールを、図 12 (b) は水を導入して得られたものであり、図 12 (c) は 2FP と水とメタノールを同時に噴出させて得られた LIF スペクトルである。図 12 (c) には (a), (b) には見られない新しいピークが 37933 cm<sup>-1</sup> と 37934 cm<sup>-1</sup> に出現する。これらのピークは水とメタノール両方の気体が存在するときのみ観測されるので、2FP と水、メタノールが 1:1:1 で結合したクラスターであると考えられる。また、これらのバンドの出現位置は 2FP-水 1:2 クラスターと 2FP-メタノール 1:2 クラスターのバンドオリジンの間に出てくることからこの予想を支持する。これらの 2 つのピークが同じクラスター構造によるものかそれとも異なるクラスターに属するのか検討するため、これらの 2 つのピークに紫外レーザーを固定して FDIR スペクトルを測定した。その結果は図 13 に示している。図 13 においてバンド A とバンド B の FDIR スペクトルは明らかに異なっており、これらは異なるクラスターによるピークであることが分かる。1:1:1 クラスターはその構造から 2FP-水-メタノール (WM 構造) と 2FP-メタノール-水 (MW 構造) の 2 種類のクラスター構造が予想される。これらの 2 つのクラスターの分子軌道計算による振動数計算の結

果を、図中の下方に棒グラフで示している。計算結果は水素結合した OH 伸縮振動のうち最も低振動数のピークを与えるのは MW クラスターであり、水素結合した 2 つの OH 伸縮振動の振動数の差が小さいクラスターも MW クラスターである。この計算結果と実験結果を比較すると、(A) のスペクトルが MW の計算結果をよく再現することが分かる。

次にこれらのクラスターの CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 14 に示している。図 14 (A), (B) は LIF において得られたバンド A とバンド B にそれぞれ紫外光を固定して得られた赤外吸収スペクトルに対応する。図 14 (C) に比較のために 2FP にメタノールが 2 個結合したクラスターのスペクトルを示している。メタノールが 2 個結合したクラスターにおいて、メチル基の  $\nu_2$  領域に 2 本現れたピークが混合クラスターでは 1 本になっていることが分かる。また、振動ピークが現れる位置は混合クラスターで異なり、それぞれメタノールが 2 個結合したクラスターのそれぞれ高振動数側と低振動数側のピークとほぼ一致する。2FP にメタノールが 2 個結合したクラスターについて述べたように、二つの  $\nu_2$  のうち、高波数側のピークはピリジンに直接結合した 1 個目のメタノールの  $\nu_2$  振動であり、低振動数側に現れたピークは外側に結合したメタノールの  $\nu_2$  振動である。従って、 $\nu_2$  振動が低振動数側に現れるクラスターにおいて、ピリジン環から見てメチル基は 2 個目の位置 (外側) に結合しており、高振動数側に現れたメチル基は直接ピリジン環に結合したメタノールに由来すると考えられる。つまり、低振動数側の  $\nu_2$  ピークを与えるクラスターが WM クラスターであり、高振動

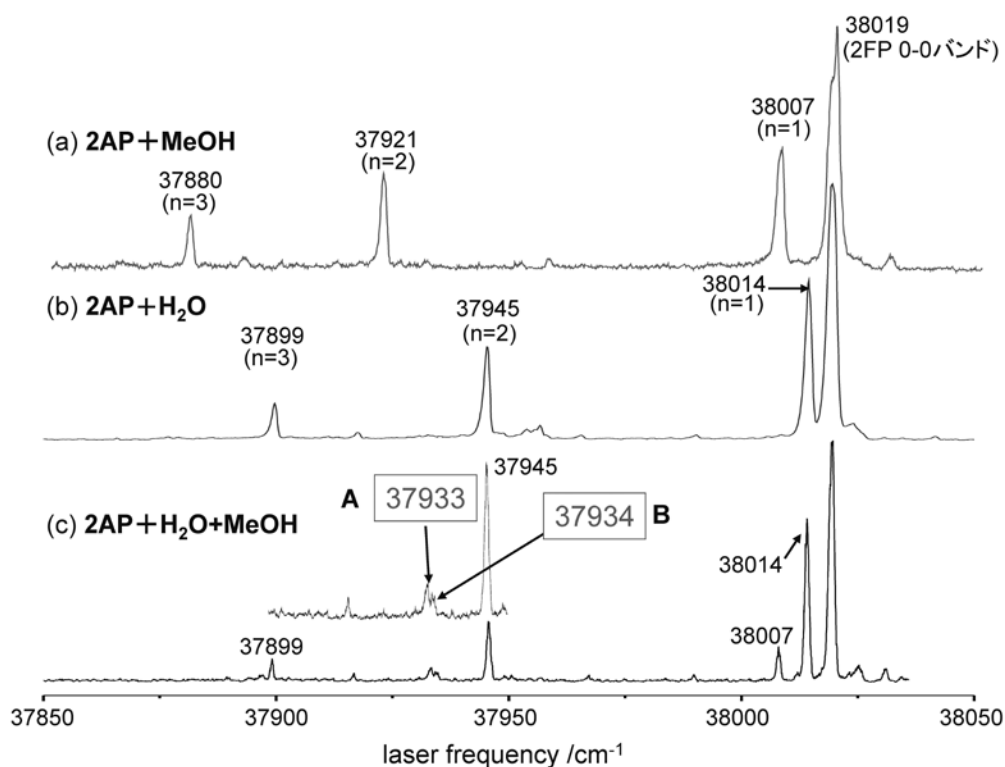


図 12. 2FP とそれぞれ (a) メタノール, (b) 水, (c) 水+メタノールの混合気体を超音速ジェットとして得られた LIF スペクトル.

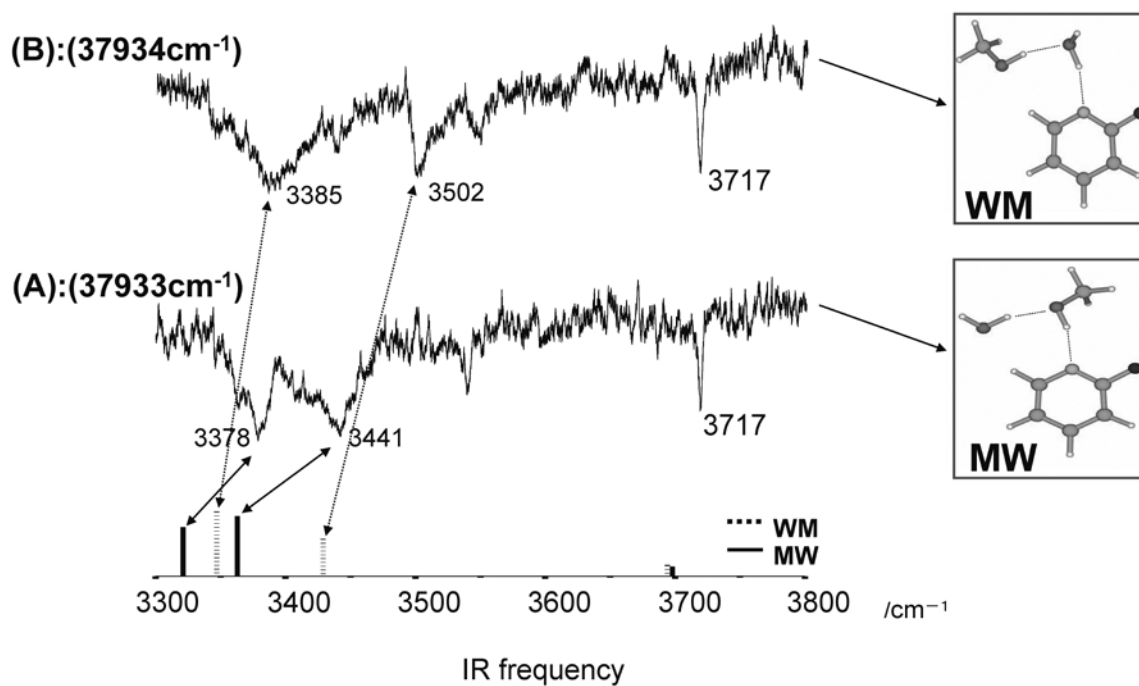


図 13. 水とメタノールの混合気体で新たに出現したバンドをプローブして得られた OH 伸縮振動領域の IR スペクトルそれぞれ (A) 37934  $\text{cm}^{-1}$  (図 12 のバンド A) (B) 37933  $\text{cm}^{-1}$  (図 12 のバンド B) に紫外光を固定して得られた FDIR スペクトル.

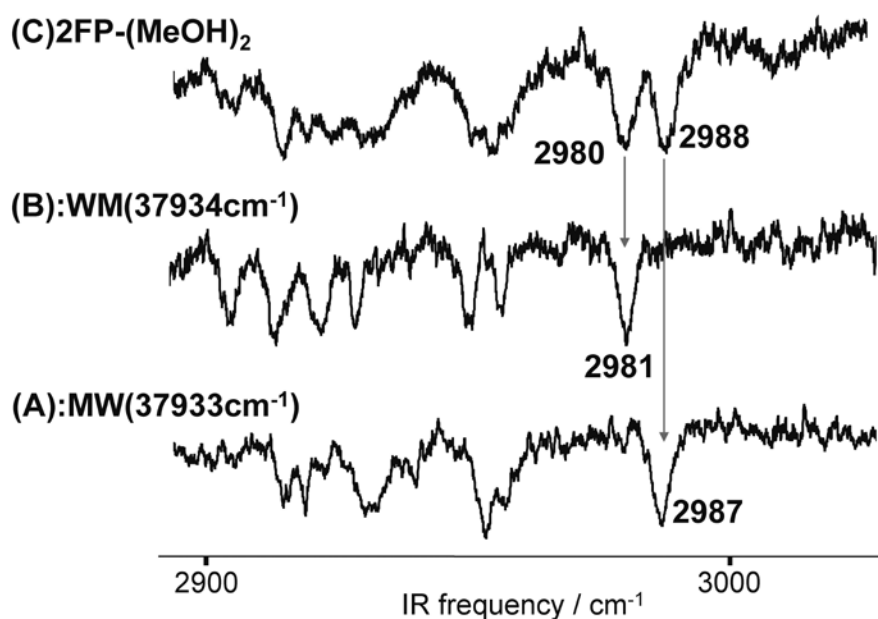


図 14. 混合クラスターの CH 伸縮振動領域の IR スペクトル. それぞれ (A) バンド A (MW クラスター) に紫外光を固定 (B) LIF のバンド B (WM クラスター) に紫外光を固定して得られた FDIR スペクトル。(C) 比較のため示した 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> の FDIR スペクトル.

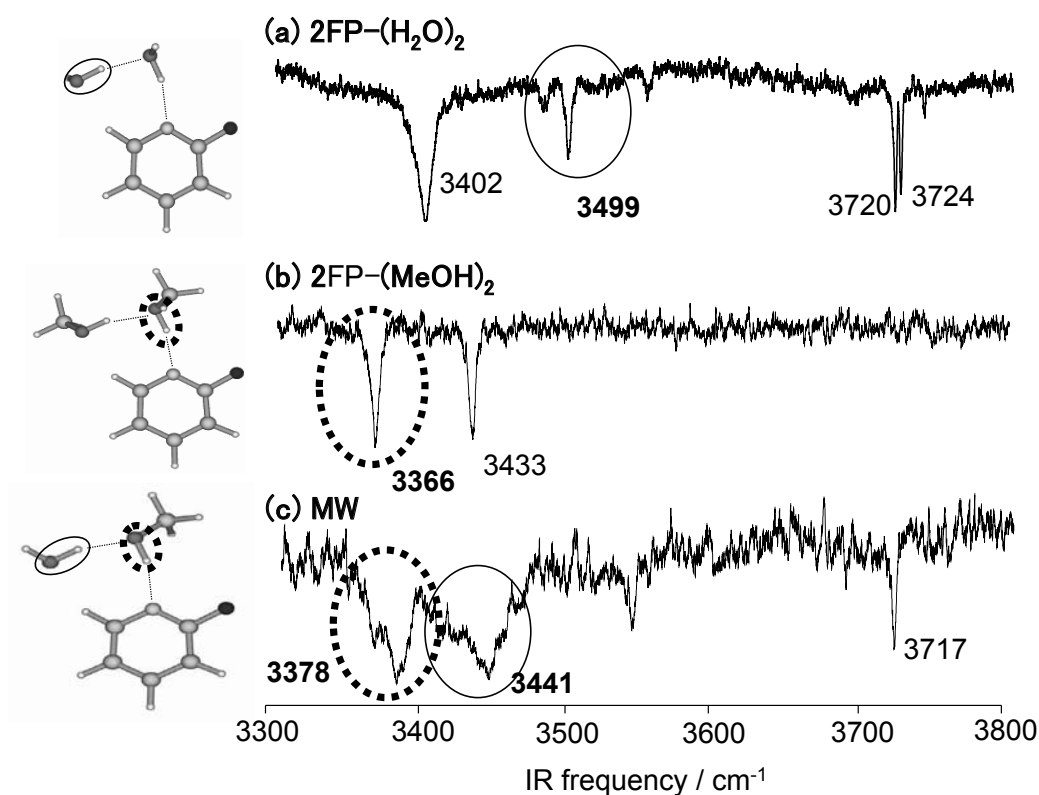




図 15. 2FP のクラスターの構造とそれぞれのクラスターの OH 伸縮振動領域のスペクトルの比較. (a) 2FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (b) 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> (c) 2FP-(CH<sub>3</sub>OH)-(H<sub>2</sub>O) (MW) 〰️と〇で示したものは, それぞれのクラスターの OH 結合とその OH 結合の伸縮振動に対応するバンド.

数側の  $\nu_2$  ピークを与えるクラスターが MW によるピークであることが分かる。これは OH の領域において帰属された結果とよく対応しており、OH の領域において行った帰属を裏付けている。

以上の結果はメタノールが水素結合する際、その水素結合様式によって、メチル基の CH 伸縮振動が特徴的に変化することを示している。従来、メタノールなどのメチル基は水素結合とは直接関係しないので、水素結合の有無によって振動数は変化しないと考えられてきたが、必ずしもそれは正しくないことを示している。凝集相の実験において、しばしばメチル基やメチレン基の CH 伸縮振動によるピーク位置が環境の変化によってシフトする事が報告される。この場合、CH 伸縮振動がシフトする原因として、CH が何らかの相互作用するためであるという議論がしばしばなされているが、我々の実験結果は CH が直接相互作用しなくても振動数がシフトすることを示しており、メタノールのように CH 基の隣に酸素原子が存在する場合の解析には注意する必要がある事を示唆するものである。

図 15, 図 16 は 2FP と水やメタノールのクラスター

と混合クラスターの OH 伸縮振動領域を比較したものである。混合クラスターはそれぞれ、水、メタノールが 2FP に 2 個付いたクラスターのうち、1 個がそれぞれメタノールまたは水で置換されたものと考えることができる。図 15 の  で示したバンドは外側に結合した水の水素結合に関与する OH 結合を示している。水クラスターの OH 伸縮振動は  $3499\text{ cm}^{-1}$  に現れ (図 15a), 混合クラスターのピークは  $3441\text{ cm}^{-1}$  に現れている。つまりメタノールに結合した水の OH 振動が、水に結合した場合より低振動数側に現れている。水素結合した OH 伸縮振動は水素結合が強くなるほど低振動数シフトするので、外側の水素結合した水はメタノールに結合した方が水に結合するより水素結合が強いということが分かる。つまり、2FP に直接結合したメタノールと水の酸素原子のプロトン受容体としての水素結合能を比べると、メタノールの酸素原子の方がより強いと言える。次に 2FP に直接結合したメタノールの OH 結合を  で示している。図 15 (b) と (c) を比較すると、外側にメタノールが結合した方が低振動数側に現れている。つまり、2FP に直接結合したメタノールがプロトン受容体として、

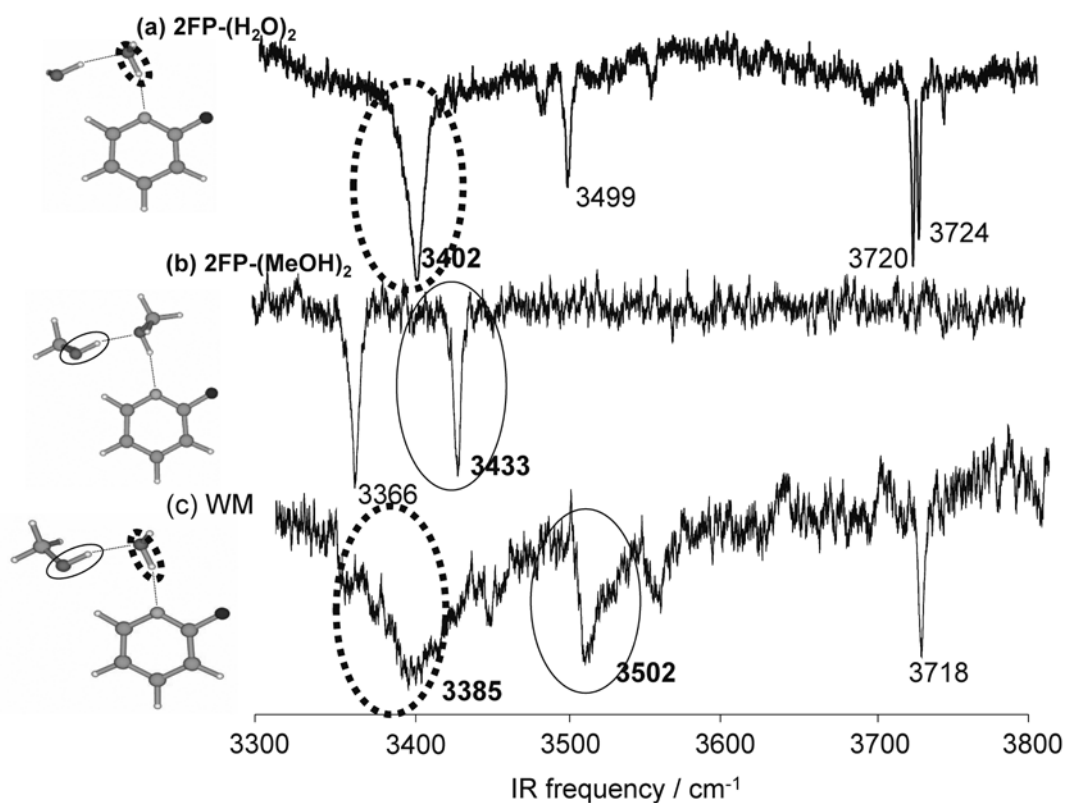




図 16. 2FP のクラスターの構造とそれぞれのクラスターの OH 伸縮振動領域のスペクトルの比較. (a)  $2\text{FP}-(\text{H}_2\text{O})_2$  (b)  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (c)  $2\text{FP}-(\text{CH}_3\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})$  (WM).  と  で示したものは、それぞれのクラスターの OH 結合とその OH 結合の伸縮振動に対応するバンド。

さらに外側に水またはメタノールが結合する場合、外側の分子としてメタノールによる効果の方が大きいということが言える。先ほどと同様、やはりメタノールが水より大きな相互作用すると言える。

次に外側にメタノールが結合した混合クラスター(WM)クラスターと水およびメタノールクラスターを比較する。内側に結合する水のOH結合を $\text{---}$ で表している。図16(a)と(c)を比べると外側にメタノールが結合した水のOHが低振動数側に出ている。つまり、2FP-水にメタノールが結合した場合の方が、2FP-水に水が結合する場合より2FPに直接結合した水は大きな水素結合を作ることが分かる。つまり、水に比べてメタノールの方が大きな協同効果をもっていることが分かる。次に外側に結合したメタノールのOH結合を $\text{---}$ で表している。外側に結合したメタノールのOHについて、図16(b)と(c)を比べると、内側にメタノールが結合した方が低振動数側にピークが現われており、やはり水よりメタノールに結合した場合の方が強い水素結合を形成することが分かる。以上の結果、いずれも水とメタノールが水素結合する場合、プロトン供与体としても、プロトン受容体としてもメタノールの方が水より強い相互作用をするということが結論され、水素結合の鎖が伸びてさらに水素結合が強くなる協同効果に関しても、メタノールの方が大きいと言える。

## 謝 辞

この研究の一部は科学研究補助金(基盤研究C:14540478)によって行ったものである。計算はすべて九州大学の高性能演算サーバー上で行った。実験の大部分は大学院生の丸井良介君と橋村高明君が中心となって行ったものであるが、その他、量子化学研究室に在籍した多くの4年生、大学院生の諸君の協力の賜物であり心からお礼申し上げます。また、新しく我々のグ

ループに参加して、様々な有益な議論をしていただいた山田勇治博士に感謝する。最後に、この研究の大部分は福岡大学名誉教授の島田廣子先生のご指導の下に行った研究であり、私にこのような研究の機会を与えてくださったことに深く感謝する。

## 文 献

- 1) F. M. Behlen, N. Mikami, and S. A. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 64 (1979)
- 2) 三上直彦 応用物理 **49**, 802 (1980)
- 3) 仁部芳則 福岡大学理学集報 **33**, 9 (2003)
- 4) S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 347 (1993)
- 5) J.R. Carney, F. C. Hagemeister, and T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108**, 3379 (1998)
- 6) Y. Nibu, C. Okabe, and H. Shimada, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1945 (2003)
- 7) Y. Nibu, C. Okabe, T. Ohsaki, and H. Shimada, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6047 (2006)
- 8) H. Watanabe and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **105**, 420 (1996)
- 9) M. J. Frisch et al. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, (1998)
- 10) M. J. Frisch et al. *Gaussian 03*, revision A.2; Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, (2003)
- 11) Y. Nibu, R. Marui, and H. Shimada, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9627 (2006)
- 12) Y. Nibu, R. Marui, and H. Shimada, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12597 (2006)
- 13) L. Halonen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7931 (1997)
- 14) F. Weinhold, *Nature*, **411**, 539 (2001)
- 15) V. Pophristic and L. Goodman, *Nature*, **411**, 565 (2001)