

# 1P001

## CoO と酸素、炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) ○高橋華子、鎌田真由子、山北奈美、今城尚志

### [序]

遷移金属は配位子と錯体を形成し、有機合成等で触媒として有用なものが多い。d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。過去に気相における基底状態の遷移金属原子の 2 分子反応速度定数の研究が報告された<sup>1</sup>。ホローカソード放電で原子を生成し、ファストフロー法と LIF 法を組み合わせた実験により反応速度定数が測定され、遷移金属原子のほとんどは炭化水素化合物との反応に対して不活性であることがわかった。不活性である理由は遷移金属原子が  $4s^2$  閉殻となりエネルギー障壁が高くなっているためと考えられている。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告は数少ない。FeO ラジカルについては比較的遅い flow の中で光解離により FeO ラジカルを生成し、LIF で検出することにより、2 分子反応速度定数が報告された<sup>2,3</sup>。TiO および NiO の反応速度定数は、当研究室においてレーザー蒸発とキャビティリングダウン分光法を用いた実験により測定し報告した<sup>4,5</sup>。これらの研究により、Fe、Ti は酸素原子付加により反応性が增大することがわかった。また、NiO ラジカルの生成に酸化物固体のレーザー蒸発が有効であると報告したが、この方法が他の遷移金属を含む一酸化物ラジカル生成にも有効であることがわかってきた。

本研究室では、遷移金属原子に酸素原子を結合させ、電子軌道を変化させる事により反応性が高まると予測し、遷移金属一酸化ラジカルの反応性について研究を行っている。本研究では、Ar または  $N_2$  バッファー下で CoO 固体をレーザー蒸発して得られた CoO ラジカルの反応速度定数について報告し、Co 原子との比較を行なう。

### [実験]

酸素原子付加による反応性の増大を見るため、CoO ラジカルの生成に酸化物固体  $Co_3O_4$  のレーザー蒸発を用い、検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用いた。色素は Rhodamine101 を用いた。全圧測定にはバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。

実験装置を図 1 に示す。

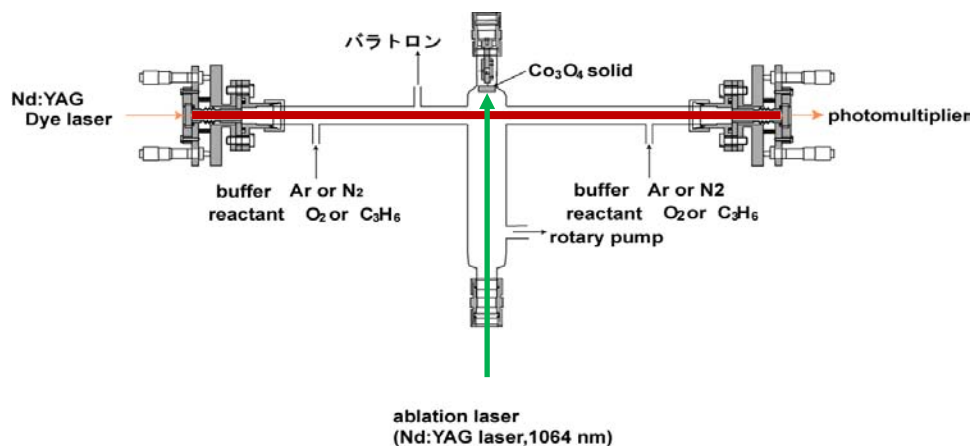


図 1 : 実験装置

## [結果]

検出に用いた CoO ラジカルの遷移は  $E^4 \Delta(v=1) \leftarrow X^4 \Delta(v=0)$ ,  $\Omega=7/2(633.8 \text{ nm})$  である<sup>6</sup>。観測された吸収スペクトルを図 2 に示す。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス の差( $\Delta\Gamma$ )をラジカルの吸収量とし、 $\ln \Delta\Gamma$  をレーザー蒸発と検出の時間差(delay)に対してプロットしたグラフを図 3 に示す。CoO の減衰は単一指数関数的な減衰を示し、傾きから  $k[C_3H_6]$  を算出した。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の圧力を変えることで反応速度定数  $k$  を決定した。同様の操作を O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> それぞれ 3 データについて行い平均値を求めた。CoO と O<sub>2</sub> の反応速度定数は全圧 0.5 Torr のとき  $(1.87 \pm 0.94) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torr のとき  $(6.73 \pm 4.64) \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、CoO と C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の反応速度定数は全圧 0.5 Torr のとき  $(3.79 \pm 1.08) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1.0 Torr のとき  $(3.46 \pm 0.28) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と決定した。Co 原子と O<sub>2</sub> は全圧 0.5 Torr ではほとんど反応せず、Co 原子と C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> は全圧 0.80 Torr で反応しないことが報告されている<sup>1</sup>。これらの結果から、O 原子付加により Co の反応性が増大する と考えられる。全圧依存性については、現在実験を継続中である。

## [文献]

1. D.Ritter, John J. Carroll, and James C. Weisshaar, *J.Phys.Chem.*,96, 10636(1992).
2. R.J Rollason, J.M.C Plane *Phys.Chem.Chem.Phys.*,1,1843-1849(1999)
3. R.J Rollason, J.M.C Plane *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2,2335-2343(2000)
4. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *CPL* 452, 245(2008)
5. 山北、杉原、竹上、諏佐、原、今城 分子科学討論会(2009)
6. M.Barnes, D.J Clouthier, P.G Hajigeorgiou, G.Huang *J.Mol.Spectrosc.*,186 374(1997)

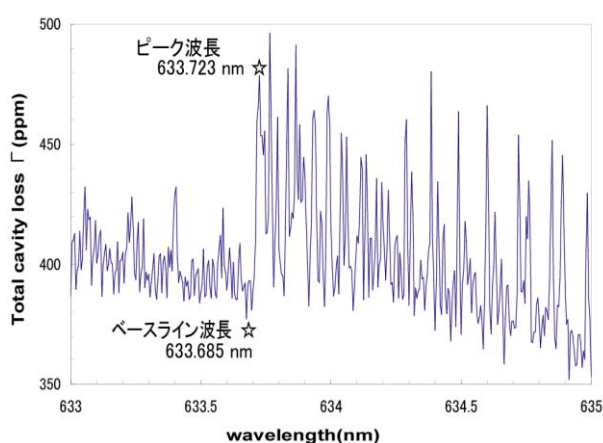


図 2 : CoO ラジカルの吸収スペクトル

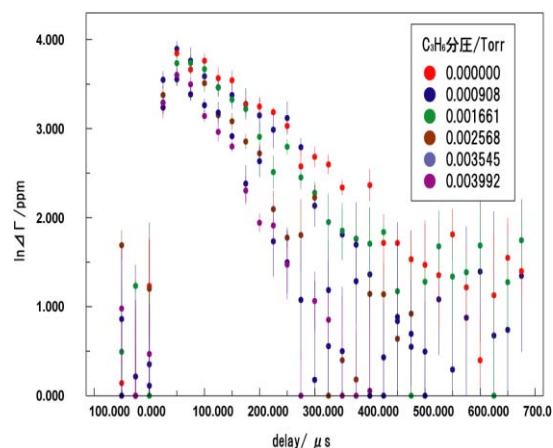


図 3 : 吸収量の時間変化の対数プロット

## フェムト秒光パルスを用いた冷却 Rb 原子の光会合

(分子科学研究所<sup>1</sup>, 総合研究大学院大学<sup>2</sup>, 岩手大学<sup>3</sup>)○武井宣幸<sup>1,2</sup>、Giorgi Veshapidze<sup>1</sup>、千葉寿<sup>1,3</sup>、大森賢治<sup>1,2</sup>

【序】近年、極低温までレーザー冷却された原子気体に対する研究が盛んに行われるようになった。もし分子集団の冷却が達成された場合には、その豊富な自由度から、基礎物理定数の超精密測定に基づく物理法則の検証、量子コンピュータのスケーリング、化学反応の制御など様々な分野において、より革新的な発展が期待される。よって、極低温まで冷却された高密度な分子気体を実現することは、物理分野と化学分野の両方において大きな展望を開くと考えられる。極低温分子を生成するには大きく分けて、次の2つの方法がある。1つはバッファーガス冷却やシュタルク減速器などを用いる方法で、既存の安定分子について、その並進運動を冷却するものであり、1mK程度まで冷却したという報告がなされている。 $\mu\text{K}$ あるいはnKまで冷却した分子を形成するには、もう1つの方法である冷却原子を磁場あるいは光トラップ中で会合する手段が有効である。その実現のために、光会合あるいはフェッシュバッハ共鳴を利用した会合が精力的に研究されてきた。

一方、我々の研究室ではこれまでに、ヨウ素分子といった気相孤立分子の電子振動波束に対して、アト秒精度で制御されたレーザー電場の位相情報を完全に転写するという方法を用いて、分子内の波束干渉の時空間模様を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で加工し可視化する技術を確立してきた[1-6]。我々が培ったこの超高速コヒーレント制御を、レーザー冷却技術によって100 $\mu\text{K}$ 程度の極低温まで冷却されたルビジウム(Rb)原子に対して適用し、量子状態の新たな制御技法を探求したいと考えている。つまり、これまで別々に発展してきた極低温物理と超高速化学を融合させた新たな量子状態制御を模索している。

我々は現在、時間幅100フェムト秒程度のパルス整形された超短パルスレーザーを用いた光会合によって、レーザー冷却されたRb原子からRb<sub>2</sub>分子を生成する研究を行っている。光会合とは、基底状態にある2つの原子が衝突する際に、基底状態から励起状態の分子振動準位へと共鳴する光を照射することで、励起状態にある分子を励起・生成する現象である。この光会合過程において、パルスレーザーによるコヒーレント制御がどの程度まで有効に働くのか、といったことに関心がある。特に、励起状態において、その寿命よりも短い時間スケールでの系のコヒーレントな時間発展を研究対象としている。パルスレーザーのスペクトルの広さから、複数の振動準位に分子が会合され、励起状態に振動波束が形成される。その時間発展を観測・制御することができれば、その波束と振動基底状態のフランクコンドン因子が大きくなる核間距離・タイミングに合わせてもう一つのパルス光を照射することで効率的に基底状態へと遷移させることができ、基底状態にある冷却分子の生成が可能となるであろう。

【実験】まず、実験対象である  $^{85}\text{Rb}$  原子を磁気光学トラップ(MOT)により捕獲する。反ヘルムホルツコイルを用いて四重極磁場を発生させ、D2 線 (波長 780nm) の  $^2\text{S}_{1/2}(\text{F}=3) \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}(\text{F}=4)$  遷移の共鳴から 20MHz ほど赤方に離調をとった対向する 6 本のビームにより、その中心に Rb 原子集団を補足する。吸収撮像を用いた Time of Flight 法により、その温度は  $130 \mu\text{K}$  程度、大きさは直径約 1mm と見積もることができ、また捕獲された原子数は  $2 \times 10^7$  個、密度は  $1 \times 10^{10}$  程度であった。

光会合実験は次のように進める。まず、MOT 用のトラップビームを遮断する。その後、1  $\mu$  秒の時間をあけて、光会合パルスを照射する。励起状態の寿命は、26nsec であるから、この 1  $\mu$  秒の間に全ての原子は電子基底状態へと減衰する。光会合用のパルスには時間幅 100 フェムト秒程度で中心波長 800nm のチタンサファイアレーザーを用いた。このパルス光による原子の共鳴励起を避けるため、Rb の D1 線 (波長 795nm) よりも短い波長をカットした。そのために、回折格子と凹面鏡を用いた 4f 構造をとり、そのフーリエ面にアルミ板を立てた。そして、795nm よりも長い波長成分による光会合によって励起状態に形成される振動波束の観測を試みた。

振動波束を測定するために、波長 480nm の別のフェムト秒パルスを用いて励起状態からのイオン化を行った。これら 2 つのパルスの時間間隔を掃引することで励起状態の振動波束の時間発展の観測を行った。MOT を挟むようにして間隔 30mm でメッシュ電極を 2 つ配置し、片方に正の高電圧をかけて、生成したイオンを MCP 方向へと押し出した。Rb<sup>+</sup>と Rb<sub>2</sub><sup>+</sup>の質量の違いから分子イオンのみを選択的に測定することができる。

本講演では、これらの実験の詳細および今後の展望について報告する。

- [1] K. Ohmori, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 59, 319 (2008).
- [2] H. Katsuki, H. Chiba, C. Meier, B. Girard, and K. Ohmori, *Phys. Rev. Lett.* 102, 103602 (2009).
- [3] H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba, and K. Ohmori, *Phys. Rev. A* 76, 013403 (2007).
- [4] H. Katsuki, H. Chiba, B. Girard, C. Meier, and K. Ohmori, *Science* 311, 1589 (2006).
- [5] K. Ohmori *et al*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 093002 (2006).
- [6] K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin, and S. A. Rice, *Phys. Rev. Lett.* 91, 243003 (2003).

## 1P003

### ScO ラジカルと酸素、炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、荒木美鈴、井筒和野子、今城尚志

#### [序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などで重要であり、d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。最近、気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され<sup>1</sup>、基底状態において  $3d^{n-2}4s^2$  の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であるということが明らかになった。それらの遷移金属の中では、電子配置  $3d^14s^2$  を持つ Sc 原子は比較的活性である。我々は、遷移金属原子に O 原子を付加した場合の反応速度定数の変化の傾向を見るために、遷移金属酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告はそれほど多くはない<sup>2-5</sup>。FeO ラジカルは、比較的遅い flow の中で光解離により生成して LIF で検出することにより、2 分子反応速度定数が報告された<sup>2,3</sup>。同様の手法により、VO ラジカルの 2 分子反応速度定数が測定された<sup>4</sup>。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成して LIF で検出し、NO との反応速度定数が報告された<sup>5</sup>。TiO ラジカルと O<sub>2</sub> の反応については、当研究室で測定し報告した<sup>6</sup>。本研究では、Ar バッファー下で、Sc の酸化物 (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 固体をレーザー蒸発して得られた ScO ラジカルの反応速度定数について報告する。なお最近、本研究室において Ar バッファー (2 Torr) 下で ScO ラジカルと O<sub>2</sub> との反応速度定数を  $(6.89 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と決定し、全圧依存性を示すことを報告した<sup>7</sup>。既報の基底状態の Sc(<sup>2</sup>D)原子と O<sub>2</sub> との反応速度定数は  $(5.9 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  で、全圧依存性は示さず<sup>8</sup>、O 原子付加により会合反応のチャンネルが開かれたことを示唆している。

#### [実験]

円盤状の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、ScO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 604 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine B を用いた。全圧測定にはバトロロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。本研究では時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせ、ScO ラジカルの反応速度定数を決定した。

#### [結果]

反応速度定数の決定に用いた ScO ラジカルの遷移は、 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+ (0-0)$  (603.6 nm) である<sup>9</sup>。反応速度定数を決定する方法は以前<sup>6</sup>と同様である。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス (ΔΓ) をラジカルの吸収量とした。図 1 は Ar バッファー (0.5 Torr) 下で反応物 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を加えた時の ScO ラジカルの吸収量の対数値を、レーザー蒸発と検出の時

間差に対してプロットしたものである。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の分圧を図中に示した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。図2に、全圧0.5 Torrと2 Torrでの測定結果を示す。横軸はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の分圧を示し、最大で全圧の1割程度の反応物を入れるようにした。複数回の実験から決定された反応速度定数は、0.5 Torrで $(4.58 \pm 0.12) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、2 Torrで $(4.66 \pm 0.41) \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ となった。

これまでに、基底状態のSc(<sup>2</sup>D)原子とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は全圧0.8 Torr (He)で反応しないことが報告されている<sup>1</sup>。バッファーガスにArとHeの違いはあるが、Sc原子にO原子を付加させることでC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>と反応するようになったと考えられる。この結果は、O<sub>2</sub>との反応速度定数がSc原子よりもScOラジカルのほうが大きくなる傾向と一致する<sup>7</sup>。また、全圧を0.5 Torrと2 Torrとして実験した結果から得られた反応速度定数は誤差範囲内で一致するので、ScOラジカルとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>との反応では全圧依存性は見られないと考えられる。ScOラジカルとO<sub>2</sub>との反応は全圧依存性から会合反応が起こると考えられている<sup>7</sup>が、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>との反応では反応機構が違うことを示唆する。

討論会では、ScOラジカルとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>や二重結合を持たない炭化水素化合物(CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)との反応速度定数およびその全圧依存性についても報告する予定である。

#### [参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. 今城、荒木、井筒、山北、第26回化学反応討論会、1P12(2010).
8. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **94**, 4907(1990).
9. R.Stringat, C.Athenour and J.L.Femenias, *Can.J.Phys.*, **50**, 395(1970).

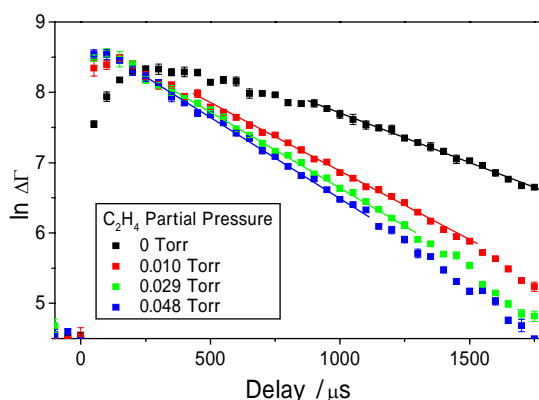


図1: 吸収量対数値の時間変化

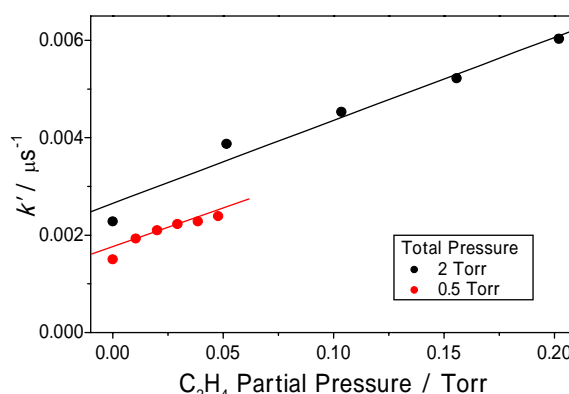


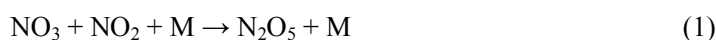
図2: 反応速度定数の決定

NO<sub>3</sub> ラジカルと NO<sub>2</sub> の反応速度の圧力・温度依存性

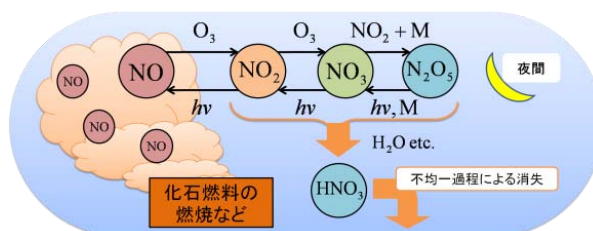
(広島市大院・情報) ○定森 健悟, 中野 幸夫, 石渡 孝

## 【序】

NO<sub>x</sub>(NO、NO<sub>2</sub>)は、成層圏・対流圏のオゾン濃度に影響を及ぼす重要な物質である。NO<sub>x</sub>の大气中における反応スキームを図1に示す。NO<sub>x</sub>濃度に影響を与える反応に以下のNO<sub>3</sub>ラジカル(硝酸ラジカル)とNO<sub>2</sub>(二酸化窒素)の反応がある。



大气中のNO<sub>x</sub>の影響を見積もるには反応(1)の反応速度定数  $k_1$  が正確に決定されることが重要である。NASA/JPL や IUPAC の提供している大気化学反応のデータベースにおける  $k_1$  の推奨値を表1に示す。表1に示されたように、 $k_1$  の報告値は一致していない。2000年のBurkholderら[1]の報告の中でも、全圧20-800 Torrにおける $k_1$ の値はNASA/JPLの推奨値より実際は10-40%高い可能性があるということが指摘されている。その原因に、反応(1)の測定を行う際に副反応として起こる反応(2)の反応速度定数  $k_2$  の報告値が、表1に示すようにばらついていることが影響している可能性が考えられる。

図1 大気中におけるNO<sub>x</sub>の反応スキーム

そこで、本研究では、反応(2)の影響の小さい条件で実験・解析を行い、 $k_1$ の決定を行った。また、その値を用い  $k_2$  も決定し、それらの値の圧力・温度依存性の調査、過去の報告値と比較も行った。

表1 本研究で決定された298 K、500 Torrにおける $k_1$ 、 $k_2$ の値とBurkholderらおよびデータベース(NASA/JPL、IUPAC)の値

|                          | $k_1 / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | $k_2 / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|--------------------------|--|--|
| NASA/JPL                 | $1.13 \times 10^{-12}$                                   | $2.48 \times 10^{-12}$                                   |
| IUPAC                    | $1.33 \times 10^{-12}$                                   | $1.52 \times 10^{-12}$                                   |
| Burkholder <i>et al.</i> | NASA 値より 10-40%大   | $3.26 \times 10^{-12}$                                   |
| <b>This work</b>         | <b><math>(1.38 \pm 0.10) \times 10^{-12}</math></b>      | <b><math>(2.65 \pm 0.30) \times 10^{-12}</math></b>      |

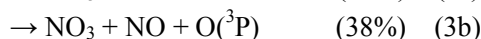
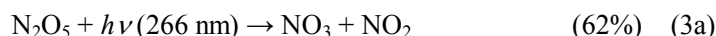
## 【実験】

本研究では、以下の二つの実験を行った。

- ・実験1 NO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/266 nm系における $k_1$ の決定
- ・実験2 NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/355 nm系における $k_2$ の決定

## 【実験1とその結果】

本研究では、時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いて、 $k_1$ の決定を行った。装置を図2に示す。図2の反応領域にN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を流入し、266 nmのパルスレーザー光分解によってNO<sub>3</sub>を生成した。その光分解反応を反応(3)に示す。



反応(3)の後、662 nm の検出用レーザーを用いて生成した NO<sub>3</sub> の吸収を検出し NO<sub>3</sub> 濃度の時間変化を測定した。NO<sub>3</sub> の存在下において既知の濃度の NO<sub>2</sub> を反応領域に流入した。測定は NO<sub>3</sub> の初期濃度に対して NO<sub>2</sub> 濃度が大過剰の擬一次条件で行った。図 3 に NO<sub>3</sub> 濃度の時間変化の測定結果の例を示す。黒丸は NO<sub>2</sub> を流入したとき、黒三角は NO<sub>2</sub> を流入したときである。実線は、それらが一次反応による指数関数的な減衰とみなせる部分を指数関数で再現した結果である。様々な NO<sub>2</sub> 濃度に対し、再現を行うことで得た擬一次反応速度を、NO<sub>2</sub> 濃度に対しプロットし、その傾きから  $k_1$  を決定した。例として、298 K、500 Torr では  $k_1 = (1.38 \pm 0.10) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定できた。

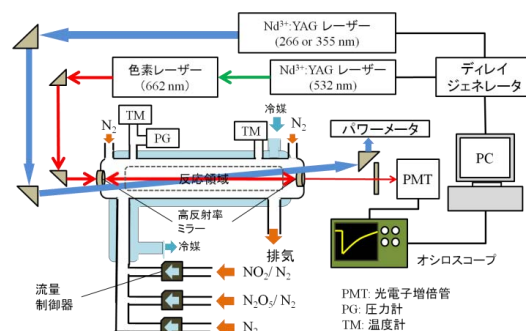
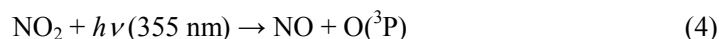


図 2 時間分解型キャビティリングダウン分光法の実験装置図

### 【実験 2 とその結果】

実験 2 で用いた装置は実験 1 と同様である。図 2 に示された反応領域に NO<sub>2</sub> を流入し、355 nm のパルスレーザーによって NO<sub>2</sub> 光分解した。その光分解反応を反応(4)に示す。



反応(4)の後、実験 1 と同様 662 nm のレーザーによる NO<sub>3</sub> 濃度の測定を行うと、反応(2)による NO<sub>3</sub> の生成が確認された。測定は様々な NO<sub>2</sub> 濃度で行った。

図 4 に NO<sub>3</sub> 濃度の時間変化の測定結果の例を示す。図 4 の実線は、NO<sub>3</sub> 濃度の変化に影響を与える 7 個の反応を自作の化学反応シミュレーションを用いて、実験で得られた NO<sub>3</sub> 濃度の変化をシミュレーションが再現するように  $k_2$  を最適化した結果である。7 個の反応の紹介はここでは省略する。例として、298 K、500 Torr では  $k_2 = (2.65 \pm 0.30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定できた。

### 【考察】

本研究で得られた 298 K、500 Torr における結果を表 1 に示した。本研究で決定された  $k_1$  の値は IUPAC の推奨値に近い値であった。この結果は、Burkholder ら[1] の NASA/JPL の推奨値よりも 10-40%高いという主張ともよく一致した。また、 $k_2$  の値は現在の推奨値より高いという結果となり、その点に関して Burkholder らと同じ傾向がみられた。

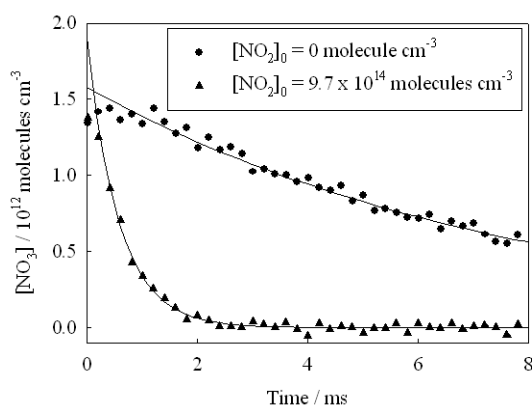


図 3 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / NO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> / 266 nm 系の 298 K、500 Torr における NO<sub>3</sub> 濃度の時間変化

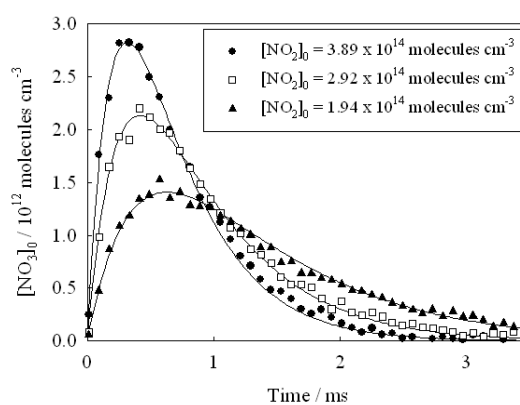


図 4 NO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> / 355 nm 系の 298 K、500 Torr における NO<sub>3</sub> 濃度の時間変化

### 【参考文献】

- [1] Burkholder *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6752



## 1P005

コインシデンス運動量画像法によるメタノール分子における超高速水素マイグレーションのレーザーパラメーター依存性

(1. 東大院・理 2. 吉林大学 3. Vienna 工科大学 4. Laval 大学) Huailing Xu<sup>1,2</sup>, 沖野 友哉<sup>1</sup>, 工藤 達矢<sup>1</sup>, 中井 克典<sup>1</sup>, 山内 薫<sup>1</sup>, Stefan Roither<sup>3</sup>, Markus Kitzler<sup>3</sup>, Andrius Baltuska<sup>3</sup>, See-Leang Chin<sup>4</sup>

【序】強光子場ではメタノール、アレン、ブタジエン等の炭化水素分子において、水素マイグレーションが誘起されることが明らかになっている[1, 2]。しかし、これまでのところ、どのようなレーザー波形の場合に水素マイグレーションが効率的に誘起されるかは明らかにされていない。そこで、本研究では、コインシデンス運動量画像法(Coincidence Momentum Imaging: CMI 法)を用いて、2 価のメタノールイオンが示す二つの解離過程、マイグレーションを伴う解離過程( $\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{OH}_2^+$ )とマイグレーションを伴わない解離過程( $\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}^+$ ) の比率のレーザーパラメーター依存性を調べた。

【実験】フェムト秒レーザー (中心波長 795 nm、繰り返し数 5 kHz) の強度、パルス幅、偏光を変え、 $7 \times 10^{-11}$  torr の超高真空チャンバーに導入したメタノール分子に集光照射した。集光強度については、パルス幅を 40 fs と一定に保ち、 $1.5 \times 10^{14} \sim 1.5 \times 10^{15}$   $\text{Wcm}^{-2}$  の間で変化させた。次に、集光強度を  $6.5 \times 10^{14}$   $\text{Wcm}^{-2}$  と固定し、正負両方の 2 次分散をパルス圧縮器の回折格子間距離を変化させることにより加え、パルス幅を 40 ~ 100 fs まで変化させ CMI 画像を計測した。さらに、円偏光の場合と直線偏光の場合について、レーザー場強度を  $6.5 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{15}$   $\text{Wcm}^{-2}$  の範囲で変化させ

CMI 画像を観測した。

【結果と考察】得られた CMI 画像の例を図 1 に示す。水素マイグレーションを伴う解離過程で生成する  $\text{CH}_2^+$  と水素マイグレーションを伴わない直接解離過程で生成する  $\text{CH}_3^+$  の生成数をそれぞれ  $\eta_{\text{mig}}$  と  $\eta_{\text{non-mig}}$  とし、フラグメント生成比  $\gamma = \eta_{\text{mig}} / \eta_{\text{non-mig}}$  を求めた。

### (1) レーザー場強度依存性

図 2 にレーザー場強度に対する  $\gamma$  の変化をプロットした。このとき  $\gamma$  は 0.24 ~ 0.20 まで減少した。レーザー場強度が高いときほど水素マイグレーションを伴う解離過程の割合が小さいことを意味している。これは、水素マイグレーションが 1 価イオンで誘起されると考えると説明できる。すなわち、光子場強度が高くなるにつれ、多重イオン化の確率が高くなり、

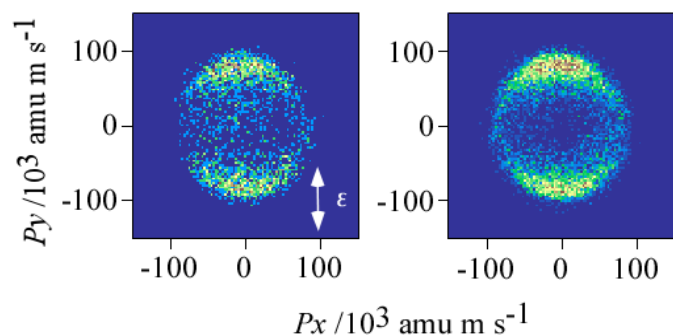


図 1. CMI 画像 :  $\text{CH}_2^+$ (左)、 $\text{CH}_3^+$ (右)

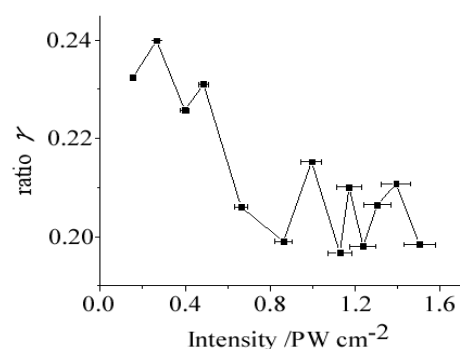


図 2.  $\gamma$  のレーザー場強度依存性

1価から2価イオンになるまでにかかる時間が短くなるものと考えられる。一方、一度2価イオンが生成すると、クーロン爆発が引き起こされるため光子場強度が高い場合には、相対的に水素マイグレーション過程の割合が少なくなるものと考えられる。

### (2) パルス幅依存性

図3では、レーザー場強度を一定に保った場合のフラグメント生成比のパルス幅依存性を示した。パルス幅の長い場合の方が、水素マイグレーションを伴う解離過程の割合が大きいことが明らかとなった。これは、パルス幅が短い場合では、パルスのピークに達する前、1価で水素マイグレーションが起こる前に2価イオンが生成し、クーロン爆発が起こるのに対して、パルス幅が長ければ、1価のイオンが生成したのちに、2価イオンが生成するまでレーザー電場と相互作用する時間が十分あるために、相対的に水素マイグレーションが誘起される割合が大きくなるものと考えられる。

### (3) 偏光依存性

図4では、それぞれのレーザー場強度での水素マイグレーションを伴う解離過程と水素マイグレーションを伴わない解離過程の割合  $\gamma$  を直線偏光( $\gamma_{linear}$ )および円偏光( $\gamma_{circular}$ )の場合に計測し、各レーザー場強度での割合  $\chi = \gamma_{linear} / \gamma_{circular}$  をプロットした。 $\chi$  の値は、レーザー場強度に依存せず、0.85~0.91 の範囲に分布した。この結果から、水素マイグレーションの起こりやすさは、レーザー電場の偏光には、ほとんど依存しないことが明らかとなった。

以上から、1価イオンの状態を長く保てるレーザー電場（レーザー場強度が低い場合とパルス幅が長い場合）が水素マイグレーション誘起には有効である可能性が示された。

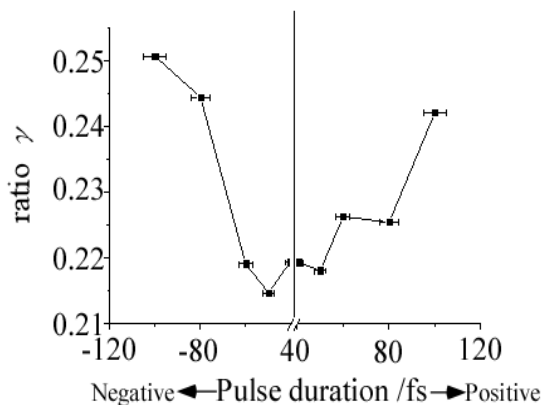


図3.  $\gamma$  のパルス幅依存性

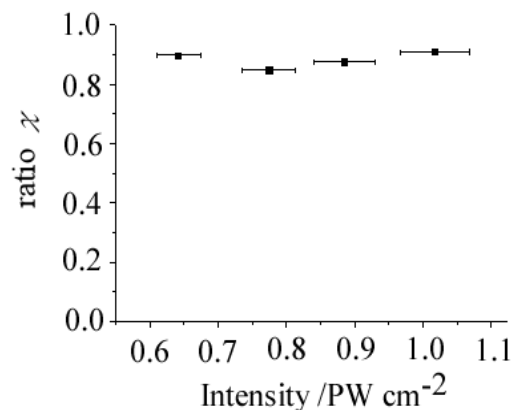


図4.  $\chi$  の偏光依存性

### 【参考文献】

- [1] H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi *Chem. Phys. Lett.* **469** 255-260 (2009).
- [2] H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, M. Schöffler, A. Baltuska, M. Kitzler *Chem. Phys. Lett.* **484** 119-123 (2010).

気相 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの  $S_1$  および  $S_2$  蛍光の観測(日大院工<sup>1</sup>, 日大工<sup>2</sup>) 大越 雄太<sup>1</sup>, 沼田 靖<sup>2</sup>, 安並 正文<sup>2</sup>, 鈴鹿 敢<sup>2</sup>

【序論】アズレン類は Kasha 則に反して、最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) からは蛍光を發せず、それより高エネルギーの第二励起一重項状態 ( $S_2$ ) から蛍光を發するという特異な性質がある。しかしながらアズレンの 1,3 位の炭素を窒素に置換した 1,3-ジアザアズレン (図 1a) は Small らによって極低温マトリックスにおいて、 $S_2$  状態からの発光はなく  $S_1$  状態から発光することが報告されている<sup>1)</sup>。鈴鹿らは 1,3-ジアザアズレン類の蛍光量子収率を求め 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン (図 1b) では 0.067 となり、1,3-ジアザアズレンの 0.0025 に比べて 27 倍大きな値となっていることを見出した<sup>2)</sup>。このように 1,3-ジアザアズレン類は凝縮系において他のアズレン類と異なり通常の分子と同様に  $S_1$  状態から発光する。本研究では、この発光メカニズムを解明するために 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンのバルク気体および極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。

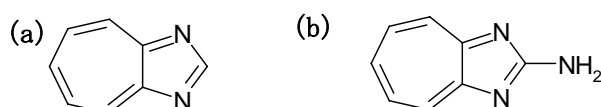


図 1 (a) 1,3-diazaazulene と (b) 2-amino-1,3-diazaazulene

【実験】(1) バルクガス：パイレックスガラス製のサンプル管にサンプルを入れ封じ切り、真鍮製の容器に入れ、バンドヒーターで約 180 °C で加熱し、サンプルを気化させて紫外可視吸光度計 (SHIMADZU 製 UV-2450)、蛍光光度計 (JASCO 製 FP-6500) を用いて吸収、蛍光、蛍光励起スペクトルの測定を行った。

(2) 超音速分子流：4 気圧の He ガスに 170 °C に加熱した試料を混入し、パルスノズルを用いて真空槽に超音速分子流を発生させ、極低温孤立状態における蛍光励起スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】図 2 に (a) バルク気体および (b) エタノール溶液における電子スペクトルを示す。気相の吸収スペクトルでの  $S_1$  状態および  $S_2$  状態のオリジンは 25800  $\text{cm}^{-1}$  および 29000  $\text{cm}^{-1}$  に位置しており、溶液のスペクトル (b) と良く一致している。また気相の  $S_2$  状態に振動構造が観測されていた。その振動のエネルギーは 1210  $\text{cm}^{-1}$  であり、平面の骨格振動と帰属される。

$S_2$  オリジンを励起した蛍光スペクトルには、22500  $\text{cm}^{-1}$  に強度の大きい蛍光が観測された。これは  $S_1 \rightarrow S_0$  蛍光と帰属され、気相においても、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンは  $S_1$  状態から蛍光を發することがわかった。さらに注目すべき点は 26850  $\text{cm}^{-1}$  に  $S_2 \rightarrow S_0$  蛍光と帰属される強度の小さい蛍光が現われているところである。 $S_2$  蛍光に対する  $S_1$  蛍光の強

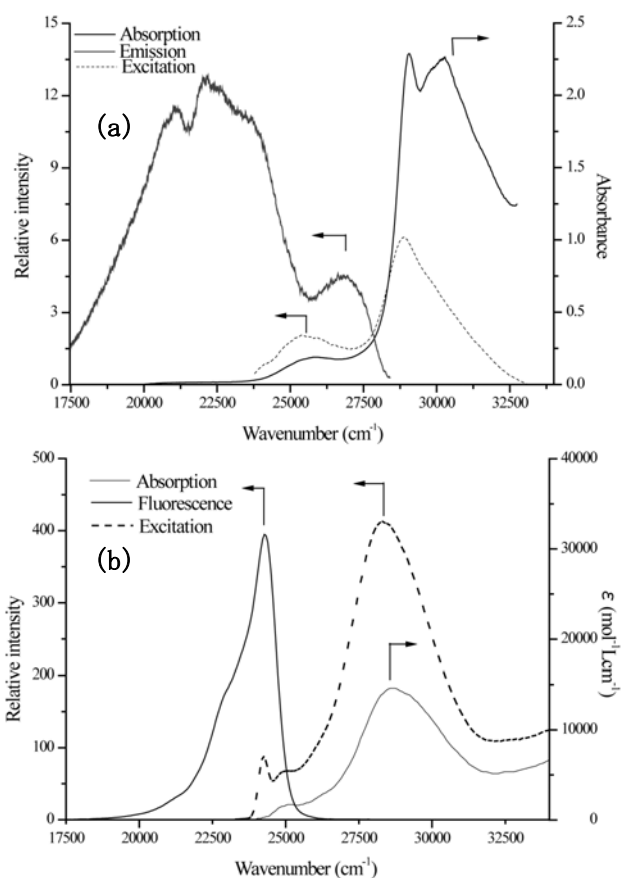


図 2 (a) バルク気体および (b) エタノール溶液での電子スペクトル

度比を求めたところ  $S_1/S_2=2.5$  になり、電子状態間に強い相互作用があることを示している。これは気相ピレンの場合と同様に  $S_2$  と  $S_1$  状態のエネルギー差が  $3200\text{ cm}^{-1}$  と小さいためと考えられる<sup>3)</sup>。この蛍光が 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンからの発光であることを確認するために  $22500\text{ cm}^{-1}$  の蛍光をモニターした蛍光励起スペクトルを測定した。このスペクトルは吸収スペクトルとよく一致しており、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンからの発光であることがわかった。 $S_2$  状態の高エネルギー側で強度が弱くなっているのは蛍光量子収率が低下しているためと考えられる。

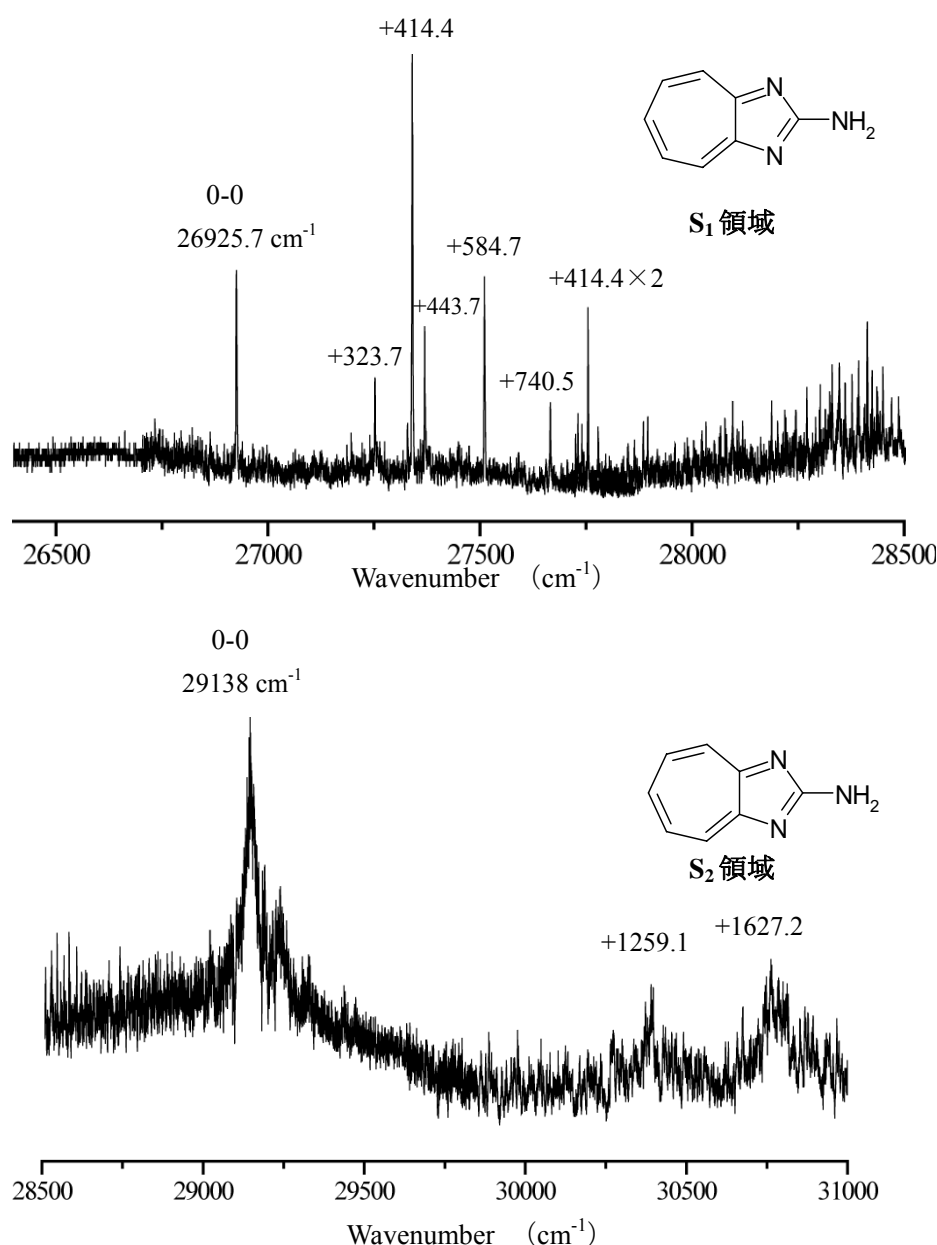


図 3 超音速分子流中での蛍光励起スペクトル

より詳細な電子状態を調べるため極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。図 3 に蛍光励起スペクトルを示す。最も低エネルギーに現れている  $26925.7\text{ cm}^{-1}$  のバンドを 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移のオリジンと帰属した。振電構造は極低温マトリックス中における 1,3-ジアザアズレンの吸収スペクトル<sup>1)</sup> に良く似ており、このスペクトルがジアザアズレン骨格をもっていることを伺わせる。さらに高エネルギー状態 ( $S_2$  領域) ではブロードな吸収帯が  $29138\text{ cm}^{-1}$  に観測された。これを  $S_2$  状態のオリジンと帰属した。この極低温孤立状態のスペクトルはバルク気体と比べると  $3000\text{ cm}^{-1}$  程度高エネルギー側にシフトしている。この原因が温度によるものと考え、現在極低温マトリックスにおけるスペクトルの測定を試みている。

【参考文献】

- 1) G. J. Small and F. P. Burke, *J.Chem. Phys.*, **66**, 5, (1977).
- 2) 鈴鹿、松浦、片岡、安並、2009 年光化学討論会要旨集、3P097
- 3) H.Baba, A.Nakajima, M.Aoi, and K.Chihara, *J.Chem. Phys.*, **55**, 2433, (1971).

## 狭線幅色素レーザーを利用した超高分解能レーザー分光システム

(福岡大理) ○金子 薫, 大下 淳, 御園 雅俊

【序】高分解能分光を用いて多原子分子の性質について詳しい情報を得ることは、自然科学の基礎として極めて重要であり、環境科学や生物学、天文学の発展にもつながる。多原子分子の高分解能分光を行うと、分子の構造やダイナミクスに関する情報が、スペクトル線の周波数や強度、線幅として観測される。周波数分解能の向上によって自然幅まで分解したスペクトルを測定できれば、分子のより詳細かつ正確な情報が得られるようになる。

高分解能分光を用いて分子の正確な情報を得るためには、高度な分光技術に加えて精度の高い周波数標準が必要とされる。この周波数標準として光周波数コムが注目されている。現在広く行われている光周波数コムを利用した分光計測では、原子や分子の遷移に分光光源をロックし、その周波数を光周波数コムと比較して遷移周波数の高精度測定を行っている。この方法を利用すれば、極めて高い精度の分光計測が可能となる。しかしながら、ロックのためには大きな信号対雑音比 (S/N) の誤差信号が必要なので、測定対象がヨウ素分子など信号が強いものに限定される。また、分子の詳細な構造やダイナミクスの研究には、1つのバンドのほぼ全ての遷移を測定する必要があるが、このためには数百から数千、数万本に及ぶ遷移線の測定を行う必要がある。ヨウ素分子のように十分な S/N の誤差信号が得られるような場合であっても、これだけ多数の遷移に対して、レーザー光周波数をロックし、光周波数コムと比較する操作を繰り返すのは現実的ではない。このように、とくに分子分光への応用においては、現状の分光法は対象が極めて限定されている。

我々は、光周波数コムを基準として単一モードレーザー光の周波数を掃引することにより、 $1 \text{ cm}^{-1}$  以上の広い波数範囲にわたる連続的な掃引が可能な分光光源の開発を行っている。単一モードレーザーとして、色素レーザーやチタンサファイアレーザーを利用することにより、100 kHz 程度の狭線幅と 1 W 以上の高出力が同時に実現できる。光周波数コムの周波数精度は  $10^{17}$  程度である一方、線幅 100 kHz のレーザー光というのはたかだか  $10^{10}$  の精度である。すなわち、少なくとも現時点では広波長域にわたる掃引が可能な単一モードレーザー光と比較して、光周波数コムの精度は 7 桁程度大きい。したがって、光周波数コムによる測定精度をある程度犠牲にしても、従来よりも高精度な分光計測を行うことができる。

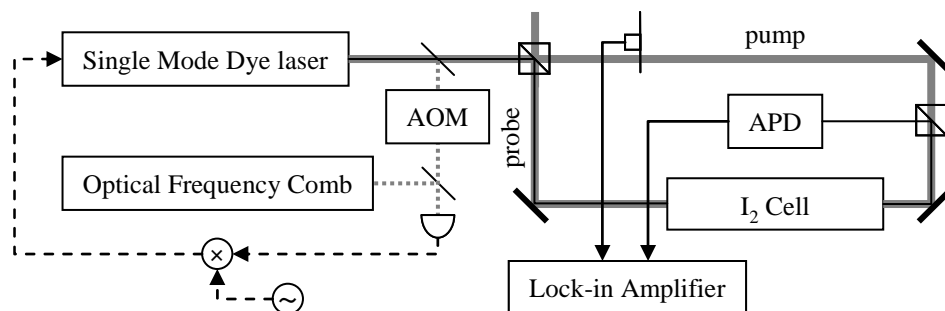


図 1

今回は、従来のものよりも 1 桁以上線幅の狭い単一モード色素レーザーの導入により、レーザー線幅に制限されない分解能で分光計測を行ったので報告する。従来の単一モード色素レーザーの周波数線幅は数 MHz と大きく、多くの分子分光において、これが周波数分解能を制限していた。

【実験】本研究のシステム図 1 に示す。単一モード色素レーザーと光周波数コムとのビートを取り、このビート周波数をシンセサイザーの出力周波数にロックして掃引を行う。ビート周波数によってはこの操作が困難となるので、単一モード色素レーザー光の周波数を音響光学変調器 (AOM) を用いて適宜シフトさせる。単一モード色素レーザーとしては Spectra Physics 社製 Matisse DX を用いた。この出力を利用して、ヨウ素分子の飽和吸収分光を行った。ヨウ素分子セルの長さは 30 cm、温度は 280 K とし、このセルの位置における励起光のビーム径は約 8 mm、プローブ光のビーム径は約 5 mm とした。

【結果と考察】図 2 にヨウ素分子のスペクトルの一部を示す。図 2 (a)は文献[1]所収のデータを使用して作図したものであり、(b)は本研究において測定したものである。(b)のスペクトルの測定においては、光周波数コムによる周波数校正は行わず、Matisse DX の掃引システムのみを使用した。測定した領域では 2 つの電子振動回転遷移が重なっており、それぞれが超微細構造をもつため、スペクトルが複雑になっている。(a)の測定に使用したレーザーは Coherent 社製 699-29 であった。(a)において、スペクトル線幅は約 20 MHz であり、レーザーの線幅で制限されている。(b)では、線幅は約 3.9 MHz であった。レーザーの線幅は約 150 kHz であったので、この測定においては、レーザー線幅は分解能を制限していない。このスペクトルの線幅は、圧力広がりやパワーブロードニング等によって制限されている。

(a)のように、699-29 を使用した場合でも、外部に高フィネス共振器を用意し、これに色素レーザー共振器をロックして、この外部共振器を掃引すれば、レーザー線幅を 1 MHz 程度までは狭窄化することが可能である。しかしながらこの方法は、装置が複雑になるばかりでなく、周波数掃引範囲が外部共振器で制限され、1 GHz 程度と狭くなってしまうという問題があった。

今後、光周波数コムを基準とした色素レーザー周波数の掃引を行い、これを利用して分光計測を進めていく予定である。

[1] H. Kato, M. Baba, S. Kasahara, K. Ishikawa, M. Misono, Y. Kimura, J. O'Reilly, H. Kuwano, T. Shimamoto, T. Shinano, C. Fujiwara, M. Ikeuchi, N. Fujita, Md. H. Kabir, M. Ushino, R. Takahashi, and Y. Matsunobu, "Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15 000 to 19 000  $\text{cm}^{-1}$ ," JSPS, (2000).

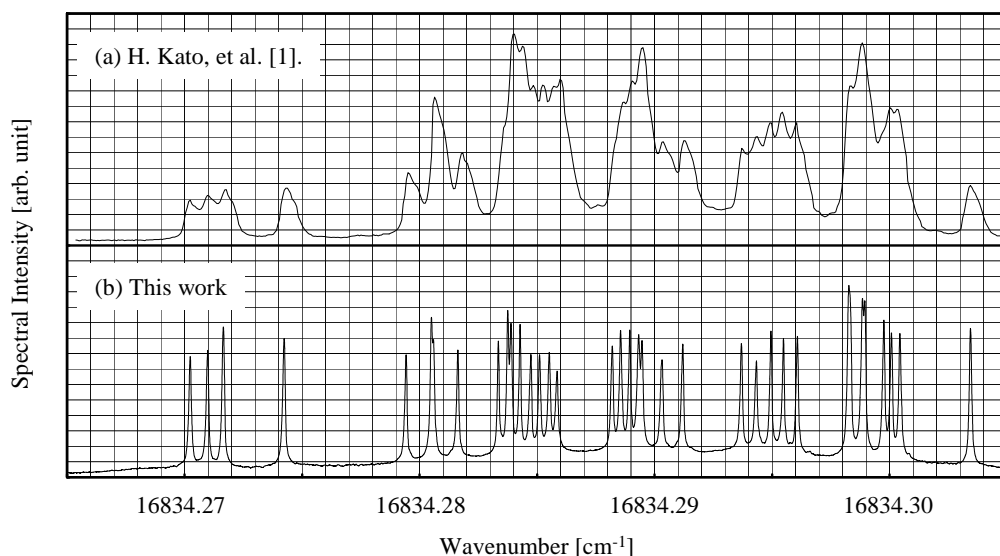


図 2

## 気体電子回折とマイクロ波分光による 2-phenylethanol の分子構造解析

(上智大院理工\*, 北大院理\*\*) 関塚紘子\*, 久世信彦\*, 砂川美佳\*\*,  
竹内 浩\*\*, 小中重弘\*\*

【序】薔薇の主要香気成分である 2-フェニルエタノール(Figure 1) は、神経分泌ホルモンの 2-フェニルエチルアミンの酸素類似体であり、構造的に他の神経化学物質である多数のアミンに関連する化合物である。2-フェニルエタノールは *ab initio* 計算で、側鎖にある主要な 3 つの二面角( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ )により 5 種の安定な配座異性体が存在することが予想されている(Figure 2)。一方シュタルク変調フリーズジェットマイクロ波分光の研究<sup>1)</sup>によって、2 つの配座異性体について振動基底状態の回転定数が決定されており、それらはそれぞれ conformer 1 と conformer 5 に同定されている。そこで本研究では、気体電子回折データ、マイクロ波分光の研究<sup>1)</sup>によって得られた回転定数、そして *ab initio* 計算結果から得られたパラメータを併用した解析を行うことにより、配座異性体の詳細な構造パラメータとエネルギー差を決定し、側鎖の影響でベンゼン環がどのような歪みを生じるか、また各配座異性体の相対的安定性を調べることを目的とした。

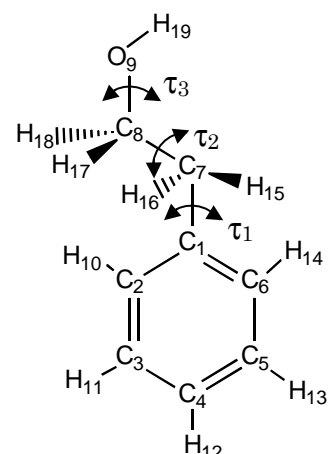


Fig.1 2-Phenylethanol

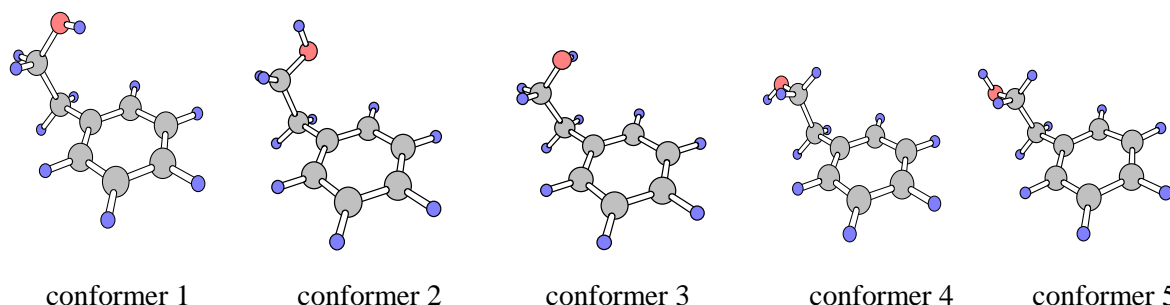


Fig.2 2-Phenylethanol の 5 種の配座異性体

【実験と解析】気体電子回折データは以前に北海道大学で測定したデータ<sup>2)</sup>を用いた。解説写真の撮影は加速電圧 37.3 kV のもと、400 K の試料温度で行った。観測した回折パターンから得られた分子散乱強度を Figure 3 に示す。解析はこの分子散乱強度に対する最小二乗解析により行った。類似した構造パラメータを多く持つ分子では、回折データから全ての構造パラメータの値を独立に決定するのは困難である。そのため、結合距離、結合角、二面角をそれぞれグループ分けし、基準パラメータの値に応じて他パラメータが決定できるようにした。また側鎖の影響によるベンゼン環の歪みを実験から求めるため、ベンゼン環の対称性を  $D_{6h}$  から  $C_s$  と仮定し、ベンゼン環内の結合角を最小二乗法により求められるようにプログラムを作成した。併用解析を行うため、振動基底状態における回転定数  $B_0$  に調和振動補正

を行い零点平均振動構造における回転定数  $B_z$  に変換した。量子化学計算から求めた二次の力の定数の値を用いて、振動の平均振幅・短縮補正項の計算を行った。それぞれの回転定数の値を Table 1 に示す。

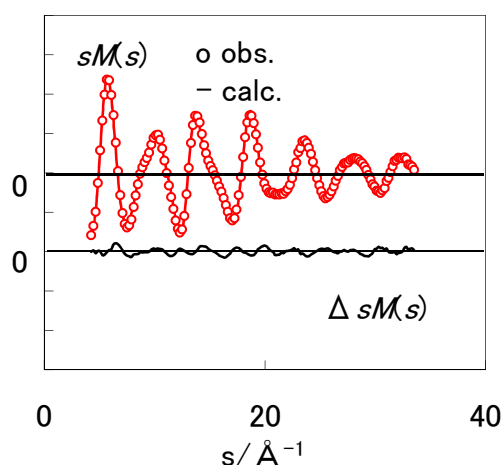


Fig.3 分子散乱強度曲線

Table 1 回転定数の値

|                  | conformer 1    | conformer 5   |
|------------------|----------------|---------------|
| $A_0/\text{MHz}$ | 3338.01076(99) | 4433.0492(47) |
| $B_0/\text{MHz}$ | 1083.49102(85) | 855.4396(25)  |
| $C_0/\text{MHz}$ | 958.89987(92)  | 765.6247(28)  |
| $A_z/\text{MHz}$ | 3343.84(58)    | 4443.4(10)    |
| $B_z/\text{MHz}$ | 1083.273(22)   | 855.268(17)   |
| $C_z/\text{MHz}$ | 958.765(13)    | 765.833(21)   |

【結果と考察】 解析の結果得られた conformer1 の構造パラメータの計算結果を Table 2 に、動径分布曲線を Figure 4 に示す。本研究では異性体の存在比を conformer 1:conformer 5=93:7 に固定して解析をした。精度の高いマイクロ波分光の回転定数と回折データを併用することにより、以前の研究<sup>2)</sup>より多くの構造パラメータを最小二乗法により決定できるようになった。しかし、最小二乗計算における残差二乗和が十分に小さくなっていない。今後はこれを小さくすること、配座異性体の存在比を実験的に決定することを試みる。また、マイクロ波分光によって得られた 2-フェニルタノールの重水素化物の回転定数も併用解析に利用し、それぞれの回転定数の適切な重みづけを検討する。

Table 2

conformer 1 の構造パラメータ<sup>(a)</sup>

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| $r_g(\text{C1-C2})$           | 1.408(2)  |
| $r_g(\text{C1-C7})$           | 1.507(4)  |
| $r_g(\text{C8-O9})$           | 1.416(5)  |
| $r_g(\text{C2-H10})$          | 1.113(9)  |
| $\angle_a \text{C1-C2-C3}$    | 121.0(1)  |
| $\angle_a \text{C2-C1-C7}$    | 127.0(20) |
| $\angle_a \text{C1-C7-C8}$    | 111.8(3)  |
| $\angle_a \text{C7-C8-O9}$    | 114.3(4)  |
| $\varphi(\text{C1-C7-C8-O9})$ | 61(1)     |

<sup>a</sup>  $r_g/\text{Å}$ ,  $\angle_z/^\circ$ ,  $\varphi/^\circ$ . Error limits are  $3\sigma$

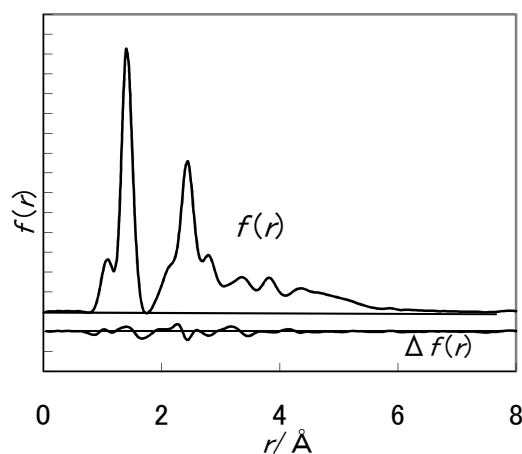


Fig.4 動径分布曲線

1) R. D. Brown and P.D. Godfrey., *J. Phys. Chem. A.*, **104**,5742 (2000)

2) 砂川 美佳, 卒業論文 (2002)



## 1P009

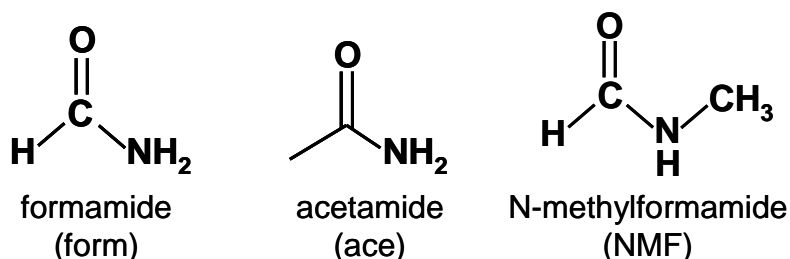
孤立気相中におけるインドール・アミドクラスターの赤外分光：N-H...O=C 間に形成される 2 重分子間水素結合

(九大院理) ○迫田憲治, 島崎結佳, 関谷博

### 【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質分子の構造や機能を決定する上で重要な役割を果たしている。特に近年、生体分子の構造と機能を調べるために気相中や凝縮相中における分光学的研究が活発に行なわれている。生体中に多く見られるペプチド結合間の水素結合 (N-H...O=C 分子間水素結合) やペプチド基と水分子との水素結合 (N-H...O-H 分子間水素結合) は、蛋白質の折れ畳み過程を支配する重要な分子間相互作用の 1 つと考えられている。しかしながら、実際の生体内では、様々な分子間相互作用が同時に存在しているため、N-H...O=C, 及び N-H...O-H 分子間水素結合を他の分子間相互作用から完全に分離して、その強度や結合様式を詳細に調査することは難しい。気相中における水素結合の研究は、複雑に組み合わさった水素結合を単純化することによって、生体中の水素結合を微視的な観点から理解することを可能にする。なかでも、気相中における 3 $\mu$ m 帯の赤外分光は、水素結合を鋭敏に反映するため、生体分子の水素結合構造に関する知見を得る上で有力なアプローチとなっている。

最近、我々の研究室では、生体中での代表的な水素結合と考えられる N-H...O=C 分子間水素結合に注目して研究を進めてきた。昨年のも分子科学討論会では、超音速ジェット法を用いて生成したインドールと *N*-methyacetamide の 1:1 クラスター[Ind-(NMA)<sub>1</sub>]に気相赤外分光を適用し、量子化学計算と比較することによって N-H...O=C 分子間水素結合について詳細に調査した。その結果、Ind-(NMA)<sub>1</sub> では、CO 基の酸素原子に存在する 2 つの孤立電子対が水素結合を形成するため、N-H...O=C 間には、2 重結合性を帯びた分子間水素結合が形成されることを見出した。そこで本討論会では、N-H...O=C 間に形成される 2 重分子間水素結合に関して更に詳細な情報を得るため、インドールとアミド分子 (formamide, acetamide, *N*-methyformamide) の 1:1 クラスターの気相赤外スペクトルを測定し、量子化学計算と比較することによって、N-H...O=C 分子間水素結合の結合様式について検討した。



### 【実験】

超音速ジェット冷却によりインドール・アミド分子 (formamide, acetamide, *N*-methyformamide) クラスターを生成し、質量選別共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル, S<sub>0</sub> 状態における赤外ディップ (IR-dip) スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (B3LYP/6-31++G\*\*) を用いてクラスターの安定構造、及び振動スペクトルについて調査し、得られた安定構造に対して Natural bond orbital (NBO) 解析を行った。

## 【結果・考察】

図1に各クラスターの0-0遷移をプローブしたときのIR-dipスペクトルを示す。また、量子化学計算によって得られた理論IRスペクトルを棒スペクトルとして示している。量子化学計算との比較から、図1(a)-(c)において、最も低波数側に観測されているバンドを水素結合したインドールのNH伸縮振動に帰属した。また、 $3400\text{cm}^{-1}$ 以上の波数領域に観測されているバンドをアミド分子の $\text{NH}_2$ 、及びNH伸縮振動に帰属した。

IR-dip スペクトルと量子化学計算との比較によって決定された各クラスターの安定構造に対してNBO解析を行なった。NBOモデルでは、水素結合(A-H $\cdots$ B)を、Bの孤立電子対軌道からA-Hの反結合性軌道 $\sigma^*(\text{A-H})$ への電荷移動による電子の非局在化による安定化として捉える。このときの非局在化による安定化エネルギーは、二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ によって求められるが、 $E^{(2)}$ は、Bの孤立電子対軌道とA-Hの反結合性軌道 $\sigma^*(\text{A-H})$ との重なり積分に近似的に比例する。例として、インドール・アセトアミド[Ind-(ace)<sub>1</sub>]のNBO解析の結果を図2に示す。アセトアミドのCO基のO原子は、一方のみに軌道が大きく張り出した $n_\sigma$ 軌道とp軌道の形を保持した $n_p$ 軌道の2つの孤立電子対軌道を持っているが、これら2つの軌道がインドールのNH基の反結合性軌道と重なりを持っている。このことから、Ind-(ace)<sub>1</sub>におけるN-H $\cdots$ O=C分子間水素結合は2重結合性を帯びていることが分かる。図3に各クラスターの二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ を示す。比較のため、Ind-(NMA)<sub>1</sub>の結果も示している。図3から明らかなように、インドール・アミド分子間のN-H $\cdots$ O=C分子間水素結合では、 $n_p$ 、及び $n_\sigma$ 軌道の両方が、N-H $\cdots$ O=C分子間水素結合に寄与していることが分かる。即ち、インドール・アミド分子のN-H $\cdots$ O=C間には、 $n_p$ 、及び $n_\sigma$ 軌道に起因する2重分子間水素結合が形成されていることが分かった。

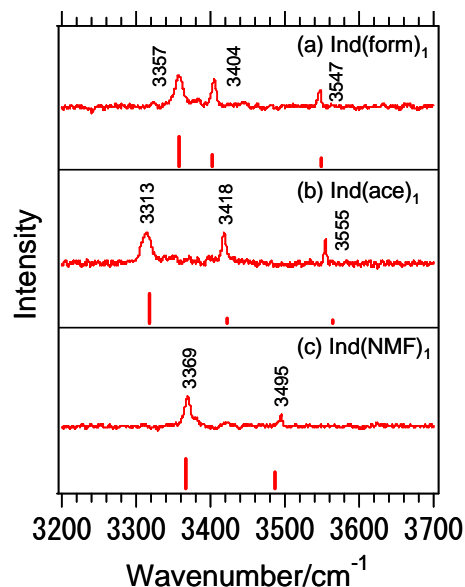


図1: インドール・アミド分子クラスターのIR-dipスペクトル。量子化学計算によって予測された理論スペクトルを棒スペクトルで示す。

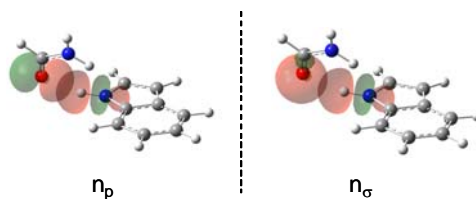


図2: Ind-(ace)<sub>1</sub>のNBO解析の結果

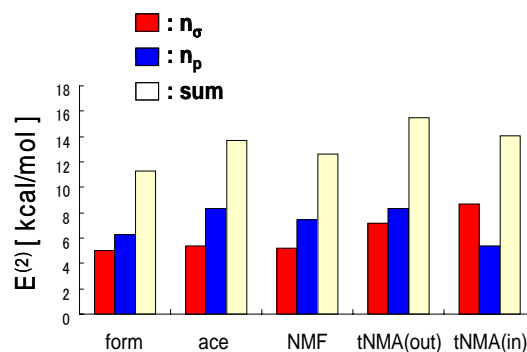


図3: NBO解析によって得られた2次摂動エネルギー  $E^{(2)}$

# 1P010

イミダゾリウム系イオン液体蒸気の紫外域レーザー吸収スペクトル  
(東工大 理工) ○小倉隆宏、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、カチオン、アニオンのみからなり極めて揮発しにくい、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の塩である。イオン液体の液相における物性等に注目が集まり精力的に研究されて 20 年近く経つ一方、気相に関する研究は比較的歴史が浅い。気相の研究が活発に行われるようになったのは、2005 年に Rebelo らがイオン液体の沸点及び蒸気圧を測定した報告[1]、2006 年に Earle らが  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ : Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) をアニオンとするイオン液体の真空蒸留に成功した報告[2]をして以来のことである。これに関連し、マトリックス単離法によるイオン対構造の研究[3]や蒸気を対象としたイオン液体クラスターの研究[4]などが始まった。また、イオン液体の蒸気圧を Knudsen 法により測定した例も報告された[5]。

昨年の討論会では気相イオン液体の紫外吸収スペクトルを得る目的で、ガスセル中の実験について報告した。本研究では、直接的にイオン液体蒸気の吸収を測定するため、壁面のないセルと高感度レーザー吸収分光法である Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) を用いて測定を行った。測定対象としてはガスセルの実験と同様比較的気化しやすいと考えられている  $\text{BmimTf}_2\text{N}$  を選んだ。また、ガスセル中において温度コントロールしながらイオン液体を気化し、イオン液体蒸気の紫外吸収スペクトルを測定した。この吸光度から蒸気圧を求め、蒸発熱の決定も行った。これらを併せて報告する。

【実験方法】XeCl エキシマーレーザー励起色素レーザー及びその SHG より 230~240nm の紫外光を発生させた。二枚の高反射率ミラー ( $R < 99.93\%$ ) で構成された光学キャビティ内に、 $\text{BmimTf}_2\text{N}$  を入れた両端に壁のない円筒状セルを導入し(図 2)、サンプルを 170°C に加熱して気化させながらリングダウン信号の測定を行った。ガスセルでの実験では、光路長 8cm の石英セル(図 3)に真空下 ( $< 1\text{mTorr}$ ) で  $\text{BmimTf}_2\text{N}$  を封入し、紫外可視分光光度計にセットした。170°C 以下の範囲で温度を変化させて、200~300nm の範囲で気相  $\text{BmimTf}_2\text{N}$  の紫外吸収スペクトルを測定した。気相と液相の比較のために、数  $\mu\text{m}$  の厚さの液相  $\text{BmimTf}_2\text{N}$  を調整し、これを加熱することで、各温度における紫外吸収スペクトルを測定した。また、ピリジニウム系イオン液体  $\text{EmpyTf}_2\text{N}$  についても同様の実験を行った。

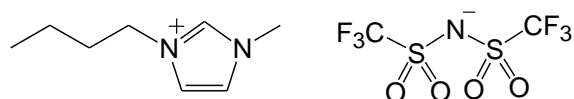


図 1  $\text{BmimTf}_2\text{N}$  の構造式

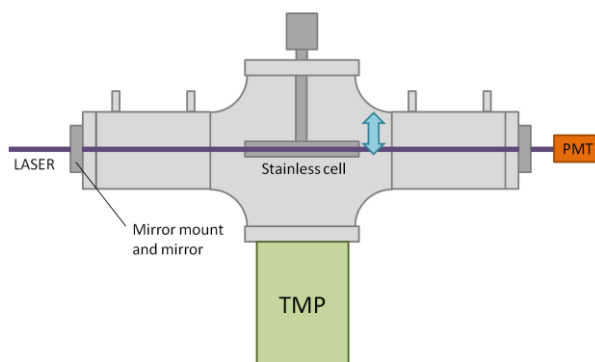


図 2 CRDS 用チャンバーとセル

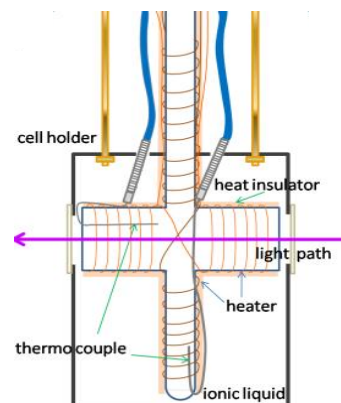


図 3 イオン液体蒸気計測用セル及びセルホルダー

【結果と考察】 図 4 に様々な温度で測定した気相 BmimTf<sub>2</sub>N の吸収スペクトルを示した。156°C に関しては、ほぼ同温度の液相におけるスペクトルも示した。210nm をピークとしたバンドが得られ、溶液で決定された振動子強度の大きさ及び量子化学計算の結果から、このバンドをイミダゾリウム環の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移と帰属した。 $\lambda < 240\text{nm}$  領域の吸光度は高温になるほど大きくなっている。吸光度が温度変化に対応して明確に変化する紫外吸収スペクトルであること、サンプルはこの温度範囲では熱分解しないこと、の 2 点から測定されたスペクトルはイオン液体蒸気によるものと結論した。吸光度の温度依存性から得られた蒸発熱  $\Delta_{\text{vap}}H = 137 \text{ kJ mol}^{-1}$  が、他の方法で決定された報告値とほぼ一致し、今回の帰属が正しいことを裏付けている。しかし、気相のスペクトルは壁面にトラップされたイオン液体の吸収を差し引くことで得られているため、より直接的に気相の吸収スペクトルであることを支持する実験が必要である。そこで光透過面に窓材のないセル(図 2)を用意し、吸収分光を試みた。CRDS

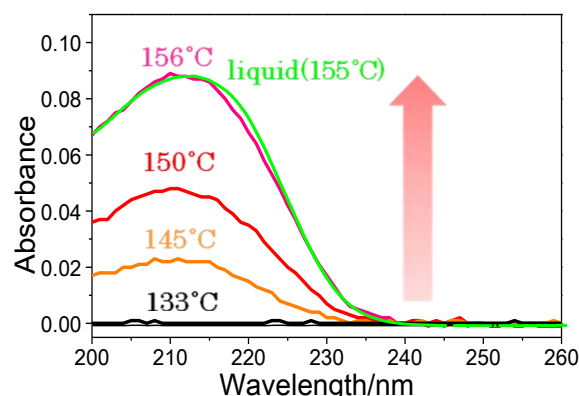


図 4 BmimTf<sub>2</sub>N の吸収スペクトル

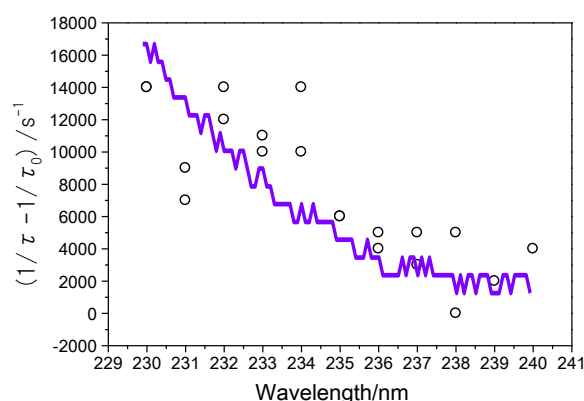


図 5 CRDS による BmimTf<sub>2</sub>N 蒸気の吸収量

を用いて測定した各波長における吸収量のプロットを図 5 に示す。比較のためほぼ同温におけるガスセル実験の結果を重ねて示している。バックグラウンド信号は直線導入端子によって真空チャンバー内でセルを上下に移動させることで得た。CRDS で得たスペクトルには 240nm 以下において BmimTf<sub>2</sub>N 蒸気バンドオリジン付近の弱い吸収が現れていることが分かる。この測定では、壁面に付着したイオン液体を測定することはあり得ないため、気相イオン液体の吸収を直接測定したと結論した。また、溶液での研究で得られたモル吸光係数( $5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  程度) [6]とスペクトル線型、本研究でのリングダウンタイムから概算すると、セル中の分子数密度は  $\sim 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  であった。この値は、ガスセルの実験結果と比較すると 1000 倍以上小さなものであった。その理由として、ガスセルの実験と異なり気化したイオン液体がセル外に流れ出し、ポンプにより排気されて飽和蒸気圧には至ってなかったことが考えられる。

CRDS はミラーの波長範囲に依存して測定できる波長が決まってしまうため、吸収極大付近の測定が現状では不可能である。今後は、セルの形状などの工夫をすることで、セル内の気相イオン液体が飽和蒸気圧になるようにして吸収スペクトル測定を行う予定である。ポスターセッションでは、EmpyTf<sub>2</sub>N を試料に用いた成果についても合わせて発表する。

#### 【文献】

- [1] L. P. N. Rebelo *et al.*, *J.Phys.Chem.B*, **109**, 6040-6043 (2005).
- [2] M. L. Earle *et al.*, *Nature*, **439**, 831-834 (2006).
- [3] N. Akai *et al.*, *J.Phys. Chem. B*, **113**, 4756-4762(2009).
- [4] J. P. Leal *et al.*, *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176-6182 (2007).
- [5] D. H. Zaitsau *et al.*, *J.Phys. Chem. A*, **110**, 7303-7306 (2006).
- [6] R. Katoh, *Chem.Lett.*, **36**, 1256-1257 (2007).

## 電子衝撃法による 2-フルオロピリジンの内殻励起・解離

(広島大院理) ○堺 真通, 岡田 和正

【緒言】当研究グループでは、分子の内殻励起により誘起される特異的な化学反応に興味をもって研究を進めている。2-, 3-, および 4-メチルピリジンの内殻励起では、窒素内殻イオン化で窒素原子近傍での選択的結合開裂が観測された。一方、簡単なモデルに基づく分子軌道計算から、この選択的結合開裂は窒素内殻領域で観測される特徴的なオージェ終状態を経て進行できることを見出した[1]。そこで、本研究では、置換基を変えてオージェ終状態の相対エネルギーを変化させることにより、どのように解離生成物とのエネルギー相関図が変わり、解離チャンネルに影響を及ぼすかを、2-フルオロピリジンの内殻イオン化で調べた。

【実験】電子衝撃反応実験装置を用いて 2-フルオロピリジンの内殻イオン化・解離の実験を行った。装置には四重極型質量分析計を備え、質量分析計の外で生成した解離イオンを取り込んで質量選別・検出する。2-フルオロピリジンの解離イオン種の質量スペクトル測定は、F 1s イオン化、N 1s イオン化、C 1s イオン化が起こる励起エネルギーで行った。次に各内殻励起より低いエネルギーで取得したスペクトルを差し引いて、F, N, C それぞれの K 端における解離イオンの質量スペクトルを得た。

【計算】電子衝撃により解離生成したイオンの基底状態での構造最適化、ポピュレーション解析および基準振動数計算を行った。また、自己重畳局所状態密度(LDOS)計算による N KVV オージェスペクトルから窒素内殻領域で観測される特徴的な終状態を見積もった。つづいて、 $n_N$ ,  $\pi_2$  および  $\pi_3$  軌道を活性空間とした 4 電子 3 軌道 CASSCF-MP2 計算を行い、2-フルオロピリジンの 2 価イオン基底エネルギーを基準としたオージェ終状態の相対エネルギーを求めた。ここで、 $n_N$  は N 上の非共有電子の分子軌道である。これらの計算は 6-31++G(d,p)基底関数を用いて行った。

【結果と考察】2-フルオロピリジンの解離イオンの質量スペクトルを図1に示す。上段からF 1s 領域、N 1s 領域、C 1s 領域で測定したスペクトルである。内殻励起との比較のため、下段に価電子イオン化領域でのスペクトルを示す。解離イオン種はどの励起エネルギー領域においても同じであるが、N 1s 領域において特徴的な解離イオン収量の増加が観測された。この増減を定量化したエンハンスメント・スペクトル[1]を図2

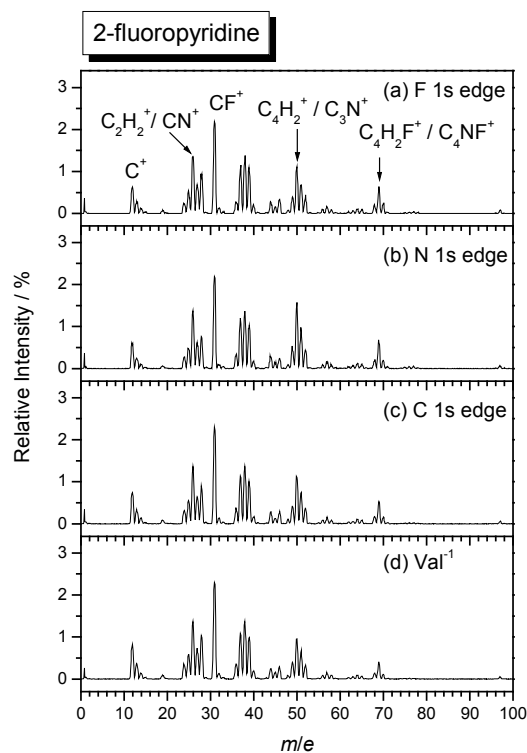


図1 各励起エネルギーでの解離イオンの質量スペクトル

に示す。(a)~(c)は順にF 1s領域, N 1s領域, C 1s領域でのスペクトルである。図2bより, N 1sイオン化で $m/e = 50$ や $m/e = 69$ の収量が増加している。これらのピークはそれぞれ, N-C6結合とC2-C3結合が開裂して生成した $C_4H_2^+$ と, N-C2結合とC5-C6結合が開裂して生成した $C_4H_2F^+$ である。これらの開裂は2-メチルピリジンでも観測された仕方である。2-フルオロピリジンについても, N 1sイオン化で窒素原子周りでの結合開裂が誘起されることがわかった。一方, 2-メチルピリジンのN 1s領域で観測された $m/e = 39(C_2HN^+)$ の収量の増加が, 2-フルオロピリジンにおいては観測されなかった。

上で考察した開裂反応を順にA, B, Cとし, 2-フルオロピリジンと2-メチルピリジンのオーজে終状態と解離イオンの相対エネルギーを計算した。その結果を図3に示す。基準となるエネルギーはそれぞれの基底状態での中性分子のエネルギーである。また,  $\bar{X}$ は2価イオンの基底状態である。LDOS計算から, 2-フルオロピリジンのN 1sイオン化で特徴的に観測されるオージェ終状態は $n_N^1\pi_2^1\pi_3^2(a)$ および $n_N^0\pi_2^2\pi_3^2(b)$ であった。これらの電子配置は2-メチルピリジンと同じである。しかし,  $n_N^0\pi_2^2\pi_3^2$ の相対エネルギーは2-フルオロピリジンの方が2-メチルピリジンよりも約2 eV低い。 $C_2HN^+$ を生成する開裂チャンネルが開かない理由は, このオージェ終状態の相対エネルギーが下がったことで, 2-フルオロピリジンの開裂反応Cの相対エネルギーよりも低くなったためと解釈できる。このように, 置換基の種類によってオージェ終状態と開裂反応の相対エネルギーが変化し, 開裂経路に影響を及ぼしていることが明らかになった。同時に本手法の有用性も示すことができた。

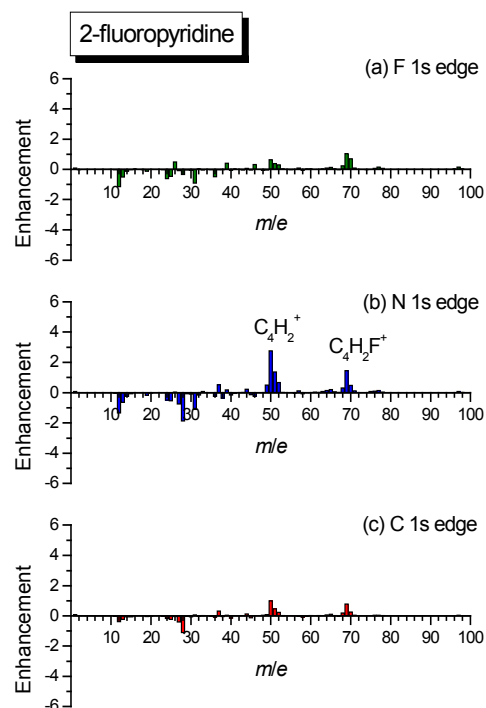


図 2 各内殻領域における解離イオンのエンハンスメント

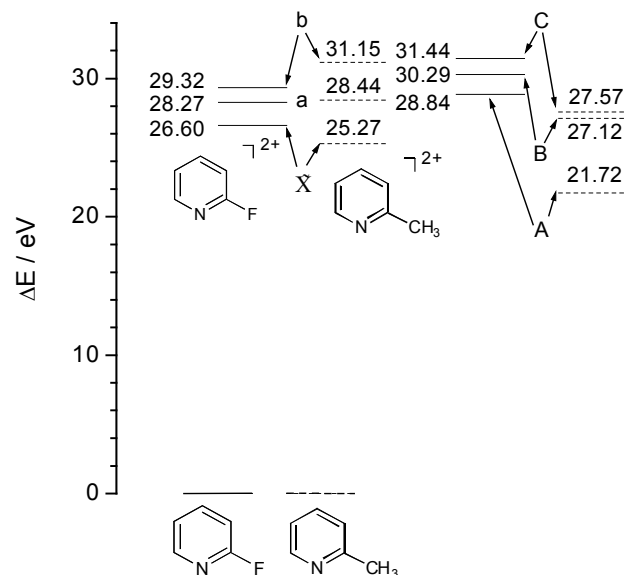


図 3 分子軌道で見積ったエネルギー準位図 (実線:2-フルオロピリジン, 破線:2-メチルピリジン)

## 二酸化硫黄 $\text{SO}_2$ の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の高分解能レーザー分光

### High-resolution Laser spectroscopy of the $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ transition of $\text{SO}_2$

(京都大学・院理<sup>1)</sup>, 分子研<sup>2)</sup>) ○芦澤 則孝<sup>1)</sup>, 小若 泰之<sup>1)</sup>, 馬場 正昭<sup>1)</sup>,  
林 雅人<sup>2)</sup>, 三宅 伸一郎<sup>2)</sup>, 長谷川 宗良<sup>2)</sup>, 大島 康裕<sup>2)</sup>

【序論】我々の研究室ではこれまで多くの分子について励起状態ダイナミクスに関する研究を行ってきた。しかしながら、それらの知見は主に一重項状態間遷移を中心としたものであり、一重項-三重項遷移とその励起状態ダイナミクスに関する研究は未だ十分になされているとはいえない。これは分子の一重項-三重項遷移はスピン禁制  $\Delta S = 0$  により本質的に禁制遷移であり、摂動すなわちスピン-軌道相互作用によって一重項と三重項が混ざり合うことで一重項-三重項遷移が起こるので遷移強度が弱く、一重項-三重項遷移を十分精度よく観測することは非常に困難であるためである。我々の研究室では一重項-三重項遷移を観測するための実験装置を構築し、一重項-三重項遷移に関する励起状態ダイナミクスや遷移強度 [ 1 ]、スピン分裂等に関する知見を得ることを目指している。三原子分子という簡単な系である二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は重原子効果により一重項-三重項遷移が起こりやすいとされており、今後一重項-三重項遷移の研究を行うためのプロトタイプとして最適である [ 2, 3 ]。そこで本研究では、 $\text{SO}_2$  の  $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$  遷移の回転線まで分離した高分解能スペクトルを観測、解析することを試みた。

【実験】図 1 に実験装置図を示した。CW 単一モードレーザー光のパルス増幅によって得られたレーザー光の第 2 高調波を光源とした。試料は Ar ガスとともに高真空チャンバー中に噴出し、レーザー光と直交させ、光電子増倍管でリン光を観測することで回転線まで分離した  $\text{SO}_2$  の一重項-三重項遷移の高分解能スペクトルを得た。また、レーザー光と試料との交差部分には電磁石を配置し、Zeeman 効果によるスペクトル線の変化を観測できるようにした。

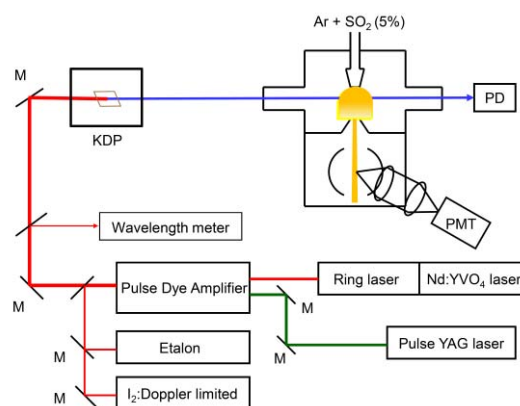


図 1. 実験装置図

【結果及び考察】図 2 は  $\text{SO}_2$  の 3 つの軸すなわち  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸のとり方と量子数を示す。また、図 3 は  $\text{SO}_2$  の  $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の高分解能スペクトルとその帰属である。一重項-三重項遷移は非常に強度の弱い遷移であるが、今回構築した実験装置を利用することで、回転線まで分離したスペクトルを観測することができた。  $\text{SO}_2: \tilde{a}^3B_1(010) -$

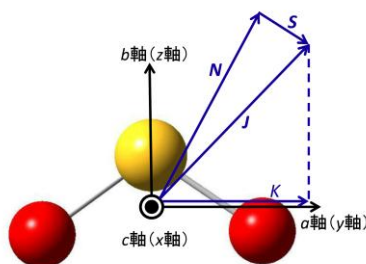


図 2.  $\text{SO}_2$  の分子軸と量子数

$\tilde{X}^1A_1(000)$  遷移においては  $\Gamma_T \times \Gamma_S = B_1$  となるので、Jon T. Hougen の論文 [1] に従えば、 $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の遷移選択則は、

$$\Delta K = \pm 1$$

$$\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

である。今回観測したスペクトルについてこの選択則は明らかに成立していることがわかった。また、一重項-三重項遷移の回転線まで分離したスペクトルを観測すると、

三重項状態の3つのスピン副準位  $F_1, F_2, F_3$  のうちひとつだけが観測されると考えられる。これは、各スピン副準位のもつ対称性に起因するものである。しかし、実際に観測した  $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移のスペクトルには  $F_1, F_2, F_3$  すべてのスピン副準位への遷移が観測された。観測された各スピン副準位について、その遷移波数やその遷移強度を解析することで  $SO_2$  のスピン分裂などに関する知見が得られる。

一方、三重項状態の分子は常磁性なので、分子に対する外部磁場の影響に関する情報を得ることは非常に重要である。特に Zeeman 効果によるスペクトル線の広がりには量子数に対する依存があるため、磁場を印加した状態で  $SO_2$  の高分解能スペクトルを観測すれば三重項状態に関して新たな情報を得ることができ、また各ピークの帰属の確認も可能となる。そのため今後、観測された各スペクトル線について Zeeman 効果によるピークの広がりを詳細に観測することでスペクトル線の帰属の確認を行ない、さらに *ab initio* 計算で得られた回転定数と実験によって得られた回転定数と遷移エネルギーを比較、考察する予定である。

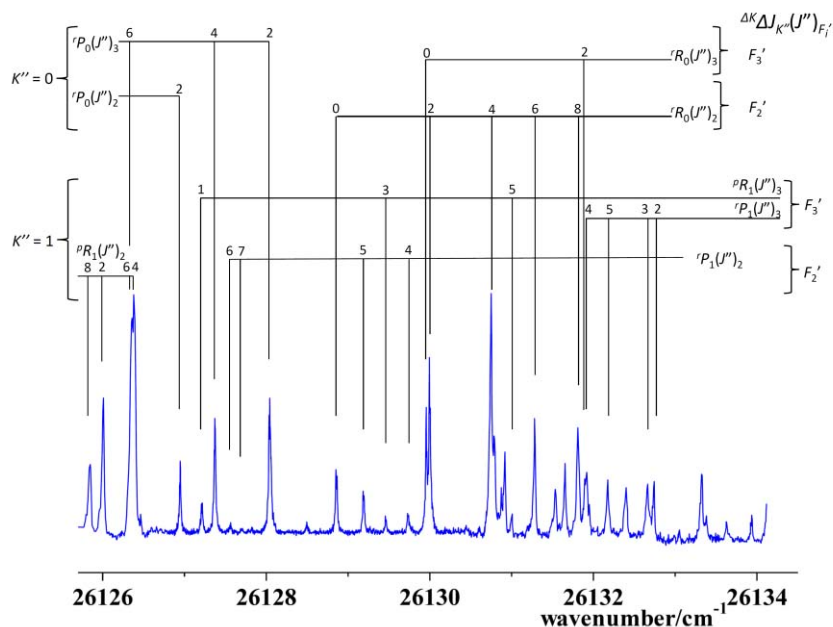


図 3.  $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の高分解能スペクトルと帰属

- [1] Jon T. Hougen, Can. J. Phys., 42, 433-451 (1964)
- [2] Cheng-Liang Huang, Shan-Shan Ju, I-Chia Chen, Anthony J. Merer, Chi-Kung Ni, and A. H. Kung, J. Mol. Spectrosc., 203, 151-157 (2000)
- [3] Cheng-Liang Huang, I-Chia Chen, Anthony J. Merer, Chi-Kung Ni and A. H. Kung, J. Chem. Phys., 114, 3, 1187-1193 (2001)



1P013

## ホロカソード放電を用いた発光分光装置の開発

(東理大院・総化) ○水村 愛美, 山邊 裕倫, 荒木 光典, 築山 光一

【序】宇宙空間にはぼやけた星間線 (Diffuse Interstellar Bands : DIBs) といわれる星間ガスによる可視光の吸収線が存在する。これらは 1922 年に初めて発見されて以来、現在までに数百本近くが発見されている。しかし、どのような分子の吸収線なのかは明らかにされていない。DIBs を同定するためには、(1) 実験室で分子を生成し、(2) その分子の電子遷移の周波数を測定・解析し、(3) その分子の DIBs としてのスペクトルをシュミレーションし、星間空間の観測で得られたものと比較する。これを実現するため、放電発光の分光装置を開発した。DIBs の起源は分子イオンである可能性が示唆されているため、分子イオンを効率よく生成できるホロカソード放電を分子生成方法として採用した。

【実験】図 1 に今回開発したホロカソード放電を用いた発光分光装置を示す。パルス発生器により発生したパルスと、高圧電源 (1500 V) からの電圧を自作の高圧パルスに取り込み、高圧パルスを生成する。この高圧パルスを低圧のサンプルガスを満たしたパイレックスガラス製放電管中の電極

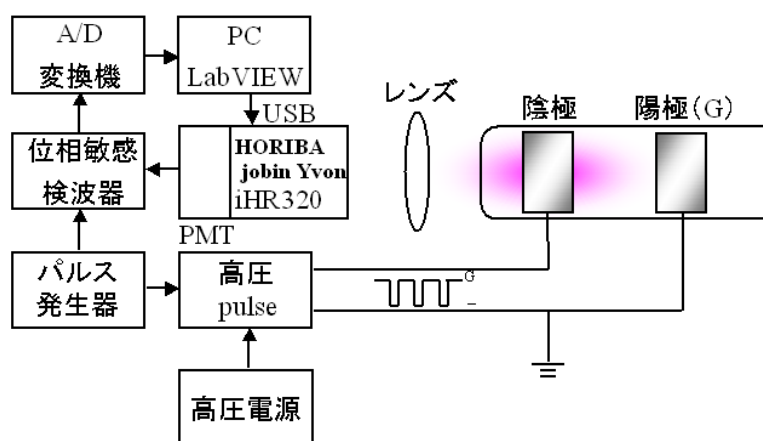


図 1.ホロカソード放電を用いた発光分光装置

極間隔は 8 cm、各電極の直径は 3 cm である。陰極は円筒形になっており、ここでホロカソード放電が起こる。放電による発光を、集光レンズを用いて分光器 (ホリバジョバンイボン製 iHR320、グレーティング 1200 本・1800 本、200-800 nm 対応) へ導く。この分光器は LabVIEW によるプログラムを用いて PC 制御されている。得られたスペクトルは PMT を用いて検出され、位相敏感検波器とれ、A/D 変換機を経由して PC にて記録される。

【結果】はじめに Ar の放電発光の測定を行った。図2に本装置を用いて得られた Ar と Ar<sup>+</sup>の電子遷移の上の準位のエネルギー準位と相対分配量の関係を示す。Ar ガス圧 0.08 Torr にて放電したところ、中性 Ar の数%の濃度を持つ Ar<sup>+</sup>を観測した。この結果から、この放電装置により分子イオンの生成が期待できることがわかった。また、H<sub>2</sub> (0.4 Torr) では、d<sup>3</sup>Π - a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>間の電子遷移を観測した。この時回転温度は 1000-1500 K であることがわかった (図3)。

C<sub>2</sub> (アセチレン 0.6 Torr) においても同様に d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 電子遷移を観測し、この時振動温度は 1500 K であった (図4)。

これらの結果から、本装置がイオンおよび、三重項状態を効率よく生成・検出できることが確認できた。今後、放電電源の強化、高速 A/D 変換機の導入を行い、S/N の改良をはかる。この装置を用いて H<sub>2</sub> や HD、炭素鎖分子イオンの様々な遷移を観測する予定である。

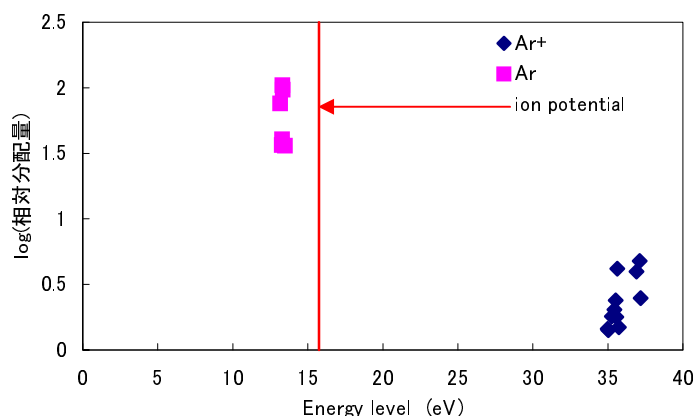


図2 .Ar と Ar<sup>+</sup>で観測された電子遷移の上の準位における電子エネルギー準位の相対分配量

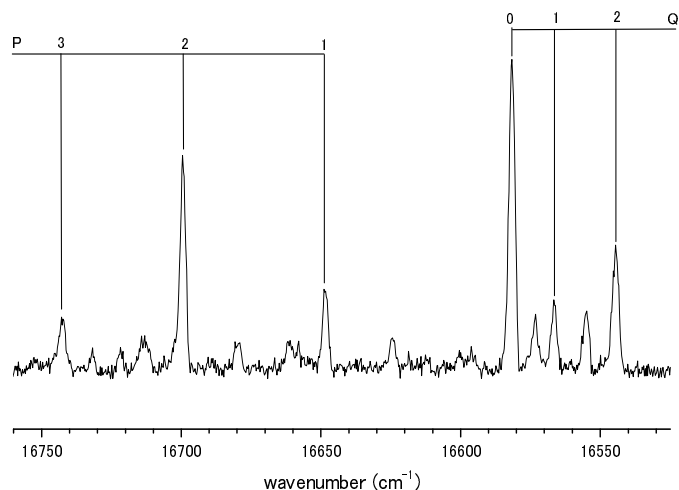


図3 .H<sub>2</sub> の d<sup>3</sup>Π - a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 遷移の 0-0 band (ピーク上の値は K<sup>o</sup>)

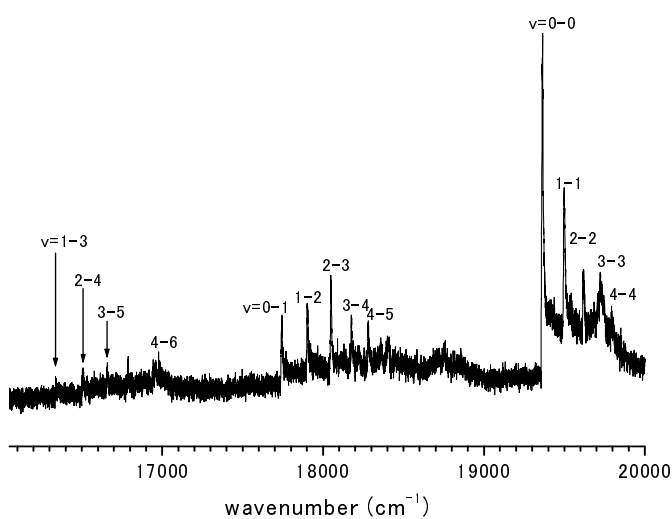


図4 .C<sub>2</sub> の d<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> 遷移

## レーザー脱離・ジェット冷却法を用いた フェニレフリン及びカテコールアミン類の気相分光

(東工大・資源研) ○浅川稔朗, 石川純, 宮崎充彦, 石内俊一, 藤井正明

**【序】** 神経伝達物質とはシナプスでシグナル伝達に介在する物質で、神経伝達過程において受容体にその構造を認識される。この分子認識機構の解明において、そのコンフォメーションに関する情報は非常に重要である。図1に代表的な神経伝達物質であるカテコールアミンの生合成経路を示す。下段の4つの物質は芳香環に2個の隣接するOH基を有するカテコール骨格をもち、カテコールアミンと呼ばれる。我々は、ドーパの超音速ジェット中での安定コンフォメーションについて調査し、1つのコンフォメーションしか観測されないことを明らかにした[1]。またノルアドレナリンについては1つ、アドレナリンについては2つと、いずれも少数のコンフォメーションをとることが報告されている[2]。一方チロシンやチラミンは、側鎖のフレキシブルな回転により、超音速ジェット中で多数のコンフォマー(チロシンは8、チラミンは7)が共存することが報告されている[3]。我々はカテコール骨格がコンフォメーションの制限に寄与しているのではないかという仮説をたて、アドレナリンより芳香環OH基が1つ少ないシネフリンに着目し、昨年本討論会でシネフリンが6つの安定コンフォメーションをとることを報告した。この結果は我々の仮説の正当性を支持するものである。

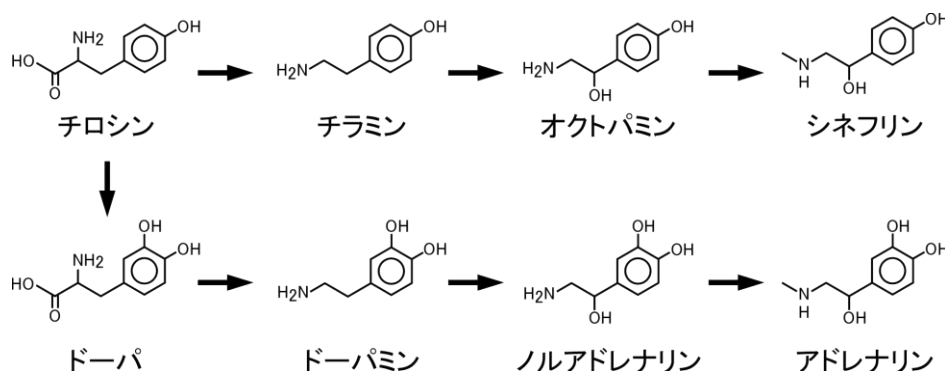


図1 カテコールアミン神経伝達物質の生合成経路

カテコール環が特定のコンフォメーションを特異的に安定化させる原因の1つとして、チロシンやシネフリンには存在しない *m*-位のOH基と側鎖間の相互作用による安定化が考えられる。そこで、その相互作用の有無を検討するために、我々はドーパと同じ側鎖をもち芳香環 *m*-位にのみOH基を有する(チロシンの異性体である) *m*-チロシンのコンフォマー数を調査した。その結果14個以上のコンフォマーが存在することを確認し、コンフォメーションの制限は *m*-位のOH基のみでは起こらず、2つのOH基が揃って始めて現れる現象であり、さらに *m*-位のOH基の存在は逆にコンフォメーションの制限を緩和する効果があることを明らかにした。本研究ではシネフリンの異性体であるフェニレフリン(チロシンに対する *m*-チロシンと同様の関係)においても同様の現象が見出されるかを確かめることを目的とした。フェニレフリンに対して共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法およびUV-UVホールバーニング(HB)分光法を適用して、コンフォマーの数を調査した。さらにIR dipスペクトルと量子化学計算の結果と比較することにより、各コンフォマーの構造について検討した。

**【実験】** フェニレフリンの気化にはレーザー脱離法を用いた(図2)。マトリックスとしてグラファイト粉末を混合し、ディスクの側面に塗布した。そこへYAGレーザーの基本波

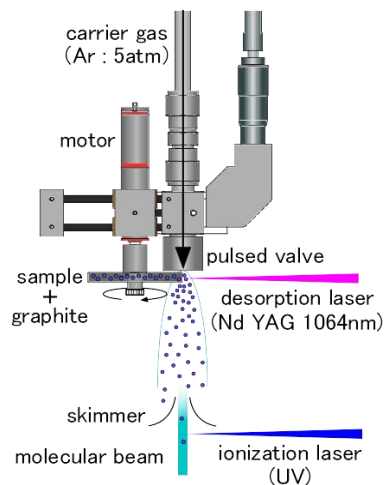


図2 レーザー脱離装置概略図

(1064nm)を集光し脱離させた。気化した試料にパルスバルブから噴射した Ar ガスを衝突させ、ジェット冷却した。ジェット冷却したフェニレフリン分子に対し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法及び UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法を適用して、コンフォーマーごとの電子スペクトルを測定した。図 3(a)に HB 分光法の原理を示す。あるコンフォーマーの  $S_1$ - $S_0$  遷移エネルギーに波長を固定した第 1 の紫外レーザー ( $\nu_1$ ) を照射し、イオン量をモニターする。このイオン量は  $\nu_1$  で選択した特定のコンフォーマーの基底状態の分子数に比例する。 $\nu_1$  よりも前に第 2 の紫外レーザー ( $\nu_2$ ) を照射し、波長を掃引する。 $\nu_2$  は全てのコンフォーマーを電子励起するが、 $\nu_1$  によって選択したコンフォーマーを電子励起したときのみ、モニターしているイオン量が減少する。つまり  $\nu_1$  によって生じるイオン量を  $\nu_2$  の波数に対してプロットすることにより、 $\nu_1$  で選択した特定のコンフォーマーの電子スペクトルをイオン量の減少として測定することができる。

【結果と考察】図 3(b)にジェット冷却したフェニレフリンの  $S_1$ - $S_0$  オリジン領域の REMPI スペクトル、図 3(c)に HB スペクトルを示す。REMPI スペクトル中の点線で示したそれぞれのバンドに  $\nu_1$  の波長を固定し、 $\nu_2$  の波長を掃引することで (c) に示した HB スペクトルが得られた。これらのスペクトルには REMPI スペクトルに観測された全てのバンドが観測されていないことから、さらに多くのコンフォーマーが存在することが示唆される。これまでのところジェット中に少なくとも 7 つ以上のコンフォーマーが共存することが判明し、『芳香環 *m*-位の OH 基だけではコンフォーマーの制限は起こらず、寧ろコンフォーマーの制限を緩和する』という性質は *m*-チロシンと共通であることが明らかとなった。講演では残りのコンフォーマーの HB スペクトル、各コンフォーマーの赤外スペクトル、量子化学計算の結果をもとに、コンフォーマー制限のメカニズムに関して議論する予定である。

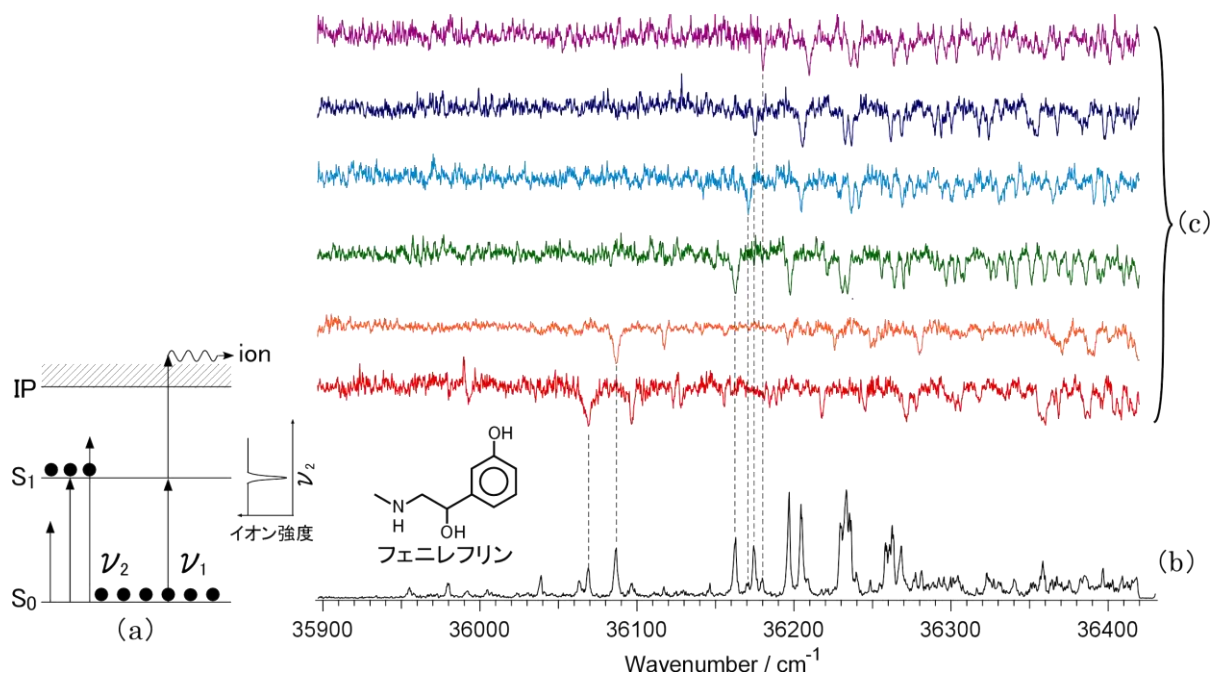


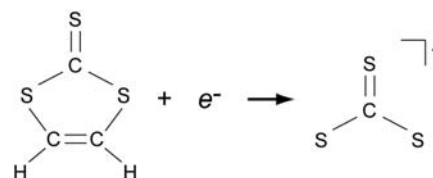
図 3 (a)HB 分光法の原理 (b)フェニレフリンの REMPI スペクトル (c)HB スペクトル

- [1] H. Mitsuda, M. Miyazaki, I. B. Nielsen, P. Carcabal, C. Dedonder, C. Jouvét, S. Ishiuchi, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1130 (2010)
- [2] L. C. Snoek, T. V. Mourik, and J. P. Simons, *Mol. Phys.* **101**, 101 (2003); P. Carcabal, L. C. Snoek, and T. V. Mourik, *Mol. Phys.* **103**, 1633 (2005)
- [3] Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, T. Ito, and T. Ebata, *J. Phys. Chem. A* **111**, 3209 (2007); K. Makara, K. Misawa, M. Miyazaki, H. Mitsuda, S. I. Ishiuchi, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **112**, 13463 (2008)

光電子分光による  $\text{CS}_3^-$  と  $\text{SCSS}^-$  の同定

(東大院総合) ○加藤修吾, 松山 靖, 中西隆造, 永田 敬

**【序】** 炭素・硫黄で構成される中性種やイオン種  $\text{C}_n\text{S}_m^{(\pm)}$  はサイズや荷電状態に依存して多様な分子骨格を形成する.  $n=1, m=3$  の負イオン種については, 1,3-dithiole-2-thione ( $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$ ) の解離性電子付着によって生成する  $\text{CS}_3^-$  が  $\text{C}_{2v}$  対称性をもつ  $\text{S}=\text{CS}_2^-$  であるとされている (図 1). 本研究では, (i)  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  の解離性電子付着, (ii)  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  混合ガスのパルス放電の 2 種類の方法を用いて  $\text{CS}_3^-$  を生成し, 負イオン光電子分光法と量子化学計算によって幾何構造・電子構造を同定した.

図 1.  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  の解離性電子付着[1]

**【計算・実験】** 光電子スペクトルの測定にはイメージング分光法を用いた.  $\text{CS}_3^-$  の生成法は以下である. [方法①] 純 Ar ガスの超音速ジェット中にエントレインメント法によって  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  を導入し, 電子線照射する. [方法②] 1% の  $\text{CS}_2$  を含む Ar ガスをパルス放電ノズルから噴出する. 得られた  $\text{CS}_3^-$  を質量選別した後, 355, 266 nm のレーザー光を照射し, 光電子スペクトルを測定した. 計算には GAUSSIAN03 を用い, MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化と振動解析を行った. 安定化エネルギーと垂直電子脱離エネルギー (VDE) は CCSD(T)/aug-cc-pVDZ の一点計算で求めた.

**【結果・考察】** 図 2(a) に  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  の解離性電子付着 (方法①) によって生成した  $\text{CS}_3^-$  のスペクトル, 図 2(b) に  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  混合ガスのパルス放電 (方法②) によって生成した  $\text{CS}_3^-$  のスペクトルを示す. どちらのスペクトルにも 3.2 および 3.8 eV 付近に光電子バンド A, B が観測されたが, それらに加えて 2(b) のスペクトルでは 3.2 eV バンドの低エネルギー側にバンド成分が観測された. この成分は 355 nm 光を用いた測定ではより分離して観測され, 2(a), 2(b) の差分をとることによってバンド成分 C が得られた.

量子化学計算では 9 種類の局所安定構造が得られたが, 観測された光電子バンドの領域に VDE 値をもつ構造は図 3 に示した 4 種類であった. 異性体 I, II は carbon trisulfide 骨格, III, IV は carbon disulfide S-sulfide 骨格をもつ分子負イオンである. 表 1 に各異性体の相対エネルギーと VDE 値を示す. 光電子スペクトルと計算の結果から, 方法①, ② で生成された  $\text{CS}_3^-$  の構造をそれぞれ以下のように同定した.

(i)  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  の解離性電子付着で生成した  $\text{CS}_3^-$ : 図 2(a) のスペクトル中に矢印で示したバンドは, 多光子過程に由来することやバンド位置から,  $\text{CS}_3^-$  の光解離生成物  $\text{S}^-$  に帰属した. バンド A, B の位置が異性体 I, II の中性 1 重項, 3 重項への VDE の計算値と良く一致していることから,

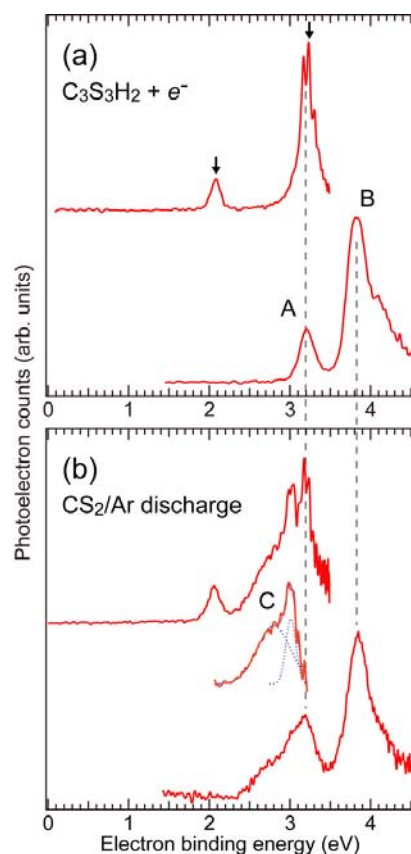


図 2. (a)  $\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$  の解離性電子付着, (b)  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  のパルス放電ジェットで生成した  $\text{CS}_3^-$  の光電子スペクトル. それぞれ上段が 355 nm, 下段が 266 nm で測定したスペクトル. C は (a) および (b) の 355 nm スペクトルから得られた差スペクトル.

方法①では carbon trisulfide 型の  $\text{CS}_3^-$  が生成していると結論した. 次に異性体 **I**, **II** について検討する. 異性体 **I** の対称性が  $D_{3h}$  から  $C_{2v}$  へ低下した構造が **II** であり, 両者はエネルギー的に極めて近接している.  $\text{CS}_3^-$  と等電子系の  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_3^-$  の *ab initio* 計算においても, エネルギーの近接した  $D_{3h}$  型と  $C_{2v}$  型の trioxide 構造が得られるが,  $C_{2v}$  型構造は対称性の低下した解が人工的に得られる symmetry breaking によるものとされる [2, 3]. HF, MP2, CCSD, CCSD(T) などの種々の計算に対する異性体 **I**, **II** の安定化エネルギー値の挙動は,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_3^-$  の結果と類似しており,  $\text{CS}_3^-$  についても  $C_{2v}$  構造の **II** は symmetry breaking による構造と考えられる. したがって, この方法①で生成した  $\text{CS}_3^-$  は異性体 **I** であると結論した. 3.2 eV の光電子バンドには  $\sim 0.07$  eV ( $565\text{ cm}^{-1}$ ) 間隔の振動プログレッションが観測された. このプログレッションは  $D_{3h}$  構造を持つ中性  $\text{CS}_3(^1\text{A}_1')$  の C-S 対称伸縮に帰属でき, 光電子脱離に伴う C-S 結合長の変化によって現れたと考えられる.

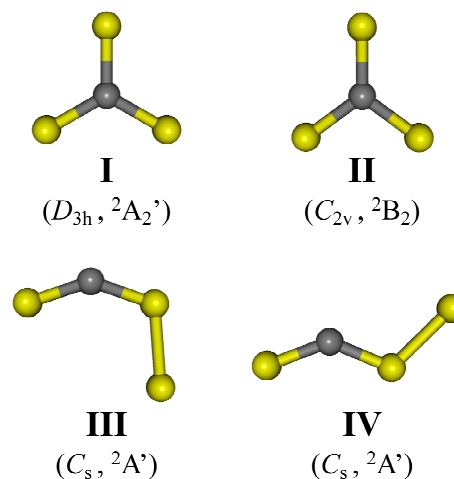


図 3.  $\text{CS}_3^-$  の安定構造

(ii)  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  のパルス放電によって生成した  $\text{CS}_3^-$ : 図 2(b)に示すように, 光電子スペクトルには異性体 **I** に帰属されるバンドが観測されることから, 方法②によっても異性体 **I** が生成していることが分かった. 差スペクトル **C** は 2.8 eV を中心とするブロードなバンドと 3.0 eV にピークをもつシャープなバンドから構成されている (図の点線). 異性体 **III**, **IV** の VDE 計算値はこれらとよく一致していることから, 方法②では carbon disulfide S-sulfide 型の異性体も同時に生成していると結論した. **III**, **IV** の構造を初期構造として中性 SCSS の構造最適化を行ったところ, 中性 1 重項については **III**, **IV** どちらも S-C-S の結合角がほぼ  $180^\circ$  になった同じ構造に収束し, 中性 3 重項についてはそれぞれが負イオンの構造をほとんど維持した構造に収束した. 電子脱離過程に伴う構造変化が大きいほど, 対応する光電子バンドは振動プログレッションによって幅の広いものになると予想されることから, 2.8 eV のバンドを中性 1 重項, 3.0 eV のバンドを中性 3 重項への光電子脱離遷移に帰属した. 異性体 **III** と **IV** を繋ぐポテンシャルエネルギープロファイルを C-S-S 変角モードを異性化の反応座標として計算したところ, これらの異性体は **III** から見て 0.26 eV, **IV** から見て 0.15 eV のエネルギー障壁で隔てられた同一の断熱ポテンシャル上に存在していることが分かった. したがって, 異性体 **III** と **IV** がビーム中で共存している可能性がある. 以上より,  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  のパルス放電では  $D_{3h}$  構造の  $\text{CS}_3^-$  および直鎖型の SCSS $^-$  が生成していることが分かった. 放電イオン化では, ジェット中に  $\text{CS}_2$  由来のイオン断片が効率よく生成することから, 熱力学的には不利な carbon disulfide S-sulfide 骨格を持つ負イオン種が生成したのと考えられる.

表 1.  $\text{CS}_3^-$  異性体の相対エネルギー ( $\Delta E$ ) と VDE

| Isomer     | $\Delta E$ (eV) | VDE (eV) |         |
|------------|-----------------|----------|---------|
|            |                 | singlet  | triplet |
| <b>I</b>   | 0.00            | 3.10     | 3.72    |
| <b>II</b>  | 0.03            | 3.12     | 3.75    |
| <b>III</b> | 1.14            | 2.82     | 2.82    |
| <b>IV</b>  | 1.25            | 2.81     | 2.84    |

[1] D. Suelzle, H. Egsgaard, L. Carlsen, and H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** 3750 (1990).

[2] W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113** 5587 (2000).

[3] C.D. Cappa and M.J. Elrod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2986 (2001)

## ～σ-complex 生成の可能性～

(東北大院・理) ○鈴木 雄太, 水瀬 賢太, 三上 直彦, 藤井 朱鳥

【序】ベンゼンカチオンと極性分子からなるクラスターイオン([C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-L]<sub>n</sub><sup>+</sup>, L = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, ...)は、電子密度の低下した(酸化された)芳香環と極性溶媒や極性官能基の間の分子間相互作用や化学反応のモデル系である。そのクラスター構造を解明することによって、例えば芳香族イオン中間体を経由する有機素反応や、酸化でダメージを受けた核酸塩基の関与する生体反応について、分子レベルでの知見を得ることが出来ると期待される。これまでの研究で、相互作用形態は溶媒分子の種類や数に大きく依存することが分かってきている。図1にこれまでに観測された[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-L]<sup>+</sup>の構造を示す。<sup>1</sup> 図1a-cのように、極性分子が水、メタノール、酢酸の場合、クラスターは電荷-双極子相互作用や水素結合といった非共有結合性相互作用(noncovalent interaction)によって形成されている。<sup>1a-f</sup> 一方、図1dに示すアンモニアの場合にはC-N間にσ結合を持つσ-complexと呼ばれる構造が形成される。<sup>1g,h</sup> このようなσ-complex型クラスターは芳香族求核置換反応の中間体とみなすことができ、その詳細な構造や反応性に興味を持たれる。また、図1において溶媒分子数は1であるが、複数の溶媒分子が存在することで相互作用形態は変わりうる。溶媒和構造を議論するという意味でも、複数の溶媒分子を取り扱うことが求められる。<sup>1c,d,g</sup> そこで本研究では[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>の構造解明を目的とした。これまでに[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>に関しては我々を含む2つのグループによって赤外スペクトルが測定されている。<sup>1d,e</sup> しかし、どちらの報告もスペクトルの測定範囲が2800 cm<sup>-1</sup>以上に限られており、σ-complexの溶媒和で現れる強い水素結合(Ref.1(h)および後述)の存在が調べられていない。こうした問題を解決するため、本研究ではより広い波長範囲(2200-3800 cm<sup>-1</sup>)での赤外分光を行い、σ-complex構造形成の可能性を含めて[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2,3</sub>]<sup>+</sup>の構造を検討した。

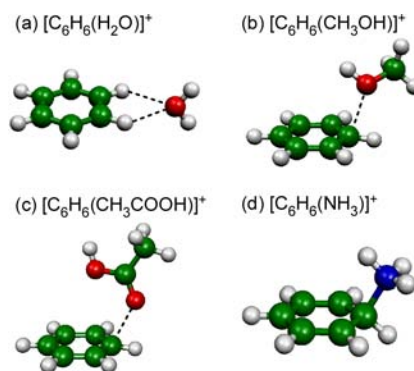


図1 これまでに観測された[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-L]<sup>+</sup>の構造。

【実験】光イオン化で生じたベンゼンカチオンとメタノール分子の衝突によって[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>を生成させた。得られたクラスターイオンに対し、二段階四重極質量分析器と赤外波長可変光源を用いた光解離分光法を適用し、それぞれのサイズ(分子数)における赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】観測した[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の赤外スペクトルを図2aに示す。今回用いた光解離分光法では、赤外光を吸収しても解離をおこななければスペクトルには現れない。σ-complex構造のように強く結合したクラスターの場合、振動励起で解離しない可能性も考えられる。そこで、メッセージャーを付加したクラスターのスペクトルを測定した。メッセージャー分子/原子はクラスターに弱く結合し、赤外光の吸収に伴って容易に解離する。図2b,cにメッセージャーとしてArおよびN<sub>2</sub>を用いた場合のスペクトルを示す。図2a,bの2800 cm<sup>-1</sup>より高波数側は過去の報告<sup>1d,e</sup>とよく一致する。図2a-cにおいて、3500 cm<sup>-1</sup>以下のブロードな吸収を水素結合OH伸縮振動、3600-3700 cm<sup>-1</sup>の比較的シャープなバンドを水素結合に関与しない自由OH伸縮振動と帰属した。スペクトル

ルはメッセンジャーの有無によって水素結合 OH のバンドが大きく異なる。図 2a のスペクトルは  $3000\text{ cm}^{-1}$  を中心としたバンドを持つのにに対し、図 2b,c では  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近に明瞭なバンドは見られない。過去の研究ではこの劇的なスペクトルの変化を観測していたものの、それを矛盾なく説明できる解釈には至っていなかった。<sup>1d,e</sup> また、今回新たに測定した低波数領域では、メッセンジャーを利用した場合にブロードなバンドの立ち上がりが見られた (図 2b,c)。過去の研究ではクラスターが非共有結合性相互作用のみで形成されると仮定していたが、本研究では  $\sigma$ -complex 形成の可能性を含めて構造の再検討を行った。図 2d, e に、密度汎関数法 ( $\omega$ B97X-D/6-311+G(2d,p)) によって得られた“Noncovalent complex”型および“ $\sigma$ -complex”型の安定構造と、それぞれの構造に基づく赤外スペクトルのシミュレーションを示す。なお、2つの構造の相対エネルギーは計算方法によって高低が変わるが、数 kJ/mol 程度の違いである (図 2 caption 参照)。図 2d,e に見られるように、両者は構造についてはベンゼン環とメタノール間の結合の有無以外はよく似ているが、赤外スペクトルは大きく異なることが予測されている。図 2d における水素結合 OH 伸縮振動は  $3100\text{ cm}^{-1}$  付近に予測されているのに対し、図 2e では  $2200\text{ cm}^{-1}$  付近に予測されている。この低波数のバンドはメタノールの自由 OH の振動数から  $1400\text{ cm}^{-1}$  以上低波数シフトしており、水素結合が非常に強いことを示している。 $\sigma$ -complex が形成すると、ベンゼン環に結合したメタノールに正電荷が移動し (酸素原子上の形式電荷は +1 になる、図 2e の構造参照)、その電荷によって水素結合が強められる。そのため、この強い水素結合のバンドが  $\sigma$ -complex 構造同定の鍵である。ここで実測のスペクトルと比較すると、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$  の結果は“Noncovalent complex”構造で説明できるのに対し、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot(\text{Ar}/\text{N}_2)$  のスペクトルは  $2600\text{ cm}^{-1}$  以下に吸収帯を持ち、“ $\sigma$ -complex”構造の存在を示していると考えられる。このように、 $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot(\text{Ar}/\text{N}_2)$  において“ $\sigma$ -complex”構造形成の可能性が示された。講演ではメッセンジャーの有無によるスペクトルの違いや、他の構造異性体の可能性、分子数を増やした場合の結果についても報告する。

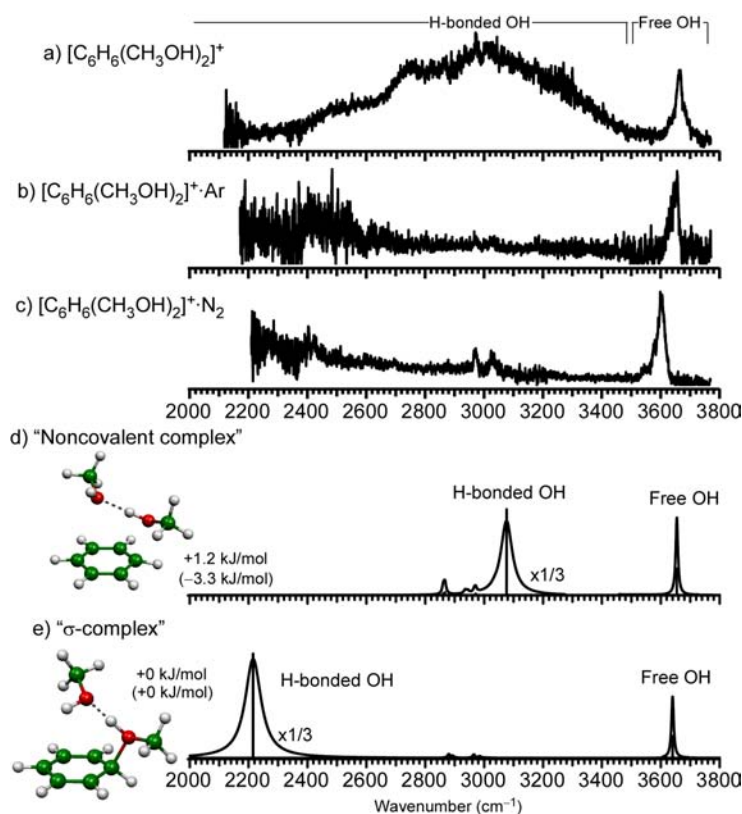


図 2 a-c)  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot\text{Ar}$ , および  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+\cdot\text{N}_2$  の赤外スペクトル。d,e) 量子化学計算 ( $\omega$ B97X-D/6-311+G(2d,p)) によって得られたクラスター構造と赤外スペクトルのシミュレーション (調和振動数  $\times 0.9377$ )。同レベルの計算で得られた相対エネルギーを括弧内に、ROMP2/6-311+G(2d,p) (一点計算) で得られたエネルギーを括弧なしで示している。

[1] (a) M. Miyazaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 431 (2001); (b) N. Solca *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 59 (2001); (c) M. Miyazaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1137 (2003); (d) N. Solca *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4046 (2003); (e) S. Enomoto *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 9471 (2005); (f) K. Kosugi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 4805 (2001); (g) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6387 (2006); (h) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* (published on web).



## 1P017

### 複素芳香族分子の溶媒和クラスターの構造と溶媒和によるアミノ基への寄与

(福岡大院理) 山田 勇治, 登 優友, 大長 繁幸, 鳥井 裕輔, 仁部 芳則

[序] 近年、生体関連分子に水などが溶媒和した比較的大きなサイズのクラスターの超音速ジェット分光が可能となり、広く研究が行われている。これらの大サイズクラスターの構造決定に関して、多くの研究では赤外スペクトルと量子化学計算との比較を用いているが、生体関連分子特有の flexibility による多くのコンフォメーションの存在、かつ、赤外スペクトルに現れる様々なカップリングによる結合音バンドの存在のために、未だ複雑さは克服しきれていないのが現状である。我々は、これらの生体関連分子中にピリジンやピラジン骨格といった複素芳香環が多く含まれていることに着目し、様々な複素芳香族分子が水と水素結合を形成した水和クラスターの電子及び赤外スペクトルの測定を行い、クラスター構造の決定やクラスター形成による電子構造の変化、また、非調和相互作用などによる複雑な赤外スペクトルの解釈について研究を進めてきた。

本研究では、溶媒分子を水から同じプロトン性溶媒の代表でもあるメタノールに変化させ、水とは異なる水素結合をもつ複素芳香族分子クラスターについて赤外スペクトルを観測し、構造解析を行った。さらに、水(W)とメタノール(MeOH)において、水素結合の強さのわずかな違いや OH 振動が局在化している点などが振動スペクトルに与える影響に関して、水和クラスターとの比較を行いながら議論を進めた。複素芳香族分子としては、これまで我々が水和クラスターについて広く研究を行ってきた 3-アミノピリジン(3AP)、及びピリジン環中のパラ位の位置を窒素原子に置換したアミノピラジン(APz)を用いた。さらに、核酸塩基対モデルとして広範に研究が行われてきた 2-アミノピリジン(2AP)[1]についてもメタノールとのクラスターの赤外スペクトルを観測し、上記の分子との比較を行った。

[実験] サンプルホルダー内の 2AP、3AP、APz を約 70 度に加熱し、水またはメタノールを通した He 混合気体を背圧 3 atm で真空チャンバー内に噴出した。超音速ジェット中に生成した溶媒和クラスターに対し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを観測した。観測された各クラスター由来のバンドに紫外光を固定し、蛍光検出赤外-紫外二重共鳴(IRdip)法により、クラスター選別した赤外スペクトルを測定した。さらに、量子化学計算(B3LYP または MP2/6-311++G\*\*)を用い、安定化エネルギー及び赤外スペクトルを予想した。赤外スペクトルの再現に利用したスケールリングファクター(S.F.)は、単量体の NH<sub>2</sub> 伸縮振動バンドを最も再現する値を用いた。計算から得られた分光学的データと比較することで、クラスター構造の決定及び赤外スペクトルの解釈を行った。

[結果と考察] 図 1 に 3AP 単量体及び溶媒和クラスターの IRdip スペクトルを示す。挿入図の棒線は、量子化学計算(B3LYP/6-311++G\*\*)から予想されたスペクトルである。単量体には NH<sub>2</sub> 対称伸縮振動及び非対称伸縮振動がそれぞれ 3421、3510 cm<sup>-1</sup> に観測される。この NH<sub>2</sub> 伸縮振動は、水及びメタノールとの溶媒和クラスターでは、ともにわずかに(約 8 cm<sup>-1</sup>)高波数シフトしている。これらのバンドが低波数シフトしていないことから、アミノ基は水素結合していない図中のような

構造であることが予想される。アミノ基が水素結合に全く関与していないにも関わらず、NH<sub>2</sub>伸縮振動が高波数シフトしていることは、水素結合のアクセプターである窒素原子上の非結合性軌道と環上のπ共役の間の相互作用によって、アミノ基上の共役に影響が及ぼされたためと説明できる。

また、図 1(b)には、3584 cm<sup>-1</sup>に計算では再現できないバンドが観測された。同様なバンドは図 1(c)においても、ほぼ同じ位置に観測された。これらのバンドの出現の原因として、フェルミ共鳴または分子間振動との結合音が考えられる。

非調和相互作用に由来するこれらの複数のバンドについて調べるために、メチル基のCH<sub>3</sub>をCD<sub>3</sub>に重水素置換した MeOH-d<sub>3</sub> との水素結合クラスターの赤外スペクトルを図 2 に示す。MeOH-d<sub>3</sub> においても、ほぼ同じ位置にバンドが 5 本現れた。図中に、計算からは予想されない 2 本のバンドの位置を、上記の非調和相互作用の主たる原因として予想される水素結合した MeOH の OH 伸縮振動バンドからのシフト数で表した。これらの数値は重水素化によってわずかに減少している。ここで、計算から得られた分子間振動数(S.F. = 0.9576)は、面外ねじれ振動が 22.6 20.1 cm<sup>-1</sup>、分子間伸縮振動が 156.5 151.5 cm<sup>-1</sup>と重水素置換においてわずかに低波数シフトする。これらは、実験値の OH 伸縮振動バンドからのシフト値を十分再現する値となっている。一方、フェルミ共鳴については、OH 振動と相互作用する振動モードの多くはメタノール分子内振動を含む結合音であると考えられる。これらの振動モードは、メチル基の重水素化による振動数変化が大きく、赤外スペクトルの様相を大きく変えると予想される。これらの理由からフェルミ共鳴では実験結果を説明できず、スペクトル上に現れたバンドは OH 伸縮振動と分子間振動との結合音と結論される。

#### [参考文献]

[1] R. H. Wu, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 515 (2009).

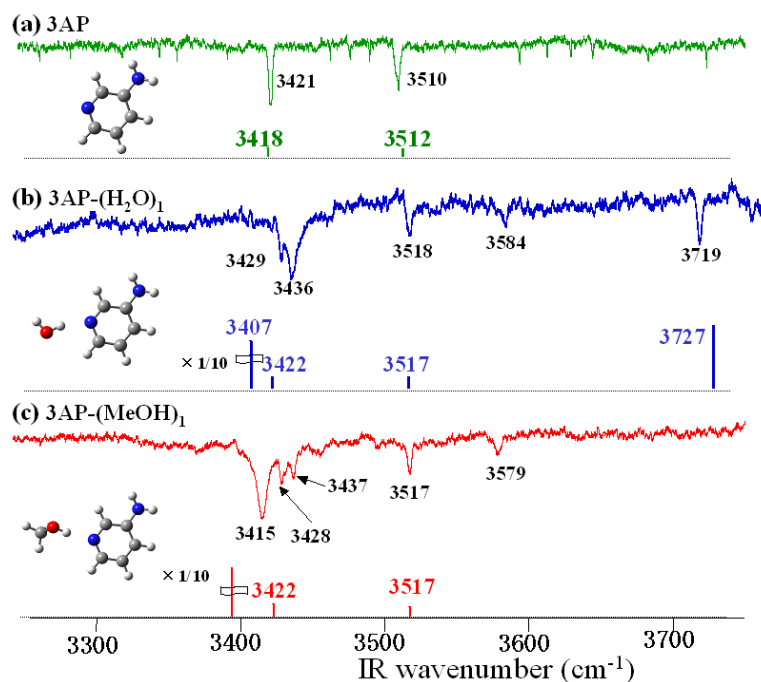


図 1 (a)3AP, (b)3AP-W<sub>1</sub> 及び(c)3AP-(MeOH)<sub>1</sub> の IRdip スペクトルと量子化学計算(B3LYP/6-311+G\*\*)から得られた結果(S.F. = 0.9576)

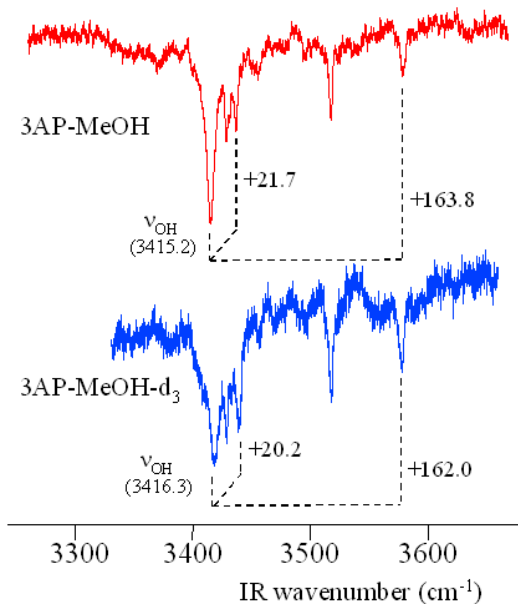


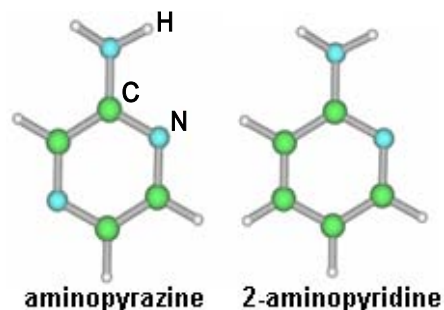
図 2 3AP-(MeOH)<sub>1</sub> 及び<sup>-</sup>(MeOH-d<sub>3</sub>)<sub>1</sub> の赤外スペクトル

## 赤外紫外二重共鳴分光法を用いたアミノピラジン 水クラスターの研究

(福岡大院理) 大庭 宏海、大長 繁幸、山田 勇治、仁部 芳則

【序論】少数個の分子集合体からなる気相分子クラスターは凝集相における溶媒効果や物性、反応性などの溶質-溶媒間の相互作用を解析するためのモデルとして、重要な意義を持っている。分子クラスターの中でも生体分子と水などのクラスターについては非常に関心が高く、複素芳香族化合物を生体分子のモデル系として取り扱った研究が盛んに行われ、水素結合様式や溶媒効果の解析が進んでいる。生体分子の骨格としてよく見られるピリジン誘導体は生体分子と溶媒の相互作用の解析のための代表的なモデル系として注目され、クラスター構造の決定や振動モードの解析がなされている。特に、2-アミノピリジンについてはDNAの水素結合様式のモデルやDPTの研究対象としても注目され、研究例が数多く見られる[1]。

本研究の対象であるアミノピラジン(APz)は2-アミノピリジンと構造が非常に類似しているが研究例はほとんどないため、複素芳香環中のN原子の数の変化による溶媒和構造の変化についての新しい知見を得ることが期待できる。そこで、本研究では赤外紫外二重共鳴分光を用いてAPz-水クラスター構造の決定と振動状態の解析を行った。



【実験】超音速ジェット法によりAPz単量体とAPz-水クラスターを生成し、電子(LIF)スペクトルと赤外吸収(IR)スペクトルをレーザー誘起蛍光(LIF)法と赤外紫外二重共鳴分光法を用いて観測した。また、UV-UVホールバーニング(HB)スペクトルを測定し、LIF法で観測された電子(LIF)スペクトルのバンドの帰属に用いた。量子化学計算 Gaussian03 プログラムを利用し、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化と振動数計算(スケールリングファクター：0.957)を行い実験結果と比較した。

【結果と考察】APzのLIFスペクトルを図1aに示す。下記で述べるIRスペクトルの解析の結果から、31266 cm<sup>-1</sup>のピークはAPz単量体、30463 cm<sup>-1</sup>のピークはAPz-水1:1クラスターに起因するピークであることが分かった。また、それらのピーク以外にも多くのピークが観測されたため、バンドの帰属と異性体の存在を確認するためにHBスペクトルを測定

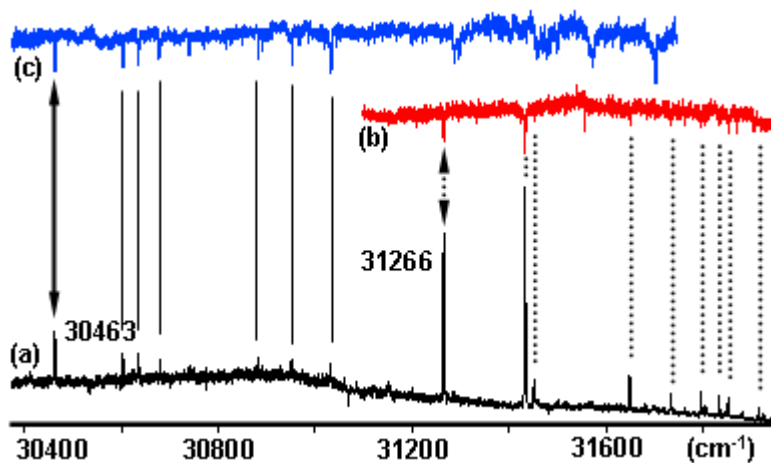


図1 (a):LIF スペクトル (b),(c):ホールバーニングスペクトル (b:31266 cm<sup>-1</sup>励起 c:30463 cm<sup>-1</sup>励起)

した結果を図 1b,c に示す。図 1a の LIF スペクトルの全てのピークが今回測定した二つの HB スペクトルのバンドの位置と対応していることから、APz 単量体、APz-水 1:1 クラスタには異性体が存在しないことが確認できた。また、二つの HB スペクトルでは、それぞれ固定した励起振動数よりも低振動数側にバンドが観測されなかったことから、31266  $\text{cm}^{-1}$  と 30463  $\text{cm}^{-1}$  のピークは APz 単量体、APz-水 1:1 クラスタの 0-0 遷移に起因するピークであることが分かった。

次に 31266  $\text{cm}^{-1}$ 、30463  $\text{cm}^{-1}$  のピークについての IR スペクトルを図 2 に示す。32166  $\text{cm}^{-1}$  バンドをモニターして得られた IR スペクトル(図 2a)では、NH 伸縮振動の位置のみで赤外吸収(dip)が観測され、このことから 32166  $\text{cm}^{-1}$  のピークが APz 単量体の 0-0 遷移であることがわかる。このことはスペクトルの下に示した、APz 単量体の振動数計算の値と実際のスペクトルの dip の位置がほぼ一致していることから確認

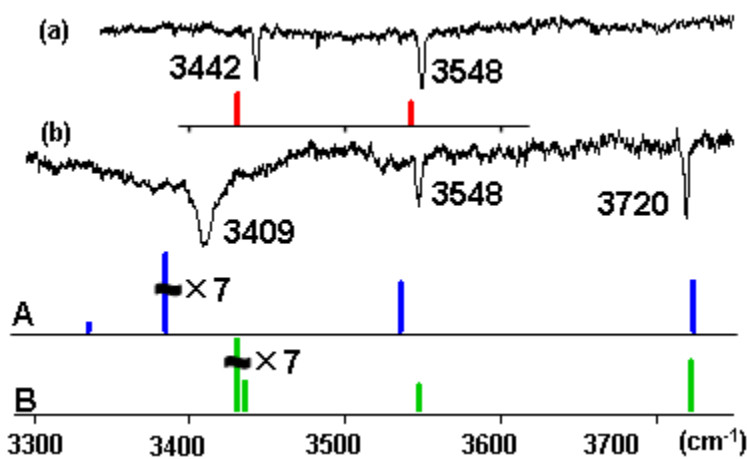


図 2 (a):APz(31266  $\text{cm}^{-1}$  励起) (b):APz-H<sub>2</sub>O(30463  $\text{cm}^{-1}$  励起) の IR スペクトル及び振動数計算

できる。一方、30463  $\text{cm}^{-1}$  励起の IR スペクトル(図 2b)では 3409、3548、3720  $\text{cm}^{-1}$  で dip が観測されたため、30463  $\text{cm}^{-1}$  のピークが APz と水との 1:1 クラスタによるピークであると考えられる。量子化学計算からは、APz-水 1:1 クラスタの構造は図 3 に示される A と B の二つが得られるが、上述した HB スペクトルの測定の結果から、APz-水 1:1 クラスタには異性体がないことが確認されている。したがって、A と B のどちらか一方の構造と考えられる。B の場合、アミノ基は水素結合に関与していないため、APz 単量体のスペクトル(図 2a)とほぼ同位置で dip が観測されることが予想されるが、実際のスペクトルではその位置に dip が観測されないことから、A を観測された APz-水 1:1 クラスタの構造であると決定した。また、このことは計算から求められた安定化エネルギーが A の方がより安定なことから示唆される。

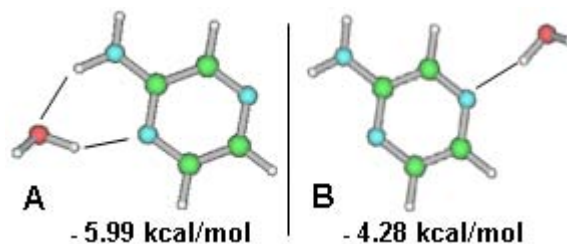


図 3 計算から得られた APz-H<sub>2</sub>O クラスタの構造と安定化エネルギー

ここで APz-水 1:1 クラスタの IR スペクトルについて考察してみると、一般に水素結合したバンドはレッドシフトし、赤外活性が大きくなることが知られている。しかしながら、今回の IR スペクトルの結果は、予想される 4 つのバンド (水素結合した NH,OH 伸縮振動、水素結合していない NH,OH 伸縮振動)のうち 3 つしか観測されていない。この原因として、水素結合した NH 伸縮振動と OH 伸縮振動が強い相互作用を起こし、赤外禁制の同位相伸縮振動と赤外許容の逆位相伸縮振動の二つの振動状態ができることが量子化学計算から示された。また、水との 1:1 クラスタでほぼ同一のクラスタ構造を示す、2-アミノピリジンではこのような赤外活性の減少は観測されていないため、複素芳香環中の N 原子の数の変化が振動状態に大きく影響し、一般に知られる傾向に準じない例外的なスペクトルを示すことが確認された。

[参考文献] Ronghu Wu, et al., Chem. Phys., 2004, 6, 515–521.

## 1P019

アセトアニリド水和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に関する研究  
(九大院理) ○原田諭, 島崎結佳, 迫田憲治, 関谷博

### 【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質—溶媒相互作用を支配する重要な分子間相互作用の 1 つである。例えば、実際の生体中では、生体分子が多数の水分子に取り囲まれた水溶液の状態が存在しており、生体分子と水分子との間には、多くの分子間水素結合が形成されている。しかしながら、このような水溶液中における水素結合は、固定されている訳ではなく、熱ゆらぎに起因した水素結合の組み換えが頻繁に生じていると予想される。現在まで、水素結合の基礎的な知見を得るために、孤立気相中において数多くの水和クラスターの研究がおこなわれてきたが、それらのほとんどは、安定構造の決定など水素結合の静的な側面に焦点を当てたものであり、水素結合の組み換えのような動的な側面に焦点を当てた研究例は、非常に限られていた。最近、我々は、水素結合の動的な側面を微視的な視点から理解するために、単純な水和クラスターにおける水素結合の組み換えに注目して研究を進めてきた。

昨年分子科学討論会では、超音速ジェット法を用いて生成したアセトアニリド水和クラスター(AA-H<sub>2</sub>O)をイオン化することで生じる水分子のマイグレーションを報告した(図 1)。基底状態のAA-H<sub>2</sub>Oでは、AAのNH基に水分子が水素結合したNHクラスターとCO基に水分子が水素結合したCOクラスターの 2 種類の異性体が存在している。各異性体の 0-0 バンドを経由してイオン化した場合、AAに生じる+1 価の正電荷とδ+の部分電荷をもつ水分子のH原子とが互いに反発した結果、カチオン状態において、水分子がCO基からNH基へマイグレーションすることを明らかにした。

本討論会では、AA-H<sub>2</sub>Oにおいて生じる水分子マイグレーションに関して更に詳細な情報を得るため、S<sub>1</sub>状態におけるAA-H<sub>2</sub>O、及び内部エネルギーを制御した状態でのAA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>Oの気相赤外スペクトルを測定した。

### 【実験】

超音速ジェット法により生成したAA-H<sub>2</sub>OのS<sub>1</sub>状態のIR-dipスペクトル、及び 2 波長のレーザーを用いて内部エネルギーを小さくした状態でのAA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>OのIR-dipスペクトルを測定した。また、TD-DFT法(M06-2X/6-31++G\*\*)を用いてS<sub>1</sub>状態におけるAA-H<sub>2</sub>Oの振動スペクトルを計算した。

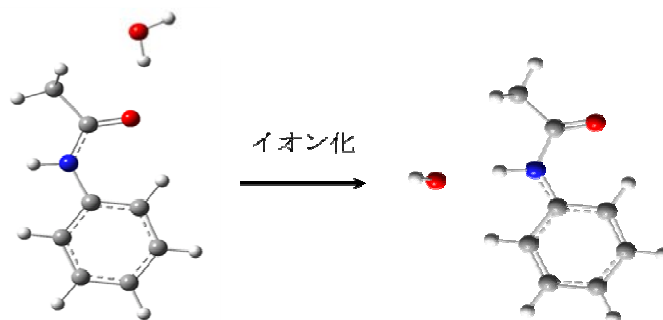


図 1 イオン化によって誘起される CO 基から NH 基への水分子マイグレーション

## 【結果・考察】

図 2 に蛍光検出によって測定した $S_1$ 状態のIR-dipスペクトル, 及び, TDDFT法とDFT法によって得られた理論スペクトルを示す. 図 2(a)に示すNHクラスターのIR-dipスペクトルでは,  $3382\text{cm}^{-1}$ に $S_0$ 状態におけるNH伸縮振動バンドが観測されているのに加え, そこから  $62\text{cm}^{-1}$ レッドシフトした  $3322\text{cm}^{-1}$ に新たなバンドが観測されている. 理論スペクトルでは,  $S_0$ 状態に比べ,  $S_1$ 状態のNH伸縮振動バンドのほうがレッドシフトした位置に予測されている. よって,  $3322\text{cm}^{-1}$ に観測されたバンドを $S_1$ 状態におけるNHクラスターのNH伸縮振動バンドに帰属した. 図 2(a)のIR-dipスペクトルでは, 非常に小さなdipしか観測されなかった. これは, 赤外吸収によって水分子が解離したのちに生じるモノマー分子が, 蛍光を発するため, dipが十分深くならなかったと考えている. 一方, 図 2(b) に示すCOクラスターのIR-dipスペクトルでは,  $3472\text{cm}^{-1}$ ,  $3495\text{cm}^{-1}$ ,  $3682\text{cm}^{-1}$ にバンドが観測された. 理論スペクトルとの比較から,  $3472\text{cm}^{-1}$ , 及び  $3495\text{cm}^{-1}$ のバンドは, それぞれ $S_0$ , 及び $S_1$ 状態における水素結合したOH基のOH伸縮振動,  $3682\text{cm}^{-1}$ のバンドは,  $S_1$ 状態における水素結合を形成していないOH基のOH伸縮振動に帰属した ( $S_0$ のfree OH伸縮振動バンドも重なっている). 図 2の結果から,  $S_1$ 状態におけるNHクラスターとCOクラスターのIR-dipスペクトルの形状が異なることから,  $S_1$ 状態では水分子はマイグレーションしていないことが分かった.

図 3 にクラスターカチオンのNH伸縮振動領域のIR-dipスペクトルを示す. 図 3(a), 及び(b)は, それぞれ(1+1)REMPI, 及び(1+1')REMPI過程でイオンを生成したときのIR-dipスペクトルである. また, NHクラスターの0-0バンドを経由した(1+1)REMPI過程で生成したイオンのIR-dipスペクトルを(c)に示す. (a)に比べて(b)のスペクトルでは, NH伸縮振動バンドの分裂がより明瞭に観測されており, (c)のスペクトルの形状に類似している. (a)では, スペクトルがブロードなためにバンドの分裂が潰れていたが, (a)に比べて, (b)のスペクトルでは, クラスターの持つ内部エネルギーが小さいため, スペクトルがシャープになったと考えられる.

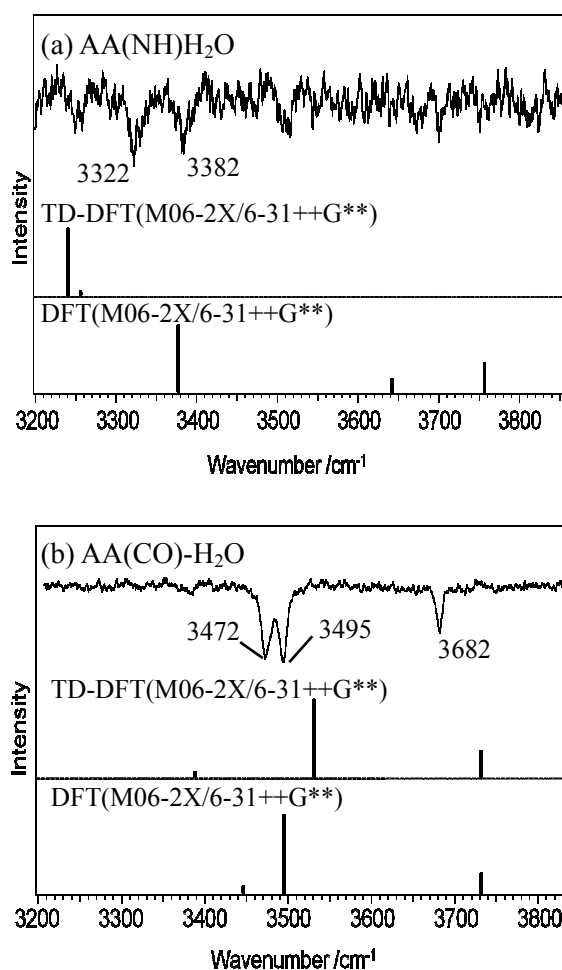


図 2  $S_1$ 状態のIR-dipスペクトル

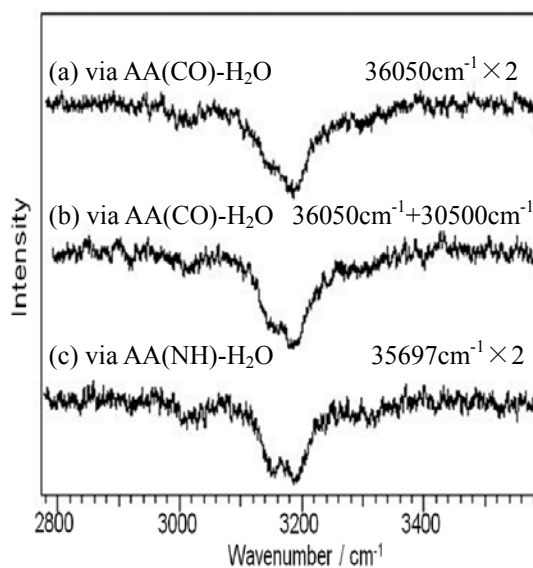


図 3 内部エネルギーを抑えた時のクラスターイオンのIR-dipスペクトル

HOOO ラジカルの高精度 *ab initio* 計算(東大院工<sup>1</sup>、東大院総合<sup>2</sup>) ○須磨航介<sup>1</sup>、住吉吉英<sup>2</sup>、遠藤泰樹<sup>2</sup>

【序】HO<sub>3</sub> ラジカルは水素と酸素原子だけからなる、OH や HO<sub>2</sub> に次ぐ基礎的なラジカルである。しかし、その不安定性のため実験的に捉えることが難しく、最近になるまで分子構造や気相での存在といった基本的な性質は明らかにされていなかった。一方、理論計算による多くの研究がなされているが、用いる計算手法により計算結果が著しく変わってしまうなど、計算化学にとっても困難な系であった。ここ数年、幾つかの研究室により実験研究が行われ、その詳細な物性が明らかにされている。2005年、我々はFTMW分光法によりHO<sub>3</sub>の純回転遷移を観測し、気相でのその存在を証明し、回転定数から *r*<sub>0</sub> 構造を決定した[1]。決定した *r*<sub>0</sub> 構造は平面 *trans* 型で、OH と O<sub>2</sub> が水素結合並みに弱く結合した特異な分子構造であった。その後、Lester らが IR-UV action 分光により、HO<sub>3</sub> の OH 伸縮振動と幾つかの結合音の赤外吸収スペクトルを観測した[2]。さらに解離生成した OH の回転分布をもとに HO⋯O<sub>2</sub> の結合エネルギー(以下 *D*<sub>0</sub>)の上限値を 5.31 kcal/mol と見積もった。この値をもとに対流圏上部で 25% の OH ラジカルが HO<sub>3</sub> の形で存在すると予想している[3]。ごく最近、Sims らは CRESU 法により低温条件下での OH + O<sub>2</sub> ⇌ HO<sub>3</sub> の平衡定数を決定し、*D*<sub>0</sub> を導いた。Sims らの *D*<sub>0</sub> は Lester らの上限値の半分以下の 2.37 kcal/mol であった[4]。

これらの実験結果を受け多くの理論計算が報告されたが、すべての実験結果を曖昧さなく十分な精度で説明したものは報告されていない。本研究では MRCI 計算により、回転定数や、振動数を 1% 程度の誤差で再現する高精度のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を得た。また、実験で求めた回転定数を理論的に得た振動回転定数で補正し、HO<sub>3</sub> の *r*<sub>e</sub> 構造を決定した。

【計算手法】MRCIによる理論計算を行った。基底関数には Dunning による aug-cc-pVxZ (*x* = T, Q, 5, 6)(以下 AVxZ)を用いた。計算は Molpro 2009.1 を用いて行った。構造最適化、一点計算には Full-valence による MRCI を行い、PES の計算では CASSCF については Full-valence での計算を行い、MRCI では O の 2*p*、H の 1*s* 軌道からなる 10 軌道を活性軌道とした。HO<sub>3</sub> の場合、HO-O<sub>2</sub> の結合が弱く、基底関数重なり誤差(BSSE)の影響を無視できない。さらに、MRCI は size-inconsistent な計算手法であり、Davidson 補正だけでは size-consistency error の影響を除外できない。そこで本研究では通常の MRCI で得られるエネルギー  $E_{\text{HO}_3}(\mathbf{R})$  に対し、BSSE による誤差  $\Delta E_{\text{BSSE}}(\mathbf{R})$ 、size-consistency error による誤差  $\Delta E_{\text{SCE}}(\mathbf{R})$  を補正し、

$$E_{\text{real}}(\mathbf{R}) = E_{\text{HO}_3}(\mathbf{R}) - \Delta E_{\text{BSSE}}(\mathbf{R}) - \Delta E_{\text{SCE}}(\mathbf{R})$$

ここで、

$$\Delta E_{\text{SCE}} = E_{\text{HO}_3}(\infty) - E_{\text{OH}} - E_{\text{O}_2}$$

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = E_{\text{OH}}(\mathbf{R}) + E_{\text{O}_2}(\mathbf{R}) - E_{\text{OH}}(\infty) - E_{\text{O}_2}(\infty) \quad (\text{Counterpoise 法})$$

として、 $E_{\text{real}}(\mathbf{R})$  を求めた。 $E_{\text{X}}(\infty)$  は HO⋯OO の解離極限での X (*X* = HO<sub>3</sub>, OH, O<sub>2</sub>) のエネルギーを表す。 $\Delta E_{\text{BSSE}}$  は平衡構造近辺の AVQZ による計算では、200 cm<sup>-1</sup> 程度であった。

【結果と考察】AVQZ での最安定構造の周辺の 900 点で計算を行い、得られた PES から、振動数、振動の非調和定数、振動回転定数を計算した。*v*<sub>1</sub> とその結合音の振動数の実験値と計算値を表 1 に示した。*v*<sub>3</sub> (HOO 変角振動) の関与する振動を除き誤差 1% 以内で実験結果を再現している。

表2では $r_0$ 構造における回転定数の理論計算値と実験値を比較した。理論計算値は実験値を誤差0.4%以内で再現している。また、UCCSD(T)-F12b/AVQZを用いて同様の計算を行った結果を表2に併記した。CCSD(T)では中央のOO結合を短く見積もる(1.582 Å)ため、振動回転定数を補正した場合でも回転定数の誤差は5%程度と大きい。実験による回転定数をMRCIによる振動回転定数で補正することで決定した $r_e$ 構造を図1に示す。以前報告した $r_0$ 構造に比べ $r_e$ 構造のHOOの角度は5°大きく、HO-OO結合距離は0.015 Å短い。最近StantonらはCCSD(T)による分子構造を報告し、HO<sub>3</sub>の平衡構造は振動の影響を受けている実験の $r_0$ 構造より彼らの理論計算結果に

表1 HO<sub>3</sub>の振動数の比較 (cm<sup>-1</sup>)

|                | MRCI   | 実験     |
|----------------|--------|--------|
| $\nu_1$        | 3581.3 | 3569.3 |
| $\nu_1+\nu_6$  | 3694.2 | 3698.0 |
| $\nu_1+2\nu_6$ | 3783.9 | 3798.0 |
| $\nu_1+\nu_5$  | 3813.4 | 3813.0 |
| $\nu_1+\nu_4$  | 4090.4 | 4051.2 |
| $\nu_1+\nu_3$  | 4680.8 | 4567.2 |
| $2\nu_1$       | 6944.5 | 6974.2 |

表2 HO<sub>3</sub>(DO<sub>3</sub>)の回転定数の比較\* (MHz)

|         | CCSD(T)   | MRCI      | 実験        |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| $A_0^H$ | 71416.873 | 70554.950 | 70778.165 |
| $B_0^H$ | 10543.670 | 9972.621  | 9986.950  |
| $C_0^H$ | 9204.510  | 8741.686  | 8750.158  |
| $A_0^D$ | 68563.395 | 67584.768 | 67857.371 |
| $B_0^D$ | 9930.648  | 9429.909  | 9448.533  |
| $C_0^D$ | 8702.310  | 8288.109  | 8299.452  |

\* $X_0^H$ はHO<sub>3</sub>、 $X_0^D$ はDO<sub>3</sub>の回転定数

近い、と主張した[5]。しかし、彼らの平衡構造から計算される回転定数は、本研究で得られた $r_e$ 構造の回転定数に対し7%程度も異なっている。また、論文中では触れていないが、CCSD(T)では*cis*型が最安定になることも実験と明らかに矛盾する。StantonらはEOM-CCSD(T)による計算で、HO...OO結合の解離のPESには平衡構造に対し5 kcal/mol程度(解離極限に対し2.5 kcal/mol程度)の障壁があると報告した[6]。本研究のMRCI/AVQZによる解離のPESを図2に示す。PESはOH-O<sub>2</sub>錯体の長距離相互作用によりA点近傍で折れ曲がるが、障壁はない。MRCI/AVQZの最適化構造で基底関数AVxZ(x=T, Q, 5, 6)による一点計算を行い、HO...O<sub>2</sub>の結合エネルギーのCBS極限值( $D_e=4.71$  kcal/mol)を求めた。また、この $D_e$ に対してHO<sub>3</sub>とOH、O<sub>2</sub>のゼロ点エネルギーの差(HO<sub>3</sub>は本研究で得られた計算値、OH、O<sub>2</sub>は実験値)、およびOHのスピン軌道分裂を補正し、 $D_0$ の理論値( $D_0=1.76$  kcal/mol)を得た。この値はSimsらにより報告された $D_0$ を支持している。

【参考文献】 [1] K. Suma *et al*, Science **308**, 1885 (2005).

[2] C. Murray *et al*, JPC. A **111**, 4727 (2007). [3] C. Murray *et al*, ACR. **42**, 419 (2009). [4] Le Picard, *et al*. Science **328**, 1258 (2010). [5] M. E. Varner, *et al*. Chem. Phys. **346**, 53 (2008). [6] M.E. Varner, *et al*, JPC. A **113**, 11238 (2009).

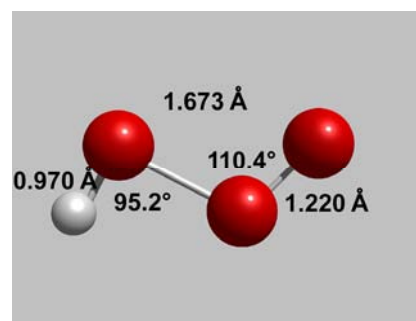


図1 HO<sub>3</sub>ラジカルの $r_e$ 構造

末端のOH、OO結合長は理論計算値に固定

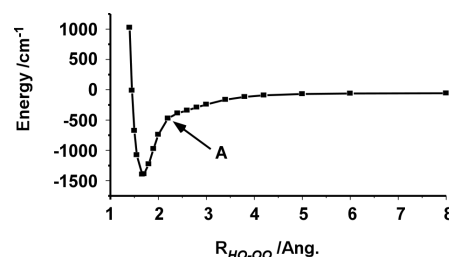


図2 HO<sub>3</sub>の解離PES

OHと末端のOOの結合長は平衡構造の値で固定した。



1P021

## DF 分子スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理) ○角田典雅、堀合公威、上原博通

【序】HF の回転スペクトルは適当な間隔の孤立したスペクトルの連なりとして 1000  $\text{cm}^{-1}$  より低波数側に観測されていて、横軸を較正するための波長標準として非常に適したものである。その波数値は Hedderich 等<sup>1)</sup>により与えられ、 $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$  より良い精度をもつ波長標準として使われている。

先に、我々は HF の回転スペクトルを観測し、Hedderich 等による波長精度を確定すると共に、振動回転スペクトルも含めたスペクトルデータセットの non-Born-Oppenheimer 解析を行なって、その結果を *J. Phys. Chem. A* 誌に報告した。<sup>2)</sup> 解析方法は我々が導いた non-Born-Oppenheimer Schrödinger 方程式を解析的に解いた (analytical method) 結果を用いるもので、伝統的分子定数に基づいて物理的意味が明瞭なものである。現在多く行なわれている potential fit の方法は Schrödinger 方程式の数値解を求める (numerical method) もので伝統的分子定数を無視していて、得られた分子定数の物理的意味もはっきりしない。そこで物理的意味の明瞭な我々の解析方法で HF スペクトルについて更なる検討をすることは意味のあることと考え、HF、DF スペクトルの同時解析を行なった。

【高分解能スペクトルデータセットと解析】 DF の回転スペクトルとして Lamb dip Mw スペクトル、TuFIR、FTS による報告値の計 294 本、振動回転スペクトルとしては FTS による報告値と我々の観測値の計 302 本、合計 596 本のスペクトルデータセットを 次の effective Hamiltonian を用いて同時 fit を行なった。

$$H = -B_e^* \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e^*}{(1+\xi')^2} \left( 1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) + \frac{\omega_e^{*2}}{4B_e^*} \xi'^2 \left( 1 + \sum_{i=1} a_i^* \xi'^i \right) \quad (1)$$

我々の解析方法は固有値を解析的にもとめる analytical method である。このモデルはきわめて少ない数のパラメータで与えられているので非常に剛性が高く、測定値が高精度であればそれに見合った精度の高い真の分子定数が fit の値として与えられるものと考えている。

同時 fit に用いた分子定数は  $U_\omega(1+m_e\Delta_\omega^F/M_F)$ ,  $U_B(1+m_e\Delta_B^F/M_F)$ ,  $a_1(1+m_e\Delta_{a1q}^F/M_F)$ ,  $a_2(1+m_e\Delta_{a2q}^F/M_F)$ ,  $a_3(1+m_e\Delta_{a3q}^F/M_F)$ ,  $a_4$ ,  $a_5$ ,  $a_6$ ,  $a_7$ ,  $a_8$ ,  $a_9$ ,  $\Delta_\omega^H$ ,  $\Delta_B^H$ ,  $\Delta_{a1q}^H$ ,  $\Delta_{a2q}^H$ ,  $\Delta_{a3q}^H$ ,  $r_{1q}^H(=r_{1q}^F)$ ,  $r_{2q}^H(=r_{2q}^F)$ ,  $r_{3q}^H(=r_{3q}^F)$ ,  $r_{4q}^H(=r_{4q}^F)$ , の 20 ケである。fit の  $\sigma$  は 1.23 で良い fit が行なわれた。得られた分子定数の値を表 1 に示した。

【結果】HF、DF スペクトルの同時 fit から得られた平衡核間距離  $r_e(1-m_e\Delta_B^F/2M_F)$ , 結合の force constant  $k(1-2m_e\Delta_\omega^F/M_F)$ , は夫々 91.69834478(236) pm, 965.667359(339)  $\text{N m}^{-1}$

である。Coxon, Hajigeorgiou<sup>3)</sup>は non-Born-Oppenheimer の現象論的ポテンシャル関数に HF, DF スペクトルの同時 fit を数値的に行なって(numerical method)平衡核間距離  $R_e$  の値 91.683896(2) pm を得ている。この値は HF に対するもので、我々の解析によればその物理的意味は  $r_e(1-m_e\Delta_B^F/2M_F-m_e\Delta_B^H/2M_F)$  であり、実際我々がそれに対して文献 2) で得た値 91.68389891(233) pm と一致している。このように numerical method では決定する分子定数の物理的意味がわからない。我々の notation  $r_e$  は伝統的分子定数である isotopically independent な平衡核間距離であり、non-Born-Oppenheimer 解析においても平衡核間距離は isotopically independent であるべきものと考えらる。

表.1 HF の分子定数<sup>a)</sup>

| Parameter   | This work <sup>a)</sup> |
|---|-------------------------|
| $U_\omega(1+m_e\Delta_\omega^F/M_F)/\text{cm}^{-1}\text{u}^{1/2}$ | 4048.449190(711)        |
| $U_B(1+m_e\Delta_B^F/M_F)/\text{cm}^{-1}\text{u}$                 | 20.04811294(103)        |
| $a_1(1+m_e\Delta_{a1q}^F/M_F)$                                    | -2.24633824(541)        |
| $a_2(1+m_e\Delta_{a2q}^F/M_F)$                                    | 3.4449249(340)          |
| $a_3(1+m_e\Delta_{a3q}^F/M_F)$                                    | -4.453695(151)          |
| $a_4$   | 5.160448(674)           |
| $a_5$   | -5.53110(353)           |
| $a_6$   | 5.4598(126)             |
| $a_7$   | -4.7776(315)            |
| $a_8$   | 3.787(114)              |
| $a_9$   | -4.951(531)             |
| $\Delta_\omega^H$   | 0.127696(176)           |
| $\Delta_B^H$  | 0.579038(124)           |
| $\Delta_{a1q}^H$  | -0.30375(817)           |
| $\Delta_{a2q}^H$  | -0.4125(297)            |
| $\Delta_{a3q}^H$  | -0.3979(658)            |
| $r_{1q}^H (=r_{1q}^F)$  | -0.10599(331)           |
| $r_{2q}^H (=r_{2q}^F)$  | -0.9149(526)            |
| $r_{3q}^H (=r_{3q}^F)$  | 0.521(105)              |
| $r_{4q}^H (=r_{4q}^F)$  | 0.654(331)              |

同様に、potential 関数の決定と共に振動数が決定できること、non-Born-Oppenheimer 定数  $r_{iq}^H(=r_{iq}^F)$  が単一同位体種で決定できることが示されたことは、本解析が伝統的分子定数に基づいて物理的意味が明らかでない parameter からなる特長を示している。さらに、Cazzoli<sup>4)</sup> and Puzzarini, Cazzoli et al.<sup>5)</sup> は多大な労力をもって Ram et al.<sup>6)</sup> の DF の  $B_0$  の値が不適當であることを検討しているが、本解析の universal fit の特長である internal consistency の検討から、Ram 等の  $B_0$  の値が不適當であることは直ちに示された。以上の詳細については当日説明する。

- 1) H.G. Hedderich et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **149**, 314 (1991).
- 2) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 3) J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6261 (2006).
- 4) G. Cazzoli, C. Puzzarini, *J. Mol. Spectrosc.*, **231**, 124 (2005).
- 5) G. Cazzoli et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **235**, 265 (2006).
- 6) R.S. Ram et al., *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **103**, 247 (1996).

## Laser-assisted electron scattering 観測のための 電子パルス - レーザーパルス同期実験

(東大院・理) ○森本裕也, 歸家令果, 山内薫

【序】レーザー場中で原子により散乱された電子は、そのエネルギーが散乱前に比べて  $\pm nh\nu$  ( $n$  は整数,  $h$  はプランク定数,  $\nu$  はレーザー場の振動数) だけ変化する. この現象は Laser-assisted electron scattering (LAES) と呼ばれる. フェムト秒超短パルスレーザーを用いた場合 ( $>10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) での LAES 過程においては、小角散乱成分に光ドレスト状態に由来するピーク構造が現れることが理論的に予想されており<sup>[1]</sup> (図 1), 光ドレスト状態の直接的な観測が可能であると期待される. LAES 信号を観測するためには、原子ビーム, 電子ビーム, レーザービームの三ビームが空間上の一点で交差し、かつ電子パルスと超短レーザーパルスが同期される必要がある. 我々は、Park ら<sup>[2]</sup> のパルス電子回折における同期方法を応用して、散乱点に極細銀線 (直径 100  $\mu\text{m}$ ) を設置し、電子ビーム像, レーザービーム像上の極細線の影絵を同時に観測することにより、空間的な重なりを 100  $\mu\text{m}$  以下の精度で実現した. また、散乱点での電子パルスとレーザーパルスの到着時間の差に依存した、電子ビーム像の変化から、電子パルスとレーザーパルス間の同期を 1 ps 以下の精度で実現した.

【実験】実験装置の概略を図 2 に示す. 真空チェンバー内の光電陰極型電子銃で発生された入射エネルギー 1 keV の電子ビームを散乱点においてレーザービーム (800 nm, 50 fs) と交差させる. 光電陰極に照射する電子発生用レーザーパルス (267 nm) は、光学遅延ステージを経由しており、レーザーパルスと電子パルスの精度の高い同期を可能としている. 空間的な重なりを高い精度で測定するために、散乱点に直径 100  $\mu\text{m}$  の極細銀線を設置した. 蛍光スクリーン付きマイクロチャンネルプレート (MCP/Phosphor) により電子ビーム像を観測するとともに、真空チェンバーの外に設置した CCD カメラによって、レーザービーム像を観測した.

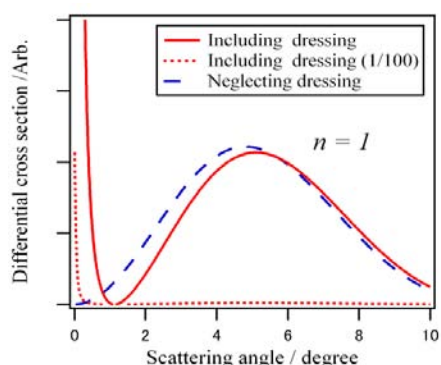


図 1. 水素原子による散乱における LAES 一光子過程 ( $n=1$ ) の微分散乱断面積の計算結果. 赤線はドレスト状態の寄与を考慮した際の微分散乱断面積, 青線はドレスト状態を考慮しない際の微分散乱断面積. 計算法は Byron ら<sup>[1]</sup>に従った. 入射電子のエネルギーは 1 keV, レーザー場の強度は 1.7 TW/cm<sup>2</sup>.

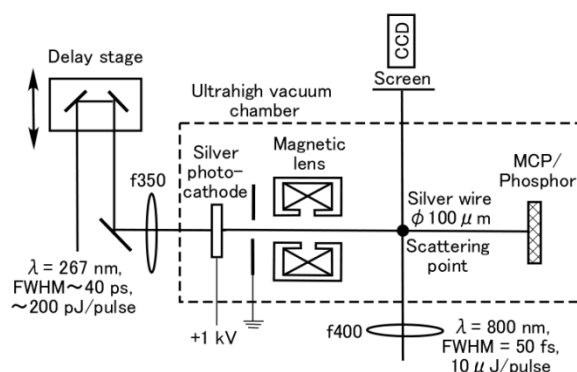


図 2. 装置概略図.

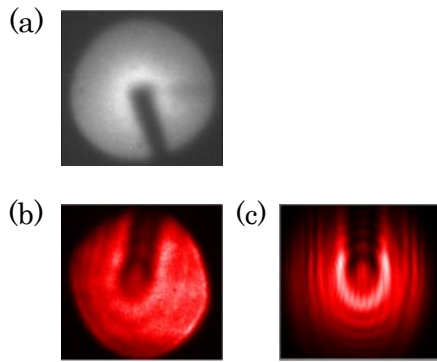


図 3. (a)電子ビーム像中の極細銀線の影絵 (b)(左)レーザービーム像中の極細銀線の影絵. (c)ビームの中心が極細銀線の先端を通った時の回折を考慮したシミュレーション結果.

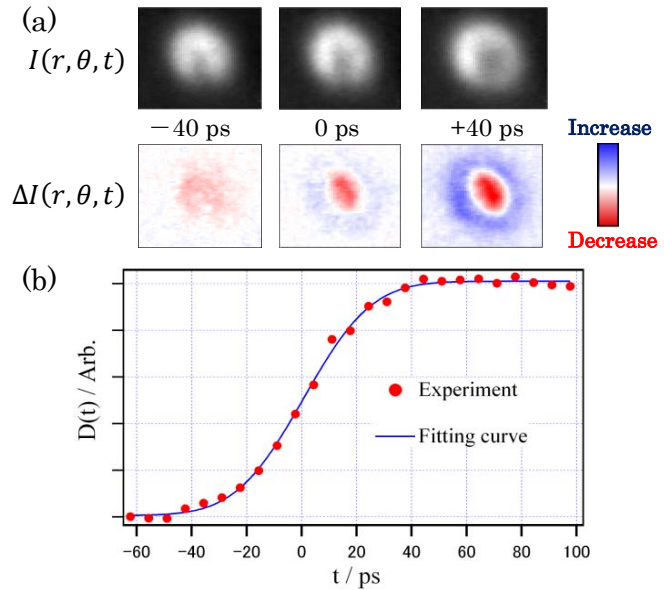


図 4. (a)電子ビーム像の電子パルスとレーザーパルスの散乱点における到着時間差による変化. (b)電子ビーム像の変化量の到着時間差依存性. 丸は実験結果, 実線は電子ビームの時間分布をガウス関数と仮定したときのフィッティング曲線.

【結果と考察】電子ビーム像中の極細銀線の影絵を図 3(a)に、レーザービーム像中の極細銀線の影絵を図 3(b)に示す。これらの像を同時に観測しながら、両ビームの中心が極細銀線の先端を通るように調節することによって、散乱点において電子ビームとレーザービームを  $100 \mu\text{m}$  以下の精度で空間的に重ねることに成功した。レーザービームについては回折の効果が大きいため、回折を考慮したシミュレーション (図 3(c)) との比較を行うことによって、より精密な重なりを保証した。

図 4(a)に示すように電子ビーム像は、散乱点での電子パルスとレーザーパルスの到着時間の差に依存して変化した。これはレーザー照射によって極細銀線表面に生成した電子雲による空間電荷効果によって電子ビームが偏向されるためである。この偏向効果は本研究における電子パルスの時間幅よりも十分早く立ち上がり、十分長く持続することが知られている<sup>[2]</sup>。そのため、電子ビーム像の形状変化量を到着時間差の関数として測定することによって、電子パルスの時間分布を求めることが可能である。電子ビーム像の形状変化が同心円状であるので、極座標 $(r, \theta)$ と到着時間差 $t$ を用いて電子ビーム像を $I(r, \theta, t)$ と表し、変化量 $D(t)$ を同心円状の形状変化に敏感な量となるよう、半径 $r$ を重みとし、

$$D(t) \equiv \iint r \Delta I(r, \theta, t) r dr d\theta$$

と定義した。ただし、 $\Delta I(r, \theta, t) \equiv I(r, \theta, t) - I(r, \theta, t = -\infty)$ である。図 4(b)に変化量 $D(t)$ の到着時間差 $t$ 依存性を示す。電子パルスの時間分布をガウス関数と仮定したところ (図 4(b)中の実線)、実測値が非常によく再現され、電子パルスの時間幅(FWHM)は  $45 \pm 5 \text{ ps}$  と推定された。また、到着時間差の原点( $t = 0$ )は、電子ビーム像の変化量が最大値の半分となる点であり、その時間の原点を  $1 \text{ ps}$  以下の精度で決定した。

#### 【参考文献】

[1] F. W. Byron, and C. Joachain, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, L295 (1984).

[2] H. Park, Z. Hao, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083905 (2005).

サブミリ波帯域における  $\text{CH}_3\text{CN}$  の純回転遷移に対する圧力幅係数の決定

(東工大院理工) ○溝口麻雄、金森英人

【序】微量物質が大気環境に重大な影響を与えることが知られており、その生成・消滅過程、輸送経路などを詳細に知ることが今後の予測に重要な知見を与える。アセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) はバイオマスの燃焼により主に構成され、対流圏に安定的に存在している。この分子は、大気反応で重要な役割を持つ OH ラジカルとの反応で消失するとされ、OH ラジカルのトレーサーとして用いられる。微量物質の大気観測において、物質の存在だけでなく、空間的かつ時間的な濃度変化を定量的に調べるのが非常に重要となる。現在、全地球を観測するために衛星を用いた周縁観測が行われている。観測されるスペクトルは様々な高度のデータを重ね合わせたものになるため、その中から高度ごとの情報を導き出すには高精度の圧力幅係数が必要となる。

これまで  $\text{CH}_3\text{CN}$  の純回転遷移に関する圧力幅係数の研究は数多くなされてきた。その中で大気の主成分である  $\text{N}_2$  および  $\text{O}_2$  に対する圧力幅係数を決定した主な仕事を紹介する。Fabian ら(1998)は、 $J = 5-4, 6-5$  の遷移に対する圧力幅係数を決定した。また、Colmont ら(2006)は大気観測衛星 UARS/MLS で観測される  $J=12-11$  の遷移に対する圧力幅係数が決定された。彼らは量子数  $K$  に対する依存性を明らかに、衝突における分子間相互作用について議論した。本研究では近年、サブミリ波を用いた衛星観測で使われる  $J = 34-33$  の遷移に対する圧力幅係数を決定すると共に、量子数  $K$  だけでなく、量子数  $J$  についての依存性についても分子間相互作用との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験および結果】純回転遷移( $J = 34-33, K = 0, 1, 3, 9$ )の観測は、室温 ( $300 \pm 1\text{K}$ ) 下で市販の  $\text{CH}_3\text{CN}$  を約 2m のガラスセル内をゆっくりフローさせる条件下で、位相安定化した BWO 光源の吸収測定を行った。セル内での  $\text{CH}_3\text{CN}$  の圧力は吸収の飽和を避けるために、1mTorr 以下 (吸収は 1%以下) に設定した。バッファーガスの供給側と排気側の圧力差が 10mTorr 以内になるようにフローする量を調整した。観測される強度はバッファーガスの圧力と共に急激に減少するために、測定には FM 変調法を用いた。バッファーガスを 0 ~ 500mTorr の間で変化させたときの圧力広がりをも Pickett(1980)によって提唱された convolution 法で解析

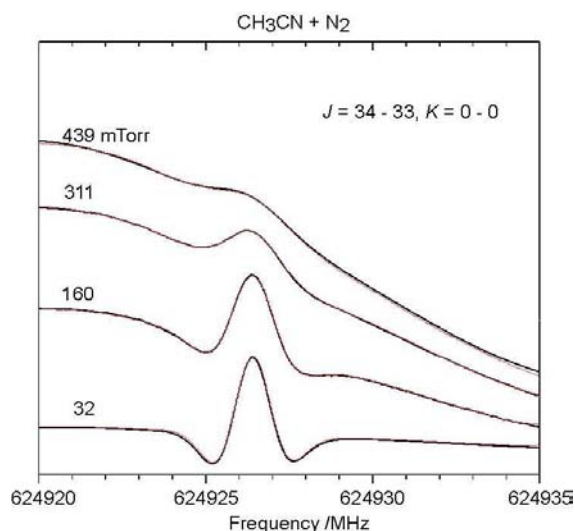


図 1.  $\text{CH}_3\text{CN}$  の  $J_K=34-33_0$  遷移の圧力依存性  
 図中のスペクトルで黒線は実験によるスペクトル、赤線は Pickett 法による解析から得られたシミュレーション・スペクトルである。圧力値は  $\text{N}_2$  バッファーガスの圧力。縦軸のスケールはスペクトル強度に合わせて調整している。

することで圧力幅（以後、圧力幅は半値半幅とする。）を求めた。

図 1 に観測したスペクトルの圧力変化を示した。バッファーガスの圧力に依存して線幅が大きくなるのが分かる。FM 変調は光源の強度変化に依存してベースラインが歪むために、圧力を増加した時、シグナルとベースラインの区別が困難になるために、バッファーガスの圧力は 500mTorr が限界であった。

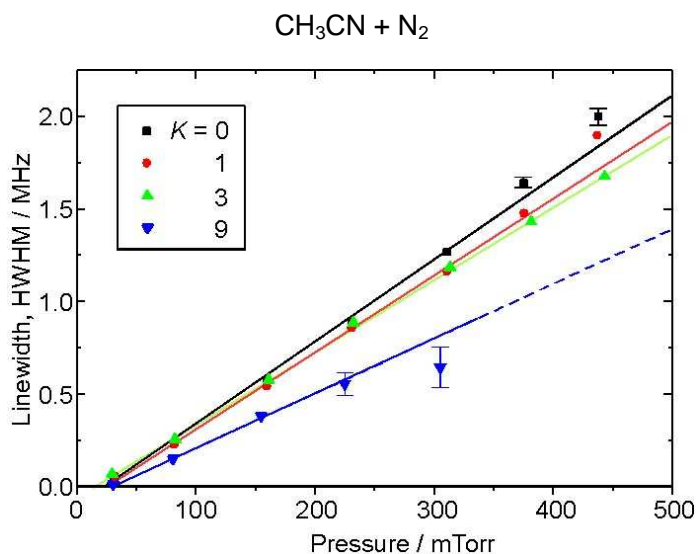


図 2.  $N_2$  に対する  $CH_3CN$  の  $J_K = 34_K - 33_K$  遷移の圧力幅広がり  
各記号はそれぞれ  $K=0$  (■)、 $K=1$  (●)、 $K=3$  (▲)、 $K=9$  (▼) についてのバッファーガス圧に対するスペクトルの圧力幅を示す。直線は誤差を重みとして線形関数にフィットしたものである。

図 2 に  $N_2$  バッファーガスの圧力に対するスペクトルの圧力幅を示す。量子数  $K$  の増加と共に、圧力幅係数が小さくなることが示された。 $O_2$  についても同様の測定を行ったが、量子数  $K$  に対する圧力幅係数は単調な変化を示さなかった。

【考察】  $N_2$  に対する  $K=0$  の圧力幅係数  $\gamma(J=34-33, K=0) = 4.24(15)$  MHz/Torr であり、これまでに測定された  $\gamma(J=6-5, K=0) = 6.32(7)$  MHz/Torr、 $\gamma(J=12-11, K=0) = 6.359(55)$  MHz/Torr に比べて、非常に小さい値を示した。また、観測された量子数  $K$  依存性は Colmont らの結果とも定性的に一致している。二体間に双極子-四重極子相互作用が支配的に寄与する場合、その圧力幅係数は  $X=1-[1-K^2/(J+1)^2]^{1/3}$  ( $0 < X < 1$ ) に依存することが Colmont によって示された。現在、より high- $K$  における圧力幅係数の依存性が Colmont らのモデルに適合するか確認する実験を行っている。討論会では、量子数  $J$  の依存性についても考察するつもりである。

[1] M. Fabian, I. Morino, and K.M.T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 1 (1998)

[2] J-M. Colmont, F. Rohart, G. Wlodarczak, and J-P. Bouanich, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 98 (2006)

[3] H. M. Pickett, *Appl. Opt.* **19**, 2745 (1980)

## 1P024

### 赤外非線形分光法による水溶液中における金属錯体の振動ダイナミクスの研究

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>)

○相川 京子<sup>1</sup>, 田山 純平<sup>2</sup>, 伴野 元洋<sup>2</sup>, 太田 薫<sup>2, 3</sup>, 富永 圭介<sup>1, 2</sup>

**【序】** 溶質分子の振動スペクトルには分子運動や液体構造に関する情報が含まれている。液体中の分子の動的挙動はフェムト秒からピコ秒の時間スケールで特徴付けられ、それらを定量的に調べるために、近年超短パルスレーザーによる非線形分光法を用いた詳細な解析が行われている。本研究では水中の $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ (以降 NR と略す)の NO 伸縮振動モードに注目し、非線形分光法を用いて振動エネルギー緩和、回転緩和、および振動数揺らぎ等の振動ダイナミクスについての詳細な議論を行うことを目的とした。特に温度依存性および重水素効果を調べ、溶質分子の振動の動的挙動に及ぼす溶媒の影響を検討する。

これまでに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ や $\text{N}_3^-$ を溶質とした系について同様の研究が行われてきた。<sup>1,2</sup> NR を溶質とした利点は以下の 2 つである；(1) NO 伸縮振動の振動エネルギー準位は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の CN 伸縮振動とは異なり縮重していないため非線形信号の解析が容易であり、また回転緩和について調べることが可能である。(2) NR は $\text{N}_3^-$ に比べて振動エネルギー緩和時間  $T_1$  が長いと予測されるため、非線形分光法を用いてより遅い時間スケールの分子運動を探ることが可能である。本研究で溶媒に用いた水は水素結合ネットワークを形成する液体であり、ネットワークの構造揺らぎに対応する運動が  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近まで及ぶ。<sup>3</sup> また、水の分子運動を特徴づける時間スケールは数十フェムト秒から数十ピコ秒と幅広くなる。特に、数ピコ秒より遅い時間スケールの分子運動は水素結合ネットワークの構造揺らぎ等の集団的運動であるとされている。本研究では、ポンプ-プローブ分光法から振動エネルギー緩和時間  $T_1$  と回転緩和時間  $T_R$  を、3-パルスフォトンエコー法から振動数揺らぎの時間相関関数を得る。

**【実験】** 赤外ポンプ-プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器からの出力を自作の光パラメトリック増幅器を用いて二色の近赤外光に変換し、 $\text{AgGaS}_2$  結晶中で差周波発生から得た中赤外パルス光を光源とした。得られた中赤外パルスを二つに分け、ポンプ光とプローブ光として使い、試料を透過したプローブ光は MCT マルチチャンネル検出器(32 チャンネル)によって検出した。用いたパルスのパルス幅は約 150 fs, 中心波数は NR の NO 伸縮振動のピーク波数付近( $1880 \text{ cm}^{-1}$ )とした。

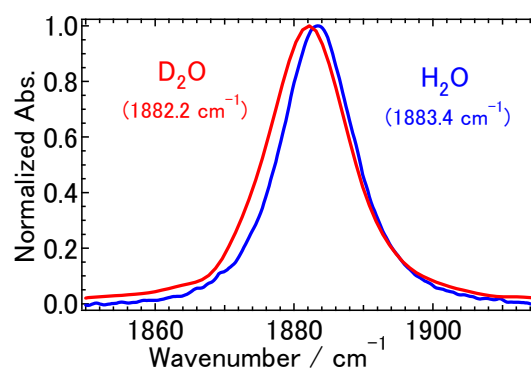


図 1 293 K における NR の NO 伸縮振動の吸収スペクトル。括弧内はピーク波数。

【結果と考察】図 1 に 293 K における  $\text{H}_2\text{O}$  中および  $\text{D}_2\text{O}$  中での NR の NO 伸縮振動バンドの吸収スペクトルを示す。中心波数および半値全幅はそれぞれ、 $\text{H}_2\text{O}$  中で  $1883.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $12\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  中で  $1882.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $14\text{ cm}^{-1}$  であり、両溶媒において温度を 283 - 323 K の範囲で 10 K ごとに変化させたとき、中心波数および半値全幅のどちらにも大きな変化は見られなかった。

図 2 (a) に 293 K における  $\text{H}_2\text{O}$  中 NR の NO 伸縮振動バンドの波数分解ポンプ-プローブ信号を示す。負の吸光度変化は  $\nu=1-0$  遷移、正の吸光度変化は  $\nu=2-1$  遷移に対応する。それぞれの遷移の中心波数の差は  $23.9\text{ cm}^{-1}$  であり、NO 伸縮振動の非調和性を表わす。また、図 2 (b) は  $\text{H}_2\text{O}$  中 NR の NO 伸縮振動の  $\nu=2-1$  遷移である  $1860\text{ cm}^{-1}$  における  $T_1$  の温度依存性を表わす。

得られた  $T_1$  は 293 K において  $\text{H}_2\text{O}$  中では  $7.7\text{ ps}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  中では  $30.5\text{ ps}$  であった。 $\text{H}_2\text{O}$  では変角振動のバンドが  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近に、変角振動と衝振運動の結合音のバンドが  $2015\text{ cm}^{-1}$  付近に存在する。 $\text{D}_2\text{O}$  の対応するバンドは  $\text{H}_2\text{O}$  よりおよそ  $400\text{ cm}^{-1}$  低波数側に位置し、NR の NO 伸縮振動のピーク波数における溶媒の吸光度を比較すると、 $\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{D}_2\text{O}$  の 1.8 倍の値を持つ。すなわち、NR の NO 伸縮振動モードは、 $\text{H}_2\text{O}$  の変角振動や衝振運動、あるいはそれらの結合音と強く結合するため、 $\text{H}_2\text{O}$  中の方が  $\text{D}_2\text{O}$  中よりも振動エネルギーの緩和が速くなると考えられる。また、図 2 (b) に示したように、 $\text{H}_2\text{O}$  中での  $T_1$  は温度を 273 K から 323 K まで変化すると 18% 小さくなった。類似の結果は、 $\text{D}_2\text{O}$  中の  $\text{N}_3^-$  の反対称伸縮振動の  $T_1$  についても観測されている。<sup>2</sup> これらの実験結果は、温度上昇に伴い水分子の運動が熱的に活性化され、水素結合ネットワークの構造揺らぎによる NR の NO 伸縮振動モードへの摂動が大きくなることを示していると考えられる。

### 【参考文献】

- 1 K. Ohta, H. Maekawa, and K. Tominaga, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1334 (2004).
- 2 J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (2010).
- 3 I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **32**, 741 (1999).

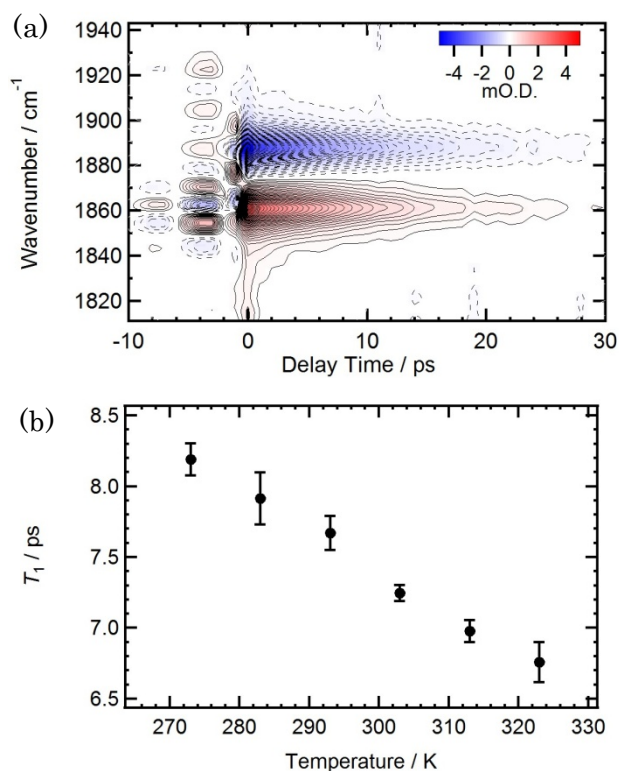


図 2 (a) 293 K における  $\text{H}_2\text{O}$  中 NR の NO 伸縮振動の波数分解ポンプ-プローブ信号。ここで、等高線の間隔は  $0.1\text{ mO.D.}$  である。また、赤は正、青は負の吸光度変化を表わす。(b)  $\text{H}_2\text{O}$  中 NR の NO 伸縮振動の  $1860\text{ cm}^{-1}$  における  $T_1$  の温度依存性

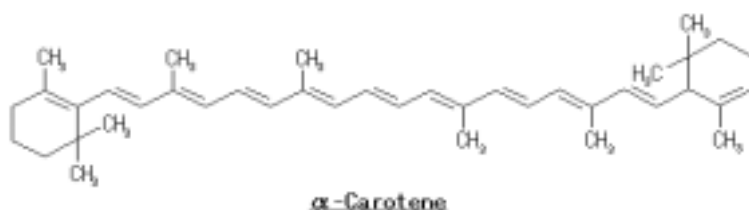


## 1P025

### -カロテンの励起電子状態と光物理化学

伊藤 隆夫 (広島大院・総合科学)

【緒言】 -カロテンに関しては極めて多数の光物理や分光測定の結果が報告されているが、-カロテンに関するこれらの報告はほとんど無い。ここでは -カロテンの溶液中の吸収、発光、励起及びラマンスペクトルを種々の条件で測定し、この分子の励起電子状態に関する知見を得た。高分極率の溶媒中では  $S_2$  蛍光の他に弱い  $S_1$  蛍光が約  $15000\text{ cm}^{-1}$  に観測され、その相対強度は溶媒の分極率が高くなると増加する傾向が見られた。DFT 計算によるラマンスペクトルを実測のスペクトルと比較した。



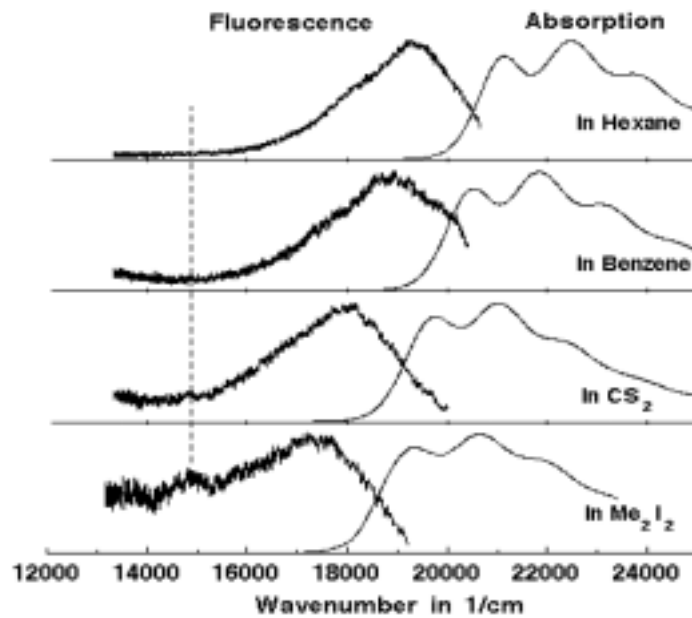
【実験と計算】 -カロテンは暗中でカラムをとうして精製した。精製した試料の励起と吸収スペクトルは一致していることを確認した。蛍光と励起スペクトルの測定は波高分別器をとうした光子積算法による。DFT 計算は B3LYP/6-31G(p,d) 規模で行った。

【結果と考察】 図 1 に種々の溶媒中での -カロテンの室温中の吸収と発光スペクトルを示す。発光は  $S_2$  吸収帯と鏡像関係を示し、溶媒の分極率  $[(n^2-1)/(n^2+2)]$  が大きくなると  $S_2$  吸収帯が赤方移動し、それにつれて発光帯も赤方移動する。従って、主な発光は  $S_2$  からの蛍光であることが分かる。また、 $\text{H}_2\text{Cl}_2$  中では  $15000\text{ cm}^{-1}$  付近に弱い発光帯が出現する。この弱い発光帯は溶媒の分極率が大きくなると強度が増加する傾向にある。他のカロチノイド分子の発光スペクトルの特徴との類似性を考慮すると、この弱い発光帯は  $S_1$  状態からの蛍光と考えられる。

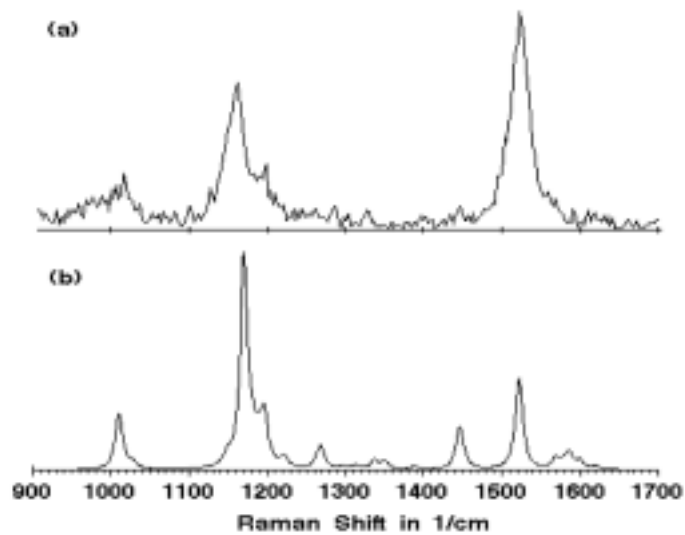
-カロテンの  $S_1$  ( $2^1\text{Ag}$ ) 状態準位が約  $14500\text{ cm}^{-1}$  であることから、-カロテンの  $S_1$  状態準位は -カロテンの値よりも約  $500\text{ cm}^{-1}$  高く、妥当な値である。-カロテンの蛍光量子収率は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  程度と見積られ、非常に低い。溶媒の分極率が大きくなると  $S_1$  蛍光の相対強度が増加するのは、 $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換に関するエネルギーギャップ則及び/または  $S_1$  状態の  $S_2$  状態からの強度借用の効果によると考えられる。

図 2 に  $\text{CCl}_4$  中の -カロテンの実測のラマンスペクトルと DFT 計算によるラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトル中に出現するバンド位置に関しては実測値と非調和補正した計算結果は  $\sim 10\text{ cm}^{-1}$  以内で比較的良く一致するが、バンド強度に関しては一致はあまり良くない。これはラマン測定に共鳴内励起のレーザー波長を用いているためで、計算には共鳴ラマン効果を考慮していないことが原因と考えられる。-カロテンの DFT 計算による基底状態での最適構造はポリエン鎖が弱い S 字を描く -カロテンの構造に似ている。

$\text{H}_2\text{Cl}_2$  中で測定した発光スペクトルを、 $S_2$  蛍光に対しては  $(\nu_0, \nu_1, \nu_2, 2 \times \nu_1, \nu_1 + \nu_2, 2 \times \nu_2, 3 \times \nu_1, 2 \times \nu_1 + \nu_2, \nu_1 + 2 \times \nu_2, 3 \times \nu_2, 4 \times \nu_1)$  の 11 個のガウス関数を、 $S_1$  蛍光に対しては  $(\nu_0, \nu_1, \nu_2, 2 \times \nu_1)$  の 4 個のガウス関数の和により再現した ( $\nu_1 = \text{C-C}$  伸縮,  $\nu_2 = \text{C=C}$  伸縮)。その結果、 $S_2$  蛍光に比べ  $S_1$  蛍光ではスペクトルの第 2 ピークの強度が高いことが示され、これは長鎖ポリエンの  $S_1$  蛍光の特徴に一致する。



**Fig. 1** Emission and absorption spectra of  $\alpha$ -carotene in different solvents at room temperature.



**Fig. 2** Raman spectrum of  $\alpha$ -carotene in  $\text{CCl}_4$  (a) and the calculated spectrum (b).

## 光増感性色素を配位した二核ロジウム超分子錯体の吸収スペクトルに関する実験と理論研究

(阪大院・理<sup>1</sup>, 神奈川大院・理<sup>2</sup>) ○片岡 祐介<sup>1</sup>, 佐藤 好<sup>2</sup>, 北河 康隆<sup>1</sup>, 齋藤 徹<sup>1</sup>, 中西 康之<sup>1</sup>, 川上 貴資<sup>1</sup>, 山中 秀介<sup>1</sup>, 奥村 光隆<sup>1</sup>, 森 和亮<sup>2</sup>, 山口 兆<sup>1</sup>

### 【序】

近年、触媒活性の期待できる貴金属骨格に光増感性色素を配位させ、単一分子内に光補修・電子移動・触媒活性サイトを集約させた超分子金属錯体が注目されている。これらの錯体の成功例として、犠牲試薬などの存在下で可視光照射下にて効率的に水からの水素発生を行う触媒や二酸化炭素の還元触媒に高活性を示す錯体触媒が報告されており、光励起/分子内電荷移動/触媒反応を駆使した人工光合成モデルとして興味を持たれている。しかしながら、報告されている超分子錯体の多くは、骨格構造に由来した複雑な電子状態を形成している為、電子状態・光吸収・触媒活性の相関を系統的に調査する事は大変困難とされている。その為、超分子錯体触媒の更なる発達の為には、よりシンプルな骨格構造を持つ超分子錯体を用いて、構造・吸収スペクトル・触媒活性を実験・理論の両分野から、詳細に研究する必要がある。本研究では、実際に水からの水素発生に有用である事が確認されている  $\text{Rh}_2$  paddlewheel 骨格<sup>[1-2]</sup>を用いて、よりシンプルな錯体構造の超分子金属錯体  $[\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_4]$ ,  $[\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (9-Ant=9-anthracene-carboxylato)を合成し、その基底電子状態・励起状態を実験・理論の両方から調査した。更には、触媒活性(水の光分解反応)と吸収スペクトルとの相関性についても調査を行った。

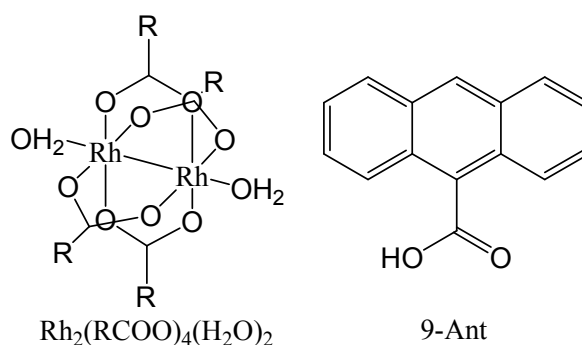


Fig.1. Molecular Structure of (a)  $\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  and (b) 9-Ant ligand

### 【実験】

超分子錯体は  $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  と 9-Ant との配位子交換反応によって合成を行い、再結晶化は THF/CH<sub>3</sub>OH 溶媒から行った。得られた錯体は、元素分析、FT-IR、単結晶 X 線構造解析によって同定し、構造を決定した。スペクトル測定は、THF 溶媒を用いて 300K 下で行った。触媒反応(水の光分解反応実験)は、閉鎖系循環装置

/全自動定量測定システムと 500W Xe lamp を用いて、照射波長（320, 340, 380, 400, 420nm）依存性の水素発生量を調査した。

#### 【理論計算】

単結晶 X 線構造解析によって得られた座標を基に、溶液中(SCRF; CPCM 法)での基底一重項と最安定三重項の構造最適化・振動数計算(UB3LYP/LANL2DZ(for Rh), 4-31G(for ligands) level)を行った。励起状態計算は、時間依存密度汎関数法 TD-DFT(UB3LYP/LANL2TZ(for Rh), 6-31G\*(for ligands) level)での計算を行い、各錯体間の電子状態・励起状態の比較を行った。超分子金属錯体の量子化学計算は、全て Gaussian 09 program package を使用した。

#### 【結果と考察】

$\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  の単結晶 X 線構造解析によって得られた結晶構造を Fig.1. に示す。  $\text{Rh}_2$  骨格に対して 9-Ant と  $\text{CH}_3\text{COO}$  の配位構造は、*Cis* 配置を形成しており、それらが二量体形成をする事で、‘Dimer of Dimer’ かつ ‘*cis-cis*’ 配置という大変珍しい錯体骨格構造を構築していた。量子化学計算による基底状態計算の結果、‘Dimer of Dimer 構造’ を保つ driving force として  $\text{Rh}(\text{d}\pi^*)\cdots\text{O}$  に由来する相互作用を形成している事が確認できている。一方、 $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_4$  錯体は、他の unit と多量体形成していない一般的な ‘Dimer 構造’ を形成していた。発表では、これらの錯体の実験・計算結果に関して、詳細な報告を行う予定である。

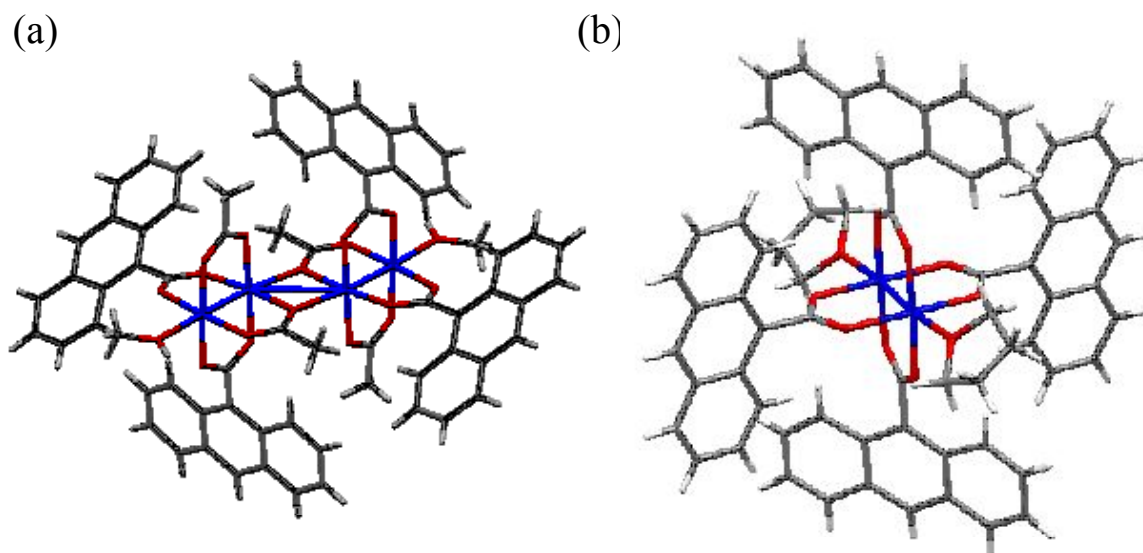


Fig.2. Crystal structure of Rh-Supramolecular complexes (a)  $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (b)  $\text{Rh}_2(9\text{-Ant})_4(\text{THF})_2$  (Rh: blue, O: red, C: gray, H: white)

#### Reference

- [1] Y. Kataoka, W. Mori, *et. al.*, *Chem. Lett.*, 2010, 39, 358.
- [2] Y. Kataoka, W. Mori, *et. al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 397.

## かさ高い置換基を持つアルコールの分子形状と水素結合性会合体

(筑波大院数物) ○延平 恩, 山村泰久, 安塚周磨, 齋藤一弥

【序】水素結合は強い指向性をもつため、水素結合を形成する水酸基周辺のかさ高い置換基によって分子間水素結合が制限されることがある。分子が小さい水の場合は液相で分子間水素結合が網目状に広がっている。一方, Tricyclohexylmethanol (TCHM) はその立体障害のため、結晶中では水素結合二量体を形成しているが液相では会合体が解離し、単量体として存在している<sup>1)</sup>。最近、置換基のかさ高さの程度が水と TCHM の中間である Dicyclohexylmethanol (DCHM) が液相で局所的な会合体構造をとることがわかった<sup>2)</sup>。DCHM は結晶中で水素結合が環状に形成された四量体構造をとるが、液相においてもこの閉じた四量体構造が一部保持される。

本研究では適度にかさ高い置換基を有するアルコールが液相において、DCHM と同様な閉じた会合体を取り得るのかを調べるため、液相中で閉じた会合体をとる化合物の探索を行った。対象としたのは、DCHM と同様に結晶中で閉じた四量体構造をとる 4 種のアルコール、3-ethyl-3-pentanol (3E3P), 1-phenyl-1-cyclohexanol (1P1C), 2-biphenylmethanol (2BPM), 1,1-diphenylethanol (DPE) である。さらに、直鎖のアルコールなど物性が既知のアルコールと物性の比較を行い、分子形状と液相における会合状態の関係を考察した。

【実験】4 種のアルコールについて熱容量, 誘電率, 赤外吸収スペクトルの測定を行った。室温で液体の 3E3P については市販の試料 (純度 99%) をそのまま測定に用い, 他は昇華法により精製を行った。熱容量は温度変調 DSC により冷却方向に測定を行った。測定には約 5–10 mg の試料を用い, 走査速度 5 K/min で測定した。誘電率は自作の誘電率測定装置を用い, 冷却方向で測定を行った。赤外吸収スペクトルは 150–370 K の温度範囲で測定を行った。

【結果】4 種のアルコールの熱容量を DCHM の熱容量とともに Fig. 1 に示す。液相の熱容量は一般的に下に凸の単調な温度依存性を示すが、四種のアルコールはいずれも上に凸の温度依存性を示した。とくに 3E3P と 1P1C は液相で四量体構造をもつ DCHM と似た大きなこぶを示した。Fig. 2 には四種のアルコールのうち 3E3P と、液相で閉じた四量体

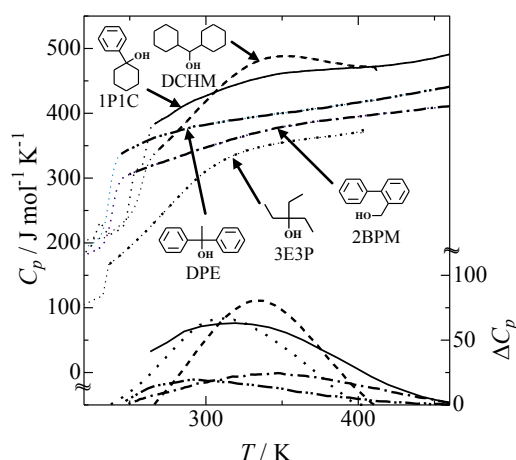


Fig. 1. 3E3P, 1P1C, 2BPM, DPE, DCHM の液相における熱容量と過剰熱容量

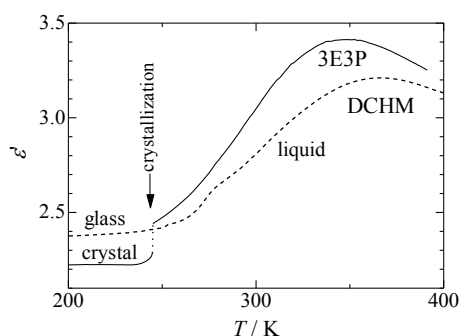


Fig. 2. 3E3P, DCHM の比誘電率

構造をもつ DCHM の液相の誘電率を示した。3E3P の誘電挙動は誘電率の絶対値が非常に小さい点や、液相の領域に極大を持つ点が DCHM とよく似ている。1P1C においても同様の誘電挙動が見られた。赤外吸収スペクトルの測定を行った結果、3E3P、1P1C は液相においても多くの水素結合が保持されていたことから、誘電率の絶対値が小さい理由として液相における閉じた会合体形成が考えられる。

【考察】3E3P について DCHM と同様を用いて液相における物性の挙動を再現ができた。さらにモデル解析の結果からしても閉じた四量体が多く存在することた。1P1C においても同様のモデルによる閉じた四量体形成が多く見られ、量にこぶが見られた他のアルコールについても液相における閉じた四量体と仮定し、液相の熱容量における存在性のパラメーターと液相における形成しやすさを Fig. 3 にまとめ、1P1C のように置換基が柔軟で、立体的に分子は顕著な熱異常を示しており、形成しやすいことが分かった。アルコールほど熱異常のピーク温度が低く示された (Fig. 3)。

分子構造の特性のうち立体障害を空間充填モデル (CPK model) を用いて (Fig. 4) に近似し、その円錐角に基づき、Fig. 5 のようになった。ここで分子を構造最適化 (B3LYP/6-31G\*) に対して求めた。液相で単量体である

は、液相で閉じた四量体を形成する他のアルコールより大きいと言える。このことから、閉じた会合体を形成する分子にはかさ高さの程度に円錐角における角度の制限があることが考えられる。

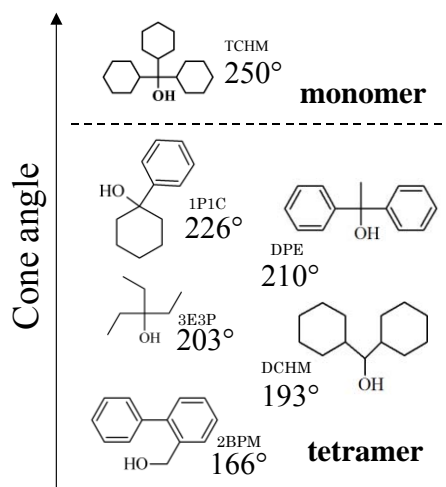
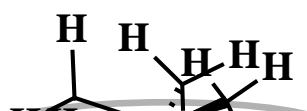
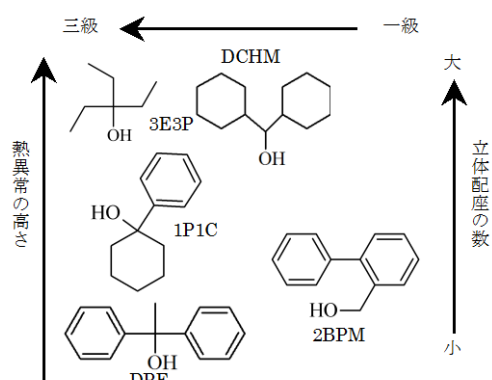


Fig. 5. 6 種のアロコールの円錐角

[1] 鈴木優太, 筑波大学, 修士論文 (2009).

[2] Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita, S. Yasuzuka, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 10077 (2009).

[3] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).

## 1P028

超短パルスレーザーによる Cy3 分子における多重振動モード結合の観測  
(電通大<sup>1</sup>, ICORP<sup>2</sup>, 台湾交通大<sup>3</sup>, 阪大<sup>4</sup>) ○寺本 高啓<sup>1,2</sup>, 小林 孝嘉<sup>1,2,3,4</sup>

### 【序】

近年、生化学・医療分野では、*in vitro*、*in vivo* な環境における細胞イメージングを行うため、色素分子が標識として多用されている。これまでにレーザー照射後の標識色素分子からの蛍光をモニターすることにより回折限界を超える高空間分解能が達成されたという報告がなされている。このような用途においては、色素分子には高い蛍光の量子収率に加え、フォトクロミック効果や Förster resonance energy transfer (FRET) 効果といった現象を利用した光スイッチ特性が求められている。Cy3 分子は高い蛍光効率および Cy5 分子との組み合わせによる FRET に起因する光スイッチ特性を示す代表的な色素分子であり、バイオ分野において広く使用されているにも関わらず、これまでに励起状態ダイナミクスを含む基礎的な光化学特性の理解が殆どなされていない。本研究では、Cy3 分子の励起状態ダイナミクスの解明を行うことを目的として、超短パルス光源を用いた実時間振動分光法を行った。定常状態吸収、蛍光、実時間振動スペクトルから、Cy3 分子の吸収スペクトルにおける電子位相緩和の均一、不均一緩和成分の比の決定を行った。また MIMM 効果を考慮することにより励起状態における Cy3 分子の多重振動モード結合の解明を行った。

### 【実験】

水溶液中 Cy3 分子の定常吸収スペクトル、発光スペクトルはそれぞれ分光光度計 (Shimadzu UV-3101PC) および分光蛍光光度計 (Hitachi, F-4500) を用いて計測した。

実時間振動分光の光源としては、我々の研究グループで独自開発した非共直線増幅システム (noncollinear optical parametric amplifier (NOPA)) を用いた。フェムト秒チタンサファイアレーザーシステム (800nm, 50fs, 700mW, 5kHz) の出力の一部で白色シード光を生成し、NOPA で増幅・パルス圧縮することにより、可視超広帯域・超短パルス光 (1.73-2.33eV, 5.6fs) を得た。超短パルス光をポンプ光 (40nJ) とプローブ光 (2nJ) に分岐し、Off axis パラボリックミラーの焦点においた試料にそれぞれ集光した。試料透過後のプローブ光を 128 チャンネルロックインアンプシステムで多波長同時計測した。本研究では Cy3 分子の吸光度変化 ( $\Delta A(\omega, t)$ ) を -100fs から 1900fs まで 1fs ステップで測定した。

### 【結果および考察】

Cy3 分子の定常状態吸収スペクトル (赤線) および蛍光スペクトル (青線)、レーザースペクトル (黒線) を図 1 に示す。吸収スペクトルと蛍光スペクトルは各々  $1160\text{cm}^{-1}$ 、 $807\text{cm}^{-1}$  に対応する振動のプログレッションを持ち、 $2.21\text{eV}$  を中心に擬鏡面对称な構造を示すことがわかった。定常吸収、蛍光スペクトルに現れる振動のプログレッションはそれぞれの振動モードの振電結合強度に依存する。Cy3 分子の場合、光励起後において  $S_1$  電子励起状態ポテンシャル超曲面上において構造変形を伴う Duschinsky rotation が起こるため、異なる振動モードが吸収スペクトルと蛍光スペクトルで寄与していると考えられる。

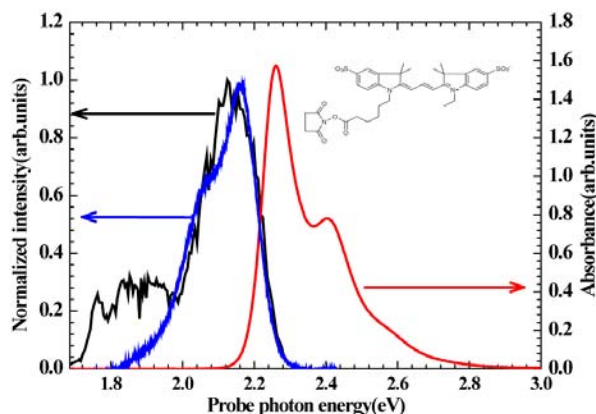


図 1. Cy3 分子の定常状態吸収スペクトル (赤線)、蛍光スペクトル (青線)、レーザースペクトル (黒線)。内挿図は Cy3 分子の分子構造式

Cy3 分子の実時間振動分光法による $\Delta A(\omega, t)$ の実時間追跡の2次元表示を図2に示す。プローブ遅延時間0~100fsに現れる信号はcoherent artifactによるものである。遅延時間100fs~1100fsにおいてはスペクトル形状および信号強度の変化は見られなかった。負の遅延時間、すなわちプローブ光がポンプ光よりも先に試料に到達する時刻の信号を見ると、指数関数的に減衰しているのがわかる。これはPerturbative free-induction decayによるものであり、プローブ光により引き起こされる励起状態分子の分極に起因している。この時間領域の過渡吸収信号のプローブ波長依存性から最も長い寿命を求めると、 $27 \pm 1$ fsであることがわかった。これはレーザースペクトルと吸収スペクトルの重ね合わせより、均一緩和が寄与する電子位相緩和時間と考えられる。また一方で定常状態の吸収スペクトルをフーリエ変換することにより、位相緩和時間を求めると、 $15 \pm 2$ fsとなった。このことから、Cy3分子の定常状態吸収スペクトルにおける均一、不均一緩和成分の比はそれぞれ55%、45%であることがわかった。

$\Delta A(\omega, t)$ の実時間追跡をフーリエ変換することにより得た振動パワースペクトルの2次元表示を図3に示す。定常吸収、蛍光スペクトルと実時間振動分光により得られた振動スペクトルの違いを調べるため、Missing Mode effect(MIME)を考慮した解析を行った。MIMEモデルにおいては、励起状態ポテンシャル超曲面上の波束運動は以下の相関関数で記述される。

$$\langle \phi_0 | \phi(t) \rangle = \prod_k (\langle \phi_{0k} | \phi_k(t) \rangle) \exp(-iE_0 t / \hbar - \Gamma^2 t^2)$$

$$\langle \phi_{0k} | \phi_k(t) \rangle = \exp(-(\Delta_k^2 / 2)(1 - e^{-i\omega_k t}) + i\omega_k t / 2)$$

ここで $\phi_{0k}$ 、 $\phi_k(t)$ はk番目のモードの基底状態と励起状態のポテンシャル曲面の最小位置におけるエネルギー差 $E_0$ および変位 $\Delta_k$ における波束を表している。蛍光スペクトルから得られた振動モード $807 \text{cm}^{-1}$ と位相緩和時間15fsから、MIME効果によるdamped oscillatorを再現することができる。Duschinsky rotationにより $1170 \text{cm}^{-1}$ が $807 \text{cm}^{-1}$ とモード間結合しているということから、MIME効果によるdamped oscillatorを構成している他の結合モードを求めると図3(c)に示す結果が得られた。振動スペクトル(図3(b))との比較から $350, 480, 1170, 1480, 1600, 2000 \text{cm}^{-1}$ がCy3分子の $S_1$ ポテンシャル超曲面上において多重振動モード結合しているということが明らかとなった。

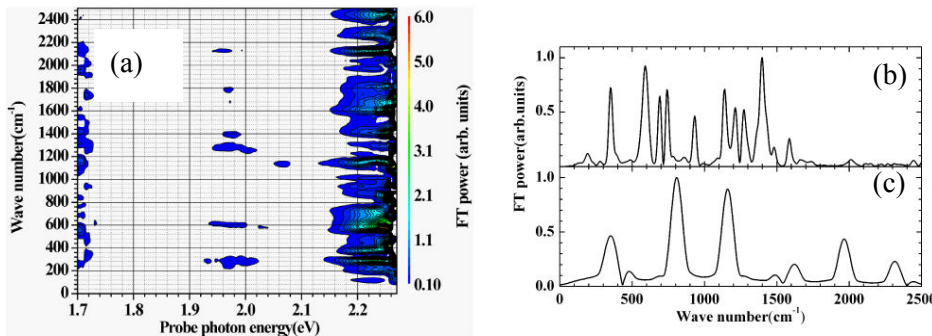


図3. Cy3分子の振動パワースペクトル(a)Cy3のFFTパワースペクトルの2次元表示(b)1.85~2.2eV領域を積分したパワースペクトル(c)MIMEモデルより得た振動スペクトル

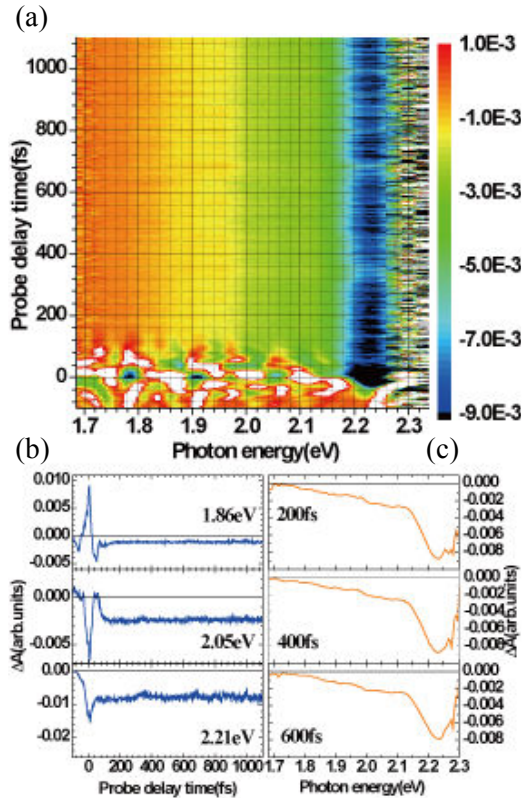


図2. Cy3分子の吸光度変化 $\Delta A(\omega, t)$ 実時間追跡スペクトル(a)Cy3の $\Delta A(\omega, t)$ の2次元表示(b)プローブ光子エネルギー1.86,2.05,2.21eVにおける $\Delta A$ の実時間追跡(c)遅延時間200,400,600fsにおける $\Delta A$ のプローブ光子エネルギー依存性



イオン液体中の一重項酸素発光 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) スペクトル

(東工大院理工) ○文字群生, 秀森丈寛, Schamel Debora, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体はカチオンとアニオンのみから構成される常温付近で液体状態をとる物質であり、溶媒として溶質に与える影響が従来の有機溶媒とどのように異なるのかは非常に興味深い。イオン液体はドメイン構造を形成しているとする MD 計算が知られており、イオン液体中の化学反応や緩和過程を理解するためにはドメイン構造という大きなユニットでの振る舞いを考える必要がある。このような場合、溶質拡散ダイナミクスでは溶媒中の不均一な隙間構造が重要となると予測される。そこで隙間の効果が顕著となると期待される小さな二原子分子である酸素分子、特に大気雰囲気下での化学において重要な役割を果たす励起状態  $O_2(a^1\Delta_g)$  の緩和に注目した。従来の有機溶媒中では、一重項酸素の緩和は溶媒の分極率と相関があり、特に遷移エネルギーは溶媒の分極率と比例関係にあることが分かっている[1]。本研究では、イオン液体中における一重項酸素の発光 ( $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ ) を測定することによって、イオン液体中での一重項酸素の動的挙動に関する知見を得ることを目標とした。

【実験】色素分子 methylene blue (図 1) を用い、可視光増感反応により一重項酸素 ( $a^1\Delta_g$ ) をイオン液体中で発生させた。イオン液体は、カチオンにイミダゾリウム系とアルキルアンモニウム系を、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ( $Tf_2N^-$ ) と tetrafluoroborate ( $BF_4^-$ ) を用いた(図 2)。生成した一重項酸素は  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  光遷移に伴う近赤外波長領域のりん光をモニターして観測した。発光は分光器(SOLAR T II MS3500)を通し、近赤外用光電子増倍管(浜松ホトニクス H10330-45)を用いて検出した。励起光源にはナノ秒 Nd:YAG レーザー(532 nm)を用い、測定はすべて室温にて行った。サンプルは空気飽和あるいは酸素ガスバブリングを行い、酸素濃度を調整した。

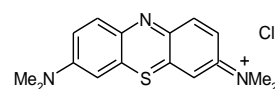


図 1 methylene blue の構造式

【結果と考察】図 3 (a)にイオン液体  $N_{3111}Tf_2N$  中において測定した発光スペクトルを示す。測定された発光に対して Voigt 型のフィットを行い、ピーク波長は 1272.4 nm、半値幅は約 20 nm と決定した。この発光は、一重項酸素から基底状態への  $a^1\Delta_g(v=0) \rightarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$  遷移に由来するものと帰属した。図 3 (b)には 1270 nm での発光強度の時間変化曲線を示す。信号の減衰は単一指数関数で解析でき、その結果から  $N_{3111}Tf_2N$  中における寿命を 72  $\mu s$  と決定した。アルカンやアルコール中での一重項酸素の寿命は 10~40  $\mu s$  程度であり、 $N_{3111}Tf_2N$  中では若干長くなることがわかった。他のイオン液体試料に関しても同様に一重項酸素の発光スペクトル測定を行った。図 4

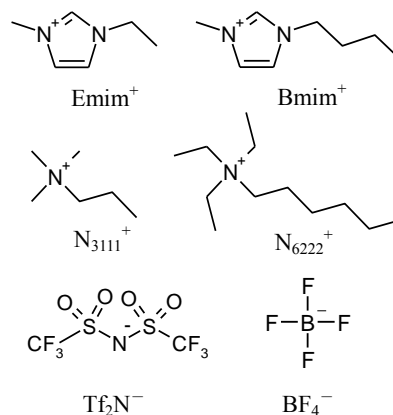


図 2 用いたイオン液体のカチオンとアニオンの構造式

にイオン液体中および、有機溶媒中の発光スペクトルを示した。また表 1 には発光のピーク波数をまとめた。図 4 より発光のピークがイオン液体中でも溶媒によってシフトしていることが分かる。発光のピーク波数は、アルキルアンモニウム系イオン液体の  $N_{3111}Tf_2N$  中ではアルカン中のものに近く、イミダゾリウム系イオン液体の  $BmimTf_2N$  ではアルコールに、さらに  $EmimBF_4$  はトルエンなどの芳香族に近い値になった。従来の有機溶媒中での研究によれば、一重項酸素の遷移エネルギーは溶媒の分極率と比例関係にある。しかし、今回測定したイオン液体では屈折率の測定より導かれた各イオン液体の分極率がほぼ同じであるにもかかわらず、発光のピーク位置は大きくシフトした。このことは、イオン液体中の場合、溶媒の分極率よりもイオン液体のミクロな構造が一重項酸素の遷移エネルギーにかかわっている可能性を示唆していて興味深い。今後はカチオンやアニオンの異なるイオン液体中で発光スペクトルを測定し、一重項酸素の遷移エネルギーとイオン液体の溶媒和の関わりをイオン液体の構造を基に議論をする予定である。

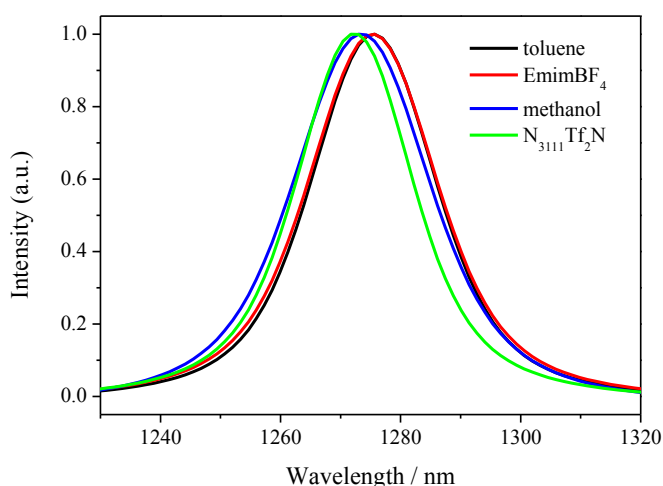


図 4 イオン液体中、および有機溶媒中における発光スペクトル

#### 【文献】

- [1] Wessels and Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99** 17586-17592 (1995)  
 [2] E. Furui *et al.*, *Chemical Physics Letters*. **45** 471 (2009)

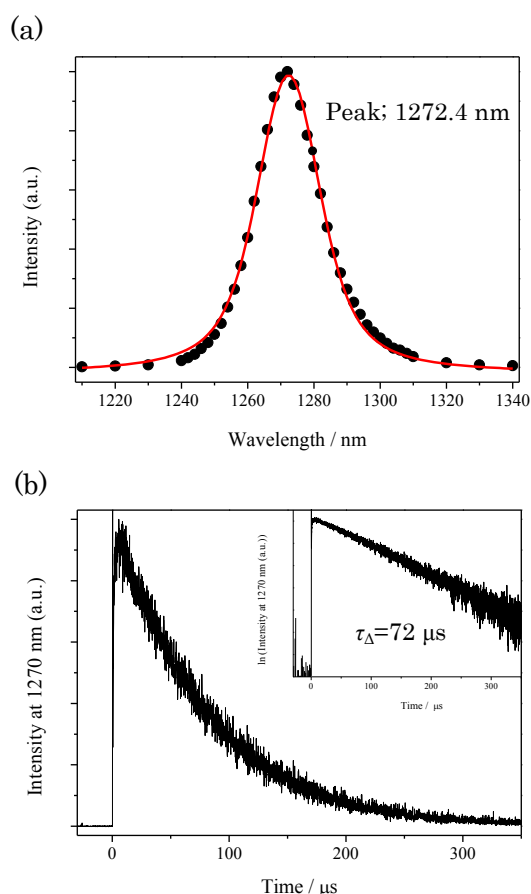


図 3 イオン液体  $N_{3111}Tf_2N$  中における  
 (a)発光スペクトルと(b)その発光の時間変化

| Solvent            | $\nu_{max} / \text{cm}^{-1}$ |
|--------------------|------------------------------|
| $N_{3111}Tf_2N$    | 7859                         |
| $EmimBF_4$         | 7840                         |
| pentane            | 7860                         |
| methanol           | 7853                         |
| toluene            | 7839                         |
| Gas <sup>[2]</sup> | 7882                         |

表 1 一重項酸素発光のピーク波数

## 1P030

第一原理非調和振動状態計算による振動エネルギー緩和のダイナミクス  
(理研・田原分子分光<sup>1</sup>, 山梨大・燃研<sup>2</sup>) ○服部達哉<sup>1</sup>, 八木清<sup>2</sup>, 田原太平<sup>1</sup>

**【序】** 振動エネルギー緩和は、あらゆる化学現象におけるエネルギー散逸機構の一つである。とりわけ、凝縮系や生体分子といった分子高次系での基礎的なエネルギー移動過程に関与していることから多数の実験・理論研究がなされている。しかしながら、その素過程の理解は十分とはいえない。振動緩和には非調和性を考慮に入れることが不可欠であり、本研究では第一原理的に非調和性を考慮した振動固有状態を求め、その時間発展によって振動エネルギー緩和の実時間ダイナミクスを評価した。本手法では経験的パラメータによらず、全振動モード間での振動緩和過程を追跡することが可能である。

凝縮相の振動緩和については、赤外レーザーで特定の振動バンドをポンプした後、他の振動モードのポピュレーションをアンチストークスラマン分光でプローブする手法が多数行われている。しかしながら、全てのモードについてエネルギー緩和をプローブすることは原理的に不可能であり、大部分のエネルギー緩和については未だ本質的理解には至っていない。本研究では、凝縮相メタノールの振動緩和を、時間依存非調和振動状態計算によって検討した。実験的には、例えば、初期状態から次のモードへのエネルギー緩和（第一段階）として  $\nu_a(\text{CH}) \rightarrow \delta(\text{CH})$  or  $\delta(\text{OH})$  (0—1 ps),  $\nu(\text{OH}) \rightarrow \nu(\text{CH})$  (0—1 ps) といったエネルギー緩和が示唆されている[1]。

**【計算手法】** 構造最適化、調和振動計算は MP2/cc-pVTZ で行い、非調和振動状態は Yagi らの開発した SINDO[2] を用いた。3 体項までを含む 4 次テイラー展開ポテンシャル(QFF)と、3 体項までの高次項を厳密に全振動自由度でグリッド計算したポテンシャル(Direct)を得た。振動緩和計算には、振動配置間相互作用法(Vibrational Configuration Interaction: VCI)によって非調和振動固有状態を得た後、その固有状態を時間発展させることで振動緩和ダイナミクスを評価した。

**【結果】** 図 1 は  $\nu_a(\text{CH})$  を初期状態とした、各振動モードのポピュレーションの時間変化を表している。いずれの場合も、0.2 ps 程度で初期状態が  $\nu_a(\text{CH}) \rightarrow 2\delta_a(\text{CH}), 2\delta_s(\text{CH}), \nu_s(\text{CH})$  へと緩和した。  $\nu_a(\text{CH})$  のポピュレーションは  $\sim 1.4$  ps で最小となり、他モードのポピュレーション同様、以後は振動を繰り返す。なお、いずれの場合も緩和に関与するモードは同様であったが、Direct ポテンシャルを用いた方がより多くの状態（低振動数モードの高振動励起状態）への振動緩和が見られた。本研究では単一メタノール分子を扱っているため、他にエネルギー散逸し得ないため、分子内でのみエネルギーのやり取りが起こる。そのために、カップリングの強い特定モード間でのみ、ポピュレーションが振動すると考えられる。また、例えば、  $2\delta_a(\text{CH}), 2\delta_s(\text{CH}), \nu_s(\text{CH})$  がさらに他モード、他状態に緩和するにはさらに高次の非調和項が必要であるため、現在の計算では初期状態から次のモードへの第一段階の緩和に対応する結果と考えられる。図には初期状態のポピュレーションに対して、1%以上の割合を有する状態の

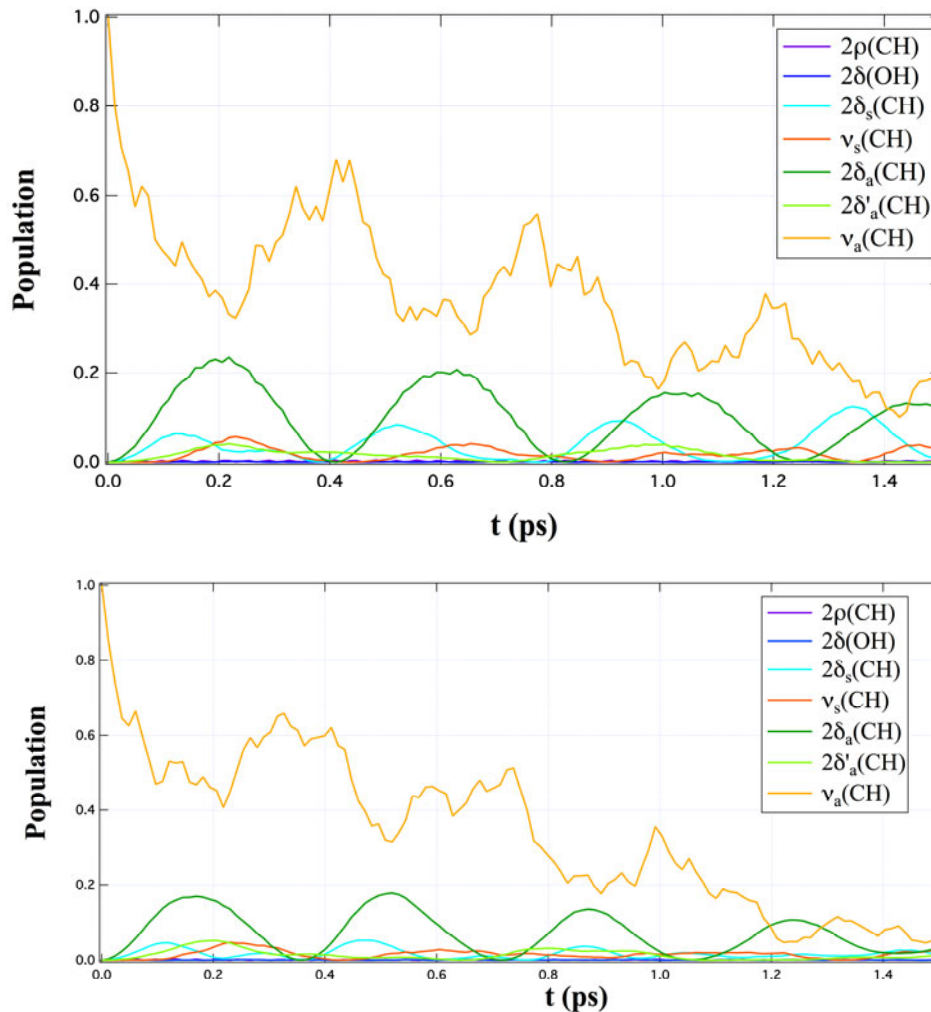


図1 初期状態を $v(\text{CH})$ とした振動緩和計算結果。上図：QFF, 下図：Direct.

み表示した。残りのエネルギーは図に示していない状態に流れている。また、実験では $\delta(\text{OH})$ への緩和が観測されているが、本研究ではいずれの手法においても、 $2\delta(\text{OH})$ がポピュレーションは初期状態に対し 0.1 %程度を最大とした推移を示し、 $\delta(\text{OH})$ への緩和は見られなかった。

実験では、1 ps 程度での緩和 $v_a(\text{CH}) \rightarrow \delta(\text{CH})$  or  $\delta(\text{OH})$ がまず観測されているが、計算結果はまず 1 ps 以内で対応する倍音へと緩和することが示唆された。実験的制約から倍音のポピュレーション変化は得られていないが、初期状態とのエネルギー差が小さいことから倍音への緩和がエネルギー緩和に寄与している可能性が大きいと示唆されている。本研究で、その可能性を初めて定量的に議論できるようになったといえる。

今後、系に何らかの形で熱浴を導入し、非調和カップリングの強いモード間のみ選択的に計算に取り込めば、より高次のエネルギー緩和（実験の第二、三段階振動緩和に対応）を定量的に評価できると考えられる。

- 【文献】 [1] L. K. Iwaki and D.D. Dlott; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9101.  
 [2] K. Yagi, SINDO Version 2.2, 2008.

## テルチオフェンラジカルカチオンの赤外吸収スペクトルの測定と解析

(埼玉大院理工) ○石塚 竜二, 坂本 章

【序論】共役 $\pi$ 電子系分子のイオン種は、導電性高分子や電荷移動錯体、有機電子デバイスなどの機能発現と密接な関係がある。したがって、その振動スペクトルを測定し、解析することは重要である。例えば、オリゴチオフェンのラジカルカチオンとジカチオンの

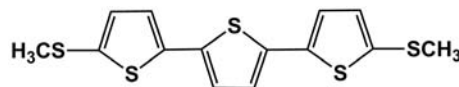


図1 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェン

共鳴ラマンスペクトルは、導電性高分子ポリチオフェン中に生成した電荷担体を同定する上で非常に役立っている[1]。また、共役ラジカルイオンや2価イオンの赤外吸収スペクトルを精密に測定し、それを量子化学計算を用いて解析することで、分子振動に伴う電子構造の変化、すなわち電子-分子振動相互作用を解析することができる。我々のグループでは、これまでにさまざまな共役分子のラジカルアニオン、ジアニオンについて赤外吸収測定と解析を行い、分子内での電荷移動を誘起する基準振動モードが巨大な赤外吸収強度をもつことを明らかにしてきた[2]。本研究では、オリゴチオフェンの1つである2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(図1)を対象とした。この分子は溶媒にジクロロメタンを用いるとラジカルカチオン(単量体)とジカチオンを、アセトニトリルを用いるとラジカルカチオン二量体とジカチオンを、それぞれ室温において安定に発生させることができる[3,4]。今回は、溶媒にジクロロメタンを選び、2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンのラジカルカチオンとジカチオンを測定対象とし、その電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。さらに、実測赤外吸収スペクトルと量子化学計算の結果を比較して、振動モードの帰属と電子-分子振動相互作用の解析を行った。

【実験】2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンは既報[3]に従って合成した。得られた生成物の同定は、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、そして融点測定により行った。中性種の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(VARIAN FTS6000)を用いてKBr錠剤法で測定した。

酸化剤  $\text{FeCl}_3$  の秤量は窒素雰囲気下の小型グローブボックス内で行った。 $\text{FeCl}_3$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液の調製、2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液の調製、酸化およびスペクトル測定は、一貫して高純度不活性ガス(アルゴン)精製装置付グローブボックス(MBRAUN UNIlab)内で行った。ラジカルカチオンとジカチオンは、加える  $\text{FeCl}_3$  の  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液の量を制御し、定量的に酸化することで作り分けた。溶液を  $\text{CaF}_2$  製セルに移し、中性種、ラジカルカチオン、ジカチオンの電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを、それぞれ紫外・可視分光光度計(JASCO V-530)とフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100)を用いて測定した。

【計算】2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種、ラジカルカチオン、ジカチオンを対象として構造最適化と振動数計算を Gaussian03 プログラムを用いて密度汎関数法 B3LYP/6-311+G\*\* レベルで行った。計算振動数は実測振動数に対応させて求めた単一のスケールリングファクターでスケールリングを行った。

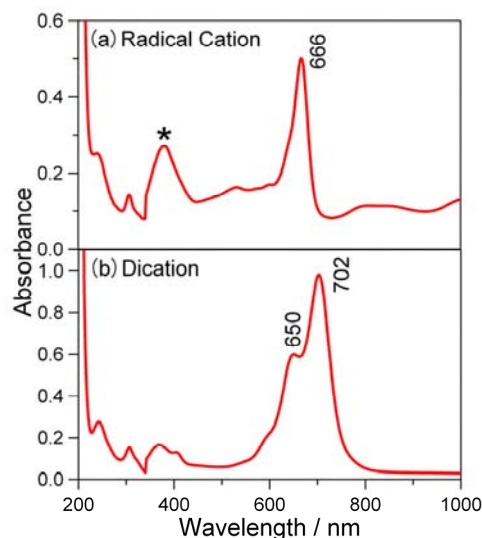


図2 2,5'-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの(a)ラジカルカチオンおよび(b)ジカチオンの電子吸収スペクトル(\*は中性種による吸収帯)

【結果と考察】 $\text{FeCl}_3$ で酸化した2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの電子吸収スペクトルを図2に示す。中性種の吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}}$ は384 nmであったが、 $\text{FeCl}_3$ で酸化するとその384 nmの吸収帯が減少し、666 nmに新たな吸収帯が出現した(図2(a))。さらに $\text{FeCl}_3$ の $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 溶液を加えて酸化するとスペクトルの形状がさらに変化し、702 nmと650 nmに吸収帯を持つスペクトルになった(図2(b))。2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンのラジカルカチオンの吸収極大波長は665 nm(溶媒:ジクロロメタンまたはアセトニトリル)、ジカチオンのそれは685 nmと625 nm(溶媒:アセトニトリル)と報告[3,4]されており、本研究で観測した値は報告されている値と比較的良く一致した。したがって、2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンを定量的に酸化することでラジカルカチオンとジカチオンをそれぞれ生成することができたと考えている。

2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種の最適化構造は $C_2$ 対称であったのに対し、ラジカルカチオン、ジカチオンのそれは $C_{2v}$ 対称であり、ラジカルカチオン、ジカチオンでは3つのチオフェン環が同一平面上にある構造となった。また、中性種からラジカルカチオン、ジカチオンへの酸化に伴う結合長の変化を見ると、イオン化に伴いキノイド的な構造の寄与がより大きくなることが分かった。

図3に2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(中性種)の赤外吸収スペクトルを示す。計算赤外スペクトル(図3(b))は実測赤外スペクトル(図3(a))を比較的良好に再現した。しかし、ラジカルカチオンの実測赤外スペクトル(図4(a))では、1509, 1400, 1317, 1206  $\text{cm}^{-1}$ に計算赤外スペクトル(図4(b))と対応するバンドを観測したものの、それ以外に大きな赤外吸収強度を持つバンドが観測された。同様に、ジカチオンの実測スペクトルにおいても計算赤外スペクトルと対応するバンドと対応しないバンドの両方を観測した。これらの計算赤外スペクトルは、ラジカルカチオン、ジカチオン共に中性種のものとは大きく異なり、大きな赤外吸収強度をもつバンドはいずれも $B_2$ 対称モードであり、チオフェン環の長軸方向に電荷のやり取りを引き起こす分子振動モードであった。計算スペクトルと対応しなかった大きな赤外吸収強度を持つバンドは、現在のところラジカルカチオンと共に生成したラジカルカチオン二量体などによるバンドと考えているが、今後更なる実験と検討が必要である。

【参考文献】[1]N. Yokonuma, Y. Furukawa, M. Tasumi, M. Kuroda, J. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 431 (1996). [2]A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008). [3]M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1106 (1992). [4]B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1113 (1992).

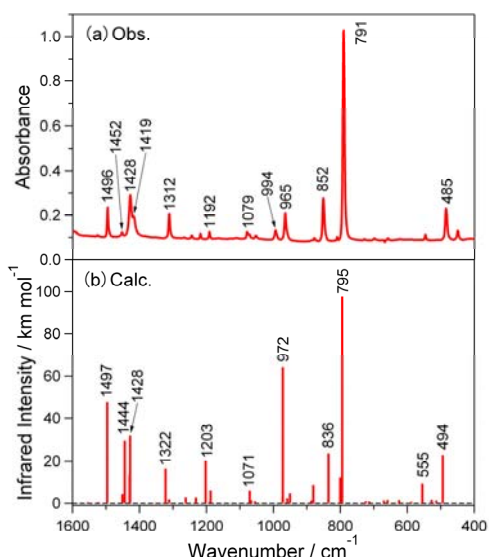


図3 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンの中性種の(a)実測赤外スペクトルおよび(b)計算赤外スペクトル(波数領域1600–400  $\text{cm}^{-1}$ )

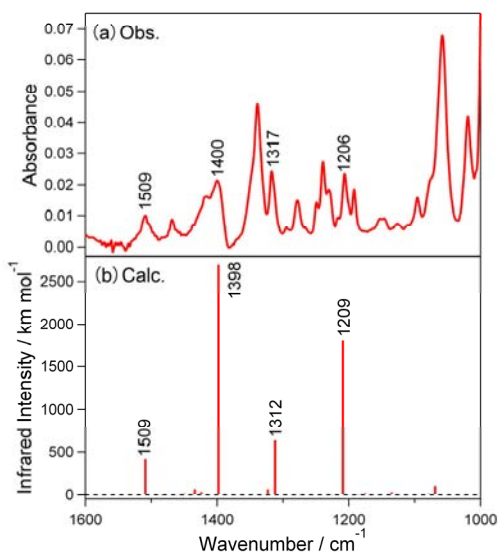
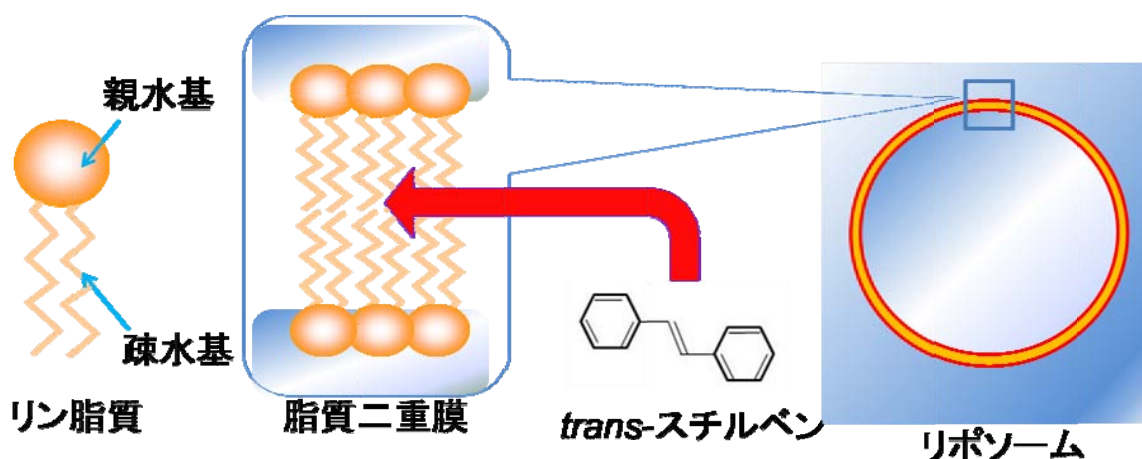


図4 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンのラジカルカチオンの(a)実測赤外スペクトルおよび(b)計算赤外スペクトル(波数領域1600–1000  $\text{cm}^{-1}$ )

1P032

化学反応場としてのリポソーム膜：トランススチルベンの  
光異性化反応速度および回転緩和速度からの描像  
(学習院大理) ○野嶋優妃, 岩田耕一

【序】電子伝達や物質輸送など細胞膜中で進行する生化学反応は多数ある。化学反応の速度は周りの環境に左右されるため、生化学反応をより深く理解するには脂質二重膜中の環境を知ることが重要である。一分子中に親水部と疎水部を持つリン脂質の小胞であるリポソームは生体膜のモデルとして広く用いられている。本研究ではピコ秒時間分解けい光分光法を用いてリポソーム脂質二重膜中の環境について調べた。リポソーム脂質膜中に *trans*-スチルベンを封入し、そのけい光寿命とけい光異方性の減衰速度から膜中の粘度を見積もった。



【実験】卵黄由来ホスファチジルコリンと *trans*-スチルベンをクロロホルム・メタノール混合液中に溶解した。溶媒を減圧除去し薄膜を形成した。薄膜に蒸留水を加え振とうして *trans*-スチルベン内封リポソーム水溶液を得た。得られたリポソームの径をエクストルーダーにより 100 nm に調整した。リポソーム中の *trans*-スチルベンのけい光スペクトルの時間変化をピコ秒時間分解けい光分光計を用いて測定した。ピコ秒時間分解けい光分光計は、モード同期チタンサファイアレーザー、再生増幅器、光パラメトリック増幅器、分光器、ストリークカメラからなる。光パラメトリック増幅器の出力を和周波発生、第二高調波発生により 300 nm に変換し、励起光として用いた。再生増幅器の出力 800 nm の一部をストリークカメラのトリガー光として用いた。試料はマイクロポンプにより循環させ、光励起による劣化を防いだ。試料から生じたけい光を偏光子、偏光解消板、励起光除去用のフィルタを経て分光器に導入し、ストリークカメラで検出した。

【結果と考察】リポソーム脂質膜中の *trans*-スチルベンのけい光減衰曲線をマジックアングルで測定した。その結果を図 1 に示す。けい光減衰曲線は単一指数関数では再現できず、二重指数関数でよく近似できた。これはリポソーム脂質膜中に複数の環境が存在していることを示している。二重指数関数をモデル関数とした最小二乗解析によって得られたけい光寿命は  $\tau_1 = 130 \text{ ps}$  と  $\tau_2 = 480 \text{ ps}$  であった。求めたけい光寿命と既知の *trans*-スチルベンの放射減衰速度 ( $k_r = 6.0 \times 10^8$

s<sup>-1</sup>)とから *trans*-スチルベンの異性化反応速度定数  $k_{iso}$  を算出した。アルカン中での *trans*-スチルベンの  $k_{iso}$  と粘度の関係(既知)から脂質膜中の *trans*-スチルベン近傍の粘度を見積もった(図2)。見積もられた粘度はそれぞれ、 $\tau_1$ について 2.0 mPa s、 $\tau_2$ について 320 mPa s となり、リポソーム脂質膜中にはアルカンに近い粘度をもつ環境と、それと比べずっと粘稠な環境が共存していることが示唆される。

直線偏光した励起光によって誘起されるけい光異方性  $r$

$$r = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + 2I_{\perp}}$$

の減衰速度は、溶媒の粘度に依存する。ただし  $I_{//}$  と  $I_{\perp}$  はそれぞれ励起光の偏光方向と平行および垂直方向に偏光したけい光の強度である。脂質膜中の *trans*-スチルベンのけい光異方性の減衰曲線を測定した結果、けい光異方性の減衰曲線も二重指数関数でよく近似できた(図3)。得られたけい光異方性の減衰速度は、アルカン中の *trans*-スチルベンのものと同程度の成分(20 ps)と、その約20倍遅い成分(430 ps)の二成分であった。この結果からもリポソーム脂質膜中にはすくなくとも二種類の環境があると推測できる。

今回の二種類の実験結果は、いずれも脂質二重膜中にはアルカンと同程度の粘度を持つ環境と、その百倍以上の粘度を持つ環境の二種類が存在すると仮定するとよく説明される。*trans*-スチルベン近辺のリポソーム脂質膜は二種類かそれ以上の環境から成る、不均一な化学反応場であることがわかった。

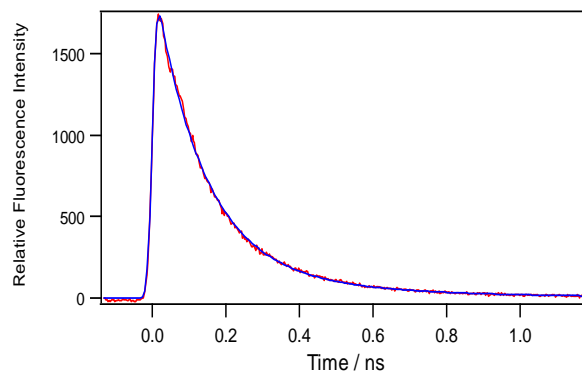


図1: リポソーム脂質膜中の *trans*-スチルベンのけい光減衰曲線。赤線が測定値、青線が二重指数関数による近似曲線を示す。マジックアングルでの測定。

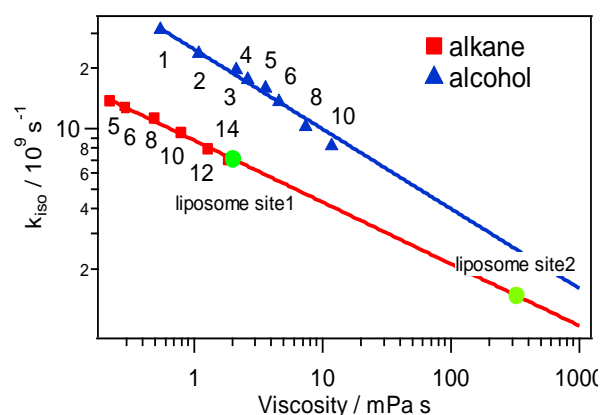


図2: *trans*-スチルベンの異性化反応速度定数と粘度の関係。図中の数字は炭素数を示す。

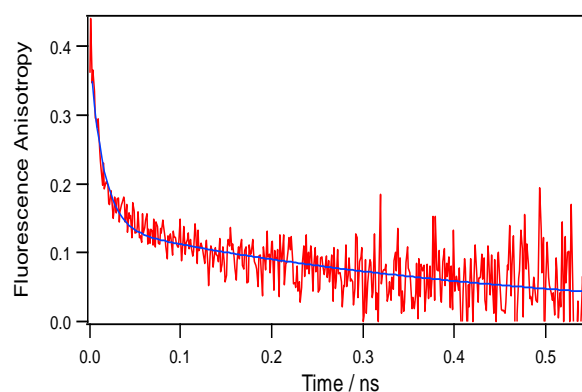


図3: リポソーム脂質膜中の *trans*-スチルベンのけい光異方性の減衰曲線。赤線が測定値、青線が二重指数関数による近似曲線を示す。



## 軟 X 線発光分光法による蟻酸ダイマーの電子状態観測

(理研 SPring-8<sup>1</sup>、東大物性研<sup>2</sup>)○堀川裕加<sup>1</sup>、新井秀実<sup>1</sup>、徳島高<sup>1</sup>、辛埴<sup>1,2</sup>

## 【序】

物質の価電子状態は、その物性を決めるうえで大きな役割を果たしている。その重要性から、固体、気体、溶液・液体中の分子を始めとする様々な系において電子状態観測が行われており、数多くの研究が行われてきた。大型放射光施設や分光技術の発展により、近年では溶液・液体の電子状態研究も盛んに行われるようになった。ほとんどの生化学反応が溶液中で起こるため、生化学的な興味から、水溶液中における簡単な有機分子やアミノ酸、タンパク質などの電子状態測定が報告されている。Messerらは軟 X 線吸収測定により、pH を変化させたときの水溶液中のグリシン分子のカルボキシル基とアミノ基の電離に伴う電子状態変化の測定を行った<sup>1</sup>。また Nolting らは光電子測定によりアミノ酸の 1 つであるリシンについてアミノ基の電離に伴う内殻エネルギー変化を明らかにした<sup>2</sup>。そして我々は、液体の状態では分子軌道がどのように変化するのか、またどの軌道が影響を受けるのかなどを調べることを目的として軟 X 線発光分光を用いた酢酸のサイト選択的電子状態観測<sup>3</sup>や水溶液中でのカルボキシル基の電離に伴う電子状態変化の測定を行ってきた<sup>4</sup>。またその発展研究として、有機溶媒中の酢酸の偏光依存性測定を行い、ガス分子の計算結果を用いて近似的に行っていた発光スペクトルの帰属の妥当性も確認された<sup>5</sup>。この結果からは、溶液中に存在することの特徴として高エネルギー側から 2 番目の分子軌道に対応する発光ピークの異方性低下が観測されたが、発光スペクトル全体の形は周りに溶媒を配置していない気体分子の計算結果でだいたい説明できており、周りの分子との相互作用が電子状態変化に顕には観測されなかった。そこで我々は強い分子間相互作用をすると考えられているカルボン酸ダイマーに注目した。ダイマーを形成したときの電子状態測定を行うことで分子間相互作用による電子状態変化はそもそも軟 X 線発光分光で捉えることができるのか、また観測できる場合にはどこにその影響が出てくるのかを調べることを目的として実験を行った。

## 【測定手法・試料】

軟 X 線発光分光とは、分子の内殻電子を励起した後、緩和する際に放出される発光を分光することによって価電子状態密度分布を調べる手法であり、軟 X 線が透過可能な窓材を用いることにより常温常圧下における液体の電子状態測定が可能となる手法である。近年、分光器の高効率・高分解能化により、液体試料の定量的な解析、より詳細な電子状態観測が可能になった。実験は SPring-8 BL17SU a-branch HEPA

2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) を用いて行った。液体試料と真空を仕切る窓材には NTT-ATN 社製の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜(150nm 厚)を用いた。液体試料を溶液セル内で常に循環させることで、照射ダメージを受けたサンプルからの信号の影響を防いでいる。測定サンプルは、ダイマー溶液として蟻酸のヘキサン溶液、モノマーサンプルとして蟻酸のアセトニトリル溶液を 2 mol/l になるよう調整した。

### 【結果と考察】

測定した発光スペクトルを図 1 に示す。励起には  $\text{O}(\text{C}=\text{O}) \pi^*$  遷移を用いた。上がアセトニトリル中の蟻酸の発光スペクトル、下がヘキサン中の蟻酸の発光スペクトルである。赤線が横偏光(Horizontal)で励起、青線が縦偏光(Vertical)で励起したときのスペクトルを示している。

アセトニトリル中の蟻酸のスペクトルは酢酸とよく似たカルボキシル基由来の形を示しており、励起光の偏光を変えたときに見られる各ピークの強度変化も一致していることが分かる<sup>5</sup>。一方ヘキサン中の蟻酸の発光スペクトルでは 520、523eV のピークがブロードになっている様子が観測され、これはダイマー形成による電子状態変化だと考えられる。発表ではこのブロードニングの由来とその電子状態について議論する。

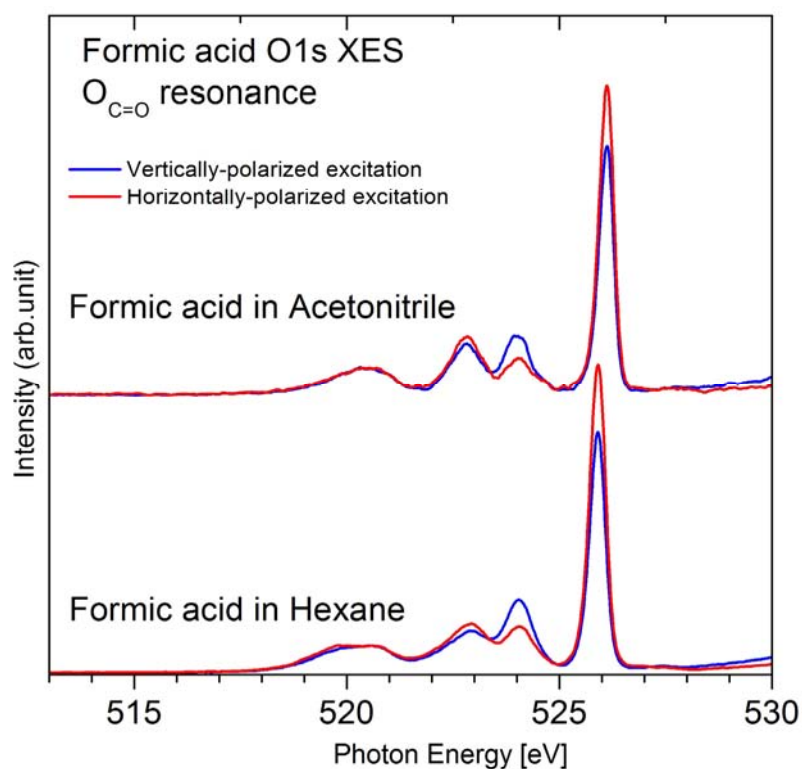


図 1 蟻酸の発光スペクトル 偏光依存性

- [1] B. M. Messer *et al.* *J. Phys. Chem. B* **109**, 5375 (2005).
- [2] D. Nolting *et al.* *J. AM. Chem. Soc.* **129**, 14068 (2007).
- [3] T. Tokushima *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1679 (2009).
- [4] Y. Horikawa *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8641 (2009).
- [5] Y. Horikawa *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* To be published (2010).

## スピロピランの光異性化に誘起される水/2-ブトキシエタノール混合溶液の相分離初期過程における溶液構造の変化

(東北大院・理) ○森綾香、梶本真司、福村裕史

### 【序】

いくつかの混合溶液は温度上昇に伴って相分離することが知られている。このような溶液の熱誘起相分離については詳細な報告があり<sup>[1]</sup>、触媒を用いての化学反応やナノ構造体の作成など多くの応用が行われている。そうした溶液の一つである水-2Butoxyethanol (2BE) 混合溶液に光異性化分子であり開環型や閉環型により極性が大きく異なる 6-nitro- BIPS を溶解すると、溶質の光異性化に伴って溶液構造の変化が誘起できるため、光照射による相分離の誘起が可能となる<sup>[2]</sup>。こうした光誘起相分離過程では、溶質の異性化に伴った吸収スペクトルの変化だけではなく、相分離過程に伴う溶質周囲の水や 2BE の比率変化に起因する吸収スペクトルの変化も考えられる。こうした変化を観測するため過渡吸収スペクトルの測定を行った。この結果から、溶質周囲の溶媒の微視的構造変化がどのように巨視的な相分離に至るかを議論する。

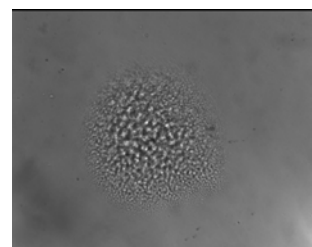


図1 光誘起相分離の透過光画像。  
画像は励起光照射から 840 ms 後。

### 【実験】

試料として水-2BE 混合溶液(体積比 71:29、相分離温度 322.2 K)を溶媒とする 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole (6-nitro- BIPS) 溶液( $10^{-3}$  M)を用いた。試料溶液を 321.1 K に保ち、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の石英セル内を循環させた。試料溶液には紫外光 (Xe lamp、120 mW、フィルターUVD33S) を照射し溶質分子を主として開環型に保った。ここに励起光としてナノ秒 YAG レーザー (10 Hz、532 nm ( $2\omega$ )、8 ns) を照射し、分子の開環型から閉環型への異性化を誘起した。励起光照射後の溶液について、相分離初期過程における散乱体の形成を観測するため He-Ne レーザー (CW、1 mW) の透過光強度の減少を観測した。また、遅延時間マイクロ秒の領域において Xe フラッシュランプ (10 Hz、2  $\mu\text{s}$ ) を白色光源とし過渡吸収スペクトルを取得した。

### 【結果と考察】

図 2 に、励起光照射後の試料溶液の透過光強度の変化を示した。6-nitro- BIPS 溶液について、励起光照射直後から 200 ms にかけて透過光強度の減少が観測された。相分離の初期段階では微小な相つまり散乱体が形成される。これにより溶液が白濁するため、透過光強度の減少は相分離によるものであると考えられる。次にこの変化が温度上昇による相分離の結果でないことを確認するため振動緩和の量子収率がおおよそ 1 である色素 (Crystal Violet、以下 CV) を用いて同様の実験を行ったところ、

透過光強度の減少は見られなかった。予想される温度上昇量  $\Delta T = 0.01$  K も相分離の誘起には不十分であることから、観測された透過光強度の減少は熱誘起相分離によるものではなく光誘起相分離によるものであると言える。

また、光誘起相分離過程におけるマイクロ秒領域での過渡吸収スペクトルの測定を行った (図 3)。励起光の照射に伴うスペクトルの時間変化が観測された。定常状態の吸収スペクトルにおいて、開環型 6-nitro-BIPS の吸収は 540 nm に吸収のピークを持つ。励起光照射後、0  $\mu$ s 付近の早い領域の  $\Delta O.D.$  の急激な変化と 1 ms

にかけての遅い穏やかな変化が観測された。遅い変化では 540 nm 付近のピークの減少と 650 nm 付近での  $\Delta O.D.$  の増加が観測された。こうした変化から、540 nm のピークの退色のみではなくピークのレッドシフトも起こっていると考えられる。スピロピランの開環型から閉環型への光異性化はピコ秒領域であると考えられるため、早い領域での  $\Delta O.D.$  の変化は溶質の光異性化に起因すると考えられるが、遅い変化は溶質の熱による異性化もしくは光異性化に続いて生じる相分離に起因すると考えられる。相分離に伴い溶媒は徐々に水相と 2BE 相に分かれるため、開環型分子周辺の溶媒構造は時間と共に変化する。定常状態での吸収スペクトル測定においては開環型分子の 540 nm 付近のピークは水の割合が多いほど長波長側に観測されるため、過渡吸収スペクトルにおいて観測された開環型分子のピークのレッドシフトからは開環型分子周辺への水分子の集合が考えられる。発表ではこうした相分離に起因する溶液の変化について議論する。

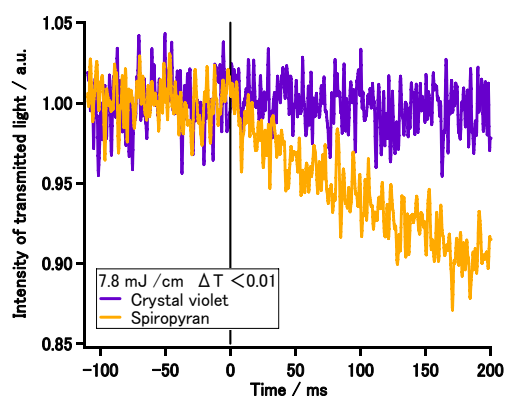


図 2 パルスレーザー光照射による相分離の誘起に伴う透過光強度の減少。6-nitro-BIPS 溶液 (黄)、Crystal Violet 溶液 (紫)。

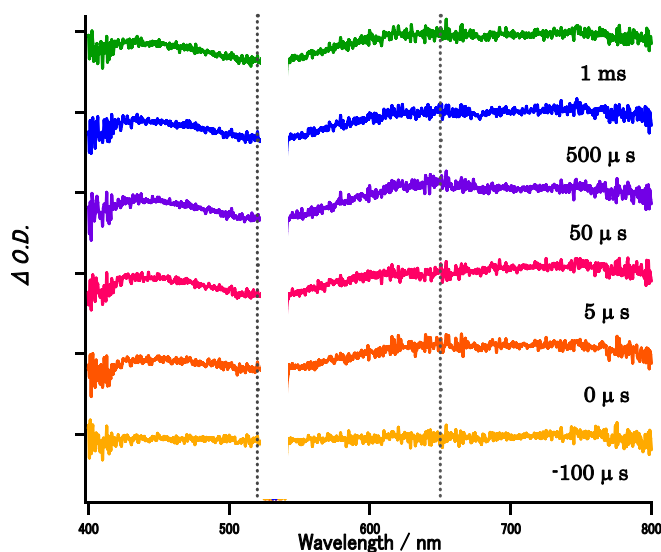


図 3 6-nitro-BIPS 溶液の過渡吸収スペクトル。遅延時間はそれぞれ -100  $\mu$ s、0  $\mu$ s、5  $\mu$ s、50  $\mu$ s、500  $\mu$ s、1 ms。

## Reference

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, A. Takamizawa and H. Fukumura, *Physical Review E* **2006**, 73.
- [2] S. Kajimoto, A. Mori and H. Fukumura, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, 9, 208-212.

## キノン類の剛体中の発光スペクトルの温度依存性

(広島大院・総合科学) ○橋本 龍宗, 伊藤 隆夫

【緒言】キノン類は染料などに含まれる機能性分子で、ビタミンK<sub>1</sub>、K<sub>3</sub>がキノン類に属しており生物系においても重要な役割を持つ興味深い分子である。これまで液相、気相、極低温マトリックスと様々な条件でキノン類の分光学的研究が多数行われてきた<sup>1)</sup>。しかし、剛体中での発光スペクトルの温度依存性は報告されていない。

この研究ではキノン類の中でパラベンゾキノン(*p*-BQ)と9,10-アントラキノン(9,10-AQ)の*p*-ジクロロベンゼン中での発光特性の温度依存性を調べた。キノン類には二つのC=O基があることから、一般に二つの<sup>3</sup>(n, π\*)状態を持っており、これら二つの<sup>3</sup>(n, π\*)状態は近接していると考えられる。*p*-BQでは温度上昇と共にT<sub>1</sub>(n, π\*)とT<sub>2</sub>(n, π\*)からのリン光とS<sub>1</sub>(n, π\*)からの発光が逐次的に出現することが分かった。9,10-AQではT<sub>1</sub>(n, π\*)からのリン光が観測された。これらのキノン類の固相マトリックス中における電子緩和過程を明らかにした。

【実験】*p*-BQと9,10-AQは再結晶した。発光と励起スペクトルの測定は波高分別器をとおした光子積算法によるSpex Fluorolog-3を用いた。剛体中での励起スペクトルは溶液中の吸収スペクトルとほぼ一致していることを確認した。測定したスペクトルは全て検知器の感度および光源強度に関して補正した。

【結果と考察】Fig. 1に種々の温度で測定した*p*-BQの発光スペクトルを示す。温度-196°Cでは主にT<sub>1</sub>(n, π\*)からのリン光が観測され、18350cm<sup>-1</sup>を零点とする約1650cm<sup>-1</sup>間隔のC=O伸縮振動モードが出現する。また、温度が上昇するにつれボルツマン分布が変化し、T<sub>1</sub>(n, π\*)からのリン光以外に短波長側にT<sub>2</sub>(n, π\*)からのリン光とS<sub>1</sub>(n, π\*)からの蛍光が逐次的に出現した。T<sub>2</sub>(n, π\*)からのリン光もT<sub>1</sub>(n, π\*)からのリン光と同様にC=O伸縮振動モードが出現している。これらの発光の寿命はいずれも1 msec以下である。*p*-BQのT<sub>1</sub>リン光の絶対強度は温度上昇とともに減少したが、T<sub>2</sub>リン光のそれは始め上昇し、約-40°Cで極大値を示した。

Fig. 2の(a)に発光の実測スペクトル、(b)にガウス関数の和で再現したスペクトルを示す。ガウス関数は $I(\nu) = I_0(\nu_0) \times \exp[-(\nu-\nu_0)^2/\sigma^2]$ と仮定した。ここで

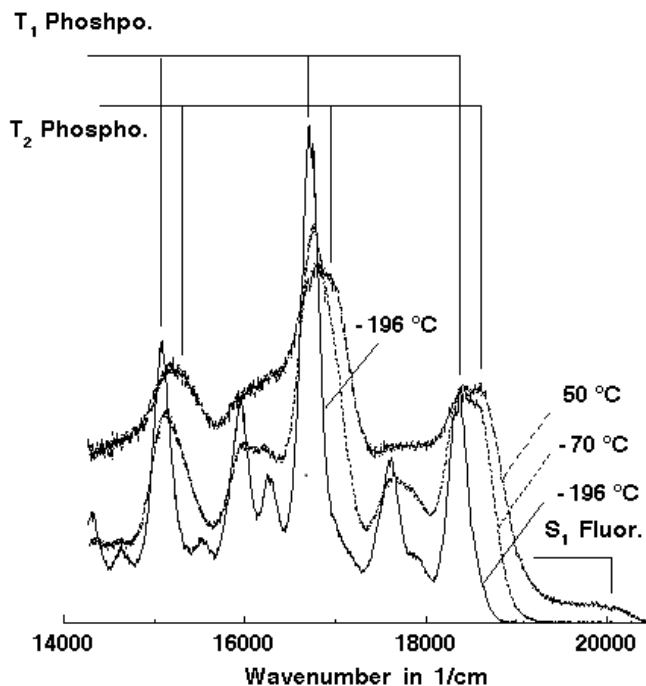
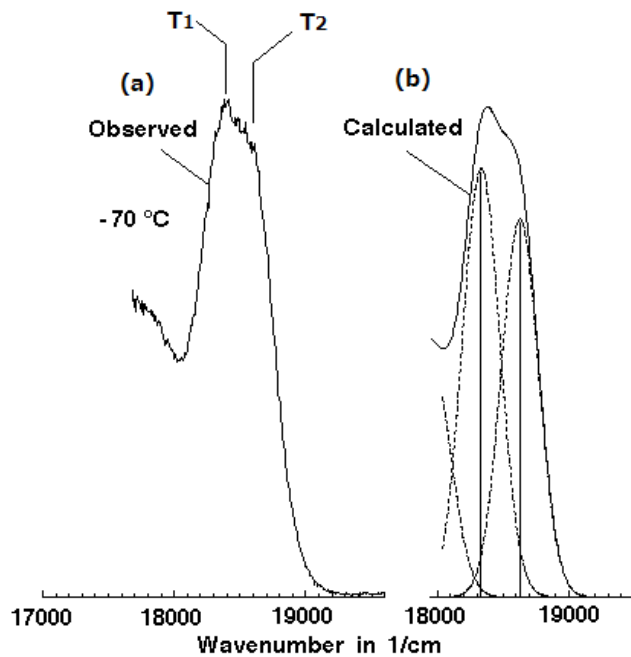


Fig. 1 *p*-BQの種々の温度における補正した発光スペクトル

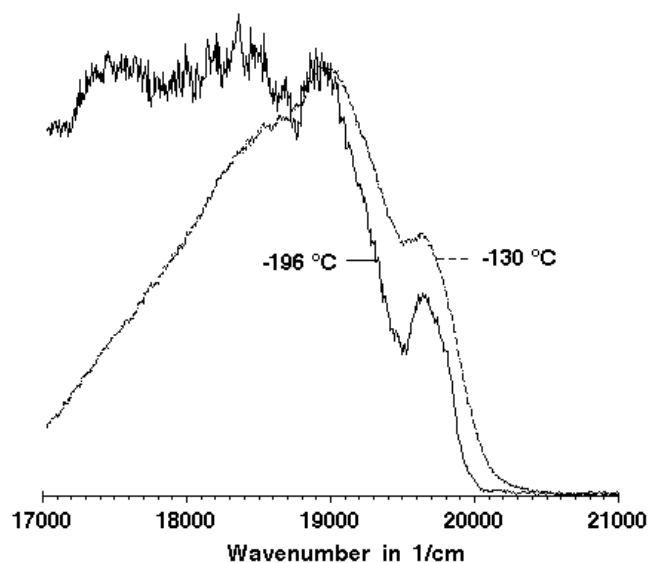
$I(\nu)$ は波数 $\nu$ の時の強度で、 $\nu_0$ はガウス関数の中央の波数、 $I_0(\nu_0)$ はガウス関数の中央の強度、 $\sigma$ は幅である。再現したスペクトルから  $T_1(n, \pi^*)$ と  $T_2(n, \pi^*)$ リン光  $S_1(n, \pi^*)$ 蛍光の相対強度とオリジンバンドの位置を決定した。熱平衡状態にある二つの電子状態 1 と 2 のエネルギー差を $\Delta E$  とすると、二つの発光の量子収率の比には  $\Phi_2/\Phi_1 = k_2 \exp[-\Delta E/k_B T]/k_1$  という関係が近似的に成り立つ<sup>2)</sup>。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $k_1$ と  $k_2$ はそれぞれ状態 1 と 2 の輻射速度定数である。この関係から求めた $\Delta E$ の値は  $T_1-T_2$ に関しては  $200 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 、 $S_1-T_2$ に関しては  $1250 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ であり、それぞれ分光学的に求めた値  $250 \text{ cm}^{-1}$ と  $1450 \text{ cm}^{-1}$ に良く一致する。*p*-BQは3つの状態から同時に発光が観測される特異な分子の一つであると考えられる。

**Fig. 3**に9,10-AQの発光スペクトルを示す。9,10-AQのリン光の絶対強度は温度上昇とともに単調に減少した。 $-196^\circ\text{C}$ での発光寿命は0.14secである。9,10-AQでは  $T_1(n, \pi^*)$ からのリン光の報告があるが、本研究では  $T_1(\pi, \pi^*)$ からのリン光が観測された。これは *p*-ジクロロベンゼンのマトリックスの効果により一重項の $(\pi, \pi^*)$ 状態が赤方移動し、それに伴い最低励起三重項状態が  $^3(n, \pi^*)$ から  $^3(\pi, \pi^*)$ 状態に変わったためと考えられる。

- 【参考文献】 1) T. Itoh, *Chem. Rev.*, **95**, (1995) 2351  
 2) T. Itoh, *Spectrochim. Acta A* **50**, (1989) 171  
 3) T. Itoh, *J. Lumin.*, **109** (2004) 221.



**Fig. 2** *p*-BQの $-70^\circ\text{C}$ での補正した発光スペクトル  
 (a) 実測スペクトル (b) 再現したスペクトル



**Fig. 3** 9,10-AQの種々の温度での補正した発光スペクトル

## 1P036

シクロデキストリン - 芳香族炭化水素包接体結晶の室温りん光特性  
(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) 遠藤 達也<sup>1</sup>, 八代 仁<sup>2</sup>, 鈴木 映一<sup>2</sup>

【緒言】蛍光とは異なり、通常有機芳香族分子のりん光は室温溶液中では観測されない。これは有機芳香族分子の励起三重項状態  $T_1$  から基底一重項状態  $S_0$  への遷移がスピン禁制であり生成した励起状態の寿命が長いため、消光剤である酸素分子や溶媒分子等へエネルギーが散逸する過程が支配的になるためである。しかし以前の報告において、ナフタレン誘導體 /  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) / *tert*-butanol (*t*-BuOH) 三成分系溶液では室温りん光が観測されている例がある。我々は昨年の分子科学討論会でナフタレン誘導體/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の白濁した溶液から室温りん光が得られたこと、りん光減衰測定における溶存酸素の影響が不均一であることから、室温りん光が微結晶から生じていることを報告した<sup>1)</sup>。

そこで本研究では様々な有機芳香族分子、中でも比較的りん光減衰が遅い発光分子を用いて、実験を行い、室温りん光発現の条件を実験的に検討し、無輻射失活の抑制に関する知見を得ることを目的とした。

【実験方法】包接ゲスト分子として 1-methylnaphthalene (1-MeNp)、2-methylnaphthalene (2-MeNp)、naphthalene (Np)、acenaphthene (AceNp)、phenanthrene (Phe)、1-naphthol (NpOH) を用いた。試料溶液はゲスト分子エタノール溶液、*t*-BuOH、 $\beta$ -CD 水溶液をメスフラスコに加え蒸留水で希釈した後、振とう、静置して調製した。各成分の濃度はゲスト分子を  $1.0 \times 10^{-4}$  M、 $\beta$ -CD を  $2.0 \times 10^{-3}$  M、*t*-BuOH を 0.35 M とした。

これらの溶液について発光スペクトル及びりん光減衰測定を行った。また溶液中に生じた懸濁物質はメンブランフィルターでろ過し、回収した白色粉末に対して FT-IR、XRD 測定を行った。

【結果と考察】全ての試料溶液で以前のナフタレン誘導體/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の場合と同様に懸濁が見られ、それぞれのゲスト分子に由来するりん光が室温で観測された。また、りん光の減衰過程における溶存酸素の影響を調べるため、上記の試料溶液について空気、窒素、酸素飽和時でのりん光減衰曲線を測定した。例として Phe 三成分系のりん光スペクトルと 497 nm におけるりん光減衰曲線を示す (Fig.1,2)。窒素飽和条件下ではりん光減衰曲線はほぼ単一指数関数でフィッティングすることができて、NpOH で 0.6 s、1-MeNp と 2-MeNp、Np で 1.8 s、AceNp で 2.2 s、Phe で 2.5 s の時定数が得られた。しかし、いずれについても空気飽和、酸素飽和条件下では、単一指数関数では十分なフィッティングを行うことが出来なかった。溶存酸素存在下でりん光の減衰が単一指数関数からずれたこと

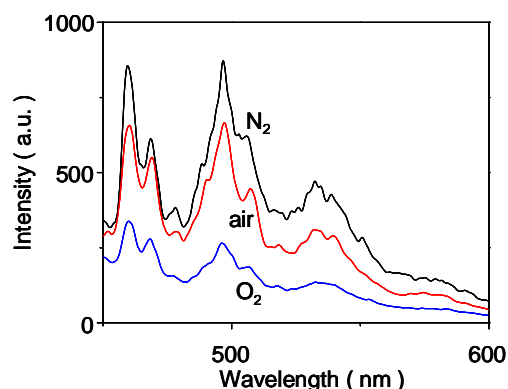


Fig.1 Phe/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のりん光スペクトル

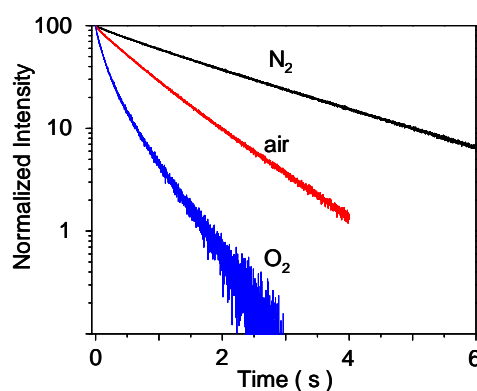


Fig.2 Phe/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のりん光減衰曲線

は、発光種に対する溶存酸素の影響が不均一であることを示し、発光種が試料溶液中で微結晶として存在していることを示唆する。さらに、同じゲスト分子で調製した三成分系であっても、溶存酸素による消光作用の受け方に違いが見られた。同一成分の試料溶液でも調製ごとに懸濁の様子に違いが見られ、そのため溶存酸素による影響に違いが生じたと考えられる。成分溶液を混合してから懸濁を生じるまでの待ち時間は調製ごとに異なり、顕微鏡で観察すると待ち時間が長いものほど析出結晶が大きい傾向があった。結晶粒径が大きいほど溶存酸素の影響を受けにくい傾向があったが、これは微細な結晶に比べて表面の比率が小さいためと考えられる。また、ゲスト分子が異なっても、溶解度や特性の違いで懸濁の様子に違いがあった。この場合も結晶粒径が大きいほど溶存酸素の影響を受けにくい傾向があった。

ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系の懸濁結晶はひし形板状晶であったが、 $\beta$ -CDの結晶は短い柱状晶である。これは懸濁物質が単に $\beta$ -CDの析出結晶ではなく、新たに包接体結晶が析出していることを示唆している。そこで、試料溶液をメンブランフィルターでろ過し、回収した白色粉末についてFT-IR、XRD測定を行った。FT-IRスペクトルでは、三成分系の全ての試料において1400~1600  $\text{cm}^{-1}$ の領域に $\beta$ -CD単体では見られない、ゲスト分子由来の吸収が観測され、2970 $\text{cm}^{-1}$ 付近には*t*-BuOH由来の吸収がみられた(Fig.3)。この結果から、これらの系では懸濁物質中に三成分を全て含んでいることが確認できた。また、XRD測定からは、三成分系の全ての試料と $\beta$ -CDでは異なったパターンが得られた(Fig.4)。したがって懸濁物質は $\beta$ -CD結晶に他の成分が吸着しているようなものではなく、ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOHの三成分包接体結晶であると考えられる。またNpOHで結晶性が悪く、ややはっきりしないが、ゲスト分子が異なっても三成分系のXRDパターンは全体的に類似しており、三成分包接体結晶は類似の結晶構造を持つことが考えられる。

#### 参考文献

1) 工藤 賢哉, 遠藤 達也, 八代 仁, 鈴木 映一. 第3回分子科学討論会 講演番号 4P040

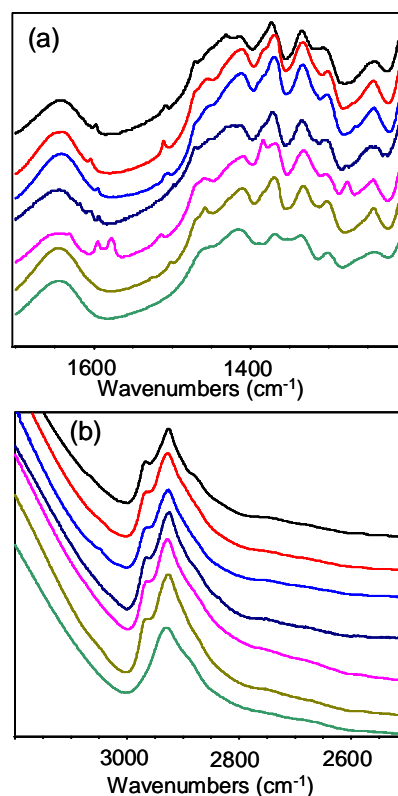


Fig.3 ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH三成分系のFT-IRスペクトル(a) ゲスト分子の吸収領域 (b) *t*-BuOHの吸収領域  
スペクトルは上から1-MeNp,2-MeNp, Np,AceNp,Phe,NpOH, $\beta$ -CD

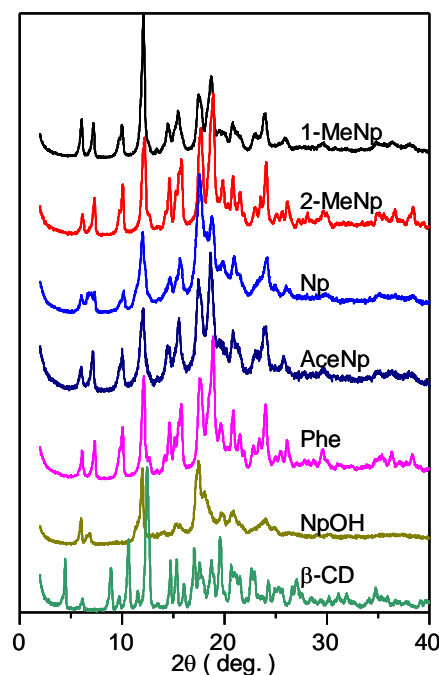


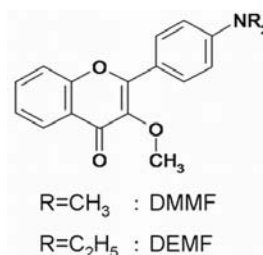
Fig.4 ゲスト分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH 三成分系のXRDパターン



## 微結晶状態における 4'-N,N-dialkylamino-3-methoxyflavone の 光異性化による特異的な発光スペクトルの観測

(九大院理<sup>1</sup>・愛教大理<sup>2</sup>・上智大<sup>3</sup>) ○清田 一穂<sup>1</sup>, 日野 和之<sup>2</sup>, 中野 博文<sup>2</sup>, 中島 清彦<sup>2</sup>,  
中垣 雅之<sup>1</sup>, 齊田 謙一郎<sup>3</sup>, 南部 伸孝<sup>3</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【序論】電荷移動反応(CT)は最も基礎的な反応素過程のひとつであり, その研究は溶液や生体系における複雑な反応の解明に役立つ. これまで孤立気相状態や溶液状態における有機分子の電荷移動については多く報告されてきたが, 結晶状態における研究例は限られている. 結晶状態においては光励起された分子は周囲の分子から相互作用を受けるため, 溶液とは異なる反応が生じる可能性がある. そこで我々は結晶状態における CT 反応に着目して研究を行っている. 今回調査した 4'-N,N-dialkylamino-3-methoxyflavone (DAMF) は, 極性溶媒中で CT 反応が生じる分子として注目されている. この分子は基底状態, 励起状態ともに大きな双極子モーメントを持つため, 周囲に極性分子が存在すると強い分子間相互作用が生じる. 本研究では, アルキル基としてエチル基またはメチル基をもつ DEMF および DMMF の微結晶状態と溶液状態の電子スペクトルの測定を行い, 溶液状態の電子スペクトルと比較することにより, 分子間相互作用が発光特性に及ぼす影響について調査した.



【実験】蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルはキセノンランプを光源とし, 2 台の回折格子分光器を用いて測定した. 液体窒素温度(77K)において微結晶状態の DEMF および DMMF の蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルを測定した. 微結晶状態のスペクトルとの比較のため, ヘキサン溶液, アセトニトリル溶液の蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルの測定を行った.

【結果と考察】図 1 にアセトニトリル中の DEMF および DMMF の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す. 2 つの分子のスペクトルは吸収極大や蛍光ピークの波長が類似している. またこれらは溶媒の極性の増加により蛍光のピークがレッドシフトする. 極性溶媒中では LE(Local Excited State)からの蛍光スペクトルが観測されないことから, 蛍光スペクトルは単一極小ポテンシャル曲線で表される. したがって, LE状態とCT状態の間にはポテンシャル障壁が殆ど無く, 極性溶媒中で観測された発光は, CT状態からS<sub>0</sub>状態への遷移に帰属される.

77K における微結晶状態の DEMF の蛍光スペクトルおよび蛍光スペクトルのピーク A,B を検出した場合の蛍光励起スペクトル A',B'を図 2 に, DMMF の蛍

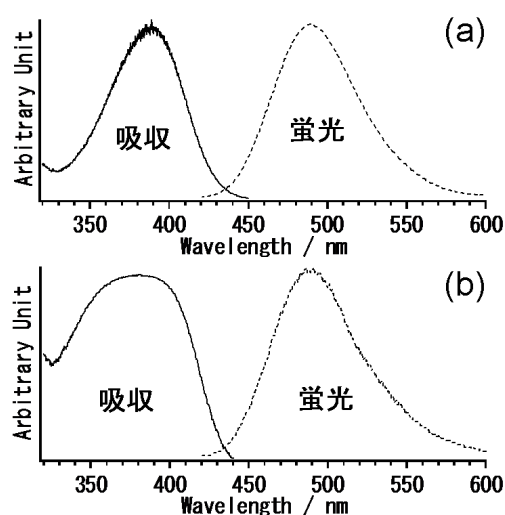


図 1. 室温におけるアセトニトリル溶液中の  
蛍光スペクトル(403nm 励起,破線),  
吸収スペクトル(実線).  
(a)DEMF ,(b)DMMF.

光スペクトルおよび蛍光スペクトルのピーク C,D,E を検出した場合の蛍光励起スペクトル C',D',E'を図3に示す。DEMF および DMMF 微結晶の蛍光スペクトルのパターンは、極性溶媒中の蛍光スペクトルのパターンと著しく異なる。DEMFの蛍光スペクトルには2つのピーク A,Bが442 nmと462 nmに観測されている。この波長領域のDMMFの蛍光スペクトルには、C,Dのピークが観測されており、DEMFの蛍光スペクトルとの類似性が見られる。ところが、DMMFにおいてのみ励起波長から著しくレッドシフトした570 nmに特徴的なシャープなピークEが観測されている。DEMFの2つのピークおよびDMMFの3つのピークを検出した蛍光励起スペクトルは、それぞれ異なることが示された。

上記の結果と蛍光スペクトルの励起波長依存性の測定結果から、DEMFとDMMFに対して構造変化(q)に沿ったモデルポテンシャルを考える(図4(a),(b))。DEMFとDMMFの $S_1$ 状態は、それぞれ三極小型と二極小型で表され、これらに対応する $S_0$ 状態は単一極小型と二極小型ポテンシャルで表わされる。図4中のA-Eは $S_1$ 状態において構造の異なる分子のポテンシャル極小からの遷移を示しており、それぞれ蛍光スペクトルの中のバンドA-Eに対応している。孤立状態においては、DEMFとDMMFの幾何構造が類似しているにもかかわらず、DMMFにおいてのみピークEが観測されている。その理由としてDEMFにおいては、DMMFのEに対応する構造への変化が起こりにくいことによると考えられる。すなわち、このような構造変化には大きなポテンシャル障壁が存在するため起こりにくいことが推定される。

X線結晶構造解析から得られた結晶構造を図5に示す。DEMF微結晶ではジメチルアミノ基よりかさ高いジェチルアミノ基が芳香環に近い位置に存在する。光励起されたDEMFと隣接するDEMFとの間に強い分子間相互作用が生じ、ジェチルアミノ基のねじれ振動やC-C結合で繋がれた2つの芳香環のねじれ振動が妨げられるためDMMFのEに対応するDEMFの構造変化は起こりにくいと推察される。これに対して、DMMFの場合には、光励起されたDMMFのジメチルアミノ基と隣接するDMMFの分子間相互作用が小さいために、構造変化が比較的容易に起こると考えられる。

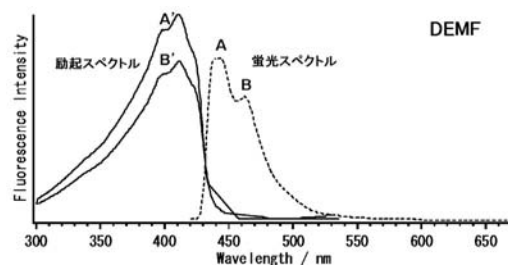


図2. 77KにおけるDEMF微結晶の蛍光スペクトル(403nm励起,破線), 蛍光励起スペクトル(実線).

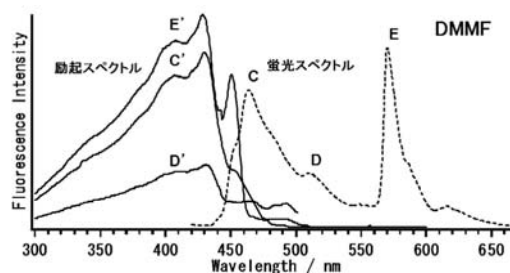


図3. 77KにおけるDMMF微結晶の蛍光スペクトル(403nm励起,破線), 蛍光励起スペクトル(実線).

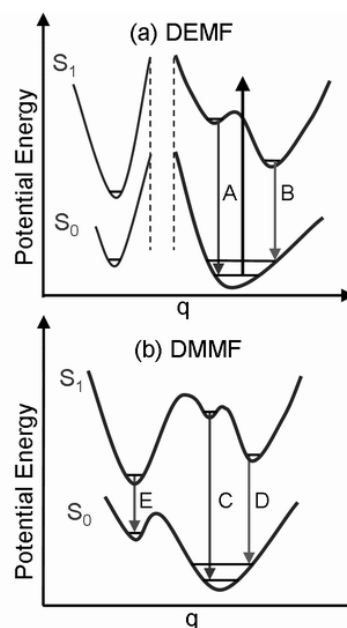


図4. 微結晶状態におけるポテンシャル曲線 (a) DEMF, (b) DMMF.

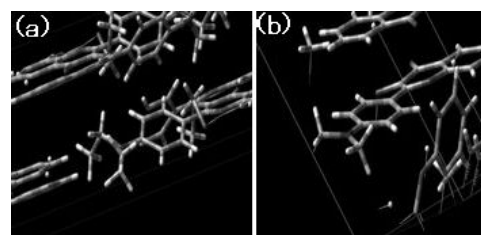


図5. 2つの分子の結晶構造 (a) DEMF, (b) DMMF.

1P038

## Poly(N-vinylcarbazole)固体フィルム系の10Kにおける ピコ秒からフェムト秒時間領域の電荷非局在化ダイナミクス

(阪大院・基礎工、極限研究センター、CREST) ○片山 哲郎, 石橋 千英, 宮坂 博

【序】 側鎖に大きな芳香族基を持つビニルポリマーには、芳香族カチオン状態を電荷担体とした光電導性を示すものが数多く存在する。現在では実用的な光電性材料としては、より優れた物性を持つ分子系も多く存在するが、これらの芳香族ビニルポリマー系に対しては巨視的な光電導挙動や分子レベルでの基礎物性に関する知見も多く蓄積されており、新たな機能性材料の設計指針を得るための参照物質と位置づけられている。

我々は、代表的な光電導性ビニルポリマーであるポリ(N-ビニルカルバゾール) (PVCz)系の電子移動初期過程に対する過渡吸収二色性の測定から、溶液や高分子固体フィルム中において、光誘起電子移動によって生成した初期電荷分離状態からの電荷シフト反応  $A^{\cdot-}D^{\cdot+} \rightarrow A^{\cdot}DD^{\cdot+}$  (Aは電子受容性ゲスト分子、Dはカルバゾール基) は、数100psから1ns程度で進行し、Marcusの電子移動反応理論で見積もられる値よりも、極性溶媒においては2-3桁程度、アモルファス固体フィルム中では7-8桁程度大きいこと、また固体系では、このホールシフト反応速度定数は室温から10Kまで温度依存性を示さないことを報告してきた[1,2]。光励起によって生成した電荷分離状態から、隣接した側鎖への電荷シフト反応過程はクーロン引力に逆らった反応である。単純に対間距離や誘電率から見積もると、上の反応は固体中では0.5-0.6 eV程度の吸熱反応となる。このような大きな吸熱性を有する反応が、1nsといった高速で進行することを明らかにするため、近年、我々は光電導性ポリマーの代表例であるPVCzのフェムト秒過渡吸収二色性および近赤外過渡吸収測定を行った[3]。その結果、PVCzのアモルファス固体中では140fs程度でカチオン状態の非局在化を示唆する結果が得られた。一般的に、カチオン状態は芳香族基に非局在化することによって、0.3-0.5eV程度安定化することが知られている。つまり、このような迅速な非局在化によって、アニオン-カチオン間の実効的な対間距離の増大がクーロン引力を軽減し、ホール移動過程に対する“見かけの吸熱性“を相殺していると考えられる。

本研究では、さらに初期電荷分離状態からの電荷シフト反応が温度依存性を示さない挙動を解明するために、10KにおけるPVCzアモルファス固体系のフェムト秒過渡吸収二色性測定、近赤外過渡吸収測定を行った。

【実験】パルス光源にはTi:Sapphireレーザー (Tsunami, Spectra Physics)、再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics, 1kHz, 960mW) を用いている。基本波を半分に分け、一方を非同軸OPA (TOPAS-White, Light-Conversion) に通し励起光に変換している。パルス幅の測定は厚さ100 $\mu$ mのサファイア板を媒体としたFrequency resolved optical gating (FROG)によりauto-correlationを測定した。もう一方の基本波は、過渡吸収二色性測定では観測光として、近赤外過渡吸収測定では1cmサファイア板に集光し、発生させた白色光を観測光に用いた。試料には電子受容性分子であるp-クロロニル (CA) をカルバゾール基に対して3mol%ドープしたPVCzアモルファス固体フィルムを用いた。

**【結果と考察】** 測定結果の一例を図1に示す。カルbazool基とCAの間で生成する弱いCT錯体のCT吸収帯を、励起波長590nm(FWHM=30fs)で選択励起した結果、室温、10K、いずれの温度においても光励起直後から電荷共鳴帯が生成する挙動が観測された。観測波長1550nmにおいて、電荷共鳴帯の生成、減衰挙動を室温と比較したデータを図2に示す。図2(a)に示すように、10Kにおける電荷共鳴帯は、室温に比べ緩やかに減衰する挙動を示した。この挙動は電荷再結合速度定数が温度の低下とともに減衰したためである。一方、図2(b)に示すように、電荷共鳴帯は、10Kにおいても室温とほぼ同じ140fs程度で生成する挙動を示した。つまり、 $A^-D^+DD \rightarrow A^-(DD)^+D$ という電荷の非局在化過程は、室温から10Kまでの範囲では温度に依存せず、進行していることを示している。この温度に依存しない電荷の非局在化がクーロン引力を軽減し、迅速なホール移動反応を可能としていると解釈すると、我々が以前報告した室温から10Kの温度範囲では、初期電荷分離状態からの電荷シフト反応  $A^-D^+D \rightarrow A^-DD^+$ が温度依存性を示さないという実験結果[2]と符合する。

発表では、近赤外過渡吸収スペクトルの形状変化、およびフェムト秒過渡吸収二色性の温度効果と共に、低温におけるPVCzアモルファス固体フィルム系の電荷の非局在化挙動を議論する。

[1] H. Miyasaka, T. Moriyama, S.R. Khan, A. Itaya in *Femtochemistry*, Eds. F. C. De Schryver et al. (Wiley-VCH, Weinheim, 2001) p. 335.

[2] 片山哲郎、石橋千英、宮坂博、2008年光化学討論会

[3] T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacomat, P. Plaza, M. M. Martin, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 4560-4563.

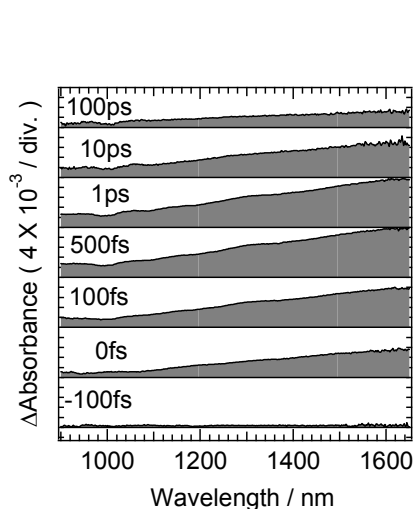


図1 10KにおけるPVCz-CAアモルファス固体フィルムの近赤外フェムト秒過渡吸収スペクトル。(励起波長590nm.)

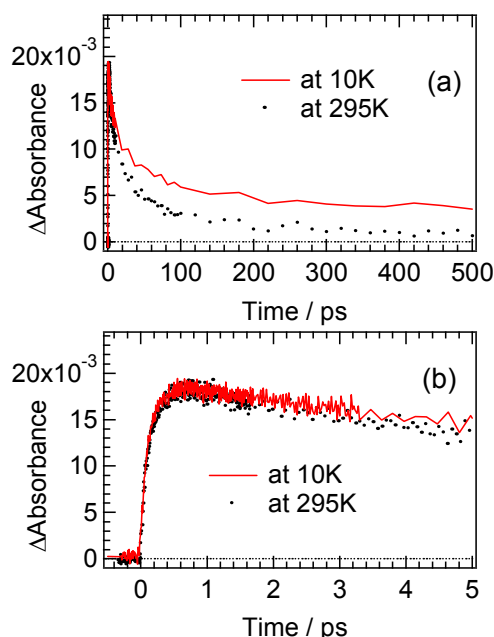


図2 室温、10KにおけるPVCz-CAアモルファス固体フィルムの近赤外フェムト秒過渡吸収測定による過渡吸光度の時間変化。(励起波長590nm.観測波長1550nm)

ナイロン 11 の電場誘起赤外吸収スペクトル  
 (早大・先進理工) ○磯田 隼人, 古川 行夫

【序】ナイロンは、アルキル主鎖とアミド結合からなる高分子で、強誘電体としても知られており、メモリや圧電素子などへの応用が検討されている。ナイロン 11 (図 1) は、熔融後の急冷延伸処理を施すと結晶系が三斜晶系から擬六方晶系へ相転移を生じ、強誘電性が発現することが知られている。分子構造や配向の変化など、分子レベルの視点から、高分子誘電体の強誘電性発現機構を明らかにすることは重要である。そこで、本研究では、成膜条件の異なる 2 種類のナイロン 11 試料 (急冷延伸フィルム, スピンコートフィルム) の赤外吸収スペクトルに対する外部電場効果を研究した。

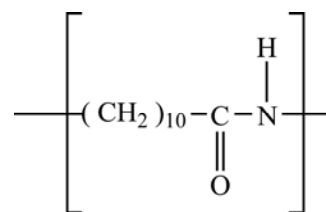


図 1 ナイロン 11

【実験】ペレット状のナイロン 11 (mp, 198 °C) を Al シートで挟んで、ユニバーサルフィルムメーカー (エスティ・ジャパン) を使用して、250 °C に加熱して 10 トンの圧力をかけてフィルムとしたのち、氷水中で急冷し、Al シートを剥がして、一軸延伸機で 3 倍に延伸した。膜厚は 6.0~7.0 μm であった。延伸フィルムに対し偏光赤外吸収測定を行い、二色比の値から、高分子鎖が延伸方向に配向していることを確認した。このフィルムの両面に Au 電極 9.0 nm を真空蒸着した。また、BaF<sub>2</sub> 板上に Ni を 4.5 nm 真空蒸着した上に、ナイロン 11 の m-クレゾール溶液 (濃度 8.0 wt%) をスピンコート後、ホットプレート上で溶媒を加熱除去し、膜厚 500 nm の薄膜を作製した。その上に電極として Ni 4.5 nm を真空蒸着した。これらの素子に対して電場を印加し、急冷延伸フィルムに対しては延伸方向に垂直の偏光で、スピンコートフィルムに対しては偏向を用いずに赤外吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】急冷延伸フィルムに関して、電場を印加した場合と印加していない場合の赤外スペクトルの差を計算して図 2 に示した。ナイロン 11 フィルムの赤外スペクトルは、既に、

2923 cm<sup>-1</sup> バンド (CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮), 2852 cm<sup>-1</sup> バンド (CH<sub>2</sub> 対称伸縮), 721 cm<sup>-1</sup> バンド (CH<sub>2</sub> 横ゆれ) の波数はアルキル主鎖のコンフォメーションに鋭敏であり、これらのデータは、トランスジグザグ構造をとっていることを示している。外部電場印加に対して、アミド結合のバンド,

3308 cm<sup>-1</sup> (NH 伸縮), 1642 cm<sup>-1</sup>

(アミド I, C=O 伸縮), 1545

cm<sup>-1</sup> (アミド II) の強度変化は大きく、アルキル鎖のバンドの強度変化は小さかった。これらの実験結果は、電場印加により、アルキル主鎖の分子構造や配向の変化は小さく、アミド結合の部分は変化が大きいことを示しており、電場印加にともない、アミド結合の部分のみが配向変化している可

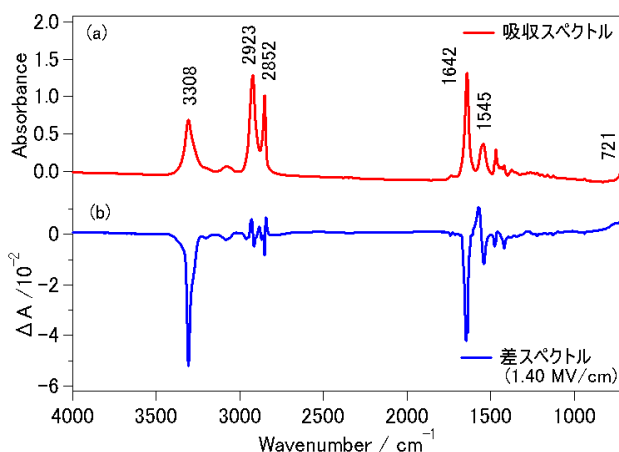


図 2 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの (a) 赤外吸収スペクトルと (b) 電場誘起赤外吸収スペクトル

能性が高い。電圧が印加されて、電気双極子モーメントをもつ C=O 基や N-H 基が基板にほぼ垂直な方向に再配向すると考えると、電圧印加に伴う強度減少を説明できる。

電場印加前のフィルムのアミド I バンドを分割した結果を図 3a に示した。分割された 1646 と 1638  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、それぞれ非晶質と結晶のアミド I バンドに帰属されている。+1.4  $\text{MV/cm}$  の電場をかけた場合と印加前のスペクトルの差スペクトルを図 3b に実線で示した。負のピークが 2 つ観測されており、非晶質と結晶のアミド I に対応している。電場を除いた時の差スペクトル（点線）では、結晶のアミド I バンドの波数がシフトした。

急冷延伸フィルムに関して、0.2  $\text{MV/cm}$  のステップで段階的に、0  $\text{MV/cm}$  から始めて、 $\pm 1.4$   $\text{MV/cm}$  の範囲の電場を印加した場合のアミド I バンドの強度変化を図 4 に示した。電場が 0 から +1.4  $\text{MV/cm}$  に変化するにつれて、非晶質のアミド I の強度変化（絶対値）は増加し、さらに、電場が小さくなると減少するが、電場がゼロにおいても、強度は元に戻らない。これは、強誘電体に特有な残留分極に対応する赤外バンドの強度と考えられる。さらに電場が 0 から -1.4  $\text{MV/cm}$  に変化すると、図に点線で示したように、-0.6  $\text{MV/cm}$  付近で極値を示す。この電場は、強誘電体において分極がゼロとなる電場である抗電場に対応する。さらに、電場が -1.4  $\text{MV/cm}$  から、0, +1.4  $\text{MV/cm}$  と変化すると、強度変化は、電圧ゼロに対して対称な変化を示す。すなわち、バタフライ型のヒステリシスが観測され、分極・電場曲線のヒステリシス曲線に対応する。結晶のアミド I についても、同様なバタフライ様のヒステリシスが観測されたが、全体的に下方にシフトしてゆく。電場印加により再配向したアミド結合のうち、電場を反転させて抗電場になっても、完全には元に戻らないことを示しており、この電場に応答しない強度に対応する分極が存在していると考えられる。以上の結果から、強誘電性の発現には非晶質が重要な役割を果たしていると予測される。一方、スピコートフィルムの結晶相についても、図 5 に示したように、結晶のアミド I バンドでバタフライ型のヒステリシスと電場に応答しない強度が観測された。

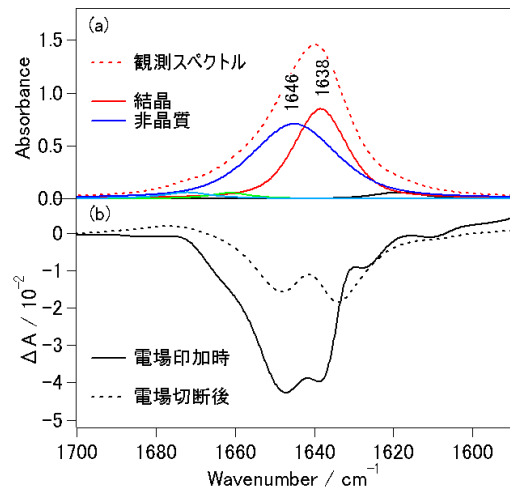


図 3 急冷延伸フィルム

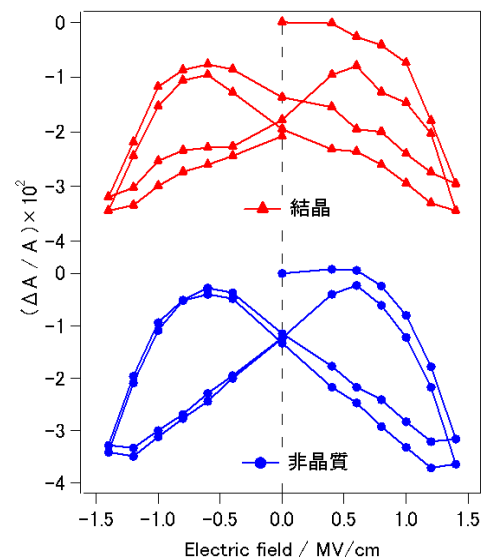


図 4 急冷延伸フィルムのアミド I バンドの強度変化

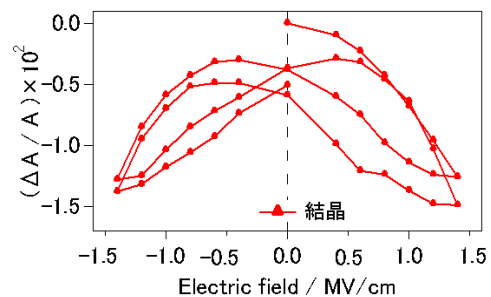


図 5 スピコートフィルムのアミド I の吸光度変化

## LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>のピコ秒時間分解発光分光：

### ホスト伝導帯からドープント準位へのエネルギー移動機構

(学習院大理) ○下條英明, 高屋智久, 岩田耕一, 森裕貴, 森大輔, 稲熊宜之

#### 【序論】

近年、照明やディスプレイなどに利用される蛍光体の研究が盛んに行われている。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>は緑白色の発光を示す新たな無機材料である[1,2]。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>に紫外光あるいは青色光を照射すると緑白色の発光を示す。光照射時にはまずホストである LaInO<sub>3</sub> のバンド間遷移が起こり、次にエネルギー移動によってドープントである Pr<sup>3+</sup>の励起状態へと緩和し、この準位から発光する。これまで Pr<sup>3+</sup>の発光準位は<sup>3</sup>P<sub>0</sub>と<sup>1</sup>D<sub>2</sub>であると考えられていた(図1)。490、655、および740 nmのバンドは<sup>3</sup>P<sub>0</sub>からの発光、615 nmのバンドは<sup>1</sup>D<sub>2</sub>からの発光と帰属されていた[3]。

本研究では、ストリークカメラを用いたピコ秒時間分解発光分光法によって LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の発光特性を調べた。LaInO<sub>3</sub>の伝導帯に電子が励起された状態からドープントである Pr<sup>3+</sup>の励起状態にエネルギー緩和し、この励起状態から発光する過程を観測し、その機構を議論する。

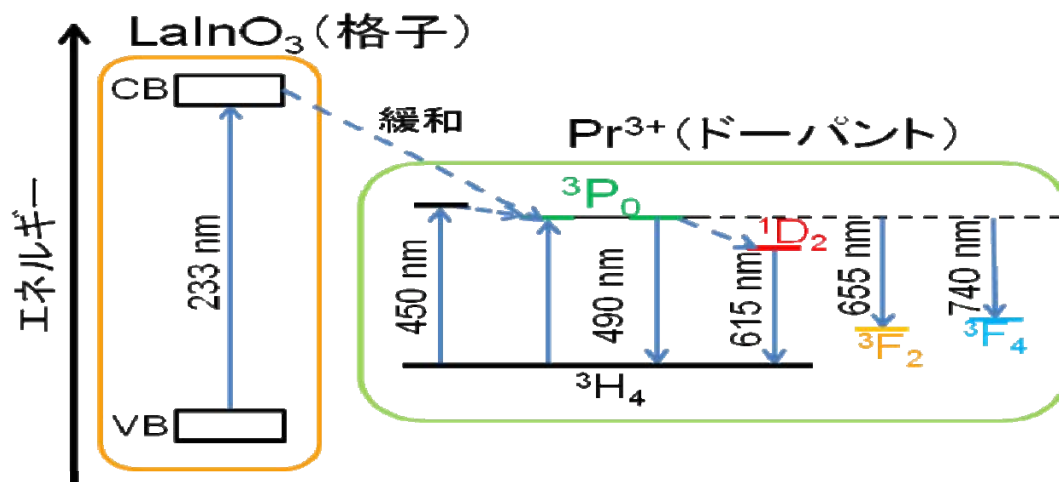


図1 LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>のエネルギーダイアグラム

#### 【実験】

測定試料である LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0.5%) は既報の方法で合成した[1]。LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の定常発光スペクトルと発光励起スペクトルの測定には蛍光分光光度計 (JASCO FP-6500) を用いた。

ピコ秒時間分解発光分光計の光源としては、チタンサファイア再生増幅器で励起した光パラメトリック増幅器からの出力の高調波(250 nm、35 fs)、あるいはダイオードレーザー(464 nm、81 ps)を用いた。励起光パルスを試料に照射し、発光をレンズで集めて分光器で分析し、ストリークカメラ (浜松ホトニクス) で検出した。

## 【結果と考察】

### 発光励起スペクトル・定常発光スペクトル

LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の発光励起スペクトルを検出波長 489 および 615 nm で測定したところ、233、450、および 490 nm が極大波長であった。そこで、励起波長 233、450、および 490 nm で LaInO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の定常発光スペクトルを測定し、それぞれを比較した。図 2 に結果を示す。490 nm の発光バンドの相対強度は、615、655、および 740 nm の発光バンドの相対強度に比べて大きく変化する。615、655、および 740 nm の発光バンドの相対強度もそれぞれ変化する。615 nm のバンドのみは <sup>1</sup>D<sub>2</sub> からの発光に帰属されているので、この発光バンドの相対強度が異なるのは矛盾しない。490、655、および 740 nm の発光バンドは全て <sup>3</sup>P<sub>0</sub> からの発光と帰属されているが、これらのバンドの相対強度は大きく変化する。これまでの帰属には再検討の必要があるだろう。

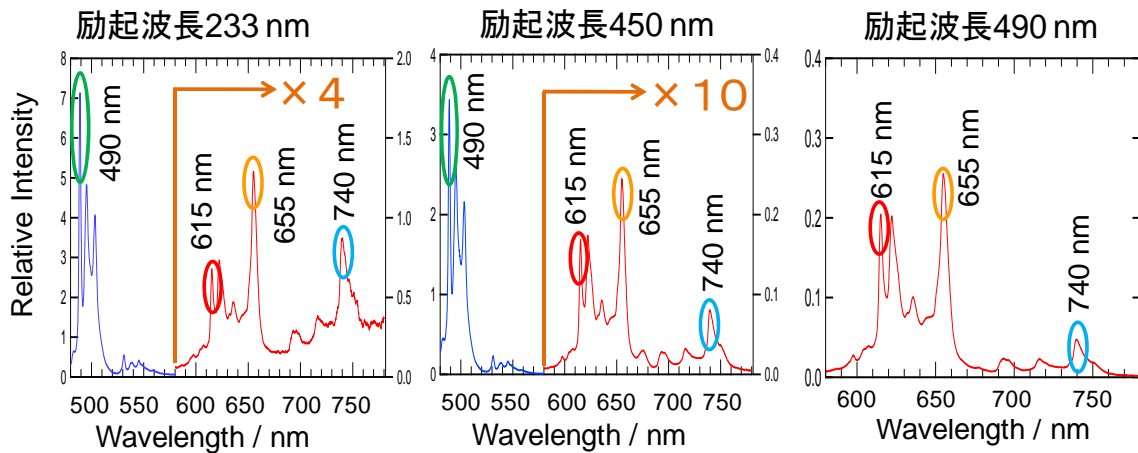


図 2 励起波長 233, 450, および 490 nm で測定した定常発光スペクトル

### ピコ秒時間分解発光スペクトル

励起波長 250 nm でピコ秒時間分解発光スペクトルを測定したところ、励起光を照射後に数 ns の時定数で立ち上がる発光成分を観測した。この立ち上がりは、ホストである LaInO<sub>3</sub> の伝導帯からドープドである Pr<sup>3+</sup>の励起状態へのエネルギー移動に対応していると考えている。励起波長 464 nm で測定をすると、数 ns で立ち上がる発光成分は見られなかった。これは、464 nm の励起時にはホストである LaInO<sub>3</sub> の伝導帯には励起されず、ドープドの Pr<sup>3+</sup>が直接励起されるからだと考える。今回測定した Pr<sup>3+</sup>の発光寿命は 11.6 μs であり、文献で報告された 10.58 μs[2]とほぼ同じだった。

### 引用文献

- [1] Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Imade, M. Yoshida, and T. Katsumata, Abstract of the 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter* (2008), P488.
- [2] X. Liu, and J. Lin, *Solid State Sci.* **11**, 2030 (2009).
- [3] G.H. Dieke, and H.M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2**, 675 (1963).



## 低振動数顕微ラマン分光装置の開発と単結晶の空間分解測定への応用

(東大院理<sup>1</sup>, NCTU 分子科学研究所<sup>2</sup>) ○富永正治<sup>1</sup>, 岡島元<sup>1</sup>, 濱口宏夫<sup>1, 2</sup>

【序】これまで我々はマルチチャンネル型分光器とヨウ素フィルターを組み合わせた「低振動数マルチチャンネルラマン分光装置」を開発<sup>[1]</sup>してきた。この装置によって、低振動数領域 ( $>10 \text{ cm}^{-1}$ ) のラマンスペクトルの高速測定を実現し、分子間の振動や回転・並進緩和のダイナミクスについて新たな知見を得てきた。これは従来の低振動数測定で用いられてきたシングルチャンネル検出の掃引型装置によっては実現し得ない測定である。本研究では、低振動数ラマンスペクトルの高速空間分解測定を行うために、上記の装置の原理を踏襲しつつ、さらに顕微鏡を組み合わせた「マルチチャンネル低振動数顕微ラマン分光装置」を開発した。

(図1)

【装置】この装置では光源として単一縦モード発振の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (Verdi-5; Coherent) を用いた。このレーザーを用いると、エタロンの間隔をピエゾ駆動モーターで調節することにより、発振波数を  $19789.0 \text{ cm}^{-1}$  にあるヨウ素の吸収線と一致させる事が出来る。レーザー光は、 $\lambda/2$  板によって偏光が任意の方向に向けられ、偏光板を経て直線偏光となる。このようにして任意の方向に傾けられた直線偏光は、対物レンズ ( $\times 60$ , NA0.7) によって倒立顕微鏡上のサンプルに集光されている。また、試料から発せられるラマン散乱光のうち後方散乱光は、同じ対物レンズで集められ、入射光の偏光と平行な成分のみ偏光板を透過し、75°C に加熱した 20 cm のヨウ素フィルターへ導かれている。このヨウ素フィルターを通過したラマン

散乱光はポリクロメータで分散された後、液体窒素冷却 CCD にて検出されている。

まず、本装置を用いて低振動数領域のラマンシグナルがどの程度観測されるかを知るために、L シスチンの結晶を測定した。L シスチンの測定によって  $9.8 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドがレイリー散乱光のバンドに埋没する事無く、ストークス側、アンチストークス側ともに測定される事が

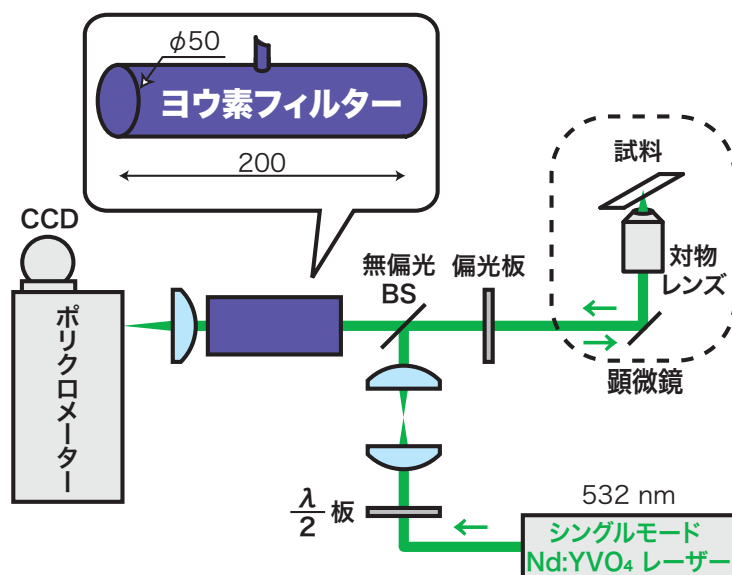


図1 本研究で開発した低振動数顕微ラマン分光装置

確認された。(図2)

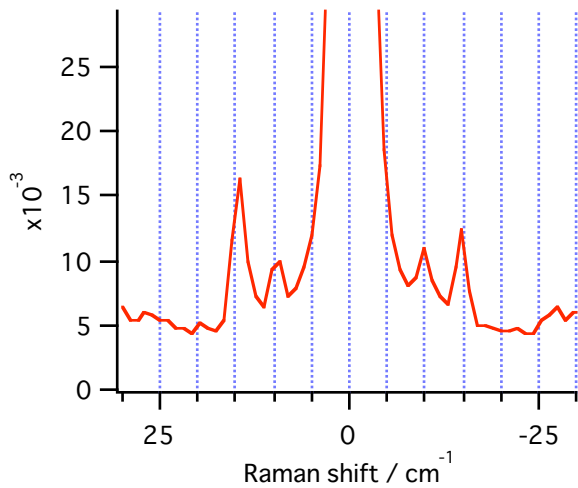


図2 Lシスチンの低振動ラマンスペクトル

強度比の違いは、各アントラセン結晶の配向の違いを反映している。このように、本研究で開発した装置を用いると、顕微鏡下の単一微結晶について、その配向や結晶構造についての詳細な情報を低振動ラマン分光によって取得する事ができる。

【実験】次に、アントラセンの単結晶を精製し、そのラマンスペクトルを測定した。単結晶は55°Cに加熱したベンゼンにアントラセンを溶解させ、室温まで冷却させる事によって得られた。このようにして得られた様々な微結晶のラマンスペクトルを測定すると、結晶の格子振動(Libration)に帰属される低振動数領域のラマンシグナルが、それぞれ異なる強度比で観測された。ここで観測される強

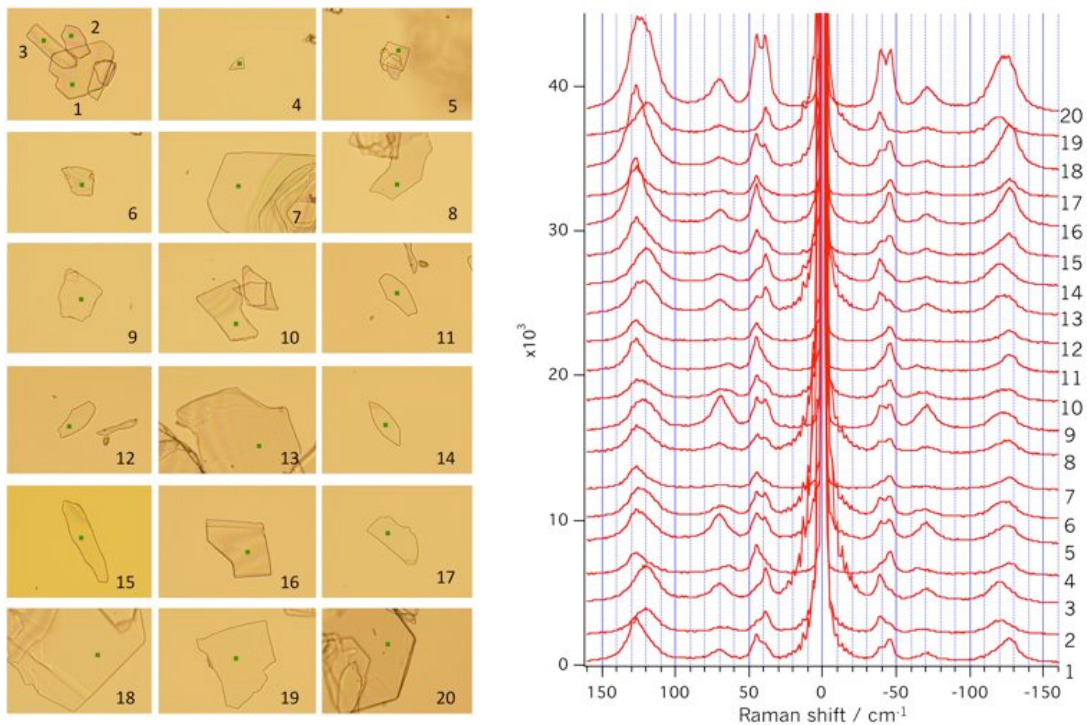


図3 種々のアントラセン単結晶のラマンスペクトル

[1] H. Okajima and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **63**, 958 (2009).

固体 Ar 中における  $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$  錯体の振動スペクトル  
 (岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) 清水 津志<sup>1</sup>, 八代 仁<sup>2</sup>, 鈴木 映一<sup>2</sup>

【緒言】イソシアナートはウレタン等の工業的に重要な化合物の原料であり、その反応性にも興味を持たれる。イソシアナートは求核攻撃を受けやすいことで知られるが、種々の分子との反応初期の分子錯体及び反応中間体を直接捕捉した例は少ない。これまでに本研究室で低温マトリックス法を用いて固体 Ar 中に  $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$  錯体が捕捉されたが、その構造はイソシアナートへの求核付加につながるものではなく、イソシアナートがプロトン受容体として働くものであった。得られた錯体はイソシアナートのプロトン受容部位が異なり、 $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$  錯体では  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の N 原子、 $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$  錯体では  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の O 原子がプロトン供与体の H 原子と相互作用するものであった。また、酸分子の関与するイソシアナートへの求核付加機構についていくつかの研究があるが、イソシアナートと酸分子の直接の相互作用を考慮したものはほとんどない。 $\text{CH}_3\text{NCO}$  のプロトン受容性を考えると、酸分子との錯体の存在とその構造に興味を持たれる。そこで、本研究では最も単純なプロトン酸である HCl との錯体の捕捉及び振動スペクトルからの錯体構造の推定を行った。

【実験及び計算】 $\text{CH}_3\text{NCO}$  は  $\text{CH}_3\text{COCl}$  と  $\text{NaN}_3$  から合成し、HCl は  $\text{PCl}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  から合成した。それぞれ使用前に真空ライン中で trap-to-trap 法により精製した。錯体を捕捉するため、 $\text{CH}_3\text{NCO}$  と HCl を 20 K に冷却した CsI 基板に単独又は同時に吹き付け、その後 10 K に基板温度を下げ、FTIR 測定を行った。また、Gaussian 03 を用いて各モノマー及び 1:1 錯体についての構造最適化と調和振動数計算を行った。得られた最適化構造の波動関数に対し、Atoms in molecules (AIM)解析を用いて結合の有無を確認した。同時に吹き付けた時のみ得られる新たな吸収と計算から得られた錯体の振動数シフトの対応から、生成した錯体の構造を推定した。更に  $\text{CD}_3\text{NCO}$  及び  $\text{DCl}$  を用いて同様の実験を行い、帰属の明確化を図った。 $\text{CH}_3\text{NCO}$  のプロトン親和力を計算し、 $\text{CH}_3\text{NCO}$  へのプロトン付加について考察した。全ての計算は岩手大学情報処理センターの Altix 3700 上で行い、計算レベルに B3LYP/6-311++G(2d,2p)を用いた。

【結果と考察】 $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$  錯体の構造最適化の結果、2 種類の局所安定構造が得られた。得られた構造を Fig.1 に示す。AIM 解析の結果、一方は  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の N 原子と HCl の H 原子間に結合が見られるもので、これを NH 型とした。もう一方は  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の O 原子と HCl の H 原子間に結合が見られるもので、これを OH 型とした。過去に計算から得られた  $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$  及び  $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$  錯体に対しても NH 型、OH 型錯体の 2 種類が求められている。全ての場合で NH 型、OH 型錯体の構造は、プロトン供与体の H 原子が  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の N 又は O 原子と結合することから、類似のタイプと考えられた。ゼロ点振動エネルギー(ZPE)を補正した各錯体の安定化エネルギーは NH 型、OH 型それぞれ -7.7, -9.4 kJ/mol であった。NH 型よりも OH 型の方がわずかに安定で、どちらも  $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$  錯体の各型よりもそれぞれ安定であった。

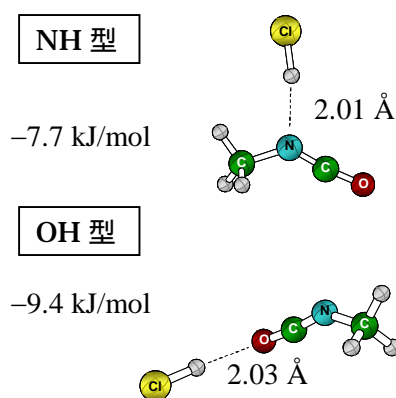


Fig.1 B3LYP/6-311++G(2d,2p)による  $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$  錯体の最適化構造と ZPE 補正した安定化エネルギー

CH<sub>3</sub>NCO/Ar と HCl/Ar の同時吹き付け実験の結果、いくつかの領域に単独吹き付けでは得られなかった新たな吸収が得られた。Fig.2 に実験から得られたスペクトルの HCl 伸縮振動領域 (2900–2600 cm<sup>-1</sup>)を示す。新しく得られた吸収のうち、HCl 伸縮振動領域に見られる吸収は、吹きつく CH<sub>3</sub>NCO を多くした場合に明確に吸収が強くなり、CH<sub>3</sub>NCO 振動領域に見られる吸収は HCl を多くした場合に強くなった。

また、HCl 伸縮及び NCO 非対称伸縮振動領域では、新たな吸収が2つ見られた。同様の実験を CD<sub>3</sub>NCO/HCl 系及び CH<sub>3</sub>NCO/DCI 系についても行ったところ、いくつかの領域に新たな吸収が得られた。同時吹き付け時のみに得られた新たな吸収を CH<sub>3</sub>NCO–HCl 錯体に由来する吸収と考え、その振動数シフト(Δ*v*<sub>exp</sub>)を計算から求めた NH 型、OH 型錯体生成に伴う振動数シフト(Δ*v*<sub>cal</sub>)と比較した。結果を Table1 に示す。全ての系において、新たに得られた吸収の振動数シフトは NH 型、OH 型どちらかの錯体の振動数シフトと定性的に対応し、両錯体の生成が示唆された。

CH<sub>3</sub>NCO のプロトン付加に関する知見を得るため、CH<sub>3</sub>NCO のプロトン親和力を計算から求めた。Fig.3 に CH<sub>3</sub>NCO の N 及び O 原子へ付加した場合のプロトン親和力を示す。N 原子では 180 kcal/mol、O 原子では 171 kcal/mol であった。過去に Z. Karpas<sup>1)</sup>等によってイオンサイクロトロン共鳴質量分析から得られた CH<sub>3</sub>NCO のプロトン親和力は 184.5 ± 0.5 kcal/mol と計算結果とほぼ対応する。N 原子へのプロトン付加が有利だったが、その差が大きくはないことから、NH 型、OH 型の両錯体の生成が示唆される。

一般に CH<sub>3</sub>NCO は求核付加反応を受けやすいとされるが、これまでの結果から、固体 Ar 中においてプロトン受容体として働くことが示唆された。また、CH<sub>3</sub>NCO へのプロトン付加は N 及び O 原子のどちらに対しても起こりえると考えられた。しかし、CH<sub>3</sub>NCO/H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>NCO/NH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NCO/HCl 系で生成する錯体の型が異なる理由については、今後更なる研究が必要である。

1) Z. Karpas *et al.*, J. Phys. Chem., **89**, 5274-5278 (1985)

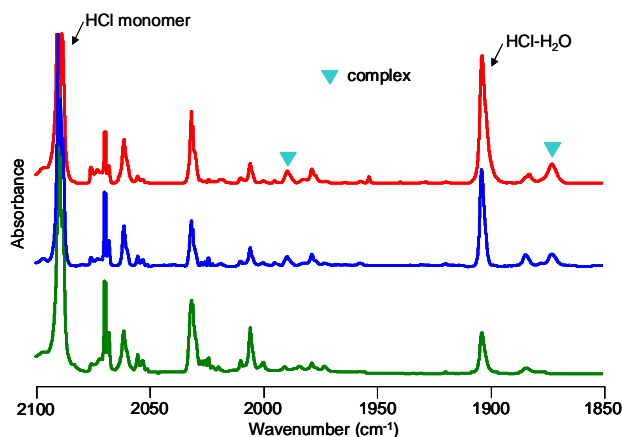


Fig.2 CH<sub>3</sub>NCO/Ar と HCl/Ar の吹き付け実験から得られたスペクトル; HCl 伸縮振動領域 (2900-2600 cm<sup>-1</sup>)  
(上) CH<sub>3</sub>NCO:HCl:Ar = 3:1:2000 (中) CH<sub>3</sub>NCO:HCl:Ar = 2:1:2000 (下) HCl:Ar = 1:500

Table1 CH<sub>3</sub>NCO–HCl, CD<sub>3</sub>NCO–HCl, CH<sub>3</sub>NCO–DCI 錯体の振動数シフト

| experimental (cm <sup>-1</sup> ) |                             | Δ <i>v</i> <sub>exp</sub> | calculated (cm <sup>-1</sup> ) |        | Assignment              |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------|
| <i>v</i> <sub>monomer</sub>      | <i>v</i> <sub>complex</sub> |                           | NH型                            | OH型    |                         |
| CH <sub>3</sub> NCO–HCl          |                             |                           |                                |        |                         |
| 2887.7                           | 2766.9                      | -120.8                    |                                | -114.3 | HCl str                 |
|                                  | 2627.1                      | -260.7                    | -250.1                         |        |                         |
| 2292.7                           | 2305.5                      | 12.8                      |                                | 15.3   | NCO asym str            |
|                                  | 2281.2                      | -11.5                     | -28.6                          |        |                         |
| 1422.0                           | 1412.7                      | -9.3                      | -15.6                          | 2.0    | CH <sub>3</sub> sym def |
| 1135.2                           | 1136.8                      | 1.5                       | 2.5                            | 0.5    | CH <sub>3</sub> rock    |
| 856.7                            | 845.2                       | -11.5                     | 3.3                            | -10.7  | CN str                  |
| 577.1                            | 583.0                       | 5.9                       | 4.4                            | -2.1   | NCO bend                |
| CD <sub>3</sub> NCO–HCl          |                             |                           |                                |        |                         |
| 2887.7                           | 2766.6                      | -121.1                    |                                | -114.9 | HCl str                 |
|                                  | 2625.1                      | -262.6                    | -241.3                         |        |                         |
| 2299.0                           | 2312.1                      | 12.6                      |                                | 4.5    | NCO asym str            |
|                                  | 2278.4                      | -21.1                     | -34.5                          |        |                         |
| 806.6                            | 814.4                       | 7.8                       | 6.1                            |        | CN str                  |
|                                  | 797.4                       | -9.2                      |                                | -9.8   |                         |
| 577.2                            | 583.3                       | 6.4                       | 4.3                            | -2.1   | NCO bend                |
| CH <sub>3</sub> NCO–DCI          |                             |                           |                                |        |                         |
| 2089.2                           | 2001.4                      | -87.7                     |                                | -84.6  | DCI str                 |
|                                  | 1904.5                      | -184.7                    | -176.2                         |        |                         |

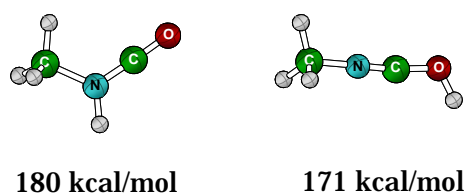


Fig.3 CH<sub>3</sub>NCO のプロトン親和力

## 配位高分子型金属錯体における「分子」の吸脱着制御の試み

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○村松 直樹<sup>1</sup>, 景山 義之<sup>2</sup>, 丸田 悟朗<sup>2</sup>, 武田 定<sup>2</sup>

【序】当研究室では、分子を吸蔵する分子吸蔵錯体について研究を行ってきた。今までに報告されている分子吸蔵錯体は、温度・圧力によって分子の吸脱着を制御している。また、分子の吸蔵状態に関する研究は少なく、明らかになっていない部分が多く残されている。当研究室では、新たな分子吸蔵制御を検討していく上で、吸蔵状態を調べることが重要であると考えている。実際に新しい分子吸蔵制御の可能性として、光異性化による構造変化に注目して研究を行っている。

可逆な光異性化を示す *cis*-dbe (*cis*-1,2,-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethane) を配位子としてもつ  $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})](\text{benzene})^{(1)}$  は一次元鎖状の配位高分子を形成しており、結晶状態で可逆的に光異性化が進行する。また、配位空間内にベンゼン分子を包接している。本研究では、この錯体に対して、構築した装置を用いて  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  の吸蔵実験を行った。さらに、包接溶媒であるベンゼンは、353 K に加熱することで簡単に脱離させることができ、結晶構造が変化するという事実を XRD によって確認した。また、得られた  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  を室温で飽和蒸気圧化のベンゼンにさらすことで、ベンゼンが可逆的に吸蔵されることが明らかとなった。ベンゼン分子の吸蔵状態を調べるために固体重水素核 NMR 測定を行った。さらに、ベンゼン以外にもピリジン、フルオロベンゼン、シクロヘキサン、トルエンの吸蔵を試みた。

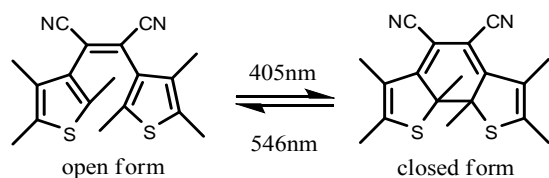


図1 *cis*-dbe の可逆な光異性化

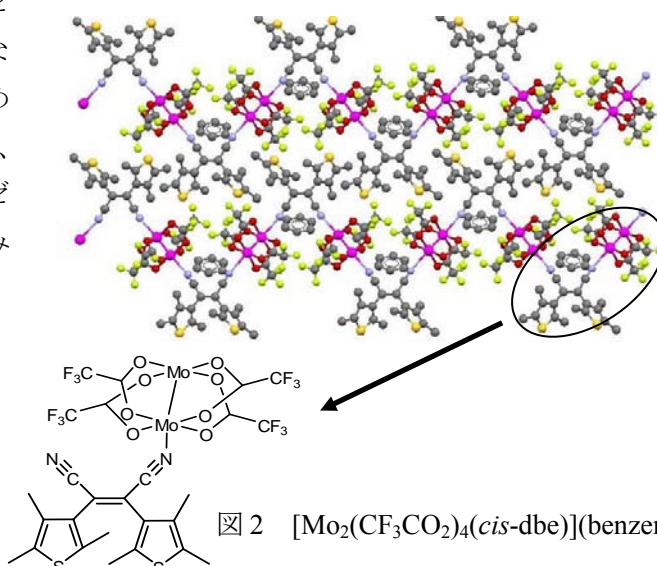


図2  $[\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})](\text{benzene})$

上記錯体とは別に、 $\text{H}_2\text{bpdc}$  を配位子とする Co, Ni 錯体に関する研究も進めている。これらの錯体には、水が配位しており、加熱によってこの水は脱離させることができる。この時にできる金属イオンの空の配位サイトに気体分子、特に  $\text{H}_2$  を吸蔵させることができるのではないかと考えている。

【実験】固体重水素核 NMR 測定については、粉末の  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  にベンゼン- $\text{d}_6$  を吸蔵させて測定を行った。測定は、150~291 K まで温度変化させた。また、405 nm の光を照射し、光異性化させた  $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4(\textit{cis}\text{-dbe})$  に対しても同様の測定を行った。分子の吸蔵を確認するために、XRD および TG-DTA 測定を行った。

【結果】 $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  は吸蔵されなかった。 $\text{H}_2$  に関しては 9 気圧まで、圧力を上げて実験を行った。吸蔵されなかった原因としては、上記のように比較的小さな分子では、ホスト・ゲスト間

の相互作用が小さく、ファンデルワールス力によって吸蔵できないことが挙げられる。

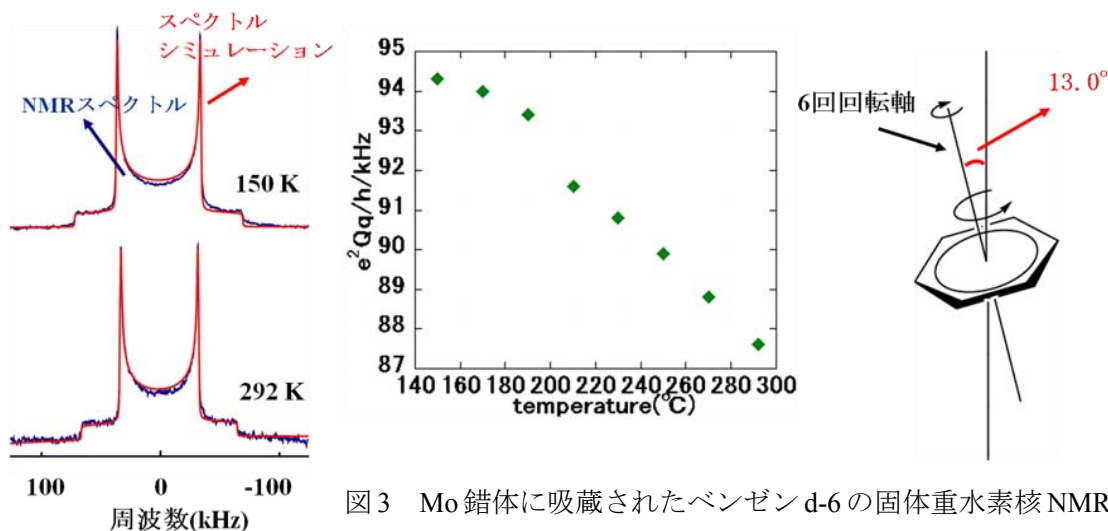


図3 Mo 錯体に吸蔵されたベンゼン d-6 の固体重水素核 NMR 測定

NMR の測定結果から、吸蔵されているベンゼンは、150 K で 6 回回転軸周りに非常に速く回転していることがわかった。さらに、温度を室温から 150 K まで下げていくと、292 K で 13.0° あった 6 回回転軸の傾きは、徐々に小さくなっていくことがわかった。光異性化の前後での NMR スペクトルを比較すると、ほぼ一致した。この結果は、光異性化によってベンゼンの吸蔵状態はあまり変化していないことを示している。

ベンゼン以外の分子では、フルオロベンゼン及びトルエンの吸蔵が確認された。この結果から、Mo 錯体への分子の吸蔵に関しては、ベンゼン環が有利に働くということが予想される。また、これら 2 つの分子はベンゼンと異なり、常温・常圧ですぐに脱離する。これは、ベンゼン環に置換基がつくことにより、ベンゼンに比べて対称性が悪くなり、吸蔵されている状態が不安定になるためであると考えられる。

[Mo<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(cis-dbe)](benzene)は、ベンゼンを吸蔵した状態で光異性化することがすでに報告されている。フルオロベンゼン及びトルエンに関しては、それぞれの液体に Mo<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(cis-dbe)を浸した状態で、405 nm の光を照射し、分子を吸蔵した状態で光異性化が進行するかどうか実験を行った。光照射によって色の変化が確認された。さらに詳しい解析を行うために、光照射後に、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。詳細については、当日報告する。

また、Co、Ni 錯体に関する研究結果についても報告する予定である。

(1) J.Han, *Inorganica.Chemica.Acta*.**2006**,359,99.

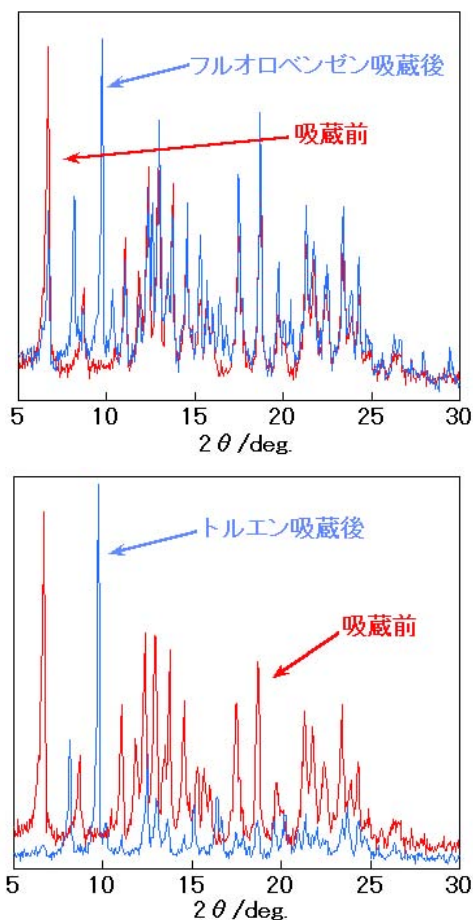


図4 Mo 錯体へのフルオロベンゼン及びトルエンの吸蔵による XRD の変化

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質国際研<sup>2</sup>、ミュンスター大<sup>3</sup>) ○三吉 康仁<sup>1</sup>、吉川 浩史<sup>1</sup>、阿波賀 邦夫<sup>2</sup>、Hellmut Eckert<sup>3</sup>

**【序】** フタロシアニン (Pc) は広い $\pi$ 共役系を有する環状化合物であり、その構造や光学的・電気的特性、物理的・化学的に安定であることが関心を集め、これまで広く研究されてきた。これまでに多数の金属フタロシアニンが合成されているが、中でもリチウムフタロシアニン (LiPc) は  $S=1/2$  のスピンをもつ中性ラジカルであることから特に磁気・電気特性について研究されてきた。他の Pc と同様に LiPc 結晶は多形現象を示し、これまでに  $\alpha$ 、 $\beta$  型が報告されているが、それぞれの結晶形の合成法はまだ完全に確立されているとは言えず多形の混合物が得られることも多い。

今回、我々は定電流電解法により純粋な  $\alpha$  型結晶が得られることを見出した。また、それぞれの結晶形の LiPc 粉末について  $^7\text{Li}$  NMR 測定を行い、それぞれが異なる化学シフトを与えることを示した。電解条件を変えることで新規結晶形の育成にも成功したので、この構造と EPR についても報告する。

**【実験】** 電解法による結晶育成には陽極と陰極をガラスフィルターで遮った H 字ガラスセルを使用した。電極に白金棒、支持電解質に過塩素酸テトラブチルアンモニウム、溶媒にアセトニトリルを使用した。0.5  $\mu\text{A}$  の定電流を数週間流して  $\text{Li}_2\text{Pc}$  を電解酸化することで  $\alpha$  型 LiPc の結晶を育成した。既報の方法に従って  $\alpha$  型結晶を数 Pa の真空中において約 400°C で昇華すること  $\beta$  型結晶を得た。新規結晶形 (ここでは  $\alpha'$  型と呼ぶことにする) は溶媒としてアセトニトリルの代わりにジメチルスルホキシドを使用し、その他は上と同条件で定電流電解することで電極上に結晶を得た。

**【結果と考察】** アセトニトリルを溶媒にして  $\text{Li}_2\text{Pc}$  を定電流電解することで約 1 mm の青緑色針状結晶を得た。X 線単結晶構造解析の結果、得られ結晶は  $\alpha$  型の構造であることが分かった。これまでの  $\alpha$  型 LiPc の合成法では定電位電解法が用いられることがほとんどであり、0.1 V ~ 0.2 V vs. SCE で電解すると大部分の  $\alpha$  型に  $\beta$  型が混ざったもの、0.4 V vs. SCE で電解すると  $\alpha$  型の LiPc が合成されることが報告されている。電解時の電位選択により  $\alpha$  型結晶を選択的に得ることができると考えられているが、既報の  $\alpha$  型結晶の粉末 X 線回折パターンを見ると  $\alpha$  型結晶には帰属できない不純物由来のピークを確認することができ、他の結晶形の回折パターンと比較すると  $\beta$  型 LiPc が少量混ざっ

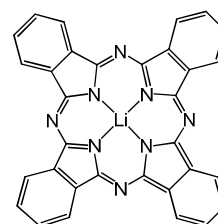


図 1 リチウムフタロシアニン (LiPc)

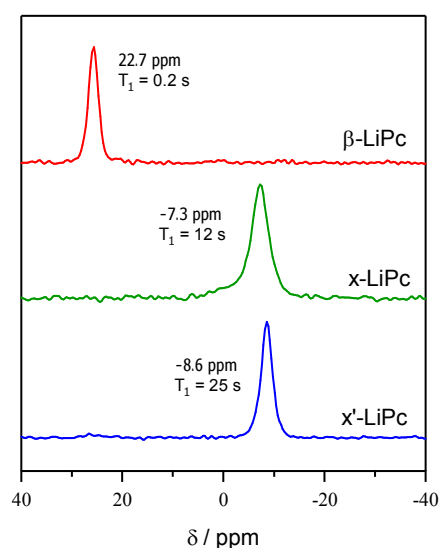


図 2 LiPc 粉末の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトル

ていると推測される。対して、今回合成した x 型 LiPc の回折パターンは、結晶構造からシミュレートした回折パターンと極めて良い一致を示し、得られたすべての回折線を x 型のものに指数付けすることができるので x 型のみから成る多結晶が得られたと考える。

得られた LiPc 固体の  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを Magic Angle Spinning (MAS)法で測定した。図 2 に示したように異なる結晶形をもつ LiPc はそれぞれ異なる化学シフトの値を示す。 $\beta$ 型と x 型の化学シフトは大きく異なっていることから  $^7\text{Li}$  NMR スペクトルを測定することで結晶形を判別することが可能であり、x 型のスペクトルには $\beta$ 型の成分が全く見られないことから定電流法では x 型結晶が選択的に合成されていることが分かった。x'型の化学シフトは x 型に近い値を示しているが、これは後述するようになり似通った構造をもつためであると考えられる。また、 $\beta$ 型 LiPc について static NMR の温度依存性を調べたところ Li 原子の運動を示唆する線幅の増大が観測された。この点についてはさらに詳しい実験を現在行なっている。

新規結晶として得られた x'-LiPc 単結晶の X 線結晶構造解析の結果を図 3 に示す。x'型は face-to-face 型の積層構造により一次元カラムを形成しており (図 3 (b))、このカラム構造は x 型の積層様式と等しい。カラム内の積層間隔は x 型の  $3.20 \text{ \AA}$  に対して x'型は  $3.175 \text{ \AA}$  と短くなっており分子間相互作用がより強く働いていることが示唆される。カラム内構造は x 型と x'型では等しいがカラム間の構造は異なっている。x 型の結晶系は tetragonal に属し 4 つの分子カラムに囲まれるようにして中心に一次元チャンネルをもつことが良く知られている。このチャンネルは気体分子を取り込むことができると考えられており、例えば酸素分子を取り込んだ場合には三重項酸素のスピント LiPc の分子スピンの相互作用するため酸素濃度に比例して EPR 線幅が増大することが知られている。一方の x'型結晶は図 3(a)に示すように分子カラム間は密に詰まっているので気体分子を取り込むだけの空間を有しない。従って、x'型結晶の EPR スペクトルは酸素濃度依存性を示さないことが予想される。図 4 に x'型 LiPc 単結晶の室温での EPR スペクトルを示した。線幅  $H_{pp}$  は試料によってバラつきがあったものの酸素濃度には依存せずほぼ一定であった。これは酸素と LiPc との相互作用が結晶表面だけに限られるためであると考えている。大気中で測定した EPR スペクトルの線幅は x 型 LiPc (真空中で  $H_{pp} = 5.5 \text{ \mu T}$ ) よりもは広いが  $H_{pp} = 74 \text{ \mu T}$  と非常に狭く、導電性を有することを期待させる。現在、x'型結晶の EPR の温度依存測定と電気伝導度を測定しているところであり、これらの結果を合わせて報告する予定である。

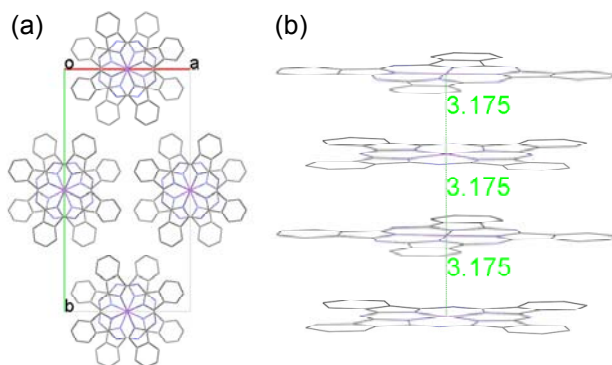


図 3 x'型 LiPc の結晶構造 (a)分子カラム間、(b)分子カラム内の構造

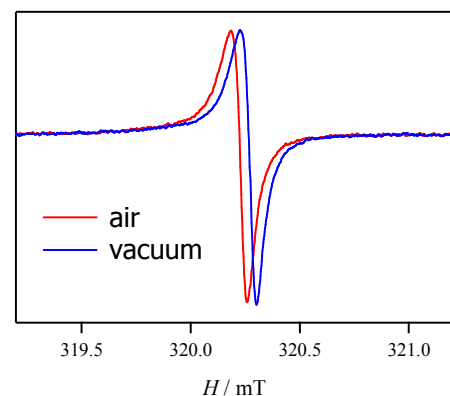


図 4 x'型 LiPc 単結晶の EPR スペクトル



## Tetrakis(2-pyridyl)methane 類を配位子に持つ鉄(II)錯体の構造と

## スピנקロスオーバー及び光誘起励起状態捕捉

(電通大院先進理工) ○廣澤 直樹, 大曾 裕也, 石田 尚行

## 【序論】

スピנקロスオーバー錯体は低スピン状態と高スピン状態の二つのスピン状態に双安定性を持ち、外的刺激によってスピン状態を変化させることが出来ることから、磁性材料やスイッチング材料などへの応用が期待されている。特に低温相側、低スピン状態の錯体に光照射することで、準安定相である高スピン状態にトラップできる現象は光誘起励起状態捕捉(LIESST)現象と呼ばれ、光誘起磁性を示す材料として注目されている。

Tetrakis(2-pyridyl)methane 類は中心炭素と結合したピリジン環を複数持つため、鉄(II)イオンに対し二分子配位することで、スピנקロスオーバーを示しやすいとされる  $[\text{FeN}_6]^{2+}$  環境の実現が容易である(図 1)。この系においては Fe(II) 及び Co(II) イオンを中心金属に持つものがスピנקロスオーバーを示すことがすでに報告されている<sup>[1][2]</sup>。そこで結晶溶媒やカウンターアニオンの変化させることでスピנקロスオーバー部位に与える化学的圧力を変化させ、物性に与える影響の調査を試みた。

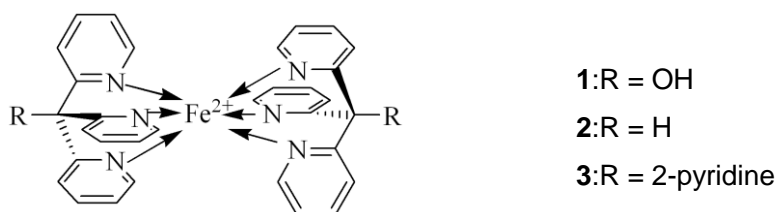


図 1. 目標とした配位構造

## 【合成】

配位子として tris(2-pyridyl)methanol (4)、tris(2-pyridyl)methane (5)、tetrakis(2-pyridyl)methane (6) を文献<sup>[3][4]</sup>を参考に合成した(図 2)。

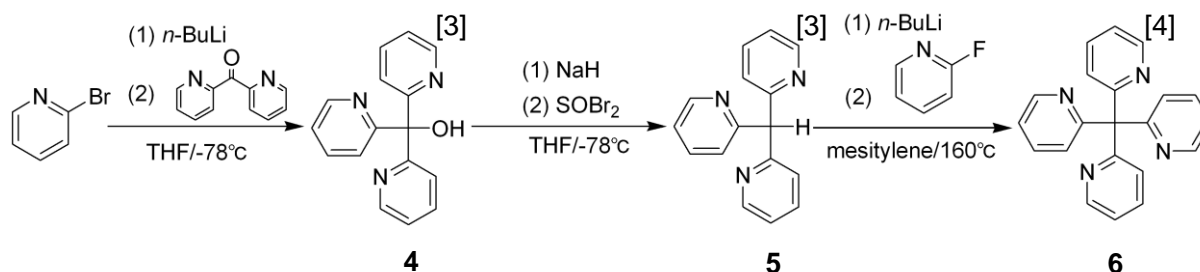


図 2. 配位子の合成

## 【結果および考察】

6 を配位子に用いた錯体では、カウンターアニオンとして thiocyanate アニオンを用い methanol

および ethanol 溶媒中で錯形成を行った。methanol 中での錯形成では単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Fe}_6\text{}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**7**)と同定され(図 3)、スピנקロスオーバー及び LIESST 現象を示すことがわかっている(図 4)<sup>[1]</sup>。また ethanol 中での錯形成では **7** とほぼ同型の  $[\text{Fe}_6\text{}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{EtOH}$  (**8**)が得られた。**8** は 350 K まで低スピン錯体であったが、ロータリーポンプを用いた減圧下、約 400 K にて結晶溶媒の脱離を試みたところ、一部がスピנקロスオーバー錯体に変化した(図 5)。結晶溶媒の脱離によって、スピנקロスオーバー部位に与える化学的圧力が変化したために起こったものと考えられるが、詳細は調査中である。また化学的圧力効果のスピנקロスオーバーに与える影響をさらに調査するため、異なる溶媒や  $\text{NCO}^-$ 、 $\text{NCS}^-$ 、 $\text{N}_3^-$ などをカウンターアニオンに用いた錯形成を検討中である。

**5** を配位子に用いた錯体では、金属:配位子比が 1:1、1:2 混在型がスピנקロスオーバー及び LIESST を示す<sup>[1]</sup>。Methanol および水中において溶液の状態です 30 分程度攪拌し、冷却することで結晶化させ、単結晶 X 線構造解析を行ったところ  $[\text{Fe}_5\text{}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $[\text{Fe}_5\text{}_2](\text{NCS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  とそれぞれ同定し、どちらも低スピン錯体であった。

**4** を配位子に用いた錯体では methanol 中、室温で錯形成を行うと直ちに固体が析出し、単結晶 X 線構造解析によって  $[\text{Fe}_4\text{}_2](\text{NCS})_2$  と同定され、スピנקロスオーバー及び LIESST を示す<sup>[1]</sup>。そこで、新たに  $\text{NCO}^-$  及び  $\text{Cl}^-$  をカウンターアニオンに持つ錯体の合成を methanol 中にて行ったが、どちらも低スピン錯体であった。さらに知見を深めるため異なるカウンターアニオンに用いた錯形成を検討中である。

#### 【文献】

- [1] 大曾裕也, 野上隆, 石田尚行, 2K2-23, 日本化学会第 89 春季年会(2009).
- [2] R. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Onishi, T. Kubo, A. Fuyuhiko, S. Hayami, K. Inoue, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 620.
- [3] D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119.
- [4] K. Matsumoto, M. Kannami, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2861.

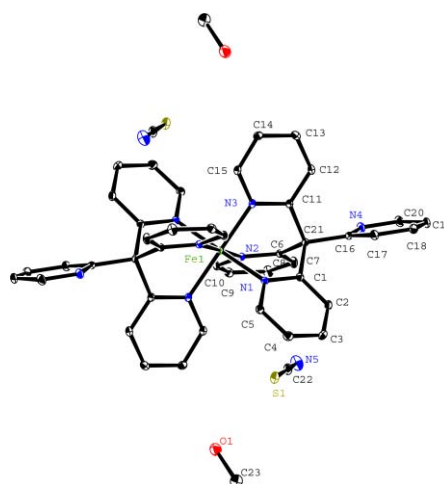


図 3. **7** の ORTEP 図

熱振動楕円体は 50% で描画  
水素原子は省略した。

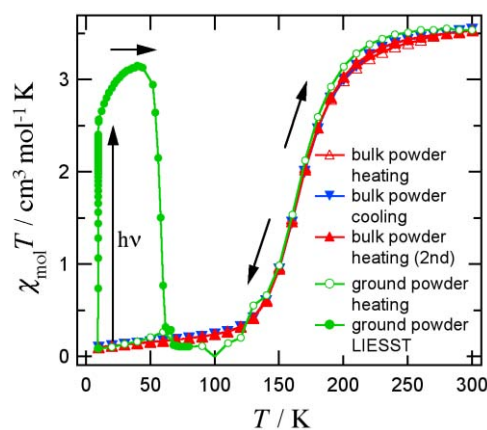


図 4. **7** の磁化率の温度変化<sup>[1]</sup>

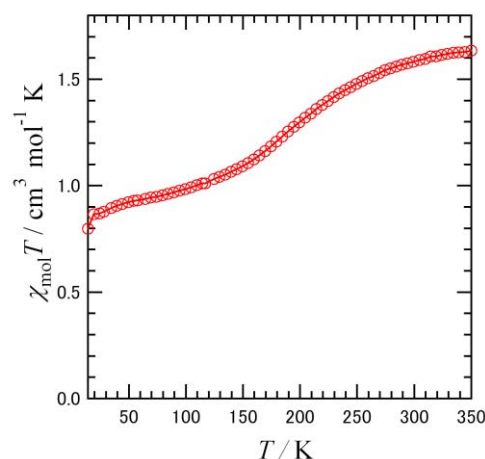


図 5. 熱処理後の **8** の  
磁化率の温度変化

## 遷移金属アセチリド錯体を用いた磁性体の開発

(分子研) ○西條 純一, 西 信之

【研究の背景】遷移金属アセチリド錯体は、磁性源となる遷移金属イオンに対しエチニル基が配位した  $M-C\equiv C-R$  という配位結合を持つ物質群である。本物質群は、数多くの分子性磁性体を与えているニトリル錯体  $M-N\equiv C-R$  の等電子体であるが、大気中で不安定な錯体がほとんどであるため磁性体の開発はほとんど行われていなかった。しかし近年、酸素・水の存在下でも安定な磁性遷移金属アセチリド錯体が開発され始めたことから、我々はそういった安定な錯体からなる分子性磁性体の開発を試み、遷移金属アセチリド錯体としては初の磁性体となる  $[CrCyclam(C\equiv C-3-Thiophene)_2][Ni(mdt)_2]$  (フェリ磁性体) および  $[CrCyclam(C\equiv C-Ph)_2][Ni(mdt)_2](H_2O)$  (弱強磁性体) を構築、昨年分子科学討論会にて報告した。

しかし残念ながら、これらの磁性体においては分子間相互作用の主役を担うのは Cyclam 環での分子間接触であり、アセチリド部位を介しての相互作用は補助的な役割にとどまっていた。そこで今回、アセチリド部位が分子間相互作用の中心となるような系を構築し、アセチリド化合物というものが分子性磁性体構築のうえでどの程度有用なものであるのかを明らかにすべく物質開発およびその特性評価を行った。

【方針と結晶構築】安定な遷移金属アセチリド錯体  $[CrCyclam(C\equiv C-R)_2]^+$  をカチオンに用いた磁性物質においては、対アニオンがカチオン中のアセチリド部位 ( $-C\equiv C-R$ ) を避け、Cyclam 環に近い位置に配置する結晶構造をとることがほとんどであった。これはアセチリド部位が負電荷を持ち、対アニオンとの間に静電反発が生じることが原因であると考えられる。そこで静電反発の効果を押さえるためにアセチリド上での負電荷の非局在性を増すこと、また対アニオンとの間の軌道の重なりを増やしアニオンとの接触を安定化するという観点から、広い  $\pi$  電子系を持つ 2-Ethynyl-6-methoxynaphthalene を配位子として利用した。対アニオンとしては、アセチリド部位の負電荷を受け入れやすいよう、電子親和力が強くかつ  $\pi$  系をもつアニオンとして TCNQ を選択した (図 1)。結晶は複分解により作成し、 $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](CF_3SO_3)$  の 1,2-dichloroethane (DCE) 溶液と  $Bu_4N-TCNQ$  の DCE 溶液からは  $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](TCNQ)(DCE)$  (1) の単結晶を、 $Bu_4N-TCNQ$  溶液に中性の TCNQ 分子をあらかじめ加えておくことにより  $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2](TCNQ)_2(DCE)$  (2) の単結晶を得た。

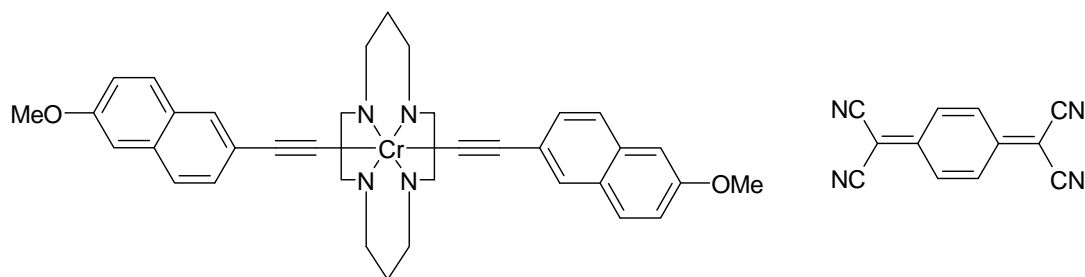


図 1.  $[CrCyclam(C\equiv C-NaphOMe)_2]^+$  (左) および TCNQ (右)

【結果】**1**, **2** 両結晶とも、カチオンとアニオン (TCNQ<sup>-</sup>, もしくは TCNQ<sub>2</sub><sup>-</sup>) が交互に並んだ 1 次元鎖を基本構造とする結晶であった。両者の鎖状構造を図 2 に示す。

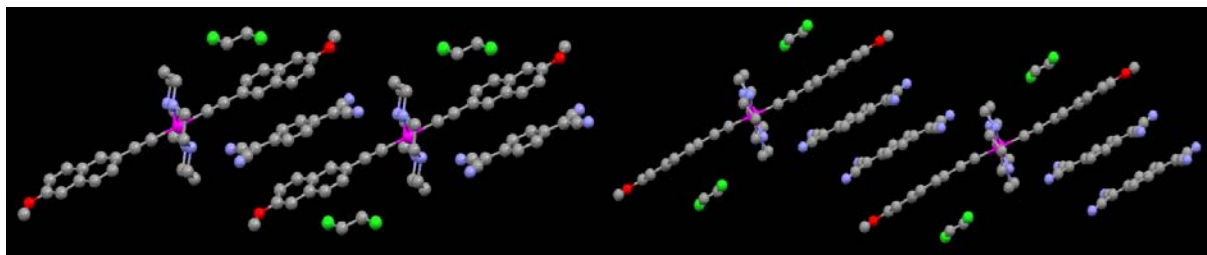


図 2. **1**(左)および**2**(右)の結晶における鎖状構造

両者とも、カチオンのナフタレン環と TCNQ の分子面が積層するような配置をとっており、ナフタレン環の裏側は DCE 分子により隣接する 1 次元鎖と分離されている。これにより、主要な分子間接触はアセチリド配位子を介したもののみとなる結晶構造であることがわかった。TCNQ の価数を TCNQ 分子内の結合長から見積もると、**1** においては -1 価、**2** においては TCNQ 1 分子あたり -0.5 価 (TCNQ 二量体あたり 1 電子) となり、いずれの結晶においてもカチオンの  $S = 3/2$  のスピンのとアニオンの  $S = 1/2$  のスピンの交互に並んだフェリ鎖となっている。

両結晶の磁気特性は、結晶構造から推定されるとおりの  $S = [3/2-1/2]$  の 1 次元フェリ鎖モデルでよく再現することができた (図 3)。鎖内の相互作用は **1** で  $2J = -19.7$  K, **2** で -4.7 K, 鎖間の相互作用は 0.2 および 0.1 K 程度と求めた。

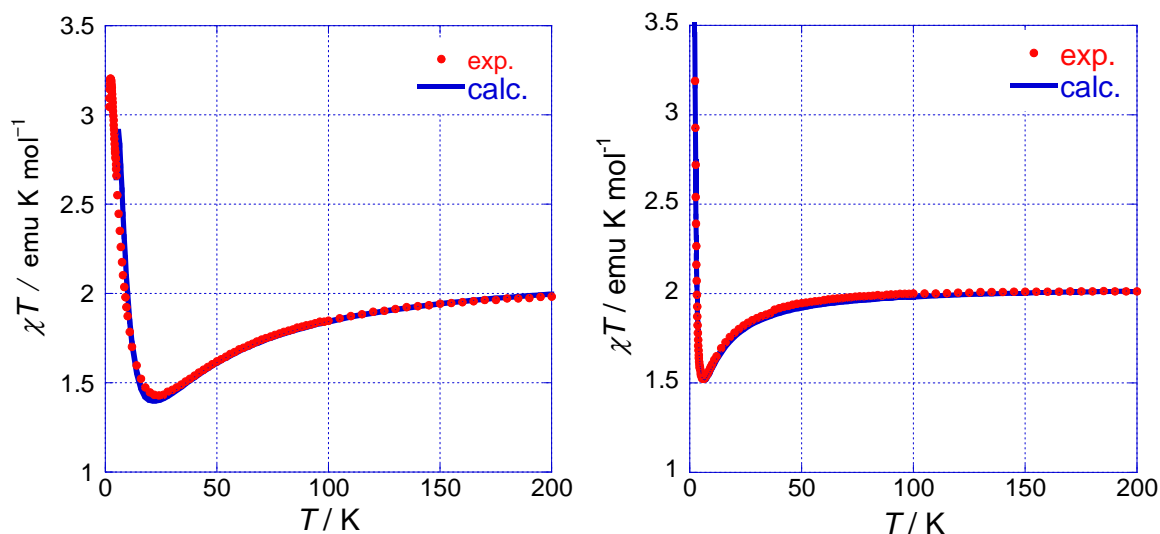


図 3. **1**(左)および**2**(右)の磁気特性. 青の実線は  $3/2-1/2$  フェリ鎖モデルによるフィッティングであり、それぞれ鎖内相互作用  $2J = -19.7$  および -4.7 K である。

**2** における鎖内相互作用 -4.7 K は 2 量体化により TCNQ 上のスピン密度が下がっていることから若干弱めな値となっているが、**1** の結晶における約 -20 K の相互作用は磁性体を構築するうえでは十分に強い相互作用であり、アセチリド錯体はそのエチニル基を介した中心スピンと隣接分子との間の相互作用において分子性磁性体として十分な可能性があることを明らかとなった。また、広い  $\pi$  系を持った分子を置換基として用いることの有用性も確認できたことから、今後さらなる物質開発を行い磁気転移を示す系の構築を目指す予定である。

# 1P047

## 光励起高スピン $\pi$ ラジカル系を用いた分子素子の電界発光(III)

(阪市大院理) ○秀熊隆史、山達也、手木芳男

【序】1963年にアントラセンの単結晶で直流電場印加により発光が観測されて以来、いろいろな有機エレクトロルミネッセンス(EL)の研究が行われるようになった[1]。現在でもアントラセンの形状の利点から、青色発光にはアントラセン誘導体がよく使われている。また、我々は以前に行った研究で、 $\pi$  トポロジーを適切に考慮してアントラセンと安定ラジカルを  $\pi$  共役でつないだ分子 1 がアントラセン部位を光励起することでスピン軌道相互作用による零磁場スピン副準位への選択的増強系間交差が起こり、光励起四重項状態を形成することを確認している[2]。そして BODIPY と呼ばれる電子アクセプターをつけた分子 2 は、その光励起高スピン状態が、スピン軌道相互作用による系間交差の他に、分子内で BODIPY 部位へ光誘起エネルギー移動と光誘起電子移動により形成されて、電荷分離したイオン対状態を経由する特異な動的スピン分極を示すことが我々の以前の研究で分かっている[3]。これらの励起高スピン状態を利用する分子素子や発光素子の可能性を考える事ができる。今回は、その光励起高スピン状態をとる分子とその参照物質の電界発光特性を明らかにするために、これらの安定ラジカルを有機 EL 素子の発光層に用い、EL の蛍光スペクトルとフォトルミネッセンス(PL)を測定した。また、予備実験として PL の磁場効果の測定も行った。

【実験】ITO ガラス基板はエッチング後、Mucasol 水溶液、蒸留水、イソプロパノール、アセトンでそれぞれ超音波洗浄を行った。有機 EL デバイスの構造は ITO/NPB/発光層/BPhen/Ca/Al である。有機 EL デバイスの作成は全ての層を ITO ガラス基板に真空蒸着することにより薄膜を形成した。また、PL の磁場効果の測定は分光器(JASCO CT-25C)

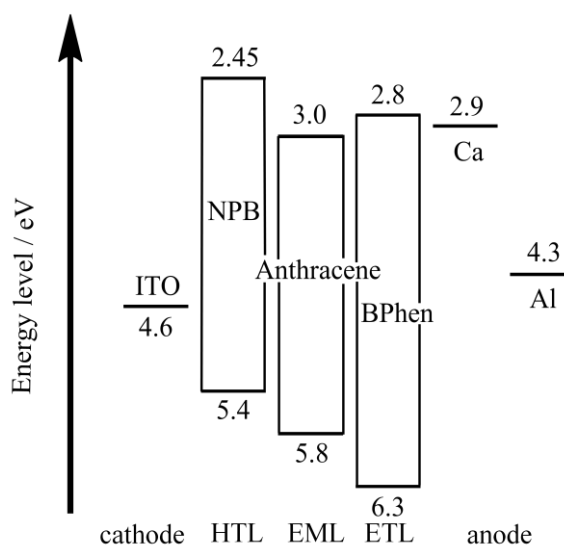
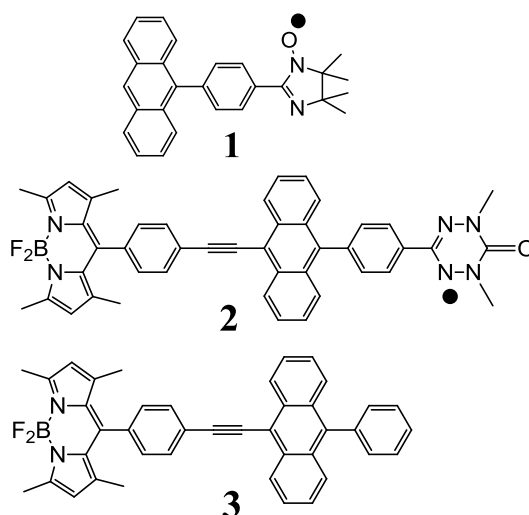


図 1.作成した EL 素子の仕事関数

と Nd:YAG パルスレーザー、高速オシロスコープを組み合わせて自作したものを用い、2-MTHF 剛体溶媒中で、温度は 30K で測定を行った。

【結果と考察】図 1 は今回作成した EL デバイスのそれぞれの層の仕事関数である。アントラセン部位を励起するためにこのような 3 層構造の素子を作成した。図 2 は分子 1、2、3 の EL スペクトルである。分子 1 ではノイズが多いながらも発光しているのが確認できた。肉眼では青色であることを確認している。分子 2 でもノイズが多いが発光していることは確認できている。また、ここには無いが剛体溶媒中での PL スペクトルとピーク位置がほぼ一致していることから分子 2 からの発光であることがわかった。また、先にあった分子 1 の発光は青色であり、この分子 2 の発光は黄色であった。このことから、励起したアントラセン部位から BODIPY 部位へエネルギー移動が起こってから発光していることもわかる。分子 3 の EL スペクトルでは PL と EL のスペクトルの波形が似ていることからメインの発光は BODIPY 部位からであり、アントラセン部位の二量化により起こると考えられるエキシマー発光があまりないことが確認できる。またこの場合も分子 2 のときと同様にアントラセン部位からエネルギー移動が起こっていると考えられる。また、予備実験として行った、PL の磁場効果の測定では分子 2 では優位な変化がみられたが、これについては再現性の確認中である。

今後は分子 1、2 の S/N の良い EL スペクトルをとり、また磁場効果が現れたと思われる分子 2 の EL の磁場効果について研究していく予定である。

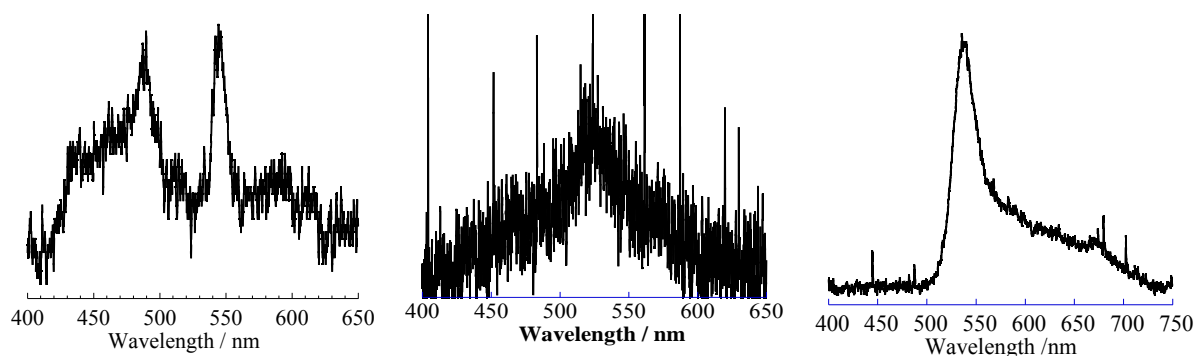


図 2. (左) 分子 1、(中) 分子 2、(右) 分子 3 のそれぞれの EL スペクトル

- [1] M. Pope, M., H. P. Kallmann, and P. Magnante., *J. Chem. Physics*, **38**, 2042 (1963).
- [2] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [3] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).

## フェニル基を付加したフェルダジラジカル系の光励起 高スピン状態とスピン密度分布 (2)

(阪市大院・理) ○河原 悠一、武本 庸平、手木 芳男

【序】我々は、分子 **1** および **2** の光励起状態のスピン整列と電子状態を時間分解 ESR により研究し、これの分子のアクセプター部位を光励起する事により、電荷分離イオン対状態を経由する特異な動的スピン分極を示す光励起四重項状態が形成される事を時間分解 ESR (TRESR) により明らかにした[1]。また、これらの分子の時間分解 ESR スペクトルのスペクトルシミュレーションによる解析から求められた超微細構造定数の値は、親分子のものに比べ少し小さいことから、これら分子の光励起四重項状態における不対電子の非局在化はアクセプター部位のフェニル基部分までに制限されていることが推察された。この推察は分子軌道計算の結果からも支持された。本研究ではこの推察を実験的に確かめるため、元の親分子にフェニル基部位のみを付加させた分子 **3** を合成し、時間分解 ESR 測定を行うことで分子 **3** の光励起状態の電子状態を明らかにした。またこれを裏付けるため、分子 **3** の分子軌道計算も行った。

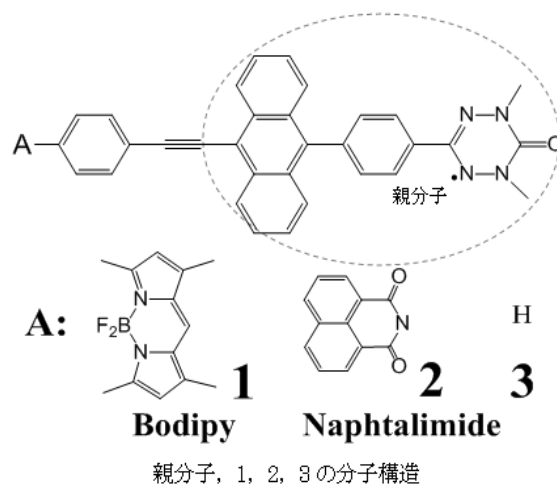


図1 以前に報告した励起 4 重項状態をとる機能性部位を付加した分子 **1** 及び **2** と、今回研究対象とした分子 **3** の分子構造

【実験】分子 **3** はブromoアントラセンを出発物質として用い、鈴木カップリングなどを含む 5 段階の反応で合成した。最終収率は 15% 程度であった。また、X 線構造解析により分子 **3** の結晶構造を明らかにした。可視紫外吸収スペクトル測定、基底状態の ESR 測定、時間分解 ESR 測定を行い、基底状態及び光励起状態の電子状態を明らかにした。さらに、基底状態と光励起 4 重項状態の分子軌道計算を行った。

【結果と考察】分子 **3** の結晶は三斜晶系をとっており、2 分子が向きを反転してダイマー構造をとっている事が解った。図 2 には、X 線構造解析の結果求めた分子構造を示す。図 3 に YAG レーザーの 3 倍高調波である 355nm で励起後、0.52  $\mu$  秒後の時間分解 ESR スペクトルとそのシミュレーションを示す。 $S = 3/2$  のシミュレーション

で実測のスペクトルはよく再現され、励起四重項状態によるものであることが分かった。スペクトルシミュレーションより求めた微細構造定数の値を、以前に報告した分子 **1** 及び **2** の値とあわせて表 1 に示した。今回求めた微細構造定数の D 値は、分子 **1**、**2** の値に非常に近く、**3** の励起四重項状態の不對電子の非局在化の程度がそれらと同様である事が解る。この事から、

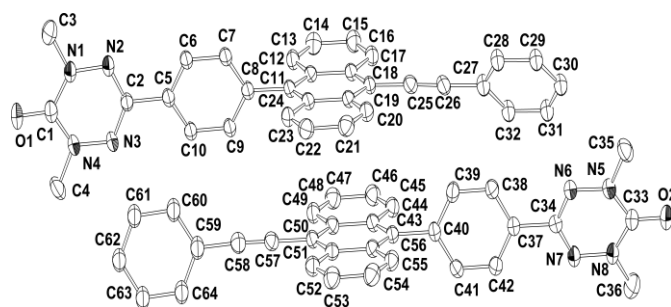


図 2 分子 **3** の OPTEP 図

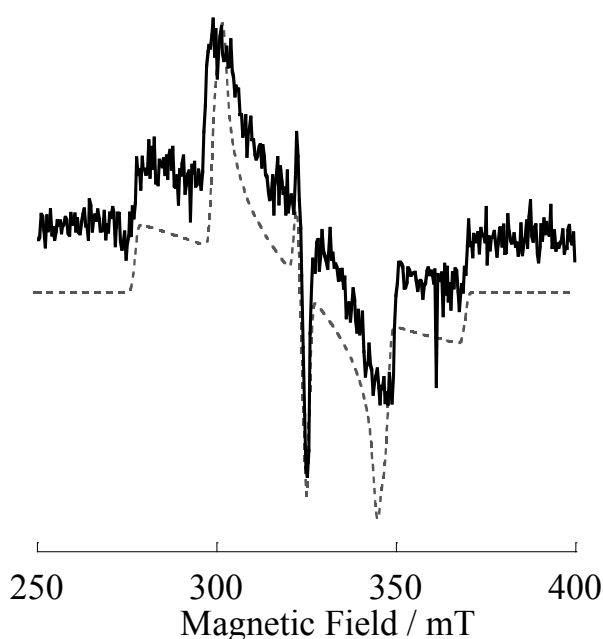


図 3 **3** の TRESR スペクトル (BuCN グラス試料、30K) 実線：実測；破線：シミュレーション

これら分子の光励起四重項状態における不對電子の非局在化はアクセプター部位のフェニル基部分までに制限されていることが実験的に証明された。図 4 に示した励起四重項状態の分子軌道計算の結果得られたスピン密度分布はこれを裏付けるものであった。さらに、シミュレーションから求めた分子 **3** の  $E$  値が分子 **1**、**2** と比べやや小さいのは、分子 **1**、**2** に比べ不對電子分布の一軸対称性が増加している事によるものと考えられる。また **3** の TRESR スペクトルは分子 **1**、**2** のような特異な動的スピン分極を示すものではなく、機能性部位を付加していない親分子と同様の動的スピン分極のパターンを示し、ラジカル部位のスピン-軌道相互作用による増強系間交差機構によるものであることが分かる。

表 1 分子 **1,2**,及び **3** の微細構造定数

|          | $D/\text{cm}^{-1}$ | $E/\text{cm}^{-1}$ |
|----------|--------------------|--------------------|
| <b>1</b> | 0.02150            | 0.0010             |
| <b>2</b> | 0.02150            | 0.0012             |
| <b>3</b> | 0.02200            | 0.0007             |

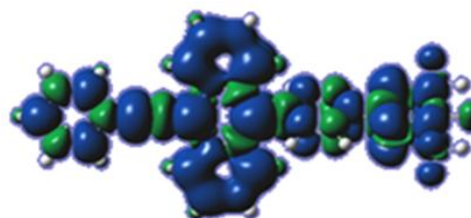


図 4 **3** の励起四重項状態のスピン密度分布

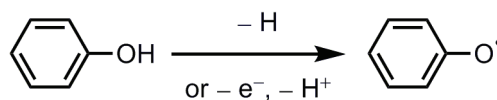
【文献】 [1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).



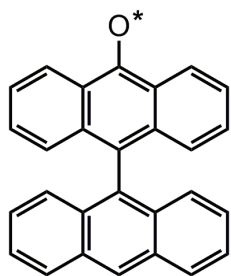
## 安定有機ラジカルを用いたプロトン共役電子移動系の構築

(阪大院理) ○平尾泰一, 齋藤徹, 小西彬仁, 松本幸三, 蔵田浩之, 久保孝史

【序論】フェノールの酸化還元反応は右図のように電子移動に伴ってプロトン移動が伴うため、水素原子移動反応 (HAT)、またはプロトン共役電子移動



反応 (PCET) が発現する可能性がある。また、このフェノール骨格を有するチロシン残基は生体内における電子伝達反応を担う重要なアミノ酸残基であり、その電子・プロトン授受の反応機構を酵素内部における立体構造に基づき解明することが求められている。例えば、光化学 II (PS II)<sup>[1]</sup> やリボヌクレオチド還元酵素 (RNR)<sup>[2]</sup> における電子伝達反応では PCET 機構が提唱されている。

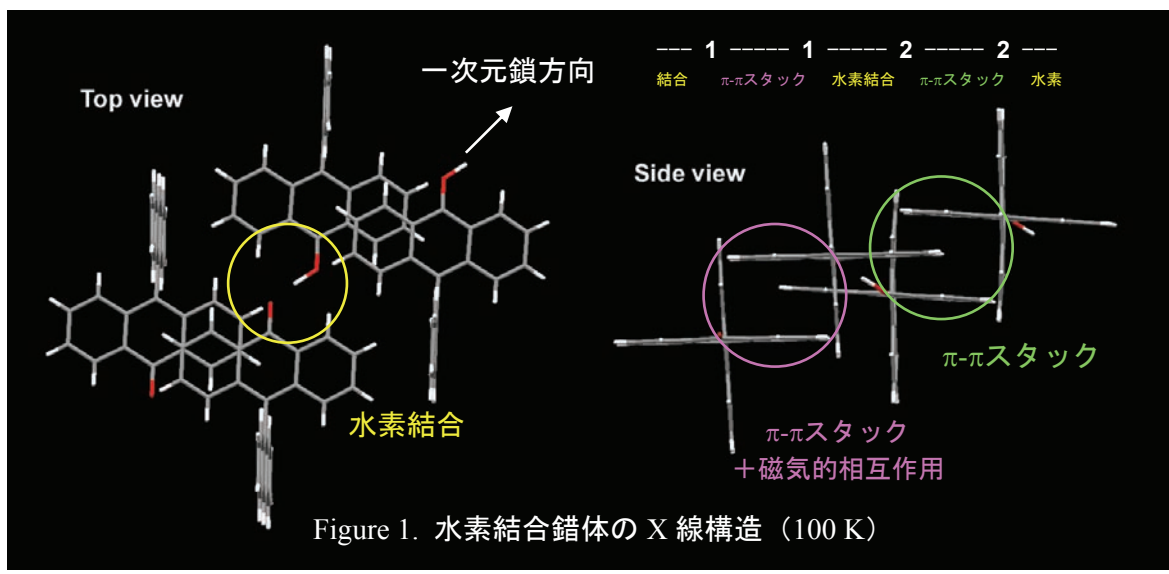


1: \* = •, 2: \* = H

近年、Mayer らはフェノール・フェノキシラジカル間の電子移動反応について理論的研究から調べている<sup>[3]</sup>。反応の遷移状態において両分子の酸素原子同士が近接し、かつ両ベンゼン環がほぼ同一平面上にある場合、反応は PCET の機構が優先することが予測されている。そこで本研究ではフェノール・フェノキシラジカルの系について、その PCET 遷移状態類似体の単離を試みた。さらに、その構造や電子状態を調べることにより、PCET 反応のメカニズムについて検討した。ただしフェノキシラジカルは安定性に欠けるため、最近、当研究室において安定化されたアンスロキシラジカル誘導体 **1** を用いた<sup>[4]</sup>。

【結果および考察】アンスロキシラジカル **1** と前駆体のアルコール体 **2** を 1:1 の比でトルエンに溶かし再結晶を行ったところ、茶色板状の混晶を得ることができた。この結晶について、200 K において X 線結晶構造解析を行ったが、ラジカル体とアルコール体がディスオーダーして区別がつかなかった。ただし、酸素原子同士が近接する形で位置するペア構造の存在が確認された。このとき 2 つのアンスロキシル部位はほぼ同一平面上にあり、酸素原子間距離は 2.759 Å であった。以上の構造的特徴と、IR 測定における 3309 cm<sup>-1</sup> のブロードなピークから、このペア構造はラジカル体とアルコール体が水素結合したものと予想される。この位置関係は Mayer らによって予測された PCET 反応の遷移状態に類似している。また、アンスロキシル部位は、隣接する別の水素結合ペアのアンスロキシル部位とも面間距離 3.502 Å で π-π スタックしているため、全体として 1 次元鎖を形成していた。つまり、1 次元鎖内において水素結合ペアがランダムに並んだ状態をとっていることが推測される。

興味深いことに、温度が低下するにつれて 2 倍周期配列の位置に超格子反射がスポットと



して観測された。これは 1 次元鎖内でラジカル体とアルコール体が徐々にオーダーしていることを示唆している。100 K において構造解析を行ったところ、プロトンが片方の酸素原子上に局在しており、C-O 結合長にも明確な違いが見られたことから、両者を区別することができた (Figure 1)。また 1 次元鎖内において、ラジカル体同士 (面間距離 : 3.413 Å)、アルコール体同士 (同 : 3.533 Å) のペアが  $\pi$ - $\pi$ スタックした状態でオーダーしていた。

粉末サンプルについて SQUID 素子を用いた磁化率測定を 2 - 300 K の温度領域で測定した。室温における  $\chi T$  の値は 1/2 スピンが 2 分子に 1 つの割合で含まれている場合の理論値に近い値であった。また、150 K 以下で  $\chi T$  の値が急激に減少し、20 K 以下で一定の値となった (Figure 2)。この磁化率の挙動に関して、上で述べた 100 K での構造解析の結果から、ラジカル体同士の二量化に伴い、磁気秩序が生じている可能性が示唆される。特にこの秩序化する過程には、水素結合を介した電子移動のみならずプロトン移動を伴う必要があるため、今後詳細に解析する予定である。

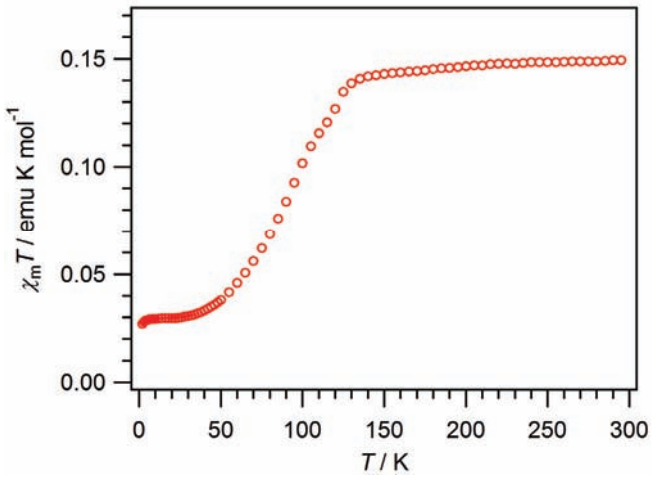


Figure 2. 水素結合錯体の磁化率の挙動

【参考文献】

[1] Hoganson, C. W.; Babcock, G. T. *Science* **1997**, *277*, 1953.  
 [2] Stubbe, J.; Nocera, D. G.; Yee, C. S.; Chang, M. C. Y. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2167.  
 [3] Mayer, J. M.; Hrovat, D. A.; Thomas, J. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142.  
 [4] (a) 日本化学会第 90 春季年会, **2010**, 近畿大学, 2PA-064. (b) 第 21 回基礎有機化学討論会, **2010**, 名古屋大学, B11.

## 局在表面プラズモン共鳴による CdSe 量子ドットの光捕捉

(北大院理<sup>1</sup>・大阪府大工<sup>2</sup>) ○東海林竜也<sup>1</sup>, 喜多村 昇<sup>1</sup>, 高瀬 舞<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>1</sup>, 水本 義彦<sup>2</sup>, 石原 一<sup>2</sup>, 坪井 泰之<sup>1</sup>

**【序】** 貴金属ナノ粒子の表面プラズモン吸収を光励起すると、金属表面には入射光よりも  $10^2\sim 10^3$  倍に増強された電場が局在化する。この局在表面プラズモン (localized surface plasmon; LSP)は、これまで表面増強ラマン分光に代表される高感度分析法として利用されてきたが、近年 LSP により効率的に光化学反応が駆動できることが判明し、我々を含め現在、プラズモニクスの化学への応用を積極的に進めている [1]。このような研究動向の中 最近、LSP により溶液中の、マイクロおよびナノ粒子の拡散運動が金表面で抑制されることが示された (Fig. 1)。この LSP による運動制御は、高強度の集光レーザー光を用いた従来の光ピンセット法と比べ [2,3]、微弱な光で強い捕捉力を発生する新たな光捕捉法となりうるが、実験的にナノ粒子を光捕捉した明瞭な実証例は少なく [4]、また未解明な点も多い。本講演では、金属ナノギャップ間に働く LSP を用いて、大きさ 10 nm の半導体ナノ粒子を安定に光捕捉することに初めて成功したので報告する。さらに、その捕捉過程を分光学的に追跡し、発光挙動と理論計算から捕捉メカニズムを提案する。

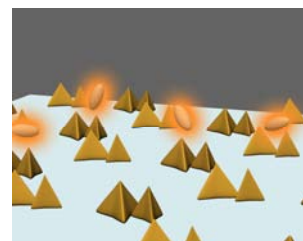


Fig. 1 局在表面プラズモンを用いた量子ドットの光捕捉のイメージ

**【実験】** 近赤外領域にギャップモード局在表面プラズモンの吸収を有する金ナノダイマーが、規則配列した基板を使用した (Fig. 1)。量子ドットとして、CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット (Invitrogen 社)を用い、ポリエチレングリコール (PEG)水溶液に分散させた。局在表面プラズモンおよび量子ドットの励起光源として近赤外レーザーと可視レーザーを使用し、それぞれ同軸で共焦点顕微鏡分光装置に導入した。この光学系を用いることで、十数個の金ナノダイマーを一度に励起し、量子ドットを複数捕捉できる。金ナノダイマーへの量子ドットの光捕捉過程を、発光スペクトルと発光強度の時間変化測定により追跡した。

### 【結果と考察】(i) 量子ドットの捕捉 (PEG 添加なし)

LSP による量子ドットの光捕捉を行う前に、我々は予備実験から以下の結果を得ている；(1) 金表面近傍に置かれた量子ドットの発光は消光する、(2) 今回使用した近赤外光強度では、熱はほとんど発生せず、LSP の効果のみを議論できる。

この結果をふまえ、PEG を添加せずに LSP による量子ドットの光捕捉を試みた。可視光励起で量子ドットの発光を観測している間に、近赤外レーザーを照射すると、Fig. 2(a)に示すように発光がほぼ完全に消光した。その後、LSP 励起をやめると発光スペクトルは復元した。次に、近赤外光を繰り返し照射したときの発光強度の時間変化を、Fig. 2(b)に示す。LSP を励起した瞬間、発光は直ちに消光され、近赤外光照射をやめると発光が回

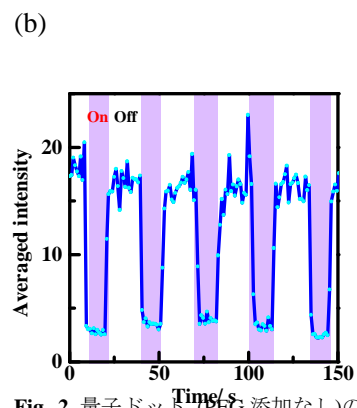
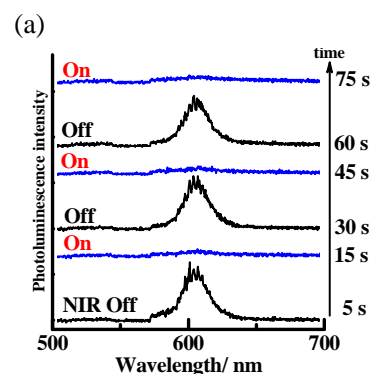


Fig. 2 量子ドット (PEG 添加なし)の光捕捉の分光観察 (a) 発光スペクトル；黒線：近赤外光照射なし、青線：近赤外光照射時、右軸の時間は(b)の時間軸に対応、(b) 量子ドットの発光強度の時間変化；on: 近赤外光を照射

復した。消光現象はよく再現され、LSP 励起に敏感に応答することが明らかとなった。

この消光現象は、ブラウン運動で金ナノダイマーに接近した量子ドットが、LSP により安定に光捕捉されている様子を反映している。数  $\text{kW}/\text{cm}^2$  の近赤外レーザーによる粒径 10 nm の量子ドットの光捕捉は、過去の LSP による光捕捉と比較しても、最小強度で最小粒径の光捕捉に成功した初めての例である。

## (ii) 量子ドット会合体の捕捉 (PEG 添加あり)

量子ドット水溶液に PEG を添加すると、排除体積効果により量子ドットの会合体が溶液中に形成されることを、動的光散乱により確認した。この溶液中に近赤外レーザーを照射すると、PEG を添加しない場合における量子ドットの光捕捉の結果と一転して、発光強度が著しく増加した (Fig. 3(a), (b))。このときの暗視野顕微鏡観察像を、Fig. 3(c)に示す。近赤外光を照射した後、量子ドット由来の赤い発光が徐々に増加していく様子が観察された。その後、近赤外光照射を停止すると、1, 2 秒かけてゆっくりと発光が減少した。一連の顕微鏡観察結果は、発光強度の経時変化 (Fig. 3(b))と対応しており、LSP による量子ドットの捕捉・集合から金ナノダイマーからの離散過程までを直接的に観察することに成功した。

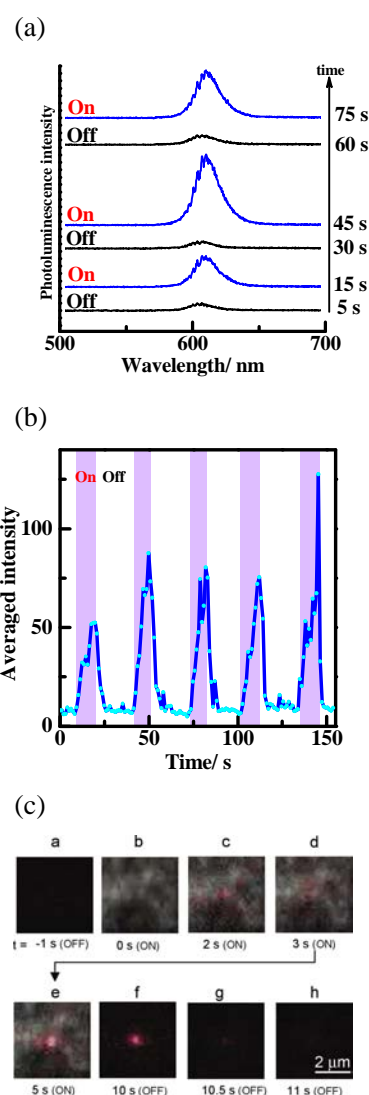
量子ドットの会合体形成で、発光挙動が反転したことは大変興味深い。当日報告するレーザー強度、PEG 濃度依存性および理論計算の結果をふまえ、我々は以下に示す捕捉機構を提案する。PEG 添加により形成した量子ドット会合体は、LSP により金ナノダイマーに次々と捕捉されるが、会合体の粒径は金ギャップ間距離よりも大きい。捕捉された会合体中の一部の量子ドットは、金表面から離れた位置に存在するため消光されず、結果として発光強度が増加したと考えられる。

以上の知見から、我々はギャップモード局在表面プラズモンを用いて量子ドットを光捕捉することに初めて成功した [5]。

使用した近赤外レーザーの光強度は、従来の光ピンセットの光強度よりも遙かに小さく、LSP を用いることで効率的にナノ粒子を捕捉できることを実証した。今後、LSP による光捕捉メカニズムをより詳細に明らかにするとともに、水溶性高分子やタンパク質などの LSP を用いた分子捕捉法の確立を目指す。

## 【参考文献】

- [1] Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), 12623. [2] Y. Tsuboi, T. Shoji, M. Nishino, S. Masuda, K. Ishimori, N. Kitamura, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009), 9906. [3] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 5589. [4] W. Zhang, L. Huang, C. Santschi, O. J. F. Martin, *Nano Letters*, 10 (2010), 1006. [5] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, Y. Mizumoto, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010), 2327.



**Fig. 3** 量子ドット会合体 (PEG 添加) の光捕捉の分光観察 (a) 発光スペクトル; 黒線: 近赤外光照射なし、青線: 近赤外光照射時、右軸の時間は(b)の時間軸に対応、(b) 量子ドットの発光強度の時間変化; on: 近赤外光を照射、(c) 暗視野顕微鏡観察