

強レーザー場によるエタンからの H_3^+ 生成と水素転位

(新潟薬大・薬¹, 新潟薬大・応用生命²) 川村春菜¹, 柘植雅士¹, 〇星名賢之助¹,
田宮実², 石黒政路²

【序】レーザー光吸収や電子衝撃により高励起状態に生成した有機分子イオンでは、水素転位による異性化障壁が低くなり分子内水素移動が高速で進行する。水素転位は一般に分子骨格の切断よりも速い時間スケールで進行し、 $\text{H}_3^+[1,2]$ や $\text{H}_3\text{O}^+[3,4]$ 脱離反応に先立つ H/D スクランプリングに代表される。これまでの研究から、比較的進行の遅い 1 価有機分子イオンからの H_3O^+ 脱離反応では、量子化学計算によるポテンシャルに基づき水素転移の経路や時間スケールの定性的解釈が可能であった。一方で、安定構造が少なくダイナミクスが高速に進行する 2 価有機分子イオンでは、分子ポテンシャルに基づいた水素の挙動の解釈は難しくなる。本研究では、 H_3^+ 脱離効率の高いエタン分子の解離性イオン化に伴う水素転位機構について、重水素置換体を用いた実験をもとに明らかにすることを目的とした。

【実験】Ti:Sapphire レーザー (800 nm, 100 fs, 10 Hz) をリニア型飛行時間 (TOF) 型質量分析器中の分子線に集光し、生成したイオン種を検出した。集光点におけるレーザー電場強度は最大で 10^{15} W/cm^2 とした。レーザーの強度調整は $\lambda/2$ 波長板と偏光子により行い、エタン (背圧 < 10 kPa) の分子線は、パルスバルブによって真空槽中に導入することにより生成し、試料導入時におけるチェンバーの真空度は 10^{-5} Pa 以下にした。 C_2H_6 および C_2D_6 は酢酸ナトリウム水溶液の電気分解により合成し、 CH_3CD_3 は有機合成した[5]。

【結果・考察】図 1 にレーザー電場強度 10^{14} W/cm^2 で測定した質量スペクトルを示す。レーザー偏光方向は検出器方向に対して垂直にした。図 1(a),(b)のように、 C_2H_6 からは $\text{H}_n^+ (n = 1, 2, 3)$ が、また、 C_2D_6 からは $\text{D}_n^+ (n = 1, 2, 3)$ が観測される。それぞれの信号は生成イオンの反跳により分裂している。ピーク群の中でシャープな形状をもつ反跳エネルギー 3.5 ~ 4 eV 程度のピークが共通して観測され、これらは $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ のクーロン爆発によって生成するものである。

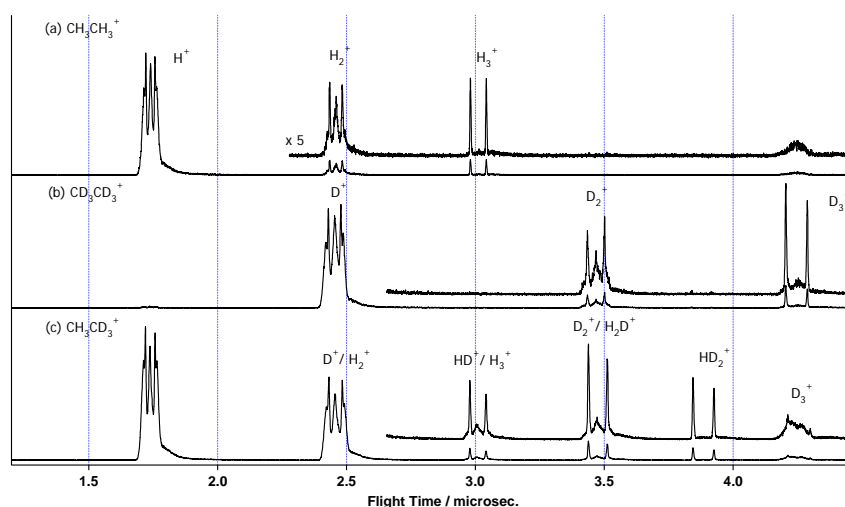


図 1 : 強レーザー場励起によりエタンから生成する H_n^+ イオンの TOF スペクトル。
(a) CH_3CH_3 , (b) CD_3CD_3 , (c) CH_3CD_3

特に、 H_3^+ および D_3^+ ではこのシャープなピークのみ観測され、 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_3^+$ が唯一の H_3^+ 生成経路であることが分かる。

試料を CH_3CD_3 にすると、図1(c)のように生成しうるイオン種 H_3^+ 、 H_2D^+ 、 HD_2^+ 、 D_3^+ がすべて観測された。 H_3^+ 脱離が初期水素配置を反映した単純な解離ではないことを示している。スペクトル解析から得たシャープなピークの面積比は、 $\text{H}_3^+(\text{HD}^+) : \text{H}_2\text{D}^+(\text{D}_2^+) : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 8 : 14 : 9 : 1$ であった。ここで、 H_3^+ と HD^+ 、 H_2D^+ と D_2^+ を分離するために、① 図1(a), (b)の解析から得た H_n^+ および D_n^+ の面積比、 $\text{H}^+ : \text{H}_2^+ : \text{H}_3^+ = \text{D}^+ : \text{D}_2^+ : \text{D}_3^+ = 62 : 19 : 19$ が、 CH_3CD_3 で観測される生成比 $\text{H}^+ + \text{D}^+ : \text{H}_2^+ + \text{HD}^+ + \text{D}_2^+ : \text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{D}^+ + \text{HD}_2^+ + \text{D}_3^+$ において成立する、② H_2^+ と D_2^+ の生成量が同じである、と仮定すると、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 1 : 8 : 9 : 1$ (1 : 9 : 9 : 1) および $\text{H}_2^+ : \text{HD}^+ : \text{D}_2^+ = 1 : 1.17 : 1$ (1 : 3 : 1)となる。ここで、かっこ内の比は、統計的に水素原子が選ばれたときの比である。この観測された生成比は $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ におけるH/Dスクランブリングが完全におきてから $\text{H}_{3-n}\text{D}_n^+$ ($n = 1, 2, 3$)が脱離することを示している。一方、 $\text{H}_{2-n}\text{D}_n^+$ ($n = 1, 2$)脱離は、スクランブリングが統計的になる前により高速に進行すると推測される。このことは、レーザー偏光方向に対するイオンの射出方向の異方性を [レーザー偏光方向に垂直に射出されたイオン量] / [レーザー偏光方向と平行方向に射出されたイオン量] としたときに、その値が $\text{H}_3^+ 0.85$ 、 $\text{H}_2^+ 0.50$ となり、 H_2^+ の方が異方性が大きいことから支持される。すなわち、 H_2^+ 脱離速度はメタノール[1]などで見られるように分子の回転運動と競合するサブピコ秒程度の時間スケールであり、水素のスクランブリングはそれと競合すると予想される。

水素転位機構を明らかにするために量子化学計算を行った。 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ の安定構造として、図2に示すような C_s 対称性を持つ $\text{CH}_4\text{-CH}_2$ タイプの構造(1)、および C_{2v} 対称性を持つボラン型の構造(2)が知られている[6]。我々は、これらを結ぶ遷移状態 (TS 1/2) を計算した。図2に示す安定構造1と2の間の異性化による2つの炭素サイト間の水素交換と、構造1におけるねじれ回転による同一サイト内の水素交換によって、6つの水素のスクランブリングが進行すると推測される。

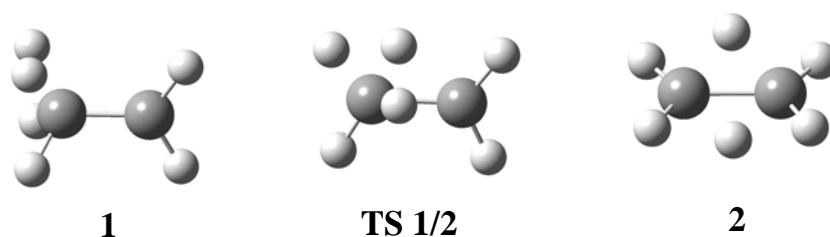


図2： 量子化学計算 (B3LYP 6-31G+G(d,p)) による $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ の2つの安定構造1,2と、それら結ぶ遷移状態 TS 1/2の構造。

- [1] Furukawa, Hoshina, Yamanouchi, Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **414**, 112(2005). [2] Hoshina, Furukawa, Okino, Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 104302(2008). [3] Shirota, Mano, Tsuge, Hoshina, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **24**, 679(2010). [4] Hoshina, Tsuge, *Chem. Phys. Lett.* **489**, 158(2010). [5] Bailey, Bates, J. Labelled, Compound and Radiopharmaceuticals **25**, 1267(1988). [6] G.Rasul, G.K.S.Prakash, G.A.Olah, *J. Phys. Chem. A* **109**, 798(2005).

2P002

各種パーフルオロカーボンプラズマ中で生成する大きなラジカルの質量分析と生成機構

(九州大院総理工)

○古屋謙治、津奈木省吾、坂井麻希子、原田明

【序論】試料ガスを連続的に導入しながら定常的に維持されている反応性プラズマは、非平衡定常状態にある開いた化学反応系であり、それ自身興味深い。特に近年、アセチレンプラズマ中において微粒子が周期的に生成と消滅を繰り返すという非平衡状態特有の振動反応が観測され注目を集めている。微粒子生成の初期過程については、プラズマ中に存在する陽イオンや負イオンの質量スペクトルデータに基づいて諸説が唱えられているが、未だ明確に説明されていない。現状では、プラズマ中に存在する質量数の大きな中性種に関する実験データが欠如している。我々は Li^+ 付着質量分析法 (IAMS) を用いて、 Ar/CF_4 プラズマ中に様々な高質量数を有する中性のパーフルオロカーボン (PFC) が存在することを見出しており[1]、その成長機構について研究を進めてきた。プラズマ中には様々な PFC ラジカル (フッ素数が奇数個の PFC) が存在すると予想されるが、 Ar/CF_4 プラズマ中ではそのような PFC ラジカルを観測することはできなかった。一方、 $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマ中においては、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ の分圧が高ければ様々な PFC ラジカルを観測できることが判明した[2]。そこで今回は、他のいくつかの PFC ガスも含めてラジカルが観測される条件を検討した。さらに、いくつかの中性化学種の強度に対するプラズマ発生時間依存性を測定し、ラジカルの生成過程について考察した。

【実験】実験装置については既報の論文で詳しく報告している[2]。全圧 1 Pa の条件で Ar と各種 PFC を種々の割合で混合し、真空チャンバーに接続した石英管外部に巻いたコイルに 150 W の RF 電力を供給して誘導結合プラズマを発生させた。プラズマ発生部から 90 cm 離れた下流域で Li^+ を中性化学種に付着させてイオン化し、質量分析スペクトルを測定した。 Li^+ 付着イオン化はフラグメントフリーであるため、単一種の中性分子に対する Li^+ 付着イオン化質量スペクトルには一本のピークのみが現れる。したがって、プラズマ中に存在する様々な中性種をあいまいさなく同定することが可能である。その一方で、 Li^+ 付着確率が中性種の種類に依存するため、数原子以下から構成されるような小さな分子の検出感度が特に悪い。

【結果】表 1 に各種 Ar/PFC プラズマ下流域で観測された中性化学種をまとめて示す。 CF_4 を用いた場合、100%でもラジカルを観測することができなかった。他の PFC を用いたプラズマでは、プラズマを発生させ続けると石英管内壁に膜が堆積していくが、 CF_4 を用いた場合のみ、100%でも膜が堆積することはなかった。

$\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマについて、観測されたラジカルの強度に対する

$\text{c-C}_4\text{F}_8$ 混合比依存性を図 1(a)–(c)に示す。 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ラジカルの強度は、混合比を 0.1 から 0.17 に増加させることにより急激に増加し、さらに混合比を増加させても強度はあまり変化しなかった。一方、 $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ ラジカルや $\text{C}_n\text{F}_{2n-3}$ ラジカルは $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 混合比の増加に伴って徐々に強度を増した。

図 2 は C_3F_8 混合比 7% で測定した C_7F_n ($n = 12-16$) 強度のプラズマ発生時間依存性を示している。 C_7F_{13} ラジカルと C_7F_{15} ラジカルが時間とともにゆっくりとその強度を増加させているのに対し、フッ素数が偶数個の安定分子では、プラズマ発生と同時に速やかに立ち上がっていることが判る。図には示していない C_8F_{16} や C_8F_{14} も安定分子と同じ時間依存性を示した。一方、 C_8F_{12} はラジカルと同じ時間依存性を示した。

【考察】 $\text{Ar}/\text{c-C}_4\text{F}_8$ プラズマで十分厚い膜を堆積させたのちに、 Ar/CF_4 プラズマ下流域で質量スペクトルを測定しても、膜の無い場合とスペクトルに違いは見られなかった[3]。この事実は、 Ar/CF_4 プラズマ中に存在する化

表 1. 各種 Ar/PFC プラズマ下流域で観測された中性化学種

系列	CF_4 30%	C_2F_6 100% (20%)*	C_2F_4 22% (10%)*	C_3F_8 100% (7%)*	$\text{c-C}_4\text{F}_8$ 30% (10%)*
$\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$	1-7	1-7	1-7	1-7	1-7
C_nF_{2n}	4-8	1-8	1-8	1-8	1-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-2}$		3-8	3-8	3-8	3-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-4}$		9	3,5-9	4-9	4-9
$\text{C}_n\text{F}_{2n-6}$		6	10	4-10	4-10
$\text{C}_n\text{F}_{2n-8}$				5-9	7-11
$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$		2, 4-7	2-7	2-7	2-7
$\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$			4-8	5-8	4-8
$\text{C}_n\text{F}_{2n-3}$			9	6-9	3-9

*ラジカルが観測された最少の PFC 混合比

学種による膜のスパッタリングによって、ラジカルや C_nF_{2n-2} あるいはもっとフッ素数の少ない分子はプラズマ中に放出されないこと示している。一方、図 2 に示したラジカルや C_8F_{12} 強度の時間依存性の結果は、これらの化学種が膜の堆積に伴って発生していることを示している。また、Ar/c- C_4F_8 プラズマの場合でも、c- C_4F_8 混合比 2.2%では、ラジカルやフッ素数が $2n-4$ 以下の分子は C_9F_{14} を除いて観測されない[2]。以上の結果から、 CF_4 プラズマ中には存在せず、かつ、他の PFC ガスのプラズマ分解では生成し得る炭素数が 2 個以上で不飽和結合を有するラジカルが、膜の生成と、ラジカルやフッ素数が $2n-4$ 以下の安定分子生成の双方に関わっていると考えられる。

一般に、ラジカルは安定分子に比べてはるかに物質表面に吸着しやすいため、ラジカルのままで膜から脱着するとは考えにくい。実際、Ar/メタンプラズマではメタン分圧に依らずラジカルはほとんど観測されないが、混合比 1%でも膜が堆積し、様々な安定分子が化学スパッタリングによってプラズマ中に放出されている[4]。しかしながら、PFC プラズマで生成する膜の場合には、フッ素数が $2n+1$ や $2n-1$ のラジカルが膜から直接放出されていると考えざるを得ない。なぜなら、膜から放出されたフッ素数が $2n-4$ 以下の安定分子が気相中で反応してラジカルを生成したと考えるとラジカルのフッ素数を説明できないし、気相中の C_nF_{2n+2} や C_nF_{2n} が反応してラジカルを生成したと考えると、図 2 に示したラジカル強度の時間依存性を説明できないからである。

炭素数 2 の不飽和結合を有するラジカルとして、 C_2F_3 ラジカルが考えられる。B3LYP/6-311+G(3df)レベルの計算では、 CF_x ($x=1-4$) 同士が反応して C_2F_3 を生成する場合、 CF と CF_2 との会合反応を除き、最低でも 1.4 eV 以上の吸熱反応となった。全圧 1 Pa の実験条件下では会合反応が起こる確率がかかなり小さいために Ar/ CF_4 プラズマ中での C_2F_3 ラジカル生成は無視できる。よって、膜は堆積せず、ラジカルも観測されなかったと考えられる。

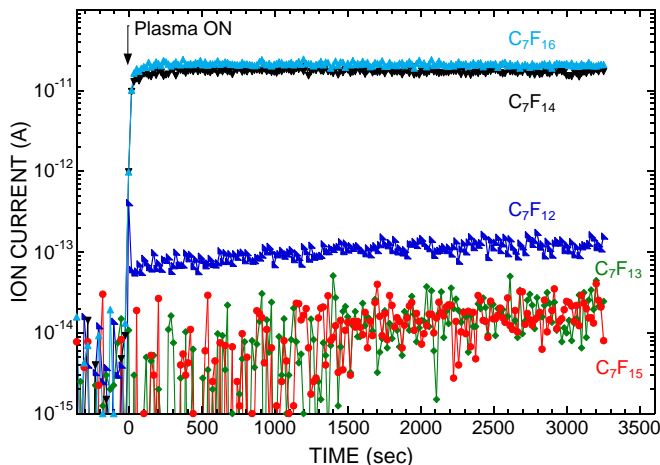


図 2. C_3F_8 混合比 7% で測定した C_7F_n ($n=12-16$) 強度のプラズマ発生時間依存性

【参考文献】

1. K. Furuya, S. Yukita, H. Okumura, A. Harata, Chem. Lett. 34 (2005) 224.
2. H. Okumura, K. Furuya, A. Harata, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 065205.
3. 坂井、古屋、原田、第 3 回分子化学討論会要旨 1P020 (2009).
4. 古屋、井手、原田、第 26 回化学反応討論会講演要旨集 p.34 (2010).

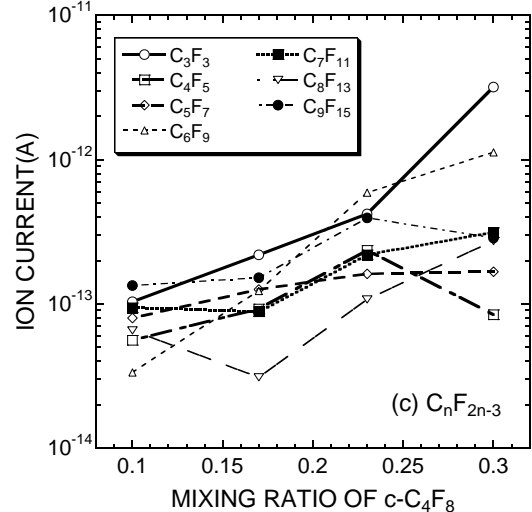
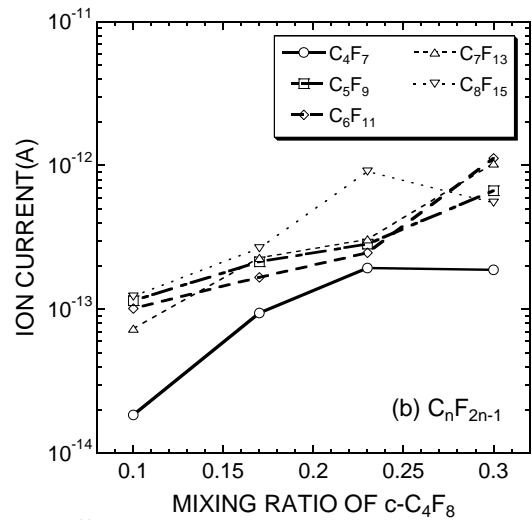
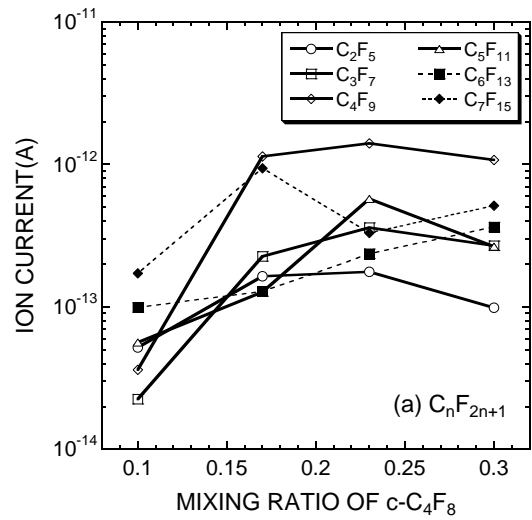


図 1. ラジカル強度の c- C_4F_8 混合比依存性 (a) C_nF_{2n+1} , (b) C_nF_{2n-1} , (c) C_nF_{2n-3}

SO₂/O₂系におけるスーパーオキシド化学：Peroxy型 S₂O₆⁻の生成と構造

(東大院総合) ○鈴木卓人, 中西隆造, 永田 敬

【序】スーパーオキシドイオンO₂⁻は電子束縛エネルギーが比較的小さい(0.45 eV)ため、その主たる反応過程は電子移動による1電子還元O₂⁻ + M → M⁻ + O₂である。一方、クラスタリングによって実効的にO₂⁻の電子束縛エネルギーを増大させると、電子移動反応が抑制され、付加反応的にperoxy化合物を生成することが期待される。この反応スキームを利用して、我々はO₂⁻·(H₂O)_nとSO₂との反応で図1に示すようなperoxy型SO₄⁻、すなわちOOSO₂⁻が生成することを見出した[1]。さらに、SO₂/O₂クラスターへの低速電子付着でも同様にOOSO₂⁻が生成することを確認した。SO₂/O₂クラスターでは、O₄⁻·(O₂)_nが反応試剤として働くと予想される。

上述の結果を踏まえ、本研究では、SO₂/O₂クラスターへの電子付着で生成する、より大きなperoxy型イオン種を探索した。特に、量子化学計算で予測されているS₂O₆⁻ (scheme 1)[2]について、光電子分光と量子化学計算を併用して幾何構造・電子構造に関する情報を得た。

【実験・計算】TOF型質量分析計と磁気ボトル型光電子分光計を用いて、以下のような測定を行った。SO₂(1%)/O₂(10%)/Ar混合ガスをよども圧1.5 atmでパルスバルブから真空中に導入し、電気衝撃イオン化法によってS₂O₆⁻を生成した。生成したイオンを質量選別した後、223 nm (5.56 eV)で光電子スペクトルを測定した。223 nm光源には、4.5 atmのH₂に355 nmレーザー光を集光して得られる4次のアンチストークス光を用いた。また、光脱離と競合すると予想される光解離過程への分岐比を調べるために、266 nmにおけるS₂O₆⁻の光分解質量スペクトルを測定した。計算にはGaussian03を用い、B3LYP/6-311+G(d)レベルで構造最適化および基準振動解析を行った。得られた各構造について、CCSD(T)/6-311+G(d)レベルの1点計算によって安定化エネルギーと垂直電子脱離エネルギー(VDE)を算出した。

【結果と考察】S₂O₆⁻の光電子スペクトル：図2に223 nmで測定した光電子スペクトルを示す。スペクトルには構造のない幅広いバンドが測定された。バンドの極大位置からS₂O₆⁻のVDEを4.49±0.02 eVと決定した。この値はOOSO₂⁻のVDE = 3.78±0.02 eVと比較して0.7 eV程度大きい。(SO₂)_n⁻ (n = 2 - 6)の光電子スペクトルで観測される溶媒和によるバンドシフト量が0.3 - 0.45 eVであることを併せて考えると、本研究で生成したS₂O₆⁻はOOSO₂⁻に中性SO₂が溶媒和した構造をもつとは考え難い。また、(SO₂)₂⁻のVDE = 2.76±0.02 eVとは約1.7 eVの差があり、S₂O₆⁻がS₂O₄⁻·O₂構造をもつ可能性も低い。したがって、光電子分光の結果は、S₂O₆⁻が分子イオンを形成していることを示唆するものである。

一方、266 nmで測定した光分解質量スペクトルから、光脱離および光解離過程に関して次のような分岐比が得られた。光脱離：77%，O₂⁻生成：2%，SO₂⁻生成：16%，SO₃⁻生成：4%，SO₄⁻生成：1%。この結果は、図1に示した光電子スペクトルのキャリアがS₂O₆⁻自身で

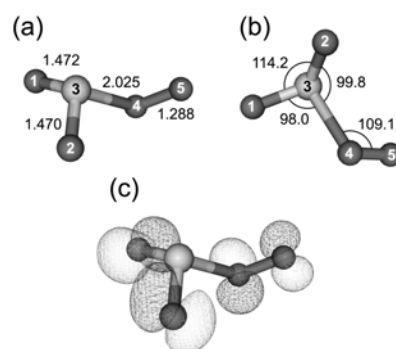
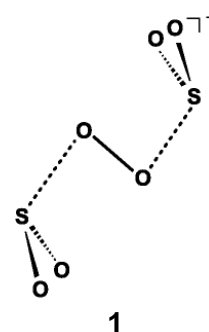


図1. OOSO₂⁻の安定構造[1]
(a) 結合長(Å), (b) 結合角(°), (c) SOMOの形状。



あることを保証するものである。また、光解離過程の中で SO_2^- 生成の分岐比が最も大きい点は OOSO_2^- の光分解過程と類似であり、 S_2O_6^- の構造に OOSO_2^- の骨格が保持されている可能性を示唆している。

量子化学計算：計算で得られた3つの局所安定構造および構造パラメータを図3に示す。安定化エネルギーの順に異性体 **I** - **III** とした。各異性体は OOSO_2^- の異なる O 原子の位置に SO_2 が付加した構造に相当する。各異性体の全エネルギーと VDE を表1に掲げる。

最安定構造であり、かつ VDE の計算値が最も実測に近いのは異性体 **I** であるが、実測と計算の差は約 0.9 eV あり、現段階で光電子スペクトルのキャリアを異性体 **I** に断定的に帰属することはできない。

今回の計算で得られた異性体 **I** は、文献[2]に報告されている構造 **1** とは S-O 結合の周りに回転異性の関係にある。振動解析によれば、S-O 結合周りの SO_2 rocking モードは極めて低い振動数 ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) を持つことから、異性体 **I** は大振幅振動を伴う構造の柔軟 (floppy) な分子イオンと考えられる。既に OOSO_2^- に関する文献[4]でも指摘されているように、 O_2-SO_2 結合の性質は共有結合よりも van der Waals 結合に近い可能性がある。これは、S-O 結合長の推定値が 2.33 Å であることと矛盾しない。一方、Mulliken charge population に着目すると、異性体 **I** の何れの O 原子も $-0.19 \sim -0.42$ の値を持ち、余剰電荷は分子全体にわたって非局在化している。この電荷の非局在化は、 O_2-SO_2 間に強い共有結合が形成されていないにも拘わらず、 S_2O_6^- が大きな VDE を示す要因と考えられるが、今後、中性状態の安定構造も含め、より高精度の計算を用いた検討が必要である。

以上のように、 SO_2/O_2 クラスタ系を利用して peroxy 型 S_2O_6^- 負イオンの形成を示唆する結果が得られた。このような peroxy 型イオンの生成は、クラスタ環境を利用した気相スーパーオキシド化学の特徴といえる。

表 1. S_2O_6^- 異性体の各種エネルギー

異性体	全エネルギー (ha)	ΔE (eV)	VDE (eV)	
			3重項	1重項
I ($C_1, {}^2A$)	-1245.74038	0.00	3.60	4.64
II ($C_1, {}^2A$)	-1245.73763	0.08	3.26	4.35
III ($C_1, {}^2A$)	-1245.73691	0.10	3.31	4.34

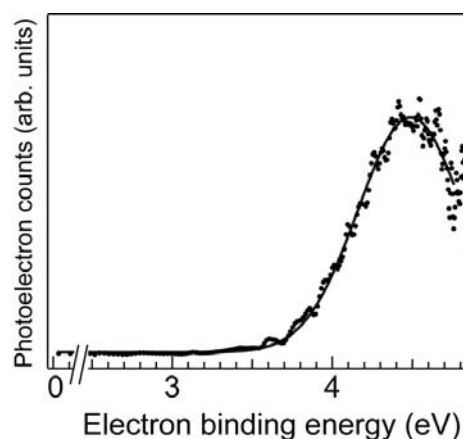


図 2. S_2O_6^- の光電子スペクトル。点が実測データ、実線がガウス関数によるフィッティングを示す。

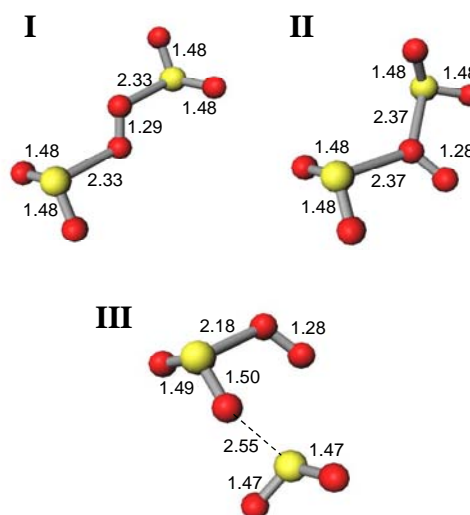


図 3. S_2O_6^- の安定構造と結合長 (Å)

[1] S. Zama, R. Nakanishi, M. Yamamoto, and T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 5640.

[2] M. L. Mckee, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3473.

[3] T. Tsukuda, T. Hirose and T. Nagata, *Int. J. Mass Spectrom.* **171** (1997) 273.

[4] W. Zheng, K.-C. Lau, N.-B. Wong and W.-K. Li, *Chem. Phys. Lett.* **467** (2009) 402.

2P004

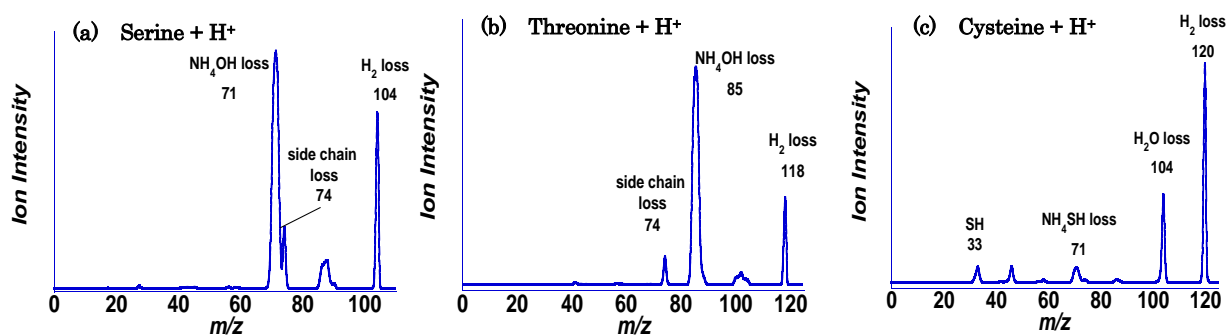
プロトン化アミノ酸とペプチドの高エネルギー電子移動での解離

(阪府大院理) ○請園 和也, 松本 真哉, 藤原 亮正, 早川 滋雄

【序】生物に存在する調節機構であるタンパク質の可逆的リン酸付加は、一般的にタンパク質のOH基で起こる。リン酸化ペプチドの電子移動解離、電子捕獲解離では、リン酸基脱離より骨格開裂が優先し、リン酸基が脱離せず位置決定できることが知られている¹⁾。また、ペプチドの二次構造を特定する上で、含硫アミノ酸 Cysteine 間に存在するジスルフィド結合を理解することは重要である。我々は励起中性種の解離機構について、当研究室で開発した電荷逆転質量分析法 (Charge inversion mass spectrometry)²⁾を用いて研究しており、生体高分子を構成するアミノ酸の解離機構を特定することは重要だと考えている。今回、OHまたはSHを含むアミノ酸やGly-Ser、Ser-Gly、ジスルフィド結合を含む Cysteine の、電子移動による解離機構について検討した。

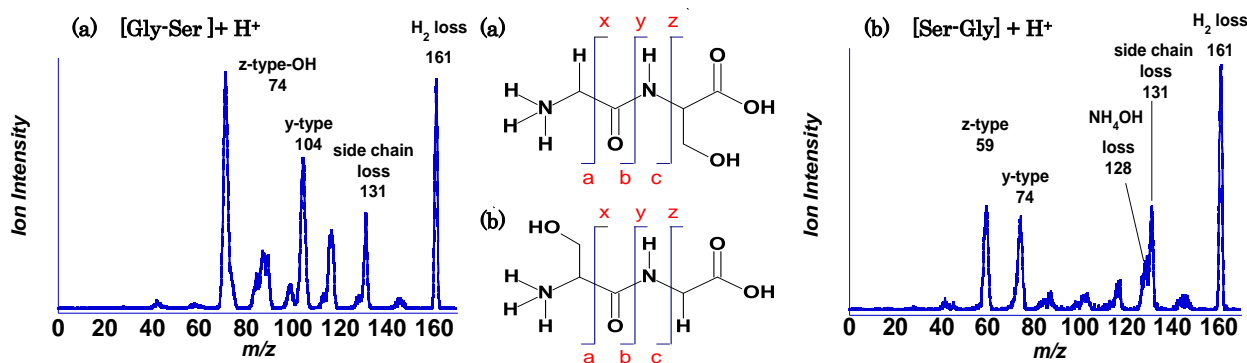
【実験】アミノ酸を化学イオン化(CI)法、Gly-Ser、Ser-Gly を二次イオン質量分析(SIMS)法、Cysteine をエレクトロスプレーイオン化(ESD)法によりプロトン化した。第一電場、磁場でプレカーサーイオンを質量選択後、反応室でアルカリ金属ターゲット(今回はCs)と衝突させた。第二電場と検出器の極性を正にして従来の衝突活性化解離(Collisional Activated Dissociation: CAD)、負にして Charge inversion スペクトルを得た。電荷逆転質量分析法はプレカーサーイオンがアルカリ金属ターゲットと2回衝突連続1電子移動を起こして負イオンを生成することで、励起中性種の解離が観測できる。

【結果と考察】Fig.1に Serine+H⁺、Threonine+H⁺と Cysteine+H⁺の Charge inversion スペクトルを示す。全てのプロトン化アミノ酸から H₂ 脱離が観測され、末端の NH₂ に付加したプロトンが電子捕獲後、水素原子を引き抜く形で H₂ が脱離していると考えられる。これは、多くのアミノ酸で見られるフラグメントである³⁾。また、Serine+H⁺では m/z 71 に、Threonine+H⁺では m/z 85 に幅の広く強いピークが観測される。NH₃+H₂O 脱離と NH₄OH 脱離の2種類の解離過程が挙げられるが、このピーク幅の広さは運動エネルギー放出が大きいため、NH₄OH 脱離が起きていると考えられる。Serine+H⁺と Threonine+H⁺で観測された m/z 74 は側鎖が脱離した生成物である。Cysteine+H⁺では側鎖の脱離が観測されず、m/z 33 に SH 基の解離生成物が観測された。これにより Cysteine+H⁺の電子移動解離では側鎖は脱離せず、C-S 結合が開裂することが明らかになった。



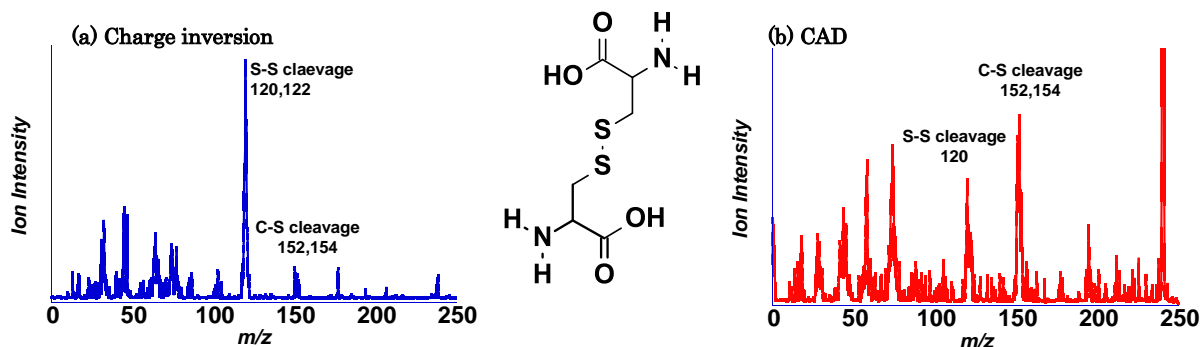
[Fig.1 (a) Serine+H⁺, (b)Threonine+H⁺, (c)Cysteine+H⁺の Charge inversion スペクトル]

Fig. 2 に、Serine を含むプロトン化ジペプチド[Gly-Ser]+H⁺、[Ser-Gly]+H⁺の Charge inversion スペクトルを示す。どちらからも H₂脱離 (m/z 162)、y-type イオン ((a)m/z 104, (b)m/z 74)、Serine 残基から側鎖が脱離した生成物 (m/z 131) が観測された。[Ser-Gly]+H⁺では z-type イオンと N 末端 Serine からの NH₄OH 脱離 (m/z 128) も観測された。しかし、[Gly-Ser]+H⁺では C 末端側に Serine を持つため、z-type イオンから側鎖の OH 基が脱離する(m/z 71)。Serine を含むジペプチドでは骨格開裂が支配的ではなく、OH 基を含むアミノ酸の特徴を示すことが明らかになった。



[Fig.2 (a)[Gly-Ser] + H⁺, (b)[Ser-Gly] + H⁺の Charge inversion スペクトル]

Fig. 3 に Cystine+H⁺の(a) Charge inversions スペクトルと(b) CAD スペクトルを示す。Cystine+H⁺の衝突活性化分解では C-S 開裂(m/z 152, 154)と S-S 開裂(m/z 122, 120)の強度比が大きく変わらないのに対して、Charge Inversion スペクトルでは S-S 開裂(m/z 120)が主に観測される。Cysteine+H⁺とは異なり C-S 結合開裂や低分子中性種の脱離が少ない。これより、含硫アミノ酸の電子移動による励起中性種の解離において S-S 結合が選択的に開裂することが明確になった。



[Fig.3 Cystine + H⁺ の(a)Charge inversion、(b)CAD スペクトル]

参考文献

- 1) S. Hayakawa, M. Hashimoto, H. Nagao, K. Awazu, M. Toyoda, T. Ichihara and Y. Shigeri, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22** (2008) 567-572.
- 2) S. Hayakawa, K. Harada, K. Arakawa and N. Morishita, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 8432-8435.
- 3) S. Hayakawa, H. Matsubara, S. Panja, S. Nielsen, P. Hvelplund, X. Chen, and F. Turecek, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008)7645-7654.

アセトン二量体の光イオン化誘起異性化反応

(東北大院理) ○花上謙一、松田欣之、保木 邦仁、三上直彦、藤井朱鳥

【序】イオン-分子反応は、星間環境下における多種の分子生成に関与する重要な反応プロセスである。星間環境に類似した極低温気相孤立系に生成されたクラスターは、クラスターサイズや配向を規定した分光研究が可能である。よって、クラスターのイオン化過程における反応ダイナミクスは、イオン-分子反応機構を微視的に研究できる理想的なモデルと考えられる。

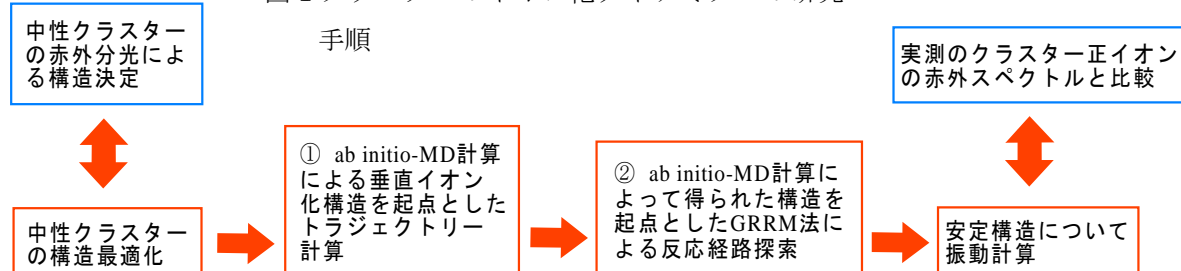
最近真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法の開発により、星間物質のような小さな分子のクラスターのサイズ選別赤外分光研究が可能になった。[1]我々は同分光法を中性および正イオンのアセトン二量体の振動分光研究に応用し、その結果について今年の分子科学討論会で発表した。しかしながら中性と正イオンのクラスター構造決定を行ったものの、光イオン化過程における異性化反応プロセスについてはまだ解明に至っていなかった。

本研究では、アセトン二量体の光イオン化ダイナミクスの理解を目的とし、*ab initio*-Molecular Dynamics(MD)計算と Global Reaction Route Mapping(GRRM)法による異性化反応の量子化学計算を行った。[2] それらの結果と赤外スペクトルの比較により、アセトン二量体の光イオン化ダイナミクスについて議論を行う。

【実験および計算法】赤外スペクトルの観測には、VUV 光イオン化検出赤外分光法を用いた。この分光法では、赤外光と VUV 光の入射時間を変えることにより、VUV 光イオン化過程における前駆体(中性クラスター)と生成物(クラスター正イオン)それぞれの赤外分光が可能である。*ab initio*-MDによるトラジェクトリー計算は、MP2/3-21G レベルで行った。GRRM法による反応経路探索は、PBE1PBE/6-31+G*レベルで行った。

これらの実験および計算法によるクラスターのイオン化ダイナミクスの研究手順を、図1に示す。まず、イオン化の前駆体である中性クラスターの構造を赤外分光によって決定する。VUV一光子イオン化過程では、クラスターは垂直イオン化される。よって実験的に決定した中性クラスターの幾何構造を起点として、イオン化後の異性化反応について *ab initio*-MD計算を行う。次に、*ab initio*-MD計算によって得られた構造を基に GRRM法により反応経路を探索する。そこで得られた安定構造について基準振動計算を行い、実測の赤外スペクトルと比較することにより、クラスター正イオンの構造および異性化反応経路を決定する。以上の手順により、アセトン二量体のイオン化過程における異性化反応ダイナミクス研究を行っている。

図1 クラスターのイオン化ダイナミクスの研究



【結果と考察】

図2に中性のアセトン二量体の赤外スペクトルおよび量子化学計算によって求められた最安定構造と基準振動計算の結果を示す。振動計算によって実測のスペクトル構造がよく再現されることから、中性のアセトン二量体は、図に示される構造を形成していることがわかる。図3にアセトン二量体正イオンの赤外スペクトルと量子化学計算による安定構造、基準振動計算の結果を示す。実測のスペクトルには、 2900 cm^{-1} 付近のCH伸縮振動バンドとともに、 3200 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} 以下まで広がるブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは、図に示されるアセトンのエノール型正イオンの水素結合OH伸縮振動に帰属される。よってアセトン二量体の光イオン化過程において、図3のようなアセトンとエノール型正イオンが水素結合した構造へ異性化することがわかった。

アセトン二量体の光イオン化過程における異性化反応機構を明らかにするため、*ab initio*-MD 計算と GRRM 法による異性化反応経路探索を行った。まず、決定した中性アセトン二量体の構造を垂直イオン化構造として、MP2/3-21G レベルで *ab initio*-MD 計算を行った (図4①)。それによって得られた構造 I を起点として GRRM 法による反応経路探索を行った (図4②)。これまでに構造 II を経て構造 III (エノール型正イオンとアセトンが水素結合した構造) に至る経路が見つまっている。現在、他の反応経路および遷移状態を GRRM 法により探索中である。

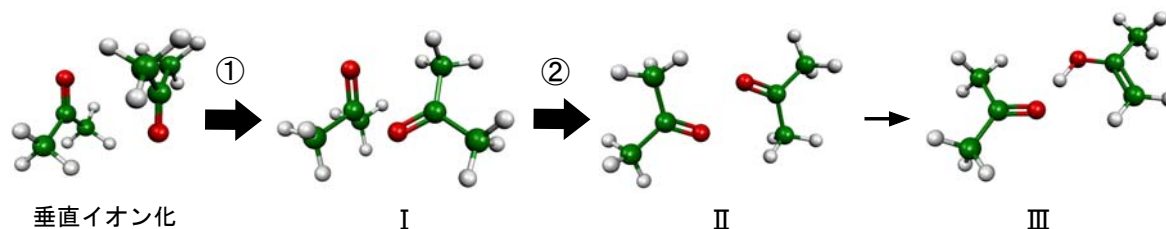


図4 アセトン二量体の一光子イオン化過程における異性化反応経路

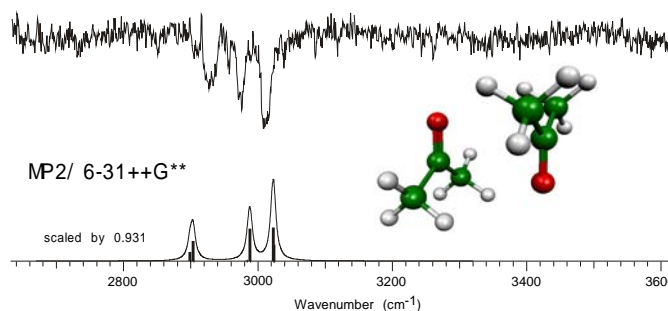


図2 中性のアセトン二量体の赤外スペクトル及び量子化学計算による最安定構造と基準振動計算の結果

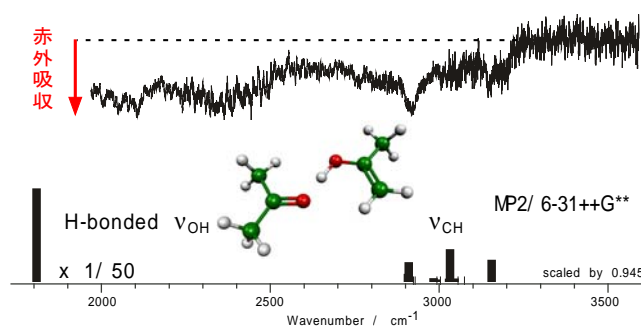


図3 アセトン二量体正イオンの赤外スペクトル及び量子化学計算による安定構造と基準振動計算の結果

[1] Matsuda et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1279 (2009).

[2] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

2P006

水素結合 OH 伸縮振動領域における大サイズ Phenol-(H₂O)_n の赤外分光

(東北大院理 濱島 徹、水瀬賢太、○藤井朱鳥)

【序】フェノール - 水クラスター Phenol-(H₂O)_n は、サイズ選別赤外分光法を用いた研究により、水クラスター (H₂O)_{n+1} と同様の水素結合ネットワークを形成することが明らかになっている⁽¹⁾。しかしながら、 $n > 10$ ではその電子遷移がブロードとなり、厳密なサイズ選別は困難となる。そのためサイズ選別赤外分光の適用は $n = 8$ までに留まっていた。最近我々は、厳密なサイズ選別は不可能となるが、あえてブロードな電子遷移に共鳴する波長の光を用いて赤外 - 紫外二重共鳴分光を行い、これまでよりはるかに大きなサイズ ($n \sim < 50$) の Phenol-(H₂O)_n における自由 OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した⁽²⁾。量子化学計算を併用して水素結合ネットワークに関する考察を行い、その結果、水クラスターは 8 量体で水素結合の歪みの大きい 4 員環のみによって構成される立方体型の構造を形成した後⁽³⁾、サイズ n の増大につれて次第に歪みの小さい 5 または 6 員環主体の構造へと発展していくことを実証した。

大サイズ水クラスターの赤外分光において期待される結果のひとつに、凝縮相中の水に特徴的な 4 配位水分子の同定がある。しかし 4 配位の水分子は自由 OH 基を持たないため、その観測は前述の自由 OH 伸縮振動領域では行えない。したがって、より低波数側に出現するブロードな水素結合 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルの観測および解析が必要となる。

そこで本研究では、大サイズ Phenol-(H₂O)_n に対して赤外 - 紫外二重共鳴分光法を適用し、水素結合 OH 伸縮振動領域における 4 配位水分子バンドの同定を行うことを目的とした。

【実験】赤外スペクトルの測定には赤外 - 紫外二重共鳴分光法のスキームを用いた。超音速ジェット中に生成した大サイズ Phenol-(H₂O)_{n+x} をそのブロードな電子遷移に共鳴する紫外光により共鳴多光子イオン化し、生成した [Phenol-(H₂O)_n]⁺ のイオン強度をモニターする。イオン化の際、水分子の解離が起きるため厳密なサイズ選別は不可能となるが、サイズ選別を光イオン化後の質量選別のみ reliant することで、 $n \sim n+x$ という大まかなサイズの選別は可能となる。ここでエネルギー計算の結果から、イオン化の際に解離する水分子の数 x は $0 \leq x \leq 6$ と見積もられている。すなわちモニターしている [Phenol-(H₂O)_n]⁺ のイオン強度は中性状態における Phenol-(H₂O)_n から Phenol-(H₂O)_{n+6} の分布数の尺度となる。

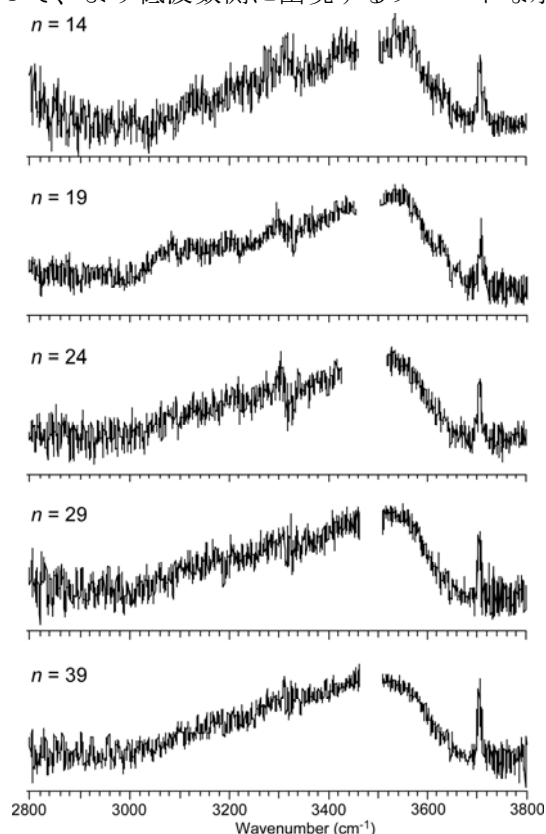


図 1. $\Delta t = 50 \text{ ns}$ の場合に観測された Phenol-(H₂O)_{n+x} ($n = 14 - 39$) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル

紫外光に先駆けて赤外光を入射し波長掃引する。赤外光の波長が中性クラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離により水分子が解離するため、モニターしているイオン強度が減少する。したがって赤外スペクトルを dip スペクトルとして観測できる。赤外光と紫外光の遅延時間 Δt に関して、 $\Delta t = 50\text{ns}$ と $\Delta t = 5.6\mu\text{s}$ の 2 つの条件下での測定を行った。

【結果と考察】図 1 に遅延時間 $\Delta t = 50\text{ns}$ の場合に得られた OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを示す。どのサイズにおいても水素結合 OH 伸縮振動バンドは 3500 cm^{-1} にピークを持ち、ブロードに広がる類似した傾向を示した。水クラスターでは、そのサイズ増大と共に 4 配位の水分子も増大すると考えられ、赤外スペクトルにもそれに対応する変化が期待されたが、図 1 ではそのような変化は見られなかった。これは振動励起による水分子の解離時間が、赤外光と紫外光の遅延時間($\Delta t = 50\text{ns}$)よりも長く、特に入射する赤外光子のエネルギーが低い場合は水分子の解離が誘起されにくいと考えられる。そこで遅延時間を $5.6\mu\text{s}$ に増して、同様の方法で赤外スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。 $\Delta t=50\text{ns}$ ではどのサイズにおいても 3500 cm^{-1} 付近に水素結合 OH 伸縮振動バンドのピークが現れていたが、 $\Delta t=5.6\mu\text{s}$ ではサイズ増大と共により低波数側の $3300 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド強度が次第に増してくることが分かる。量子化学計算の結果によると、この領域に現れるバンドは 4 配位の水分子によるものであると帰属される。したがってこのスペクトルの変化はサイズ増大に伴う 4 配位水分子の存在割合の増加を観測したものと解釈される。また 3 配位水分子に起因する自由 OH 伸縮振動バンドは、水素結合 OH 伸縮振動バンドに対する相対強度がサイズ増大に伴い次第に減少する。これも自由 OH 基を持たない 4 配位水分子の存在割合が増したことを裏付けている。

講演では赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、4 配位の水分子を含んだ水素結合ネットワークについて詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) (a) T. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 408 (1996); (b) C. Janzen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 9898 (1999).
- (2) (a) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009); (b) 濱島ら、第 3 回分子科学討論会 1A21.
- (3) C. J. Gruenloh *et al.*, *Science* **276**, 1678 (1997).

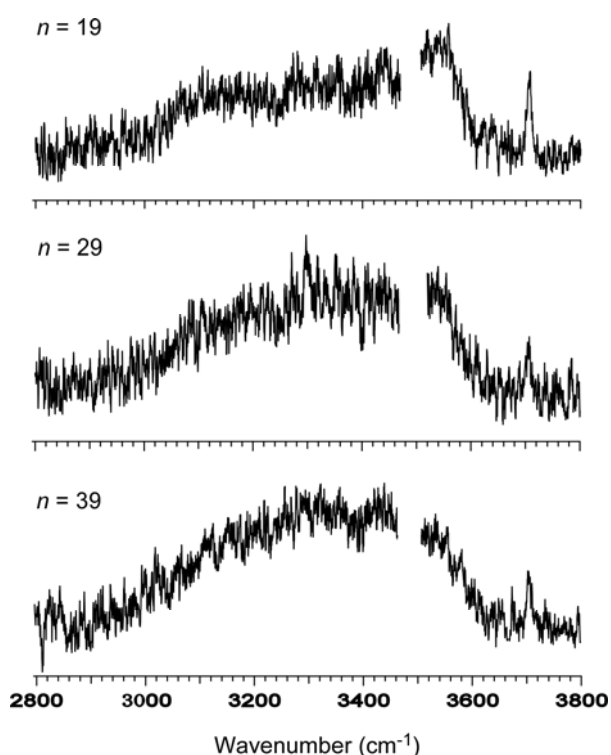


図 2. $\Delta t=5.6\mu\text{s}$ の場合に観測された Phenol-(H₂O)_{n+x} ($n=19-39$) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル

気相中における V^+ の配位構造

～ $V^+(NH_3)_n$ の赤外光解離分光～

(九大院理¹・分子研²) ○古閑 信宏¹, 大橋 和彦¹, 今村 俊貴¹, 古川 一輝¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶液中において、金属イオンと周囲の溶媒分子との相互作用は、その金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。この観点から、金属イオンと溶媒分子の結合様式を微視的レベルで明らかにすることは、金属触媒や生体内での金属イオンの働きを知る上で重要となる。

気相中の遷移金属イオンの溶媒和は、これまでに質量スペクトルの測定[1]や結合エネルギーの測定[2]など、様々な側面から調査されてきた。しかし、分光測定による構造決定が可能になったのは最近のことである。溶媒分子数ごとに質量選別した上で、赤外分光を行うことにより、金属イオンと溶媒分子の微視的相互作用を段階的に調査することができる。本研究では、 $V^+(NH_3)_n$ に注目し、その溶媒和構造を調査した。また、 V^+ の電子構造が配位・溶媒和構造に与える影響について考察した。

【実験と計算】 タンデム型四重極質量分析装置と、光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。超音速分子線法とレーザー蒸発法を組み合わせることで気相中に $V^+(NH_3)_n$ を生成し、質量選別—赤外光解離分光法によりNH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)法により、 $V^+(NH_3)_n$ の安定構造および振動スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】 $V^+(NH_3)_n$ ($n=4-8$)の赤外光解離スペクトルおよびDFT計算による4配位型構造の振動スペクトルを図1に示す。 $n=4$ のスペクトルにおいて、 3365 cm^{-1} を極大としたブロードな吸収がみられる。この吸収は水素結合したNHの領域($3000-3300\text{ cm}^{-1}$)まで尾を引いているが、その帰属は明らかではない。 $n=5$ を見ると、4配位型構造の計算スペクトルが実測のスペクトルによく対応していることがわかる。この構造は図2bに示した(4+1)構造であり、5分子目の NH_3 が水素結合を介して第二溶媒和圏を占めている。(3+2)構造や(5+0)構造は、(4+1)構造と比較してエネルギーが高く、それらの構造のみでは実測のスペクトルを再現で

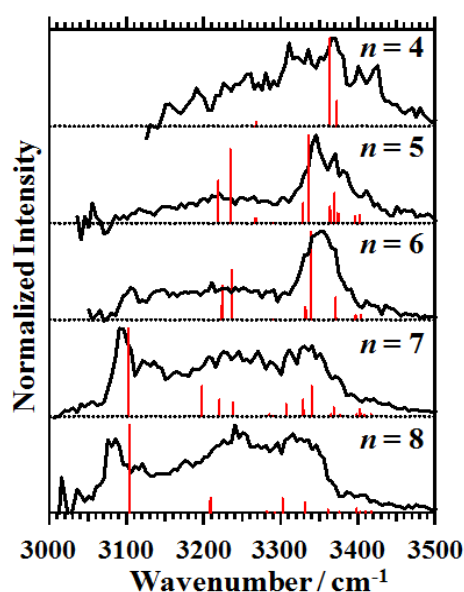


図1. $V^+(NH_3)_n$ ($n=4-8$)の赤外スペクトルおよびDFT計算による振動スペクトル

きないことから、 $n = 5$ では4配位型構造が支配的に存在すると考えられる。 $n = 6$ のスペクトルの形状には、 $n = 5$ と比べて大きな変化が見られず、これらは共通の配位構造を持つと考えられる。実際に、(4+1)構造に1分子を付加した(4+2)構造についての計算スペクトルは実測のスペクトルを再現している。 $n = 7$ になると、実測スペクトルの 3100 cm^{-1} 付近にシャープな強い吸収が出現する。スペクトルの特徴の変化は、配位または溶媒和構造の変化を示唆するが、この特徴的な吸収は4配位型構造(図 2c)の計算スペクトルにおける 3100 cm^{-1} の遷移と波数・強度ともに一致しており、 $n = 7$ においても4配位型構造が主であると考えられる。 $n = 8$ の実測スペクトルにおいても 3100 cm^{-1} 付近に吸収が見られるが、これも(4+3)構造に類似の(4+4)構造により説明できる。以上のことから、 $n = 4-8$ において4配位構造が溶媒和の核となっていると考えられる。

DFT計算で得られた4配位構造は図2に示すような平面型である。この平面型の配位構造は、 V^+ の電子密度分布に基づいて説明できる。遷移金属イオンと NH_3 の結合は静電的なものであり、主にイオン-双極子間の引力と遷移金属イオンの価電子- NH_3 の孤立電子対間の交換反発のバランスによって決まる。 V^+ の基底状態は $^5D(3d^4)$ であるので、交換反発は4つのd電子との間に生じる。 $3d^5$ または $3d^{10}$ についての全d電子密度分布が球対称となるのに対して、 $3d^4$ では全電子密度分布に偏りが生じ、球対称ではなくなる。その際、電子密度の低い領域に NH_3 分子が配位すると考えられる。 $V^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の場合、配位前の V^+ において、 dx^2-y^2 軌道が空であり、その結果生じたxおよびy軸近傍の低電子密度の領域に H_2O 4分子が配位して平面4配位構造が形成されたと解釈できる[3]。ところが、同じ配位構造を示す $V^+(\text{NH}_3)_4$ において、空であるのは d_z^2 軌道由来の軌道であることがわかった。この場合の V^+ の全d電子密度を考えるために、4つの半占軌道(SOMO)を重ね合わせたところ、分子平面に垂直なz軸方向に偏長した楕円体となることがわかった。 NH_3 がxy平面上から配位することにより、平面型の4配位となったわけである。また、5分子目の NH_3 分子が、z軸方向から近づいた時には、交換反発が大きくなってしまう。このため、 V^+ イオンに直接配位するよりも第一溶媒和圏の NH_3 に水素結合して、第二溶媒和圏にまわった方が安定であり、 $V^+(\text{NH}_3)_{4-8}$ が4配位型構造となったと考えることができる。

【参考文献】

- [1] T. Kaya *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **186** (1991) 431.
- [2] D. Walter and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3176.
- [3] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 36.

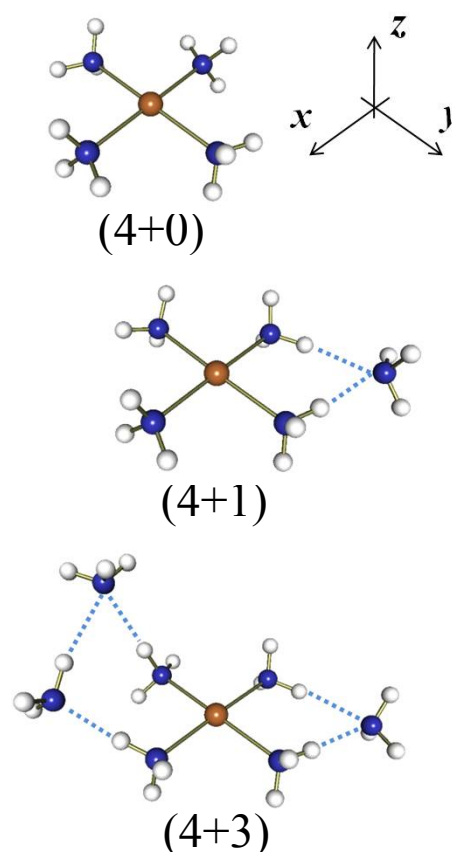


図 2. $V^+(\text{NH}_3)_n$ の安定構造
($n = 4, 5$, および 7)

新規EL発光層に期待される1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの 極低温孤立状態における電子スペクトル

(日大院工¹, 日大工²) ○大山 浩伸¹, 沼田 靖², 奥山 克彦²

【序論】アザインドリジン類は非天然型の窒素を含んだ複素環化合物の1種である。この分子は高蛍光性であり、置換基の種類により発光波長を変化させることが可能といったことから有機発光層への応用が期待されている。しかし、数年前までこの種の分子合成には塩化ホスホリルを用いていたため、製造が困難なことやコストがかかるといったことから多くの研究がなされることはなかった。しかし近年2-アザインドリジンとその誘導体を合成する新たな方法が開発され、再び注目されるようになったり。

上述の通りアザインドリジンの分光および光物性の研究は多くない。1-アザインドリジンでは1975年のFischerらによる気相の吸収スペクトル²⁾と1989年のHassanらの回転輪郭³⁾から吸収スペクトルの帰属を行っている報告があるだけで2-アザインドリジンでは気相スペクトルの報告はない。また、発光材料として基本的な値である蛍光量子収率も1972年のLernerらによる研究があるだけである⁴⁾。我々はまず蛍光量子収率を検討するため種々の溶媒における1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの蛍光量子収率を求めた⁵⁾。その結果、1-アザインドリジンの方が2-アザインドリジンに比べ高く、またプロトン性溶媒中では無極性溶媒中より大きくなることを見出した。

そこで本研究では窒素の位置の違いによる発光特性の違いをより詳細に調べるために1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。

【実験】超音速分子流レーザー分光装置を用いて、極低温孤立状態での1-アザインドリジンと2-アザインドリジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルを測定した。また、SVL分散蛍光スペクトルをNikon P250分光器を用いて測定を行った。

【結果と考察】Fig. 2に(a)1-アザインドリジンと(b)2-アザインドリジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 蛍光励起スペクトルを示す。このスペクトルは振動構造を比較するために0-0バンドからの振動過剰エネルギーに対する蛍光強度を表しており、0-0バンドからの波数差を図中に示している。最も低エネルギー側に現れているバンドを各分子の0-0バンドと帰属した。その値は1-アザインドリジンでは 30028 cm^{-1} 、2-アザインドリジンでは 26431 cm^{-1} となり、1-アザインドリジンの方が2-アザインドリジンより

3597 cm^{-1} 高エネルギー側にシフトしていることがわかった。両分子のスペクトルを比較すると、その振動構造は非常によく似ている。しかし、 $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ に1-アザインドリジンにしか現れていないバンドが観測された。これらのバンドの振動帰属を行うために各振動準位を励起したSVL分散蛍光スペクトルを測定した。

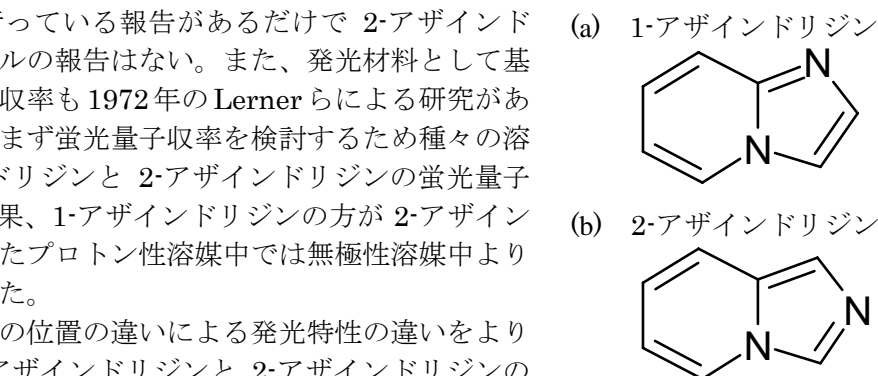


Fig. 1 分子構造

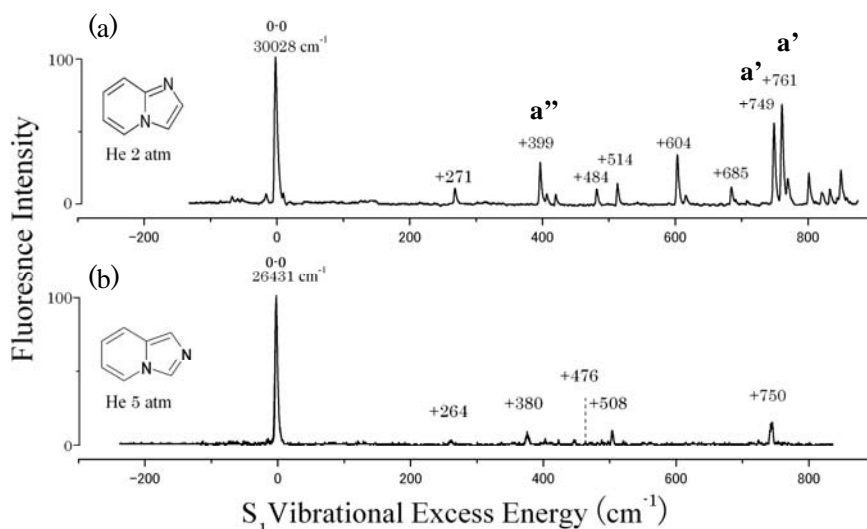


Fig. 2 超音速分子流中のの蛍光励起スペクトル

Fig. 3 に 1-アザインドリジンの (a) 0-0 バンド、(b) $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ を励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。0-0 バンド励起の分散蛍光スペクトルには全対称振動のみ現れていた。

$0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ および $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトルは、励起光からそれぞれ 594 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} の振動準位から 0-0 バンドのスペクトルパターンが現れていた。この結果から S_1 状態で $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ と $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ の振動は基底電子状態で 594 cm^{-1} および 760 cm^{-1} の振動であることがわかった。量子化学計算 (B3LYP/6-311G(d,p)) によるこれらの振動のベクトル図を Fig. 4 に示す。いずれの振動も面内振動であり全対称振動であることが分かった。また $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトルは 760 cm^{-1} の長いプログレッションが観測されており、電子励起によりこの振動方向に分子変形していることを示唆している。

2-アザインドリジンでは現れていないこれらの振動が 1-アザインドリジンで現れているのは S_2 状態の影響による振電相互作用のためと考えている。 S_1 と S_2 状態のエネルギー差は 1-アザインドリジンで 6000 cm^{-1} 、2-アザインドリジンで 9000 cm^{-1} となっており、1-アザインドリジンの方が S_1 - S_2 のエネルギー差が小さくなっているからである。より詳細な議論を行うために 2-アザインドリジンの振動帰属を行っているところである。

【参考文献】

- 1) F. Shibahara, *et al.*, *Organic Letters*, **8**, 5621, (2006).
- 2) G. Fischer and R. Naaman, *J. Mol. Spec.*, **57**, 284, (1975).
- 3) K. H. Hassan and J. M. Hollas, *J. Mol. Spec.*, **138**, 398, (1989).
- 4) D. A. Lerner and E. M. Eveth, *Chem. Phys. Letters*, **15**, 2, (1972).
- 5) 大山, 沼田, 奥山, 光化学討論会 (2010).

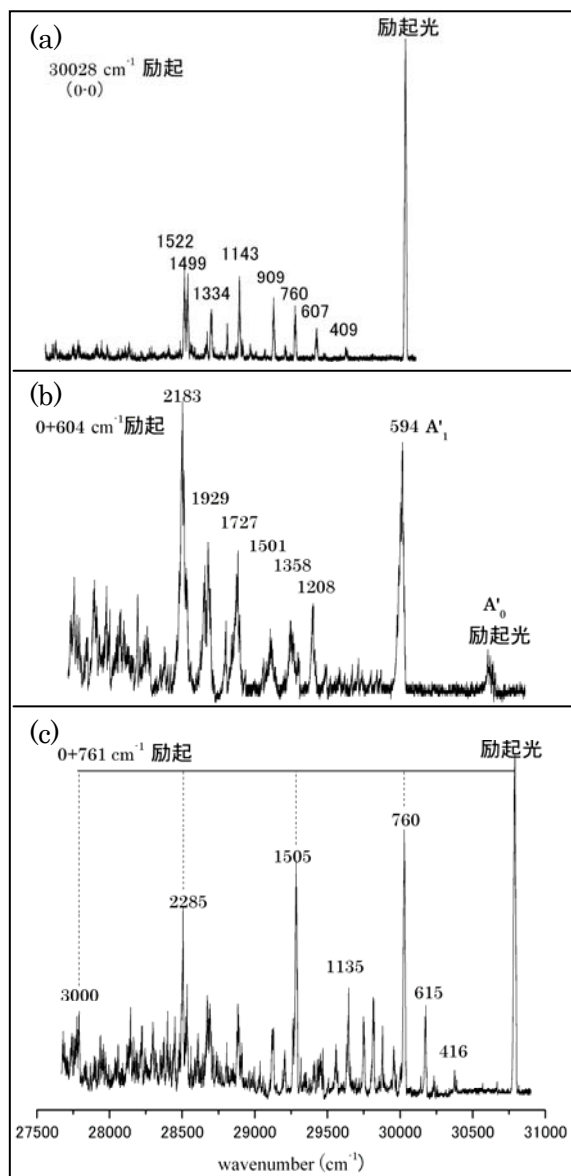


Fig. 3 1-アザインドリジンの (a) 0-0 バンド、(b) $0 + 604 \text{ cm}^{-1}$ 、(c) $0 + 761 \text{ cm}^{-1}$ 励起の分散蛍光スペクトル

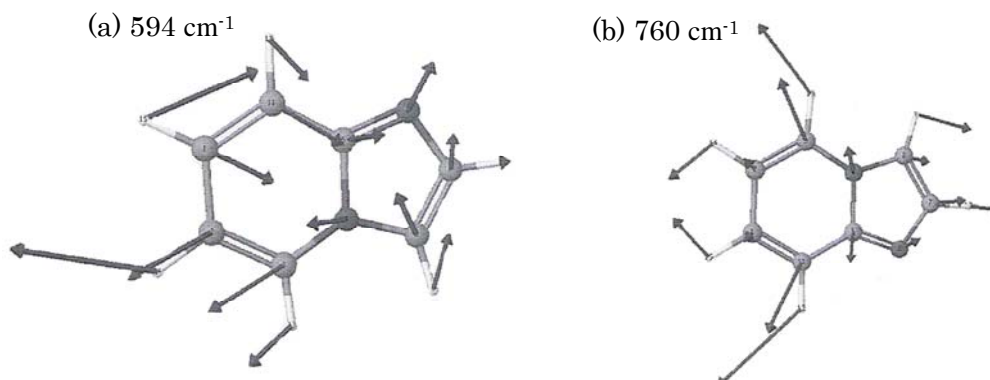


Fig. 4 (a) 594 cm^{-1} と (b) 760 cm^{-1} の振動のベクトル図

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和, 中永泰介

【序】 ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) は有機電界効果トランジスタの材料として知られている。このデバイスとしての機能は、材料のペンタセンの精製を繰り返すことで向上する。これは確かに材料の純度が向上したためであるが、実際に純度がどのくらいになったのか、不純物としてどのようなものが存在しているのかはわかっていない。これはペンタセンのような有機電子材料の純度を精確に評価する計測手法が確立されていないためである。我々はレーザーイオン化による飛行時間型 (TOF) 質量分析が、有機電子材料の純度評価計測に利用できるのではないかと考え、まずペンタセンの測定を試みた。このような有機固体材料の場合、まず試料を気化する際に元の分子が分解してしまう可能性があり、さらにイオン化の際にも光分解やイオンのフラグメント化など、正確な純度評価を妨げる要因が存在する。本研究では試料を気化する方法としてレーザー光あるいはイオンビーム照射による蒸発を行った。試料の損傷を最小限にとどめるため、レーザー光源には C-H 伸縮振動に共鳴した赤外光 (3050cm^{-1}) を、イオンビームは比較的低エネルギー (1kV 以下) の Ar イオンを用いた。またレーザーイオン化には、フラグメント化を抑えるため、レーザー光を集光しないで効率よくイオン化を行うような手法として、真空紫外 (118nm) による 1 光子イオン化または、紫外 (266nm) による共鳴 2 光子イオン化法を用いた。

【実験】 装置の概略を図 1 と 2 に示した。図 1 はレーザー蒸発、図 2 はイオンビーム照射の装置で、イオン化は図 1 では 118nm での 1 光子、図 2 では 266nm による 2 光子イオン化を用いた。118nm の真空紫外レーザーは Xe セルに 355nm の紫外レーザーを集光し 3 倍波発生により得た。その後 MgF_2 レンズで平行に戻し MgF_2 プリズムにより分離した。試料のペンタセンは、ステンレス基盤上で 200°C に加熱し、これにトリクロロベンゼンを滴下して溶解し、その後自然乾燥により溶媒を蒸発させることで、基盤に付着させた。TOF 質量分析計は飛行管の長さ約 50cm の直線型で、質量分解能は 400amu. 程度である。イオンビームは定常的に照射されているので、この場合は、イオンの加速にパルス電源を用いた。

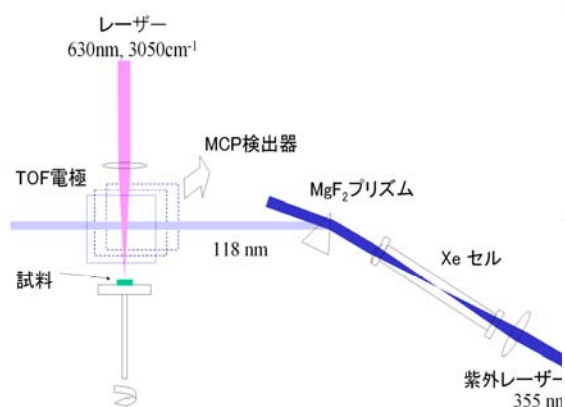


図 1 レーザー蒸発装置

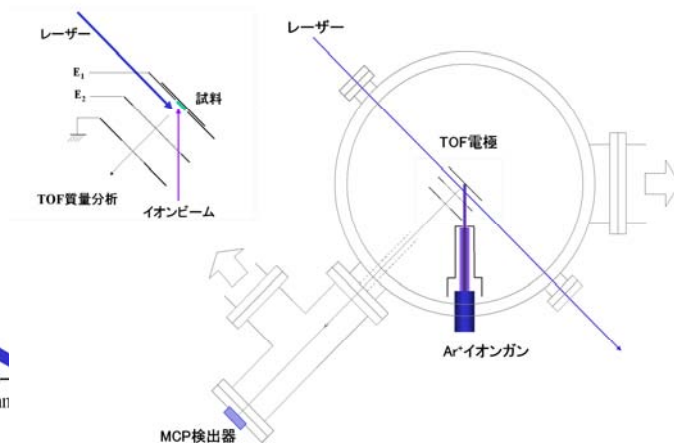


図 2 イオンビーム装置

【結果と考察】 図3にレーザー蒸発により観測されたペンタセンの TOF 質量スペクトルを示した。レーザー光を試料にレンズ (f=100mm) で集光照射し、70 μ s後にイオン化レーザー (118nm)によりイオン化している。赤外レーザーは、色素レーザー光

(640nm)を YAG レーザーの2倍波 (532nm)と LiNbO₃結晶により差周波混合により発生させ、ダイクロイックミラーで分離したものを用いた。図3 (a)は640nmの可視レーザーを用いた場合で、親イオンよりもフラグメントイオンが多く観測されている。これはレーザー蒸発の際に光分解反応が起こるため、観測されたフラグメントイオンは、水素が脱離した分解生成物がイオン

化されたものと考えられる。赤外レーザーを用いた場合(b)は、フラグメントイオンは観測されなかった。ペンタセンの他に観測されたイオンは、試料に含まれている不純物と思われる。ペンタセンのC-H伸縮の赤外吸収はあまり強くないので、効率はよくないが赤外レーザー光により、分解を伴うことなく気化できることがわかった。

図4にイオンビーム照射により観測された TOF 質量スペクトルを示す。イオンビーム照射前と、ビームの電圧を500V~800Vまで変化させて測定したものを比較している。常に現れているナフタレンのピークは、質量校正のため真空チャンバー内に残留ガスとして加えたものである。イオンビームの電圧が600V以上になるとフラグメントイオンが観測され、イオンビームのエネルギーが高いと試料の分解が起きてしまうことがわかる。フラグメントの質量から、分解性生物はC₂H₂が脱離したものと推測される。また親イオンのピークも幅があることから、水素の脱離も起こっていることがわかった。

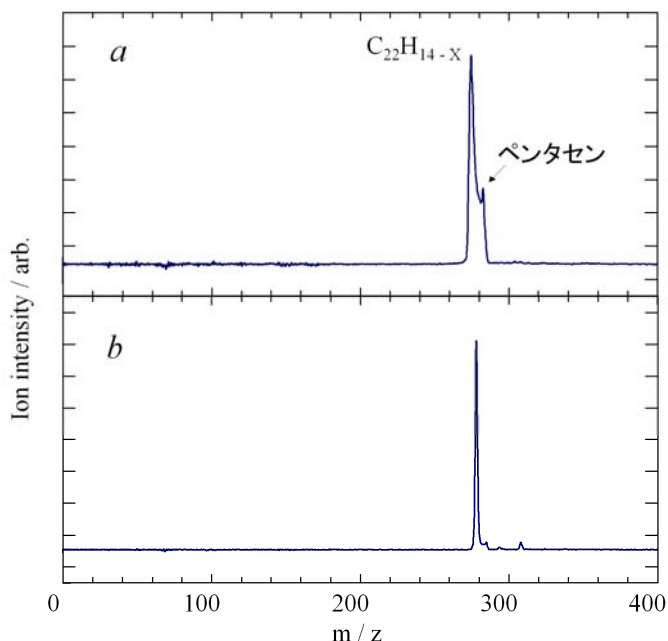


図3 レーザー蒸発 (a : 640nm、b: 3050cm⁻¹)、118nm イオン化により観測したペンタセンの TOF 質量スペクトル

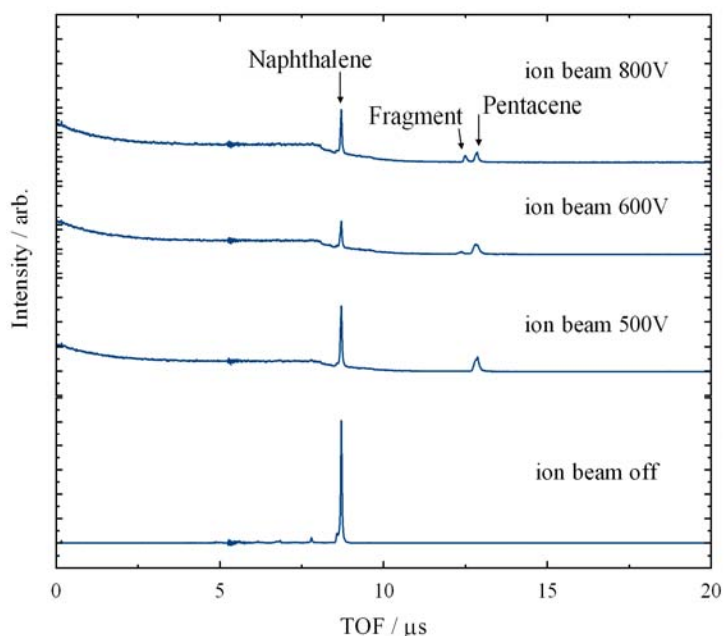


図4 Ar イオンビーム照射、266nm 二光子イオン化により観測したペンタセンのレーザーイオン化 TOF 質量スペクトル

2P010

o-、*m*-エチニルトルエンにおけるメチル基内部回転ポテンシャルの解析

(日大院・工* 日大・工**) ○田中 誠一*、奥山 克彦**

【序論】1984年に奥山、三上、伊藤らによって電子励起状態の単置換トルエン誘導体におけるメチル基内部回転運動の著しい障壁変化が報告された。それ以来、様々なトルエン誘導体について研究が行なわれ、この特異な振る舞いは広く知られるようになった。また一方で、「メチル基内部回転運動は、どのような要因で障壁が発生するのか？」という点も注目され、実測あるいは量子化学計算、双方の観点からアプローチが試みられてきた。2001年には早稲田大学の川合、中井らが量子化学計算の結果をもとに、ベンゼン環の π 電子軌道とメチル基CH結合の σ^* 軌道の間での超共役効果を報告している。この中で彼らは、メチル基内部回転運動の障壁値の電子励起による増減が、置換基の電子的効果の強弱、すなわち Hammett 置換基定数との相関があることを見出し、報告している⁽¹⁾。しかし、相関性を求める過程で、すでに Hollas らが報告していたビニル基⁽²⁾の実測値を考慮しておらず、また本来立体障害の影響を受けるため Hammett 定数を適応するのは不適切である *o*-体にも導入していた。

一方、我々は2008年の分子科学討論会で *o*-、*m*-エチニルトルエンの超音速分子流中の電子スペクトルを報告している⁽³⁾。このような背景から、今回これらのスペクトルの解析を進め、実測にもとづいたメチル基内部回転運動ポテンシャルを求めることで、Hammett 定数との相関性を調べた。その結果、*m*-トルエン誘導体では多重結合性炭素を含む置換基であるビニル基(-CH=CH₂)、エチニル基(-C≡CH)、シアノ基(-C≡N)の間で、川合らの報告していた相関直線とは別の新たな直線関係を見出すことができたので報告する。

【結果と考察】Fig. 1に *o*-、*m*-エチニルトルエンの超音速分子流中の蛍光励起スペクトルを示す。上が *o*-体、下が *m*-体である。また、ここで現われた振電準位に対し、単一振電準位(SVL)分散蛍光スペクトルも観測し、それぞれのスペクトルの振動数をもとにS₀、S₁両ポテンシャル解析を行った。Fig. 1に示したように、メチル基内部回転運動の序列と強度分布から *o*-体では0-0 bandが0a₁と1e準位への遷移、+112 cm⁻¹は3a₁、+127は4e、+215は6a₁と帰属された。*m*-体についても0-0 bandは0a₁、-4は1e、+40 cm⁻¹は2e、+82は3a₁、+99は4e、+188は6a₁と帰属された。また、-21 cm⁻¹と+23 cm⁻¹にS₀状態2e準位からのHot band遷移が観測されている。

次に、これらの帰属をもとに求めた *m*-体の

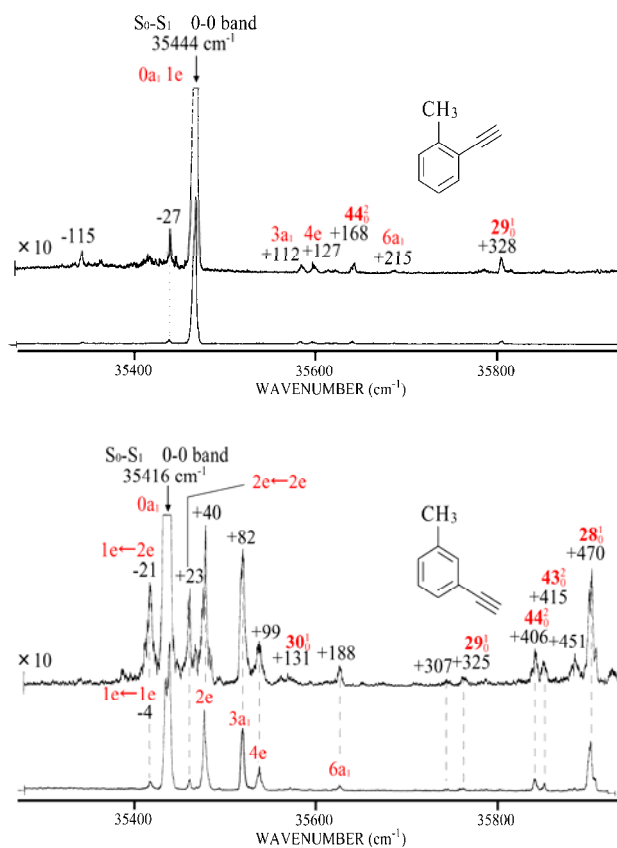


Fig. 1 蛍光励起スペクトル

メチル基内部回転運動ポテンシャルを Fig. 2 に示す。上が S_1 状態、下が S_0 状態で縦軸はエネルギー、横軸はメチル基 CH 結合とベンゼン環骨格平面のなす角である。 S_1 状態では 1e が 1.0、2e は 44.9、 $3a_1$ は 81.9、4e は 104.0 cm^{-1} となっている。 S_0 状態についても 1e が 4.5、2e は 23.5、 $3a_1$ は 50.2、4e は 85.6、5e は 133.0、 $6a_1$ は 104.0 cm^{-1} となっている。また全体的な曲線に注目すると S_0 状態では 0° 配向だったメチル基が S_1 状態で 60° 配向になっており、障壁値は 21 cm^{-1} から 101 cm^{-1} と約 5 倍に増加していることがわかる。したがって m -体は S_0 状態ではほぼ自由回転、 S_1 状態では束縛回転であるといえる。これに対して o -体は先の Fig. 1 に示したようにメチル基内部回転運動に関わる振電遷移が活発に現われていない。また観測された準位も多くないことから、正確なポテンシャル評価は困難であった。観測振動数から両状態ともに障壁は 160 cm^{-1} 程度と見積もることができ、束縛されていると考えられる。また電子励起による配向変化もないと考えられる。

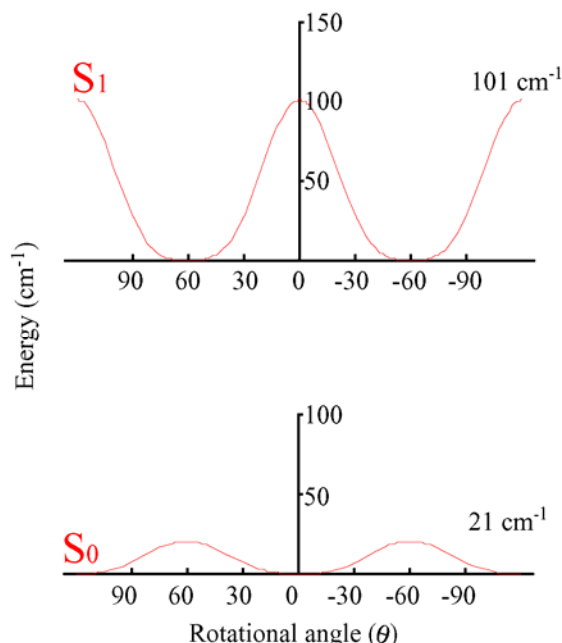


Fig. 2 m -体の内部回転ポテンシャル

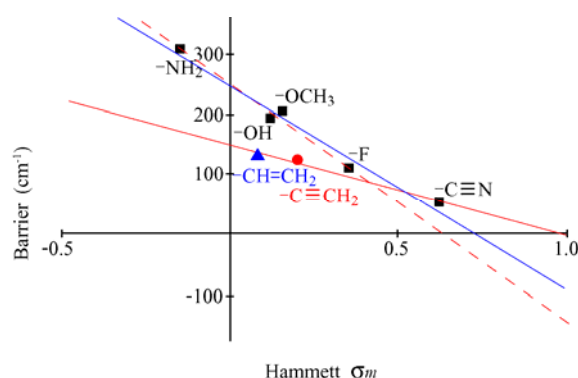


Fig. 3 Hammett 定数と障壁値の相関

Fig. 2 で求められた m -体の内部回転運動ポテンシャルの結果をもとに、エチニル基の Hammett 定数と障壁変化値をプロットした相関関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。図中青三角で示した点は川合らの報告した相関直線に含まれていなかった

Hollas らの観測したビニル基の値、赤丸で示した点が今回我々の求めた m -エチニルトルエンの実測値で、赤線が新たに見出された相関直線となる。一方、青線が中井、川合らの見出した相関直線となる。全体に注目するとビニル基とエチニル基の 2 つの置換基は、Hammett 定数が近い水酸基とメトキシ基に比べ障壁変化値が小さく、青色の相関直線から明らかに外れていることがわかる。特にビニル基の変化値は、Hammett 定数がほとんど同じである水酸基の約半分程度と極端に一致していない。一方で多重結合性炭素を含む置換基を別の相関直線、すなわち赤線上に存在すると考えれば、全てのプロットが満たされる。さらに我々はシアノ基を除いた場合、赤色点線で示すように、アミノ基、水酸基、メトキシ基、フッ素の各プロットに対して、これまでより明確な直線関係を示すことも見出した。これらの事実から電子励起によるメチル基内部回転運動の障壁変化と Hammett 定数の相関関係は川合らの報告した 1 種類だけでなく、多重結合性炭素を含む置換基では異なる相関関係が存在と考えられる。

【参考文献】

- (1) M. Kawai and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **273**, (2001) 191-196.
- (2) J. M. Hollas and P. F. Taday, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, **87**(22), (1991) 3585-3593.
- (3) 秋山 貴志、田中 誠一、奥山 克彦 2008 年 分子科学討論会 2P045.

CS の振動回転スペクトルの non-Born-Oppenheimer 解析

(城西大院理)○槐 靖範、中田 智博、堀合 公威、上原 博通

【序】二原子分子の高分解能スペクトルの解析は non-Born-Oppenheimer の取扱いをすべきものであるが、現在多く行なわれている non-Born-Oppenheimer 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。我々が導いた non-Born-Oppenheimer Schrödinger 方程式は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。解は解析的に求めていてそれに基づいた解析(analytical method)と分子定数の決定は、プロセスが明瞭で、かつ得られる結果の意味も明瞭である。CS は特に回転スペクトルが多種の同位体種に対し、非常に大きい v, J 値まで報告されているが、振動回転スペクトルは同位体種についてまだ観測の余地がある。以前我々は ^{13}CS のスペクトルの観測を報告した。¹⁾ しかし、観測されたスペクトルは弱く精密な解析に対して十分な精度を持っていなかったため、新により高濃度な $^{13}\text{CS}_2$ 試料を用いて ^{13}CS の振動回転スペクトルを観測し、回転、振動回転スペクトルの報告値と合わせて universal fit を行い、分子定数を決定した。

【実験】 高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS 125HR)とマイクロ波放電セルを用いて、低圧 CS_2 気体のマイクロ波放電発光を集光することにより CS の振動回転スペクトルを検出した。実験に用いた CS_2 試料液体は 18 ml で、 $^{13}\text{CS}_2$ の濃縮度は 44 % である。キャリアーガスとして Ne 27 hPa に、 CS_2 1.3 hPa を加えたものを低速で流通させつつ放電した。検出器は MCT である。分解能 0.01 cm^{-1} で、224 回積算(2 時間 20 分)した結果を図 1 に示した。以前の観測では $v=1-0$ band は吸収として観測され、スペクトル線波数決定の難点になっていたが、今回発光部の集光に注意することによって、吸収は観測されなくなった。図 2 に図 1 の一部を拡大し、帰属と共に示した。この領域で最も強いスペクトルは ^{13}CS のものである。

【解析】 解析に用いた Hamiltonian は我々が導いた以下のものである。^{2,3)}

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

$$+ \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)$$

ここで

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2 . \quad (2)$$

この解析アプローチはこれまで LiH, HCl, HF 等についてなされており、何れの場合

も満足すべき universal fit がなされている。

【結果】本実験で新に測定された ^{13}CS の振動回転スペクトルに加えてデータセットに含めた報告値は次の通りである。 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{36}\text{S}$ の $\nu_{\max}=20$, $J_{\max}=23-22$ までの回転スペクトル。 $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{33}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ の $\nu_{\max}=9-8$ band, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ の $\nu=2-0$ band までの振動回転スペクトル。これらにおいて、存在比の小さい同位体種では記載した ν_{\max} , J_{\max} まで観測されているわけではなく例えば $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ の振動回転スペクトルでは $\nu=1-0$ band だけが報告されている。これらの全てのスペクトル線 1639 本を 19 ケの単

一パラメーターセット, U_a , U_B , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 , a_7 , a_8 , a_9 , Δ_a^C , Δ_a^S , Δ_B^C , Δ_B^S , Δ_{aiq}^C , Δ_{aiq}^S , $r_{1q}^C (=r_{1q}^S)$, $r_{2q}^C (=r_{2q}^S)$, によって同時 fit を行なった。fit の σ は良く 1.39 である。なお、Kim, Yamamoto⁴⁾ は $J=1-0$ を $\nu=39$ まで報告しているが、 $\nu=21$ 以上の当該遷移の fit は本解析では十分ではなく、ゆえに data セットに含めていない。本解析が a_9 までなので、 a_{10} 以上の展開項を含める必要があるのかもしれない。fit で決定した分子定数を表 1 に示した。

- 1) 廣瀬、堀合、上原、第 2 回分子科学討論会、2008.
- 2) H. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 2189 (2004).
- 3) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 4) E. Kim, S. Yamamoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **219**, 296 (2003).

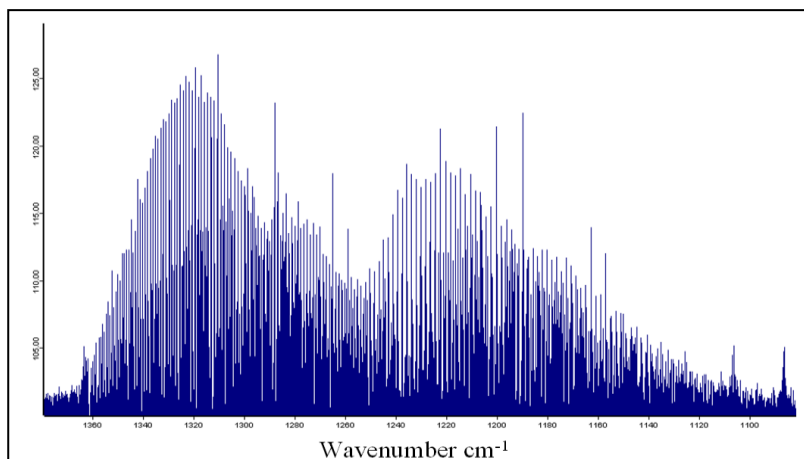


図 1. CS の赤外発光スペクトル

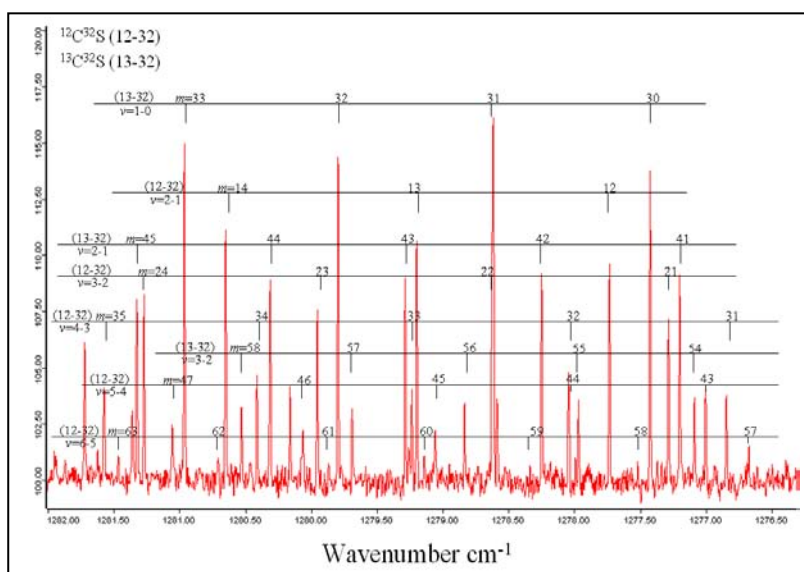


図 2. 1292cm-1 付近の CS 赤外発光スペクトル

表.1 CS の分子定数

Parameter	This work
$U_a / \text{cm}^{-1} \text{u}^{1/2}$	3796.06402(371)
$U_B / \text{cm}^{-1} \text{u}$	7.15616105(336)
a_1	-2.8847480(386)
a_2	5.116024(276)
a_3	-7.09801(161)
a_4	8.4513(113)
a_5	-8.8507(475)
a_6	8.461(285)
a_7	-16.11(300)
a_8	56.4(150)
a_9	-28.6(383)
Δ_a^C	0.7416(121)
Δ_a^S	-0.6831(380)
Δ_B^C	-2.54079(775)
Δ_B^S	-2.3437(205)
Δ_{aiq}^C	3.77(215)
Δ_{aiq}^S	4.52(222)
$r_{1q}^C (=r_{1q}^S)$	-2.163(208)
$r_{2q}^C (=r_{2q}^S)$	21.9(186)

2P012

超短パルス EUV 光を用いた I_2 分子の励起状態ダイナミクスの実時間追跡
(分子研¹, 総研大², 名大院理³) 松田晃孝¹, 伏谷瑞穂^{1,2}, ○菱川明栄^{1,3}

【序】 レーザー高次高調波は軟X線領域に達する高い光子エネルギー、フェムト秒からアト秒領域の極めて短いパルス幅、高い時間・空間コヒーレンスを備え、他のレーザー光源との同期が容易である、などの他の光源にはない際だった特徴を持つ。我々のグループでは、レーザー高次高調波を用いた超高速分子ダイナミクスの実時間追跡に向けて、高調波ビームラインおよびコインシデンス計測系の構築を進めている。本研究では In フィルタを用いて 400 nm レーザー光の 5 次高調波(80 nm)のみを取り出し、これをプローブ光源として用いることによって I_2 分子の電子励起状態における核運動ダイナミクスの実時間観測を行った。

【実験】 再生増幅チタンサファイアレーザーシステム(800 nm, 35 fs, 1 kHz)からの出力の一部(1 mJ)を光パラメトリック増幅器(TOPAS-C, Light Conversion Ltd.)に導入し、 I_2 分子の励起に用いるポンプパルスが発生させた。残りの出力は 2 次高調波(400 nm, 180 μ J/pulse)に変換し、平凸レンズ($f=500$ mm)を用いて高真空チャンバー内の高調波セル(媒質: Kr, 長さ: 10 mm)中に集光し高次高調波の発生を行った。発生した高調波は、2 枚の金ミラーを用いて磁気ボトル型光電子分光器へと集光しプローブパルスとした。オリフィス径 750 μ m のノズルから He をバッファガスとして導入した I_2 分子にポンプパルスおよびプローブパルスを 2 mrad の相対角度でそれぞれ集光した。ポンプパルスは光学チョッパーを用いて 1 パルスおきに導入し、相互作用領域における I_2 分子および I 原子から生成した光電子を観測した。

【結果と考察】 高次高調波による I_2 分子のイオン化における光電子スペクトルを図 1 に示す。スペクトルには 5 次高調波(80 nm)により生成した光電子に加えて 3 次高調波(133 nm)+ 基本波(400 nm)による I_2 分子の高励起状態からのイオン化に由来する光電子が観測された。一方、高調波ビームラインに In フィルタ(厚さ 150 nm)を挿入して得られたスペクトルには前者による成分だけが観測され、5 次高調波のみを選択的に透過させることが出来ることが明らかになった。図 2(a)にポンプパルス(490 nm)およびプローブパルス(80 nm)の時間遅延を $\Delta t=880$ fs とした場合の I_2 分子の光電子スペクトルを示す。プローブパルスのみで観測された光電子スペクトルとの差スペクトルにはポンプパルス照射による I_2 分子のピーク強度の減少、および生成した I 原子のピーク強度の増加が観測された。ポンプ-プローブ時間遅延に対する I 原子の生成量は I_2 分子の B 状態における直接解離過程を反映して約 400 fs の立ち上がりを示すことが明らかとなった(図 2(b))。また、 $\Delta t=0$ 近傍では $I_2^+(X)$ ピークの高エネルギー側にプローブおよびポンプパルスの時間的な重なりによるサイドバンドが現れ、その強度変化(図

2(b))から EUV パルスのパルス幅は 57 ± 20 fs であることが分かった。一方、ポンプパルスの波長を 550 nm としたところ、A 状態における直接解離による成分に加えて B 状態の振動周期(約 400 fs)に対応する光電子スペクトルが観測され、超短パルス EUV 光によって I_2 の異なる電子励起状態におけるダイナミクスを同時に観測できることが示された。

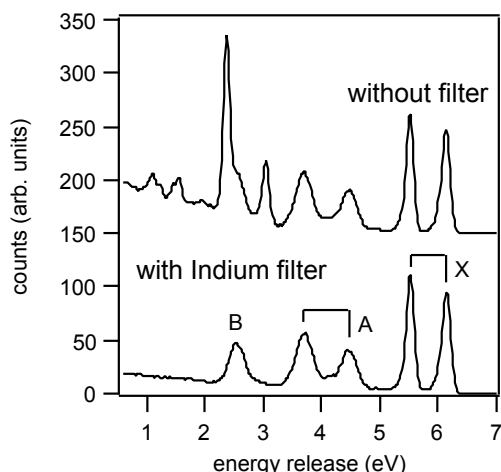


図 1：(上) 基本波および発生した全高次高調波による I_2 分子の光イオン化における光電子スペクトル。(下) In フィルタにより取り出された 5 次高調波による I_2 分子の光イオン化における光電子スペクトル。

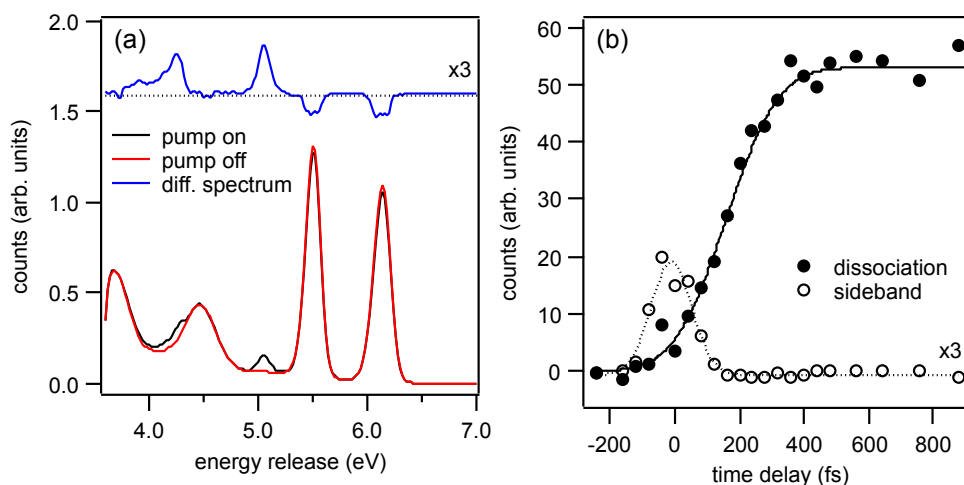


図 2：(a) ポンプ-プローブ時間遅延 880 fs の時の光電子スペクトル。(b) 波長 490 nm のポンプパルス照射による I 原子およびサイドバンドのピーク強度の時間変化。

CH₂ICl のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

○酒井翔平, 尾関博之, Stephane Bailleux, 岡林利明
東邦大学, リール大学, 静岡大学

【序論】クロロヨードメタン (CH₂ICl) は、対流圏大気中の主要なヨウ素化合物の一つであり、海洋中の大型藻類や植物プランクトンを主たる起源としている。CH₂ICl は対流圏中に放出される他のヨウ素化合物と同様、可視から紫外領域にかけて吸収帯があり、太陽照射により光分解を起こし、ヨウ素原子を生成するため、対流圏オゾンおよび下部成層圏オゾンの破壊サイクルに影響を及ぼすと考えられている。また、CH₂ICl は塩素原子と素早く反応し、エアロゾル前駆気体である ICl を形成する。CH₂ICl の大気中での濃度は pptv のオーダーと低い[1]が、対流圏オゾン化学において CH₂ICl は何らかの役割を果たしており、この分子の分光学的同定が必要である。CH₂ICl の純回転スペクトルは Ohkoshi および Niide らによるシュタルク分光器を用いた測定例が報告されており[2][3]、回転定数および核四重極相互作用定数が塩素核とヨウ素核について求められている。今回、我々はフーリエ変換マイクロ波分光法を用いて超微細構造スペクトルを新規に測定し、分子定数を再決定した。

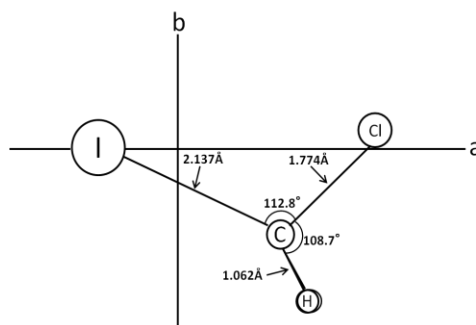


図 1. CH₂ICl の構造

【実験】静岡大学のフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて、15~20GHz の周波数範囲で純回転スペクトルを測定した。装置の詳細については省略する。CH₂ICl は市販のサンプルを精製せず、そのまま Ar 中に希釈して、背圧 1.5 気圧で真空槽に噴出させた。図 1 の分子構造から予想されるように、この分子の双極子モーメントはほぼ b 軸方向を向いており、b-type 遷移を ³⁵Cl 種は 97 本、³⁷Cl 種は 74 本をそれぞれ測定した。

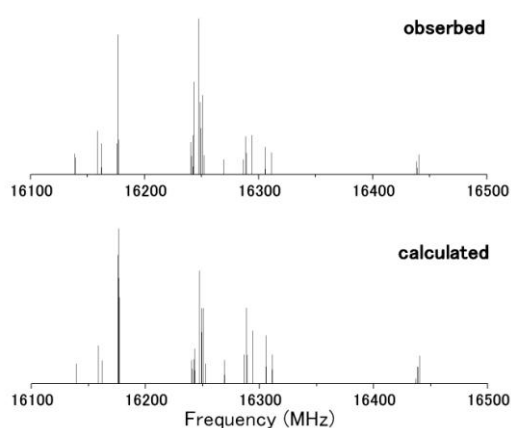


図 2. CH₂I³⁵Cl の測定値と計算値

【解析】塩素核 ($I=3/2$) およびヨウ素核 ($I=5/2$) の超微細相互作用までを考慮した一重項非対称ハミルトニアンを用いて解析を行い、分子定数を求めた。角運動量の結合様式は $\mathbf{N} + \mathbf{I}(\text{I}) = \mathbf{F}_1$ 、 $\mathbf{F}_1 + \mathbf{I}(\text{Cl}) = \mathbf{F}$ である。今回得られたスペクトルおよび Ohkoshi らが測定した 26~29GHz 領域での b-type 遷移のスペクトルも含めて解析を行った。解析にあたっては、本研究で測定したスペクトルおよび Ohkoshi らにより測定されたスペクトル

について、その精度 (1σ) をそれぞれ 3kHz、100kHz と見積り、重みづけを行った。現在までに得られた分子定数を表 1 に示す。解析の結果、我々の測定結果の残差は ^{35}Cl 種については 3.1kHz、 ^{37}Cl 種については 3.7kHz となった。

【結果・考察】最小二乗解析の結果、ヨウ素核および塩素核による超微細相互作用定数を含む分子定数を精度良く決定することができた。また、新たにヨウ素核による核スピン回転相互作用定数を決定することができた。図 2 は ^{35}Cl 種のスティックダイアグラムを表しており、測定値および計算値は概ね良く一致している。

Ohkoshi らにより得られた CH_2ICl の分子構造に関する情報を基に、双極子モーメントへの射影成分を考慮すると、a 軸への射影成分がわずかながら存在する。両軸方向の双極子モーメントの比 (μ_a/μ_b) は、結合モーメントを考慮すると、0.055 程度と見積られる。この値は今回我々が測定した信号雑音比を基準に考えると十分検出可能なレベルであると判断されたことから、a-type 遷移 ($5_{05}-4_{04}$) を測定したところ図 3 に示すようなスペクトルが得られた。

現在、 CH_2ICl のミリ波帯のデータの測定が進んでおり、それらのデータも含めた統合的な解析を今後行う予定である。

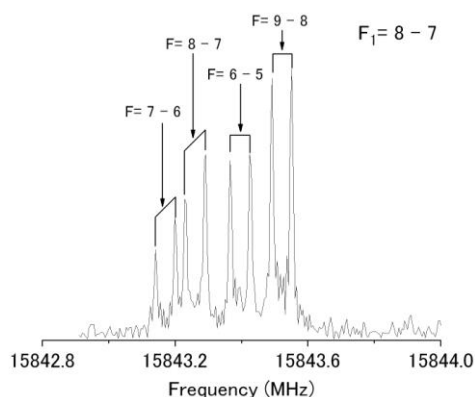


図 3. $\text{CH}_2\text{I}^{35}\text{Cl}$ の $5_{05}-4_{04}$ 遷移

表 1. 決定した CH_2ICl の分子定数

	$\text{CH}_2\text{I}^{35}\text{Cl}(\text{MHz})$	$\text{CH}_2\text{I}^{37}\text{Cl}(\text{MHz})$
A	27418.4706(155)	27260.868(28)
B	1621.9667(32)	1562.2212(44)
C	1545.8811(44)	1490.9496(83)
D_J	0.001205(75)	-0.000476(80)
D_{JK}	-0.01222(29)	0.0113(32)
$\chi_{aa}(\text{I})$	-1421.6909(152)	-1412.7389(161)
$\chi_{bb}(\text{I})$	392.386(45)	383.4709(100)
$\chi_{cc}(\text{I})$	1029.307(60)	1029.2680(62)
$\chi_{ab}(\text{I})$	1177.156(50)	1184.064(63)
$C_{cc}(\text{I})$	0.01128(32)	0.01089(58)
$\chi_{aa}(\text{Cl})$	-30.9453(162)	-24.725(24)
$\chi_{bb}(\text{Cl})$	-9.1430(111)	-6.818(26)
$\chi_{cc}(\text{Cl})$	40.088(27)	31.5431(22)
$\chi_{ab}(\text{Cl})$	55.670(82)	-43.663(147)
RMS(FT)	0.0031	0.0037

括弧内は 1σ

【Reference】

- [1] R.Vogt, R.Sander, R.V.Galsow, and P.J.Crutzen, *J.Atmos.Chem.* **32**, 375-395 (1999)
- [2] I.Ohkoshi, Y.Niide, and M.Takano, *J.Mol.Spectrosc.* **124**, 118-129 (1987)
- [3] I.Ohkoshi and Y.Niide, *J.Mol.Spectrosc.* **126**, 282-289 (1987)

ジチエニルブタジエンにおける回転異性体の分光学的同定

(日大・工¹, 広島大院・総合科学²)○面川 大紀¹, 沼田 靖¹, 伊藤 隆夫², 奥山 克彦¹

【序論】直鎖ポリエンは代表的な π 共役分子で、電気伝導性をもつことから有機半導体材料などへの応用が期待されている。この末端にチエニル基を導入したジチエニルポリエンは、イオウ原子の孤立電子対が分子全体の電子状態に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、Fig. 1 に示すように末端のチエニル基の配向の違いから3つの回転異性体が存在する可能性がある。昨年の分子科学討論会において我々は、分子種を選択可能なホールバーニング分光法を用いて直鎖部分に二重結合をひとつ持つジチエニルエテンに二種類の回転異性体が存在することを報告した。また、直鎖部分に二重結合が2つあるジチエニルブ

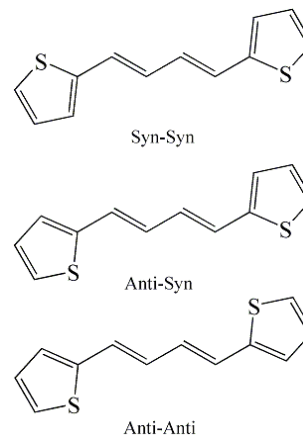


Fig. 1 DTB の構造異性体

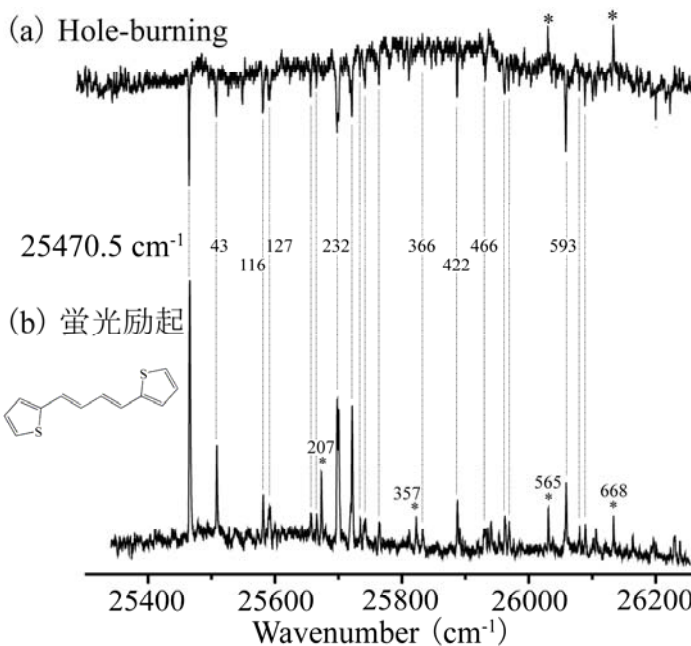
タジエン (DTB) では主要な振電バンドが一種類の異性体のみから成り、単一振電準位 (SVL) 分散蛍光スペクトルと量子化学計算の結果からこの異性体を Anti-Anti 体と帰属した¹⁾。しかしながら Fig. 2 に示すように、蛍光励起スペクトルにはホールバーニングスペクトルには現れていない振電バンドもいくつか観測された。我々はこれらの振電バンドを基底電子状態 (S_0) における振動数と比較することによりホットバンドと帰属したが確証は得られなかった。

今回、このバンドの帰属を行う

ため SVL 分散蛍光スペクトルを測定したところ、これらのバンドはホットバンドではなく Anti-Anti 体以外の回転異性体であると同定できた。

【実験】jet 中の蛍光励起および SVL 分散蛍光スペクトルの測定を行った。量子化学計算には Gaussian 03 プログラムパッケージを使用し B3LYP/6-311++G^{**} レベルで行った。

【結果と考察】まず Fig. 2 の DTB の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトルを説明する。(a) は 25471 cm^{-1} の蛍光をモニターしたホールバーニングスペクトルで (b) は蛍光励起スペクトルである。ホール

Fig. 2 DTB の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトル

(a) ホールバーニング (b) 蛍光励起

バーニングスペクトルに注目すると、(b)の蛍光励起スペクトルに現れたほとんどのバンドは(a)にも現れている。これらホールバーニングに現れたバンドは 25471 cm^{-1} のバンドと同じ分子種であり、Anti-Anti 体と帰属された¹⁾。一方(b)の+207、+357、+565、+668 cm^{-1} に現れたバンドは(a)には現れていない。これらのバンドを帰属するため、 $S_1 \rightarrow S_0$ 分散蛍光スペクトルを測定した。Fig. 3 a)に $25678(+207)\text{ cm}^{-1}$ を励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。また Fig. 3 b)に昨年報告した Anti-Anti 体のオリジン²⁾を励起した SVL 分散蛍光スペクトルを示す。a)とb)と比較すると、スペクトルの構造は似ているものの振動数が異なっていることが分かる。

特に a) のスペクトルにおいて共役二重結合の特徴である 1600 cm^{-1} の振動が現れているためこのバンドは Anti-Anti 体以外の異性体である可能性が高い。量子化学計算との比較、検討を行った。Table に主な振電バンドと量子化学計算による結果を示す。SVL で観測された振動数が Anti-Syn 体の計算結果と一致したことから、+207 cm^{-1} のバンドを Anti-Syn 体によるものと帰属した。

一方蛍光励起スペクトル中で+357、+565、+668 cm^{-1} に現れたバンドは寿命が Anti-Anti 体

(25471 cm^{-1}) や Anti-Syn 体に比べると非常に長い(43 ns)ことからこれらのバンドは Syn-Syn 体か、不純物と考えられる。

討論会当日は、DTB 回転異性体の帰属の詳細について SVL 分散蛍光スペクトルを中心に議論したいと考えている。

【参考文献】1) 面川、沼田、伊藤、奥山、第3回分子科学討論会 2P019 (2009)

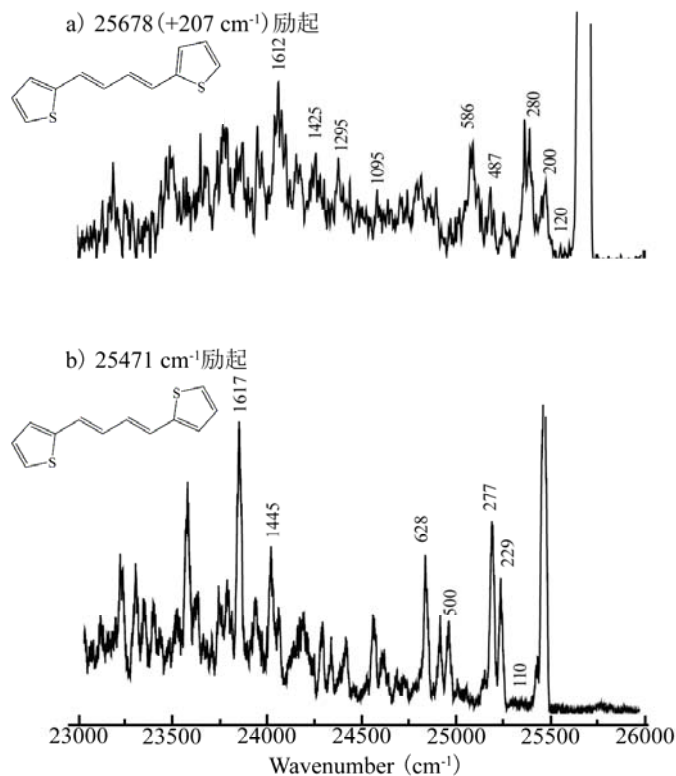


Fig. 3 DTB の $S_1 \rightarrow S_0$ 分散蛍光スペクトル

a) $25678(+207)\text{ cm}^{-1}$ 励起 b) 25471 cm^{-1} 励起

Table 実測値と計算値の比較

Anti-Anti		Anti-Syn	
実測値	計算値	実測値	計算値
110	106.9	120	119.8
277	265.0	280	275.6
628	625.3	589	600.0
820	807.7	815	815.8
934	935.0	933	936.3
1089	1093.8	1095	1093.3
1275	1298.8	1295	1299.5
1617	1621.8	1612	1617.0

2P015 赤外分光を用いた 7-アザインドール互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応の研究：ND 伸縮・NH 変角振動の測定 (神戸大院理) ○中野拓海・富宅喜代一・石川春樹

【序論】7-アザインドール(7-AI)二量体に紫外光を照射すると、二組の NH...N 水素結合間でプロトンが移動する励起状態二重プロトン移動(ESDPT)反応を起こすことが知られている(図1)。この反応によって生成された 7-AI 互変異性型二量体は可視蛍光を発して基底状態に戻った後、逆 DPT 反応を起こしてノーマル型二量体に戻る。この逆反応の活性化エネルギーは低

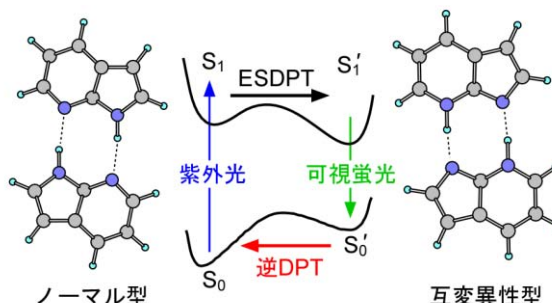


図1. 7-AI 二量体の二重プロトン移動反応の模式図

く赤外励起による反応誘起の可能性はある。また、互変異性型二量体からの逆 DPT 反応は基底状態のプロトン移動反応のモデルとみなすこともでき興味深い系である。DPT 反応と関係が深いと考えられる NH 伸縮振動のスペクトルには、反応の影響が現れると期待される。そこで我々は、ジェット冷却した 7-AI 互変異性型二量体の NH 伸縮振動の赤外分光を行ってきた[1]。これまでに、逆対称 NH 伸縮振動の観測を行い、そのバンド形状と振動励起後のダイナミクスについて議論した。その結果、NH 伸縮バンドの広いバンド幅が DPT 反応障壁付近のポテンシャルの高い非調和性を反映していると解釈された。また、NH 基の水素を重水素に置換した NH-ND 体についても観測を行い、H-D 置換により NH 伸縮バンドの形状が大きく変化することを見出した。本研究では、より詳細な H-D 置換効果の検討のために、7-AI 互変異性型二量体の ND 伸縮振動の観測を行った。また反応障壁の高さについての情報を得るために、より低波数の NH 変角振動についても観測を行ったので、これを報告する。

【実験】これまで用いてきた赤外光パラメトリック発振/増幅器(IR-OPO/OPA)の発振波数では ND 伸縮振動や NH 変角振動領域の測定ができない。そこで、本研究では IR-OPO/OPA のシグナル光とアイドラー光を AgGaSe₂ 結晶に導入し、発生した差周波を用いて低波数領域の観測を行った。差周波発生により1500 - 2200 cm⁻¹の出力が得られた。また、光路を窒素でパージすることにより大気中の水の吸収による赤外光強度の減少を抑えた。

ジェット冷却した互変異性型二量体は既報[1]の方法を用いて生成した。ジェット中のノーマル型二量体にノズル噴出口の直下で紫外光を照射すると ESDPT 反応により互変異性型二量体が生成される。互変異性型二量体は可視蛍光を発して基底状態に緩和した後、He ガスとの衝突により振動基底準位まで冷却される。このジェット冷却された 7-AI 互変異性型二量体にノズル下流で可視光を照射し、波長掃引することで蛍光励起スペクトルを得た。重水素体は重水との H-D 交換によって得られる 7-AI 重水素置換体を用いて生成した。赤外スペクトルは、赤外遷移による振動基底状態の分布数の減少を蛍光強度の減少としてとらえる赤外-可視二重共鳴分光法を用いて測定した。この方法により NH-NH 体、NH-ND 体、ND-ND 体の ND 伸縮振動領域および NH-NH 体の NH 変角振動領域の赤外スペクトルを得た。

【結果と考察】

ND 伸縮振動の観測

本研究で測定した赤外スペクトルを図 2 に示す。量子化学計算によると NH-NH 体はこの領域の基音を持たないと予想されたが、スペクトルには数本のバンドが現れた。この 2000 cm^{-1} 付近の数本のバンドは 3 つのスペクトル全てに現れているので、骨格振動等の結合音であると考えられる。一方、NH-ND 体、ND-ND 体に見られ、NH-NH 体に現れていない 2120 cm^{-1} 付近のバンドを目的とする ND 伸縮振動バンドと帰属した。NH-ND 体、ND-ND 体はともにピークが重なったブロードな形状を示しており、NH-ND 体の ND 伸縮振動バンド幅は ND-ND 体に比べて狭いことがわかる。以前測定した NH 伸縮振動スペクトルでは、NH-NH 体のバンド幅に比べて NH-ND 体のバンド幅が狭くなっていた。これらの結果から、NH-NH 体、ND-ND 体のようなホモダイマーに比べて、ヘテロダイマーである NH-ND 体のバンド幅が狭いという傾向が見出された。この傾向は、H-D 置換によって二量体内の単量体ユニット内及びユニット間の振動エネルギーの流れが変化したことが原因であると考えられる。DPT 反応には二量体全体へエネルギーが行き渡ることが必要なので、この振動エネルギーの流れの変化は DPT 反応へも影響するものと考えられる。

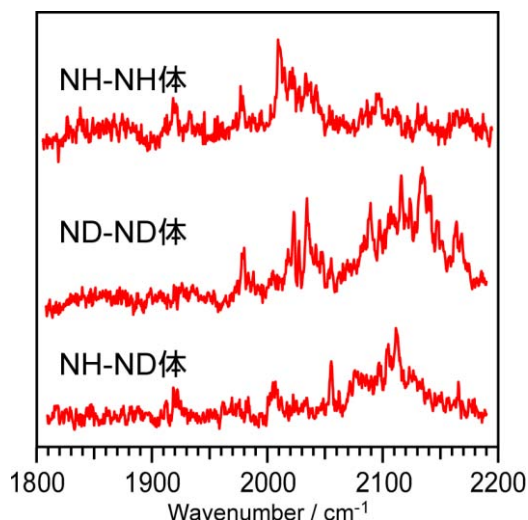


図 2. 7-AI 互変異性型二量体の ND 伸縮振動領域の赤外スペクトル

NH 変角振動の観測

図 3 に今回測定された NH 変角振動領域のスペクトルを示した。 1612 cm^{-1} と 1626 cm^{-1} に鋭いピークが見られた。さらに 1700 cm^{-1} から 1800 cm^{-1} にかけてブロードなバンドが観測された。今回、窒素ページを行って空気中の水の吸収の影響を除くようにしたが、依然として水の吸収による赤外レーザー強度の低下の影響が大きい。そのため、バンドの帰属やバンド形状の議論をするためには、スペクトルの SN 比を上げる必要がある。今後、ページの効果を上げて測定を行い、NH 変角バンドについて議論を進める予定である。

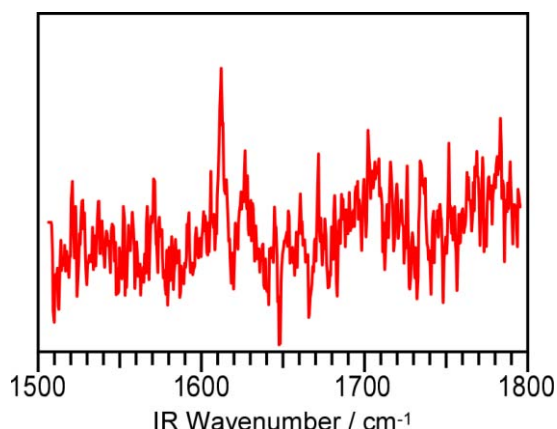


図 3. 7-AI 互変異性型二量体の NH 変角振動領域の赤外スペクトル

【文献】

[1] H. Ishikawa, H. Yabuguchi, Y. Yamada, A. Fujihara, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).

2P016

ピコ時間分解分光による Phenol-(NH₃)_n (n=3~5)の

励起状態水素移動ダイナミクスの研究

(東工大・資源研)

○小原隆平、宮崎充彦、石内俊一、酒井誠、藤井正明

【序】 フェノール-アンモニアクラスター (PhOH·(NH₃)_n) は典型的な酸・塩基対であり、励起状態でフェノールの酸性度が高くなることから、光励起によりプロトン移動が起きていると考えられてきた。しかし今世紀に入り、光励起により水酸基がラジカル解裂し、中性の水素原子が溶媒へ移動する励起状態水素移動 (ESHT) 反応である事が判り[1]、注目が集まっている。フェノールのように OH 基を有する芳香族は、DNA 中の核酸塩基に代表されるように機能部位として生体内に多く含まれているため、その光化学反応機構を解明することは大変重要である。

フェノール単体の ESHT 反応は、光励起後のフェノキシラジカル検出又は水素原子検出によるアクションスペクトル測定および理論計算により、水素原子のトンネリングによる $\pi\pi^*$ 状態から $\pi\sigma^*$ 状態への内部転換によって起こることが確定されている[2, 3, 4]。一方、溶媒和クラスターにおける反応機構についてはいまだ詳細に解明されていない。特に極性溶媒による溶媒和は、極性の大きな $\pi\sigma^*$ 状態を大きく安定するため、水素原子トンネリングに対するエネルギー障壁を大幅に下げることができる。このような状況下では電子とプロトンが水素原子として同時に移動する協奏的反応から、別々に移動する段階的反応へと反応機構が変化するのではないかと理論計算から予想されている[4]。

本研究では、このような反応機構のクラスターサイズ依存性を明らかにするために、PhOH·(NH₃)_n クラスターを用いて、次のような戦略により実験を行った。水素移動によって移動する電子は、アンモニアクラスターの最低空軌道である 3s 軌道に入ることになる。この 3s 電子は近赤外領域に原子様の強い 3s-3p Rydberg 型遷移を持つことが予想され、この領域の吸収の出現は電子が 3s 軌道に移ったことを意味している。一方、ESHT 反応生成物の H·(NH₃)_n クラスターラジカルの NH 伸縮振動は極めて強い赤外吸収を示すことがわかっている。つまり、赤外スペクトルへの強い NH 伸縮振動の出現は、水素原子がアンモニアクラスターに移ったことを意味する。従って、この二つの吸収帯の時間変化が等しければ、電子移動と水素原子の移動が同時、すなわち協奏的機構であることを示している。一方、これらの時間発展が異なる場合には、それぞれが段階的機構によりアンモニア側へ移動すると考えることができるはずである。そこで我々は、3p-3s Rydberg 遷移の吸収が観測できる近赤外 (NIR) 領域と、NH 伸縮振動の吸収が観測できる赤外 (IR) 領域のピコ時間分解分光を PhOH(NH₃)_n クラスターへ適用し、n=3~5 の水素移動反応メカニズムのクラスターサイズ依存性について知見を得ることを目的とした。

【実験】 超音速分子線中に生成させた PhOH(NH₃)_n にピコ時間分解赤外分光およびピコ時間分解近赤外分光を適用し測定を行った。実験の詳細については 1A14 を参照されたし。

【結果・考察】 図 2 に n=3 の Rydberg 電子遷移 ((a)、(b)) と NH 伸縮振動遷移 ((c)、(d)) の吸収強度の時間変化を示す。これらのプローブ波数は、それぞれ反応生成物の二つの異性体 NH₃·NH₄·NH₃ (3-4-3 構造) と ·NH₄·NH₃·NH₃ (4-3-3 構造) の電子及び振動遷移をプローブしている。立ち上がりの時定数を指数関数フィッティングにより見積もると、(a)と(c)、(b)と(d)で等しい二つの時定数が得られた。それぞれ電子遷移と振動遷移の時間発展が同じであることから、ESHT 反応は協奏的に進行することがわかる。また、異なる二つの時定数が観測されること

は反応生成物に 3-4-3 構造と 4-3-3 構造の二つの安定構造があることに対応しており、3-4-3、4-3-3 両構造の間の平衡反応を考慮することで統一的に説明することができる[5]。これらの平衡反応を含めた詳細な反応機構については講演で詳しく述べる。

$n=4$ の Rydberg 電子遷移 ((c)~(f)) および NH 伸縮振動遷移 ((a)、(b)) の吸収強度の時間変化を図 4 に示す。立ち上がりの時定数は複数現れている。これは生成物 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタに四つ以上の異性体が存在することが反映されていると考えられる。しかし(c)と(f)を除くと時定数は似通っており、依然として協奏的な反応ではないかと考えられる。(c)に関しては、生成物内の異性化によって最終的に生成される最安定構造の $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの時間発展を観測しているため、その立ち上がりが遅れたものと考えられる。しかし反応生成物に多くの異性体が存在し、複雑な反応経路により相互に変換が起きていると予想されるため、現在のところこれらの観測された複数の時定数を統一的に解釈するに至っていない。

$n=5$ については電子遷移と振動遷移の時間発展に大きな差が見られた。すなわち水素原子の電子とプロトンが別々に移動していることをはっきりと示している。これは段階的水素移動反応を初めて実験的に見出したものである。詳細は 1A14 に記載されているのでここでは省略するが、そちらを参考にいただきたい。

講演ではこれら ESHT 反応メカニズムのサイズ依存性について討論する予定である。

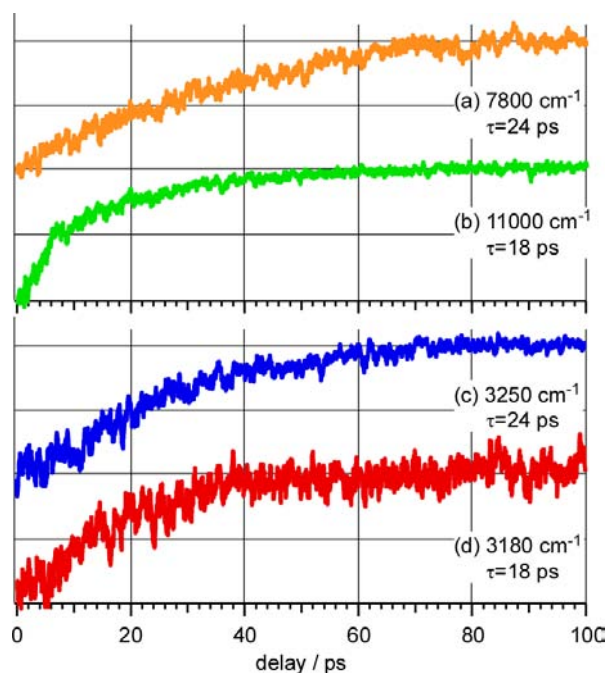


図 2 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_3$ の時間発展。それぞれのプローブ波数及び、指数関数フィッティングによる立ち上がりの時定数を示す。

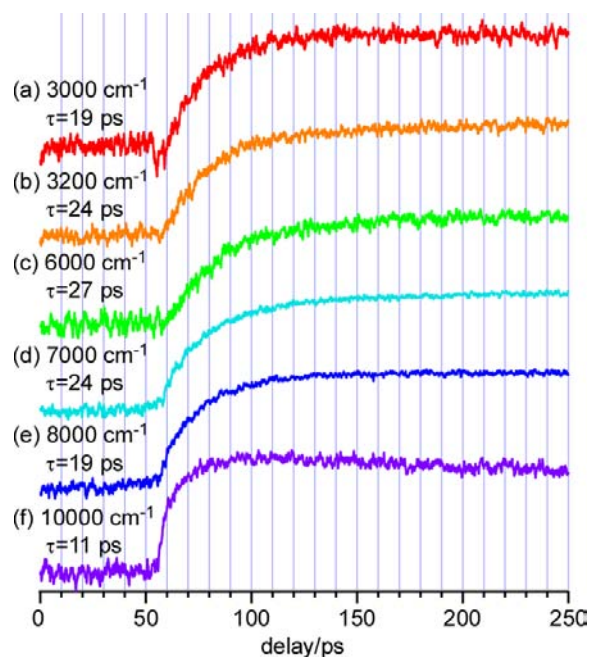


図 3 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ の時間発展。それぞれのプローブ波数及び、指数関数フィッティングによる立ち上がりの時定数を示す。

[1]G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard, and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 10747 (1999)

[2]C. M. Tseng, Y. T. Lee, and C. K. Ni, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2459 (2004)

[3]M. N. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, and M. G. D. Nix, *Science*, **312**, 1637 (2006)

[4]A. L. Sobolewski, W. Domecke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvét, *Phys. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)

[5]S. Ishiuchi, M. Saeki, K. Daigoku, K. Hashimoto, and M. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234304 (2007)

2P017

大サイズプロトン付加水クラスタの 赤外スペクトルにおける内部エネルギー依存性

(東北大院・理) 水瀬 賢太, ○三上 直彦, 藤井 朱鳥

【序】水や水溶液の水素結合ネットワーク構造を分子レベルで議論することを究極の目的として、気相中の水和クラスター $M(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造が盛んに研究されてきた。水和クラスターは水素結合ネットワークの構造を孤立環境下で詳細に解明できる系であるが、溶液のモデルとしては2つの問題点が指摘されてきた。その1つは構成分子数の少なさである。水溶液中には 10^{23} オーダーの分子が存在するのに対し、これまでの水和クラスターの構造研究は10分子程度以下を対象としたものがほとんどであり、凝縮相に見られる高次の構造を再現するには分子数が不足していた。こうした問題を解決するため、我々はプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に対するサイズ選別赤外分光の適用範囲拡大を行ってきた。¹ここでプロトン付加水クラスターは、水中のプロトンの水和モデルとして興味深い系である。昨年、我々は最大で水200分子からなる巨大サイズクラスタの赤外分光に成功し、数十分子以上からなるクラスタにおいて、凝縮相の水に特徴的な4配位の水分子が存在することを示した。¹

我々の研究¹ならびに近年他のグループによって報告された大サイズクラスタ($\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{80}$ など)の赤外分光など、²溶媒分子数に関する問題点については解決へ向けた本格的な取り組みが始まっている。しかし、凝縮相のモデルとして溶媒和クラスタを考えたときに、もう1つ足りない要素として、温度(内部エネルギー)が挙げられる。気相中のクラスタは非平衡過程で生成するため、温度を厳密に定義することは困難である。そのため、クラスタ研究においては、温度や内部エネルギー依存性が考慮されないこともしばしばである。しかし、近年報告されるようになった温度依存分光や理論計算によって、クラスタ構造が温度によってその形態を変えることが示されている。^{3,4}したがって、クラスタ構造の温度依存性を研究することは凝縮相の水和構造を議論する上で欠かせないと考えられる。クラスタの温度を定量的に扱うためには温度可変装置が必要であるが、³内部エネルギーを相対的に変化させることは、メッセンジャーを利用することで(装置的には簡便に)実現可能である。⁵ここでメッセンジャーはアルゴン原子のような、クラスタとの結合エネルギーが小さい原子/分子であり、メッセンジャーを付加したクラスタはメッセンジャーとの結合エネルギー($< \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)以下の内部エネルギーしか持たないことが保証される。それに対し、メッセンジャーの付加していない $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は 3000 cm^{-1} 以上の内部エネルギーを持ちうる。そこで本研究では、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{Ar}$ の赤外分光を行い、両者の比較から、大サイズ水和クラスタの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造における内部エネルギーの依存性を議論することを目的とした。

【実験】超音速ジェット法と電子イオン化(加速電圧: 200 V)の組み合わせによって $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 及び $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{Ar}$ を生成させ、二段階質量分析器の初段目で目的のクラスタを選別した。続くイオンガイド中で赤外光($2000\text{--}4400 \text{ cm}^{-1}$)を照射し、赤外光の吸収に続く前期解離を、目的サイズのクラスタイオンの減少、もしくはフラグメントイオンの増大として観測することで、各クラスタの赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】1) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$. 大サイズクラスタの構造を議論する前段階として、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Ar}$ に対する実験を行った。この $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ は、実験的に複数の異性体が観測される最小の系であり、過去の赤外分光の結果から、温度、または内部エネルギーの変化に伴う水素結合ネッ

トワークの構造変化が示唆されている。^{3,5b} 図 1a)に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, b)に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$ の OH 伸縮振動領域赤外スペクトルを示す。スペクトルはそれぞれ過去に報告された Chang ら,³ および Johnson ら^{5b} のスペクトルと同様の傾向を示し、アルゴンの有無によってスペクトル構造が大きく異なる。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の構造としては H_5O_2^+ をイオンコアとした構造 (図 1c) と H_3O^+ をコアとした (図 1d) の 2 つの異性体が同定されており、観測したスペクトルとシミュレーションの比較 (図 1) から、内部エネルギーが低い場合 ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$) には H_5O_2^+ core 型が支配的であり、内部エネルギーが高い場合 ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$) には H_3O^+ core 型が主体となることが分かる。このように、内部エネルギーの変化によってネットワーク構造は大きく変わり、そのことはスペクトルに鋭敏に反映される。

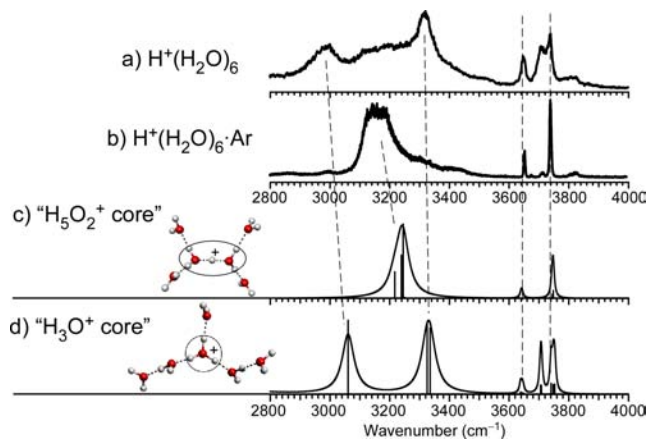


図 1 a,b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ および $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$ の赤外スペクトル. c,d) 異性体構造とスペクトルシミュレーション (B3LYP/6-31+G(d), scaling factor=0.9736).

2) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$. 大サイズクラスターの代表例として、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$ のスペクトルの測定を行った。この水分子数において、過去の研究では 3 次元的な閉じたかご状のネットワーク構造 (図 2c) が観測されている。^{1,6} 図 2a) に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$, b) に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$ の赤外スペクトルを示す。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の場合と対照的に、2 つのスペクトルはよく似た構造を示す。クラスターの温度上昇に伴う構造変化を研究した動力学計算では、高温では図 2d,e) のような“開いた”ネットワーク構造が主体となり、その影響はスペクトルの矢印 (赤) で示した 3720 cm^{-1} 付近のバンドとして現れると予測されている。^{4,6c} しかし、実測のスペクトルにおいて 3720 cm^{-1} 付近のバンドの相対強度は変わらないように見える。このため、現段階では内部エネルギーの違いによるネットワーク構造の違いは観測できていない。一方、 3600 cm^{-1} 以下のブロードな水素結合 OH のバンドでは、 3500 cm^{-1} 付近のバンドが明らかにシャープになっており、明らかな内部エネルギー依存性を示している。

講演では、周辺サイズのクラスターのスペクトルや、余剰プロトンのダイナミクスの情報を含む 2000 cm^{-1} 台の測定結果を併せ、大サイズ $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のスペクトルにおける内部エネルギー依存性を詳細に議論する。

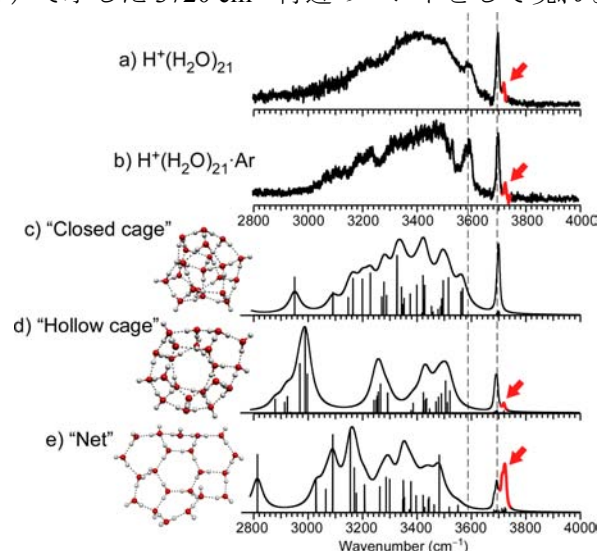


図 2 a,b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ および $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$ の赤外スペクトル. c-e) 異性体構造とスペクトルシミュレーション (B3LYP/6-31+G(d), scaling factor=0.9736). 赤のバンドは“開いた”ネットワーク構造の兆候を表す。

[1] a) K. Mizuse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007); b) K. Mizuse *et al.*, submitted.

[2] a) J. T. O'Brien *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8248 (2010); b) M. F. Bush *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15482 (2008).

[3] Y. S. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4217 (2003).

[4] 例えば J.-L. Kuo *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 024516 (2005).

[5] a) M. Okumura *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 3416 (1990); b) J. M. Headrich *et al.*, *Science* **309**, 1326 (2005).

[6] a) M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1134 (2004); b) J.-W. Shin *et al.*, *Science* **304**, 1137 (2004); c) C.-C. Wu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 074315 (2005).

【序論】ベンゼン-希ガスクラスターは、ベンゼンを含むクラスターの中で最も基本的なものであり、ベンゼンの π 軌道に希ガスが結合した最安定構造を持つ。その中でもベンゼン-He クラスターは、結合が最も弱く大規模な構造の変化が容易に起こると考えられる興味深い系である。ベンゼン-He クラスターには van der Waals(vdW)伸縮振動および縮重した vdW 変角振動が存在する。それらの振動は分子間ポテンシャル面に対する情報を含んでおり、分光学的研究による vdW 振動の観測は重要である。S. M. Beck らは LIF によりベンゼン-He およびベンゼン-He₂を測定した¹⁾。測定したスペクトルはQ枝が完全には分解しておらず、決定した分子定数の精度はそれほど高くない。また S. Lee らは誘導ラマン分光によりベンゼン-He の S₀ 状態における vdW 振動を測定している²⁾。彼らは ab initio 計算による分子間ポテンシャルを用いて vdW 振動数を求め、その値を元に測定したスペクトルの帰属を行っている。

今回、質量選別二波長光イオン化法を用いて、ベンゼンの S₁←S₀ 6₀¹バンドに相関するベンゼン(He)_{1,2} クラスターの振電スペクトルを高分解能で観測した。

【実験】ベンゼン 80 Torr を He で希釈したガスを、押し圧 55 atm でパルスバルブ(開口時間 ~35 μ s) により真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にベンゼン-(He)_{1,2} クラスターを生成させた。クラスターの S₁←S₀ 光には、単一縦モードのナノ秒パルス出力を用いた。つまり、DPSS レーザー励起の cw チタンサファイアレーザー(~12,900 cm⁻¹)の出力をシード光として YAG レーザー第 2 高調波励起の色素アンプにてパルス状に増幅し、得られたパルス出力を非線形光学結晶(LBO、BBO)を用いて第 3 高調波(~38,700 cm⁻¹)に変換して利用した。S₁ 状態に励起したベンゼン-(He)_{1,2} クラスターは通常の色素レーザーの第二高調波(~36,000 cm⁻¹)を照射しイオン化させた。イオン化したクラスターは TOF 質量分析器で検出した。

【結果と考察】

○ ベンゼン-He およびベンゼン-He₂ の S₁←S₀ 6₀¹バンド

Table 1 ベンゼン-He およびベンゼン-He₂ の分子定数表 (cm⁻¹)

Constants	ベンゼン-He	ベンゼン-He ₂
B''	0.121955(71)	0.08750(16)
$C''(A'')^b$	0.09485585 ^a	0.09485585 ^a
B'	0.117159(51)	0.08420(13)
$C'(A')^b$	0.091097(55)	0.09089(10)
$C'\zeta(A'\zeta)^b$	-0.05346(67)	-0.05383(12)
ν_0	38608.33857(29)	38610.66055(56)

^a ベンゼンの C''の値に固定³⁾

^b 括弧内はベンゼン-He₂ の分子定数

38,608 cm⁻¹ 付近にベンゼン-He、38,611 cm⁻¹ 付近にベンゼン-He₂ のスペクトルをそれぞれ 26本および 14本を観測した(Fig. 1)。得られた遷移を最小自乗法解析しバンドオリジン、S₀ 状態の回転定数、S₁(6₁)状態の回転定数およびコリオリ定数を決定した(Table 1)。得られた回転定数からベンゼンと He の分子間距離を計算した。ベンゼン-He の S₀、S₁(6₁)状態はそれぞれ 3.602(3)、3.665(2) Å、またベンゼン-He₂ の S₀、S₁(6₁)状態はそれぞれ 3.602(6)、3.664(5) Å であった。

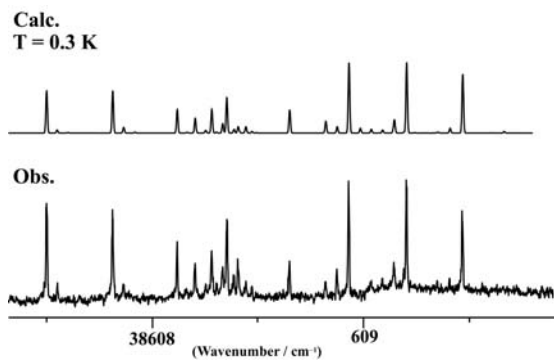


Fig. 1(a) ベンゼン-He のスペクトル

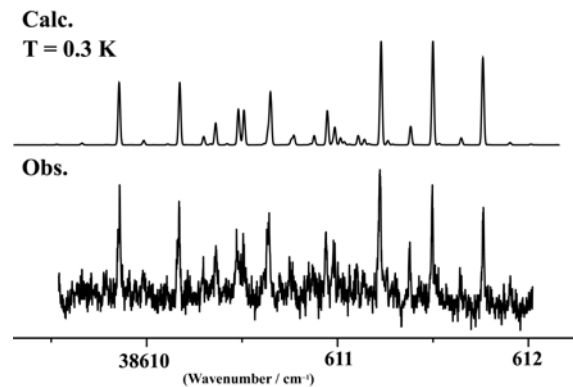


Fig. 1(b) ベンゼン-He₂ のスペクトル

○ vdW 振動励起状態への遷移

6_0^1 より 16 cm^{-1} ほど高波数側に 6_0^1 の $1/100$ 程度のスペクトルが観測された(ベンゼン-He : $38,621$ 、 $38,625 \text{ cm}^{-1}$ 付近、ベンゼン-He₂: $38,627 \text{ cm}^{-1}$ 付近)(Fig. 2)。選択則より S_0 から S_1 6^1 vdW 振動励起状態への遷移は、伸縮振動励起状態(6^1s^1)の場合は垂直バンド、変角振動励起状態(6^1b^1)の場合は平行バンドになる。観測されたスペクトルパターンからベンゼン-He の $38,621 \text{ cm}^{-1}$ 付近と $38,625 \text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルはそれぞれ vdW 変角振動、vdW 伸縮振動励起状態への遷移と帰属した。またベンゼン-He₂ の $38,627 \text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルは vdW 伸縮振動励起状態への遷移と帰属した。ベンゼン-He₂ の遷移を最小自乗法解析しバンドオリジン、 S_0 状態の回転定数、 $S_1(6^1b^1)$ 状態の回転定数、遠心力歪定数およびコリオリ定数を決定した。 6_0^1 と $6_0^1b_0^1$ のバンドオリジンの差よりベンゼン-He₂ の vdW 伸縮振動の振動数を $15.7157(37) \text{ cm}^{-1}$ と決定した。ベンゼン-He の $6_0^1s_0^1$ のスペクトルは 6_0^1 のスペクトルの約 2 倍の本数が測定された。これは He のトンネル運動により振動準位が分裂しているためと考えられる。ベンゼン-He の vdW 伸縮振動および vdW 変角振動のスペクトルは現在解析中である。

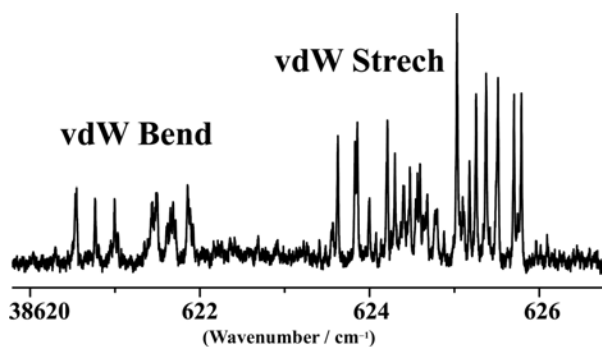


Fig. 2(a) ベンゼン-He のスペクトル

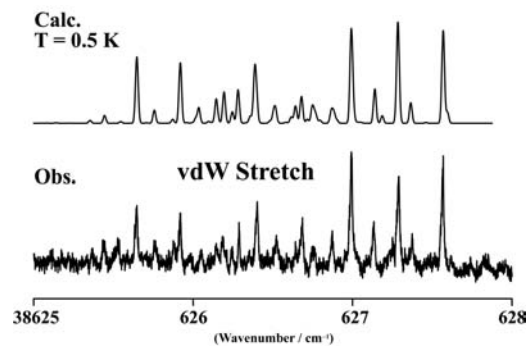


Fig. 2(b) ベンゼン-He のスペクトル

- 1) S. M. Beck, M. G. Liverman, D. L. Monts, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **70**, 1 (1979)
- 2) S. Lee, J. S. Chung, P. M. Felker, J. L. Cacheiro, B. Fernández, T. B. Pedersen, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **119**, 12956 (2003)
- 3) A. Doi, M. Baba, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Mol. Spec.* **227**, 180 (2004)

アルゴン 2p 電子イオン化しきい付近における 時間分解ケイ光と質量選別イオンとのコインシデンス測定

(兵庫県立大学¹, 理研², JAEA³, JASRI⁴)

○池上 剛史^{1, 2}, 下條 竜夫^{1, 2}, 本間 健二¹, James Harries³, 樋口 格⁴, 為則 雄祐⁴

【序論】原子分子に光吸収・電子衝突によってエネルギーを与えると、励起状態を形成する。一般的に、励起状態は電子放出やケイ光放出を経て緩和される。これは内殻の電子を励起させた場合も同様で、オージェ過程・軟X線ケイ光・イオン化解離を経て緩和する。内殻励起の場合は、内殻に正孔が生じるため、価電子やより高い内殻の電子が遷移し、その結果、原子や分子は正イオンになる（オージェ過程）。また、この時、内殻から励起した電子が非占有軌道や高い軌道に遷移していた場合、励起状態の正イオンが生成することがある（傍観型オージェ過程）。

さて、アルゴンの場合にも 2p 電子をリユードベリ軌道などのエネルギーの高い空軌道へ励起させると、オージェ過程を経て励起状態のアルゴンイオンが生成される。この時、アルゴンイオンは励起状態をケイ光放出で解消するが、その寿命は電子状態によって決まっている。よって、ケイ光寿命を測定する事でイオンの電子状態を決定する事ができる。特に、アルゴンクラスターの場合、原子-原子間でのエネルギー移動などがあるため、電子分光で観測しようとする、他の崩壊過程による電子スペクトルとの重なりが生じてしまうが、ケイ光寿命を測定すれば励起状態のアルゴンイオンを直接観測できる。

本研究ではアルゴンを 2p 電子イオン化しきい値近傍のエネルギーで励起し、ケイ光寿命と質量選別イオンのコインシデンス測定を行った。これにより、ケイ光を放出したアルゴンイオンの価数を特定し、ケイ光寿命から電子状態を決定することが可能となったので報告する。

【実験】実験は SPring-8 の BL27SU で行った。

実験装置は真空チャンバー、ノズル部、検出部で構成されている。アルゴンクラスターの実験では背圧 3 気圧程度のアルゴンを液体窒素で冷却したノズルから真空内に噴出させ、サイズ 80 程度の比較的大きなクラスターを生成した。噴射したアルゴン原子、及びアルゴンクラスターはスキマーを通り、その後単色化された軟X線の照射により高励起内殻正孔状態に励起される。アルゴンイオンから放出されるケイ光は MCP(Micro Channel Plate)で検出され、そのケイ光を放出したイオンの質量は飛行時間型質量分析器で測定される。

一般にケイ光寿命測定にはナノ秒以下の精度が必要となる。そこで今回の実験では 4096 ch の MCS(Mulch Channel Scalar) と TAC(Time amplitude Converter) を用い、

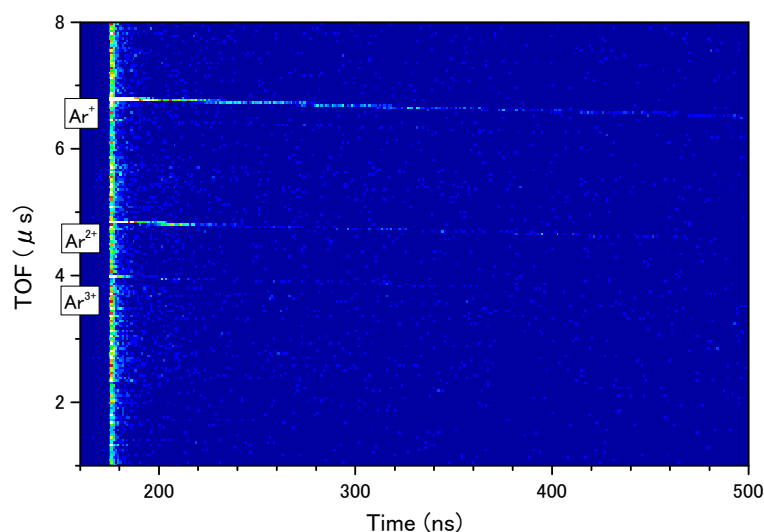
時間分解能を約 100 ps とした。観測はケイ光の検出をスタート信号、TOF の検出と SPring-8 のバンチシグナルをストップ信号とした。実験時の SPring-8 の filling パターンは $1/14 - \text{filling} + 12 \text{ bunches}$ モードで、この時のバンチの間隔は 342.1 ns となっている。これはアルゴンのケイ光を測定するのに十分である。

【結果と考察】下の図に示したのは 243.95 eV におけるアルゴンがクラスターを形成していない実験条件で測定した、ケイ光寿命と飛行時間の二次元マップである。

二次元マップは縦軸が飛行時間、横軸がケイ光寿命を表している。ケイ光寿命 170 ns 辺りにある縦軸に平行なスペクトルは、入射した軟X線の散乱光を MCP が感知するために表れているものである。飛行時間で $7\text{ }\mu\text{s}$ 、 $5\text{ }\mu\text{s}$ 、 $4\text{ }\mu\text{s}$ の辺りにある3本のスペクトルはそれぞれ上から Ar^+ 、 Ar^{2+} 、 Ar^{3+} を表している。斜めに傾いているのはケイ光の感知をスタート信号として使っているため、ケイ光寿命が長いほど飛行時間が短くなる事が原因である。

この二次元マップで、それぞれのアルゴンイオンについて、スペクトル全体を含むような TOF の領域（図の Ar^+ であれば $6\sim 7\text{ eV}$ ）で積算し、ケイ光寿命に対するアルゴンイオンの生成スペクトルを抽出した。このスペクトルを時間分解ケイ光スペクトルとし、2つの指数関数でフィッティングしてケイ光寿命を求めた。図に示した二次元マップの Ar^+ についてこれを行ったところ、検出器の応答性に相当する 1.5 ns 程度と、長寿命である 14 ns 程度の2つの寿命の成分から成る事がわかった。ケイ光寿命はケイ光を発する前後のアルゴンの電子状態に依り、長寿命のケイ光は $3s.3p^6$ の電子状態にある1価の正イオンが $3s^2.3p^5$ に電子状態を遷移させる際に放出されたものであると思われる。

このような測定をアルゴンおよびアルゴンクラスターの $2p$ 電子イオン化しきい値近傍のいくつかのエネルギーで行った。しかし、散乱電子がメッシュなどとの衝突によりエネルギーの高いケイ光を放出するため、時間分解ケイ光スペクトルは S/N 比の悪いデータとなっている。現在このことを踏まえて、解析を行っている。



図： 243.95 eV におけるアルゴンのケイ光寿命と TOF に対する二次元マップ

量子化学計算による 2-butyn-1-ol の熱分解反応機構

(上智大学院) 小川智史、久世信彦

【序】

本研究室ではこれまで 2-butyn-1-ol($\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$)の熱分解反応生成物をマイクロ波分光法と質量分析によって調べてきた。実験により振動基底状態および振動励起状態の回転定数 B 、 C を決定し、生成物は 1,3-butadiyn-1-ol(HCCCOH)であることが予想されている。しかし、この熱分解反応において他の生成物に関するデータはまだ十分に検討されていない。今回の研究では量子化学計算を用いて、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ を熱分解したときの HCCCOH および予想される生成物について、その構造と反応性を理論的に評価することを目的とした。

【実験】

(1) 回転定数からの反応の評価

1,2,3-butatrien-1-one(H_2CCCCO)を以下の計算レベルと基底セットを組み合わせて構造最適化をし、文献値と最も近い回転定数を計算した組み合わせを選んだ。 HCCCOH や 1,2-butadien-1-one(OCCCCH_3H)、but-1-en-3-yne-1-one (HCCCHCO)についても同様の計算を行った。回転定数からマイクロ波スペクトルの予測値を求め、実験で得られたスペクトルデータと比較検討した。

計算レベル：HF、MP2、MP3、QCISD

基底セット：6-31G(d,p)、6-311G(d,p)、6-311+G(d,p)、6-311++G(d,p)、cc-pVTZ、cc-pVDZ

(2) MO 法による σ_1 対称性における熱分解反応の評価

$\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ 、 H_2CCCCO 、 HCCCOH 、 OCCCCH_3H 、 HCCCHCO の MO を MP3/6-31G(d,p)で計算し、可視化した MO をもとに対称面 σ_1 についての熱分解反応の可能性を検討した。

(3) エンタルピー差からの反応性の評価

各分子について MP2/cc-pVTZ で構造最適化をして零点振動エネルギーを求め、一点エネルギーと足し合わせ基底状態のエネルギーを求めた。このエネルギーからどの分子の反応がおこりやすいか評価した。また、計算結果から IR スペクトルの予測データをまとめた。

【結果と考察】

表 1 のデータから、 σ_1 対称性を保持した反応はどの生成物に対しても熱的には起こりえないことがわかった。また、基底状態のエネルギー差とエンタルピー差は表 2 のようになった。これから、熱分解した際に ΔH を比べた限りでは、HCCCCOH は生成しにくいことがわかった。今後は遷移状態の構造を求め、それより活性化エネルギーを計算することによって反応性をさらに検討することを目標とする。

表 1 σ_1 対称性を保持する MO の数(s)と保持しない MO の数(a)*

	CH ₃ CCCH ₂ OH	H ₂ CCCCO	HCCCCOH	HCCCHCO	OCCCCH ₃ H
a	4	3	3	3	3
s	15	16	16	16	16

*HOMO までを考慮した

表 2 各生成物の CH₃CCCH₂OH との ΔE と ΔH (kJ mol⁻¹)

	ΔE	ΔH
HCCCCOH + 2H ₂	353.59	280.20
H ₂ CCCCO + 2H ₂	239.84	167.76
HCCCHCO + 2H ₂	259.69	186.59
OCCCCH ₃ H + H ₂	96.25	61.62

ベンゾフラザン誘導体における円錐型交差

(日大院・工* 日大・工**) ○小林 仁志*、奥山 克彦**

【序論】蛍光プローブ試薬のひとつとして研究されているベンゾフラザン誘導体は、それ自身非蛍光性であるがアミノ酸などと結合することで蛍光性になるという特性をもっている⁽¹⁾。我々は、これを分光学的に解明するため、昨年まで、無置換のベンゾフラザンに加え、わずかながら蛍光性をもつ 5-メトキシ体の研究を行ってきた。2008 年には無置換体と 5-メトキシ体の気相吸収スペクトルと 5-メトキシ体の Jet 中の蛍光励起スペクトル、2009 年には 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定を行っており、これらの解析から 5-メトキシ体について特定の振動に起因する蛍光量子収率の顕著な減少を確認し、その緩和過程が円錐型交差である可能性を見出した⁽²⁾⁽³⁾。しかし、この現象がすべての誘導体に共通のものであるか、または 5-メトキシ体のみによるものなのかを判定するためには、他の誘導体について、同様な解析を行う必要がある。

今回、我々は入手できる試料の中で比較的蛍光性の高い 5-アミノ体について、気相吸収スペクトルおよび Jet 中の蛍光励起スペクトルの測定を行ったので、その結果を報告したい。

【実験方法】5-アミノ体の気相吸収スペクトルは真空のセル中に試料 (Matrix Scientific 社製) を封入し、高温に加熱して測定した。蛍光励起スペクトルでは、130°C に加熱した試料 (Matrix Scientific 社製) に 5 atm の He ガスを混合して Jet を発生させ、YAG レーザー励起の色素レーザー (色素 スチリル 8、スチリル 7、ピリジン 1) の 2 倍波を励起光源として測定した。

5-メトキシ体の (1+1') イオン化スペクトルの測定では、80°C に加熱した試料 (Aldrich 社製 純度 97%) に 5 atm の He ガスを混合して Jet を発生させ、励起光源には YAG レーザー励起の色素レーザー (色素 DCM) の 2 倍波を用いた。このレーザー光に対して共軸条件で ArF レーザーを反対側から入射することによりイオンを発生させ、TOF 領域を飛行させた後に検出した。

【結果と考察】1. 5-アミノ体の気相吸収スペクトル

Fig. 1 に 5-アミノ体 (上) と 5-メトキシ体 (下) の気相吸収スペクトルを示す。5-アミノ体の 0-0 band は約 26860 cm⁻¹ に観測され、そこから約 400 cm⁻¹ 間隔のプログレッションが現れている。同様なプログレッションは、5-メトキシ体でも観測されていることから分子骨格に関わる振動であると考えられる。さらに、両分子を比較すると S₀-S₂ 吸収帯はほぼ同じ位置にあるのに対して、S₀-S₁ 吸収帯を見ると、5-アミノ体では 5-メトキシ体より大きくレッドシフトしており、S₁-S₂ エネルギーギャップが約 3000 cm⁻¹ ほど大きくなっていることが確認できた。

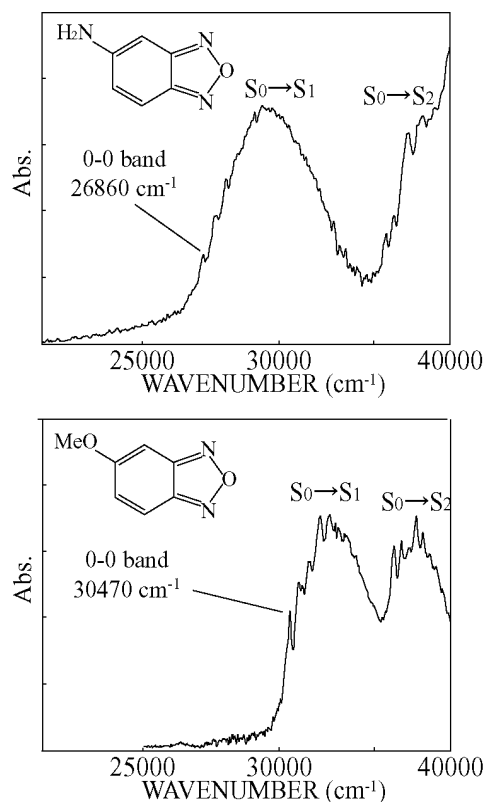


Fig. 1 5-アミノ体 (上) と 5-メトキシ体 (下) の気相吸収スペクトル

2. 5-アミノ体の蛍光励起スペクトル

Fig. 2 に Jet 中で観測された S_0 - S_1 電子遷移領域における、5-アミノ体 (a) と 5-メトキシ体 (b) の蛍光励起スペクトルおよび 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトル (c) を、0-0 band をそろえて、振動過剰エネルギーに対して示す。なお、5-アミノ体の Jet 中の蛍光励起スペクトルは現在まで報告されておらず、これが初めてのものになる。まず、(a) のスペクトルに注目すると、0-0 band が 26864 cm^{-1} に観測され、多数の振電遷移が現れている。特に、 413 cm^{-1} の振電遷移は 0-0 band の 2 倍ほどの強度をもち、プログレッションを形成して現れている。これは、5-アミノ体が電子励起によりこの振動の方向に分子変形を引き起こしていることを示している。また、(a) では (b) で見られたような特定の領域での急激な蛍光量子収率の低下はなかった。このことから、5-アミノ体では 5-メトキシ体のような円錐型交差がこの観測領域にないと考えられる。さらに、(a) と (c) に現れている振動構造を比較したところ、強度分布や振動数間隔などで類似する点が見られることから、これらの振電遷移は主にベンゾフラザン骨格に関わる共通のものであることが考えられる。

また、ここには示していないが、5-メトキシ体の (1+1') イオン化スペクトルを測定したところ、強度比は (c) ではなく、むしろ (b) と非常に酷似したものが得られた。この事実は、電子励起状態において、蛍光遷移のみならず、イオン化遷移をも妨げる比較的早い緩和が起こっていることを示している。さらに、緩和先が ArF レーザー ($6.43\text{ eV} : 51813\text{ cm}^{-1}$) の一光子ではイオン化できないことから、項間交差が起きている可能性は低い。また、観測中にフラグメンテーションイオンは一切検出されなかった。以上のことから、この緩和過程は光解裂反応であり、生成物は電子励起されていない分子種であることが考えられる。

今後は、5-アミノ体についても 5-メトキシ体と同様にホールバーニング法や多光子イオン化法による観測を行ない、その解析結果を加えてこの分子系の蛍光量子収率の減少と円錐型交差の関係性について議論したいと考えている。

【参考文献】

- (1) K. Imai, T. Toyooka and H. Miyano, *Analyst.*, 1984, **109**, 1365.
- (2) 小林 仁志、田中 誠一、奥山 克彦 2008 年 分子科学討論会 3P048
- (3) 小林 仁志、田中 誠一、奥山 克彦 2009 年 分子科学討論会 3A15

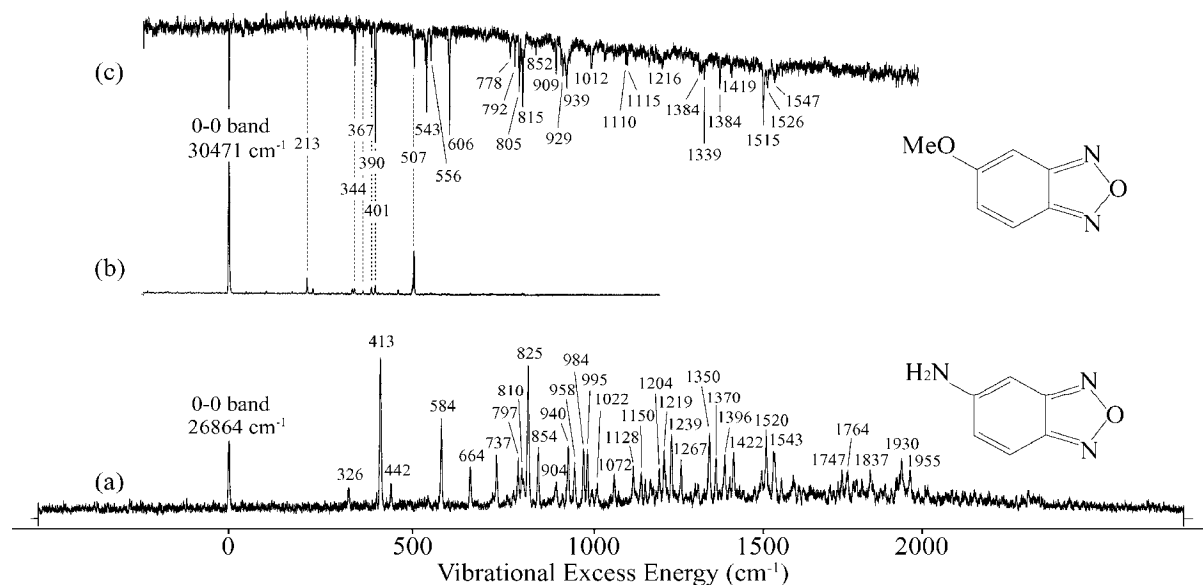


Fig. 2 5-アミノ体 (a) と 5-メトキシ体 (b) の Jet 中の蛍光励起スペクトル及び 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトル (c)

アンモニア分子に溶媒和された遷移金属イオンの配位化学 II

(九大院理¹・分子研²) 大橋 和彦¹, 今村 俊貴¹, 古川 一輝¹,
古閑 信宏¹, 十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【はじめに】我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。昨年の本討論会において、 $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ および $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルを報告し、いずれの場合も中心金属の配位数が4であることを示した [1]。ところが、密度汎関数理論 (DFT) 計算によると、 Ni^+ の配位構造が平面四角形型であるのに対して Co^+ の配位構造は四面体型であった。今回は、他の方法論を用いた計算でも同様の配位構造が得られることを確認した上で、溶媒和イオンの分子軌道の形状にもとづいて、金属イオンの価電子密度分布の異方性と配位構造との関係を詳細に検討する。

【計算】昨年報告した赤外スペクトルを予測するための B3LYP/6-311+G(2df) 計算に加えて、M06 汎関数を用いた DFT 計算、金属原子に対して準相対論的有効内殻ポテンシャル (SDD) を用いた計算、および MP2/6-311+G(2df) 計算を行った。

【結果と考察】MP2/6-311+G(2df) 計算により得られた $\text{M}^+(\text{NH}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Ni}$ および Co) の最安定構造を図1に示す。両金属に共通して、 $n = 1$ は C_{3v} 対称性をもつ構造、 $n = 2$ は $\angle \text{N}-\text{M}^+-\text{N} \approx 180^\circ$ の直線型2配位構造である。 $n = 3$ における結合角の最大値は、 Ni^+ が 153° でT字型に近いのに対して、 Co^+ は 135° と正三角形に近くなる。さらに $n = 4$ では、 Ni^+ がほぼ平面の四角形であるのに対して、 Co^+ は歪んだ四面体となる。 Ni^+ には四面体型の安定構造はなく、 Co^+ には平面四角形型の安定構造はない。結合距離および結合角の値に多少の違いがあるものの、用いた全ての計算レベルにおいて同様の結果が得られた [2]。

M^+ がアルゴン原子に溶媒和された M^+Ar_n の質量スペクトルにおいて、 Ni^+ では $n = 4$ 、 Co^+ では $n = 6$ が魔法数となることが報告されている。この魔法数の出現を、 M^+ の d 電子配置にもとづいて説明するモデルがある。空あるいは半占の (すなわち正孔が存在する) d 軌道をもつ M^+ に対して、配位子はその d 軌道の空間配向に応じた特定のサイトに結合するという「軌道配向」モデルである [3]。 Cu^+ の基底状態は $^1\text{S} (3d^{10})$ であり、完全充填された d 電子は球対称の空間分布を与える。一方、 Ni^+ の基底状態は $^3\text{D} (3d^9)$ であるので、半占軌道が1つ存在する。それが $d_{x^2-y^2}$ 軌道ならば、x および y 軸近傍の4ヶ所に電子密度の低い領域が生じ、そこに Ar が接近したときに交換反発が小さくなる。したがって、x および y 軸方向から4原子の Ar が配位した平面四角形型の4配位構造が予想さ

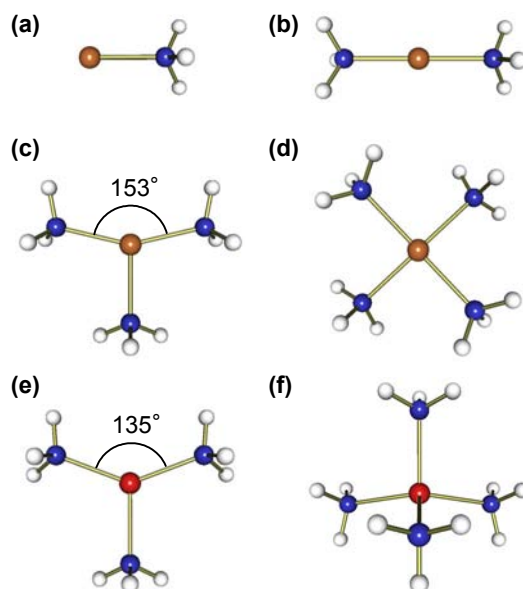


図1. MP2 計算による $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$) (a-d) および $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=3, 4$) (e, f) の最安定構造

れ, Ni^+Ar_4 の魔法数を説明できる. Co^+ の基底状態は ^3F ($3d^8$) であるので, 半占軌道が2つ存在する. それらが $d_{x^2-y^2}$ および d_{z^2} 軌道ならば, x, y および z 軸近傍の6ヶ所に低電子密度の領域が生じる. そこに6原子の Ar が配位した正八面体型の6配位構造を考えると, Co^+Ar_6 の魔法数を説明できる.

この軌道配向モデルにもとづいて, 今回の系の配位構造を検討する. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ および $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ において半占となっている分子軌道を図2に示す. これらは, NH_3 が配位する前の M^+ の半占 d 軌道を反映している. $n \leq 2$ については, $\text{M}^+\text{-N}$ 軸を z 軸にとる. Ni^+ (図2a, b), Co^+ (図省略) とともに半占であるのは d_{z^2} 由来の軌道であり, 2分子めまでの NH_3 は電子密度が低い z 軸方向から配位している. この直線型2配位構造は, 軌道配向モデルの予測と一致する. $n \geq 3$ については, z 軸を分子平面に垂直にとる. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_4$ (図2c) では, $d_{x^2-y^2}$ 由来の軌道が半占であり, x および y 軸方向から4分子の NH_3 が配位している. この平面四角形型の4配位構造も, 軌道配向モデルの予測と一致する. 一方, Co^+ では x, y および z 軸近傍の6ヶ所に低電子密度の領域が生じると考えると, $n = 3$ に対してT字型, $n = 4$ には平面四角形型の配位構造が予想される. ところが, 理論計算による最適化構造はそれぞれ三角形型および四面体型であった. 最高半占軌道は d_{z^2} 型 (図2d, e上), 次が $d_{x^2-y^2}$ 型 (図2d, e下) の軌道となっているが, いずれの場合も, 軌道軸方向の電子密度が低い領域に NH_3 が配位しているわけではないことが見てとれる.

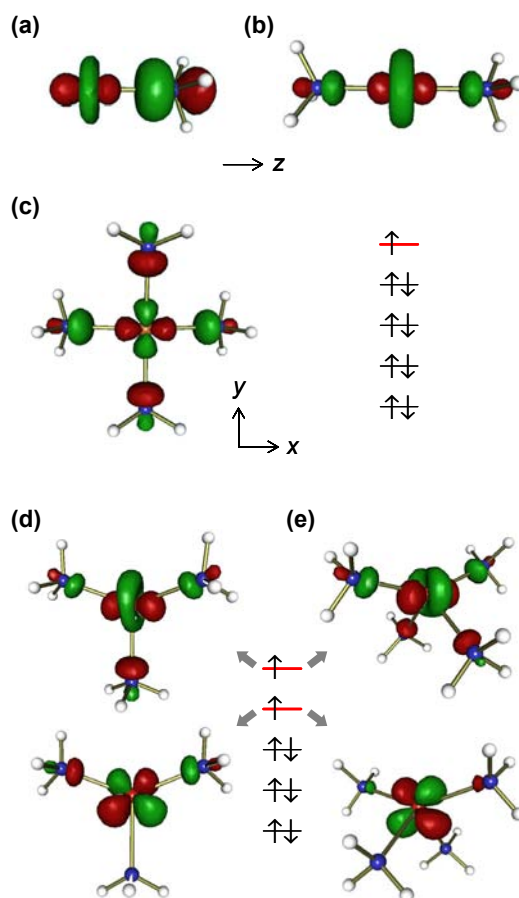


図2. MP2 計算による $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1, 2, 4$) (a-c) と $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3, 4$) (d, e) の半占軌道

$\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ の配位構造は, 全て軌道配向モデルによる予測と一致する. これは, NH_3 が Ni^+ に配位する際に, 金属-配位子間の交換反発が最小となる構造が選択されたことを意味する. 一方, $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_4$ の配位構造は, 軌道配向モデルによる予測と一致しない. 四面体型構造となるのは, 金属-配位子間反発の最小化が犠牲になっても, 配位子-配位子間の反発が最小となる構造が選択されたためであると解釈できる. しかし, Co^+Ar_4 についての MP2 計算は, 軌道配向モデルが予測する平面四角形型構造を与え, 金属-配位子間反発の最小化が優先されることを示唆する. このように, Co^+ の配位構造は配位子によって変化し, 金属-配位子間および配位子-配位子間相互作用の微妙なバランスにより決定されていることが明らかとなった.

【参考文献】

- [1] 今村ら, 第3回分子科学討論会, 1A17 (2009).
- [2] T. Imamura *et al.*, PCCP (2010), DOI:10.1039/C003974H.
- [3] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).

2P023

蛍光アップコンバージョン法による水溶液中の溶媒和ダイナミクス；

重水素効果、温度変化、プローブ分子依存性

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト²) ○高務真美¹, 仮屋明奈¹, 秋本誠志^{1,2}, 富永圭介^{1,2}

【序】自然界の生命活動は生体組織の60%以上を占める水を媒質として行われており、水溶液中の分子の動的挙動は我々にとって最も身近で興味深い現象の一つである。水は、特異的な水素結合により、有限個の水分子からなる三次元的な水素結合ネットワークを形成する。このネットワークの構造揺らぎや水素結合の生成・解裂のダイナミクスが、水のダイナミクスの特異性のみなもとである。この水の集団的な運動が溶質の静的、また動的な挙動に影響を与えることが知られている。そこで本研究ではそのような水溶液中のダイナミクスの一つとして、溶媒和ダイナミクスに注目する。溶媒和ダイナミクスとは、溶媒和されている溶質分子の状態、例えば電子状態の突然の変化に対する系全体のエネルギーの時間変化を指す。これを観測する代表的な手法として、時間依存の蛍光ストークスシフト測定があげられる。溶質分子が電子励起され、その双極子モーメントが瞬時に変化したときに溶質分子をとりまく極性分子がその変化に対応するため配向緩和を起す。それにより系全体のエネルギーが安定化され、時間分解スペクトルの長波長シフトが観測される。その応答関数 $C(t)$ は以下のようにあらわされる。

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)}$$

ここで、 $\nu(t)$ 、 $\nu(\infty)$ 、 $\nu(0)$ はそれぞれ時刻 t 、 ∞ 、 0 での蛍光スペクトルのピーク波数である。水の溶媒和ダイナミクスについてはクマリン343(図1; C343)をプローブ分子とした実験が既に行われ、応答関数 $C(t)$ は、3つの成分からなることが知られている。⁽¹⁾すなわち、水分子の慣性的な運動による、数十fsの時定数をもつガウス型成分、それに続く100 fs、および900 fs程度の二つの指数関数の成分である。水の溶媒和ダイナミクスについてはいくつかの理論的モデルが提案され、その分子レベルでの解明が試みられている。^(2,3)最近、テラヘルツ時間領域分光法を用いて水のテラヘルツ領域の誘電緩和が詳細に検討された。⁽⁴⁾そこで本研究では、水の溶媒和ダイナミクスの分子論的な描像を得るために、その重水素効果や温度変化を調べた。その際、水の誘電緩和のデータを用いた理論計算を行い、比較検討した。また、プローブ分子として、アニオン性(C343)と中性(C460、図1下)のものを使用し、プローブ分子依存性について議論した。

【実験】フェムト秒アップコンバージョン法で水溶液中の溶媒和ダイナミクスを測定した。応答関数 $C(t)$ は、蛍光強度の時間変化を複数の波長で観測し、各時刻での蛍光強度の波数依存性のスペクトルを再構築することで得た。また、温度変化や重水素効果の検出には微小な変化の検出に適した単一波長法を用いた。この手法は、特定の観測波長の蛍光減衰の時間変化が $C(t)$ に比例すると仮定して、1つの観測波長で溶媒和ダイナミクスの観測を行う方法である。本研究では溶媒和ダイナミクスの相対的な違いを観測することを目的としているため、この手法の適用は適当であると考えられる。温度は293 K, 303

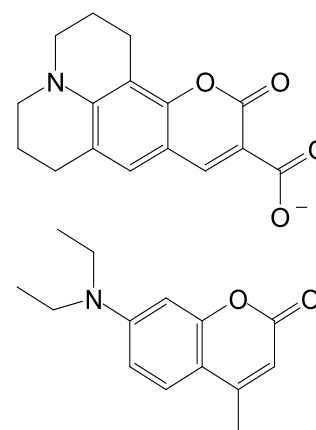


図1. (上) クマリン 343 (C343)、
(下) クマリン 460 (C460)

K, 313 K, 323 Kの4点で変化させた。

【結果と考察】まず293 Kで蛍光アップコンバージョン法を用いてC460の蛍光減衰の測定を行い、スペクトル再構築法によって $C(t)$ を決定した。蛍光減衰の測定は、440 nmから545 nmまでを5 nmおきに22点の観測波長において行った。図2に、450 nmと530 nmの蛍光減衰曲線を示す。蛍光スペクトルの短波長側で減衰、長波長側で立ち上がりが見られることからスペクトルの長波長シフトが起こっていることがわかる。実験によって決定された $C(t)$ は0.56 psの速い時定数と2.39 psの遅い時定数をもつ2つの指数関数の和で表すことができた。C343の結果との比較を表1に示す。速い成分については時間分解能の関係で詳しい議論は行わないが、遅い成分ではC343にくらべてC460のほうが遅くなっている。これにはプローブの水素結合サイトの数、つまり流体力学的体積が影響していると考えられる。我々は以前、種々のクマリン分子をプローブとして、

水溶液中における回転緩和を蛍光の異方性減衰から調べ、溶質分子のもつ水素結合サイト数と回転緩和時間の相関を見出している。⁽⁵⁾水素結合サイトが多い分子は水分子と準安定な水素結合性錯体(solvent-berg)を形成することが示唆された。C343は比較的水素結合サイトを多くもつ分子であるのに対して、C460はそれが少なく流体力学的体積が小さい。このような差が溶媒和ダイナミクスに影響を与えている可能性がある。

次に、単一波長法を用いて、溶媒和ダイナミクスの温度変化の測定を行った。温度が上昇するにつれて $C(t)$ のピコ秒成分が速くなっていくことがわかった。これは温度上昇により溶媒の拡散運動が活性化されるためであると考えられる。また同様に、単一波長法を用いて、溶媒和ダイナミクスの重水素効果の検討も行った。ピコ秒程度の遅い成分は D_2O 中では H_2O 中よりも遅くなることがわかった。 H_2O と D_2O では誘電率や屈折率に大きな違いはないが、粘度は D_2O が20%ほど高いため、これが影響していると考えられる。本研究ではこれらに対する理論計算も行い、実際の実験結果と比較することでダイナミクスの機構に関する詳細な検討を行う。

(参考文献)

1. R.Jimenez, G.R.Fleming, P.V.Kumar, M.Maroncelli, *Nature*. **369**, 471 (1994).
2. N.Nandi, S.Roy, B.Bagchi, *J. Chem. Phys.* **102**, 1390(1994).
3. X.Song, D.Chandler, *J. Chem.Phys.* **108**, 2594(1997).
4. H.Yada, M.Nagai, K.Tanaka, *Chem.Phys.Lett.* **464**,166 (2008).
5. 仮屋、溶液化学シンポジウム大阪、(2008).

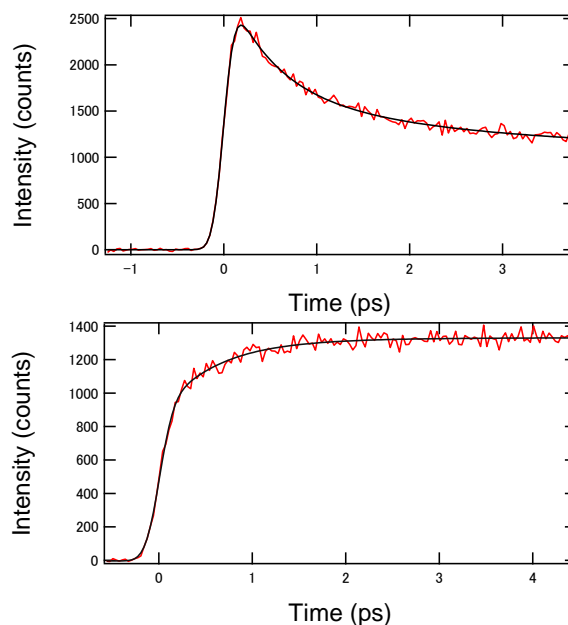


図 2: 450 nm (上) と 530 nm (下) における蛍光減衰

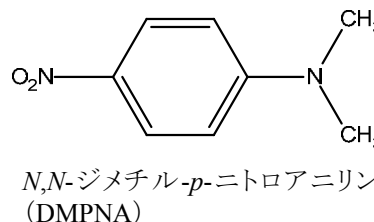
表 1: $C(t)$ の時定数

溶質分子	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
C460	0.56 (41%)	2.39 (59%)
C343	0.21 (42%)	1.19 (58%)

電場変調赤外分光法による溶液中のアセトニトリルの双極子モーメントと会合構造

(Dept. of Applied Chem., National Chiao Tung Univ.¹; 東大院理²)○重藤真介¹、王威傑¹、濱口宏夫^{1,2}

《序》アセトニトリル (ACN) は代表的な極性溶媒として広く用いられている。しかし、純液体あるいは溶液中で、ACN 分子が単量体として存在しているのか、あるいは会合体を形成しているのかという液体・溶液構造について、確固とした描像は未だ得られていない。本研究では、双極子モーメントが分子の会合構造を鋭敏に反映する物理量であることに着目し、電場変調赤外分光法[1,2]を用いて、*N,N*-ジメチル-*p*-ニトロアニリン (DMPNA) を溶解させた ACN/C₂Cl₄ 混合溶媒中の ACN の双極子モーメント μ_D を求め、その構造に関する知見を得ることを目的とした。われわれの電場変調赤外分光計は分散型の赤外分光器と AC 結合増幅器を併用することで、外部電場印加による 10^{-7} 程度の微小な赤外吸収強度変化 ΔA を高感度に検出することが可能である[1]。通常、内部電場補正の問題により、 ΔA スペクトルから直接、双極子モーメントや分極率などの分子パラメータを決定するのは容易ではないが、今回は溶質分子 DMPNA の双極子モーメントを内部標準とすることにより、この溶液中の ACN の双極子モーメントを定量的に見積もることができた。



《実験》さまざまな ACN のモル分率 x_{ACN} で調製した ACN/C₂Cl₄ 混合溶媒に DMPNA を濃度 30 mM で溶解させたものを試料とした。電場変調赤外分光測定には、 $x_{ACN} = 0.18$ の DMPNA 溶液を用い、DMPNA の NO₂ 対称伸縮振動および ACN の CH₃ 対称変角振動を含む波数領域 (1270–1420 cm⁻¹) について測定した。印加電場の強さは 133 kV cm⁻¹ であった。

《結果と考察》

はじめに、FT-IR を用いて、DMPNA の NO₂ 対称伸縮振動バンドの x_{ACN} 依存性を調べた。

これまでの研究から、DMPNA の類縁体 *p*-ニトロアニリン (pNA) は ACN/CCl₄ 混合溶媒中で ACN と特定の溶媒和構造をとり、複数の NO₂ 対称伸縮振動バンドを示すことが明らかになっている[2,3]。アミノ基の水素原子をどちらもメチル基で置換された DMPNA は、単一の NO₂ 対称伸縮振動バンドを示し、単量体で存在しているものと予想される。実際、図 1 のように、 x_{ACN} を変化させると、DMPNA の NO₂ 対称伸縮振動バンドは連続的なスペクトルシフトを示すことがわかった。このことは図 1 のス

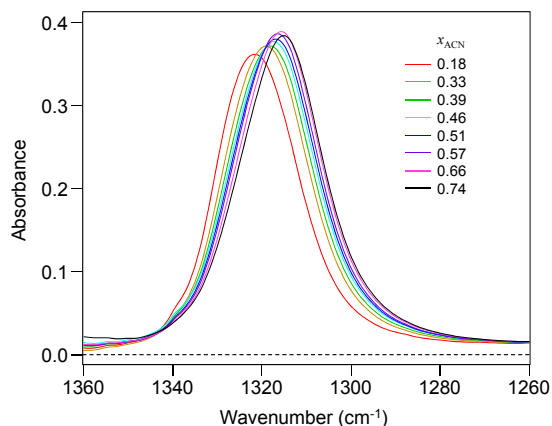


図 1: DMPNA の ACN/C₂Cl₄ 溶液の FT-IR スペクトル。混合溶媒のみのスペクトルは差し引いてある。

ペクトルの特異値分解によっても確認され、pNA の場合と異なり、DMPNA が ACN と特定の溶媒和構造を形成しないことを示唆している[4]。

図 2a に電場変調赤外分光装置で測定した DMPNA の ACN/C₂Cl₄ 溶液の定常赤外吸収スペクトル、図 2b に $\chi = 90^\circ$ および 54.7° で測定した ΔA スペクトルを示す。ここで、 χ は印加電場の方向と赤外光の電場ベクトルとのなす角度である。図 2a の赤外スペクトルは、ACN の CH₃ 対称変角振動 (1376 cm⁻¹)、C₂Cl₄ の振動 (1356 cm⁻¹)、DMPNA の NO₂ 対称伸縮振動 (1322 cm⁻¹) のバンドからなり、3 つのガウシアン

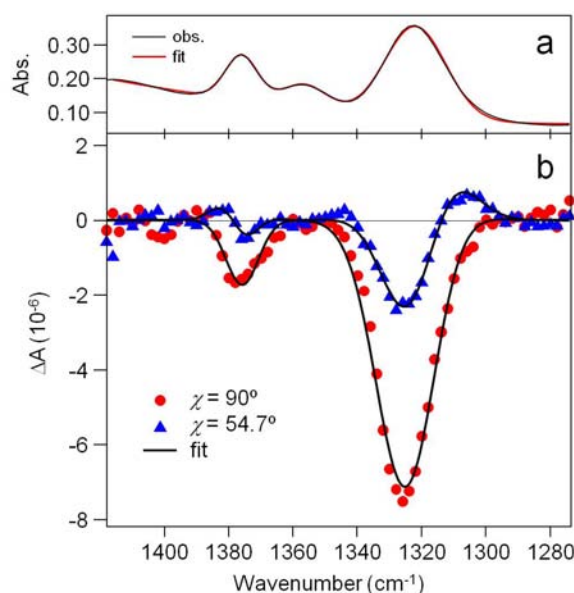


図 2: DMPNA の ACN/C₂Cl₄ 溶液の (a) 赤外吸収スペクトル (黒) と 3 つのガウシアンによるフィット (赤)、(b) ΔA スペクトル (●: $\chi = 90^\circ$, ▲: $\chi = 54.7^\circ$) とモデル関数によるフィット (黒線)。

を用いて、 ΔA スペクトルをフィットした (図 2b)。双極子モーメントを持つ極性分子が印加電場方向に配向することで生じる配向分極信号 ΔA_{ori} は 0 次微分形として現れることが知られている[1,2]。また、 $\chi = 54.7^\circ$ でこの配向分極信号がゼロになることも示されている。したがって、 ΔA スペクトル中の 0 次微分の大きさをフィッティングにより求めることで、 ΔA スペクトルから ΔA_{ori} のみを抽出することができる。解析の結果、DMPNA に対しては $(\Delta A_{\text{ori}}/A)_{\text{DMPNA}} = -2.0 \times 10^{-5}$ 、ACN に対しては $(\Delta A_{\text{ori}}/A)_{\text{ACN}} = -1.3 \times 10^{-5}$ となった。

この赤外吸収強度変化比 $\Delta A_{\text{ori}}/A$ は μ_{P} の 2 乗に比例するので[1,2]、DMPNA の双極子モーメントを既知とすれば、内部電場の補正を考慮することなく、 $\Delta A_{\text{ori}}/A$ の比から直接 ACN の双極子モーメントを計算することができる。上で述べたように、DMPNA は ACN と会合体を形成しないことがわかっているので、DMPNA 単量体 (ベンゼン溶液中) の μ_{P} の文献値 6.9 D [5] を用いると、ACN の双極子モーメントは 5.7 D となる。この値は ACN 1 分子の双極子モーメント ~ 3.4 D の約 1.7 倍にあたる。ACN の会合構造としては parallel dimer や anti-parallel dimer などの存在が実験・理論両面から議論されているが、本研究の結果から、C₂Cl₄ 中では ACN 2 分子が head-to-tail で会合した構造に近い構造をとっているのではないかと考えられる。

《参考文献》

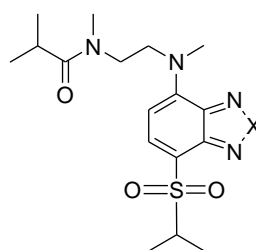
- [1] H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **58**, 355 (2004).
- [2] S. Shigeto, H. Hiramatsu, and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3738 (2006).
- [3] K. Mohanalingam, D. Yokoyama, C. Kato, and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 389 (1999).
- [4] T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **124**, 184503 (2006).
- [5] A. C. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, 1963.

環境応答型蛍光特性を有するベンゾチアゾール類、
ベンゾセレナジアゾール類の励起状態緩和過程

(群馬大院工*、東大院薬**) ○木村幸樹*, 吉原利忠*, 内山聖一**, 飛田成史*

【序】ベンゾオキサジアゾールの4,7位にそれぞれ電子供与性基及び電子吸引性基を導入した誘導体は、可視光領域に吸収・蛍光を示し、また蛍光特性が周辺環境に対して変化し、分子サイズも比較的小さいことから生体内における微環境センシングに多く用いられている¹⁾。我々は、ベンゾオキサジアゾールのオキサジアゾール環2位の酸素を硫黄やセレンに置換することで、アセトニトリル中において蛍光特性が変化し、特にセレンが導入された化合物では酸素が導入された化合物に比べ、最大蛍光波長が60-70nm長波長シフトすることを報告している²⁾。本研究では、この環境応答特性を有するベンゾオキサジアゾール類の一つであるDBD-IA(Fig. 1)のオキサジアゾール環中の酸素を、硫黄、セレンにそれぞれ置換したベンゾチアゾール誘導体(DBThD-IA, Fig. 1)、ベンゾセレナジアゾール誘導体(DBSeD-IA, Fig. 1)を合成し、様々な溶媒中における光物理特性の違いについて明らかにした。

【結果と考察】Fig. 2にDBD-IA、DBThD-IA、DBSeD-IAの*n*-Hex、MeCN、MeOH、H₂O中の吸収(波線)、蛍光(実線)スペクトルを示す。各化合物とも蛍光スペクトルは、*n*-Hex中とMeCN中を比べると誘電率のより大きいMeCN中の方がレッドシフトしている。これは、最低励起一重項状態が溶媒の



DBD-IA : X = O
DBThD-IA : X = S
DBSeD-IA : X = Se

Fig. 1 Structures of the compounds used in this study.

極性により安定化を受けるためである。また、溶媒の誘電率がほとんど変わらないMeCN中とMeOH中の蛍光極大波長を比べると、プロトン性溶媒であるMeOH中の方が大きくレッドシフトを示している。これは、水素結合の形成も励起状態の安定化に寄与することを示している。

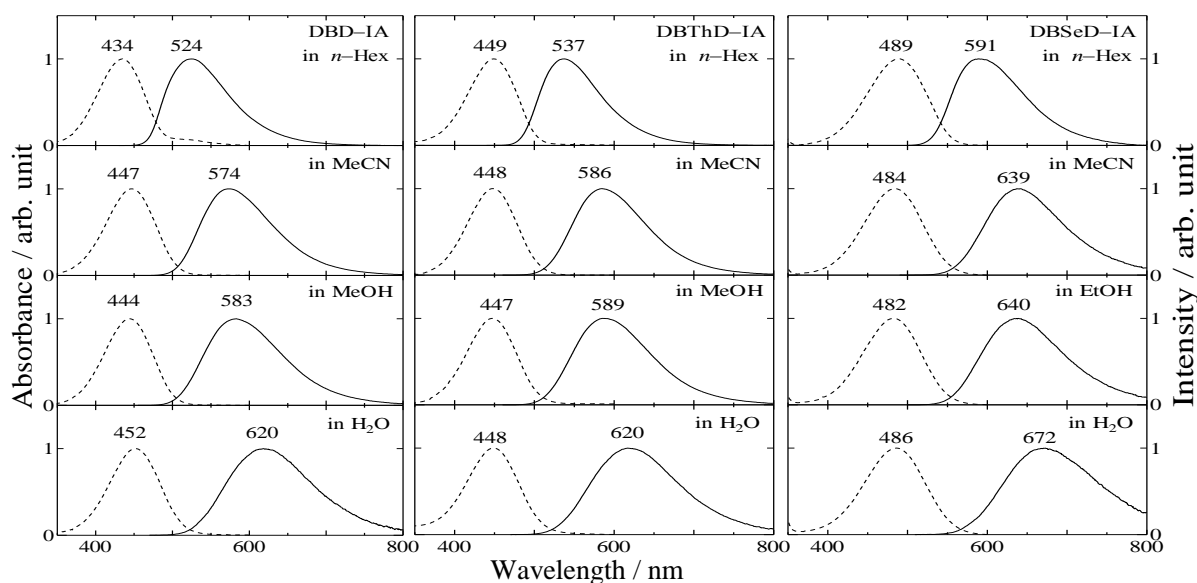


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of DBD-IA, DBThD-IA and DBSeD-IA in several solvents.

Table 1 に各化合物の光物理パラメータを示す。いずれの化合物も蛍光量子収率(Φ_f)、蛍光寿命(τ_f)の値は溶媒の誘電率・プロトンドナー性が増加するにつれて小さくなっている。これは、無放射速度定数(k_{nr})が増加し、蛍光以外の緩和過程が優先的に起こっているためである。また、プロトン性溶媒中における大きな k_{nr} 値は、水素結合の寄与によるものである。

Table 1 Photophysical parameters of DBD-IA, DBThD-IA and DBSeD-IA in solutions at R T.

Solvent	DBD-IA			DBThD-IA			DBSeD-IA		
	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$
<i>n</i> -Hex	0.71	17.3	1.6	0.81	25.2	0.8	0.24	12.1	6.9
MeCN	0.57	17.8	2.4	0.49	21.6	2.4	0.089	5.7	16
MeOH	0.05	9.3	8.3	0.27	12.9	5.7	0.038	2.7	36
H ₂ O	0.023	1.1	87	0.033	2.0	48	0.0046	0.42	239

Fig. 3 に各化合物の *n*-Hex、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ブチロニトリル、MeCN、EtOH、トリフルオロエタノール、MeOH、H₂O 中における蛍光極大波数($\bar{\nu}_{max}$)に対する $\ln k_{nr}$ のプロットを示す。プロットの解析は以下に示す energy gap law の式を用いて行った。

$$\ln k_{nr} = \ln A - \alpha \bar{\nu}_{max}$$

グラフより、プロトン性溶媒中におけるプロットは、非プロトン性溶媒中のプロットより求めた直線からいずれも上側に外れる結果となった。これは、 k_{nr} 値の増大に水素結合が寄与していることを示している。また、非プロトン性溶媒中のプロットより求めた直線の傾き(α)は、全ての化合物でほぼ等しい値を示した。このことより、これらの化合物の無放射緩和速度の増大は、energy gap law の寄与が支配的であると考えられる。無放射緩和過程において、内部変換と項間交差のどちらが優先的であるかは、時間分解光音響分光法を用いて現在検討中であり、発表にて報告する。

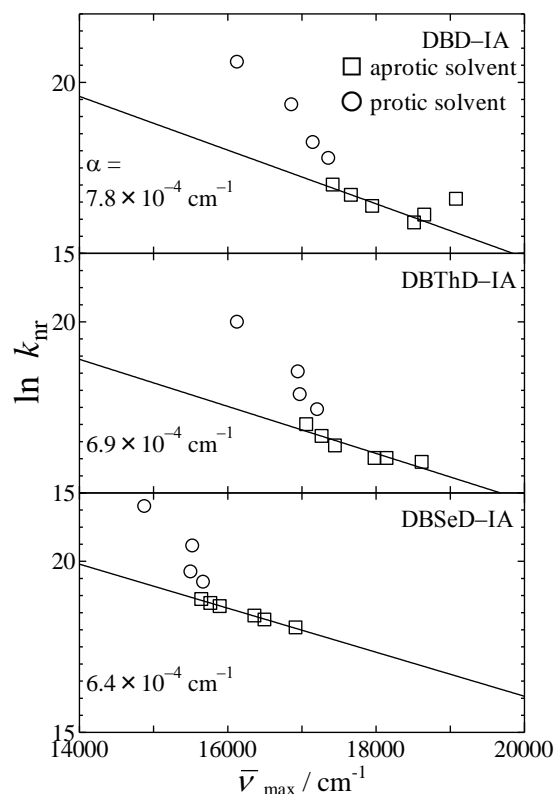


Fig.3 Plots of $\ln k_{nr}$ as a function of fluorescence maximum wavenumber.

【参考文献】

- 1) C. Gota, S. Uchiyama, T. Yoshihara, S. Tobita, and T. Ohwada, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2829 (2008).
- 2) 内山聖一, 郷田千恵, 分析化学討論会 2008

MFE プローブによるイオン液体中の Cage 効果の研究

(埼玉大院・理工) ○矢後友暁、浜崎亜富、若狭雅信

【序】イオン液体は、カチオンおよびアニオンから分子からなる常温で液体の物質であり、その物性を明らかにするため、現在様々な研究が進められている。埼玉大・若狭研究室においては、イオン液体中の化学反応の反応機構を明らかにするため、分子間の光化学反応に対する磁場効果の研究を行ってきた[1-3]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TPA TFSA) 中では、粘度 (η) が 1-10 cP 程度の均一溶媒中で観測される磁場効果と比べ、非常に大きな磁場効果が観測された。実験結果をもとに、我々はイオン液体中の化学反応モデルとして Cage モデルを提唱した [1]。これは、光化学反応が溶媒によって形成される籠 (Cage) 中で進行するため、反応中間体の拡散運動が強く抑制されるというモデルである。これまで、MD 計算や X 線散乱の研究より、長いアルキル鎖を有するカチオンを含んだイオン液体中においては、アルキル鎖が凝集したミセル状の溶媒構造が存在することが示唆されている。このようなミセル構造は反応中間体の拡散を抑制する Cage として働くことが予想される。しかし、本研究で用いたイオン液体のカチオン分子は、長いアルキル鎖を有していない。本研究においては、観測された磁場効果を stochastic Liouville equation (SLE)を用いてシミュレーションし、イオン液体中で大きな磁場効果を与える Cage 効果の原因について考察した。

【SLE 計算】MD 計算および X 線散乱の研究より、イオン液体は分子間距離 1.0-1.5 nm 程度まで長距離秩序をもっていることが報告されている[4]。また、MD 計算より、アルキル鎖の短いイオン液体中においては、芳香族化合物は分子の電荷分布に対応して溶媒和されることが報告されている[5]。このような報告より、アルキル鎖が短いイオン液体においては、溶質分子が主にクーロンの相互作用により溶媒和されると考えられる。また、溶媒間の強い相互作用により、溶媒構造は第二溶媒和殻程度までの長距離秩序をもっていると考えられる。このような報告から、光化学反応直後のラジカル対のダイナミクスを以下のように考えた (図 1)。

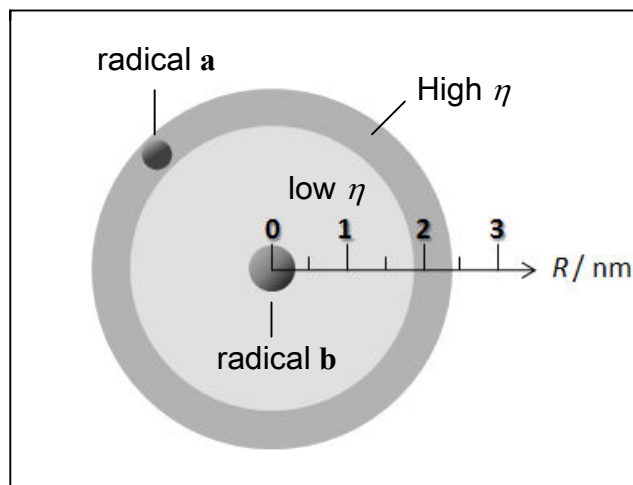


図 1 SLE 計算に用いたモデルの模式図

このように考えた (図 1)。

- (1) 二つの溶質分子が近接し、光化学反応によりラジカル対が生成する。
- (2) 溶質分子上の電荷分布に対応して、それぞれのラジカルがイオン液体分子に素早く溶媒和される。形成された溶媒構造は比較的長く安定に存在する。
- (3) 拡散運動により溶媒構造が変化し、溶質分子は近接ラジカル対となるかまたは、散逸する。溶媒分子間の相互作用が強いため第 2 溶媒和殻まで秩序をもった構造が安定であると仮定すると、

近接ラジカル対の寿命は短い、ラジカル間距離 2 nm 程度の遠隔ラジカル対の寿命が比較的長くなると考えられる。このような仮定に基づき、これまでの Cage モデルを拡張し、二つの領域で異なる粘度をもつというモデルにより SLE 計算を行った。このモデルにより、単純な Cage モデル[3]での、回転相関時間から見積もられる粘度と並進拡散定数から見積もられる粘度が大きく異なるという矛盾点が解消された。

【結果と考察】

図 2 に、励起三重項状態のベンゾフェノン ($^3BP^*$) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応においてナノ秒過渡吸収法によって観測された散逸ラジカル収量の磁場依存性を示す。縦軸が、ベンゾフェノンケチルラジカルの相対散逸収量、横軸が磁場である。溶媒に TMPA TFSA および PP13 TFSA (*N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide)のどちらのイオン液体を用いた場合にも、磁場印加による散逸ラジカル収量の減少が観測された。このような大きな磁場効果は、均一溶媒中では観測されずイオン液体中でラジカル対の拡散を抑制する Cage 効果があることを示唆している[1]。実験結果は二つの粘度領域を持つと仮定した Cage モデルにより再現された (実線)。また、他のイオン液体中での結果もシミュレーションを行った。その結果、今回用いたイオン液体については、マクロな粘度が高くなるにつれて不均一性 (2 種類の領域の粘度の隔たり) が増加することが分かった。詳細は当日議論する予定である。

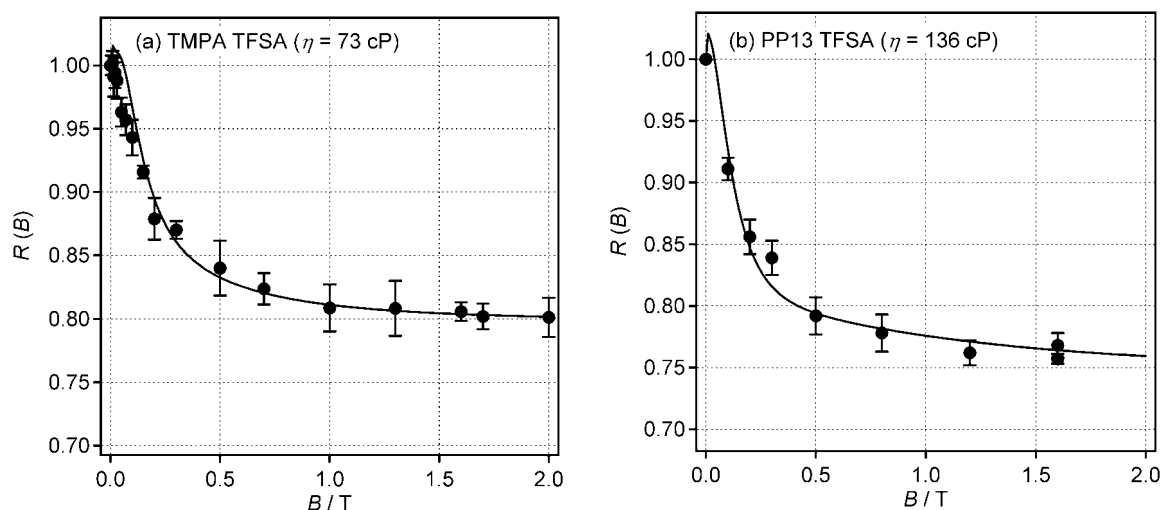


図2 ナノ秒過渡吸収法によってTMPA TFSA (a) 中およびPP13TFSA (b) 中で観測された光化学反応 (BP-PhSH系) に対する磁場効果。黒点は実験から得られた散逸ラジカル収量に対する磁場効果。実線はそのシミュレーション結果。

- [1] M. Wakasa J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9434. [2] Hamasaki et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008) 3375.
[3] M. Wakasa et al. J. Phys. Chem. B 113 (2009) 10559. [4] Fujii et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008) 4329-4336. [5] Shimizu et al. J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 9894-9990.

振動円二色性分光法による

液中における(−)-メントールの会合状態の解明

(東理大院理) ○今野光三, 椎名勇, 由井宏治

【序】液体中におけるキラル分子、特に水酸基(OH基)を有するキラル分子の立体配座情報は、OH基の化学的活性から天然有機キラル分子の合成上重要なだけでなく、生体系では水素結合を形成するため、その高次構造形成や機能発現を理解する上でも重要である。化学修飾を用いず、分光学的にOH基を有するキラル分子の立体配座情報を得る手法として、振動円二色性分光法(以下VCD)と理論計算予測の併用法が注目されている。しかし、OH基のような自由回転する置換基を有する分子にVCDを適用すると、実測スペクトルと理論計算スペクトルとの差異が顕著となり立体配座の精細な予測が困難であった。

今回、OH基を有するキラル分子の例として(−)-メントール(図1)を用い、特に実測スペクトルと理論予測スペクトルの波数差異が見られたピークに着目した。波数差異の原因として、OH基を介した水素結合による(−)-メントールの会合体形成に注目した。そこで溶液の濃度および温度を変えることで会合体形成の割合を変化させ、波数差異の原因について検討した。

【実験】濃度を0.1M、0.2M、0.4M、0.8Mと変えた(−)-メントールのCCl₄溶液を調製した。これらの溶液を、BaF₂を窓材とした自作のフロー型液体セルに封入し、それぞれ298KにおいてVCDスペクトルを測定した。まず0.4Mの溶液の温度依存性を測定し、次に濃度依存性を検討した。サンプル温度を変えたVCD測定には、温度制御が可能なクライオスタット(ユニソク社製USP-203-A)を用いた。VCDスペクトルパターンの理論予測にはGaussian03を用い

B3PW91/6-311G++(d,p)レベルの計算を行った。

【結果と考察】まず吸光度の観点から測定の容易な0.4M(−)-メントール溶液について、そのVCDスペクトルの実測と理論の波数差異に着目した。実測VCDスペクトルと理論予測VCDスペクトルの波数差異が見られたピークのうち、特に波数差異が顕著であった負のピークに着目した(図2、矢印)。(−)-メントールの単量体の理論予測VCDスペクトルでは1252 cm⁻¹に負のピークが出現し、このピークが実測での1272 cm⁻¹のピークに相当すると考えられる。このピークは、シクロヘキサン環の骨格振動とOH基変角振動のカップリング振動に由来し、その波数はOH基を介した分子間相互作用に鋭敏な応答を示すことが予測される。

一般にOH基を介して分子が会合状態を形成すると、水素

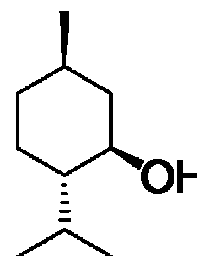


図1 (−)-メントールの構造式

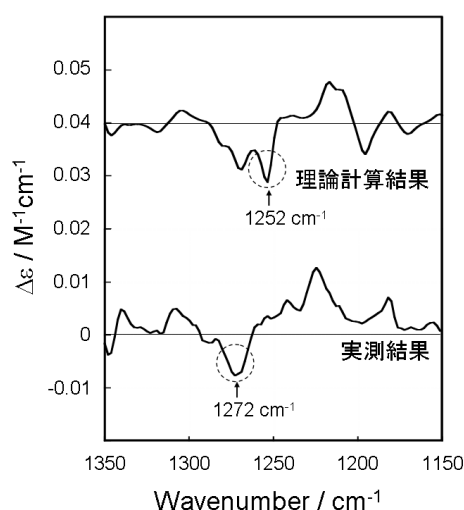


図2 (−)-メントールの理論計算および実測VCDスペクトルの比較

結合の増強に伴い OH 基の変角振動は高波数側へシフトする。今回の結果では、実測 VCD スペクトルにおける OH 変角振動由来のピーク波数は、理論予測結果に比べ高波数である。今回の理論予測には(-)-メントールの単量体を用いたので、波数差異の原因として溶液中における会合体形成が考えられる。(-)-メントールの骨格に含まれる置換基のうち、OH 基は最も大きな電気双極子を有する一方、溶媒である CCl₄は無極性である。そのため、(-)-メントールは CCl₄中において、双極子のもつ静電エネルギーを安定化させるため、OH 基を介した会合状態をとるものと予想される。この結果 OH 基の変角振動を反映する 1272 cm⁻¹のピークは単量体の理論計算結果の 1252 cm⁻¹よりも顕著に高波数になったと考えられる。

このことを実験的に確かめるために、溶液の温度および濃度を変え、(-)-メントールの会合体形成割合を変化させることで、該当ピークの波数変化を測定した。温度が上がる、あるいは濃度が下がると、会合体・単量体形成の平衡は単量体側へと偏り、1272 cm⁻¹よりも低波数側にピークを与えるはずである。温度を-20°Cから 70°Cへと上げるにつれ、1272 cm⁻¹の低波数側のショルダーピーク(1262、1254 cm⁻¹)の強度が増していく結果が得られた(図3左)。温度が上昇すると会合度が低下すること、また(-)-メントール単量体の理論予測 VCD スペクトルでは 1252 cm⁻¹に負のピークが出現することから、この結果は予想通り温度の上昇に伴い会合度が低下していることを示している。一方、濃度を変えた実験でも、濃度の低下とともに予想通り 1272 cm⁻¹の低波数側のショルダーピーク(1262、1254 cm⁻¹)の強度が増していく、会合度の低下が確認できた(図3右)。

以上の結果から、水酸基のような極性基を持つキラル分子では、極性基による水素結合を介した溶質同士の会合状態の変化が、VCD スペクトルにおいて OH 変角振動を振動モードに含むピーク波数を顕著に変化させることを実験的に確認した。この結果は VCD スペクトルを利用することで、分子同士の会合体形成および単量体への乖離を精密に検出できることを実験的に示しており、OH 基といった極性基をもつキラル分子の溶液中の立体配座のみならず、水素結合を介した分子同士の集合状態を議論する上で有効な分光手法を提示しているといえる。極性基の中でも特に OH 基を持つキラル分子は、序で触れたように幅広い分野で重要であり、特に生命科学の分野では、水素結合を介した分子の集合状態の理解は、分子認識や蛋白質の高次構造解析の上で欠かせない。今回我々の示したVCDスペクトルの解析方法は、これらの分野への応用が期待されるものと思われる。

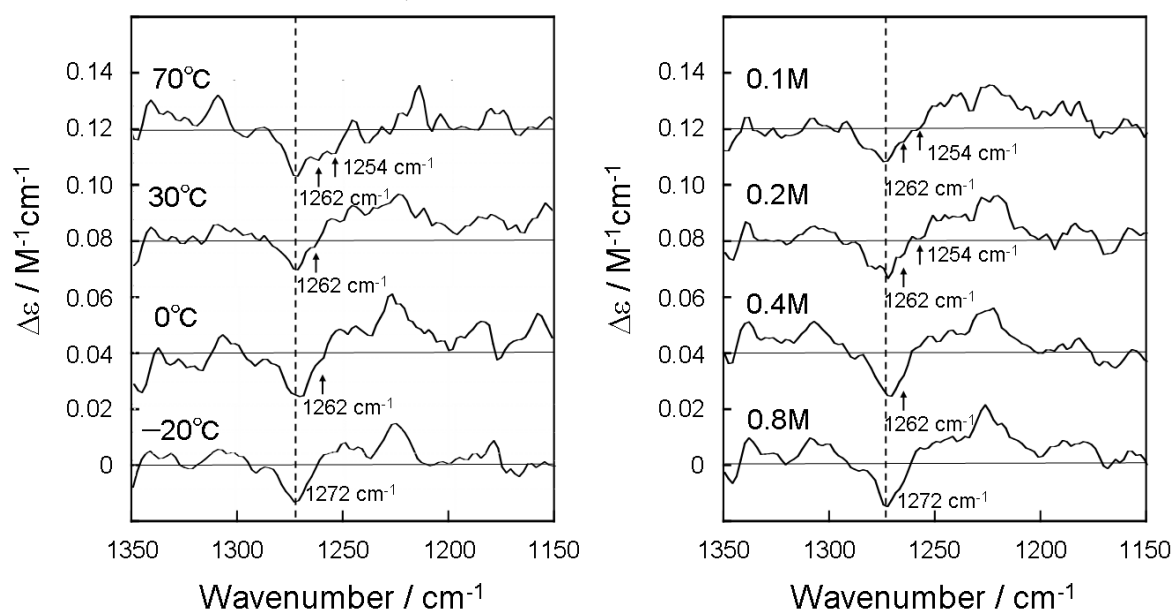


図3 (-)-メントール溶液の温度および濃度を変えた時のショルダーピークの変化

2P028

イミダゾリウム系イオン液体の側鎖の違いによる融解・結晶化挙動の変化

(千葉大院・融合¹, 千葉大・教育²) ○藤代 舞¹, 遠藤 太佳嗣¹, 東崎 健一², 西川 恵子¹

【序論】

イオン液体は室温付近で液体の塩であり、通常のイオン結晶とも分子性液体とも違う特異な性質を持っている。熱物性について例を挙げると、低融点、熱履歴、広い温度範囲に渡る過冷却と前駆的融解現象などがある。

このようなイオン液体の熱物性のうち、特に融解・結晶化に関する特異な性質を解明するために当研究室では典型的なイミダゾリウム系イオン液体について研究を進めてきた。その結果、前駆融解領域における **Rhythmic Melting and Crystallization** や、前駆融解領域の昇温過程で降温過程に切り替えると結晶化のピークが分裂する事などが発見された^{1,2}。これらの融解・結晶化挙動をより深く理解するため、本研究ではアルキル鎖に注目して実験を行った。サンプルには、1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ($[C_n\text{mim}]\text{Br}$, $n=1, 2, 4$)を用いた。カチオンによる違いをより良く観察するために、サンプルのアニオンは単純な Br^- を用いた。それぞれの構造図を図 1 に示す。これらを自作の熱量計³を用いて融解・結晶化に伴う熱流量を精査した。

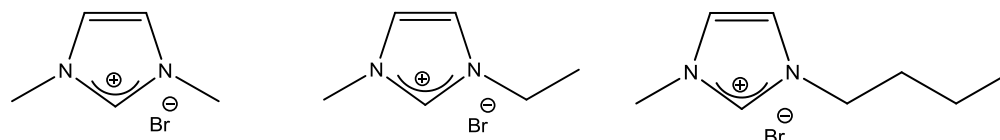


図 1 (左) $[C_1\text{mim}]\text{Br}$ 、(中) $[C_2\text{mim}]\text{Br}$ 、(右) $[C_4\text{mim}]\text{Br}$

【実験】

残留水分はイオン液体の熱物性に大きな影響を与える可能性があるため、24 時間以上真空加熱乾燥した後、カールフィッシャー水分計で水分量を測定した。サンプルの水分量は $[C_1\text{mim}]\text{Br}$ 、 $[C_2\text{mim}]\text{Br}$ 、 $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ から順に 109 ppm、55 ppm、118 ppm であった。次に自作の熱量計(熱安定性: $\pm 1\text{mK}$, ベースライン安定性: $5 \mu\text{W}$)を用いてそれぞれのサンプルの融点・結晶化点などの基礎物性を調べた。その後、前駆融解領域の昇温過程で試料が完全に融解する前に降温過程に切り替え、結晶化にともなる熱流量を測定した。この時、降温過程に切り替える温度を徐々に上げていき結晶化ピークの形状変化を調べた。

【結果と考察】

結晶化ピークの形状変化を実験する前にそれぞれのサンプルの融点、結晶化点を求めた。結果を表 1 に示す。

	m.p.(°C)	f.p.(°C)
$[C_1\text{mim}]\text{Br}$	116.6	90.1
$[C_2\text{mim}]\text{Br}$	78.1	25.0
$[C_4\text{mim}]\text{Br}$	80.2	5.7

表 1 各試料の融点、結晶化点

融解過程の途中で降温に切り替えた実験の結果を図 2~4 に示す。これらの測定は全て昇温・降温速度を 10 mK/sec で行った。図中に示してあるのはそれぞれの温度で切り替えた後の結晶化ピークである。[C₁mim]Br の結晶化ピークは比較的単純な形状をしている。完全に結晶に戻るまでの温度幅は最大で約 6°C であった。[C₂mim]Br

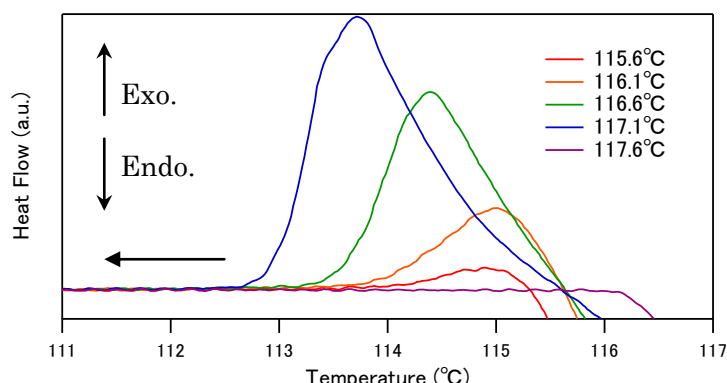


図 2 [C₁mim]Br の結晶化ピーク

では、完全に結晶に戻るまでの温度幅は[C₁mim]Br と大きな違いはないが、結晶化ピークが降温に切り替える温度によって複雑な形状に変化している。融解が始まった直後に降温に切り替えた時のピーク形状は、比較的単純な形状をしているが、切り替える温度が高温になるにつれ、結晶化ピークは複雑な形状へと変化する。そして、さらに切り替え温度を上げていくと結晶化ピークは再び単純な形状にもどるが、ピーク位置は大きく低温側にシフトする。[C₄mim]Br は [C₂mim]Br とほぼ同じようなピーク形状の変化をするが、さらに [C₂mim]Br に比べ完全に結晶に戻るまでの温度幅が広がっている。

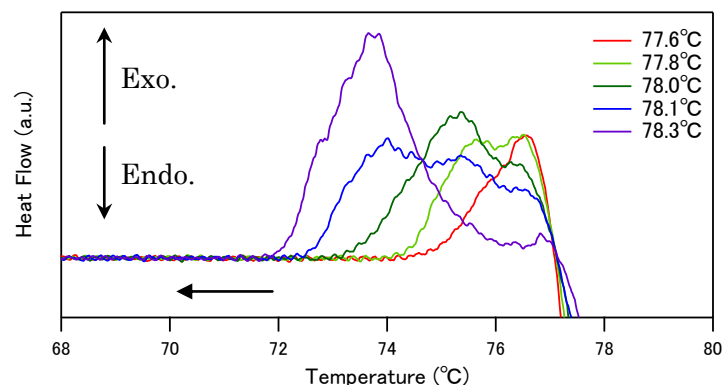


図 3 [C₂mim]Br の結晶化ピーク

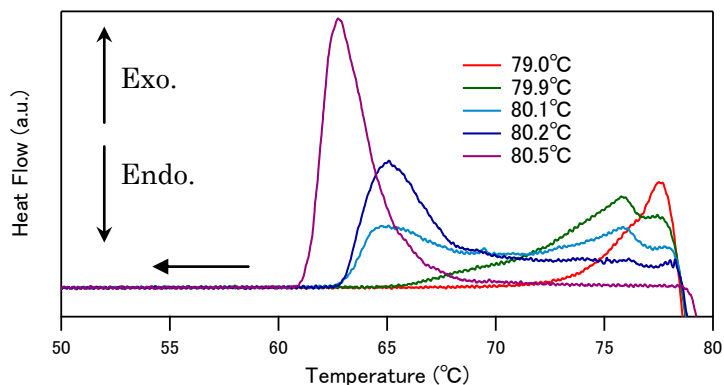


図 4 [C₄mim]Br の結晶化ピーク

[C₂mim]Br、[C₄mim]Br に見られる複雑なピーク形状の変化が [C₁mim]Br には見られないことから、この現象はアルキル鎖の回転異性体や対称性が原因ではないかと示唆される。当日は昇温・降温速度を変えた実験データなども加え議論する。

【参考文献】

- 1 高田典子 千葉大学大学院融合科学研究科 修士論文, 2006
- 2 K. Nishikawa *et al. J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 4894-4900
- 3 T. Endo *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47, 1775-1779

2P029

溶液中のヨウ素分子種の共鳴ラマンおよびハイパーラマン分光解析

(東大院理¹・NCTU 分子科学研究所²) ○本間脩,¹ 島田林太郎,¹ 瀧口宏夫^{1,2}

【序】

ヨウ素は溶媒によって異なる分子・イオン種として溶解する。溶媒中の典型的なヨウ素分子・イオン種として、 I_2 と I_3^- があげられる。これらのヨウ素分子・イオン種はいずれも単純な構造をもつため、溶媒の微小環境をプローブする分子としてラマン分光や赤外吸収分光などの振動分光による研究がなされてきた。ハイパーラマン分光法は、ラマン分光法や赤外吸収分光法とは異なる選択率をもち、分子に関するさらなる情報を得ることができる。また、低振動領域の測定を容易におこなうことができるため、低振動数領域に振動モードを持つヨウ素分子種を調べるのに有効な手法である。本研究では共鳴ラマン分光に加えて、ハイパーラマン分光を用いて溶媒中のヨウ素分子・イオン種の振動分光解析をおこなった。

【結果・考察】

ヨウ素をメタノール、ヨウ化カリウムメタノール溶液 (KI/MeOH)、ヘプタン中に溶解させたときの紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。メタノール中にヨウ素を溶解させると、一部は I_2 として溶解し450 nmに吸収帯を示し、一部は I_3^- として溶解し、290 nmと360 nmに吸収帯を示す。KI/MeOH 中では I_2 は I^- と結合し、 I_3^- に変化する。ヘプタン中ではヨウ素は I_2 として溶解し、520 nmに吸収帯を与える。

ヨウ素をメタノール中に溶解させたときの514, 300 nm 励起で測定した共鳴ラマン (RR) スペクトルと800 nm 励起で測定した共鳴ハイパーラマン (RHR) スペクトルを図2に示す。

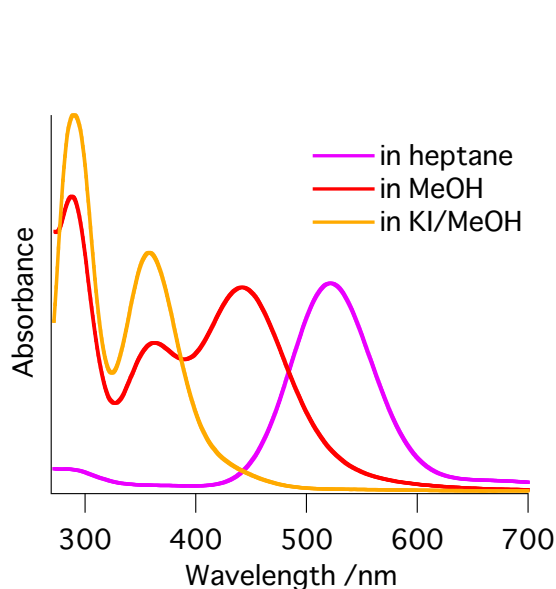


図1. ヨウ素の紫外可視吸収スペクトル

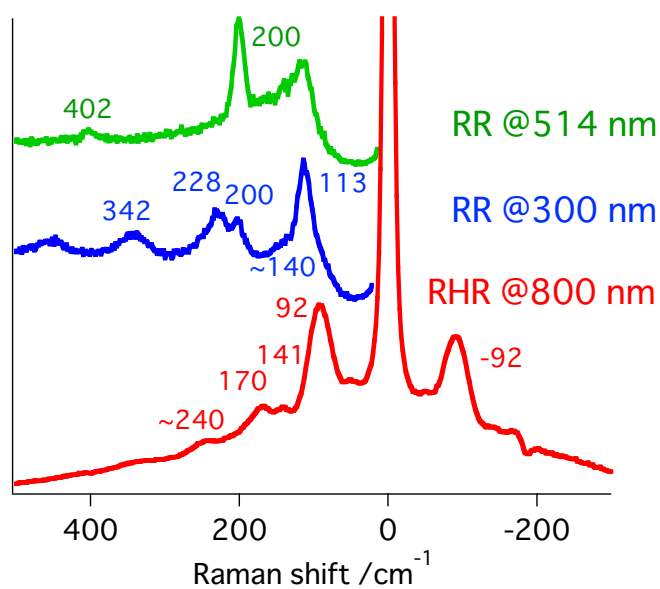


図2. メタノール中のヨウ素の514, 300 nm 励起共鳴ラマンスペクトルと、800 nm 励起共鳴ハイパーラマンスペクトル

514 nm 励起で RR スペクトルを測定した場合、 I_2 の伸縮振動のラマンバンドが 200 cm^{-1} に観測される¹。300 nm 励起の RR スペクトルにおいても、 I_2 の伸縮振動のラマンバンドが 200 cm^{-1} に現れるが、さらに I_3^- の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動のラマンバンドもそれぞれ 113 と 140 cm^{-1} に観測される²。一方で 800 nm 励起で RHR スペクトルを測定した場合、514, 300 nm 励起での RR スペクトルのいずれとも大きく異なるスペクトルが得られた。 92 cm^{-1} と 170 cm^{-1} に、 I_2 や I_3^- には帰属されないハイパーラマンバンドが観測された。

これらのバンドを帰属するために、ヨウ素を KI/MeOH およびヘプタンに溶解させ、800 nm で励起して RHR スペクトルを測定し、メタノール中でのスペクトルと比較した(図3)。溶媒として KI/MeOH を用い、全てのヨウ素を I_3^- として溶解させて RHR スペクトルを測定すると、メタノール中で 92 cm^{-1} に現れたバンドが 103 cm^{-1} にシフトし、 170 cm^{-1} のバンドは観測されなかった。KI/MeOH 中の RHR スペクトルは I_3^- のラマンスペクトルに相似していることから、 103 cm^{-1} と 134 cm^{-1} のバンドはそれぞれ I_3^- の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に由来する可能性が考えられる。また 200 cm^{-1} 以上の領域に観測されたバンドは、これらの振動モードの倍音および結合音であると考えられる。一方でヨウ素が I_2 として溶解するヘプタン中で RHR スペクトルを測定すると、 85 cm^{-1} と 176 cm^{-1} にハイパーラマンバンドが観測された。 I_2 はハイパーラマン不活性であるため、これらのバンドは単純な I_2 には帰属され得ない。したがって、これらのバンドの帰属としては、特殊な I_2 の溶存状態や、 I_2 や I_3^- 以外のヨウ素分子種の存在、分子間の強い相互作用などの可能性が考えられる。

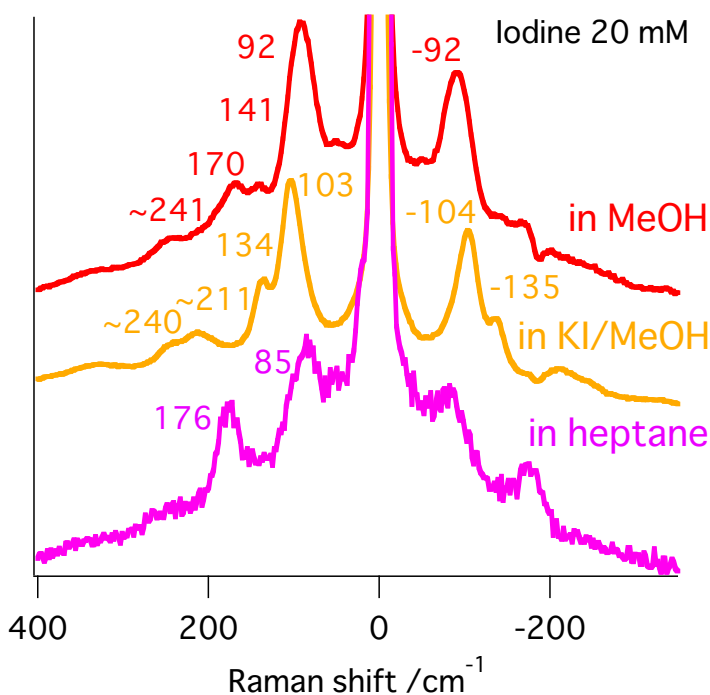


図3. メタノール、KI/MeOH、ヘプタン中のヨウ素の800 nm 励起共鳴ハイパーラマンスペクトル

【参照】

1. W. Kiefer and H.J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973).
2. W. Kiefer and H.J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 5 (1972).

超臨界水中におけるシアノナフトール系のプロトン移動過程の研究

(京都大院・理) ○小林 一成, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】プロトン移動過程は様々な化学反応に関与する最も基本的な過程の一つであり、これまで実験的、理論的に多様な観点から研究が行われてきた[1]。このようなプロトン移動過程が、超臨界水や超臨界アルコールといった水素結合性を持つ超臨界流体中でどのように進行するかは非常に興味深い問題であるが、これまでにほとんど研究されていない。水素結合性の超臨界流体は新しい化学反応の発展を可能にする溶媒であり、さらなる応用のためにもより一層の研究が必要である。先駆的な研究として超臨界水中での2-ナフトールのプロトン移動の研究が存在するが[2]、プロトン移動のダイナミクスに関してはほとんど言及されていない。本研究では、光励起状態で強い酸性を示すシアノナフトール系の化合物を用い、時間分解蛍光測定によって超臨界水中でのプロトン移動過程の研究を行った。5-シアノ-2-ナフトール(5CN2、図1参照)の光励起後の反応スキームを図2に示す。5CN2は基底状態では、ROH型で存在するが、光励起状態では酸性度が高くなり、水中ではもっぱらRO⁻型に解離する[3] (図2参照)。ところがシクロヘキサンなどでの無極性溶媒では解離せずにROH型のまま励起状態から緩和する。我々は、常温常圧の水から超臨界状態の水へと温度・密度を変化させ、励起状態ダイナミクスの変化を観測した。

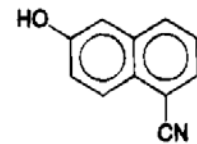


図1 5CN2の構造式

【実験】チタンサファイアの再生増幅器レーザー(Spectra Physics, Spitfire-Pro Xp)からの3倍波(267nm)で光励起した後の時間分解蛍光を、ストリークカメラを用いて測定した。各時間におけるゲートパルスの蛍光像は、光の群速度分散とカメラの感度を適切に補正して見積もり補正を行った。システムの応答関数はおよそ22psであった。測定には既報の高温高压システムを用いた[4]。5CN2は文献に従って合成・精製を行った[3,5]。この5CN2を溶解させた水溶液の温度と圧力を変化させて時間分解蛍光測定を行った。温度変化は39MPaで室温から400℃まで、圧力変化は400℃で39MPaから23MPaまで測定した。

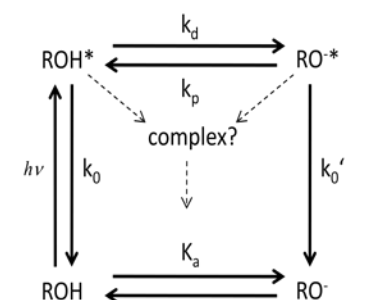


図2 5CN2の反応スキーム

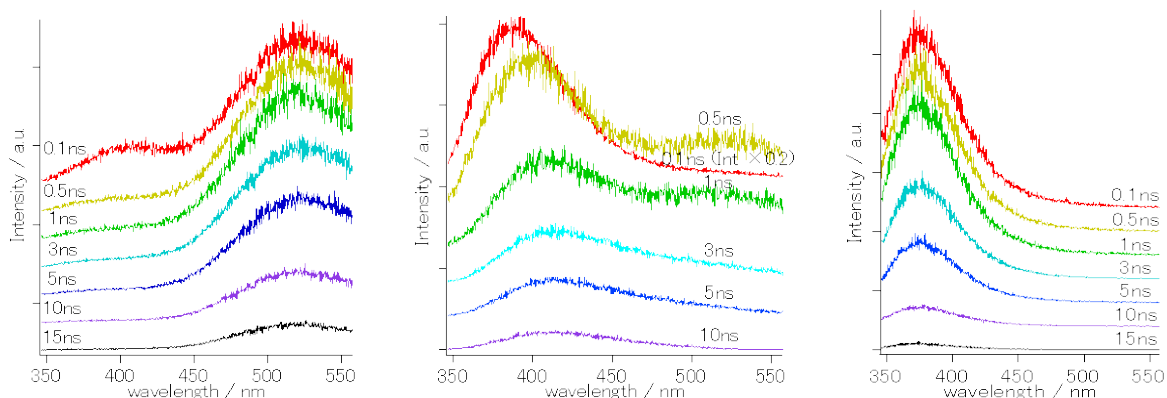


図3 ストリークカメラによって得られた蛍光スペクトルの時間変化

左から常温常圧、350℃・39MPa、400℃・23MPaでの蛍光スペクトルの時間変化を示す。

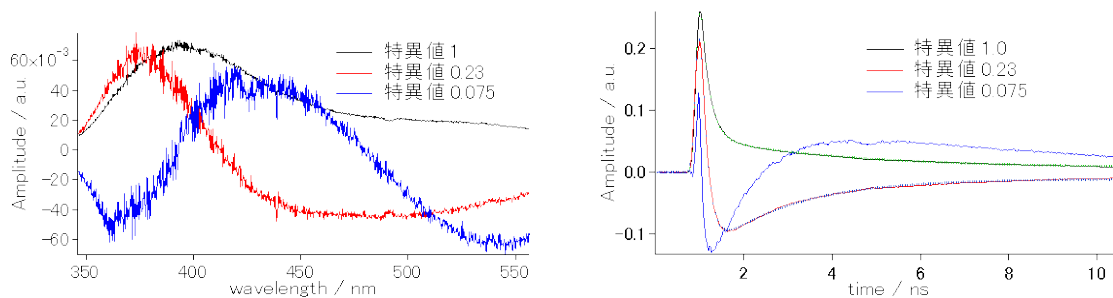


図4 350°C39MPaでのスペクトルをSVD解析した波長スペクトル(左)と時間スペクトル(右)

【結果と考察】異なる温度、圧力条件下での典型的な蛍光スペクトルの時間変化を図3に示す。常温常圧では400nm付近の蛍光が急速に減少し、530nm付近の蛍光の減衰速度は遅いことが分かる。400nm付近に蛍光を示すROH型が素早くプロトン移動を起こして530nm付近に蛍光を示すRO⁻型になり、その後寿命によって減衰していくことに対応する[3]。一方、400°C23MPaでは530nm付近にはほとんど蛍光は見られず、400nm付近にのみ蛍光が観測され、溶媒へのプロトン移動がほとんど起こっていないことがわかる。中間領域の密度、温度である350°C・39MPaでは、さらに複雑なダイナミクスが観測された。光励起直後はもっぱらROH型由来の蛍光が観測されるが、時間の経過とともにRO⁻型由来の蛍光が観測され、さらに430nm付近にピークをもつ第三の成分が観測された。

これらのスペクトルダイナミクスを定量的に解析するために、特異値分解(SVD)を行い、時間分解蛍光スペクトルを特徴的な波長スペクトルとその時間変化に分割した。その結果、常温常圧付近と高温低圧側では、特異値の大きなスペクトル成分は二つであり、ROH型とRO⁻型のダイナミクスで記述されることが明らかとなった。一方で、中間温度圧力領域では、図4に示すように少なくとも第3成分まで含めた解析が必要となることがわかった。この第三成分については現在帰属ができていないが、プロトンとRO⁻型のコンタクトイオンペアの可能性もある。

SVD分割で得られたスペクトルの時間変化から、その初期減衰速度をもとめ、そこからROH型のプロトン解離速度を見積もった結果が図5である。このグラフから密度の増加に従って時定数が短くなっていることが分かる。これは励起状態から基底状態への緩和や励起状態でのプロトン移動が溶媒の密度、つまりは水素結合の度合いに大きく依存しており、溶媒間の水素結合が強ければ強いほどプロトン移動が起こりやすくなるということを示していると考えられる。解析の詳細は講演で述べる。

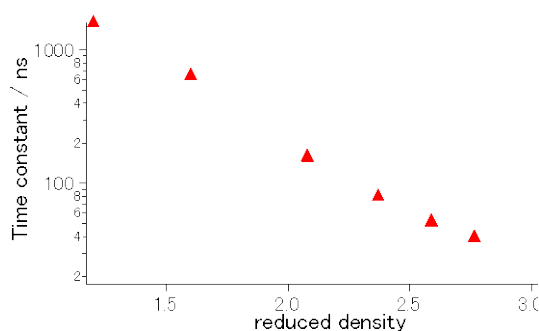


図5 換算密度に対する寿命のプロット
2指数関数で最適化したものは速い要素だけを載せた

【謝辞】5CN2の合成の際、京都大学工学研究科の俣野准教授、藤田氏、斉藤氏には大変お世話になりました。ここに謝意を表します。また本研究は島津財団研究助成の補助によりおこなった。

参考文献

- [1] “Hydrogen-Transfer Reactions” edited by J. T. Hynes, J. P. Klinman, H. -H. Limbach, and R. L. Schowen 2006
- [2] E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, and M. A. Fox 1996 *J. Phys. Chem.*, **100**, 9395
- [3] L. M. Tolbert and J. E. Haubrich 1994 *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10593
- [4] Fujisawa T, Terazima M, and Kimura Y 2008 *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515.
- [5] E. T. Sabourin and A. Onopchenko 1983 *J. Org. Chem.*, **48**, 5135

2P031

酸素センサーとして用いられるイリジウム錯体の光誘起電子移動反応
(群馬大院工*, 群馬大 ATEC**) ○長谷部直哉*, 鈴木沙弥香*, 小林 敦**,
吉原利忠*, 飛田成史*

【序】最近, 我々はイリジウム錯体のりん光の酸素消光現象を利用して, がんマウスの低酸素癌腫瘍を選択的に発光イメージングすることに成功した¹⁾。イリジウム錯体を生体内に投与するには, その光反応性を明らかにし知見を得る必要がある。そこで, 本研究では発光波長の異なるイリジウム錯体である Ir(btp)₂(acac) (BTP), Ir(ppy)₂(acac) (PPY), FIrpic (PIC)のアセトニトリル中の光誘起電子移動反応性を明らかにするため, 電子供与体として *N,N*-dimethylaniline (DMA), 電子受容体として 1,4-dinitrobenzene (DNB), nitrobenzene (NB), 1,4-dicyanobenzene (DCB)を用いて, りん光測定, 過渡吸収スペクトル測定を行った。その結果, これらのイリジウム錯体は DNB 及び NB との間で, 光誘起電子移動反応を起こすことが判明した。これらの結果を用いて, 電子移動反応に伴う Gibbs エネルギー変化と電子移動反応性の関係について考察する。

【実験】実験に用いた試料の構造式, 酸化電位 E_{ox} (vs. SCE), 還元電位 E_{red} (vs. SCE)を Fig. 1 に示す。過渡吸収スペクトル測定は, Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を励起光, Xe フラッシュランプをプローブ光として行った。

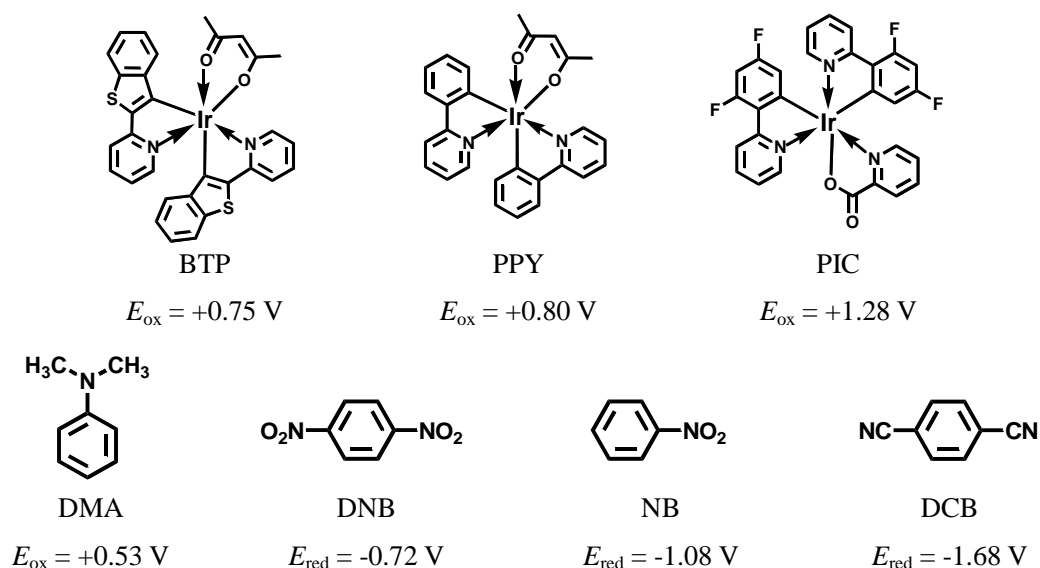


Fig. 1 Chemical structures of sample compounds.

【結果と考察】励起状態の BTP, PPY 及び PIC と電子供与体及び電子受容体との相互作用を調べるため, りん光スペクトル測定を行った。BTP 及び PIC は, DNB 及び NB を添加すると, また PPY は, DNB, NB 及び DCB を添加すると, 濃度の増加に伴ってりん光の消光が観測された。これらの結果から, 励起状態の BTP 及び PIC は DNB, NB と, PPY は DNB, NB 及び DCB と光誘起電子移動反応を起こすことが示唆された。

光誘起電子移動反応が起こると, イリジウム錯体のカチオンラジカルと電子受容体のアニオンラジカルが生じる。これらのラジカルを観測するため, 過渡吸収スペクトル測定を行った。Fig. 2 に PPY についての結果を示す。ここで, DNB^{•-}は 760-900 nm, NB^{•-}は 465 nm, DCB^{•-}は

395 及び 427 nm 付近に吸収ピークを持つことが知られている²⁾。PPY に DNB を添加すると、4.0 μs 後に 800 nm 付近に吸収が残っていることが分かった。これは、 $\text{DNB}^{\cdot-}$ に由来する吸収であると考えられる。また、NB を添加すると 4.0 μs 後に 470 nm 付近に、DCB を添加すると 3.0 μs 後に 400 及び 430 nm 付近に吸収が残っていることが分かり、これらは $\text{NB}^{\cdot-}$ 及び $\text{DCB}^{\cdot-}$ に由来する吸収であると考えられる。同様に、DNB を添加した BTP、DNB 及び NB を添加した PIC においてそれぞれのアニオンラジカルに由来する吸収が観測された。BTP に NB を添加した際、 $\text{NB}^{\cdot-}$ に由来する吸収は観測されなかったが、480 nm 付近において過渡吸収スペクトルのブリーチングが観測されたことから、BTP と NB 間においても電子移動反応が生じていると考えられる。

式(1)の Stern-Volmer の式に基づいて、DNB、NB 及び DCB による三重項 BTP、PPY 及び PIC の消光速度定数 k_q を求めた。また、式(2)の Rehm-Weller の式より、各反応の電子移動の Gibbs エネルギー変化 ΔG_{el} を求めた。得られた結果を Table 1 に示す。また、Fig. 3 に ΔG_{el} に対して k_q 値の対数をプロットした Rehm-Weller プロットを示す。Fig. 3 より、 $\Delta G_{\text{el}} < -0.5 \text{ eV}$ となる反応では、拡散律速反応となることが分かった。また、 $\Delta G_{\text{el}} > -0.5 \text{ eV}$ では、 ΔG_{el} の増加とともに k_q 値が減少することが分かった。

$$\frac{\tau_T^0}{\tau_T} = 1 + k_q \tau_T [\text{Q}] \quad (1)$$

τ_T^0 : [Q]=0 のときの三重項寿命

τ_T : 消光剤濃度[Q]のときの三重項寿命

$$\Delta G_{\text{el}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_T - \delta \quad (2)$$

E_T : Ir 錯体の三重項エネルギー

δ : MeCN 中のクーロン項(0.06 eV)

Table 1 k_q and ΔG_{el} of each reaction.

Compound	$k_q / 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$			$\Delta G_{\text{el}} / \text{eV}$		
	DNB	NB	DCB	DNB	NB	DCB
PIC	1.4	0.66	—	-0.68	-0.32	+0.28
PPY	1.5	1.3	0.092	-0.90	-0.54	+0.06
BTP	1.6	0.24	—	-0.61	-0.25	+0.35

【参考文献】

- 1) S. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res.* **70**, 4490, (2010)
- 2) T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, ELSEVIER, (1988).

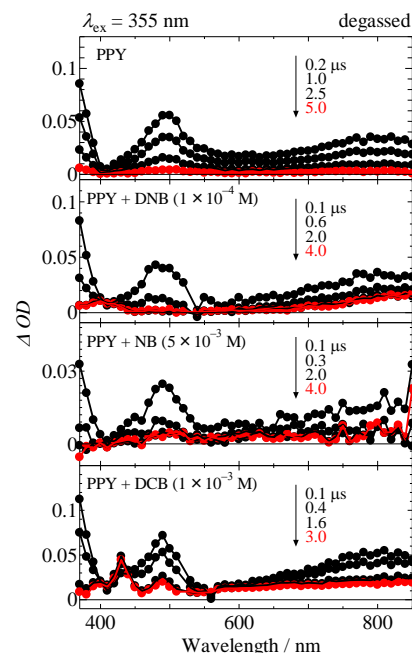


Fig. 2 Transient absorption spectra of PPY in the presence of DNB, NB and DCB in acetonitrile.

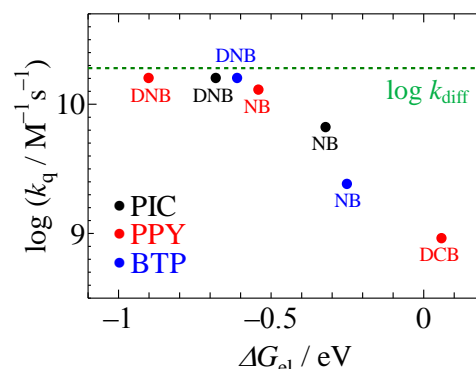


Fig. 3 Rehm-Weller plots.

液体の重水の軟X線発光スペクトルの偏光依存性の測定

○徳島 高¹, 堀川 裕加¹, 新井 秀実^{1,2}, 辛 埴^{1,3}
 (理研/SPring-8¹, 東大新領域², 東大物性研³)

近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟X線発光分光法、軟X線吸収分光法あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。我々は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において軟X線を透過させることができる薄膜を大気と真空を仕切る窓として用いる液体フローセルの開発を行い、軟X線発光分光法による液体(水、酢酸)¹⁻³、溶液(酢酸、アミノ酸、たんぱく質)⁴⁻⁷を対象とした電子状態の研究を行っている。

軟X線発光分光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測する手法である(図1参照)。軟X線吸収によって生成される内殻正孔の寿命は、軽元素の内殻では数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移して安定な状態になろうとする。この時に電子や光の放出を引き起こされるのだが、このうち軟X線領域の光を放出する過程が軟X線発光と呼ばれる現象である。軟X線発光は、内殻正孔への価電子の遷移による発光であり、内殻と価電子の準位の差に相当するエネルギーが発光のエネルギーとなるため、軟X線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。

2008年に、液体の水の高分解能軟X線発光スペクトルが2グループによって独立して測定され報告された^{1,8}。

この2008年の高分解能の液体の水の軟X線発光測定では、2002年にGuoらによって報告された実験結果⁹において水分子の孤立電子対、1b₁軌道に帰属されていたピークが分裂していることが観測されていて、水の構造モデルとの関係から注目を集めている。我々は、発光スペクトルの温度依存性や、氷、水蒸気とのスペクトルの比較、X線小角散乱で検出された常温の水の密度不均一が存在などから、このピーク分裂は水素結合によってスペクトルがシフトするためであり、液体の水の中に水素結合による配位の仕方が異なる2成分が存在すると考えている^{1,3,10}。一方、内殻正孔の生成によって水分子の水素が超高速解離し、その過程が水素結合の有無によって変化するために解離した場合のOHと解離しなかった場合のH₂Oの2種類として観測するためピークの分裂が生じるとする考え方⁸や、内殻正孔の生成によって引き起こされる水素の運動(内殻励起ダイナミクス)によってピークの分裂が生じるとする考え方^{11,12}も提示され盛んに議論が行われている。

直線偏光した軟X線による軟X線発光測定では、分子軌道の対称性に由来する顕著な偏光依存性が観測されることが気体分子における実験で報告されている¹³。これは双極子遷移である吸収過程において、分子軌道と励起光の電気ベクトルの方向の関係が、吸収確率を左右するために、特

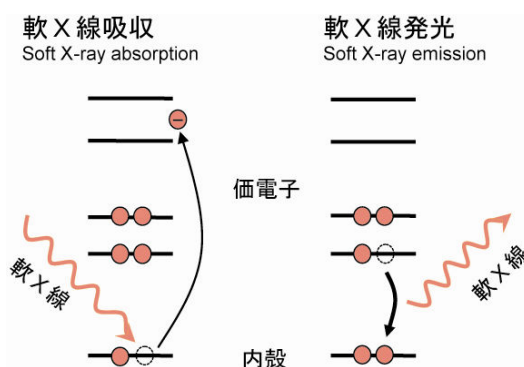


図1. 軟X線吸収と発光の概念図

に方向が定まっていない気体分子でも、励起光の電気ベクトルにたいして分子軸が特定の方向に向いている分子が強く励起光を吸収するためにおきる。液体の水では、水のピーク分裂の帰属に関する情報を、軟X線発光スペクトルの偏光依存性の測定が与える可能性があることが Odelius によって指摘されたため、液体の水(H₂O)の軟X線発光の偏光依存性の測定が行われている^{11, 12, 14}。しかしながら、報告された液体の水(H₂O)の偏光依存性は非常に弱いため、個々のピークの偏光依存性を議論するところまでは至っていない。そこでわれわれは、より内殻励起ダイナミクスによる影響が少ない重水(D₂O)の軟 X 線発光測定を行うことにした。

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームラインにおいて行われた。このビームラインのアンジュレーター光源は、電場ベクトルが垂直と水平方向にそろった垂直偏光を発生することができる。したがって、入射光に対して水平面内に90度の角度に設置した発光分光器で、軟X線発光を入射光の偏光を垂直と水平に切り替えて測定することによって偏光依存性の測定を行うことができる。

図 2 に示したのはさまざまなエネルギーで測定した重水の偏光依存性の測定結果である。本発表では、この重水の軟X線発光の偏光依存性について考察を行う。

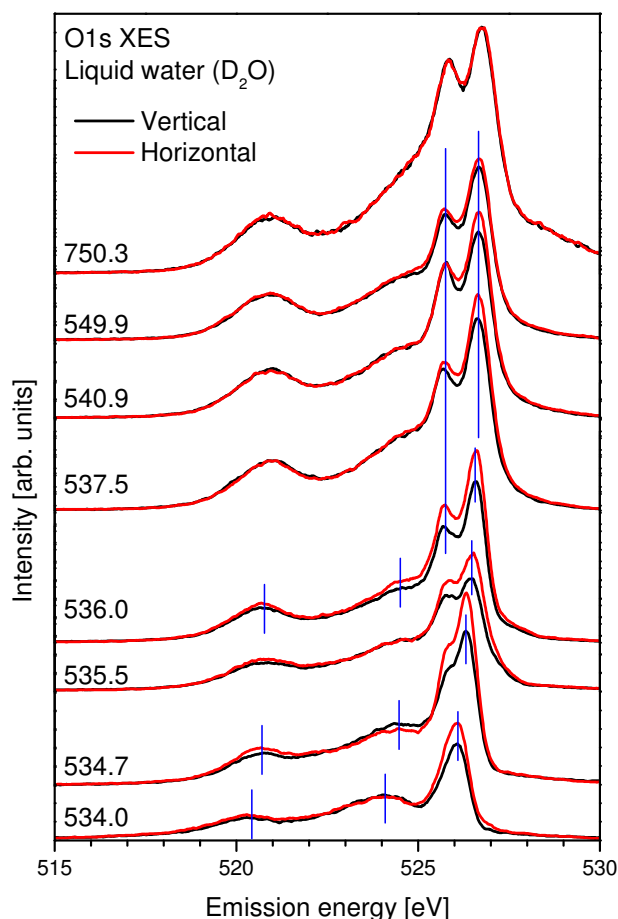


図 2. 重水の軟 X 線発光の偏光依存性

参考文献

- (1) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 387–400.
- (2) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1679–1682.
- (3) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.*, 2010, **177**, 192–205.
- (4) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8676–8679.
- (5) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2009, **78**, 044802.
- (6) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌*, 2008, **63**, 852–857.
- (7) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, to be published.
doi:10.1039/c003644g.
- (8) O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 027801.
- (9) J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 137402.
- (10) C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima *et al.*, *Proceedings of National Academy of Science*, 2009, 15214–15218.
- (11) M. Odelius, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 144204–144206.
- (12) M. Odelius, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8176–8181.
- (13) D. W. Lindle, P. L. Cowan, T. Jach *et al.*, *Physical Review A*, 1991, **43**, 2353–2366.
- (14) J. Forsberg, J. Grasjo, B. Brena *et al.*, *Physical Review B*, 2009, **79**, 132203.

2P033

リン酸モノアルキルエステルを配位子として用いた 4 f 系単分子磁石の開発

(電通大院先進理工) ○島田 貴士, 石田 尚行

【序】

単分子磁石は磁化の緩やかな緩和を特徴とする分子サイズの微小磁石である。この緩和には両スピン状態間に存在するエネルギー障壁が関係しており、その大きさはスピン基底多重度と磁気異方性に比例している。4f 軌道を磁性軌道とするランタノイドイオンは大きな磁気モーメントと強い磁気異方性を有するため、ランタノイドを用いた錯体は単分子磁石の性質をしばしば見せる。しかし磁気異方性を獲得するには強い配位子場が必要とされるため、錯体を形成する上で配位子の選択が重要とされている。我々はランタノイドイオンが酸素原子との親和性が高いことから、酸素原子を多く有する分子であるリン酸に着目した。今回無機リン酸に対して、結晶性や有機溶媒への溶解性の向上を考慮して、リン酸アルキルエステルを配位子に選択してランタノイド錯体を形成し、新規の単分子磁石の開発を目指した。

【合成】

本研究において、配位子としてエステル部位に炭素数 $n = 6, 12, 18$ の直鎖アルキルを導入したリン酸モノエステルを用いた。 $n = 6, 18$ の飽和直鎖アルコールとリン酸化剤のピロリン酸を用いて選択的なリン酸モノエステル化を行い、ヘキシルリン酸およびオクタデシルリン酸を得た^{1,2)}。 $n = 12$ のドデシルリン酸については市販のものを用いた。これら3つのリン酸モノエステルに三当量の塩基を作用させ、ランタノイド(Gd, Tb, Dy)の塩化物を加えることで目的の錯体を合成した(図 1)。

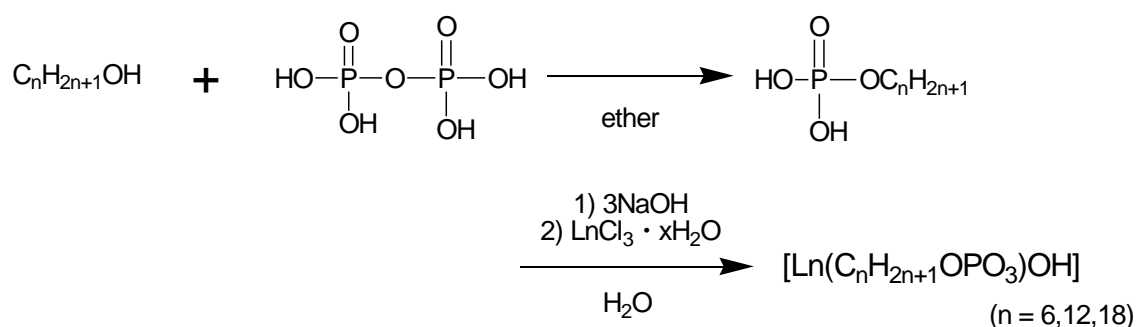


図 1. 合成スキーム

【結果と考察】

元素分析および Gd 錯体の磁化率測定の結果から、金属イオンと配位子の比が 1 : 1 であることが分かった。さらにこれらの錯体は水や有機溶媒への溶解性が小さいことから、錯体

の構造は当初予想されていた長鎖アルキルリン酸のナトリウム塩に代表されるような、ランタノイドを親水基中に閉じ込めたミセル構造をとっていないことが分かった。

磁気異方性を有する Tb、Dy を用いた系において、低温における錯体の交流磁化率の測定を行ったところ、Tb の系では 2~10 K の範囲で単分子磁石に特徴的な χ_{mol} の増加及び、交流周波数依存性は観測されなかったが、対照的に Dy の系においては同温度範囲でこれらの現象が観測され、単分子磁石の挙動をとっていることが分かった。エステル部位のアルキル鎖長を変化させると、 $n = 12, 18$ の錯体では χ_{mol} のピークを観測できなかったが、今回の実験で最も短い $n = 6$ の錯体のみ 2 K 以上において χ_{mol} のピークを観測した(図 2)。これによりアルキルが短い程、単分子磁石としての機能する温度が高く、性能が高いということが分かった。現在のところアルキル鎖の長さによって立体的な障害が減り、分子がクラスターを形成したものと考えている。

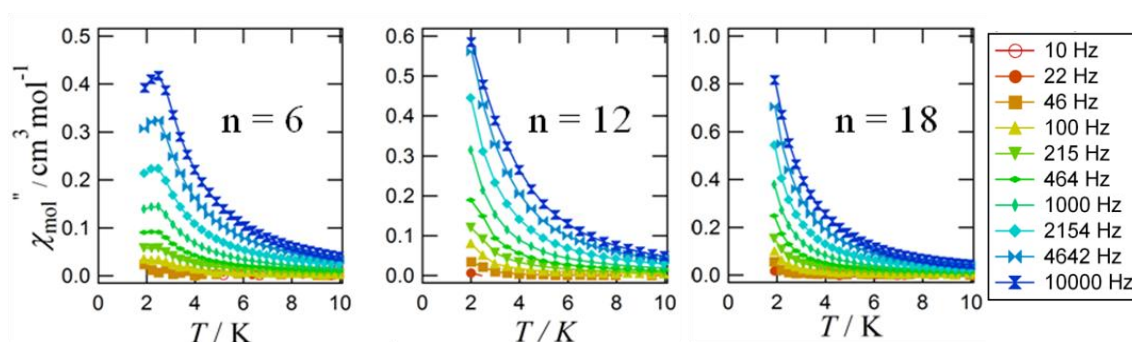


図 2. アルキル鎖長別の Dy 錯体の交流磁化率測定結果

最も性能の良い $n = 6$ の Dy 錯体の単分子磁石性能を評価するため、交流磁化率の結果を基に Arrhenius plot を行った(図 3)。グラフの傾きと切片から、両スピン間のエネルギー障壁の大きさと緩和時間が、それぞれ $\Delta/k_B = 107(11)$ K, $\tau = 1.8 \times 10^{-25}$ sec と求められた。これらのパラメータから実験装置の磁場掃引速度を考慮して Blocking 温度 T_B を求めたところ、1.7 K であることが分かった。

当日はより単分子磁石性能が高いと予想される配位子の、アルキル鎖の短い $n = 1, 2$ のリン酸モノエステルの合成及び、その錯体の単分子磁石性能を紹介する予定である。

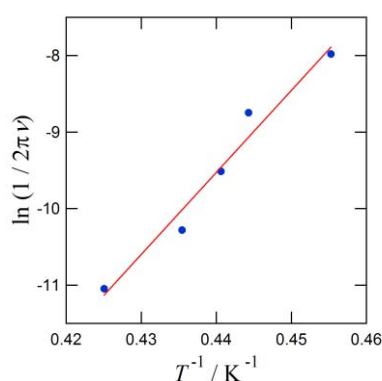


図 3. $n = 6$, Dy 錯体の Arrhenius plot

【文献】

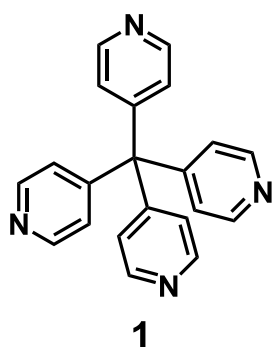
- 1) A. K. Nelson, A. D. F. Toy. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 775-777.
- 2) 実験化学講座 22, 第 4 版, 日本化学会, **1991**, 321 – 322.

2P034

テトラキス(4-ピリジル)メタンを架橋配位子に用いた 金属錯体の結晶構造と磁氣的性質

(阪大院理)○猪口大輔・松本幸三・平尾泰一・蔵田浩之・久保孝史

【序】近年、機能性配位高分子について盛んに研究が行われている。配位高分子は金属イオン・配位子の形によって様々なトポロジーを与えることができ、そのトポロジーを基盤として様々な物性を引き出すことができると期待される。例えばダイヤモンド型の配位高分子は反転中心を有さないため、非線形光学材料への応用などが期待される。このように、望むトポロジーを有する結晶を得るためには、配位子の構造が重要な要素になると考えられる。



我々は最近理想的な正四面体型配位子として、テトラキス(4-ピリジル)メタン **1**:4Py₄C を設計・合成を行った。¹⁾ **1** は比較的剛直な構造を有しているため、その結晶構造は比較的予測しやすい。期待されたように **1** の銀(I)錯体はダイヤモンド型のネットワークを構築した。このような背景のもと、我々は金属イオンと **1** を用いて特徴的なトポロジーを持つ配位高分子の合成を目指し研究を行った。今回、我々は **1** を架橋配位子として用い、磁性金属イオン間を架橋することによって一次元鎖の構築を行い、その磁氣的挙動を調べたので報告する。

【結果と考察】**1** の鉄(II)錯体 ($[(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})_2\text{FeCl}_2]^{4+} \cdot 4\text{Cl}^- \cdot (\text{MeOH})_4$; **2**) とコバルト(II)錯体($[(2\text{H}\cdot 4\text{Py}_4\text{C})_2\text{CoCl}_2]^{4+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot (\text{MeOH})_4$; **3**) を H 字管中で **1** と金属塩化物のメタノール溶液をゆっくり混合させることにより合成した。鉄(II)錯体 **2** の結晶構造を **Figure 1** に示す。

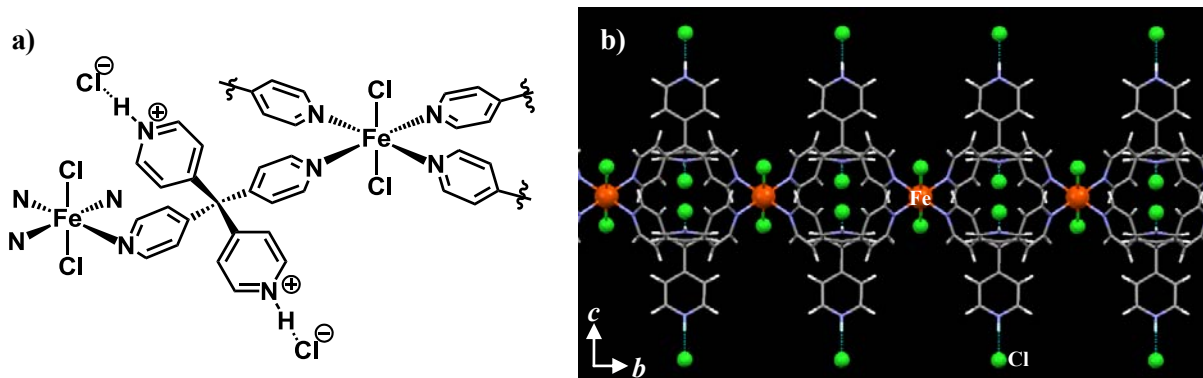


Figure 1. Structure of the iron(II) complex **2**. a) Schematic diagram of **2**, b) 1D chain structure of **2**. Orange and green balls show iron(II) and chloride ions, respectively.

鉄(II)錯体 **2** は二分子のテトラキス(4-ピリジル)メタン **1** が二つの鉄(II)イオンを架橋している構造をとっており、一次元鎖を構築していた。一次元鎖内の Fe \cdots Fe 間距離は 9.661 Å であり、一次元鎖間の Fe \cdots Fe 間距離は 9.456 Å であった。このことから鉄(II)イオン間の相互作用は小さいと考えられる。一方、**1** の配位に関与していないピリジン環はプロトン化されており、塩化物イオンと水素結合を形成していた。興味深いことに、一次元鎖間は電荷によって相互作用していると考

えられ、プロトン化しているピリジン環の窒素原子上に他の一次元鎖由来の塩化物イオンが存在していた。その N⋯Cl 間距離は 3.520 Å であった(**Figure 2**)。

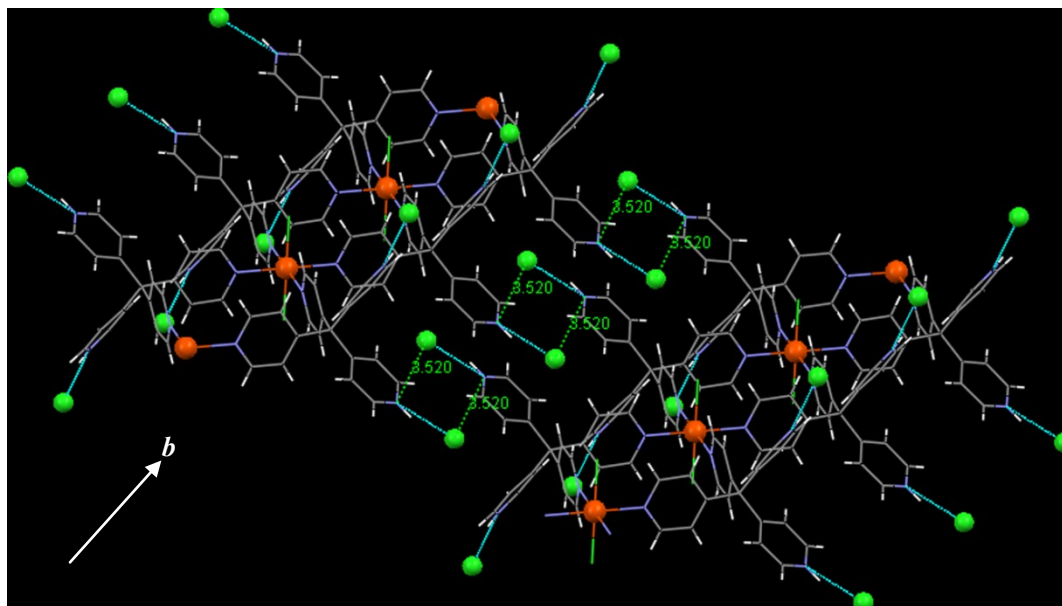


Figure 2. Packing structure of crystal **2**.

一方、**1** のコバルト(II)錯体 **3** の結晶構造も鉄(II)錯体 **2** と同様のネットワークを構築していた。コバルト(II)錯体 **3** の一次元鎖内での Co⋯Co 間の距離は 9.617 Å であり、一次元鎖間での Co⋯Co 間の距離は 9.408 Å であった。少し鉄(II)錯体よりも短かったが、やはりコバルト間の磁氣的相互作用は弱いと考えられる。また、鉄(II)錯体と同様、一次元鎖間が電荷によって相互作用していた。

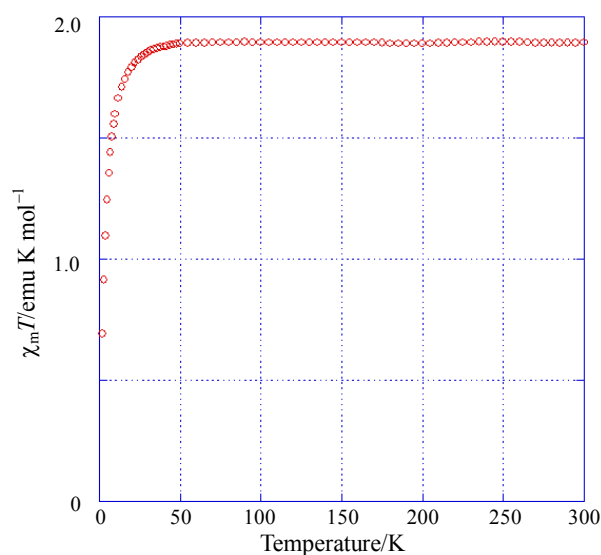


Figure 3. Temperature dependence of χT product for Iron(II) complex **2**.

【参考文献】

- 1) K. Matsumoto, M. Kannami, D. Inokuchi, H. Kurata, T. Kawase, M. Oda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2903.

これらの金属錯体の磁気挙動を調べるため磁化率測定を 2–300 K の範囲で行った (**Figure 3**)。鉄(II)錯体の χT - T プロットの結果から、低温下で Fe⋯Fe 間に弱い反強磁性相互作用が働いていることがわかった ($\theta = -1.16$ K)。この領域では交換相互作用のみならず、鉄(II)イオンの磁気双極子モーメントによる磁気双極子相互作用が無視できない領域であると考えられる。

一方、コバルト(II)錯体の磁化率測定は鉄(II)錯体と異なる挙動を示した。これについては現在検討中である。

一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の熱容量と磁気および構造相転移

(阪大院理^A, 兵庫県立大院物質理学^B)
宮崎裕司^A, Natalia Gorska^A, 山崎翔太^B, 西谷 崇^B,
満身 稔^B, 鳥海幸四郎^B, 稲葉 章^A

【序論】

機能性金属錯体の開発の一環として, 化学修飾したセミキノナト配位子を用いて一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の合成を行い, 構造と物性の相関を調べている。これまでに, セミキノナト配位子の 4,5- 部位を化学修飾した $[\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ-4,5-(MeO)}_2)(\text{CO})_2]$ を合成し, 一次元鎖構造であることを明らかにした。また, DSC で観測された 220 K 付近の一次相転移に伴い, 磁氣的挙動が反強磁性的から強磁性的相互作用に変化し, 15 K 付近でカント反強磁性体への磁気相転移を生じることを報告した。しかし, この錯体の磁氣的挙動の詳細については未だよくわかっていない。本研究では, 磁気測定ばかりでなく熱容量測定を行うことにより, 本錯体の磁気相転移や構造相転移について詳細に調べた。

【実験】

熱容量測定では, 研究室既設の微量試料用断熱型熱量計を用いた断熱法による精密熱容量測定と, カンタムデザイン社製 PPMS を用いた緩和法による磁場中での熱容量測定を行った。また, 磁化率測定では, カンタムデザイン社製 MPMS を用いて直流および交流磁化率を測定した。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析を行ったところ, 高温相 (226 K) と低温相 (162 K) の結晶構造は同型 (単斜晶系, $P2_1/n$) であるが, 高温相では Rh-Rh 間距離が 3.0796(4) Å と 3.1045(4) Å の交互一次元鎖であるのに対し, 低温相では Rh-Rh 間距離が 3.0150(7) Å と 3.0426(7) Å の交互一次元鎖であることがわかった。さらに, 両相で Rh に配位したセミキノナト配位子に大きな構造変化が認められた。

直流磁化率の温度変化において, 冷却方向で 210 K 付近に, 加熱方向で 230 K 付近に一次相転移による磁化率の不連続な変化が観測された。また, 直流法による零磁場・磁場冷却磁化測定と残留磁化測定, および交流磁化率測定により, 15 K 付近にカント反強磁性体への反強磁性相転移が見出された。磁化率のモデルフィッティングによる解析から, 高温相の磁化率は $S = 1/2$ 強磁性 - 反強磁性交互一次元鎖ハイゼンベルグモデルでうまく再現でき ($J_1/k_B = +469$ K, $J_2/k_B = -235$ K), 低温相の磁化率は $S = 1$ 強磁性一次元鎖ハイゼンベルグモデルでうまく再現できた ($J/k_B = +76$ K)。

図 1 に断熱法による熱容量測定結果を示す。223.1 K に大きな一次相転移が観測された。転移エンタルピー・エントロピーを求めたところ, それぞれ 4.344 kJ mol⁻¹, 19.42 JK⁻¹ mol⁻¹ となり, 大きなエントロピー変化を伴うことがわかった。今回の測定で, 10 K min⁻¹ 以上の速い冷却速度で冷却したところ, 高温相が過冷却した準安定

相が得られ、62.2 K に新たに小さな一次相転移を見出した。転移エンタルピー・エントロピーは、それぞれ 96.8 J mol^{-1} 、 $1.61 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、小さなエントロピー変化を伴うことがわかった。

図2は9 T の熱容量の値を差し引いた各磁場中での準安定相・安定相における熱容量である。通常のプロットでは見出されなかった磁気相転移による熱容量ピークが14.7 K に観測された。磁場の増加による磁気相転移温度の低下が見られることから、この磁気相転移は反強磁性相転移であることがわかった。観測された磁気相転移挙動は準安定相と安定相との間ではほとんど差が見られなかった。このことは、磁気測定でも確かめられた。本討論会では、この原因について考察する予定である。

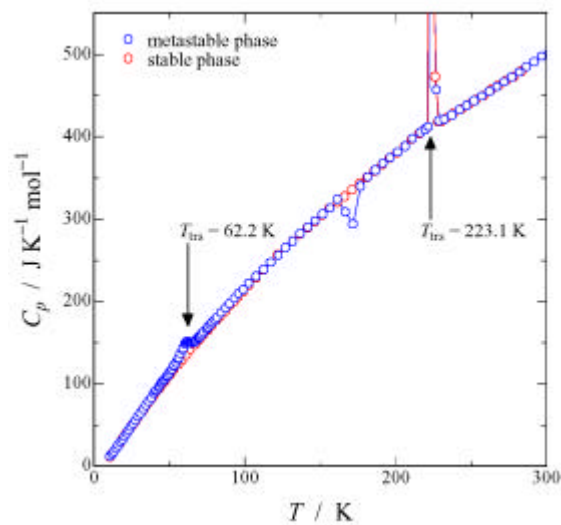


図1．断熱法による熱容量測定結果

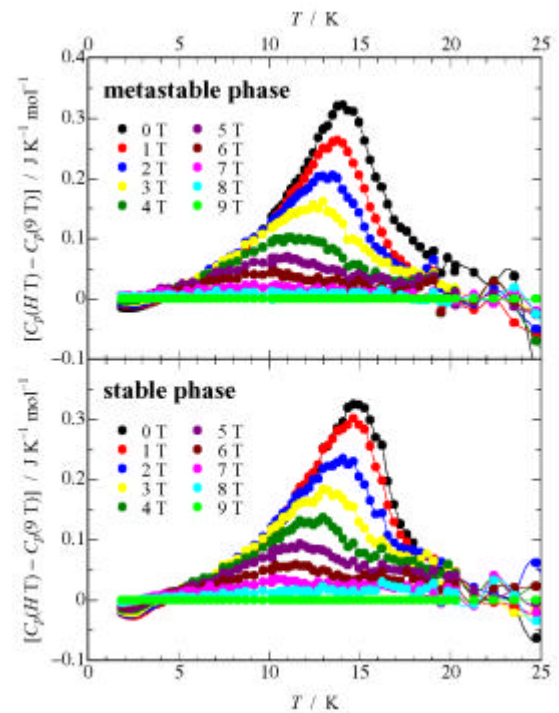


図2．緩和法による熱容量測定結果

2P036 磁性分子としての酸素分子の低次元細孔への吸蔵や分子表面への吸着現象の理論計算

(阪大院理¹・阪大院基工²)

○川上 貴資¹・木下 啓二¹・片岡 祐介¹・北河 康隆¹・山中 秀介¹・山口 兆²・奥村 光隆¹

【序】 我々は従来より分子磁性の研究分野で理論計算を行い、数々の磁性種を扱ってきた。その中でも、酸素分子は安定三重項であり、磁性分子の基礎的な研究に適している。例えば、我々が理論計算を進めてきた (1) 気体吸蔵錯体では、その低次元細孔への酸素分子の吸蔵を行うと、分子配置と配向を維持して配列させることができ、磁気スピン鎖のデザインができる。この時には、酸素分子は「一次元固体」となり、通常の固体状態とは異なる性質を示す可能性がある。また、同じく我々が理論計算を進めてきた (2) グラフェンに関しては、酸素分子の存在下で、グラフェンの電子物性を制御可能であることが、実験科学者において指摘されている。この機構に関しては、シート上への気体分子の吸着や、エッジの炭素ラジカルや格子欠陥での気体分子の反応など、いろいろと考えられるが、まずは前者を考えてみることにした。

そこで、これら気体吸蔵錯体やグラフェンへの酸素分子の吸蔵や吸着の影響を詳細に解析することを、本研究の目的とした。詳細な理論解析のための出発点として、構成骨格であるフェニル基や炭素六員環構造を炭化水素 (ベンゼン分子, etc.) でモデル化して、酸素分子をはじめとする気体分子 ($^3\text{O}_2$ と $^1\text{O}_2$, N_2 , etc.) との相互作用を分子軌道法の各種手法 (HF, DFT, MP, CAS, etc.) により解析した。

【計算】 まず、気体吸蔵錯体での低次元細孔への酸素分子の吸蔵に関してでは、以前から対象としてきた系は、高見澤・森らの実験によって報告された結晶 $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ である。単結晶X線構造解析によると、この結晶に酸素分子を吸蔵させた時、各分子が格納される空間には2種類が存在する。つまり、(A) 4個のフェニル (ph) 基から囲まれた空間と、(B) 3個のph基とピラジン (pyz) とカルボキシル (COO) 基で囲まれた空間である。これら両者は一次的に連なり、その中で吸蔵した酸素分子が整列することになる。つまり制御された磁性スピンの鎖を作成可能である。我々の以前に実行した理論計算 (分子動力学法・分子軌道法) では、その磁氣的相互作用の算出と、安定構造の推定を可能とした。そこで、本研究で詳細な計算を行った結果、結合エネルギーは、当然ながらベンゼンと酸素間の配向に大きく依存した。かつ酸素分子の三重項 (基底) と一重項 (励起) とでも異なり、それぞれ物理吸着や化学吸着という

現象にも関係していることも判明した。これは、エチレン分子への酸素分子の反応の当研究室でのAP法による理論解析とも整合性がある。また、以前の研究で、吸蔵されたある酸素分子は、両隣の酸素分子の存在で、より安定化されることを指摘したが、より詳細な解析を行った。

次に、グラフェン表面への酸素分子の吸着に関しては、実験での様々な報告がある。榎 (東工大) らは、酸素分子 (や他分子) の雰囲気下でグラフェンの化学ポテンシャルを変化させる実験の報告を行っている。また、理論計算での先行研究として、プログラムVASPを用いた平面波基底関数での密度汎関数法計算など多数存在するが、本研究ではLCAO基底での分子軌道法で、精度を高めることを目指した。これらの結果等の詳細は当日講演する。

【結果】 図1の模式図の通り、気体の吸蔵/吸着と言え、物理吸着と化学吸着が一般的であるが、特に本研究では、物理吸着に関しては、気体吸蔵錯体への吸蔵で起きている可能性が計算で支持された。これは実験での報告で、酸素を吸蔵した状態での単結晶X線構造解析データで原子間距離がvdW距離と同程度であることから分かる。また、気体分子種類にあまり関係なく可逆的に出入りが起こる点でも、支持される。一方、化学吸着に関しては、グラフェンへの吸着で起きている可能性が計算で支持された。今回の計算でのモデル構造は非常に貧弱であるため、実験によるグラフェンでの電子物性の結果を説明するにはいささか不十分ではある。しかし、酸素分子への電荷移動によりグラフェンの電子状態が変化する可能性を示すことができた。なお、もし酸素分子がグラフェンと化学反応を起こす場合には、吸着の可逆性を失い、実験結果と異なってしまふ。その点では、計算結果からは、生成物を与えるほどの安定化は見られず、実験での結論を支持している。

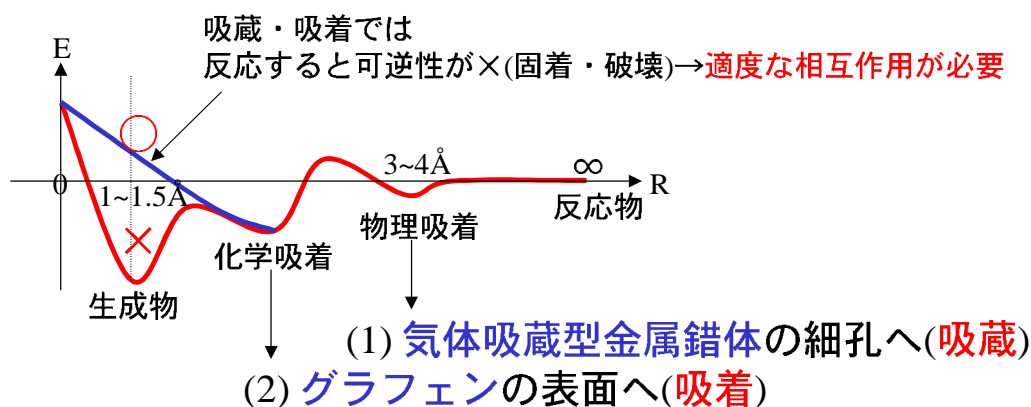


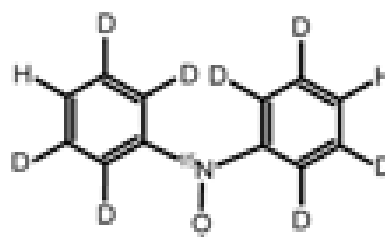
図1 気体の吸蔵・吸着現象の模式図

2P037

パルスELDOR法による電子 - 核スピン状態の量子制御と 分子スピン量子コンピュータへの展開

(阪市大院理¹, 阪大院理², 阪大院基礎工³, JST-CREST⁴) 田中彩香¹・佐藤和信^{1,4}・
西田辰介^{1,4}・中澤重顕^{1,4}・森田 靖^{2,4}・豊田和男^{1,4}・塩見大輔^{1,4}・北川勝浩^{3,4}・
工位武治^{1,4}

【序】我々は、分子スピン量子コンピュータの実現を目指し、マイクロ波 (MW) パルスやラジオ波 (RF) パルスを用いた電子スピン磁気共鳴技術に基づいて、分子のスピン量子状態を人為的に制御する (スピン量子状態制御) 研究を進めている。これは、最終的には、量子情報処理などへの展開を視野に入れたスピン制御技術の確立に貢献しようとするものである。これまで、安定ラジカルがもつ電子スピン及び核スピンを対象にパルス電子-核二重共鳴 (ENDOR) 技術を適用することにより電子-核スピン系における量子絡み合い状態の生成と実証を行ってきた[1-3]。その中で、電子-核スピン形の量子状態変換は、核スピン状態の操作の代わりに電子スピン状態をMWパルスで操作しても実現することができることを示唆してきた。パルスENDOR法による量子状態制御では、高強度のRFパルスを用いたとしても核スピンの状態変換には数マイクロ秒オーダーの時間を要するが、MWパルスではナノ秒領域で変換が可能になるためにメリットが大きい。今回、2種のマイクロ波周波数を用いるパルス電子-電子二重共鳴 (ELDOR) 法を適用することにより、電子-核スピン状態のMWパルスによる状態制御技術の開発と高速化を目的として、ジフェニルニトロキシドの希釈単結晶を用いて単結晶パルスELDOR法による電子-核スピン量子状態の評価法を検討した。



同位体置換ジフェニルニトロキシド

1

【実験】実験には、窒素同位体及び重水素で部分的に標識化したジフェニルニトロキシド 1 を重水素化ベンゾフェノン単結晶 (ホスト分子) 中に希釈した混晶単結晶を育成して用いた。測定には、Bruker BioSpin 社製 Elecsys E580 に共同開発したコヒーレントデュアルマイクロ波パルス照射システムと高出力マイ

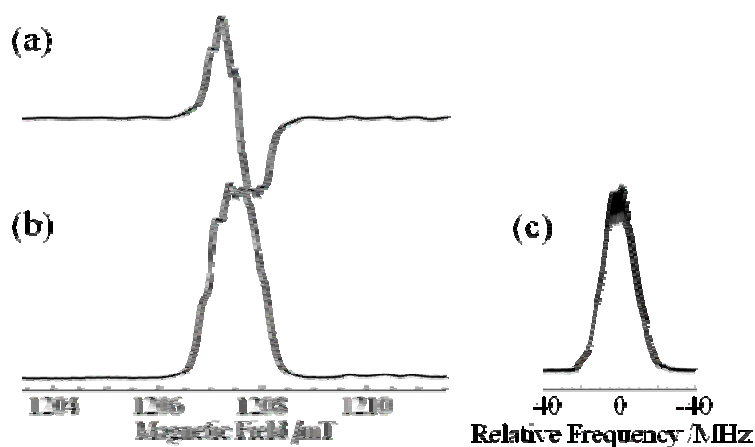


図1 分子1の単結晶 ESR スペクトル(a)、FID 検出磁場掃引 ESR スペクトル(b)、FID 検出周波数掃引 ESR スペクトル(c)

クロ波増幅アンプを組み込んだQバンドパルスELDOR分光器を使用した。試料の温度は、自作設計したOxford社製Optistat SXMクライオスタットを用いて制御した。

【結果と考察】図1(a)~(c)に、静磁場が重水素化ベンゾフェノン単結晶の**b**軸に平行な方向で観測した分子1の単結晶cw及びパルスESRスペクトルを示す。スペクトルの超微細結合分裂は、窒素同位体(^{15}N)及び2つの水素核スピンの由来する。図1(c)は、 $B_0 = 1207.5 \text{ mT}$ の静磁場下で第2マイクロ波周波数を $33945.018 \pm 40 \text{ MHz}$ の範囲で掃引したものである。このスペクトルは、第2マイクロ波を第1マイクロ波と位相同期をとることにより初めて実現したものである。

図2(a)~(c)に、図上部に示す3パルス系列を用いて測定した第2マイクロ波周波数掃引スペクトルの磁場依存性を示した。また、電子スピン($S=1/2$)と窒素同位体の核スピン($I=1/2$)を含む系のエネルギー準位図を模式的に図3に示す。図3(a)及び(b)で記載されている赤及び緑の実線矢印は、図2(a)と(c)の測定条件下においてエコー強度をモニターしているESR遷移を示す。図2の印で記したように、低磁場側(図2(a))では第2マイクロ波周波数が第1マイクロ波よりも約10MHz小さい周波数でエコー強度の減少が観測されるのに対して、高磁場側(図2(c))では逆に高い周波数でエコー強度の減少が観測された。このエコー強度の減少は、図3の破線矢印で示されるスピン副準位間でESR共鳴吸収が生じることにより、モニターしているESR強度に変化が生じたもので、青い矢印で記されるNMR遷移のELDORによる間接的な状態制御といえる。一方、0MHz付近の両脇に観測される変化は、 $| - + \rangle$ $| - - \rangle$ 間のNMR遷移に対応するELDOR効果である。現在、第2マイクロ波パルスによるELDOR効果と電子-核スピン状態の関係を明らかにし、量子状態制御への応用を検討している。

【文献】

[1] R. Rahimi, K. Sato et al., *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197(2005). [2] K. Sato, R. Rahimi et al., *Physica E*, **40**, 363 (2007). [3] K. Sato, S. Nakazawa et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3793 (2009).

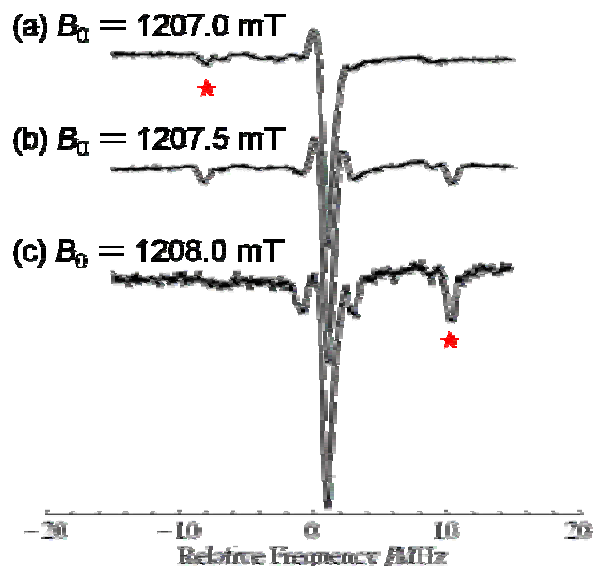
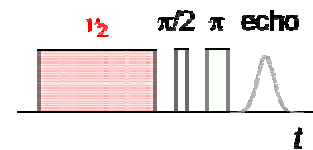


図2 分子1のエコー検出ELDORスペクトル
 $T = 100 \text{ K}$, $\nu_1 = 33945.018 \text{ MHz}$

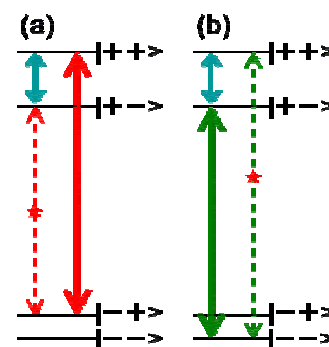


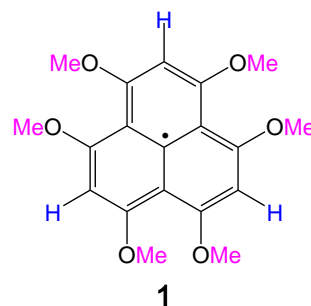
図3 4準位系($S=I=1/2$)のエネルギー準位図
赤及び緑の実線は、ELDORをモニターするESR許容遷移を示す。

2P038

ヘキサメトキシフェナレニルの高分解能溶液ESRスペクトルと電子状態

(阪市大院理¹, 阪大院理², 福井工大³, JST-CREST⁴) ○佐藤和信^{1,4}, 原雄太¹, 吉田健太², 鈴木修一¹, 上田顕², 森田靖^{2,4}, 豊田和男^{1,4}, 塩見大輔^{1,4}, 岡田恵次¹, 中筋一弘³, 工位武治^{1,4}

【序】我々は、奇交互炭化水素ラジカルであるフェナレニルの β 位に t -ブチル基を導入することにより安定ラジカル結晶として、単離することに成功し、その電子構造を明らかにしてきた。また、その誘導体として、酸素原子や窒素原子を分子内に導入したオキソフェナレニル・ジアザフェナレニルなどの安定有機ラジカルを合成し、特異な電子構造・分子構造に由来する、新しい分子機能性を見出してきた（ヘテロ原子導入のトポロジー対称性制御）。今回、フェナレニルの β 位全てにメトキシ基を導入したヘキサメトキシフェナレニル 1 の溶液ESRスペクトルを測定し、電子状態を考察した。溶液ESRスペクトルの線幅は非常に小さく、分子内の全ての水素核に由来する超微細構造を明確に示す理想的なESRスペクトルを観測した。スペクトルの温度依存性を測定することにより、電子状態・分子構造と温度依存性について詳細な知見を得た。



【実験】分子 1 をトルエン溶媒中に希釈し、170~300Kの温度領域で溶液ESRスペクトルを観測した。スペクトル測定には、磁場変調によるサイドバンドの影響をさけるため、小さな変調磁場、及び低い変調周波数を用いた。

【結果と考察】トルエン溶液中290Kで測定した分子 1 の溶液ESRスペクトルを図1に示す。サイドバンドのないESRスペクトルを観測するために、弱変調磁場・低変調周波数の条件下で測定を行った。ESRスペクトルには、多くのシャープな超微細結合分裂が観測され、分子内の等価な3個の β 位のプロトン核による超微細分裂が、18個のメトキシ基内のプロトン核によってさらに19本に分裂していることを示している。

170Kから300Kの温度範囲で5Kおきに測定したESRスペクトルの温度依存性より、温度の低下とともに超微細結合定数が連続的に変化していることを見出した。図2にスペクトルシミュレーション法により決定した超微細結合定数 (A_2) の温度変化を

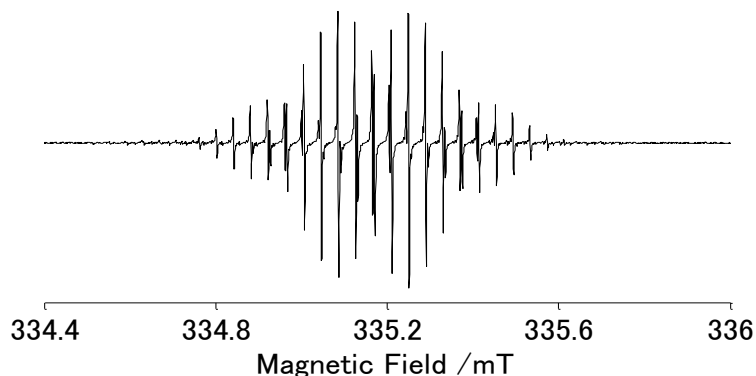


図1 分子 1 のXバンド溶液ESRスペクトル (測定温度290K)

示す。 α 位の水素核に由来する水素核18個(3個 \times 6)の超微細結合定数(A_1)は1~1.6 MHz、 β 位の3個の水素核の超微細結合定数(A_2)は4.4~4.7 MHzの大きさであることがわかった。また、温度の低下とともに、 A_1 が大きくなり、 A_2 が小さくなることから、電子スピン密度がフェナレニル骨格上からメトキシ基側に非局在化していることを示している。この非局在化の傾向は、温度低下によりメトキシ基の自由回転が抑制され、分子1の平面性が高くなることにより分子内の π 共役が広がることにより説明することができる。

上記の温度依存性に見られるメトキシ基の回転抑制と分子の平面性の関係を調べるために、密度汎関数(DFT)法を用いた理論計算を行い、分子構造との相関を検討した。DFT計算から得られた分子1のスピン密度分布及び、水素核の超微細結合定数を図3に示す。計算結果は、メトキシ基の炭素がフェナレニル平面からずれることにより、メトキシ基の水素核に由来する超微細結合定数は減少し、 β 位の水素核の超微細結合定数は増大することを示した。スピンの非局在化にはフェナレニル面とメトキシ基の間の二面角が大きく寄与するため、これはメトキシ基がフェナレニル平面からずれることにより、フェナレニル骨格上からメトキシ基への π 電子の非局在化効果が抑制され、相対的にフェナレニル骨格上のスピン密度が大きくなり、メトキシ基上のスピン密度が小さくなったものと考えられる。メトキシ基が自由回転している場合には、この非局在化は平均化して、温度に依存しないことが予測されることから、ヘキサメトキシフェナレニルのメトキシ基の回転運動は束縛を受けており、ESR測定を行った温度領域(170K~300K)では電子スピンの非局在化の度合いが運動の束縛により大きく依存することを明らかにした。

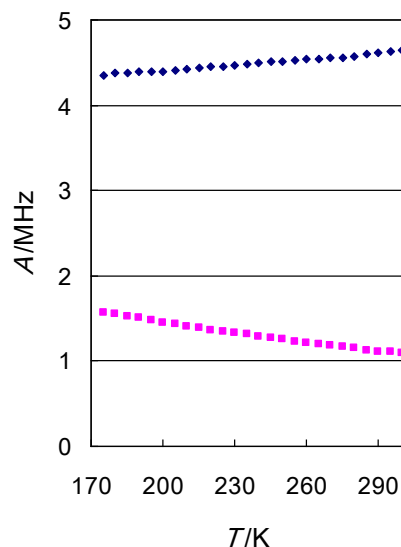


図2 2種類の水素核による超微細結合定数の温度依存性

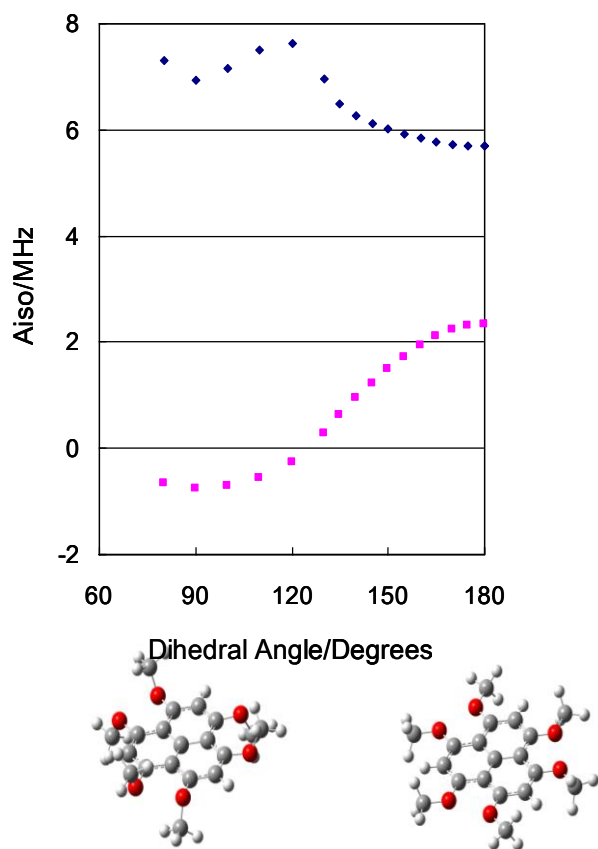


図3 密度汎関数法を用いた分子1の水素核超微細結合定数の分子構造依存性(UB3LYP/DZVP2)

2P039

固体高分解能 NMR でみた $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のスピン密度分布

(北大院理)○丸田 悟朗, 武田 定

【序】銅(II)錯体は、たいていの場合、4~6配位構造をもつ d9 電子系であって、銅1個あたり1個の不对電子をもつ。この不对電子の占める分子軌道(SOMO)は Cu の $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分としているが、不对電子は、銅イオンに完全に局在しているというわけではなく、配位原子の上にも SOMO が広がっていることは、よく知られている。また、量子化学計算によれば、ごくわずかではあるけれども、金属イオンから遠く離れた、炭素や水素原子など他の原子の軌道も、SOMO に含まれている。この配位子の上に広がった SOMO の形状は、磁性金属錯体の物性を理解する際に、きわめて重要となる。

題目の化合物は、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール(NH_2trz)で銅(II)イオンが架橋された、一次元配位高分子である[1]。結晶学的には2種類の NH_2trz があり、そのひとつは1-Nで銅イオンのエカトリアル位に配位し、2-Nで別の銅イオンのエカトリアル位に配位している(eqq 架橋)。もうひとつの NH_2trz は、1-Nで銅イオンのエカトリアル位に配位し、2-Nで別の銅イオンのアキシアル位に配位している(eqax 架橋)。銅イオン間に働く反強磁性的相互作用は、これらの配位子の上にまで広がった SOMO の重なりによって生じているものと考えられるが、2種類ある配位子の上でどのように SOMO が相互作用しているのかは明らかではない。本研究では、 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および これを選択的重水素化した試料の固体高分解能 ^1H - ^2H - ^{13}C - ^{15}N -NMR スペクトルを測定し、架橋配位子 NH_2trz の超微細結合定数(hfcc)を決定した。また配位高分子の二量体モデル錯イオン $[(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\mu\text{-NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{4+}$ について、密度汎関数法(DFT)により電子状態を計算し、hfcc およびスピン密度分布を理論的に求めた。さらに配位高分子鎖間を結ぶ水素結合ネットワークに注目し、選択的重水素化した試料の固体広幅 ^2H -NMR スペクトルの温度依存性から、水分子とアミノ基の分子運動について調べた。

【実験・計算方法】 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は文献[1]の方法で合成した。 $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{ND}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{ND}_2\text{C}_2\text{D}_2\text{N}_3)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ 等の選択的に重水素化した試料を調製し、粉末微結晶試料について7Tの磁場(^1H の共鳴周波数300MHz)下で固体NMRスペクトルを測定した。高分解能スペクトルは、マジック角回転(MAS)法により試料回転速度7~10kHzで測定した。広幅 ^2H -NMRスペクトルは、四極子エコー法により測定した。MAS-NMRスペクトルの温度変化は200~300Kの範囲で、広幅 ^2H -NMRスペクトルの温度変化は150~300Kの範囲でそれぞれ測定した。 ^{13}C - ^{15}N -NMRスペクトルは、天然存在比または重水素化した試料について測定しており、 ^{13}C 標識または ^{15}N 標識は行っていない。DFT計算はUB3LYP法によりGaussian03で実行した。有効内殻ポテンシャル計算にはLanL2DZを用いた。全電子計算の基底関数には、Cuに6-311+G、他原子には6-31G(d,p)を用いた。

【結果】 $[(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\mu\text{-NH}_2\text{trz})_3\text{Cu}(\text{NH}_2\text{trz})_3]^{4+}$ のUBLYP/LanL2DZ計算により求めた、架橋配位子のスピン密度およびhfccを表に示す。ただしモデル錯イオンの構造は、単結晶X線構造解析[1]から求められた構造を使っている。またhfccは銅イオン一個当たりの結合定数(電子スピン $S=1$ ではなく電子スピン $S=1/2$)に換算して示している。一般に、磁性金属に配位している原子の電子スピン密度は0.05~0.10くらいの大きな値になることが多いが、銅のアキシアル位に配位しているeqax架橋の2位の窒素のスピン密度は、非常に小さな値になっている。これは、銅(II)の不对電子がCuの $d_{x^2-y^2}$ 軌道にあるため、その不对

電子軌道とほぼ直交する2-Nのn軌道には不対電子の染み出しが起きないためである。3位と5位の炭素のスピンドensityが負になるのは、 π 電子系のスピンドensityによるものである。一方、hfccはeqax架橋のアミノ水素の一つが小さな負の値になるのを除けば、すべて正の値になる。このことから、この錯イオンのSOMOが配位子全体にまで非局在化していることがわかる。また、eqeq架橋trzとeqax架橋trzのhfccを比べると、明らかにeqeq架橋の方が大きな値になっている。これは、ふたつの銅イオンに由来するSOMOが、eqeq架橋trzの上で重なり合っていることを示している。なお、1位の窒素のスピンドensityとhfccがeqax架橋trzで大きくなっているのは、eqax架橋trzのCu-N距離がeqeq架橋trzのそれよりも0.09 Å短いためであると考えられる。

図は[Cu(ND₂C₂D₂N₃)₃](NO₃)₂・D₂Oの²H-MAS-NMRスペクトルと¹³C-MAS-NMRスペクトル、[Cu(ND₂C₂H₂N₃)₃](NO₃)₂・D₂Oの¹⁵N-MAS-NMRスペクトルである。ピークの帰属は、部分重水素化および¹H-MAS-NMR測定の結果に基づいているが、DFT計算の結果も援用している。文献[1]によれば結晶学的に等価なCHは3種類あるが、²H-MAS-NMRスペクトルと¹³C-MAS-NMRスペクトルのいずれにおいても4本のピークが観測された。これらのピークは反磁性物質の化学シフト領域よりも高周波数側で観測されており、hfccが正の値であることを示している。¹⁵N-MAS-NMRスペクトルでは現在までのところ、6本のピークを観測している。hfccが大きすぎて測定できないエクソリアル位に配位した窒素原子を除けば、結晶学的には6種類の窒素があるので、DFT計算の結果を使えば図のように帰属できる。ただし、DFT計算結果は、¹⁵N-MAS-NMR測定結果をよく再現しているとは言いがたい。²H-,¹³C-MAS-NMRスペクトルの結果とあわせて考えると、-237,-339,-350ppmの3本のピークは全てアミノ-¹⁵Nである可能性もある。アミノ基と水分子の²H-MAS-NMRのピークの位置から、これらの水素のhfccがほぼゼロであることが分かる。これも表に示したDFT計算では再現できていない。X線結晶解析の構造を使う限りでは、全電子計算でも状況は変わらない。

これらの計算と実験の不一致は、おそらくは水素原子の位置(アミノ基の向き)によるものであると考え、現在、水素原子の位置を調整しながらDFT計算を行っている。広幅²H-NMRスペクトルの温度変化と、水分子とアミノ基の分子運動については、当日報告する。

表 UB3LYP/LanL2Dzで計算したNH₂trzのスピンドensityとhfcc

	スピンドensity eqeq 架橋	スピンドensity eqax 架橋	hfcc/MHz eqeq 架橋	hfcc/MHz eqax 架橋
1- ¹⁴ N	+0.055	+0.071	+42.8	+46.8
2- ¹⁴ N	+0.055	+0.001	+42.8	+3.84
3- ¹³ C	-0.003	+0.000	+7.12	+3.18
4- ¹⁴ N	+0.002	+0.001	+2.60	+1.64
5- ¹³ C	-0.003	-0.005	+7.12	+6.24
3- ¹ H			+1.32	+0.82
5- ¹ H			+1.32	+0.92
amino- ¹⁴ N	+0.001	+0.000	+0.26	+0.16
amino- ¹ H			+0.28 +0.28	-0.02 +0.38

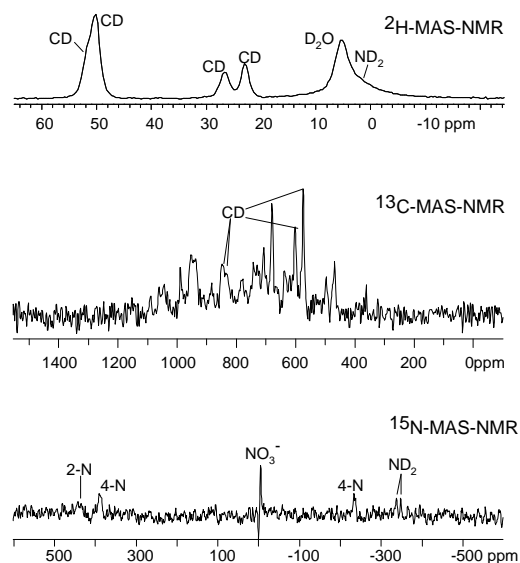


図 固体高分解能²H-,¹³C-,¹⁵N-NMRスペクトル

[1] M. M. Dirtu, C. Neuhausen, A. D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y Garcia, *Inorg. Chem.* 49, 5723 (2010).

光応答性を目的とした電荷移動錯体 $MV[Ni(dmit)_2]_2$ の物性測定

(北大院総化) ○高野崇廣、高橋幸裕、内藤俊雄、稲辺保

電荷移動錯体 $MV[Ni(dmit)_2]_2$ は、光誘起酸化還元特性を持つ MV^{2+} 分子(A)(Fig. 1 下)と、多くの対イオンと伝導性錯体を形成する $[Ni(dmit)_2]$ 分子(B)(Fig. 1 上)からなる。この物質に光照射すると、A—B 間で電荷移動が起こり、B のバンドフィリングを変えられる可能性がある。本研究では、こうした光照射による電気伝導性制御を行うことを目的としている。 $MV[Ni(dmit)_2]_2$ はこれまでに、粉末 X 線回折^[1]やペレットによる電気抵抗測定^[2]しか報告されておらず、また、光照射による物性の変化についても報告されていない。粉末試料を用いた測定では、半導体的挙動を示すと報告された。しかし、単結晶試料を用いた我々の研究により、この物質は光照射前の段階で特異的な金属状態をとっていることがわかった。今回はこの点について報告する。

単結晶 X 線構造解析(Fig. 2)と強結合近似によるバンド計算(Fig. 3)を行った。一見すると混合積層型のカラム構造に見えるが、分子間相互作用を考慮すると B 分子の二量体が A 分子を取り囲む様に相互作用し、3 次元的なネットワークを形成していることがわかった。さらに、重なり積分の値(4.8×10^{-3})から A—B 間に相互作用があることも示唆された。フェルミ準位付近のバンドには、全方向に小さいながらも有意の分散が見られた。これは、上述の、この物質の 3 次元性を反映している。バンド計算からは、この物質はバンド絶縁体であると考えられる。だが、電気抵抗は金属的な挙動^[3]を示した。従って、実際には計算では考慮されていない効果によって金属的な電子構造をとっていると考えられるが、詳しいことは検討中である。また、フェルミ準位付近のバンド幅が非常に狭い(~ 0.05 eV)ことから、この物質は電子相関が強いことが考えられる。Fig. 4 に多結晶試料を用いて測定した磁化率の温度依存性を示す。100 K 付近に頂点を持つ、上に凸の温度依存性が得られた。スピン間に反強磁性的な相互作用があることを示している。この様な挙動に対し、結晶構造も考慮して、まず Singlet-Triplet

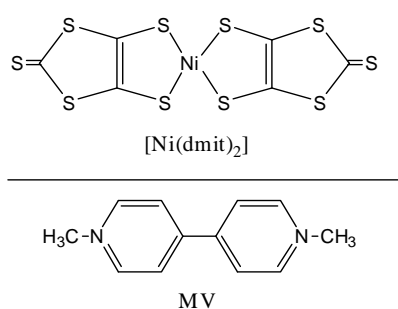
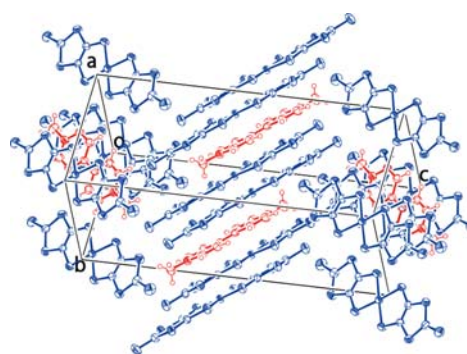
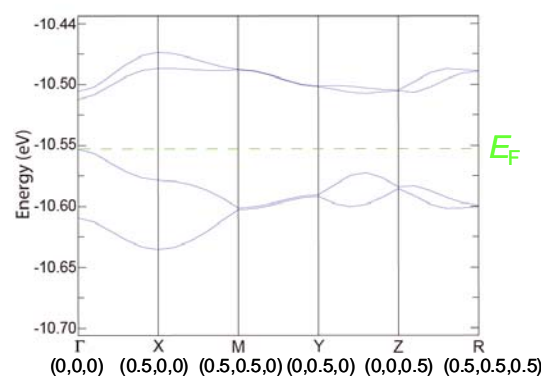
Fig. 1 MV と $[Ni(dmit)_2]$ Fig. 2 $MV[Ni(dmit)_2]_2$ の結晶構造

Fig. 3 バンド構造

モデルでのフィッティングを試みた。しかし、実測値を再現するためには、全温度領域に渡って磁化率の主要な部分を占める定数項 χ_0 を仮定しなければならず、この物理的な意味を説明できなかった。分子性結晶に典型的な他の反強磁性的スピン系を表す種々のモデルも試してみたが、どれも実測値を再現できなかった。 $\chi_p T$ vs T プロットが原点を通る直線に載ることと、磁化率の値が通常の Pauli 常磁性より一桁以上大きいことから、この物質は強い電子相関の影響による Enhance された Pauli 常磁性だと考えられる。偏光顕微反射 IR 測定から得られたスペクトルを Fig. 5 に示した。測定は単結晶の ab 面に垂直に光を入射して行った。偏光角度 0° は a 軸に平行であり、 90° は b 軸に平行となっている。偏光依存性が小さく ab 面内では等方的な電子構造を持っていることが判る。5000 cm^{-1} 以下に現れている幅広く強い分散は伝導電子によるものだと考えられる。一方、3000 cm^{-1} 以下に現

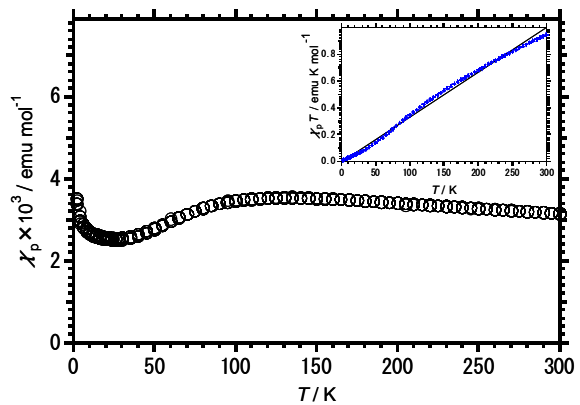


Fig. 4 磁化率データ

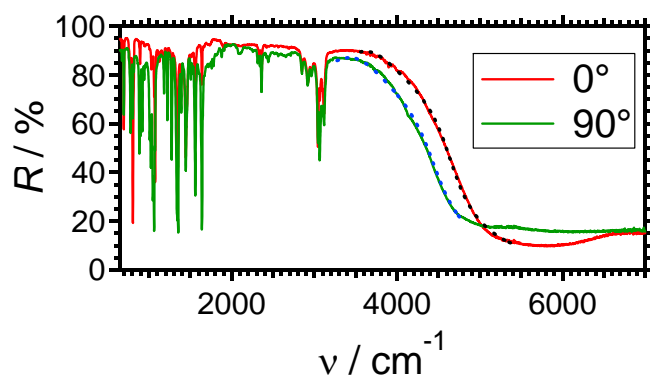


Fig. 5 偏光顕微反射 IR

ている多数の鋭いピークは試料が薄く (≤ 0.01 mm)、金の蒸着膜の上に載せて測定したため、透過(吸収)スペクトルを見ている可能性がある。引き続き検討する。一方、プラズマ端付近の形状から判断してローレンツ型のピークが重なっていると予想されたので、Drude-Lorentz モデルでフィッティング(Fig. 5 中の、黒と青の破線)を行った。その結果、 a 軸および b 軸に沿った伝導電子のプラズマ振動数として、 $\omega_{p,a}/\text{cm}^{-1} = 4752$ 、 $\omega_{p,b}/\text{cm}^{-1} = 4575$ を得た。これらの値から光学的有効質量を計算したところ、通常分子性導電物質よりかなり大きな値 ($m^*/m_e = 9$) が得られた。振電相互作用に帰属できるピークが観測されていないため、これは電子-電子相互作用による影響であると考えられる。すなわち、バンド計算の結果と同様にこの物質は電子相関が強いことを示している。

以上の実験結果から、この物質は光照射しない段階で金属的な電子状態を持ち、電子相関が強い物質であることがわかった。従って、 $\text{MV}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ は光や圧力といった摂動に敏感であることが期待される。光照射による $\text{MV}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ の電気伝導性の変化については今後検討していく予定である。

[1] H. Kisch *et al.*, *Chem. Eur. J.* **7**(2001)

[2] H. Meier *et al.*, *Synthetic Metals* **48**(1992)

[3] T. Naito & T. Inabe, *J. Phys. IV* **114**, 553 (2004).

2P042

時間分解分子振動分光による $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の超高速光誘起現象の探索

(東工大院¹, JST-CREST², 大阪大院³, 東京理科大⁴, 理研⁵)

○深澤 直人¹, 石川 忠彦¹, 沖本 洋一¹, 腰原 伸也^{1,2}, 山本 貴³, 田村 雅史⁴, 加藤 礼三⁵, 恩田 健¹

【序】

遷移金属錯体 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は、電気伝導に寄与する $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ アニオン分子が強く二量体化し、二量体あたり 1/2 filled の系を形成する。室温では、-1 価の等価な二量体が積層するダイマー・モット絶縁体相 (DM 相) であるが、温度を下げると約 70K で、-2 価と 0 価の二種類の二量体が整列する完全電荷分離相 (CS 相) へと相転移をする。[1]

本物質は、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子の HOMO、LUMO 準位間エネルギー差が小さいことに加え、二量体化による軌道分裂が大きいいため、軌道準位の交差が起こる。これにより、結合性軌道

のみに電子が充填する 0 価二量体を形成する。この 0 価二量体は、二量体内の分子間距離を縮める事により非常に安定化する。この二量体化に伴う軌道安定性が主な要因となって、自発的に電荷の不均一化を起こすのが、完全電荷分離相転移である (図 2)。

これまで我々のグループは、本物質の CS 相を対象として超高速光誘起現象の探索を行ってきた。その結果、-2 価および 0 価の二量体内遷移を光励起することにより、0.5ps 以内に準安定な DM 相へと電子状態が変化し、その後数 ps でこの光誘起状態は緩和することを確認した。励起効率は 4~5 dimers / photon となることが分かり、この光誘起現象は、局所的励起状態から協力的相互作用を介することで巨視的な変化が引き起こされる光誘起相転移現象であると結論付けた。[2]

本研究では、構成分子およびその二量体の構造状態と電荷状態に敏感な C=C 二重結合伸縮振動に着目し、フェムト秒時間分解振動分光を行うことによって、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子およびその二量体が光誘起相転移ダイナミクスの進行とともにどのような緩和過程をたどるのかを検証した。

【実験】

中心波長 800 nm、パルス幅 120 fs、繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒チタンサファイヤ再生増幅器のレーザー光源を用いて、近赤外ポンプ・中赤外プローブの反射率変化スペクトル測定を行った。ポンプ光はレーザー光源をそのまま使い、プローブ光は光パラメトリック

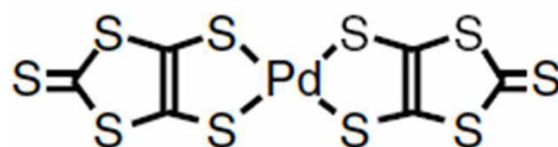


図 1. $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子

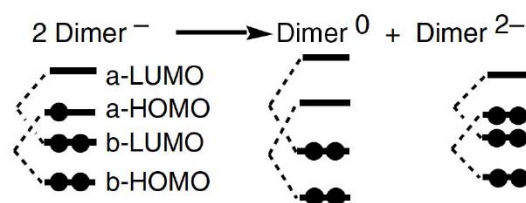


図 2. 完全電荷分離相転移による二量体あたりの電荷分離 [1]

増幅およびその差周波発生を行うことにより広帯域 ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$) の中赤外パルス光を発生させ用いた。サンプルからの反射光を、分光器を通して 64 素子のマルチチャンネル MCT 赤外検出器で観測することで、一度に $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の反射スペクトルを得ることが可能である。

【結果と考察】

図 3(a)に 50 K (CS 相)と、100 K (DM 相) の a 軸偏光赤外反射スペクトルを示す。この波数領域では分子の価数に敏感な C=C 結合の伸縮振動モードが観測される。ピーク A は、これらの C=C 結合が逆位相で伸縮振動する赤外活性モードで、中心周波数は二量体の価数を反映する。ピーク B は、Pd(dmit)₂ 分子の Pd 分子をはさんで両側にある C=C 結合が同位相で伸縮振動するラマン活性の振動モードが起源である。二量体を組むことで赤外活性となっている。

図 3 (b)には、50Kにおける光励起後 0, 2, 10, 50, 300, 700 ps の相対反射率変化スペクトル ($\Delta R/R$) を示す。励起直後から高温相のピーク A より少し高波数側にピークが出現しており、-1 価相当の二量体がほぼ低温相の構造のまま過渡的に生じているためと考えられる。このピークは 700ps まで残っていることから、文献[2]で報告した短寿命の光誘起状態ではなく、同時に観測された長寿命の成分を反映していると考えられる。

一方、ピーク B は光励起からおおよそ 50 ps 経過後に成長する。これは、励起直後の電子状態に引きずられる形で、二量体の構造も DM 相に近いものへと変化することを反映しているためと推定される。以上より、まだ議論の余地は残るが、励起直後のスペクトル形状は、光誘起相が CS 相とも DM 相とも異なる状態であることを示唆している。

今回の測定から、光励起直後、まず電子状態の変化が起こり、それに追従して 50 ps ほど経ってから二量体の構造が変化していくという光誘起相転移進行のダイナミクスを捉えることに成功したと考えている。

【参考文献】

- [1] M.Tamura, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **411**, 133 (2005)
- [2] T.Ishikawa, *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 115108 (2009)

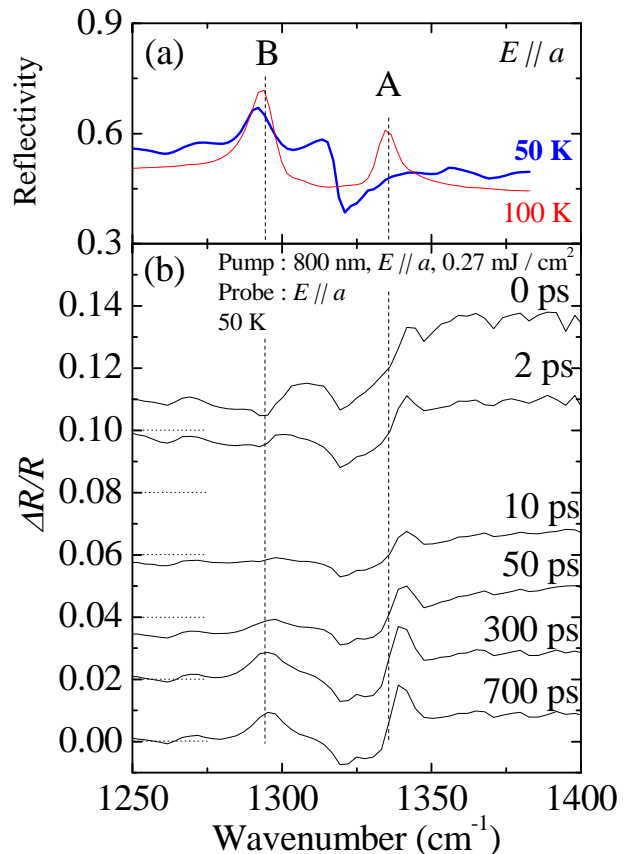
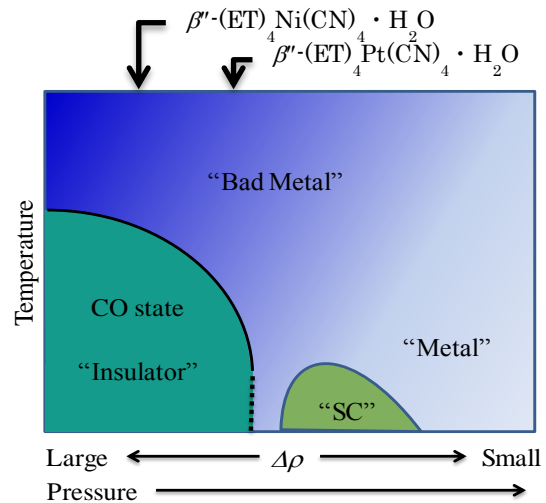
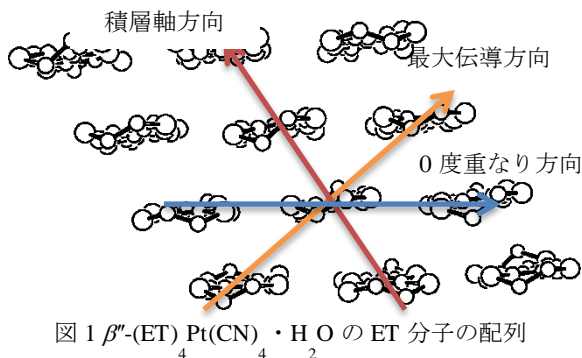


図 3.(a)C=C 伸縮振動領域における反射率スペクトル (50K, 100K) と、(b)光誘起後の相対反射率変化スペクトル

β'' -(ET)₄Pt(CN)₄H₂O の相分離の可視化(大阪大院・理¹, JASRI²) ○村岡 佑樹¹, 山本 貴¹, 中澤 康浩¹, 森脇 太郎², 池本 夕佳²

【序】 電荷整列状態(CO)の物質に化学的・物理的圧力を加えると超伝導を示すという現象が、幾つかの物質で観測されるようになった。ところが、超伝導の発現機構を理解するためには電荷や格子に関する詳細なデータが必要であるものの、依然不足している。例えば、CO相と超伝導相が直接隣接しているのか否か、という疑問さえよく分かっていなかった。我々は、高い圧力を必要としない超伝導物質が複数知られている β'' -型に着目し、その電荷や格子の役割を分光学的な手法を用いて調べている。 β'' -型の結晶構造は図1に示したような構造を持っている。この構造を持つ有機導体は積層軸方向の軌道の重なりが小さく、代わりにその垂直方向の重なりが大きくなっている。また積層軸方向は最近接クーロン斥力が大きいという特徴を持っている。図2に示すように、 β'' -塩はCOを伴った絶縁体になるものや、超伝導そして金属と多様な伝導性を示す。 β'' -塩のCOは最近接クーロン斥力により、積層軸方向にイオンの分子(I)と中性的分子(N)が規則的に配列するという機構で説明できる。ところで、 β'' -塩の超伝導転移相より高い温度では、絶縁体的挙動を示すことがしばしばある。超伝導相近傍では、COのように電荷が局在せず、また、金属の様には非局在にもならず、遅く電荷が揺らぐ状態(一種の不良金属)である。つまりCOと不良金属の境界では、複数の等価な電荷配列(例: I,N,I,NとN,I,N,I)の間で揺らぐ状態と、格子の変形を伴って特定の配列が最安定になる状態を区分していると考えられる。従って、相境界を高温側に持ってゆくと、両者の区分ができない状態(臨界点)の出現が予想される。 β'' -(ET)₄Pt(CN)₄·H₂Oは図2においてちょうど相境界にある。もし、この物質で相分離現象が観測されれば、臨界点の存在を明らかにできると考え、これを可視化することを計画した。



【実験】 相分離しているかどうかを確かめるため、結晶表面で電子状態の異なる領域が共存するのかを、赤外顕微反射分光法にて検証した。この目的を果たすためには、高空間分解能でかつ高輝度の赤外光を用いる必要があるので、SPring8のBL43IRの光源を用いた。XYステージを10 μ mごと動かすことで、赤外光の反射スペクトルのマッピング測定ができる。なお、シグナルの積算回数は100回であり、伝導方向に偏光した光を照射した、波数分解能は分子内振動まで見る必要があるので4cm⁻¹

とした。フロー式クライオスタットを用い、窓材には BaF₂ を用い、冷却速度は 1 K/min 以下を保った。5 K まで冷却してから、マッピングを行った。なお、この物質は弱圧下超伝導体である。しかし、圧力下では相図の右側に移行するため、CO 領域のスペクトルが観測されない可能性がある。そのため、測定は常圧にて行った。

【結果と考察】 β' -(ET)₄Pt(CN)₄·H₂O の結晶表面を $3.68 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ (368 点) にわたってマッピング測定を行った。大きく分けて 2 種類のスペクトルが得られ、その代表的なスペクトルは図 3 の青線と赤線のようになる。両者の領域を可視化した結果を図中に挿入している。青色では 2200 cm⁻¹ を中心にしてブロードな電子遷移 (中赤外遷移) が見られる。その一方で、赤色のスペクトルでは中赤外遷移は低波数側に向かってシフトしていることが分かる。このことは青の領域では、赤い領域よりも、電荷移動に高いエネルギーが必要であり、本質的に絶縁体であることを意味している。面白いことに、両者の違いは、分子振動にまで表れている。ET 分子の二重結合の伸縮モードの中でも ν_3 モード (図 4) は e-mv 結合による摂動を強く受けるため、電荷の局在性に対して強力なプローブとなる。青色のスペクトルでは線幅が狭いのにに対し、赤のスペクトルでの線幅は広い。青色の領域で線幅が狭いのは、電荷が局在しているため、 ν_3 モードが e-mv 結合による大きな摂動を受けることができないためである。この結果は中赤外遷移の観測と符合する。一方、赤色のスペクトルでの ν_3 モードの広い線幅は、青に比べて電荷移動と結合しやすいことを意味していて、事実中赤外遷移の低波数シフトと符合する。従って図 3 の挿入図の青色領域は電荷整列状態を、赤色は電荷が揺らぎやすい状態を示し、相分離が起こったと言える。この測定事実、相図の低温部では超伝導相と CO 相の間に電荷が揺らぐ状態が介在することを示唆している。この実験事実と同時に、有機超伝導近傍の臨界現象において、電荷や格子が重要な役割を果たしているということを示唆している。

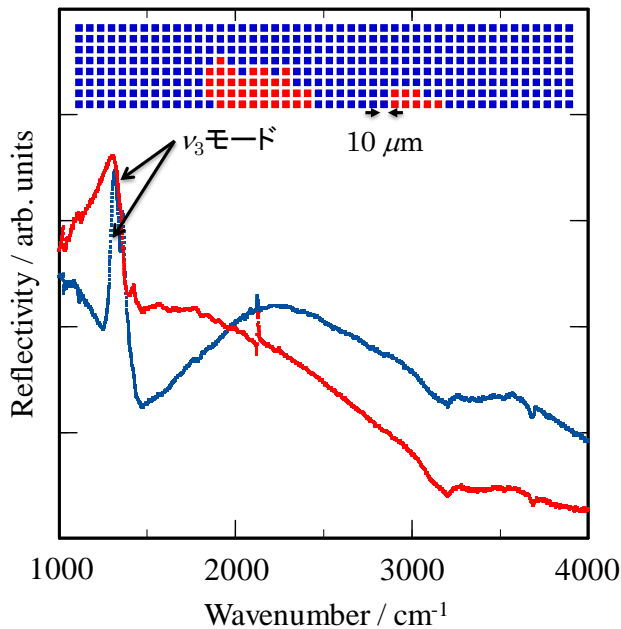


図 3 マッピング測定で現れた 2 種類の代表的なスペクトル。結晶表面をスキャンした結果を上段に載せてある。

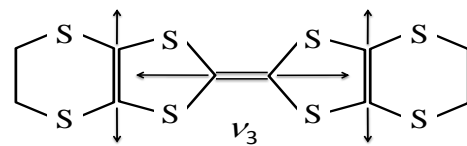


図 4 ET 分子の ν_3 モードの概略。

【参考文献】

- [1] H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **80** (1991), p411.
- [2] N. Yoneyama, T. Sakaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura, *Phys. Rev. B* **72**, 214519 (2005).

β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の空間不均一性(阪大院・理¹, JASRI/SPring-8², 兵庫県立大院・理³, ロンドン大学⁴)○吉元 諒¹, 山本 貴¹, 中澤 康浩¹,森脇 太郎², 池本 夕佳², 坏 広樹³, 坏(佐藤) あかね³, Peter Day⁴

【序】有機物の超伝導状態の知見を得るためには、磁性だけでなく、電荷や格子の状態を知ることも重要である。しかしながら、これらに注目した研究はあまり行われていない。これまでに我々は、電荷の状態を調べるため、 β'' -型 ET 塩を用いた一連の研究を行ってきた。図1の結晶構造に示すように、積層方向の重なり積分が小さく、垂直方向では大きい(最大伝導方向)。一方、分子間のクーロン斥力は積層方向で大きい。 β'' -型 ET 塩は、図2の温度-圧力相図(温度-電荷量の差の相図)に示すように、絶縁体-超伝導-金属へと転移する[1][2]。この電荷が局在(非局在)する度合いは、積層方向の分子間クーロン斥力に依存する[3]。絶縁体-超伝導転移の近傍では、電荷が「時間的」に揺らいでいることが実験で示されている。一方で、電荷整列状態と超伝導相は一次転移で隔てられているのであれば、「空間的」不均一性も同時に示唆される。そこで、相境界近傍にある幾つかの物質の空間的不均一性を検証する一連の研究を計画した。本研究では、常圧超伝導体である β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ を中心に報告する。

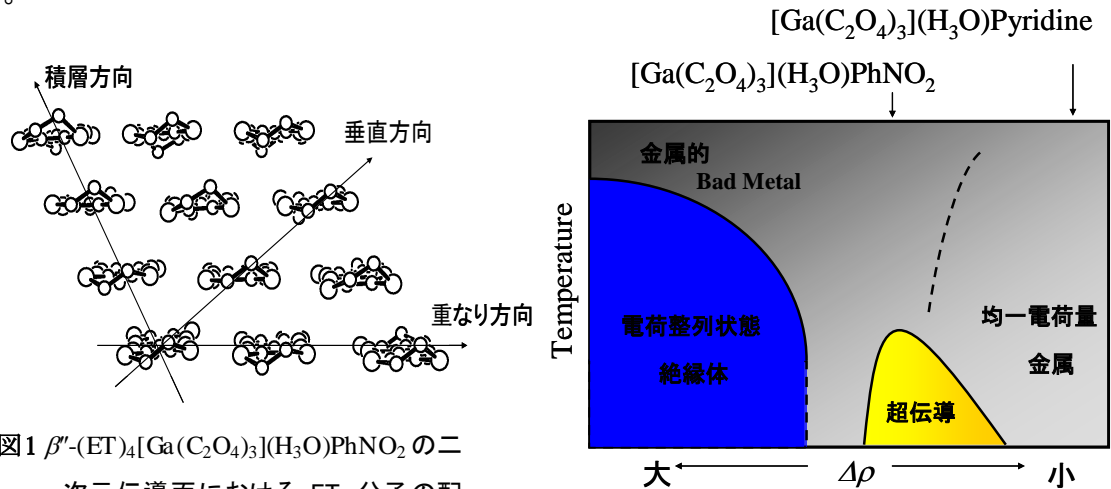


図1 β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の二次元伝導面における ET 分子の配列様式。

図2 β'' -ET 塩の「温度-電荷量差の相図」における表題物質の位置付け。

【実験】 β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ を赤外顕微分光法で測定した。SPring-8 BL-43IR の赤外反射顕微鏡は、空間分解能 10 μ m なので、小さい試料の測定やマッピング測定に適している。5Kでの測定を行うため、試料と金ミラーをフロー式クライオスタットに入れ、1K/分未満のペースで冷却した。窓材には BaF₂ を用いた。クライオスタットをステージに載せることで、マッピング測定を行った。偏光方向は、最大伝導方向である垂直方向(図1)に合わせた。波数分解能は 4cm⁻¹、各点のスキャン数は 100~200scan である。各点のスペクトルを金ミラーのスペクトルで割ることで、試料の暫定的反射率を得ることが出来る。

【結果と考察】図4に示すように、同一の結晶内で大別して2種類のスペクトルが得られた。緑色のスペ

クトルは青色に比べ、金属に特有なドルーデ型に近い形状をしている(注:典型的なドルーデ型とは限らない)。一方、青色のスペクトルでは、低波数で反射率が落ち込んでいる。1200 cm^{-1} のピーク構造は、電子-分子内振動(e-mv)相互作用のため、赤外活性になった ν_3 モードであり、格子や電荷が関連した何らかの秩序構造が形成されつつあることを示唆している。緑と青のスペクトルを示した領域を色分けすると、図5のようになり、それぞれが、比較的大きな領域であることが見て取れる。

ところで、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br に関して、既に相分離が報告されている[4]。 κ -型 ET 塩の場合、超伝導に隣接している絶縁相は反強磁性であり、 β' -型 ET 塩とは異なる。それにも関わらず、どちらの系統でも ν_3 モードに関する空間的不均一性が観測されたことになる。この結果は、どちらの系統の超伝導転移でも、電荷や格子の役割が無視できないことを示唆する結果として興味深い。当日は、 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)Pyridine のマッピング測定の結果も発表する予定である。

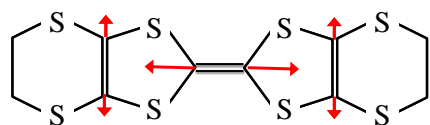


図3 ν_3 モードの振動形の概略

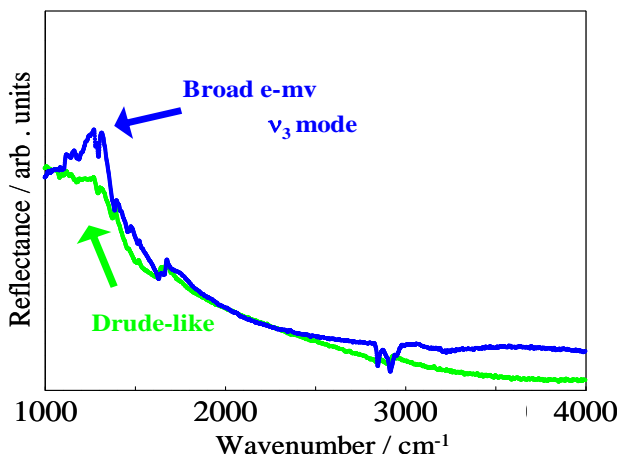


図4 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の同一結晶内の赤外反射スペクトル。

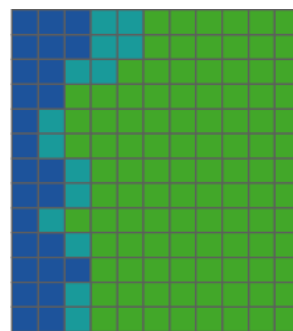


図5 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ のマッピングデータ(mesh=10 μm)。緑と青は図4に対応している。青緑の部分は両者の中間的挙動を意味する。

【参考文献】

- [1] H. Akutsu, A. A-Sato, S. S. Turner, D. L. Pevelen, P. Day, V. Laukhin, A. K. Klehe, J. Singleton, D. A. Tocher, M. R. Probert, and J. A. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12430 (2002).
- [2] A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton, A. Ardavan, A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, T. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **72**, 014543 (2005).
- [3] T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, and P. Day, *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (2008).
- [4] N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura, *Phys. Rev. B* **72**, 214519 (2005).

電荷秩序系分子性物質 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の常圧下磁気抵抗東大物性研¹、分子研²、東邦大理³高橋 一志¹、中村俊幸¹、○森 初果¹、山本 薫²、薬師久弥²、西尾 豊³、梶田晃示³

【序】 近年、分子性導体の分野では、長距離電子間クーロン相互作用が重要な役割を果たす「電荷秩序」の研究が理論[1]、実験[2]共、精力的に行われている。このクーロン相互作用は、分子軌道間の重なり（バンド幅）と拮抗し、温度低下とともに、遍歴性が高い状態から、短距離電荷秩序、局在性の強い長距離秩序状態に成長して絶縁化し、時には格子変形を伴って金属―絶縁体転移を引き起こす。

我々は、この電荷秩序系分子性物質に、圧力、電場、磁場を外場として印加することにより、分子の自由度を反映した特異な電子相の創出を目指して、研究を進めている。ここでは、図1のように、ストライプ型電荷秩序の成長で 135 K で金属―絶縁化する α -(BEDT-TTF)₂I₃ [3] の磁場応答について報告する。

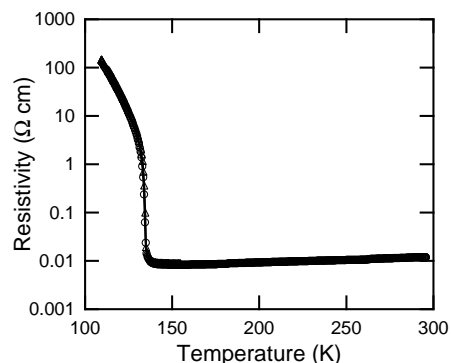


図1 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電気抵抗の温度依存性。

【実験】 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の単結晶を、ベンズニトリルを溶媒として、2 μ A の定電流を印加した電解法により育成した。電気抵抗率の温度変化および角度依存性は、4端子法で、カーボンペーストを電極として用い、PPMS (Quantum Design) で、100 - 300 K, 0 - 9 T, 0 - 180° の範囲で測定した。

【結果と考察】 図2(a)に、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の常圧下、相転移以上 140 K, 9 T における磁気抵抗 [Magnetoresistance = $[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$] の角度依存性を示す。面内 b 軸方向に電流を印加し、磁場を c 軸から b 軸方向にかけたところ、コサイン型の角度依存性が得られ、電流と磁場が垂直 ($\theta = 0^\circ$) でローレンツ力が効くときは最大、平行 ($\theta = 90^\circ$) で効かないときは最小となった。それぞれの角度において磁気抵抗の磁場依存性を調べた結果が図2(b)である。両角度ともほぼ変わらず、136 K で磁気抵抗は最大-57%となった。角度に依存しないため、軌道による効果ではなく、ゼーマン効果により電荷ギャップが開くのが抑えられた結果と考えている。最近、堀田らにより、1次元 1/4 充填バンドをもつ強相関係の磁場効果が報告され、磁場をかけると、はじめゼーマン効果が効いて電荷ギャップが減少し、磁場が大きくなるにつれてスピンの分極することによりギャップが再び増大することが計算され、前者は実験と一致している。[4]

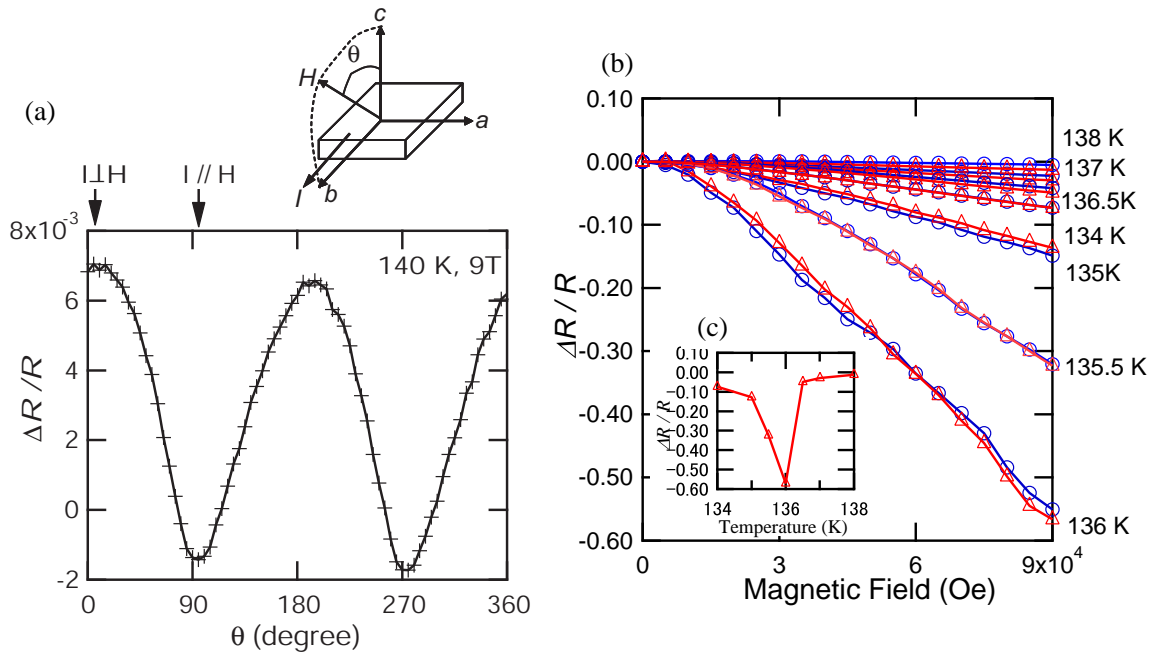


図 2 (a) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の 140 K, 9 T における磁気抵抗の角度依存性、(b) 各温度での磁気抵抗の磁場依存性と (c) 温度依存性。

表題物質 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 以外の電荷秩序物質についても、常圧下の磁気抵抗を調べたところ、 α' -(BEDT-TTF) $_2$ I Br_2 では電荷秩序温度 ($T_{co} = 206$ K) 付近で 9 T 下-4%、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ では $T_{co} = 293$ K) 付近で 9 T 下-6%の磁気抵抗が観測された。また、弱相関物質である TTF-TCNQ でも $T_{CDW} = 53$ K 付近で 5 T 下-1.4%の負の磁気抵抗が報告されている。[5] これらと比較しても、表題物質の磁気抵抗は大きく、大きな状態密度との相関が考えられる。

【まとめ】 電荷秩序系分子性物質 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ において、常圧下電荷秩序相転移付近で 9 T 下-57%の比較的大きな負の磁気抵抗が観測された。これは、磁場によるゼーマン効果で電荷ギャップの開きが抑えられたためと考えられる。今後、常圧室温付近で、さらに大きな磁気抵抗を探索する予定である。

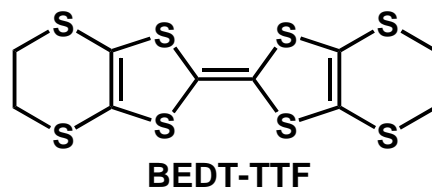
【文献】

[1] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn., 69, 805(2000); Seo *et al.*, Chem. Rev., 104, 5005(2004).
 [2] K. Hiraki, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 80, 4737(1998).
 [3] K. Bender, *et al.*, Mol. Cryst. Liq Cryst., 108, 359(1984); N. Tajima, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 69, 543(2000); Y. Takano, *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 62, 393, (2001); R. Wojciechowski, *et al.* Synth. Met. 135, 587, (2003); T. Kakiuchi, *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 76, 113702, (2007).
 [4] C. Hotta, Phys. Rev. B, 81, 245104(2010).
 [5] T. Tiedje *et al.*, Can. J. Phys., 53, 17(1975).

バンド幅制御による物性発現を目指した、 α' -相 BEDT-TTF 塩—ハロゲン化銅混晶の合成と物性評価

(東北大学院・理) ○久保 和也、山下 正廣

【序】ドナー性分子性導体の構成分子である BEDT-TTF (右図)は、結晶中でのドナー配列により、超伝導や金属伝導など多様な物性を発現する。BEDT-TTF からなるラジカルカチオン塩の物性は、対アニオンの種類により変化させることができる。同一のドナー配列をもつ結晶でも、複数のアニオン



を結晶内に存在させた混晶を作成することにより、BEDT-TTF ラジカルカチオン塩のバンドフィリングやバンド幅の制御を行うことができ、物性の制御が可能となる [1]。 κ -[BEDT-TTF]₂(Cu(N(CN)₂)Cl_{1-x}Br_x) の超伝導転移圧力の変化や [2]、 θ -[BEDT-TTF]₂(Rb_{1-x}Cs_x)Zn(SCN)₄ における金属—絶縁体転移温度の変化、 θ -[BEDT-TTF]₂(I₃)_{1-x}(A)_x (A = AuI₂⁻ and I₂Br⁻)の‘部分的’超伝導の発現[3]、などがバンド幅制御による物性制御の例として挙げられる。一般的に、上述のような BEDT-TTF のラジカルカチオン塩は、電解結晶法により作成される。電解結晶成長により多彩な結晶が得られる反面、対アニオンの種類は電気化学的に安定な分子に限られる。そこで我々は、BEDT-TTF とハロゲン化銅(II)の化学的な酸化還元反応により、[CuX₂]²⁻ (X = Br, Cl) を対アニオンとして有する新しい混晶系 BEDT-TTF ラジカルカチオン塩の合成を試みた。このような化学的な酸化法を用いれば、酸化剤の濃度比を変化させることにより、種々の組成を有する混晶の作成が容易になる。本研究では、直線的な構造をもつ [CuX₂]²⁻ (X = Br, Cl)を対アニオンとして有する混晶、 α' -[BEDT-TTF]₂[CuBr₂]_{0.4}[CuCl₂]_{0.6} (1) の作成に成功したので、その結晶構造、伝導度、ならびに電子状態を検討し、その結果を報告する。

【合成】CuBr₂ のメタノール(MeOH)溶液 (1 mmol)と CuCl₂ の MeOH 溶液 (1 mmol)の混合溶液 A (CuBr₂:CuCl₂ = 6:4, 10ml)を調整した。その溶液と、BEDT-TTF (15 mg, 0.039

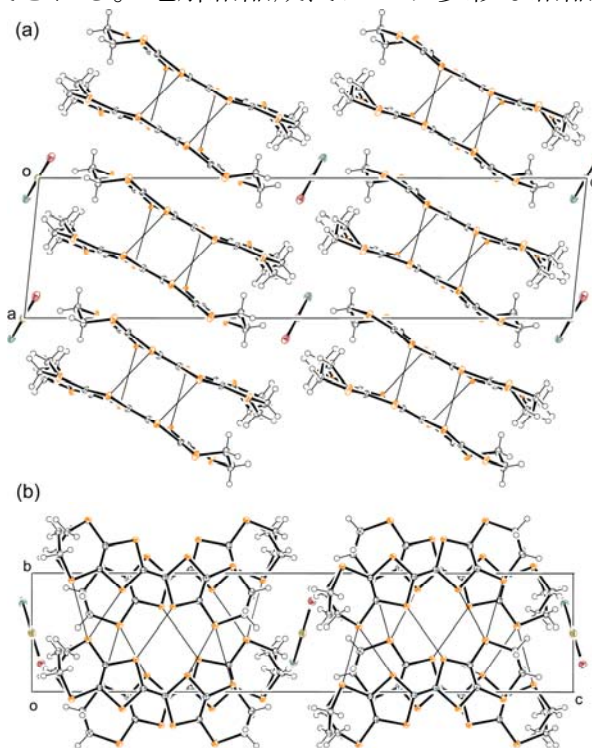


図1 混晶 1 の構造

mmol) の THF 溶液 (10 ml) の間に MeOH/THF の 1:1 溶液 (10ml) を加え一週間拡散させることにより、**1** の結晶を得た。組成の決定は X 線構造解析により行った。

【結果と考察】(結晶構造) 図 1 は、混晶 **1** の臭素と塩素の比が 4 : 6 の構造である。BEDT-TTF 分子の層と CuX_2^- 錯体から形成される層からなる、分離積層型構造である。BEDT-TTF 層の配列は、 α' 型に類似している分子配列である [5]。カチオンおよびアニオン部分に、大きなディスオーダーはみられない。臭素と塩素の絶対配置は決められていない。BEDT-TTF 層には、van der Waals 半径の和よりも短い硫黄間の相互作用 (< 3.7 Å) が多数見られる (3.366-3.580 Å)。BEDT-TTF 分子内の各結合距離から次式 $\delta = (B+C)-(A+D)$ (図 2) をもちいて計算した d の値から見積もった BEDT-TTF の形式電荷は +0.5 であった [6]。

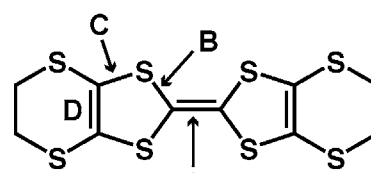


図 2 結合の位置

(重なり積分とバンド構造) 混晶 **1** の結晶中におけるドナー分子の重なり積分を、得られた結晶を基に、拡張ヒュッケル法を用いて計算した。図 3 に、**1** のドナー分子配列の模式図、表 1 に各方向の重なり積分の値を示す。a 軸方向に弱い二量体が形成されている。図 3 に、この錯体のバンド構造を示した。擬一次元的なフェルミ面を有することがわかった。このようなバンド構造は、 α' 型構造を有する BEDT-TTF ラジカルカチオン塩に特徴的なバンド構造である [5]。

表 1 BEDT-TTF の HOMO どうしによる重なり積分の値 $S (\times 10^{-3})$

a1	-13.1	b1	1.6
a2	-8.1	b2	-0.33
		b3	-0.73

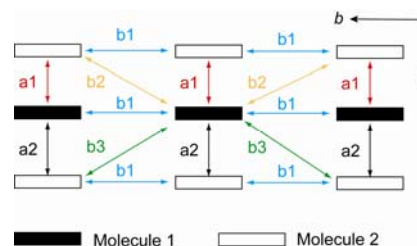


図 3 BEDT-TTF の分子配列

(電気伝導度) 電気伝導度の温度変化を **1** は交流 4 端子法により測定した。**1** は、半導体的挙動 ($\rho_{rt} = 2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, $E_a = 0.2 \text{ eV}$) を示した。詳しい電子状態は当日報告する。

【参考文献】[1] T. Mori, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4947. [2] a) H. Posselt *et al.*, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 917; b) T. Ishiguro *et al.*, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1471. [3] H. Mori *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69*, 1751. [4] R. Kato *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, 957. [5] a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2011; b) M. A. Beno *et al.*, *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 735; c) M. Kurmoo *et al.*, *Synth. Met.* **1988**, *22*, 415; d) S. D. Obertelli *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 5671. [6] P. Guionneau *et al.*, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1973.

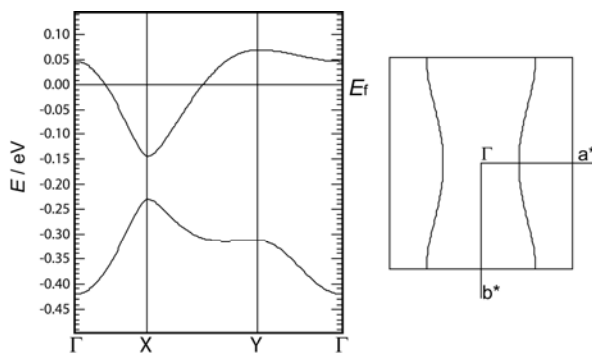


図 4 BEDT-TTF の分子配列

電荷秩序系分子性導体 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ の電場応答

(東大物性研) ○大塚悠希, 高橋一志, 森初果

1. 背景

近年、分子性導体の分野では長距離クーロン相互作用を起源とする「電荷秩序」を舞台とする物理現象が注目を集めている。分子性結晶の電荷秩序は、温度低下と共に短距離から長距離秩序に成長し、時には大きな電子-格子相互作用により格子変形を伴う。このような多様な状態における電場や磁場、光等による特異な外場応答が、実験・理論の両面から盛んに議論されている。特に電場応答では、スイッチング効果が期待される巨大非線形伝導や、自己交流発振を示す「有機サイリスタ」効果[1]、また電場誘起の準安定状態など非常に興味深い現象が報告されており、有機エレクトロニクスの新しい展開としても期待されている。

本研究において、電場印加による新しい電子相を開拓することを目指して有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄[2]を用いて非線形伝導を調べた。本物質は Fig.1 (a), (b)のような結晶構造に二次元層状構造を持ち、伝導層では分子が異方的三角格子配列をしているため電荷のフラストレーションを有する。そのため、電子相は冷却速度に依存性を持ち、徐冷(-1 K/min)では $T_{co} \sim 190$ K以下で格子変形を伴うストライプ型の2倍周期長距離電荷秩序を形成し絶縁化するが、急冷(-10 K/min)では2倍周期と3倍周期の短距離電荷秩序が拮抗し、低温まで相転移せず不均一な電荷が凍結、つまり電荷がガラス状態となる。[3]そこで本研究では徐冷時における電場応答を調べたところ、競合する電荷秩序状態に起因する電場誘起の準安定状態及び異方的非線形伝導を見出したので報告する。

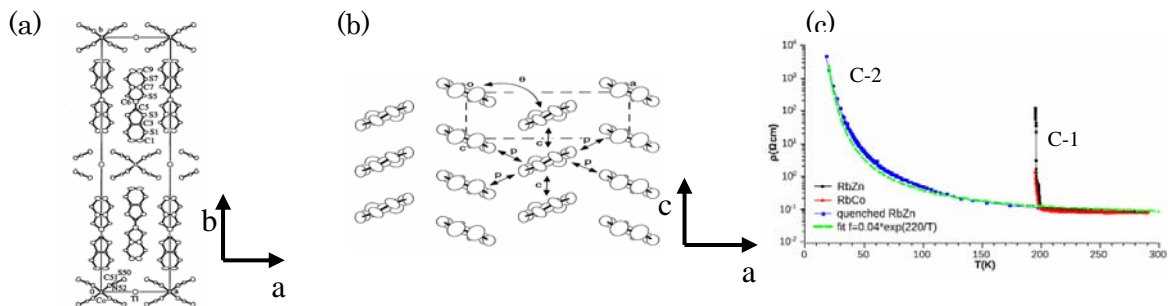


Fig.1 (a)(b) θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の結晶構造[2] (c) 抵抗率の温度依存性 [c-1; 徐冷状態 (-1K/min), c-2; 急冷状態 (> -10 K/min)]

2. 実験

有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄を-1K/minで160 Kまで冷却した。190 K以下の絶縁体領域において電圧制御による2端子法を用いて、5 msの電圧パルスを印加して $V-I$ 特性を観測した。また、サンプル電圧の時間依存性を追うために、サンプルの両端にオシロスコープを接続し測定した。

電場誘起準安定状態における緩和過程は、サンプルに10 μ A以下の電流を印加することによって抵抗を測定し、低抵抗の準安定相から絶縁高抵抗安定相に緩和していく様子を観測した。

c 軸及び a 軸方向の抵抗の温度依存性については電流制御測定によって 1 K/min で徐冷しながら抵抗値を測定した。

3. 結果・考察

T_{co} 以下である $190\sim 160\text{ K}$ の絶縁体領域において電場を印加したところ Fig.2 (a) のように、 $320\sim 820\text{ V/cm}$ のしきい値で負性抵抗を伴った巨大な非線形伝導を確認した。電場降下後はすぐに高抵抗に戻らず、各温度で低抵抗のままほぼ線形な $V-I$ 特性、つまり電場誘起準安定状態を示した。さらに2回目の電場印加では 80 V/cm の低いしきい値で負性抵抗を示す。その後、低抵抗状態から高抵抗に緩和していく様子を Fig.2 (b) に示した。160 K の電場誘起準安定状態は、一日半かけてゆっくり緩和することが分かった。この時の緩和は単一の定数による緩和現象として表すことはできず、2倍周期と3倍周期の電荷秩序が競合しながら緩和していることが推測される。

また、 ac 伝導面内で徐冷しながら電気抵抗の温度依存性を測定したところ、 a 軸方向のみにおいて T_{co} 付近での一次転移が抑制され、急冷時に見られるような電気伝導特性が観察された。これは $100\ \mu\text{m}$ 小さい結晶の c 軸両端を伝導性のペーストで包んで測定を行ったことから、結晶の構造転移を抑制する一軸圧的な効果が働いたためと考えられる。

4. まとめと今後の展望

電荷秩序系分子性導体 $\theta\text{(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ を用いて徐冷時における高抵抗相の電場応答測定を行ったところ、巨大非線形伝導及び電場誘起準安定状態を観測した。また、この準安定状態の緩和過程を調べたところ、元の抵抗に戻るまで 160 K で一日半かかり、単一定数で最適化できなかった。これは緩和過程において2種類の電荷秩序状態が拮抗しているためであると考えられる。

今後は、準安定も含めた電場印加前後の電子状態を検討するために、 $T_{co}\sim 190\text{ K}$ 以下において電場を印加しながら電荷秩序による X 線超格子反射の変化を観察する予定である。また、電荷秩序形成時における磁場に対する応答を調べるために磁気抵抗測定を行う予定である。

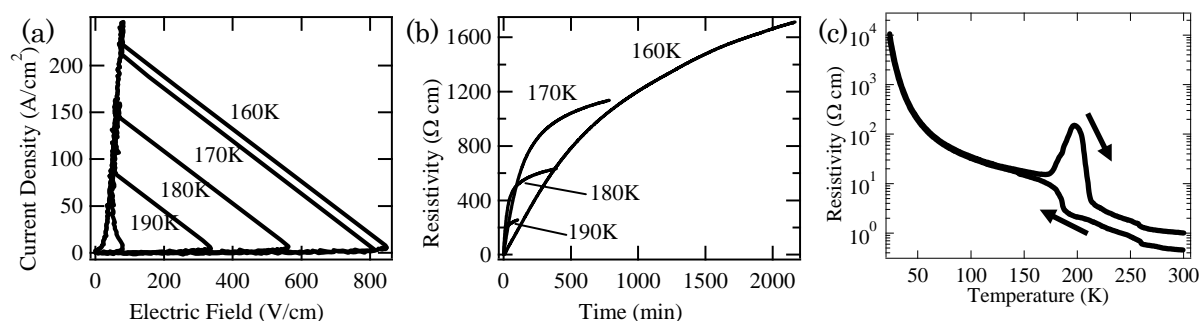


Fig.2 (a) 電圧制御2端子測定における $V-I$ 特性 (b) 電場誘起準安定状態からの緩和過程 (c) a 軸方向の電気抵抗の温度依存性

- [1] F.Sawano et al., nature **437**, 552 (2005).
- [2] H. Mori et al., Phys. Rev. B **57**, 12023 (1998).
- [3] M. Abdel-Jawad et al., Phys. Rev. B **80**, 085104 (2009).

2P049

新規有機伝導体 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](alkyl alcohol)_xの合成と物性

(長岡技科大)○眞保 和希, 今久保 達郎

1. 序

BEDO-TTFのTSeF誘導体であるBEDO-TSeF[1]と世界初の有機超伝導体を生み出したTMTSeFのハイブリッド体である非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF は、 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](cyclic ether)の組成で表される結晶系において、結晶溶媒分子の大きさや形状の変化を利用することにより、超伝導転移温度を制御することが可能であることがわかっている[2]。今回我々は、水酸基を含むアルコール類を結晶溶媒に用いたカチオンラジカル塩の合成を系統的に行い、結晶溶媒に含まれる官能基の違いが結晶構造や電子物性に及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

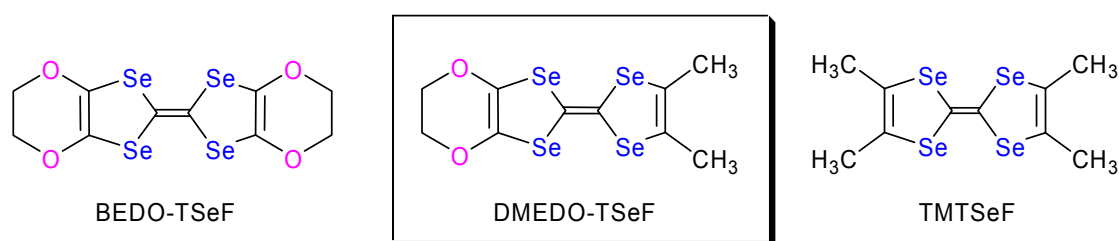


図1. 非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF とその関連分子の構造

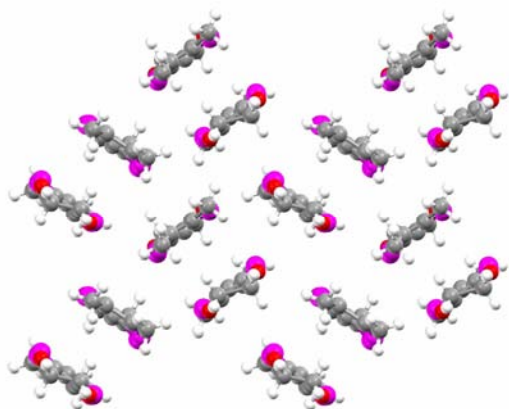
2. 結果と考察

カチオンラジカル塩の結晶作成は、中性ドナーDMEDO-TSeF と平面四配位型の対アニオンAu(CN)₄⁻を含む溶液を、極性を反転させながら電気分解することで行った。今回は、結晶溶媒としてEtOH、1-BuOH、1-PrOH、2-PrOH、*c*-PenOH (= cyclopentanol)の5種類について検討を行っている。EtOH、1-BuOH、1-PrOH を結晶溶媒として用いた結晶については、比較的厚みのある六角形の板状結晶が得られたが、2-PrOH、*c*-PenOHのような分岐アルコールや環状アルコールについては薄膜状の結晶が多く含まれ、良質な単結晶が得られなかった。これらの結晶の中から、1-PrOH を電解溶媒として作成した結晶 **b** について、X線構造解析を行った。図1(左)に示すように、伝導層内のドナー分子配列は、既報の環状エーテルを含む結晶と同様に κ 型の構造をとることがわかった。結晶性が十分ではなかったため、現在までのところ対アニオンと溶媒分子の配置については決定出来ていない。結晶 **a-c** および **e** について、面間方向の比抵抗の温度依存性を四端子測定法で測定した結

表1. DMEDO-TSeF を用いたカチオンラジカル塩の結晶作成

crystal	solvent	DMEDO-TSeF / mg	TBA·Au(CN) ₄ / mg	rate / sec	time / days
a	EtOH	4.4	13.1	+0.90, -0.10	2
b	1-PrOH	4.0	12.9	+0.80, -0.20	3
c	2-PrOH	5.1	14.1	+0.80, -0.20	3
d	1-BuOH	3.8	13.6	+0.80, -0.20	3
e	<i>c</i> -PenOH	4.1	11.6	+0.80, -0.20	4

I = 0.50 μ A, 20 °C, H-shaped cell (20 ml), Pt electrodes(1.0 mm ϕ)



Crystal System	orthorhombic
Space Group	<i>Pnma</i> (no.62)
<i>a</i> / Å	8.175(4)
<i>b</i> / Å	11.092(5)
<i>c</i> / Å	19.429(9)
β / deg.	83.259(9)
<i>V</i> / Å ³	1745.4(14)
<i>Z</i>	2
<i>R</i> _w <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1473, 0.3951
<i>R</i> _w <i>R</i> (all data)	0.2801, 0.4399
GOF	1.089

図2. κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄](1-PrOH)_x (**c**) の結晶構造。(左)ドナー分子伝導面内でのDMEDO-TSeF 分子の配列、(右)構造パラメータ。

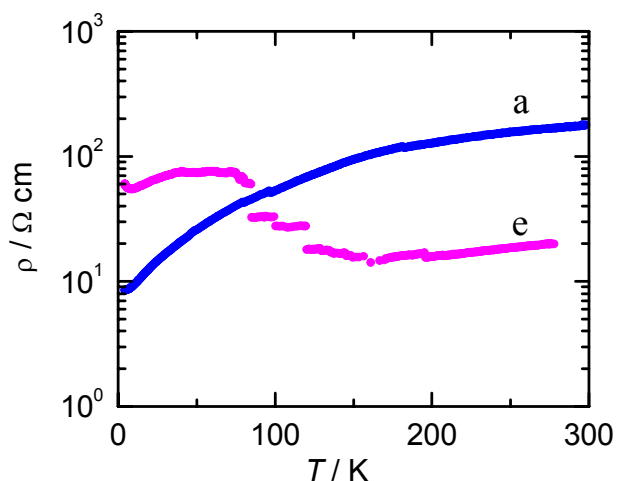


図3. 結晶 **a**, **e** の比抵抗の温度依存性

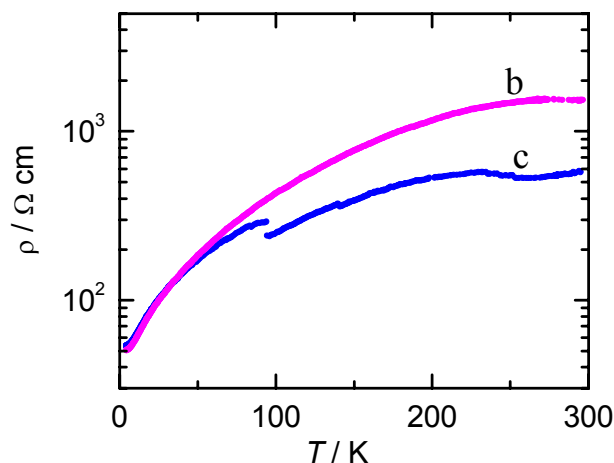


図4. 結晶 **c**, **d** の比抵抗の温度依存性

果を図2、3に示す。結晶 **a** の比抵抗の温度依存性は室温から 4.2 K 付近まで金属的挙動を示したが、室温での比抵抗の値にはサンプル依存性が見られた。結晶 **e** の 277 K 付近の比抵抗の値は 20 Ωcm で、50 K 以下では金属的挙動を示したが、7.5 K 付近で半導体への転移が見られた。結晶 **b**、**c** の比抵抗の温度依存性は室温から 4.2 K 付近まで金属的で、室温付近の比抵抗は結晶 **b** は $10^3 \Omega\text{cm}$ 程度、結晶 **c** は $500 \Omega\text{cm}$ 程度であった。今後は、対アニオンと溶媒分子の配置を決定することが可能な品質の単結晶が得られる電解条件を探索するとともに、4.2 K 以下での電気伝導度測定を行い、超伝導相の有無についても確認する予定である。

References

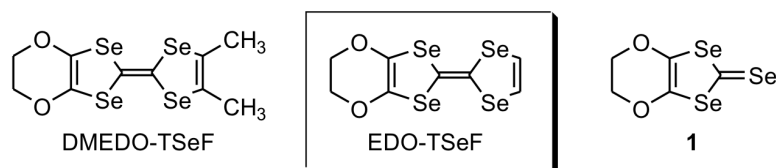
- [1] T. Imakubo, T. Shirahata, M. Kibune, *Chem. Commun.*, 1590-1591 (2004)
- [2] T. Shirahata, T. Imakubo, M. Kibune, H. Yoshino, *Chem. Eur. J.*, **13**, 7619-7630 (2007)

EDO-TSeF カチオンラジカル塩の構造と物性

(長岡技科大)○今久保 達郎, 眞保 和希, 村山 遼式

【序】

エチレンジオキシ基を含む非対称ドナー分子 DMEDO-TSeF は、 κ -(DMEDO-TSeF)₂[Au(CN)₄] (cyclic ether)の一般式で表される、3系統8種類の常圧有機超伝導体を与える[1,2]。一連の新超伝導体の開発に於いては、新分子ユニット 4,5-ethylenedioxy-1,3-diselenole-2-selone (**1**)の合成に成功[3]したことが研究の基盤となっている。**1**は TTF 系の新物質開発において永年合成が待望されていた分子ユニットであり、既存の分子ユニットと組み合わせることにより、DMEDO-TSeF 以外にも多数の新規非対称ドナー分子の合成が期待できる。中でも、PF₆塩において巨大光応答が報告[4]されているドナー分子 EDO-TTF の TSeF 誘導体である EDO-TSeF は、母体分子である EDO-TTF と比べて分子骨格中に硫黄原子を全く含まない点で明確に異なっている一方で、幾何学的な分子形状はほぼ同じでありながら電子的な摂動が加わった誘導体であると見なすことが出来、構造と物性の両面から興味を持たれる新分子である。我々は、従来の TSeF 誘導体の合成条件を改良することにより EDO-TSeF 分子の効率の良い合成を達成した[5]。今回は、現在検討を進めている PF₆塩を中心としたカチオンラジカル塩の構造と物性についてまとめて報告する。

図1. DMEDO-TSeF、EDO-TSeF および分子ユニット **1** の分子構造

【結果と考察】

BEDO-TSeF および DMEDO-TSeF の合成で得た知見から、EDO-TSeF の合成は、従来型の TTF 誘導体の合成で用いられる P(OEt)₃を用いたカップリング反応ではなく、(R₂N)₃P [HMPT: R = Me, HEPT: R = Et]を用いた穏和な条件でのカップリング反応を採用した(図2)。また、当初カップリング反応に用いていた HMPT に代えて HEPT を採用したことにより更に非対称体の収率が向上した。EDO-TSeF は分子末端にメチル基が存在しないため、DMEDO-TSeF と比べて溶解性がさらに向上しており、様々な有機溶媒を用いてカチオンラジカル塩の作成を行うことが可能となっている。

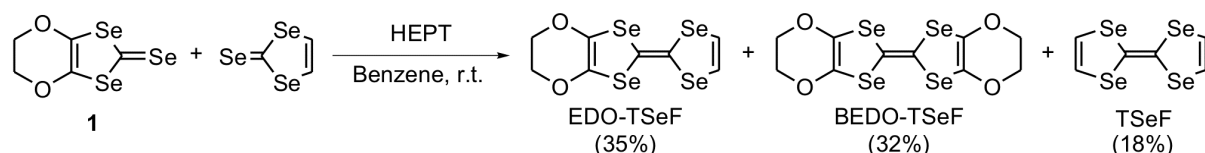
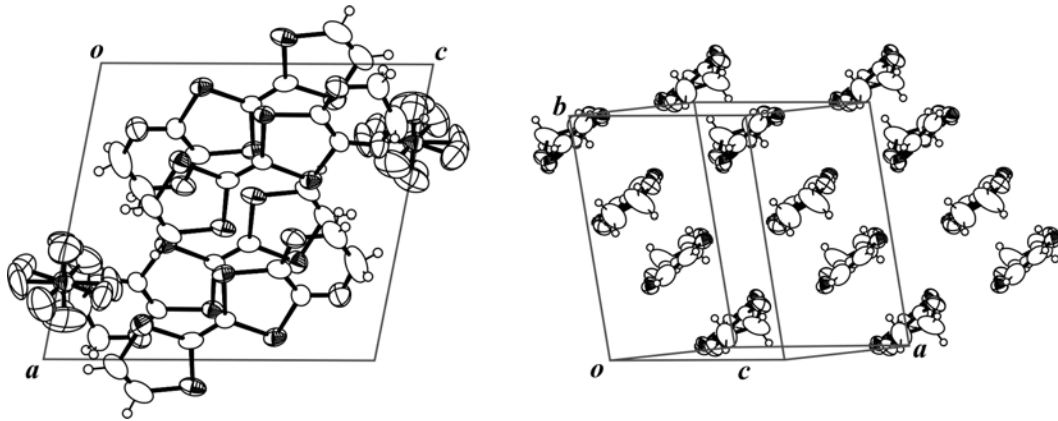


図2. EDO-TSeF の合成スキームと収率 (HEPT = Hexaethylphosphoroustriamide)

支持電解質として TBA·PF₆を用い、エタノール溶液中での電解酸化によるカチオンラジカル塩の作成を試みたところ、 β 型(多角ブロック状)および κ 型(菱形板状)のよく知られた分子配列を持つ二つの結晶相に加え、石炭様の表面有するブロック状の結晶と、分岐した枝状の針状の結晶の、合わ



Crystal Data: *triclinic*, $P1$, $a = 10.242(3)$, $b = 11.332(3)$, $c = 11.432(3)$ Å, $\alpha = 100.950(5)$, $\beta = 100.573(5)$, $\gamma = 89.932(5)^\circ$, $V = 1279.8(6)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0537$; $wR = 0.1219$ for $I > 2\sigma(I)$

図3. β -PF₆ 塩の結晶構造と構造パラメータ。単位格子中の分子配列(左)とドナー分子配列(右)。

せて4種類の多形が得られることがわかった。図3に β -PF₆ 塩の結晶構造を示す。この構造は巨大光応答が報告されている β -(EDO-TTF)₂PF₆の低温相(=絶縁相)と同型である。残念ながら β -PF₆ 塩の結晶は数個しか得られておらず、得られた結晶の大きさも非常に小さいことから、電気伝導性については未だ測定出来ていない。現在、再現性良く β 相を得るための電解条件について検討を行っているところである。一方、 κ 塩の結晶は比較的再現性良く得られているが、結晶の厚みと質が十分ではないため、ドナー分子の配列が κ 型であることまでは確認できたものの、結晶溶媒としてエタノールを含んでいると予想される絶縁層の分子配列については未確定であり、良質の単結晶の作成にむけて検討を継続中である。図4に、 κ -PF₆ 塩の伝導層に垂直な面間方向で測定した比抵抗の温度依存性を示す。室温から18 K付近までは緩やかに抵抗が上昇する半導体であり、その後明瞭なM-I転移を起こしていることがわかる。現在、面内での抵抗測定を準備中である。三番目の多形であるブロック状の結晶は、disorderしたドナー分子を含む伝導カラムが対アニオンによって分離された結晶構造をとっており、比抵抗の温度依存性は室温から半導体的である。

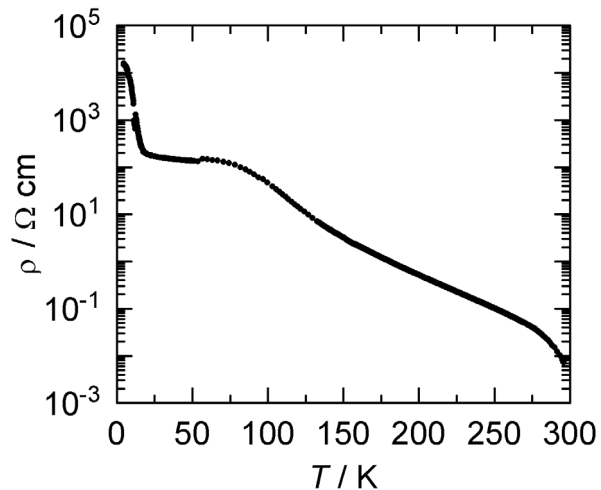


図4. κ -PF₆ 塩の面間方向の比抵抗の温度依存性

References

- [1] T. Shirahata, M. Kibune and T. Imakubo, *Chem. Commun.*, 2006, 1592-1594.
- [2] T. Shirahata, M. Kibune, H. Yoshino and T. Imakubo, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7619-7630.
- [3] T. Imakubo, T. Shirahata and M. Kibune, *Chem. Commun.*, 2004, 1590-1591.
- [4] M. Chollet et al., *Science* 2005, **307**, 86-89.
- [5] T. Imakubo, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010)*, P0925, Kyoto, Japan, July 2010.