

3P001

Velocity map imagingを用いた $Y+O_2 \rightarrow YO+O$ の反応ダイナミクスの研究

(兵庫県立大学) 川股 貴史、山城 亮、松本 剛昭、本間 健二

【序】反応ダイナミクスの研究において反応生成物の速度分布と角度分布は重要な情報である。velocity map imagingの手法を用いることでこれら2つの分布を精度良く得ることができるようになった。イットリウム(Y)の O_2 による酸化反応は以前にも化学発光とLIFによって生成物の振動一回転分布等についての研究が行われている。本研究では速度分布と角度分布を得ることでこの反応系について更なる知見を得ようと試みた。

【実験】実験は交差分子線装置を用いて行った。Y原子はYロッドにNd:YAGレーザーの第4高調波(266nm)を集光し、レーザー蒸発により生成した。パルスノズルからキャリアガス(N_2)を噴出し、スキマーを通すことでY原子ビームとした。これに直行する方向から O_2 ビームを交差させ反応させた。生成されたYO分子はレーザーでイオン化し、飛行時間型質量分析器(TOFMS)、MCP、ケイ光スクリーンを用いて検出した。TOFMSにはvelocity mappingの条件を満たすように設計されたイオンレンズを組み込んだ。また、MCPには時間幅 50nsのパルス電圧をかけてイオン雲をスライスし2次元分布を得られるようにした。ケイ光スクリーン上に検出されたシグナルはCCDカメラを用いてコンピューターに記録し、その画像を解析して速度分布と角度分布を求めた。

1ピクセルあたりの長さを求めるために、 O_2 のHerzberg帯の吸収による光解離により生成する酸素原子を(2+1)REMPIで観測した。まず酸素原子の飛行時間を計測した。次に得られた画像はリングを作っているので画像からその中心を決め、動径分布を計算してそのピーク値を算出することでリングの半径を求めた。そしてすでに分かっている酸素分子の結合エネルギーなどから並進速度を計算することで1ピクセルあたりの長さを得た。

【結果・考察】今回の実験において反応生成物のYOをイオン化するためのレーザーとしてYOの全ての状態をイオン化する205nmと電子励起状態のみをイオン化できる308nmの2つの波長を用いた。これら2つの波長の両方でシグナルのレーザー強度依存性を測定したところ、どちらも一次の強度依存性を示した。また、レーザーが強いとイオン間での反発によって画像が広がるのでレーザーはできる限り弱くした。撮影された画像にはYロッド由来のYOのシグナルが出ていたので、別に O_2 ビームのタイミングをずらして

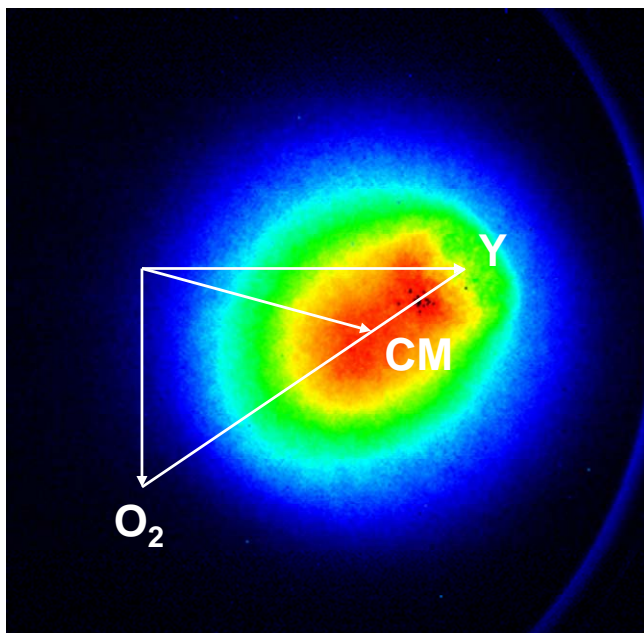


図1 205nmにおける速度分布

測定を行い、その差を取ることで補正した。図1には205nmでイオン化した場合の画像を示す。重心(CM)を中心にしたほぼ等方的な分布が得られた。この画像から角度分布を求めたものを図2に示した。図には308nmにおける角度分布も示してある。観測された角度分布はどちらの波長においても前方—後方対称性を示しており、過去の研究¹から報告されているとおり長寿命の錯合体を経由して反応が進んでいることを示唆している。

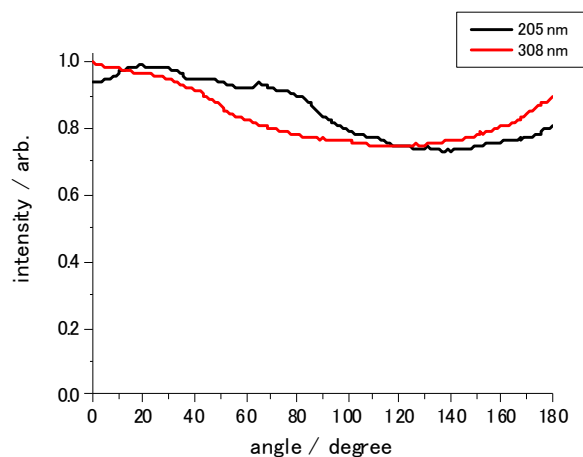


図2 角度分布

図3には205nmでイオン化して得た画像から求められた速度分布を示している。この速度分布とYOの各状態(X,A,A')についてエネルギーが生成物の振動、回転、並進の各自由度に統計的に分配されたと仮定したプライアー分布をそのまま足し合わせたもの(計算2)、電子励起状態の分布を約2倍にして足し合わせたもの(計算1)を比較すると後者のほうがよく一致することが分かった。図にはこれらの分布も載せている。比較から電子励起状態がプライアー分布の比から考えられるよりも多く生成していると考えられる。これは過去の実験結果と一致している。また

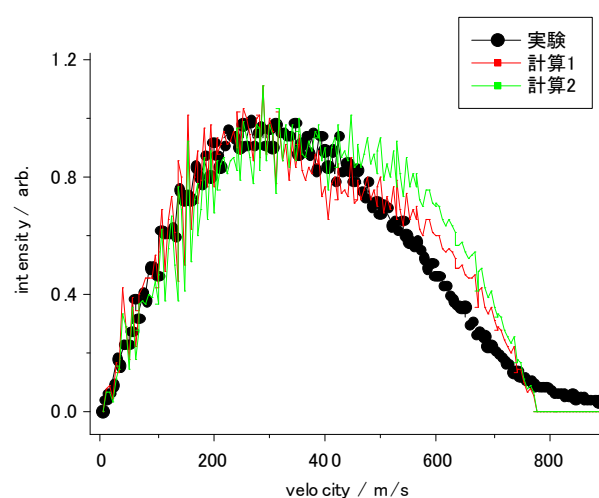


図3 205nmにおける速度分布

308nmの波長においても同様に速度分布を求めたところ、電子励起状態に対する分布とよく一致した。以上のことから、反応における余剰エネルギーは統計的に分配されていることが分かる。本研究の結果から、Y+O₂反応は長寿命の錯合体を経由して進んでいることが直接示された。

¹ T.Higashiyama, M.Ishida, Y.Matsumoto, and K.Honma, Phys.Chem.Chem.Phys 7,2481-2488

非対称コマ分子の状態選別と六極電場中の軌跡計算

(阪大院・理¹, Univ. of Perugia²) 神田 慧太¹, 〇蔡 徳七¹, Palazzetti
Federico², 笠井 俊夫¹, Aquilanti Vincenzo²

【序】 六極不均一電場と配向電場を組み合わせることで対称コマ分子や OH ラジカルなどの配向状態を選別することが可能である。しかし、非対称コマ分子の場合、対称性の問題による回転準位間の擬交差が複雑であるため取扱いが困難である。我々はプロピレンオキシド分子線強度の六極印加電圧依存性(集束曲線)を測定し、2 次の摂動近似を用いた軌跡シミュレーションの結果を既に報告した。[1] 今回、摂動近似を用いることなく電場内での Stark エネルギーを厳密に求め、六極電場内での分子の軌跡計算を行った。軌跡計算から六極電場により回転状態が選別できることを明らかにした。また六極電場通過後に配向電場を設置することで非対称コマ分子の配向状態を選別できることを示しその配向分布関数を求めた。

【理論】 六極電場印加電圧に対する分線強度の集束曲線の実験に関しては既に報告した。[1] ここでは分子の軌跡シミュレーションについて述べる。実験室系の Z 方向に強さ E の電場を印加し、非対称コマ分子を剛体分子として取り扱った場合、そのハミルトニアン行列は

$$\langle J\tau M | H_S | J' \tau' M' \rangle = \langle J\tau M | W_0 | J' \tau' M' \rangle + E \sum_{g=x,y,z} \mu_g \langle J\tau M | \Phi_{zg} | J' \tau' M' \rangle \quad (1)$$

と記述できる。第一項は無電場中での回転エネルギーからなる対角行列、第二項は双極子と印加電場との相互作用を表す非対角行列である。この行列を対角化することで Stark エネルギー W を求めることができる。電場中での分子の運動方程式を解き軌跡を計算するためには、 $\frac{\partial W}{\partial E}$ を求めねばならないが、これは Heikumann-Feyoman の定理を用い式(2)より求めた。T はハミルトニアン行列を対角化する行列である。

$$\langle J\tau M | \frac{\partial W}{\partial E} | J' \tau' M' \rangle = T^* \left\{ \sum_{g=x,y,z} \mu_g \langle J\tau M | \Phi_{zg} | J' \tau' M' \rangle \right\} T \quad (2)$$

六極電場内での分子の軌跡は式(3)で示した運動方程式に従って求めた。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\partial W}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \quad (3)$$

分子線の回転温度をパラメーターとして実験結果と軌跡シミュレーションの結果を比較した。

【結果と考察】 図1に He ガスでシードした場合のプロピレンオキシド分子の集束曲線の実験結果(●)を示す。今回の軌跡計算の結果を実線で示す。両者はよい一致を示したことから、今回用いた軌跡シミュレーションが六極電場内における非対称コマ分子の軌跡を正しく記述していると考えられる。軌跡シミュレーションの結果から分子線の回転温度を 10K と決定した。印加電圧が 10kV の場合の、六極電場通過後の分子の回転状態分布を図2のヒストグラムで示した。六極電場により、分子の特定の回転状態のみが選別されていることがわかる。特に $|1,1\rangle$ 、 $|2,2\rangle$ 、 $|3,2\rangle$ の各状態の寄与が大きく $J \geq 6$ の寄与は小さいことが分かった。

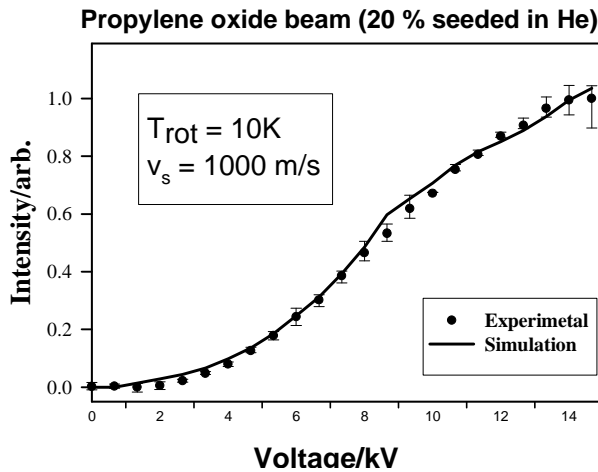


図1. プロピレンオキシドの集束曲線

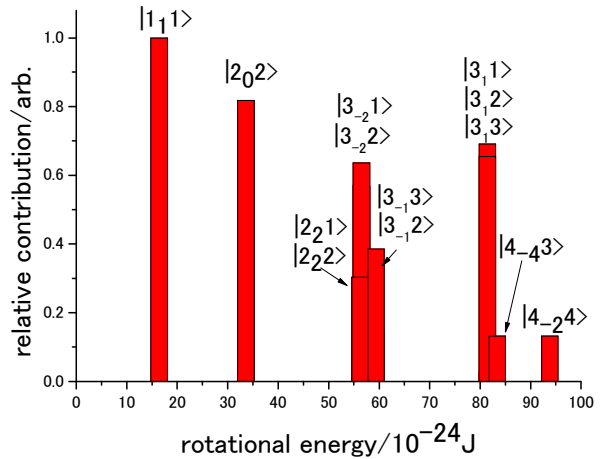


図2. HV=10kV で状態選別後の各順位の寄与

集束曲線のシミュレーション結果をもとに各回転状態の分布から、分子の配向分布関数を求める計算を行った。回転状態 $|J\tau M\rangle$ の配向分布関数は式 (4) により求めることができる。

$$\begin{aligned}
 P(\cos\theta, E) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\chi^E \langle J\tau M | \Psi \rangle \langle \Psi | J\tau M \rangle^E \\
 &= \sum_{J', \tau', J'', \tau'', K', k, K''} \delta_{k'k''} c_{J'\tau'}^{*J\tau M} c_{J''\tau''}^{J\tau M} a_{K'}^{*J'\tau'} a_{K''}^{J''\tau''} \int d\varphi \int d\chi \langle J'K'M | \Psi \rangle \langle \Psi | J''K''M \rangle
 \end{aligned} \quad (4)$$

式 (4) 中の積分は $P_n(\cos\theta)$ を n 次のルジャンドルの多項式として、式 (5) のように表せる。

$$\int d\varphi \int d\chi \langle J'k'M | \Psi \rangle \langle \Psi | J''k''M \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(2J'+1)(2J''+1)} (-1)^{M-K''} \sum_{n=|J'-J''|}^{J'+J''} (2n+1) \begin{pmatrix} J' & J'' & n \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J'' & n \\ K' & -K'' & 0 \end{pmatrix} P_n(\cos\theta) \quad (5)$$

ここで θ は分子の慣性主軸 b と電場方向 Z 軸とのなす角である。各回転状態に関して式 (4) により配向分布関数を求め、且つ、六極電場の通過確率関数を考慮することで分子線の配向分布関数を求めた。結果を図3に示す。また、図4に配向電場の印加電圧が 10kV/cm での配向分布関数を示す。図から明らかなように六極電場を用いることで分子の配向状態が選別できることが分かる。本討論会では、Ar シードの場合の結果、及び 2-butanol の実験結果と軌跡シミュレーションの結果も同時に示す。

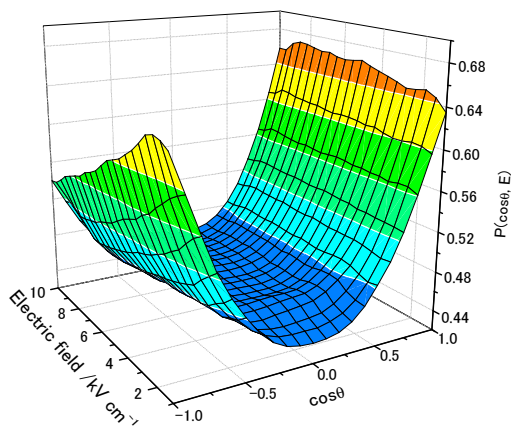


図3. プロピレンオキシド分子の配向分布関数

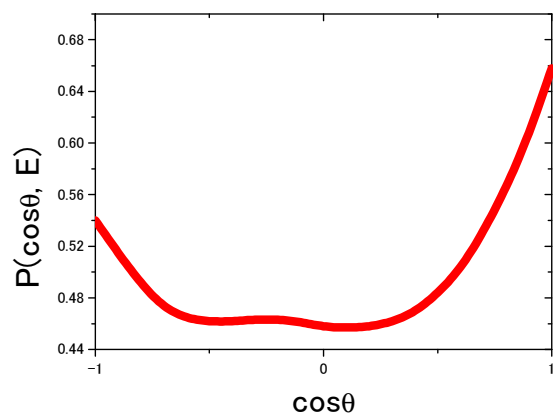


図4. 配向電場 10kV/cm での配向分布関数

【参考文献】 [1] D.-C. Che et al J. Phys. Chem. A. 114, 3280.

3P003

Rg* + RX 系における RgX 生成過程の多次元立体効果の研究

(大阪大・院理) 松浦 裕介, 大山 浩

【序】準安定希ガス原子 (Rg*) と含ハロゲン分子 (RX) からの RgX* (B, C) 生成機構として、銚打ち機構が知られているが、その立体選択性の研究例はほとんどない。銚打ち機構においては、RX[·] を経由するため、RX の電子親和力が反応に重要な役割を果たすと予想される。しかしながら銚打ち機構に基づく電子親和力から予想される消光断面積と実験値との間に大きな差異が見られる場合が多々ある。実際のところ原子配置によってさまざまな値をとり得る多原子分子の電子親和力を銚打ち機構において如何に定義できるのかという問題がある。そこで、今回、電子親和力から予想される消光断面積は同程度 (~100⁻²) であるが、実測値が大きくことなる分子 (CF₃Br (~100⁻²), NF₃ (~20⁻²)) からのエキシマー生成過程において、原子配向および分子配向が反応性に及ぼす影響について比較研究を行った。

【実験】RX (CF₃Br, NF₃) を六極電場により回転状態を選別し配向させた。一方、グロー放電により生成した Rg* (³P₂, M_J=2) を六極磁場により選別し配向させた。これらを衝突させ、原子配向および分子配向の組み合わせに依存したエキシマー生成過程の多次元立体効果の測定を行った。配向分布関数と測定値をもとに原子配列選別立体オパシティ関数を決定した。

【結果と考察】

CF₃Br + Xe* (³P₂, M_J=2)

原子配列選別立体オパシティ関数を図 1 に示す。Br 端での反応性が高く側方での反応性が低いことがわかった。分子軸方向での原子軌道配列依存性は、B 状態では、L_z' = 1 優勢であり、逆に、C 状態では、L_z' = 0 優勢であることがわかる。通常、衝突径数 (b) が小さい場合 B 状態では L_z' = 0 優勢、C 状態では L_z' = 1 優勢であると予想される。よって Rg*-CF₃Br 間の距離が長いところでの反応の寄与が大きいといえる。このことは電子親和力から予想される長距離電子移動と対応している。側方での反応性が低いのは、CF₃Br[·] からの逆電子移動による中性解離が競争しているためであると考えられる。

NF₃ + Xe* (³P₂, M_J=2)

原子配列選別立体オパシティ関数を図 2 に示す。この系では CF₃Br の場合とは反対に側方での反応性が高いことがわかった。さらに B 状態では、L_z' = 0 優勢であり、逆に、C 状態では、L_z' = 1 優勢であることがわかる。このことから、Rg*-NF₃ 間の距離が短いところでの反応が大きく寄与しているといえ、消光断面積の実測値が小さいことと対応している。すなわち、一般的な電子親和力に基づくメカニズムは不適當であり、このような系では、銚打ち機構における電子親和力を考え直す必要がある。NF₃ の電子付着過程には、活性化エネルギーが存在することが知られている。電子付着に活性化エネルギーを要することを考慮すると、NF₃ のポテンシャルと NF₃[·] のポテンシャルは、NF₃ のフランク-コンドン領域で交差していないと考えられる。つまり、NF₃ への電子移動には、衝突による NF₃ の変形が必要であると考えられる。言い換えれば、実験で得られた立体オパシティ関数の形状は、電子移動に有利な NF₃ の変形に対する立体効果と対応しているのかもしれない。現在、Xe* (³P₂, M_J=2) より第一イオン化エネルギーが 0.2eV 大

きい $\text{Kr}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$ を用いた実験を行っている。イオン化エネルギーの差や分子間ポテンシャルの差が立体選択性に与える影響を通して、より詳細な情報を得られるものと期待される。また NF_3 の変形による電子親和力の変化などの量子計算を行なっている。これらの結果についても合わせて当日報告する。

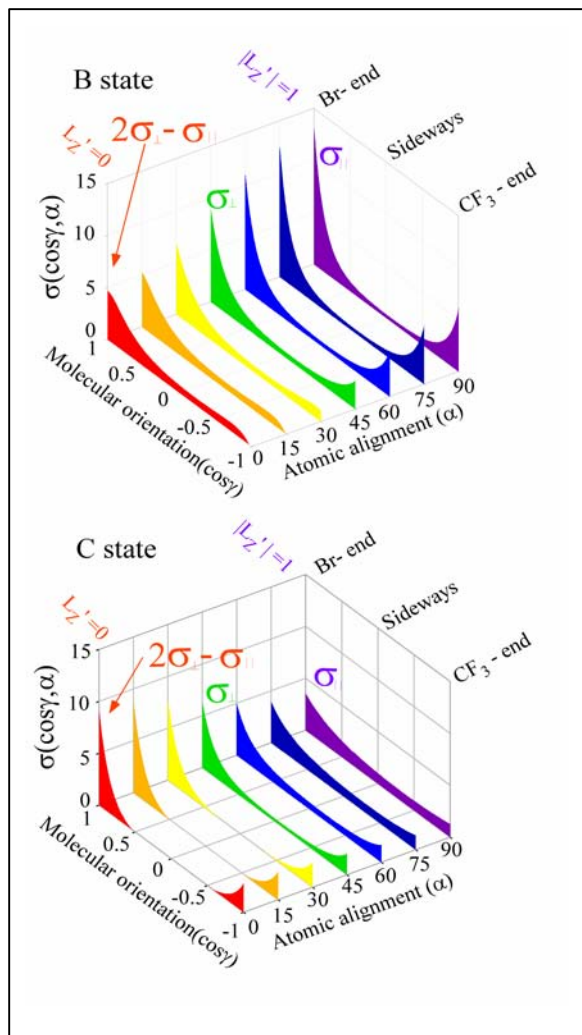


図1 $\text{CF}_3\text{Br} + \text{Xe}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$ 系の原子配列選別立体オパシティ関数

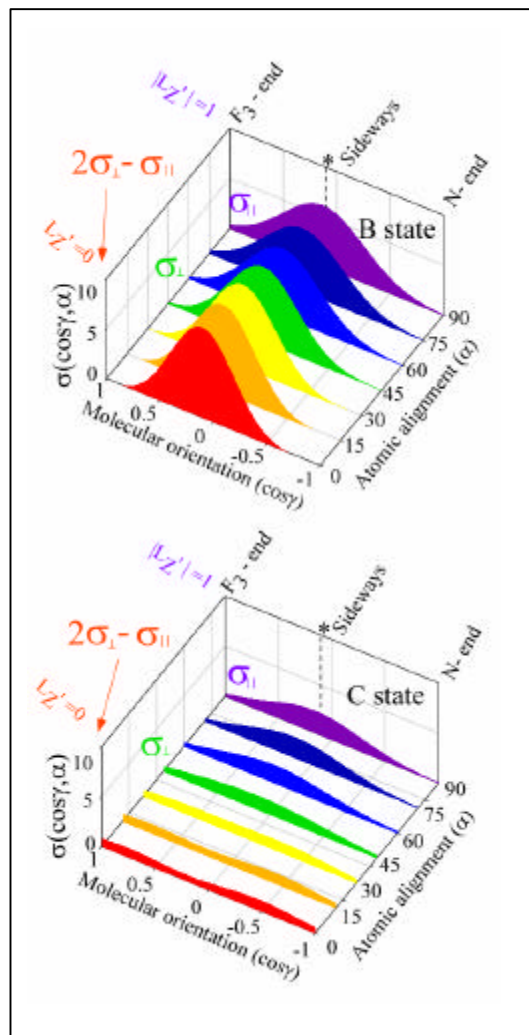


図2 $\text{NF}_3 + \text{Xe}^* ({}^3\text{P}_2, M_J=2)$ 系の原子配列選別立体オパシティ関数

3P004 電子分光による極紫外 FEL 照射下でのクラスターのイオン化抑制の観測

(1) 京大院理, (2) 理研 XFEL, (3) 東北大多元研, (4) 産総研計測標準,
(5) ミラノ大, (6) CNR-IMIP, (7) JASRI

永谷清信^{1,2}, 岩山洋士^{1,2}, 杉島明典^{1,2}, 溝口悠里^{1,2}, 八尾誠^{1,2}, 福澤宏宣^{2,3},
Liu Xiao-Jing^{2,3}, 本村幸治^{2,3}, 山田綾子^{2,3}, 上田潔^{2,3}, 齋藤則生^{2,4},
Paolo Piseri^{2,5}, Tommaso Mazza^{2,5}, Michele Devetta^{2,5}, Marcello Coreno^{2,6},
永園充², 富樫格^{2,7}, 登野健介², 矢橋牧名², 石川哲也², 大橋治彦^{2,7},
木村洋昭^{2,7}, 仙波泰徳⁷

【序】 近年の自由電子レーザー (FEL) の発展により、短波長でのレーザー光と物質の相互作用についての研究が活発となっている。我々は理研播磨研究所の SCSS 試験加速器から得られる波長 51~61nm の EUV-FEL をクラスターに照射し、生成するイオンの運動量計測を行うことでクラスターと EUV-FEL の相互作用について検討してきた[1-6]。イオン運動量の光強度やクラスターサイズ依存性からは、クラスターの逐次多光子吸収や多価イオンクラスターの形成するクーロン場によって引き起こされる光イオン化の抑制[1,2]、多価イオンクラスター中での電荷分布の自発的不均一化[3]などの興味深い現象が示唆されている。本研究では、FEL とクラスターの相互作用について詳細に検討するために、巨大なキセノン・クラスターから放出される光電子の電子分光を行った。FEL 光の電気ベクトルに対する電子スペクトルの依存性も合わせて、光吸収過程について検討する。

【実験】 実験は理研播磨研究所の SCSS 試験加速器 (EUV-FEL) [7]を用いて行った。クラスター生成にはパルス・クラスター源を用い、クラスター源の温度、圧力を調整することで平均クラスターサイズを制御した。本実験では、常温で高圧のキセノン・ガスを直径 250 μm のパルス・ノズルから噴出させ、平均 1 万個の原子からなるキセノンのクラスタービームを生成した。二枚の斜入射鏡により集光した波長 51nm の FEL 光を照射し、生成するイオンや電子を検出した。電子の検出には、光の偏光ベクトルに対して 0 度と 54.7 度に設置した四台の飛行時間型の電子分光器を用いて、それぞれから光電子の運動エネルギースペクトルを得た。イオンの検出にはディレイライン型検出器を用いた運動量計測計[8]を用いた。

【結果と考察】 実験では電子スペクトル計測に先立ち、クラスターから生成するイオンの計測を行った。平均サイズ 1 万のキセノン・クラスターに 51nm の FEL を照射すると、キセノン・クラスターから生成する解離イオンとして、 Xe^+ 、 Xe_2^+ などの一価イオンに加えて、 Xe^{2+} や Xe^{3+} などの多価イオンが観測された。また、一価イオンと多価イオンの運動エネルギー分布は明瞭な違いが見られ、一価イオンは低運動エネルギーのイオンが含まれるのに対して、多価イオンは高い運動エネルギーのイオンの

みが観測されており、これまでのイオン分光の結果[3]と一致した。同一のクラスター生成条件と集光条件を用いて図のような電子スペクトルを観測した。電子スペクトルには、原子 Xe の電子スペクトルには存在しない低エネルギー電子のすそが観測されており、多光子吸収によって生成した多価イオンクラスターの形成するクーロン場によってイオン化の抑制が起きていると考えられる。さらに、検出角度 0 度と 54.7 度のスペクトルは異なっており、クラスターからの光電子放出が等方的でないことが示唆された。

本研究は理研 SCSS 試験加速器運転グループのご協力を受けました。ここに感謝いたします。本研究は X 線自由電子レーザー利用推進研究課題として文部科学省から援助を受け行われました。

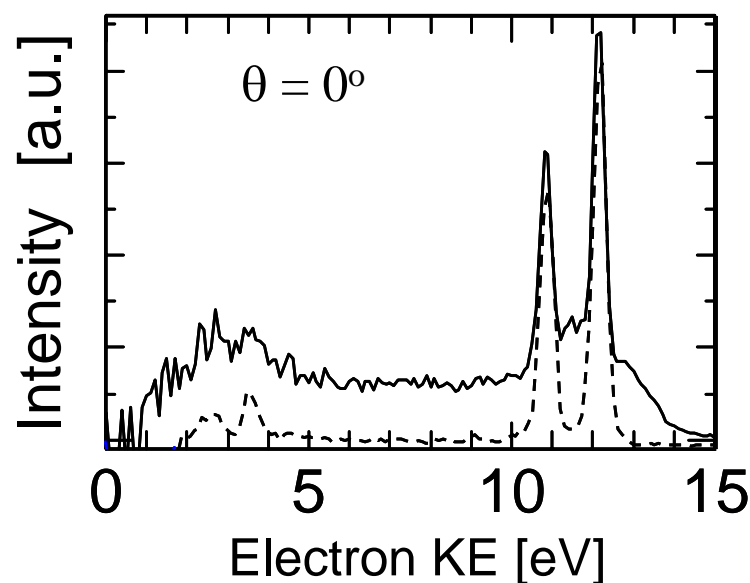


図 平均サイズ 1 万のキセノン・クラスターに、波長 51nm の EUV-FEL を照射して得られた電子スペクトル。検出器は FEL の電気ベクトル方向に対して 0 度方向に設置されている。点線はキセノン原子で得られた電子スペクトル。

【参考文献】

- [1] H. Fukuzawa *et al.*, *Phys. Rev. A*, **79**, 031201(R) (2009).
- [2] H. Iwayama *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **42**, 134019 (2009).
- [3] H. Iwayama *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, in press.
- [4] K. Nagaya *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **235** 012019 (2010).
- [5] H. Fukuzawa *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **194** 012052 (2009).
- [6] H. Iwayama *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **212** 012014 (2010).
- [7] T. Shintake *et al.*, *Nature Photonics*, **2**, 555 (2008).
- [8] K. Motomura *et al.*, *Nucl. Inst. Methods Phys. Research, A*, **606**, 770-773 (2009).

He(I)光源を用いた真空紫外光電子イメージング分光

理研¹、台湾交通大²、京大・理³) S. Y. Liu^{1,2}、○水野智也¹、鈴木俊法^{1,2,3}

【序】紫外光電子分光は1960年代のTurnerらのパイオニア的研究以来、分子の電子構造の研究に広く用いられてきた[1]。1980年代にUC BerkeleyのShirleyらが、半球型電子エネルギー分析器を用いて、He(I)光電子分光と超音速分子ビームを組み合わせる実験を行ったが、イオン化光のフラックスと光電子捕集効率の両方が低く実験的困難が大きかった[2]。最近、我々は高輝度の電子サイクロトロン共鳴(ECR) He(I)光源と半球型エネルギー分析器を利用した超音速ジェット光電子分光を本討論会でも報告した[3]。分解能は6meV程度と十分高く、中性状態の電子振動状態の解析やイオンの基底電子状態の分子構造の解析などに非常に有力であるが、光電子の捕集効率が低く信号積算時間は非常に長かった。ピラジンのD0, D1領域の測定だけで7時間程度を必要とした。一方、多原子分子イオンのD2以上の励起状態には単寿命の状態も多く、もともと光電子スペクトルに殆ど振動構造の期待されない場合が多い。このようなバンドに関しては、光電子分光のスペクトル分解能を落としても失われる情報は少なく、その一方で光電子角度分布は各々の電子状態の性格を区別する上で非常に有力である。そこで、分解能をある程度犠牲にしても、広いエネルギー範囲を高効率に観測し、光電子角度分布の迅速かつ高精度な測定が可能になれば実験手段として、光電子イメージング法が有力と考えられる。さらに、VUV光電子イメージングは、He(I)光源のみならず、自由電子レーザー(FEL)や高強度短パルスレーザーの高調波を用いた実験にも応用が期待される。今回我々は、実験室ベースでのHe(I)光電子イメージングとVUV-FEL施設を用いた実験の両方を目標として研究を行った。

【実験】光電子イメージング法は、パルス、CWの両方の光源に対応可能であり、本研究ではCWのHe(I)光源($h\nu=21.22$ eV)を用いている。今回は実験の都合上、ECR光源よりも1桁程度フラックスの劣る通常の放電型He(I)光源を用いた。光源のエネルギー幅は1.2 meV以下であり、フラックスは 5×10^{12} photons/secである。スキマーを通した超音速ビーム(2mm ϕ)をイオン化し、光電子を加速してフォスファースクリーン付きのMCPとCCDカメラにて位置検出する。このときエネルギー分解能はCCDカメラの位置分解能から $\Delta E/E=0.7\%$ と期待される。信号のカウントレートが高いため超解像処理による分解能増強は困難であった。そこで、Delay line detector (DLD)を用いた実験をも行った。

【結果】真空紫外光、特にインコヒーレントなHe(I)光源を用いると散乱光によってチェンバー壁や電極などから光電子が生成され大きな背景雑音が生じる。そこで、電極形状などを設計変更し雑音を低減した[4]。その結果、コヒーレントな光源については雑音の無いデータが得られるようになった[5]。He(I)光源については、まだ雑音の除去は完全ではない。図1にベンゼンの超音速ビームを標的に用いた場合の光電子画像の断層像を示すが、画面中央を縦に走っているぼんやりした帯が背景雑音である。しかし、実用上はほぼ問題のないレベルになっている。光電子画像の半径は電子の速度に比例しており、画像解析から光電子運動エネルギー分布が得られる。また、光電子の異方性を

次の式を用いて解析した。

$$I(\theta) = (\sigma / 4\pi) \{1 + (\beta / 2)[3/2 \sin^2 \theta - 1]\}$$

ここで σ は全断面積、 θ は光の進行方向と光電子の速度ベクトルのなす角、 β は非対称性パラメーターである。光電子スペクトルと非対称性パラメーター β を図 2 に示す。先行研究で測られている β と良く一致している事が分る。また 9~10 eV の間にあるピークは β が 1 近くあり大きな異方性を示している。このバンドは光電子画像の一番外側にある非常に強度の薄い輪に対応する。他のバンドでは β は 0 程度で殆ど等方的である。1978 年の論文では実験時間が一角度当たり 7 時間程度で角度毎に検出器をスキャンする必要があったが、本研究では全角度同時に 1.6 時間程度と大幅に時間を短縮することができた。このため本手法では標的密度の低い分子に対しても光電子角度分布を測定する事が可能となる。多原子分子の場合、光電子のエネルギーを高分解能で測定しても電子状態を同定する事が難しい場合が多いが、光電子角度分布は電子状態の性質を反映するため電子状態の同定に大きな助けとなるはずであり本手法は非常に有用である。

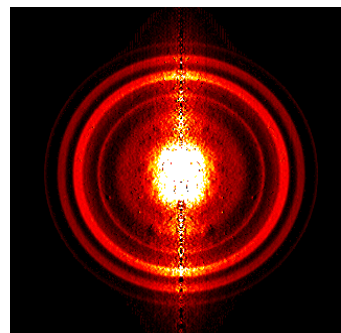


図 1 C₆H₆ の光電子スライス像

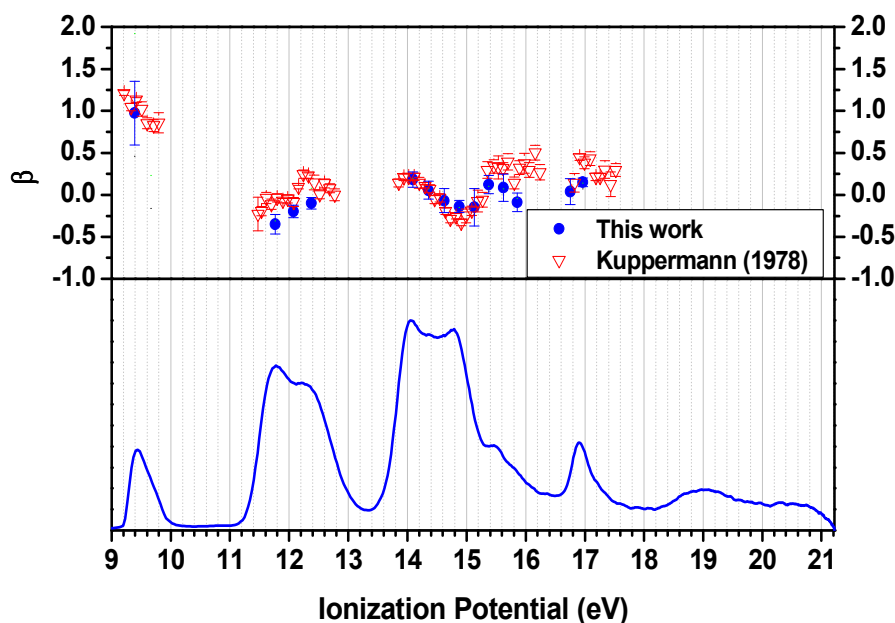


図 2 上 β (非対称性パラメーター)、下 光電子スペクトル

参考文献

- [1] D. W. Turner et. al. J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962)
- [2] J. E. Pollard et. al. Rev. Sci. Instrum. 52, 1837 (1981)
- [3] M. Oku et. al. J. Phys. Chem. A 112, 2293 (2008)
- [4] S. Y. Liu et. al. 化学反応討論会 2009 講演要旨集
- [5] S. Y. Liu et. al. Phys. Rev. A 81, 031403(R) (2010)
- [6] J. A. Sell and A. Kuppermann Chem. Phys. 33, 367 (1978)

3P006

ナフタレンおよびクロロナフタレンの S_1-S_0 遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト) 神澤賢一郎、○笠原俊二、多田康平、吉田和人

【序】我々は分子の電子励起状態を回転線まで分離して観測することで、分子の励起状態について詳細な知見を得ることを目的に研究を行っている。ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、そのダイナミクスや分子構造を正確に理解することは非常に重要である。励起状態では、状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などが起こることが知られているが、ナフタレンについてこれらの励起状態ダイナミクスを解明するため数多くの研究が行われてきた。ナフタレンの S_1 状態での蛍光量子収率は約 0.3 と報告されており、主な無輻射遷移は ISC と考えられていた。[1] しかし、近年回転線の Zeeman 効果の観測から、ISC は非常に小さいことが示された。[2,3] これらの結果を説明するためには、より詳細な研究が必要である。本研究では、ナフタレンおよび重原子効果により項間交差が起こりやすいと考えられるクロロナフタレンについて、分子線・レーザー交差法を用いて、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに磁場によるスペクトル線の変化についても観測し、磁場がない場合との比較を行った。

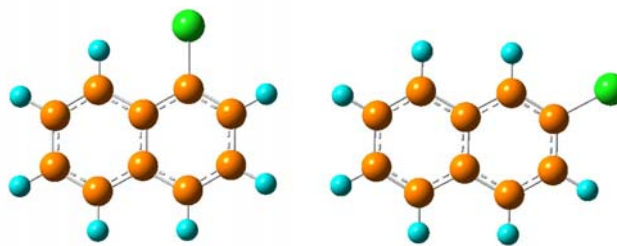


図 1. 1-クロロナフタレン(左)および2-クロロナフタレン(右)

【実験】光源にはNd : YVO₄ レーザー(SpectraPhysics Millennia Xs) 励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz) を用いた。その出力光を第2次高調波発生外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(出力 30 mW, 線幅 2 MHz)を得た。試料は、ステンレス容器に入れた試料を加熱して、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー(φ: 2 mm) とスリット(1 mm)を通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と紫外レーザー光を直交させ、励起分子の発光を光電子増倍管によって検出して、蛍光励起スペクトルを観測した。こうして分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えることにより、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石によって磁場を1 T まで印加して、スペクトルの変化を観測した。また、スペクトル強度の微弱なバンドについてはレーザー光と分子線が直交する場所に球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた反射集光鏡を設置して検出効率を向上させた。スペクトルの絶対波数は、色素レーザーの出力の一部を取り出して同時に測定した、ヨウ素のドップラーフリー吸収スペクトルと安定化エタロンの透過パターンを用いることで 0.0002 cm⁻¹ の精度で決定した。

【結果と考察】 図2 にナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを示す。ナフタレンおよび 2-クロロナフタレンは回転線まで分離して観測することができ、観測されたスペクトル線の線幅は 30 MHz 程度であった。報告されている寿命 31 ns [4] から見積もられる寿命幅は 5 MHz 程度で、残りの 25 MHz については残留ドップラー幅であると考えられる。一方、1-クロロナフタレンはについて、回転線を分離して観測することはできなかったが、報告されている寿命 3.4 ns [4] から見積もられる寿命幅は 47 MHz であることと、回転定数が小さいと予測されるため回転線がより密集することから、回転線が完全に分離できないと考えられる。ナフタレンは a-type 遷移で、2-クロロナフタレンは b-type 遷移であった。ただし、2-クロロナフタレンは b-type 遷移と a-type 遷移が約 8 : 2 の割合で混合したバンドであると報告されている。[5] ナフタレンおよび 2-クロロナフタレンについては回転線の帰属を行い、分子定数を決定するとともに、磁場によるスペクトル線の変化も観測した。どちらの分子も一部の回転線で Zeeman 効果による線幅の広がりが小さいながらも観測された。帰属の結果から、 K_a が小さいほど広がりが大きいという傾向が見られ、磁気モーメントは面外に垂直 (c 軸方向) であると考えられる。このような Zeeman 広がりの大きさと回転量子数依存性から、項間交差の寄与は小さいと考えられる。また、1-クロロナフタレンについては、計算によるスペクトルとの比較を行い、分子定数の決定を目指している。

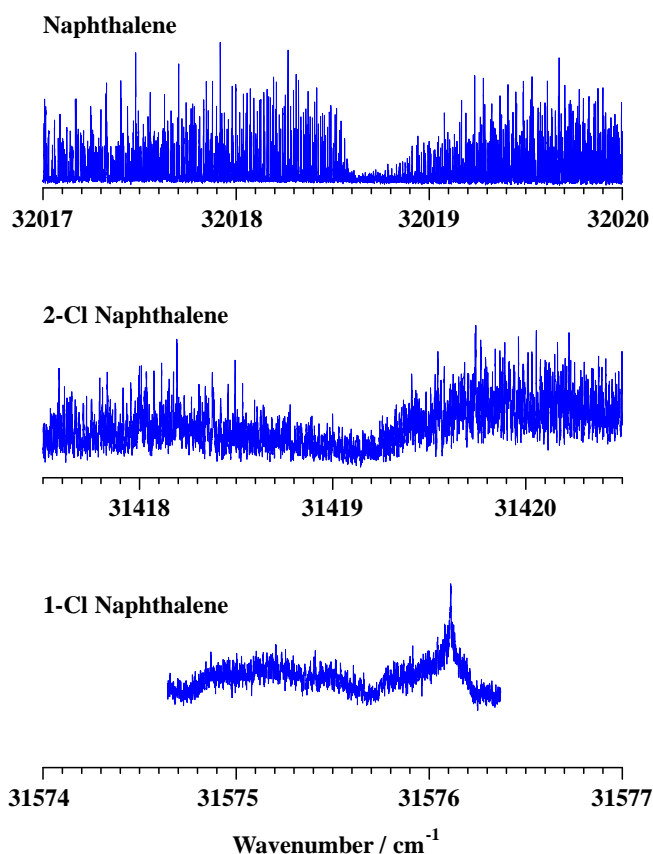


図 2. 観測された超高分解能蛍光励起スペクトル (それぞれ $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドのバンドオリジンを中心に 3 cm^{-1} の範囲について示した。)

【References】

- [1] F. M. Behlen and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [2] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.*, **122**,1 (2005)
- [3] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [4] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **87**, 269 (1987)
- [5] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)

3P007

硝酸ラジカル NO_3 の B - X 遷移の超高分解能レーザー分光と磁場効果

(神戸大院・理¹、京都大院・理²、広島市立大院・情報³、総研大⁴)

○多田 康平¹、笠原 俊二¹、馬場 正昭²、石渡 孝³、廣田 榮治⁴

【序】硝酸ラジカル(NO_3)は大気化学において重要な反応中間体である。太陽光によって分解されるため昼間には大気中には存在していないが、夜間には大気中に存在しており、夜間の大気中でのラジカル反応において重要な役割を担っている[1]。電子基底状態から第二電子励起状態への遷移である $B^2E'-X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移であり、可視領域に強度の大きな吸収帯として観測される。中でも B - X 遷移 0-0 バンドは最も強度の大きな吸収帯として 662 nm 付近に観測され、大気中での NO_3 の検出に用いられている。この B - X 遷移 0-0 バンドは、過去に高分解能蛍光励起スペクトル(分解能 200 MHz)の測定がなされているものの、スペクトルの複雑さゆえに回転線の帰属はなされていない[2]。そこで本研究では、単一モードレーザーを用いて、より分解能が高くかつ絶対波数精度の高い超高分解能レーザー分光を行い、回転線まで分離した蛍光励起スペクトルの観測を行った。同時に測定したヨウ素のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンにより、観測された回転線の絶対波数を $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。分解能の高さと絶対波数精度の高さから、基底状態の分子定数をもとに回転線の帰属を試みた。さらに帰属を確実にすることを目的として、外部磁場を印加して回転線の Zeeman 分裂の観測を行った。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー(Spectra-Physics Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素リングレーザー(Coherent CR699-29、色素 DCM、線幅 1 MHz)を用いた。 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ において N_2O_5 蒸気を He ガスと混合し、パルスノズルから差動排気型チャンバーに噴出させた。パルスノズル直下にセラミックチューブ($\phi 1 \text{ mm}$ 、長さ 20 mm)を取り付け、約 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱することで、 N_2O_5 の熱分解： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ によって NO_3 ラジカルを得た。生成した NO_3 はスキマー($\phi 1 \text{ mm}$)およびスリット(幅 1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とした。単一モードレーザー光と分子線を直交させることでドップラー効果によるスペクトル線の広がり小さくし、回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡をレーザー光と分子線が直交する場所に設置し、励起分子からの発光の検出効率を高め、光電子増倍管で検出し、単一光子計数法で測定した(図 1)。同時に測定したヨウ素のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンにより、レーザー光の絶

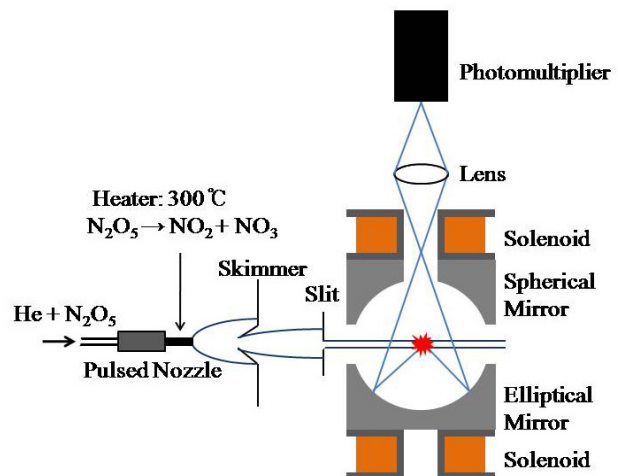


図 1. 実験装置の概略図

対波数を $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。また、高輝度反射集光鏡の上下にソレノイドを設置してヘルムホルツコイルとし、磁場を最大 75 Gauss までかけられるようにした。このヘルムホルツコイルを用いることにより、 σ -pump ($H \perp E$)および π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトルの観測を行った。

【結果と考察】分子線・レーザー交差法により、 NO_3 ラジカルの $B-X$ 遷移 0-0 バンドについて回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。観測されたスペクトルの全体像(15080-15135 cm^{-1})を図 2 に示す。観測されたスペクトルは、強度の大きい 150 本程度の回転線とバックグラウンドに存在する 2000 本程度の小さな回転線からなり、非常に複雑であった。報告されている基底状態の回転定数[3]より計算した X^2A_2' 状態のエネルギー準位から Combination Difference 法により帰属を試みた。その結果 $v''=0, K''=0, N''=1$ の F_1-F_2 分裂: 0.0247 cm^{-1} と間隔が一致する回転線の組をいくつか見出した。これらの回転線について、 σ -pump ($H \perp E$)および π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトルの測定を行った。そのうちのひとつである 15100.19-15100.24 cm^{-1} の Zeeman スペクトルを図 3 に示す。このような Zeeman パターンを示す回転線の組をいくつか見出した。現在さらに多くの回転線について Zeeman スペクトルの観測を進めており、Combination Difference 法と併せて回転線の帰属を試みている。一部の回転線の帰属から、 B 状態での実効的な回転定数を見積もることができた。今後さらに多くの回転線の帰属を行うことで、 B 状態における詳細な分子定数が決定され、さらに、状態間相互作用についての知見が得られると期待される。

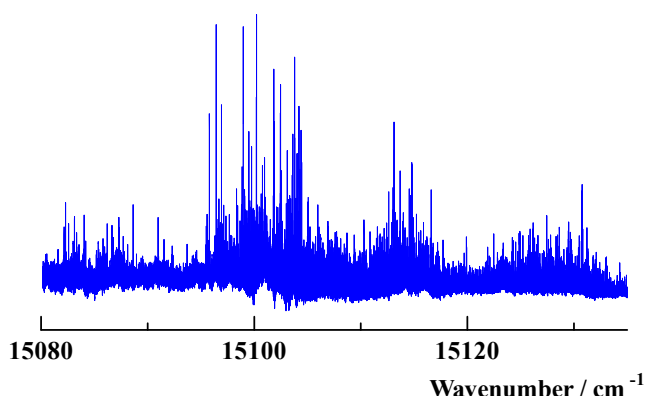


図 2. 観測された超高分解能蛍光励起スペクトルの全体像

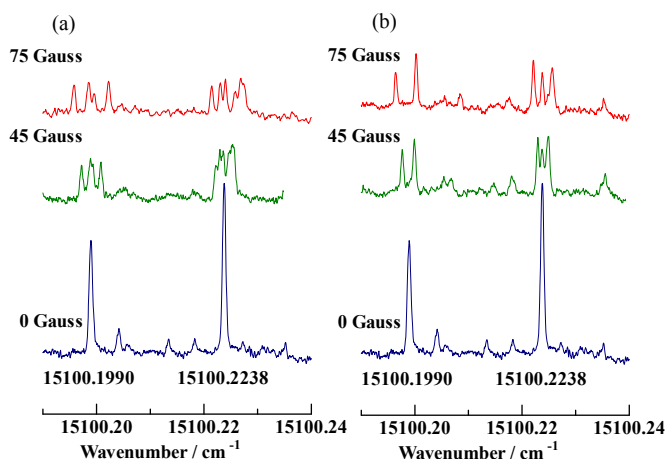


図 3. 15100.19-15100.24 cm^{-1} の Zeeman スペクトル

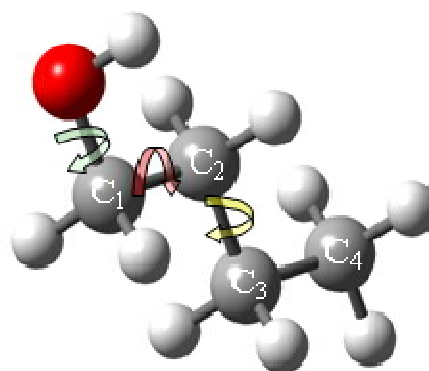
- (a) σ -pump ($H \perp E$)での Zeeman スペクトル
- (b) π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトル

【References】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, Atmos. Environ. Vol. 25A, No.1, 1-203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, Chem. Phys. Lett. **257**, 297 (1996)
- [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, Chem. Phys. **231**, 193 (1998)

n-ブチルアルコールのフーリエ変換マイクロ波スペクトル(第2報)(神奈川工大¹・総研大²) 宇津山太吾¹・川嶋良章¹・廣田榮治²

【序】*n*-ブチルアルコール[CH₃(CH₂)₂CH₂OH] (図1)には、C2-C3軸に関して *trans* と *gauche*、C1-C2軸、C1-OH軸に関してそれぞれ *gauche* (*g*, *g'*) と *trans* (*t*) の安定な配座が存在する。これらの配座の組み合わせの中から等価な構造を除くと、14個の安定な回転異性体の存在が予想される。われわれは、14種類中6組の回転異性体 (*T-g-t*, *G-t-g*, *T-t-t*, *T-g-g*, *T-g-g'*, *T-t-g*) を検出した¹⁾。一方1994年、大野らは赤外分光法により振動スペクトル解析を行い、14種類中以下の7組: *T-g-t*, *G-g'-t*, *T-t-t*, *T-g-g*,

図1 *n*-ブチルアルコールの分子構造

T-g-g', *T-t-g*, *G-t-t*の回転異性体を帰属した²⁾。マイクロ波分光により帰属された6種類のうち、*G-t-g*は赤外分光では検出されておらず、他方赤外分光で報告されている *G-t-t* と *G-g'-t* はマイクロ波分光では見出されていない。今回、*G-g'-t*型など振動スペクトルで帰属されているがマイクロ波で見出されていない回転異性体の検出、同位体置換種の測定、分子の安定配座および分子構造に関するより詳細な知見の取得を目的とした。

【実験】市販の1-ブタノールをステンレス製の液溜めに入れ、分子線噴射ノズルの上流側に連結して押圧1.0~3.0 atmで、試料を真空チャンバー内に分子線として噴射した。キャリアーガスにはNeあるいはArを使用した。7~25 GHzの周波数領域を0.25 MHzごとに20回積算しながら掃引した。精密測定には積算回数を50~10000回とした。

【結果と考察】測定された吸収線の16.5~17.5 GHzに現れた1組の*a*型遷移($J=3\leftarrow 2$)を手がかりに $J=2\leftarrow 1$ 、 $4\leftarrow 3$ の*a*型遷移を帰属し、*c*型遷移も帰属した。*b*型遷移は観測できなかった。帰属した*a*型遷移10本と*c*型遷移6本を用いて最小2乗法を行い、得られた分子定数とGaussian09による分子軌道計算結果とを比較して7組目のスペクトルは回転定数と、*b*軸方向の双極子モーメントの成分が0.02Dと小さいことから *G-g'-t*型であると推定した。

Gaussian計算にはMP2法、B3LYP法、CAM-B3LYP法を用い、基底関数6-311++G(d,p)で行った。測定した7種類の構造を表1に示した。*G-t-t*型は回転定数、慣性欠損ともに *G-t-g*型に近い値をとるが、MP2法の計算から、マイクロ波分光で検出されたのは、エネルギーのより低い *G-t-g*型であると推定した。しかし、*G-t-t*型の可能性も完全には否定できないので、重水素置換により確認する予定である。帰属した7種類の回転異性体の相対強度にはキャリアーガス依存性があり、分子軌道計算によってえたポテンシャル曲面を用いこれらの異性体のエネルギーを検討している。

最安定構造である *T-g-t*型に関しては¹³C同位体置換種を4種類帰属した。得られた *r_s* 構造

表 2. *T-g-t* 型における炭素骨格の r_s 構造

	r_s	MP2
$r(\text{C1C2})$ / Å	1.456	1.518
$r(\text{C2C3})$ / Å	1.556	1.528
$r(\text{C3C4})$ / Å	1.532	1.529
$\angle \text{C1C2C3}$	114.65	112.98
$\angle \text{C2C3C4}$	113.95	112.29
$\angle \text{C1C2C3C4}$	179.67	179.14

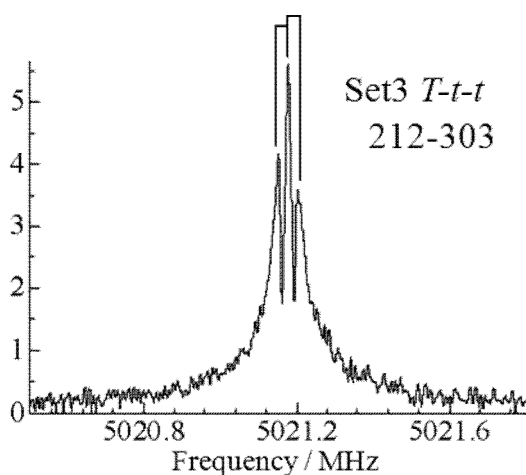


図 2 観測された *b* 型遷移の分裂(*T-t-t* 型)

と分子軌道計算による構造を比較した(表 2)。結合距離に大きな差異があるが、C2 の座標が主軸に近いためと考えられる。

また、観測された 7 種類の回転異性体のうち *T-g-t*, *G-g'-t*, *T-t-t*, *T-g-g*, *T-g-g'* では、*b* 型遷移および *c* 型遷移が二本に分裂して観測された(図 2)。*T-t-t* 型の場合、スペクトル分裂の一つの原因は、Gaussian による振動数計算から示唆されるように、炭素骨格のねじれ振動によると考えられる。もう一つは、炭素骨格は少しねじれた構造が最安定で、そのような二つの安定構造が分裂に寄与していると考えられる。*T-g-g*, *T-g-g'* 型のスペクトルも *T-t-t* 型と同じ理由で分裂していると考えられる。

表 1. 測定された 7 つの安定な回転異性体の回転定数および計算との比較

Experimental	set1	set2	set3	set4	set5	set6	set7
<i>A</i> / MHz	12467.7496(81)	12304.9926(10)	18658.9682(16)	12530.6861(31)	12326.47122(95)	18715(49)	8255.351(27)
<i>B</i> / MHz	2371.5176(14)	2330.5978(34)	1978.4033(34)	2335.4384(52)	2343.66754(29)	1962.1067(37)	2957.185(22)
<i>C</i> / MHz	2189.4802(14)	2146.2295(31)	1874.1230(26)	2155.1398(51)	2173.79074(27)	1864.4628(37)	2736.5058(95)
Δ / $\text{u}\text{\AA}^2$	-22.82	-22.44	-12.87	-22.23	-24.15	-13.51	-47.43
<i>N</i> (<i>a</i> -type)	18	16	12	19	18	15	10
<i>N</i> (<i>b</i> -type)	21	10	14	0	10	--	0
<i>N</i> (<i>c</i> -type)	15	5	0	7	12	--	6
MP2 6-311++G(d,p)	<i>T-g-t</i>	<i>G-t-g</i>	<i>T-t-t</i>	<i>T-g-g'</i>	<i>T-g-g</i>	<i>T-t-g</i>	<i>G-g'-t</i>
<i>A</i> / MHz	12487	12240	18711	12652	12324	18520	7959
<i>B</i> / MHz	2394	2357	1983	2338	2350	1965	3143
<i>C</i> / MHz	2202	2157	1877	2155	2181	1866	2837
Δ / $\text{u}\text{\AA}^2$	-22.10	-21.42	-12.62	-21.64	-24.45	-13.62	-46.18
μ_a / D	0.97	1.37	-0.11	-1.78	0.78	1.69	0.65
μ_b / D	1.11	1.40	-1.84	0.25	1.30	-0.12	0.02
μ_c / D	0.98	0.82	0.00	1.06	-1.09	1.21	1.56
ΔE / cm^{-1}	0	291	150	123	66	121	66

- 1) 宇津山、田中、川嶋、廣田、分子科学討論会 2008 福岡 2P085
- 2) K.Ohno, H. Yoshida, H. Watanabe, T. Fujita, H. Matsuura, *J.Phys.Chem.*98 (1994), 6924.

電子エネルギー損失分光を用いた CF₄ の価電子励起の研究

(東北大・多元研) 渡辺 昇, 鈴木 大介, 高橋 正彦

【序】電子エネルギー損失分光 (EELS) は、標的分子の電子励起状態を調べる上で強力な実験手法である。本分光では、電子非弾性散乱断面積と一義的に関係付けられる一般化振動子強度 (Generalized Oscillator Strength: GOS) を損失エネルギー E と標的への運動量移行 K の関数として測定する。これにより、光吸収のような光学的手法ではアプローチの困難な双極子禁制遷移についても観測が可能になることに加え、GOS の K 依存性から波動関数の対称性や節などの電子励起状態に関する様々な情報を得ることができる。本研究では、CF₄ 分子の価電子励起に対する EELS 断面積を広範な移行運動量領域に亘って測定するとともに、電子相関を高度に取り込んだ波動関数を用い、GOS の理論計算を行った。実験と理論計算との比較などから、CF₄ の電子励起状態や電子非弾性散乱過程に対する振電相互作用の寄与について調べたので報告する。

【実験】EELS 実験では、電子線を標的分子に照射し、非弾性散乱された電子の強度分布を損失エネルギー $E (=E_0 - E_s)$ と移行運動量 $K (=|k_0 - k_s|)$ の関数として測定する。

$$M + e_0^-(E_0, k_0) \rightarrow M^* + e_s^-(E_s, k_s) \quad (1)$$

入射電子エネルギー E_0 が数 keV 以上の高エネルギー条件においては、一般に Born 近似が成り立ち、EELS 断面積は次式で定義される GOS に比例する。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_f \left| \sum_{j=1}^N e^{iK \cdot r_j} \right| \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad (2)$$

ここで、 Ψ_i と Ψ_f は標的始状態と終状態の波動関数であり、 r_j は j 番目の標的電子の座標を意味している。

実験装置[1]の模式図を図 1 に示す。電子銃で生成した高速電子線 ($E_0=3$ keV) を散乱点で試料ガスと交差させ、角度 θ 方向に散乱された電子を静電レンズにより 80eV まで減速する。さらに半球型電子分析器でエネルギー選別した後、電子増倍管を用いて検出する。移行運動量と一対一に対応する θ を変化させながら測定を行うことで、損失エネルギースペクトルの K 依存性を得ることができる。実験は $0.3 \text{ a.u.} \leq K \leq 3.4 \text{ a.u.}$ ($1.0^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$) の広範な移行運動量領域に亘って行った。

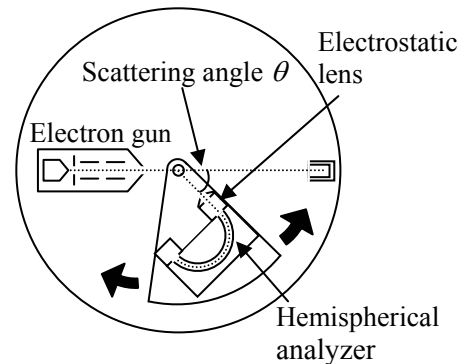


図 1 角度分解型 EELS 装置

【理論計算】分子軌道法に基づけば、GOS は次式により表すことができる。

$$f(K) = \frac{2E}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \sum_{p,q} \gamma_{pq} \langle \varphi_q(\mathbf{r}) | e^{iK \cdot \mathbf{r}} | \varphi_p(\mathbf{r}) \rangle \right|^2 d\Omega \quad (3)$$

ここで、 $\varphi_s(\mathbf{r})$ ($s = p, q$) は一電子軌道である。本研究では、分子サイズの増大に伴う精度低下のないクラスター展開法に基づく EOM-CCSD (Equation of motion – coupled cluster singles and doubles) レベルの理論的波動関数を用い、transition density matrix γ_{pq} を求めた。EOM-CCSD 計算は、d-aug-cc-pVDZ (d 分散関数を除く) 基底関数を用い、分子軌道計算パッケージ GAMESS を使用して行った。さらに、X 線非干渉性散乱因子の計算を目的として開発した独自の解析的な手法[2]によって電子積分を評価し、GOS を求めた。

【結果と考察】 $\theta = 2^\circ$ で測定した CF_4 の損失エネルギースペクトルを図 2 に示す。遷移ごとの寄与を抜き出すため、励起エネルギーの文献値をピークを中心とするガウス関数を用い、最小二乗フィッティングに基づく波形分離を行った。同様のフィッティングを各 θ において行い、得られた遷移強度を移行運動量の関数としてプロットすることで遷移ごとの GOS 分布を求めた。

図 3 (a) は実験から得られた $1t_1 \rightarrow 3s$ Rydberg 遷移 ($E = 12.6 \text{ eV}$) の GOS 分布を理論計算と比較した結果である。本遷移は双極子禁制であるため、平衡構造で計算した理論的な分布(図中点線)は、GOS が光学的振動子強度に収束する $K^2 = 0 \text{ a.u.}$ において強度がゼロとなる。一方、測定結果は $K^2 \sim 0 \text{ a.u.}$ で最大値を示しており、実験と理論との間で顕著な相違が現れている。この結果は、振電相互作用が本遷移で重要な役割を果たしていることを強く示唆している。そこで、振動の基準座標に沿って分子構造を変形させた場合の電子遷移強度の変化を考え、その期待値を取ることで振電相互作用の寄与を理論的に評価した。得られた計算結果を図 3 (a) 中に実線で示す。本手法により分子振動の影響を考慮することで、低移行運動量領域の強度が大幅に増加し、実験結果を定量的に再現できるようになったことがわかる。また、4 つの基準振動モードの影響を個別に見積もることで、低運動量領域での強度増加が主に degenerate stretching モードに由来することを明らかにした。さらに、本手法の応用により、振動励起に伴う電子励起断面積の温度依存性を予測できることを示した。

13.7eV の遷移バンドに対する GOS 分布を Fig. 3(b) に示す。大きな移行運動量領域まで分布形状を議論するために対数スケールで結果を表示した。本遷移は $1t_1$ 軌道から $3p$ 軌道および $4t_2$ 軌道から $3s$ 軌道への光学許容な Rydberg 遷移に帰属されている。実験的な GOS 分布は低移行運動量領域において K の増加とともに強度が急激に減少し、その後 $K^2 \sim 1.7, 3.0,$ 及び 5.0 a.u. で、ショルダー、極小、極大がそれぞれ現れている。理論計算は、高移行運動量領域で強度を大きく見積もりすぎているものの、観測された構造を良く再現していることがわかる。講演では、本遷移で観測された構造の由来を含め、GOS 分布の形状と標的電子状態の関係について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Takahashi, N. Watanabe *et al.*, J. Electron. Spectrosc. **112**, 107 (2000).
 [2] N. Watanabe, H. Hayashi, Y. Udagawa, S. Ten-no, and S. Iwata, J. Chem. Phys. **108**, 4545 (1998).

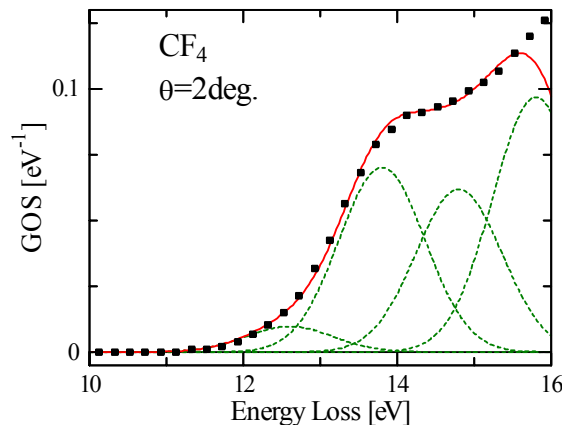


図 2 CF_4 の損失エネルギースペクトル

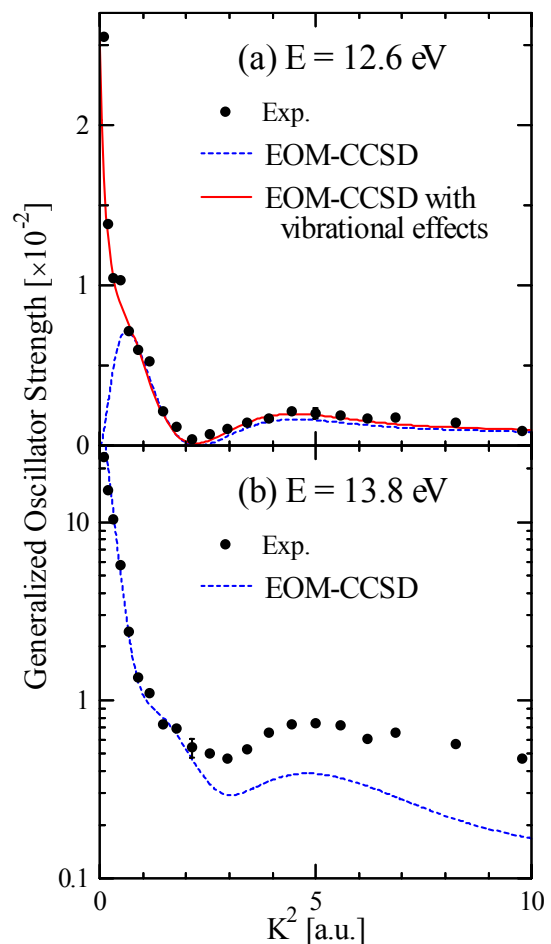


図 3 $E = 12.6 \text{ eV}$ (a) と 13.8 eV (b) の遷移に対する GOS 分布の実験値と理論計算との比較

量子カスケードレーザーを用いた中赤外分光法による HO₂ ラジカルのν₃ バンド吸収スペクトル線強度の測定

(東大院工*、東大学環安研セ**) ○坂本 陽介*、竹中 秀*、戸野倉 賢一**

【序】ヒドロペルオキシラジカル (HO₂) は成層圏及び対流圏大気化学両方において重要な中間体のひとつである。対流圏において HO₂ ラジカルの濃度は 10⁷ molecule cm⁻³ 程度と非常に低濃度であるが、それは窒素酸化物 (NO_x) やアルキルペルオキシラジカル (RO₂) との反応や自己反応の反応性が高いためである。HO₂ ラジカルは燃焼化学においても同様に重要な中間体となっている。

HO₂ ラジカルの有効な検出手法の一つとして吸収分光法が挙げられる。HO₂ ラジカルは紫外域に 10⁻¹⁸ cm² 程度の大きな吸収断面積を持つ $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移に帰属される吸収を持つ。そのため比較的容易に高感度な検出が可能であり、実際 HO₂ ラジカルの速度論研究において最も広く用いられて来た。しかしながら、 \tilde{B} 状態は前期解離性であり、吸収は構造を持たないブロードな吸収となっている。そのため、系内に同波長帯に吸収を持つ物質が存在する場合、選択的に検出することが困難となっている。特に HO₂ ラジカルの自己反応により生成する H₂O₂ が紫外域に 10⁻¹⁹ cm² 程度の大きな吸収を持っており、その影響は無視できない。

一方、HO₂ ラジカルは近赤外領域に $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移、及び 2ν₁ 振動遷移に帰属される吸収を持つ。これらの吸収は構造を持った振動回転遷移であり、HO₂ の選択的検出が可能である。しかしながら、共に吸収断面積は 10⁻²⁰ cm² 程度と小さい。

HO₂ ラジカルは基本音振動遷移による吸収断面積が大きく選択性の高い吸収の中赤外領域に持つ。しかし、光源の問題から十分な研究は行われて来なかった。近年、中赤外光源として高出力、狭帯域、シングルモード発振の分布帰還型量子カスケードレーザー (QCLs) が利用可能となった。そこで本研究では、中赤外 QCL レーザーを用いた分光的及び速度論的手法により HO₂ ラジカル ν₃ バンド (1065 cm⁻¹) の吸収線強度の決定を行い、HO₂ ラジカルの検出手法としての中赤外吸収分光法の有用性を示すことを目的とした。

【実験】実験は分解光 Nd:YAG の第三高調波 (355 nm) と検出光 QCL を組み合わせたシングルパスセルを用いて行った。HO₂ ラジカルは分解光 355 nm を Cl₂/CH₃OH/O₂ 混合気体に照射し一連の反応により生成した。



検出は HO₂ ラジカル ν₃ バンド (1065 cm⁻¹) を用いた。分解光はビームエキスパンダにより二倍に広げた後、直径を 1.0 cm に調節した。検出光と分解光の重なりは 40 cm とした。また分解光の強度は 50 mJ とした。測定圧力は 7-40 Torr で行い、温度は室内温度として行った。前駆体濃度は以下の範囲で行った。[O₂] = (0.2 - 1.3) × 10¹⁸ (緩衝ガス), [Cl₂] = (0.8 - 5.0) × 10¹⁵, and [CH₃OH] = (2.0 - 3.8) × 10¹⁵ molecule cm⁻³ で行った。

【結果及び考察】本研究では三つの手法より HO_2 の吸収断面積を決定した。測定される HO_2 ラジカルの減衰は吸光度の形で式 (4) のように表すことができるため、測定される減衰へのフィッティングにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + \left(\frac{k_{\text{diff}}}{A_0} + \frac{2k}{\sigma_{\text{HO}_2} l} \right) t \quad (4)$$

また、分解光の強度より見積もられる $[\text{HO}_2]_0$ と測定される吸光度を比較することにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\sigma_{\text{HO}_2} = \frac{A_0}{[\text{HO}_2]_0 l} = \frac{A_0}{N_p [\text{Cl}_2]_0 \sigma_{\text{Cl}_2}^{355} l} \quad (5)$$

三つ目の手法として、 HO_2 ラジカル生成に伴う吸光度の変化と CH_3OH 減少に伴う吸光度変化の比と、両者の吸収断面積の比を比較することにより吸収断面積を決定することが出来る。

$$\sigma_{\text{HO}_2} = \frac{\Delta A_{\text{HO}_2, t=0}}{\Delta A_{\text{CH}_3\text{OH}, t=0}} \sigma_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (6)$$

以上の三つの手法により決定された吸収断面積のまとめを図 1 に示す。図 1 には同様に HITRAN DATABASE より再現された HO_2 ラジカルの吸収断面積も示してある。本研究で得られた吸収断面積は HITRAN DATABASE から再現された値の 3~4 倍の値となった。この差は HITRAN DATABASE の値は実測値ではなく、モデル計算による再現相対強度であることに起因すると考えられる。本研究の結果により QCL を観測光源として用いた中赤外分光法による HO_2 ラジカルの検出は HO_2 ラジカルの分光研究、速度論研究の手法として非常に有用であることが示された。

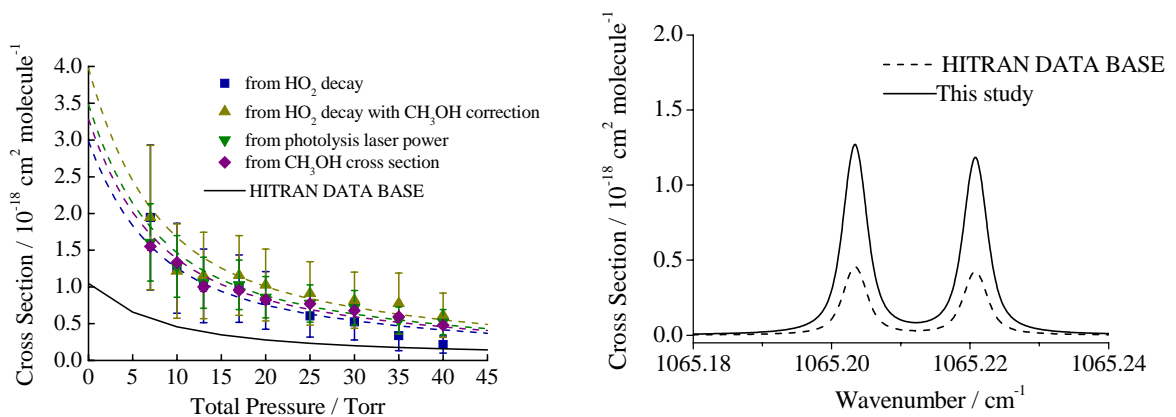


図 1 (左) 1065.204cm^{-1} における吸収断面積、及び(右) 10 Torr における吸収断面積

cw-OPO 赤外レーザーによる

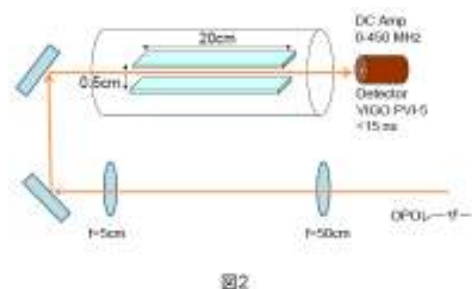
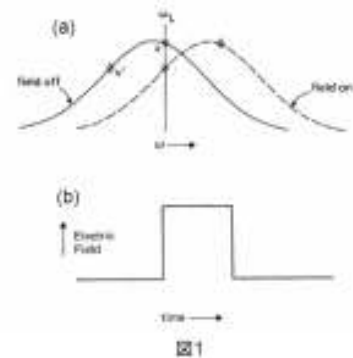
CH₃F 分子のコヒーレント過渡現象の観測

(岡山大自然*、岡山大理**、岡山大極限量子研***) ○岡林裕介*、唐健*、川口建太郎*、久間晋***、笹尾登***、谷口敬***、中嶋享**、中野逸夫**、福見敦**、宮本祐樹*、吉村太彦**

【序論】 分子の代表的なコヒーレント過渡現象としては、光章動、自由誘導減衰 (FID)、光エコー、超放射などがある。分子のコヒーレント過渡現象は、分子の緩和現象と密接に関係し、観測によって媒質の2準位による非線形コヒーレント分極の時間的波形を知ることができる。コヒーレント過渡現象観測は、1970年代に始まり、シュタルクスイッチング法や周波数スイッチング法を用いることで行なわれた。シュタルクスイッチング法を用いた実験としては、R. Brewer らによって、cw-CO₂ レーザー (9.66 μm、パワー密度 6.3W/cm²) を用いて CH₃F 分子と NH₂D 分子で光章動や FID が観測された。また、周波数スイッチング法では、J. Hall によって Intra-cavity EOM を用いて CH₄ 分子の光章動と FID が観測された。過去のコヒーレント過渡現象観測では、周波数固定のレーザーで実験が行なわれており、任意の波数域での光章動や FID を観測することは困難だった。本研究では、以前にシュタルクスイッチング法で低出力(14mW)の cw-OPO レーザを用いて振動回転遷移 $\nu_3(4)$ (3.39 μm) での光章動と FID を観測した。 $\nu_3(4)$ 遷移では、シュタルク分裂成分間の許容遷移が多数になり、それら各々からくる FID が重ね合わさって信号が観測しづらいという点があった。そこで、今回は大強度周波数可変の cw-OPO レーザー (3.32 μm、~600mW) によって、シュタルクスイッチング法を用いて、CH₃F 分子の振動回転遷移 $\nu_{R_0}(0)$ (3010.751cm⁻¹) を用いることによってシュタルク単成分からの光章動と FID を観測し、緩和過程について知見を得たので報告する。

【原理】 シュタルクスイッチング法の原理は、図1に示されているように、シュタルク電場パルスを印加すると分子の振動回転遷移がシフトし、レーザー周波数 ω_L と共鳴していた速度成分 v の分子集団が共鳴から外れ、速度成分 v' の分子集団が共鳴しだす。速度成分 v の分子集団は共鳴していた時に生じた誘起双極子モーメントが共鳴から外れたことによって、自由誘導減衰(FID)を起こす。速度成分 v' の分子集団は突然共鳴しだすことで、深い吸収から定常的な吸収に減衰する光章動を引き起こす。FID や光章動は誘起双極子モーメントが起源で起こる現象であることから、主に横緩和時間で減衰する。

【実験】 cw-OPO レーザーは、シードレーザ(<70kHz、10mW)から出た光をファイバーアンプで最大 20W まで増幅でき、PPLN 結晶を通してアイドラー光とシグナル光を出し、アイドラー光は最大~600mW の出力を持つ。実験では、アイドラー光を使い最大出力~600mW で実験を行なった。標的分子は、CH₃F で、遷移は、 $\nu_{R_0}(0)$ (3010.751cm⁻¹) を用いた。簡単に実験セ



ットアップを図2に示す。レーザー光を $f=50\text{cm}$ と $f=5\text{cm}$ のレンズでコリメートし、シュタルクセルに入れ、信号を検出した。

レーザーの偏光とシュタルク電場が垂直になるようにし、 $\Delta M=\pm 1$ の遷移を用いた。FID はレーザー光と同じ方向に放出され、レーザー光と FID が同時に検出器に入るので、FID とレーザー光のビート信号が検出される。信号は早い応答時間 ($< 15\text{ns}$) の検出器 (VIGO PVI-5) で検出され、DC プリアンプ (帯域幅 $\sim 350\text{MHz}$) で 25 倍に増幅されてデジタルオシロスコープ (帯域幅 500MHz) で 10000 回積算平均、収録した。

OPO レーザーは $\sim 600\text{mW}$ の出力で、遷移 ${}^1R_0(0)$ (3010.751cm^{-1}) のドップラー幅の中心にレーザー周波数を固定し、セル中の CH_3F 圧力は数 mTorr で FID と光章動を観測した。図3は自作のスイッチング回路 (rise time $\sim 30\text{nsec}$) を用いてシュタルク電圧 30V 印加した時の実験結果である。深い dip が光章動により徐々に平衡状態に落ち着いていく。dip のところでの振動が FID とレーザー光とのビート信号である。

図4に示しているように、シュタルク電圧を変えるとシュタルク効果による分子のエネルギー準位のシフトが変化するので、FID とレーザー光とのビート周波数も変わる。

【解析】

遷移 ${}^1R_0(0)$ (3010.751cm^{-1}) は、シュタルク電場をかけると励起状態はシュタルク効果によって分裂し、レーザーの偏光とシュタルク電場が垂直であるから許される遷移は $\Delta M=\pm 1$ になる。 $M=1 \leftarrow 0$ と $M=-1 \leftarrow 0$ の遷移はそれぞれレーザー周波数に対して同じシフト周波数をもつので、FID とレーザー光のビート周波数は1個だけとなる。図5は、実験結果に対して行なったシミュレーションである。(図5)

観測された信号は FID とレーザーのビートと光章動との足し合わせだと考えられる。

FID と光章動からくる電場は理論モデルより次式で与えられる。

$$E_{\text{FID}} = Ae^{-t/T_2(1+d)} \cos(\omega_{\text{beat}}t)$$

$$E_{\text{光章動}} = Be^{-t/T_2} J_0(\chi t)$$

χ 、 T_2 、 J_0 はそれぞれラビ周波数、横緩和時間、0 次のベッセル関数である。シミュレーションした結果、実験結果とシミュレーションの位相は合う結果となった。

今後は、過去に議論された FID、光章動の理論モデルが正しいかどうか再検討し、理論モデルが実験結果を再現できるように努力していきたい。

【謝辞】

東京工業大学にて、大強度 cw-OPO レーザーを使って実験をさせていただいた金森英人先生には厚く御礼申し上げます。

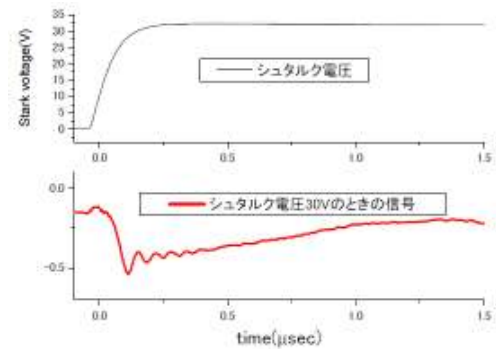


図3

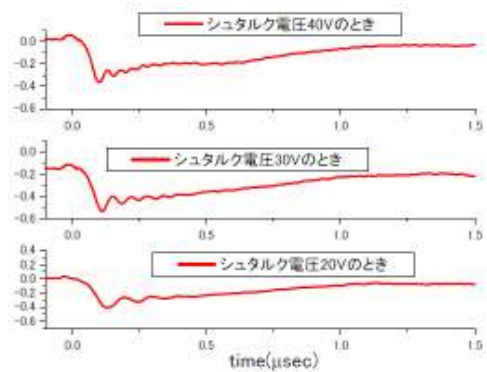


図4

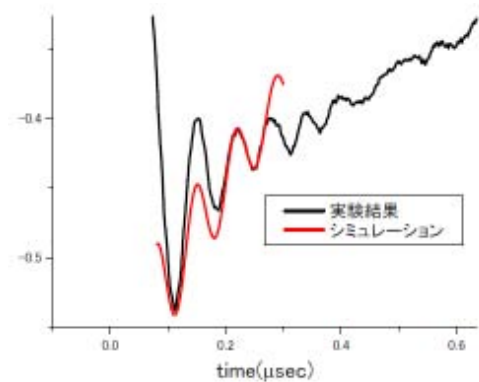


図5

中赤外連続波キャビティリングダウン分光法による

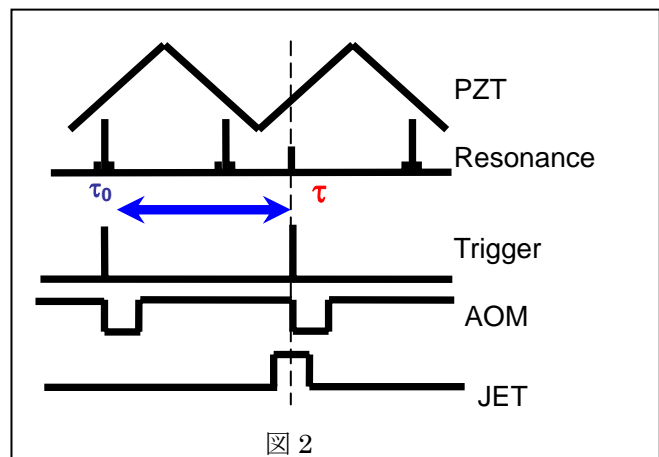
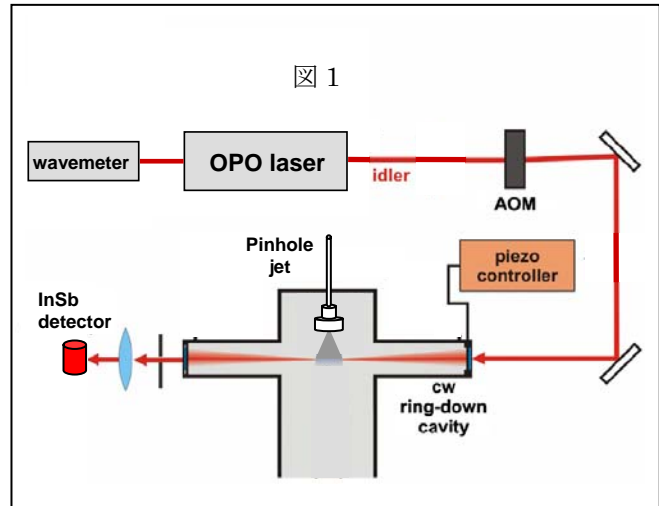
超音速ジェット中の分子の観測

(岡山大院・自然科学) ○瀧原 健一郎, 唐 健

【序】線幅の狭い連続発振レーザーを利用する連続波キャビティリングダウン分光法 (cw-CRDS) は高い分解能と感度が得られる^[1]。近年, 中赤外領域のOPOレーザーやQCレーザーの開発により, この領域でのcw-CRDSの研究は活発になっており, 超音速分子ビームと組み合わせ分子イオンなど不安定分子にも応用が始められた^[2-4]。この場合連続分子ビームが主として使われ, パルス分子ビームを用いた例は多くない。以前の報告^[5]では3 μm 赤外領域のcw-CRDSを開発し, 吸収スペクトルの観測を行った。本研究ではパルス超音速分子ビームをこれに組み合わせ, 低温状態の分子の遷移を観測した。

【分光器】図1に装置の概略を示した。概して以前の装置と同様であり, レーザー光は音響光学変調素子 (AOM) を通過し, その一次光が光学キャビティへと入射する。キャビティをなす高反射率 (99.97%) ミラーの一枚をPZTにより10Hzの周期で動かし, キャビティモードとレーザー光の周波数を共振させる。

観測分子はピンホールジェットから冷却され噴出される。排気には油拡散ポンプ(ULK-10A, 3000 l/sec), メカニカルブースターポンプ (YM-300C, 5000 l/min), 油回転ポンプ (YM-300C, 928 l/min)を用いている。パルスジェットを用いてCRDSを行う場合, 共振とジェットを開くタイミングをあわせねばならない。このタイミングはPZTにかけている電圧の周期より予測する (図2)。10 Hzで電圧をかけている場合, 100 ms後には共振が観測される。まずジェットをださない状態でリングダウンタイム τ_0 をはかり, 次の共振のタイミングでジェットを噴



出しのリングダウンタイム τ をはかることができる。これらの値から吸収係数 $\alpha = 1/c (1/\tau - 1/\tau_0)$ を求めることができる。

【実験測定】 キャビティミラーの反射率の最大値領域の 3030 cm^{-1} 付近ではリングダウン時間 τ が最も長く、 $5.5 \mu\text{s}$ である。換算したキャビティミラーの反射率は99.97%で、公称値に一致している。開発した分光器を用いてメタン分子の吸収遷移を観測した。背圧 $2.5 \sim 3.5 \text{ atm}$ で CH_4 (0.01%) / Ar混合ガスを噴出した。図3は背圧 3.3 atm ジェットの噴出時間 0.35 ms で測定した $Q(1)F2 \leftarrow F1$ のスペクトルである。

上図の青色の点が試料を噴出したとき、赤が噴出しないときのリングダウンタイム測定値である。下図では赤い点が吸収係数 α 、青い線がそれをフィットしたもの、緑色の線がHITRANのデータ (30 K) である。ノイズは $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 程度あり、以前 ($1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$) に劣っているが、これはジェットを噴出したときの振動がミラーに伝わったためと考えられる。このような現象は他のパルスジェットを用いたCRD分光器にも見られている^[2]。現在ジェットの先端に加熱用ノズルをつける、またはパルス放電と組み合わせることで不安定分子の観測を試みている。

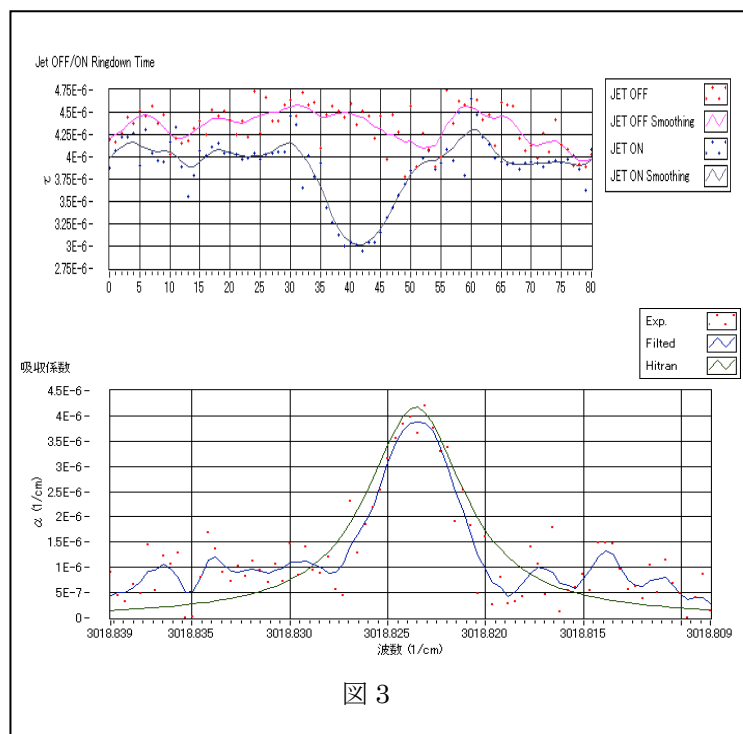


図3

【参考文献】

- [1] D. Romanini *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 316 (1997).
- [2] W. S. Tam *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* **77**, 063117 (2006).
- [3] H. Verbraak *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 145 (2007).
- [4] B. E. Brumfield *et al.*, *Rev. Sci. Instr.* to be appeared (2010).
- [5] 瀧原, 唐, 第3回分子科学討論会 4P018 (名古屋) 2009

ピリジニウム系イオン液体のマトリックス単離赤外スペクトル

(東工大 理¹, 東工大 院 理工²) ○堀川真美¹, 赤井伸行², 河合明雄², 渋谷一彦²

【序】イオン液体は常温付近で液体の塩であり、アニオンとカチオンのみから構成されている。そのため特異的な溶解性、不揮発性、高い粘度など分子性液体とは異なる性質を示し、水、有機溶媒に続く「第3の溶媒」として注目を集めている。このような観点から、物性や分子熱力学による研究に加えて、溶媒の局所構造や表面構造に関する知見からイオン液体を理解しようとする試みが多くなされている。一方、長い間イオン液体は不揮発性と考えられていたために、孤立系での一対ないし小さなクラスターの幾何学的構造は理論研究のみでなされており、実験研究は行われずにいた。しかし、2006年に Earle らによってある種のイオン液体は高真空下で蒸留が可能であると報告されて以来[1]、気相におけるイオン液体クラスターやその構造に関する研究が行われ始めた。例えば気相中におけるイオン液体はアニオンとカチオン1対1のイオン対の形をとることが報告されている[2]。しかしながら、イオン対の幾何構造についての実験情報が欠けている。今回我々は低温希ガスマトリックス単離法を用いて、2種類のイオン液体 1-Ethyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:[Empy][Tf₂N]および 1-Ethylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:[Epy][Tf₂N](図1)の孤立状態の振動スペクトルを測定した。本討論会では凝縮状態と孤立状態のスペクトルの比較を行うとともに、量子化学計算によるスペクトルとの比較から加熱気化させたときのイオン液体の構造を議論する。また、最近我々が報告した、同じアニオンを持つイオン液体 [Emim][Tf₂N]との比較を行う[3]。

【実験方法】イオン液体は[Epy][Tf₂N] および[Empy][Tf₂N](関東化学)を用いた。イオン液体を吹き付け用ノズルの途中にある加熱位置に注入して、真空チャンバーに装着後1日以上かけて高真空下で不純物を除去した。精製したイオン液体はノズルを190~200°Cまで加熱することによって少量を気化させ、ノズル内でネオンガスと混合させた後、約6 Kに冷却したCsI基板上にマトリックス単離した。それを赤外分光光度計(JEOL, SPX200ST)を用いて分解能0.5 cm⁻¹, 積算100回で測定した。また孤立状態と凝縮状態を比較するため、2枚のKBr結晶板で挟んで液体の赤外吸収スペクトルの測定も行った。

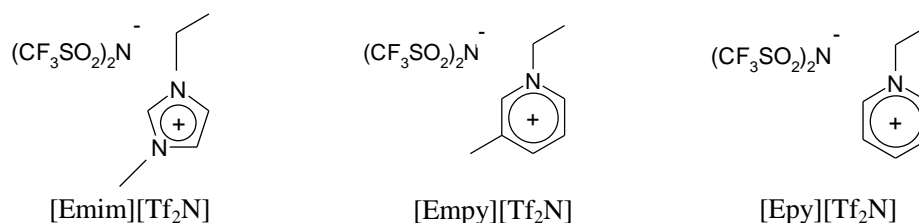


図1 測定したイオン液体

量子化学計算には、Gaussian09プログラムを用いて密度汎関数(DFT)法のB3LYP/6-31G*レベルで構造最適化と振動数計算を行った。また、一部の構造についてはB3LYP/6-311++G(3df,3pd)レベルで再度計算した。

【結果と考察】 [Empy][Tf₂N]と[Emim][Tf₂N]の液相およびネオンマトリックス単離した孤立状態の IR スペクトルを図 2 に示す。マトリックス単離することにより、回転線のないシャープな振動スペクトルを得られている。

[Empy][Tf₂N]および[Emim][Tf₂N]の強い赤外線吸収はほとんどが[Tf₂N]由来であるので、[Tf₂N]の振動バンドに注目して解析を行う。[Empy][Tf₂N]の液相と孤立状態のスペクトルを比較すると、ピーク位置などスペクトル形状は類似している。よって[Empy][Tf₂N]は液相と孤立状態におけるイオン対構造は類似しており、液相の安定構造を保ったまま気化が起こると推測した。[Epy][Tf₂N]においても、同様の結果が得られた。また[Empy][Tf₂N]と[Epy][Tf₂N]のスペクトル形状はとてもよく一致するため、3位のメチル基の有無でイオン対構造に大きな変化はないと考えられる。また気化温度を変化させてもスペクトルに変化はみられなかった。[Emim][Tf₂N]の研究から[3]、[Epy][Tf₂N]および[Empy][Tf₂N]にも2つのイオン対構造があると予想される。量子化学計算によって求めた構造を図3に示す。構造(A)は最安定構造であり、アニオンの酸素とカチオンの水素結合により安定化している。構造(B)はアニオンの窒素とカチオンが水素結合しているため、構造(A)に比べてSNS伸縮振動は低波数シフトし、SO伸縮振動は高波数シフトすることが予想される。実際に、比較のために図2に示した既報の[Emim][Tf₂N]では、液相と孤立状態のスペクトルは明らかに異なっている。175°Cで最初に気化するイオン対は構造(B)であり、気化温度を200°Cまで上げることで液相の安定構造である構造(A)が気化し始める。[Empy][Tf₂N]のスペクトルは[Emim][Tf₂N]の200°Cで現れる吸収帯(SNS伸縮振動:1060cm⁻¹付近、SO伸縮振動:1350cm⁻¹付近)とほぼ同じ波数にピークを持つため、気化した[Empy][Tf₂N]のイオン対は構造(A)をとっていると考えられる。現在、(A)と(B)2つの構造の振動数計算を行っている。当日は、[Emim][Tf₂N]では2種類のイオン対が気化し、[Empy][Tf₂N]および[Epy][Tf₂N]では1種類のイオン対のみ気化する機構についても議論する予定である。

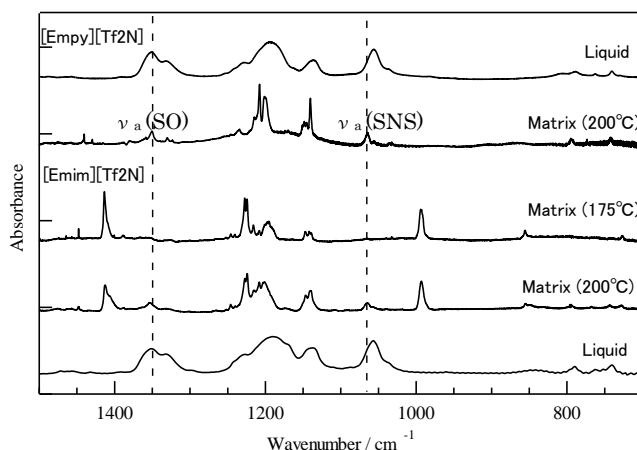


図2 [Empy][Tf₂N]、[Emim][Tf₂N]の赤外吸収スペクトル

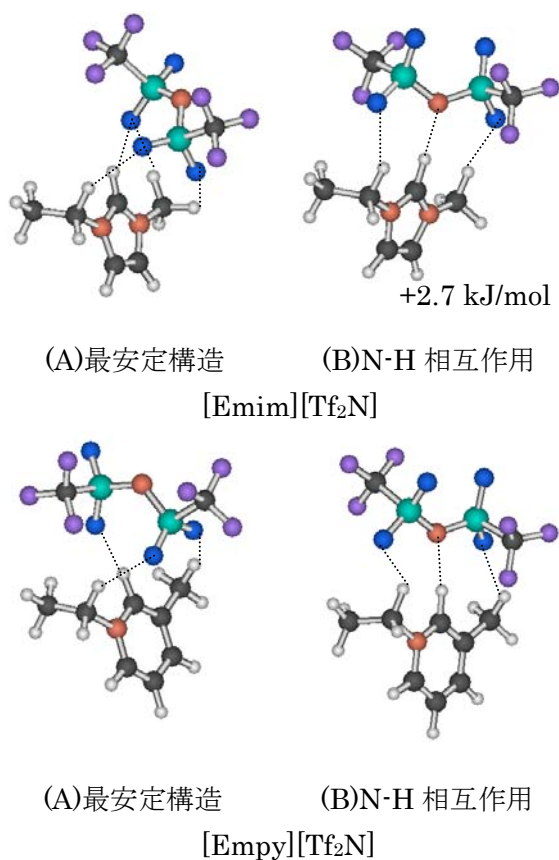


図3 安定構造とエネルギー

J.Phys.Chem.A, **111**, 6176 (2007). [3]Akai et al., *J.Phys.Chem.B*, **113**,4756 (2009).

【参考文献】 [1] M.L.Earle et al., *Nature(London)*, **439**, 831 (2006). [2] 例えば J.P.Leal et al.,

3P014

マイクロ波分光を用いた Pd を含む短寿命分子種の研究

(静岡大理) 喜瀬 勇太・岡林恵美・岡林利明

【序】遷移金属を含む分子種はその d 電子の影響により、他の典型元素のみからなる分子種には見られない様々な特異な性質を示す。このうち、特に触媒としての性質は利用価値が高く、例えば Ni, Pd, Pt が属する 10 族金属は、有機工業化学において石油代替資源から種々の化学原料を合成する際の触媒、燃料電池触媒、自動車排気ガス浄化用の三元触媒などとして広く利用されている。この様な触媒表面での反応を理解するための一つ的手段として、一金属一配位子からなる $M-X$ 分子の分光学的研究がある。それらの中でも金属一ハロゲン化物 $MX(X=F, Cl, Br, I)$ や金属一水素化物 MH は、金属-非金属間が最も単純な結合である 単結合により構成されている点で興味深い。また金属とシアノ基からなる $M-CN$ も、やはり主として 単結合から構成されている化学種であり、有機物と金属との間の結合を理解するために重要であると考えられている。

我々は以前より、10 族金属の一ハロゲン化物/一シアン化物に注目して研究を行っており、これまでにニッケル化合物 $NiX(X=F, Cl, Br, I)$ [1-4] や白金化合物 $PtX(X=F, Cl, CN)$ [5-7] をマイクロ波分光法を用いて検出し、それらの物理化学的性質を明らかにしてきた。さらに最近、Pt と並んで重要な触媒金属である Pd を含む活性種についても、一シアン化パラジウム $PdCN$ [8] および一フッ化パラジウム PdF [9] について、そのマイクロ波スペクトルを初めて報告した。本研究では、これら二つの Pd 化合物について追加実験を行い、さらに詳しい知見を得たので報告する。

【実験】実験には光源変調型マイクロ波分光器を用いた。その詳細は過去に述べたとおりである [8,9]。PdCN 分子は、約 -120 K に冷却したセル内の電極上に設置した Pd 板から、微量の CH_3CN と 2 mTorr の Ar との混合ガスの直流グロー放電によるスパッタリング反応を用いて生成した。詳しい分子構造を得るために、出発物質として $CH_3^{13}CN$ と $CH_3^{15}N$ を使って $Pd^{13}CN$ と $Pd^{15}N$ のスペクトルも観測した。PdF 分子は、液体窒素温度に冷却したセル内の電極上に設置した Pd 板から、微量の CF_4 と 2 mTorr の Ar との混合ガスの直流グロー放電によるスパッタリング反応を用いて生成した。観測した振動基底状態のスペクトルが十分に強かったため、同位体存在量の多い ^{106}PdF (存在量 27%) と ^{108}PdF (存在量 26%) について第一および第二振動励起状態のスペクトルを観測することができた。

【結果】

PdCN 昨年報告した解析 [8] では、スピン回転相互作用定数 B_0 が正であると仮定して解析を行ったが、電子励起状態との相互作用を考慮したところ B_0 は負になることがわかったため、改めて Hund's case(b) ハミルトニアンを使って解析を行った。最小二乗法により決定した 9 つの同位体種の基底状態における回転定数 B_0 を用いて $r_0, r_s, r_I, r_m^{(1)}, r_m^{(2)}$ 分子構造を決定した。以前報告した Pd 同位体種のみから決定した r_0 構造では、C-N 間距離が 1.174 Å と一般的な金属シアン化物の値より 0.01 Å 以上長い値が得られていた [8] が、 ^{13}C 種・ ^{15}N 種を含めて解析したところ、いずれの分子構造でも C-N 間距離として 1.16 Å という妥当な値が得られた。これは、遷移金属シアン化物の場合、その重心が金属原子の近傍に位置するため、重心から十分離れた N の同位体置換を行わな

いと正しいC-N間距離が得られないことがある、というわれわれの見解[10]を支持している。

また、 ^{105}Pd 原子核に起因する超微細構造について予備的な解析をおこなったところ、フェルミ接触定数 b_F と核四極子結合定数 eQq のみでその分裂パターンをほぼ再現可能であることがわかった。これは不対電子軌道が主にPdの5s軌道からなっており、4d軌道の寄与が小さくsd混成があまり起きていないことを意味している。実際の分裂パターンの一例を図1に示す。

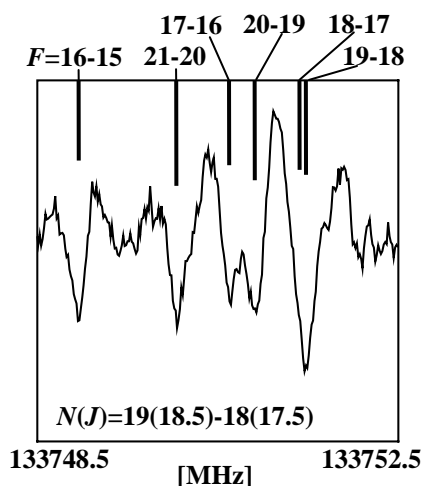


図1: $^{105}\text{PdCN}$ の超微細構造分裂パターン

PdF 春の分子分光研究会で報告した段階では振動基底状態のみの観測であったが、さらに詳しい実験をおこなったところ、同位体存在量の大きい ^{106}PdF (存在量 27%)と ^{108}PdF (存在量 26%)について、 ≈ 58 MHzに対応する周波数で振動励起状態($\nu=1, 2$)の吸収線を検出した。一例として、観測された ^{106}PdF の振動基底状態および励起状態の回転スペクトルを図2に示す。これら3つの振動状態の回転定数から、平衡核間距離を $r_e(\text{Pd}-\text{F})=1.923$ Åと決定した。また、Morseポテンシャルを仮定して解析すると、Pd-F結合の解離エネルギーは約3.1 eVと見積もられた。現在、 ^{105}Pd 原子核に起因する超微細構造について解析を行っているが、そのパターンはPdCNのものとはかなり異なっており、いまだ帰属にいたっていない。これは、PdCNとPdFでの結合様式の違いに起因するものと考えられる。

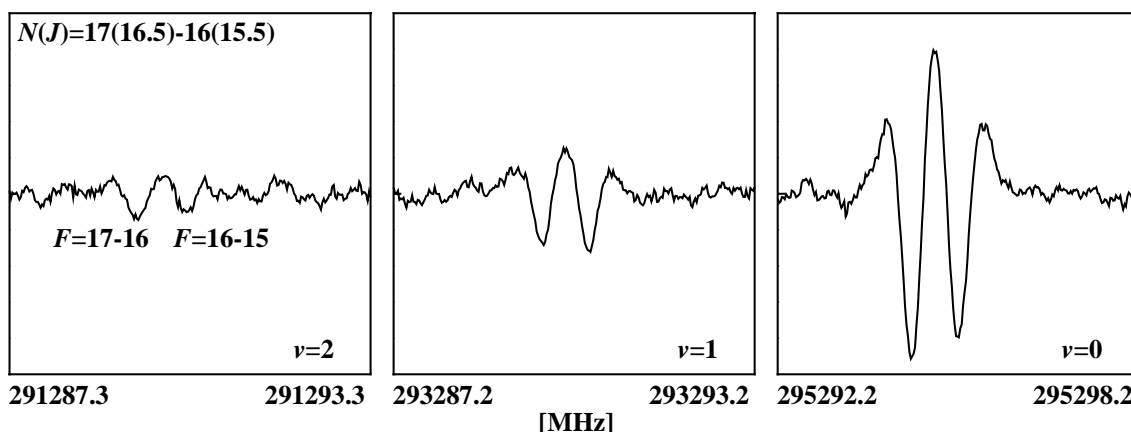


図2: ^{106}PdF の各振動状態における回転スペクトル

- [1] M. Tanimoto, T. Sakamaki, T. Okabayashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **207**, 66 (2001).
- [2] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Astrophys. J.* **551**, L199 (2001).
- [3] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Chem. Phys.*, **121**, 162 (2004).
- [4] T. Miyazawa, E. Y. Okabayashi, F. Koto, M. Tanimoto, T. Okabayashi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 224321 (2006).
- [5] 岡林利明, 蔵原卓, 岡林恵美, 谷本光敏, 分子分光研究会 (2009).
- [6] 蔵原卓, 岡林利明, 谷本光敏, 分子分光研究会 (2007).
- [7] E. Y. Okabayashi, T. Okabayashi, T. Furuya, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **492**, 25 (2010).
- [8] 喜瀬勇太, 岡林恵美, 岡林利明, 分子分光研究会 (2009).
- [9] 喜瀬勇太, 岡林恵美, 岡林利明, 分子分光研究会 (2010).
- [10] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, F. Koto, T. Ishida, M. Tanimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **131**, 11712 (2010).

1-ヒドロキシテトラリンの配座異性体と弱い分子内 O-H \cdots π 水素結合(青山学院大理工¹, 東工大院理工²) ○磯崎 輔¹, 堤 裕一郎², 鈴木 正¹, 市村 禎二郎²

【序】

水素結合は分子の構造を決定する要因の一つである。従来の O-H \cdots O や O-H \cdots N 型の水素結合とは異なる, X-H \cdots π 型の水素結合が注目を集めている。この非古典的な水素結合は, その強度の弱さ故にこれまで注目されて来なかったが, 近年になって, 生体関連分子の機能発現に重要な役割を果たすという報告がされている。

ベンゼン環と飽和五員環, 六員環から成るインダン誘導体, テトラリン誘導体は, 弱い‘分子内’ X-H \cdots π 水素結合を理解するのに適した分子である。飽和環への置換基の導入により, 置換基の空間的な配置の違いに起因する配座異性体の存在が可能となる。その安定性は弱い分子内 X-H \cdots π 水素結合に影響を受けると考えられる。配座異性体の分子構造を実験的に明らかにすることは, 異性体特有の弱い水素結合の解明につながる。また, 飽和環部分への置換基の導入は大振幅振動への摂動となり, 異性体固有の低波数振動はポテンシャル曲面に反映される。

我々のグループでは, これまでに 1-アミノインダンと 2-アミノインダンについて研究を行ってきた。¹⁻³ 配座異性体の分子構造を分光学的に決定することにより, 弱い分子内 N-H \cdots π 水素結合の存在が示された。水素結合による安定化エネルギーは数 kJ mol⁻¹ と見積もられ, N-H \cdots π 水素結合の強度が分子の立体配座に依存することが明らかとなった。異性体で低波数振動の Franck-Condon 活性は異なり, Duschinsky 効果によるカップリング強度の違いに起因することがわかった。異性体固有のカップリングは, 水素結合様式の違いに依るものと理解された。

気相中において観測される配座異性体は, その安定性を反映し多様である。つまり, 観測された異性体の分子構造の同定を行い, その安定性を結合パラメータと関連付けて定量することで, 弱い分子内 X-H \cdots π 水素結合の本質を解明できるものと考えられる。本研究では, ジェット冷却した 1-ヒドロキシテトラリン(1HT)の電子スペクトルを測定し, 配座異性体の分子構造と弱い分子内 O-H \cdots π 水素結合について明らかとなった。⁴

【実験】

360 K に加熱した試料蒸気をキャリアガスに混入し, パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として, Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波を用いた。ノズル下流においてレーザー光を波長掃引しながら照射し, 蛍光を光電子増倍管で検出することによりレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトルを測定した。各振電バンドを励起し, 蛍光を分光器を通して観測することにより単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを測定した。量子化学計算は, Gaussian 03 を用いて構造最適化と振動数計算を行った。

【結果・考察】

図 1 に, 1HT の LIF 励起スペクトルを示す。36799 cm⁻¹ に最も低波数のバンドが, 36938 cm⁻¹ に最も強度の大きいバンドが観測された。図中に破線で示すように, 振動構造が類似したバンドのシリーズが, 36799, 36938 cm⁻¹ から観測された。よって, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ異性体 A, B の 0-0 バンドと帰属した。異性体の分子構造を帰属するために, SVLF スペクトルの測定を行った。図 2 に, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。これらのスペクトルで観測された振動構造はそれぞれ異なり, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドは別の異性体由来であることが確かめられた。特に, 低波数領域と 500-850 cm⁻¹ に違いが観測された。観測された振動構造は, 異性体の分子構造の違いに対して敏感であり, 振動バンドの詳細な帰属を通して分子構造の帰属を行うことが可能である。

量子化学計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) により構造最適化と振動数計算を行った。図 4 に示すように 6 種類の異性体の存在が示唆された。OH 基がエクアトリアル (I-III), アキシアル (IV-VI) に配座した異性体に対して, それぞれ OH 基の配向が異なる構造がエネルギー的に安定となった。Scuderi らは, 共鳴二光子イオン化スペクトルと量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) から異性体の帰属を行い, 36799 , 36938 cm^{-1} のバンドに対応する異性体をそれぞれ VI, III と帰属した。⁵ しかしながら, 彼らの計算では OH 基の配向は考慮されておらず (異性体 III, VI のみについて計算), 我々の計算結果では異性体 III, VI は明らかに不安定であり, 振動バンドの帰属を基にした異性体の正確な帰属が必要である。

SVLF スペクトルと振動数計算の結果を比較検討することにより, 振動バンドの帰属を行った。異性体 A, B の SVLF スペクトルの振動バンドは, それぞれエクアトリアル体 (I-III), アキシアル体 (IV-VI) の計算により, よく再現することができた。同一の配座 (エクアトリアル, アキシアル) における振動数計算結果は極めて似ており, 最終的には, 他の基底関数 (B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-311+G(d,p)) における計算結果も含めて, エネルギー的な考察から異性体 A, B をそれぞれ I, V と帰属することができた。

観測された安定な異性体 I, V では, OH 基の水素原子がベンゼン環の方を向いており, 弱い分子内 O-H $\cdots\pi$ 水素結合の存在が示された。異性体の相対的な安定性が水素結合強度を反映するものとする, 水素結合による安定化エネルギーは約 $350\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。

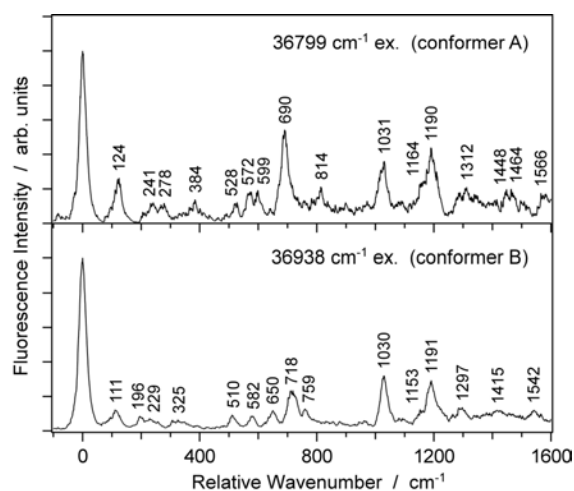


図 2. SVLF spectra following excitation of the bands at 36799 and 36938 cm^{-1} .

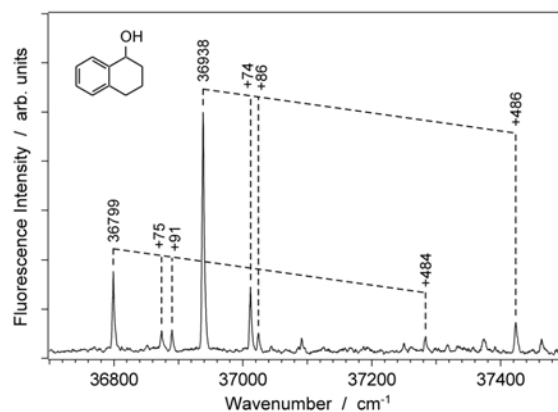


図 1. LIF excitation spectrum of jet-cooled 1-HT under the condition of Ar (1.5 atm) and $X/D = 15$. Vibronic bands corresponding to the conformers A and B are indicated by dashed lines.

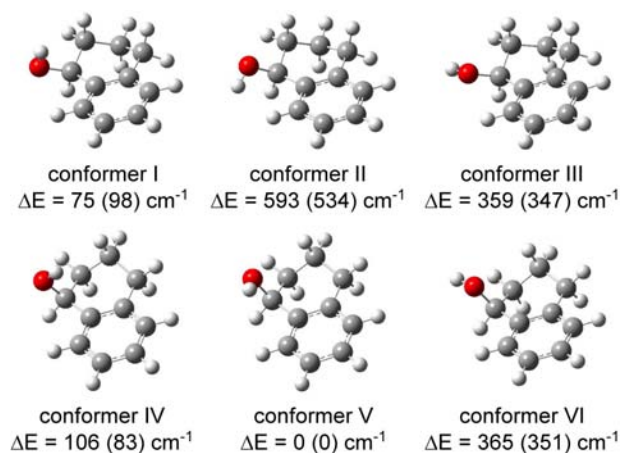


図 3. Fully optimized structures of the six conformers calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Energies relative to the most stable conformer are given, and the values in the parentheses are the energies with zero-point energy corrections.

References

- [1] 磯崎 輔, 分光研究, **2009**, 58, 62.
- [2] H. Iga, T. Isozaki, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981.
- [3] T. Isozaki, H. Iga, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 214304.
- [4] T. Isozaki, Y. Tsutsumi, T. Suzuki, and T. Ichimura, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [5] D. Scuderi, A. Paladini, M. Satta, D. Catone, A. Filippi, S. Piccirillo, M. Speranza, A. G. Guidoni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 2806.

ベンゾイミダゾール-水及びメタノールクラスターの溶媒和構造

(福岡大院・理) 藤浩子、橋村高明、山田勇治、仁部芳則

【序論】生体分子は、生体内において容易に水素結合を形成し、これらの水素結合が安定化・機能性発現に大きく寄与する。そのため、分子クラスターを用い、微視的溶媒和について研究することは、重要な課題となっている。ベンゾイミダゾール(BI)は水などの分子と容易に水素結合を形成し、その分子構造からアデニンやグアニンの核酸塩基のモデル分子の一つと考えられる。また、BIは環中にNH基と非共有電子対をもつN原子があるため、Proton donor及びProton accepterとして働く。JacobyらはBI-(H₂O)_nクラスターについてR2PIスペクトルを測定し、BIがProton donorとして働くBI-(H₂O)₁のみだと推測している^[1]。しかしながら、赤外スペクトルなどによる異性体の帰属を行っていない。今回、BI-(H₂O)_nクラスターに関して、電子スペクトル、赤外スペクトル及び分散蛍光スペクトルを観測し、構造解析と異性体の帰属を行った。また、BI-(MeOH)_nクラスターについても、電子スペクトルと赤外スペクトルを観測し、構造解析を行った。

【実験】クラスターの形成には超音速自由噴流法を用いた。電子スペクトルの測定には、レーザー誘起蛍光(LIF)法、紫外-紫外ホールバーニング(UV-UV HB)法を用い、赤外スペクトルには赤外-紫外二重共鳴法(IR-dip)を用いた。さらに、低振動領域の基準振動の特定には分散蛍光(DF)法を用いた。

また、量子化学計算(Gaussian03, B3LYP/6-311++G**)を実行し、帰属を行う際の参考とした。

【結果と考察】図1にBI monomer(a)、水を加えた場合(b)及びメタノールを加えた場合(c)のLIFを示す。B [35980 cm⁻¹]はBI monomerのS₁←S₀の0-0バンドと帰属した。図1(b)に現れるA及びC-Gはジェット中のH₂Oが増えると共に強度が強くなる事より、H₂Oクラスターだと予測される。AのみがBより低波数シフトしており、他のバンドは高波数シフトを示す。

これらのバンドを帰属するために、各バンドをモニターしながら、赤外光を掃引して得られたIR-dipスペクトルを図2に示す。図のA-Gは図1におけるA-Gのバンドをモニターした時のIR-dipスペクトルである。Bの単量体の赤外スペクトルには3516 cm⁻¹にFreeのNH伸縮振動が観測された。Aは3400 cm⁻¹付近に低波数シフトしたNH伸縮振動及び、H₂Oの₁と₃に相当するOH伸縮振動が観測された。一方、C,DにはFreeのNH、FreeのOH及び水素結合したOHの伸縮振動が観測された。このことから、図3-A及び

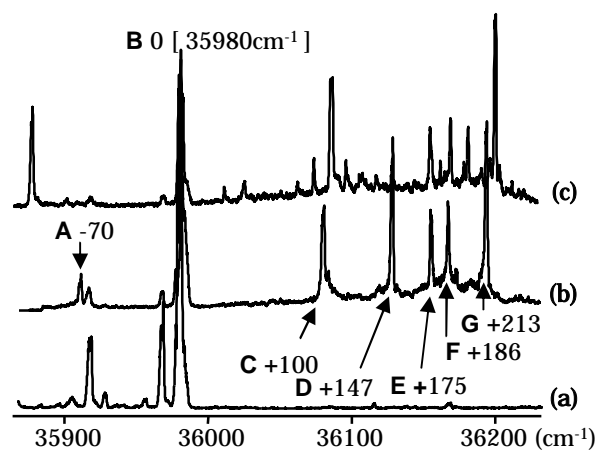


図1 LIFスペクトル

(a)BI monomer (b) BI-(H₂O)_n (c) BI-(MeOH)

図中の数値は0-0バンドからのシフト数。

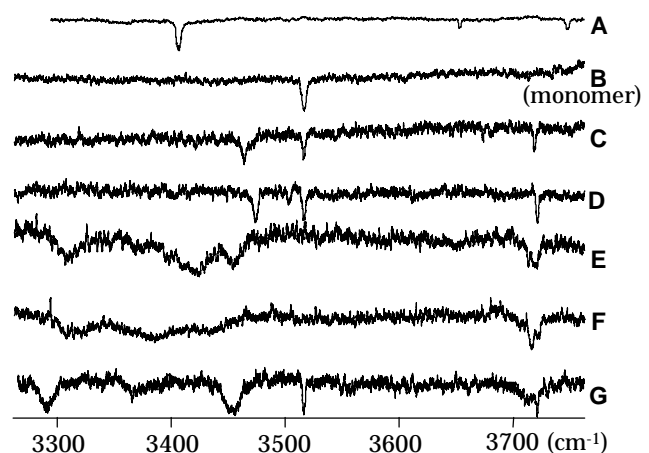


図2

各バンドをプローブして得られたIR-dipスペクトル

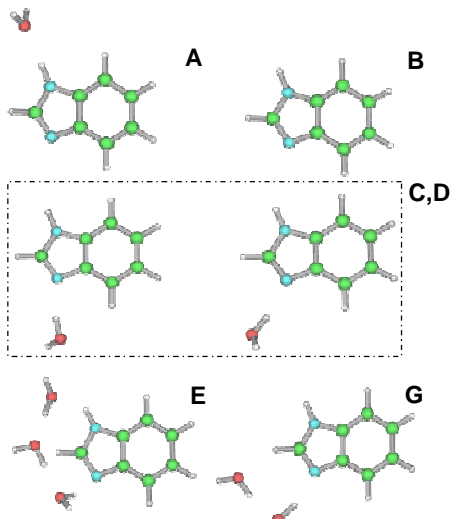


図3 量子化学計算から得られた構造

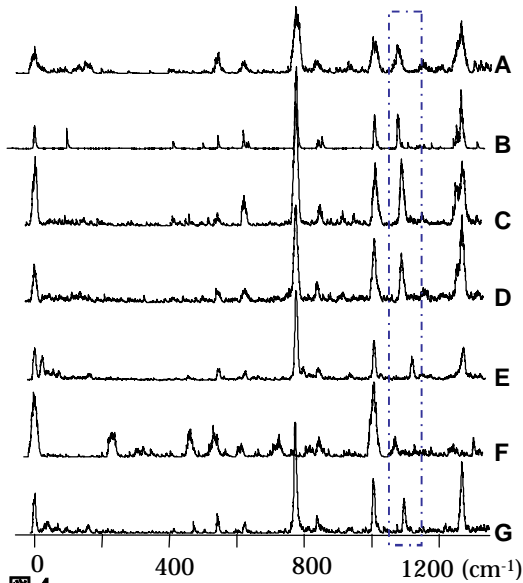


図4 各クラスターの0-0バンド励起のDFスペクトル

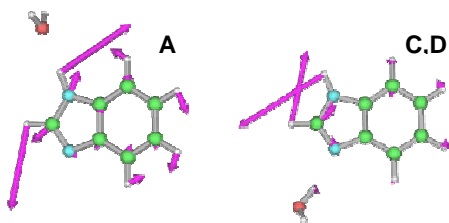


図5 量子化学計算から得られた振動モード

表1 1000cm⁻¹付近の実験値と計算値(unit:cm⁻¹)

	実験値	計算値	実験値	計算値
A	1073	1102	D	1089
B	1077	1072	E	1118
C	1089	1086	F	1097
			G	1098

C,D に示すように、BI-(H₂O)₁ であり、それぞれ BI が Proton donor、Proton acceptor として働く構造であると帰属した。C,D は Free OH の向きが違う構造異性体と考察したが、どちらの構造がどちらのスペクトルであるかは帰属できていない。E と G は、図 3-E と G に示すように、それぞれ BI-(H₂O)₃、BI-(H₂O)₂ と帰属した。F は 3300-3450 cm⁻¹ にブロードなピークが 3 本確認できる。この事より、少なくとも H₂O が 3 つ以上結合した構造をしていることが分かる。しかし、ここには示していないが、CH 伸縮振動領域のピークパターンが単量体と著しく違うことが確認された。この結果から、この F の構造は BI 試料中に含まれている不純物に H₂O が結合したクラスター構造、もしくは、図 3-E の構造が Proton transfer したものと予測できる。

この検証を行う為に DF スペクトルの測定を行った。それぞれのピークにおける DF スペクトルを図 4 に示す。一般的に、monomer とそのクラスターの DF スペクトルを比較すると、分子内振動はあまり変化しない事が知られている。しかしながら、B と F を比較すると 800 cm⁻¹ より低波数側の領域において一致するバンドがない。したがって、F は BI とは異なる不純物由来のバンドである可能性がある。図 4 において線で囲んでいる 1100 cm⁻¹ 付近のピークはクラスター毎に monomer の B からシフトしている。計算結果から、この振動モードは NH 基とその隣の CH 基の面内変角振動と帰属される。この結果は、水が NH と直接相互作用しない環内の N 原子に水素結合する場合でも、この振動に影響を与えることを示している。一方、A は BI の NH 基がプロトン供与体として働く構造をとる事が赤外スペクトルの結果から得られている。すなわち、NH 基が直接水と水素結合を形成するにも関わらず NH を含む変角振動への影響は小さいことがわかった。しかしながら、量子化学計算では、この振動モードの実験値と計算値を比較すると(表 1)、A,E の計算値は実験値より大きな値を示しており、他の B,C,D,G に比べ、実験値と計算値の差が大きい。これら A,E の共通点は、BI が Proton donor として水と水素結合をしていることである。BI が Proton acceptor として水と水素結合した時と比べると(図 5)、五員環と六員環の振動モードに若干の違いがあることが分かる。これは、計算に変角に対する水素結合の影響を取り入れられていないからと推測できる。

当日は BI-(MeOH)_n の赤外スペクトルについても報告し、水及びメタノールクラスターの溶媒和構造について比較を行う。

【参考文献】 [1] Ch.Jacoby, W.Roth, M.Schmitt, Appl. Phys. B 71, 643-649 (2000).

【序】近年、赤外分光法を用いた様々な水和核の周りの水和構造の解明が進められて来た。凝集系における溶質と水分子との相互作用は、しばしば親水的相互作用と疎水的相互作用に分類される。これまでのクラスターを用いた水和構造研究の多くは、水素結合能を持つ OH 基, NH 基, 芳香環を含む化合物, あるいは静電的な相互作用により水分子を束縛する金属原子やイオンのような親水性の水和核が対象とされていた。しかしながら, 疎水的な相互作用を示す分子やイオンを水和核とするクラスターについての水和構造の研究はほとんど行われていない。最近 Yamakata らは, 水溶液中で金属イオンやテトラアルキルアンモニウムイオンが電極表面に接近する際のイオン周囲の水和構造の変化を研究し, 水和構造の破壊の挙動が, イオンコアが親水性か疎水性かによって大きく異なることを見出している[1]。このように, 疎水性イオンコア周りの水和に関する分子レベルの水和構造の解明は非常に興味を持たれる。そこで, 本研究では疎水性イオンをコアとする水和クラスターイオンの生成と, 赤外分光による構造解析から, 微視的な水和構造に対する新たな知見を得ることを目的とした。

【実験】本研究では, Yamakata らの研究にならって, アルキル鎖の長さで親水性から疎水性へ性質が変わるテトラアルキルアンモニウムイオンを水和核とする水和クラスターを対象とした。凝集系の研究では, テトラメチルアンモニウム (TMA) イオンは親水性であるのに対し, テトラプロピルアンモニウム (TPA) イオンよりも大きなイオンは疎水性になり, テトラエチルアンモニウム (TEA) イオンは中間の性質を示すとされている。本研究ではこれら 3 種類のイオンの水和クラスターをエレクトロスプレーイオン化法により生成した。試料にはそれぞれの臭化物塩の水溶液 (0.5 mM) を用い, 1 kV の電圧をかけた内径 30 μm のスプレーチップに, 流速 1 $\mu\text{l}/\text{min}$ で試料を流してスプレーとした。質量スペクトルの測定にはタンデム型の四重極質量分析装置を用いた[2]。

【結果考察】

質量スペクトルの測定

図 1 に, 本研究で得られた 3 種類の水和クラスターイオンの質量スペクトルを示した。いずれのイオンの場合も 20 個以上までの水和クラスターの信号が観測されている。現在のところ, 水和クラスターの相対強度は生成条件やイオンレンズ等の電圧設定条件に依存し, 測定によって異なる場合がある。従って, 図 1 に示した強度分布から魔法数のような議論は現段階ではできない。今後条件の検討を重ね, 信頼性の高い質量スペクトルの測定を行う必要がある。しかしながら, アルキル鎖をメチル基からプロピル基へ伸ばしていくと, 水和していない裸のイオンに対する水和クラスターイオンの相対強度が減少していくことは確認された。この傾向はアルキル鎖が長くなると親水性から疎水性へ性質を変えることに対応しているものと考えられる。

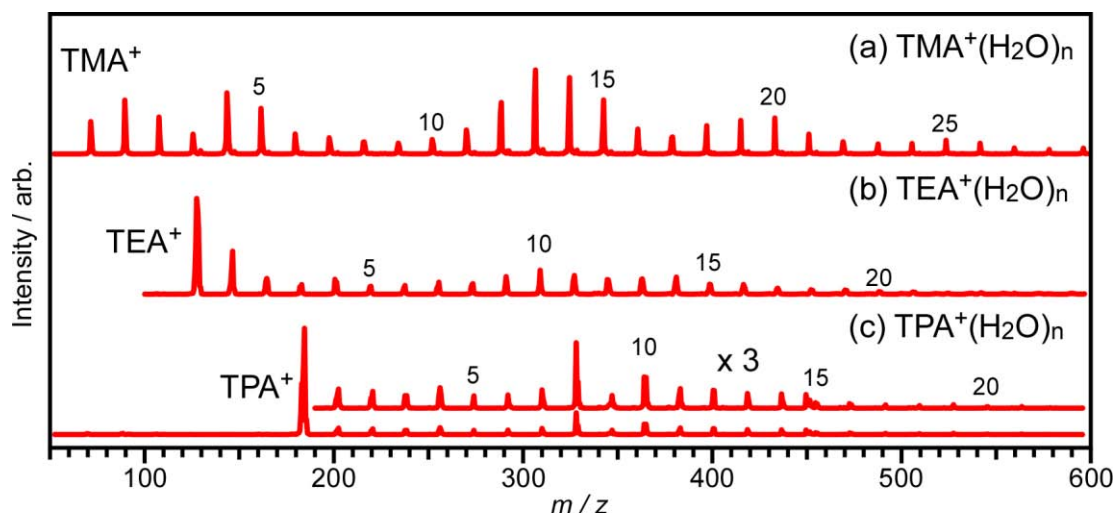


図1. (a) TMA, (b) TEA, および(c) TPA水和クラスターの質量スペクトル

DFT 計算による水和構造の検討

赤外分光測定に先立ち、DFT 計算により水和構造を検討した。計算は M05-2X/6-31++G(d,p) レベルで行った。TMA の場合の結果の一部を図 2 に示した。TMA に 1 個目の水が配位する場合は、図 2(a)のようにメチル基の間から N⁺イオンを見込むように水が酸素原子を向けて配位する構造が最安定であり、そのとき N⁺原子と水分子の O 原子の距離は 3.58 Å であった。2 個目の水分子の配位は、直接 2 個の水が TMA に配位する構造(b)よりも水同士で水素結合を作る構造(c)の方が 1.3 kcal/mol 安定であった。水が 3 個までは TMA が水クラスターと結合しているような構造が安定になる。水が 4 個になると(d)のように直接配位した 2 個の水を水素結合で橋掛けする構造が安定構造として得られることから、水が増えていくと TMA を取り囲むような構造が現れることが期待される。現在、大きなサイズや TEA, TPA についても検討を進めている。

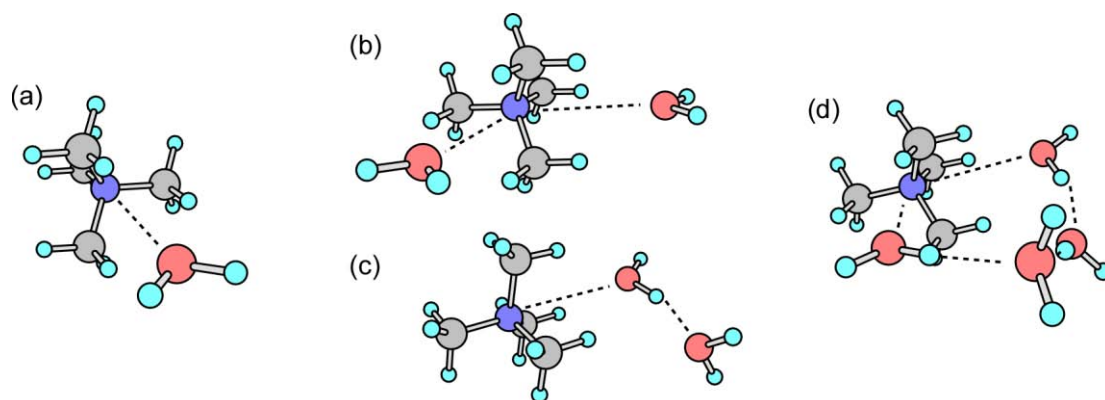


図2. TMA-(H₂O)_nの最適化構造

講演では、赤外スペクトルの測定結果も併せて、疎水性イオンコア周りの水和構造について議論する。

【文献】

[1] Yamakata and Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1487 (2010).

[2] Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009); Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).

2 - フルオロピリジンクラスターの励起状態における

分子間相互作用

(福岡大院理) 登優友、山田勇治、仁部芳則

【序論】水素結合クラスターの電子励起に伴う電子遷移のシフト値は、電子励起による分子間相互作用の変化を表すよい指標である。これまで我々は、超音速ジェット中に形成した様々な水素結合クラスターの0,0バンドのシフトを観測し、電子励起に伴う結合エネルギーの変化を調べてきた。昨年の本討論会において、ピリジン誘導体水素結合クラスターは電子励起に伴い双極子-誘起双極子相互作用が強くなることを報告した⁽¹⁾。今回は水素結合が非常に弱いと考えられるジプロモメタンやプロモホルムなどとのクラスターについて検討し、以前の結果と比較した。得られたクラスターの電子遷移のシフト値から、蛍光励起に伴う双極子-双極子相互作用及び双極子-誘起双極子相互作用の変化について議論する。

【実験】試料に約3~4atmの背圧をかけたHeキャリアーガスを用いてクラスターを生成した。波長可変紫外レーザーにより蛍光励起スペクトル(LIF)を測定し、さらに赤外-紫外二重共鳴分光(IRDip)法を用いて、クラスターの赤外吸収を測定した。Gaussian03を用い、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルによる分子軌道計算を行い、実験結果と比較し構造決定を行った。

【結果と考察】2FPとそれぞれ CH_2Br_2 、 CHBr_3 の混合気体のジェット中におけるLIFスペクトルを図1に示す。図中の数値は単量体0,0バンドからのシフト値を表す。図1には試料中に不純物として含まれる水のクラスターのバンド(図中*)以外に、特徴的なバンドが単量体の0,0バンドから低波数側に現れている。このことから S_0 状態よりも S_1 状態の方が、安定化エネルギーが大きい事が分かる。さらに、これらの構造を調べるために、赤外吸収スペクトルを観測した。図2に2FP- CH_2Br_2 (-110 cm^{-1})、2FP- CHBr_3 (-52 cm^{-1})クラスターの赤外吸収スペクトルを示す。クラスターのCHバンドは、単量体のバンドから、低波数側へレッドシフトしている事が観測される。分子軌道計算の結果からCHがピリジン環のNについた構造で、プロトドナーとして水素結合する構造であると決定される。

フェノールがプロトンアクセプターとしてクラスターを形成した場合、 S_1 S_0 遷移のレッドシフトの大きさは水素結合の大きさに比例するという結果が報告されている⁽²⁾。前回の結果と同様に、水素結合能の大きい H_2O や MeOH より、水素結合能の小さい CH_2Br_2 、 CHBr_3 の方が大きくレッドシフトしている事がフェノールの場合と明らかに異なる事が分かった。

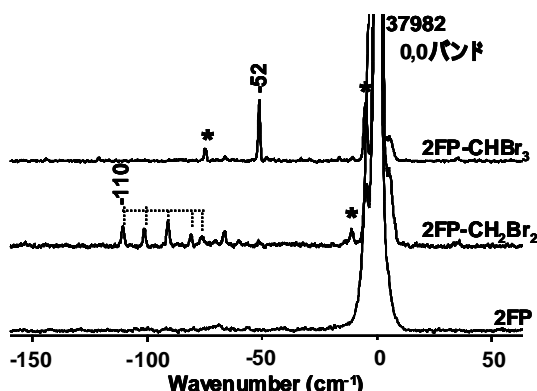


図1 2FPクラスターのLIFスペクトル
* 水クラスターによるバンド

次にクラスターのOHまたはCH伸縮振動バンド及びLIFスペクトルのシフトを2FP-CH₂Br₂、2FP-CHBr₃などの結果と共に表1に示す。クラスター形成によるCHやOHの振動数シフトは、水素結合の強さに関係している。しかし、表よりこれら

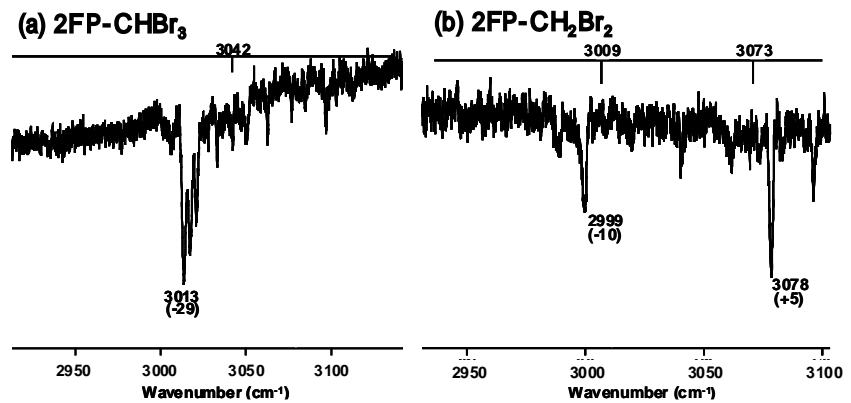


図2 赤外吸収スペクトル、()内の数値は単量体からのシフト値

の振動数シフトの大きさとLIFシフトには相関が見られない。そこで、電子遷移のシフトがどのような物理量に相関しているかを調べるために、水素結合クラスターのLIFシフトの大きさと双極子モーメントの関係を図3に示す。S₀とS₁状態における分子間相互作用の違いが、双極子モーメントに依存するならば、双極子モーメントが大きくなるにつれ、励起状態も大きく安定化し、LIFシフトも大きくなると考えられる。しかしながら、図3では、双極子モーメントが大きくなるにつれ、

表1. クラスターのOHまたはCH伸縮振動スペクトル及びLIFスペクトルのシフト値

	OHおよびCH領域のIRスペクトルのシフト(cm ⁻¹)		単量体からのLIFシフト(cm ⁻¹)
	free	クラスター	
2FP-H ₂ O ⁽³⁾		-126	-4
2FP-MeOH ⁽³⁾		-159	-11
2FP-CH ₂ Cl ₂	全対称:	-5	-28
	反対称:	+5	
2FP-CHCl ₃		-14	-36
2FP-CH ₂ Br ₂	全対称:	-10	-110
	反対称:	+5	
2FP-CHBr ₃		-29	-52

LIFシフトは逆に小さくなっている。これは電子励起による安定化の大きさの変化が水素結合や双極子モーメントに依存してないことを意味する。一方、LIFシフトの大きさを分極率に対してプロットすると(図4)、よい相関が見られた。この結果から、電子遷移のシフトが、双極子-誘起双極子相互作用の大きな変化に起因していることが明らかとなった。また、ジプロモメタンにおいてプロットから大きく外れることは非常に興味深く、Ar、CCl₄など結合する溶媒分子を用いて今後議論していく予定である。

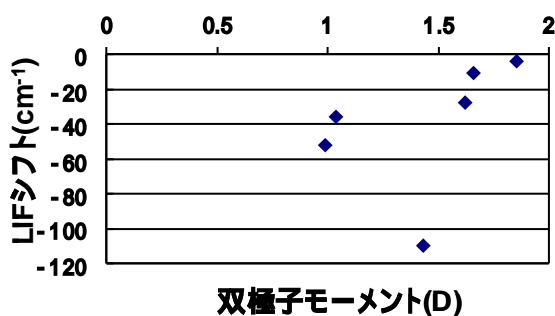


図3 2FPクラスターのLIFシフトの双極子モーメントに対するプロット

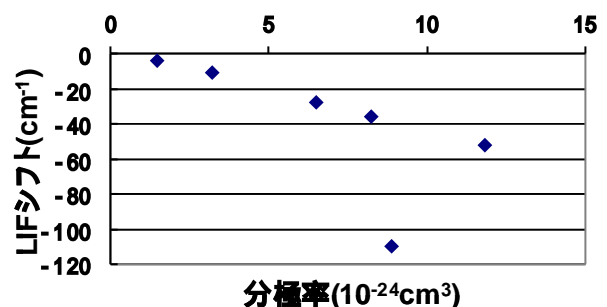


図4 2FPクラスターのLIFシフトの分極率に対するプロット

[参考文献] (1)登, 坂井, 山田, 仁部 第3回分子科学討論会 PA1196(名古屋)

(2)Iwasaki;A,Fujii;A,Watanabe;T, Ebata;T, and Mikami;N. J. Phys. Chem A 1996, 100,16053.

(3)Nibu;Y,Marui;R,Shimada;H. J, Phys, Chem.A 2006,110,12597

3P019 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ の赤外光解離スペクトルに及ぼす Ar の溶媒効果

(広島大院・理) 梅野 英二郎, 土井 啓右, 井口 佳哉, 江幡 孝之

【序】赤外光解離分光法により分子クラスターイオンの振動スペクトルを観測する際、結合エネルギーの小さい Ar を親イオンに付着させ赤外解離スペクトルを観測する方法 (Ar-tagging 法) がしばしば用いられる。Ar-tagging 法は Ar がもとのクラスターの構造やスペクトルに影響を与えないことを前提として行われるが、我々が対象とした系 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ では Ar を n 個結合させて赤外光解離スペクトルを測定したところ、付着する Ar の数によりスペクトルが変化することが分かった。そこで本研究では $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) について、解離パターンおよび解離生成物と赤外スペクトルの相関を明らかにするための実験を行った。また、この現象が Ar 特有のものかどうかを確認するために、 N_2 を tagging させて同様の実験を行った。

【実験】図 1 は赤外光解離分光装置の概略図である。サンプルガス ($\text{CH}_3\text{I}, \text{H}_2\text{O}$) と Ar または N_2 の混合ガスをパルスノズルを通して真空チャンバー内に導入し電子銃によりイオン化させ、クラスターイオンを生成した。

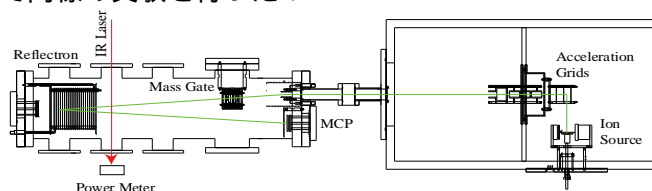


図 1. 赤外光解離分光法の装置の概略図

このイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別し、目的とする親イオンのみをマスクゲートを通じて取り出した。この親イオンに赤外レーザーを照射し、それに伴い生成するフラグメントイオンをリフレクトロンにより質量分析して MCP で検出した。本実験では 1 種類の親イオンから複数のフラグメントイオンが生成するが、これらのフラグメントイオンを独立に検出し、その量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより、フラグメントイオン種と赤外吸収の間の相関を調べた。この一連の実験を $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) について行い、さらに $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) についても行った。

【結果と考察】 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) の赤外光解離スペクトルを図 2 に示す。光解離により親イオンからいくつかの種類のフラグメントイオンが生成したが、この図は全てのフラグメントイオンをモニターして足し合わせたものである。全てのスペクトルにおいて 3340 cm^{-1} 付近に水素結合した OH 基の伸縮振動が出現している。さらに $n = 1, 3$ では $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ に CH_3I の CH 伸縮振動が観測されている。しかし $n = 2$ ではこの CH 伸縮振動が観測されなかった。

図 3 は $n = 1-3$ について、それぞれモニ

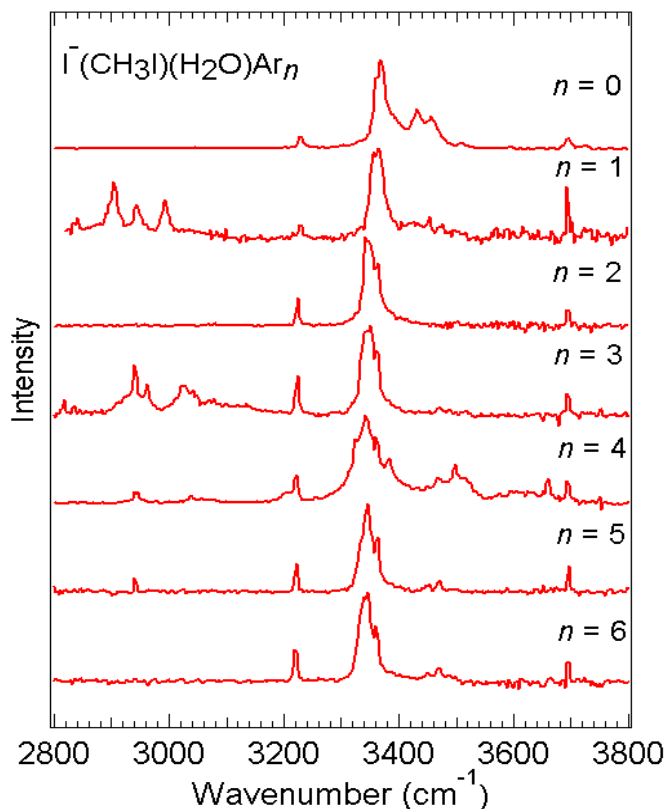


図 2. $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) の赤外光解離スペクトル

ターしたフラグメントごとに解離収率をプロットしたスペクトルである。今回の系では主に Ar_n が解離したものと CH_3I が解離したものの2種類が観測された。これらのスペクトルを見ると、OH伸縮振動の励起では Ar_n ($n=1-3$) が選択的に解離し、一方CH伸縮振動の励起では CH_3I のみが解離していることが分かる。我々の予備的な量子化学計算によると、



+ CH_3I のエネルギー差が 3622 cm^{-1} であるのに対し、 $I^-(CH_3I)(H_2O)Ar \rightarrow I^-(CH_3I)(H_2O) + Ar$ のそれは 615.2 cm^{-1} とはるかに小さく、この現象がエネルギー的な問題とは考えにくい。スペクトルを見ると、 3220 cm^{-1} 付近の H_2O の変角振動の二倍音の励起においても Ar が選択的に解離している。これらの結果を総合すると、 H_2O の分子内振動を励起した場合は Ar が解離し、 CH_3I の振動を励起した場合は CH_3I が解離しているといえる。このことは、クラスターを構成する分子の分子内振動モードが特定の分子間振動モードと特異的にカップリングし、その振動エネルギーが分子間振動モードへと流れる過程で選択性があることを表している。

さらに Ar の代わりに N_2 を用いて同じ実験を行ったところ、全ての親イオンから N_2 は解離したが CH_3I は解離しなかった。図4は $I^-(CH_3I)(H_2O)(N_2)_n$ ($n=2-4$) で $(N_2)_n$ が解離したフラグメントをモニターしたスペクトルである。いずれも 2940 cm^{-1} 付近にCH伸縮振動の弱い吸収が見られた。これは $I^-(CH_3I)(H_2O)Ar_3$ の Ar_3 チャンネルのスペクトル(図3(c)青)に似ていることが分かる。以上により、今回CH伸縮振動の励起で CH_3I のみが解離した現象は Ar 特有の現象と考える。

なぜこのような選択的な振動モード間カップリングが発生しているのか、また Ar 2個の場合になぜCH伸縮振動が観測されないのか、さらにどうして Ar の場合だけこの現象が見られるのか、構造の観点から検証する為に現在は量子化学計算 (MP2/ECP/aug-cc-pVDZ) を進めている。また CD_3I , D_2O や Ar 以外の希ガスを用いた実験により、今回我々が見いだした現象の全容を明らかにしていく予定である。

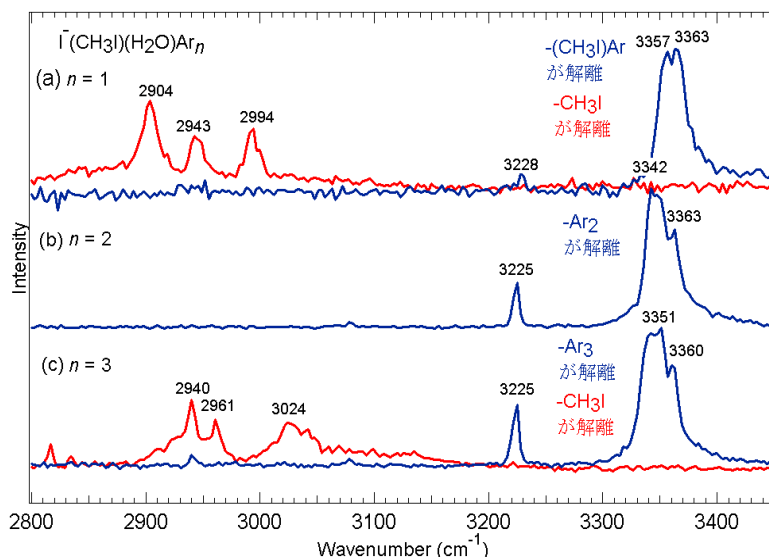


図3. $n=1-3$ のモニターしたフラグメント毎の赤外光解離スペクトル

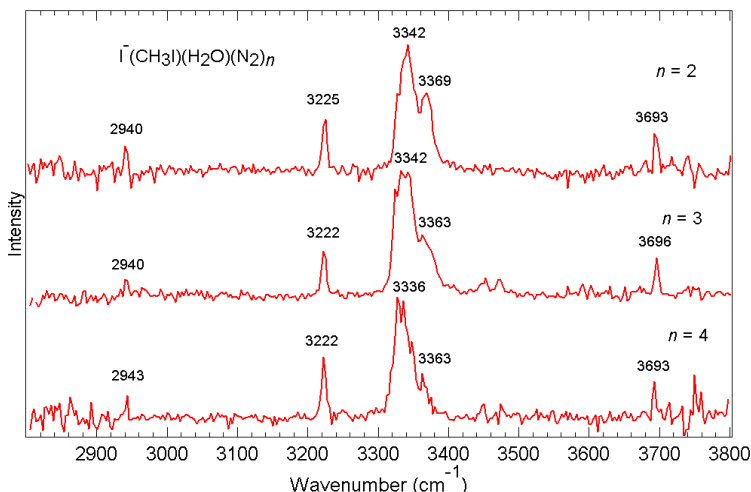


図4. $I^-(CH_3I)(H_2O)(N_2)_n$ ($n=2-4$) の赤外光解離スペクトル

グアニン塩基対の微細水和構造の理論的解析

(横浜市大院生命ナノ) 浅見裕也 ○三枝洋之

【序】 DNA の高次構造は、相補的に対合する鎖上の塩基間のワトソン - クリック型水素結合と、同じ鎖上の隣り合った塩基間のスタッキング相互作用のバランスで決定される。一方、DNA の構造は湿度により変化することから、水和が重要な役割を果たしていることがわかる。しかし、DNA を取り囲む水分子が高次構造形成にどのように影響を及ぼすのかは明らかではない。我々はこのような核酸塩基の微細水和構造を分子レベルで検討するため、塩基対とその水和クラスターを気相孤立化し、その構造決定を行ってきた。本研究では、グアニン - グアニン、グアニン - シトシン塩基対とその一水和物について、平面型水素結合構造(pl)とスタッキング構造(st)のいずれが安定であるかを *ab-initio* MO 法を用いて検討した。

【計算手法】 実際の計算では、DNA 中の糖 - リン酸基バックボーンをメチル基で置換した 9-methylguanine(9MG) と 1-methylcytosine(1MC) (図 1) を用いた。これらの塩基対 9MG-9MG(GG) と 9MG-1MC(GC)、及びそれぞれの一水和物について構造解析を行った。特に、pl 構造と st 構造とその一水和物の安定性を高精度に評価することにより、水和による微細構造の変化と最適な電子状態計算のレベルを探った。

GG と GC 塩基対、及びその一水和物について、MP2/6-31++G** で構造最適化を行なった後、

(a) B3LYP/6-31++G(d,p)、

(b) MP4(SDQ)/6-31++G(d,p)、

(c) CCSD/6-31++G(d,p)

の 3 レベルで一点計算を行った。また計算レベルの比較のため、GG においては CCSD(T)/6-31++G(d,p) のレベルで一点計算を行い、結合エネルギー (BE) を評価した。

【結果】 ① GG 塩基対の BE の評価：

B3LYP 法では pl 構造は構造最適化が可能であったが、st 構造は収束しなかった。そのため、図 2 に示すように st 構造の BE は非常に小さい。また MP2、MP3、MP4(DQ)、MP4(SDQ) と摂動計算のレベルを上げると、st 構造の BE が大きく変動する。

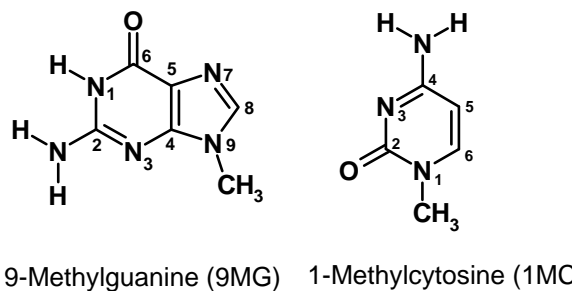


図 1. 9MG と 1MC の構造

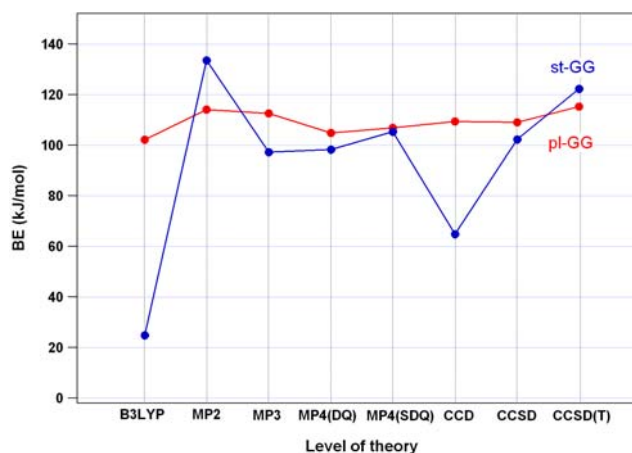


図 2. GG 塩基対構造の BE の計算レベル依存性。8 種の計算レベルで BE を比較した。構造は全て MP2/6-31++G(d,p) レベルで最適化した後、各種計算レベルで一点計算を行った。

これは MP2 レベルではスタッキングによる π 電子の非局在化エネルギーを大きく評価し過ぎているためと考えられる。さらに CCD、CCSD、CCSD-T とカップルドクラスター計算のレベルを上げると、摂動計算のレベルを上げた場合と逆の傾向がみられた。このことから st 構造に存在する π 電子の相互作用を正しく見積るためには、より高次の摂動計算を用いるか、高次のカップルドクラスター計算を行う必要があることが明らかとなった。しかしながら計算コストの増大がボトルネックとなるため、少なくとも MP4(SDQ)、または CCSD のレベルで評価するのが、現状では望ましいと考える。

②GG 塩基対と GC 塩基対の一水和物の安定構造：

図 3 に GG と GC の一水和物の最安定構造を示す。GG の場合、pl-GG 構造の塩基 2 位のアミノ基と O6 との間に水和した pl-Wg2g6 [図 3(a)] と、st-GG 構造の一つの塩基の N1H、N2H と他方の O6 との間に水が架橋した st-Wg12g6 [図 3(b)] の構造が、CCSD/6-31++G(d,p) レベルでほぼ等エネルギーとなった。図 2 に示した GG 単体の場合と比較すると、st 構造が水和によってかなり安定化していることが分かる。これは、塩基間に存在する弱い水素結合が水和によって強化されるためと考えられる。

一方、GC においては、ワトソン-クリック型構造 pl-GC に由来する 2 つの水和構造が最安定となった。そのうち 1 つは、シトシン 4 位のアミノ基とグアニン O6 位の間に水和した pl-Wg6c4 構造[図 3(c)]、もう 1 つはグアニンの O6 と N7 位の間に水和した pl-Wg67 構造[図 3(d)]である。特に wc-Wg6c4 の構造では水分子の影響を強く受け、GC 塩基対ではほぼ平面的であった構造が水和により面外に変形した。このことは、生体中に存在する DNA においても周囲に存在する水分子の影響により、柔軟に構造変化を起こす可能性を示唆している。

発表では、赤外振動スペクトル測定により決定した水和構造[1,2]との比較、MP4(SDTQ)レベルでの BE と、水和物 BE の計算レベル依存性についても紹介する予定である。

【文献】

[1] 浦島 浅見 大場 三枝 本討論会口頭発表 3A02.

[2] S. Urashima, H. Asami, M. Ohba, H. Saigusa, *J. Phys. Chem. A* 2010 DOI:10.1021/jp102918.

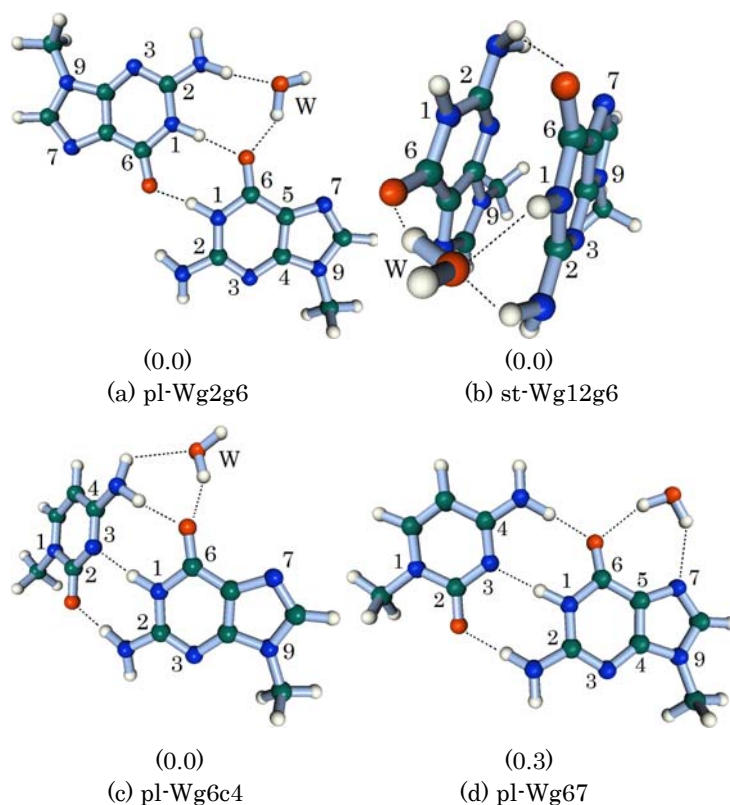


図 3. GG 及び GC 一水和物の安定構造. 図中の値は CCSD/6-31++G(d,p) レベルで見積もった相対エネルギー(kJ/mol).

3P021

(*o*)H₂-HCN 分子錯体の内部回転遷移のミリ波二重共鳴分光
 (九州大院・理) ○山中 里沙・萩 健介・原田 賢介・田中 桂一

[序]

H₂-HCN は H₂ と HCN が弱く結合した分子錯体で、H₂ と HCN がそれぞれ内部回転をしている(図 1)。H₂ は水素原子の核スピンの配向によって *ortho* 及び *para* 水素が存在する。ミリ波分光^[1]により H₂-HCN の基底状態では(*o*)H₂ では HCN の N 側に結合し、(*p*)H₂ は HCN の H 側に結合すると報告した。また、(*o*)H₂-HCN については ν_1 (CH 伸縮)バンドの高分解能赤外スペクトル^[2]が報告されている。(*o*)H₂ では内部回転角運動量が $j_{H_2} = 1$ であるので、 j_{H_2} の分子軸成分 $k_{H_2} = 0, 1$ により、HCN の内部回転の基底状態($j_{HCN}=0$)では Σ_0 と Π_0 の二つの準位が生じる(図 2)。 Σ_0 ($k_{H_2} = 0$)状態の方がエネルギーが低く、 Π_0 ($k_{H_2} = 1$)状態は 40cm^{-1} 程上にあると理論計算より推定されている。 $k_{H_2} = 0$ 状態で HCN の内部回転の第一励起状態($j_{HCN}=1$)では Σ_1 、 Π_1 の二つの準位が生じる。(*o*)H₂-HCN の $\Sigma_1-\Sigma_0$ 及び $\Pi_1-\Sigma_0$ 内部回転遷移については当研究室で予備的な実験を行った^[3]。本研究では強い未帰属線についてミリ波二重共鳴分光法により帰属を確定した。

[実験]

HCN 0.5%、H₂ 25% およびバッファーガスとして Ne 75% を含む混合ガスをパルスノズルより真空槽内に噴射し H₂-HCN 分子錯体を生成した。プローブ光のミリ波を入射し、多重反射光学系により超音速ジェット中を 10 往復し H₂-HCN 分子錯体の $Q(2)$ 内部回転遷移による吸収を観測した。さらにポンプ光のミリ波をプローブ光に重ねて多重反射セルに入射し、分子間振動遷移と下の準位を共有する基底状態 Σ_0 の $J=2 \leftarrow 1$ の純回転遷移をポンプし $Q(2)$ 遷移の強度がどのように変化するかを観測した。ポンプ光の偏光面はプローブ光の偏光面から 90° 回転して入射し、検出器の直前でグリット偏光子によりポンプ光をカットし、プローブ光のみを検出した。

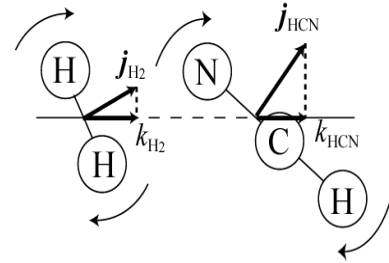


図 1(*o*)H₂-HCN の模式図

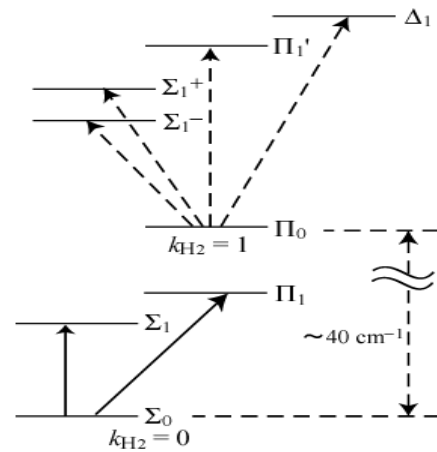


図 2 (*o*)H₂-HCN のエネルギー準位

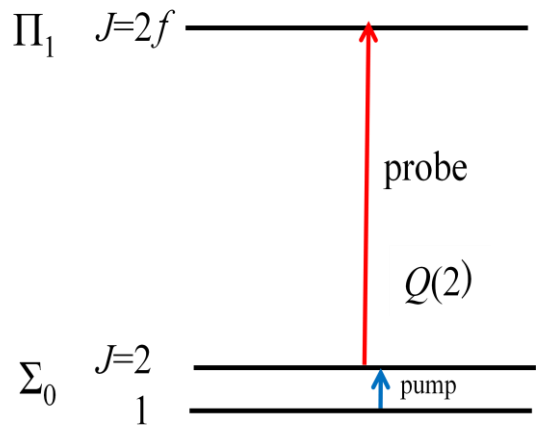


図 3 二重共鳴の模式図

[結果と考察]

$Q(2)$ は基底状態の $J=2 \leftarrow 1$ 回転遷移をポンプしたときに強度が2倍に増加した(図4)。これは基底状態の $J=2$ 状態の分布が $J=2 \leftarrow 1$ 遷移の励起により増加する為であり、これよりプローブ光で観測している分子間振動遷移は基底状態の $J=2$ からの遷移であることがわかる。二重共鳴による強度変化とスペクトルのパターンより、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$ 及び $\Pi_1 - \Sigma_0$ バンドのスペクトルを帰属した。 $\Pi_1 - \Sigma_0$ については $P(2)$ 、 $Q(1)$ 、 $Q(2)$ 、 $R(0)$ 、 $R(2)$ 、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$ バンドについては $P(2)$ 、 $R(0)$ を帰属した(図5)。 $\Pi_1 - \Sigma_0$ バンドの帰属したスペクトルを赤、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$ バンドの帰属したスペクトルは緑、未帰属のスペクトルを黒で表した。未帰属のスペクトルは $(p)\text{H}_2\text{-HCN}$ のスペクトルである可能性があるため、現在パラ水素を用いた実験を計画中である。これらのスペクトルを解析し、 $\Sigma_1 - \Sigma_0$ 及び $\Pi_1 - \Sigma_0$ バンドのバンドオリジン、回転定数及び核四極子相互作用定数を決定した(表1)。核四極子相互作用定数と回転定数より Σ_1 、 Π_1 それぞれの準位の平均分子間距離 $\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$ と内部回転の平均二乗振幅 $\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ を求めた。 HCN の内部回転が励起されると平均二乗振幅が非常に大きくなる事がわかる(表2)。

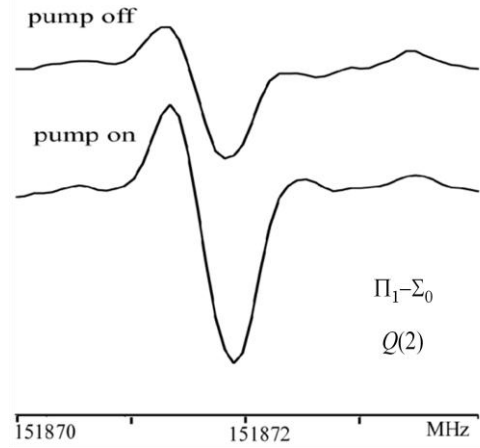


図4 $\Pi_1 - \Sigma_0 Q(2)$ の観測スペクトル

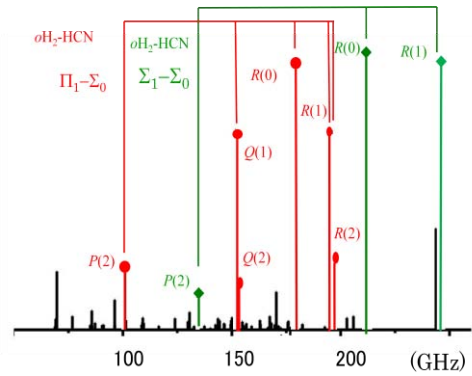


図5 観測したスペクトル

			(MHz)
Σ_0	B		12911.055(13)
	eQq		-2.640(35)
Σ_1	ν		185890.16(26)
	B		12817.53(13)
	eQq		0.211(48)
Π_1	ν		164595.307(34)
	B		13068.164(10)
	eQq		-0.414(95)

表1 決定した分子定数

Σ_0	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	3.961 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	33.02°
Σ_1	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	4.13 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	56.57°
Π_1	$\langle R^{-2} \rangle^{-\frac{1}{2}}$	4.05 Å
	$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$	51.24°

表2 分子間距離と平均振幅

[1]M. Ishiguro, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 5155 (2001).

[2]D.T.Moore, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 5137(2001).

[3]萩健介 修士論文(2007).

3P022

N0 分子の Rydberg 状態 9s 及び 10s からの遠赤外発光

(東理大院総化) ○古川博基, 荒木光典, 築山光一

【序】レーザー誘起自然放射増幅光(Laser induced - Amplified Spontaneous Emission :LI-ASE)とは、レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射光が、媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光のことである。我々は N0 分子からの LI-ASE を測定することにより、①発光波長が近赤外-中赤外領域である、②Rydberg 状態間の遷移である、③振動準位間の選択則として $\Delta v = 0$ が成り立つ、④カスケード的緩和過程である、⑤解離性の高い状態からでも LI-ASE を発生する、ことを見出してきた[1]。近年我々は、初めて N0 分子の Rydberg 状態 8s と 8f からそれぞれ 27 μm と 21 μm の遠赤外発光を検出した[2]。検出された発光が遠赤外領域であることから、自然放射増幅光ではなく、黒体放射により誘導放射過程が誘起された誘導放射増幅光だと予想された。黒体放射光による Rydberg 状態間遷移は、主にアルカリ金属原子の Rydberg 状態について報告はあるが[3]、N0 のような分子系に関しては報告例がない。今回我々は、初めて N0 分子の Rydberg 状態 9s, 10s から遠赤外領域での誘導放射増幅光の測定に成功した。また、その発光スペクトルより、黒体放射による Rydberg 状態間励起過程が示唆されたので報告する。

【実験】 $A^2\Sigma^+(v=0)$ 状態を経由した光-光二重共鳴法を用いることにより目的の Rydberg 状態を生成した。励起光源には Nd:YAG レーザーの第 2 高調波励起の色素レーザーを 2 台用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を第 3 高調波 ω_1 (227 nm) に変換したものを $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$ の励起光とし、 $A^2\Sigma^+$ における単一の振動回転状態を生成した。2 台目の色素レーザーからの出力光を第 2 高調波 ω_2 (347 ~ 343 nm) に変換したものを、 $A^2\Sigma^+(v=0)$ から目的の Rydberg 状態 9s ($v=0$), 10s ($v=0$) への励起光とした。それらを時間的・空間的に重ね合わせ、N0 を ~5 Torr 封入したステンレスセルに導入した。この過程でレーザー光軸上に発生した誘導放射増幅光をレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に MCT 及びボロメーターで検出した。

【結果・考察】得られた 9s- $A^2\Sigma^+(0,0)$ と 10s- $A^2\Sigma^+(0,0)$ 励起スペクトルは、四波混合分光法の実験から得られた分子定数を用いて帰属した[4]。9s 及び 10s からの発光スペクトルを図 1, 2 にそれぞれ示す。9s からは 19 μm と 40 μm の発光を確認し、40 μm の発光は、9s \rightarrow 8p $\sigma(0,0)$ 遷移によるものと帰属できた。19 μm の発光については、9s に励起した N0 分子が、常温における周囲からの黒体放射を吸収し、8f \leftarrow 9s(0,0) 遷移(126 μm) をし、その状態から 8f \rightarrow 7g(0,0) 遷移によって誘導放射光を発振したと考えた(図 3)。また、10s からは 19 μm , 28 μm 及び 60 μm の発光を確認した。60 μm の発光は 10s \rightarrow 9p $\sigma(0,0)$ 遷移によるものと帰属した。19 μm , 28 μm の発光は、9s と同様に、黒体放射による 9f \leftarrow 10s(0,0) 遷移(185 μm) の後、カスケード的

な $9f \rightarrow 8g \rightarrow 7f(0, 0, 0)$ 遷移によって発振したと帰属した(図3). 自然放射による遷移レートを表す Einstein の A 係数と, 黒体放射による遷移レート K の関係は式(1)で定義される.

$$\frac{A_{m'}}{K_{m'}} = \exp\left(\frac{h\nu_{m'}}{kT}\right) - 1 \quad (1)$$

$T = 300$ Kにおいて, 今回観測した $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲では $(A_{nn'}/K_{nn'}) = 10 \sim 1.2$ となり, $2 \mu\text{m}$ のときの $(A_{nn'}/K_{nn'}) = 5.2 \times 10^{10}$ と比較すると, 黒体放射による遷移の割合が著しく増加することがわかる. またアルカリ金属原子の Rydberg 状態では, 黒体放射誘起による遷移は, 近接の Rydberg 状態間で起こることが示唆されている[3]. 以上のことから, 今回測定した発光が, 黒体放射によって誘起された誘導放射増幅光であるものと結論した.

当日は遠赤外誘導放射スペクトル強度の温度依存性, $11s$ 及び $10f$ からの遠赤外誘導放射増幅過程についても報告する予定である.

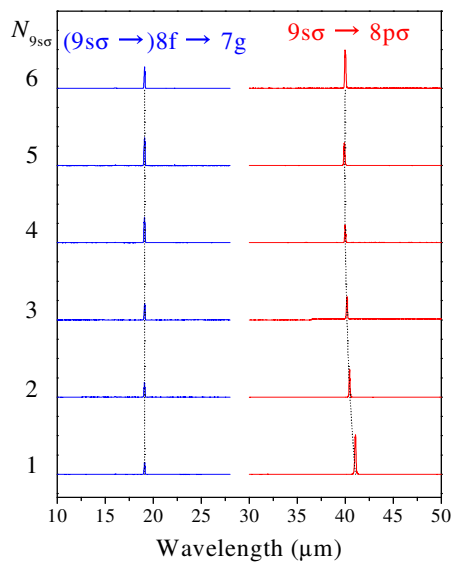


図1. $9s(v = 0)$ からの発光スペクトル

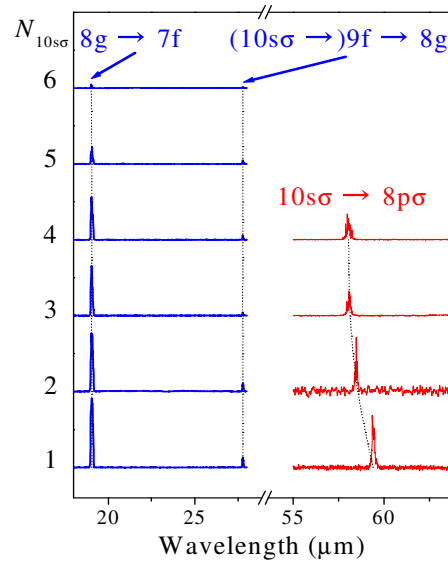


図2. $10s(v = 0)$ からの発光スペクトル

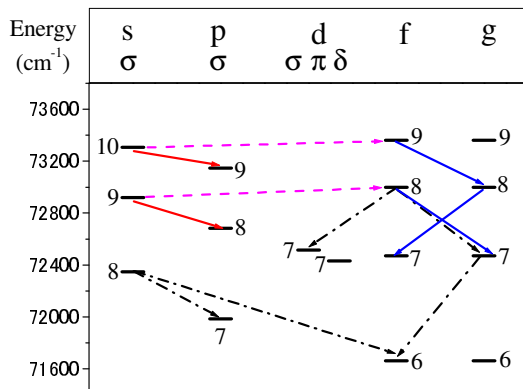


図3. NO分子の Grotrian ダイアグラム

— (red), — (blue) : 今回観測した放射経路
 - - - : 過去に観測された放射経路
 ···· : 黒体放射による励起経路

[1] 例えば : A.Sugita *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3386 (1998).

[2] Y.Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **436**, 303 (2007).

[3] I.I.Beterov *et al.*, *Phys. Rev. A*, **79**, 052504 (2009).

[4] J.Geng *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 290 (1997).

テラヘルツ時間領域分光法によるミオグロビンの低振動ダイナミクス

(1 : 神戸大院理、2 : 神戸大分子フォト)
 ○ 金子 梓¹、神原 大²、田村 厚夫¹、富永 圭介^{1, 2}

【序】タンパク質は、機能発現に伴い、しばしばその構造を大きく変化させる。この変化は、タンパク質内の原子が集団的に運動することで起こるが、この集団的な運動は水素結合や疎水相互作用、ファンデルワールス力などの弱い相互作用を媒介とした運動で、数十 cm^{-1} 程度の低振動運動に相当する。そのため、この波数領域のスペクトルを調べることで、タンパク質の機能と関連する運動に関する情報が得られると考えられる。ミオグロビン (Mb) は筋肉中に存在し、酸素と結合するヘムタンパク質で、ネイティブな状態の Mb をホロ体 (図1)、その活性中心であるヘムを抜き取った Mb をアポ体という。Mb は機能を発現する際、酸素の出入りを助けるためにヘムを固定する疎水側鎖が大きく移動するような構造変化を起こし、ヘムの存在がその構造変化に重要であることが示唆されている。本研究では、テラヘルツ時間領域分光法を用いて Mb のホロ体、アポ体の低振動数領域のスペクトルを水和量と温度を変化させて測定し、Mb のホロ体、アポ体の低振動ダイナミクスの水和、温度依存性を調べることで、ヘムがタンパク質の低振動ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを目的としている。

テラヘルツ時間領域分光法では、試料を透過したテラヘルツ波と参照となる電磁波の電場の時間依存性を測定し (図2)、これをフーリエ変換することにより、スペクトルを得ることができる。この電場の振幅の変化と位相の変化から試料の吸光係数と屈折率などの物理量を求めることができる。



図1.ミオグロビン (Mb) ホロ体

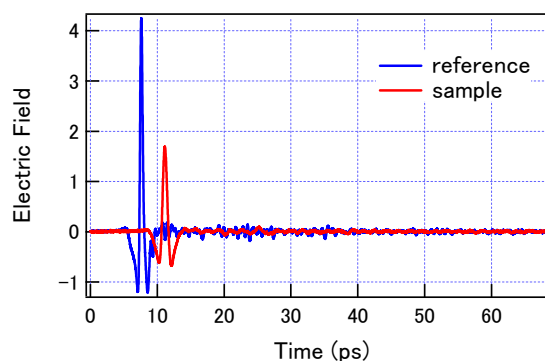


図2.電場の時間変化

【実験】Mb のホロ体を Milli-Q 水に溶かし、さらに 2-ブタノンを加えてヘムを抽出しアポ体を得た。このアポ体の二次構造を CD 測定により調べ、ネイティブな状態に類似した二次構造をとることを確認し、ホロ体の溶液とアポ体の溶液の吸収スペクトル

を測定してアポ体のホロ体による汚染率を求めた。テラヘルツ電磁波は水分子によって強く吸収されるため、本研究では水溶液試料を用いない。また、電磁波がその波長サイズの物体によって散乱されるため、固体試料の粒子径はそれ以下にしなければならない。そこで、ホロ体の溶液、アポ体の溶液をそれぞれ凍結乾燥させ、メノウ乳鉢を用いて粉末にした後、加圧してペレット状にし、真空乾燥機で乾燥させた。このペレット状の試料は湿度を調整した容器内に数時間放置することで水和させた。テラヘルツ電磁波の発生、検出にはフェムト秒レーザーパルス（中心波長 800 nm）と光伝導アンテナを用いた。

【結果と考察】 常温でホロ体とアポ体の乾燥させたペレットをテラヘルツ時間領域分光法で測定し、吸光係数と屈折率のスペクトルを得た。吸光係数は波数とともに単調増加した。このスペクトルから式(1)を用いて、換算吸収断面積（Reduced Absorption Cross Section : RACS）を定義した¹。

$$\begin{aligned} \sigma_R(\tilde{\nu}) &\equiv \frac{\beta h c \tilde{\nu}}{\rho \ln 10 (1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}})} n(\tilde{\nu}) \alpha(\tilde{\nu}) \quad (1) \\ &= \frac{2\pi^2 c N_A}{3\epsilon_0 N} \beta \tilde{\nu}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i2\pi\tilde{\nu}t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \end{aligned}$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は波数、 $n(\tilde{\nu})$ は屈折率、 $\alpha(\tilde{\nu})$ は吸光係数、 ρ は密度、 c は光速、 N は系の分子数、 $\mathbf{M}(t)$ は系の全双極子モーメントである。**RACS**は全双極子モーメントの時間相関関数のスペクトルに波数の二乗をかけたものに比例する。スペクトルの変化を記述する物理量として、**RACS**の強度に注目した。図3は常温、乾燥状態のホロ体とアポ体についてそれぞれ**RACS**を求めた結果である。このグラフから常温、乾燥状態のホロ体、アポ体の**RACS**には差がないことがわかる。

図4は乾燥状態のホロ体、アポ体をテラヘルツ時間領域分光法で-100°Cから0°Cまで温度を変化させて測定し、それぞれ**RACS**を求め、 20 cm^{-1} での**RACS**の強度を温度に対してプロットした図である。この結果からも、温度を変化させると**RACS**の強度が増加し、また温度を変化させても乾燥状態のホロ体、アポ体への**RACS**の強度の変化には差がないことがわかる。発表では水和させたホロ体、アポ体の低振動スペクトルを示し、さらに得られた結果について詳細に議論する。

文献 1, K. Yamamoto, K. Tominaga, H. Sasakawa, A. Tamura, H. Murakami, H. Ohtake, and N. Sarukura (2005) *Biophys. J.* 89, L22-L24.

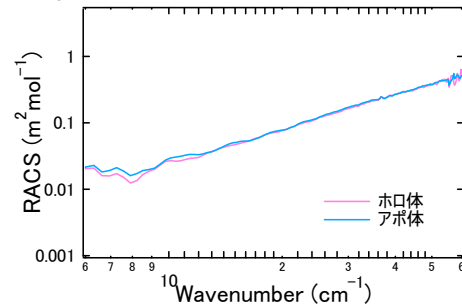


図3.乾燥試料のRACS

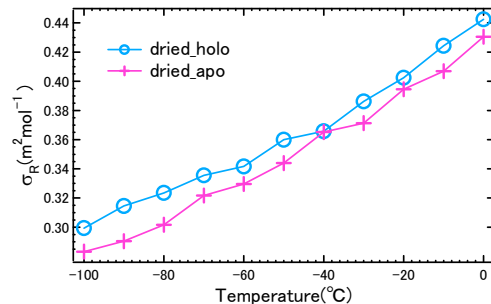


図4.乾燥試料のRACSの強度の温度変化

3P024

フェムト秒誘導ラマン分光装置の開発と光反応初期構造追跡への応用

(理研・田原分子分光) ○竹内佐年、Susanne Fechner、田原太平

化学反応では、反応物から生成物への変化に伴い分子の形や結合状態が変化する。このため、反応を理解するためには分子構造の変化を時々刻々観測し追跡することが重要である。これまで、反応性励起状態分子の構造ダイナミクスの研究は主に時間分解自発ラマン分光により研究されてきた。しかしこの方法では、必要な周波数分解能を維持しつつ時間分解能を上げることが困難であるため、観測対象は数ピコ秒よりも遅いダイナミクスに限られていた。最近われわれは、この点を克服するために 10 fs 秒パルスを用いた独自のフェムト秒インパルスラマン分光法を開発し[1]、それにより超高速光異性化における連続的構造ダイナミクスをラマンスペクトル変化として捉えることに成功した[2]。しかしながら、10 fs パルスの波長可変域が狭いため適用可能な系が限定されること、時間領域分光であるため高波数領域での感度が低下することなど、分光法として改善すべき点も残されてきた。そこで今回われわれは、インパルスラマン分光と相補的な関係にあり、ラマン信号を周波数領域で観測するフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) [3,4]による研究を開始した。発表では、開発した分光装置の詳細と、それにより観測した基本分子のフェムト秒ラマンスペクトルについて議論する。

図 1 に示す通り、FSRS 分光ではまず励起光 (Ex) により分子を光励起し、電子励起状態を生成する。任意の遅延時間の後、励起状態の吸収に共鳴する狭帯域ラマンポンプ光 (Rp) とフェムト秒白色プローブ光 (Pr) を同時に照射し、励起状態の振動をラマン利得信号として検出する。観測の周波数分解能は Rp 光の帯域幅で決まり、またラマン過程を引き起こすタイミングは Ex 光と Pr 光との相互相関幅程度の精度で決められるため、この方法により、十分な周波数分解能のラマンスペクトルをほぼ全振動波数領域にわたり数十フェムト秒の精度で遅延時間を変えながら測定できる。

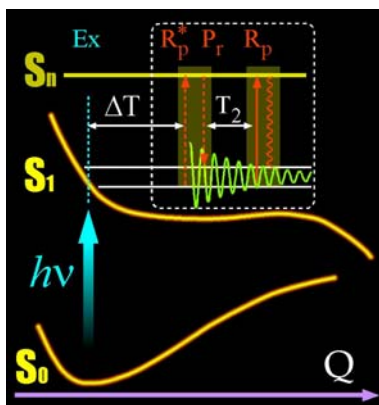


図 1 フェムト秒誘導ラマン分光の実験スキーム。

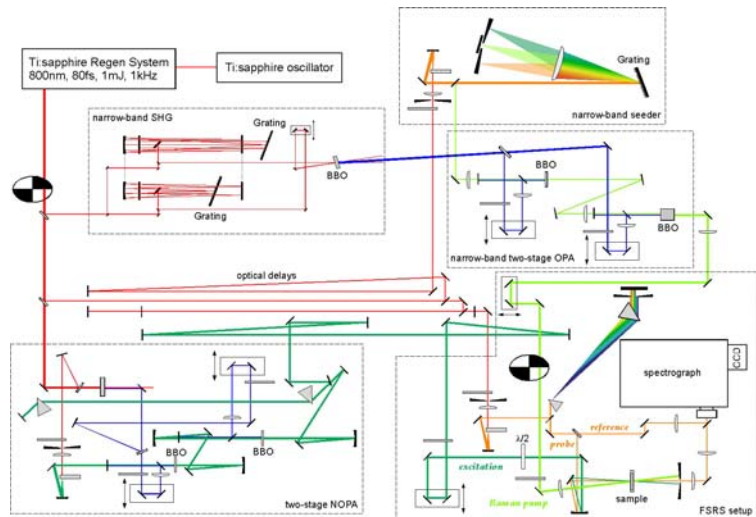


図 2 フェムト秒誘導ラマン分光装置の概略図。

分光装置の概略を図 2 に示す。光源はチタンサファイア再生増幅器の出力 (800 nm, 80 fs, 1 mJ, 1 kHz) であり、その第 2 高調波 (400 nm)、第 3 高調波 (267 nm)、または非同軸光パラメトリック増幅器の出力 (500~700 nm) を Ex 光として使い、またサファイア中で発生させたフェム

ト秒白色光を Pr 光として用いた。測定の鍵となる Rp 光には狭帯域性と波長可変性が必要とされる。そこで我々は、まず正と負に等量だけチャープさせた 800 nm 光の間の和周波発生により帯域幅 9 cm^{-1} の 400 nm 光を発生させた[5]。次に、サファイア中で発生させた白色光を回折格子とスリットにより狭帯域化し、このシード光を狭帯域 400 nm 光を励起とするパラメトリック過程により増幅した。この方式により、帯域幅 15 cm^{-1} 程度、時間幅 1~2ps の Rp 光を 480 nm から近赤外領域にかけて発生することができた (図 3)。

例としてトランス-スチルベン分子のフェムト秒誘導ラマン信号[6]を図 4 に示す。この実験では、トランス-スチルベン分子を 267 nm 光で励起し、 S_1 状態の吸収に共鳴する 580 nm の Rp 光を用いてストークス側で測定した。誘導ラマン利得を吸収変化として測定するため、ラマンバンドが負のピークの形で得られる。このデータから分かるように、少なくとも 200 cm^{-1} 以上の全波数領域においてレイリー成分の影響をほとんど受けることなく、また十分な周波数分解能でラマンスペクトルを観測することができる。特に顕著な変化を示したのは 1565 cm^{-1} 付近に観測された C=C 伸縮振動バンドである。励起直後の振動数 (1550 cm^{-1}) は、これまでピコ秒自発ラマンで観測された値 (1563 cm^{-1}) [7] を大きく下回っており、フェムト秒時間スケールでの初期の振動数測定ができていていることを示している。

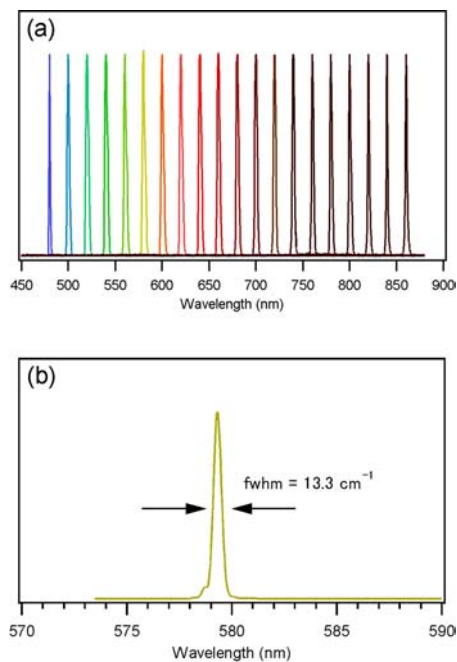


図 3 (a) 狭帯域ラマンポンプ光源の波長可変特性 (強度規格化された出力スペクトル)。 (b) 高分解能分光器で測定したスペクトル。

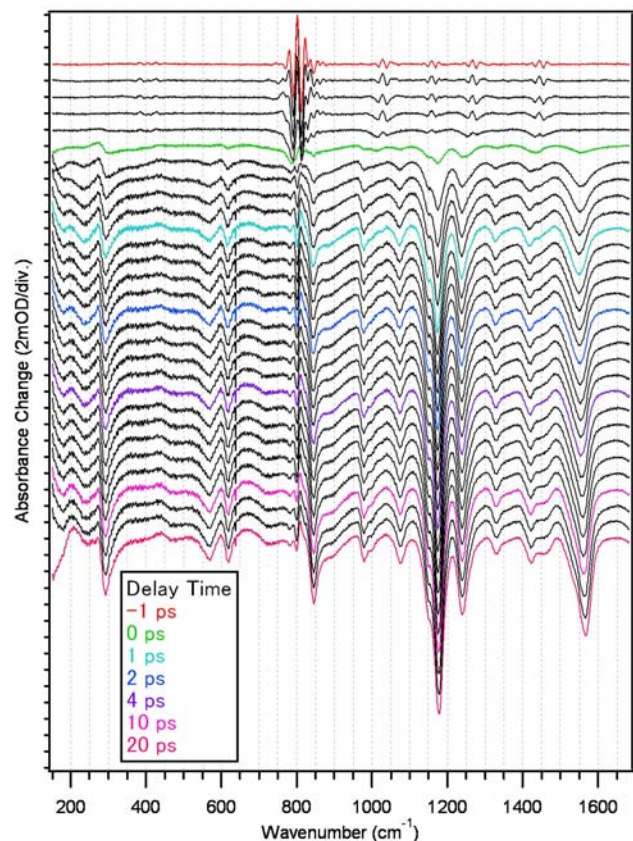


図 4 トランス-スチルベン (シクロヘキサン溶液) の S_1 状態のフェムト秒誘導ラマン信号。

参考文献

- [1] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Phys. Chem. A 107, 494 (2003). [2] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, Science 322, 1073 (2008). [3] M. Yoshizawa, M. Kurosawa, Phys. Rev. A 61, 013808 (1999). [4] P. Kukura, D. W. McCamant, R. A. Mathies, Annu. Rev. Phys. Chem. 58, 461 (2007). [5] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Sauteret, A. Modena, V. Malka, F. Dorchies, A. Migus, Opt. Lett. 23, 1117 (1998) [6] A. Weigel, N. P. Ernsting, J. Phys. Chem. B 114, 7879 (2010) [7] K. Iwata, H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. 196, 462 (1992).

3P025 イオン液体(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6, 8)におけるガラス状態 および液体状態での熱異常

(福岡大院・理) ○日下部 宏明, 祢宜田 啓史

【序論】

イオン液体は室温でイオンに解離している液体であり、不揮発性、不燃性、高電気伝導性などの優れた性質を持つため、多方面で実用的な応用が期待されている。このイオン液体の物性に関しては、多くの研究が行われているが、熱的性質については、ガラス化しやすい[1]、多くの準安定結晶相が存在する[2]、間欠的な発熱現象が出現する[3]、などの報告がある。本研究では、アルキル鎖長が異なるイオン液体 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate:(C_nmim)BF₄ (n = 2, 4, 6, 8)において DTA(示差熱分析)測定を行った。また、(C₄mim)BF₄については断熱法による熱測定を行った。その結果、イオン液体を冷却すると、ガラス転移後に鋭い発熱ピークが出現すること、および、(C₈mim)BF₄ では液体状態で間欠的な発熱が観測されることが分かった。これらの熱異常を、ガラスおよび液体の不均一構造から考察する。

【実験】

試料の(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6, 8)には、Merck 社製のもの(純度 99%以上)を使用した。試料をセルに入れ、真空脱水(1.0×10⁻² torr, 約 1 日間)を行った後、熱伝導を良くするために He ガス(1.0×10⁻² torr)を入れて封じ切った。DTA 測定は 100~400 K の温度範囲で行った。また、(C₄mim)BF₄については、120~360 K で断熱法による熱測定を行った。

【結果と考察】

図 1 は(C₄mim)BF₄ の DTA を 3 K/min の冷却・昇温速度で測定した結果である。冷却過程では、190K 付近からガラス転移によるベースラインのシフトが出現し、それより低温の 158 K あたりで鋭い発熱ピークが観測された。なお、この発熱ピークが出現する温度(T_c)は決まっておらず、測定毎に異なった。一方、昇温過程では、発熱ピークは出現せず、ガラス転移のみが観測された。(C₂mim)BF₄, (C₆mim)BF₄, (C₈mim)BF₄ についても、T_g および T_c は異なるものの、(C₄mim)BF₄ と同様な結果が得ら

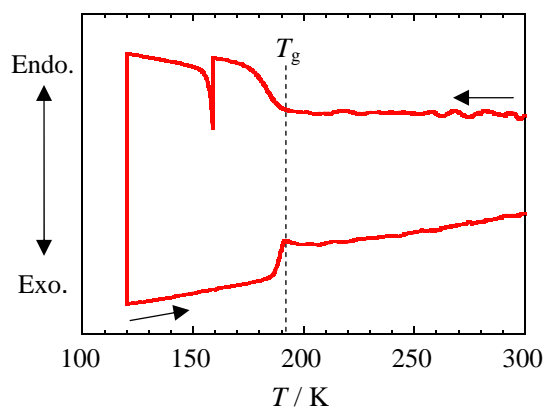


図 1 (C₄mim)BF₄ の DTA

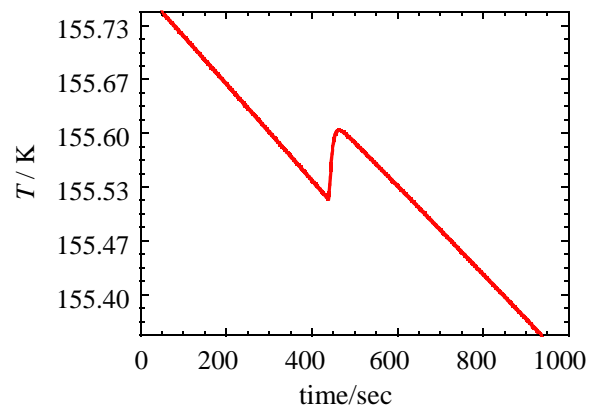


図 2 準断熱条件下で測定した (C₄mim)BF₄ の発熱現象

れた。図2は、準断熱条件下で $(C_4mim)BF_4$ を、3.3 mK/minの冷却速度で冷却しながら試料温度を測定した結果で、 T_g 以下で明瞭な温度上昇が観測された。この結果から、発熱エンタルピーを求めると、約100 J/molであった。図3は、試料を T_c 以下に冷却した後異なる温度まで昇温し、その温度から冷却した際のDTAの結果である。(i)のように、 T_g 以下から冷却すると発熱ピークは観測されなかったが、(ii)~(iv)のように T_g 以上から冷却すると、発熱ピークが観測され、その大きさは、冷却開始温度が高いほど、大きなものとなった。これらの結果は、ガラス状態にはG1とG2の二つの状態が存在し、G2の方がより安定であるが、 T_g 以上まで昇温して冷却すると、再びG1が出現することを示していると考えられる。なお、目視観察すると、 T_c で急激にひび割れが出現することが観察される。この結果もガラス状態に二つの状態が存在することを示していると思われる。このようにガラス状態で熱異常が観測されるが、液体状態においても熱異常が出現する。図4は、 $(C_8mim)BF_4$ の液体状態において、1 K/minの冷却・昇温速度でDTAを測定した結果で、昇温過程の約360 K以上の温度で間欠的な発熱ピークが観測された。なお、3 K/minの冷却・昇温速度で測定した場合には、間欠的な発熱ピークは観測されなかった。この物質の誘電率の温度依存性を320 K以上の液体状態で測定すると、誘電率の高い状態と低い状態の間で転移が起こることが観測される[4]。図4の間欠的な発熱は、この転移に関係していると思われる。これらの結果を、液体状態およびガラス状態における構造の不均一性から考察する。

【参考文献】

- [1]. W. Xu et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170 (2003).
- [2]. 中島寛子・関根慶・柘宜田啓史, 第二回分子科学討論会予稿 1P068 (2008).
- [3]. 西川恵子・遠藤太佳嗣・東崎健一, 熱測定 **36**, 98 (2008).
- [4]. 柘宜田啓史・渡辺啓介・馬原幸, 第四回分子科学討論会予稿 3P026 (2010).

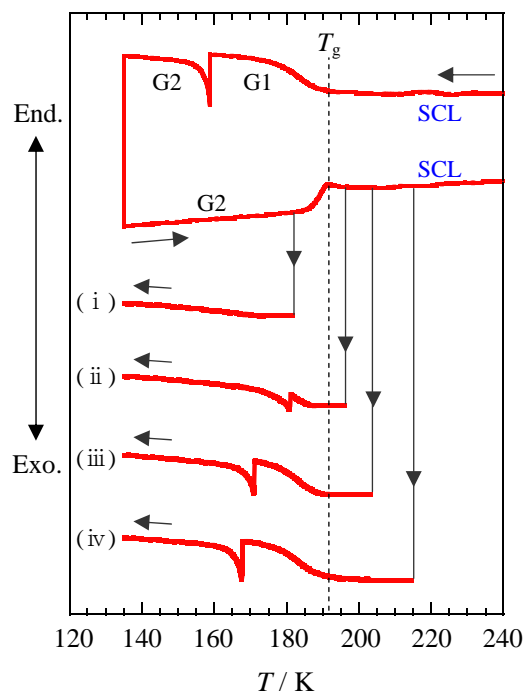


図3 $(C_4mim)BF_4$ を、ある温度から冷却した際のDTA

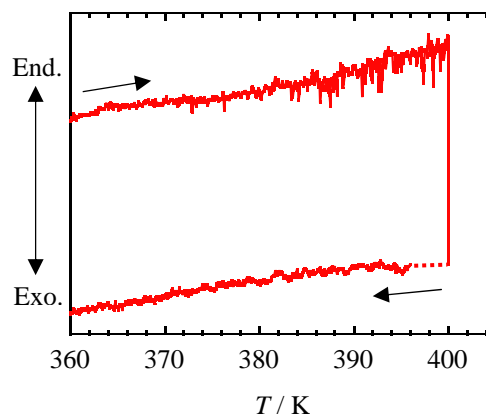


図4 $(C_8mim)BF_4$ の液体状態でのDTA

イオン液体 $C_n\text{mimBF}_4$ の誘電的性質: ガラスおよび液体状態での異常

(福岡大・理) ○ 祐宜田 啓史, 渡辺 啓介, 馬原 幸

【序】イオン液体は、室温でも液体として存在する有機塩である。通常の無機塩と比べ、非常に低い融点を持ち、通常の液体に比べ、結晶化しにくく、容易にガラス状態となる。このような性質は、イオン液体がカチオン-アニオン間のクーロン力によって、独自の構造を形成しているためと考えられる。代表的なイオン液体である、1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate ($[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, アルキル鎖長 $n=2, 4, 6, 8$) について行われた熱測定により、冷却時に鋭いピークを伴う発熱が、ガラス転移温度 T_g 以下において観測された。この結果は、低密度-高密度ガラス間の構造転移の存在を示唆する[1]。一方、昇温方向の測定では、構造転移に対応した熱異常は観測されなかった。この T_g 以下の特異的な振る舞いは、イオン液体の集合状態に原因があると考えられる。そこで、本研究では、液体、過冷却、およびガラス状態におけるイオン液体の振る舞いを理解するために、 $n = 8$ であるイオン液体 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電緩和測定を行い、ダイナミクスを明らかにすることを試みた。

【実験】真空脱気した $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ (Merck Co., Ltd., 純度 99% 以上) を誘電測定用試料セル(電極面積 227 mm^2 , 極板感覚 0.3 mm) に封入し、インピーダンスアナライザー(HP 4284A)を用いて、80 K から 400 K の温度で、20 Hz から 10^6 Hz の周波数でインピーダンスを測定し、誘電率 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ を求めた。

【結果と考察】図 1 は、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電率の実部 $\epsilon'(\omega)$ の温度依存性(80 K - 380 K, $f = 1 \text{ kHz}$) を表す。306 K から 365 K で、誘電率の急激な変化が観測され、高温側で誘電率 ϵ' の低い領域が見出された。この転移点は、昇温 (○) と降温 (●) 方向でそれぞれ、329 K と 362 K を示し、双安定状態をとっているものと考えられる。室温から温度を下げると、誘電率 ϵ' は二つの温度域で、二段階に減少する。320 K から 240 K 付近までは大きく減少し、230 K から 190 K (ガラス転移温度) 付近にかけてはわずかに減少する。このことから、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の過冷却状態は、タイムスケールの異なる緩和過程が、少なくとも二種類存在していると考えられ、高温側を緩和 I、低温側を緩和 II と呼ぶことにする。また、降温時の測定で誘電率 ϵ' の飛びが 177 K で観測された (図 1 の挿入図)。昇温時の測定では異常が見られないことから、熱測定で観測された発熱と対応付け

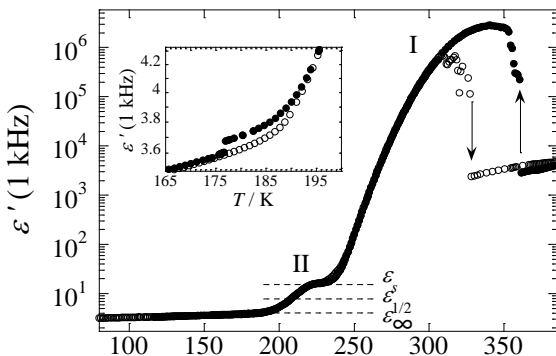


図 1 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電率 ϵ' (1 kHz) の温度依存性: ○, 昇温時の測定; ●, 降温時の測定。

られる。ガラス状態における $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ は、発熱とともに誘電率が減少すると考えられる。この温度以上で、昇温時と降温時の誘電率の差は、177 K でもっとも大きい。昇温時の誘電率 ϵ' は、180 K から 200 K に向かって、徐々に近づいていく。177 K で、構造転移したガラス状態は、 T_g 以上に加熱されると、連続的に冷却前と同じ過冷却状態に戻ると考えられる。

図 2 は、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電損失 ϵ'' の周波数依存性を表す。325 K から 280 K における誘電損失 ϵ''

はピークを示し、観測された温度域から、緩和 I によるものと帰属した。なお、温度を下げると、緩和強度は一定のままで、ピーク周波数 f_{\max} は低周波側へシフトする。挿入図に示す Cole-Cole プロット ($\epsilon'' - \epsilon'$) は半円を描き、デバイ型の単一緩和過程を示唆する。しかし、280 K 以下の温度で、半円はわずかに歪むことから、低温では緩和時間分布が広がるのが推測される。その他、 T_g 以下にも、 ϵ'' の非常にブロードなピークが観測され、(緩和 III) また、340 K 以上の低誘電率状態においても、ブロードなピークが観測された。(緩和 IV)

図 3 に、観測された 4 つ緩和過程に対応する緩和時間 $\tau (= 1 / 2\pi f_{\max})$ を、温度の逆数に対してプロットした。ここで、緩和 I の 280 K 以下の値は、損失角 $\tan\delta$ 、あるいは、電気係数 M^* ($M^* = 1/\epsilon^*$) の虚部 M'' ピーク周波数 $2\pi f_{\delta, \max}$ と $2\pi f_{M'', \max}$ から緩和時間 ($\tau_{\delta} = (1/2\pi f_{\delta, \max}) \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_{\infty}}$ と $\tau_{\delta} = (1/2\pi f_{M'', \max})^{2/3} \sqrt[3]{\epsilon_s^2/2\epsilon_{\infty}^2}$) をそれぞれ求めた。また、緩和 II に対応する ϵ'' のピークは観測されなかったため、図 1 における誘電率 ϵ' が半減する温度 $T(f_{1/2})$ に対する周波数より緩和時間 $\tau (= 1/2\pi f_{1/2})$ を算出した。緩和時間の温度依存性は、緩和 I と II では VFT 型の温度依存性を示し、緩和 III と IV では Arrhenius 型を示す。前者二つの緩和を VFT 式 ($\tau = \tau_0 \exp(A/[T-T_0])$, A と T_0 は定数) でフィッティングしたものを破線で示す。緩和 I と II のフィッティング曲線を低温へ外挿すると、 $\tau = 10^3$ s となる温度はそれぞれ 186 K と 193 K を与え、熱測定 T_g に近い値を示す。このことから、緩和 I と II が $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の過冷却状態における構造形成を反映していると考えられる。緩和 II の高温側への外挿値は 340 K 付近で緩和 III の直線と交差する。このことから、緩和 III は多くのガラス形成物質で観測される速い β 緩和であると考えられ、緩和 II は典型的な構造緩和過程の振る舞いである。イオン液体は、クーロン力により、カチオンとアニオンがイオンペアを形成することが示唆され、緩和 II は、イオンペア形成過程によるものと考えられる。緩和 III は、カチオン-アニオンが一体となった、イオンペアそのものの緩和過程によるものと理解される。一方、緩和 I は Cole-Cole プロットがデバイ型緩和を示すことから、通常の構造緩和過程とは振る舞いが異なり、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ のイオンの拡散に関連付けられるものと思われる。当日は、4 つの緩和過程と $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の構造形成、及び高温での双安定状態について議論をする。

[1] 日下部宏明, 柘宜田啓史, 第四回分子構造総合討論会予稿(2010).

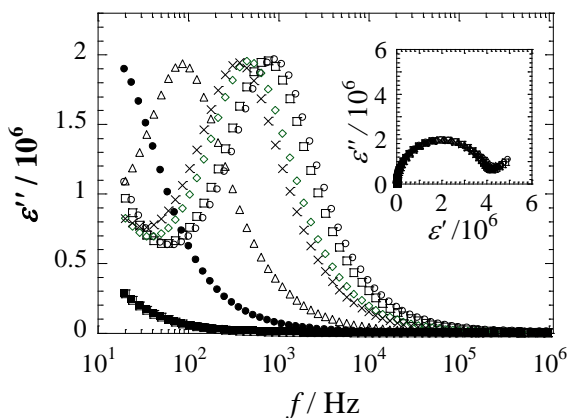


図 2 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電損失 ϵ'' の周波数依存性: ○, 325 K; □, 320 K; ◇, 310 K; ×, 305 K; △, 280 K; ●, 260 K; ■, 240 K. 挿入図は、同温度域で測定した誘電率の実部 ϵ' を用いた Cole-Cole プロット.

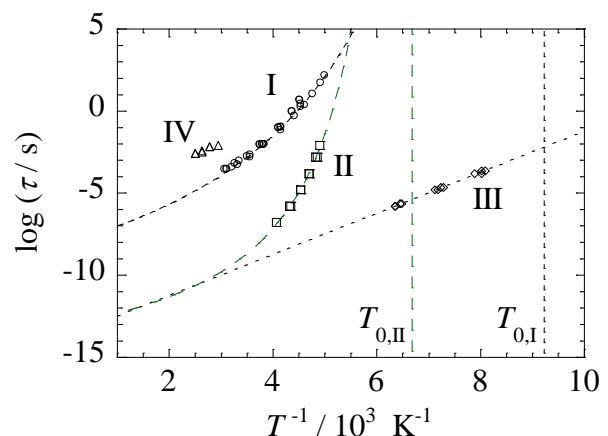


図 3 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の緩和時間 τ の温度依存: ○, 緩和 I; □, 緩和 II; ◇, 緩和 III; △, 緩和 IV.

溶液中およびポリマー中におけるアズレンの 電場吸収・電場発光測定

(北大院地球環境¹・北大電子研²) ○岡田孟矩¹、飯森俊文^{1,2}、太田信廣^{1,2}

【序】電気双極子モーメント μ を持つ極性分子がランダムに分布している際に電場を印加すると、 μ の空間分布に異方性が生じる (配向分極)。この効果を利用すれば、

極性分子に電場を印加することで、分子集合体における分子配向をコントロールすることができる。ところで、基底状態と電子励起状態では、電気双極子モーメントの大きさや方向が異なるのが一般的である。電気双極子モーメントの方向が基底状態と電子励起状態で逆転する

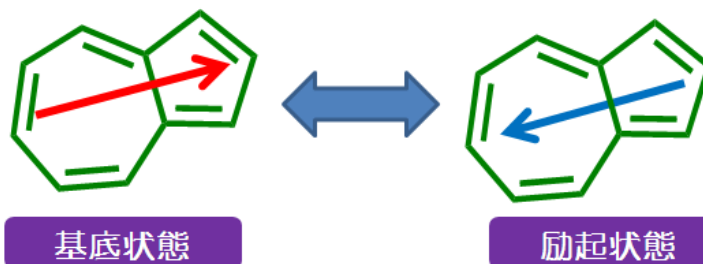


図1 : アズレンの基底状態と励起状態の双極子モーメントの方向

ケースも考えられるが [1]、このような場合は、例えば溶液中で分子が自由に動ける状態にしておいて電場を印加し、分子が配向した状態で、光励起すると、電気双極子モーメントの反転のために、分子配向の反転が起こることが期待される。本研究では、電場吸収スペクトルを測定することにより、外部電場による配向およびダイナミクスの変化を調べた。分子が容易に動ける溶液中と分子が固定されると考えられる高分子固体膜にドーブした系において測定を行い、電場による配向分極の違いを調べた。対象とした分子は、基底状態(S_0)と S_1 , S_2 電子励起状態では電気双極子モーメントが反転すると考えられているアズレンである [2]。

【実験】電場吸収スペクトル測定は、電極間に交流電場を最大 0.8 MV/cm 印加し、変調電場の2倍の周波数に同期した透過光強度の変化成分をロックインアンプによって検出することにより行った。励起光の偏光方向と電場の方向のなす角 (χ) をいろいろと変えた偏光実験を行っている。電場吸収測定用の液体セルは、石英基板にITO透明電極と絶縁膜を蒸着した基板2枚を組み合わせ、高分子フィルムを挟んで電極間隔を固定した [3]。ペリスタポンプを使用して、溶液をフローさせている。アズレンドープのPMMA薄膜は、アズレンとPMMAのベンゼン溶液をITO基板上にスピコートして作成した。この薄膜の上にアルミニウムを真空蒸着し、ITOとアルミを電極として用いている。

【結果と考察】PMMA中のアズレンの $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移領域の電場吸収スペクトルを、吸収スペクトルおよびその微分スペクトルと共に図2に示す(電場強度は0.8 MV/cm)。吸収スペクトルのゼロ次、1次、2次微分形の組み合わせで電場吸収スペクトルを再現することができ、2次微分形の寄与の大きさから、 S_0 から S_2 への遷移に伴う双極子

モーメントの変化量 $\Delta\mu$ を求めると、0.8 Dとなった。同様の解析によりベンゼン中においては、1.1 Dという結果が得られた。図3に、電場吸収スペクトルの角度 χ 依存性の結果を示す。ベンゼン中およびPMMA中では電場吸収スペクトルの偏光実験の結果が大きく異なる。 $\chi=90^\circ$ の実験結果に関して比較すると、ベンゼン溶液中におけるゼロ次微分の寄与は、PMMA中のものと比べてかなり大きいことが分かった。もし、遷移モーメントの大きさが電場の影響を受けない場合は、電場吸収におけるゼロ次微分の寄与は無視できるはずである。したがって、PMMA中でゼロ次微分の寄与が小さいという事実は、固体膜中では動きにくいことを示している。ただし、この寄与が無視できないということは固体膜中であっても分子の再配向が多少起こることを示している。一方、溶液中でゼロ次微分の寄与が大きいということは、電場による分子の再配向が容易に起こることを示している。

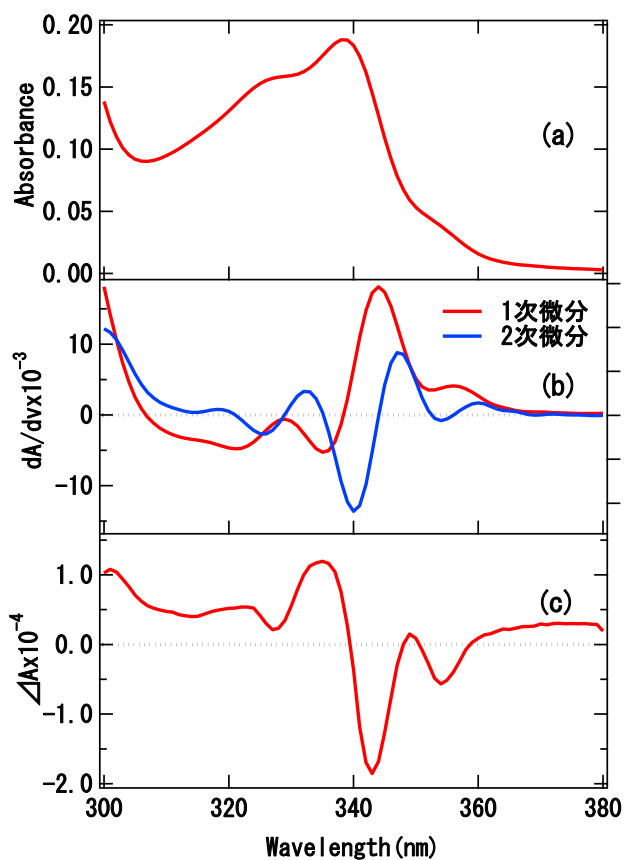


図2 : (a)アズレンの吸収スペクトル,
(b) 吸収スペクトルの1次微分、2次微分
(c) 電場吸収スペクトル。

【参考文献】

- [1] H. Mori, K. Takeshita, E. Miyoshi, N. Ohta, J. Chem. Phys. 130, 184311 (2009).
- [2] Akinori Murakami et al, J. Chem. Phys, 120, 1245 (2004).
- [3] J. Tayama, T. Jimori, N. Ohta, J. Chem. Phys. 131, 244509 (2009)

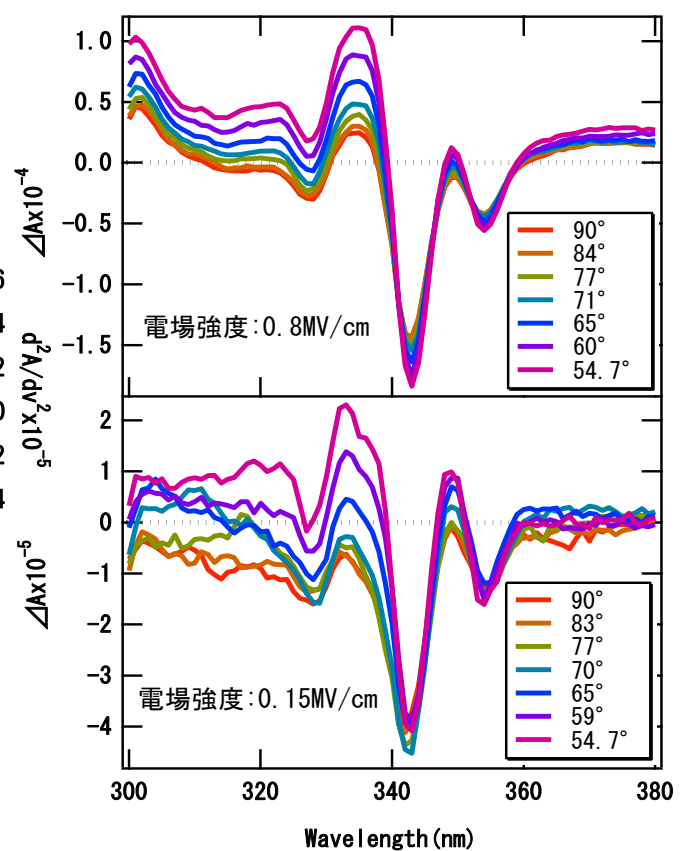


図3 : (上)PMMA中におけるアズレンの電場吸収スペクトルの角度依存性。(下)ベンゼン溶液中におけるアズレンの電場吸収スペクトルの角度依存性。

二酸化炭素を吸蔵したイオン液体の溶解構造の解明

(千葉大学院融合科学研究科)

○牛尾 将義、森田 剛、加瀬 駿介、畠山 義清、西川 恵子

【緒言】

イオン液体は室温付近で液体状態にある低融点の塩であり、蒸気圧がほとんどゼロである。構成イオン種のデザインやその組み合わせにより物性制御が可能であるので、デザイナー液体とも呼ばれている。また、CO₂を驚くべきモル分率まで物理吸収するイオン液体の存在も知られており、CO₂の分離・精製のコスト低下や有機合成における新たな反応場としての応用が期待されている。溶解構造についてはこれまでも多数の研究報告がされており、アニオンとCO₂の相互作用が指摘されている^{1,2)}。一方で、超臨界流体とは気液共存曲線の終点である臨界点よりも高温高压側にある流体のことで、密度などの物性値を相転移することなく気体から液体相当まで大幅かつ連続的に変えることができる。本研究では、構造およびゆらぎの観点から、イオン液体-CO₂混合系を取り上げた。サンプルはCO₂混合系において特に注目されているイミダゾリウム系の中でもCO₂溶解度が大きく、他の物性値の報告も多数ある1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄mim][NTf₂]、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C₄mim][PF₆]の2つのイオン液体にて行った。連続的な測定を行うためにCO₂の臨界温度以上で圧力を変えながら小角X線散乱(SAXS)による散乱強度測定を行い、アニオンの違いによる散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ の相違を比較しながらイオン液体に対するCO₂の溶解構造を検討した。

【実験】

実験は高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factory(PF)のBL-15Aで行った。サンプルホルダーは、X線窓材のダイヤモンド窓の付いたピストンをOリングでシールすることで試料長を自由に変えることができ、かつ高压に耐えられるものを設計・製作した。図1にその断面図を示す。本体材質には熱膨張係数の小さなチタンを用いた。温度は熱電対、圧力はひずみゲージで測定をし、リボンヒーターにより温度を40°Cに保った。解析上重要となる吸収係数は、入射光強度と透過光強度をそれぞれイオンチャンバーおよび、フォトダイオードを組み込んだ透過光強度モニター装置³⁾により測定して算出した。散乱用の検知器にはイメージングプレートを用いた。イオン液体は 1×10^{-3} Paで48時間真空引きした後、CO₂置換状態でサンプルホルダーにイオン液体を封入し、2時間ほど真空に引いてからCO₂を加圧していく過程で行った。CO₂加圧後、攪拌をし、平衡に達したことを確認して測定を行った。得られた小角X線散乱プロファイルに高次関数フィッティングを行い、 $I(0)$ を算出した。

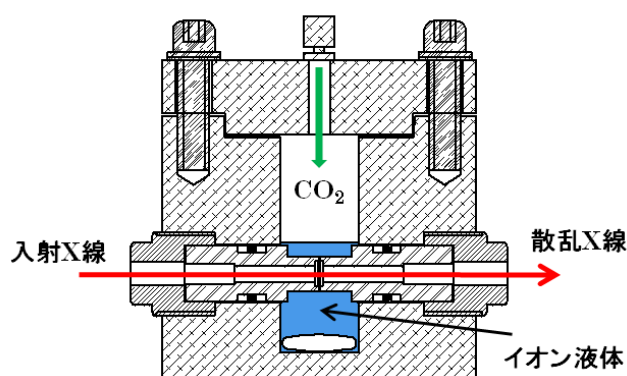


図1 サンプルホルダー断面図

【結果と考察】

図2に[C₄mim][PF₆]-CO₂混合系の各圧力における小角X線散乱プロファイルを示す。また、図3には圧力に対してプロットした $I(0)$ を示す。なお、 $I(0)$ は比較のために真空に引いた状態で測定した値を1と規格化してある。 $I(0)$ は系のナノスケールでの分子分布の不均一さ(ゆらぎ)に対応している。どちらのイオン液体も CO₂ の圧力増加に従い $I(0)$ が増加したことから、CO₂ が溶解するにつれて構造のゆらぎが増大していることが分かる。

2つのイオン液体で $I(0)$ を比べると、[C₄mim][NTf₂] が増加の割合が大きく、[C₄mim][PF₆] は高压側ではほとんど増加していない。このことから[C₄mim][NTf₂]がより構造が不均一になっており、[C₄mim][PF₆] は規則構造を保ったまま CO₂ が溶解すると考えられる。Brennecke らにより、CO₂ 溶解に従い[C₄mim][NTf₂] は密度が減少するのに対し、[C₄mim][PF₆] は増加するという全く逆の傾向が示されている¹⁾。また、粘度は CO₂ 溶解により低下するが、高压側では [C₂mim][NTf₂] や [C₆mim][NTf₂] よりも [C₄mim][PF₆] の減少率が小さい^{4,5)}。よって、[C₄mim][NTf₂] が空間的に広がりやすいと考えられ、 $I(0)$ の結果と合わせると、[C₄mim][NTf₂] では CO₂ の溶解とともにイオン間距離(つまりは空間構造)が広がることで分子分布がより不均一になり、[C₄mim][PF₆] ではそのような空間的広がりが生じにくく、構造のゆらぎの増加も小さいと考えられた。また、どちらのイオン液体も全反射型赤外吸収法(ATR-IR) でアニオンのスペクトルに CO₂ 溶解による変化がほとんど見られないことから²⁾、[C₄mim][NTf₂] の CO₂ 溶解度が大きいことは、この空間構造の広がりの違いが大きく影響していると思われる。

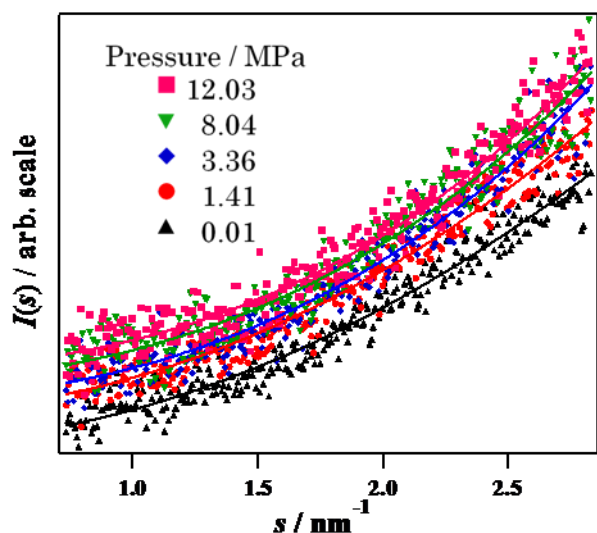


図2 小角X線散乱プロファイル

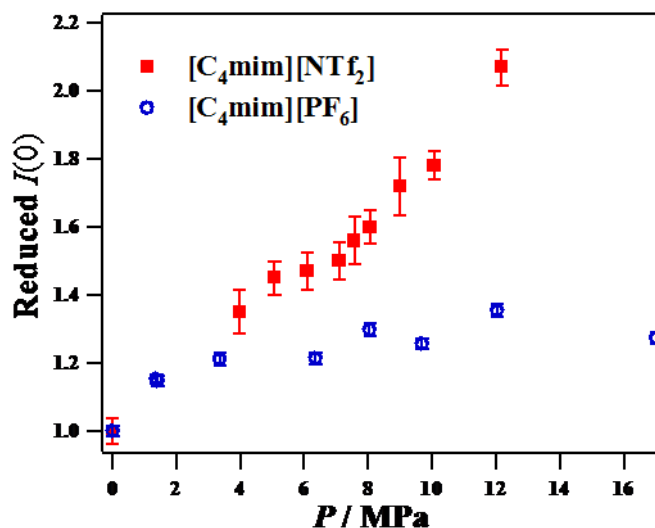


図3 散乱強度 $I(0)$

【参考文献】

- 1) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- 2) T. Seki, J-D. Grunwaldt, and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 114 (2009).
- 3) T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791(2007).
- 4) Z. Liu, W. Wu, B. Han, Z. Dong, G. Zhao, J. Wang, T. Jiang, and G. Yang, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3897 (2003).
- 5) A. Aghosseini, E. Ortega, B. Sensenich, A. M. Scurto., *Fluid. Phase. Equ.*, **286**, 72 (2009).

3P029

フェムト秒時間分解赤外吸収異方性測定による溶液中の分子環境プロービング

(東大院・理*, NCTU 分子科学研究所**) ○加藤拓也*, 濱口宏夫***

【序】

化学反応の機構やダイナミクスは分子科学の分野においてひとつの重要な研究対象となっている。化学反応は溶液反応がその大部分を占めるが、溶液中では溶質分子が絶えず周辺の溶媒分子と相互作用をしており、この相互作用によるゆらぎが化学反応に大きく影響を及ぼす。そのため、溶液反応の物理化学的理解には溶質・溶媒間の相互作用に関する知見が欠かせない。これまで本研究室では、溶存二酸化炭素の赤外吸収バンド形解析により、振動・回転緩和過程を測定し、溶液中の分子環境プロービングを試みてきた。その結果、図1に示すように溶液中の二酸化炭素分子の逆対称伸縮振動バンドは中心波数が等しく幅の異なる2種のローレンツ関数(幅 3.2 cm^{-1} および 14 cm^{-1}) によってのみ再現されることが分かった。このことにより、2つの異なる緩和過程の存在が示唆された。本研究では、これらの過程をより詳細に検討するため、時間分解分光法によるアプローチを行った。

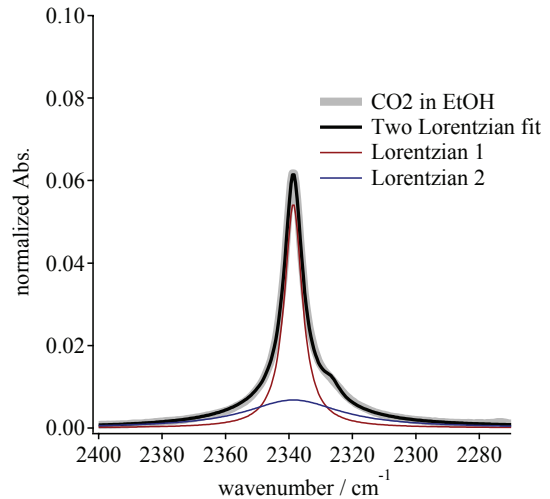


図1：定常赤外吸収スペクトル

【実験】

回転緩和を直接調べる手法として、極短光パルスにより溶液中に一時的な光学的異方性を発生させ、その時間減衰を測定する方法がある。本研究では、ポンプ・パルス、プローブ・パルスともに赤外光を用いるフェムト秒時間分解赤外分光装置を開発し、これを用いて赤外吸収異方性の時間変化を測定した。

図2に今回開発した時間分解赤外分光装置のブロック図を示す。Ti:Sapphire増幅器(Quantronix: Integra-C) / 光パラメトリック増幅器(Coherent: OPerA)により発生された2色のフェムト秒近赤外光パルス(パルス幅： $< 130\text{ fs}$)はAgGaS₂結晶により赤外光パルス($2400\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$)に変換される。その後、赤外光パルスはポンプ・パルス、プ

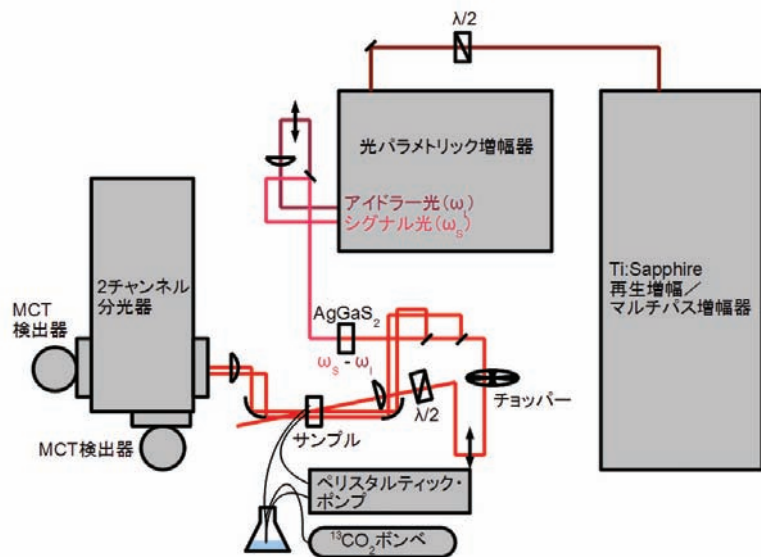


図2：フェムト秒時間分解赤外分光装置のブロック図

プローブ・パルス, 参照パルス (パルス毎の強度揺らぎ補正用) としてそれぞれ用いられる. 目的に応じてポンプ・パルスは半波長板によって偏光面を回転させることができる. プローブ・パルス, 参照パルスは分光器で波長分散した後に, HgCdTe (MCT) 検出器によって検出される. 得られた信号はボックスカー積分器で積分された後に, PC に取り込まれ, 自作プログラムによって解析される.

試料としてエタノール中の ^{13}C 置換 (99%) 二酸化炭素を用いた. ^{13}C 置換二酸化炭素を用いたのは, 大気中の二酸化炭素による赤外光パルスの吸収の効果を避けるためである. 試料溶液は自作のセル中をペリスタルティック・ポンプにより循環させた. また, 試料溶液中の二酸化炭素濃度を一定にするために, 常に二酸化炭素バブリングを行った.

【結果と考察】

図 3 に二酸化炭素分子の逆対称伸縮振動バンドの過渡赤外吸収時間変化を示す (●と○はそれぞれポンプ・パルスとプローブ・パルスの偏光面が平行配置と垂直配置における測定値). 両配置において, 0 ps 付近での急速な吸収の減少とそれに続く緩やかな回復が観測された.

光学的異方性の指標として吸収の異方性 $r(t)$ を用いた

$$r(t) = \frac{\Delta A_{//}(t) - \Delta A_{\perp}(t)}{\Delta A_{//}(t) + 2\Delta A_{\perp}(t)}$$

ただし, $\Delta A_{//}(t)$ と $\Delta A_{\perp}(t)$ はそれぞれ平行配置と垂直配置における過渡吸光度変化である. 図 4 に異方性 $r(t)$ の時間変化を示した. 測定値は 2 種の指数関数 (時定数 0.32 ± 0.02 ps, 28 ± 13 ps) の和によってフィットされた. このように, エタノール中の二酸化炭素分子には複数の回転緩和過程が存在することが示唆された.

2 種の指数関数のうち, 短い時定数のものは周波数領域では太いバンド幅を持つローレンツ関数 (実測値 14 cm^{-1}) と対応する. 一方, 長い時定数のものは周波数領域では 1 cm^{-1} 以下のバンド幅に対応し, 実測スペクトルにはほとんど反映されていないものと考えられる. 今後, 別の溶媒においても同様の測定を行い, 回転緩和過程に関してさらに詳細な検討を行う予定である.

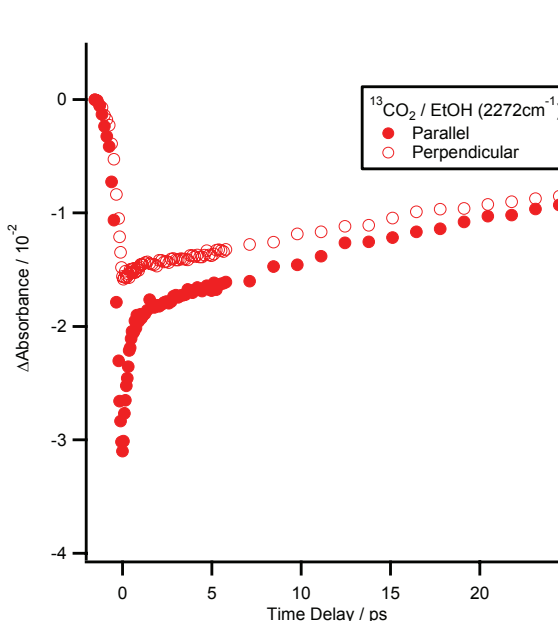


図 3 : 過渡赤外吸収時間変化

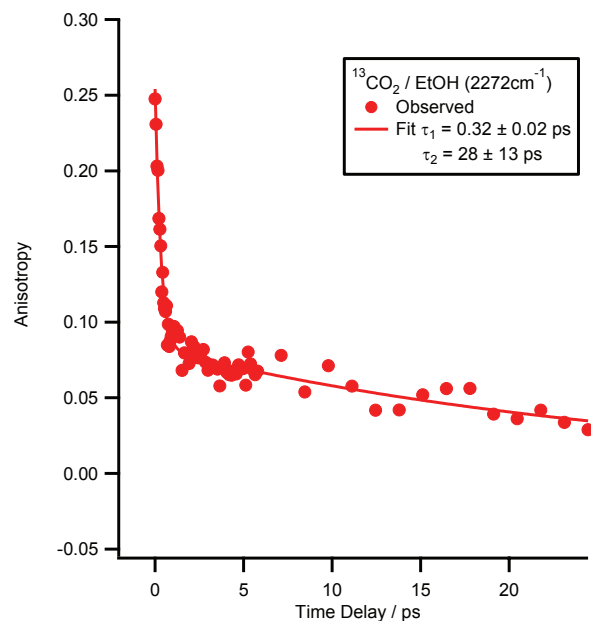


図 4 : 過渡赤外吸収異方性時間変化

3P030

2次元赤外分光法による水素結合性溶媒中でのSCN⁻の振動数揺らぎの計測

(JST さきがけ¹、神戸大分子フォト²、神戸大院理³) ○太田 薫^{1,2}、田山 純平³、富永 圭介^{2,3}

[序] 溶液中では、溶質分子は数多くの溶媒分子に取り囲まれている。室温中では、その位置や配向は溶質分子の構造とともに時々刻々と変化しており、分子振動の振動数も常に揺らいでいる。我々はこれまで、サブピコ秒赤外パルス光を用いた3-パルスフォトンエコー法により、単純なイオンをプローブとして、プロトン性、非プロトン性極性溶媒中での振動数の揺らぎの計測を行ってきた。特に、プロトン性溶媒中では、遅い減衰成分の割合が大きく、水素結合の解離や生成に伴う溶媒和構造の変化による寄与が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、観測しているフォトンエコー法の信号は、時間に対して積分した量を観測しているため、水素結合ダイナミクスに対する振動数変化を直接観測しているわけではない。本研究では、サブピコ秒の超短赤外パルス光を用いた2次元赤外分光法により、プロトン性溶媒中での極性溶媒中でのSCN⁻の反対称伸縮振動モードの2次元赤外スペクトルを測定し、振動数の揺らぎの大きさや速さ（相関関数の減衰）についての詳細な知見を得た。

[実験] 測定はポンププローブ法をベースとした2次元赤外分光法の計測系で行った。実験では、サブピコ秒の時間幅を持つ赤外パルス光をまず3つに分け、そのうち2つをポンプ光、残りをプローブ光とした。2つのポンプ光は光学遅延路に通した後、ビームスプリッターで再び同軸に重ねた。同軸にしたポンプ光とプローブ光はサンプル位置で交差させ、透過したプローブ光は分光器に導入し、マルチチャンネル赤外検出器でその強度を測定した。ここで2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム (τ)、2番目のポンプ光とプローブ光の遅延時間をポピュレーションタイム (T) と定義する。2次元赤外スペクトルの測定では、ある特定のポピュレーションタイムに対して、コヒーレンスタイムをスキャンしながら、プローブ光の強度変化をモニターした。

[結果と考察] 図1に異なるポピュレーションタイムでのホルムアミド中の2次元赤外スペクトルの結果を示す。観測された信号では、通常赤外過渡吸収スペクトルの場合と同様に、 $\nu=1-2$ 遷移の寄与が非調和性のため、 $\nu=0-1$ 遷移に比べて 25 cm^{-1} ほど低波数側に現れている。ポピュレーションタイムが0ピコ秒では、2次元赤外スペクトルは対角方向に傾いているが、12ピコ秒ではその傾きが小さくなっていることがわかる。この対角方向への傾きは不均一性の大きさを表し、その結果を詳しく解析することにより、振動数の揺らぎの相関関数に関する情報を得ることができる。これまで、2次元赤外スペクトルの形状から相関関数についての定量的な知見を得るための方法がいくつか提案されている。ここでは、スペクトルのピー

ク位置の波数依存性から求めた直線の傾きから振動数の揺らぎについて評価する方法を用いた。この方法では、異なるプローブ波数における2次元赤外スペクトルのスライスを取り出し、 $v=0-1$ 遷移のピーク位置を求める。これをピーク位置のプローブ波数に対してプロットし、その傾きを計算する。傾きの逆数のポピュレーションタイム依存性から振動数の揺らぎの相関関数についての定量的な知見を得ることができる。以下、この傾きの逆数を CLS (Inverse of center line slope) と略す。図 2 (a) にホルムアミド中で得られた結果を示す。図から約 5 ピコ秒の時定数で CLS の値が減衰していることがわかる。また、 $T=0$ ps で CLS の値が 1 より小さな値からスタートしていることは、100 フェムト秒以下の非常に速い揺らぎによる均一拡がりの寄与を反映している。一方、1-プロパノールでは、CLS の初期値が 1 で、数 10 ピコ秒以上の時間スケールで減衰していることがわかる (図 2b)。これは水素結合による溶質-溶媒構造の不均一性が大きく、その構造変化がホルムアミドに比べて、非常に遅いことを示している。講演では、これまでの極性溶媒中での SCN のフォトンエコー法による測定結果と合わせて、振動数の揺らぎのメカニズムについて、詳しく議論したい。

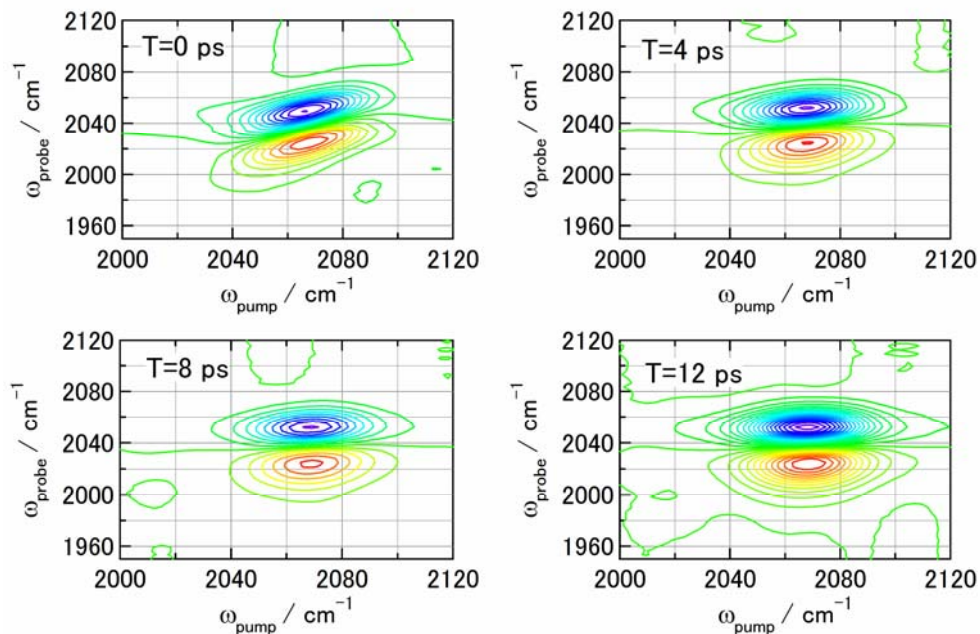


図 1 ホルムアミド中の SCN⁻ の反対称伸縮振動モードの 2 次元赤外スペクトル

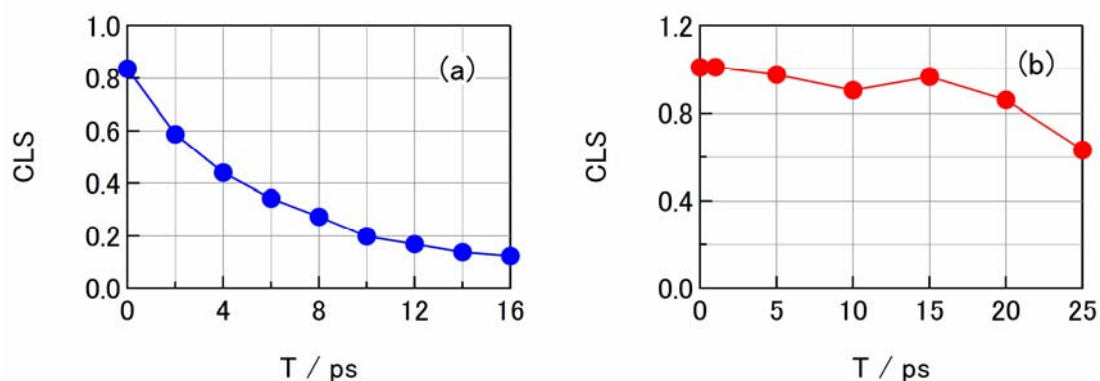


図 2 2 次元赤外スペクトルから求めた CLS の時間依存性 (a) ホルムアミド中 (b) 1-プロパノール中

3P031 テラヘルツ時間領域分光法による飽和炭化水素のテラヘルツ領域のスペクトル研究

○山本晃司¹, 伊藤浩克², 鳥居航², 福井一俊², 谷正彦¹

(福井大学遠赤外領域開発研究センター¹, 福井大学電気・電子工学科²)

【序】テラヘルツ波は周波数で見ると電波と光の間、すなわちミリ波と赤外線の間領域に位置し、電波と光の両方の性質を兼ね備えている電磁波である。周波数帯では 0.1 THz から 10 THz の電磁波をさすことが多く、1 テラヘルツ (= 1 THz) は 10^{12} Hz であり、1 THz の電磁波の周期は 1 ps (= (1 THz)⁻¹) で、波長は 0.3 mm (真空中) である。

テラヘルツ波は光のようにレンズやミラーを用いて空間を自由に取り回すことが容易で、電波のように紙、プラスチック、ビニール、半導体などの非金属や無極性物質を比較的良好に透過する。また、テラヘルツ領域でビタミン・糖・医薬品・農薬・禁止薬物など様々な試薬が固有の吸収を示すため、これらの非破壊検査の応用の可能性が広がりつつある。

近年、通信情報量の急増にともない、デバイスの高周波化が進んでいる。高周波伝送特性は、内外導体の形状や材質のほかに絶縁体などの誘電特性が大きく関係している。そのため、高周波領域での誘電特性を知ることは伝送損失を減少させる材料を選択する際に重要である。本研究では、絶縁体として炭化水素溶媒に着目し、テラヘルツ波領域の誘電応答と誘電体を構成する分子構造との相関について調べた。炭化水素溶媒の試料として、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサンを対象とした。シクロヘキサン以外の3分子の分子式は C_6H_{12} で表され、それぞれが構造異性体に当たる。

【実験】ふたつの光伝導スイッチを使用したテラヘルツ時間領域分光装置によって測定を行った。ひとつの光伝導スイッチでテラヘルツ波を発生させ、もう一方でテラヘルツ波を検出した。それぞれの光伝導スイッチは、フェムト秒パルス光で励起する。ふたつのフェムト秒パルス間の遅延時間をスキャンすることによって、テラヘルツ波の時系列信号を得る。この時系列信号のフーリエ変換より得られた電場振幅および位相から、テラヘルツ領域の屈折率および吸光係数を得た。

【結果と考察】図 1 に 参照テラヘルツ波と試料を透過したテラヘルツ波のパワースペクトルを示す。試料は、厚さ 25.16 mm の *n*-ヘキサンである。試料を透過したテラヘルツ波のパワースペクトルは、低周波数領域から 150 cm^{-1} までの領域でノイズレベルよりも強度が高い。ただ、スペクトルの再現性も考慮して、本報告では、高周波領域が 120 cm^{-1} までのスペクトルデータを示す。

図 2 に、炭化水素溶媒のテラヘルツスペクトルを示す。屈折率(図 2(a))では、シクロヘキサンが他に比べ高い屈折率を持っている。吸光係数(図 2(b))では、試料それぞれが独特のスペクトルを持ち、シクロヘキサンでは高波数側で吸収が落ち、 120 cm^{-1} 付近では吸収が大きく

減少する。一方、2-メチルペンタンは低周波数領域で吸収が大きくなる。これは枝分かれしているメチル基が有する双極子によって、テラヘルツ領域での吸収が高くなったためと考えられる。しかし、3-メチルペンタンについては分枝状にメチル基がついているにも関わらず、低波数領域の吸収はn-ヘキサンのものでありあまり変わらない。このことから枝分かれの位置、もしくは構造の対称性によって低波数領域の吸収が変化すると考えられる。

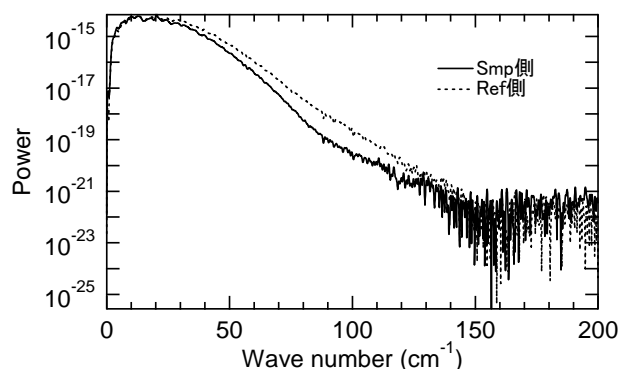


図1 パワースペクトル

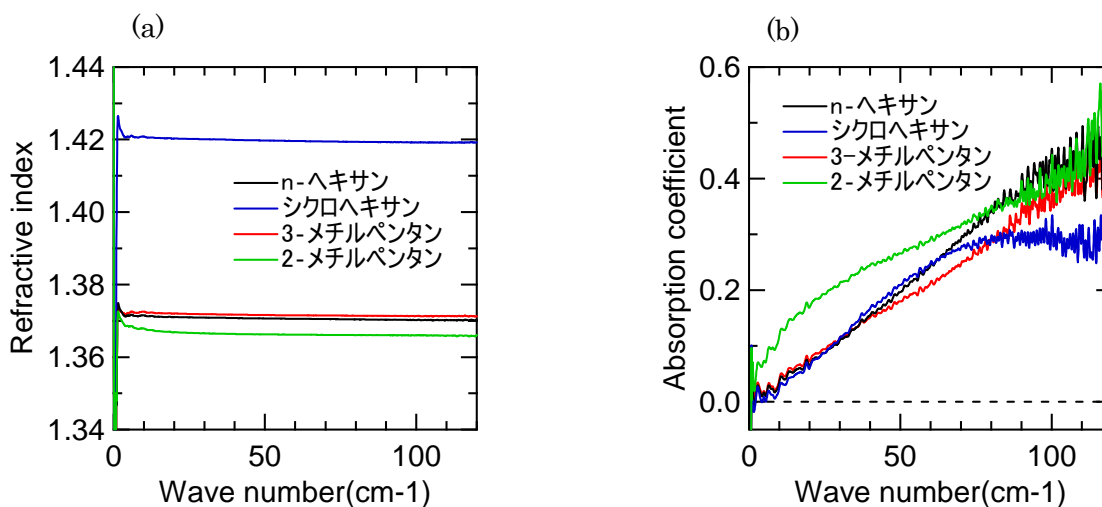


図2 屈折率スペクトル(a)と吸光係数スペクトル(b)

【まとめ】絶縁体として用いられる炭化水素系絶縁体の高周波特性を調べるため、テラヘルツ時間領域分光法を用いて炭化水素のスペクトルを調べた。低波数側で2-メチルペンタンが大きく吸収が強くなることから枝分かれによる双極子のデバイ緩和による誘電応答であると考えられる。また、枝分かれの位置によって吸収が変わり、非対称の位置になると吸収が強くなることが分かった。高波数側では環状であるシクロヘキサンのみが吸収が弱くなり、 120cm^{-1} 付近でほとんど吸収がなくなることも分かった。分極の小さい飽和炭化水素におけるこれらの違いは、局所的な分子構造を反映していると考えられる。

軟X線発光分光の水素結合に対する敏感性 - 水の軟X線発光の溶媒依存性

(東大院・新領域¹, 理研 SPring-8², 高エネ研³, 東大院・工⁴,
東大放射光連携研究機構⁵, 東大物性研⁶)

○新井 秀実^{1,2}, 堀川 裕加², 貞包浩一朗³, 原田 慈久^{2,4,5}, 徳島 高²,
高田 恭孝^{1,2}, 辛 埴^{2,6}

【序】

水素結合は液体や溶液といった系や、たんぱく質や DNA といった生体分子においても重要な役割を果たし、水素結合を形成する分子は密度、沸点などについて特異性を持つため、水素結合に関する多くの研究がなされている。近年、軟X線発光分光による液体の電子状態の研究が報告されている。軟X線発光分光は、軟X線の照射によって内殻正孔を生成し、これを価電子が埋める際の発光を分光することで、分子軌道の情報を得る方法である。液体の水の軟X線発光測定では、水には水素結合の状態が異なる2つの成分が存在することを示すピークの分裂が観測された。しかし、このピークの帰属については、我々が提案した始状態(水の構造)^{1,2}に加えて、超高速解離による解離状態とする帰属(終状態)³も提案されていて、未だ議論が続いている。本発表では、液体の水に有機溶媒を加えることによって、水の軟X線発光スペクトルがどのような変化を示すかについて調べた結果について報告する。水は、2個のドナーと2個のアクセプターから成る合計4つの水素結合を形成する。一方で、ピリジン、3-メチルピリジン、アセトニトリルといった有機溶媒中では、水分子と有機溶媒との水素結合(OH---N)が形成され、水分子はドナー水素結合を形成する。したがって、水にこれらの有機溶媒を加えると、水同士の水素結合は水と有機溶媒との水素結合に置き換わるため、水の水素結合は変化する。有機溶媒中の水の発光スペクトルを観測することで、軟X線発光分光の水素結合への敏感性に関する詳細な情報が得られる。

【実験】

試料として内殻励起ダイナミクスの影響が少ない重水を使用し、重水と混合させる溶媒にはピリジン(C₅H₅N)、3-メチルピリジン(C₆H₇N)、アセトニトリル(CH₃CN)を使用した。いずれの溶媒も水と室温では完全に混和する。また、いずれの溶媒も酸素を含まないため酸素 1s 内殻の選択的励起によって、混合溶液中の水の発光スペクトルのみを抽出できる。軟X線発光実験は SPring8 BL-17 a-branch にて、溶液用の高分解能軟X線発光分光器を使用して行った⁴。

【結果と考察】

アセトニトリル、3-メチルピリジン、それぞれについて重水を少量加えた試料の O 1s 発光スペクトルと、比較のため、重水の O 1s 発光スペクトルを Fig.1 に示す。水のモル分率が 0.04~0.2 程度の水が希薄な試料では、液体の水において観測された 2 本に分裂した 1b₁ ピークが 1 本に変化し、1b₂、3a₁、1b₁ の 3 つの分子軌道に由来するピークから構成されることがわかる。この結果は、水分子同士会合しておらず、水分子は溶媒の分子に囲まれて単量体として存在することがわかる。また、いずれの有機溶媒中においても、水はドナーとして振舞うので、ドナーとして水素結合を形成する水の発光スペクトルの観測に成功し、軟 X 線発光分光は水素結合に対して敏感であることを示している。

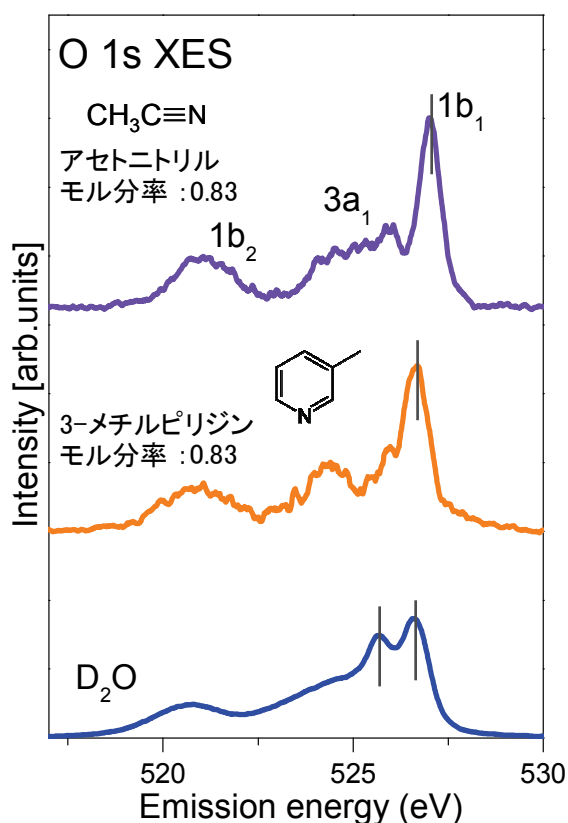


Fig.1

一方で、水が希薄な試料では、溶媒の種類によって発光スペクトルの形状が異なることが観測されている。本発表では、これらの系における発光スペクトルの溶依存性に加えて、最近得られた軟 X 線吸収測定の結果についても報告する。

[1] T.Tokushima et al, Chem. Phys. Lett. FRONTIERS article, 460 (2008) 387

[2] C. Huang et al., PNAS **106**, 15214 (2009).

[3] O. Fuchs et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 027801 (2008).

[4] T. Tokushima et al., Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006)

3P033 新しいアニオン性アクセプター N,N' -disulfo-1,4-benzoquinone diimine とその BEDT-TTF 塩の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) ○ 坂広樹, 山田順一, 中辻慎一

私達はこれまで弱いアクセプター性を有する置換基とアニオンとなる置換基-SO₃⁻を合わせ持つ分子を数種類作製し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発に成功している。¹⁻³ このようなアニオンはそのアクセプター部が電荷 (x) を僅か ($\ll 1$) に受け取る可能性があるため、錯体中ではアニオン全体で $-1-x$ の電荷を持つ可能性があり、この x 分だけドナー層へのパーシャルホールドーピングが期待できる。しかし、今までに開発したアニオンはアクセプター性が弱いせいか、それらの有機伝導塩では明らかなドーピング効果は観測されなかった。今回はアクセプター性がより強いと考えられる新しいアニオン、 N,N' -Disulfoquinodiimine(dsqi)の開発に成功し、また電解法により BEDT-TTF 塩を得ることができたので報告する。

まず p -Phenylenediamine と SO₃-Pyridine 錯体とを氷水中で 2 時間反応することにより N,N' -disulfo- p -diaminobenzene(H₂pds) を合成し、PPh₄Br との塩交換により PPh₄ 塩として得た (収率 24%)。確認は X 線構造解析により行った ($R = 0.066$, 図 1)。スルホ基は同じ方向を向いたシス配座であった。続いてこの (PPh₄)₂pds を酢酸鉛(IV)によって酸化することにより (PPh₄)₂dsqi を得た (収率 61%)。確認は X 線構造解析および FAB-Mass スペクトルにて行った。再結晶を行うと、黄色ブロック晶が主に得られた ($R = 0.051$, 図 2)。C-N, C-C 結合距離 (図 2) より、6 員環はキノン構造になっていることが判った。また、分子の真中に対称中心が存在し、このためスルホ基は別の方向を向いていて、トランス配座を取っていた。しかし、再結晶によってこの黄色ブロックのみが選択的に得られることは稀で、普通は別の形や色の結晶が混ざっている。得られたすべての結晶について FAB-Mass スペクトル測定を行い、どれも dsqi であることを確認した。さらに X 線構造解析が可能なものについては構造解析を行った。わずかに得られた茶色の針状晶を除きすべてスルホ基はトランス配座であった。茶色針状晶では分子は激しく disorder していたが、スルホ基は同方向を向いているため、シス配座であることが判った。

PhCN 中で Cyclic Voltammetry 測定を行ったところ、+0.14 V vs. Ag/AgCl であり、ク

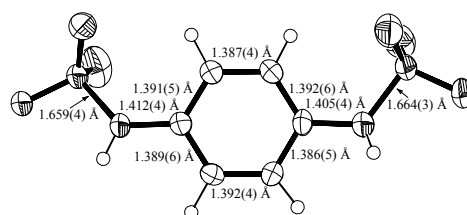
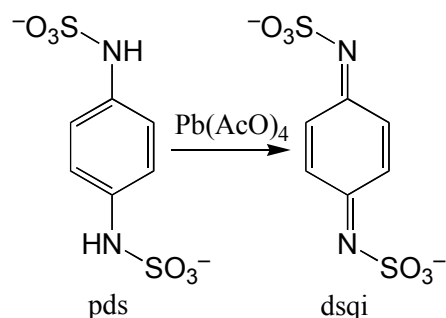


図 1 (PPh₄)₂pds·DCE 中の pds

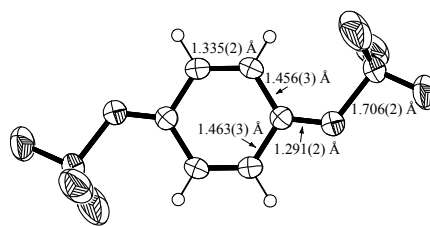


図 2 (PPh₄)₂dsqi 中の dsqi

ロラニル (-0.29V) よりも 0.3 V も高い値を示した。
dsqi は今までに私たちが開発したアクセプター性を有するアニオンの中では最も高いアクセプター性を示すことが判った。

BEDT-TTF と電解を行ったところ、Pyridine、PhCl+10%CH₃CN、PhCl+CH₂Cl₂、および CH₂Cl₂などを溶媒として用いたとき、ごく細い黒色針状晶が得られた。このうち、PhCl+10%CH₃CN から得られた結晶 (1.0 × 0.01 × 0.005 mm³) について構造解析を行ったところ、 $R = 17.7\%$ と予備的ではあるが、その構造が明らかになった。組成は(ET)₄dsqi · 4H₂O (1)と決まった。ET 分子は半分が2つと1分子の計2分子が独立であり、ジアニオンの半分と水2分子が独立であった。結晶構造を図3、ドナー分子配列を図4、アニオン層の構造を図5に示す。ドナーはβ-(ET)₂PF₆ 塩と同様、分子長軸方向が平行からずれたスタック構造を取っていた(図4)。なお、構造解析の精度が悪く結合距離がわからないため、含まれているアニオンは dsqi ではなくて pds である可能性も否定できない。

この塩の電気抵抗率測定を行った結果、電気抵抗率(室温) 6.2 Ω·cm、活性化エネルギー 0.079 eV の半導体であった。磁化率の測定を行った。その結果を図5に示す。0.5-1.3 × 10⁻⁴ emu/mol と比較的大きな磁化率が観測され、2次元ハイゼンベルグモデルにフィットすることができ(図5の実線)、スピン濃度は68%、 J は-89 Kであった。この観測されたスピンはドナー層にいるのか、dsqi 上にいるのかを確認するためには、構造解析の精密化が必要であり、さらに大きな結晶の作成に取り組んでいる。

1. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *Solid State Commun.*, **144**, 144 (2007).
2. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *CrystEngComm*, **11**, 2588 (2009).
3. H. Akutsu, T. Sasai, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *Physica B*, **405**, S2 (2010).

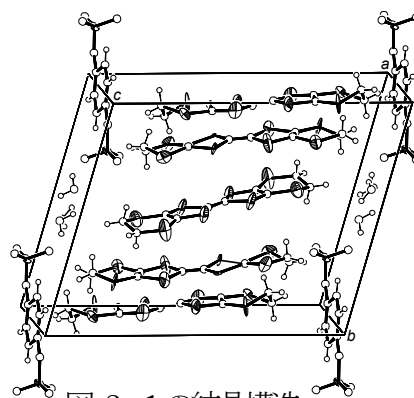


図3 1の結晶構造

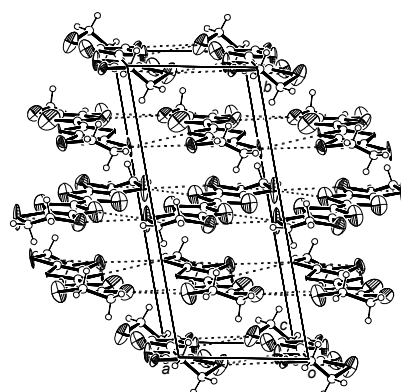


図4 1のドナー配列

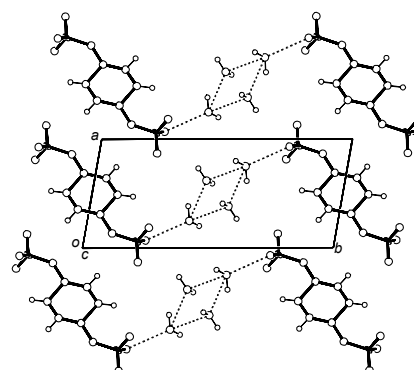


図5 1のアニオン層の構造

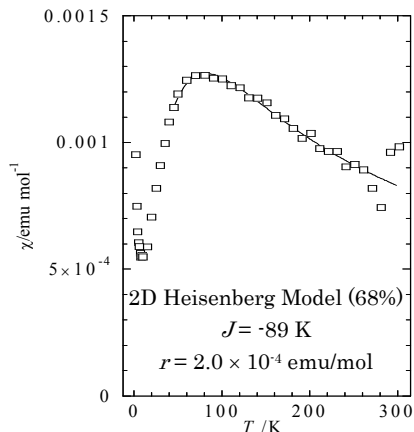


図6 1の磁化率

3P034

アルキリデン骨格を有する新規 DT-TTF 誘導体の合成と性質

(愛媛大院理工)

○樋原 康浩, 保田 真志, 白旗 崇, 宮本 久一, 御崎 洋二

【序】テトラチアフルバレン(TTF)に 1,3-ジチオール環が縮環した DT-TTF 塩は、TTF が二量化した BDT-TTP と同様に二次元的な分子配列を形成し、金属的な伝導挙動を示すことが知られている。(MeDTDM)₂AsF₆ 塩は β 型分子配列を形成し [1]、(MeDTET)₃PF₆(DCE)_x 塩は κ 型分子配列を形成する [2]。このように、TTF 骨格の置換基 R² と結晶構造の相関についての研究例はあるが、アルキリデンのアルキル鎖長を系統的に変化させた報告例は少ない。

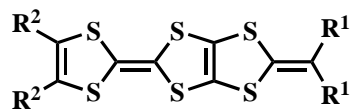
本研究では、アルキリデン部位のアルキル基を Et、ⁿPr、ⁿBu 基に系統的に変化させた新規 DT-TTF 誘導体 **1-3** を分子設計し、ラジカルカチオン塩における分子配列や分子間相互作用のチューニングを目指して研究を行った。本講演では新規電子供与体 **1-3** を合成しこれらの電気化学的性質、**1a, 2b** の中性の結晶構造を明らかにした。また、ラジカルカチオン塩を作製し、(**1b**)₂AsF₆ の結晶構造解析を行い、伝導度測定とバンド計算を用いこの塩の物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

合成は Scheme 1 に示したように、リン酸エステル誘導体 **4** と対応するケトン **5** との Wittig-Horner 反応により **1-3** を 43~87% の収率で得た。

1-3 の電気化学的性質を CV 法により測定したところ、3 対の 1 電子酸化還元波が観測され、これらの酸化還元電位を Table 1 に示した。アルキリデン部位の変化による酸化還元電位の影響はほとんど見られず、TTF 骨格の置換基 R² の影響が大きいことがわかった。

二硫化炭素から再結晶することにより、**1a** 及び **2b** の単結晶を得た。結晶学データは以下の通りである ; **1a**: orthorhombic, *Pnma*, *a* = 15.879(6), *b* = 12.068(4), *c* = 17.505(6) Å, *V* = 1937.9(19) Å³, *Z* = 8, *R* = 0.0756, *Rw* =



1a: R¹ = Et, 2R² = O(CH₂)₂O

1b: R¹ = Et, 2R² = S(CH₂)₂S

1c: R¹ = Et, R² = SMe

2a: R¹ = ⁿPr, 2R² = O(CH₂)₂O

2b: R¹ = ⁿPr, 2R² = S(CH₂)₂S

2c: R¹ = ⁿPr, R² = SMe

3a: R¹ = ⁿBu, 2R² = O(CH₂)₂O

3b: R¹ = ⁿBu, 2R² = S(CH₂)₂S

3c: R¹ = ⁿBu, R² = SMe

MeDTDM: R¹ = Me, R² = Me

MeDTET: R¹ = Me, 2R² = S(CH₂)₂S

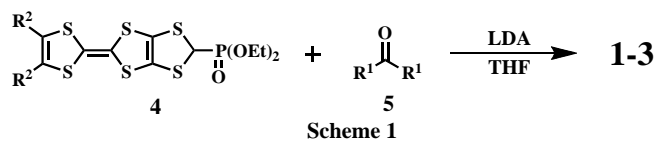


Table 1 Redox potentials^a (V vs. Fc/Fc⁺)

Donor	<i>E</i> ₁	<i>E</i> ₂	<i>E</i> ₃
1a	0.02	0.32	0.98
1b	0.07	0.36	1.01
1c	0.06	0.36	0.97
2a	0.01	0.31	0.98
2b	0.06	0.36	1.01
2c	0.06	0.36	0.98
3a	0.01	0.31	0.97
3b	0.06	0.36	1.01
3c	0.06	0.36	0.98

^aPt working electrode, in PhCN with 0.1M TBA·PF₆, scan rate 20mVs⁻¹, 25 °C

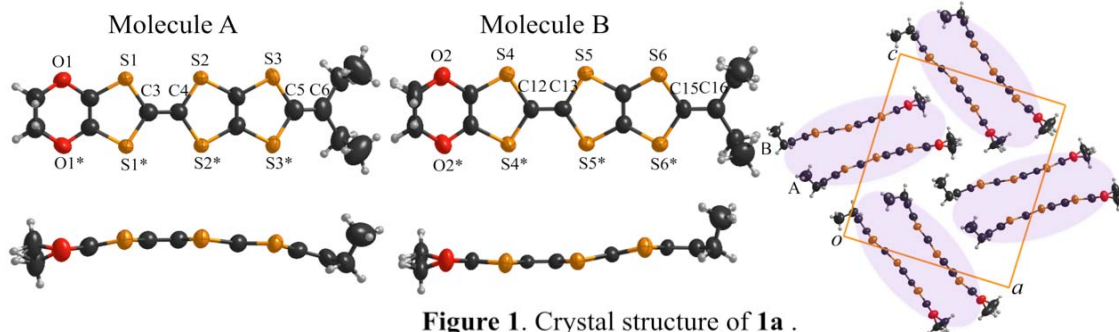


Figure 1. Crystal structure of **1a**.

0.2113, **2b**: monoclinic, $P2_1/a$ (#14), $a = 8.134(3)$, $b = 19.280(7)$, $c = 12.701(4)$ Å, $\beta = 92.142(11)^\circ$, $V = 1990.4(12)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.0498$, $R_w = 0.1041$. **1a**の結晶構造をFigure 1に示す。分子は鏡映面周辺に位置しており、結晶学的に独立な2つの1/2分子ユニットが存在し、C₃、C₄、C₅、C₆、C₁₂、C₁₃、C₁₅、C₁₆が鏡映面上に位置している。分子A、Bともに比較的平面性が良いが、末端のメチル基は分子平面に対してほぼ垂直に立ち上がっている。分子AとBがhead-to-head型の二量体を形成して、この二量体が直交しながらac面に配列している。b軸に沿ってside-by-sideの強い相互作用(S⋯S = 3.48(6)–3.60(8) Å)が形成されている。エチレンジオキシ基部位の水素結合はみられなかった。

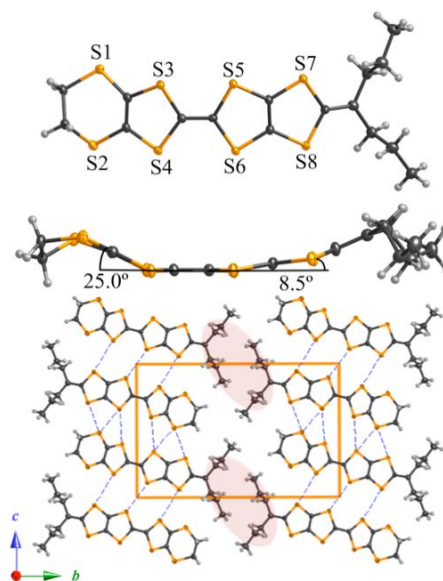


Figure 2. Crystal structure of **2b**.

2bの結晶構造をFigure 2に示す。1分子独立であり、DT-TTF骨格が非常に折れまがった構造をしていることが分かった。c軸に沿ってside-by-side方向に強いS⋯S接触とアルキル鎖間にファスナー効果と考えられる特徴的な相互作用が形成されている。一方で積層方向に関しては相互作用が見られなかった。

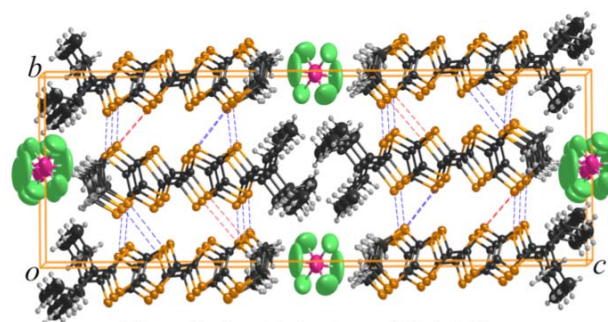


Figure 3. Crystal structure of (**1b**)₂AsF₆.

1bとAsF₆塩をクロロベンゼン(10%(v/v)、EtOH)中で電解法により作製した。結晶学データは以下の通りである; orthorhombic, $Pnma$, $a = 5.018(3)$, $b = 11.013(6)$, $c = 35.069(20)$ Å, $\beta = 90.843(10)^\circ$, $V = 1937.9(19)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.1080$, $R_w = 0.2527$ 。(1b)₂AsF₆の結晶構造をFigure 3に示す。ドナー：アニオンが2：1の組成比であり、ドナー分子はa軸方向に沿って積層し、θ型配列をとっている。拡張ヒュッケル法による重なり積分の計算を行ったところ、 $a = 2.96$ 、 $p = 6.31$ 、 $q = 6.48 \times 10^{-3}$ であり、b軸に沿って横方向の重なりp、qの値が大きくなっている(Figure 4)。この重なり積分値を用いてバンド計算した結果をFigure 5に示す。θ型によくみられる二次元的なフェルミ面が計算された。しかしながら、伝導度測定を行ったところ、 $\sigma_{\text{H}} = 5.7 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹、 $E_{\text{a}} = 0.111$ eVで半導体であった。現在アルキル鎖長の違いによる結晶構造への影響について調べている。

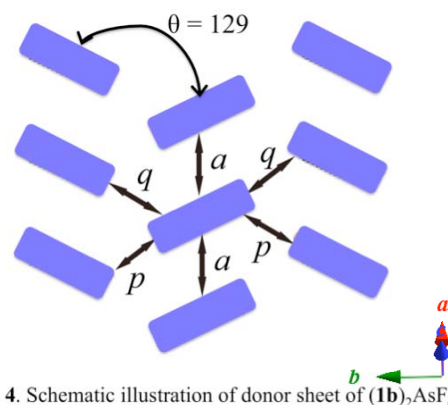


Figure 4. Schematic illustration of donor sheet of (**1b**)₂AsF₆.

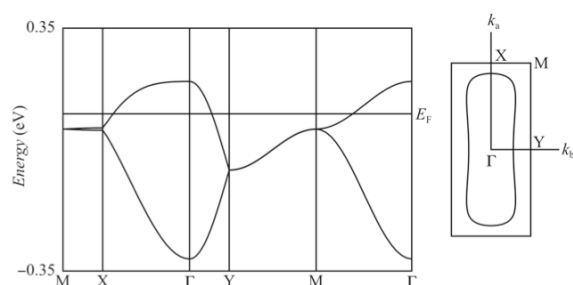


Figure 5. Band Structure of (**1b**)₂AsF₆.

参考文献

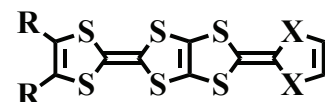
- [1] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 1341.
- [2] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 633.

CP-TTP 導体の構造と伝導性

(愛媛大院理工)

○西脇 匡崇, 中村 健一, 白旗 崇, 御崎 洋二

【序】 これまで当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化した BDT-TTP 誘導体を合成し、様々な電子受容体との CT 錯体、ラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行い、多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示す事を明らかにしてきた^[1]。その中で、BDT-TTPのドナー分子配列は置換基の影響を大きく受けることが示唆されてきた。例えば、ジメチル体である DM-TS-TTP は TTP 分子平面に対しジメチルが分子平面上に位置しているため β 型分子配列を与えるのに対し、シクロヘキセン環を縮環した CH-TTP は、シクロヘキセン環が椅子型構造をとるため、TTP 分子平面に対し上下に位置している事が影響し κ 型分子配列を与えることが知られている^{[2], [3]}。さらなる置換基の分子配列に与える影響に関する知見を得るために、置換基の立体障害がジメチルより大きく、シクロヘキセン環より小さなシクロペンテン環が縮環した CP-TTP^[4]に着目し、合成した後様々なアニオン分子とのラジカルカチオン塩を電解酸化法により作製した。それらの構造を X 線結晶構造解析によって明らかにし、伝導度測定とバンド計算を用い物性について検討したので報告する。



R = H, X = S: BDT-TTP
 R = CH₃, X = Se: DM-TS-TTP
 R = -(CH₂)₃-, X = S: CP-TTP
 R = -(CH₂)₄-, X = S: CH-TTP

【結果と考察】 CP-TTP におけるラジカルカチオン塩の組成比とそれぞれの結晶パラメータを Table 1 に示す。電解酸化は H 型セルの片側にドナー分子を 3mg、両側にアニオン分子(0.072mmol)を半分ずつ加え、溶媒に対し 10% (v/v)のエタノールを入れた後、0.2 μ A \cdot 50 $^{\circ}$ C 条件下で約 7 日間行った。それにより得られた結晶で X 線結晶構造解析を行った。本発表では、Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩について詳しく報告する。

Table 1 CP-TTP 導体の組成比と結晶パラメータ (D = CP-TTP, A = anion, Solv. = Solvent)

Anion	Au(CN) ₂	ReO ₄	PF ₆
Solv.	THF	PhCl	DCE
Compositional ratio	(D) ₄ (A)(Solv.)	(D) ₃ (A)(Solv.) _{0.5}	(D) ₄ (A)(Solv.) ₂
Form	Black plate	Black plate	Black plate
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	C2/c (#15)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
a / Å	37.606(8)	17.0970(9)	10.4020(16)
b / Å	12.129(3)	19.485(1)	20.991(3)
c / Å	15.507(4)	8.5565(5)	8.6192(15)
α / $^{\circ}$	90.000	92.701(8)	91.407(5)
β / $^{\circ}$	94.447(5)	108.922(7)	99.829(6)
γ / $^{\circ}$	90.000	75.659(7)	91.786(5)
V / Å ³	7052(3)	2610.7(3)	1852.6(5)
R ₁ ; R _w	0.0876; 0.2428	0.059; 0.165	0.0754; 0.2875
GOF	1.030	1.099	1.001

Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩のドナーアニオン比はそれぞれ 4:1, 3:1, 4:1 でいずれも溶媒分子を含んでおり、ReO₄ 塩の溶媒分子は disorder している。また、いずれの塩でもドナーとアニオンは分離積層しており、絶縁層に溶媒分子が配列した構造をしている。ドナー分子のみに着目すると、結晶学的にそれぞれ Au(CN)₂, ReO₄, PF₆ 塩の順に 2 分子、3 分子、2 分子独立で、いずれの塩においても少なくとも 1 分子は片側の TTF が若干曲がった構造をしている。さらに、いずれの塩もドナー分子配列は β 型の分子配列を与えている。それぞれのドナー分子の積層様式は ABAB, ABCCBA, ABBA 型で、アニオン分子のわずかな違いで積層に大きな変化が見られる(Figure 1(a)-(c))。次に、ReO₄ 塩において拡張ヒュッケル法による重なり積分値の計算を行ったところ、積層方向の重なり積分値は $p1 = -25.4 \times 10^{-3}$, $p2 = -24.0 \times 10^{-3}$, $p3 = 23.7 \times 10^{-3}$, $p4 = 24.1 \times 10^{-3}$ であり、ほぼユニフォームにスタックしていることが分かる(Figure 2)。一方、分子短軸方向はいずれかの方向に積層方向の 1/2-1/3 程度の重なり積分値をもつため、分子短軸方向にも相互作用が存在していることを示唆している。それは、Figure 3 に示したバンド構造からも示唆され、二次元的な相互作用が存在していることが分かる。Au(CN)₂, PF₆ 塩の拡張ヒュッケル法による重なり積分値やバンド構造などの詳細は当日報告する。

三つの塩の単結晶を用い四端子法で伝導度測定を行った(Figure 4)。Au(CN)₂, ReO₄ 塩はそれぞれ室温伝導度が 2.9×10^2 , $3.1 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ と比較的高い伝導度を示し、約 10K まで金属的挙動であった。一方、PF₆ 塩は半導体的挙動を示し、活性化エネルギーは 0.041, 0.057 eV であった。

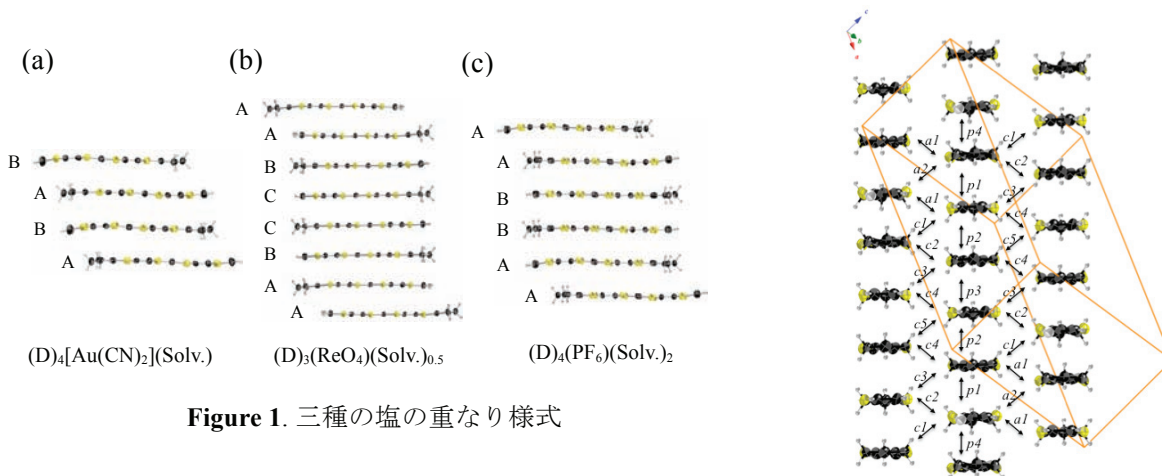


Figure 1. 三種の塩の重なり様式

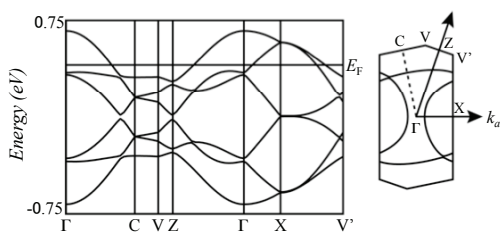


Figure 3. (CP-TTP)₃(ReO₄)(PhCl)_{0.5} のバンド構造

Figure 2. (CP-TTP)₃(ReO₄)(PhCl)_{0.5} のドナー分子構造

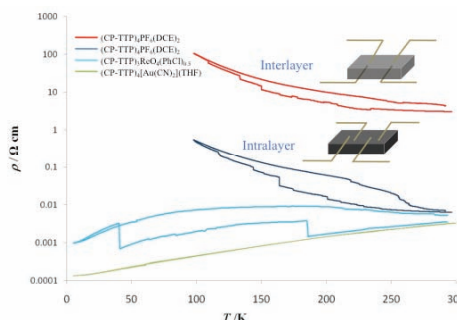


Figure 4. 三種の塩の電気伝導度

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*.
- [2] M. Taniguchi *et al.*, *Syn. Met.* **1999**, *110* 1721.
- [3] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714.
- [4] Y. Misaki *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *296*, 77

新規な TTF-ベンゾチアゾール複合分子の開発

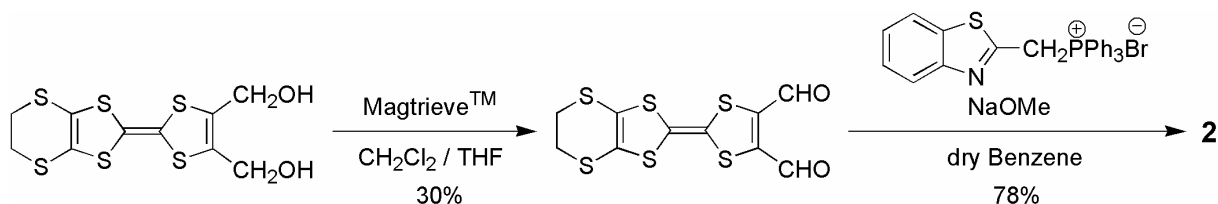
(阪府大院・理) ○林定快・横田小夜・上園梨加・藤原秀紀

【序】

我々は外場応答型分子性導体の開発を目的とし、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、強い蛍光性を有する光応答性部位であるベンゾチアゾール (BTA) をテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。この分子では、光励起による TTF と BTA の間の電荷移動に基づく光電変換機能性の発現が期待でき、カルコゲン原子の置換や、 π 電子系の拡張における分子間相互作用の強化による伝導性の向上、スペーサー部位の調整による分子内相互作用の制御、4 級アンモニウム塩への変換による最大吸収波長の長波長化なども可能である。今回、1 つ、あるいは 2 つの BTA 部位をエチレンスペーサーで EDT-TTF に付加させた複合分子 **1,2** の構造と伝導性などの各種物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

EDT-TTF のジアルコール体を Magtrieve™ で酸化することによりジアルデヒド体を得た。このジアルデヒド体とベンゾチアゾールのホスホニウム塩との Wittig 反応により分子 **2** を合成した。



DMSO 溶液中での UV-Vis 吸収スペクトルの測定を行った。結果を図 1 に示す。**1** は 340 nm と 465 nm に、**2** は 357 nm、412 nm と 542 nm に吸収極大を示した。また **1** と **2** を比較すると、**2** の吸収波長が長波長化している。これは分子の π 共役系が拡張することにより、**1** の LUMO (-2.21 eV) に比べて **2** の LUMO (-2.72 eV) のエネルギーが低下し、HOMO-LUMO のエネルギー差が **2** (2.20 eV) のほうが **1** (2.59 eV) より小さくなったためと考えられる。

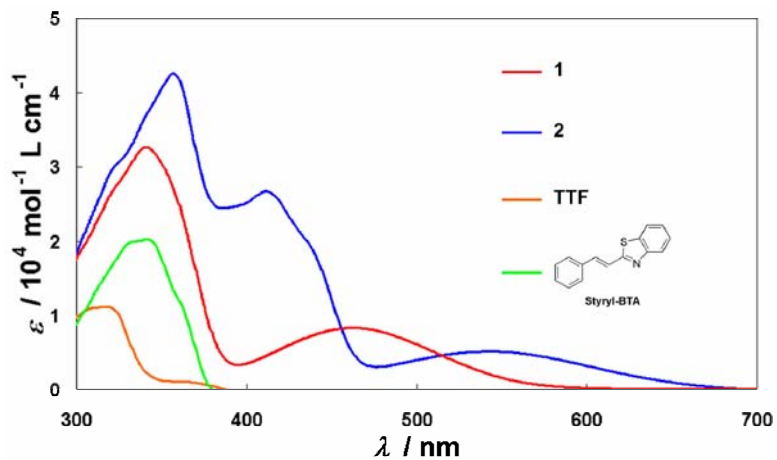


図 1 **1,2** 及び TTF, Styryl-BTA の UV-Vis 吸収スペクトル

CH₂Cl₂ / *n*-hexane からの再結晶により得られた **1** の単結晶の X 線構造解析結果を図 2 に示す。分子 **1** は a 軸方向に沿って分子横方向に Head-to-head 型の配列を形成し、TTF の硫黄原子間には 3.57-3.75 Å の短い接触が見られた。重なり積分を計算すると TTF 間は 7.4×10^{-3} 、BTA 間は 0.2×10^{-3} の値を示し、a 軸方向に沿って比較的良好な分子間相互作用が存在していることが明らかになった。したがって、a 軸方向には伝導パスが形成されていると考えられる。

そこで、この単結晶に室温でバイアス電圧 50 V を印加しながら、赤外線をカットした白色光 (9.1 mW/cm^2) を照射した際の a 軸方向に流れる電流値を測定した。図 3 に光照射をスイッチとした電流値の時間変化を示す。光のオン・オフに対応して電流値が急激に増減していることから、光照射による電流スイッチング挙動が観測された。

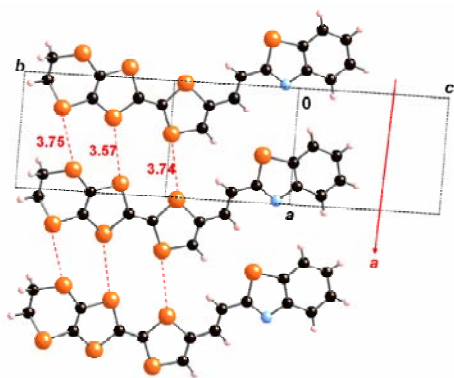


図 2 **1** の結晶構造

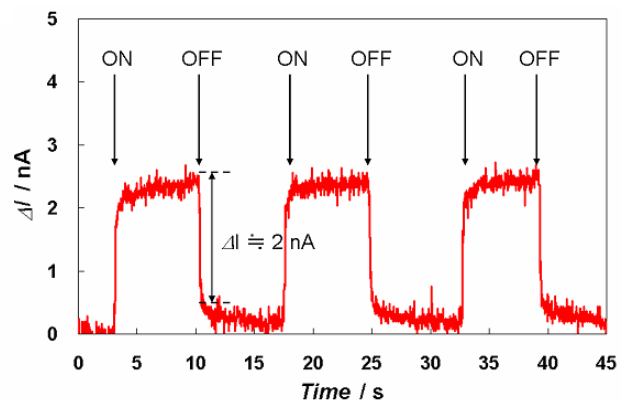


図 3 **1** の単結晶に光を照射した際の電流値の時間変化

一方、CS₂ / *n*-hexane からの再結晶により得られた **2** の単結晶の X 線構造解析結果を図 4 に示す。この結晶は a 軸方向に Head-to-head 型で TTF 部分と BTA 部分がそれぞれ分離積層構造を構築し、スタック内で TTF の硫黄原子同士が 4.01-4.13 Å で接触している。重なり積分を計算すると TTF 間は 8.2×10^{-3} 、BTA 間は 0.8×10^{-3} の値を示し、分子 **2** の TTF 部位間に良好な分子間相互作用が存在していた。さらに b 軸方向にも TTF の硫黄原子同士が 3.63-3.69 Å で接触しながら配列しており、その重なり積分を計算すると TTF 間は 1.1×10^{-3} 、 0.5×10^{-3} 、BTA 間は 0.1×10^{-3} の値を示したため、b 軸方向にも TTF 間の相互作用が存在していると考えられる。

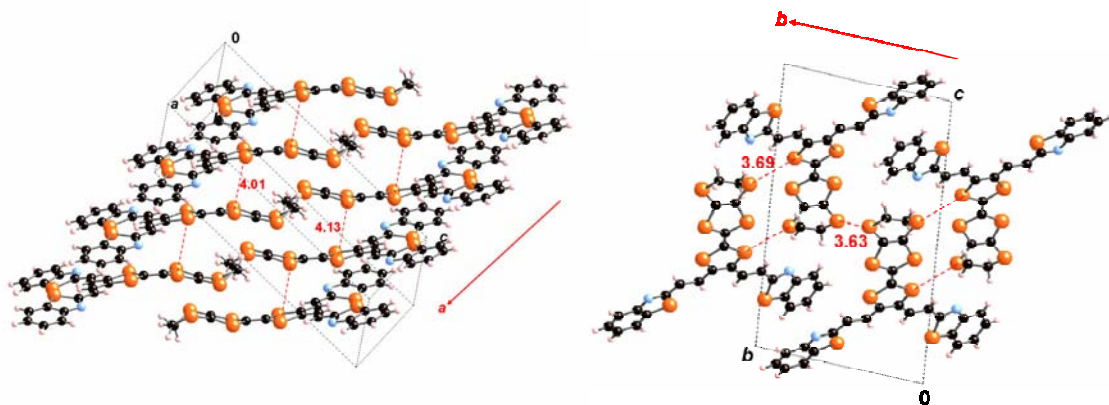


図 4 **2** の結晶構造

当日は **2** の単結晶での光誘起伝導性について検討した結果を報告する予定である。

TTF 部位を有する新規金属錯体の合成と物性

(茨城大院理*, 筑波大院数物**) ○西川浩之*, 北畠亮介**, 大塩寛紀**

【序】磁性と電気伝導性が共存する分子性物質の開発研究は、負の磁気抵抗効果や磁場誘起超伝導などの興味深い物性の発現が期待されることから盛んに研究されている。中でも、より強い磁性と電気伝導の相互作用を目指して、常磁性金属イオンに有機ドナーであり分子性導体の主要分子であるテトラチアフルバレン (TTF) が直接配位することが可能な配位子、ならびにその金属錯体の合成が多数報告されてきた¹。しかし、それらの多くは、TTF 部位が酸化されていない中性状態のものか、酸化されていたとしても完全に酸化されているため伝導性が発現していない。これに対し、我々はこれまでに TTF 誘導体がシッフ塩基型配位子を通して、直接常磁性金属イオンに配位した物質である $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2](\text{PF}_6)$ ($\text{HsaeTTF} = (4-(2\text{-salicylideneiminoethylthio-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF}))$, 図1)²において、TTF 部位が部分酸化状態にある塩の開発に成功し、半導体的ではあるものの、TTF-配位型金属錯体としては比較的高い電気伝導を実現している。また、TTF 部位をもつシアン化物イオン架橋 Fe-Ni8 核錯体 $\text{Na}[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{CN})_{12}(\text{tp})_4(\text{L})_4](\text{BF}_4)_2(\text{BPh}_4)$ (**1**, $\text{tp} = \text{trispyrazolylborate}$)³についても報告してきた。**1**は8つの遷移金属イオンを立方体の頂点にもつキューブ状錯体であり Fe イオンは3価/2価の混合原子価状態であることをメスバウアー測定より明らかにしている。今回、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、シッフ塩基配位部位を有する4座配位子 ($\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$), およびマクロサイクリック TTF 配位子を新たに合成し、それらの金属錯体の単離に成功したので報告する。

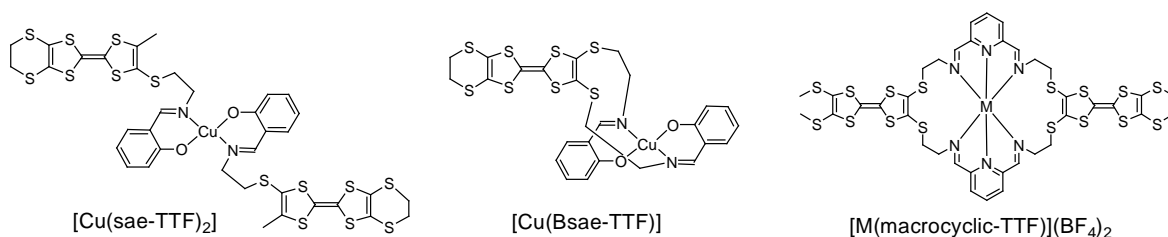
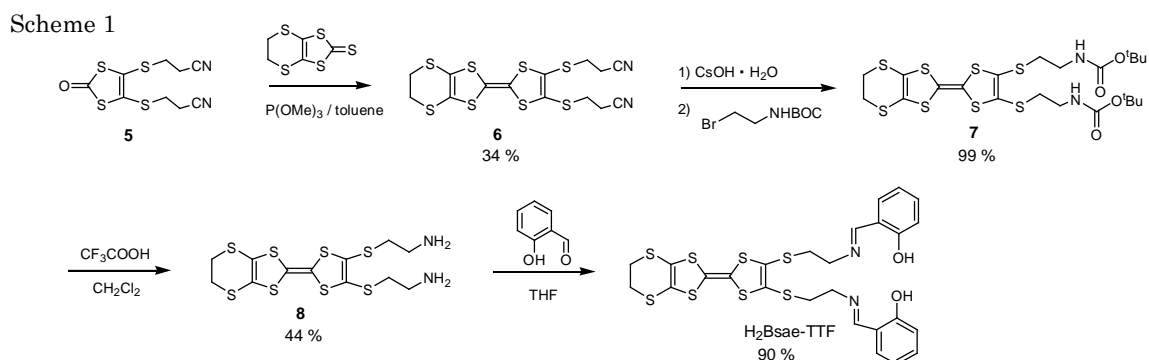


図1. TTF-金属錯体, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sae-TTF})_2]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$, および $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})](\text{BF}_4)_2$

【結果および考察】新規シッフ塩基型4座配位子 $\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$ の合成は、2座配位子の合成と同様に行った (スキーム1)。シアノエチル基で保護した TTF 誘導体を脱保護し、2段階でアミン誘導体とした後、アルデヒドと反応させることによりシッフ塩基型 TTF-配位子 $\text{H}_2\text{Bsae-TTF}$ を得た。



この配位子を塩基存在下、酢酸銅(II)と反応させることにより、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ が赤褐色板状結晶として得られた。図2に $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ の分子構造を示す。この錯体は部分電荷移動塩を与える $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、シッフ塩基配位子連結部位であるエチル基が折れ曲がり、金属錯体部位がTTF部位と積層した構造をとっている。ただし、4座配位子であることから、Cu(II)イオンへは、1分子のTTF-配位子が配位している。 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ は $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ と同様、TTF部位に由来する酸化還元波が観測されたことから、部分酸化塩が得られる可能性がある。現在電解法により部分酸化塩の作製を試みている。

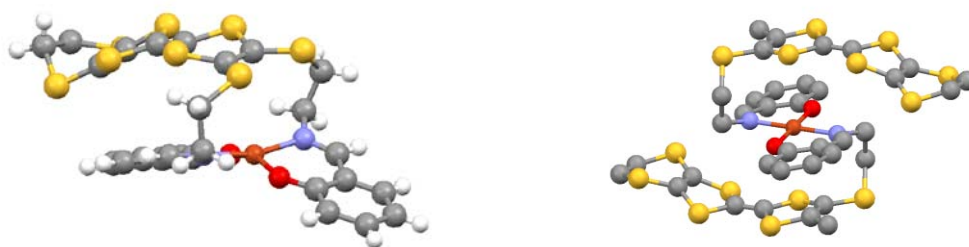


図2. (a) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bsae-TTF})]$ および (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{saeTTF})_2]$ の分子構造

6座配位子であるマクロサイクリックTTF配位子も同様にTTFのアミン誘導体へ合成した。この配位子は、種々の金属イオンとの間で錯形成し、 $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})(\text{BF}_4)_2]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$)が得られている。 $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})(\text{BF}_4)_2]$ の金属錯体部分の構造を図3に示す。この錯体は、配位子の6つの窒素原子が金属イオンに配位し、八面体型構造をとっている。すべての金属錯体も同様の構造をとっている。この錯体もTTF部位に由来する2段階の可逆な酸化還元波が $+0.60 \sim +0.63\text{V}$, $+0.82 \sim +0.85\text{V}$ (V vs. SCE)に観測された。これらTTF由来の酸化還元波に加え、Fe錯体では $+1.46\text{V}$ に $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ に対応する、またCo錯体では -0.40V に $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ に対応する酸化還元波が観測された。Fe錯体では、100 KにおけるFe(II)-N間の平均配位結合距離が 1.936 \AA であり、Fe(II)低スピン錯体の典型的な値であった。これに対し、Co錯体の100 KにおけるFe(II)-N間の平均配位結合距離は 2.008 \AA であり、Co(II)低スピンとCo(II)高スピン錯体の中間的な値であった。図4にCo錯体の磁化率の温度依存性を示す。 $\chi_m T$ 値から100 K以下の温度で低スピン状態であると考えられる。 $\chi_m T$ 値は135 K付近から緩やかに増加し、スピントスオーバー挙動を示した。400 Kにおける値は $0.97 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ であることから、このCo錯体は400 Kにおいて、約52%のCo(II)イオンが高スピン状態へと転移していると考えられる。現在、この錯体の部分酸化も試みている。

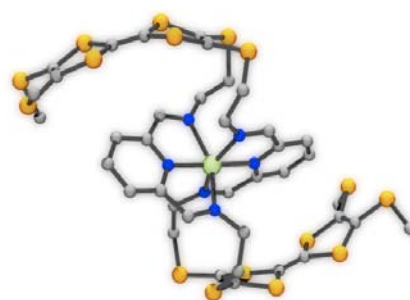


図3. $[\text{M}(\text{macrocyclic-TTF})]^{2+}$ の構造

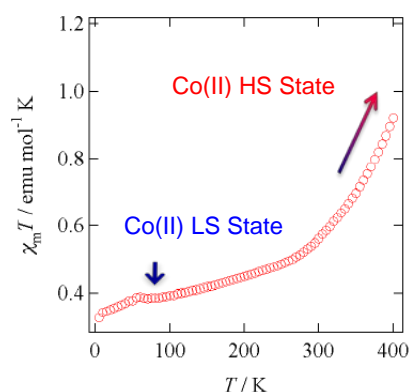


図4. $[\text{Co}(\text{macrocyclic-TTF})](\text{BF}_4)_2$ の磁化率の温度依存性

1. D. Lorcy *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 1398.
2. 西川 第3回分子科学討論会 3P058. 3.三ツ元 日本化学会第90回春季年会 3C1-38.

3P038

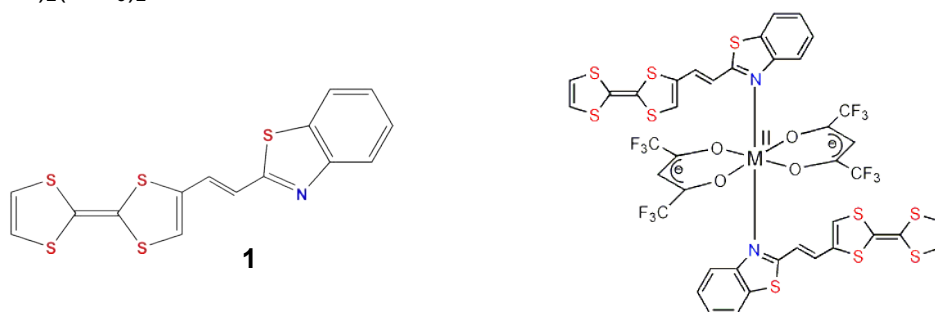
ベンゾチアゾールが置換した TTF 誘導体を用いた磁性遷移金属錯体の構造と物性

(大阪府立大院・理¹, Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1²)

○横田 小夜¹, 林 定快¹, 上園 梨加¹, 藤原 秀紀¹, Pointillart Fabrice², Ouahab Lahcène²

【序】我々は光機能性を有する新しい有機伝導体の開発を目指し、電子供与体としての性質を持つテトラチアフルバレン（以下、TTF）に、シアニン系色素などで用いられているベンゾチアゾール（以下、BTA）を組み合わせた複合型分子の開発を行っており、これまでに下に示したドナー分子 **1** について報告している。このドナー分子では光照射により電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性を示すことが期待されるが、これまでにこのドナー分子を用いて薄膜試料と単結晶試料を作製し、それらを用いた光電流の測定を行ったところ、いずれにおいても光照射による光電流の発生が観測され、光電変換機能性を有していることが明らかとなった。

一方、BTA 部位には窒素原子や硫黄原子が存在し、それらを介した磁性遷移金属との π -d 相互作用の発現が可能である。今回、TTF-BTA 複合型分子の窒素原子を介して磁性遷移金属イオンへと配位させた錯体 $\mathbf{1}_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の光誘起伝導性、及び新たに作製したカチオンラジカル塩 $\mathbf{1}_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造と伝導性について検討したので報告する。



【結果と考察】 $\mathbf{1}_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の結晶構造を図 1 に示す。錯体間において、ドナー分子の TTF 部位同士の部分的な重なりが見られ、硫黄原子同士には $3.90\text{-}3.98\text{\AA}$ の短い接触が存在していることから、この結晶の c 軸に沿って一次元的な伝導パスが存在することが示唆される。この錯体自身は中性であるが、伝導パスの存在により光照射による分子内電荷移動を通じた光誘起伝導性の発現が期待される。そこで、 50V のバイアス電圧を印加しながら、この錯体の結晶の伝導性を測定したところ、キセノン光源からの白色光の ON-OFF に対応した電流値変化がわずかながらも観測された。

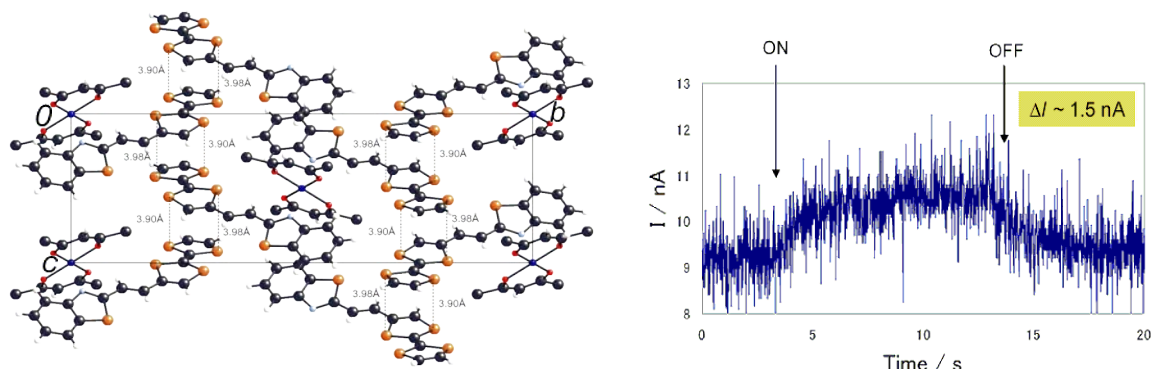


図 2 $\mathbf{1}_2\text{Co}(\text{hfac})_2$ の結晶構造と光照射による光電流値の変化

次に、 $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造を図 2 に示す。錯体の作製はドナー分子 **1**、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 、 TBA-AsF_6 を用い、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{シクロヘキサン}=3:4$ の混合溶媒中、 16°C 下、 $0.5\mu\text{A}$ の定電流による電解酸化法により行った。結晶格子中にドナー分子 **1** と AsF_6^- アニオン分子が $1:1$ の割合で存在し、ドナーは $+1$ の電荷を有している。この結晶中では $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子の上下に 2 個のドナー分子 **1** が 2.56\AA の距離で配位しており、その距離は中性錯体である $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 錯体の場合よりも長くなっている。また、錯体間で TTF 部位同士の硫黄原子間に 3.43\AA の短い接触が存在し、TTF 部位同士で強く二量化している。しかし、TTF 二量体間における硫黄原子間の距離は 7.10\AA と離れているため、この結晶中には伝導パスが存在せず、伝導性は絶縁体であった。

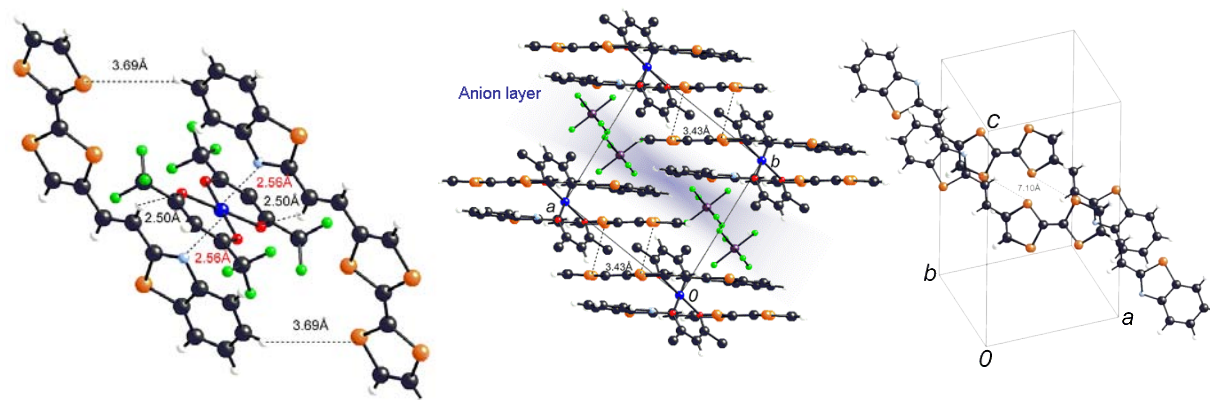
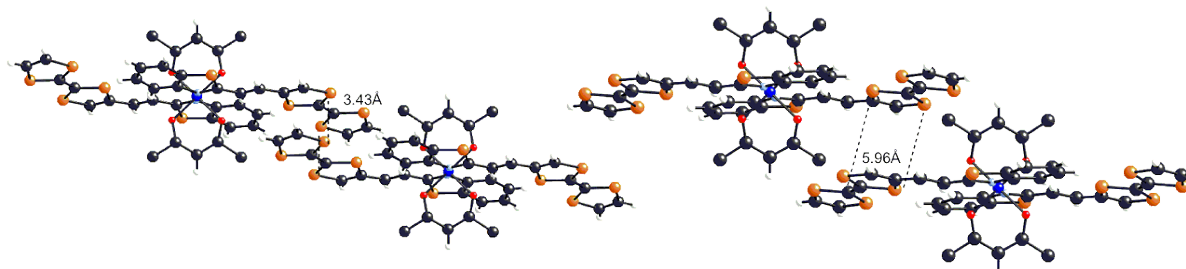


図 2 $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造

このカチオンラジカル塩の結晶構造と、以前に報告した $1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 中性錯体の結晶構造を比較した。ドナー分子の BTA 部位の窒素原子と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の銅原子間距離を比較すると、カチオンラジカル塩では 2.56\AA なのに対し、中性錯体では 2.49\AA であった。また、カチオンラジカル塩の場合、TTF 平面と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 平面との間の二面角は 114.8° 、TTF 平面と BTA 平面との間の二面角は 10.8° であるのに対し、中性錯体では TTF 平面と $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 平面との間の二面角は 74.6° 、TTF 平面と BTA 平面との間の二面角は 29.0° であり、酸化により錯体の構造が大きく変化している。一方、錯体間においてカチオンラジカル塩のドナー分子の TTF 部位同士は強く二量化しているのに対し、中性錯体の場合、TTF 部位同士は二量化しておらず、 5.96\AA の距離で互いに離れている。これらの差異はカチオンラジカル塩において $+1$ に荷電した TTF 部位同士が二量化しやすく、その結果 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 分子周りのドナー分子の配位様式が変化したためだと考えられる。



$1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{AsF}_6)_2$ の結晶構造

$1_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$ の結晶構造

フェロセン・キノン系電荷移動錯体の 固相合成と電子物性評価

(神戸大院理^{*}、神戸大研究基盤セ^{**}、神戸大分子フォトセ^{***})

○舟浴佑典^{*}、稲垣堯^{*}、持田智行^{*}、櫻井敬博^{**}、太田仁^{***}

【序】平面 π 分子系のドナー、アクセプターからなる電荷移動 (CT) 錯体においては、光・温度・圧力によって電荷移動度が変化し、中性状態 (D^0A^0) からイオン性状態 (D^+A^-) に転移する現象 (中性-イオン性転移、N-I 転移) が知られている。しかし平面 π 分子系錯体では、イオン性状態においてスピンの二量化が起こるため、中性状態、イオン性状態が共に非磁性となる。

これまで当研究室では、磁気転移や原子価転移の発現を目的として、種々のフェロセン系 CT 錯体が合成されてきた。フェロセン系ドナーは立体的な分子形状をもつため、平面 π 分子ドナーからなる錯体とは異なり、次元性が高い構造をとる。従って、フェロセン系 CT 錯体で N-I 転移が実現した場合、パイエルス不安定性が回避されることで、非磁性-磁性転移が生じると期待される。本研究では、こうした磁気転移の実現を目的として、フェロセン系ドナーとキノン系アクセプター (Fig. 1) の固相反応により一連の電荷移動錯体を合成し、それらの構造及び電子状態を評価した。また比較のために、イオン性のフェロセン系錯体として知られるデカメチルフェロセン・ Me_2DCNQI 錯体¹⁾ およびデカメチルフェロセン・ TCNQ 錯体²⁾ を合成し、CT 吸収帯と酸化還元電位の相関について検討を加えた。

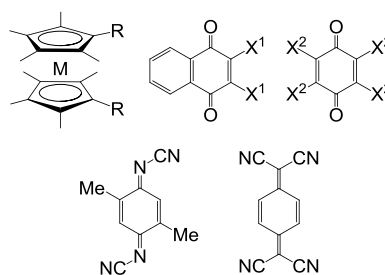


Fig. 1 本研究で用いたドナーとアクセプターの構造式 (M = Fe, Co; R = H, Me; X¹ = Cl, Br; X² = H, F, Cl, Br).

【実験】フェロセン系ドナーとキノン系アクセプターを 1:1 もしくは 1:2 の比率で混合し、微量の有機溶媒を添加した後、固相でグラインディングを行うことによって、CT 錯体を得た。得られた粉末について、UV-vis 吸収スペクトル、IR スペクトル、粉末 X 線回折を測定し、錯体の形成を評価した。既知物および一部の錯体については、溶媒からの再結晶により結晶を得た。DA 比が 1:1 および 1:2 の錯体について、それぞれ電荷移動吸収エネルギーと酸化還元電位差の相関を検討した。いくつかの錯体については、磁気測定を通じて、イオン性状態への相転移の可能性を検討した。

【結果・考察】

1. 合成と物性

固相反応で生成した固体は、原料に比べて深色化しており、電荷移動吸収に帰属される幅広い吸収帯が 500–800 nm の長波長領域に観測された。また、ほぼ全ての試料で、原料に加えて新たな XRD ピークが確認された。このことは、固相反応により錯体形成が進行したことを示している。なお、ベンゾキノン系アクセプターを用いた場合、溶媒からの再結晶では錯体

は得られなかった。

2. 電子相図

Torrance らによって、交互積層型の CT 錯体において、ドナーとアクセプターの酸化還元電位差 (ΔE_{REDOX}) と電荷移動吸収エネルギー ($h\nu_{\text{CT}}$) の間に V 字型の相関が見いだされており、N-I 転移を示す錯体は V 字の頂点付近に位置することが明らかとなっている³⁾。

DA 比が 1:1 のフェロセン系 CT 錯体について、酸化還元電位の差を横軸、錯体の CT 吸収帯のエネルギーを縦軸にプロットした図を Fig. 2 に示す。図中の直線は、フェロセン系の DA 比 1:1 錯体に対して求めた理論式である。イオン性状態での CT エネルギーは相互作用の次元性に依存しており、実線は相互作用が 1 次元、点線は 3 次元の場合のプロットである。V 字の頂点は中性とイオン性の境界 (N-I 境界) に対応しており、右側の錯体は中性、左側の錯体はイオン性状態が安定となる。イオン性錯体であるデカメチルフェロセン・ Me_2DCNQI 錯体¹⁾およびデカメチルフェロセン・TCNQ 錯体²⁾は、ともに三次元の直線 (図中の点線) の近くにプロットされることがわかった。これはフェロセン系錯体の高次元性を示す結果である。また、固相反応で得られたフェロセン・キノ系錯体は多くが中性錯体であり、これらの吸収帯は、予測と合致してすべて 3 次元の境界付近に位置した。このことは、この系が N-I 転移の発現に有望であることを示唆している。

また、DA 比 1:2 の錯体に関しても同様の考察を加えた。デカメチルフェロセン・ナフトキノ系錯体の場合、...DAADAA...型の積層構造が生成したが、こうした 1:2 錯体では、DA 間距離が増加するため、1:1 錯体と比較して酸化還元電位差がより負の位置に境界が位置することがわかった。相境界は、アクセプター間の重なり積分 (S) の大きさにも依存し、 S が小さい場合はイオン性状態がより不安定化することが判明した。

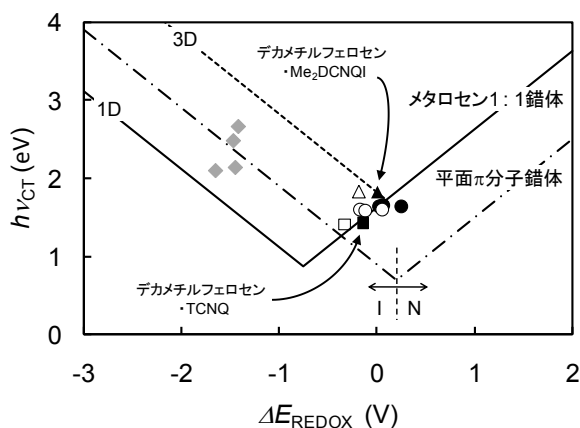


Fig. 2. フェロセン系 CT 錯体における電荷移動吸収エネルギーと酸化還元電位差の関係。
○, ●, ◆: キノン系錯体; △, ▲: Me_2DCNQI 錯体; □, ■: TCNQ 錯体. 白抜きは $(\text{Cp}^*)_2\text{Fe}$,
黒は $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Fe}$, 灰色は $(\text{Cp}^*)_2\text{Co}$ がドナーの場合。

【文献】

- 1) S. Rabaça, R. Meira, L. Pereira, M. Duarte, V. Gama, *J. Org. Chem.*, **67**, 632 (2001).
- 2) J. S. Miller, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4344 (1987).
- 3) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981).

3P040

ハロゲンフリー溶媒を取り込んだ超分子有機伝導体(DIP)₃(PF₆)_x(solvent)_yの合成と物性

(長岡技科大)○村山 遼式, 今久保 達郎

【序】

超分子有機伝導体(DIPSe)₃(PF₆)_{1.33}(CH₂Cl₂)_{1.2}は、「ヨウ素結合」により構築された特徴的なチャンネル構造がユニークな反応性を発現させる基盤となり、高いリサイクル性を獲得している[1,2]。一方で、構成元素として環境負荷が高いとされるセレン及び塩素を含むことから、実際にリサイクル性を活用して実用化を行うには十分とは言えない。そこで我々は、合成からリサイクルまでの全工程の環境負荷を大幅に低減することを目的として、セレンを全く含まないドナー分子 DIP を用いた研究を進めている。また、結晶作成の際に使用する有機溶媒についても、アルキルアルコール類を用いることによりハロゲンフリー化を推進している。今回の発表では、ハロゲンフリー溶媒を取り込んだ新結晶の合成と構造、電気伝導性、およびリサイクル性について報告する。

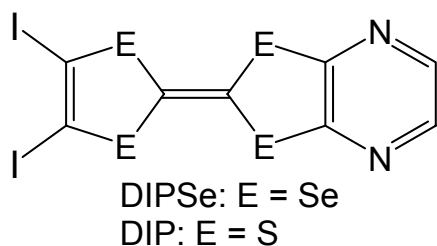


図1. DIPSe および DIP の分子構造

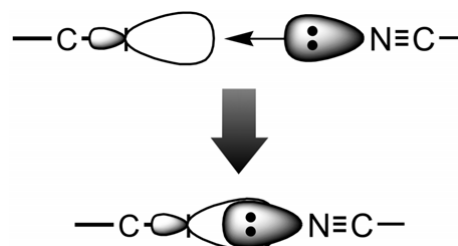


図2. ヨウ素結合の生成機構

【結果と考察】

超分子有機伝導体(DIP)₃(PF₆)_x(solvent)_y [solvent = 1-PrOH, 2-PrOH, 1-BuOH, AcOEt, Acetone]の単結晶は、TBA・PF₆ を支持電解質として、対応する電解溶媒中で定電流電気分解を行うことにより作成した。表1に各結晶の電解条件の一覧を示す。結晶溶媒に EtOH を用いた結晶の構造と物性については昨秋の第 12 回ヨウ素学会において報告しているが[3]、今回我々は、よりアルキル鎖の長いアルコール分子に加え、カルボニル基を含む溶媒分子である酢酸エチルとアセトンについても検討を行い、良質の大型結晶を得ることに成功した。アルキルアルコールやアセトンを用いた場合には、電解電流として 2.0 μA を流すことが可能であるが、酢酸エチルを結晶溶媒として用いたサンプルでは支持電解質の溶解性が下がるため 1.0 μA が電解電流の上限値となっている。また、得られた結晶の外形は、酢酸エチル以外の溶媒を用いた場合には、従来から得られている六角柱状結晶であったが、酢酸エチルを用いて作成した結晶では、六角柱状結晶に加えて六角板

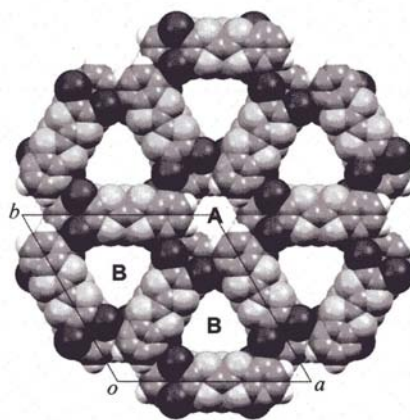


図3. ヨウ素結合によって形成されるチャンネル構造

状結晶も得られた。新たに得られた六角板状結晶は、結晶構造そのものは六角柱状結晶と同じものであるが、結晶成長の方向がドナー分子平面に垂直な伝導カラムの方向ではなく、ドナー分子平面と平行なヨウ素結合で形成される超分子ネットワークの方向と一致している点で非常に興味深い。アセトンを経済溶媒に用いた場合には、電解温度が 45 °C では結晶が析出しなかったため、20 °C で行ったところ結晶を得ることが出来た。今回得られた結晶 **a-e** の室温付近の電気伝導度は約 10^{-1} - $10^2 \Omega\text{cm}$ であり、高い導電性を示した。比抵抗の温度依存性は室温から半導体的であり、活性化エネルギーは約 30-60 meV となっている。X 線構造解析の結果、いずれの結晶もドナー分子間に強力で指向性の強い $I \cdots N$ 型のヨウ素結合が存在し、2種類のチャンネル構造を含む六方晶系の超分子構造を形成していることがわかった(図3)。ドナー:アニオン:結晶溶媒の比率について元素分析(C, H, N)により決定を試みたが、他の構成元素の比率が高いことなどから十分な精度で比率を決定するまでには至らなかったため、他の元素についても分析を準備中である。また、リサイクル性についても検討を行っており、**a-d** の各結晶を含水アセトン中で加熱したところ中性ドナー分子 DIP を容易に回収できることがわかった。

表 1. DIP を用いたカチオンラジカル塩の結晶作成

crystal	solvent	DIP / mg	TBA·PF ₆ / mg	current / μA	time / days	T / °C
a	1-PrOH	11.8	100.7	2.0	5	45
b	2-PrOH	10.5	99.5	2.0	13	45
c	1-BuOH	11.1	63.5	2.0	5	45
d	AcOEt	10.2	57.7	1.0	4	45
e	Acetone	11.1	61.5	2.0	4	20

H-shaped cell (50 ml), Pt electrodes(1.0 mm ϕ)

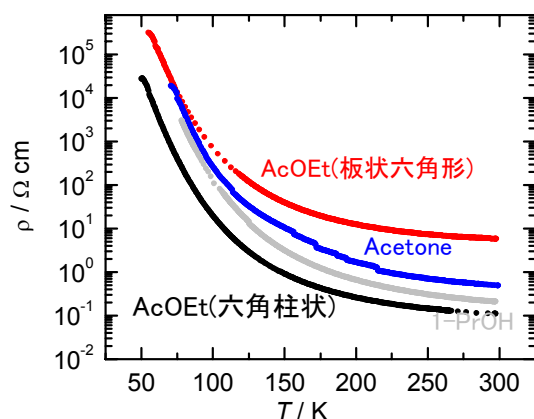


図4. 結晶 **a, d, e** の比抵抗の温度依存性

表2. 結晶 **a-e** の活性化エネルギー E_a

crystal	solvent	E_a / meV
a	1-PrOH	52.0
b	2-PrOH	65.0
c	1-BuOH	58.0
d	AcOEt	30.0 ¹⁾ , 36.0 ²⁾
e	Acetone	48.0

1)六角板状結晶、2)六角柱状結晶

【参考文献】

- [1] T. Imakubo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4110-4116.
- [2] 今久保達郎、「リサイクル可能な有機伝導体の開発」(有機エレクトロニクス実現への新展開・有機デバイス開発状況および実用化へ向けた材料開発と作成技術の最新動向、2.1.3 節、pp.172-183)、情報機構、2007.
- [3] 今久保達郎、村山遼式、第12回ヨウ素学会シンポジウム、講演番号 V-1、千葉、2009年10月.

ハロゲン-硫黄相互作用により構造制御された

金属錯体系分子性導体の構造と物性

(理研) ○草本哲郎、山本浩史、加藤礼三

【序】

我々は近年の研究において、メチル-3,5-ジヨードピリジニウム (Me-35DIP) と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンからなる分子性導体 $(\text{Me-35DIP})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ が、結晶中において二種類の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン層、すなわち二次元遍歴電子系を形成する層と、モット絶縁化による局在スピン系を形成する層を有することを明らかにした。この化合物は、伝導性と磁性という二種類の異なった物性が同一の π 共役分子に由来するという興味深い系、すなわち「デュアル機能 π 電子系」である。このような系は今まで報告例がなく、新しいタイプの遍歴/局在電子間相互作用に基づく新奇な物性の発現が期待できる。本研究ではこの系をさらに拡張すべく、新たな金属錯体系分子性導体の開発を目的とした。このような系を実現するには、(1) 二種類の結晶学的に独立なアニオンが存在すること (2) 各アニオンがそれぞれ独立した層 (ネットワーク構造) を形成すること、が必要となるが、これらを実現するものとして、我々は図 1 に示す非対称カチオンであるアルキル-2,5-ジハロピリジニウムに注目した。ピリジニウムに導入されたハロゲン原子 X は、ハロゲン結合により $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンと相互作用できる。この時 2 位の X と 5 位の X では空間的に異なった環境にあることから、図 1 に示すような状況では、上記の条件(1), (2)が満たされ、デュアル機能 π 電子系の実現が期待できる。今回、エチル-2,5-ジブromoピリジニウム (Et-25DBP: X = Br, R = Et) を用いてデュアル機能 π 電子系を構築しうる新規な分子性導体を得られたので報告する。

【実験】

Et-25DBP は、2,5-ジブromoピリジンと $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ をアセトニトリル中一晩攪拌することで BF_4 塩として得られた (収率 32%)。アセトン中 Et-25DBP $\cdot \text{BF}_4$ を支持電解質として (TBA) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (TBA = Tetrabutylammonium) を電解酸化することで、新規分子性導体 (Et-25DBP) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ を黒色板状結晶として得た。

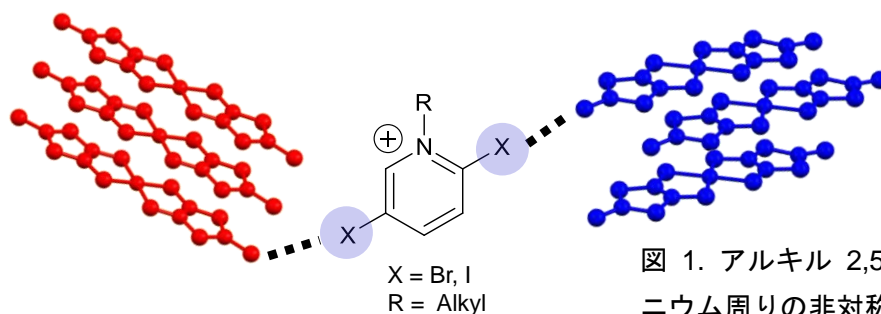


図 1. アルキル 2,5-ハロピリジニウム周りの非対称な環境。

【結果および考察】

単結晶X線構造解析により明らかになった(Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂の室温における分子構造を図2に示す。[Crystal data for (Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂: Triclinic, P-1, $a = 6.516(2)$, $b = 7.560(2)$, $c = 38.912(15)$ Å, $\alpha = 85.678(10)$, $\beta = 85.473(9)$, $\gamma = 67.670(8)^\circ$, $V = 1765(1)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0713$, $R_w = 0.182$, $GOF = 1.036$] 単位格子中には結晶学的に独立な二つの[Ni(dmit)₂]アニオン (A および B) と一つの Et-25DBP カチオンが存在していた。アニオン A の硫黄原子とカチオンの臭素原子間の距離は、硫黄原子と臭素原子の van der Waals 半径の和 (3.65 Å) よりも短く、有効なハロゲン結合の存在が示唆される。一方、アニオン B とカチオン間にはハロゲン結合は見られなかった。

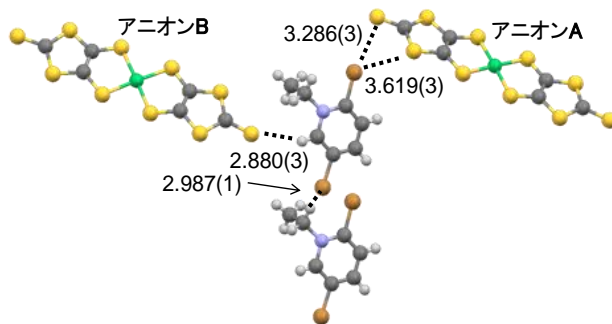


図2. (Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂の分子構造。図中の数字は原子間距離 (Å) を示している。

図3に示すように、アニオン A および B は結晶中においてそれぞれ独立した層 (A および B 層とする) を形成していた。このことは、(Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂ が新たなデュアル機能π電子系を構築し得ることを示している。

拡張ヒュッケル法による分子軌道計算により各アニオン間の重なり積分を求め、強束縛近似バンド計算により各層のバンド構造を計算した (アニオン A、B の価数は等しいとした)。その結果、A、B 層ともに実効的に half-filled バンドを形成しており、特に A 層は Mott 絶縁化状態であることが予想される (図4)。

(Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂ の電気伝導度を4端子法により測定した。室温の伝導度は約 1 S·cm⁻¹ であり、室温から 100 K にかけて半導体的な伝導挙動を示した。当日はこの塩の磁氣的性質を含め、物性と構造、電子状態の相関について議論する。さらに Et-25DBP を化学修飾したカチオンからなる分子性導体についても触れる予定である。

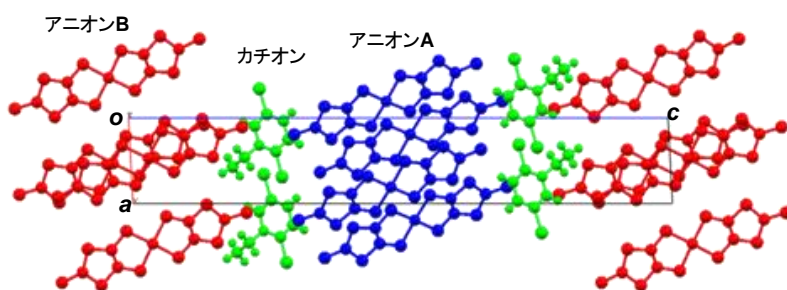


図3. (Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂の結晶構造。青：アニオン A、赤：アニオン B、緑：カチオン。

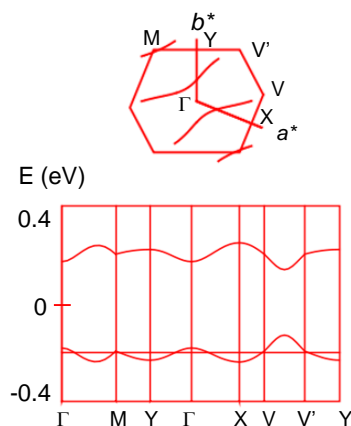


図4. (Et-25DBP)[Ni(dmit)₂]₂の A 層のバンド構造。

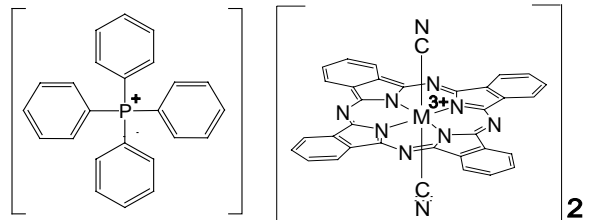
軸配位型 Ru フタロシアニンを用いた導電性結晶の作製・物性

(北大院理)

中津川 達也、高橋 幸裕、内藤 俊雄、稲辺 保

【序】

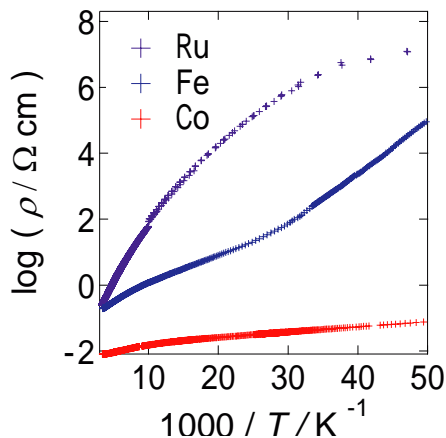
一次元的な積層構造をとる軸配位型金属フタロシアニン($M(\text{Pc})\text{L}_2$)の部分酸化塩 $\text{TPP}[\text{Ru}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ (Fig.1)の単結晶の作製に成功し、現在は様々な物性測定を行うことでこの系の特性について調査している。この錯体は、巨大な負の磁気抵抗を示す $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の類縁体である^[1]。 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁気抵抗は、フタロシアニンの伝導電子とFeの局在磁気モーメントによる $-d$ 相互作用と密接に関わっていると考えられている。d電子構造がFeと同様のRuの系では、RuがFeより高いd-エネルギー準位をもつため、Pc環の電子系のエネルギー準位とのエネルギー差が小さくなるのが分子軌道計算によっても予測されている^[2]。よって、Ruの系では $-d$ 相互作用がより大きくなるのが期待されるため、様々な物性測定を行いこの系での $-d$ 相互作用について比較検討を進めている。

Fig.1 $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の構造式

【実験】

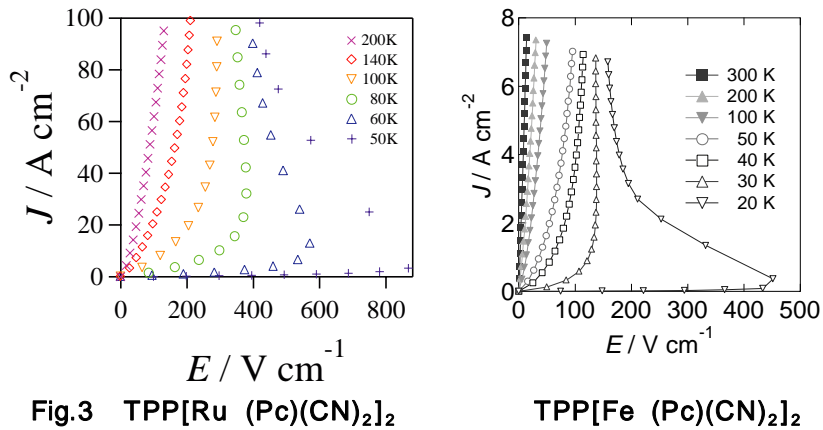
定電流電解法により、Ru系の部分酸化塩 $\text{TPP}[\text{Ru}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の単結晶を得た。得られた単結晶はX線解析を行い同定し、4端子法により比抵抗の温度依存性を測定した。以前の研究で、Fe系においては磁気異方性があることが磁化率測定・ESR測定^[3]で示されているため、Ru系においても試料を配向させてSQUIDにより磁化率の測定を行った。

【結果・考察】

Fig.2 $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の比抵抗

得られた結晶の比抵抗をCo系、Fe系の結果とともにFig.2に示す。対電子を持たないCoはRu, Feに比べ、室温で1桁以上低い。これは、Ru, Feの対電子がフタロシアニンの伝導電子と相互作用し、電荷の不均化が発達することにより比抵抗が増加するためと考えられる。低温になるにつれ、Ruの比抵抗はFeより大きな値を示すため、 $-d$ 相互作用がより大きいことが示唆される。

次に I-V 特性の結果を Fig.3 に示す。この系においては、電場印加によって負性抵抗が現れることが電荷の不均化の融解に対応していると考えられる。Fe 系では 30 K 以下で負性抵抗が観測されており、Ru 系では 80 K 以下で負性抵抗が観測されているため、より電荷の不均化が高温側から発達していると考えられる。



磁化率測定の結果を Fig. 4 に示す。Ru の系では Fe 系で観測されているような磁気異方性、反強磁性相互作用は観測されず、Curie-Weiss のフィッティングから求めた Weiss 温度はほぼ 0 となった。この Ru の系が Fe の系と異なる挙動を示す理由については現在検討を行っている。

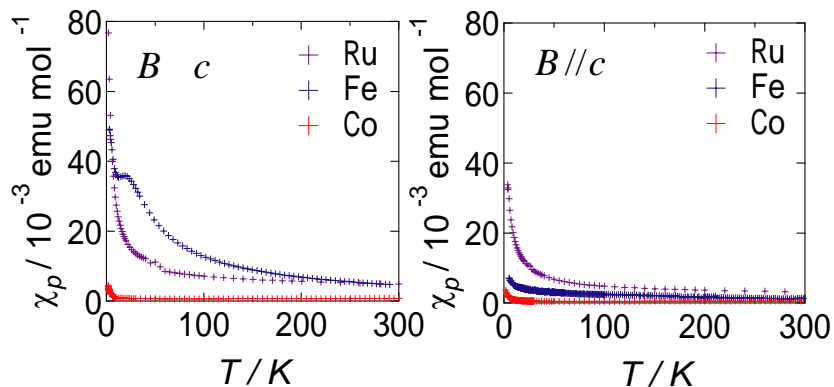


Fig.4 TPP[M (Pc)(CN)₂]₂ の磁化率

参考文献

- [1] M. Matsuda, et al. *J.Mater.Chem.*, 10, 631 (2000).
- [2] D E C. Yu, et al. *J.Mater.Chem.*, 19, 718 (2009).
- [3] N. Hanasaki, et al. *J.Mater.Chem.*, 72, 3226 (2003).

ペンタセン単結晶の偏光ラマンスペクトル

(早大先進理工) ○橋本望, 古川行夫

【序】有機薄膜トランジスタの移動度は、有機半導体薄膜の結晶性や形態、結晶粒界、結晶軸の配向、分子配向に依存しており、様々な薄膜の作成条件が研究されている。移動度向上のためには、多結晶薄膜を何らかの方法で評価する必要がある。有機トランジスタ材料として期待されるペンタセン

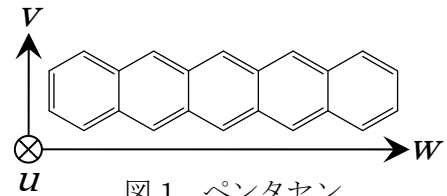
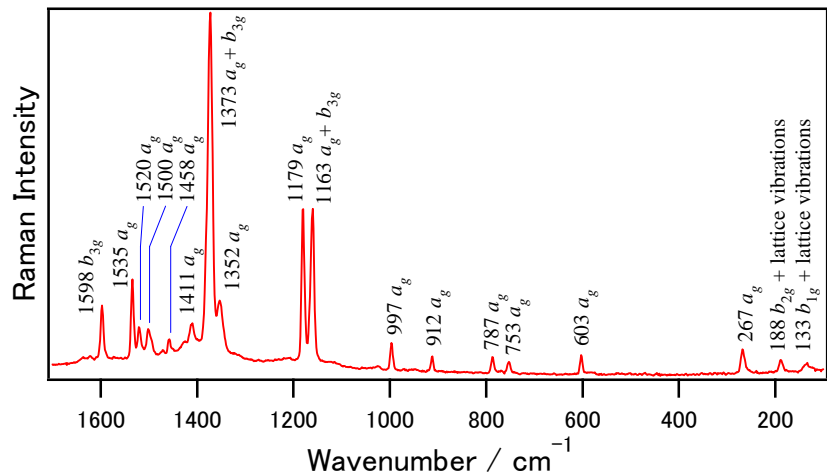


図1 ペンタセン

($C_{22}H_{14}$, 図1) の多結晶薄膜を評価するための基礎として、ペンタセン単結晶 (三斜晶系, $a = 6.28$, $b = 7.71$, $c = 14.4$ Å, $\alpha = 76.75$, $\beta = 88.01$, $\gamma = 84.52$ °. 空間群 $P\bar{1}$, $Z = 2$) の偏光ラマンスペクトルを測定し、分子の対称種 a_g に属するバンドのラマンテンソル成分を決定した。

【実験】ペンタセン単結晶を気流法 (Ar ガス 20 ml/min) で作製し、平板状の結晶を得た。作製した結晶の X 線構造解析を行った。顕微ラマン分光計を使用し、532 nm 光 (直線偏光) を励起光として、長焦点 50 倍対物レンズ (NA = 0.50) を用いて、後方散乱配置で偏光ラマンスペクトルを測定した。励起光の電場と

図2 ラマンスペクトル, I_{\parallel}

散乱光の電場は平行で、その強度を I_{\parallel} としている。NIST 準拠タンゲステン・ハロゲン標準光源を用いて、分光計の感度較正を行った。

【結果・考察】X 線構造解析から、平板の面は単結晶の(001)面すなわち ab 面であるという結果を得た。 ab 面に垂直な方向から波長 532 nm の励起光を入射して測定した偏光ラマンスペクトルを図2に示した。分子の点群は D_{2h} で、分子振動の既約表現は $18a_g + 9b_{1g} + 7b_{2g} + 17b_{3g} + 8a_u + 17b_{1u} + 17b_{2u} + 9b_{3u}$ である。空間群の因子群は C_i 点群と同型であり、単位胞に非等価な2個の分子が存在し、2つの分子のサイト群は両方とも C_i である。因子群解析の結果、分子内振動の既約表現は $102A_g + 102A_u$ であった。結晶の A_g 振動は、分子の振動 a_g , b_{1g} , b_{2g} , b_{3g} と関係している。測定したスペクトルでは、結晶場の分裂は観測されなかった。孤立分子について基準振動計算 (B3LYP/6-311G**) を行いバンドの帰属を行ったところ、ほとんどのバンドは a_g と b_{3g} に帰属された。

次に、結晶の a 軸の方向を決めるために、 ab 面に垂直な方向から励起光を入射して、結晶を 15° ずつ回転させるごとにスペクトルを測定した。532 nm 光励起における 1598 cm^{-1} (b_{3g}) バンドについて、回転角と観測強度の関係を図3aに示した。以下、得られた結果をラマンテンソルに基づいて解析する。分子座標系として、図1に示したように、面外方向を u 軸、短軸方向を v 軸、

長軸方向を w 軸とする. 分子座標系におけるラマンテンソル α_m は, D_{2h} 対称性から次式のように表される.

$$\alpha_m(a_g) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \alpha_m(b_{3g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

実験室座標系として, 結晶の a 軸, 結晶の ab 面内で a 軸に垂直な軸, 右手系でこれらに垂直な軸を, それぞれ X 軸, Y 軸, Z 軸とおく. 非等価な分子 I と II に対して, uvw 分子座標系と XYZ 実験室座標系との座標変換行列 (T_1 と T_2) を, X 線回折で求められた原子座標[1]から計算した. 実験室座標系における分子 I と II のラマンテンソル α_i^k は次式のようになる.

$$\alpha_i^k = T_k \alpha_m \tilde{T}_k = \begin{pmatrix} \alpha_{XX}^k & \alpha_{XY}^k & \alpha_{XZ}^k \\ \alpha_{XY}^k & \alpha_{YY}^k & \alpha_{YZ}^k \\ \alpha_{XZ}^k & \alpha_{YZ}^k & \alpha_{ZZ}^k \end{pmatrix} \quad (2)$$

実験室座標系と分子座標系のラマンテンソル成分の関係を表 1 に示した. ただし, 面外成分である a は面内成分 b と c に比べて小さいため, $a=0$ と近似した.

結晶のバンドは分子 I と II のバンドの重ね合わせと考えられる. ab 面に垂直な方向から, すなわち Z 軸に沿って励起光を入射して, 励起光の電場と a 軸との成す角度を θ とすると, 気体分子配向モデルの下で, ラマン散乱強度 I^{\parallel} は次式のように表される.

$$I^{\parallel} = \sum_{k=1}^2 \left| \tilde{e}_i \alpha_i^k e_s \right|^2 = \sum_{k=1}^2 \left(\alpha_{XX}^k \cos^2 \theta + 2\alpha_{XY}^k \cos \theta \sin \theta + \alpha_{YY}^k \sin^2 \theta \right)^2 \quad (3)$$

ここで, \tilde{e}_i は入射光, e_s は散乱光電場方向の単位ベクトルである. この式に表 1 の値を代入して, 図 3b に b_{3g} 対称種のバンド強度を θ に対してプロットした. $\theta = 0^\circ$ が a 軸の方向であり, 実測値と計算値はよい一致を示した. 実測値との最小 2 乗法を用いたフィッティングによりラマンテンソル成分を決定し, 表 2 に示した. ただし, 1598 cm^{-1} (b_{3g}) バンドの f 値を基準の 100 とした.

表 2 求めたテンソル成分の相対値

	b_{3g}		a_g		
波数 / cm^{-1}	1598	1535	1458	1373	1179
テンソル値 $f=100$	$b=84.9, c=-100$	$b=41.5, c=-53.7$	$b=179, c=-210$	$b=75.9, c=-99.4$	

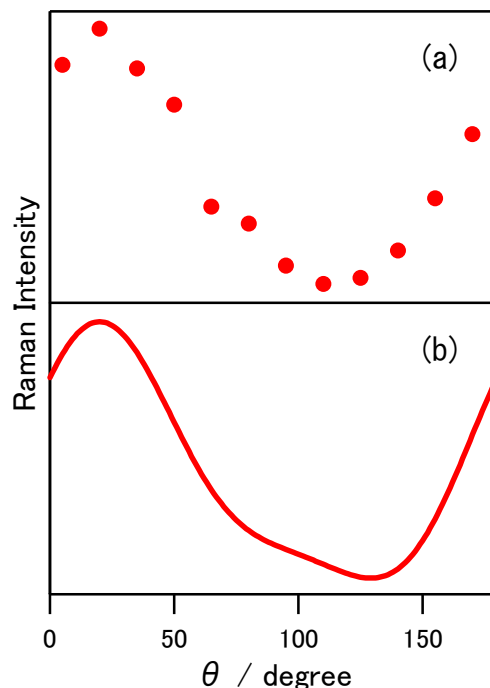


図 3 1598 cm^{-1} バンド強度と回転角 θ

表 1 実験室座標系ラマンテンソル成分

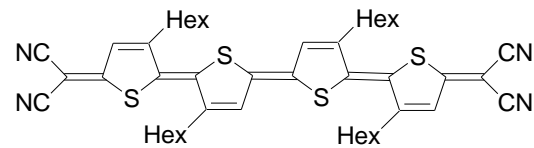
k	b_{3g}		a_g	
	1	2	1	2
α_{XX}	$0.562f$	$0.551f$	$0.717b+0.173c$	$0.723b+0.172c$
α_{YY}	$0.186f$	$-0.265f$	$0.112b+0.811c$	$0.253b+0.678c$
α_{ZZ}	$-0.747f$	$-0.286f$	$0.172b+0.0154c$	$0.0248b+0.149c$
α_{XZ}	$-0.626f$	$-0.722f$	$0.351b-0.0517c$	$0.134b+0.160c$
α_{XY}	$0.346f$	$0.0610f$	$0.283b-0.375c$	$-0.427b+0.342c$
α_{YZ}	$-0.186f$	$0.498f$	$0.139b+0.112c$	$-0.0791b+0.318c$

両性有機分子を用いた OFET における整流特性

(東大院総合¹、名大理²、富山大理³) ○伊藤 卓郎¹、森 威知郎¹、松下 未知雄²、鈴木 健太郎¹、豊田 太郎¹、樋口 弘行³、菅原 正¹

【序】

ドナー性とアクセプター性を併せ持つ両極性分子であるテトラシアノテトラチエノキノジメタン (TCT₄Q, 図 1) を用いた FET 素子は、電子・正孔どちらのキャリアを注入しても導電性が增大する、FET 両極性を示すことが分かっている。我々は、FET 素子にゲート電圧をかけ続けていると、次第にスレッシュホールド電圧がゲート電圧の方へ移動してしまう現象(バイアスストレスによる閾値電圧のシフト)が冷却時には停止することを発見し、これを積極的に利用して、TCT₄Q ベースの FET 素子に適用することで、低温で安定な、何回でも形成・消去・反転が可能な pn 接合を作ることに成功した。例えば、ソース・ドレイン・ゲート各電極の電位をそれぞれ 0 V, 40 V, 20 V となるように電圧を印加してシフトを起こさせ、そのまま 100 K まで冷却することで、ソースドレイン間にダイオードのような pn 接合を形成することができる。また、常温に戻せばこの接合は消去される。本研究では、シフトが停止する上限温度(凍結温度)を見積もるために、各温度での電流値の時間依存性を測定した。一方、動作温度を上げるには、素材を改良する、あるいは pn 接合に交替電場を入力し、整流効果の周波電圧耐性を検討するといった二つの解決法がある。このうち、今回は後者の交替電場周波数依存性について検討した。

図 1 TCT₄Q の分子構造

【実験】

表面酸化シリコン板 (絶縁膜 300 nm) 上に形成された楕型の金電極 (電極幅 2 μm、電極間隔 2 μm) 上に、試料のクロロホルム溶液を滴下し溶媒を蒸発させるキャスト法 (グローブボックス内、窒素雰囲気下)、により、半導体層を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作成した。そのままグローブボックス内で ADVANTEST R6245 型ソースメータにより伝達特性の測定を行い、FET 両極性を確認した。この素子を Quantum Design MPMS のサンプルルーム内に導入して、一定温度・一定電圧下で電流の経時変化測定を行った。電流値の測定には KEITHLEY 6487 型ピコアンメータを用いた。同様の測定を複数の温度で行い、凍結が起きる温度を見積もった。並行して、ソース・ドレイン・ゲート各電極の電位をそれぞれ 0 V, 40 V, 20 V としてダイオード作成の操作を行い、NF 1920A ファンクションジェネレータにより周波数の異なる三角電場を入力し、整流効果が発現できる周波数と温度の上限について検討した。

【結果及び考察】

凍結温度の見積もり TCT₄Qを用いたFET素子に対し、全ての電圧0のまま冷却し、ドレインソース電圧を5V、ゲート電圧を-20Vを印加して電流値の時間変化を測定した。これを冷却温度98K、157K、169K、176K、186K、197K、207Kについて行い、比較することで凍結が起きる温度を見積もった。測定開始直後に急激な電流値減少が見られたが、これは今回対象としている、閾値電圧シフトに伴う電流値減少とは直接関係ないと考え、測定開始200秒後と1時間後の電流値の比により各温度のデータを比較した(図2, 3)。スレッショルド電圧は150K以下の低温ではほとんど変化していないが、180Kを境に変化量が大きくなり、温度依存性が見られるようになるので、180Kを凍結温度と決めた(図3)。

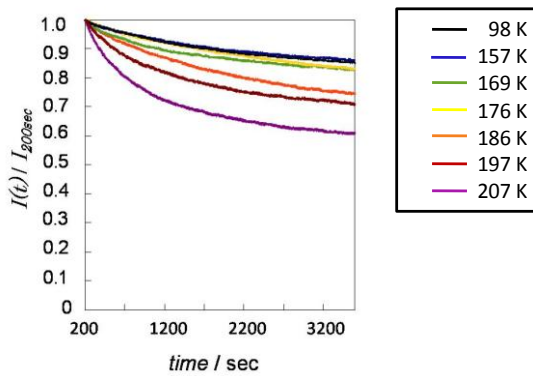


図2 TCT₄Qの電流測定、縦軸は電流測定値とt = 200 sの電流値との比

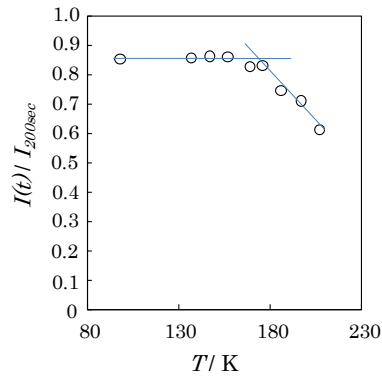


図3 TCT₄Qの凍結温度見積もり、縦軸はt = 3600 sと200 sとの電流値の比

整流効果の交替電場周波数依存性 常温でソース・ドレイン・ゲート各電極の電位をそれぞれ0V、40V、20Vとし、そのまま100Kまで冷却してpn接合を形成した。ソースドレイン電極間に振幅40V、周波数50mHzの三角電場を入力したところ、負電圧側のみ電流が流れる整流特性が見られ、ダイオードの形成が確認できた。温度と振幅はそのまま、10mHz、50mHz、100mHz、500mHz、1Hzの交替電場を入力し、整流性の追従性能について比較したところ、少なくとも0.5Hzまでは整流性を維持していることが分かった(図4)。1.0Hzでは非対称ながら、逆バイアスに対しても電流が見られる。次に、前項の実験で見積もられた凍結温度周辺まで温度を引きあげ、150K及び200K、220Kで100mHzの入力を行ったところ、いずれも整流性が見られた。ただし、220Kでは波形の乱れが見られた。凍結温度より高温であっても、短時間ならば整流性を保持していたということである。周波数が高い電場の時に整流性が維持できない原因については、検討中である。

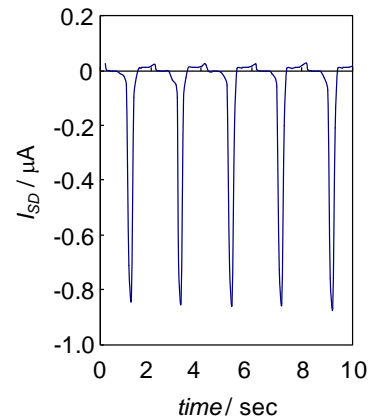


図4 形成されたダイオードの整流特性
振幅40V、50mHz

単一分子の電子輸送におけるアンカー部位の影響
 (九大先導研) ○辻 雄太, Aleksandar Staykov, 吉澤 一成

【序】 Aviram と Ratner による単一分子デバイスの提案以降、分子エレクトロニクスの分野は急速に発展してきた。単一分子デバイスは近年限界が指摘されつつあるシリコンベースの半導体デバイスにとって代わる次世代のデバイスとして注目を集めており、その実現のために単一分子レベルでの電子輸送物性を明らかにすることは非常に重要な研究課題となっている [1]。

【方法】 近年、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を定性的に予測する規則が提案されている [2,3]。効果的な電子輸送を実現するためには以下の二つの条件を満足する必要がある。(1) HOMO と LUMO の振幅が大きい原子を電極に接続しなければならない、(2) 電極に接続される 2 原子上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で異なっていないなければならない。この規則をベンゼンの Hückel 分子軌道に適用すると、1-4 (*para*) の接続は効果的な電子輸送が予測されるが、1-3

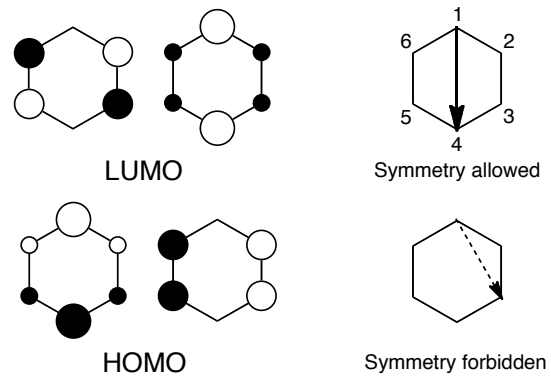


図 1. ベンゼンのフロンティア軌道および、対称許容と対称禁制な伝導経路。

(*meta*) の接続では効果的な電子輸送は予測されない (図 1)。実際の単一分子の電気伝導度測定では分子に電極を直接接続することはできないため、電極と強く相互作用するアンカー部位を用いることで電極との接続箇所を規定する。よく用いられるアンカー部位はチオール (-SH) である。そこで、本研究では *para*-ベンゼンジチオール (BDT) と *meta*-BDT の Hückel 分子軌道に上の規則を適用することで、アンカー部位を含む系と含まない系での電子輸送物性の差異を調べた。

【結果及び考察】 図 2 に *para*-BDT と *meta*-BDT のフロンティア軌道のエネルギー準位図を示す。*para*-BDT は上の規則を満たしているため、アンカー部位を含まない系と同様に効果的な電子輸送が予測される。一方、*meta*-BDT では二重に縮退した非結合性分子軌道 (NBMO) が存在するため、上の規則を厳密に適用することはできない。しかし、分子内での電子の透過確率を記述する 0 次グリーン関数に基づく、電極に接続される 2 原子上の分子軌道係数の積の符号が二重に縮退した NBMO で異なっている場合、それぞれの NBMO がコンダクタンスへの寄与を打ち消し合うため、効果的な電子輸送は予測されない。したがって、*meta*-BDT に関しても、アンカー部位を含まない系と同様の結果となる。図 3 に Caroli らのモデルに基づいた Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法による電子の透過確率を示す。アンカー部位

を含む系と含まない系での電子輸送物性は定性的に等しく、単一分子の電子輸送におけるアンカー部位の影響はあまり大きくないと考えられる。そのため、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を予測する場合、アンカー部位を含まない系のフロンティア軌道に基づいて予測を行っても問題ないということが明らかとなった。

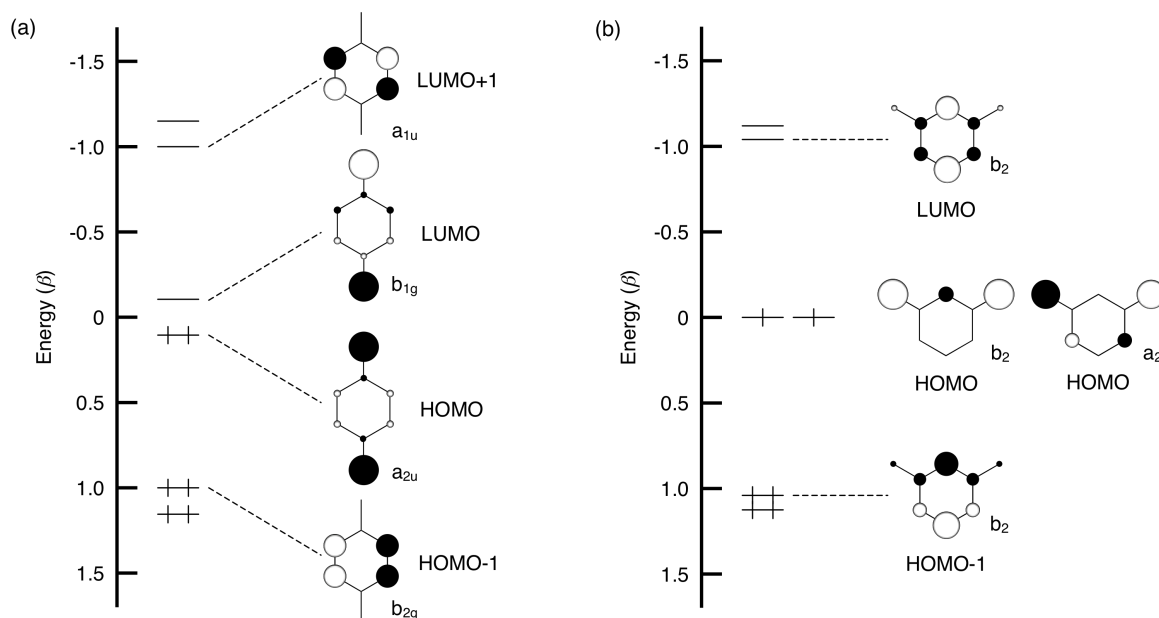


図 2. (a) *para*-BDT および (b) *meta*-BDT のフロンティア軌道のエネルギー準位図。

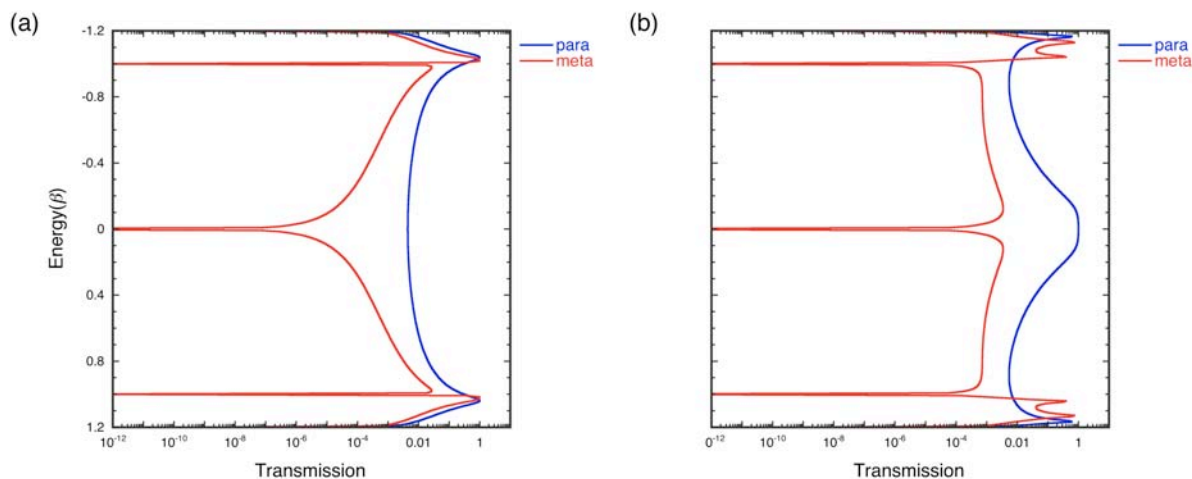


図 3. (a) アンカー部位を含まない系および (b) アンカー部位を含む系に対する Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法による電子の透過確率。

【参考文献】

- [1] Chen, F.; Tao, N. *J. Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429.
- [2] Tada, T.; Yoshizawa, K. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 1035.
- [3] Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9406.

両性分子テトラシアノオリゴチエノキノノイドの 薄膜のフロンティア電子構造観測

(京大化研¹, JST さきがけ², 東大院総合³, 富山大院理工⁴) ○椎名さくらこ¹, 吉田弘幸^{1,2}, Richard MURDEY¹, 佐藤直樹¹, 伊藤卓郎³, 菅原 正³, 竹本立弥⁴, 樋口弘行⁴

【序】テトラシアノオリゴチエノキノノイド (TCNOTQ : 図1) は、ドナー性の共役オリゴチオフェン鎖の両端にアクセプター性のジシアノメチレン基をもつA-D-A型の両性分子である。この両性によりエネルギーギャップが狭い有機半導体として機能することが期待できる [1]。実際に、電界効果トランジスタ (FET) 特性を観測 [2,3] しているが、その特性は共役チオフェン環数だけに依存する訳ではない。そのような素子挙動を理解することも念頭に置き、本研究では、溶液成形により調製した三種類の TCNOTQ (2TQ, 3TQ, 4TQ) 薄膜についてエネルギーギャップ直上直下のフロンティア電子構造の直接的な観測を紫外光電子分光法 (UPS) と逆光電子分光法 (IPES) を用いて試みた。

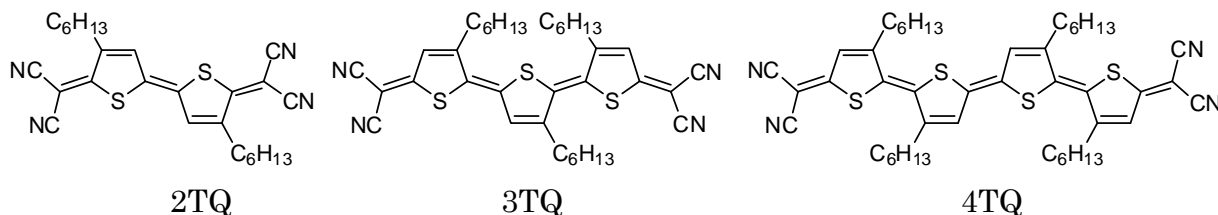


図1. テトラシアノオリゴチエノキノノイド誘導体の分子構造

【実験】初めに真空蒸着法を用いてシリコン基板上に試料薄膜の調製を試みたが、温度を抑えての加熱でも分子が分解しやすく、測定に供しうる膜は得られなかった。そこで、溶液成形法を用いることにしてキャスト法とスピコート法 (ミカサ 1H-D7) を試み、特に後者で膜厚も制御しうる薄膜調製が可能であることを確かめた。得られた薄膜は J. A. Woollam の VASE を用いたエリプソメトリーにより膜厚を見積もり、2TQ、3TQ、4TQ についてそれぞれ約 6–30 nm の薄膜を UPS 測定等に用いた。また、各薄膜の形態を捉えるため、表面付近の局所構造を原子間力顕微鏡 (AFM) Molecular Imaging 社製 PicoPlus により観察した。UPS 測定は自作の超高真空装置を用いて行った。HeI ($h\nu = 21.22$ eV) を光源とし、半球型静電偏向エネルギー分析器 (Phoibos 150) によりエネルギー分解能 0.2 eV で測定した。測定ごとに薄膜上の光照射点を変え、紫外線照射による試料の表面帯電や損傷を避け、UPS スペクトルを得た。

【結果と考察】合成した 2TQ、3TQ、4TQ のクロロホルム溶液を用いてスピコート法によりシリコン基板と金基板の上に薄膜調製を試みた結果、エリプソメトリーと AFM 測定の双方により特にシリコン基板上に電子構造測定に適用しうる薄膜の形成を確認した。溶液濃度の調整により、得られる薄膜の厚さが変えられることも確かめた。

2TQ の 0.16wt% クロロホルム溶液からスピコート法で (表面粗さ 0.5 nm (rms) 程度の) シリコン基板上に調製した薄膜 (エリプソメトリーにより膜厚 7.5 nm) のノンコンタクトモード測定による AFM 像を図 2 に示す。数百 nm 程度のグレインが基板表面を覆っている。3TQ、4TQ の薄膜でも同様の形態を観測したが、グレインの大きさは分子が大きいほど小さく、4TQ では 2TQ に比べて一桁余り小さなグレインからなっている。なお、エリプソメトリーで膜厚を 6.6 nm と決めた 3TQ の薄膜について、クロロホルムで溶かした溶液の吸収スペク

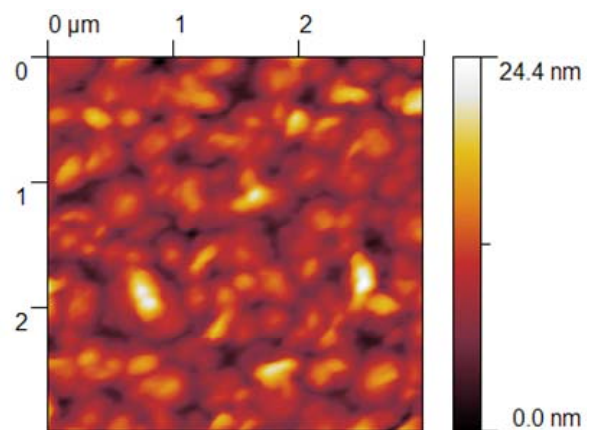


図 2. 2TQ スピコート膜の AFM 像

トル測定による濃度と結晶構造から推算した膜厚は 4.9 nm で、二つの値はほぼ一致した。

10–20 nm の厚さの薄膜を用いた UPS 測定により 2TQ、3TQ、4TQ の試料固有の価電子領域を測定した結果は、その最高エネルギー領域のスペクトル構造が密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)) による単分子の計算結果 (価電子準位) と概ねよく一致した。表 1

には、測定結果から求めたそれぞれの薄膜の固体のイオン化エネルギー閾値 (I_s^{th}) と仕事関数 (ϕ) をまとめた。分子構造から TCNOTQ は、チエノキノノイド構造の数が増えると π 共役系が広がり、電子が非局在化して HOMO が上昇すると考えられるが、実測によりその様子が確認できた。ただし、UPS の結果は、薄膜の I_s^{th} 値の減少がチ

表 1. UPS 測定による TCNOTQ 薄膜のイオン化閾値と仕事関数

compound	$I_s^{\text{th}} / \text{eV}$	ϕ / eV
2TQ	6.5 ₀	4.7 ₃
3TQ	6.0 ₃	4.4 ₁
4TQ	5.3 ₂	4.7 ₆

オフェン環の数と単純な比例関係にはないことを示し、素子挙動との関係を考察する手掛かりを与えうる。なお、仕事関数の決定には、シリコン基板上の金蒸着膜のフェルミ準位の位置を求め、それがシリコン基板と一致しているとの仮定を置いた。3TQ

の仕事関数が他の二つに比べて約 0.3 eV 低い結果となっており、それが表 2 に示した FET 特性の違いに関連していることが考えられる。IPES 測定による空状態の電子状態観測の結果を交えて、発表では分子集合構造の特徴も踏まえつつフロンティア電子構造全体を論じる予定である。

表 2. TCNOTQ のエネルギーギャップと FET 特性

compound	energy gap / eV		FET activity	
	solution	powder	electron	hole
2TQ	2.1	1.2	○	—
3TQ	1.6	1	—	—
4TQ	1.2	0.8	○	○

([1] および未発表データによる。)

- [1] J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández and J. T. L. Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12380. [2] 伊藤卓郎、鈴木健太郎、松下未知雄、樋口弘行、菅原 正、第 18 回有機結晶シンポジウム (2009) P-6. [3] 伊藤卓郎、森 威知郎、松下未知雄、鈴木健太郎、豊田太郎、樋口弘行、菅原 正、第 4 回分子科学討論会 (2010) 3P044.

グラフェンへの酸素分子の吸着に関する理論的研究

(阪大院・理) ○木下 啓二, 齋藤 徹, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【背景】

グラフェンは sp^2 炭素の六員環が二次元に連なった単原子層である。グラフェンが酸素等の気体分子の存在下で特性が変化する可能性が実験で報告されている[1]。また理論計算面からの気体吸着の研究も数多く報告されており、様々なモデルが採用されている。我々も関連研究として、エチレンの C=C 結合への酸素分子の付加によりジオキセタン構造を形成するという、BS 解を考慮した詳細な計算などを報告している[2]。

【目的】

気体分子がグラフェンにどのように作用するかは様々なグループにより提案されており、大変興味深い現象である。本研究ではいろいろな可能性のうち、特に分子面への吸着によると仮定して、その可否を含めた詳細を探ることを目的とした。具体的には電子状態がどのように変化するかを、電子相関を様々な方法で考慮する量子化学的各種計算手法により解析した。そのために構成単位である C_6 構造を模したベンゼン及び芳香環から成る化合物に関して相互作用を調べた。最終的には普通のグラフェン、つまり炭素原子のみからなるモデルに到達すべきであるが、出発点として炭化水素分子は重要であると考えられる。簡単なモデルでの高精度計算は実際のグラフェンでの計算に発展させる上で非常に有用である。

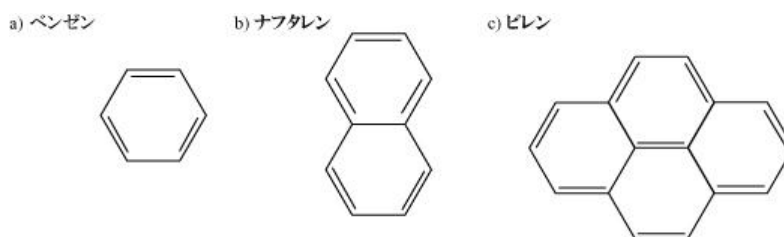


Fig 1. 計算に用いたモデル分子

【計算】

Fig.1 に用いた 3 つのモデル分子を示した。ベンゼンは最小単位であり、 O_2 の接近部位としては中心と C=C 上、また接近方向としては、平行と垂直がある。参考文献[1]の結果を踏まえて、特にジオキセタン構造(四員環)が重要であると考えた。しかしベンゼンへの吸着は水素原子が結合している炭素原子への吸着であり、グラフェンの場合と大きく異なる可能性がある。そこで次に簡単なモデルとしてナフタレンを、さらに良いモデルとしてピレンを採用した。これによりグラフェンでの結果に近い結果を得られると期待した。しかしピレンは本質的にはシングレットビラジカルであり、より丁寧な計算が求められる。プログラムには gaussian 03 と GAMESS を、手法には閉殻・開殻の HF、DFT、post-HF(MP2 など)を、基底関数には 6-31G**を用いた。なお、それぞれの手法に関しては炭素原子と酸素原子の距離 R の各領域により、その振る舞いが大きく異なるため特に注意を払って計算した。さらに $R=\infty$ 、つまり解離状態でのエネルギーは吸着エネルギーを算出する時の参照点となるが、HF 法では本質的に問題があるので CASSCF 法も実行した。

【結果】

ベンゼンに関して、酸素原子-炭素原子の距離を固定して構造最適化を行った(Fig 2)。その結果吸着状態における局所安定点の存在が確認された。これは炭化水素側の sp^2 が sp^3 になり、構造が変化したことによる安定化であると考えられる。ただし解離状態よりは不安定であった。さらにベンゼン、ナフタレン、ピレンについて系全体を構造最適化した(Fig .3)。これらについても局所安定点となる吸着構造を得たが、解離状態に比べて不安定であった。

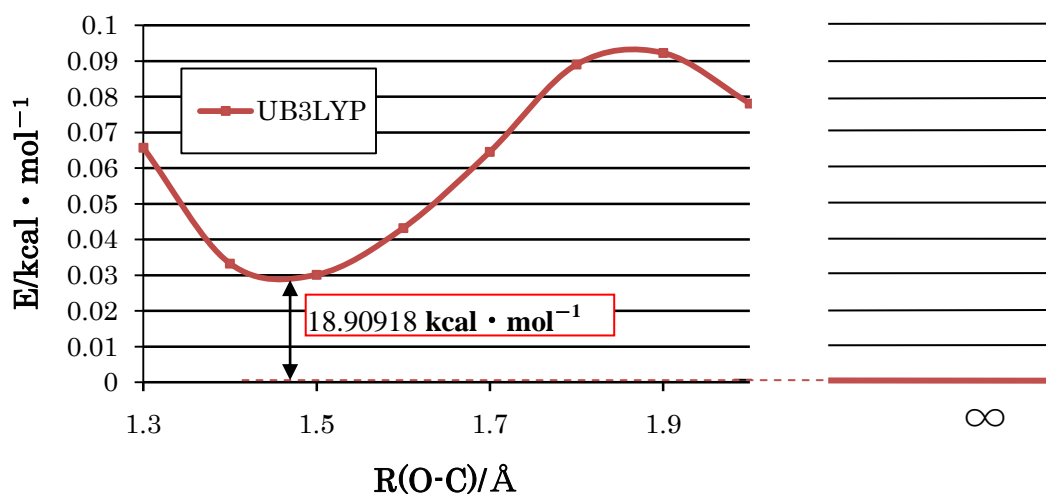


Fig 2.O-C 距離のみを固定した構造最適化後のエネルギー

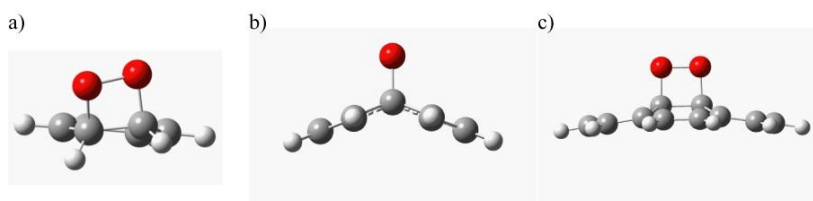


Fig 3.構造最適化後の構造

【考察】

今回の計算は、炭化水素分子をモデルとして扱って結論を得た。実際のグラフェンの挙動を再現するため次のステップとして、周期境界条件を置いた計算を進めている。平面波を用いたプログラム VASP 等を用いた先行研究が多くあるが、我々はプログラム CRYSTAL を用いる。LCAO 基底関数を用いるため今回の gaussian 等を使用した計算の延長にあり、先行研究との相違を解析している。

【参考文献】

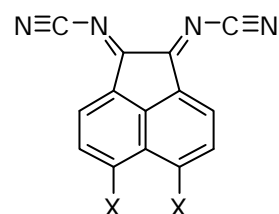
- [1]T.Enoki,K.Takai,Solid State Commun. 149 (2009) 1144
- [2]T.Saito et al. Chem. Phys. Lett. 483 (2009) 168

アセナフテン骨格を有するキノイド化合物の 酸化還元特性とその有機二次電池への応用

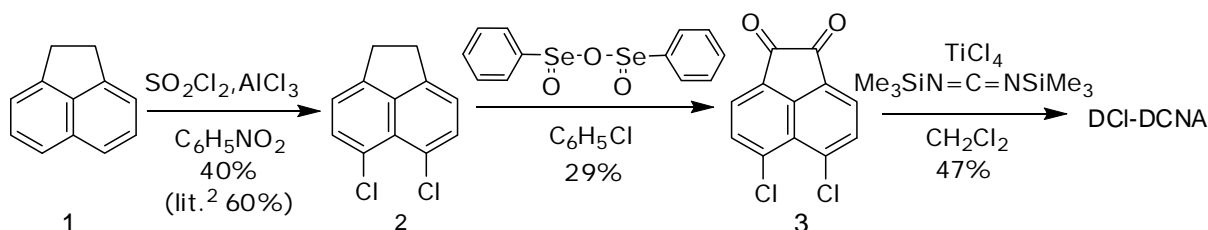
(大阪電通大・院工) ○荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児

[序] 我々はアセナフテン骨格にシアノイミノ基を導入した π -アクセプター分子 DCNA の開発を行なってきた。DCNA とそのハロゲン置換体の二電子酸化還元特性をサイクリックボルタメトリー(CV)法で検討した。また、有機二次電池の正極活物質として用いたところ、興味深い充放電特性が認められた。

[結果と考察] DCNA, DF-DCNA および DBr-DCNA は従来の方法で合成した¹。DCI-DCNA は、アセナフテン(1)の塩素化によりジクロロアセナフテン(2)を合成し²、アセナフトキノン 3 へと酸化したのちシアノイミノ化することにより合成した(Scheme 1)。なお、ハロゲン置換した DCNA は若干不安定で、徐々に前駆体アセナフトキノンへと戻った。空気中の酸素により分解されるものと考えられる。



X=H; DCNA
F; DF-DCNA
Cl; DCI-DCNA
Br; DBr-DCNA



Scheme 1.

これらの DCNA 化合物は、二つの可逆な酸化還元挙動が見られた(Fig. 1)。これは、Fig. 2 に示す二段階の酸化還元平衡に対応していると考えられる。アニオンラジカル、ジアニオン状態ともに、還元された 5 員環部に 6π 芳香族性の発現が期待される。また、分子軌道計算により各還元状態の電荷分布を解析すると、アニオンラジカルでは 40%、ジアニオンでは 50% の負電荷がナフタレン環に非局在化している。これらが、安定な酸化還元挙動の実現に寄与しているものと考えている。

ハロゲン置換の酸化還元電位への効果を見ると $F < Cl \leq Br$ の順で、電子受容性が向上している。すなわち、フッ素を導入した DF-DCNA ではその酸化還元電位は無置換の DCNA よりも 0.04V 増大している。塩素を導入した DCI-DCNA では、DF-DCNA よりもさらに 0.06V 増大している。しかし、臭素置換してもその電位は DCI-DCNA より 0.01V 増大した程度で、ほとんど変わらなかった。この傾向は、分子軌道法(HF/6-31G(d,p))による計算でも再現した³。また、この計算から、ヨウ素置換の効果も、臭素の場合と同様に酸化還元電位は 0.01V しか増大しないと予想された。これは、ハロゲンの電子的効果が、立体障害による骨格の歪みにより相殺されているためと考えられる。

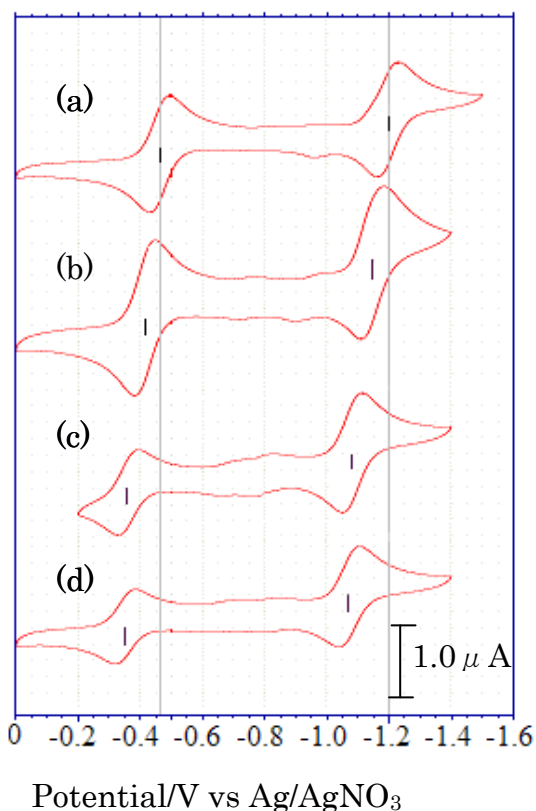


Fig. 1. DCNA 化合物のサイクリックボルタモグラム (V vs Ag/AgNO₃ in 0.1M TBAP/CH₃CN; scan rate 50mV/sec, at r.t.): (a) DCNA, (b) DF-DCNA, (c) DCI-DCNA, (d) DBr-DCNA

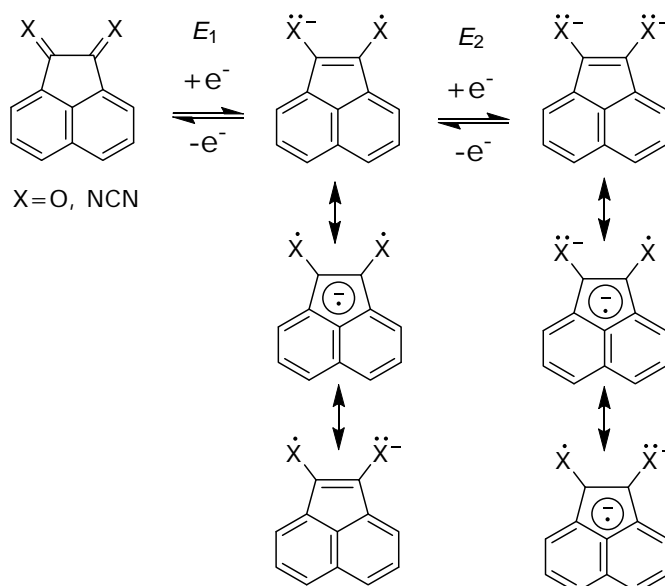


Fig. 2. DCNA の酸化還元平衡

DCNA およびその前駆体アセナフトキノンの可逆な二電子酸化還元に着目し、これらの有機二次電池への応用を検討している⁴。正極活物質として DCNA(またはアセナフトキノン)を 10wt%入れ、負極にはリチウム電極を用い、1M LiPF₆/EC-DEC (3:7 by vol.)を電解質としてその電池特性を評価した。その結果、初期の放電容量は高いものでは 200Ah/kg 以上に達した。ア

セナフトキノン(無置換、F, Cl, Br 置換体)に関しては、充放電サイクルの進行に伴う溶解による容量減少は認められたが、充放電反応は可逆に進むと考えられる。無置換の DCNA では、2 サイクル目以降で分解などの劣化が認められた。一方、DBr-DCNA ではそのような劣化は起こらず、反応性の高いナフタレンの 5,6-位を保護することで分解が抑制されたと考えられる。安定性や容量と分子構造との相関についても当日、議論する。

¹ S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, *J. of Phys.: Conf. Ser.*, **2008**, 132, 012027

² T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, and J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7804

³ 鎌田吉弘, 荒木将茂, 青沼秀児, 本分子科学討論会、2C10.

⁴ 青沼秀児, 荒木将茂, 鎌田吉弘, 佐藤正春, 第 51 回電池討論会, 2010 年 11 月(名古屋)、発表予定

ニトロスピロピランのずれ応力効果と光応答性

(山口東理大基礎工*・中部大**・分子研***・室蘭工大工****)

○ 大嶋 修平*・坂井 亮介*・井口 眞*・簗内 一博**・薬師 久弥***・城谷 一民****

【序】ニトロスピロピランの N 原子のメチル基を長いアルキル基に変えた化合物のずれ応力効果を調べている。SP はずれ応力によって緑・紫/青色の変化を示し、アルキル鎖長に依存して応答性に変化を生じる。これは、SP からメロシヤニン(MC)への異性化のための空間と MC 凝集体の安定性が関係していると考えている。本研究では、これまでの結果をデシル基をもつ N-decylSP のずれ応力効果とともにまとめ、MC 凝集体の生成を参照しながら、SP のクロミズムについて議論する。

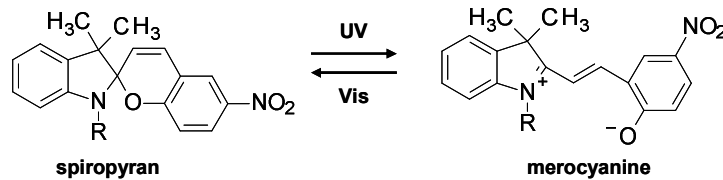
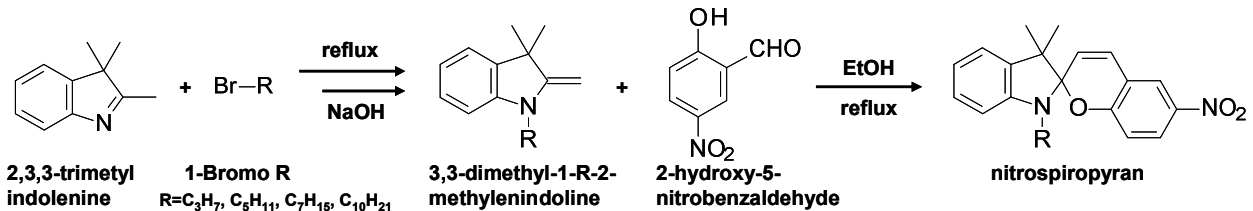


図1 ニトロスピロピランのフォトクロミズム

【実験】 ずれ応力実験には、DAC を改造した回転式サファイアアンビル高圧セルを用いた。上サファイアアンビル(φ 1.5 mm)に真空蒸着によって SP の薄膜を作成し、サファイアアンビル間で加圧後、下アンビルの回転によって薄膜にずれ応力を作用させた。応力および、紫外・可視光照射による色変化の観察とラマンスペクトルの測定を行った。

アルキル鎖(R)の異なるニトロスピロピランは下記の合成経路により合成した。



【結果・考察】

(1) ずれ応力実験・光応答性

表 1 にアルキル鎖長の異なるニトロスピロピランのずれ応力と光によるクロミズムをまとめる。ずれ応力実験：N-methylSP,

N-propylSP, N-pentylSP はずれ応力によって緑色、応力を抜くと紫色に変化し、N-heptylSP と N-decylSP は応力下で黄緑色、実験後は青色に変化した。N-heptylSP と N-decylSP の黄緑・青色は、鎖長の短い N-methylSP,

N-propylSP, N-pentylSP の緑・紫色に比べると色が薄く、ずれ応力による MC の生成量が少な

表1 アルキル鎖長の異なるニトロスピロピランとMC凝集体のクロミズム

spiropyran ⁽ⁿ⁾	常圧	ずれ応力実験		光照射	
		応力下	実験後	UV	Vis
N-methylSP ⁽¹⁾	淡黄色	緑色	紫色	紫色	淡黄色
N-propylSP ⁽³⁾	乳白色	緑色	紫色	青紫色	乳白色
N-pentylSP ⁽⁵⁾	乳白色	緑色	紫色	青紫色	乳白色
N-heptylSP ⁽⁷⁾	乳白色	黄緑色	青色	青色	乳白色
N-decylSP ⁽¹⁰⁾	乳白色	黄緑色	青色	青色	乳白色
MC凝集体	濃紫色	緑色	紫色	—	(紫色が退色)

いことを示唆している。

光応答性：N-methylSP に紫外光を照射すると、淡黄色から次第に紫色に変化し、可視光によって徐々に色が戻る。これに対して、N-propylSP, N-pentylSP は紫外光によって直ちに青紫色に変わり、可視光で容易に乳白色に戻る。同様に、N-heptylSP と N-decylSP は、青色と乳白色の色変化を示した。その応答性は、N-pentylSP は N-propylSP より速く、N-heptylSP と N-decylSP は、N-pentylSP と同程度であった。(N-methylSP<<<propyl<pentyl = heptyl = decyl)

(2) ラマンスペクトル

図2に(a)N-methylSP, (b)N-pentylSP, (c)N-decylSP, (d)MC 凝集体のラマンスペクトルを示す。

N-methylSP はニトロ基の強いバンド A(1330cm^{-1})のあるスペクトル(a)を示すが、応力下の緑色では蛍光が強く振動スペクトルは得られなかった。ずれ応力実験後の紫色(a')では蛍光は弱くなり、MC型を示す弱いバンド 1120cm^{-1} (B)と 1450cm^{-1} (C)が SP型に重なった形状になった。他の SP はいずれも常圧では、N-pentylSP(b)や N-decylSP(c)のように(a)と同一形状のスペクトルを示し、応力下の緑/黄緑色では強い蛍光が観測された。これに対して、応力後のスペクトルは、バンド B,C が鎖長に依存して弱くなった。N-propylSP のバンド B,C は N-methylSP と同程度であったが、N-pentylSP(b')では非常に弱くなり、N-heptylSP, N-decylSP ではスペクトル(c')のようにバンド B,C は見られず、元の SP の形状に戻っていた。このことは、応力によって SP は MC に異性化するが、応力を抜くと SP に戻り、その割合は、アルキル鎖長が長いほど多くなることを示している。

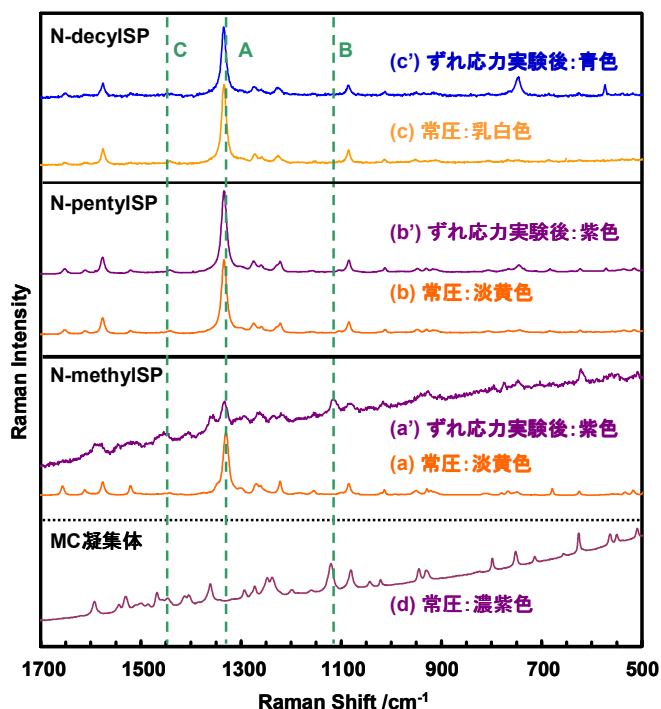


図2 N-methyl, decylSP, MC凝集体のラマンスペクトル

(3) MC 凝集体

N-methylSP のシクロヘキサン溶液($5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$)に紫外光を照射すると、光異性化した MC が濃紫色の凝集体として生成する。この凝集体にずれ応力を加えると緑色に変わり、応力を抜くと、紫色を示した。凝集体のラマンスペクトル(d)には、バンド B, C が明瞭に観測されている。N-methylSP の実験後の紫の分子は SP 型が主であるが、一部は MC の凝集体として存在していると示唆される。他の鎖の長い SP についてもシクロヘキサン溶液から凝集体が得られたが、生成量は少なかった。このことは、アルキル鎖の長い MC 凝集体は不安定で生成しにくいと考えられる。ずれ応力によって生成する MC もアルキル鎖が長いほど量が少なく、SP に戻りやすい状態になり、N-pentylSP と N-decylSP はほぼ SP に戻っていると考えられる。

1.日本化学会西日本大会 2009 松山 1P026, 2009 名古屋 3P045, 2010 大阪 4C05

2.M.Inokuchi et al., Synth.met., 152,421(2005)

3.M.Inokuchi et al., J.Low Temp.Phys.,142,211(2006)

4.分子科学討論会 2008 福岡 2A07, 1P007, 日本化学会 春季年会 2009 船橋 1PA-044,1PA-045.

二酸化チタン表面の第2高調波発生における $\chi^{(2)}$ 位相方位依存性

(千葉大院工・共生応用化学¹, 神戸大院理・化学³)

○野本 知理¹, 大西 洋²

【序】

界面の物理的・化学的性質はバルクの性質とは異なっている。これまで我々は、偶数次の非線形光学過程を用いることで界面選択性が得られる新しい振動分光法である4次コヒーレントラマン分光法 (FRS) による界面の振動スペクトル測定を行ってきた (ref.1-5)。FRSではポンプ光で誘起した界面の振動を第2高調波 (SH) の強度変調として観測するが、このとき界面近傍からのSH光を局部発振器として信号光と混合することで光ヘテロダイン検出を行っている。それゆえ検出される信号の初期位相は振動モードの初期位相だけでなく界面近傍の第2高調波発生の位相の影響も受ける。

これまでのFRS測定の結果から、 $\text{TiO}_2(110)$ の表面近傍の振動スペクトルを得た場合、 $\text{TiO}_2(110)$ の結晶方位により検出信号の初期位相が変化することが判明している。たとえば [001] 方位と $[1\bar{1}0]$ 方位の測定では同一振動モードの位相が約 π だけ異なり、信号の符号が反転した (ref. 5)。本研究では $\text{TiO}_2(110)$ の第2高調波発生における $\chi^{(2)}$ の位相の測定を行うことで、SH位相のFRS信号初期位相への影響を探ると共に、 $\chi^{(2)}$ 位相変化の要因の検討を行った。

【実験】

第2高調波発生の位相測定を行う手法として、試料のSH光と参照試料からのSH光を干渉させ試料-参照試料間の距離に応じた強度変化を測定する手法がある (ref. 6)。本研究で行った測定における光学配置概略を図1に示す。光源には非同軸光パラメトリック増幅器 (TOPAS White, 1kHz, $\sim 620\text{nm}$) 出力を用いた。光源からの光は1/2波長板により試料に対してp偏光となるよう制御した後、色ガラスフィルタにて光源・波長板由来のSH光を除いて使用した。参照光として $10\mu\text{m}$ 厚の両面研磨yカット水晶基板で発生するSH光を用い、試料に集光された基本波由来のSH光と水晶基板由来のSH参照光を干渉させた。ここで水晶基板と試料の間隔を変化 ($60\text{-}120\text{mm}$) させることで、空気中の屈折率差により基本波

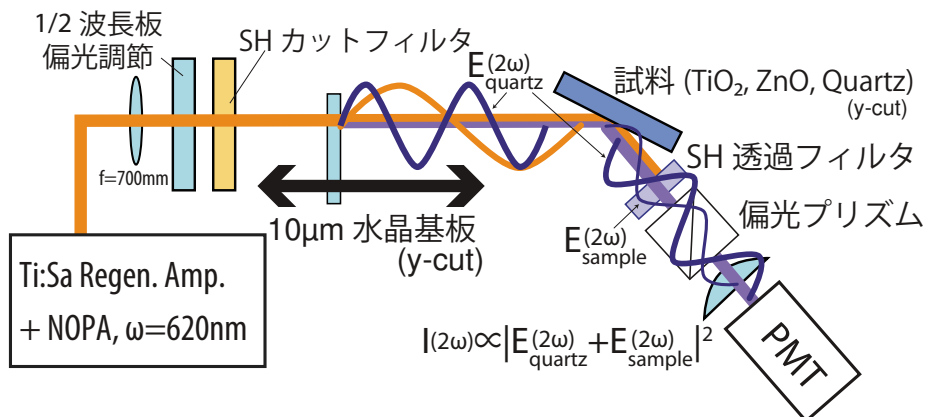


図1：本研究における第2高調波位相測定の光学系概略図

と SH 参照光の試料表面への到達時間が変化し、試料からの SH 光と SH 参照光の干渉で生ずる検出光の強度変化を観測した。検出の際は、試料に対して p 偏光の SH 光を偏光プリズムで分離して観測を行った。

試料は超高真空下でスパッタ & アニールにより作成したルチル型 $\text{TiO}_2(110)(1 \times 1)$ 表面を、トリメチル酢酸 (TMA) 蒸気に曝露して (2×1) 被覆、保護した後、空気中に取り出した試料 (TMA/ TiO_2 , 不純物準位の生成により青色, 片面研磨)、これをさらに空気中で 1000°C 加熱処理した試料 (乳白色)、さらに参照用として y カット水晶 (ウェッジ基板)、および酸化亜鉛単結晶の O 面、Zn 面を用いた。

【結果と考察】

測定の結果検出された SH 光強度と水晶板 - 試料間距離の関係を図 2 に示す。ZnO はバルク結晶が反転対称性を持たず、O 面と Zn 面の結晶構造が反転していることから O 面と Zn 面の干渉パターンも符号が反転していた。また、空気中の基本波・SH 光の屈折率から算出した干渉周期が干渉パターンの周期と概ね一致していることから試料の $\chi^{(2)}$ 位相由来の干渉パターンを測定できたといえる。

TMA/ TiO_2 の測定の結果、 $[001]$ 方位と $[1\bar{1}0]$ 方位で符号が反転した干渉パターンが得られた。一方、空気中で加熱処理した TiO_2 結晶の干渉パターンは結晶方位依存性がなかった。故に、TMA/ TiO_2 の FRS 信号の振動スペクトルの向きが $[001]$ 方位と $[1\bar{1}0]$ 方位で反転していた原因は $\chi^{(2)}$ 位相が $[001]$ 方位と $[1\bar{1}0]$ 方位で反転していたからである可能性が高い。また、空気中で加熱処理することで TiO_2 の方位角依存性が消失したことから、 $[001]$ 方位での符号反転は真空下のアニール処理に起因する不純物準位の影響である可能性が高い。これら $\chi^{(2)}$ 位相変化の要因についても議論を行いたい。

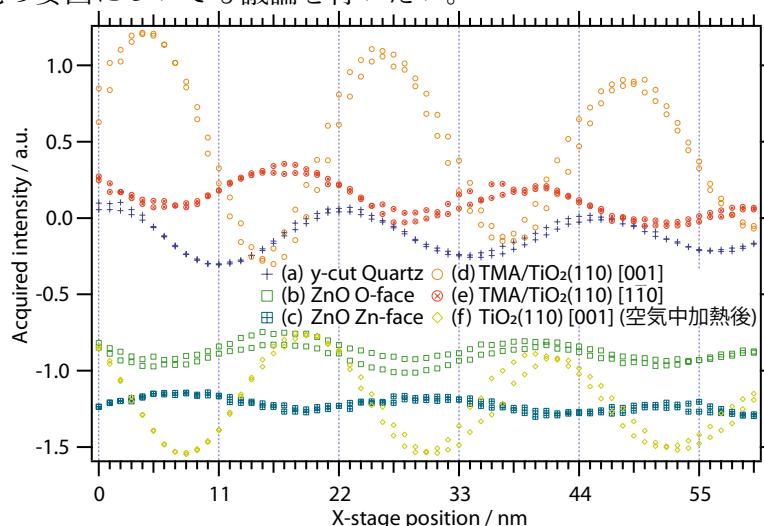


図 2 : 検出された SH 光強度の水晶板 - 試料間距離依存性測定結果。各 2 回の測定を行い、以下の試料を使用した。(a) y カット水晶 (b) 酸化亜鉛 O 面 (c) 酸化亜鉛 Zn 面 (d) TMA/ $\text{TiO}_2(110)[001]$ (e) TMA/ $\text{TiO}_2[1\bar{1}0]$ (f) 空気中で加熱後の TMA/ TiO_2 試料 $[001]$ 。

【References】

- [1] Fujiyoshi, *et al.*, JPCB, 108 (2004) 10636. [5] Nomoto, Sasahara and Onishi, JCP, 131 (2009) 084703
 [2] Nomoto and Onishi, PCCP, 9 (2007) 5515. または第 2 回分子科学討論会予稿 2D11, 2008 年.
 [3] Nomoto and Onishi, CPL, 455 (2008) 343. [6] Kemnitz, *et al.*, CPL, 131 (1986) 285.
 [4] Nomoto and Onishi, Appl. Spectrosc., 63 (2009) 941.