

高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による 新奇炭素クラスターの生成

(首都大院・理工¹、Waterloo大²、近畿大・理工³)

○児玉健¹、佐藤祐旭¹、城丸春夫¹、Joseph Sanderson²、藤野竜也¹、和田資子³、
若林知成³、阿知波洋次¹

【はじめに】

フェムト秒(fs)レーザーの超短パルス幅を利用した時間分解分光に加えて、高尖頭出力(高電場強度)を利用した反応の研究は広く行われるようになってきているが[1]、溶液内反応を対象としたものはまだそれほど多くはない[2]。最近、有機溶媒にfsレーザーを照射することでポリインが合成できるという報告がなされ、我々のグループでも追試に成功した(本討論会発表1P071)[3, 4, 5]。ポリインのように濃度が高くなりすぎると反応してしまい固体として取り出せないような物質も、溶液中のレーザー誘起反応を利用することで単離することができた。

通常、フラレンは、アーク放電法・レーザー蒸発法・燃焼法といった気相中での反応によって合成される。これらの方法で合成され、凝縮相において安定に単離されている空のフラレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要な12個の五員環が全て隣り合っていない、いわゆる、孤立五員環則(Isolated Pentagon Rule: IPR)を満たす構造を持つ。この規則を満たさないフラレン(non-IPRフラレン)の単離に成功した例は極めて少ない。

本研究では、安定な炭素クラスターであるC₇₀フラレンの溶液に高強度fsレーザーを照射することでC₂解離を誘起し、新奇炭素クラスターを生成することを目的とした。C₇₀からC₂解離によって生成するC₆₈クラスターにはIPRを満たす構造が存在せず、non-IPR構造となる。このnon-IPRフラレンを単離し、構造を同定することを目指した。

【実験方法】

fs秒レーザーには、スペクトラフィジクス社Tsunami(中心波長800nm、パルス幅100fs、繰り返し1kHz)を用いた。光路長5cm、幅1cmの石英セルにC₇₀溶液を入れ、焦点距離5cmのレンズで集光した。長さ2-3cmのファイラメント(fsレーザーの自己収束によって生成する光束)が発生した。C₇₀は高速液体クロマトグラフィーで精製を行い、質量スペクトルにおいて他のフラレンのピークが観測できない程度の純度のものを用いた。トルエンは分光分析用、四塩化炭素は特級の試薬を用いた。

【結果】

<C₇₀トルエン濃厚溶液>

C₇₀のトルエン飽和溶液にfsレーザーを照射したところ(600μJ/pulse)、すぐに黒色の沈殿が生成し始め、2時間ほど照射を続けたところ、照射を始めた頃のC₇₀由来の赤色が消え、薄い茶色の溶液部分と多量の沈殿が得られた。図1に照射後にろ過を行って得られたろ液と沈殿の質量スペク

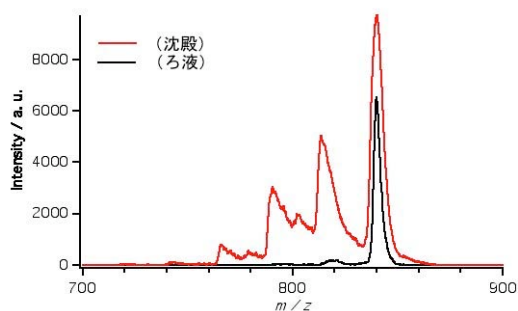


図1 C₇₀のトルエン飽和溶液へのfsレーザー照射後のろ液と沈殿の質量スペクトル

トル（負イオンモード）を示す。

ろ液の方の質量スペクトルにおいては、質量数 840 の C_{70} に対応する大きなピークに加えて、 C_{68} に由来する小さなピークが見えている。一方、沈殿の方の質量スペクトルにおいては、 C_{68} や C_{66} に対応するピークが、親分子の C_{70} のピークより少し弱い程度でハッキリと見えている。

この結果は、次のように解釈された。1) C_{70} への fs レーザー照射による C_2 解離によって生成した C_{68} は non-IPR 構造であるために不安定である。よって、溶液中ですぐに凝集してしまい沈殿を生じた。2) 一方、解離を起こしていない元の C_{70} は溶液中にとどまった。3) C_{66} や C_{64} のピークも沈殿の質量スペクトルには見られたことから、 C_2 解離は 1 段で止まらず、2 段 3 段と生じている。

< C_{70} 四塩化炭素希薄溶液>

生成した C_{68} を凝集させずに安定に取り出すための方法として、ハロゲンによる安定化を考え、溶媒をトルエンから四塩化炭素に変更した。四塩化炭素に対する C_{70} の溶解度がトルエンに比べて 1 桁程度低いため、比較のために C_{70} の飽和四塩化炭素溶液とほぼ同じ濃度のトルエン溶液を用いて fs レーザー照射実験を行った。濃度をそろえるために C_{70} の 470 nm の吸収スペクトルの吸光度がほぼ同じになるようにトルエン溶液を薄めた。

レーザー照射後の写真を図 2 に示す。トルエン溶液においては、濃厚溶液の時と同じく沈殿が多量に生じた。写真では、沈殿が溶液中に分散している様子が分かる。一方、四塩化炭素溶液においては、黒色沈殿は目視で分かるほどには生成せず、もともとの C_{70} 由来の赤色が消えて、2 時間照射後には薄い黄色になっていることが分かる。

四塩化炭素溶液においては、 C_{68} がハロゲン付加によって安定化し、凝集が防げられるとともに、 π 共役系が壊されたために、可視部の吸収が無くなったのではないかと考えている。



図 2 fs レーザー照射後試料の写真
左から順に四塩化炭素溶液 (30 分照射、2 時間照射)、トルエン溶液 (30 分照射、2 時間照射)

【参考文献】

1. K. Yamanouchi *Science* **295** (2002) 1659-1660.
2. D. Nishida, et al. *Chem. Phys. Lett.* **465** (2008) 238-140.
3. A. Hu, et al. *Carbon* **46** (2008) 1823-1825.
4. Sato, et al. *Carbon* **48** (2010) 1673-1676.
5. A.A. Zaidi, et al. *Carbon* **48** (2010) 2517-2520.

マトリックス中に生成した励起原子集団による放射過程の研究

(近畿大理工¹・岡山大理²・岡山大自然³・岡山大極限量子研⁴・京大大理⁵)○若林知成¹、福見 敦²、中嶋 享²、大饗千彰³、山口琢也³、湯浅一生³、谷口 敬⁴、川口健太郎³、百瀬孝昌、中野逸夫³、南條 創⁵、笹尾 登⁴、吉村太彦²

【はじめに】1954年に Dicke が理論的に提唱した超放射は[1]、いくつかの原子・分子系において実験的にも確認されている。本研究では、既に報告のある一光子超放射過程を拡張し、ニュートリノ質量分光[2]に必要とされる基礎的放射過程の原理検証実験に取り組んでいる。具体的には、希ガス固体やフラーレンなどのマトリックス中に準安定励起準位をもつ原子を高密度に単離し、光励起に伴う緩和過程の詳細を実験的に明らかにすることを目的としている。討論会では、本実験のために準備を進めている低温マトリックス分離分光実験用装置および光学系について報告し、窒素内包フラーレン N@C₆₀に関する実験経過と合わせて、超放射過程検出の見通しについて議論する。

【超放射過程の理論】励起原子集団において光子放出過程がコヒーレントに発展した場合、自然放出における加算的効果を超える光強度のパル的な増幅が得られる[3]。その時間発展および空間発展の詳細は特異的なパルス波形や遅延時間および放出される光子の空間分布に反映される[4]。典型的な一光子超放射過程においてはその放射強度が励起原子数 N の 2 乗に比例するが、その前提条件として励起原子の量子干渉性が十分長い時間保たれる必要がある。そのため標的原子は孤立系に近い環境のもとで高密度に維持されなければならない。

【マトリックス分離分光】反応性の高い原子・分子を安定に捕捉することによって分光実験を可能にする手法の一つにマトリックス分離法がある。希ガス固体による低温マトリックス分離分光法は媒質と媒体の相互作用が比較的小さいことから、高い分解能による分光実験も期待できる。われわれは固体ネオンマトリックスに捕捉した原子集団について光励起およびそれに続く放射過程を明らかにする研究に着手した。

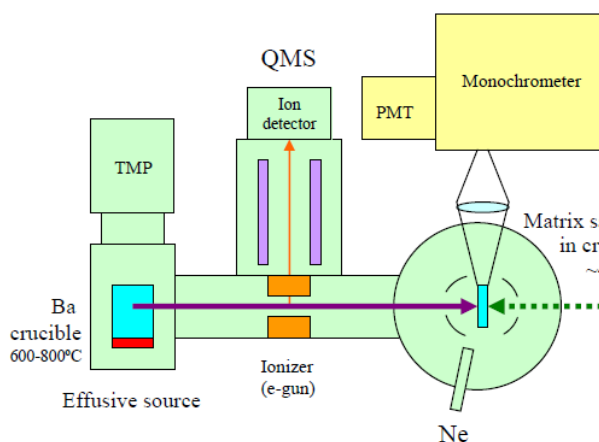


図 1. 低温マトリックス分離分光装置.

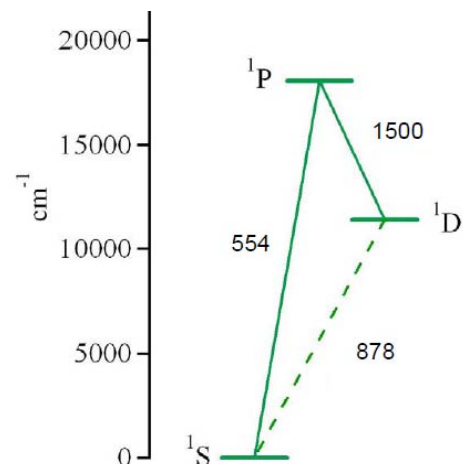


図 2. Ba 原子の準位.

図 1 は実験装置の概念図である。高温セルから蒸発したバリウム原子はビームモリタ用質量分析器を通過してマトリックス作製用チャンバーに入る。そこに約 4 K の低温基板があり、バリウム原子は過剰のネオンガスとともに凝縮され、固体ネオン中に単離される。0.1~2 mm の厚さに成長したネオンマトリックスを試料として色素レーザーを励起光源とする励起状態の生成と緩和に関する分光実験が可能となる。図 2 にバリウム原子の気相準位を示す。554 nm の光吸収によって生成する 1P 状態から 1D 状態に緩和にする際に 1.5 μm の近赤外光を放出することが知られている。ネオンマトリックス中において対応する過程にどのような相違があるかを明らかにしたうえで、超放射に必要な線幅や位相緩和の寿命などを検討する。

【窒素内包フラーレン N@C_{60} 】 C_{60} に捕捉された窒素原子は、金属内包フラーレンにおける金属原子とは異なり、中性原子のままケージの中心に位置すると考えられている。N 原子は基底状態が 4 重項であり、 N@C_{60} において電子スピン共鳴吸収が観測される。その線幅は数 kHz 以下であることが ENDOR 等の実験で確認されており、凝縮相でありながらエネルギー緩和時間のみならず位相緩和時間までも極端に長いことが明らかになっている。われわれは N@C_{60} の励起状態、特に N 原子の励起状態に関心をもって分光を行っている。これまでに N@C_{60} の生成と分離および高純度化についてその手法を確立し、現時点で 10^{14} 個程度の N@C_{60} を高純度試料として調製することが可能となった。現在この高純度 N@C_{60} を有機溶媒に溶かした試料を用いて紫外可視吸収スペクトルおよびレーザー誘起発光励起スペクトルの測定を行っている。検出したい電子状態は N 原子の 2 重項 2P または 2D であり、基底状態 4S からの光学遷移はスピン禁制である。こうした光学禁制が強い遷移ほど励起状態の相互作用が小さく励起準位に長寿命および狭線幅が期待できる。孤立原子を高密度に集積できる N@C_{60} は超放射現象のマクロスコピックな増幅が期待される系の一つと考えられる。

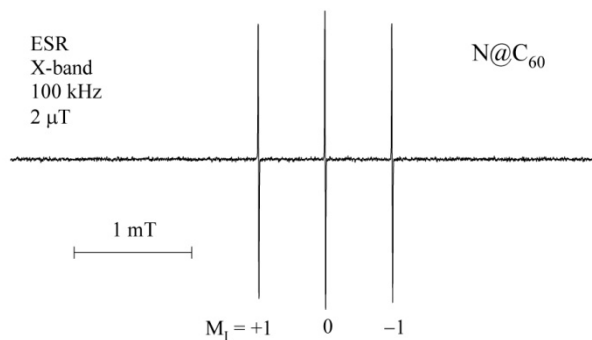


図 3. N@C_{60} の ESR (溶媒 CS_2).

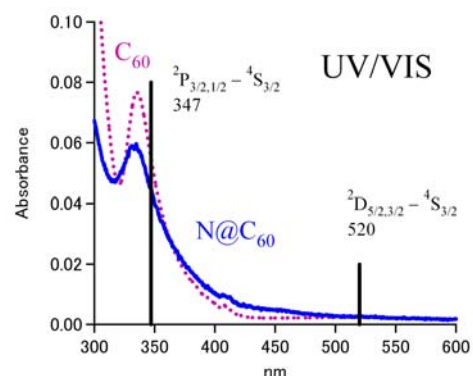


図 4. N@C_{60} の吸収 (溶媒トルエン).

<参考文献>

- [1] R. H. Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
- [2] M. Yoshimura, *Phys. Rev. D* **75**, 113007 (2007).
- [3] M. G. Benedict, A. M. Ermolaev, V. A. Malyshev, I. V. Sokolov, E. D. Trifonov, “*Super-Radiance Multiatomic Coherent Emission*”, Taylor&Francis (1996).
- [4] L. Allen and J. H. Eberly, “*Optical Resonance and Two-Level Atoms*”, John Wiley&Sons (1975), Dover (1986).

4D14

イオントラップを活用した高感度・高分解能気相移動度測定システムの開発

(東邦大理) 澤西 慶彦、○菅井俊樹

【序】

イオンの気相移動度測定は気相中のイオンの静電場下の運動を測定する測定手法であり、高感度なイオン検出を用いることなど質量分析と関連が深い。さらに質量分析では直接検出が不可能な構造に関する情報が得られるなど、近年質量分析との複合測定システムとしてめざましい発展を遂げてきた。特に、フラーレンやクラスター、およびナノチューブなどのナノ物質、さらには生体分子などの構造測定では新規物質の発見や、構造変化などの事象が見いだされている[1,2]。さらに、気相中のイオンとの相互作用により、キラル物質の識別が可能になるなど、分子間相互作用を活用したより高度な測定の可能性が示されている[3]。しかし、移動度測定では、大気圧程度の比較的高圧の気体を用いるため、 10^{-6} Torr 程度の高真空が必要な質量分析装置と結合することは困難である。従来は、直径 0.1mm 程度の非常に小さいイオン導出孔と 10,000 l/s 程度の大容量差動排気システムが必要であり、感度や構造分解能など様々な性能が犠牲になっていた[1]。近年この問題を解決するためにイオントラップを活用し、イオンの損失を防ぎ検出感度の向上が実現されつつある[4]。このイオントラップは多数の積層平行電極で構成されているため、4重極イオントラップのような多極子イオントラップそして Paul トラップと異なり、気相移動度測定システムに必要な静電場下の運動を効率よく行うことが容易である[4]。実際に waters 社からはこのタイプのイオントラップを用いた世界最高水準の高感度気相移動度測定システムが市販されているが、構造分解能はあまり高くない [4]。我々は、このシステムの特性を改善し、高い感度を維持しつつ、より高い構造分解能を実現するため、このイオントラップを発展させたシステムを開発しつつある。今回はこの積層型イオントラップを活用した高感度・高分解能気相移動度測定システムを構築・荷電微粒子を二時間以上トラップし、径時変化による荷電微粒子の形状変化や、荷電状態などを高感度に測定した。

【実験】

今回開発したイオントラップ気相移動度測定システムは、図 1 に示すように帯電水滴発生システム、積層電極型イオントラップ、および高周波(RF)および移動度測定電源(LF)によって構成されている。高周波(RF)として 20 kHz, 600 Vpp を、移動度測定用(LF)に 10~20 V, 1~100 Hz を用いた。電源帯電水滴発生システムはイオンスプレーのような金属ニードルパイプに高電圧を印加した上で飽和食塩水を導入し、エアブローアによって噴霧するものである[5]。電圧と粒子径に従って帯電量が変化する[5]。生成した帯電微粒子(直径数~数百 μm)は、イオントラップに導入される。イオントラップに導入後これらの微粒子は、トラップ上部から照射される半導体レーザーを散乱し、トラップ側面からデジタルカメラなどでその位置が測定される。気相移動度を測定するために、トラップ電極に均一電場を印加し、イオンのトラップ軸方向の長距離移動を測定する。このシステムでは、質量分析を使用しないため、

気相移動度測定が直接位置検出できるため、容易になることが特徴である。さらに単一粒子の径時変化も非破壊で長時間行うことができる。

【結果と考察】

図 2 に示すようにイオントラップによる帯電粒子のトラップと電場によるイオンの移動が観察された。微粒子の軌跡から LF 周波数を変化させると高周波になるほど振幅が減少した。これらの振幅測定から、荷電粒子の直径が $20 \mu\text{m}$ 、 m/z が 1×10^{10} 程度であることが分かった。トラップ寿命は二時間以上あった。さらに、これらの振幅測定を長時間行うことにより、図 3 のように、振幅が生成直後から 5 分後までには急速に上昇し、さらに 5 分から 20 分まで緩やかに上昇した後、30 分以降は全く変化しなくなることが分かった。これは、生成直後は水滴の蒸発が起こり、粒子サイズが小さくなることを示している。しかし十分時間がたつと蒸発平衡に達し粒径が変化しなくなることでも分かった。現在さらに詳細な測定が行える多段構成で移動距離の長いシステムを構築中である。今後は質量分析に接続し、分子、クラスター、ナノ物質などの構造測定と径時変化を測定する予定である。

【参考文献】

- [1] P. Dugard *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1122 (1997).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] P. Dwivedi *et al.*, *Anal. Chem.* **78**, 8200 (2006).
- [4] K. Giles, *et al.*, *Rapid Comm. in Mass. Spec.* **18**, 2401 (2004).
- [5] 和田雄一郎、「Paul Trap」による液滴のトラップ」平成九年度 東京工業大学 理学部物理学科 卒業論文

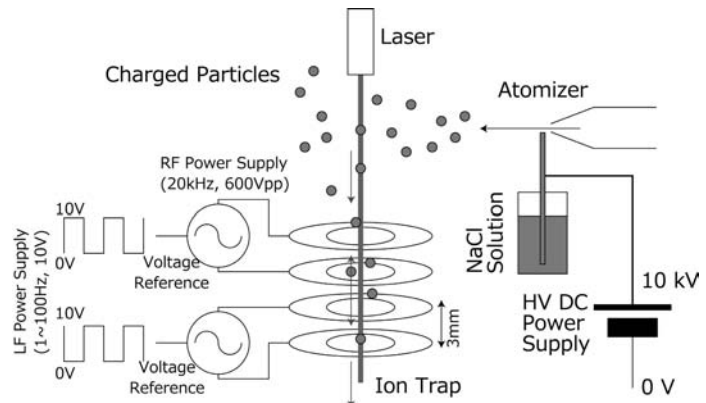


図 1 測定システム

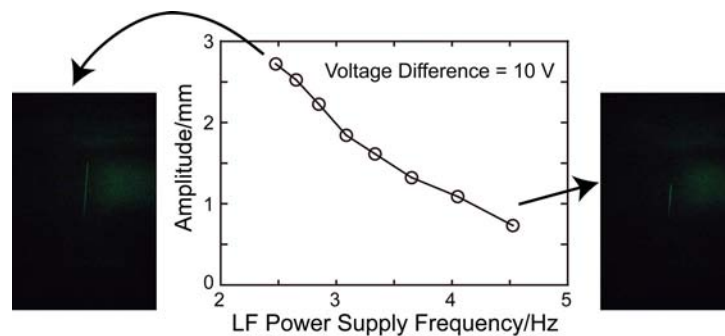


図 2 トラップされた微粒子の軌跡

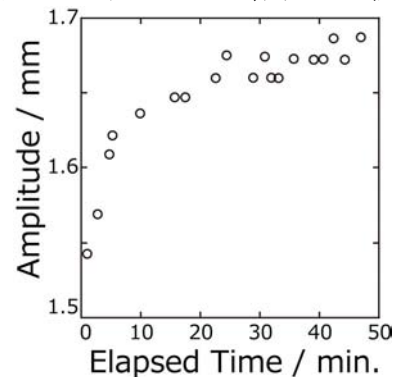


図 3 微粒子の振幅の径時変化

Time-Resolved Laser Spectroscopy of Highly Photoluminescent Silica-Coated CdTe Nanocrystals

Gabriel Sagarzazu¹, Yoichi Kobayashi¹, Norio Murase², Ping Yang² and Naoto Tamai¹

¹*School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, 2-1 Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337 Japan*

²*Health Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Midorigaoka, Ikeda-city, Osaka 563-8577 Japan*

Semiconductor quantum dots (QDs) have received wide interest over the past decades, especially thanks to their size-dependent emission, their good photoluminescence efficiency and their superior photostability as compared to that of conventional organic fluorophores. The unique photophysical properties of these nanoparticles justify their increasing use in biophotonic applications for highly sensitive detection. In the view of providing water solubility, chemical robustness and biocompatibility, which are major requirements for bio-applications, a typical strategy consists in coating these nanocrystals (NCs) with SiO₂. Nevertheless, it has been observed that such coatings usually lead to a decrease of the photoluminescence (PL) efficiency of the QDs.

Recently, Murase and Yang observed that CdTe NCs coated with a SiO₂ shell containing small CdS-like clusters (see Figure 1) show enhanced photoluminescence [1]. These hybrid NCs were synthesized from colloiddally prepared CdTe NCs coated with a thin SiO₂ layer by sol-gel techniques. After the reflux step, which corresponds to the CdS-like clusters formation in the silica layer, a red-shift of the absorption and emission spectra accompanied by spectral narrowing is observed. The promising spectroscopic properties obtained from this new type of surface passivation may partly originate from the fact that the CdS-like clusters are not bound to the surface of the CdTe NCs. Therefore, a lattice constant mismatch and lattice defects in the shell due to distortion have no effect.

From these observations, time-resolved experiments have been performed in order to gain a better understanding of the photophysical mechanisms of these highly luminescent particles. Several samples have been analyzed, which correspond to different reflux conditions, i.e. to different sizes of the CdS-like clusters, and thus, to different peak positions of the absorption and PL peaks.

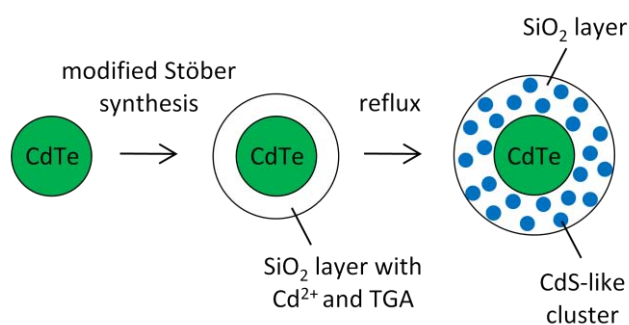


Figure 1. Model of the synthesis of hybrid SiO₂-coated CdTe nanocrystals. After reflux, small CdS-like clusters (~1nm or less) are present in the silica layer.

The luminescence decays of hybrid SiO₂-coated CdTe NCs can be fitted with a bi-exponential function whose fast component is attributed to the exciton recombination while the slow component may originate from the surface-related emission of the NCs [2,3]. This analysis shows an increase of the intensity average lifetime with the size of the clusters. The variations of the fluorescence decay is comparable to that observed in studies on type II CdTe/CdS or CdTe/CdSe core/shell NCs [3,4]. We thus believe that the probability function of electrons may extend outside the CdTe cores in the presence of CdS-like clusters. This interpretation also justifies the spectral red-shift with the formation of the clusters corresponding to a lower quantum confinement in the NC.

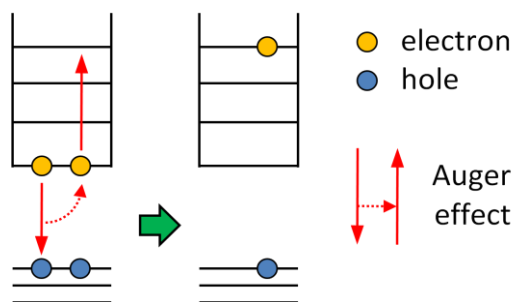


Figure 2. Schematic of biexciton Auger recombination. The non-radiative recombination energy of an electron-hole pair is transferred to a third carrier.

Subsequently, we examined the effect of the CdS-like clusters on biexciton Auger recombination. As represented in Figure 2, biexciton Auger recombination is a three-particle process where the energy of an electron-hole recombination is non-radiatively transferred to a third carrier (electron or hole). Even though Auger processes, which are mediated by Coulomb electron-electron interactions, are greatly reduced in bulk semiconductors, its efficiency dramatically increase in QDs. Auger effect is known to be responsible of autoionization of semiconductor NCs, inducing luminescence intermittency (blinking) in single-NC studies. For an assembly of fluorophores,

Auger auto-ionization directly results in a decrease of the total luminescence intensity. We examined the carrier population dynamics by femtosecond transient spectroscopy. At low excitation intensities, the dynamics of biexciton Auger recombination closely follows a bi-exponential law. The slow component of the fitting function corresponds to the linear relaxation rate while the biexciton recombination is observable at short time scales ($\Delta t \approx 10$ ps).

Transient absorption spectra of SiO₂-coated CdTe NCs were examined as a function of the intensity. For each sample, a global analysis of several datasets corresponding to low excitation intensities shows an increase of the Auger recombination lifetime with the size of the CdS-like clusters. Such conclusion is in good agreement with the results obtained from the fluorescence decay experiments. While the lengthening of the intensity average lifetime may be caused by an extension of the probability function of electrons outside the CdTe cores, the presence of CdS-like clusters also results in less efficient Auger processes in the QDs, reducing the blinking behavior of these particles and enhancing their fluorescence at a macroscopic scale. Such a conclusion may be an important interpretation of the improvement of the PL efficiency observed in hybrid SiO₂-coated CdTe nanocrystals.

References

- [1] N. Murase, P. Yang, *Small* **2009**, *5*, 800-803.
- [2] P. Yang, N. Murase, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1258-1265.
- [3] Q. Zeng, X. Kong, Y. Sun, Y. Zhang, L. Tu, J. Zhao, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8587-8593.
- [4] P. T. K. Chin, C. M. de Donega, S. S. van Bavel, S. C. J. Meskers, N. A. J. M. Sommerdijk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14880-14886.

アゾベンゼンパラジウム錯体の光異性化挙動

(東工大・総理工)

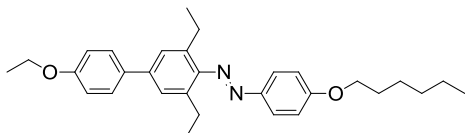
○平出 智大, Han Mina, 原 正彦

【序】 フォトクロミック化合物は、異なる波長をもつ光照射によって分子量が変わることなく吸収スペクトルの異なる 2 つの状態間を可逆的に異性化する化合物であり、光記録材料や光スイッチなどへの応用が期待されている。その中でも、アゾベンゼンは UV 光照射によってトランス体からシス体へ異性化し、Vis 光照射あるいは熱によりシス体からトランス体へ異性化し、さらに、化学修飾が容易であることから特に注目を集めている。一般的に溶液中でアゾベンゼンはほとんど蛍光を示さないが¹、アゾベンゼン分子を配位子とするパラジウム錯体を形成する場合、弱いながらも蛍光を示すことが報告されている。他にも、光照射波長により可逆的に構造変化を示すアゾベンゼンを配位子とする金属錯体を形成すると、新しい光学物性や現象が期待できる。しかし、現在報告されているパラジウム錯体の多くはオルトメタレーション型配位であり、N:→M 型配位に関する報告例は非常に少ないのが現状である^{2,3}。また、アゾベンゼンのシス体はトランス体と比べて熱力学的に不安定であるため、一般的に数分から数時間で熱戻り反応が生じる。そこで、本研究では、オルト位にバルクな置換基を導入することでシス体の寿命が長いアゾベンゼン誘導体を合成し⁴、さらに、それを配位子とする N:→M 型配位を持つアゾベンゼンパラジウム錯体の合成を行い、溶液中における異性化挙動について調査した⁵。

【実験】 アゾベンゼン誘導体(EtOC6)およびそのパラジウム錯体(EtOC6-Pd)を合成し、¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析、FAB-MS 測定により同定を行った。また、X 線結晶構造解析により構造を決定した(図 1)。

合成した EtOC6-Pd が溶液中において、UV 光(365 nm)を照射することでトランス体からシス体へ光異性化する様子を UV-Vis 吸収スペクトルと ¹H-NMR を用いて観測し、暗室室温で放置することでシス体からトランス体へ熱戻りする様子を ¹H-NMR により観測した。また、EtOC6-Pd に UV 光と Vis 光(436 nm)を交互照射することにより繰り返してトランス/シス異性化する様子を UV-Vis 吸収スペクトルと ¹H-NMR を用いて観測した。さらに、EtOC6-Pd の溶液中における安定性を ¹H-NMR を用いて調べた。

EtOC6



EtOC6-Pd

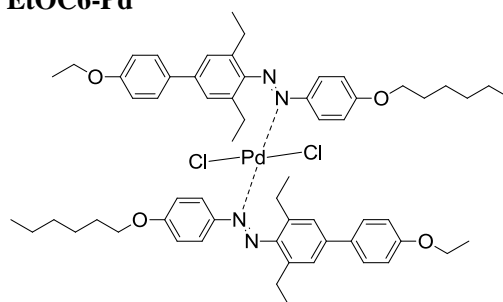


図 1 アゾベンゼン誘導体(EtOC6)およびそのパラジウム錯体(EtOC6-Pd)の分子構造
(X-線構造解析：資源化学研究所 田邊真先生)

【結果と考察】 X 線結晶構造解析により EtOC6-Pd は N:→M 型錯体であり、アゾベンゼン部位の 2 つのフェニル基がほぼ 90°ねじれた構造であることが分かった。これは、N:→M 型配位を持つこと、アゾ基のオルト位にバルクな置換基を導入したことによる立体障害のためと考えられる。

EtOC6-Pd は UV 光照射により π - π^* 遷移由来の 350 nm 付近の吸収バンドが減少し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの変化よりトランス体からシス体へ光異性化することが分かった。また、暗室室温においてシス体からトランス体へ十分に異性化するにはおよそ 2 日間要することが $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより分かった。

さらに、UV/Vis 光交互照射により 350 nm 付近の吸収が図 2 のように変化することから繰り返してトランス/シス異性化することが明らかになった。また、EtOC6-Pd 溶液を放置すると ligand の EtOC6 が徐々に解離することが $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより確認できた(図 3)。本報告では、EtOC6-Pd の溶液中における異性化挙動について UV-Vis 吸収スペクトルと $^1\text{H-NMR}$ を用いて観測した結果について述べる。

【参考文献】

1. Y. Watatsuki, P. A. Grutsch, M. Santhanam and C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8153.
2. L. P. Wu, Y. Suenaga, T. K. Sowa, M. Maekawa, K. Furuichi and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta.*, 1996, **248**, 147.
3. S. Park, O. N. Kadkin, J. G. Tae and M. G. Choi, *Inorg. Chim. Acta.*, 2008, **361**, 3063.
4. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394.
5. M. Han, T. Hirade and M. Hara, *New J. Chem.*, 2010, DOI:10.1039/C0NJ00345J.

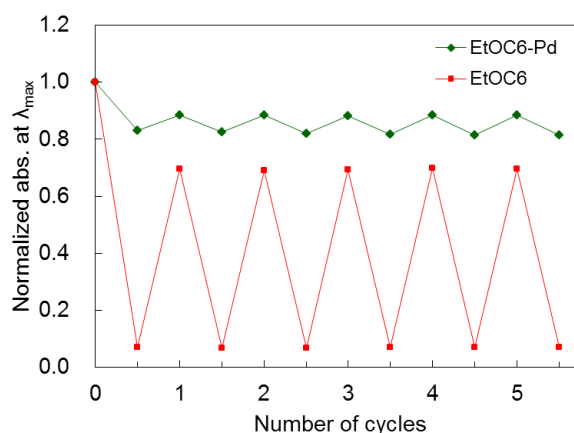


図 2 UV/Vis 光交互照射による極大吸収波長の吸光度変化

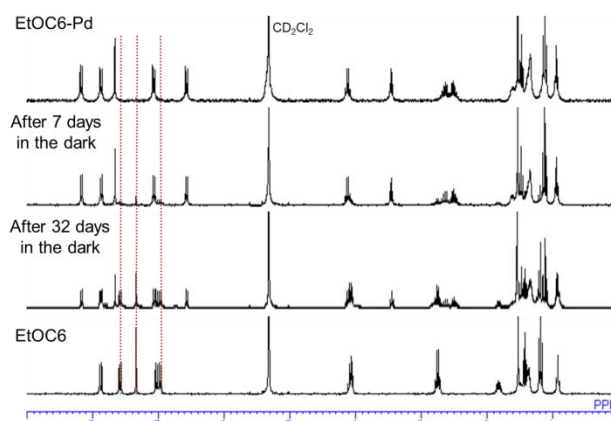


図 3 溶液中における EtOC6-Pd の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの変化

4D17

液体ビーム法を用いた電解質水溶液表面におけるイオンの存在状態と異種イオンの効果の解明

(東大院・総合)○平沼 洋次郎, 鹿庭 圭将, 東海林 真, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】 対流圏大気中では、エアロゾル粒子である海塩粒子と、気相分子とが反応し、 Cl_2 が放出されることが報告されている。電解質水溶液の表面には溶質イオンは存在しないため、その反応は粒子内部で進行すると考えられてきた。近年になって溶質イオンの持つ分極率を考慮した理論計算に基づいて、溶質イオンによっては水溶液表面にも存在し、表面領域において反応が進行するという考えが提案された。この反応過程を解明するためには、水溶液表面における溶質イオンの存在状態の理解が重要であり、理論計算および実験の両面から研究が進められている。理論計算では、水溶液表面におけるハロゲン化ナトリウムに関して、 F^- は水溶液表面にはほとんど存在せず、 Cl^- は内部と同程度に表面に存在し、 Br^- や I^- は表面に過剰に存在するという報告がされている。つまり、水溶液に複数のイオンが存在する場合、分極率の大きいイオンが優先して水溶液表面に分布することが示されている。

さらに、 I^- の水溶液表面における電子状態についても理論計算が行われており、 I^- は水溶液中において放出される電子が周りの溶媒に溶媒和された状態に遷移する CTTS バンド (Charge Transfer To Solvent) を持つが、水溶液表面最外層では CTTS バンドが赤方遷移するという結果が示されている¹⁾。本研究では、水溶液表面における溶媒和構造を直接観測するために、液体ビーム法とレーザー光を NaI 水溶液の CTTS バンドに共鳴させる光イオン化法を組み合わせ、ハロゲン化ナトリウム水溶液表面から 1 nm の領域におけるイオンの存在状態を実験によって解明することを目的とした。

【実験】 実験装置の概略を図 1 に示す。液体ビームは、真空中を流れる連続液体流である。白金アパーチャーを用いた直径 20 μm の穴をもつノズルから、液体クロマトグラフ用のポンプを用いて液体を流すと、液体がビーム状に放出される。液体ビームは表面積が小さいため、蒸発する分子数を少なく抑えることができ、真空容器中の圧力を 10^{-6} Torr 程度に保つことができる。この液体ビームに対して真空中で NaI 水溶液を導入し、レーザーを照射した。

Neumark らは試料の種類、濃度を変え、特定のレーザー波長を照射したところ、試料に関わらず電子の結合エネルギーが同じであることを示し、 I^- の電子は 1 光子を吸収することで溶媒和電子となり、もう 1 光子吸収することで電子が気相中に放出されるという 2 光子イオン化が起こることを明らかにした²⁾。電子の平均自由行程が約 1 nm であることから、気相中に放出された電子は水溶液表面 1 nm 領域における I^- の電子である。我々は、照射レーザー波長依存性を測定することで、表面 1 nm 領域の I^- の吸収スペクトルを得た。さらに、電子が放出されると液体内は正に帯電し、クーロン反発を受けて正イオンが放出される。この観測される正イオン強度の照射レーザー波長依存性についても測定を行った。

【結果と考察】 図 2 は NaI の濃度がそれぞれ (a) 0.5 M、(b) 1.0 M、(c) 1.5 M、(d) 2.0 M のときに

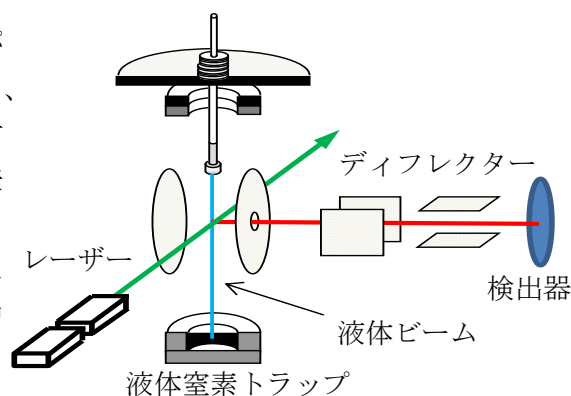


図 1 液体ビーム光イオン化装置

観測された電子の信号強度を、照射レーザーの波長に対してプロットしたもの(フォトエミッションスペクトル)である。点線はNaI水溶液のバルクの吸収スペクトルである。いずれの濃度においても 225 nm 付近を中心として信号強度が強くなっている。NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルも 225 nm 付近に強い吸収帯である CTTS バンドがあることから、表面領域 1 nm 以内のバルクの CTTS バンド由来であると考えられる。次に、長波長側を見ると、(a) 0.5 M においては、NaI 水溶液のバルクの吸収スペクトルとほぼ一致しているが、(b) 1.0 M、(c) 1.5 M、(d) 2.0 M と濃度が高くなるに伴って、長波長側にピークをもつようになることがわかる。この電子は他のグループの研究結果を考慮すると、表面最外層に存在する I⁻に由来するといえる。つまり、I⁻は表面領域 1 nm 以内においてバルク寄りにも表面最外層にも存在し、濃度を上げるにつれて最外層に存在する割合は高くなることが明らかになった。

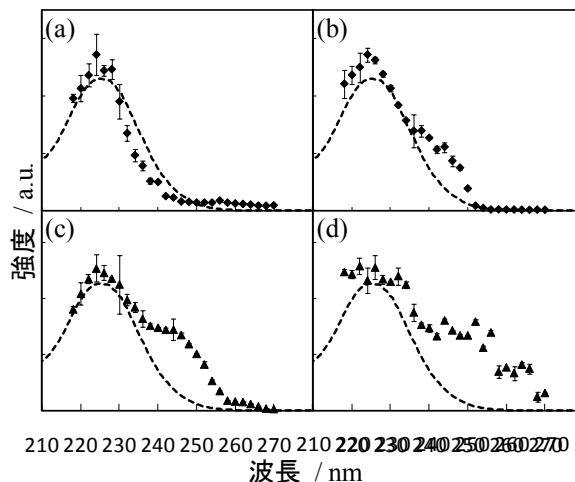


図 2 NaI 水溶液の濃度 (a) 0.5 M (b) 1.0 M (c) 1.5 M (d) 2.0 M における電子信号強度の照射レーザー波長依存性

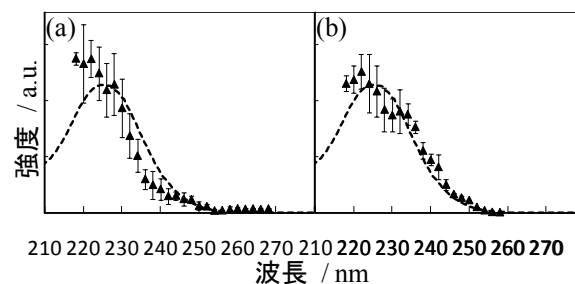


図 3 NaI 水溶液の濃度 (a) 0.5 M (b) 1.5 M における正イオン信号強度の照射レーザー波長依存性

図 3 (a) は NaI の濃度がそれぞれ(a) 0.5 M、(b) 1.5 M のときに観測された正イオンの信号強度を、照射レーザーの波長に対してプロットしたものである。0.5 M の NaI の傾向は、図 2 (a) NaI 0.5 M のフォトエミッションスペクトルの傾向とほぼ一致していることが分かる。一方、NaI 1.5 M の傾向は、図 2 (c) NaI 1.5 M のフォトエミッションスペクトルでは観測された長波長側の吸収が観測されず違いが見られた。正イオン放出の過程は、液体にレーザーを照射し、液体内の I⁻の電子が脱離することによって液体内が正に帯電し、そこでクーロン反発が生じて液体外に正イオンが放出されるものであり、その正イオンを検出していると考えられる。イオン検出の際には長波長側での強い正イオンの信号強度が検出されなかったことから、表面最外層には I⁻が存在し、Na⁺は液体表面には存在していないことが明らかになった。

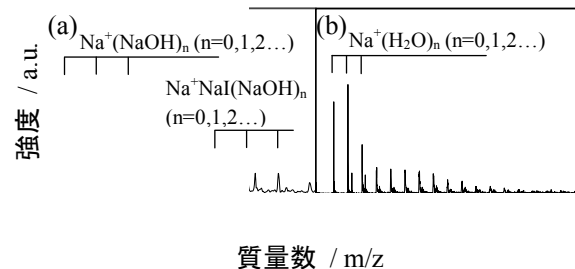


図 4 NaI 水溶液 1.5 M に対してレーザー波長 (a) 224 nm (b) 260 nm を照射した際の質量スペクトル

図 4 (a) は NaI 水溶液 1.5 M に対してレーザー波長(a) 224 nm、(b) 260 nm を照射した際の質量スペクトルである。表面最外層に存在する I⁻の CTTS バンドに共鳴する長波長側の(b) 260 nm では H₂O のみが付いたクラスターが多く検出されている一方、バルクに存在する I⁻の CTTS バンドに共鳴する短波長側の(a) 224 nm を照射すると、NaOH が付いたクラスターが検出されている。NaOH の生成は Na⁺と I⁻に由来すると考えられる。以上の結果からも、Na⁺は液体表面には存在せず内部に存在していることが明らかになった。

【文献】 1) P. Jungwirth, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6361.

2) A. T. Shreve, T. A. Yen, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 216.