

## OH の配向制御による OH+HBr の反応機構の解明

(大阪大学<sup>1</sup>, IAMS<sup>2</sup>) ○中村雅明<sup>1</sup>, Po-Yu Tsai<sup>1,2</sup>, 蔡徳七<sup>1</sup>, King- Chuen Lin<sup>2</sup>, 笠井俊夫<sup>1</sup>

【序】我々は OH + HBr 反応における衝突エネルギー依存性の研究をすでに報告し、衝突エネルギーの増大に伴い反応断面積が減少することを報告した。[1] 一方で、この反応の分子配向依存性に関する研究も行い、O 端からの反応が H 端からの衝突に比べ反応性に富むことを明らかにした。得られた結果から O 原子に局在する不対電子が反応に大きな影響を及ぼすことを示唆した。[2] 本研究ではより詳細な実験報告と Legendre 多項式による解析を行い、反応機構の詳細な解明を試みた。

【実験】He でシードした H<sub>2</sub>O 蒸気の電気放電により高密度で OH ラジカルを発生させ、OH ラジカルの分子線を発生した。六極不均一電場及び配向電場中を通すことにより単一の量子状態  $|J\Omega M\rangle = |3/2, \pm 3/2, \mp 3/2\rangle$  を選別し、OH ラジカルの配向方向を制御した。配向電場内で HBr 分子線と直角に交差させて、反応により生成した Br 原子を 154nm (Br:  $^2P_{3/2} \rightarrow ^4P_{3/2}$ ) のレーザーを用いて VUV-LIF 法により観測した[1]。

【結果と考察】配向電場を変化させて OH ラジカルが HBr に、O 側から衝突した場合、H 側から衝突した場合、更に無秩序配向の三つの場合について各々測定を行った。実験結果を表1に示す。結果から O 端からの衝突が H 端からの衝突に比べ約3倍反応性に富むことが分かった。

結果をより詳細に理解するために反応確率関数をルジャンドル多項式の線形結合により表わされる関数でフィッティングした。

$$I(\cos\theta) = \sum_{n=0}^2 a_n P_n(\cos\theta)$$

$$\frac{S_{\text{H-end}}}{S_{\text{random}}} = \int_{-1}^1 I(\cos\theta) W_{J\Omega M}(\cos\theta) d\cos\theta$$

$$\frac{S_{\text{O-end}}}{S_{\text{random}}} = \int_{-1}^1 I(-\cos\theta) W_{J\Omega M}(-\cos\theta) d\cos\theta$$

ここで、 $I(\cos\theta)$  が反応確率関数、 $P_n$  がルジャンドル多項式、 $a_n$  がルジャンドル多項式の展開係数、 $W_{J\Omega M}$  が OH ラジカルの配向分布関数である。本研究では OH の単一量子状態の選別を行っているので  $n \leq 2$  としている。

結果を図 1 に示す。 $\cos\theta = 1$  が O 端、 $\cos\theta = -1$  が H 端に対応している。また、図 1 中の枠内に示したのは反応確率関数を度数法で極座標プロットした図である。これより反応において O 側からの衝突が最も反応性に富み、H 側からの衝突の場合も反応確率が存在することが分かった。更に、OH ラジカルの側面衝突に関してはほとんど反応性が見られないことが分かった。

Table1 Orientation dependence in reaction of OH + HBr

Orientation	Reactivity
H-end	2.2 ± 0.8
Random	1.0
O-end	0.7 ± 0.5

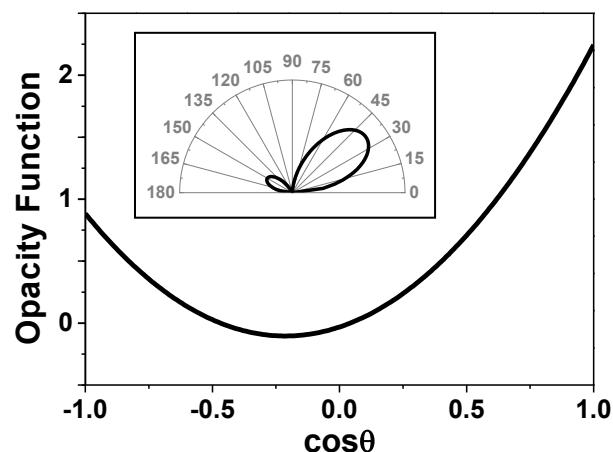


Fig.1 Steric opacity function  
obtained the Legendre polynomial fitting.

一方で、理論計算や配向状態を選別した非弾性衝突における実験結果からは、反応の遷移状態の potential energy surface (PES) において二つの異なる potential well が存在し、それぞれ異なる配座をとることが示唆されている。[3] 図 2 に示すように、二つの配座のうち一方は HBr 分子の H 原子は O 端に水素結合している直線構造 (a)、もう一方は、OH ラジカルの H 端が Br 原子に水素結合した T 型構造 (b) である。直線構造に対応する potential well は T 型構造のものよりも深いため前者を経由する反応が優勢に進行すると予想される。この推測は本研究で得られた結果と良い一致をしめす。即ち、O 端での高い反応性は直線構造を持つ遷移状態での構造を経由しており、H 端での反応性は T 型構造を経た反応経路を経由していると結論付けられる。

更に詳細な議論を行うためには OH ラジカルだけでなく、HBr 分子のアライメント状態を選別した研究が不可欠である。現在、HBr アライメント状態を選別する実験を進めており、さらなる反応機構の解明を目指している。

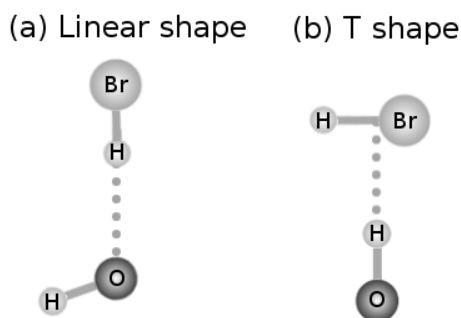


Fig.2 Transition state complex of OH + HX reaction

【参考文献】 [1] D.-C. Che, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 1419 (2008).

[2] P.-Y. Tsai, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys. (communication)*, **12**, 2532, (2010).

[3] D. Brandt and J. C. Polanyi, *Chem. Phys.*, **45**, 65, (1980). ; P. E. S. Wormer, J. A. Klos, G. C. Groenenboom, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244325 (2005) ; A. Moise, D. H. Parker, and J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.*, **126**, 124302 (2007).

4P002

## メタン、アンモニアの光解離による準安定水素原子生成

(東京工業大学院化学、<sup>1</sup>高エネ機構放射光、<sup>2</sup>産総研)

○熊谷嘉晃、小田切文、田邊健彦、中野元善、鈴木功<sup>1,2</sup>、北島昌史、河内宣之

### ■序論

超励起分子は、イオン化ポテンシャル以上の内部エネルギーをもち、様々な反応の中間体の役割を果たすために、重要な研究対象である。しかし超励起状態は、イオン化連続状態と縮重しているため、それを観測するためには直接イオン化の寄与を除外する工夫が必要である。我々のグループでは、メタン<sup>[1], [2]</sup>およびアンモニア<sup>[3], [4]</sup>の超励起状態を、解離  $H(n \geq 2)$  原子の放出するけい光放出断面積を入射光子エネルギーの関数として測定することにより研究した。その結果、二電子励起状態が、一電子平均場近似から予想されるよりも、大きな寄与を与えることが明らかとなった。しかしながら、多原子分子の多電子励起状態の研究はいまだに十分ではなく、他の手法による研究が必要である。

最近、本研究グループでは、分子の光励起に伴い生成する準安定水素原子( $H(2s)$ 原子)を検出する実験手法を開発した<sup>[5]</sup>。この手法を用いても、直接イオン化の寄与は除外できるはずである。そこで、本研究ではメタン、アンモニアの光励起に伴う  $H(2s)$  原子生成の角度微分断面積を入射光子エネルギーの関数として測定する。これにより、メタン、アンモニア分子超励起状態について、分光学的、動力的知見を得ることを目的とする。

### ■実験

実験は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL20A で行った。標的分子(メタンまたはアンモニア)を導入したガスセルに直線偏光放射光を照射し、偏光ベクトルに対して鉛直な方向に放出される  $H(2s)$  原子を検出した<sup>[5]</sup>。 $H(2s)$  原子計数率を光量と標的ガス圧力で規格化することにより、光励起に伴う準安定水素原子生成の角度微分断面積を入射光子エネルギーの関数としてメタンおよびアンモニアに対して初めて測定した。

### ■結果

メタンおよびアンモニアの測定結果を Fig.1(a)と Fig.2(a)にそれぞれ示す。Fig.1(b)と Fig.2(b)にそれぞれメタン<sup>[2]</sup>、アンモニア<sup>[4]</sup>の光励起に伴う Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積を比較のために示す。いずれも我々のグループにより測定された。メタンの Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積(Fig.1 (b))との比較から、メタンの  $H(2s)$  原子生成の角度微分断面積(Fig.1(a))の 19-24eV のピークは一電子励起状態( $(2a_1)^{-1}(3p_{t_2})$ ,  $(2a_1)^{-1}(4p_{t_2})$ )に、同様にして 29eV 付近の構造はメタン分子二電子励起状態(主に  $D_2$  state)に起因すると考えられる。さらに、アンモニアの Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積(Fig.2(b))との比較から、アン

モニアの H(2s)原子生成の角度微分断面積(Fig.2(a))の 16.3eV のピークは一電子励起状態((1e<sup>-1</sup>)(mo'))に、同様にして 27eV 付近の構造は一電子励起状態と二電子励起状態が配置混合した状態('2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo')')に起因すると考えられる。これより、メタン、アンモニアともに、H(2p)原子と H(2s)原子は、主として同種の一電子励起状態または二電子励起状態を経由して生成していると考えられる。

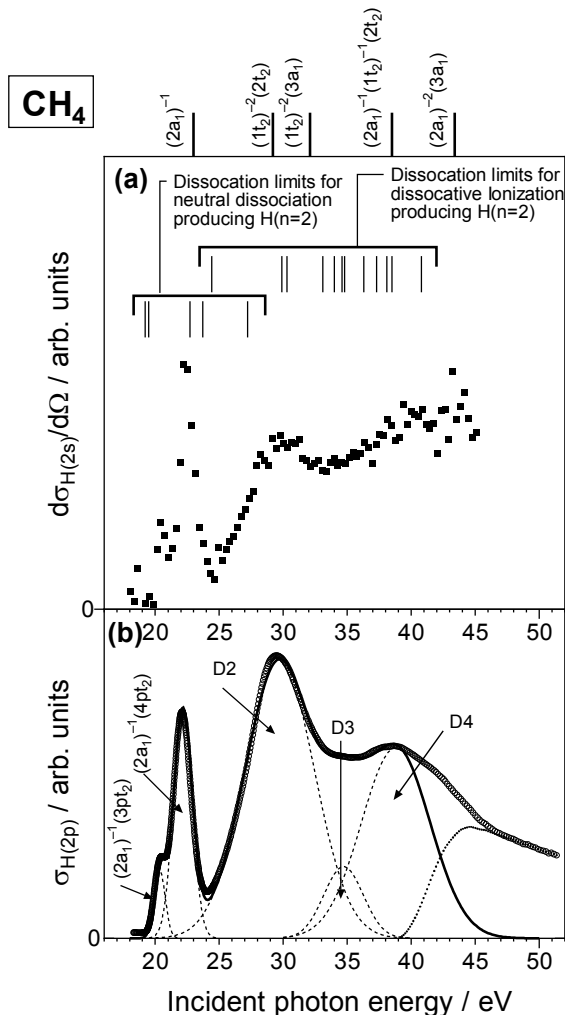


Fig.1 メタンの光励起に伴う(a)H(2s)原子生成の角度微分断面積、(b)Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積<sup>[2]</sup>。図上部の縦棒はメタン分子のイオン化ポテンシャル、図中の縦棒は H(n=2)フラグメンを生成する解離極限を示す。(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(3pt<sub>2</sub>), (2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(4pt<sub>2</sub>): 一電子励起状態、D2, D3, D4: 二電子励起状態。

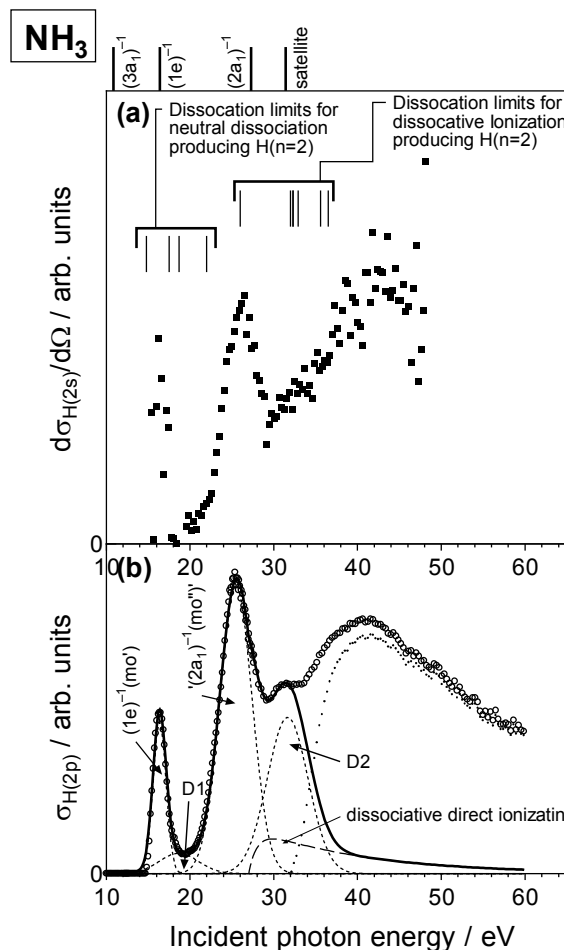


Fig.2 アンモニアの光励起に伴う(a)H(2s)原子生成の角度微分断面積、(b)Lyman- $\alpha$  けい光放出断面積<sup>[4]</sup>。図上部の縦棒はアンモニア分子のイオン化ポテンシャル、図中の縦棒は H(n=2)フラグメンを生成する解離極限を示す。(1e<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo'): 一電子励起状態、D1, D2: 二電子励起状態、'(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo')': 一電子励起状態(2a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>(mo')と二電子励起状態が配置混合した状態。

- [1] M. Kato *et al.*, *J. Phys. B.* **35**, 565 (2002)
- [2] H. Fukuzawa *et al.*, *J. Phys. B.* **38**, 565 (2005)
- [3] M. Kato *et al.*, *J. Phys. B.* **36**, 565 (2003)
- [4] L. Ishikawa *et al.*, *J. Phys. B.* **41**, 195204 (2008)
- [5] T. Odagiri *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 063108 (2010)

## 4P003

# 高輝度近赤外フェムト秒レーザーパルスによる エタノールの解離性イオン化過程の観測

(東大院理<sup>1</sup>、日本原子力研究開発機構<sup>2</sup>) 大和田成起<sup>1</sup>、岡野泰彬<sup>1\*</sup>、沖野友哉<sup>1</sup>、青山誠<sup>2</sup>、  
山川考一<sup>2</sup>、山内薫<sup>1</sup> (\* 現所属:分子科学研究所)

【序】 近年、炭化水素分子の強光子場中における解離性イオン化について、集光強度、パルス幅、パルスの時間波形、波長などのパラメーターを変化させた研究が行われてきた。エタノール分子においては、分子内の C-C 結合と C-O 結合は、その結合エネルギーが両者ともに 3.4 eV 程度であるにもかかわらず、C-C 結合切断を経由する光解離過程生成物と C-O 結合切断を経由する光解離過程生成物の収率の違いが、パルス幅や波長に依存することが報告されている[1,2]。本研究では強光子場中でのエタノール分子の多光子解離過程に着目し、多光子モデルに適した 800 nm より長波長領域において、レーザーの中心波長によってエタノールの光解離過程の変化を調べた。波長可変近赤外パルス光源として光パラメトリック増幅器 (Optical Parametric Amplifier; OPA) の製作を行い、得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。

【実験】 本研究では、BBO 結晶を用いて OPA による近赤外波長可変光源を製作し、ドライブレザーにはチタンサファイアレーザー (中心波長 806 nm、1 kHz、~1 mJ) を使用した。その結果、1250 nm から 1500 nm の波長域でパルスエネルギー 100 μJ 以上、FWHM パルス幅 70 fs の近赤外レーザーパルスを得た。得られた OPA 出力光は、集光強度が  $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  でほぼ一定になるように保ちながら波長を変化させ、真空チャンバー内で、エタノールをサンプルガスとする分子線に集光した。生じたフラグメントイオンをマイクロチャンネルプレートで検出し、TOF 質量スペクトルを得た。OPA 出力光の偏光方向は TOF 軸と平行とした。

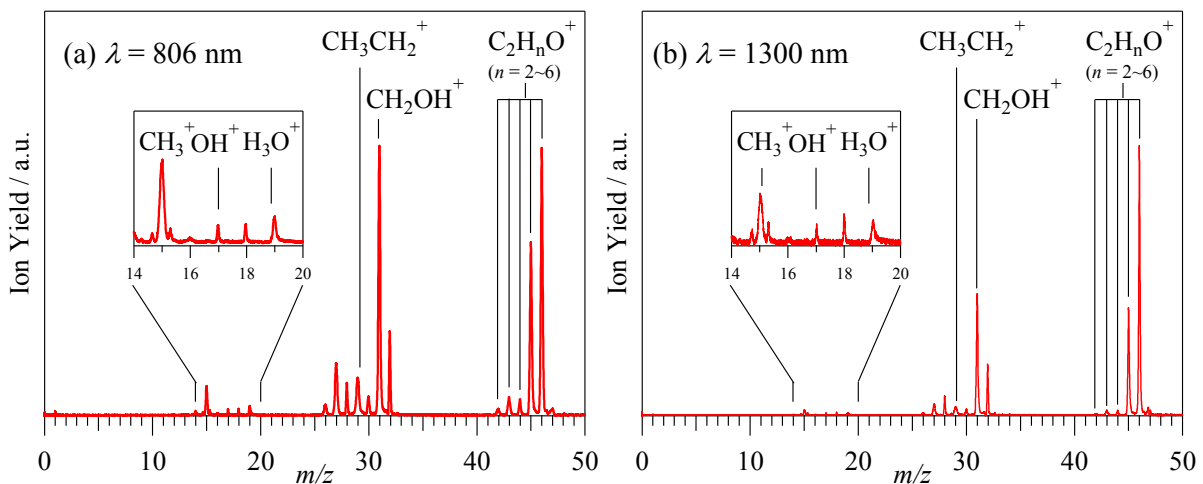


図 1. エタノールの TOF 質量スペクトル : (a)  $\lambda = 806 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda = 1300 \text{ nm}$

【結果と考察】 図 1 は、それぞれ 806 nm、1300 nm のパルス照射時のエタノール分子の TOF 質量スペクトルである。二つの波長において、各フラグメントイオンの収率を比較すると、1300 nm の場合には、フラグメントイオンの収率が低いことがわかった。次に、C-C 結合の切断と C-O 結合切断に着目し、フラグメントイオンの生成比  $\gamma = [\text{C}_2\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$  を計算した。806 nm の場合は生成比  $\gamma = 0.23$  であるのに対し、1300 nm の場合は生成比  $\gamma = 0.12$

であり、1300 nm の場合において、C-O 結合が C-C 結合に比べ切断されにくくなることがわかった。さらに、1250 nm から 1500 nm の波長領域での生成比  $\gamma$  の波長依存性を解析した結果、図 2 に示したように長波長になるにつれて、生成比  $\gamma$  が小さくなる、すなわち、長波長になるにつれ C-O 結合切断よりも C-C 結合切断が優勢となる。

図 3 に 806 nm と 1300 nm のそれぞれの場合において、 $\text{CH}_3^+$  と  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  の持つ運動量分布図を示す。二つの波長において、 $\pm 83 \times 10^3$  amu m/s 付近に確認されるピークは、二価の親イオン  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{2+}$  のクーロン爆発によるものである。 $\text{CH}_3^+$  に着目すると、二つの波長でピークの位置はともに  $83(8) \times 10^3$  amu m/s であり、半値全幅は  $20(1) \times 10^3$  amu m/s であった。このことは、二つの波長における解離チャンネルが同じであることを示唆している。さらに、 $\text{CH}_3^+$  のクーロン爆発が確認された 1250 nm から 1450 nm の波長領域において、同様の結果を得ることができた。フラグメントイオンの運動量の解析から、クーロン爆発直前における  $\text{CH}_3^+$  と  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  の電荷中心間の距離は、 $4.0(8)$  Å と計算され、基底状態のエタノールの  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$  重心間の距離  $2.0$  Å の約 2 倍の値となっていることがわかった。このことは、一価の親イオン  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$  の原子間距離が伸びることによって増強イオン化により 2 価の親イオン  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{2+}$  が形成された後、クーロン爆発によって各フラグメントイオンが生成したことを示唆している。

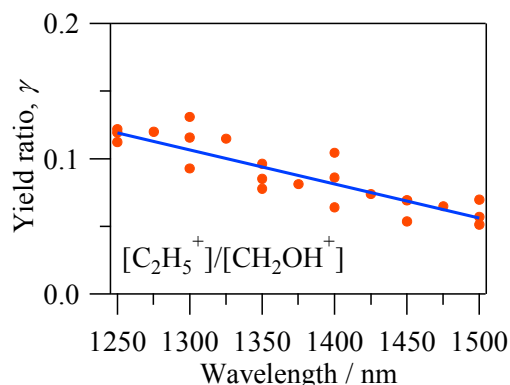


図 2. C-O/C-C 結合切断比の波長変化

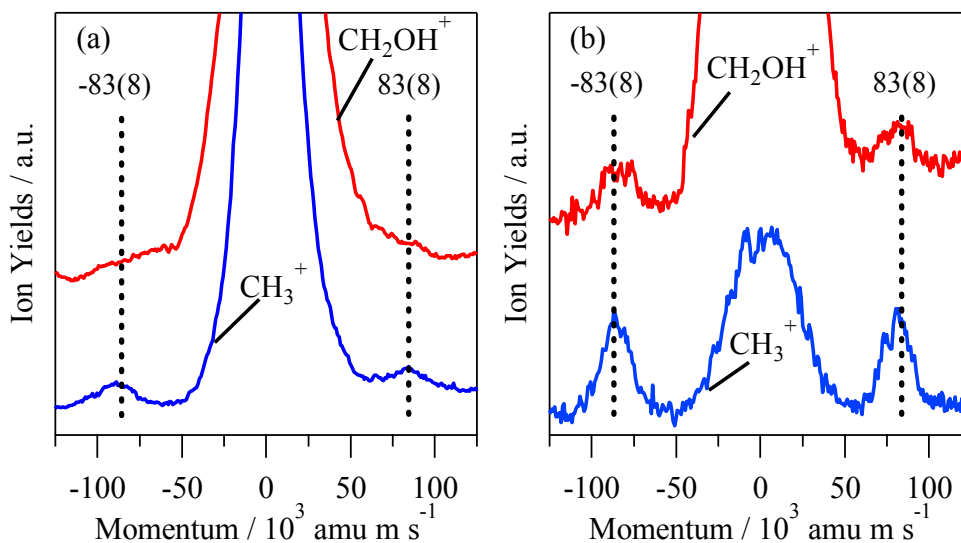


図 3.  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  の運動量分布 : (a)  $\lambda = 806$  nm, (b)  $\lambda = 1300$  nm

#### 【参考文献】

- [1] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, F. Kannari, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003).
- [2] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006).

【謝辞】 本研究は文部科学省グローバル COE プログラム（理工連携による化学イノベーション）及び文部科学省特別推進研究「超高速水素マイグレーション」の支援を受けて行われた。

## 172 nm 真空紫外光照射によるアクロレインの分解過程

(九大院総理工<sup>1</sup>, 九大先導研<sup>2</sup>) ○宮野 雅人<sup>1</sup>, 川原 孝史<sup>1</sup>, 田辺 竜一<sup>1</sup>, 辻 正治<sup>2</sup>

## 1. 概要

アルデヒドや芳香族化合物に代表される揮発性有機化合物 (VOC) は、大気汚染を引き起こす浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因の一つであり、その分解・除去に関する研究が活発に行われている。主な処理法は高温での触媒分解や放電法であるが、触媒を用いた方法はレアメタルを用いる場合が多く、コストや調達の問題点がある。また放電法では  $N_2$  の開裂によって生じる N ラジカルが反応して、新たに有毒な  $NO_x$  やシアン化物が発生するという問題点がある。そこで本研究室では新たな VOC 除去法として、172 nm  $Xe_2$  エキシマーランプ光を用いた無触媒 VOC 処理プロセスの開発研究を行ってきた。真空紫外光を用いた方法では N ラジカルを生成しないため、有毒な副生成物が発生しない。また酸素存在雰囲気下では  $O_3$  や  $O(^3P, ^1D)$  が発生し、それらが VOC を酸化し、除去することができる。当研究室ではアルデヒドの一つであるアクロレイン ( $C_2H_3CHO$ ) を対象物質とする 172 nm 光照射による分解実験をヘッドオン型照射装置を用いて行ってきた。<sup>1)</sup>今回、光と処理ガスとの接触面積を増やすことで分解効率の向上を目指したサイドオン型照射装置を試作し、アクロレインの高速分解処理を検討した。酸素活性種の発生に寄与すると考えられるガス中の酸素濃度とチャンバー内の反応領域の影響について検討した。

## 2. 実験方法

試作したサイドオン型 172 nm  $Xe_2$  エキシマーランプ (入力電力 20 W、光強度  $10 \text{ mW/cm}^2$ ) 照射装置の概略図を図 1 に示す。アクロレイン、窒素と酸素の混合ガスをチャンバー内に導入し閉鎖系で分解実験を行った。混合ガスに 172 nm 光を照射する前と一定時間照射後のアクロレインと生成物の濃度を FT-IR により測定した。またチャン

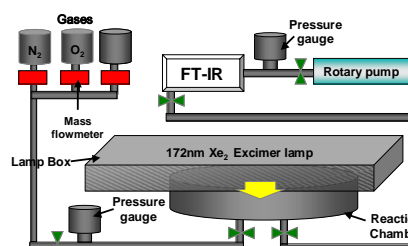


図 1. サイドオン型 172 nm 光分解装置

バー内にステンレス製の板を入れることで、チャンバー内部の厚さを調節し、光源から底部までの距離を操作して実験を行った。

## 3. 結果と考察

## 3.1 サイドオン型、ヘッドオン型装置の比較

ヘッドオン型、サイドオン型実験装置を用いたアクロレイン (500 ppm) の光照射による分解実験結果を図 2 に示す。それぞれ酸素 20% (窒素 80%) 存在下で実験を行い、図 2 よりサイドオン型装置の方がヘッドオン型装置よりアクロレインの分解所要時間を約 1/14 に短縮可能なことが分かった。これは、ヘッドオン型装置の問題点であった光源からチャンバー端までの距離を短くし、かつ光の照射面積を広くすることで、反応域内で  $O(^3P, ^1D)$  とアクロレインが反応する確率が増え、結果的に分解速度が向上したためと考えられる。

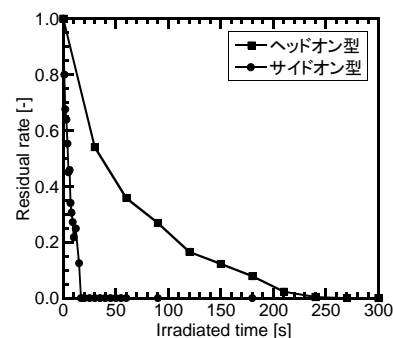
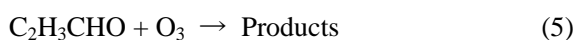
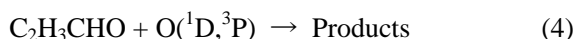
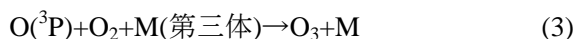
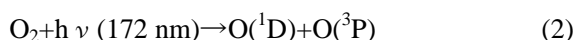
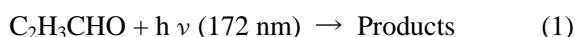


図 2. サイドオン、ヘッドオン型装置によるアクロレイン残存率の照射

### 3.2 アクロレインの光分解における照射依存性

酸素 20%存在下のアクロレイン (500 ppm)の光照射による分解実験において、反応物、生成物の照射時間依存性を図3に示す。酸素存在下、アクロレインは172 nm 光照射により CO, CO<sub>2</sub>, HCHO, HCOOH, の分解生成物を生じる。CO, HCHO, HCOOH が中間体であり、最終的には CO<sub>2</sub>になることが分かる。

本実験条件下でアクロレインの分解に寄与可能なものは、直接的な VUV 光分解反応(1)以外に(2),(3)の反応で生じる O(<sup>1</sup>D)と O(<sup>3</sup>P)、O<sub>3</sub>との反応(4),(5)もある。



### 3.3 アクロレインの光分解での酸素濃度依存性

図4はアクロレイン(500 ppm)の172 nm 光分解における酸素濃度依存性を1~20%で調べた結果である。各濃度共に残留率は照射時間につれて減少した。また酸素濃度が低くなるにつれて分解速度も向上した。酸素濃度が低い場合、光源近傍に存在する酸素分子密度が低く、172 nm 光が吸収される割合が減少し、透過距離が増加する。よってチャンバー内の広範囲で O(<sup>3</sup>P,<sup>1</sup>D)が発生し、アクロレインと O(<sup>3</sup>P,<sup>1</sup>D)の反応確率が増加したためと考えられる。

### 3.4 アクロレインの分解への光源からの距離依存性

酸素 20%存在下でのアクロレイン(500 ppm)分解実験におけるチャンバー厚さ依存性を0.5~3.0 cmで調べた。チャンバー厚さが短くなるにつれて分解速度は向上した。これは大気中での172 nmの光の透過距離が1~2cm程度であるため、チャンバー厚さが短い場合その範囲内に発生する O(<sup>3</sup>P,<sup>1</sup>D)とアクロレインが反応する確率が高くなるためと考えられる。

## 4. まとめ

172 nm 光によるアクロレインの分解を研究した。今回サイドオン型装置を用いることで従来のヘッドオン型装置と比較してアクロレインの分解速度を著しく向上させることに成功した。また酸素存在下での172 nm 光照射による分解実験結果から、アクロレインの分解効率は酸素濃度に依存することが分かった。またチャンバー内反応域は光の透過条件によって決まりアクロレインの分解に影響することが確認できた。現在閉鎖系の反応に対する最適条件の探索を行っているが、実用化を想定してガスを流動させながら分解する高効率のプロセスの開発を試みる計画である。

1) 加茂直大、九大総理工・量子プロセス理工学専攻・修士論文 2009.

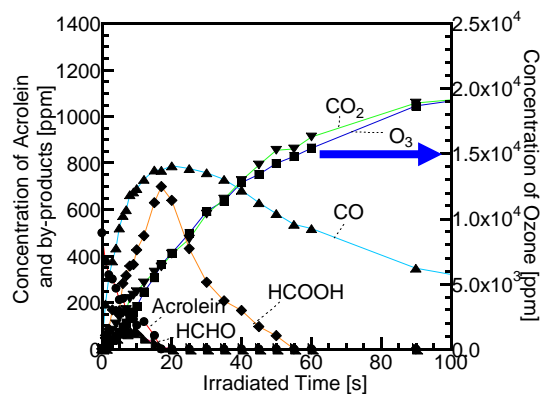


図3.アクロレインの光照射における反応物と生成物の濃度の照射時間依存性

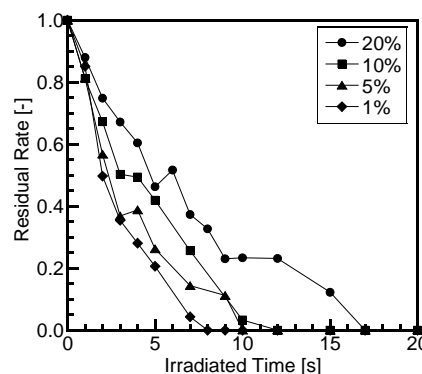


図4.アクロレインの分解の酸素濃度依存性



## オゾン-アルケン反応を利用した OH 酸化による二次有機エアロゾル生成機構

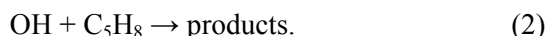
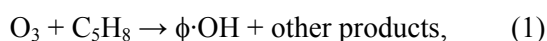
(<sup>1</sup> 国立環境研,<sup>2</sup> 神戸大) ◦瀬田孝将,<sup>1</sup>加藤吉康,<sup>1</sup> 佐藤圭,<sup>1</sup> 今村隆史,<sup>1</sup> 内田里沙,<sup>1,2</sup> 中川和道<sup>2</sup>

【序】様々な炭化水素 (HC) の光酸化反応から二次有機エアロゾル (SOA) が生成されることは室内実験によって確かめられている。多くの光酸化反応実験は NO<sub>x</sub> 存在下で行われており、また生成する SOA の収率が NO<sub>x</sub> 濃度や酸化反応 (NO→NO<sub>2</sub>→O<sub>3</sub>) の進行度合いに依存することが知られている。この様な NO<sub>x</sub> 依存性などを踏まえ、非 NO<sub>x</sub> 存在下の SOA 生成実験として、これまで H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解を利用した系での光反応実験も行われてきた。

本研究では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の光分解を利用した反応系を用いらずに、非 NO<sub>x</sub> 存在下での OH 酸化反応系での SOA 生成を調べる方法として、O<sub>3</sub>-alkene 反応の活用を試みた。これは、一般に O<sub>3</sub> + alkene 反応において OH ラジカルが生成されることに着目したアプローチである。本研究では O<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-HC 系の暗反応条件下で SOA 生成を調べた。HC としては、O<sub>3</sub> との直接反応が存在するイソプレンならびに O<sub>3</sub> との直接反応は無視できる芳香族炭化水素 (AHC) を用いた。O<sub>3</sub>-alkene 反応系を用いた実験結果を NO<sub>x</sub> 光酸化反応系の結果と比較した。

【実験】実験には国立環境研究所に設置された 6m<sup>3</sup> の光化学スモッグチャンバーを用いた。大気圧の清浄空気 (25°C) をチャンバー内に充填した後、オゾン (1.5-2 ppm)、炭化水素 (0.2-1.5 ppm)、プロピレン (1-2 ppm) を導入し、反応物および生成する SOA 濃度の時間変化を暗条件下で観測した。また、対象実験として炭化水素 (1 ppm) -NO<sub>x</sub> (100-200 ppb) -光酸化系の実験も行った。照射光にはパイレックスフィルターで 300 nm 以下の紫外領域の光をカットした Xe アークランプの光を用いた。反応物の濃度は FT-IR 分光光度計 (Nicolet 社 NEXUS670、光路長 221.5m)、SOA 体積濃度は操作型モビリティ粒子分析器 (TSI 社 Model 3071A) により測定された。またエアロゾル質量分析計 (Aerodyne 社 H-ToF AMS) を用いて SOA の化学組成を分析した。

【結果と考察】イソプレン (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>) 酸化反応系での SOA 生成：イソプレンのオゾンと OH による酸化反応は次の簡単なスキームで示される。



反応(1)と(2)よりイソプレンの消失を見積もることができる。OH 捕獲剤として (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O または CO を大量に添加すると、SOA の生成量が著しく減少した。これは OH 捕獲剤として n-ヘキサンを用いた Kleidienst<sup>1)</sup>の結果と定性的に一致している。(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O ならびに n-ヘキサンは OH 反応により RO<sub>2</sub> ラジカルを、一方 CO と OH との反応では HO<sub>2</sub> を生成する。よって、SOA 生成収率に対する OH 捕獲剤の効果は HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> を変えることではなく、

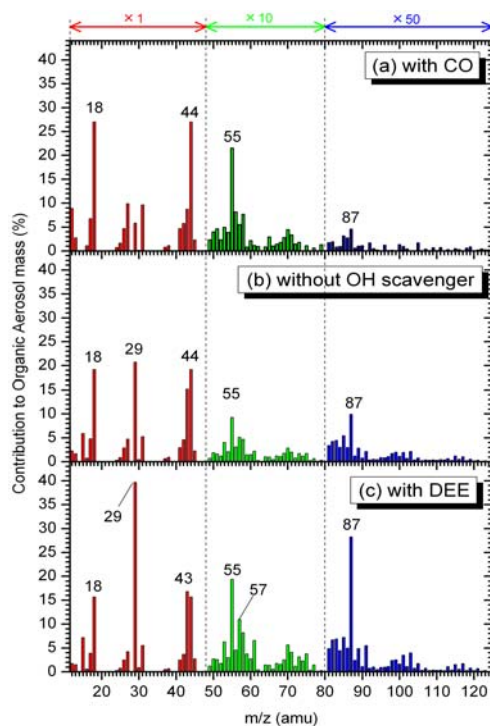


図1. (a) CO 添加系、(b) オゾン/イソプレン反応系、(c)プロピレン添加系の質量スペクトル (m/z = 12~125)

OH 酸化を抑えることに起因している可能性が示唆された。次に SOA 成分の質量スペクトルを ToF-AMS を用いて測定した。OH 捕獲剤添加系では  $m/z = 44$  のイオン（主としてカルボン酸やパーオキシカルボン酸由来と思われる）の信号強度 ( $I(m/z=44)$ ) で示す) が強く、 $m/z = 29, 43, 57, 87$  と言ったアルデヒドやケトンあるいはアルコール由来と考えられるフラグメントイオンの信号強度は相対的に弱い (図 1a)。一方、OH 捕獲剤を添加しない系では、 $I(m/z=29)$  や  $I(m/z=43)$  が  $I(m/z=44)$  とほぼ等しいスペクトルが観測されている (図 1b)。この結果は、OH 酸化反応ではカルボン酸タイプの生成物ではなくトリオールやアルデヒド型の生成物がより効率よく生成されることを示唆している。

OH 捕獲剤の有無の違いに見られる SOA 生成能や組成の特徴の違いを確かめる目的で、オゾン-イソプレン反応系に OH 促進剤として  $C_3H_6$  を添加した実験を行った結果、SOA 生成量の増加ならびに  $O_3$ -イソプレン系で観測された ToF-AMS スペクトルの特徴の顕著化が認められた (図 1c)。これらの結果は、 $O_3 + alkene$  反応系での OH ラジカル生成を活用した非  $NO_x$  存在下での酸化反応実験への応用の可能性を示すものとする。

芳香族炭化水素の酸化反応系での SOA 生成: ここでは AHC として 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) を用いた  $TMB-O_3-C_3H_6$  反応系での実験結果についてのみ述べる。TMB と  $O_3$  の直接反応は殆ど無視できるので、TMB の消失は  $O_3+C_3H_6$  反応から生成される OH 反応との反応によると考えられる。観測された TMB,  $C_3H_6$ ,  $O_3$  の濃度の時間変化は TMB と OH ラジカル、ならびに  $C_3H_6$  と  $O_3$  や OH との反応の速度定数を用いる事でほぼ再現できた。実験では、TMB の濃度の減少にともなって SOA が生成した ( $O_3-C_3H_6$  反応系では SOA が生成しない)。SOA の生成量を反応で消費された TMB の濃度 ( $\Delta[TMB]$ ) の関数としてプロットした結果を図 2 に示す。芳香族の光酸化における SOA の生成収率は、一般に、初期  $NO_x$  濃度が低いほど高くなる<sup>2)</sup>。このことに着目すると、 $NO_x$  を添加しない暗反応の SOA 収率は、 $NO_x$  光酸化の場合よりも高くなると予想される。図 2 には、 $NO_x$  光酸化反応の測定結果 (■) もプロットしてある。得られた特徴は、1) SOA 生成に対する  $\Delta[TMB]$  の閾値が  $NO_x$  光酸化反応系に比べて小さい、2) プロットの傾き (SOA の生成収率) が光酸化反応系に比べて著しく大きい。これらの特徴は、 $H_2O_2$  の光酸化を利用した非  $NO_x$  存在下でのトルエンなどの光酸化反応からの SOA 生成でも認められており、対応するものと考えている。暗反応条件下では SOA 生成収率が高く、 $NO_x$  存在下で収率が低くなった。一方、AMS によって測定された質量スペクトルについても、暗反応系と  $NO_x$  酸化系の結果を比較した。しかし、スペクトルに大きな違いは見られなかった。暗反応と  $NO_x$  光酸化との SOA 生成収率の違いについては、予想通りの結果であった。なお、非  $NO_x$  存在下での光酸化実験と  $O_3+alkene$  反応を利用した酸化反応実験では、光照射の有無や  $HO_2/RO_2$  濃度 (比) に違いがあるため、詳細な比較は今後の課題である。

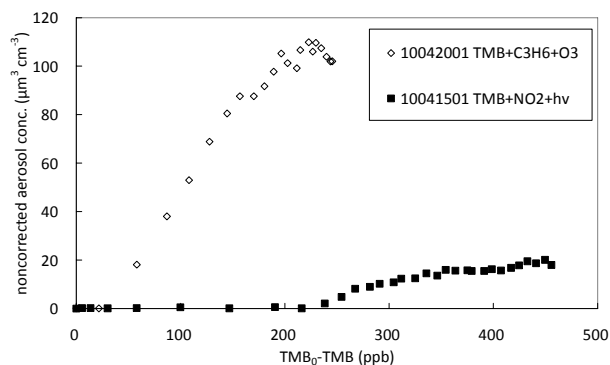


図 2.  $TMB-C_3H_6-O_3$  反応系での SOA 生成量。SOA 濃度は反応で消費された TMB の濃度の関数としてプロットされている (◇)。 $NO_x$  光酸化の結果 (■) も比較としてプロットされている。

<sup>1)</sup> T. E. Kleindienst *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*,

**34**, L01805 (2006). <sup>2)</sup>Ng, N. L. *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 3909 (2007).

フーリエ変換赤外分光による  $\text{NO}_3$  ラジカルの

## ホットバンドの測定と解析

(岡山大学院・自然\*, 広島市大院・情報\*\*, 東工大\*\*\*, 総研大\*\*\*\*) ○清水奈津子\*, 藤森隆彰\*, 石渡孝\*\*, 田中郁三\*\*\*, 廣田榮治\*\*\*\*, 川口建太郎\*

【序】 $\text{NO}_3$  ラジカルは地球大気化学において鍵となる役割を果たしている。大気中の  $\text{NO}_3$  のほとんどが夜間  $\text{NO}_2$  とオゾンとの反応によって形成されるため、 $\text{NO}_3$  ラジカルは大気上層におけるオゾン濃度の減少に大きく関わっている。 $\text{NO}_3$  ラジカルは平面分子 ( $D_{3h}$  対称種) で、これまで低温マトリックス法や気相で分光測定がなされているが、赤外吸収スペクトルの帰属には問題が残っていた。そこで、今回は測定系の改良により  $\text{NO}_3$  ラジカルの赤外吸収スペクトルの高感度測定を行ったところ、新たに  $\nu_4$  状態 ( $365 \text{ cm}^{-1}$ ) からの遷移と考えられる  $1127 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1560 \text{ cm}^{-1}$  バンドの測定に成功したので、解析を行いその分子定数を決定した。

【実験】 $\text{NO}_3$  ラジカルは、 $\text{F}_2 / \text{He}$  混合物 ( $\text{F}_2 : 7 \text{ mTorr}$ ,  $\text{He} : 403 \text{ mTorr}$ ) のマイクロ波放電により生成した F 原子と、 $\text{HNO}_3$  ( $70 \text{ mTorr}$ ) の反応により得た。そして、生成した  $\text{NO}_3$  ラジカルを Fig. 1 の多重反射型吸収セルに導入し、フーリエ変換型赤外分光器 BRUKER IFS 120HR を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。検出器として  $\text{HgCdTe}$  を使い、分解能  $0.006 \text{ cm}^{-1}$  で測定した。測定中は He-Ne レーザーを用いて  $\text{NO}_3$  ラジカルの生成をモニターし(光路長  $3 \text{ m}$ )、赤外光に対しては T 形ミラーを用いて実効光路長  $42 \text{ m}$  を実現し感度を向上できた。

## 【解析結果】

測定で得られた  $1127 \text{ cm}^{-1}$  と  $1560 \text{ cm}^{-1}$  付近のスペクトルを Fig.2, Fig.3 に示す。これらは低温マトリックス中では観測されていないため、 $\nu_4$  からのホットバンドと考えられる。 $1127 \text{ cm}^{-1}$  バンドではスピン分裂の小さなダブルットと大きなダブルットが見出された。小さなスピンダブルットは、その遷移の上の状態と下の状態が良く似たスピン分裂をしていることを示し、 $E'-E'$  type の遷移と帰属し、一方、大きなスピンダブルットは  $A'-E'$  type の遷移として帰属した。 $1127 \text{ cm}^{-1}$  バンドは  $\nu_4 (E')$  から

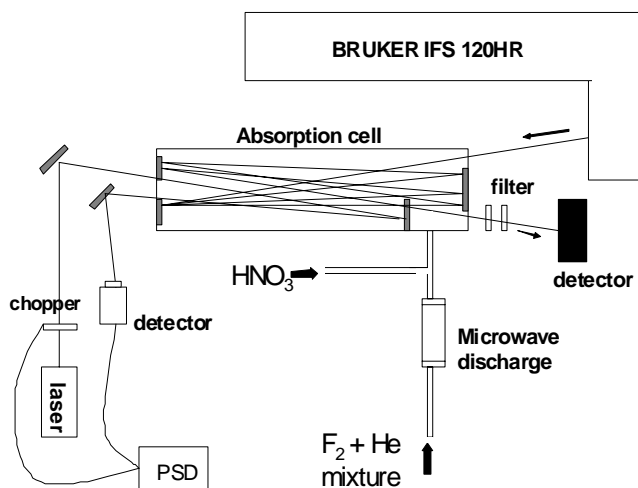


Fig.1 Block diagram of the Fourier-transform spectrometer combined with a multipass cell

表 1. NO<sub>3</sub> の赤外スペクトル  
(1000-1950 cm<sup>-1</sup>)

Band (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational assignment
	$\nu_3 + \nu_4 \leftarrow \nu_4$
1127	(E'-E')
1132	(A'-E)
1134	(A'-E)
1173	$3\nu_4$
1413	$\nu_1 + \nu_4$
1492	$\nu_3 + \nu_4$
1562	$\nu_3 + 2\nu_4 \leftarrow \nu_4$
1927	$\nu_3 + 2\nu_4$

上の E' と 2 つの A' 状態への遷移として説明できた. このことは上の状態は 2 つの縮重振動が励起された  $\nu_3 + \nu_4$  であることを示す.

1127 cm<sup>-1</sup> バンドの解析により  $\nu_4$  状態の分子定数が初めて決定できた. そのバンドオリジン周波数 365.4887(13) cm<sup>-1</sup> はマトリックス分光で得られた値 365.6 cm<sup>-1</sup> <sup>1)</sup> とよく一致した.

Fig.3 の 1560 cm<sup>-1</sup> バンドの R 枝側は硝酸のスペクトルにより隠れてしまっている. このバンドの上の状態は  $\nu_3 + 2\nu_4$  で, 2 つの A' 状態と 4 つの E' 状態が存在する. 1927 cm<sup>-1</sup> バンドは E' ( $l_3 = +1, l_4 = 0$ ), E' ( $l_3 = -1, l_4 = 0$ ) への遷移として帰属される. 1560 cm<sup>-1</sup> バンドの一部は, 以前の解析により得た 1927 cm<sup>-1</sup> バンドのエネルギー項値と 1127 cm<sup>-1</sup> バンドの  $\nu_4$  の解析により得た分子定数

から計算値を算出し, 帰属を行った. これらは (N-1, K-1,  $l_3 = +1, l_4 = 0 \leftarrow N, K, l_3 = 0, l_4 = -1$ ) 遷移で K が 20 以下のときには計算値と合っていた. また, A 状態への遷移 (N-1, K-1,  $l_3 = +1, l_4 = +2 \leftarrow N, K, l_3 = 0, l_4 = +1$ ) でもいくつかのシリーズを発見できた.

表 1 に 1000-1950 cm<sup>-1</sup> 領域で観測された NO<sub>3</sub> の赤外スペクトルとその振動帰属を示す. 強度は  $\nu_3 + \nu_4$  バンド,  $\nu_3 + 2\nu_4$  バンドの順で強く観測された.  $\nu_3$  基音は 1092 cm<sup>-1</sup> より低い波数に予想されるが, 検出されていない. NO<sub>3</sub> は基音が結合音より弱い希有な例である.

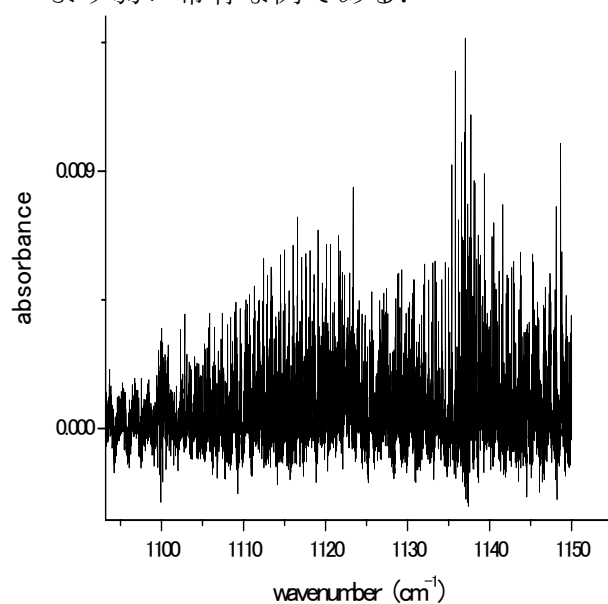


Fig.2 1127 cm<sup>-1</sup> band

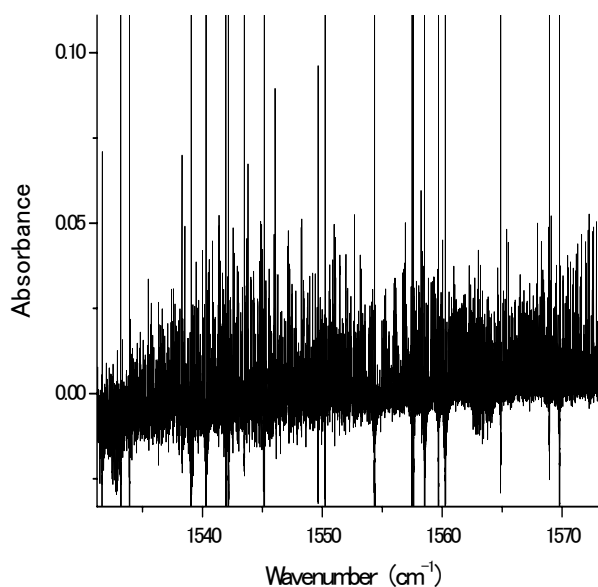


Fig.3 1560 cm<sup>-1</sup> band

1) Beckers, H.; Willner, H.; Jacox, M. E. *ChemPhysChem*. 2009, 10, 706-710.

## Ne-DCN の内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九大院理) ○小山田直子、原田賢介、田中桂一

## 【序論】

Ne-HCN は解離エネルギーが約  $63 \text{ cm}^{-1}$  と弱く結合した分子錯体である。結合が弱いために HCN 部位は内部回転をしている。これまでに Ne-HCN は FTMW 分光法<sup>1)</sup>により純回転遷移が観測されている。また高精度な *ab initio* 計算<sup>2)</sup>が行われている。HCN 部位の内部回転の角運動量量子数を  $j$  で表わす。当研究室では Ne-HCN 錯体の  $j = 1 \leftarrow 0$ <sup>3)</sup> および  $2 \leftarrow 1$  の内部回転遷移を観測し報告した<sup>4)</sup>。また Ne-DCN の  $j = 1 \leftarrow 0$  の基本音を観測し報告した<sup>5)</sup>。本研究では、Ne-DCN の内部回転ホットバンド  $j = 2 \leftarrow 1$  を観測し、Ne-DCN の分子間ポテンシャルを決定することを目的とした。H 種と D 種の分子間ポテンシャルを比較し、また *ab initio* 計算の結果と比較したので報告する。

## 【実験及び観測されたスペクトル】

DCN の濃度 1~0.5%、Ne 20 atm の混合ガスを口径 0.8mm のパルスジェットノズルから繰り返し周波数 30~40Hz、押し圧 17~20atm で真空槽内に噴出した。真空槽は油拡散真空ポンプにより高速排気した。多重反射光学系によりミリ波をジェット中で 10 往復させ、生成した Ne-DCN の内部回転ホットバンド  $j = 2 \leftarrow 1$  による吸収を InSb 検出器によって観測した。光源には 40kHz の周波数変調をかけ、検出器の出力を位相敏感検波器で  $2f$  検波後、ジェットの噴出と同期してコンピュータで 2 重ゲート積分した。Ne-DCN の  $j = 1 \leftarrow 0$  遷移の解析結果より  $j = 2 \leftarrow 1$  の遷移周波数を予測し、140~173GHz 領域を測定した。

Ne-DCN の  $j = 1$  と  $2$  の準位では分子間ポテンシャルの異方性により内部回転状態がそれぞれ、 $\Sigma_1$ ,  $\Pi_1$  状態と  $\Sigma_2$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Delta_2$  状態に分裂する (Fig. 1)。<sup>20</sup>Ne-DCN の  $\Delta_2 - \Pi_1$  遷移を 15 本、 $\Pi_2 - \Pi_1$  遷移を 8 本、 $\Delta_2 - \Sigma_1$  遷移を 1 本、 $\Pi_2 - \Sigma_1$  遷移を 9 本、 $\Sigma_2 - \Sigma_1$  遷移を 4 本帰属した。また <sup>22</sup>Ne-DCN の  $\Delta_2 - \Pi_1$  遷移を 5 本帰属した。Combination Difference の一致によりこれらの遷移の帰属を確認した。観測された  $\Delta_2 - \Pi_1$  バンドの  $R(1)$  のスペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルは <sup>14</sup>N 核の核四極子相互作用により 3 本に分裂している。線幅は 400kHz、S/N=25 で観測された。

## 【解析と考察】

得られたスペクトルを最小自乗解析した。Fig.1 に示したように、Ne-DCN の  $\Sigma_2$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Delta_2$  状

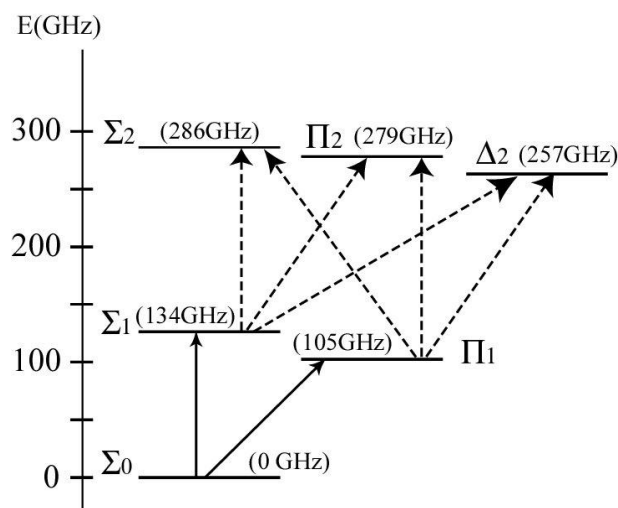


Fig.1 Ne-DCN のエネルギー準位図  
(括弧内の数字はそれぞれの状態の最低エネルギー)

態はそれぞれ $\Sigma_0$ 状態よりも286GHz、279GHz、257GHz上にあることがわかった。

Ne-HCN と比べて Ne-DCN の $\Sigma_2$ 状態は13.8GHz、 $\Pi_2$ 状態は20.8GHz、 $\Delta_2$ 状態は30.5GHzエネルギーが低い。Ne-HCN ではエネルギーが低い順に $\Delta_2$ 、 $\Sigma_2$ 、 $\Pi_2$ であったのに対して、Ne-DCN ではエネルギーが低い順に $\Delta_2$ 、 $\Pi_2$ 、 $\Sigma_2$ と、 $\Sigma_2$ と $\Pi_2$ のエネルギー準位の順番が入れ替わる。これはNe-DCNの方がNe-HCNよりもポテンシャルの異方性が大きいことによると思われる。

実測スペクトルを再現するようにNe-DCNの分子間ポテンシャル曲面(PES)を決定した。ポテンシャルの谷(Minimum Energy Path : MEP)に沿ったエネルギー $V_m$ をDCNと分子間軸のなす角 $\theta$ に対してプロットしたものをFig. 3に示す。Ne-DCNおよびNe-HCNの $V_m$ とCCSD(T) / avqz + (33221) レベルの*ab initio*計算による $V_m$ を示している。 $\theta=0^\circ$ の時、つまりNe $\cdots$ DCNの構造をとるときに最もエネルギーが低く、Ne $\cdots$ NCDの構造をとるときに最もエネルギーが高くなる。 $\theta=180^\circ$ ではNe-DCNとNe-HCNのポテンシャルの深さは変わらないが、 $\theta=0^\circ$ ではNe-DCNの方がNe-HCNよりも $1.043\text{cm}^{-1}$ ポテンシャルが深い。Ne-DCNの解離エネルギー $De$ は $64.061\text{cm}^{-1}$ である。

$\theta=0^\circ$ と $\theta=180^\circ$ でのエネルギー差を分子間ポテンシャルの異方性の尺度として考えると、Ne-DCNのポテンシャルの異方性は $18.428\text{cm}^{-1}$ であり、Ne-HCNの異方性は $17.258\text{cm}^{-1}$ である。CCSD(T) / avqz + (33221)レベルの*ab initio*計算は異方性を $15.894\text{cm}^{-1}$ と過小評価している。また、Ne-DCNの零点振動準位は $-40.88\text{cm}^{-1}$ であり、角度方向のポテンシャル障壁 $V_m(180^\circ)$ よりも $4.8\text{cm}^{-1}$ 高い。

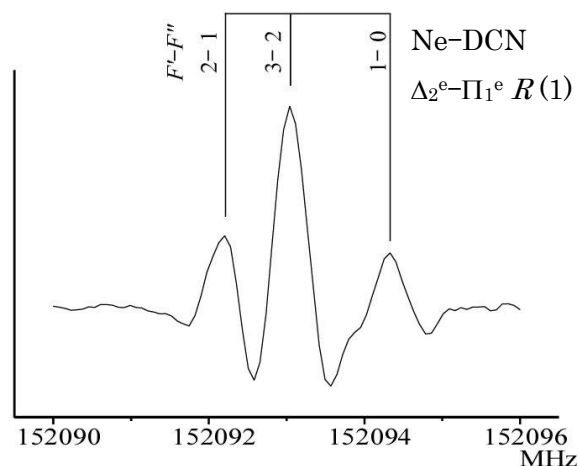


Fig.2 観測したスペクトル

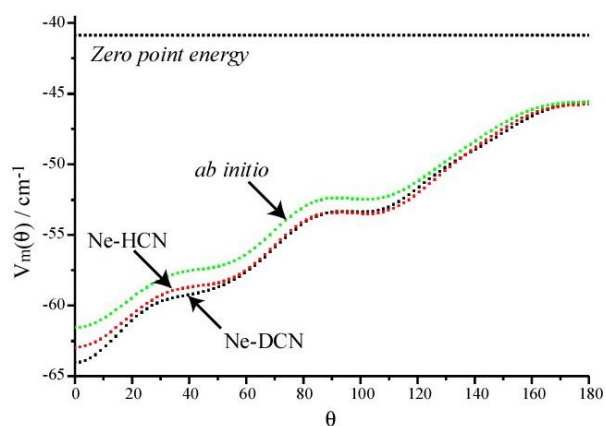
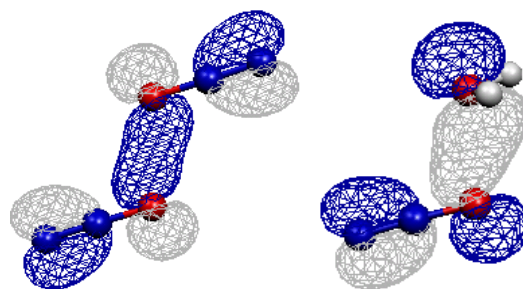


Fig.3 ポテンシャルの谷に沿ったエネルギー

- 1) H.S.Gutowky et al, *J. Chem. Phys.* **98**, 6801 (1993)
- 2) R.R.Toczyłowski et al, *J. Chem. Phys.* **114**, 851 (2001)
- 3) 原田賢介、田中桂一、南部信孝、青柳睦, 分子構造総合討論会 (2004)
- 4) 萩健介, 修士論文 (2007)
- 5) 高城正徳, 修士論文(2004)

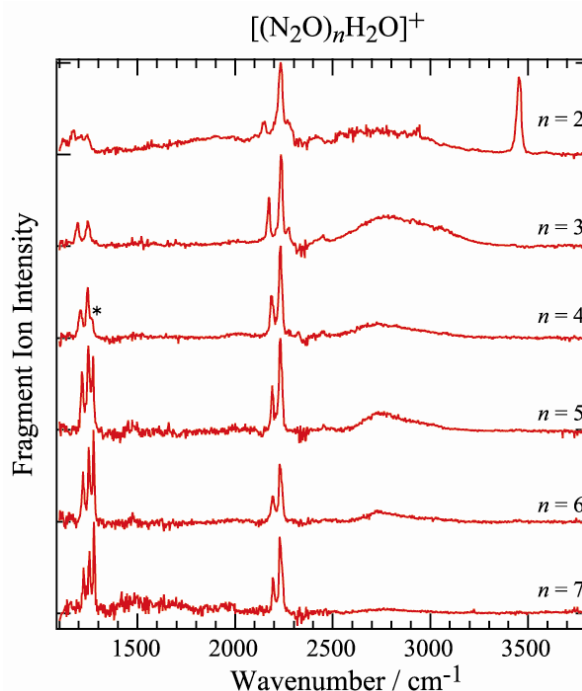
(広島大院理) ○松島陵子 井口佳哉 江幡孝之

【序】分子クラスターイオンの基本的な問題には、どのような部分構造が電荷を保持しているのかといったイオンコア構造の問題がある。我々はこうした問題の解明に有効な赤外光解離(IRPD)分光法を用いて研究を行ってきた。昨年の本討論会では(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターのイオンコア構造について、図 1(a)のように 2 分子が酸素端同士で結合した C<sub>2h</sub>の対称性をもつダイマーイオンコアとなることを報告した。また、水分子を付加した[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>クラスターでは図 1(b)のような(N<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>イオンコアとなり、N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>からコアのスイッチングが起きていることも報告した。しかし、*n* の大きな[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>クラスターの溶媒和構造については明らかになっていなかった。そこで今回は[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>クラスターの溶媒和構造について検証を行った。更に、[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>クラスター中のイオンコアおよび溶媒和構造についても同様に検証した。

図 1 (a) N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンコア (b) (N<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>イオンコア

【実験】[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>クラスターはH<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>O混合ガスを、[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>クラスターはCH<sub>3</sub>OH/N<sub>2</sub>O混合ガスを真空チャンバーに導入し、電子衝撃法でイオン化して生成した。これを加速電極により加速することで飛行領域へと引き出し、マスゲートによって目的のサイズのイオンのみを取り出した。この親イオンに波長可変赤外レーザー(1000–3800 cm<sup>-1</sup>)を照射し、解離生成した娘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。この娘イオンの収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、親イオンのIRPDスペクトルを得た。量子化学計算は密度汎関数法(B3LYP/6-311++G\*\*)により構造最適化および振動解析を行った。

【結果と考察】[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>クラスター：図 2 に測定した[(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>(*n* = 2–7)のIRPDスペクトルを示す。このクラスターのイオンコアは図 1(b)に示したような構造となることを昨年の本討論会で報告した。今回はこのイオンコアにN<sub>2</sub>O分子が溶媒和していく構造に注目した。**N<sub>2</sub>Oの振動**：図 2 の 2200 cm<sup>-1</sup>付近に 2 本のバンドが現れている。この 2 本のバンドは高波数側が 2232 cm<sup>-1</sup>で *n* に依存せず、一方低波数側のバンドは *n* = 2 では 2147 cm<sup>-1</sup>、*n* = 7 では 2195 cm<sup>-1</sup>と *n* が大きくなるに従って高波数側へシフトしていく。中性 N<sub>2</sub>O のν<sub>3</sub> = 2223.5 cm<sup>-1</sup>であることから、高波数側が溶媒 N<sub>2</sub>O 分子、低波数側がイオンコアを形成している N<sub>2</sub>O 分子に由来するバンドと考えられる。また 1250 cm<sup>-1</sup>

図 2 [(N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>(*n* = 2–7)のIRPDスペクトル

付近に現れる複数のバンドについては中性  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\nu_1 = 1285.0 \text{ cm}^{-1}$  であることから高波数側の  $1250 \text{ cm}^{-1}$  のバンドを溶媒  $\text{N}_2\text{O}$  分子によるものと帰属した。 $n = 4$  の高波数側のバンドの肩には新しいバンド(図 2 中に\*で示した)が現れており、 $n = 5-7$  のこのバンドは強度が強くなり明確に現れている。この分裂した高波数側のバンドは  $n$  の増加に伴い中性  $\text{N}_2\text{O}$  の  $\nu_1$  の振動数に近づいている。このことは  $n = 4-7$  ではイオンコアに比較的弱く結合した  $\text{N}_2\text{O}$  分子が存在することを示している。

**$\text{H}_2\text{O}$  の振動:**  $n = 2$  の IRPD スペクトルでは free の OH 伸縮振動と水素結合した OH 伸縮振動に帰属できるバンドが現れている。free の OH のバンドは  $3452 \text{ cm}^{-1}$  に現れており、これは中性  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}^+$  イオンの中間の値をとっている。 $n \geq 3$  では水素結合した OH 伸縮振動のバンドのみが現れている。

**構造:** 図3に量子化学計算から得られた  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+ (n = 2-4)$  の最安定構造を示す。 $n = 2$  では図3(a)のように

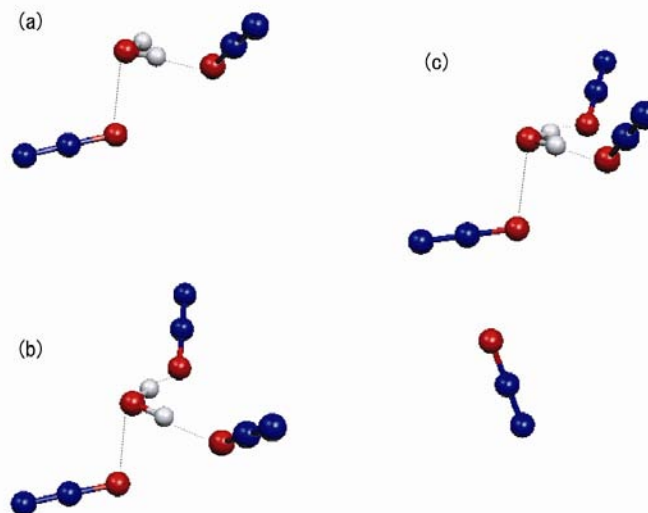


図 3  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$  クラスターの最安定構造  
(a)  $n = 2$  (b)  $n = 3$  (c)  $n = 4$

$\text{H}_2\text{O}$  の OH 基の片方が  $\text{N}_2\text{O}$  に水素結合し、 $n = 3$  で図3(b)のように両方とも水素結合した構造が得られた。 $n = 4$  では図3(c)のように4番目の  $\text{N}_2\text{O}$  分子が図3(b)の構造に結合した構造が得られた。この4番目の  $\text{N}_2\text{O}$  分子は結合エネルギーが小さい。これが  $1250 \text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの分裂の要因である。つまり  $n = 4-7$  では図3(b)のような構造に順次  $\text{N}_2\text{O}$  分子が比較的弱く結合していくことが分かった。

**$[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$  クラスター:** 図 4 に  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+ (n = 2-4)$  の IRPD スペクトル ( $2000-2300 \text{ cm}^{-1}$ ) を示す。この領域には  $2230 \text{ cm}^{-1}$  付近に 1 本のバンドが現れている。この吸収は、中性  $\text{N}_2\text{O}$

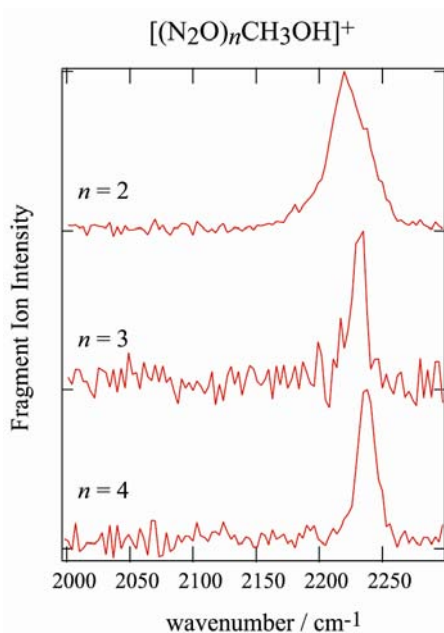


図 4  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+ (n = 2-4)$  の IRPD スペクトル

の  $\nu_3 = 2223.5 \text{ cm}^{-1}$  であることから溶媒  $\text{N}_2\text{O}$  分子に由来するものと帰属できる。  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$  ではこの領域にイオンコアによるものと溶媒分子によるものの 2 本のバンドが観測されたが、  $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$  ではどのサイズにおいてもこの領域には溶媒分子のみのバンドしか観測されなかった。このことは、  $\text{N}_2\text{O}$  分子がイオンの状態では存在していないことを意味している。つまり、  $\text{N}_2\text{O}$  分子はイオンコアの形成には関与せず、電荷は  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子に局在していると考えられる。それぞれの分子のイオン化ポテンシャルは、  $\text{N}_2\text{O}$  ( $12.89 \text{ eV}$ )、  $\text{H}_2\text{O}$  ( $12.62 \text{ eV}$ )、  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $10.94 \text{ eV}$ ) である。  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  ではイオン化ポテンシャルの差が  $0.27 \text{ eV}$  しかないため、2 分子で電荷を共有したが、  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{CH}_3\text{OH}$  では両者のイオン化ポテンシャルの差が大きく、電荷が  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子側に局在したと考えられる。



ClCN<sup>+</sup>および ICN<sup>+</sup>イオンの高分解能フーリエ変換発光分光

(九州大学) ○山道彰, 東方勇人, 原田賢介, 田中桂一

【序】ClCN<sup>+</sup>、BrCN<sup>+</sup>、ICN<sup>+</sup>は反応中間体として重要であり、その化学的理解のためこれまでに計算化学、スペクトル観測等によってその特徴や分子構造が研究されてきた。XCN<sup>+</sup>イオン (X: Cl, Br, I)は直線型ラジカルカチオンで電子基底状態は<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>であり、電子準位がスピン軌道相互作用によって分裂している。変角振動が励起されると Renner-Teller 効果によりさらに準位は分裂する。当研究室ではこれら XCN<sup>+</sup>イオンの A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> - X<sup>2</sup>Π<sub>i</sub> 発光スペクトルを高分解能で観測し、分子構造の研究を行ってきた。XCN<sup>+</sup>の低分解能発光スペクトルは Fulara 達<sup>1)</sup>により報告されている。本研究では ClCN<sup>+</sup>の A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(001) - X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>(001)、A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(001) - X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>(001)遷移について解析を行った。また ICN<sup>+</sup>についても測定、解析の現状を報告する。

【実験】交流放電により準安定 He\*を生成し、チャンバー内でフローさせた。ノズルより流したサンプルに準安定 He\*を衝突させ、ペニングイオン化により XCN<sup>+</sup>イオンを生成した。XCN<sup>+</sup>の発光をレンズによりフーリエ変換分光器 Bruker IFS120HR の入射スリットへ集光した。ClCN<sup>+</sup>の発光は白色、ICN<sup>+</sup>の発光は緑色であった。測定した波数範囲は ClCN<sup>+</sup>が 16,000-21,000cm<sup>-1</sup>、ICN<sup>+</sup>が 16,000-21,000cm<sup>-1</sup>、検出には浜松ホトニクス製の光電子増倍管 R3896 を用いた。波数分解能は ClCN<sup>+</sup>は 0.02cm<sup>-1</sup>、ICN<sup>+</sup>は 0.03cm<sup>-1</sup>、積算時間は ClCN<sup>+</sup>が 90.5 時間、ICN<sup>+</sup>が 85 時間である。

【結果と考察】ClCN<sup>+</sup>の A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(001) - X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>(001)及び A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(001) - X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>(001)遷移のうち、Ω=3/2 成分のスペクトルを図 1 に示す。両方のバンドで 6 種類のブランチが観測された(P<sub>1</sub>, P<sub>21</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>21</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>21</sub>, 右下の番号は A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>及び X<sup>2</sup>Π<sub>i</sub> 状態のスピン成分 F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> による)。Ω=3/2 成分で 123 本の回転線を帰属し、分子定数を最小自乗解析によって決定した。標準偏差は 0.0031cm<sup>-1</sup>であった。Ω=1/2 成分では 45 本の回転線を帰属し、標準偏差は 0.0102cm<sup>-1</sup>であった。決定した分子定数を表 1 に示す。回転定数 B 及び遠心力歪定数 D は、ともに X 状態より A 状態のほうが大きい。Chau 達<sup>2)</sup>による

Franck-Condon 解析の結果より、C-N 間距離を A 状態、X 状態でそれぞれ r<sub>C-N</sub>=1.168 Å, 1.215 Å と固定し、今回得られた回転定数より C-Cl 間距離を計算した。A 状態で r<sub>C-Cl</sub>=1.576 Å、X 状態で r<sub>C-Cl</sub>=1.553 Å であり、A 状態のほうが X 状態にくらべ 0.023 Å 長かった。これは、A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> - X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> 遷移が不對電子の 4σ(C-Cl 間非結合性) → 2π\*(C-Cl

状態(ClCN <sup>+</sup> )	定数	(cm <sup>-1</sup> )
A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> (001)	v <sub>0(3/2)</sub>	11640.16625(56)
	v <sub>0(1/2)</sub>	11362.7790(23)
	B	0.206196(15)
	D × 10 <sup>-7</sup>	0.457(72)
X <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> (001)	γ	-0.003284(32)
	B	0.203789(14)
X <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub> (001)	D × 10 <sup>-7</sup>	0.395(64)
	B	0.204162(40)

表 1. ClCN<sup>+</sup>イオンの分子定数

(σ)

間反結合性) への遷移に対応し、遷移によって C-Cl 結合が弱まったためと考えられる。スピン回転相互作用定数の値は  $A^2\Sigma^+(000)$  状態では  $\gamma = -0.00751\text{cm}^{-1}$  であり、 $A^2\Sigma^+(001)$  状態ではその半分以下の値になる。

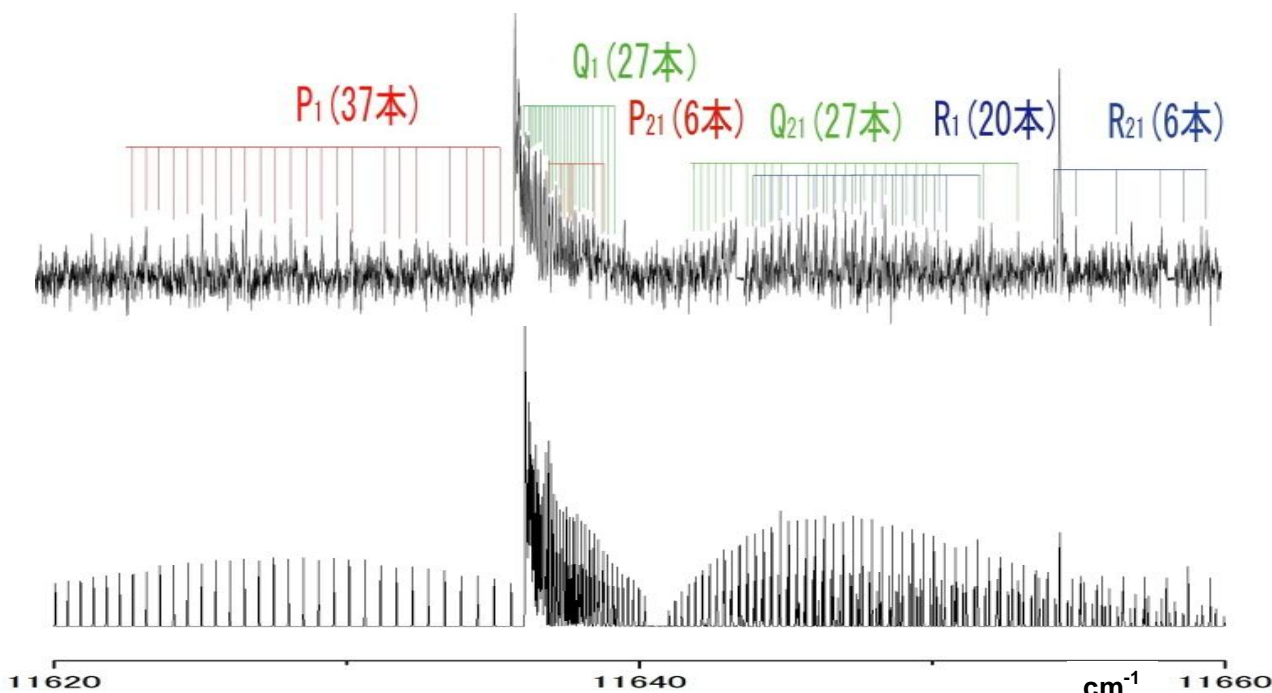


図 1. ClCN<sup>+</sup>イオンの  $A^2\Sigma^+(001) - X^2\Pi_{3/2}(001)$  電子遷移 (上:実測, 下:計算スペクトル)

図 2 は ICN<sup>+</sup> のエネルギー準位図を示す。これまで解析した遷移を実線矢印で示した。これらの解析により、スピン軌道相互作用定数  $A_{v_2} = -4356.57\text{cm}^{-1}$  及び、Renner-Teller パラメータ  $\epsilon = 0.18657.3\text{cm}^{-1}$  が決定されている。点線矢印で示した  $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi_{1/2}(000)$  遷移のバンドヘッド付近の様子を図 3 に示す。核スピン軌道相互作用によると思われる超微細構造分裂が観測されている。この分裂は  $\Omega = 1/2$  成分でしか観測されない。超微細構造パラメータ及びスピン軌道相互作用定数  $A_{000}$  を決定するため、現在解析中である。

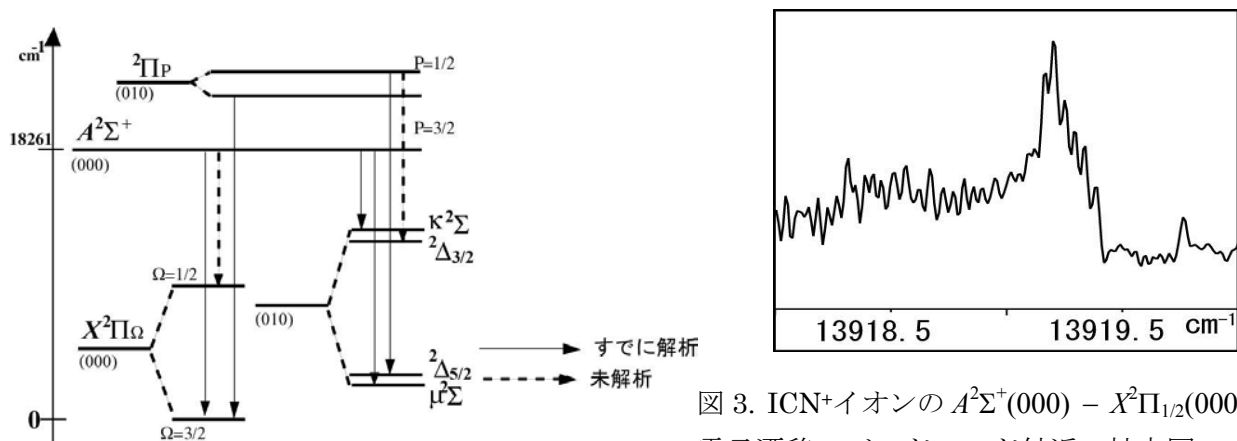


図 2. ICN<sup>+</sup>イオンのエネルギー準位図

図 3. ICN<sup>+</sup>イオンの  $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi_{1/2}(000)$  電子遷移のバンドヘッド付近の拡大図

- 1) J.Fulara et al, *J.Phys.Chem.*, **89**,4213,(1985)
- 2) F.T.Chau et al, *J. Electron Spectrosc.Relat.Phenom.*, **61**,217(1993)

## 極紫外自由電子レーザーによる原子・分子の多光子吸収過程

○山田綾子<sup>1,2</sup>、福澤宏宣<sup>1,2</sup>、本村幸治<sup>1,2</sup>、Wang Chuncheng<sup>1,2</sup>、Liu Xiao-Jing<sup>1,2</sup>、奥西みさき<sup>1</sup>、上田潔<sup>1,2</sup>、永谷清信<sup>2,3</sup>、岩山洋士<sup>2,3</sup>、杉島明典<sup>2,3</sup>、溝口悠里<sup>2,3</sup>、八尾誠<sup>2,3</sup>、齋藤則生<sup>2,4</sup>、Artem Rudenko<sup>2,5</sup>、Lutz Foucar<sup>1,2,5,6</sup>、Moritz Kurka<sup>1,2,7</sup>、Kai-Uwe Kuehnel<sup>2,7</sup>、Yuhai Jiang<sup>2,7</sup>、Robert Moshhammer<sup>2,7</sup>、Joachim Ullrich<sup>2,5,7</sup>、Oliver Herrwerth<sup>2,8</sup>、Matthias Lezius<sup>8</sup>、Matthias Kling<sup>8</sup>、Achim Czasch<sup>6</sup>、Reinhard Doerner<sup>6</sup>、Raimund Feifel<sup>2,9</sup>、Paolo Piseri<sup>1,2,10</sup>、Tommaso Mazza<sup>1,2,10</sup>、Michele Devetta<sup>1,2,10</sup>、Marcello Coreno<sup>11</sup>、Ali Belkacem<sup>12</sup>、石川顕一<sup>13</sup>、永園充<sup>2</sup>、東谷篤志<sup>2</sup>、登野健介<sup>2</sup>、矢橋牧名<sup>2</sup>、石川哲也<sup>2</sup>、大橋治彦<sup>2,14</sup>、木村洋昭<sup>2,14</sup>、富樫格<sup>2,14</sup>、仙波泰徳<sup>14</sup>、Elena Gryzlova<sup>15</sup>、Svetlana Strakhova<sup>15</sup>、Alexei Grum-Grzhimailo<sup>15</sup>、Nicolai Kabachnik<sup>15</sup>

[1] 東北大・多元研、[2] 理研 XFEL、[3] 京大院・理、[4] 産総研計測標準、[5] Max-Planck ASG CFEL、[6] Frankfurt Univ.、[7] MPI-K、[8] MPQ、[9] Uppsala Univ.、[10] Milano Univ./CIMAINA、[11] CNR-IMIP、[12] LBNL、[13] 東大院・工、[14] JASRI、[15] Moscow State Univ.

近年の極紫外 (EUV) 領域における自由電子レーザー (FEL) の最近の発展により、多光子吸収過程による原子、分子及びクラスターの多価イオン化についての実験が可能となってきた[1]。理研播磨研究所では、EUV-FEL 施設である SCSS 試験加速器が稼働している[2]。本研究では、この SCSS 試験加速器から得られる波長 51-62 nm (光子エネルギー 20-24 eV) を試料となる原子・分子へ集光して照射することで多光子多重イオン化させた。生成したイオンの 3次元運動量を運動量多重計測装置[5]で測定する、あるいは光電子を飛行時間型電子分光器で測定することで、原子・分子の多光子吸収過程を観測した。また、2分割ミラーを用いた自己相関測定により、FEL 光のパルス幅を測定した。

### 1. FEL 光のパルス幅測定: ヘリウム原子の非共鳴 2 光子イオン化

ヘリウム原子に 20 eV の FEL 光を照射し、ヘリウム 1 価イオンの反跳運動量測定により光電子角度分布を得た。用いた光子エネルギーはヘリウムのイオン化ポテンシャル 24.6 eV よりも低い。測定した分布は Full-TDSE 計算の結果とよく一致し、TDSE 計算の解析から、非共鳴 2 光子イオン化過程が支配的であることが分かった。したがって本実験で測定されたヘリウム 1 価イオンは、非共鳴 2 光子イオン化により生成したと考えられる。この現象を用いて、2 分割ミラーにより 1 つの FEL 光パルスを 2 つのパルスに分割し、自己相関測定を行った。この結果、FEL 光のパルス幅は約 30 fs であることが分かった。

## 2. アルゴン原子の段階的 3 光子 2 重イオン化 [5]

アルゴン原子の段階的 2 重イオン化により放出される光電子を、飛行時間型電子分光計で計測した。電子分光計は、入射FEL光の電気ベクトルの向きに対して、 $0^\circ$  と  $55^\circ$  に配置している。本測定では、アルゴン 1 価イオンの  $3p^1\ ^2P$  状態からアルゴン 2 価イオンの  $3p^2\ ^3P$  および  $^1D$  状態への 2 光子イオン化により放出される 2 つの光電子ピークが観測された。用いた光子エネルギーは約 24 eV である。観測された光電子ピーク強度比、および角度依存性を、3 段階モデルを仮定した理論計算と比較した。その 3 段階とは、(1) 中性アルゴン原子のイオン化、(2) アルゴン 1 価イオンの励起、(3) 励起アルゴン 1 価イオンのイオン化、である。計算結果は実験結果を良く再現した。すなわち、アルゴン原子の段階的共鳴 3 光子 2 重イオン化が観測された。

## 3. 窒素、酸素、及び二酸化炭素分子の段階的多光子多重イオン化 [6,7]

窒素、酸素、二酸化炭素分子を多重イオン化し、単一の親分子イオンから放出されるイオンの組を同時計測法により観測した。イオンの全運動エネルギー放出 (Kinetic Energy Release; KER) 分布から、多価分子イオンが中性分子と比べて核間距離が長くなってから生成していることが分かった。この結果は、分子解離と競争しながら電子が段階的に剥ぎ取られることを示唆している。

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行いました。ここに感謝いたします。本研究の一部は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いました。

### 【参考文献】

- [1] N. Berrah *et al.*, *J. Mod. Opt.*, First published on: 25 June 2010 (iFirst).
- [2] T. Shintake *et al.*, *Nature Photonics*, **2**, 555 (2008).
- [3] H. Fukuzawa *et al.*, *Phys. Rev. A*, **79**, 031201(R) (2009).
- [4] K. Motomura *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A*, **606**, 770 (2009).
- [5] H. Fukuzawa *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 111001 (2010).
- [6] A. Yamada *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **132**, 204305 (2010).
- [7] K. Motomura *et al.*, to be published.

SiF<sub>4</sub> の Si 1s 励起オーজে遷移の研究(愛媛大理<sup>1</sup>・東北大多元研<sup>2</sup>・JASRI<sup>3</sup>・KEK/AIST<sup>4</sup>・広島大理<sup>5</sup>)○ 河野優太郎<sup>1</sup>・池田明広<sup>1</sup>・大井正則<sup>1</sup>・大内孝雄<sup>2</sup>・樋口格<sup>3</sup>・鈴木功<sup>4</sup>  
為則雄祐<sup>3</sup>・上田潔<sup>2</sup>・高橋修<sup>5</sup>・長岡伸一

## 1. はじめに

内殻電子を励起すると、続いて正孔緩和がおこりオーজে崩壊または蛍光 X 線放射が起こる。放出されるオーজে電子の運動エネルギーは緩和過程やそれに関与する軌道のエネルギー等に依存する。

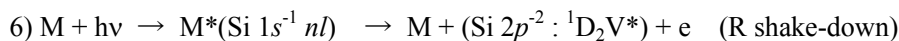
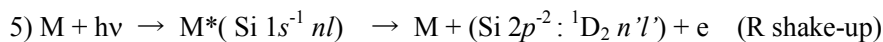
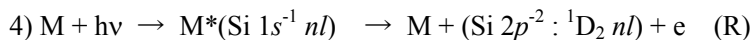
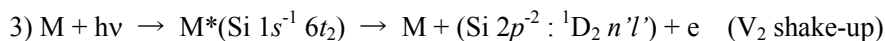
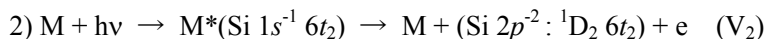
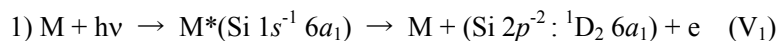
SiF<sub>4</sub> 分子の Si 1s 領域での全イオン収量スペクトル(TIY)では、2つの大きなピークと禁制遷移による微小なピークが得られた。我々は *KLL* 共鳴オーজেや *KLL-LVV* カスケードオーজে電子スペクトルの測定を行い、SiF<sub>4</sub> 分子の Si 1s 励起状態と一連のオーজে過程の解明を行った。

## 2. 実験

実験は放射光施設 SPring-8 の BL27SUc ブランチで行った。電子の検出には静電半球型電子エネルギー分析装置(SES-2002,Gammadata Scienta)を用いた。光の分解能は 0.53 eV、検出器の分光器の分解能は、*KLL* 共鳴オーজে電子スペクトルは 0.5 eV、*KLL-LVV* カスケードオージェスペクトルで 0.47 eV である。

## 3. 結果と考察

図 1 は気相 SiF<sub>4</sub> 分子に水平偏光の光を照射し放出された電子を観測し得られた、横軸に放出電子の運動エネルギー、縦軸に放射光エネルギーをとり、SiF<sub>4</sub> において放出される電子の励起光エネルギーと電子の運動エネルギーの関係を表した Si *KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>* オージェの 2次元スペクトルである。右端のスペクトルは TIY であり、実線は実験により得られるスペクトル、点線は DFT 法による計算から得られるスペクトルである。影付きの線は Si 1s イオン化閾値を表している。実験値と計算値は良く一致しており、はじめに示したように 2つの大きなピークと禁制遷移による微小なピークが得られた。2次元スペクトルの主なピークのオーজে過程は以下に示すように表される。



ここで、*nl* はリユードベリ軌道を、*V\** は  $\sigma^*$  軌道を表している。

2次元スペクトルの測定により、TIY ピークでは、オーজে終状態が  $2p^{-2}$  の二価正孔状態  $^1D_2$  の傍観型オーজে遷移が圧倒的優勢に起こり、第 1 ピークは  $\sigma^*$  軌道への共鳴励起後の傍観型オージェや *shake-up* 過程を伴うオージェ電子放出が、第 2 ピークではリユードベリ軌道への共鳴励起

後の傍観型オージェや shake-up、shake-down を伴うオージェ電子放出が起こることがわかった。また、運動エネルギー約 1595 eV に NA で示される縦長いピークはノーマルオージェによるものである。このピークの下部に見られる傾きは post collision interaction による。また照射光が垂直偏光の 2 次元スペクトルも同様の結果が得られ、 $KL_1L_{23}$  共鳴オージェの同様の測定においても  $V_2$ 、 $V_2$  shake-up、R、R shake-up と、かすかではあるが R shake-down に対応するピークが得られた。また主なピークの性質を表 2 に示す。

また Si  $KLL-LVV$  カスケードオージェスペクトルでは参与型オージェの特徴的なピークの他、複雑なスペクトルが得られた。詳細については当日報告する。

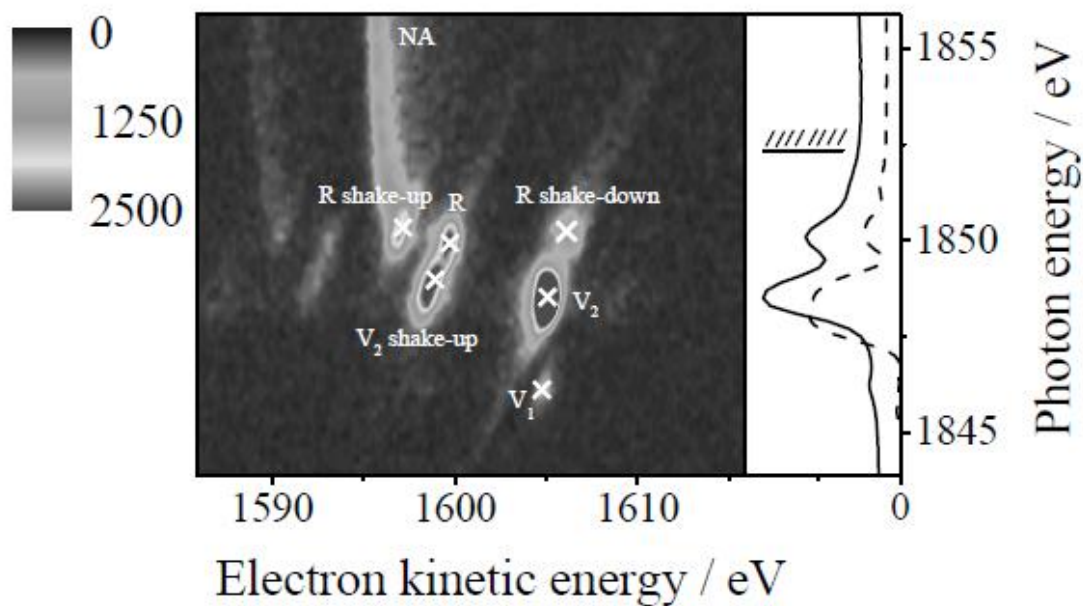


図 1 SiF<sub>4</sub> の Si  $KL_{23}L_{23}$  共鳴オージェ電子 2 次元スペクトル

表 1 2 次元スペクトル (図 1) 中の主なピークの励起光エネルギー( $E_{PR}$ )と運動エネルギー( $E_{RA}$ )とその状態での項値( $T_{neu}$  は  $1s$  励起状態、 $T_{ion}$  はオージェ終状態を表す)。 $n$  は電子励起後の軌道の主量子数、 $n^*$  は有効量子数、 $\delta$  は量子欠損。

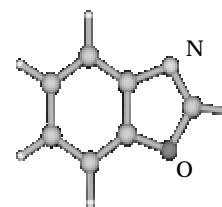
Symbol	$E_{PR} / eV$	$T_{neu} / eV$	$n^*$	$n$	$\delta$	$E_{RA} / eV$	$T_{ion} / eV$	$n^*$	$n$	$\delta$
$V_1$	1846.1	6.2	---	---	----	1604.8	15.7	---	---	----
$V_2$	1848.5	3.8	---	---	----	1605.1	13.6	---	---	----
$V_2$ shake-up	1848.9	3.4	(2.0)	4	2.0)	1598.8	6.9	2.8	5	2.2
R	1849.9	2.4	2.4	4	1.6	1599.7	6.8	2.8	5	2.2
R shake-up	1850.3	2.0	2.6	4	1.4	1597.1	3.8	3.8	6	2.2
R shake-down	1850.2	2.1	2.5	4	1.5	1606.1	12.9	(2.1)	4	(2.0)

## 赤外分光法によるベンゾオキサゾール - クラスターの構造決定

福岡大・理 中山 慶純, 山田 勇治, 仁部 芳則

## 【序論】

当研究室はこれまで、水素結合を形成する様々な分子のクラスターについて研究してきた。そのなかで主に用いてきた複素環式芳香族化合物は生体内、自然界に数多く存在するため、非常に興味深い。一方で、複素環式芳香族化合物は(n<sup>\*</sup>)状態と( )状態が近接しており、内部転換などの緩和過程が非常に速いことから電子スペクトルを測定することが困難である分子種が多く、水素結合クラスターの電子スペクトルに関する研究例は少ない。そのような分子の一例として我々はこれまで

ベンゾオキサゾール  
(BO)

ベンゾイミダゾール(BI)やピリジン誘導体を研究してきた。しかし、これらの分子は分子内にプロトンアクセプターを一種類のみ、またはプロトンアクセプターとプロトンドナーとなるサイトが存在しているものであった。そこで今回、分子内に2種類のプロトンアクセプターとなるサイトを持つベンゾオキサゾール(BO)のクラスターについて研究した。BOがどのような水素結合クラスターを形成するか、またBIやピリジン誘導体の水素結合クラスターと同様に異性体が存在するのかについて調べた。

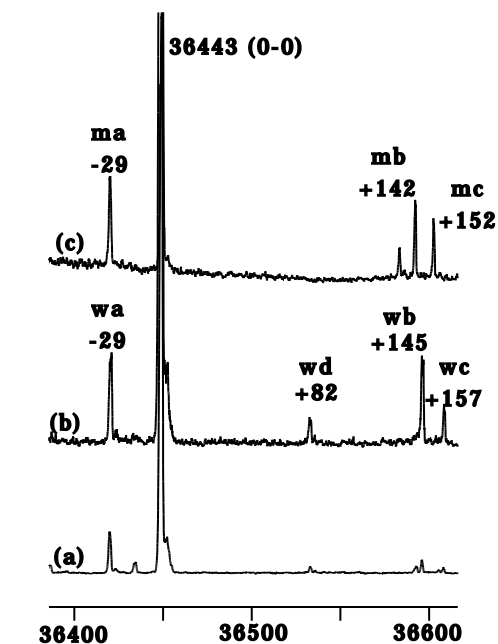
## 【実験】

クラスターを得るために He をキャリアーガスに用いて超音速自由噴流としてノズルから真空チャンバー内に噴出する。得られたクラスターに対してレーザー誘起蛍光法や赤外-紫外2重共鳴分光法を適用してクラスターの電子スペクトルや赤外吸収スペクトルを観測し、得られた結果を分子軌道計算の結果と比較することによってクラスターの構造を決定した。

## 【結果と考察】

Fig.1に示しているのはBO単体(a)、BOに水(b)、またはメタノール(c)を加えた気体のそれぞれのLIFスペクトルである。b,cのスペクトルはaのもの比べて新たなピークが出現しており、これらのピークは溶媒和クラスターによるものであると帰属できる(数字は0-0バンドからのシフト数)。

まず、水を混ぜた気体のLIF(Fig.1 b)に見られるwa~wcの3本のピークについての赤外スペクトルをそれぞれFig.2に示す。図中の下の2つの実線と破線はそれぞれ1:1水和クラスターにおいて水分子がN原子( ), またはO原子(••)と水素結合したときに予想される赤外スペクトルの強度と振動数の計算結果である。これらと比較すると、実測のスペクトルはN原子に水が結合した場合とよく対応し、この予測は理論計算により求めた安定化エネルギーからも支持される。

Fig.1 LIF スペクトル  
a: monomer, b: H<sub>2</sub>O cluster, c: CH<sub>3</sub>OH cluster

1:2(Fig.2 b) , 1:3(Fig.2 c)水和クラスターも同様に理論計算とスペクトルを比較することによって、Fig.2に示したようなN原子とC-H基との間に水がついた環状構造を形成することが結論付けられた。

続いて、メタノールを加えた気体の LIF スペクトル(Fig.1 c)におけるピーク, ma~mc についても同様に IR スペクトル(Fig.3)を観測した。Fig.3に示している実線と破線は、Fig.2と同様に 1:1 メタノールクラスターにおいて N 原子と水素結合したもの( )と O 原子と水素結合したもの(··)の赤外スペクトルの強度、振動数の理論計算値である。これを比較すると、メタノールクラスターも水クラスターと同様に N 原子にメタノールが結合した構造が実験結果をよく再現している。同様に mb, mc のピークについても理論計算と比較した結果、水和クラスターと同様に N 原子と水素結合して CH 基の間に水が環状構造を形成して水素結合することが分かった。(Fig.3 b,c)

最後に Fig.1 b の LIF スペクトルに観測された md のバンドをプローブした IR-dip スペクトルを Fig.4 に示す。このスペクトルは N 原子に水素結合した場合に予想される赤外スペクトルに近いが、水素結合したバンドの振動数は wa をプローブとしたものと  $13\text{ cm}^{-1}$  しか変わらない。従って、N 原子と水素結合した水分子の配向がわずかに異なる 1:1H<sub>2</sub>O クラスターの異性体と考えられる。

このピークに対応するメタノールのピークは観測されないので、この異性体は水のみが存在すると結論される。このように水とメタノールで異性体の有無が異なる結果は、ベンゾイミダゾールでも観測されている<sup>(1)</sup>ことから、メチル基の有無がこれらの分子のクラスター形成に影響を及ぼしていることが予想される。

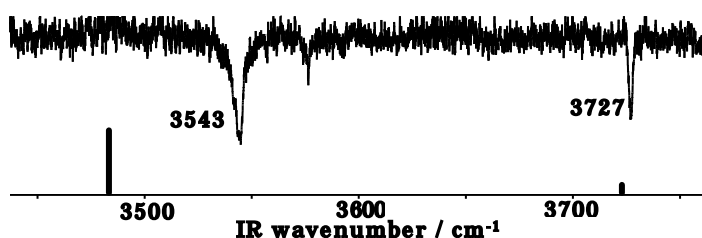


Fig.4 バンド md における IR-dip スペクトル

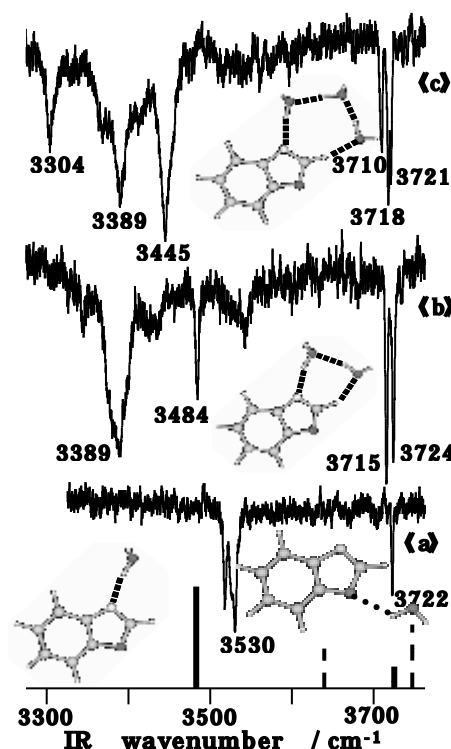


Fig.2 H<sub>2</sub>O-cluster の赤外吸収スペクトル  
a:wa-probe, b:wb-probe, c:wc-probe

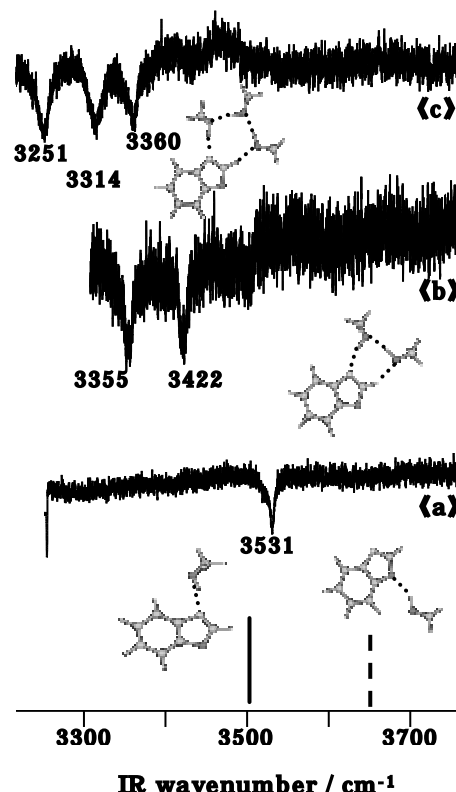


Fig.3 MeOH-cluster の赤外吸収スペクトル  
a:ma-probe, b:mb-probe, c:mc-probe

(1)参考文献 分子科学討論会 2010【3P016】



## 4P013

# レーザー脱離・ジェット冷却法を用いたカテコールアミン代謝生成物の気相分光 -コンフォメーション制御におけるカテコール骨格の重要性-

(東工大 資源研) ○石川 純, 浅川 稔朗, 山田 浩平, 宮崎 充彦, 石内 俊一, 藤井 正明

【背景】神経伝達物質はシナプスでシグナル伝達を介する物質であり、神経伝達物質とその受容体は極めて選択的に結合する。この分子認識を理解する上で分子のコンフォメーションに関する情報は重要である。図1に神経伝達物質の代表的な例であるカテコールアミン神経伝達物質の生合成経路、代謝経路及びカテコールアミン神経伝達物質類を示す。我々は、芳香環に2個の隣接するOH基を持つカテコールアミン神経伝達物質のコンフォメーションの数が、カテコールアミン神経伝達物質のカテコール骨格が *p*-フェノール骨格や *m*-フェノール骨格及びベンゼン骨格に置換された分子と比較して著しく減少することを見出した [1]。このことは、生物がなぜ重要な神経伝達物質としてカテコールアミンを選んだかを考える上でヒントになるかもしれない。

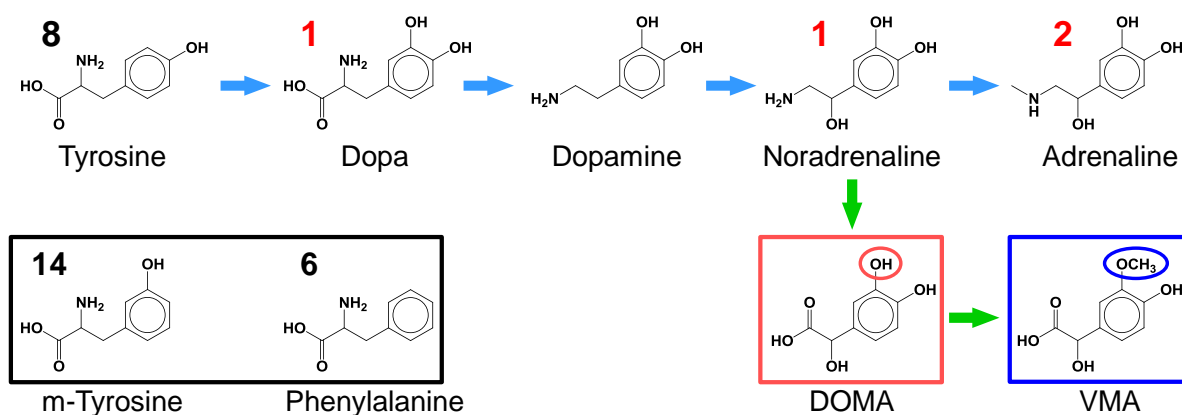


図1. 青の矢印がカテコールアミン神経伝達物質の合成経路、緑の矢印がノルアドレナリンの代謝経路、黒枠が神経伝達物質類。数字は過去に報告された安定コンフォメーションの数を表す。

また、カテコールアミン神経伝達物質が代謝される際、カテコール骨格の *m* 位の OH 基がカテコール-O-メチルトランスフェラーゼ (COMT) によりメチル化され生理不活性になる。このメチル化がカテコールアミン神経伝達物質の分子認識とどのように関係するのかが分子科学的に見ても大変興味深い。

そこで本研究では、カテコールアミン神経伝達物質であるノルアドレナリンの代謝生成物、3,4-ジヒドロキシマンデル酸 (DOMA) と、その *m* 位の OH 基がメチル化された 4-ヒドロキシ-3-メトキシマンデル酸 (VMA) に対して超音速ジェット・レーザー分光法を適用し、紫外スペクトルと赤外スペクトルを測定することで安定コンフォマーの数とその構造について研究した。

【実験】生体関連分子は一般に熱分解性・不揮発性のため、本研究では試料の気化にレーザー蒸発法を用いた (詳細は講演番号 1P014 を参照)。ジェット冷却した分子に共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光法及びホールバーニング (HB) 分光法を適用し、コンフォマーごとの電子スペクトルを測定した。また、波長可変赤外レーザーを用いた IR dip 分光法により 3  $\mu\text{m}$  領域の振動スペクトルを測定した (HB 分光法、IR dip 分光法の原理は講演番号 3A07 を参照)。さらに量子化学計算により構造最適化と振動数計算を行い、観測された振動を帰属し、コンフォメーションの解析を試みた。

【結果・考察】図3 (a) にジェット冷却した DOMA のオリジン領域における  $S_1$ - $S_0$  REMPI スペクトル、図3 (b) に HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルに観測されたバンドに  $\nu_1$  の波長を固定し、 $\nu_2$  を波長掃引することで、HB スペクトル A~D を得た。このスペクトルには REMPI スペクトルに観測された全てのバンドが観測されていることから、超音速ジェット中には 4 個の安定コンフォーマーが存在することが明らかとなった。また、スペクトルの強度比から、B と D がメインコンフォーマーであると考えられる。これらの詳細な構造を決定するため、各コンフォーマーに対して IR dip スペクトルを測定した。

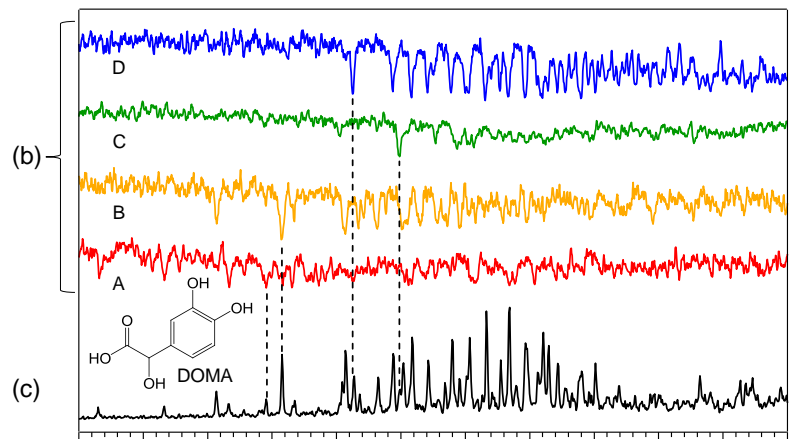


図 3. (a) DOMA の REMPI スペクトル、(b) DOMA の HB スペクトル

図 4 (a) にコンフォーマー B、D の IR dip スペクトル、(b) ~ (d) に量子化学計算より得られた安定コンフォーマーの構造と振動数計算の結果を示す。水素結合のタイプには 3 つの可能性があるが、実測と計算を比較すると、カテコールの 2 つの OH 基と他のバンドの位置関係から、実測のスペクトルの構造は  $O_\beta H \rightarrow C=O$  型であることが分かった。振動数から、 $3670\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドをカテコール環のフリー OH の伸縮振動、 $3612\text{ cm}^{-1}$  付近をカテコール環の水素結合 OH の伸縮振動、 $3583\text{ cm}^{-1}$  付近をカルボン酸 OH 伸縮振動、 $3560\text{ cm}^{-1}$  付近を側鎖 OH の伸縮振動、 $2900\text{ cm}^{-1}$  付近を側鎖 CH の伸縮振動と帰属した。また、コンフォーマー D において、カテコール環のフリー OH 伸縮振動と水素結合 OH 伸縮振動はカテコールよりも、それぞれ  $2.5\text{ cm}^{-1}$  及び  $3.7\text{ cm}^{-1}$  レッドシフトしていた。講演では、DOMA の量子化学計算による構造の帰属と VMA とのコンフォーマーの数の比較、及び他の神経伝達物質類との比較についても議論する予定である。

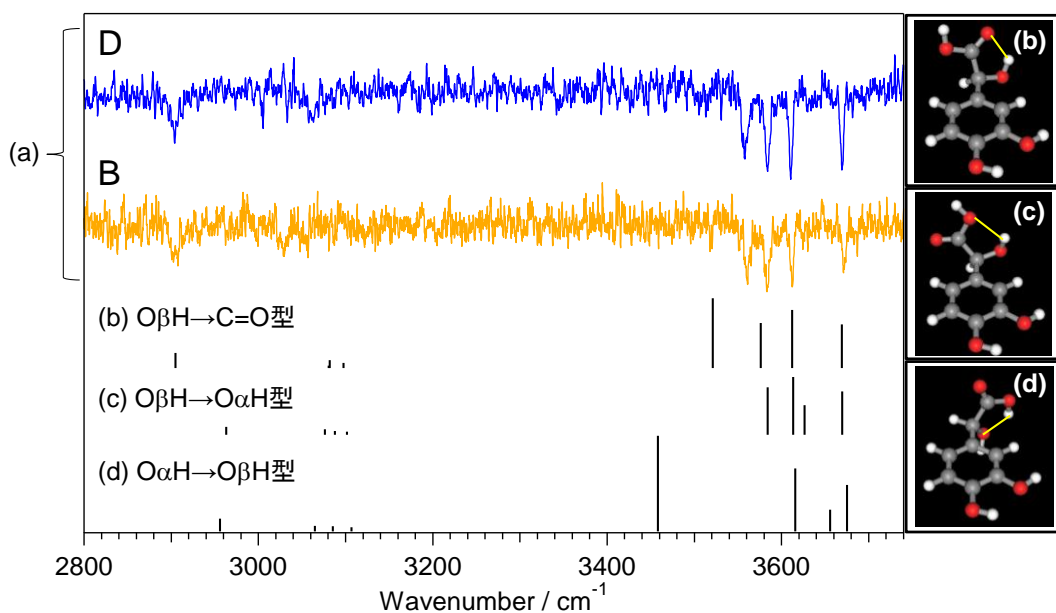


図 4. (a) DOMA の IR dip スペクトル、(b)~(d) DOMA の量子化学計算から得られた振動数計算結果とその構造 (B3LYP/cc-pVDZ, Scaling factor : 0.967)

## 4P014

### 高压気相条件下における一重項酸素緩和過程に対する衝突分子の影響

(東工大院・理工) ○秀森 丈寛, 森 琢麻, 井田 明, 古井 栄治,  
赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序論】酸素分子の最低電子励起状態  $a^1\Delta_g$  や  $b^1\Sigma_g^+$  は一重項酸素と呼ばれる活性酸素の一種であり、強い酸化力を持つだけでなく凝縮相でもマイクロ秒オーダーの長寿命を有す励起物質である。一重項酸素の強い酸化力は生体中の発がんなどに関与しているといわれ、また酸素の a 状態や b 状態への電子遷移は大気温度の測定に利用されている。気相中での酸素の  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  間の電子遷移は強い禁制遷移のため、一重項酸素は容易に失活しない。しかし、一重項酸素と酸素分子が衝突することで、一重項酸素の消光が促進されるだけでなく、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  遷移に対応する発光が増強される衝突誘起発光過程が起きることが知られている。さらに一重項酸素は様々な気体分子と衝突した際にも衝突誘起発光が起きることが示唆されているが、定量的な実験結果はほとんど得られていない。

本研究では、一重項酸素の発光観測から衝突発光過程の起きやすさを見積もることを目的とした。一重項酸素の生成法として酸素分子の可視光域の吸収帯である二分子同時衝突誘起吸収を利用した。一重項酸素は 10 atm 以上の気体酸素に可視光のパルスレーザーを照射することで生成させ、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  遷移に対応する近赤外領域の発光の時間減衰測定を試みた。さらに、様々な気体分子と酸素の混合気体中での一重項酸素の発光観測を試み、一重項酸素の緩和過程に対する衝突分子の影響について研究した。

【実験】気体酸素を耐圧 150 気圧の高圧セルに封入し、10~100 気圧の圧力条件で実験を行った。試料として純酸素気体の他、酸素と二酸化炭素、窒素、希ガスをそれぞれ任意の圧力比で混合した気体試料に関して一重項酸素からの発光を観測した。励起光源は、ナノ秒 YAG レーザー励起の色素レーザーによる 630nm のパルスレーザー光を用いた。発光は分光器 (SOLAR TII MS3500) 並びに近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて検出し、発光スペクトル測定及び発光の時間減衰測定を行った。

【結果・考察】図 1 に圧力 50 atm での 1270 nm の発光時間減衰と発光スペクトルを示す。30 atm 以上の純酸素気体では、一重項酸素の発光に対応する 1269 nm に極大を持つ幅広いスペクトルが観測され、発光の時間減衰は単一指数関数となり 50 atm でおおよそ 490  $\mu$ s となった。この発光スペクトルには酸

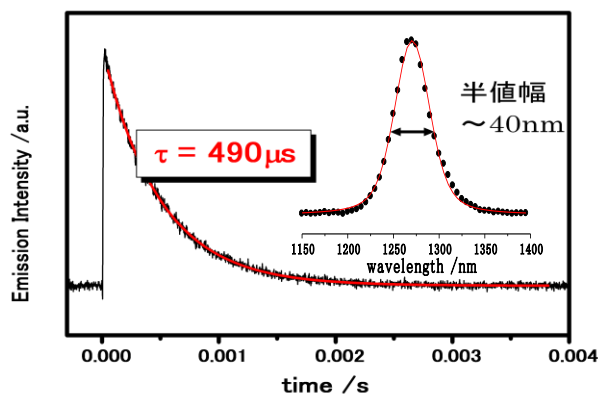


図 1 一重項酸素の 1270nm 発光の時間減衰と発光スペクトル(酸素圧力 50 atm、励起波長 630 nm)。

素単分子による回転線由来の鋭いピークは見られないことから、一重項酸素と酸素分子が衝突することで発光が増強される衝突誘起発光を観測したと考えられる。

この近赤外領域の発光に関して様々な圧力条件で測定した時間減衰と発光スペクトルから、一重項酸素の消光係数を  $1.6 \times 10^{-18}$  ( $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ )と決定した。また、発光強度が酸素の分子数密度の2乗に比例することから一重項酸素の発光過程は衝突誘起発光によるものと解釈できる。本実験の圧力条件(10~100 atm)

での酸素中での光化学過程を図2に示す。可視光(630 nm)のパルスレーザーにより2分子同時に一重項酸素が生成され、酸素との衝突による無輻射緩和と衝突誘起発光により基底状態へ緩和していく。このように一重項酸素の緩和は、他の酸素分子との衝突により促進され、とくに放射過程である衝突誘起発光では、衝突により強い禁制遷移が解けることが示された。

図3は酸素中に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$  又は  $\text{Ar}$  をそれぞれ加えていったときの 1270 nm の発光の増加度を示す。実験は分圧が 40 atm の酸素ガスにそれぞれ他のガスを混合していき、図3の縦軸は混合前の発光強度に対する相対強度を示す。発光の増強は  $\text{CO}_2 > \text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{N}_2$  の順に強くなった。先行研究によると衝突誘起発光は  $\text{Xe} > \text{CO}_2 > \text{Kr} > \text{Ar} > \text{N}_2$  の順に起きやすいと理論予測されているが、実験結果は  $\text{CO}_2$  を混合したとき著しい発光の増加がみられた。これは、本実験では一重項酸素の生成過程にも酸素以外の気体が影響を及ぼしているためだと考えられる。過去の研究において  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  や  $\text{O}_2/\text{N}_2$  混合気体では可視光(630 nm)の光吸収断面積の増加がみられ、特に  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  混合気体で著しく増加した。そのため、 $\text{O}_2/\text{CO}_2$  混合気体では一重項酸素の生成量が増加し、発光強度の増加が顕著になったと考えられる。この相対発光強度の増加に関して、一重項酸素の消光過程と生成過程(光吸収過程)を考慮して解析することで、各衝突分子の衝突誘起吸収の起きやすさを見積もることができる。本学会ではこれらの解析結果をもとに一重項酸素の緩和過程について定量的な議論を行う予定である。

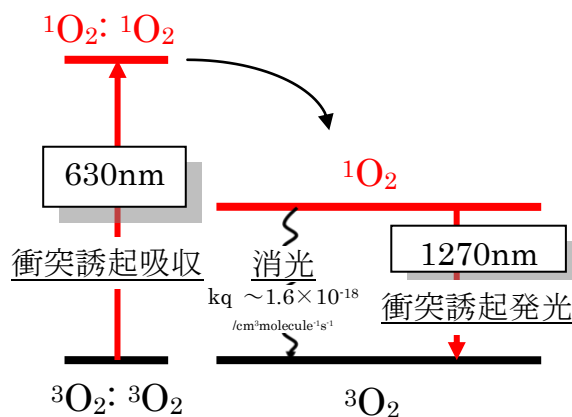


図2 一重項酸素の生成と緩和課程

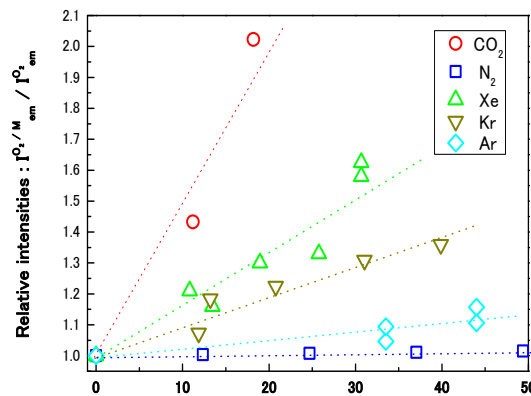


図3  $\text{O}_2$  との混合気体 ( $M=\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Xe}, \text{Kr}, \text{Ar}$ ) の分圧に対する一重項酸素の発光強度比(酸素分圧は 40 atm 一定で、純酸素のみの発光強度を基準とした)。

[参考] E. Furui *et al.*, *Chem Phys Lett*, **2009**, 471, 45.

## レーザージェット分光法と理論計算による エトキシベンゼンのコンホメーションの研究

(北里大・一般教育<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○江川 徹<sup>1,2</sup>, 山本 大輔<sup>2</sup>, 大極 光太<sup>1</sup>

【序】 エトキシベンゼンのコンホメーションに関しては、気体電子回折によって、室温において図1に示す2種の安定コンホマーが存在することが示唆されている<sup>1)</sup>。一方最近になって、理論計算<sup>2)</sup>、レーザージェット分光<sup>3)</sup>の手法により、*trans*型のみが存在すると結論した報告が相次いでなされた。しかし、これらの報告は、振動解析やスペクトルの測定範囲において十分なものとは思われない。本研究では、理論計算と分光法を併用し、この分子のコンホメーションについての知見を得た。

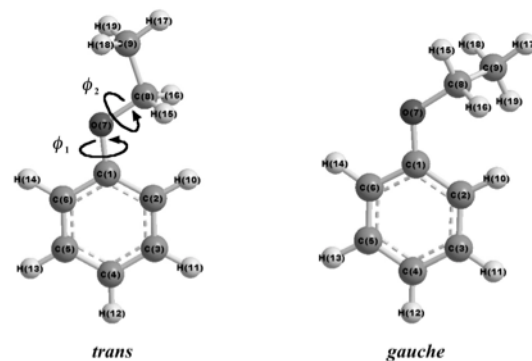


図1 エトキシベンゼン

【実験】 既報<sup>4)</sup>の装置により、ジェット冷却下での  $S_1 \leftarrow S_0$  蛍光励起スペクトルを測定した。試料には市販の純度99%のものを用いた。試料容器を  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、試料蒸気をキャリアガス(2気圧のHe)と混合して、オリフィス径0.5 mmのパルスノズルから真空槽中に噴出した。測定中のノズル先端の温度は約  $50\text{ }^\circ\text{C}$  であった。ノズルの下流30 mmで波長可変レーザーを照射し、蛍光強度を測定した。レーザー強度は  $150\text{ }\mu\text{J/pulse}$  に保った。

【理論計算】 電子基底 ( $S_0$ ) 状態について、図1に示した2つの内部回転角、 $\phi_1, \phi_2$  の2次元ポテンシャルを得るため、それぞれの角度を  $30^\circ$  間隔の値に固定し、他の構造パラメーターを最適化した。用いた計算手法と基底関数は、B3LYP/cc-pVTZ である。 $S_1$  励起状態についても、TDDFT/B3LYP/cc-pVTZ を用い、同様の手順で2次元ポテンシャルを得た。

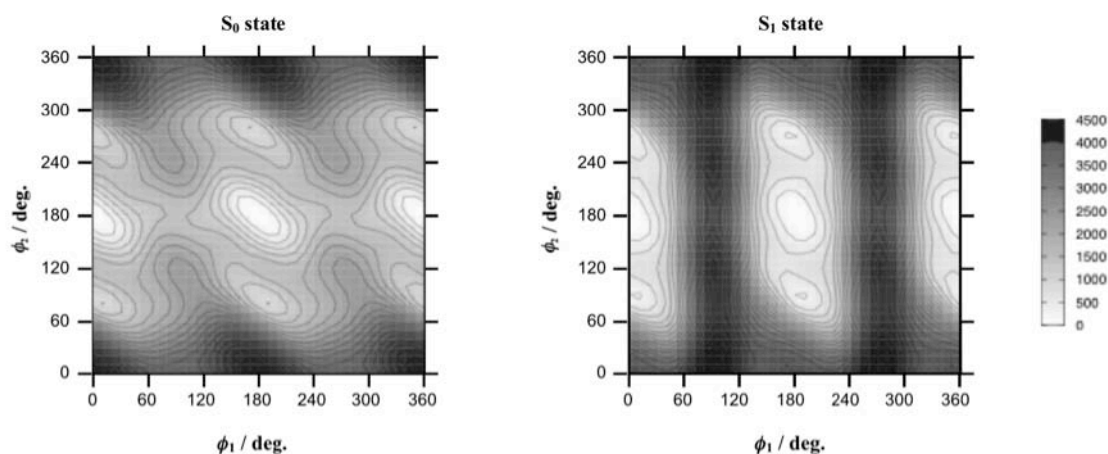


図2 2次元内部回転ポテンシャル

【振動解析】 それぞれの電子状態について得られたポテンシャルエネルギーを次の式にあてはめ、ポテンシャル定数  $V_{m,n}^c$  と  $V_{m,n}^s$  を求めた。

$$V(\phi_1, \phi_2) = \sum_{m,n=0}^6 V_{m,n}^c \cos(m\phi_1) \cos(n\phi_2) + \sum_{m,n=1}^4 V_{m,n}^s \sin(m\phi_1) \sin(n\phi_2)$$

あてはめによって再現されたポテンシャル曲面を図2に示す。どちらの電子状態においても、*trans* 型 ( $\phi_1 = 0^\circ, \phi_2 = 180^\circ$ ) と *gauche* 型 ( $\phi_1 \approx 0^\circ, \phi_2 \approx 90^\circ$ ) に対応するポテンシャルの極小が存在し、後の方がエネルギーが高いことが判る。ただし、これらの極小に対応するコンホマーが存在するためには、極小点付近に存在分布が局在化した振動準位が存在しなければならない。また、 $S_1$  状態においては  $\phi_1$  内部回転と  $\phi_2$  内部回転は互いにほとんど独立だが、 $S_0$  状態においては2つの内部回転の間に強い相互作用がある。そこで、次の2次元ハミルトニアンを用いて振動準位と波動関数を計算した。

$$H = -\left(\frac{\partial}{\partial\phi_1} \quad \frac{\partial}{\partial\phi_2}\right) \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{12} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\phi_1} \\ \frac{\partial}{\partial\phi_2} \end{pmatrix} + V(\phi_1, \phi_2)$$

運動エネルギー項の係数  $B$  とその内部回転角依存性は、Harthcock と Laane の方法<sup>5)</sup>により計算した。基底関数には自由回転の波動関数を用いた。得られた振動準位の存在分布が2次元マップ上のどこに局在化しているかを調べることで、それぞれの準位が *trans* と *gauche* のいずれのコンホマーに属するかを決定した。計算の結果、 $S_0$  と  $S_1$  のいずれの電子状態においても、*trans* に属する振動準位だけでなく *gauche* に属する振動準位が存在することがわかった。*trans* と *gauche* の最低振動準位のエネルギー差は、 $S_0$  状態において  $589 \text{ cm}^{-1}$  であるのに対して、 $S_1$  状態においては  $184 \text{ cm}^{-1}$  と計算された。

【結果と考察】 上記の結果から、 $S_1 \leftarrow S_0$  蛍光励起スペクトルにおいて、*gauche* の 0-0 バンドは *trans* の 0-0 バンドよりも  $405 \text{ cm}^{-1}$  低波数側に出現することが予測された。測定されたスペクトル(図3)を見ると、*trans* の 0-0 バンド ( $36375 \text{ cm}^{-1}$ ) よりも、 $229 \text{ cm}^{-1}$  だけ低波数側 ( $36146 \text{ cm}^{-1}$ ) に、弱いピークが見いだせた。 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークよりもさらに低波数側も測定したが、 $35400 \text{ cm}^{-1}$  まで、他のピークは見いだせなかった。また、 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークの相対強度はノズル温度を変えずにジェットのコールド条件を変えてもほとんど変化しなかった。これらのことから、 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークは *trans* のホットバンドではなく、*gauche* の 0-0 バンドと帰属した。すなわち、エトキシベンゼンには、ノズル温度 ( $50^\circ\text{C}$ ) において *trans* と *gauche* の2種のコンホマーが存在することが結論された。このことは、気体電子回折の結果<sup>1)</sup>と定性的に矛盾しない。

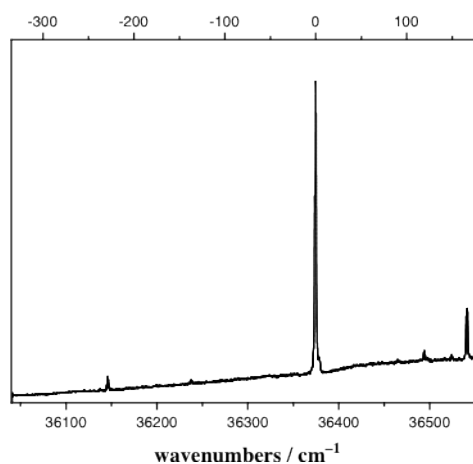


図3 蛍光励起スペクトル

【文献】 1) 柏木ら, 分子構造総合討論会, 東広島, (1993) 1F01. 2) Cinacchi and Prampolini, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5228. 3) Ramanathan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **427** (2006) 18. 4) Egawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **324** (2000) 260. 5) Harthcock and Laane, *J. Mol. Spectrosc.*, **91** (1982) 300.

## 4P017

### 差動排気中空ファイバーパルス圧縮器を用いた 高強度数サイクルパルス発生

(東大院理) ○安藤 俊明、沖野 友哉、山内 薫

【序】強レーザー場中において炭化水素分子中の水素原子またはプロトンは、極めて高速で動くことが知られており、その挙動を実時間で追跡するためには近赤外域の光を用いる場合数サイクルパルス程度の極超短パルス光を用いることが必要である[1]。また、搬送波位相を制御した高強度の数サイクルパルスは、高次高調波の発生により単一アト秒パルスを発生させるために不可欠である[2]。

本研究では、差動排気中空ファイバーを用いた数サイクルパルスの発生と、フリンジ分解オートコリレーター(FRAC)、シングルショット SHG-FROG(二次高調波周波数分解光ゲート法)を用いた数サイクルパルスのキャラクタリゼーションを行った。

【実験】図1に実験装置の概図を示す。Ne ガスを充填した石英中空ファイバー(長さ1 m, 内径300  $\mu\text{m}$ , 外径3 mm)に搬送波位相制御フェムト秒レーザー光(794 nm, 2.4 mJ/pulse, 34 fs, 5 kHz)を集光(集光径200  $\mu\text{m}$ )して伝搬させることによって自己位相変調(SPM)を起こさせ、スペクトル幅を拡大した。ファイバーから出てきた光のスペクトルを観測しながら、スペクトルが最も広がるようにチャープパルス増幅器(CPA)に付随するコンプレッサー内の回折格子間距離を調節した。ファイバー入り口でのフィラメンテーション生成による安定性やスループットの低下を防ぐために中空ファイバーチャンバーには差動排気を導入した[3]。すなわち、ファイバーの入射側を真空に保ち、ファイバーの出射側から Ne ガスを充填(1.0~3.5 atm)することによって、フィラメントの生成を防いでいる。SPM と光学系や空気中の伝搬によって生じた正分散をチャープミラーを用いて補償した(GDD $\sim -9 \times 10^2$  fs<sup>2</sup>)。石英ウェッジ板の厚みを微調して2次分散を取り除き、FRAC、シングルショット SHG-FROGによって数サイクルパルスの評価を行った。

今回構築した SHG-FROG では厚さが10  $\mu\text{m}$  と薄い BBO を利用しているため群速度不整合が小さく抑えられており、プリズムを用いて分光しているために1オクターブを超える SHG 信号を観測できる。そのため、原理的にシングルサイクルパルスの測定も可能である[4]。

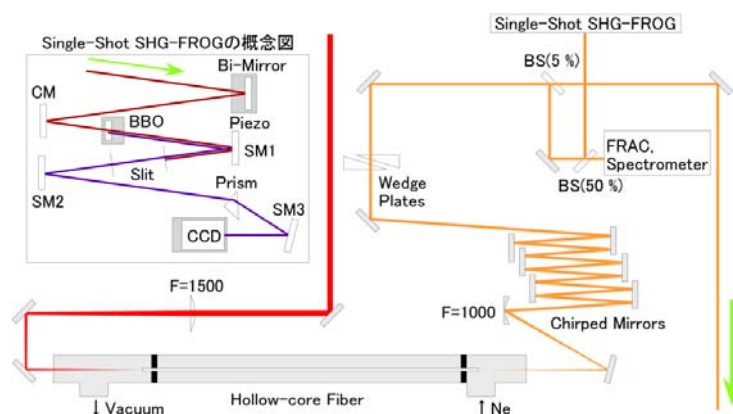


図1：実験装置概図

【結果と考察】ファイバー中に Ne ガスを充填していないとき、出射光のパルスエネルギーは 1.5 mJ、スループットは 62 % であり、理想値 65 % に近い値を示した。図 2 にファイバー出射後のスペクトルの Ne ガス圧力依存性を示す。Ne ガス圧力が高くなるほど SPM によりスペクトルが広がり、中心波長はファイバー中でのプラズマ生成によって短波長側へシフトした。ファイバー入射側に Ne ガスがわずかに存在するためにレーザー光とファイバーのカップリングが低下し、また、ファイバー中でのプラズマ生成にエネルギーが消費されるため、スループットは Ne ガス圧力を上げるにつれて緩やかに低下した。光学系の補償帯域によってスペクトル領域が制限されているため、Ne ガス圧力を 3.5 atm に設定して FRAC による自己相関波形を作成した。このとき、中心波長は 720 nm、フーリエ変換限界 3.7 fs であり、パルスエネルギーは 1.2 mJ、スループットは 48 % と計算された。図 3 に得られた自己相関波形と、パルス幅 4.2 fs、sech 関数形状の仮想パルスから作成した自己相関波形を示す。これにより、パルス幅は 4.2 fs 程度であることが示された。このパルス幅は 1.8 サイクルに相当し、高次高調波のカットオフ領域を利用した単一アトパルスを発生させるために必要なパルス幅を満たしている。

発表ではシングルショット SHG-FROG から作成した FROG トレースと、そこから求めたパルス形状を紹介する。

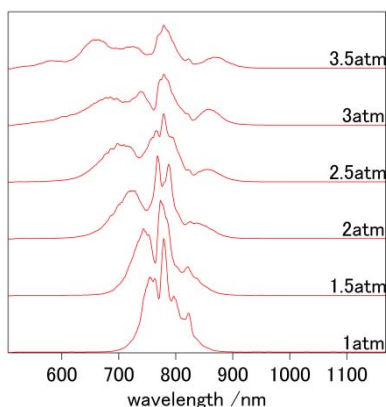


図 2 : 中空ファイバーを通過後の光パルスのスペクトルの圧力依存性

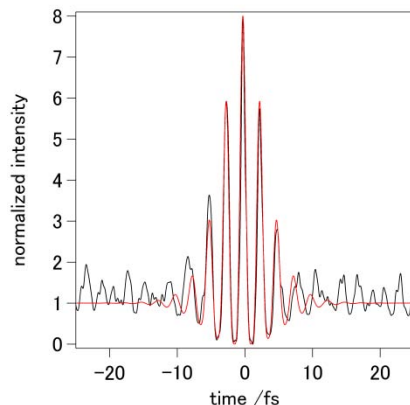


図 3 : 実測した自己相関波形(黒)と sech 関数型パルス幅 4.2 fs の仮想パルスから作成した自己相関波形(赤)

#### 参考文献

- [1] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 223 (2006).
- [2] F. Krausz, and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
- [3] S. Bohman, A. Suda, M. Kaku, M. Nurhuda, T. Kanai, S. Yamaguchi, and K. Midorikawa, *Opt. Express* **16**, 10684 (2008).
- [4] S. Akturk, C. D'Amico, and A. Mysyrowicz, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, A63 (2008).



## 1 級アミドクラスター負イオンの光電子分光 (2)

## アルキル基伸張の効果

(東北大院・理) ○吉田 啓二, 藤井 朱鳥, 前山 俊彦

アミド分子の水素結合クラスター負イオンは、ポリペプチド中に生じた余剰電子の振る舞いを探る上で有用なモデル系と考えられる。小サイズの中性1級アミド ( $\text{RCONH}_2$ ) クラスターでは、分子間相互作用はアミド基同士の水素結合によって大枠が決定され、2量体を構成単位とした梯子構造をとると予想される (講演1A 16参照[1])。しかし、余剰電子の付加によって生じる負イオン状態の電子束縛機構や幾何構造には、側鎖の長さによって、水素結合強度の違い、集合構造を形成する際の立体障害、あるいは低振動モードの増加に伴うエネルギー緩和速度の変化などが影響を及ぼす可能性がある。我々の研究グループは、側鎖の長さが異なる3種の1級アミド ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) のクラスター負イオンに対して光電子分光測定を行った。いずれの場合も原子価軌道を余剰電子が占有する通常の負イオン状態とともに、電子を長距離引力で束縛した負イオン状態 (多極子束縛状態) と帰属される光電子バンドが観測されたが、それぞれの電子状態およびその構造異性体 that 出現するクラスターサイズにはアルキル基の長さによって顕著な違いが生じた。

図1に最近測定したプロピオンアミド系 ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{PA}_n^-$ ;  $n=5\sim 11$ ) の1064 nm励起の光電子スペクトルを示す。アセトアミド系 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{AA}_n^-$ ; [1]) と同様に、垂直電子脱離エネルギー (VDE) が0.2 eV以下のバンドと、より高エネルギー側のバンドの2系列が観測された。これらはともに多極子束縛状態の異性体由来する。高エネルギーのバンドが $n=9$ 以降のサイズで消失する現象も共通している。しかし両者を比較すると、 $\text{PA}_n^-$ 系では $n=7$ において低エネルギーバンドが主成分となり、更に $n=8$ でも低エネルギーバンドが明らかなピークを生じさせているという明確な相違がある。[1]での帰属を踏襲すれば、低エネルギーバンドがStraight型異性体、高エネルギーバンドがFolded型異性体由来するので、ここで観測された現象はアルキル基を伸長させたことによって負イオン状態における梯子構造の折り畳みが阻害されたことを示す。アルキル基が伸びるとアミド分子間の水素結合が強まり、かつ折れ曲がり際の立体障害が大きくなると予想されることから、[1]で行ったバンドの帰属と異性体転換の仮説はこの結果と良い整合性を示す。 $n=7$ でFolded型がほ

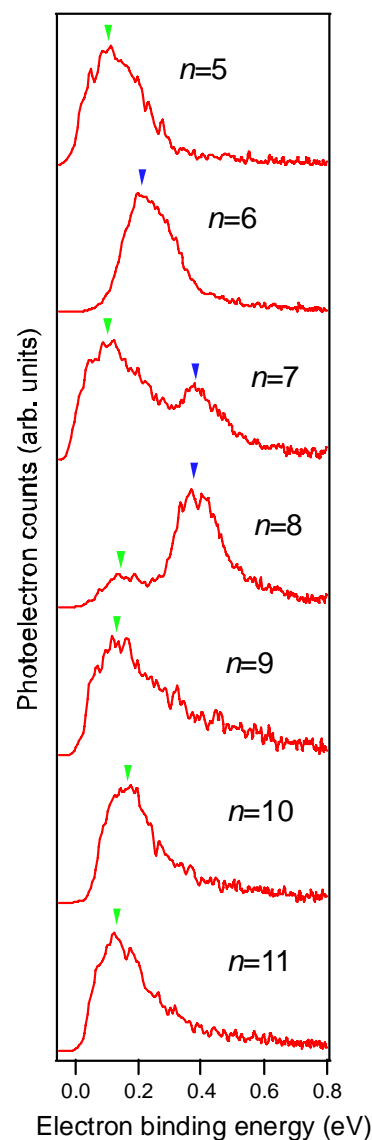


図1  $\text{PA}_n^-$ の光電子スペクトル  
@1064 nm

とんど生成しないのは、梯子状水素結合ネットワークの両末端のfree NH基を近接させようとする  
と、偶数量体と比べて梯子構造を大きくねじらなくてはならず、折り畳みの際にアルキル基を巻  
き込んでしまうために、立体障害が影響が現れやすいのが原因と解釈できる。

図2には $PA_n^-$ 系 ( $n=6\sim 14$ ) の355 nm励起の光電子スペクトル  
を示す。VDEが0.4 eV以下の多極子束縛状態の異性体バンドは  
スペクトル分解能の低下のため分離されずに観測されたが、  
 $n=7$ 以上のサイズでVDE値2.2~2.5 eVの原子価負イオン状態に  
よる幅広いバンドが現れた。ただし、VDEシフトの異常性か  
ら原子価負イオン状態出現の真のしきいサイズは $n=8$ と推定  
している。これまでの研究において、原子価負イオン状態出  
現のしきいサイズがホルムアミド ( $R=H$ ;  $FA_n^-$ ; [2]) 系では $n=7$   
以下、 $AA_n^-$ 系では $n=13$ と決定したが[3]、今回の測定結果を加  
えると、しきいサイズがアルキル基の長さに単調には依存し  
ないことがわかる。原子価負イオン状態の生成は、中性クラ  
スターが電子を捕捉して、まず多極子束縛状態 (または溶媒  
和電子状態) を形成した後に、そこから活性化障壁のある非  
断熱遷移を経て起こると考えられている[2]。したがって、原  
子価負イオン状態の出現しきいサイズがアルキル基の長さ  
に対して様な依存性を示さないのは、アルキル基の長さに関  
連する複数の要因が非断熱遷移の効率に影響を及ぼしている  
ためだと推測される。アミド分子間の水素結合を強める効果  
は、非断熱遷移に伴う分子配列の最配向を阻害するため、非  
断熱遷移を起こりにくくする影響を与えるであろう。これは、  
 $FA_n^-$ 系より $AA_n^-$ 系のしきいサイズが大きいことに対応してい  
る。 $AA_n^-$ 系と $PA_n^-$ 系とでは、同一サイズでの各電子状態のVDE  
値がほとんど変わらないことから、それらの状態でのクラ  
スター構造には大きな差異はないと考えられる。したがって、  
 $PA_n^-$ 系でしきいサイズが小さくなったのは、各電子状態間の  
相対的なエネルギー関係の変化、あるいはアルキル基の低振  
動モードの数の増加に起因して非断熱遷移の効率が変わった  
ためだと推測される。

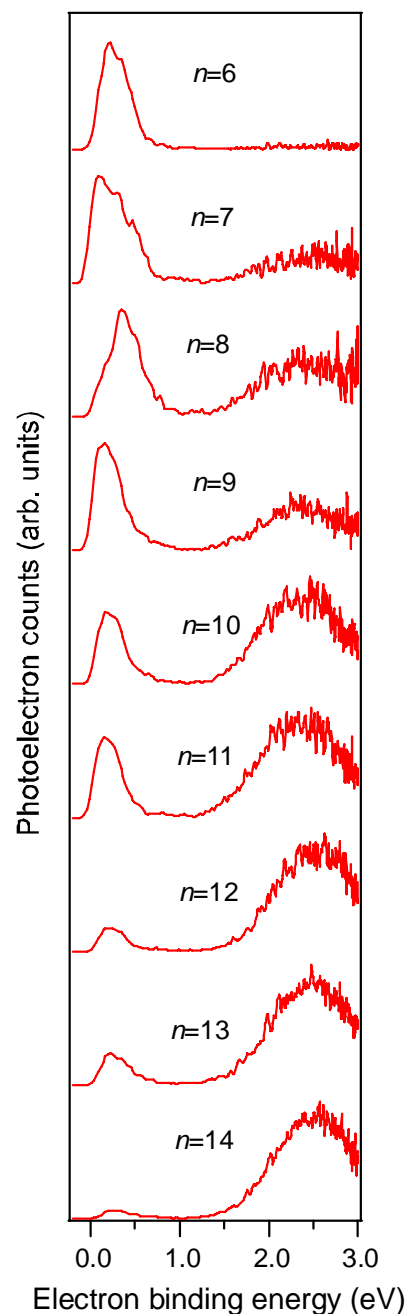


図2  $PA_n^-$ の光電子スペクトル  
@355 nm

#### 【参考文献】

- [1] 吉田, 藤井, 前山, 本討論会1A16要旨
- [2] T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)
- [3] 吉田, 藤井, 前山, 2009年分子科学討論会3P017要旨

4P019

## Pyrrole の NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度への NH--- $\pi$ 水素結合形成の作用

(関学理工<sup>1</sup>, 城西大理<sup>2</sup>, 放送大自<sup>3</sup>) ○二見能資<sup>1</sup>, 尾崎裕<sup>2</sup>, 濱田嘉昭<sup>3</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

### 【序】

我々は今までに、水素結合形成や溶媒依存により、OH伸縮振動やNH伸縮振動の振動数や赤外吸収強度がどのように変化するか、実験と量子化学計算により調べてきた。たとえば、pyrrole分子は、pyridine分子とNH $\cdots$ N水素結合を形成すると、NH伸縮振動の振動数は低波数にシフトして、基本音の赤外強度は増加し、第一倍音は減少する[1]。しかし、溶媒依存では、低波数シフトするほど、基本音、第一倍音ともに強度が増加する。

今回、比較的弱い水素結合として知られる、NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した場合について、NH伸縮振動の振動数と赤外吸収強度について検討した。

### 【実験・計算】

Pyrrole、および、pyrrole $\cdots$ benzene会合体の安定な構造を量子化学計算によって求めた。これらのNH伸縮振動の基本音、倍音の振動数と遷移確率を得るために、基準振動座標軸上における分子振動の一次元のSchrödinger方程式を数値解析によって近似的に求めた。

$$H\psi_v(q) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + V(q) \right] \psi_v(q) = E_v \psi_v(q)$$

構造最適化、基準振動解析、および、数値解析に必要な振動ポテンシャル上のSingle-point Energy、Dipole Momentの計算にはGaussian03 プログラムを用いた。

[1] Yoshisuke Futami et.al., *Chemical Physics Letters*, **482**, 320-324(2009).

## 【結果】

図1は、量子化学計算( B3LYP / 6-31G\* )によって得られた pyrrole...benzene 会合体の安定な構造である。NH... $\pi$  水素結合を形成していることが分かる。N-Hの原子間距離は 1.010 Åであった。会合体形成により、pyrroleのN-H原子間距離(1.008 Å)は微小に伸びた。

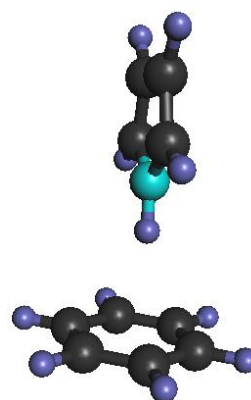


図1 構造最適化計算によって得られた pyrrole...benzene 会合体の安定な構造

表1は、NH伸縮振動の基本音、倍音の振動数、並びに、赤外吸収強度の計算結果の相対値である。Pyrrole...benzene 会合体は、pyrrole単量体に比べて低波数になり、そして、基本音と第一倍音の強度は、それぞれ、4倍と2/3になると計算された。これらの傾向は、pyrrole...pyridine 会合体と同様であるが、その作用は弱いことが示唆された。

v	Pyrrole		Pyrrole...Benzene		Pyrrole...Pyridine	
	v	int.	v	int.	v	int.
1	3528	1.00	3507	4.75	3235	31.28
2	6918	0.11	6874	0.07	6263	0.014

Wevenumber /  $\text{cm}^{-1}$

表1 PyrroleとPyrrole...Benzene、及び、Pyrrole...Pyridineの基本音、第一倍音の振動数と赤外吸収強度(Pyrroleの基本音で規格化)の計算値

## サブピコ秒紫外ポンプ-赤外プローブ分光による カルボニル化合物の励起状態ダイナミクス

(神戸大・分子フォト<sup>1</sup> JST さきがけ<sup>2</sup>) ○伴野元洋<sup>1</sup> 太田薫<sup>1,2</sup> 富永圭介<sup>1</sup>

【序】パルスレーザー技術の発達に伴い、光パルスの照射をトリガーとして進行する光反応のメカニズム・ダイナミクスに関する研究が盛んに行われるようになってきた。特に、光照射によって電子励起状態に遷移したカルボニル化合物の反応過程は、気相・凝縮相を問わずに研究されている。アセチルアセトン<sup>1</sup>は、気相中では分子内水素結合を形成したエノール体として存在し(図1)、分子環境によって異なる4種の光反応経路を示す可能性が示唆されている。孤立した気相においては、アセチルアセトンは光励起後、OHラジカルが解離するという結論が得られている[1]。一方、窒素やアルゴンによって単離したマトリックス中では、分子内水素結合が切断され、炭素-炭素二重結合を中心とした回転異性化が進行するという報告がなされている[2,3]。このように、気相中でのアセチルアセトンの光反応過程に関しては報告例が多数存在し、分子環境によって反応経路が異なることが示されている一方、凝縮相中における研究例はほとんど存在しない。本研究では、超高速紫外ポンプ-赤外プローブ分光法を用いて無極性溶媒中でのアセチルアセトンの光反応過程を観測し、溶液中での光反応における溶質溶媒間の相互作用に関する議論を行うことを目的とした。

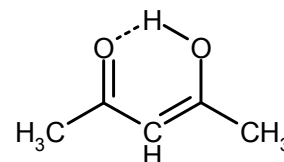


図1. アセチルアセトン・エノール体の分子構造

【実験】本研究で用いた時間分解分光装置を図2に示す。チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 700 mW, 1 kHz)を二つに分割した。一方の出力を二つのBBO結晶を用いて第三高調波(267 nm, 8 mW)に変換し、ポンプ光として用いた。もう一方の出力は、光パラメトリック増幅器(OPA)とOPA出力の差周波発生<sup>2</sup>の二段階を経ることで中赤外光(5-8 μm, 1-2 mW)に変換した。この赤外光は、プローブ光および強度補正用の参照光として試料を透過後、分光器によって分散させMCTアレイ検出

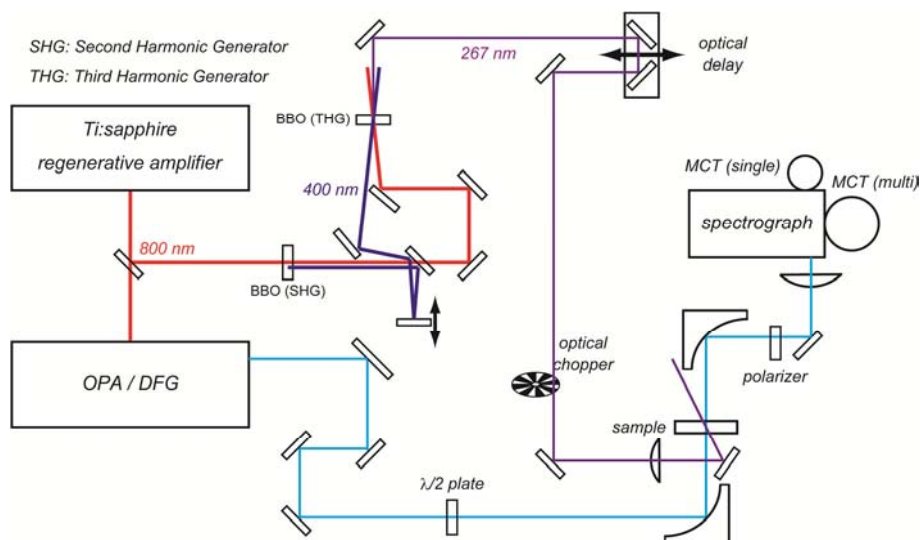


図2. 時間分解紫外ポンプ-赤外プローブ分光装置のブロックダイアグラム

器によって強度を観測した。試料は、CaF<sub>2</sub>窓板を使用した光路長 0.1 mm の回転セルに導入した。

【結果と考察】アセチルアセトンは無極性溶媒中でほとんどすべての分子がエノール体として存在する[4]。紫外ポンプ光照射後 30 ps の赤外吸収差スペクトルを、定常赤外吸収スペクトルとともに図3に示す。図3に見られるように、1616 cm<sup>-1</sup> 付近のカルボニル CO 二重結合伸縮振動に由来するバンドを筆頭に、アセチルアセトン・エノール体の定常赤外吸収バンドが存在する波数周辺に負の信号が観測された。これらの褪色信号は、紫外光照射によって、電子基底状態のアセチルアセトン・エノール体の占位数が減少したことを意味する。1419, 1537, 1618 cm<sup>-1</sup> に観測された吸光度変化の遅延時間依存性を図4に示す。遅延時間 0 ps での正の信号およびその減衰は CaF<sub>2</sub> 窓板に由来すると考えられるため、ここでは遅延時間 10 ps 以降についてのみ議論を行う。観測した遅延時間(50 ps)以内にこれらの信号が遅延時間依存性を示さなかったことから、光励起されたアセチルアセトン・エノール体は観測した時間領域以内に始状態に戻らないことがわかる。また、図3に見られるように、観測した波数領域において、アセチルアセトン・エノール体の電子励起状態や、光反応中間体、反応生成物に由来する過渡吸収成分が観測されなかった。この結果から、アセチルアセトン・エノール体は紫外光照射によって解離し、赤外活性の低い振動バンドしか持たない分子に変化した可能性が高いと考えられる。この反応経路は単離された気相中と類似しているが[1]、この原因として、溶媒として用いた四塩化炭素の運動自由度がアセチルアセトン・エノール体の光励起エネルギーを効果的に受容できない可能性が考えられる。

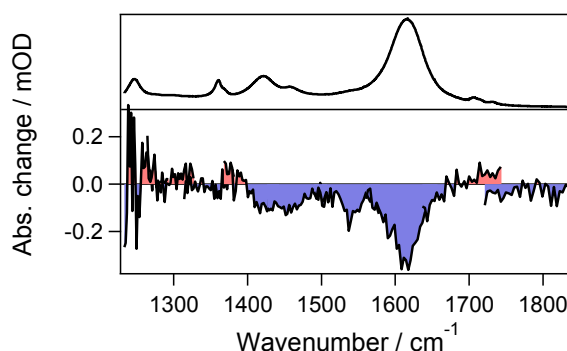


図3. 四塩化炭素中のアセチルアセトン・エノール体の定常赤外吸収スペクトル(上)と、紫外光照射による励起後 30 ps の吸収差スペクトル(下)

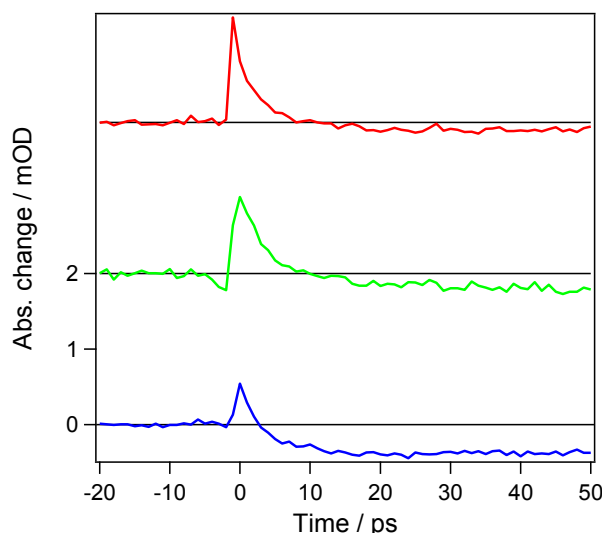


図4. 四塩化炭素中のアセチルアセトン・エノール体励起後の吸光度変化の遅延時間依存性。観測波数は、1419(赤, 上段), 1537(緑, 中段), 1618(青, 下段) cm<sup>-1</sup>。

## References

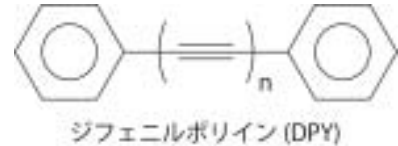
- [1] S. Xu, S. T. Park, J. S. Feenstra, R. Srinivasan, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6650 (2004).
- [2] P. Roubin, T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizzala, H. Bodot, *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 655 (1990).
- [3] A. Trivella, P. Roubin, P. Theule, M. Rajzmann, S. Coussan, C. Manca, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3074 (2007).
- [4] J. Powling, H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951).

## 光検出光音響法を用いたジフェニルアセチレンの励起状態の探究

(東工大院・理工\*、青学大・理工\*\*) ○岡部 清貴\*、鈴木 正\*\*、磯崎 輔\*\*、市村 禎二郎\*

## 【緒言】

非線形光学物質は超高速光学応答性を示すことから、光学素子として光エレクトロニクスに用いられている。近年では、多光子吸収による光学素子が注目を集めている。そこで、多光子吸収強度を定量的かつエネルギー高分解能で観測する手法が求められている。ジフェニルポリイン(DPY)は  $D_{2h}$  点群に属し、2光子吸収を示す分子の一つである。



光検出光音響(OPPAS)法は励起状態からの無放射失活による音響波を検出光のゆらぎとして観測する分光法である。本研究では、OPPAS法を用いて、DPYのうち最も基本的な分子であるジフェニルアセチレン(DPA;  $n=1$ )の2光子吸収スペクトルを測定し、1光子吸収遷移では禁制遷移となる励起状態の情報を得ることを目的とした。

## 【実験】

2光子吸収スペクトル測定には、励起光源として  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの3倍波(355nm)で励起した光パラメトリック発振(OPO)レーザーを用いた。励起光照射により生じた音響波は He-Ne レーザーを検出光として用いて検出した。測定は全て室温で行った。

## 【結果と考察】

DPA のヘキサン溶液に 570 nm のレーザー光を照射したところ信号が得られた(図 1)。この OPAS 信号( $U_{OPAS}$ )のレーザー光強度依存性を調べたところ図 2 のような非線形の関係が得られた。OPAS 信号はレーザー光強度の 2 乗に比例することから、今回測定した信号は DPA の 2 光子吸収によって生じた励起状態によるものである。レーザー光の波長を掃引しながら OPAS 信号を観測することによって DPA の 2 光子吸収スペクトルの測定を行った(図 3)。17150  $cm^{-1}$  と 17550  $cm^{-1}$  に弱い吸収ピークが観測された。1 光子吸収スペクトル(図 4)との比較から、1 光子許容最低励起状態( $1^1B_{1u}$ ; 33784  $cm^{-1}$ )と 2 光子許容最低励起状態(34300  $cm^{-1}$ )はエネルギー的に非常に近いことが分かった。

平田らはヘキサン溶液中の過渡吸収スペクトルを報告している<sup>[1]</sup>。スペクトル変化から DPA は  $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$  という緩和過程を経ていることが明らかとなった。また、奥山らは超音速ジェット中で DPA の電子励起状態について報告している<sup>[2]</sup>。DPA の 2 光子許容最低励起状態のエネルギーは 34960  $cm^{-1}$  で、1 光子許容最低励起状態のエネルギー 35248  $cm^{-1}$  よりも低いと報告している。これらの結果から DPA の 2 光子許容最低励起状態は 1 光子許容最低励起状態よりもエネルギー的に低い位置にあると考えられてきた。

しかし、今回我々の実験からヘキサン溶液中の DPA の 1 光子許容最低励起状態と 2 光子許容最低励起状態はほぼ等エネルギー的な位置に存在しているということが初めて明らかとなった。今回測定した 1 光子吸収スペクトルと 2 光子吸収スペクトルのエネルギー、および 2 光子吸収スペクトルの遷移強度について、過去に報告されている計算結果<sup>[3]</sup>と比較したところほぼ一致することが分かった。このことから 17150  $cm^{-1}$  のピークは 2 光子許容な  $1^1B_{3g}$  状態のオリジンバンド、

17550  $\text{cm}^{-1}$ (0+800  $\text{cm}^{-1}$ )のピークは 1 光子吸収スペクトルにもあらわれるベンゼン環の伸縮振動と帰属した。また、20000  $\text{cm}^{-1}$  付近の強い吸収帯は  $S_0(1^1A_g) \rightarrow 2^1A_g$  によるものと考えられる。

OPPAS 法を用いることによって液相中で DPA の  $S_1$  状態への 2 光子遷移に起因するスペクトルを観測することに成功した。OPPAS 法は 2 光子吸収測定に極めて有用な手段であり、非常に遷移確率の低い状態を検出することができる高感度な分光法であることが明らかとなった。DPA の電子状態、及び、振動構造について詳細な帰属を行った結果を報告する。

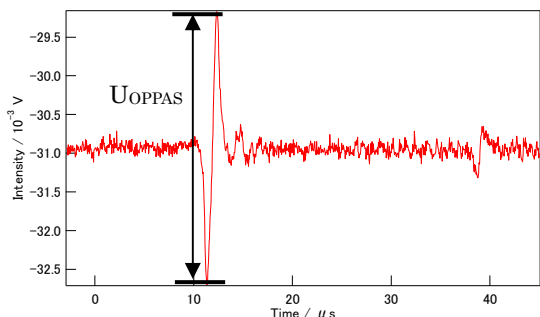


図 1. DPA の OPPAS 信号

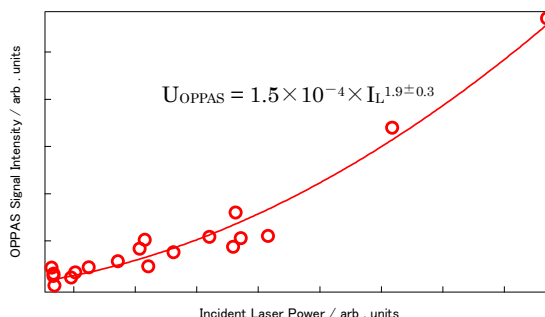


図 2. OPPAS 信号のレーザー光強度( $I_L$ )依存性

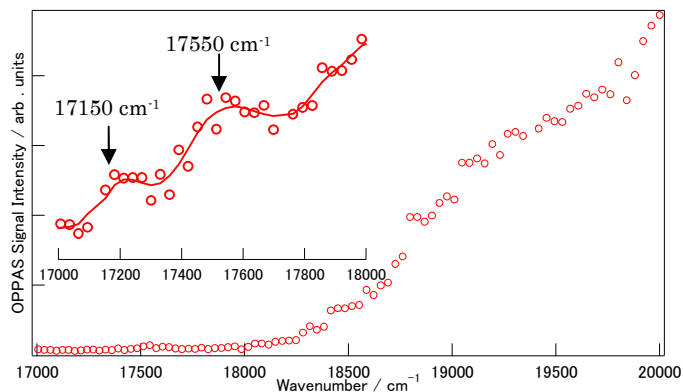


図 3. DPA の 2 光子吸収スペクトル

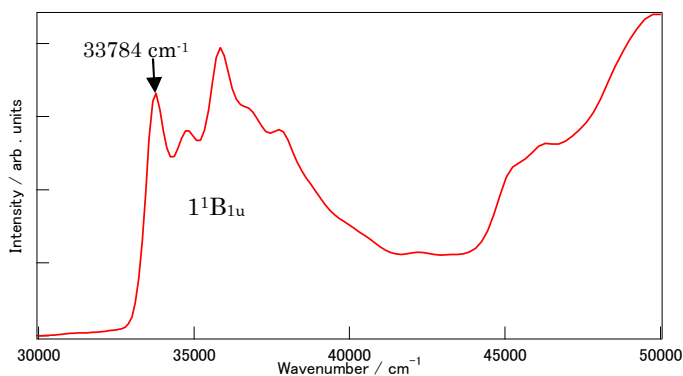


図 4. DPA の 1 光子吸収スペクトル

#### 【参考文献】

- [1]. Yoshinori Hirata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999,72,1647-1664
- [2]. K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, and N. Mikami, J. Phys. Chem., 1984, 88 (9)
- [3]. Camilla Fenante, Uwe Kensy, and Bernhard Dick, J. Phys. Chem. 1993,97, 13457-13463

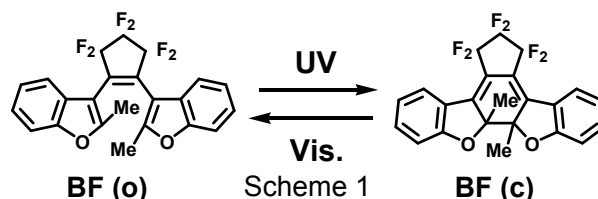


## ジアリールエテン誘導体の一光子開環反応ダイナミクス： 反応収率と分子内振動の関係

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 兵教大教育<sup>2</sup>, 阪市大院工<sup>3</sup>, 立教大理<sup>4</sup>)  
○斎藤久之<sup>1</sup>, 石橋千英<sup>1</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>, 山口忠承<sup>2</sup>, 小島誠也<sup>3</sup>, 入江正浩<sup>4</sup>

【序】光照射により  $6\pi$  電子環開閉型のフォトクロミズムを示すジアリールエテン誘導体は、他のフォトクロミック化合物と比べて両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が高い。また、一般的に両異性体では吸収波長や分極率などの物性がそれぞれ異なり、光照射に伴ってこれらの諸物性が迅速に変化する。こうした特徴に着目して、光メモリーや光スイッチなどのフォトニックデバイスへの応用が期待され、多くの研究がなされている。一方、フォトクロミック反応は光励起によって反応を開始するため、反応の時間原点をフェムト秒といった高い精度で決定することができる。したがって、時間分解分光測定により反応ダイナミクスの詳細を実時間で検出し、反応機構の直接的説明が可能な系である。また、これらの系を対象とした測定から得られる結果は、C-C 結合の生成・開裂といった反応素過程を理解するためにも重要な知見を得ることが期待できる。これまでに我々は、超高速時間分解分光法を用いて溶液系や固体系における種々のジアリールエテン誘導体の反応ダイナミクスを測定してきた。これらの結果の中で、特にベンゾフリル基に代表される rigid なアリール基を持つ系 (Scheme 1、以下 **BF** と略す) では、励起直後において励起状態吸収の減衰挙動に振動成分が観測されることを見出した。このような振動成分が観測される系は、開環反応収率が他の系よりも大きいことから、励起直後に観測される振動成分が開環反応の促進に大きく関わっていることが示唆されている。

本研究では、反応収率と分子内振動の関係をより詳細に議論することを目的とし、フェムト秒過渡吸収測定法 (パルス幅  $\sim 30$  fs) を用いて、反応収率の異なる 10 種類程度の系を対象にフェムト秒時間分解分光測定を行った。



【結果と考察】Figure 1(a)には、フェムト秒パルス励起 (励起波長 520 nm & パルス幅  $\sim 30$  fs) による **BF(c)**/n-hexane 溶液系 (開環反応収率 0.35) に対する過渡吸収スペクトルを示す。図の一番上は、光定常状態における **BF(c)**/n-hexane 溶液の吸収スペクトルである。励起直後にかけて、690 nm 付近にシャープな正の吸収帯が観測され、時間とともに減衰した。この正の吸収は、閉環体励起状態の吸収 ( $S_n \leftarrow S_1$  遷移) に帰属される。Figure 1(b)には、観測波長 700 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。励起直後に顕著な振動成分が観測され、この振動をフーリエ解析した結果、振動の周波数は  $75 \text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間は 570 fs と求めた (Figure 1(c))。理論計算の結果と併せて考えると、この低振動モードは二つのアリール基による反応の際の同旋的な分子内運動であることが示唆される。

次に、反応収率と分子内振動の関係をより詳細に明らかにするために、反応部位にブチル

基を持つ系（以下、**BFB** と略す）と、フェニルフリル基を持つ系（以下、**PF** と略す）についても同様のフェムト秒過渡吸収測定を行った。Figure 2(a)には、**BFB/n-hexane** 溶液系（開環反応収率 0.24）における励起状態吸収の時間変化（観測波長 690 nm）を示す。励起直後にかけて、振動成分は 1 回程度しか観測されないことが明らかとなった。フーリエ解析の結果、周波数が  $31\text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間が 170 fs と求まった。また Figure 2(b)には、**PF/n-hexane** 溶液系（開環反応収率 0.077）における励起状態吸収の時間変化（観測波長 820 nm）を示す。**BF**、**BFB** の結果と比べて、励起直後では振動成分がほとんど観測されておらず、振動の周波数が  $21\text{ cm}^{-1}$ 、位相緩和時間が 130 fs という結果が得られた。以上の測定結果から、開環反応収率が小さくなるにつれて、位相緩和時間も小さくなることが明らかとなった。これは開環反応の理論的なポテンシャル曲面図を踏まえて考察すると、分子内振動のコヒーレンスが持続するほど、エネルギー障壁を越えて、反応点に移る機会が増すことに由来すると考えられる。また、振動成分の周波数変化については、芳香族環全体の実効的な重さの変化によるものと考えられる。発表では、他の系での過渡吸収測定の結果とも比較しながら、より詳細に反応収率と分子内振動の関係について考察する予定である。

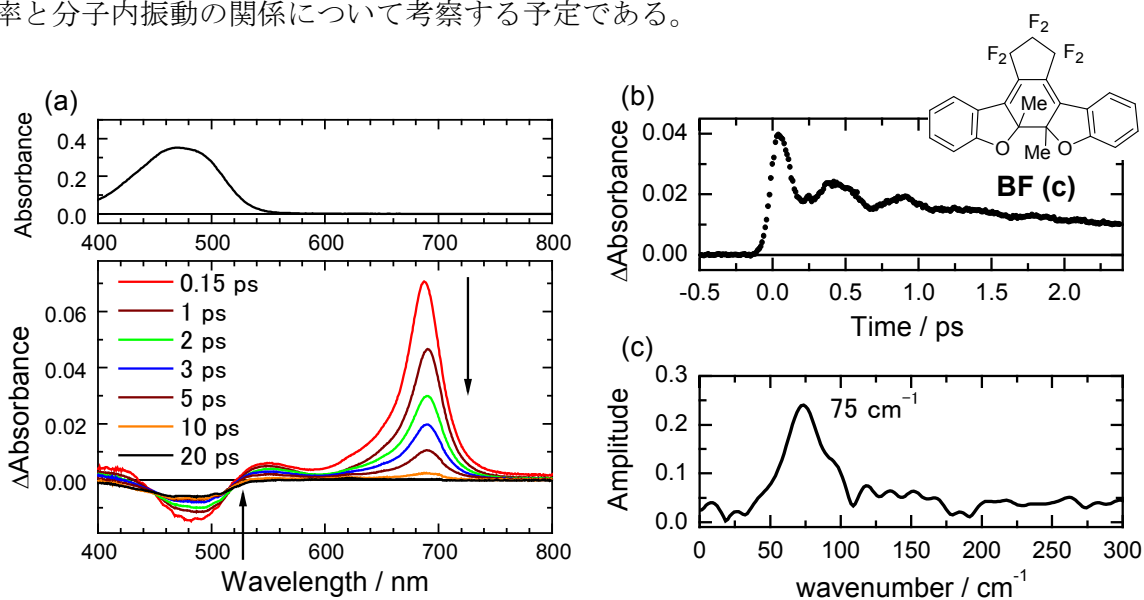


Fig. 1 (a)光定常状態での **BF(c)/n-hexane** 溶液の吸収スペクトルとフェムト秒パルス励起による過渡吸収スペクトル。(b)700 nm での過渡吸光度の時間変化。(c)フーリエ変換スペクトル

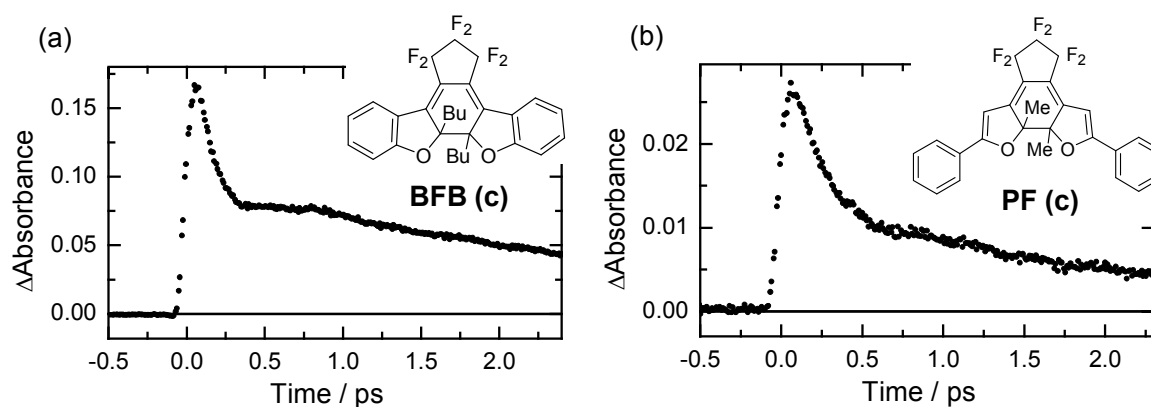


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による、(a) **BFB/n-hexane** 溶液 および(b) **PF/n-hexane** 溶液の励起状態吸収の時間変化

## 軟X線発光分光法による水溶液中の炭酸イオンの電子状態の観測

(兵庫県立大院・理<sup>1</sup>, 理研 SPring-8<sup>2</sup>, 東大物性研<sup>3</sup>)○吉田 綾香<sup>1,2</sup>, 新井 秀実<sup>2</sup>, 堀川 裕加<sup>2</sup>, 徳島 高<sup>2</sup>,  
大浦 正樹<sup>2</sup>, 下條 竜夫<sup>1,2</sup>, 本間 健二<sup>1</sup>, 辛 埴<sup>2,3</sup>

[序] 炭酸イオンは、呼吸や光合成に関係が深く私たちの生活に身近な物質である。さらに、無害な物質であるので、炭酸塩の形で食品添加物としても使われている。

二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )・炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )・炭酸水素イオン( $\text{HCO}_3^-$ )・炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )は水溶液中で安定に存在する pH 領域が異なる。酸性の領域では炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )が優勢であり、pH が 6.4 よりも上昇すると炭酸水素イオン( $\text{HCO}_3^-$ )の割合が増える。さらにアルカリ性になると炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )がほとんどを占めることが知られている。酸性域では炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )は水中で不安定なので、実際には二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の形で存在している。

水溶液中でのこれらのイオン種の電子状態については、これまで実験によって観測されたことがない。本研究では、近年、水溶液中の分子の電子状態観測に適用することができるようになった軟X線発光分光法<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>を用いて、水溶液中の二酸化炭素の電子状態の観測を行ったので報告する。

[実験] 実験は SPring-8 BL17SU a-branch の高効率発光分光器 HEPA 2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) で行った。溶液試料は、薄膜窓材によって大気と真空を分け、大気側でサンプルの送液を行うことができる液体フローセルを用い、真空側から軟X線を照射し、生じた軟X線の発光を分光器で分光し観測した。溶液試料は、粉末の炭酸ナトリウム(和光純薬)と炭酸水素ナトリウム(和光純薬)を純水(Milli-Q水)に溶かして調製した。

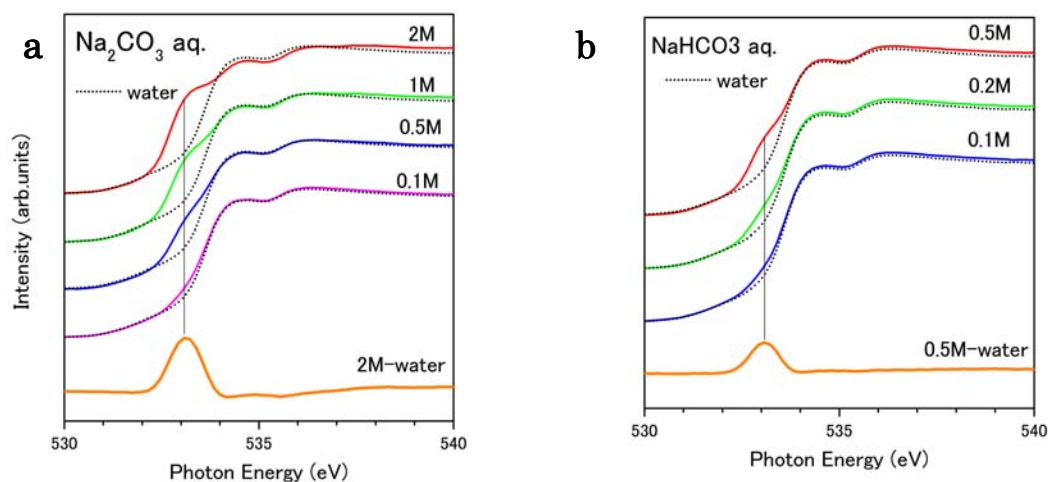


Figure 1: (a)炭酸イオン, (b)炭酸水素イオンの吸収スペクトル

[結果・考察] 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム水溶液の酸素 1s 吸収スペクトルを測定したところ、炭酸イオンと炭酸水素イオンの酸素に由来すると考えられるピークが 533 eV 付近に観測された (Figure 1)。励起光のエネルギーをこの吸収ピークに合わせ、発光スペクトルを測定した。炭酸イオンと炭酸水素イオンの吸収ピークは溶媒である水の酸素の吸収と重なるため、得られる発光スペクトルから炭酸イオンや炭酸水素イオンのデータにするには水の寄与を除く必要がある。いくつかの濃度で測定を行い、発光の溶液中での吸収による減衰などを考慮してイオンの発光の寄与を見積もった。炭酸ナトリウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液それぞれについて、発光強度の解析を行ったところ、二つのイオンの水溶液の発光スペクトルははっきりと違いが現れることがわかった。水溶液の pH の値からそれぞれ炭酸イオン、炭酸水素イオンの形をとっていることが予想されるため、それぞれのイオンの発光スペクトルが観測されたと考えられる。

炭酸イオン・炭酸水素イオンについて発光スペクトルのピークを帰属するため、分子軌道計算プログラム GAMESS<sup>(5)</sup>による DFT 計算との比較を行った。Figure 2 に示したのは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの実験で得られた発光スペクトルと分子軌道計算の結果 (DFT BLYP 6-31G(d)) を比較したものである。計算は孤立分子として構造最適化を行った結果であるので、実験結果と計算結果には、水との相互作用によると推測される多少のずれはあるが、全体的なピーク構造はよく一致している。

[参考文献]

- (1) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, 日本物理学会誌 **63** (2008) 852.
- (2) Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 8676.
- (3) Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, to be published, doi:10.1039/c003644g.
- (4) Y. Harada et al. *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2009) 044802.
- (5) M. W. Schmidt et al. *Journal of Computational Chemistry* **14** (1993) 1347.

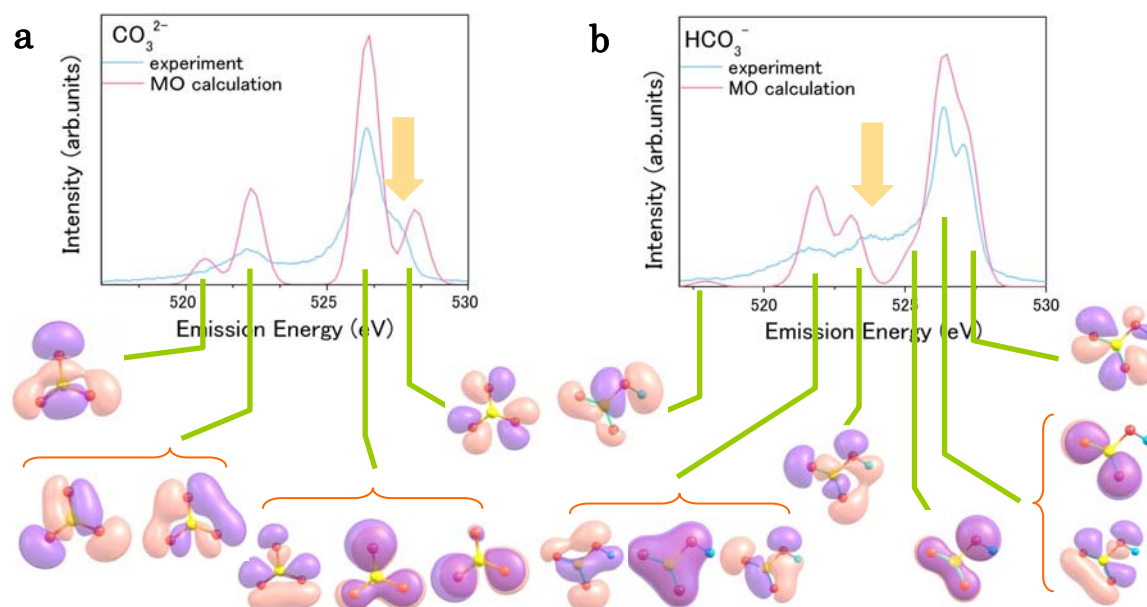


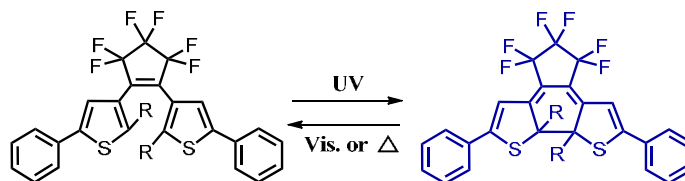
Figure 2: (a)炭酸イオン,(b)炭酸水素イオンに対する実験結果と分子軌道計算の比較

## フォトクロミックジアリールエテンの熱開環反応に及ぼす 置換基の立体効果

(阪市大院工) ○北川大地、小島誠也

【緒言】フォトクロミック化合物は着色体が熱的に不安定な T-type と両異性体が熱的に安定な P-type の二種類に大別される。T-type は主に調光材料として用いられ、代表的なフォトクロミック分子としてアゾベンゼンやスピロピランが知られている。一方、P-type のフォトクロミック分子としてフリルフルギドやジアリールエテンが知られている。特に、ジアリールエテンは高い熱安定性と繰り返し耐久性を有し、固体中でも光異性化反応が進行することから注目を浴びている<sup>1)</sup>。これまでの研究から、ジアリールエテンの着色体（閉環体）の熱安定性はアリール基に依存することが明らかとなっており、アリール基の芳香族安定性<sup>2)</sup>、電子受容性置換基の存在<sup>1,3)</sup>および反応部位の置換基の立体障害によって熱安定性は低下する<sup>4-6)</sup>。

本研究では、フォトクロミックジアリールエテンの熱開環反応に及ぼす置換基の立体効果を明らかにするために、反応部位にイソブチル基を持ったジアリールエテンを合成し熱開環反応速度を求めた。熱開環反応速度と置換基の立体効果を関連づけるために、Taft の置換基定数およびその他の関連する置換基定数との相関について検討した。



【実験・結果と考察】1,2-ビス(2-イソブチル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンを合成し、90 °C から 120 °C におけるトルエン中での熱開環反応について検討した。図 1 には、閉環体の吸光度減衰曲線を示す。温度が上がるにつれ、吸光度の減衰が加速されていることがわかる。減衰速度は一次反応速度式に従い、一次プロットの直線の傾きから反応速度定数  $k$  を決定した。半減期は 100 °C において 1.9 時間と見積もられた。また、各温度における反応速度定数  $k$  のアレニウス

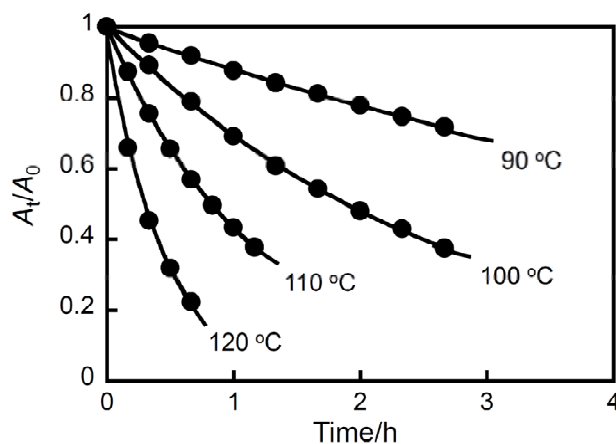


Figure 1. The decay curves of absorbance of the closed-ring isomer (R = iBu) by heating in toluene.

プロットより、活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $A$  を求めた。表 1 にその結果をまとめた。本研究で得られた値とこれまで報告されているジアリールエテンを含めて、100 °C における  $k$  と置換基 R に対する種々の置換基定数との関係を図 2 に示す。 $E_s(R)$  は Taft の置換基定数を表し、エステルの加水分解反応速度に基づく置換基定数である。 $E_s^\circ(R)$  は Taft の置換基定数から  $\alpha$  水素の超共役効果を取り除くために Hancock らによって定義されたものである。また、 $\nu(R)$  は Charton らによって定義されたもので、置換基のファンデルワールス半径に相当するパラメータである。図 2 中には、実験値と直線との相関関係を表す相関係数 ( $r$ ) を示す。反応速度定数  $k$  は  $E_s(R)$  および  $\nu(R)$

Table 1. Kinetic parameters for the thermal cycloreversion reaction of the diarylethene closed-ring isomers

R	$k/s^{-1}$ at 100°C	$t_{1/2}/h$ at 100°C	$E_a/kJ\ mol^{-1}$	$A/s^{-1}$	$E_s(R)$	$E_s^c(R)$	$E_s(CH_2R)$	$\nu(R)$
CH <sub>3</sub>	$3.5 \times 10^{-7}$	550	139	$1.0 \times 10^{13}$	0	0	-0.07	0.52
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-6}$	40	128	$4.0 \times 10^{12}$	-0.07	-0.38	-0.36	0.56
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$7.1 \times 10^{-6}$	27	125	$2.1 \times 10^{12}$	-0.36	-0.67	-0.39	0.68
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-4}$	0.33	118	$1.9 \times 10^{13}$	-0.47	-1.08	-0.93	0.76
OCH <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-6}$	138	137	$2.1 \times 10^{13}$	0.69	-0.23	-0.19	0.36
OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-6}$	40	129	$5.5 \times 10^{12}$	—	—	-0.37	0.48
OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3.3 \times 10^{-5}$	5.8	123	$5.5 \times 10^{12}$	—	—	-0.43	0.75
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-4}$	1.92	113	$6.4 \times 10^{11}$	-0.93	-1.236	-0.66	0.98

とはあまり相関がなく、 $\alpha$ 水素の超共役の影響を補正した  $E_s^c(R)$  および  $E_s(CH_2R)$  と良い相関が見られた。この結果は、反応部位における置換基の $\alpha$ 水素の超共役がジアリールエテンの熱戻り反応速度に無関係であることを示している。R がアルキル基とアルコキシ基では同一直線上に存在するため、置換基の立体効果のみが熱開環反応に影響していることが明らかとなった。また、このような関係はジアリールエテンの熱戻り反応の活性化エネルギーとも良い相関があり、 $E_s^c(R)$  や  $E_s(CH_2R)$  はジアリールエテンの熱戻り反応の分子設計指針の重要なパラメータである。

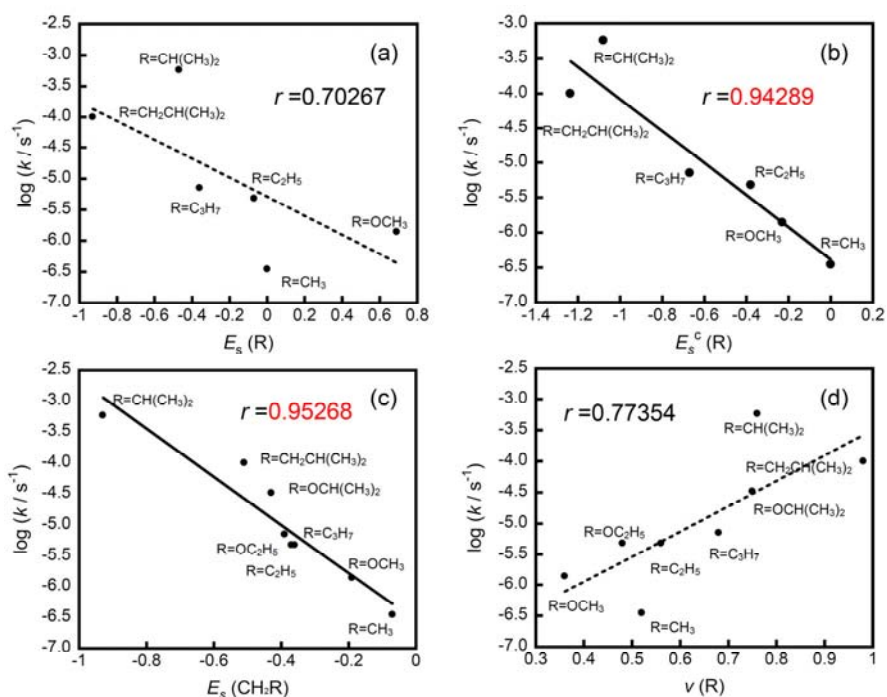


Figure 2. Relationships between each substituent constant and  $\log k$  at 100 °C

【参考文献】

- (1) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
- (2) S. Nakamura, M. Irie., *J. Org. Chem.*, **53**, 6136 (1988).
- (3) S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K. Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie, *J. Photo. Photobio. A.*, **200**, 10 (2008).
- (4) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1340 (2000).
- (5) S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12135 (2000).
- (6) K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.*, **67**, 4574 (2002).

フェムト秒～ナノ秒時間分解分光測定による  
高速熱帰還型 HABI 誘導体の結合解離過程の観測

(阪大院・基礎工<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 青学大・理工<sup>3</sup>)

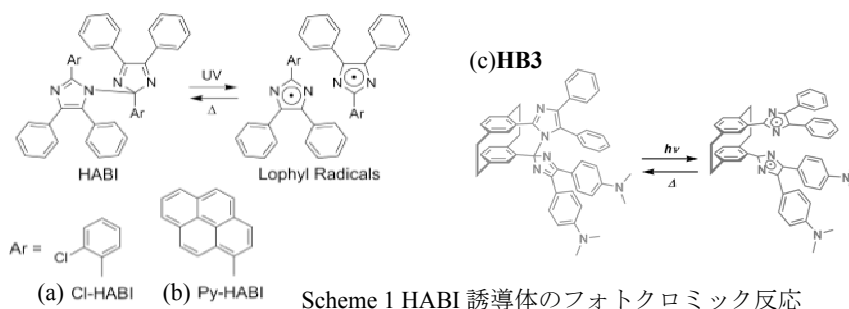
○石橋千英<sup>1,2</sup>, 斉藤久之<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>1</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>, 加藤哲也<sup>3</sup>, 阿部二郎<sup>3</sup>

【序】光照射により化学結合切断が起こり、ラジカル種を生成する光解離反応は、光化学反応の中でも重要かつ基礎的な反応過程の一つである。光解離反応は、光照射という時間原点を持つので、熱反応では観測しにくい反応ダイナミクスとメカニズムの詳細を時間分解分光計測により解明可能な反応系である。Scheme 1 に示す Hexaarylbiimidazole (HABI) 誘導体は、一般に光照射によって C-N 結合の切断が起こり、ローフィルラジカル種を生成する。近年では、ラジカル種の散逸を抑制した系 (Scheme 1(c)) も開発され、その消色 (ラジカル再結合) 反応が迅速に (数十マイクロ秒～数ミリ秒の時間スケール) 起こることが報告されている[1]。

現在までの研究の結果、Scheme 1(a)に示す Cl-HABI においては、蛍光は観測されず、解離型ポテンシャル上での

運動に対応した 80 fs の時定数で解離ラジカルの生成が観測された[1]。

一方、Scheme 1(b)に示す Py-HABI では、わずかに蛍光が観測され、ローフ



ィルラジカル種生成にはサブピコ秒～ナノ秒の時間を要し、ラジカル解離の速度定数が時間に依存する特異的な結果を得た。これは、ピレンに局在した励起状態には時間の経過とともにエキシマーのような励起状態を形成する緩和過程が存在し、解離型ポテンシャルへの乗り移りの活性化エネルギーが時間とともに大きくなるためと考えられる[2]。今回新たに合成した高速熱帰還型の HABI 誘導体 (HB3) も蛍光が観測されるために、解離型ポテンシャルと蛍光を生じる励起状態との間に何らかの交差点の存在が示唆されるが、その詳細は明らかになっていない。また HB3 は二つのイミダゾール基のうち一方にジメチルアミノ基を導入した対称性の低い分子系であり、結合切断からラジカル種生成に至るまで Py-HABI とは異なった階層的な変化をすることが予測される。このような励起状態におけるポテンシャルと反応挙動に関する実験的な知見は、反応速度や反応収量の制御可能な分子系の合理的な分子設計に関する基本情報となる。これらの観点から、HB3 を対象にフェムト～ナノ秒に至る広範囲の時間スケールでの蛍光および過渡吸収測定を行い、反応挙動について研究を行った。

【結果】 Figure 1 には、フェムト秒パルス励起（励起波長 360 nm & パルス幅 30 fs）による **HB3** のベンゼン溶液に対する過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に、観測波長全域にブロードな正の吸収帯が観測された。時間の経過と共に (<10 ps)、420 nm と 740 nm に吸収極大を持つスペクトル形状に変化した。励起後 10 ps 以降では、440 nm の吸収極大に加えて、680 nm と 900 nm 付近に新たな吸収帯が観測された。ピコ秒過渡吸収スペクトル測定

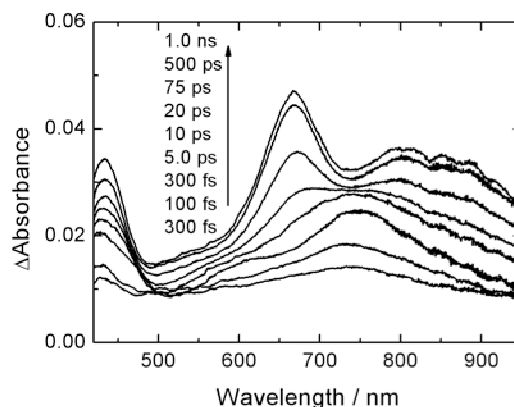


Fig. 1 フェムト秒パルス励起による **HB3** のベンゼン溶液の過渡吸収スペクトル

（励起波長 355 nm & パルス幅 15 ps）の結果から、励起後 3 ns 以降は、スペクトルの形状の変化は観測されなかった。加えて、定常 UV 光照射によって生成したローフィルラジカルのスペクトルと励起後 1 ns の過渡吸収スペクトルがほぼ一致することから、励起後 1 ns 以内にローフィルラジカル種が生成することが明らかになった。

Figure 2 には、フェムト秒パルス励起による 675 nm における **HB3** のベンゼン溶液に対する過渡吸光度の時間変化を示す。サブナノ秒の時間領域においては (Fig. 2(a))、80 ps の時定数を持つ一次の指数関数で実験値を再現した。過渡吸収スペクトルがラジカル種のスペクトル形状に変化する結果を踏まえ、80 ps の時定数は、ラジカル種の生成時間であることが明らかになった。一方、Fig. 2(b)に示すサブピコ秒の時間領域においては、非常に迅速に立ち上がる成分 (<100 fs) と、それに続く時定数 10 ps で立ち上がる成分が観測された。迅速な時定数 (<100 fs) は、C-N 結合切断に関与すると考えられる。**HB3** は、結合切断前では二つのイミダゾール (Im) 基がほぼ垂直に配置しているのに対し、ラジカル種は二つの Im 基が平行に近い構造をとることが理論計算から予測されている。したがって、時定数 10 ps は、Im 基の平行化に伴う分子構造の再配置であると考えられる。発表では、反応ダイナミクスの溶媒効果を含め、Py-HABI の結果と比較しながら、詳細な反応機構について議論する予定である。

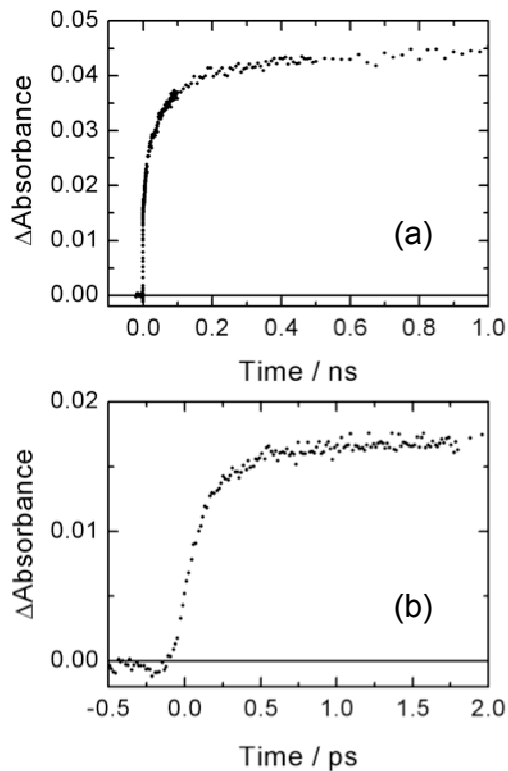


Fig. 2 フェムト秒パルス励起による 675 nm における過渡吸光度の時間変化

#### 【Reference】

- [1] J. Abe et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, (2010) 1112.
- [2] Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and J. Abe et al., *Chem. Phys. Lett.*, 448, (2007) 228.
- [3] H. Miyasaka, Y. Ishibashi, and J. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (2009) 7256.



## イオン液体中におけるトリヨウ化物イオンの光解離初期過程

(京大院理) 西山嘉男、寺嶋正秀、木村佳文

【序論】 すべてがイオンから構成されるイオン液体中では、特に電荷をもった分子の化学反応プロセスにおいて通常の分子性液体とは異なった溶媒効果が期待される。その一例として、イオン液体中でのトリヨウ化物イオン( $I_3^-$ )に関しては、電気伝導度測定からヨウ化物イオン( $I^-$ )と特異的な交換反応を示す( $I_3^- + I^- \rightarrow I \cdot \cdot I_2 \cdot \cdot I^- \rightarrow I^- + I_3^-$ )ことが示唆されている[1]。一方、 $I_3^-$ の光解離反応( $I_3^- + h\nu \rightarrow I_2 + I^-$ )は既に分子性液体中で種々の反応・緩和過程の観測が行われており、これらのダイナミクスがイオン液体中でどのようなふるまいを見せるのかは先の交換反応との関連からも興味深い所である。我々はこの光解離反応を対象とし、これまで数十～百ピコ秒で起こる解離生成物の再結合過程( $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ )を観測してきた[2]。その結果、通常のイオン液体中ではその強いかご効果によって解離生成物は接近した Caged contact pair( $[I_2 \cdot \cdot \cdot I^-]$ )としてのみ存在すること、陰イオンにヨウ化物イオンを持つ[BMIIm][I]では、溶媒の  $I^-$  と解離生成物  $I_2$  との付加的な反応( $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ )が起こり、それにより解離物の散逸が見られる、ということが明らかになった。今回は、サブピコ～数ピコ秒で起こる反応・緩和過程に対して、過渡吸収信号とその異方性の時間変化に着目し、光解離の初期過程の解明を試みた。

【実験】 解離生成物である  $I_2$  は近赤外領域に吸収帯を持つ。過渡吸収測定は Ti:Sapphire 再生増幅レーザー(800nm, 100fs)の出力を用いて、ポンプ光はその二倍波(400nm)を、プローブ光は基本波および、基本波の自己位相変調により得られる白色光を用いて行った。過渡吸収測定においては、プローブ光の偏光はポンプ光に対して Magic Angle に設定し吸収強度の変化を観測した。また、吸収の異方性を観測するために 45 度の偏光で照射し、サンプル後のポーライザーで平行・垂直成分を分離して検出した。溶媒には[BMIIm][NTf<sub>2</sub>]をはじめとする数種類のイオン液体を用いるとともに、アルコール等の低粘性の分子性液体を用いた。これらの溶媒にヨウ化カリウム、ヨウ素を少量溶かすことで(反応： $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ )、 $I_3^-$ のサンプル溶液とした。イオン液体のサンプルは真空中で2時間脱気したものを用いた。

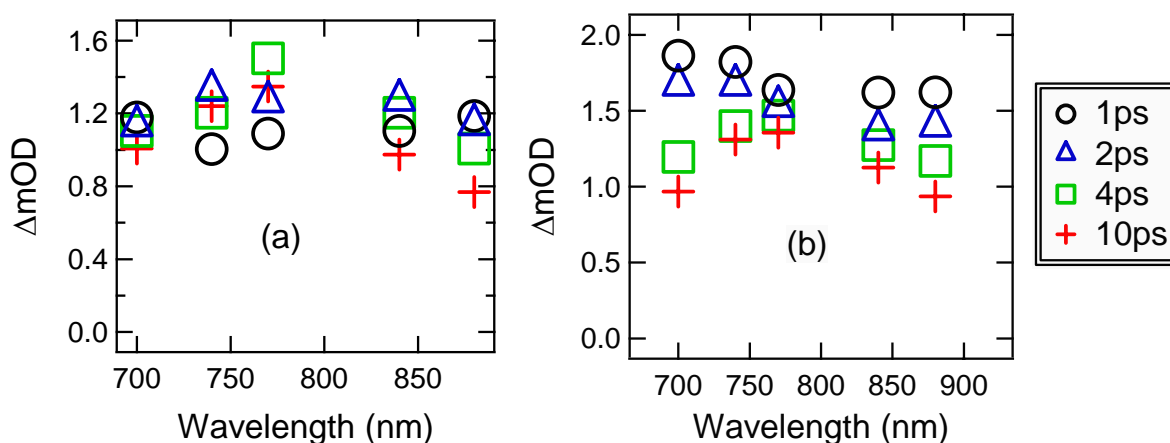


図1 . (a) エタノール、(b) [BMIIm][NTf<sub>2</sub>]中における  $I_3^-$  の過渡吸収スペクトル

**【結果】** 図1に(a)エタノール中および(b)[BMIm][NTf<sub>2</sub>]中で得られた過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。どちらの液体でも高振動エネルギー状態の I<sub>2</sub> のブロードなスペクトル (1ps) が振動緩和によって約 4ps で構造をもったものへと変化する様子がわかる。一方で、[BMIm][NTf<sub>2</sub>]に関してはスペクトルの変化だけでなく、その強度の減衰も顕著に表れる。この早い時間での再結合は、I<sub>3</sub> の解離ポテンシャルの出口近傍で解離していく I<sub>2</sub> と I が溶媒分子によって跳ね返される様子を表わしており、イオン液体で見られた再結合の促進はそのかさ高い質量によって跳ね返りが効率よく起こっているものと考えられる。

このような早い時間で起こる溶媒との相互作用は並進的な解離運動だけでなく、回転ダイナミクスにも影響を及ぼしている。図2(a)にはエタノール、[BMIm][NTf<sub>2</sub>]中での過渡吸収信号の異方性の時間変化 r(t) が示してある。どちらの溶媒でも光励起後 300 フェムト秒までは I<sub>2</sub> の自由回転的なふるまいによる減衰が見られる一方で、それ以降の数ピコ秒においては、大きな違いが見られ、イオン液体では異方性の緩和が非常に遅くなっている。これはイオン液体では並進的な運動と同様に回転エネルギーにおいても溶媒分子との衝突によるエネルギーの散逸が大きいことを表わしている。

一方、付加的な反応の存在が明らかになっている[BMIm][I]に関しては、その異方性においても通常のイオン液体とは異なる結果が得られた(図2(b))。注目すべきはサブピコ秒の時間領域においてである。これまで観測した分子性液体・イオン液体においては装置応答(200fs)の時間以内では最大値の 0.4 に近い値をとるのに対して、[BMIm][I]ではすでに、0.3 程度にまで減少している。こうした非常に早い時間での異方性の減少は、配向緩和からは説明できず、化学反応などの異なる機構が寄与していることを示唆している。特に、解離生成物 I と溶媒の I との反応は、ランダムな配向を持つ I<sub>2</sub> が生成するために異方性の減少の有力な要因として考えられる。これを検証するため、水中において異方性の測定を行うと、過剰の KI の存在下ではやはり同様に異方性の減少が観測された。これらの結果から、I と I- との反応は光解離後、非常に早い時間(<200fs)で起こっていることが明らかとなった

[1] Kawano, R.; Watanabe, M. Chem. Commun. 2003, 330–331.

[2] Nishiyama, Y.; Terazima, M.; Kimura, Y. Chem. Phys. Lett. 2010, 491, 164-168

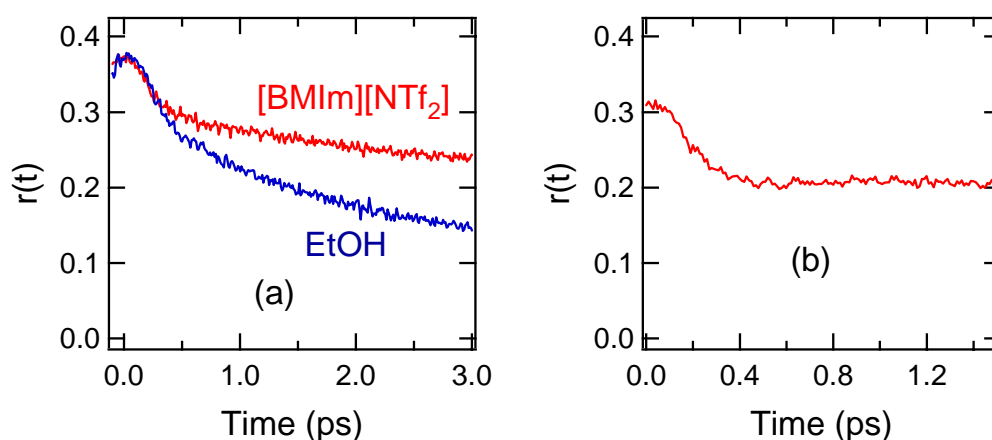


図2 . (a) エタノールおよび [BMIm][NTf<sub>2</sub>]、(b) [BMIm][I]中における過渡吸収信号の r(t) の時間変化

$$[ r(t) = (\Delta OD_{\text{parallel}} - \Delta OD_{\text{perpendicular}}) / (\Delta OD_{\text{parallel}} + 2\Delta OD_{\text{perpendicular}}) ]$$

4P027

## アト秒間隔で掃引可能な干渉計を用いた 2次元インターフェログラムの観測と屈折率測定

(神戸大院・理学研究科<sup>1</sup>, 神戸大・研究環<sup>2</sup>, 法政大・情報科学<sup>3</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>4</sup>)

○橋本 恭平<sup>1</sup>, 冬木 正紀<sup>2</sup>, 狩野 覚<sup>3</sup>, 和田 昭英<sup>4</sup>

【序論】我々はこれまでに、最小移動距離が  $1\ \mu\text{m}$  の自動ステージを用いて、数アト秒の時間ステップ掃引が可能な光学的遅延回路の開発を行ってきた Ref.3。本研究では、開発した遅延回路を利用した干渉計に可視領域において広い波長領域を持つ白色光を組み合わせることで、可視領域における物質の屈折率の直接測定を行うことを目的としている。

現在、物質の屈折率を得るには、吸収スペクトルに Kramers-Kronig 変換 (KK 変換) を行う方法がよく用いられている。しかし、この変換を行う場合、広い範囲での吸収スペクトルが必要である事と、変換の過程において、複雑な数値計算を必要とするため、特定の波長における屈折率を得るには効果的ではない。本研究では、干渉計を用いて波長-遅延時間の 2次元インターフェログラムを測定し、この 2次元マップの情報から、KK 変換や、吸収スペクトルを用いること無しに、比較的容易、且つ短時間で色素固有の屈折率を抽出する方法について報告する。

【実験】本実験では、光源に再生増幅器システムからの出力光を水セルに照射することで発生させた白色光を用いた。この光を干渉計に入力し、出力光のスペクトルを遅延時間の関数として CCD 分光器で測定することで 2次元インターフェログラムを観測した。干渉計の 2つに分けられた光路のそれぞれに、溶媒の入った石英セル (光路長 1cm) を設置し、一方のセルに色素が含まれる場合と、含まれない場合における 2次元インターフェログラムを比較することで、試料の屈折率に関する情報を得ることを試みた。今回、屈折率を測定する試料として Rhodamine 6G (R6G, 吸収波長: 532 nm) のメタノール溶液を用いた。一方のセルが R6G 溶液の場合、R6G 固有の屈折率の影響によってセルを透過した光に時間遅延が起これ、それがインターフェログラムに歪みとなって現れる。R6G の有無による 2次元インターフェログラムの差異から各波長における時間遅延を抽出し、得られた時間遅延から各波長における屈折率に変換することで、屈折率のスペクトルを得た。

【結果と考察】 Fig.1 にそれぞれ (a) 2つのセルともメタノールの場合と (b) 片方のセルに R6G 溶液の場合で得られた 2次元インターフェログラムを示す。片方のセルが R6G 溶液の場合 (Fig.2(b)) では、色素の吸収波長 (532 nm) 前後においてピーク位置のズレ (Fig.2(b) 矢印方向) が観測された。こういった屈折率

の違いによる位相シフトを定量化して波長に対する位相スペクトルを得るために、Fig.1(a),(b)に示した2次元インターフェログラムそれぞれから1次元インターフェログラムを5 nmの波長間隔で切り出した。得られた各波長における1次元インターフェログラムをsin関数でフィッティングすることで、それぞれの波長における位相のズレの値を得た。時間差を $\Delta t$ 、セルの厚さを $L$ 、光速を $c$ と定義すると、屈折率 $n$ は、

$$n = 1 + \frac{c}{L} \Delta t$$

と表す事が出来る。今回の実験に用いたセルの厚さは1 cmであるため、時間差から屈折率を導き出すことが可能である。

Fig.2にセル内の溶液が、メタノールのみの場合と、R6Gを加えた場合の各波長における位相のスペクトルを示す。今回の測定では、0.02 mMの溶液を用いた。サンプルの濃度が希薄にもかかわらず、R6Gの吸収ピーク532 nmの前後で、位相の値に変化が観測された。この結果は、たとえ濃度の希薄な試料を用いた場合でも、本研究で用いた手法により波長オーダーの位相変化を検出することで屈折率の測定が可能であることを示唆している。

以上の結果から、今後は測定方法や光源を工夫することにより、さらなる位相スペクトル測定の高精度化を図り、高感度で簡易な屈折率スペクトルの導出システムを構築することが可能であると考えている。

### 【参考文献】

1. W.Leupacher and A. Penzkofer. *Applied Optics*, Vol.23 No.10, 1554-1557 (1984)
2. Michael Chini, et al. *Optics Express*, Vol. 17 Issue 24, pp.21459-21464 (2009)
3. Kyohei Hashimoto, Satoru S. Kano and Akihide Wada. *Rev. Sci. Instrum*/79 (2008)

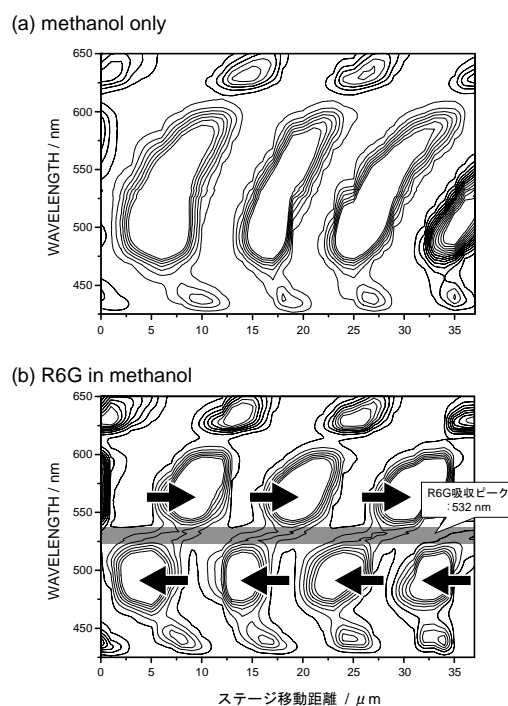


Fig.1 測定による2次元インターフェログラム

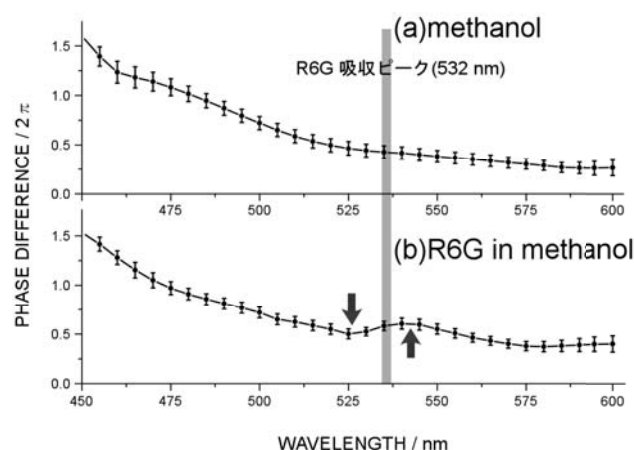


Fig.2. 測定結果から得られる各波長の位相

## 時間分解蛍光分光法を用いたトリフィリンの励起状態ダイナミクスの研究

(神戸大院理\*, 神戸大分子フォト\*\*, 愛媛大院理工\*\*\*)

○飯間雄介\*, 富永圭介\*\*, 秋本誠志\*\*, 山田容子\*\*\*, 葛原大軌\*\*\*

## 1. 背景

ポルフィリン類は、置換基等によって環内のピロール間の距離が異なるため、分子内のプロトン移動速度が変化する結果、分子内プロトン移動の発光性への寄与が変わると予想される。ポルフィリンの異性体であるポルフィセン(図 1)は、ポルフィリンよりもピロール間の距離が近いこと、プロトン移動速度が速く、光励起後、プロトン移動を引き金に無輻射失活することが Waluk により報告された<sup>1)</sup>。本研究ではポルフィセン同様、ピロール間の距離が近いトリフィリン[1,2,2](Tp)について、時間分解蛍光分光法を用いて、分子内プロトン移動の発光性への影響を調べた。

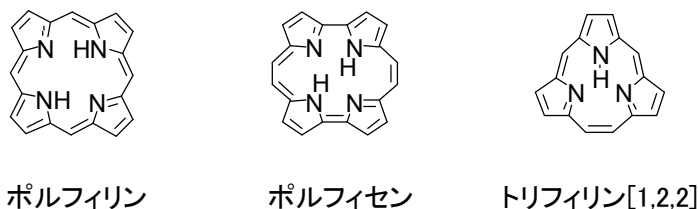


図 1: ポルフィリン類の構造式

## 2. 実験

置換基の異なる Tp1, 2, 3 は文献 2 に準じて合成した(図 2)。吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を溶媒にして測定した。蛍光減衰は単一光子係数法により測定し、装置応答関数とのデコンボリューションにより時定数を算定した( $\lambda_{ex}=398$  nm, 溶媒:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)。Tp1 はアップコンバージョン法でも測定し、Soret バンド励起後の緩和過程を、また偏光測定により分子内のプロトン移動速度を調べた。(溶媒: 2-Methyl tetrahydrofuran(2MTHF);  $\lambda_{ex}=415$  nm,  $\lambda_{em}=560, 590, 630$  nm)

## 3. 結果と考察

Tp1, 2, 3 の吸収、蛍光スペクトルを図 2 に示す。吸収および蛍光スペクトルは、ポルフィリンに類似した、Soret バンド(414 nm)、Q バンド(523, 578 nm)、Q 由来の発光バンド(590, 630 nm)を示した(波長は全て Tp1 を例に記載)。文献 2 の Tp1 の MCD スペクトルから、578 nm のバンドは S<sub>0</sub>→B1 遷移、523 nm のバンドは S<sub>0</sub>→B2 遷移、414nm のバンドは S<sub>0</sub>→L1 および S<sub>0</sub>→L2 遷移とそれぞれ帰属できる。

Tp の蛍光量子収率および蛍光寿命の

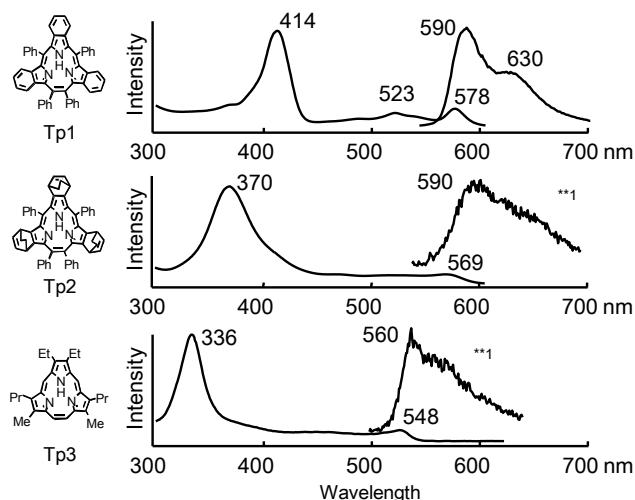


図 2: Tp1, 2, 3 の構造式および吸収・蛍光スペクトル

(溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, \*\*\*0.2 ns 以下のスペクトル(単一光子係数法))

測定結果を表 1 に示す。Tp は置換基によって量子収率が 0.05 ~ 0.001 以下、蛍光寿命は 76 ps から 18 ps となった。Tp は、Tp1, 2, 3 の順で環の平面性が低いことから(X 線構造解析)、平面性が低い程、無輻射失活過程が増加し、蛍光量子収率を低下させていると考えている。

表 1: Tp の蛍光量子収率および寿命<sup>\*\*1</sup>

	蛍光量子収率 <sup>**2</sup>	蛍光寿命 $\tau_f$ <sup>**3</sup>
Tp1	0.05	76 ps
Tp2	<0.001	32 ps(99.9%), 2.6 ns(0.1%)
Tp3	<0.001	18 ps(99.9%), 2.3 ns(0.1%)

<sup>\*\*1</sup> 溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 室温;  $\lambda_{ex}$ =Soret バンドの極大波長

<sup>\*\*2</sup> 絶対蛍光量子収率測定; <sup>\*\*3</sup> 単一-光子係数法

アップコンバージョン法により測定した、Tp1 の蛍光減衰を図 3 に示す。Soret バンド励起し( $\lambda_{ex}$ =415 nm)、B2 状態( $\lambda_{em}$ =560)、B1 状態 ( $\lambda_{em}$ =590, 630 nm)か

らの発光を観測し、それぞれの減衰を 2 つの指数関数でグローバル解析した結果、図 3 右に示す時定数が得られた。L2, L1→B2 遷移は、 $\lambda_{em}$ =560 nm の蛍光減衰にライズ成分が見られないことから、装置の時間分解能よりも早い時間(<30fs)に起こると判断される。3.7 ps の成分が、 $\lambda_{em}$ =560 nm で減衰し、 $\lambda_{em}$ =630 nm で立ち上がりの成分として示されることから、3.7 ps の時定数は B1→B2 遷移の時定数と解釈できる。残る 0.16, 12 ps の成分については、B1 での振動緩和の時定数と考えている。

Tp1 の蛍光異方性減衰(r(t))を図 4 に示す(アップコンバージョン法で測定)。測定には、2MTHF、DMSO の 2 つの溶媒を用いた。いずれの溶媒においても r(t)は約 0.1 から減衰し、単一の指数関数と定数の和で再現できた。上述の蛍光寿命の結果から、L2, L1→B1 遷移が装置の時間分解能よりも速い(<30 fs)と解釈されるため、r(0)~0.1 は、L2, L1→B2 間の遷移により、本来の 0.4 から低下していると解釈できる。r(t)の時定数は、分子回転および分子内プロトン移動速度により記述できると考えられる。S/N 比が十分ではないが、低粘性の 2MTHF よりも高粘性の DMSO の方が速い減衰を示すことから、両溶媒間の時定数の差は分子回転の速度の差異では説明できず、分子内のプロトン移動速度が溶媒に依存し、DMSO 中の方がプロトン移動が速いと考えている。高粘性の溶媒で r(t)を測定することで、分子の回転を止め、プロトン移動を選択的に観測することで、溶媒によるプロトン移動の影響および発光性との関連性を調べる予定である。

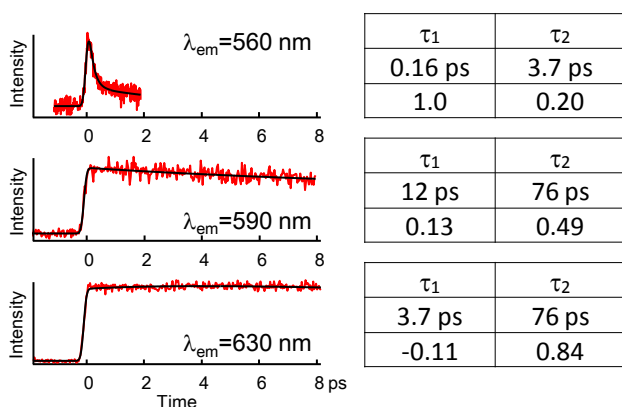


図 3: Tp1 の蛍光減衰(図右:時定数と指数関数の係数;  
 $\lambda_{ex}$ =415 nm,  $\lambda_{em}$ =560, 590, 630 nm; 溶媒:2MTHF, 室温)

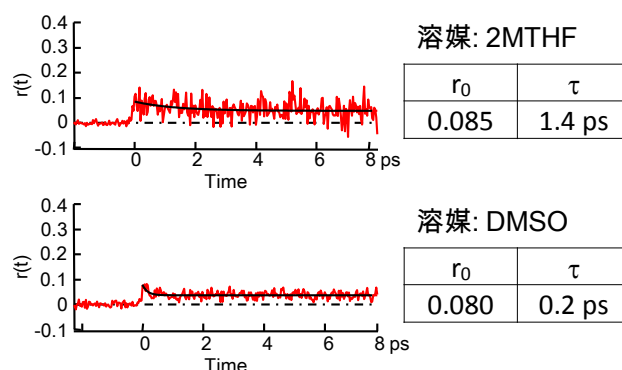


図 4: Tp1 の蛍光異方性減衰  
( $\lambda_{ex}$ =415 nm,  $\lambda_{em}$ =590 nm, 室温)

参考文献: <sup>1)</sup> A. L. Sobolewski, M. Gil, J. Dobkowski, J. Waluk *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 7714.

<sup>2)</sup> Z. L. Xue, Z. Shen, J. Mack, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, X. Z. You, N. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16478.

## Enhancement of Luminescence Intensity in TMPY/Perylene Co-Single Crystal

(東北大院・理<sup>1</sup>, 早大院・工<sup>2</sup>, 東大院・工<sup>3</sup>) ○Li Jinpeng<sup>1</sup>, 高石 慎也<sup>1</sup>, 遠藤 勝俊<sup>1</sup>, 山下 正廣<sup>1</sup>, 竹延 大志<sup>2</sup>, 岩佐 義宏<sup>3</sup>

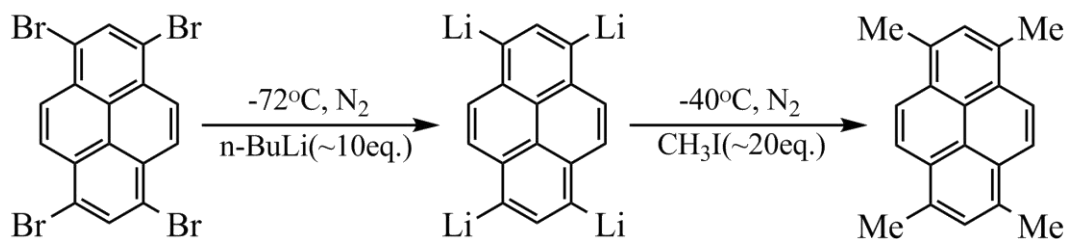
### 【Introduction】

Recently, light-emitting organic field-effect transistors (LEOFETs) are of interest both for practical application, such as displays industry, and for understanding the fundamental characteristics of carrier injection, transport, and exciton recombination processes in organic semiconductor. To make high performance OLEFET, it is essential to coping with two factors: (1) Ambipolar property with high carrier mobility. (2) High luminescence quantum yield. However, it is quite difficult to combine the two factors because the high mobility often needs strong molecular packing, but strong packing structures lead to increasing non-radiative decay paths for excitons, which cause the devices exhibit low quantum yield. One promising way to overcome this contradiction is introducing the host-guest system which wide gaped host and narrow gaped guest play a role of carrier transport and luminescence center, respectively.

In this paper, a new molecule 1, 3, 6, 8-tetramethylpyrene (TMPY), which has the similar shape to the renowned luminescence material perylene, has been successfully synthesized. We use perylene as the narrower HOMO-LUMO gaped guest materials to dope into the wider gaped host TMPY single crystals. Now some single crystals with different percentage had been grown, their luminescence properties had been characterized. From the luminescence spectra, we can find the luminescence performance is significant enhanced.

### 【Experiment】

Synthesis scheme of TMPY:



The mixed co-crystals were made by physical vapor transportation. Two temperature zones were used for crystal growth. We successfully get the crystal structure of pure TMPY and co-crystal (Perylene 12.8%).

For investigating the luminescence performance, we measure the absorption spectra and emission spectra of pure TMPY and co-single crystals. The photoluminescence quantum yields were also checked.

## 【Results and Discussion】

The cell parameters are not dramatically changed between pure TMPY and co-crystal. Since TMPY has the similar shape as the perylene, this reduces the mismatch in the crystal lattice. Figure 1 shows crystal structure of  $\text{TMPY}_{0.87}\text{perylene}_{0.13}$  co-single crystal. TMPY molecules are partially substituted by perylene molecules. The absorption spectra showed that the energy is mainly absorbed by TMPY molecules in co-crystal.

We measured the emission spectra of doped co-crystal with different perylene ratios. There is no emission from the TMPY molecules but only emission from the perylene molecules. This result convinces that there is an effective energy transfer from the TMPY to perylene. From the photoluminescence quantum yields of different ratios co-crystal, we can find the luminescence efficiency is significantly enhanced ( $\sim 80\%$ ) compared with pure TMPY ( $\sim 3\%$ ) as shown in Figure 2.

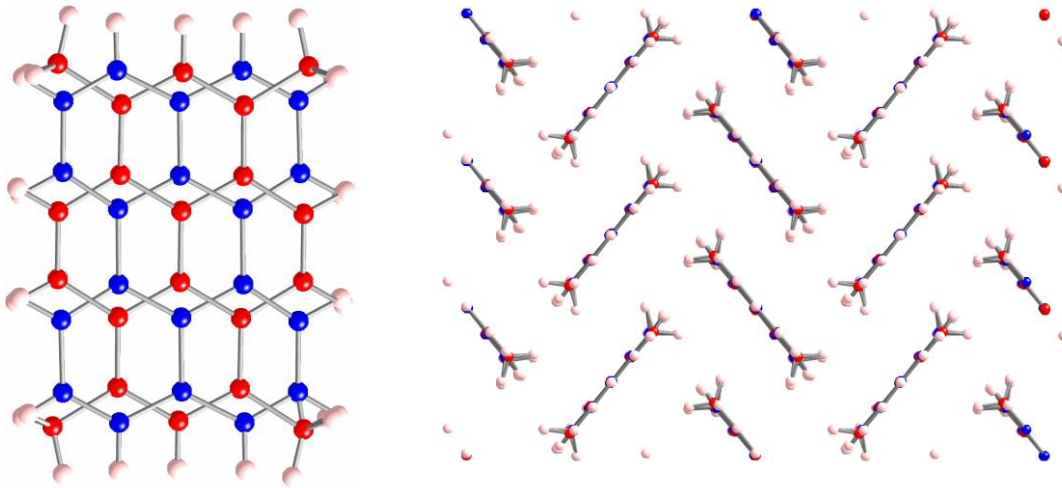


Figure 1. Crystal structure of  $\text{TMPY}_{0.87}\text{perylene}_{0.13}$  co-crystal. Red: TMPY, Blue, perylene

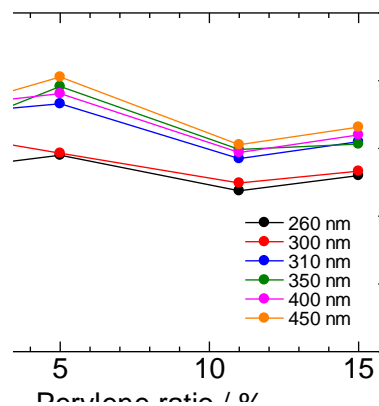


Figure 2. PL quantum efficiency of TMPY/perylene co-single crystals.



## Time-resolved measurements of the photoirradiation effect in the ionic conductivity of the polycrystalline AgI

(RIES, Hokkaido Univ.) [Farzana Sabeth](#), Toshifumi Iimori, and Nobuhiro Ohta

**[Introduction]** Silver iodide (AgI) is one of the most intensively studied fast ionic conductors. It exhibits at least six crystalline polymorphs and undergoes phase transitions induced by the temperature and pressure. So far, we have investigated the control of the ionic conductivity in AgI by using light and external electric fields. The steady-state measurement of the reversible photoswitching behavior in bulk resistance and in color of polycrystalline AgI at room temperature has been reported recently by our group<sup>1</sup>. In the present work, the time-resolved measurements of the electrical conductivity have been carried out to elucidate the carrier dynamics in the ionic conductivity induced by photoirradiation in the polycrystalline AgI.

**[Experimental methods]** The pellets of AgI were prepared by grinding and then pressing the reagent powder uni-axially at 200 kgf/cm<sup>2</sup>. Since, at ambient condition,  $\beta$ - and  $\gamma$ - phases coexist and just after the preparation the percentage of  $\gamma$ -component is higher, the pellets were immersed into KI solution to increase the percentage of the  $\beta$ -component. The  $\gamma$ -AgI samples were prepared by hard grinding and pressing AgI powder by 350 kgf/cm<sup>2</sup>. To fabricate the electrodes, carbon paste was used. The samples were characterized by using the complex impedance spectra (Cole-Cole plots) in the frequency range between 42Hz and 5MHz with an impedance analyzer. A variable dc voltage supply and an oscilloscope were connected in

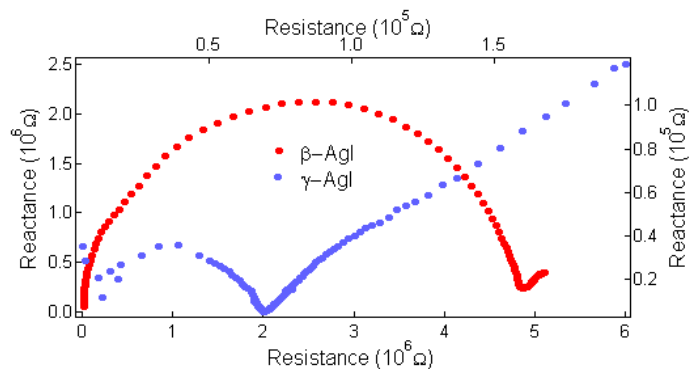


Fig 1: Impedance spectra of the  $\beta$ -AgI (left and bottom axes) and  $\gamma$ -AgI (right and top axes).

series with the samples to perform time-resolved measurements of the photocurrent. A nano-second pulsed laser was used as a light source. The measurements were carried out at room temperature as well as at 77K with different excitation wavelengths.

**[Results and discussions]** Fig. 1 shows the impedance spectra of  $\beta$ -AgI and  $\gamma$ -AgI. The samples were characterized as  $\beta$ - and  $\gamma$ - polymorphs from their bulk resistances. Fig. 2 represents the time profiles of the transient photocurrent in  $\beta$ -AgI obtained with the excitation

of wavelength 532 nm for different voltages at room temperature (a) and at 77 K (b). The photocurrent increases with the increase in voltage. At higher temperature the photocurrent is

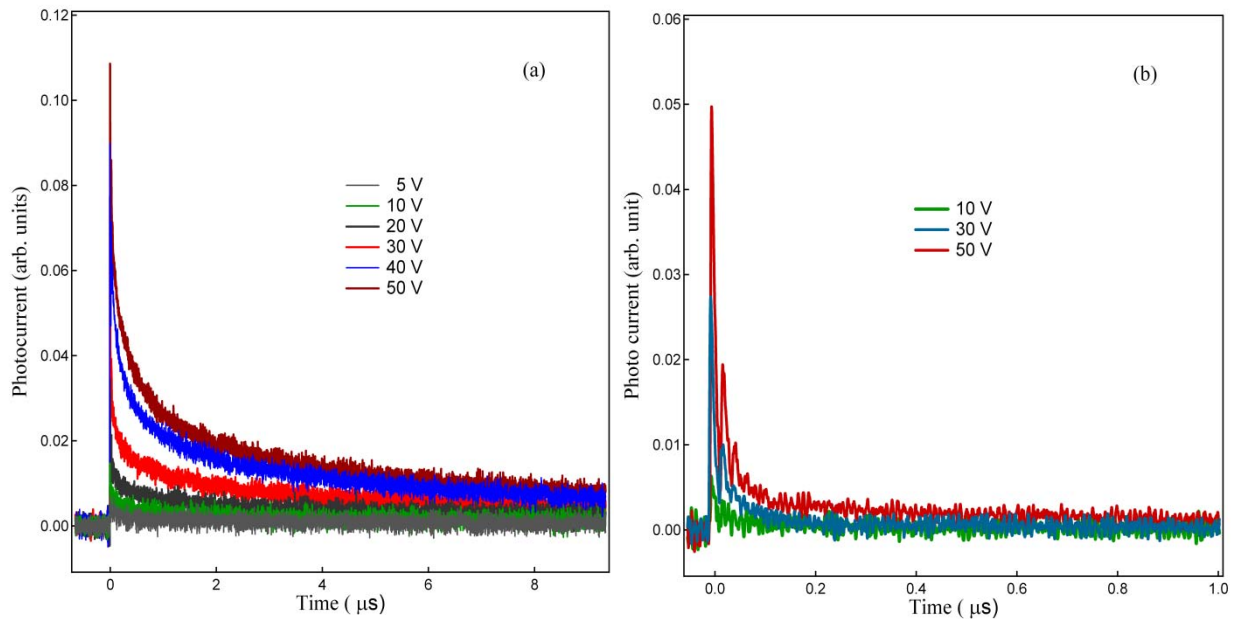


Fig. 2: The time profiles of the transient changes in the photocurrent of  $\beta$ -AgI obtained by the photoirradiation at the wavelength of 532 nm for different voltages at (a) room temperature and at (b) 77 K.

almost twice as large as that for lower temperature. At room temperature, the decay profiles show slower relaxation in comparison to those at 77 K. The peak heights of the transient photocurrent as a function of voltage for three different excitation wavelengths at room temperature are shown in Fig. 3. The peak height increases with the voltage for all excitation wavelengths but the enhancement shows significant excitation energy dependence. The decay profiles of the photocurrent of  $\beta$ - and  $\gamma$ -AgI are examined at different temperatures and electric field strengths. The excitation wavelength and laser power dependences of the conductivity will be discussed in detail.

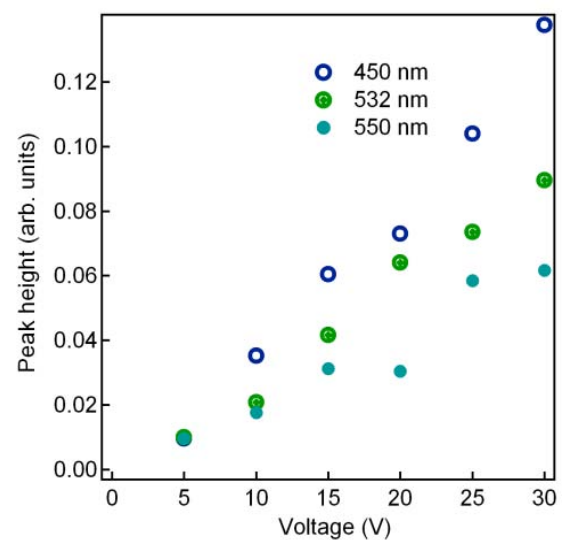


Fig. 3: Voltage dependence of the peak heights of  $\gamma$ -AgI for 450nm, 532nm and 550nm excitation wavelengths.

**[Reference]** [1] R. Khaton, S-I Khasiwagi, T. Iimori and N. Ohta, Appl. Phys. Lett. **93**, 234102 (2008)

## 酸化亜鉛にドーブしたインジウムの 超高磁場 NMR による研究

(金沢大院・自然<sup>1</sup>、物質・材料研究機構<sup>2</sup>)

宮下智史<sup>1</sup>、大橋竜太郎<sup>1</sup>、水野元博<sup>1</sup>、小松田沙也加<sup>1</sup>、佐藤渉<sup>1</sup>、清水禎<sup>2</sup>

### 【序】

酸化亜鉛(ZnO)は透明伝導性をもつ内因性のn型半導体であり、その豊富な資源を背景として、液晶ディスプレイ等の様々な分野での応用が期待されている物質である。ZnOは不純物の存在で電気伝導性が大きく変わるため、不純物の種類・量・導入条件を検討することで、物性を制御することが可能となる。本研究では、インジウム(In)を不純物ドナーとしてZnO粉末に添加して焼成した物質 (In-doped ZnO)<sup>1)</sup> 中において、InがZnOにどのようにドーブされているのかを調べるため、核磁気共鳴法(NMR)による<sup>115</sup>In測定を行った。

分子の局所的な構造を知る方法として、NMRを用いた構造解析が非常に有用であることが知られているが、<sup>115</sup>Inは大きな四極子モーメントを有するために測定が困難であった。<sup>115</sup>Inのような四極子核( $I > 1/2$ )の特徴として、固体では核スピン $I = 1/2$ のものに比べてスペクトルの線形がかなりブロードになることが挙げられる。特にNMRマグネットの発生する磁場が小さいほど四極子相互作用によるブロードニングは顕著になるため、低磁場におけるNMR測定で得られるスペクトルは分解能が悪くなることが多い。よって、四極子モーメントの大きい四極子核のNMR測定には従来よりも高磁場なNMR装置が必須となる。近年、非常に強力な磁場を持つNMR装置が開発されてきていることでそのような四極子核の測定が可能となり、その詳細な構造やダイナミクスに関する知見を得られるようになった。本研究ではこうした超高磁場NMR装置を用いて<sup>115</sup>In NMRの測定を行い、ZnO中のInの局所的な状態を明らかにする。

### 【実験】

測定試料には粉末の 1 at.% In-doped ZnOを用いた。測定には物質・材料研究機構のJNM-ECA930を用いた。NMR磁場の強さは 21.8 T (<sup>1</sup>H 929.4 MHz, <sup>115</sup>In 203.6 MHz)で測定を行った。<sup>115</sup>Inは半整数スピン( $I = 9/2$ )であるため、半整数スピンのための四極子エコー法<sup>2)</sup>を静止した試料に対して用いた。Fig.1 にパルス系列を、Table1 にパルスの位相回しを示す。

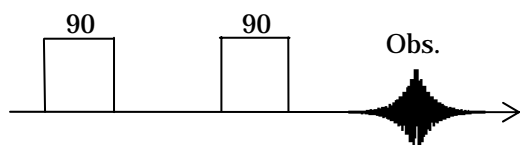


Fig.1 Pulse sequence of quadrupolar echo for half-integer spins.

Table1. Phase cycling (deg) of the sequence in Fig.1

	0											
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
Obs.	0	60	120	180	240	300	0	60	120	180	240	300

## 【結果と考察】

Fig.2 に測定で得られたスペクトルを示す。その形状から3つの特徴的なピークを読み取ることができる。これが単一の状態の $^{115}\text{In}$ によるものであるか、それとも複数の状態の $^{115}\text{In}$ によるものであるかを調べるために四極子相互作用によるパウダーパターンシミュレーション<sup>3,4)</sup>を行った。パウダーパターンの例をFig.3 に示す。これらのような単一の状態を仮定したシミュレーションにおいては、実験によるNMRスペクトルを再現できなかった。次に二種類の異なる状態の $^{115}\text{In}$ が存在すると仮定したシミュレーションを行った。シミュレーションには四極子結合定数( $e^2qQ/h$ )、非対称パラメータ( $\eta$ )と化学シフト( $\Delta$ )を変数として用いた。2つの状態のうち一方を $e^2q_1Q/h=128\text{ MHz}$ ,  $\eta_1=0.60$ ,  $\Delta_1=174\text{ kHz}$ とし、もう一方を $e^2q_2Q/h=114\text{ MHz}$ ,  $\eta_2=0.94$ ,  $\Delta_2=70.0\text{ kHz}$ としたシミュレーション結果を足し合わせたものが実測スペクトルと良い一致を示した(Fig.4)。以上より、ZnO中には状態の異なった二種類のInが存在することが分かった。Znが二価の元素であるのに対して、Inは一価と三価が安定である。そこで、電気的中性を保つために、二個の $\text{Zn}^{2+}$ に対して $\text{In}^{3+}$ と $\text{In}^+$ が一個ずつ置き換わることで二種類のInの状態が形成されているのではないかと予想される。また、ZnOは対称性が良いウルツ鉱型構造をしており、電場勾配の対称性も良く、 $\eta=0$ である<sup>5)</sup>。それにもかかわらず、In-doped ZnO中の $^{115}\text{In}$ の値はどちらも非常に大きい。この要因として、二種類の $^{115}\text{In}$ はZnO中に一様に分布しているのではなく、 $\text{In}^{3+}$ と $\text{In}^+$ がお互いに近い位置関係を保ったままドーピングされていることによって、電場勾配の対称性が大きく変化しているのではないかと考えている。

## 【参考文献】

- 1) W. Sato, et al. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 045319.
- 2) P. R. Bodart, et al. *Mol. Phys.*, 2000, **98**, 1545.
- 3) J. F. Bugher, et al. *J. Chem. Phys.*, 1968, **50**, 491.
- 4) D. Massiot, et al. *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.
- 5) G. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **298**, 375.

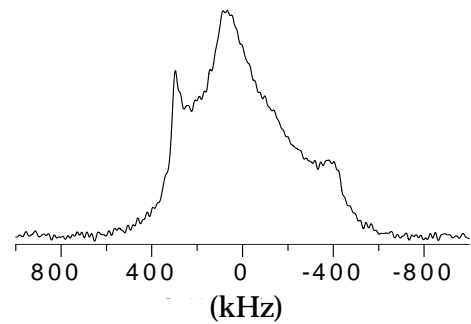


Fig.2  $^{115}\text{In}$  NMR spectrum of In-doped ZnO at 21.8T.

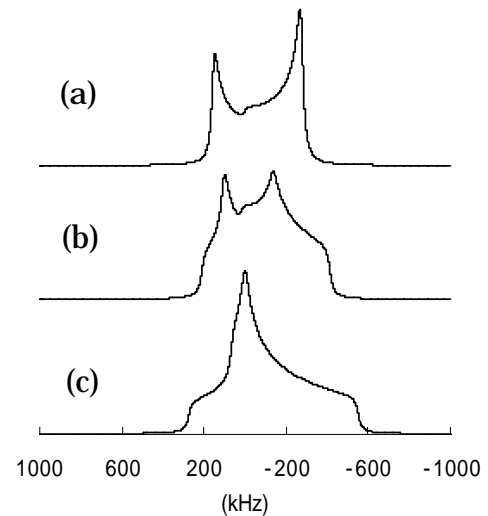


Fig.3 Schematic representation of theoretical powder line shapes of  $^{115}\text{In}$  for  $e^2qQ/h=110\text{ MHz}$ . (a)  $\eta=0$ , (b)  $\eta=0.5$ , (c)  $\eta=1$ .

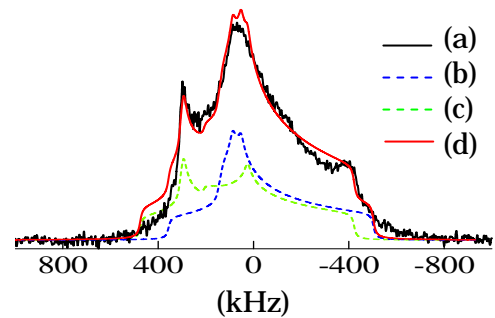


Fig.4 The comparison of  $^{115}\text{In}$  NMR spectra of experiment and simulation. (a) experiment, (b) simulation of  $\eta=0.94$ ,  $e^2qQ/h=114\text{ MHz}$ , (c) simulation of  $\eta=0.60$ ,  $e^2qQ/h=128\text{ MHz}$ , (d) Sum of simulation spectra.

## 超球面探索法を用いた窒化ホウ素の結晶構造予測

(和歌山大院システム工<sup>1</sup>, 和歌山大システム工<sup>2</sup>, 京大・福井研究センター<sup>3</sup>, 豊田理研<sup>4</sup>)

○時子山 宏明<sup>1</sup>, 山門 英雄<sup>2</sup>, 前田 理<sup>3</sup>, 大野 公一<sup>4</sup>

### 【序】

結晶構造予測は、1980年代に明示的に問題提起されているものの、今日まで長らく完全には解決されていない。結晶構造を予測する事は、いくつかの難しい点がある。多数の局所安定構造が存在する事、結晶を構成する分子の変形や結合の組み替えを起こしうる事、正確な原子・分子間ポテンシャルの与え方等がある。我々は *ab initio* 計算(周期的境界条件)と、2004年に大野、前田によって開発された超球面探索(SHS: scaled hypersphere search)法<sup>1)-3)</sup>を用いて、炭素についての結晶構造探索(ダイヤモンド、グラファイト等)を昨年報告した。<sup>4, 5)</sup>SHS法は非調和的下方歪(ADD)に従うことで固有反応座標(IRC)に沿って平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する事ができる。本研究では、窒化ホウ素(BN)に対してSHS法を適用し、これまでに得られた幾つかの構造について報告する。

### 【方法】

SHS法を用いて、結晶構造探索を原子座標に対してだけでなく、格子ベクトルに対しても適用し行った。各々の構造の単位格子あたりの全エネルギーは Gaussian03 (周期的境界条件(PBC))を用いて計算し、計算レベルと基底関数は SVWN5/STO-3G を用いた。1個の単位格子中には2個の窒素原子と2個のホウ素原子を置いた。

### 【結果と考察】

ランダムな初期構造から開始し、これまでに自動的に4個のEQと4個のTSを見つけることができた。(図1)今回、EQ0からTS2を経由して、EQ1が見つかり、EQ0としてhBN、EQ1として5hBNという実在する構造が見つかった。

BNには複数の結晶形が知られている。例えば、低圧相ではグラファイトと同様の結晶構造である六方晶(hexagonal, hBN)や菱面体晶(rhombohedral, rBN)、高圧相では閃亜鉛鉱型(wurtzitic, wBN)や立方晶(cubic, cBN:別名はzBN)という多形が知られている。また、この他にhBNの層の重なり方の乱れた乱層構造(turbostratic, tBN)や5層周期の5hBNが知られている。5hBNは窒素及びホウ素原子からなるベンゼン骨格で1層目と等価な6層目が間の4層を挟みこんだ構造である。

5hBNに相当するEQ1よりも不安定な構造であるEQ2及びEQ3は5hBNと似た構造を有しており、間にある4層の積層順序が変化した構造である。他の結晶形に関して、現在計算を継続中である。また、計算速度を上げるため、エネルギーの計算を

Gaussian03 の代わりに DFTB+(density functional-based tight binding)<sup>6)</sup>を用いることも、現在検討している。

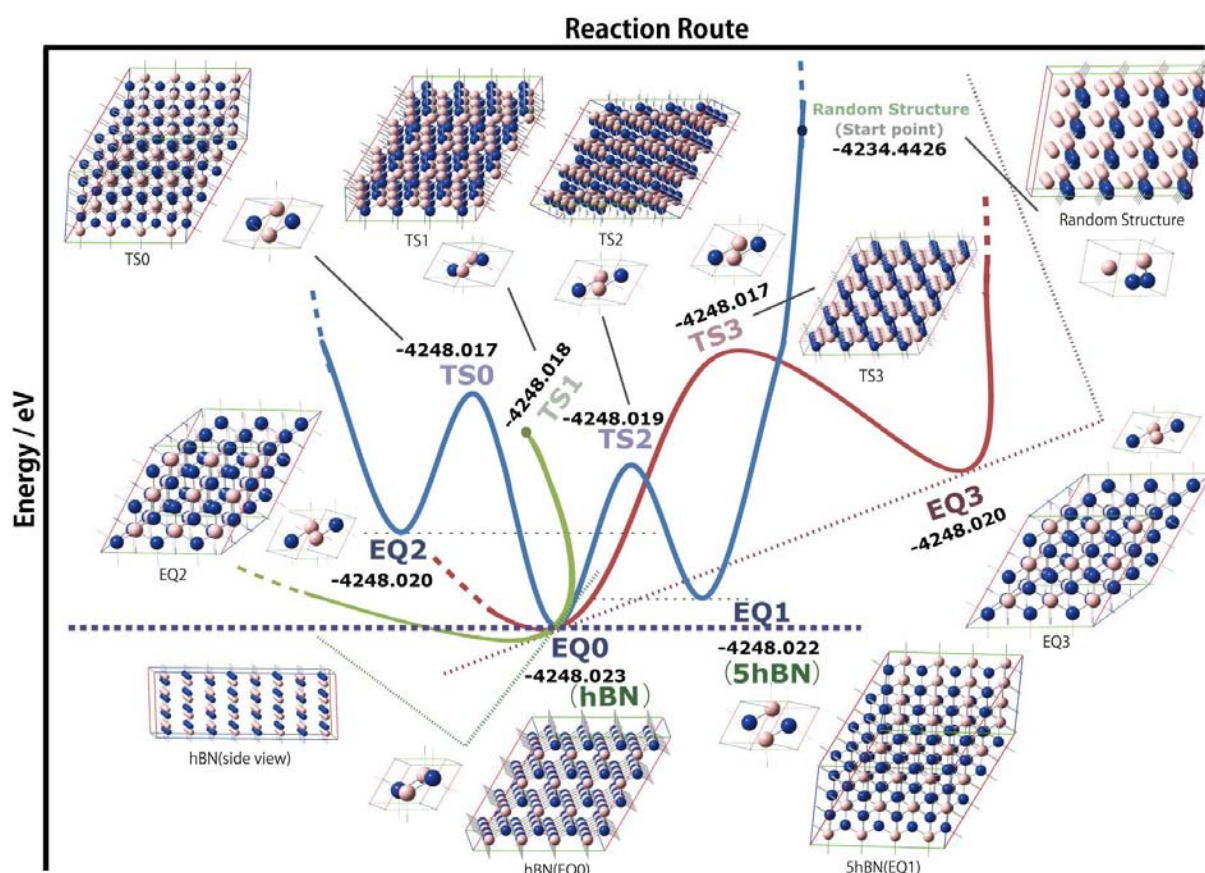


図 1 BN の作る結晶構造の予測

(2B2N / unit; EQ0~EQ3, TS0~TS3)

EQ0 から EQ2 まで (TS0 又は TS2 を経由) の反応座標を青点線で示している。また、EQ0 から TS3 を通り EQ3 への反応座標を赤点線で示しており、その軸を回転させて描いている。同様に、EQ0 から TS1 への反応座標も回転させて描いている。

謝辞：本計算では 自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を利用してあり、感謝する。

参考文献：

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277
- 2) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742
- 3) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933
- 4) 山門、時子山、前田、大野、第 3 回分子科学討論会 **2009**、2P133
- 5) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第 90 春季年会、**2010**、3E1-42
- 6) B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678

## X線回折法による乾燥に伴う poly-N,N-dimethylacrylamide

## ハイドロゲルの構造変化に関する研究

(明大院理工 \*・東京医科歯科大院 \*\*)

○成田 健太郎\*・岡野 佑司\*・田畑 麻友\*・関根 由莉奈\*\*・深澤 倫子\*

## 【序】

poly-N,N-dimethylacrylamide (PDMAA) ハイドロゲルは、ソフトコンタクトレンズ、接着剤、粘着剤等、様々な用途で応用されている。ハイドロゲルは、水を主成分とするため、その構造と物性は乾燥に伴って変化する。乾燥に伴う変化のメカニズムを解明するため、これまでに様々な研究が行われてきた。Sekine ら[1]は、ラマン分光法を用いて、乾燥に伴う PDMAA ハイドロゲル中の水の構造の変化を解析した。その結果、ハイドロゲルの含水率が約 3 wt%以下になると高分子網目構造が不均一化し、網目構造の隙間に存在する水が、二次元の水素結合ネットワークを形成することが明らかになった。これまでの研究により、乾燥に伴う水の構造変化の過程については解明されつつあるが、高分子網目の構造変化の過程については未だ解明されていない点が多い。本研究では、乾燥に伴う高分子網目の構造変化の過程を解明することを目的とし、X線回折法を用いて、PDMAA ハイドロゲルの構造変化を解析した。

## 【実験】

poly-N,N-dimethylacrylamide(DMAA)、N,N-methylenbisacrylamide(BIS)、Potassiumpersulfate(KPS)、Tetramethylenediamide(TEMED)、超純水を混合した水溶液をラジカル重合させ、直径 5 cm、厚さ 3 mm の円盤状のハイドロゲルを合成した。このとき、モノマーに対する架橋剤濃度を 1 mol%および 3 mol%とした。生成したハイドロゲルを、温度  $22 \pm 2$  °C、湿度  $50 \pm 10$  %の条件下で、100 時間自然乾燥した。自然乾燥に伴う構造変化を調べるため、この乾燥過程で X線回折測定を行った。また、乾燥法による構造変化の違いを調べるため、生成したハイドロゲルを真空乾燥、凍結乾燥、エタノール置換乾燥で乾燥させ、絶乾状態における構造の比較を行った。X線回折測定には、Rigaku 社製の RINT-Ultima III を用いた。

## 【結果・考察】

解析の結果、乾燥の初期段階では、 $27^\circ$  と  $43^\circ$  付近に、幅広いピークが得られた (図 1)。これらのピークは、乾燥に伴って低角側にシフトすることが分かった。さらに、含水率が 15 wt%以下になると、 $12^\circ$  付近に、新たなピークが発現することが明らかになった。絶乾状態における三つのピークの位置は、 $12^\circ$ 、 $22^\circ$ 、 $37^\circ$  になった。各ピークの値を  $d$ -spacing に変換した値 ( $8.2 \text{ \AA}$ 、 $4.2 \text{ \AA}$ 、 $2.3 \text{ \AA}$ ) から、それぞれ、架橋部の構造、DMAA のアミド基の構造、架橋部とアミド基間の構造を示すと考えられる。乾燥に伴う  $d$ -spacing の増加は、脱水に伴って水分子による束縛が減少したことにより、ポリマー鎖の結合長が増加したことを示す。また、 $8 \text{ \AA}$  付近のピークが発現については、乾燥に伴って架橋構造が均一になったことを示すと考えられる。

絶乾状態では、複数の結晶性のピークが発現することが分かった。この結果は、試料が部分的に結晶化したことを示している。乾燥法を変えた試料の解析を行った結果、エタノール置換により乾燥させた試料の場合は、他の乾燥法を用いた試料に比べ、結晶性のピークが強く発現することが明らかになった。自然乾燥または真空乾燥を用いた場合、毛細管現象により、脱水時に高分子網目構造の収縮が起こる。一方、凍結乾燥の場合は、氷形成時の体積変化により、網目構造が膨張する。従って、エタノール置換によって乾燥させた場合が最も含水時の網目構造を維持すると考えられる。本研究の結果は、含水時の均一な網目構造を維持することで、結晶化度が上がることを示唆している。

さらに、得られた結晶性のピークを解析することにより、各乾燥法を用いて乾燥させた絶乾状態の試料について、結晶サイズを求めた。この結果、自然乾燥によって乾燥させた試料の場合、含水率の減少に伴って結晶サイズが減少することが明らかになった。これは、結晶中に不純物として存在していた水が抜けることにより、結晶が収縮することを示すと考えられる。

以上の結果から、ハイドロゲル中の高分子網目の構造が、乾燥に伴って変化することが分かった。この結果を基に、構造変化のメカニズムについて議論する。

## 【参考文献】

[1] Y. Sekine; and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Chem. Phys.* 130.034501 (2009).

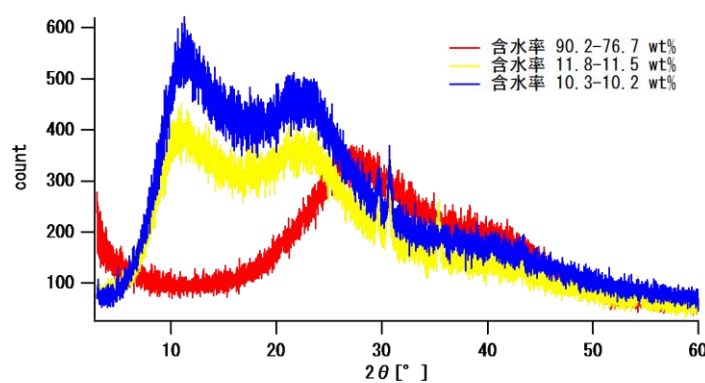


図1 架橋剤濃度1 mol%における乾燥過程のX線回折パターン



## 4P034

### 講演題目：ポリビニルアルコールハイドロゲルにおける水の構造

(明大院理工 \*，東京医科歯科大院 \*\*)

○工藤 久志\*，石田 純一\*，森久保 諭\*，関根 由莉奈\*\*，深澤 倫子\*

#### 【序論】

ハイドロゲルは、架橋された高分子鎖によって構成される網目構造の内部に多量の水を保持する。ハイドロゲル中の水は摩擦を下げる潤滑材としての機能を持つため、ハイドロゲルは幅広い分野で応用されている。特に、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA) のハイドロゲルは、柔軟で生体適合性が高いため、人工硝子体や人工関節、人工血管等、様々な医用材料としての応用が期待される。ハイドロゲルは、水を主成分とするため、その構造や物性は、含水量に依存して変化することが明らかになっている [1]。ハイドロゲルにおける含水量は、乾燥による脱水の他、架橋方法やポリマー濃度等、様々な要因によって変化するが、水の構造変化のメカニズムについては不明な点が多く残されている。本研究では、乾燥に伴う水の構造変化を解析することを目的とし、凍結融解法により生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。また、架橋方法によるメカニズムの違いを明らかにするため、グルタルアルデヒドを架橋剤として生成した化学架橋 PVA ハイドロゲルとの比較を行った。

#### 【実験】

PVA粉末 (日本合成化学製,  $M_w = 220,000$ ) を超純水に混合した後、90 °Cの条件下で1時間攪拌して、PVA溶液を生成した。このとき、PVA濃度は、5.33–16.29 wt% とした。生成した溶液を、室温まで冷却した後、直径12.2 mm、高さ22.9 mmの円柱状のサンプルカップに入れ、凍結融解の操作を行った。凍結融解の操作では、まず-18 °Cの条件下で23時間凍結させた後、室温で5時間融解させた。この凍結融解の操作を2回繰り返し、PVAハイドロゲルを合成した。合成したゲルは、温度 $20 \pm 5$  °C、湿度 $45 \pm 15$  % の条件下で約50時間超純水に浸し、体積が最大になるまで膨潤させた。その後、温度 $20 \pm 5$  °C、湿度 $45 \pm 15$  %の条件下で、絶乾状態になるまで約300時間自然乾燥させた。このとき、20時間毎にラマン散乱の測定を行った。ラマン散乱の測定には、日本分光製の分光器NRS-3100 を用いた。

#### 【結果・考察】

本研究では、PVA ハイドロゲル中の水の構造を調べるため、主に水分子の O-H 伸縮振動モードを含む  $2600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  の領域に注目して、解析を行った。この領域には PVA の 4 つの C-H 伸縮振動モードと、水分子の複数の O-H 振動モードのピークが存在する [2]。そこで本研究では、この領域のスペクトルを 8 個のモードに分離して、解析した (図 1)。

解析の結果、水の O-H 伸縮振動の振動エネルギーは、乾燥に伴って減少することが分かった。この結果は、水の水素結合強度が、乾燥に伴って増加することを示す。一方、化学架橋の PVA ハイドロゲルの場合には、乾燥に伴って O-H 伸縮振動の振動エネルギーが増加することから、水素結合強度が減少することが分かっている。これらの結果は、水の脱水過程が、架橋方法によって異なることを示す。

C-H 伸縮振動の振動エネルギーについて

では、架橋方法に依らず、乾燥に伴って減少することが明らかになった。この結果は、PVA 鎖の C-H 結合長が、乾燥に伴って増

加したことを示す。このことから、PVA 鎖の周辺に存在する水の密度は、乾燥に伴って減少することが分かる。従って、架橋方法による水素結合強度の変化の傾向の違いは、乾燥に伴う網目収縮の速度の違いによるものではないかと考えられる。

さらに、最大膨潤時の PVA の C-H 伸縮振動の振動エネルギーが、ゲル生成時の PVA 濃度の増加に伴って減少することが分かった。C-H 伸縮振動の振動エネルギーの減少は、C-H 結合長の増加を示す。従って、この結果は、凍結融解の過程で形成される架橋構造が、PVA 濃度に依存することを示唆する。

以上の結果から、水および高分子網目の構造が、含水率およびゲル生成時の PVA 濃度に依存することが明らかになった。これらの結果を基に、水の構造変化のメカニズムについて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] Y.Sekine; and T.Ikeda-Fukazawa, *J.Chem.Phys.*130.034501 (2009) .
- [2] Y. A. Badr, K. M. Abd El-Kader, Rasha M. Khafagy, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 1984–1992 (2004).

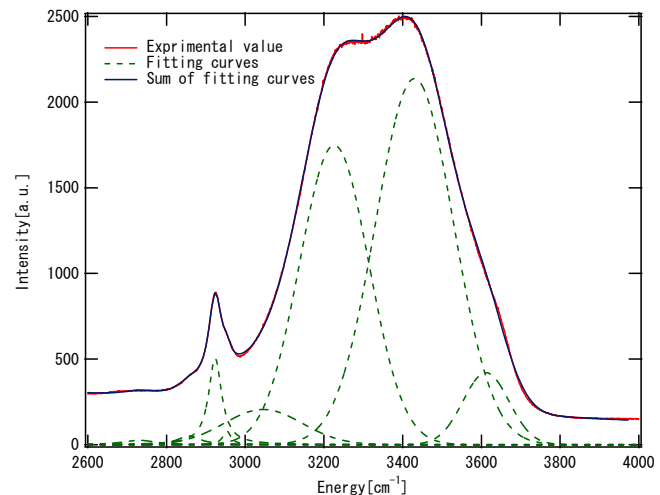


図 1 物架架橋 PVA ハイドロゲルのラマンスペクトル (PVA 濃度: 7.85 wt%、含水率: 95.79%)

## 4P035 固体高分解能 $^{13}\text{C}$ NMR を用いた水素結合を有する 高分子ブレンドの相溶性の研究

(金沢大院・自然\*, Akron Univ. \*\*) ○内藤 昭\*, 大橋 竜太郎\*, 水野 元博\*, Chang Dae Han\*\*

### 【序】

高分子ブレンドは、優れた機能を持った高分子材料の開発に広く用いられている。通常、高分子ブレンドの相溶性はあまり高くないが、成分間に水素結合などの強い分子間相互作用がある場合には高い相溶性を示すことが知られている[1],[2]。高分子ブレンドの性質はブレンドの相溶性や各高分子の運動性の影響を受けるということが知られている。そこで、本研究では、ポリビニルフェノール(PVPh)を用いた高分子ブレンドについて、水素結合性と相溶性の関係を調べた。ブレンドに用いた高分子は PVPh と水素結合を形成することが分かっているポリビニルメチルエーテル(PVME)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリ 2-ビニルピリジン(P2VP)、ポリ 4-ビニルピリジン(P4VP) の 4 種類である。それぞれの試料の固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル及び、 $^1\text{H}$  の回転系での緩和時間( $T_{1\rho}$ )を測定し、ブレンド内のドメインサイズを見積もり、ブレンドの成分間距離を比較した。また、比較的ガラス転移温度の低い PVPh/PVME に関しては固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルと  $^1\text{H}$   $T_{1\rho}$  の温度変化から、ガラス転移と高分子鎖の運動性の関係についても調べた。

### 【実験】

PVPhにPVME, PVAc, P2VP, P4VPをそれぞれ 50/50 でブレンドしたもの 4 種類と PVPh と PVME を 90/10 でブレンドしたもの計 5 種類を試料として用いた[3]。

DSC 測定には Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を用いた。223~473K の温度範囲、変温速度 20 K/min で測定した。 $^{13}\text{C}$  NMR の測定には JEOL ECA-300 分光器を用いた。 $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数は 75MHz で測定を行った。固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルはマジック角回転(MAS)とプロトンデカップリングによって得た。パルス系列は交差分極(CP)法を用いた。PVPh/PVME の温度変化の測定は MAS=4kHz、スピニングサイドバンドの消去に TOSS 法を用いた。その他の測定は MAS=12kHz で行い、TOSS 法は用いなかった。ブレンド内の均一性を調べるために、CP 法とスピンロッキングを用いて、 $^1\text{H}$   $T_{1\rho}$  測定を行った。PVPh/PVME=90/10, 50/50 の 2 種類に関してはガラス転移前後の物性を調べるため、293K~473K の範囲で測定を行い、その他の試料に関してはガラス転移点以下(313K)で測定を行った。

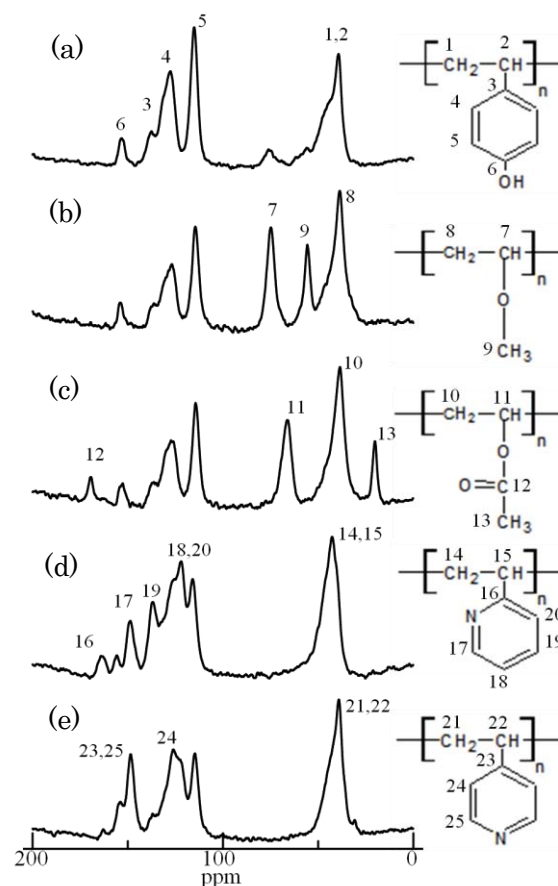


Fig.1  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR スペクトルとピークの帰属  
(a)PVPh/PVME=90/10,  
(b)PVPh/PVME=50/50, (c)PVPh/PVAc=50/50,  
(d)PVPh/P2VP=50/50, (e)PVPh/P4VP=50/50  
MAS=12kHz,  $^1\text{H}$  dec=100kHz

## 【結果・考察】

### ・DSC 測定

DSC 測定で、PVPh/PVME=90/10、50/50 のガラス転移温度( $T_g$ )はそれぞれ 415K、333K とわかった。

### ・ $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR スペクトル

Fig.2 に PVPh/PVME=50/50,90/10 の線幅の温度変化を示す。50/50 では 373K 付近で高分子主鎖部分のピークの線幅が最大となった。線幅の増大は  $^1\text{H}$  デカップリングの効率が低下することにより生じ、分子運動の速さが  $^1\text{H}$  デカップリング強度と一致するとき、最大となる。このことから 373K では高分子主鎖は約 50kHz の速さで運動していることがわかる。また、フェノール部分に注目すると、ガラス転移点以上で、ピークが消失した。これはガラス転移点を超えて、高分子の運動が激しくなったことを示す。一方、90/10 では、ガラス転移に伴い、フェノール部分では運動性の上昇がみられたが、主鎖部分では運動性の上昇はみられなかった。PVPh/PVME は PVME の比率が増えると、より低温から運動性が上がることがわかる。またその運動性の上昇は 90/10 ではフェノール部分のみだが、50/50 ではブレンド全体に及ぶ。

### ・ $^1\text{H}$ $T_{1\rho}$ 測定

各試料の  $^1\text{H}$   $T_{1\rho}$  の値を Table 1 に示す。PVPh/PVME=50/50 及び、PVPh/P4VP=50/50 の 2 種類に関しては両成分間で  $T_{1\rho}$  の値が一致した。これは両成分の  $^1\text{H}$  スピンが近接しており、スピン拡散により、 $T_{1\rho}$  が平均化されたためと考えられる。このことから、ブレンドの成分間距離は最大有効拡散距離  $L=(6 \times 10^{-12} \times T_{1\rho})^{1/2} \approx 2.5\text{nm}$  以下と見積もられた。これに対し、PVPh/P2VP では両成分間でスピン拡散による  $T_{1\rho}$  の平均化はみられなかった。つまり、PVPh/PVME=50/50 及び、PVPh/P4VP=50/50 ほどは相溶していないといえる。PVPh/P2VP=50/50 と PVPh/P4VP=50/50 の構造の違いはピリジン環の N 原子の位置である。P2VP ではピリジン環の N 原子が主鎖に近いのに対し、P4VP はピリジン環の N 原子が主鎖と逆に位置する。そのため、P4VP の方が水素結合しやすく、相溶性が高くなったと予想される。

### 【参考文献】

- [1]T. Wagler, L. Rinaldi, C. D. Han, H. Chun, *Macromolecules*, **33**,1778–1789 (2000)  
 [2]S. W. Kuo, F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**, 5224–5228 (2001)  
 [3]Z. Yang, C. D. Han, *Macromolecules*, **41**, 2104–2118 (2008)

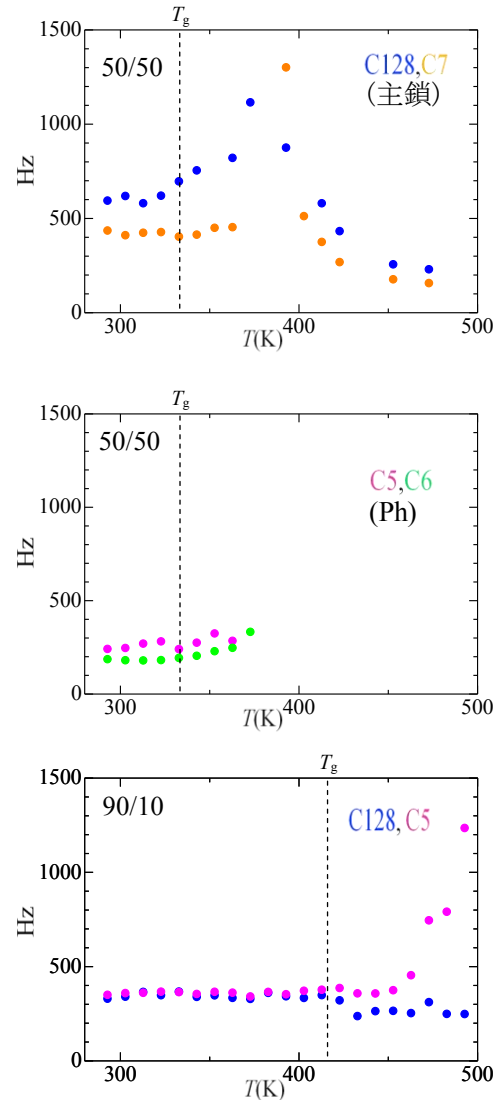


Fig.2 PVPh/PVME の  $^{13}\text{C}$  CP-TOSS NMR スペクトルの線幅の温度変化  
 MAS=4kHz,  $^1\text{H}$  dec=50kHz

Table 1 各試料の  $^1\text{H}$   $T_{1\rho}$

PVPh/other=50/50	$T_{1\rho}$ (ms)	
	PVPh	other
PVME	8.5	8.7
P2VP	9.7	8.7
P4VP	10.6	10.8

## 固体 NMR によるアルキル尿素結晶の相転移についての研究

(金沢大院 自然\*, 神戸大院 自然\*\*) ○海山 剛史\*, 若林 吾宇\*, 大橋 竜太郎\*  
 添田 貴宏\*, 井田 朋智\*, 水野 元博\*, 橋本 眞佐男\*\*, 山村 公明\*\*

【序】アルキル尿素 ( $\text{H}_2\text{NCONHC}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{-U}$ ) 結晶の多くは固相-固相転移を起こすことが知られている[1]。このうち  $\text{C}_4\text{-U}$  (融点: 365.4 K, 融解エントロピー:  $29.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) は  $T_2 = 310.5 \text{ K}$  で低温相 (III 相) から中間相 (II 相) に転移し, 更に  $T_1 = 346.2 \text{ K}$  で高温相 (I 相) に転移する。III-II 相転移で転移エントロピーは, 融解エントロピーの約  $2/3$  に達する大きな値を示す。尿素分子は結晶中では, 図 1 に示すように  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  水素結合で結びつき超分子を形成している。III-II 相転移に伴い, 水素結合鎖中にある尿素分子は  $\text{C}=\text{O}$  結合軸周りに回転し, 水素結合ネットワークは大きく変化する。また, この尿素分子の回転に伴い II 相ではアルキ基の配座変化を伴う disorder が生じる。III-II 相転移の大きな転移エントロピーは, このアルキ基の disorder と密接に関係していると考えられる。そこで, 本研究では固体  $^{13}\text{C}$  NMR を用いて  $\text{C}_4\text{-U}$  の各相のアルキ基の運動を調べ, 相転移のメカニズムを考察した。

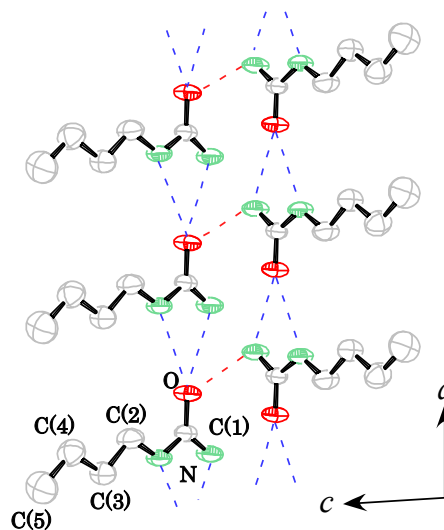


図 1  $\text{C}_4\text{-U}$  (III 相) の  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  の水素結合鎖

【実験】固体 NMR の測定は, JEOL ECA-300 分光器を用いた。 $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  の共鳴周波数はそれぞれ 74.17, 294.99 MHz で測定を行なった。固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定は 4.0 mm ローターを用い, 試料のマジック角回転 ( $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ ) とプロトンディカップリングを併用して行なった。測定温度の校正は,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  の化学シフトを用いて行った。

【結果と考察】図 2 に各相での固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。アルキ基の内部の炭素 C(3), C(4) は, III 相では一本のピークを示したが, II 相ではピークが三本に分裂した。

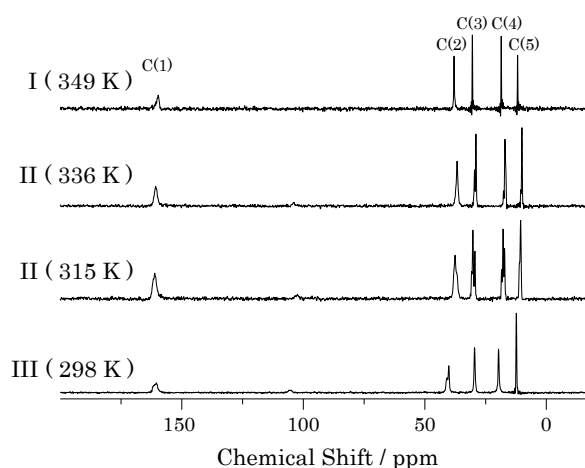


図 2  $\text{C}_4\text{-U}$  における固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

図3にアルキル基の $^{13}\text{C}$  NMRのスピン-格子緩和時間  $T_1$ の温度変化を示す。アルキル基の末端のメチル基 C(5)の  $T_1$ は温度が高くなるにつれて指数関数的に増大していった。アルキル基の内部の炭素 C(4)の  $T_1$ は III 相では 80 s 程度の非常に長い値となったが、II 相と I 相では末端部分とほぼ同様の温度変化を示した。 $T_1$ の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積ると、I, II, III 相でそれぞれ 22, 11, 11  $\text{kJmol}^{-1}$  となった。活性化エネルギーの値から II 相ではアルキル基の C-C 軸周りの回転が緩和を支配していると考えられる。

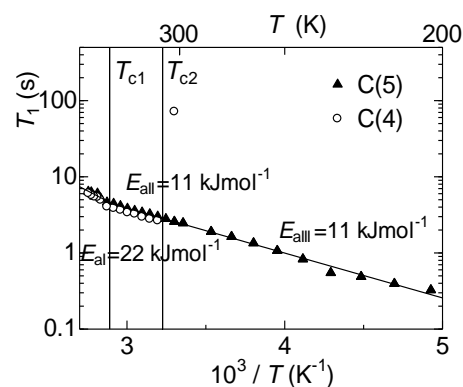


図3 C<sub>4</sub>-Uにおけるアルキル基の $^{13}\text{C}$  NMRの  $T_1$ の温度変化

図4にアルキル基内の C(3), C(4)の II 相での固体高分解能 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの温度変化を示す。315 Kでは C(3), C(4)のスペクトルのピークが3本に分裂した。このことからアルキル基は II 相では3種類の配向を持つことが予想される。336 Kではこれらのスペクトルの分裂幅が著しく狭まっていることが分かる。

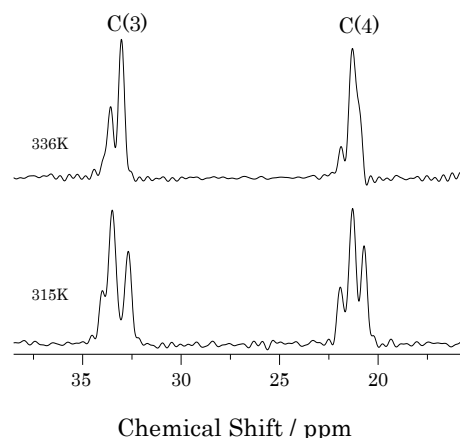


図4 温度 315, 336 K での C(3), C(4)の $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

そこで、アルキル基の3種類の配向が交換すると仮定してシミュレーションを行った。図5に、C(3), C(4)それぞれのスペクトルシミュレーションを示す。336 Kのシミュレーションは315 Kのスペクトルをもとにピークの交換の速さを変化させた。シミュレーションから336 Kでの C(3), C(4)のスペクトルの変化は配向の交換が速くなったことによるものであると考えられる。

以上のことから、II 相ではアルキル基の C-C 軸周りの回転が起こっていると考えられる。さらに、アルキル基は3種類の配向を持ち、温度上昇に伴いこれらの配向の交換が速くなったと考えられる。

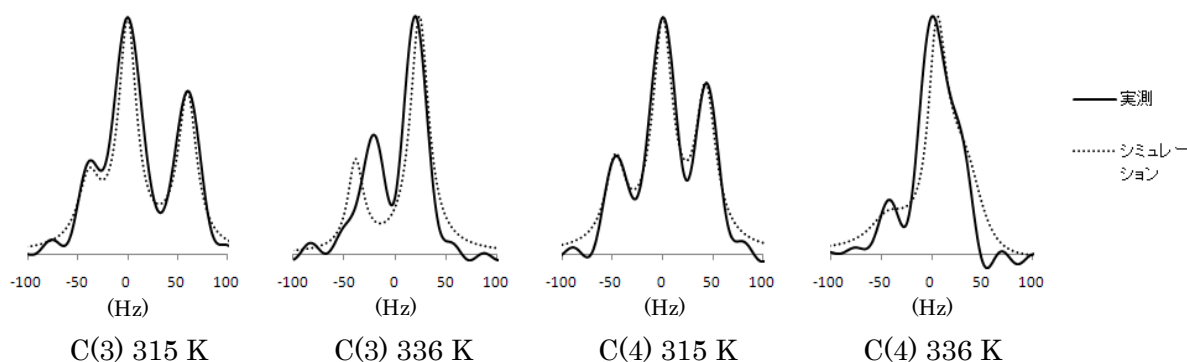


図5 C(3), C(4)の $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのシミュレーション

## 4P037

### NMR を用いた常温イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate の結晶状態におけるダイナミクス

(<sup>1</sup>千葉大院・融合 <sup>2</sup>千葉大・分セ)

○村田 裕樹<sup>1</sup>、遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>、今成 司<sup>2</sup>、関 宏子<sup>2</sup>、西川 恵子<sup>1</sup>

【序】 イオン液体は、アニオンとカチオンからなる塩であるにもかかわらず、室温付近で液体状態である物質群である。難揮発性、難燃性、特異な溶解能などのユニークな特徴を有しているため、電解質や合成反応場など様々な分野での応用が期待されている。

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>、図 1) は最も一般的なイオン液体の一つである。イオン液体の標準試料として用いられることが多く、様々な研究が行われている。特に液体状態の NMR ダイナミクスにおいては最も研究が進んでいるサンプルである<sup>1)</sup>。一方、このサンプルの結晶状態に関しては不明な点が多かったものの、すでに我々は三種類の結晶状態を持つことを報告した<sup>2)</sup>。しかし、これらの結晶状態でのダイナミクスの知見はなく、各結晶状態での NMR ダイナミクスを明らかにすることは意義深いことである。そこで今回、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の液体状態に加え結晶状態のダイナミクスを、NMR の緩和時間から検討した結果を報告する。

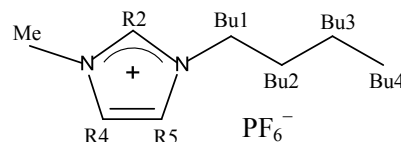


図 1 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の構造式

【実験】 日本電子 (JEOL) 製 MU25 (Pulse NMR 装置 <sup>1</sup>H 共鳴周波数 25 MHz) を使用し、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の <sup>1</sup>H の平均化された縦緩和時間 ( $T_1$ ) および横緩和時間 ( $T_2$ ) を測定した。 $T_1$  は Inversion Recovery 法、 $T_2$  は CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法と Solid-Echo 法で測定した。測定温度は 173 K~413 K で行った。さらに、JEOL 製 JNM-ECX400 (Pulse FT-NMR 装置 <sup>1</sup>H 共鳴周波数 400 MHz) を使用し、各原子の  $T_1$ ,  $T_2$  や一次元スペクトルの温度変化を測定した。試料の [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> は関東化学から市販されている共通試料を 24 時間真空加熱乾燥した後用いた。常温で無色透明の液体で、融点は 284 K 付近である。

【結果と考察】 図 2 に MU25 に よる <sup>1</sup>H- $T_1$ ,  $T_2$  の温度依存性の結果を示す。 $T_1$ ,  $T_2$  いずれも、降温過程においては相転移に相当する不連続な変化は見られなかった (黒)。昇温過程においては、ダイナミクスが異なる三つの結晶状態の存在を確認できた。今回の実験で確認できた三つの結晶状態の存在は遠藤らの論文の結果<sup>2)</sup>と一致する。

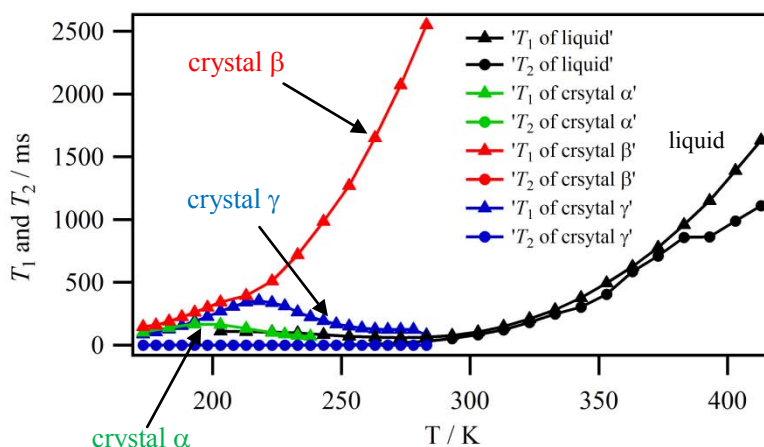


図 2 MU25 による <sup>1</sup>H- $T_1$ ,  $T_2$  の温度依存性

<sup>1)</sup> J. H. Antony *et al.*, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 588-594. 他

<sup>2)</sup> T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 407-411.

確認した三種類の結晶状態を低温の結晶相から順に crystal  $\alpha$  (緑)、crystal  $\beta$  (赤)、crystal  $\gamma$  (青) と呼ぶことにする。さらに、それぞれの結晶状態で Raman 測定を行ったところ、カチオンのブチル基の構造が論文同様に<sup>2)</sup> crystal  $\alpha$ は *gauche-trans* (GT)、crystal  $\beta$ は *trans-trans* (TT)、crystal  $\gamma$ は *gauche'-trans* (G'T) という回転異性体をとっていることが確認できた。

また、 $T_1$  のみの結果を図 3 に示す。それぞれの結晶状態で異なるプロットを示していることより、ダイナミクスが異なっていることが分かる。これらの結晶状態を同種核の磁気双極子相互作用による緩和時間の式を用いてフィッティングを行ったところ、それぞれの結晶状態で複数の運動が観測されていることが示唆された。

続いて、 $T_2$  の結果を図 4 に示す。 $T_2$  には運動性の大きさが反映されており、各結晶の運動性は crystal  $\gamma$  (G'T) < crystal  $\beta$  (TT) < crystal  $\alpha$  (GT) であると考えられる。

さらに、降温過程において結晶化しない理由を検討するために、高分解能 NMR の一次元  $^{13}\text{C}$  スペクトルの温度依存性を観測した。 $^{13}\text{C}$  信号の帰属は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  および HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), HMBC (Heteronuclear Multiple

Bond Correlation) を用いて行った。図 5 において、273 K までは大きな変化は見られないが、253 K になるとイミダゾリウム環の炭素 (R2, R4, R5) や Bu1 の信号強度が明らかに小さくなる。233 K になるとほぼ確認できないほど全ての炭素がブロードになっているが、ブチル基の末端のメチル基 (Bu4) だけ依然として信号が観測されている。つまり、この温度ではカチオン内のほとんどの炭素は動きが遅くなっているが、Bu4 のみ依然として高い運動性を有していることが分かる。この現象は[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> だけではなく、アニオンが異なる[C<sub>4</sub>mim]Br でも観察されている<sup>3)</sup>。このブチル基の各炭素の運動性の違いが結晶化を妨げている理由の一つではないかと考えている<sup>4)</sup>。

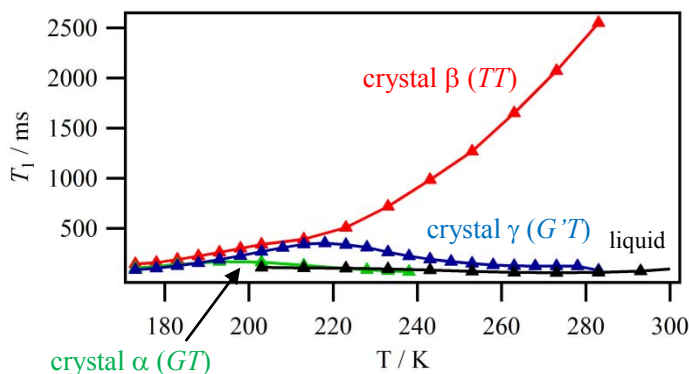


図 3  $^1\text{H}$ - $T_1$  結果

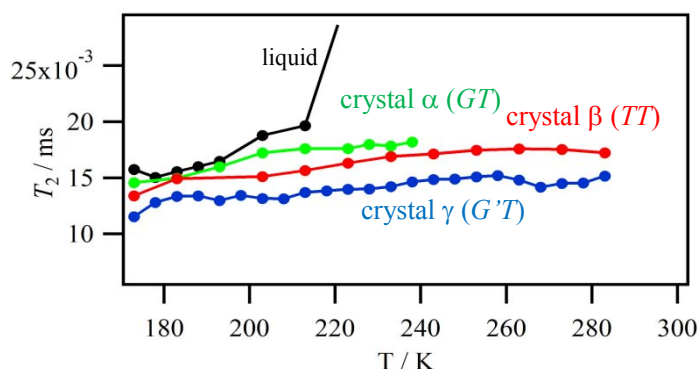


図 4  $^1\text{H}$ - $T_2$  結果

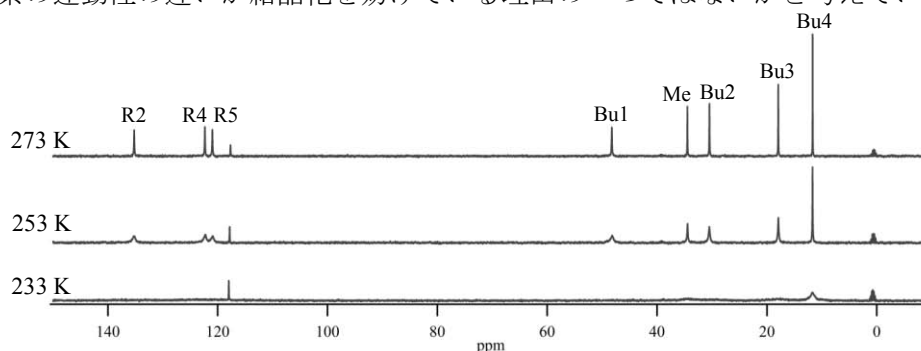


図 5 高分解能一次元  $^{13}\text{C}$  スペクトルの温度依存性

<sup>3)</sup> M. Imanari et al., *Magn. Reson. Chem.*, **2009**, 47, 67-70.

<sup>4)</sup> M. Imanari et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 2959-2967.



## 蒸着法で作成したエチルシクロヘキサングラスの密度と緩和過程

## —エチルベンゼン関連化合物との比較—

(学習院大理) ○大森規央, 仲山英之, 石井菊次郎

【序論】低温の金属基板上への蒸着により作成したエチルベンゼンなどベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度  $T_d$  によって違いを示すことが明らかになっている[1]。分子性ガラスが示すこのような現象の一般性を検討し、またガラス形成や構造緩和過程におけるフェニル基の役割を検討する目的で、本研究ではエチルシクロヘキサン (ECH) を用いて類似の実験を行った。

【実験】過去にベンゼン系蒸着ガラスで実験した時と同様の装置、方法を用いて、昇温に伴う蒸着ガラスの反射光強度変化を測定した[1]。ECHはAldrich (> 99%)から購入し、脱ガスをした後、試料として用いた。真空度  $10^{-7}$  Pa 程度の真空チャンバー内で低温に保った金属基板 (AuメッキしたCuブロック)に試料ECHを蒸着し、ガラス状態の試料膜を作成した。蒸着の段階から、レーザー光(波長514.5 nm)を基板に入射させて反射光強度を記録し、その干渉パターンから膜厚を約10  $\mu\text{m}$ に調整した。蒸着膜作成後、基板の温度を0.28 K/minで昇温したところ、Fig. 1のような反射光強度の変化が記録された。

【結果と考察】後に示すようにECHは約105 Kのガラス転移温度  $T_g$ を示す。そこで、蒸着温度  $T_d$ を68 K~100 Kの領域で5 K間隔程度で変えて実験を行った。その結果、78 K~93 K蒸着の試料は、どれも昇温の際 Fig. 1(B) の78 K蒸着と似た反射光強度の変化を示した。これらの結果を私達の方法[2]で解析した結果、以下のことがわかった。即ち、ガラス状態の試料は構造緩和開始温度  $T_i$  (○印)まで熱膨張し、次に構造緩和による収縮が起き、ガラス転移点  $T_g$  (□印)を境に過冷却液体になり、その後は熱膨張を続けた。しかし、 $T_d = 98$  K以上の試料は Fig. 1(C)のように、膨張を伴う構造緩和を示し、一方  $T_d = 73$  K以下の試料は Fig. 1(A)のように113 K付近の過冷却液体状態で失透に近い反射光強度の減少を示した。以上の挙動は、全体としてはベンゼン系化合物と似ていた。しかし、Fig. 1(A)のような変化における失透は、ベンゼン系化合物が示した失透ほどは著しくない。この結果は  $T_d$ の相異による局所安定構造の濃度の違いがベンゼン系化合物に比べて著しくなく、その結果として、過冷却液体状態における液体-液体の緩和現象[1,3]が明確に起こらな

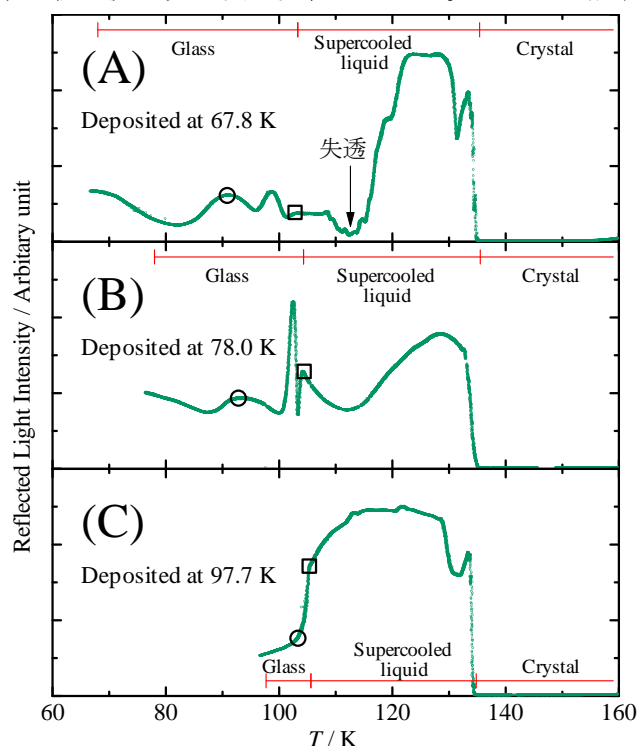


Fig. 1 異なる蒸着温度の試料の昇温に伴う反射光強度変化. ○は  $T_i$ , □は  $T_g$ .

ったことを示唆している。

反射光強度の変化から  $T_r$ 、 $T_g$  を読み取り、68 K 蒸着試料の  $T_g$  ( $= 103.6$  K) で規格化して  $T_d$  との関係調べると、Fig. 2 のようになった。 $T_g$  が  $T_d$  で大きく変化しないのに対し、 $T_r$  は  $T_d$  によって大きく変化する。これはベンゼン系と同様の傾向である。しかし、ECH の場合、 $T_g$  はベンゼン系と同様に横軸の 0.9 付近で極大を示したのに対し、 $T_r$  は横軸 0.93 程度の位置で極大を示している。また、ECH ではアルキルベンゼン系に比べて  $T_r$ 、 $T_g$  の間隔が広い、つまり構造緩和の温度領域が広いことがわかった。

Fig. 1 のように得られた反射光強度変化をベンゼン系と同様に解析し[2]、温度に対するモル体積  $V_m$  の変化を求めると、Fig. 3 のようになった。この解析の際、試料の温度に対する屈折率の変化のデータなどが必要だが、ECH に関してそのような文献データがなかったため、それらにエチルベンゼンの値を仮に使うことで体積に換算した。そのため、Fig. 3 の縦軸  $V_m$  は相対関係にのみ注目する。 $T_d$  が低いほど蒸着直後の  $V_m$  は大きく、 $T_d$  が高いほど蒸着直後の  $V_m$  が小さくなり、一定の値に収束していく傾向が Fig. 3 から読み取れる。これらは、ベンゼン系の時と同様の傾向である。98 K 付近の蒸着では  $V_m$  が過冷却液体の外挿線（破線）を少し下回る。しかし、ベンゼン系ほど顕著に過冷却液体の外挿の  $V_m$  を下回る高密度のガラスは形成されないことがわかった。

分子軌道計算ソフト Gaussian 03 で ECH の二量体の安定化エネルギーについて計算したところ、アルキルベンゼン系に比べ安定化エネルギーが小さかった（詳細は関連講演 4C15 で発表）。ECH の場合、アルキルベンゼン系で見られるフェニル基と周辺の分子のアルキル基との間の特別な相互作用がないため、二量体の安定化エネルギーが小さく、また特定の分子間相対配置をとる傾向が弱いと考えられる。そのため、 $T_g$  よりかなり低い温度で構造緩和が起こり、 $T_g$  に近い高い  $T_d$  においてもベンゼン系のように過冷却液体より密度の高いガラスを形成しにくいのではないかと考えられる。

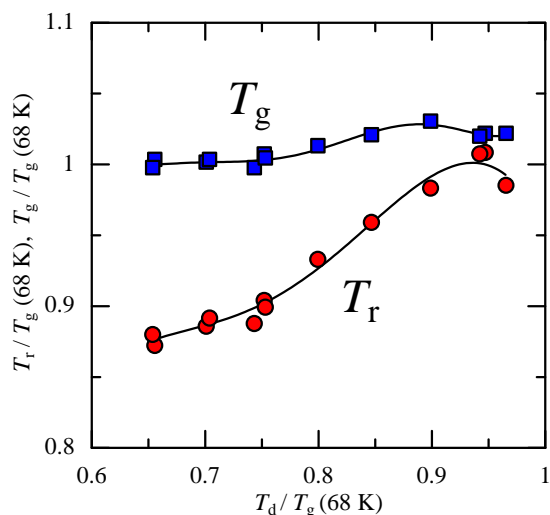


Fig. 2 ECH の  $T_g$  と  $T_r$  の  $T_d$  依存性. 横軸、縦軸共に  $T_d = 68$  K の試料の  $T_g$  で規格化.

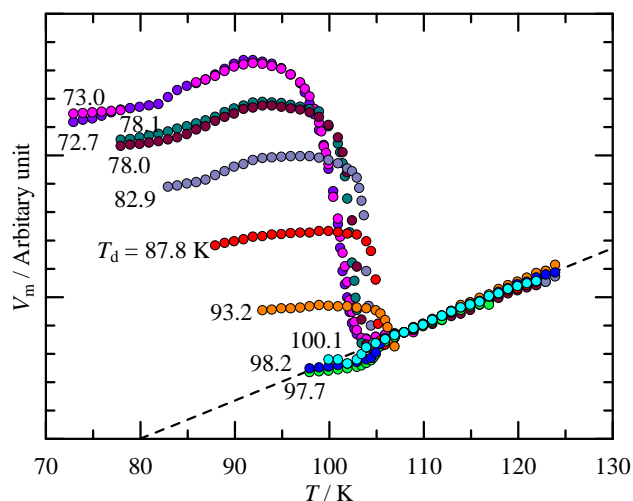


Fig. 3 ECH の  $V_m$  の  $T_d$  依存性. 破線は過冷却液体の外挿線.

[1] K.Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.

[2] K.Ishii et al., *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 876.

[3] K.Ishii et al., *Chem.Lett.*, accepted.

## 格子振動の動的観察によるアントラセンの"過熱状態"の構造研究

(<sup>1</sup>東大院・理,<sup>2</sup>NCTU 分子科学研究所)

○岡島 元<sup>1</sup>, 濱口 宏夫<sup>1,2</sup>

【序】結晶の格子振動はラマンスペクトルの低振動数領域( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 以下)に観測され、結晶構造を鋭敏に反映する。融解や凝固などの過程における格子振動を動的に観察することは相転移現象を理解する上で非常に重要である。近年我々は、ヨウ素蒸気をレイリー散乱光除去フィルターとして用いたマルチチャンネル検出の低振動数ラマン分光により、 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ までの低振動数領域をサブ秒で高速測定可能であることを示した<sup>1</sup>。この手法を用いて、アントラセン微結晶の急速な加熱による融解過程を追跡したところ、融点以上の温度を持ちながらも格子振動が残存する過渡的な結晶状態("過熱状態")を見出した<sup>2</sup>。本発表では、急速加熱による格子振動変化を、定常的に温度変化させた結晶の格子振動と比較し、"過熱状態"の構造について議論する。

【実験・結果】直径1 mmのガラスキャピラリーの中に封じたアントラセン微結晶を試料とした。ヒートガンを使用して室温から急速に加熱し、15秒程度で融解させた。この間の低振動数ラマンスペクトル変化を測定時間0.2秒で連続測定したところ、回転的格子振動<sup>3</sup>に帰属されている3本のラマンバンドが、加熱に伴い徐々に低振動数シフトし消失してゆく様子が観測された(図1)。格子振動バンドをローレンツ関数でフィットし、スペクトルのストークス・アンチストークス両サイドの強度比から試料の温度変化を見積もると、試料の融点( $\sim 490 \text{ K}$ )付近にプラトーが見られ、温度が融点以上になっても格子振動が存在している過渡的な状態、すなわち"過熱状態"が数秒間見られた(図2)。以上の急速加熱の実験における格子振動の変化を、様々な温度に保持した結晶の格子振動と比較した。

急速加熱の実験と同様の試料を用い、ラマン分光システム(NR-1800, JASCO)付属の高温加熱ユニットを使用して室温から融点まで定常的に温度を変化させてラマンスペクトルを測定した。

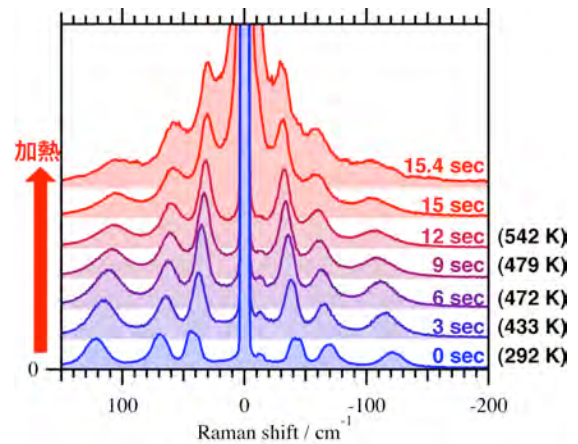


図1: 急速加熱したアントラセン微結晶の低振動数ラマンスペクトル変化、括弧の中の値は格子振動のストークス・アンチストークス強度比から見積もられる結晶の温度

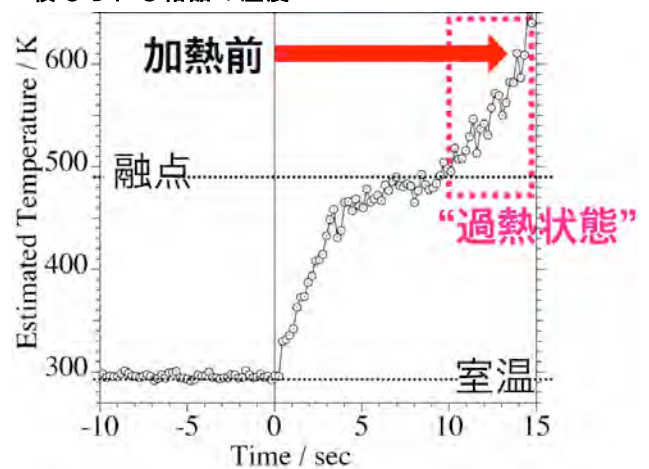


図2: 図1のスペクトルから見積もられる試料の温度変化、10sec以降に融点以上の温度を持つ結晶状態("過熱状態")が観測される

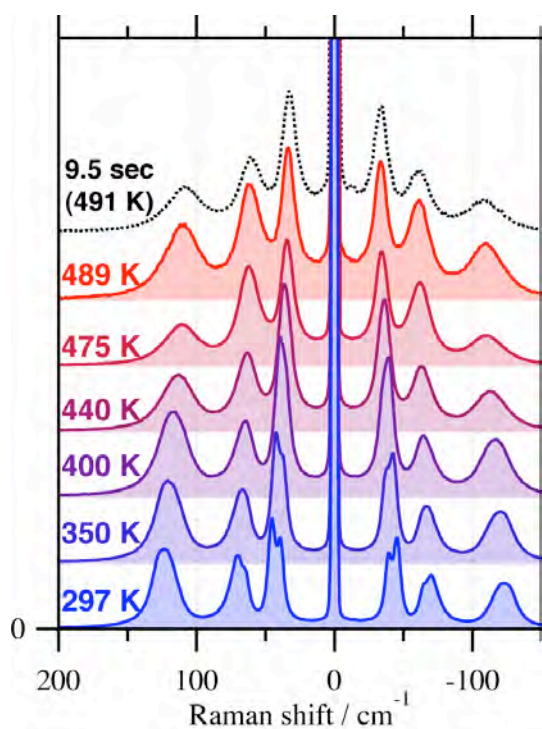


図3: 室温～融点の各温度に保持したアントラセン結晶の低振動数ラマンスペクトル、融点近傍(489K)の格子振動バンドは急速加熱実験の”過熱状態”直前の格子振動バンド(破線で表示)と良く一致する

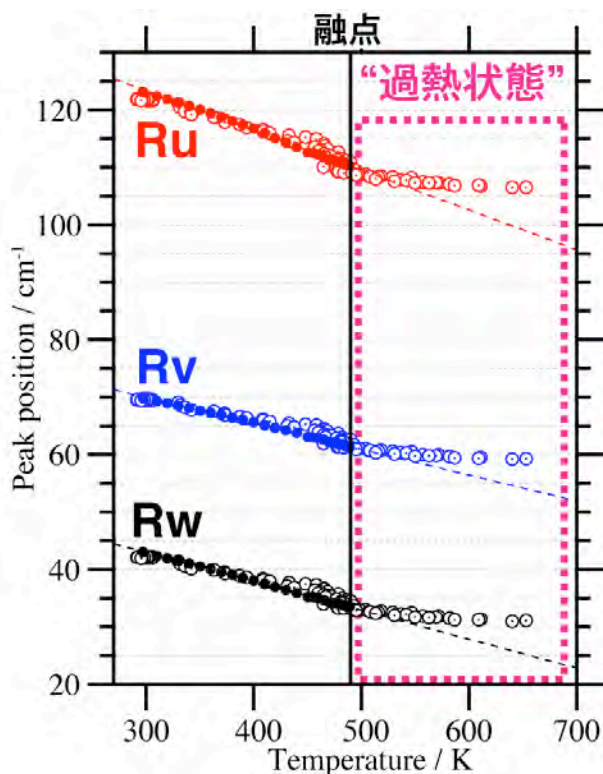


図4: 回転的格子振動バンド(Rw: 面内, Rv: 短軸方向, Ru: 長軸方向)の温度変化に伴うピーク位置変化  
 黒丸は定常的に温度を変化させた結果(破線はそれを直線でフィットしたもの)  
 白丸は試料を急速加熱した実験でのピーク位置変化(スペクトルから見積もられる温度を横軸にとる)

温度を変化させたアントラセンの低振動数ラマンスペクトルを図3に示す。各温度について試料を約10分間保温し(精度 $\pm 1$ K程)、スペクトルを取得した。温度の上昇に伴い格子振動バンドは低振動数側へシフトし、各バンド内に見られるピークの分裂も小さくなる。融点付近のスペクトルは、急速加熱の実験における”過熱状態”直前の時刻(9.5 sec)のスペクトルと良く一致し、両者がほぼ同じ結晶構造を持つことを示唆している。

【考察】3本の格子振動バンドのピーク位置を温度に対してプロットした結果を図4に示す。定常的な温度変化に対して格子振動のピーク位置はほぼ直線的に低振動数シフトする。この主な原因として、温度上昇に伴う熱膨張で結晶構造が変化し、分子まわりの力場がゆるやかになることが考えられる。急速に加熱した実験でもこの傾向は同様に見られ、融点に達する前の格子振動の変化は定常的に温度変化した実験結果と良く対応している。

一方、”過熱状態”では、格子振動のピーク位置は、温度上昇に対してあまり大きく変化せず、融点に達する前と比べて結晶構造は温度に対して顕著に変わらないと考えられる。

この結果から”過熱状態”について融解前の定常的な結晶構造とは異なった結晶構造を持つことが示唆される。一つの可能性として、アントラセン分子の周囲だけ結晶的構造が残り、結晶の長距離秩序が失われた融解直前の”ナノ結晶”であることが考えられる。

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

[2] 岡島 元, 濱口 宏夫, 分子科学討論会, 2009年, 3C01

[3] M. Suzuki, T. Yokoyama and M. Ito, *Spectrochim. Acta A* **24** 1091 (1968)

## 4P040

### Crystal E 相を示すアルキルフェニルアズレンの誘電緩和

(筑波大院数物\*, 弘前大院理工\*\*)

○安達卓也\*, 山村泰久\*, 安塚周磨\*, 上田真央\*\*, 伊東俊司\*\*, 齋藤一弥\*

#### 【序】

液晶の様な光学組織が偏光顕微鏡により観測されるにもかかわらず、流動性を持たない crystal E (CrE) 相と呼ばれる中間相がある. CrE 相はスメクチック A 相のように分子長軸方向に垂直な層構造を有するが、スメクチック A 相と異なり、その層内の 2 次元周期性を持つ. しかしながら、分子の短軸および長軸周りの配向の秩序は部分的に失われており、再配向運動をすることが報告されている. しかしながら、CrE 相についての研究は他の液晶相に比べて非常に少なく、その分子運動に関する知見も特定の分子構造を持つメソゲンに限られている.

CrE 相を発現する分子には、4-*n*-alkyl-4'-isothiocyanatobiphenyl (*n*TCB, Figure 1a) のように剛直なコアにアルキル鎖、極性基を有するものが多い. しかし最近、極性基をもたない分子 6-octyl-2-phenylazulene (8PA) で結晶相と等方性液体の間に CrE 相が発現することが報告された [1]. この 8PA 分子のコアは *n*TCB のビフェニルコアより若干大きく、周りの分子との相互作用も大きく再配向運動に影響を与えると期待される. 本研究では、6-alkyl-2-phenylazulene (*n*PA, Figure 1b) を取り上げ、その CrE 相での分子ダイナミクスについて検討を行った.

#### 【実験】

6-alkyl-2-phenylazulene (*n*PA,  $n = 4, 6, 8, 10$ ) について DSC 測定 (TA instrument, DSC Q200) と偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BXP) による観察を行った. 室温以上における結晶相と CrE 相の温度範囲において、誘電率を LCR メーター (Agilent, 4284A) により測定周波数 20 Hz ~ 1 MHz の範囲で測定した.

#### 【結果と考察】

各試料の DSC の測定結果を Figure 2 に示す. 各試料とも 380 K 以上で二つの熱異常が見出された. 偏光顕微鏡による組織観察でも DSC の熱異常温度で相転移が観測された. いずれの試料にも結晶相と IL 相の間の温度領域で特徴的なモザイク組織が観測されたことから、中間相として CrE 相が存在することを見出した.

8PA の誘電率測定より得られた複素誘電率の虚

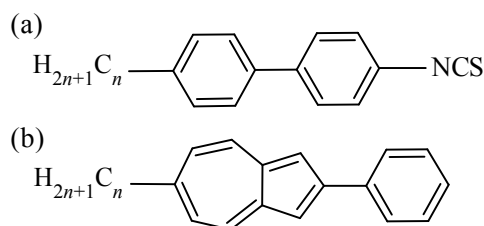


Figure 1. (a) *n*TCB, (b) *n*PA の分子構造

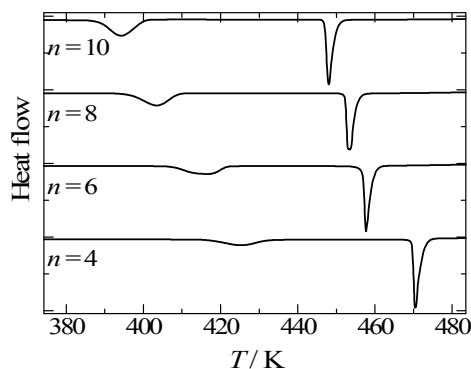


Figure 2. *n*PA の DSC 曲線

部( $\epsilon''$ )の結晶相-CrE 相転移温度付近での周波数依存性を Figure 3 に示す. CrE 相をとる温度範囲において  $10^3 \sim 10^5$  Hz の範囲の周波数領域に極大が見られる. この周波数領域と *n*TCB で極大がみられた周波数領域は一致する[2]. この極大の位置は温度上昇に伴い高周波数側にシフトすることが確認できたので, この極大は分子運動に起源を持つ誘電緩和によるものと考えられる.

Figure 3 に示したような CrE 相の温度領域に見られる極大について, 各測定温度での極大となる周波数  $f$  を決め, 温度の逆数を横軸に,  $\tau$  ( $= 1/2\pi f$ ) を縦軸にプロットした. そのグラフを Figure 4 に示す. Figure 4 に示した近似直線から得た活性化エネルギーと高温極限における緩和時間は,  $E_a = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\tau_\infty = 7.5 \times 10^{-16} \text{ s}$  となった.  $\tau_\infty$  は格子運動の特性時間程度(約  $10^{-15} \text{ s}$ )であり, この誘電緩和は熱活性化型の分子運動を起源にもつ誘電緩和と考えられる.

ここで得られた活性化エネルギーを, すでに報告されている *n*TCB の CrE 相における誘電率測定から得られた活性化エネルギー[2]と比較した.

*n*TCB の活性化エネルギーはアルキル鎖長により異なり, 今回測定した 8PA とアルキル鎖長が等しい 8TCB ではおよそ  $65 \text{ kJ mol}^{-1}$  となる. 今回の実験から得られた 8PA の活性化エネルギーはこれと同程度であり, さらに, 8PA で極大がみられた周波数領域と *n*TCB で極大がみられた周波数領域は一致する. このことは, 8PA の CrE 相でも *n*TCB の CrE 相と同様の分子短軸周りの再配向運動が起こっていることを示唆する. 今回得られた活性化エネルギーは *n*TCB と同程度ではあるがわずかに大きい. これは, *n*PA の分子形状に起因するものと考えられる.

#### 【参考文献】

- [1] S. Ito, M. Ando, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Mukai, K. Ohta, J. Kawakami, A. Yoshizawa and A. Tajiri, *J. Org. Chem.*, **70**, 3939 (2005).  
 [2] S. Urban, K. Czuprynski, R. Dabrowski, B. Gestblom, J. Janik, H. Kresse and H. Schmalfluss, *Liq. Cryst.*, **28**, 691 (2001).

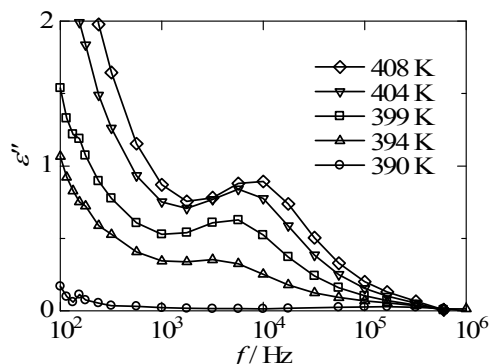


Figure 3. 8PA における複素比誘電率の虚部の温度・測定周波数依存

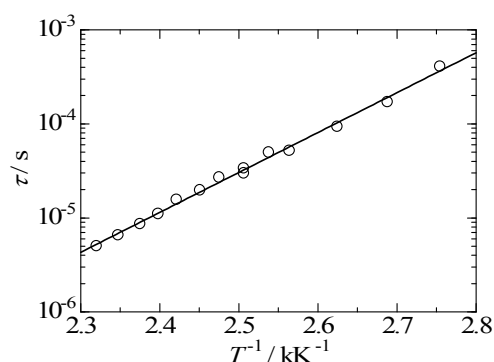


Figure 4. Arrhenius プロット

## 分子動力学法による多孔性高分子亜鉛錯体に吸蔵されたベンゼンの 動的挙動に関する研究

(大阪大院・理<sup>1</sup>、阪大博物館<sup>2</sup>、東洋大・理工<sup>3</sup>、ハイデルベルグ大<sup>4</sup>)

○高倉康平<sup>1</sup>; 上田貴洋<sup>1,2,3</sup>; 宮久保圭祐<sup>1,2</sup>; 江口太郎<sup>1,2</sup>; MARTIN, Bodo<sup>4</sup>; COMBA, Peter<sup>4</sup>

【序】多孔性高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 (Fig.1) は、大きさが 1 nm 程度のジャングルジム様の均一な三次元マイクロ細孔を有し、そこに様々な気体分子を吸蔵することができる。これまでに当研究室では、この細孔に吸蔵されたゲスト分子集団が、バルクとは異なる特異な物性を示すことに着目し、研究を進めてきた。その一つとして、ゲスト分子集団の融解現象が挙げられる。一般的に、細孔径が 2 nm より小さなマイクロ孔では、ゲスト分子の協同現象は起こらないといわれているが、この物質に吸蔵されたゲスト分子集団は、融解現象や固相-固相転移のような協同現象を示す。これらの現象は、同じくマイクロ細孔を有するゼオライト等の物質に吸着したゲスト分子では観測されず、IRMOF-1 に特有の高い結晶性と均一な細孔構造に起因すると考えられる。更に、これらの相転移温度がゲスト分子の吸蔵量に依存することも報告されており、温度や吸蔵量に対するゲスト分子の動的挙動の微視的な解明は非常に興味深い。

本研究では、ゲスト分子のダイナミクスと相転移挙動との関連を詳細に検討するため、IRMOF-1 に吸着したベンゼン分子について、分子動力学シミュレーションを行い、相転移に係わる分子運動の変化と分子間相互作用について検討した。

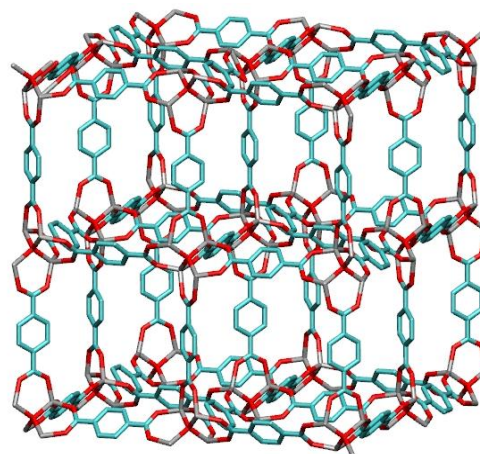


Fig.1 IRMOF-1 の結晶構造  
( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 25.8320 \text{ \AA}$ )

【実験】シミュレーションは、プログラムに *Macromodel*<sup>[1]</sup> を用いて行った。IRMOF-1 の構造は X 線構造解析の結果を基に作成した。今回の計算では、周期境界条件を設ける代わりに、 $4 \times 4 \times 4$  の 64 細孔からなる構造の中央 8 細孔 ( $2 \times 2 \times 2$ ) のみにゲスト分子を配置したものを初期配置として用いた。力場パラメータは R. Schmid ら<sup>[2]</sup> より IRMOF-1 用に調整された MM3 force field を用いた。今回の分子動力学計算では、500 ps の平衡シミュレーションの後、200 ps のシミュレーションを行った。それぞれのシミュレーション結果を 1.0 ps 毎に保存し、解析を行った。

【結果、考察】細孔内に吸着したベンゼン分子の並進拡散および再配向運動を、それぞれ拡散係数と再配向相関関数を用いて評価した。Fig.2に各温度での再配向相関関数を、Fig.3に充填率89% (56分子/Unit cell)における、細孔内ベンゼン分子の拡散係数のアレニウスプロットを示す。Fig.2では、250-260 Kの間に減衰率の大きな変化が、Fig.3においても同じ温度領域で拡散係数の不連続なジャンプが観測された。こ

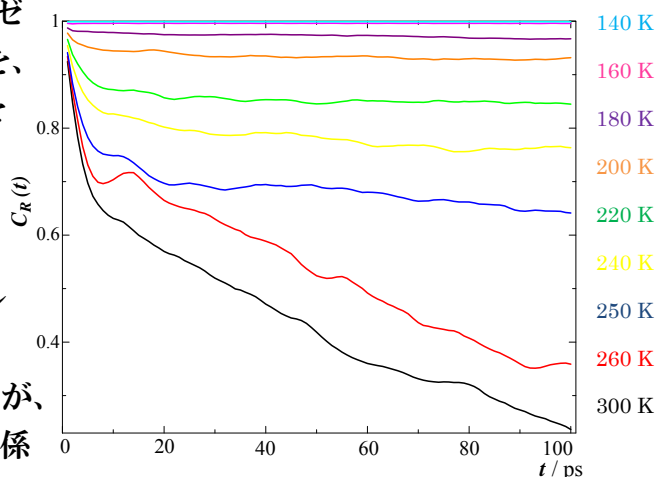


Fig.2 再配向相関関数の温度変化 (89%)

れらのデータは、分子運動が著しく激しくなるゲスト分子の動的構造変化が、この温度領域で起こることを示唆している。また、ベンゼン分子が再配向と並進拡散の両方の自由度を獲得していることから、観測された変化は細孔内におけるベンゼンの融解に相当すると考えられる。しかし、250 Kより高温の拡散係数から求めた活性化エネルギーは  $25 \text{ kJmol}^{-1}$  であり、これまでに当研究室で行ったNMRによる実測値 ( $7 \text{ kJmol}^{-1}$ ) と異なる。<sup>[3]</sup> また、実測された融点も 216 Kであり、分子動力学シミュレーションは実測値に比べていずれも過大に評価している。

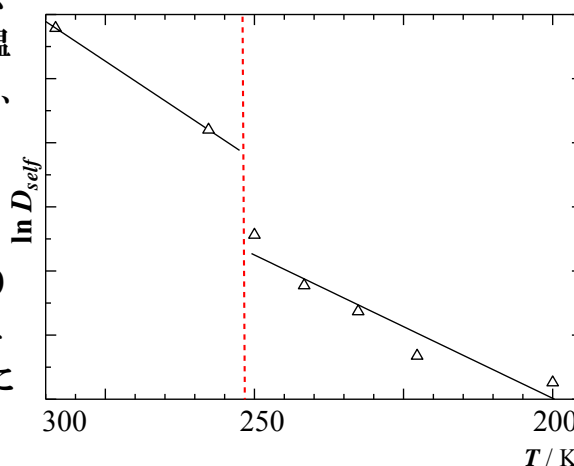


Fig.3 拡散係数のアレニウスプロット (89%)

この原因として、計算中で周期境界条件を適用しなかったことによる境界面の影響が考えられる。そこで現在、新たにプログラムとして *Tinker*<sup>[4]</sup>を用いて、 $2 \times 2 \times 2$ の単位格子周辺に周期境界条件を導入しての分子動力学シミュレーションを行っている。当日は、これらの結果についても加えて報告、議論する。

#### 参考文献

- [1] *MacroModel*; Schrödinger, LLC. <http://www.schrodinger.com/>
- [2] M. Tafipolsky, S. Smirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1169.
- [3] 河村好紀, 上田貴洋, 宮久保圭祐, 江口太郎, **2009** 日本化学会春季年会, 3D3-33.
- [4] J. W. Ponder, F. M. Richards, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1016.  
<http://dasher.wustl.edu/tinker/>



## 4P042

クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩における陰イオン水素結合鎖中の水素移動

(岡山大院・自然<sup>1</sup>、岡山大・理<sup>2</sup>) ○後藤和馬<sup>1</sup>、田原由樹<sup>2</sup>、石田祐之<sup>1</sup>

### 【序】

クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の結晶は室温で空間群  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.222(2)$ ,  $b = 9.241(2)$ ,  $c = 8.644(4)$  Å,  $\alpha = 116.26(3)$ ,  $\beta = 113.55(3)$ ,  $\gamma = 92.65(3)^\circ$ ,  $V = 582.9(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  であり、結晶中では結晶学的に非等価な二種類の一価のクロラニル酸イオンが O—H...O 水素結合で交互に繋がった一次元鎖を形成している。モルフォリン陽イオンはこれらの鎖を N—H...O 水素結合で架橋し二次元の水素結合網を作っている(図1)。<sup>1)</sup> O—H...O 水素結合中の O...O 原子間距離は 2.512 Å と非常に短く、H 原子の位置は無秩序化している。藤部らはこの塩および水素結合水素を重水素化した試料について 77 から 300 K の範囲で <sup>35</sup>Cl NQR 周波数の測定を行い、水素化物においては高温から低温の温度変化に対して二種類のクロラニル酸イオンはそれぞれ 0 と -2 価に変化すると報告している。<sup>2)</sup> 今回、単結晶 X 線回折を 114 から 200 K の温度範囲で行い、O—H...O 水素結合中の水素原子の占有率が温度とともに変化してくることを見出した。また、それに伴いクロラニル酸イオンの C—C, C—O, C—Cl 結合距離の変化が観測された。

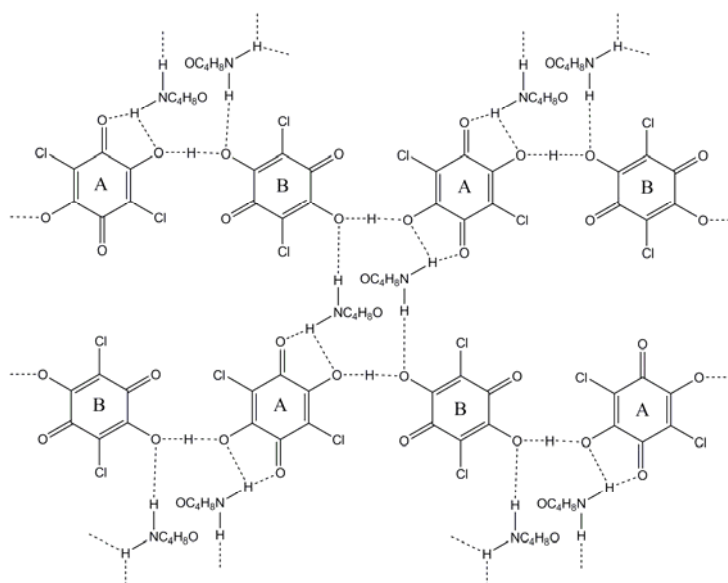


図1 クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の水素結合の模式図

### 【実験】

単結晶はクロラニル酸：モルフォリン  
(モル比 1 : 1) アセトニトリル溶液よ

り蒸発法で得た。X線回折は理学 RAPID II を用い、114, 120, 130, 145, 160, 180, 200 K で測定を行った。

【結果・考察】各温度での格子定数は、

114 K :  $a = 8.61998(16)$ ,  $b = 9.10428(16)$ ,  $c = 9.19040(17)$  Å,  $\alpha = 91.909(1)$ ,  $\beta = 116.676(1)$ ,  $\gamma = 114.049(1)^\circ$ ,  $V = 567.491(18)$  Å<sup>3</sup>; 120 K :  $a = 8.62043(16)$ ,  $b = 9.10670(16)$ ,  $c = 9.19145(17)$  Å,  $\alpha = 91.917(1)$ ,  $\beta = 116.674(1)$ ,  $\gamma = 114.029(1)^\circ$ ,  $V = 567.845(18)$  Å<sup>3</sup>;

130 K :  $a = 8.62156(16)$ ,  $b = 9.11162(16)$ ,  $c = 9.19374(17)$  Å,  $\alpha = 91.936(1)$ ,  $\beta = 116.669(1)$ ,  $\gamma = 113.980(1)^\circ$ ,  $V = 568.638(18)$  Å<sup>3</sup>; 145 K :  $a = 8.62366(16)$ ,  $b = 9.11968(17)$ ,  $c = 9.19716(17)$  Å,  $\alpha = 91.982(1)$ ,  $\beta = 116.6490(1)$ ,  $\gamma = 113.906(1)^\circ$ ,  $V = 569.921(18)$  Å<sup>3</sup>;

160 K :  $a = 8.62499(16)$ ,  $b = 9.12773(17)$ ,  $c = 9.20087(17)$  Å,  $\alpha = 92.001(1)$ ,  $\beta = 116.639(1)$ ,  $\gamma = 113.862(1)^\circ$ ,  $V = 571.014(18)$  Å<sup>3</sup>; 180 K :  $a = 8.62739(16)$ ,  $b = 9.13846(17)$ ,  $c = 9.20609(17)$  Å,  $\alpha = 92.026(1)$ ,  $\beta = 116.621(1)$ ,  $\gamma = 113.829(1)^\circ$ ,  $V = 572.405(18)$  Å<sup>3</sup>;

200 K :  $a = 8.62930(16)$ ,  $b = 9.15077(17)$ ,  $c = 9.21274(17)$  Å,  $\alpha = 92.061(1)$ ,  $\beta = 116.601(1)$ ,  $\gamma = 113.799(1)^\circ$ ,  $V = 573.914(18)$  Å<sup>3</sup> であり、結晶構造に大きな違いは見られず、この温度範囲では固相相転移はないと判断される。

120 K での分子構造を図 2 に示す。非対称単位に二分の一のクロラニル酸(-1)イオンが二個とモルフォリン陽イオン一個が入った構造で、クロラニル酸イオンは対称心上にある。クロラニル酸イオン間の O-H...O 水素結合の H 原子は無秩序化しており (H2 と H4)、O2-H2 は C11 側に O4-H4 は O3<sup>ii</sup> 側に向いている。H2 と H4 の占有率を構造精密化計算によって求め、占有率比  $K = p(\text{H2}) / p(\text{H4})$  を温度の逆数に対して対数プロットしたものを図 3 に示す。また、クロラニル酸イオンの C-O 結合距離の温度変化を図 4 に示す。H2 の占有率は低温になるにしたがって大きくなり、それに対応して C3-O2 結合距離は長く、C6-O4 距離は短くなっていることが分かる。したがって、O-H...O 水素結合系のポテンシャルは非対称 double well 型であり、結晶学的に異なる二種類のクロラニル酸イオンのうち、一方のクロラニル酸イオン (C11/O1/O2) は低温で 0 価へ、片方のクロラニル酸イオン (C12/O3/O4) は -2 価へと変化していると考えられる。二つの極小エネルギーの差  $\Delta H$  と占有率比  $K$  との関係は測定温度範囲でポテンシャルの形が大きく変化しないとの仮定の下では、 $\ln K = \Delta H / RT + a$  で表され ( $a$  はエントロピー項)、 $K$  の温度変化より  $\Delta H$  は 0.50(5) kJ mol<sup>-1</sup> と見積もられた。

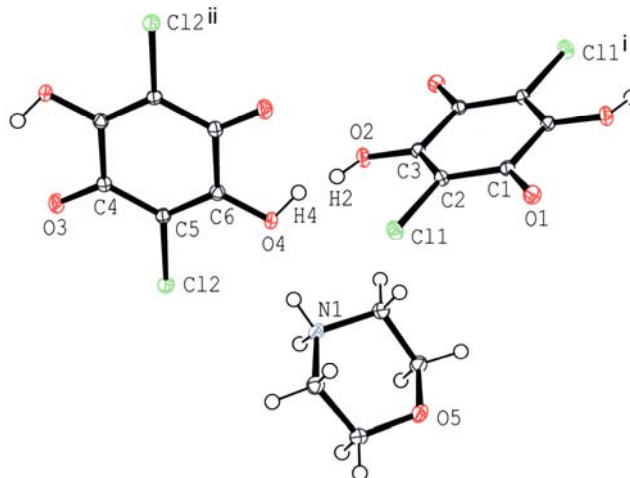


図 2 クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の分子構造  
(i) 2-x, 1-y, 2-z; (ii) -x, -y, 1-z

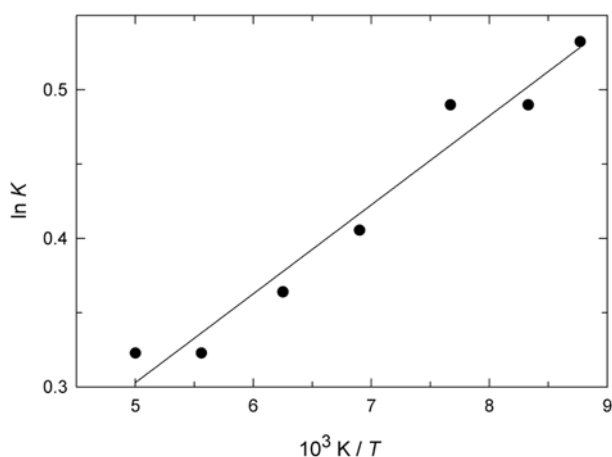


図 3 H2 と H4 の占有率比  $K = p(\text{H2}) / p(\text{H4})$  の温度変化 (実線は計算値)

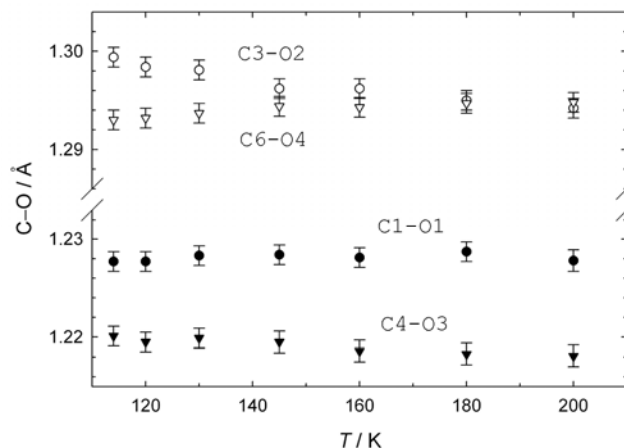


図 4 クロラニル酸イオンの C1-O1, C3-O2, C4-O3, C6-O4 結合距離の温度変化

1) H. Ishida & S. Kashino (1999). *Acta Cryst.* C55, 1923.

2) 藤部康弘, 池田龍一, 仁平貴明, 日比野史康 (2003). 分子構造総合討論会

## スピネル型鉄ハロゲン錯体の構造とイオン伝導性

(静岡大・工) 富田 靖正・小岩 永明・市川 敦史・岡田 貴義・小林 健吉郎

【序】 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$  はスピネル構造をもつリチウムイオン伝導体であり、リチウムイオン二次電池の電解質への応用が考えられる。さらに、結晶構造が壊れることなく  $\text{Li}^+$  イオンの脱離・挿入が可能と考えられており、 $\text{Li}^+$  イオンの含有量が多いことから、正極活物質として利用でき、高い電池容量を示すと期待されている化合物である。

一方、全固体リチウムイオン二次電池に代表される無機固体電解質を用いた全固体イオニクスデバイスに近年注目が集まっている。全固体電池は電解質 両極活物質間の界面抵抗、固体電解質のバルクの抵抗が高いことが問題であり、その特性向上が必要である。これらの問題を解決する一つの方法として軟らかく良好な接合面を形成しやすいハロゲン化物を正極活物質もしくは電解質として用いる方法がある。

$\text{Li}_2\text{FeCl}_4$  は、イオン伝導度がそれほど大きくないため全固体二次電池の電解質として利用するには、電池の出力密度などを低下させてしまうことが予想されるが、ハロゲン錯体では、ハロゲンや中心金属の置換によってイオン伝導性が変化することが多いことから、本研究では、 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$  の Cl の一部を Br に置換することによるイオン伝導度の向上を期待し、 $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$  ( $0 \leq x < 4$ ) を合成し、その構造とイオン伝導性の評価を行った。

【実験】試料は、原料を所定の化学量論比で量りとり、遊星ボールミルを用い粉碎・混合した後、石英ガラス管に封管し、400 °C で反応させることによって合成した（固相反応）。また、一部の試料は 500 °C 以上で融解させ、急冷することによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グローブボックス中、アルゴン雰囲気下で取り扱った。試料の評価は、粉末 X 線回折、交流インピーダンス測定により行った。また、手製のステンレス製セルを用いて、電気化学測定と試作電池の充放電測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に合成した  $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$  の室温における XRD パターンを示す。測定範囲内において原料や不純物のピークは観測されなかった。

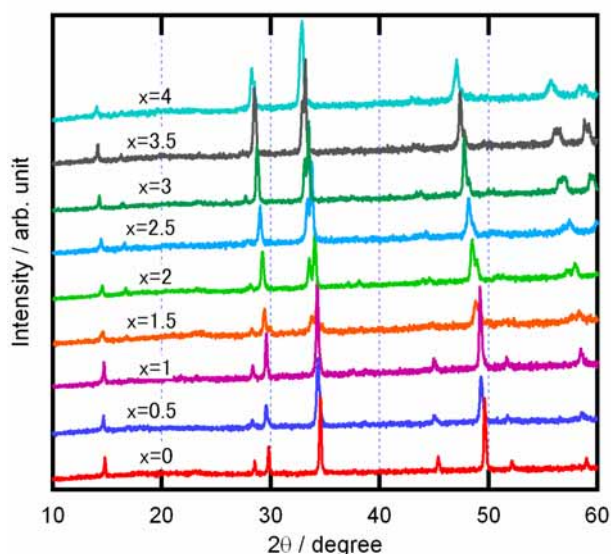


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of  $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ .

Br の増加とともにピークが低角度側にシフトしており、格子定数が増加していることがわかった。 $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$  と  $\text{Li}_2\text{FeBr}_4$  は斜方晶系に属し、ほぼ同じ結晶構造をもつ。そのため、比較的容易に固溶体が形成され、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$  イオンのイオン半径の違いから格子が大きくなったと考えられる。Rietveld 解析の結果、Br 量の増加とともに、格子定数  $a, b, c$  はすべて単調に増加しており、イオン半径増大による結晶格子の膨張が確認された。

Fig. 2 に  $\text{Li}_2\text{FeCl}_4$  および  $\text{Li}_2\text{FeBrCl}_3$  の交流伝導度の温度変化を示す。合成した組成の化合物においても、測定した温度範囲内で、伝導度は温度に対してほぼ単調に変化していた。臭化物イオンへの置換により伝導度が増減する現象がみられたが、一定の変化はなく、 $x = 0.5$  および 3.5 において、極大がみられた。よって、XRD から確認した結晶格子の膨張と伝導度の変化の間には、直接的な関係がないと考えられる。伝導度の傾きから求めた活性化エネルギーを Br 量に対してプロットすると、Fig. 3 に示されるように、多少のばらつきはあるものの、Br 量の増加とともに活性化エネルギーが減少しているのが明らかとなった。Br 置換により、結晶格子が大きくなり、Li イオンの移動が容易になった結果と考えられる。

また、中心金属である  $\text{Fe}^{2+}$  イオンを置換した  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Cl}_4$  および  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z\text{Cl}_4$  では、XRD 測定により、中心金属を置換することによって格子定数が増大することが分かった。これは  $\text{Fe}^{2+}$  がイオン半径の大きいイオンに置換されたためと考えられる。また、Mn 置換では、結晶構造の変化は確認できなかったが、Ni 置換では、多少の原料ピークが残っていたものの、目的の化合物の XRD ピークの数が増え、結晶構造が変化していることが分かった。リチウムイオン伝導度については、格子の拡がりによって伝導度が向上することを期待したが、Mn 置換することによって伝導度は大きく変化せず、Ni 置換したものは伝導度が 2 桁程度低下した。

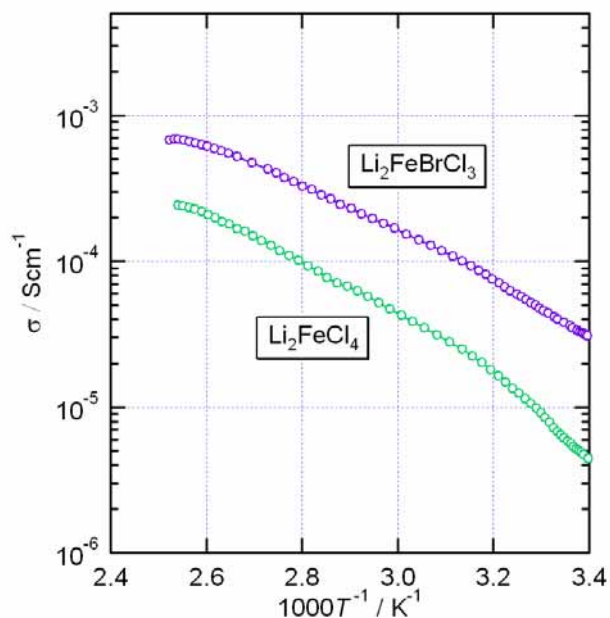


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for  $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ .

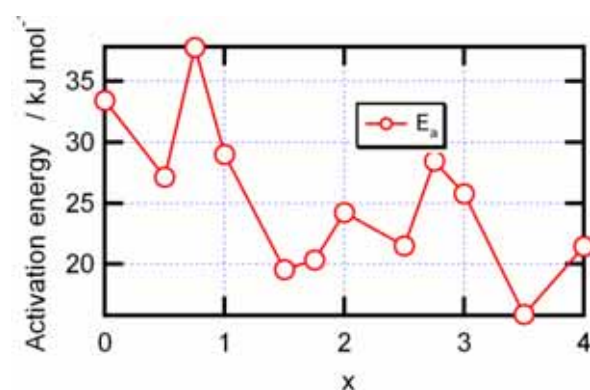


Fig. 3. Activation energy obtained from AC conductivity of  $\text{Li}_2\text{FeBr}_x\text{Cl}_{4-x}$ .

## 微結晶状態における 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の 分子間水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動による異性化反応

(九大院理<sup>1</sup>・広大院教育<sup>2</sup>・東農工大院BASE<sup>3</sup>)○永尾沙緒梨<sup>1</sup>, 網本貴一<sup>2</sup>,  
清田一穂<sup>1</sup>, 関根正彦<sup>3</sup>, 中田宗隆<sup>3</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

【序】最も基礎的な化学反応の一つであるプロトン移動反応は、生体内反応において重要な役割を果たしている。一方、結晶状態では、溶液中とは異なり、励起状態分子が周囲の分子との分子間相互作用の影響を受けて、特異な反応が起こることが期待される。本研究で

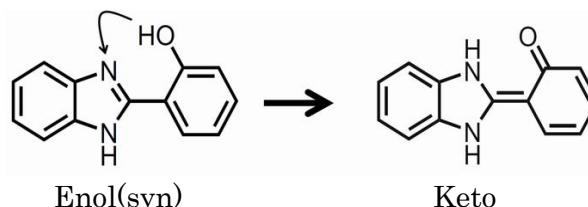


Fig. 1 HPBI の異性化

は、2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole(HPBI)の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)に着目した(Fig. 1)。HPBIは溶液中の基底状態で Enol(syn)形が安定であるが、微結晶状態においては、Keto 形も基底状態で安定に存在していることが蛍光分光の結果から示唆されていた。今回、蛍光分光法、X線結晶構造解析、赤外(IR)分光法を併用して、微結晶状態における HPBI の分子間相互作用と光異性化反応について研究したので報告する。

【実験】蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルはキセノンランプを励起光源とし、2台の回折格子分光器を用いて測定した。とくに、蛍光励起スペクトルはクライオスタットを用いて、77～293Kの温度変化についても詳しく調べた。微結晶のIRスペクトルはATR-IR法で測定した。また、微結晶を真空中で加熱(380K)することによって発生させた蒸気をアルゴンで希釈して、約15Kに冷却したヨウ化セシウム基板に吹き付けてマトリックス単離試料を作成し、フーリエ変換型赤外分光光度計(JEOL JIR-7000)で測定した。HPBIのコンフォメーションの帰属は、Gaussian09で計算したDFT/B3LYP/6-31G\*レベルのスペクトルパターンとの比較によって行った。

【結果と考察】HPBIおよびHPBIのOH基をメトキシ置換したMPBI微結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを無極性溶媒と微結晶状態で測定した(Fig. 2)。無極性溶媒中の励起スペクトルにはEnol形の吸収極大が340nmに観測された。一方、蛍光は465nmに観測され、著しいストークスシフトを示した。OH基をメトキシ基で保護することによってTautomer(Keto形)の生成が難しいMPBI微結晶では蛍光スペクトルのストークスシフトが小さいことから、465nmの蛍光をESIPTによって生じたTautomer(Keto形)に帰属した。微結晶状態における励起スペクトルでは、340nmのEnol形のピークのほかに、390nmに新たなピークが観測された。この390nmのピークを示す分子種とEnol形との安定性を調べるために、蛍光励起スペクトルの温度変化を測定した。その結果、温度の低下に伴って新たな分子種の吸収は減少し、77KではEnol形の吸収が支配的となった。したがって、Enol形の方が新しい分子種よりも安定であり、しかも、微結晶中で熱平衡になっていることが分かった。ただし、新しい分子種は溶液中では観測されていないので、微結晶状態では溶液にはない安定化がおこったと考えられる。

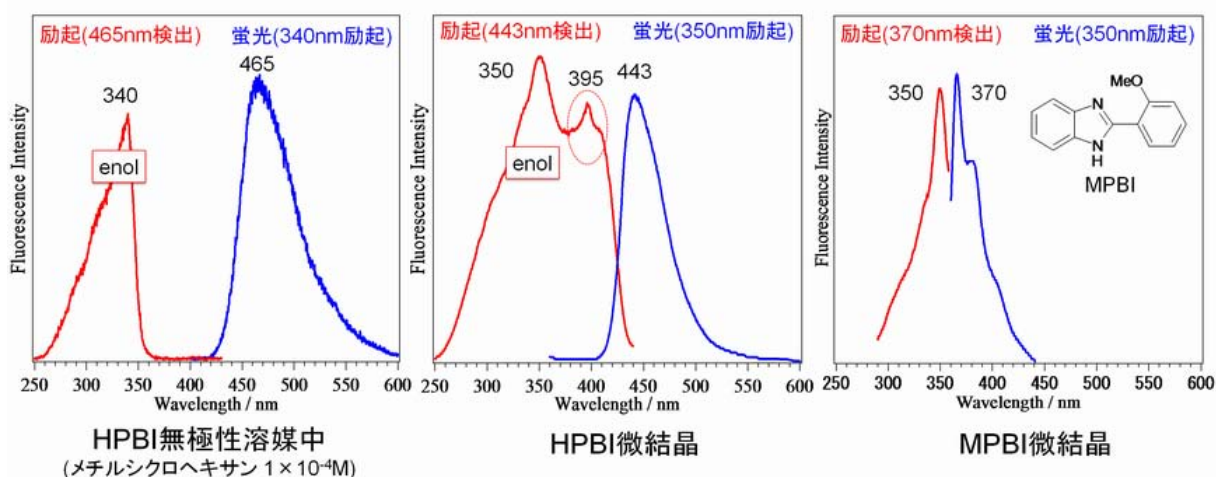


Fig. 2 HPBI, MPBI の蛍光スペクトル・蛍光励起スペクトル(293K)

溶液中では ESIPT によって Keto 形が生成するので、微結晶状態で生成した新しい分子種が Keto 形であるかどうかを確認するために、低温 Ar マトリックス中の HPBI と室温における微結晶状態の HPBI の IR スペクトルを比較した(Fig. 3). Ar マトリックス中の IR スペクトルは計算によって得られた Enol(syn)形のスペクトルと良く一致している. 一方、微結晶状態の IR スペクトルには Enol(syn)形に帰属できない振動が強く現れている. これらのピークは、計算から予測される Keto 形の振動パターンとは一致しない. そこで、HPBI の X 線結晶解析の結果から Keto 形以外のコンフォメーションが存在するかどうかについて検討した. Fig. 4 に示すように、HPBI は一次元の分子間水素結合ネットワークを形成している. もし、Enol(syn)形の分子内プロトン移動と分子間プロトン移動が協奏的に起こると、コンフォメーションが Enol(anti)形に変化する可能性がある. そこで、Enol(anti)形の IR スペクトルを計算して実測スペクトルと比較したところ、Enol(syn)形に帰属できない 3 本の強いバンドが Enol(anti)形の振動に対応していることがわかった. したがって、微結晶の基底状態において安定に存在する新しい分子種は、主に Syn(anti)形であると考えられる. Enol 形を励起した場合と励起しない場合の蛍光スペクトルは一致するので、ESIPT によって生じた Keto 形が Syn(anti)形に異性化した可能性がある.

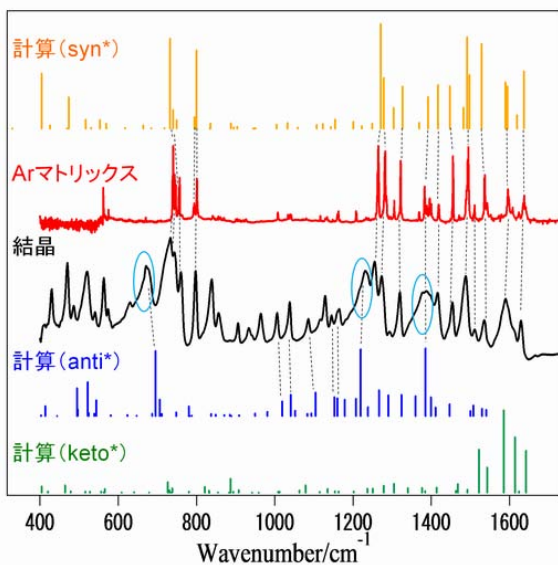


Fig. 3 実験と計算の IR の比較

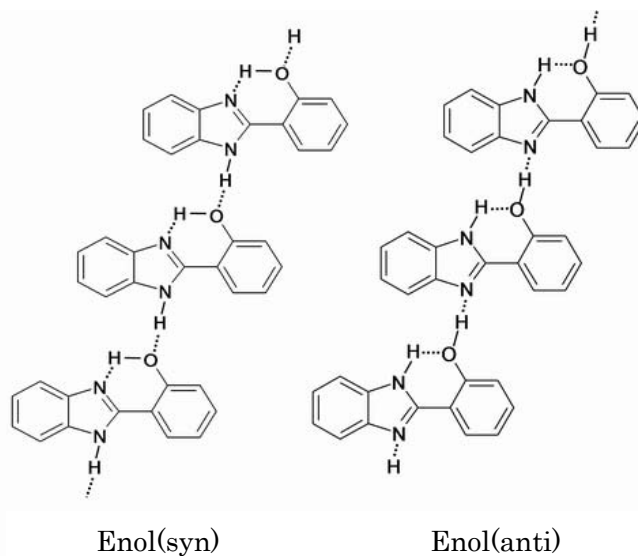


Fig. 4 微結晶中の水素結合ネットワークの異性化

## M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate)系配位高分子の

### アンモニアを介したプロトン伝導性

(九大院理<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○重松 明仁<sup>1,2</sup>, 山田 鉄兵<sup>2</sup>, 北川 宏<sup>2,3</sup>

#### 【緒言】

固体プロトン伝導体として、Nafion や  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  などが広く知られている。これまで報告された多くの固体プロトン伝導体では、水分子がプロトンの伝導媒体になっている。一方、アンモニアを媒体としたプロトン伝導体は、これまで報告されておらず、水分子とは異なったプロトン伝導システムを構築することができるため、科学的に興味を持たれる。金属イオンと有機配位子によって構築される配位高分子は、規則的なナノ細孔を有し、ゲスト分子の取り込みが容易なため、アンモニアによるプロトン伝導システムを実現できると期待される。しかし、配位高分子は塩基性ガスに対して脆弱なため、塩基性ガスを取り込んだ例は少ない。種々の配位高分子についてアンモニアの吸着特性を調べた中で、我々は一次元細孔を有する M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate) 配位高分子に着目した (図 1)。これらとその誘導体は、一般に MIL-53(M)-R と呼ばれ、様々な金属イオンと置換基 R を有するテレフタル酸誘導体で、同形構造をとることが報告されている<sup>1-3</sup>。今回、MIL-53 及びその誘導体配位高分子 (R =  $\text{NH}_2$ , OH,  $(\text{COOH})_2$ ) におけるアンモニア分子の吸着組成等温線とアンモニア吸着時のプロトン伝導特性について評価を行った。

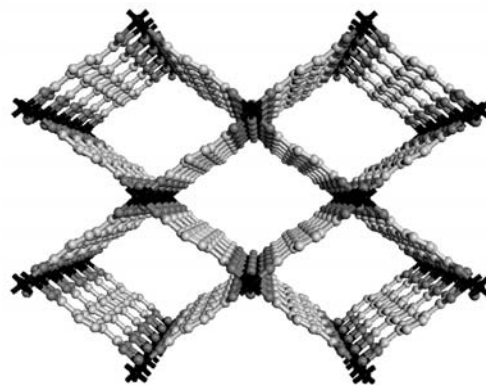


図 1 MIL-53(Al)の構造<sup>1</sup>

#### 【実験】

MIL-53 及びその誘導体配位高分子 (MIL-53(Al), MIL-53(Al)- $\text{NH}_2$ , MIL-53(Al)-OH, MIL-53(Fe)- $(\text{COOH})_2$ ) は、文献に従い、水熱合成法によって合成した<sup>1-3</sup>。得られた配位高分子のアンモニアガスに対する安定性は粉末 X 線回折測定により確かめた。アンモニアガスの吸着組成等温線の測定は、日本ベル (株) の BELSORP-max を用いて測定した。プロトン伝導度は、Solartron 社製 SI 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER と SI 1296 DIELECTRIC INTERFACE を用いて、交流インピーダンス法による伝導度測定から見積もった。

## 【結果と考察】

吸着組成等温線から、MIL-53 及びその誘導体配位高分子は、アンモニア分子を安定にかつ、可逆的に吸脱着することがわかった (図 2)。アンモニアは、金属サイトあたり 1 分子程度 (MIL-53(Al)、MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>、MIL-53(Al)-OH)、及び 3 分子程度 (MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>) がそれぞれ吸着することがわかった。

アンモニアガス 100 kPa の雰囲気下における温度可変粉末 X 線測定により、これらの配位高分子はアンモニアガスを吸着した状態においても、150°Cまで分解しないことがわかった。

交流インピーダンス法による伝導度測定から、MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>において、アンモニアガス圧を 0 kPa から 100 kPa にすることで、 $4.7 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$  から  $3.3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  へと伝導度が 6 桁上昇しており、アンモニアを介したプロトン伝導性を示すことが明らかとなった (図 3)。アンモニアを介したプロトン伝導機構の解明のためにアンモニア吸着状態における放射光を用いた粉末 X 線回折測定とリートベルト構造解析を試みたところ、MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> において構造決定に成功した。アンモニアは水分子と同様に、細孔内に一次元に並んで配列していた。その他の配位高分子においても現在解析中である。各アンモニアガス圧力におけるプロトン伝導度及び、吸着量とプロトン伝導度との相関関係、この系におけるアンモニアを介したプロトン伝導メカニズムについて報告する。

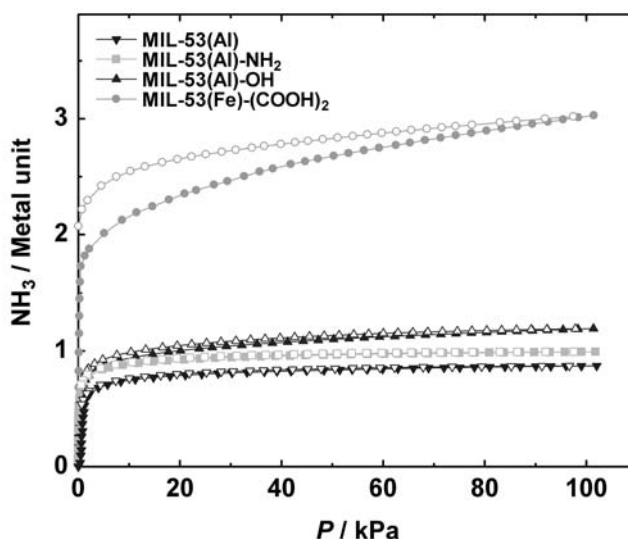


図 2 MIL-53 及びその誘導体配位高分子のアンモニアガス吸着組成等温線

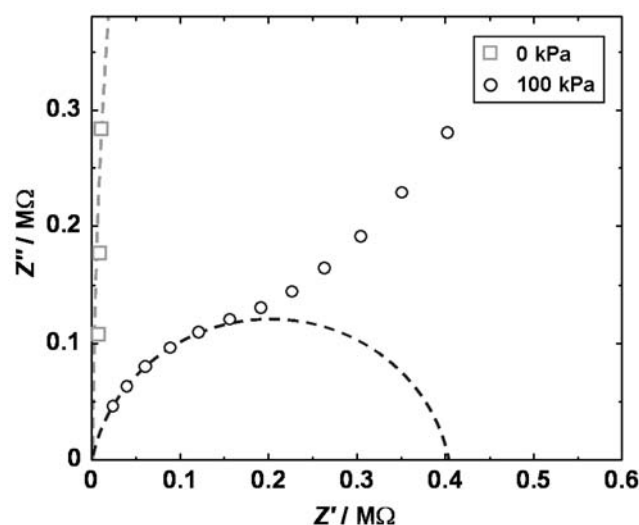


図 3 MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>ガス下及び真空下における cole-cole プロット

- [1] T. Loiseau et al, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 1373.
- [2] S. Couck et al, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6326.
- [3] F. Millange et al, *Chem. Commun.* (2008) 4732.



## 和周波発生スペクトルの解析を通じた 水/四塩化炭素及び水/1,2-ジクロロエタン界面構造の理解

(東北大院・理) ○佐藤 祐史, 石山 達也, 森田 明弘

**【序】** 水-有機溶媒界面は抽出などで重要であるのみならず、近年反応場としての利用が期待されている。水-有機溶媒界面の構造を分子レベルで理解することは、それらの研究に役立つはずである。界面情報を得る強力な手法として和周波発生(SFG)分光がある。SFGは系の反転対称性の破れによって起こる現象であり、界面の振動分光として使用する手法が近年広く利用されている。SFGは界面構造の変化に敏感であるが、SFGスペクトルから構造を同定することはしばしば難しい。そこで分子動力学(MD)シミュレーションにおいてSFGスペクトルを計算し、実験値スペクトルと比較することでスペクトルの界面構造への帰属をより正確に判断できる。

水-有機溶媒界面について Richmond らによる SFG スペクトル測定に興味深い結果がある<sup>[1]</sup>。図1はそれぞれ四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)/水界面、1,2-ジクロロエタン(DCE)/水界面、水の気液(Vapor/Water)界面における SFG スペクトルの測定結果である。

Vapor/Water 界面と CCl<sub>4</sub>/Water 界面にみられる鋭いピークは、界面で水素結合していない Free OH の振動によるものである。3つの界面に見られる顕著な変化として、**1)**CCl<sub>4</sub>/Water 界面の Free OH ピークのレッドシフト、**2)**DCE/Water 界面の Free OH ピークの消失、の2点をあげることができる。これら界面構造の変化によるものと考えられるがその詳細は明らかではない。

本研究では CCl<sub>4</sub>/Water 界面と DCE/Water 界面を対象として MD シミュレーションと SFG スペクトルの計算を行い、上記であげたスペクトル変化の原因を考察する。

**【計算】** SFG スペクトルの強度は二次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の絶対値の二乗に比例する。二次の非線形感受率は次式のように振動数依存のある共鳴項  $\chi^{(2),res}$  と振動数依存のない非共鳴項  $\chi^{(2),nonres}$  の和であらわされる。

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2),res} + \chi^{(2),nonres}$$

$\chi^{(2),res}$  は次式のように時間相関関数をフーリエ変換することで求められる<sup>[2]</sup>。

$$\chi_{ijk}^{(2),res} = \frac{i\omega_{IR}}{kT} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle_{cl}$$

ここで  $A, M$  はそれぞれ系のラマンテンソル、双極子モーメントを、 $\langle \rangle_{cl}$  は古典力学においてア

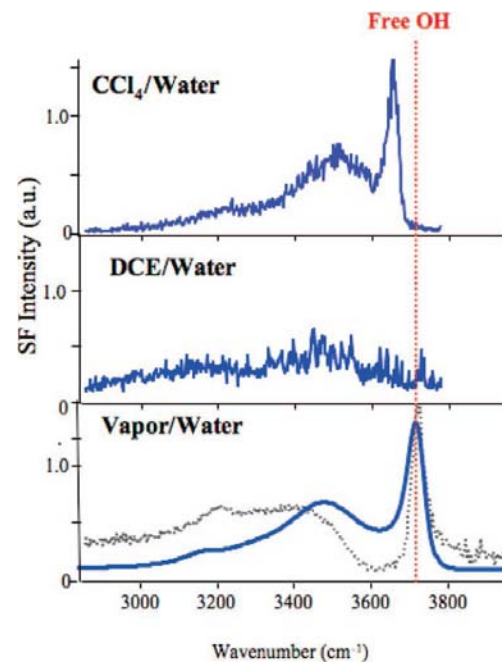


図 1 OH 振動領域の実験値スペクトル<sup>[1]</sup>

ンサンプル平均をとること表している。 $\chi^{(2),\text{nonres}}$ は振動成分がない領域の実験値スペクトルから推定される値を定数として与え SFG スペクトルを計算した。

分子モデルは量子化学計算から求めた分極パラメータである Charge Response Kernel によって、外場に対する点電荷の変化による分極を考慮にいれた polarizable かつ flexible なモデルを用いた。水についてはハロゲン化ナトリウム水溶液の気液界面における同様の研究<sup>[4]</sup>で用いられたモデルを使った。DCE と CCl<sub>4</sub> については密度、溶媒和エンタルピー、動径分布関数等の実験値を再現するように Lennard-Jones パラメータを調整し、基準振動数が実験値と合うような分子内ポテンシャルを新たに与えてモデルを作成した。

シミュレーションは気体-水-有機溶媒-気体のスラブ構造で行い、十分な気体領域の長さを取り三次元周期境界における上下の液体層の影響が無いようにした。また、約 25°C に温度を設定し、ミクロカノニカルアンサンブルにおいて時間ステップを約 0.6 fs とした。

**【結果・考察】** CCl<sub>4</sub>/Water 界面では、Vapor/Water 界面からのスペクトル変化は実験と近い形で得られ、現在のモデルにおける Free OH ピークのレッドシフトは 14cm<sup>-1</sup> である。これは実験値 36cm<sup>-1</sup> に比べ小さいが、少なからず  $\chi^{(2),\text{nonres}}$  の値による影響であることが分かった。

DCE/Water 界面では図 2,3 に示すような構造的特徴が得られた。図 2 は界面垂直方向に対する密度及び構造異性体の割合を表し、界面では極性を持つ gauche 配座の DCE がバルクに比べ支配的であることがわかった。また、図 3 は界面近くの水の配向分布を表し、DCE/Water 界面では他の 2 つの界面で見られる特徴的な配向構造がランダム化してバルクに見られる均一な配向分布に近づいていることが分かる。DCE-Water 界面の SFG スペクトルは現在計算中であり、当日は上記の構造的変化が SFG スペクトルに与える影響を議論する。

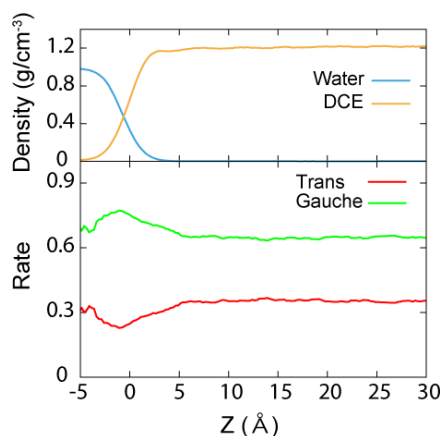


図 2

(上)DCE/Water 界面の密度分布  
(下)DCE の trans-gauche の割合

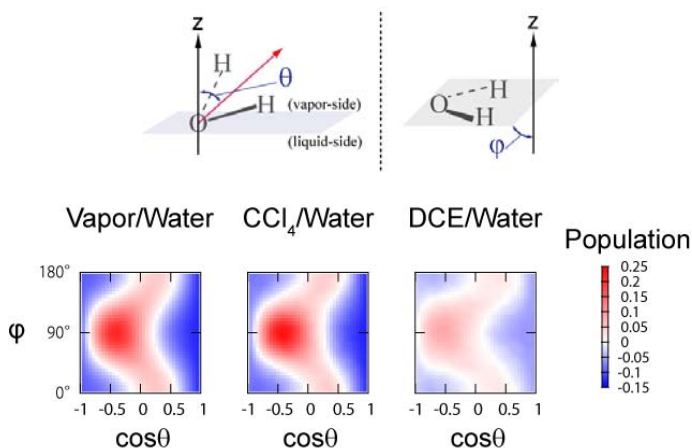


図 3 (上)θ及びφの定義  
(下)付近の水の配向分布

#### 参考文献

- [1] Moore, F. G.; Richmond, G. L. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 739
- [2] Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 738
- [3] Morita, A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 3158
- [4] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 721

塩基性水溶液表面での  $\text{OH}^-$  のふるまい

(東北大院・理) ○今村貴子、石山達也、森田明弘

[はじめに]

電解質水溶液表面でのイオンの分布やイオンに対する水和の様子は、構造が等方的なバルク部分とは異なる。大気中のエアロゾル表面で気体分子が起こす不均一反応は、表面が特別な反応場となりうることを示す格好の例である。このような反応の分子レベルの機構を明らかにするためには表面の構造を知ることが必要である。まずは、一種類の電解質を含む水溶液の表面構造に迫ろうとする試みがなされてきた。

振動和周波発生 (SFG) 分光法では、界面における分子の振動に由来するシグナルを見ることができ、分子の置かれた環境の違いは周波数のシフトや強度の増減となってあらわれる。これまでにさまざまな水溶液表面に対して SFG 分光が行われ、その結果は、水溶液の表面は電解質の種類によって異なる水和環境であるということを示唆している。液体は複雑に相互作用しあった多数の分子からなるため、スペクトルは、連続的に周波数がシフトしたシグナルが重なり合ったものと考えられる。そのため、直接に具体的な分子の構造とスペクトルのシグナルを結びつけることは多くの場合容易でない。

我々は、SFG スペクトルを分子動力学シミュレーション (MD) のトラジェクトリから抽出する方法を考案した。以来、いくつかの水溶液表面にその方法を適用し、水表面でイオンがどのような環境を作り出し、水の構造に変化をもたらしているのかを説明してきた。重いハロゲンイオンであるヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  を含む水溶液のシミュレーションでは、スペクトルの測定値を計算から再現でき、スペクトルの変化が  $\text{I}^-$  イオンが表面に出ることに起因するという MD による予想の妥当性を示した。また、酸の水溶液では、水和したプロトンが水溶液表面に多く存在するとの MD での予想と、測定された SFG スペクトルの形状変化を関係づけることに成功した。

水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  は水の自己解離から生ずるプロトンと相補的な関係にあり、水の表面構造に迫るためにはその表面傾向を知ることが欠かせない。NaOH 水溶液表面での SFG スペクトルが測定されており、純水のスペクトルと差異があるが、その分子構造との関係について決定的な根拠が示されていない。我々は、MD シミュレーションを用いて NaOH 水溶液表面をモデル化し、測定された SFG スペクトルがどのような表面の分子構造と結び付いているか、とりわけイオンが作る水和環境やイオン自身の分布との関係を明らかにする。

[シミュレーション]

本研究では、NaOH 水溶液表面の MD シミュレーションを行った。これまでに我々が開発してきた水モデルに合わせ、振動かつ分極モデルの  $\text{OH}^-$  を構築した。分極の方式は水分子と同じく Charge Response Kernel で、相互作用点は原子上のほか、酸素原子の周囲に三点設け、周囲の環境によって刻々と変化する電荷を置いた。これによって OH 軸以外の方向に分極できるため、三次元的な誘起双極子モーメントの様子を表現できる。

水と各イオン合わせて 700 個、およそ 2mol/l の濃度で、三次元周期境界条件のもとで気液界面を生ずるスラブ配置によってシミュレーションを開始した。図 1 にシミュレーションから得られた水やイオンの密度分布図と、水酸化物イオンの界面付近での向きを表す  $\cos \theta$  の平均値 ( $\theta$  の定

義は図中央のパネル)を示す。このモデルにおいては、水酸化物イオンは密度分布にピークを持たず、表面に積極的に現れることはない。しかし、 $\cos \theta$  の平均値をみると、表面 ( $z=0\text{\AA}$ ) の付近で値が 1 に近く、気相に水素を向け起立した姿勢を好んでいることが分かる。

現在 SFG スペクトルの計算を進めている (図 2 右)。純水と比較したときの減少傾向を再現した。NaOH 水溶液界面の分子構造とスペクトルの変化の関係についてなど、詳細は当日報告する。

[謝辞]

本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータプロジェクト・ナノ拠点の支援により実現した。

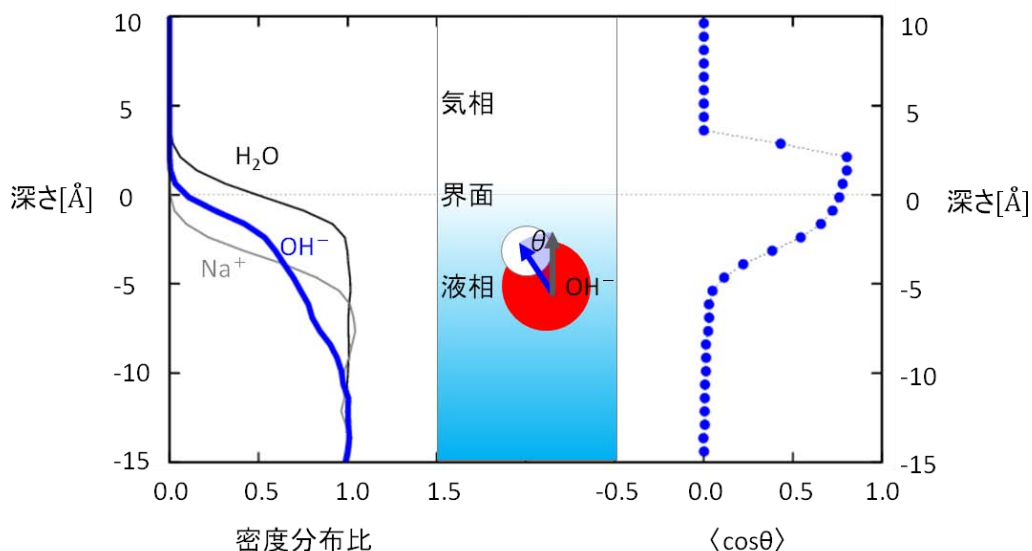


図 1 (左) NaOH 水溶液構成化学種の界面位置からの深さに対する密度分布図。  
 (中央) 水酸化物イオン OH 軸と界面に垂直な向きへのなす角  $\theta$  の定義。  
 (右)  $\cos \theta$  の平均値の深さに対する分布。

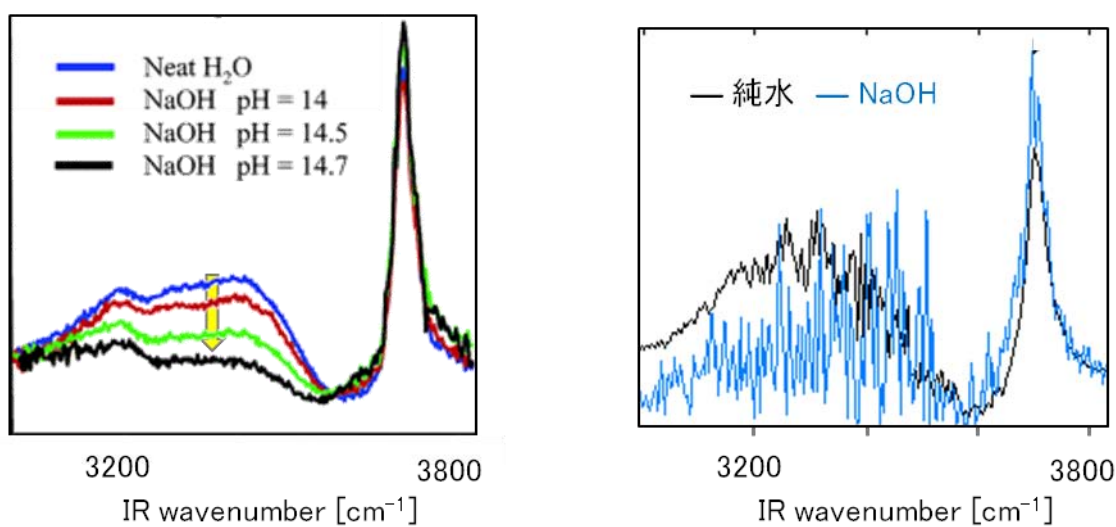
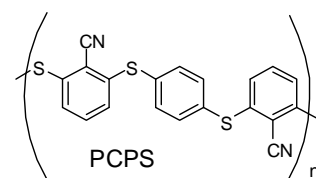


図 2 NaOH 水溶液表面の SFG スペクトル。  
 (左) Tarbuck らによる測定値。 [*J. Am. Chem. Soc.* **128** 14519 (2006)]  
 (右) 本研究における計算値。

## 序

アモルファス高分子は透明性を示すことから光学材料として古くより利用されてきた。プラスチックレンズ、プラスチック導波路、プラスチック光ファイバーはその代表的なものである。ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリカーボネート等はその代表的なものである。また、適当な有機色素と複合化することにより機能性高分子としての利用も可能である。我々はこれまでの研究でアモルファス性を示しながら自発分極を持つポリシアノフェニレンスルフィド(PCPS(図 1 上))について調査してきた。PCPS は反転対称性を持たないために、それ単体でも二次非線形光学効果が得られるが、PCPS に分子超分極率の大きな色素をドープレ、ポリマーの内部電場により配向分極させることができれば、大きな二次非線形光学効果が得ることが期待される。今後、PCPS を非線形光学ポリマーのマトリックス材料としてへと利用していく上で、その準備段階として色素ドープレ物質の基本的な光学的、電気的性質について理解することは大変重要な課題である。そこで、本研究ではこの課題について取り組むため、アゾベンゼン系色素であるディスプレイレッド 1(DR1(図 1 下))をドープレした PCPS 複合体薄膜の焦電特性や吸収スペクトルの温度依存性について調べた。



## 実験

線形光学特性について調査するため DR1 をドープレした PCPS 薄膜の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。比較材料として DR1 をドープレした PMMA の吸収スペクトルを測定した。試料は SiO<sub>2</sub> 基板上に 10wt%の DR1 をドープレした PCPS 薄膜でありスピコート法により作成した。30℃から 100℃までの昇温時と降温時の

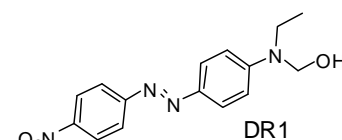


図 1 PCPS と DR1 の構造

吸収スペクトルを測定した。焦電特性の試料の作成方法は次の通りで、高分子薄膜の上下にアルミニウム電極を積層したものである。ガラス基板上に電極としてアルミニウムを真空蒸着させ、そこに PCPS に 10wt%の DR1 をドープレしたジクロロメタン溶液を溶液キャスト法により薄膜を作成した。薄膜の上にアルミニウムを再び真空蒸着させ、薄膜を電極間に挟んだ。アルミニウム電極面積は 1mm<sup>2</sup>とした。測定は室温から 200℃までの昇温過程及び降温過程について調査した。温度変化率は 2℃/min である。

## 結果・考察

図 2 は PCPS 中の DR1 の吸収スペクトルを示す。比較のために PMMA 中での DR1 の吸収スペクトルを示す。いずれも 500nm 付近にピークを持つ吸収特性が見られた。この吸収は  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移によるものであると考えられている。吸収ピークは

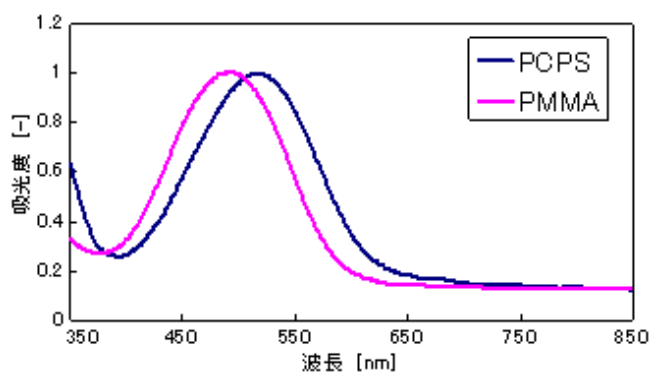


図 2 PCPS-DR1 の吸収スペクトル

PMMA 中より PCPS 中のほうが 31nm も長波長側に見られる。吸収スペクトルの赤方偏位の理由として周囲のマトリックスとの双極子-双極子相互作用と錯体形成の影響が考えられる。この問題について明らかにするために様々な極性を持つ溶液中での DR1 の吸収スペクトルを測定した。図 3 は双極子-双極子相互作用の大きさを示す。誘電関数  $\Delta f$  と各種溶液及び PCPS, PMMA 中の DR1 の吸収ピーク波長の関係をグラフに示したものである。誘電関数は次の Lippert の式によって定義される。

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2} \quad \text{ここで、}\varepsilon\text{は誘電率、}n\text{は屈折率である}$$

PCPS とベンゾニトリルを除く溶媒中では  $\Delta f$  値の大きさに関らず、ピーク波長はほぼ一定である。これに対して PCPS, ベンゾニトリルは他に比べて高波長シフトしている。ベンゾニトリルも基本骨格は PCPS と同一であることから DR1 はベンゾニトリルや PCPS のシアノ基と錯体を形成していると考えられる。

焦電特性の測定結果を図 4 に示す。PCPS のガラス転移点 ( $T_g$ ) は 60°C である。昇温過程では  $T_g$  を超えると信号は増加を開始し、110°C で信号は消失する。色素の融解温度付近の 150°C 付近で再び信号が現れる。一方、降温過程では 150°C 付近の信号は見られず、120°C 付近から再び分極が形成されることが分かる。以上の結果より  $T_g$  以下では色素をドープした複合系でも分極構造が形成されることを示すものである。

図 5 は PCPS-DR1 薄膜 30, 100°C での吸収スペクトルです。温度が高い程吸収スペクトルは低波長側にシフトしている。これは温度が高くなるにしたがって、高分子膜の分子運動性が大きくなることにより色素とマトリックスとの相互作用が小さくなったことによると思われる。一方ピークシフトは  $T_g$  付近で不連続な変化が見られなかった。これは色素の電子状態がマトリックスである PCPS より受ける影響は局所的なものであり、PCPS の分極による配向分極の影響を受けていないことを示す。

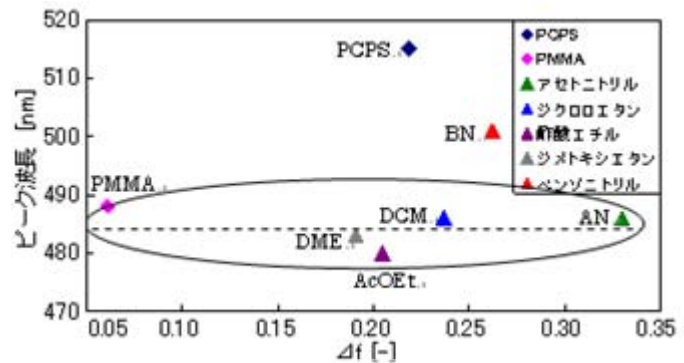


図 3 各溶液及び PCPS、PMMA 中の DR1 の吸収ピークと誘電関数  $\Delta f$  との関係

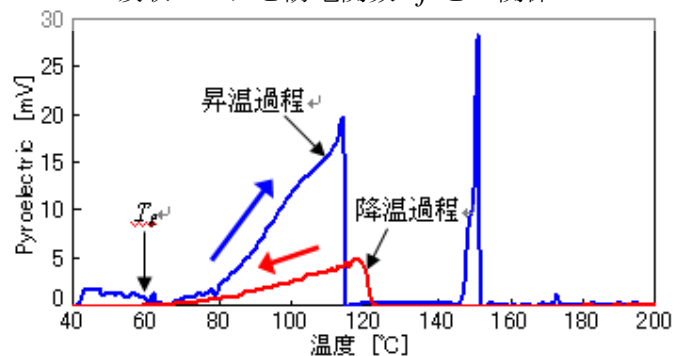


図 4 PCPS-DR1 の焦電信号の温度依存性

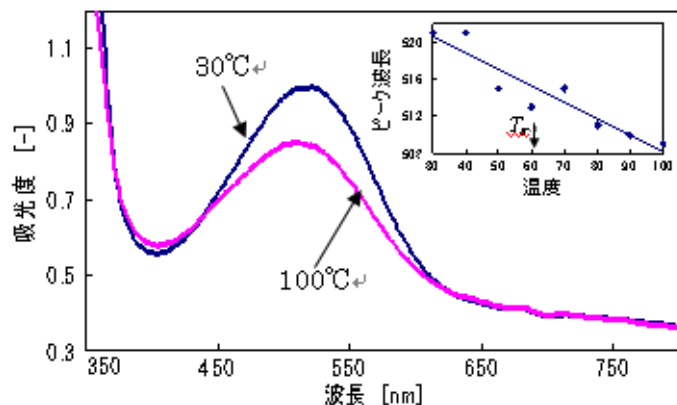


図 5 PCPS-DR1 の吸収スペクトルの温度依存性

## 定量位相顕微鏡を用いた石鹼膜薄膜化観測

(広島市大院・情報<sup>1</sup>, パイフォトニクス(株)<sup>2</sup>)○藤原 久志<sup>1</sup>, 池田 貴裕<sup>2</sup>, 磯部 耕兵<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>1</sup>

**【序】** 定量位相顕微鏡<sup>1)</sup>は、試料透過光の位相情報を定量的に計測可能であり、様々な位相物体(生細胞や有機超薄膜など)の観測に応用できる。我々は、この定量位相顕微鏡に反射干渉像観察機能を付与した定量位相-反射干渉顕微鏡システムを開発し、石鹼膜薄膜化の観測を行っている。石鹼膜は、Newton や de Gennes (1991年ノーベル物理学賞)を魅了した古くて新しい研究対象である<sup>2)</sup>。

**【実験】** 図1に石鹼膜形成装置の模式図を示す。石鹼膜を作製・保持する金枠の位置制御に精密さと再現性を加えるために、4台の自動ステージを導入した<sup>3)</sup>。それぞれのステージの役割は以下の通りである：(1) 垂直移動ステージ①は、石鹼水に浸漬した金枠を引き上げることで石鹼膜を形成させる；(2) もう1台の垂直移動ステージ②と2台の水平移動ステージ③・④は、観測装置に対する石鹼膜の位置(垂直方向および水平方向)を調節する。これら4台のステージは、自作ソフトウェアによりコンピュータ制御可能である。なお、このようにして形成される石鹼膜は“Youngの石鹼膜”<sup>4)</sup>とも呼ばれる。

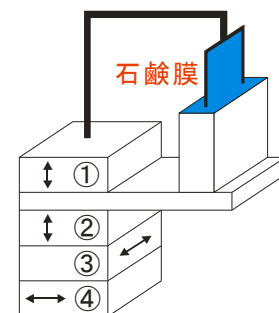


図1 石鹼膜形成装置

図2に、定量位相-反射干渉顕微鏡システムの模式図を示す。同システムは、金属顕微鏡(対物レンズ:開口数0.15, 5倍)を中心に構成した。定量位相顕微鏡は、光源をHe-Neレーザー(633nm)とし、金属顕微鏡に「定量位相イメージング(QPI)ユニット」<sup>5)</sup>および高速度CCDカメラ(640×480画素・200枚/秒)を接続し構成した。

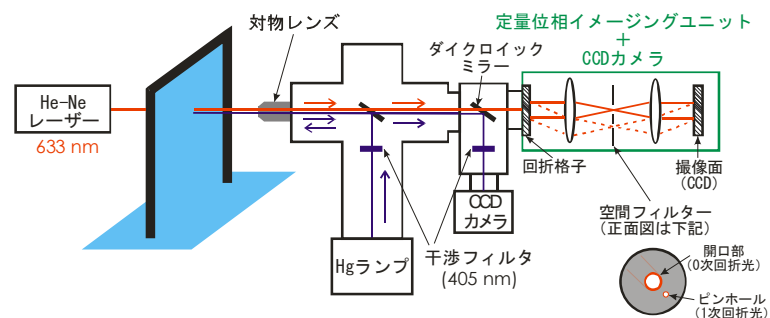


図2 定量位相-反射干渉顕微鏡システム

一方、反射干渉顕微鏡は、金属顕微鏡の落射照明(405nm)による反射光(膜の前面と後面から)の干渉像をダイクロイックミラーで高速度CCDカメラ(640×480画素・200枚/秒)に導く形で構成した。二台の高速度CCDカメラの撮像は200Hzの外部信号により同期させ、その同時撮像データはハードディスクを利用した画像記録装置<sup>6)</sup>により長時間連続記録が可能である。

定量位相顕微鏡の原理は次の通りである（図2参照）。まず、QPI内の透過型回折格子に、レーザー光による観察物体（石鹼膜）像を結像させる。0次回折光（実線）は、観察物体（石鹼膜）透過による位相情報を保持したまま、空間フィルターの開口部を通過し、撮像面上に再結像する。一方、1次回折光（点線）は空間フィルターのピンホール部にて点光源に変換され、その後にレンズにて平面参照波となって撮像面に照射される。こうして、撮像面には図3のような干渉縞像が形成される。何も物体がない時には、干渉縞は撮像面上に等間隔で形成される。そして、試料透過による位相遅れが存在する場合に図3の干渉縞にズレが生じ、これを解析することにより位相遅れを算出することが可能である。実際の位相情報の抽出（定量位相画像の作成）には、ヒルベルト変換を利用する<sup>7)</sup>。

**【結果】** 市販の石鹼<sup>8)</sup>で調製した石鹼水を用いて開発システムによる予備実験を行った。図4は、薄膜化の途中で得られる同時観測画像の一例である。定量位相画像により、石鹼膜の下部から上部にかけて厚みが薄くなる（=透過光の位相遅れが少なくなる）様子がよく分かる。現在、定量位相画像について、別光源（スーパーluminescentダイオード）を用いたノイズ低減や、反射干渉画像との定量的な対応付けに取り組んでいる。

#### 【参考文献・注釈】

- 1) <http://www.piphotonics.co.jp/qpm/index.html>
- 2) P. G. de Gennes, Jacques Badoz (訳：西成勝好, 大江 秀房), 科学は冒険! (講談社, 東京, 1999) .
- 3) 森政之、藤原久志、石渡孝、分子構造総合討論会 (東京)、3P177 (2005) .
- 4) P. G. de Gennes, *Langmuir*, **17**, 2416 (2001).
- 5) <http://www.piphotonics.co.jp/qpm/unit.html>
- 6) 藤原久志、石渡孝、洲崎悦子、分子科学討論会 (福岡) 、3P062 (2008) .
- 7) T. Ikeda et al., *Opt. Lett.*, **30**, 1165 (2005).
- 8) 無添加 食器洗いせっけん (ミヨシ石鹼、<http://www.miyoshisoap.com/> ) .

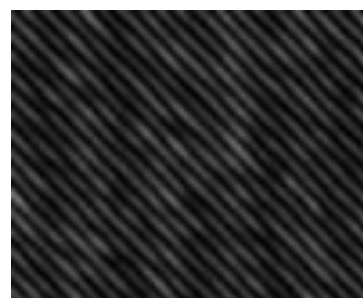


図3 撮像面に形成される干渉縞画像（一部）

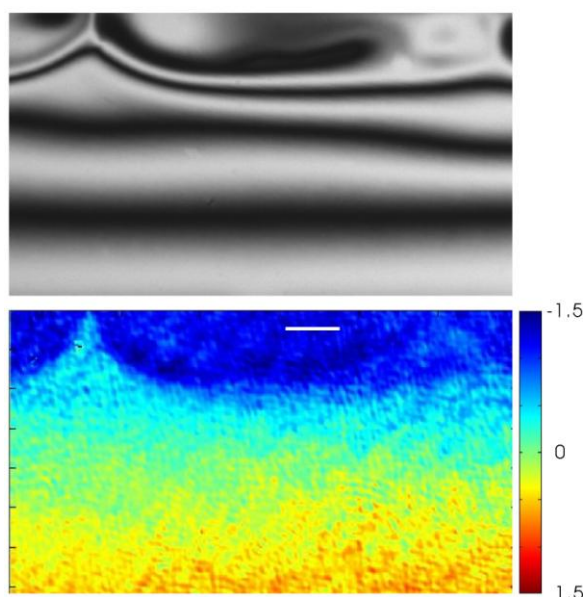


図4 石鹼膜の同時観測画像データ：  
（上） 反射干渉画像；（下） 定量位相画像。位相遅れはラジアン単位で示している（カラーバー参照）。図中の白線は0.1 mmに相当する。



## アゾベンゼン化合物の自己組織化単分子膜における異性化特性

(東工大・総理工)

○金田 充至, 石川 大輔, 本田 拓夢, Han Mina, 原 正彦

【序】フォトクロミック化合物は、光や熱の作用により単一の化合物が2つの化学種間を吸収スペクトルの変化を伴いながら、可逆的に変化する現象を起こす化合物である。その中でもアゾベンゼン分子はUV照射により *trans* 体から *cis* 体へ、熱やVis照射により *cis* 体から *trans* 体へとダイナミックな構造変化を伴い異性化することから、光をトリガーとする分子モーターや光記録材料への応用が期待されている[1]。しかしアゾベンゼンを自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer; SAM) として固体表面に修飾する際、アゾベンゼン SAM は密にパッキングし、異性化に必要な自由体積が十分に存在しないため、光異性化がほとんど起こらないことが知られている。この問題は、アゾベンゼン分子が異性化に必要な自由体積を持たせることにより改善されることが過去に報告されている。本研究では、*trans* 体に比べ、*cis* 体の占有面積が大きいことから、*cis* 体の溶液を用いて SAM を形成することにより、自由体積を持たせられるのではないかと考えた。また金基板上で SAM が形成できるようにチオール基を導入し、またアゾベンゼン分子のオルト位にバルクな置換基を導入することにより、安定な *cis* 体を形成できるといふ過去の報告に着目し[2]、シス体の安定性(寿命)が異なるアゾベンゼンチオール(図 1)を用い、*trans* 体、*cis* 体のそれぞれの溶液において金基板上に形成した SAM を *trans*-SAM [3]、*cis*-SAM とし、その異性化挙動について調査することを目的とした。

【実験】オルト位にエチル基を有するアゾベンゼンチオール(2Et-SH)とメタ位にメチル基を有するアゾベンゼンチオール(Me-SH)を  $1.0 \times 10^{-4}$  M となるようジクロロメタンに溶解させた。この溶液を石英セルに入れ、UV照射を行った後、溶液をシャーレに移し金基板を浸漬させ SAM (*cis*-SAM)を作製した。浸漬中は *cis* 体の状態(*cis*-rich)を保つために、時間を決めUV照射を行った。浸漬後、SAM以外の分子を取り除くため金基板をジクロロメタンでリンスし、窒素ガスで乾燥した。このSAMの異性化挙動をUV/Vis吸収スペクトルで評価し、UV照射を行わない溶液で作製した *trans*-SAM との比較・検討を行った。

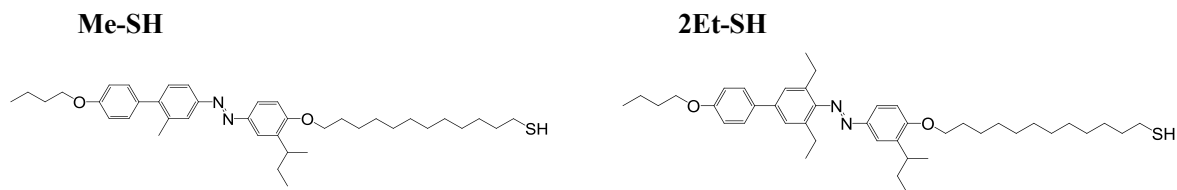


図 1 アゾベンゼンチオールの分子構造

【結果と考察】単分子膜の吸収スペクトル測定により、*trans*-SAM に比べて、*cis*-SAM の方が、(1) UV 光照射による  $\pi$ - $\pi^*$  吸収バンドの変化量が大きく、(2) 熱戻りが遅くなることが確認された(図 2)。これは、*cis*-rich 浸漬によりアゾベンゼン分子が自由体積を持つことで、より多くのアゾベンゼン分子が *trans* 体から *cis* 体へと異性化したためと考えられる。次に、UV 光と Vis 光を交互に照射することによって、 $\pi$ - $\pi^*$  吸収バンドが変化することが確認された(図 3)。これは金基板上でのアゾベンゼン分子の構造変化由来と考えられる。

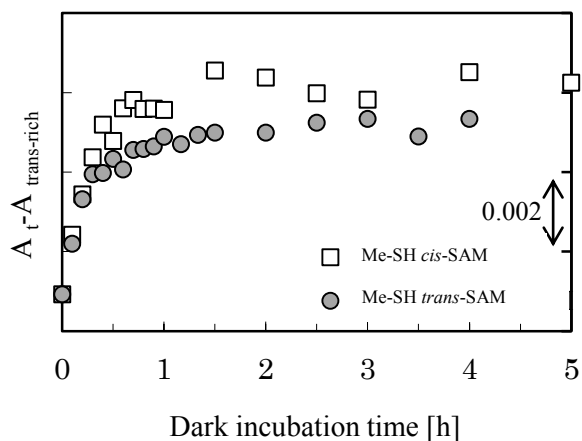


図 2 *Cis*→*trans* 熱戻り異性化における極大吸収波長の吸光度変化(Me-SH)

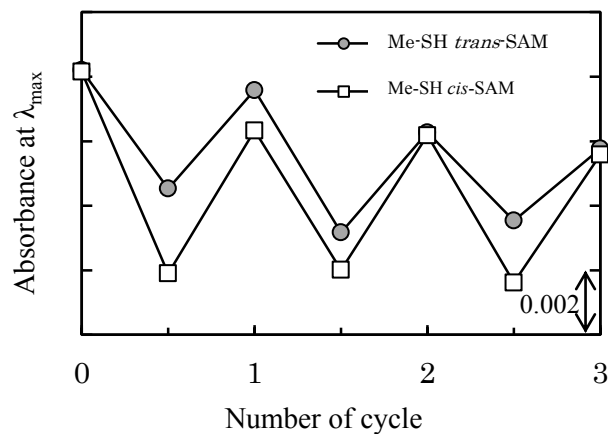


図 3 UV 光と Vis 光の交互照射における極大吸収波長の吸光度変化(Me-SH)

#### 【文献】

- [1]. V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor and M.A. Rampi, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 3455.
- [2]. N. J. Bunce, G. Ferguson, C. L. Forber and G. J. Stachnyk, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 394.
- [3]. M. Han, D. Ishikawa, T. Honda, E. Ito and M. Hara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3598.