

# 1P001

## 高強度フェムト秒レーザーによるジヨードアルカンのクーロン爆発

(阪市大院理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) ○巖榎 昌子<sup>1</sup>, 八ッ橋 知幸<sup>1,2</sup>

【序】これまで我々は主に気相における有機分子を対象に、高強度フェムト秒レーザー照射によるイオンの生成機構と、生じたイオンの解離機構について研究を進めてきた。集光強度  $10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$  程度のレーザーを分子に照射すると、分子は多価イオン化した後にクーロン反発により解離(クーロン爆発)し、分子イオンと共に多価に荷電したフラグメントイオンが生成する。例えば  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Cl}^{4+}$ ,  $\text{Br}^{5+}$ そして  $\text{I}^{6+}$ などである。これらのイオンは価数が大きいほどレーザーの偏光方向に沿って放出される。

我々は、剛直な三重結合を有するフェニルアセチレン(図 1 a), およびアセチレン, ジョードアセチレン, ジョードジアセチレン(図 1 b)からのイオン放出を検討した。レーザーの偏光面に対するイオンの放出方向は分子構造に大きく依存しており, かつ, 末端の原子によって炭素イオンの放出方向を制御できる可能性を見出した。<sup>[1][2]</sup> ヨウ素は質量が大きく, 分子は解離するまでに多価イオンとなり, 分子鎖の屈曲を経てクーロン反発により炭素イオンが分子軸に対して直交に放出されたと結論した。

本研究では, 三重結合に対して分子鎖が柔軟なアルキル鎖を有し, 炭素数が 1-6 のジヨードアルカン(図 1 c)を用いて, 多価イオン放出の異方性およびその運動エネルギーに及ぼす末端原子の効果を, ジョードアセチレンの結果と比較, 検討した。

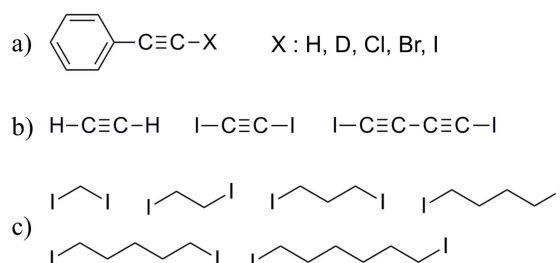


図 1 対象分子の構造 a)フェニルアセチレン系分子 b)アセチレン系分子(アセチレン, ジョードアセチレン, ジョードジアセチレン) c)ジヨードアルカン

【実験】イオン化は Ti:Sapphire フェムト秒レーザー(800 nm, 40 fs, 15 mJ, 100 Hz および 1 kHz)を用いて, レンズで集光して行った。試料は凍結脱気後にイオン化チャンバー内に導入した。イオンの飛行軸とレーザーの偏光面の相対角は, 半波長板によって変化させた。イオンの観測には飛行時間型質量分析計を用いた。集光強度はキセノンの飽和イオン強度を指標として決定した。

【結果】  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^{m+}$  ( $m = 1-3$ ),  $\text{I}^{n+}$  ( $n = 2-6$ )のピークは飛行時間スペクトル上で分裂して観測された。クーロン反発により運動エネルギーを有したイオンが飛行軸に沿って検出器方向と逆方向に放出されることによるものである。この分裂の度合いから運動エネルギーを見積もった。

表 1 にレーザーの偏光面をイオンの飛行軸に対して直交にしたときのアセチレン, ジョードアセチレン, ジョードメタン, 1,3-

表 1 各試料から放出された炭素イオンの運動エネルギーピーク値

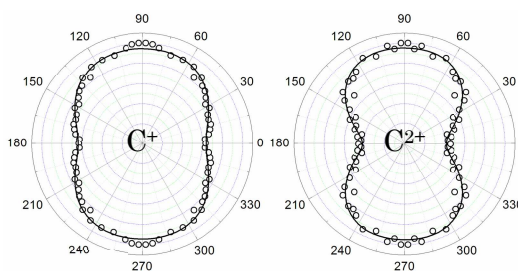
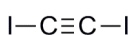
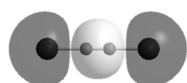
Ions	Diiodo methane	1,3-Diiodo propane	1,5-Diiodo pentane	Diiodo acetylene	Acetylene
$\text{C}^+$	12	12	14	10	6.4
$\text{C}^{2+}$	32	46	55	55	1.6
$\text{C}^{3+}$	66	72	99	110	2.7

炭素 1 価イオンは  $5.3 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ , 炭素 3 価イオンは  $3.3 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ , 1,4-Diiodobutane のみすべて  $5.4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ , Diiodoacetylene ( $3.6 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ) と Acetylene ( $1.2 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ ) は引用値<sup>[2]</sup>

ジヨードプロパン, および 1,5-ジヨードペンタンから放出された炭素イオンの運動エネルギーのピーク値を示した. ヨウ素が末端に結合した分子では, 炭素イオンの運動エネルギーのピーク値は同程度であり, アセチレンに比べて大きな値を有することがわかる.

図2にレーザーの偏光面をイオンの飛行軸に対して  $360^\circ$  変化させたときの, ジヨードアセチレン<sup>2</sup> および 1,2-ジヨードエタンから生じた炭素イオン放出の角度分布を示した( $0, 180^\circ$  : 平行,  $90, 270^\circ$  : 直交). ジヨードアセチレンでは,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ともに偏光面に対して直交方向により多く放出されているが, 1,2-ジヨードエタンでは,  $C^+$ は直交方向へ,  $C^{2+}$ は等方的に,  $C^{3+}$ は平行方向へより多く放出されたことがわかる.

a) Diiodoacetylene



b) 1,2-Diiodoethane

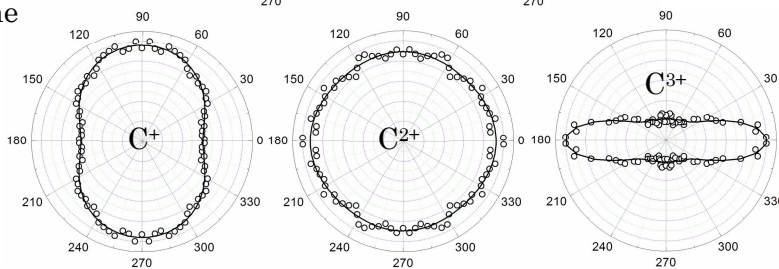
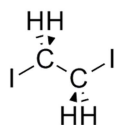
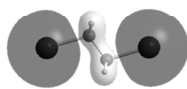


図2 a)ジヨードアセチレン<sup>2</sup>および b)1,2-ジヨードエタンの HOMO と放出された炭素イオンの角度分布

【考察】末端にヨウ素が結合した分子において, 炭素イオンが大きな運動エネルギーを有するのは, 主にヨウ素とのクーロン反発によるものである. また, 図2で見られた炭素イオンの角度分布の大きな違いは, 電子放出に関わる分子軌道分布の違いによるものと考えられる. ジヨードアセチレンでは, イオン化する電子の分布がヨウ素と三重結合全体的に広がっている. 分子は剛直性を保ったままイオン化およびクーロン爆発し,  $C^+$ および  $C^{2+}$ は末端のヨウ素に阻まれて直交方向へ放出される. 一方, 1,2-ジヨードエタンのようなジヨードアルカンでは, 電子は主に末端のヨウ素に局在化しているため, 末端部分のみがイオン化とクーロン爆発に寄与する. そのため, 分子軸が重要というよりもむしろ,  $C-I$ 結合のみが重要となる.  $C^+$ の場合, 結合が伸びきらないうちに解離するため, ジヨードアセチレンのように, 炭素イオンは直交方向へ放出される. 炭素の価数が大きくなるほど結合が伸長し, 末端部分の  $C-I$ 間のクーロン反発の寄与が重要となる. このため,  $C^{2+}$ は等方的に放出され,  $C^{3+}$ まで価数が上がると, 隣接するヨウ素との結合軸に沿ってヨウ素と反対方向に放出されるようになると考えられる.

【参考文献】

- [1] T. Yatsushashi, M. Murakami, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 194316, 八ッ橋知幸, 古川智史, 中島信昭, 分子科学討論会 2009 講演プログラム・要旨, 1P024
- [2] T. Yatsushashi, N. Mitsubayashi, M. Itsukashi, M. Kozaki, K. Okada, and N. Nakashima, *ChemPhysChem* **12** (2011) 122

## アト秒パルスを用いた量子干渉シグナルの計算：

## ICN 光解離への応用

(東北大院・理<sup>1</sup>, 分子研・JST-CREST<sup>2</sup>) ○布施泰斗<sup>1</sup>, 大槻幸義<sup>1</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>, 大森賢治<sup>2</sup>

【序】位相ロック・ダブルパルスを用いる量子干渉分光法によって、超高感度で核波束ダイナミクスを（位相も含めて）観測及び操作できる。ヨウ素分子の振動状態に着目した例では、振動状態の重ね合わせを論理基底とみなすことで、波束の自由時間発展によるフーリエ変換(145 fs)実験も報告されている[1]。これらの実験ではまず、時間幅が数 10～数 100 fs のポンプパルスにより核波束を生成する。次に、相対位相がアト秒 (as) 精度で制御されたプローブパルスを照射し、電子コヒーレンス（干渉）を利用した振動波束の制御・測定を行う。アト秒精度が必要なのは、電子ダイナミクスがアト秒からサブフェムト秒の極短時間内で起きるためである。これを拡張し、電子波束を生成しかつ制御・観測するには、時間幅・相対位相ともにアト秒で制御された極短レーザーパルスが必要であると考えられる。そこで本研究では、ICN の光解離を例に、時間幅がサブフェムト秒（アト秒）であるダブルパルスを用いた場合の量子干渉シグナルを計算する。

一般に、量子干渉は分子が波動関数として表されることの直接的な証拠である。この波動関数の可干渉性（コヒーレンス）が環境体との相互作用（エンタングルメント）の結果失われることをデコヒーレンスとよぶ。化学反応コヒーレント制御や量子情報処理など、量子干渉を積極的に利用する場合、デコヒーレンスをできるだけ抑制・回避する必要がある。例えば Walmsley 等のグループは、2原子分子の振動・回転を系・環境体とみなす「最小デコヒーレンスモデル」を提唱し、コヒーレント制御によりデコヒーレンスが制御できるとの結論を導いている[2]。ただし、彼らの提唱したデコヒーレンスモデルでは同一粒子の異なった自由度を用いている。一方、本研究で着目する ICN の光解離は、電子・核（異なる粒子）間の相互作用（エンタングルメント）によるデコヒーレンスのモデルになり得る。実際、量子干渉シグナルの計算結果から、シグナルの減衰は電子コヒーレンスに対するデコヒーレンスと関連付けられることが分かったので報告する。

【理論】解離性の電子状態（図 1）からの量子干渉シグナルを計算する。ICN の 1 次元 2 電子状態モデルを考える。ICN 分子に(1)式で表わされる位相をロックしたレーザーパルスを照射した場合の量子干渉シグナルを計算する。(1)式の $\sigma$ はパルスの半値全幅 $2\sqrt{\ln 2}\sigma$ 、 $\omega$ は中心周波数、 $\theta$ は相対位相を表す。シュレーディンガー方程式は(2)式で表わされる。ここで添え字  $g$  および  $e$  はそれぞれ電子基底および励起状態を表し、 $T$  は運動エネルギー、 $V$  はポテンシャルエネルギーを表す。また、 $\mu$  は遷移双極子モーメント関数、 $\chi$  は振動の波動関数である。シュレーディンガー方程式の数値解法には split-operator 法と高速フーリエ変換を用いる。

$$E(t) = E_0 \exp\left(\frac{-t^2}{2\sigma^2}\right) \cos\omega t + E_0 \exp\left(\frac{-(t-\tau_d)^2}{2\sigma^2}\right) \cos(\omega(t-\tau_d) + \theta) \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} |\chi_g(t)\rangle \\ |\chi_e(t)\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} T + V_g(r) & -\mu_{ge}(r)E(t) \\ -\mu_{eg}(r)E(t) & T + V_e(r) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |\chi_g(t)\rangle \\ |\chi_e(t)\rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

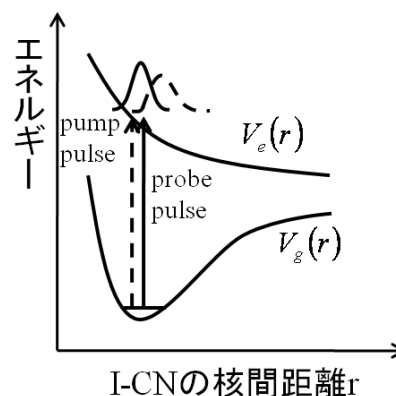


図 1 : ICN の 1 次元 2 電子状態モデルポテンシャル

(1)式中の遅延時間( $\tau_d$ )を変えながら量子干渉シグナルを計算する．具体的には終時刻における解離ポテンシャル上の分布を求め、遅延時間に対してプロットする．

【結果・考察】図2に時間幅 354 as のダブルパルス（挿入図、破線は包絡線関数）を用いて計算した量子干渉シグナル（太い実線）を示す．ここで点線は2つのパルスの相対位相を  $\pi$  ずらした場合の結果であり、シグナルも  $\pi$  だけ位相シフトしている．振動しながら減衰する量子ビートシグナルが得られた．以下、このシグナルの意味を解析する．簡単のため、パルス包絡線関数を  $\delta$ 関数で近似する．電場との相互作用を一次までとると波動関数は時刻  $t = 0$  において、

$$|\Psi(t=0)\rangle = [|g\rangle + \alpha|e\rangle]|\chi_g\rangle \quad (3)$$

と表される．( $\alpha = iE_0\mu_{eg}/\hbar$ )ここで、 $|g\rangle(|e\rangle)$  は電子基底（励起）状態を表す．解離ポテンシャル上にフランク・コンドン波束 $|\chi_g\rangle$ が生成する ( $\mu_{eg}$ の核座標依存性を無視)．時刻 $t$ では電子と振動の相互作用のために

$$|\Psi(t)\rangle = |g\rangle|\chi_g\rangle + \alpha|e\rangle|\chi_e(t)\rangle \quad (4)$$

$$|\chi_e(t)\rangle = \exp(-iH_e t/\hbar)|\chi_g\rangle \quad (5)$$

となり、電子状態と振動状態の間に量子もつれ（エンタングルメント）が生じる．ここで、電子状態間のコヒーレンスを求めるため、系を表す密度演算子 $|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|$ において振動の自由度に関する対角和をとり、電子状態に関する非対角項を求める．

$$\rho_{eg}(t) = \langle e|\text{Tr}_{\text{vib}}\{|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|\}|g\rangle = \alpha\langle\chi_g|\chi_e(t)\rangle \quad (6)$$

次に、(6)式で表わされるコヒーレンスの減衰（デコヒーレンス）時間が、量子干渉シグナルの減衰時間と一致することを示す．解離ポテンシャル上の分布から、量子干渉シグナルは、

$$I_{\text{signal}} \propto \langle e|[\text{Tr}_{\text{vib}}|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)|]|e\rangle = 2|\alpha|^2[1 + \text{Re}\langle\chi_g|\chi_e(\tau_d)\rangle] \quad (7)$$

と求められる．(6)式と(7)式を比較すると、量子干渉シグナルは $\rho_{eg}(t)$ で表される．したがって、量子干渉シグナルの減衰は電子状態間のデコヒーレンスを表し、アト秒パルスを用いればその実時間測定ができることを示している．

一方、紫外領域の振動数の場合、サブフェムト秒（アト秒）時間幅のパルスにおいてはパルス包絡線関数と光搬送波電場が同程度で時間変化する（図3挿入図参照）．この包絡線関数に対する位相をキャリアエンベロープ位相という．極短光パルスにおいては、キャリアエンベロープに対する位相の変化も考慮する必要がある．2つのパルスの相対位相をゼロとし、キャリアエンベロープ位相を  $\pi/2$  だけずらした場合(図3参照)，図2の細い実線で記したシグナルが得られた．キャリアエンベロープ位相は量子ビートにはほとんど影響を与えないことが数値的に確認できた．

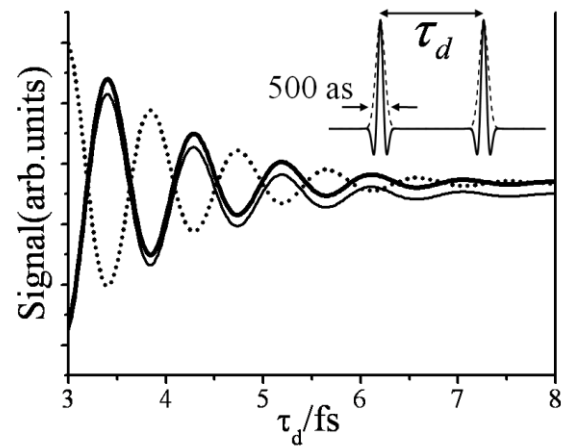


図2：量子干渉シグナルと計算に用いたパルス列

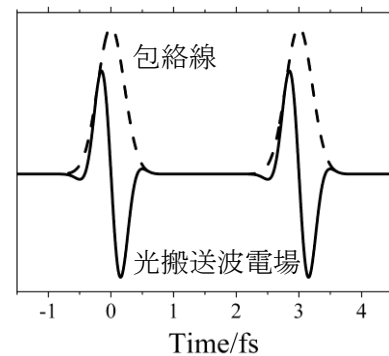


図3：包絡線（破線）に対して位相を  $\pi/2$  ずらしたパルス

[1] K. Hosaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 180501(2010) .

[2] M. Braderhorst *et al.*, Science. **320**, 638(2008) .



1-アミノテトラリンの配座異性体と弱い分子内 N-H $\cdots\pi$  水素結合

(青山学院大理工) ○磯崎 輔, 尾崎奏美, 高橋遥加, 鈴木 正

## 【序】

ベンゼン環と飽和五員環, 六員環から成るインダン誘導体, テトラリン誘導体は, 弱い‘分子内’ X-H $\cdots\pi$  水素結合を理解するのに適した分子である.<sup>1-4</sup> 飽和環への置換基の導入により, 置換基の空間的な配置の違いに起因する配座異性体の存在が可能となる. その安定性は弱い分子内 X-H $\cdots\pi$  水素結合に影響を受けると考えられる. 配座異性体の分子構造を実験的に明らかにすることは, 異性体特有の弱い水素結合の解明につながる. また, 飽和環部分への置換基の導入は大振幅振動への摂動となり, 異性体固有の低波数振動はポテンシャル曲面に反映される.

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

気相中において観測される配座異性体は, その安定性を反映し多様である. つまり, 観測された異性体の分子構造の同定を行い, その安定性を結合パラメータと関連付けて定量することで, 弱い分子内 X-H $\cdots\pi$  水素結合を解明できるものと考えられる. 本研究では, ジェット冷却した 1-アミノテトラリン(1AT)の電子スペクトルを測定し, 配座異性体の分子構造と弱い分子内 N-H $\cdots\pi$  水素結合について明らかにすることを目的とした.

## 【実験】

減圧蒸留により精製した試料を加熱して, キャリアガスに混入した. パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た. 励起光源として, Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の色素レーザーの二倍波を用いた. ノズル下流においてレーザー光を照射し, 蛍光を光電子増倍管で検出することによりレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起, UV-UV ホールバーニング (HB), 単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを測定した. 量子化学計算は, Gaussian 09 を用いて行った.

## 【結果・考察】

図 1(a)に, 1AT の LIF 励起スペクトルを示す.  $36712\text{ cm}^{-1}$  に最も低波数のバンドが,  $36804\text{ cm}^{-1}$  に最も強度の大きいバンドが観測された. 低波数領域でのスペクトル構造は非常に複雑であり, 複

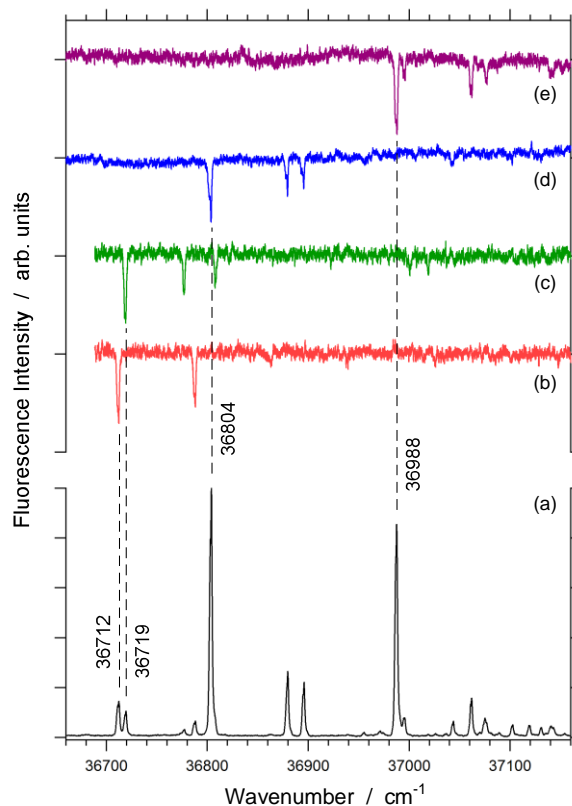


図 1. (a) LIF excitation spectrum of jet-cooled 1AT under the condition of Ar (1.5 atm) and  $X/D = 20$ , and UV-UV hole-burning spectra obtained by probing the bands at (b) 36712, (c) 36719, (d) 36804, and (e)  $36988\text{ cm}^{-1}$ .

数の異性体に由来するバンドが観測されていると考えられる。異性体の分子構造と振動構造を帰属するために、HB, SVLF スペクトルの測定を行った。LIF 励起スペクトルで観測された主なバンドは、図 1(b)-(e)の HB スペクトルでそれぞれ観測された。すなわち、1AT では 4 種類の異性体が存在することが明らかとなった。それぞれの HB スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された 36712, 36719, 36804, 36988  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを 4 種類の異性体の 0-0 バンドと帰属した。 $S_1$  状態の低波数領域での振動構造は各異性体で大きく異なり、ポテンシャル局面の違いを反映しているものと考えられる。図 2 に、36712, 36719, 36804, 36988  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。観測された振動構造は、異性体の分子構造の違いに対して敏感であり、振動バンドの詳細な帰属を通して分子構造の帰属を行うことが可能である。

量子化学計算 ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVDZ) により構造最適化と振動数計算を行った。図 4 に示すように 6 種類の異性体の存在が示唆された。NH<sub>2</sub> 基がアキシアル (A-C), エクアトリアル (D-F) に配座した異性体に対して、それぞれ NH<sub>2</sub> 基の配向が異なる構造がエネルギー的に安定となった。他の基底関数 (6-311+G(d,p), cc-pVTZ など) を用いた計算も行ったが、いずれの場合も最安定な異性体は D であった。SVLF スペクトルと振動数計算の結果を比較検討することにより、振動バンドの帰属を行った。同一の配座 (アキシアル, エクアトリアル) における振動数計算結果は極めて似ていたが、

36712, 36988  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはアキシアル体、36719, 36804  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはエクアトリアル体にそれぞれ由来することがわかった。今後、安定化エネルギーと電子遷移エネルギーの考察も行い異性体の分子構造を帰属し、弱い分子内 N-H $\cdots\pi$  水素結合について議論する。

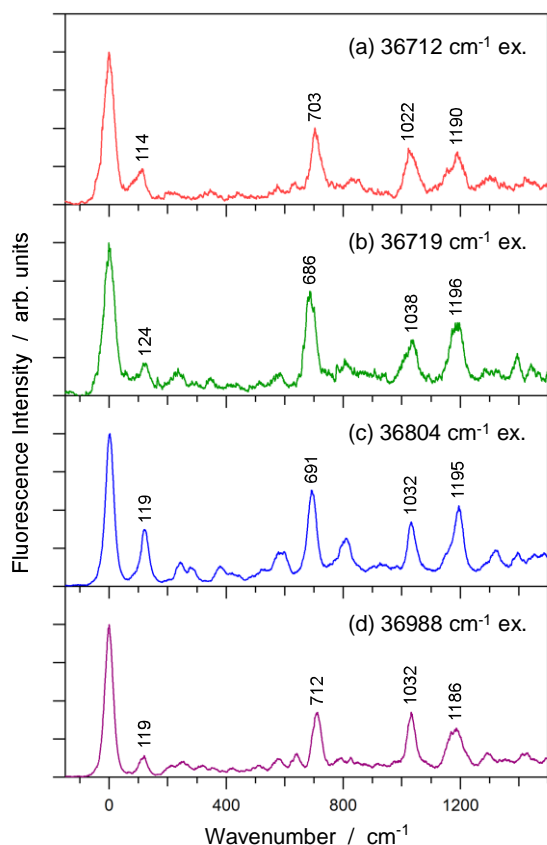


図 2. SVLF spectra following excitation of the bands at (a) 36712, (b) 36719, (c) 36804, and (d) 36988  $\text{cm}^{-1}$ .

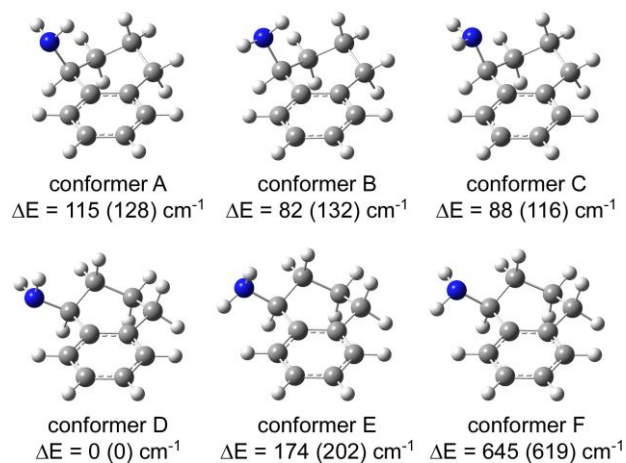


図 3. Fully optimized structures of the six conformers calculated at the  $\omega$ B97XD/aug-cc-pVDZ level. Energies relative to the most stable conformer are given, and the values in the parentheses are the energies with zero-point energy corrections.

## References

- [1] 磯崎 輔, 分光研究, **2009**, 58, 62.
- [2] H. Iga, T. Isozaki, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981.
- [3] T. Isozaki, H. Iga, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 214304.
- [4] T. Isozaki, Y. Tsutsumi, T. Suzuki, and T. Ichimura, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 495, 175.

CS<sub>2</sub>の励起状態ダイナミクスと量子ビート(分子研<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>, 理研<sup>4</sup>)藤 貴夫<sup>1</sup>, 鈴木 喜一<sup>2,3</sup>, 〇堀尾 琢哉<sup>2,3</sup>, 鈴木 俊法<sup>2,3,4</sup>

**【序論】** CS<sub>2</sub>の200 nm領域の吸収スペクトルは<sup>1</sup>B<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)状態への電子遷移に対応し、対称伸縮( $\nu_1'$ ~392 cm<sup>-1</sup>)および変角振動( $\nu_2'$ ~426 cm<sup>-1</sup>)の明確な振動構造を示す。<sup>1</sup>B<sub>2</sub>状態の寿命は207–194 nmの範囲で620–180 fsとされている[1]。FarmanaraらやBisgaardらは、フェムト秒時間分解光電子分光によって、CS<sub>2</sub>からの光電子信号強度が1 ps周期の振動量子ビートを示すことを報告した[2]。また、Bisgaardらは光電子角度分布も周期的変化を示し、振動波束が<sup>1</sup>B<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) ↔ <sup>1</sup>B<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)のポテンシャル間で往復すると解釈した[2]。

本研究では、このような過去の研究よりもはるかに高い22 fsの時間分解能で光電子イメージングを行った[3,4]。我々の励起光のバンド幅は1740 cm<sup>-1</sup>であり、多くの振動準位をコヒーレントに励起し、空間的な広がり小さな量子波束を生成できる。この量子波束の運動を追跡することによって、ポテンシャル曲面の局所的な電子状態の性格を精査することが可能である[5]。

**【解析】** pump-probe に直線偏光を用い、これらを平行にした場合、二光子イオン化の光電子角度分布は、Legendre 多項式 $[P_n(x)]$ を使って以下のように表される。

$$I(t, E, \theta) = \frac{\sigma_0(t, E)}{4\pi} [1 + \beta_2(t, E)P_2(\cos\theta) + \beta_4(t, E)P_4(\cos\theta)]$$

ここで、 $\sigma_0(t, E)$ は光イオン化積分断面積、 $\beta_2(t, E)$ および $\beta_4(t, E)$ は光電子異方性因子である。 $t, E$ はそれぞれ、励起光-プローブ光の遅延時間、光電子運動エネルギーである。実験では、遅延時間を変えながら多数の光電子画像を観測し、その解析から、上記3つの物理量を時間とエネルギーの関数としてマッピングした。

**【量子ビート】** 積分断面積および光電子異方性因子の2次元マップを図1に示す。積分断面積[図1(a)]に、極めて明瞭な振動量子ビートが観測されている。これらの量子ビートは変角および対称伸縮振動に帰属され、周波数領域の情報と良く一致する。各周期( $T_i$ )の量子ビートの初期位相を $\cos(2\pi t/T_i + \phi_i)$ という式に当てはめて調べると、 $\phi_i \approx 0$ という結果を得た。これは、一枚のポテンシャル面で波束が振動する場合に期待されるものと一致する。

一方、図1(b), (c)に示した光電子異方性因子は、殆ど時間変化しないことが分かる。この結果は動力

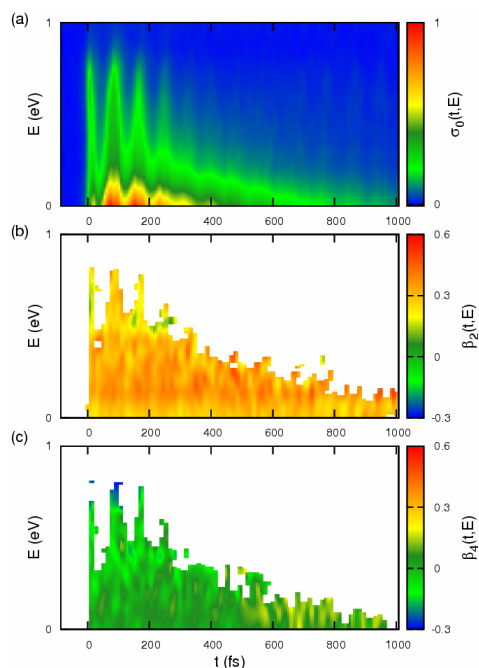


図1 積分断面積(a)および光電子異方性因子(b,c)の時間-エネルギーマップ。

学が 1 枚の透熱ポテンシャルで起こっていることを示唆する。さらに、先行研究では、 ${}^1B_2$  状態の分布数は二重指数関数減衰するとされているが、本研究では単一指数関数減衰であった。これらのことから、本研究の測定結果と Bisgaard らの結果は一致しない。ただし、先行研究ではレーザーのバンド幅が  $250\text{cm}^{-1}$  と我々の用いたバンド幅とは大きく異なるため、このような測定結果の違いは、光励起パルスの違いによって量子波束の伝搬が異なるためと推測される。

#### 【分子固定座標系での光電子角度分布】

時間とエネルギーの両方にほとんど依存しない光電子角度分布は、 $\beta_2=0.3$ 、 $\beta_4=0.0$  で特徴付けられた。 ${}^1B_2({}^1\Sigma_u^+)$  状態からの光イオン化は、光の偏光方向(電場の方向)が分子軸に平行なときに垂直な場合に比べて約6倍大きいと報告されている[2]。そこで、垂直偏光のイオン化を無視し、光電子の角運動量が 4 以下と仮定すると、光電子散乱波は  $d\pi$  と  $g\pi$  に限られる。異方性因子は、これらの散乱波への遷移双極子モーメントの間の相対位相( $\phi$ )と相対強度( $r$ )で記述できる。

$$\beta_2 = \frac{20}{539} \frac{11 + 17r^2 + 22\sqrt{6}r \cos \phi}{1 + r^2}$$

$$\beta_4 = \frac{8}{21021} \frac{-570 + 243r^2 + 130\sqrt{6}r \cos \phi}{1 + r^2}$$

この式に、 $\beta_2=0.3$  および  $\beta_4=0.0$  を代入すると、 $r = 1.8$ 、 $\phi = \pm 1.9$  radian を得る。 $\phi$  の符号は、以下のような理由でプラス符号と考えられる。 $t = 0$  で、 $\beta_2$  はエネルギーの増加とともにわずかながら減少する。低運動エネルギー領域では  $\beta_2$  のエネルギー変化はクーロン位相がその原因であり、 $\beta_2$  が減少するのは  $\phi$  の符号がプラスの場合である。このようにして得られた  $r$  と  $\phi$  から、分子固定系での光電子角度分布[5]が図 2 のように求められた。

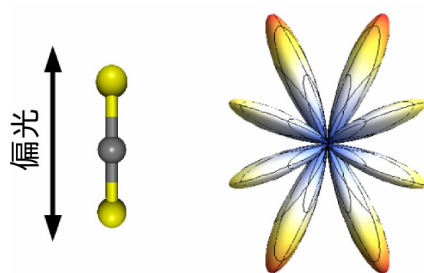


図 2  $\text{CS}_2$   ${}^1B_2({}^1\Sigma_u^+)$  状態の分子固定座標系での光電子角度分布。

#### 参考文献

- [1] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff, J. Chem. Phys. **111**, 5338 (1999).
- [2] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Gessner, C. C. Hayden, and A. Stolow, Science **323**, 1464 (2009).
- [3] T. Suzuki, Annu. Rev. Phys. Chem. **57**, 555 (2006).
- [4] T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, Chem. Asian J., *accepted* (2011).
- [5] Y. Tang, Y.-I. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **104**, 073002 (2010).



内殻励起 *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの光解離ダイナミクス(広島大院理<sup>1</sup>, JASRI/SPring-8<sup>2</sup>, 高エネ研<sup>3</sup>, 愛媛大理<sup>4</sup>)○中島 徹<sup>1</sup>, 梶谷 祐美子<sup>1</sup>, 岡田 和正<sup>1</sup>, 末光 篤<sup>1</sup>, 為則 雄祐<sup>2</sup>, 鈴木 功<sup>3</sup>, 長岡 伸一<sup>4</sup>

【序論】半導体産業でドライエッチング等に利用されるパーフルオロシクロブタン ( $c\text{-C}_4\text{F}_8$ ) は大気寿命が長く地球温暖化係数が高いため、使用を控えたほうがよい。そのため代替ガスの探索とそれを用いたプロセス技術の開発が望まれている。*cis*-ヘキサフルオロシクロブタン ( $cis\text{-}c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ ) はその代替化合物のひとつとして期待される。しかし解離に関する基礎データは十分でない。そこで本研究ではイオン性解離過程を調べるために内殻励起を利用して解離イオン対を生成し、イオンの検出から解離のダイナミクスを考察した。

【実験】実験はSPring-8のBL27SU cブランチで行った。光源はC 1s領域 (285~315 eV) およびF 1s領域 (680~710 eV) の直線偏光した放射光で、解離イオン種の観測にはリア型飛行時間質量分析計(L-TOF)を用いた。まず、各領域において解離生成したイオンの全イオン収量 (TIY) スペクトルと部分イオン収量 (PIY) スペクトルを測定した。次に、典型的な励起エネルギーにおいて解離イオン対を光電子-光イオン-光イオン同時計測(PEPIPICO)法に基づいた飛行時間の相関スペクトルとして観測した。なお、測定中のチャンバー圧は約 $3 \times 10^{-4}$  Pa に保った。

【結果と考察】図1にF 1s領域で測定した主な解離イオン種のPIYスペクトルを示す。PIYスペクトルは各解離イオンの質量スペクトルにおけるピーク面積強度を光子エネルギーに対してプロットしたものである。全エネルギー領域において $\text{CH}_n\text{F}^+$  ( $n=0-2$ )が最も収量が多く、相対収量は約35-41%を占めていた。 $\text{CH}_m\text{F}_2^+$  ( $m=0,1$ )や $\text{C}_2\text{H}_n\text{F}^+$ は相対収量がそれぞれ8.0-9.7%, 4.4-6.2%であったが、スペクトル形状は $\text{CH}_n\text{F}^+$ と類似していた。一方で $\text{CH}_n^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_n^+$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{H}^+$ などのイオン種は695 eVにピークを持たないことがわかる。これらのイオン種の特徴としてC-F結合を持っていないことが挙げられる。これから内殻共鳴励起先の軌道に依存した解離経路が存在することが強く示唆される。つまり、このエネルギーでは $\sigma_{\text{C-C}}^*$ 軌道に電子が共鳴励起されることで、C-C結合が解離しやすくなる。これから逆に、C-F結合の解離が抑制される結果となり、 $\text{CH}_n\text{F}^+$ や $\text{CH}_m\text{F}_2^+$ のようなC-F結合を持つイオンが多く生成すると考えられる。同様に $\sigma_{\text{C-C}}^* \leftarrow \text{C}_{\text{CHF}} 1s$ へ遷移のエネルギーにおいて $\text{CH}_n\text{F}^+$ や $\text{CH}_m\text{F}_2^+$ が多く生成する傾向が見られた。

次に解離イオン対の飛行時間の相関スペクトルに関する結果を示す。F 1sイオン化しきい値以上の699.7 eVで測定したPEPIPICOマップを図2に示す。図中の上段と左段のパネルは解離イオンの飛行時間スペクトルを示し、中央のパネルには同時生成した解離イオン対の飛行時間の相関マップを示す。解離イオン対として、 $\text{CHF}^+/\text{H}^+$ の収量が最も多く、次に $\text{CF}^+/\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{HF}^+/\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+/\text{CF}^+$ など比較的軽いイオンと $\text{CF}^+$ との解離イオン対が多かった。一方、C 1s励起では $\text{C}_2\text{F}_4^+/\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2^+$ といった重いイオン同士のイオン対も多く検出された。これはF 1s励起

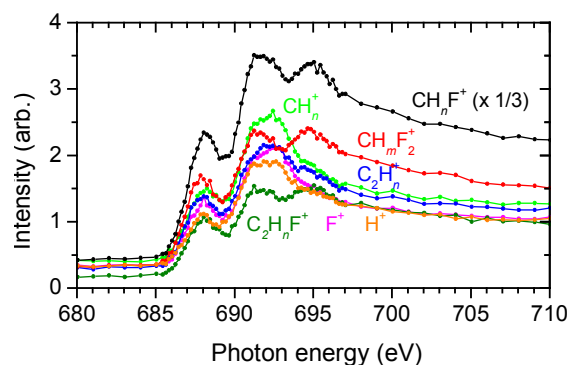
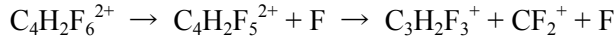


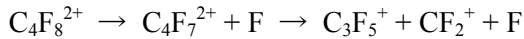
図1 F 1s領域におけるPIYスペクトル

では C 1s 励起に比べ、C-F 結合が解裂しやすいため、軽いイオンが生成するためであると考えられる。

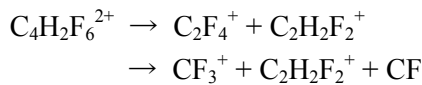
図 2 において解離イオン対の飛行時間の相関を表す「島」は傾きを持っている。この傾きから解離イオン対の生成に至る解離経路を明らかにした。例えば、 $C_3H_2F_3^+/CF_2^+$  の解離イオン対の島の傾きは-1.03 であり、



という遅延型電荷分離で解離していることがわかった。この解離経路のすべての H 原子を形式的に F 原子に置換すると、 $c-C_4F_8$  の実際の解離経路と一致した。すなわち、



の解離経路が、 $c-C_4F_8$  の 700 eV 励起で見出されている[1]。 $C_2H_2F_2^+/CF_3^+$  の解離イオン対の島の傾きは-0.65 の傾きを持ち、



の経路で生成する。すなわち、まず電荷分離により  $C_2H_2F_2^+$  と  $C_2F_4^+$  に解離し、その後  $C_2F_4^+$  から CF が脱離する二段階の経路を通る二次的崩壊で生成している。これは  $c-C_4F_8$  の  $C_2F_4^+/CF_3^+$  を生じる経路と一致していた。このように、 $c-C_4F_8$  と  $cis-c-C_4H_2F_6$  の解離には反応過程の類似性が示唆される。

さらに、解離イオンを構成する炭素原子の数と、水素原子とフッ素原子の数の合計で系列に分類して解離過程を考察した。例えば、「 $C_2X_4^+/C_2X_3^+$  系列」に属する解離イオン対は  $C_2F_4^+/C_2HF_2^+$ 、 $C_2F_4^+/C_2H_2F^+$ 、 $C_2HF_3^+/C_2F_3^+$ 、 $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$ 、 $C_2H_2F_2^+/C_2F_3^+$  の 5 種類が考えられるが、実際に観測された解離イオン対は  $C_2F_4^+/C_2H_2F^+$  と  $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$  のみであり、島の傾きはおおよそ-1 であった。図 3 の上段にこれらの解離イオン対を生成するときの結合解離パターンを模式的に表す。赤線は結合解離を示している。 $C_2HF_3^+/C_2HF_2^+$  については二通りの解離パターンが考えられる。下段には生成していない解離イオン対が上段の解離イオン対と同様の遅延型電荷分離で解離すると仮定したときの、結合解離パターンを表している。青線は解離しないと考えられる結合である。この考察からこの系列では解離は F 原子の脱離を伴うが、H 原子の脱離を伴う解離は起こらないことがわかった。

【参考文献】

[1] K. Okada et al., *J. Mass Spectrom.* **46**, 635 (2011).

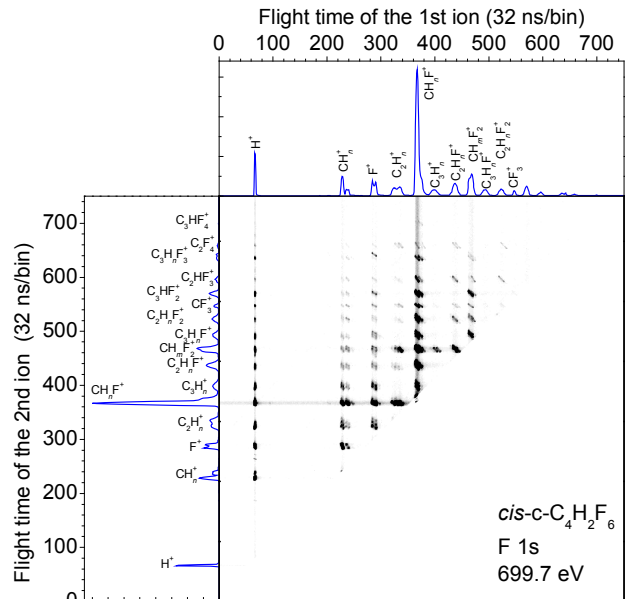


図 2 699.7 eV での PEPICO マップ

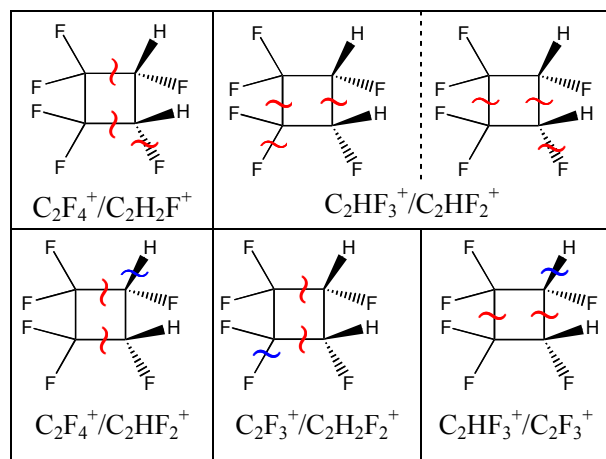


図 3  $C_2X_4^+/C_2X_3^+$  系列の考えられる結合解離パターン

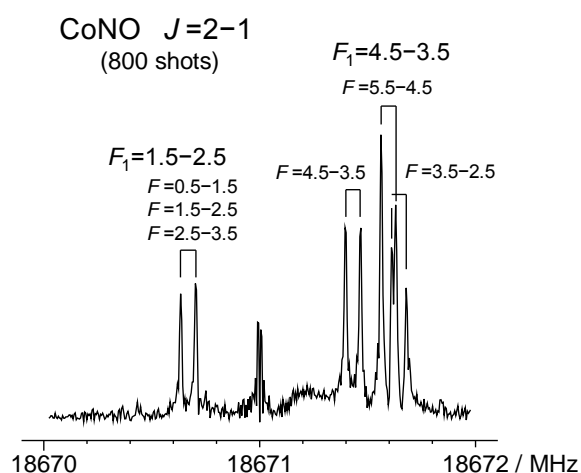
## コバルトモノニトロシル CoNO・コバルトモノカルボニル CoCO の フーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大理<sup>1</sup>・東大院総合<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>) ○岡林利明<sup>1</sup>・松本達史<sup>1</sup>・小山貴裕<sup>2</sup>・谷本光敏<sup>3</sup>

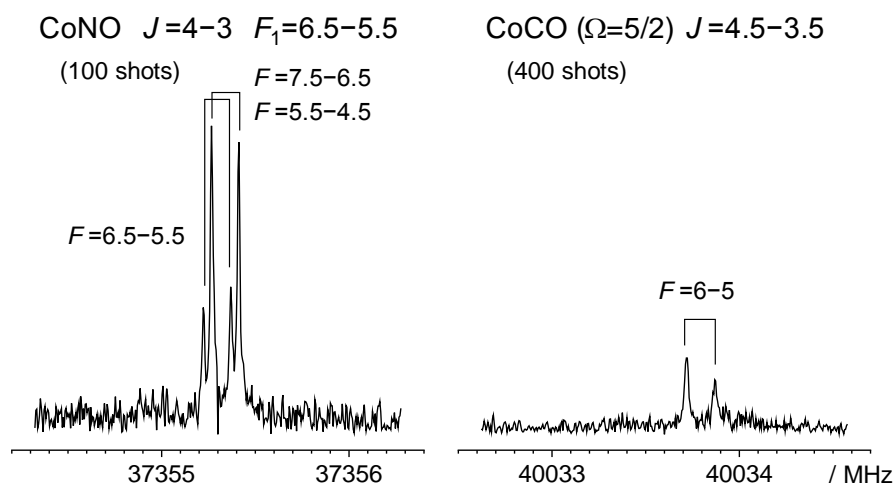
【序】遷移金属モノニトロシル MNO およびモノカルボニル MCO は遷移金属 M にニトロシル基 NO およびカルボニル基 CO が一つ配位した分子種である。これらのうち、MCO は金属-配位子間の $\sigma$ 供与- $\pi$ 逆供与結合が最も顕著に現れる例として、以前より多くの理論計算のベンチマーク分子となってきた。一方、MNO では上記の効果はやや下がると考えられており、MCO との金属原子上の電子密度などの比較は遷移金属配位子間結合の理解という点で大変興味深い。しかし、これらの化学種は反応性が非常に高く、高分解能分光法による報告は MCO (M=Fe, Co, Ni, Pd, Pt) および MNO (M=Fe, Co) のみしか得られていない。これらのうち、CoNO および CoCO については、田中らのグループがエキシマーレーザーを用いてトリカルボニルニトロシルコバルト  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の光解離により生成させ、ミリ波分光と赤外ダイオードレーザー分光による詳しい研究を報告している[1,2]。彼らはコバルト核に起因する超微細構造も観測し、コバルト核の核四極子相互作用定数  $eQq(\text{Co})$ 、核スピン-回転相互作用定数  $c_I(\text{Co})$  を決定した。しかし、CoNO で見られるはずの窒素核に起因する超微細分裂の観測には至っていない。本研究では、より高い分解能を持つパルス放電ノズル型フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器を用いて CoNO および CoCO の観測を行い、得られた窒素核の核四極子定数  $eQq(\text{N})$  から Co-N 結合に関するさらなる知見を得た。

【実験】実験には、静岡大学の FTMW 分光器を用いた。まず、分光器の感度の高い低周波数領域に遷移を持つ CoNO の観測を行った。CoNO は Ar で希釈した  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の放電分解により生成した。文献[1]の分子定数をもとに、18 GHz 帯に現れる  $J=2-1$  遷移について、その予想周波数付近で 2 MHz 幅ごとに 100 shots ずつ積算しながらラインを探したところ、約 60 MHz の範囲にわたり多くのスペクトル線が観測された。精密測定はスペクトルの強度に応じて積算回数を 400~1200 shots まで増やして S/N 比を改善しながら行った。

得られたスペクトルの一例を図 1 に示す。さらに、28 ( $J=3-2$ )、37 ( $J=4-3$ )、46 ( $J=5-4$ ) GHz 帯でも測定を行い、計 65 本のスペクトル線を観測した。最適生成条件は、試料濃度 0.1%、背圧 0.8 atm、放電電圧 1300 V であった。得られた遷移周波数は、既報のミリ波領域のデータ[1]と同時に最小二乗法解析を行った。



続いて、同様の実験条件で CoCO の観測を試みた。CoCO の基底状態は  $^2\Delta_{5/2}$  であるので、我々の分光器で観測できるのは  $J=3.5-2.5$  (31 GHz 帯) および  $J=3.5-2.5$  (40 GHz 帯) のみである。そこで、装置の取り扱いがしやすい 40 GHz 帯で観測



を行ったところ、文献[2]の分子定数からの予想周波数の近くで、CoNO の 15% 程度の強度の CoCO のスペクトル線を観測した(図 2)。CoCO では CoNO と違って超微細成分間の強度差が大きく、数本の低エネルギー準位間遷移のみを観測することができた。出発物質としてオクタカルボニルジコバルト  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  を用いることで生成の改善を試みたが、固体試料(m.p. 52°C)である  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  をうまく系内に導けず、強度は最大でも  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  を使った場合の 40% 程度にとどまった。最終的に、31 GHz 帯で 2 本、40 GHz 帯で 3 本のスペクトル線を観測した。

【結果】本研究により、金属モノニトロシルの  $eQq(\text{N})$  の値を  $-0.61$  MHz と初めて決定した。この値は NO や  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  より明らかに(絶対値で)小さく、NNO に比較的近い。これは、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  では NO が元の分子の性質をかなり残したまま結合を形成しているが、CoNO では  $\pi$  逆供与による Co-N 間の多重結合性が強くなり、NNO に似てくるためと考えられる。一方、XNO のよ

Species	$eQq(\text{N})$	Ref.
CoNO	$-0.6079(50)$	本研究
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	$-1.59(10)$	[3]
NO	$-1.8581(3)$	[4]
NNO	$-0.26758(38)$	[5]
HNO	$0.36(56)$	[6]
CINO	$0.9812(11)$	[7]

うな非直線閉殻ニトロシルでは  $eQq_{\text{ad}}(\text{N})$  は正の値をとることが知られており、CoNO 中の NO とは全く異なっている。遷移金属ニトロシルの中には非直線構造をとるものも知られており、今後それらとの比較に興味を持たれる。

本研究では、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の放電分解による CoNO の生成は、CoCO の生成にくらべ数倍程度優勢であることが分かった。統計的に考えれば CoCO の方が 3 倍程度出来やすいはずであり、超音速ジェット中で衝突が少ないことを考えると、本実験条件下では CO が NO よりも脱離しやすいと考えられる。実際、質量分析法を用いた研究から、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の Co-N と Co-C 結合エネルギーは、それぞれ 1.89 および 1.42 eV と報告されており[8]、我々の実験結果と矛盾しない。

- [1] A. Sakamoto, M. Hayashi, K. Harada, T. Tanaka, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **129**, 134303 (2008) 他。  
 [2] K. Ikeda, T. Hikida, T. Tanaka, K. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **247**, 167 (2008) 他。  
 [3] S. G. Kukolich, M. A. Roehrig, S. T. Haubrich, *J. Chem. Phys.*, **94**, 191 (1991); *ibid.* **94**, 6338 (1991).  
 [4] A. H. Saleck, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *Mol. Phys.*, **76**, 1443 (1992).  
 [5] J. M. L. J. Reinartz, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Chem. Phys.*, **31**, 19 (1978).  
 [6] S. Saito, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.*, **47**, 99 (1973).  
 [7] B. Gatehouse, H. S. P. Müller, N. Heineking, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** 3347 (1995).  
 [8] J. Opitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **225**, 115 (2003).



## フェムト秒レーザーによるメタロセンからの多価金属イオン生成

(阪市大理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) ○村上 恵理<sup>1</sup>, ハッ橋 知幸<sup>1,2</sup>

【序】多価イオンは電子不足であり、複数のスピン多重度及び近接する励起状態を持つ。また、表面改質剤や極端紫外光源として期待される新奇活性種である。多価イオンを生成する方法は、電子サイクロトロン共鳴イオン源、電子ビームイオントラップ法があるが、本研究では高強度フェムト秒レーザーを用いて多価イオンの生成を検討した。

我々はメタロセン分子であるフェロセン、クロモセン、ニッケロセン、ルテノセンの気体に、高強度フェムト秒レーザーを照射して多価金属イオンの生成を行った。質量スペクトル、イオン収量のレーザー強度依存性から得た各イオンの生成閾値および吸収スペクトルから、分子の解離機構と多価金属イオンの生成機構を検討し、より効率よく多価イオンを生成させる条件を考察した。

【実験】Ti:Sapphire フェムト秒レーザー(800 nm, 30 fs, 15 mJ, 100 Hz)を用いてイオン化を行った。試料は気化して真空チャンバーへ導入した後、レンズで集光したレーザー光を照射した。イオンの観測には飛行時間型質量分析計を用いた。レーザーの集光強度はキセノンの飽和イオン化強度を指標として決定した。

【結果】図 1 に 800 nm 光照射によりイオン化したフェロセンの質量スペクトルを示した。分子イオン  $\text{FeCp}_2^{2+}$  の 1 価と 2 価、鉄イオン 1~6 価と炭素イオン 1~3 価が観測された。分子イオンの 3 価が観測されない、多価金属イオンが生成したにも関わらず炭素イオンの生成量が少ないことが特徴として挙げられる。フェロセン以外でも同様な特徴がみられ、ルテノセンのみ、ルテニウムの 7 価まで得ることができた。

イオン生成閾値  $I_{\text{sat}}^{[1]}$  の大きさは  $\text{FeCp}_2^+ < \text{FeCp}^+ < \text{FeCp}_2^{2+} < \text{Fe}^+ < \text{Fe}^{2+} < \dots < \text{Fe}^{7+}$  であり、この傾向は他のメタロセンでも同様であった。

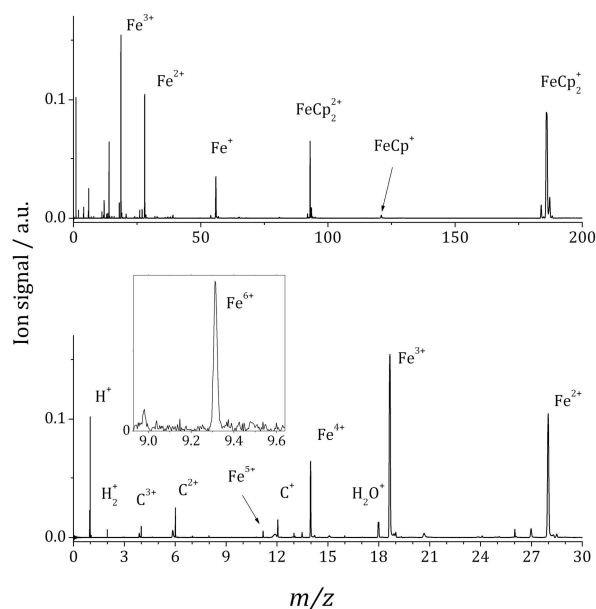


図 1 フェロセンの質量スペクトル

上段:全体 下段:低質量電荷比部分の拡大部分

【考察】得られた結果より、分子の解離機構と多価イオンの生成機構を検討した。図 2 に分子の解離機構の模式図を示す。フェロセンの場合、<sup>[2]</sup> 強度の弱いレーザーパルスの立ち上がりで、分子が 2 光子吸収して励起状態となり、さらに多光子イオン化して  $\text{FeCp}_2^{2+}$  が生成する。さらに 2 光子を吸収して励起状態となったのち、解離して  $\text{FeCp}^+$  を生成する。さらに解離すれば、 $\text{Fe}^+$  と  $\text{Cp}\cdot$  を生成する。

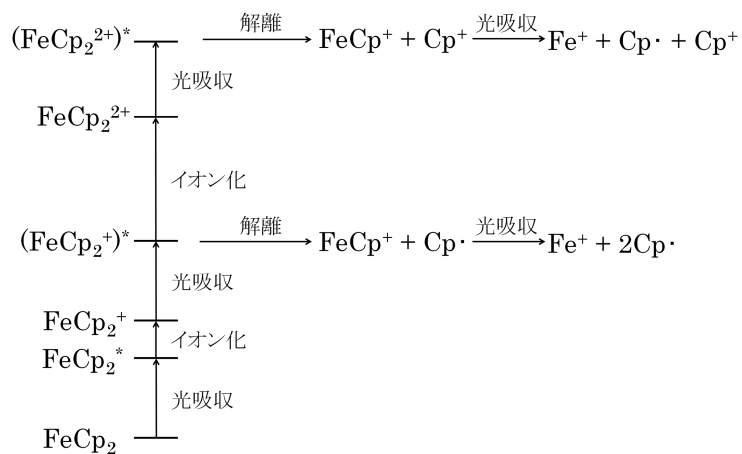


図 2 分子の解離機構の模式図

レーザー強度が大きくなると、 $\text{FeCp}_2^+$  から  $\text{FeCp}_2^{2+}$  が生成されるようになる。 $\text{FeCp}_2^{2+}$  も 2 光子吸収し、解離を起こす。これにより  $\text{FeCp}^+$  と  $\text{Cp}^+$  が生じ、さらに解離して  $\text{Fe}^+$  と  $\text{Cp}\cdot$  となる。 $\text{Cp}^+$  は光を吸収してイオン化し、 $\text{Cp}^{2+}$  となった後、クーロン爆発を起こして  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ , そして  $\text{C}^{3+}$  を生成する。 $\text{C}^{2+}$  の収量が少ないのは、生成閾値の大きい  $\text{FeCp}_2^{2+}$  より生じる  $\text{Cp}^+$  がイオン化しなければ、 $\text{C}^{2+}$  が生成しないためである。800 nm と 400 nm に吸収を持たない  $\text{Cp}\cdot$  はそのまま残るが、電荷をもたないため検出されない。

生成した  $\text{Fe}^+$  あるいは  $\text{Fe}^{2+}$  は、レーザー強度が最大のピーク時にトンネルイオン化を起こして逐次イオン化していく。 $\text{Fe}^+$  は  $\text{FeCp}_2^+$  と  $\text{FeCp}_2^{2+}$  から生成されるが、主に生成閾値の小さい  $\text{FeCp}_2^+$  から生成されると考えられる。

フェロセン以外の分子でも、質量スペクトルの特徴やイオン生成閾値の大きさの傾向が同様であるので機構は同じであると思われる。ニッケロセンは 800 nm 付近に吸収があるため、1 光子吸収を経て励起状態となりさらにイオン化して解離する。

以上の機構から、より効率よく多価イオンを得るためには、1 光子吸収で分子の解離が起こるようにすればよい。ニッケロセン以外は波長を変えて照射することで、多価金属イオンの生成閾値は 800 nm よりも小さくなると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] S.M.Hankin, D.M.Villeneuve, P.B.Corkum, D.M.Rayner, *Phys.Rev. A*, **64** (2001) 013405.  
 [2] T. Yatsushashi, E. Murakami, N. Nakashima, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **13** (2011) 4234.

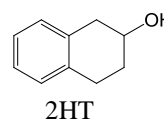
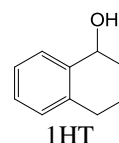
## 超音速ジェット分光法による 2-ヒドロキシテトラリンの配座異性体の構造

(青学大・院理工) ○木伏 美加、磯崎 輔、鈴木 正

## 【序論】

水素結合は、分子構造の安定性を決定する重要な要因の一つである。最近になって、従来の古典的な水素結合である、 $O-H\cdots O$  や  $N-H\cdots O$  水素結合とは異なる、 $C-H\cdots\pi$  や  $N-H\cdots\pi$  水素結合などの非古典的な水素結合が注目を集めている。これらの水素結合は古典的な水素結合に比べて弱いだが、従来の水素結合と同じように、生体分子や高分子での構造の安定化に影響を与えられている。しかし、複雑な分子の物理的、化学的特性を調べることは容易ではないため、簡単な構造の分子についての弱い水素結合の情報を得ることが必要である。

ベンゼン環と飽和六員環から成るテトラリン誘導体は、 $\pi$ 電子系との相互作用による弱い水素結合を理解するのに適した分子である。これまでに、1-ヒドロキシテトラリン(1HT)について、配座異性体の分子構造を分光学的に決定した。その結果、分子内  $O-H\cdots\pi$  水素結合の存在が明らかとなった。<sup>1</sup> また、水素結合の強度は分子の立体配座に依存することが示された。本研究では、2-ヒドロキシテトラリン(2HT)について、超音速ジェット中において電子スペクトルを測定し、観測された配座異性体の分子構造を同定することを目的とした。置換基の位置の違いは水素結合の強度に直接的に影響を与えるので、異性体の安定性を結合距離や結合角と関連付けて定量することで、弱い水素結合の起源を解明できると考えられる。



## 【実験】

加熱した試料蒸気をキャリアガス(Ar, 1.5 atm)に混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、 $Nd^{3+}$ : YAG レーザーの三倍波(355 nm)で励起した色素レーザーの倍波を用いた。ジェット流に対してレーザーを照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出して、レーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル、分散蛍光(DF)スペクトルを測定した。また、Gaussian 09 を用いて量子化学計算を行った。

## 【結果及び考察】

図 1 に 2HT の LIF 励起スペクトルを示す。36800 から 37850  $cm^{-1}$  の間でレーザー光の波長を掃引した。低波数領域にバンドが密集して観測されており、分子をジェット冷却して測定を行うことで、数  $cm^{-1}$  の差しかないようなバンドも分離して観測することに成功した。36862  $cm^{-1}$  に最も強度の大きいバンドが観測され、高波数側にもいくつかのバンドが観測された。36862  $cm^{-1}$  のバンドは特に大きな強度を持つことから、超音速ジェット条件下においては主に 1 種類の異性体が集中的に分布していると考えられる。

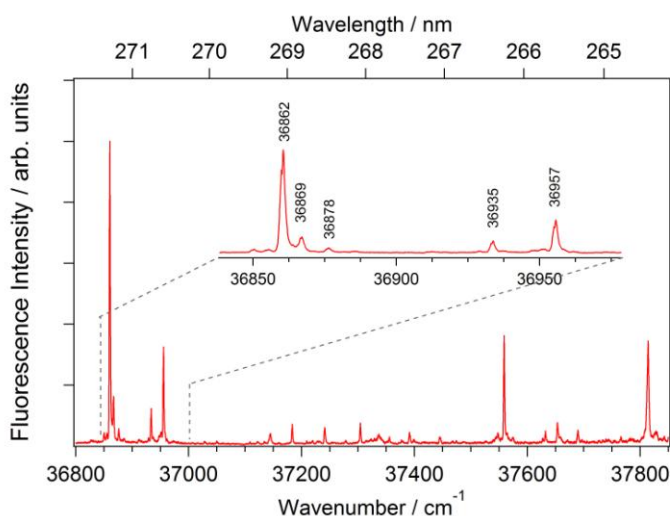


図 1. 2HT の LIF 励起スペクトル

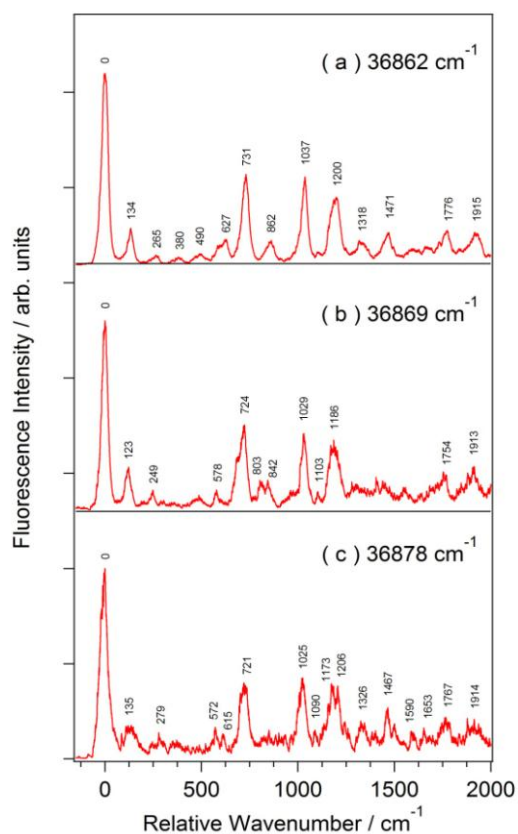


図2 2HT の DF スペクトル

振動構造の帰属を行った。各 DF スペクトルで最も低波数に観測された、134 / 123 / 135  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは飽和環のねじれ振動モードと帰属した。また、731 / 724 / 721  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはベンゼン環の C-C 伸縮振動モード、1037 / 1029 / 1025  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは C-H 変角振動モード、1200 / 1186 / 1206  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは飽和環の伸縮振動モードと帰属した。1HT で観測された 2 種類の異性体では、これらの振動はそれぞれ 124 / 111、690 / 718、1031 / 1030、1190 / 1191  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。<sup>3</sup> 2HT では飽和環のねじれ振動とベンゼン環の C-C 伸縮振動において 1HT の場合に比べてブルーシフトしていることがわかった。今後、測定したスペクトルをさらに詳細に解析し、配座異性体の分子構造の同定を行い、弱い分子内水素結合について議論する。

<sup>1</sup> T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 495, 175. <sup>2</sup> H. Iga *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981. <sup>3</sup> T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495, 175.

LIF 励起スペクトルで観測されたバンドを励起して、DF スペクトルを測定した。図 2 に 36862, 36869, 36878  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起して得られた DF スペクトルを示す。すべての DF スペクトルにおいて 0  $\text{cm}^{-1}$  に最も強度が大きいバンドが観測された。LIF 励起スペクトルで観測された 36862, 36869, 36878  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、それぞれ異性体の 0-0 バンドであると考えられる。よって、2HT では複数のコンフォーマーが存在することがわかった。

量子化学計算により分子構造の最適化を行った。2HT では、1HT と比べ O-H $\cdots\pi$  水素結合の寄与は小さいと考えられる。この場合、B3LYP 法による計算では長距離相互作用の表現が不十分であり、実験結果を再現しない可能性がある。<sup>2</sup> そこで、分散相互作用に関する経験的な補正項を含んだ  $\omega$ B97XD 法を用いて計算を行った。図 3 に示すように 6 個の配座異性体の存在が示唆された。OH 基がアキシアル位 (A-C)、エクアトリアル位 (D-F) に配座した構造に対して、それぞれの配向が 120 度ずつ異なった構造が安定となった。

DF スペクトルで観測されたバンドについて、量子化学計算による振動解析の結果と比較を行い、

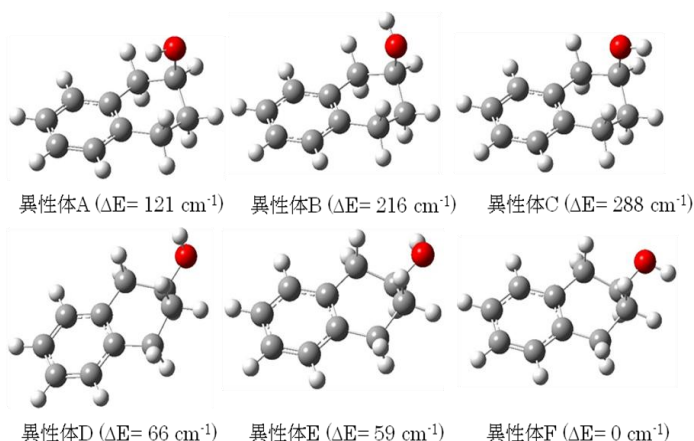


図3. 量子化学計算 ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVDZ) によって示唆された 6 個の配座異性体と相対エネルギー



## 1P009

### $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外分光による中性水ネットワークの構造解析

東北大院・理<sup>1</sup>, Nanyang Technological University<sup>2</sup>, Institute of Atomic and Molecular Sciences<sup>3</sup>

○宍戸 龍之介<sup>1</sup>, 藤井 朱鳥<sup>1</sup>, Bing, Dan<sup>2</sup>, Kuo, Jer-Lai<sup>3</sup>

【序】水クラスターの構造については、これまで様々な赤外分光法により多くの研究がなされてきた<sup>(1)</sup>。しかしながら、中性クラスターではクラスターサイズの選別に実験上大きな制限がある。これに対して、phenol や benzene 等と水との(プロトン付加)2成分クラスターイオンでは、電荷が水以外の成分に局在し、かつ成分ごとに構造の独立性が高ければ、水側の構造は中性の水ネットワークに対応すると期待できる。この場合、余剰電荷が存在するので質量分析手法の応用によりサイズ選択は容易である。しかし、2成分系ではしばしばサイズ増大と共にプロトンが水側に移動してしまい、実際には中性の水ネットワークの発展を観測することは困難であった。

そこで今回、我々はトリメチルアミン $((\text{CH}_3)_3\text{N}$ , TMA)と水とのプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA}\text{-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に着目し、赤外分光と密度汎関数法(DFT)計算を組み合わせその構造解析を行った。TMA は水素結合系において1配位のプロトン受容体となり、必ず水素結合鎖の末端に位置する。従ってTMA は水の水素結合ネットワークの内部に組み込まれることはない。さらに、TMA とメタノール(MeOH)とのプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA}\text{-H}^+(\text{MeOH})_n$ において、余剰プロトンはクラスターサイズに依存することなく常にTMA側に局在することが確認されている<sup>(2)</sup>。水のプロトン親和力はメタノールよりも低いので、 $\text{TMA}\text{-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ においても同様に余剰プロトンがTMA側に局在することが予想され、水部分は中性クラスターとして振る舞うと期待できる。加えて、超音速ジェット噴流に対する放電で生成したプロトン付加クラスターは、通常、振動が完全には冷却されずにいるので、これまでのジェット冷却された中性クラスターとは異なり、ホットな状態(およそ 200 K)の水のネットワークを観測できる可能性がある。

【理論計算と実験】クラスターの安定構造計算とその赤外スペクトルシミュレーションをB3LYP/6-31+G(d)レベルで行った。赤外分光実験では、アルゴンガスをキャリアとした超音速ジェット噴流に対する放電(電圧: 500 V)でプロトン付加2成分クラスターを生成させ、タンデム型四重極質量分析器の初段目で質量選別した。目的サイズのクラスターを取り出し、続く八重極イオンガイド中で赤外光(2400–3800  $\text{cm}^{-1}$ )を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図1に $\text{TMA}\text{-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1\text{-}9$ ) のOH伸縮振動領域の赤外スペクトルとその自由OH伸縮振動領域の拡大図を示す。今回観測されたスペクトルは既知のプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外スペクトル<sup>(3)(4)</sup>とは大きく異なるものであった。このことから、本研究で用いたトリメチルアミン-水クラスター $\text{TMA}\text{-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ についても余剰プロトンが

TMA 側に局在していることが示唆される。

$n = 1$  における  $3200 \text{ cm}^{-1}$  のピークは量子化学計算の結果より、TMA の NH 伸縮振動と CH 伸縮振動とのカップリングによるものと考えられ、 $n = 2$  以降では低波数側へシフトしていく。

$n = 2-6$  のサイズにおいて水素結合 OH 伸縮振動バンドは  $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$  に強い強度を示す。対応するサイズの  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  のスペクトルと比較すると、バンド位置が大きく高波数側にシフトしており、これはプロトンが TMA 側に局在しているため、水側の水素結合強度が弱いことを表している。

また、図 1 (b) に示す  $3600-3700 \text{ cm}^{-1}$  付近の自由 OH 伸縮振動バンドには、サイズ増大と共に顕著なスペクトルの変化が現れた。 $n = 1-5$  では  $3650 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\nu_1$  振動によるピークが観測されたが、 $n \geq 6$  で消失する。これは 1 配位水分子の減少を表し、構造的には鎖状の水ネットワークが  $n = 6$  以降で閉じた環による水ネットワークへと変化することを示している。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  では  $n = 10$  以降でようやく閉じた環となるが、 $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ではこれよりもはるかに早く閉環する。このことも水部分が中性であることを裏付けている。

さらに、 $n = 6$  以降では  $3200 \text{ cm}^{-1}$  の水素結合 OH バンドのピークが徐々に強度を増し、同時に  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  付近まで水素結合バンドが幅を拡げる。これは 3 配位水分子の増加によるものと帰属される。閉環後の 3 配位分子の増大は 3 次元構造の発展によるものと考えられるので、ホットな状態 ( $\sim 200 \text{ K}$ ) においても、これまで観測例のある極低温の場合と同じく、中性の水ネットワークは  $n = 6-8$  以降で 3 次元構造を好むことを示唆している。

講演では、赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、水ネットワークの構造解析について更に詳細に議論する。

#### 【参考文献】

- (1) 例えば Udo Buck, Friedrich Huisken, *Chem. Rev.* 100, 3863 (2000).
- (2) 濱島徹, 藤井朱鳥, Bing Dan, Kuo Jer-Lai, 2011 年分子科学討論会 2P014
- (3) G.E. Douberly *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 114, 4570 (2010)
- (4) Jyh-Chiang Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1398 (2000)

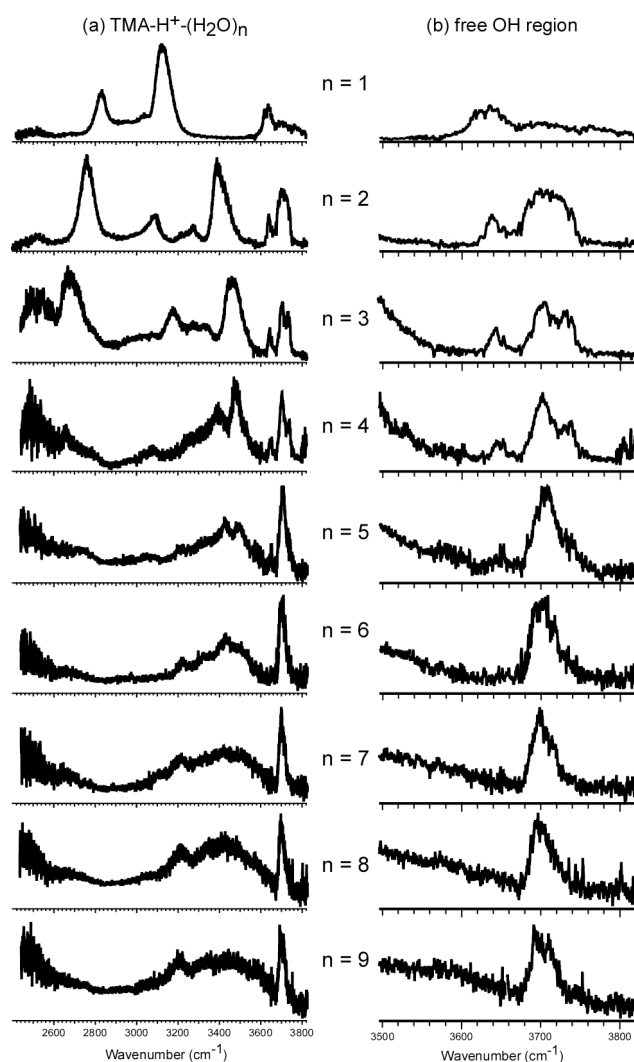


図 1. (a)  $\text{TMA-H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-9$ ) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル。

(b) 自由 OH 伸縮振動領域の拡大図。

## 1P010

ピコ秒時間分解分光および赤外分光による 7-アザインドール水和クラスターの励起状態多重プロトン移動に関する研究

(九大院理<sup>1</sup>, コルドバ大<sup>2</sup>, パリ南大<sup>3</sup>) ○迫田憲治<sup>1</sup>, Gustavo Pino<sup>2</sup>, Ivan Alata<sup>3</sup>, Claude Dedonder<sup>3</sup>, Christophe Jouvet<sup>3</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

### 【序論】

水素結合を介したプロトン移動反応は、最も基本的な化学反応の1つであり、そのメカニズムを詳細に解明するために、気相および凝縮相において多くの研究が行われてきた。多重プロトン移動は、生体のような複雑な系のダイナミクスを分子レベルで理解するための鍵を握っている。例えば、酵素の反応中心において形成される水素結合ネットワークとそれを介した多重プロトン移動は、酵素の活性を制御するうえで重要な役割を担っていることが指摘されている。プロトン移動反応は、その多くが凝縮相において進行することを考えると、凝縮相中で進行しているプロトン移動を研究することが望ましい。しかしながら、凝縮相中のプロトン移動は、直接反応には関与していない溶媒分子から絶えず擾乱を受けている。よって、多重プロトン移動を微視的なレベルで解明するには、実在系をモデル化したシンプルな系を用いて、その反応ダイナミクスを詳細に研究することが望まれる。本研究では、光励起によってプロトン移動が生じる分子の1つである 7-アザインドールの水和クラスター ( $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$ :  $n$  は水和数) における励起状態多重プロトン移動 (ESMPT) に注目した。以前の研究では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  において、振動モード選択的な励起状態 3 重プロトン移動が生じていることが報告されている。最近、我々の研究室では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  においても ESMPT が生じていることを示唆する実験データを得た。そこで本研究では、ピコ秒時間分解分光および  $S_1$  状態の赤外分光を用いて、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の ESMPT に関して詳細に調査した。

### 【実験】

超音速ジェット冷却により  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) を生成し、ピコ秒時間分解分光および  $S_1$  状態における赤外分光を行った。また、量子化学計算 (RI-CC2 および TDB3LYP) を用いて、クラスターの安定構造および相対安定化エネルギーを計算した。

### 【結果および考察】

UV 蛍光および可視蛍光をモニターした際の FE スペクトルを図 1 (a) および (b) に示す。UV 蛍光をモニターしたとき (図 1 (a)) には、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  および  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の振電バンドが明瞭に観測されている。一方、可視蛍光をモニターすると (図 1 (b))、 $33200\text{cm}^{-1}$  以下の波数領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  の振電バンドだけが観測されている。可視蛍光は、ESMPT によって生成する互変異性体からの発光に帰属出来るので、このエネルギー領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  のみで ESMPT が生じる。しかしながら、 $33200\text{cm}^{-1}$  以上の波数領域では、図 1 (b) でも  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の振電バンドが観測されている。よって、この波数領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  に加えて、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  でも ESMPT が生じている。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  および  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルを図 1 (c) および (d) に示す。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の REMPI スペクトルでは、0-0 バンドから  $+200\text{cm}^{-1}$  以上の波数領域では、振電バンドの強度が著しく弱くなっている。図 1 (a) には、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の  $S_1-S_0$  0-0

バンドおよび振電バンドが明瞭に観測されていることから、図 1 (d)において振電バンドの強度が弱いのは、 $S_1$  状態からのイオン化効率が著しく低下していることを意味している。

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$  および  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の各振電状態における寿命を測定するため、ピコ秒 pump-probe 時間分解分光を行った (図 2(a), (b))。図 2(b)から明らかなように、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  では、 $S_1$  状態における振動余剰エネルギーが大きくなるに従って、急激に寿命が短くなっていることが分かる。以上の実験結果から、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  では、 $33200\text{cm}^{-1}$  以上の波数領域では ESMPT が生じるが、それよりも低い波数領域 ( $0-0$  バンドから  $+200\text{cm}^{-1}$  以上の波数領域) にお

いて既に励起状態の寿命が著しく短くなっていることが分かった。このことは、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  では、励起状態多重プロトン移動とは異なる何らかのクラスター構造の変化が生じていることを強く示唆する。このクラスター構造の変化を調べるために、量子化学計算を用いて、励起状態における  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の安定構造の調査を行った。その結果、 $S_0$  状態と類似の構造をもつ橋架平面構造に加えて、これよりも安定な環状非平面構造が得られた (図 3)。また、量子化学計算によれば、環状非平面構造は、橋架平面構造に比べてイオン化エネルギー (IE) が大きい。

以上の実験および計算結果から、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  では、 $0-0$  バンドから  $+200\text{cm}^{-1}$  以上の波数領域において、橋架平面構造から環状非平面構造に構造異性化を起こすが、環状非平面構造は大きな IP を持つため、イオン化されないと考えられる。また、 $33200\text{cm}^{-1}$  以上では  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  でも ESMPT が生じているが、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$  とは異なり、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  では、橋架平面構造から環状非平面構造に異性化した後に ESMPT が生じていると考えられる。

なお、当日は  $S_1$  状態における赤外分光の結果も紹介する。

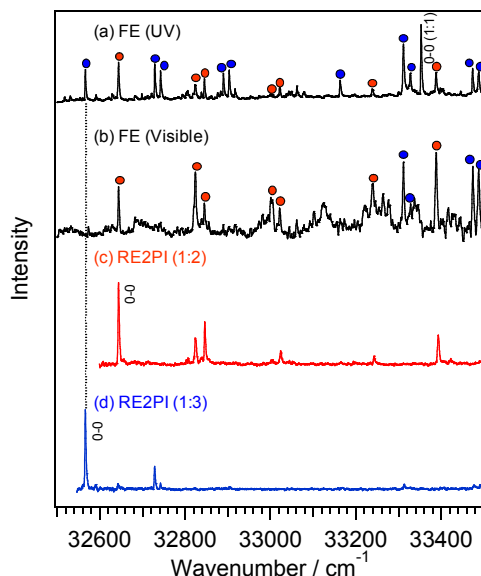


図1 UV蛍光(a)および可視蛍光(b)をモニターしたときのFEスペクトル。青丸および赤丸はそれぞれ1:2および1:3の振電バンドを示す。(c), (d) 1:2および1:3のREMPIスペクトル。

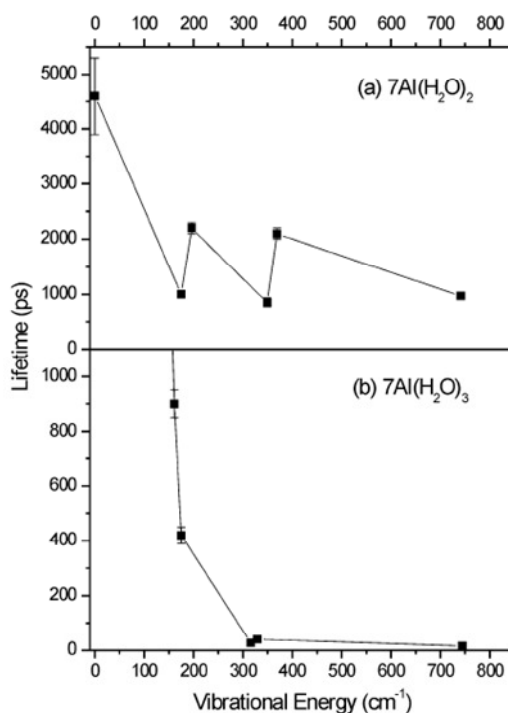


図2 (a)  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ , (b)  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の各振電状態における寿命

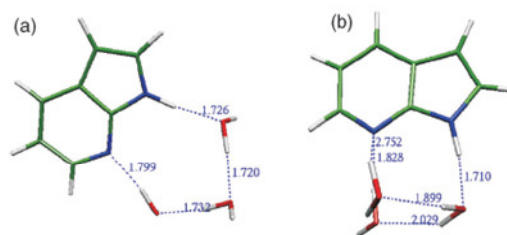


図3 量子化学計算によって得られた(a)橋架平面構造と(b)環状非平面構造



## 1P011

### N-フェニルエチルアセトアミド水和クラスターの赤外分光： 電荷分布の変化が水分子ネットワークに与える影響

(九大院理) ○原田 諭, 迫田 憲治, 関谷 博

#### 【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質—溶媒相互作用を支配する重要な分子間相互作用の 1 つである。水素結合の基礎的な知見を得るために孤立気相中における水素結合クラスターの分光学的研究が行われてきた。実際の水溶液中では、熱揺らぎに起因する水素結合の組み換えが頻繁に起きているが、過去の研究では、このような水素結合の動的側面はあまり注目されてこなかった。最近、我々は、アセトアニリド水クラスター(AA-H<sub>2</sub>O)において、イオン化に伴う CO 基から NH 基への水分子マイグレーションを報告した[1]。S<sub>0</sub>状態では、AA の NH 基もしくは CO 基に水分子が水素結合した 2 種類のクラスターが存在するが、CO 基に水分子が結合したクラスターをイオン化すると、CO 基から NH 基へ水分子がマイグレーションすることを明らかにした。また、AA-H<sub>2</sub>O において観測された水分子マイグレーションは、AA がイオン化に伴い正電荷をもつことが引き金になると考えている。

そこで、本研究では分子内の電荷分布の違いが水分子ネットワーク及び水分子マイグレーションに与える影響を調査するため、N-フェニルエチルアセトアミド(NPEA 図 1)に注目した。NPEA の水和クラスターに赤外分光を適用し、得られた赤外スペクトルを量子化学計算を用いて解析することで、イオン化に伴う水和構造の変化について調査した。

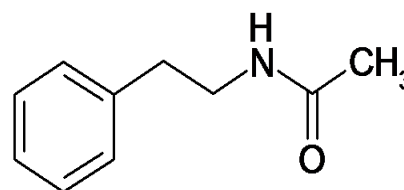


図 1 N-フェニルエチルアセトアミド

#### 【実験】

超音速ジェット法によって生成した NPEA-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-7) の 2 波長共鳴多光子イオン化((1+1') REMPI)スペクトル、S<sub>0</sub>状態および D<sub>0</sub>状態における IR-dip スペクトルを測定した。また、量子化学計算(m062x/6-31++G\*\*)を用いてクラスターの安定構造および振動スペクトルを計算し、実験結果と比較することでクラスター構造の帰属を行った。

#### 【結果と考察】

NPEA-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-7) の(1+1') REMPI スペクトルを測定した。それぞれの(1+1') REMPI スペクトルに観測された振電バンドをプローブして IR-dip スペクトルを測定した。

[NPEA]<sup>+</sup>をモニターしたときの(1+1') REMPI スペクトルにおいて 37638cm<sup>-1</sup>に観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトル、および CO 基に水分子が 1 つ水素結合した CO クラスターの理論スペクトルを図 2 に示す。実測のスペクトルでは、3488 cm<sup>-1</sup>および 3720cm<sup>-1</sup>に振動バンドが観測されている。理論スペクトルとの比較から、3488cm<sup>-1</sup>のバンドは NPEA の自由 NH 伸縮

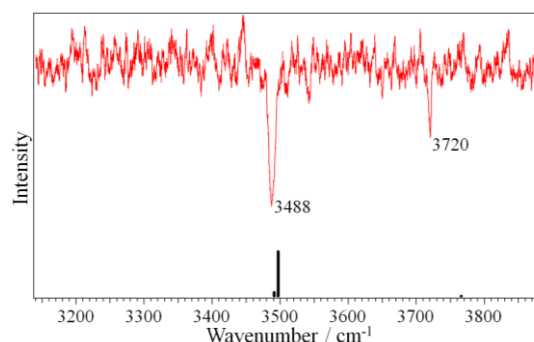


図 2 CO クラスターの IR-dip スペクトル

振動と水素結合した水分子の OH 伸縮振動が重なっており、 $3720\text{cm}^{-1}$  のバンドは水分子の自由 OH 伸縮振動に帰属した。よって、 $37638\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、CO 基に水分子が1つ水素結合した CO クラスタに帰属出来た。

$[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  をモニターした(1+1') REMPI スペクトルにおいて  $37703\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを図3に示す。 $3400\text{cm}^{-1}$ ,  $3476\text{cm}^{-1}$ ,  $3590\text{cm}^{-1}$  および  $3720\text{cm}^{-1}$  に振動バンドが観測された。量子化学計算との比較から、図3に観測された振動バンドは、水素結合した NPEA の NH 伸縮振動、水素結合した水分子の OH 伸縮振動、および水分子の  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  伸縮振動に帰属した。一方、NPEA の自由 NH 伸縮振動は観測されていない。以上の結果から、 $37703\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、NH 基と CO 基に水分子がそれぞれ1つずつ結合した NHCO クラスタである事が分かった。

次に、 $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  および  $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  をモニターした(1+1') REMPI スペクトルにおいて  $37589\text{cm}^{-1}$  に観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを図4に示す。 $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  および  $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  のどちらをモニターしても同一の IR-dip スペクトルが観測された。量子化学計算(図4下)との比較から、 $37589\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、NH 基から CO 基へと水3分子が鎖状に水素結合した 3-chain 構造に帰属出来た。

図5に  $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=5-7$ ) をモニターしたときに観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを示す。図5をみると、振動構造がそれぞれ異なることから、これらは異なる水和構造をもつことが分かる。しかしながら、今のところクラスタの構造は決定できていない。

当日は、図5に示した IR-dip スペクトルの詳細な解析に加え、今回観測した NPEA 水和クラスタをイオン化したときに得られる  $D_0$  状態の赤外スペクトルを報告し、イオン化に伴う NPEA 水和クラスタの水素結合ネットワークの変化について考察する。

【参考文献】 [1] Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 626–630

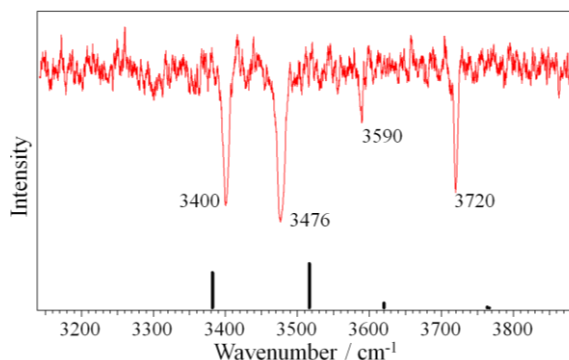


図3 NHCO クラスタの IR-dip スペクトル

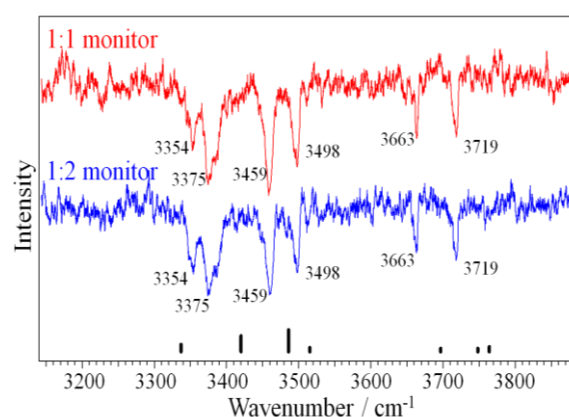


図4 3-chain 構造の IR-dip スペクトル

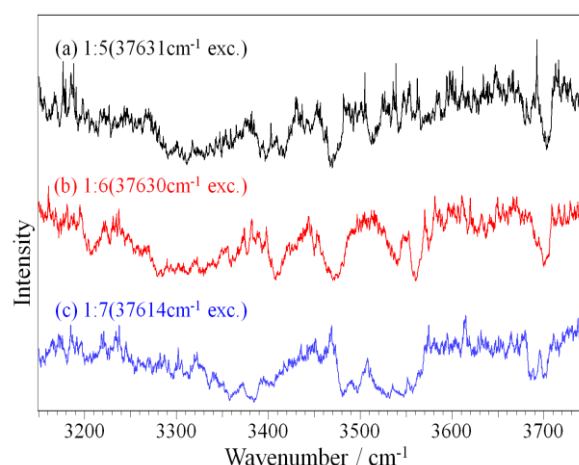


図5 NPEA-(H<sub>2</sub>O)<sub>5-7</sub> の IR-dip スペクトル

## 対生成物の状態間相関測定によるニトロメタンの紫外光解離機構の解明

(広島大院・理) ○高下 慶典, 花田 拓也, 住田 聖太, 山崎 勝義, 高口 博志

ニトロ基を有する有機化合物は、紫外光領域においていずれも解離性電子状態への遷移である 270 nm 付近の  $\pi^* \leftarrow n$  遷移と、210 nm 付近の  $\pi^* \leftarrow \pi$  遷移による吸収帯を持つ。最も基本的なニトロ化合物であるニトロメタン ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) では、これらの遷移に伴い C-N 結合開裂による  $\text{NO}_2$  生成のほか、三体解離により  $\text{NO}$  と  $\text{O}$  が生成する複数の解離経路をもつことが知られている。しかし、これらの競合する各生成経路の詳細な反応機構は未解決である。本研究では、解離機構を敏感に反映する解離生成物の内部状態分布と散乱角度分布を実験的に観測し、得られた結果から、ニトロメタンの詳細な解離機構を解明することを目的とした。解離生成物の内部状態分布と状態ごとの解離の異方性を観測するために、散乱分布画像観測法を用いて、ニトロメタンの光解離生成物の速度分布・角度分布を観測した。また、強い吸収強度を持つ  $\pi^* \leftarrow \pi$  遷移の吸収領域では、560 kJ/mol ( $=h\nu_{214\text{ nm}}$ ) で三体解離する経路がエネルギー的に開かれるため、この波長よりも(a)短波長と(b)長波長の解離光による散乱分布の比較により、解離性中間体生成のダイナミクスの知見が得られる。散乱分布画像観測法では、状態選別して観測した生成物の速度分布から、対生成物の内部状態分布が得られる。これにより、状態選別検出が困難な解離性電子励起状態にある対生成物の内部状態分布を観測することができる。(a)と(b)の波長領域で異なる解離機構を解明するために、それぞれの領域の解離光を用いて生成物の散乱画像観測を行った。

0.5%  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  / He 試料を用いて、パルスバルブによってニトロメタンの超音速分子線を発生させた。この超音速分子線に解離光を照射し、ニトロメタンを解離させた。(a)の実験では YAG レーザーの第五高調波 (213 nm) を、(b)の実験では色素レーザーの第二高調波 (226 nm) を解離光としてそれぞれ照射した。解離生成物である  $\text{CH}_3$  および  $\text{NO}(X^2\Pi)$ 、 $\text{O}(^3P_{J=2,1,0})$  を、それぞれのイオン化光の波長を選択することで振動・回転・スピン軌道状態を選別し、MCP 検出器上で二次元射影された散乱分布画像を得た。

(a)(解離光: 213 nm)の条件でニトロメタンを解離させ、生成した  $\text{CH}_3$  に 333 nm の紫外レーザー光を照射し、3p Rydberg 状態の  $0_0^0$  バンドの Q 枝を経由した (2+1) 共鳴多光子イオン化法を用いて、その散乱分布画像 (図1) を得た。散乱分布画像から得られた並進エネルギー分布には、並進エネルギーが約 4 kJ/mol のシャープな成分と、平均並進エネルギー約 40 kJ/mol の半値全幅約 60 kJ/mol を持つブロードな成分がみられた。この二成分分布は、193 nm の解離光を用いた飛行時間型一次元並進エネルギー測定法によって、Houston ら [1] と Butler ら [2] が観測した  $\text{CH}_3$  並進エネルギー分布にも見られている。Houston らは、この二つ

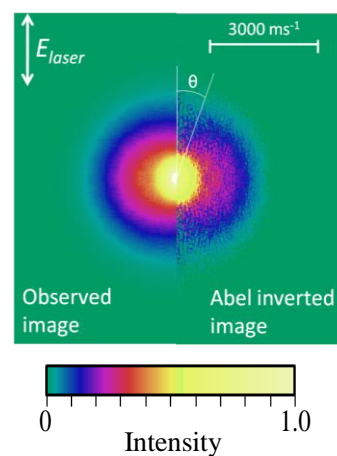


図1  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  の 213 nm 光解離により生成した  $\text{CH}_3$  の散乱分布画像 (左) と三次元断層像 (右)

の成分が、低い電子励起状態 $\text{NO}_2^*$ と、高い電子励起状態 $\text{NO}_2^{**}$ の生成に対応する、と解釈している。本測定で得られた $\text{CH}_3(v=0)$ と、対生成された $\text{NO}_2$ の内部エネルギー分布(図2)から、 $\text{NO}_2^*$ の平均内部エネルギーは250 kJ/mol、 $\text{NO}_2^{**}$ の内部エネルギーは298 kJ/molであることが分かった。これは、電子エネルギー130 – 180 kJ/mol ( $\lambda = 920 - 660$  nm) を持つ三つの $\text{NO}_2$ 電子励起状態( $1^2A_2$ 、 $1^2B_2$ 、 $1^2B_1$ )よりもさらに~100 kJ/mol以上エネルギーが大きい。このことは、213 nm紫外光吸収に伴うC-N解離直後には、複数の電子励起状態の高振動励起状態の $\text{NO}_2$ が生成していることを示している。250 kJ/molと298 kJ/molにピークを持つ二成分はそれぞれ負と正の異方性を持つ角度分布(図3)を示しており、異なる電子励起状態の $\text{NO}_2^*$ 、 $\text{NO}_2^{**}$ 生成を裏付けている。

(b)では226 nmの紫外レーザー光でニトロメタンを解離させ、生成した $\text{O}^3P_{J=2,1,0}$ を同一レーザーパルス内で(2+1)共鳴多光子イオン化法によって状態選別して、散乱分布画像(図4)を観測した。この解離光では一光子三体解離による $\text{O}^3P$ はエネルギー的に生成しないことから、(a)の実験結果を合わせると、これは解離生成直後の電子励起状態の $\text{NO}_2$ が同一レーザーパルスを吸収して解離した $\text{O}^3P$ の散乱分布である。散乱分布画像から得られた速度分布(図5)は、いずれのスピン軌道状態でも、平均速度が1900 m/sと4300 m/sの角度分布の異なる二成分から構成されていた。この分布は、C-N解離直後に生成した $\text{NO}_2$ が、異なる二つの電子励起状態であることを示唆している。しかし、この解離光では、(a)で観測された $\text{NO}_2^{**}$ (シャープなピーク)はエネルギー的に生成しない。ここで見られた二成分は、(b)の $\text{NO}_2^*$ 分布(ブロードなピーク)に異なる二つの電子励起状態が含まれていることを示している。

## 参考文献

- [1] D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **96**, 237 (1992)
- [2] L. J. Butler, D. Krajanovich, Y. T. Lee, G. Ondrey, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **79**, 1708 (1983)

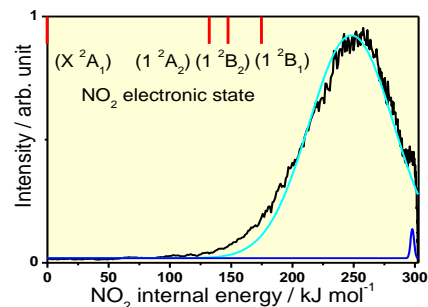


図2  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の213 nm光解離により、 $\text{CH}_3(v=0)$ と対生成した $\text{NO}_2$ の内部エネルギー分布

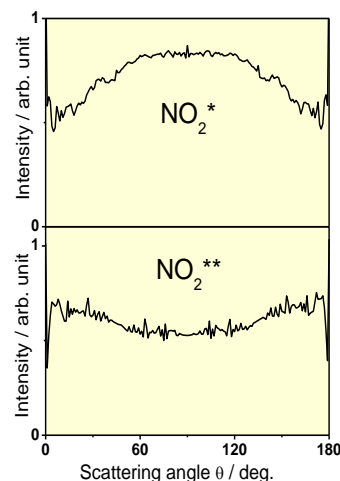


図3  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の213 nm光解離により、 $\text{CH}_3(v=0)$ と対生成した $\text{NO}_2$ の状態選別散乱角度分布

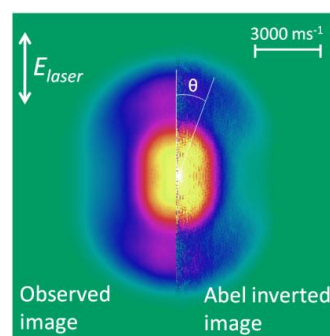


図4  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の226 nm光解離により生成した $\text{O}^3P_2$ の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)

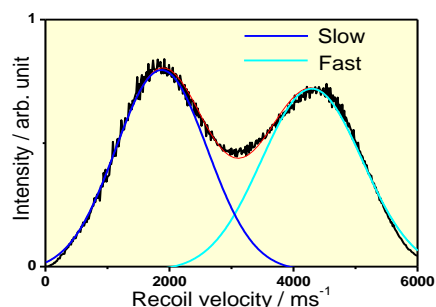


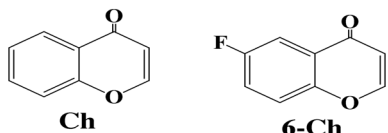
図5  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ の226 nm光解離により生成した $\text{O}^3P_2$ の速度分布

1P013

## クロモンとフッ化クロモン気体の励起状態準位と電子緩和過程

(広島大院・総合科学) ○伊藤 隆夫

【序】クロモン分子の最低励起三重項  $T_1$  の帰属に関しては、現在までに様々な議論が行われているが、この研究では種々の圧と温度での発光、励起、吸収スペクトルの測定などから気相でのクロモン (Ch) と 6 フッ化クロモン (6-Ch) の  $T_1$  状態を帰属し、更に電子緩和過程を明らかにした。Ch と 6-Ch 気体の発光は  $(n, \pi^*)$  リン光と弱い  $(n, \pi^*)$  遅延蛍光から成るが、気相リン光の温度依存性から  $T_1$  は  $^3(n, \pi^*)$  であることが示唆された。また、B3LYP/6-311+G(p, d)/DFT 計算から、気相発光スペクトルに出現する振動帯を帰属した。



【実験】試料は再結晶を繰り返し、77K 固体中と気体の励起と吸収スペクトルが一致していることを確認した。クロモンは蒸気圧が低い為、添加気体としてパーフルオロヘキサンを用い、添加気体の圧を変化させた。気体試料は光照射で短時間に劣化することが分かったので、測定は全て一試料一回に限り 100 分以内で行った。発光測定には光子計数積算、PM 電子冷却、多重反射鏡を備えたモジュール型分光装置 Jobin-Yvon-Spex Fluorolog-3 (Model 21-SS)を用いた。

【結果と考察】Ch のリン光と蛍光の 0-0 帯はそれぞれ 26295 と 27645  $\text{cm}^{-1}$  に、6-Ch のそれは 26155 と 27435  $\text{cm}^{-1}$  に見い出される。発光には  $(n, \pi^*)$  リン光に特有な C=O 伸縮振動帯が見られるが (図 2)、必ずしもこのことが  $^3(n, \pi^*)$  状態が  $T_1$  である証拠とはならない。図 1 に示した様に  $(n, \pi^*)$  リン光が出現しても、発光状態が  $T_2$  である例がしばしば存在する。しかし、 $^3(n, \pi^*)$  状態が  $T_2$  である場合には、発光は熱的励起により出現するため、温度上昇とともに  $T_2$  リン光強度が増す。リン光強度の温度依存性を調べてみると、温度上昇とともに強度が著しく減少することが分った。従って、Ch と 6-Ch 気体の発光状態は  $T_1(n, \pi^*)$  であると考えられる。

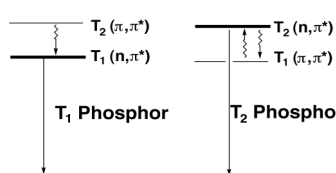


Fig. 1 Phosphorescence process from the closely lying states.



図 3 に Ch 気体の励起と吸収スペクトルを示した。低圧試料では吸収に比べ励起スペクトル強度が短波長側で低下し、高い三重項状態からの無輻射過程の存在が示された。リン光収率は添加気体の圧低下とともに著しく低下した。リン光量子収率の圧依存性から ISC 後に高い三重項状態からリン光状態に衝突緩和することが分った。高い三重項状態からの無輻射遷移速度を算出した。

【文献】 T. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A*, **214** (2010) 10.

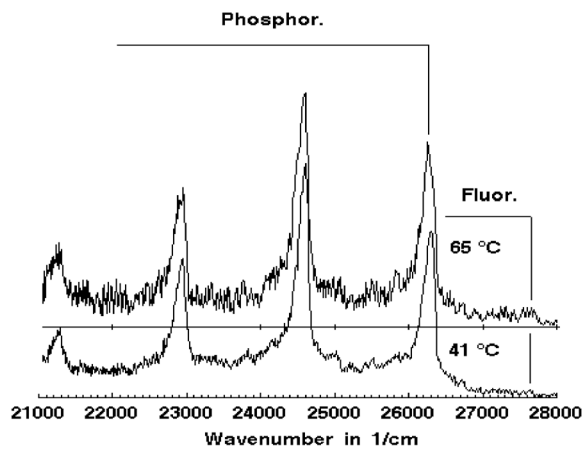


Fig. 2 Emission spectra of Ch vapor in the presence of 250 Torr perfluorohexane at two different temperatures.

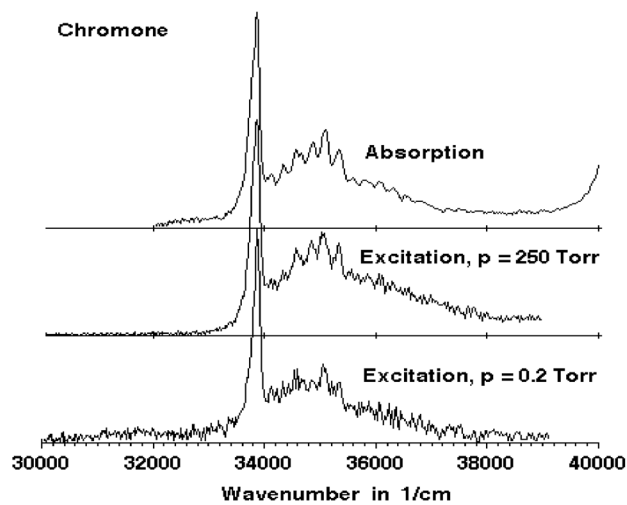


Fig. 3 Absorption and excitation spectra of Ch vapor.

## CoO ラジカルと酸素の反応速度定数測定 2

(日本女子大学理学部) 高橋華子, 鎌田真由子, 山北奈美, 今城尚志

## 【序】

遷移金属原子の化学反応については触媒化学との関連から多くの研究が行われ, その結果電子配置が反応機構に大きな影響を与えることが明らかになってきた<sup>1</sup>. 過去に気相における基底状態の遷移金属原子の2分子反応速度定数が報告され, 酸素との反応では Sc, Ti, V では酸素原子引き抜き反応が, Cr, Co, Ni, Cu では酸素との会合反応が起こることが示された<sup>2</sup>. 炭化水素との反応では炭素-炭素2重結合を持つ場合に Sc, Ti, V, Ni で反応が起こるが, Cr, Mn, Fe, Co, Cu ではほとんど反応が起こらないことがわかった<sup>3</sup>. 化学反応における電子配置と電子軌道対称性の重要性は福井によりすでに指摘され, フロンティア軌道理論として知られている<sup>4</sup>. 本研究室では遷移金属原子への酸素原子付加による電子軌道対称性の低下, および電子配置の変化が O<sub>2</sub> や炭化水素との反応にどのように影響を与えるかと調べることを最終的な目的として研究を行っている.

これまでに行われた気相における遷移金属1酸化物ラジカルの2分子反応速度定数測定についての報告は数少ない. FeO ラジカルについては比較的遅いフローの中で光解離により FeO ラジカルを生成し, LIF で検出することで反応速度定数を決定した<sup>5,6</sup>. VO ラジカルについて VOCl<sub>3</sub> の光解離により生成し, LIF で検出することにより酸素, NO 等との反応速度定数が報告された<sup>7</sup>. 本研究室では TiO ラジカルを Ti 金属をレーザー蒸発して生成させた Ti 原子と酸素との反応により生成し, キャビティリングダウン分光法で検出することにより酸素, 簡単な炭化水素との2分子反応速度定数を決定した<sup>8</sup>.

今回の研究対象である Co は電子配置 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> を持つ遷移金属原子である. O<sub>2</sub> との反応速度定数の値は小さいが全圧依存性が観測され, 会合反応が起こることが報告された<sup>3</sup>. 昨年度の分子科学討論会にて CoO と酸素, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> について報告し, 反応速度定数が全圧に依存する傾向にあることを見出した<sup>9</sup>. ただ, 測定精度が十分ではなく, さらなる測定が必要であった. また, 酸素については全圧依存性について結論を出せなかった. 今回は, CoO と酸素, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> について再度測定を行い, 全圧依存性について結論を出し, また炭素-炭素2重結合を持たない炭化水素, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> との反応速度定数についても議論したい.

## 【測定および結果】

CoO ラジカルの生成に酸化物固体 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のレーザー蒸発 (YAG 基本波) を用い, 検出にはキャビティリングダウン分光法を用いた. 検出に用いた遷移は E<sup>4</sup>Δ(v=1)-X<sup>4</sup>Δ(v=0) である. 測定に用いた装置は過去に TiO を測定したものと同様であり<sup>8</sup> 図1に示す.

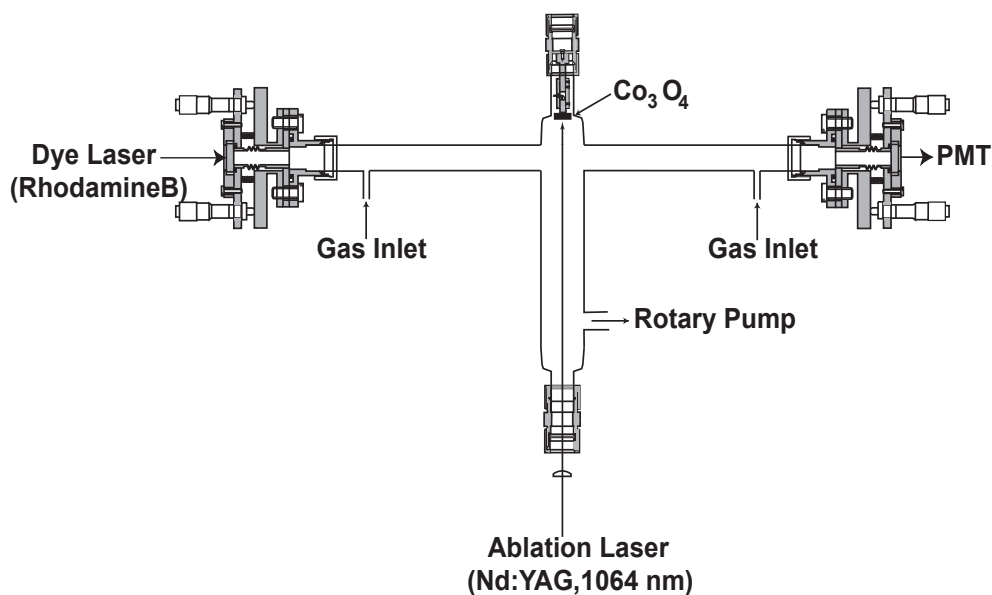


図 1

吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス ( $\Delta\Gamma$ ) をラジカルの吸収量とし、レーザー蒸発と検出の時間差 (delay) に対するラジカル吸収量の変化を測定した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、酸素との反応の場合にはその傾きから擬一次反応速度定数  $k[\text{O}_2]$  を算出した。Ar バッファ (0.5 または 1 Torr) 中で酸素分圧を変化させることで反応速度定数の値を得た。炭化水素との反応速度についても同様な測定を行っている。測定は現在継続中であり、詳細は討論会で報告する。

#### 【文献】

- 1 K. Honma, *Mol. Sci.* **2** A0025 (2008)
- 2 C. E. Brown, S. A. Mitchell, and P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* **95** 1062 (1991)
- 3 D. Ritter, J. J. Carroll, and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **96** 10636 (1992)
- 4 福井謙一, 「化学反応と電子の軌道」丸善 (1976)
- 5 R. J. Rollason, J. M. C. Plane *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 1843 (1999)
- 6 R. J. Rollason, J. M. C. Plane *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 2335 (2000)
- 7 R. W. McClean and L. Pasternack *Chem. Phys. Lett.* **215** 209 (1993)
- 8 Y. Higuchi, Y. Fukuda, Y. Fujita, N. Yamakita and T. Imajo, *Chem. Phys. Lett.* **452** 245 (2008)
- 9 高橋, 鎌田, 山北, 今城, 分子科学討論会 2010

## 1P015

### 共鳴多光子イオン化法による p-tert-オクチルフェノールの電子スペクトルの観測 —安定構造の決定

(東工大資源研<sup>1</sup>, 北里大理<sup>2</sup>)

○三澤健太郎<sup>1</sup>, 君澤侑亮<sup>2</sup>, 松沢英世<sup>2</sup>, 藤井正明<sup>1</sup>

【序】近年の化学技術や化学工業の発展に伴い多数の新規化合物が合成され環境中に放出されている。その中には大気環境や生態系に深刻な影響を及ぼす化合物も存在する。このような環境負荷物質の 1 つとして内分泌かく乱物質が挙げられる。内分泌攪乱物質は人工的に合成された化合物であるが、生体内に取り込まれるとホルモンと同様の作用を示し、主に生殖機能に深刻な影響を与えると考えられている。代表的な内分泌かく乱物質の 1 つである p-tert-オクチルフェノール(図 1(a))は動物実験によりその内分泌かく乱作用が確認されており<sup>[1][2]</sup>、女性ホルモンと同様の作用により魚類をメス化させることが知られている。この原因としては、p-tert-オクチルフェノールの分子構造が女性ホルモンである 17-β-エストラジオール(図 1(b))の分子構造と類似しており、エストラジオール受容体と結合するためだと考えられている。しかし、p-tert-オクチルフェノールは長鎖のアルキル基を持ち分子構造がフレキシブルであるため、17-β-エストラジオールとの構造の類似点は一見ただけでは分からない。そこで本研究では共鳴多光子イオン化法などの分光学的手法を用いて、p-tert-オクチルフェノール分子構造を決定し、17-β-エストラジオールの構造と比較することでその類似性を見出し内分泌かく乱物質の機能解明を目指す。

【実験及び計算】サンプルホルダーに詰めた p-tert-オクチルフェノールを約 80℃に加熱し大気圧の空気とともに直径 100 μm のピンホールから真空チャンバー内に連続的に導入した。Nd:YAG レーザーの第三高調波(355nm)励起の色素レーザーからの可視光を非線形光学結晶により紫外光とし、レンズで集光し真空チャンバー内のサンプルに照射した。レーザーイオン化で生成したイオンは飛行時間型質量分析計により質量選別して検出した。励起光の波長を掃引することによって電子スペクトルに相当する REMPI スペクトルを得た。量子化学計算は Gaussian 09 によって行い、各分子およびクラスターの基底状態の構造と振動数計算には B3LYP/6-311G(d,p)を、励起状態の構造および振動数計算には CIS/6-31G を用いた。

【結果と考察】はじめに p-tert-オクチルフェノールの共鳴多光子イオン化スペクトルを測定した。図 2 に 35390cm<sup>-1</sup> から 35700cm<sup>-1</sup> の範囲のスペクトルを示す。35399cm<sup>-1</sup> と 35433cm<sup>-1</sup> に約 30cm<sup>-1</sup> の間隔で 2 本の強いピークが観測された。この他にも多くのピーク

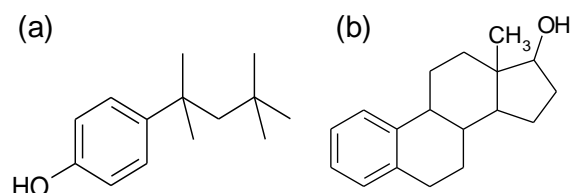


図1. (a)p-tert-オクチルフェノール、  
(b) 17-β-エストラジオールの構造

が観測され、ほぼ全てのピークが約  $30\text{cm}^{-1}$  間隔の対になったピークとして帰属された(図 2)。このことと  $35399\text{cm}^{-1}$  のピークより低波数側にピークが観測されなかったことから、 $35399\text{cm}^{-1}$  と  $35433\text{cm}^{-1}$  のピークをそれぞれ構造のよく似たコンフォマーの 0-0 バンドと帰属した。また、その他に観測された

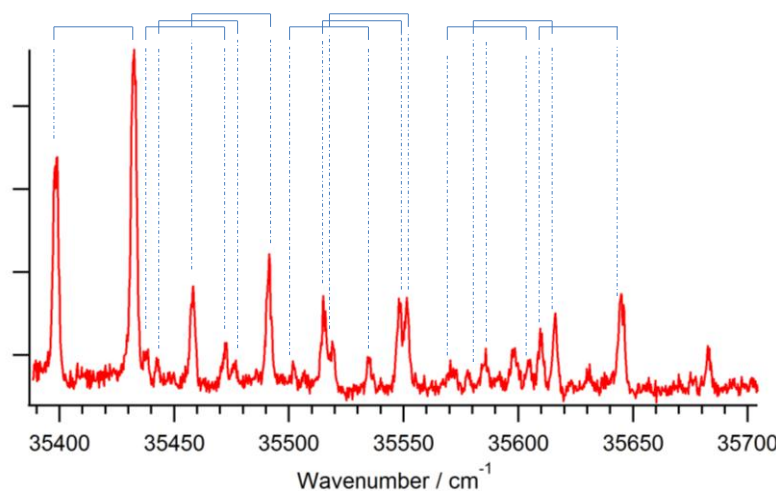


図2. p-tert-オクチルフェノールの共鳴多光子イオン化スペクトル

ピークをこれらのコンフォマーの振電バンドと帰属した。次にこれらの観測されたコンフォマーの構造を決定するために量子化学計算を行い各コンフォマーの基底状態とその安定化エネルギーを求めた。その結果を図 3 に示す。計算の結果から 6 種類の安定構造が存在し、そのうち側鎖部分の構造が全く同じでフェノールの OH 基の向きのみが異なる 2 つのコンフォマー A、A' が特異的に安定であることが分かった。そこでこの 2 つの安定なコンフォマーを共鳴多光子イオン化スペクトルで観測された 2 つのコンフォマーと帰属した。より信号強度の強い  $35433\text{cm}^{-1}$  のピークをより安定なコンフォマー A と、より信号強度の弱い  $35399\text{cm}^{-1}$  のピークをコンフォマー A' と帰属した。また、これら振電バンドの帰属をするために励起状態の構造およびその各振動モードの振動数を量子化学計算 CIS/6-31G により求めた。

p-tert-オクチルフェノールと 17-β-エストラジオールとの構造の比較については講演にて議論する。また、p-tert-オクチルフェノール・H<sub>2</sub>O クラスターに関しても同様の実験、解析を行ったので、この結果について併せて議論する。

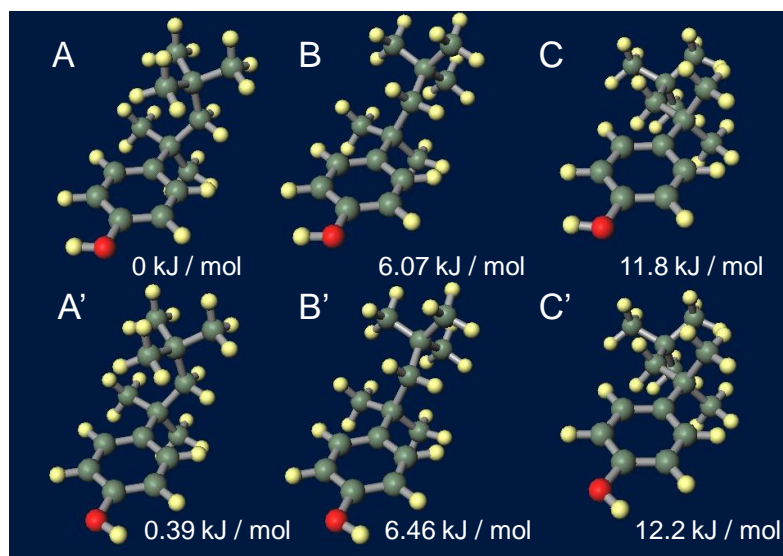


図3. p-tert-オクチルフェノールの安定構造と安定化エネルギー

【参考文献】

- [1] A. M. Soto, et al., *Environ. Health Perspect.* **92**, 167-173, (1991).
- [2] 環境省平成 14 年度第 1 回内分泌かく乱化学物質問題検討会、  
<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1401/index.html>



## 1P016 星形成領域 L1527 における SO、HCS<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>CCO の検出

(東京理科大<sup>1</sup>, 国立天文台野辺山<sup>2</sup>, 上智大<sup>3</sup>)

○茅根 彩花<sup>1</sup>, 荒木 光典<sup>1</sup>, 高野 秀路<sup>2</sup>, 工藤 沙紀<sup>1</sup>, 梅木 博也<sup>1</sup>,  
山辺 裕倫<sup>1</sup>, 越川 直洋<sup>1</sup>, 築山 光一<sup>1</sup>, 久世 信彦<sup>3</sup>

【序】これまでに全天における星間分子の発見は 160 種に迫ろうとしている[1]。しかし、回転遷移の性質から大型分子が検出されにくいことを考えれば、星間分子はまだその一部が観測されているに過ぎない。また、ひとつの分子雲に着目すれば、観測されている分子種はさらに限られる。分子の組成を把握し、星形成によってどのように影響を受けるかを解明するためには、ひとつの分子雲でより多くの分子種の観測が望ましい。

低質量原始星領域 L1527 は、暗黒星雲 TMC-1 とならび炭素鎖分子が豊富な天体[2]として注目をされている。今回はその中でも H<sub>2</sub>CCO のオルソ-パラ比に焦点を当てた報告を行う。また、硫黄を含む SO と HCS<sup>+</sup> の検出と双極分子流 (outflow) の速度成分の検出についても報告を行う。

【観測】国立天文台野辺山宇宙電波観測所の 45m ミリ波望遠鏡を用い、2009 年 4 月 11~17 日、2010 年 1 月 15~22 日及び 2011 年 3 月 3~6 日に、おうし座分子雲に属する L1527 において炭素鎖分子、硫黄を含む分子の探査を行った。分光計には 37 kHz と 250 kHz の分解能をもつ音響光学型分光計を用いた。受信機には T100V (80~90 GHz)、S40 (38~48 GHz) と呼ばれる 2 台を同時に用いた。1~2 時間の積算により、雑音温度(ノイズレベル)にして最小で 10~20 mK まで探査した。

### 【結果】

《H<sub>2</sub>CCO》 等価な二つの水素を持つ C<sub>2v</sub> 対称性の分子である H<sub>2</sub>CCO はオルソとパラの 2 種類を持つ。分子雲中でその比を測定することは、その分子の生成が気相反応であるのか塵表面反応であるのかを知る手がかりとなる。具体的には、気相反応ではオルソ - パラ比が 3 となり、塵表面反応では 3 以下となる。そこで、このような分子の検出は、分子雲から星形成が起こる過程での分子組成の変化 (化学的進化) を解明する上で不可欠である。

今回、我々は L1527 において  $J_{K_a, K_c} = 4_{1,4} - 3_{1,3}$ ,  $4_{0,4} - 3_{0,3}$ ,  $4_{1,3} - 3_{1,2}$  の 3 本の回転遷移を初めて検出した (Fig. 1)。この 3 本のラインから、柱密度の算出をした。励起温度は C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> で報告されている 12.3 (±2.3) K[2] と仮定した。その結果、柱密度はオルソが  $3.7 (\pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、パラが  $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  であることが分かった。したがって、オルソ-パラ比は 1.8 (-0.1, +0.7) と求めることができた。よって、L1527 での H<sub>2</sub>CCO の生成は塵表面反応の寄与の可能性が大きいと示唆された。

《HCS<sup>+</sup>》  $J = 1-0$  の回転遷移を L1527 で初めて検出した。励起温度を 12.3 (±2.3) K[2] と仮定し、柱密度を計算した結果  $5.4 (\pm 0.6) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  であった。

《SO》  $N_J = 0_1-1_0$  の回転遷移を L1527 で初めて検出した。また、そのラインは裾に広がりを持ち、視線速度 5.8 km s<sup>-1</sup> を中心に 4.6~7.5 km s<sup>-1</sup> にわたる成分が観測された (Fig. 2(a))。よって、L1527 では原始星円盤の中心から放出される双極分子流 (Fig. 3) にも SO が存在することがわかった。L1527 における双極分子流部分に存在する分子は HCO<sup>+</sup> が報告されているが[3]、SO の存在はこれが初めてである。また、これらを考慮した上で、励起温度を 12.3

( $\pm 2.3$ ) K[2]と仮定し、柱密度の計算を行った結果、 $6.9(\pm 2.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であり、そのうち双極分子流部分の柱密度は $3.4(\pm 1.4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。

《C<sub>4</sub>H》 $N = 4-3, J = 4.5-3.5, N = 4-3, J = 3.5-2.5, N = 9-8, J = 9.5-8.5, N = 9-8, J = 8.5-7.5$ の回転遷移を検出した。Fig. 2(b)、(c)より、後者の2本の遷移ではわずかではあるがピークよりも視線速度の小さい範囲でS0と似たような裾に広がりが見られた。よって、双極分子流の部分にC<sub>4</sub>Hが存在することが示唆された。これらを考慮し、励起温度を $14.3(\pm 1.3)$  Kと仮定して柱密度の計算を行った結果、 $1.0(\pm 0.05) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であった。

《c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>》 $J_{Ka, Kc} = 4_{3,2} - 4_{2,3}$ の回転遷移をL1527で検出した。Fig. 2(d)より、わずかではあるがピークよりも視線速度の小さい範囲でS0と似たような裾広がりが見られた。よって、双極分子流の部分にc-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>が存在することが示唆された。

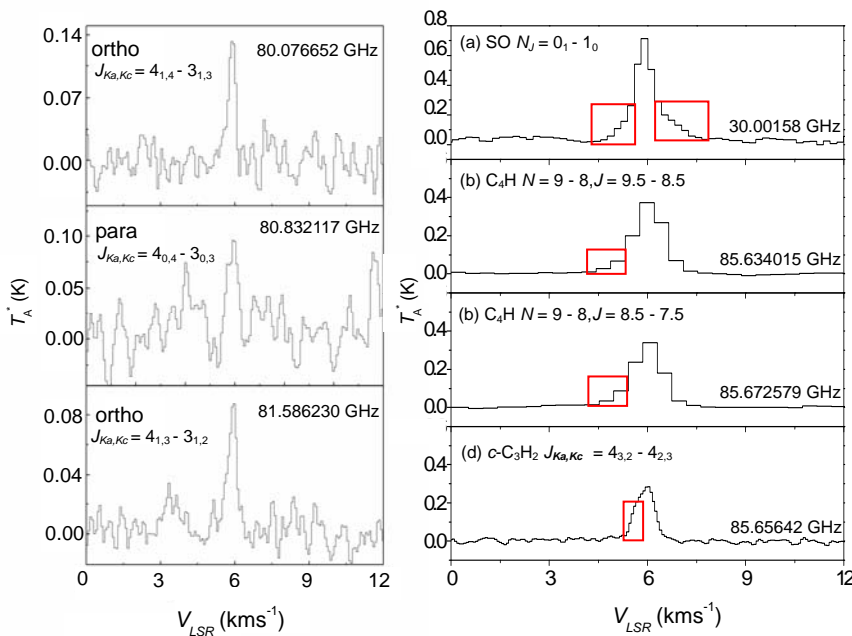


Fig.1、80 GHz 帯における H<sub>2</sub>CCO ( $J_{Ka, Kc} = 4_{1,4} - 3_{1,3}, 4_{0,4} - 3_{0,3}, 4_{1,3} - 3_{1,2}$ ) の回転遷移

Fig.2、双極分子流の成分が現れている分子の回転遷移

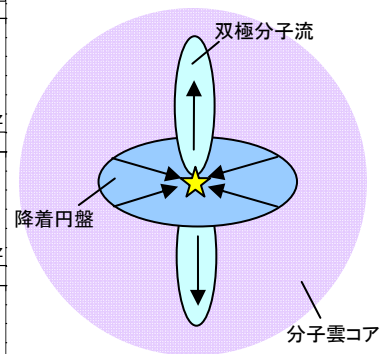


Fig.3、分子雲コアにおける双極分子流の模式図

[1]理科年表 2011 年度版 国立天文台編

[2] Sakai *et al.*, *ApJ*, **672**, 371 (2008)

[3] Sakai *et al.*, *ApJ*, **702**, 1025 (2009)

# 1P017 Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)錯体に及ぼす水分子溶媒和効果の研究

(広島大院・理) 梅野 英二郎, 井口 佳哉, 土井 啓右, 江幡 孝之

【序】ハロゲン化物イオン X<sup>-</sup>とハロゲン化メチル CH<sub>3</sub>Y の反応



は S<sub>N</sub>2 反応の代表的な例であり、凝縮相、気相両方でその反応速度定数が測定されている<sup>1</sup>。溶液中の研究によると、プロトン性極性溶媒中での本反応は活性化エネルギーの上昇により速度定数が低下するということが知られている<sup>2</sup>。我々の目標はこの反応性に対する溶媒効果を分子レベルで理解することである。我々はこの問題に対してこれまでに赤外光解離分光法と量子化学計算を用いて I(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 0-4)の構造を決定し、(I + CH<sub>3</sub>I)の S<sub>N</sub>2 反応を H<sub>2</sub>O 分子がどのようにして阻害するのかを考察してきた。本研究では、Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)について同様の実験を行うことによりハロゲンの種類の違いが H<sub>2</sub>O 分子による溶媒効果にどのような影響を及ぼしているのかを考察した。

【実験】パルスノズルにより CH<sub>3</sub>Br(0.1-0.5%)/H<sub>2</sub>O(0.1-0.6%)/Ar の混合ガスを真空中に導入し、電子銃によりイオン化した。生成した分子クラスターイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別し、マスゲートにより目的のイオン Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のみを取り出した。この親イオンに波長可変の IR レーザーを照射して振動励起し、生成したフラグメントイオンをリフレ

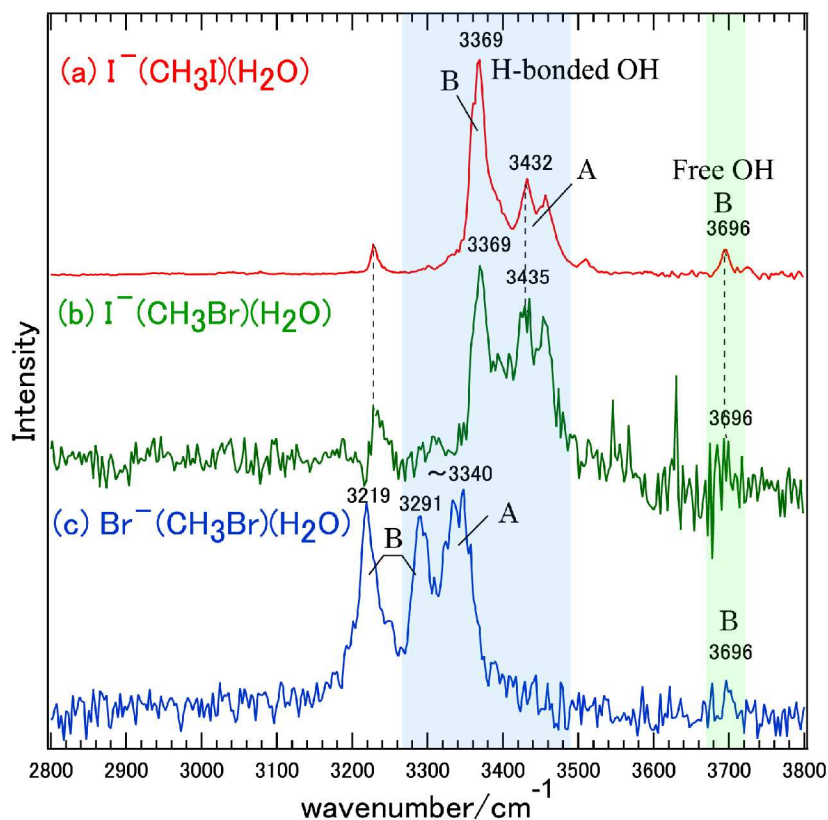


図 1. (a) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>I)(H<sub>2</sub>O)(赤), (b) I<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)(緑), (c) Br<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>Br)(H<sub>2</sub>O)(青) の赤外光解離スペクトル

クトロンで質量分析して検出した。検出したフラグメントイオンの収量を IR レーザーの波数に対してプロットすることにより赤外光解離スペクトルを得た。また、サンプルガスに極微量の  $\text{CH}_3\text{I} (<0.01\%)$  を混入させ、 $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_n$  の赤外光解離スペクトルもあわせて測定した。量子化学計算により  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})_n$  の構造最適化および振動解析を行い、得られた理論赤外スペクトルと実測の赤外光解離スペクトルを比較することにより、その構造を決定した。

**【結果と考察】** 図 1 に(a)  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ , (b)  $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$ , (c)  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  の赤外光解離スペクトルを示す。まず過去の研究で  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  には安定な異性体が 2 種類存在することが分かっており(図 2), 赤外スペクトル中  $3369\text{ cm}^{-1}$  と  $3696\text{ cm}^{-1}$  のバンドは異性体 B に、 $3432\text{ cm}^{-1}$  は異性体 A に帰属される。 $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  の赤外スペクトルを見ると、 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  とほぼ同じ位置にバンドを示しており、その水和構造は  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  と  $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  でほとんど変化がなく、ハロゲン化メチルの種類には依存しないことがわかる。それに対し  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  ではバンドが全体に  $200\text{ cm}^{-1}$  程度レッドシフトしており、Br を含むクラスター中での  $\text{H}_2\text{O}$  との相互作用は I を含むクラスターに比べ強くなっていることを示している。 $3219\text{ cm}^{-1}$  と  $3291\text{ cm}^{-1}$  のバンドは異性体 B に由来すると考えられ、Br に水素結合した OH 伸縮振動がレッドシフトすることによって、 $\text{H}_2\text{O}$  の変角振動の二倍音との Fermi 共鳴の寄与が大きくなり、その結果 2 本の強いバンドを与えることと解釈した。また  $\sim 3340\text{ cm}^{-1}$  のバンドは異性体 A に対応すると考えられる。この異性体 A の B に対する相対強度が  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})(\text{H}_2\text{O})$  では増大していることから、ハロゲン化物イオンを I から Br に代えることでイオン半径が小さくなるために異性体 A の構造を取り易くなっていると考えられる。以上のことから分子クラスターイオン  $\text{X}(\text{CH}_3\text{X})(\text{H}_2\text{O})_n$  におけるハロゲンの種類はクラスターの構造異性体の存在比に大きく関わっているといえる。今後は  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$  及び  $\text{I}(\text{CH}_3\text{Br})$  に対して複数の  $\text{H}_2\text{O}$  を溶媒和させたクラスターの構造を決定し、既に  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n (n = 0-4)$  で決定した構造と比較することで  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{Br})$  錯体特有の水の溶媒効果を調査していく予定である。

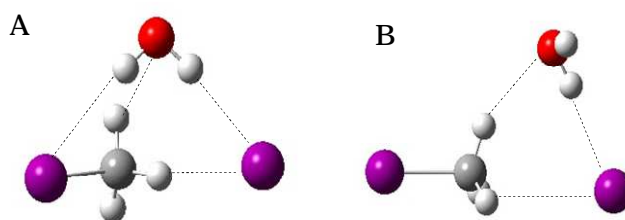


図 2.  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$  の安定構造  
(MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff)

#### 【参考文献】

<sup>1</sup> Mikosch, J.; Trippel, S.; Eichhorn, C.; R. Otto, Lourderaj, U.; Zhang, J.X.; Hase, W. L.; Weidemüller, M.; Wester, R. *Science* 2008, 319, 183-186.

<sup>2</sup> For instance, Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E., *Organic Chemistry*, 4th ed; W.H.Freeman and Co.: New York and Basingstoke, 2003.

1P018

## 多価イオン衝突によるアルゴン二量体イオンの解離過程

(首都大院理工<sup>A</sup>, Universite de Cean<sup>B</sup>, CIRIL CEA/CNRS<sup>C</sup>)

○松本淳<sup>A</sup>, 城丸春夫<sup>A</sup>, A. Leredde<sup>B</sup>, X. Flechard<sup>B</sup>, J. Rangama<sup>C</sup>, C. L. Zhou<sup>C</sup>,  
S. Guillous<sup>C</sup>, A. Mery<sup>C</sup>, B. Gervais<sup>C</sup>, A. Cassimi<sup>C</sup>

### 【序】

希ガスクラスタを形成するファンデルワールス力による結合は、水素分子を始めとする共有結合分子と比べて非常に弱い。このためファンデルワールス結合では、原子間の平衡核間距離が大きく、電子はそれぞれの原子にほとんど局在していると考えられる。共有結合分子の場合と比較して、ファンデルワールス結合クラスタのイオン化や電子励起の様子や、それらがどのように緩和するか非常に興味深い。

我々は、アルゴン 9 価イオンとアルゴン二量体の低エネルギー衝突実験を行い、アルゴン二量体の多価イオン化とその脱励起過程を、イオン解離断片を分析することにより調べた[1]。二電子捕獲されたのち解離した( $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ )チャンネルの解離運動エネルギー (KER) の解析から、二量体のそれぞれ原子から 1 つずつ電子捕獲された( $\text{Ar}^+ \text{Ar}^+$ )チャンネルの他に、片方の原子から二電子捕獲された( $\text{Ar}^{2+} \text{Ar}$ )チャンネルが存在することを見出した。また、四電子捕獲後の解離過程では、電荷非対称解離 ( $\text{Ar}^{3+} + \text{Ar}^+$ ) が対称解離 ( $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^{2+}$ ) より多く観測された。これは、共有結合分子では対称解離が主要チャンネルだという結果と逆である。

本研究では、これまで実験された  $\text{Ar}^{9+}$  に加えて  $\text{O}^{3+}$ ,  $\text{Xe}^{20+}$  多価イオンを入射イオンとして用い、アルゴン二量体の解離過程における入射イオン価数依存性を調べた。

### 【実験】

実験は、フランス国立重イオン加速器研究所 (GANIL) の ARIBE ビームラインで行われた。

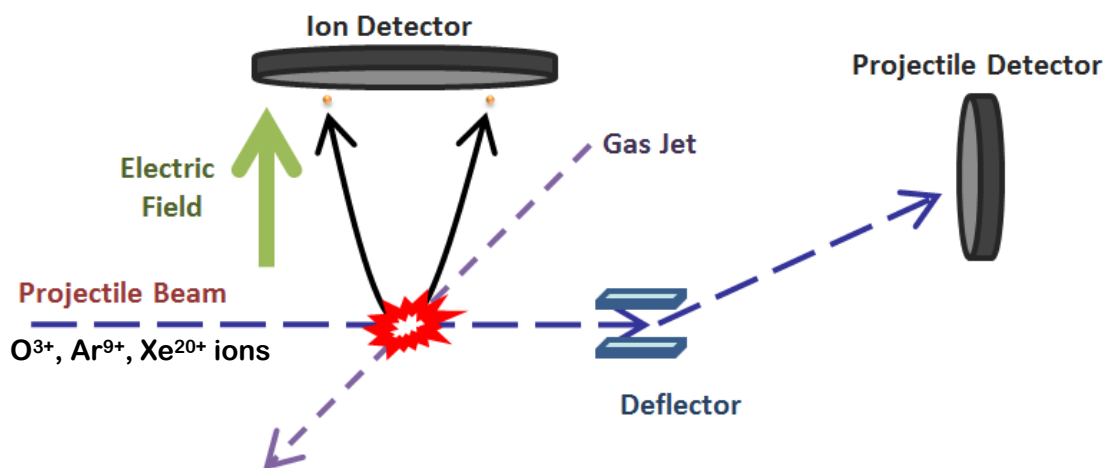


図 1. 多価イオン-アルゴン二量体衝突実験装置



図 1 に実験装置を示す。ECR 型多価イオン源により 15 kV で引き出し質量選別された  $O^{3+}$ ,  $Ar^{9+}$ ,  $Xe^{20+}$  多価イオンは衝突領域に導入される。一方, アルゴン二量体は, アルゴンガスを室温・淀み圧 5 bar の下で 75  $\mu m$  のノズルから噴出させた超音速分子線を用いて生成し, 入射多価イオンビームと直交させた。衝突により生じたアルゴン二量体多価イオンからの解離断片イオンの運動量を COLTRIMS 法により測定した。アルゴン二量体のイベントは測定後に PC 上で選別され, アルゴンイオンペアの KER), 放出角度分布, 生成量を求めた。

【結果】

図 2 は,  $O^{3+}$ ,  $Ar^{9+}$ ,  $Xe^{20+}$  多価イオン衝突により生じたアルゴン二量体 2 価イオン  $Ar_2^{2+}$  が解離した時の解離運動エネルギー (KER) 分布である。約 3.6 eV に現れるピークは, 中性アルゴン二量体が平衡核間距離 (3.8 Å) で直接 ( $Ar^+-Ar^+$ ) となりクーロン解離 (CE) した時の KER に対応する。一方, 約 5.1 eV に現れるピークは, ( $Ar^{2+}-Ar$ ) から放射電荷移動 (RCT) 過程を経由して ( $Ar^+-Ar^+$ ) となり解離した場合の KER である。

また, アルゴン二量体 3 価イオン  $Ar_2^{3+}$  における KER 分布の解析でも, ( $Ar^+Ar^+$ ) の組み合わせで純粋にクーロン解離したピークの他に, 入射多価イオン  $O^{3+}$ ,  $Ar^{9+}$  イオンの結果では 10 eV 付近に小さなピークが現れた。系のポテンシャル曲線による考察から ( $Ar^{3+}-Ar$ ) より一電子移行によって ( $Ar^{2+}-Ar^+$ ) となり解離した場合の KER だと示唆される。

このように, 入射イオンが低価数になるほど, 二量体の片方の原子から電子が捕獲されやすくなるという結果が得られた。多価イオンが片方の原子からのみ多電子捕獲するためには衝突係数が小さな衝突が必要であり, 「イオン-原子衝突」的なイベントだと解釈することができる。

講演では, 他の解離チャネルについても議論する予定である。

Reference

[1] J. Matsumoto et al., Phys. Rev. Lett. 105, 263202 (2010).

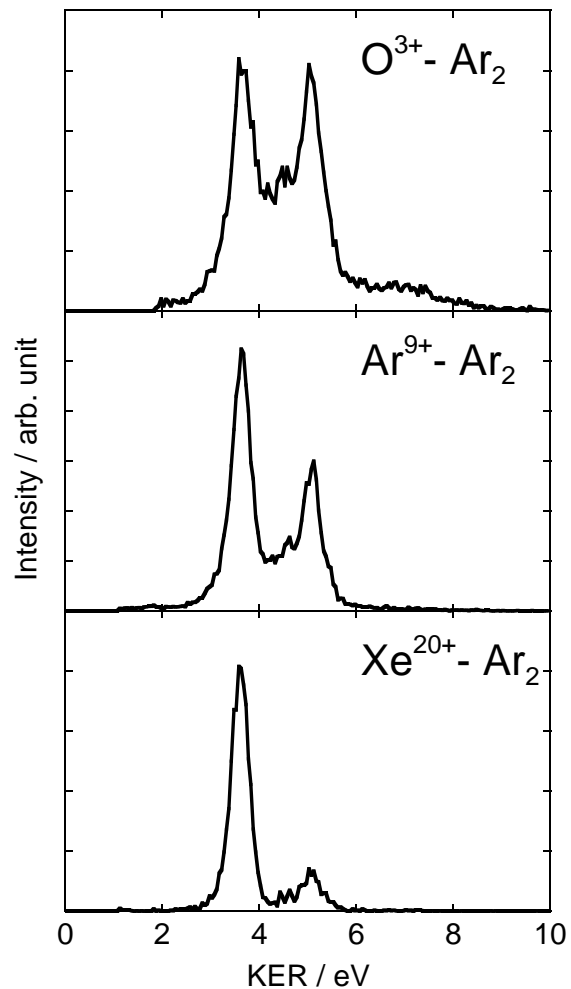


図 2.  $O^{3+}$ ,  $Ar^{9+}$ ,  $Xe^{20+}$  イオン衝突により生じた  $Ar_2^{2+}$  イオンの解離イオン対の KER 分布

1P019

## *N*-メチルアセトアミドと *N,N*-ジメチルアセトアミドの減衰全反射遠紫外スペクトルの溶媒依存性と温度依存性

(関学大院・理工<sup>1</sup>, 食総研<sup>2</sup>, 倉敷紡績<sup>3</sup>)

○泰永愛佳<sup>1</sup>, 森澤勇介<sup>1</sup>, 池羽田晶文<sup>2</sup>, 東昇<sup>3</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

**【序論】** 遠紫外領域 (FUV : 120-200 nm) では、物質の吸収係数が非常に大きいためフルスケールのスペクトルは気体でしか得られず、液体や固体の電子遷移スペクトルは吸収ピークの裾部分しか観測することができなかった。そこで本研究室は、減衰全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 法を利用した FUV 分光装置 (図 1) を開発して、液体の電子遷移スペクトルの観測を可能にした<sup>(1)</sup>。

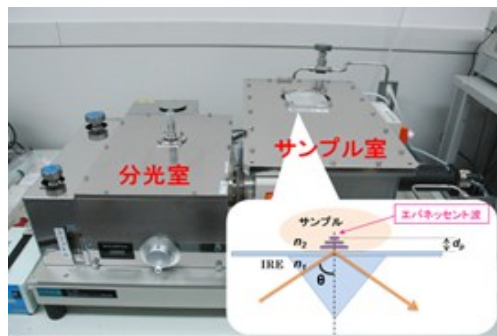


図 1. 独自で開発した減衰全反射遠紫外分光装置

*N*-メチルアセトアミド (NMA) はタンパク質のペプチド結合やナイロンのような高分子の骨格モデルとして、その水素結合の構造の研究が赤外やラマン分光法を用いて行われてきた。一方、遠紫外領域での研究は実験的困難から気相や希薄溶液に限られていた。ATR-FUV 分光器を用いることで、今までに観測することができなかった純液体や濃厚溶液の遠紫外スペクトルが観測可能となった。本研究では、純液体、溶媒の極性およびプロトン性を変えた濃度変化による溶質の ATR-FUV スペクトルの変化を観測し、溶質と溶媒間の相互作用と電子状態の変化の関係について調べた結果を報告する。

**【実験】** 図 1 の ATR-FUV 分光器を用いて、ATR-FUV スペクトルの測定を行った。光源は重水素ランプ、内部反射部材はサファイアである。測定範囲は 145-260 nm で、測定サンプルは *N*-メチルアセトアミド (以下 NMA) および *N,N*-ジメチルアセトアミド (以下 NdMA) を用いた。溶液の濃度は 2.0-10.0 M を 2M ごとで、溶媒には比誘電率の大きいプロトン性両性の水 (超純水)、比誘電率の小さいプロトン受容性のテトラヒドロフラン (THF) およびジエチルエーテル (DEE)、比誘電率の小さい非プロトン性のシクロヘキサンを使用した。観測した ATR-FUV スペクトルに対して Kramers-Kronig 変換 (KKT) を行い<sup>(2)</sup>、吸収係数 ( $\kappa$ ) を算出した。そして溶媒のスペクトルを差し引いた後、次の式を用いて吸光係数 ( $\varepsilon$ ) を求めた。 $\varepsilon = 4\pi\kappa/c\lambda$  ( $c$ : 濃度、 $\lambda$ : 波長)

**【結果及び考察】** NMA、NdMA の水溶液におけるそれぞれの  $\varepsilon$  スペクトルを図 2 に示す。NMA では 184 nm 付近に、NdMA で 192 nm 付近に観測されたピークは気相の研究から  $\pi$ - $\pi^*$  遷移であると考えられる<sup>(3)</sup>。

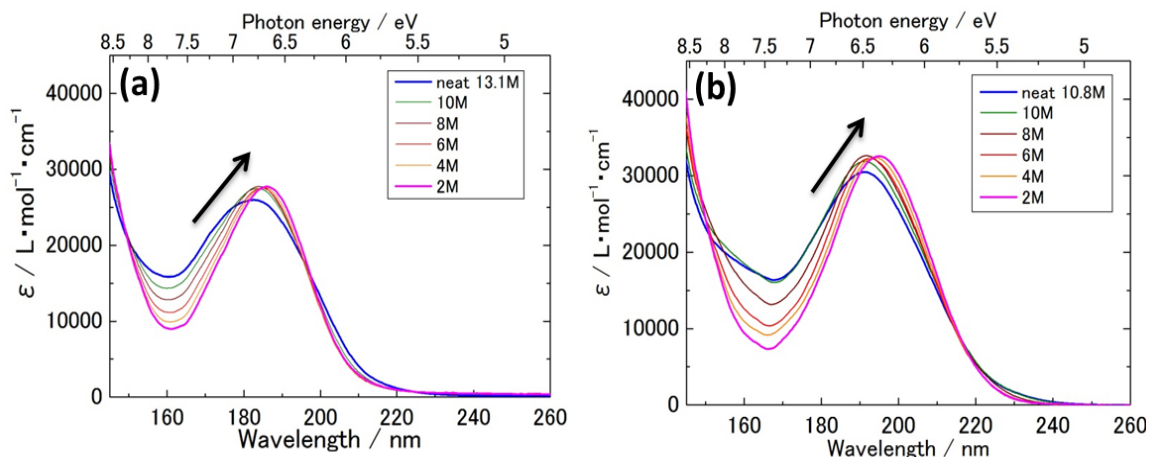


図 2. (a)NMA と (b)NdMA 水溶液の吸収係数 $\epsilon$ スペクトルの濃度依存性

NMA、NdMA いずれの水溶液でも低濃度になるにつれてピークトップが長波長シフトすることがわかった。他の溶媒におけるピークトップの変化を観測したところ、いずれも水溶液同様の長波長シフトが見られた。そして、ピークトップのシフト量は溶媒に依存していることがわかった。ピークシフト量と溶質-溶媒のモル比の関係を図 3 に示す。ピークシフト量について考察すると、水素結合が形成すると考えられる溶質-溶媒の組み合わせを除く (NdMA と THF、ジエチルエーテル、シクロヘキサンの組のみ考える) と、溶媒の比誘電率とピークシフト量に相関があることがわかり、溶媒の比誘電率と水素結合の形成が競合してピークシフトしていると考えられる。水素結合の効果だけを見るために温度変化実験を行い、その結果についても当日報告する予定である。

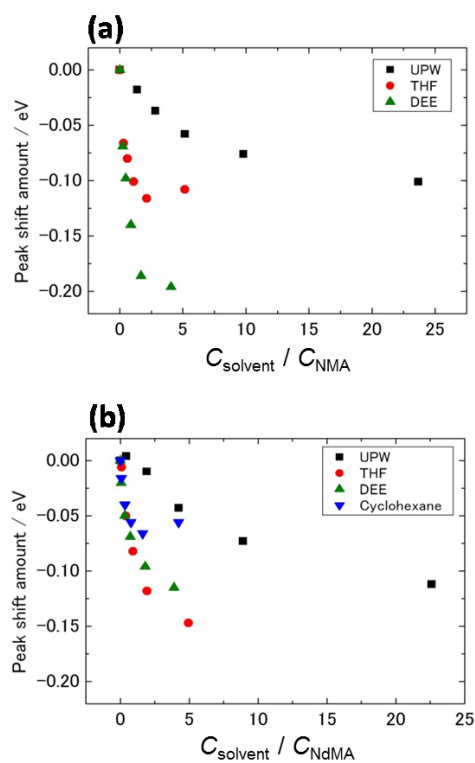


図 3. (a)NMA と (b)NdMA の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の各溶媒に対するピークシフト

#### 【参考文献】

- (1) N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103107 (2007)
- (2) A. Ikehata, Y. Ozaki, N. Higashi, *J. Chem. Phys.* **129**, 234510 (2009)
- (3) K. Kaya, S. Nagakura, *Theoret. Chim. Acta.* **7**, 117 (1967)

1P020

## フェニル酢酸エステル化したジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン類の 分光学的性質と加水分解反応

(愛知教育大<sup>1</sup>, 九大院理<sup>2</sup>) ○日野和之<sup>1</sup>, 平野幹周<sup>1</sup>, 廣瀬裕惟<sup>1</sup>, 中野博文<sup>1</sup>,  
中島清彦<sup>1</sup>, 関谷博<sup>2</sup>

【序】ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DEHF) は、通常励起状態 ( $N^*$ ) と互変異性化励起状態 ( $T^*$ ) の間で励起状態分子内プロトン移動 (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) 反応を示し、 $N^*$ 状態と $T^*$ 状態からそれぞれエネルギーが大きく異なる蛍光が観測される。蛍光極大波長や蛍光強度比は分子の置かれた化学的環境に強く依存するため、そのプローブとしての応用が期待されている。本研究では、パラ位にシアノ基が結合したフェニル酢酸を3位のヒドロキシ基に導入する (図1)。シアノ基は強い電子求引基であり、ベンジル位のプロトンが近接するカルボニル基に移動する可能性がある。このシアノフェニル酢酸エステルの吸収スペクトル、蛍光スペクトルを様々な溶媒中で測定し、これまでに合成したクロロおよびメトキシフェニル酢酸エステルの測定結果と比較する。また、吸収スペクトル、蛍光スペクトルのpH変化を調べ、置換基の電子求引性/供与性や溶媒のプロトン性/非プロトン性、極性の違いによって、加水分解の反応性に違いがあるかどうかを検討する。

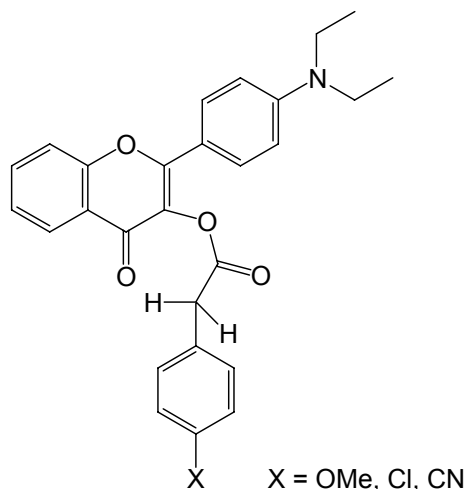


図 1. DEHF のフェニル酢酸エステルの構造

【実験】*o*-ヒドロキシアセトフェノンと*p*-ジエチルアミノベンズアルデヒドを塩基性エタノール中で脱水縮合し、カルコンとした。引き続き、カルコンを過酸化水素水で酸化環化して、DEHFを得た。フェニル酢酸エステル化は、対応するフェニル酢酸を塩化チオニルで酸クロライドとして、DEHFと反応させることで行った。再結晶により得られた試料を9種類の分光分析用溶媒に溶解し、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】シアノフェニル酢酸エステルの吸収スペクトルを測定した結果、溶媒によって最大吸収波長が約 30 nm 長波長シフトした。蛍光スペクトルに二重蛍光は観測されず、非対称な O-H-C 間でのプロトン移動は見られなかった。一方、溶媒の誘電率が大きいほど最大蛍光波長が長波長側へシフトした。クロロおよびメトキシフェニル酢酸エステルの測定結果と比較すると、電子求引/電子供与基の違いによる変化は小さく、発色団に対する影響は小さいと考えられる。DEHF の最大吸収波長は pH 3 および 10 でそれぞれ pH 7 の場合に比べて短波長および長波長シフトした。それぞれプロトン付加したカチオン種およびプロトン解離したアニオン種に起因する。メタノール溶媒中では、DEHF およびシアノ体は、pH を変化させたときにシフトが観測されたが、クロロおよびメトキシ体はほとんどシフトしなかった (図 2)。アセトニトリル溶媒中でも DEHF は、pH を変化させたときにシフトが観測されたが、クロロおよびメトキシ体はほとんどシフトしなかった。一方、シアノ体は pH を 7 から 10 に変化させたときに、シフトが観測された (図 3)。

ここでクロロ体、メトキシ体では、pH 10 の場合に時間とともに最大吸収波長が長波長側へシフトすることが分かった(図 4, 図 5)。シフトした後の最大吸収波長の値が DEHF に類似していることから、pH 10 の場合に加水分解が起こり、クロロ体、メトキシ体が、DEHF へ分解したと考えられる。シアノ体も pH 10 のときの最大吸収波長が DEHF に類似していることから、同様に加水分解が起きたと考えられる。シアノ体については吸収の時間変化は見られなかったため、加水分解反応速度がクロロ体よりも速いと考えられる。またクロロ体の吸収がシフトする時間は、メトキシ体の吸収がシフトする時間よりも短いことから、クロロ体はメトキシ体よりも加水分解の反応速度が速いことが分かる。

また、メタノール溶媒中では最大吸収波長のシフトが見られなかった。アルカリ性条件下でのベンジル位のプロトン解離とそれに引き続く加水分解反応においては、ローカルな置換基の影響が強く表れるため加水分解反応の速度は置換基の電子求引性が強いほど速いと考えられる。メタノール溶媒中で加水分解反応が観測されなかったのは、プロトン性溶媒であるメタノール分子がプロトン解離したフェニル酢酸エステル分子と水素結合を形成し、イオンペアを安定化させ加水分解反応を抑制したためと考えられる。

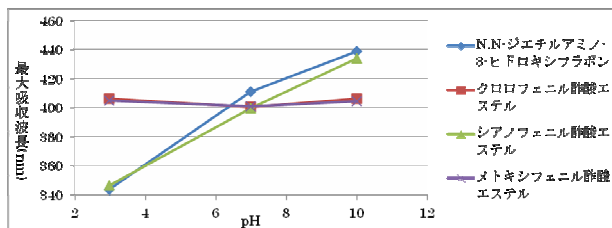


図 2. 最大吸収波長の pH 変化 (メタノール溶媒)

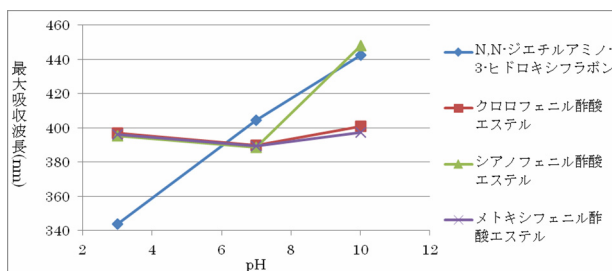


図 3. 最大吸収波長の pH 変化 (アセトニトリル溶媒)

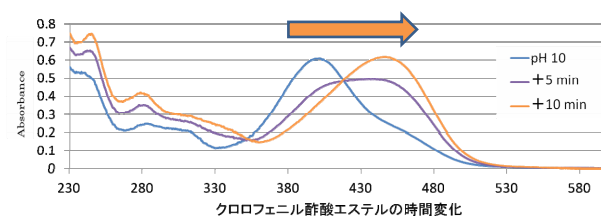


図 4. クロロ体の吸収スペクトルの時間変化 (pH=10)

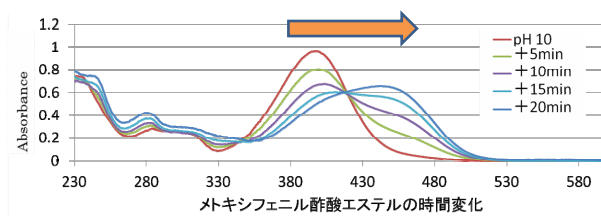
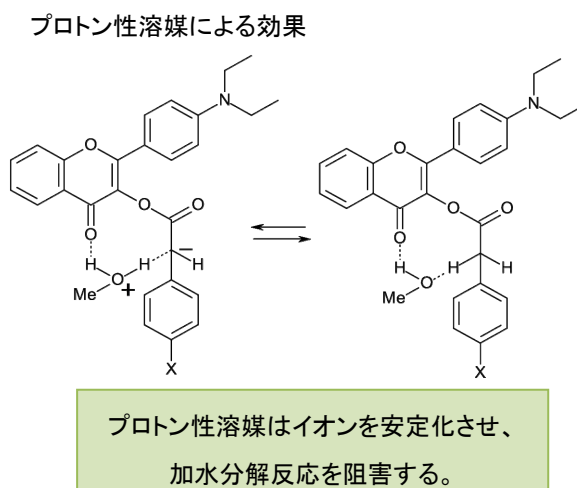
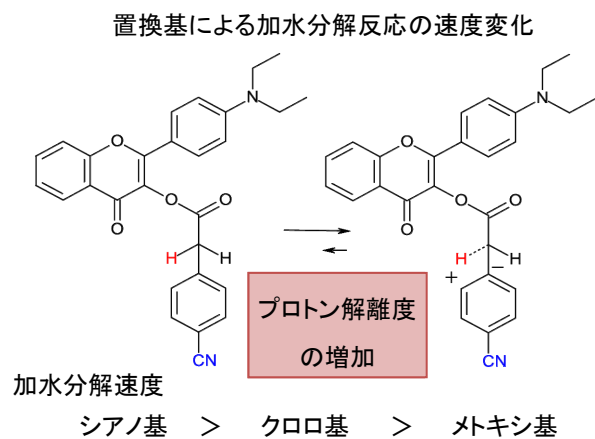


図 5. メトキシ体の吸収スペクトルの時間変化 (pH=10)



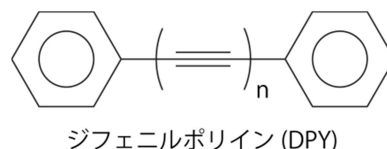


## 光検出光音響法を用いたジフェニルポリインの 二光子吸収スペクトルと電子状態

(青学大・理工) ○ 鈴木 正、磯崎 輔

E-mail: [suzuki@chem.aoyama.ac.jp](mailto:suzuki@chem.aoyama.ac.jp)

【序】一次元の共役  $\pi$  電子系を持つ基礎的な不飽和炭化水素であるポリインは、分子ワイヤーや非線形超高速応答光学材料として注目されているが、その反応性の高さから励起状態における知見が少ない。ジフェニルポリイン (DPY) は  $D_{2h}$  点群に属する対称性の良い分子であり、その励起状態について多くの議論がされてきた [1–3]。しかし、DPY の励起状態からのケイ光量子収率は極めて小さいため、その励起状態についての知見は少なく、その電子状態について未だ議論が続いている。本研究では、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光検出光音響 (OPPAS) 法を用いて、ジフェニルアセチレン (DPA)、4-Cl-ジフェニルアセチレン (Cl-DPA)、ジフェニルブタジイン (DPB) の 2 光子吸収スペクトルを測定することに成功したので報告する。励起状態の情報を得るとともに遷移確率についても議論する。



【実験】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光検出光音響 (OPPAS) 分光法を用いて、二光子吸収スペクトルを測定した。励起光源として  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザーの 3 倍波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。

【結果と考察】DPA のヘキサン溶液に 580 nm のレーザー光を照射したところ、0.6  $\mu\text{s}$  後に音響信号が観測された (Fig. 1)。これは、励起レーザー光照射によって生成した励起 DPA 分子の無放射失活によって発生した音響波による OPPAS 信号である。次に OPPAS 信号強度 ( $U_{\text{OPPAS}}$ ) のレーザー光強度依存性を調べた (Fig. 2)。OPPAS 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の緩和にともなう信号であると結論される。

次に、レーザー光の波長を掃引しながら OPPAS

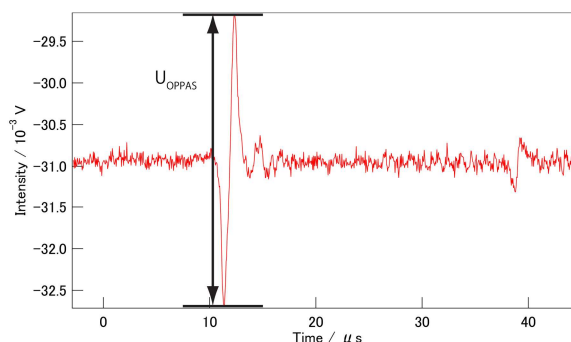


Fig. 1 OPPAS signal of DPA in hexane.

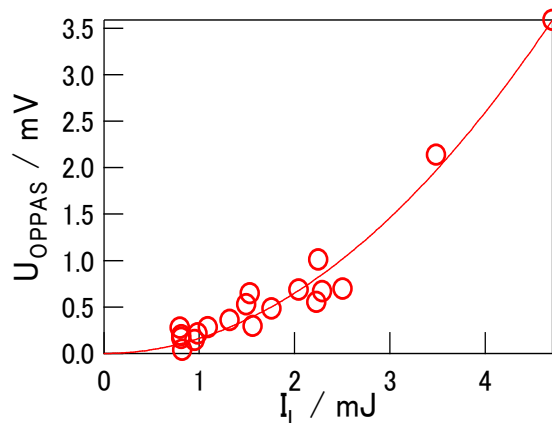


Fig. 2 Laser power dependence of OPPAS signal of DPA.

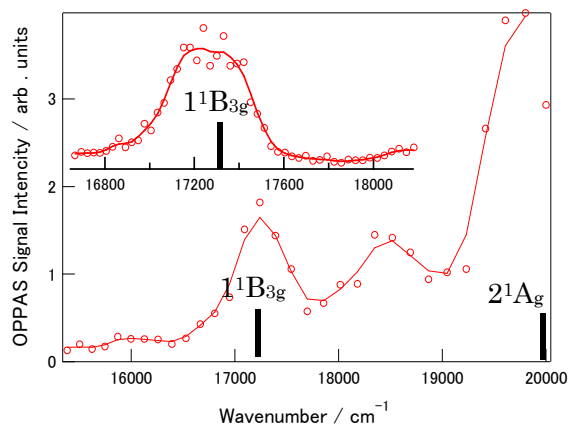


Fig. 3 Two photon absorption spectrum of DPA in hexane.

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 (Fig. 3)。17240  $\text{cm}^{-1}$  および  $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$  に吸収ピークが観測された。吸収スペクトルとの比較から、1光子許容最低励起状態 ( $1^1B_{1u}$ ; 33784  $\text{cm}^{-1}$ ) と2光子許容最低励起状態 ( $1^1B_{3g}$ ; 34480  $\text{cm}^{-1}$ ) は、エネルギー的に非常に近いことが明らかとなった。

平田は、超高速分光法を用いてDPAの過渡吸収スペクトルを報告している [2]。DPAは1光子遷移が許容な  $S_2$  状態から、ダークな(1光子遷移で見えない)状態  $S_1$  を経て項間交差し、 $T_1$  状態へと変化すると考察した。このダークな状態こそが2光子許容な状態であり、1光子許容な状態よりも低いエネルギー位置に存在すると解釈された。また、奥山らは超音速ジェット中でDPAのLIFスペクトルを報告している [3]。DPAの2光子許容最低励起状態のエネルギーは 34960  $\text{cm}^{-1}$  にあり、1光子許容最低励起状態のエネルギー (35248  $\text{cm}^{-1}$ ) よりも低い位置にあることを報告している。しかし、我々の実験結果から、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。また、今回測定した1光子遷移と2光子遷移エネルギー、および2光子遷移強度を量子化学計算の結果と比較したところ、報告値と良い一致を示すことが分かった。以上より、17240  $\text{cm}^{-1}$  のピークは2光子許容遷移である  $1^1B_{3g}$  状態のオリジンバンドと帰属した。また、20000  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収帯は  $2^1A_g \leftarrow S_0 (1^1A_g)$  によるものと結論した。

また、Cl-DPA および DPB についても同様にして2光子吸収スペクトルの測定および遷移強度の見積もりを行った。これらDPYの電子状態について議論する。

#### 【参考文献】

- [1] Nagano, Y.; Ikoma, T.; Akiyama, K.; Kubota, S.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14103.
- [2] Hirata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1647.
- [3] Okuyama, K.; Hasegawa, T.; Ito, M.; Mikami, N. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1711.

## テルチオフェンカチオン種の赤外吸収スペクトルの測定と解析

(埼玉大院理工) ○石塚 竜二, 坂本 章

【序論】共役 $\pi$ 電子系分子のイオン種は、導電性高分子や電荷移動錯体、有機電子デバイスなどの機能発現と密接な関係がある。したがって、その振動スペクトルを測定し、解析することは重要である。また、共役ラジカルイオンや 2 価イオンの赤外吸収スペクトルを精密に測定し、それを量子化学計算を用いて解析することで、分子振動に伴う電子構造の変化(電子-分子振動相互作用)を解析することができる。我々のグループでは、これまでにさまざまな共役分子のラジカルアニオン、ジアニオンについて赤外吸収測定と解析を行い、分子内での電荷移動を誘起する基準振動モードが巨大な赤外吸収強度をもつことを明らかにしてきた[1]。本研究では、これまでの分子内における観測と解析を分子間へと拡張することを目的とし、研究対象としてオリゴチオフェンの 1 つである 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T)(図 1)を選んだ。この分子は溶媒にジクロロメタンを用いると主にラジカルカチオン(単量体)(RC)とジカチオン(DC)を発生させることができるのに対し、溶媒にアセトニトリルを用いると主にラジカルカチオン二量体(RCD)とジカチオンを発生させることができる[2,3]。そこで、BM3T のラジカルカチオンとその二量体、ジカチオンを測定対象とし、それらの電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定した。さらに、実測赤外吸収スペクトルを量子化学計算の結果と比較し、振動モードの帰属を試みた。

【実験】BM3T は既報[2]に従って合成した。得られた生成物の同定は、 $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, そして融点測定により行った。中性種の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(VARIAN FTS6000)を用いて KBr 錠剤法で測定した。

$\text{FeCl}_3$  溶液の調製, BM3T 溶液の調製を行った後、サンプル溶液に加える  $\text{FeCl}_3$  溶液の量を制御することで定量的に BM3T の酸化を行った。溶媒を  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  としてラジカルカチオン(単量体)を、 $\text{CD}_3\text{CN}$  としてラジカルカチオン二量体とジカチオンをそれぞれ発生させた。溶液を  $\text{CaF}_2$  製セルに移し、発生させたカチオン種の電子吸収スペクトルと赤外吸収スペクトルを、それぞれ紫外・可視分光光度計(JASCO V-530 または JASCO V-570)とフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FTIR-4100 または VARIAN FTS6000)を用いて測定した。

【計算】BM3T の中性種, ラジカルカチオン, ジカチオンを対象として構造最適化と振動数計算を Gaussian03 プログラムを用いて密度汎関数法 B3LYP/6-311+G\*\*レベルで行った。計算振動数は WLS 法によりスケールリングを行った。

【結果と考察】 $\text{FeCl}_3$  を用いて化学量論的に一電子酸化した BM3T の電子吸収スペクトルを図 2 に示す。酸化にともない、中性種の吸収帯( $\lambda_{\text{max}}$  384 nm)が減少し、ジクロロメタン中では 666 nm に、アセトニトリル中では 524 nm と 840 nm に新たな吸収帯が出現した(図 2(a)(b))。さらに  $\text{FeCl}_3$  溶液を加えて酸化するとスペクトルの形状が変化し、

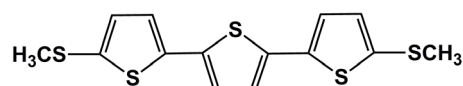


図 1 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェン(BM3T)

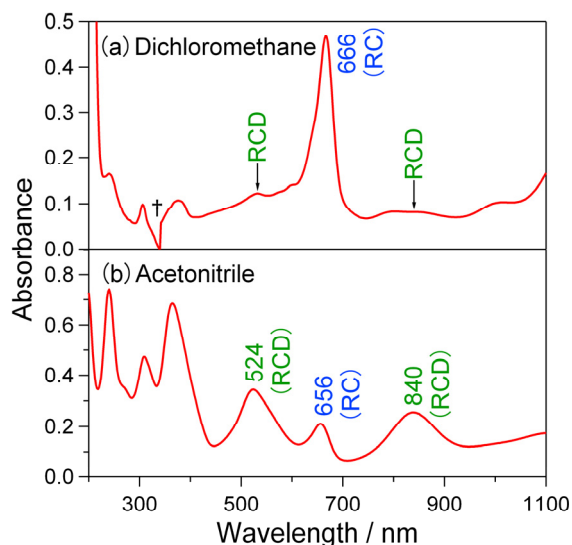


図 2 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンカチオン種の電子吸収スペクトル, 溶媒は(a)ジクロロメタン, (b)アセトニトリル(+は分光光度計の光源切り換え)

アセトニトリル中では 682 nm と 630 nm に吸収帯をもつスペクトルになった。BM3T のラジカルカチオン(単量体)の吸収極大波長は 665 nm(溶媒:ジクロロメタン), ラジカルカチオン二量体のそれは 524 nm と 838 nm(溶媒:アセトニトリル), また, ジカチオンでは 685 nm と 625 nm(溶媒:アセトニトリル)と報告[2,3]されており, 本研究で観測した値は報告されている値と良く一致した。したがって, 定量的に酸化することで, ジクロロメタン中では主にラジカルカチオン(単量体)を, アセトニトリル中ではラジカルカチオン(単量体)に加えてラジカルカチオン二量体とジカチオンをそれぞれ生成することができたと考えている。

図 3 に BM3T のカチオン種の赤外スペクトルを示す。図 3 (a) と (b) の赤外吸収スペクトルは, それぞれ図 2 (a) と (b) の電子吸収スペクトルを測定した試料のものである。溶媒にジクロロメタンを用いた場合の実測赤外スペクトル(図 3 (a))とアセトニトリルを用いた場合の実測赤外スペクトル(図 3 (b))を比べると, 大きな赤外吸収強度をもつバンドはいずれもほぼ対応する波数に観測された。したがって, これらのバンドはラジカルカチオン(単量体)かその二量体によるものだと考えられる。電子吸収スペクトルから, ジクロロメタン中(図 2 (a))ではラジカルカチオン(単量体)が主であるが二量体の寄与も少しはあること, また, アセトニトリル中(図 2 (b))ではラジカルカチオン二量体に加えてラジカルカチオン(単量体)が比較的存在していることが分かる。そこで図 3 (a) と (b) に観測された赤外バンドの相対強度の違いに注目すると, ジクロロメタン中で測定したとき(図 3 (a))に比べて, アセトニトリル中で測定したとき(図 3 (b))には, 1473, 1399, 1345, 1321, 1273, 1243, 1208  $\text{cm}^{-1}$  のバンドの赤外吸収強度が相対的に減少し, また, 1507, 1419, 1357  $\text{cm}^{-1}$  のバンドのそれは相対的に増大していることが分かる。このことから, 前者のバンドは主にラジカルカチオン(単量体)に, 後者のバンドは主にラジカルカチオン二量体に帰属されると考えられる。ここで, ラジカルカチオン(単量体)に帰属された実測赤外バンドをラジカルカチオン(単量体)の計算赤外スペクトル(図 3 (c))と比べてみると, ジクロロメタン中で 1339  $\text{cm}^{-1}$  と 1240  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンド(図 3 (a))は, 対応するバンドが 1340  $\text{cm}^{-1}$  と 1246  $\text{cm}^{-1}$  に計算されている(図 3 (c))が, 計算スペクトルの 1522  $\text{cm}^{-1}$  と 1420  $\text{cm}^{-1}$  のバンド(図 3 (c))は, ラジカルカチオン(単量体)の実測バンドに対応するものがない。さらに, ラジカルカチオン(単量体)に帰属した 1469, 1398, 1317, 1278, 1207  $\text{cm}^{-1}$  の実測バンドは, 計算スペクトル(図 3 (c))には計算されていない。このように, 今のところ実測スペクトルの帰属については不明確な点が多いので, 今後, 更なる実験と検討を行い, 実測赤外スペクトルの帰属と解析を行っていく予定である。

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, T. Harada, N. Tonegawa, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1180 (2008).

[2] M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1106 (1992).

[3] B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.*, **4**, 1113 (1992).

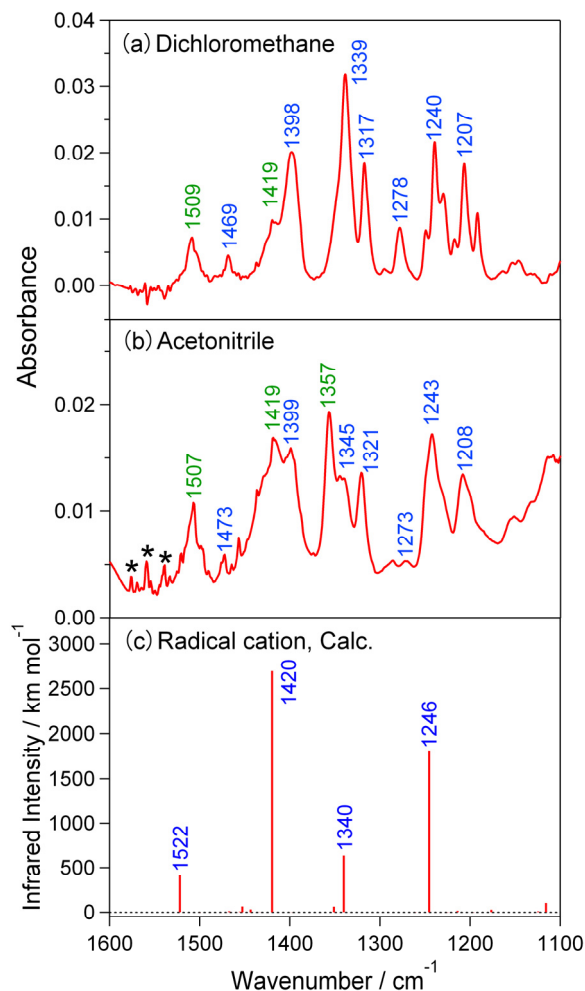


図 3 2,5''-ビス(メチルチオ)テルチオフェンカチオン種の (a) (b) 実測赤外スペクトルおよび (c) ラジカルカチオン(単量体)の計算赤外スペクトル, 溶媒は (a) ジクロロメタン, (b) アセトニトリル(\*は水蒸気によるバンド)

## 過冷却水の微視的構造と動的挙動に関する分光学的研究

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>)○井口遥<sup>1</sup>, 石原茜衣<sup>1</sup>, 田山純平<sup>2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

【序】過冷却水とは常圧 0°C以下で準安定な液体状態である水のことをいう。特に過冷却状態で、水の熱力学的な特異性は顕著になる。過去に過冷却水については多くの研究がなされてきた。ラマン散乱や赤外吸収などから、水は低温になるに従い局所的な正四面体配置をとる傾向が強いことがわかっている。さらに、分子動力学シミュレーションも過冷却水の構造を調べる有力な手段として行われており、低温の液体の水は氷よりわずかにエントロピーが大きい状態であり、通常の水と比べ水素結合の欠陥が少なく、過冷却状態にある水は水素結合ネットワークが発達していると考えられている。そこで、その微視的な構造がどのようなダイナミクスを示すかに興味をもたれている。この水素結合ネットワークの構造揺らぎは、サブピコ秒からピコ秒領域に特徴的な時定数を持ち、そのスペクトル成分はテラヘルツ領域に観測される。本研究では、テラヘルツ領域の過冷却水のスペクトルを測定し、過冷却水の微視的な構造とその動的挙動について知見を得て、過冷却水における水分子の集団運動を調べることを目的としている。また、水素結合による水分子のネットワーク構造の揺らぎに対して疎水性水和が及ぼす影響についての知見を得るため、疎水性分子の水溶液のテラヘルツ領域における吸収スペクトルをテラヘルツ時間領域分光法によって測定し、疎水性基周辺の水分子のスペクトルを求めた。

【実験】水 (Milli-Q 水) を温度コントロールセルに入れ、温度を下げていくことで過冷却水のスペクトルをテラヘルツ時間領域分光法により測定した。フェムト秒レーザーパルス (中心波長 800 nm) を光伝導アンテナに集光することにより、テラヘルツ電磁波の発生及び検出を行った。窓材にはシリコン板、スペーサーには 100  $\mu\text{m}$  の厚さのものをを用いた。電磁波のピークは試料を通過することにより、参照のものに比べ振幅の減少と時間遅れが観測される。この手法では、振幅の変化から吸光係数、振幅の変化と位相の変化から複素屈折率が得られる。また、複素屈折率から複素誘電率が得られる。

【結果と考察】図 1 に水の吸収スペクトルを示す。およそ  $3\text{ cm}^{-1}$  から  $60\text{ cm}^{-1}$  までの波数領域が定量的解析が可能な領域である。 $-11^\circ\text{C}$ まで過冷却状態を保持することができた。温度低下に伴い、吸光係数が減少している。また、氷の状態では吸光係数が非常に小さくなる。これは、氷の状態では並進や回転等の運動が、水の状態に比べて制限されるためである。過冷却状態と  $0^\circ\text{C}$ 以上の安定な液体状態の吸収スペクトルには、顕著な変化は観測されなかった。

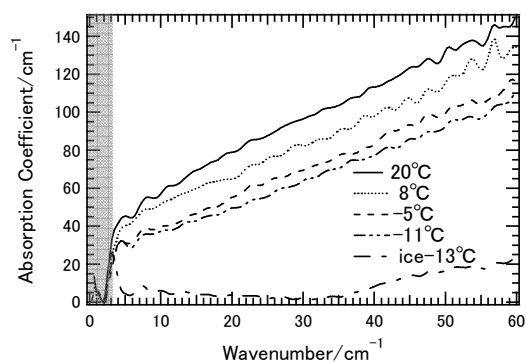


図 1. 水のテラヘルツ吸収スペクトル

水の複素誘電率は回転緩和に由来する遅いデバイ緩和成分 ( $D_1$ ) と水素結合ネットワーク



構造の揺らぎに由来する速いデバイ緩和成分 ( $D_2$ )、分子間伸縮振動成分 ( $V_s$ )、及び分子間衝突振動成分 ( $V_L$ ) という 4 成分に分けられる。テラヘルツ領域では  $D_1$ 、 $D_2$  及び  $V_s$  の成分が寄与するため、実験で得られた結果を次式でフィットした。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{A_s}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

ここで  $\Delta\epsilon_i$  と  $\tau_i$  は  $D_i$  ( $i=1,2$ ) 成分の強度と緩和時間であり、

$A_s$ 、 $\omega_s$  及び  $\gamma_s$  はそれぞれ  $V_s$  の振幅、角振動数、減衰率、 $\epsilon_\infty$

は高振動限界での誘電率である。表 1 に  $\tau_2$  の温度依存性を示す。この結果から、過冷却状態で  $\tau_2$  は温度に大きくは依存しないことがわかり、水素結合ネットワーク構造が発達していると考えられているにも関わらず、その動的な挙動は安定な液体状態の水から変化しないことがわかった。

疎水性基まわりの水と水のスペクトル測定については、疎水性分子として 3 種類のテトラアルキルアンモニウム (TAA) 塩を用いた。3 種類の TAA とはアルキル基がメチル基 (TMA)、エチル基 (TEA)、プロピル基 (TPA) のものである。図 2 に TEA 水溶液の吸収スペクトル (吸光係数と屈折率の積) を示す。溶質の濃度を上昇させるに伴って、吸収強度は全観測波数領域において純水のそれよりも減少した。TAA は中心に電荷を持つ球だと仮定すると、双極子モーメントを持たないと考えることができる。そのため、TAA 自身の吸収は観測されるスペクトルには寄与しないと仮定した。水分子の濃度で純水のスペクトルを規格化したものを実験値から差し引くことで、TAA の間の相互作用による寄与を含むスペクトルを得た。TMA, TEA, TPA の 200 mM 水溶液に対して、同様に求めたスペクトルを図 3 に示す。3 種類の TAA すべてにおいて、実験値と規格化したスペクトルとの間に差異があった。また、アルキル基が大きくなるに伴って、差スペクトルは減少し、絶対値が大きくなる傾向を示した。これは、疎水性相互作用が疎水基の大きさに依存しているためであると考えている。

表 1.  $\tau_2$  の温度依存性

温度/K	$\tau_2$ /ps
268	0.33±0.05
266	0.32±0.03
264	0.32±0.02
262	0.32±0.02

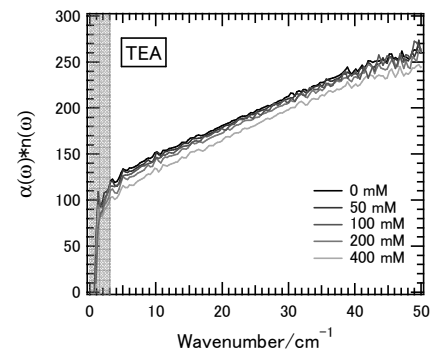


図 2. TEA 水溶液の吸収スペクトル

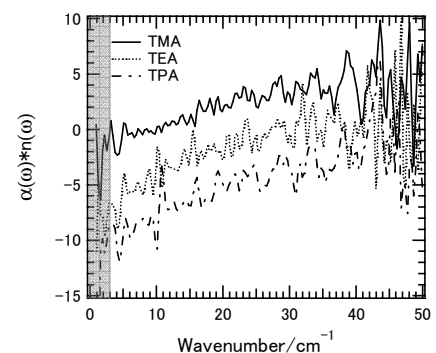


図 3. TAA 水溶液の差スペクトル

#### 【参考文献】

1. H. Yada et al., *Chem. Phys. Lett.* **464**, 166 (2008).
2. G. D'Arrigo et al., *J. Chem. Phys.* Vol. 75, No.9, (1981).
3. Y.L.A. Rezus et al., *J. Chem. Phys. A*, **112**, 2355, (2008).
4. P. S. Yastremskii et al., *Zh. Struct. Khim.*, **16**, 1002, (1975).



## 1P024 ポリフッ化ビニリデンのテラヘルツ誘電スペクトルの結晶構造依存性

○山本晃司<sup>1</sup>、安田良平<sup>2</sup>、河野昭彦<sup>3</sup>、堀邊英夫<sup>3,4</sup>、福井一俊<sup>2</sup>、谷正彦<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>福井大学遠赤外領域開発研究センター、<sup>2</sup>福井大学電気・電子工学、<sup>3</sup>金沢工業大学ものづくり研究所、<sup>4</sup>金沢工業大学バイオ・化学部)

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

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

ポリフッ化ビニリデン高分子(PVDF,  $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$ )は、3つの結晶構造をもつ(結晶多形)ことが知られている。I型結晶では、高分子鎖がすべてトランス構造をとる平面ジグザグ構造をとる。II型結晶では、トランス配置とゴーシュ配置からなる TG<sup>+</sup>TG<sup>-</sup>構造をとる。III型結晶では、TTTGT<sup>+</sup>TTTGT<sup>-</sup>構造をとる。本研究では、PVDFのテラヘルツ領域のバンドの結晶構造依存性に関する詳細な情報を得るため、I型結晶とII型結晶をテラヘルツ時間領域分光法を用いて調べた。

【実験】 PVDFのI型結晶の試料は、PVDFペレットとポリメタクリル酸メチル(PMMA) (PVDF:PMMA=70:30 wt%) を 200°C、80rpm で 5 分間混練し、これを 200°C、5 MPa で 5 分間熱プレスした後急冷し、120°C で 1 日間アニールすることによって得た。PVDFのII型結晶の試料は、上記と同様に熱プレス過程まで行った後、これを徐冷し、120°C で 1 日間アニールすることによって得た。また、II型結晶の試料に対しては、PVDFのみを熱プレスし、急冷した後 120°C で 1 日間アニールすることによって得た試料も用意した。

測定は、2つの光伝導スイッチを使用したテラヘルツ時間領域分光装置を用いて行った。ひとつの光伝導スイッチでテラヘルツ波を発生させ、もう一方でテラヘルツ波を検出した。それぞれの光伝導スイッチは、フェムト秒パルス光で励起する。2つのフェムト秒パルス間の遅延時間をスキャンすることによって、テラヘルツ波の時系列信号を得る。この時系列信号のフーリエ変換より得られた電場振幅および位相から、テラヘルツ領域の屈折率および吸収係数を得た。

【結果と考察】 図1に、PVDFのII型結晶(PVDF/PMMA、厚さ: 0.6 mm)のテラヘルツ領域の屈折率および吸収スペクトルを示す。II型結晶では、 $53\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収バンドが観測されている。また、このバンドは、ひとつのバンドから成るものではなく、複数の応答から成ることが、屈折率スペクトルの分散曲線の線形および吸収スペクトルの線形からわかる。同じことは、II型結晶(PVDF単体、厚さ: 0.55 mm)でも観測されている(スペクトル省略)。

一方、PVDFのI型結晶(PVDF/PMMA、厚さ:0.55 mm)は、 $70\text{ cm}^{-1}$ よりも低周波数領域に吸収のピークを示さないが、屈折率スペクトルで $60\text{ cm}^{-1}$ よりも高周波数領域で負の分散が観測されている。より薄い試料の測定から、I型結晶は $75\text{ cm}^{-1}$ にバンドを持つことが分かった。PMMAのみからなる高分子試料はアモルファス状態であり、実際、テラヘルツ領域のスペクトルにはバンドピークを示さない。よって、上記で観測されたバンドは、PVDFのI型およびII型結晶のバンドであることが結論付けられる。これまでにフーリエ変換型遠赤外分光器を用いて調べられたPVDFのテラヘルツ領域のスペクトル結果[1]との比較および詳細に関しては、当日に報告する。

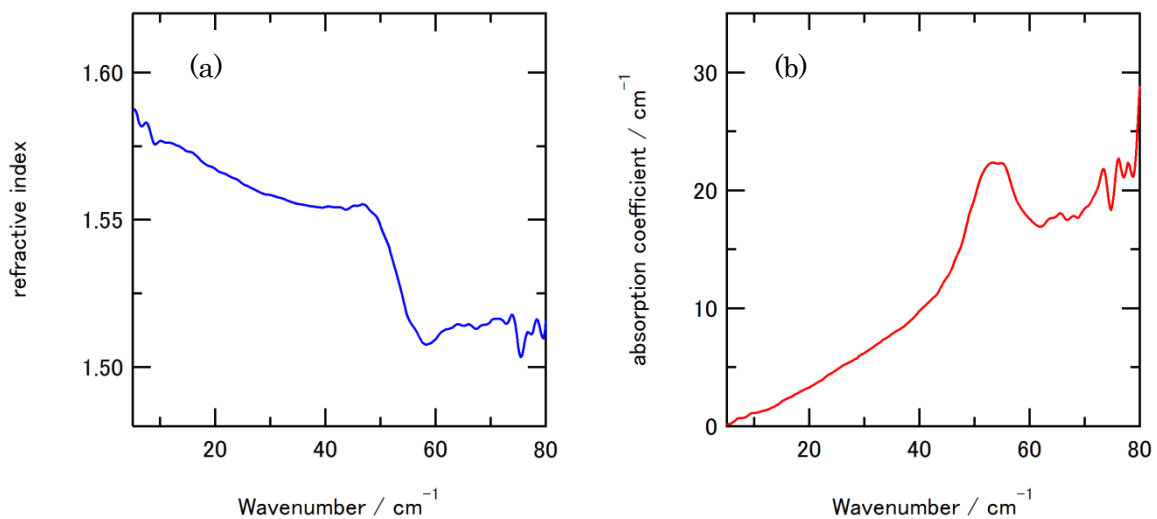


図1 PVDFのII型結晶の屈折率スペクトル(a)と吸光係数スペクトル(b)

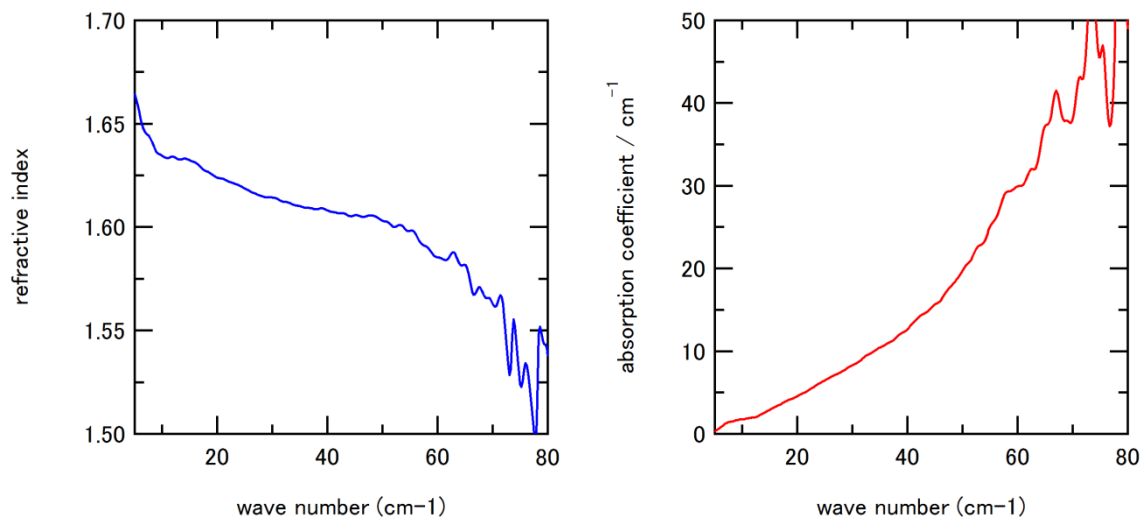


図2 PVDFのI型結晶の屈折率スペクトル(a)と吸光係数スペクトル(b)

#### 参考文献

- [1] J. F. Ravolt, "Low-frequency vibrations in long-chain Molecules and polymers by Far-infrared spectroscopy," Chapter 2, *Infrared and Millimeter waves*, vol.12, 43, 1984 (Academic Press, New York).

## 1P025

蛍光の異方性減衰測定によるピレン誘導体の逆ミセル中における回転緩和

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>)

○今城裕貴<sup>1</sup>, 飯間雄介<sup>1</sup>, 秋本誠志<sup>1,2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

【序】水の動的挙動や熱力学的性質は水素結合ネットワーク構造の影響を大きく受ける。バルク水とナノメートルサイズの水である制限空間内の水とでは、これらの性質が異なると予想される。これは制限空間内の水が界面との相互作用の影響を受けることや、水素結合ネットワーク構造がバルク水と異なることに起因していると考えられる。制限空間内の水のモデル系として逆ミセル内の水であるウォータープールがあげられる。逆ミセルは濃度比  $W_0 = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$  で特徴付けられ、その大きさは  $W_0$  にほぼ比例する。以下の Debye-Stokes-Einstein の関係式から、液体の粘度  $\eta$  と液体中における溶質分子の回転緩和時間  $\tau$  との間には比例関係が成り立つことが知られている。

$$\tau = \frac{V\eta}{k_B T} \quad (1)$$

ここで、 $V$ 、 $k_B$ 、 $T$  はそれぞれ溶質分子の体積、ボルツマン定数、絶対温度を示す。蛍光異方性減衰の測定により求められたクマリン系色素の逆ミセル中における回転緩和時間からウォータープールの粘度は、界面付近ではバルク水の数十倍あり、中心付近でもバルク水の数倍程度あると解釈されていた<sup>1,2</sup>。ところが、蛍光異方性減衰の測定によりピレン誘導体で三価のアニオンであるピラニンの逆ミセル中における回転緩和時間を求めたところ、バルク水中での回転緩和時間とほぼ同じであるという結果が得られた。この結果から、三価のアニオンであるピラニンはアニオン性である界面との静電的な反発からウォータープールの中心付近に存在し、ウォータープールの中心付近の粘度はバルク水のそれとほとんど変わらないと考えた。

本研究では、ウォータープールの粘度及び、ウォータープール中における蛍光色素分子の存在位置についてさらに詳しい知見を得るために、蛍光色素分子としてピラニン及びピレン誘導体で二価のアニオンである DHPDS を選び回転緩和時間の  $W_0$  依存性を調べた。しかし、これらの分子では電子基底状態と電子励起状態において脱プロトン化がおこるため、解析が複雑になると考えられる。そこで、ピラニンのヒドロキシ基がメトキシ基に置換した MPTS についても同様の実験を行なった。

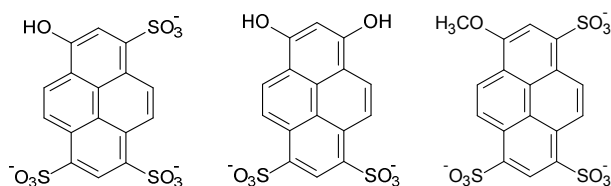


図1. 左から順にピラニン、DHPDS、MPTS

【実験】ピラニン、DHPDS 及び、MPTS を蛍光色素分子として用いてそれぞれで水溶液及び、 $W_0 = 10, 20, 30, 40, 50$  の水/AOT/イソオクタン系の逆ミセル溶液を調製した。時間相関単一光子計数法を用いて直線偏光した励起光の偏光方向に対して平行に偏光した蛍光強度  $I_{\parallel}(t)$  及び、垂直に偏光した蛍光強度  $I_{\perp}(t)$  を別々に測定し、以下の式を用いて蛍光異方性  $r(t)$  を求め、回転緩和時間を得た。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (2)$$

【結果と考察】MPTS の定常の吸収および蛍光スペクトルを図2に示す。励起波長 400 nm、観測波長 480 nm で求めた MPTS の  $r(t)$  は全て単一指数関数で再現できた。 $W_0 = 10$  の逆ミセル中における MPTS の  $r(t)$  を図3に示す。また、求めた  $r(t)$  より得られた回転緩和時間のうち  $W_0 = 10$  及び  $W_0 = 50$  の逆ミセル中、及びバルク水中での回転緩和時間を表1に示す。MPTS において、 $W_0 = 50$  の逆ミセル中での回転緩和時間がバルク水中での回転緩和時間と近い値となっていることが分かる。このことは、MPTS がウォータープール中において粘度がバルク水とほとんど変わらない中心付近に存在するというを示唆している。また MPTS において、 $W_0 = 10$  の逆ミセル中での回転緩和時間がバルク水中での回転緩和時間よりも2倍程度長くなっていることから、逆ミセルのサイズが小さくなるほど、ウォータープールの中心付近は界面からの影響を大きく受けその粘度がバルク水よりも大きくなると解釈される。ピラニン及び DHPDS それぞれのバルク水中と逆ミセル中における回転緩和時間の比較からも同様の結果が示唆された。

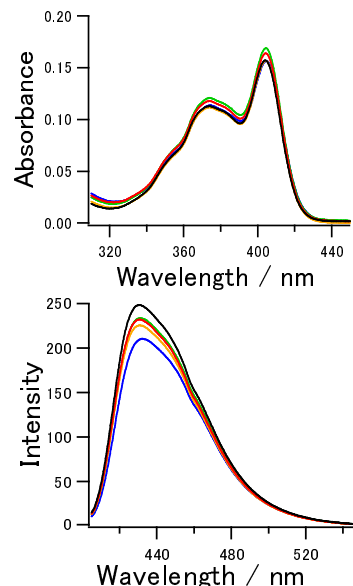


図2. MPTS の吸収スペクトル(上)と蛍光スペクトル(下) (青:  $W_0 = 10$ 、緑:  $W_0 = 20$ 、黄:  $W_0 = 30$ 、赤:  $W_0 = 40$ 、黒: バルク水)

ピラニン及び DHPDS は電子基底状態と電子励起状態において、置換基であるヒドロキシ基による脱プロトン化が起こっている。そこでピラニン及び DHPDS については脱プロトン化を考察し解析を行ない、発表する。

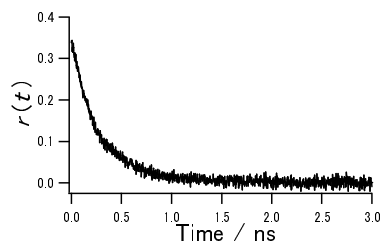


図3. MPTS の  $W_0 = 10$  における  $r(t)$

(参考文献)

1. R. E. Riter, D. M. Willard, and N. E. Levinger, *J. Phys. Chem.* **102**, 2705 (1998).
2. P. Hazra, D. Chakrabarty, N. Sarkar, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 553 (2003).

表1. MPTS の回転緩和時間  $\tau$

	$\tau$ (ps)
$W_0 = 10$	284
$W_0 = 50$	146
バルク水	138

## 位相シフト変調法による交差項選択的2パルス相関法の開発と 光異性化反応への応用

(神戸大・分子フォト\*, 神戸大・研究環\*\*) 古田康一\*, 冬木正紀\*\*, 和田昭英\*

序論] 光化学反応のように光によって誘起されるプロセスでは、照射光強度が上がるにつれて1光子過程の背後に並行して進行する多光子過程を経由したプロセスも無視できなくなってくる。例えば、光異性化反応の場合には、1光子励起で進行する異性化過程に加えて多光子励起によって生じた高励起状態を経由した異性化反応も存在し、経路によって異性化効率が異なる[1,2]。したがって、反応の素過程を理解し制御するには、1光子吸収のような表の顔だけでなく、その裏に隠された多光子吸収も含めた励起・緩和・反応過程全体を俯瞰して眺めることが重要である。

多光子過程を含めたダイナミクス全体を俯瞰するためには、単なるポンプ-プローブ法ではなく、1光子過程の信号に埋もれた多光子過程の信号を選択的に検出できる測定手法が重要になる。そのような手法の一つとして2パルス相関法が挙げられる[3]。この手法では着目している光誘起プロセスによって生じたイベント(過渡吸収, ブリーチング等)の信号強度を、2個のポンプパルスの時間間隔の関数としてモニターする。もしも、モニターしているイベントが1光子過程に並行して多光子過程を経由しても生じている場合には、2個のパルスが時間的に重なるとその信号強度が強くなり、多光子過程の関与がわかる。しかし、この方法はモニターする信号によっては1光子過程の強い信号が重畳して、それに多光子過程の信号が埋もれてしまったり、寿命の長い中間状態を経由していると見かけ上ポンプパルス間隔に依存しなくなってしまう、1光子過程由来の信号と区別が付かなくなったりする欠点がある。こういった2個のパルスの交叉項を選択的に検出する方法としては、CWレーザーの場合では、2本のビームを異なる周波数( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ )で振幅変調を加えて、その和周波数( $\omega_1 + \omega_2$ )で位相敏感検波を行う方法がある[4,5]。しかし、この変調方法は一般のフェムト秒再生増幅器のように繰返し1kHzの光源においては、変調周波数を100Hz以下にする必要があり、通常の測定での500Hzの変調と比較するとS/N比の低下につながってしまうので好ましくない。

本研究では、繰返し1kHzの再生増幅器出力においても検出周波数500Hzの位相敏感検波で交叉項の選択的検出を行う為に、2つのポンプパルスに250Hzで位相を90度ずらした変調を加え、500Hzで位相敏感検波することで交差項のみを抽出する方法(Phase-shifted Parallel Modulation, PPM)を開発した。そして、この手法を用いた2パルス相関法で光異性化反応の観測を行った。

測定原理・方法] 図1に本研究で開発した手法の測定配置図を示し、図2に信号をゲート検出して矩形波にした時の各信号のタイミングダイアグラムを示す。測定は、繰返し周波数1kHzの再生増幅器出力(波長800nm, 繰返し1kHz)を2つに分けた後に、メカニカルチョッパーにより両方とも250Hzで変調することにより、2パルスを1組としたON/OFFを行った。このとき、片方のポンプパルスのON/OFFは、もう片方のポンプパルスのON/OFFに対して1パルス分( $\pi/2$ )だけ位相をずらしてある。このような変調を行うことで、4回に1回の割合でポンプパルスが重なることになる。試料からの信号(発光等)をボックスカーでピーク検出することで、個々のポンプパルスによる信号は周波数250Hzで時比率(duty ratio)が0.5の矩形波になる(図2(a), (b))。ここで2個のポンプパルスの両方が関与する信号がある場合、その信号は2個のパルスが重なった場合にのみ表れる

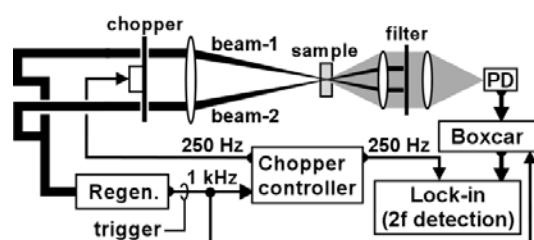


図1. 測定配置

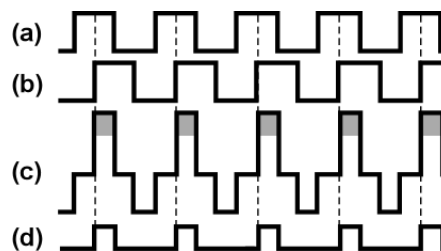


図2. タイミングダイアグラム

(図2(c)の灰色部分)。従って、交叉項信号は周波数 250Hz で時比率が 0.25 の矩形波になる(図2(d))。時比率が 0.5 で周波数 250Hz の矩形波のフーリエ級数(図3(a))には 500Hz の周波数成分は含まれないが、時比率が 0.25 場合(図3(b))は矢印で示したように500Hzの周波数成分が含まれる。したがって、500Hzで位相敏感検波を行うことで交叉項成分のみを抽出することが出来る。

結果・考察] 図4には、PPM の原理検証を行うためにローダミン6 G の2光子励起発光強度の2パルス相関トレースを示す。図4(a)の白丸と黒丸のプロットは、それぞれ通常の測定方法(2つのポンプパルスと同じ周波数, 同じ位相変調)で得られる結果と PPM で交叉項抽出を行った結果である。白丸には片方のポンプパルスのみでの2光子励起の信号がバックグラウンドとして表れているが、PPM で得られる黒丸ではバックグラウンドが消失して交叉項のみを選択的に検出できていることがわかる。また、図4(b)には図4(a)の黒丸プロットの縦軸原点付近の拡大図を示した。図より、弱いながらも負の信号成分が存在することがわかる。非線形光学結晶(BBO)を使って得られるSH光強度に対して行った同様の検証実験では、このような負の信号は観測されなかった。このことから、ローダミン6G で観測された負の信号成分はローダミン6G 特有の信号であり、数ピコ秒以上の長い寿命を持った中間状態を経由した過程に起因するものと考えられる。以上の結果から、PPM が交叉項の選択的検出に有効であることが確かめられた。

本手法を用いて光異性化反応の2パルス相関の観測を行うには、発光に加えてプローブ光を用いた過渡スペクトルの測定も必要になる。図5に、シアニン色素の一種であり 760nm 付近に吸収ピークを持ち、光異性化を起こすことが知られている DTTCI の過渡ブリーチング(波長 650nm)に対して行った2パルス相関測定の結果を示す。点線はポンプパルスの自己相関波形を表す。プローブ光源にはキセノン電球を用い、キセノン電球の像をポンプ光の当たっている位置に結像させ、透過してきた光をフィルターと分光器を通した後に光電子増倍管で検出した。ポンプに対するプローブの遅延時間はボックスカーのゲート(時間幅 5  $\mu$ s)の遅延時間により 60  $\mu$ s に設定した。図より、相関ピークが時定数 0.5ps の裾を持つことから、過渡ブリーチングを起こすプロセスに、約 0.5ps の寿命を持つ中間状態を経由した多光子多段階過程が含まれていることが分かる。

しかし、プローブ光源にキセノン電球を用いた測定では、異性化に起因する過渡吸収が観測されなかった。これは、プローブの時間分解能(マイクロ秒オーダー)が低すぎるものが原因であると考えられる[1,2]。今後は、プローブを再生増幅器の出力の一部を水フローセルに集光して得られるコヒーレント白色光を使うことでプローブの時間分解能を上げて、プローブ光の遅延時間がナノ秒領域での測定を行っていく予定である。

- 1] M.Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **499**, 121 (2010).
- 2] M.Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 45 (2011).
- 3] J. A. Misewich, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **100**, 736 (1994).
- 4] K. Miyazaki, H. Scheingraber, C. R. Vidal, *Phys. Rev. A*, **28**, 2229 (1983).
- 5] S. Sato, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10019 (2003).

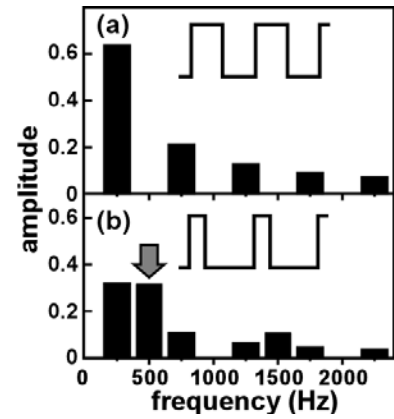


図3. 振幅スペクトル

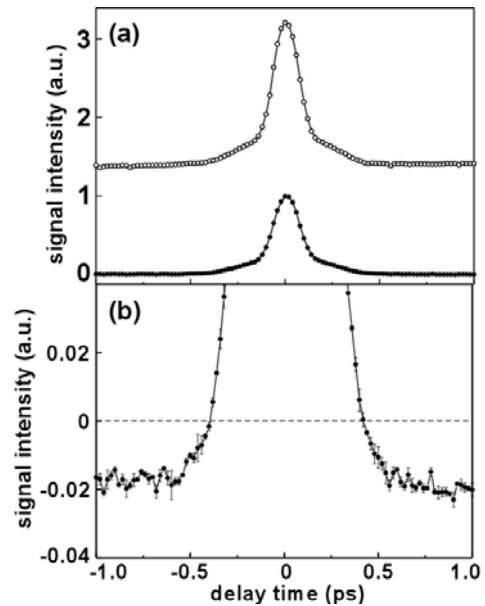


図4. R6G の2光子励起発光強度の2パルス相関トレース

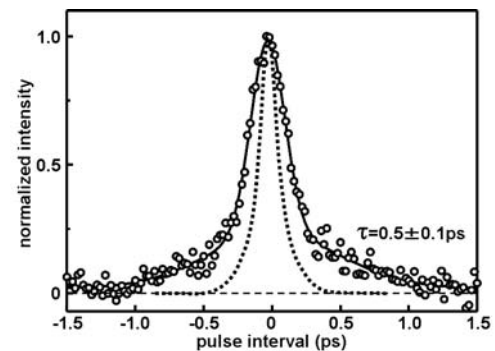


図5. DTTCI の過渡ブリーチング (650nm) の2パルス相関



## 超音波振動子を使った水の霧化条件と霧化現象の観察

(日大院・総合基<sup>1</sup>, (株)シンクロン<sup>2</sup>)○高安光祐<sup>1</sup>, 藤森裕基<sup>1</sup>, 税所慎一郎<sup>2</sup>, 山田大介<sup>2</sup>

【緒言】超音波発振子（以下、「発振子」とする）による水の霧化現象は加湿器などに利用されている。発振子は、圧電素子と高周波電源から構成され、圧電素子に高周波電界を印加することにより超音波振動する。水は、この発振子の振動エネルギーを受け水面の隆起とともに水柱が発生し、その先端部で霧化現象が観測される。霧化量は、振動エネルギーの音圧 ( $P$ ) と関係しており、 $P$  は発振子から水面までの距離 ( $l$ ) の関数として、(1) および (2) 式で表される[1]。

$$|P| = \rho c |V_1| \left| 2 \sin \frac{\pi}{\lambda} \left( \sqrt{l^2 + a^2} - l \right) \right| \quad (1)$$

$$|P| = \frac{\rho c \cdot \pi a^2 \cdot |V_1|}{\lambda \cdot l} \quad (2)$$

ここで、 $\rho c$  は固有音響インピーダンス、 $\pi a^2$  は発振子の面積、 $V_1$  は振動速度、 $\lambda$  は波長である。 $l$  が小さいとき（近距離）は (1) 式、大きいとき（遠距離）は (2) 式で表される。しかし、音圧  $P$  のみでは霧化の詳細な機構を解明することはできない。そこで、本研究では霧化対象として水を使用し、霧化条件として水を入れる容器の内径を変化させ、その時の霧化現象を観察した。霧化にどのように影響するかを明らかにすることを目的に研究を行った。

【実験】水を入れる容器として、内径の異なるガラス容器 ( $\phi = 64, 106, 128, 147, 178 \text{ mm}$ ) を用いた。また、発振子として、本多電子株式会社製の超音波霧化ユニット HM303N を用いた。実験方法は、ガラス容器に発振子を入れ、そこに水を注水して発振子から水面までの距離を変化させた時の水柱の高さを測定した。そして、この時の霧化の様子をカシオ計算機株式会社製のデジタルカメラ（ハイスピードエクシリム EX-F1）を使用し撮影した。なお本研究では水として水道水を用いた。

【結果・考察】Fig. 1 は水道水を内径の異なるガラス容器に入れて振動を与えた時に観測された水柱の高さ ( $h$ ) の  $l$  依存性を示す。どの内径でも  $\phi \approx 30 \text{ mm}$  で  $h$  のピークが観測された。このことから  $h$  が最大になるときの  $l$  はガラス容器の内径に依存しないと考えられる。霧化は  $l$  が小さい領域では水柱が立つと同時に観測された。しかし  $l > 30 \text{ mm}$  では  $h$  の減少に伴い霧化量も減少し、 $l > 60 \text{ mm}$  では霧化は観測されなくなった。水柱のピークと同様に、霧化に関しても  $\phi$  依存性はみられなかった。以上の結果は、霧化は容器の内径に依存せず、 $l$  に依存することを示している。

Fig.1 の点線は (1) 式によるフィットの結果を、破線は (2) 式によるフィットの結果を示す。 $l < 50 \text{ mm}$  では近距離的性質を持つと考えられ、 $l$  が長くなると音圧は増加し、それに伴

い  $h$  も増加する。 $l > 50 \text{ mm}$  より長くなると  $h$  が単調減少していることから音圧は遠距離的性質を持つと考えられる。

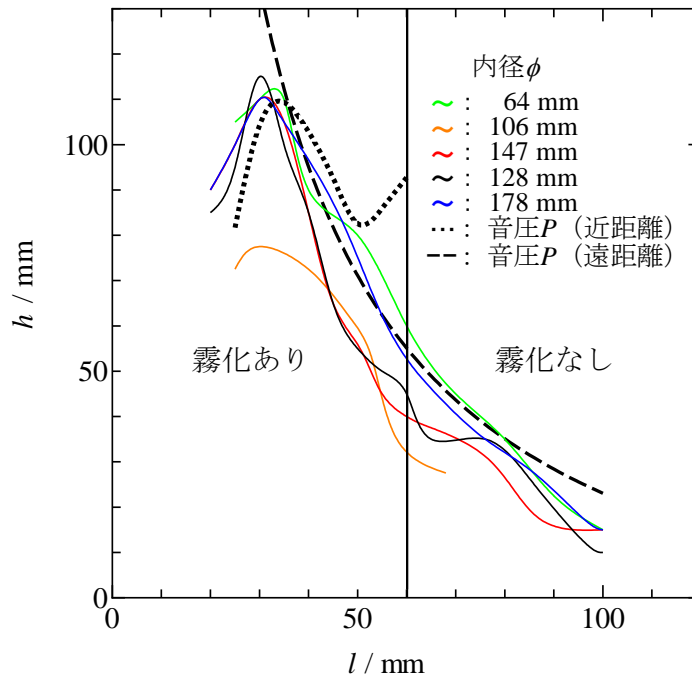


Fig. 1 .水柱の高さの音圧依存性.

Fig. 2 は  $h$  の  $\phi$  依存性を示す。 $\phi > 106 \text{ mm}$  では  $h$  は  $\phi$  に依存せずほぼ一定となるが、 $\phi < 106 \text{ mm}$  では  $h$  は  $\phi$  に依存する可能性が考えられる。

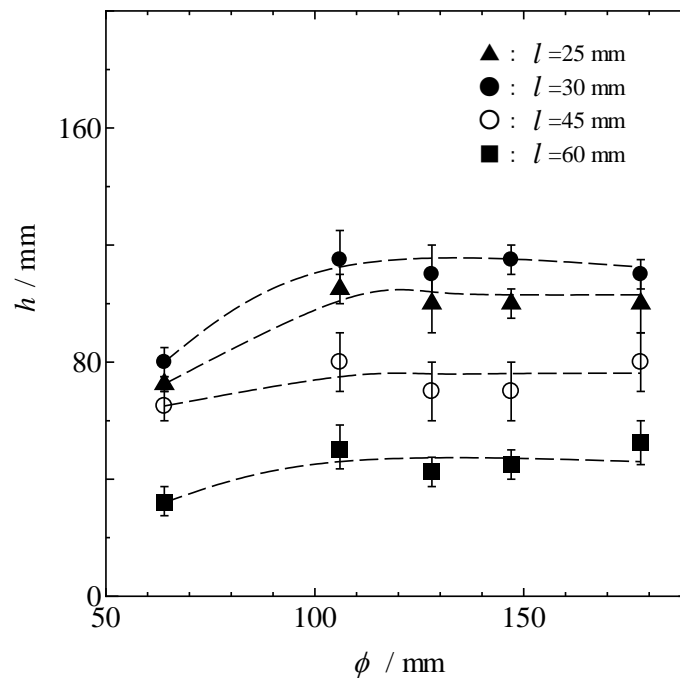


Fig. 2 .水柱の高さの容器内径依存性.

## シリカゲル細孔内における水の DSC 測定

(日大院・総合基) ○横田大典, 大渡健太, 藤森裕基

## 【緒言】

水は最も身近な物質であるが、4°Cで密度最大になることや十数種類の結晶構造を持つなど特異的な物性を示す。そのため、水の物性研究は様々な自然現象への理解を深める。また、特に細胞の内部などで水はサイズを大きく制限されているため、クラスターサイズの水の研究は生化学などの分野に影響を与える。本研究では、一次元の細孔をもつシリカゲルである TMPS-1.5、2.7、4 及び TMPS-4 の細孔壁面を 3-aminopropyltriethoxysilane で化学修飾した TMPS-4M に水を充填し、冷却過程と加熱過程における詳細な示差走査熱量測定 (DSC) を行った。また、細孔を持たない TMPS-4C においても水を添加し、DSC 測定を行った。

## 【実験】

TMPS-1.5、2.7、4 及び TMPS-4M は真空下 100°Cで1週間以上乾燥させた。シリカゲルに細孔容積の 200%の H<sub>2</sub>O を滴下し、30 分以上振動を与えることにより、H<sub>2</sub>O を細孔内に充填した。水を閉じ込めるために用いた多孔質シリカは太陽化学株式会社製の TMPS を用いた (Table.1)。熱分析には Perkin Elmer 社製 DSC 8500 を用い。測定温度範囲 200~300 K、昇温及び降温速度 5 K min<sup>-1</sup> で測定を行った。試料容器にはアルミニウムセル、リファレンスには空セルを用い、試料の冷却には液体窒素を用いた。また、細孔を持たない TMPS-4C も上記と同様の条件で DSC 測定を行い、TMPS-4 等の結果と比較検討した。

Table.1 メソポーラスシリカ (TMPS) の特性

	pore diameter / nm	pore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	chemical modification
TMPS-1.5	1.8	0.373	non
TMPS-2.7	2.7	0.627	non
TMPS-4	3.9*	1.158*	non
TMPS-4M	3.3*	0.360*	3-aminopropyltriethoxysilane

\*は窒素吸着測定による実測値で他は太陽化学株式会社の公表値。

## 【結果・考察】

Fig. 1 および Fig. 2 はそれぞれ、水を TMPS-4、TMPS-4M、TMPS-2.7 及び TMPS-1.5 に充填した試料の冷却過程と昇温過程の DSC 測定結果を示す。冷却過程および昇温過程ともに、複数の熱異常が観測された。Fig. 3 には細孔を持たない TMPS-4C に 200%(w/w)の水を添加したときの DSC 測定結果を示す。これらの結果を比較検討すると、Fig. 1 において、TMPS-4、TMPS-4M 及び TMPS-1.5 で観測された 255 K 付近の吸熱ピークは、シリカゲルの表面に付着していた水の凝固であると考えられる。TMPS-2.7 では、同様のピークが観測されなかったことから、シリカゲル表面に水が付着していないと考えられる。

Fig. 1 の冷却過程において、240K 以下の発熱は細孔内の水の凝固と考えられ、細孔径が小さくなるに従い、凝固点が低くなっていく。TMPS-4、TMPS-4M 及び TMPS-2.7 においては、シリカゲル表面の水の凝固と、細孔内の水の凝固の間に小さな発熱が観測された。これは、細孔付近に存在する水の凝固の可能性が考えられる。TMPS-1.5 においては、DSC の測定結果から、内部水がほとんど凝固していないと考えられる。

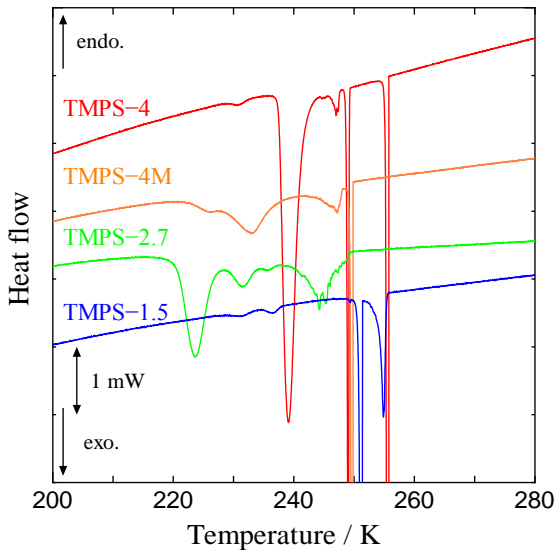


Fig. 1. シリカゲル細孔内に充填した水の DSC 曲線(冷却過程).

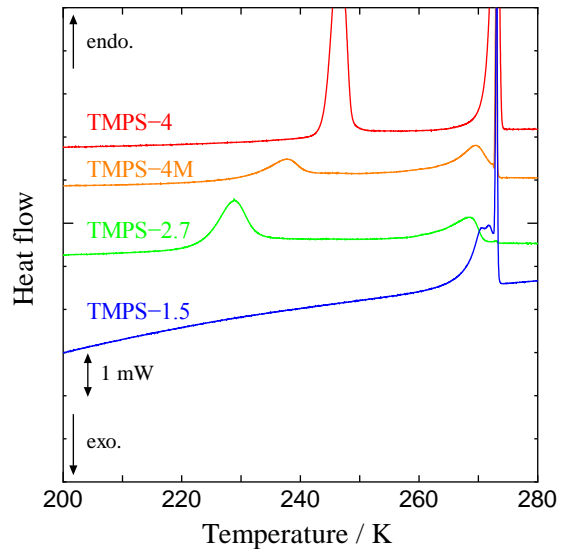


Fig.2 シリカゲル細孔内に充填した水の DSC 曲線(昇温過程).

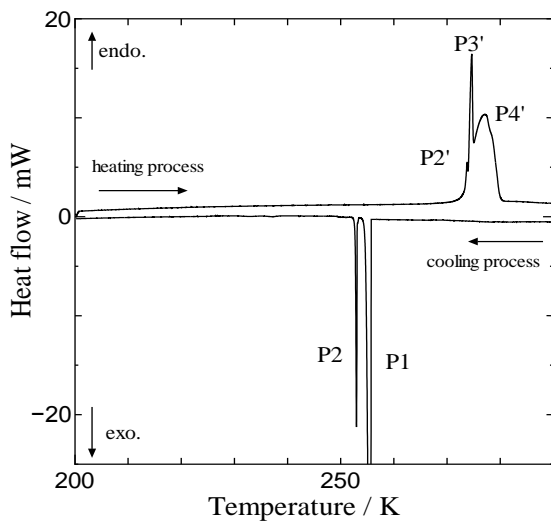


Fig.3. TMPS-4C に H<sub>2</sub>O を 200%(w/w) 添加した試料の DSC 曲線.

【謝辞】

シリカゲル TMPS シリーズを提供くださいました太陽化学株式会社にお礼申し上げます。また、DSC 測定にご協力いただきました株式会社パーキンエルマージャパンにお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] Y. Nishioka and H. Fujimori, *Complex Systems*, 363 (2008).
- [2] S. Kittaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 8538 (2009).

## 高感度偏光敏感 CARS 分光装置の試作とキラル分子の ROA(Raman optical activity) 測定への応用

(東大院・理\*, NCTU 分子科学研究所\*\*) 平松 光太郎\*, 瀧口宏夫\*,\*\*

### [序]

1811年に Arago によって石英の光学活性が初めて発見されて以来、物質のキラリティーは様々な方面から研究がなされてきた。中でも ROA(Raman optical activity) は非常に強力な手法の一つであり、単純な分子のエナンチオマーを区別できるだけでなく、水溶液中でのタンパク質の構造解析を可能とする数少ない手段である。ROA によって得られる分子レベルの情報を用いて例えばタンパク質のミスフォールディングと特定の疾病の関連性が明らかにされた [1]。さらに、ROA をピコ秒程度の時間分解能で取得することができれば、タンパク質の機能が発現するメカニズムを理解する上で非常に意義深い。そのためには、通常的时间分解ラマン分光法と同様にパルスレーザーを用いて ROA スペクトルを取得する必要がある。しかし、ROA スペクトルの取得には右回りと左回り円偏光を入射したラマンスペクトルの差を取る必要がある。そのため、長時間に渡り安定な発振が可能な CW 発振のガスレーザーが光源として用いられており、安定性に劣るパルスレーザーで ROA を取得した報告は現在までのところ無い。本研究ではパルスレーザーを用いて CARS(Coherent anti-Stokes Raman scattering) による ROA の測定を試みた。

### [理論と手法]

CARS は 3 次の非線形光学過程であり、波長の異なる 2 つの入射光 (それぞれの角振動数を  $\omega_1, \omega_2$  とし、それぞれを  $\omega_1$  光、 $\omega_2$  光と呼ぶ) に対して  $2\omega_1 - \omega_2$  の角振動数を持った光が指向性よく、可干渉な光として生じる現象である。通常、液体等の等方的物質を CARS で分析する際には  $\omega_1, \omega_2$  光、CARS 光を全て同一偏光とする配置、 $\omega_2$  光、CARS 光を同一偏光としそれに対して  $\omega_1$  光を垂直に入射する配置でスペクトルを取得し、それ以外の配置では CARS 光は得られない。しかし、キラリティーを有する分子においてはそれ以外の配置においても微弱ではあるが CARS が得られると理論的に予測されている [2],[3]。本研究ではこの予測に基づき、 $\omega_1, \omega_2$  光を平行な偏光で入射した際にそれらと垂直方向な偏光として生じる CARS の観測を試みた。

### [実験と結果]

図 1 に本研究で制作した装置の概略図を示す。 $\omega_1$  光として 1064nm のモードロック Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (PicoTrain, High-Q Lasers; パルス幅 10ps, 繰り返し周波数 76MHz) を使い、 $\omega_2$  光として、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの第二高調波をポンプ光とした光パラメトリック発振器 (Levante emerald, APE Berlin) からのシグナル光を CH 伸縮モードに共鳴するように 805-815nm(ラマンシフト 2860cm<sup>-1</sup>-3020cm<sup>-1</sup>) に調整して用いた。試料において  $\omega_1, \omega_2$  光が縦偏光となるように  $\lambda/2$  板で偏光を調整した後、集光レンズの直前でグランレーザープリズムに通した。生じた CARS

光は  $\lambda/4$  板及びگران-テイラープリズムで横偏光のみを選択した後に分光器 (Acton SP2300, Princeton Instruments) で波長選択し、CCD(Acton 100BR, Printston Instruments) にて検出した。自作のプログラムにて光パラメトリック発振器の波長を上述の範囲で変化させながらスペクトルを取得し、それぞれのスペクトルをガウス関数にてフィットして横軸をその中心波長、縦軸を面積として CARS スペクトルを作成した。図 2 にサンプル前後の偏光子を垂直、平行にして取得した (-)- $\beta$ -ピネンの CARS スペクトルを示す。平行配置については CARS 光を 1/100 に減光し、10ms の露光時間で取得、垂直配置については減光せずに 10sec の露光時間で取得した。露光時間、CARS 光の減光及び分光器の回折効率の偏光特性を考慮すると、垂直配置の CARS は平行配置の  $10^{-5}$  程度の強度であり、本装置によって  $1:10^5$  の消光比で CARS スペクトルが得られた事を示している。垂直配置によって得られるキラルな分子の CARS は平行配置によって得られる CARS の  $10^{-5} - 10^{-6}$  程度の強度であると理論的に予測されており [3]、本装置の消光比を考えると平行配置と垂直配置では異なるスペクトル形を示すと考えられる。しかしながら、本研究で得られた 2 つのスペクトル形は良く一致しており、垂直配置で得られたスペクトルはキラリティー由来のものでは無いと考えられる。これは、理論的予想に反する結果であり、現在その理由を考察中である。

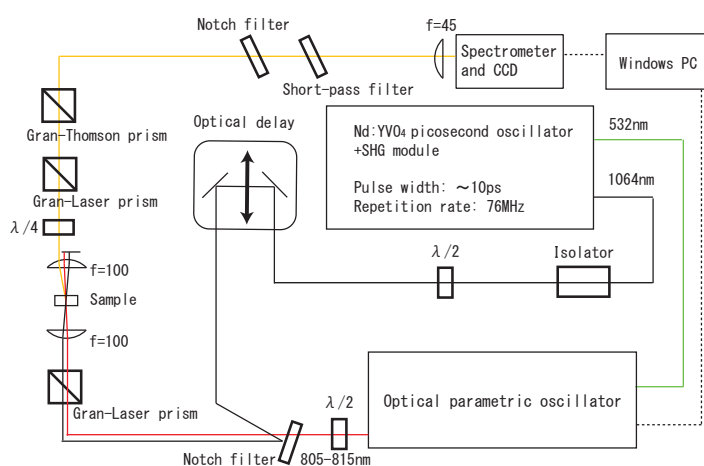


図 1 本研究で開発した光学系。光路を実線、電気信号を破線で表した。

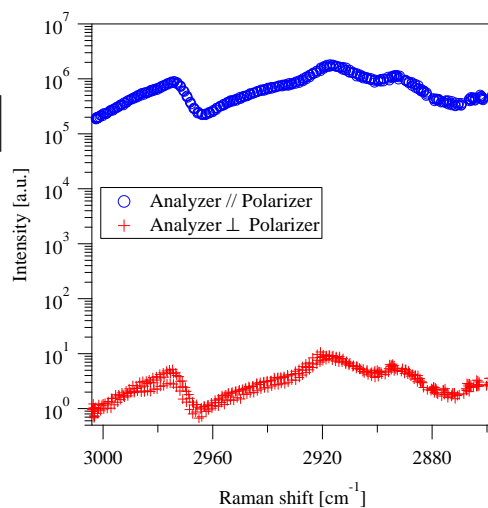


図 2 検光子を入射光偏光に対して垂直、水平配置とした際の (-)- $\beta$ -ピネンの CARS スペクトル

## 参考文献

- [1] L. D. Barron, L. Hecht, I. H. McColl, and E. W. Blanch, *Mol. Phys.* 102, 731-744 (2004).
- [2] J. O. Bjarnason, H. C. Andersen, and B. S. Hudson, *J. Chem. Phys.* 72, 4132 (1980).
- [3] J. L. Oudar, C Minot, and B. A. Garetz, *J. Chem. Phys.* 76, 2227 (1982).



液晶物質 CBOOA の DSC-Raman および固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR 測定

<sup>1</sup>日本大院総合基、<sup>2</sup>(株)パーキンエルマージャパン)

○萩原祥子<sup>1</sup>、藤森裕基<sup>1</sup>、鈴木俊之<sup>2</sup>、辻井哲也<sup>2</sup>

## 【序】

液晶、高分子化合物、コロイド、生体物質などに代表されるソフトマターにおいては分子の自己集合によりメゾスコピックな内部構造が出現する。この構造出現のメカニズムを解明し、そのダイナミクスを理解する事は重要な基礎科学的研究課題の一つである。この中でも特に液晶はディスプレイへの応用に代表されるように、現在非常に身近な存在となっている。広い応用範囲を持つ液晶においては、先に述べた内部構造の解明、及び内部構造形成過程の解明は物性研究上重要であるだけでなく、応用面においても非常に有用な情報となりえる。液晶は棒状あるいは円盤状の有機分子が作る液体と結晶の中間状態であり、分子の配向は揃っているが、その位置は無秩序な状態であるため、X線回折実験など一般的な実験手段では分子構造やメゾスコピック構造を決定することはできない。そのため液晶のメゾスコピック領域に関する解明は、理論的にも実験的にも、液晶研究の最終問題として未だに残されているのが現状である。

このように一般的な構造解析手段を適用することができない液晶のメゾスコピック領域における構造情報を得るための、最も有効な実験手段の一つとして核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)測定の利用が挙げられる。液晶のNMRにおいては吸収線の化学シフトや微細構造が液晶特有の異方的な分子運動と配向秩序によって変調されるため、分子間の短・中距離的相互作用など様々な情報を得ることが出来る。

我々はこれまで液晶物質に対する固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を用いた解析を試み[1]、液晶相の形成に関しては、分子末端部の極性基の種類や分子内フラグメントの運動性の考慮が必要であることをつきとめた。しかし、試料として用いている液晶物質は温度変化に対し複数の相転移を示すものであり、本結果の精査のためには熱測定と各フラグメントに起こる変化を対応付けた解析を行う必要がある。そこで本研究では、複数の液晶相を形成する 4-octyloxy-N-(4-cyanobenzylidene)-aniline (CBOOA, Fig. 1) に対し DSC-Raman 同時測定を行うことにより、熱力学安定性と構造状態変化を同時に議論する。さらに固体高分解  $^{13}\text{C}$  NMR 測定から得られた分子内フラグメントの運動性に関する情報を考慮することで液晶相形成過程を総合的に解析する。

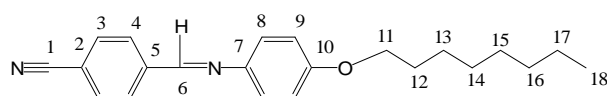


Fig. 1. Molecular structure of CBOOA and numbering of carbon atoms.

## 【実験】

CBOOA は宮島らによって合成された試料[2]を使用した。 $^{13}\text{C}$  NMR 測定には JEOL 製 EX-270 を使用し、大気圧下において磁場中で配向させた静止試料に対して温度範囲 345–388 K、共鳴周波数 67.94MHz で行った。各炭素核における  $T_1$  は  $\pi$ - $\tau$ - $\pi/2$  パルス系列を用いた反転回復法により測定した。DSC-Raman 同時測定には、PerkinElmer DSC 8500 と Raman Station 400 を接続した装置を使用した。試料 1.5 mg をアルミニウム製開放容器に入れ、円盤状の石英ガラスカバーで蓋をして、一定の厚みとした。CBOOA は DSC-Raman 測定前に  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$  で冷却し、熱履歴を考慮した。DSC は窒素気流下、走査速度を  $2.0^\circ\text{Cmin}^{-1}$  とした。測定開始前にレーザー照射時に DSC の等温走査での温度制御が  $0.02^\circ\text{C}$  以内に収まる様に焦点およびレーザー強度の調整を行った。ラマン分光測定は、レーザー出力 100 mW で、1 回あたり 2 秒間照射し、 $3200\sim 200\text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定した。

## 【結果と考察】

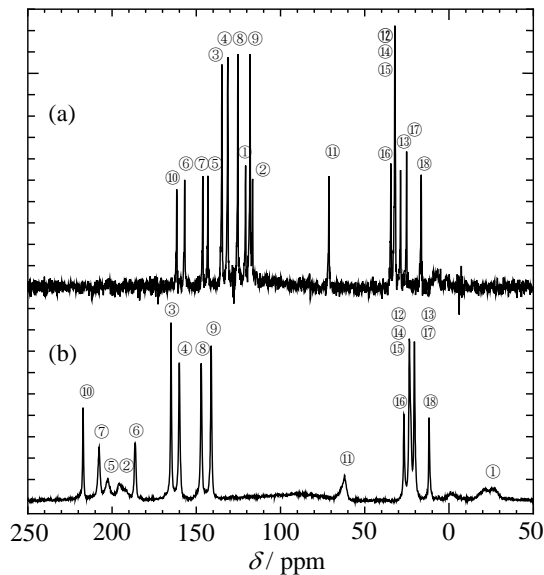


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -decoupled  $^{13}\text{C}$  NMR spectra with field-aligned condition of CBOOA in the I phase (a) and in the  $S_{\text{Ad}}$  phase (b). The numbers indicate the results of the assignment of lines.

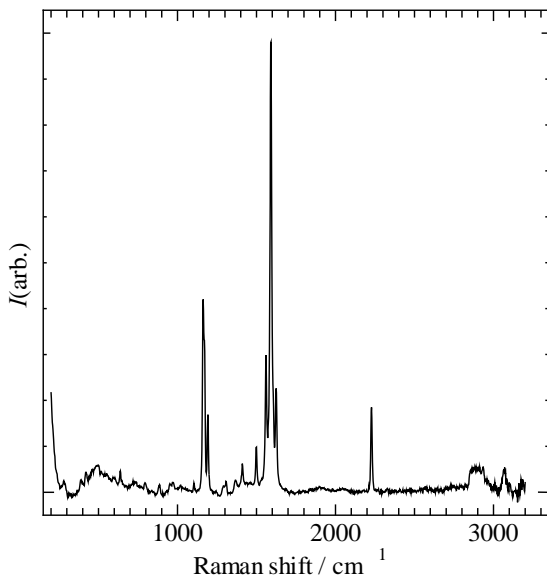


Fig. 3. Raman shift of CBOOA in  $S_{\text{Ad}}$  phase with first heating process.

Fig. 2 は、CBOOA の I 相および  $S_{\text{Ad}}$  相における固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。液晶相における分子間相互作用の情報を保持している本スペクトルの  $T_1$  測定解析から、ほとんどの炭素核における  $T_1$  は、液晶相ではほぼ連続的な温度依存性を示す事が明らかとなった。しかし、分子末端シアノ基における  $T_1$  が他の炭素核とは全く異なる温度依存性を示した事から、CBOOA における液晶相形成過程には分子末端シアノ基付近に生じる相互作用が大きく関与する可能性が示唆された。

Fig. 3 は、CBOOA の  $S_{\text{Ad}}$  相における Raman 測定の結果を示す。帰属は参考文献 3, 4 を基に行なった。DSC-Raman 同時測定の結果、シアノ基に代表される幾つかのピークに、相転移に伴う強度変化およびピークのシフトが認められた。

[1] S. Hagiwara, Y. Iwama, and H. Fujimori, *Complex Systems*, 725 (2008).

[2] S. Miyajima, T. Enomoto, T. Kusanagi, and T. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1679 (1991).

[3] S. Venugopalan, J. R. Fernandes and G. V. Vani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 31, 29 (1975).

[4] S. Masubuchi, T. Akahane, K. Nakao and T. Tako, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 35, 135 (1976).