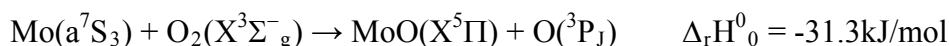


画像観測法による気相遷移金属原子の反応ダイナミクスの解明

(兵庫県立大院物質理学)○本間 健二, 松本 剛昭

【序】遷移金属は、エネルギーの近い ns 軌道と $(n-1)d$ 軌道に、電子を配置している特徴がある。これらの軌道エネルギーは、化学結合や配位子との相互作用によって変化するために、様々な電子状態が出現し、触媒活性の原因となっている。また、孤立原子においてもエネルギーの低い励起状態を持っているために、その反応を理解するためには複数のポテンシャル面の相互作用を考慮することが必要になる。我々は、気相遷移金属原子の反応について、反応のダイナミクスを解明する立場から、主に酸化反応について、交差分子線-レーザー誘起蛍光法を用いて研究を行ってきた。生成物の内部状態分布から、中間体の寿命(存在するかどうかを含めて)に関する情報を得ることができた。更に、交差分子線装置の改良を行い、反応機構を鋭敏に反映する情報として、生成物の角度・速度分布の観測を行っている。

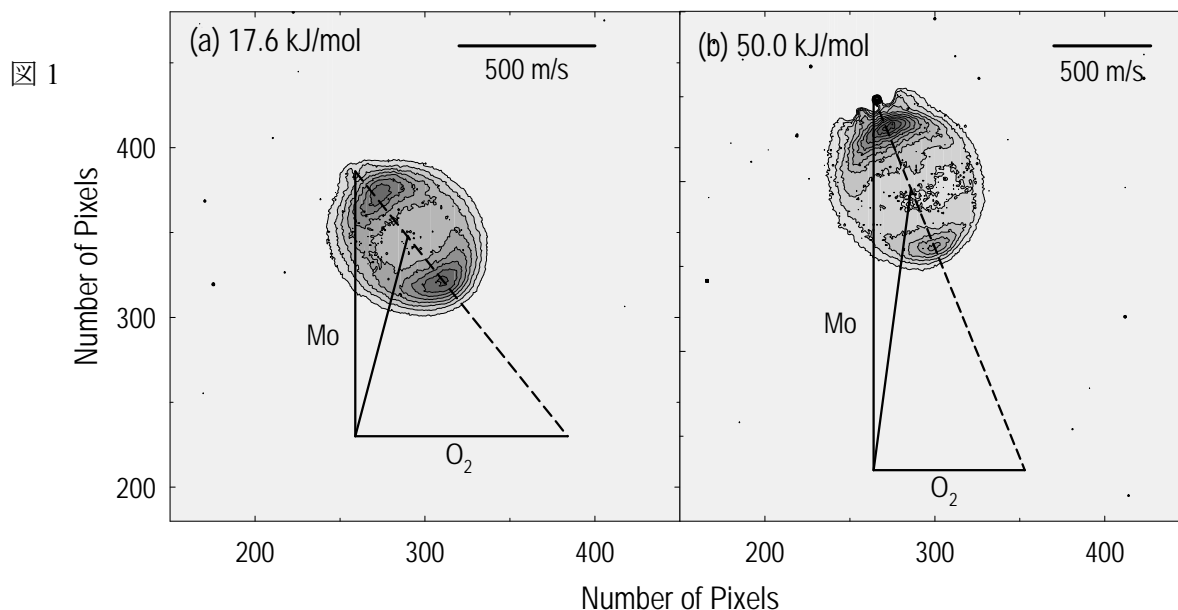
本研究では、モリブデン原子の酸素分子による次の酸化反応を観測した。Mo 原子の基底状態は



$5s^1 4d^5$ 電子配置を持っていて、 $\sigma_b^2 \pi_b^4 4d\delta^2 5s^1 4d\pi^1$ 電子配置を持つ生成物基底状態 $\text{MoO}(X^5\Pi)$ と直接関連することができ、直接酸素引き抜き反応が起こっていると解釈されている。これは、多くの反応で電荷移動を介して、イオン性の安定な中間体を経て進むと考えられていることと対照的である。

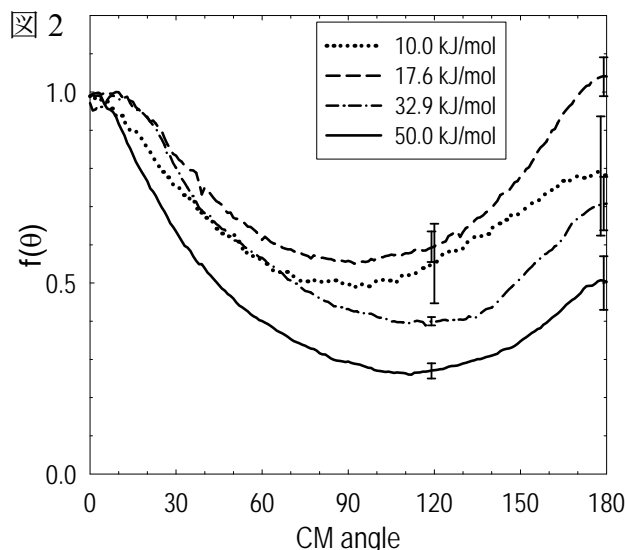
【実験】YAGレーザー4倍波によるレーザー蒸発でMo原子を生成し、キャリアガスを変えて衝突エネルギーを変えた。 O_2 ビームとの交差領域へ488nm付近のレーザー光を集光し、生成物MoOをイオン化した。MoO⁺は飛行時間型質量分析計-2次元検出器(MCP-蛍光スクリーン)で検出されるが、分子線交差面内の運動量は保存するようにデザインされた、加速-レンズ電極系を用い、MCPにパルス高電圧をかけて断面図を観測しているため、得られた2次元画像から直接、角度・速度分布を得ることができる。

【結果と考察】図1に衝突エネルギーが17.6kJ/mol および50.0kJ/mol で得られた2次元画像を示す。

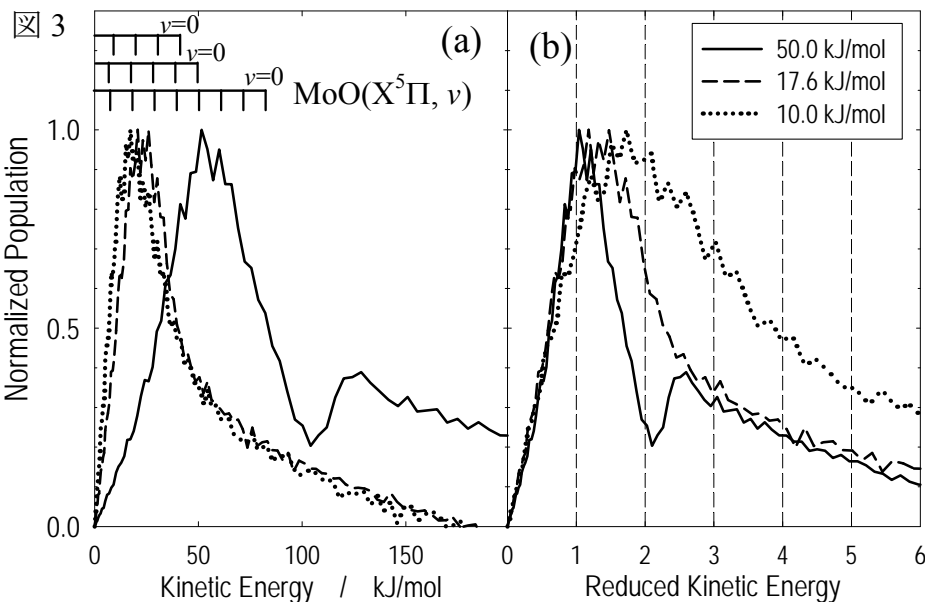


50.0kJ/mol の測定では、加速電圧が高いため、ピクセルあたりの速度は小さくなっている。図に示したニュートンダイアグラムからわかるように、どちらも Mo ビームに対して前方と後方にピークが見られ、17.6kJ/mol ではその強度がほぼ等しいのに対して、50.0kJ/mol では前方のピークの方がはるかに高くなっている。この結果は、図 2 に示した角度分布によっても確認される。衝突エネルギーが低いときは、0 度と 180 度のピークの高さはほぼ同じであるが、高い衝突エネルギーでは、0 度のピークの方が高くなっている。

一方、画像を解析して得られる運動エネルギー分布は、図 3(a)に示すようなものになる。分布のピークは、衝突エネルギーと共に上昇しているが、いずれの場合も MoO の振動準位が $v=2\sim 3$ に対応するエネルギーに現れている。即ち、生成物の内部状態は衝突エネルギーによらないということになる。それは図 3(b)で、分布を運動エネルギーを衝突エネルギーで割った「換算エネルギー E_{red} 」に対してプロットするとよくわかる。いずれも $E_{red} = 1$ 付近にピークがあり、衝突エネルギーと生成物の運動エネルギーの間、に良い相関があることがわかる。更に、分布幅を E_{red} に対して見ると、衝突エネルギーの低いほど幅が広いこと=多くの内部状態に分布していることが明らかになる。



これらの結果は、これまで考えられているような「直接酸素引き抜き反応」ではなく、寿命の短い中間体を経て反応が進んでいることを示唆している。中間体の寿命は、衝突エネルギーと共に短くなり、観測した最も高い衝突エネルギーでは前方-後方対称性は崩れ、「直接酸素引き抜き反応」に近いものになっている。

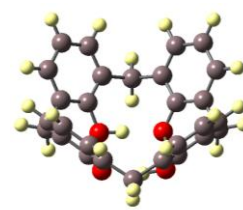


この結果を説明するために、直接酸素を引き抜くポテンシャル面と、電子移動を伴うイオン性のポテンシャル面が、反応の入り口で交差しているモデルが考えられる。衝突エネルギーが低い場合は、反応はより断熱的にイオン性のポテンシャル面を進み、中間体を生成する。衝突エネルギーが高くなると共に、透熱的な過程が強く表れるようになり、酸素引き抜き反応が観測される。

超音速ジェットレーザー分光によるカリックスアレン類似体の ゲスト分子包接構造に関する研究

(広島大院・理¹ PNNL²) O金子翔平¹ 井口佳哉¹ 江幡孝之¹ Sotiris S. Xantheas²

【序論】カリックスアレンはホスト-ゲスト化学における代表的な機能性分子であり、様々なゲスト分子との包接化合物をつくることが知られている。我々の研究室ではこれまでに超音速分子線とレーザー分光を用いて、カリックス[4]アレン(以下 C4A)と種々のゲスト分子とのコンプレックスの包接構造の決定や包接エネルギーを求めてきた。^{1,2}その結果、C4Aはゲスト分子の性質に応じた相互作用で包接コンプレックスを形成することがわかった。今回我々はこれまでよりも高い温度で気化させることで新たな分子種の



C4A

スペクトルを得た。本研究では C4A 二量体およびレゾルシノールをメチレンで環状につないだ構造の C-メチルカリックス[4]レゾルシニアレン(C-methyl C4R)とそのゲスト分子包接コンプレックスについて測定した結果について議論する。

【実験】C4A および C4R をポリイミド製のパルスノズルに装填し、約 200°C に加熱気化させ、ゲスト分子とキャリアガス (Ne や He) との混合ガスを超音速ジェットとして噴射した。波長可変紫外レーザーや赤外レーザーを照射し、電子スペクトル、赤外スペクトル(赤外紫外二重共鳴(IR-UV DR)スペクトルおよび赤外光解離(IRPD)スペクトル)を測定した。また並行して量子化学計算(M05-2X/6-31+G* および MP2/aug-cc-pVDZ)を行ない、安定構造と赤外スペクトルを求め、実験との比較を行なった。

【結果・考察】・C4A 二量体

図 1 に示すのはノズル温度を 140°C で測定した C4A とノズルを 200°C にして測定した C4A 二量体の S₁-S₀ LIF スペクトルである。C4A 二量体の電子スペクトルは、C4A の 0,0 バンド 35357 cm⁻¹ より

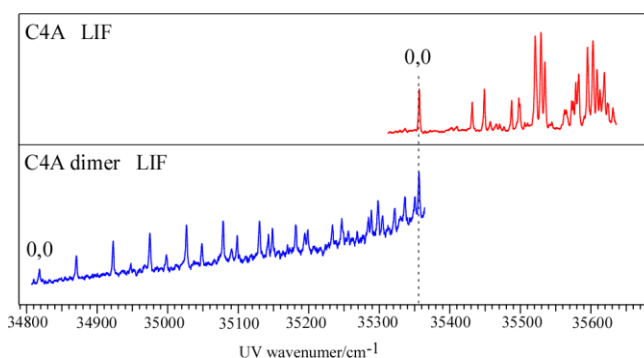


図 1. C4A と C4A dimer の電子スペクトル

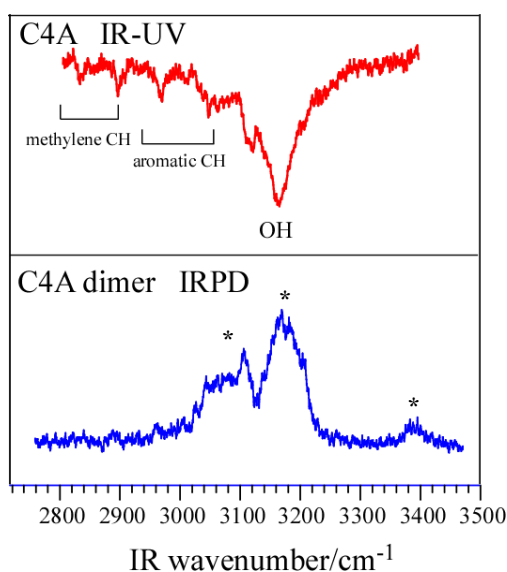
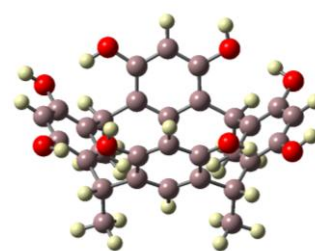


図 2. C4A と C4A 二量体の赤外スペクトル

も低波数の 34819 cm^{-1} を原点として約 50 cm^{-1} の間隔のプログレッションが強く現れる。図2に示すのは C4A の IR-UV DR 分光法による赤外スペクトルと C4A 二量体の IRPD 分光法による赤外スペクトルである。C4A の赤外スペクトルは4つの水素結合した OH 基のうち赤外活性な縮重振動が 3160 cm^{-1} を中心にブロードに現れており、C4A の構造をよく特徴づけている。一方、C4A 二量体のスペクトルを見てみると 3070 cm^{-1} と 3380 cm^{-1} に新たな OH 伸縮振動が現れている。これらのことから我々は C4A 二量体は二つの C4A の OH 部分が相互作用するような構造（互いの OH 部分が向き合うような構造や二つの C4A が重なった構造）をとるのではないかと予測した。

・ C-methyl C4R

図3に示すのは C-methyl C4R の LIF による電子スペクトルである。 35340 cm^{-1} から 35490 cm^{-1} の間に4本のシャープなバンドが現れている。これらはレゾルシノールの 0,0 バンドよりも低波数側に現れており、レゾルシノールとは異なる分子種である。また、赤外分光の結果、これらのバンドは同じコンフォーマーのものであると予測される。図4に示すのは C-methyl C4R の IR-UV DR 分光法による赤外スペクトルである。 3660 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動が見られ、このバンドは拡大するとショルダーがかかっており、2本のバンドであることがわかる。 3660 cm^{-1} という数値はフェノールの OH 伸縮振動とほぼ同じで、レッドシフトをしていないことから C-methyl C4R は OH 基が互いに水素結合していない構造をとるものと考えられる。また、この OH 伸縮振動のバンドの形状はレゾルシノールのもものと酷似しているが、



C-methyl C4R

さらに低波数側の振動を見ても、メチレン基の振動を確認することができ、赤外スペクトルからもレゾルシノールとは異なるものであることがわかる。しかし、メチル基を持つ別の熱分解生成物が検出されている可能性もあり、今後さらにレーザー脱離法や量子化学計算などを用いて詳細なデータを得る必要がある。

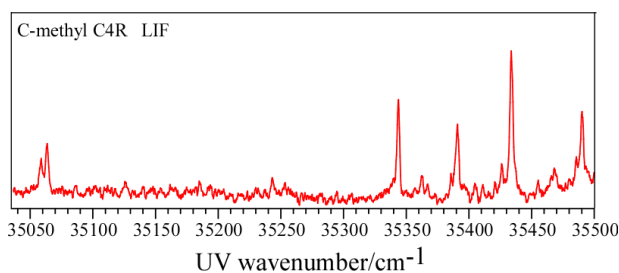


図3. C-methyl C4R の電子スペクトル

さらに低波数側の振動を見ても、メチレン基の振動を確認することができ、赤外スペクトルからもレゾルシノールとは異なるものであることがわかる。しかし、メチル基を持つ別の熱分解生成物が検出されている可能性もあり、今後さら

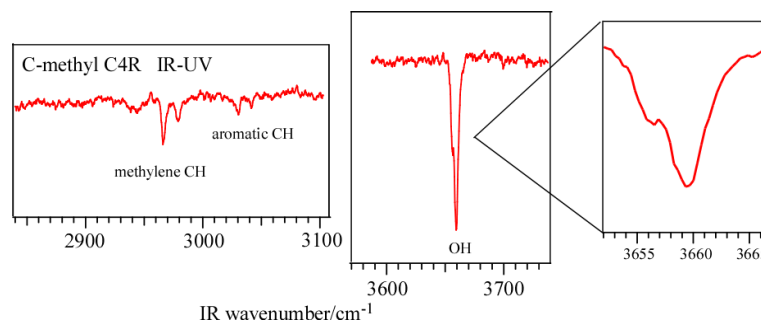


図4. C-methyl C4R の赤外スペクトル

[References]

- 1) Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2967–2972.
- 2) Ebata, T.; Hontama, N.; Inokuchi, Y.; Haino, T.; Apra, E.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 4569.

気体電子回折による benzyl acetate の分子構造解析

(上智大院理工*, 北大院理**) ○関塚紘子*, 佐野香奈*, 久世信彦*,
伊藤千夏**, 竹内 浩**, 小中重弘**

【序】ジャスミンなどの花精油の主要香気成分である benzyl acetate (Fig.1) は、無色透明、水に不溶、有機溶媒に易溶である。花用の香気を有することから化粧品用調合香料、果実エッセンスなどに使われることが多い。この分子は側鎖の二面角 (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3) の違いによりいくつかの配座異性体の存在が予想される。過去には赤外吸収スペクトルの研究¹⁾を除き、benzyl acetate の分子構造に関する研究はほとんどされていない。本研究では、気体電子回折と *ab initio* 計算により、安定な配座の種類とその構造パラメータを決定し、各配座異性体の相対的安定性を調べることを目的とした。

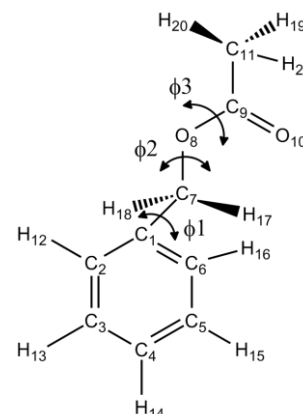


Fig.1 benzyl acetate

【実験と解析】これまでの *ab initio* 計算結果²⁾では、2種類の安定な配座異性体が求められていたが、そのうちの1つは最低振動数が虚数解を持つ配座であった。そこで安定配座を調べるため、 ϕ_1 を固定、 ϕ_2 と ϕ_3 を動かすことで HF/6-31G レベルによる計算を行い、得られたポテンシャル曲線 (Fig.2) から極小値を読み取り、さらに MP2/6-311G(d,p) で構造最適化を行ったところ3つの安定配座が得られた。気体電子回折データは以前に北海道大学で測定したデータ²⁾を用いた。回折写真の撮影は加速電圧 37.5 kV のもと、296 K の試料温度で行った。観測した回折パターンから得られた分子散乱強度を Fig.3 に示す。構造解析はこの分子散乱強度に対する最小解析二乗解析により行った。結合距離、結合角、二面角をそれぞれグループ分けし、量子化学計算の結果を参考にして構造パラメータの設定を行った。ベンゼン環の対称性を C_s と仮定し、ベンゼン環内の結合角を最小二乗法により求められるようにプログラムを作成した。3つの配座異性体 (Fig. 4) の相対安定性を調べるために、1のみ、2のみ、3のみ、1+2、1+3、2+3、1+2+3 が存在すると仮定した解析を行った。

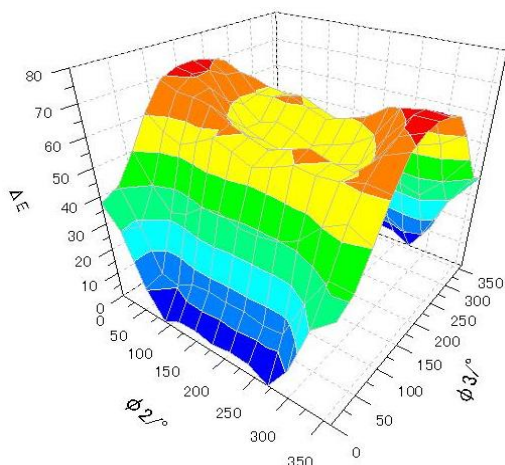


Fig.2 $\phi_1=90^\circ$ のポテンシャルエネルギー図

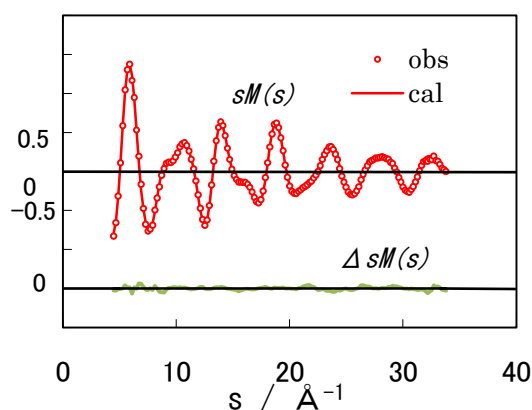


Fig.3 benzyl acetate の分子散乱強度曲線

【結果と考察】 解析の結果得られた conformer1 の構造パラメータの計算結果を Table 1 に、動径分布曲線を Fig.5 に示す。実験からは conformer1 が最も安定でその存在比は 90%を超え、実験と計算の誤差を示す R 値は $R = 0.0567$ であり、実験値を十分に再現する結果が得られた。実験と量子化学計算結果を比較したところ、MP2/6-311G(d,p)計算では conformer2 が最も安定であり、conformer1 が $+0.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、conformer3 が $+37.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ のエネルギー差をとる。一方実験からは conformer1+2 の解析では conformer2 が $9.84 \pm 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、conformer1+3 の解析では conformer3 が $6.08 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ のエネルギー差をとった。現在は側鎖の二面角など、他の構造パラメータをフィッティングできるかどうかの検討、IR スペクトルやマイクロ波スペクトルからの情報を合わせて解析することでさらなる解析を進めている。

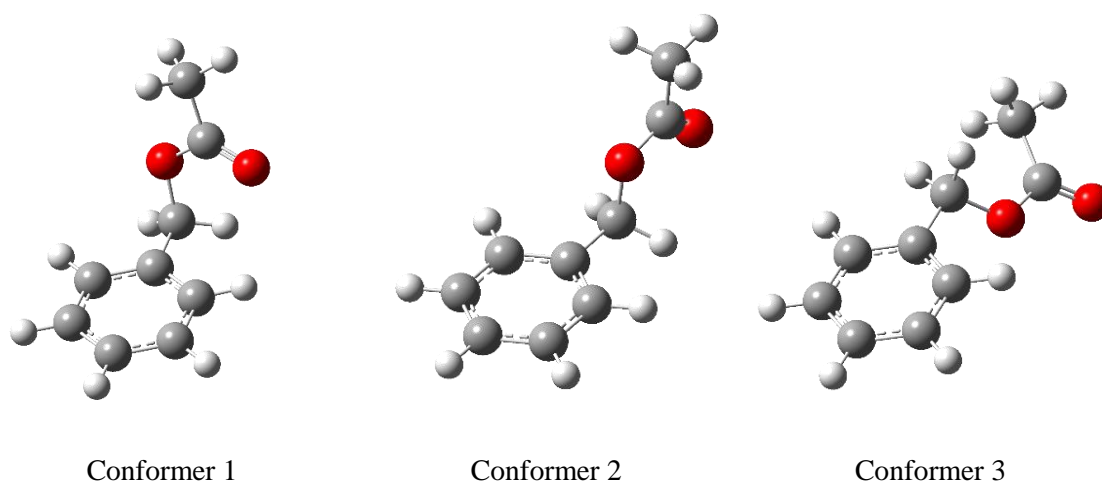


Fig.4 benzyl acetate の 3 種の配座異性体

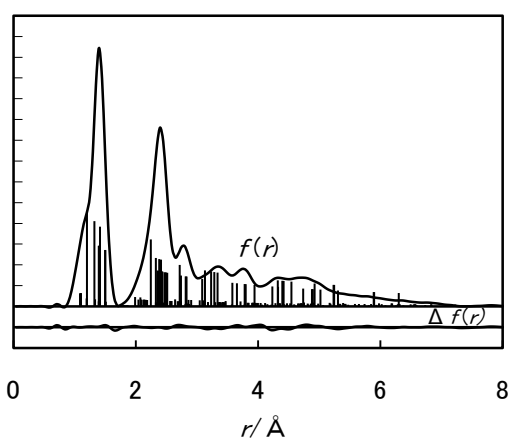


Fig.5 benzyl acetate の動径分布曲線

Table 1 conformer 1 の構造パラメータ^{a)}

	実験値	MP2/6-311G(d,p)
$r_g(\text{C1-C2})$	1.405(2)	1.4031
$r_g(\text{C1-C7})$	1.502(6)	1.5038
$r_g(\text{C7-O8})$	1.418(1)	1.4466
$r_g(\text{C9=O10})$	1.204(6)	1.2096
$r_g(\text{C2-H12})$	1.104(8)	1.0879
$\angle_\alpha(\text{C1-C2-C3})$	120.9(2)	120.46
$\angle_\alpha(\text{C1-C7-O8})$	112.0(17)	110.87
$\angle_\alpha(\text{C7-O8-C9})$	119.7(25)	114.62
$\angle_\alpha(\text{O8-C9=O10})$	125.1(1)	124.02
$\angle_\alpha(\text{C1-C7-H17})$	109.2	111.08

a) $r_g/\text{\AA}$, $\angle_\alpha/^\circ$. Error limits are 3σ values.

- 1) J.Schuur and J.Gasteiger, *Anal. Chem.*, 69, 2398 (1997).
- 2) 伊藤 千夏, 卒業論文(2001)

2P004

量子化学計算による 2-butyn-1-ol の熱分解反応機構

(上智大院*、東京理科大**) ○小川智史*、久世信彦*、國松亜利沙*、
荒木光典**

【序】

本研究室ではこれまで 2-butyn-1-ol($\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$)の熱分解反応生成物をマイクロ波分光法と質量分析によって調べてきた。実験より決定された振動基底状態および振動励起状態の回転定数 B 、 C の値から、生成物は 1,3-butadiyn-1-ol(HCCCOH)であると考えられる。^[1] 一方、量子化学計算によって求められたこの分子の MO から、 C_s 対称を保持した構造では熱的に反応が起こらないことが示された。^[2] 本研究では量子化学計算を用いて $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解における様々な反応経路を探し出し、Potential energy surfaces (PES)を作成することによって、この分子とその異性体の反応性を評価することを目的とした。



Fig.1 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$

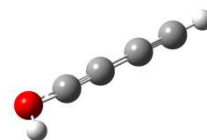


Fig.2 HCCCOH

【計算】

計算は Gaussian03 プログラムを用いた。反応物や生成物 (P)、反応中間体 (IM)、遷移状態 (TS) の構造最適化と IRC 計算は UHF/6-31G(d)、MP2/cc-pVTZ で行った。また、エネルギーは G3MP2 法によって求めた。 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ から H_2 が 1 分子脱離した 5 種の IM の異性体、さらに 1 分子脱離した 15 種の P の異性体、そして反応物である $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ を含めた計 21 種の分子について構造最適化し、エネルギーを求めた。また、TS の計算は上の計算で得られた $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ や IM、P の構造をもとに入力ファイルを作成し計算を行った。さらに、その TS の構造から IRC 計算を行い反応経路の評価を行った。以上の計算によって求められた構造をもとに、それぞれのエネルギーを G3MP2 法によって計算した。求められたエネルギーの関係を表にまとめ PES を作成し、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解についての反応性を評価した。

【結果と考察】

今回求めた PES (Fig.4) から HCCCOH (P7)が生成する経路は $\text{TS1} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS16} \rightarrow \text{P7}$ であることがわかった。また、最も安定な結果となった H_2CCCO (P8)は $\text{TS4} \rightarrow \text{IM5} \rightarrow \text{TS11} \rightarrow \text{P8}$ であることがわかった。しかし、TS11 は TS16 と比べるとエネルギーがかなり大きくなっているため、TS1 のエネルギーがより低くなれば

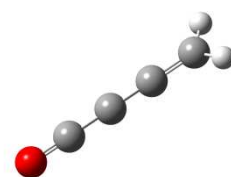


Fig.3 H_2CCCO

P7 を生成する反応が有利となる可能性がある。そのためには、TS1 を計算する際の初期構造を変化させ、よりエネルギーの低い遷移状態を探す必要がある。また、この反応経路以外にも、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ 同士による分子間反応や $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ からラジカルが生成される反応、生成されたラジカルと $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ との反応などが考えられる。今後は、今回のような H_2 が脱離する反応以外にも様々な反応経路を探索することが必要であると考えられる。

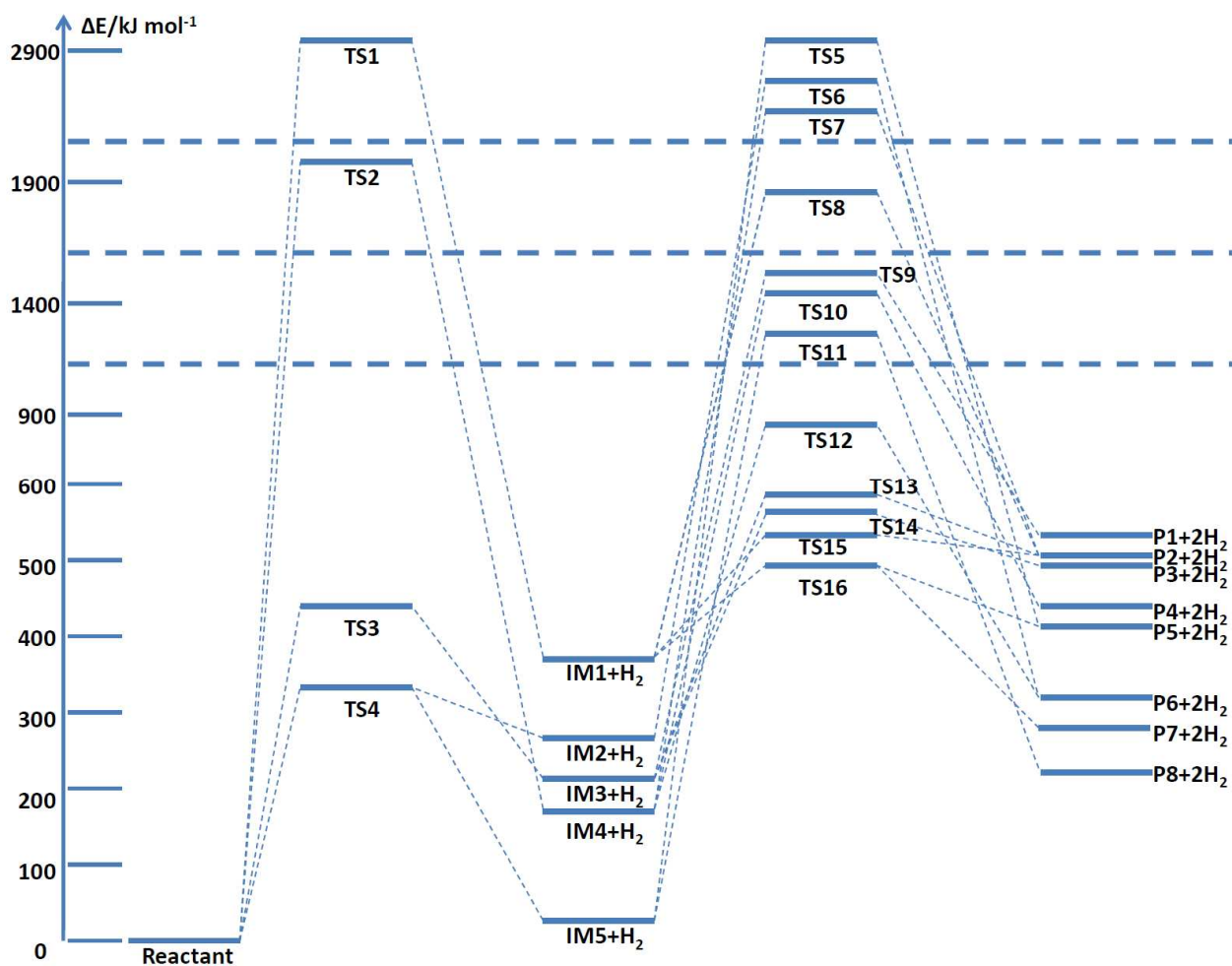


Fig.4 MP2/cc-pVTZ による $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解反応の PES

【参考文献】

- [1]國松、第 11 回分子分光研究会、広島、2011
- [2]小川、PACIFICHEM2010、577、2010

光電子脱離によって誘起される π 系異性化反応の置換基効果

(東北大院理) ○中村公亮、菅野学、河野裕彦

【序】本研究で取り上げる分子のひとつシクロオクタテトラエン (COT、図1) はその特異的な π 電子状態から、非平面構造が最安定構造であるのに対し平面構造が遷移状態となっており、平面での最安定構造は正八角形構造ではなく結合交替構造である。このような構造的特徴からアニオンの分子構造が中性遷移状態の構造と近く、アニオンの光電子スペクトルによる遷移状態観測のモデル分子として研究されている[1]。

取り上げるもうひとつの分子であるセミブルバレン (SBV、図2) は低温でコープ転位を起こす分子として知られている[2]。またコープ転位は一電子イオン化により加速されることが報告されている[3]。

以上に挙げた二種の分子は単分子で異性化を行い、その反応に共役系が関わるという共通点を持つ。このため共鳴効果を持つ置換基の導入によって上記のスペクトルや反応性が制御できると推測できる。

【目的】本研究では、COT誘導体の異性化 (図1) の遷移状態に対応したアニオンの光電子スペクトルの形状制御、およびSBV誘導体の電子触媒コープ転位の置換基導入による反応性の変化を明らかにすることを目的とする。

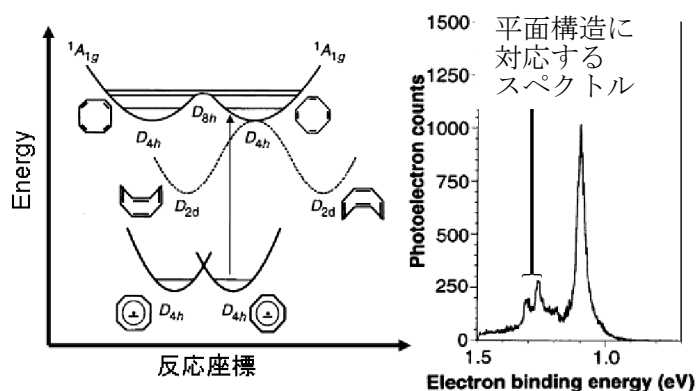


図1 COTの中性と負イオンのポテンシャル面の模式図 (左図) 及び負イオンの光電子スペクトル (右図)。アニオン分子は、中性分子の異性化に関する遷移状態と同じ平面構造を持っており、リング反転・結合交替交代異性化に関する遷移状態付近の運動が観測された[1]。

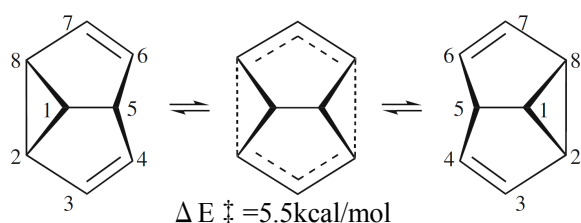


図2 SBVのコープ転位模式図、両端が安定構造で中央が遷移状態である。COTの場合と同様に反応物と生成物はまったく同じ構造をとる。

【対象分子と手法】COTおよびSBV誘導体にはフッ化物、アゾ体、シアノ化物を考え、置換基を図3に記載した位置に導入したものを調べた。電子状態計算には両者ともCASSCF法を用いた。活性空間は分子環上の8電子8軌道で、中性COT分子のフロンティア軌道を含む全 π 電子相関の正しい記述を目指した。また基底関数はcc-pVDZを用いた。

【結果】対象としたCOT誘導体の安定構造は無置換COTと同様に非平面であり、平面の遷移状態も無置換COTと同様に存在した。アニオンの安定構造もやはり全てが無置換COTと同様に平面構造であった。しかし無置換COTアニオンでは分子環上の結合距離が互い違いに異なる結合交替構造をとっているのに対し、図3中置換基AとBが異なる誘導体(以下Homo体)のアニオンでは八員環の結合長は全て等しくなっていた。これは無置換COTでは正八角形構造で縮退する軌道の電子を安定化させるためにヤーン-テラー歪みと同様の対称性低下が起こるが、Homo体では置換基により縮退が解けるためにこのような歪みが起こらないためと考えられる。

この結果から、無置換COTアニオンの光電子スペクトルでは平面構造上の二重井戸ポテンシャル(図1左上)に特有の二重に分裂したピークが見られるが、Homo体のアニオンのポテンシャルは中性のポテンシャルと同じであり、振動基底状態はいわば“偶関数”となっている。よってFrank-Condonの原理から中性分子の“奇関数型”の波動関数を持つ振動状態への遷移が起こらず、二重に分裂したピークが観測されないことが示唆される(図4)。

SBV誘導体の電子触媒コープ転位反応の選択性については当日議論する。

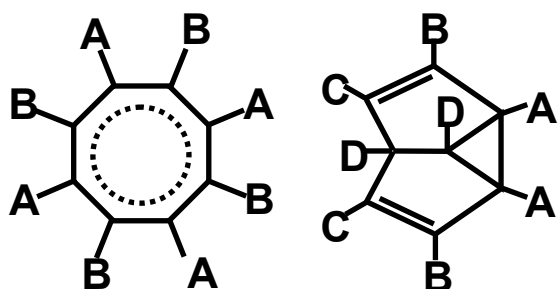


図3 COT(左)およびSBV(右)誘導体の置換基位置の模式図

COT誘導体に二種の置換基を挿入する際は上図のように交互に導入する。SBV誘導体ではCs対称性が保存されるように置換基を導入する。

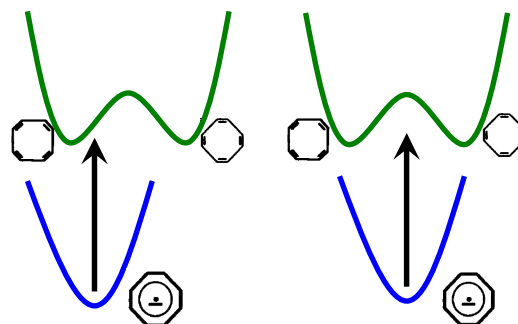


図4 COT誘導体におけるイオン化模式図上(緑)が中性の、下(青)がアニオンのポテンシャルを示し、左が無置換COT、右がHomo体のモデルである。

Homo体では上下のポテンシャルの対称性が等しく奇関数の波束への遷移が禁制となる。

[1] P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger. *Science*, **272**, 1456, 1996.

[2] A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2887, 1974

[3] N. L. Bauld, D. J. Bellville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2378, 1983

(広島大院・理¹, 東大院・総合²) ○土井 啓右¹, 井口 佳哉¹,
中西 隆造², 永田 敬², 江幡 孝之¹

【序】ハロゲン負イオンとハロゲン化メチルの反応 ($X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$) は, S_N2 反応の代表的な例の一つである. この反応でプロトン性極性溶媒を用いると X⁻のまわりを溶媒が強い水素結合によって囲み, 反応の進行を阻害すると言われている. 本研究では, 水溶液中における (I⁻ + CH₃I) S_N2 反応に関連する系として I(CH₃I)(H₂O)_n クラスターの構造を赤外光解離分光法および量子化学計算により明らかにし, I⁻と CH₃I の相対位置が水分子数の増加に対し, どのように変化するかを調べた. また反応系 [I(H₂O)_n + CH₃I], イオン-分子クラスター I(CH₃I)(H₂O)_n, 遷移状態 [I⋯CH₃⋯I]⁻(H₂O)_n の間の相対エネルギーの水分子数依存性を求めた. これらの情報から, (I⁻ + CH₃I) 反応の反応性におよぼす水分子の溶媒効果を考察する. さらに, メタノール分子を溶媒和させた I(CH₃I)(CH₃OH)_m (m = 1,2) クラスターについても観測した.

【実験】実験は飛行時間型質量分析計を用いて行った. 0.5% CH₃I / Ar の混合ガスを水またはメタノールの入ったリザーバを通し, パルスノズルにより真空チャンバーに導入した. 電子衝撃によりイオン化し, 生成したクラスター負イオンを加速電極で加速した. 目的のサイズのイオンのみを親イオンとしてマスゲートより取り出し, この親イオンに赤外レーザー (2600–3800 cm⁻¹) を照射することで, 赤外光解離を誘起した. 生成したフラグメントイオンをリフレクトロンにより再度質量分析し, MCP で検出した. フラグメントイオンの収量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより, 親イオンの赤外光解離スペクトルを得た. また, I(CH₃I)(H₂O)_n および I(CH₃I)(CH₃OH)_m の構造最適化および振動数解析を量子化学計算 (MP2/ECP/aug-cc-pVDZ+diff¹) で行った.

【結果と考察】

1. I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4)

(a) IRPD スペクトル

図 1 に, I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の赤外光解離スペクトル (赤線) を示す. 比較のために, Johnson らが測定した I(H₂O)_n Ar₃ の赤外光解離スペクトル^{2,3,4} (青線) も示す. 3100 cm⁻¹ よりも低波数側に現れるバンドは, メチル基の CH 伸縮振動である. n = 2 で 2943 と 3033 cm⁻¹ 付近に明瞭に CH 伸縮振動バンドが現れている. それに対して n = 3 以上になると, CH 伸縮振動領域のバンドがほとんど観測されなくなる. また, OH 伸縮振動領域 (3200–3800 cm⁻¹) のスペクトルは, I(H₂O)_n Ar₃ と同じ領域に吸収を示している. このことから, 本クラスターにおいて CH₃I

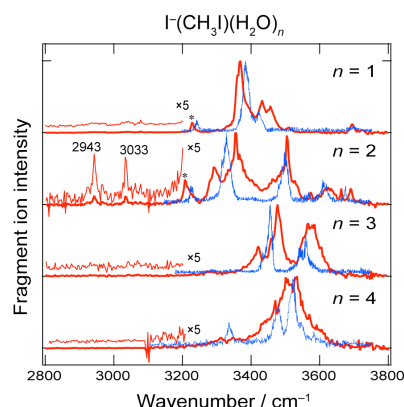


図 1 I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の IRPD スペクトル

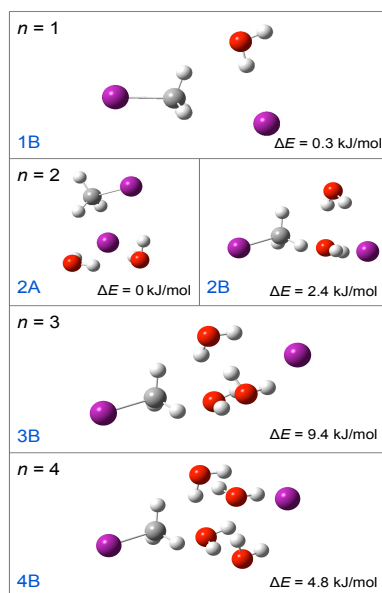


図 2 I(CH₃I)(H₂O)_n (n = 1–4) の最適化構造

は $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ の水和構造にあまり影響を与えないことがわかる。そこで、 $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造をもとに、 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動数の計算を行った。計算と IRPD スペクトルの結果から決定した $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-4$) の主要な構造を図 2 に示す。 $n = 2$ では、ほぼ同程度のエネルギーに 2 種類の構造が得られた。また $n = 1, 2$ では CH_3I と Γ が直接結合しているのに対し、 $n = 3, 4$ では Γ に対し偏って形成された水和構造の外側に CH_3I が結合しており、 Γ が CH_3 基から遠ざけられた構造になっている。この構造からも、水分子がわずか数個で $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応を大きく阻害することが予想される。

(b) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応への水和効果

水数分子による反応阻害の現象は、反応系と遷移状態のエネルギー関係からも予想される。図 3 に反応系 $[\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n + \text{CH}_3\text{I}]$ 、イオン-分子クラスター $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})_n$ 、遷移状態 $[\cdots\text{CH}_3\cdots\Gamma](\text{H}_2\text{O})_n$ のエネルギー準位を示す。 $n = 0$ では、遷移状態 $[\cdots\text{CH}_3\cdots\Gamma]$ のエネルギーは反応系 $[\Gamma + \text{CH}_3\text{I}]$ よりも 59.0 kJ/mol 小さく、障壁が生じない。そこに水分子が 1 つ加わると、 Γ は 111.4 kJ/mol 安定化するのに対し、その遷移状態は (55.0 kJ/mol) しか安定とならない。結果 $n = 1$ では反応系と遷移状態がほぼ同じのエネルギーになる。 $n = 2$ では、遷移状態のエネルギーが反応系よりも 15.8 kJ/mol 大きくなる。また $n = 3$ では、活性化エネルギーが 28.2 kJ/mol となり、 $n = 2$ の活性化エネルギーよりも大きくなる。このエネルギー関係からも水は数分子で反応を大きく阻害すると考えられる。

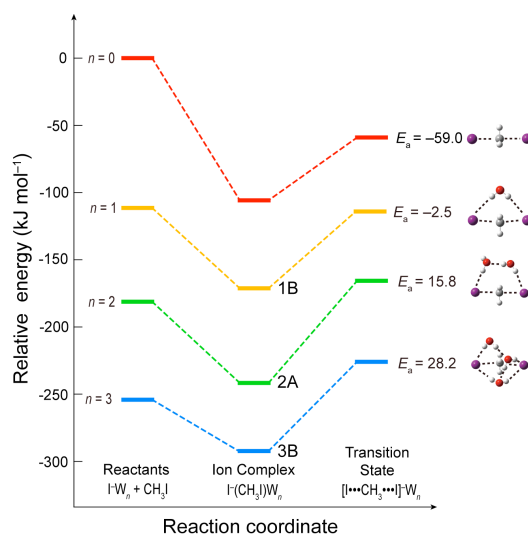


図 3 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応のポテンシャルエネルギー曲面

2. $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$)

(a) IRPD スペクトル

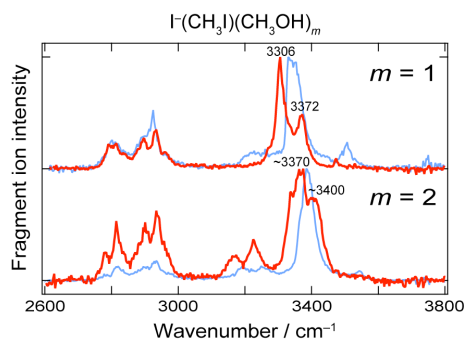


図 4 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$) の IRPD スペクトル

図 4 に $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1, 2$) の IRPD スペクトル ($2600-3800 \text{ cm}^{-1}$) を示す。赤い線は $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ のスペクトル、青い線は $\Gamma(\text{CH}_3\text{OH})_m$ のスペクトルをそれぞれ示している。 $\Gamma(\text{CH}_3\text{I})(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の OH 伸縮振動領域 ($3200-3800 \text{ cm}^{-1}$) に、 $m = 1$ では 3306 と 3372 cm^{-1} に 2 本のバンドが現れる。これらのバンドは Γ に水素結合した OH 伸縮振動のバンドと帰属できるが、バンドが 2 本現れていることから、異性体の存在が考えられる。 $m = 2$ でも同様に、 ~ 3370 と $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ のバンドはイオンに水素結合した OH 伸縮振動と帰属することができる。これらの構造についても現在量子化学計算により検討中である。

【Reference】

- [1] Han Myoung Lee and Kwang S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4461 (2001)
- [2] P. Ayotte *et al.* *J. Phys. Chem. A*, **103**, 443 (1999)
- [3] P. Ayotte *et al.* *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3067 (1998)
- [4] J. Mathias Weber *et al.* *J. Chem. Phys.*, **114**, 2698 (2001)

非断熱 Ehrenfest 分子動力学法の光化学過程への応用

(東大院工) 国定友隆, 牛山浩, 山下晃一

【緒言】近年、第一原理計算によって電子ダイナミクスのシミュレーションを行う手法^[1]が確立され、注目が集まってきている。非線形な光学過程をシミュレーションできるため、様々な応用が期待される。さらに、このような手法の、原子核の運動も考慮した核-電子ダイナミクスへの自然な拡張である Ehrenfest 分子動力学法(MD)は、様々な物理的・化学的過程に応用されている^[2]。

実験においても、電子や原子核の高速なダイナミクスを研究する手法が開発されてきており^[3,4]、計算と実験の組み合わせによる、アト秒タイムスケールの現象に関する科学の確立が期待される。

しかし、核-電子ダイナミクスを行う上では本来、原子核が一つの断熱ポテンシャル面から別の断熱ポテンシャル面へ遷移する、非断熱過程を考慮しなければならず、そのようなケースは慎重に扱われなくてはならない。通常、上記のシミュレーションの際に用いられる方法論は、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)^[5]の基礎方程式である時間依存 Kohn-Sham 方程式を時間ドメインで解くというものである。TDDFT-Ehrenfest MD においては通常、電子状態の固有値・固有関数を求めないため、固有状態間の遷移である非断熱遷移がどのように起こっているのかを解析しにくい。そこで我々は、波動関数理論に基づく Ehrenfest MD 手法^[6]に着目し、孤立分子の光化学過程に適用して非断熱遷移が起こる様子を調べ、本手法の与える電子ダイナミクスについても考察した。

【理論】Ehrenfest MD においては、電子波束 Ψ の時間発展の式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \hat{H}^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) \quad (1)$$

と、原子核の古典的な運動方程式を連立して解く。ただし、 t は時刻、 \mathbf{r} は電子の、 \mathbf{R} は原子核の座標、 \hat{H}^{el} は電子のハミルトニアンである。本研究では、文献[6]と同様に、電子状態の記述を配置間相互作用(CI)法に基づいて行う。すなわち、電子波束を配置関数(CSF) $\{\Phi_I\}$ によって展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \sum_I C_I(t) \Phi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}(t)} \quad (2)$$

この場合、原子核は以下の式にしたがって運動する。

$$M_k \ddot{\mathbf{R}}_k(t) = - \sum_I C_I^* \frac{\partial H_I^{\text{el}}}{\partial \mathbf{R}_k} C_I - \sum_{IJK} C_I^* \left(-H_{IJ}^{\text{el}} X_{JK}^k + X_{IJ}^k H_{JK}^{\text{el}} \right) C_K \quad (3)$$

M_k 、 \mathbf{R}_k はそれぞれ k 番目の原子核の質量、座標で、 H_{IJ}^{el} はハミルトニアン行列要素、 X_{IJ}^k は CSF 間の非断熱カップリング行列要素である。

Ehrenfest MD においては、ただ一つのトラジェクトリを得る。このトラジェクトリは、非断熱遷移によって空間的に分裂した核の波束の平均的なものと解釈される。一方、trajectory surface-hopping (TSH)法においては、確率論的に非断熱過程がシミュレーションされ、分裂した各々の波束のトラジェクトリに相当するものが得られる。TSH 手法は高精度電子状態計算と組み合わせることで多くの応用研究に用いられている^[7]が、多数のトラジェクトリを計算する必要があることや、非断熱遷移過程の電子ダイナミクスを直接的に調べることができないなどの欠点もある。

【計算内容】我々は Ehrenfest MD 手法を、メタンイミニウムカチオン(H_2CNH_2^+)に適用した。この系は、C-N 結合周りの回転(二面角の変化)に関して基底電子状態と第一電子励起状態の間に擬交差(avoided crossing)を持つ(Fig.1)。この系で基底状態の安定構造から二面角を 60° 回転させた構造の第一励起状態から初速度 0 で出発するシミュレーションを行った。計算は STO-6G 基底関数系を用い、内殻軌道を 2 つ凍結した CISD で行った。すなわち、(2)式で用いる CSF として、Hartree-Fock 基底状態配置と、内殻軌道以外からの 1 及び 2 電子励起配置を用いた。

【計算結果】分子は第一励起状態のポテンシャル面から受ける力にしたがって分子内回転運動を開始し、二面角 90° の擬交差領域を通過した。Fig. 2 に電子波束に含まれる電子の固有状態の重みの時間変化を示す。この図から、第一励起状態から基底状態への非断熱遷移が起こったことがわかる。縦の線は二面角が 90° になった時刻を示しており、遷移がこの領域の前後で瞬時に起こったことがわかる。Fig. 3 に、電子波束が与える炭素(C)原子の Mulliken 電荷の時間変化と、基底及び第一励起状態の Mulliken 電荷のプロットを示す。各時刻の電荷は、基底状態と第一励起状態の電荷を平均したような値をとってはならず、固有状態同士の干渉の効果が効いていることが示唆される。

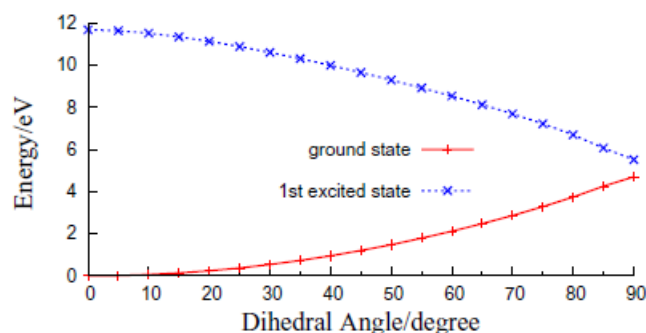


Fig. 1. Potential energy curves for the rigid torsion of methaniminium cation of the ground and first excited state at the CISD/STO-6G level of theory.

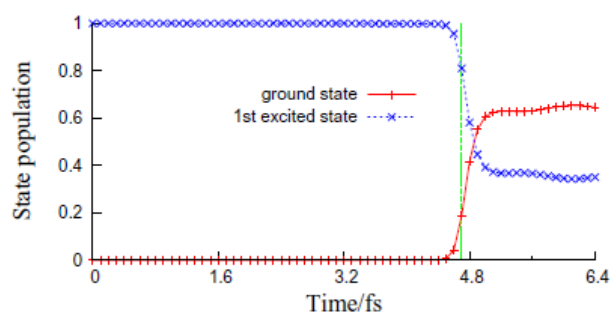


Fig. 2. Time evolution of electronic eigen state population of the propagated electron wavepacket.

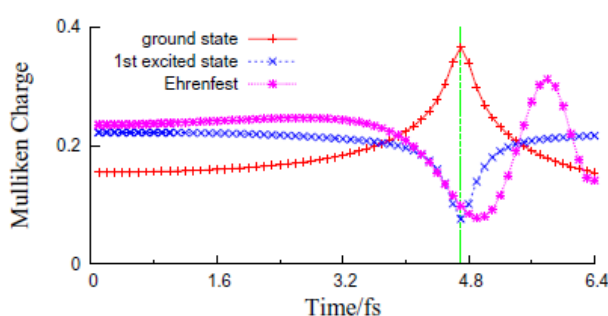


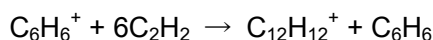
Fig. 3. Time evolution of Mulliken charges on carbon atom for the eigen states and the propagated electron wavepacket.

- [1] K. Yabana, G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996); O. Sugino, Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 2579 (1999); N. Watanabe, M. Tsukada, *Phys. Rev. E* **62**, 2914 (2000). [2] Y. Miyamoto, A. Rubio, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 126104 (2006); A. V. Krashennnikov, Y. Miyamoto, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016104 (2007); Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, Y. Miyamoto, *J. Chem. Phys.* **124**, 124507 (2006); H. Lee, Y. Miyamoto, Y. Tateyama, *J. Org. Chem.* **74**, 562, (2009). [3] S. X. Hu, L. A. Collins, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 073004 (2006). [4] T. Kanai, E. J. Takahashi, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, *New J. Phys.* **10**, 025036 (2008). [5] E. Runge, E. K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984). [6] M. Amano, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **122**, 084113 (2005). [7] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckebauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, H. Lischka *J. Photochem. Photobio. A* **190**, 228 (2007).

低温移動管質量分析装置を用いたアセチレンのイオン分子反応

(大阪府立大学大学院理学系研究科) ○岩本賢一 生田晴都

「序」ベンゼンカチオンとアセチレンにおける **Associative charge transfer reaction(ACT)**反応によりアセチレンの6量体イオンが生成することが報告された。¹⁾



この反応は負の温度依存性を有するため、ベンゼンイオンが宇宙空間での分子の生成について触媒的な役割を果たす可能性が示唆された。我々は、このような低温領域におけるイオン分子反応の研究を行なうために低温移動管質量分析装置を開発した。移動管はイオンの移動度の研究に用いられているが、イオン分子反応を観測することも可能である。移動管に用いる緩衝気体 (He) に、反応気体 (0.01% から 1%) を混ぜておくと、移動管内でイオン分子反応が起こる。この手法の特徴としては、速度定数が正確に求められること、エネルギー領域が 10meV から 10eV と広く、低エネルギー領域のイオン衝突反応の研究に用いられること、低温領域の測定も容易に行えることが挙げられる。

「装置の概要」現在開発している移動管質量分析装置の概略図を図1に示す。イオン源は EI、FAB源を装着しており、化学イオン化法によるイオンの生成も可能である。イオン源で生成したイオンは四重極質量分析計を用いて必要なイオンだけを選別する。移動管は、内径 30mm、外形 70mm 厚み 1mm の 11枚のガードリングで構成されており、全長 81mm である。移動管の外部円筒を冷凍機のコールドヘッドに設置することで、低温領域の測定を可能としている。冷凍機のセカンドステージにセラミックヒータを取り付け、移動管の温度を 18~300 K 範囲に変えることが可能である。移動管の入出射スリットの径は $\phi 1\text{mm}$ であり、内部の圧力は 1torr 以下で実験が可能となっている。移動管内部で生成したイオンは四重極質量分析計により質量分析される。

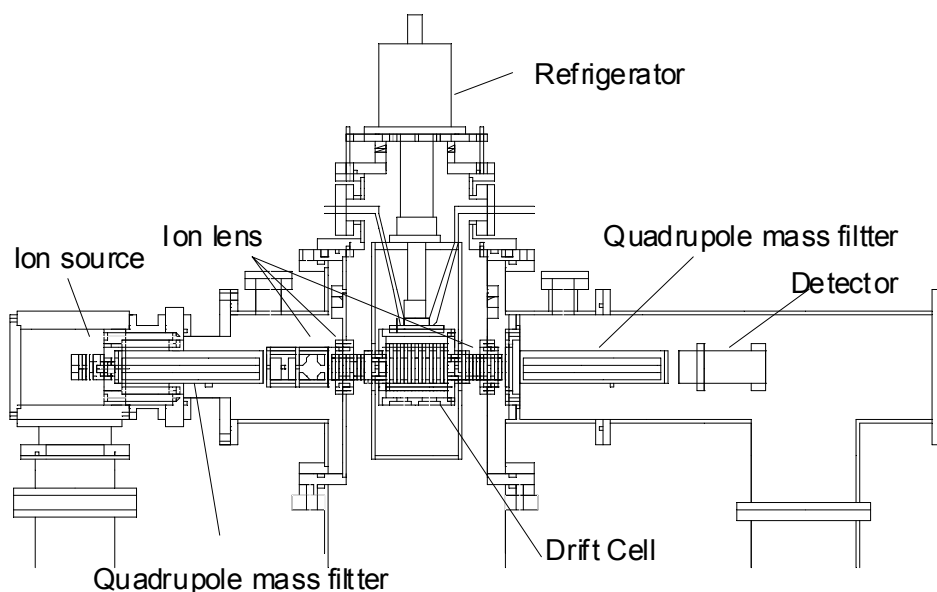
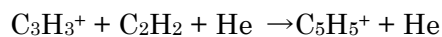
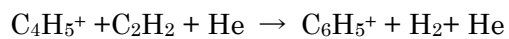
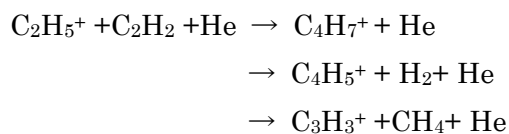


図1. 装置外略図

「実験」メタンは土星の衛星タイタンの大気中に多く含まれており、メタンガス由来の正イオンがタイタンの上層大気中で観測されている。今回、タイタンの大気中で観測された $C_2H_5^+$ とアセチレンの低温領域によるイオン分子反応を行い、その生成物を観測した。 $C_2H_5^+$ は CH_4 の化学イオン化法により生成した。 C_2H_2 は He ガスに 1% 混在させ、移動管に導入した。移動管内の圧力は 13Pa であり、反応温度は 144 K で実験を行った。生成イオンの質量スペクトルを図 2 に示す。

イオンの打ち込みエネルギーが 17eV と高いため、移動管に打ち込んだ時点で $C_2H_5^+$ が解離し、 $C_2H_3^+$ が生成した。そのことを踏まえ、生成イオンの経路を次のように考えた。



$C_8H_7^+$ が最終生成物となった。全体的にイオン強度が小さいため、反応速度定数の測定には至っていない。イオン強度が小さい原因は、移動管内部でイオンが拡散するため、出射スリットを通過する効率が悪いからである。通常の移動管によるイオンの通過効率は 1% 以下である。今回、移動管内部の拡散したイオンを効率よく引き出し、生成物のイオン強度を増加させるために、新たな出射レンズを考案した。

通常の移動管内部のイオン軌道と今回考案したレンズを用いたイオン軌道を SIMION により比較した結果を図 3 に示す。従来の移動管のイオンの通過効率が 1% 以下であるのに対し、新しいレンズを装着した移動管のイオンの通過効率は 20% と向上した。新規なレンズを装着し、通過効率を向上させた実験結果についても報告する。

参考文献

- 1) P. O. Momoh, ARSoliman, M. Meot-Ner Mautner, A. Ricca and M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12848.

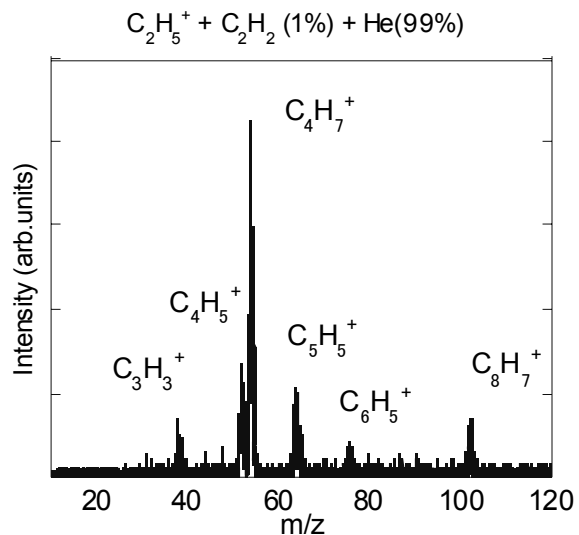


図 2 $C_2H_5^+ + C_2H_2$ (144 K) の質量スペクトル

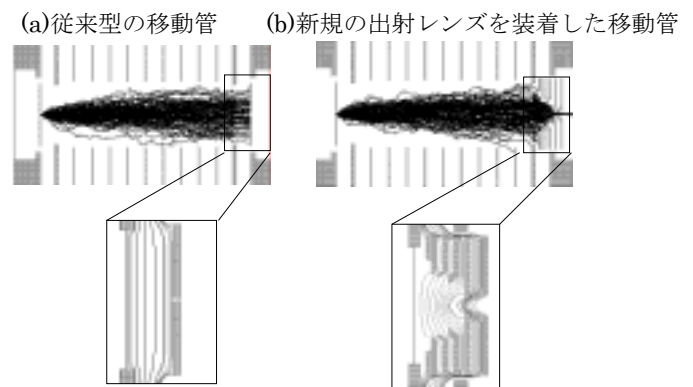


図 3、移動管内部のイオン軌道シミュレーション

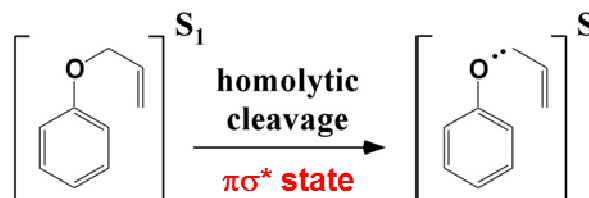
2P009

超音速ジェット分光法によるアリル-*p*-トリルエーテルの構造と メチル基内部回転ポテンシャル

(¹東工大院理工, ²青山学院大理工) ○市村 禎二郎¹, 磯崎 輔², 鈴木 正²

【序】

アリルフェニルエーテル(APE)は光を照射すると Claisen 転位反応を起こす。この反応では、分子が最低励起一重項状態に励起された後、前期解離による C-O 結合の均一開裂が起こり、



溶媒かご中で反応して生成物を与える。しかし、微視的な観点、すなわち、分子レベルでの異性体を区別した反応ダイナミクスについての研究はこれまでに行われていない。APE では、アリロキシ基の配向の違いにより複数の異性体が可能であり、配座異性体の構造の違いが反応ダイナミクスにも影響を及ぼすと考えられる。本研究では、ジェット冷却した APE について電子スペクトルを測定し、配座異性体の構造とその反応ダイナミクスを解明することを目的とした。¹ また、凝縮相における研究では、APE のベンゼン環部位に置換基を導入すると開裂の反応速度係数が変化することが報告されている。² 置換基を導入することにより反応ダイナミクスがどのように変化するかを調べるために、APE のパラ位をメチル基で置換したアリル-*p*-トリルエーテル(ApTE)についても電子スペクトルを測定し、比較検討を行った。

【実験】

試料の蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波(270-285 nm)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、単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian 03 を用いて行った。

【結果・考察】

図 1 に APE の LIF 励起スペクトルと UV-UV ホールバーニングスペクトルを示す。図 1(b)-(d)では、LIF 励起スペクトルで観測されたバンドに対応する蛍光ディップが観測された。よって、36313, 36389, 36421 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ異性体の 0-0 バンドと帰属した。異性体の分子構造を調べるために、量子化学計算により構造最適化を行ったところ、アリロキシ基の配向の違いにより 5 個の異性体の存在が示唆された。SVLF スペクトルで観測されたバンドと振動数計算の結果を比較し、異性体の分子構造の帰属を行った。その結果、36313, 36389, 36421 cm⁻¹ のバンドは異性体 C, B, A にそれぞれ対応していることがわかった(図 2)。図 1 の高波数領域に注目すると、LIF 励起スペクトルでは蛍光強度が非常に弱いにもかかわらず、ホールバーニングスペクトルでは深いディップが観測されていることがわかる。これは、この領域で蛍光量子収率が著しく低下していることを示している。LIF 励起スペクトルで観測されたバンドについて蛍光寿命を測定したところ、余剰エネルギーが約 700 cm⁻¹ 以上のバンドでは急激に寿命が短くなっていることがわかった。この領域で反応へのチャンネルが開き、C-O 結合の前期解離が起きているためであると考えられる。

図3にApTEのLIF励起スペクトルとUV-UVホールバーニングスペクトルを示す。APEと同様に3個の異性体の存在が確認された。分子構造の帰属をしたところ、観測された異性体についてアリロキシ基の配向はAPEと同じであった。蛍光寿命の測定を行ったところ、APEと同様に、余剰エネルギーが約 700 cm^{-1} 以上のバンドでは急激に蛍光寿命が減少することがわかった。以上の結果から、ApTEとAPEでは反応のエネルギー障壁はほぼ同じであると考えられる。発表では、APEとApTEについて異性体間での反応性の違い、及びApTEのメチル基内部回転についても議論する。

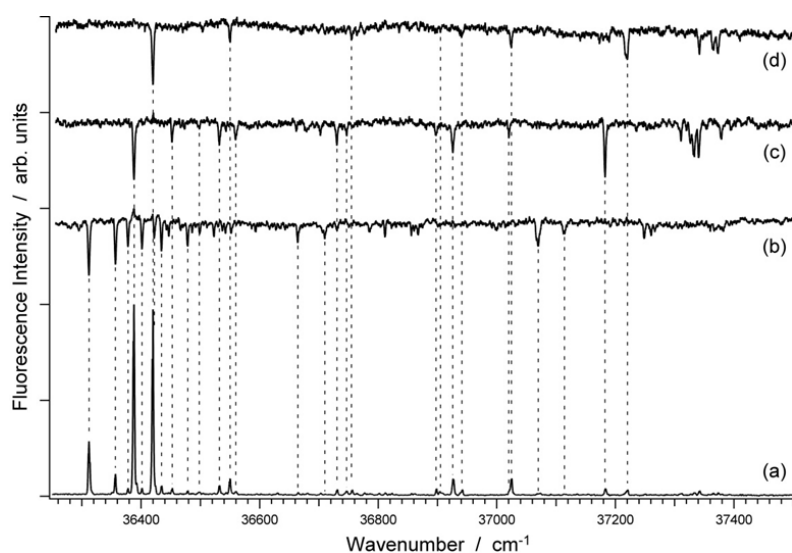


図1. APEの、(a)LIF励起スペクトルと(b)36313、(c)36389、(d)36421 cm^{-1} のバンドをプローブして測定したホールバーニングスペクトル

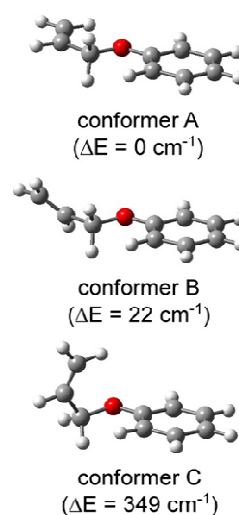


図2. APEで観測された配座異性体の構造

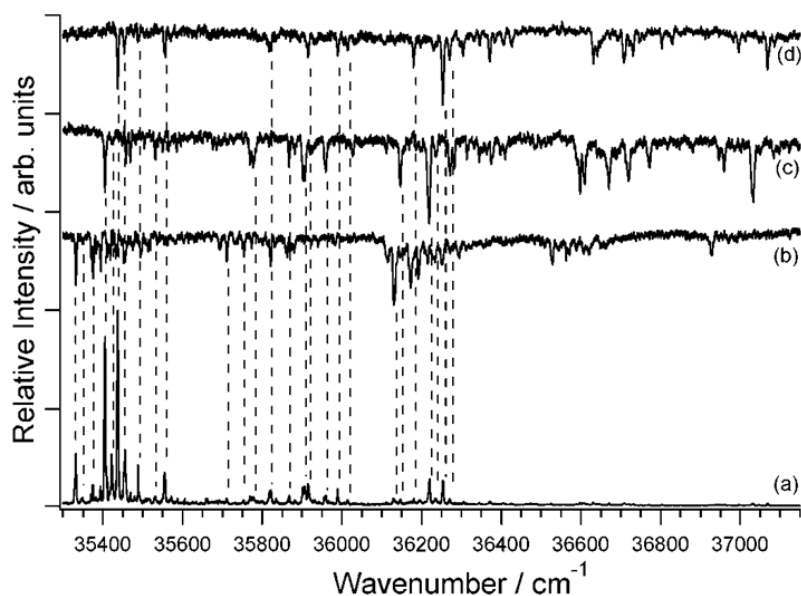


図3. ApTEの、(a)LIF励起スペクトルと(b)35332、(c)35405、(d)35437 cm^{-1} のバンドをプローブして測定したホールバーニングスペクトル

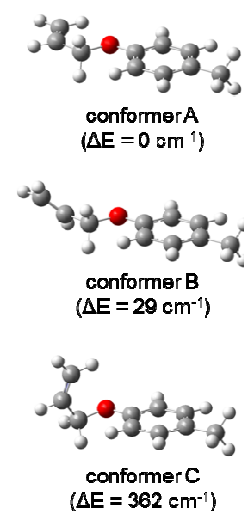


図4. ApTEで観測された配座異性体の構造

References

¹ T. Isozaki, T. Suzuki, and T. Ichimura, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 449, 63.

² A. L. Pincock, J. A. Pincock, and R. Stefanova, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9768.

画像観測法による質量選別した 金属分子イオン錯体の光解離動力学的研究

(電通大院情報理工¹, 東北大院理²)

○山北 佳宏^{1,2}, 星野 浩志², 鈴木 良知², 美齊津 文典²

【序】本研究では、反射型飛行時間質量分析計 (リフレクトロン) に位置敏感検出器を組み合わせた光解離画像観測装置を開発した。金属を含むイオン錯体である MgAr_n^+ と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ を対象に、親イオンの質量を選別したうえで光解離イオンの放出角度分布を画像として観測した。これまでもリフレクトロンを用いた画像観測実験は報告されているが[1]、それらは中性種からの解離実験に限られており、質量選別した親イオンを対象とした例はなかった。本研究は、親イオンの質量を選別したうえで光解離イオンの画像を測定したはじめての例である。 MgAr^+ については観測された画像から結合エネルギーを正確に決定することができ[2]、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ では画像を逆アーベル変換することにより直接的に放出速度分布を得ることができた。

画像観測法は生成物の放出速度・角度分布を直接的かつ定量的に知るために有効な手段であり、特に飛行時間からは見積もることが困難な、低エネルギー領域の運動エネルギー放出の観測にも有用である。

【実験】希ガスにシードした分子をパルスバルブから噴き出し、Nd:YAG レーザーの 2 倍波(532 nm)を用いたレーザー蒸発法で Mg^+ を生成して反応させ、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ や MgAr_n^+ ($n=1,2,\dots$) などのクラスターイオンを生成した。生成したイオン群は Wiley-McLaren 型の加速電極で加速されて飛行時間質量分析計に導入される。加速電圧を印加した時間からの飛行時間で親イオン $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ 、 MgAr^+ を質量選別し、反射電極手前で直線偏光させた Nd:YAG レーザーの 4 倍波(266 nm)を照射して光解離させた。生成した解離イオンは、反射後にさらに質量選別されたのち、位置敏感型の蛍光スクリーン付きマイクロチャンネルプレートと電子冷却型 CCD カメラを用いて検出される。ここで、検出器にゲートをかけ測定対象のイオンのみが重心補正カウンティングで検出される。

Fig. 1 は解離イオンの軌跡を計算した結果である。解離イオンは反射電極の電場勾配により放物線状に反射される。反射電極内の電場勾配は平坦であるため、勾配と直交する方向の速度は保存され、電場勾配方向の速度は正反対に反射される。これらの性質により、解離イオンの放出角度分布は反射前後で維持されるとみなすことができる。また、反射電極内への潜り込み深さは解離イオンの質量に依存しているため、検出器平面上では質量に応じて中心位置が分散され (Fig. 1 の $-X$ 軸方向)、放出運動エネルギーで空間的に拡がって観測される。

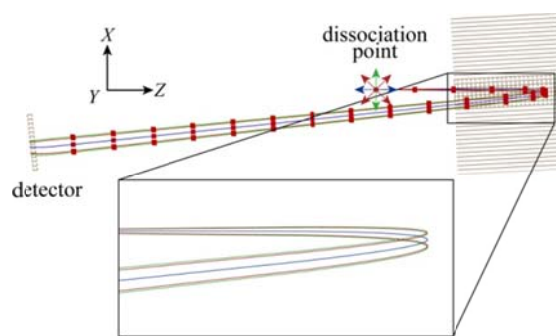


Fig. 1 Ion trajectory simulation for photo-fragment MgI^+ ions with kinetic energy release 0.11 eV. Dots indicate positions at the same time intervals.

【結果と考察】 Fig. 2 には、 MgAr_n^+ および $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ イオン系列の飛行時間(TOF)質量スペクトルを示す。Fig. 2(a)の Mg^+ で同位体の存在比に対応する強度のイオンが観測されていることから、開発した装置が十分な質量分解能を有していることが示される。 MgAr_n^+ イオンの系列は、

$n \leq 6$ の範囲で n とともに減少するなだらかな強度分布を示すことが分かった。Fig. 2(b)では、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ に加え CH_3 が脱離した $\text{MgI}(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}^+$ の系列が非常に強く現れることが分かった[3]。

Fig. 3(a)は、分子線の進行方向 Z に対し偏光方向 E を平行にして 266 nm の解離レーザーを $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ に照射したときの解離イオン MgI^+ の画像である。左と下にはそれぞれ垂直および水平方向の断層分布が示してある。画像には中心位置に比較的高い分布があり、その周囲に広がった分布がみられる。中心の分布は親イオン $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ の到達位置に比べて水平方向に変位した位置に観測されていることから、 MgI^+ の分布であることが分かる。この変位は、上述のイオンの潜り込み深さの違いによって起こり、シミュレーションの結果とも一致した。

また、図中に矢印で示したような周囲の分布は解離イオンが分子線軸外への運動エネルギーを持っていることを示している。ここで、解離イオンの分布がほぼ円形になっているのは、偏光ベクトルに対してほぼ直角方向に解離イオンが放出されることに対応しており、 Mg^+ に局在する遷移モーメントに対して $\text{CH}_3\text{-I}$ 結合が平行であることで説明される。

Fig. 3(b)は、既存のプログラム BASEX[4]を用いて画像を再構築して算出した放出運動エネルギー分布である。求められた最確速度から、式(1)を用いて全運動エネルギー放出 E_{total} を計算すると 1.21 eV となり、以前に飛行時間法で求められた 1.37 eV と近い値が得られた[3]。

$$E_{\text{total}} = \frac{m_p}{m_2} \left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right) \quad (1)$$

ここで m_p は親イオンの質量、 m_1 , m_2 はそれぞれ解離イオンと対解離種の質量である。速度分布の遅い成分は、飛行時間法に基づく実験では観測されなかったものである。この由来として、初期内部エネルギーによる熱的な解離が考えられる。本手法では、解離イオン種の質量を飛行時間ではなく位置情報として分離できるため、このように小さな放出運動エネルギーでも親イオンと区別して観測できる。

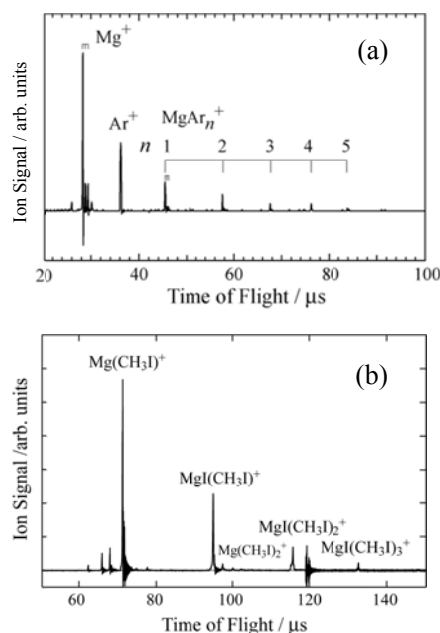


Fig. 2 Time-of-flight (TOF) mass spectra of (a) MgAr_n^+ , (b) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ and $\text{MgI}(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}^+$ cluster ions.

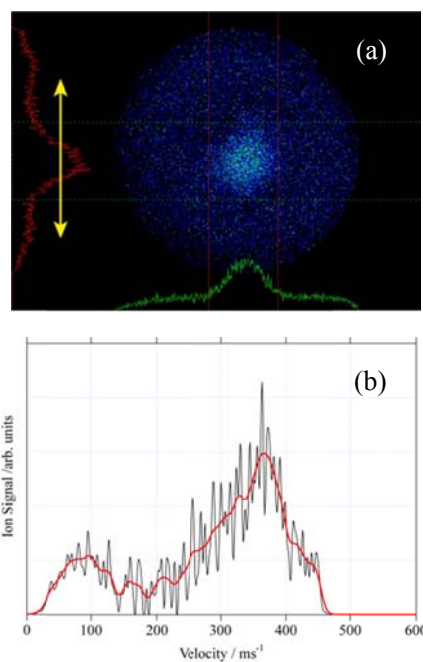


Fig. 3 (a) An ion image of photofragment MgI^+ from parent $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{I})^+$ by 266 nm laser ($E//Z$). (b) Velocity distribution of MgI^+ obtained from a reconstructed image.

- [1] B. D. Leskiw, M. H. Kim, and A. G. Suits, Rev. Sci. Instrum. **76**, 104101 (2005).
 [2] 星野, 山北, 鈴木, 齊藤, 小安, 美齊津, 第5回分子科学討論会講演要旨集, 3A07, (2011).
 [3] A. Furuya, F. Misaizu, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **125**, 094310 (2006).
 [4] V. Dribinski, A. Ossadthchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, Rev. Sci. Instrum. **73**, 2634 (2002).

フェムト秒レーザーと高強度 THz パルスによる分子配向

(東大物性研、CREST) ○北野健太, 石井順久, 板谷治郎

【序】 熱平衡状態にある気相の分子集団は方向性を持っていないが、分子の回転自由度を制御することにより、高調波発生効率の配向依存性や入射光の偏光回転などの性質を示す異方性の高い非線形媒質となる。このような非線形応答は光電場に対する電子の応答に基づいているため、非線形光学手法によって分子の電子状態をプローブする手法も提案されている[1]。分子の空間方向の制御に関しては、分子軸の方向を区別せずに揃える‘配列(alignment)’と、区別する‘配向(orientation)’との二つに分けられる。配列に関しては、高強度レーザーを用いた手法により精密な制御が実現されているが、配向に関しては未だ確立されていない。量子状態選別による手法と静電場、レーザー電場による手法とを併用することにより、特定の分子種に対しては高い配向度、 $\langle \cos \theta \rangle \sim 0.8$ 、が実現されている[2]。しかしながら、光の実験への適用という視点から考えると、状態選別の過程で分子密度が希薄になる、静電場が観測量に与える影響を無視できない、という問題点が残る。これらを解決するためには、光学過程のみで高い配向度を実現することが必要である。現在までに、二波長の高強度レーザーを用いる手法[3]や高強度 THz パルスを用いた手法[4]が提案されている。前者は、既に実験的に実証されているが、配向度は $\langle \cos \theta \rangle \sim 0.1$ 、と低く、後者に関しては、適用対象が大きな双極子を持つ分子種に限定されているため、現在のところ実験的な報告例はない。

【概要】 我々はフェムト秒レーザーパルスと高強度 THz パルスを併用することにより、高い配向度を実現できることを見出した。本手法の遷移モード図を図 1(a) に示す。まず、フェムト秒パルスを照射し、回転ラマン遷移によって、全角運動量指数 J が偶数-偶数、または奇数-奇数の状態間にコヒーレンスを生成させ、分子を配列させる。パルス幅を回転周期より十分に短くすることにより、分子は非断熱的に励起されてパルス照射後も回転コヒーレンスが残る。次に共鳴 THz パルスを照射することにより、双極子遷移によって偶数-奇数間にコヒーレンスを生成させ、分子を配向させる。このダブルパルスによる手法はコヒーレント制御の一手法であり、遅延時間やパルス波形を制御して、複数の遷移経路間の干渉を利用することにより、高い配向度を実現することができる。

【シミュレーション結果】 本手法の有効性を実証するために時間依存シュレディンガー方程式の数値

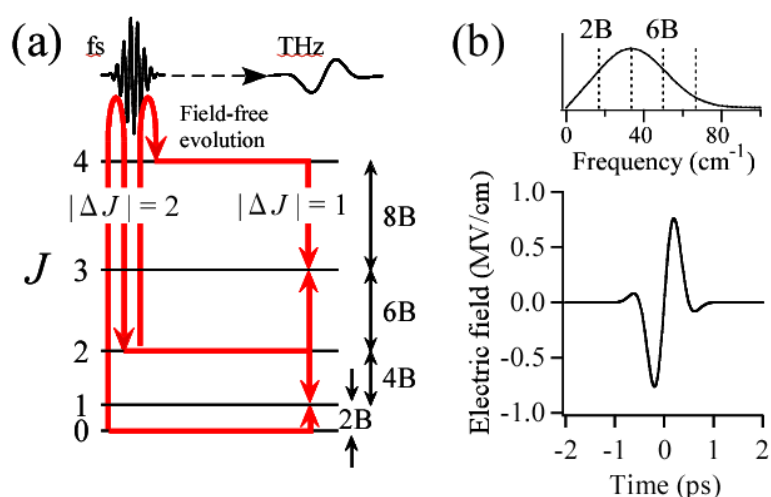


図 1: (a) フェムト秒パルスによる回転ラマン遷移と THz パルスによる双極子遷移のモード図。

(b) 本計算で用いた THz パルスの電場波形とそのスペクトル強度。スペクトル中には、HBr 分子の回転遷移の周波数を (a) と対応させて記載している。B は HBr 分子の回転定数。

解を求めた。フェムト秒パルスのパラメータは、100 fs, $I_{\text{peak}} = 18 \text{ TW/cm}^2$ 、THz パルスに関しては、近年 Watanabe らによって報告された値[5]を参考にして、700 fs, $E_{\text{peak}} = 7.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ とした。図 1 (b) に計算に用いた THz パルスの電場波形、及びそのフーリエ変換によるパワースペクトルを示す。図 2 に、これらのパルスを用いて行ったシミュレーション結果を示す。なお、分子には THz 帯域に回転遷移を有する HBr を用いた。図中上段では、縦軸を THz パルスに対するフェムト秒パルスの遅延時間、横軸を THz パルス照射後の時刻とし、配向度を 2 次元表示している。下段では、最大の配向度が実現される遅延時間 (-2.53 ps) における配向度の時間変化を、THz パルスの電場波形と併せて表示している。THz パルス照射後のフィールドフリーの状況下において、最大で、 $\langle \cos \theta \rangle \sim 0.84$ が実現されている。なお、THz パルスのみを照射した場合に実現される配向度の最大値は、 $\langle \cos \theta \rangle \sim 0.38$ と計算された。このようにフェムト秒パルスを併用することにより、配向度を向上させることができる。

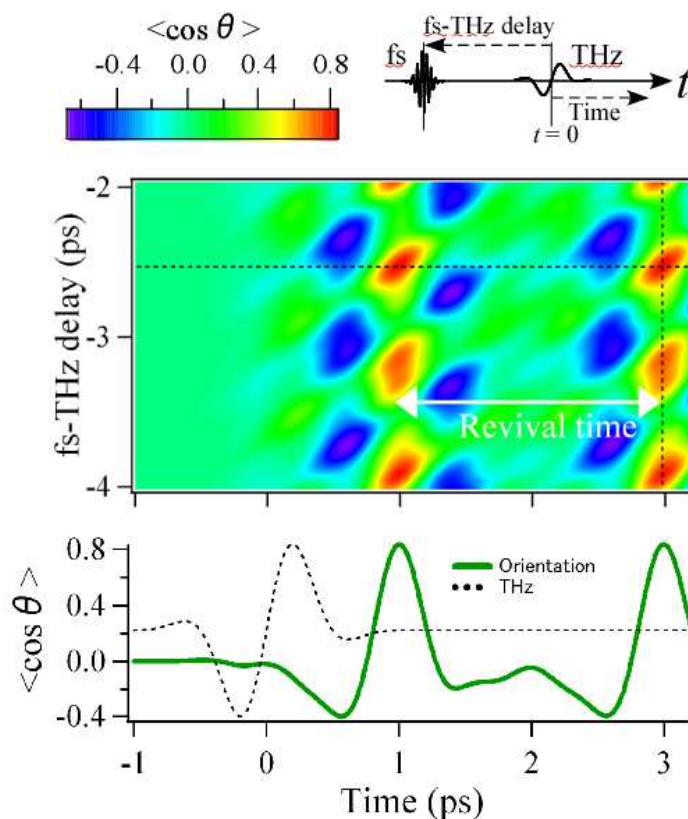


図 2: (上) 配向度の、fs-THz の遅延時間 (縦軸) と THz 照射後の時刻 (横軸) 依存性
(下) 最大の配向度が実現される fs-THz の遅延時間 (上段の図中に水平方向の点線で図示) に固定した場合の配向度の時間変化。図中には、THz パルスの電場波形を点線で示している。

【まとめ】 フェムト秒パルスと THz パルスを併用して高い配向度を実現するための手法を提案し、シミュレーション結果により有用性を確認した。本手法では、分子の隣接する回転準位間の遷移周波数が THz パルスの主要スペクトル成分と共鳴するように、フェムト秒パルスにより事前に回転励起させることで、高い配向度を実現している。そのため、フェムト秒パルスによる回転励起を制御することにより、同一の THz パルスをを用いた場合でも、様々な分子に適用することができ、汎用性が高い。また、本手法ではフィールドフリーの条件下で、高い分子数密度の配向した分子集団を生成させることができるため、レーザーパルスの波形整形や高次高調波発生などへの応用が期待できる。

References

- [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [2] L. Holmegaard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 023001 (2009); O. Ghafur *et al.*, Nature Phys. **5**, 289 (2009).
- [3] S. De *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 153002 (2009); K. Oda, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 213901 (2010).
- [4] M. Machholm and N. E. Henriksen, Phys. Rev. Lett. **87**, 193001 (2001).
- [5] S. Watanabe *et al.*, Opt. Express **19**, 1528 (2011).

CO とプロピレンオキシド錯体のフーリエ変換マイクロ分光

(神奈川工大*・総研大**)○水野英成*・川嶋良章*・廣田榮治**

【序】プロピレンオキシド (PO) 錯体では、結合する相手が占める配置に *syn*, *anti* の 2 種の可能性がある。希ガスでは *anti* に近い構造、 H_2O や $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ では *syn* と *anti* の 2 種類の構造が報告されている。昨年、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光により CO_2 -PO 錯体の回転スペクトルを測定し、*anti* が安定構造であることを報告した。また、PO のメチル基内部回転障壁 V_3 を 857.4cm^{-1} と決定し、PO 単量体の値より約 12% 小さいという結果をえた。今回 CO-PO 錯体(図 1)を取り上げ、FTMW 分光によって分子間距離や分子間結合エネルギー E_B を求め *ab initio* 計算の結果と比較するとともに、さらに NBO (Natural Bond Orbital) 解析により結合エネルギーや安定な立体配置を検討して、類似分子の場合と比較したので報告する。

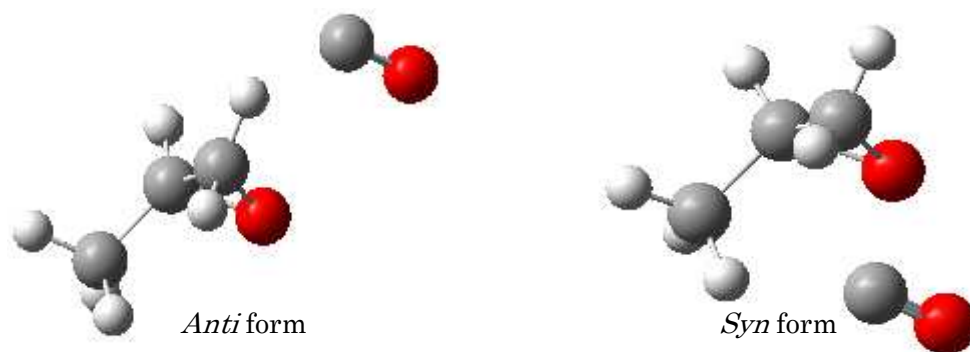


Fig.1 Two conformers of CO-PO complex.

【実験】市販の CO と PO をアルゴンで、それぞれ 0.7% と 1.3% に混合希釈し、背圧 3atm で分子線噴出ノズルから真空チャンバー内に導入した。6~20 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算した。精密測定では積算回数を 50~500 回とした。

【結果と考察】掃引周波数領域に検出した多数の吸収線から PO 単量体と Ar-PO 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO-PO 錯体に帰属した。10.8 GHz 近辺に現れた *a* 型 ($K_c = 4 \leftarrow 3$) 遷移を手がかりに *a* 型遷移 26 本、*c* 型遷移 5 本を帰属した。また *b* 型遷移は観測されなかった。測定したスペクトルにはメチル基内部回転による分裂が見られた。最初に非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用い、最小二乗法により内部回転 *A* 状態のスペクトルを確定した。得られた回転定数を分子軌道計算 (MP2/6-311++G(d,p)level) の値と比較し、CO-PO 錯体の構造は *anti* 型であることを確認した。この構造をもとにメチル基の方向余弦を算出し、内部回転 *A* 状態と *E* 状態の回転スペクトルを、プログラム XIAM を用いて同時解析した。結果を表 1 に示す。得られたメチル基の内部回転障壁 V_3 の値は $869.33(88)\text{cm}^{-1}$ となり、 CO_2 -PO 錯体での値より PO 単量体の値 974cm^{-1} に近く、これより約 8% 小さい。まだ未帰属のスペクトル線があり、*syn* 型の存在の可能性を含めて、測定、解析を進めている。

MP2/6-311++G(d, p)により計算した座標から CO および PO の重心間距離 R_{cm} を、スペクト

ル解析からえた回転定数および遠心力歪定数を用いて力の定数 k_s と Lennard-Jones ポテンシャル仮定による結合エネルギー E_B を求めた。関連類似錯体についての結果ともに表 2 に示す。CO-PO の力の定数や結合エネルギーの値は CO-エチレンオキサイド (EO) や CO-エチレンスルフィド (ES) の値とよく一致していることがわかる。

MP2/6-311++G(d,p)を用い、ゼロ点振動に対する補正 ΔZPV と基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) によるカウンターポイズ補正 (CP) を行って CO-PO についてえた結合エネルギーの計算値 $D_0+50\%CP$ 、 4.9kJmol^{-1} 、は実験値とよく一致している。つぎに、NBO 解析を行い、錯体間の電荷移動 (ドナー・アクセプター相互作用) による安定化エネルギー CT を 2 次の摂動計算でもとめた。この安定化エネルギーの値は 9.4kJmol^{-1} と計算され、類似錯体では実験値 E_B と安定化エネルギー CT には良い相関関係(相関係数 0.912)があることがわかった(図 2)。

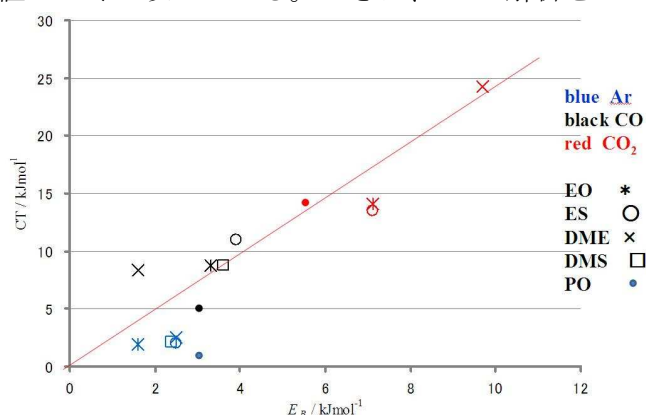


Fig.2 Relation between E_B and CT

Table 1. Observed rotational constants of CO-PO, compared with those calculated by an *ab initio* MO method.

Experimental	<i>Anti</i>	<i>ab initio</i>			
		Calculation	<i>anti</i>	<i>syn</i>	
A/MHz	8489.029 (12)	A/MHz	8384.992	5922.626	
B/MHz	1395.0661 (25)	B/MHz	1426.350	1667.388	
C/MHz	1317.1887 (20)	C/MHz	1351.614	1475.201	
D_J/kHz	3.6224 (14)	μ_a / D	1.813	-2.181	
D_{JK}/kHz	-16.462 (13)	μ_b / D	0.393	0.518	
d_1/kHz	-0.4282 (16)	μ_c / D	2.172	1.789	
d_2/kHz	-0.0126 (13)	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0	127	
$N(a\text{-type})$	26	Table 2 Distance R_{cm} , force constant k_s and bond energy E_B of containing CO_2 and CO.			
$N(b\text{-type})$	-				
$N(c\text{-type})$	5				
θ_a	67.11	$R_{cm}/\text{\AA}$	k_s/Nm^{-1}	E_B/kJmol^{-1}	
θ_b	103.48	$\text{CO}_2\text{-ES}$	3.47	6.9	7.0
θ_c	26.97	$\text{CO}_2\text{-EO}$	3.26	8.0	7.1
F_0/MHz	160.949	$\text{CO}_2\text{-PO}(\text{anti})$	3.47	4.6	4.8
V_3/cm^{-1}	869.33 (88)	CO-ES	3.80	3.2	3.9
σ/kHz	4.1	CO-EO	3.61	3.3	3.6
		$\text{CO-PO}(\text{anti})$	3.92	2.7	3.4

アルゴン原子に溶媒和された遷移金属イオンの配位化学

(九大院理) ○大橋 和彦, 古川 一輝, 古閑 信宏, 清原 公貴, 関谷 博

【はじめに】我々は、水やアンモニア分子に溶媒和された1価の遷移金属イオン(M^+)の赤外スペクトルを測定し、その配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。今回は、遷移金属イオン自身もつ配位特性を明確にするために、溶媒間の相互作用が小さい Ar 原子による溶媒和に注目した。Velegrakis, Brucat, Bondybey 等のグループが $M^+(\text{Ar})_n$ の質量スペクトルを測定し、 Ni^+ では $n = 4$ 、 Co^+ では $n = 6$ が魔法数となることを報告している。一部理論計算も行われているが、類似の系に関する最近の計算結果と矛盾する点があるため、ここで再検討を行った。

【計算】MP2法および主としてB3LYP汎関数を用いたDFT法により計算を行った。基底関数は6-311+G(2df)である。全結合エネルギー $D(n) = E[M^+(\text{Ar})_n] - E[M^+] - nE[\text{Ar}]$ から段階的結合エネルギー $\Delta D(n) = D(n) - D(n-1)$ を求めて、その n 依存性を評価した。

【結果と考察】 Cu^+ の基底状態は $^1\text{S}(3d^{10})$ であり、完全充填された d 電子は球対称の空間分布を与える。この等方的な分布は1価のアルカリ金属イオンと同様であるので、 $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ の配位構造として、直線($n = 2$)、正三角形($n = 3$)、正四面体($n = 4$)、三方両錐($n = 5$)、および正八面体($n = 6$)が予想される。一方、 Cu^+ は直線型の2配位構造を好むことが知られており、我々が行った $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外分光も、 Cu^+ の直線型2配位構造を支持している。これは、 Cu^+ の $3d(z^2)$ と $4s$ 軌道が混成することにより、 z 軸に沿った2ヶ所に電子密度の低い領域が生じ、そこに2分子が配位することにより極めて安定な直線型2配位構造が形成されるためである。図1に $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ の最安定構造を示す。FroudakisらはB3LYP/6-311G*レベルの計算を行い、T字($n = 3$)、菱形($n = 4$)、四角錐($n = 5$)の最安定構造(図1a-c)を得ている[1]。また、正四面体構造は安定でないと報告している。図1a-cの構造は、直線型2配位核の保持を考えると納得できる。ところが、今回のMP2/6-311+G(2df)計算の結果(図1d-f)は異なり、Y字($n = 3$)、正四面体($n = 4$)、三方両錐($n = 5$)と、等方的な配位構造が最安定となった。結合長や結合角度に多少の違いがあるものの、分散関数を追加しただけのB3LYP/6-311+G*計算もほぼ同じ結果となった。Froudakisらが報告した構造は、B3LYP/6-311G*法が直線型2配位構造の安定性を過大評価してしまうことによるアーティファクトであろう。しかしながら、MP2計算による Cu^+-Ar 結合長は、 $n = 1$ よりも $n = 2$ の方が短い。このことは、 $s-d$ 混成による安定化を考えないと説明できない。ところが、 $n \geq 3$ になると $s-d$ 混成の兆候は消失してしまう。図2aに $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ の段階的結合エネルギーを示す。6-311G*による $\Delta D(n)$ の値は、6-311+G*による値と比較して、 $n = 2$ で大きく $n = 3, 4$ で極端に小さい。この点も直線型2配位構造の安定性の過大評価を裏付けている。以上のことから、 $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ ($n \geq 3$) では Froudakis らが主張するような直線型2配位構

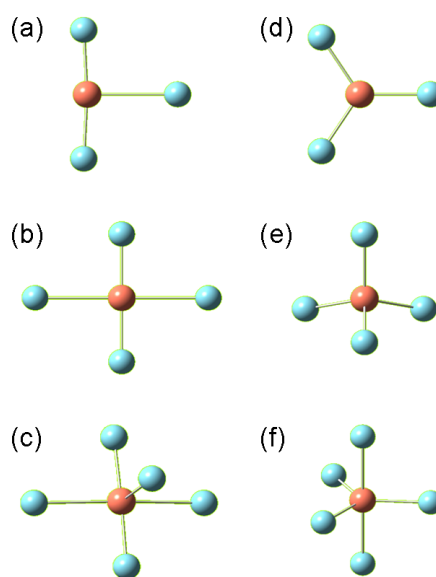


図1. $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ ($n = 3-5$) の最安定構造。
(a-c) B3LYP/6-311G*, (d-f) MP2.

造の優位性はなく, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ や $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ において 2 配位構造が優勢となるのは, 水分子間やアンモニア分子間に形成される強い水素結合が重要な役割を果たすためであると結論した。

Ni^+ の基底状態は $^2\text{D} (3d^9)$ であるので, 半占軌道が 1 つ存在する. それが $d(x^2-y^2)$ 軌道ならば, x および y 軸近傍の 4ヶ所に電子密度の低い領域が生じ, そこに Ar が接近したときに交換反発が小さくなる (軌道配向モデル [2]). したがって, x および y 軸方向から 4 原子の Ar が配位した平面四角形の 4 配位構造が予想される. Velegrakis らは, $n = 4$ の最安定構造がモデルの予想どおり平面四角形であることを B3LYP/6-311G* 計算により確認した [3]. 我々の MP2/6-311+G(2df) 計算も同様の結果 (図 3a) である. 正四面体構造は安定ではなく, 平面四角形構造に収束する. また, 5, 6 番目の Ar が配位する z 軸近傍の電子密度が低くないために, $n = 6$ は 2 本の $\text{Ni}^+\text{-Ar}$ 結合が長い歪んだ八面体構造となる. 図 2b に $\text{Ni}^+(\text{Ar})_n$ の段階的結合エネルギーを示す. B3LYP/6-311G* 計算による $\Delta D(n)$ は, $n = 2, 4$ で極大となっているが, MP2 計算では $n = 1-5$ で単調に減少している. このことから, $n = 4$ の安定性ではなく, $n = 5$ の不安定性が Ni^+Ar_4 の魔法数出現の原因であると考えられるが, エネルギーのみにもとづいて $n = 4$ の魔法数を説明するのには無理があるといえる.

Co^+ の基底状態は $^3\text{F} (3d^8)$ であるので, 半占軌道が 2 つ存在する. それらが $d(x^2-y^2)$ および $d(z^2)$ 軌道ならば, x , y および z 軸近傍の 6ヶ所に低電子密度の領域が生じる. そこに 6 原子の Ar が配位した正八面体の 6 配位構造が予想される. 今回 MP2 計算により, $n = 6$ の最安定構造が確かに正八面体 (図 3b) であることを確認した. $\text{Ni}^+(\text{Ar})_6$ とは異なり, $\text{Co}^+(\text{Ar})_6$ の 6 本の $\text{Co}^+\text{-Ar}$ 結合距離は全て等しい. 一方, $\text{Co}^+(\text{Ar})_4$ については, 軌道配向モデルに従いかつ配位子間の反発が最小となる構造として平面四角形構造 (図 3c) が予想される. ところが, MP2 計算によると, T 字型構造に対して面外から Ar が配位した非平面構造 (図 3d) が最安定となった. $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_4$ の最安定構造が平面四角形とならない [4] のも同じ理由であろう.

- [1] G. E. Froudakis *et al.*, Chem. Phys. **280**, 43 (2002).
- [2] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).
- [3] M. Velegrakis *et al.*, J. Chem. Phys. **109**, 4687 (1998).
- [4] T. Imamura *et al.*, PCCP **12**, 11647 (2010).

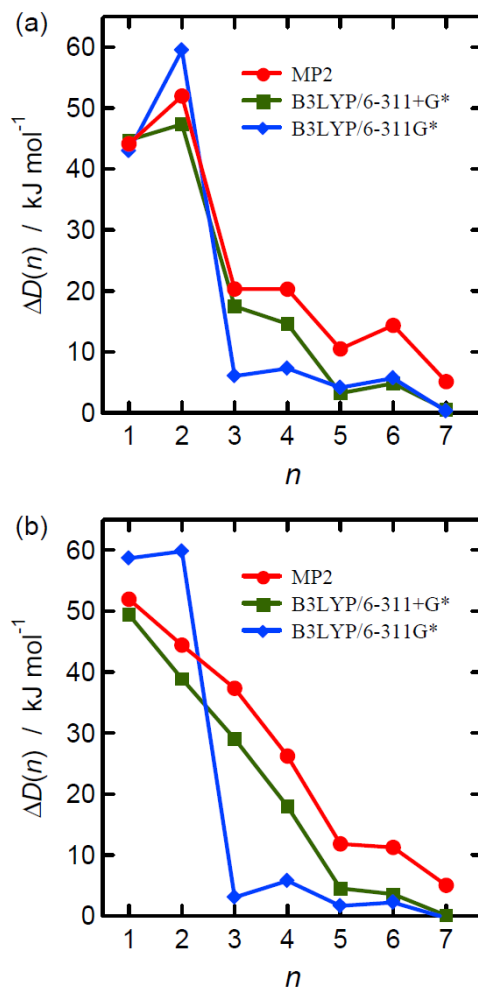


図 2. (a) $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$ および (b) $\text{Ni}^+(\text{Ar})_n$ の段階的結合エネルギー.

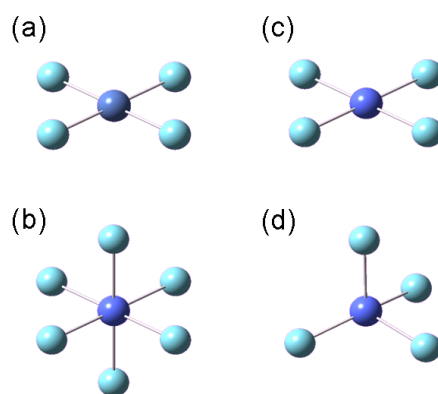


図 3. (a) $\text{Ni}^+(\text{Ar})_4$, (b) $\text{Co}^+(\text{Ar})_6$, (d) $\text{Co}^+(\text{Ar})_4$ の最安定構造. (c) d の異性体.

2成分クラスター $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ における余剰プロトンの位置 ～赤外分光とDFT計算による検証～

東北大 院理 ○濱島 徹、藤井朱鳥

Nanyang Technological University Dan Bing

Institute of Atomic and Molecular Sciences Jer-Lai Kuo

【序】余剰プロトンを含む2成分クラスター $\text{A}_n\cdot\text{H}^+\cdot\text{B}_m$ における余剰プロトンの位置は、混合溶液や生体系におけるプロトン溶媒和構造やプロトン移動機構を考える上で重要な情報を与えるものとして長く興味を持たれている。これまで各成分のプロトン親和力(proton affinity, PA)の大きさに着目し、その大小により有利となるプロトン位置が決定出来ると説明されてきた。各成分に複数個の分子が存在する場合でも(n (and/or) m) > 1)、各成分のクラスターとしてのPAを考えるとそれがプロトン位置の良い指標となることが知られている。^[1]しかしながら、PAの大きさによる予想から実際のプロトンの位置が外れる例も報告されており、^[2-3]プロトン位置を定める因子について再検討する必要がある。

そこで本研究ではトリメチルアミン $((\text{CH}_3)_3\text{N}$, TMA)とメタノール(MeOH)のプロトン付加2成分クラスター $\text{TMA}\cdot\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ ($n=3-7$)に着目し、そのプロトン位置を密度汎関数法(DFT)計算と赤外分光により検討した。TMAは水素結合系において必ず1配位(single acceptor)となり、水素結合ネットワークの末端に位置することになる。そのため、既知である $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ クラスター構造の末端にTMAをつけることにより、可能な全ての2成分クラスターの骨格構造を容易に構築することが出来る。TMAのPA (227 kcal/mol)はMeOH単体のそれ(180 kcal/mol)を上回るが、 $(\text{MeOH})_n$ のPAはサイズと共に増大し、図1に示すように $n=4$ 以上で逆転する。^[4]すなわち、単純にPAの大きさを基準とすれば $n\leq 3$ ではプロトンはTMA側に、 $n\geq 4$ ではMeOH側に位置することが予測される。

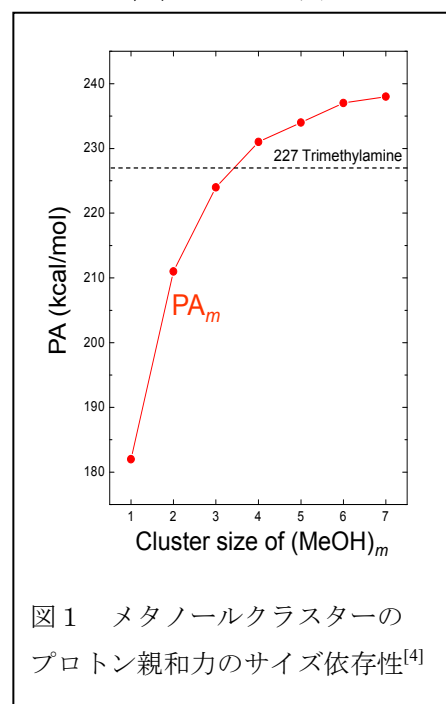
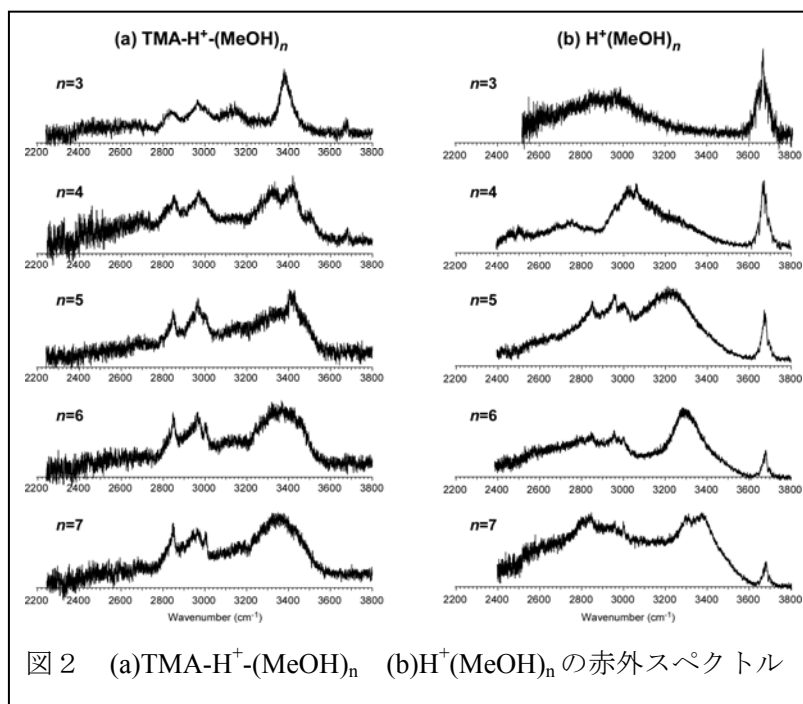


図1 メタノールクラスターの
プロトン親和力のサイズ依存性^[4]

【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。初期構造は既知の $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ の構造を利用し、これにTMAを付加させた。TMA付加によりプロトン位置の変化が起きるが、構造最適化の過程で自動的にプロトン位置の変化が起きない場合は、個別に共有されるプロトンの初期位置を変えて安定構造を探索した。赤外分光実験では、混合ガスの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2成分クラスターを重連型四重極質量分析器により質量選別し、赤外解離分光を適用した。比較のため、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ のスペクトルも計測した。

【結果と考察】PAによるプロトン位置予測に反して、DFT法による安定構造計算では、 $n=3-7$ の全てのサイズにおいてTMA側にプロトンが局在する構造が最安定構造となり、MeOH側に局在する構造とは6-13 kJ/mol程度の差があった。TMA側にプロトンが局在した場合、MeOH側は基本的に中性の水素結合ネットワークを形成するが、linear型やcyclic型の複数の構造がエネルギー的に非常に近接して得られた。

図2にTMA-H⁺-(MeOH)_n及び比較のために測定したH⁺(MeOH)_nのスペクトルを示す。TMA-H⁺-(MeOH)_nにおいては、余剰プロトンがTMA側にあれば、MeOH側のスペクトルは中性の(MeOH)_nに類似し、プロトンがMeOH側に移れば、そのスペクトルはH⁺(MeOH)_nに近づくと考えられる。H⁺(MeOH)_nではプロトン付加サイトがMeOHによる水素結合ネットワークの中心に位置し、その電荷により水素結合強度を増強する



るので、特に小サイズのクラスターにおいて、水素結合OH伸縮バンドは比較的低波数側に現れる。サイズ増大と共に余剰電荷の効果が薄れ、末端の水素結合OH伸縮バンドは高波数シフトを起こして、3400-3500cm⁻¹付近に収束していく。TMA-H⁺-(MeOH)_nのスペクトルでは全てのサイズにおいて3400-3500cm⁻¹付近に水素結合OHバンドが観測され、サイズによる水素結合OHバンドの顕著なシフトは見られない。これは対応するサイズにおける中性(MeOH)_nのスペクトルに近い。またn≤6で水素結合OH伸縮バンドの位置についてH⁺(MeOH)_nとは明瞭な違いがあり、PA値で予想されるn=4におけるスペクトルの切り替わりも観測されない。これらの実測スペクトルの特徴は計算で予測される全サイズにおけるTMA側へのプロトンの局在を支持するものである。

2成分系クラスターの生成エンタルピーを検討することにより、PAのみならず、2成分間の相互溶媒和エネルギーが余剰プロトン位置を決める因子であることが明らかになる。講演では他に余剰プロトンによる振動バンドの帰属についても議論する。

- 【参考文献】 [1] 例えば S. Sato and N. Mikami *J. Phys. Chem.* **100**,4765 (1996).
 [2] H. C. Chang *et al.*, *J. Am Chem Soc.* **121**, 4443 (1999).
 [3] I. Alata, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 074307 (2011).
 [4] R. Knochenmuss *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 317 (1988).

n-ペンタノールのフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川工大¹・総研大²) ○駒嶺嘉孝¹・川嶋良章¹・廣田榮治²

【序】これまで *n*-ブタノール、イソブタノール、および対応するチオール化合物の回転異性について系統的に研究してきた。その結果アルコールの場合は CC-CO 結合において *gauche* 型が優位であり C-O 結合においては *trans* 型が優位である。また *n*-ブタノールでは *TGt* 型が最安定構造をとることが分かっている。今回研究した *n*-ペンタノール[CH₃(CH₂)₃CH₂OH](図 1)には

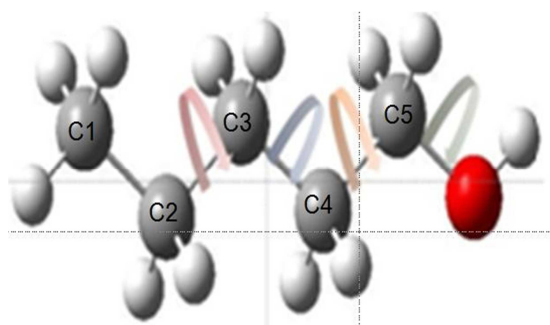


Fig.1 Molecular structure of *n*-pentanol.

C2-C3 軸周りに *trans* 型と *gauche* 型、C3-C4, C4-C5, C5-OH 軸周りにそれぞれ *trans* 型、*gauche* 型、*gauche'* 型の 3 個の安定な配座が存在すると思われる。これらの配座の組み合わせから等価な構造を除くと、41 種類の安定な回転異性体の存在が推定される。今回、*n*-ペンタノールの安定な配座に関する詳細な知見を得ることを目的とし、フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いて *n*-ペンタノールの回転スペクトルを測定し、実験結果と分子軌道計算の結果を比較した。

【実験】市販の *n*-ペンタノールをステンレス製の液溜めに入れ、分子線噴射ノズルに連結した。ヒーターで液溜めの温度を 65°C 前後に保ちながら、背圧 3.0atm の Ar ガスをバフアガスとし真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を生成した。7~15GHz の周波数領域を 0.25MHz ごとに 20 回ずつ積算してスペクトルを測定した。精密測定には信号を 50~2000 回積算した。

【結果】7~15GHz に現れたスペクトルを図 2 に示す。7~8GHz で測定された *a* 型遷移 ($J=3\leftarrow 2$)を手掛かりに $4\leftarrow 3$, $5\leftarrow 4$, $6\leftarrow 5$ の *a* 型遷移を帰属し、さらに *b* 型遷移と *c* 型遷移を帰属した。つぎに 8~9GHz 帯に現れた強度の弱い *a* 型遷移 ($J=4\leftarrow 3$)を手掛かりに *a* 型遷移、*b* 型遷移、*c* 型遷移を帰属した。次に述べる量子化学計算を併用して、強度の大きいスペクトルを *TTGt* 型に、強度の弱いスペクトルを *TTTt* 型回転異性体に帰属した(図 3)。 *TTGt* 型においては *a* 型遷移 29 本、*b* 型遷移 9 本、*c* 型遷移 4 本を帰属した。また *TTTt* 型においては *a* 型遷移 9 本、*b* 型遷移 3 本を帰属した。回転スペクトルの解析には非対称コマのハルミトニアンを用いて回転定数と 2 個の遠心力歪定数 A_J , A_{JK} を最小二乗法により決定した。 *TTTt* 型、*TTGt* 型のいずれにおいてもメチル基の内部回転による分裂は観測できなかった。

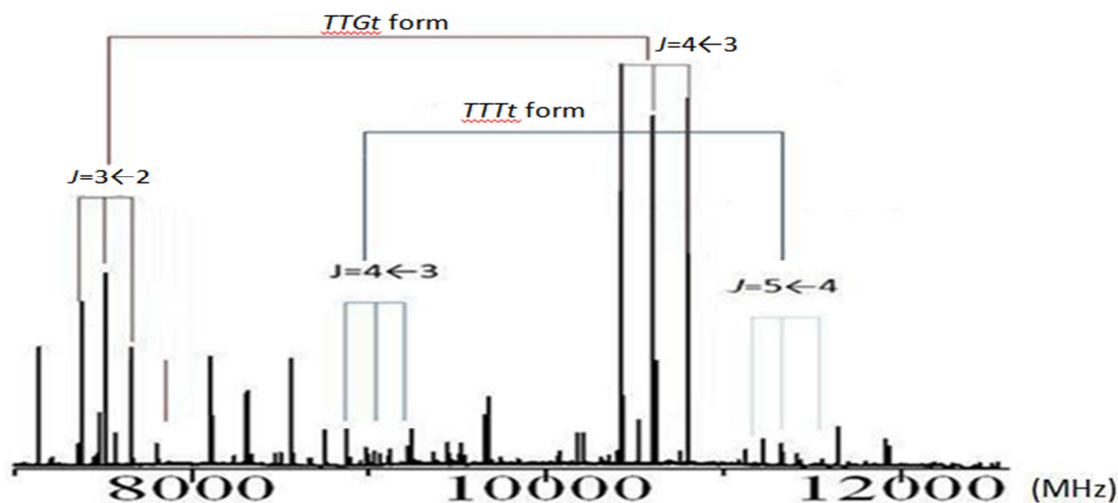


Fig.2 Observed spectrum of *n*-pentanol

ab initio MO 計算を MP2/6-31++G(*d, p*) と B3LYP/6-31++G(*d, p*) レベルで行った。MP2 による *TTTt* 型–*TTGt* 型のエネルギー差は 158cm^{-1} であった。MP2 計算から得られた回転定数と双極子モーメント値を表 1 に示す。回転定数の実験値は MO 法による推定値と良く一致をしている。

現在、残された未帰属線から安定な *TGTg* 型などの回転異性体の存在を同定すること、またバッファガスとして Ne を用いた測定も検討中である。

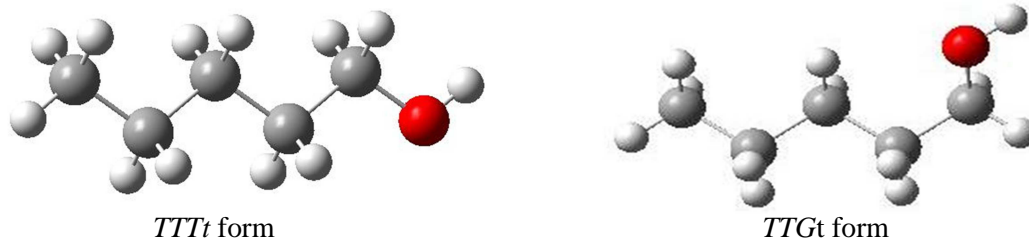


Fig.3 Two assigned rotational conformers of *n*-pentanol.

Table 1. Rotational constants of the two assigned rotational conformers of *n*-pentanol in comparison with those by *ab initio* MP2 calculations.

Experimental	<i>TTGt</i> form	<i>TTTt</i> form
<i>A</i> /MHz	9151.794 (15)	(15772.75)
<i>B</i> /MHz	1373.9798(22)	1142.6196(25)
<i>C</i> /MHz	1278.9389(14)	1102.5712(30)
ab initio calculation MP2/6-31++G(<i>d, p</i>)		
<i>A</i> /MHz	9111.13	15772.75
<i>B</i> /MHz	1386.21	1143.67
<i>C</i> /MHz	1286.44	1103.00
μ_a /D	1.88	-0.22
μ_b /D	0.83	1.74
μ_c /D	1.12	0.00

2P016

ベンゾオキサゾール-溶媒和クラスターの異性体に関する研究

福岡大・理 ○中山 慶純, 山田 勇治, 仁部 芳則

【序論】

当研究室はこれまで、水素結合を形成する様々な分子のクラスターについて研究してきた。そのなかで主に用いてきた複素環式化合物は医薬品や農薬、あるいは機能性有機材料として広く利用されている。そのような分子の一例として我々はこれまでベンゾイミダゾール(BI)やピリジン誘導体を研究してきた。前回、分子内に2種類のプロトンアクセプターとなるサイトを持つベンゾオキサゾール(BO)のクラスターについて報告した。その中で1:1, 1:2, 1:3 水またはメタノール溶媒和クラスターの構造を赤外分光法を用いて決定した。その構造の正確性を証明するため、水和クラスターにおいてCH伸縮振動領域における赤外吸収スペクトルを用いて構造を再確認した。

また、前回の報告では構造を決定していないクラスターが各溶媒において1種類ずつ存在する。今回はそのクラスターについても前回と同じく赤外分光法を用いて研究を行った。

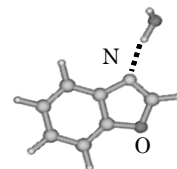
【実験】

クラスターを得るためにHeをキャリアガスに用いて超音速自由噴流としてノズルから真空チャンバー内に噴出し、得られたクラスターに対してレーザー誘起蛍光(LIF)法や赤外-紫外2重共鳴分光(IR-dip)法を適用してクラスターの電子スペクトルや赤外吸収スペクトルを観測した。得られた結果を分子軌道計算[Gaussian 03 B3LYP / 6-31++G(d,p)]の結果と比較することによってクラスターの構造を決定した。

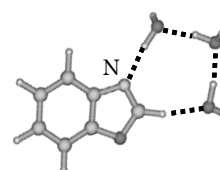
【結果と考察】

Fig.1に示しているのはBO単体(a)、BOに水(b)、またはメタノール(c)を加えた気体のそれぞれのLIFスペクトルである。溶媒を加えることによって新たに出現したピークのうち、wa, wb, wcはそれぞれ1:1, 1:2, 1:3水和クラスター、ma, mb, mcは1:1, 1:2, 1:3メタノールクラスターであると帰属した。

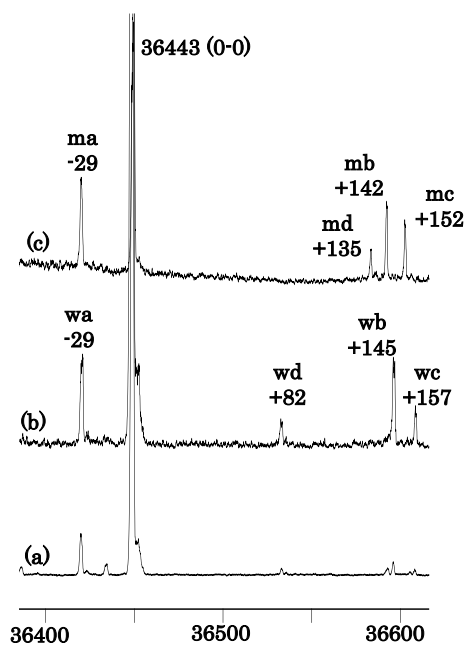
水和クラスターwa~wcのピークにおけるそれぞれのCH伸縮振動領域におけるIR-dipスペクトルをFig.2に示す。図に示されている縦の実線は、それぞれのクラスターにおいて予測される赤外スペクトルの強度と振動数の計算結果である。1:1水和クラスター(wa)のスペクトルはモノマーとほとんど同じであり、これはCH基が水素結合に関与していないためであり理論計算の結果と一致する。



1:1BO-水和クラスター



1:3BO-水和クラスター



UV wavenumber / cm⁻¹

Fig.1 LIF スペクトル

a: monomer, b: H₂O cluster, c: CH₃OH cluster

一方、1:2(wb), 1:3(wc)水和クラスターでは、1:1には見られない強いバンドが現れている。これはCH基が水素結合することにより強度が増大したためであり、理論計算の結果にも予想されている。

Fig.1bのwdのバンドをプローブしたIR-dipスペクトルをFig.3に示す。このスペクトルはN原子に水素結合した場合のwaの振動数に近い。図中は異性体として考えられるO原子と水素結合した場合の理論計算の結果を示しているが、実験結果とは対応していない。以上のことからこのクラスターはN原子と水素結合した水分子の配向がwaとわずかに異なる1:1 H₂Oクラスターの異性体と考えられる。

最後にFig.1cのLIFスペクトルに観測されたmdのバンドをプローブしたIR-dipスペクトルがFig.4である。3300cm⁻¹付近に3つのdipが観測されてお

り、これは1:3メタノールクラスター(mc)におけるスペクトルと類似している。しかし、水のLIFスペクトルには対応するようなバンドが見当たらず、各バンドの振動数の間隔も計算結果と一致しているとは言いがたいことから、1:3の異性体、あるいは1:4メタノールクラスターの可能性が考えられるため、より低波数側のスペクトル測定が必要である。今後wdの構造に関してはBOのCH基、mdの構造に関してはメタノールのCH基のバンドをIR-UVスペクトルのCH領域を計測することで検討する。

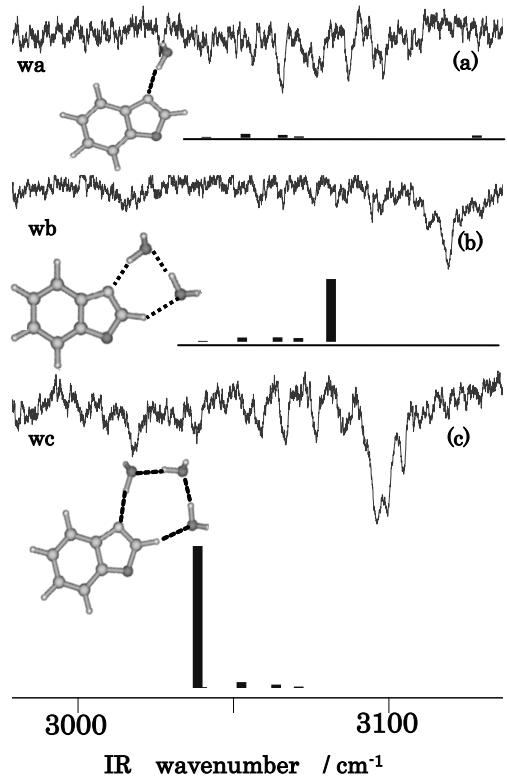


Fig.2 H₂O-clusterの赤外吸収スペクトル
a:wa-1:1, b:wb-1:2, c:wc-1:3

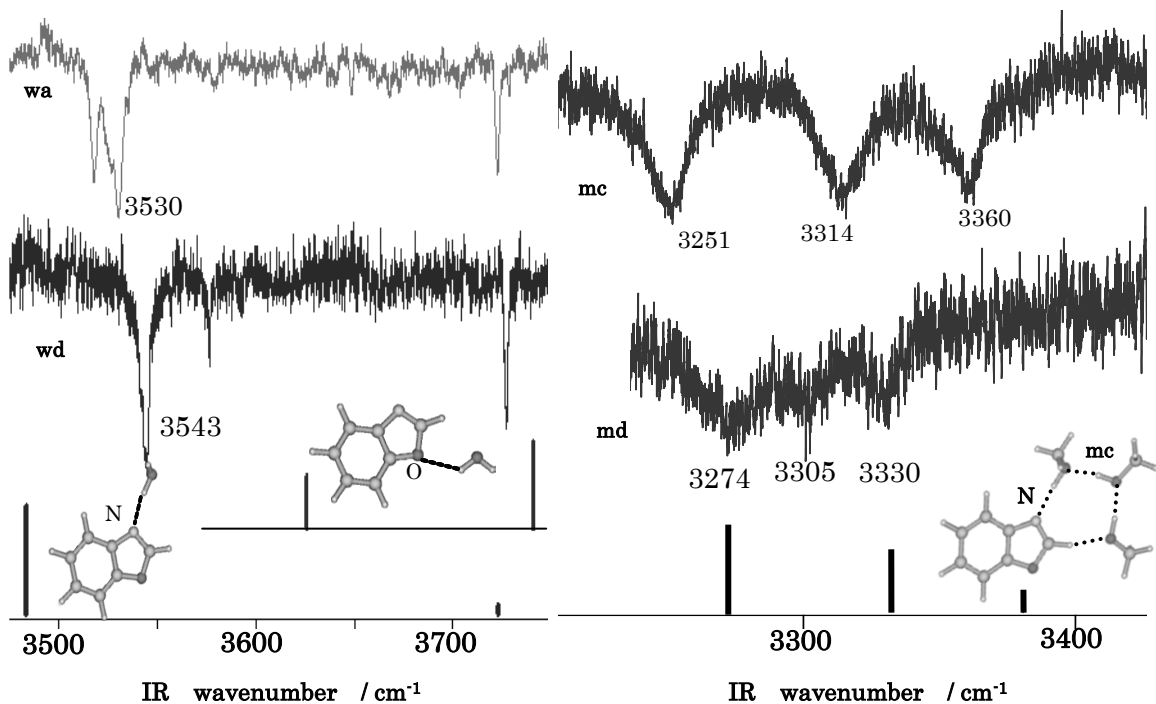


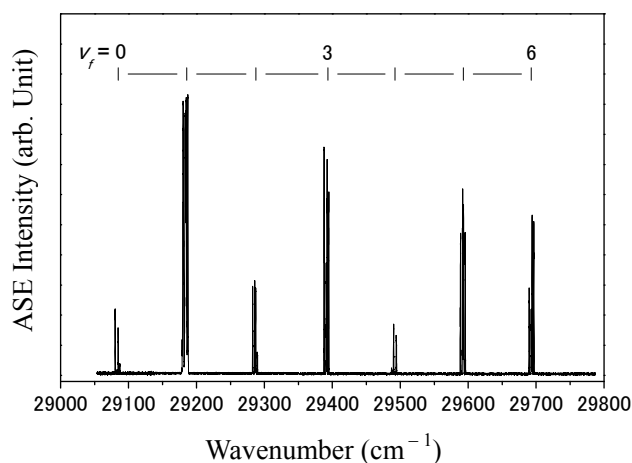
Fig.3 H₂O-clusterの赤外吸収スペクトル

Fig.4 CH₃OH-clusterの赤外吸収スペクトル

I₂ イオン対状態間誘導放射過程に関する研究(東理大院総合化学¹, Univ. of New Brunswick²)○星野翔麻¹, 古川博基¹, 荒木光典¹, Stephen C. Ross², 築山光一¹

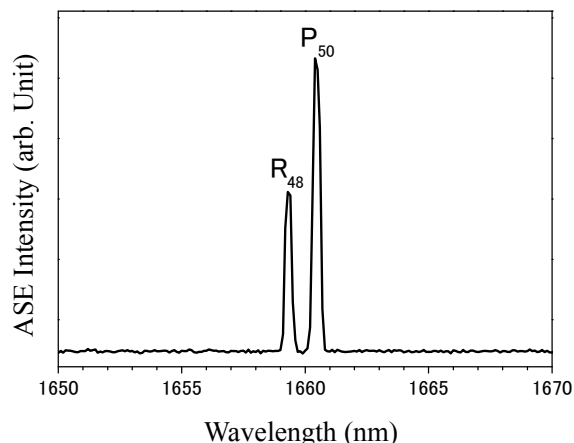
【序】 レーザー誘起自然放射増幅光(Amplified Spontaneous Emission, 以下 ASE)とは、レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射光が、媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光のことである。本研究室では、ASE の発生を緩和過程の一つと認識し、一酸化窒素分子(NO)の Rydberg 状態間遷移の ASE を測定し、その過程を研究してきた。NO 以外の二原子分子では、ヨウ素分子(I₂)のイオン対状態間で赤外領域の ASE が発生することが Donovan 等によって指摘されてきた[1]。しかし彼等は、直接 ASE を検出したわけではなかった。今回我々はレーザー励起により生成した I₂ のイオン対状態 $f0_g^+(^3P_0)$ からの ASE を直接検出した。

【実験】 光-光二重共鳴法を用いて I₂ のイオン対状態である $f0_g^+$ 状態を生成した。励起光源には YAG レーザー励起の 2 台の色素レーザーを用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を $B0_u^+ - X0_g^+(v_B = 21, v_X = 0)$ の励起光 ω_1 (≈ 557 nm) とし、2 台目の色素レーザーからの出力光を第 2 高調波 ω_2 (339 ~ 341 nm) に変換したものを $f0_g^+ - B0_u^+(v_f = 0 \sim 6, v_B = 21)$ の励起光(プローブ光)とした。それらの光を時間的・空間的に重ね合わせ、I₂ (~ 0.3 Torr) を封入したステンレスセルに導入した。この過程でレーザー光軸上に発生した ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に赤外検出器(InGaAs, PbS)で検出した。また、検出した発光が ASE であることを確認するため、発光の指向性と発光強度のプローブ光強度依存性を測定した。

Fig. 1 $f0_g^+ - B0_u^+(v_f = 0 \sim 6, v_B = 21)$ 励起スペクトル

【結果・考察】 Fig. 1 は $f0_g^+ - B0_u^+(v_f = 0 \sim 6, v_B = 21)$ 励起スペクトルである。用いた $B0_u^+ - X0_g^+(v_B = 21, v_X = 0)$ 遷移の R₅₃ 枝と P₄₉ 枝の遷移周波数がほぼ同じであるために、それら 2 つの状態が同時に励起され、それらを経由して $f0_g^+(v_f = 0 \sim 6)$ 状態に励起された。報告されている分子定数[2]から、得られた枝をそれぞれ P₅₄, R₅₄, P₄₈, R₄₈ 枝と帰属した。

$f0_g^+ - B0_u^+$ ($v_f = 1, v_B = 21$)励起スペクトルの R_{48} 枝を分光して得られた、分光スペクトルをFig. 2に示す. 報告されている分子定数[3]を用いて観測された二本の枝を, $D0_u^+$ 状態の振動準位 $v_D = 1$ への遷移による P_{50} 及び R_{48} 枝と帰属した. 他の振動準位における枝の分光も行ったが, $f0_g^+$ 状態と $D0_u^+$ 状態の振動準位が等しい遷移のみが観測された.



LeRoy の RKR1 プログラム[4]を用い Fig. 2 $f0_g^+ - D0_u^+$ ($v_f = 21, v_D = 1$) 分光スペクトルで, Franck-Condon 因子を計算した結果, $f0_g^+ - D0_u^+$ 遷移では同じ振動量子数で最大値をとり, 異なる振動量子数では著しく小さい値となることがわかった. そのために $f0_g^+$ 状態と $D0_u^+$ 状態の振動準位が等しい遷移の ASE のみが観測されたと考えた.

また, 観測された発光のビームプロファイルはFig. 3のようであった. 横軸はセルから 24 cm 離れたところにおけるレーザー光軸からの変位である. 観測された発光は, レーザー光軸に対し約 0.48 度しか広がりを持たない. Fig. 4 は観測された発光のプローブ光強度依存性を示している. プローブ光強度に対する発光強度が, 一般的な蛍光と異なる挙動を示した. これらのことから, I_2 分子から観測された発光は蛍光ではなくASE であると結論付けた.

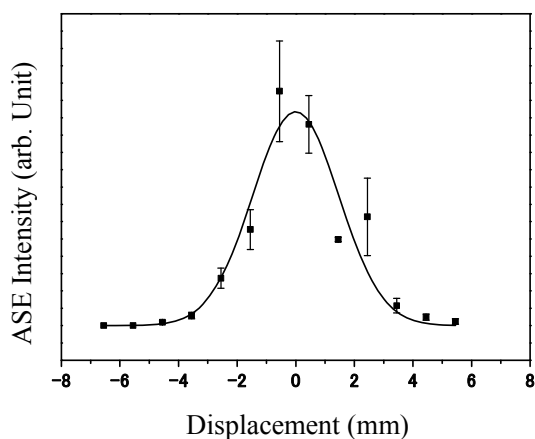


Fig. 3 ASE ビームプロファイル

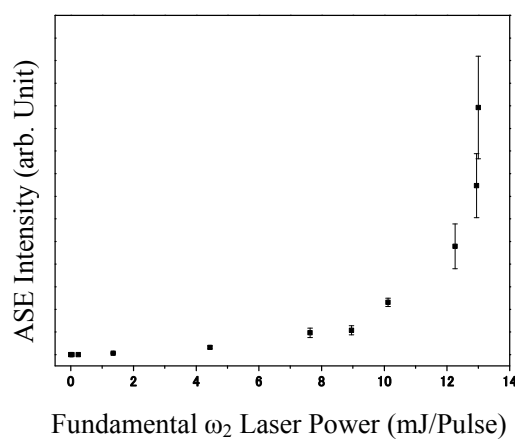


Fig. 4 ASE の Probe レーザー光強度依存性

今後は, NO で観測されている ASE のカスケード放射及び遠赤外発光の検出を, I_2 でも行っていく予定である.

[1] 例えば, Ridley *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 124302 (2009)

[2] Hickmann *et al.*, *J. Mol. Spec.*, **127**, 556 (1988)

[3] Ishiwata and I. Tanaka, *Laser. Chem.*, **7**, 79 (1987)

[4] R. J. LeRoy, University of Waterloo Chemical Physics Research Report No. CP-657R (2004)

2P018

核酸塩基関連分子のレーザー脱離パフォーマンスの改善： サンプルとマトリクス粒子のサイズ調整

(横浜市大院・生命ナノ¹, 名大院・情報科学², 愛工大・工³)

○塚島史朗¹ 浅見祐也¹ 元田彩香² 塚本眞幸² 早川芳宏³ 三枝洋之¹

[序] 我々はこれまで、レーザー脱離-超音速分子線法を用いて、加熱気化では分解しやすい核酸塩基関連分子を非破壊的に気化し、その微細構造解析を行ってきた。従来、サンプルとマトリクスの混合均一性、脱離レーザー光の強度およびサンプル回転速度の3つの条件を最適化し、レーザー脱離効率の大幅な改善に成功した。**[1]** しかし尿酸においては、従来の手すりの混合では均一性が低く、脱離量が少ない点が問題であった。

そこで本研究では、サンプルとマトリクスの粒子サイズの違いに着目して、これらを微細化し、さらに均一化することで、更なる脱離効率の改善を試みた。またサンプル結晶中に含まれる塩を除くことで、非破壊的脱離能が向上する可能性を検討した。

[手法] マトリクス粒子の微細化：ミキサーミル (Retsch 社 MM400) を用い高速振動粉砕することで、市販のグラファイト(25 μ)を数 μ 程度まで粉砕した。また長時間手ですり潰したグラファイトと粒子サイズを比較するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。また、これらのグラファイトをマトリクスとして尿酸 (UA) とミルで混合し、ペレットを作成した。

脱塩処理：市販グアノシン (Gs) を水に溶かし、アセトニトリルで共沸・真空乾燥させ脱塩を行った。こ

の試料をグラファイトマトリクスと手すりで混合し、ペレットを作成した。

測定：図1に示すチャンネル型レーザー脱離装置**[2]**を用いてペレットを脱離気化し、超音速ジェット冷却法により分子を孤立気相化させた。得られた極低温分子を二光子共鳴イオン化 (R2PI) し、TOF-mass スペクトル、電子スペクトル、及び赤外振動スペクトルを測定した。

[結果] マトリクス粒子の微細化による S/N 比の改善：図2に、手すりとミルで粉砕したグラファイトをそれぞれ用いて測定した UA 単量体の R2PI スペクトルを示す。両者を比較すると、手すりのグラファイト(25 μ)を用いた場合には、一つのブロードなスペクトルが観測されたが、ミルで粉砕したグラファイト(2 μ)を用いた場合には、34000~34300 cm^{-1} の領域に再現性のあるシャープな振電バンドが観測された。また 34500 cm^{-1} 付近で、手すりの場合は信号強度が上がらなくなるが、ミルの場合は再現性のあるピークがみられた。このことは、マトリクス粒子の微細化がスペクトルの S/N 比に大きく寄与していることを示唆する。

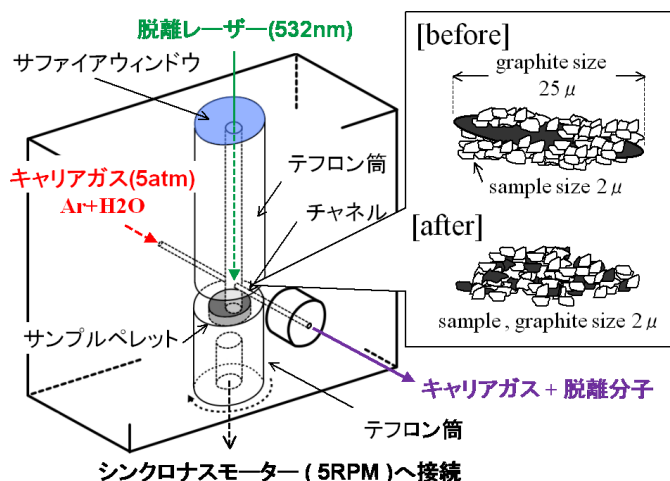


図1. チャンネル型レーザー脱離装置とマトリクス改良のモデル図。従来使用していたグラファイトマトリクスの粒子サイズは25 μ 程度。高速振動粉砕により、サンプルと同程度の2 μ まで微細化した。

従来の手すりによる粉碎では、市販のマトリクス粒子を十分に微細化することができなかったため、サンプル粒子サイズのみを小さくしていた。しかしながら、ミルによる粉碎では、マトリクスもサンプル粒子と同サイズまで微細化することが可能であった。このため、図1のモデルに示すように、従来よりもサンプルとマトリクスの均一性を大幅に向上させる

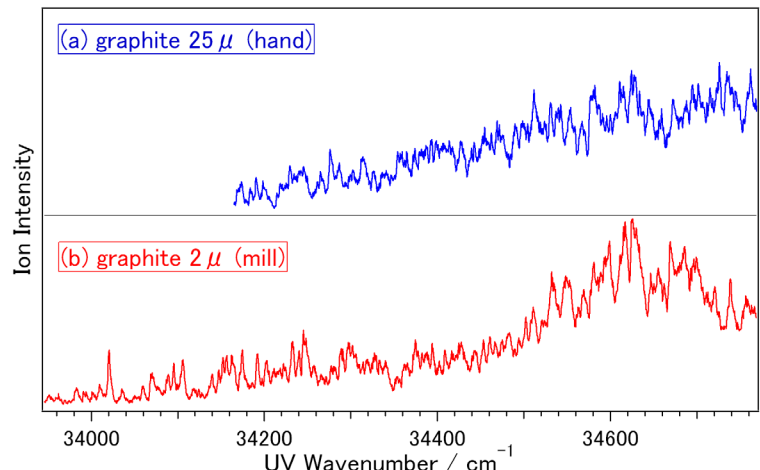


図2. UA 単量体の R2PI スペクトル. (a)手すりのグラファイトを用いたサンプル、(b) ミルで粉碎グラファイトを用いたサンプル.

ことができ、脱離効率の大幅な改善に繋がったと考えられる。この改良により、赤外振動スペクトルの測定にも成功し、UA 単量体及び一水和物の安定構造が明らかとなった。[3]

試料調整法：図3に市販と脱塩したGsのTOF-mass スペクトルの比較を示す。両者を比較すると、脱塩したGsは市販のものに対し、脱離レーザー強度が半分程度で、同程度の単量体イオン(Gs⁺)の信号が観測され、高次クラスターや水和物の生成量も増加した。このことは、結晶中に含まれる塩がレーザー脱離過程に影響していることを示唆しており、この塩を除くことにより脱離効率が向上したと考えられる。

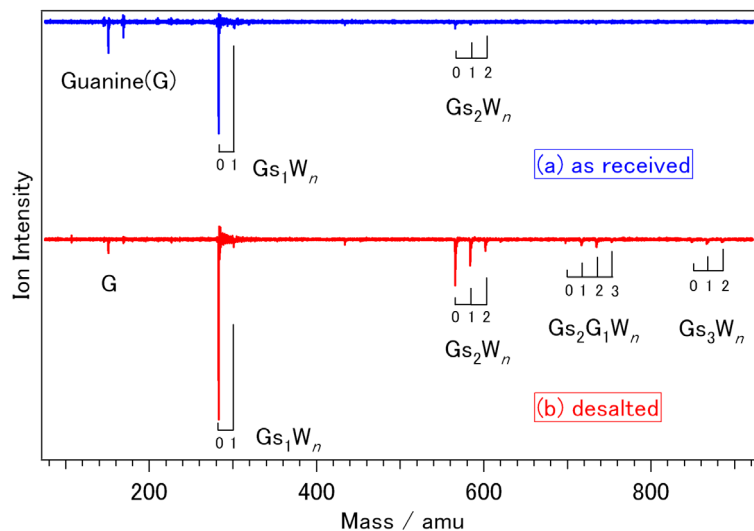


図3. Gs の TOF-mass スペクトル. (a) 市販のGs、(b)水に溶かし共沸、真空乾燥により脱塩したGs.

また脱塩処理したGsは、市販のものに比べフラグメントイオン(guanine)の生成量が少なかった。これは、結晶中に含まれている塩が脱プリン化反応を促進しており、この塩を除くことで、非破壊的脱離能が向上した可能性を示唆している。

以上のことから、サンプルの脱塩とマトリクス粒子サイズの微細化がレーザー脱離パフォーマンスの向上に繋がることを初めて明らかにした。今後、この手法を応用した生体分子高次クラスター安定生成への展開が期待される。

【文献】

- [1] 水野、浅見、三枝、本討論会 2007, 2P039.
- [2] H. Saigusa, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2006, 7, 197.
- [3] 浦島、浅見、三枝、本討論会 2011, 2A09.

超臨界エタノールの OH 伸縮ラマンバンドの圧力依存性

(学習院大・理) ○鈴木絵莉菜, 萩原明日菜, 仲山英之, 石井菊次郎

【序論】 水素結合は多くの物質の構造を支配する重要な結合であり、環境に優しい溶媒として期待されている水やアルコール類の超臨界状態においても水素結合の役割は大きいと考えられる。すでに先行研究により、超臨界状態のエタノールについて、OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの圧力依存性とその解釈が報告されている¹⁾が、 3650 cm^{-1} 近傍のピークを理解が不十分である。そこで私たちは、相図上の広い範囲にわたって超臨界エタノールのラマンスペクトルをより良い分解能で測定することにした。そのために高温・高圧用ラマンセルとその保温容器を製作し、エタノールのスペクトルの圧力依存性を調べる実験を行った。さらに、室温近傍のエタノール蒸気のラマンスペクトルも測定した。その結果、圧力変化とともに 3650 cm^{-1} 近傍のバンドの形状が変化し、低圧領域で2つに分裂することがわかった。さらにこのバンドの分裂の原因を調べるために、エタノールの様々な会合体と配座異性体について分子軌道計算を行い、ラマンスペクトルの同定を試みた。

【実験】 **超臨界エタノール** エタノールの臨界温度 (T_c) は 513.9 K 、臨界圧力 (P_c) は 6.14 MPa である。これらよりも高温・高圧の条件でラマン測定を行うために、耐熱性・耐食性に優れた光学セルとその保温容器を製作した。光学セルの本体はハステロイ製であり、窓材にはサファイアを使用した。保温容器は箱状で、外装にアルミ合金を用い、箱の内側にはケイ酸カルシウムを主原料とした断熱材を設置した。これらを用いて $T_r (= T/T_c) = 0.98, 1.00, 1.02, 1.04, 1.06$ の一定温度の条件下で圧力を 15

MPa から段階的に下げ、CCO 伸縮振動と OH 伸縮振動に注目してラマンスペクトルの測定をした。

エタノール蒸気 一般に、気体の密度は液体の 10^{-3} 倍程度小さい。このような低密度の条件下で十分なラマンスペクトル強度を得るために、多重反射鏡を用いてレーザー光を試料に多数回通過させ、測定を行った。試料セルは、入射光の損失の少ない、プリズム角を持つガラスセルを用いた。測定は $25, 49, 71, 83\text{ }^\circ\text{C}$ (蒸気圧は $7.9 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-1}\text{ MPa}$) の条件で行った。

分子軌道計算 エタノール分子は CO 結合軸について *trans* 配座と *gauche* 配座の2つの回転異性体を持つ。各異性体の単量体と、考え得る組み合わせの2量体について Gaussian 03 を用いて MP2/6-31G(d)の計算レベルで分子振動数の計算を行った。

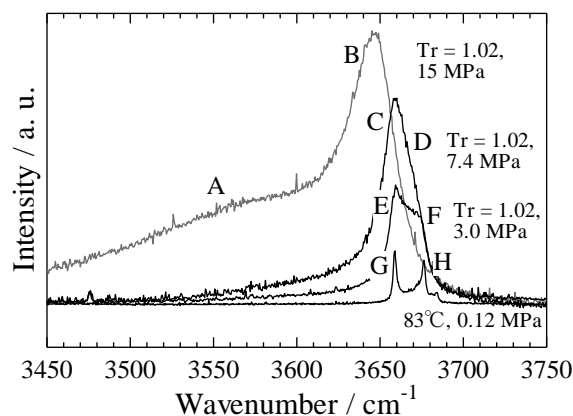


図1 527 K ($T_r = 1.02$) におけるエタノールの OH 伸縮振動ラマンバンドの圧力依存性と $83\text{ }^\circ\text{C}$ (356 K) におけるエタノール蒸気の対応するスペクトル

【結果】ラマン測定 図 1 に臨界温度近傍においてエタノールの OH 伸縮振動領域で観測される典型的なスペクトルと、低圧のエタノール蒸気の対応するスペクトルを示す。臨界温度近傍において 15 MPa から圧力を下げると、 3550 cm^{-1} 領域に見られる幅広のバンド (図 1 の A) の強度は減少し、 3650 cm^{-1} のピーク (図 1 の B) は徐々に高波数側へとシフトした。さらに圧力を下げると、7.4 MPa あたりから 3660 cm^{-1} のバンド (図 1 の C) のピーク位置はほとんど変化しなくなり、高波数側に肩 (図 1 の D) が見え始めた。さらに低圧の領域では、バンドの分裂 (図 1 の E, F) が観測された。また、低圧蒸気のスペクトルにおいて、 3660 cm^{-1} と 3678 cm^{-1} のピーク (図 1 の G, H) の位置は温度が変化しても変わらず、臨界温度近傍の低圧条件下にて観測された分裂したバンド (図 1 の E, F) のピーク位置とほぼ一致した。

分子軌道計算 表 1 に単量体と 2 量体の OH 伸縮モードの振動数の計算結果を示す。表中の (h) は水素結合している OH 基 (hydrogen bonded OH) を、(f) は水素結合していない OH 基 (free OH) を表している。OH 伸縮モードの振動数は trans 配座よりも gauche 配座の方が低く、また、水素結合することで低波数側に大きくシフトすることがわかった。この結果は先行研究^[1]において得られている結果とほぼ対応する。

【考察】 ラマン測定の結果と分子軌道計算の結果の比較から、 3550 cm^{-1} 領域の幅広のバンド (図 1 の A) は水素結合しているエタノール分子の OH 伸縮モード、 3650 cm^{-1} 近傍のバンド (図 1 の B~H) は単量体と、2 量体の水素結合していないエタノール分子の OH 伸縮モードであると考えられる。ここで低圧蒸気にて見られた 2 つのピーク (図 1 の G, H) に関して、 3660 cm^{-1} のピークが gauche 配座、 3678

cm^{-1} のピークが trans 配座の OH 伸縮モードであるという報告例^{[2], [3]}がある。よってこの 2 つのピークとほぼ同じ波数に位置する、高波数側に肩を持つバンドと分裂したバンド (図 1 の C, D と E, F) は単量体の OH 伸縮モードであり、配座の違いによりバンドの分裂が生じたと考えられる。先行研究による報告には 7 MPa より低圧の領域におけるスペクトル変化について明確な説明がなく、漠然と、2 量体の水素結合していない分子と単量体の OH 伸縮モードであると記されていた。これは解釈が不十分であり、臨界温度近傍の 7 MPa 領域において、すでに、単量体の複数の配座による OH 伸縮モードがスペクトルを主に支配していることが今回新たにわかった。

上記の trans / gauche の分裂幅は、分子軌道計算によると $6\sim 9\text{ cm}^{-1}$ であるのに対し、実験値では約 18 cm^{-1} であった。この著しい相違は、分子軌道計算では固定された配座の OH 伸縮モードを考えるのに対し、実際はねじれ振動のトンネル効果の影響で配座異性体による OH 伸縮振動数の差が拡大するために生じると考えられる^{[2], [3]}。

表 1 分子軌道計算によるエタノール分子の OH 伸縮モードの振動数 (計算値と観測値の差に関する補正は行っていない)

		振動数 / cm^{-1}
単量体	trans	3777
	gauche	3771
2 量体	trans (h), trans (f)	3648 (h), 3771 (f)
	gauche (h), gauche (f)	3655 (h), 3757 (f)
	trans (h), gauche (f)	3643 (h), 3761 (f)
	gauche (h), trans (f)	3663 (h), 3772 (f)

[1] P. Lalanne *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3902.

[2] D. Schiel and W. Richter, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6559.

[3] T. N. Wassermann and M. A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8223.

2P020

時間分解蛍光分光によるハイドロゲル中のダイナミクスに関する研究：

高強度ダブルネットワーク (DN) ゲルと構成成分の局所環境

(理研・田原分子分光¹, 原子力機構・J-PARC センター², 理研・分子情報ユニット³)

○服部達哉¹, 石井邦彦¹, 富永大輝², 長田義仁³, 田原太平¹

【序】 近年、高含水率と人体軟組織に匹敵する強度を併せもつハイドロゲルが開発され、生体組織を代替しうる材料として注目を集めている。DN ゲルは 2 種類のポリマーから構成され、最適化された DN ゲルでは~90%の含水率ながら、機械的強度は構成成分ゲルのそれぞれ PAMPS(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)、PAAm(polyacrylamide) の 100~1000 倍にも及ぶ。ゲル中の水は、熱分析などにより、大部分が液体の水と同様の状態であることが知られているが、ダイナミクスについての情報はほとんど無く、ゲル中の水ダイナミクスとゲルの性質・機能との関連に至ってはほぼ未解明である。また、ポリマー鎖により形成される数 nm オーダーのゲル網目格子中では水のダイナミクスが制限される。このような制限空間中の水は *confined water* と呼ばれ、その性質・ダイナミクスは基礎学術的観点からも興味を持たれている^[1]。本研究では、DN ゲルとその構成成分ゲルを用い、ピコ秒蛍光異方性減衰を利用して蛍光プローブの局所環境下での回転緩和を観測し、ゲルを構成する水・ポリマー鎖の構造とその機能・特性への関連を研究した。

【実験】 蛍光プローブには溶解度の異なる 3 つのクマリン系蛍光色素(C102, C6H, C343)を用いた。測定には 1 mm 厚のゲルを色素溶液に 24 時間浸したものをを用いた。ゲルは既報^[1]の方法に従い合成し、それぞれの含水率は PAMPS(~98 %)、PAAm(~88 %)、DN(~90 %)である。DN ゲル中の PAMPS、PAAm のモノマー比は DN ゲルの強度が最大になる 1:20 とした。PAMPS ゲルは強電解質高分子から成り、架橋によってある程度束縛されたポリマー網目構造を持っている。PAAm は直鎖状のフレキシブルなポリマー鎖から成る。時間分解蛍光測定はフェムト秒チタンサファイア再生増幅システム(Spectra-Physics, Spitfire, 1 kHz)の二倍波(400 nm)を励起光とし、ストリークカメラ(浜松ホトニクス, C4334)によって時間分解蛍光を測定した(時間分解能~30 ps)。

【結果と考察】 用いた蛍光プローブ分子は、発光波長のシフト、蛍光寿命の変化を通して局所環境の極性プローブとして働くが、いずれのプローブ分子も、ゲル中での定常蛍光スペクトル、蛍光寿命は対応するそれぞれの水溶液中の結果と比べ有意な差は示さなかった。これは、ゲル中のプローブ分子がほぼバルクの水溶液中と同様の極性環境に存在し、ポリマー鎖との相互作用やポリマー鎖のつくる疎水性環境には存在しないことを示唆している。図 1 に時間分解蛍光異方性減衰((1)式)の結果を示した。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

$I_{\parallel}(t)$ 、 $I_{\perp}(t)$ はそれぞれ励起光に対して平行、垂直な蛍光減衰成分である。PAMPS ゲル中のプローブ分子はいずれも水溶液中と同様の速い回転緩和を示した。PAMPS ゲルは用いたゲル中、最も含水率が高く(~98 %)、また架橋点間距離が最小でも~10 nm 程度との報告^[2] があ

ることからプローブ分子が自由回転するのに十分な大きさの領域が存在し、バルクの水と同様の性質を示す水(自由水)が存在することが示唆される。一方、PAAm と DN ゲル中の異方性減衰データはいずれのプローブでも水溶液中での緩和と同程度の早い回転緩和に加え、遅い緩和成分が観測された。この結果と、DN ゲル中での PAAm が PAMPS よりモノマー比にして 20 倍多いことから、DN ゲル中での遅い回転緩和は PAAm ポリマー鎖の影響が支配的であることが示唆される。PAAm と DN ゲル中での遅い回転緩和は、PAAm ポリマー鎖の形成するゲル網目中の confined water 領域に存在し、局所的に粘性の高い環境で回転を阻害されたプローブ分子に起因すると考えられる。

蛍光異方性減衰を利用した蛍光プローブ分子の局所環境下での回転緩和ダイナミクスの比較と PAMPS、PAAm ゲルの有する特徴から図 2 に示すように各ゲルのマイクロ環境のモデル化を行った。すなわち、PAMPS ゲルは架橋剤により形成された枝分かれ構造により、プローブ分子がバルクの水溶液中と同様自由回転のできる充分大きな空間が存在する。一方、PAAm ゲルは直鎖状のフレキシブルなポリマー鎖から成るため、ポリマー鎖自身の絡み合いによりゲル網目格子のサイズが数 nm の confined water 領域が形成される。実験的にも PAMPS ゲル中の架橋点間距離のような構造パラメータは PAAm ゲルでは得られていない。DN ゲル中では PAAm 鎖が PAMPS 鎖とも絡みあい、より複雑なポリマーネットワーク構造を形成することで単独のゲルに比べて DN ゲルが異常な強度を示すと考えられる。

【文献】[1] N. Nandi; K. Bhattacharyya; Biman B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2013., S. K. Pal; A. H. Zewail *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2099.

[2] J. P. Gong *Soft Matter*. **2010**, *6*, 2583.

[3] J. P. Gong.; G. Kagata.; Y. Osada *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6007.

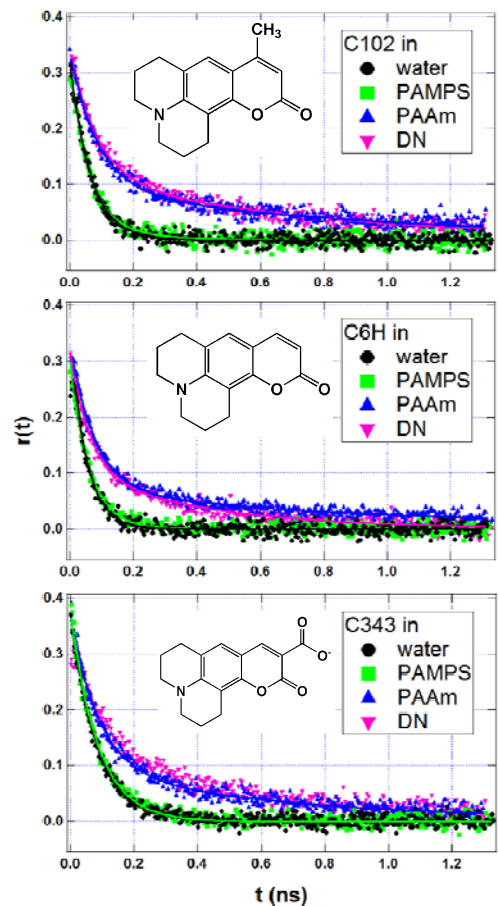


図 1 各プローブ分子(分子構造はそれぞれのグラフ中)のバルク、ゲル中での時間分解蛍光異方性減衰。

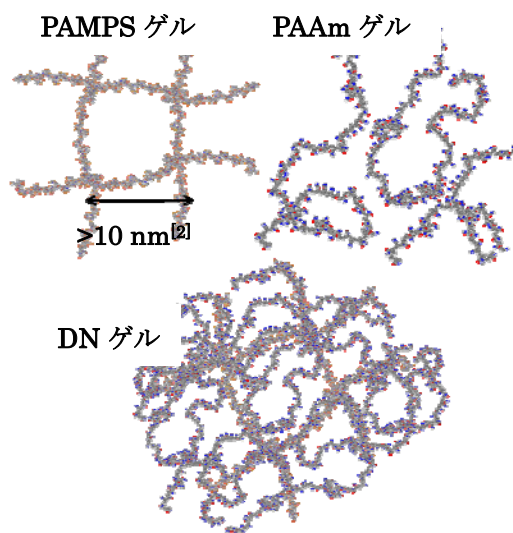


図 2 各ゲルのマイクロ環境のモデル。

【ターゲット分子の振動緩和ダイナミクスの測定】

扱う分子は、金属カルボニル化合物 $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ (IDCと略す)で、溶媒にはHexaneを用いた。構造式とエネルギー準位図は図3の通りである。ここで、 $|01\rangle$ および $|10\rangle$ はそれぞれ、カルボニル基COの対称伸縮振動(S)、反対称伸縮振動(AS)の第一励起状態である。中心波長5 μm (2000 cm^{-1})、パルス幅約100 fsの赤外パルスを利用してポンプ・プローブ吸収変化を測定した。その遅延時間依存性を図4に示す。図3に示す遷移が、それぞれの遷移周波数において観測された。それぞれの過渡吸収信号を指数関数でフィッティングをしたところ、 $|10\rangle$ および $|01\rangle$ 状態の寿命は、約4 psであった。また、信号には周期480 fsの振動が見られた。この振動周期が対称・反対称モードのビート周波数に相当することから、これは $|01\rangle$ 状態と $|10\rangle$ 状態の重ね合わせに起因する量子ビートであるといえる。

【結論・展望】

スペクトル干渉電場相関測定による波形評価法を確立し、解析結果をフィードバックすることで、ほぼ狙い通りのスペクトル位相制御を実現にした。また、中赤外ポンプ・プローブ分光法により、ターゲット分子の振動緩和ダイナミクスを測定した。過渡吸収信号には $|01\rangle$ 状態と $|10\rangle$ 状態の重ね合わせに起因する量子ビートが現れた。例えば、それぞれの遷移周波数成分の位相を操作することで量子ビートの初期位相を操作できると考えられる。今後は、ポンプ光のスペクトル位相を制御することで、このようなコヒーレント制御を行う。

参考文献

- [1] T. Witte, J.S. Yeston, M. Motzkus, E.J. Heilweil, K.-L. Kompa, Chem. Phys. Lett. **392**, 156 (2004).
- [2] M. Artamonov, T.-S. Ho, H. Rabitz, Chem. Phys. **328**, 147 (2006).
- [3] S. Ashihara, Y. Hirasawa, K. Enomoto, 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO/EUROPE), CF.5.4 (Munich, 2011.05.23).

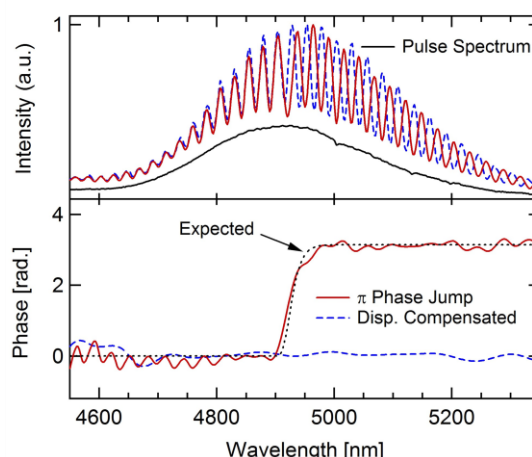


図2 スペクトル干渉（上段）と解析結果（下段）

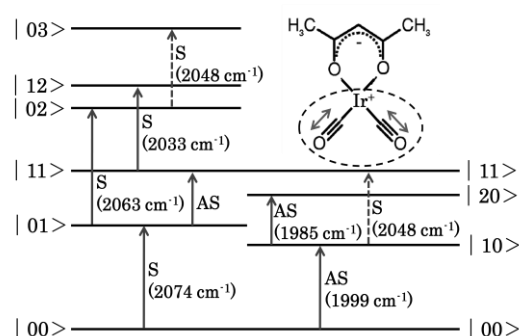


図3 分子の構造式と振動エネルギー準位図

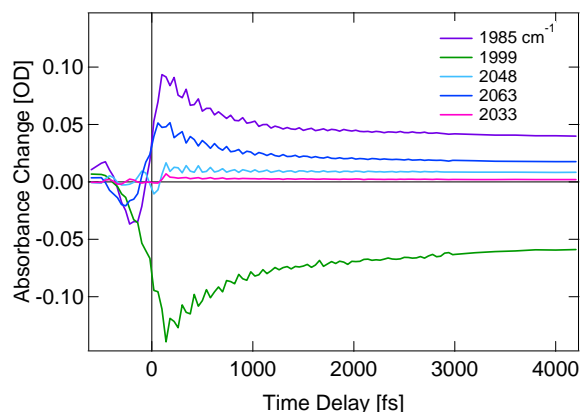


図4 ポンプ・プローブ吸収の遅延時間依存性

2P022

レーザーTジャンプ法によるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) 水溶液の相分離ダイナミクスの研究

(北大院総化¹, 広島大院理², JST さきがけ³) ○多田貴則¹・喜多村 昇¹・勝本之晶²・
坪井泰之^{1,3}

【緒言】温度応答性高分子の水溶液は、Fig. 1 に示すように、ある温度を境に可逆的な相転移／相分離を起こし白濁する事が知られている。この現象は、高分子物理学の対象として大変興味深いことから、これまでに様々な研究が行われてきたが、そのダイナミクスに関する知見は未だ豊富であるとは云い難い。我々はこれまでに、ナノ秒温度ジャンプ型スペクトロスコーピー／スペクトロメトリー法を開発し、代表的な温度応答性高分子である poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) の水溶液のコイル-グロビュール相転移、並びにそれに引き続く相分離の時定数を高精度で決定してきた[1, 2]。本研究では高分子溶液の基礎的なパラメータである濃度や分子量、更には立体規則性の観点から系統的に相分離時定数 (τ) を検討し、相分離ダイナミクスとその機構の解明を目指した。

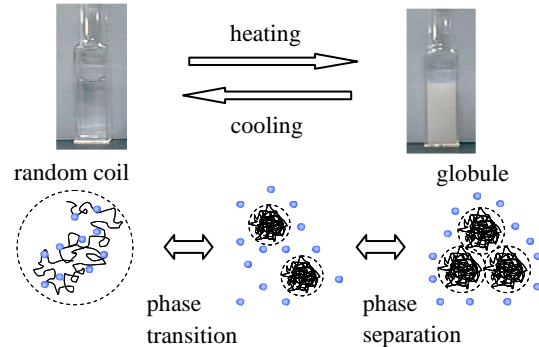


Fig. 1. Schematic illustration of thermo-responsive phase transition and phase separation of an aqueous solution of PNIPAM.

【実験】PNIPAM (分子量 20,000 ~ 100,000) をラジカル重合により合成し、その水溶液 (1.0 ~ 20 wt%) を試料として用いた。波長 1.2 μm のナノ秒ヒートパルス光を試料に集光し、ナノ秒温度ジャンプにより相分離を誘起した。同時にヒートパルス光と同軸上にプローブレーザー光を試料に導入し、相分離に伴う濁度の時間変化をプローブ光透過率の減衰として高速光ダイオードで検出し、オシロスコープ上に記録した。このプローブ光透過率の減衰は一次の指数関数で極めてよく再現でき、 τ を高精度で決定することができた。

【結果・考察】

濃度依存性 Fig. 2 に相分離速度の濃度依存性の結果を示す (分子量 ~60,000)。濃度増加に伴い相分離は速くなったが、さらに濃度が高くなると (≥ 10 wt%) 相分離速度は一定値に収束した。このような挙動は分子量の異なる全ての試料で観測された。さらに興味深いことに、相分離速度が一定値に収束したときの平均分子間距離が、分子量に依らず~10 nm に収束することも明らかとなった。つまり、低濃度領域では濃度増加

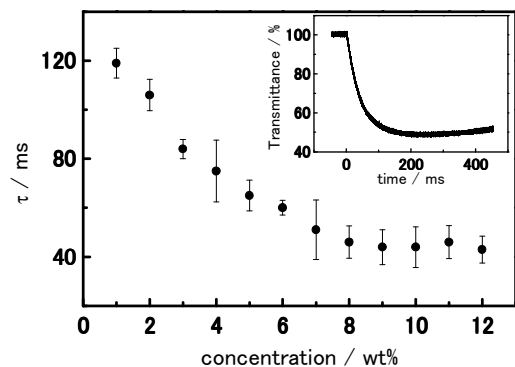


Fig. 2. Concentration dependence of phase separation time constant (τ) for PNIPAM of Mw = 60,000. The inset is a representative trace of optical transmittance.

に伴い、分子間距離が短くなるため、高分子鎖同士の衝突頻度が上昇し相分離が速くなったと考えられる。そして、さらに濃度が高くなると高分子鎖同士の重なり合いが無視できなくなるため、相分離速度は一定値に収束したと考えられる。

分子量依存性 Fig. 3 は τ を分子量と正の相関がある高分子の流体力学的半径に対してプロットした図である。分子量の低い領域においては、分子量増加に伴い相分離は速くなったが、さらに分子量が大きくなると、逆にその増加に伴い相分離は遅くなることが明らかとなった。これらの結果から、相分離が最速となる分子量の存在が明らかとなった。この結果は、高速応答を目指した刺激応答性高分子の分子設計において、重要な指針を与えると考えられる。

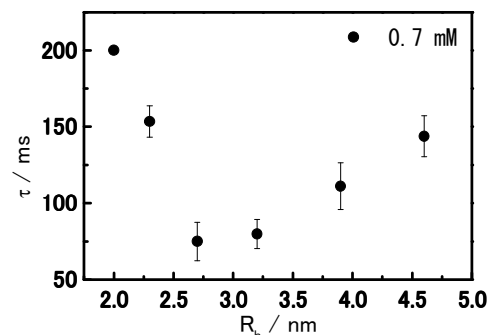


Fig. 3. Molecular weight dependence of phase separation time constant (τ) of 0.7 mM aqueous solutions.

立体規則性依存性 上記のアタクチック PNIPAM よりもメソ二連子の割合が数%高い PNIPAM の相分離速度は、分子サイズから予測される相分離速度よりもはるかに速いことが明らかとなった。また、メソ二連子の割合が高くなると、水への溶解性が低下することもわかった。以上のことから、相分離前の初期の水和構造の微妙な違いが、相分離ダイナミクスに大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。これらの知見は大変興味深いと考えており、現在ラマン分光法により立体規則性の違いが高分子鎖の水和構造に及ぼす影響を調べている。

【 結言 】 本研究により、PNIPAM 水溶液の相分離ダイナミクスは高分子濃度、分子量、および立体規則性に鋭敏に依存することが初めて明らかとなった。これらの挙動は高分子の集合構造や水和構造の観点から部分的に説明できることも分かった。PNIPAM に限らず、このような温度に応じて明確な境界を持って転移する現象は、種々の人工高分子やある種の天然高分子でも観測される普遍的な挙動であると云える。今後、レーザーを用いた手法を駆使して、これらのダイナミクスを包括的に解明することを目指す。

【 謝辞 】 本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究」“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。ここに深謝致します。

参考文献

- [1] Tsuboi, Y.; Yoshida, Y.; Okada, K.; Kitamura, N. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2562.(Letter)
- [2] Tsuboi, Y.; Yoshida, Y.; Kitamura, N.; Iwai, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 42

2P023

紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光によるシス - スチルベン S_1 状態の指紋領域スペクトルの観測

(¹理研・田原分子分光、²東工大院・理工) ○竹内佐年¹、倉持 光^{1,2}、田原太平¹

シス-スチルベンはオレフィン光異性化の最も代表的なモデル分子として活発に研究されてきた (図 1)。この分子は光励起により中央の C=C 結合まわりにねじれ、約 1 ピコ秒でシス→トランス異性化を起こすが、この反応時間はトランス体のトランス→シス異性化時間 (約 100 ps) に比べ 2 桁近く短い。このため、シス体の超高速の構造変化経路やそれを決める反応性 S_1 状態のポテンシャル形状に興味をもたれている。

これまで反応性 S_1 状態の構造は、ピコ秒自発ラマン分光[1]、フェムト秒インパルスラマン分光[2]、フェムト秒誘導ラマン分光[3]などによって詳しく調べられてきた。これらはいずれも 630nm にピークをもつ強い $S_n \leftarrow S_1$ 吸収[4, 5]に共鳴する条件下での測定であり、この

場合に通じて観測されるラマンスペクトルの特徴は、約 240 cm^{-1} の強いバンドと 1000 cm^{-1} 以下の領域に数個の弱いバンドが存在する点である。言い換えれば、シス - スチルベンの S_1 状態では、高波数領域に帰属の確定したラマンバンドの観測はこれまで報告されておらず、このことが S_1 状態の構造情報が限られている原因であった。特に C=C 伸縮振動モードは C=C 結合次数、すなわちこの分子が中央の C=C 部位でどれくらいねじれた構造をもつかを示す鍵となる振動であるため、このモードを含む指紋領域のラマンスペクトルの観測が強く望まれる。

これまでの研究から、シス - スチルベンには 630 nm の吸収だけでなく、350 nm にも強い過渡吸収を示すことが知られている [4, 6] (図 2)。この 350 nm 吸収は 630 nm 吸収と同じ時間スケールで減衰することから、同じ反応性 S_1 状態から (別の) 高励起状態への電子遷移によるものと考えられる。そこで、630 nm 吸収の代わりに 350 nm 吸収に共鳴する新たな条件でラマン測定を行うと、この電子遷移におけるフランク・コンドン因子を反映して、これまで観測できなかった指紋領域でのスペクトルを観測できる可能性がある。この考えにもとづき、今回われわれは世界で初めて紫外共鳴フェムト秒誘導ラマン分光装置を開発し、さらに、これを用いてシス - スチルベン S_1 状態の指紋領域のラマンスペクトルの観測に初めて成功したので、その実験結果について報告する。

実験ではチタンサファイア再生増幅器 (800 nm, 80 fs, 1 mJ, 1 kHz) を光源として使い、それによりポンプ光、ラマンポンプ光、プローブ光を発生させて誘導ラマン分光を行った。ポンプ光には再生増幅光の第 3 高調波 (267 nm) を、またプローブ光には CaF_2 中で発生させたフェムト秒白色光を用いた。ラマンポンプ光の発生では、まず正と負に等量だけチャープさせた基本波どうしの和周波光発生により狭帯域の 400 nm 光を発生させた。次にサファイア中で発生

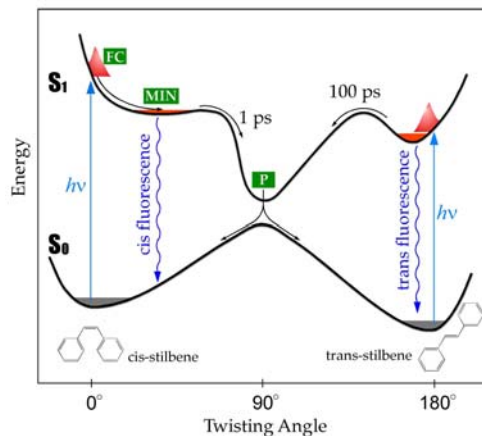


図 1. スチルベンの光異性化反応と S_0 状態、 S_1 状態のポテンシャル曲線

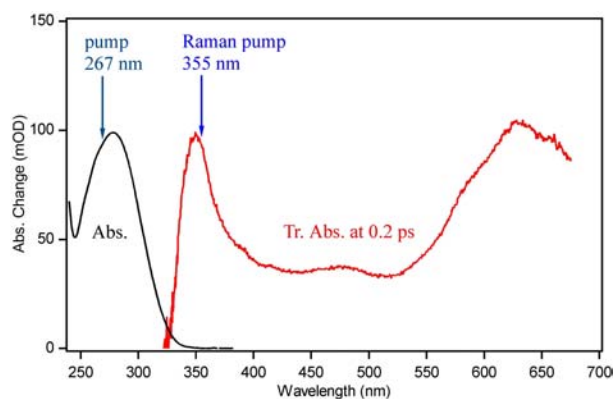


図 2. シス - スチルベン (アセトニトリル溶液) の定常吸収および過渡吸収スペクトル。矢印はポンプ波長とラマンポンプ波長を示す。

させたフェムト白色光を回折格子とスリットにより狭帯域化し、それを狭帯域 400 nm 光を励起光とする 2 段の光パラメトリック過程により増幅した。最後に、この狭帯域増幅光を第 2 高調波に変換し、紫外領域のラマンポンプ光 (355 nm, 13 cm^{-1} , 2.2 ps, 1.2 μJ) を得た。測定では、試料であるシス - スチルベンのアセトニトリル溶液 (1 mM) を光路長 1 mm のフローセルを用いて循環させた。

光励起後数ピコ秒以内の様々な遅延時刻で測定されたシス - スチルベン of フェムト秒誘導ラマンスペクトルを図 3 に示す。これらは、355 nm のラマンポンプ光を用いることにより、 S_1 状態の 350 nm 吸収に真性共鳴する条件で測定されたものである。この図から分かるように、この波数領域では約 815、1010、1325、1460 cm^{-1} にピークをもつ幅広いバンドがラマン利得信号の形で観測されている。これら 4 つのバンド強度の時間変化と 350 nm 吸収の時間変化とを比較した結果 (図 4)、バンド強度は (時刻ゼロ付近での変動はあるものの) 350 nm 吸収と同じ時間スケールで減衰することが分かった。この結果は、これら 4 つのバンドが S_1 状態に由来することを強く示している。この実験で観測されたモードは 350 nm 吸収に対応する $S_n \leftarrow S_1$ 電子遷移においてフランク・コンドン活性であるといえる。つまり、 S_1 状態と S_n 状態での平衡構造がこれらのモード方向にずれていることを意味している。このように、新たな共鳴条件を利用することにより、シス - スチルベン S_1 状態の指紋領域での共鳴ラマンスペクトルを初めて観測することができた。

発表では、各バンドのピーク振動数やバンド幅に関する定量的な解析、バンドの帰属に向けた更なる研究についても述べ、これらに基づいて S_1 状態での構造ダイナミクスの全貌について議論する。

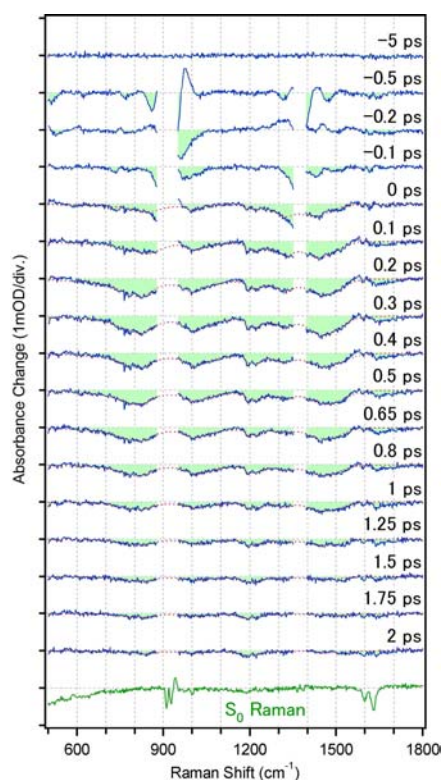


図 3. シス - スチルベン (アセトニトリル溶液) の紫外共鳴フェムト秒誘導ラマンスペクトル。ポンプ光 : 267 nm、ラマンポンプ光 : 355 nm。比較のため基底状態のラマンスペクトルも一番下に示した。

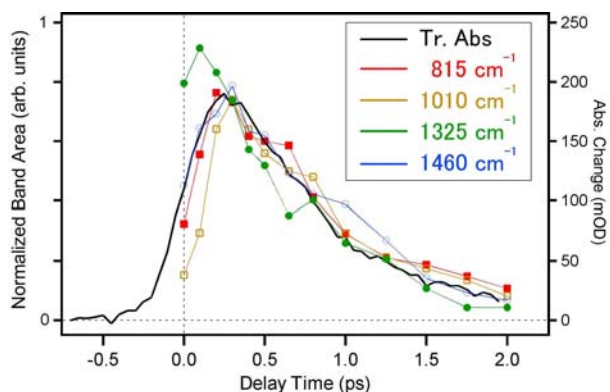


図 4. 過渡ラマンバンドのバンド強度の時間変化と 350 nm 過渡吸収の時間変化との比較。

参考文献

- [1] P. Matousek, A. W. Parker, D. Phillips, G. D. Scholes, W. T. Toner, M. Towrie, Chem. Phys. Lett. 278, 56 (1997). [2] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, Science 322, 1073 (2008). [3] A. Weigel, N. P. Ernsting, J. Phys. Chem. B 114, 7879 (2010). [4] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 93, 1041 (1990). [5] K. Ishii, S. Takeuchi, T. Tahara, Chem. Phys. Lett. 398, 400 (2004). [6] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, I. Ioffe, N. P. Ernsting, Chem. Phys. Lett. 493, 255 (2010).

2P024

ミセルに可溶化したピレンの光イオン化による水和電子の生成過程：
フェムト秒時間分解近赤外分光法による観測

(学習院大・理) ○加藤大典、高屋智久、岩田耕一

【序】水溶液中のミセルの疎水部で電子を生成させた場合、その電子はミセルの外に出て水和することが知られている⁽¹⁾(図1)。しかし、ミセル中で生成した電子の溶媒和過程の動力学は不明である。電子がミセル外に移動する過程において、ミセル親水部の極性がどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、陰イオン界面活性剤で形成されたミセルと陽イオン界面活性剤で形成されたミセルの内部にそれぞれにピレンを可溶化させ、レーザーパルス照射してピレンをイオン化した。イオン化により生じた電子の吸収帯の時間変化をフェムト秒時間分解近赤外分光法によって測定し、陰イオンまたは陽イオンミセル水溶液における水和電子の動力学を研究した。

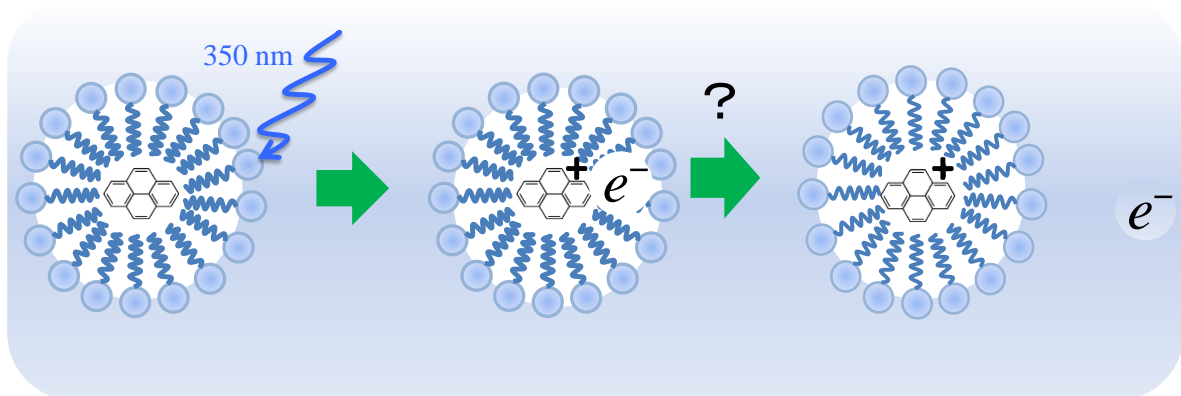


図1 ミセルに可溶化させたピレンの光イオン化による電子の生成とその水和

【実験】本実験ではポンプ・プローブ法によって時間分解近赤外スペクトルを測定した。光源であるチタン・サファイアレーザーから得たパルス光(800 nm)を再生増幅器により増幅し、増幅されたパルス光を光パラメトリック増幅器により350 nmの紫外光に変換して、これをポンプ光として用いた。サファイア板を用いて再生増幅器出力を白色光に変換したものを、プローブ光として用いた。ポンプ光とプローブ光の時間差を変えながら、ポンプ光の有無によるプローブ光の吸光度変化を分光器とInGaAsアレイ検出器で測定した。ミセル生成のための界面活性剤として、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)と陽イオン界面活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTAC)を用いた。

【結果と考察】 SDSとDTACのミセル中に可溶化したピレンに350 nmの光パルス照射すると、それぞれにおいてイオン化により生じた電子による吸収帯を近赤外域で観測した。測定された時間分解近赤外吸収スペクトルを図2および図3に示す。

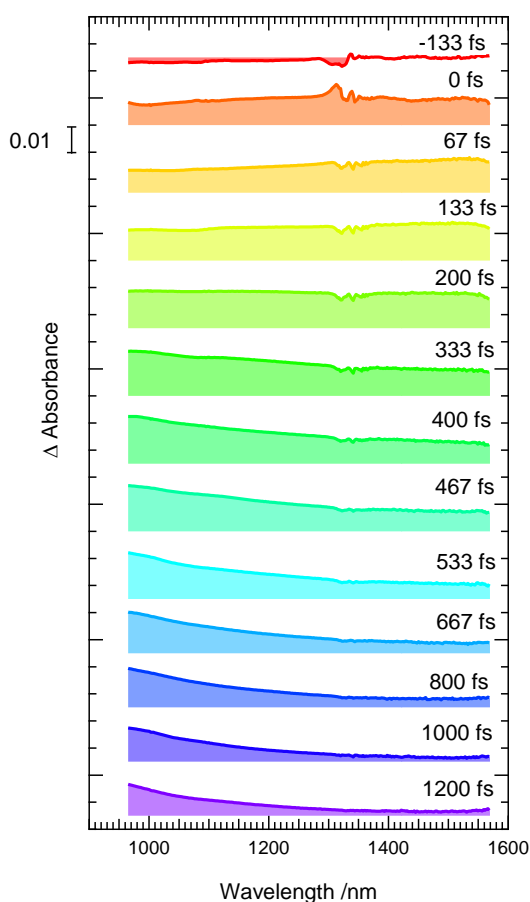


図2 SDS ミセルに可溶化したピレンの光イオン化で生じた電子の時間分解近赤外吸収スペクトル

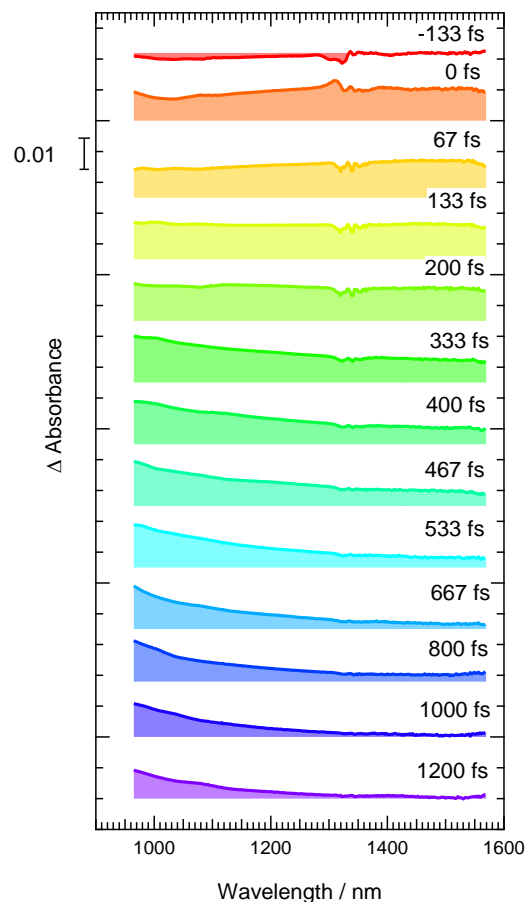


図3 DTAC ミセルに可溶化したピレンの光イオン化で生じた電子の時間分解近赤外吸収スペクトル

図2および図3の時間分解吸収スペクトルでは、まず、0から200 fsで幅の広い電子吸収帯が観測された。遅延時間が変化するにつれて、吸収極大は可視域の方向に短波長シフトする。このスペクトル変化は、ミセルの疎水部に可溶化されたピレンから生成した電子がミセル外部の水相に移動して水和される過程を反映している。長波長側(1300 nmから1580 nm)において吸収強度の減衰を分析すると、SDSミセル水溶液での減衰速度はDTACミセル水溶液での減衰速度よりも小さいことがわかった。これらの事実から、ミセル水溶液における電子の水和ダイナミクスは、ミセルの親水基の極性の影響を受けることが示唆される。

【参考文献】

(1) S.C.Wallace, M.Grätzel and J.K.Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 1973, 23, 359-362

常温～超臨界水中における p-ニトロアニリンの 分子内電荷移動反応ダイナミクスの変化

(京大院理) ○大澤 浩二, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】 一般に臨界温度・圧力以上の状態は超臨界状態と呼ばれ、温度、圧力を制御することで相転移を経ることなく密度を変化させることができる。特に水やアルコールといった水素結合性溶媒の超臨界状態においては、温度・密度の変化に伴い誘電率や水素結合度などの物性が大きく変化するため、通常の水溶液ではおこらないような酸化や加水分解などの反応が特異的に起こることが知られており、産業への応用が実現しつつある。我々は、超臨界水中での反応の特異性を

解明するため、ラマン分光法や種々の時間分解分光測定により、局所的な溶媒和状態や、反応ダイナミクスの詳細な検討を進めてきた。特に、p-ニトロアニリン(PNA)分子を対象として、振動分光から超臨界水や超臨界アルコール中での溶媒和構造の変化を明らかにし[1]、また過渡吸収測定から振動緩和ならびに電子移動速度の検討を進めてきた[2]。PNA は分子内に電子供与基と電子受容基を併せ持ついわゆるプッシュプル型の分子である。光励起された PNA 分子は分子内で電荷分離し、逆電子移動を経て基底状態へと戻る。図 1 にその光化学反応のスキームを示す。Kovalenko らは種々の分子性溶媒中での過渡吸収測定を行い、水分子中では水素結合の効果により種々の減少の速度が速くなることを見出している[3]。また Thomsen らは、ジオキサンのような極性の低い溶媒中では長寿命の三重項状態が生成することを明らかにした[4]。こういったダイナミクスが超臨界水中でどのように変化するかを調べるために、我々はこれまでに過渡吸収スペクトルの測定を行ってきたが、今回は単一波長プローブの過渡吸収測定により、より低密度までの、長時間にわたるダイナミクスを高い S/N 比で測定した結果に加え、モデルを用いたダイナミクスの解析をおこなったのでその結果を報告する。

【実験】 単一波長プローブによる過渡吸収分光測定は、既報のシステムを一部改良しておこなった[5]。概略を説明すると、Ti:Sapphire 再生増幅器からの出力の倍波(400nm)をポンプ光に用い、プローブ光には基本波(800nm)をサファイア基盤に集光して得られた白色光パルスあるいはその倍波を利用し、バンドパスフィルターによって目的の波長(380nm,430nm,470nm)をおよそ 10nm の幅で切り出した。検出にはフォトダイオードを用い、チョッパーにてポンプ光の ON/OFF での吸光度の変化(ΔOD)を検出した。時間分解能は ~ 200 fs である。高温高压条件下での測定には独自に開発した高温高压セ

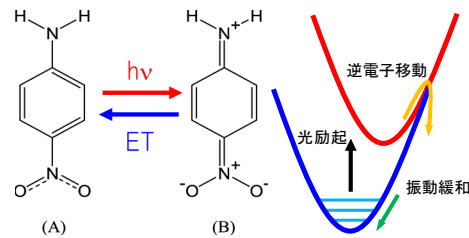


図 1 PNA 分子内電荷移動反応のスキーム

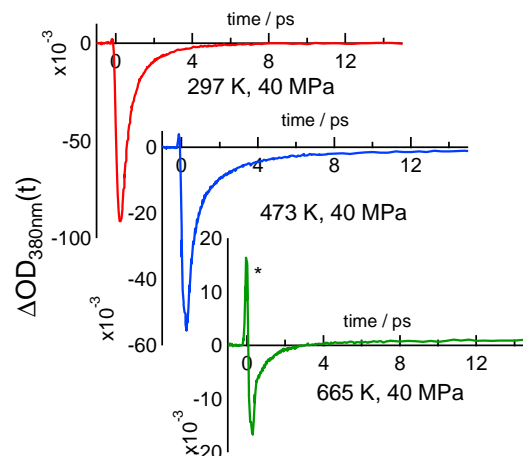


図 2 380nm での信号の時間プロファイル。*はセルによる信号。

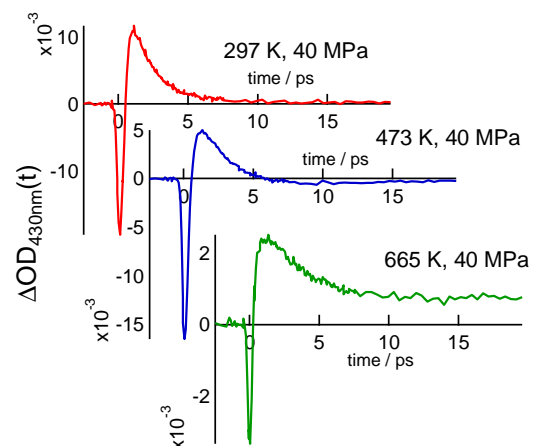


図 3 430nm での信号の時間プロファイル

ルを用い[6]、40MPaの等圧条件下で温度は297~665Kまでの温度変化、ならびに665Kで32MPaまでの圧力条件で測定した。臨界密度で割った換算密度にすると1.46から3.15の範囲に相当する。

【結果と考察】 図2,3に40MPa下で種々の温度で測定された380nmおよび430nmの $\Delta OD(t)$ を示す。380nmにおいては光励起によるブリーチリカバリー過程が観測される。時刻ゼロ付近でみられるスパイク状の信号は高圧セルのファイア窓によるもので、温度が上がるにしたがってPNAの過渡吸収信号が相対的に弱くなるため、顕著に観測される。この部分を除き、信号は多成分の指数関数で再現され、0.3ピコ秒程度の励起状態の緩和に続き2ピコ秒程度のホットバンドの減衰にそれぞれ帰属される。一方で430nmではブリーチリカバリーからホットバンドの吸収の減衰への変化が観測された。解析においては逆電子移動反応速度を430nmと380nmで共通にして、速度定数を評価した。

図4に求めた振動緩和速度を溶媒分子との衝突頻度と比較したものを示す。最も単純な振動緩和のモデルでは、緩和速度は溶媒との衝突頻度に比例するが、測定結果は密度に対し単調に減少していく。これは温度上昇に伴う水素結合の減少が速度変化に大きく影響しているためだと考えられる。現在溶質溶媒分子間の水素結合数を分子動力学計算によって評価しており、講演では水素結合数との相関を議論する予定である。

一方、逆電子移動速度は図5のように密度に対し変化する。すなわち100°C付近($\rho_r=3.0$)までは電子移動速度が加速し、その後密度の減少とともに遅くなっていく。このような変化と、溶質-溶媒間のエネルギー変化との相関を調べるために、常温高圧下から超臨界領域にかけて測定した定常吸収スペクトルを、Marcus, Jortnerらの電子移動に関する理論[7]を用いてフィットすることにより、逆電子移動速度を見積もり、同時に評価できる励起エネルギー、振動再配向エネルギーの変化との相関を調べた。吸収スペクトルの評価においては、溶媒の再配向エネルギーは吸収スペクトルのピークシフトに比例して変化すると見積もり、振動の再配向エネルギーは常温常圧下のメタノールの値を参考にした。計算結果と実測値の相対的な変化を比較したものが図6である。再配向エネルギーと水素結合度の減少による減速の効果と、振動エネルギーの増加による加速の効果が競合することによって、密度に対する変化が小さくとどまっていると考えられる。講演では分子動力学計算の結果も含めて議論する予定である。

References [1] T. Fujisawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515 (2008). [2] K. Osawa, et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012089 (2010). [3] S. A. Kovalenko et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 3256(2001). [4] C. L. Thomsen et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1062(1998). [5] Y. Nishiyama et al. *Chem. Phys. Lett.* **491**, 164 (2010). [6] Y. Kimura et al., *Rev High Pressure Sci. Technol.*, **16**, 87(2006). [7] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **93**, 3078 (1989)

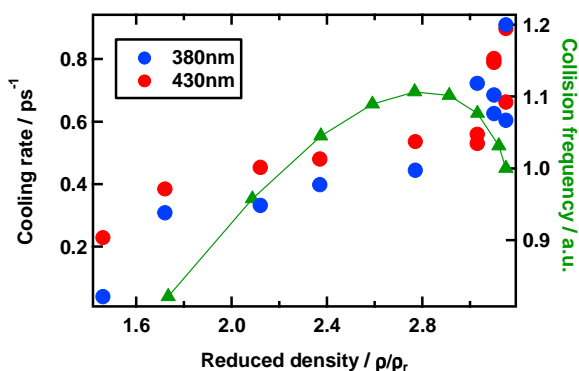


図4 振動緩和速度定数と衝突頻度の密度変化

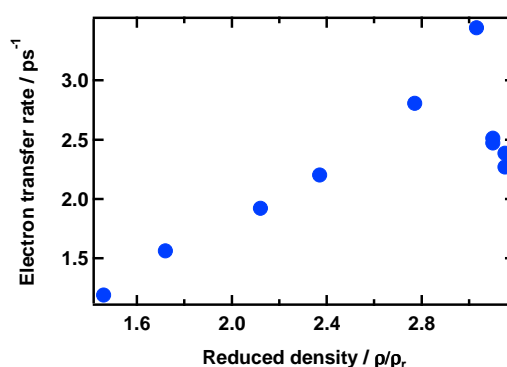


図5 逆電子移動速度定数の密度変化

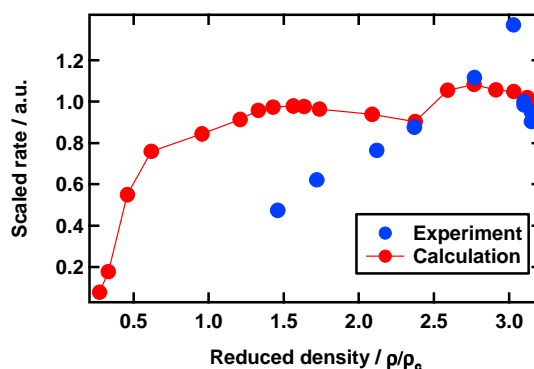


図6 理論により見積もられた逆電子移動速度の密度依存性

2P026

フェムト秒レーザープラズマ誘起 X 線を光源として用いた 液体試料の X 線散乱測定

(東北大院理) ○五月女光, 松島進一, 東遥介, 梶本真司, 福村裕史

【序】X 線回折・散乱測定(XRD 測定)は直接的に分子構造を観測できる有力な手法である。近年では放射光施設の高輝度パルス X 線を利用したポンプ・プローブ実験により、過渡的な分子構造の変化を捉えることが可能となっている。しかし液体や溶液を試料とした場合散乱強度が低いため、その時間分解能は現在数十ピコ秒程度までしか達成されていない。そこで本研究ではさらなる高時間分解能を目指し、サブピコ秒のパルス幅を持つレーザープラズマ誘起 X 線を光源とした XRD 測定装置を構築した。さらにこの装置を用いて液体試料の X 線散乱像を取得することに成功した。

【実験】Fig. 1 に構築した XRD 測定装置を示す。対物レンズ(Mitsutoyo, 20x)を用いてフェムト秒レーザー光(798 nm, 190 fs, 800 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を鉄を含むターゲット表面に集光照射し発生した鉄の $K\alpha$ 線(1.941 Å)を XRD 測定の光源とした。発散光として発生した X 線を X 線レンズ(IFG, elliptical capillary)を用いて準平行光とし、ジェットセルより噴出させた試料液膜(厚み 300 μm)上に照射した。また粉末試料の測定ではスコッチテープを窓材とし試料を保持した。試料によって散乱された X 線を後方の X 線冷却 CCD(Andor, 1024x255 pixel)で検出した。高エネルギーの環境放射線や読み出しノイズの影響を低減するため、測定は光子計数法で行った。CCD で観測された 2 次元散乱像を同心円状に積算することにより 1 次元の散乱強度曲線に変換した。さらにフーリエ変換することで液体中の原子間距離の分布を表す動径分布関数を導出した。

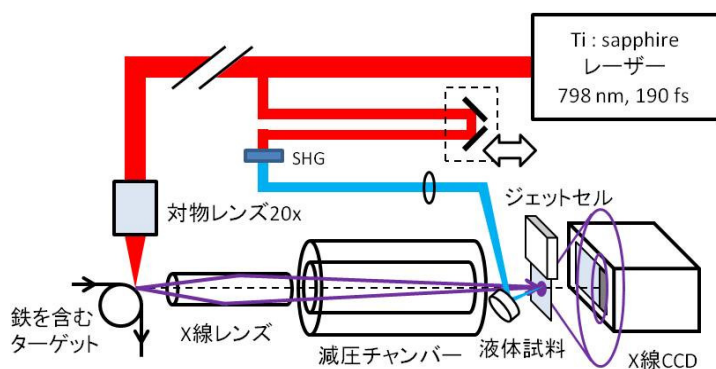


Fig. 1. レーザープラズマ誘起 X 線を光源とした X 線回折装置

【結果と考察】まず、構築した回折装置の確認のため標準試料として粉末状のアゾベンゼンの XRD 測定(測定時間 24 分)を行った。Fig. 2 に粉末アゾベンゼンの 2 次元回折像とそれを同心円状に積算した 1 次元回折強度を示す。粉末回折データベース¹の回折角度と比較すると、回折ピークの角度が一致していることが確認される。この結果から構築した回折装置により正しく XRD 測定が可能であると言える。

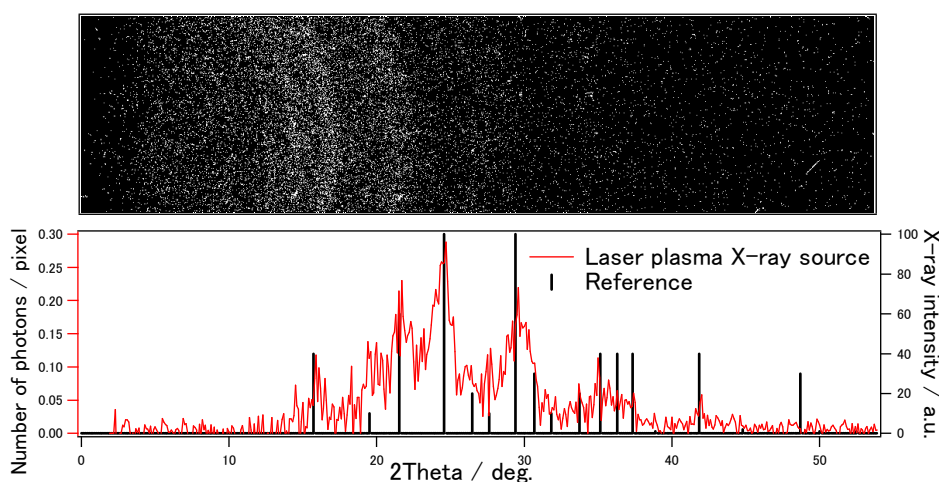


Fig. 2. 粉末アゾベンゼンの X 線回折像(上)と同心円状に積算した回折強度曲線(下)(測定時間 24 分)

次に典型的な有機溶媒であるシクロヘキサンを試料として XRD 測定(測定時間 8 分)を行った。Fig.3 に得られた散乱強度曲線と動径分布関数を示す。散乱強度曲線は市販の回折装置を使用して測定されたものとほぼ一致した。また、動径分布関数ではシクロヘキサンの分子内 C-C 結合に対応する 1.6 \AA のピークと平均分子間距離に相当する約 5 \AA ごとの周期的なピークが確認される。フェムト秒レーザープラズマ X 線を光源とした XRD 測定によりシクロヘキサンの液体構造を観測することに成功したと言える。

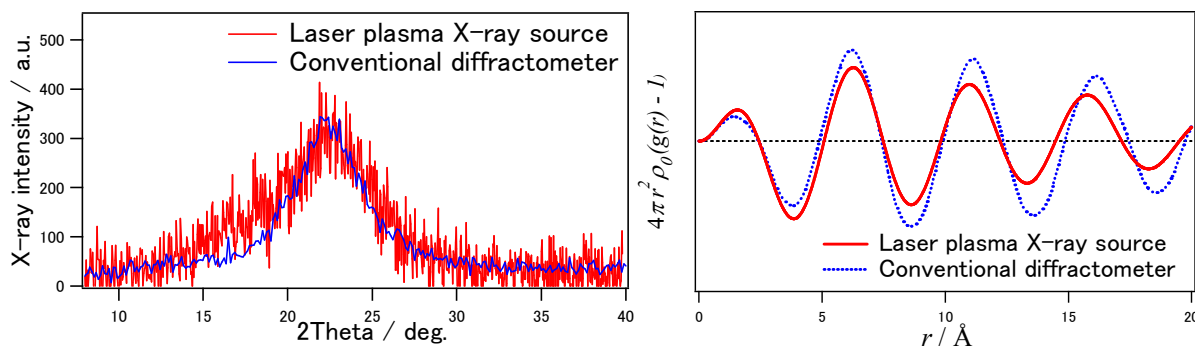


Fig. 3. シクロヘキサンの X 線散乱強度曲線(左)と動径分布関数(右)(測定時間 8 分)

これらの結果から、長時間に渡る測定により光励起に伴う液体試料の X 線散乱像の変化が観測可能であることが予備的に示された。発表では時間分解測定により散乱像の変化を観測・解析することにより溶液内ダイナミクスについて議論する。

【参考文献】

- 1) The International Centre for Diffraction Data® No.000030172 (Azobenzene)

2P027

1- pyrenol-triethylamine励起水素結合体の
フェムト秒過渡吸収測定による振動コヒーレンスの観測と
陽子移動反応ダイナミクス

(阪大・院基礎工、極限研究センター、CREST) ○片山 哲郎, 宮坂 博

【序】水素結合を介した陽子移動や電子移動反応は、最も基礎的な化学反応のひとつであり、Photoactive Yellow Protein (PYP) やバクテリオロドプシンのような生体分子系では、光エネルギーを運動エネルギーに変換する際のプロトンポンプの素過程として重要な過程を担っている。したがって水素結合の存在下の光誘起陽子移動反応を理解することは、光化学反応の基礎的な理解という観点からでなく、新規光エネルギー変換系の分子設計指針を提出するという応用的な観点からも重要である。

一般に、現在までの研究の結果、励起水素結合体の光励起後の挙動については、次のようなことが一般的に明らかになっている。(1) ナフチルアミンやカルバゾールなどとピリジンのように陽子受容体と受容体である π 電子系が直接水素結合により結ばれた場合には、陽子受容体の還元電位、供与体の酸化電位がそれぞれ電子の授受に対して変化し、励起状態において効率の良い電子移動反応が進行し、著しい蛍光消光が起こる[1,2]。一方、(2) これに対してピレノールとトリエチルアミンのように一方が共役 π 電子系を持たない場合には、モノマー蛍光の長波長側に陽子移動体の蛍光が観測される[1,3]。この水素結合体における陽子移動過程は、たとえばピレノールとトリエチルアミン系では1 ps以内に進行するが[1,3]、この反応挙動の詳細、反応を支配する因子については、未だ明らかではない。そこで、本研究ではベンゼン溶液中のピレノール (1-PyOH) -トリエチルアミン(TEA)水素結合体の陽子移動過程に対してフェムト秒紫外-可視過渡吸収測定を行い、1-PyOH の振動波束運動と陽子移動反応の観測を行った。

【実験】パルス光源にはTi:Sapphireレーザー (Tsunami, Spectra Physics)、再生増幅器 (Spitfire, Spectra Physics, 1kHz, 960mW) を用いている。基本波を半分に分け、一方を非同軸OPA (TOPAS-White, Light-Conversion) に通し、その第2高調波を励起光として用いている(360nm, 390nm)。パルス幅の測定は厚さ100 μ mのサファイア板を媒体としたFrequency resolved optical gating (FROG)によりauto-correlationを測定した。もう一方の基本波は、1mmのCaF₂板に集光して白色光を発生させ、観測光に用いた。

1-PyOH (Wako)、ベンゼン (Wako, 分光分析用)はそのまま使用し、TEA (Wako, 特級)は蒸留精製し、用いた。

【結果と考察】PyOH-TEA/ベンゼン溶液のフェムト秒360nm光励起による過渡吸収スペクトルの時間変化を図1に示す。この溶液では、基底状態のほぼ全てのPyOHはTEAと水素結合体を形成している。光励起直後には、長波長部の正の吸収と420 nm付近に誘導放出が観測され、200 fs程度の時定数で420 nmからの蛍光が、強度を増すとともに若干長波長シフトする挙

動が観測された。この200fsの時定数は、蛍光のup-conversion測定でも陽子移動体の蛍光の立ち上がりとして観測されており陽子移動により生成したイオン対状態の増加、またその構造安定化などを伴う過程であると考えられる。しかし、0 fsで観測される過渡吸収スペクトルに現れる420 nmの誘導放出は、主に陽子移動後の状態の形状を示している。このことは、ここに示すスペクトルの時間変化は、励起水素結合体から陽子移動体への変化の素過程を観測しているというよりは、陽子移動自体は非常に高速 (数10fs以内)に進行しており、励起水素結合体と陽子移動したイオン対の状態がいわば平衡にあり、時間の経過とともに、イオン対状態の安定化等により平衡がシフトし、イオン対状態のpopulationが増大していく過程が観測されていることを示唆する。

誘導放出が観測された420-450nmの波長領域の時間変化には、図2に示すように 160 cm^{-1} の振動コヒーレンスが観測された。この周波数は溶液中の単体のピレノールやTEAのラマン散乱実験やIR測定では観測されておらず、水素結合体独自の低周波数成分であると考えられる。系は異なるが、 $-\text{OH}\cdots\text{O}$ -水素結合系に対しては水素結合間(この場合はOとO)の 150 cm^{-1} 程度の低周波分子振動による非調和カップリングが高波数のO-H振動スペクトルに現れることが報告されており[4]、水素結合間の相互作用が変化するような比較的low波数の運動によって、励起水素結合体とイオン対状態間の移行が変調されることを示唆している。

発表では、励起波長をより長波長である390 nmに変更した場合の挙動、蛍光のup-conversion測定の結果と共に、観測された振動波束運動と励起水素結合体からの陽子移動反応過程との関係性について議論する。

[1] N. Mataga, H. Miyasaka, *Prog. React. Kinet.*, 19 (1994) 317.

[2] H. Miyasaka, A. Tabata, S. Ojima, K. Kamada, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7335.

[3] N. Mataga, H. Miyasaka, *Adv. Chem. Phys.*, 107 (1999) 431.

[4] H. Graener, T. Losch, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5365.

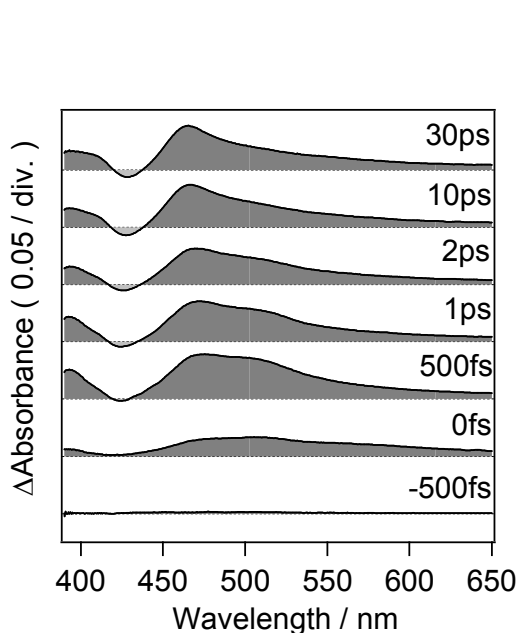


図 1 ベンゼン溶媒中の 1-PyOH – TEA の紫外-可視過渡吸収スペクトル。(励起波長 360 nm.)

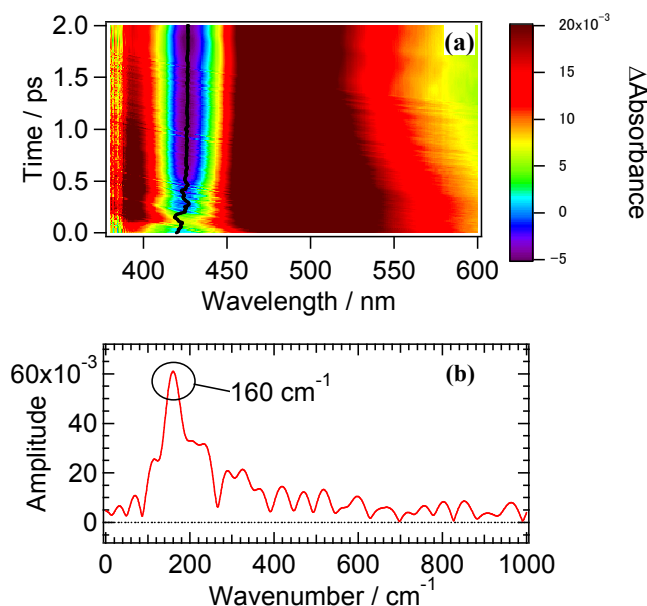


図 2 ベンゼン溶液中の 1-PyOH – TEA の紫外-可視過渡吸収スペクトルの(a)二次元プロット。(励起波長 360 nm.) (b)観測波長 430 nm におけるFFT信号。

フェムト秒縮退四光波混合による

イオン液体中のコヒーレント振動の増幅

(阪大院・基礎工・極限量セ) 津森 央輝, 村松 正康, ○長澤 裕, 宮坂 博

【序】超高速分光において十分に短いパルスレーザー（パルス幅 30 fs 以下）を用いると、コヒーレントに核波束運動を誘起することができ、その振動を過渡吸収スペクトルの経時変化などで観測することができる。筆者らは、3つのフェムト秒パルスを使用する縮退四光波混合（DFWM）法において、最初の2つのパルス間隔を変化させると核波束運動の増幅と抑制が可能であることを明らかにしている[1]。不均一極限において単一の分子振動がある場合、DFWMの信号強度は以下のように近似できる。

$$S(t_{12}, t_{13}) \cong \exp[-4D_{\text{vib}}^2(1 - \cos \omega t_{12})(1 - \cos \omega t_{13})] \exp[-\frac{4t_{12}}{T_2}] \quad (1)$$

ここで、 t_{12} と t_{13} は1番目と2番目、1番目と3番目のパルスの時間差、 D_{vib} は振動強度を表すパラメータ、 ω は振動の角速度、 T_2 は電子位相緩和時間である。(1)式を見るとわかることは、 t_{13} を $2\pi n/\omega$ ($n=0, 1, 2, \dots$)に固定して t_{12} をスキャンした場合、分子振動は消えるのに対し、 t_{13} を $2\pi(n+1/2)/\omega$ にした場合、その振幅は最大になる。なおDFWMの場合、パルスはすべて同等なので t_{12} と t_{13} を入れ替えても変化はない。

しかし、(1)式は不均一極限で単一の分子振動しか考えていないので、実際の系でこのとおりの挙動を示すとは限らないことを我々は見出している[1,2,3]。複数の分子内振動が存在すると、振動間にカップリングが生じる場合があり、DFWMでこうした挙動が観測可能か検討する必要がある。さらに、化学反応とカップルした分子振動も存在すると考えられるので、DFWMで特定の振動を増幅または抑制した場合に反応にどのような影響を及ぼすかも興味深い[3]。我々はこうした観点から新規な分光法を開発する研究を進めているが、現時点まではおもに 100 K 以下の低温で実験を行ってきた。しかし、この手法を化学反応に応用するには、より高温でも実験が可能なのが有利である。

そこで、今回はイオン液体を溶媒として室温で実験を行った。イオン液体は常温で液体の熔融塩であり、新規な溶媒として応用が期待されている。カチオンに付いたアルキル鎖が弱く会合し、極性部位と無極性部位に相分離した微視的な溶液構造をイオン液体はとるとされる。イオン液体は粘度も高く、拡散的な溶媒和ダイナミクスは抑制され

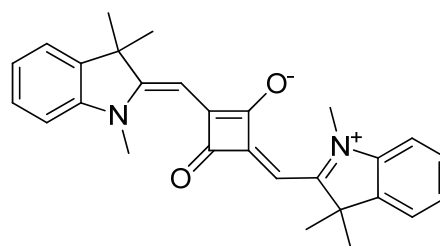


図1. NK2990の分子構造。

ており、デコヒーレンスが起こりにくく DFWM の実験には有利であると考えられる[5]。

【実験】当研究室で制作したキャビティダンプ型の自己モード同期フェムト秒 Cr: forsterite レーザーの第2高調波を実験に使用した。中心波長は 635 nm で、パルス幅は約 30 fs、繰返し周波数は 100 kHz、3つのパルスのエネルギーはそれぞれ 1 nJ 弱である。プローブ分子としては、2-[[3-[(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)methyl]-2-hydroxyl-4-oxo-2-cyclobuten-1-ylidene]methyl]-1,3,3-trimethyl-3-indolium, inner salt (NK-2990、株式会社 林原生物化学研究所、図1)、イオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI) を使用した。

【結果と考察】図2(a)と(b)に NK-2990/BmimTFSI の DFWM の測定結果とそのフーリエ変換スペクトル (実数部) を示す。 $t_{13} = 13\text{-}27$ fs にかけて振幅が極大値をとり、とくに $92, 160, 311\text{ cm}^{-1}$ のモードが増幅されていることがわかる。1-プロパノール中の 10-150 K の実験では、 $t_{13} = 45$ fs 付近で極大となったので、室温のイオン液体ではこれよりも若干短いところで極大になっていることがわかる。これはデコヒーレンスが室温で速くなったためと考えられる。また、 92 cm^{-1} のモードはガラス中ではブロードになることが知られているが、イオン液体中では比較的シャープであり、高粘度で不均一なイオン液体であっても、ガラスよりも液体の特徴を呈していることがわかる。また、 $t_{13} \geq 80$ fs で現れているブロードな低振動モードは DFWM 信号の超高速減衰を反映したものであり、溶媒の慣性応答の寄与によるものである。

この実験より、縮退四光波混合によるコヒーレントな核波束運動の制御は、室温でも可能であり、反応系にもこの手法が応用可能であることが示唆された。

【参考文献】

1. Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11946-11952 (2005)
2. Y. Nagasawa, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, DOI: 10.1039/C1PP05048F (2011)
3. Y. Nagasawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2431-2441 (2003)
4. Y. Nagasawa, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 263-268 (2009)
5. M. Muramatsu, et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3886-3894 (2011)

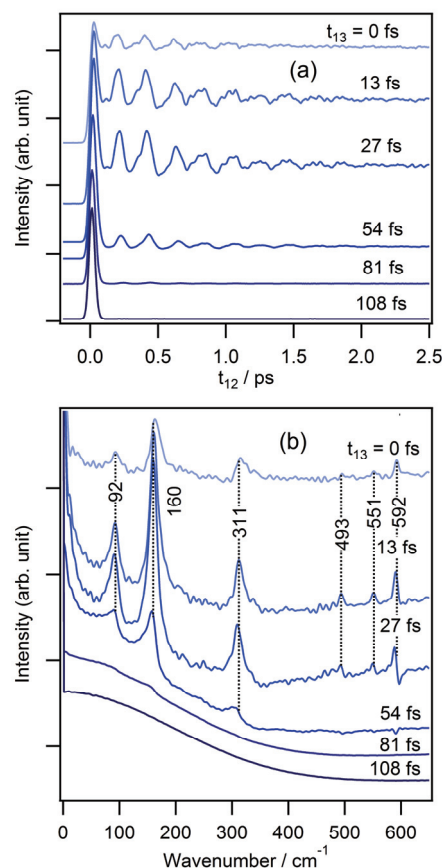


図2. (a) 室温 (295 K) における NK2990/BmimTFSI の DFWM 信号。(b) そのフーリエ変換スペクトル (実数部)。

超高速時間分解分光計測による

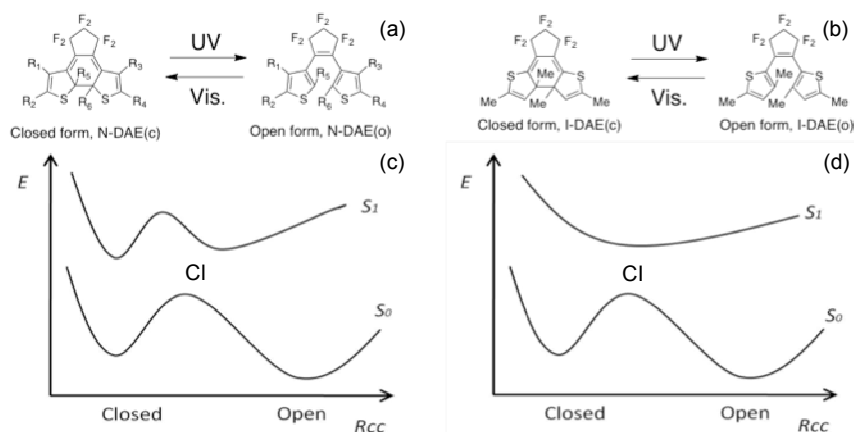
Invert 型ジアリールエテン誘導体の一光子反応ダイナミクス の 解明

(愛媛大・院理工¹, 阪大・院基礎工², 阪市大・院工³, 立教大・理⁴)○石橋千英¹, 朝日 剛¹, 早矢仕恬子², 梅里俊之², 片山哲郎², 宮坂 博²,
小島誠也³, 入江正浩⁴

【序】光照射により 6π 電子環開閉型のフォトクロミズムを示すジアリールエテン誘導体 (DAE) は、他のフォトクロミック化合物と比べて両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が高い。また、一般的に両異性体では吸収波長や分極率などの物性がそれぞれ異なり、光照射に伴ってこれらの諸物性が迅速に変化する。こうした特徴に着目して、DAE は、光メモリーや光スイッチなどのフォトニックデバイスへの応用が期待され、これまでに数多くの研究がなされている。一方、フォトクロミック反応は光励起によって反応を開始するため、反応の時間原点をフェムト秒といった高い精度で決定することができる特徴を持つ。したがって、時間分解分光測定により反応ダイナミクスの詳細を実時間で検出し、反応機構の直接的解明が可能な系といえる。

これまでに我々は、超高速時間分解分光法を用いて Scheme 1(a)に示す Normal 型ジアリールエテン誘導体 (N-DAE) における開環、閉環両反応ダイナミクスをそれぞれ測定してきた。まず閉環反応においては、数種類の置換基の異なる N-DAE(o)を測定した結果、どの系も 1 ps 程度と非常に迅速に結合生成が行われていることが明らかになった。一方、開環反応においては、10 種類程度の N-DAE(c)を測定した結果、1~50 ps の時間領域で結合開裂が起こることが明らかになった。理論計算からも N-DAE について数多くの研究がなされており、時間分解分光測定の結果と併せて、Scheme 1(c)のように開環・閉環反応のポテンシャル概念図が示されている。開環、閉環両反応において、分子は励起された後、Conical Intersection (CI) で分岐するため、両反応収率の合計は 1 になることが予見される。しかし、N-DAE においては、閉環体の励起状態の最安定点と反応点との間にわずかな活性化障壁が存在するために、反応収率の合計は 1 より小さくなる。実際に、N-DAE の多くは、両反応収

率の合計が 1 より小さい。
一方、Scheme 1(b)に示す Invert 型ジアリールエテン誘導体 (I-DAE) においては、開環、閉環反応共に励起状態に活性化障壁はないことが予測され (Scheme 1(d))、開環、閉環反応の収



Scheme 1 (a)N-DAE と(b)I-DAE のフォトクロミック反応
(c)N-DAE と(d)I-DAE の開環・閉環反応のポテンシャル概念図

率の合計が1になると考えられる。実際に今回測定に使用した **I-DAE** では開環反応収率が約 0.60 と閉環反応収率が約 0.40 であり、反応収率の合計が1になる。そこで本研究は、励起状態におけるポテンシャルと反応挙動に関する実験的な知見を得るために、**I-DAE** を対象にフェムト秒パルスレーザーによる時間分解蛍光および過渡吸収測定を行い、反応挙動について研究を行った。

【結果】 Fig. 1(a)には、フェムト秒パルス励起 (Pump 400 nm & 150 fs fwhm) による **I-DAE(c)** のヘキサン溶液に対する過渡吸収スペクトルを示す。励起直後から 800 nm 付近に正の信号が立ち上がり、その信号の減衰とともに 590 nm 付近に新たな吸収帯が現れた。800 nm と 590 nm における時間変化を解析した結果、減衰と生成の時定数 (0.1 ps) は一致した。また 590 nm 付近の信号の減衰時間 (0.25 ps) と 420 nm 付近の負の信号の回復時間 (0.23 ps) がほぼ一致した。これらのことから、開環反応では中間状態 A を経由して迅速に進行していることが明らかになった。一方、**I-DAE(o)** のヘキサン溶液に対しては、フェムト秒パルス励起 (Pump 360 nm & 30 fs fwhm) による過渡吸収スペクトル測定を行った (Fig. 1(b))。閉環体の励起状態においても、励起直後から開環反応で 590 nm 付近に観測された中間状態 A の信号と類似した信号が観測された。その後、590 nm 付近の信号の減衰とともに 420 nm 付近に吸収帯が生成した。420 nm に観測された新たな吸収帯は、閉環体基底状態の吸収スペクトル形状とほぼ一致することから、励起後、数百フェムト秒以内に閉環体が生成することが明らかになった。

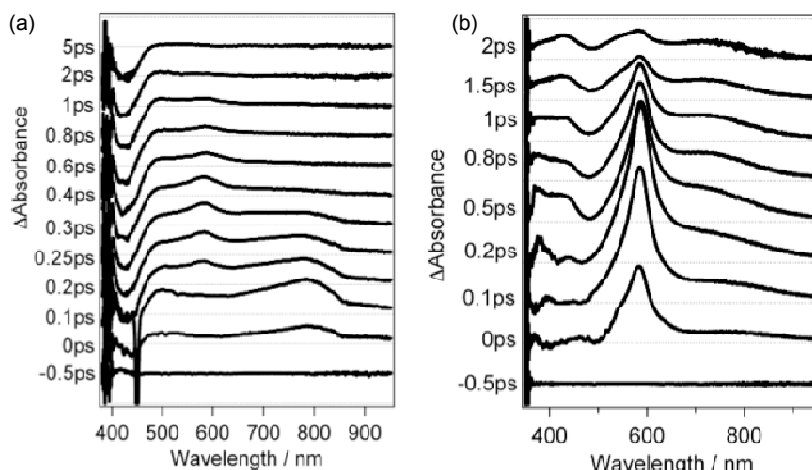


Fig.1 fs パルス励起による N-DAE/n-hexane 溶液の過渡吸収スペクトル (a: 400 nm (閉環体) 励起、b: 360 nm (閉環体) 励起)

上記の結果から、以下の3点が明らかになった。

①両反応において 590 nm 付近に吸収帯が観測されたことから、中間状態 A は両反応に共通の状態であり、この中間状態 A を経由して反応が進行すると考えられる。

②一般的に溶液系の反応では、反応分子は 300~400 フェムト秒に一回程度の割合で溶媒分子との衝突を繰り返すが、**I-DAE** では励起状態寿命が非常に短いため、どちらの反応においても励起状態で溶媒との衝突がほぼ起こらないと考えられる。

③二つの反応において中間状態 A の生成時間を比較すると、開環反応の方が高い。

これらのことから、溶媒と衝突する前に高速に中間状態 A に進むためのポテンシャルの勾配が反応収率の増減に大きな影響を与えていると考えられる。

発表では、**N-DAE** 系の反応ダイナミクスを含め、理論計算の結果と照らし合わせながら、ポテンシャル勾配と反応収率の相関について議論する予定である。

2P030

Studying the substituent effect on ultrafast structural distortions in bis(diimine) Cu(I) complexes via nuclear wavepacket motion

(Molecular Spectroscopy Laboratory, ASI, RIKEN)

○Linqiang Hua, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara

【Introduction】

The photophysical and photochemical properties of bis(diimine) copper(I) complexes have attracted a great deal of fundamental interest, because they exhibit a characteristic photoinduced structural change in the metal to ligand

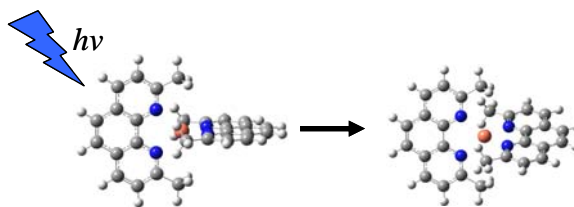


Fig.1 Flattening distortion in the MLCT excited state of $\text{Cu}(\text{dmphen})_2^+$

charge transfer (MLCT) excited state. Previously, we studied the ultrafast structural change of a prototype Cu(I) complex, $\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{PF}_6$ (dmphen is 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), in solution by femtosecond time-resolved fluorescence and absorption spectroscopy^[1-2]. This Cu(I) complex has a D_{2d} structure in the ground state (Fig.1), where two ligands are attached perpendicularly to the central copper ion, whereas in the MLCT state, the dihedral angle between the two ligands gets smaller than 90 degrees (flattening distortion). It was found that the initial MLCT state (S_1) can stay undistorted for a short time, and then relaxes to the flattened structure in the S_1 state with a time constant of ~ 0.7 ps. For this class of Cu(I) complexes, it is known that steady-state emission in solution is observed only for complexes with bulky substituents introduced at the 2- and 9- positions of the phenanthroline ligands. This fact suggests that the steric hindrance between the two ligands can substantially affect photophysical properties of the complex.

To examine this substitution effect and the mechanism behind, we studied the excited-state dynamics and vibrational structure of the Cu(I) complexes having substituents of different bulkiness (Fig.2) by using ultrafast pump-probe spectroscopy.

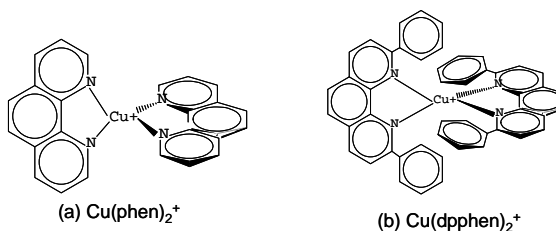


Fig.2 Molecular structure of Cu(I) complexes with different substituents.

【Experimental】

In the two-color pump-probe experiment with ~ 30 fs time resolution, we excited the molecule to the S_1 state by a 550-nm pulse (18 fs FWHM), and monitored the excited-state dynamics by a probe pulse

centered at 1000 nm (19 fs FWHM). Fresh CH₃CN solutions of Cu(phen)₂⁺ (phen is 1,10-phenanthroline) and Cu(dpphen)₂⁺ (dpphen is 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline) were prepared and circulated with a flow cell (0.2 mm thick).

【Results and discussion】

We carried out pump-probe experiments using a probe pulse centered at 1000 nm. Since this probe pulse has no spectral overlap with the S₁←S₀ absorption but is resonant with transitions of the excited state, we can selectively monitor the excited-state dynamics. As shown in Fig.3, both complexes clearly exhibit oscillation features due to coherent nuclear wavepacket motions in the S₁ state. It was found that the oscillation damps faster in Cu(phen)₂⁺ than in Cu(dpphen)₂⁺. This result implies that the structural change proceeds faster in Cu(phen)₂⁺, reflecting a smaller steric hindrance. Fig.4 shows Fourier transform power spectra of the oscillation component, representing the excited-state vibrational structure in the low-frequency region. On the basis of these experimental results, we discuss the substituent effect on the excited-state dynamics and vibrational structure of the bis(diimine) copper(I) complexes.

【References】

- [1] M. Iwamura, S. Takeuchi, and T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. 129, 5248 (2007);
- [2] M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. 133, 7728 (2011).

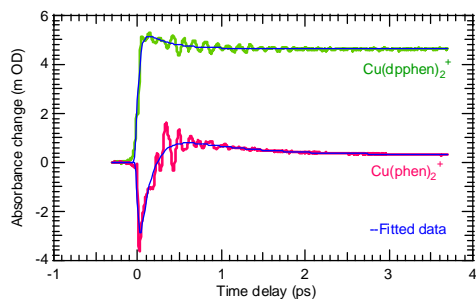


Fig.3 Time-resolved absorption signals obtained from Cu(phen)₂⁺ and Cu(dpphen)₂⁺ in acetonitrile.

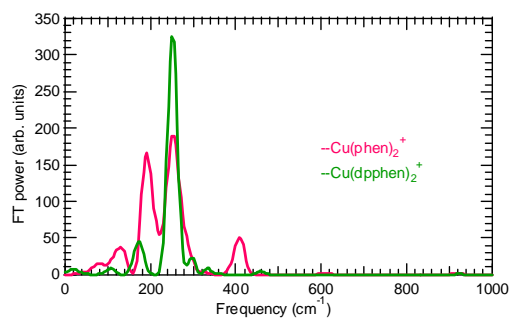


Fig.4 Fourier transform power spectra of the oscillatory components.