

3P001

Tf₂N⁻ アニオンを含むイオン液体の赤外分光法を用いたイオン対構造研究

(東工大 理工) ○堀川真美、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、アニオンとカチオンから構成されている塩でありながら、常温で液体状態をとる物質である。また、特異的な溶解性、電気伝導性、高粘性、難揮発性など分子性液体とは異なる性質を示し、水、有機溶媒に続く「第3の溶媒」として近年注目を集めている。そのため、物性や分子熱力学による研究に加えて、溶媒の局所構造や表面構造に関する研究からイオン液体を理解しようとする試みが多くなされている。一方、長い間イオン液体は不揮発性と考えられていたために、孤立系での一対ないし小さなクラスターの幾何学的構造は理論研究のみでなされており、実験研究は行われずにいた。しかし、2006年に Earle らによって、ある種のイオン液体は高真空下で蒸留が可能であると報告されて以降[1]、気相におけるイオン液体クラスターやその構造に関する研究が行われ始めた。例えば、加熱気化させたイオン液体はアニオンとカチオン 1対1のイオン対の形のみをとることが、質量分析や光電子分光の実験より報告されている[2]。我々は加熱気化したイオン液体をマトリックス単離し、赤外スペクトルを測定することで気相におけるイオン対構造の研究を行っている [3]。本研究では新たに、図1に示したような3種類のイオン液体 [Amim][Tf₂N⁻]、[Emip][Tf₂N⁻]および[Epy][Tf₂N⁻]の孤立状態の振動スペクトルを測定した。凝縮状態と孤立状態のスペクトルの比較を行うとともに、量子化学計算を用いて加熱気化させたときのイオン液体の構造について議論する。

【実験方法】 [Amim][Tf₂N⁻]、 [Epy][Tf₂N⁻]、 [Emip][Tf₂N⁻]は関東化学より購入した。イオン液体を吹き付け用ノズルの途中にある加熱部位に注入して、真空チャンバー中で1日以上かけて不純物を蒸発除去した。精製したイオン液体を160~200℃で加熱することによって少量ずつ気化させ、ノズル内でネオンガスと混合させた後、約6 Kに冷却したCsI基板上にマトリックス単離し、赤外分光光度計 (JEOL, SPX200ST) を用いて分解能 0.5 cm⁻¹、積算 100回で測定した。液体状態については、2枚のKBr結晶板で挟んで、室温から200℃の範囲で測定した。量子化学計算には、Gaussian09プログラムを用いて密度汎関数(DFT)法のB3LYP/6-31G*レベルで構造最適化と振動数計算を行った。また、一部の構造についてはB3LYP/6-311++G(3df,3pd)レベルで再度計算した。

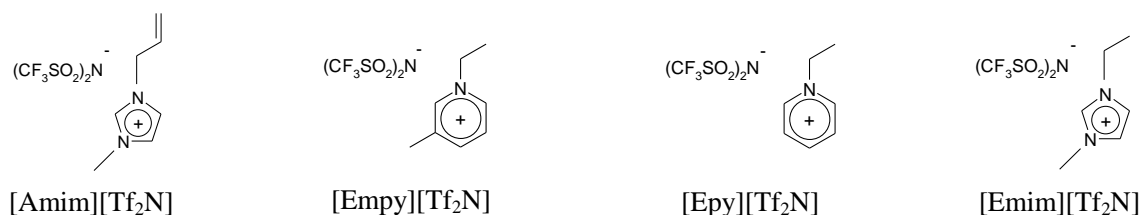


図1 使用したイオン液体

【結果と考察】 [Amim][Tf₂N⁻]の液相およびネオンマトリックス単離した孤立状態のIRスペクトルを図2に示す。マトリックス単離することにより、液相と比べシャープな振動スペクトルを得た。[Amim][Tf₂N⁻]の液相と孤立状態のスペクトルを比較すると、ピーク位置などスペクトル形状は大きく異なっている。すなわち液相で安定に存在するイオン対とは異なる構造で気化していると考えられる。これは同じimidazolium系イオン液体である[Emim][Tf₂N⁻]と類似の結果である[3]。

一方、図3に示した pyridinium 系イオン液体である[EmPy][Tf₂N]は、液相と孤立状態のスペクトル形状は類似しており、液相の安定構造を保ったまま気化が起こっていると考えられる。

[Epy][Tf₂N]も[EmPy][Tf₂N]と類似したスペクトルが得られた。

量子化学計算によるスペクトルと構造を図2、3に示す。量子化学計算によると、比較的安定なイオン対構造は、カチオンによらず2種類存在する。構造(A)が最安定な構造であり、アニオンの酸素とカチオンの水素結合により安定化している。構造(A)の理論スペクトルは、[EmPy][Tf₂N]、[Epy][Tf₂N]の孤立状態のスペクトルとよく一致するため、[EmPy][Tf₂N]、[Epy][Tf₂N]の気相には構造(A)が存在すると考えられる。また液相も、スペクトルの類似性から、いずれのイオン液体も構造(A)が支配的であると考えられる。構造(B)はアニオンの窒素とカチオンが水素結合しているため、構造(A)に比べてSNS伸縮振動は低波数シフトし、SO伸縮振動は高波数シフトする。こうした特徴は、[Amim][Tf₂N]の孤立状態のスペクトルに現れているため、構造(B)が[Amim][Tf₂N]の気相に存在すると考えられる。[Amim][Tf₂N]の液相は、構造(A)が大部分であると考えられる。気相では、エネルギー的に4.0 kJ/mol不利な構造(B)のみ観測された理由として、特異な蒸発機構が挙げられる。カチオンとアニオンの相互作用エネルギーは非常に大きいため、気化した後にイオン対構造が大きく変化することはないと考えられる。液体の加熱実験の結果と合わせて、当日議論する予定である。

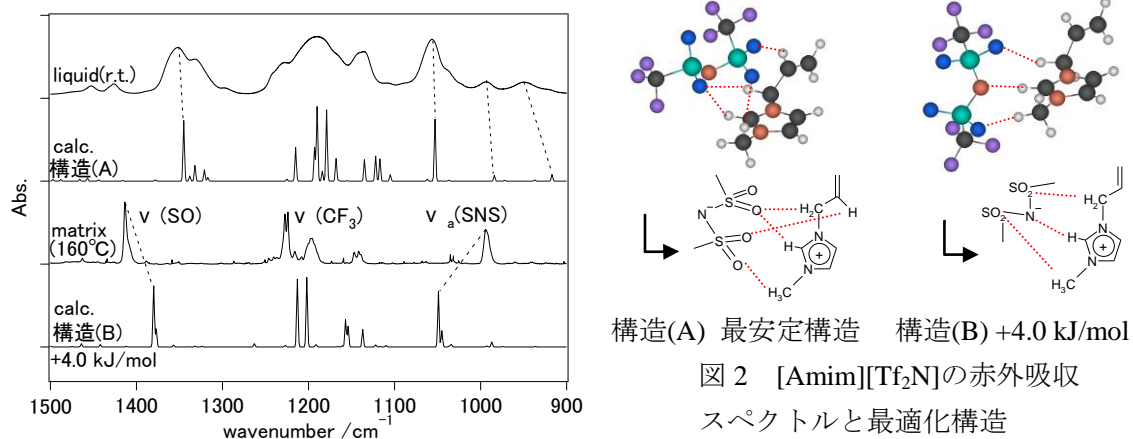


図2 [Amim][Tf₂N]の赤外吸収スペクトルと最適化構造

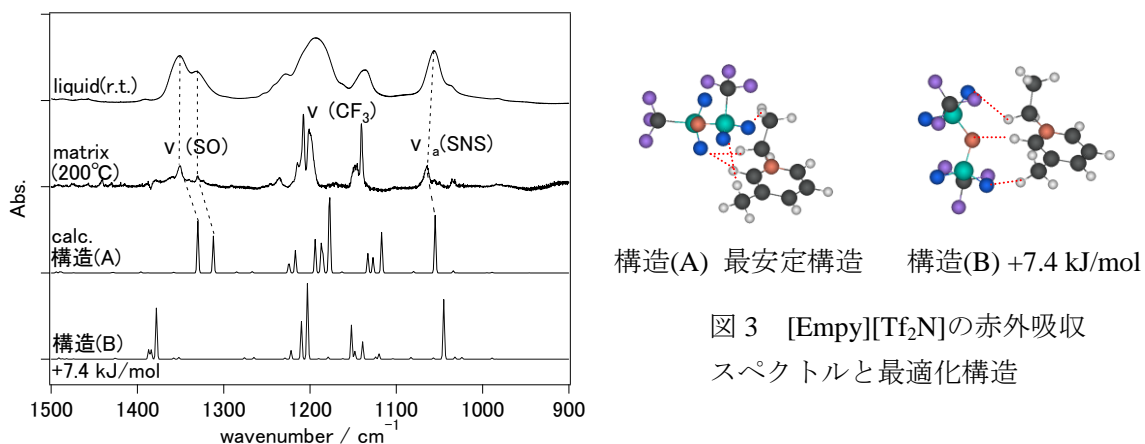


図3 [EmPy][Tf₂N]の赤外吸収スペクトルと最適化構造

【参考文献】 [1] M.L.Earle et al., *Nature(London)*, **439**, 831 (2006). [2] 例えば J.P.Leal et al., *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176 (2007). [3] Akai et al., *J.Phys.Chem.B*, **113**,4756 (2009).

Co⁺イオンの水和初期過程における配位不飽和

(九大院理¹・分子研²) ○古川 一輝¹, 大橋 和彦¹, 古閑 信宏¹, 今村 俊貴¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】金属イオン周囲の溶媒和構造を決定することはイオン-溶媒分子および溶媒分子間相互作用を理解する上で重要である. 遷移金属イオンの配位構造を決定する要因として, Beyer らは中心金属イオンの電子配置に着目した「軌道配向」モデルを提唱している[1]. このモデルによると, ³F(3d⁸)基底状態のCo⁺イオンには正八面体型の6配位構造を形成するための6つの配位サイトが存在することになる. 密度汎関数理論(DFT)計算によると, Co⁺(H₂O)₃の3配位構造はモデルが予想するとおりT字型であり, Co⁺(H₂O)₄の安定構造として4分子めの水も直接配位した4配位構造が得られる. ところが, Co⁺(H₂O)_nの赤外スペクトルの測定にもとづいて, Co⁺イオンの配位数が3であり, 配位の余地を残したT字型構造を核として水和が進行することを, 昨年の本討論会で報告した[2]. 今回はCo⁺(H₂O)₄のポテンシャルエネルギー曲面(PES)にもとづいて, 3配位構造が優先的に生成するメカニズムについて議論する[3].

【計算】赤外スペクトルを予測するためのB3LYP/6-311+G(2df)計算(昨年報告)に加えて, MP2/6-311+G(2df)レベルの計算を行った. また, B3LYP/6-311+G(2df)レベルでCo⁺(H₂O)₄のPESを計算した.

【結果と考察】MP2/6-311+G(2df)計算により得られたCo⁺(H₂O)₄の安定構造を図1に示す. 結合距離および結合角に多少の違いがあるものの, 昨年報告したDFT計算の結果と同様に平面四角形型の(4+0)構造(図1a), T字型の3配位構造に対して, 4番目の水分子が1本の水素結合を介して第2水和圏を占める(3+1_s)および(3+1_t)構造(図1bおよびc), 2本の水素結合により架橋して第2水和圏を形成した(3+1_b)構造(図1d)が得られた. 最安定構造は(3+1_b)構造であり, それに対する(3+1_t)構造および(3+1_s)構造の相対エネルギーはそれぞれ10.3および16.4 kJ mol⁻¹であった. 一方, (3+1_b)構造と(4+0)構造のエネルギー差は僅か0.3 kJ mol⁻¹であった. このため, 異性体間のエネルギー差から(3+1)構造が優先的に生成することを説明することはできない.

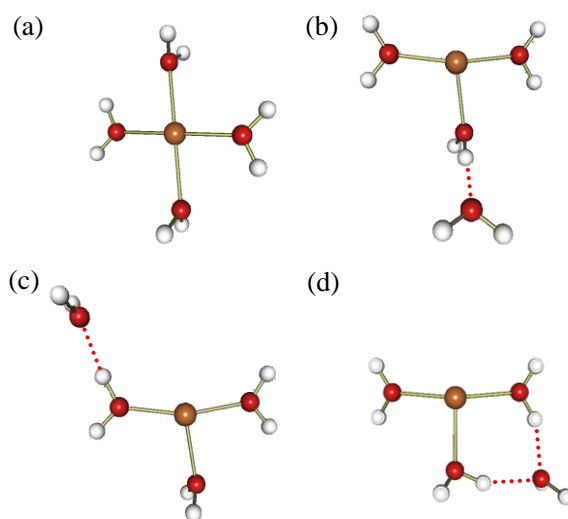


図1. MP2計算によるCo⁺(H₂O)₄の安定構造

レーザー蒸発/超音速ジェット法を用いたイオン源では, Co⁺に対して段階的にH₂Oが付加することでCo⁺(H₂O)_nが生成する. 従って, Co⁺(H₂O)₄はCo⁺(H₂O)₃とH₂Oの会合反応によって生成す

る。異性体間の生成比を決定する要因を調査するために、この系の PES の計算を行った。DFT 計算により得られた R と θ に関する 2 次元の PES を図 2a に示す。他の構造パラメータは(4+0)構造の値に固定して計算を行った。 $(R, \theta) = (\approx 2.24 \text{ \AA}, \approx 100^\circ)$ の極小は(4+0)構造である。 $(\approx 4.5 \text{ \AA}, \approx 25^\circ)$ および $(\approx 4.1 \text{ \AA}, \approx 135^\circ)$ における極小は(3+1_t)構造に対応する。 H_2O が $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ に $\theta \approx 90^\circ$ から近づいた場合にのみ、ポテンシャルエネルギーは R が減少するにつれて(4+0)極小へと単調に減少することがわかる。 θ の初期値が 90° からずれている場合、トラジェクトリーは(3+1_t)構造に対応するポテンシャル極小へと方向を転換する。(3+1_t)極小と(4+0)極小の間にはエネルギー障壁が存在するため、トラジェクトリーの大部分は(3+1_t)極小に束縛されると考えられる。このエネルギー障壁の大きさをより正確に見積もるために、DFT 計算による制限付き構造最適化を行った。図 2b にポテンシャルエネルギー曲線を示す。 $R = 2.20 \text{ \AA}$ は(4+0)構造であり、 $R = 4.06 \text{ \AA}$ は(3+1_t)構造である。ポテンシャルエネルギー曲線は $R = 2.90 \text{ \AA}$ において極大を示すことがわかる。これより、(3+1_t)構造から(4+0)構造への異性化障壁は 10.0 kJ mol^{-1} と見積もられる。また、図 2a には示されていないが、 $180^\circ < \theta < 360^\circ$ におけるトラジェクトリーは(3+1_s)および(3+1_b)構造へと到達すると考えられる。このように、4 分子め以降の H_2O が Co^+ に直接配位しにくい理由を、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$ 系の PES のトポロジーにもとづいて説明することができた。

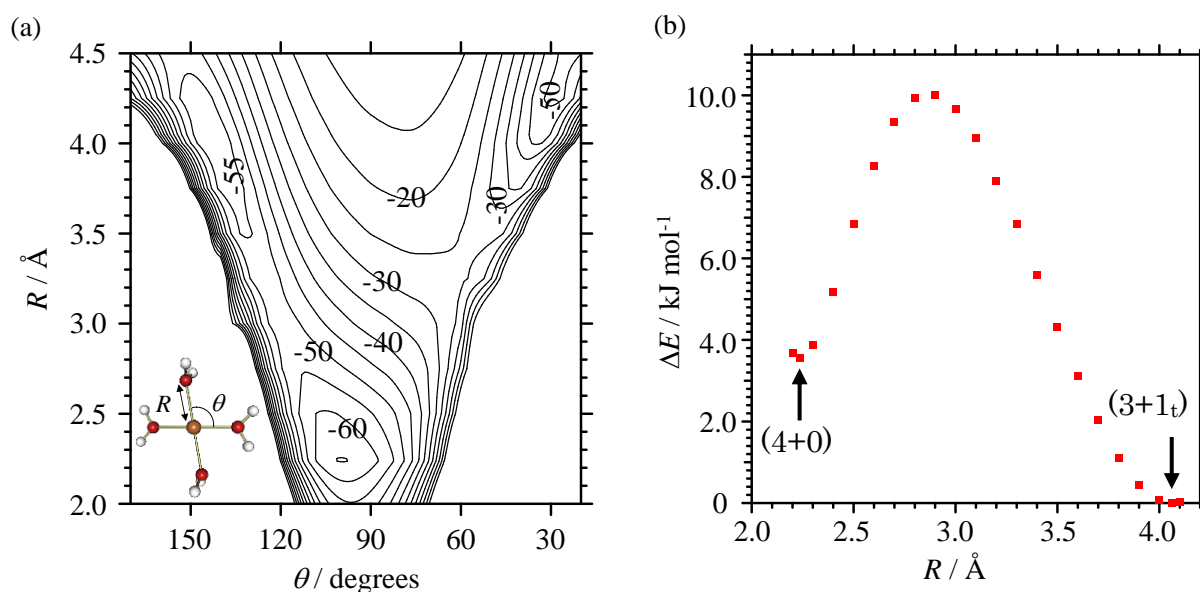


図 2. (a) DFT 計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$ の PES. R と θ の定義は図中に示す。数値は $R = \infty$ に対する相対エネルギー (kJ mol^{-1})。 (b) R を 2.20 \AA から 4.10 \AA まで 0.10 \AA 刻みで変化させて制限付き構造最適化により求めた R に対するポテンシャルエネルギー曲線。

【参考文献】

- [1] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).
- [2] 古川ら, 第 4 回分子科学討論会, 3A06 (2010).
- [3] K. Furukawa *et al.*, Chem. Phys. Lett., **495**, 8(2010).

3P003

マトリックス単離赤外分光法を用いた $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の光反応

(東工大院理工) ○若松大輔、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】海洋中から放出されるジメチルスルフィド: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は自然起源の硫黄化合物の大部分を占めている。硫黄化合物は大気中で光化学酸化過程を経て硫酸塩となり、雲の形成や気候に大きく関与する。そのため、これら硫黄化合物の酸化過程は注目されており、数多くの研究がなされている。しかし、それらの素過程について不明な点はまだ多く、特に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と大気中に存在する分子との錯体による光反応についての知見はほとんど得られていない。そこで本研究では、低温マトリックス中に単離した

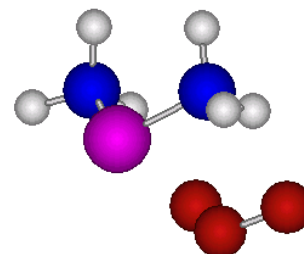


図1. $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体

$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体(図1)の光反応について赤外分光法および量子化学計算を用いて実験を行った。また、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の可視紫外吸収スペクトル測定結果も合わせて光反応機構について考察した。

【実験手法】任意の比率で混合した $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{Ne}$ および O_3/Ne の気体試料を、極低温(6 K)に冷却したCsIまたは CaF_2 基板上に同時に吹き付け、Ne固体中に単離した $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3$ 試料を作製した。アニーリングの後、波長選択した光照射を行い、照射前後で赤外吸収および紫外可視吸収スペクトルを測定し比較した。量子化学計算にはB3LYP/6-311G++(3df, 3pd)を用い、構造最適化、基準振動解析を行った。

【結果・考察】図2に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ 試料へのXeランプ(700~740 nm)照射前後の赤外吸収差スペクトルを示す。下向きのバンドが反応物に、上向きのバンドが光反応生成物に由来する。単体のスペクトルとの比較により、反応物のバンドは $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ および O_3 、生成物のバンドは $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ に帰属できた。

図3に $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の CH_3 変角振動(1034.2 cm^{-1})と O_3 の伸縮振動(1038.7 および 1039.9 cm^{-1})領域のスペクトルを示す。サンプル吹き付け直後のスペクトル(a)には $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ および O_3 のバンドが確認できる。試料を約8 Kまで昇温した後に再び6 Kまで冷却する操作(アニーリング)を行う前後の差スペクトル(b)では、 O_3 単体のバンド(1038.7 および

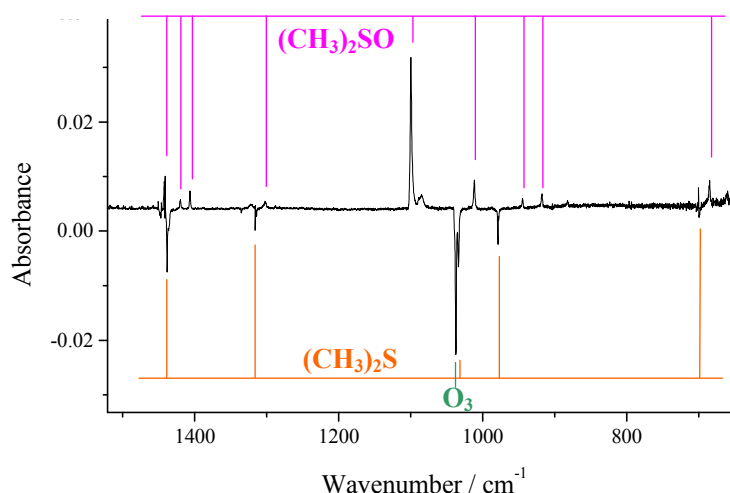


図2. $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックス試料への700~740 nm 光照射前後の差スペクトル

1039.9 cm^{-1}) が減少し、新たに幾つかのバンドが増加している。これは、マトリックス試料中で近接していた $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と O_3 が、アニーリングによって安定な分子錯体や O_3 二量体などを形成したためと考えられる。その試料に700~740 nm光を照射した前後の差スペクトル(c)では、単体とは異なる1037.3 cm^{-1} にピークを持つバンドが減少している。Neマトリックス中の試料濃度が十分に薄い条件と、光反応の結果 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ が生成する結果からこのバンドを $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体に帰属した。すなわち、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ と O_3 から $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ が生成する光反応は、 O_3 が単分子的に吸光した結果起こる反応ではなく、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の分子錯体が可視光($\lambda > 700 \text{ nm}$)を吸収するため起こる反応であると考えた。この反応は近赤外光の照射では反応は観測されなかった。また、光反応生成物として $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ のみが観測されるため、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{O}_2$ の反応のみが起こっていると考えられる。

この反応が $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の光吸収による事を証明するために、可視紫外吸収測定を行った。図4 a)に示したのは O_3/Ne マトリックス試料の可視紫外吸収スペクトルである。このスペク

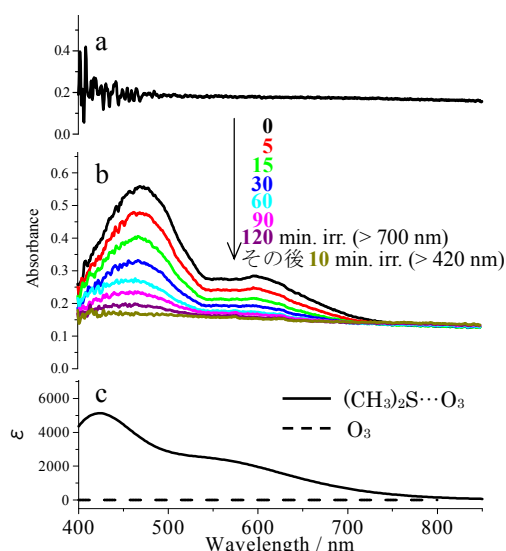


図4. 可視吸収スペクトル

- a) O_3/Ne マトリックス
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックスに
照射した際のスペクトル変化
- c) 計算による $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ および
 O_3 単体の吸収スペクトル

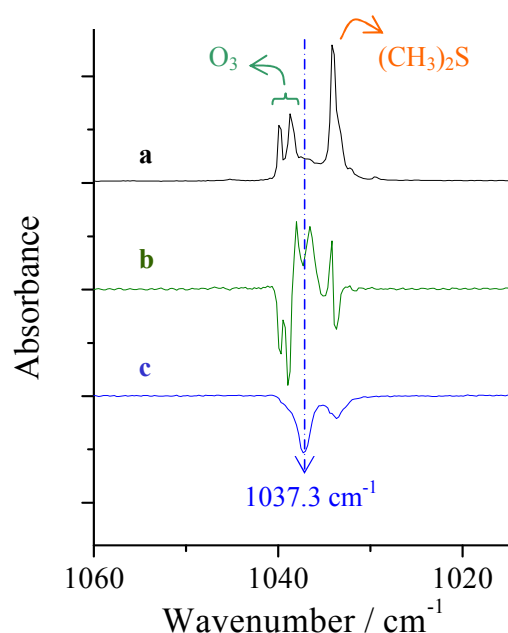


図3. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ の CH_3 変角振動と O_3 の伸縮振動の領域

- a) 吹き付け後のスペクトル($\times 1/10$)
- b) アニーリング前後の差スペクトル
- c) 光照射前後の差スペクトル

トルから、Neマトリックス中の O_3 単体は可視域に吸収を持たない事が分かる。図4 b)は $(\text{CH}_3)_2\text{S}/\text{O}_3/\text{Ne}$ マトリックスの可視紫外吸収スペクトル、および可視光照射による吸収の変化を示している。470 nmおよび600 nm付近にピークを持つ2つの吸収帯が可視域にあり、これらの吸収帯が $\lambda > 700 \text{ nm}$ 光照射によって同時に減少している。 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は260 nm以下の波長にしか吸収を持たないため、2つの吸収帯は共に $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ の分子錯体による吸収であると考えられる。図4 c)は、B3LYP/6-311G++(3df, 3pd)レベルでTD-DFT計算を行って求めた $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体および O_3 単体の吸収スペクトルであり、計算からも錯体形成によって吸収が現れると予想される。

$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdots\text{O}_3$ 錯体の可視光吸収および $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 生成の機構については、討論会当日に議論する。

3P004

高強度レーザー誘起による C_{60} のナノ秒解離ダイナミクス - 超高速振動エネルギー移動と Stone-Wales 転位 -

(東北大院理¹, 東大院理², 阪大院理³, 奈良女大理⁴)

新津直幸¹, 中井克典², 池田隼人³, 菊池美裕¹, 戸田幹人⁴, 河野裕彦¹

高強度のレーザーパルスによって誘起される C_{60} の解離とイオン化の競合過程は、パルス長や波長を変えることによって制御が可能であることが知られている。例えば、波長 $\lambda = 800$ nm のレーザーパルスを用いた実験では、パルス長が 5 ps と長い場合には C_{60-2n}^+ や C_{2n}^+ といった解離生成物が得られるのに対し、パルス長が 25 fs と短い場合には、5 価までの多価カチオンが生成され、解離生成物は相対的に減少する[1]。一方、 $\lambda = 1800$ nm のレーザーパルスを用いた実験では、12 価までの超多価の親カチオンが生成されるが、解離はほとんど起こらない[2]。最近では、 $\lambda = 800$ nm のフェムト秒パルスを波形整形することにより、 C_{50}^+ のような特定の解離フラグメントの収率を増大させる実験が報告されている。最適パルスは一定の間隔を持ったパルス列になっており、その間隔に対応する周期を持つ全対称伸縮振動の $a_g(1)$ モードの振動が最初に励起されていると考えられる[3]。しかし、一般に C_{60} のような大きな分子では、注入されたエネルギーは振動エネルギー再分配過程 (Intramolecular Vibrational Energy Redistribution; IVR)[4] によって複数の結合へ急速に再分配されるため、反応は入力されたエネルギーにのみ依存すると考えられており、上記のような制御が可能であることは大変興味深い。

我々は、光による C_{60} の反応制御機構の解明を目的とし、これまでに $\lambda = 1800$ nm の高強度近赤外レーザーパルスと相互作用する C_{60} のダイナミクスを第一原理動力学計算により求め、単パルス照射におけるパルス長やダブルパルス照射におけるパルス間隔を変えることで、 $a_g(1)$ や $h_g(1)$ モードの振動を選択的に励起できることを明らかにしてきた。本研究では、レーザーパルスによって C_{60} に $a_g(1)$ または $h_g(1)$ モードの振動が励起されたと仮定し、解離に至るまでの基底電子状態ポテンシャル面上のダイナミクスを密度汎関数緊密結合 (Density-Functional Tight-Binding; DFTB) 法を用いて求め、励起された振動モードによって解離パターンがいかに変化するかを調べた。

$a_g(1)$ モードの振動を励起した場合には、解離速度はエネルギーの増大と共に単調に増加し、RRKM 理論などの統計理論によく合う傾向を見せた。これに対し $h_g(1)$ モードの場合には、ケージ構造を保持しての解離、ケージ構造を崩してから解離、振動の 1 周期内に起こる解離など、解離の特徴ごとに解離速度が段階的に変化するという結果が得られた。余剰エネルギーが 70 eV を超える領域では、ケージ構造を崩してから解離が起きており、 $h_g(1)$ モードを励起した場合に $a_g(1)$ モードの場合よりも解離速度が速くなり、初期励起の振動モードに依存した非統計的な解離が起きている可能性が見出された。

一方、余剰エネルギーが 70 eV 以下の場合には、 $a_g(1)$ 、 $h_g(1)$ いずれの振動を励起した場合にも、解離までに図 1 のような Stone-Wales 転位 [5] が起きていた。この転位によって、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を破るネットワーク構造が生じ、その歪みから C_2 が脱離することを

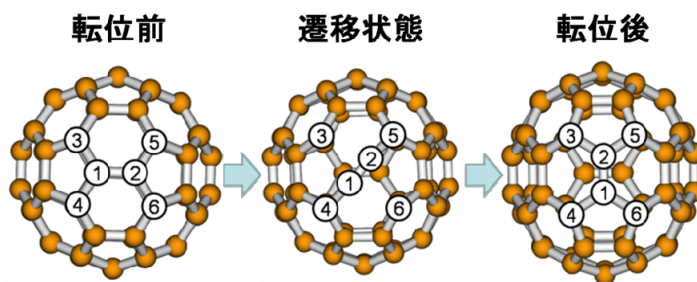


図 1 Stone-Wales 転位
- の結合が回転して Stone-Wales 転位が起きる

確認した(図2)。 $h_g(1)$ モードの振動を励起した場合には、振動の1周期内に Stone-Wales 転位が起きており、 $a_g(1)$ と比較して速い解離はこれによるものであると考えられる。また、複数回の転位によって複雑にネットワーク構造が変化するほど、転位から解離までにかかる時間が短くなる傾向見られ、解離速度にネットワーク構造の変化が影響していることが明らかとなった。

鍵となる Stone-Wales 転位が起こる機構を振動エネルギー移動の観点から明らかにするため、Fourier 変換および wavelet 変換による解析を行った。初期に励起された $a_g(1)$ や $h_g(1)$ モードの振動エネルギーは、IVR によって数ピコ秒程度で再分配され、その後はピコ秒以下の時間スケールで多数の振動モード間を移動しており、局在化した振動エネルギーが C_{60} のネットワーク内を高速で移動していると考えられる。この様子を明らかにするために、Stone-Wales 転位を起こす炭素原子を中心とした6つの炭素(図1の ~)からなるユニット30個について運動エネルギーの時間変化をモニターした。図3は Stone-Wales 転位が起こるユニット(転位ユニット)における結果(下図)と対応する時刻の C_{60} のポテンシャルエネルギー(上図)を示したものである。これを見ると、運動エネルギーがユニット間で素早く移動していることがわかる。加えて、図3下図に印で示したように、約500 fsに1回の頻度で、それぞれ4 eVを超える運動エネルギーが100 fs程度という短い時間で急速に流入出している様子も見られた。このうち606.1 psのエネルギー増大では、直後に Stone-Wales 転位が起きている。増大した運動エネルギーはすぐさま減少し、それに対応してポテンシャルエネルギーの増大、転位の進行が起きており、運動エネルギーの減少分が転位の活性化エネルギーを越えるために使われたことを示している。これらの結果から、転位の遷移状態方向への運動に対し、急速なエネルギーの流入があった場合にだけ Stone-Wales 転位が起きると考えられる。

[1] I. V. Hertel et al. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 219 (2005).
 [2] V. R. Bhardwaj et al. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 203004 (2003).
 [3] T. Laarmann et al. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 058302 (2007).
 [4] J. Jortner and R. D. Levine, in *Mode Selective Chemistry*, ed. J. Jortner, R. D. Levine and B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1991) p. 535.
 [5] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501-503 (1986).

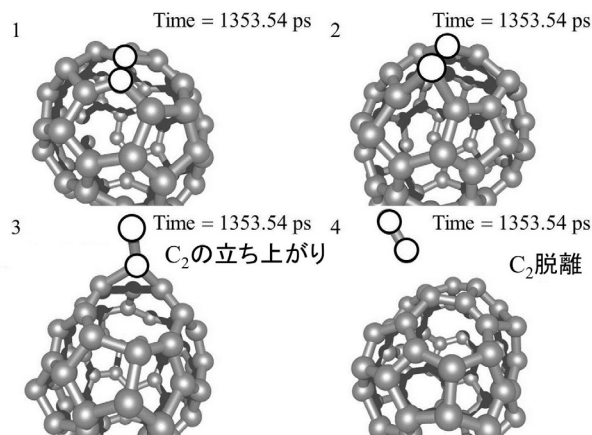


図2 シミュレーション($a_g(1)$ モード, 63 eV)で得られた Stone-Wales 転位に伴う解離の様子

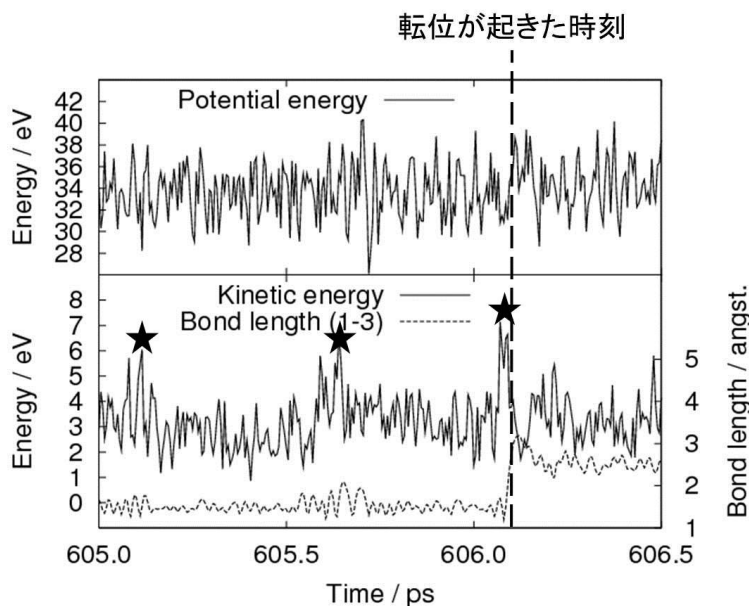


図3 Stone-Wales 転位前後の C_{60} のポテンシャルエネルギー(上図)と転位ユニットの運動エネルギーおよび転位時に伸びる結合の結合長(下図)

アンモニア溶媒和 V^+ および Fe^+ の赤外光解離分光

(九大院理¹・分子研²) ○古閑 信宏¹, 大橋 和彦¹, 今村 俊貴¹, 古川 一輝¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶液中における金属イオンの反応性には、金属イオンと周囲の溶媒分子との相互作用が影響を及ぼしている。従って、金属イオンと溶媒分子の結合様式を微視的レベルで明らかにすることは金属触媒や生体内での金属イオンの働きを知る上で重要である。

気相中の遷移金属イオンの溶媒和は、これまで様々な側面から調査されてきた。特に、 NH_3 分子に溶媒和された遷移金属イオンの溶媒和エネルギーの段階的な変化に見られる傾向は、金属の種類によって異なることが知られている[1]。このことから、金属イオンの電子配置がその溶媒和構造に大きな影響を与えていると推察される。本研究では、電子配置の異なる Fe^+ と V^+ について、気相中における溶媒和構造を決定し、それぞれの電子配置との関係を検討する。

【実験と計算】 タンデム型四重極質量分析装置と、光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。超音速分子線法とレーザー蒸発法を組み合わせることで気相中に $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) および $Fe^+(NH_3)_m$ ($m = 3-5$) を生成し、質量選別—赤外光解離分光法により NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)法により、 $V^+(NH_3)_n$ と $Fe^+(NH_3)_m$ の安定構造および振動スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】 $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) の赤外光解離スペクトルを図1に示す。 $V^+(NH_3)_n$ のスペクトルに見られる吸収帯は、挿入図の4配位構造を核とする構造に由来すると帰属した[2]。その際5重項を仮定したが、他の多重度については未検討であり、また、 $n = 8$ における 3250 cm^{-1} 付近の吸収についても未帰属であった。DFT 計算により、3重項状態の4配位構造が得られたが、この構造のみでは実測のスペクトルを再現できなかった。さらに、5重項状態と比べて約 20 kcal/mol 不安定であることから、3重項状態の寄与は非常に小さいと考えられる。また、 $n = 8$ において、5および6配位型の安定構造は見つからず、 3250 cm^{-1} の吸収は、やはり4配位型の水素結合異性体によるものであると結論した。

図2に $Fe^+(NH_3)_m$ ($m = 3-5$) の実測のスペクトルを示す。 $m = 3$ では低波数領域に吸収が見られないため、 $m = 3$ は Fe^+ に3つの NH_3 が全て直接配位した(3+0)構造であると考えられる。価電子を7個持つ Fe^+ には、2、4もしくは6重項状態が存在するが、2重項状態は非常に不安定であるため、ここでは除外する。DFT 計算による振動スペクトルからは、4あるいは6重項状態のどちらの(3+0)構造が存在しているのかを判別できなかった。しかし、両者のエネルギーを比較すると、6重項状態は 30 kcal/mol 程度不安定であり、その寄与が小さいと思われる。以上より、 $m = 3$ においては4重項状態の3配位構造が支配的に存在してい

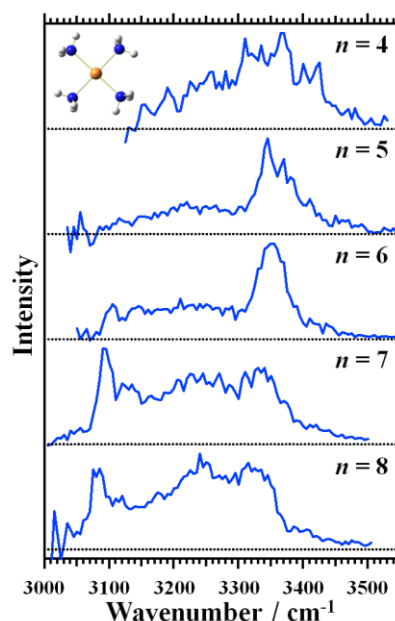


図1. $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) の赤外光解離スペクトル

ると結論した。また、6重項状態の不安定性は、 $m = 4$ および 5においても同様であったため、以降は4重項状態に注目する。さて、 $m = 4$ の実測のスペクトルを見ると、低波数側にブロードな吸収が現れており、水素結合構造の存在が示唆される。また、この吸収の極大は、(3+0)構造に4分子目の NH_3 が水素結合した(3+1)構造の遷移と一致していることがわかった。しかし、(3+1)構造の理論スペクトルは、実測のスペクトルに見られる水素結合NHによる吸収とフリーNHによる吸収の相対強度を再現しない。従って、4分子目の NH_3 が直接 Fe^+ に配位した(4+0)と(3+1)構造が共存していると考えられる。 $m = 5$ においては、 $m = 4$ と比較して低波数側の吸収強度が増大していることがわかる。この吸収に対応する遷移は、(3+2)と(4+1)構造どちらにも見られ、二つの構造の理論スペクトルの重ね合わせにより実験スペクトルを再現することができるため、 $m = 5$ においても3および4配位型が共存していると解釈した。

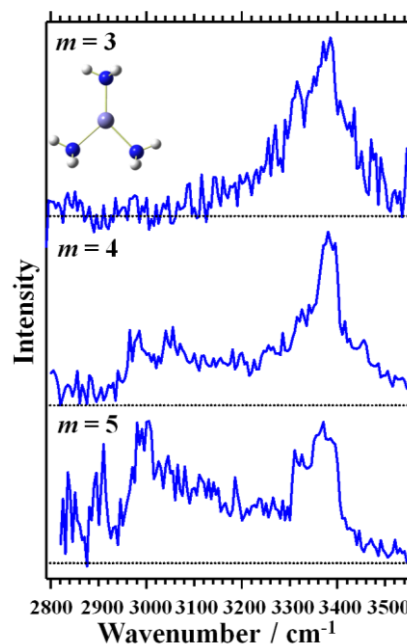


図 2. $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ ($m = 3-5$)の赤外光解離スペクトル

$\text{V}^+(\text{NH}_3)_m$ は 4 配位構造、 $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ は 3 もしくは 4 配位構造であることがわかった。この V^+ と Fe^+ の配位構造の違いは、それぞれの金属イオンの電子配置の違いに起因すると考えられる。金属イオンと NH_3 の間の結合は主に電荷-双極子間の相互作用と交換反発とのバランスによって決まる。 V^+ は ${}^5\text{D}$ ($3d^4$) の基底状態を持ち、交換反発は 4 つの d 電子と溶媒分子の孤立電子対との間に生じる。 $\text{V}^+(\text{NH}_3)_4$ と同様の配位構造を示す $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の場合、裸の V^+ において、 dx^2-y^2 軌道が空であり、その結果生じた x および y 軸近傍の低電子密度の領域に H_2O 4 分子が配位して平面 4 配位構造が形成されると解釈されている[3]。 $\text{V}^+(\text{NH}_3)_4$ においても、DFT 計算による電子密度分布が x および y 軸に沿った四カ所に極小を示すため、同様の機構により平面 4 配位となったと考えることができる。一方、 Fe^+ は ${}^6\text{D}$ ($3d^6 4s^1$) の基底状態を持ち、4s 軌道に電子が一つ存在する。溶媒分子が Fe^+ により接近するためには、空間的に大きな 4s 軌道との交換反発を減少させなければならない。 ${}^6\text{D}$ 状態より 22.4 kJ/mol 高位にある ${}^4\text{F}$ ($3d^7$) 状態では 4s-3d σ 混成が可能であり 4s 電子密度を減少させることができるが、 ${}^6\text{D}$ 状態は 4s-3d σ 混成することができない[4]。そのために $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m \geq 2$) においては、4 重項状態が基底状態となり、直線型の 2 配位構造が優勢となることがわかっている[5]。しかし、 $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_3$ においては、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ のような(2+1)構造ではなく、(3+0)構造となる。このような溶媒による配位数の違いは、 Fe^+ と同じく 4s-3d σ 混成を示す Cu^+ の場合にも見られ[6]、両者を比較することで $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ の配位・溶媒和構造を説明することができる。

【参考文献】

- [1] D. Walter and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3176.
- [2] 古閑ら, 第 4 回分子科学討論会 (2010) 2P007.
- [3] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 36.
- [4] M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 7264.
- [5] 佐々木ら, 第 2 回分子科学討論会 (2008) 3B12.
- [6] K. Inoue *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 4793.

3P006

CrO ラジカルと炭化水素の反応速度定数測定

(日女大理) 山北奈美、嶋田有美子、島中理紗、今城尚志

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などで重要であり、d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。最近、気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され¹、基底状態において $3d^{n-2}4s^2$ の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であるということが明らかになった。その理由は、電子が $4s^2$ 閉殻構造を形成して 3d 電子を遮蔽し、反応物に対してポテンシャル障壁を作るためであると説明された。しかし基底状態の $\text{Cr}(^7\text{S}_3)$ は電子配置が $3d^5 4s^1$ で、 $4s$ 軌道が閉殻構造を持たないにも関わらず比較的の不活性であり、1,3 - ブタジエンとの小さな反応速度定数 ($(0.15 \pm 0.02) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$) が報告されているのみである¹。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加した場合の反応速度定数の変化の傾向を見るために、3d 遷移金属酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。

これまでに行われた気相における遷移金属酸化物ラジカルの 2 分子反応についての報告はそれほど多くはない²⁻⁵。FeO ラジカルは、比較的遅い flow の中で光解離により生成して LIF で検出することにより、2 分子反応速度定数が報告された^{2,3}。同様の手法により、VO ラジカルの 2 分子反応速度定数が測定された⁴。TiO ラジカルは、fast flow 中でレーザー蒸発法により生成して LIF で検出し、NO との反応速度定数が報告された⁵。TiO ラジカルと O_2 の反応については、当研究室で測定し報告した⁶。

本研究では、Ar バッファ下で、Cr の酸化物 (Cr_2O_3) 固体をレーザー蒸発して得られた CrO ラジカルと比較的小さい炭化水素との反応速度定数について報告する。以前当研究室で、レーザー蒸発させた Cr 金属と O_2 を反応させて生成した CrO ラジカルを用いて反応速度定数を測定した時には、 O_2 との反応速度定数に全圧依存性が見られなかった⁷。しかし酸化物固体をレーザー蒸発させる現行のラジカル生成法に変えてから、Ar バッファ 2 Torr および 0.5 Torr 中での CrO ラジカルと O_2 との反応速度定数を $(6.49 \pm 0.46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ および $(1.36 \pm 0.30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と決定し、反応速度定数が全圧依存性を示すこと、会合反応が示唆されることを報告した⁸。以前のラジカル生成法では、注入する O_2 がラジカル生成とラジカルとの反応の両方に使われていたため、現行の生成法のほうがより明確な結果が得られたと解釈できる。そこで今回は酸化物固体を用いたラジカル生成法を用いて炭化水素との反応速度定数を再測定し、結果について再検討する。

[実験]

円盤状の Cr_2O_3 固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、CrO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの

2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 605 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素は Rhodamine B を用いた。全圧測定にはバラトロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。時間分解法とキャビティリングダウン分光法を組み合わせ、CrO ラジカルと炭化水素との反応速度定数を再決定し、以前のデータとの比較検討を行う。

[結果]

反応速度定数の決定に用いた CrO ラジカルの遷移は $B^5\Pi - X^5\Pi$ (0-0) (605.1 nm) である⁹。反応速度定数を決定する方法は以前⁶と同様である。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャビティロス ($\Delta\Gamma$) をラジカルの吸収量とし、レーザー蒸発と検出の時間差に対するラジカル吸収量の変化を測定した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。測定は現在継続中であり、参考のため以前のラジカル生成法で得られた反応速度定数を載せる。Ar バッファ 1 Torr 中で、 C_3H_6 との反応速度定数は $(1.24 \pm 0.12) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ であった⁷。

これまでに He バッファ 0.7 Torr 中で、励起状態の Cr とアルカンとの相互作用において、 $Cr(^5S_2, ^5D_J)$ は増加し、より高い励起状態の $Cr(^5G_J)$ は減少し、その相関から $Cr(^5G_J)$ から $Cr(^5S_2, ^5D_J)$ への衝突緩和が示唆された¹⁰。また $Cr(^5G_J)$ ではアルケン・アセチレンとの反応性がアルカンとの反応性よりも高く、安定な π -錯体を形成することが示唆された¹⁰。討論会では、CrO ラジカルと C_2H_4 や二重結合を持たない炭化水素化合物 (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) との反応速度定数も報告し、既報の基底状態および励起状態の Cr の反応速度定数との比較を行う。また全圧依存性に注目し、反応機構についても報告する予定である。

[参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. 山北、石原、佐藤、遠藤、須藤、樋口、今城、第 2 回分子科学討論会(2008).
8. 今城、山北、高橋、丹保、第 11 回分子分光研究会(2011).
9. M.Ninomiya, *J.Phys.Soc.Jpn*, **10**, 829(1955).
10. K.Honma, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 3235(1999).

ベンゼンの CH 伸縮振動の IVR におよぼす 置換基導入効果の研究

(広島大院理) ○吉水稔, 江幡孝之, 井口佳哉, 日下良二

【序】

一般に CH 伸縮振動は CH 変角振動の倍音と Fermi 共鳴するために、CH 伸縮振動の赤外スペクトルには、CH 基の数よりもより多くのバンドが観測される。この Fermi 共鳴は分子内振動エネルギー再分配(IVR)につながる重要な相互作用である。そこで我々はベンゼンをはじめとした芳香族分子の CH 伸縮振動の IVR の研究を行った。

これまでの研究で、気相条件でベンゼンの CH 伸縮振動は分子内振動エネルギー再分配(IVR)しないことが分かっている¹。一方、ベンゼンに OH 基を導入したフェノールの CH 伸縮振動は 5ps 以下の寿命で IVR することが報告されている²。そこで本研究では、一置換ベンゼンのフルオロベンゼン、クロロベンゼン、およびトルエンの CH 伸縮振動の Fermi 共鳴および IVR について対称性および振動状態密度の観点から調べた。

【実験】

①IR スペクトルの観測

超音速ジェットで冷却した気相ベンゼン、フェノール、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、およびトルエンの CH 伸縮振動について、IR-UV dip スペクトルにより Fermi 共鳴を調べた。図 1 の上側に IR-UV dip スペクトルの励起スキームを示す。まずナノ秒レーザーによる共鳴 2 光子イオン化(R2PI)で S_0 の $v=0$ 状態のポピュレーションをモニターする。その条件下で波長可変赤外光を UV パルスより 50ns 早く入射し波長掃引し信号強度の dip として IR スペクトルを得た。

②IVR 測定

図 1 の下側にピコ秒 IR-UV pump-probe 法のスキームを示す。ピコ秒赤外パルスで超音速分子線中の各分子の CH 伸縮振動準位に励起し、その後遅延時間 Δt をおいてピコ秒紫外パルス入射した。励起された振動準位は共鳴二光子イオン化により観測し、一方 IVR した準位は $v'-v''$ 遷移を利用した二光子イオン化で検出した。遅延時間を固定し、プローブ波長を掃引することにより、過渡紫外スペクトルを得た。過渡紫外スペクトルに現われた各バンドにプローブ波長を固定し遅延時間を変化させることにより、各準位におけるポピュレーションの時間発展を観測した。

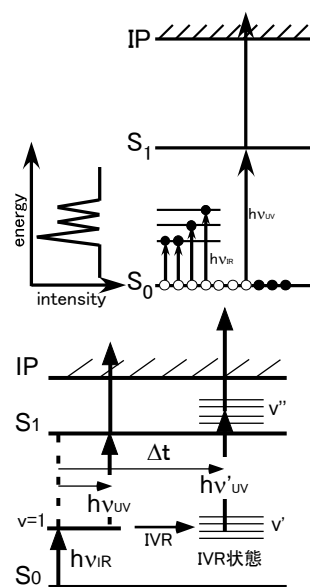


図1 励起スキーム

【結果と考察】

[1]IR スペクトル

図 2 にベンゼン、フェノール、フルオロベンゼンおよびトルエンの CH 伸縮振動領域の IR-UV 二重共鳴スペクトルを示す。対称性からベンゼンには IR 活性な振動(ν_{20})が 1 本であるのに対して実際には 3 本のバンドが観測される。また、フェノールおよびフルオロベンゼンについては、CH 結合が 5 本しかないにも関わらず、10 本以上のバンドが、トルエンについてもフェニル基側の CH 結合は 5 本しか持たないが 10 本以上のバンドが観測された。このことよりベンゼンやすべての一置換ベンゼンの CH 伸縮振動は Fermi 共鳴していると結論される。

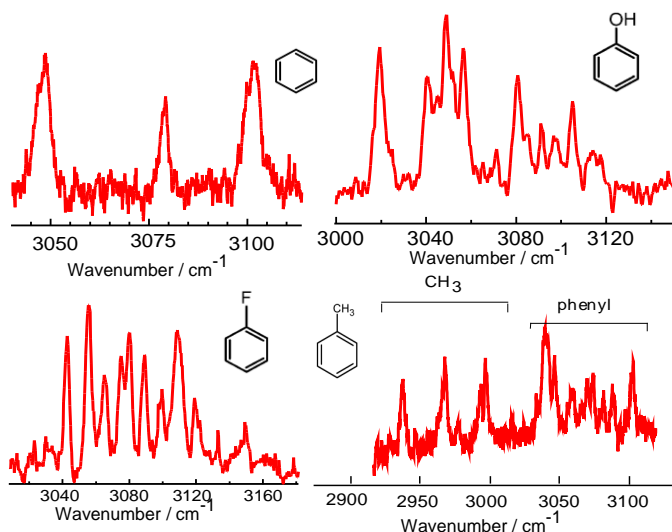


図2 ベンゼン,フェノール,フルオロベンゼンおよび
トルエンの CH 伸縮振動領域の IR スペクトル

[2]IVR

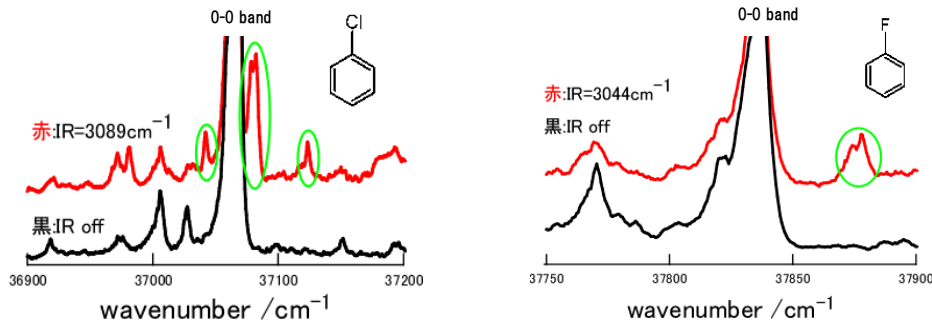


図3 IR照射時の電子スペクトル 左：フルオロベンゼン 右：クロロベンゼン

図3にナノ秒レーザーで観測したフルオロベンゼンとクロロベンゼンのCH伸縮振動をIR光で励起後の電子スペクトルを示す。図中の○で囲んだ部分に、IRを照射しなかった場合の電子スペクトルには見られなかったシャープなバンドが観測された。これはCH₁共鳴遷移と帰属され、また、緩和準位からのブロードな遷移が観測されなかったことからフルオロベンゼンおよびクロロベンゼンのCH伸縮振動はナノ秒の時間スケールではIVRしないと結論される。

	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Fc1ccccc1</chem>	<chem>Clc1ccccc1</chem>	<chem>Oc1ccccc1</chem>
IVR	X	X	X	<5ps
状態密度 /cm ⁻¹	1	31	75	34

表1 各分子のCH伸縮振動のIVR寿命と振動状態密度

表1に各分子のCH伸縮振動のIVRの寿命と振動状態密度を示した。この表よりクロロベンゼンでは5ps以下の寿命でIVRするフェノールと比べて、約2倍の状態密度であるにもかかわらず、IVRしないという結果が得られた。このことよりこれらのベンゼン誘導体のCH伸縮振動のIVRは状態密度だけでは説明できず非調和相互作用に大きな違いがあると結論される。

また、図4にピコ秒レーザーで観測した、トルエンのフェニル基側のCH伸縮振動を励起後の電子スペクトルを示す。スペクトル中のΔt=+13psでは、(A)で示した34710cm⁻¹にCH₁⁰のバンドが現われ、遅延時間とともに消失する。一方35200cm⁻¹より高波数側にはブロードなバンドが現われ時間とともに強くなる。そこで図5に図4中(A)のCH₁⁰バンドおよびブロードなバンド(36360cm⁻¹)にレーザーの波長を固定し、遅延時間を変化させることで得たポピュレーションの時間発展を示す。

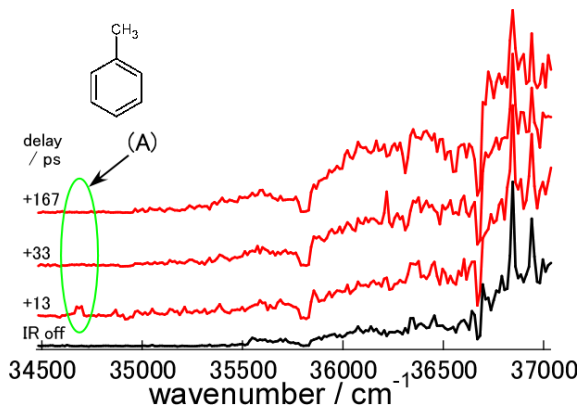


図4 トルエンのCH伸縮振動励起後の各遅延時間における過渡紫外スペクトル

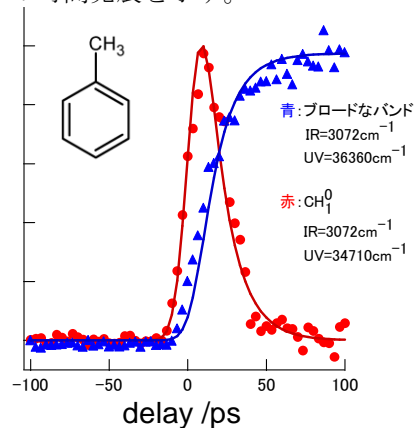


図5 トルエンのCH伸縮振動励起後の(A)のバンドとブロードなバンド(36364cm⁻¹)の時間発展

図5のスペクトルより、トルエンのフェニル基側のCH伸縮振動は14psの寿命でIVRすることが分かった。

これらの結果から、どの一置換ベンゼンもFermi共鳴が起きているがそこからのIVRが進むには、置換基が構造をもつことが必要であると言える。

【参考文献】

- ¹T. Ebata, M. Kayano, S. Sato, N. Mikami, J. Phys. Chem.A 105, 8623 (2001)
- ² Y. Yamada, T. Ebata, M. Kayano, N. Mikami, J. Phys. Chem. 120, 7400 (2004)

3P008 真空紫外一光子イオン化により生成した(ジエチルエーテル) $_n^+$, $n=1-3$ の赤外分光

(東北大院理) ○松田欣之、中山雄一郎、三上直彦、藤井朱鳥

【序】真空紫外(VUV)光イオン化検出赤外分光法は、VUV 光によるイオン化前後の中性クラスターとクラスター正イオンについて、サイズ選別赤外分光を行うことが可能である。よって同分光法は、クラスターのイオン化ダイナミクス研究に有用である。[1] これまで VUV 光イオン化検出赤外分光法は、プロトン性分子クラスター[1]や水和クラスター[2,3]のイオン化過程における異性化反応ダイナミクスの研究に応用されてきた。昨年の第4回分子科学討論会において、非プロトン性分子であるジエチルエーテル(DEE)二量体の光イオン化誘起異性化と解離反応に対して、同分光法を適用した結果および GRRM 法(Global Reaction Route Mapping)法[4]を用いた反応経路探索について発表した。それらの結果から DEE 二量体の光イオン化過程において、エチル基のプロトンがクラスター内で長距離移動し、DEE がアルコール化した正イオンと中性 DEE が水素結合した構造へ異性化することがわかった。

本研究では、DEE 単量体と三量体のイオン化ダイナミクスを明らかにすることを目的として、それらの中性および正イオンのクラスターの VUV 光イオン化検出赤外分光を行った。得られた赤外分光結果を、すでに明らかになっている二量体の結果や、構造、振動、反応経路についての量子化学計算結果と比較することにより、DEE 単量体と三量体のイオン化ダイナミクスについて議論する。

【実験】VUV 光イオン化検出赤外分光法 [1]では、超音速ジェット中に生成した分子またはクラスターを VUV 光イオン化し、対象イオンのイオン信号強度を質量分析計でサイズ選別しモニターする。中性クラスター(または分子)の赤外分光では、赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射する。赤外吸収によって誘起される振動前期解離による中性クラスターの分布数の減少を、モニターするイオン信号強度の減少として観測することにより、中性クラスターの赤外スペクトルを観測する。クラスターイオンの赤外分光では、赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射する。赤外解離による対象イオンまたはフラグメントイオンのイオン信号強度の変化をモニターすることにより、赤外スペクトルを観測する。

VUV 光には、Nd:YAG レーザーの THG(355 nm)を、Xe と Ar の混合気体を媒体として三倍波発生した 118 nm の光を用いた。クラスターの構造の最適化と基準振動計算には、Gaussian 03 および 09 を用いた。光イオン化後の異性化反応経路については、現在 GRRM 法を用いて探索中である。

【結果】図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された中性(DEE) $_n$, $n=1-3$ のサイズ選別赤外スペクトルを示す。図に見られるように CH 伸縮振動領域にのみバンドが観測された。このことにより、同じ質量数を持つアルコールなどの不純物が含まれていないことが確認される。また観測されたスペクトルがそれぞれ微妙にしかし再現性を持って異なることから、VUV 光イオン化によるサイズ選別が成功していることがわかる。よって(DEE) $_n^+$, $n=1-3$ は、それぞれ対応する同じサイズの中性(DEE) $_n$, $n=1-3$ が VUV 光によりイオン化されて生成していることがわかる。

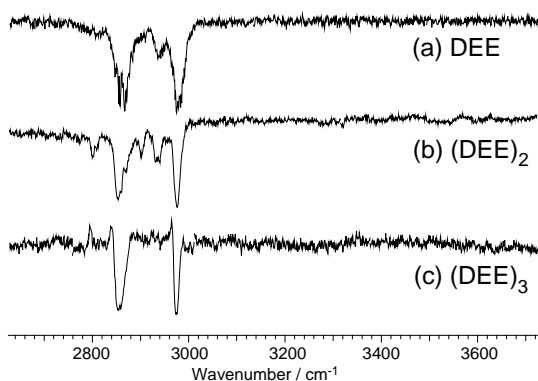


図1 118 nm 光イオン化検出によって観測された中性の (a)DEE、(b)(DEE)₂、(c)(DEE)₃ の赤外スペクトル

図2に118 nm 光イオン化によって生成された(DEE)_n⁺, n=1-3の赤外スペクトルを示す。

図2(b)の(DEE)₂⁺の赤外スペクトルにおいて

低波数域に広がるブロードな水素結合 OH 伸縮振動バンドが観測される。よって(DEE)₂⁺は図に示されるようなアルコール化した正イオンと中性 DEE が水素結合した構造を形成することがわかる。この結果は(DEE)₂の光イオン化過程においてエチル基のプロトンが酸素原子へ移動するという互変異性化が起こることが示す。

図2(a)の DEE⁺の赤外スペクトルにおいて、2937 cm⁻¹に CH 伸縮振動に帰属されるバンドと 2650 cm⁻¹あたりを中心として広がる強度の強いブロードなバンドが観測された。DEE⁺は水素結合した OH 基を持っていないことが予想され、このブロードなバンドについての解釈は今のところできていない。現在 DEE の光イオン化について、大規模な異性化を含む反応経路探索が実行中である。

(DEE)₃のイオン化過程において、(DEE)₂と同様にアルコール化した正イオンの生成が予想される。しかしながら図2(c)の(DEE)₃⁺の赤外スペクトルに見られるように、水素結合 OH の伸縮振動に対応する強度の強いブロードなバンドが観測されなかった。また CH 伸縮振動領域に観測されたスペクトル構造は、DEE⁺と(DEE)₂⁺に観測されたものとは異なっている。よって(DEE)₃の光イオン化過程において、(DEE)₂とは異なる異性化反応が起こっていることが推測される。DEE)₃の光イオン化過程における異性化反応についても、GRRM 法を用いた反応経路探索が現在進行中である。

ポスターでは赤外分光と反応経路探索等の量子化学計算の結果を併せて、DEE、(DEE)₃の光イオン化過程における異性化反応について、すでに解析されている(DEE)₂についての結果と比較して議論する予定である。

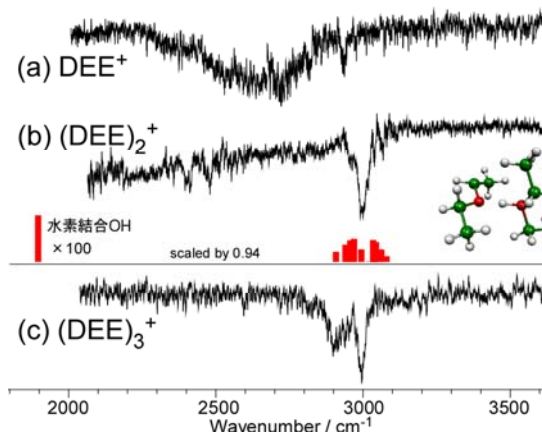


図2 118 nm 光イオン化生成された正イオンの(a)DEE⁺、(b)(DEE)₂⁺、(c)(DEE)₃⁺の赤外スペクトルと (DEE)₂⁺の MP2/6-31++g** レベルの最適化構造と振動計算の結果

[1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

[2] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

[3] Maeda et al. J. Phys. Chem. A 114, 11896 (2010).

[4] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

3P009

レーザー脱離・超音速ジェット法によるアドレナリンの電子・赤外スペクトル—コンフォマーの再帰属

(東工大・資源研) ○増富 千種、浅川 稔朗、曾根 浩計、山田 浩平、Chakraborty Shamik、石内 俊一、藤井 正明

【序】神経伝達物質とはシナプスでシグナル伝達に介在する物質で、神経伝達過程において選択的に特定のレセプターに結合するため、それらは鍵と鍵穴の関係に例えられる。しかし、神経伝達物質はフレキシブルな構造を有する分子がほとんどであり、高度な分子認識がなぜ柔らかな構造の分子で実現できるのか、きわめて興味深い。従って神経伝達物質の安定コンフォメーションを調べる事は分子認識機構を理解する重要な第一歩と考えられる。図1に代表的なカテコールアミン神経伝達物質であるアドレナリンと、アミン側鎖は同じでフェノール OH 基の数や置換位置の異なる類似体のコンフォメーションの発展を示す。我々はシネフリンとフェニレフリンの超音速ジェット中での安定コンフォメーションについて調査しており、シネフリンで6個[1]、フェニレフリンで12個の安定コンフォマーを観測した。また MAPE (2-methylamino-1-phenylethanol) とアドレナリンにおいては、MAPE が3個アドレナリンは2個と報告されている[2, 3]。MAPE はフェノール OH 基をもたないため、アミン側鎖のコンフォメーションが3種類(図1、I, II, III)存在することになる。また、MAPE からシネフリン、さらにシネフリンからフェニレフリンへとコンフォマー数が倍増していることが分かる。前者に関しては、MAPE の *p*-位が OH 基に置換されることで *cis-trans* 回転異性体 (図1、c, t) が発生するためである。さらにシネフリンの *p*-位の OH 基を隣の *m*-位に移動する場合、左か右 (図1、L, R) の選択肢があるので、後者についても自然に説明できる。同様に考えると、*p*-位と *m*-位に OH 基を持つアドレナリンでは、隣接する OH 基の分子内水素結合による安定化を考慮しても12個のコンフォマーの存在が予想されるが、過去の文献では図1中の赤い四角で囲んだ構造(II-cR, III-cR)のみが存在すると報告されている。cRは4つのカテコール OH 基の配向の中で最も安定であることが量子化学計算から予想されるが、

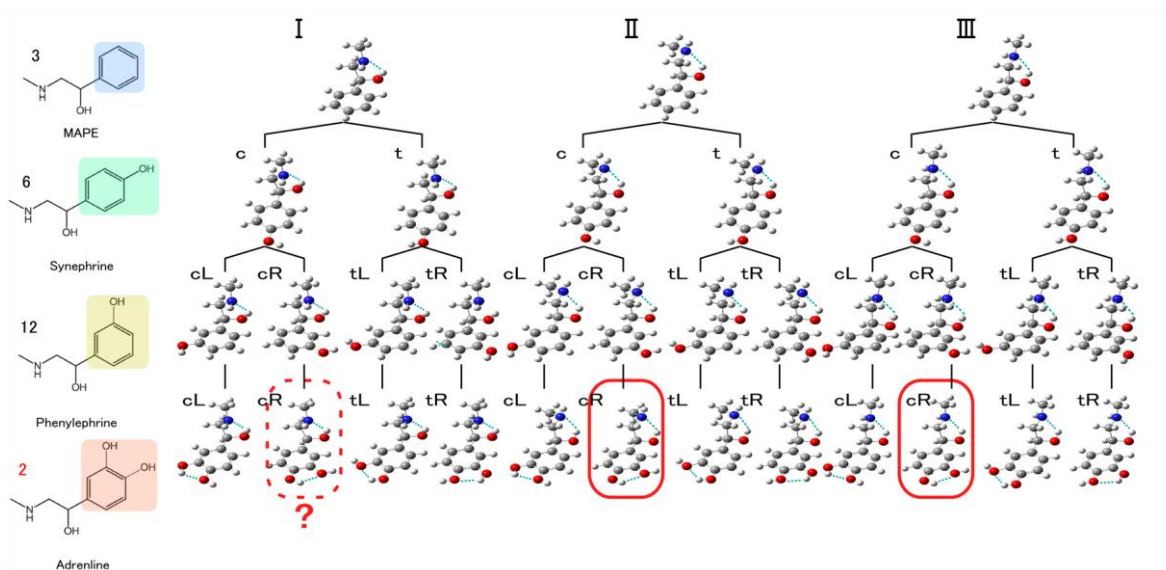


図1 MAPE からアドレナリンに至るコンフォメーションの発展
構造式左上の数字は報告されている極低温気相孤立状態におけるコンフォマーの数を示す。

これは **cR** 配向ではアミン側鎖とカテコール OH 基の部分双極子モーメントがほぼ反平行になり、双極子 - 双極子相互作用による安定化が最も大きいことで説明できる。ここで、**MAPE** では **I** が最も安定なコンフォーマーであるにも関わらず、なぜ **I-cR** (図 1、点線四角) が観測されないかということが疑問となる。そこで過去の文献の実験結果を再検討すると、スペクトルの **S/N** が低いことを考慮すると更なるコンフォーマーの存在の可能性が否定できないことが分かった。そこで本研究では、アドレナリンの共鳴多光子イオン化スペクトル、ホールバーニングスペクトル、及び赤外スペクトルを測定し安定コンフォーマーの数とその構造について再検討した。

【実験】 アドレナリンの気化にはレーザー脱離法を用いた (2A12 参照)。極低温孤立気相状態にあるアドレナリン分子に対し、共鳴多光子イオン化 (**REMPI**) 分光法及び、**UV-UV** ホールバーニング (**HB**) 分光法を適用し、コンフォーマー毎の電子スペクトルを測定した。図 2a に **HB** 分光法の原理を示す。あるコンフォーマーの S_1 - S_0 遷移エネルギーに波長を固定した第 1 の紫外レーザー (ν_P) を照射し、イオン量をモニターする。このイオン量は ν_P で選択した特定のコンフォーマーの基底状態の分子数に比例する。 ν_P よりも前に第 2 の紫外レーザー (ν_B) を照射し、波長を掃引する。 ν_B は全てのコンフォーマーを電子励起するが、 ν_P によって選択したコンフォーマーを電子励起したときのみ、モニターしているイオン量が減少する。つまり ν_P によって生じるイオン量を ν_B の波数に対してプロットすることにより、 ν_P で選択した特定のコンフォーマーの電子スペクトルをイオン量の減少として測定することができる。

【結果・考察】 図 2b にジェット冷却したアドレナリンの **REMPI** スペクトルを示す。**REMPI** スペクトル中の点線で示したそれぞれのバンドに ν_P の波長を固定し、 ν_B の波長を掃引することで **HB** スペクトル (図 2c) が得られた。これらの **HB** スペクトルには **REMPI** スペクトルに観測された全てのバンドが観測されることから、超音速ジェット中には少なくとも 4 つの安定コンフォーマーが存在することが明らかとなった。このことから、恐らく **I-cR** も存在しており、さらに他のカテコール OH 基の配向も共存することが示唆された。講演では、各コンフォーマーの赤外スペクトルと量子化学計算の結果をもとに、各コンフォーマーの構造とカテコール骨格が構造に与える影響について議論する予定である。

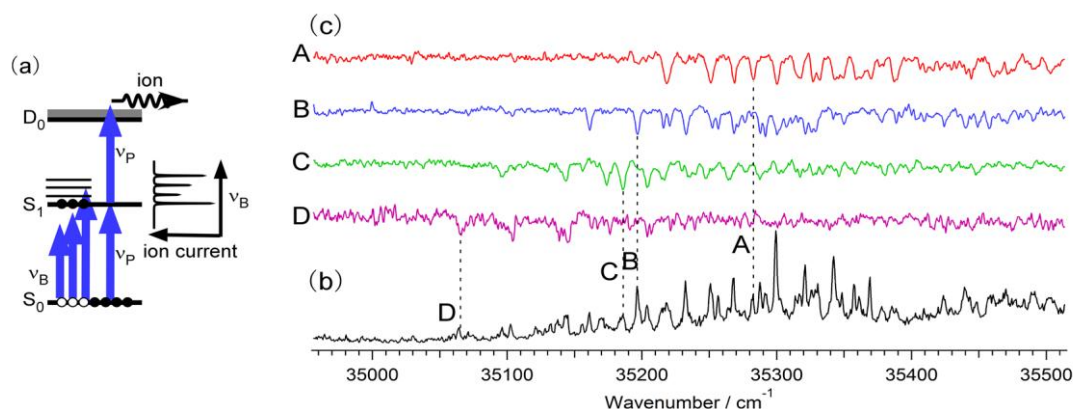


図 2 **HB** 分光法の原理(a)とアドレナリンの **REMPI** スペクトル(b)及び **HB** スペクトル(c)

参考文献 [1]H. Mitsuda et al., *J. Phys. Chem. L*, **1**, 1130(2010)., [2] P. Butz et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1050 (2001)., [3] P.Carcabal et al *Mol. Phys.*, **103** 1633 (2005) .

3P010 レーザー脱離・超音速ジェット分光法によるチロシンの気相分光

—コンフォマーの再帰属—

(東理大・理¹, 東工大・資源研²) ○下菌 遥子¹, 山田 浩平², 石内 俊一², Chakraborty Shamik², 築山 光一¹, 藤井 正明²

【序】芳香族性アミノ酸の1つであるチロシンは、例えば光活性黄色タンパク質 (PYP) の様にタンパク質の活性中心及びその周辺で重要な働きを担っていることが多い。また、これまで我々がコンフォメーションの研究を行ってきたカテコールアミン神経伝達物質の前駆体であり [1, 2]、そのコンフォメーションの研究は基本的でありかつ重要なテーマであると言える。気相中ではコンフォメーションを異性体として分光学的に区別できるため、チロシンは生体関連分子の気相分光研究におけるベンチマーク的な分子として、超音速ジェット分光の黎明期より数多くの研究が報告されている。チロシン同様、フェニルアラニンもベンチマーク的な分子として多数報告されており、気相中でのコンフォマーの数 (6 個[3]) やそれぞれの構造はほぼ確定されている。一方、チロシンでは、コンフォマーの数ですら諸説錯綜しており (10 個[4]、8 個[5]、7 個[6])、未だ確定的な報告がなされていない。その原因は、チロシンはフェニルアラニンに比べて熱分解しやすく、またレーザー脱離法を用いても比較的脱離効率が低いため、S/N の高いスペクトルの測定が難しいためであると思われる。

そこで、我々は脱離効率を大きく改善した独自のレーザー脱離・超音速ジェット法をチロシンに適用し、共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法、ホールバーニング(HB)分光法、IR dip分光法及び量子化学計算を用いて、コンフォマーの数とそれぞれの構造の再検討を試みた。

【実験】チロシンとカーボンブラックの混合物をグラファイトディスク側面に塗布し、そこに 1064 nm を照射して脱離・気化させた。これをパルスバルブから噴射した Ar ガス (よどみ圧: 40 bar) で押し流し、ジェット冷却した。これをスキマーで分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射して、生成したイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。紫外レーザーを波長掃引して REMPI 分光法により電子スペクトルを測定した。この方法では共存するコンフォマーの電子遷移が同時に観測されるため、HB 分光法を用いてこれら

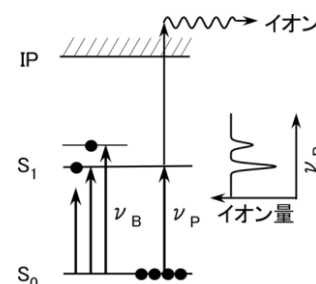


Fig.1 HB 分光法の原理

を区別した (Fig.1)。第1の紫外レーザー (ν_P) を特定のコンフォマーの電子遷移エネルギーに固定することで特定のコンフォマーのみを選択的にイオン化する。このイオン量をモニターしながら第2の紫外レーザー (ν_B) を ν_P よりも前に照射し波長掃引する。 ν_B が電子遷移エネルギーに一致したときに、電子励起によって基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量が減少する。従って、 ν_P で選択した特定のコンフォマーの電子遷移をイオン量の減少として抽出できる。次に、区別したコンフォマーに対して IR dip 分光法を適用し赤外スペクトルを測定した。原理は HB 分光法と同様であり、 ν_B として波長可変赤外レーザーを使用することで赤外吸収をイオン量の減少として観測する。実測の赤外スペクトルと量子化学計算で得られる理論赤外スペクトルを比較することでコンフォマーの構造を決定した。

【結果・考察】 Fig.2a に REMPI スペクトル、Fig.2b に HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルで観測された各バンド (A, B, C, ...) をモニターして HB スペクトルを測定すると A~L の計

12本の異なるHBスペクトルが観測され、チロシンは気相中で12個のコンフォーマーをもつことが明らかとなった。これらの多くは既に報告されている結果と一致しているが、E, K, Lは新発見のコンフォーマーの電子遷移である。最新の報告[6]ではコンフォーマーの数は7個とされており、我々が観測したREMPIスペクトルに観測されたバンドA, B, C, D, G, I, Jがそれぞれのコンフォーマーの0-0バンドと帰属されている。見落とされたバンドE, F, H, K, Lは、過去に報告されている

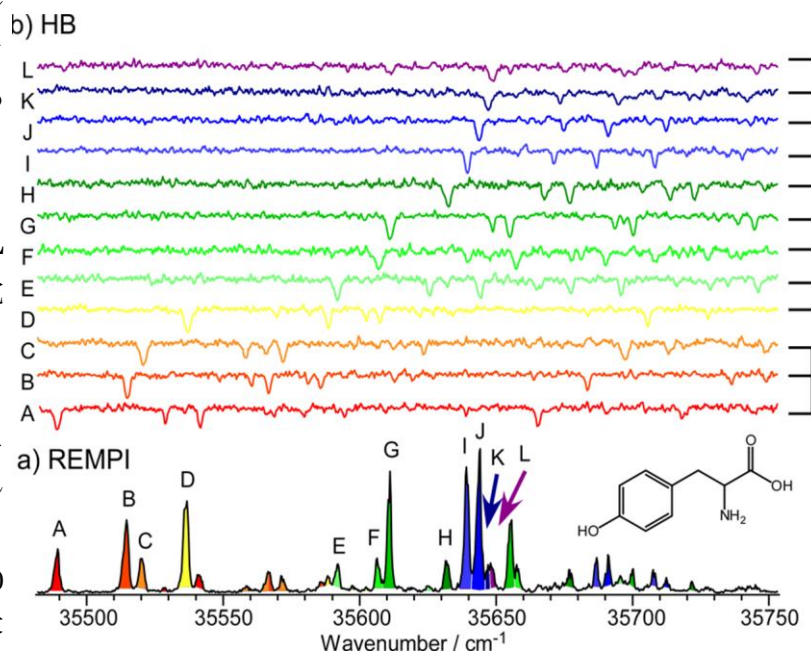


Fig.2 チロシンのREMPIスペクトル(a)とHBスペクトル(b)

REMPIスペクトル中では多数のバンドに埋もれてしまっているか、または他のコンフォーマーの振電遷移と帰属されている。この様に各コンフォーマーの電子遷移の分離が不十分であった原因は、冒頭で述べた様に、過去のREMPIスペクトルでは、そのS/Nが低いということだけではなく、ジェット冷却効果が不十分であった（過去の報告ではキャリアガスのよどみ圧は数bar）ことも考えられる。

12本のHBスペクトルの各バンドパターンを比較すると、バンドパターンが類似する6組のペアに分類できることが分かった (Fig.2b 右側)。これは過去の研究でも報告されているように[5,6]、各ペアではアミノ酸鎖のコンフォメーションは共通で、フェノールOH基の配向のみが異なる回転異性体の関係にあると考えられる。すなわち、アミノ酸鎖のコンフォメーションは6種類存在すると考えられる。このことは、フェノールOH基をもたないフェニルアラニンでは6個のコンフォーマーが共存することと符合する。すなわち、特定のアミノ酸コンフォメーションが*p*-位OH基の導入で特異的に安定化されることはないとするれば、Fig.3に示すようにチロシンの12個のコンフォーマーは極めて

自然に説明できる。

Fig.3に示すチロシン Phe の予想構造が正しいかを赤外スペクトル及び量子化学計算により確かめた。その詳細は講演で述べる。

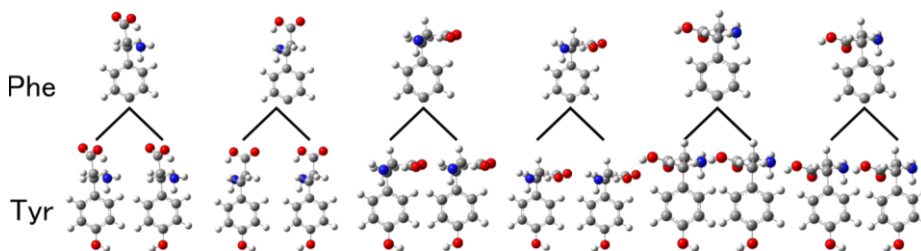


Fig.3 フェニルアラニンからチロシンへのコンフォメーションの発展

【参考文献】 [1] S. Ishiuchi et al., P.C.C.P., **13**, 7812 (2011)., [2] H. Mitsuda et al., J.P.C.L., **1**, 1130 (2010)., [3] Y. H. Lee et al., J.P.C.A, **108**, 69 (2004)., [4] L. I. Grace et al., J.M.S., **215**, 204 (2002)., [5] Y. Inokuchi et al., J.P.C.A, **111**, 3209 (2007)., [6] A. Abo-Riziq et al., J.P.C.A, **115**, 6077 (2011).

高次高調波 13 nm 単一パルス軟 X 線顕微鏡の開発

(東大院理) 沖野友哉、○寺本高啓、大神征爾、深堀信一、山内 薫

【序】

単色化した高次高調波を軟 X 線光源として用いれば、高い時間分解能 (100 fs 以下) と高い空間分解能 (100 nm 以下) を兼ね備えた軟 X 線顕微鏡の開発が可能である[1, 2]。また、高次高調波の光子数が十分多く、単一パルスで顕微画像が取得できれば、複数のレーザーパルスを照射した場合に生じる試料へのダメージや装置の振動由来のイメージコントラスト低下を回避することができる[1]。近赤外光のレーザー光から発生される高次高調波は、近赤外光と同軸に発生するため近赤外光を励起光としたポンプ・プローブ計測を行うことが容易である。さらに、水の窓領域と呼ばれる波長 2~4 nm の光は、水の層は透過するがタンパク質などは透過しない。そのため、波長 2~4 nm の高次高調波を光源とした軟 X 線顕微鏡を作ることができれば、水分を含んだままの生体試料を観測できるものと期待される。

我々は現在、波長 13 nm の高次高調波を光源として、単一パルスで顕微画像が観測可能となる軟 X 線顕微鏡の開発を行っている。目標とする空間分解能は、100 nm、倍率は 650 倍である。この顕微鏡では、照明光学系として、軸外レシユバルツシルト型 Mo/Si (凹凸面多層膜) ミラー、結像光学系として、フレネルゾーンプレート、検出器として軟 X 線 CCD カメラを用いている。今回は、高次高調波 13 nm 単一パルス軟 X 線顕微鏡の仕様と現状について報告する。

【開発装置概要】

現在開発中の、軟 X 線顕微鏡の装置概念図を図 1 に示す。装置は、(I) 高次高調波発生部、(II) 基本波・高調波分離部 (軟 X 線分光器)、(III) 軟 X 線顕微鏡部から構成される。(I) の高次高調波発生部では、高繰り返し高強度フェムト秒レーザーシステム (Coherent, Legend Elite Cryo-MPA, 800 nm, 1 kHz, 16 mJ, 30 fs, $M^2 < 1.3$) の出力 (直径: 25 mm ($1/e^2$)) を焦点距離 $f = 5000$ mm の凹面鏡を用いてネオンガスセル (セル長: 80 mm) に集光照射し (ビーム直径 ($1/e^2$): 300 μm , 集光強度: 7.5×10^{14} W/cm²)、高次高調波を発生させる[3]。高次高調波の強度としては、13 nm において 100 nJ/pulse を達成することを目標としている。

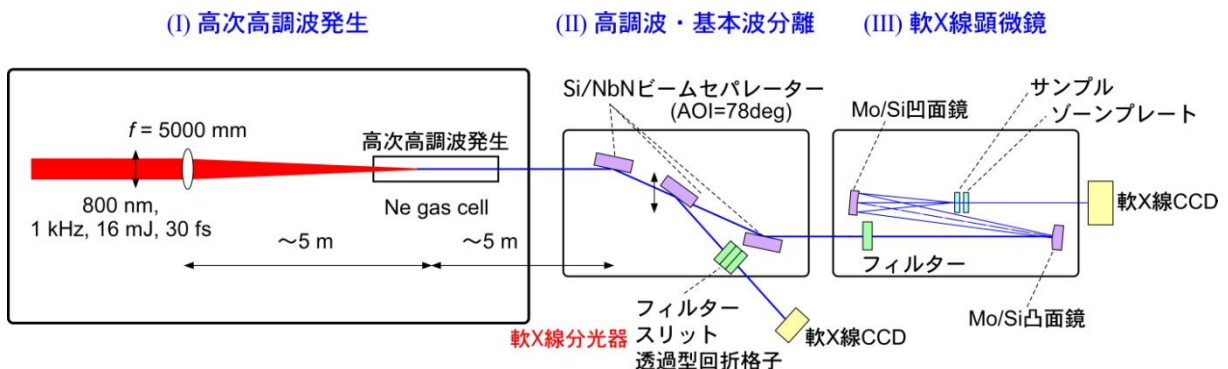


図 1: 高次高調波 13nm 単一パルス軟 X 線顕微鏡概略図

発生させた高次高調波は、5 m 下流で Si 基板に膜厚 10 nm の NbN をコーティングした 2 対の高ダメージ閾値ビームセパレーターを用いて高次高調波と基本波の分離を行う[4]。ここではさらに、Zr フィルター（厚さ 100 nm）で基本波と低次の高調波をブロックし、高次の高調波を選択した後、透過型回折格子を用いた軟 X 線分光器（観測可能範囲：10~30 nm）に高次高調波を導くことによって高次高調波のスペクトルを観測する。基本波を取り除いた高次高調波は、(III) 軟 X 線顕微鏡部に導かれる。

軟 X 線顕微鏡部は、軸外レシユバルツシルト光学系とサンプル、ゾーンプレート、軟 X 線 CCD カメラから構成される。軸外レシユバルツシルト光学系は Mo/Si の多層膜凹凸面鏡から構成される照明光学系である。サンプル上に集光する役割に加えて、13 nm の高次高調波のみを選択し、光源を単色化する役割も果たす。結像光学系として用いる、ゾーンプレートは、ゾーン数が 450、最外殻刻幅が 60 nm のものを用いる。本顕微鏡における理論上の空間分解能限界は 72 nm である。

【単一パルス計測】

単一パルスで顕微画像を取得するために、必要な光子数の見積もりを行う。現在開発中の軟 X 線顕微鏡の各光学素子、観測試料、検出器における軟 X 線の反射率または透過率は、表 1 に示す通りである。波長 13 nm の高次高調波の強度が 100 nJ/pulse である場合、軟 X 線 CCD カメラで検出される光子数は、 2×10^6 photons/pulse となる。本顕微鏡の倍率は 650 倍であり、検出器としてピクセルサイズが $13.5 \mu\text{m} \times 13.5 \mu\text{m}$ の軟 X 線 CCD カメラを用いており、1 ピクセルがサンプル上の 27 nm に対応する。従って、数ピクセルの信号が分離できれば、100 nm 以下の空間分解能を達成することができる。

【現状と今後】

高次高調波発生に用いるフェムト秒レーザーシステムの出力最適化を終え、現在、高次高調波の発生を行っている。今後は、波長 13 nm の高次高調波を光源として用いて、単一パルスで軟 X 線顕微画像の取得を目指す。さらに、高次高調波を水の窓領域にまで短波長化し、水の窓領域の軟 X 線顕微鏡を開発する予定である。

表 1: 軟 X 線顕微鏡に用いた光学素子のスループット

光学素子・試料・検出器	反射率/透過率
Si/NbNビームセパレーター (2枚)	49%
Zrフィルター (2枚)	49%
Schwartzchild光学系	36%
ゾーンプレート	10%
サンプル	10%
軟X線CCDカメラ	40%
全スループット	0.035%

【参考文献】

- [1] A. Ravasio *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 028104 (2009).
 [2] M. D. Seaberg *et al.*, CLEO2011, CTuH3.
 [3] E. Takahashi, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *Opt. Lett.* **27**, 1920 (2002).
 [4] Y. Nagata, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *Opt. Lett.* **31**, 1316 (2006).

3P012

孤立気相中におけるホルムアニリド水和クラスターのイオン化誘起水分子マイグレーションに関する研究

(九大院理) ○池田 貴将, 迫田 憲治, 島崎 結佳, 関谷 博

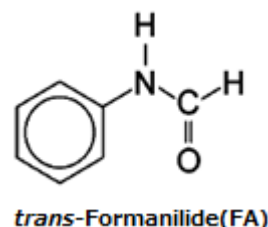
【序論】

生体内において、水素結合は最も重要な相互作用の一つであり、生体分子の立体構造や機能発現に多大な影響を及ぼしている。実際の生体系は常温・常圧下であり、周囲と熱のやり取りが可能であるため、生体分子と水分子との水素結合は熱のやり取りに起因する解離と生成を常に繰り返していると考えられる。生体分子の機能発現を議論する際は、このような水素結合の動的側面も考慮に入れる必要がある。

孤立気相中における水素結合クラスターの研究は、凝縮相における複雑な水素結合

を真空中に取り出すことによって、水素結合を分子レベルで調査することを可能にした。特に、水素結合を鋭敏に反映する $3\mu\text{m}$ 帯の赤外分光と量子化学計算を組み合わせることによって、水素結合クラスターの安定構造や水素結合様式などが明らかにされてきた。しかし、これらの研究は水素結合の静的側面に焦点をあてたもので、水素結合の組み換え(水分子マイグレーション等)のような動的な振る舞いに関する研究例は非常に少ない。

最近、我々の研究グループは、Acetanilide(H_2O)₁ [AA(H_2O)₁] クラスターをイオン化することによって生じる CO 基から NH 基への水分子マイグレーションを発見し、AA(H_2O)₁ の分子間水素結合の組み換えを分子レベルで詳細に明らかにした。本研究では、Acetanilide と同様にアミド基を側鎖に持つ *trans*-Formanilide(FA)に注目し、FA(H_2O)_n (N=1, 2)クラスターのイオン化に伴って生じる水分子マイグレーションに関して調査した。



【実験】

超音速ジェット冷却された FA(H_2O)_n (n=1, 2)の共鳴2光子イオン化(R2PI)スペクトル、[FA(H_2O)₁]⁺の IR-dip スペクトル、R2PI によって生成した[FA(H_2O)₂]⁺の赤外光解離(IRPD)スペクトルを測定した。また、量子化学計算(wB97XD/6-311++G(3df,3pd))を行ない、クラスターの安定構造・振動スペクトルを計算した。

【結果及び考察】

・FA(H_2O)₁

FA(H_2O)₁ クラスターの電子基底状態における安定構造は Robertson らの過去の研究[1]によって明らかとなっており、水分子が FA のアミド基の NH 基に水素結合した NH クラスター(FA(NH)- H_2O)とアミド基の CO 基に水素結合した CO クラスター(FA(CO)- H_2O)が存在することが分かっている。これを確かめるため、FA(H_2O)₁ の R2PI スペクトルを測定し、更に各異性体の S₁-S₀ 0-0 バンドに UV 波数を固定して測定した IR-dip スペクトルと理論スペクトルとの比較を行った。その結果、35758cm⁻¹ および 36118cm⁻¹ に観測された振電バンドをそれぞれ FA(NH)- H_2O 、FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドに帰属出来た。この結果は過去の研究結果[1]と一致する。

図 1(a), (b)に、それぞれ FA(NH)- H_2O 及び FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドを経由して生成した D₀ 状態における[FA(H_2O)₁]⁺の IR-dip スペクトルを示す。また、各異性体を初期構造にした[FA(H_2O)₁]⁺の理論スペクトルを図 1(c)に示す。[FA(H_2O)₁]⁺では、初期構造によらず、図 2 に示すように水分子が NH 基に水素結合した安定構造が得られたため、図 1 では[FA(NH)- H_2O]⁺の理論スペクトルのみを示している。

図 1(a)と(b)は、それぞれ FA(NH)- H_2O 及び FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドを経由して[FA(H_2O)₁]⁺を生成したにも関わらず、二本のスペクトルは酷似しており、これらのスペクトルは図 1(c)の理論スペクトルでよく説明

できる。よって、本研究で観測された $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は、FAのNH基に水分子が水素結合した $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ であると帰属した。

ここで、光イオン化では垂直遷移が生じていることを考慮すると、それぞれのクラスターは、イオン化直後では、電子基底状態と同じ構造をしていると考えられる。しかしながら、 $\text{FA}(\text{CO})-\text{H}_2\text{O}$ についてはイオン化後において $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ が観測されたことから、水分子が光イオン化に伴ってFAのCO基からNH基へマイグレーションしていることが分かった。

・ $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスターの電子基底状態における安定構造も、Robertsonらの過去の研究[1]によって明らかとなっており、二つの水分子がFAのアミド基のNH基と6員環の π 電子雲をつなぐように水素結合した $\text{FA}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_2$ と、二つの水分子がアミド基のCO基とCH基をつなぐように水素結合した $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ が存在する。 $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$ のR2PIスペクトルに観測された 36101cm^{-1} の振電バンドをプローブしてIR-dipスペクトルを測定したところ、実測のスペクトルは $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の理論スペクトルによって良く説明出来ることが分かった。この結果は過去の報告[1]と一致している。

図3(c)に $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ のIRPDスペクトルを示す。図3(a), (b), (d)はそれぞれ図1(a), (b), (c)と同じスペクトルである。 $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ は、イオン化直後に水分子を1つ解離するのに十分な内部エネルギーを持っているため、ほぼ100%の効率で水1分子の解離が生じ、 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ は生成されない。各異性体の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ のIR-dipスペクトル(図3(a), (b))と図3(c)を比較すると、ほぼ同一のスペクトルが観測されている。 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は先ほど $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ であると帰属したので、 $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は、水素結合していた水分子一つがイオン化することで解離し、残った水分子がCO基からNH基へマイグレーションしていると考えられる。ただし、水分子が解離するタイミングは現在まだ明らかとなっていない。

[1] Evan G. Robertson, *Chemical Physics Letters*, **325**, 299 (2000)

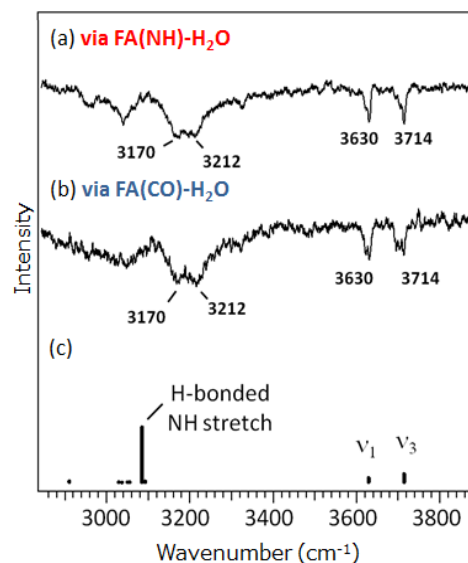


図 1. $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ のIR-dip スペクトルと $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の理論スペクトル

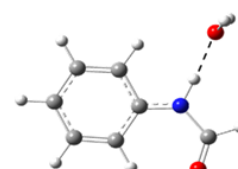


図 2. $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の安定構造

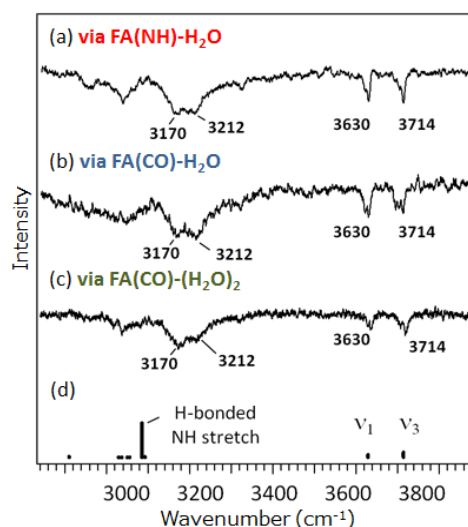


図 3. $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ のIR-dip スペクトルと $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の理論スペクトル

水/メタノール、水/フェノール系から成る ヘテロ溶媒和電子クラスターの生成

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】 小サイズの水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n \leq 11$)は、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ のネットワーク構造を持つ大きな双極子モーメントによって余剰電子をクラスター表面に束縛している。このサイズ領域では $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n = 2, 6, 7, 11$)が選択的に生成される。これは、それらのサイズで大きな双極子モーメントを持つネットワーク構造が形成され易いためである。一方、 $n = 3, 4$ では負イオンの前駆体となる $(\text{H}_2\text{O})_n$ が双極子モーメントの小さい環状構造をとっており、電子付着によって過渡的に生成する負イオン状態は自動電子脱離に対して不安定である。そのため $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n = 3, 4$)は殆ど生成しない。このように、水と電子クラスターの生成はその水素結合ネットワークの構造に大きく依存する。本研究では、水分子以外のプロトン性分子が水素結合ネットワークに混入した場合に、負イオンの生成・構造にどのような影響を及ぼすかを調べた。

【実験】 測定にはTOF質量分析計と光電子イメッジング分光計を用いた。 H_2O および試料分子(メタノール(M)、フェノール(P))の蒸気を含んだArガス($\approx 1 \sim 4$ atm)を超音速ジェットとして真空中に噴出し、電子衝撃イオン化法によってクラスター負イオン $\text{M}_m(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 、 $\text{P}_m(\text{H}_2\text{O})_n^-$ を生成した。生成イオン種をTOF質量分析計で質量選別した後、Nd:YAGレーザーの基本波(1064 nm)を照射して脱離した光電子をイメッジング法によって観測した。

【結果と考察】 H_2O のみを含んだArガスを用いた場合、今回の実験条件下では、魔法数サイズである $(\text{H}_2\text{O})_{6,7,11}$ およびそれらにAr溶媒和したクラスターが主に生成する(図1a)。図1b, cに水/メタノール、水/フェノール混合クラスターのイオン化によって得られたイオン種の質量スペクトルを示す。

水/メタノール系からは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の系列に加えて、メタノール分子が1分子含まれた $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n = 5, 6, 10$)の生成が顕著に観測され、その他のサイズの混合クラスターはほとんど生成しなかった。これは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数クラスター中の水1分子がメタノールに置き換わったものが選択的に生成したことを示している。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルを測定したところ、それぞれ $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のスペクトルと光電子バンド位置・形状がほぼ一致した。このことから、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と同じ水素結合ネットワーク構造を持つ双極子束縛型負イオンであると考えられる。よって、メタノールは混合クラスターの負イオン生成において水と互換的に働いていることが分かった。

水/フェノール系からは、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が $n = 1$ から連続的に生成した。なかでも $n = 2, 5, 6$ の生成が顕著である。これらに加えて、フェノールが2分子含まれた $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ や $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成も観

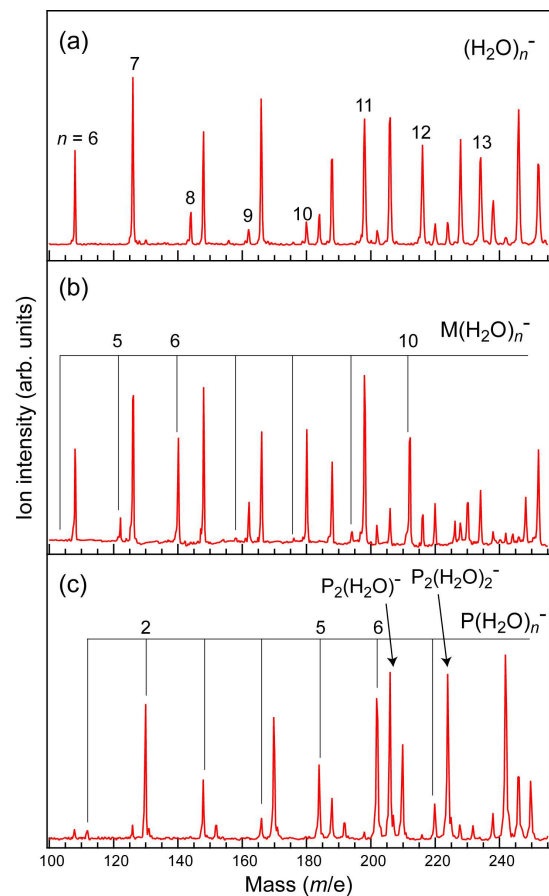


図1. (a) H_2O , (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$, (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{P}$ 系から生成した負イオンの質量スペクトル

測された (図 1c). $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}^-$ の生成は水/メタノールの場合と同様に, 水の魔法数クラスター中の水分子とフェノールが置き換わったものが効率よく生成したものと考えられる. 一方, 3-4 分子からなるクラスター ($\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$) のイオン強度が大きいサイズ分布は, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ では見られない特徴であり, このサイズ領域における負イオン生成がフェノールとの混合による影響を強く受けていることを示唆している. 以下では, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ に着目し, その構造と生成過程について議論する.

図 2a に $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の光電子スペクトルを示す. バンドの極大位置から垂直電子脱離エネルギー (VDE) を 0.22 eV と決定した. 比較のために $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ のスペクトルも併せて示した (図 2b). 両者のバンド位置は近接しており, 形状も似ていることから, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ と類似した構造を持つ双極子束縛型負イオンであると予想される. そこで, MP2/aug-cc-pVDZ(sp/s) レベルでの *ab initio* 計算によって $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の安定構造を探索した. この基底関数は aug-cc-pVDZ にさらに酸素原子に s 型と p 型の, 水素原子に s 型の diffuse 関数をそれぞれ加えたものである. 得られた安定構造のうち, 実測と最も近い VDE 値を与えるのは図 3 に示す構造であった. これは $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ の赤外分光

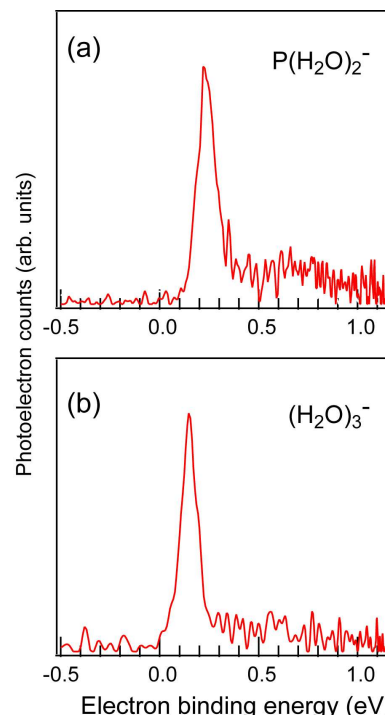


図 2. $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ の光電子スペクトル

によって同定されている chain 型構造[1]の末端の水分子がフェノールに置き換わった構造である (図 3).

$\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ と $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ のネットワーク構造は類似しているが, その生成効率の違いは, 生成過程が大きく異なることを示唆している. 前述のように環状の中性 $(\text{H}_2\text{O})_3$ は直接電子を捕捉することができない (図 3). ビーム中でわずかに生成する $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ は魔法数サイズである $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ に H_2O が付加したものによると考えられている. 一方, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ はビーム

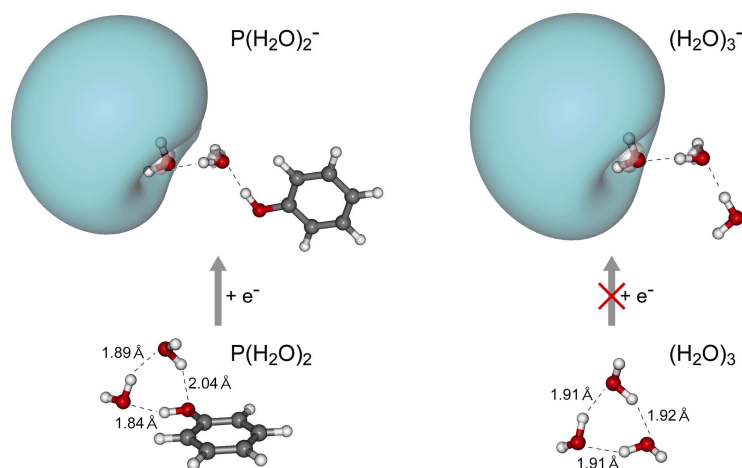


図 3. $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ および $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ の安定構造

中での生成量が多いことから, 中性 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ への電子付着によって生成したものと考えられる. $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ は $(\text{H}_2\text{O})_3$ と同様に環状構造をとることが分かっている[2]が, MP2/aug-cc-pVDZ レベルで計算した $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{H}_2\text{O})_3$ の構造を比べると (図 3), $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ では環を形成する水素結合の強さに偏りがあるため, $\text{OH}\cdots\text{O}$ 間距離にも偏りが生じている. また, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ と $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ のネットワーク構造を比較すると, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ は $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ の水素結合のうち最も弱く, $\text{OH}\cdots\text{O}$ 間距離が長い (2.04 Å) 結合である, フェノールの酸素原子への結合が切れた形になっていることが分かる. このことより, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ への電子付着では, 負イオンとして安定な chain 型への構造変化が $(\text{H}_2\text{O})_3$ の場合よりも起こりやすく, 自動電子脱離に優先するため, $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成が顕著に観測されたと推測される.

[1] N.I. Hammer, J.R. Roscioli, M.A. Johnson, E.M. Myshakin, and K.D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **109** 11526 (2005).

[2] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **106** 408 (1996), H. Watanabe, and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **105** 420 (1996).

3P014

NO₃ および NO₂ の超高分解能レーザー分光と磁場効果
(神戸大院・理¹、京都大院・理²、広島市立大院・情報³、総研大⁴)
○多田 康平¹、笠原 俊二¹、馬場 正昭²、石渡 孝³、廣田 榮治⁴

【序】硝酸ラジカル(NO₃)は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体であり、実験・理論の両面から数多くの研究がなされている[1]。NO₃には電子基底状態 X^2A_2' の近傍に、ふたつの電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在することが知られ、これらは互いに相互作用していることから、NO₃ は状態間相互作用の解明のためのモデル分子としても注目されている。近赤外領域に存在する $A-X$ 遷移は光学禁制遷移であるものの、高分解能スペクトルが観測され、回転解析から振電相互作用についての知見も得られている。一方、可視領域に存在する $B-X$ 遷移は光学許容遷移であり強度の大きい吸収帯として観測されるが、未だ回転構造が解明されていない状況であった[2]。そこで本研究では、NO₃ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている領域(15080 - 15135 cm⁻¹)について回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに回転線を確実に帰属することを目的に、外部磁場による回転線の変化も観測した結果、一部の回転線について帰属を行うことができた。我々は NO₃ の生成に N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ を利用しているが、観測領域に弱いながらも NO₂ の $A^2B_2-X^2A_1$ 遷移の振電バンドが存在することが報告されていることから[3]、確認のために NO₂ のみをサンプルとして 15100 cm⁻¹ 付近の振電バンドについても超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。

【実験】光源には Nd³⁺: YVO₄ レーザー(Spectra Physics, Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素リングレーザー(Coherent, CR699-29、色素 DCM、線幅 1 MHz)を用いた。-5 °Cにおいて N₂O₅ 蒸気と He ガスの混合気体をパルスノズル(φ0.8 mm)から高真空チャンバー内に噴出させた。パルスノズル直下にヒーター(φ1 mm、長さ 20 mm)を設置し、約 300 °Cに加熱することで、N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ によって NO₃ を生成した。生成した NO₃ はスキマー(φ1 mm)およびスリット(幅 1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光を直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた(図 1)。また、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、レーザー光の絶対波数を ±0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。さらに電磁石を用いて、回転線の Zeeman 分裂についても観測した。

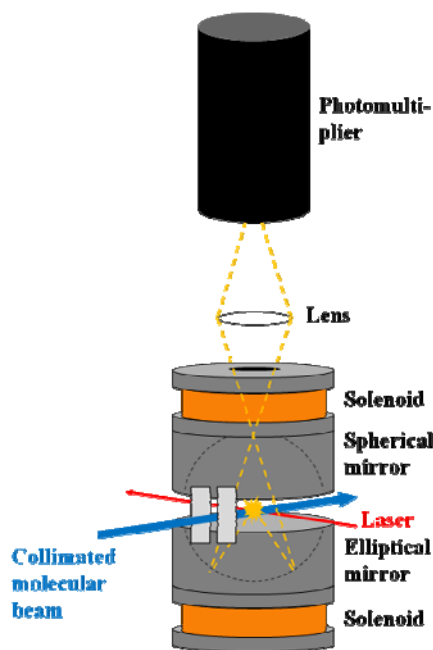


図 1. 実験配置図(検出系)

【結果と考察】分子線・レーザー交差法により、 NO_3 の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている領域 ($15080 - 15135 \text{ cm}^{-1}$) について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測されたスペクトルは非常に複雑で、規則性はあまり見出されなかった。これは、 $B(v=0)$ 状態が周囲の振電状態と相互作用して回転構造が複雑になっていることを示唆している。最大 75 G の外部磁場を印加しての回転線の Zeeman 分裂の観測と、 $X(v=0)$ 状態の分子定数[4]から計算した

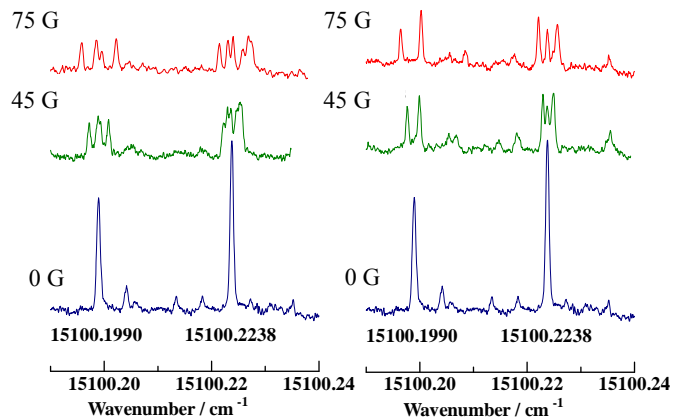


図 2. NO_3 の回転線の Zeeman 分裂 (左: σ -pump ($H \perp E$) での Zeeman 分裂、右: π -pump ($H // E$) での Zeeman 分裂)

combination difference により、一部の回転線の帰属を行った。例として、 $15100.1990 \text{ cm}^{-1}$ と $15100.2238 \text{ cm}^{-1}$ に観測された強度の大きな回転線のペアと、その Zeeman 分裂の様子を図 2 に示す。これらの回転線のエネルギー差: 0.0248 cm^{-1} は $X(v=0)$ 状態の $K=0, N=1$ のふたつのスピン副準位 ($J=1/2, 3/2$) の間隔と一致しているとともに、特徴的な Zeeman 分裂も観測されたことから、これらの回転線をそれぞれ ${}^1R_0(1/2)$ 、 ${}^1Q_0(3/2)$ と帰属することができた。このようにして幾つかの回転線の帰属を行った結果、観測している領域には複数の振電バンドが存在していることを見出した。

我々は N_2O_5 の熱分解反応: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ を利用して分光実験を行っており、 NO_3 の生成の際に等量の NO_2 も生成することから、 NO_3 と NO_2 の蛍光励起スペクトルを同時に観測している可能性があった。実際、 NO_2 の $A^2B_2 - X^2A_1$ 遷移の振電バンドが 15100 cm^{-1} 付近に複数存在することが報告されている[3]。そこで、 NO_2 分子線について 15100 cm^{-1} 付近に存在する NO_2 の振電バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。その結果、この領域の NO_2 の回転線の強度は NO_3 の回転線の強度に比べて非常に弱く、 N_2O_5 の熱分解反応を利用して観測したスペクトルには NO_3 の回転線のみが現れていることを確認することができた。さらに NO_2 の 15100 cm^{-1} 付近の複数のバンドと 15435 cm^{-1} バンドについて電子遷移を超微細構造線まで分離して観測することによって、以前の報告よりも精度よく回転定数や微細相互作用定数を決定するとともに、新たに超微細相互作用定数を決定することができた。また、回転線の強度分布の比較から NO_3 の回転温度を約 40 K と見積もった。現在、 NO_3 についてさらに高磁場での Zeeman 分裂の観測を試みており、さらに多くの回転線を確実に帰属して状態間相互作用についての知見を得ることを目指して研究を進めている。

【References】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 – 203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 – 302 (1996)
- [3] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4977 – 4989 (1975)
- [4] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 – 198 (1998)

SO₂ の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の高分解能レーザー分光と Zeeman 効果

(京都大院・理¹、分子研²) ○丸山 晃弘¹、小若 泰之¹、馬場 正昭¹、
林 雅人²、大島 康裕²

【序】我々はこれまで様々な分子について励起状態ダイナミクスに関する実験、研究を行ってきたが、それらの知見は主として一重項状態間の遷移を中心としており、一重項-三重項遷移およびその励起状態ダイナミクスに関して未だに十分に研究されているとは言いがたい。三重項状態はスピン-軌道相互作用によって一重項状態と混ざり合い、項間交差を引き起こすなど、励起ダイナミクスにおいてとても重要な状態である。しかし、分子の一重項-三重項遷移はスピン禁制 $\Delta S=0$ により本質的に禁制遷移であるので遷移強度は弱く、一重項-三重項遷移を十分に精度良く観測することは非常に困難である。そこで本研究では重原子効果により一重項-三重項遷移が起こりやすいとされている [1]、三原子分子の二酸化硫黄 SO₂ の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の回転線まで分離した高分解能スペクトルとその Zeeman 効果の観測、解析を試みた。

【実験】CW 単一モードレーザー光のパルス増幅によって得られたレーザー光の第 2 高調波を光源とした。試料は Ar ガスとともに高真空チャンバー中に噴出し、レーザー光と直交させて光電子増倍管でリン光を観測することで回転線まで分離した SO₂ の一重項-三重項遷移の高分解能スペクトルを得た。また、レーザー光と試料との交差部分には電磁石を配置し、Zeeman 効果によるスペクトル線の変化を観測できるようにした。

【結果と考察】図 1 は SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(000) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトル (25762.24 – 25779.87cm⁻¹) である。一重項-三重項遷移は非常に強度の弱い遷移であるが、今回構築した実験装置を利用することで、回転線まで分離したスペクトルを観測することができた。また、得られたスペクトルに対して回転線の帰属を行い、最小二乗法により分子定数を得た。なお、SO₂ の基底状態の分子定数については

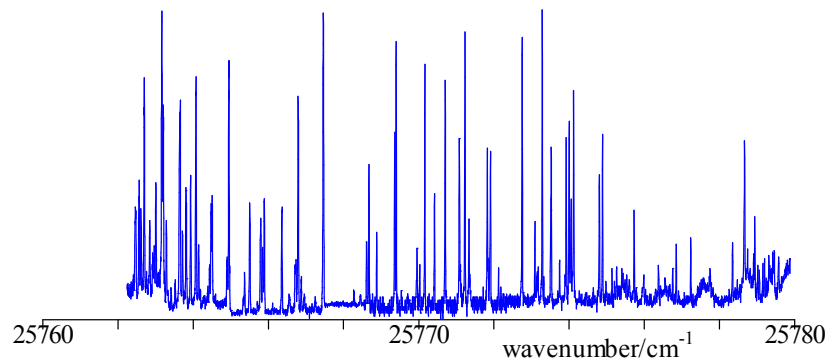


図 1 : SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(000) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトル

S.P.Belov らの論文の定数 [2] を利用した。決定した回転定数から SO₂ の結合長と結合角を求めた。その結果 S₀ 状態と T₁ 状態では平衡状態における結合長、結合角が大きく変化することが判明した。S₀ 状態と T₁ 状態で分子構造が大きく変化するという事は、S₀ 状態と T₁ 状態のポテンシャルエネルギー面が交差していることを示している。それは取りも直さず、S₀ 状態と T₁ 状態における分子構造の大きな変化により無輻射遷移が起きる確率が高くなることを示している。

また、SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移のスペクトルの 2 つのスペクトル線についてゼーマン

スペクトルを観測した。2つのピークはそれぞれ図2のように帰属される。これらのゼーマンスペクトルを解析したところ、 $K'=1$ でのゼーマン分裂は $N'=1$ のときスピン副準位 F_1, F_2, F_3 のエネルギー $E(F_1), E(F_2), E(F_3)$ に対し、 $E(F_1) > E(F_3) > E(F_2)$ であり、 $N'=2$ のときは $E(F_2) > E(F_1) > E(F_3)$ であるとわかった。この結果は、我々が解析によって得たスピン分裂から得られる結果によく一致していた。

今回の講演では新たに測定した、より広い範囲のスペクトル及びその帰属、解析やそこから決定される、より正確な分子定数に関して報告する予定である。今後は SO_2 の \tilde{a}^3B_1 状態のリン光寿命の測定と解析を行い、無輻射遷移がどのくらいの割合で起こっているのか研究する予定である。

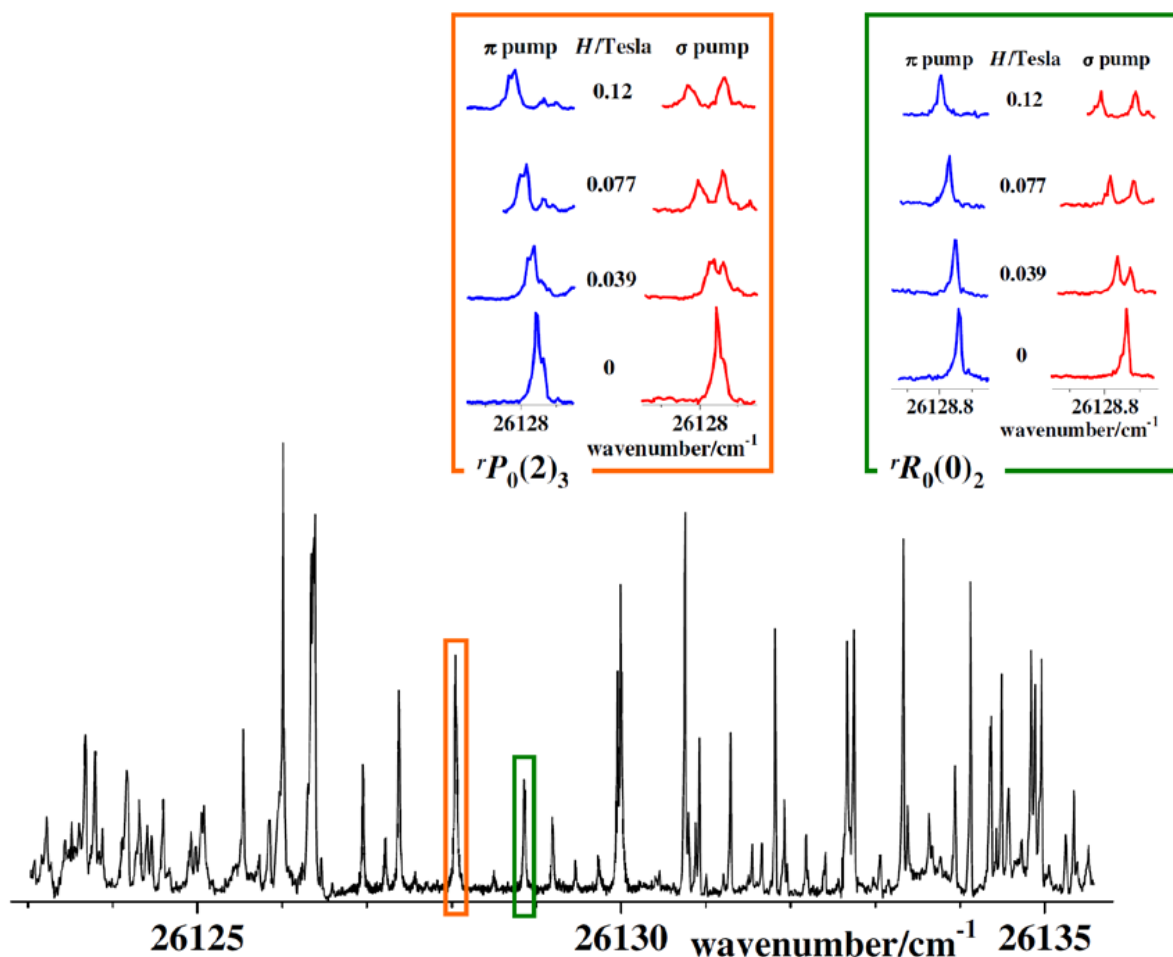


図2: $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移のゼーマンスペクトル

【参考文献】 [1] Cheng-Liang Huang, Shan-Shan Ju, I-Chia Chen, Anthony J. Merer, Chi-Kung Ni, and A.H. Kung, *J. Mol. Spectrosc.*, **203**, 151-157 (2000)

[2] S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, E. Klisch, G. Winnewisser, W. J. Lafferty and J. -M. Flaud, *J. Mol. Spectrosc.*, **191**, 17-27 (1998)

二重光束高分解能赤外発光分光による CS の振動回転 スペクトルの精密な測定

(城西大院理) ○梶 靖範、角田典雅、堀合公威、上原博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$H = -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J+1) \quad (1)$$

$$+ \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B/2)\xi + \delta\Delta_B/2, \quad (2)$$

によって、TuFIR による非常に精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、fit の結果物理的意味が明瞭な分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。^{1,2)}

我々は昨年の本討論会において $^{13}\text{C}^{32}\text{S}$ のスペクトルの観測と、CS の全ての報告値を含めた解析の結果を報告した。当該観測スペクトルの較正は Burkholder 等³⁾の CS, $\nu=1-0$ band を用いて行なった。しかし、本解析の精度が非常に高いこと、ORIGIN によるスペクトル線形 fit で決定される波数精度が非常に高いことを考えると CS の観測スペクトルを別に較正し Burkholder 等の精度 0.00022 cm^{-1} を確認する、あるいはそれより高い精度でスペクトルを較正することが必要と考え、実験を行なった。

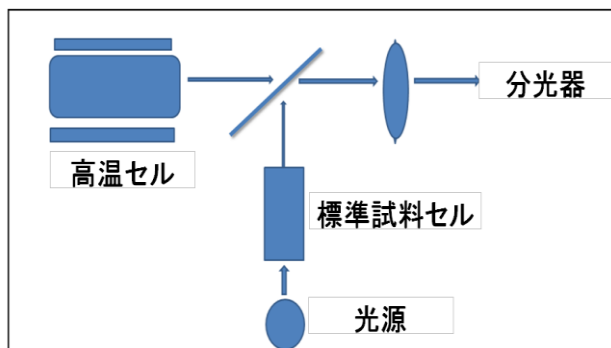


図1 二重光束観測配置

程度の分解能では良好な結果が得られたが、分解能が高くなると検出器に到達する光量が減少し、良いスペクトルが得られなかった。

【実験】正確にスペクトルを較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測されるのが良い。1300 cm^{-1} 近辺の CS スペクトルの較正を N_2O , $10^0_0 - 00^0_0$ band で行なった。しかし、CS の試料セル中に N_2O を混入することもできないので、図1に示した二重光束配置で観測を行なった。CS は発光で、 N_2O は吸収で同時に観測される。中程

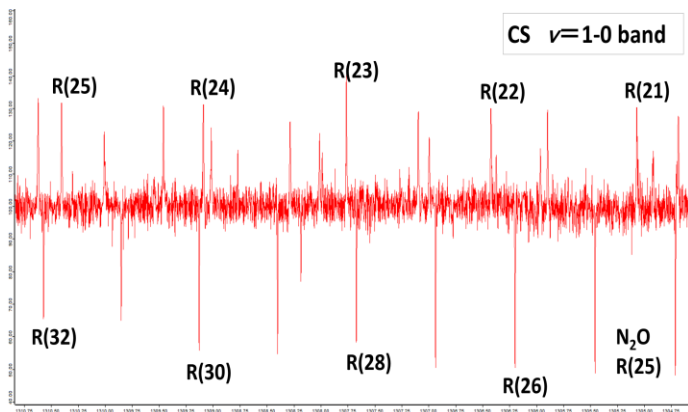


図2, CS の発光と N₂O 標準吸収スペクトル
同時測定 (分解能 0.004cm⁻¹)

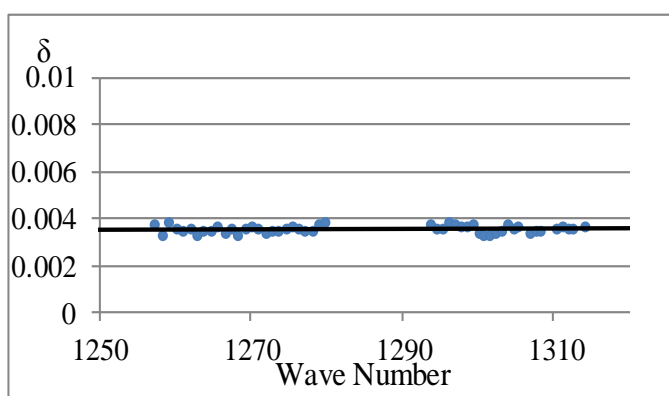


図3 N₂O Obs-Standard

ルはほぼ常温のもので我々とは R-branch の強い領域が異なる。Ram 等は Burkholder 等のスペクトルで較正を行っており、Ram 等のスペクトル (計算値) は Burkholder 等のスペクトルと同等と見做せる。

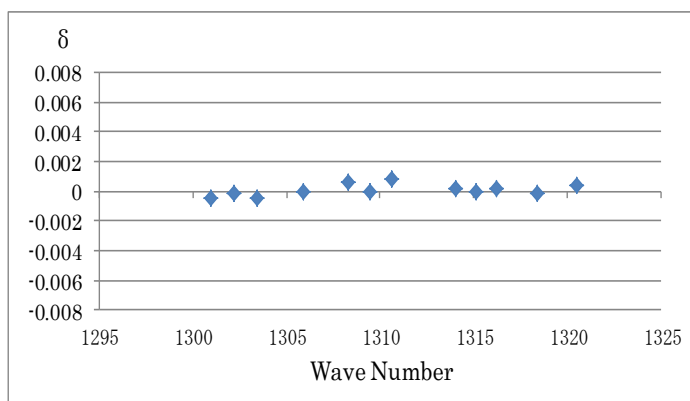


図4 CS, ν=2-1band 較正值-Ram et,al
スペクトルの解析結果は当日発表する。

そこで、実際には CS の発光を分光器に導入した後、N₂O 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する配置にして測定した。

こうすると頻りに分光器の真空を破る必要があるので、二重光束の配置が望ましい。CS は CS₂+Ne 気体を流通させ、マイクロ波放電を行なって生成した。分解能 0.004 cm⁻¹、75 回積算結果を図 2 に示した。

【解析・結果】N₂O 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table のものを使用した。N₂O は波数スペクトルに対する Obs-Standard を図 3 に示した。較正曲線は直線であり、曲線 fit の σ は 0.00013 cm⁻¹ である。図 4 に CS, ν=2-1 band R-branch の較正值と Ram, Bernath, Davis⁴⁾ の当該スペクトル (計算値) との差の値を縦軸に取ってプロットした。Burkholder 等³⁾のスペクトル

図 4 においてプロットは縦軸 0 の近傍に分布していて、Burkholder 等の CS スペクトルで較正することを大略で支持している。しかしながら、図 4 における点のばらつきは N₂O の 0.00013 cm⁻¹ よりかなり大きくこれは本測定の CS スペクトルの S/N が悪いためである。適切な S/N 比のスペクトルによるより正確な補正量の決定とそれを用いた CS ス

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) K. Horiai, H. Uehara, *Chem. Phys.* **380**, 92 (2011)
- 3) J. B. Burkholder et al., *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 450 (1987)
- 4) R. S. Ram et al., *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 146 (1995)

二重光束高分解能赤外発光分光による AIF の振動回転スペクトルの精密な測定

(城西大院・理) ○中田 智博, 槐 靖範, 堀合 公威, 上原 博通

【序】我々が導いた以下の non-Born-Oppenheimer Hamiltonian、

$$\begin{aligned}
 H = & -B_e(1 + \delta\Delta_B) \frac{d^2}{d\xi'^2} + \frac{B_e(1 + \delta\Delta_B)}{(1 + \xi')^2} \left(1 + \sum_{i=1} \delta r_{iq} \xi'^i \right) J(J + 1) \\
 & + \frac{[\omega_e(1 + \delta\Delta_\omega)]^2}{4B_e(1 + \delta\Delta_B)} \xi'^2 \left(1 + \sum_{i=1} a_i(1 + \delta\Delta_{aiq}) \xi'^i \right)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

ここに

$$\xi' = (1 + \delta\Delta_B / 2) \xi + \delta\Delta_B / 2, \tag{2}$$

によって、TuFIR による精度の高い回転スペクトルを含めて、全ての同位体分子の回転、高分解能振動回転スペクトルの単一 fit を行なうことができ、物理的意味が明瞭で非常に精度が高い分子定数、non-Born-Oppenheimer 定数が得られることが明らかになっている。^{1,2)}

一方において、高分解能フーリエ変換分光器で得られる数多くのスペクトル線は ORIGIN で線形 fit を行なうことによって、高精度で中心波数を決定できる。ゆえにこれまで解析がなされている分子であっても、格段に精度の高い情報を新たに得られるものと考え、AIF 分子について検討した。これまで、AIF の詳しい解析は Bernath のグループによって行なわれている。^{3,4)}

【実験】AIF のスペクトルを BRUKER IFS-125HR 分光器により高分解能 (0.004 cm^{-1}) で観測するとともにスペクトル較正を行なった。正確に較正するためには対象スペクトルと較正スペクトルとが同時に観測される必要がある。AIF, $\Delta v=1$ band は 800 cm^{-1} 近傍にあり、 CO_2 , $01^{\text{E}}0-00^0_0$ band と OCS , $10^0_0-00^0_0$ band で較正した。AIF の試料セル中に波長標準ガスを混入することはできないので、まず図 1 に示した二重光束の配置で観測を行なった。AIF は発光で、 CO_2 と OCS は吸収で同時に観測される。中程度の分解能では良好な結果が得られたが、分解能が高くなると検出器に到達する光量が減少し、良いスペクトルが得られなかった。

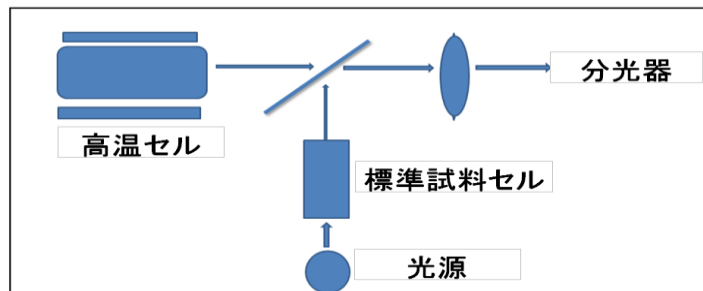


図 1. 二重光束観測配置

そこで、実際には AIF の発光を分光器に導入した後、CO₂+OCS 標準気体試料セルを通過して検出器に到達する配置で測定した。AIF の発光スペクトルは AIF₃+Al を 1250°C に加熱することにより得た。分解能 0.004 cm⁻¹、64 回積算結果を図 2 に示した。

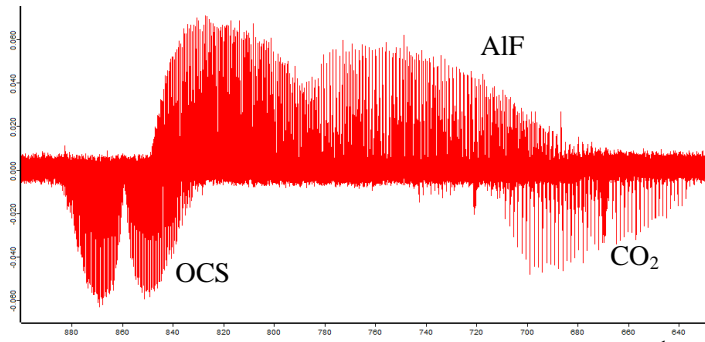


図 2. AIF, OCS, CO₂ のスペクトル(分解能 0.004 cm⁻¹)

【解析・結果】OCS 標準波数は、NIST の Wavenumber Calibration Table を使用した。CO₂ は Guelachvili, Rao の本の表を用いた。OCS と CO₂ スペクトルに対する Obs-Standard を図 3 に示した。較正曲線は直線であり、曲線 fit の σ は 0.00012 cm⁻¹ である。AIF, OCS, CO₂ のスペクトル波数は全て ORIGIN の線形 fit で決定した。この較正曲線により較正した AIF, $\nu=1-0, 2-1$ band のスペクトルを Hedderich, Bernath の報告値³⁾と比較した結果を図 4 に示した。縦軸は我々の値 - Hedderich, Bernath である。補正された値の差の平均は 0.0001 cm⁻¹ 以下で極めて小さい。点のばらつきは主として Hedderich, Bernath によるもので、我々の測定誤差は 0.0001 cm⁻¹ 程度と考えている。我々は別途よりよい S/N で AIF, $\nu=9-8$ band まで観測

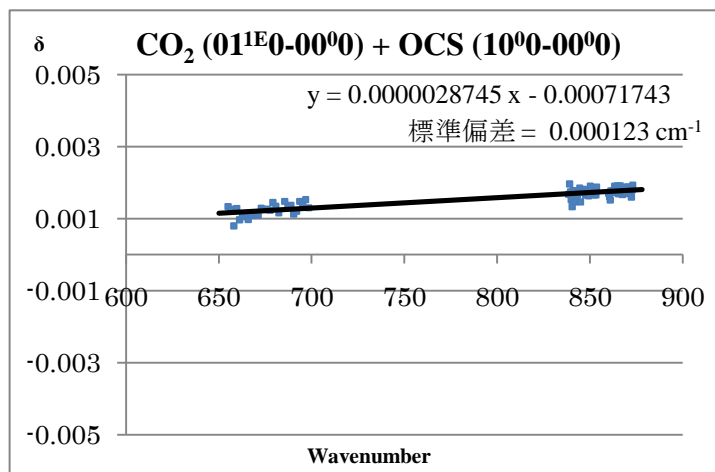


図 3. 波長較正曲線

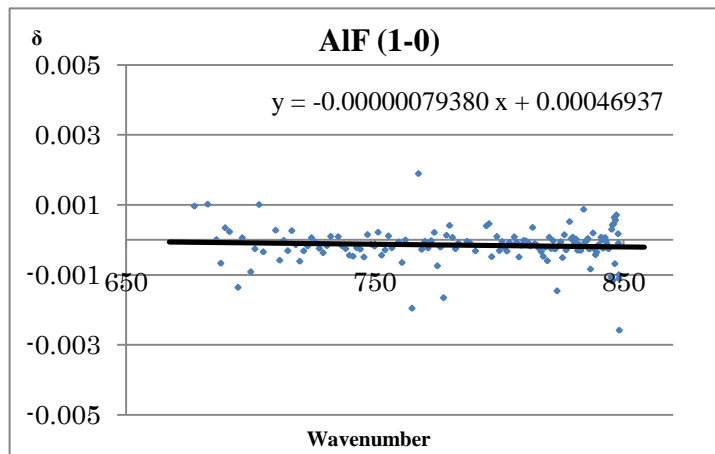


図 4. This work - HB

して、これまで報告されているスペクトルより、よりよい精度で、より高い ν, J 値のスペクトルを得ている。それらを (1) 式を使って解析した結果とそれが従来の結果に対して有する利点は当日発表する。

- 1) H. Uehara et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10435 (2009).
- 2) K. Horiyai, H. Uehara, *Chem. Phys.* **380**, 92 (2011)
- 3) H. G. Hedderich, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 73 (1992)
- 4) K. Q. Zhang et al., *J. Mol. Spectrosc.* **170**, 82 (1995)

5-ブチル-4-メチルテトラヒドロフラン-2-オン(ウィスキーラクトン)のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大*・総研大**)○葛城隆祐*・川嶋良章*・廣田榮治**

【序】5-ブチル-4-メチルテトラヒドロフラン-2-オン (ウィスキーラクトン) はウィスキーに含まれた香りの成分として知られている。この分子には *cis* 型および *trans* 型の幾何学および光学的異性体があり、天然物中には双方が存在している。今回用いたウィスキーラクトンの試料には4個の安定な幾何学的及び光学的異性体 *cis* 4*S*-5*S*, *cis* 4*R*-5*R*, *trans* 4*S*-5*R*, *trans* 4*R*-5*S* (Fig.1)の存在が予想される。本研究は、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用い、回転定数の測定値と分子軌道計算による値の比較から、4種類の異性体を同定することを目的とした。

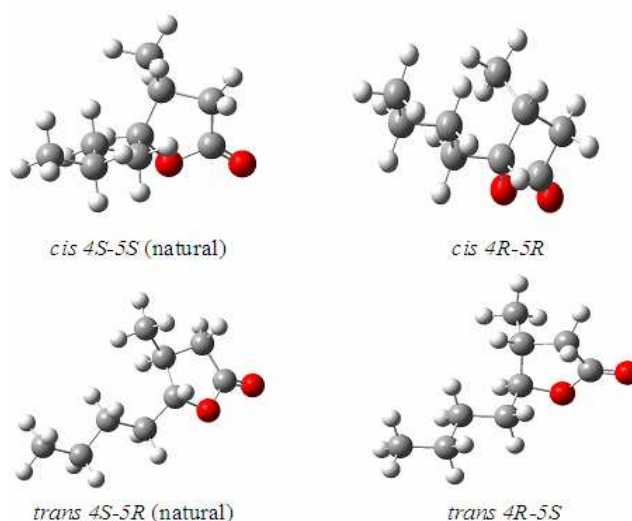


Fig.1 Four isomers of whisky lactone

【実験】市販のウィスキーラクトン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て、背圧 2.0atm のアルゴンで希釈の上真空チャンバー内に噴射、試料の分子線を得た。ヒーターで液溜めを 80°C前後に保ちながら測定した。5~16 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算しながら掃引した。精密測定には積算回数を 200~4000 回とした。

【結果】掃引周波数領域に検出されたスペクトルは密で吸収線の数は 1GHz あたり 100 本に近い。測定されたスペクトルを Fig.2 に示した。8.0~9.0GHz に現れた 1 組の *a* 型遷移 ($J=9\leftarrow 8$) を手がかりに $6\leftarrow 5$ から $15\leftarrow 14$ までを帰属し、*a* 型遷移総計 164 本を測定した。*b* 型、*c* 型遷移ははまだ検出していない。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数と 3 個の遠心力歪定数 Δ_J , Δ_{JK} , δ_J を最小二乗法により決定した。得られた回転定数から、測定された分子が *cis* 4*R*-5*R* 型であることを、以下に示す分子軌道計算との比較から確認した。いまだ多くの未帰属線があり、検出されたもの以外の 3 種類の異性体の回転線が現れているものと思われ、帰属を進めている。Gaussian09 を用いて *ab initio* 分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。最も安定な幾何学および光学的異性体は *cis* 4*R*-5*R* 型で、*trans* 4*R*-5*S* 型 : 54cm^{-1} 、*trans* 4*S*-5*R* 型 : 186cm^{-1} 、*cis* 4*S*-5*S* 型 : 791cm^{-1} それぞれ高いことが計算された。また、B3LYP での計算では *trans* 4*R*-5*S* 型が最も安定であり、今後 *camB* 3LYP を併用してさらに検討する。

MO 計算で推定された回転定数と双極子モーメントの値を表 1 に示した。*cis* 4*R*-5*R* 型の 5 員環に結合しているメチル基の内部回転角 α を 5° ずつ変化させて求めた内部回転障壁は $V_3 =$

1397 cm^{-1} である。今回帰属した *cis 4R-5R* 型に対して *ab initio* 計算により求めた *a* 軸方向の双極子モーメント μ_a は 4.242 D で、164 本の *a* 型遷移が検出されたこととよく対応する。一方、 μ_b と μ_c の値はそれぞれ 3.136D と 1.861D と計算されるが、*b* 型および *c* 型遷移は未だ観測できていない。

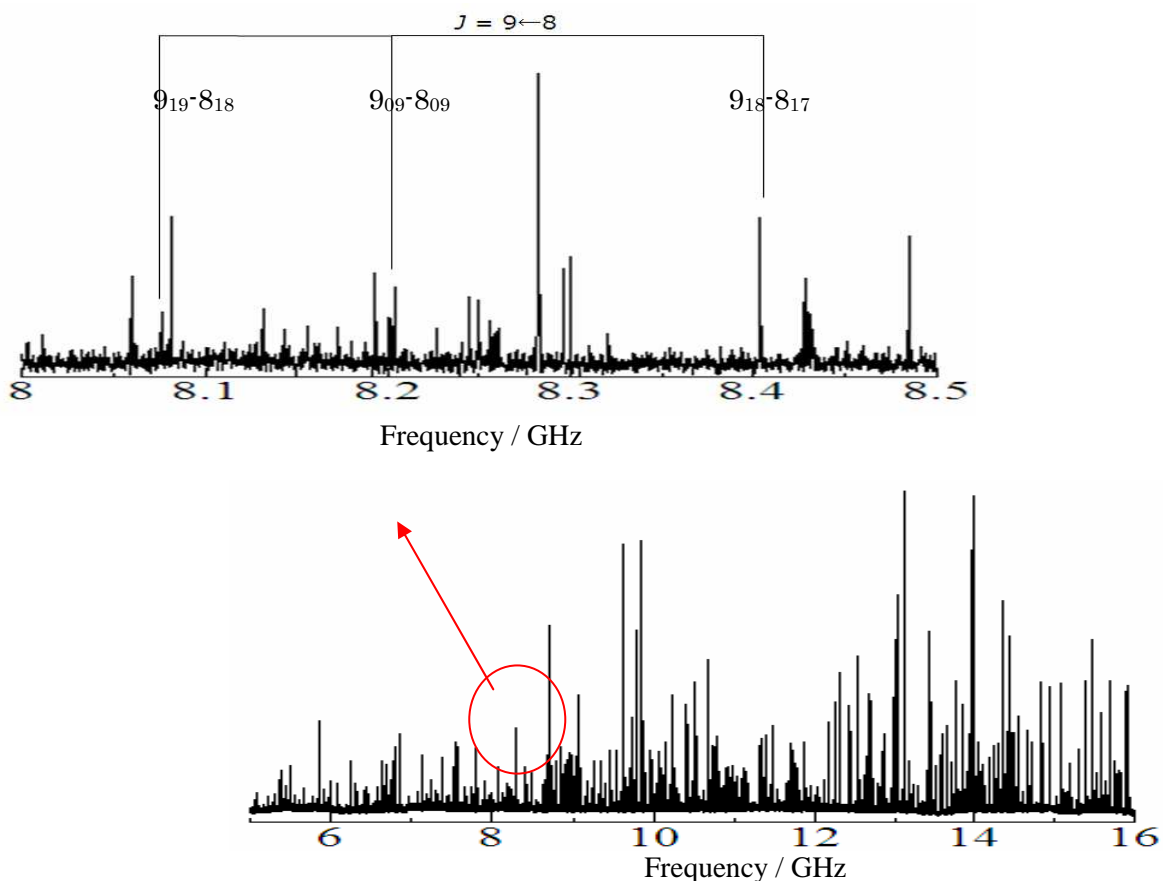


Fig.2 Spectrum of whisky lactone

Table 1. Observed rotational constants of 5-butyl-4-methyltetrahydrofuran-2-one, as compared with the values calculated by an *ab initio* MO method

ab initio calculation	<i>cis 4S-5S</i>	<i>cis 4R-5R</i>	<i>trans 4S-5R</i>	<i>trans 4R-5S</i>	Experimental	<i>cis 4R-5R</i>
<i>A</i> /MHz	2156.653	2773.335	2331.251	2141.999	<i>A</i> /MHz	2742.0084(63)
<i>B</i> /MHz	519.023	477.192	494.454	502.833	<i>B</i> /MHz	476.730231(43)
<i>C</i> /MHz	455.768	441.875	423.777	450.138	<i>C</i> /MHz	440.223564(43)
μ_a /D	4.065	-4.242	-4.125	-4.062	Δ_j /kHz	0.008816(27)
μ_b /D	3.990	3.136	3.598	3.973	Δ_{JK} /kHz	0.270436(94)
μ_c /D	0.037	1.861	1.316	0.106	δ_j /kHz	0.000205(63)
ΔE / cm^{-1}	791	0	186	54	<i>N</i> (<i>a</i> -type)	164
					<i>N</i> (<i>b</i> -type)	-
					<i>N</i> (<i>c</i> -type)	-
					3σ /kHz	1.4

イミダゾリウム基を有する直交 π 共役分子の提案

(奈良先端大物質)○井内 俊文・鳥羽 正也・中嶋 琢也・河合 壯

【序】 近年、ナノオーダーで機能する分子デバイスに向けた研究が盛んとなっており、これに伴った各種ビルディングユニットの研究が行われている。これらの分子デバイスは、単独での機能に加え、他のデバイスと組み合わせることで、様々な電子・光機能が期待できる。しかしながら、単に機能性分子を連結しただけではエネルギー移動などの要因により、機能の多動化は実現できない。このため、これらを繋ぎ合わせるユニットとして、直線形に限らない屈曲性をもつ π 共役拡張ユニットが必要と考えられる。本研究では、分子デバイス複合化の新しい連結モジュールとして、直交型の π 共役分子を提案する。

本提案におけるビルディングユニット分子は、イミダゾリウム環の特異的な非局在正電荷(Fig.1)を利用し、直角に π 共役を連結するものである(Fig.2)。酸添加後、Ar(V)方向とAr(L), Ar(R)方向がイミダゾリウムの共鳴によって繋がり、これまでにない直交 π 共役を実現する。他方、このようなイミダゾリウム基の正電荷導入については、対イオンとの相互作用により共平面からのねじれを生じることが報告されている^[1]。このため、正電荷導入後もねじれないよう、ユニット間の連結にスペーサーを用いる必要がある。本発表では、スペーサーの異なる3分子を中心に、その光化学的性質の差異について、分光特性、電気化学特性、量子化学計算から検討し、T字 π 共役について議論する。

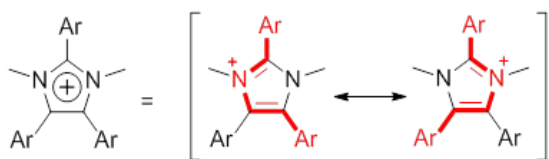
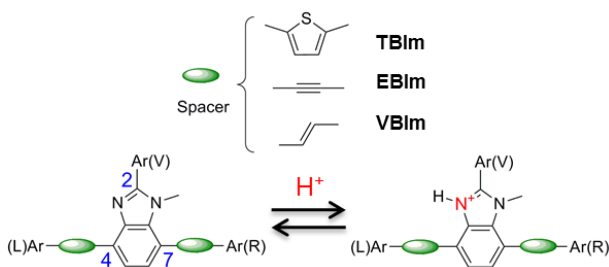
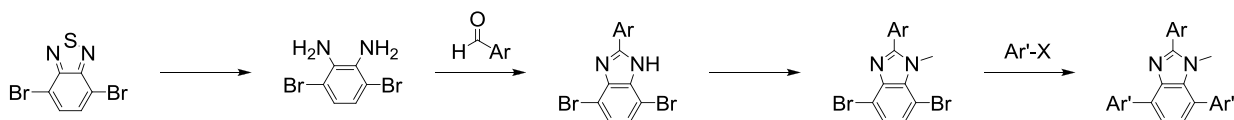


Figure 1. Resonance structures of imidazolium.

Figure 2. Structures of T-shaped π -conjugated molecules and their acid-responsivity. Ar(V):phenylthiophene.

【実験】 Scheme 1 に従い、T字分子を合成し、 ^1H , ^{13}C NMR, 2D ^1H NMR(COSY), 高分解能質量分析スペクトル, 単結晶 X 線結晶構造解析により同定した。その後、光化学的性質と π 共役の拡張について分光スペクトル, 電気化学測定, 量子化学計算から評価した。

Scheme 1. Synthesis of T-shaped π -conjugated molecules.

【結果と考察】 エチニル基をスペーサーとして用いた **EBIm** では酸添加後の吸収スペクトルの長波長シフトが確認でき、 π 共役の拡張を示唆した結果となった(Fig.3). これは、イミダゾールと左右のアリールユニットが離れていることにより、正電荷導入によるねじれの効果が及ばず、 π 共役が切断されないことを意味している. 一方、**TBIIm**, **VBIIm** ではスペーサーがイミダゾリウム環の正電荷により反発し、 π 共役が切断され短波長シフトが観測された. また、酸添加後には著しくレッドシフトした CT 発光が確認された. **2-MeTHF** 中での低温スペクトルを測定したところ、77K では酸添加前の発光と同様の発光が現れ、昇温していくに従いレッドシフトしたスペクトルが観測された(Fig.4). このことから、発光は局在励起状態からねじれを伴った電荷移動状態(TICT)への遷移を伴っていることが示唆された.

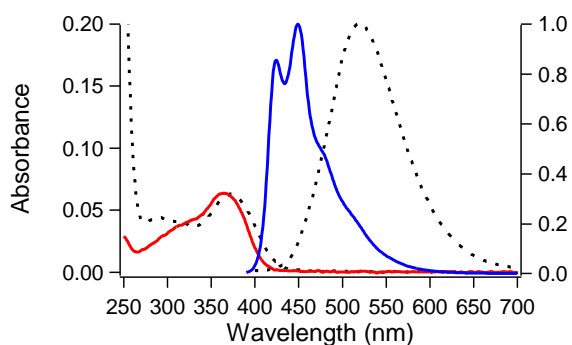


Figure 3. Absorption (red line) and fluorescence (blue line) spectra and those after the addition of TFA (0.01 mL) (dotted line) spectra of **EBIm** in CH_2Cl_2 (1.0 μM , 3 mL).

これらの結果について、量子化学計算によって検討するため、DFT 計算を Becke3LYP/6-31G*レベルで行った. Fig.5 に酸添加前後の計算結果を示す. 酸添加前の L 字の分子軌道が、酸添加後は T 字に拡張されており、電子スペクトルから予測された π 共役の拡張を示していると考えられる.

以上の結果から、イミダゾリウム環の共鳴構造を利用し、直交した π 共役分子を実現できたと考える. また、その光学特性はスペーサーにより異なる性質を示した. 当日はこれらのスペーサー効果と、左右に拡張した π 共役の TICT への寄与について、その詳細を報告する.

【参考文献】

[1] 下位 幸弘, 分子科学討論会 2009, 2P034

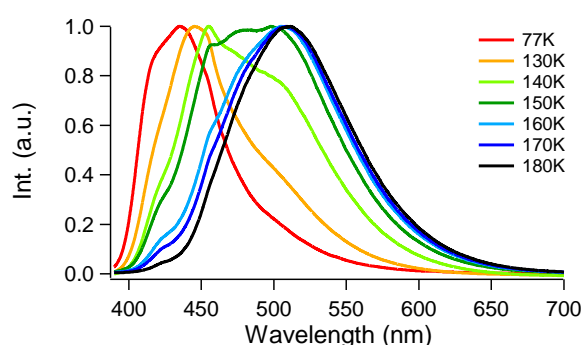


Figure 4. Fluorescence spectral change of **EBIm+H⁺** in **2-MeTHF/TFA** (3.0 mL/0.01 mL, 1.0 μM) at low temperature.

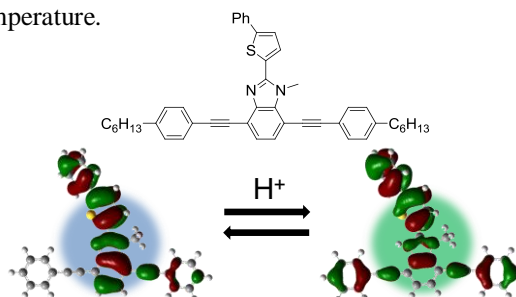


Figure 5. Molecular structure and FMOs of **EBIm** and **EBIm+H⁺**. **EBIm** was delocalized in the “L”-shape between Ar(V) and Ar(R), while the delocalization expanded to the whole molecule after the protonation

NaCl含有 κ -カラギーナンのマイクロレオロジー特性

(明治大院理工*・東京医科歯科大院**)

○勝又 友裕*, 森久保 諭*, 関根 由莉奈**, 深澤 倫子*

【序論】

κ -カラギーナンは、寒天と同じく紅藻類より抽出される天然多糖類で、構造中に硫酸基を多く含むという特徴を持つ。 κ -カラギーナンを水に溶解させて冷却すると、分子鎖がダブルヘリックス構造を介して三次元網目構造をとり、熱可逆性のハイドロゲルを形成する[1]。この性質により、 κ -カラギーナンは主にゲル化剤や増粘剤として食品分野で利用されている。

Wataseら[2]は、レオロジー法により、 κ -カラギーナンハイドロゲルの粘弾性が少量の陽イオンを混入することにより著しく増加することを示した。このことから、陽イオンには κ -カラギーナン中の硫酸基間の反発を抑制する効果があることが指摘されているが、陽イオン周辺の局所構造や、陽イオンがゲル化の過程に及ぼす効果については明らかではない。そこで本研究では、イオン添加に伴うゲルの構造変化をミクロな視点から解明することを目的として、NaClを含有した κ -カラギーナンハイドロゲルのマイクロレオロジー測定を行った。ゲル化に伴う粘弾性の経時変化から、粘弾性のNaCl濃度依存性を解析した。

【実験】

まず室温下で、直径 $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン製マイクロビーズ0.01gと超純水10 mlを混合した後に、NaClを溶かし、NaCl水溶液を調整した。このとき、NaCl濃度は0.0–3.0 Mとした。調製したNaCl水溶液を70°Cまで加熱した後に、 κ -カラギーナン0.5030 gを加えて約20分間攪拌し、NaClを含有した0.5wt% κ -カラギーナン溶液を調製した。この溶液から約0.005 mlをプレパラート上に滴下し、粒子追跡法により、マイクロビーズの軌跡を観測した。観測は、光学顕微鏡 (MEIJI TECHNO, MT-6300H) を用いて、温度 $26 \pm 3\ ^\circ\text{C}$ の条件下で行った。150秒間の観測画像を用いてマイクロビーズの軌跡を解析し、複素粘弾性スペクトルを求めた。粘弾性の経時変化を解析するため、実験開始後12時間は3時間毎に、それ以降は12時間毎に同様の観測を行った。観測の合間、試料は27°Cに設定した恒温器中で保存した。

【結果・考察】

図1に、試料調整から60時間経過した後の κ -カラギーナン水溶液の粘弾性周波数スペクトル $G^*(\omega)$ を示す。この図より、ハイドロゲルの $G^*(\omega)$ は周波数 ω の増加に伴って増加することが分かる。また、NaCl濃度0.3–1.0 Mのハイドロゲルの $G^*(\omega)$ は、全周波数域において、NaClを含まないゲルに比べて大きな値をとる。これは、少量のNaClの添加により、粘弾性が著しく増加し、ゲル化が起こることを示す。この結果は、 κ -カラギーナン構造中の硫酸基間の静電反発力が陽イオンによって抑制されることでダブルヘリックスの会合が促進され、三次元網目構造がより強固に形成されることを示したWataseら[2]の結果と一致している。

さらに、異なるNaCl濃度の試料を用いて解析を行った結果、NaCl濃度が1.2 Mを越えると $G^*(\omega)$ 値が急激に減少することが明らかになった。これは、NaCl濃度1.2 M以上では、試料がゲルとゾルに分離した状態になることに起因する。粘弾性の空間分布を解析した結果、周波数 1.0 s^{-1} において、ゾル部分の粘弾性は 0.01 dyn/cm^2 以下の小さな値をとるが、ゲル部分の粘弾性は 50 dyn/cm^2 以上となることが分かった。この結果は、一定のイオン濃度を越すと、 κ -カラギーナンがイオン周辺に凝集し、クラスター構造が形成されることを示す。

以上の結果を基に、ゲル化過程におけるイオンの効果について議論する。

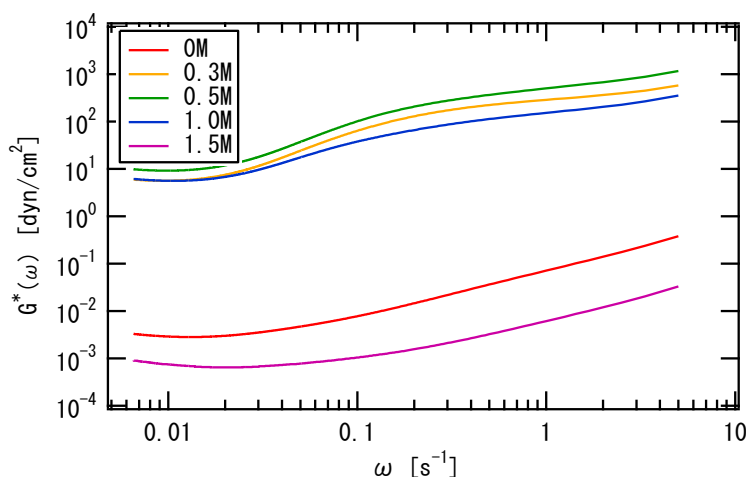


図1 NaCl含有0.5wt% κ -カラギーナンハイドロゲルの粘弾性周波数スペクトル

【参考文献】

- [1] Edwin R. Morris, David A. Rees, Geoffrey Robinson, J. Mol. Biol. 138, 349–362(1980)
- [2] M. Watase, K. Nishinari, Rheol. Acta 21, 318–324(1982)

ポリマー媒質中のイオンの協同的並進ダイナミクス

(名大院工) ○山口 毅、山田 幸弘、香田 忍

【はじめに】 ポリエチレンオキシドにリチウム塩を溶解させたポリマー電解液は、リチウムイオンの良伝導体であり、固体高分子型リチウムイオン二次電池の電解質として古くから研究されてきた。通常の低分子溶媒とは異なり、高分子溶媒は高分子特有の遅い緩和モードを有しており、学術的な観点からは、これらの遅いモードが溶存しているイオンの運動にどのような影響を与えているのかが興味深い。

本研究は、主に高分子の緩和を観測できる粘弾性測定と、イオンの運動を観測できる交流電気伝導度測定を、同一試料、同一周波数帯で行うことによって、高分子の緩和がイオンの易動度に与える影響を明らかにすることを目的とする。

【実験】 試料は、溶質として過塩素酸リチウム(LiClO_4)、溶媒として tetraglyme (TEG、分子量 222)および polyethylene glycol dimethyl ether (PEO、重量平均分子量 500)を用い、濃度は 0.09、0.4、0.9M とした。全ての実験は 25°C で行った。

電気伝導度は周波数ごとに以下の 3 つの手法で測定した。200MHz~20GHz では、ベクトルネットワークアナライザ(HP8720D、Hewlett Packard)と誘電プローブ(HP85070B、Hewlett Packard)を用いたマイクロ波反射法により複素誘電スペクトルを決定し、交流電気伝導度に変換した。300kHz~200MHz では、ベクトルネットワークアナライザ(ZVL3/03、Rhode & Schwarz)と自作フラットプローブを用いたインピーダンス測定を行い、等価回路解析により交流電気伝導度を決定した。200Hz~5kHz において、伝導度セルと伝導度ブリッジを用いて伝導度を測定し、この値を直流伝導度と見なした。

高周波複素粘性係数は、水晶振動子を用いたインピーダンス法によって、5~205MHz の領域で測定した。定常粘度は、TEG 系はウベローデ粘度計、PEO 系は回転粘度計(VT550、HAAKE)で測定した。

【結果】 定常粘度と直流モル伝導度を濃度の関数として Fig.1 に示す。同一濃度で TEG 系と PEO 系を比較すると、モル伝導度の比は 3~4 であるのに対し、粘度の比は 8~14 であり、粘度とモル伝導度が反比例するという Walden 則が成立していない。TEG と PEO では局所的分子構造は同一であり、誘電率もほぼ同一であることから、イオン会合の程度も大きな相違はないと考えられ、Walden 則の破れをイオンの会合度に帰着させることはできない。従って、Walden 則の破れは、粘性を与える機構とイオンの伝導機構との間に差異があることを示唆している。

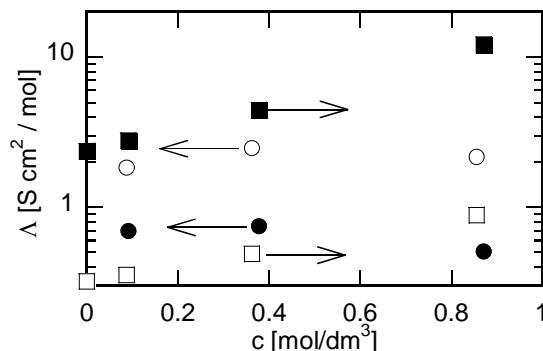


Fig.1 粘度とモル伝導度の濃度依存性。Filled:PEO 系、Open:TEG 系、丸：モル伝導度、四角：粘度

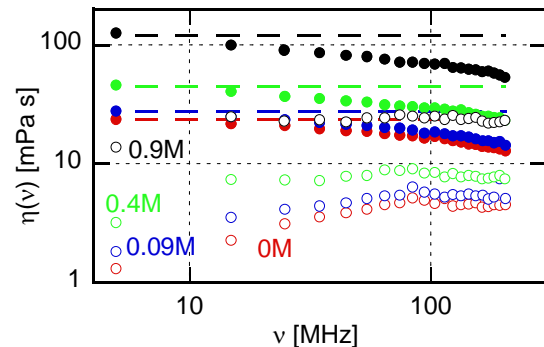


Fig.2 PEO 系の粘性緩和スペクトル。Filled:実部、Open:虚部、線：定常粘度

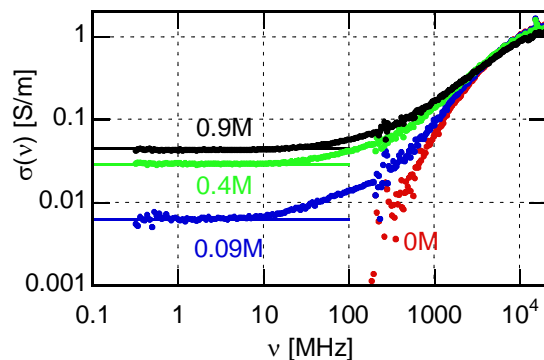


Fig.3 PEO 系の交流電気伝導度。実線：直流伝導度

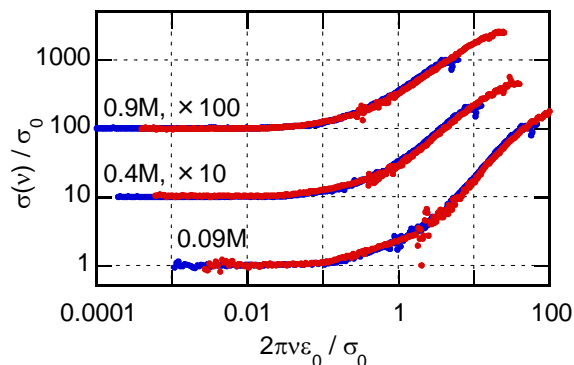


Fig.4 PEO 系(赤)と TEG 系(青)の規格化された交流電気伝導度の比較

PEO 系の粘性緩和スペクトルを Fig.2 に示す。純溶媒では 100MHz 近傍に緩和が見られ、分子鎖の全体的運動に帰属される。塩の添加と共に 10MHz 付近に新たな緩和が現れ、強度が増大している。これらの傾向は、既報の超音波緩和の結果[1]とも対応している。一方 TEG 系では、観測周波数域では緩和は観測されなかった。

PEO 系における交流電気伝導度の実部 $\sigma(\nu)$ を周波数の関数として Fig.3 に示す。低周波側では測定周波数域内で $\sigma(\nu)$ は直流伝導度 σ_0 に収束している。一方高周波側では、溶媒の局所運動由来の誘電緩和に起因する $\sigma(\nu)$ の増加が見られている。塩の添加によって粘性緩和が見られた 10MHz 近傍では、伝導度の緩和は全く見られておらず、10MHz の緩和過程はイオン伝導には全く寄与していないことが分かる。Fig.1 で見られるように、モル伝導度の濃度依存性は粘度のものよりも小さくなっているが、10MHz の緩和が粘度にのみ寄与することが、その理由に挙げられる。

一方 100MHz 近傍では、伝導度と粘度で共に緩和が観測されている。分子動力学シミュレーションにおいても、イオンの自己拡散係数がナノ秒の時間スケールで時間依存することが報告されており[2]、このことは、電気伝導度の 100MHz 近傍での周波数依存性に対応している。もし粘度と伝導度に見られる緩和が共通の起源によるものであれば、ポリマー電解液中のイオン伝導が溶媒分子鎖の全体的運動の影響を受けていることを意味する。しかし、両者の緩和周波数の塩の濃度依存性を比較すると、粘度では緩和周波数はほぼ変化しないのに対し、伝導度の緩和は濃度と共に速くなっている。我々のこれまでの研究により、低誘電率溶媒中ではイオンの協同運動によって伝導度に緩和が生じ、その緩和周波数が濃度と共に高くなることが分かっており[3]、我々は、PEO 系の伝導度で見られた緩和はイオンの協同運動によるもので、粘性緩和とは別起源であると考えている。

Fig.4 に、直流伝導度で規格化した伝導度分散を直流伝導度で規格化した周波数に対してプロットしたものを示す。同一濃度の TEG 系と PEO 系のスペクトルはほぼ一致している。スペクトルの高周波側の構造は溶媒の局所運動によるものであることから、TEG 系と PEO 系の直流伝導度の違いは局所運動の運動性の違いに起因することが分かる。また、PEO 系で 100MHz 付近に見られた緩和についても両溶媒で一致していることから、この緩和は高分子溶媒特有の緩和モードの影響を受けていないことが言える。

[1] S. Petrucci and E. M. Eyring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 6043 (2002).

[2] D. Diddens, A. Heuer, and O. Borodin, *Macromolecules* **43**, 2028 (2010).

[3] T. Yamaguchi, T. Akatsuka, and S. Koda, *J. Chem. Phys.* **134**, 244506 (2011).

3P022

粘性緩和法による側鎖にエーテル基を含むアンモニウムおよびホスホニウム系イオン液体の研究

(名大院工*, 千葉大院融合科学**) ○三河 健一*, 山口 毅*, 香田 忍*, 深澤 宏紀**, 城田 秀明**

【序】

イオン液体とは、構成イオンに有機イオンを含む常温付近で液体状態を示す熔融塩である。イオン液体は不揮発性、不燃性、高イオン伝導性などの特異な性質を有し、それらの物性がカチオンとアニオンの組み合わせを変えることにより制御可能であることから、反応媒体、分離媒体、電気化学デバイス等への応用が期待されている。

イオン液体の将来的な工業用途として、主にリチウムイオン二次電池の電解液が挙げられる。イオン液体の導電率は、イオンの移動度と関係することからイオン液体の粘性に大きく依存し、実用化には低粘度であることが求められる。しかしイオン液体は高粘度であり、その粘性を決める機構は未解明というのが現状である。

カチオンがアンモニウムおよびホスホニウム系のイオン液体は電気化学的および熱的な安定性が高いことから、電気化学デバイスの電解液としての利用が期待されている。またカチオンの側鎖にエーテル基を加えると、アルキル鎖の場合と比較し、粘度が低下するという研究結果が報告がされている[1]。

本研究ではずりインピーダンス法を用い、その粘性緩和現象を解析することで、カチオンの中心原子の違いや側鎖のエーテル基の有無がゼロ周波数粘性係数に影響を与える因子の解明を目的とする。

【実験】

測定試料には、triethyloctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (N₂₂₂₈ NTf₂)、triethyloctylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P₂₂₂₈ NTf₂)、(2-ethoxyethoxy) - ethyltriethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (N_{222(2O2O2)} NTf₂)、(2-ethoxyethoxy) - ethyltriethylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P_{222(2O2O2)} NTf₂)の4種類のイオン液体を用いた。試料は既往の手法[1]で合成したものをを用いた。

測定方法にはずりインピーダンス法を用いた。ずりインピーダンス法とは水晶振動子を粘性測定に応用した方法である。水晶振動子上に液体試料を接触させ、液体からの摩擦による振動子の共振周波数、線幅の変化から以下の式を用い、その振動数での複素粘性係数を求める方法である。

$$\eta(\nu) = \frac{\pi Z_q^2}{2\rho\nu\nu_0^2} \{2\nu'\nu'' - (\nu'^2 - \nu''^2)i\}$$

$\eta(\nu)$ は複素粘性係数、 ρ は液体密度、 ν' は線幅の変化、 ν'' は周波数変化、 Z_q は水晶のずりインピーダンス、 ν は周波数、 ν_0 は基本周波数を表す。複素粘性係数とはニュートンの粘性法則を周波数依存の形に拡張したもので、異なる振動モードで測定することにより、複素粘性スペクトルを得ることが出来る。本研究では周波数域 5~205 MHz で測定を行った。また測定温度は全ての試料において 25°Cである。

ゼロ周波数粘性係数は「緩和強度」と「緩和時間」により決められる。ずりインピーダンス法により得られた複素粘性スペクトルを用い、カチオンの中心原子の違いや側鎖のエーテル基の有

無によりゼロ周波数粘性係数が異なる要因としてどちらが影響するか解析する。解析方法として、複素粘性スペクトルを規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットする。前者でプロットが一致すれば「緩和強度」が、後方で一致すれば「緩和時間」がゼロ周波数粘性係数の違いに影響を与えることが分かる。

【結果と考察】

まずエーテル基の有無により粘性が異なる要因について解析を行った。Fig.1 にアンモニウム系イオン液体 N₂₂₂₈ NTf₂ および N₂₂₂(2O₂O₂) NTf₂ の複素粘性スペクトルの測定結果を示す。アンモニウムカチオンの側鎖にエーテル基が加わると、ゼロ周波数粘性係数は 217 から 70.4 mPa·s に低下する。また N₂₂₂₈ NTf₂ において、低い周波数で緩和が観測される。すなわち緩和時間が大きくなる。これらの傾向はホスホニウム系イオン液体の測定結果においても同様に見られた。

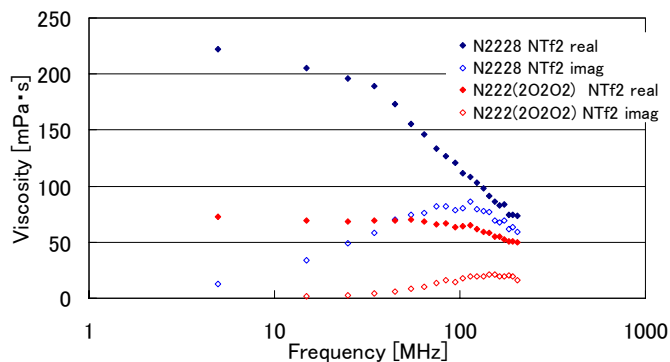


Fig.1 アンモニウム系イオン液体複素粘性スペクトル

Fig.2 および Fig.3 に複素粘性係数を規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、横軸 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットした結果を示す。

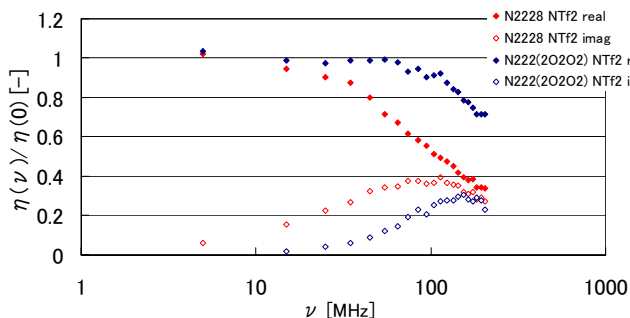


Fig.2 アンモニウム系イオン液体 $\eta(\nu)/\eta(0)$ vs. ν

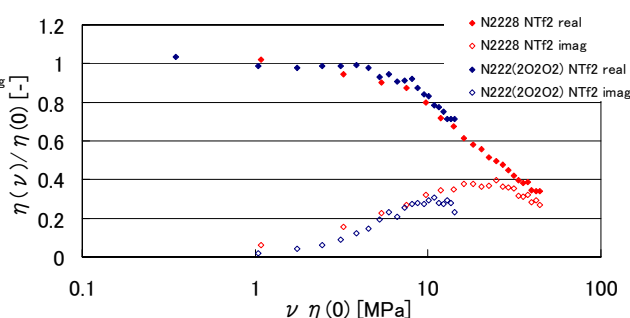


Fig.3 アンモニウム系イオン液体 $\eta(\nu)/\eta(0)$ vs. $\nu \eta(0)$

Fig.3 より $\eta(\nu)/\eta(0)$ を $\nu\eta(0)$ に対しプロットした場合において、側鎖がアルキル基、エーテル基の測定結果が共に一つのマスターカーブに帰着した。これより側鎖にエーテル基が加わることで粘度が低くなる要因として、緩和時間の影響が考えられる。ホスホニウム系イオン液体においても同様の結果が得られた。

続いてカチオンの中心原子の違いによりゼロ周波数粘性係数が異なる要因について解析を行った。アンモニウム系およびホスホニウム系イオン液体の複素粘性係数を規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、横軸 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットし比較した。その結果、 $\eta(\nu)/\eta(0)$ を $\nu\eta(0)$ に対してプロットした場合において、アンモニウム系、ホスホニウム系イオン液体の測定結果が共に一つのマスターカーブに帰着した。これよりカチオンの中心原子の違いにより粘性が異なる要因として、緩和時間の影響が考えられる。

[1] H. Shirota, H. Fukazawa, T. Fujisawa, and J. F. Wishart, J. Phys. Chem. B 2010, 14, 9400-9412.

3P023

イオン液体中におけるメチレンブルー三重項の ヨウ化物イオンによる消光ダイナミクス

(東工大院・理工) ○菊池 仁美, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】イオン液体は、室温で液体として存在している有機化合物塩で、難燃性、高伝導性、高粘性などの特徴的な性質を示し、色素増感太陽電池をはじめとした電気化学デバイスや環境調和型反応媒体など幅広い分野で応用が期待されており、研究も盛んに行われている。色素増感太陽電池ではヨウ素系電解液を利用しており、イオン液体中における電解質であるヨウ化物イオンの拡散は興味深い。本研究では、イオン液体中におけるメチレンブルー三重項のヨウ化物イオンによる消光速度定数を測定し、イオン液体中のヨウ化物イオンの消光ダイナミクスについて解明することを目的とした。

【実験】イオン液体 Bmim Tf₂N(1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, Chart. 1)中に色素分子であるメチレンブルー(Chart. 2)と Bmim Iを溶かしたものをサンプルとした。メチレンブルーの吸収ピークに対応する 657nm 光を励起光(OPO レーザー)とし、ナノ秒過渡吸収測定を行った。まず、励起後 0.1 μ s での過渡吸収スペクトルの時間減衰を測定することで三重項寿命を調べた。次に、三重項寿命がヨウ化物イオン I⁻の消光によりコントロールされることを確かめるために、サンプル中のヨウ化物イオンの濃度を変え、それぞれについて三重項寿命を調べた。その結果を Stern-Volmer プロットし、消光速度定数 k_q を決定した。実験はすべて空気飽和のもとで行った。

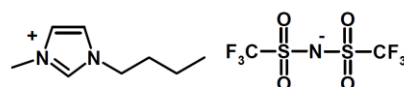


Chart. 1 Bmim Tf₂N

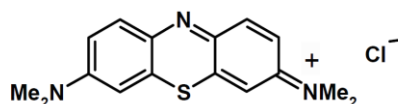


Chart. 2 メチレンブルー

【結果と考察】Fig. 1 にヨウ化物イオン存在下における励起後 0.1 μ s での過渡吸収スペクトルを示す。過去の文献^[1]から、420nm におけるバンドをメチレンブルーの T-T 吸収と帰属した。このピーク付近の 420nm 光をモニターして T-T 吸収の時間減衰を測定した(Fig. 2)。その結果、単一指数関数による減衰が観測されて、三重項寿命を決定することに成功した。同様の T-T 吸収の時間減衰をヨウ化物イオンの濃度を変えたサンプルに対して測定した結果、ヨウ化物イオンの濃度が高くなるにつれてメチレンブルーの三重項励起状態の減衰が速くなることがわかった(Fig. 3)。この結果とヨウ化物イオンの濃度から Stern-Volmer プロットをしたところ直線を得ることができた(Fig. 4)。この Stern-Volmer プロットの傾きから、ヨウ化物イオンによる三重項消光速度定数の値を $k_q=1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。

溶液中の分子の拡散に関して Smoluchouski の式(1)がある。

$$k_{diff} = 4\pi R^* (D_A + D_B) N_A \quad (1)$$

ここで、 k_{diff} は拡散律速の速度定数、 R^* は反応距離、 D_A 、 D_B は分子 A、B の拡散係数である。この Smoluchouski の式と、過去の文献^[2]による拡散係数の文献値を用いて拡散律速の速度定数を計算したところ、 $k_{diff} = 1.26 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求めた。実験による消光速度定数 k_q と、計算した拡散律速の速度定数 k_{diff} の値がほとんど一致していることから、メチレンブルーの三重項励起状態のヨウ化物イオンによる消光反応は拡散律速で起こるものであると考えられる。討論会では、いくつかの溶媒中での k_q の測定結果も合わせて、この消光反応のメカニズムについて議論する。

[1] P. V. Kamat, N. N. Lichtln, *J. Phys. Chem.* **85**, 3864 (1981)

[2] E. I. Rogers, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6551 (2008)

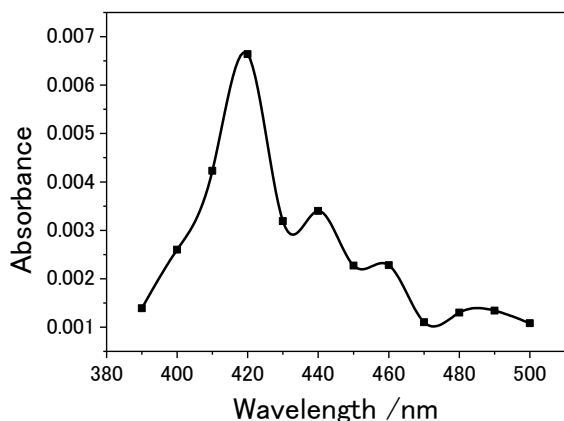


Fig. 1 [I] = 50 mM を含むメチレンブルー/Bmim Tf₂N サンプルの過渡吸収スペクトル(励起後 0.1 μs)

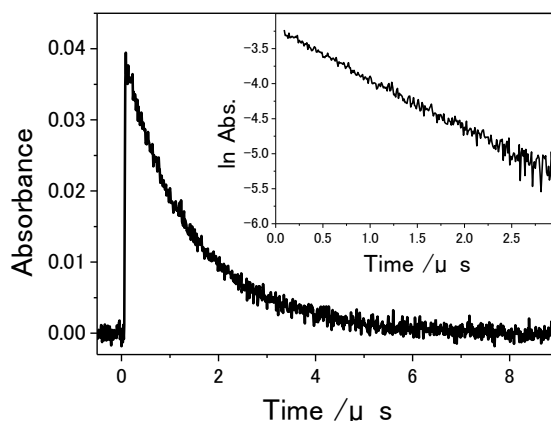


Fig. 2 メチレンブルー/Bmim Tf₂N サンプルの T-T 吸収(420nm) の時間減衰

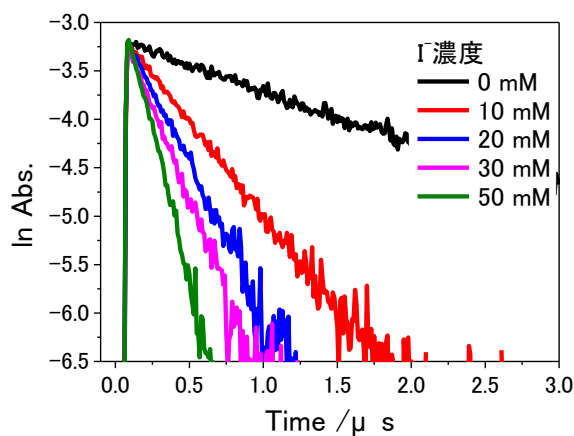


Fig. 3 メチレンブルー/Bmim Tf₂N サンプル中の T-T 吸収減衰曲線のヨウ化物イオン濃度依存性

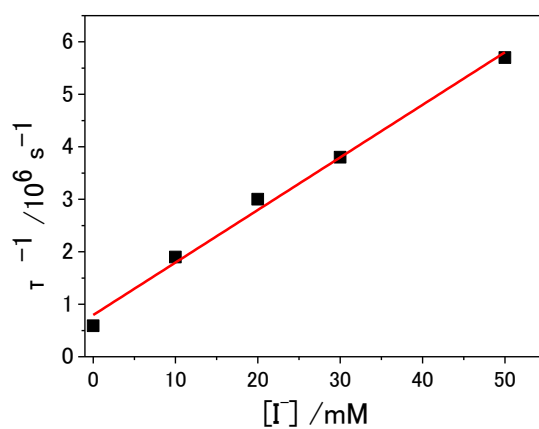


Fig. 4 メチレンブルー/Bmim Tf₂N サンプル中における三重項寿命の Stern-Volmer プロット

3P024

アルキル末端に置換基を導入したイミダゾリウム系イオン液体の構造と物性の相関：

置換基効果およびアルキル鎖長依存性

(千葉大院融合) ○松村明子・万代俊彦・西川恵子

【緒言】 1,3-ジアルキルイミダゾリウムは最も典型的なイオン液体構成カチオン種であり、イオン液体の構造と物性の相関について広く研究が行われている。近年、アルキル基の末端に種々の機能基を導入した機能性イオン液体が、触媒や特定のイオンの抽出溶媒などへの応用展開の観点から注目を浴びている¹。しかしながら、アルキル末端置換によるイオン液体の物性変化とイオンの構造の相関性については、報告が少ないこともあり未知な点が多い。イオン液体を様々な用途に応用する上で、構成イオンの構造と基礎物性の相関を明らかにすることは、基礎・応用研究の両面にとって重要である。そこで本研究では、構造は似通っているものの、化学的性質が大きく異なる2種類の官能基をアルキル末端に導入した新規イミダゾリウム系イオン液体を設計し(Chart 1)、末端置換種がイオン液体の物性に及ぼす効果を評価した。また、末端置換基とイミダゾリウム環に挟まれたリンカーアルキル鎖およびイミダゾリウム環3位のアルキル鎖に関して、これらのイオン液体の物性に及ぼす鎖長効果についても詳細に検討した。

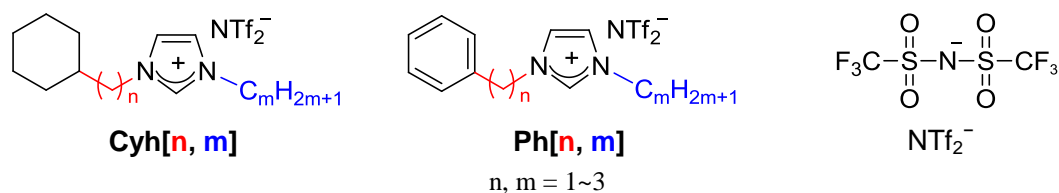


Chart 1. アルキル末端にシクロヘキサン/ベンゼンを導入したイミダゾリウム塩の化学構造。

【実験】 **Cyh[n, m]**および**Ph[n, m]**は既存の報告を参考に^{2,3}、アルキルイミダゾール、シクロヘキサン誘導体およびベンゼン誘導体を出発物質として合成した。試料の構造および純度は、二次元NMRおよび元素分析により確認した。これらのイミダゾリウム塩は全て室温で液体状態であり、40℃で72h以上真空加熱乾燥した後、密度および粘度を測定した。縦緩和時間(¹³C-T₁)は30℃から120℃の温度範囲で、反転回復法により測定した。

【結果と考察】 **Cyh[1, 1]**、**Ph[1, 1]**、および末端置換種であるシクロヘキサン、ベンゼン(Ph)の25℃における密度(*d*)、体積充填率(*V_{vdw}/V*)、粘度(*η*)をTable 1に示す。その結果、**Cyh[1, 1]**は**Ph[1, 1]**よりも低密度、高粘度を示すことが明らかになった。これは末端に導入された分子種の物性における

Table 1. **Cyh[1, 1]**、**Ph[1, 1]**、およびシクロヘキサン、ベンゼンの密度、体積充填率、粘度。

	<i>d</i> (g/cm ³)	<i>V_{vdw}/V</i>	<i>η</i> (cP)
Cyh[1, 1]	1.415	0.6292	316.41
Ph[1, 1]	1.489	0.6292	125.00
シクロヘキサン	0.779	0.5667	0.972
ベンゼン	0.879	0.5422	0.652

at 25 °C

差異と同様の傾向であり、アルキル末端を置換したイオン液体の物性は、置換種の性質を直接的に反映することが示唆された。また、シクロヘキサンとベンゼンの*V_{vdw}/V*には有意な差が見られ

たが、**Cyh[1, 1]**および**Ph[1, 1]**は同等の値を示した。このことから、これらの末端置換種は、イオン液体の自由体積に対して同様に振る舞うことが示唆された。

次に、**Cyh[n, m]**および**Ph[n, m]**の25 °Cにおける粘度のアルキル鎖長依存性をそれぞれFig. 2およびFig. 3に示す。Fig. 2より**Cyh[n, m]**は伸長箇所に依らず、鎖長1から2への伸長で粘度が低下し、さらに伸長すると上昇するというV字型の鎖長依存性を示した。これは、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩と同様の傾向であり⁴、リンカー部位が3位アルキル鎖と同様の鎖長依存性を示したことは興味深い結果である。一方、**Ph[n, m]**のリンカー部位は、粘度に関して**Cyh[n, m]**とは異なる鎖長依存性を示し(Fig. 3)、鎖長増大に従い粘度が増大した。1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩の鎖長増大に伴う粘度変化には、アルキル鎖の運動性やアルキル鎖同士のファンデルワールス相互作用が強く影響することが知られている。そこでリンカーアルキル鎖の運動性を検討するために、**Cyh[n, m]**を構成するそれぞれの炭素について¹³C-T₁を評価した。その結果、リンカー部位の¹³C-T₁は3位アルキル鎖と比較して短く運動性が低いこと、そしてリンカーアルキル鎖を伸長してもリンカー部位の運動性は上昇しないことが明らかになった。リンカー部位に鎖長依存性が確認できなかった一方で、末端置換したシクロヘキサン環の¹³C-T₁はリンカー鎖長1から2への伸長で大きく変化し、運動性が上昇した。このことから、**Cyh[n, m]**の粘度においてリンカー鎖長依存性が3位アルキル鎖と同様の傾向を示したのは、リンカー部位の運動性ではなく、末端に導入されたシクロヘキサン環の運動性が多大な寄与を及ぼすことが示唆された。

またシクロヘキサン環は柔軟な環状炭化水素であるが、ベンゼン環(Ph)は剛直な環構造を有しており、末端置換基の運動性の相違が鎖長依存性の違いに関与しているものと考えられる。

【まとめ】 化学的性質の異なる2種類の官能基をアルキル末端に導入した種々のイオン液体について、諸物性に及ぼす置換基効果を検討した結果、密度および粘度は置換種自身の性質を強く反映することが明らかになった。また、**Cyh[n, m]**と**Ph[n, m]**は粘度に対して異なる鎖長依存性を示し、これは置換種の運動性の差異が影響しているということが示唆された。

【参考文献】 1) S. Lee, *Chem. Commun.*, **2006**, 1049. 2) S. V. Dzyuba, *et al.*, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 161. 3) M. P. Stracke, *et al.*, *Energy&Fuels*, **2007**, 21, 1695. 4) P. Bonhôte, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.

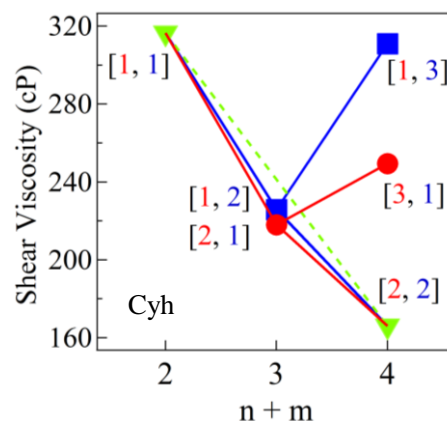


Fig. 2. **Cyh[n, m]**の粘度のアルキル鎖長依存性. ● : n > m, ■ : m > n, ▼ : n = m

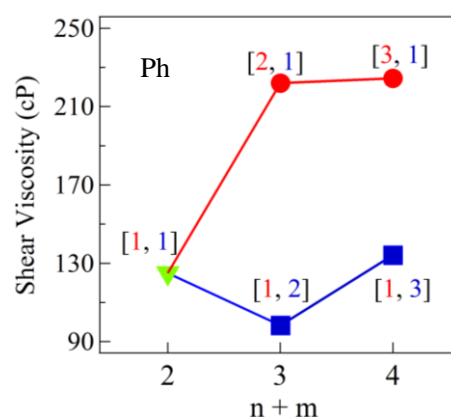


Fig. 3. **Ph[n, m]**の粘度のアルキル鎖長依存性. ● : n > m, ■ : m > n, ▼ : n = m

非芳香族系イオン液体の相挙動

(千葉大院・融合) ○星野 晋平, 遠藤 太佳嗣, 西川 恵子

【序】 イオン液体は難燃性・難揮発性・高イオン伝導性・高耐熱性などの性質を持つイオンだけから成る液体であり、分子性液体と異なる性質を持つことから様々な分野で研究されてきた¹⁾。特に相挙動の分野では、長い過冷却領域、構造緩和、複雑な相転移挙動の存在などの特異的な現象が報告されており、芳香族系イオン液体であるimidazoliumの研究では、カチオンの持つ柔軟な測鎖アルキル基による立体配座の違いがこれらの相挙動に対し、大きな役割を果たしていることが明らかにされてきている^{2,3)}。本研究ではイオン液体の持つ環構造に着目して、芳香族系イオン液体とは違い環構造自身が柔軟性を持つ、非芳香族系イオン液体の相挙動の解明を目的とした。融解・結晶化・固-固転移等に伴う熱量とラマンスペクトルの変化を、芳香族系イオン液体との比較を通して議論した。

【実験】 本実験を行うに当たり、**Table 1. 測定試料**

非芳香族系イオン液体は

1-butyl-1-methylpyrrolidinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpyr]PF_6$)と

1-butyl-1-methylpiperidinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpip]PF_6$)を、

芳香族系イオン液体には

1-butyl-3-methylimidazolium

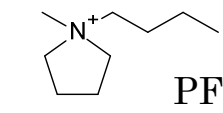
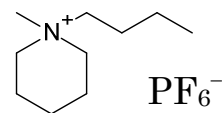
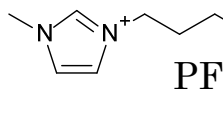
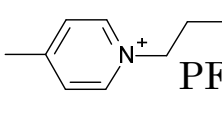
hexafluorophosphate ($[C_4mim]PF_6$)と

1-butyl-4-methylpyridinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpy]PF_6$)を

使用した。なお、測定に使用した各イオン液体のカチオンに修飾されているアルキル基は、メチル基とブチル基に統一した。用いた試料の構造をTable 1.に示す。測定には自作の熱量計にラマン分光計(HoloLab 5000, Kaiser Optical Systems)を組み込んだ同時測定装置⁴⁾を用いた。

【結果と考察】 各イオン液体の熱量計とラマン分光計から得られた測定結果の内、六員環を持つ $[C_4mpip]PF_6$ と $[C_4mpy]PF_6$ の結果をFig. 1.に示す。まず熱量測定の結果より、両物質とも複雑な相挙動を持つことが確認された。両物質を比較すると、芳香族系である $[C_4mpy]PF_6$ は非常に長い過冷却領域を持ち、降温過程で結晶化は起こらず、冷却後昇温過程で結晶化が起こるのに対し、非芳香族系である $[C_4mpip]PF_6$ は過冷却領域が非常に短く、降温過程で結晶化が起こるという違いが確認された。また、融解に伴うエンタルピー・エントロピーを比較すると、芳香族系に比べて非芳香族系である $[C_4mpip]PF_6$ の値は小さく、特に融解エントロピーの値が $13.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、 $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 未満であることから、柔粘性結晶であることが示唆された⁵⁾。

	五員環	六員環
非芳香族系	 $[C_4mpyr]PF_6$	 $[C_4mpip]PF_6$
芳香族系	 $[C_4mim]PF_6$	 $[C_4mpy]PF_6$

続いてラマン分光測定の結果についてまとめる。芳香族系である[C₄mpy]PF₆は490, 920, 1250, 1380, 1470 cm⁻¹付近で液体と結晶のスペクトルの形状が大きく変わることが確認された。量子化学計算の結果から、[C₄mim]PF₆と同様に、ブチル基の持つ立体配座の変化が相挙動に影響を与えていることが示された。一方、非芳香族系である[C₄mpip]PF₆は熱量のピークの前後でスペクトルの形状はほとんど変わらず、わずかにスペクトルの強度比が変わったのみであった。このことから、非芳香族系イオン液体は、結晶と液体でとりうる構造にほとんど違いがなく、また結晶状態においても液体と同様に複数の構造が存在し、相転移の前後でその存在割合が変化しているということが示された。

以上のことは五員環を持つイオン液体においても同様の傾向が確認されている。すなわち、環構造の持つ柔軟性がイオン液体の相挙動に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。

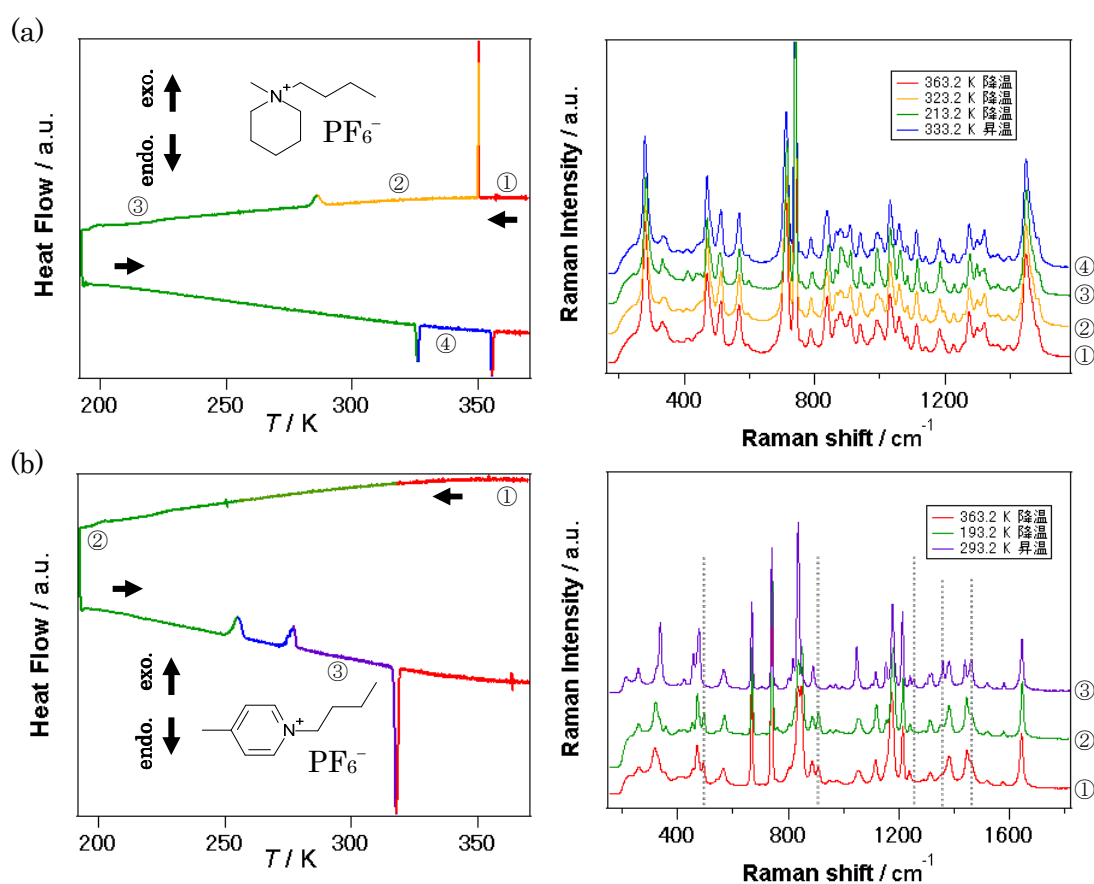


Fig. 1. (a) [C₄mpip]PF₆ (b) [C₄mpy]PF₆ の
(左)熱量トレースと(右)ラマンスペクトル

参考文献

- 1) イオン液体Ⅱ - 驚異的な進歩と多彩な近未来 - (監修：大野弘幸), シーエムシー出版 (2006)
- 2) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki and K. Nishikawa; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 407–411 (2010)
- 3) T. Endo, T. Kato and K. Nishikawa; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9201–9208 (2010)
- 4) T. Endo and K. Nishikawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1775–1779 (2008)
- 5) J. Timmermans; *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1–8 (1961)

3P026 イオン液体[C₆mim][BF₄]における誘電緩和過程と誘電異常

(福岡大院・理) ○黒木 琢也, 渡辺 啓介, 柘宜田 啓史

【序論】

イオン液体はカチオンとアニオンからなる常温で液体の塩である。通常の有機溶媒に代わる環境に優しい溶媒として用いられてきているが、基本的な構造、物性については明らかにされていないことが多い。イオン液体1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate ([C_nmim][BF₄], n = 4, 6, 8)は、冷却すると、結晶化せずにガラス状態となることが報告されている。また、DTA測定では、冷却方向でガラス転移温度 T_g 以下でひび割れを伴う発熱現象が観測されており、より安定なガラスへの転移が示唆されている[1]。また、[C₈mim][BF₄]では高温側で誘電率の急激な減少が観測されることから、この温度域にも液体の構造転移があることが考えられる。本研究ではイオン液体[C₆mim][BF₄]の誘電緩和測定を行い、液体、過冷却液体、およびガラス状態における構造とダイナミクスが温度とともにどのように変化するかについて調べた。

【実験】

試料には[C₆mim][BF₄] (Merck社製、純度98%)を3.3 ml用い、誘電率測定用セル(電極面積: 1021 mm²、極板間距離: 2 mm) に封入した後、インジウムで密閉した。その後真空ラインに接続して、室温で24時間乾燥し、ヘリウムガスを封入した。誘電率 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ は、LCRメータ(4284A, HP)を用いて、インピーダンスを測定することで求め、試料温度の制御はセルサポーターに取り付けた熱伝対(クロメル-コンスタンタン)と温度コントローラ(DB1000, CHINO)で行った。それぞれの装置とコンピュータを、RS-232CまたはGPIBインターフェースで結び、HP-BASICでコントロールして、誘電率の周波数依存性(20 Hz~1 MHz)と温度依存性(80 K~380 K)を求めた。

【結果と考察】

図1は、[C₆mim][BF₄] の誘電率 ϵ' を1 kHzの周波数で300 Kから80 Kの温度範囲で冷却しながら測定したものである。三つの温度域で誘電緩和が観測され、それぞれ高温から緩和①、緩和②、緩和③と呼ぶことにする。ガラス転移点($T_g = 195.2$ K)以上の緩和①と②は液体状態、それ以下の緩和③はガラス状態で観測されたものである。また、挿入図には200 K以下での冷却方向と昇温方向の ϵ' をプロットした。冷却方向の ϵ' は、177 Kで不連続に変化し、昇温方向では連続的に変化した。この異常は、DTA測定で観測された発熱に対応し、より安定なガラスへの転移によるものと考えられる。

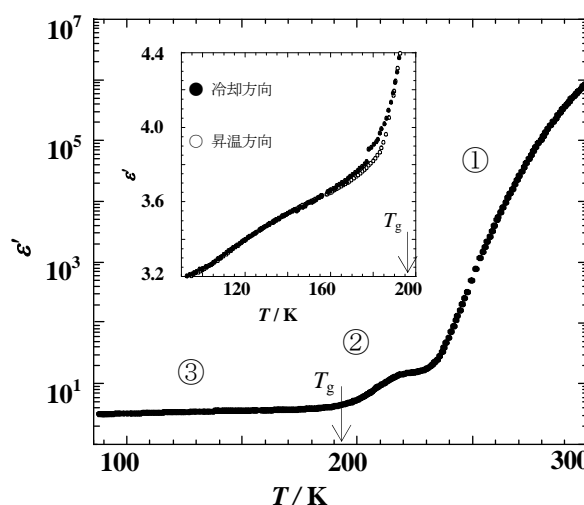


図1 [C₆mim][BF₄]の誘電率 ϵ' (1 kHz)の温度依存性

図2は、いくつかの周波数で損失角 $\tan\delta$ ($= \epsilon''/\epsilon'$) の温度依存性を求めたものである。周波数を低くすると、ピークを示す温度は低下し、ピーク強度は減少した。 T_g 以上で観測されるピークは主に緩和①によるものと考えられるが、ピークの低温側の裾は緩和②の温度域と重なっているため、それぞれの緩和過程を含んでいると思われる。一方、 T_g 以下では緩和③によるものと考えられる小さなピークが観測された(図2、挿入図)。

図3は ϵ'' 、 $\tan\delta$ 、 M'' のピークから求めた緩和時間をアレニウスプロットしたものである。緩和①、②はVFT型、緩和③はアレニウス型の温度依存性を示した。Kremerらは、緩和②は陰イオンの種類を変えることで、温度依存性は系統的に変化し、緩和③は陰イオンの種類によらずほぼ同じ位置に観測されると報告している[2]。また、Sangoroらは緩和②のVFT型はDyreの提案したランダム障壁モデルに従いホッピング伝導であり、その温度依存性は数密度に依存していると報告している[3]。また、緩和①は電極分極、すなわちイオンの拡散(併進)運動によるものであると考えられる。

図4は室温より高い温度域で測定した誘電率の温度依存性の結果で、昇温方向で測定したものである。通常物質では、誘電率は正の値となるが、この物質では、周波数を高くすると減少し、高温では負の値を示した。この特異な誘電的性質は、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ で観測された誘電率の急激な減少と関係するものと考えられる。

当日は、それぞれの緩和過程の温度依存性から、ガラス状態と液体状態における $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ の集合状態とダイナミクスが、 T_g 以下の転移や高温での誘電率の異常とどのように関連するかについて議論する。

【参考文献】

- [1] 日下部 宏明、祢宜田 啓史、吉田 統：分子科学討論会 (2010).
- [2] F. Kremer et al., J. Phys. Chem. B 114, 382-386 (2010).
- [3] J. R. Sangoro et al., Phys. Rev. E 77, 051202 (2008).

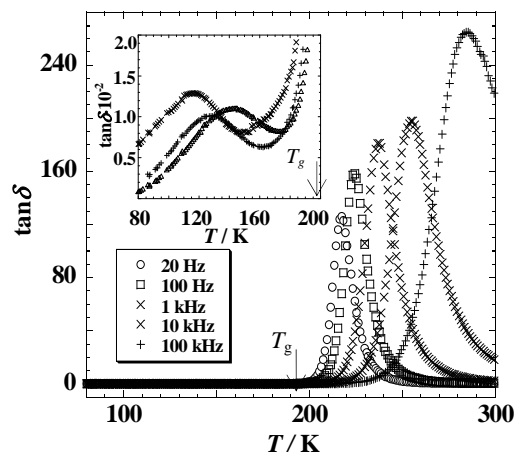


図2 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ の $\tan\delta$ の温度依存性

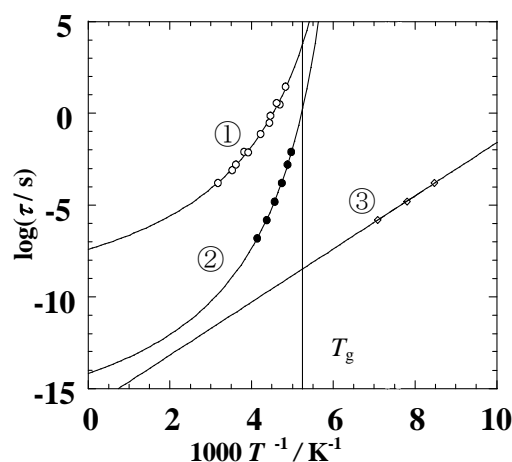


図3 緩和時間のアレニウスプロット

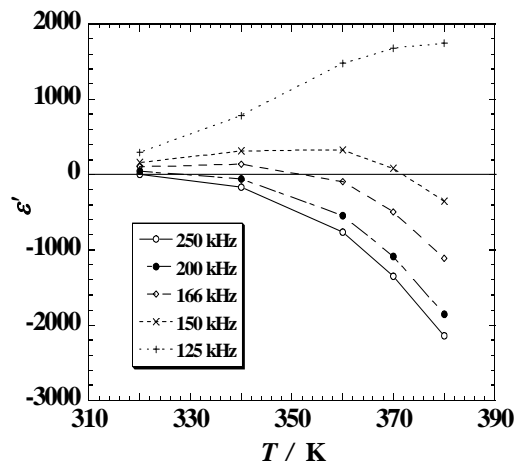


図4 室温より高温で観測される負の誘電率

3P027 イオン液体(C₄mim)BF₄のガラス転移領域における熱的性質

(福岡大院・理) ○日下部 宏明, 祢宜田 啓史

【序論】

イオン液体は室温でイオンに解離している液体であり、不揮発性、不燃性、高電気伝導性などの優れた性質を持つため、多方面で実用的な応用が期待されている。このイオン液体の物性に関しては、多くの研究が行われているが、熱的性質については、ガラス化しやすい[1]、多くの準安定結晶相が存在する[2]、間欠的な発熱現象が出現する[3]、などの報告がある。当研究室では、1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: (C_nmim)BF₄ (n = 2, 4, 6, 8)を冷却すると、ガラス転移点(T_g)以下で発熱を伴うひび割れが起こることを DTA 測定から明らかにしてきた。このひび割れがガラス間の転移かどうかを明らかにするために、本研究では(C₄mim)BF₄に絞って断熱法による熱測定を行い、ガラスーガラス転移の可能性について考察した。なお、T_g以下に冷却するとひび割れが起こるが、そのひび割れが起こる温度より高い温度で保持したガラスを G1、それより温度を下げ、ひび割れが生じたガラスを G2 と呼ぶことにする。

【実験】

試料には Merck 社製の(C₄mim)BF₄ (純度 99%以上)を 4.8075 g 使用した。試料をセルに入れ、真空脱水(1.0×10⁻² torr, 約 1 日間)を行った後、熱伝導を良くするために He ガス(1.0×10⁻² torr)を入れて試料導入部を封じた。断熱法による熱測定は 130~360 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】

断熱法による熱容量測定では、試料セルに取り付けたヒーターに電流をある一定時間流し、その際の温度上昇と試料セルに与えたジュール熱から熱容量を決定する。試料温度はヒーターoff後の時間依存性から求めるが、図 1-a および図 1-b は、G1 のガラスおよび液体領域で、ヒーターoff後の試料温度差がどのような時間依存性を示すかを測定したものである。ここで、試料温度差とは、ある時間での試料温度からヒーターoff時の試料温度を差し引いたものである。ガラス領域(図 1-a)では、温度とともに試料温度差は大きくなり、その時間依存性を表す緩和時間は次第に長くな

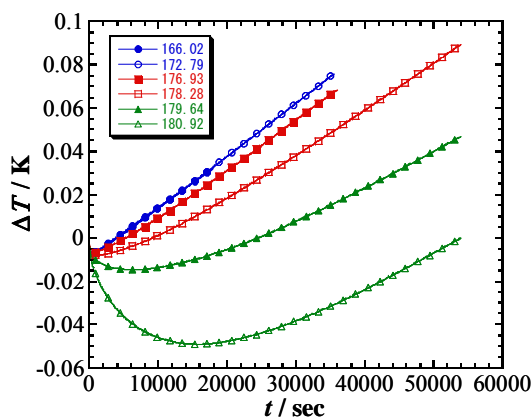


図1-a ヒーターoff後の試料温度差の時間依存性 (G1, ガラス領域)

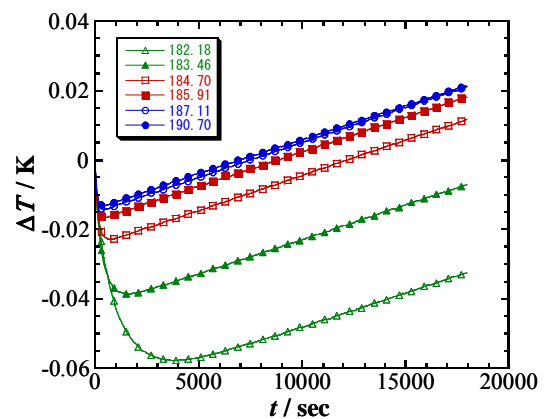


図1-b ヒーターoff後の試料温度差の時間依存性 (G1, 液体領域)

って、 T_g で最大となった。一方、液体領域(図 1-b)では、 T_g から温度を上げていくと、試料温度差は次第に小さくなり、緩和時間は短くなって約 190 K 以上ではほぼ一定となった。G2 のヒーター-off 後の試料温度差の時間依存性についても同様な結果となるが、その詳細を G1 の結果と比較してみると、図 2 および図 3 で示すように、G1 のものとは異なったものとなる。

図 2 は、G1 および G2 の緩和時間の温度依存性を求めた結果である。G1 の緩和時間は約 170 K から急激に長くなり T_g で約 1 万秒と長くなった。 T_g 以上では、緩和時間は急激に短くなり約 190 K 以上ではほぼ一定の値(数十秒)となった。一方、G2 の緩和時間は約 175 K で不連続に増大し、それより高温側では G1 と似た挙動を示しながら T_g より高温では G1 のものと同様な結果となった。G1 と G2 の緩和時間を比較すると、 T_g 以下で、G1 の緩和時間の方が G2 のものより長くなった。

図 1 の試料温度差の時間依存性は、正常部分と異常部分からなるが、時間の一次関数で近似できる正常部分 $\Delta T_e + bt$ を $t = 0$ (ヒーター-off 時) に外挿し、その切片 ΔT_e を求めた。この ΔT_e はヒーター-off 後の試料温度の低下量を表すものであり、その温度依存性を求めたものが図 3 である。G1 の ΔT_e は、温度を上げていくと 175 K あたりから小さくなり、 T_g で最小となった後に再び増大した。一方、G2 の ΔT_e は、175 K あたりまではわずかに増大するが、それ以上の温度で不連続に増大し、 T_g では G1 のものと同様に最小となった。これらの結果は、G1 および G2 の T_g でのガラス転移による吸熱現象、および、G2 の T_g 直下でのガラス-ガラス転移による発熱現象を示していると考えられる。

これらの結果を基に、 $(C_4mim)BF_4$ の T_g 以下でのひび割れが、ガラス状態間の転移かどうかについて考察する。

【参考文献】

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

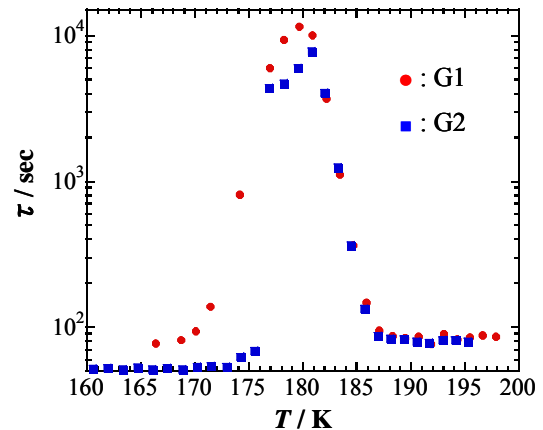


図2 $(C_4mim)BF_4$ の G1 と G2 における緩和時間の温度依存性

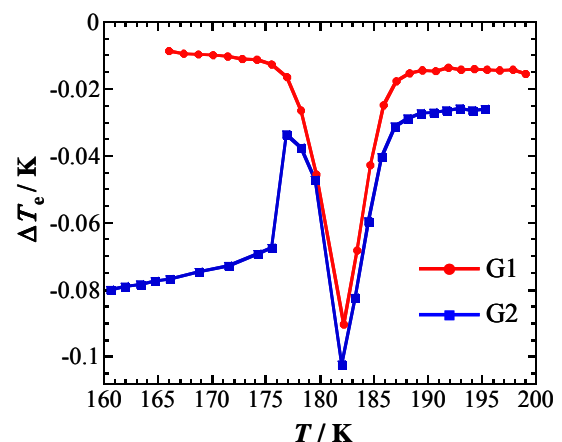


図3 $(C_4mim)BF_4$ の G1 と G2 における温度低下量 ΔT_e の温度依存性

イオン液体－二酸化炭素系のゆらぎ構造とアニオン種依存性

(千葉大学院融合科学研究科)

○牛尾 将義、森田 剛、西川 恵子

【序】

イオン液体は室温付近で液体状態にある低融点の塩であり、難燃性、広い温度範囲での熱安定性、蒸気圧がほとんどゼロなどの特徴を持つ。構成イオン種のデザインやその組み合わせにより物性制御や機能開発が可能であるので、デザイナー液体とも呼ばれている。近年、グリーンケミストリーの流れから盛んに研究が行われるようになり、注目されている特徴の一つとして CO_2 を多量かつ選択的に物理吸着する特性がある。物理吸着であるため圧力制御のみのプロセスで CO_2 の分離・精製を行うことが可能であり、コストの低下が期待されている。二酸化炭素の溶解度については多数の研究報告がされており、アニオンと CO_2 の相互作用やイオン液体の液体構造の隙間への吸蔵などが指摘されている¹⁻³⁾。本研究では、構造およびゆらぎの観点から本現象を解明するためにイオン液体－二酸化炭素混合系を取り上げた。サンプルはイミダゾリウム系の中でも CO_2 溶解度が大きく、他の物性値の報告も多数ある 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$) と 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$) の2つのイオン液体について行った。連続的な密度可変性のため、 CO_2 の臨界温度以上で小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ を求めた。これから、アニオンの違いによる CO_2 溶解度の相違をイオン液体の液体構造のゆらぎから検討した。

【実験】

実験は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory(PF)の BL-15A で行った。サンプルホルダーは、X 線窓材のダイヤモンド窓の付いたピストンを O リングでシールすることで試料長を自由に変わることができ、さらに、試料長に応じたスペーサを間に挟むことで完全に試料長一定とする設計とした。図 1 にその断面図を示す。本体材質は低熱膨張係数の純チタンであるが、一部高圧シールの関係上高強度が必要なパーツには 64 合金チタンを用いた。温度は熱電対、圧力はひずみゲージで測定をし、ラバーヒーターにより温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ に保った。解析上重要となる吸収係数は、入射光強度と透過光強度をそれぞれイオンチャンバーおよび、フォトダイオードを組み込んだ透過光強度モニター装置⁴⁾により測定して算出した。散乱用の検知器にはイメージングプレートを用いた。十分に真空処理したイオン液体をサンプルホルダーに封入し、攪拌をしながら CO_2 を加圧していく過程で小角 X 線散乱測定を行った。得られた小角 X 線散乱プロファイルに高次関数フィッティングを行い、 $I(0)$ を外挿した。

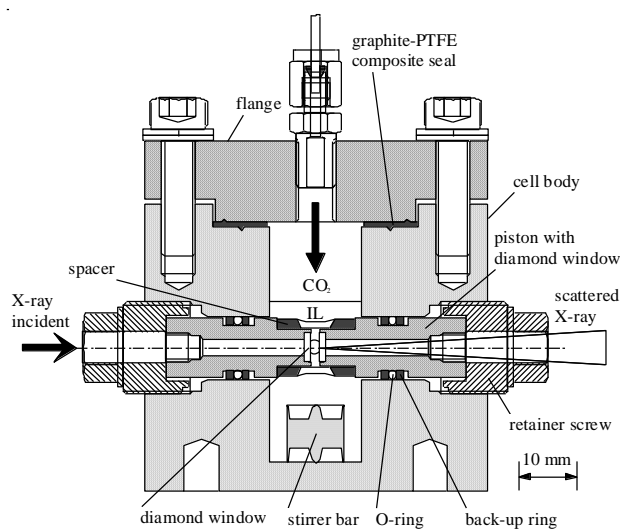


図 1 サンプルホルダー断面図

【結果と考察】

図2にイオン液体-二酸化炭素混合系（以下、[NTf₂]混合系、[PF₆]混合系と表記）の小角 X 線散乱プロファイル、図3に $I(0)$ の圧力依存性を示す。[NTf₂]混合系は 22.32 MPa、[PF₆]混合系は 23.44 MPa まで測定した。 $I(0)$ は系のメソスケールでの分子分布の不均一さ(ゆらぎ)に対応しており、今回用いたイオン液体はアニオンの電子密度が大きいことからアニオンのゆらぎ構造を主に反映していると近似できる。 $I(0)$ を比べると、相対強度として[NTf₂]混合系で値が大きいが、傾向は一致しており CO₂ の溶解度が飽和し始める圧力を越えた領域から再び増加した。密度は、[C_nmim][NTf₂](n=2,4 及び 6)混合系の低圧側で圧力増加とともに減少するのに対し[PF₆]混合系は増加し、高圧側ではどちらも増加傾向である¹⁵⁾。また、音速より求められた断熱圧縮率は[NTf₂]混合系が[PF₆]混合系より大きく、10MPa 付近で極大を示し増加がおさまる⁶⁾。全反射型赤外吸収法(ATR-IR)ではイオン液体のスペクトルに CO₂ 溶解による変化がほとんど見られない⁷⁾。

以上のことから、[C₄mim][NTf₂]は元々のかさ高い構造と CO₂ が入り込む空間的隙間を広げることで多量の CO₂ を溶解することが出来るが、[C₄mim][PF₆]はそのような隙間が狭く、ほとんど広がらないため溶解度に差が生じると考えられた。また、どちらも CO₂ 溶解による液体構造の不均一さはほとんど生じていないことから、マイクロな領域で相分離しているのではなく、CO₂ は比較的均一に溶けているものと考えられる。10 MPa 以上になると CO₂ の溶解度がほとんど変わらなくなるため、圧縮による寄与が大きくなり、電子密度の上昇が $I(0)$ を増加させていると思われる。

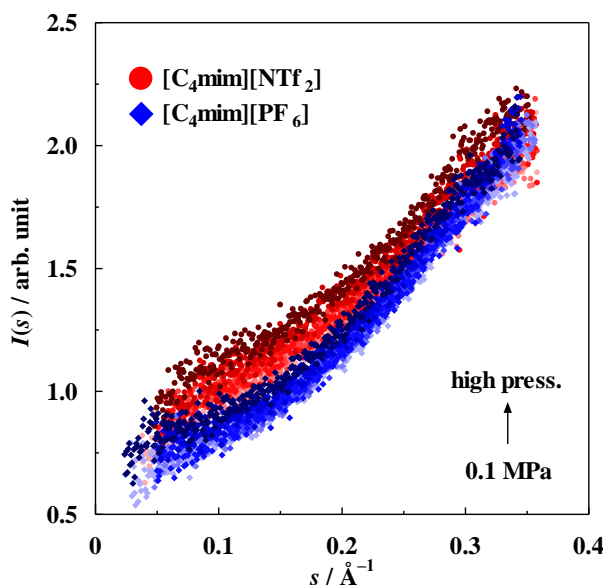


図2 小角 X 線散乱プロファイル

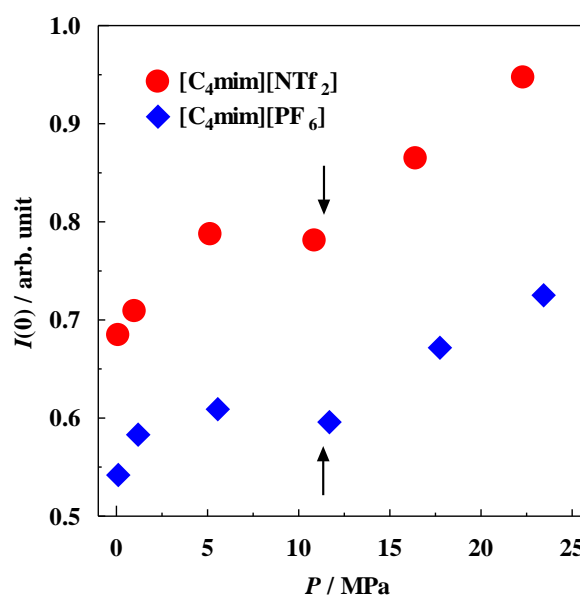


図3 散乱強度 $I(0)$ の圧力依存性
(↑はCO₂の溶解度が飽和し始める圧力)

【参考文献】

- 1) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- 2) M.J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon and J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001(2007).
- 3) D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, T. Ono, H. Kawanami, T. Yokoyama, H. Nanjo and M. Kato, *J. Supercrit. Fluids*, **52**, 189(2010).
- 4) T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791(2007).
- 5) W. Ren, B. Sensenich and A. M. Scurto, *J. Chem. Thermodynamics*, **42**, 305(2010)
- 6) M. Demizu, M. Harada, K. Saijo, M. Terazima and Y. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 70(2011).
- 7) T. Seki, J-D. Grunwaldt and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 114 (2009).

3P030

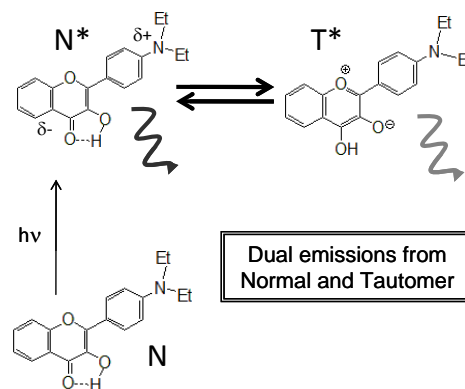
イオン液体中における光化学反応の励起波長依存性と構造特異性効果の検討

○須田佳代、寺嶋正秀、木村佳文（京大院理）

【緒言】 室温で液体の塩であるイオン液体は、カチオンとアニオンの電荷、さらにカチオンに存在する非極性部位が混在することにより特徴的な局所構造を持つことが示唆されている。しかしこの局所構造が、イオン液体中の反応ダイナミクスにどのような影響を与えているか未だ明らかにされていないのが現状である。本研究ではこの点を明らかにするために、4-N,N-Diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF) の分子内プロトン移動反応(Scheme. 1)の光励起波長依存性に着目した。我々は定常蛍光の測定により、励起波長により Normal 体とプロトン移動後の Tautomer 体の蛍光強度が大きく変化することを見出した[1]。これはイオン液体中で溶質分子が局所構造に不均一に分布しているために生じるものと考えられ、その詳細を明らかにすることで、イオン液体の局所構造と反応性との関係を明らかにすることが可能であると考えた。今回、分子性溶媒とイオン液体を用いて定常蛍光スペクトルを詳細に検討するとともに、イオン液体中での時間分解蛍光ダイナミクスの励起波長依存性の測定をおこない、プロトン移動過程の詳細を検討した。

【実験】 定常蛍光の測定にはトリアセチン、アセトニトリル、DMSO、酢酸エチルの分子性溶媒とイミダゾリウム系イオン液体[BMIIm][PF₆], [BMIIm][NTf₂], ホスホニウム系イオン液体[P_{6,6,6,14}][NTf₂]を溶媒として用いた。すべてのイオン液体は測定前に真空乾燥により精製した。定常蛍光スペクトルは励起波長を 380nm から 470nm まで変えて測定を行い、サンプルの水分量はカールフィッシャー水分量測定器を用いて測定した。時間分解蛍光の測定は、励起光として Ti:Sapphire レーザーの 2 倍波(400nm, 100fs) と、自作の OPA の出力による 470nm を用い、光カーゲート法（応答関数:~650fs）によって行った。イオン液体は[EMIm][NTf₂], [BMIIm][PF₆], [P_{2,2,2,8}][NTf₂], [P_{6,6,6,14}][NTf₂]を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 にトリアセチンと[P_{6,6,6,14}][NTf₂]の定常蛍光スペクトルを示す。トリアセチン中では励起波長が 420nm より長波長領域で励起波長依存性が観測されたが、他の分子性溶媒では励起波長依存性は観測されなかった。一方、今回用いたすべてのイオン液体中で、励起波長の



Scheme. 1 Proton transfer of DEAHF.

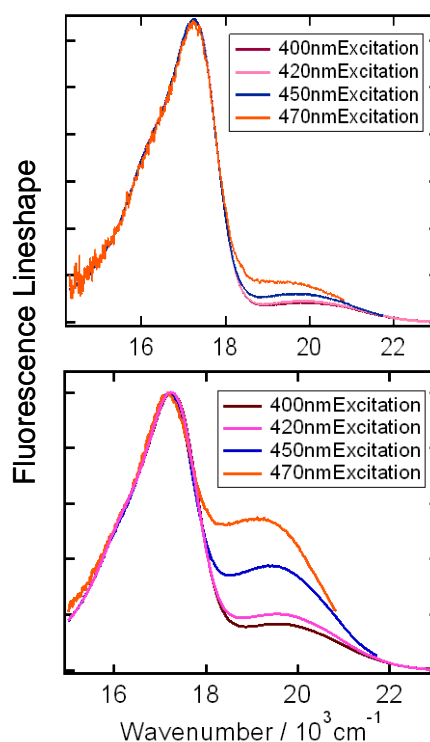


Fig. 1. Excitation wavelength dependence of fluorescence spectra of DEAHF in triacetin (upper) and [P_{6,6,6,14}][NTf₂] (bottom).

長波長シフトとともに連続的なスペクトル変化が観測された。特に長いアルキル鎖長を持つ[P_{6,6,6,14}][NTf₂]中では依存性が顕著であった。また、定常蛍光測定において分子性溶媒中、イオン液体中の水分量は、数百 ppm のオーダーではスペクトルに影響しなかった。この結果を定量化したものが Fig. 2 である。ここでは Tautomer 体の蛍光収率を Normal 体と Tautomer 体の蛍光ピーク比をを求めることで評価した。[P_{6,6,6,14}][NTf₂]に着目すると、400nm 励起の Tautomer 体の収率は非極性分子性溶媒中のそれに近い値を示すが、470nm 励起のときは極性分子性溶媒中のものと同程度の値を示していることがわかる。このことから、アルキル鎖長による構造特異性により、イオン液体中では溶質は不均一に分布し、極性、非極性部位によって励起波長依存性がもたらされている可能性が考えられる。

Fig. 3 に [BMIm][PF₆]中で測定した時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。光励起直後は、Normal 体(19000~20000cm⁻¹)からの蛍光が支配的であるが、数ピコ秒で Tautomer 体(17000~18000cm⁻¹)の立ち上がりが観測されており、プロトン移動反応は 400nm 励起の場合と同様にサブピコ秒から生じることを示している。一方、200ps での蛍光スペクトルにおける Tautomer 体と Normal 体の蛍光強度比は、400nm 励起のものと比較すると定常蛍光測定の結果と同様に 470nm 励起の場合明らかに Tautomer 体が小さい。実際に Normal 体と Tautomer 体の各々の成分強度の時間変化の評価を行ったところ、Tautomer 体の平均立ち上がり時間は 400nm 励起のときよりも遅くなっていることが示された。これらの結果から、反応初期過程における反応性の違いが蛍光収率の違いをもたらしていると考えられ、400nm 励起より 470nm 励起での反応障壁は大きくなっていることに起因するものと推察される。すなわち、光励起後溶媒和が緩和する前の段階で反応ポテンシャル曲面が励起波長により異なることを示唆しており、溶質分子のイオン液体中での不均一分布を反映したものと考えられる。

講演では、定常蛍光と時間分解蛍光の結果を合わせてイオン液体の構造特異性とプロトン移動反応の関係性をより定量的に議論する。

[1] Y. Kimura et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, 11847-11858 (2010)

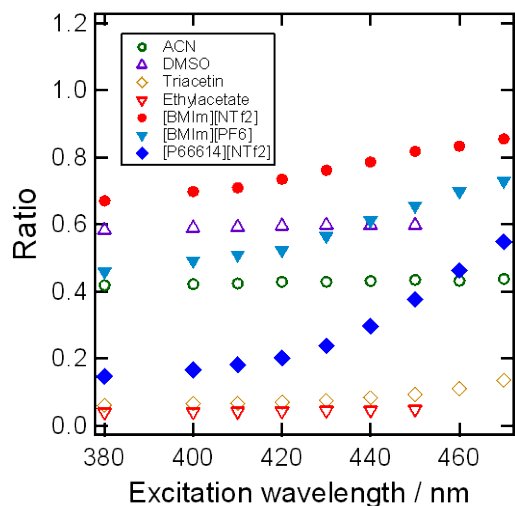


Fig. 2. Ratio of the normal form and the tautomer form in several solvents plotted the excitation wavelength from 380 to 470nm. (In DMSO and ethylacetate, from 380 to 450nm)

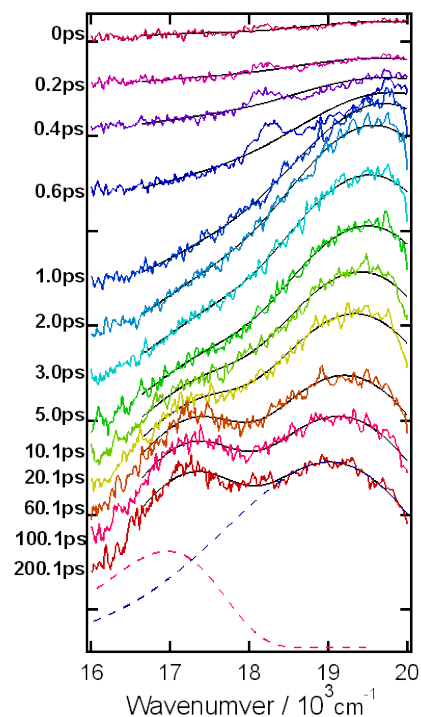


Fig. 3. Time-resolved fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF₆] with the 470nm excitation.