

## プロトン性イオン液体中における 6-ヒドロキシキノリンの プロトン移動ダイナミクス

(京大院理) ○小林慧、寺嶋正秀、木村佳文

【序】強酸と強塩基の混合溶液であるプロトン性イオン液体は、プロトン伝導性をもつイオン液体として燃料電池などへの応用など様々な分野で非常に興味を持たれており、その基礎的な物性の研究が進められている。このプロトン性イオン液体のもつプロトン伝導性を多様な角度から検討していくことは非常に重要な課題であると考えられる。今回、我々は分子分光の観点からこの問題にアプローチすることを検討した。

6-ヒドロキシキノリン(6HQ)は、基底状態において溶媒の pH の違いにより中性(N)型、プロトン解離(A)型・結合(C)型、および互変異(T)型の分子が存在することがわかっている(図1)[1]。また電子励起状態においては、この分子の持つ酸解離定数がことなり、溶媒によって多様なダイナミクスが観測される[1]。そこで 6HQ をプローブ分子としてプロトン性イオン液体のもつ酸解離を評価するとともに、6HQ の反応ダイナミクスを通してプロトン性イオン液体のプロトン移動性を評価することを試みた。

【実験】今回プロトン性イオン液体(PIL)としてジエチルメチルアミン(DEA)とトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)の 1:1 混合溶液である[DEAH][TfO]を用いた。PIL は冷却条件下で等量混合したものを 2 週間以上 80°C で真空乾燥して脱水、精製したものを用いた。最終的な水分量は 89 ppm であった。測定に際しては、アルゴン雰囲気下でサンプルを調整し、1mm の光路長の石英セルに封緘して利用した。またプロトン性イオン液体とカチオンの構造の類似した[P<sub>13</sub>][NTf<sub>2</sub>](N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を参照イオン液体として利用した(水分量 48ppm)。

時間分解蛍光測定には、励起光源として Ti:Sapphire レーザーの倍波励起システムを利用した自作の OPA システムによって 630nm を作成し、その倍波 (315 nm) を利用した。励起・検出はマジックアングルで行い、ストリークカメラで時間分解蛍光を評価した。

【結果と考察】 図1および図2に 6HQ の定常蛍光および定常吸収の結果を示す。文献のスペク

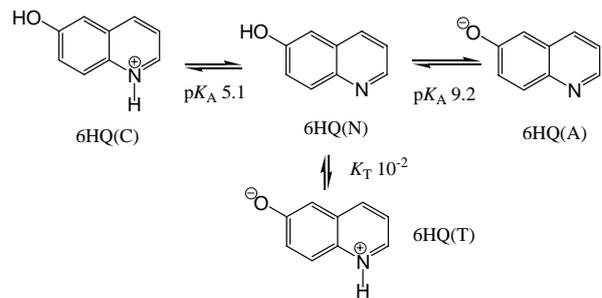


図1. 6HQ の酸塩基平衡

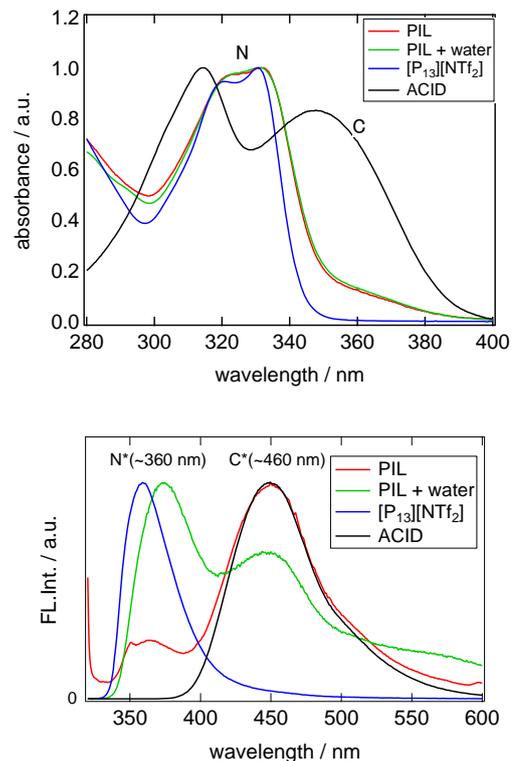


図2. 種々のイオン液体および酸溶液中における 6HQ の定常吸収および蛍光スペクトル

トルと比較すると普通のイオン液体 $[P_{13}][NTf_2]$ 中では、N型で存在する。図中の ACID はアセトニトリルに硫酸を混合した酸性溶液中(pH<1)でのスペクトルで、C 型のものに相当する。PIL 中では主に N 型のスペクトルが支配的であるが、350nm 以上の長波長側に広がりを見せており C 型が一部存在していることがわかる。今回用いたアミンとスルホン酸の水溶液中での pKa 値から考えると、N 型の存在が予測され、このことはプロトン性イオン液体の pKa を評価するうえでも興味深い。一方定常蛍光スペクトルをみると、 $[P_{13}][NTf_2]$ 中ならびに ACID 中のものはそれぞれ文献の N 型および C 型の蛍光スペクトルと同じである。PIL 中では C 型の蛍光が支配的になっており励起状態で N 型から C 型への反応が進行していることを示唆している。

図 3 に PIL 中での時間分解蛍光スペクトルを示す。励起直後に N 型分子(365 nm)と C 型分子(460 nm)の両方の蛍光が観測され、N 型の蛍光が非常に早く減衰する。各々領域における時間変化を種々の溶媒中で示したのが図 4 である。PIL 中で N 型の蛍光はほぼ単一指数関数で減衰(1.6ns)するのに対し、C 型の蛍光にはナノ程度の速い成分と 29ns 程度でゆっくり減衰する成分が観測された。一方で ACID 中では速い減衰成分は観測されず、PIL 中では何らかの分子間のプロトン移動が生じていることがわかる。さらに、PIL と水を体積比 50:1 で混合した溶媒を用いて同様に蛍光強度の時間変化を調べると、N 型の蛍光寿命が PIL 中のものより短くなり、C 型の蛍光減衰が非常に加速されることがわかった。

図 5 に初期ダイナミクスを拡大した様子を表す。C 型のみしか観測されない ACID 中では蛍光減衰はこの時間領域ではほとんど観測されないが、PIL 中では先ほど述べたように C 型に 0.65 ns 程度の速い減衰が観測される。一方で PIL と水を混合した溶液中では励起後に C 型の蛍光が立ち上がる様子が観測される。この原因については、プロトン性イオン液体に対して水をこの程度の濃度まで加えると、プロトン性イオン液体を構成するカチオン[DEMAH]と水分子との間にプロトン解離・結合の平衡が存在し、そこから励起状態の 6HQ 分子にプロトンを渡す過程が起きていると考えられる。講演では、水分量依存性などの評価も合わせて反応メカニズムを検討した結果を発表する予定である。

【参考文献】 [1]K. M. Solntsev et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8534 (2005).

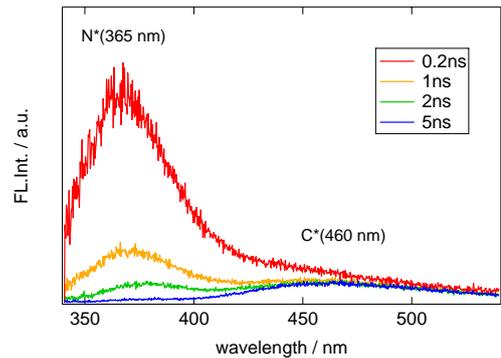


図 3. プロトン性イオン液体中での各時間における 6HQ の蛍光スペクトル

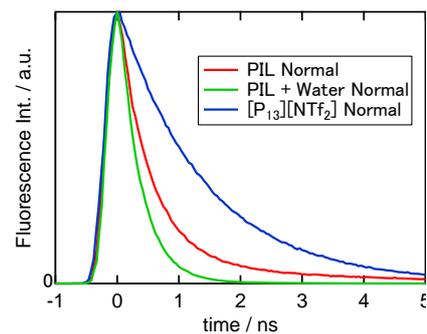
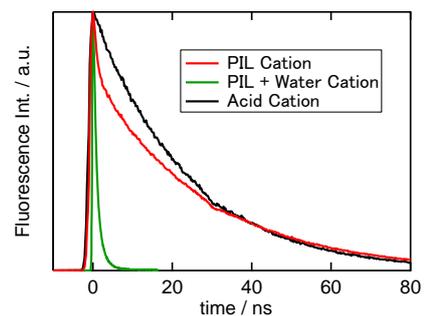


図 4. 各溶媒中での N 型および C 型分子の蛍光強度減衰曲線

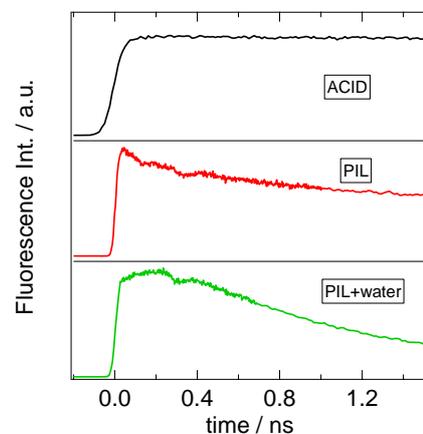


図 5. 各溶媒中における C 型分子からの蛍光強度減衰曲線の初期ダイナミクス

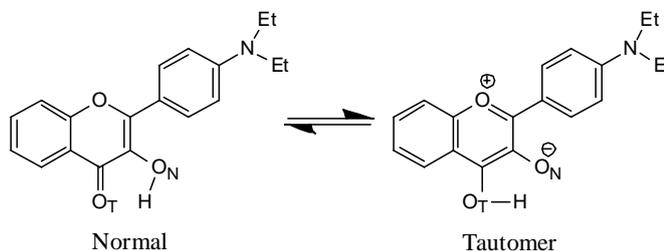
### 3P032

## イオン液体中における分子内プロトン移動反応に関する理論的研究

(京大院工) ○早木 清吾、城戸 健太郎、佐藤 啓文

### 【Introduction】

近年、イオン液体の極性領域と非極性領域が凝集して生じる不均一性が、化学反応に及ぼす影響について検討されている。興味深い事例として、ジエチルヒドロキシフラボン(DEAHF)の励起状態プロトン移動反応が挙げられる<sup>1,2</sup>。DEAHFは基底状態ではnormal体だが、励起状態でプロトンが移動し、normal体とtautomer体に由来する



Scheme 1

二つの発光が見られる。プロトン移動の収率が励起波長によって変化するという報告がなされており<sup>2</sup>、溶媒和の不均一性によって異なる溶媒和状態が存在し、異なる励起波長によってこれらを選択的に励起させることが出来ることを示唆している。時間分解蛍光により、イオン液体の不均一性が反応ダイナミクスに及ぼす影響も検討されつつある。

本研究では、DEAHFの励起状態プロトン移動反応において、イオン液体の不均一性がどのような影響を及ぼすかを分子論の立場から明らかにすることを目的とする。イオン液体中の反応を扱う為に、統計力学に基づく解析的手法であるRISM-SCF-SEDD法<sup>3</sup>を用いる。イオン液体は側鎖の自由度と強い電荷の為に、分子シミュレーションに立脚する手法では適切な統計平均を得ることは容易ではないが、RISM-SCF-SEDD法では近似の枠内で完全な統計平均が得られる為、この問題を克服出来る。

### 【Computational details】

計算方法に密度汎関数理論(DFT)を用い、交換相関項はB3LYP汎関数で近似した。励起状態はTD-DFTによって記述した。基底関数については、Oには6-31+G(d)を、C及びNには6-31G(d)を、Hには6-31Gを採用した。移動するプロトンについては分極関数を加えた。溶液中の計算には溶質の電荷の広がりを見事に扱うRISM-SCF-SEDD法を用いた。以上の計算はGAMESSを用いて行った。DEAHFのエチル基をメチル基でモデル化したDMAHFを対象とし、典型的なイオン液体である[bmim][PF<sub>6</sub>]中での計算を行った。

### 【Results and discussion】

O<sub>N</sub>-H結合とO<sub>T</sub>-H結合(Scheme 1)間の距離の差を、プロトン座標 $q$ として定義した。

$$q = r(\text{O}_N - \text{H}) - r(\text{O}_T - \text{H})$$

プロトン座標に対する気相中と[bmim][PF<sub>6</sub>]中におけるS<sub>0</sub>とS<sub>1</sub>のエネルギー変化を図1に示す。左から右へ行くに従い、normal体からtautomer体へと変化する。基底状態では溶媒効果の影響は小さく気相中・イオン液体中いずれもnormal体が安定であるが、励起状態ではnormal体で溶媒効果が強く作用し、平衡の溶媒和構造においてnormal体が安定化しプロトン移動に大きな障壁を生じさせる。これは、光励起後にnormal体が溶媒和を受けて起こる比較的遅い(数十ピコ秒)プロトン移動過程が存在するという報告<sup>1,2</sup>と合致する。

表 1 に、RISM-SCF-SEDD 法で得られた吸収・発光エネルギーと定常状態分光による実験値をまとめた。状態間の遷移は十分に速く、分子構造並びに溶媒和構造は始状態に固定出来るものとした。

$$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_0} | \Psi_{S_1} \rangle - \langle \Psi_{S_0} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_0} | \Psi_{S_0} \rangle$$

$$\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_1} | \Psi_{S_1} \rangle - \langle \Psi_{S_0} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_1} | \Psi_{S_0} \rangle$$

但し、 $\Psi_{S_0}$ 、 $\Psi_{S_1}$ は $S_0$ 、 $S_1$ の波動関数であり、 $\hat{H}_{\text{gas}}$ は気相中の電子ハミルトニアン、 $V_{S_0}$ 、 $V_{S_1}$ は $S_0$ 、 $S_1$ 状態の溶質が受ける溶媒由来の静電場である。tautomer体の発光で 0.21eVの過大評価が見られたが、normal体の吸収・発光は実験値をよく再現した。

励起後normal体が大きな溶媒効果を受けるのは、双極子モーメントの変化から理解できる。図 2 に、プロトン座標に対する[bmim][PF<sub>6</sub>]中における $S_0$ と $S_1$ の双極子モーメントの変化を示す。 $S_1$ はHOMO( $\pi$ )-LUMO( $\pi^*$ )遷移であり(図 3)、normal体ではアミノ基から酸素への電荷の移動が起こり双極子モーメントが大きく増大する。Tautomer体では基底状態、励起状態ともに酸素が同程度の負電荷を帯びる為、双極子モーメントも同程度になる。

当日は、溶媒和座標<sup>4</sup>の計算結果に基づき、溶媒和ダイナミクスとプロトン移動過程を議論するとともに、不均一性にも焦点を当てる。

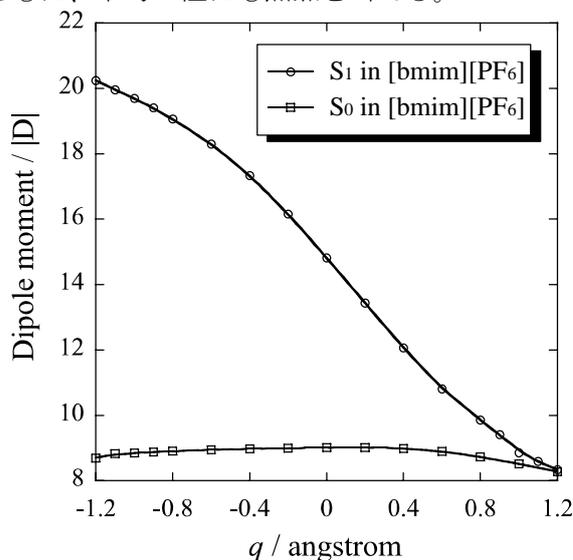


Figure 2. Changes in dipole moment along the proton coordinate.

### 【References】

[1] Fukuda, M.; Terazima, M.; Kimura, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 364. [2] Kimura, Y.; Fukuda, M.; Suda, K.; Terazima, M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11847. [3] Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 244504. [4] Sato, H.; Hirata, F. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2300.

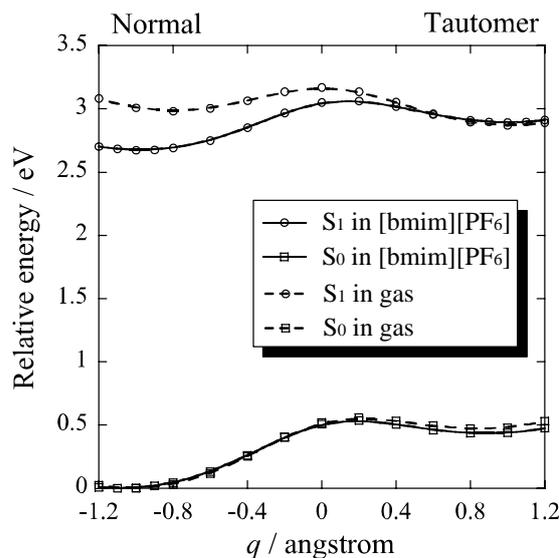


Figure 1. Relative energy along the proton coordinate.

Table 1. Summary for absorption and emission energies.

	calc. / eV	exptl. <sup>2</sup> / eV
Abs. (normal)	2.99	2.95
Emi. (normal)	2.34	2.34
Emi. (tautomer)	2.37	2.16

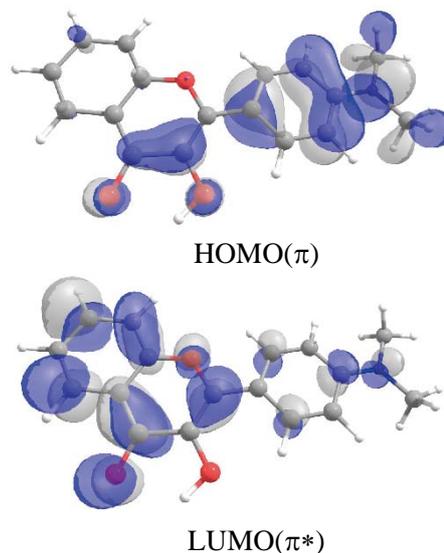


Figure 3. HOMO and LUMO of DMAHF.

## $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の赤外・ラマンスペクトル

(阪大院・理\*, 分子研\*\*) ○松下幸一郎\*, 山本貴\*, 中澤康浩\*, 売市幹大\*\*, 薬師久弥\*\*

**【序】** 二量体化が弱い分子性導体では、電荷整列・電荷揺らぎがしばしば観測されている。その一方で、二量体化が顕著で「モット系」と呼ばれる分子性導体では、電荷揺らぎはほとんど観測されていない。

後者に属する  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の電気抵抗は、常圧では弱い絶縁体的挙動を示し、1.4 kbarの圧力をかけると超伝導になる[1]。また、図1に示すように、この物質は、 $\kappa$ -型 BEDT-TTF 塩の中では二量体化の度合いは弱く[2][3]、二量体間の相互作用は強いと考えられる。

この特性を  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の統一相図に照らし合わせると、表題物質は金属的であることになる。ところが、実際の伝導挙動とは必ずしも合致しない。そこで、統一相図内（モット系）では重要であるスピンだけでなく、電荷についても検討する必要がある。

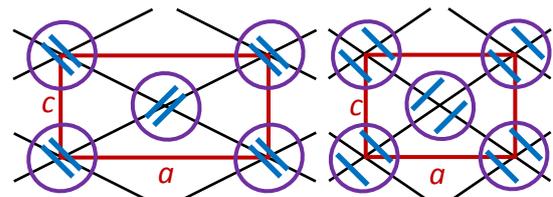


図1  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X の結晶構造。左から右へ変化すると、二量体化が弱くなり、二量体間相互作用が強くなる(これは、X=Cl, Br, I の変化に対応する)。

**【実験】** 電荷の様相を調べるには、振動分光学的手法が有用である。そこで、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I を、赤外反射分光法及びラマン分光法(後方散乱)によって測定した。結晶の大きさは1 mm × 1 mm × 0.2 mm程度であるため、顕微分光法にて行った。

赤外反射スペクトルでは、伝導面内方向(a軸及びc軸)と面間方向(b軸)に偏光した光を照射した。中赤外領域ではビームスプリッタにKBrを用い、積算回数は512 scansまたは1024 scans、波数分解能は4 cm<sup>-1</sup>とした。近赤外領域ではビームスプリッタにCaF<sub>2</sub>を用い、積算回数は256 scansまたは512 scans、波数分解能は32 cm<sup>-1</sup>とした。近赤外領域を測定したのは、Kramers-Kronig変換により光学伝導度スペクトルを求めるためである。

ラマン分光では、面間(b軸)偏光のレーザー光を照射し、無偏光の散乱光を集めた。レーザーの波長は785 nm, 633 nm, 532 nmとし、入射光強度は60 μW以下となるようにした。波数分解能は2 cm<sup>-1</sup>とした。

低温での測定を行うため、フロー式クライオスタットを用いた。赤外では窓剤にKBrを使用し、ラマンでは石英を使用した。冷却速度は1 K/min以下を保った。

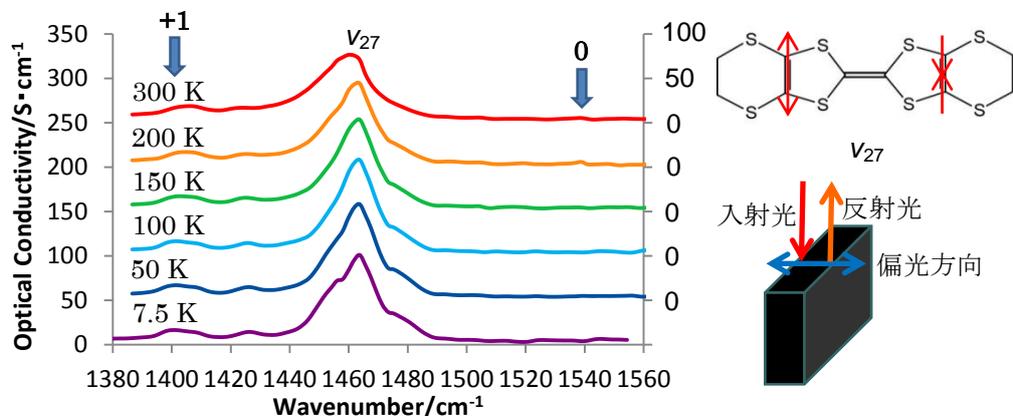


図2 面間(b軸)偏光の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の光学伝導度スペクトル。スペクトルは、異なる温度ごとにオフセットしてあり、電荷が0価と+1価に相当する波数を矢印で表示してある。なお、低温になるにつれてピークの重心が高波数側へシフトしているのは熱収縮のためであり、電荷の影響ではない。

**【結果】** 図2に、面間偏光の赤外反射スペクトルから得られた光学伝導度を示す。1460 cm<sup>-1</sup>付近に見える幅広いピークは最も電荷に鋭敏な  $\nu_{27}$  であり、その波数は電荷と単純比例の関係にある。ピーク重心は+0.5価相当に位置する。ところが、室温から既にピークの線幅が20 cm<sup>-1</sup>程度あり、これは金属的物質に比べ広いだけでなく、超伝導転移をする  $\beta''$ -型 BEDT-TTF 塩よりも広い。特に低温では肩まで伴っている。これらの現象は、電荷が動的に不均一であることを示唆している。

図3(a)にラマンスペクトルを示す。1475 cm<sup>-1</sup>付近には  $\nu_3$  が、1500 cm<sup>-1</sup>付近には  $\nu_2$  が観測される。比較的電荷に鋭敏な  $\nu_2$  は、 $\nu_{27}$  と同様に線幅が広い。このピークの半値幅の温度依存性について、4種類の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X 塩 (X=Cl, Br, d-I, h-I) で比較を行った (図3(b))。ここで、d-I は全重水素置換体を示し、h-I は無置換体を示す。h-I は低温で最も線幅が広く、最も電荷が不均一になっているという結果を得た。

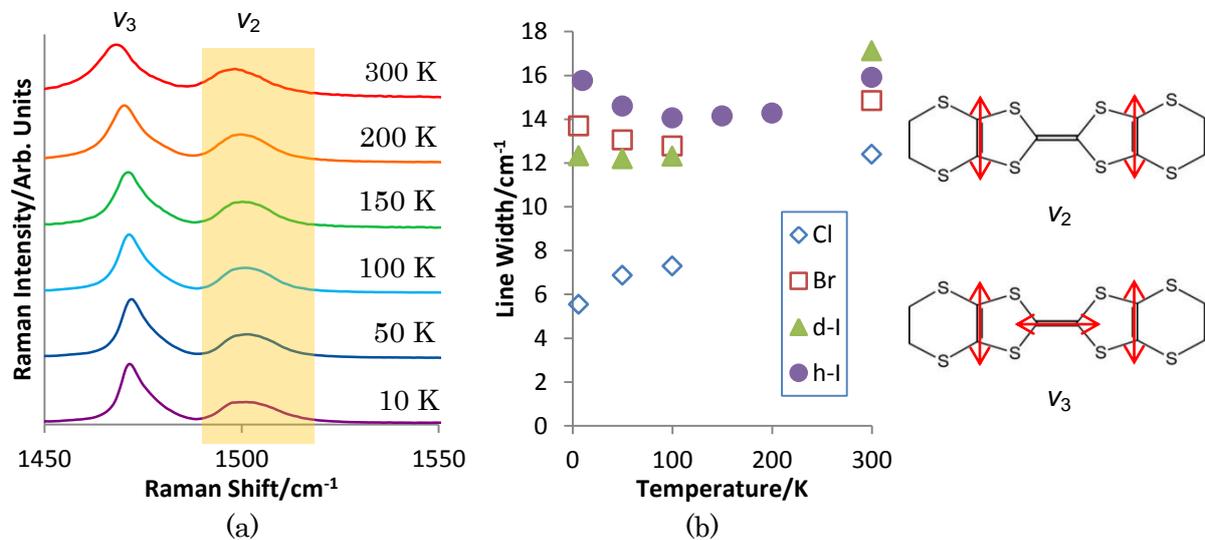


図3 (a)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I のラマンスペクトル。(b)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (X=Cl, Br, d-I, h-I) における  $\nu_2$  の線幅の温度依存性。

**【考察】** 実験結果は、(モット系に属さない)  $\beta''$ -型 BEDT-TTF 塩等から得られた、電荷整列と電荷揺らぎの原理に即した考察が可能である。本来、(二量体内の) 最近接クーロン力  $V$  が強いだけでは、電荷の配置に任意性 (二量体の左右どちらに電荷が偏るか? という任意性) が残る。ところが、何らかの相互作用が追加されることで、電荷の配置の任意性が失われて (左右どちらか一方に滞在する時間が長くなって) きて、電荷が揺らぐようになる。h-I は図1の右側に相当するので、二量体間相互作用が大きくなることで電荷が揺らいだものと考えられる。この解釈は、二量体内及び二量体間の相互作用の影響を受ける  $\nu_3$  モードの挙動と矛盾がないと考えられる (詳細は当日発表予定である)。また、磁化率については現在測定中である。

#### 【参考文献】

- [1] M. A. Tanatar *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064516
- [2] U. Geiser *et al.*, *Physica C* **174** (1991) 475
- [3] T. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 179

## 液晶配向場に取り込まれた小分子のダイナミクス及び物性への影響

(金沢大院・自然) ○高田 茉央, 水口 伝一朗, 大橋 竜太郎, 水野 元博

## 【序】

液晶物質に小分子が取り込まれると、液晶相の温度範囲や分子の配向性が変化することが知られている。これらの変化は取り込んだ物質の種類や濃度によって大きく異なり、液晶分子に取り込まれた分子の挙動を解析することにより、液晶物質の新しい特性を引き出すことや液晶相の制御に結びつく情報が得られると期待できる。

シアノビフェニル系液晶は室温付近で

液晶相を示し、静磁場をかけると分子は磁場方向に配向する。これまでに本研究室では、ネマチック液晶相を示す 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB)にアセトニトリルやベンゼンを混合した物質の研究を行い、その物性と取り込まれた小分子のダイナミクスを明らかにしてきた。本研究では、ネマチック液晶相とスメクチック A 液晶相を示す 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl(Fig.1, 以下 8CB)にベンゼン, *n*-オクタンを混合したときの液晶相の温度領域の変化, 小分子の配向秩序やダイナミクスを DSC,  $^2\text{H}$  NMR を用いて調べた。

## 【実験】

DSC の試料として、ベンゼン, *n*-オクタンの濃度を変えてそれぞれ 8CB に混ぜ合わせたものを用いた。Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を用い、変温速度  $2\sim 5\text{ K min}^{-1}$  で DSC 測定を行い、各濃度における等方性液体(I), ネマチック相(N), スメクチック A 相(SmA), 固相(C)の温度領域を調べた。

$^2\text{H}$  NMR の試料にはベンゼン- $d_6$ , *n*-オクタン- $d_{18}$ をそれぞれ 8CB に混ぜ合わせたものを用いた。固体 NMR 分光器 JEOL ECA-300 を用い、共鳴周波数 45.282 MHz, 温度範囲 173~318 K で測定を行った。スペクトルの測定には四極子エコー法, スピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定には反転回復法を用いた。

## 【結果】

Fig.2 に DSC で測定した降温過程における相転移温度の濃度変化を示す。8CB の SmA-C 相転移温度は過冷却のため、文献値よりも約 25 K 低くなった。8CB 中のベンゼンの割合が大きくなると、液晶相の温度領域は急激に狭まり、ベンゼンの濃度が約 50 mol% のところで液晶相が消失した。一方 *n*-オクタンは、割合が約 15 mol% になるとネマチック相は消失したが、スメクチック相は濃度が 50 mol% でも観測された。このことからスメクチック相では *n*-オクタンの配向性が高いと予想される。

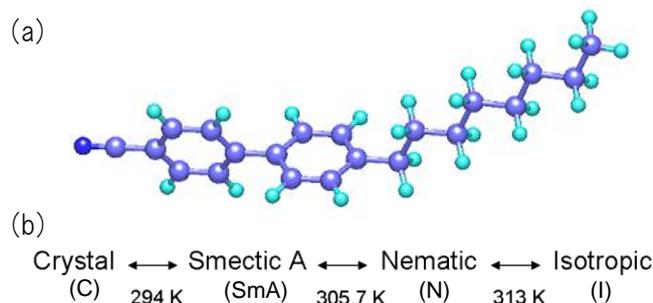


Fig.1 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl  
(a)分子構造 (b)相図<sup>[1]</sup>

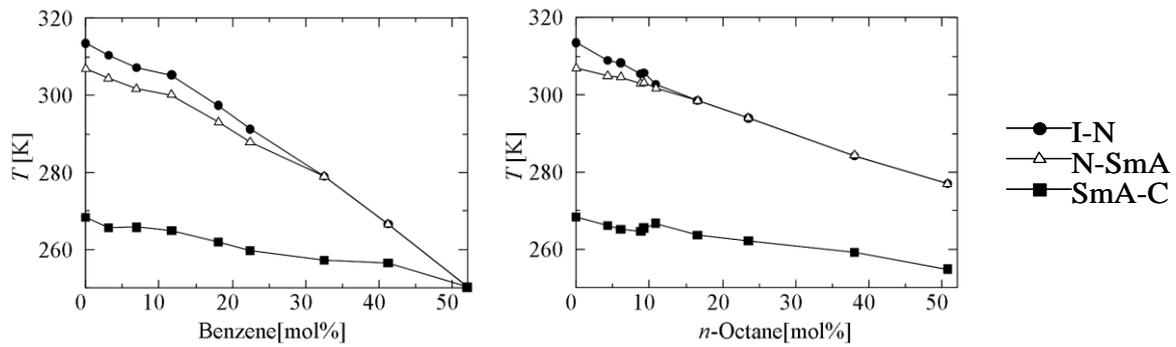


Fig.2 降温過程における相転移温度の濃度変化

Fig.3に降温過程における5 mol% *n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>-8CBの<sup>2</sup>H NMRスペクトルを示す。等方性液体ではシャープな1本のスペクトル、液晶相ではFig.4のように分裂したシャープなスペクトルが観測された。±2.5 kHz付近のピークはメチル基、±7.5~10 kHzのピークは*n*-オクタン内部のメチレン基の重水素に帰属される。8CBが結晶になると*n*-オクタンは等方性液体になり、再び1本のシャープなスペクトルが観測された。*n*-オクタンの凝固点(216 K)付近になると、ブロードな成分とシャープな成分の重ねあわせとして観測された。シャープな成分は温度を173 Kまで下げても消失せず、8CB結晶に取り込まれることで単体より低い温度でも等方回転している*n*-オクタンが存在していることが分かった。

液晶相における分子の配向秩序を示すオーダーパラメーター*S*は、スペクトルの分裂幅をΔとすると以下の式で表される。

$$S = \frac{3}{4} \frac{h}{e^2 q Q} \Delta \frac{1}{P_2}, \quad P_2 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

ここで、θは分子配向軸と電場勾配の主軸方向がなす角である。メチル基のピークの分裂幅を用いて*S*を見積もった。*n*-オクタンの分子長軸とメチル基のなす角をθ=32.3°、四極子結合定数  $e^2 q Q / h = 52$  kHzとして計算した*S*の温度変化をFig.5に示す。スメクチック相に比べ、ネマチック相におけるオーダーパラメーターは急激に減少していることが確認された。

#### 【参考文献】

[1] 日本学術振興会編, “液晶辞典”, 培風館(1989)

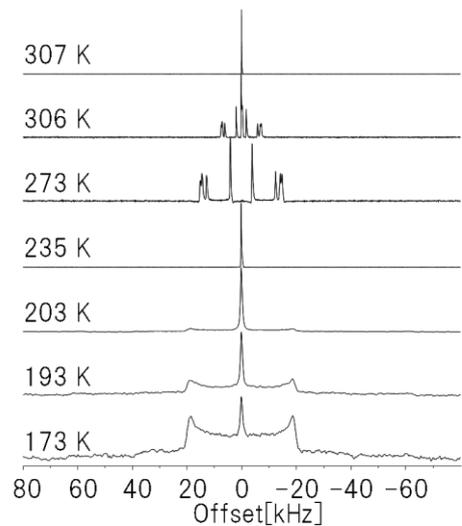


Fig.3 降温過程における8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>の<sup>2</sup>H NMRスペクトル

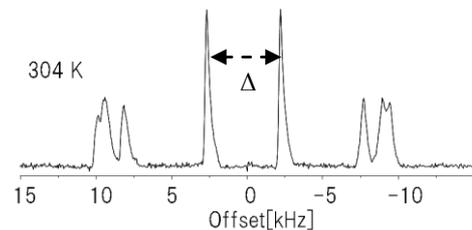


Fig.4 8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>の<sup>2</sup>H NMRスペクトル

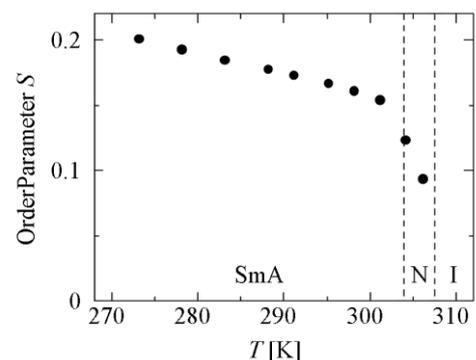


Fig.5 8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>のメチル基部分のオーダーパラメーター

### 3P035

#### 応力下磁化測定法の開発及び、低圧下抵抗測定法の開発

(阪大院・理) ○渡邊 あかり, 大西 功二, 山本 貴, 中澤 康浩

【序】 分子性固体は、比較的弱い力で凝集しているため結晶がやわらかいという特徴を持つ。そのため、応力により分子間距離が大きく変化し、物性も変化する。一般には、1 kbar 以上の静水圧と一軸圧下では、低温物性測定法が確立している<sup>[1]</sup>。その一方で、「1 kbar 未満の弱い圧力」および、「延伸」での報告例は限定的である。これは、「弱圧」の場合、ヘリウムガスを用いた煩雑な装置が必要であり、「延伸」の場合は、そもそも研究例が極めて少ないからである。そこで我々は以下の 2 種の応力印加法の研究に力を入れている。①低温で「圧抜け」を起こすことなく、弱い一軸圧を印加できる機構の開発。②以前開発された延伸下電気抵抗測定法を基に<sup>[2]</sup>、延伸下磁化率測定法の開発を目指している。今回は両者の測定法開発に一定の目途が立ったので報告する。

【弱圧用圧力セルの開発】 従来の金属製ピストンシリンダー型圧力セルでは、圧力セルと圧力媒体との間で、熱収縮率に差があるため、「圧抜け」という現象が起こってしまう。この現象は、静水圧・一軸圧のどちらでも起き、特に弱圧ではその影響は深刻である。ところで、延伸下電気抵抗測定法では延伸装置を総樹脂製にすることで、低温での圧力の急変を防止することができる。そこで、従来のピストンシリンダー型圧力セルと同じパーツを



図 1: 総樹脂製圧力セル

総て樹脂で作製した (図 1)。総樹脂製にすることで、全部品の熱収縮率は一定に保たれるので、圧抜けの心配は皆無となる。原則的に応力は樹脂と試料の熱収縮率と印加した圧力で決定される。従って、低温での圧力決定に際し不確定要素は存在しないはずである。

室温で新しい圧力セルを用いた動作実験を行った。試料の代わりにひずみゲージを樹脂中に封入し、引っ張り圧縮試験機を用いて一軸圧を印加し、このときの応力 - 歪み曲線を求めた。その結果、今回作製した圧力セルでは 10 bar から数百 bar の圧力を再現性良く印加することができた。

【延伸下磁化率測定用装置の開発】 延伸により絶縁化の抑制や、超伝導転移温度の上昇が可能である<sup>[3]</sup>。再現性を確認するには、熱収縮率の差に由来する応力変化を防ぐ必要がある。延伸下電気抵抗測定法と同じく総樹脂製の装置にする必要がある。結晶を樹脂で覆うに際して、樹脂と有機結晶が反応しないように、慎重な樹脂の選定を行った。一般に樹脂は反磁性を示す。そのような樹脂中でも測定物質の SQUID 応答を検出できるか否かは、本装置開発上の鍵となる。そこで、磁性や磁化率の大きさが異なる 3 種類の物質を樹脂で覆い、どのような応答が現れるかを調べた。

SQUID 応答を図 2 に示す。用いた物質は(a)YBCO、(b)(BEDT-TTF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>、(c)(ds-DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu である。

図 2.(a)に示すように、応答が大きい超伝導物質(今回の試料では $\sim 1.0 \times 10$  emu/g)では、

樹脂で覆う前後の磁化率にほとんど違いが無かった。従って、磁化率測定は容易である。図 2.(b)は、有機導体としては比較的大きな磁化率( $\sim 2.0 \times 10^{-5}$  emu/g)をもつ物質の応答である。試料由来の応答が、樹脂の反磁性成分に勝っている。樹脂の寄与を差し引くことで容易に、定量測定ができることが分かった。図 2.(c)は、より小さな磁化率( $\sim 6.7 \times 10^{-6}$  emu/g)をもつ物質の応答である。樹脂の反磁性成分の応答は試料の応答と同程度なので、磁化率が相殺され、解析が困難になる恐れが出てきた。そこで発想を逆転して、試料を大量の樹脂で覆い、安定した反磁性成分として信号を検出する方法を思いついた。この場合樹脂のみの SQUID 応答を差し引くことで、定量性は確保できるはずである。そこで今回は、(d<sub>8</sub>-DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu を大量の樹脂で覆ったものの磁化率測定を行った。各温度の磁化率と 300 K の磁化率の差： $\chi(T) - \chi(300\text{ K})$ 、を求め、これと樹脂抜きを試料（普通の (d<sub>8</sub>-DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu）の  $\chi(T) - \chi(300\text{ K})$  を比較した（図 3）。このようにして求めた磁化率の差は樹脂中で  $2.075 \times 10^{-6}$  emu/g (2 K) であり、樹脂抜きでの値(2 K で  $1.922 \times 10^{-6}$  emu/g) とほぼ一致した。

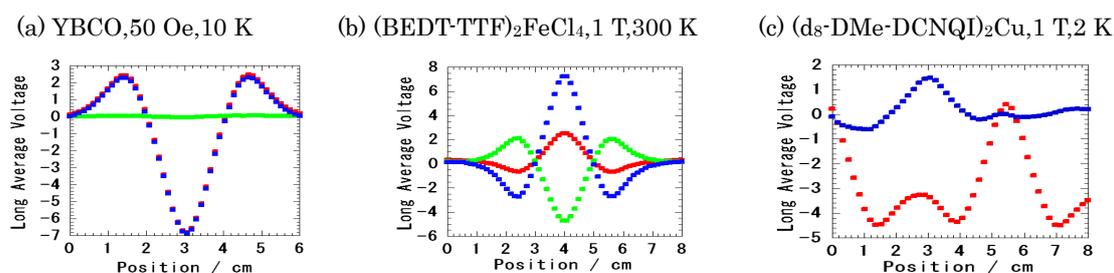


図 2: 樹脂中試料の SQUID 応答の様子。緑のプロットは樹脂のみ、赤のプロットは測定物質を樹脂に埋めたときの応答、青のプロットは測定物質を樹脂に埋めたときの応答から樹脂のみの応答を差し引いたもの。

(d<sub>8</sub>-DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu では図 3 の赤のように、ヒステリシスが生じることが知られている。ところが、樹脂中ではヒステリシスが抑制される現象が観測された。これは、樹脂で覆うことにより、試料の急劇な構造変化（ヤーンテラー歪み）が抑制されたためと考えられる。この現象は延伸下電気抵抗測定からも支持される<sup>[2]</sup>。磁化率の絶対値については当日報告予定である。

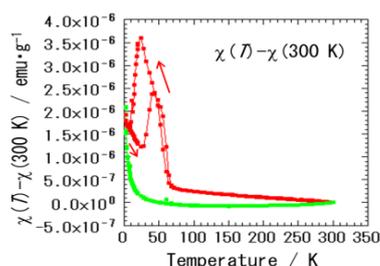


図 3: 各温度の磁化率と 300 K の磁化率の差。赤のプロットが常圧条件下の (d<sub>8</sub>-DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu の結果。緑のプロットが樹脂中での結果。

#### 【参考文献】

- [1]: M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima., *Rev. Sci. Instrum.* **71**.176 .(2000).
- [2]: T. Yamamoto, R. Kato, H. M. Yamamoto, A. Fukaya, K. Yamasawa, I. Takahashi, H. Akutsu, A. A.Sato, P. Day., *Rev. Sci. Instrum.* **78**. 083906. (2007).
- [3]: H. Kushuhara, Y. Sakata, Y. Ueda, K. Tada, M. Kaji., *Solid State Commun.* **74**. 251. (1990). T. Ishiguro, H. Ito, Y. Nogami, Y. Ueda, H. Kushuhara., *Synth.Metals.* **41-43**.1911.(1991).

### 3P036

#### Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO<sub>3</sub> 光触媒の時間分解赤外分光

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 東京理大院・理<sup>2</sup>) ○古橋幸嗣<sup>1</sup>, Jia Qingxin<sup>2</sup>, 工藤昭彦<sup>2</sup>, 大西洋<sup>1</sup>

【序】近年、太陽光を用いて水から水素燃料を取り出す光触媒が注目されている。太陽光により効率よく反応を行うためには、光触媒を可視光に応答させることが必要であり、その手段として遷移金属をドーピングすることが研究されている。ドーピングされた金属はバンドギャップ間に準位を形成し、バンドギャップが小さくなることで可視光に応答するようになる。その一方で、この準位は励起電子と正孔が再結合する場(=再結合中心)ともなるので光触媒活性が減少するという問題があった。しかし、工藤らによって、Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO<sub>3</sub> 光触媒は可視光照射下において高い水素および酸素生成活性を持つことが報告されている<sup>(1)</sup>。本研究では時間分解赤外分光法により励起電子-正孔の再結合速度を測定することで遷移金属の共ドーピングが光触媒に与える影響を調べることを目的とした。

【実験】様々な比率で Rh と Sb を共ドーピングした SrTiO<sub>3</sub> 光触媒(Rh 0~2 mol%, Sb 0~3 mol%)を水に懸濁後、CaF<sub>2</sub> 板に滴下し自然乾燥させることで固定した。光触媒を固定した CaF<sub>2</sub> 板に真空中で紫外光を照射し、赤外透過率の時間変化を測定することで励起電子が正孔と再結合する過程を観察した。励起光源には YAG レーザーの三倍波(355 nm)を用い、パルス幅は 50ns であり、照射エネルギーは 1 mJ/pulse とした。

【結果と考察】図 1(a)は無ドーピングの SrTiO<sub>3</sub> の励起状態での赤外吸収スペクトルを表している。波数が小さくなるにつれて吸光度が単調増加していることより、この吸収は伝導帯の励起電子のバンド内遷移によるものであると分かる<sup>(2),(3)</sup>。また励起パルスが照射されてから時間が経つにつれ、励起電子と正孔が再結合することにより吸光度が減少している。図 1(b)は Rh を 2 mol% でドーピングした場合の赤外吸収スペクトルを表しており、吸光度は小さいものの無ドーピングの場合と同じ形のスペクトルが観測されたので同様に伝導帯の励起電子のバンド内遷移による吸収と考えられる。図 1(c)は Rh 2mol%, Sb 2mol% で共ドーピングした場合

の赤外吸収スペクトルを表しており、無ドーパの場合に観測された吸収に加え、 $3000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ に幅広いピークを持つ吸収が観測された。このことから共ドーパによって  $\text{SrTiO}_3$  のバンド構造が変化したことが分かる。

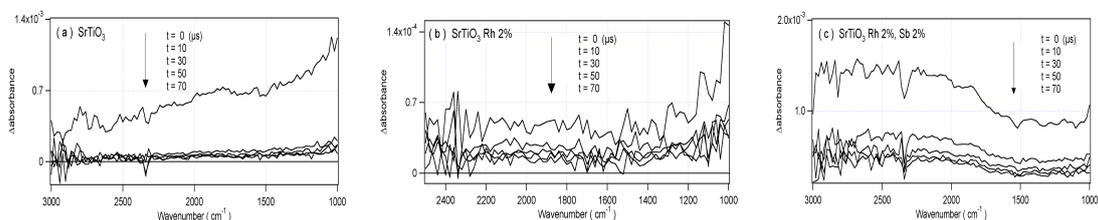


図 1 (a)無ドーパ、(b)Rh 2mol% ドーパ、(c)Rh 2mol%, Sb 2mol% 共ドーパの  $\text{SrTiO}_3$  光触媒の過渡赤外吸収スペクトル。  $t = 0$  で励起光パルス照射した。

図 2 は  $2000\text{ cm}^{-1}$ における吸光度の減衰をパルス光を照射してからの遅延時間の関数として表したものである。図 2(a)は無ドーパと共ドーパした  $\text{SrTiO}_3$  を比較したもので、励起パルスが照射された直後の吸光度は共ドーパした  $\text{SrTiO}_3$  の方が大きかった。この結果より、共ドーパすることで検出器の時間分解能( $0.1\text{ }\mu\text{s}$ )より早い時間領域での再結合が抑制されることが分かった。図 2(b)は励起パルスが照射された直後の吸光度が等しくなるよう規格化した場合の無ドーパと共ドーパした  $\text{SrTiO}_3$  の比較であり、 $0\sim 100\text{ }\mu\text{s}$  においても共ドーパすることで再結合が抑制されることが分かった。また図 1 の結果から Rh のみをドーパした場合、再結合が起りやすくなることが分かるので、Sb を共ドーパすることによって再結合が抑制されていることが分かった。

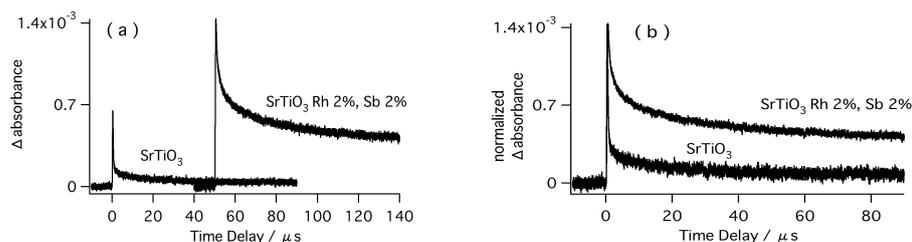


図 2  $\text{SrTiO}_3$  光触媒の過渡赤外吸収強度。  $2000\text{ cm}^{-1}$  の吸光度を(a)に、それを遅延時間 0 で規格化した強度を(b)に示す。

【参考文献】

- (1) R. Niishiro et al., to be submitted.
- (2) A. Yamakata, T.-a. Ishibashi, K. Takeshita, H. Onishi, Topics in Catal. 35 (2005) 211-216.
- (3) A. Yamakata, T.-a. Ishibashi, H. Onishi, J. Mol. Cat. A 199 (2003) 85-94.

3P037

## <sup>27</sup>Al NMR による アルギン酸アルミニウムゲルの架橋構造の研究

(金沢大院・自然<sup>1</sup>, 金沢大・理工<sup>2</sup>) ○熊谷 翼秀<sup>1</sup>, 西川 啓太<sup>2</sup>, 大橋 竜太郎<sup>1</sup>, 水野 元博<sup>1</sup>

### 【序】

ゲルは生体組織の多くを構成する興味深い物質であり、食品や衛生用品などにも利用されているが、その基礎的理解にはまだ不十分な点が多い。ゲルは分子鎖の物理的な凝集や化学結合によって作りだされた無限長の分子鎖による網目構造を持ち、その網目構造の中に水などの媒体が取り込まれている。我々は、媒体が分子鎖に及ぼす影響について注目し、アルギン酸アルミニウムゲルについて研究した。

生体親和性材料であるアルギン酸は近年注目を浴びている。アルギン酸は金属イオンを取り込むと錯体を形成するが、その性質は中心金属イオンの種類とその価数により大きく異なる。アルギン酸の 1 価金属塩は水溶性で高粘性のゾルである。それに対して、多価金属塩は水に不溶なゲルである。ゲルとなるのは、多価の金属イオンが取り込まれると、アルギン酸のカルボキシル基間で金属イオンと架橋結合をすることで分子鎖の網目構造を形成するためである。

本研究では金属イオンとしてアルミニウムを使い、水和量の異なるアルギン酸アルミニウム (Alg-Al) の <sup>27</sup>Al NMR を測定することで架橋部分の静的・動的構造と水和量との関係を調べた。

<sup>27</sup>Al は核スピンの 5/2 の核であるため、その NMR スペクトルは四極子相互作用によりブロードになる。しかし、その核付近で運動が起こると四極子相互作用が平均化され NMR スペクトルはシャープになる。そのため、<sup>27</sup>Al NMR スペクトルから架橋付近のダイナミクスについての情報が得られる。また、<sup>27</sup>Al NMR スペクトルの化学シフトから、アルミニウムへの酸素の配位数がわかる。

### 【実験】

<sup>27</sup>Al NMR 測定は JEOL ECA300 分光器を使い、共鳴周波数 76.86 MHz で行なった。化学シフトの基準には、1M 硝酸アルミニウム水溶液の <sup>27</sup>Al の共鳴を 0 ppm として用いた。四つの水和量の異なる Alg-Al (93 wt%, 72 wt%, 20 wt%, 13 wt%) を調整し、それぞれの <sup>27</sup>Al NMR 測定を 298 K で 1 pulse 法で行なった。そして、実験で得たスペクトルを DMfit を用いてフィッティングした<sup>[1]</sup>。また、93 wt% の Alg-Al の 123 K, 223 K, 298 K での <sup>27</sup>Al NMR 測定を半整数の核スピン用の四極子エコー法で行なった<sup>[2]</sup>。

### 【結果と考察】

1 pulse 法で測定した、水和量の異なる Alg-Al の <sup>27</sup>Al NMR スペクトルとそのシミュレーションを図 1(a)に示す。ローレンツ曲線を使って、実測スペクトルを線幅が約 10 ppm の非常にシャープな成分と、約 100 ppm のややブロードな成分の二つでフィッティングした。図 1(b)は各成分のシミュレーションスペクトルである。シャープな成分はゲルの水和量が小さくなるにつれて減少していき、その一方でブロードな成分は増加していく。このことから、Alg-Al ゲルは不均一構造をとっ

ており、水を豊富に含んでいる部分と水をあまり含んでいない部分があると考えた。シャープな成分は水を豊富に含んでいる領域に帰属され、ブロードな成分は水をあまり含んでいない領域に帰属される。そして、水を豊富に含んでいる領域は架橋付近の運動性が高いが、水をあまり含んでいない部分の架橋付近の運動は束縛されていることがわかる。また、両ピークとも化学シフトはほぼ 0 ppm であり、アルミには酸素が六配位していることが示唆された。

半整数の核スピン用の四極子エコー法で測定した、水和量が 93 wt% の Alg-Al の 123 K, 223 K, 298 K の  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルを図 2 に示す。図 2(a) はスペクトルのシャープな成分を強調して表示したもので、図 2(b) はスペクトルのブロードな成分を強調して表示したものである。223 K のスペクトルは線幅が約 100 ppm のピークのみになっているが、これは、ゲル中の水が凍って架橋付近の運動が束縛されたためだと考えられる。123 K のスペクトルでは線幅が約 2000 ppm のスペクトルが出てきており、架橋付近の運動がさらに強く束縛されていることがわかる。

### 【結論】

Alg-Al ゲルは不均一構造をとっており、水を豊富に含んでいる領域と水をあまり含んでいない領域がある。また、ゲル中の水を失うことと、ゲル中の水が凍ることは架橋付近の運動を束縛する要因になる。

### 【参考文献】

- [1] D. Massiot et al. *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70(2002).  
 [2] P. R. Bodart et al. *Mol. Phys.*, **98**, 1545(2000).

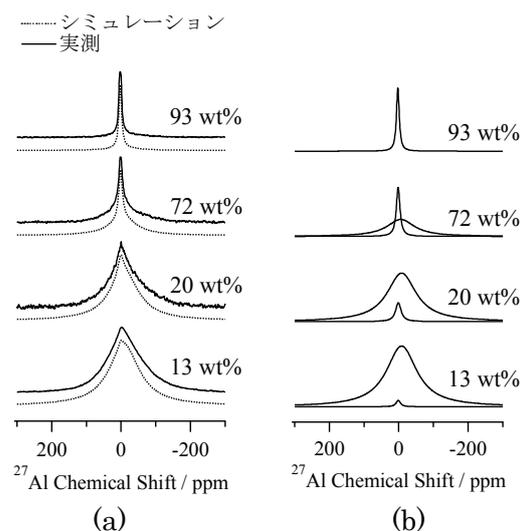


図 1  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルの水和量変化 (a)の実線は実測スペクトル、点線はシミュレーションである。(b)はシミュレーションに用いた各成分のスペクトルである。

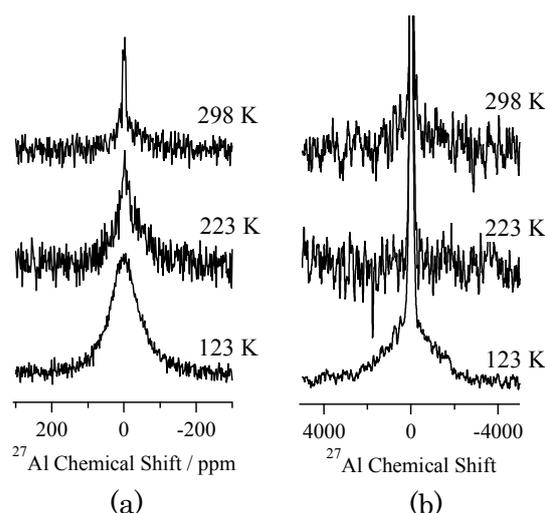


図 2  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルの温度変化 (a)はシャープな成分を強調した表示、(b)はブロードな成分を強調した表示である。

## 置換 anilinium/dicyclohexano[18]crown-6 超分子カチオンを導入した [MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] 錯体の構造と物性

(1. 北大環境科学・2. 北大電子研・3. 東北大多元研)

○吉竹 理<sup>1</sup>・久保和也<sup>1,2</sup>・遠藤 格<sup>1</sup>・野呂真一郎<sup>1,2</sup>・芥川智行<sup>3</sup>・中村貴義<sup>1,2</sup>

**【序】**我々は(*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)超分子カチオンと [Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオンの塩が、結晶内におけるカチオン分子の flip-flop 運動により、346 K で強誘電転移を起こすことを見いだした[1]。この塩は、超分子カチオン内の aryl 基が、二極小ポテンシャル中で回転運動を起こすことにより、双極子モーメントを反転させることで強誘電性を発現するという秩序-無秩序型の分子性強誘電体である。このような超分子ローターカチオンは、様々なアニオンと塩を形成することができる。そこで我々は、カウンターアニオンとして強磁性を発現する系を選択し、強誘電性発現部位として超分子ローター構造を組み合わせることで、マルチフェロイック材料への展開を目指すこととした。強磁性を発現するアニオンとして [MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] に注目した。[MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] は、二次元ハニカム構造を有し、5 K 付近で強磁性転移を示す。この二次元層間に超分子ローター構造を導入することが可能である。これまでに、(*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)<sub>3</sub>](CH<sub>3</sub>OH)(CH<sub>3</sub>CN)を合成し、この結晶が 5.5 K で強磁性転移を示すことを報告している [2]。しかしながら、結晶内の分子回転は観測されなかった。今回は、dibenzo[18]crown-6 より大きな DCH[18]crown-6 を用い、分子回転のために必要な空間を確保することを試みた。DCH[18]crown-6 には、シクロヘキサン部位の立体配置により、五種類の立体異性体が存在する。このクラウンエーテルの立体異性を利用することにより、結晶内の分子配列およびカチオンの回転障壁を変化させることができ、それに伴う物性制御が可能になると期待できる。本研究では、図1に示した DCH [18]crown-6 の *trans-syn-trans* 体を導入した超分子カチオン塩、(*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(*trans-syn-trans*-DCH[18]crown-6)[MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] (**1**)を合成し、構造および物性について検討したので報告する。

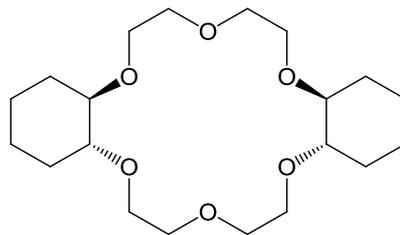


図1 *trans-syn-trans*-DCH[18]crown-6

**【合成】**結晶 **1** は H 型セルを用いた拡散法により作製した。組成の決定は元素分析、X 線構造解析により行った。

**【結果と考察】**-100°Cで測定した、結晶 **1** の X 線結晶構造解析の結果を図2に示す。晶系は orthorhombic、空間群は  $P2_12_12_1$  である。bc 面に平行な方向に (*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(DCH[18]crown-6) 超分子カチオン層と [MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] アニオン層が形成され、これらの層が a 軸方向に交互に配列した構造であった。[MnCr(oxalate)<sub>3</sub>] アニオン層は、Mn-Cr 間距離が 5.38 – 5.45 Å の典型的な二次元ハニカム構造を構築していた(図3)。結晶 **1** には、結晶学的に独立な二種類のカチオンとクラウンエーテルが存在する。これらのカチオンとクラウンエーテルが交互に積層することにより、それぞれ図4に示すようなカラム A, B を形成し、それらのカラムが bc

面内で平行な方向に配列して二次元カチオン層を構築している。カラム A, B 内のカチオンとクラウンエーテルの配置を図 5 に示す。カラム A ではカチオンのフッ素基がクラウンエーテルのシクロヘキサン部位に向かって配向しているのに対し、カラム B では、カチオンのフッ素基がシクロヘキサン部位から垂直な向きに配向していることがわかった。DCH[18]crown-6 は、カチオン A では逆 V 字型、カチオン B では V 字型に *m*-fluoroanilinium<sup>+</sup> を包接していた。図 5 の構造 A と B、それぞれの *m*-fluoroanilinium<sup>+</sup> の窒素原子と、DCH[18]crown-6 と酸素原子間の平均距離はそれぞれ、2.86 Å および 2.90 Å であり、水素結合を介した超分子カチオンが形成していた。フッ素基のディスオーダーは、超分子カチオン A および B ともに見られなかった。しかし、これら超分子カチオン内の、X 構造解析における各原子の異方性温度因子は大きく、とくにカチオン内のフッ素基の異方性温度因子は超分子カチオン A と B (図 5) で、それぞれ  $B_{eq} = 9.1$  および 14.1 であった。 $-100^{\circ}\text{C}$  ですでにカチオン分子の分子運動が大きくなってきていることがわかり、室温付近でカチオン分子の flip-flop 運動による、強誘電性発現に期待が持てる。また、二次元ハニカム構造をもつ、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$  錯体は、強磁性を発現する可能性が高く、結晶 **1** において、強誘電性と強磁性が共存する可能性があることがわかった。当日は、結晶構造やカチオン部位の回転ポテンシャル計算をもとに、誘電特性や磁気挙動について議論する。

**【参考文献】** [1] T. Akutagawa *et al.*, *Nature Materials* **2009**, *8*, 342. [2] T. Endo *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1491.

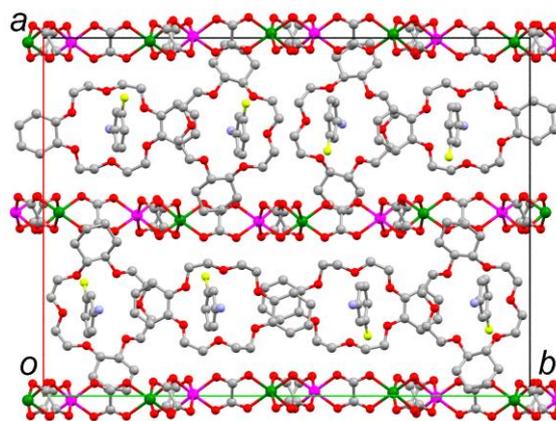


図 2 c 軸方向から見た **1** の結晶構造

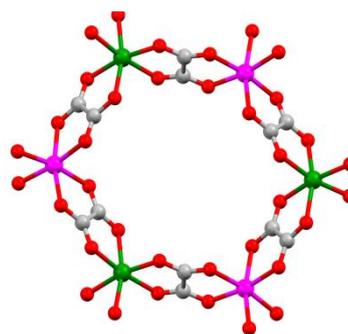


図 3 アニオン層内の  $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$  二次元ハニカム構造

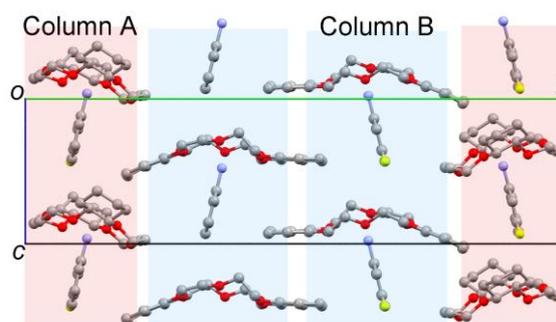


図 4 カチオン層内の分子配列

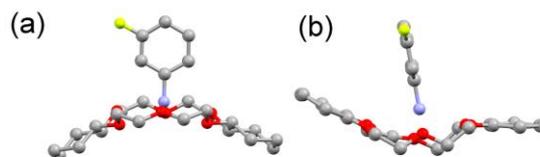


図 5 超分子カチオン(a) A、(b) B の構造

## 柔粘性結晶相を 2 相有する物質の相転移と分子運動

(福島大・理工) ○木村 啓人, 長谷部 亨

【序】 柔粘性結晶相は、球形分子によく見られ、並進運動が凍結しているが分子の回転運動は凍結していない、すなわち結晶と液体の中間状態である。2-ブromo-2-メチルプロパン  $\{(CH_3)_3CBr\}$ 、ビシ

表 1 融解および転移エントロピー

$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$	$(CH_3)_3CBr$	$(CH_3)_3CCl$	$C(CH_3)_4$	$C_7H_{12}$
II - III 相転移	27.1	9.33		31.6
I - II 相転移	4.54	26.5	18.4	0.25
融点	7.7	8.1	12.8	12.7

クロ-2,2,1-ヘプタン  $\{C_7H_{12}\}$  は、それぞれ 3 種類の結晶相を有し、温度の高い方から I, II, III 相と名付けられている。また、表 1 に示したように融解及び I - II 相転移のエントロピー変化が非常に小さく、II - III 相転移のエントロピー変化が大きいため、熱力学的には I 相と II 相が柔粘性結晶と言われている<sup>1-3)</sup>。互変転移として 1 つの物質に柔粘性結晶相が 2 つあるということは、相転移を分子運動の観点からみるととても興味深いことである。

本研究では、 $(CH_3)_3CBr$ ,  $C_7H_{12}$  の  $^1H$ -NMR 緩和時間の温度依存性の測定実験を行い、2,2-ジメチルプロパン  $\{C(CH_3)_4\}$  や 2-クロロ-2-メチルプロパン  $\{(CH_3)_3CCl\}$  等、今までに報告されている柔粘性結晶を一つ有する物質の緩和時間との比較から柔粘性結晶相<sup>4-6)</sup>における分子運動の相違や相転移の特徴について考察を行った。

【実験】  $(CH_3)_3CBr$  (Aldrich) は、freeze-pump-thaw 法による脱ガス、真空蒸留による精製後、ガスクロマト分析にて不純物の寄与が 0.01 %であることを確認してから真空中にて NMR 試料管に封入した。 $C_7H_{12}$  (Aldrich 99 %) は、真空中にて昇華法により精製し、NMR 試料管 ( $\phi 10$  mm) に入れ、封じ切った。 $^1H$ -NMR 緩和時間の温度依存性は Bruker 社製のパルス NMR 分光器 (CXP 4-60 MHz) を用い、共鳴周波数 10 MHz, 20 MHz で測定した。 $^1H$ -NMR- $T_1$  は  $T_1$  が 5 秒以下の場合 inversion recovery 法を用い、 $T_1$  が 5 秒以上の場合 saturation recovery 法を用いた。 $^1H$ -NMR- $T_2$  は FID 曲線から磁場の不均一性を差し引いて求めた。試料温度の制御は自作の装置を用いて、設定温度  $\pm 0.5$  K 以内で行った。試料温度はクロメル P/コンスタンタン熱電対を用い、精度  $\pm 0.3$  K 以内で測定した。

【結果と考察】 図 2, 3 に  $(CH_3)_3CBr$ ,  $C_7H_{12}$  の  $T_1$  及び  $T_2$  の温度依存性を示す。  
 $(CH_3)_3CBr$  : 20 MHz の測定結果においては温度下降に伴い、I 相の  $T_1$  は徐々に増加し、自己拡散運動から分子全体回転運動への寄与の変化によって、なだらかな極大値を経た後

にII相へ転移し、4.6 s から 1.1 s まで減少した。その後、II相においてもI相と同様の運動の寄与の変化により、 $T_1$ は徐々に増加し、極大値を経た後、III相に転移した。ここで、 $T_1$ は0.90 s から 30 ms まで減少した。一方、I相の $T_2$ は温度下降に伴い、6.9 ms から 0.54 ms まで指数関数的に減少した ( $\sim 48 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。この温度でII相に転移し、2.2 ms まで増加した。これはI-II相転移を境に低温側で拡散速度が速くなったことを意味し、興味あることである。II相においては、 $T_2$ の温度依存性にI-II相転移点から216 K 付近まで拡散運動による寄与 ( $\sim 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の部分と216 K 以下のIII相への転移まで ( $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の拡散と回転運動の2つの寄与が混在すると推測できる部分が見られた。

$\text{C}_7\text{H}_{12}$  :  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  の場合と同様に、20 MHz の測定結果において温度下降に伴い、I相の $T_1$ は徐々に増加し、極大値を経た後にII相への転移をし、16.8 s から 15.0 s まで減少した。その後、II相においても徐々に増加し、極大値を経て指数関数的に16 s から 0.39 s まで減少し、III相に転移した。この転移点で、 $T_1$ は0.40 s から 0.90 s まで増加した。一方、I相の $T_2$ は温度下降に伴い0.7 ms から 0.15 ms まで指数関数的に減少した ( $\sim 52 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。この温度でII相に転移し、0.2 ms までわずかに増加し、 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  の場合に見られるように、転移点より低温側で拡散速度が速くなると考えられる減少が見られた。II相において、 $T_2$ はI-II相転移点から280 K 付近までの傾きが  $51 \text{ kJ mol}^{-1}$  の温度依存性が見られ、280 K からIII相への転移まではほとんど依存性が見られなかった。

Cyclopentane ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) の測定結果を含めて、これら柔粘性結晶 (I相, II相) における分子運動の相違と転移の特徴について報告する。

- (1) L. M. Kushner, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1091 (1950) (2) E. F. Westrum, *Molecular Dynamics and Structure of Solids*, 459 (1969) (3) H. Enokida, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 84 (1969)  
 (4) B. W. Roeder and D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5525 (1970) (5) S. Takeda, *et al.*, *Mol. Phys.*, **47**, 501 (1982) (6) T. Hasebe and S. Ohtani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 187 (1988)

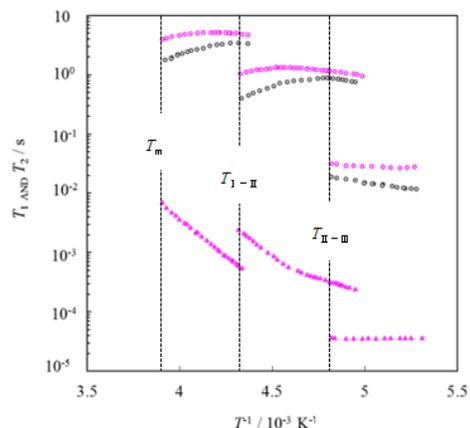


図2  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  の  $T_1$  及び  $T_2$  の温度依存性  
 ○: 10 MHz  $T_1$    ○: 20 MHz  $T_2$    △: 20 MHz  $T_2$

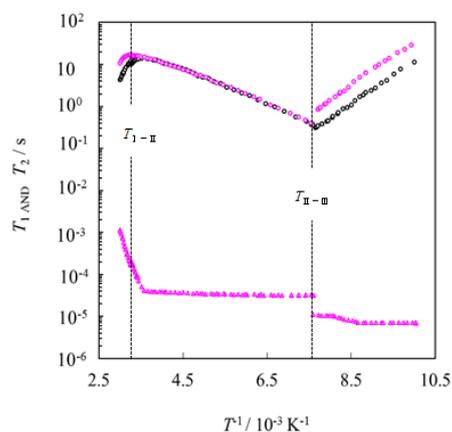


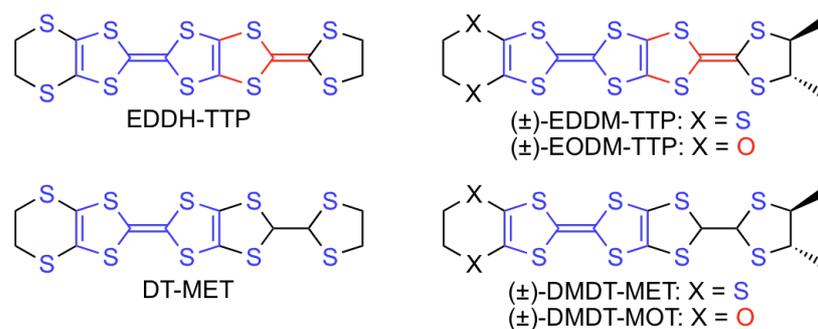
図3  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  の  $T_1$  及び  $T_2$  の温度依存性  
 ○: 10 MHz  $T_1$    ○: 20 MHz  $T_2$    △: 20 MHz  $T_2$

### 3P040

## ジメチル基を有する TTF-DT 縮環系ドナーと TTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院物質理) ○山田 順一, 和田 淳志, 坪 広樹, 中辻 慎一

【序】我々は、安定な金属状態を発現するドナー分子に二つのメチル基を導入することにより、電子相関が強まった分子性導体の構築を目指している。すでに、TTF-DT (1,3-dithiol-2-ylidene)縮環系ドナーである EDDH-TTP が直線状アニオン ( $I_3^-$ ,  $Au(CN)_2^-$ ,  $AuI_2^-$ ) および八面体アニオン ( $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ) と低温 (4.2~2 K) まで金属的な電荷移動塩を形成し[1], ジチオラン環が単結合で連結した DT-MET (TTF ドナー) がアニオン  $AuI_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$  アニオンと金属的電荷移動塩を形成することを見出している[2]。今回、これらのドナーに二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体の (±)-EDDM-TTP と (±)-DMDT-MET, およびこれらのエチレンジオキシ類縁体 (±)-EODM-TTP と (±)-DMDT-MOT を合成し、電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(±)-EDDM-TTP, (±)-DMDT-MET, (±)-EODM-TTP, (±)-DMDT-MOT の合成は当日報告する。これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製は、制御電流電解法により行った。(±)-EDDM-TTP は、ジメチル基が導入されているにもかかわらず、表 1 に示した直線状アニオン、四面体アニオン、八面体アニオンとペレット状態で金属的挙動を示す電荷移動塩を形成した。

一方、(±)-EODM-TTP の相当する電荷移動塩は、ペレット状態で比較的活性化エネルギー ( $E_a$ ) の小さい半導体的挙動を示した (表 2)。BEDT-TTF から BEDO-TTF への変換に見られるように、エチレンジチオ基をエチレンジオキシ基で置換すると金属的電荷移動塩を与えやすくなる傾向があるが、この研究で得られた結果はこの傾向とは異なっていた。

表 1. (±)-EDDM-TTP 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{rt}/S\text{ cm}^{-1}$
$I_3^-$	24 ( $R_{\min} = ca. 70\text{ K}$ ) <sup>a</sup>
$AuI_2^-$	275 ( $R_{\min} = ca. 25\text{ K}$ ) <sup>a</sup>
$BF_4^-$	7.7 ( $R_{\min} = ca. 30\text{ K}$ ) <sup>a</sup>
$ClO_4^-$	140 ( $T_{MI} = ca. 150\text{ K}$ ) <sup>a</sup>
$PF_6^-$	114 ( $R_{\min} = ca. 40\text{ K}$ ) <sup>a</sup>
$AsF_6^-$	17 ( $T_{MI} = ca. 200\text{ K}$ ) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet.

表 2. (±)-EODM-TTP 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{rt}/S\text{ cm}^{-1}$
$I_3^-$	4.3 ( $E_a = 47\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
$AuI_2^-$	6.8 ( $E_a = 36\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
$BF_4^-$	2.0 ( $E_a = 53\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
$ClO_4^-$	$6.2 \times 10^{-1}$ ( $E_a = 46\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
$PF_6^-$	6.8 ( $E_a = 23\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>
$AsF_6^-$	11 ( $E_a = 36\text{ meV}$ ) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Measured on a compressed pellet.

かさ高いジメチルジチオラン環を有する (±)-DMDT-MET は、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$  アニオンと金属的な電荷移動塩を形成した (表 3)。 $\text{PF}_6^-$  塩の電気抵抗の温度依存性を図 1 (a) に示す。この塩の電気抵抗は、室温から 15 K 付近まで減少した後、4.2 K までわずかな上昇を示した。

この塩の X 線構造解析では [triclinic,  $P1$ ,  $a = 4.924(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.773(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.27(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.71(4)^\circ$ ,  $\beta = 90.188(14)^\circ$ ,  $\gamma = 75.607(9)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 585.5(13) \text{ \AA}^3$ ,  $R = 0.1390$ ,  $R_w = 0.1639$ ], アニオンの位置は定まらなかったが、ドナー分子はかさ高いジメチルジチオラン環の立体障害を避けるようにずれながら head-to-head で均一にスタックしており [図 1 (b)], その配列は  $\beta''$  タイプと類似していた。また、ドナースタック間には、ファン・デル・ワールス半径の和 (3.70 Å) より短い S...S 接触が観測された。

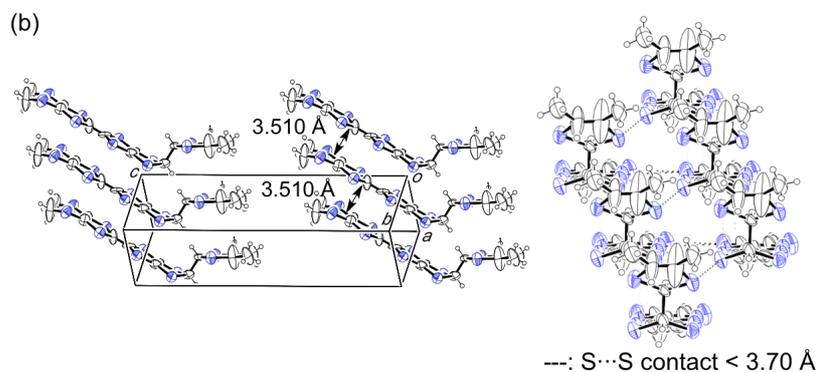
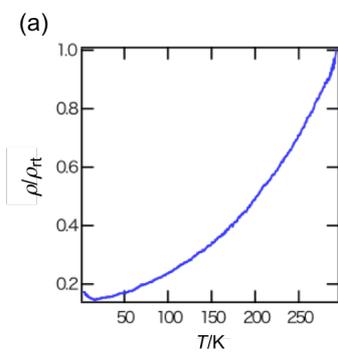


図 1. (±)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6^-$  塩の (a) 伝導挙動と (b) ドナー配列

(±)-DMDT-MET のエチレンジオキシ類縁体である (±)-DMDT-MOT からは、現在のところ、 $\text{BF}_4^-$  塩、 $\text{ClO}_4^-$  塩、 $\text{PF}_6^-$  塩、 $\text{AsF}_6^-$  塩は得られていない (表 4)。X 線構造解析により、 $\text{I}_3^-$  塩のドナーとアニオンの組成比は 1:1 であることがわかった。また、 $\text{I}_3^-$  塩の磁気挙動は二次元ハイゼンベルグモデルに従った (図 2)。

表 4. (±)-DMDT-MOT 塩の伝導挙動

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
$\text{I}_3^-$	$< 10^{-6a}$
$\text{AuI}_2^-$	$3.5 \times 10^{-4}$ ( $E_a = 74 \text{ meV}$ ) <sup>b</sup>
$\text{BF}_4^-$	— <sup>c</sup>
$\text{ClO}_4^-$	— <sup>c</sup>
$\text{PF}_6^-$	— <sup>c</sup>
$\text{AsF}_6^-$	— <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Measured on a single ccrystal.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>c</sup>Not obtained in PhCl.

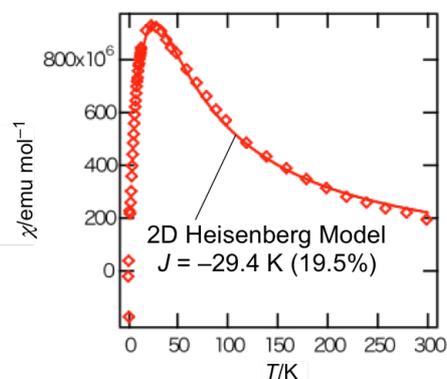


図 2. [(±)-DMDT-MOT] $\text{I}_3$  の磁気挙動

#### 【参考文献】

[1] J. Yanada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004). [2] J. Yanada *et al.*, *Chem. Mater.*, **13**, 1770 (2001).

## プロトン化核酸塩基を用いた Ni(dmit)<sub>2</sub> 分子の配列制御

(名城大総研<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, 京大低物セ<sup>3</sup>)

○吉田幸大<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>2</sup>, 西村一国<sup>2</sup>, 平松孝章<sup>3</sup>, 矢持秀起<sup>3</sup>, 齋藤軍治<sup>1</sup>

【序】水素結合は生体分子設計において最も重要な分子間相互作用であり、例えば二重鎖 DNA は対向核酸塩基間の相補的水素結合により安定化されている[1]。水素結合による核酸塩基ならびにそのプロトン化体の配列制御を利用した金属錯陰イオンの配列制御は数例報告されている[2]が、錯陰イオンの電子物性（磁性、導電性、光特性など）制御を試みた例はない。本研究では、cytosinium (Hcyt<sup>+</sup>; 図 1) ならびに 1-methylcytosinium (Me-Hcyt<sup>+</sup>; 図 1) を用いて 2 種類の新規 1:1 Ni(dmit)<sub>2</sub> 錯体(Hcyt)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]- (MeCN) (**1**)、(Me-Hcyt)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (**2**) を作製し、Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> の構造配列と電子物性の相関について検討した。

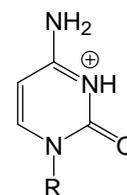


図 1 Hcyt<sup>+</sup> (R = H) ならびに Me-Hcyt<sup>+</sup> (R = Me) の分子構造

【実験】錯体 **1,2** の単結晶は、Hcyt·BF<sub>4</sub> もしくは Me-Hcyt·BF<sub>4</sub> と TBA·Ni(dmit)<sub>2</sub> を用いて、MeCN 中での拡散法により作製した。室温 X 線回折測定は CCD 型回折計を用いて行った。電気伝導度は直流四端子法により、静磁化率は SQUID 磁束計（印加磁場：5 kOe）を用いて測定した。

【結果と考察】錯体 **1** の結晶構造を図 2 に示す（三斜晶系 *P1*）。結晶学的に独立な分子は Hcyt<sup>+</sup>、Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup>、MeCN 各々 1 分子であり、Hcyt<sup>+</sup> は 2 本の N-H...O 水素結合を介して二量体 (a) を形成している。Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> は、短い C-H...S、N-H...S、O...S 原子間接触を介して、(Hcyt<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub> 1 次元鎖に挟まれて *a-c* 軸方向に 2 本の二本足梯子を形成している（重なり積分  $s_1 = 3.77 \times 10^{-3}$ ,  $s_2 = -0.67 \times 10^{-3}$ ,  $s_3 = 0.12 \times 10^{-3}$ ,  $s_4 = -3.47 \times 10^{-3}$ ,  $s_6 = 0.32 \times 10^{-3}$ ）。交換相互作用  $J \sim s^2$  と仮定すると、rung (b)

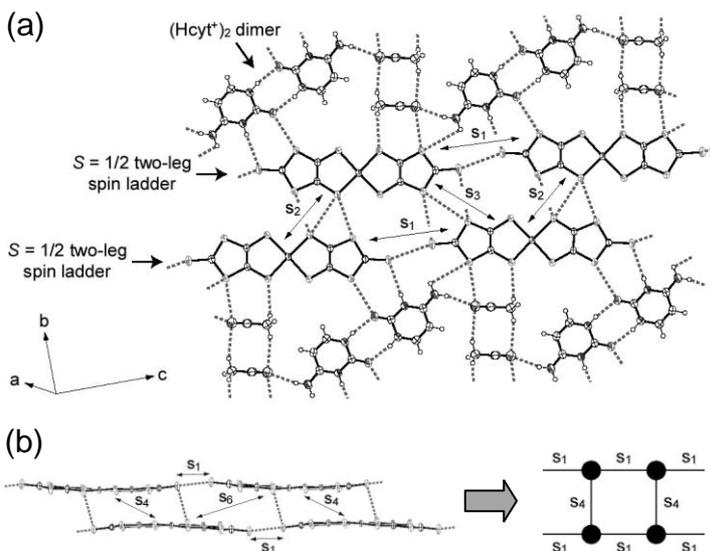


図 2 錯体 **1** の結晶構造。点線は短い原子間接触を示し、右下図は  $S = 1/2$  二本足スピン梯子格子の模式図を示す。

方向 ( $J_{\perp} \sim s_4^2$ ) と leg 方向 ( $J_{\parallel} \sim s_1^2$ ) の交換相互作用の比  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  (図 2b) は 0.85 と見積もられ、また梯子間の  $J$  ( $\sim s_2^2$ ) は梯子内の値に比べ 1 桁以上小さく、錯体 **1** が理想的な  $S = 1/2$  二本足スピン梯子格子物質であることが分かった。予備的な静磁化率 ( $\chi$ ) 測定では、Troyer によって提唱された  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg スピン梯子モデルと Curie-Weiss 則の和 ( $\chi = \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/T) + C/(T-\Theta)$ ) で表わされる温度依存性が観測され、スピンギャップ  $\Delta$  は約 350 K と見積もられた。Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> を  $S = 1/2$  ユニットとしたスピン梯子格子としては、(*p*-N-ethylpyridinium  $\alpha$ -nitronyl nitroxide)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 1.7 \times 10^4$ ) [3] や (PhNH<sub>3</sub>)(18-crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] ( $J_{\perp}/J_{\parallel} = 8.1$ ) [4] が報告されている。Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> の配列様式と  $J_{\perp}/J_{\parallel}$  値の相関については当日報告する。また、錯体 **1** は室温伝導度  $\sigma_{RT} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $E_a = 63 \text{ meV}$  の半導体的挙動を示した。

錯体 **2** の結晶構造を図 3 に示す (三斜晶系  $P1$ )。結晶学的に独立な分子は Me-Hcyt<sup>+</sup>、Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> 各々 1 分子であり、対称心上でディスオーダーした Me-Hcyt<sup>+</sup> が 2 本の N-H...O 水素結合を介して *a* 軸方向に 1 次元鎖を形成している (図 3a)。これまで水素結合を介した様々な cytosine/cytosinium 配列様式が報告されている [2] が、ディスオーダーした cytosine/cytosinium が 1 次元鎖を形成した例はない。各 Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> は末端チオケトン基を介して両隣 Me-Hcyt<sup>+</sup> と短い原子間接触 (C-H...S、N-H...S、O...S) をもち、同じく *a* 軸方向に side-by-side 型 1 次元鎖を形成する。鎖内の Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> 間重なり積分は小さい ( $s_1 = 0.84 \times 10^{-3}$ ) が、*c* 軸方向の最近接 Ni(dmit)<sub>2</sub><sup>-</sup> との間に大きな重なり積分 (図 3b;  $s_2 = -3.98 \times 10^{-3}$ ) をもつ。静磁化率の温度依存性は 1 次元  $S = 1/2$  反強磁性 Heisenberg モデルの理論曲線と一致する ( $J = -23.4 \text{ K}$ )。なお、錯体 **2** も  $\sigma_{RT} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $E_a = 227 \text{ meV}$  の半導体的挙動を示した。以上の結果より、核酸塩基の構造配列が錯体の電子物性に与える影響を確認できた。

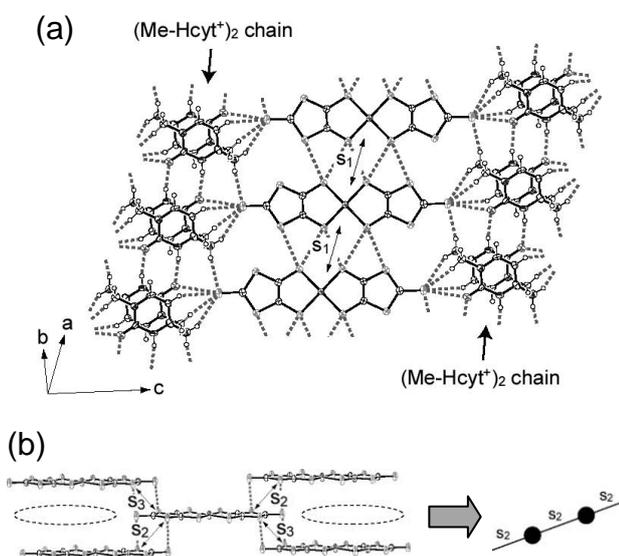


図 3 錯体 **2** の結晶構造。左下図では Me-Hcyt<sup>+</sup> の位置を楕円で表わしている。点線は短い原子間接触を示し、右下図は  $S = 1/2$  1 次元鎖の模式図を示す。

【参考文献】 [1] J. L. Sessler *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 314. [2] 例えば、J. P. García-Terán *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2594. [3] H. Imai *et al.*, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 6838. [4] S. Nishihara *et al.*, *Chem. Commun.* **2002**, 408.

### 3P042

## イミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル の $D$ 値の絶対符号決定及び ESR2 量子遷移の研究

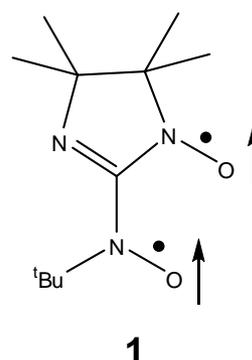
(<sup>1</sup>阪市大院理、<sup>2</sup>FIRST) <sup>1</sup>河盛萌子、中澤重顕<sup>1,2</sup>、杉崎研司<sup>1</sup>、豊田和男<sup>1,2</sup>、塩見大輔<sup>1,2</sup>、佐藤和信<sup>1,2</sup>、古井孝宜<sup>1</sup>、倉津将人<sup>1</sup>、鈴木修一<sup>1</sup>、小寄正敏<sup>1</sup>、岡田恵次<sup>1</sup>、 工位武治<sup>1,2</sup>

**[序]**有機磁性体を構築するための分子スピン構成単位として、交換相互作用の比較的大きなイミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル **1** が分子設計され、初めて合成された[1]。これまでの研究により交換相互作用  $J = +550$  K、微細構造定数  $|D| = 0.0639$  cm<sup>-1</sup>、 $|E| = 0.005$  cm<sup>-1</sup>、 $g_x = 2.0032$ 、 $g_y = 2.0048$ 、 $g_z = 2.0032$  であることが実験的に決められている。これはニトロキシドジラジカル系では最も  $|D|$  値の大きな分子の一つである。この微細構造定数の量子化学的な評価は、スピン-スピン相互作用、スピン軌道相互作用の分子構造との関連で興味もたれる。すでに、スピン-スピン相互作用のみを考慮した量子化学計算結果が報告されているが[2]、我々はスピン軌道相互作用も考慮して量子化学計算を行っており、本討論会の理論のセッションで発表する予定である(講演番号 1E01)。また、この分子は、ゼロ磁場下で超伝導qubitと結合する分子スピンqubitアンサンブルとしても興味もたれており、ルビー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>)やダイヤモンドのN-Vセンターをスピンqubitとして超伝導qubitと結合させた研究が報告されるなど[3]、新しい応用を視野に入れた分子スピンデバイスとしてのpilot分子と位置づけられすでに研究が始まっている。

本研究では、ジラジカル **1** の  $D$  値の符号を実験的に決定し、量子化学計算による電子構造・分子構造の考察を行った。分子 **1** は、常温でも三重項由来の ESR 信号を与えるが、広範囲の低温領域の ESR 測定において 2 量子遷移の信号が観測される、電子スピン 2 量子遷移の優れた開殻分子系であるので、今回 CW/Pulse-ESR をもちいて、詳細な 2 量子遷移の機構解明の研究を行った。

**[実験]** CW及び Pulse-ESR 測定は、主としてそれぞれブルカーバイオスピン社製 X バンド ESP 300/350 及び X バンド ESP380 分光装置で行った。

**[結果と考察]** 図 1 に diethylphthalate に溶かした分子 **1** の室温での ESR スペクトルを示す。異方性の大きな微細構造テンソルが溶液でも平均化されずに三重項由来の ESR 信号が観測されている。 $D$  値の絶対符号を決定するために 10 K 以下で ESR 測定を行った。 $D$  値が比較的大きいので X バンド領域のマイクロ波励起エネルギーでも 10 K 以下で三重項 ESR スペクトルの  $Z$  成分の強度が低磁場側と高磁場側でボルツマン分布による寄与の差が現れることが期待される。スペクトルシミュレーションによると 4.2 K で  $D$  値の符号が負の場合、 $Z$  成分の低磁場側の ESR 強度が高磁場



側の強度に比べて 1.24 倍大きいことが期待された。実測の結果、 $D$ 値が負の場合のシミュレーションスペクトルに近い ESR スペクトルが得られた。したがって分子 1 の  $D$  値の符号は負であると決定した。この結果は微細構造定数の量子化学計算結果とも整合するものである。

143 K の凍結溶媒中での  $g = 2$  付近の ESR スペクトルのマイクロ波パワー依存性を図 2 に示す。マイクロ波パワーを増大するにしたがって二重項不純物由来のシグナルの少し低磁場側に三重項状態の 2 量子遷移が観測された。143 K における、2 量子遷移の強度は近似的にマイクロ波パワーの平方根に比例する。このことは 143 K の比較的高い温度では 2 量子遷移は 2 個のマイクロ波量子の吸収に時間差のある consecutive な機構で起こっていることを示唆する。一方、7.5 K における 2 量子遷移の強度はマイクロ波パワーの平方根に対して 1 次より大きい次数の関数に従って増大する。このことは 7.5 K においては、2 量子の遷移間には時間差のない同時吸収、すなわち simultaneous な機構が支配的であることが示唆される。2 量子遷移確率のマイクロ波パワー依存性も電子スピンニューテーション法で直接観測することができる[4]。ニューテーション法は、本来遷移モーメント分光法であり、遷移モーメントの大きさをニューテーション周波数の大きさとして観測することができるので、マイクロ波入力関数として定量できれば、微細構造定数や分子スピンのミクロナ環境などとの関連を解明できる。ニューテーションによる 2 量子遷移の機構の解明や溶媒効果について当日議論する。

#### 【参考文献】

- [1] S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15908-15910.
- [2] S.S.R.R. Perumal, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 501, 608-611.
- [3] D.I. Schuster, A.P. Sears, E. Ginossar, L. DiCarlo, L. Frunzio, J.J.L. Morton, H. Wu, G.A.D. Briggs, B.B. Buckley, D.D. Awschalom, and R.J. Schoelkopf, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 140501.
- [4] K. Sato, T. Takui et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **1994**, 43, 280-291.

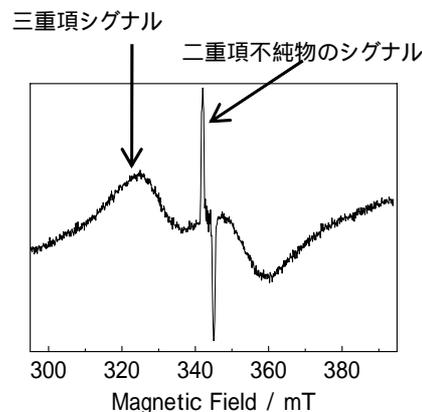


図 1. 分子 1 の溶液 ESR スペクトル

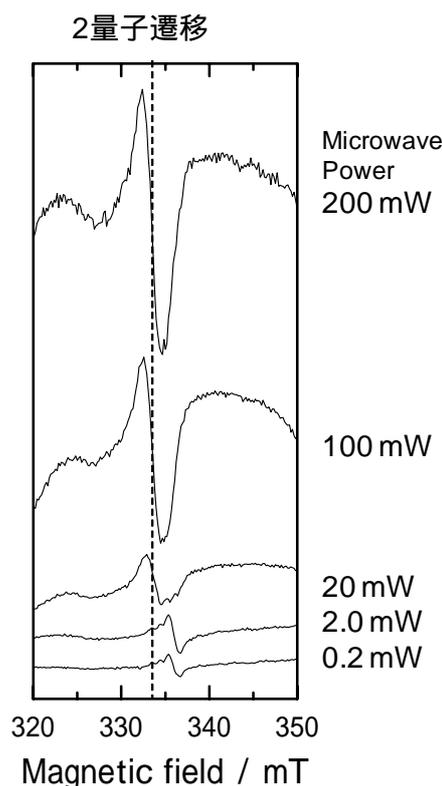


図 2. 143 K での  $g = 2$  付近の ESR スペクトルのマイクロ波パワー依存性

## 分子結晶表面に成長する導電性ナノサイズ結晶

(北大院・総化<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>)○早川 溪<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、横倉 聖也<sup>1</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>

## 【序】

一般に、電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプター)からなる電荷移動錯体は分子のイオン化ポテンシャルと電子親和力の相関や結晶構造に起因した様々な輸送特性を示す。電荷移動錯体 TTF-TCNQ は、結晶中で部分的に酸化された TTF と部分的に還元された TCNQ がそれぞれ一次元のカラムを形成することによって室温で約  $300 \text{ S cm}^{-1}$  という高い伝導度を示すことは広く知られている。しかしながら近年、錯体状態ではなく TTF 単結晶と TCNQ 単結晶を貼り合わせた接触界面においても高伝導性が認められるという報告がなされ[1]、基礎科学や産業の分野においても注目を集めている。これまでに我々は、この文献の測定結果の再現性の確認とそのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行った。その結果、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面は、230~300 K までの温度領域で金属的な輸送特性を示し(図 1 上)、その接触界面には、長さ 100~500 nm、幅 20~100 nm の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長していることが AFM 像より明らかとなった(図 1 下)。しかしながら、図からも明らかのように TCNQ 結晶表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶は、結晶間のネットワークを持たず、この TTF-TCNQ 結晶のみが高伝導化の起源ではないことが示唆された。そこでラマン分光により、この表面をより詳細に解析したところ TCNQ<sup>-1</sup>ラジカルの存在が確認され、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と TCNQ<sup>0</sup>結晶表面に生成した TCNQ<sup>-1</sup>によるものであることを明らかにしてきた。

ここで我々は、TTF 結晶の接触によって TCNQ 結晶表面に TTF-TCNQ 結晶が成長した現象に注目した。この現象は、TTF 分子が既に分子間力によって格子を形成している中性 TCNQ 結晶から TCNQ 分子を引き抜き、電荷移動錯体として再成長していることを示唆している。さらにその成長した電荷移動錯体は、ナノサイズの結晶でありバルク結晶とは異なる輸送特性を示すことが期待される。本研究では、中性の TCNQ 結晶よりも強い相互作用で結晶化をしている電荷移動錯体結晶においても TTF によるアクセプター分子の引き抜きが行われるかを検証し、電荷移動錯体上に成長した TTF をドナーとした電荷移動錯体ナノ結晶の輸送特性を詳細に検討した。

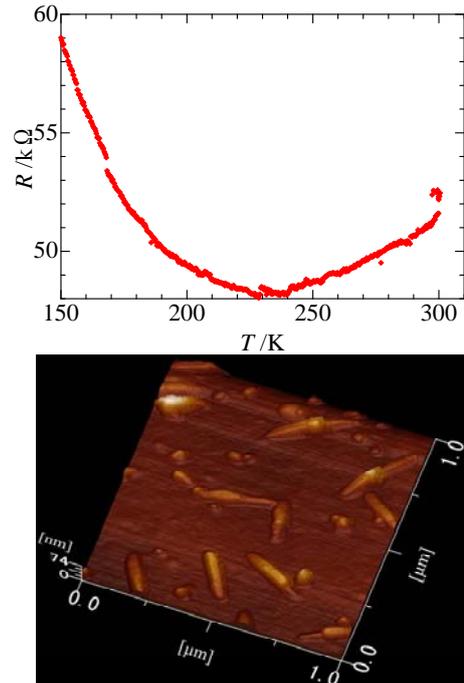


図 1 TTF/TCNQ 結晶接触界面の比抵抗の温度依存性(上)とその接触界面の AFM 像(下)

## 【実験・考察】

本実験では、基板となる電荷移動錯体結晶に Anthracene-TCNQ を用いた。この錯体は TCNQ を構成分子とした弱い電荷移動相互作用(CT ギャップ $\approx 0.8$  eV)を持つ交互積層型の錯体であり、TTF 結晶を表面に接触させることで本錯体から TCNQ が引き抜かれ、結晶表面に TTF-TCNQ 結晶が成長することが期待される。

十分に精製した Anthracene と TCNQ を共昇華法により反応させ Anthracene-TCNQ 単結晶を得た。この結晶表面に粉末の TTF を接触させ、その後粉末を除去することで Anthracene-TCNQ 結晶/TTF 結晶接触界面を作製し、測定を行った。

図 2 上に Anthracene-TCNQ の電流-電圧特性について TTF 接触前を実線、接触後を破線で示した。図から明らかなように、接触前は  $900 \text{ M}\Omega \text{ sq}^{-1}$  であった面抵抗が、TTF の接触により  $4 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$  となり、接触の前後で 5 桁以上もの低抵抗化を確認した。この面抵抗の温度依存性を Anthracene-TCNQ 結晶の分子積層軸に沿って直流 4 端子法にて測定したところ  $190\text{-}300 \text{ K}$  の領域で金属的な挙動が観測された。この金属化のメカニズムを明らかにするため、反射ラマン分光測定を行ったところ、本錯体結晶上に TTF-TCNQ 由来のピークが観測されたことから、このナノ結晶が TTF-TCNQ であることが確認され、TTF 分子はすでに電荷移動相互作用によって結晶化した固体からもアクセプター分子である TCNQ を引き抜けることが明らかとなった。さらに AFM により表面状態を解析したところ Anthracene-TCNQ/TTF 結晶接触界面には、 $20\text{-}30 \text{ nm}$  の結晶が Anthracene-TCNQ の分子積層軸に沿って整列していることが明らかになり(図 2 下)、この 1 次元的に配列した TTF-TCNQ ナノ結晶が金属化の起源であると考えられる。ここで、バルクの TTF-TCNQ 結晶は、低温  $53 \text{ K}$  でパイエルス相転移とよばれる金属-絶縁体転移をすることが知られているが、Anthracene-TCNQ 上に成長したナノサイズ TTF-TCNQ 結晶は、 $53 \text{ K}$  においても面抵抗の温度依存性にパイエルス相転移に起因する高抵抗化を示さなかった。これは、TTF-TCNQ のナノサイズ効果、もしくは電荷移動錯体上に成長したことに起因する TTF-TCNQ 微結晶への物理的、電子的な摂動に起因するものと考えている。本講演では、接触表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶とその輸送特性について詳細に報告する。

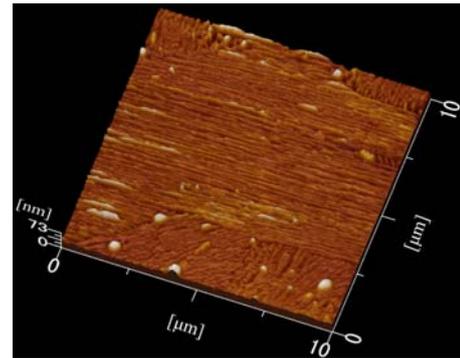
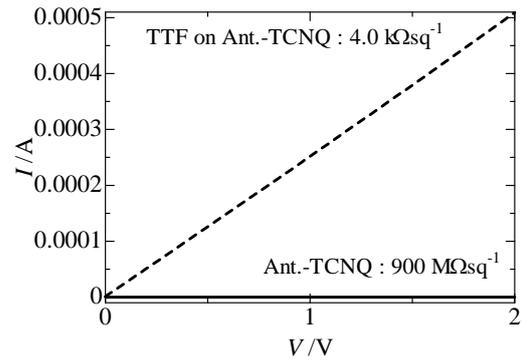


図 2 Anthracene-TCNQ 結晶及び TTF/Anthracene-TCNQ 結晶接触界面の電流-電圧特性(上)と TTF/Anthracene-TCNQ 結晶接触界面の AFM 像(下)

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, 2008.

3P044

固溶体型配位高分子  $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-NH}_2)_x(\text{bdc-OH})_{1-x}$   
( $\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$ ) の配位子比に依存した  
プロトン伝導特性

(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>) ○白井佑季<sup>1</sup>、山田鉄兵<sup>1</sup>、北川宏<sup>1,2</sup>

【序】金属イオンと架橋配位子の自己集積により構築される配位高分子は、規則的なナノ細孔の存在が大きな特徴であり、この細孔を用いて選択的ゲスト分子吸着や、イオン伝導性など興味深い物性を示すことが報告されている。また架橋配位子の高い分子設計性により、細孔表面の性質を容易に制御できることから、配位高分子は近年応用が期待されている物質である。配位高分子の一つである  $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-R})$  ( $\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$ ) (Fig. 1) は、

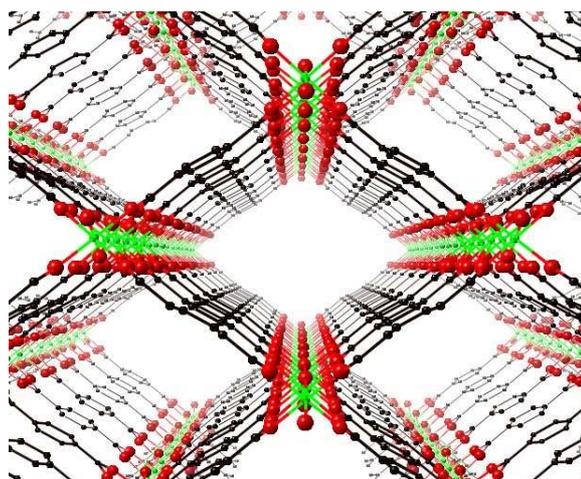
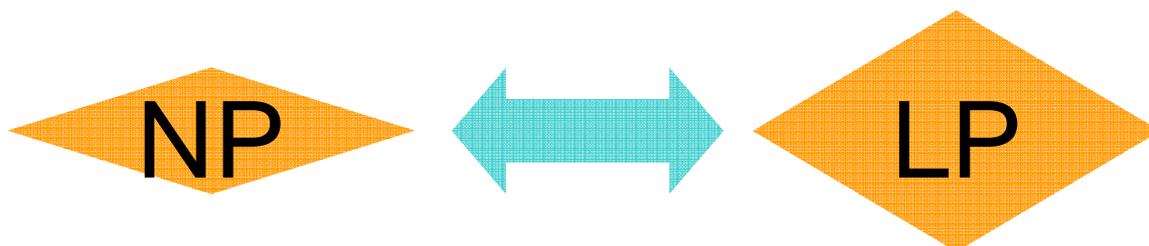


Fig. 1 MIL-53(Al)の構造<sup>1</sup>

様々なテレフタル酸誘導体において一次元細孔を有する同形構造をとり、一般に  $\text{MIL-53(Al)-R}$  ( $\text{R}$ : 官能基) と呼ばれ、プロトン伝導性を示すことが報告されている。プロトン伝導には、分子と水素結合したプロトンが、分子回転と結合交替により受け渡されていく Grotthuss 機構と、分子ごと移動していく Vehicle 機構の2つの伝導機構があるが、どちらもプロトン授受の共役系 ( $\text{AH}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{BH}^+$ ) が必要である。そこで、 $\text{R} = -\text{NH}_2, -\text{OH}$  の2種類の配位子を使用して固溶体型の  $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc-NH}_2)_x(\text{bdc-OH})_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を合成し、官能基間で新たにその共役系を構築して ( $-\text{NH}_2 + -\text{OH} \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+ + -\text{O}^-$ )、得られた固溶体のプロトン伝導特性を評価した。

【実験】固溶体型 MIL-53(Al)は、配位子の割合を変えて水熱合成法で合成した。得られた配位高分子中の配位子の混合比は、元素分析より見積もり、構造の確認に粉末X線回折解析を行った。粉末X線回折解析については、高湿度下での構造を調べるた



めに、得られた配位高分子をイオン交換水に懸濁させ、キャピラリーに封じて SPring-8 の BL02B2 にて測定を行った。また水分子の吸着量を調べるために吸着組成等温線測定を行い、交流インピーダンス法によりプロトン伝導度を測定した。

【結果と考察】元素分析の C / N 比より見積もった配位子の混合比  $x$  は、仕込み比と比べて 0.1 ~ 0.2 ほど小さかった。MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> は水熱合成法でしか合成できないが、MIL-53(Al)-OH は還流により常圧でも合成できる。従って、この結果は bdc-NH<sub>2</sub> より bdc-OH の方が配位しやすいと考えられる。また粉末 X 線回折パターン (Fig. 2 上) より、 $0 \leq x \leq 1$  の全範囲で MIL-53(Al) と同形構造であることがわかった。さらに水分子吸着組成等温線の結果から、高湿度では  $0 \leq x \leq 0.4$  の範囲で Narrow Pore (NP) 相から Large Pore (LP) 相へと構造変化することがわかった。そこで高湿度下での粉末 X 線回折測定を行った。全ての組成で NP-LP の混合相はみられず、単一相であることから、固溶体型の配位高分子が合成できたことが明らかとなった。(Fig. 3 下) また、プロトン伝導度も、配位子比に依存する振る舞いを示した。

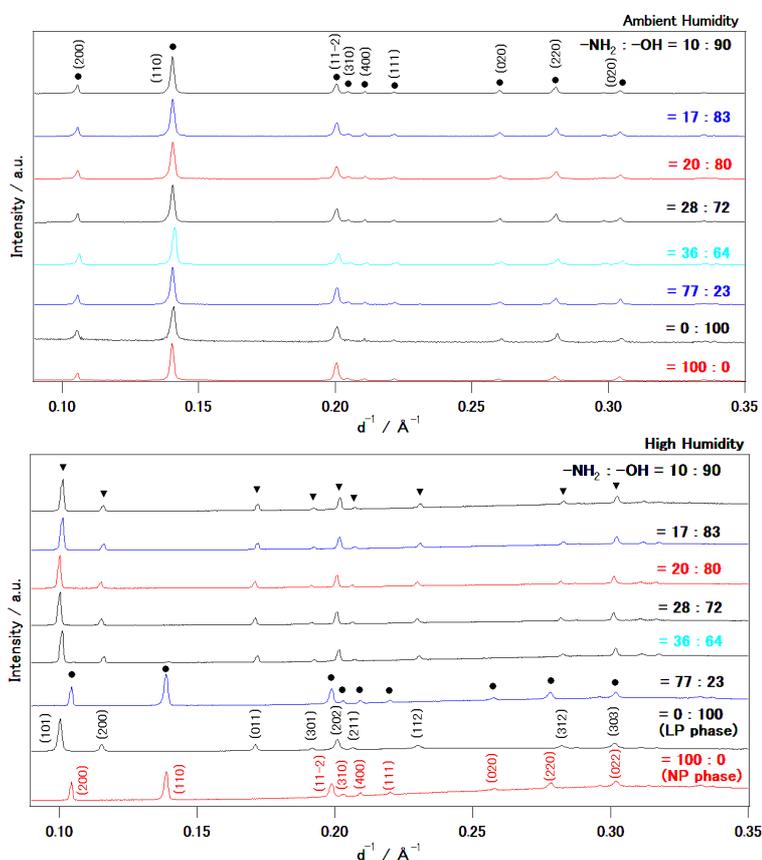


Fig. 2 粉末 X 線回折パターン

上：大気解放下

下：高湿度下

【Reference】 1. G. Férey et al., *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1373

## $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$ 相関 NMR を用いたアルブミン結晶中の 水和水の局所的なダイナミクス解析

(金沢大院・自然) ○金子 亮, 宮東 達也, 大橋 竜太郎, 水野 元博

### 【序】

近年、タンパク質は食品の分野だけでなく、様々な機能を持つことから医療や新規機能性材料開発など幅広い分野で活用されている。タンパク質の構造や機能には水和している水分子が大きく影響しており、タンパク質を解析するためには水和水の状態を知る必要がある。しかし、軽水では水分子の運動性の解析が困難であるため、当研究室では  $^2\text{H}$  NMR を用いてタンパク質結晶中の水分子の運動状態や温度による運動性の変化を調べてきた。

その1つに、牛血清アルブミン結晶中に運動状態の異なる水分子があることを明らかにしてきた。

そこで本研究では、タンパク質分子に近接している水分子の運動だけを選択的に見るため、タンパク質内の軽水素と水分子の重水素との双極子相互作用を利用する交差分極法によって  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  間の磁化移動を利用した  $^2\text{H}$  NMR 測定法の温度変化測定を行った。この手法で得られたスペクトルを用いて、アルブミン分子と近接した局所的な水分子の各温度におけるダイナミクスのシミュレーション解析を行った。

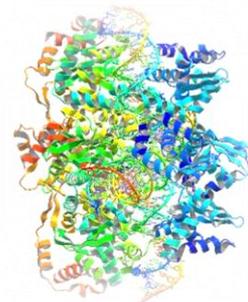


図1 アルブミンの結晶構造

(Protein Data Bank より)

### 【実験】

測定試料は水和水を重水置換した牛血清アルブミン結晶で行った。固体 NMR の測定には JEOL ECA-300 を用いた。 $^2\text{H}$  の共鳴周波数は 45.28 MHz、 $^1\text{H}$  の共鳴周波数は 294.98 MHz で測定した。磁化の励起には  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  間の磁化移動を利用した交差分極法<sup>[1]</sup>を用いた。また、前述の方法で得られた NMR スペクトルの線形を比較するため、磁化の励起に  $90^\circ$ パルス法を用いた場合の  $^2\text{H}$  NMR 測定を行った。なお、 $^2\text{H}$  の観測のために四極子エコー法<sup>[2]</sup>を両方の励起法に対して用いた。

### 【結果と考察】

解析にあたって、タンパク質結晶中の水分子の運動状態を、静止状態、2 回軸回りの振動を伴った  $180^\circ$ フリップ、回転運動の 3 種類を用いてスペクトル解析を行った。(図 2 参照)

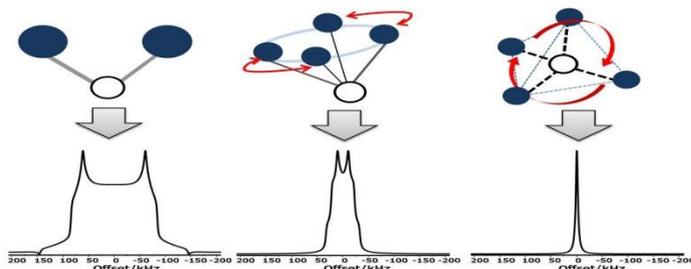


図 2 水分子の運動状態のモデルとその状態のシミュレーションスペクトル。左から順に静止状態、 $180^\circ$ フリップ、回転運動をそれぞれ図示している。

図 3 に  $90^\circ$ パルス法を用いた場合を、また図 4 では交差分極法を用いた時の各温度に対する実測スペクトル(実線)とシミュレーションスペクトル(破線)の解析結果を示した。実測スペクトルは 3 種の運動状態のスペクトルの足し合わせにより、シミュレーション解析ができた。

90°パルス法は直接全ての  $^2\text{H}$  を励起させる方法である。一方で交差分極法は  $^1\text{H}$  核と  $^2\text{H}$  核の双極子-双極子相互作用を利用して  $^1\text{H}$  の磁化を  $^2\text{H}$  に移し換え、間接的に  $^2\text{H}$  の磁化を励起させる方法である。つまり、前者ではアルブミン結晶中の全ての  $^2\text{H}$  の運動状態を見ていることに対し、今回用いた後者ではアルブミン分子内の  $^1\text{H}$  に近接した  $^2\text{H}$  の運動性を抜き出して観測している。

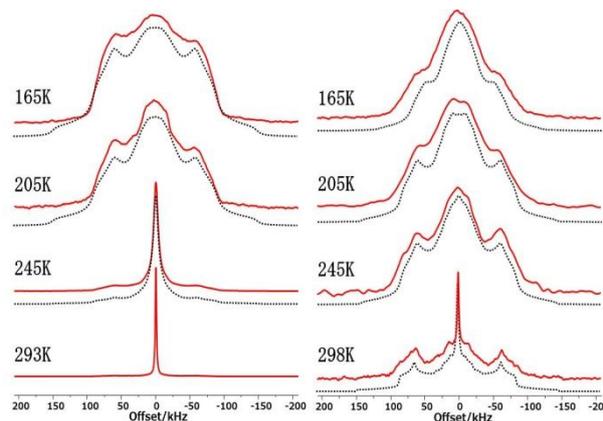


図3 90°パルス法の NMR スペクトル

図4 交差分極法の NMR スペクトル

図5, 図6に2つの測定法におけるシミュレーションで得られた各運動状態の面積強度比の温度変化を示した。

まず図5から、温度低下により回転運動の強度比は大幅に減少し、対照的に、より低温ほど静止状態の強度比は増加した。これより90°パルス法では、降温に伴って回転運動の大部分が静止状態に移ったと考えられる。次に図6では、低温においても3種の状態の強度比に大きな変化が見られなかった。このことから、90°パルス法で強度比が増加した静止状態は、交差分極法からはその増加が見られなかったため、増加した静止状態は  $^1\text{H}$  から遠いところにあると考えられる。一般に、互いに静止している  $^1\text{H}$  と  $^2\text{H}$  の方が双極子相互作用が大きいので、運動性の低い  $^2\text{H}$  の方が交差分極法で  $^1\text{H}$  からの磁化が移動しやすい。しかし、温度低下にも関わらず3種の強度比の変化がほとんどないことから、 $^1\text{H}$  の周りには水分子の状態の割合は変化しないことが考えられる。以上の点から、回転運動から静止状態への凍結の多くがアルブミン分子から遠いところで起こっており、またアルブミン分子の  $^1\text{H}$  の周囲では、温度低下に伴った運動状態の割合の変化が起こりにくい。その原因を、タンパク質の周りに不凍水があるため、 $^1\text{H}$  の周囲にある速い回転運動が静止状態へ凍結しにくいからではないかと考察した。このように、アルブミン分子内の  $^1\text{H}$  に近接した  $^2\text{H}$  の運動性だけを抜き出して解析することができた。

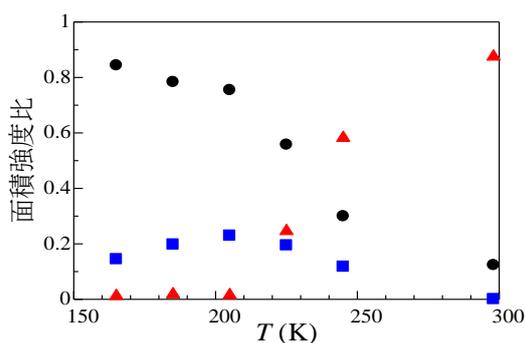


図5 90°パルス法の面積強度比の温度変化

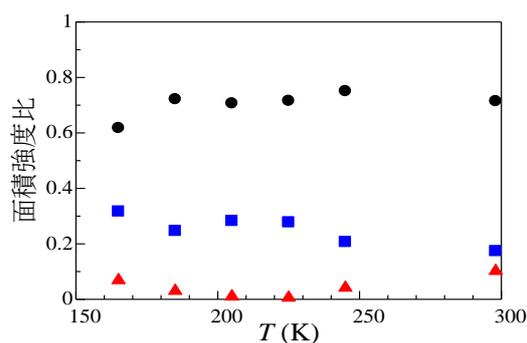


図6 交差分極法の面積強度比の温度変化

(●=静止状態、■=180°フリップ、▲=回転運動) 面積強度比は2つの測定法とも、その温度における3種の運動状態の面積強度の総和を1とした。

#### 【参考文献】

[1] 第5版 実験化学講座 8巻 NMR・ESR 丸善株式会社

[2] T.M.Barbara, M.S.Greenfield, R.L.Vold and R.R.Vold, *J.Magn.Reson.* **69**, 311 (1986)

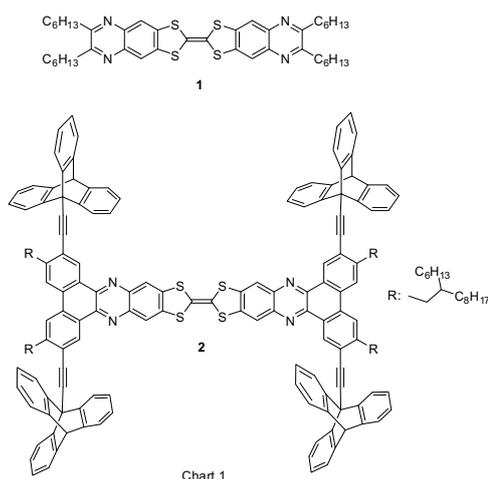
## 3P046

# ピラジン縮環によりパイ電子系を拡張したナノバギー型テトラチアフル

## バレン誘導体の合成と物性

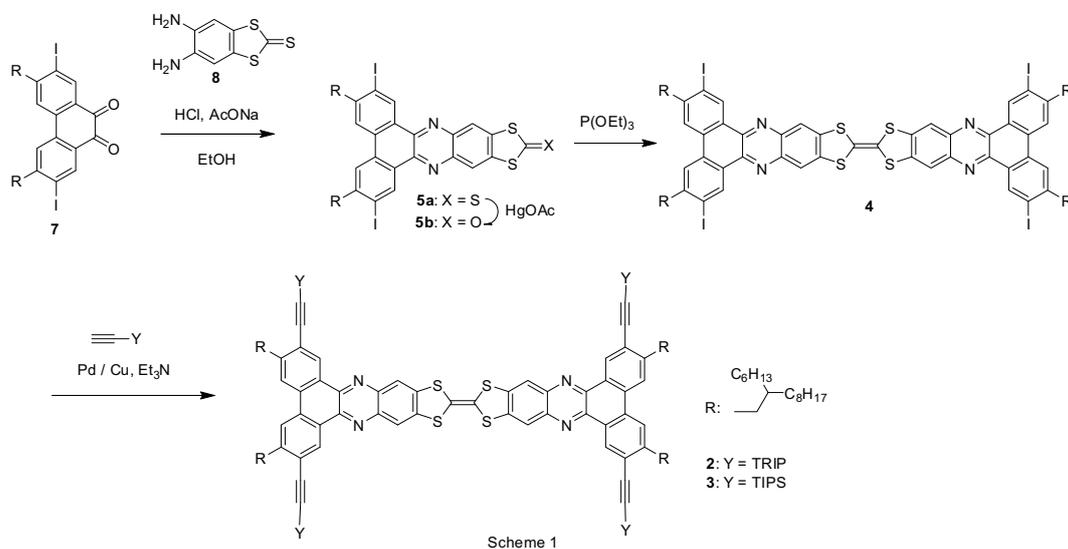
(東工大院理工\*) ○芦沢実\*, 谷岡明彦\*, 森健彦\*

【序】ピラジン環やハロゲン原子を介した超分子的な相互作用や、パイ電子系を拡張することによる自己組織化と新規な電子構造を有する有機半導体の構築、さらに電子デバイス応用を念頭に置き、ピラジン環で縮環したいくつかのパイ電子拡張型 TTF 誘導体 **1-4** を合成した (Chart 1, Scheme1)。フェナントレンユニットで拡張した **4** は、フェナントレンユニットの2位と7位のヨウ素を介してH型の分子修飾を可能にする。特にトリプチセンユニットを導入したナノバギー型 TTF 誘導体 **2** は、分子マシーン[1, 2]としての機能を併せ持つことが期待される。



今回これらの TTF 誘導体の基礎物性を明らかにし、ドロップキャストやスピンコート法から作成した薄膜物性や自己組織化について調べた。また **1** については単結晶を作成し、X線構造解析を行った。

【結果と考察】ナノバギー型分子の合成を Scheme 1 に示す。ヨウ素化したジオン体 **7** とジアミン体 **8** を、酸で処理してピラジン縮環した化合物 **5a** を得た。**5a** をケトン体に変換した後、トリエチルホスファイト中、カップリング反応を行うことで TTF 誘導体 **4** が高収率で得られた。次に菌頭カップリング反応を用い、アセチレン部位をスペーサーとしてトリプチセンユニットやトリイソプロピルシリル基を導入した TTF 誘導体 **2** 及び **3** を合成した。



合成した **1-4** の酸化還元特性や光学特性を Table 1 に示す。いずれの化合物も TTF ユニットに由来する可逆的な 2 段階の酸化波を示した。第一酸化電位の値を比較すると、**1** に対してフェナントレンユニットを持つ **2-4** は若干の高電位シフト (0.03-0.08 V) を示すものの、HOMO レベルはほぼ変化しない。一方で紫外可視吸収における吸収極大波長は大きく長波長領域へシフト (80-90 nm) することがわかった。吸収極大波長のオンセット値から見積もられるエネルギーギャップは、**1** が 2.48 eV であるのに対して **2-4** が 2.01-2.03 eV であり、このことからフェナントレンユニットを持つ **2-4** は **1** と同様の HOMO レベルを維持し、LUMO レベルは約 0.5 eV 低下することが示唆された。

Table 1. 酸化還元<sup>a</sup>及び光学特性<sup>b</sup>

Compd	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{g,opt}}$ (eV)
<b>1</b>	0.52	0.96	432	564	-5.00	-2.52	2.48
<b>2</b>	0.55	0.99	522	628	-5.07	-3.06	2.01
<b>3</b>	0.58	1.00	514	626	-5.05	-3.02	2.03
<b>4</b>	0.60	1.05	524	629	-5.03	-3.03	2.00

<sup>a</sup>Versus Ag/AgNO<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, grassy carbon working electrode, scan rate 100 mVs<sup>-1</sup>, where Fc/Fc<sup>+</sup> redox couple is 0.25 V. <sup>b</sup>Measured in 10<sup>-5</sup> CHCl<sub>3</sub> solution, HOMO and LUMO were estimated from the onset of  $E_{1/2}^1$  and absorption.

**1-4** は有機溶媒に可溶で塗布法を用いて薄膜作成が可能であり、作成した薄膜の自己組織化について調べた。図 1 にナノバギー型 TTF 誘導体 **2** の SEM 像及び TEM 像を示す。薄膜は CHCl<sub>3</sub>/MeOH 混合溶媒の比率を調整することで作成した。SEM 像からは約 100 nm の幅の針状組織の形成が観察された。さらに CCl<sub>4</sub> の希薄溶液から作成した薄膜の TEM 像からは幅 4-5 nm、長さ 10-20 nm の縞状組織が観察され、溶液からナノ構造体を形成することが明らかになった。

当日は合成の詳細や薄膜物性なども併せて報告する予定である。

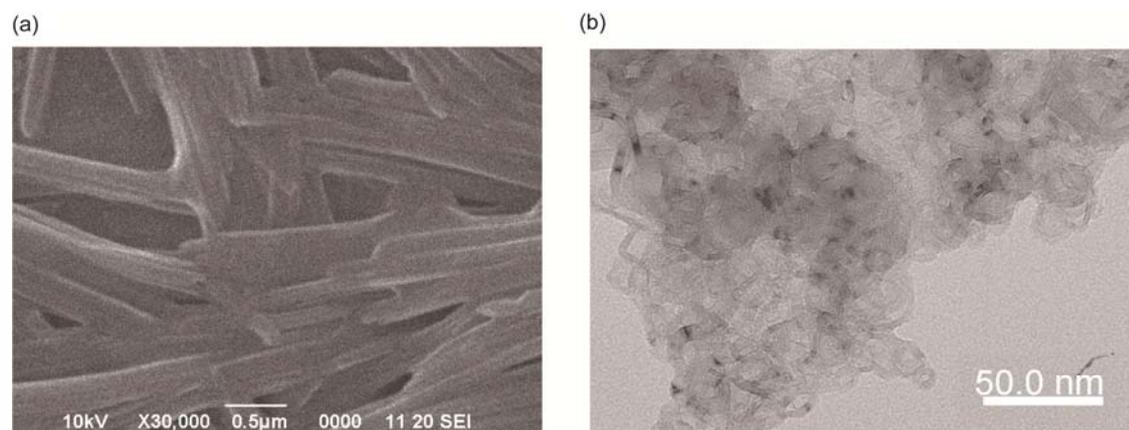


図 1 **2** の (a) SEM 像及び (b) TEM 像

[1] Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Chiu, Y. -H.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Morin, J. -F.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4854.

[2] Grill, L.; Rieder, K. H.; Moresco, F.; Rapenne, G.; Stojkovic, S.; Bouju, X.; Joachim, C., *Nat. nanotechnol.* **2007**, 2, 95.

## 固体パラ水素を用いた量子状態制御

(分子科学研究所<sup>1</sup>, 総合研究大学院大学<sup>2</sup>) ○香月 浩之<sup>1,2</sup>, 大森 賢治<sup>1,2</sup>

光を用いて物質の量子状態を制御する手法は、化学反応の生成物比の制御や量子情報処理などへの応用が期待されており、様々な研究が進められている。我々のグループではこれまで主に気相中の二原子分子を対象として、電子励起状態中に振動波束を作成し、干渉させることでその振幅及び相対位相を制御・観測する研究を行ってきた<sup>1-6</sup>。気相中では分子間の相互作用は非常に弱いため、分子内に作成した波束の位相緩和は十分に遅い。二つのパルス間の遅延時間をアト秒の精度で制御することによって、波束中に含まれる各固有準位の振幅を制御することが可能となる。こうした一連の手法を多体凝縮系中の励起状態（励起子）に応用することができれば、分子間相互作用による位相緩和の影響を制御したり、固体中の高密度な量子状態を対象とした位相振幅情報の書き込み／読み出しなどの応用が期待される。さらに固体中での励起子の時間的、空間的な発展の様子を超短パルスを用いて捉えることが可能となれば、生体分子や太陽電池などで重要な過程である RET (Resonance Energy Transfer) 等の研究にもつながるものと考えている。本研究では、固体パラ水素を対象として、その振動回転励起状態に波束を生成し、制御する実験を行った。

水素分子は核スピン関数の対称性の違いからパラ水素とオルト水素に分類され、それぞれ回転量子数  $J$  が偶数（パラ水素）、及び奇数（オルト水素）しかとらないことが知られている。液体ヘリウム温度においてパラ水素は回転量子数  $J=0$  の状態をほぼ 100% 占有し、その回転波動関数は等方的な関数となる。つまり  $J=0$  のパラ水素分子は二原子分子でありながら、希ガス原子と同じような扱いが可能となり、固体パラ水素結晶はイメージとして希ガス結晶に非常に近いといえることができる。 $J=0$  のパラ水素分子は電気的多極子モーメントを持たないため、パラ水素分子間の相互作用は非常に弱く、結晶中であるにもかかわらず、非常に線幅の鋭い遷移が観測されている。一方、分子間の相互作用の結果、通常の固体と同様な振動回転準位のバンド構造を形成することも分光的に知られており、その励起状態は一つの分子上に局在している訳ではなく、複数の分子上に非局在化していると考えられる<sup>7</sup>。つまり、固体パラ水素結晶は固体凝縮系でありながら、気相中の分子と同様な量子的な特徴を色濃く残した系であると捉えることが可能であり、量子状態制御を固体凝縮系に応用する対象として、理想的な特徴を備えている。

今回の実験では、固体パラ水素中に振動回転状態のコヒーレントな波束を生成した。Raman 遷移を用いた励起の場合、選択則によってバンドの一番底にある  $\mathbf{k}=0$  という準位のみが遷移許容となっている。測定のスキームを図 1 に示す。Ti:Sapphire 結晶を用いた再生増幅器か

らの出力(中心波長 800nm)を用いて OPA(中心波長 560nm)と NOPA(中心波長 600nm)をポンプし、波長変換を行う。600nm(pump)と 800nm(Stokes)のパルスは同軸に重ねた後干渉計を通して、それぞれ同じ遅延時間  $\tau$  を持ったパルス対に変換した。それぞれ pump-1, 2, Stokes-1, 2 と呼ぶ。必要に応じて、遅延時間はフィードバック制御により安定化することもでき、その場合にはおよそ  $\pm 15$ as の安定度が得られる。まず、pump-1 と Stokes-1 のペアによって、固体水素中に振動回転波束を作成する。さらに、遅延時間  $\tau$  経過後に pump-2 と Stokes-2 のペアによって、さらに励起が行われる。 $\tau$  のタイミングを制御することによって、最初のパルス対で生成したコヒーレンスと二発目のパルス対で生成したコヒーレンスの間に干渉が起こることになる。固体結晶中に生成されたコヒーレンスは、さらに遅延時間  $\tau_{\text{probe}}$  が経過した後に 560nm の probe 光を入射することによって、Anti-Stokes 光として固体中の量子状態を計測する。実際の測定では、 $\tau_{\text{probe}}$  を固定して  $\tau$  を掃引する測定（フリッジ測定）と、 $\tau$  を安定化して  $\tau_{\text{probe}}$  を掃引する測定を行った。 $\tau$  を精度よく決定、保持することにより  $v=1, J=0$  状態及び  $v=1, J=2$  状態の振幅分布を独立に制御、読み出すことに成功した<sup>8</sup>。

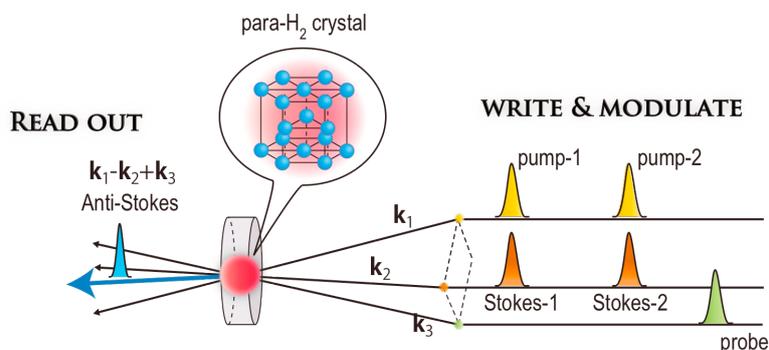


図1 固体パラ水素を対象とした量子コヒーレント制御の模式図

## REFERENCES

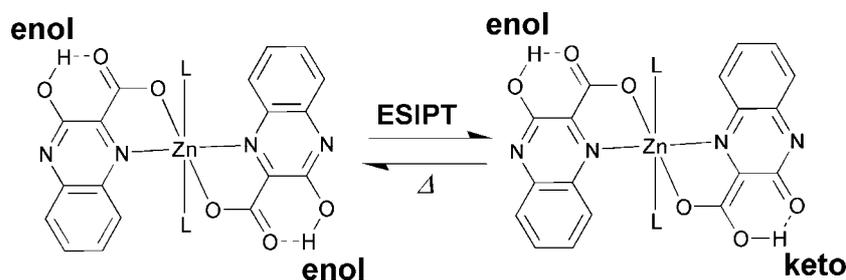
- [1] H. Katsuki et al., Phys. Rev. A **76**, 013403 (2007).
- [2] K. Ohmori et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 093002 (2006).
- [3] H. Katsuki et al., Science **311**, 1589 (2006).
- [4] H. Katsuki et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 103602 (2009).
- [5] K. Hosaka et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 180501 (2010).
- [6] H. Goto et al., Nature Physics **7**, 383 (2011).
- [7] H. Katsuki et al., J. Chem. Phys. **116**, 8881 (2002).
- [8] H. Katsuki et al., submitted.

プロトン互変異性可能な配位子をもつ亜鉛錯体の  
軸配位子による光機能制御

(千歳科技大・産総研<sup>1</sup>・東北大多元研<sup>2</sup>)

坂井賢一・大森幹也・長嶋雲兵<sup>1</sup>・芥川智行<sup>2</sup>

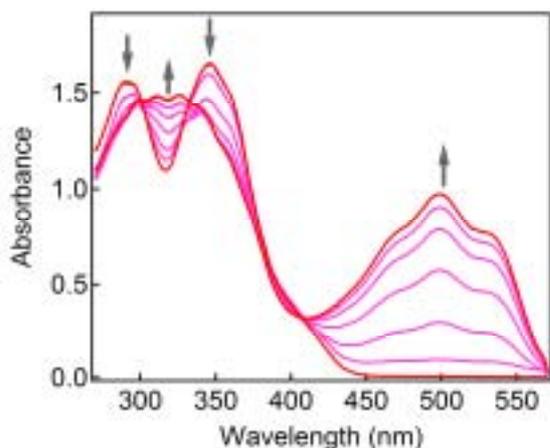
我々は、金属錯体での励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応に着目した研究を行っているが、最近、亜鉛錯体 $[Zn(hqxc)_2(L)_2]$  ( $hqxc = 3$ -ヒドロキシ-2-キノキサリノカルボキシルト,  $X = H_2O, DMSO, \text{ or } \text{ピリジン}$ )の ESIPT 効率が、軸配位子(L)の種類によって敏感に影響を受けることを明らかにした。<sup>1)</sup> とりわけ、ピリジン配位の錯体では高効率で ESIPT が進行し、大きな Stokes シフトを伴った強い蛍光が観測される。上記以外の様々な軸配位子を検討し、亜鉛錯体の光機能性に与える影響を系統的に調べているが、今回イミダゾール(Him)を添加した錯体溶液で観測されたフォトクロミズムについて報告する。



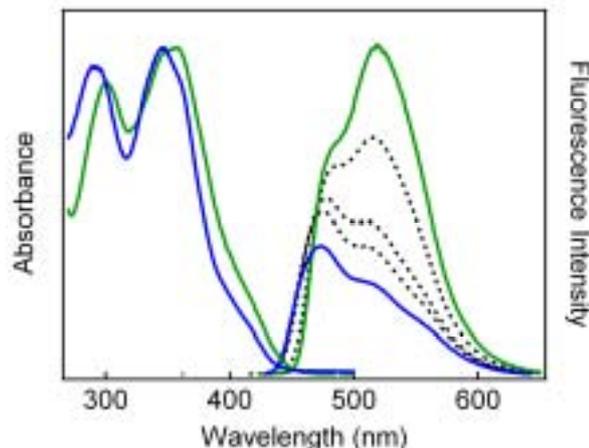
Scheme . Enol-keto tautomerization caused by ESIPT in  $[Zn(hqxc)_2(L)_2]$ . L represents an axial ligand.

錯体の DMSO 溶液に Him を添加しハロゲンランプを照射すると、溶液の色が黄色から赤色へと徐々に変化する。吸収スペクトルは等吸収点を示しながら変化し、新たなバンドの出現を確認出来る(Fig.1)。このバンドは、Him を加えない場合でも弱いながら現れるため、Him は錯体が本来持つフォトクロミック特性を促進していると考えられる。一方、Him 添加前後で溶液の蛍光色も緑から青へと劇的に変化するが、これは ESIPT 経由の蛍光(530nm バンド)が大きく減少し、ESIPT を伴わない通常の蛍光(470 nm バンド)が優勢になることに由来する(Fig.2)。つまり、Him の存在は ESIPT 効率の低下を招くことが示唆される。

Him 存在下で観測されるこのような現象が、Him が軸位に配位することで誘起されるのかどうかを検証するために、錯体と Him の濃度を連続的に変化させて <sup>1</sup>H-NMR



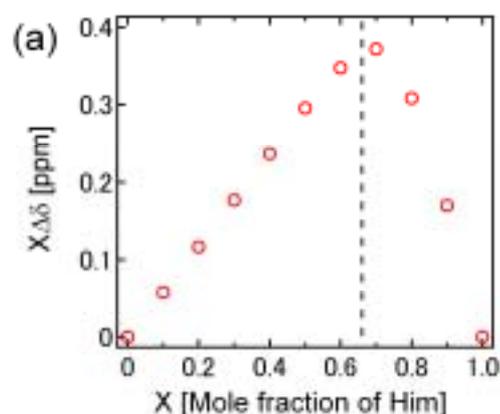
**Fig. 1** Absorption spectral changes of a DMSO solution of  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  and Him on photoirradiation using a halogen lamp. The spectra were recorded at 1 min interval starting from the beginning of irradiation for 6 min.



**Fig. 2** Absorption and fluorescence spectra of DMSO solutions of  $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  without Him (green lines) and with Him (blue lines); the concentration of the Zn complex is 3.3 mg/mL, and the molar ratio of DMSO:Him:Zn complex is  $2 \times 10^3:7:1$ . Dotted lines indicate fluorescence spectral changes when molar ratios of Him:Zn complex are 1.8:1, 3.5:1 and 5.3:1.

の測定を行い、Job プロットを作成した。Him のプロトンに由来するシグナルは、錯体共存下で大きく低磁場側にシフトするが、そのシフト変化量と Him のモル分率の積を Him のモル分率でプロットすると、Him が 0.67 のとき、つまり Him と亜鉛錯体のモル比が 2 : 1 のときに極大を与える (Fig. 3)。この Job プロットが急峻な変化で極大値を与えることは、Him が大きな結合定数 ( $K_i$ ) をもって亜鉛錯体と結合することを示唆する。実際、結合定数を求めるために、 $^1\text{H-NMR}$  滴定曲線の非線形回帰を試みたが、リーズナブルなフィッティングは得られず、 $K_i$  は  $^1\text{H-NMR}$  滴定の限界を超える大きな値 ( $\log K_i > 5$ ) であると考えられる。

以上より、Him の亜鉛錯体軸位への結合が、面内配位子での ESIPT 効率を低下させる一方、効率が悪いながら生成したケト型が赤色を呈するものと考えている。Him の塩基としての効果を検証するため、 $pK_b$  の異なる Him 置換体を用いて行った結果についても報告する予定である。



**Fig. 3** Modified Job's plot for the Him binding to Zn-hqxc complexes obtained on the basis of  $^1\text{H-NMR}$  data.

1) K. Sakai, S. Takahashi, A. Kobayashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, M. Dosen, M. Kato, U. Nagashima, *Dalton Trans.*, **39**, 1989 (2010).

## 低温マトリックス法と量子化学計算による亜硝酸メチル-ハロゲン化水素錯体の構造

(岩手大・工) ○鈴木 映一・杉本 伸平・八代 仁

【緒言】 亜硝酸アルキル (RONO) は大気汚染物質の生成機構においてアルコキシラジカルの発生源として重要であるが、一方で有機合成におけるニトロソ化や生物化学分野では NO の供給源としても注目される。後者では酸分子との相互作用による NO の活性化が重要となるが、RONO は分子内にルイス塩基として働く可能性のある複数の原子を持ち、また *cis*, *trans* 異性体 (図 1) も存在するため、酸分子との間で形成される分子錯体の構造に興味を持たれる。本研究では低温マトリックス法によって CH<sub>3</sub>ONO とハロゲン化水素との分子錯体を捕捉し、振動スペクトルと量子化学計算からその構造と相互作用の特徴を明らかにすることを目的とする。

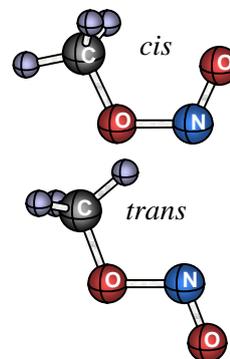


図 1. CH<sub>3</sub>ONO の構造

【実験および計算】 CH<sub>3</sub>ONO は CH<sub>3</sub>OH と NaNO<sub>2</sub> から合成し trap-to-trap 法で精製して使用した。CH<sub>3</sub>ONO と HX(X=Cl,Br)をそれぞれ Ar で希釈し、20 K に冷却した CsI 基板に単独または同時に吹き付け、10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。また光分解速度の違いを利用して CH<sub>3</sub>ONO の異性体を区別するため、超高圧水銀灯とガラスフィルター (U-36) を用いて紫外光照射を行った。各モノマー及び 1:1 分子錯体の構造最適化と調和振動数計算は Gaussian 03 を用いて行った。Atoms In Molecules (AIM) 解析には AIMAll を、Electron Localization Function (ELF) の計算には TopMod09 をそれぞれ使用した。また、Natural Energy Decomposition Analysis (NEDA) は NBO 5.9 を組み込んだ GAMESS を用いて行った。

【結果と考察】 CH<sub>3</sub>ONO/Ar と HCl/Ar を同時に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独ではみられない吸収が複数観測された。図 2 に HCl 伸縮振動領域のスペクトルを示す。HCl モノマー及び多量体の吸収より低波数側に 3 つの新たな吸収が観測された (図 2. (b))。これらは CH<sub>3</sub>ONO との錯体形成により低波数にシフトした HCl 伸縮振動と考えられる。このうち高波数側の 2 つは紫外光照射 5 分でほとんど消失したが、低波数側の吸収は強度減少はあるもののその速度は遅く残存していた (図 2. (c))。CH<sub>3</sub>ONO モノマーでは紫外光照射により *cis*-体の方が *trans*-体より速やかに分解する。従って高波数側の 2 つが *cis*-体、低波数側の吸収が *trans*-体に由来する錯体の吸収と考えられる。その他の波数領域では CH<sub>3</sub>ONO モノマーの吸収の近傍に、錯体によると考えられる複数の吸収が観測された。これらはやはり光照射による消失速度の違いにより、いずれの異性体に由来するか区別することができた。振動数を表 1 に示す。また、HBr を用いた場合でも HBr 伸縮振動の低波数領域に新たな吸収がみられたが、強度が著しく弱いため現在実験条件を検討中である。

B3LYP/6-311++G(2d,2p)レベルで 1:1 錯体の最

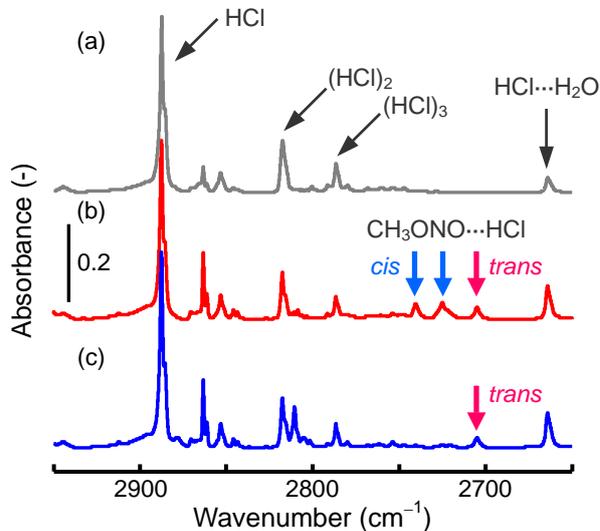


図 2. CH<sub>3</sub>ONO/Ar + HCl/Ar の FTIR スペクトル

表 1. Ar マトリックス中における CH<sub>3</sub>ONOHCl 錯体の振動数

Observed frequency (cm <sup>-1</sup> )		$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )* <sup>1</sup>	Calculated $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )* <sup>2</sup>		Assignment
Complex	Monomer		<i>cis</i> -O1	<i>trans</i> -O1	
2740.4	2870.5	-130.1	-131.33		H-Cl str ( <i>cis</i> )
2725.1	2870.5	-145.4			H-Cl str ( <i>cis</i> ) ?
2705.1	2870.5	-165.4		-137.17	H-Cl str ( <i>trans</i> )
1686.5	1664.6	+21.9		+23.48	N=O str ( <i>trans</i> )
1653.5	1613.3	+40.2	+33.94		N=O str ( <i>cis</i> )
781.1	807.2	-26.1		-21.08	O-N str ( <i>trans</i> )
569.4	624.3	-54.9	-51.15		O-N=O def ( <i>cis</i> )

\*<sup>1</sup>  $\Delta\nu = \nu(\text{Complex}) - \nu(\text{Monomer})$ , \*<sup>2</sup> B3LYP/6-311++G(2d,2p)

適化構造を探索すると, *cis*, *trans*-体それぞれについて4種類の局所安定構造が求まった. それらは, HCl が CH<sub>3</sub>ONO の中央の O 原子に配位した O1 型, N 原子に配位した N 型, 末端の O 原子に異なる方向から配位した O2a, O2s 型で, 全て水素結合型の錯体である. 各最適化構造で調和振動数を求め錯体形成による波数シフトを比較すると, いずれの異性体でも O1 型が実験結果と最もよく合致した (表 1). しかし HCl 伸縮振動領域には *cis*-体由来の吸収がもう 1 つあり, 計算による安定化エネルギーも *cis*-錯体では O2s 型以外大きな差が無いいため, 別タイプの錯体も生成している可能性がある.

O1 型錯体における相互作用を確認するため, Bader らの AIM 理論及び ELF による解析を行った. 図 3 の(a1)及び(b1)に Bond Critical Point (BCP)と Bond Path (BP)を示す. どちらの異性体でも CH<sub>3</sub>ONO の O 原子

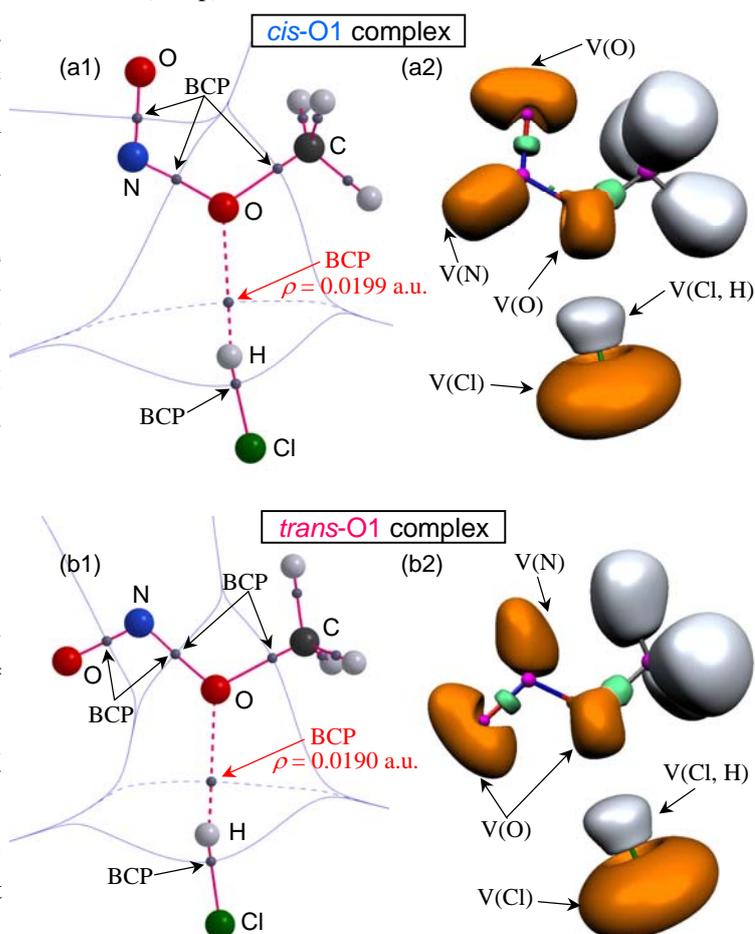


図 3. CH<sub>3</sub>ONO...HCl 1:1 錯体の AIM 及び ELF 解析

と HCl の H 原子との間に BCP と BP が存在しており, BCP における電子密度は弱い水素結合における典型的な値である. ELF の分布は電子対の存在する領域の目安となるが, 図 3 の(a2)と(b2)に ELF = 0.78 の等値面を示す. 両異性体とも, 中央の O 原子の孤立電子対 (LP) に対応する原子価 basin V(O)と HCl の V(Cl, H)との間に相互作用のある様子が確認できる.

相互作用の内容を詳しく知る目的で, NBO-NEDA 解析を行った. 錯体形成による分子構造の変化分を除いた安定化エネルギーは *cis*-O1 錯体で-11.8 kJ/mol, *trans*-O1 錯体で-12.2 kJ/mol であり, 静電 (ES) 項と分極 (PL) 項の和と電荷移動 (CT) 項の寄与はいずれの錯体でも同程度であった. CT 項はそれぞれ-28.9, -30.5 kJ/mol であり, 両異性体で大きな差は無かった. 二次の摂動エネルギー解析によると, CH<sub>3</sub>ONO と HCl の間でエネルギー低下に最も寄与するのは O 原子の LP NBO から H-Cl の反結合 NBO への CT であった.

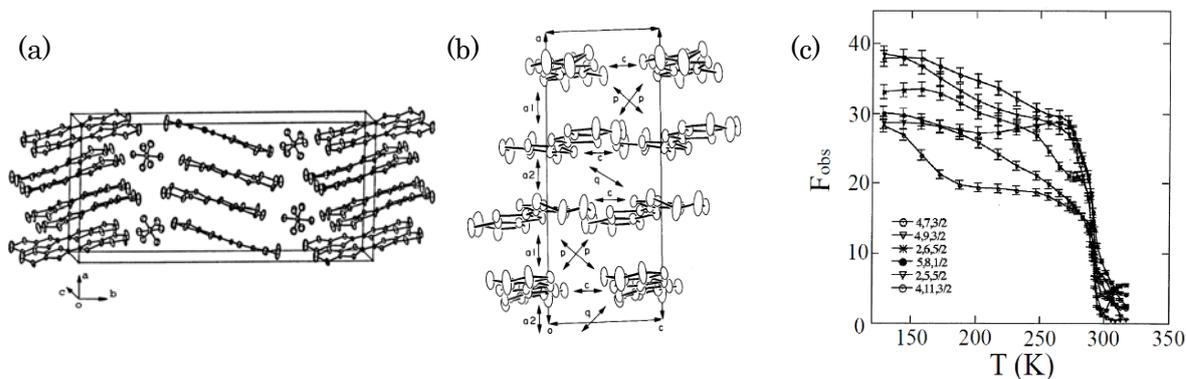
## 電荷秩序系有機導体の電場応答

(東大物性研<sup>1</sup>, 神戸大院理<sup>2</sup>, 総合科学研究機構<sup>3</sup>, KEK物構研PF/CMRC<sup>4</sup>)○市川敦<sup>1</sup>, 高橋一志<sup>2</sup>, 中尾朗子<sup>3</sup>, 熊井玲児<sup>4</sup>, 中尾裕則<sup>4</sup>, 小林賢介<sup>4</sup>, 村上洋一<sup>4</sup>, 森初果<sup>1</sup>

## 【序】

近年、分子性導体の分野では、強相関電子系における「電荷秩序」という物理現象が注目されている。電荷秩序は長距離クーロン相互作用、すなわち分子間のクーロン斥力を起源とし、温度低下に伴って短距離から長距離へと秩序の成長と、物質によっては電子 - 格子相互作用に由来する格子変形を生じる現象である。この電荷秩序物質における電場、磁場、光等の外場応答が、理論と実験の双方から議論されており、特に電場応答の研究では、有機結晶への電圧印加により 3桁程度の電気抵抗の減少を示す巨大非線形伝導や、電場誘起準安定状態、有機サイリスタ効果[1]など、基礎だけでなく分子エレクトロニクスへの応用に繋がる興味深い現象が報告されている。

本研究は電場印加による新しい電子状態の創出とその機構解明を目指している。今回は室温付近  $T_{CO} = 297$  K で電荷秩序転移をする有機導体  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>[2]を用いた。この結晶は Fig.1(a),(b)に示すようにBEDT-TTF分子が積層した構造をとっており、 $T_{CO} = 297$  Kでの長距離電荷秩序形成に伴い  $c^*$ 方向に 2倍周期の超格子を形成する。(Fig.1(c)) [3, 4] そこで、この電荷秩序状態での電場応答を調べたところ、巨大非線形伝導および電荷秩序の融解と見られる超格子強度の減少を観測したので報告する。

Fig.1 (a)  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の結晶構造[2] (b) ドナー分子配列[3] (c) 超格子の温度依存性[4]

## 【実験】

有機導体  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の単結晶を 205 Kまで冷却し、電圧制御、電流制御二端子法で、それぞれ幅 5 msecの電圧、電流パルスを印加して、電荷秩序状態での結晶の  $V$ - $I$ 特性を観測した。また、これと同時にサンプルの両端にオシロスコープを接続することで、サンプル電圧の時間依存性を観測した。そして、この実験により得られた巨大非線形伝導の起源を調べるために、結晶を窒素吹き付けにより 235 Kに冷却し、放射光(12.4 keV)を用いて電荷秩序状態での電場印加無および電流パルス幅、パルス間隔共に 50 msecの電場印加時の X線回折写真を露光時間 5 minの連

連続光で撮影して、その超格子強度の変化を調べた。

### 【結果と考察】

電荷秩序転移温度  $T_{co} = 297$  K以下 270 K – 218 Kの電荷秩序状態において、電圧制御二端子法で  $I$ - $V$ 特性を測定したところ、Fig.2(a)のように 226 K以下では 2 桁以上となる大きな抵抗率の減少を観測した。また、電流制御二端子法で測定し、時間依存性をオシロスコープで観測したところ、Fig.2(b)のように 235 Kで 3 msecまでは緩やかな、その後急激な電圧降下が見られた。そして、この 5 msec時のサンプル電場の電流密度依存性はFig.2(c)のようになる。 $T_{co}$ 直下 285 Kでは緩やかな非線形  $V$ - $I$ 特性を、275 K以下では負性抵抗と電圧降下（スイッチング現象）を観測した。

このスイッチング現象前後の結晶内の電子状態の変化を調べるために、放射光を用いて電場印加無と印加時での X線回折写真を撮影した。その結果、8 個の超格子回折点について電場印加のない場合と比較して、平均で電場印加時の超格子反射強度が 26%減少した。露光時間における低抵抗状態の占める時間の割合から見積もると、電場誘起低抵抗状態では 68%の超格子強度の減少と計算される。このことから、フィラメントというよりはバルクで電荷秩序の融解が起きたために、高抵抗状態から低抵抗状態に遷移したと推測できる。

今回は連続光で観測したが、今後は Fig.2(b)の 3 – 5 msec で見られるような低抵抗状態でのみ X線を照射できるようにチョッパーを用いて印加電流と同期した X線を照射し、低抵抗状態での結晶の電子状態を明らかにする。また、電場下でのラマン散乱分光測定により、電荷秩序が融解した状態での電荷分布の変化と、融解の均質性の程度を調べる予定である。

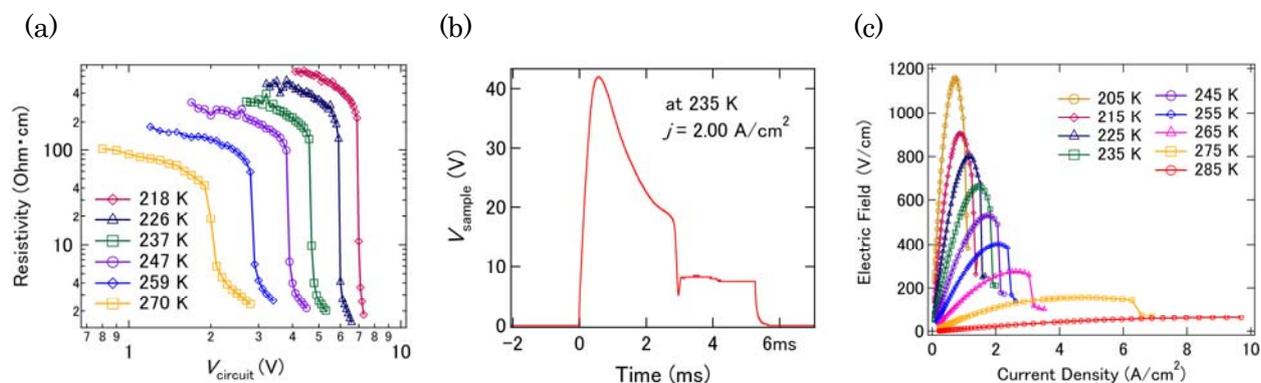


Fig.2 (a) サンプル抵抗率の回路電圧依存性 (b) サンプル電圧の時間依存性  
(c) 電場の電流密度依存性

### 【参考文献】

- [1] F. Sawano *et al.*, *Nature* 437, 552 (2005).
- [2] H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.* 581 (1983).
- [3] T. Mori *et al.*, *Solid State Comm.* 53, 627 (1985).
- [4] G.K. Rohan Senadeera *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67, 4193 (1998).

## 水面吸着した蛍光色素分子の挙動解析による新規水面 pH 決定法の開発

(九大院総理工) ○今西康 原田明

## 【背景】

界面と溶液中とでは、分子の周辺環境が異なる。分析化学においてはもちろんのこと、生体膜の性質や触媒の研究など生物学的、工業的にも、界面は有用な反応場の一つである。そのため溶液中のみならず界面の任意の場所にある任意の分子を選択的に観測する技術が長年、必要とされてきた。一方、一般に有機分子は空気/水界面への吸着性を有するので、 $\mu\text{m}$  レベルの界面選択性しか持たない共焦点顕微分光でも吸着化学種選択的に分子を観測できる。<sup>[1]</sup> 共焦点顕微分光とレーザー蛍光法を組み合わせることで、極低吸着分子密度の条件下で分子の界面選択挙動の解析が可能となる。本研究では水面 pH を決定する新手法を提案する。

## 【実験方法】

装置図を Fig.1 に示す。Nd:YAG レーザー(第 2 高調波:532nm) を光源として用いた。レーザー光を対物レンズ(NA:0.9)で集光して試料に照射した。試料が発した蛍光を共焦点位置にある光ファイバーに集光して、マルチチャンネル分光器で測定した。試料には濃度  $1.0 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$  の rhodamine B(RhB)水溶液を用いた。表面と溶液中について蛍光スペクトルを測定し、蛍光光度計を用いた測定結果と合わせて感度補正曲線を得た後、水面分子のスペクトルを比較検討した。液性はイオン強度を  $0.1 \text{mol/dm}^3$  に調整し RhB の酸解離定数  $3.1$ <sup>[2]</sup> に合わせて、pH1~5 の範囲で調製したものを用いた。

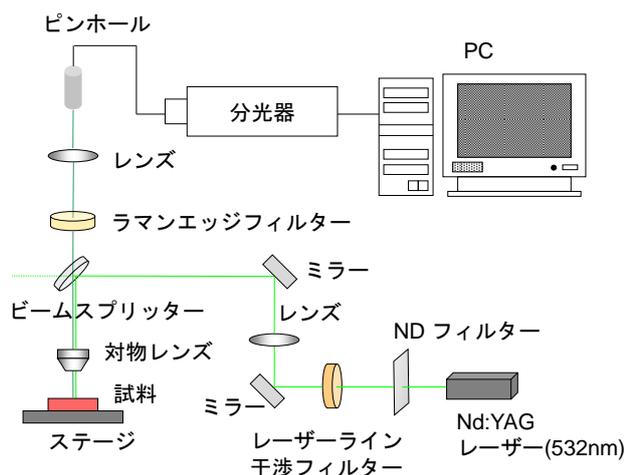


Fig.1 共焦点レーザー蛍光顕微鏡

## 【結果および考察】

各 pH における RhB の溶液中と水面分子の蛍光スペクトルを示した(Fig.2)。pH 3 以下ではレッドシフト、pH 3 以上ではブルーシフトする傾向にあった。溶液中では、液性により極大蛍光波長が 5nm 程度シフトした。水面では、溶液中よりも大きなシフトが観測された。これは、界面分子を感じる比誘電率が溶液中分子とは異なる由と考察できる。スペクトルシフトが分子周辺環境の誘電率のみに起因すると考えた場合、分子サイズの厚さで水面に高誘電率層と低誘電率層が存在しており、その誘電環境に起因してスペクトルシフトが長波長側、短波長側の両方向に起きたと仮定し得る。それぞれの誘電率環境における酸解離反応式を Fig.3 のように定義することで水面 pH 決定の可能性が示される。

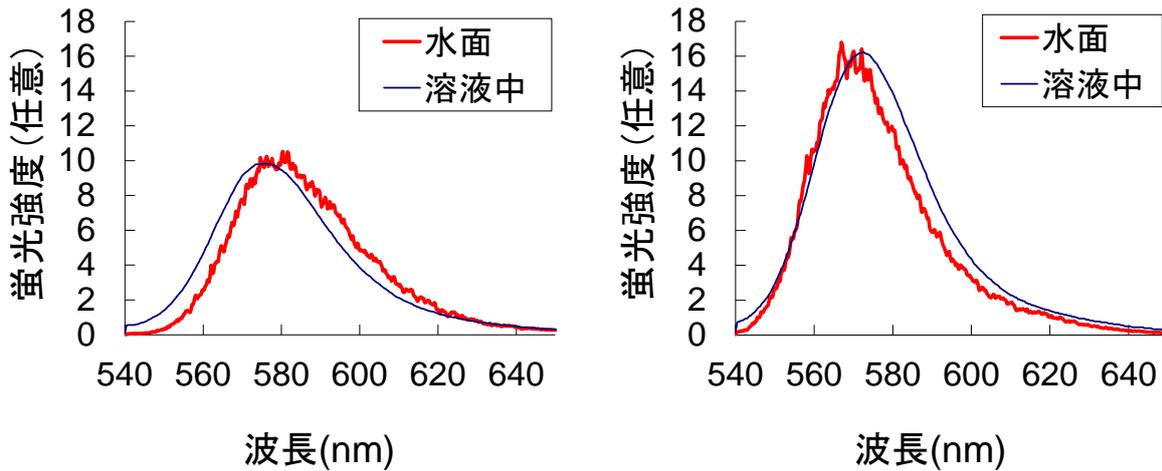


Fig.2 pH 1.01(左)と pH 5.05(右)溶媒での RhB 蛍光スペクトル

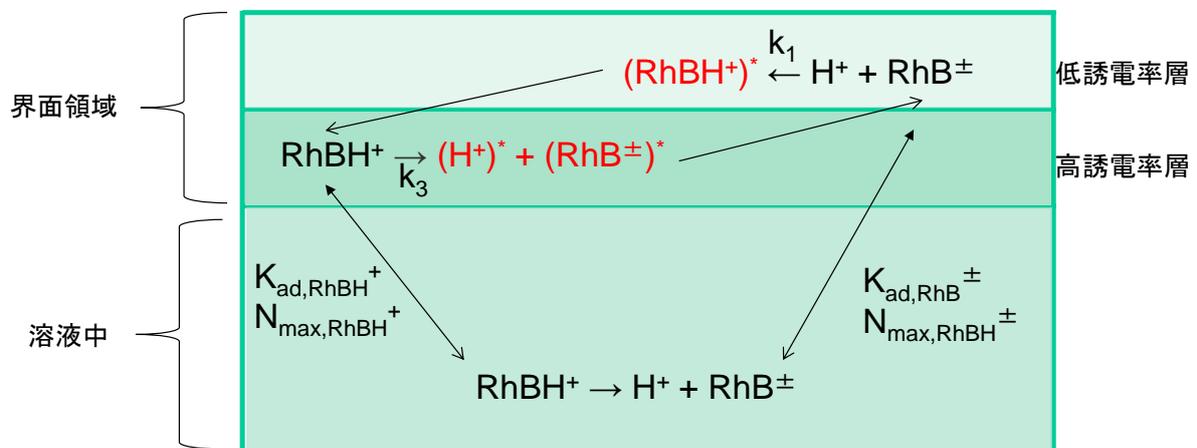


Fig.3 水面分子の酸解離反応式関係図

水面 pH( $pH_{surf}$ )は次式で決定される。

$$pH_{surf} - pH = pK_{a,surf} - pK_a + \log_{10} \left( \frac{N_{max,RhB^\pm} K_{ad,RhB^\pm}}{N_{max,RhBH^+} K_{ad,RhBH^+}} \right)$$

ここで、 $RhB^\pm$ :塩基型分子、 $RhBH^+$ :酸型分子、 $N_{max}$ :飽和表面過剰量、 $K_{ad}$ :表面吸着定数をそれぞれ表す。必要な物性値である  $N_{max}$ 、 $K_{ad}$  は界面張力測定により求めた。 $K_{a,surf}(=k_3/k_1)$ の推定のために水/エタノール混合溶液系および水/ホルムアミド混合溶液系などを用いて、RhB 分子に与える誘電環境の影響を検討中にある。

#### 参考文献

- 【1】 X. Y. Zheng, A. Harata, T. Ogawa, Spectrochim. Acta Part A, 57 (2001) 315.
- 【2】 I. L. Arberoa, K. K. Rohatgi - Mukherjee, Chem. Phys. Lett., 8 (1986) 479.

# アセトニトリル水溶液の和周波発生分光法による 配向解析手法の理論

(東北大院理) ○武井祐介, 石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) とは 2 つの振動数  $\omega_1, \omega_2$  をもつ光を物質に照射したとき, 和周波の振動数  $\Omega = \omega_1 + \omega_2$  の光が発生する現象で, 2 次の非線形光学過程の一つである. 光の偏光面の違いを利用して界面分子の配向解析を行う手法が近年広く実用化されている.

D. Zhang *et al.* [1] によれば上記の手法をもちいてアセトニトリル水溶液界面における分子配向を解析すると, アセトニトリルのモル分率が 0.07 の点において界面のアセトニトリル分子の配向が劇的に変化していると報告された. しかしその数年後, J. Kim *et al.* [2] によって配向は濃度増加に伴って徐々に変化すると報告され, さらに 2010 年には, M. J. Shultz *et al.* [3] によって配向は濃度によって変化しないと報告された. このように実験的に界面分子の配向を解析する手法は未だ確立されておらず, 多くの仮定に基づいて議論されているためそれぞれ異なった結論を導いてしまうことになる.

本研究ではアセトニトリルを具体例として, 分子動力学シミュレーションによってアセトニトリル水溶液界面の分子配向と SFG スペクトルを計算し, 両者の関係を直接検討する. それによって実験的に導きだされる配向とは何かを明らかにする.

【手法】SFG スペクトルを再現するためには時々刻々と変化する電子分極を適切に表現できるモデルを採用しなければならない. そこで分極モデルとしては森田ら [4] によって開発された Charge Response Kernel (CRK) モデルを用いた. CRK は  $K_{ab} = (\partial Q_a / \partial V_b)_{N_e}$  によって与えられる. これは分子内の電子数  $N_e$  が一定のもとで任意のサイト  $b$  にかかる電位  $V_b$  が変化したとき, 任意のサイト  $a$  上での部分電荷  $Q_a$  の変化を示している. これによって電子分極は,

$$Q_a = Q_a^{\text{eq}} + \sum_i^{\text{mode}} \left( \frac{\partial Q_a}{\partial S_i} \right)_{\text{eq}} S_i + \sum_b^{\text{site}} K_{ab} V_b \quad (1)$$

$$K_{ab} = K_{ab}^{\text{eq}} + \sum_i^{\text{mode}} \left( \frac{\partial K_{ab}}{\partial S_i} \right)_{\text{eq}} S_i \quad (2)$$

と表される. 振動モデルについては調和振動子近似とし, 分子内振動を Natural Internal Coordinate  $S_i$  を用いて表現した. 本モデルでは電荷および CRK が分子構造に応じて変化する. また, 分子内カップリングも考慮に入れ, 力の定数は Hessian,

$$H_{pq}^{\text{eq}} = \sum_{i,j} k_{ij} \left( \frac{\partial S_i}{\partial x_p} \right)_{\text{eq}} \left( \frac{\partial S_j}{\partial x_q} \right)_{\text{eq}} \quad (3)$$

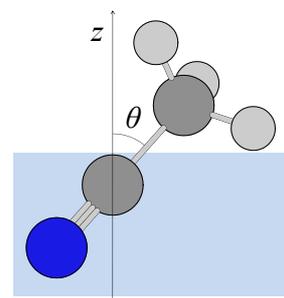


Fig. 1 配向角  $\theta$  の定義

が量子化学計算 (B3LYP/cc-pVTZ) によって求めたものと一致するように決定した。

【結果】現在、このモデルをもとに分子動力学シミュレーションを実行中である。Fig. 2 は深さ方向に対するアセトニトリル分子の配向分布を表している。このように、界面付近において  $\cos\theta$  の平均値は 0 よりやや大きく、気相側に  $\text{CH}_3$  基を突き出す傾向がある。

SFG スペクトルの強度は 2 次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の二乗に比例する。また、 $\chi^{(2)}$  は赤外光と共鳴する振動共鳴項  $\chi^{(2),\text{res}}$  と振動非共鳴項  $\chi^{(2),\text{nonres}}$  にわけられ、

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2),\text{res}} + \chi^{(2),\text{nonres}} \quad (4)$$

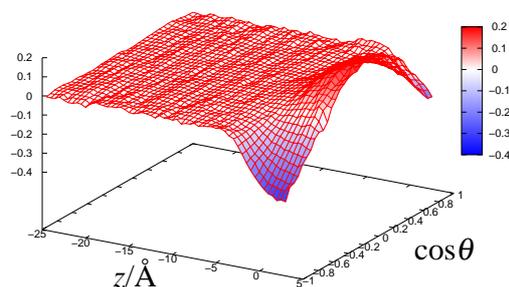


Fig. 2 深さ方向の  $\cos\theta$  の配向分布

と表される。時間依存表示の共鳴項は分子動力学シミュレーションにおいて、

$$\chi_{pqr}^{(2),\text{res}} = \frac{i\omega_{\text{IR}}}{k_{\text{B}}T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{\text{IR}}t) \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle \quad (5)$$

として求めることができる [4]。ここで  $A$  および  $M$  はそれぞれ系の分極率および双極子モーメントである。非共鳴項については実験のスペクトルを再現するように決定する。このようにして計算した  $\chi^{(2),\text{res}}$  の虚部の符号は量子化学計算からえられたエネルギー表示の  $\chi^{(2),\text{res}}$  の符号と定性的に一致した。スペクトルの詳細と配向解析については当日発表する。

## References

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 539 (1996)
- [2] J. Kim, K. C. Chou and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1592 (2003)
- [3] M. J. Shultz, P. Bisson, H. Groenzin and I. Li, *J. Chem. Phys.* **133**, 054702 (2010)
- [4] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801 (2008)

## Acknowledgements

本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援を受けて行われた。

## 2keV 以下の軟X線領域における、大気圧環境下軟X線吸収分光測定法の開発

(JASRI/SPring-8) ○為則 雄祐

【序】 X線吸収分光・X線光電子分光・蛍光X線分析など、X線を利用した多彩な分析手法が幅広い分野で利用されている。ところが、それらは主に4 keVを超える硬X線を利用する。C,N,O,Si,P,Sといった軽元素のK殻励起エネルギーに対応する軟X線は物質に対する透過力が弱く、大気中をもほとんど透過できないことから、その利用は高真空下に制限されてきた(図1)。その結果、測定対象は大幅に制限され、軟X線の利用は一部の基礎科学的な研究に留まってきた。

しかしながら、透過率の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもある。軟X線領域には軽元素のK-殻や、金属元素のL・M-殻吸収端が密集して存在する。X線励起は元素選択性を有するため、これらの元素を共鳴励起できる軟X線は、軽元素を含む物質の化学状態・電子状態の分析手段として大きな可能性を秘めている。このような状況のもと、近年、ヘリウムパスを利用した大気圧環境下における軟X線分光測定が普及しつつある[1]。特にSPring-8/BL27SUでは、差動排気を用いることで真空窓を用いる場合と比較して光の減衰を低減し、0.3keV程度の低い軟X線領域までを大気圧環境下に導出している[2]。現在は、吸収測定を中心に大気圧環境下で軟X線を利用した分光測定法の開発を進めている。本発表では、大気圧環境下における軟X線吸収分光測定の現状について報告する。

【実験】 測定はSPring-8/BL27SUで行った。アンジュレータ光源で発生した軟X線を回折格子型分光器によって単色化した後、トロイダル鏡によって試料位置に集光した。大気圧ヘリウム環境にある測定槽は、試料槽とビームラインの間に排気装置を設置することで、真空窓を用いることなくビームラインに接続した(図2)。測定では、Si-PIN フォトダイオードを検出器として用いた蛍光収量法、ならびに、試料電流法と同じ配置による転換電子収量法を同時に適用することで軟X線吸収スペクトルを測定した。転換電子収量信号を得るために、試料には-18Vの電圧を印加して測定を行った。

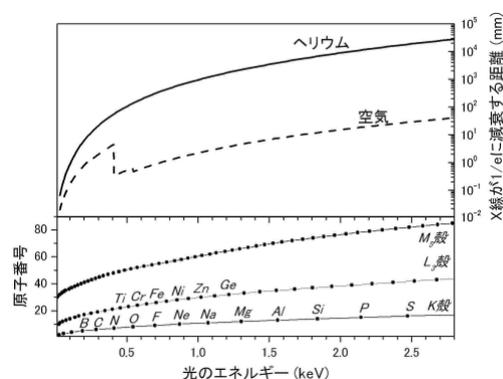


図1: <上段>1気圧の空気(点線)ならびにヘリウム(実線)の吸収により軟X線が1/eに減衰する距離。空気の場合には、1keVの光は2mmしか透過できないが、ヘリウム環境では1000mmの距離を透過できる。

<下段>主な軽元素の吸収端エネルギー。

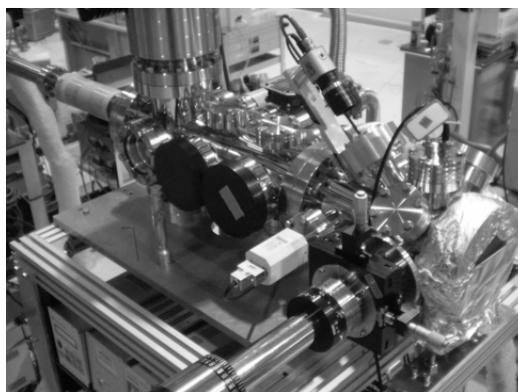


図2:装置の外観

【結果と考察】 図 3 に、電子収量法ならびに蛍光収量法を用いて測定したデマルキスト(アルミナ)の Al-K 殻励起領域における軟X線吸収スペクトルを示す。高真空中で絶縁物に軟X線を照射すると試料表面が帯電するため、一般に電子流量法は絶縁物には適用できない。しかしながら、大気圧環境下では試料周辺で生じる荷電粒子によって帯電が中和されるため、絶縁物に対しても電子収量測定を用いて吸収スペクトルが得られることは硬X線領域では広く知られている(転換電子収量法: オージェ電子との衝突で生成する二次イオン収量を測定する手法)[4]。本測定によって、軟X線領域においても転換電子収量法による電子収量測定を適用可能であることが確認された。電子収量法で得たスペクトルには、蛍光法で測定したスペクトルの様な顕著な自己吸収の影響が無い。

硬X線領域の測定では-1keV 近くの高電圧を試料バイアスとして必要とするのに対して、本測定では-18V という低い電圧で測定が可能であった[3]。この結果は、軟X線領域では電子緩和確率が高いために多くのオージェ電子が放出されること、オージェ電子のエネルギーが低く、試料周辺を取り巻くヘリウムのイオン化確率が高くなるために、僅かなバイアスを試料ホルダに印加するだけで二次イオンを効率よく生成・補修できるためであると考えられる。

図4に、無水[CoCl<sub>2</sub>(II)]ならびに水和[CoCl<sub>2</sub>(II)・6H<sub>2</sub>O]した塩化コバルト(II)の転換電子収量スペクトルを示す。水和試料に対しては、試料の乾燥を防ぐために水を混ぜたヘリウムガスを測定槽に導入することで吸収スペクトルを得た。無水塩化コバルト中のコバルトは2価の価数を持ち、結晶の対称性は O<sub>h</sub> である。無水試料に対しては、同じ価数と対称性を持つ酸化コバルト等と類似のスペクトルが得られている。それに対して、水和物の吸収スペクトルは大きく変化している。水和した塩化コバルトにおいては、Co<sup>2+</sup>を中心に2個の Cl<sup>-</sup>と4個の H<sub>2</sub>O が配位した八面体構造を持つと報告されており[4]、スペクトルの変化は対称性が D<sub>4h</sub> へと変化したことを反映していると考えられる。真空中では脱水・乾燥が生じるため、これまでは 1keV を切る低い軟X線領域で水和物を観察することはできなかった。本手法によって、このような水和物に対しても軟X線分光法が適応可能であることが確認された。

本研究は、科学研究費補助金(挑戦的萌芽研究:22655023)の援助を受けて実施した。

- [1] 八木伸也、放射光, 18, 316 (2005); 為則雄祐、放射光, 23, 105 (2010); K. Nakanishi, S. Yagi, and T. Ohta, *AIP Conf. Proc.* 1234 (2010) 931
- [2] Y. Tamenori, *J. Synchrotron Rad.*, **17**, (2010) 243.
- [3] 柳瀬悦也、他、応用物理, 65 巻 1267-1270 (1996 年)
- [4] J. Mizuno et al., *J. Phys. Soc. Jpn*, 14, 383 (1959)

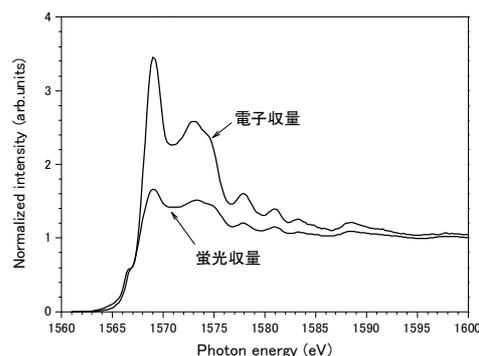


図3:He 大気圧環境下で、転換電子収量法ならびに全蛍光収量法を用いて測定したデマルキスト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の軟X線吸収スペクトル。

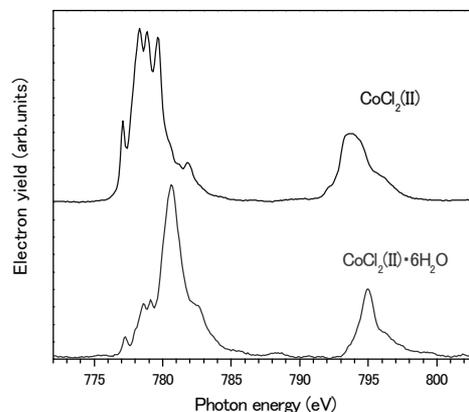


図4:転換電子収量法で測定した、無水[CoCl<sub>2</sub>(II)]ならびに水和[CoCl<sub>2</sub>(II)・6H<sub>2</sub>O]した塩化コバルト(II)の L<sub>2,3</sub> 吸収端における軟X線吸収スペクトル。

### 3P054

## 過渡回折格子法によるイオン液体の固液界面での分子ダイナミクスの研究

(京大院理)○岩田昂, 寺嶋正秀, 木村佳文

**【序】** 常温で液体の塩であるイオン液体は、従来の液体には見られない特異な性質を多く示す。特にイオン液体の界面では特徴的な構造が発達することが種々の実験結果で示されている[1]。こうした構造変化が界面での分子ダイナミクスにどのような影響を与えるのか非常に興味深い、これまであまり研究がおこなわれていないのが実情である。今回我々はイオン液体の固液界面での分子のダイナミクスを、全反射プローブによる過渡回折格子法(TG法)で観測する装置を立ち上げ、サファイア基盤とイオン液体との界面での分子ダイナミクスを観測する試みを行った。その結果、例えば液晶分子である MBBA の拡散による信号にバルクと界面で大きな違いが観測された。

**【実験】** イオン液体には [BMIm][NTf<sub>2</sub>]を用い、これに液晶分子である MBBA を溶かしたものをサンプルとして用いた(Scheme1 参照)。TG法では、二本のレーザーパルスにより溶液に過渡的な干渉縞を作り、縞の

光強度の強い部分でのみ分子を励起、反応させる。光反応によって生じる熱放出による熱分布や反応分子の分布が溶液中に屈折率の変調を生じ、ここ

にもう一本のプローブ光を入射すると回折が生じる。この回折光の強度の時間変化を調べることで、回折格子が熱拡散や質量拡散によって変化していく様子を調べることが可能となる。図1に今回用いた装置の概略を示す。励起光としてはナノ秒 Nd:YAG パルスレーザーの三倍波( $\lambda_{ex} = 355\text{nm}$ )、プローブ光として cw の He-Ne レーザー( $\lambda_p = 633\text{nm}$ )を用いた。サンプルはサファイアプリズムを通った励起光によって励起され、下からのプローブ光の回折光を測定することで、通常バルクの溶液の TG 信号を得ることができる。一方、プリズムとイオン液体の界面の全反射条件を満足するように横から入射したプローブ光による回折光を調べることで、界面の TG 信号を得ることができる。今回の入射条件ではエバネッセント光のしみこみ深さは約 92nm と見積もられる。

**【結果と考察】** 図2に今回得られた典型的な界面 TG 信号を示す。上図が時間の速い領域、下図は遅い領域のものであり、上図には同じ条件でバルクの溶液で得られた信号も同時に示してある。この時間の速い領域の信号は光励起による熱放出による屈折率の時間変化をとらえたものであり、その減衰は熱拡散に由来する。バルクの信号の減衰は次式でよく再現される。

$$I(t) = \{a \exp(-t/\tau_{th}) + b\}^2$$

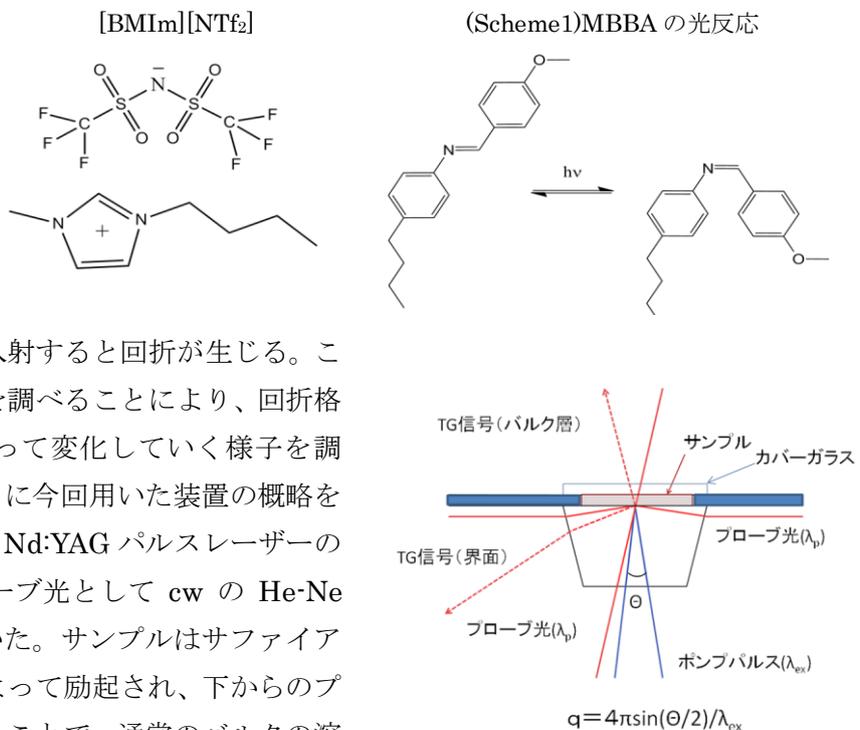


図1 界面測定用 TG 法装置

ここで、熱拡散係数( $D_{th}$ )は  $D_{th}=1/(q^2\tau_{th})$  の関係がある。様々な  $q$  で  $\tau_{th}$  を測定し、 $\tau_{th}^{-1}$  を  $q^2$  にプロットした傾きから  $D_{th}$  を評価したところ、イオン液体のバルク中での熱拡散定数は  $9.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  と求めたが、これは文献値 ( $5.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [2] と大きく異なる。これはサンプルの濃度が非常に高い(約 20wt%) ためと考えられる。また、界面の信号はバルク相に比べて非常に速く減衰していることがわかる。これはサファイアプリズムへと熱が流れているためだと考えられる。そこで界面付近からの TG 信号をバルク相への拡散とサファイアプリズムへの拡散を考慮した 2 指数関数で評価した。

$$I_{TG}(t) = \left\{ c \exp(-t/\tau_{th}) + d \exp(-t/\tau_{surf}) + e \right\}^2$$

解析の結果、速い減衰  $\tau_{surf}$  は  $q$  に依存せず、またメタノール、イオン液体でも同じような値になることがわかった。このことは、速い減衰がサファイアへの熱拡散であることを示している。サファイアプリズムへの熱放出速度は  $1.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  と求めた。

遅い時間領域の TG 信号は MBBA のシストランス異性化反応による濃度分布の拡散による減衰を表す。シス体とトランス体の拡散係数の値が類似している場合、質量拡散による TG 信号は屈折率の寄与のみの場合次式で解析できる。

$$I_{TG}(t) = [f \exp\{-(D_m q^2 + k)t\}]^2$$

ここで  $k$  は MBBA の異性化の戻り反応速度である。

実際の界面の信号には熱レンズの効果が入ってしまっているため、それを補正して解析をおこなった。図 3 に様々な  $q$  について測定した TG 信号の減衰速度定数 ( $\tau_m^{-1} = D_m q^2 + k$ ) を  $q^2$  に対してプロットした。この傾きから拡散定数、切片から戻り反応速度を求めることができる。界面からの信号のばらつきが大きいため、正確な評価が難しいが、過去のメタノールとサファイア基盤の界面での測定結果によると、界面では拡散係数は大きくは変わらないが戻り反応速度が速くなることが示されている [3]。今回の我々の測定結果も、同様の解釈で説明することが可能である。図中の実線は同じ傾きで解析した結果であり、イオン液体では切片の値が明らかに大きい。この切片の大きさはメタノールと比較しても顕著であり、イオン液体の界面で界面特有の反応機構が助長されている可能性を示唆するものである。講演では、他の系での測定結果も含めてイオン液体の界面での分子ダイナミクスを議論する予定である。

参考文献 [1] 例えば T. Iwahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19237 (2009).

[2] C. Frez *et al.*, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1250 (2006)

[3] M. Terazima, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 451 (1996).

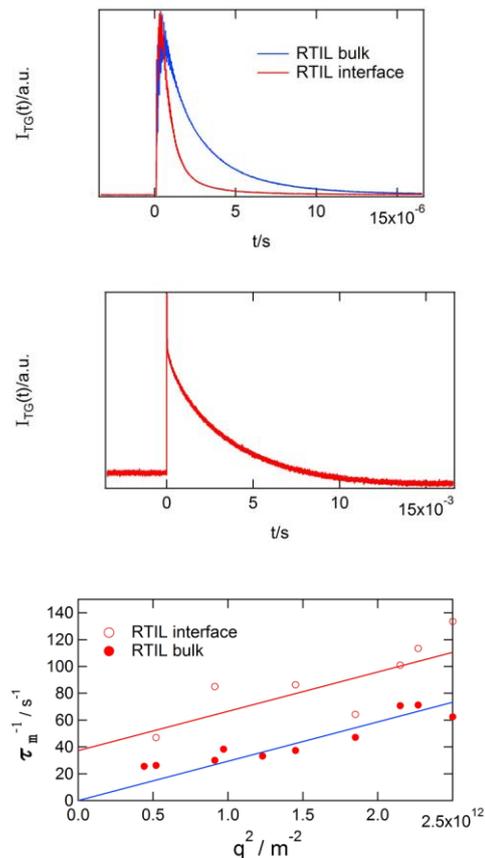


図 3 分子拡散速度定数の  $q^2$  プロット

## フラクタル寒天ゲルにおける濡れ挙動

(北大電子研<sup>1</sup>、山形大院理工<sup>2</sup>) ○眞山博幸<sup>1</sup>、千田茂希<sup>2</sup>、情野恵莉<sup>2</sup>、田中倫哉<sup>2</sup>、野々村美宗<sup>2</sup>

【序】動物の皮膚や消化器官などに見られる凹凸表面の濡れは手触りや栄養吸収など様々な機能に重要な役割を果たしている。その典型例である小腸壁では輪状ひだ、絨毛、微絨毛、糖鎖からなる階層構造により表面積を増大させて効率的に栄養を吸収している。このような凹凸表面の濡れを理解するためには、凹凸表面の濡れの平衡論とダイナミクス（濡れ広がり）の両方を理解する必要がある。今回、我々はラフな表面の濡れを理解するための足掛かりとして1本のピラーの濡れ（平衡論）、およびフラクタル寒天ゲルにおける濡れのダイナミクスについて研究成果を得たので発表する。

【1本のピラーの濡れ】小腸壁の絨毛を意識して1本のピラーの濡れを考えた。具体的には、ピラー断面に乗せた液滴の体積を準静的に増加させ、平らな断面における濡れ、断面縁にピン止めされている時の濡れ、さらにピン止めが外れ、液滴が等方的にピラー側面に濡れ広がる状態を次式の自由エネルギー $\Delta G$ で記述した。

$$\Delta G = (\gamma_{SL} - \gamma_S)A'_{SL} + \gamma_L(A_L - A'_L)$$

ここで、 $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_S$ 、 $\gamma_L$ は固液界面、気固界面、気液界面の表面張力であり、 $A'_{SL}$ は固液界面の面積、 $A_L$ と $A'_L$ は濡れの前後でのそれぞれの気液界面の面積である。ここで $A'_{SL}$ と $A'_L$ には固液界面と気液界面の幾何学性が反映されている。平らな断面での気液界面の形状は球面と仮定し、ピラー側面の濡れでの形状を不完全楕円積分で記述される繊維の濡れで記述されると仮定した。その結果、平らな表面の濡れの熱力学的安定状態はYoungの式で記述されること、ピン止めエネルギーの定式化、ピン側面への濡れにおいてもエネルギー障壁が存在することを見出した（図1）。最近実験で得られた結果と比較して議論する。

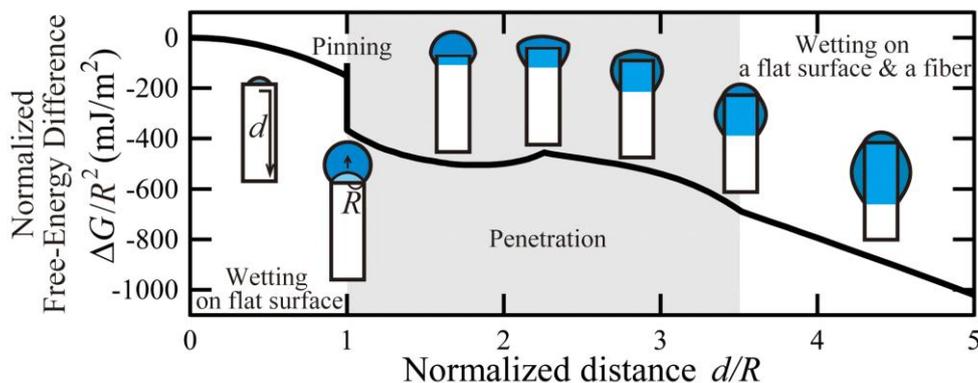


図1 1本のピラーの濡れにおける自由エネルギー変化。平衡接触角 $30^\circ$ の場合で計算。

【フラクタル寒天ゲルにおける濡れダイナミクス】界面を介した物質輸送（栄養吸収）を理解する上で、濡れ広がり振る舞いは本質的に重要である。平らな表面での濡れ広がり一般的に Tanner の法則（接触角 $\theta(t) \propto t^{-0.3}$ 、 $t$ :時間）で記述されることが知られているが、それとは対称的に凹凸のある表面での濡れ広がりはまだよく理解されていない。そこで我々は表面フラクタル次元が 2.2 次元のフラクタル寒天ゲルを作製し、濡れ広がり挙動を調べた。

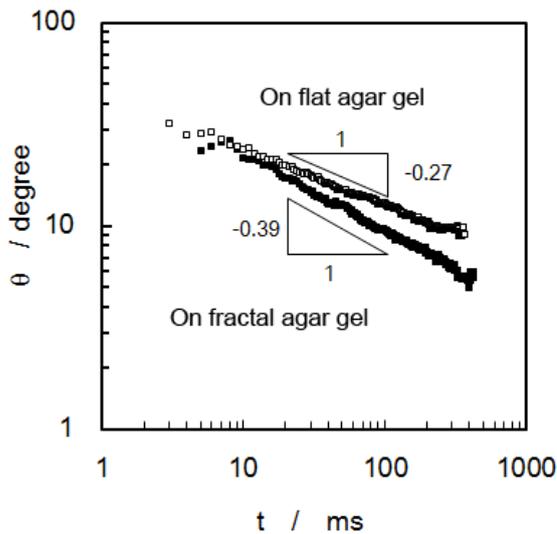


図 2 は平らな寒天ゲルとフラクタル寒天ゲルにおける濡れ広がりの実験結果である。平らな表面では Tanner の法則に一致する結果を得たが、フラクタル表面では $\theta(t) \propto t^{-0.4}$ で表される速い濡れ広がりを観察した。この振る舞いを理解するために、濡れ広がり際の粘性によるエネルギー散逸と液滴の接触線に作用する力を考慮することで次式が得られた。

$$\theta(t) \propto t^{-3(1+\varepsilon)/(10+\varepsilon)}$$

ここで増大因子 $\varepsilon$ である（平らな表面では $\varepsilon = 0$ ）。

図 2 フラクタル寒天ゲルにおける濡れ広がり

#### 参考文献

1. H. Mayama and Y. Nonomura, Langmuir 27 (2011) 3550.
2. Y. Nonomura et al., Langmuir 26 (2010) 16150.

## NLO 色素をドープしたポリシアノフェニレンスルフィドの界面二次非線形光学効果

(静大院・工) ○小野 義大, 玉木 靖章, 森本 真史, 間瀬 暢之, 川田 義正, 田坂 茂, 杉田 篤史  
序

分子超分極率の大きな色素分子とアモルファス高分子の複合構造より構成されるホスト・ゲスト型非線形光学ポリマーは長年にわたって活発に研究されてきた。このホストゲストを 3 次の非線形光学材料として利用する場合、ゲスト色素分子をホスト高分子に混合すればよいが、2 次の非線形光学材料として利用する場合には色素分子を極性分子極性配向する必要がある。私たちは最近このような高電圧を印加することなくゲスト色素分子を極性配向させることを可能とするホストポリマー材料であるポリシアノフェニレンスルフィド(PCPS)を合成した(Fig.1)。

この高分子は金属表面にて積層し、ガラス転移温度にてアニーリングすると極性配向状態を自己組織化する。第二高調波発生法によるとアニーリングされた高分子薄膜の 2 次非線形光学活性を示すことを確認した[1]。しかし、アニーリング中における 2 次非線形光学活性の形成される過程については、ほとんど調査を行っていない。

そこで本研究ではアニーリング温度による非線形光学感受率の依存性を検討することにより、この問題の解決を試みた。第二高調波光も入射光に対する偏光の依存性より、ポリマー中のゲスト色素分子の秩序パラメータの決定も行った。

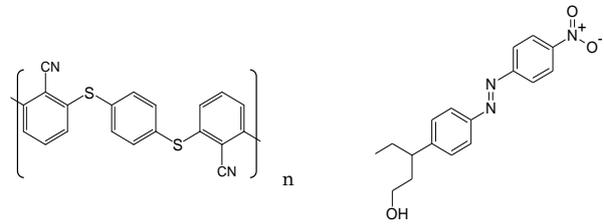


Fig.1 PCPS(左) DR1(右)

## 実験

2 次非線形光学感受率を測定するための薄膜試料は、ホストポリマーである PCPS とゲスト分子であるディスプレイレッド 1(DR1)により構成される。高分子薄膜は膜厚 2 nm の金薄膜をコートしたガラス基板に、スピコート法によって積層した。ホストゲスト高分子中の DR1 の濃度は 10 wt%である。試料の二次非線形光学活性は第二高調波法によって測定した。励起光はチタンサファイア再生増幅器より発生する光パルス(波長 800nm, パルスエネルギー 0.5mJ, 繰り返し周波数 1kHz, パルス幅 50fs)である。励起光の偏光は $\lambda/2$ 板によって調整し、SH 光の偏光はグラントムソンプリズムによって分解した。SHG 光は色ガラスフィルターによって波長分解した後、光電子増倍管によって検出した。

## 結果・考察

Fig.2 はアニーリング中における第二高調波光の強度を示す。測定は 30 ~150 °C の範囲で行い、温度変化率 3 °C/min である。加熱過程に続き、冷却過程にて測定を行った。SHG の温度依存性を Fig.2 に示す。試料の入射角は 45°、励起光の偏光は *p*-偏光である。加熱過程では第二高調波光はガラス転移温度  $T_g \sim 100$  °C よりも 20 °C

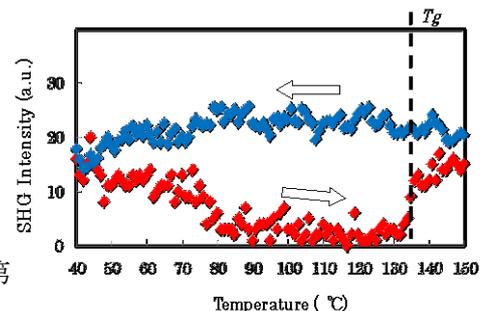


Fig.2 SHG 強度の温度依存性

ほど高温で発生することが分かる。これに対して冷却過程では第二高調波信号はほとんど減少せず維持されていることがわかる。加熱過程では  $T_g$  付近より高温ではマイクロブラウン運動が許容となり、分極が形成されるように再配向する。一方冷却過程では、形成された分極は安定に存在し、ガラス転移点以下でも存在し続ける。

150 °Cにてアニーリングされた PCPS 薄膜の SHG 強度に対する励起光の偏光依存性を Fig.3 に示す。この SHG 強度の偏光依存性は Lanmuir-Blodgett 法等で作成された単分子吸着膜からの表面 SHG 光の偏光依存性とよく一致

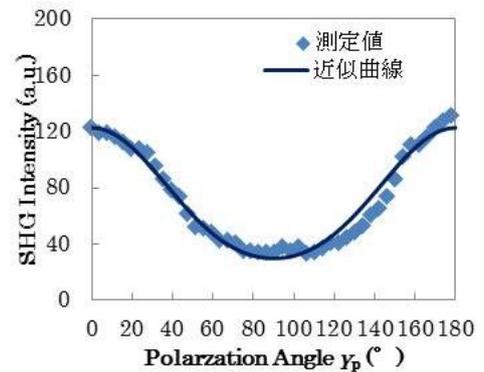


Fig.3 SHG 強度の励起光偏光依存性

している。この表面 SHG の励起光角度依存性は NLO 色素が基板に対する法線に対して  $\Theta$  度傾いていることを仮定したモデルにより説明できる。このモデルによると表面 SHG 光の入射角度  $\gamma_p$  に対する依存性は式(1)によって表される。

$$I_{SH}(\gamma_p, 0^\circ) = K | \cos^2 \gamma_p (A \chi_{zzz,eff} - B \chi_{izi,eff}) + (C \cos^2 \gamma_p - D \sin^2 \gamma_p) \chi_{zii,eff} |^2 \quad \dots (1)$$

ここで A、B、C、D は入射角及び基板、高分子の屈折率にパラメータである。この関係より 2 次非線形型感受率のテンソル成分  $\chi_{zzz}$  と  $\chi_{zii}$  の比を決定することができ、傾き角  $\Theta$  は式(2)のように決定することができる。

$$\tan^2 \Theta = \frac{2}{\left(\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{zii}}\right)} = \frac{2}{\left(\frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_2(\omega)}\right)^2 \left(\frac{\chi_{zzz,eff}}{\chi_{zii,eff}}\right)} \quad \dots (2)$$

この関係を用いると傾き角は 20 ° と決定される。Fig.4 と Fig.5 は様々な膜厚の高分子薄膜から発生した SHG 光の強度及び色素分子の傾き角  $\Theta$  を示す。Fig.4 より、DR1 分極の傾き角度  $\Theta$  は、その DR1 をドーブした PCPS 薄膜の膜厚に依存し、およそ 5  $\mu\text{m}$  のところで、DR1 の分極は最も基板に対して垂直方向に配向しているという結果が得られた。一方、SHG 強度より推測される 2 次非線形型光学感受率は膜厚が 10  $\mu\text{m}$  近辺で最大になっている。現在のところ、非線形型光学感

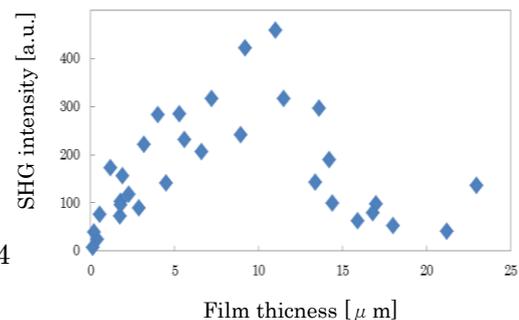


Fig.4 SHG 強度の膜厚依存性

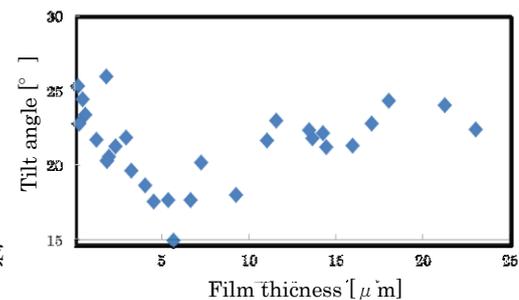


Fig.5 ゲスト色素分子の平均傾き角度の膜厚依存性

受率及び平均傾き角度より見積もられる色素の配向に関するオーダーパラメータは電極間の内部電場の強さ及び金属界面と高分子との界面相互作用のバランスによって決定されるものと考えている。

#### 参考文献

- [1] A.Sugita,M.morimoto,Y.Ishida Chem.Phys.Lett.502 ,34 (2010)
- [2] K.Kajikawa,A Fukuda,H.Takezoe Jpn.J.Appl.Phys.30,1050 (1991)

## 固液界面近傍でのイオン水和殻の振動分光と吸着ダイナミクスの解明

(東北大院・理) ○添田英司,石山達也,森田明弘

### 【序】

水溶液中のイオンは周囲に水和殻を形成し、その性質や構造は溶質によって大きく異なる。疎水性イオンの場合、自身は水分子と相互作用しにくく、第一溶媒和圏に形成される水素結合は通常の水分子が形成するもの比べて安定であることが知られている<sup>(1)</sup>。他にも種々の実験によって疎水性物質周りの性質が調べられている<sup>(2)(3)(4)(5)</sup>。

そして近年、山方らによって電極界面近傍における水和殻の吸着ダイナミクスに関する分光学的実験が報告された<sup>(6)</sup>。電極界面近傍での水和殻のダイナミクスは電気化学反応とも密接に関わり、ミクロな視点での解析も興味深い。本研究は、山方らの実験を想定した分子動力学シミュレーションを行い、イオン水和殻の吸着ダイナミクスの解析を目的とする。

### 【方法】

本研究で想定する実験では、疎水基 CO の吸着した Pt 電極を持つ電解セルにカチオンを含む水溶液を入れ、これに電圧をかけ電極にカチオンを引きつけ、電極近傍の赤外吸収スペクトル(表面増強赤外吸収スペクトル<sup>(7)</sup>)を測定している。そこでシミュレーションでは、カチオンとしてテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA<sup>+</sup>),テトラエチルアンモニウムイオン(TEA<sup>+</sup>),ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)を用い、この水溶液に電場をかけることでスペクトルが測定された電極近傍の環境を再現した。

今回用いた解析手法は主に次の 2 つである。

1 つは電極へ吸着する際の活性化エンタルピーの計算である。まずカチオンと電極の距離を変化させながら、熱力学的積分法により活性化自由エネルギーを得る。加えて自由エネルギーの温度依存性から活性化エントロピーと活性化エンタルピーを得る。この活性化エンタルピーは水和殻の吸着速度の温度変化を決める因子であり水和殻強度の指標になるだけでなく、実験でも求められるため定量的な比較を行うことが可能である。

もう 1 つは吸着に伴う赤外吸収スペクトルの変化の計算である。水和殻はバルクと異なる吸収を示すことから、赤外吸収スペクトルによって水和殻の存在が確認できる。そしてカチオンが吸着する際のスペクトル変化から水和殻の吸着ダイナミクスを解析する。またシミュレーションでは水和殻水分子に限定してスペクトルを測定することができるため実験結果の解釈も行うことができる。

## 【結果と考察】

図1には、Pt電極に吸着したCOの酸素原子とカチオンの重心との距離を横軸にとった自由エネルギー曲線を示してある。この結果から3つのカチオンに共通して水和殻の崩壊に0.5～1.0kcal/molのバリアが存在することがわかる。そしてその大きさはイオンにより異なり、水和殻の強度が異なることを意味している。またTPA<sup>+</sup>、TEA<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>ではCOの近傍での振る舞いが大きく異なっている。これはNa<sup>+</sup>は親水性であり水和されている方が安定であるのに対し、TPA<sup>+</sup>、TEA<sup>+</sup>はより疎水的かつCOも疎水的であることから疎水効果によりCO近傍で安定であると考えられる。

活性化エントロピー及び赤外吸収スペクトルは現在計算中であり、詳細は当日発表する。

## 【謝辞】

本研究では豊田工業大学山方准教授、北海道大学触媒化学研究センター大澤教授に資料を提供して戴くとともに有益なご討論ご助言を戴いた。ここに感謝の意を表す。

## 【参考文献】

- (1) J.Turner, A.K.Soper, *J.Chem.Phys.* **101**, 6116 (1994)
- (2) A.H.Narten, S.Lindenbaum, *J.Chem.Phys.* **51**, 1108 (1969)
- (3) J.L.Green, M.G.Sceats, A.R.Lacey, *J.Chem.Phys.* **87**, 3603 (1987)
- (4) J.Stangret, T.Gampe, *J.Phys.Chem.B* **103**, 3778 (1999)
- (5) P.A.Pieniazek, J.Stangret, *Vib.Spectrosc.* **39**, 81 (2005)
- (6) A.Yamakata, M.Osawa, *J.Am.Chem.Soc.* **131**, 6892 (2009)
- (7) M.Osawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **70**, 2861 (1997)

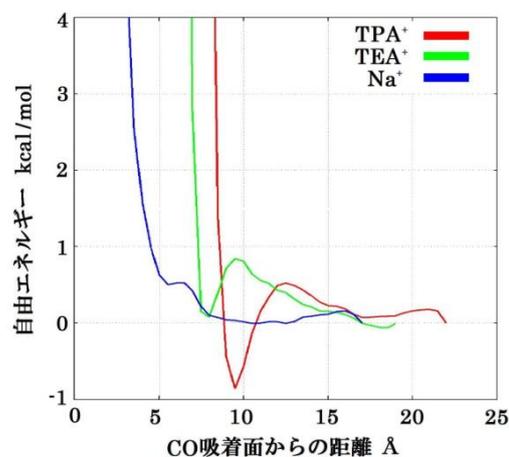


図1 イオン-CO吸着面間距離についての自由エネルギー曲線

### 3P058

#### シリカ基板上マレイミド膜へのアデニン誘導体の固定と振動 SFG 分光

(広島大院・理<sup>1</sup>, AIST・ESPRIT<sup>2</sup>) ○小西 宏明<sup>1</sup>・小山 愛美子<sup>2</sup>・藤原 享子<sup>2</sup>・石橋 孝章<sup>1</sup>

#### [序]

液体と接した膜の界面における分子構造は、電気化学や環境化学などの様々な分野で重要な研究課題である。我々は界面選択的な振動スペクトル測定法である振動和周波発生分光(振動 SFG 分光)により水中における基板上の分子膜の分子構造の研究を行っている。そのために、CaF<sub>2</sub>基板上に蒸着されたシリカ層にシランカップリングにより単分子膜を形成し、基板側からプローブ光を入射する事で水中の分子膜の振動 SFG スペクトルを測定するという手法をとっている。このような配置で様々な膜の振動 SFG 分光を行うためには、測定対象の分子をシリカ基板上に単分子膜として導入する必要がある。本研究では、様々な分子をシリカ基板上に固定する土台として、シリカ基板上マレイミド膜を作製した。マレイミド基はチオール基を持つ化合物と容易に結合する事が知られており、マレイミド膜を作製することで、チオール基を持つ様々な分子の単分子膜をその上に固定することができる。マレイミド膜はマレイミド基を持つシランカップリング剤 N-(3-triethoxysilylpropyl)maleimide(TESPM)を使用して作製し、その後アデニン誘導体である 10-(9-adenyl)decane-1-thiol(ADT)を基板上で反応させることでアデニン膜を作製した(Scheme 1)。シリカ基板上における単分子膜の作製を確認するため、マレイミド膜、アデニン膜のそれぞれについて透過スペクトル、振動 SFG スペクトルを測定した。

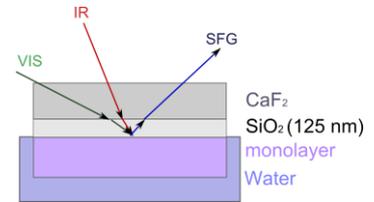
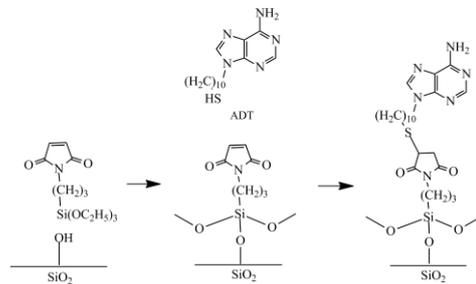


図 1. 水中の単分子膜の振動 SFG 分光

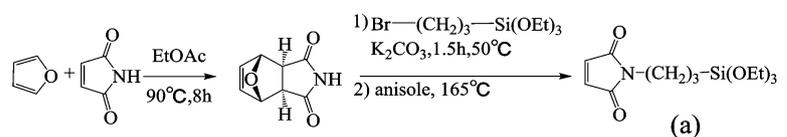


Scheme 1 ADT 膜の作製

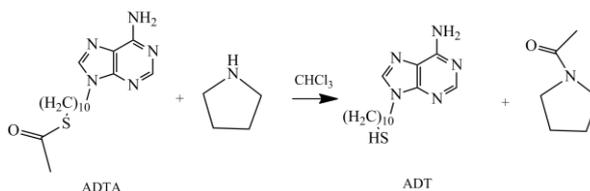
#### [実験]

マレイミド基を持つシランカップリング剤 TESPМ は Scheme 2 で示す方法で合成した[1]。シリカ基板上マレイミド膜は、オゾンクリーニングされたシリカ基板を TESPМ 溶液(溶媒：無水トルエン(10% v/v))中に入れ、37°Cで1日振蕩する事で作製した。マレイミド膜上における ADT 膜の作製は、S-10-(9-adenyl)decyl thioacetate(ADTA)のチオール基をピロリジンで脱保護(Scheme 3)したものをマレイミド膜上に2時間のせる事で行った。

振動 SFG スペクトルはマルチプレックス方式の分光装置で測定した[2]。



Scheme 2 TESPМ の合成法



Scheme 3 ADTA のチオール基の脱保護

## [結果・考察]

作製したシリカ基板上マレイミド膜の透過スペクトルを図 2(a)に示す。マレイミド膜の 220 nm の電子吸収バンドはマレイミド溶液(溶媒:メタノール)の 216 nm の電子吸収バンドに対応すると考えられ、基板上へのマレイミド基の固定が確認できた。溶液と膜でモル吸光係数が同じであると仮定し、バンドの吸光度を溶液の吸光係数と比較する事で、基板上のマレイミド基の面密度を  $2.8 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>と推定した。次に、振動 SFG スペクトルを図 2(b)に示す。振動 SFG スペクトルの測定では、可視プローブ光(530 nm)、赤外プローブ光(1700 cm<sup>-1</sup>)をサンプルに照射した。また、偏光条件は ppp,ssp,sps で行った(左から SFG 光、可視光、赤外光)。測定した振動 SFG スペクトルには 1760 cm<sup>-1</sup> (ssp)、1710 cm<sup>-1</sup>(ssp,sps),1640~30 cm<sup>-1</sup>(ppp,ssp,sps)に振動バンドが確認された。N-メチルマレイミドの振動解析を行った結果から、これらのバンドは C=O 対称伸縮、C=O 非対称伸縮、C=C 伸縮の振動数に帰属された。

続いてマレイミド膜と ADT を反応させる事でアデニン膜を作製した。アデニン膜の透過スペクトルを図 3(a)に示す。アデニン膜の 267 nm の電子吸収バンドはアデニン溶液(溶媒: DMSO)の 260 nm のバンドに対応しており、基板上へのアデニン環の固定が確認できた。マレイミド膜と同様の方法を用いて基板上のアデニンの面密度は  $4.9 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>と推定された。振動 SFG スペクトルを図 3(b)に示した。アデニン膜の測定では、振動バンドの SFG 信号光のエネルギーがアデニンの電子遷移エネルギー(267 nm)に一致するように紫外プローブの波長は 280 nm を選択し、電子共鳴条件下で測定を行った。偏光条件は ppp,ssp,sps で行った。1600 cm<sup>-1</sup>(ppp,ssp,sps)、1520 cm<sup>-1</sup> (ssp,sps)付近に振動バンドが確認された。これらのバンドは複素環伸縮振動に帰属され、アデニン膜の作製が確認できた。今後、アデニン膜の低波数領域の振動 SFG スペクトルを測定すると共に、詳細な解析を行っていく予定である。

## [参考文献]

[1]R.C.Cleavenger and K.D.Turnbull, *Synth.Commun.*, **38**,1379 (2000). [2]T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl.Spectrosc.*, **61**, 459 (2007).

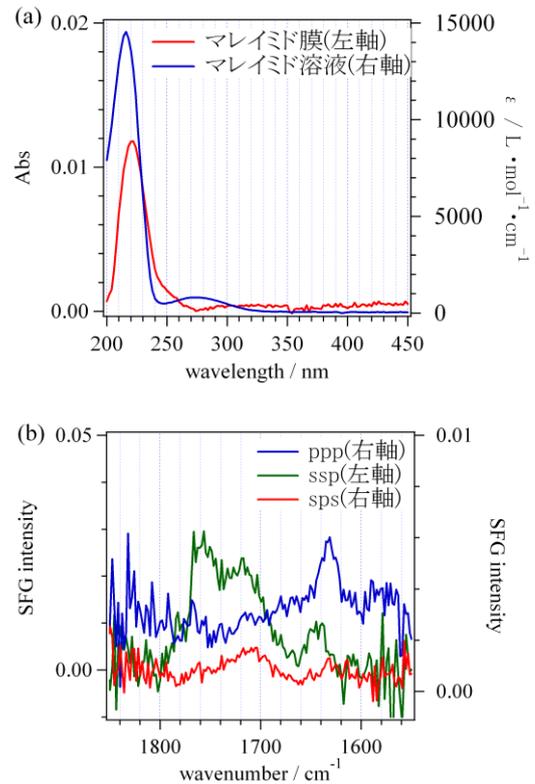


図 2. (a) マレイミド膜の電子吸収スペクトル(b)振動 SFG スペクトル

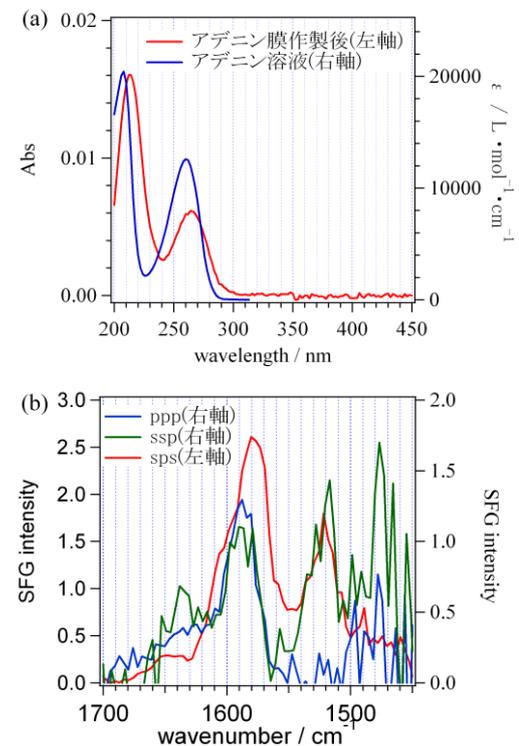


図 3. (a) アデニン膜の電子吸収スペクトル (b)振動 SFG スペクトル

## 窒化タンタルの表面酸化反応と触媒活性変化の理論的研究

(東大院工) ○渡部絵里子、牛山浩、山下晃一

## 1. 背景

燃料電池は、高効率でクリーンなエネルギー源として注目されている。中でも、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は高出力で作動温度が低いため、自動車への搭載や家庭用電子機器の電源として期待されている。PEFC の正極・負極には、触媒として通常白金が用いられている。しかし、白金触媒は高価であり、さらに酸性雰囲気中での活性の低下や正極での酸素還元反応 (ORR) による過電圧の発生などの問題があり、代替材料の開発が望まれている。正極触媒の代替材料の候補の 1 つに遷移金属窒化物が挙げられる。遷移金属窒化物は酸性雰囲気中で安定であり、中でも Ta や Zr などの酸窒化物<sup>1,2</sup>は実験でも ORR 活性が報告されている。

本研究では Ta に注目し、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> の表面状態の違いにより、触媒活性がどのように変化するか理論的に検討した。

## 2. 計算手法

密度汎関数法によって計算を行った。計算パッケージは siesta-2.0.1, siesta-ldau<sup>3</sup> を用いた。交換相関エネルギーは一般化勾配近似 (GGA) を用いて、汎関数は吸着エネルギーの計算に適しているといわれている revPBE を用いた。バンド構造を計算するときのみ+U パラメータを入れ、バルクのバンドギャップが実験値(2.1eV<sup>4</sup>)と一致するようにした。

## 3. 研究内容

## 3-1. 表面の安定性

(100)面・(010)面・(001)面について計算を行った。単位格子を 3 つ積み上げ、それぞれ 20Å の真空層をとり、下 2 層を固定して構造最適化することで図 1 に示すスラブモデルを構築した。表面の安定性を考察するために、以下の式で定義される表面エネルギーを計算した。

$$\text{表面エネルギー} : E_{\text{surf}} = \{E(\text{slab}) - nE(\text{bulk})\} / 2A$$

( $E(\text{slab})$ ,  $E(\text{bulk})$ ) : スラブモデル及び単位格子の全エネルギー,  $n$  : モデルの構築に用いた単位格子数,  $A$  : 表面積

表面エネルギーは、(100)面が 0.08 eV Å<sup>-2</sup>、(010)面が 0.11 eV Å<sup>-2</sup>、(010)面が 0.10 eV Å<sup>-2</sup> となり、(100)面が最安定となった。以上の考察から、今後の計算では(100)面を用いることにした。

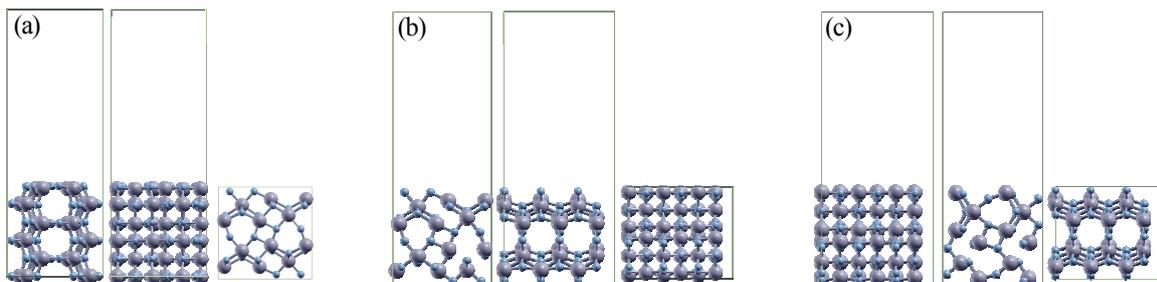


図 1. スラブモデル (a) (100)面 (b) (010)面 (c) (010)面

● Ta ● N

### 3-2. 表面酸素吸着反応

図 2 に示したような、(a)清浄表面 (b)酸素置換表面 (c)窒素欠陥表面を検討することで、酸素の解離吸着の反応活性の違いを考察した。表面はそれぞれスラブモデルの下 2 層を固定して、構造最適化することで構築した。

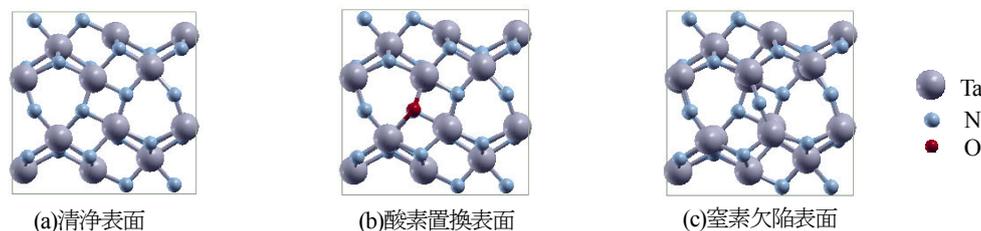


図 2.3 種類の表面構造

3 種類の表面の状態密度は、図 3 (a)~(c)のようになった。横軸がエネルギーで縦軸が状態数である。清浄表面が 1.3 eV のバンドギャップを持つものに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面では Ta の d 軌道がシフトし、バンドギャップが変化している。結果、Valence band maximum (VBM) の主成分は清浄表面は N の 2p 軌道であるのに対して、他の 2 つは Ta の 5d 軌道となった。

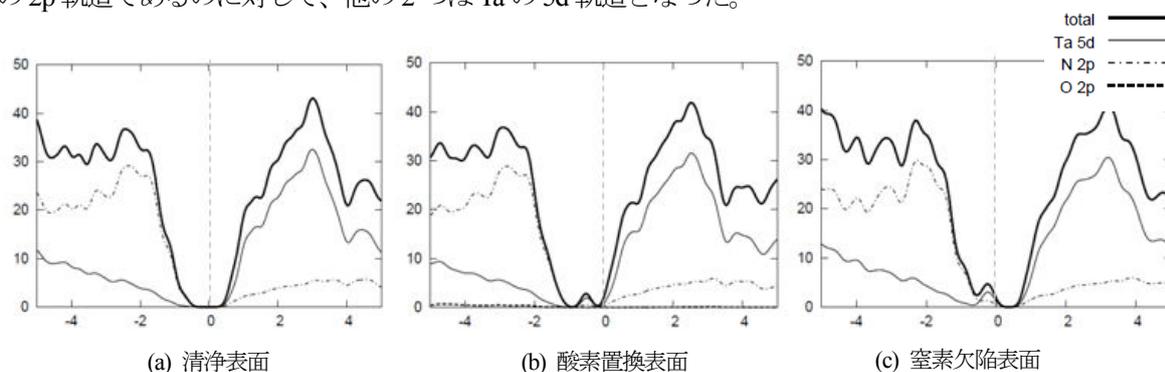


図 3.3 種類の表面の状態密度

次に、表面に酸素を解離吸着させ、吸着エネルギーを計算したところ、清浄表面では-0.4 eV であったのに対して、酸素置換表面・窒素欠陥表面ではそれぞれ-1.5 eV, -2.0 eV と吸着エネルギーが大きくなった。このことから、遷移金属窒化物は表面の構造を少し変えることで、触媒活性が大きく変わることが分かった。こうした考察をもとに、新しい触媒の提案ができると考えられる。

#### 参考文献

1. A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima and K. Ota, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5442.
2. S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B362
3. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745
4. N. Diot, Ph.D Dissertation, University of Rennes 1 (1999) p. 127

## 3P060

### 乾燥に伴うポリビニルアルコールハイドロゲルの網目収縮過程

(明大院理工\*・東京医科歯科大院\*\*)

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

#### 【序論】

ハイドロゲルは、高分子によって構成される三次元網目の中に多量の水を保持できる。その高い含水性により、コンタクトレンズや食品加工シート等として、幅広い分野で利用されている。特に、水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)のハイドロゲルについては柔軟で生体適合性が高いため、人工関節や人工血管、創傷被覆剤等、様々な医用材料としての応用が期待されている。ハイドロゲルは水を主成分とするため、その構造や物性は、乾燥に伴い大きく変化する。我々は、これまでにラマン分光法を用いた研究により、ハイドロゲル中の高分子網目および水の構造が含水率に依存して変化することを明らかにしてきた[1,2]。

本研究では、架橋方法による乾燥メカニズムの違いを明らかにすることを目的として、グルタルアルデヒドを架橋剤として生成した化学架橋 PVA ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。この結果を、凍結融解法により生成した物理架橋 PVA ハイドロゲルの結果と比較する。

#### 【実験】

温度  $80 \pm 10$  °C の条件下で、PVA 粉末（日本合成化学製,  $M_w = 220,000$ ）を超純水に混合して 2 時間攪拌し、PVA 溶液を作成した。このとき、PVA 濃度は 5.63-15.06 wt% とした。生成した溶液を室温まで冷却した後に、触媒である塩酸および架橋剤であるグルタルアルデヒドを加えてガラスシャーレに移し、室温で 72 時間静置して PVA ハイドロゲルを生成した。このとき、塩酸の濃度は、溶液の pH が  $2.00 \pm 0.5$  となるように調整した。また、グルタルアルデヒドの量は、架橋剤濃度が 3.38 wt% となるようにした。合成したハイドロゲルは、温度  $20 \pm 5$  °C、湿度  $50 \pm 10$  % の条件下で約 30 時間超純水に浸し、体積が最大になるまで膨潤させた。その後、温度  $21 \pm 4$  °C、湿度  $50 \pm 10$  % の条件下で、約 300 時間自然乾燥させた。このとき、24 時間毎に試料の質量とラマン散乱を測定した。ラマン散乱の測定には、日本分光製の分光器 NRS-3100 を用いた。

#### 【結果・考察】

本研究では、PVA ハイドロゲル中の水の構造を調べるため、主に水分子の O-H 伸縮振動モードを含む  $2600-4000\text{cm}^{-1}$  の振動数に注目して解析を行った。この振動数には、PVA の 4 個の C-H 伸縮振動モードと、水分子の複数の O-H 振動モードのピークが重なって存在する。本研

究では、この振動域のスペクトルを7個のモードに分離して、解析を行った(図1)。

解析の結果、C-H伸縮振動の振動数については、架橋方法に依らず、乾燥に伴って減少することが明らかになった。C-H伸縮振動の振動数の減少は、C-H結合長の増加を意味する。従って、この結果は、PVA鎖のC-H結合長が乾燥に伴って増加することを示す。このことから、PVA鎖の周囲に存在する水の密度は、乾燥に伴って減少することが分かる。一方、乾燥に伴う水のO-H伸縮振動の

振動数の変化については、物理架橋ゲルの場合には減少するのに対して、化学架橋ゲルの場合には増加することが明らかになった。振動数の増加は水素結合強度の減少を意味する。従って、本研究の結果から、物理架橋ゲルの場合には乾燥に伴って高分子網目内の水の密度が高くなるのに対し、化学架橋ゲルの場合には密度が低くなることが分かる。この結果は、脱水に伴う網目収縮の速度が、架橋方法に依存することを示す。

さらに、化学架橋ゲルについて、絶乾状態まで乾燥した試料のスペクトルを解析した結果、C-H伸縮振動の振動数が hidroゲル生成時のPVA濃度の増加に伴って増加することが分かった。この結果は、化学架橋の架橋密度が、hidroゲル生成時のPVA濃度に依存して変化することを示唆する。

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

#### 【参考文献】

- [1] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 034501.
- [2] Y. Sekine, and T. Ikeda-Fukazawa, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 3419.

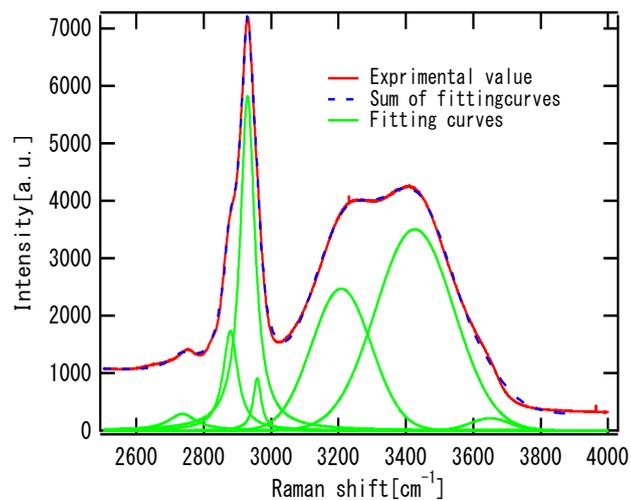


図1 PVA濃度12.17wt%、含水率70.07%の化学架橋PVA hidroゲルのラマンスペクトル