

## 観測できない反応経路は存在するのか？ イオン-分子反応の全体像を捉える実験と量子化学計算との比較

(九州大院総理工)○古屋謙治

**【序論】**イオンビームガイドを用いたイオンと中性種との衝突反応実験では、生成物イオンを全てトラップして検出できること、絶対反応断面積を得られることから、設定した衝突エネルギー範囲内で起こる反応の全貌を知ることができる。一方で、大野と前田により開発された超球面探索法<sup>1</sup>によって、量子化学計算による化学反応経路の全面探索が可能となった。従って、両者の結果を比較し合えば、ある衝突エネルギー以上でどのようなイオンが生成するかだけでなく、どのようなイオンが生成し得ないかということも含めて検証できるはずである。今回我々は、 $\text{CF}_3^+$ と $\text{CO}$ との反応について化学反応経路の全面探索を行い、観測された生成物イオンのしきい値と比較した。その結果、実験では観測されなかったイオンを生成し得る反応経路を計算では見いだした。さらに、他の反応についても検討を進めている。

**【計算手法】**反応物同士の安定な錯合体を B3LYP/6-31+G(d)あるいは UB3LYP/6-31+G(d)レベルで求め、その構造を初期条件として同じ計算レベルで GRRM 計算<sup>2</sup>を実行した。得られた様々な平衡構造(EQ)や遷移構造(TS)のうち重要な構造については、(U)B3LYP/6-311+G(3df)および(U)MP2(full)/6-311+G(3df)レベルで再度構造最適化計算を行い、その構造を使って CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでエネルギー計算を行った。解離チャンネル(DC)については、GRRM 計算で出力される各 EQ の log ファイルを調べ、TS を経由しない DC であるかどうか確認した。

**【 $\text{CF}_3^+$ + $\text{CO}$  反応】**得られた計算結果と実験結果を合わせて図1に示す。実験<sup>3</sup>では $\text{FCO}^+$ (しきい値 $2.39 \pm 0.05$  eV)、 $\text{CF}_2^+$ ( $6.40 \pm 0.20$  eV)、 $\text{CF}^+$ ( $7.48 \pm 0.15$  eV)が観測されている。ただし、 $\text{CF}_2^+$ については $\text{CF}_3^+$ と $\text{N}_2$ との衝突反応実験でも観測されている。よって、 $\text{CF}_2^+$ の生成は衝突誘起解離に由来すると考えられる。

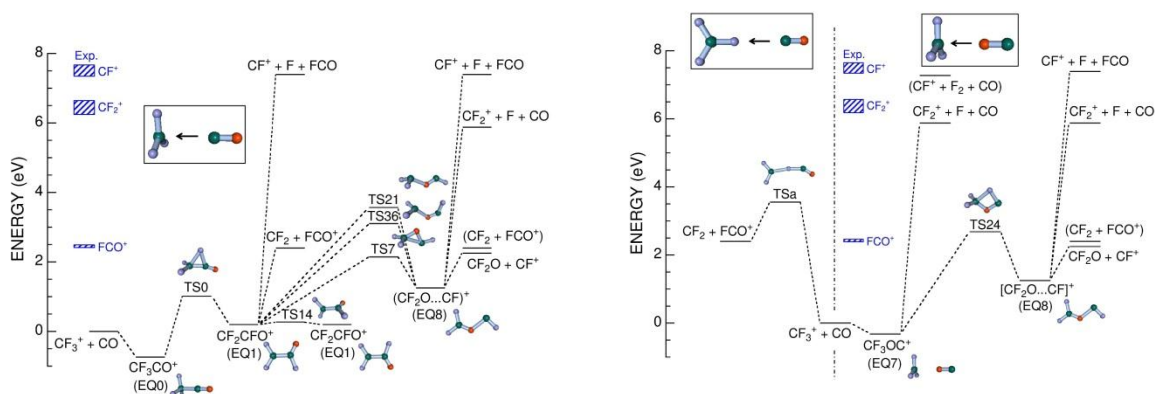


図1.  $\text{CF}_3^+$ + $\text{CO}$  反応のポテンシャルエネルギー局面。(左側)  $\text{CO}$  の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近する場合、(中央)  $\text{CO}$  の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の F 原子に接近する場合、(右側)  $\text{CO}$  の O 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近する場合。EQ と DC 間を結ぶ破線はすべて TS を経由しないことが、GRRM 計算によって確認されている。

図1より、 $\text{FCO}^+$ は次の反応経路、

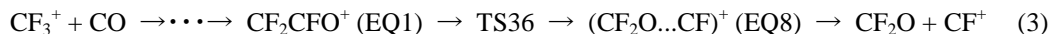


によって生成し、計算で予測されたしきい値(表1参照)は2.4 eVである。この値は観測されたしきい値と極めて良く一致している。

$\text{CF}^+$ の生成についても、



の反応経路を経由する場合、計算値と実験値は良く一致している。しかしながら、 $\text{CF}^+$ の生成については、



を経由すれば、(3)式の経路では3.1 eV、(4)式の経路では2.7 eV 付近にしきい値が観測されてよいこととなる。

経路(3)の場合、EQ1 から TS36(あるいは TS21)への構造変化では、C=C 結合の解離と、新たな C-O 結合の生成を伴わなければならない。しかし、その経路は、よりエネルギーが低く、EQ1 から C=C 結合の解離のみで起こり得る  $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$  生成の経路と競合している。図 1 の破線は固有反応座標に基づく反応経路であるが、実際の反応は固有反応座標上を進んで起こるのではなく、固有反応座標の周辺を振動しながら進んでいくため、その途中ですべて  $\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$  生成に反応が偏ったと考えられる。

経路(4)については、それが抑制される明確な理由を得ていない。なお、実験結果と計算結果を比較すると、 $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$  反応ではもっぱら CO の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近して反応が進んでいるように見える。図 2 に  $\text{CF}_3^+$  の LUMO と CO の HOMO を示す。これら LUMO と HOMO の形状から、定性的には CO の C 側から  $\text{CF}_3^+$  の C 原子に接近して進行する反応が主要であることは理解できるが、定量的にも実験結果を説明できるかどうかは不明である。

#### 【その他の反応】

$\text{O}^+ + \text{CF}_4$  反応<sup>4</sup>では生成物イオンとして  $\text{FCO}^+$  は観測されているが  $\text{CF}_2\text{O}^+$  は観測されていない。一方、 $\text{O}_2^+ + \text{CF}_4$  反応<sup>4</sup>では両イオンとも観測されている。逆に、 $\text{O}^+ + \text{CH}_4$  反応<sup>6</sup>では  $\text{HCO}^+$  と  $\text{CH}_2\text{O}^+$  の両方が観測されている

が、 $\text{O}_2^+ + \text{CH}_4$  反応<sup>6</sup>では  $\text{CH}_2\text{O}^+$  は観測されていない。これらの違いが、反応経路としては存在していても実際には観測されないことに由来するのか、それとも、そもそもそのような反応経路は実験された衝突エネルギーの範囲内では存在しえないことを GRRM 計算によって示すことができるのかを調べるため、 $\text{O}_2^+ + \text{CH}_4$  反応と  $\text{O}^+ + \text{CF}_4$  の GRRM 計算を進めている。討論会では、その結果についても報告する。

#### 【参考文献】

1. K. Ohno and S. Maeda, Phys. Scr., 78 (2008) 058122 and references therein.
2. K. Ohno and S. Maeda, GRRM program Ver.1.20 (2009).
3. K. Furuya and P. B. Armentrout, 第 25 回化学反応討論会要旨集 1P06 (2009).
4. E. R. Fisher and P. B. Armentrout, J. Phys. Chem., 95 (1991) 6118.
5. D. J. Levandier, Y.-H. Chiu, R. A. Dressler, L. Sun, and G. C. Schatz, J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 9794.
6. E. R. Fisher and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys., 94 (1991) 1150.

表 1.  $\text{CF}_3 + \text{CO}^+$  系における反応エンタルピー計算結果

Products	Energy (eV) <sup>1</sup>	Connection
$\text{CF}_3\text{-CO}^+$ (EQ0)	<b>-0.736</b> , -0.732	
$\text{CF}_3\text{-OC}^+$ (EQ7)	<b>-0.320</b> , -0.314	
$\text{CF}_2\text{-CFO}^+$ (EQ1)	<b>+0.195</b> , +0.208	
$(\text{CF}_2\text{O} \dots \text{CF})^+$ (EQ8)	<b>+1.251</b> , +1.268	
$\text{CF}_2 + \text{FCO}^+$	<b>+2.404</b> , +2.414	EQ1
$\text{CF}_2^+ + \text{FCO}$	<b>+4.480</b> , +4.501	
$\text{CF}_2\text{O} + \text{CF}^+$	<b>+2.255</b> , +2.261	EQ8
$\text{CF}_2\text{O}^+ + \text{CF}$	<b>+6.073</b> , +6.097	
$\text{CF}_3 + \text{CO}^+$	<b>+4.925</b> , +5.028	
$\text{CF}_2^+ + \text{F} + \text{CO}$	<b>+5.876</b> , +5.877	EQ7, EQ8
$\text{CF}^+ + \text{F} + \text{FCO}$	<b>+7.394</b> , +7.406	EQ8
$\text{CF}^+ + \text{F}_2 + \text{CO}$	<b>+7.276</b> , +7.264	
TS6	<b>-0.073</b> , -0.076	EQ0-EQ7
TS0	<b>+1.014</b> , +1.015	EQ0-EQ1
TS14	<b>+0.267</b> , +0.278	EQ1-EQ1
TS7	<b>+2.144</b> , +2.178	EQ1-EQ8
TS24	<b>+2.685</b> , +2.707	EQ7-EQ8
TS36	<b>+3.103</b> , +3.053	EQ1-EQ8
TS21	<b>+3.566</b> , +3.662	EQ1-EQ8
TSa	<b>+3.555</b> , +3.573	$\text{CF}_3^+ + \text{CO} - \text{CF}_2 + \text{FCO}^+$

<sup>1</sup>CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G(3df)レベルで得られた値を太字体で、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/MP2(full)/6-311+G(3df)レベルで得られた値をイタリック体で示す。ゼロ点エネルギーの補正には、構造最適化の際の計算レベルで得られた値を用いた。

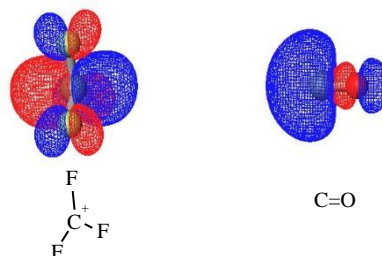


図 2.  $\text{CF}_3^+$  の LUMO (左側) と CO の HOMO (右側)

## 4P002

気相 1,3-ジアザアズレン類における電子状態エネルギー差による発光メカニズムの変化

(<sup>1</sup>日大院工 <sup>2</sup>日大工) ○大越 雄太<sup>1</sup>, 沼田 靖<sup>2</sup>, 安並 正文<sup>2</sup>, 鈴鹿 敢<sup>2</sup>, 奥山 克彦<sup>2</sup>

**[序論]**アズレンは Kasha 則に反し最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) から発光せず、第二励起一重項状態 ( $S_2$ ) から発光する分子である。しかし、1,3 位の炭素を窒素に置換した 1,3-ジアザアズレン (図 1a) は極低温マトリックス中で  $S_1$  蛍光を発することが報告されている<sup>1)</sup>。我々は、溶媒との相互作用のない気相の電子スペクトルの測定を試みることで最終的にジアザアズレン類の発光メカニズムを明らかにすることを目的に研究を進めてきた。その第一段階として入手可能であった 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン (図 1b) の気相での測定を行い、 $S_1$  蛍光および  $S_2$  蛍光を観測した。その結果、 $S_2$  蛍光に対する  $S_1$  蛍光の強度比 ( $S_2/S_1$ ) は高エネルギー励起になるにつれて増加することを見出した<sup>2)</sup>。そこで、本研究では新たに合成に成功した 1,3-ジアザアズレンの気相における電子スペクトルを測定した。その結果、 $S_2$  蛍光の強度が  $S_1$  蛍光に比べて非常に大きいスペクトルが得られ、アズレンに似た発光であった。これらの結果からジアザアズレン類の発光メカニズムについて議論する。

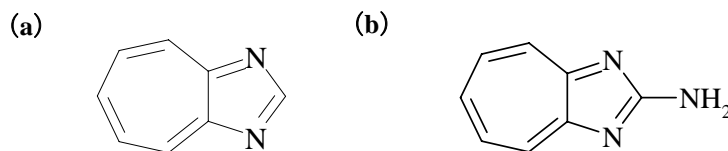


図 1 (a) 1,3-ジアザアズレンと (b) 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン

**[実験]**1,3-ジアザアズレンと 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンは、文献に従い合成した<sup>3)</sup>。合成した試料は再結晶させた後、真空昇華法を用い精製した。精製した少量の試料を石英製のセルに入れ、脱気した後封じ切りした。セルを真鍮製の容器に入れ、バンドヒーター (坂口電熱製 BH3430) を用いて加熱し、試料を気化させた。吸収スペクトルは紫外可視吸光度計 (SHIMADZU 製 UV-2450) を用い、蛍光スペクトルは蛍光光度計 (JASCO 製 FP-6500) を用い測定した。

**[結果と考察]** 図 2 に 1,3-ジアザアズレンの気相での吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。吸収スペクトルから  $S_1$  状態、 $S_2$  状態、 $S_3$  状態のオリジンがそれぞれ  $22000\text{ cm}^{-1}$ 、 $32000\text{ cm}^{-1}$ 、 $40000\text{ cm}^{-1}$  に観測できた。 $S_1$  状態を励起して得た蛍光スペクトルは  $21000\text{ cm}^{-1}$  に極大をもち、振動構造が見られた。これは  $S_1 \rightarrow S_0$  蛍光と帰属される。 $S_2$  オリジンを励起して得た蛍光スペクトルには  $30000\text{ cm}^{-1}$  に極大を持つ  $S_2 \rightarrow S_0$  蛍光と帰属される蛍光が主に観測され、 $S_1 \rightarrow S_0$  蛍光はほとんど現れなかった。気相でこのような  $S_2$  蛍光が  $S_1$  蛍光に比べて強く観測されるのは非常に稀な現象である。 $S_2$  状態を励起したとき、 $S_2$  蛍光が現れるプロセスは二つある。ひとつは  $S_2$  状態 ( $S_2^*$ ) から直接発光する場合 (図 3a)

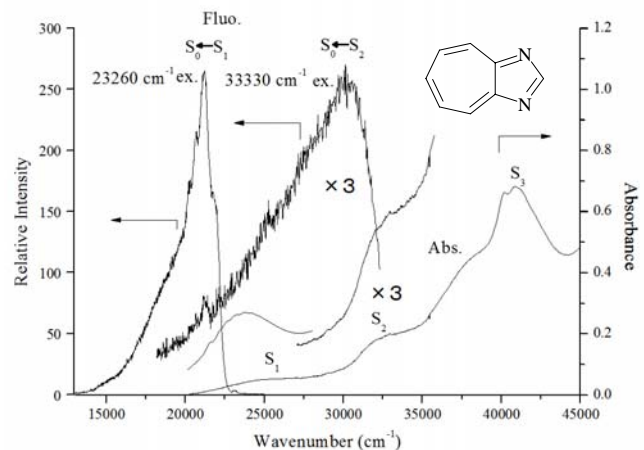


図 2 気相 1,3-ジアザアズレンの電子スペクトル

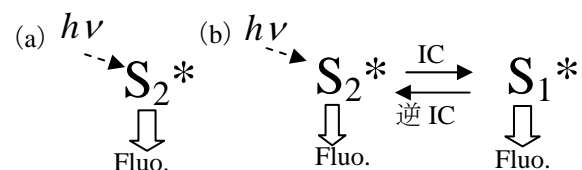


図 3  $S_2$  蛍光プロセス (a) 直接 (b) 逆内部転換

であり、もうひとつは、 $S_2$  状態から  $S_1$  状態へ内部転換で生成した  $S_1$  状態 ( $S_1^*$ ) が逆内部転換の反応で再び  $S_2$  状態に戻り、発光する場合 (図 3b) である。逆内部転換は気相ピレンで観測されている<sup>4)</sup>。ピレンでは励起エネルギーを高くすると  $S_2$  蛍光に対する  $S_1$  蛍光の強度比 ( $S_2/S_1$ ) が増大している。そこで、1,3-ジアザアズレンにおいて  $1000\text{ cm}^{-1}$  毎に  $S_2$  電子状態間で蛍光スペクトル (図 4b、c、d) を測定した。励起エネルギーは、 $S_1$  状態の  $23000\text{ cm}^{-1}$ 、 $S_2$  状態の  $33000\text{ cm}^{-1}$ 、 $34000\text{ cm}^{-1}$ 、 $35000\text{ cm}^{-1}$  で行った。その結果、励起エネルギーが高エネルギー側になるにつれて  $S_2$  蛍光の強度が減少していった。この関係をより詳細に表すために  $S_2/S_1$  と励起エネルギーとの関係を図 5 に示す。比較のために 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの結果も載せている。まず、1,3-ジアザアズレンの結果を見ると  $S_2$  振動過剰エネルギー  $1000\text{ cm}^{-1}$  で励起した場合、 $S_2/S_1$  は約 11.5 とかなり大きい。この値は励起エネルギーが大きくなるにつれて減少し、 $S_2$  振動過剰エネルギーで  $3000\text{ cm}^{-1}$  の場合、約 8 になった。一方、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンでは励起エネルギーの増加に伴い、 $S_2/S_1$  は増加している。

この発光メカニズムの違いをエネルギーダイアグラム (図 6) で考察した。Kasha 則に従う一般的な分子では、 $S_1$  状態と  $S_2$  状態のエネルギーギャップが  $S_1$  状態と  $S_0$  状態とのエネルギーギャップより小さくなり、内部転換過程に差が生じ、分子が  $S_1$  状態にとどまりそこから発光する。しかし 1,3-ジアザアズレンのように  $S_1$  状態と  $S_2$  状態のエネルギーギャップが大きい場合、 $S_2$  状態から  $S_1$  状態への内部転換は効率が悪く、 $S_2$  状態にとどまるため  $S_2$  蛍光が強く観測された。一方、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンでは励起エネルギーの増加に伴い  $S_2/S_1$  は増加しているの

ので、 $S_2$  状態から内部転換によって生成した  $S_1$  状態からの逆内部転換が起こっていると考えられる。さらなる証拠を得るためには不活性な気体を混合して衝突が十分に起こるような条件で蛍光スペクトルを測定し励起エネルギーに対して  $S_2/S_1$  がどのように変化するか調べる必要がある。この結果は、当日報告する予定である。

- [参考文献] 1) G. J. Small and F. P. Burke, *J. Chem. Phys.*, 66, 5, (1977)  
 2) 大越ら 第 4 回分子科学討論会 2010 1P006  
 3) T. Nozoe, T. Mukai, I. Murata *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3352 (1954)  
 4) Baba et al., *J. Chem. Phys.*, 55, 5, (1971)

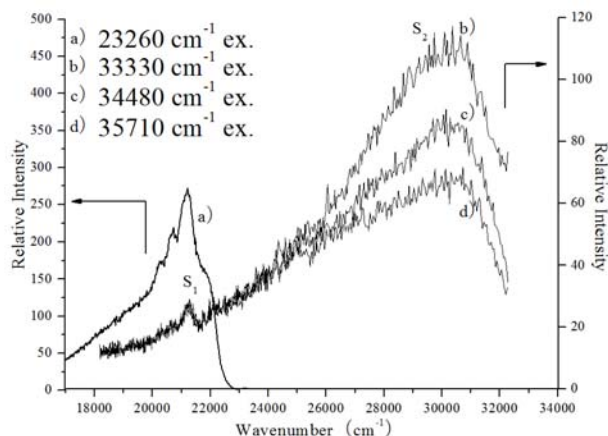


図 4 蛍光スペクトルの励起エネルギー依存性

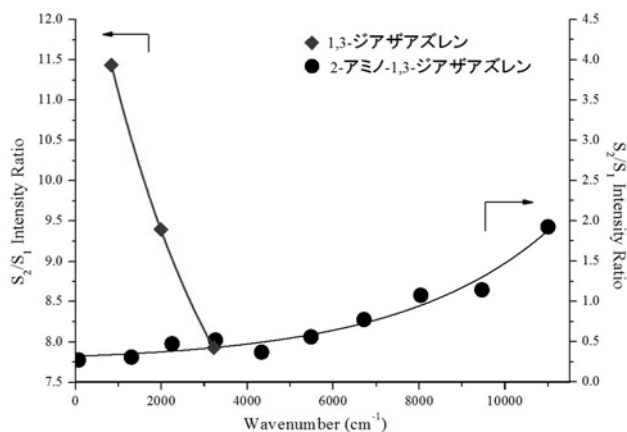


図 5 振動過剰エネルギーと蛍光強度比 ( $S_2/S_1$ )

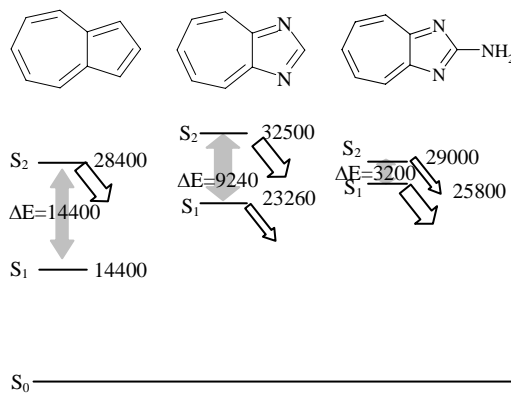


図 6 エネルギーダイアグラム

## 炭酸プロピレンのフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川工大\*・総研大\*\*)○金城貴之\*・川嶋良章\*・廣田榮治\*\*

【序】炭酸プロピレンは高い誘電率を持つため、リチウム電池の電解液としてよく用いられることが知られている。炭酸プロピレンは4位にキラル中心をもつ光学活性分子である。今回、炭酸プロピレンの安定な配座と分子の内部運動に関して詳細な知見を得ることを目的とし、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用いて回転スペクトルを測定し、実験結果と分子軌計算の結果を比較した。

【実験】市販の炭酸プロピレンの試料をステンレス製の液溜めに入れ、これを分子線噴射ノズルに連結して、背圧 3.0 のアルゴンで希釈、真空チャンバー内に分子線として噴射した。ヒーターで液溜めの温度を 60°C前後に保ちながら測定した。7~21GHz の周波数領域を 0.25MHz ごとに 20 回積算しながら掃引した。精密測定の際は、積算回数 100~200 回とした。

【結果と考察】測定周波数領域 7~12.5GHz に現れた 1 組の *a* 型遷移 ( $J=3\leftarrow 2$ ) を手がかりに  $2\leftarrow 1$ 、 $4\leftarrow 3$ 、 $5\leftarrow 4$  の *a* 型遷移を帰属し、さらに *b* 型遷移、*c* 型遷移も帰属した。こうして *a* 型遷移 30 本、*b* 型遷移 19 本、*c* 型遷移 1 本を帰属した。回転スペクトルの解析には Waston の非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて回転定数と 5 個の遠心力歪定数  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  を最小二乗法により決定した (表 1)。Gaussian09 を用いて *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。MO 計算で得られた回転定数と双極子モーメントの値を表 2 に示した。

Table 1 Obtained molecular constants of propylene carbonate

	Experimental
<i>A</i> /MHz	6009.5082 (25)
<i>B</i> /MHz	2236.66802 (42)
<i>C</i> /MHz	1733.73768 (37)
$\Delta_J$ /kHz	0.1359 (91)
$\Delta_{JK}$ /kHz	-0.271 (35)
$\Delta_K$ /kHz	2.53 (51)
$\delta_J$ /kHz	-0.0158 (63)
$\delta_K$ /kHz	-1.01 (17)
<i>N</i> ( <i>a</i> -type)	30
<i>N</i> ( <i>b</i> -type)	19
<i>N</i> ( <i>c</i> -type)	1
$\sigma$ /kHz	7.2

Table 2 Rotational constants and dipole moments estimated by *ab initio* MO calculation

parameter	calculation value
<i>A</i> /MHz	6067.64
<i>B</i> /MHz	2228.76
<i>C</i> /MHz	1727.59
$\mu_a$ /D	5.919
$\mu_b$ /D	2.114
$\mu_c$ /D	0.456

五員環についているメチル基の内部回転障壁  $V_3$  の値は  $1100\text{cm}^{-1}$  と見積もられた。  $a$  型遷移では、メチル基の内部回転による分裂が測定されていないが  $b$  型遷移には  $0.16\text{MHz}$  の分裂が測定されているので、これから  $V_3$  を求めることを検討している。また、4 種類の  $^{13}\text{C}$ 、3 種類の  $^{18}\text{O}$  のスペクトルを帰属した。得られた回転定数と遠心力歪定数および置換座標を表 3 に示す。得られた置換座標より重原子骨格の結合距離と結合角度を計算した。MP2 法から推定された値と比較し、表 4 に示す。結合距離においては、 $r\{\text{C}(4)\text{-C}(5)\}$  が大きく異なっていたがその他は近い値となった。結合角度においては、 $\text{C}(5)$  の関与する角度が大きく異なっていたので検討している。

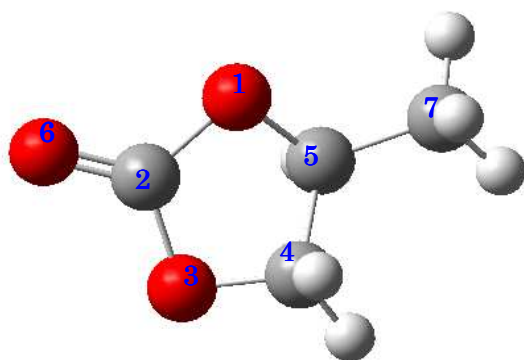


Fig. 1 Propylene carbonate

Table 4 Comparison of  $r_s$ -structure with calculated structure of propylene carbonate

	Experimental	MP2/6-311++G(d,p)
$r_{\{\text{O}(6)\text{-C}(2)\}} / \text{\AA}$	1.1975	1.1932
$r_{\{\text{C}(2)\text{-O}(3)\}} / \text{\AA}$	1.3454	1.3648
$r_{\{\text{O}(3)\text{-C}(4)\}} / \text{\AA}$	1.4348	1.4324
$r_{\{\text{C}(4)\text{-C}(5)\}} / \text{\AA}$	1.4508	1.5232
$r_{\{\text{C}(5)\text{-C}(7)\}} / \text{\AA}$	1.5263	1.5101
$r_{\{\text{C}(5)\text{-O}(1)\}} / \text{\AA}$	1.4825	1.4407
$r_{\{\text{O}(1)\text{-C}(2)\}} / \text{\AA}$	1.3406	1.3629
$\angle\text{O}(6)\text{C}(2)\text{O}(3)$	$124.9^\circ$	$124.7^\circ$
$\angle\text{O}(1)\text{C}(2)\text{O}(3)$	$111.6^\circ$	$110.2^\circ$
$\angle\text{C}(2)\text{O}(3)\text{C}(4)$	$108.7^\circ$	$108.2^\circ$
$\angle\text{O}(3)\text{C}(4)\text{C}(5)$	$105.2^\circ$	$102.8^\circ$
$\angle\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(7)$	$119.5^\circ$	$115.4^\circ$
$\angle\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(1)$	$103.5^\circ$	$101.5^\circ$
$\angle\text{C}(5)\text{O}(1)\text{C}(2)$	$107.4^\circ$	$108.7^\circ$

Table 3 Rotational constants and  $r_s$  coordinates of seven isotopomers of propylene carbonate

Observed	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(7)$
$A_s / \text{MHz}$	6007.316 (23)	5997.512 (23)	5895.515 (28)	5981.976 (20)
$B_s / \text{MHz}$	2224.83975 (44)	2222.47688 (43)	2232.78861 (62)	2181.47220 (20)
$C_s / \text{MHz}$	1726.42566 (45)	1726.17083 (43)	1721.81467 (62)	1699.00075 (40)
$S_a / \text{\AA}$	1.100	-1.133	-0.625	-2.381
$S_b / \text{\AA}$	0.177	0.026	-1.281	0.573
$S_c / \text{\AA}$	0.000	0.412	-0.037	-0.276
Observed	$^{18}\text{O}(1)$	$^{18}\text{O}(3)$	$^{18}\text{O}(6)$	
$A_s / \text{MHz}$	5835.760 (10)	5887.5357 (83)	5956.246 (16)	
$B_s / \text{MHz}$	2224.06128 (21)	2236.53543 (17)	2145.34921 (36)	
$C_s / \text{MHz}$	1711.47267 (21)	1723.64616 (14)	1674.43309 (28)	
$S_a / \text{\AA}$	0.801	0.000	2.204	
$S_b / \text{\AA}$	-1.134	0.934	0.629	
$S_c / \text{\AA}$	0.000	0.116	-0.114	

## —赤外分光法と分散蛍光法によるアプローチ—

(福岡大院・理) ○佐々木寛子 大長繁幸 山田勇治 仁部芳則

【序論】当研究室では、分子が水素結合する際プロトンアクセプターとして働く複素芳香族化合物である2-フルオロピリジンや3-アミノピリジンなどのピリジン誘導体に関する分子間相互作用の研究を行ってきた。今回は、窒素原子に比べ、比較的弱い水素結合を形成すると予測される酸素原子に注目した。しかしながら、酸素原子がプロトンアクセプターとして働く分子に関する分光学的研究例は比較的少なく、十分な議論がなされていない。そこで Fig.1 に示すように芳香環中に酸素原子を含むベンゾフラン(BF)の水およびメタノール溶媒和クラスターについて研究を行った。BF の水素結合クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを、レーザー誘起蛍光(LIF)法と赤外分光(IR-Dip)法、分散蛍光(DF)法を用いて測定した。その結果、水およびメタノール 1:1 クラスターそれぞれに 2 種類の異性体が存在することがわかった。それらのクラスター構造について水やメタノールが  $\pi$  電子あるいは酸素原子のどちらと結合しているのか議論し、混合クラスターの構造についても報告する。

【実験】He キャリアガス 3.0 atm 背圧下の超音速ジェット噴流中で、BF の水またはメタノール溶媒和クラスターを形成させた。LIF 法と IR-Dip 法、DF 法を用いて、それぞれのスペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian03 を使い、B3LYP、M05-2X などの計算レベルで、基底関数は 6-311++G(d,p)を用いて行い、実験結果と比較して構造を決定した。

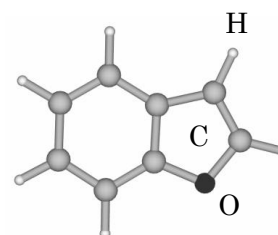


Fig.1 ベンゾフラン

【結果と考察】 Fig.2 に(a)BF (b)BF+水(c)BF+メタノールの LIF スペクトルを示す。BF 単量体の origin band は  $35952\text{ cm}^{-1}$  である。BF に水を加えて LIF スペクトルを測定すると、origin band から +8, +64  $\text{ cm}^{-1}$  にバンドが出現し BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> は異性体が二種類存在することがわかった。

一方、メタノールを加えて測定すると、+33, +46  $\text{ cm}^{-1}$  など複数のバンドが現れ、UVUV ホールバーニングスペクトルの結果から、これらは +33, +46  $\text{ cm}^{-1}$  を origin band とする二種類の BF-(MeOH)<sub>1</sub> 異性体と帰属した。BF-(MeOH)<sub>1</sub> の二つの異性体に関しては、分子間振動の Franck-Condon パターンが大きく異なっている。

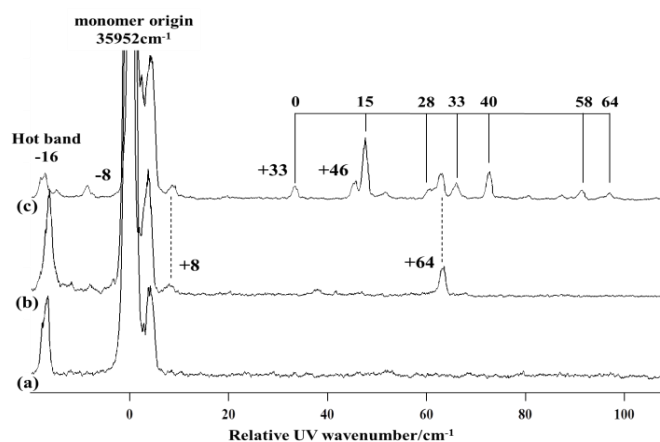


Fig.2 (a)BF (b)BF+水(c)BF+メタノールの LIF スペクトル ※(c)は水も含む

Fig.3 にメタノールクラスターの(a)+33 cm<sup>-1</sup>と(b)+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルを示す。励起波長は散乱光が強く正確な強度比が測定できないので、分子内振動と分子間振動によるスペクトル構造を得るために結合音の領域を比較した。量子化学計算の結果から Fig.3 の数字が示すように、メタノールと  $\pi$  電子が結合した構造が+33 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルを、酸素原子と結合した構造が+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルをよく再現している。また、+33 cm<sup>-1</sup>を励起した DF スペクトルには分子間振動のプロダクションが強く現れているが、+46 cm<sup>-1</sup>を励起したスペクトルには現れていない。これは LIF スペクトルとも対応しており、+33 cm<sup>-1</sup>を origin band にもつクラスターは励起状態において大きく構造が変化していることがわかる。つまり、 $\pi$  電子に結合したクラスターは励起状態において構造が変化するが、酸素原子に結合した場合はほとんど構造変化がないと結論づけることができる。

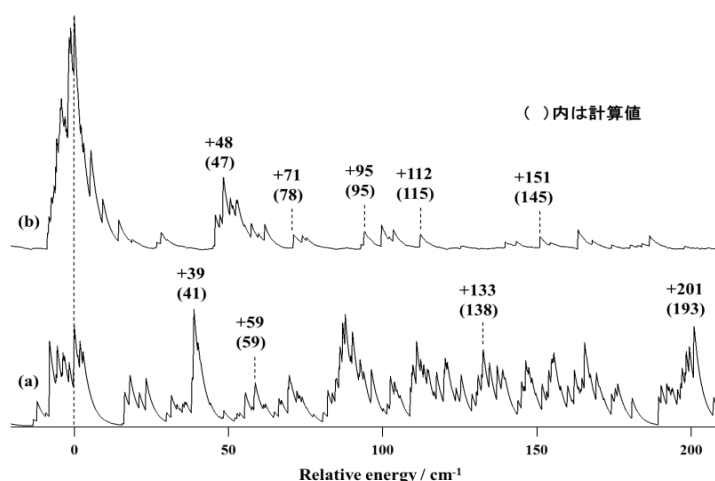


Fig.3 BF-(MeOH)<sub>1</sub> の(a)+33 cm<sup>-1</sup>と(b)+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトル ※計算値は M05-2X 法

Fig.4 に BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> の IR-Dip スペクトルを示す。B3LYP 法と M05-2X 法から、図中に示すように水が BF の酸素原子に水素結合し、さらに水の酸素原子にメタノールが水素結合した WM 構造と、その逆の順で水素結合した MW 構造の 2 つが得られた。それらの構造において、2 つ目の溶媒分子が BF の五員環側で環状構造を組むものと、六員環側で環状構造を組むものが得られた。TDDFT の結果から、両計算レベルとも、モノマーからのクラスター形成による S<sub>1</sub> 電子遷移エネルギー変化が六員環側でリングを組んだ構造はブルーシフト、五員環側で組んだ構造はレッドシフトを示した。LIF スペクトルから BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスター由来のバンドは BF モノマーの origin band から 8 cm<sup>-1</sup> 低エネルギー側に現れるので、TDDFT の結果と比較すると BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスターの構造は五員環側でリングを組んだ WM5 または MW5 構造であると推測できる。赤外スペクトルの実測値と B3LYP 法、M05-2X 法による計算値を比較すると、どちらの計算でも MW5 構造のステイックスペクトルが 2 本の水素結合した OH 伸縮振動のバンド間(3478, 3597 cm<sup>-1</sup>)の分裂をよく再現している。以上の結果から BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスターの構造は MW5 構造と帰属できる。

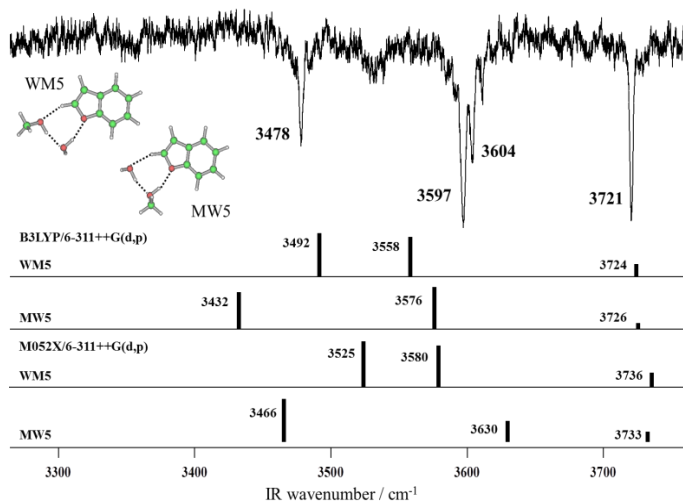


Fig.4 BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> の IR-Dip スペクトル



## レーザー脱離法を用いた不揮発性分子と その分子クラスターのレーザー分光

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大・理<sup>2</sup>, 横浜市大<sup>3</sup>) ○片桐 勇志<sup>1</sup>, 中岡 拓馬<sup>2</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>,  
井口 佳哉<sup>1</sup>, 三枝 洋之<sup>3</sup>

### 【序】

我々の研究グループでは現在、大分子量の不揮発性機能性分子の超音速ジェットレーザー分光を行っている。試料分子を超音速ジェットにするには試料を気化させる必要があり、これまで気化させる手法として加熱気化法を用いてきた。しかし分子量が大きくなるにつれて、加熱による試料気化は困難となる。そこで我々は、加熱気化法に代わる気化手法としてレーザー脱離法の開発を進めている。

昨年の討論会において我々は、生体関連分子である Tyramine や L-Tyrosine(L-Tyr)のレーザー脱離(LD)/レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルの測定について報告した[1]。本研究で我々はさらにレーザー脱離ノズルを改良し、これまでの Tyramine や L-Tyr に加えて、大分子量の不揮発性包接化合物である calix[4]arene(M=424)や calix[6]arene(M=636)の LD/LIF スペクトルの測定に成功した。これらの結果を報告する。

### 【実験】

**実験装置全体図** : Fig.1(a)に実験装置全体図を示す。まず、試料とグラファイトを質量比 9:1 で混合して 1000kg/cm<sup>2</sup> の圧力で押し固め成型したペレットに脱離レーザー(Nd:YAG レーザーの 2 倍波 532nm, laser power 2~10mJ)を凸レンズ(f= 500mm)で集光して照射し、試料を脱離気化させる。キャリアガス(He 3atm)と共に気化した試料を直径 2mm のチャンネルを通して真空チャンバー内に噴出し、超音速ジェットとする。ジェットに対して垂直方向から紫外レーザーを照射し、波長掃引して蛍光強度をモニターすることで LIF スペクトルを得た。

**レーザー脱離ノズル部の拡大図** : 昨年の討論会で我々はチャンネル型およびフロント照射型ノズルを用いた結果について報告したが、本研究ではレーザー脱離ノズルをさらに改良した。

Fig.1(b)にレーザー脱離ノズルの拡大図を示す。ペレットを回転させ、脱離レーザーの照射位置をショット毎に変えることでレーザー脱離のショット毎の変動を抑えた。また超音速ジェットに向かい合う方向からスポット径を 1mm に絞った脱離レーザーを照射することで、試料気体の脱離方向とキャリアガスの進行方向を揃え、分子流の乱れを抑えた。

測定試料は calix[4]arene(C4A)及び calix[6]arene(C6A)を用いた。

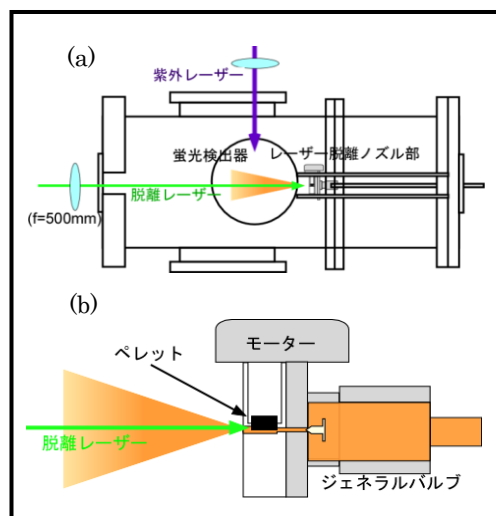


Fig.1 (a)実験装置全体図

(b)レーザー脱離ノズルの拡大図

## 【結果と考察】

### ・ C4A

Fig.2(a)、(b)にそれぞれ C4A の LD/LIF スペクトル、加熱気化ノズルを用いて測定した LIF スペクトルを示す。Fig.2(a)、(b)の最も低波数の  $35357\text{cm}^{-1}$  のバンドは C4A の 0,0 バンドである。LD/LIF スペクトルに観測された 0,0 バンド以降の高波数領域における振電バンドは、加熱気化/LIF スペクトルの振電バンドとすべて一致している。また LD/LIF

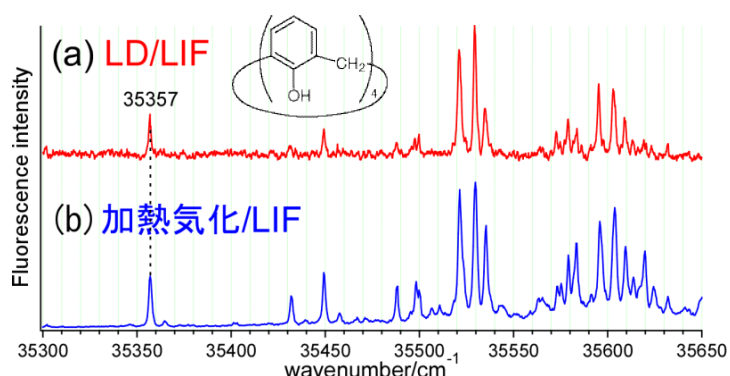


Fig.2 (a) C4A の LD/LIF スペクトル

(b) 加熱気化法を用いて測定した LIF スペクトル

スペクトルにおいて観測されたすべてのバンドがシャープなバンドであり、本研究で改良したレーザー脱離ノズルを用いることで、加熱気化法を用いた場合と同等の分子冷却効果が達成できた。

この様に生体関連分子だけでなく C4A の様な不揮発性の包接化合物にもレーザー脱離法を用いることで、電子スペクトルの測定が可能となった。

### ・ C6A

Fig.3に C6A の LD/LIF スペクトルを示す。これまで C6A は加熱気化法による試料気化が困難であるために、電子状態の観測が出来なかった。しかしレーザー脱離法を用いることで、C6A のジェット冷却した電子スペクトルの測定が可能となった。

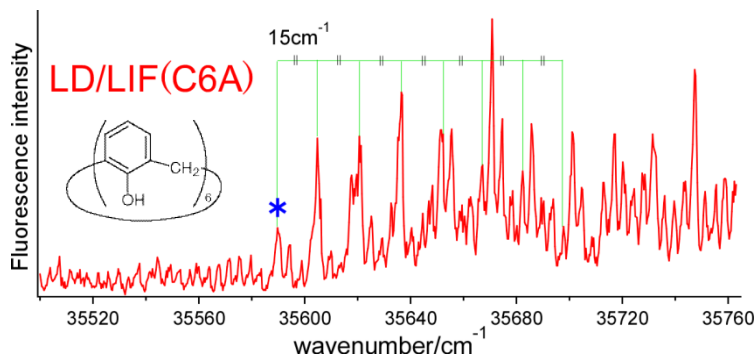


Fig.3 C6A の LD/LIF スペクトル

Fig.3 において \* で示した

$35590\text{cm}^{-1}$  のバンドが C6A の 0,0 バンドであると考えられる。このスペクトル中には約  $15\text{cm}^{-1}$  の低振動のプログレッションが現れており、C4A に比べ C6A の方がよりフレキシブルな構造であることが分かる。さらに C4A より C6A の電子遷移エネルギーが高いことから、C4A に比べて C6A は phenolic OH で作る分子内水素結合が弱いことが分かる。また、\* のバンドに由来する多くの振電バンド以外にも他のコンフォーマーに由来した振電バンドが現れていることが予想される。従って、分子種を選別するために UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定や IR-UV 二重共鳴分光法により赤外スペクトルを測定する予定である。また発表では、量子化学計算を用いて C6A の安定構造を探索し、実測で観測された C6A の分子構造の決定を行う。

4P006

## 温度可変イオントラップ分光装置を用いた 水和金属イオンの赤外分光

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大理<sup>2</sup>) ○石川春樹<sup>1</sup>, 中野拓海<sup>1</sup>, 渋谷卓也<sup>2</sup>, 富宅喜代一<sup>1</sup>

【序】金属イオンの微視的水和は基本的かつ重要な問題であり、水和構造や分子間の相互作用を調べるためにクラスターを用いた種々の分光研究が行われている。特に近年の赤外分光研究の進展により、種々の水和金属イオン系における水和構造の決定がなされてきた[1]。微視的水和構造における重要な問題の1つに温度依存性が挙げられる。その解明のためには様々な温度に制御したクラスターについて分光研究を行う必要がある。そこで、我々は温度制御した He バッファーガスとの衝突を利用した温度可変 22 極イオントラップ分光装置を用いた水和金属イオンの温度効果についての研究を行っている。昨年の本討論会で本研究の進展状況を報告した[2]が、その後の実験条件の詳細な検討や、データ取得方法の改良などを行うことで、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$  について 30 K から室温までの広い領域で温度制御した光解離スペクトルの測定に成功した[3]。そこで、この温度可変イオントラップ分光装置を用いた赤外分光を進めている。本研究では、先行して可視光解離分光を行っている 1 価水和カルシウムイオンを対象とした。 $\text{Ca}^+$ の水和では水分子の個数により  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{CaOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  の安定性が入れ替わることが報告されており[4, 5]、この点でも興味を持たれる系である。これまで 2 価イオンについての赤外分光は報告されている[6]が、1 価イオンについては報告がなく、水和構造については理論計算が報告されている[5]。そこで、本研究では通常赤外光解離分光を行うことから始めた。本講演では 1 価水和カルシウムイオンの赤外分光の現状について報告する。

【実験】本研究で用いた温度可変イオントラップ分光装置は既報の装置[7]を用いた。本研究ではレーザー蒸発法を用いて  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターを生成し、目的のイオンのみを質量選別して 22 極イオントラップに導入する(図 1 参照)。通常赤外光解離分光を行う場合には、22 極イオントラップをイオンガイドとして用いた。そこへ赤外光解離レーザー光を照射し、解離生成物を質量選別し検出した。解離生成物の量をモニターしながらレーザー波長を掃引することで光解離スペクトルを得た。イオンの温度は、イオントラップ内へ温度制御した He バッファーガスを導入し  $\text{a}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と多重衝突させて制御する。可視光解離分光により我々の実験条件では 5 ms の捕捉でイオン温度が平衡になっていることが確認されている。

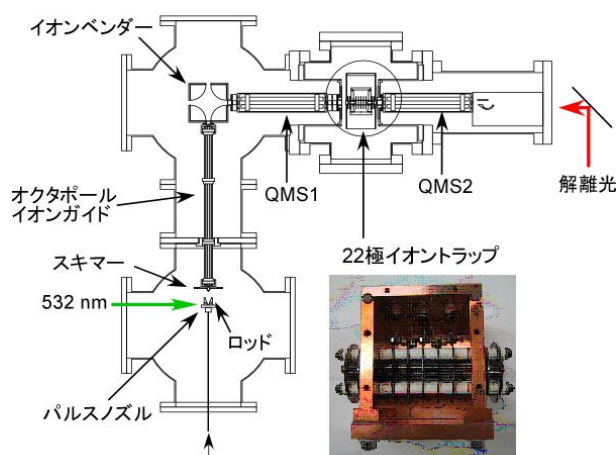


図 1 実験装置の概略図

御した He バッファーガスを導入し  $\text{a}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と多重衝突させて制御する。可視光解離分光により我々の実験条件では 5 ms の捕捉でイオン温度が平衡になっていることが確認されている。

【結果と考察】まず  $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して通常赤外光解離分光を行った。図 2 左に得られた赤外スペクトルを示した。上から順に  $n = 3$  から 6 の結果で、最下段には  $\text{CaOH}^+(\text{H}_2\text{O})_5$  のスペクトルを併せて示した。 $n = 3$  では  $3540 \text{ cm}^{-1}$  にピークを持つバンドが現れるが、 $n$  が大きくなるにつれてピークが低波数にシフトするとともにバンド幅が広がっていくことがわかった。

各サイズのクラスターについて、B3LYP/6-31++G(d,p)レベルの計算で得られた最安定構造を図2右に、その構造におけるOH伸縮振動強度を実測のスペクトルに棒グラフで重ねて示した。スケール因子は0.958とした。得られた最安定構造はいずれも水分子が直接Ca<sup>+</sup>に配位した構造で、Ca<sup>+</sup>とO原子の距離は2.3–2.5 Åであった。振動数については若干のずれはあるものの、概ね再現している。イオンの冷却を行っていないので、バンドの幅は水和構造の揺らぎによるものではないかと推測される。(d)に示したn = 6のスペクトルでは、計算では現れない3600 cm<sup>-1</sup>よりも高波数側に幅が狭く強いバンドが現れているが、場所と形状がCaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>のものと良く似ており、初段の質量分離が十分でない可能性があるため、再検討の余地がある。CaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>ではOHのO原子とCa<sup>+</sup>も2.34 Åと他の水分子と同様になっているが、CaOH<sup>+</sup>単体の場合(2.03 Å)に比べると長くなっている。また、OHと水分子との水素結合の形成が予想されているが、より低波数の測定を行い水素結合したOH伸縮バンドを確認する必要がある。既報のMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の赤外分光[8]ではn = 4で水素結合した異性体が支配的になっており、MgとCaの安定な配位数の違いが現れたものとなっている。

講演では、現在進めているイオントラップに捕捉したCa<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の赤外分光についても報告する予定である。

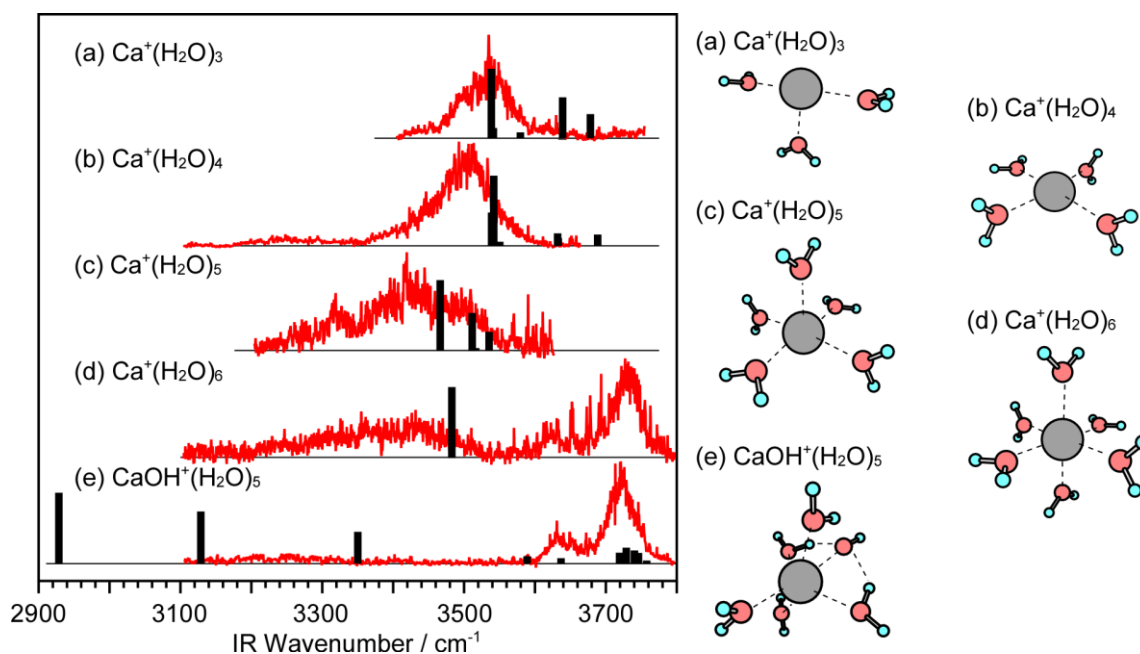


図2. (左)Ca<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n = 3 – 6)及びCaOH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>の赤外スペクトル。(右)DFT計算で得られた最安定構造。最安定構造におけるOH伸縮振動バンドの予測を左図に棒グラフで示した。

#### 【文献】

- [1] 大橋和彦, 分光研究 59 巻 268 (2010).
- [2] 江口徹ら, 第4回分子科学討論会, 1A11 (1996).
- [3] 中野拓海ら, 本討論会, 3A09 (2011).
- [4] M. Sanekata, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 747 (1995).
- [5] H. Watanabe, et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 487 (1997).
- [6] M. F. Bush, et al., *Chem. Phys. Chem.* **8**, 2245, (2007), *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15482 (2008).
- [7] A. Fujihara, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008), *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
- [8] Y. Inokuchi, et al., *J. Phys. Chem. A* **108** 5034 (2004).

4P007

## 7-アザインドール互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応の研究： 赤外スペクトルに現れる重水素置換効果の検討

(神戸大院理) ○高島月子・中野拓海・藪口紘基・富宅喜代一・石川春樹

【序論】7-アザインドール(7-AI)二量体は核酸塩基対のモデルとして多くの分光学的研究がなされてきた。7-AI 二量体 (ノーマル型二量体) は紫外光で励起されると、励起状態二重プロトン移動(DPT)反応を起こすことが知られている。生成した互変異性型二量体は、その後可視光を発して基底状態に戻った後、逆 DPT を起こし再びノーマル型二量体に戻る (図 1 参照)。逆 DPT 反応に関する研究はほとんど行われていないが、基底状態におけるプロトン移動反応の基本的なモデルとみなすことができ興味を持たれる。そこで、我々は互変異性型二量体の赤外スペクトルの測定による基底状態 DPT 反応の研究を進めてきた。これまでに、互変異性型二量体の NH 基の水素原子を重水素置換すると、図 2 のように NH 伸縮振動バンドの形状が大きく変化することを見出している[1]。本研究ではこの重水素置換効果と DPT 反応の関係を確認するために、DPT 反応が起こりにくいノーマル型二量体について、同様の赤外スペクトルに現れる重水素置換効果を検討した。さらに密度汎関数理論(DFT)計算により7-AI 基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。講演では、これらの結果を合わせて互変異性型及びノーマル型二量体における重水素置換効果と DPT 反応の関係を議論する。

【実験と計算】本研究ではノーマル型二量体の重水素置換体について赤外分光を行った。重水素置換した7-AI 二量体は、試料の7-AI を70度前後に加熱し重水を含んだHeガスとともに真空チャンバー内にジェット噴出することで生成した。赤外スペクトルは蛍光検出赤外-紫外二重共鳴分光法を用いて観測した。紫外光にはNd:YAGレーザー励起の色素レーザーの2倍波を用い、赤外光の発生にはNd:YAGレーザー励起のOPO/OPAシステムを使用した。また、DFT計算はGaussian09を用いてM05-2X/6-31++G(d,p)レベルで行った。図1に示したN-H結合長( $r_1$ ,  $r_3$ )を変えながら各点で構造最適化を行い、Yuらの報告[2]にならって、水素結合したN-H...N部位の2つのNH距離の差 ( $M_1 = r_1 - r_2$ ,  $M_2 = r_3 - r_4$ ) に対する基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を作成した。

【結果と考察】7-AI 二量体の蛍光励起スペクトル中の重水素置換体の帰属は Sakota らの報告[3]に従った。無置換のNH-NH体、1つのNHがNDに置換されたNH-ND体について

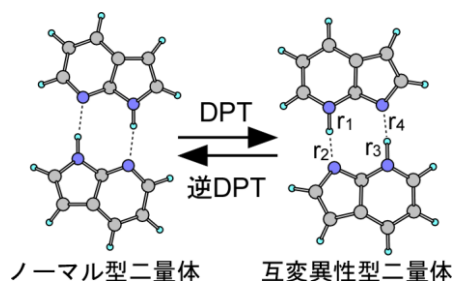


図 1. 7-AI 二量体の二重プロトン移動反応

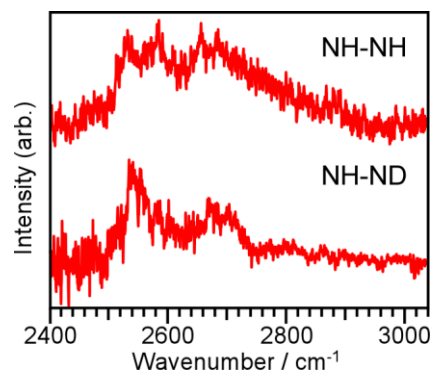


図 2. 互変異性型二量体の赤外スペクトル

NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した結果を図 3 に示した。NH-NH 体のスペクトルは以前の報告[4]と同じである。本研究で初めて測定した NH-ND 体のスペクトルは NH-NH 体のスペクトルとほぼ同じバンドパターンを示した。この結果は、図 2 で示した互変異性型二量体の結果[1]とは大きく異なることが明らかとなった。

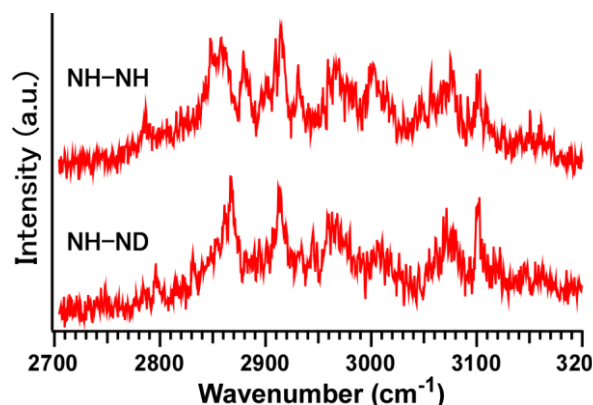


図 3. ノーマル型二量体の赤外スペクトル

DFT 計算の結果、基底状態では DPT 反応は協奏的に進行することが示唆された。

ポテンシャルエネルギー曲面の  $M_1 = M_2$  断面を図 4 に示した。我々の計算では、互変異性型二量体はノーマル型二量体に比べてエネルギー的に  $5700 \text{ cm}^{-1}$  高く、DPT 反応障壁はノーマル型及び互変異性型二量体の安定点からそれぞれ  $6160 \text{ cm}^{-1}$ 、 $480 \text{ cm}^{-1}$  であった。Yu らの報告[2]では後者は  $0.6 \text{ kcal/mol}$  ( $= 210 \text{ cm}^{-1}$ ) であり、我々の値は高めになっているが、反応障壁の値を求めるためにはより高いレベルの計算が必要だと思われる。計算結果に基づく、ノーマル型二量体の NH 伸縮を 1 量子励起しても DPT 反応は起こらないが、互変異性型二量体では、逆対称 NH 伸縮 1 量子 ( $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) でエネルギー的には DPT 反応が可能となることがわかる。

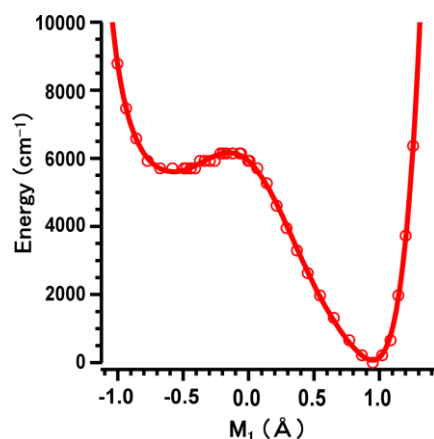


図 4. 基底状態のポテンシャルエネルギー曲線

本研究の結果、ノーマル型二量体と互変異性型二量体では、NH 振動バンドの形状に対する重水素置換効果が大きく異なることが明らかとなった。ノーマル型

二量体であり違いがなかったことは、NH 振動励起後の緩和過程が主に単量体ユニット内の振動相互作用によることを示唆している。一方、互変異性型二量体では 2 つの単量体ユニット間の相互作用が重水素置換で大きく変化すると考えられる。NH-NH 体では二量体を 1 つの分子として取り扱う必要があり、対称及び逆対称 NH 伸縮振動の挙動、振動数が大きく異なると予想される。NH-ND 体では NH と ND 伸縮振動の振動数が大きく異なるために、2 つの単量体ユニット間の相互作用が小さくなるために、NH-NH 体とはスペクトルの形状が大きく異なると解釈された。このような重水素置換効果は 7-AI 二量体の DPT 反応の性質を反映したものと考えられる。

#### 【文献】

- [1] H. Ishikawa, et al. *J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).
- [2] X. Yu, et al. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011)
- [3] K. Sakota, et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 2718 (2005).
- [4] H. Yokoyama, et al. *J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).

## プロトン性イオン液体の蒸発機構

(東工大 理工) 堀川真美, ○赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体とはアニオンとカチオンだけからなる有機塩の総称であり、塩でありながら常温付近で液体という特徴を持つ。従来、すべてのイオン液体は不揮発性と考えられてきたが、2006年にある種のイオン液体は真空下で蒸留が可能であることが報告されたことから[1]、気相におけるイオン液体の研究が盛んに行われるようになった。特に非プロトン性(aprotic)イオン液体については、質量分析法、光電子分光法、赤外分光法などによって、アニオンとカチオンが 1:1 の中性イオン対を形成して蒸発することが明らかになっている[2, 3]。一方、プロトン性(protic)イオン液体では図 1 に示したように、カチオンからアニオンへプロトンが移動した 2 種類の中性分子として蒸発すると考えられているが、一部のプロトン性イオン液体のみでしかその蒸発機構は証明されていない[4]。そこで、本研究では数種類の酸と塩基を用いてプロトン性イオン液体を合成し、加熱気化した直後に低温希ガスマトリックス単離して赤外スペクトルを測定することで、気化したプロトン性イオン液体の成分・構造を決定した。同定した分子種および幾何構造に基づいてプロトン性イオン液体の加熱による蒸発機構を議論する。

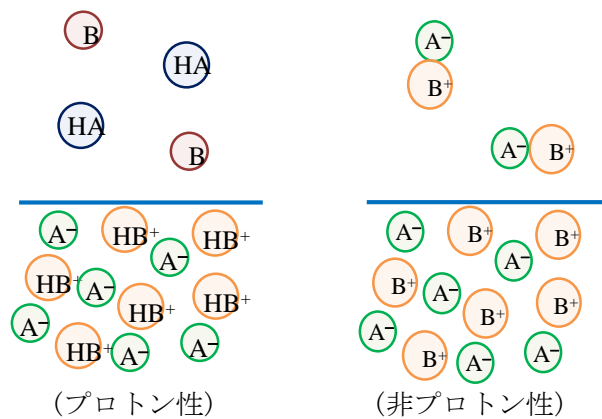


図 1: 考えられているイオン液体の蒸発機構

【実験方法】強酸として bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (HTf<sub>2</sub>N), 弱酸として酢酸, 塩基には triethylamine (Tea) および 1-methylimidazol (Mim) を用いた(図 2)。酸と塩基が等モルになるように精秤し、混合攪拌することでプロトン性イオン液体を合成した。合成した各イオン液体は真空チャンバー内の加熱部分に滴下し、 $10^{-5}$  Pa 程度の高真空下で数時間かけて不純物を除去した。加熱気化させた試料はその場で Ne ガスと混合し、約 6 K に冷却した CsI 基板に吹き付けマトリックス単離した。各酸および塩基についてはあらかじめ 1000 倍程度に Ne で希釈して、マトリックス単離した。各試料は FTIR (Jeol SPX200ST) を用いて積算 100 回、分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  で IR 測定を行った。また、イオン液体を 2 枚の KBr 板で挟んで、室温・液体状態の IR スペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian09 を用いて密度汎関数理論(DFT)の B3LYP/6-31G\* および 6-311++G(3df,3pd) でエネルギー計算、構造最適化、振動数計算を行った。

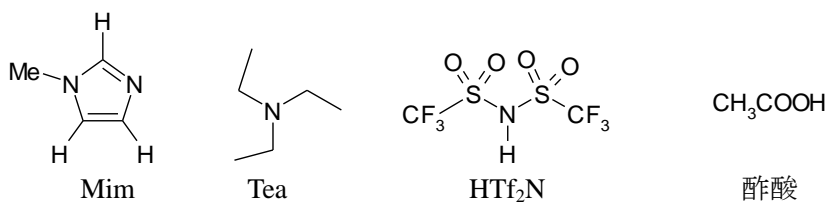


図 2. 用いた塩基と酸

【結果と考察】酢酸, Mim および両者を混合して合成したイオン液体(液体状態およびマトリックス単離状態)の IR スペクトルを図 3 に示す。

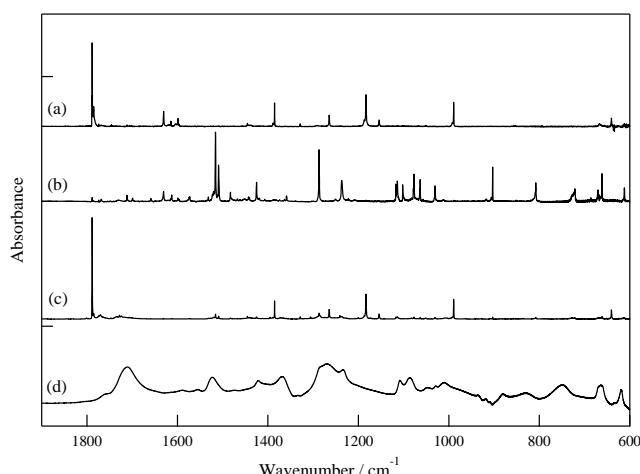


図 3. 酢酸-Mim の IR スペクトル  
(a)酢酸,(b)Mim,(c)酢酸-Mim (マトリックス)  
(d) 酢酸-Mim(室温・液体)

加熱気化したイオン液体のスペクトルは液体とは全く異なっており, ほぼ酢酸のスペクトルと一致した。また, 非常に強度は弱い Mim と一致するバンドも観測された。すなわち, 酢酸-Mim イオン液体は, プロトンが移動した 2 種の中性分子として気化することが示された。この結果は, 過去の報告とも一致する[4]。

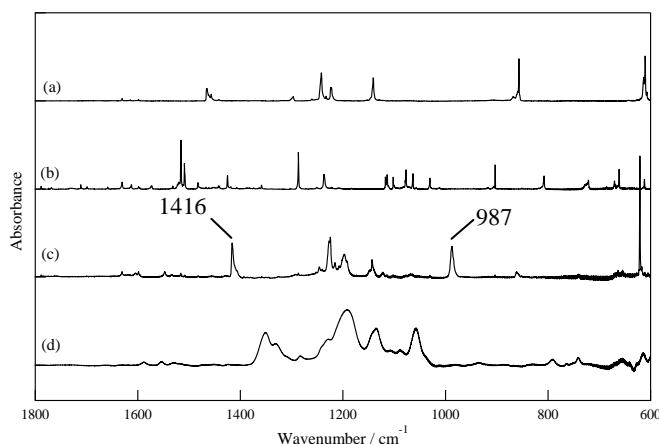


図 4. HTf<sub>2</sub>N-Mim の IR スペクトル  
(a)HTf<sub>2</sub>N,(b)Mim,(c)HTf<sub>2</sub>N-Mim(マトリックス)  
(d) HTf<sub>2</sub>N-Mim (室温・液体)

図 4 に HTf<sub>2</sub>N, Mim および混合物のイオン液体を示す。HTf<sub>2</sub>N-Mim イオン液体の液体状態のスペクトルは Tf<sub>2</sub>N アニオンを有する非プロトン性イオン液体に類似していた。加熱気化した HTf<sub>2</sub>N-Mim のスペクトルは, 各中性分子(HTf<sub>2</sub>N, Mim)のスペクトルと明確に異なっており, 1416, 987 cm<sup>-1</sup> 付近に特徴的なバンドが出現した。こうした特徴は, 既報した非プロトン性イオン液体[Emim][Tf<sub>2</sub>N]のマトリックス単離 IR スペクトルでも現れていることから, 図 5 に示した N<sup>+</sup>⋯H<sup>+</sup>-C(2)あるいは N<sup>+</sup>⋯H<sup>+</sup>-N(3)に水素結合を有するイオン対構造を考えることでスペクトルの説明ができる[3]。すなわち, HTf<sub>2</sub>N-Mim はプロトン

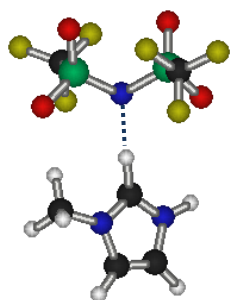


図 5. 予想される HTf<sub>2</sub>N-Mim イオン対構造

性イオン液体であってもイオン対として蒸発すると考えられる。

HTf<sub>2</sub>N-Tea イオン液体のスペクトルは液体状態, マトリックス単離状態ともに, HTf<sub>2</sub>N-Mim によく似ており, イオン対で気化すると考えられる。すなわち, 強酸である HTf<sub>2</sub>N 由来のプロトン性イオン液体はイオン対として蒸発し, 弱酸由来のプロトン性イオン液体はプロトンが移動した 2 種の中性分子として気化することが示唆された。当日は量子化学計算を用いた各イオン対の構造を報告するとともに, プロトン移動と気化機構について議論する予定である。

【参考文献】 [1] M.J. Earle et al. Nature 439 (2006) 831. [2]例えば, J.P. Armstrong et al. Phys.Chem.Chem.Phys. 9 (2007) 982. [3] N. Akai et al. J.Phys.Chem.B 113(2009) 4756. & Chem.Lett. 37 (2008) 256. [4]例えば, R.W.Berg et al. J. Phys. Chem. A 144 (2010) 10834.



## 時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いた NO<sub>3</sub> ラジカルと NO<sub>2</sub> の反応速度定数の決定

(東京学芸大・教育学<sup>1</sup>, 広島市大・情報科学<sup>2</sup>)

○中野 幸夫<sup>1</sup>, 定森 健悟<sup>2</sup>, 寶諸 祐一<sup>2</sup>, 石渡 孝<sup>2</sup>

### 【序論】

大気汚染物質としてよく知られている窒素酸化物の主な成分は、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub>)、五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、亜硝酸 (HNO<sub>2</sub>)、硝酸 (HNO<sub>3</sub>) などである。これら窒素酸化物は対流圏オゾンの生成などにかかわるため、大気において、特に重要な化合物として知られている。大気中に存在する窒素酸化物の主な発生源は、自動車などの内燃機関中において酸素原子と窒素分子の反応により生成される NO である。大気中に放出された NO は、その後の段階的に酸化されること、また、これらの窒素酸化物が互いに反応し合うこと、また、他の化合物と反応することにより、様々な窒素酸化物が大気中において存在するようになる。このような窒素酸化物は大気中において、それぞれ重要な役割を持っている。例えば、NO<sub>3</sub> ラジカルは、大気中に放出された硫黄を含む化合物を酸化することにより、最終的にエアロゾルや雲の凝集核を形成に影響する。

本研究では、これらの窒素酸化物同士の反応のうち、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の間で起こる平衡反応に注目した。NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大気での役割を図 1 にまとめた。図 1 に示したように、この反応で生成される N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はエアロゾル上における不均一反応により、HNO<sub>3</sub> となり、エアロゾルに取り込まれ大気中より窒素酸化物を取り除く作用があるため、この反応は大気の酸化能に影響する反応である。その反応式を以下に示す。

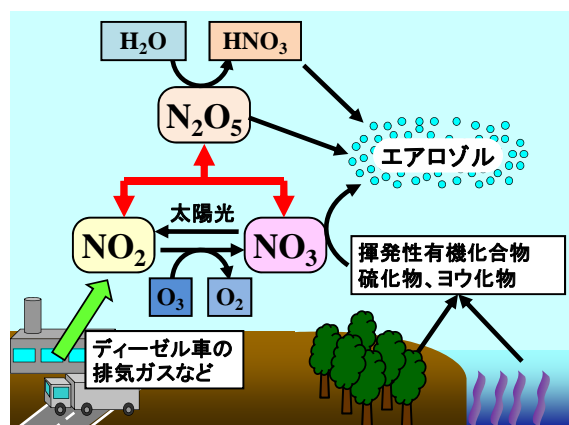


図 1 NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大気中での役割



ここで M は第三体を表わしている。この反応は圧力依存の反応であり、その反応速度定数は以下に示した Tore の式によって表わされる。

$$k_1 = \left( \frac{k_1^{\text{low}} [\text{M}]}{1 + (k_1^{\text{low}} [\text{M}] / k_1^{\text{high}})} \right) F_c \left\{ 1 + \left[ \log \left( k_1^{\text{low}} [\text{M}] / k_1^{\text{high}} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (2)$$

ここで、 $k_1^{\text{low}}$  と  $k_1^{\text{high}}$  は低圧限界と高圧限界の速度定数、 $F_c$  は broadening factor と呼ばれる定数である。大気化学反応の反応速度のデータベースを提供している NASA/JPL と IUPAC のそれぞれデータベースにおいて推奨されている  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値が異なっている。そこで、本研究においては、時間分解型キャビティーリングダウン分光法 (TR-CRDS) を用いて、 $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  の反応速度の高精度な測定を行い、 $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値の決定を行った。

### 【実験】

本研究では TR-CRDS 法を用いて、 $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  との反応測定を行った。その測定の際に用いた TR-CRDS 法の装置を図2に示した。装置には2台のパルス発振  $\text{Nd}^3\text{:YAG}$  レーザーを用いている。一台は光分解用レーザーとして用い、このレーザーからの第4高調波 (266 nm) により  $\text{N}_2\text{O}_5$  を分解し、 $\text{NO}_3$  ラジカルを反応管内に生成させた。レーザー光分解によって反応管内に生成した  $\text{NO}_3$  ラジカルは、もう一台のパルス発振  $\text{Nd}^3\text{:YAG}$  レーザーの出力を色素レーザーにより波長変換を行い 662 nm のレーザー光を出力させて、その波長での  $\text{NO}_3$  ラジカル吸収 ( $\tilde{\text{B}}^2\text{E}' \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\text{A}'_2$  バンド) を用いて  $\text{NO}_3$  ラジカルの濃度を検出した。遅延時間を置いて、この光分解用レーザーと検出用レーザーの2台のレーザーを発振させることにより、その遅延時間における  $\text{NO}_3$  ラジカル濃度を決定することができる。その遅延時間を変化させて測定を行うことにより、 $\text{NO}_2$  との反応によって減少する  $\text{NO}_3$  ラジカルの濃度の時間変化を得ることができる。このような手順により、反応速度定数の決定を行った。

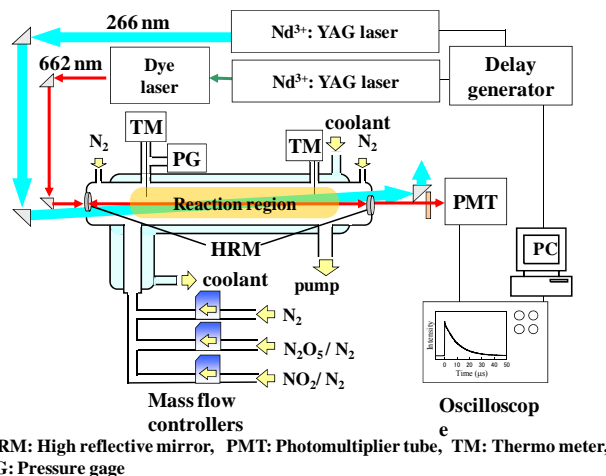


図2  $\text{NO}_3$  ラジカルと  $\text{NO}_2$  の反応測定に用いた時間分解型キャビティーリングダウン分光法測定装置

### 【結果と考察】

本研究で得られた  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値とそれらの NASA/JPL と IUPAC のデータベースにおける推奨値を表に示した。本研究で決定された値は、NASA/JPL の推奨値よりも 10-40% 高く、IUPAC の推奨値に近い値であった。

表  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$  の反応に対して、本研究で決定された  $k_1^{\text{low}}$ 、 $k_1^{\text{high}}$ 、 $F_c$  の値と NASA/JPL と IUPAC のデータベースで推奨されている値

$k_1^{\text{low}} /$ $10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_1^{\text{high}} /$ $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$F_c$	reference
2.0	1.4	0.60	NASA/JPL
3.6	1.9	0.35	IUPAC
3.1	1.6	0.60	This work

## 4P010

### 数サイクルパルスにより誘起されるメタン分子からの高エネルギープロトン放出

(東大院理) ○三浦 瞬、沖野 友哉、山内 薫

【序】強光子場( $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)中において、分子はイオン化し、クーロン爆発することが知られている。炭化水素分子のイオン化および解離のメカニズムは、放出されるプロトンの運動エネルギーによって調べることができる[1]。また、近年の研究では、多価の親イオンの協奏的クーロン爆発過程によって高エネルギーのプロトンが放出されることが明らかとなった[2]。本研究では、炭化水素分子からのプロトン放出のメカニズムについて調べるため、メタン分子に数サイクルパルス( $\sim 8$  fs)を照射した際に放出されるプロトンの運動エネルギー分布について、そのパルス幅依存性及び強度依存性を調べた。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーからの出力 (5 kHz, 4 mJ, 800 nm) を Ne ガスを充填した中空ファイバーに集光し、ウェッジ板とチャープミラーを用いて分散を補償することによって数サイクルパルス( $\sim 8$  fs)を得た。得られた数サイクルパルスを集光ミラー( $f = 100$  mm) を用いてメタン分子線に集光した。生成したイオンを飛行時間型質量分析装置を用いて検出した。集光点におけるパルスエネルギーは 320  $\mu$ J であり、集光強度は 2.6 PW/cm<sup>2</sup> となる。分散補償に用いたウェッジ板によってパルス幅を変化させながら測定を行った。また、半波長板と偏光板を用いてパルスエネルギーを変化させ、パルスエネルギー依存性を調べた。

#### 【結果と考察】

得られたプロトンの運動エネルギー分布には、クーロン爆発に由来するピークが確認された (図 1)。その運動エネルギーは 35 eV を超えることが示された。信号強度が 12 eV 付近にあるショルダーピークの強度の 10 % に減少するエネルギーをこのプロトン放出のカットオフエネルギーを定義すると、図 3 および図 4 のようにカットオフエネルギーのパルス幅依存性とレーザー強度依存性が求められた。図 3 から、パルスエネルギーが一定の場合、パルス幅が長くなるほどカットオフエネルギーが減少することが示された。また、図 4 に示すように、レーザー強度が強いほどカットオフエネルギーは増加しており、レーザーパルスのピー

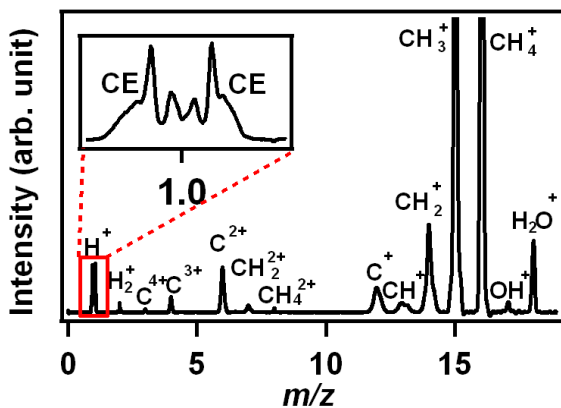


図 1: メタン分子の質量スペクトル  
レーザー偏光方向は TOF 軸と平行  
(8 fs, 2.6 PW/cm<sup>2</sup>)

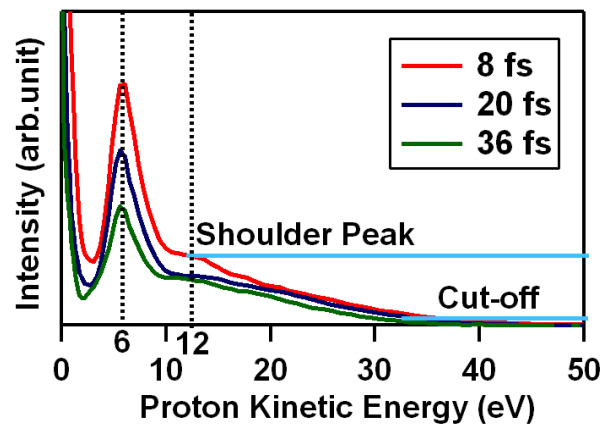


図 2: プロトン放出エネルギー分布

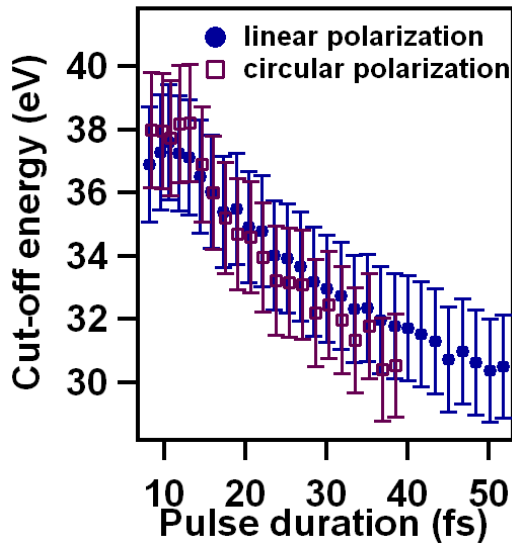


図3:カットオフエネルギーの  
パルス幅依存性 (320  $\mu$ J)

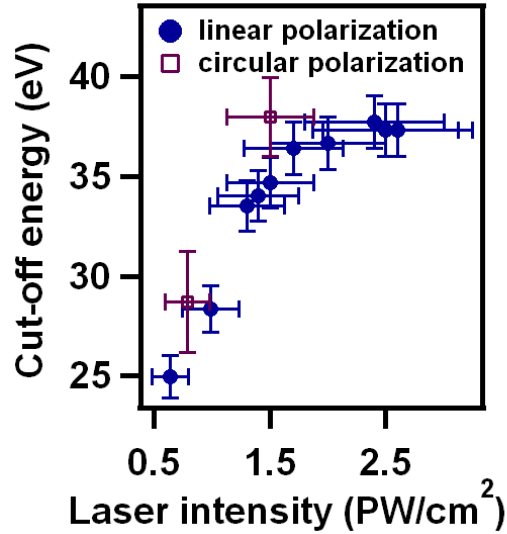


図4:カットオフエネルギーの集光強度依存性 (8 fs)  
同じ電場強度で比較するため、円偏光の強度を  
スケールしてプロットしている。

ク強度が高いほど、より多価のメタン分子が生成し、その結果として、運動エネルギーのより高いプロトンが、クーロン爆発によって放出されると考えられる。

図2に示されている6 eV付近のピークは2価の親イオンの二体クーロン爆発に帰属できる。この時、この放出エネルギーから導かれるクーロン爆発直前の電荷間距離は 2.3 Å であり、基底状態のメタンに比べて結合が約2倍に伸長していることがわかる。また、35 eV以上のエネルギーを持つプロトンが、この電荷間距離において価数  $z$  を持つ親イオンの二体解離  $\text{CH}_4^{z+} \rightarrow \text{CH}_3^{(z-1)+} + \text{H}^+$  によって放出されたと仮定した場合、親イオンの価数  $z$  が  $z = 6$  以上となる必要がある。このことは、数サイクルレーザーパルスによって6価以上の価数を持つ高価の親イオンが生成したことを示している。

また、パルス幅を伸長させると、2価の親イオンのクーロン爆発によるプロトンの生成量に対して、3価以上の電荷を持つ親イオンに由来するプロトンの生成量が増加する。このことは、核間距離が伸長した後、さらにイオンが進むという増強イオン化の過程により、より電荷数の多い親イオンが生成したことを示している。

また、レーザーの偏光を円偏光とした場合、カットオフエネルギーに有意の変化は見られなかった。円偏光においては電子の再衝突過程は抑制されることが知られているが、この観測結果は、多価の親イオンの生成の機構が電子の再衝突過程によるものではないということを示している。

#### 【参考文献】

- [1] C. Cornaggia, M. Schmidt, and D. Normand, *Phys. Rev. A*, **51**,1431 (1995).
- [2] S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, M. Schoeffler, H. Xu, A. Iwasaki, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Baltuska, and M. Kitzler, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 163001 (2011).

## アミノピラジン振電バンドに及ぼすクラスター形成の効果

(福岡大院理) ○ 福田有希、大庭宏海、山田勇治、仁部芳則

【序論】当研究室ではこれまで、生体分子のモデル系であるアミノピラジン(APz)について水和クラスターの構造決定と振動状態の解析を行ってきた。その際、単量体のレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルには origin バンドの他に非常に強い強度を持った振電バンドが一本観測されたが、規則的なプログレッションは観測されなかった。そのため、このバンドの特異的な強度分布についてこれまでの LIF 及び UVUV ホールバーニング法を用いた解析からの帰属には至らなかった。このような特徴を持つ振電バンドの観測例は非常に稀であり、このバンドがどのような振動モードに起因しているかを調べることは興味深い。本研究では、分散蛍光(DF)法を用いた電子励起状態の単一振動準位からの発光スペクトル及び、アミノ基を重水素置換した APz の LIF スペクトルを測定することで、この特徴的な振電バンドの帰属を試みた。また、単量体と一水和物クラスター(W1)での LIF スペクトルの変化に注目し、APzW1 においても DF スペクトルを測定することで励起・基底の両電子状態においてクラスター形成が振動状態に及ぼす効果について検討した。

【実験】試料は約 70°C に温め、背圧約 3atm の He をキャリアーガスとして用い、超音速自由噴流として単量体及びその水和クラスターを形成させた。DF スペクトル測定には、モノクロメーター(SPEX-1269)を使用した。量子化学計算は九州大学の高性能演算サーバー上の Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで行い、得られた計算結果と実験結果とを比較して帰属の際の目安とした。

【結果と考察】Fig.1 は、APz と APzW1 の LIF スペクトルである。各 origin バンドは、以前に測定した UVUV ホールバーニングの結果から(a)31 266  $\text{cm}^{-1}$  と(b)30 465  $\text{cm}^{-1}$  に現れている。今回注目する振電バンドは(a)+168  $\text{cm}^{-1}$  の位置に現れ、スペクトル(b)の対応する領域には弱い三本のバンドが出現している(+140, +176, +219  $\text{cm}^{-1}$ )。そのため、これら三本の APzW1 のバンドは(a)+168  $\text{cm}^{-1}$  と同じ振動に帰属できる可能性がある。しかしながら、三本のバンドのいずれかが(a)+168  $\text{cm}^{-1}$  に対応していた場合を考えると、(a)+168  $\text{cm}^{-1}$  の強度が origin バンド以上であるのに対して三本とも明らかに強度が弱い。また対応していなかった場合では、(a)+168  $\text{cm}^{-1}$  は大きくバンドシフトしているかあるいは出現しなくなったと考えられる。すなわち、どちらの場合においてもこのバンドはクラスターを形成することで大きく変化するバンドである事が分かった。一方、(a)+568  $\text{cm}^{-1}$  と(b)+570  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは位置・強度ともに似ていることから、この二つのバンドは対応しており、水クラスターを形成しても変化しない振動であると考えられる。以上のことより、APz 単量体の振電バンドには水とクラスターを形成する際、大きく変化する振動としない振動がある。また、全体的に APzW1 のスペク

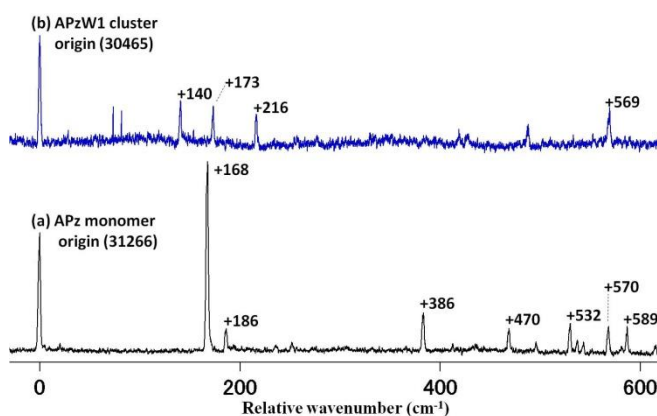


Fig.1 (a)APz と(b)APzW1 の LIF スペクトル

トルの方が振電バンドの数が少ないことから、クラスター形成によって変化した振電バンドがいくつかあると考察できる。

以上の考察を踏まえ、更に詳しい帰属を行うために DF スペクトルの測定を行った。Fig.2 は LIF スペクトルにおける (A)APz origin, (B)APz +168 cm<sup>-1</sup>, (C)APzW1 origin, (D)APzW1 +140cm<sup>-1</sup>, (E)APzW1 +173 cm<sup>-1</sup>, (F)APzW1 +216 cm<sup>-1</sup> の各バンドを励起して、得られた DF スペクトルである。まず初めに、各 origin バンド励起の DF スペクトル(A と C)を比較すると、分子間振動バンドが出現する一方でシフト又は消失するバンドが多数観測された。また一方、両スペクトルに共通して現れているバンドも観測され、LIF スペクトルと同様にクラスター形成によって変化するバンドとしないバンドの存在が確認できる。さらに、(a)+168 cm<sup>-1</sup> に対応している可能性があるバンドとして挙げ

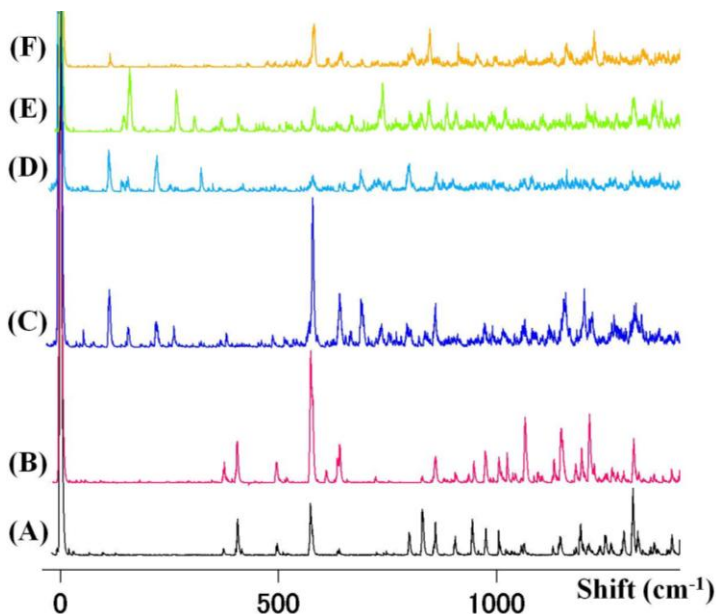


Fig.2 (A)APz origin, (B)APz +168 cm<sup>-1</sup>, (C)APzW1 origin, (D) APzW1 +140cm<sup>-1</sup>, (E)APzW1 +173 cm<sup>-1</sup>, (F)APzW1 +216 cm<sup>-1</sup> を励起させた DF スペクトル

た APzW1 の三本の振電バンドに注目すると、分子間振動領域でのバンドの有無から(b)+140 と +173 cm<sup>-1</sup> のバンドは分子間振動、(b)+216 cm<sup>-1</sup> のバンドは分子内振動に帰属できる。(b)+216 cm<sup>-1</sup> のバンドについては、(a)+168 cm<sup>-1</sup> のバンドと対応している可能性が考えられるが、スペクトル (F)には特徴的なバンドが観測されないことから、このバンドの詳しい帰属までには至らなかった。このように APz の DF スペクトルは容易に解析できず、詳細については現在解析中である。

以上のことから、クラスター形成によって変化するバンドとしないバンドはアミノ基に関連する振動とピラジン骨格の振動モードにそれぞれ帰属できると考えられる。(a)+568 cm<sup>-1</sup> のバンドは DF と量子化学計算結果から骨格振動モード 6a に帰属でき、(a)+168 cm<sup>-1</sup> のバンドは水分子が環内の N 原子とアミノ基に水素結合する APzW1 の構造から C-NH<sub>2</sub> 面外変角モード 10b、あるいはアミノ基の inversion の振動モードへの帰属ができると予想される。(a)+168 cm<sup>-1</sup> のバンドについては、更なる実験的証拠を得るため APz アミノ基の重水素置換実験を行った。その結果の LIF スペクトルを Fig.3 に示す。重水素置換によるバンドシフトの値は 9 cm<sup>-1</sup> と非常に小さいので、アミノ基の inversion 振動ではなくこのバンドは C-NH<sub>2</sub> 面外変角振動モード 10b に帰属できる。

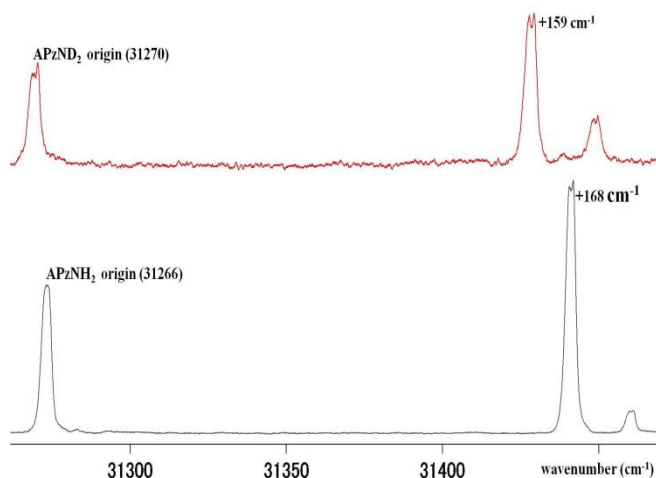


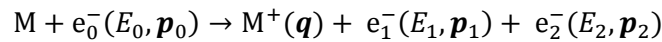
Fig.3 APzNH<sub>2</sub>(黒)と APzND<sub>2</sub>(赤)の LIF スペクトル

## 超高感度電子運動量分光による He の励起イオン化過程の研究

(東北大多元研) ○川瀬裕也、山崎優一、渡辺昇、高橋正彦

【はじめに】 励起を伴うイオン化過程は、電子相関や反応メカニズムに関する重要性から、光および電子衝撃イオン化などを用いた多種多様の研究がこれまで活発に行われてきている。電子運動量分光 (Electron Momentum Spectroscopy; EMS) [1]は、電子線コンプトン散乱を用いて分子軌道一つ一つの形を運動量空間波動関数の二乗振幅として観測できる手法であり、我々のグループでもこの EMS を用いて希ガス原子や水素分子などの励起イオン化過程の研究を進めてきた。一方で、我々は、運動量分布の観測範囲を約 3 倍に広げ検出効率も大幅に向上した超高感度 EMS 装置[2]の開発にごく最近成功した。これらの経緯を踏まえ、本研究では、開発した超高感度 EMS 装置[2]を用いて、He の励起イオン化過程の EMS 測定を行った結果について報告する。二電子系であるヘリウム (He) の励起イオン化過程は中性状態の波動関数における電子相関を鋭敏に反映するため、その寄与を広い運動量範囲において考察する。

【実験および計算】 EMS 実験は、入射電子  $e_0^-$  の電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子  $e_1^-$  と電離電子  $e_2^-$  のエネルギー  $E_1, E_2$  と運動量  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  を同時計測する手法である。



EMS が対象とする大きな移行運動量を伴うコンプトン散乱では、一般に入射電子と標的電子の二体衝突過程として記述され、標的イオン  $M^+$  は傍観者として振る舞う。従って、既知である入射電子のエネルギー  $E_0$  と運動量  $\mathbf{p}_0$  を用いて、エネルギー保存則と運動量保存則により衝突前にもっていた標的電子の束縛エネルギー  $E_{\text{bind}}$  と運動量  $\mathbf{p}$  を決定することができる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2, \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_0$$

以上の原理より EMS を用いて、標的電子の軌道毎の運動量分布を観測することができる。

本実験は、最近我々が開発したマルチヒットに対応したディレイライン型二次元検出器を用いた超高感度 EMS 装置[2]で行った。本実験で用いた symmetric non-coplanar 配置では、電子衝撃イオン化で生成した非弾性散乱電子と電離電子のうち、エネルギーが相等しくかつ入射電子に対しても 45° 方向に散乱されたもののみを同時計測する。こうすることで標的電子の運動量の大きさ  $|\mathbf{p}|$  は検出二電子間の方位角差  $\Delta\phi$  のみの関数になる。

$$|\mathbf{p}| = [(p_0 - \sqrt{2}p_1)^2 + (\sqrt{2}p_1 \sin(\Delta\phi/2))^2]^{1/2}$$

本装置で検出可能な方位角領域は  $\phi = 10^\circ \sim 170^\circ, 190^\circ \sim 350^\circ$  であり、既存装置の  $\phi = 70^\circ \sim 110^\circ, 250^\circ \sim 290^\circ$  に対して 4 倍に拡がり、その結果運動量領域が従来の約 3 倍の範囲をカバーすることが可能となった。この装置を用いて He の  $n = 1$  と  $n = 2$  の運動量分布を入射エネルギー 1200 eV の条件下で 1 ヶ月間測定した。

実験と比較するため、平面波撃力近似 (PWIA) および歪曲波撃力近似 (DWIA) に基づく理論計算を行った。波動関数には Mitroy らの配置間相互作用 (CI) 計算で得られた自然軌道

[3]を使用した。

【結果と考察】 図1に $\Delta\phi$ に対して積分したHeの束縛エネルギースペクトルを示す。図より励起イオン化過程である $n=2$ の強度は主遷移の $n=1$ の強度に比べ非常に小さいことがわかる。 $n=1$ および $n=2$ へのイオン化遷移に対応するバンド強度を $p$  (すなわち $\Delta\phi$ ) に対してプロットした運動量分布を図2に示す。図2には運動量分布の形状を比較するため、我々の以前のデータ[4]及び理論計算の結果を本実験結果に対して規格化して示してある。図2から定量的な電子運動量分布を高精度に得ることに成功したことが見て取れる。本分光装置により以前では測定が困難であった高い運動量領域での運動量分布の観測が可能となった。運動量と位置のフーリエ変換の性質から、波動関数の高運動量成分は原子核近傍での成分に概ね対応すると考えられるため、この領域では標的の静電ポテンシャルによる歪曲波効果が現れる。実際に図2をみるとPWIAよりもDWIAの方が実験結果を良く再現していることが分かる。しかし、 $n=1$ の場合に比べ $n=2$ では実験結果とDWIAの結果との間に有意な差が見られ、定量的な一致を得るにはCI波動関数の質を検討する必要がある。今後、電子衝撃イオン化における2次の相互作用の寄与[4]などについても考察を行い、標的電子状態および衝突ダイナミクスの両観点から広運動量領域でのEMS断面積の振る舞いを明らかにしていく。

【参考文献】

[1] M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **82**, 751 (2009).  
 [2] M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, and M. Takahashi, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).  
 [3] J. Mitroy, I. E. McCarthy, and E. Weigold, *J. Phys. B* **18**, 4149 (1985).  
 [4] N. Watanabe, M. Takahashi, Y. Udagawa, K. A. Kouzakov, and Yu. V. Popov, *Phys. Rev. A* **75**, 052701 (2007).

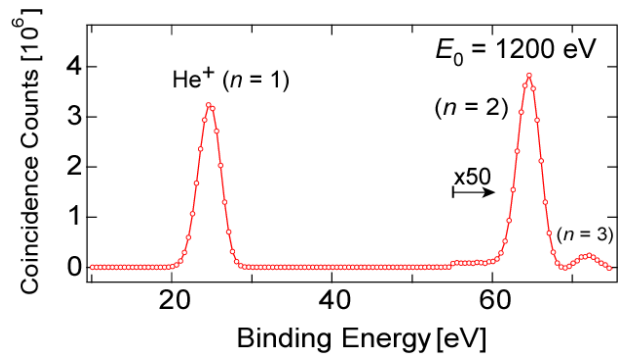


図1: Heの束縛エネルギースペクトル

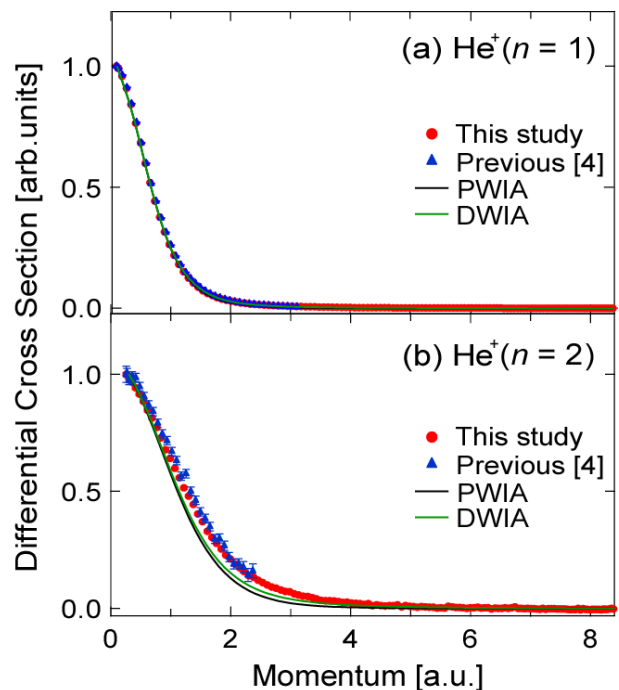


図2: He<sup>+</sup>の(a)  $n=1$  (b)  $n=2$  へのイオン化遷移に対応する実験および理論運動量分布



## テラヘルツ波による同位体分離の高効率化に関する数値計算

(原子力機構) ○横山啓一, 橋本雅史, 松岡雷士, 笠嶋辰也

【序】 極短パルスレーザーの波形整形によるコヒーレント量子制御の応用として、レーザー同位体分離の研究が原子力機構において進められている。我々は、二原子分子の回転準位におけるカスケード励起により同位体選択性の飛躍的増強が可能であることを近年提案した[1、2]。分子の赤外多光子解離を利用する従来のレーザー同位体分離法では、高温あるいは重元素を含む分子においては振動回転スペクトルの熱広がり同位体シフトよりも格段に大きくなるため、実質的に分離不可能になる。我々が提案した新しい方法では、片方の分子についてのみ、分布全体を熱分布幅以上に移動させることにより、極低温に冷却せずに分離を可能にする。本研究では、これまでより現実的な電場波形、パルスエネルギーを用いると共に回転準位の遠心力歪みを考慮に入れた数値計算を行い、位相相関テラヘルツパルス列を照射したときの塩化リチウム分子の回転ダイナミクスを予想した。また、分布移動後に赤外多光子解離を100%の効率で起こすことが出来ると仮定して、分離係数及び分解確率に与えるテラヘルツ波照射の効果を検証した。

【計算】 回転ダイナミクスは3重対角行列をハミルトニアンとして持つ時間依存の緊密結合シュレディンガー方程式を4次のルンゲクッタ法を用いて数値的に解くことにより計算した。初期状態は単一の  $J, M$  に局在化した状態  $|J_0 M\rangle$  とした。分子集団の回転ダイナミクスを計算するために、熱分布(70K)に含まれる全ての  $J_0, M$  の組み合わせを初期状態とする計算を行い、ボルツマン因子を重みとして照射パルス数毎に、各  $J$  のポピュレーションを足し合わせた。 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  と  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  について計算を行った。電場は、 $\text{LiNbO}_3$  結晶中の光整流により発生するテラヘルツパルスの典型的なスペクトルを再現するフーリエ限界パルス電場(0.5THz 中心)を用意した。電場強度はパルスエネルギーが  $25 \mu\text{J}$  となるように設定した。現在報告されている最大値は  $30 \mu\text{J}$  であり、今回の設定は十分実現可能な値である。このパルス電場をビームスプリッターにより16個に分割し、 $\tau = 1/1.982B^{(37)}$  の遅延時間で配置したと想定して位相相関パルス列の電場を作成した。

【結果】 ポピュレーション分布の時間発展は図1のようになり、 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  では大きく分布移動が起こるのに対して、 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  ではほぼ完全に動かないことが分かる。この結果は、現在得られているテラヘルツ波でも同位体選択的分布移動の原理実証が可能なことを示している。なお、上述した  $\tau$  の値は、 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  の分布移動が最大になるように選んでいる。 $1/2B^{(37)}$  からのずれは遠心力歪みを補償するために必要となっている。同位体選択的分布移動を実際の同位体分離に結びつけるために、分布移動後に同位体選択的な光分解やイオン化、光反応を起こす必要がある。ここでは赤外多光子解離を後続反応として想定する。中赤外領域の

振動回転スペクトルに現れる分布移動の効果を模擬すると図2のようになり、P 枝の主要部分がテラヘルツ波照射により波数軸上で分離することがわかる。分離係数及び分解確率を定量的に評価するために、ある波数以下のスペクトル成分はすべて解離すると仮定する。これは広帯域高出力中赤外レーザーにより実現する可能性がある。結果として、分離係数はテラヘルツ波パルス列の照射により3桁以上の増大が予想された。また、その時の分解確率は3割程度となり、実際の赤外多光子解離の効率が100%よりは低くなることを考慮しても、飛躍的な向上が期待できるという結果となった。

**【結論】** 現時点でのテラヘルツ波発生技術でも、我々が考案した回転カスケード法による同位体分離の増強を実証する実験ができることが分かった。また、今後のテラヘルツ波発生技術の進歩によりさらなる飛躍が期待できる。放射性廃棄物の分離など重元素の分離では数100K の高温環境が予想され、高い  $J$  での遠心力歪みの補償が重要になる。そのための分散制御技術の開発も必要になる。

**【参考文献】**

- [1] L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Hashimoto, K. Yokoyama, “Numerical Study on Quantum Walks Implemented on the Cascade Rotational Transitions in a Diatomic Molecule”, J. Korean Phys. Soc., in press.
- [2] K. Yokoyama, L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Tsubouchi, A. Yokoyama, “Quantum control of molecular vibration and rotation toward the isotope separation”, Advances in Intense Laser Science & Photonics, J Lee et al. (Publishing House for Science and Technology, Hanoi, 2010) pp113-119.

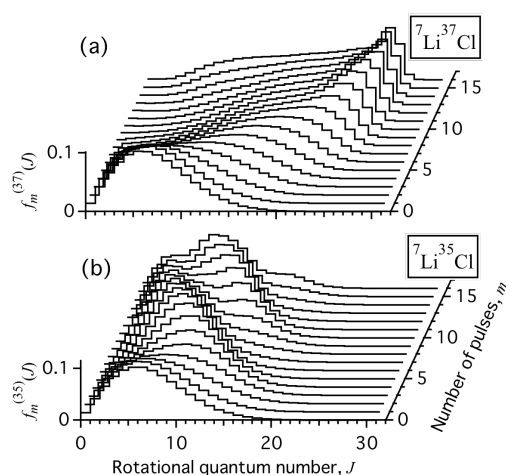


図1. ポピュレーション分布の時間発展: (a)  ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$  の場合。分布は大きく移動している。(b)  ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$  の場合。ほとんど分布は動かないことが分かる。

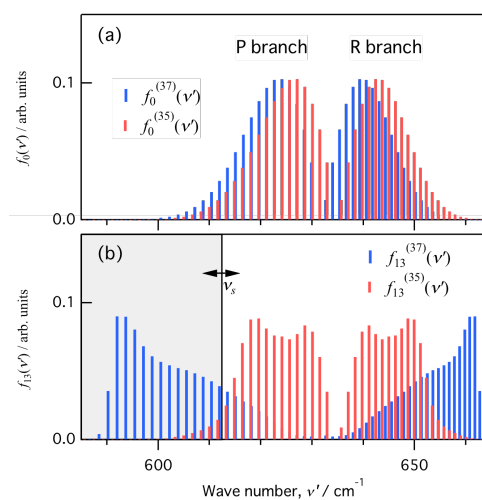


図2. 振動回転スペクトル: (a)テラヘルツパルス列照射前。2つの同位体分子で分布がほぼ重なっている。(b)13個のパルス列照射後。網掛けの波数領域が全て分解すると考えて分離係数を求めた。

## 4P014

### FEL 同期レーザーを用いた希ガスの時間分解シングルショット光電子分光

(名大院・理<sup>1</sup>, 理研 XFEL<sup>2</sup>, 新潟大院・理<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>, JASRI<sup>5</sup>)

伏谷 瑞穂<sup>1,2</sup>, 彦坂 泰正<sup>2,3</sup>, 松田 晃孝<sup>1,2</sup>, 遠藤 友随<sup>1</sup>, 繁政 英治<sup>2,4</sup>, 永園 充<sup>2</sup>,  
佐藤 堯洋<sup>2</sup>, 登野 健介<sup>2</sup>, 富樫 格<sup>2</sup>, 大橋 治彦<sup>2,5</sup>, 仙波 泰徳<sup>5</sup>, 矢橋 牧名<sup>2</sup>,  
石川 哲也<sup>2</sup>, ○菱川 明栄<sup>1,2,4</sup>

【序】自然放射光から立ち上がる,いわゆる自己増幅自発放射 (SASE: self-amplified spontaneous emission) 型の自由電子レーザー (FEL) ではショット毎にその波長および強度に「ゆらぎ」が生じる。こうしたゆらぎはその揺れ幅で起きた現象をすべて平均化してしまうため,共鳴現象など波長や強度に敏感な現象が覆い隠されてしまう。最近我々のグループでは, FEL 光のゆらぎをレーザーショット毎に計測する手法を導入することで, この「ゆらぎ」を積極的に利用した精密観測を行い, 極端紫外(EUV)強レーザー場における希ガス原子の非線形光学過程を明らかにすることに成功した[1]。本研究では, このシングルショット計測の時間分解光電子分光への応用を目指し, EUV-FEL パルスとこれに外部同期した超短パルスレーザーを用いた希ガス原子の 2 色 2 光子イオン化過程の光電子計測を行った。

【実験】図 1(a)に実験装置の概略図を示す。理化学研究所播磨研究所 SCSS 試験加速器から発生した EUV-FEL 光 (50-62 nm, ~10  $\mu$ J, ~100 fs, 20 or 30 Hz) を楕円ミラー(EM)および円筒ミラー(CM)からなる前置集光系を用いて相互作用領域に集光した(~5 TW/cm<sup>2</sup>)。FEL の光強度の制御および計測はビームライン上流に設置された Ar ガス減衰器を用いて行った。加速器マスタートリガー (238 MHz) と同期した Ti:Sapphire レーザー出力から波長変換した UV レーザーパルスを  $f = 1000$  mm のレンズ(L)および Al ミラー(SM)を用いて, EUV-FEL パルス光と約 1 度の入射角で相互作用領域に導入した。FEL と光学レーザーパルスとの時間遅延は光学ステージ (精度 1  $\mu$ m) を用いて制御した。光電子のエネルギー校正は FEL 光 (24.4 eV) の 3 次高調波(73.2 eV)によって放出される Xe のオージェ電子スペクトルおよび酸素原子の自動イオン化スペクトルを用いて行った。

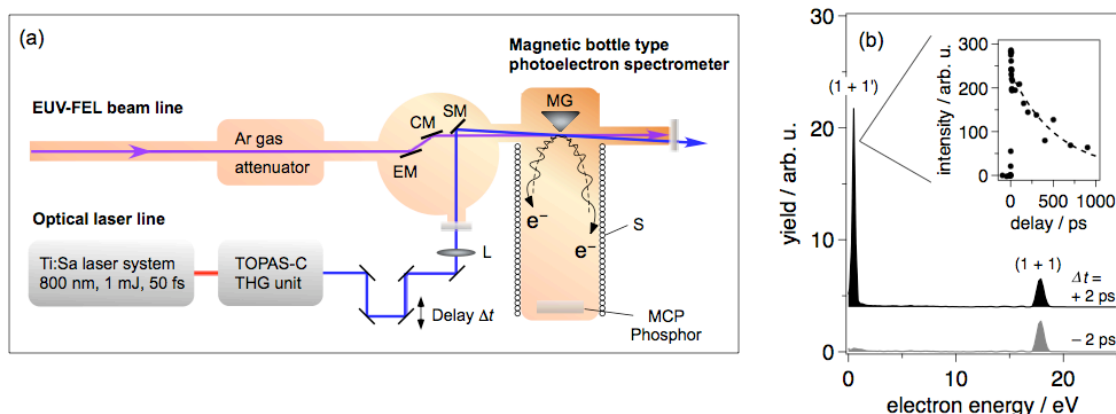


図 1(a)磁気ボトル型光電子分光器を用いた実験装置の概念図。(b)遅延時間  $\Delta t = +2$  および  $-2$  ps における He の共鳴 2 光子イオン化スペクトル(FEL:58.2 nm,UV: 324 nm)。(挿入図) 共鳴 2 色 2 光子イオン化ピークの時間変化。

【結果と考察】 図 1(b)に FEL 光 (58.4 nm) および UV レーザー (324 nm) の照射により観測された He の光電子スペクトルを示す。17.9 eV に観測された光電子ピークは He $2^1P$  状態を経由した FEL 光の 2 光子共鳴イオン化に起因する。一方、0.45 eV に出現した光電子ピークは  $2^1P$  状態に励起した後、UV レーザーによりイオン化して生成した光電子に由来する。この 2 色 2 光子共鳴イオン化による光電子ピークの時間変化を計測したところ、 $2^1P$  状態の寿命 (560 ps [2]) に対応する 540(80) ps の減衰を示した。

次に、計測システムの時間分解能を詳細に評価するため、FEL 光の波長を共鳴準位のない 59.8 nm に設定し、He の非共鳴 2 色 2 光子イオン化過程を調べた。時間遅延  $\Delta t = 0$  fs における FEL 光および UV レーザー (269 nm) の照射により観測されたシングルショット毎の光電子スペクトルおよび積算した光電子スペクトル (白線) を図 2(a)に示す。スペクトルには非共鳴 2 色 2 光子イオン化に由来するピーク (0.74 eV) の他に、FEL 波長ゆらぎによって共鳴励起した He  $2^1P$  準位 (58.4 nm) を経由したピーク (1.25 eV) が観測された。図 2(b)に示すように、これら 2 種類の成分はシングルショット解析によって分離可能であることが明らかとなった。このうち非共鳴ピーク(NR)信号強度の時間依存性は 360(30) fs の半値全幅 (FWHM)をもつガウス型関数でよく再現できた。FEL 光および UV レーザーのパルス幅は 100 fs 程度であるため、この時間分解能は主としてレーザー同期信号のジッターを反映しているものと考えられる。

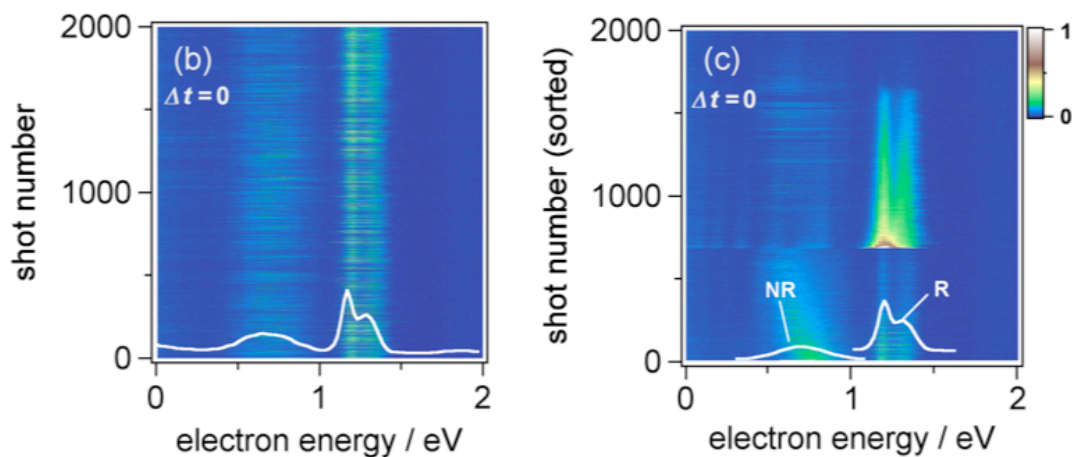


図 2 (a)FEL 光(59.8 nm)および UV 光(269 nm)の遅延時間  $\Delta t = 0$  fs における He の 2 色 2 光子イオン化過程のシングルショット光電子スペクトル。(b)共鳴ピーク(R)および非共鳴(NR)ピークの強度を基に並び替えたシングルショット光電子スペクトル。

### 【参考文献】

- [1] Y. Hikosaka, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 133001 (2010).
- [2] M. Žitnik, *et al.*, J. Phys. B **36**, 4175 (2003).

## 4P015

### ホルムアミド- $(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然) ○宮本 泰平、藤竹 正晴

【序】ホルムアミド( $\text{NH}_2\text{COH}$ : FA)は最も単純なペプチド分子とみなすことができ、ホルムアミド-水錯体の性質を研究することは、水素結合の形成によって、ペプチド鎖の構造や性質が受ける影響を明らかにするための基礎となる。気相におけるホルムアミド-水錯体の純回転スペクトルの研究は既に Blanco らによって報告されている[1]。彼らは、 $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})$ のコンフォーマー3種類、 $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ を1種類帰属している。観測された $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})$ の3種類のコンフォーマーは、 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}\cdots\text{HN}$ の環状構造をとる I a(Fig.1 上)、 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}\cdots\text{HC}$ の環状構造をとる I b(Fig.1 中)、1つの水素結合を  $\text{NH}\cdots\text{O}$  の位置に形成する I c(Fig.1 下)である。また、 $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_2$ は  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}\cdots\text{HO}\cdots\text{HN}$ の環状構造を形成し、II a と名づけられている(Fig.2)。I b と I c では水分子のトンネリング運動によると思われるスペクトルの分裂が観測されるが、I a と II a ではそのような分裂は報告されていなかった。

我々は現在マイクロ波-ミリ波二重共鳴分光装置を立ち上げようとしており、異なるトンネリング状態間の遷移のスペクトルを観測したいと考えていた。その観測対象としてホルムアミド-水錯体が適当ではないかと考え、準備段階の測定として、フーリエ変換マイクロ波分光器を用いてその純回転スペクトルを測定したところ、トンネリング分裂が報告されている  $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})$  I b はスペクトルの強度が弱く、二重共鳴信号の観測に十分な強度ではなかった。しかし、このとき測定を行った  $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})$  I a と  $\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_2$  II a の遷移において、報告されていないスペクトルの分裂が観測された。そこで、再度帰属済みのスペクトルを測定し直すとともに、未測定となっていた未帰属の純回転遷移の追加測定を行った。

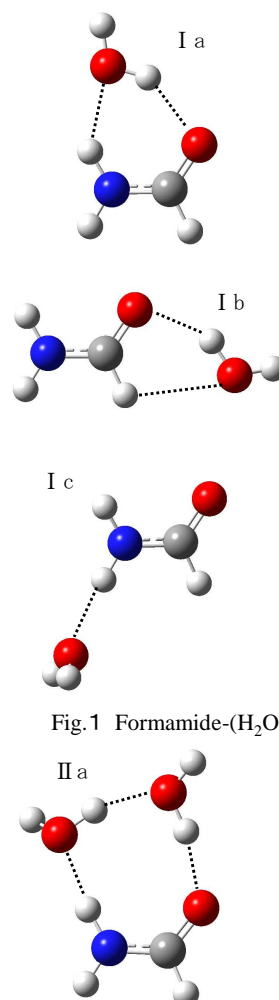


Fig.1 Formamide- $(\text{H}_2\text{O})$

Fig.2 Formamide- $(\text{H}_2\text{O})_2$  II a

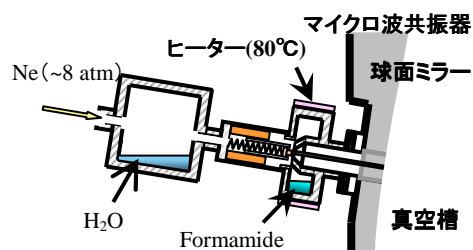


Fig.3 液体試料溜付きパルスノズル

【実験】純回転スペクトルの測定には、超音速ノズルジェット・フーリエ変換マイクロ波分光計を使用した。測定できる周波数領域は8~26GHzの範囲となっている。また、真空チャンバーにテフロン窓を取り付け、ミリ波を導入することでマイクロ波-ミリ波二重共鳴分光を可能にしている。ミリ波シンセサイザーが発振可能な周波数領域は79~118GHzである。分子を噴射するノズルはヒートノズル(Fig.3)を用いた。ホルムアミドを約80°Cに温め、そこに押し圧約8 atmでネオン/水蒸気混合ガスを導入し、電磁弁により高真空チャンバー内にパルス噴射させ超音速分子ジェットを生成した。水はヒートノズル前段に設置した液体試料溜に入れてあり、室温での飽和蒸気圧によりネオンと混合した。

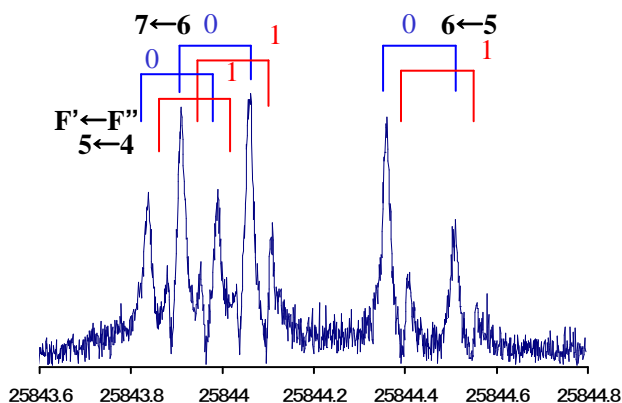


Fig.4 Formamide-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> II a型錯体の625-514遷移 [MHz]

報告されている分子定数[1]を基に、未測定 of 回転遷移を含めて遷移周波数を予想し、スペクトルの測定を行った。得られた FA-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> II a のスペクトルの1つを Fig.4 に示す。スペクトルはドップラー効果による分裂と、核四極子相互作用による超微細構造の分裂が見られるが、それらとは別の弱い分裂が確認できる。強度の強いスペクトルを0、弱いスペクトルを1として区別している。

【結果】今回我々が決定した FA-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> II a の分子定数は Table.1 のようになった。回転定数と遠心力歪補正項  $\Delta_k$  に誤差の範囲を超える相違が見られる。分裂は水分子のトンネリング運動に起因する可能性が高いが、結合している2つの水分子がどのような運動をしているのかは今後検討していきたい。また、FA-(H<sub>2</sub>O) I a でみられた分裂については、現在解析を進めている。

マイクロ波-ミリ波二重共鳴分光装置については、FA モノマーでの二重共鳴信号の観測において、十分な強度のスペクトルを得ることができた。また、強度が弱いものの、FA-(H<sub>2</sub>O) I a においても通常の純回転遷移間の二重共鳴信号の観測に成功した。

Table.1 決定した Formamide-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の分子定数\*

	0	1
A/MHz	4384.33775(36)	4384.35951(49)
B/MHz	2630.47805(21)	2630.47898(28)
C/MHz	1651.12824(12)	1651.12795(52)
$\Delta_J$ /kHz	1.4990(37)	1.5019(52)
$\Delta_{JK}$ /kHz	19.491(15)	19.472(23)
$\Delta_K$ /kHz	-15.882(32)	-15.652(40)
$\delta_J$ /kHz	0.4723(18)	0.4724(24)
$\delta_K$ /kHz	11.254(19)	11.252(36)
rms/MHz	0.0025	0.0028

\*(括弧内は1 $\sigma$ )

【参考文献】 [1] Susana Blanco, Juan C. Lopez\*, Alberto Lesarri, Jose L. Alonso *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12111

## ナノ秒チャープパルス光源の開発とコヒーレント分布移動への応用

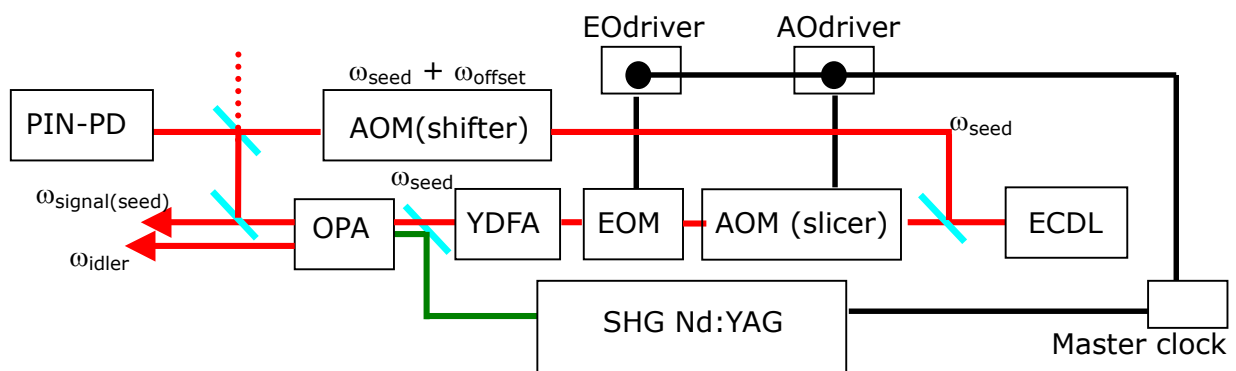
(総研大・分子研) ○三宅 伸一郎, 大島 康裕

断熱透過法は、注目している相互作用のパラメーターを断熱的に変化させることで量子状態間の分布移動を行うものである。われわれは、その一形態であるチャープ断熱ラマン透過 (CARP) の実現化について報告してきた [1]。気相中の分子の振動や回転のエネルギーは数~数千  $\text{cm}^{-1}$  程度であり、さらに簡単な分子であってもその回転構造を分解するためには、1 GHz 以下の分解能を持った光が必要とされる。パルス幅としてはフーリエ変換の関係から数 ns 以上となる。またラマン過程を起こすためには MV/cm 以上の電界強度が必要となる。よって、CARP の実現には単一の量子状態を選択できる分解能を備え、十分なコヒーレンスを有し、適切に周波数チャープしたパルス光が必要であることを意味する。具体的には、単一縦モードのシード光を位相変調し、時間的に切り出すことでチャープパルスを得る。CW のシード光から CARP が要求する mJ のパルスを得るには百万倍程度の利得が必要で、さらにチャープを保持したまま増幅しなければならない。そこで共振器を持たないシングルパスのパルス増幅器として光パラメトリック増幅 (OPA) を用いた狭帯域ナノ秒光源を開発した。

ナノ秒 OPA の利得は、励起パルスの尖頭値の低さ、パルス幅の長さによる損傷閾値の低下により、超短パルスレーザーに比べ相対的に低い値に限定されてしまう。さらに CW のシード光により注入を行うことは初期値が小さいことを意味し、比較的大きい 100mW の出力であっても 10ns の幅に切り出すとわずか 1nJ/pulse のエネルギーでしかない。このような事情があいまって、単一縦モードナノ秒 OPA の難しさとなっている。これらの問題を克服するために、我々は外部共振器半導体レーザー (ECDL) の出力を位相変調した後、Yb 添加ファイバー (YDFA) によって増幅することで、OPA の光学系と結晶の負担を軽減することを試みた。

現在、CARP による基底状態の高精度分光法に用いるための Nd:YAG 第二高調波励起 OPA を製作中である。図 1 にブロックダイアグラムを示す。この OPA では、ECDL からの単一縦モードの出力を、縮退近辺でシグナルもしくはアイドラーにシード光として注入することで、目的とする分子のラマン遷移の周波数差を持ったコヒーレントな光が同時に得られる。

シード光には、パルス的に RF を印加した音響光学変調器 (AOM) の一次回折光を用いる。得られたパルス状のシード光は、電気光学変調器 (EOM) に入射して位相変調することで、周波数チャープを加える。AOM および EOM への RF 信号は励起レーザーの発振と同期されている。位相変調により周波数  $\omega_0$  の光は  $[\omega_0 + m \sin(\omega_m t + \phi_m)]$  と周波数変調を受ける。ここで  $m$  は変調深さ、 $\omega_m$  は変調波の周波数、 $\phi_m$  は変調波の相対位相である。変調波は、光パルスの中心と原点を同じくする正弦波を用い、 $\omega_m$  は光パルスの FWHM の逆数より幾分大きな値にする。位相変調された光は、OPA で増幅を行うのに適切な強度まで増幅する。この  $1 \mu\text{m}$  帯の増幅には、975 nm 半導体レーザー励起の Yb 添加ファイバーを利用する。ファイバー増幅器は容易に高い利得を得ることが可能であるが、反面、モードフィールドの小ささと相互作用する領域の長さにより非線形光学効果の影響も顕著に現れてしまう [2]。非線形効果は周波数領域ではスペクトル幅の拡大およびサイドバンドの生成とみなせるため、シード光に与えた変調が重要となる今回のような応用においては、非線形効果を抑制または出来る限り低減することが望ましい。最終的に OPA により増幅された光の変調の程度の測定は、ヘテロダイン検出により行う。すなわち OPA 出力をビームスプリッターに導き、変調前のシード光を AOM により周波数シフトさせた一次回折光と合流させ、PIN フォトダイオードによりこれら二つの光のビート信号を測定する。シングルショットで変調を測定するためには、1 パルス中に 2 回以上のビートを観測する必要がある。現在開発中の光源のパルス幅は 10ns 程度のため、周波数シフトは  $\sim 800 \text{ MHz}$  と設定している。



[1] 三宅伸一郎 大島康裕, 分子科学討論会, 4P023 (2009)

[2] C. Ye et al., Laser Phys. Lett. A, 376 (2007)



# Ar-CS の分子間ポテンシャルエネルギー曲面の決定

(東大院総合<sup>1</sup>、群馬大<sup>2</sup>、広島大<sup>3</sup>、分子研<sup>4</sup>) ○新井田千聖<sup>1</sup>、遠藤泰樹<sup>1</sup>、住吉吉英<sup>2</sup>、高口博志<sup>3</sup>、大島康裕<sup>4</sup>

## 1 背景

分子分光学はレーザーの誕生やその他観測技術の発展によって、孤立した分子についてはかなり詳しく調べることができるようになった。そこで、さらなる観測系の拡張を考えた場合、まず候補に挙がるのが原子と原子や、原子と分子が弱いファンデルワールス相互作用により結びついたファンデルワールス錯体 (vdW 錯体) である。このような系を観測することで、分子間相互作用についての情報が得られるが、これは化学反応などの現象を考える際に重要となってくる。vdW 結合の結合エネルギーは大変小さく 1 kJ/mol 程度であり、300 K における分子の平均的熱エネルギーである 2.5 kJ/mol と比べて小さいため、通常の条件下では存在することが難しい。しかし、超音速ジェットを用いた冷却によって、分子錯体を気相状態で直接観測できるようになった。

今回の観測分子である Ar-CS は、CS という不安定分子を含む基本的な閉殻系分子錯体の一つである。その回転遷移は過去に我々の研究室においてフーリエ変換マイクロ波分光法 (FTMW) を用いて、Ar-C<sup>32</sup>S については 15 本の a-型遷移 ( $\Delta K=0$ ) と 5 本の b-型遷移 ( $\Delta K \neq 0$ )、Ar-C<sup>34</sup>S についてそれぞれ 4 本の a-型遷移と b-型遷移が観測されていた。我々の研究室においてこれまでも原子-二原子分子からなる錯体については、高精度の *ab initio* 計算に基づき、その上のダイナミクスを計算することで観測された遷移周波数を再現する 3次元のポテンシャルエネルギー曲面の決定に成功している<sup>11</sup>。この方法を Ar-CS について適用し、既存のデータに加えて新たに観測した遷移のデータと *ab initio* 計算の結果を組み合わせ、高精度の 3次元分子間ポテンシャルエネルギー曲面の決定を試みている。今回はその途中経過について発表する。

## 2 観測

Ar-CS 錯体は、0.1 % の CS<sub>2</sub> を Ar で希釈した混合ガスを超音速ジェット中でパルス放電を行うことにより生成した。 $K=2 \leftarrow 1$  の b-型遷移の観測には FTMW-ミリ波二重共鳴分光法を用いた。Fig.1 に実際に観測した二重共鳴スペクトルの例を示す。

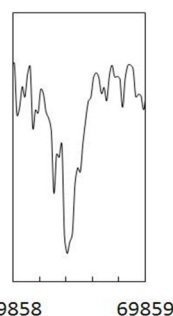


Fig.1  $K=2 \leftarrow K=1$  の遷移

## 3 解析

解析に用いたハミルトニアンは、CS の振動と回転、錯体全体の振動と回転、原子・分子間相互作用を含むものであり、Fig.2 のようにヤコビ座標を定義すると下記のように書くことができる。

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ -R^{-1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{R^2} \right] + V_{\text{inter}}(R, q, \theta) + \hat{H}_{\text{CS}} \quad (1)$$

$$V_{\text{inter}}(R, q, \theta) = V^{\text{sh}}(R, q, \theta) + V^{\text{as}}(R, q, \theta)$$

$$= G(R, q, \theta) e^{B(q, \theta)R} + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^6(|B(q, \theta)R|) \frac{C_6^l(q)}{R^6} P_l(\cos \theta)$$

$$+ \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} f^8(|B(q, \theta)R|) \frac{C_8^l(q)}{R^8} P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

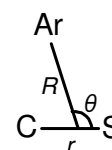


Fig.2 設定したヤコビ座標

ここで、 $q = r - r_e$ と定義した。(1)式で右辺第1項は錯体の運動エネルギー項、第2項は原子・分子間相互作用項、第3項はモノマーのハミルトニアンである。また、(2)式1行目において第1項は近距離相互作用、第2項は遠距離相互作用を表す。各パラメータの角度依存性はルジャンドル級数展開により、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} b^l(q) P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} [g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2] P_l(\cos \theta) \quad (5)$$

と表し、さらに各展開係数  $C_6^l(q)$ 、 $C_8^l(q)$ 、 $b^l(q)$ 、 $g_0^l(q)$ 、 $g_1^l(q)$ 、 $g_2^l(q)$ の  $q$  依存性はテーラー展開の形で表し、2次の項までを考慮した。基底関数は、錯体とCSの回転、錯体の振動、CSの振動の波動関数の直積の形で表し、回転部分にWignerの回転行列、振動部分に調和振動子の固有関数で展開した非調和振動子の固有関数をそれぞれ用いた。

3次元ポテンシャル曲面の初期値には、CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z レベルで  $\theta=0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $105^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $150^\circ$ 、 $180^\circ$ の8つの角度、 $R=3.0\sim 15.0$  Å、 $r=1.385\sim 1.685$  Åの領域に対して計2072点の *ab initio* 計算を行ったものを用いた。得られたエネルギーを(2)式に最小二乗フィッティングすることにより初期パラメータを決定した。

エネルギー固有値は、3次元ポテンシャル曲面上で Discrete Variable Representation 法 (DVR 法) を用いて Schrödinger 方程式を解くことにより得た。この手法は通常の基底関数を  $R$  および  $q$  の行列が対角になるようにユニタリー変換した基底関数でハミルトニアン行列をつくるという方法である。これにより、ハミルトニアン行列の運動エネルギー部分は多少複雑になるが、ポテンシャル部分が対角型となるため数値積分を行う必要がなくなる。様々な遷移に対応する周波数はこのハミルトニアン行列を数値的に対角化することにより得た。

## 4 結果

今回の実験では、通常のフーリエ変換マイクロ波分光法に加えて、二重共鳴分光法を適用することで新たに b-型遷移を12本観測した。またCSの振動励起状態  $v_s=1, 2$  での遷移もそれぞれ6本観測した。

Table 1 に新たに観測した遷移の例を示す。

$j'$	$J'$	$K'$	$j''$	$J''$	$K''$	Parity	Obs./MHz	Obs.-Calc./MHz
2	2	2	1	3	1	1	69,197.971	-0.0736
2	3	2	1	4	1	1	67,111.864	-0.0666
2	4	2	1	5	1	1	62,752.476	-0.0380
2	2	2	1	3	1	-1	69,858.420	-0.0514
2	3	2	1	4	1	-1	66,011.902	-0.0546
2	4	2	1	5	1	-1	64,400.977	-0.0618

$v_s=0$  の遷移のデータを再現するように決定したポテンシャル曲面の各角度における最小エネルギー値を  $q=0$  についてプロットしたものを Fig.3 に示す。Fig.3

より、Ar-CS は  $\theta=110^\circ$  付近にエネルギーの極小をもち、T字型の構造が最安定であることがわかった。

今後はCSの振動励起状態の遷移を含めた解析を行い、ポテンシャル曲面の  $q$  依存性についての情報を得ること、さらに  $j$  と  $K$  の異なる、変角振動の励起状態に対応する状態間の遷移を観測し、極小値付近以外の角度部分についてもポテンシャルを精密に決定する予定である。また、Ar-C<sup>34</sup>S についての観測データを増やすこと、希ガスを変えた Ne-CS や Kr-CS についても同様の方法によりポテンシャル曲面を決定し、Ar-CS と比較することを考えている。

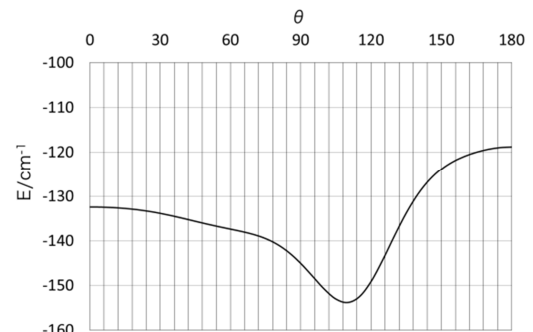


Fig.3  $q=0$  における最低エネルギー曲線

# 4P018 He-HCN および H<sub>2</sub>-HCN の分子間ポテンシャル

(九大院理) ○原田賢介・山中里沙・萩 健介・田中桂一

## Intermolecular Potential Energy Surface of He-HCN and H<sub>2</sub>-HCN.

Kensuke HARADA, Risa YAMANAKA, Kensuke HAGI, and Keiichi TANAKA (Kyushu University)

The internal rotation bands of the He-HCN and H<sub>2</sub>-HCN complexes have been measured by millimeter-wave absorption spectroscopy combined with a pulsed-jet expansion technique. The potential energy surfaces of these complexes are fitted to reproduce the observed transition frequencies. For He-HCN, the bound states over the zero point dissociation energy were observed. Quasi-bound levels are also predicted and discussed. For the H<sub>2</sub>-HCN complex, we have observed the internal rotation bands of the *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN. Averaging the intermolecular potential energy surface by CCSD(T) level *ab initio* calculation for the orientations of the hydrogen molecule, we obtained the effective intermolecular potential for *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub>-HCN. We multiplied the scaling function to the *ab initio* effective potential and fitted the scaling parameters to reproduce the observed internal rotation transition frequencies. We will discuss the difference of the intermolecular potentials of *ortho*- and *para*-H<sub>2</sub>-HCN.

He-HCN および H<sub>2</sub>-HCN は弱く結合した分子錯体で、HCN 部分および H<sub>2</sub> 部分は自由回転に近い運動をしている。我々は、これらの分子錯体の内部回転バンドをミリ波ジェット分光法により観測し、観測スペクトルを再現するように分子間ポテンシャルをフィットした。本研究では得られた分子間ポテンシャルとそれから予想される各分子錯体の性質について議論する。

【He-HCN】ミリ波ジェット分光法により観測された He-HCN のエネルギー準位を図 1 に示した。ここで  $j$  は HCN の内部回転の角運動量量子数、 $l$  は錯体全体の回転の角運動量量子数、 $J$  は全角運動量量子数である。

$j = 1 \leftarrow 0$  の内部回転基本音および解離限界付近に存在する内部回転第 2 励起状態 ( $j = 2$ ) および分子間伸縮第 1 励起状態 ( $v_s$ ) への分子間振動遷移を観測した<sup>1,2)</sup>。D 化物についても同様の遷移を観測し、両同位体種について観測スペクトルを再現するように分子間ポテンシャル  $V(R, \theta)$  をフィットした。 $R$  は He と HCN の重心間距離、 $\theta$  は HCN 軸と錯体軸のなす角度である。得られた分子間ポテンシャルを図 2 に示す。動径方向の極小におけるポテンシャルが  $\theta$  に対してどう変化するかを示した図である。極小は He-HCN 直線構造を持ち、解離エネルギー  $D_e$  は  $29.9 \text{ cm}^{-1}$  である。今回得られたポテンシャルは、HCN 部位の内部振動については平均を取ったものであり、He-HCN と He-DCN では内部振動の効果により異なっても良い。MEP にそったポテンシャルの高さは H 種と D 種で大部分の領域で  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  以内で一致しており、 $\theta = 0^\circ$  (He-HCN 直線構造) の付近のみ  $0.53 \text{ cm}^{-1}$  D 種の方が

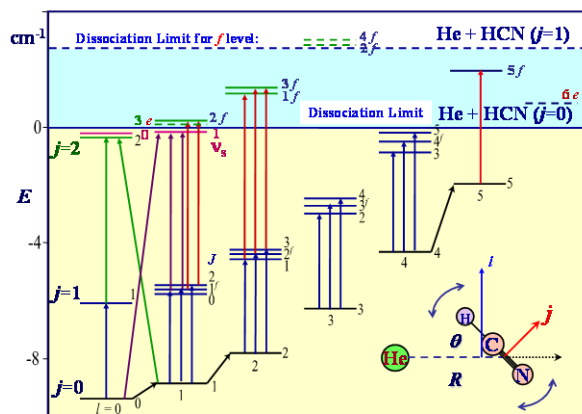


図 1. He-HCN のエネルギー準位

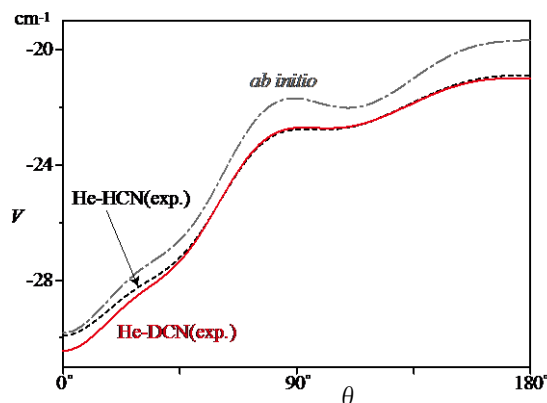


図 2. MEP にそった分子間ポテンシャル

低い。Ab initio 計算より報告されているポテンシャルと比べ今回得られたポテンシャルは  $0.1 \sim 1.2 \text{ cm}^{-1}$  全体に低く、異方性は  $1.1 \text{ cm}^{-1}$  小さい。分子間ポテンシャルから計算すると H 種で 4 つ、D 種で 3 つの結合状態がゼロ点解離エネルギー ( $D_0=9.32 \text{ cm}^{-1}$ ) より上に存在する。これらの準位への遷移も図 1 に示すように観測された。これらの準位は、

$-(-1)^J$  のパリティを持ち、 $f$  準位とラベルされる。パリティ対称性は、解離の過程では保存されるためこれらの準位は HCN 分子の回転が 1 つ励起された状態(図 1 点線)にしか解離できない。そのため、これらの準位は全エネルギーが正であるにもかかわらず安定な結合状態である。さらに遠心バリアーにより回転前期解離を起こす準位の存在が表 1 に示すように予想される。解離寿命は Hazi と Taylor の方法により計算した。内部回転の緩和を伴う前期解離は通常の回転前期解離より 1 桁遅く、解離の早さはポテンシャル異方性( $V_1$ )と HCN の回転定数  $b$  の比の二乗( $V_1/b$ )<sup>2</sup> に比例する。

【H<sub>2</sub>-HCN】 観測した *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN の内部回転基本音を図 3 に示すように帰属した。まず H<sub>2</sub> をクラスター軸(z 軸)とそれに垂直な x 軸(面内)および y 軸(面外)に配向させたときの様々な HCN の配向  $\theta_1$  および分子間距離  $R$  について CCSD(T) レベルの ab initio 計算を行った。それぞれの水素の配向について

のポテンシャルを  $V_z(R, \theta_1) \cos^2 \theta_2 + V_x(R, \theta_1) \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi + V_y(R, \theta_1) \sin^2 \theta_2 \sin^2 \phi$  と結合したものを分子間ポテンシャルとして計算した。ここで  $\theta_2$  は H<sub>2</sub> とクラスター軸のなす角、 $\phi$  は H<sub>2</sub> と HCN のねじれ角である。H<sub>2</sub> の内部回転の波動関数がパラおよびオルト状態では球面調和関数  $Y_{00}$  および  $Y_{10}$  に極めて近くなるとしてそれぞれの状態で期待値を計算すると、パラおよびオルト状態の有効ポテンシャルは  $(1/3)V_z + (1/3)V_x + (1/3)V_y$  および  $(3/5)V_z + (1/5)V_x + (1/5)V_y$  となる。

オルト種では有効ポテンシャルに次のようにスケールリングファクターを掛け

$$V^{\text{eff}}(R, \theta_1) = V_{\text{CCSD(T)}}^{\text{eff}}(\gamma_0 R, \theta_1) (\varepsilon_0 + \varepsilon_1 P_1(\cos \theta_1) + \varepsilon_2 P_2(\cos \theta_1))$$

実測を再現するように  $\gamma_0, \varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$  をフィットした。0.8~8.2  $\text{cm}^{-1}$  の波数範囲で 14 本の回転および内部回転遷移が帰属されている。パラメーター 4 個でこれらの遷移を  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  の精度で再現した。得られたオルト種の有効ポテンシャルを図 4 に、計算から得られたパラ種の有効ポテンシャルを図 5 に示す。オルト種の方が結合が強い。オルト種は HCN の N 側、パラ種は H 側に水素が付く。オルト種の PES は観測された内部回転状態の波動関数から  $\theta_1=90^\circ$  と  $180^\circ$  付近のみが良く決まっていると考えられる。

1. JCP, 117, 7041(2002).  
2. 分子構造討論会 3D05 (2007).

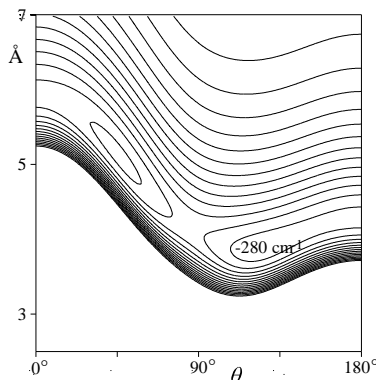


図 4. *ortho*-H<sub>2</sub>-HCN の PES

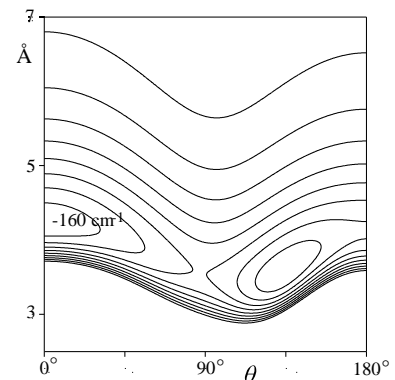


図 5. *para*-H<sub>2</sub>-HCN の PES

Metastable States of He-HCN						
$j$	$l$	$J$	$E(\text{cm}^{-1})$	$V_{\text{max}}(0^\circ)$	$\Delta v(\text{MHz})$	$\Gamma(\text{ns})$
<i>e</i> -state (HCN: $j=0, 0 \text{ cm}^{-1}$ )						
1	5	6	0.741	2.848	89	1.8
2	1	3	0.312	0.453	7500	0.021
<i>f</i> -state (HCN: $j=1, 2.956 \text{ cm}^{-1}$ )						
2	3	2	3.007	$V_{\text{max}}+2b$ 3.118	11	14
2	3	4	3.244	3.918	10	16

表 1. 前期解離する状態とその寿命

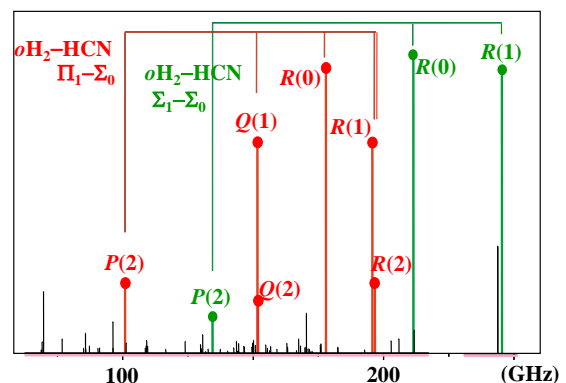


図 3. H<sub>2</sub>-HCN の分子間振動遷移

## 4P019

### 強発光性シクロメタレート白金(II)錯体の光物理過程に関する理論的研究

(阪大院理) ○片岡 祐介, 北河 康隆, 齋藤 徹, 安田 奈都美, 松井 亨,  
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】三座シクロメタレート白金(II)錯体は、室温で高い発光量子収率( $\Phi_{\text{pho}}$ )を示す事で知られている。一般的に、それらの錯体は Fig.1 に示す  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型と  $N^{\wedge}C^{\wedge}N$  型の 2 つの型が広く研究されており、 $N^{\wedge}C^{\wedge}N$  型( $\Phi_{\text{pho}} = \sim 60\%$ )は  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型( $\Phi_{\text{pho}} = \sim 15\%$ )よりも効率良く発光する事で知られていた。<sup>1)2)</sup> 一方で最近、Ravindranathan と Huo のグループは、 $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型錯体の類似構造である  $C^{\wedge}N^*N$  型錯体  $[Pt(C^{\wedge}N^*N)L]$  (Fig.2 を参照;  $C^{\wedge}N^*N = N(6\text{-phenylpyridin-2-yl})-N(\text{pyridine-2-yl})\text{aniline}$ )の合成に成功し、それらの錯体が独特な発光特性を示す事を報告している。<sup>3)</sup>  $C^{\wedge}N^*N$  型錯体の興味深い点は、単座配位子  $L$  ( $-\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $-\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ )の違いにより極端に異なった  $\Phi_{\text{pho}}$  値を示す事であり、アセチリド系配位子を持つ Complex 1, 3, 5 は、 $\Phi_{\text{pho}} = 56, 47, 22\%$  の高い発光収率を示すのに対し、 $\text{Cl}$  を配位子に持つ complex 2, 4 は室温では発光しない( $\Phi_{\text{pho}} = 0\%$ )事が挙げられる。この発光特性の違いは、未だ解明されておらず、今後の  $C^{\wedge}N^*N$  型錯体の発展の為には、早期に調査の必要があると考えられる。そこで本研究では、 $C^{\wedge}N^*N$  型錯体の光学特性に関して DFT/TD-DFT 計算を行い、 $[Pt(C^{\wedge}N^*N)L]$  錯体の異質な発光特性が表れる原因の解明を目指した。

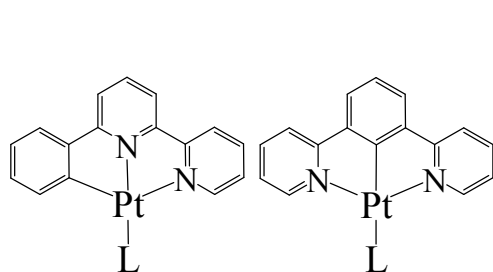
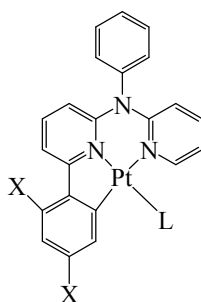


Fig.1.  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ 型と $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ 型錯体の基本構造



X = H, L =  $\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_5$ ; Complex 1  
X = H, L = Cl; Complex 2  
X = H, L =  $\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ; Complex 3  
X = F, L =  $\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_5$ ; Complex 4  
X = F, L = Cl; Complex 5

Fig. 2  $[Pt(C^{\wedge}N^*N)L]$  錯体の構造

【計算手法】汎関数には PBE1PBE 法を使用し、基底関数には LANL2DZ(Pt) / 6-31+G\*(other atoms)を用いて計算を行った。溶媒効果は、SCRF 法 (PCM, solvent =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )を採用した。基底状態( $S_0$ )と最安定三重項励起状態( $T_1$ )の各電子状態に対しては構造最適化を行い、最安定構造である事を振動計算で確認した。最安定励起一重項状態( $S_1$ )の構造最適化には、TD-DFT の energy gradient を使用した。また、各スピン状態におけるエネルギー値を基に Energy diagram を作成し、構造緩和と再配置エネルギー( $\lambda_{1e}$ ,  $\lambda_{2e}$ ,  $\lambda_{1g}$ )を算出した。(Fig. 3 を参照) スピン許容  $S_0 \rightarrow S_n$  遷移およびスピン禁制  $S_0 \rightarrow T_n$  遷移は TD-DFT 法を使用して算出し、燐光

の発光エネルギーは  $T_1$ - $S_0$  の Total Energy の差異から見積もった ( $\Delta$ SCF 法)。更には、スピン軌道相互作用 (SOC) を加味した計算から、ゼロ磁場分裂パラメーター ( $\Delta E$ ) と輻射速度定数 ( $k_r$ ) や発光寿命 ( $\tau$ ) などの発光パラメーターの算出を行った。<sup>3)</sup> 本計算で得られた結果を、 $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型と  $N^{\wedge}C^{\wedge}N$  型錯体の同様の計算結果と比較することで、 $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型の計算結果の妥当性について考察した。これらの計算は、Gaussian 09 (G09) program と Dalton code (version 2.0) を使用して行った。

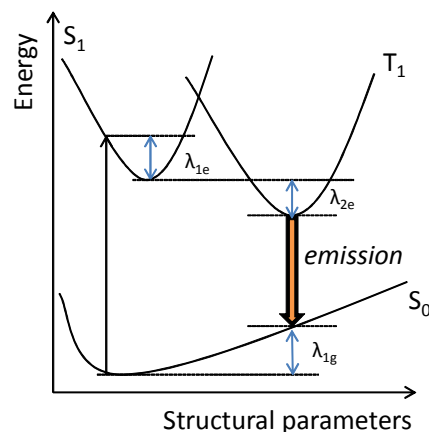


Fig. 3. Standard energy diagram

【結果と考察】  $S_0$  基底状態における各錯体の最適化構造は、実験値(X線構造)と良く一致した構造を取り、また、それらの錯体の1光子吸収スペクトルの極大波長の値は、実験値と10nm以内の誤差で良く一致する事も確認できた。最も長波長側に位置する  $S_0 \rightarrow S_1$  への遷移(約370 nmに位置する)は、5つの錯体共に、HOMO(Pt-L moiety)  $\rightarrow$  LUMO( $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  moiety)に相当する  ${}^1$ mixed-metal-ligand to ligand charge transfer ( ${}^1$ mML-LCT) として特定できた。(例. Fig.4.)  $S_1 \rightarrow T_1$  の項間交差に関しては、Complex 1, 3, 5 の  $\lambda_{2e}$  が complex 2, 4 のそれらよりも比較的小さな値を取る事から、Complex 1, 3, 5 の方が比較的高速に進行すると考えられる。また、構造緩和に関しては、 $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $T_1 \rightarrow S_0$  の全ての状態変化において、単座配位子 L の *trans*-位置に存在する pyridyl 基の結合長が他の phenyl 環よりも大きく変化する事が確認できている。pyridyl 基の構造緩和の程度としては、complex 2, 4 が complex 1, 3, 5 よりも大きく変化しており、実験で報告されている  $\Phi_{pho}$  値の順序と概ね一致している。また、これらの構造変化と  $\Phi_{pho}$  値の関係は過去に報告されている  $N^{\wedge}C^{\wedge}N$  型と  $C^{\wedge}N^{\wedge}N$  型のそれらの傾向とも一致した。<sup>4)</sup> 他の計算結果の詳細に関しては、当日に発表を行う。

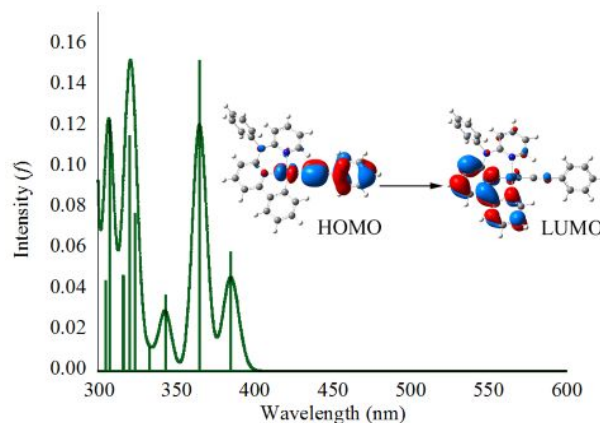


Fig. 4. Simulated absorption spectrum of complex 1

## Reference

- 1). Y. Chen, et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 9903.
- 2). D. Ravindranathan, et al. *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 8922.
- 3). E. Jansson, B. Minaev, S. Schrader, H. Agren, *Chem. Phys.*, 2007, **333**, 157.
- 4). L. L. Shi, et al. *Theor. Chem. Acc.* 2009, **124**, 29-36.

## 鉄カルボニル錯体からなるイオン液体の合成とその化学反応性

(神戸大院・理)

○稲垣 堯、持田 智行

【序】近年、多くのイオン液体が開発され、それらの機能性に関する研究が盛んに行われている。イオン液体は融点が 100 °C 以下の塩と定義され、難揮発性、難燃性、高イオン伝導性や、目的に合わせた分子設計が可能であるなどの特徴を持っている。そのため、電解液や溶媒、機能性物質として盛んに研究がなされている。しかしながら、イオン液体を構成するカチオンとしては、イミダゾリウムやアンモニウムなどのオニウム系がほとんどである。一方、私たちは最近、非オニウム骨格からなる系として、メタロセン系金属錯体をカチオンとするイオン液体の開発を進めてきた。これらは金属を含む非オニウム系イオン液体であり、特徴ある磁気応答性や化学反応性を示す[1]。

有機金属錯体は興味深い反応性を示す物質群である。なかでも、Cp 環とカルボニル配位子を有する鉄錯体  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{X}$  は最も広く研究されている錯体の一つである。そこで本研究では、鉄カルボニル錯体からなるイオン液体 (Fp 系イオン液体) の開発を試みた。これらの鉄カルボニル錯体はシンプルな分子構造を有しており、かつ、種々の化学反応、物性転換が期待される物質群である。本研究では、Fig. 1 に示した鉄カルボニル錯体  $[(\eta^5\text{-ring})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}](\text{TFSA})$  を対象とし、これらの合成法、熱物性、無溶媒反応に関する検討を行った。

【結果・考察】Fp 系イオン液体 **1(L)**–**3(L)** は、目的とするカチオンを含む  $\text{BF}_4$  塩と  $\text{LiTFSA}$  のアニオン交換によって合成した。これらの塩は空気に対して安定であったが、光には若干不安定であった。融点、ガラス転移点、融解エンタルピー変化、融解エントロピー変化を Table 1 に示す。アルキル基を有する **1(1-pentene)** (m.p. 17.4 °C) は融点が低く、室温イオン液体であった。一方、他の多くの塩はアルキル基を持たず、分子内の運動自由度が低いにもかかわらず、融点 100 °C 以下のイオン液体となった。フェロセニウム系イオン液体に続き、これらの単純な錯体がイオン液体を与えたことから、有機金属錯体のカチオンはイオン液体の構成要素として一般性を有していると考えられる。

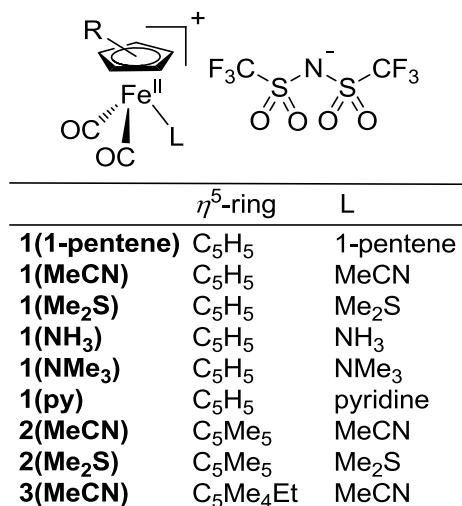
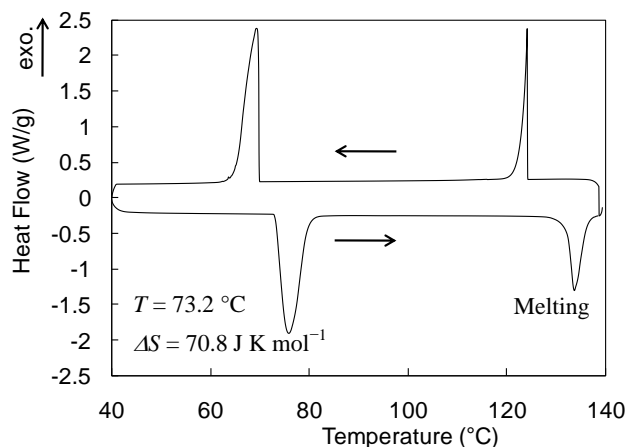


Figure 1. Chemical formulas of the Fp ILs  $[(\eta^5\text{-ring})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{TFSA}$  investigated in this study.

**Table 1.** Melting point and glass transition temperature of **1(L)**–**3(L)**.

	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta H_m$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_m$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>1(1-pentene)</b>	17.4	-62.8	17.5	59.4
<b>1(MeCN)</b>	45.7	-69.9	23.6	73.6
<b>1(Me<sub>2</sub>S)</b>	64.9		9.8	28.7
<b>1(NH<sub>3</sub>)</b>	101.3		12.1	32.1
<b>1(NMe<sub>3</sub>)</b>	84.7		0.1	2.8
<b>1(py)</b>	59.2		29.5	88.1
<b>2(MeCN)</b>	47.5		28.0	86.7
<b>2(Me<sub>2</sub>S)</b>	132.3		10.6	26.2
<b>3(MeCN)</b>	33.5	-71.1	33.2	107.3



**Figure 2.** DSC trace of **2(Me<sub>2</sub>S)**.

運動自由度を持たない配位子(L = MeCN, Me<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NMe<sub>3</sub>, py)を持つ系では、MeCN 錯体が最も低融点であった。これは、棒状分子である MeCN が錯体の対称性を大幅に低下させるためと考えられる。また、**1(MeCN)**と **2(MeCN)**が同程度の融点を示した点は特徴的である。これは、フェロセニウム系イオン液体では多メチル化で融点が大幅に上昇することとは対照的である。一方、**1(Me<sub>2</sub>S)** (m.p. 64.9 °C) と **2(Me<sub>2</sub>S)** (m.p. 132.3 °C)では、多メチル化によって融点が増加した。これらの結果は、配位子 L の分子形状で融点を支配する要因が変化することを示している。**2(Me<sub>2</sub>S)**の高融点化はカチオンの対称性変化に起因すると考えられる。DSC 測定の結果、**1(Me<sub>2</sub>S)**では通常の融解ピークが観測されるのに対し、**2(Me<sub>2</sub>S)**では融解エントロピーが比較的小さく ( $\Delta S = 26.2 \text{ J K mol}^{-1}$ )、より低温で大きな固相転移ピーク ( $\Delta S = 70.8 \text{ J K mol}^{-1}$ )が観測された (Fig. 2)。この結果は、**2(Me<sub>2</sub>S)**では分子運動の激しい結晶相 (柔粘性結晶に類似した状態) が安定化され、高融点化したことを示唆している。このように対称性が高い分子が無秩序相への転移を伴って高融点化する傾向は、フェロセン系イオン液体でも確認されている。

これらのイオン液体の化学反応性についても検討した。**1(MeCN)**を 60 °C で NH<sub>3</sub> ガスに曝すと気体分子を吸収し、配位子交換反応が進行した。この反応は無溶媒条件下で進行し、進行に伴い液体から固体へと物性転換が起こった。NH<sub>3</sub> ガス以外にも Me<sub>2</sub>S 蒸気なども反応し、配位子交換を起こすことが分かった。**1(1-pentene)**でも同様の反応が見られた。このように、本系は化学反応性を有するイオン液体であることが示された。

以上のように今回、単純なピアノスツール型鉄カルボニル錯体を用いて、イオン液体を実現した。長鎖アルキルを持たない塩でも融点が 100 °C 以下となった点は特徴的である。これは分子の低対称性が一因と考えられる。

[1] (a) T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **39**, 572 (2010), (b) Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **47**, 4475-4477 (2011).



## 4P021

シクロデキストリン-芳香族炭化水素水溶系の室温りん光に及ぼす第三成分の影響  
(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) ○野崎 貴介<sup>1</sup>, 谷藤 睦美<sup>2</sup>, 八代 仁<sup>2</sup>, 鈴木 映一<sup>2</sup>

【緒言】蛍光とは異なり、通常有機芳香族分子のりん光は室温溶液中では観測されない。これは有機芳香族分子の励起三重項状態  $T_1$  から基底一重項状態  $S_0$  への遷移がスピン禁制であり生成した励起状態の寿命が長いため、消光剤である酸素分子や溶媒分子等へエネルギーが散逸する無輻射失活過程が支配的になるためである。しかし以前の報告において、ナフタレン誘導體/ $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD)/*tert*-butanol (*t*-BuOH)三成分系溶液では室温りん光が観測されている例がある。我々は昨年の分子科学討論会でナフタレン誘導體を始めとしたいくつかの有機芳香族分子/ $\beta$ -CD/*t*-BuOH の薄く白濁した溶液から室温りん光が得られたこと、りん光減衰測定における溶存酸素の影響が不均一であることから、室温りん光が微結晶から生じており、またそれらがゲスト分子の違いによらずに類似の結晶構造を持つ可能性があることを報告した<sup>1)</sup>。

本研究では、発光分子エタノール溶液、シクロデキストリン(CD)水溶液、第三成分として界面活性剤やかさ高いアルコールを混合し発光測定を行い、第三成分が室温りん光に及ぼす影響について実験的に検討し、無輻射失活の抑制に関する知見を得ることを目的とした。

【実験方法】包接ゲスト分子として 1-chloronaphthalene (1-CN) を用い、濃度は  $1.0 \times 10^{-5}$  M とした。ホスト分子として  $\beta$ -CD 及び  $\gamma$ -CD を用いた。ホスト分子の濃度は全て 0.01 M とした。第三成分として *t*-BuOH、アニオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ノニオン性界面活性剤の Triton X-100 (TX-100) を用いた。試料溶液は、第三成分として *t*-BuOH を用いた場合、その濃度は 0.2 M とし、窒素通気をして脱酸素した。SDS を用いた場合、濃度は  $8.5 \times 10^{-3}$  M とし、臨界ミセル濃度を下げる目的で NaCl (0.4 M)、脱酸素剤として  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.05 M) を加えた。TX-100 を用いた場合、濃度は  $2.4 \times 10^{-3}$  M とし、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.05 M) を加えた。試料溶液はそれぞれの溶液をメスフラスコに加え蒸留水で希釈した後、振とう、静置して調製した。発光スペクトル及びりん光減衰測定は FP-6500 蛍光分光器で行った。

【結果と考察】ホスト分子として  $\beta$ -CD を用いた場合、どの第三成分を用いても 1-CN に由来するりん光が室温で観測された。そのうち、*t*-BuOH と TX-100 を用いた系では目視で懸濁物質が確認されたが、SDS を用いた系は無色透明で懸濁は確認されなかった。そのりん光スペクトルを Fig. 1 に示す。*t*-BuOH を用いた系に比べて界面活性剤を用いた場合の強度は著しく弱かったが、スペクトル形状はほぼ同じであった。それぞれの 530 nm におけるりん光減衰曲線は Fig. 2

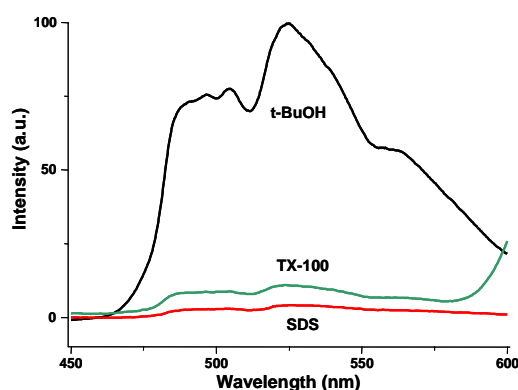


Fig. 1 1-CN/ $\beta$ -CD/第三成分系のりん光スペクトル

に示す。りん光減衰測定の結果、*t*-BuOH を用いた場合は単一指数関数でフィッティングすることができたが、SDS、TX-100 を用いた場合は二つの指数関数の和で減衰が示された。それぞれの時定数 $[\tau_1 / \tau_2]$ と成分比 ( $A_1 / A_2$ )は、*t*-BuOH で [188 ms], SDS で [4 / 300 ms] (94 / 6), TX-100 で [10 / 197 ms] (15 / 85)であった。*t*-BuOH を用いた場合の  $\tau_1$  は以前報告した値とほぼ同じであり、同様に三成分包接体結晶が生成していると思われる。SDS を用いた場合にりん光減衰が単一指数関

数で表されないのは、発光分子が  $\beta$ -CD と SDS ミセルの両方に取り込まれる可能性があり、速い成分がミセル中、遅い成分が  $\beta$ -CD 中の 1-CN からの発光であるためと考えられる。これは、速い成分が 1-CN / SDS / NaCl / Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 系での減衰の時定数 3.8 ms と近い値であり、遅い成分は懸濁が見られた系と同程度の時定数であることから支持される。 $\beta$ -CD / SDS 系では、結晶化せずとも溶媒の衝突等による失活をかなり抑制するような微小環境になっていると考えられる。TX-100 の場合、懸濁物質が生じていて *t*-BuOH を用いた時と同等の時定数のりん光減衰成分をもつことから、一部が *t*-BuOH を用いた時と似た微小環境を形成していると考えられる。1-CN / TX-100 / Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 水溶液系ではりん光が得られなかったことから、 $\beta$ -CD / TX-100 系の速い成分は単純に TX-100 ミセルに取り込まれた発光分子からの発光ではないと思われる。

ホスト分子として  $\gamma$ -CD を用いた場合、第三成分として界面活性剤を用いた時だけ室温りん光が観測された。*t*-BuOH と SDS を用いた場合には、溶液に懸濁は見られなかったが、TX-100 を用いた場合には懸濁物質が確認された。そのりん光スペクトルと 530 nm におけるりん光減衰曲線をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。*t*-BuOH を除いた二つの系から 1-CN 由来のりん光が確認できる。 $\gamma$ -CD / *t*-BuOH でりん光が観測できないのは CD 空孔の大きさの違いが影響している可能性がある。それぞれのりん光減衰測定の結果、SDS、TX-100 を用いた場合はどちらも二つの指数関数の和で減衰が示された。それぞれの時定数 [ $\tau_1 / \tau_2$ ] と成分比 ( $A_1 / A_2$ ) は、SDS で [1.7 / 82 ms] (74 / 26)、TX-100 で [21 / 89 ms] (40 / 60) であった。SDS を用いた場合には、減衰が速い成分が支配的であるが、遅い成分も存在する。これは  $\beta$ -CD の時と同様に、SDS ミセル中と  $\gamma$ -CD 中の発光分子からのりん光減衰の違いによるものと考えられる。 $\gamma$ -CD の場合は水溶解性が高く、包接結晶は析出しにくい、SDS を第三成分として用いることで溶液中でも結晶中での環境に匹敵する保護効果が高い微小環境を形成するのではないかと考えられる。TX-100 を用いた場合、 $\beta$ -CD 系と同様に懸濁したり、りん光減衰が二成分系で表されることから、これらの構造は類似していると考えられる。

また、同様に調製した三成分系溶液でもりん光の発現に違いが出ることがあった。これは溶液温度の変化によって、溶液内の微小環境が変化するためではないかと考えている。発光分子 / CD / 界面活性剤系についての詳しい包接構造については今後検討したい。

参考文献

- 1) 遠藤達也, 八代仁, 鈴木映一. 第 4 回分子科学討論会 講演番号 1P036

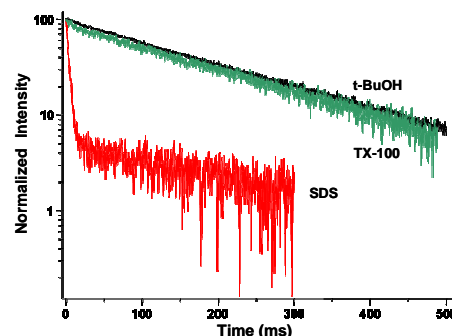


Fig. 2 1-CN/  $\beta$ -CD/ 第三成分系のりん光減衰曲線

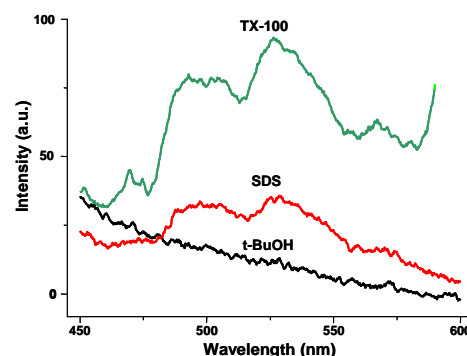


Fig. 3 1-CN/  $\gamma$ -CD/ 第三成分系のりん光スペクトル

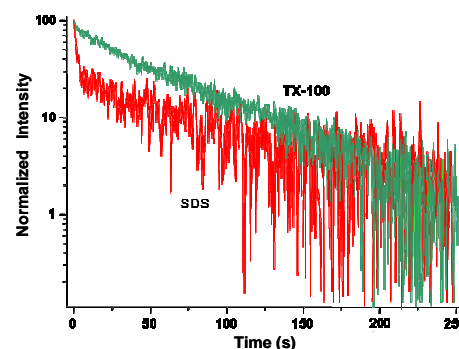


Fig. 4 1-CN/  $\gamma$ -CD/ 第三成分系のりん光減衰曲線

## 無極性溶媒中におけるポリイン-ヨウ素錯体の形成

(近畿大院・総合理工) ○和田 資子, 若林 知成

【はじめに】ポリイン分子  $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$  ( $n \geq 2$ ) は  $sp$  混成炭素鎖の末端を水素で終端した直線炭化水素分子であり、二重縮退した円筒対称の  $\pi$  電子系を持つ。ポリイン分子は紫外部に許容遷移に由来する強い吸収を、近紫外から可視領域にかけて禁制遷移に由来する弱い吸収を持ち、前者は基底状態  ${}^1\Sigma_g^+$  から  ${}^1\Sigma_u^+$  への遷移、後者は  ${}^1\Sigma_g^+$  から  ${}^1\Delta_u$  への遷移に帰属されている[1]。

我々はポリイン分子のヘキサン溶液にヨウ素分子を添加し、可視光を照射することによってポリイン分子の許容遷移に由来する吸収が消失し、禁制遷移に由来する吸収強度が増加することを見出した[2]。このヨウ素添加によるポリイン分子の吸収スペクトルの変化は、ポリイン分子とヨウ素分子から成る錯体の形成を示唆している[2]。

これまでに、錯体の生成がヨウ素分子の光吸収によって誘起されること、錯体の組成がポリイン分子：ヨウ素分子=1：3 であること、 ${}^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルから錯体は2回回転軸以上の対称性を持つことを明らかにしてきた[2]。予備的な分子軌道計算(B3LYP/STO-3G)によれば、ポリイン-ヨウ素錯体  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$  は、2個の  $\text{I}_3$  ユニットがポリイン分子を挟む構造をとることが示唆された [2]。

一方、水、メタノール、アセトニトリル等の極性溶媒中においては  $\text{I}_3^-$  が安定に存在し、その吸収スペクトルは良く知られている[3, 4]。アセトニトリル溶媒中で  $\text{I}_3^-$  は、363 nm、292 nm にピークを持つ強い吸収帯を示す[4]。

本研究では、ポリインの禁制遷移と  $\text{I}_3^-$  の許容遷移の関係について議論する。

【実験】ポリイン分子の生成：ヘキサンに炭素粉末を分散させ、パルスレーザー光 (Nd:YAG

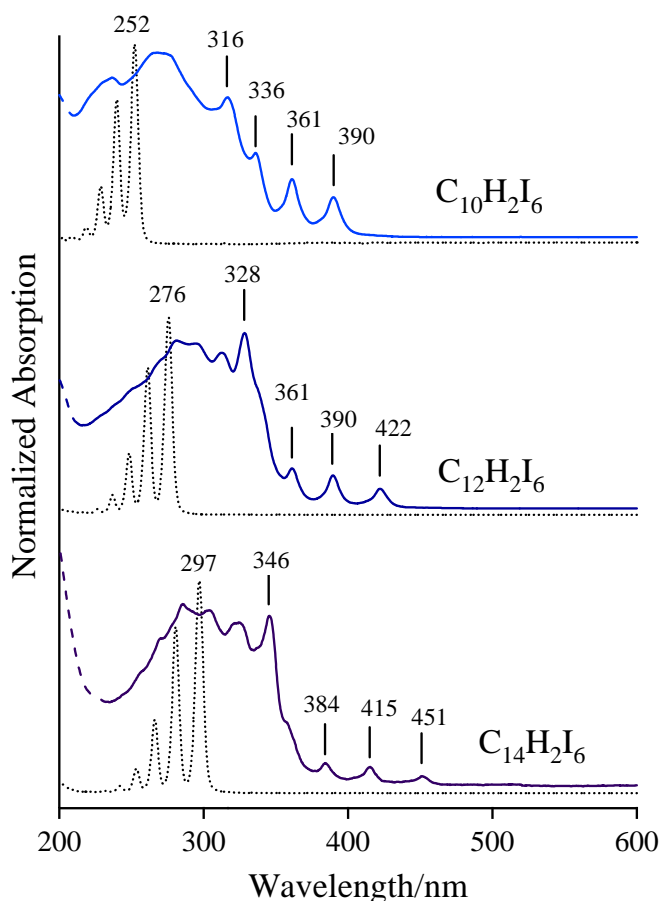


図1. ポリイン-ヨウ素錯体  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ - $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{I}_6$  の紫外可視吸収スペクトル(実線、ヘキサン溶媒).  $\text{C}_{10}\text{H}_2$ - $\text{C}_{14}\text{H}_2$  の吸収スペクトルを重ねている(点線、ヘキサン溶媒).

532 nm, ~0.4 J/pulse, 10 Hz ) を照射し、得られた溶液から高速液体クロマトグラフィーによってポリイン分子  $H(C\equiv C)_nH$  ( $n=4-8$ ) をサイズ毎に分離した。

ポリイン-ヨウ素錯体の生成 :  $C_{10}H_2$  のヘキサン溶液にヨウ素分子を添加し可視光を照射した。未反応のヨウ素分子を除去するため、亜硫酸ナトリウム水溶液を加え混合した。その後、ヘキサン層の吸収スペクトルを測定した。 $C_{12}H_2$ 、 $C_{14}H_2$  についても同様の実験を行った。

$I_3^-$  の吸収スペクトル測定 : ヨウ素分子をアセトニトリルに溶解させ、紫外可視吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】 図 1 にポリイン-ヨウ素錯体  $C_{10}H_2I_6$  -  $C_{14}H_2I_6$  の紫外可視吸収スペクトルを示す。 $C_{10}H_2$  -  $C_{14}H_2$  の吸収スペクトルを点線で重ねている。錯体形成によって増強した近紫外から可視領域に見られるポリインの禁制遷移の吸収強度が、ポリインの炭素鎖が長くなるにつれて相対的に減少していることがわかる。

図 2 にヘキサン中の  $C_{14}H_2I_6$  とアセトニトリル中の  $I_3^-$  の吸収スペクトルを示した。 $I_3^-$  の 363 nm に吸収ピークを持つ吸収帯と、近紫外から可視領域のポリインの禁制遷移による吸収が重なっていることがわかる。

ポリインの禁制遷移による吸収と  $I_3^-$  の吸収との重なりが大きいほど、禁制遷移の強度が相対的に増加しており、これは、ポリイン-ヨウ素錯体が  $I_3^-$  ユニットを持つことを示唆している。

#### 【参考文献】

- [1] T. Wakabayashi et. al., *Chem. Phys. Lett.*, 466 (2007) 65.
- [2] Y. Wada et. al., *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 8439.
- [3] W. Kiefer and H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.*, 16 (1972) 5.
- [4] H. Isci and W. R. Mason, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 271.

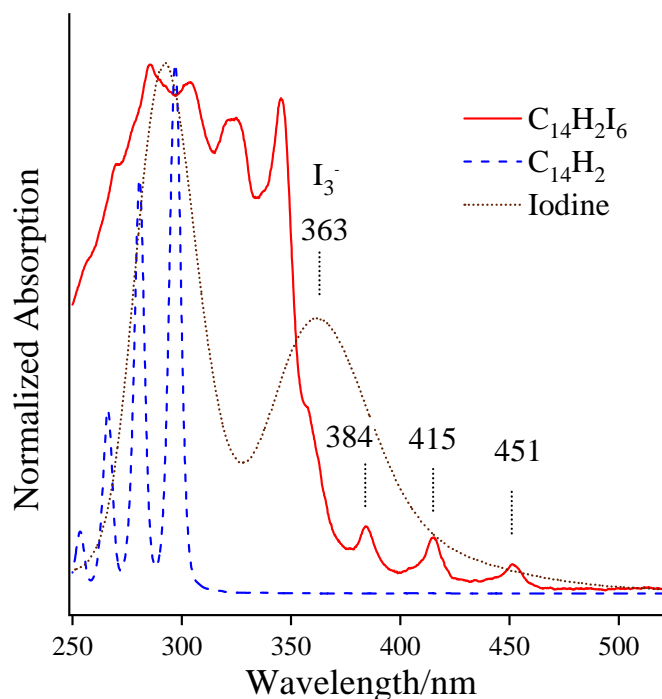


図 2. ポリイン-ヨウ素錯体  $C_{14}H_2I_6$  (ヘキサン溶媒) と  $I_3^-$  (アセトニトリル溶媒) の吸収スペクトルの比較.  $C_{14}H_2$  の吸収スペクトルを重ねている。

## 新規 EL 発光層に期待されるアザインドリジン類の溶媒効果による蛍光量子収率変化

(日大院工<sup>1</sup>, 日大工<sup>2</sup>) ○大山 浩伸<sup>1</sup>, 沼田 靖<sup>2</sup>, 奥山克彦<sup>2</sup>

【序論】アザインドリジン類は、非天然型の窒素を含む 10 $\pi$ 系の複素環化合物のひとつである。これらの分子は蛍光性が高く、置換基の種類により発光波長を制御できるため、有機 EL 発光層への応用が期待されている。近年 2-アザインドリジンの新しい合成法が開発され容易に誘導体を合成できるようになり、注目されるようになった<sup>1)</sup>。しかし、アザインドリジン類の分光および光物性の研究は多くない。

これまでに我々は 1-アザインドリジンと 2-アザインドリジンについて蛍光量子収率を検討するため種々の溶媒における蛍光量子収率を求め<sup>2)</sup>、さらに窒素の位置の違いによる発光特性の違いをより詳細に調べるために極低温孤立状態における電子スペクトルの測定を行ってきた<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、窒素原子の位置と数によって蛍光量子収率がどのように変化するかを調べることを目的とし、溶媒の種類および pH 変化について測定を行った。そのために、インドリジン(a)と 1-アザインドリジン(b)、2-アザインドリジン(c)、1,5-ジアザインドリジン(d)を対象分子としての蛍光量子収率を種々の溶媒を用いて測定し比較検討した。

【実験】蛍光量子収率は標準物質との相対法を用いて求めた。標準物質として硫酸キニーネ 0.5 M 硫酸溶液 ( $\Phi=0.55$ ) とアントラセンエタノール溶液 ( $\Phi=0.28$ ) を用いた。溶媒は無極性溶媒の *n*-Hexane、プロトン性溶媒の Methanol、Ethanol、水、非プロトン性溶媒の Acetonitrile、芳香族性溶媒の Benzene、Pyridine を用いた。また、pH 依存性を調べるためにホウ酸緩衝溶液、中性リン酸緩衝溶液、酢酸緩衝溶液を用いた。装置には吸収スペクトルは Shimadzu UV-2450、蛍光スペクトルは JASCO FP-6500 で測定した。

【結果】まず、図 1 の a から d に各分子の *n*-Hexane 中における吸収と蛍光スペクトルを示す。S<sub>1</sub> 状態の振動構造を比較するとそれぞれの分子ともよく似ていることがわかる。また、吸収帯の位置はインドリジンと 2-アザインドリジンではほぼ同じ位置に現れたが、1-アザインドリジンおよび 1,5-ジアザインドリジンでは高エネルギー側に観測された。インドリジンと 2-アザインドリジンで吸収の位置の変化があまりないのは S<sub>1</sub> 状態が分子短軸方向に遷移モーメントを持つため、2 位にある窒素はそれほど影響を与えないためと考えた。また、吸収強度では 1,5-ジアザインドリジンの S<sub>2</sub> 状態で大きな

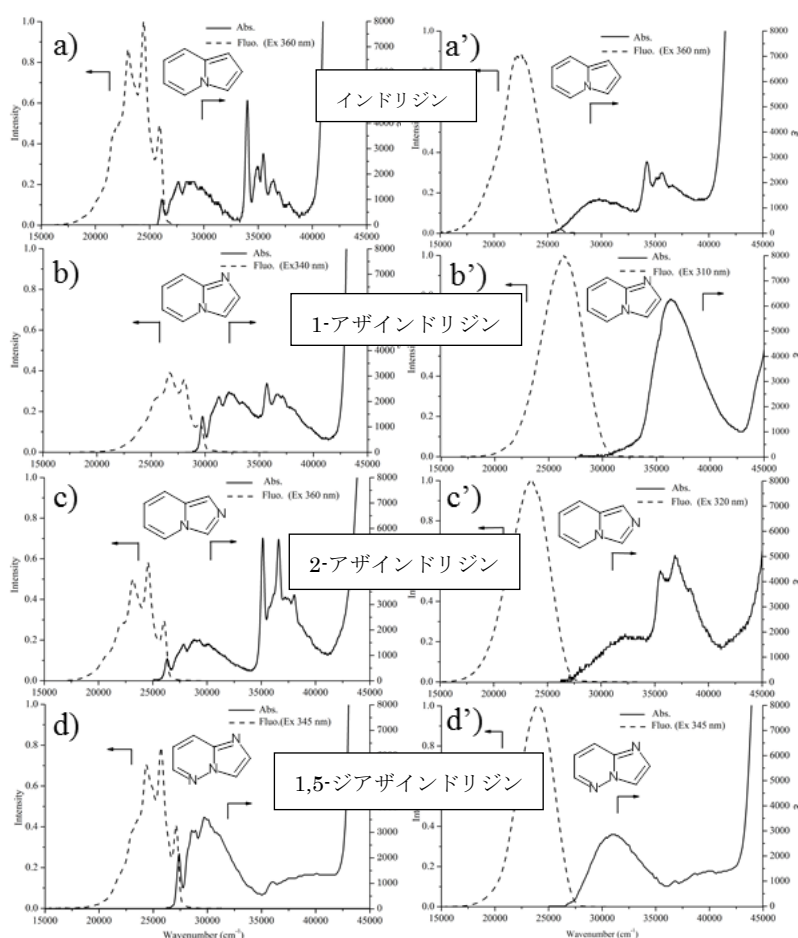


図 1 各分子の *n*-Hexane (左) と水 (右) 中の吸収と蛍光スペクトル

低下が観測された。

図 1 の a' から d' に水溶媒における吸収と蛍光スペクトルを示す。1,5-ジアザインドリジン以外の分子では  $S_1$  状態が高エネルギー側にシフトしている。特に 1-アザインドリジンでは  $S_1$  状態が  $S_2$  状態と重なるほどシフトしている。

蛍光スペクトルはどの溶媒でも吸収スペクトルと鏡像を示し、励起状態でエキシマー形成や特異な光化学反応などは起こっていないと考えられる。

これら吸収スペクトルの吸光度と蛍光スペクトルの面積強度をもとに蛍光量子収率を計算した。その結果を表 1 に示す。まず、溶媒の違いに着目する。アザインドリジン類は無極性溶媒より極性溶媒のほうが蛍光量子収率が大きい。特にプロトン性溶媒では蛍光量子収率の値が大きくなっている。また、芳香族性溶媒を用いた場合でも無極性溶媒と比べ、蛍光量子収率の増加がみられた。一方、インドリジンでは芳香族性溶媒にした場合蛍光量子収率が增大したが、それ以外の溶媒による蛍光量子収率の違いは見られなかった。

ふたつの電子状態が近づくと振動子強度の大きな電子状態の影響を強く受ける。本実験では 1-アザインドリジンと 2-アザインドリジンにおいて、溶媒の違いにより  $S_1$  状態と  $S_2$  状態が近づいた場合、

蛍光量子収率の増加が観測された。その原因を考えるため  $S_1$  状態と  $S_2$  状態のエネルギー差 ( $\Delta E(S_1-S_2)$ ) に対する蛍光量子収率をプロットしたものを図 2 に示す。2-アザインドリジンでは  $\Delta E(S_1-S_2)$  が小さくなると蛍光量子収率が増加しているのが見てとれる。これはより許容遷移の  $S_2$  状態が近くなり、その影響を受けるためではないかと考えられる。一方 1,5-ジアザインドリジンでは 1-アザインドリジンや 2-アザインドリジンとは逆に  $\Delta E(S_1-S_2)$  が小さくなると蛍光量子収率が大きい。これは  $S_2 \leftarrow S_0$  の吸収強度が小さく  $S_2$  状態が蛍光を発しにくいいためと考えられる。

インドリジンは 1-アザインドリジンや 2-アザインドリジンほど蛍光量子収率の変化は大きくない。これは溶媒の配位する位置に原因があると考えた。水と 1-アザインドリジン錯体の安定構造を計算したところ五員環の窒素と水が水素結合を形成する構造をとっていた。しかし、インドリジンではこのような水素結合を作ることはできない。以上の結果から蛍光量子収率の変化の因子は  $S_1$  状態と  $S_2$  状態のエネルギーギャップと 4 位にある窒素以外の窒素の水素結合ではないかと考える。さらに芳香族性溶媒での変化から  $\pi-\pi$  相互作用もかかわってくると考えている。芳香族性溶媒に関する考察は学会当日に行う。

窒素と溶媒間の水素結合が蛍光量子収率に影響を与えているなら pH を変化させても蛍光量子収率の変化が期待される。そのために、pH による蛍光量子収率変化を求めた。この結果は、溶媒の違いによる結果とは異なっていた。この原因については目下検討中である。

#### 【参考文献】

- 1) F. Shibahara, et al., *Organic Letters*, **8**, 5621, (2006).
- 2) 大山, 沼田, 奥山, 光化学討論会 (2010). 3P050
- 3) 大山, 沼田, 奥山, 分子科学討論会 (2010). 2P008

表 1 アザインドリジン類の蛍光量子収率

Solvent	インドリジン	1-アザインドリジン	2-アザインドリジン	1,5-ジアザインドリジン
<i>n</i> -Hexane	0.19	0.40	0.19	0.57
Acetonitrile	0.22	0.57	0.29	0.51
MeOH	0.23	0.62	0.36	0.71
EtOH	0.27	0.71	0.46	0.73
H <sub>2</sub> O	0.19	0.83	0.51	0.85
Benzene	0.39	0.75	0.42	0.55
Pyridine	0.49	0.84	0.48	0.59

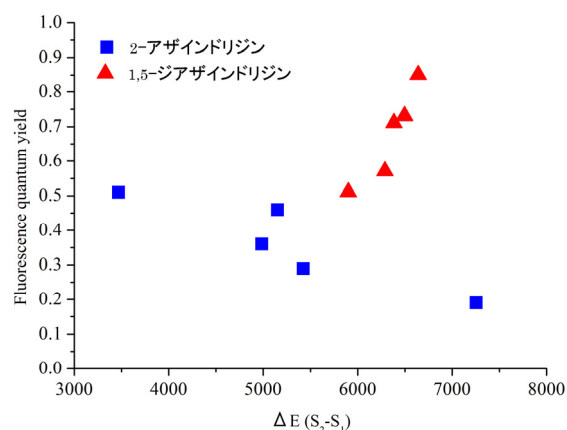


図 2 2-アザインドリジン (■) と 1,5-ジアザインドリジン (▲) の  $\Delta E(S_1-S_2)$  に対する蛍光量子収率変化

## 特異な八配位構造を有する希土類錯体の光物性評価

(北大院工\*, 北大院総化\*\*) 長谷川靖哉\*, 宮田康平\*\*

【序】Eu(III)錯体は f 軌道の電子遷移に基づく赤色発光を示すことから、ディスプレイや光学デバイス用材料として近年盛んに研究されている。この Eu(III)錯体の発光は磁気双極子遷移( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ )及び電気双極子遷移( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )から構成され、電気双極子遷移に由来する発光スペクトル形状は配位環境に大きく依存することが知られている。我々は希土類錯体の配位子構造を低振動化および非対称化させることで、それらの発光量子収率や放射速度定数が増大することを報告してきた<sup>1), 2)</sup>。

希土類錯体は一般に 8 から 12 配位の構造を形成することが知られている。しかし、その幾何学配位構造と発光特性の相関についてはあまりよく知られていない。本研究では希土類錯体の幾何学配位構造と発光特性の相関を明らかにするため、ホスフィンオキシド二座配位子の化学構造が異なる 2 種類のユーロピウム錯体  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  と  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  ( $\text{t-Bu-xantpo}$ ) を合成した (図 1)。ここでは、これら 2 種類の希土類錯体の幾何学構造と発光特性の相関について報告する。

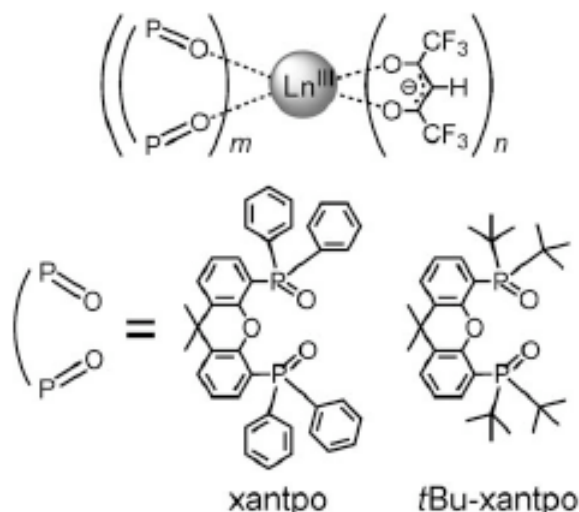


Fig. 1 Chemical structures of  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$ .

【実験】 $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  および  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  錯体 (hfa: hexafluoroacetylacetonato) は、ホスフィンオキシド二座配位子 (xantpo, t-Bu-xantpo) と  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  錯体を methanol 中で加熱攪拌して合成した。これらの Eu(III)錯体は IR、NMR、ESI-MS、元素分析、単結晶 X 線構造解析により同定を行った。重水素化アセトン中における Eu(III)錯体の吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命および発光量子収率測定を行い、光物性を評価した。さらに、得られた発光量子収率および発光寿命から放射速度定数および無放射速度定数を算出した。

【結果と考察】各 Eu(III)錯体の X 線結晶構造解析の結果、 $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  錯体は、ホスフィンオキシド配位子と hfa 配位子がそれぞれ 2 分子から構成される 8 配位型スクウェア・アンチプリズム構造であることがわかった。一方、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$

錯体はホスフィンオキシド配位子が 1 分子、hfa が 3 分子から構成される 8 配位型トリゴナル・ドデカヘドロン構造を有することが明らかとなった。

スクウェアアンチプリズム構造の対称性は  $D_{4d}$  であるのに対し、トリゴナルドデカヘドロン構造の対称性は  $D_{2d}$  であることから、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  錯体は  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  錯体に比べて対称性の低い配位構造を形成していることが明らかとなった<sup>3</sup>。

次に、それぞれの  $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の 465 nm 励起 ( $\text{Eu}(\text{III})$  イオン由来の  $4f-4f$  遷移)

による重水素化アセトン溶液中の発光スペクトル測定を行った。 $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の  $f-f$  電子遷移に基づく 578 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ )、592 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ )、613 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ )、650 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ )、698 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ) の発光が観測された。各  $\text{Eu}(\text{III})$  錯体の発光量子収率および発光寿命測定から放射速度定数 ( $k_r$ ) および無放射速度定数 ( $k_{nr}$ ) を求めた。その測定結果を Table 1 に示す。

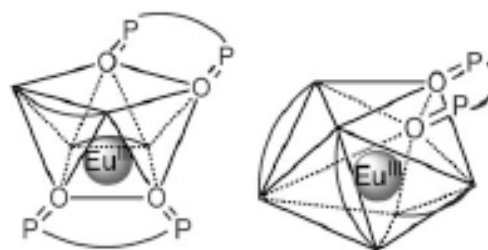


Fig. 2 Geometrical structures of  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$ .

Table 1 Photophysical properties of  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$  and  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$

	$\Phi / \%$	$\tau_{\text{obs}} / \text{ms}$	$k_r / \text{s}^{-1}$	$k_{nr} / \text{s}^{-1}$
$\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{xantpo})_2$	55	1.3	$4.4 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2$
$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{t-Bu-xantpo})$	67	1.2	$5.5 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$

[a] Emission quantum yields for  $\text{Eu}(\text{III})$  complexes were determined by comparison with the integrated emission signal (550–750 nm) of  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{biphepo})]$  as  $\Phi=0.60$ . Excitation at 465 nm. Emission lifetime ( $\tau_{\text{obs}}$ ) of the lanthanide complexes were measured by excitation at 355 nm (Nd:YAG 3 $\omega$ ). [c] Radiative rate constants  $k_r = \Phi / \tau_{\text{obs}}$ . [d] Nonradiative rate constants  $k_{nr} = 1 / \tau_{\text{obs}} - k_r$ .

$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tBu-XANTPO})$  の  $k_r$  は  $\text{Eu}(\text{hfa})_2(\text{XANTPO})_2$  よりも高いことから、8-TDH 構造による配位構造の対称性の低下が放射過程を増大させることがわかった。一方、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{tBu-XANTPO})$  の  $k_{nr}$  は溶媒の誘電率によらずほぼ一定値を示したことから、8-TDH 構造は 8-SAP に比べ強固な構造であることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1697-1702 (2003).
- 2) K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Nagamura, S. Yanagida and Y. Wada, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3029 (2007).
- 3) Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, H. Kawai and T. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 803 (2008).
- 4) K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita, K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* **17**, 521-528 (2011).



## 4P025

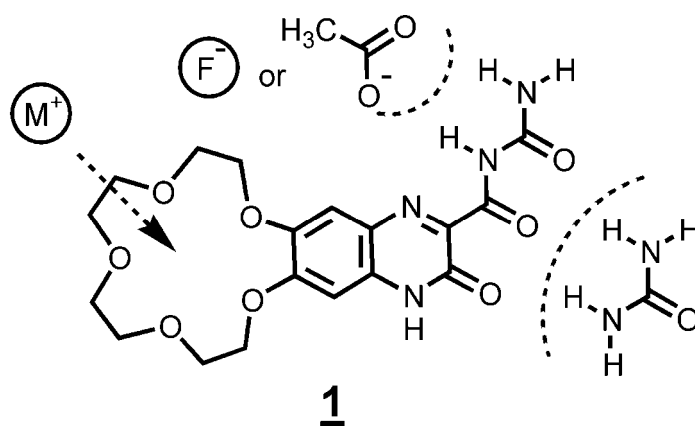
### マルチシグナル認識を志向した蛍光性キノキサリンの開発

(千歳科技大・東北大多元研<sup>1</sup>) 芳賀俊哉・坂井賢一・芥川智行<sup>1</sup>

特定のイオンを特異的に認識することで蛍光特性が変化するイオンセンサーは、生体内でのイオンの挙動観察や環境分析などにおける重要なプローブとして開発が進められてきた。これまでに様々なイオンに対する多くの報告例がある中、近年2種類のイオンを同時に認識できるセンサーの開発も行われている<sup>1), 2)</sup>。分子がAとB、2種類のイオンの認識部位をもつことで、イオンを結合する前の状態に加え、Aを結合した状態、Bを結合した状態、AとBの両方を結合した状態の4通りが想定可能であり、それら状態に応じて蛍光特性が変化することで、分子論理ゲートへの展開も期待されている<sup>3)</sup>。我々は1に示される分子を対象に、マルチシグナル認識が可能な蛍光センサーの開発を進めている。1は優れた蛍光性を与え得るキノキサリン骨格を母体に、アルカリ金属イオンを認識するクラウンエーテル部位、フッ素イオンやカルボン酸イオンを認識可能なウレイド基、そして尿素との水素結合を可能にするケト基が3つ並んだ部位をもつ。よって、3つの異なるシグナルに対する蛍光応答が期待出来、また、想定可能な状態は全部で $2^3=8$ 通り存在する。

1は1,2-ジアミノベンゾクラウンとアロキサンを反応させ合成した。溶媒への溶解性が高く、クロロホルムやTHFだけではなくアルコールや水に対しても溶解可能である。どの

溶媒中でも強い蛍光を示すが、蛍光色はクロロホルムやTHF中では青色、プロトン性溶媒中では緑色であり、ソルバトクロミズムが観測される。Fig.1に1のTHF中での吸収・蛍光スペクトルと等モル量のテトラブチルアンモニウムハロゲン塩の(TBAX: X=F, Cl, Br, I)を加えた際のスペクトルを示す。480 nmに極大をもつ蛍光バンドの強度は、フッ素イオンの存在下でのみ大きく減少し、同時に吸収スペクトルにも420 nmバンドの長波長側へのシフトや250 nmバンドの吸光度の増大を確認することが出来る。よって、1はウレイド基の部分でフッ素イオンと特異的に結合し、そ



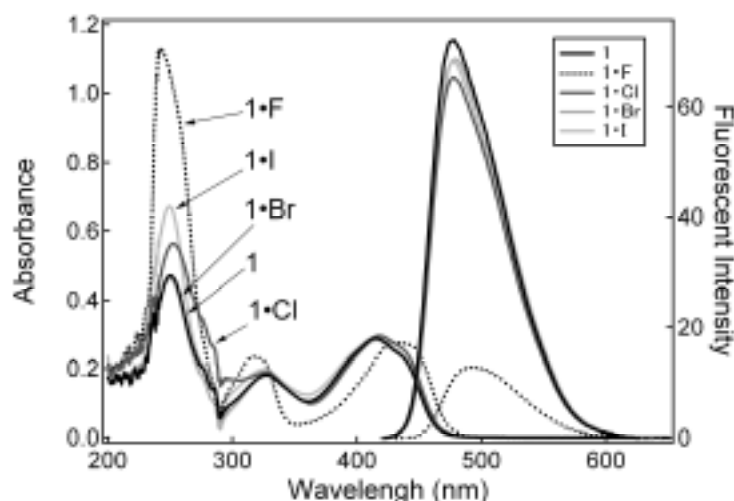


Fig. 1. **1**及び**1**とTBAX(X=F, Cl, Br, I)を等モル量混ぜたときの吸収・蛍光スペクトル。溶媒はTHF。

の結果、蛍光強度が低下したと考えられる。また、250 nm バンドはウレイド基が関与する電子遷移に由来すると予想される。尚、同様の吸収・蛍光スペクトル変化は、TBA 酢酸塩の添加でも観測され、ウレイド基との水素結合形成がフッ素イオンや酢酸イオン認識に重要であること示唆する。

Fig. 2 には THF 中にアルカリ金属過塩素酸塩(MClO<sub>4</sub>: M= Li, Na, K)を**1**と等モル量加えた場合の吸収・蛍光スペクトルを示す。どの場合もスペクトルに顕著な変化は見られないが、Na イオン添加時の変化が最も大きく、幾分蛍光強度の減少が確認される。15-クラウンには Na イオンがサイズの合うことを考慮すれば、クラウン内に Na イオンが包摂された効果と考えられる。またウレイド基部分が関与すると考えられる 250 nm バンドは、Li イオン添加でのみ吸光度の増加が見られる。

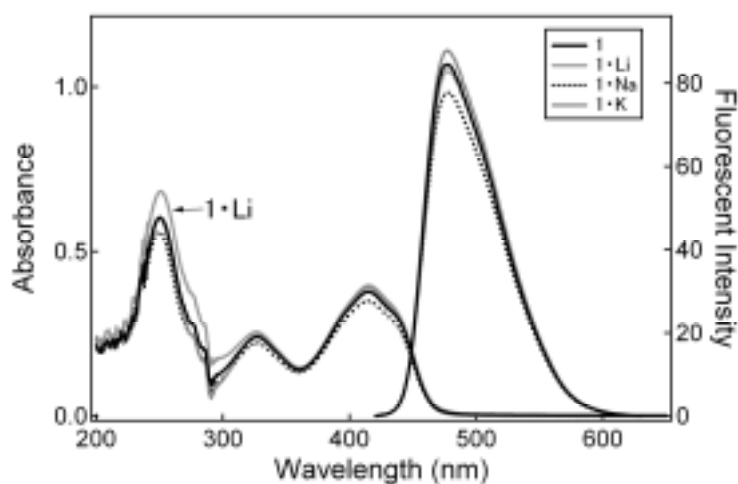


Fig. 2. **1**及び**1**とMClO<sub>4</sub>(M=Li, Na, K)を等モル量混ぜたときの吸収・蛍光スペクトル。溶媒はTHF。

尿素センシングの可能性について、水溶液中での吸収・蛍光スペクトルの変化から検証したが、顕著な変化は確認出来ない。現在、有機溶媒を用いて測定を行っている。当日は複数のシグナルを同時に添加した場合のスペクトル変化や、NMR スペクトルの測定結果も報告する予定である。

- 1) X. He and V. W.-W. Yam, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2179.
- 2) G. J. Kirkovits, R. S. Zimmerman, M. T. Huggins, V. M. Lynch and J. S. Sessler, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3768.
- 3) A. P. de Silva and S. Uchiyama, *Nature Nanotechnol*, 2007, **12**, 399.

## 4P026

### フェニレンエチニレン誘導体の光誘起分子内電荷移動反応に対する アクセプター配置の効果

(阪大・院基礎工・極量セ\*, 岡山理大工\*\*) ○村松正康\*, 伊都将司\*, 長澤 裕\*,  
宮坂 博\*, 松尾大輔\*\*, 鈴間喜教\*\*, 折田明浩\*\*, 大寺純蔵\*\*

【序】極性溶媒分子の動的な運動は、荷電状態や分極した溶質のエネルギーの揺らぎを与える。そのため、溶媒和は極性溶媒中における電子移動反応における反応座標として重要な役割を果たすと考えられてきた。実験的にも、極性溶液中における実効的な最高の電子移動速度には、溶媒和ダイナミクスの時間（の逆数）と同程度のものも多く見出されており、溶媒和過程が反応速度を律することを示唆している。

一方、イオン液体中における電子移動反応では、光誘起電荷分離過程（電子移動反応：CT）と電荷分離状態からの CT 発光の動的ストークスシフト（溶媒和過程）を時間分解測定した結果、溶媒和の時間スケールよりも、数桁以上速く電子移動反応が進行することを見出した。これはイオン液体系の溶媒和には、大きな時間・空間階層性が存在し、速い電子移動過程と遅い時間で進行する動的なストークスシフトでは、これらに影響を与える溶媒分子の数やその空間スケール、時間スケールが異なることを示唆する。このような背景をもとに、今回はドナー(D)–アクセプター(A)間の配置を変化させたフェニレンエチニレン誘導体を用いて、光誘起分子内電子移動反応のダイナミクスや分極構造の安定化のダイナミクス、これらを支配する因子の解明を目的とし、時間分解蛍光測定を行なった。

【実験】 図 1 に示すフッ素置換部位の異なる 4 種類のフェニレンエチニレン誘導体を合成、精製し測定に用いた。電荷分離ダイナミクスの観測には、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波(350nm)を励起光として、時間相関単一光子係数法（時間分解能約 20ps）による時間分解蛍光測定を行なった。

電子移動反応および溶媒和過程を詳細に追跡するため、粘度が高いイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide を溶媒とした。イオン液体は、活性炭およびカラムクロマトグラフィによる精製を行なった。また水による溶媒和ダイナミクスへの影響を除去するため、40°C程度で加熱しながら、一晚以上減圧乾燥処理を行なった後、試料を作成し測定に用いた。また比較のため、通常極性溶媒としてアセトニトリルを用いた。

【結果・考察】 フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトルを図 2,3 に示す。AADD 構造により分子全体として大きな双極子構造を持つ M16 系では、装置の時間分解能である励起後 20ps 以内に電荷分離反応が完了し、その後、数 ns までの時間領域で溶媒和による安定化に伴う電荷分離状態の蛍光ピークの低波数シフトが観測された（図 2a）。このダイナミックスト

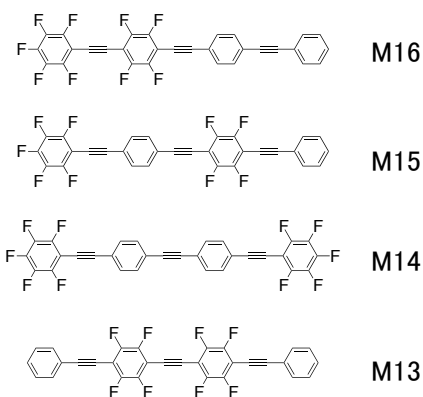


図 1 フェニレンエチニレン誘導体の分子構造

ークスシフトの時定数は同じイオン液体中における 9,9'-bianthryl の電荷分離状態蛍光のシフト<sup>1</sup>とほぼ同じ時間スケールであり、溶質周辺の溶媒のわずかな揺らぎによって電荷分離反応が高速に進行した後、溶媒和により電荷分離状態が安定化されていく挙動を観測したものと考えられる。

一方、分子全体としては大きな双極子構造を持っているが、ADAD 構造を持つ M15 系では、異なる挙動が観測された。励起直後には主に電荷分離していない状態からの発光が観測されるが、励起後数 ns の領域で相対的に低波数のブロードな蛍光強度が強くなっており、電荷分離反応がゆっくりと進行していることが示唆される。しかし、その時定数は数 ns 以上であり、M16 系と比較して 3 桁以上遅い (図 2b)。

DAAD の対称構造を持つ M13 のイオン液体中の時間分解スペクトル (図 3a) も励起直後には、電荷分離していない状態の蛍光が観測されるが、数 ns までの時間領域で電荷分離状態からの蛍光が低波数側に観測されるとともに、この電荷分離状態からの蛍光が、レッドシフトしていく様子が観測された (図 3a)。

一方、アセトニトリル溶液中の M13 系のスペクトル (図 3b) は、励起直後から高波数 ( $26 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) の局在励起 (LE: 非電荷分離) 状態と低波数 ( $24 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) の電荷分離 (CT) 状態のスペクトルを示し、その相対的な強度は励起後の時間には依存しなかった。アセトニトリル中の溶媒和は数ピコ秒以内に完了するので、装置の時間分解能の間に CT と LE 状態の間の平衡が達成されているものと解釈できる。一方、イオン液体では溶媒和が遅いため、時間の経過とともに CT 状態が溶媒和により安定化し、その結果平衡における CT (電荷分離、電荷移動状態) と LE (局在励起状態) の存在比が変化していると考えられる。すなわち、拡散的溶媒和によって電子移動が進行するように見える場合でも、実質的には溶媒のわずかな揺らぎで電荷分離は進行しており、その後の溶媒和過程が、CT / LE の存在比を変えているため、拡散過程が電子移動を支配しているように観測されたと考えられる。現在、DA 間の相互作用の大きさの異なる別の系を用いた測定も行っており、これらの結果とも比較考察を行いながら、詳細な議論を行う。

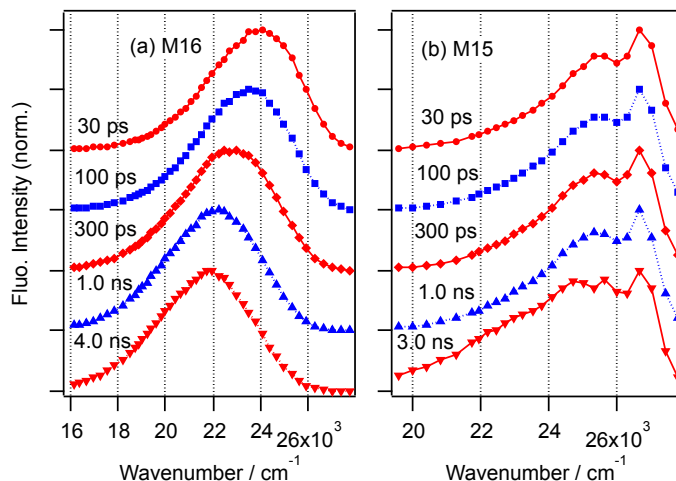


図 2 M16(a)および M15(b)のイオン液体中での蛍光スペクトル時間変化

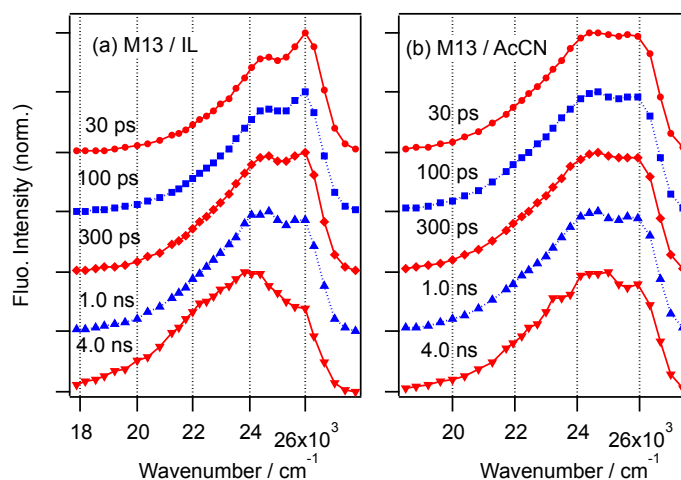


図 3 M13 のイオン液体:IL 中(a)およびアセトニトリル:AcCN 中(b)での蛍光スペクトル時間変化

(北大院総合化学<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>)○屋代尚希<sup>1</sup>・青木理恵<sup>2</sup>・小林厚志<sup>2</sup>・張浩徹<sup>2</sup>・加藤昌子<sup>2</sup>

### 【はじめに】

白金ブルーファミリーと呼ばれる複核錯体系は、酸化還元により多量化、混合原子価状態を発現させる

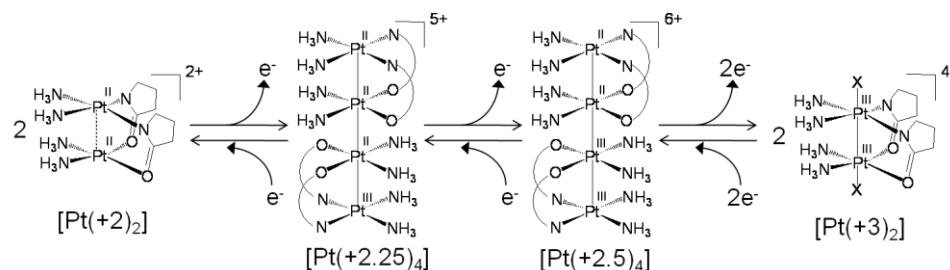


Figure 1. 白金ブルー錯体の示す酸化還元挙動<sup>[1]</sup>

(Figure 1)ことで興味深い発色挙動を示す。<sup>[1]</sup> 一方、シクロメタレート型配位子を有する白金錯体は、カルボアニオンの強いσ供与性と複核構造の形成による金属間相互作用に基づいた強発光性を示すことが知られているが、混合原子価種については報告例がない。我々はシクロメタレート型配位子として 2-フェニルピリジン(Hppy)、架橋配位子としてアセトアミド(Haam)を用いた白金(III)複核錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_2(\text{aam})_2]$  (Figure 2)を合成し、この錯体が溶液中でトリエチルアミン等により容易に還元されて混合原子価状態を発現することを見出している。<sup>[2]</sup> 本研究では、

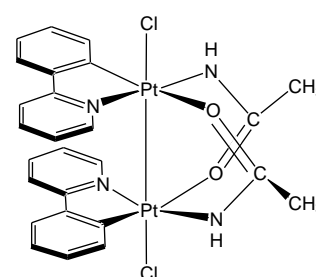


Figure 2.

$[\text{Pt}^{\text{III}}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_2(\text{aam})_2]$  の構造

Hppy に加えベンゾ[h]キノリン(Hbzqn)および 2-(p-トリル)ピリジン(Hptpy)を用いた新たなアミダト架橋シクロメタレート型白金複核錯体を合成し、これらの錯体が混合原子価状態において興味深いソルバトクロミズムやフォトクロミズムを示すことが明らかとなったので報告する。

### 【合成】

単核錯体 $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{ppy})]$ を塩基性  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中で反応後、 $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  を添加することにより複核錯体  $[\text{Pt}^{\text{III}}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_2(\text{aam})_2]$ を合成した。<sup>[2]</sup> この錯体を溶液中でトリエチルアミンによって還元することで紺色固体を得た。また、ppy 錯体の合成法を参考に Hbzqn や Hptpy をシクロメタレート型配位子として用いた白金(III)複核錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2(\text{aam})_2]$ ( $\text{L} = \text{ptpy}, \text{bzqn}$ )を合成し、混合原子価種と考えられる紺色錯体を得た。これらの錯体は <sup>1</sup>H NMR、IR、ESI-MS、元素分析により同定を行った。

### 【結果と考察】

シクロメタレート型配位子として ppy 配位子を有する紺色錯体の各種溶媒中における吸収スペクトルの測定結果を Figure 3 に示す。混合原子価種に特徴的な原子価間電荷移動遷移(IVCT)が、アセトンを除くいずれの溶媒中においても近赤外領域に観測された。本錯体が NMR 不活性であることを考慮すると、得られた紺色錯体は Pt(II)/Pt(III)に基づく混合原子価状態をとっていると考えられる。また、この錯体が溶媒の種類に応じて吸収スペクトルを

大きく変化させる、顕著なソルバトクロミック挙動を示すことが明らかとなった。各溶液について ESI-MS スペクトルにて検討を行ったところ、MeOH 溶液中では複核ユニットの多量化に由来するピーク ( $m/z = 1770.8$ ) が観測されたのに対し、アセトン溶液中では主に複核ユニットにアセトン分子が結合したと考えられるピーク ( $m/z = 871.1$ ) が観測された。したがって、溶液中で複核ユニットがとる集積状態の違いが本錯体の示すソルバトクロミズムの要因になっていると考えられる。

さらに興味深いことに、ppy 錯体はアセトン溶液中においてフォトクロミズムを示すことが見出された。Figure 4 に混合原子価 ppy 錯体の光照射(300 nm)による UV-vis スペクトルの変化を示す。光照射に伴い、562 nm に見られた吸収帯が減少し、1 時間後には紫色だった溶液がほぼ無色へと変化した。また、光照射後の溶液を暗所に 70 時間静置させることで 562 nm の吸収帯がほぼ完全に回復し、再びもとの紫色溶液へと戻ることが確認された。光照射前後の構造変化について ESI-MS スペクトルにて検討を行ったところ、光照射によって新たに  $m/z = 519.55$  の質量を有する光生成物が生じていることが示唆された。MeOH や CH<sub>3</sub>CN 溶液中ではこのようなフォトクロミック応答性を示さなかったことから、溶媒に依存して変化する混合原子価種の集積構造とアセトン分子の反応性が、この錯体の示すフォトクロミック応答性に大きな影響を与えていると考えられる。他のシクロメタレート型配位子を有する、bzqn 錯体や ptpy 錯体についても混合原子価状態でフォトクロミック挙動を示すことを見出しており、詳細については当日報告する。

#### 【参考文献】

- [1] K.Sakai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8366.  
 [2] 杉村ら 第 58 回錯体化学討論会 2008 年 2Ba-16

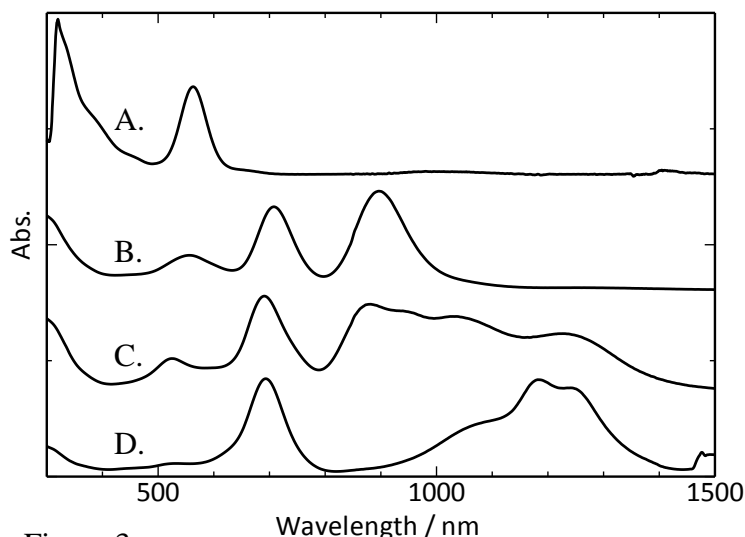


Figure 3. 各種溶液中での混合原子価 ppy 錯体の UV-vis-NIR スペクトル (A. アセトン、B. DMSO、C. CH<sub>3</sub>CN、D. MeOH 溶液)

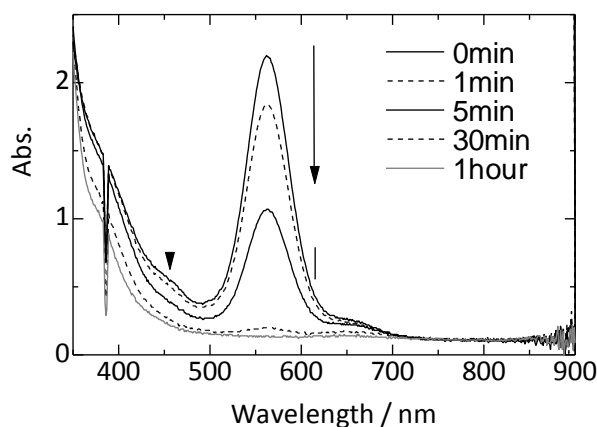


Figure 4. 混合原子価 ppy 錯体への光照射(300 nm)による UV-vis スペクトル時間変化(アセトン溶媒中)

## 10 族金属イオンを有するヒドラゾン金属錯体の光物性

(北大院総合化学<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>・愛教大化<sup>3</sup>) ○山本大輔<sup>1</sup>・張美<sup>2</sup>・小林厚志<sup>2</sup>・張浩徹<sup>2</sup>  
中島清彦<sup>3</sup>・加藤昌子<sup>2</sup>

【序】ヒドラゾン類は光や熱による異性化やフォトクロミズムを示し、古くから注目を集めている物質群である。我々はこれまでに、白金(II)ヒドラゾン錯体 [PtCl(pbph)] (Hpbph = 2-(diphenyl phosphino)benzaldehyde 2-pyridyl hydrazone) がヒドラゾンの窒素部位において酸塩基反応を示すことを明らかにしている<sup>[1]</sup>。興味深いことに、この [PtCl(pbph)] は可視光照射により 2 分子がヒドラゾン配位子部分で連結した二量体を形成することが見出された。この二量体はヒドラゾン配位子間が C-N 共有結合で連結し、一方のイミン炭素に酸素原子が付加した構造となっている (Fig. 1)。本研究では、この光反応メカニズムを解明すべく、中心金属を Pd(II) や Ni(II) に置換した [PdCl(pbph)] および [NiCl(pbph)] を新たに合成し、金属イオンと反応溶媒が光反応に与える効果について検討を行ったので報告する。

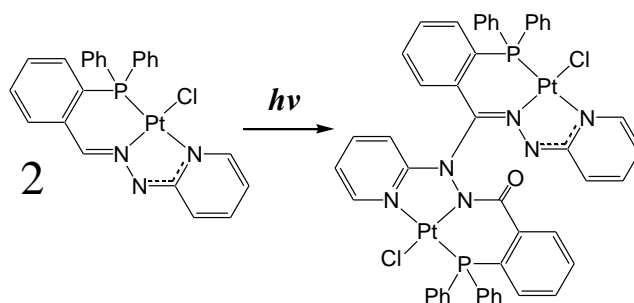


Fig. 1. [PtCl(pbph)] の光二量化反応

【実験】 目的とする 10 族金属錯体、[PdCl(pbph)] は [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] と配位子 Hpbph を 1:1 当量で MeCN に懸濁させ、トリエチルアミンを加えた後に、4 時間加熱還流することで赤色粉末として得られた。また、[NiCl(pbph)] は原料に NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を使い、同様の方法で合成した。光反応は、ヒドラゾン錯体の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液と MeCN 溶液 (濃度 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/l) を用いて、吸収スペクトルと質量スペクトルにより追跡した。

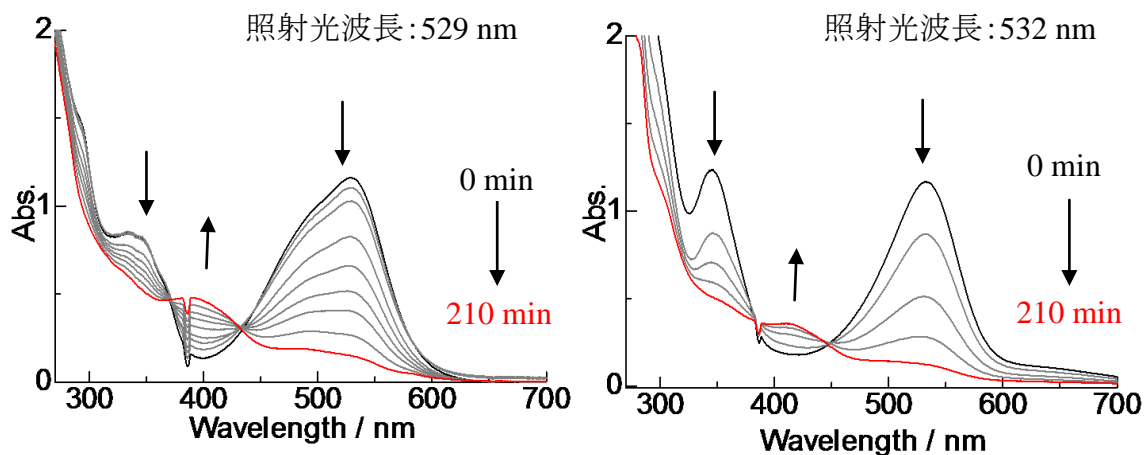


Fig. 2. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中での [PdCl(pbph)] (左) と [NiCl(pbph)] (右) の光照射下 UV-Vis スペクトル変化

【結果と考察】 Fig. 2 に [PdCl(pbph)] と、[NiCl(pbph)] の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中照射下 UV-vis スペクトル変化を示す。配位子内電荷移動遷移 (ILCT) に帰属される 529 nm、532 nm の吸収帯をそれぞれ励起すると、同吸収帯が減少するとともに 390 nm、410 nm に新たな吸収帯がそれぞれ出現した。等吸収点が [PdCl(pbph)] では 371 nm と 435 nm に、[NiCl(pbph)] では 385 nm と 447 nm に観測されてい

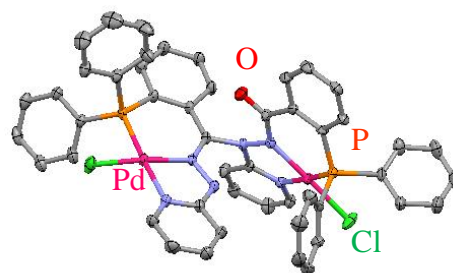


Fig. 3. 光二量化錯体の分子構造

ることから、ヒドラゾン錯体は ILCT 励起に伴い、単一の生成物へと変化していると考えられる。照射後の試料溶液の質量スペクトルには [PdCl(pbph)] 錯体 ( $m/z = 524$ ) と [NiCl(pbph)] 錯体 ( $m/z = 474$ ) の二量体と考えられるピーク ( $m/z = 1059, 964$ ) がそれぞれ観測された。[PdCl(pbph)] については照射物の単結晶化に成功し、X 線結晶構造解析の結果 (Fig. 3)、Fig. 1 に示す [PtCl(pbph)] の光反応と同様に二量体が形成されると同時に酸素化も進行していることが分かった。

MeCN 中での [PdCl(pbph)] と [NiCl(pbph)] の照射下 UV-vis スペクトル変化を Fig. 4 に示す。ILCT 吸収帯を 2 時間照射したところ、[PdCl(pbph)] では CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の場合と同様に等吸収点を保ちながらスペクトルが変化したこと、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中と同様の反応が進行していると考えられる。一方、[NiCl(pbph)] では MeCN 溶液中で照射による吸収スペクトル変化は全く起こらなかった。この理由としては、Pt(II) 錯体、Pd(II) 錯体は平面四配位構造をとるのに対し、Ni(II) 錯体はアキシャル位にも配位可能であるため、配位性溶媒分子である MeCN が配位した結果、光反応が阻害されたと考えられる。詳細は当日報告する。

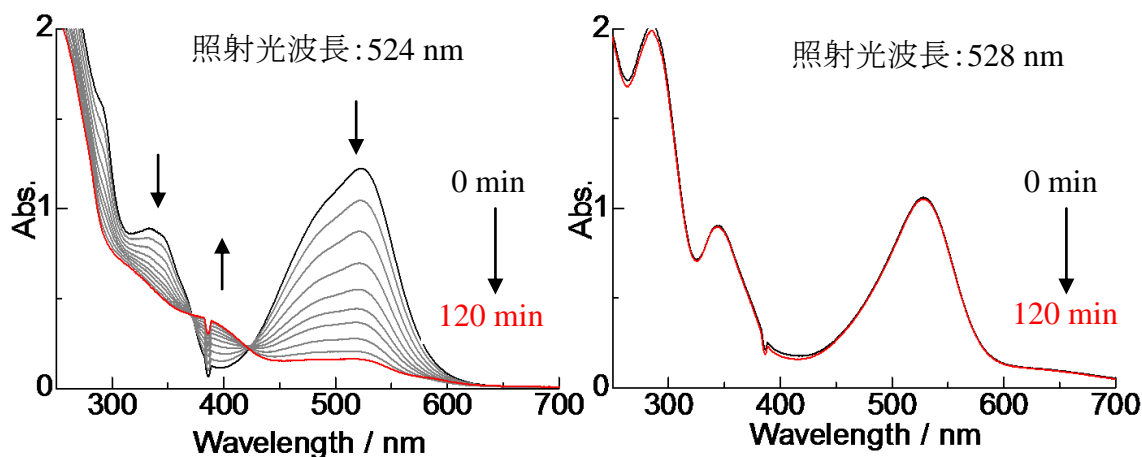


Fig. 4. MeCN 中での [PdCl(pbph)] (左) と [NiCl(pbph)] (右) の照射下 UV-vis スペクトル変化

#### 参考文献

[1] . M. Chang *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2010**, 83, 905.



## 細孔内に充填したスクロース水溶液の熱分析

(日大院総合基\*,日大文理\*\*) ○西澤実希\*, 浦野聡子\*\*, 藤森裕基\*,\*\*

## 【緒言】

生物が低温状態におかれると細胞内の水が凍結を起し、細胞を傷つける可能性がある。しかし、細胞が低温になったとき、その細胞内に糖が蓄積し細胞を保護するという防御反応が報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、そのメカニズムの細部はまだ知られていない。本実験では、実験対象物質としてスクロースを用いた。スクロースの分子式は  $C_{12}H_{22}O_{11}$  であり、図 1 は構造式を示す。スクロースは水に対して固溶体ではなく、混晶系を示すことが知られている。また、459 K でカラメル状に変化するという特徴がある。本実験ではスクロースやスクロース水溶液の熱力学安定性を理解するために示差走査熱量測定(DSC)を行った。また、シリカゲル細孔内にスクロース水溶液を充填した際の熱挙動を調べた。

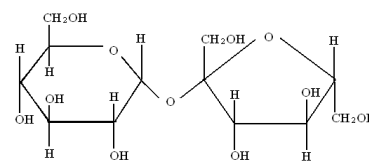


図 1 スクロースの構造式

## 【実験】

スクロース水溶液(sucrose)<sub>x</sub>(water)<sub>1-x</sub> ( $x = 0 \sim 1$ )を調製し、バルクとシリカゲル細孔内に充填した試料について DSC 測定を行った。DSC 測定は SII ナノテクノロジー株式会社製 DSC120・DSC220 を用いて測定温度範囲 100 K~480 K、昇温速度 7 Kmin<sup>-1</sup>で行った。シリカゲルは三次元構造の細孔を持つ富士シリシア株式会社製の CARiACT Q3、Q6、Q10(細孔径：3 nm, 6 nm, 10 nm)および一次元構造の細孔を持つ太陽化学株式会社製の TMPS 2.7、4(細孔径：2.6 nm, 4.1 nm)、アルドリッチ株式会社製 MSU-H(細孔径：7.1 nm)、富士シリシア株式会社製 FSM16(細孔径：3.1 nm)を使用した。

## 【結果・考察】

図 2 は CARiACT Q6 に充填した  $x = 0.16, 0.30, 0.42$  のスクロース水溶液の DSC の測定結果を示す。2つの吸熱ピークが観測された。高温側のピークはバルクでの結果と変化がないことから、シリカゲル細孔の外側に付着しているスクロース水溶液の融解と考えられる。低温側のピークはシリカゲル細孔内のスクロース水溶液の融解であるとされる。xが増加するにつれて融点が降下していくことが見出された。

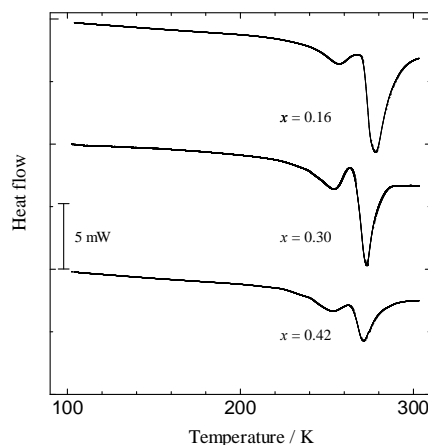


図 2 CARiACT Q6 に充填したスクロース水溶液の DSC 測定結果.

図3はバルクと CARiACT Q6 中のスクロース水溶液の融点の濃度依存性を示す。シリカゲル細孔に充填することにより、バルク試料に比べて融点が降下するという結果が得られた。これは長距離相互作用の消失によるものだと考えられる。図4はシリカゲルにスクロース水溶液を充填した試料で得られた融点降下度 ( $\Delta T$ ) を細孔径の逆数に対してプロットしたものである。 $\Delta T$  と細孔径の逆数には比例関係が成り立つことがわかる。一次元構造の細孔と三次元構造の細孔では融点降下度の細孔径依存性が異なるということが見出された。

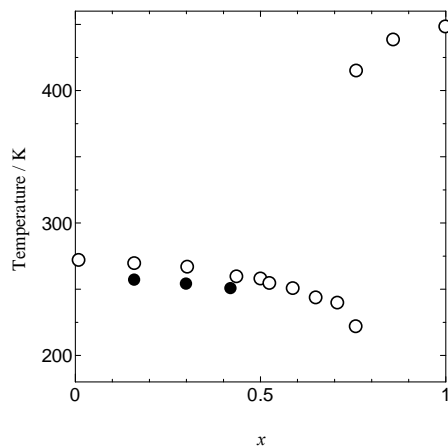


図3 バルク (○) および CARiACT Q6 (●) に充填したスクロース水溶液の融点の濃度依存性.

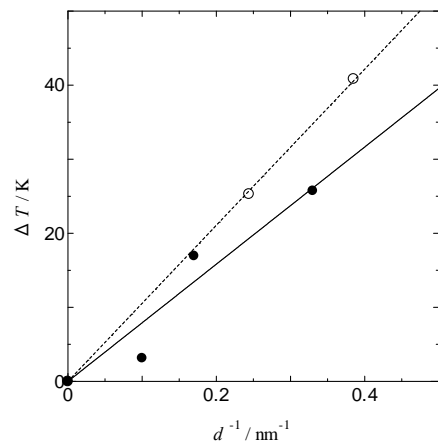


図4 スクロース水溶液の CARiACT (●) と TMPS (○) の逆数に対する融点降下度.

### 【謝辞】

シリカゲルをご提供くださいました富士シリシア株式会社および太陽化学株式会社にお礼申し上げます。

## (Pb,Sn)-I 系層状ペロブスカイト型化合物の電子機能開拓

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) ○工藤 勇<sup>1</sup>, 高橋 由香利<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>2,3</sup>,  
長谷川 裕之<sup>2,3</sup>, 稲辺 保<sup>2,3</sup>

## [序]

$(\text{RNH}_3)_2\text{AX}_4$  (R: アルキル基等、A: Pb、Sn など2価の金属、X: ハロゲン)で表される有機無機複合ペロブスカイト型化合物は、絶縁性の有機層( $\text{RNH}_3^+$ )と無機半導体層( $\text{AX}_4$ )が交互に積層した構造を自己組織的に形成している(Fig.1)。電気伝導性や発光など多様な特性を持ち、溶液中で作製可能であることからこの物質は半導体材料としての応用が期待されているが大気中で不安定である。一方絶縁性であるが Sn-I 系と同形結晶を与える Pb-I 系は大気中で安定であり、Sn-I 系と任意の組成の混晶  $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$  を形成する。この混晶は Pb、Sn の組成が異なるドメインを形成し、Pb と Sn の仕込み率を変えることで、Sn-I 系の持つ電気伝導性と Pb-I 系の持つ大気安定性を併せ持つことのできる物質である。

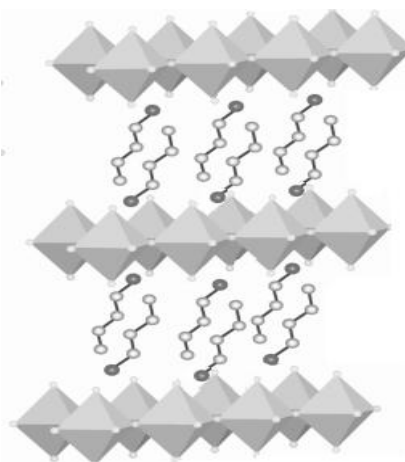


Fig.1 有機無機複合層状ペロブスカイト

そこで本研究では、この物質を有機無機複合半導体群として応用することを目的とし、Pb、Sn の

仕込み率を様々に変化させた混晶の組成分布や電子構造を明らかにし、この混晶系を用いて、薄膜化 FET への応用を試みた。

## [実験結果・考察]

## ① 結晶作製・電気伝導度測定

結晶は蒸留により溶媒であるヨウ化水素酸を精製した後、これに化学量論比の原料を溶かした溶液を徐冷することにより得た。有機カチオンとして PEA (phenylethylammonium) を使用し、合成の際に原料となる  $\text{PbI}_2$  と  $\text{SnI}_2$  の仕込み率を変えて作製した。得られた結晶は Pb 仕込み率 100% ではオレンジ色、Pb50% では赤紫色、Pb0% では赤黒色と色の異なる結晶が得られた。また実際の組成を調べるために ICP により組成分析を行ったところ個々の結晶による差はほとんどなかったが、仕込み率と多少の差があることが分かった。

次に得られた結晶について、直流 2 端子法、4 端子法により比抵抗を測定し、温度依存性を調べた。室温での比抵抗値は Pb70% では  $1.2\text{M } \Omega\text{cm}$ 、Pb20% では  $77 \Omega\text{cm}$  と比抵抗値は仕込み率によって変化していることが分かった。Pb70% ~ 40% までは温度低下に伴い抵抗値が上昇する半

導体的な挙動が得られたが、Pb30%,20%において 300 K ~250 K 付近で抵抗値が減少する見掛け上金属的な挙動が得られた。これはエネルギーギャップが小さい時、キャリア数と mobility の温度変化の寄与が変化するために擬似的な金属挙動が輸送特性に表れているためであり、Sn-I 系ペロブスカイトでは、価電子帯付近に少量のアクセプター準位が自発的に形成されていることが明らかになっている。活性化エネルギーを求めると Pb 含有率増加に伴い増加しているが、バンドギャップの値

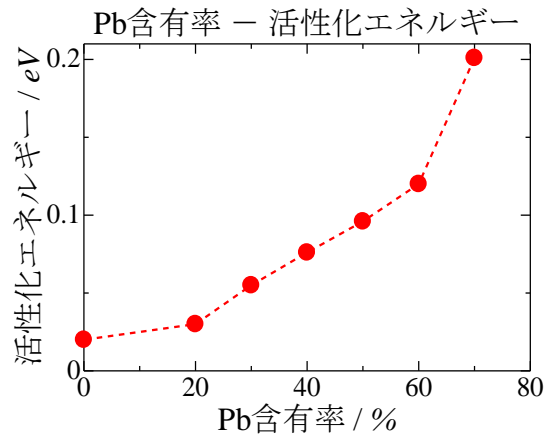


Fig.2 活性化エネルギー

(Pb100% : 2.62 eV, Sn100% : 1.48 eV)に比べるとかなり小さく、本混晶においてもこのアクセプター準位によって導電特性が支配されていると考えられ、Pb 含有率によって電子構造の調節が可能であることが示唆された(Fig.2)。更に各割合での測定では整流作用が得られた。EPMA の結果から本混晶は Pb - rich なドメインと Pb - poor なドメインが存在することが明らかとなっている。これらが結晶内で擬似的な半導体接合をすることでこのような特性が得られると考えられる。

## ② FET 作製

この混晶系を用いて FET 作製を試みた。デバイスは厚さ 500nm の絶縁体 SiO<sub>2</sub> 基板上に、数百 μm のギャップの電極をカーボンペーストで作製し、これをソース・ドレイン電極とした。ここにあらかじめ有機溶媒に混晶を溶かした溶液を使用したキャスト法により薄膜化させ FET 作製を行った。Pb80%の混晶について基板の条件を親水性・疎水性と変化させて FET 伝達特性を検討すると、親水性では V<sub>SD</sub> = 50 V で移動度 1.0×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、on/off 比が 280 で p 型特性を示した。しかし疎水性ではほとんど機能していなかった。これは基板の条件による結晶のネットワーク形成の差であると考えられる。

またキャスト法では均一な膜を作製するのが困難であったため、直接基板上に結晶膜を作製しデバイス作製を行った。結晶の作製は徐冷法と同様に、原料を混合させた 75°C のヨウ化水素酸溶液を基板上に滴下し、結晶析出を試みた。なお作製した結晶は Pb40%のものである。作製した基板で FET 伝達特性を検討すると、p 型を示し、移動度は 8.0×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>

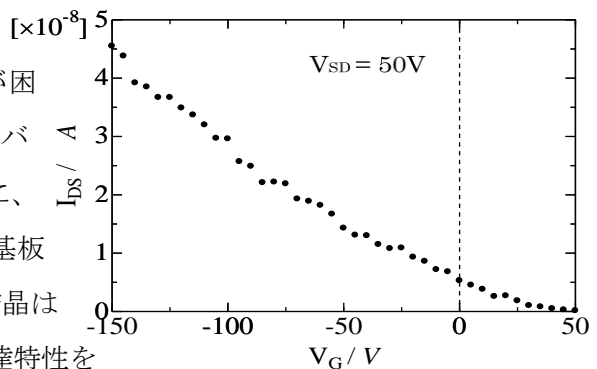


Fig.3 基板上作製結晶 FET 伝達特性

V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>、on/off 比は 400 となり、キャスト法よりも性能の向上が認められた。

以上のことから本物質は有機溶媒で塗布可能であり、また直接基板上に結晶膜の作製が可能であることから、大面積デバイスへの応用が期待される。