

可視ポンプ-赤外プローブ分光法による 9-フルオレノンの振動ダイナミクス

(神戸大院理¹, 分子フォト²) 福井 由季¹, 近藤 未菜子², 太田 薫², 富永 圭介^{1,2}

Vibrational Dynamics of the CO Stretching of 9-Fluorenone Studied by Visible-pump and IR-probe Spectroscopy

(1Graduate School of Science and 2Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

Yuki Fukui¹, Minako Kondo², Kaoru Ohta², and Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水素結合性液体中で溶質分子は溶媒分子と水素結合によるネットワーク構造を形成し、水素結合の生成と解裂を繰り返して、絶えず構造の揺らぎが生じている。この揺らぎが溶液中の化学反応や生体分子の機能発現に影響を及ぼしている。また、光遷移により電子励起状態に分子が励起されると、分子の構造変化と溶媒構造の変化が起こることが予想される。ゆえに、溶液中の水素結合性錯体における、電子基底状態 (S_0) と電子励起状態 (S_1) での水素結合と振動状態との関係を理解することは重要である。

本研究では、溶質として S_0 と S_1 で水素結合性錯体を形成することが知られている 9-フルオレノン (図 1. FL) を選んだ。アルコール中の FL の S_0 や S_1 での振動ダイナミクスについてはさまざまな研究がされている[1, 2]。本研究では可視ポンプ-赤外プローブ分光法により、 S_1 における無極性溶媒および極性溶媒中での FL の CO 伸縮振動ダイナミクスを観測し、水素結合による振動状態の変化について調べた。

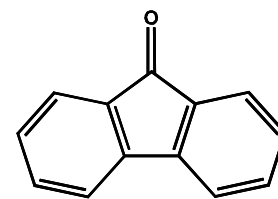
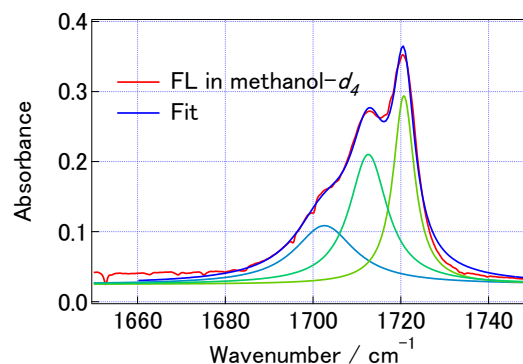


図 1. FL

【実験】可視ポンプ-赤外プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器の出力を元に、ポンプ光は基本波の 2 倍波である 400 nm の光パルス、プローブ光は光パラメトリック増幅 (OPA) 後、差周波発生を行うことで中赤外の光パルスを得た。試料を透過したプローブ光は MCT アレイ検出器 (32 チャンネル) によって検出した。溶媒は無極性溶媒であるシクロヘキサン、非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- d_3 、プロトン性極性溶媒であるメタノール- d_4 を使い、FL はエタノールから再結晶した。試料は濃度を 45 mM として回転セル中に保持した。光路長は 100 μm とした。

【結果と考察】 S_0 の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。メタノール- d_4 中の FL の CO 伸縮振動は、1721 cm^{-1} と 1713 cm^{-1} にピーク、1703 cm^{-1} に肩を持つピークを観測した。これらのピークは 3 つのローレンツ関数で再現され、それぞれ水素結合をしていない FL、FL と溶媒の 1:1 錯体、および FL と溶媒の 1:2 錯体と帰属されている[1]。

図 2. FL/メタノール- d_4 の S_0 における赤外吸収スペクトル

次に、可視ポンプ-赤外プローブ測定による、 S_1 におけるシクロヘキサン、アセトニトリル- d_3 、メタノール- d_4 中での FL の CO 伸縮振動スペクトルの時間変化を図 3 に示す。 S_0 で観測された FL の CO 伸縮振動バンドは、 S_1 ではそれよりも低波数側に観測された。この低波数シフトは、光遷移によって電子励起が起こると FL のカルボニル基の電子構造が変化し、HOMO からカルボニル基の炭素原子と酸素原子との間に節がある LUMO の寄与が加わって、C=O 結合の結合次数が低下したために観測されたと考えられる。

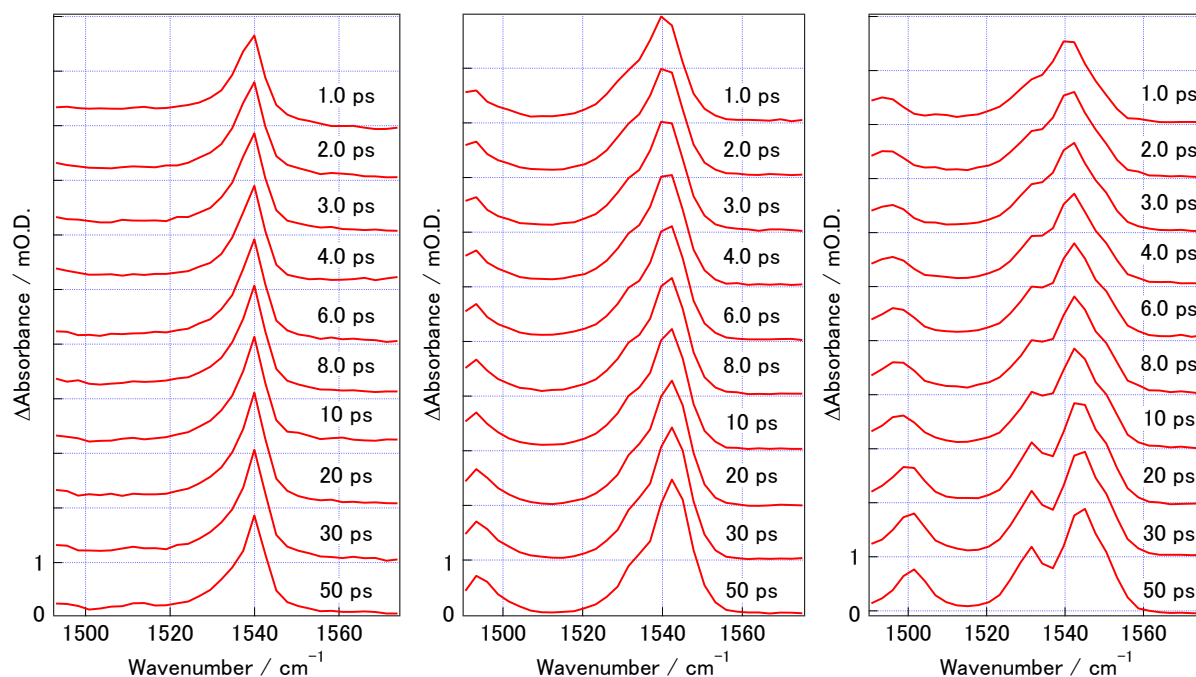


図 3. 各溶媒中の FL の S_1 における過渡赤外吸収スペクトルの時間変化
左から溶媒はシクロヘキサン、アセトニトリル- d_3 、メタノール- d_4

シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- d_3 中の FL の CO 伸縮振動バンドは、低波数側に肩を持つ 1 本のバンドであるが、メタノール- d_4 中では 1530 cm^{-1} にもバンドが観測された。FL の CO 伸縮振動バンドのピークは、すべての溶媒中で数ピコ秒の時定数で時間経過により高波数シフトを示した。この高波数シフトは、振動冷却が原因であると考えられる。すなわち、CO 伸縮振動と非調和的に結合している低振動モードがあり、FL 周辺の局所的な温度が低下することにより高波数シフトする。しかし、メタノール- d_4 中の 1530 cm^{-1} のピークには、時間経過により低波数シフトが観測された。この原因として、溶媒分子と水素結合を形成した FL が溶媒和ダイナミクスの影響を受けていることが考えられる。

講演では、 S_1 における溶媒分子と水素結合を形成した場合の FL の CO 伸縮振動ダイナミクスについて、詳細に解析した結果を合わせて議論する。

-
- [1] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 44 (2010).
[2] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Lett.*, **39**, 932 (2010).

2D02

二次元赤外分光法による水溶液中におけるアミノ酸誘導体の振動数揺らぎに関する研究

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト²) 奥田真紀¹, 太田薫², 富永圭介^{1,2}

Vibrational fluctuation in aqueous solution with amino acid derivatives probed by two-dimensional infrared spectroscopy

(Graduate School of Science¹, Molecular Photoscience Research Center², Kobe Univ.) Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水中では水分子間で水素結合によるネットワーク構造が形成されている。この水素結合は共有結合やイオン結合よりも弱く、ファンデルワールス力よりも強い中間的な結合力のために、室温程度の熱運動により生成・解裂を繰り返している。このために水素結合によるネットワーク構造は時々刻々と変化し、揺らいでいる。この水の集団運動がタンパク質の機能発現や溶液中で起こる化学反応に対して重要な影響を与えると考えられている。溶質の振動状態は周囲の環境の変化に対して敏感であるため、溶質分子の振動モードの振動数 $\omega(T)$ は一定ではなく、ある平均振動数 (ω_{ave}) 周りで振動数が揺らいでいる。この振動数揺らぎ ($\Delta\omega(T) = \omega(T) - \omega_{ave}$) を特徴づける物理量の一つとして、振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$ ((1)式) があり、この $C(T)$ には水素結合によるネットワーク構造のダイナミクスに関する情報も反映される。

$$C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle \quad (1)$$

我々は過去に赤外 3 パルスフォトンエコー法を用いて、水素結合性液体中における様々なイオン性プローブ分子の振動数揺らぎについて調べてきた[1, 2]。その結果、 $C(T)$ には 100 フェムト秒以下の時定数を持つ速いダイナミクスと数ピコ秒の時定数を持つ遅いダイナミクスが存在する事が分かった。特に遅いダイナミクスに関して、時定数は溶質に依存せず、同一の溶媒ではほぼ同じ値を示し、水の場合では、このダイナミクスは水素結合によるネットワーク構造のダイナミクスに由来すると考えている。一方で疎水性の溶質では、水和構造が親水性の溶質と異なる事が言われている。そこで、本研究ではプローブ部位として電気的に中性なアジ基 (-N₃) を導入したアミノ酸誘導体 (Ala 誘導体, Pro 誘導体) の水中における振動ダイナミクスを二次元赤外(2D-IR) 分光法を用いて観測した。

【実験】再生増幅器からの出力であるフェムト秒レーザーパルスを用いて、光パラメトリック増幅と差周波発生により目的波長の光 (中心波数は 2100 cm⁻¹ 付近) を得た。その光パルスを 2つのポンプ光と 1つのプローブ光に分けた。図 1 に示す様に、各光パルス間に遅延時間 (T , τ) を設け、その遅延時間を変化させることで、2D-IR 信号を得た。

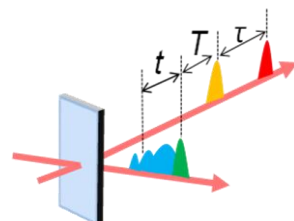


図 1. 2D-IR における各遅延時間の定義。

【結果と考察】図 2 に本研究で用いたアミノ酸誘導体の一つである *N*-Boc-*cis*-4-アジド-L-プロリン (ジシクロヘキシルアンモニウム) 塩 (Pro 誘導体) の構造を示す. また, 図 3 (a) に Pro 誘導体の 2D-IR スペクトルを示す. ω_1 と ω_3 は, それぞれ, τ と t のフーリエ変換に相当し, それぞれ励起時, 検出時の振動数を表している. 赤色の信号は $\nu = 0-1$ 遷移, 青色の信号は $\nu = 1-2$ 遷移に対応している. 2D-IR スペクトルの形状はプローブ分子の周りの溶媒和構造の時間変化に対して非常に敏感である. 例えば, 振動の吸収線形が均一幅で決まっている場合, 2D-IR スペクトルの形状は真円になるが, 不均一幅が支配的になれば対角方向に伸びた楕円形になる. 得られた 2D-IR スペクトルの形状は遅延時間 T と共に変化しており, 溶質周辺の溶媒ダイナミクスを反映している. 2D-IR スペクトルの形状の時間変化は, 信号の稜線の傾き (Center Line Slope; CLS) から定量化する事ができ, CLS は $\alpha(T)$ に比例する事が理論的に示されている[3]. 図 3 (b) に Pro 誘導体の二次元信号から求めた CLS を T に対してプロットした図を示す. この減衰曲線は二つの指数関数の和と定数項で再現することができ, その時定数は 0.09 ピコ秒, および 1.4 ピコ秒であった. 今回得られた結果において, 時定数については過去の研究と良い一致を示しており, この系についても水素結合によるネットワーク構造の集団的な運動はおよそ 1 ピコ秒で進行していると考えられる. しかし, 定数項の値については過去の研究とは異なった値が得られた. これは更に遅いダイナミクスの存在, あるいは, 用いた分子の内部自由度に起因する不均一性の表れであると考えている.

講演ではイオンをプローブとした場合と比較検討し, Ala 誘導体の結果もふまえつつ, 溶媒のダイナミクスに対してプローブ分子の違いが与える影響について議論する.

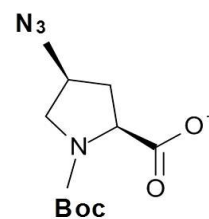


図 2. 実験で用いた Pro 誘導体. N_3 の部分がプローブ部位.

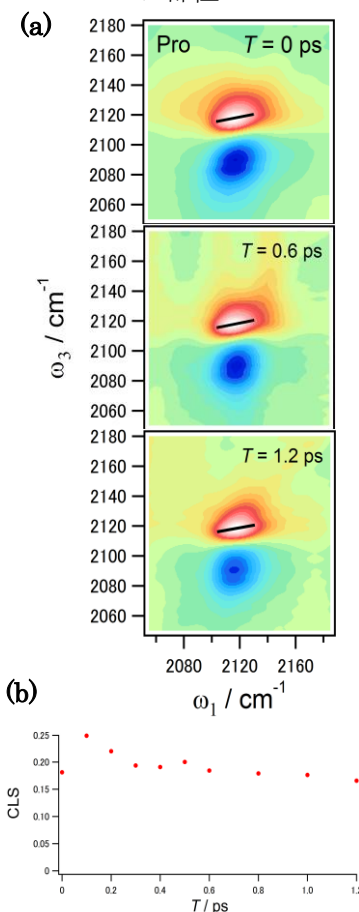


図 3. (a) Pro 誘導体水溶液の 2D-IR スペクトル. スペクトル中の黒線の傾きが CLS である. (b) Pro 誘導体の 2D-IR 信号から得られた CLS の T に対するプロット. $\tau_1 = 0.09$ ps, $\tau_2 = 1.4$ ps, $\Delta_0 = 0.37$ ps⁻¹

¹ K. Ohta, H. Maekawa, K. Tominaga, *J. Phys. Chem.*, **108**, 1333-1341 (2004)

² K. Ohta, K. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1581-1594 (2005)

³ K. Kwak, S. Park, I. Finkelstein, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **127**, 124503 (2007)

微視的溶媒和を考慮した溶液中振動数解析ルーチンの開発： 中性型グリシン配座異性体への適用

(名大院・情報科学¹, CREST-JST²) 北村勇吉¹, 竹中規雄^{1,2}, 小谷野哲之^{1,2}, 長岡正隆^{1,2}

Vibrational Frequency Analysis of Solute Molecule Including Microscopic Solvation: Application to Neutral-Form Glycine Conformers

(Graduate School of Information Sciences, Nagoya Univ¹, CREST-JST²)

Yukichi Kitamura¹, Norio Takenaka^{1,2}, Yoshiyuki Koyano^{1,2}, Masataka Nagaoka^{1,2}

1. 背景

凝集分子系における溶質の基準振動数を正確に求めることは、その平衡構造の特定や自由エネルギー的安定性を議論するうえで必須であるだけでなく、観測された振動スペクトルの分子論的な解釈を行うためにも重要である。他方、計算化学的手法による凝集分子系の基準振動数の算出には非常に高い計算コストが必要となるため、従来は孤立系または連続誘電体モデルによって評価された基準振動数が一般的に良く用いられてきた。しかしながら、我々は以前、溶質-溶媒間の“微視的溶媒和”が自由エネルギー的安定性の評価において本質的に重要であることを明らかにした[1]。そこで本研究では、溶液中での微視的な溶媒効果を考慮した基準振動数を見積もるために、量子力学的(QM)/分子力学的(MM)分子動力学(QM/MM-MD)法を用いる効率的な基準振動数解析ルーチンの開発を行った。今回はテスト系として、水溶液中での中性型グリシン配座異性体に対して、本手法および連続誘電体モデルから得られる振動数シフトを比較することにより、その微視的な溶媒効果について考察した。

2. 計算の詳細

本研究では、自由エネルギー勾配(FEG)法[3]を用いて溶液中の平衡構造を求めた。その平衡構造に対する有効的な基準振動数は、式(1)の自由エネルギーヘシアンのアンスンブル平均値を、質量加重座標変換および対角化することによって与えられる。

$$\frac{\partial^2 A(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s \partial \mathbf{q}^s} \approx \left\langle \frac{\partial^2 V_{SB}(\mathbf{q}^s)}{\partial \mathbf{q}^s \partial \mathbf{q}^s} \right\rangle_{\mathbf{q}^s} = \left\langle \frac{\partial^2 \langle \Psi | \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{QM/MM}^{est} | \Psi \rangle}{\partial \mathbf{q}^s \partial \mathbf{q}^s} \right\rangle_{\mathbf{q}^s} + \left\langle \frac{\hat{H}_{QM/MM}^{vdw}}{\partial \mathbf{q}^s \partial \mathbf{q}^s} \right\rangle_{\mathbf{q}^s} \quad (1)$$

$$\frac{\hat{H}_{QM/MM}^{vdw}}{\partial \mathbf{q}_i^s \partial \mathbf{q}_j^s} = \begin{cases} \sum_M \varepsilon_{AM} \left[\left(168 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^{12} - 96 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^6 \right) \cdot \frac{q_i q_j}{R_{AM}^4} \right] & (i \neq j; i, j = 1, \dots, 3N) \\ \sum_M \varepsilon_{AM} \left[\left(168 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^{12} - 96 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^6 \right) \cdot \frac{q_i^2}{R_{AM}^4} - \left(12 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^{12} - 12 \left(\frac{r_{AM}}{R_{AM}} \right)^6 \right) \cdot \frac{1}{R_{AM}^2} \right] & (i = j) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、式(1)の右辺第1項はQMおよびQM/MM間の静電相互作用の成分に由来するヘシア

ン行列要素であり、GAUSSIAN09[2]を用いて計算した。一方、第2項の非静電相互作用に由来する行列要素は式(2)の解析的な表式から算出した。

本研究では、AMBER-GAUSSIAN Interface [4]を用いて、溶質グリシン1分子をQM分子、溶媒水分子759分子をMM分子(TIP3Pモデル)とする *ab initio* QM/MM-MD法によるサンプリングを行った。また、QM計算の理論レベルには、MP2/6-31+G(d,p)法を採用した。

3. 結果および考察

[計算コストの優位性] 従来の数値微分による方法[5]では、解析微分と同程度の精度でヘシアン行列を算出するためには、サンプリング1回の計算時間の180倍の追加計算が必要となる*。一方、今回のテスト系では、本手法は従来法に比べて約16倍の高速化を達成した。

[基準振動数への微視的溶媒効果] 表1に、中性型グリシンの1つの配座異性体(最安定構造)に対する本手法による基準振動数シフト($\Delta\omega_{\text{QM/MM}}$)と、連続誘電体モデルによる数値

($\Delta\omega_{\text{CPCM}}$)とを比較して示した。孤立系から水溶液中への環境変化による振動シフト($\Delta\omega_{\text{QM/MM}}$)は、IR測定による振動シフト($\Delta\omega_{\text{exp}}$)の傾向とおおむね一致した。特に、伸縮振動モードはレッドシフトするのに対し、変角振動モードではブルーシフトする傾向がみられた。これらの傾向は、さまざまなアルコールおよびアミドの系での実験によって報告されている傾向と一致している[8]。一方、連続誘電体モデルの計算結果($\Delta\omega_{\text{CPCM}}$)では、変角振動モードが逆にレッドシフトすることが判った。これらの解釈のため、溶媒和構造の詳細な解析を行い、以下の考察を行った。

- (1) 溶媒の存在下では、溶質の分極により、結合距離が伸長することで分子内結合は弱くなり、伸縮振動モードはレッドシフトする。
- (2) 溶質分子に配位する溶媒水分子による微視的な摩擦効果のため、変角運動が阻害されるため、変角振動モードはブルーシフトする。

本研究では、連続誘電体モデルでは考慮できない微視的な溶媒効果を取り入れた基準振動の評価が、従来の数値微分による方法[5]に比べて高速に実現できることが示せた。したがって、本手法は、凝集分子系の基準振動解析のための強力な計算手法になりうると期待できる。

参考文献

- [1] Y. Kitamura, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **514**, 261 (2011). [2] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009. [3] N. Okuyama-Yoshida, et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998). [4] T. Okamoto, et al., *J. Comp. Chem.*, **32**, 932 (2011). [5] N. Takenaka, et al., *Theor. Chem. Acc.*, **130**, 215 (2011). [6] (a) S.G. Stepanian, et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1041 (1998). (b) R. Ramaekers, et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 4182 (2004). [7] J.P. Merrick, et al., *J. Phys. Chem. A*, **111**, 11683 (2007). [8] 例えば、(a) A. Allerhand, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371 (1963). (b) K. Mizuno, et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, 3225 (1995).

表1. 実験値と計算値(QM/MM法と連続誘電体)の比較

計算値 ^a		実験値	
$\Delta\omega_{\text{QM/MM}}$	$\Delta\omega_{\text{CPCM}}$	$\Delta\omega_{\text{exp}}$ ^[6]	帰属 ^b
-400	-523	-320	$\nu(\text{OH})$
-73	-125		$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
-69	-119	-13	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
92	-9	15	$\delta(\text{OH})+\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
340	-159		$\gamma(\text{OH})+\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
282	-4		$\gamma_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
494	26		$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)+\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$

^a すべての振動数はスケール(0.9418, Ref. [7])した値を載せた。単位は cm^{-1}
^b ν , δ および γ はそれぞれ伸縮、面内変角および面外変角モードを意味する。
 また、下付き文字 s および as は、対称および非対称振動モードを表す。

*原子数 N 個の溶質分子を中央差分 (m 点公式) による数値微分でヘシアン行列を算出する場合、合計 $3N(m-1)$ 回の追加計算が必要となる。今回の場合 $N=10$ であり、事前計算から7次の補間によって打ち切り誤差が十分に小さくなることから算出した。

テラヘルツ時間領域分光法で観た水の溶液構造に対するイオン効果

(原子力機構¹、分子研²)近藤正人¹、大島康裕²、坪内雅明¹

Ion effects on water structure monitored by terahertz time-domain spectroscopy

(JAEA¹, IMS²) Masato Kondoh¹, Yasuhiro Ohshima², Masaaki Tsubouchi¹

【序】水に溶解したイオンは静電気力により周囲の水分子を引き付けて水和殻を形成する。Frank と Wen が提唱したイオンの水和モデル[1]によると、第一水和殻に存在する水分子(水和水)の運動はイオンによる束縛を受けるため、純水の時よりも減速される。このような水和水の運動に対するイオンの効果はマイクロ波(MW)分光などの手法により明らかにされてきた[2]。これに対し、第一水和殻の外側に存在する水分子の運動はイオンの影響で逆に水素結合が弱められ、純水の時よりも加速される(構造崩壊効果)というモデルが古くから提案されている[1]。しかし、このようなイオンの“長距離効果”の存在に関しては実験による直接観測が難しく、現在もなお議論が続いている。

そこで本研究では、「テラヘルツ(THz)時間領域分光法」を用いてイオンの“長距離効果”の直接観測を行い、水和イオンダイナミクスに対する全体像を明らかにすることを目指した。水の誘電緩和過程のうち、水素結合構造への関与が弱い水分子(“自由水”)の運動はTHz領域に存在すると報告されている[3]。“長距離効果”の結果、第一水和殻外側の水素結合状態に変化があれば、“自由水”の存在比や結合状態の特性が変化すると考えられる。これらはTHz領域に現れる水の誘電緩和の強度(誘電率変化の大きさ)や緩和時間の変化として観測されるはずである。本研究では純水とハロゲン化アルカリ金属塩水溶液でTHz領域の複素誘電率スペクトルを測定し、イオンの“長距離効果”が“自由水”に与える影響の観測を試みた。

【実験】波面傾斜させたフェムト秒レーザーパルス(波長:800 nm)をMg-LiNbO₃結晶に照射して高強度THz光を得た。ZnTe結晶を用いた電気光学サンプリング法により、各水溶液透過後のTHz電場波形(位相・振幅)を時間領域で高感度検出した。波形E(t)をフーリエ変換して得られた周波数領域の複素スペクトル $\tilde{E}(\nu)$ から、各溶液の複素誘電率 $\tilde{\epsilon}(\nu)(= \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu))$ を得た。

THz光は水に強く吸収されるため、水溶液の透過型THz分光は非常に困難でありこれまでほとんど行われてこなかった。本研究では厚さ0.1 mmの溶液セルの使用で吸収を抑制するとともに、高強度THz光を用いた時間領域分光法による高感度検出から透過型THz分光を可能とした。

【結果と考察】LiCl, NaCl, KCl, CsCl各1 mol/L水溶液の0.2-1.8 THz領域で今回測定された複素誘電率虚部のスペクトル $\epsilon''(\nu)$ を図1に各標識(赤▽, 緑△, 青□, 紫○)を用いて示した。これらのスペクトルには以下で説明するような二つの特徴が観測された。

まず一つ目の特徴は、1.0 THz以下の低周波数領域において陽イオンのサイズが小さいほど $\epsilon''(\nu)$ が減少したことである。この傾向について調べるため、MW分光により報告された各水溶液の $\epsilon''(\nu)$ の外挿値[4]を、図1に本測定結果を示した各標識と同色の実線で示した。これらの曲線は0.1 THz以下で測定されたものであり、THz領域に現れる誘電緩和成分は考慮されていない。そのため0.2-1.8 THz領域で測定された本結果との間には値にずれが見られているが、イオンサイズが小さくなるほど $\epsilon''(\nu)$ が減少するという傾向はよく反映している。この傾向は水和効果により説明できる:水溶液中の水和水はイオンによる束縛を受けて誘電緩和を示さない。そのため水溶液では純水に比べて誘電緩和の強度が小さくなり、 $\epsilon''(\nu)$ が減少する。イオンが小さいほど溶液中の水和水の数が増えるため、 $\epsilon''(\nu)$ はより減少する。

次に二つ目の特徴は、高周波数になるにつれて水溶液の $\epsilon''(\nu)$ が純水（図1：水色点線）と比べて相対的に増加したことである。0.4 THz以下の低周波数では、水和効果で説明されるように、水溶液の $\epsilon''(\nu)$ は純水と比べて小さい。しかし、高周波数になると逆に大きくなっており（図1挿入図）、この事実は水和効果だけでは説明することができない。そのため、この観測結果こそイオンの“長距離効果”の存在を示す結果であると推察した。

“長距離効果”についてさらに検討するため、各水溶液の $\epsilon''(\nu)$ に対する MW 領域の誘電緩和成分の影響を差し引き、THz 領域の緩和成分 $\epsilon''_{\text{THz}}(\nu)$ のみを抽出した（図2）。水溶液の $\epsilon''_{\text{THz}}(\nu)$ は全て純水に比べて高周波シフトしていた。これらのスペクトルを一成分デバイモデル、

$$\epsilon''(\nu) = \frac{2\pi\nu S}{1 + (2\pi\nu\tau)^2}$$

(S：誘電緩和強度、 τ ：緩和時間)により解析したところ（図2黒点線）、全ての水溶液の緩和時間が純水と比べて減少することが分かった（図3）。これは、どのイオンも溶解により水分子の応答速度を速くさせていることを示しており、水素結合構造を弱める構造崩壊効果が現れたことを強く示唆している。

構造崩壊効果に関してさらに精査するため、各水溶液の濃度を変えた測定を行った。その結果、試料濃度を高くするほど THz 領域の緩和成分の強度が MW 領域の成分に比べて相対的に増加していく様子が観測された。この観測結果は溶液中の“自由水”の割合がイオン濃度とともに増加することを示しており、イオンによる構造崩壊効果を強く支持する結果である。

以上の実験事実より、水の溶液構造に対するイオンの“長距離効果”の存在が強く示唆された。また、今回測定したイオンはどれも水素結合構造を崩壊させる効果を与えていることが確認された。

【参考文献】

- [1] H. S. Frank, W.-Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24 (1957) 133-140
- [2] Y. Marcus, Chem. Rev. 109 (2009) 1346-1370
- [3] H. Yada, M. Nagai, K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 464 (2008) 166-170
- [4] W. Wachter et al., J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9010-9017; R. Buchner et al., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 1-9; T. Chen et al., J. Phys. Chem. A 107 (2003) 4025-4031

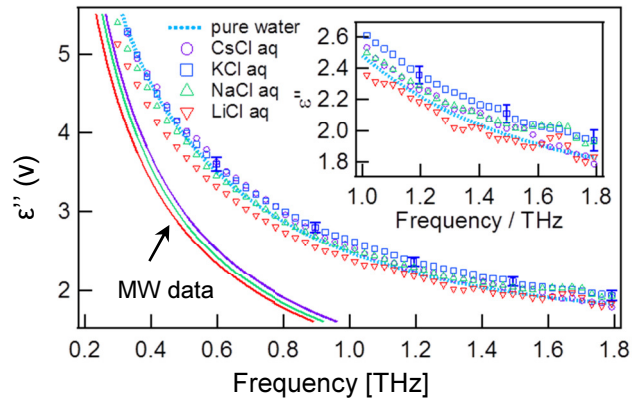


図1 LiCl, NaCl, KCl, CsCl 水溶液および純水の 0.2-1.8 THz 領域での誘電率虚部スペクトル $\epsilon''(\nu)$ (同一色実線: MW 分光による報告値(外挿値) [4])

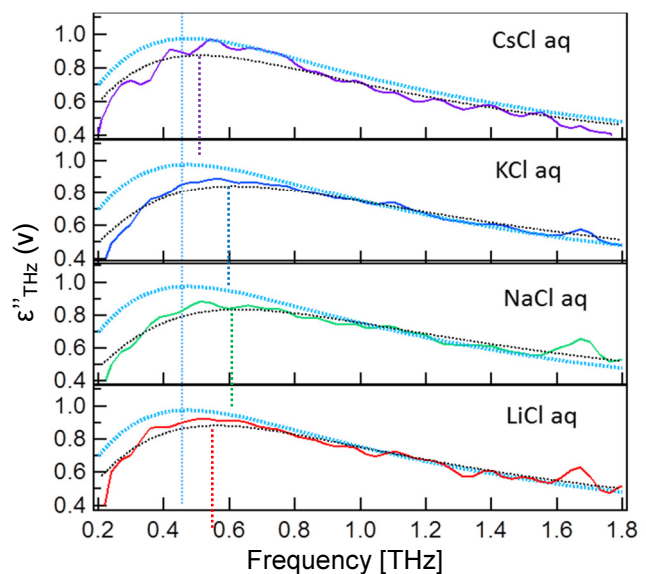


図2 各水溶液と純水(水色点線)の THz 領域の誘電緩和成分: 黒点線はデバイモデルによるフィット曲線(縦点線はピーク周波数を表している)

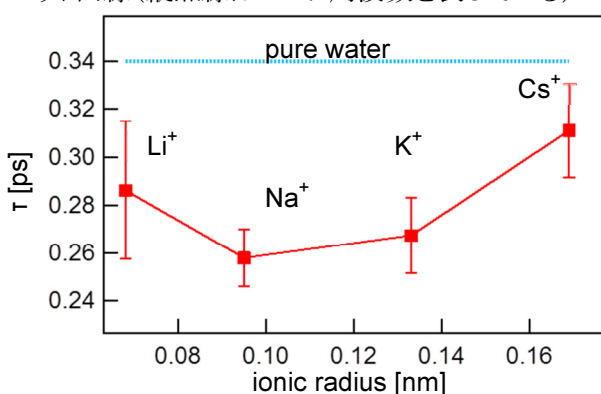


図3 各水溶液と純水の THz 領域における誘電緩和の緩和時間: 横軸は陽イオンサイズ

パルス FT-ESR 法による核スピン縮重系における

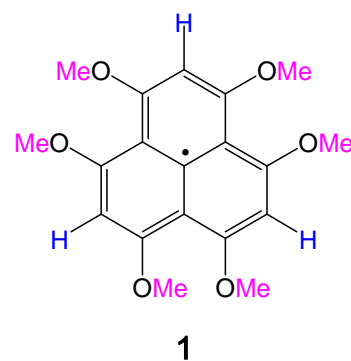
高核スピン角運動量の観測と量子干渉効果

(阪市大院理¹, 阪大院理³, FIRST-JSPS²) 佐藤和信^{1,3}, 上田顕²,
鈴木修一^{1,2}, 吉田健太², 福井晃三², 中筋一弘², 森田靖^{2,3}, 工位武治^{1,3}

Observation of Extremely High Nuclear-Spin Angular Momentum and
Quantum Coherence in a High Nuclear-Spin Degenerate System
as Studied by Pulsed FT-ESR Spectroscopy

(Osaka City Univ.¹, Osaka Univ.², FIRST-JSPS³) Kazunobu Sato^{1,3}, Akira Ueda²,
Shuichi Suzuki^{1,2}, Kenta Suzuki², Kozo Fukui², Kazuhiro Nakasuji²,
Yasushi Morita^{2,3}, Takeji Takui^{1,3}

【序】我々は、奇交互炭化水素ラジカルであるフェナレニルのβ位に t -ブチル基を導入することにより安定ラジカル結晶として、フェナレニルラジカル誘導体を単離することに成功し、その電子構造を明らかにしてきた。また、フェナレニル誘導体として、酸素原子や窒素原子を分子内に導入した、オキソフェナレニルやジアザフェナレニルなどの安定有機ラジカルを合成し、ヘテロ原子導入のトポロジー対称性制御による特異な電子構造・分子構造に由来した新しい分子機能性を見出してきた。フェナレニルのβ位全てにメトキシ基を導入したヘキサメトキシフェナレニル1は、高い対称性を有し、溶液ESRスペクトルの線幅は非常に小さく、分子内の全ての水素核に由来する超微細構造を明確に示す理想的な高分解能ESRスペクトルを与え、温度変化とともに超微細結合定数が連続的に変化する興味深い性質を有する[1]。今回、このラジカル分子1に溶液パルスESR法を適用し、磁氣的に等価な多くの核スピンを含む分子スピン系のスピン物性に関する知見とともに、温度依存する超微細結合相互作用に由来する電子スピンの量子干渉効果について考察を行った。



【実験】分子1をトルエン溶媒中に希釈し、170~300Kの温度領域で溶液ESRスペクトルを観測した。スペクトル測定には、磁場変調によるサイドバンドの影響をさけるため、小さな変調磁場、及び低い変調周波数を用いた。パルスESR測定には、部分的に改良を施したBruker社製ESP380Eパルス分光器を用いた。分光器の制御は、Specman4EPRソフトウェアで行った。

【結果と考察】分子1のトルエン溶液中におけるESRスペクトルは、非常に線幅の細かいスペクトルを示し、サイドバンドの影響を極力抑えるために、弱変調磁場・低変調周波数の条件下で測定する必要がある。ESRスペクトルには、多くのシャープな超微細結合分裂が観測され、分子内の等価な3個のβ位のプロトン核による超微細分裂が、18個のメ

キシ基内のプロトン核によってさらに19本に分裂していることを示した。ESRスペクトルの温度依存性より温度の減少とともにプロトン核による超微細結合定数は、 β 位の ^1H 核が減少し、メトキシ基の ^1H 核が増大することがわかった。これは、温度の減少とともに分子1の平面性が高くなることにより分子内の π 共役が広がり、電子スピン密度がフェナレニル骨格上からメトキシ基への非局在化効果が増大することにより説明できる。

分子1のパルスESR法により観測された自由誘導減衰(FID)スペクトルを図1に示す。一定の間隔(約0.7ナノ秒)で信号が現れ、徐々に減衰するFIDパターンを示した。等価な核スピンが多く存在する場合に、このような現象が見られることが

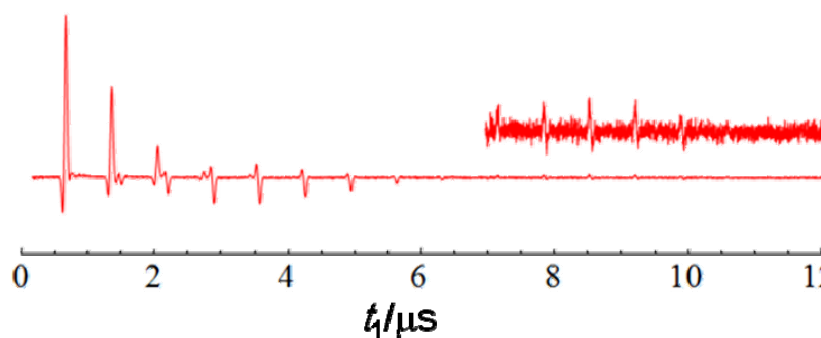


図1 分子1のFIDスペクトル ($T=240\text{K}$)

予想でき、核スピン縮重系であることを明確に示している。この間隔は、温度を280Kに上げると広くなり、メトキシ基の ^1H 核超微細結合定数が小さくなることに対応して

いる。図2は、2つの $\pi/2$ パルス間隔(t_2)を変えながらFIDスペクトル(t_1)を観測した分子1の二次元スペクトル(a)及びフーリエ変換スペクトル(b)である。これは、分子1の溶液状態において

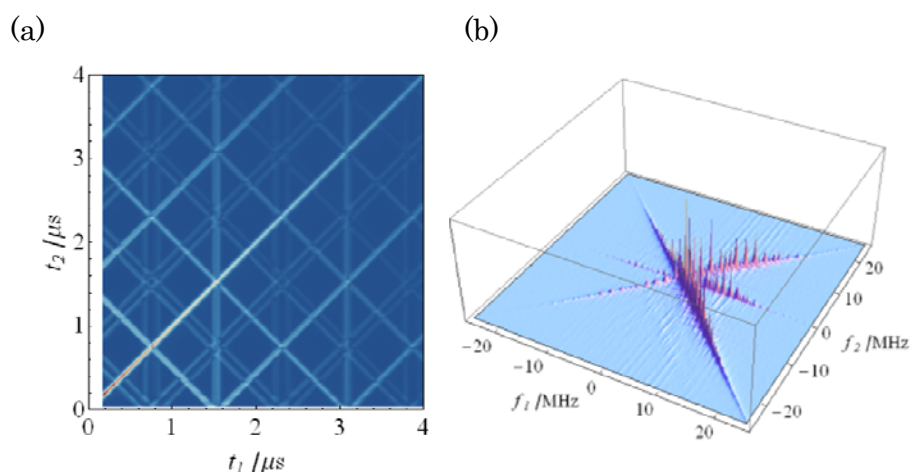


図2 分子1の二次元パルスESRスペクトル ($T=240\text{K}$)

$\pi/2$ パルス後の量子コヒーレンスの時間発展を観測したものであり、2つのマイクロ波パルスによる量子干渉効果である。電子スピンと等価な3個と18個の核スピンが介在するスピン系に対して、縮重核スピンに対する角運動量の合成則を利用して、スピンハミルトニアンを最大 $I=9$ の合成角運動量を含むブロックに対角化し、各々のブロックをLiouville von Neumann運動方程式に基いてシミュレーションを行うことによりスペクトルを再現した。また、磁場掃引を用いたFIDの静磁場依存性も観測しており、発表では分子1における量子干渉効果の詳細について考察する。

文献

[1] 佐藤和信, 森田靖, 工位武治ほか, 第4回分子科学討論会(大阪), 2P038 (2010年).

イオン液体中におけるセロビオースからグルコースへの加水分解に関する理論的研究

(名大院理) 西村好史、横川大輔、イレステファン

Theoretical study of hydrolysis of cellobiose to glucose in ionic liquid

(Nagoya Univ.) Yoshifumi Nishimura, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle

【序論】近年、化石燃料の枯渇からバイオマスの有効利用に注目が集まっている。イオン液体中におけるセルロースの加水分解は、副生成物の生成が抑えられることが報告されており、今後ますます重要になっていくと考えられる。このような応用面における発展の一方で、イオン液体中での化学反応を分子・原子レベルで解明している例は非常に少ない。本研究では量子化学計算と統計力学的手法を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法を用いて、セルロースのモデル分子であるセロビオースからグルコースへの加水分解について理論的検討を行った。

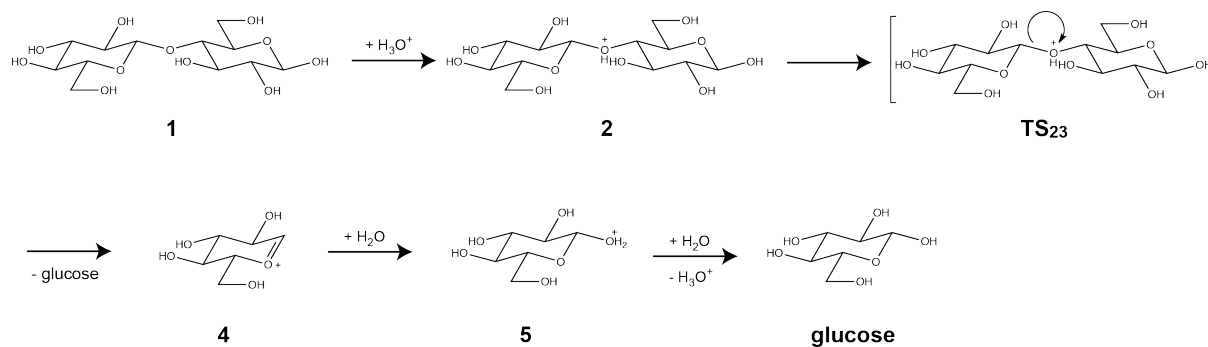
【方法】溶液内化学反応で常に問題になることは、着目する反応周りに存在する無数の溶媒分子を如何に取り扱うかである。RISM-SCF-SEDD 法[1]では、反応中心を量子化学計算で解析を行い、溶媒分子は統計力学的手法の一つである Reference Interaction Site Model (RISM 法)を用いて次のように算出する。

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{UV} &= \omega^U * \mathbf{c}^{UV} * \omega^V + \omega^U * \mathbf{c}^{UV} * \rho \mathbf{h}^{VV} \\ h_{\mu\nu}^{UV}(r) &= \begin{cases} \exp(\chi_{\mu\nu}(r)) & \text{for } \chi_{\mu\nu}(r) \leq 0 \\ 1 + \chi_{\mu\nu}(r) & \text{for } \chi_{\mu\nu}(r) > 0 \end{cases} \\ \chi_{\mu\nu}(r) &= -\beta\phi_{\mu\nu}(r) + h_{\mu\nu}^{UV}(r) - c_{\mu\nu}^{UV}(r) \end{aligned}$$

ここで、 $\beta=1/k_B T$ 、 k_B はボルツマン定数、 \mathbf{h}^{UV} 、 \mathbf{h}^{VV} はそれぞれ溶質-溶媒間、溶媒-溶媒間の全相関関数、 ω^U 、 ω^V はそれぞれ分子内相関関数、 ρ は溶媒の数密度、 \mathbf{c}^{UV} は直接相関関数、 ϕ は溶質-溶媒間のポテンシャルである。RISM 法では無数の溶媒分子を露わに取り扱う代わりに、溶質分子周りの動径分布関数を用いて溶媒効果を取り扱う。このため、計算コストを非常に抑えながら、溶媒構造などの有用な情報を得ることが出来る。

本研究では反応経路を明らかにするために、最初に気相中で構造最適化計算を B3LYP/6-31+G* レベルで行った。得られた構造に対して、RISM-SCF-SEDD 法と MP2/6-31+G*を用いてイオン液体中での自由エネルギー変化を算出した。計算コストの観点から、イオン液体として 1-methyl-3-methylimidazolium chloride ([Mmin]Cl)を用いた。比較のため、水溶液中でも同様の計算を行っている。すべての計算は RISM-SCF-SEDD 法が組み込まれた GAMESS プログラムを用いて行った。

【結果と考察】 Scheme 1 に本研究で明らかにした反応経路を示す。本反応は H_3O^+ イオン



Scheme 1

からセロビオースのグリコシド結合の酸素原子上にプロトンが移動することにより反応が開始する。遷移状態 TS_{23} を経た後、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応によりグルコース分子とカチオン分子 **4** が生成する。このカチオン分子は水分子の攻撃を受けた後、グルコース分子 **6** が得られる。

Fig. 1 に反応に伴う自由エネルギー変化を示す。真空中ではプロトンが **1** に移動する際に大きく安定化を受けることがわかる。この安定化のために、グルコース **6** を生成する段階で、約 33kcal/mol ものエネルギーを必要とすることがわかる。一方、水溶液中、およびイオン液体中では全体の自由エネルギー変化が小さくなっており、活性化自由エネルギー(活性化エネルギー)はイオン液体中で

22.4 (22.5) kcal/mol、水中で 17.6 (17.9) kcal/mol となった。イオン液体が 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{C}_2\text{min}]\text{Cl}$) における、セロビオースの加水分解反応の活性化エネルギーは実験的に $26.5 \pm 2.9\text{kcal/mol}$ と報告されており [2]、得られた結果はこの値と非常に近いことが確認された。

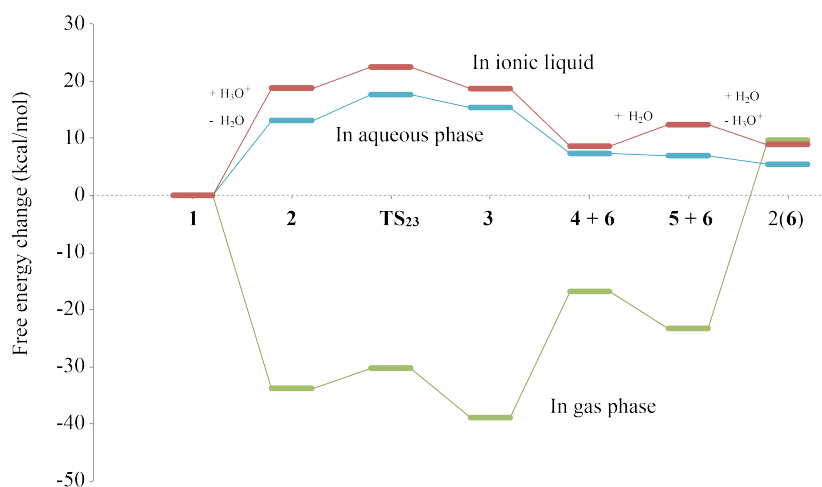


Fig.1. Free energy change in gas phase, in aqueous phase, and in $[\text{Mmin}]\text{Cl}$.

発表では、構造変化や溶媒構造変化を示しながら、反応の詳細について議論する予定である。

【参考文献】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007).
2. L. Vanoye, M. Fanselow, J.H. Holbrey, M.P. Atkins, and K.R. Seddon, *Green Chem.* **11**, 390 (2009).

2D07 イオン液体 (C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)の秩序構造と誘電的性質

(福岡大院・理) 黒木 琢也, 渡辺 啓介, 祢宜田 啓史

Ordered structure and dielectric properties of ionic liquid (C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)

(Fukuoka Univ. Science) Takuya Kuroki, Keisuke Watanabe, Keishi Negita

【序論】

イオン液体は、カチオンとアニオンからなる室温でも液体状態の塩である。イオン伝導度が高く熱安定性も高いことから電池などへの応用が期待されているが、基本的な物性はまだ明らかではないことが多い。イオン液体はファンデアワールスカとクーロン力を共に持つため、液体、過冷却、ガラス状態で通常の分子性液体とは異なる構造を持つと考えられる。当研究室で用いた、イオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate (C_nmim)BF₄は、DTA測定により、冷却方向でガラス転移点 T_g 以下にひび割れを伴う発熱現象が観測されていることから、より安定なガラスへの転移が示唆される[1]。また、イオン液体(C₈mim)BF₄では高温で誘電率の急激な減少が観測されており、イオン液体の構造が温度とともにどのように変化していくのかは興味深い[2]。Trioroらは、イオン液体(C₆mim)PF₆においてナノメートルサイズの構造体(クラスター)が存在することを指摘しており[3]、液体やガラスにおいて数nm~数百nmスケールの秩序が存在する可能性は高い。本研究では、イオン液体(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)の誘電緩和測定を行い、液体と過冷却およびガラス状態における構造とダイナミクスが、温度とともにどのように変化するかを調べた。

【実験】

(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)を室温で24時間真空脱気した後に、ヘリウムガスとともに誘電率測定用セルに封入した。カールフィッシャー法で水分量を測定したところ、(C₆mim)BF₄は288ppm、(C₄mim)BF₄は281ppmであった。LCRメータを用いて、80 K~380 Kの温度域で20 Hz~1 MHzの交流電場を印加し、誘電率の温度、周波数依存性を求めた。

【結果と考察】

図1は(C₆mim)BF₄において誘電率を T_g (186.7 K)付近で測定した結果である。冷却方向では175.5 K (T_{crack})において、誘電率の不連続な減少が観測され、イオン液体はより安定なガラス状態に変化したと考えられる。この結果はDTAの測定で発熱現象が観測される結果と関係があると考察する。図2は、173 Kまで冷却した試料を昇温した時の誘電率が、時間とともに平衡値へ近づく様子を測定した結果である。実線は以下に示すKWW式を用いてフィッティングしたものである。

$$\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \Delta\varepsilon_2 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right] + \varepsilon_\infty$$

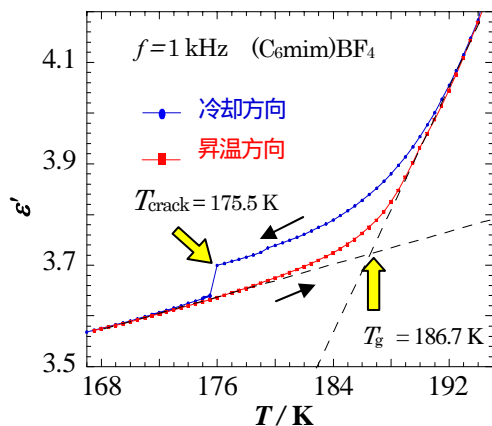


図1: T_g 付近の誘電率の温度依存性

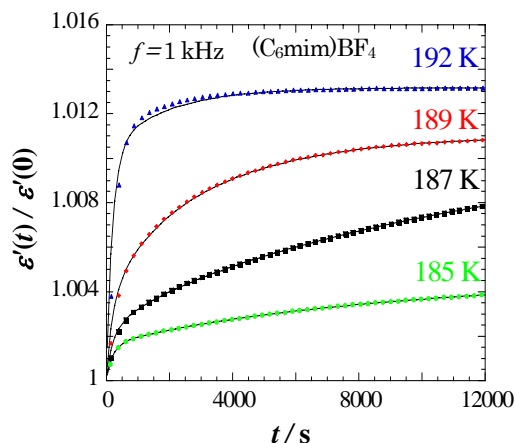


図2: T_g 付近の誘電率の時間依存性
(実線: KWW式のフィッティング結果)

$\varepsilon(t)$ は時間 t における誘電率、 τ_1 は装置の緩和時間 (~200 s)、 τ_2 は試料の緩和時間、 β は不均一さを表す。ここでは $\Delta\varepsilon_1$ 、 $\Delta\varepsilon_2$ 、 $\varepsilon(\infty)$ 、 τ_2 、 β をフィッティングパラメータとしてカーブフィッティングを行った。

得られた緩和時間のアレニウスプロットが図 3 である。挿入図は電気係数の虚部 M'' の温度依存性を表す。 M'' から求めたイオン伝導による緩和時間を τ_M 、図 2 から求めた構造緩和時間を τ_{kww} (ひび割れ後)、ひび割れを起こさないように 183 K まで冷却後、図 2 と同様の実験を行い求めた緩和時間を τ_{kww} (ひび割れ前) としてプロットし、VFT 式 ($\tau = \tau_0 \exp [A / (T - T_0)]$) でカーブフィッティングした (τ_M が実線、 τ_{kww} が点線)。 τ_{kww} と τ_M は共に VFT 型の温度依存性を示すが、補外値は一致しない。また、ひび割れ後の緩和時間はひび割れ前と異なる。これがひび割れによる影響か、より低温まで冷却したことによる影響かは今後の検討課題である。

室温以上では $(C_6mim)BF_4$ の高周波における誘電率は負の値を示す (図 4)。誘電率が負になるということは、見かけ上、正極に陽イオン、負極に陰イオンが集まることを示し、通常の熱平衡状態には起こりえない。カチオンのアルキル鎖の炭素数が 2 つ多い $(C_8mim)BF_4$ においては、負の誘電率は観測されないが、320K 付近で誘電率が急激に変化することを考慮すると、高温でイオン液体が持つ不均一な構造は、アルキル鎖長に強く依存すると考えられる。

図 5 は $(C_6mim)BF_4$ の 320 K、70 kHz の冷却方向における誘電率の時間依存性を示す。誘電率は温度が一定になっているのにも関わらず平衡値を示さず、逐次的に平衡近傍の値をとることから、イオン液体は複数の準安定状態をもつことが考えられる。

当日は、 $(C_4mim)BF_4$ の結果を合わせて、液体・ガラス状態における誘電的性質を基にイオン液体の秩序構造について議論し、高温における誘電率の飛びと負の誘電率のメカニズムについて考察する。

【参考文献】

- [1] 日下部 宏明、祢宜田 啓史、吉田 統：分子科学討論会 (2010) .
- [2] 渡辺 啓介、祢宜田 啓史、馬原 幸：分子科学討論会 (2010) .
- [3] A.Triolo et.al, Chem. Phys. Letter 457 262-265 (2008)

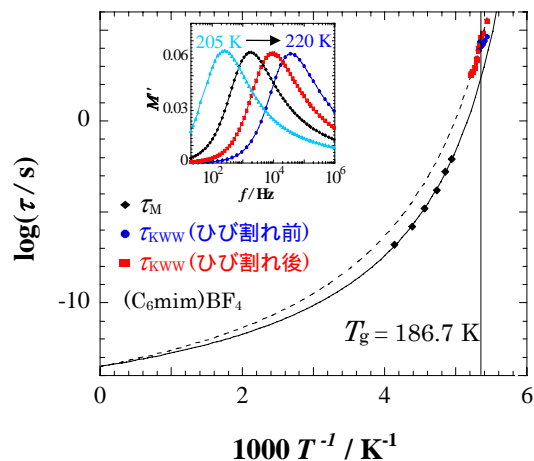


図3：緩和時間の温度依存性
(挿入図： M'' の周波数依存性)

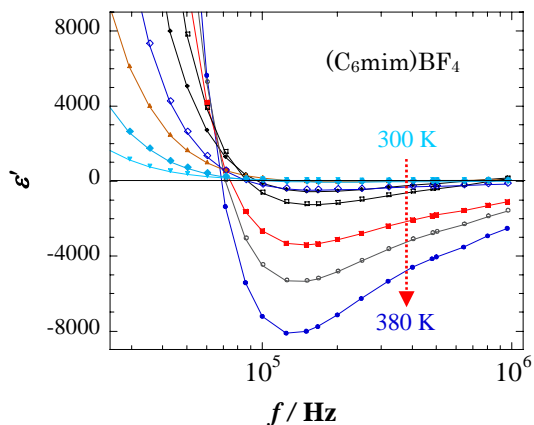


図4：負の誘電率

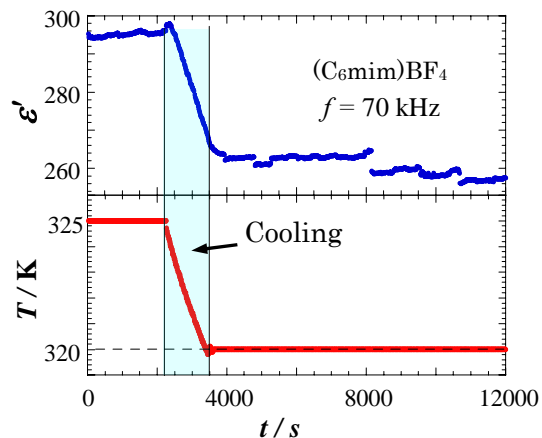


図5：誘電率および温度の時間依存性
上図：誘電率
下図：温度

イオン液体中における対称・非対称分子の電荷移動反応

(阪大院基礎工¹, 極限研セ², JST さきがけ³) 長澤 裕^{1,2,3}, 森嶋 里恵¹,
村松 正康¹, 片山 哲郎¹, 伊都 将司^{1,2}, 宮坂 博^{1,2}

Charge transfer reaction of symmetric and asymmetric molecules in ionic liquids

(Osaka Univ. Grad. Scho. Eng. Sci.¹, Kyokugen², JST: PRESTO³)

Y. Nagasawa^{1,2,3}, S. Morishima¹, M. Muramatsu¹,
T. Katayama¹, S. Ito^{1,2}, and H. Miyasaka^{1,2}

【序】イオン液体とは、イオン伝導性や不燃性、室温で蒸気圧がほぼゼロである等、さまざまな特性を持つ融点が 100°C 以下の熔融塩であり、再生可能でクリーンな新規の溶媒として期待されている。結晶化を阻害して融点を低く保つため、イオン液体の有機カチオンは比較的長いアルキル鎖（エチル～ヘキシル基）を有している。そのためアルキル鎖同士がコロイド状に弱く会合し、X 線散乱などの実験で、イオン液体は極性・無極性部位に分離した不均一な液体であることが確認されている。我々は その特異な溶媒構造に着目し、9,9'-bianthryl (BA) の分子内光励起電荷移動 (CT) 反応の研究をイオン液体中で行ってきた。BA はふたつのアントラセンが中心で共有結合した対称的な構造をしており、基底状態では無極性である。そこで、我々は電子供与性の *N,N*-ジメチルアニリンがアントラセンに結合した非対称な分子構造の 4-(9-anthryl)-*N,N*-dimethylaniline (ADMA) について時間分解分光測定を行ない、BA との比較を行なったので報告する。

【実験方法】チタンサファイアレーザーの第二高調波 (~400 nm) を励起光として時間分解分光を行った。時間相関単一光子係数法 (時間分解能約 30 ps) により各波長における蛍光減衰を測定し、定常蛍光スペクトルの強度より時間分解蛍光スペクトルを構築した。また、フェムト秒パルスガラス中に集光することによって発生させた白色光をプローブとして、過渡吸収スペクトル測定 (時間分解能約 30 fs) を行なった。

【結果と考察】 Figure 1 にイオン液体 *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N'*-(methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DemeBF₄) 中の ADMA のフェムト秒過渡吸収 (TA) スペクトルを示す。時間原点付近に現れている 550-600 nm の吸収帯は、アントラセンに局在化した励

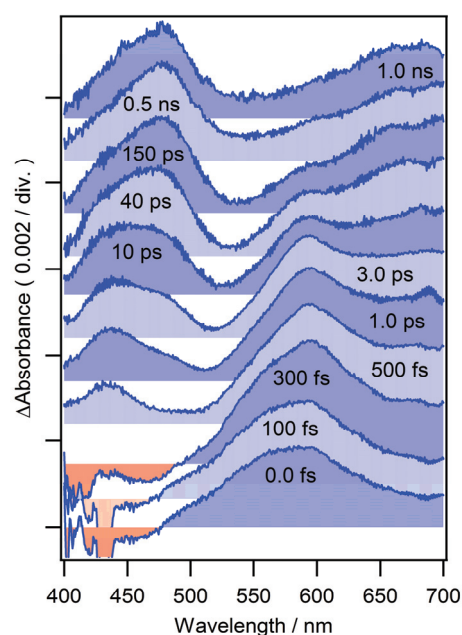


Figure 1. Femtosecond TA spectra of ADMA in DeMeBF₄.

起状態 (LE 状態) によるものであるが、このスペクトルは数十ピコ秒のタイムスケールで減衰していき、代わりに 460 nm 付近に新しい吸収帯が立ち上がってくるのがわかる。この吸収帯は *N,N*-ジメチルアニリンのカチオンのものと類似しているため、LE 状態から CT 状態へと反応が進行していることを示している。

つぎに DeMeBF₄ 中の ADMA の時間分解蛍光スペクトルを Figure 2 に示すが、 $\geq 22,000 \text{ cm}^{-1}$ に現れると考えられる LE 状態からの蛍光が観測されていない。このことから、装置の時間分解能である 30 ピコ秒以内に LE 状態からの蛍光はほぼ減衰したことが示唆される。過渡吸収スペクトルの結果も LE 状態の消失は数十ピコ秒の時間領域で起こることを示唆している。単一光子係数法で観測されているのは CT 状態からの蛍光であり、溶媒和の進行により時間とともにこの蛍光が低波数側にシフトしていく様子が見えている。これらの測定結果を考え合わせると、LE 状態の消失はかなり早い時点で起こり、生成した CT 状態は引き続き溶媒和によって安定化されるというように、反応過程は多段階的であるということがわかる。不均一なイオン液体中では、大きな液体構造の緩和よりも、その内部の局所的な部分から先に緩和するので、そのダイナミクスが CT 反応にも影響していると考えられる。

そこで、ADMA の蛍光ピークシフトを規格化し、BA および標準的な溶媒和ダイナミクスのプローブ分子であるクマリン 153 (C153) のそれと比較すると Figure 3 のようになった。ADMA と C153 の溶媒和ダイナミクスは誤差内で一致したが、BA の減衰のみ若干遅く、この傾向は測定したすべてのイオン液体で観測された。ADMA と C153 は非対称な分子であり、基底状態でも電気双極子モーメントを有しているが、BA は対称的であり基底状態では無極性である。つまり、BA とその他の分子では初期溶媒和状態に相違があり、これが CT 反応にも影響している可能性が示唆された。イオン液体は不均一であるため、BA はもともと無極性な部位に存在し、液体構造内部の局所的な溶媒和はすぐに起こるのに対し、全体的な溶媒和構造の変化には ADMA や C153 よりも時間がかかる可能性がある。

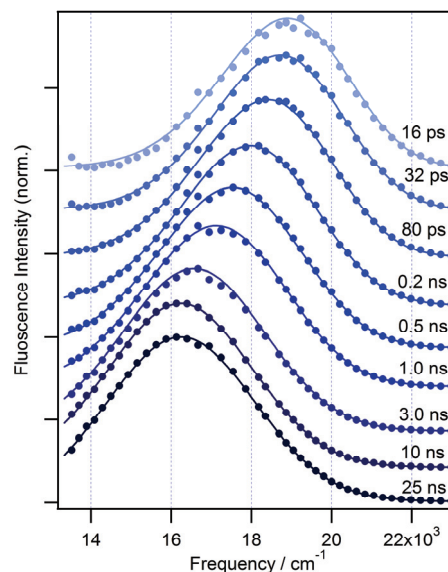


Figure 2. Reconstructed time-resolved fluorescence spectra of ADMA in DeMeBF₄ (filled circles) and their least-squares fits by a log-normal function (solid curves).

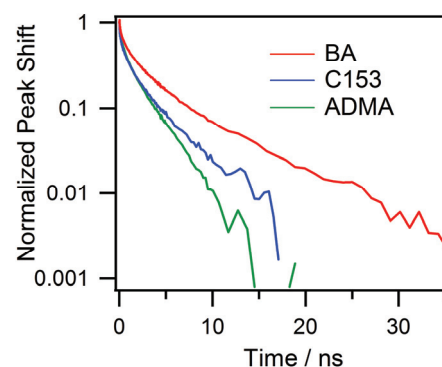


Figure 3. Normalized fluorescence peak shifts of BA, C153, and ADMA in DeMeBF₄.

(東工大 理工) 小倉隆宏, 河森大樹, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

Excited State Dynamics of Ionic Liquids Near Solid-Liquid Interface

(Tokyo Tech.) Ogura Takahiro, Kawamori Daiki, Akai Nobuyuki, Kawai Akio, Shibuya Kazuhiko

【序】イオン液体は、カチオン、アニオンのみからなり難揮発性、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の塩である。分子性液体とは異なる特異な性質を数多く有するイオン液体であるが、様々な実験によって、固液界面において特異な構造が発達していることが示されている。[1]我々は、フォトクロミズムを示すイオン液体(図 1)を合成し、分光計測を利用して溶液や純液体における異性化の挙動を研究してきた。興味深いことに、純液体においてバルク層と固液界面近傍層で、励起状態ダイナミクスの違いを示唆する実験結果を得た。この結果も、分子数層で構成される界面層が、ダイナミクスの異なる部分構造をとる可能性を示すものである。一方、我々はこれまで、イオン液体のバルク層の分子間相互作用にも着目し、電子状態を分光学的に研究してきた。これらの知見をもとにし、固液界面近傍とバルク層で電子状態がどう異なるかを議論し、界面近傍におけるイオン液体の特異構造について理解を深めたいと思っている。

本研究では、イオン液体界面近傍における電子吸収を選択的に測定するために、近接場光を利用した紫外可視減衰全反射 (ATR-UV/Vis) 分光装置を新たに構築し、分光法の適用できる系の選定及び、実際にフォトクロミックイオン液体を対象に測定を行ったので報告する。

【実験方法】図 2 に ATR-UV/Vis 分光測定装置の概略図を示す。励起光の照射と集光は、2つの光ファイバーを用いて行った。これらの光ファイバーは光学系とともに回転ステージ上に設置されており、ステージを回転させることで励起光の Dove プリズムへの入射角度を制御できる。これにより、励起光のプリズム基板での反射回数、近接場光の浸透距離を変化させた。プリズムは、上底が 50mm、角度が 45°の形状で、その温度は、ヒーターによる加熱で制御した。サンプルは、プリズム基板上に滴下したのちカバーガラスで広げた。また、透過型吸収スペクトル測定では、サファイアあるいは石英の2枚の光学基板間に試料薄層を調整し、分光光度計で計測した。

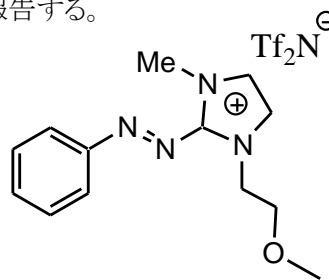
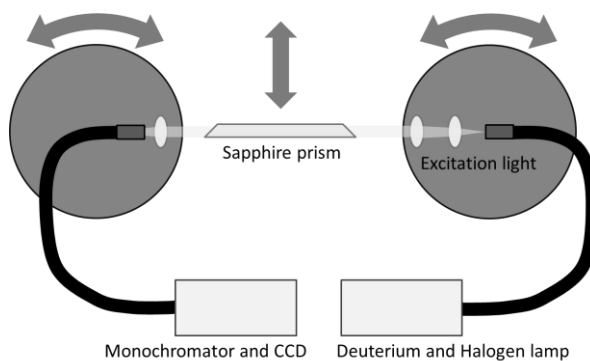
図 1 [2PA-MOEmim]⁺Tf₂N⁻ の構造式

図 2 ATR-UV/Vis 分光測定装置概略図

【結果と考察】 図 3 に、ピリジニウムカチオンを有するイオン液体 **EmpyTf₂N** 純液体の透過吸収スペクトルを示す。観測されたバンドのピーク波長は、基板に依存して異なっていた。薄層試料の光路長は、**S₁** バンドのモル吸光係数から約 1 μ m と見積もられた。従って、スペクトルには、界面近傍(約 100nm)の電子状態の寄与が大きいと見積もられる。分子間では励起子相互作用などが存在するが、**Empy⁺** の **S₁←S₀** 遷移は半許容であるためバンド波長の変化量は小さい。

図 4(a)に **[2PA-MOEmim]Tf₂N** のトルエン溶液の透過吸収スペクトルを示す。図 4(b)に **[2PA-MOEmim]Tf₂N** と **BmimTf₂N** 混合溶液の ATR-UV/Vis 吸収スペクトルを示す。比較すると、線形がまったく一致していないことがわかる。これらの試料では、**2PA-MOEmim⁺** の **S₂←S₀** $\pi\pi^*$ 遷移が非常に高い吸収係数を持つため、高屈折率での異常分散が存在する。このため、全反射条件を保てない(カットオフ)波長が存在した。図 4 には異常分散によりカットオフがおきる波長域を長波長領域のみ網目で示した。一方、異常分散波長領域でも屈折率が大きく低下する領域では、全反射条件が達成されるため、界面の情報を得ることができる。そこで、このような条件が成り立つ場合の例として、図 4 の 365nm 付近の吸収ピーク(矢印)に着目した。この波長付近では、純液体から約 10%までの濃度範囲において、 $\pi\pi^*$ 遷移のピークシフトが起こらなかった。このことより、**2PA-MOEmim⁺** の $\pi\pi^*$ 遷移のような許容遷移についても、界面近傍分子とバルク層分子で大きな違いはないと考えた。界面近傍に分子集合体のような部分構造が形成され、励起子相互作用が強く働くと、電子励起状態は大きく変化すると推測される。しかし、**[2PA-MOEmim]Tf₂N** では、このよう部分構造形成を示唆するスペクトルは得られなかった。

発表では、構築した分光装置による界面近傍の計測実験結果を紹介し、ATR-UV/Vis 法についての詳細及び実験結果について議論する。

【文献】 [1] T. Iwahashi et al., *J.Phys. Chem. C*, **113**, 19237 (2009).

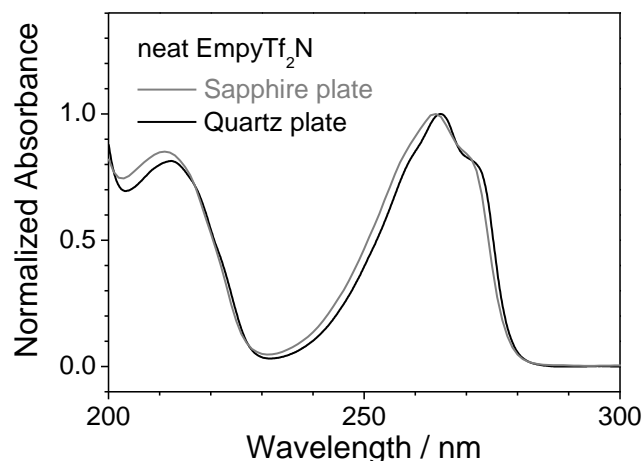


図 3 二種類の基板を用いた **EmpyTf₂N** 純液体の透過吸収スペクトル

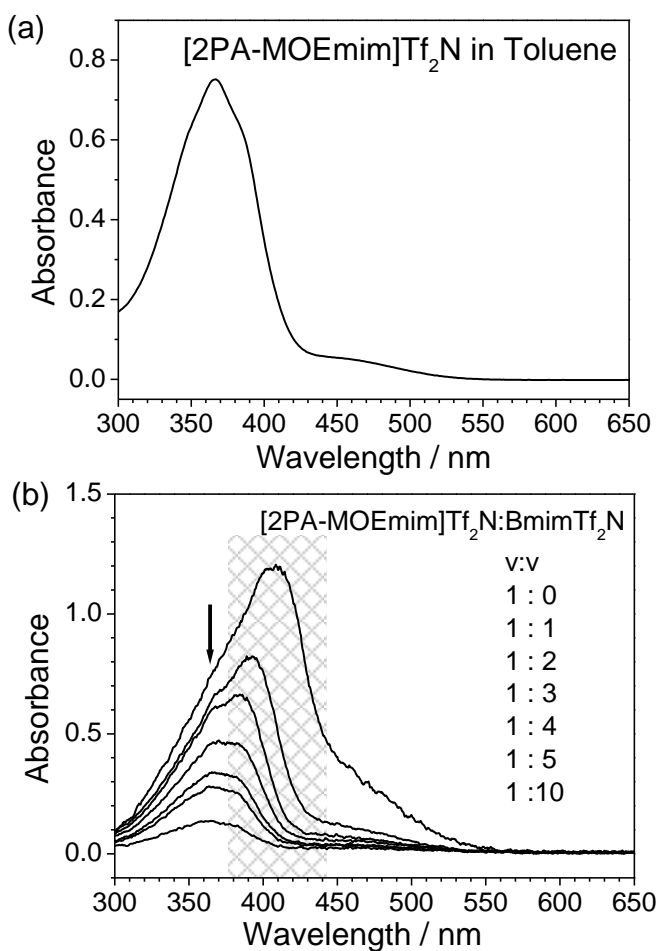


図 4 **[2PA-MOEmim]Tf₂N** の吸収スペクトル
(a) トルエン溶液(透過)
(b) **BmimTf₂N** 溶液(ATR-UV/Vis)