

## 2P001

ベンゾイミダゾール水和クラスターの水和構造の成長過程とその励起状態への影響  
(福岡大院・理) 山田 勇治, 藤 浩子, 橋村 高明, 仁部 芳則

Development process of hydration structure of benzimidazole and its influence on excited state dynamics

(Fukuoka Univ.) Yuji Yamada, Hiroko Fuji, Takaaki Hashimura, Yoshinori Nibu

**[序論]** ベンゾイミダゾール(BI)は、複素芳香環中に N 原子と NH 基を持つため、水素結合を形成する際、プロトドナー及びアクセプターの両方の働きをする可能性を有する。そのため、溶媒和する分子数に従って溶媒和構造が複雑に変化することが予想される。昨年の本討論会において、超音速ジェット中の BI-メタノール(1:1)クラスターには、二つの異性体が存在し、それぞれ BI がプロトンアクセプターとドナーとして働く溶媒和構造であることを報告した[1]。今回は、さらに複数の溶媒分子が溶媒和する場合、BI はプロトンアクセプターとドナーのどちらの構造がより安定に存在し、溶媒和が成長していくかに興味を持った。そこで、超音速ジェット中に BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≥ 1) クラスターを生成し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルの観測からクラスターの生成を確認し、さらに溶媒和構造の決定のために蛍光検出赤外(FDIR)分光法による各クラスターの OH/NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測を試みた。また、この領域の振動スペクトルのみからは帰属が困難であったクラスターについて、更なる分光学的情報を得るために、分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行った。骨格振動に関する振動スペクトルの解析を行い、イミダゾール骨格の溶媒和による変化から、クラスター構造の帰属を試みた。

また、BI はアデニンの基本骨格を有し、その類似構造からモデル分子の一つとみなせる。特にその励起状態緩和過程は、アデニンの非常に速い励起状態緩和を議論する際に、有益な情報を与えると期待される。そこで、溶媒和構造を既定した BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≥ 1) クラスターの励起状態寿命を測定し、水素結合形成による励起状態寿命の変化を調べた。さらに量子化学計算の結果と照らし合わせ、溶媒和が及ぼす電子励起状態への影響について議論を行った。

**[実験]** 水和 BI クラスターは、水蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BI 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンバー中に噴出させることで生成させた。紫外光入射後に発する蛍光強度をモニターしながら、波長可変紫外光を掃引することで LIF スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度をモニターしながら、50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引することで、FDIR スペクトルを測定した。DF スペクトル測定には、分光器 (Industries Inc., SPEX 1269, f = 1.26 m) を用いた。BI クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 03 package を利用し、B3LYP/6-31++G\*\*レベルで行った。

**[結果と考察]** 図 1 は比較的水分子数が多い BI クラスターが観測できる条件で得られた LIF スペクトルである。35980 cm<sup>-1</sup> に観測される非常に強い強度を持ったバンドは BI 単量体の origin band である。その周辺に BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスターに由来する複数のバンド(A~F)が現れている。図中の数字は、それらのバンドの位置を BI 単量体からのシフト数であらわしたものである。これらのクラスターの構造を決定するために、それぞれのバンドの FDIR スペクトルを測定した(図 2)。量子化学計算から得られた振動スペクトルと比較した結果、バンド A は、

BI がプロトンドナーとして水素結合を形成する BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタであり、一方バンド B、C は BI がプロトンアクセプターとなるクラスタ構造であることが分かった。さらに、F には自由 NH 伸縮振動バンドが存在し、複数の水素結合した OH 伸縮振動バンドが観測されたことから、BI がプロトンアクセプターとして働く BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスタであると帰属した。自由 NH 伸縮振動が現れなかったバンド D は、イミダゾールの NH 基から 3 つの水分子を介して窒素に架橋する構造と決定した。しがしながら、バンド E の FDIR スペクトルは、多くの水素結合したバンドが観測され、また、他のクラスタでは 3100 cm<sup>-1</sup> 付近の CH 伸縮振動バンドはシャープであるのに対して、このクラスタにはブロードなバンドが CH 伸縮振動領域に現れている。このように、バンド E については、FDIR のみからは構造決定が困難であるため、DF スペクトルの解析からこのクラスタの構造決定を試みた。図 3 は各バンドを励起して得られた DF スペクトルである。どのクラスタについても単量体とかなり似た振動構造が観測されるが、E についてのみ、800 cm<sup>-1</sup> 付近の強いバンドが消失し、低振動数領域に複数のバンドが現れている。800 cm<sup>-1</sup> 付近の強いバンドはイミダゾール環の振動に起因することから、イミダゾール環が大きく変形していることが予想される。当日は、各クラスタの蛍光寿命測定の結果から考察された励起状態緩和過程についても発表する。

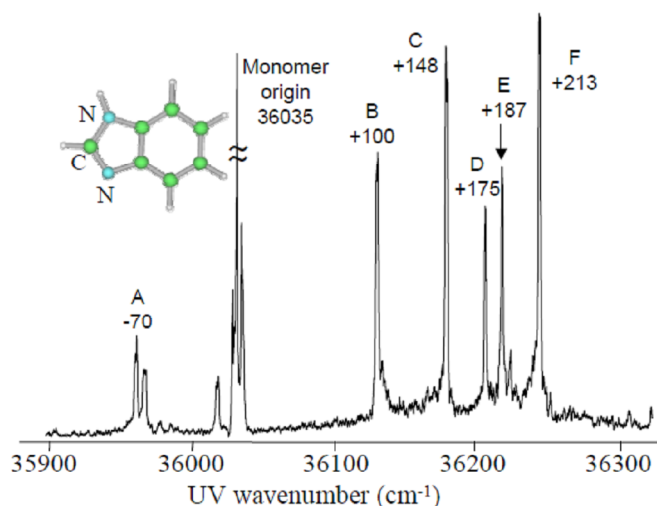


図 1 BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスタの LIF スペクトル

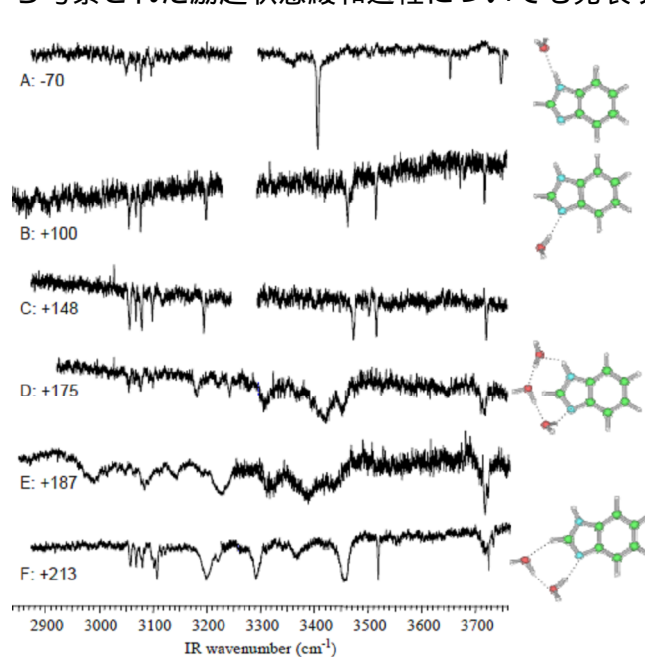


図 2 各クラスタの FDIR スペクトル

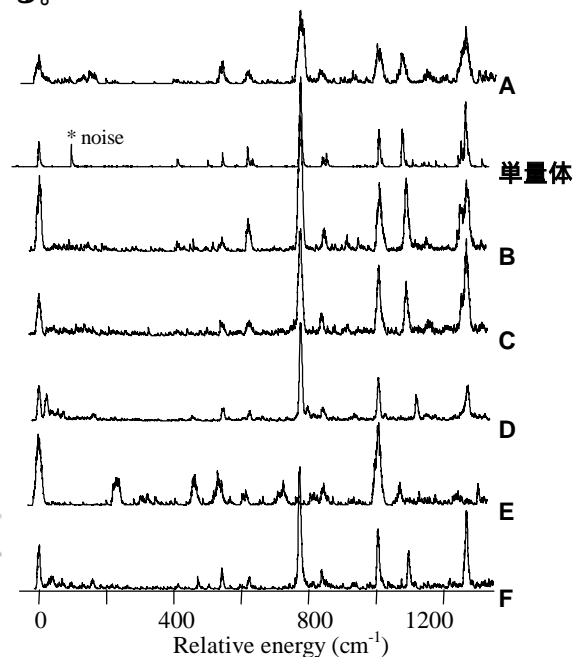


図 3 各バンド励起後の DF スペクトル

[参考文献] 1. 藤浩子, 橋村高明, 山田勇治, 仁部芳則 分子科学討論会 2011 (札幌) 2A13

ジェット冷却したトリフルオロメトキシベンゼンの蛍光スペクトルと  $\text{CF}_3$  基内部回転  
(青山学院大・理工) 磯崎 輔, 大砂 直矢, 鈴木 正

Fluorescence Spectra of Jet-Cooled Trifluoromethoxybenzene and  $\text{CF}_3$  Internal Rotation  
(Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Naoya Osuna, Tadashi Suzuki

【序】

ベンゼン環に  $\text{OCH}_3$  基を導入したアニソールは  $S_0, S_1$  状態共に, *planar* 体が唯一の安定構造であることが知られている. 一方,  $\text{OCF}_3$  基を置換したトリフルオロメトキシベンゼン (TFMB) は, *perpendicular* 体が最安定構造であると示唆されている (図 1). これまでに, マトリックス単離赤外分光法, マイクロ波分光法による分光測定や, 気相電子線回折, 理論計算による研究が行われてきた. *perpendicular* 体の存在に加えて, 平面構造である *planar* 体も共存する可能性が報告されているが, 最安定構造及び回転異性体の存在比について, 現在でも議論が続いている. 本研究では, 電子スペクトル測定によって, 分光学的見地から TFMB の分子構造と振動構造について明らかにするため, 超音速ジェット分光法を用いた実験を行った.

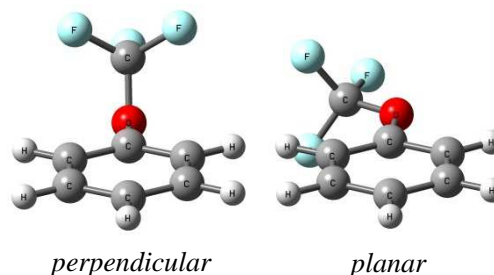


図 1. TFMB の分子構造.

【実験】

試料をキャリアガス (Ar または Ne) に混入し, パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た.  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の色素レーザーの二倍波を, ジェット流に対して垂直方向から照射した. 励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し, レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル, 単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを測定した. 量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った.

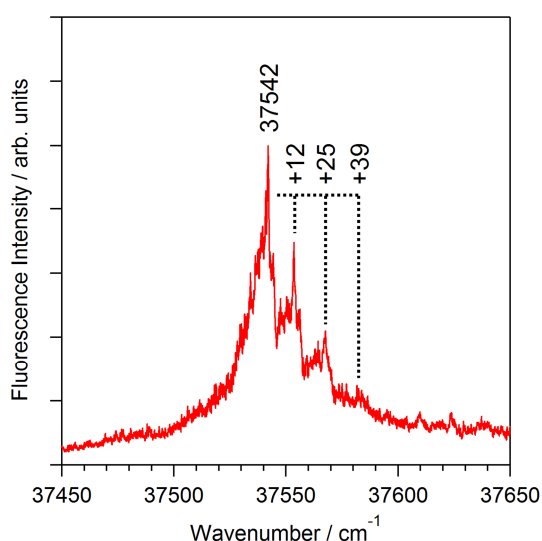


図 2. ジェット冷却した TFMB の LIF 励起スペクトル.

【結果と考察】

図 2 に TFMB の LIF 励起スペクトルを示す. スペクトルの振動構造は非常に複雑であるが, ジェット冷却することで, 数  $\text{cm}^{-1}$  の差しかないバンドも分離して観測することができた.  $37542 \text{ cm}^{-1}$  に 0-0 バンドが観測された. 0-0 バンドから始まる約  $12 \text{ cm}^{-1}$  間隔の低波数振動のプログレッション

オンが観測された。アニソールではこのような低波数振動プログレッションは観測されない。OCF<sub>3</sub> 基を置換したことで、励起スペクトルにおいて振動構造がまったく異なるということは非常に興味深い結果である。

TFMB の分子構造を明らかにするために、37542 cm<sup>-1</sup> の 0-0 バンドを励起して SVLF スペクトルを測定した (図 3)。0, 147, 525, 616, 704, 808, 928, 1012, 1222 cm<sup>-1</sup> にバンドが観測された。perpendicular 体と planar 体それぞれについて量子化学計算により振動解析を行い、SVLF スペクトルと比較した。いくつかの計算方法 (B3LYP, ωB97XD, M06-2X, MP2) と基底関数 (6-311+G(d,p), aug-cc-pVTZ など) を用いて計算を行ったが、いずれも perpendicular 体が最安定構造であった。また、計算によっては、planar 体はエネルギー極大となる場合もあった。SVLF スペクトルで観測された振動バンドは、perpendicular 体の計算結果とよく一致した。したがって、S<sub>0</sub> 状態において perpendicular 体が最安定構造であることがわかった。また、planar 体由来と思われる蛍光は、測定したスペクトルには観測されなかった。

図 2 で観測された約 12 cm<sup>-1</sup> 間隔の低波数振動プログレッションは CF<sub>3</sub> 基の内部回転モードと帰属された。図 4 にその基準振動ベクトルを示す。ここで、CF<sub>3</sub> 基の内部回転モードは、OCF<sub>3</sub> 基のねじれ振動 (C<sub>sp2</sub>-O 結合軸周りの回転) とカップリングしている。一般に、電子励起前後における平衡構造の違いが大きい場合、振動プログレッションが強く観測される。アニソールでは電子励起前後で CH<sub>3</sub> 基部分の平衡構造の違いが小さいため、CH<sub>3</sub> 基の内部回転モードは観測されないと考えられる。一方、TFMB では、S<sub>1</sub> 状態での平衡構造は、S<sub>0</sub> 状態に対して CF<sub>3</sub> 基の位相が変化しているものと考えられる。

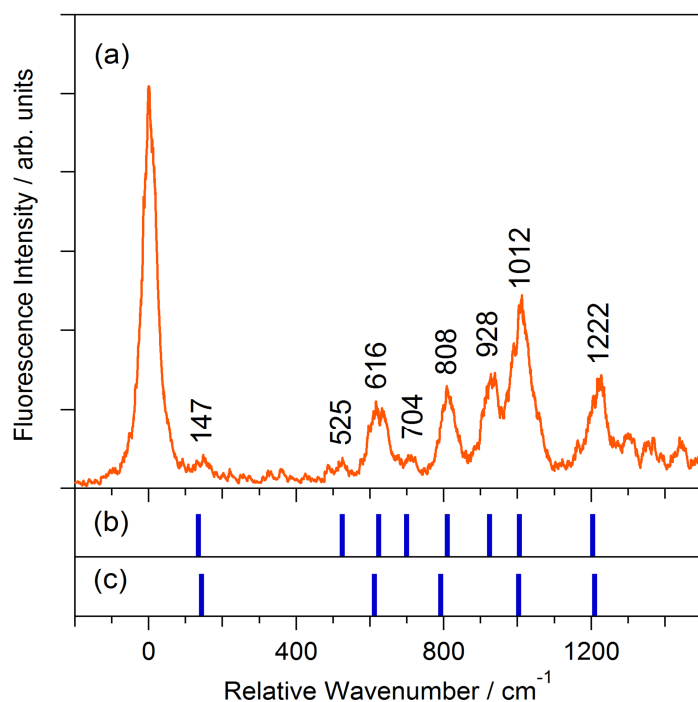


図 3. TFMB の (a) 0-0 バンド励起による SVLF スペクトル, (b) perpendicular 体と (c) planar 体の振動数.

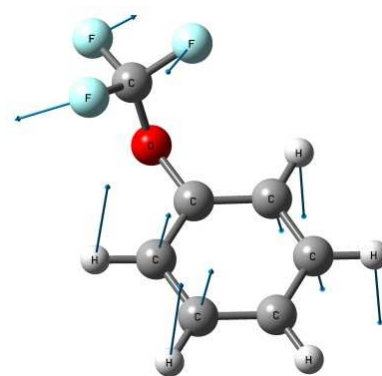


図 4. CF<sub>3</sub> 基の内部回転モード



Fourier-transform absorption spectroscopy using visible and near infrared diode lasers  
as light sources

Takuhiko MORIYAMA, Kensuke HARADA (Kyushu University)

【序論】高感度な吸収分光法の開発は発光しない分子種の検出のために重要である。例えば星間空間で観測される 90 年間未帰属な謎の吸収スペクトル (Diffuse Interstellar Bands 図 1 (以下 DIB)) がある。現在、炭素鎖分子や多環芳香族炭化水素が DIB の原因物質でないかと言われている。DIB は吸収スペクトルであり、発光しない分子種に起因する可能性が高いので、DIB の由来を解明するには、高感度な吸収分光法の開発が重要である。過去、半導体レーザーは赤外・近赤外領域しか発振領域を持たないものがほとんどだったが、現在はブルーレイディスクの開発に伴い青や紫色の領域まで発信できる半導体レーザーが容易に入手可能な

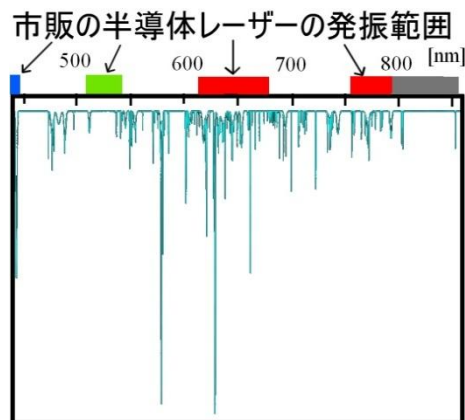


図 1 Diffuse Interstellar Bands

時代になった (図 1)。本研究ではこの半導体レーザーを用いて吸収スペクトルを高感度かつ簡便に測定できる分光法を開発した。半導体レーザーを使った吸収分光法は量子限界まで安定化できるほどノイズが少なく、電流によって変調ができるという利点を持っているが、モードギャップ (レーザーが発振しない波数領域) があることやマルチモード発振 (一度に複数の光が発振) する半導体レーザーもあるという欠点も持ち合わせている。FT 分光器はマイケルソン干渉計による干渉シグナルをフーリエ変換することにより波数を直接測定できる利点があるが、通常連続光源を用いた吸収分光法では感度が低い。本研究では連続光源の代わりに半導体レーザー光源を用い、FT 分光器で検出することによって、吸収スペクトルを高感度かつ波数を直接測定する実験系を開発した。 $N_2^+$  の B-X バンドと比べて  $\frac{1}{4000}$  の強度の  $N_2^+$  の A-X ( $2 \leftarrow 0$ ) バンド<sup>(1)</sup>を使って性能テストを行った。

【実験】製作した分光計を図 2 に示す。ホローカソード放電セルに  $N_2$  ガス 180 mTorr を流し、放電周波数 15 kHz、放電電流 250 mA で交流放電させた。セルは液体窒素冷却した。シングルモードの半導体

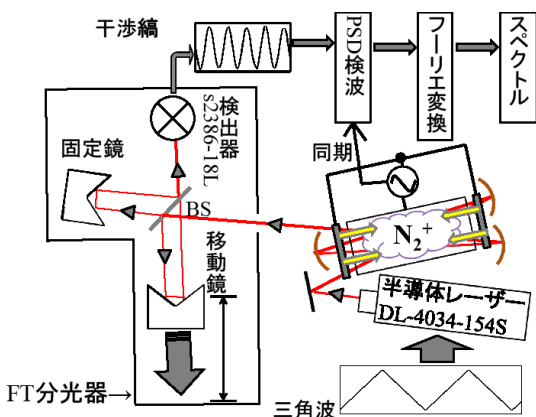


図 2 実験装置

レーザーに 20 Hz の三角波をかけて  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  の範囲を掃引した。放電セル内で 28 回往復させた後 FT 分光器に入射させマイケルソン干渉計を通過後、フォトダイオードで検出した。交流放電のオンオフと同時に起こる吸収シグナルのみを取り出す位相敏感検波 (PSD 検波) を行った後、コンピュータに入力してフーリエ変換を行い  $N_2^+$  の A-X ( $2 \leftarrow 0$ ) の吸収スペクトルを観測した。積算回数は 5 回、スキャン時間は 30 分、波数分解能は  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  で測定した。

【結果】初期の実測スペクトルを図 3 (太線) に示す。

図 3 のレーザー掃引範囲の両端に余分なピークが現れた。コンピュータを用いて今回の実験のシミュレーションを行った。用いた式を以下に示す。 $B'(\sigma)$ がフーリエ変換後のスペクトル、 $B(\tilde{\nu})$ が PSD 検波されたスペクトル、 $\tilde{\nu}$  がレーザーの発振波数、 $\sigma$  が FT 分光器の波数、 $x$  が移動鏡による光路差、 $L$  が移動鏡の移動距離、 $\tilde{\nu}_0$  は掃引の中心波数、 $\Delta\tilde{\nu}$  は掃引の半幅、 $v$  は移動鏡の速さ、 $f_m$  は掃引している三角波の周波数を表わしている。

$$B'(\sigma) = 2 \int_0^{2L} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) \cos(2\pi\sigma x) dx$$

ただし、

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu} + 4f_m\Delta\tilde{\nu} \left| \text{mod} \left( \frac{x}{2v_s}, \frac{1}{f_m} \right) - \frac{1}{2f_m} \right|$$

PSD 検波の参照信号のデューティ比が 1 でないとき、出力に直流成分が残る。図 3 に PSD 検波後に直流成分が残る場合 (破線) と残らない場合 (実線) の計算スペクトルを示す。PSD 検波の直流成分を完全に除去すると余分なピークは出現せず、図 3 の実線で示された通り、本来観測されるべきスペクトルのみが出現することがわかる。デジタル PSD (SR830) を用いて直流成分を除去し、同様の測定を行った (図 4)。掃引の両端にピークは出現せず、S/N は 47、線幅は  $0.043 \text{ cm}^{-1}$  で観測された。今回用いた半導体レーザーは一度に掃引できる波数領域 (モード幅) が狭く、最大で  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  の範囲しか掃引できない。従来のマーカーエタロン (波数目盛) とリファレンスセル (波数基準) を用いた波数決定法では参照ラインが入らない可能性も考えられるが、FT 分光器を用いたこの装置だと狭いモード幅しか発振しない半導体レーザーでも波数測定が可能である。

また、マルチモード発振する半導体レーザーを用いても測定が可能である。SHARP LT022MC は  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  ごとに同時に 9 本のレーザー光が発振するマルチモードレーザーであるが、それぞれを三角波で  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で掃引してモードセレクトなしに一度に合計  $0.9 \text{ cm}^{-1}$  の範囲を観測した (図 5)。S/N は 3.5、線幅は  $0.053 \text{ cm}^{-1}$  だった。マルチモードレーザーではモードホッピングノイズのため S/N は 1 ケタ悪くなる。マルチモードの半導体レーザーを用いてもモードセレクトを行う必要がなく、一度にすべての発振範囲の測定が可能である。

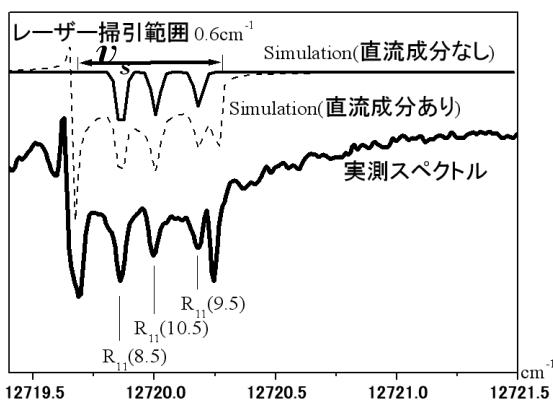


図 3 実測スペクトルと計算スペクトル

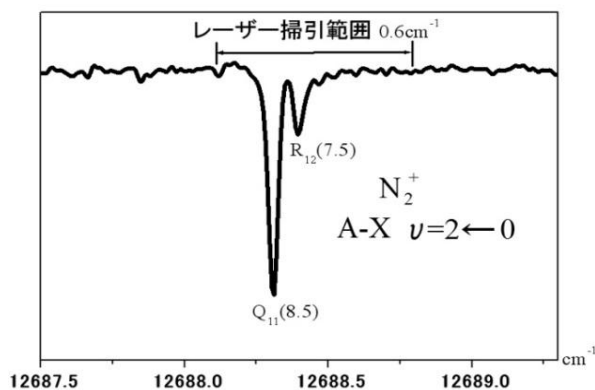


図 4 実測スペクトル

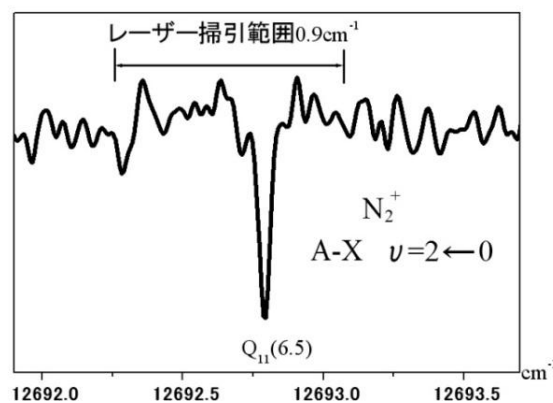


図 5 マルチモードレーザーでの実測スペクトル

【参考文献】

(1) K Harada, T Wada, and T Tanaka, J. Mol. Spectrosc. 163, 436-442(1994)

2P-004

## NO の高 Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射過程及び偏光度解析

(東京理科大学総合化学) 阿部恭子, 古川博基, 荒木光典, 築山光一

### Far-infrared stimulated emission from the high Rydberg states of NO and analysis of the polarization degree

(Tokyo Univ. of Science) Kyoko Abe, Hiroki Furukawa, Mitsunori Araki, Koichi Tsukiyama

【序】 本研究室では、NO の Rydberg 状態間遷移による誘導放射過程である自然放射増幅光 (Amplified Spontaneous Emission: ASE) について研究を行ってきた。近年、高 Rydberg 状態である  $9s\sigma$  ( $\nu=0$ )、 $10s\sigma$  ( $\nu=0$ ) からの遠赤外発光 (FIR) の観測に成功している<sup>1)</sup>。しかし、ASE が発生するために必要な自然放射光が  $9s\sigma$  及び  $10s\sigma$  から観測されたという報告はなく、また一般的に遠赤外領域では自然放射の確率が著しく低いことから、観測された FIR は近赤外 ASE (NIR) と異なる発光過程であることが示唆された。

本研究では FIR の発光過程に関する情報を得るために、NO の自動イオン化 Rydberg 状態からの FIR の観測及び FIR の偏光度測定を行った。その結果、自動イオン化状態からも十分な強度を持つ FIR の観測に成功し、FIR が NIR と同様の偏光特性を持つことがわかった。

【実験】 目的とする Rydberg 状態への励起には、最低 Rydberg 状態である  $A^2\Sigma^+$  を中間状態とした光 - 光二重共鳴法を用いた。励起光源には Nd: YAG レーザーの第 2 高調波励起の色素レーザーを 2 台用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光  $\omega_1$  を  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$  遷移の励起光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光  $\omega_2$  を  $A^2\Sigma^+$  から目的の状態への遷移に相当する励起光とした。この 2 つの光を時間的・空間的に重ね合わせ、NO を約 5 Torr 封入したステンレスセルに入射し、単一の振動回転状態からの FIR を発光させ検出した。

偏光度は、 $\omega_2$  の偏光面を基準にした際の検出光の平行及び垂直成分の強度を用いて求めた。ダブルフレネルロムを用いて  $\omega_2$  の偏光面を  $\omega_1$  の偏光面に対して平行・垂直になるよう操作し、セルと検出器の間に設置した偏光子の角度を  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  となるように変化させ、偏光子を通過した FIR の平行及び垂直成分のみを検出できるようにした。また FIR の偏光度と比較するために NIR の偏光度も同様にして求めた。なお、偏光度測定は分光器を用いずに行った。

#### 【結果と考察】

##### 自動イオン化 Rydberg 状態からの FIR の観測

$A^2\Sigma^+$  ( $\nu=1$ ) を経由し、 $\nu=0$  Rydberg 系列の極限である第一イオン化限界  $IP_0 = 74720 \text{ cm}^{-1}$  より高いエネルギーを持つ自動イオン化 Rydberg 状態に励起することにより、自動イオン化 Rydberg 状態からも高強度の FIR を観測することに成功した。図 1 に観測した Rydberg 状態 ( $\nu=1$ ) への励起スペクトルの一部を示す。各スペクトルを  $9-13s\sigma$  ( $\nu=1$ )、 $8-12f$  ( $\nu=1$ )、 $12p$  ( $\nu$

=1)と帰属した<sup>2)</sup>。自動イオン化 Rydberg 状態の寿命は  $9s\sigma(\nu=1)$ 、 $12f(\nu=1)$ で 1 ns 以下であり、 $12p(\nu=1)$ では数 ps であると報告されている<sup>3)4)</sup>。しかし本研究で十分な強度の FIR が観測されたことにより、高 Rydberg 状態の緩和過程において FIR 放射が前期解離や自動イオン化と競合していることがわかった。

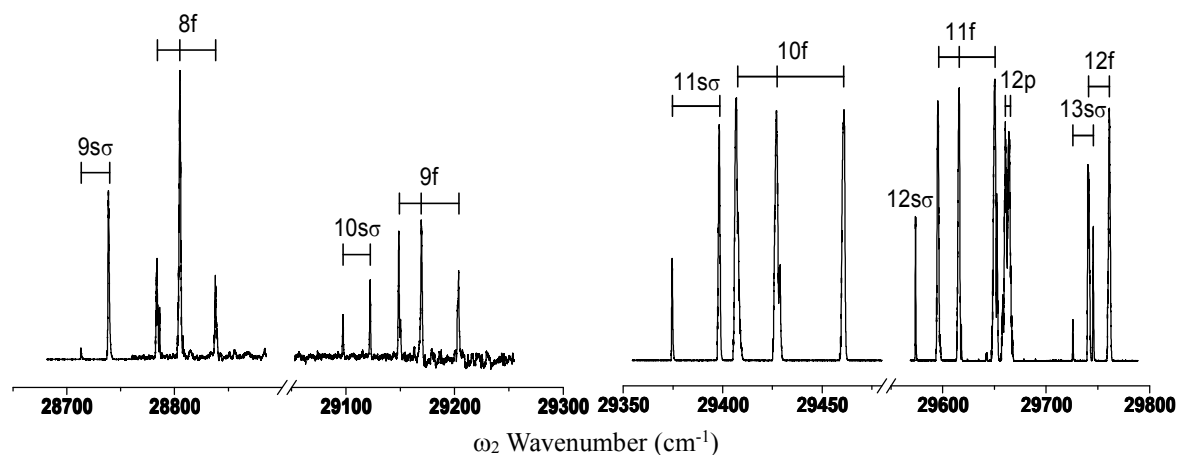


図1 観測された励起スペクトルの一部

### FIR の偏光度解析

$9s\sigma^2\Sigma^+ \rightarrow 8p\sigma^2\Sigma^+(0,0)$ 遷移による約  $40 \mu\text{m}$  の FIR と  $E^2\Sigma^+ \rightarrow D^2\Sigma^+(0,0)$ 遷移による約  $1.3 \mu\text{m}$  の NIR の偏光度を測定した。図2は $\omega_1$ を  $A \leftarrow X(0,0)$ 遷移の P 枝、 $\omega_2$ を  $9s\sigma \leftarrow A(0,0)$ 遷移の R 枝にそれぞれ固定し、 $\omega_1$ と $\omega_2$ の偏光面を垂直にした際に観測された FIR と NIR の偏光度  $P(\perp)$  及び LIF 理論値を基底状態 X の各回転準位  $J_x$  に対してプロットしたものである。励起状態の特性が大きく反映される FIR 及び NIR の増幅過程を一般的かつ定量的に扱うことが困難なため、偏光度  $P$  の理論計算は線形過程である LIF について行った<sup>4)</sup>。FIR の偏光度は最大  $\pm 0.2$  程度の誤差があると見積もられる。FIR の偏光度は NIR と同様に LIF 理論値よりも大きな値をとることがわかった。誘導放射過程の非線形な光増幅が優勢な偏光成分をより強く増幅するため、NIR の偏光度は LIF の偏光度よりも大きくなるが、FIR にも同様な偏光特性が見られた。

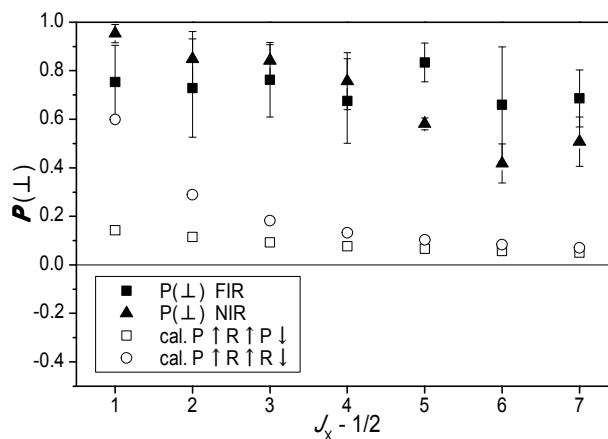


図2  $9s\sigma \rightarrow 8p\sigma(0,0)$ 及び  $E \rightarrow D(0,0)$  遷移の偏光度の  $J_x$  依存性

- 1) 古川博基・荒木光典・築山光一、第4回分子科学討論会 **3P022** (2010)    2) Anezaki *et al.*, *Chem. Phys.*, **97**, 153 (1985)    3) Nussenzweig and Eyler, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4617 (1994)    4) Biernacki, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2599 (1988)    5) Y. Ogi *et al.*, *Chem. Phys.*, **271**, 215-225 (2001)

## 赤外自由電子レーザーを用いた 2,3-ジヒドロフラン、シクロプロパンカルボキシアルデヒド 及びクロトンアルデヒドの赤外多光子吸収反応

(<sup>1</sup>東京理科大学・総合化学、<sup>2</sup>東京理科大・FEL 研)

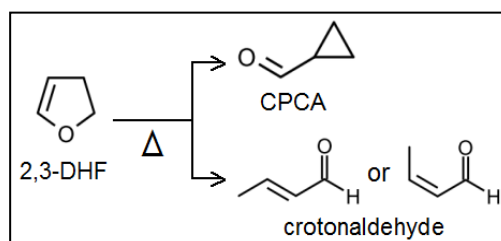
松原充俊<sup>1</sup>、今井貴之<sup>2</sup>、古川博基<sup>1</sup>、長田文康<sup>1</sup>、築山光一<sup>1,2</sup>

### IRMPA of 2,3-dihydrofuran, cyclopropanecarboxaldehyde and crotonaldehyde using infrared free electron laser

(<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Sci., <sup>2</sup>IR FEL Res. Center, RIST)

M. Matsubara<sup>1</sup>, T. Imai<sup>2</sup>, H. Furukawa<sup>1</sup>, F. Osada<sup>1</sup> and K. Tsukiyama<sup>1,2</sup>

**【序】**東京理科大学赤外自由電子レーザー(FEL-TUS)は、分子の指紋領域である 5 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲で波長可変であり、ピコ秒パルスを発振する高輝度なパルス光源であることから、分子の赤外多光子吸収反応(IRMPA)の研究に最適である。これまで  $\beta$ -プロピオラク톤の同位体濃縮反応<sup>[1]</sup>や *tert*-ブチルイソニトリルとトリメチルアセトニトリルの転移異性化反応<sup>[2]</sup>



Scheme 1. 2,3-DHF の異性化反応

など、IRMPA に基づく化学反応の研究において FEL-TUS の有用性が示されている。

今回我々は、約 1000°C の熱を加えることでシクロプロパンカルボキシアルデヒド(CPCA)とクロトンアルデヒドに異性化することが報告されている 2,3-ジヒドロフラン(2,3-DHF)<sup>[3]</sup>を対象分子とし、FEL による IRMPA 誘起光異性化反応を観測することを目的とした。また 2,3-DHF の異なる振動モードである C=C stretching (約 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) と Ring stretching (約 1040  $\text{cm}^{-1}$ ) において異性化反応の反応分岐比求め、励起する振動モードの違いが反応分岐比に与える影響についても検討した。

**【実験】** 2,3-DHF ガスをステンレス製のセル (長さ: 125 mm、内部直径: 25 mm、窓材: BaF<sub>2</sub>) に封入し、BaF<sub>2</sub> レンズ (f = 300 mm) を用いて集光した中赤外 FEL 光 (5 Hz、3 – 12 mJ/pulse) を一定時間照射した。照射後にガスクロマトグラム質量分析計(GCMS)を用いて、出発物質及び反応生成物の定量分析を行った。また同様の実験を CPCA とクロトンアルデヒドを出発物質として行った。

**【結果と考察】** 図 1 に 2,3-DHF を 0.2 Torr 封入したセルに 1590  $\text{cm}^{-1}$  の FEL 光を 1 時間照射した後に GCMS で分析したガスクロマトグラムの結果を示す。図中より FEL 照射後の試料には 2,3-DHF の他にその異性体である CPCA 及びクロトンアルデヒドが含まれていることがわかった。

2,3-DHF に 1530~1620  $\text{cm}^{-1}$  の FEL を 1 時間照射し、異性化率の波長依存性を検証したところ、図 2 のように異性化率のピークが 2,3-DHF の赤外吸収スペクトルに対して低波数側へシフトしていた。これは振動の非調和性に起因する IRMPA に特徴的な現象であることから、FEL 照射によって 2,3-DHF が IRMPA を起こし、CPCA やクロトンアルデヒドへ異性化することを確認することが



できた。また同様のガスクロマトグラムと、異性化率の波長依存性は 2,3-DHF の別の振動モードである  $1040\text{ cm}^{-1}$  付近でも得られた。

図 3 は  $1590\text{ cm}^{-1}$  に固定した FEL 光を 2,3-DHF に照射したときの 2,3-DHF の減少量、および CPCA、クロトンアルデヒドの生成量を照射時間に対してプロットしたものである。2,3-DHF の異性化反応を以下の反応速度式のように並列反応と仮定し、時間依存の結果を解析することで異性化反応の分岐比  $[CPCA]/[croton]=k_1/k_2$  を求めた。

$$\frac{d[2,3\text{-DHF}]}{dt} = -k[2,3\text{-DHF}] \quad , k = k_1 + k_2 + \dots$$

$$\frac{d[CPCA]}{dt} = k_1[2,3\text{-DHF}]$$

$$\frac{d[\text{crotonaldehyde}]}{dt} = k_2[2,3\text{-DHF}]$$

上記の解析方法を用いて、 $1590\text{ cm}^{-1}$  における CPCA とクロトンアルデヒドの分岐比を求めたところ  $k_1(\text{CPCA})/k_2(\text{croton}) = 3.3$  となった。同様の時間依存性の測定・解析を、FEL 光を  $1040\text{ cm}^{-1}$  に固定し行ったところ、異性化の分岐比は  $k_1(\text{CPCA})/k_2(\text{croton}) = 1.7$  と求められた。このことより、励起する振動モードが異なると異性化反応の分岐比が異なるという結果が得られた。

今回の実験で生成物であった CPCA とクロトンアルデヒドに FEL を照射した場合の結果も報告する予定である。

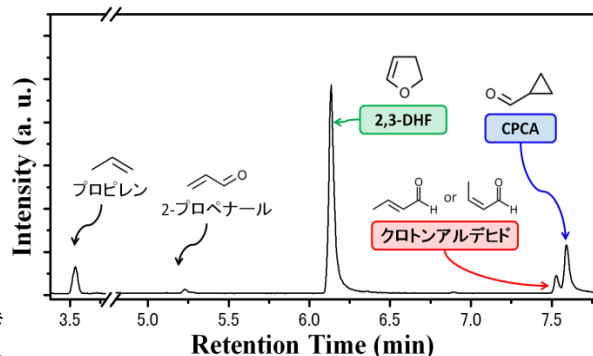


図 1: FEL 照射後のガスクロマトグラム

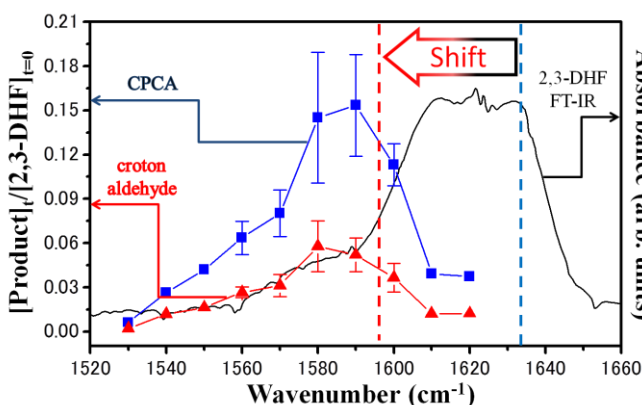


図 2: 生成物の FEL 波長依存性

左縦軸は 2,3-DHF の封入量に対する異性体の生成量の比を表す。  
右縦軸は 2,3-DHF の吸光度を表す。

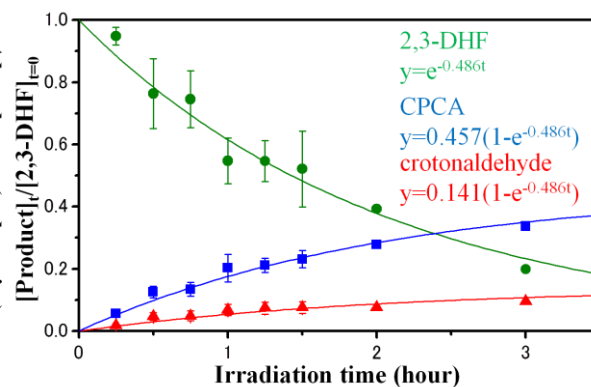


図 3: 出発物及び生成物の FEL 照射時間依存性

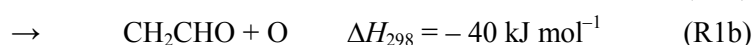
縦軸は 2,3-DHF の初期濃度に対して、FEL 照射後の 2,3-DHF、CPCA 及びクロトンアルデヒドの濃度比を表す。

#### References:

- [1] K. Tsukiyama *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **269**, 180(2011)
- [2] T. Kanda *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B*, **269**, 1944(2011)
- [3] C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* **69**, 3002(1947)

反応  $C_2H_3 + O_2$  における振動励起 HCO ラジカルの生成(東大院・工<sup>1</sup>, 産総研・安全科学<sup>2</sup>) 松木 亮<sup>1,2</sup>, 三好 明<sup>1</sup>Formation of vibrationally excited HCO radicals from the  $C_2H_3 + O_2$  reaction(Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) Akira Matsugi<sup>1,2</sup>, Akira Miyoshi<sup>1</sup>

【序】ビニル( $C_2H_3$ )ラジカルの酸素分子との反応(R1)は、炭化水素の燃焼において基礎となる反応の一つである。その反応速度や反応機構に関しては多くの研究が行われており、高圧極限速度定数については値は確立している[1,2]。Mebel らの RRKM 計算[3]によると、以下の3つの経路が支配的である



これらの内、ビニルペルオキシ( $C_2H_3O_2$ )ラジカルへの安定化反応(R1c)は低温高圧条件下でのみ進行するため、一般的な燃焼条件においては(R1a)および(R1b)が競合して進行すると予測されている。いくつかの生成物は実験的に確認されているが、定量的に反応分岐比を測定した例はビノキシ( $CH_2CHO$ )ラジカル(R1b)の収率[室温、10–200Torr において  $\phi(CH_2CHO) = 0.14\text{--}0.21$ ] [2]のみである。本研究では、 $C_2H_3 + O_2$  の反応機構に関するより詳細な検討を行うため、フォルミル(HCO)ラジカルの生成(R1a)を観測し、反応機構を解析した。

【実験】実験では、酸素存在下でメチルビニルケトン等のラジカル前駆体を光分解(ArF laser, 193 nm)することによって  $C_2H_3$  を生成し、 $C_2H_3$  および HCO はキャビティーリングダウン吸収分光法によって検出した。 $C_2H_3$  は  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の 404.0 nm における吸収を、HCO は  $\tilde{A} (0,9,0) \leftarrow \tilde{X} (0,0,0)$  遷移の 615.6nm における P(8)回転線を用いて観測した。実験は 295 K、1–100 Torr (He or  $N_2$ )で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、観測された  $C_2H_3$  と HCO の濃度プロファイルの例を示す。 $C_2H_3$  は  $O_2$  との反応によって減衰し、HCO は R1a による生成と、反応  $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$  (R2)による減衰が進行している。逐次反応速度式を用いた擬一次解析によって、 $C_2H_3 + O_2$  における HCO の収率を  $\phi(HCO) = 0.222 \pm 0.066$  と求めた。前述のとおり、R1 は R1a 及び R1b が支配的な経路であると考えられるが、報告されている  $\phi(CH_2CHO) (= 0.14\text{--}0.21)$  [2]と本研究の結果を総合すると、これらの経路への反応分岐比の和は約 0.4 となり、期待される値( $\sim 1$ )を大きく下回っている。

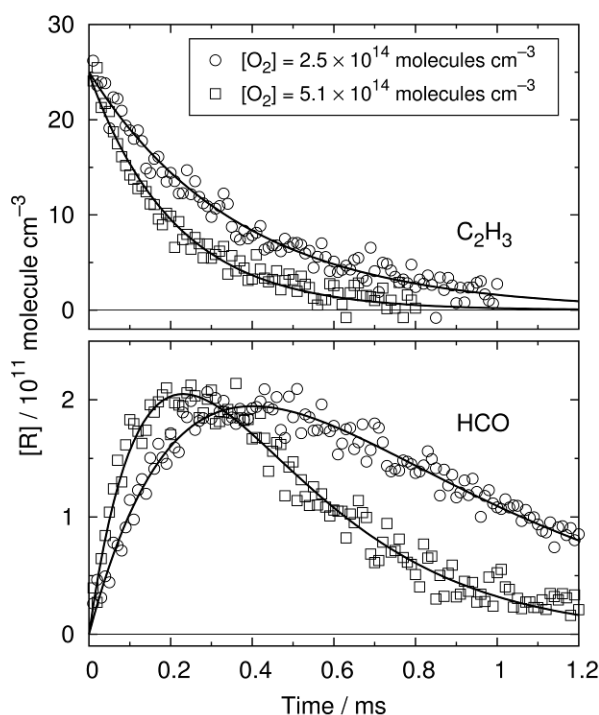


Fig. 1.  $C_2H_3$  ラジカルと HCO ラジカルの濃度プロファイル(全圧 20 Torr)

収率の過小評価の原因として、生成した HCO の直接解離が挙げられる。HCO が生成する経路の発熱量は  $371 \text{ kJ mol}^{-1}$  と大きく、束縛エネルギーの弱い HCO は、その活性化状態から直接  $\text{H} + \text{CO}$  へと解離し得る。この仮説を検証するために、 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$  について RRKM 理論に基づくマスター方程式解析を行ったところ、生成物  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$  に対して統計的なエネルギー分配を

仮定した場合、生成する HCO の約 70% は結合解離エネルギーよりも高い準位に生成することが明らかになった。また、束縛準位の HCO に関してもそのほとんどが振動励起状態にあることが示唆された。非束縛の HCO がすべて解離するとすれば、期待される HCO の収率は 0.22 となり、上記実験結果と一致する。

この結果をさらに検証するため、振動励起 HCO の検出を試みた。Fig. 2 に  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$  によって生成させた HCO の、全圧 20 Torr (A) 及び 1 Torr (B) での吸収スペクトルを示す。低圧条件下では長波長側に HCO(0,0,1) [4] に由来する新たな吸収帯が出現した。これらの吸収帯を用いて HCO(0,0,0) 及び HCO(0,0,1) の濃度プロファイルを測定した結果を Fig. 3 に示す。図中の線は、振動励起 HCO を含めた反応モデルによるシミュレーション結果である。シミュレーションは実験を良く再現しており、上記解析結果を裏付けるものであった。

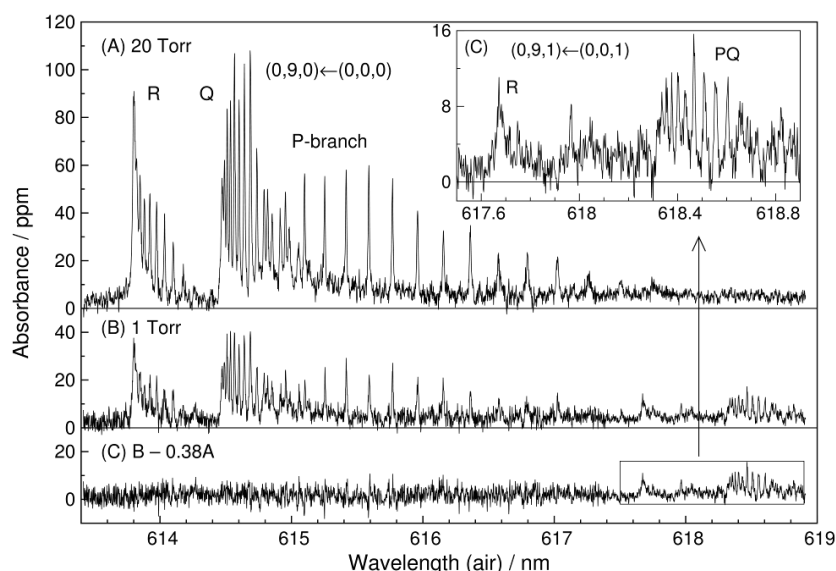


Fig. 2. 反応  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$  で生成した HCO ラジカルの吸収スペクトル: (A) 全圧 20 Torr; (B) 全圧 1 Torr; (C) 差分スペクトル

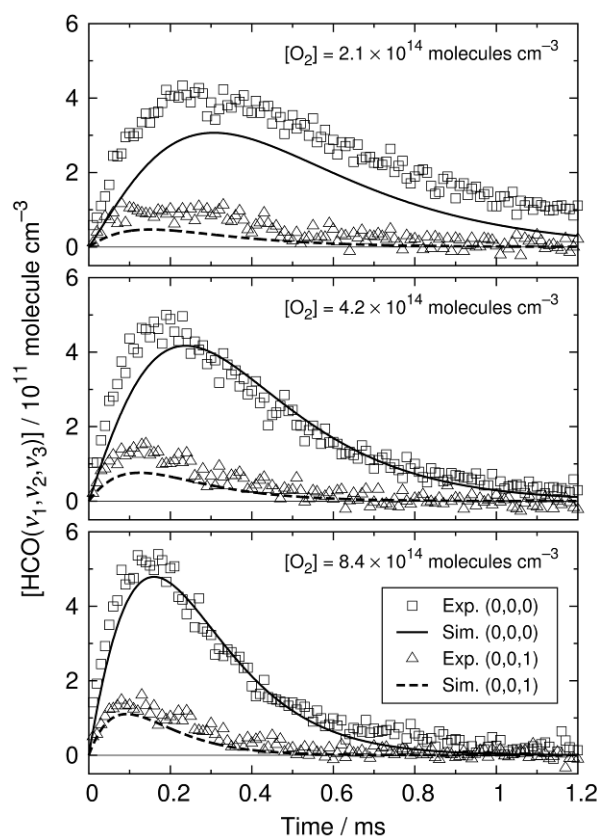


Fig. 3. 反応  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$  で生成した HCO(0,0,0) と HCO(0,0,1) の濃度プロファイル (全圧 1 Torr)

- [1] V. D. Knyazev and I. R. Slagle, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2247.
- [2] T. Oguchi et al. *Chem. Phys. Lett.* 472(2009) 181.
- [3] A. M. Mebel et al. *J. Am. Chem. Soc.* 118(1996) 9759.
- [4] J. P. Reilly et al., *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4381.

SiCl<sub>4</sub>のSi KLL オージェ過程における様々な特異的挙動(高工研 PF<sup>1</sup>・愛媛大理<sup>2</sup>・東北大多元研<sup>3</sup>・JASRI<sup>4</sup>・広島大理<sup>5</sup>)鈴木 功<sup>1</sup>・河野優太郎<sup>2</sup>・坂井健太郎<sup>3</sup>・木村美紅<sup>3</sup>・上田潔<sup>3</sup>・為則雄祐<sup>4</sup>・高橋修<sup>5</sup>・長岡伸一<sup>2</sup>A Variety of Characteristic Behavior of Resonant Si *KLL* Auger decays of SiCl<sub>4</sub>(PF<sup>1</sup>, Ehime Univ.<sup>2</sup>, Tohoku Univ.<sup>3</sup>, Spring-8<sup>4</sup>, Hiroshima Univ.<sup>5</sup>)I.H. Suzuki<sup>1</sup>, Y. Kono<sup>2</sup>, K. Sakai<sup>3</sup>, M. Kimura<sup>3</sup>, K. Ueda<sup>3</sup>, Y. Tamenori<sup>4</sup>, O. Takahashi<sup>5</sup>, S. Nagaoka<sup>2</sup>

## 1. はじめに

内殻電子を励起、イオン化すると、通常生じた正孔を外側軌道の電子が埋めるオージェ電子放出が起こる。放出されるオージェ電子は、関与する軌道の特性を反映しており、それを詳細に調べると、それぞれの軌道の空間分布や対称性の知見が得られる。我々は、Si 含有分子の Si KLL 共鳴オージェ電子を計測することによって、1s 励起状態の性質を明確化してきた[1-3]。SiCl<sub>4</sub>分子の Si 1s 励起領域の光吸収スペクトルには、1つの大きなピークといくつかの小さなピークが見いだされているので、KLL 共鳴（およびノーマル）オージェ電子の測定を行い、SiCl<sub>4</sub>の Si 1s 励起状態の帰属の確定とオージェ過程の解明を試みた。

## 2. 実験

実験は放射光施設 SPring-8 の BL27SUc ブランチで行い、オージェ電子の検出には静電半球型電子エネルギー分析装置(SES-2002)を用いた。多くの場合、光子の分解能は 0.53 eV、電子分光器の分解能は、0.47 eV であり、全イオン収量スペクトルを電子分光器の上流で測定し、光吸収スペクトルの近似値とした。また、光吸収スペクトルを、密度汎関数法(DFT)を用いて計算した。

## 3. 結果と考察

図1に気相 SiCl<sub>4</sub>分子の全イオン収量スペクトルの実験値を実線で、光吸収スペクトルの計算値を破線で示す（ハッチ付の縦線はイオン化閾値）。1846.2 eV の強い吸収は、1s 電子の非占有分子軌道 9t<sub>2</sub> への励起で生じ、イオン化閾値近傍の盛り上がりは、高リドベルグ軌道への遷移である。1857 eV 付近は 2 電子励起状態、1872 eV 付近は、形状共鳴と考えられる。

図2にオージェ電子エネルギーを横軸にし、光子エネルギーを縦軸にした 2 次元マップを示す。これに現れる強度の増大部（島：V など）は、光吸収、電子放出が多く生じていることを示している。V は、励起した 9t<sub>2</sub> 電子がオージェ過程には関与しない傍観型遷移で、V' は、励起した電子が、オージェ崩壊が生じた際にリドベルグ軌道 R に励起したものである。1601 eV 付近の縦長の島はノーマルオージェ(NA)で、イオン化閾値付近では、衝突後相互作用で、電子エネルギーが高い側に曲がっている。図では見にくいですが、電子エネルギー1607 eV (hν=1851 eV)の島は、低エネルギー光電子が、イオンに再結合してから生じた”共鳴”オージェ過程に起因している。これらをまとめると、以下のように表せる(KE は電子エネルギー)。

- 1) V (KE=1608 eV):  $M + h\nu \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} 9t_2) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 9t_2) + e$  ; スペクテーター
- 2) V' (KE=1602 eV):  $M + h\nu \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} 9t_2) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 R) + e$  ; シェイクアップ
- 3) NA (KE=1601 eV):  $M + h\nu \rightarrow M^+(\text{Si } 1s^{-1}) + e \rightarrow M^{+2}(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2) + 2e$  ; ノーマルオージェ
- 4) SR1-re (KE=1607 eV):  $M + h\nu \rightarrow M^+(\text{Si } 1s^{-1}) + e \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} R) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 R') + e$  ; 光電子再捕獲

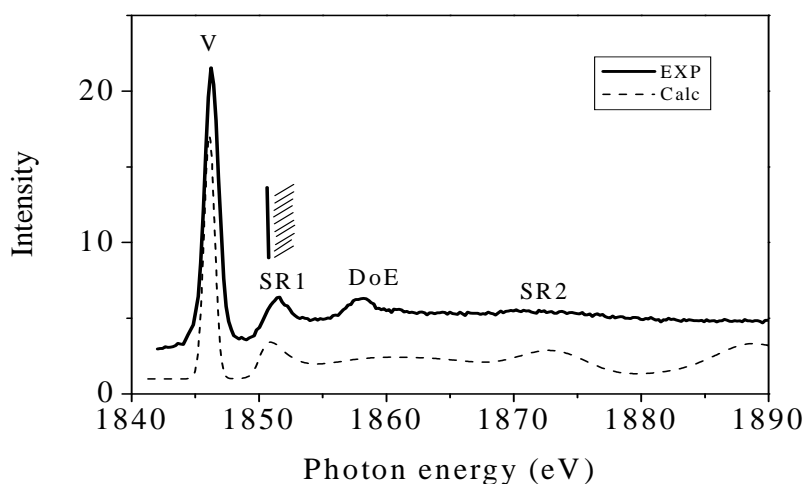


図1：Si1s 励起領域での全イオン収量スペクトル（実線）と光吸収スペクトル（破線）。ハッチ付縦線は、イオン化閾値。

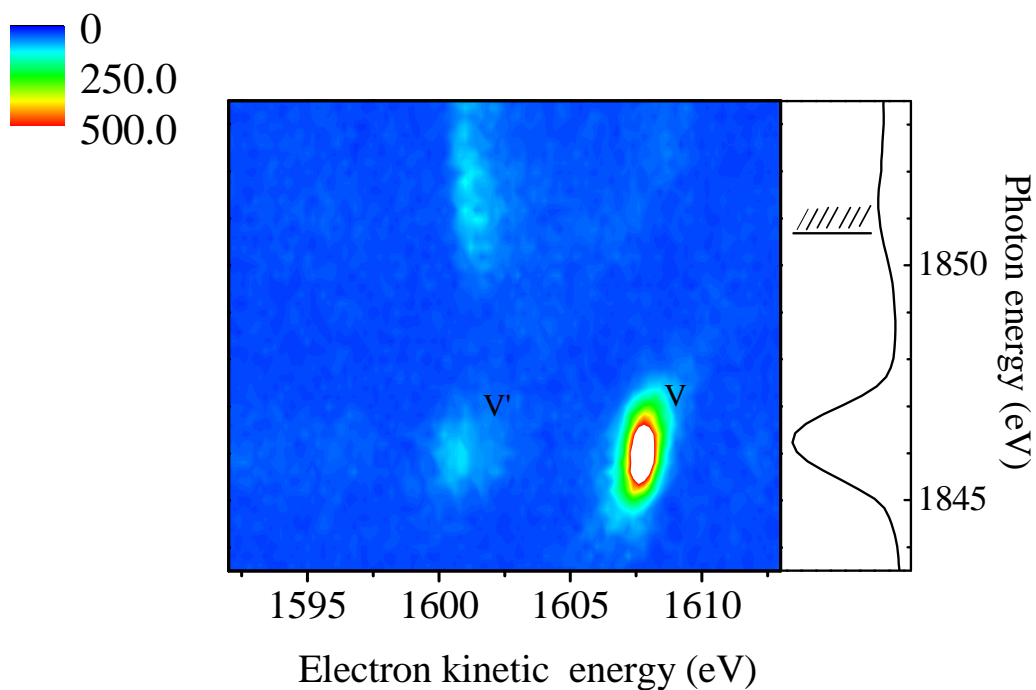


図2：横軸に放出電子エネルギー、縦軸に励起光子エネルギーを示した2次元マップ。Vは、 $9t_2$  電子の傍観型共鳴オージェ、V'は、リドベルグ軌道に上がったシェイクアップ型オージェ過程を示す。

- [1] I.H. Suzuki, A. Nitta, H. Fukuzawa, K. Ueda, O. Takahashi, Y. Tamenori and S. Nagaoka, *J.Chem.Phys.*, **131**, 164309 (2009). [2] I.H. Suzuki, Y. Kono, A. Ikeda, T. Ouchi, K. Ueda, O. Takahashi, I. Higuchi, Y. Tamenori, and S. Nagaoka, *Phys. Rev. A*, **82**, 045401 (2010). [3] I.H. Suzuki, Y. Kono, A. Ikeda, T. Ouchi, K. Ueda, O. Takahashi, I. Higuchi, Y. Tamenori, and S. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, **134**, 085312 (2011).



HO<sub>2</sub>ラジカルの中赤外吸収スペクトルにおける圧力広がり係数の測定

(東理大院・総化<sup>1</sup>、東大院・工<sup>2</sup>、東大院・新領域<sup>3</sup>、東理大・理<sup>4</sup>) 南田真矢<sup>1</sup>、坂本陽介<sup>2\*</sup>、戸野倉賢一<sup>3</sup>、築山光一<sup>4</sup>

Pressure broadening coefficient measurements of HO<sub>2</sub> radical in mid-infrared absorption spectrum

(Tokyo Univ. of Science<sup>1, 4</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>2, 3</sup>) Maya Minamida<sup>1</sup>, Yosuke Sakamoto<sup>2</sup>, Kenichi Tonokura<sup>3</sup>, Koichi Tsukiyama<sup>4</sup>

## 【序】

ヒドロペルオキシラジカル (HO<sub>2</sub>) は大気化学において非常に重要な役割を担うラジカルの一 種である。そのため広範囲における簡便なHO<sub>2</sub>の大気計測手法の確立が求められている。これに 対する有効な手段として中赤外吸収分光法が挙げられる。HO<sub>2</sub>は中赤外領域に構造のある大きな 吸収断面積を示す吸収を持つが、この波長領域におけるHO<sub>2</sub>の空気による圧力広がり係数は、 HITRANデータベースに代表値しか報告されておらず<sup>[1]</sup>、中赤外吸収分光法によるHO<sub>2</sub>測定の大き な誤差要因となっている。

本研究では 1065 cm<sup>-1</sup>付近のHO<sub>2</sub>のν<sub>3</sub>バンドにおける振動回転遷移を赤外吸収分光法により測 定し、窒素および酸素によるHO<sub>2</sub>の圧力広がり係数γ<sup>0</sup><sub>N<sub>2</sub></sub>、γ<sup>0</sup><sub>O<sub>2</sub></sub>、及び大気によるHO<sub>2</sub>の圧力広がり 係数γ<sup>0</sup><sub>air</sub>を求めた。

## 【実験】

実験装置を図 1 に示した。 光分解光にはNd:YAGレーザ ー第 3 高調波 (355 nm、(37 ± 3) mW、2 Hz)、検出光には連続発振量子カスケート レーザー (cw-QCL、<0.004 cm<sup>-1</sup>) を用いた。有効光路長

は 40 cmである<sup>[2]</sup>。HO<sub>2</sub>は以下の反応(R1)-(R3) により発生させた。



反応系に第三体としてN<sub>2</sub>もしくはO<sub>2</sub>を導入し、それぞれに対するHO<sub>2</sub>の圧力広がり係数γ<sup>0</sup><sub>N<sub>2</sub></sub>、γ<sup>0</sup><sub>O<sub>2</sub></sub> を測定し、空気 (N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 79 : 21) の圧力広がり係数γ<sup>0</sup><sub>air</sub>を求めた。各化学種の分圧は吸収スペ クトルを測定する上で最適になるように調節した。また、測定温度は室温一定 (298 ± 5K) である とした。

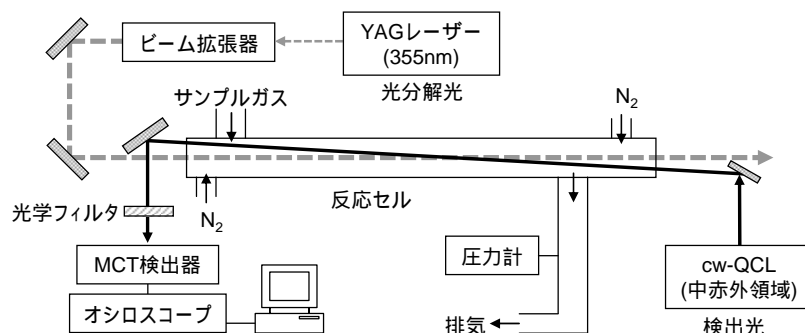


図 1 実験装置外略図

## 【結果と考察】

図2にO<sub>2</sub>分圧を変化させたときの、1065.203 cm<sup>-1</sup>および1065.221 cm<sup>-1</sup>におけるHO<sub>2</sub>の吸収スペクトルを示す。得られた吸収スペクトルはVoigt関数で再現でき、フィッティングにより、1065.201 cm<sup>-1</sup>及び1065.221 cm<sup>-1</sup>の吸収の $\gamma^0_{O_2}$ は、それぞれ(0.069 ± 0.002) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>、(0.068 ± 0.003) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>と求めた。このときGauss幅は各吸収線において一定と仮定した。また、各吸収線の測定において、HO<sub>2</sub>の生成量は一定とし、第三体 (N<sub>2</sub>またはO<sub>2</sub>) の分圧のみを変化させることで全圧を調節した。

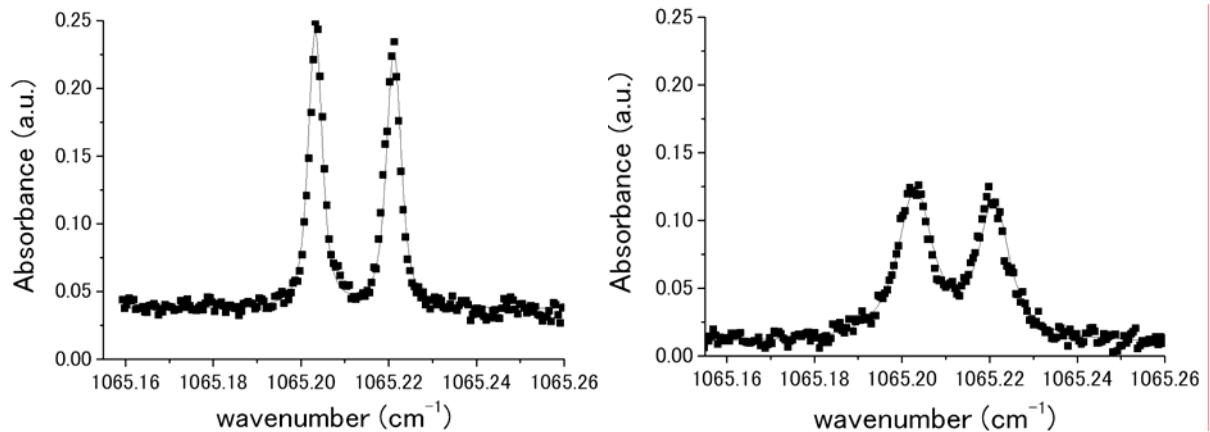


図2 1065.203 cm<sup>-1</sup> (13<sub>1,13</sub> 14<sub>1,14</sub> F<sub>1</sub>) 及び1065.221 cm<sup>-1</sup> (13<sub>1,13</sub> 14<sub>1,14</sub> F<sub>2</sub>) におけるHO<sub>2</sub> 吸収スペクトル。左図はO<sub>2</sub>分圧 7.4 Torr、右図はO<sub>2</sub>分圧 37.3 Torr。

N<sub>2</sub>に対してもO<sub>2</sub>と同様に、1065.203 cm<sup>-1</sup>および1065.221 cm<sup>-1</sup>において圧力を変化させて吸収スペクトルを測定し、 $\gamma^0_{N_2}$ を(0.111 ± 0.012) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>、(0.96 ± 0.011) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>と求めた。これより、 $\gamma^0_{air}$ は式(1)より、(0.102 ± 0.015) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>および(0.090 ± 0.017) cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>となった。

$$\gamma^0_{air} = 0.79 \times \gamma^0_{N_2} + 0.21 \times \gamma^0_{O_2} \quad (1)$$

HITRANデータベースの大気に対する圧力広がり係数の推奨値は全ての振動回転線において0.107 cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>で代表されており、本実験より得られた値に対し、1065.203 cm<sup>-1</sup>では約5%、1065.221 cm<sup>-1</sup>では約20%の過大評価をしているといえる。

また、今回使用したcw-QCLの発振可能な中赤外領域における他の吸収線に対しても同様の測定を行い(詳細は当日発表)、上記の二つの吸収線と同様、HITRANデータベースの推奨値とは異なる $\gamma^0_{air}$ を示した。

## 【参考文献】

- [1] L. S. Rothman et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 533 (2009).
- [2] Y. Sakamoto and K. Tonokura, *J. Phys. Chem. A* **116**, 215 (2012).

\*現所属：北大院・環境

## $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ 魔法数クラスターの赤外分光

(東北大院理<sup>1</sup>, 原子輿分子科学研究所<sup>2</sup>) 宋戸龍之介<sup>1</sup>, KUO Jer-Lai<sup>2</sup>, ○藤井朱鳥<sup>1</sup>

### Infrared spectroscopy of the $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$ magic number cluster

(Tohoku University<sup>1</sup>, Institute of Atomic and Molecular Sciences<sup>2</sup>)

Ryunosuke Shishido<sup>1</sup>, Jer-Lai Kuo<sup>2</sup>, ○Asuka Fujii<sup>1</sup>

【序】魔法数クラスターとは近隣サイズに比して特異な安定性を持つクラスターを指し、その多くは閉殻構造の形成に対応すると考えられている。プロトン付加トリメチルアミン(TMA)–水クラスター  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  もその一例であり、質量分析により魔法数クラスターとして振る舞うことが知られている。その安定性を説明するために、水が余剰プロトンと作る  $\text{H}_3\text{O}^+$  を中心とし、3本のOH結合の先端にそれぞれTMAが配位する閉殻溶媒和構造が提案されてきた(図1構造 **3I** 参照)。TMAのプロトン親和力(225 kcal/mol)は水のそれ(167 kcal/mol)に比して非常に大きい、この構造は水が余剰プロトンを保持することを示唆しており、プロトン親和力の違いが溶媒和によって補償される例として興味を持たれる。しかしこれまで、このクラスターの構造に関する議論は、質量スペクトル中で魔法数として振る舞うという一点に依っており、それ以上の実験・理論的根拠に乏しかった。加えて、このクラスターが解離する場合、主要な解離チャンネルは中性水分子の脱離であることが報告されている。魔法数が示唆する閉殻溶媒和構造を考えると、この結果は溶媒和構造の中心となる水部分が優先的に脱離するということを意味しており、直感的には矛盾するように見える。そこで本研究では、サイズ選択赤外分光法を  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  に適用し、密度汎関数法による計算と併せて、クラスター構造を検証した。また、赤外分光で構造決定したクラスターの振動励起による解離チャンネルを調べ、構造と解離チャンネルとの相関を調べた。

【実験】  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  クラスターは、TMAと水の蒸気を含むArキャリアガスの超音速ジェット噴流にパルス放電を加えて生成させた。重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象のクラスターのみを選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光を照射した。赤外振動励起により生じるフラグメントイオンを第二段の質量分析器で分離し、その強度を赤外波長の関数として記録した。

【結果と考察】図1に  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  のOH/NH/CH伸縮振動領域における赤外スペクトルを示す。赤外励起による解離チャンネルとして  $\text{H}_2\text{O}$  脱離とTMA脱離が観測されるが、各チャンネルをモニターすることにより本質的に同一の赤外スペクトル

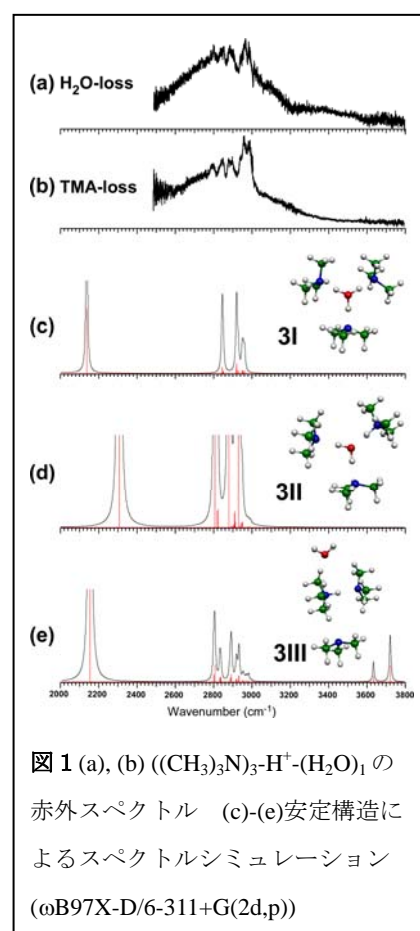


図1 (a), (b)  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  の赤外スペクトル (c)-(e)安定構造によるスペクトルシミュレーション (ωB97X-D/6-311+G(2d,p))

ル (図 1 (a), (b)) が得られた。スペクトル中には  $2800\text{ cm}^{-1}$  付近を中心としてブロードな強い吸収が現れ、その上にシャープな構造が重なっている。ブロードな吸収は水素結合した OH または NH 伸縮振動によるものと解釈され、そこに重なるシャープな構造は TMA のメチル基による CH 伸縮振動であると帰属される。更に、自由 OH 伸縮振動領域( $3600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ )には全くバンドが現れておらず、これはクラスター中の水分子が TMA に取り囲まれ、OH 基が全て水素結合をしていることを意味している。

$((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  の主要な安定構造とその赤外スペクトルシミュレーションを図 1 (c)-(e)に示す。計算は $\omega\text{B97X-D/6311+G(2d,p)}$ レベルで行い、振動数にはスケール因子 0.9394 を適用した。図 1 に示した各構造のうち、構造 **3I** と **3II** では中心に水分子が位置し、それを 3 つの TMA が水素結合で取り囲んでいる。**3I** では余剰プロトンが水側に局在して  $\text{H}_3\text{O}^+$  を形成しているが、**3II** では TMA 側に余剰プロトンが存在する。構造 **3III** ではプロトン付加した  $\text{H}^+(\text{TMA})_2$  に水と TMA が電荷-双極子相互作用で結ばれている。**3III** では水の自由 OH 伸縮振動バンドが期待されることから、その寄与は実測スペクトルより明確に否定される。**3II** では水素結合 OH 伸縮振動が CH 伸縮振動と強く相互作用し、 $2800\text{ cm}^{-1}$  付近に強い OH/CH 混合バンド (シミュレーションでは飽和して描かれている) と弱い CH 伸縮振動バンドを生じる。混合バンドは水素結合の影響で大きくブロードニングすることが予想され、これは実測スペクトルの特徴を良く再現する。一方、**3I** では水素結合 OH 伸縮振動はいずれも大きく低波数シフトし、CH 伸縮振動とは混合しない。その結果、 $2800\text{ cm}^{-1}$  領域でははっきりとした構造を持った CH 伸縮振動バンドのみが予想され、ブロードなバンドは期待できない。したがって、ブロードな強い吸収を  $2800\text{ cm}^{-1}$  領域に示す実測スペクトルは主に **3II** の寄与で説明される。**3I** の寄与はスペクトルと矛盾しないが、スペクトルのみからはその寄与の確証は得られない。

各異性体構造を 3 つの異なる密度汎関数法で計算し、その相対エネルギーの比較をした結果を表 1 に示す。分子量が大きい TMA では分散力の効果が大きく、分散力補正が加えられている  $\omega\text{B97X-D}$  及び M06-2X の結果がより信頼性が高いと思われるが、3 者の計算法の結果はおおよそ同じ傾向を示す。**3I**、**3II** 構造は明らかに **3III** 構造より安定であり、**3III**

表 1 異性体の相対エネルギーの比較 (kJ/mol)

	B3LYP	M06-2X	$\omega\text{B97X-D}$
<b>3I</b>	-	0.0	0.0
<b>3II</b>	0.0	5.6	2.0
<b>3III</b>	40.4	26.1	21.0

基底関数は全て 6-311+G(2d,p)、ZPE 補正済

構造の寄与を否定する実測スペクトルの結果を支持している。**3I** は  $\omega\text{B97X-D}$  及び M06-2X レベルの計算でスペクトルから確証が得られる **3II** より安定であり (ただし B3LYP では安定点として得られなかった)、**3I** が **3II** と共存している可能性は高いと考えられる。

図 2 に  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  を赤外励起 ( $2950\text{ cm}^{-1}$  光により OH/CH 伸縮振動を励起) したときに生じる解離フラグメントの質量スペクトルを示す。水分子の脱離が最も効率よく起きていることが分かる。赤外スペクトルから測定しているクラスターは **3I** または **3II** の構造を取っていることが確認されており、この結果は赤外励起後に大きなクラスター構造の再編が生じて溶媒和構造の中心からの水分子の脱離が実際に起きることを証明している。各チャンネルの解離エネルギーを計算した結果、水の脱離のエネルギーが最も低い事が分かり、解離は大きなバリアが無く進行することを示唆している。

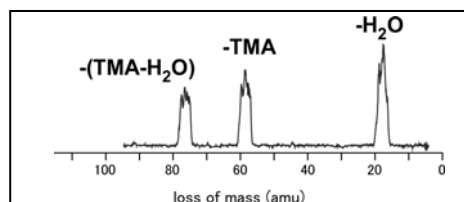


図 2  $((\text{CH}_3)_3\text{N})_3\text{-H}^+\text{-(H}_2\text{O)}_1$  の赤外励起による解離フラグメントの質量スペクトル

## 2P010 ジエチルエーテルおよび硫化ジエチル正イオンの赤外分光： 同族原子置換による CH 伸縮振動数の変化

(東北大院・理<sup>1</sup>, 台湾中研院・原分所<sup>2</sup>) 遠藤寛也<sup>1</sup>, 松田欣之<sup>1</sup>, 高橋開人<sup>2</sup>,

三上直彦<sup>1</sup>, 藤井朱鳥<sup>1</sup>

### **Infrared spectroscopy of cations of diethylether and diethylsulfide: Effect of homogenous element substitution on the polarity of the ethyl group**

(Tohoku University<sup>1</sup>, Institute of Atomic and Molecular Science<sup>2</sup>) Tomoya Endo<sup>1</sup>,  
Yoshiyuki Matsuda<sup>1</sup>, Kaito Takahashi<sup>2</sup>, Naohiko Mikami<sup>1</sup>, Asuka Fujii<sup>1</sup>

**【序】**最近我々は赤外分光と量子化学計算により、ジエチルエーテル(DEE)正イオンにおいて、酸素原子の非共有電子軌道と酸素原子に隣接する CH の  $\sigma$  軌道の相互作用により、CH の酸性度が増加することを見出した。[1] この相互作用した CH 結合の伸縮振動バンドは、強度が増大するとともに大きく低振動数シフトして観測される。

硫黄原子は酸素原子の同族元素であるが、その非共有電子対の軌道と CH の  $\sigma$  軌道のエネルギー差は、酸素に比べ大きくなる。よって DEE の酸素原子を硫黄原子に置換した硫化ジエチル(DES)の正イオンでは、非共有電子軌道と CH の  $\sigma$  軌道の相互作用が、DEE 正イオンと比べ弱くなることが予想される。またこの相互作用の減少により、DES 正イオンの CH 伸縮振動バンドは、大きな低波数シフトを示さないと考えられる。

本研究では、真空紫外光イオン化によって生成したアルゴン(Ar)付加 DEE 正イオンと Ar 付加 DES 正イオンの赤外解離分光を行った。またそれら正イオンについて構造最適化、基準振動計算、NBO 解析等の量子化学計算を行った。それらの結果から、DEE 正イオンと DES 正イオンの赤外スペクトルの比較および非共有電子軌道と  $\sigma$  軌道との相互作用の違いについて議論する。

**【実験】**Ar 付加正イオンの赤外スペクトルは、タンデム型四重極質量分析計を用いた真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法[2]によって観測した。この分光法では、まず超音速ジェット中に生成した分子を真空紫外一光子イオン化し正イオンを発生する。初段の四重極質量フィルターにより対象イオンを質量選別し、赤外解離分光を行う。赤外遷移によって誘起された振動前期解離によるフラグメントイオンを二段目の四重極質量フィルターを通して観測することにより、対象イオンの赤外解離スペクトルを観測することができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算には、Gaussian 09 を用いた。

**【結果】**図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された(a)Ar 付加 DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトルを示す。図 1(a)の Ar 付加 DEE 正イオンの赤外スペクトルには、 $2700\text{ cm}^{-1}$ に強度の強い CH 伸縮振動バンドが観測される。このバンドは、酸素原子の非共有電子軌道と CH の  $\sigma$  軌道の相互作用により酸性度が大きくなった CH の伸縮振動に帰属される。

一方、図 1(b)の Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトルには、 $2800\text{ cm}^{-1}$ 以下にはバンドが観測されず、また CH 伸縮振動バンド間の強度差も小さい。よって硫黄原子の非共有電子軌道



と CH の  $\sigma$  軌道間の相互作用が、DEE 正イオンに比べ小さいことが示唆される。

図 2 に(a)DEE 正イオンと(b)DES 正イオンの酸素または硫黄原子に隣接する CH の伸縮振動数の COCH または CSCH 二面角依存性を示す。それらの二面角は、非共有軌道と相互作用する CH を含むエチル基の内部回転の角度に相当する。DEE 正イオンの CH 伸縮振動数は、両端からの CCOC 二面角および COCC 二面角を固定し、他の構造パラメーターを最適化することによって得られた構造について、基準振動計算を行って求められた。DES 正イオンの CH 伸縮振動数も同様に求められた。図 2(a)に見られるように、DEE 正イオンの酸素原子に隣接する CH 結合の伸縮振動数は、COCH 結合の二面角に依存し、2700 から 3100  $\text{cm}^{-1}$  の間で大きく変化する。この振動数変化は、酸素原子の非共有電子軌道と CH の  $\sigma$  軌道の相互作用の大きさが、エチル基の内部回転によって大きく変化することに起因する。すなわちこの相互作用により、CH 結合の強さがエチル基の内部回転によって変化する。

一方、図 2(b)に示される DES 正イオンの CH 伸縮振動数は、2900 から 3000  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で変化し、その変化は一般的な CH 伸縮振動領域内である。この結果は、図 1(b)の DES 正イオンの赤外スペクトルに、2800  $\text{cm}^{-1}$  より低波数領域にバンドが観測されなかったことに対応している。

上記の結果をより詳細に理解するため、正イオンにおける各原子の電荷分布や、非共有電子軌道と CH の  $\sigma$  軌道の相互作用エネルギーのエチル基の内部回転依存性について、NBO 計算を行なっている。

ポスターでは、それら量子化学計算の結果と上記の赤外分光の結果を併せて、DEE 正イオンと DES 正イオンにおける非共有電子軌道と CH の  $\sigma$  軌道の相互作用の大きさの違いについて、議論する予定である。

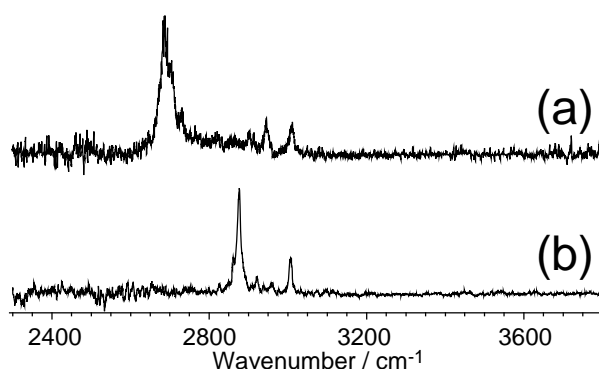


図1 118 nm 光イオン化により生成された(a)Ar 付加 DEE 正イオンと(b)Ar 付加 DES 正イオンの赤外スペクトル

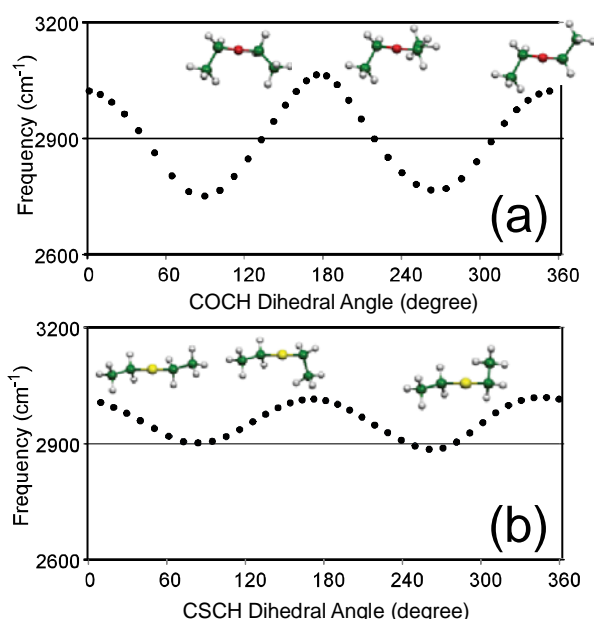


図2 B3LYP/6-31++G\*\*レベルの DFT 計算で得られた(a)DEE 正イオンと(b)DES 正イオンの酸素(硫黄)に隣接する CH の伸縮振動数のエチル基の内部回転(COCH または CSCH 二面角)依存性。

[1] 松田ら、分子科学討論会 2012、1A03

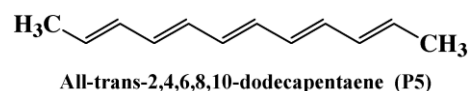
[2] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

## トランスドデカペンタエン気体の光物理化学

(広島大院・総合科学) 羅 文文, 伊藤 隆夫

Photophysics of all-*trans*-2,4,6,8,10-dodecapentaene vapor  
(Hiroshima Univ.) Wenwen LUO and Takao ITOH

$S_1$  and  $S_2$  fluorescence and excitation spectra of all-*trans*-2,4,6,8,10-dodecapentaene (P5) vapor have been measured at different  $N_2$  and  $O_2$  gas pressures from 0 to 800 Torr with different excitation energies along with the absorption spectra. Based on the relaxation model, we were able to extract estimates for the rates that characterize the excited-state dynamical behavior of P5 vapor.



**Experimental** P5 was synthesized by means of Wittig reaction. The sample was chromatographed on silica gel columns and recrystallized from hexane. Only one peak was detected in HPLC measurements. The absorption and fluorescence spectra of the purified sample in solution agree well with those reported previously. The corrected excitation spectrum in hexane agreed well with the corresponding absorption spectrum. Emission and excitation spectra were measured with a Spex Fluorolog-3 spectrophotometer operated in photon-counting mode.

**Results and Discussion** Fig. 1 shows fluorescence spectra of pure P5 vapor at 40 °C obtained by excitation at different wavelengths. The red shift of the  $S_1$  fluorescence upon increasing the excitation energy indicates that the fluorescence occurs from the unrelaxed high vibronic levels of  $S_1$ .

Fig. 2 shows fluorescence excitation spectra of pure P5 vapor without buffer gas obtained by monitoring the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence along with the absorption spectrum. It is seen that the intensities of the excitation spectra of the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence decrease with increasing excitation energy. In the presence of 800 Torr  $N_2$  gas, the excitation spectrum of the  $S_1$  fluorescence agrees well with the absorption spectrum, but that of  $S_2$  fluorescence is almost the same as the

excitation spectrum measured at low pressure. These observations suggest the presence of the fast  $S_2 \rightarrow S_1$  internal conversion.

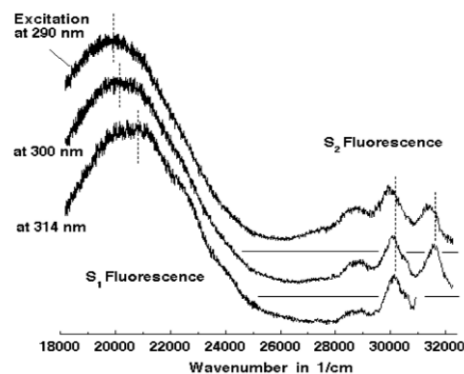


Fig. 1 Corrected fluorescence spectra of pure P5 vapor (0.1 Torr) at 40 °C obtained by excitation at different wavelengths. All the spectra are normalized at the highest intensity.

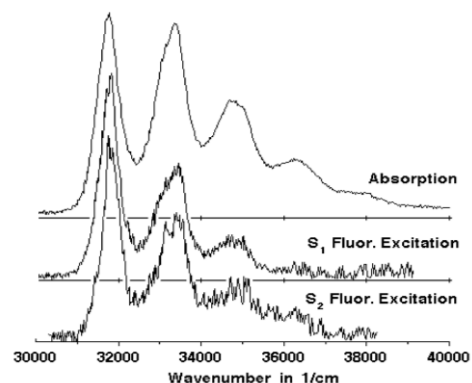


Fig. 2 Corrected fluorescence excitation spectra of pure P5 vapor at 0.1 Torr obtained by monitoring the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence and the absorption spectrum.

In Fig. 3, we show the excitation energy dependence of the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence quantum yields for pure P5 vapor along with that of the yield ratio  $\Phi_{F2}/\Phi_{F1}$ . These yield values are obtained by division of the intensity of corrected excitation spectra of pure P5 vapor by that of the absorption spectrum at each wavelength. Although both the  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence yields decrease with increasing the excitation energy, the decrease is not significant for the latter yield. In the case of high pressure samples the  $S_1$  fluorescence yield is almost constant regardless of the excitation energy, although the  $S_2$  fluorescence

yield shows a decrease with increasing the excitation energy. The quantum yield of the  $S_1$  fluorescence,  $\Phi_{F1}$ , was found to increase with increasing  $N_2$  pressure, while that of the  $S_2$  fluorescence,  $\Phi_{F2}$ , is nearly constant over whole range of the pressure.

**Fig. 4** shows fluorescence spectra of P5 vapor in the presence of  $O_2$  and  $N_2$  mixed gas with different  $O_2$  contents, where the total pressures of the buffer gas were always kept at about 800 Torr. The total pressures of the samples were always kept about 800 Torr in order to investigate the effects of added  $O_2$  gas only on the molecules relaxed to lower vibrational levels in  $S_1$ . As is seen clearly in **Fig. 4**, the relative intensity of the  $S_1$  fluorescence decreases systematically depending on the content of added  $O_2$  gas. This observation demonstrates that the fluorescence lifetime of the  $S_1$  state is significantly longer than that of the  $S_2$  state.

Based on the spectroscopic data including the pressure dependence of the fluorescence quantum yields, the relaxation process of P5 vapor can be accounted for by a kinetic shown in **Fig. 5**. On the basis of the relaxation model illustrated in **Fig. 5**, the  $\Phi_{F1}$  and  $\Phi_{F2}$  fluorescence quantum yields obtained by the excitation into the  $S_2$  state are expressed in the forms,

$$\Phi_{F1} = k_{F1} \times k_{21} / (k_{F2} + k_{21}) \times [1 + k_{CP} / (k_{F1} + k_{10}^0)] / (k_{F1} + k_{10}^v + k_{CP}) \quad (1)$$

$$\Phi_{F2} = k_{F2} / (k_{F2} + k_{21}), \quad (2)$$

Under the collision free condition Eq. 1 is approximated by,

$$\Phi_{F1} \cong k_{F1} / (k_{F1} + k_{10}^v) \quad (3)$$

At high total pressure in the presence of 800 Torr  $N_2$  gas, Eq. 1 is approximated by

$$\Phi_{F1} \cong k_{F1} / (k_{F1} + k_{10}^0) \quad (4)$$

It follows from Eqs. 2 and 3 that

$$\Phi_{F2} / \Phi_{F1} = (k_{F2} / k_{F1}) \times (k_{F1} + k_{10}^v + k_{CP}) / [1 + k_{CP} / (k_{F1} + k_{10}^0)] / k_{21} \quad (5)$$

Since  $k_{F1} \ll k_{10}^v$ , under collision-free conditions Eq. 5 can be approximated by

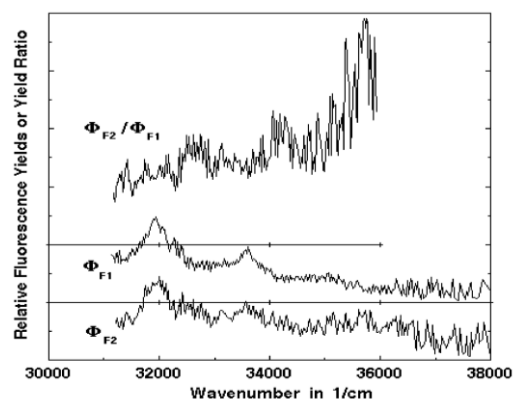
$$\Phi_{F2} / \Phi_{F1} \cong k_{F2} / k_{F1} \times k_{10}^v / k_{21} \quad (6)$$

Further, since  $k_{F1} \ll k_{10}^0$  and  $k_{F2} \ll k_{21}$ , Eqs. 2 and 3 can be approximated, respectively, by

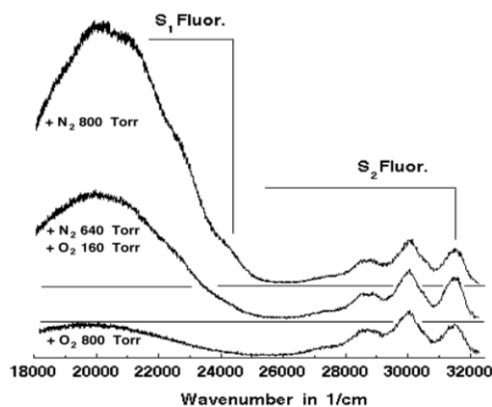
$$\Phi_{F2} \cong k_{F2} / k_{21} \quad \text{and} \quad \Phi_{F1} \cong k_{F1} / k_{10}^v \quad (7)$$

Hence, the values of  $\Phi_{F2} / \Phi_{F1}$ ,  $\Phi_{F2}$  and  $\Phi_{F1}$  plotted as a function of excitation energy in **Fig. 3** correspond, respectively, to the variation of  $k_{10}^v / k_{21}$ ,  $1 / k_{21}$  and  $1 / k_{10}^v$  against the excitation energy. It is seen in **Fig. 3** that

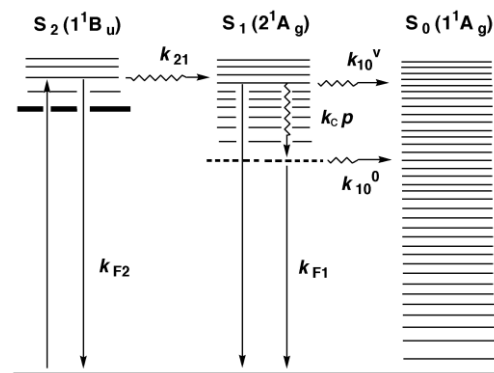
although the values for  $k_{10}^v$  and  $k_{21}$  increase with increasing excitation energy, the increase of  $k_{21}$  is not so significant as that of  $k_{10}^v$ .



**Fig. 3** Excitation energy dependence of the relative  $S_1$  and  $S_2$  fluorescence yields for pure P5 vapor at 0.1 Torr along with that of the yield ratio  $\Phi_{F2} / \Phi_{F1}$ .



**Fig. 4** Corrected fluorescence spectra of P5 vapor in the presence of added buffer gases with different  $O_2$  contents.



**Fig. 5** Scheme showing the electronic relaxation processes of P5 vapor.

Ref. T. Itoh, *Mol. Phys.* **107** (2009) 1705.

## 2P012

### 貨幣金属モノアセチリド(AgCCH, AuCCH)のマイクロ波分光

(静岡大理<sup>1</sup>・東京理科大理<sup>2</sup>・上智大理工<sup>3</sup>) 久保田裕文<sup>1</sup>・岡林利明<sup>1</sup>・荒木光典<sup>2</sup>・久世信彦<sup>3</sup>

#### Microwave spectroscopy of coinage metal monoacetylides (AgCCH, AuCCH)

(Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Science<sup>2</sup>, Sophia Univ.<sup>3</sup>)

Hirofumi Kubota<sup>1</sup>, Toshiaki Okabayashi<sup>1</sup>, Mitsunori Araki<sup>2</sup>, Nobuhiko Kuze<sup>3</sup>

【序】金属アセチリドとは、アセチレン結合を含む塩類似炭化物(MCCM, MCCH, MCCR, etc)の総称である。これらは、ホモカップリングやクロスカップリング反応における反応剤や中間体として知られており、例えば銅アセチリドは末端アセチレンと塩化銅からジアセチレンを生成する Glaser 反応や銅アセチリドとハロゲン化アリアルから二置換アルキンを生成する Castro-Stephens カップリングにおいて重要な役割を果たしていると考えられている。金属アセチリドの中で最も簡単な構造を持つものが、金属モノアセチリド MCCH である。一般に MCCH の多くは不安定であり実験的な検出は難しいが、貨幣金属(Cu, Ag, Au)の場合は1価の結合を作る際に閉殻構造をとるため安定性が高く、比較的容易に検出できる可能性がある。2010年に、Sun ら[1]はFTMW 分光法およびミリ波分光法を用いて CuCCH を検出し、その詳しい性質を明らかにした。しかし、AgCCH と AuCCH については実験的にも理論的にもほとんど知られていない。最近、我々はFTMW 分光法およびミリ波分光法を用いて AgCCH と AuCCH を初めて検出し、本年度の分子分光研究会[2]にて報告した。今回、新たにミリ波領域において AgCCH と AuCCH の回転遷移を観測し分子定数を改善した。また、重水素化物 AgCCD, AuCCD についてもFTMW スペクトルを観測した。本講演では先の研究結果と合わせて発表する。

【実験・結果】FTMW 分光法における AgCCH および AuCCH の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。両分子は、Nd:YAG レーザーの2倍波(532 nm, 50 mJ/pulse)の照射により気化させた金属原子を、パルス放電プラズマ中で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(0.1% in Ar)と反応させることで生成した。金属源としては、AgCCH の生成には銀棒を、AuCCH の生成にはアクリル棒の表面に金箔を貼ったものを用いた。重水素化物の測定には、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の代わりに、重水とカルシウムカーバイドの反応により合成した C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>を用いて実験を行った。得られた AuCCH のスペクトル線には、金原子核(I=3/2)に起因する核四極子相互作用による超微細構造が見られた。また、AgCCD および AuCCD のスペクトルには重水素原子核(I=1)に起因する小さな超微細構造も観測された。最終的に 6~38GHz の範囲で <sup>107</sup>AgCCH, <sup>109</sup>AgCCH, および AuCCH のスペクトル線をそれぞれ 6 本、6 本、14 本観測した。AgCCD, AuCCD についても、現在同じ周波数帯で測定を進めている。

また、ミリ波分光法における AgCCH および AuCCH の生成にはスパッタリング法を用い

た。液体窒素で約 $-130^{\circ}\text{C}$ に冷却させたセル内の陰極上に銀板または金板を乗せ、微量の  $\text{C}_2\text{H}_2$  と Ar 2 mTorr の直流グロー放電により両分子を生成した。実際に観測された  $\text{AgCCH}$  のスペクトルを図 1 に示す。この領域では、金原子核に起因する超微細構造は観測されなかった。最終的に 133~307 GHz の範囲で  $^{107}\text{AgCCH}$ ,  $^{109}\text{AgCCH}$ , および  $\text{AuCCH}$  のスペクトル線をそれぞれ 17 本、17 本、13 本観測した。

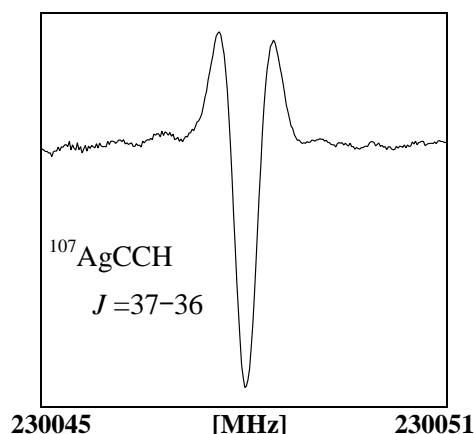


図 1:  $^{107}\text{AgCCH}$  の回転スペクトル

【解析・考察】得られた遷移周波数を通常の直線分子のエネルギー式を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。現段階では同位体置換種の測定が終わっていないために、他の金属アセチリドの結合距離を適宜引用することで、回転定数から表 1 の  $r_0$  構造を得た。また、二原子分子近似  $(4B_0^3/D_0)^{1/2}$  を用いて M-C 伸縮振動数  $\omega_3$  をおおまかに見積もると  $\text{AgCCH}$  は  $420\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{AuCCH}$  は  $500\text{ cm}^{-1}$  となった。これらを類似分子  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AuCN}$ [2]の値と比べると、 $\omega_3$  はどちらも  $20\text{ cm}^{-1}$  ほど大きく、M-C 結合距離は  $0.01\sim 0.03\text{ \AA}$  ほど短い。これは  $\text{MCCH}$  の方が  $\text{MCN}$  よりわずかに M-C 結合がわずかに強いことを意味する。また、 $\text{AuCCH}$  の  $eQq(\text{Au})$  は  $\text{AuI}$ [5]と近い値となり、 $\text{CuCCH}$ [1]の  $eQq(\text{Cu})$  が  $\text{CuCl}$ [6]の値とほぼ等しいことと対照的であった。現在、より精密な構造決定を行うために重水素化物の観測を行っており、当日はそれを合わせて発表する。

表 1: 類似分子との結合長の比較

	AgCCH	AuCCH	CuCCH	AgCN	AuCN	CuCN
$r_0(\text{M-C})\text{ \AA}$	2.007	1.902	1.818	2.033	1.913	1.832
$r_0(\text{C}\equiv\text{C})\text{ \AA}$	1.225	1.212(fix)	1.212			
$r_0(\text{C-H})\text{ \AA}$	1.058(fix)	1.058(fix)	1.058			
Ref.	This work	This work	[1]	[3]	[3]	[4]

[1] M. Sun, D. T. Halfen, J. Min, B. Harris, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, J. Chem. Phys., **133**, 174301 (2010).

[2] 久保田裕文, 岡林利明, 荒木光典, 久世信彦, 分子分光研究会 (2012).

[3] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, F. Koto, T. Ishida, M. Tanimoto, J. Am. Chem. Soc., **131**, 11712 (2009).

[4] D. B. Grotjahn, M. A. Brewster, L. M. Ziurys, J. Am. Chem. Soc., **124**, 5859 (2002).

[5] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, T. Furuya, S. Saito, Chem. Phys. Lett., **422**, 58 (2006).

[6] R. J. Low, T. D. Varberg, J. P. Connelly, A. R. Auty, B. J. Howard, J. M. Brown, J. Mol. Spectrosc., **161**, 499 (1993).



## ダイオキシン類の気相における内部転換と項間交差

(広島大院・総合科学) 伊藤 隆夫、橋本 龍宗

Internal conversion and intersystem crossing of dioxins in the vapor phase

(Hiroshima Univ.) Takao ITOH, Ryuso HASHIMOTO

【序】環境汚染物質として知られているダイオキシン類の内、Dibenzo-*p*-dioxin (DBD), 2-Chlorodibenzo-*p*-dioxin (2CDBD), Dibenzofuran (DBF), 2-Chlorodibenzofuran (2CDBF), 2,8-Dichlorodibenzofuran (28CDBF) の5種の分子の吸収、蛍光、蛍光励起、ピアセチル増感リン光励起スペクトルを気相中で測定し、気相での電子緩和過程を調べた。その結果、Dibenzofuran類 (DBF, 2CDBF, 28CDBF) では  $S_1$  からの主な無輻射過程は内部転換と項間交差であり、両速度とも励起エネルギー増加と共に顕著な増加は示さないが、Dibenzo-*p*-dioxin 類 (DBD, 2CDBD) では  $S_1$  からの主な無輻射過程は内部転換であり、内部転換速度は励起エネルギー増加と共に指数関数的に増大するが、項間交差速度はさほど増加しないことが分かった。

【実験】試料は市販品を再結晶、減圧昇華、カラムなどにより精製し、発光は Spex Fluorolog-3 により測定した。全ての分子について溶液中での吸収スペクトルと補正励起スペクトルが一致していることを確認した。項間交差収率の求め方は既報[1]に示した。

【結果と考察】Fig. 1 に DBF 気体の種々の励起波長で測定した蛍光スペクトルを示す。短波長励起では蛍光が赤方偏移することから試料は無衝突状態であることが分かる。励起波数  $\nu$  での蛍光収率  $\Phi_F(\nu)$  と項間交差収率  $\Phi_{ISC}(\nu)$  は 1 と 2 式で与えられる。

$$\Phi_F(\nu) = k_F / [k_F + k_{IC}(\nu) + k_{ISC}(\nu)], \quad (1)$$

$$\Phi_{ISC}(\nu) = k_{ISC}(\nu) / [k_F + k_{IC}(\nu) + k_{ISC}(\nu)], \quad (2)$$

ここで  $k_F$ ,  $k_{IC}(\nu)$ ,  $k_{ISC}(\nu)$  はそれぞれ励起波数  $\nu$  での  $S_1$  の自然輻射速度、 $S_1 \rightarrow S_0$  内部転換速度、 $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差速度定数である。 $k_F \ll k_{ISC}(\nu) + k_{IC}(\nu)$  の条件から 3 と 4 式が得られる。

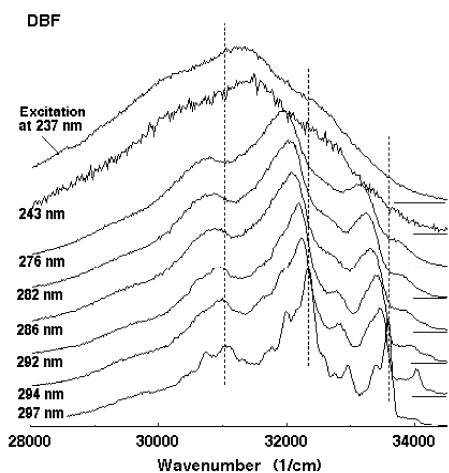
$$k_{ISC}(\nu) = k_F \times \Phi_{ISC}(\nu) / \Phi_F(\nu) \quad (3)$$

$$k_{IC}(\nu) \cong k_F \times [1 - \Phi_{ISC}(\nu)] / \Phi_F(\nu) \quad (4)$$

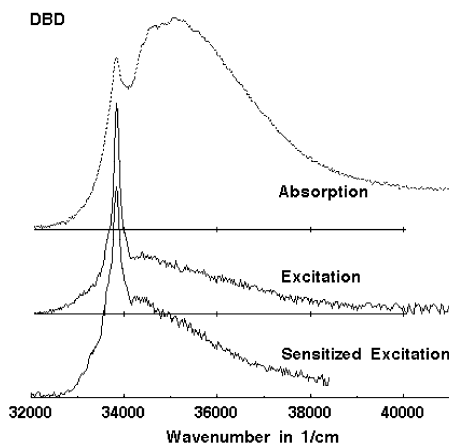
$k_F$  値は励起波長には基本的に依存しないので、 $k_{ISC}(\nu)$  と  $k_{IC}(\nu)$  の相対値が求まる。

Fig. 2 に DBD 気体の吸収、蛍光励起、ピアセチル増感リン光励起スペクトルを示した。吸収に比べ励起と増感リン光励起スペクトルの相対強度が短波長側で著しく低くなっていることが分かる。各励起波長での相対的  $\Phi_F(\nu)$  と  $\Phi_{ISC}(\nu)$  は、それぞれ補正した蛍光励起と増感リン光励起スペクトルを吸収スペクトルで割ることにより求めた。Fig. 3 に5種のダイオキシン類気体の  $\Phi_{ISC}(\nu)$  の励起波数  $\nu$  依存性を示した。Dibenzofuran 類 (DBF, 2CDBF, 28CDBF) では  $\Phi_{ISC}(\nu)$  は励起波長を変えてもほとんど変化しないが、Dibenzo-*p*-dioxin 類 (DBD, 2CDBD) では励起エネルギー増加と共に著しく減少することが分かる。

Fig. 4 に 3 と 4 式から求めた DBD と 2CDBD の  $k_{ISC}(\nu)$  と  $k_{IC}(\nu)$  の相対値の励起波数依存性を示した。これらの分子では  $S_1$  からの内部転換速度  $k_{IC}(\nu)$  は励起エネルギー増加と共に著しく増加するが、項間交差速度  $k_{ISC}(\nu)$  はあまり変化しないことが分かった。一方、DBF, 2CDBF, 28CDBF では  $k_{ISC}(\nu)$  と  $k_{IC}(\nu)$  は共に励起エネルギーに対し大きな変化は示さない。



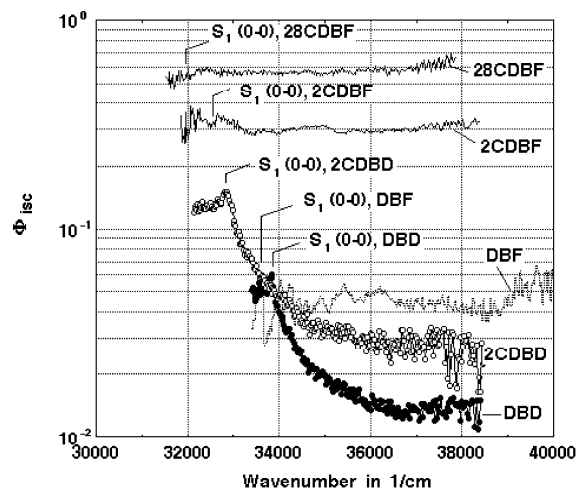
**Fig. 1** Corrected fluorescence spectra of DBF vapor at 0.3 Torr and 80 °C following the excitation at different wavelengths.



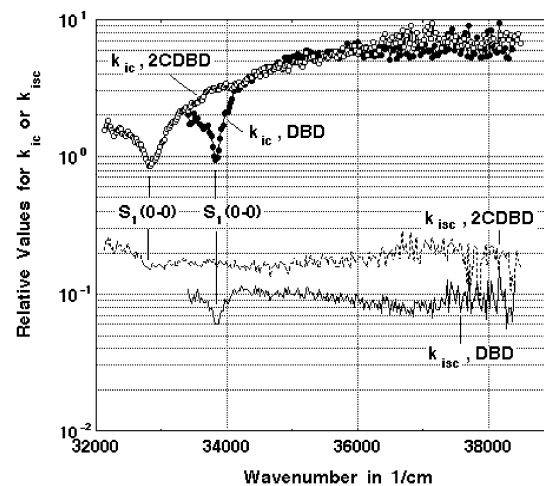
**Fig. 2** Absorption, corrected fluorescence excitation and biacetyl sensitized phosphorescence excitation spectra of DBD vapor at 95 °C.

【文献】

[1] T. Itoh, *J. Molec. Spectrosc.* **274** (2012) 9.



**Fig. 3** Intersystem crossing yields of five dioxin vapors plotted as a function of excitation energy.



**Fig. 4** Relative values for  $k_{ic}$  and  $k_{isc}$  of DBD and 2CDBD vapors plotted as a function of excitation energy.

2P014

## 気相バナジウムイオンの水和およびアンモニア溶媒和

(九大院理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) 大橋 和彦<sup>1</sup>, 古閑 信宏<sup>1</sup>, 佐々木 潤<sup>1</sup>, 十代 健<sup>2</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

### Hydration and ammonia-solvation of the gas-phase V<sup>+</sup> ion

(Kyushu Univ<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>) Kazuhiko Ohashi<sup>1</sup>, N. Koga<sup>1</sup>, J. Sasaki<sup>1</sup>, K. Judai<sup>2</sup>, N. Nishi<sup>2</sup>, H. Sekiya<sup>1</sup>

**【はじめに】**我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。これまでに、V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> [1] および V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [2] について報告した。V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>では6配位構造より4配位構造の方が安定であり、分光実験でも4配位構造が観測された。一方、V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>では4配位構造より6配位構造の方が安定であるのにもかかわらず、分光実験において4配位構造が観測された。この原因を明らかにするために、今回はこれらの溶媒和イオンについて熱力学関数を計算し、エントロピーの効果を検討した。

**【計算】**B3LYPを用いた密度汎関数理論(DFT)法およびMP2法を使用した。V原子に6-311+G(2df), その他の原子に6-31+G(d)基底関数を用いた。V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> について、ゼロ点補正(ZPC)エネルギーおよび調和振動数から分配関数を求め、熱力学量を算出した。

**【結果と考察】**V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>の実測赤外スペクトルおよび3種類の構造異性体(4+2)B, (4+2)L, (6+0)の理論赤外スペクトルを図(a)に示す。いずれの理論スペクトルも実測スペクトルと矛盾しない。ところが、(6+0)は(4+2)Bより45 kJ/mol (w/o ZPC)も不安定なため存在しても痕跡量であると考え、実測スペクトルには(4+2)Bと(4+2)Lが観測されていると結論した [1]。V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>についての結果を図(b)に示す。この場合も、全ての理論スペクトルが実測スペクトルと矛盾しない。しかし、実測スペクトルが3350 cm<sup>-1</sup>付近に吸収を示すのに対して、(6+0)のスペクトルには対応する遷移が存在しない。したがって、3350 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は(6+0)以外の構造に起因することになり、(4+2)Bと(4+2)Lが主として観測されていると結論した。ところが、DFT計算によるとV<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>の最安定構造は(6+0)であり、(4+2)Bと(4+2)Lは10 kJ/mol (w/o ZPC)前後不安定であった。それにもかかわらず、分光実験で(4+2)が観測されたのは、エントロピーの効果であると解釈した [2]。

この解釈の妥当性を検討するために、各異性体のGibbs自由エネルギーを計算した。T = 0-500 Kにおける結果を図(c), (d)に示す。縦軸は(6+0)を基準としたΔGである。図(c)に示したV<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>については、180 K付近で(4+2)Bと(4+2)Lが入れ替わるものの、全温度範囲において(4+2)Bあるいは(4+2)Lが最安定である。したがって、赤外分光実験で観測されたのはやはり(6+0)ではなく(4+2)と考えるのが妥当といえる。一方、図(d)に示したV<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>であるが、前述のように、0 Kにおいては(6+0)が最安定であり、(4+2)Bおよび(4+2)Lはそれぞれ14および16 kJ/mol高エネルギーに位置する。ところが、温度の上昇にともなって(4+2)の相対(自由)エネルギーは低下していくことがわかる。(6+0)においてV<sup>+</sup>に直接配位するNH<sub>3</sub>分子と比較して、(4+2)の第2溶媒和圏を占めるNH<sub>3</sub>分子は、束縛がゆるく運動の自由度が大きいと予想される。各異性体について分子間振動の振動数をみると、(6+0)が31, 36, 53, 55, 63, …, (4+2)Bが12, 12, 25, 30, 43, …, (4+2)Lが4, 10, 18, 27, 37, …であり、確かに(4+2)の振動数が相対的に低い。そのため、まず220 K付近で(6+0)と(4+2)Lが入れ替わり、(4+2)Lが最安定となる。さらに310 K付近で(6+0)と(4+2)Bも入れ替わり、310 K以上では(6+0)が最

も不安定となる。例えば 400 K における(4+2)B および(6+0)の自由エネルギーは、(4+2)L よりもそれぞれ 10 および 15 kJ/mol 高い。ところで、本実験条件下で生成した  $V^+(NH_3)_6$  がもつ内部エネルギーは、温度に換算して 300~400 K と推定される。その場合、(4+2)L に対する(6+0)の割合は 0.09~0.01 と見積もられ、(6+0)が主たる構造ではないという実験結果とつじつまが合う。

以上のように、構造異性体分布に対するエントロピーの効果は大きく、第2 溶媒和圏を形成する異性体が温度上昇にともなって優勢になっていくことが、理論計算により確認できた。

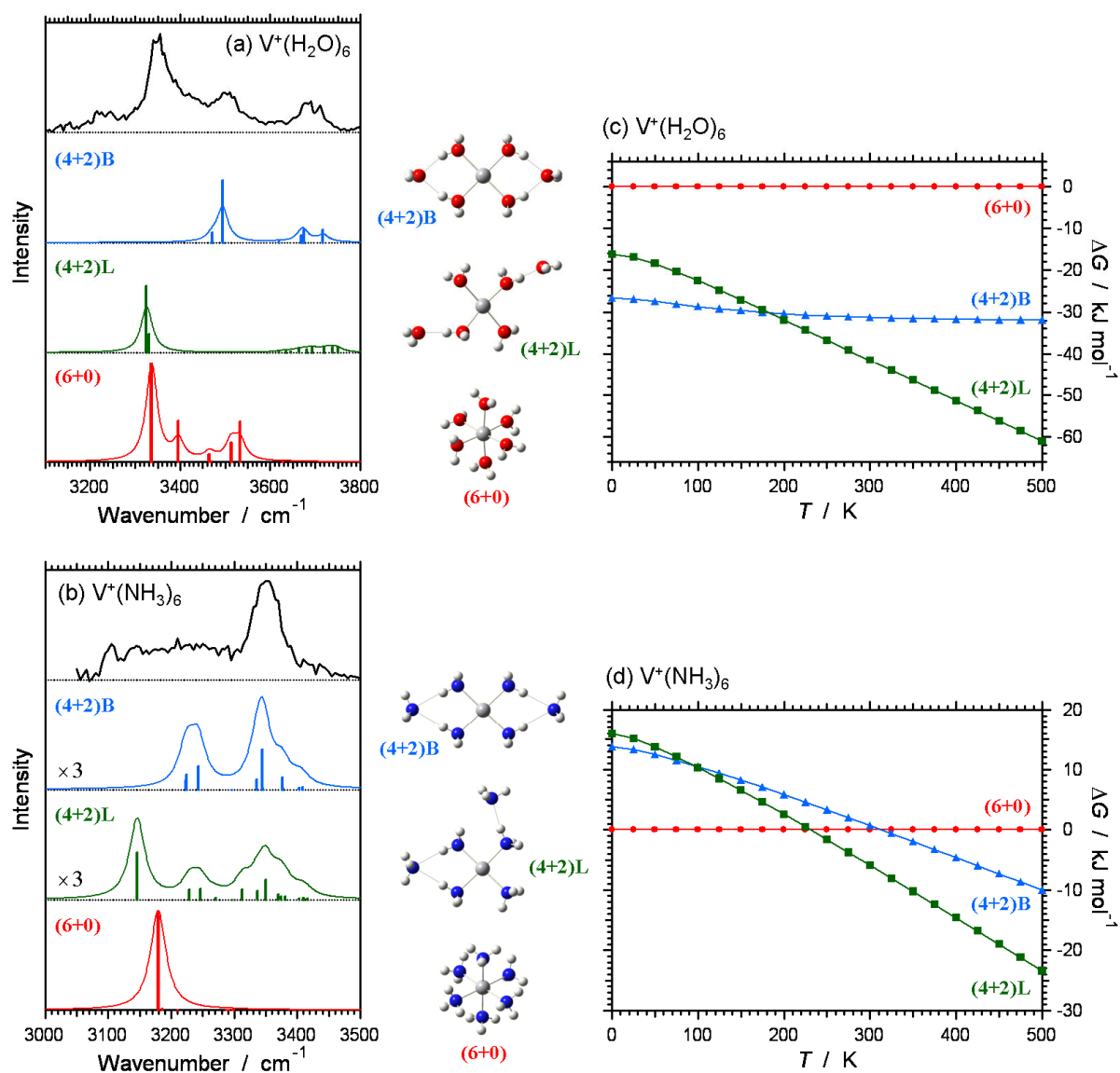


図. (a)  $V^+(H_2O)_6$  および (b)  $V^+(NH_3)_6$  の赤外光解離スペクトルと 3 種類の構造異性体(4+2)B, (4+2)L, (6+0)の理論赤外スペクトル. (c)  $V^+(H_2O)_6$  および (d)  $V^+(NH_3)_6$  の 3 種類の異性体の  $T=0-500$  K における Gibbs 自由エネルギー. 縦軸は(6+0)を基準とした相対値.

#### 【参考文献】

- [1] J. Sasaki, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **474**, 36 (2009).
- [2] N. Koga, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 1 (2012).

## 光周波数コムと狭線幅色素レーザーを利用した ヨウ素分子の超高分解能レーザー分光

(福岡大院・理) 西山 明子, 石川 大樹, 御園 雅俊

### High Resolution Spectroscopy of Iodine Molecule with an Optical Frequency Comb and a Narrow Band Dye Laser

(Fukuoka Univ.) Akiko Nishiyama , Daiki Ishikawa , Masatoshi Misono

【序】 分子の励起状態におけるエネルギー準位構造の研究は、分子の基本的な性質や化学反応の過程を知るために重要であり、超高分解能分光は、そのための有力な手段である。分子の励起状態間の相互作用や解離のダイナミクスは、スペクトルにおいて信号線の微小な分裂・シフトなどとして現れるため、これらを超高分解能分光によって測定する必要がある。実際に多くの分子についてこの信号線の微小な分裂・シフトを観測するためには、さらなる高分解能が必要であり、その結果を定量的に議論するためには、より精度の高い光周波数の目盛が必要となる。

そこで本研究では、狭線幅色素レーザーを用いて、270 kHz の周波数分解能でヨウ素分子の高分解能分光計測を行った。さらに、光周波数コムを利用した高精度な周波数目盛を生成することによって、得られたスペクトルの周波数を校正した。

【実験】 本研究の実験システムを図 1 に示す。右側破線枠内の分光システムで、ヨウ素分子の飽和吸収分光を行った。音響光学変調器(AOM)によって励起光を強度変調しロックイン検出を行った。

光周波数コムとしては、モード周波数間隔( $f_{\text{rep}}$ )162 MHz のチタンサファイアレーザーを用いた。光周波数コムの各モードの周波数  $f_n$  は、モード周波数間隔  $f_{\text{rep}}$ , モード番号  $n$ , キャリアエンベロープオフセット周波数  $f_{\text{CEO}}$  とすると、 $f_n = nf_{\text{rep}} + f_{\text{CEO}}$  と表せるが、本研究では  $f_{\text{rep}} = 162.532\ 637$  MHz,  $f_{\text{CEO}} = f_{\text{rep}}/3$  とした。このコムの出力光の波長域をフォトニック結晶ファイバー(PCF)によって、短波長端が 550 nm となるように広げた。またこの PCF において、波長 576 nm (520 THz) の色素レーザー出力光と重ねてモードマッチをとり、アヴァランシェ・フォトダイオード(APD)でビートを観測した。

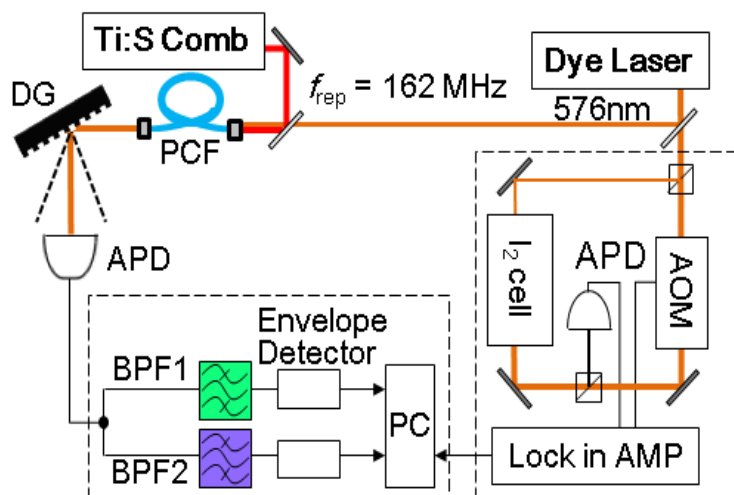


図 1. 本研究の実験システム

PCF : フォトニック結晶ファイバー

DG : 回折格子

APD : アバランシェ

フォトダイオード

BPF : バンドパス・フィルター

このビートから、図 1 左下破線枠内のシステムによって周波数マーカーを生成した。色素レーザーの出力光の周波数を  $f_{\text{dye}}$  とし、 $f_n < f_{\text{dye}} < f_{n+1}$  であるとすると、得られるビートの周波数は  $f_{\text{beat1}} = f_{\text{dye}} - f_n$  および  $f_{\text{beat2}} = f_{n+1} - f_{\text{dye}}$  と表される。2つのバンドパス・フィルターの通過周波数を、それぞれ  $f_{\text{BPF1}}, f_{\text{BPF2}}$  とすると、 $f_{\text{dye}}$  を掃引して  $f_{\text{beat1}}, f_{\text{beat2}}$  のいずれかが、 $f_{\text{BPF1}}$  または  $f_{\text{BPF2}}$  に一致したときに、ビートがバンドパス・フィルターを通過する。 $f_{\text{BPF1}} = (1/8) \times f_{\text{rep}}, f_{\text{BPF2}} = (3/8) \times f_{\text{rep}}$  とすることで間隔  $f_{\text{rep}}/4$  の周波数マーカーが得られる。

【結果と考察】 図 2(a)に上記の方法で生成した周波数マーカー、図 2(b)同時に測定したヨウ素分子の飽和吸収スペクトルの一部を示す。バンドパス・フィルターの通過周波数のピークはそれぞれ  $f_{\text{BPF1}} = 20.26 \text{ MHz}, f_{\text{BPF2}} = 60.62 \text{ MHz}$  であり、図 1 (a)に示したように、間隔がほぼ  $f_{\text{rep}}/4$  となる周波数マーカーの生成に成功した。この図の横軸は、得られた周波数マーカーをもとに、スプライン補間によって校正したものである。周波数マーカーの精度を見積もる上で問題となるのは、1つのマーカーの幅であるが、これはバンドパス・フィルターの通過周波数帯域、色素レーザーの線幅、電氣的なノイズなどが大きく影響すると考えられる。

当日は、周波数マーカーによって校正したスペクトルの周波数と、その精度について、詳細を報告する。

[1] P. Del'Haye, *et al.*, Nature Photon. 3, 529 (2009).

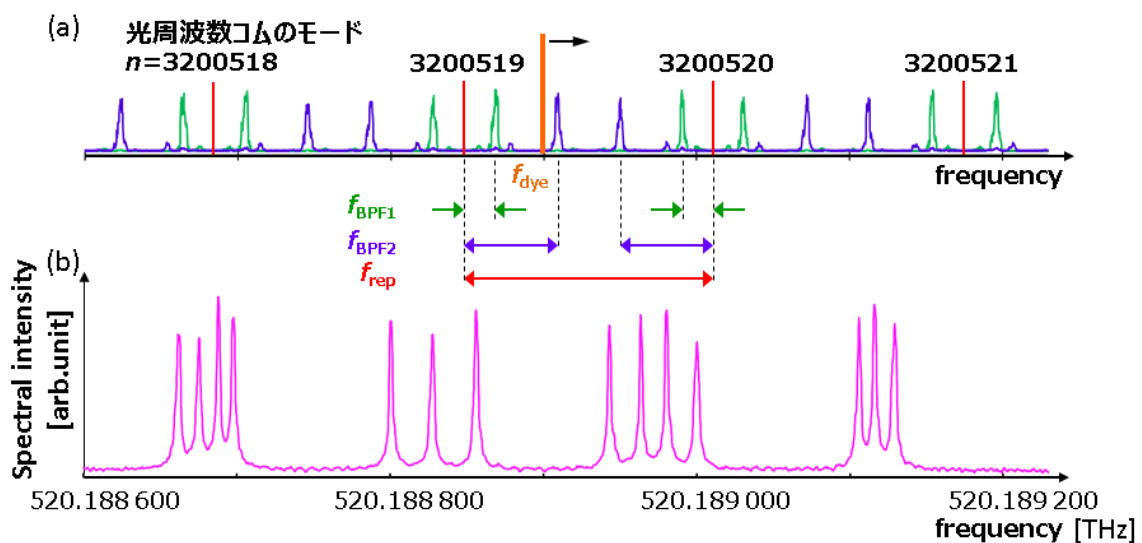


図 2. 周波数マーカーとヨウ素分子の飽和吸収スペクトル

(a) 周波数マーカー

$n$ : モード番号

$f_{\text{dye}}$ : 色素レーザー周波数

$f_{\text{BPF1}}, f_{\text{BPF2}}$ : バンドパス・フィルターの通過周波数

$f_{\text{rep}}$ : コムのモード周波数間隔

(b) ヨウ素分子の飽和吸収スペクトル

2P-016

## CH<sub>3</sub>CCS radical $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移の近紫外レーザー分光

(東大院総合) ○杉山貴大・中島正和・遠藤泰樹

Near-ultraviolet laser spectroscopy of the  $\tilde{A}-\tilde{X}$  transition of the CH<sub>3</sub>CCS radical

(Univ. Tokyo) Takahiro Sugiyama, Masakazu Nakajima, and Yasuki Endo

【概要】当研究室では HCCS[1]等の炭素鎖ラジカルの電子遷移を観測し、直線分子<sup>2</sup>Π状態の Renner-Teller 効果に関する研究を行ってきた。この種の分子をメチル置換することで、C<sub>3v</sub>分子の<sup>2</sup>E状態に存在する Jahn-Teller 効果に関する知見を得られると考えられる。今回 HCCS のメチル置換体である CH<sub>3</sub>CCS ラジカルに着目し、電子遷移の観測から振動回転準位についての知見を得ることを目的とした。

これまで CH<sub>3</sub>CCS ラジカルに対しては、Habara らによって FT-MW 分光法による純回転遷移が報告されている[2]。本研究では、レーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)分光法と蛍光ディップ(Fluorescence Depletion; FD)分光法で電子励起状態の振動数を、分散蛍光(Dispersed Fluorescence; DF)分光法で電子基底状態の振動数をそれぞれ決定し、理論計算との比較から観測されたスペクトルを CH<sub>3</sub>CCS のものと同定した。

【実験】パルス放電ノズルを用い、2-ブチンと二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)を各 0.3 %ずつ含んだ Ar ガスを真空チャンバー内に噴射すると同時にパルス放電を行い、超音速ジェット中に目的のラジカルを生成した。噴射されたジェットの約 4 cm 下流にレーザーを照射し、励起された分子から放出される蛍光を光電子増倍管で検出した。光源は YAG レーザーの第二高調波(532 nm)で励起した色素レーザーを用い、非線形光学結晶で倍周した。メチル基を含む分子のスペクトルをその他のものと区別する為、アセチレンと二硫化炭素の混合気体の放電生成物のスペクトルも観測した。

LIF 分光法による励起スペクトルの測定に加え、FD 分光法を用いて電子励起状態の振動構造に関する情報を得た。FD 分光法の利点としては、非発光性準位の存在を確かめることができるだけでなく、同じ波長領域に遷移を持つ HCCS をはじめとする他の分子種の遷移の妨害を受けることなく CH<sub>3</sub>CCS の遷移のみを観測することができる点が挙げられる。

【結果と考察】実験に先立ち、*ab initio* 計算により電子遷移周波数と、電子基底状態および電子励起状態の各々の Cs 対称性の最安定構造における振動数を予測した。遷移周波数は 23520 cm<sup>-1</sup>と予想され、これに基づき 22500 cm<sup>-1</sup>から 26700 cm<sup>-1</sup>までの範囲を LIF 分光法により探査したところ、メチル基を有していると考えられる分子種の振電バンドを複数見出した(Fig.1)。

その中の 24477 cm<sup>-1</sup>のバンド(Fig.1,赤く囲んだ箇所)は、類似の電子構造をとる HCCS の電子遷移のオリジンバンド(24299 cm<sup>-1</sup>)に近く、*ab initio* 計算による電子遷移エネルギーとも良く一致している。さらに LIF 励起スペクトルで 24477 cm<sup>-1</sup>より低波数側にメチル基を持つ分子によるバンドが観測されていないことから、このバンドを CH<sub>3</sub>CCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移のオリジンバンドと帰属した。

24477 cm<sup>-1</sup>のバンドについて 0.5 m のモノクロメータを用い DF スペクトルを観測したところ、複数の振動プログレッションを観測した(Fig.2)。CH<sub>3</sub>CCS と似た電子構造を持つ HCCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移では、CS 伸縮のプログレッションが強く観

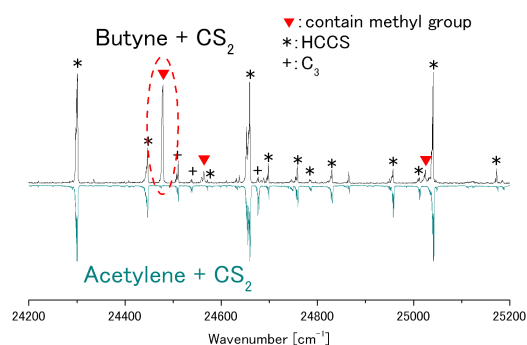


Fig.1 励起スペクトルの比較



測されている[1]ため、CH<sub>3</sub>CCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移においても、CS 伸縮振動が Franck-Condon 活性であると考えられる。そこで、*ab initio* 計算の予測値に近い、603 cm<sup>-1</sup>の振動をCS伸縮振動( $\nu_5$ )、1096 cm<sup>-1</sup>の振動をCC伸縮振動( $\nu_4$ )と帰属した(Table 1)。振動のラベルはCH<sub>3</sub>CCSをC<sub>3v</sub>対称性を持つ分子としてつけたものである。

更に、320 cm<sup>-1</sup>前後の振動数の振動が観測された。値が近いものとして、CCS変角振動( $\nu_{10}$ )の倍音が考えられる。しかし、CH<sub>3</sub>CCSの電子基底状態は炭素骨格が直線に近い構造をとり、Jahn-Teller効果は比較的小さいが、変角振動は縮重が解けており、*ab initio*計算では正しく計算されていない可能性が高い。そのためこの帰属は確定したものではない。

モニター用のレーザー周波数を24477 cm<sup>-1</sup>(Fig.3中Origin)に固定して、もう一方のレーザーの波長を掃引し、FDスペクトルを観測することで、LIF分光法では帰属できなかった別のバンドが存在していることも確認した(Fig.3)。二つの分光法を組み合わせることで、励起状態では1172 cm<sup>-1</sup>の振動と555 cm<sup>-1</sup>の振動のプロダクションが観測された。電子励起状態はJahn-Teller効果が大きく、*ab initio*計算による誤差は更に大きくなると考えられる。それを考慮した上で、電子基底状態と同様に振動モードを決定すると、555 cm<sup>-1</sup>の振動がCS伸縮振動( $\nu_8$ )、1172 cm<sup>-1</sup>の振動がCC伸縮振動( $\nu_6$ )と帰属できる。

オリジンバンドの高分解能励起スペクトルを観測したが(Fig.4)、複雑な回転構造を示し、詳細な解析には至っていない。現在、Jahn-Teller効果を考慮した振動計算を行っており、DFスペクトル、FDスペクトルの未帰属のバンドを帰属していく予定である。

#### 【参考文献】

1. H.Kohguchi, Y.Ohshima, and Y.Endo, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 397 (1996).
2. H.Habara and S.Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **115**, 4052 (2001).

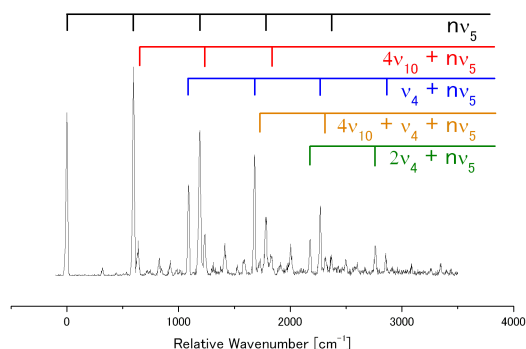


Fig.2 24477cm<sup>-1</sup>のバンド励起からのDFスペクトル

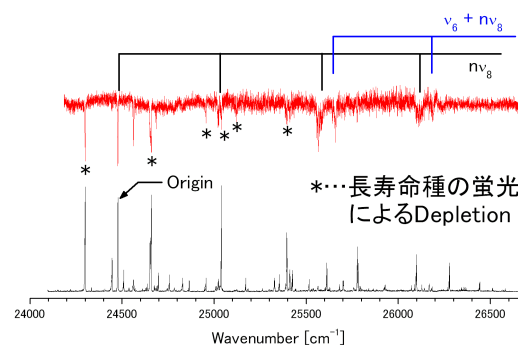


Fig.3 蛍光ディップスペクトル

Table 1.  $\tilde{X}$  状態の振動定数(cm<sup>-1</sup>,括弧内は *ab initio*)

$\omega_4 = 1096(2)$	$\omega_5 = 602.7(12)$	$\omega_{10} = 165.3(14)$
$(\omega_4 = 1086)$	$(\omega_5 = 598)$	$(\omega_{10} = 151)$
$x_{44} = -1.6(8)$	$x_{55} = -1.5(2)$	$x_{45} = -6.0(6)$
$x_{1010} = -1.0(2)$		

RCCSD(T) / cc-pVTZ

Table 2.  $\tilde{A}$  状態の振動定数(cm<sup>-1</sup>,括弧内は *ab initio*)

$\omega_6 = 1172(8)$	$\omega_8 = 555(2)$
$(\omega_6 = 1097)$	$(\omega_8 = 610)$

RS2 / cc-pVTZ

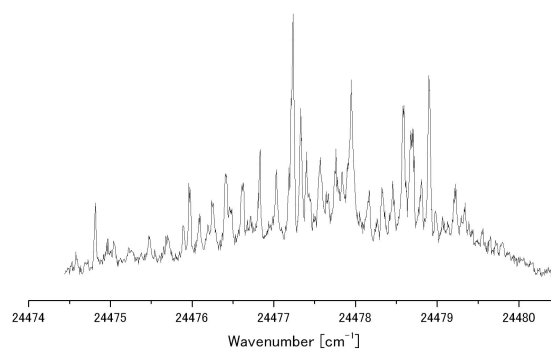


Fig.4 高分解能励起スペクトル

## 2P017

### レーザー脱離・超音速ジェット法によるチロシン・水クラスターの赤外分光

(東工大・資源研<sup>1</sup>, パリ南大<sup>2</sup>) 大場 妃香里<sup>1</sup>, 下薗 遥子<sup>1</sup>, 石内 俊一<sup>1</sup>, Çarçabal Pierre<sup>2</sup>, 藤井 正明<sup>1</sup>

### Infrared spectroscopy of tyrosine-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> cluster by laser desorption supersonic jet technique

(Tokyo Tech. Chemical Resources Lab.<sup>1</sup>, Univ. Paris Sud<sup>2</sup>) Hikari Oba<sup>1</sup>, Yoko Shimozono<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Pierre Çarçabal<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【序】我々はこれまで芳香族性アミノ酸の1つであるチロシンのコンフォメーションを研究し、気相中では12個のコンフォメーションが観測されることを明らかにした(2A05参照)。この様なフレキシブルな分子が水和した場合、コンフォメーションによって水の結合するサイトは異なるのか、また、チロシンそのものの安定コンフォメーションは変化するのか、等これまでの水和クラスター研究とは異なる新たな分子科学的興味が生まれる。チロシン・水(1:1)クラスターの共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルは2011年にde Vriesらのグループによって既に報告されているが、スペクトルの解析は全く行われておらず、チロシンの水和構造に関する情報は得られていない[1]。REMPIスペクトルを見ると、チロシンモノマーとほぼ同じエネルギー領域に観測されるバンド群(バンド群1)とそれより約300 cm<sup>-1</sup>低エネルギー側に弱く観測されるバンド群(バンド群2)に分類できる。フェニルアラニン・水(1:1)クラスターの電子遷移はフェニルアラニンモノマーとほぼ同じエネルギー領域に観測されることから[2]、アミノ酸部位の水和はフェニル基のππ\*遷移にほとんど摂動を与えないと言える。従って、バンド群1はチロシンのアミノ酸部位に水が結合した構造であると予測できる。一方、フェノール・水(1:1)クラスターではOH基の水和により電子遷移エネルギーはおよそ300 cm<sup>-1</sup>低エネルギーシフトする[3]。従って、バンド群2は水分子がフェノール性OH基に結合した構造であると推測できる。これらの帰属が正しいことを確かめるために、我々はレーザー脱離・超音速ジェット法をチロシン・水クラスターに適用し、REMPIスペクトル及びIR dipスペクトルを測定した。さらに量子化学計算との比較によりチロシン・水(1:1)クラスターの構造決定を試みた。

【実験】チロシンとグラファイトの混合物をグラファイト製プレートに塗布し、脱離レーザー(1064 nm)を照射して脱離・気化させた。ここに室温の水蒸気をシードしたArガス(よどみ圧: 4 bar)をパルス噴射し、水和クラスターを生成させた。これをスキマーで分子線に切り出し、波長可変紫外レーザーを照射して生成したイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。チロシン・水(1:1)クラスターの質量をモニターしながら紫外レーザーを波長掃引し、REMPIスペクトルを測定した。次に、REMPIスペクトルに観測された特定のバンドに紫外レーザーν<sub>UV</sub>を固定し、生成するイオン量をモニターしながら、波長可変赤外レーザーν<sub>IR</sub>を照射し波長掃引した(Fig. 1)。このとき生成するイオン量は特定のコンフォマーの基底状態の分子数に比例する。ν<sub>IR</sub>が特定のコンフォマーの振動遷移エネルギーに一致すると、赤外励起によって基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量が減少する。したがって、ν<sub>UV</sub>で選択した特定のコンフォマーの赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる(IR dip スペクトル)。

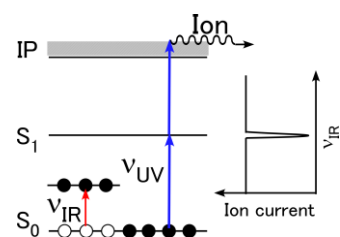


Fig. 1 IR dip 分光法の原理

【結果と考察】Fig. 2にチロシンモノマー及びチロシン・水(1:1)クラスターのREMPIスペクトルを示す。観測された水クラスターのスペクトルは、de Vriesらによって報告された結果とよく一致しており[1]、前述の様に、モノマーとほぼ同じエネルギー領域に存在するバンド群1と、それよりも約300 cm<sup>-1</sup>低波数シフトしたバンド群2が観測された。

次に、それぞれのバンド群を代表して図中の\*と#のバンドをモニターしながらIR dip スペクトルを測定した (Fig. 3)。まず\*をモニターしたスペクトル (Fig. 3a) では、 $3656\text{ cm}^{-1}$  にチロシンモノマーのフェノール OH 伸縮振動と完全に一致するバンドが観測されることから、このバンドは水素結合していない自由なフェノール OH 伸縮振動と帰属でき、予想通り水はアミノ酸部位に結合していると考えられる。

最も高波数側の  $3723\text{ cm}^{-1}$  のバンドは水の水素結合していない自由な OH 伸縮振動と帰属でき、フェニルアラニン・水クラスターとの比較から、 $3488\text{ cm}^{-1}$  と  $3260\text{ cm}^{-1}$  に観測されたブロードなバンドは、それぞれ水およびカルボキシル基の水素結合した OH 伸縮振動であると帰属した。一方、#をモニターして測定したスペクトル (Fig. 3b) では、 $3656\text{ cm}^{-1}$  の水素結合していない自由なフェノール OH 伸縮振動が観測されていないことから、フェノール OH 基は水と水素結合を形成していることが分かり、これも予想通りの結果である。フェノール・水クラスターとの比較から自由なフェノール OH 伸縮振動よりも  $149\text{ cm}^{-1}$  低波数シフトした  $3507\text{ cm}^{-1}$  のバンドを水素結合したフェノール OH 伸縮振動と帰属した。最も高波数側の  $3747\text{ cm}^{-1}$  に観測されたバンドを水の逆対称伸縮振動、 $3221\text{ cm}^{-1}$  に観測されたブロードなバンドを OH  $\rightarrow$  N 型の水素結合を形成したカルボキシル OH 伸縮振動であると帰属した。

チロシンモノマーの 12 個のコンフォマーの内 4 個が OH  $\rightarrow$  N 型の水素結合を形成しており、コンフォメーションの違いによりカルボキシル OH 伸縮振動数が異なる。フェノール OH 基が水和したクラスターのカルボキシル OH 伸縮振動数はチロシンモノマーの最安定コンフォマーのそれ ( $3229\text{ cm}^{-1}$ ) に最も近い。ため、水和クラスターのチロシンの構造はチロシンモノマーの最安定コンフォマーと帰属した (Fig. 4)。しかし、水和クラスターではモノマーに比べて  $8\text{ cm}^{-1}$  低波数シフトしている。この事は、水和はフェノール OH 基で起きているのに、水和とは無関係なアミノ酸部位の OH  $\rightarrow$  N 水素結合強度が増す事を意味しており、大変興味深い。このような現象は、水素結合ネットワークではネットワークを介した協同効果により説明されるが、この場合、水和部位とアミノ酸部位の間にはそのようなネットワークは存在しない。現在、このメカニズムについては量子化学計算を用いて検討している。講演では、量子化学計算による構造帰属と、フェノール OH 基の水和がアミノ酸部位に及ぼす効果について議論する。

【参考文献】 [1] A. Abio-Riziq et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 6077 (2011)., [2] T. Ebata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4783 (2006)., [3] T. Watanabe et al., *J. Chem. Phys.*, **105**, 408 (1996).

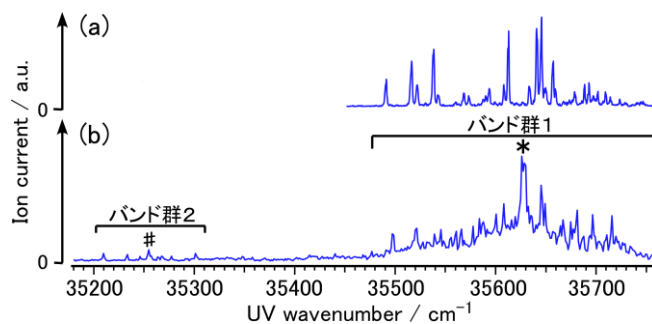


Fig. 2 チロシン (a) とチロシン・水 (1 : 1) クラスター (b) の REMPI スペクトル

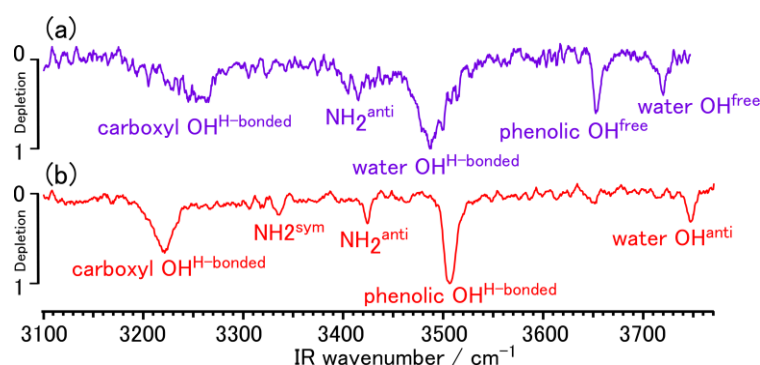


Fig. 3 チロシン・水クラスターの IR dip スペクトル。  
(a)  $\nu_{UV}$  を Fig. 2 の\*、(b)  $\nu_{UV}$  を Fig. 2 の#に固定しイオン量をモニターして測定した。

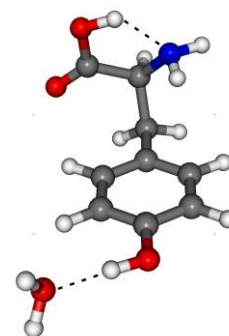


Fig. 4 チロシン・水クラスターの構造

2P018

## CoO ラジカルと炭化水素との反応速度定数の決定

(日女大理) 山北奈美、鎌田真由子、高橋華子、今城尚志

### Kinetics of the reaction of CoO radical with simple hydrocarbons

(Japan Women's Univ.) Nami Yamakita, Mayuko Kamada, Hanako Takahashi, Takashi Imajo

[序]

遷移金属原子は生体内および触媒過程などにおいて重要であり、d 電子は遷移金属を含む化合物の反応性に寄与していると考えられている。気相において、基底状態における遷移金属原子の 2 分子反応速度定数が報告され、基底状態において  $3d^{n-2}4s^2$  の電子状態を持つ遷移金属原子の多くは炭化水素化合物に対して不活性であることが明らかになった<sup>1</sup>。Sc、Ti、V、Ni は、炭素 - 炭素 2 重結合を持つ炭化水素と反応するが、Cr、Mn、Fe、Co、Cu はほとんど反応しない<sup>1</sup>。基底状態の Co ( $^4F_{9/2}$ ) (電子配置:  $3d^74s^2$ ) については 1-ブテンおよび 1,3-ブタジエンとの反応速度定数が報告されている<sup>1</sup>。我々は、3d 遷移金属原子に O 原子を付加することによる電子軌道対称性の低下と電子配置の変化が、反応速度定数に対してどのような効果を持つかを見るために、3d 遷移金属一酸化物ラジカルの反応速度定数についての研究を行ってきた。

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

本研究では、Ar バッファー下で、Co の酸化物 ( $Co_3O_4$ ) 固体をレーザー蒸発して得られた CoO ラジカルと炭素 - 炭素 2 重結合を持つ比較的小さい炭化水素との反応速度定数について報告する。一昨年度および昨年度の分子科学討論会において、CoO ラジカルといくつかの反応物との反応速度定数を報告した<sup>7</sup>。反応物が  $O_2$ 、および炭素 - 炭素 2 重結合を持たない  $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$  の時の反応速度定数はいずれも  $< 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  で、全圧依存性の有無を議論できる精度の値は得られなかった。炭素 - 炭素 2 重結合を持つ  $C_2H_4$  について、Ar バッファー 0.5 Torr および 1 Torr 中での反応速度定数を  $(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  および  $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  と決定し、全圧依存性は示さないと結論した。しかし、 $C_3H_6$  については測定精度が十分ではなく、本研究で再度測定を行い、その結果について報告する。

[実験]

円盤状の  $Co_3O_4$  固体を回転させながら、Nd:YAG レーザーの基本波をレンズで集光して照射し、CoO ラジカルを生成した。検出には高反射率の凹面鏡 2 枚の間に Nd:YAG レーザーの 2 倍波で励起した色素レーザー光を往復させるキャビティリングダウン分光法を用い、既知の 634 nm 付近の吸収スペクトルを観測した。色素には DCM を用いた。全圧測定にバロト

ロンを用い、流量はマスフローメーターで測定した。時間分解法とキャピティリングダウン分光法を組み合わせ、CoO ラジカルと C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応速度定数を決定した。

### [結果]

反応速度定数の決定に用いた CoO ラジカルの遷移は E<sup>4</sup>Δ - X<sup>4</sup>Δ (1-0) (633.8 nm) である<sup>8</sup>。反応速度定数を決定する方法は以前<sup>6</sup>と同様である。吸収ピーク波長とベースラインのトータルキャピティロスの差 (ΔΓ) をラジカルの吸収量とした。図 1 は Ar バッファー (0.5 Torr) 下で反応物 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> を加えた時の CoO ラジカルの吸収量の対数値を、レーザー蒸発と検出の時間差に対してプロットしたものである。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の分圧を図中に示した。吸収量時間変化の減衰部分は単一指数関数で減少し、その傾きから擬一次反応速度定数を決定した。図 2 に、全圧 0.5 Torr と 1 Torr での測定結果を示す。横軸は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の分圧を示す。複数回の実験から決定された反応速度定数は、0.5 Torr で  $(47 \pm 9) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 、1 Torr で  $(36 \pm 8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  となった。これらの値は誤差範囲内で一致するので、CoO ラジカルと C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応では C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と同様に全圧依存性は見られないと考えられる。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> よりも C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の方が幾何学的断面積が大きく CoO との衝突頻度が大きくなるので、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> よりも C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> との反応速度定数が大きいのは定性的に正しい結果である。またこれらの反応物について、反応機構は炭素 - 炭素 2 重結合が関与する機構であると予想されるが、討論会では CoO ラジカルとこれらの炭化水素との反応生成物および反応熱の計算結果についても報告する予定である。

### [参考文献]

1. D.Ritter J.J.Caroll, and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **96**, 10636(1992).
2. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 1843(1999).
3. J.M.Plane and R.J.Rollason, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2**, 2335(2000).
4. R.E.McClean and L.Pasternack, *Chem.Phys.Lett.*, **215**, 209(1993).
5. D.Ritter and J.C.Weisshaar, *J.Phys.Chem.*, **93**, 1576(1989).
6. Y.Higuchi, Y.Fukuda, Y.Fujita, N.Yamakita, and T.Imajo, *Chem.Phys.Lett.*, **452**, 245 (2008).
7. 高橋、鎌田、山北、今城、第 4 回分子科学討論会(2010); 第 5 回分子科学討論会(2011).
8. M.Barnes, D.J.Clouthier, P.G.Hajigeorgiou, G.Huang, C.T.Kingston, A.J.Merer, G.F.Metha, J.R.D.Peers, and S.J.Rixon, *J.Mol.Spectrosc.*, **186**, 374(1997).

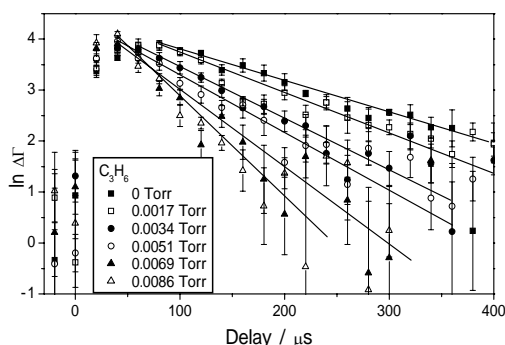


図 1: 吸収量対数値の時間変化

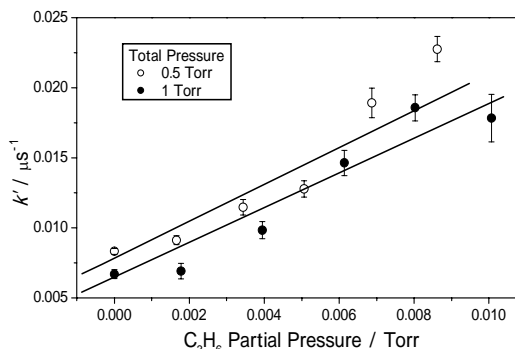


図 2: 反応速度定数の決定

## 溶媒和クラスターの構造決定

(福岡大院理) 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則

## Structural determination of benzyl methyl ether monomer and solvated clusters

(Fukuoka Univ.) Hiroko Sasaki, Mai Kano, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【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及び、ベンゾフランやジベンゾフランなどのフラン誘導体の溶媒和クラスターについて研究を行ってきた。水素結合クラスターを形成する水やメタノールの OH 伸縮振動のレッドシフト値を比較すると、水素結合の強度は窒素原子よりも酸素原子に結合する場合の方が弱く、特に芳香環中の酸素原子がプロトンアクセプターとして働く場合は非常に弱い水素結合を形成することがわかった。そこで今回は分光学的研究例が比較的少ないエーテル結合に注目し、ベンジルメチルエーテル(BME)を研究対象とした。過去の研究[1]において、Ar マトリックス中では 2 種類の異性体が存在すると報告されている。そこで超音速ジェット中における BME 単量体の構造異性体の帰属を目的として、レーザー誘起蛍光(LIF)法と UV-UV ホールバーニング(HB)法を用いて電子スペクトルを測定した。さらに、BME の水及びメタノール溶媒和クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを LIF 法と蛍光検出赤外(FDIR)分光法を用いて測定し、量子化学計算の結果と比較することで構造を決定した。

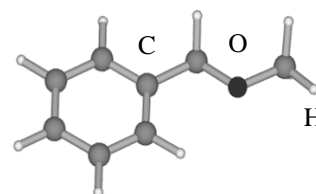


Fig.1

ベンジルメチルエーテル

【実験】He キャリアガス約 3.0 atm 背圧下の超音速ジェット中で、BME 単量体と水及びメタノールの水素結合クラスターの測定を行った。LIF 法と UV-UV HB 法、FDIR 法を用いてそれぞれのスペクトルデータを得た。また、量子化学計算は Gaussian03 を使い、構造最適化を B3LYP、M05-2X、MP2 で、励起状態の計算 (TD-DFT) を B3LYP で基底関数 6-311++G(d,p) を用いて行い、実験結果と比較し構造を決定した。

【結果】Fig.2 に BME 単量体の LIF スペクトルと、LIF スペクトルに現れたバンド A : 37582、B : 38082、C : 38132  $\text{cm}^{-1}$  をプローブして測定し

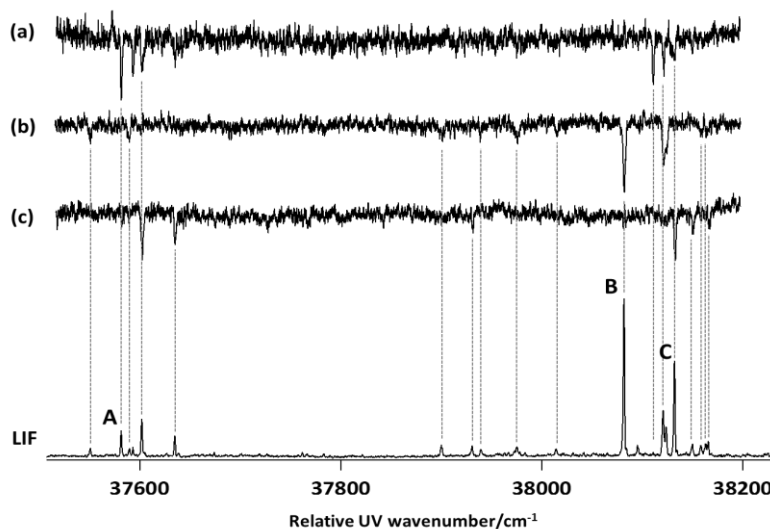


Fig.2 : BME 単量体の LIF, (a)-(c)UV-UV HB スペクトル



た UV-UV HB スペクトルを示す。LIF スペクトルにおいて、 $37600\text{ cm}^{-1}$  付近に複数のバンドが現れている。これらを BME 単量体の origin band と帰属した。このことから、BME 単量体にはいくつかの異性体が存在すると考えられる。さらに  $38100\text{ cm}^{-1}$  付近に振電バンドが現れている。これらと origin band の強度を比較すると、振電バンドの方が強く現れており、特に B では A、C に比べてかなり強く現れている。このことからこの電子遷移は振電相互作用によって強度を得ていると考えられる。また、以前の Ar マトリックス中の研究結果から、BME 単量体の異性体は二種類存在することが報告されている。今回の実験から超音速ジェット中では異性体が三種類存在することがわかった。

Fig.3 に量子化学計算 B3LYP/6-311++G(d,p) から得られた異性体構造を示す。Ar マトリックス中では BME(b)と BME(c)の二種類、超音速ジェット中では BME(a)を加えた三種類の構造が存在することがわかる。また、異性体構造の帰属を行うために TD-DFT 計算から振動子強度を得た。その値は  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移において BME(a):0.0007、BME(b):0.0002、BME(c):0.0007 と小さな値となった。よって  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移は禁制に近く、LIF スペクトル上で強く現れた振電バンドは振電相互作用によって強度を得ており、実験結果とよく対応する。さらに、その振動子強度とボルツマン分布から相対的な origin band の強度を計算して実験値と比較を行った。その結果、LIF スペクトル中のバンド A、B、C はそれぞれ BME(a)、BME(b)、BME(c)の構造であると帰属できた。

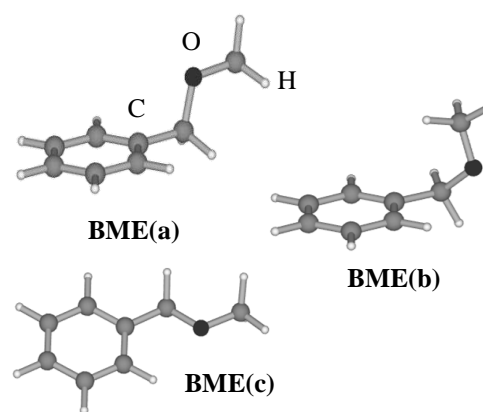


Fig.3 : BME 異性体の安定化構造

Fig.4 に(a)BME 単量体、(b)BME+水、(c)BME+メタノールの LIF スペクトルを示す。スペクトル(b)において  $37586$ 、 $37701\text{ cm}^{-1}$  に水クラスター由来と考えられる二本のバンドを、スペクトル(c)において  $37584$ 、 $37702$ 、 $37707\text{ cm}^{-1}$  にメタノールクラスター由来と考えられる三本のバンドをそれぞれ観測した。本討論会では、それぞれのバンドをプローブして得られた赤外スペクトルについても議論する。

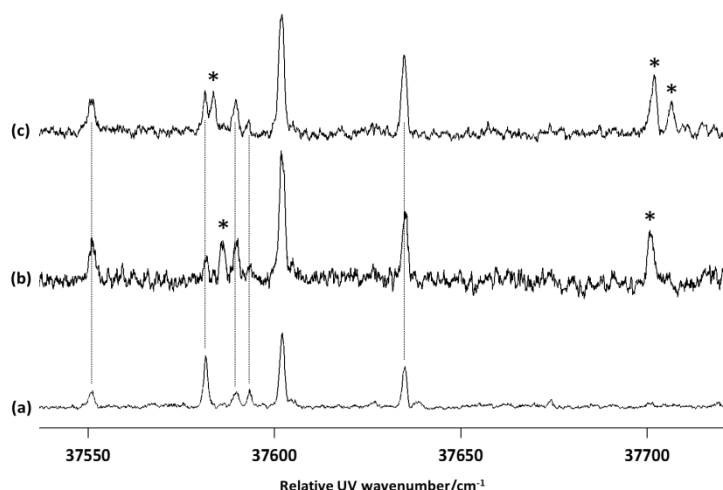


Fig.4 : (a)BME 単量体 (b)BME+水  
(c)BME+メタノールの LIF スペクトル  
(\*はクラスター由来のバンド)

【参考文献】 [1] K.Shin-ya, et al., J. Mol. Struct. 827 155–164 (2007).



## 2P020

温度数 K における一分子分光のための高開口数対物レンズの開発

(東工大・物理) 稲川博敬, 丸尾美奈子, 藤芳 暁, 松下道雄

An objective with a high numerical aperture for single-molecule spectroscopy at a few kelvins

(Department of Physics, Tokyo Institute of Technology)

Hironori Inagawa, Minako Maruo, Satoru Fujiyoshi, Michio Matsushita

【序】2007年に、我々は低温中で回折限界性能で動作する反射対物レンズの開発に成功した[1]。これを用いて、温度1.5 Kでのタンパク質1分子の蛍光分光に成功した[2-3]。しかし、反射対物レンズの開口数NAは0.52で、空気中でのNAの原理限界1と比べるとまだ向上の余地を残しており、測定系の応用範囲が限られている。図1に示した反射対物レンズの2枚の球面鏡のみでNAを上げようとする、球面収差が原因で集光性能が下がる。そこで、この反射対物レンズに加えて半球レンズを用いることで、NA = 0.79に向上することに成功したので報告する。

【レンズデザイン】図1に対物レンズ・半球レンズペアの配置を示す。半球レンズの曲率中心Oを対物レンズの焦点と一致するように配置する。対物レンズに入射した平行光は2枚の球面鏡で反射され、球面波となる。球面波は半球レンズの球面S<sub>1</sub>(曲率半径3 mm)から入射して、平面S<sub>2</sub>に集光される。測定分子はこの平面S<sub>2</sub>にスピコートする。

【公差設定】以下に、製作にあたり考慮した公差について示す。光学計算には光学設計ソフトウェアZEMAXを用いた。半球レンズで高い加工精度が要求されるのが球面S<sub>1</sub>と、レンズ厚Lである。まずはS<sub>1</sub>の加工精度について議論する。図2にS<sub>1</sub>の球面精度(P-V値)に対する集光性能の計算値を示す。図の縦軸に示す集光性能は、図1の原点Oから全立体角(4π)に放射される球面波の全エネルギーのうち、反射対物レンズに捕集されて結像レンズによって結ばれた像の第一暗環内に集められるエネルギーの割合と定義する。図2から、球面精度がλ/4以下ならば集光性能の低下は3%未満に抑えられるので、これを球面精度の公差に指定した。実際に完成した半球レンズの球面精度の検査値はλ/6.4であり、集光性能の低下は2%未満に抑えられる。

次に、レンズ厚Lについて議論する。図3に、Lの設計値(3.00 mm)からのずれΔLに対する集光性能の計算値を示す。図3をみるとΔL = ±0.10 mmでの集光性能の低下分は2%程度であり、Lに高い加工精度を要求しなくても集光性能の著しい低下は起こらない。一方、球面S<sub>1</sub>の場合とは異なり、Lのずれは軸上色収差と倍率色収差を生じるので、これらについても考慮する必要がある。図4に波長700 nmを基準にしたときの波長に対する軸上色収差の計算値を示す。グラフaがΔL = 0.00 mm、グラフcがΔL = -0.01 mmの場合で、ΔLが0.00 mmから離れるほど軸上色収差が顕著に大きくなる。ΔL = -0.01 mmの場合、400 nm ~ 700 nmの波長領域では軸上色収差は最大0.12 μmである。これはレンズペアの焦点深度0.47 μm(波長405 nm)よりも十分小さい値なので、測定には問題ない。よって、レンズ厚の公差を

-0.01 mm ≤ ΔL ≤ 0.00 mmと指定した。次に、倍率色収差について、表1に波長700 nmを基準にしたときの計算値を示す。ΔLが設計値(a)、設定公差(c)、実際のレンズの値(b)それぞれの場合について示したが、設定した公差範囲内ではΔLが倍率色収差には全く影響しない。なお、405 nm ~ 700 nmの波長領域では、倍率

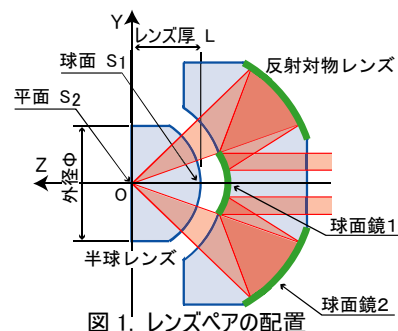


図1. レンズペアの配置

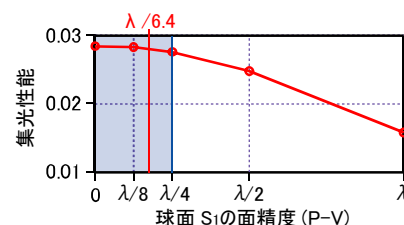


図2. 球面S<sub>1</sub>の面精度に対する集光性能。計算波長λは405 nm。青く塗りつぶしたのが設定した許容精度(λ/4以下)。赤線で示したのが完成品の検査値λ/6.4。

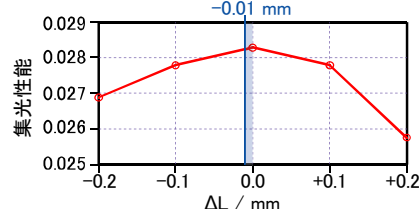


図3. 半球レンズの厚Lの設計値(3.00 mm)からのずれΔLに対する集光性能。計算波長は405 nm。青く塗りつぶした範囲が設定公差(-0.01 mm)。

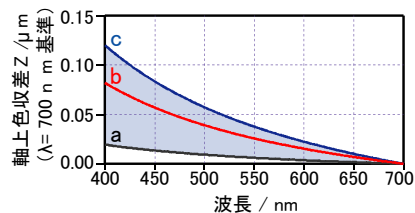


図4. 軸上色収差。ΔL = 0.00 mm(a)、ΔL = -0.0062 mm(b)、ΔL = -0.01 mm(実際の検査値)の場合(c)。

表1. 倍率色収差(λ = 700 nmを1倍とする)

波長λ	(a) ΔL = 0.0000 mm	(b) ΔL = -0.0062 mm	(c) ΔL = -0.0100 mm
700 nm	1.0000	1.0000	1.0000
633 nm	0.9988	0.9988	0.9988
532 nm	0.9962	0.9963	0.9964
473 nm	0.9940	0.9941	0.9941
405 nm	0.9902	0.9902	0.9903

色収差が1%未満に抑えられている。光軸から20  $\mu\text{m}$ 離れた位置にある分子の測定では(実際の測定ではこの程度離れた位置で使用できれば十分である)、1%の倍率の違いは0.2  $\mu\text{m}$ の位置ずれに対応する。集光領域を波長700 nmでの第一暗環半径内に固定して波長405 nmでの測定に切り替えることを想定した場合、0.2  $\mu\text{m}$ の位置ずれによって生じる集光量の損失は11%である。この程度の損失は測定に差し支えない。

【レンズペアの評価】対物レンズと半球レンズペアの評価を一分子測定によっておこなった。試料には濃度 $10^{-12}$  MのAlexa Fluor 647色素(Alexa)溶液を用い、それを合成石英基板にコートする従来の方法と、半球レンズにコートする今回の方法とを比較した。

図5に評価に用いた共焦点顕微システムを示す。励起光のレーザー(波長633 nm)は可変NDフィルターを用いて、試料上の励起光強度が $1.4 \times 10^2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ となるように調整した。この励起光をロングパスフィルターで反射し、レーザー走査のための2枚の $f = 100 \text{ mm}$ アクロマートレンズ(一方は電動、他方は固定)を通して対物レンズによって試料に集光させた。試料分子からの蛍光は励起光と逆の経路を通し、2枚のロングパスフィルターを透過させた後、 $f = 150 \text{ mm}$ のアクロマートレンズでコア径100  $\mu\text{m}$ のマルチモードファイバーにカップルし、APD(Avalanche PhotoDiode)によってその光子数を計測した。試料の光退色やブリンキングを抑えるため、試料箱内はアルゴンでパージして測定した。

図6に合成石英基板を用いた場合(A)と半球レンズを用いた場合(B)におけるAlexa 1分子の蛍光画像およびその強度断面を示す。第一暗環半径 $r_{1st}$ は合成石英基板を用いた場合が0.57  $\mu\text{m}$ (理論値0.58  $\mu\text{m}$ )であるのに対して、半球レンズを用いると0.40  $\mu\text{m}$ (理論値0.40  $\mu\text{m}$ )となり1/1.4倍になった。半球レンズを用いることによるNAの向上(1.46倍)に応じて、顕微鏡の空間分解能が上がったことを確認した。

集光量を比較するため、広い領域でイメージングをして取得された全ての1分子の輝点について、ピーク強度を計算した。図7に半球レンズを用いない場合(A)と半球レンズを用いた場合(B)における輝点のピーク強度分布をヒストグラムで示す。半球レンズを用いることで、分布が強度の強い側へシフトしている。蛍光強度の和平均は半球レンズを用いない場合の184 cpsに対し、半球レンズを用いると448 cpsとなり、2.4倍(理論値2.3倍)に増加した。NA向上に見合った集光性能の向上を確認した。

#### 【参考文献】

- [1] M. Fujiwara et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, **26**, 1395 (2009).
- [2] S. Fujiyoshi et al, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 168101 (2008).
- [3] S. Fujiyoshi et al, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 078101 (2011).

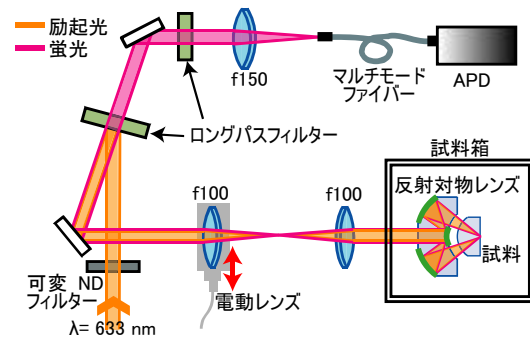


図5. 共焦点顕微鏡システム

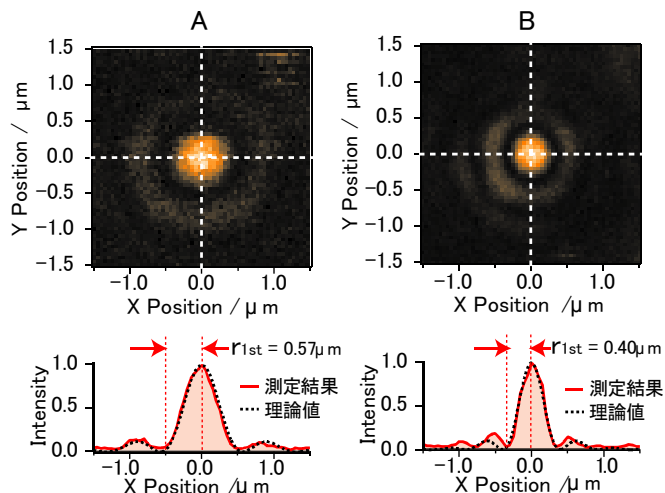


図6.合成石英基板を用いた場合(A)と半球レンズを用いた場合(B)のAlexa 1分子の蛍光画像(上段)とその強度断面(下段)。強度断面は赤の実線が測定結果で黒の破線が計算値。 $r_{1st}$ は測定結果を理論曲線にフィッティングすることで求めた第一暗環半径。

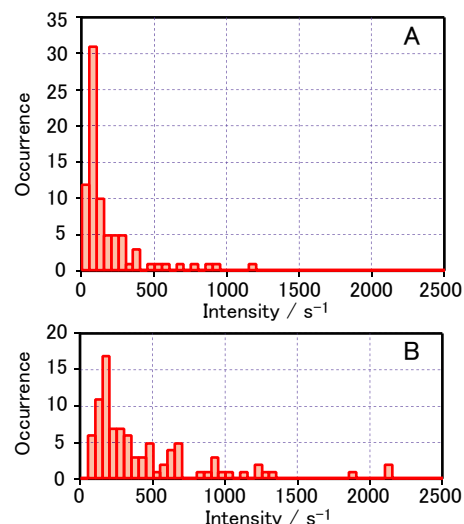


図7. 1分子蛍光の強度分布。Aが合成石英基板を用いた場合で、計測した分子の総数は80、平均蛍光強度は184 cps。Bが半球レンズを用いた場合で、分子の総数は92、平均蛍光強度は448 cps。励起光強度はいずれも $1.4 \times 10^2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

## キラルリン化合物の実験・理論的円二色性分光研究

(産総研・計測フロンティア<sup>1</sup>, 産総研・環境化学<sup>2</sup>, 早稲田大・先進理工<sup>3</sup>)

田中真人<sup>1</sup>, 韓立彪<sup>2</sup>, 朝日透<sup>3</sup>

### Experimental and theoretical circular dichroism study of chiral phosphinate

(Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST<sup>1</sup>, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, AIST<sup>2</sup>, Waseda University<sup>3</sup>) Masahito Tanaka<sup>1</sup>, Han Li-Biao<sup>2</sup>, Toru Asahi<sup>3</sup>

#### 【序】

最近、ハロゲン系難燃剤に替わる新しい難燃剤として、リン系化合物が環境対応型難燃剤として注目されている。難燃剤はプラスチック樹脂などに添加することで発火を遅らせるものである。従来のハロゲン系難燃剤は環境汚染を引き起こす恐れがあることから、RoHS規制などで使用が制限されていた。その代替であるリン系難燃剤の開発が近年進められており、安定で高品質な化合物の合成やその大量合成手法が報告されている[1]。

これらリン系化合物の中にはリン原子上に不斉中心、キラリティをもつものが存在する。これら化合物のX線結晶構造解析によるキラリティや分子構造の決定は、その結晶化の困難さからあまり進められていない。

そこで本研究では、キラルなリン化合物の紫外領域での円二色性(CD)スペクトルの分光計測と理論予測によるキラリティの決定、および分子構造予測の可能性について、キラリティが既知の化合物を用いて検討したので報告する。

#### 【実験及び計算方法】

図1に本研究で用いたリン上に不斉中心をもつキラルリン化合物である(Rp)-Menthylphenylphosphinate (1) と(Rp)-Menthylbenzylphosphinate (2) の分子構造を示す。

CDスペクトル計測は市販のCD分光計(JASCO J-800)を用いて室温条件で行った。試料はヘプタンに溶解させた。CD計測は濃度0.3~3mMで0.1cmセルもしくは1cmセルを用いて、いくつかの濃度・セル長で行い、それらを適宜つなぎ合わせて全体のCDスペクトルを計測した。

理論計算はGaussian09Wを用いて、時間依存密度汎関数法で行った。汎関数としてB3LYP、基底関数6-31+G(d,p)を構造最適化ならびにCDスペクトル計算に用いた。またPCM法を用いて溶媒効果を含めて計算を行った。得られた結果に0.3eVの半値幅のガウス関数でconvolutionして、最終的なCDスペクトルを予測した。

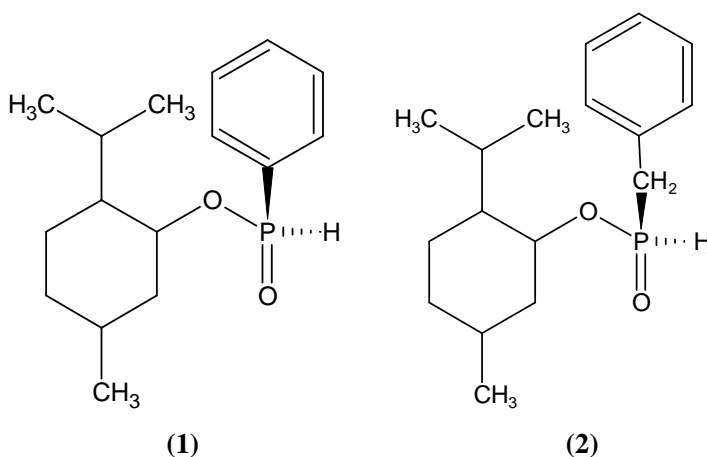


図1 本研究で用いたキラルリン化合物の分子構造

## 【結果と考察】

得られた化合物(1),(2)のCDスペクトルを図2に示す。化合物(1)は波長220nmに正、190nmに負のCDピークを示すが、化合物(2)はほぼ同じ波長域に2つの正のピークを示す。また波長260nm付近には禁制遷移によると考えられる弱いCDピークが観測されたが、この符号も化合物(1),(2)で反転していた。

化合物(1),(2)はフェニル基とベンジル基の違いしかなく、吸収スペクトルには大きな変化は無い。しかしCDスペクトルは分子構造の違いを敏感に反映し、大きなスペクトルの変化が見られている。

図3にこれら化合物の実験結果と理論計算結果の比較を示す。化合物(1)にみられる正負のスペクトル構造や化合物(2)にみられる正のみの構造の再現に成功した。得られたCDピークはベンゼン環の $\pi$ 軌道ならびにP原子のn軌道の混成状態から、ベンゼン環の $\pi^*$ 軌道への遷移が主であると予測された。まだCD係数の正確な再現や禁制遷移の再現はなされていないが、これらは今後の課題である。

これらの結果から、少なくともCDスペクトルの計測と理論計算との比較によって、リン化合物のキラリティの決定は可能であると考えられる。この手法はX線結晶構造解析などと比べて簡便であり、今後のこの手法によるキラリティ未知物質の同定を進めていく。

講演ではより詳細な計算結果や吸収スペクトルの結果などを含めて議論を行う。

## 【参考文献】

[1] <http://www.jst.go.jp/pr/info/info892/index.html>

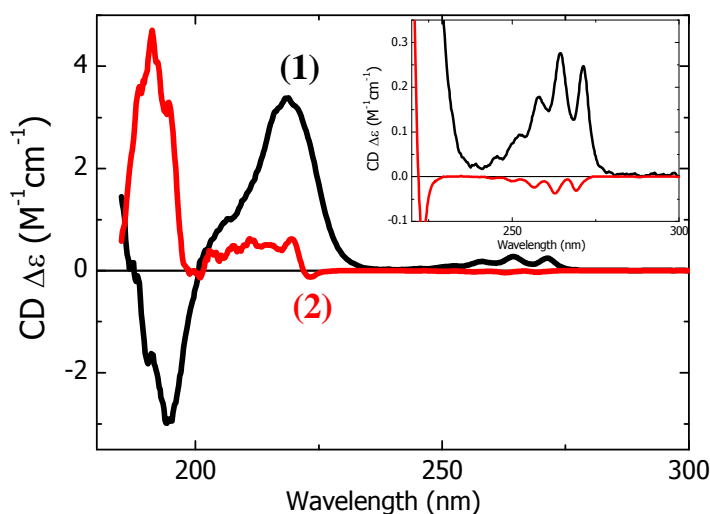


図2 キラルリン化合物のCDスペクトル計測結果 (黒線: (1), 赤線: (2)、inletは拡大図)

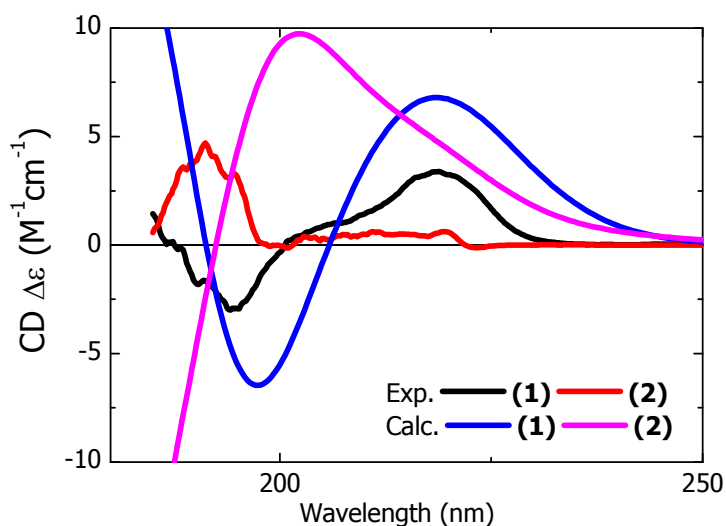


図3 キラルリン化合物のCDスペクトルの実験結果と理論計算結果の比較。

- ・ 実験結果; 黒線: (1), 赤線: (2)
- ・ 計算結果; 青線: (1), ピンク線: (2)

## 近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光法による 9,9'-ビアントリルの光励起状態の研究

(埼玉大院理工) 齊藤 友里恵, 坂本 章

### Picosecond time-resolved near-infrared Raman spectroscopic studies on the photoexcited states of 9,9'-bianthryl

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.) Yurie Saitou, Akira Sakamoto

【序】光励起された極性溶媒中の9,9'-ビアントリル(図1(a))は、一方のアントラセン環が励起された局所励起状態(LE状態)から分子内で電荷分離した状態(CT状態)へ遷移するが、無極性溶媒中ではLE状態にとどまることが知られている[1, 2]. 時間分解ラマン分光法は、短寿命過渡分子種の分子構造とダイナミクスに関する情報を同時に得る手法としてきわめて有効であるが、これまで9,9'-ビアントリルの光励起状態に対する時間分解ラマン分光法による研究は報告されていない。これは、9,9'-ビアントリルをはじめとするアントラセン誘導体が可視領域に強い蛍光を発すること、また、過渡吸収を示す近赤外領域のラマン励起レーザー光を用いた場合に、それよりも長波長の近赤外領域において性能の良い検出器があまり存在しなかったことが理由としてあげられる。これに対し、我々の研究室では、新たに導入したInGaAsアレイ検出器を用いて1064 nm励起のピコ秒時間分解ラマン分光システムの改良を行ってきた。本研究では、改良したシステムを9,9'-ビアントリルの光励起状態に応用し、LE状態とCT状態に関する知見をラマン分光学的に得ることを目的とした。まず、9,9'-ビアントリルのLE状態の近赤外光励起ピコ秒過渡ラマンスペクトルの測定を行い、そのモデルと考えられる9-メチルアントラセン(図1(b))のS<sub>1</sub>状態の過渡ラマンスペクトルと比較した。さらに、9,9'-ビアントリルのCT状態の測定を行った。

【装置】測定に用いた近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図を図2に示す。モード同期エルビウムドープファイバーレーザー(SErF)の第2高調波をシード光にした、ピコ秒チタンサファイア再生増幅器(ps-Ti:Sapphire RGA)の基本波出力(波長: 775 nm)を2つに分け、一方の光で第二高調波を発生(SHG)

させてポンプ光(波長: 388 nm)とした。さらに、もう一方の基本波出力で励起したピコ秒光パラメトリック発生増幅器(OPG/A)からのシグナル光出力(波長: 1064 nm)をプローブ(ラマン励起)光源とした。ポンプ光とプローブ光を同軸に通してサンプルに

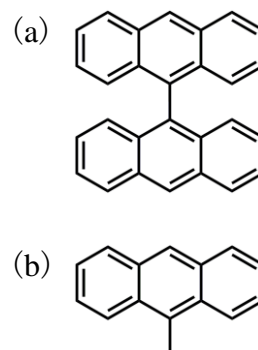


図 1(a)9,9'-ビアントリルと(b)9-メチルアントラセン

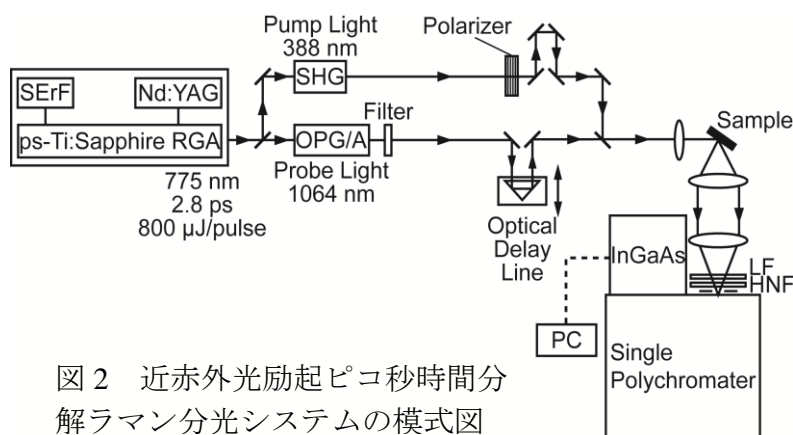


図 2 近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光システムの模式図



入射し、発生したラマン散乱光をシングルポリクロメーター(焦点距離 32 cm)で分光し、InGaAsアレイ検出器(液体窒素冷却 1024チャンネル)を用いて検出した。

【試料】9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液( $1.65 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )とアセトニトリル溶液( $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )、9-メチルアントラセンのシクロヘキサン溶液( $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )を、それぞれマグネティックギアポンプを用いて石英製フローセル(光路長1 mm)に送液した。

【結果と考察】図3に9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液を用いて遅延時間 50 ps で測定した過渡ラマンスペクトルを示す。1360  $\text{cm}^{-1}$ と 1230  $\text{cm}^{-1}$ 付近に過渡ラマンバンドを観測した(980  $\text{cm}^{-1}$ 付近の\*を付けたバンドは溶媒ベンゼンによるアーティファクト)。次に、9-メチルアントラセンのシクロヘキサン溶液を用いて遅延時間 50 ps で測定した過渡ラマンスペクトルを図4に示す。1380  $\text{cm}^{-1}$ と 1240  $\text{cm}^{-1}$ 付近に過渡ラマンバンドを観測した。9-メチルアントラセンの  $S_1$  状態の過渡ラマンスペクトルはこれまで報告されていないが、これら2つのバンドは、すでに報告されているアントラセンの  $S_1$  状態の過渡ラマンバンド(1389  $\text{cm}^{-1}$ と 1242  $\text{cm}^{-1}$ ) [3]と良く対応している。したがって、図4の過渡ラマンスペクトルは9-メチルアントラセンの  $S_1$  状態のものと考えられる。また、9,9'-ビアントリルのベンゼン溶液の測定結果(図3)と9-メチルアントラセンの  $S_1$  状態の測定結果(図4)を比較すると、スペクトルパターンが非常によく一致していることが分かる。このことから、図3の過渡ラマンスペクトルは9,9'-ビアントリルの LE 状態に帰属されると考えている。さらに、9,9'-ビアントリルのアセトニトリル溶液を用いて遅延時間 100 ps で測定した過渡ラマンスペクトルにも、今のところ S/N 比が高くないものの、1370  $\text{cm}^{-1}$ と 1250  $\text{cm}^{-1}$ 付近に2つの過渡ラマンバンドを観測した。9,9'-ビアントリルのアセトニトリル溶液の過渡吸収は、1.2ps で LE 状態の吸収が消滅し、300 ps まで9,9'-ビアントリルの CT 状態の吸収が観測されることが報告されている[2]。このことから、アセトニトリル溶液において遅延時間 100 ps で観測された2つの過渡ラマンバンドは CT 状態によるものと考えられる。今後は CT 状態のスペクトルの S/N 比を上げて、LE 状態の過渡ラマンスペクトルと比較することにより、9,9'-ビアントリルの光励起状態の解明を目指す。

参考文献

- [1] M. A. Kahlow, T. J. Kang, and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6452 (1987).
- [2] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 210 (2004).
- [3] A. Sakamoto, H. Okamoto, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 76 (1998).

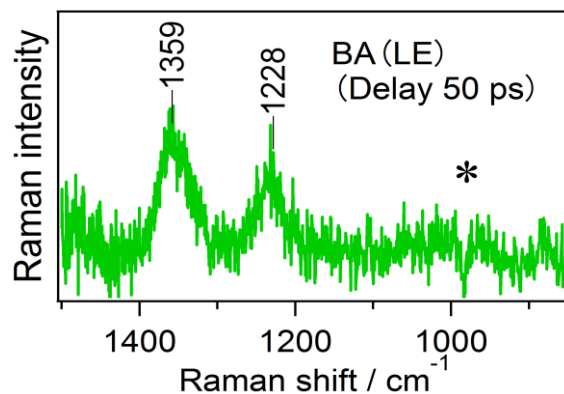


図3 9,9'-ビアントリル(ベンゼン溶液)の過渡ラマンスペクトル

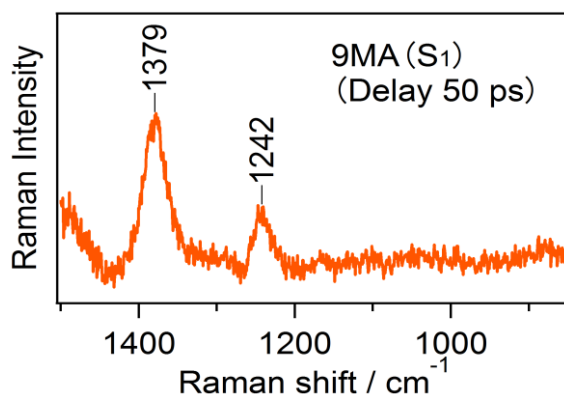


図4 9-メチルアントラセン(シクロヘキサン溶液)の過渡ラマンスペクトル

2P023

## パラ位を置換した 3-ヒドロキシフラボン類の 結晶構造と分子内プロトン移動

(愛知教育大<sup>1</sup>, 九大院理<sup>2</sup>) 日野和之<sup>1</sup>, 佐々木雄亮<sup>1</sup>, 中野博文<sup>1</sup>, 中島清彦<sup>1</sup>, 関谷博<sup>2</sup>

### Crystal structure and intramolecular proton transfer reaction of 3-hydroxyflavone derivatives

(Aichi Univ. of Edu.<sup>1</sup>, Grad. Sch. of Sci., Kyushu Univ.<sup>2</sup>) Kazuyuki Hino<sup>1</sup>, Yusuke Sasaki<sup>1</sup>,  
Hirofumi Nakano<sup>1</sup>, Kiyohiko Nakajima<sup>1</sup>, Hiroshi Sekiya<sup>2</sup>

**【序】** 3-ヒドロキシフラボン誘導体は、通常励起状態 ( $N^*$ ) と互変異性化励起状態 ( $T^*$ ) の間で励起状態分子内プロトン移動 (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 反応を示し、 $N^*$  状態と  $T^*$  状態からそれぞれエネルギーが大きく異なる蛍光が観測される。蛍光極大波長や蛍光強度比は分子の置かれた化学的環境に強く依存するため、そのプローブとしての応用が期待されている。無置換の3-ヒドロキシフラボン (3HF) は、非プロトン性溶媒中で励起するとすぐにESIPT反応を起こし  $T^*$  状態に変化するため、 $T^*$  状態からの発光しか観測されない。一方、電子供与基であるジエチルアミノ基をフェニル基のパラ位に導入した4'-ジエチルアミノ-3HFの場合には、励起状態でジエチルアミノ基からカルボニル基へ電荷が移動し、 $N^*$  状態がより安定化するため、 $N^*$  と  $T^*$  状態の間に平衡が存在するようになる。本研究では、電子求引基であるニトロ基をフェニル基のパラ位に導入する (4'-ニトロ-3HF)。電子求引/電子供与基を導入して変化する3HFの電子状態の性質を分光測定で、構造パラメーターをX線結晶構造解析で調べ、プロトン移動がどのような影響を受けるか明らかにすることを目的とする。

**【実験】** *o*-ヒドロキシアセトフェノンと *p*-ニトロベンズアルデヒドを塩基性エタノール中で脱水縮合し、カルコンとした。引き続き、カルコンを過酸化水素水で酸化環化して、4'-ニトロ-3HFを得た。再結晶により得られた単結晶のX線結晶構造解析を行った。同時に、試料を分光分析用溶媒に溶解し、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

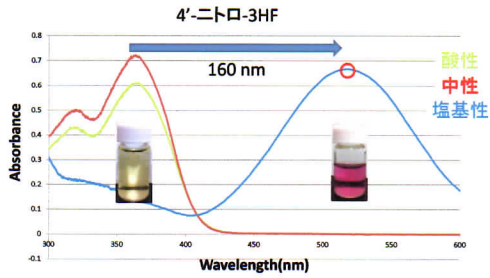
**【結果と考察】** 4'-ニトロ-3HFの吸収スペクトルを測定した結果、3HFと比較して、約 20 nm 長波長シフトした。4'-ジエチルアミノ-3HFでは約 60 nm 長波長シフトした。吸収スペクトルの pH 変化で特徴的だった点は、4'-ニトロ-3HFの最大吸収波長が、中性から塩基性条件に変わると約 160 nm も長波長シフトしたことである。4'-ジエチルアミノ-3HFでは、中性から酸性条件に変わると約 60 nm 短波長シフトした。これらは、それぞれ励起状態でアニオンまたはカチオンの電荷を分子全体に分散させるためであると考えている。

4'-ニトロ-3HFの蛍光スペクトルには、プロトン性溶媒であるメタノール中で  $N^*$  状態からの発光が観測されたが、他のプロトン性溶媒中では  $T^*$  状態からの発光しか観測されなかった。4'-ジエチルアミノ-3HFの場合には、すべてのプロトン性溶媒中において  $N^*$  状態からの発光しか観測されなかった。3HFの場合には  $T^*$  状態からの発光しか観測されないため、プロトン移動は、3HF > 4'-ニトロ-3HF > 4'-ジエチルアミノ-3HFの順で起こりやすいことが分かった。

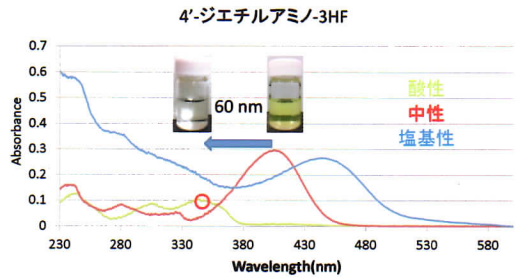
X線結晶構造解析から、4'-ニトロ-3HFの結晶充填では、隣接分子間でフェニル環とクロメン環が  $\pi$ - $\pi$  相互作用していることが分かった。一方、4'-ジエチルアミノ-3HFでは隣接分子間でクロメ



ン環同士が $\pi$ - $\pi$ 相互作用している。分子内の水素結合距離を短い順に並べると、3HF の 2.193 Å、4'-ニトロ-3-HF の 2.261 Å、4'-ジエチルアミノ-3HF の 2.293 Å となる。水素結合距離の順序は蛍光観測によって明らかになったプロトン移動の起こりやすさの順序に一致する。以上のことからプロトン移動の起こりやすさは分子内の水素結合距離に関係していると考えられる。

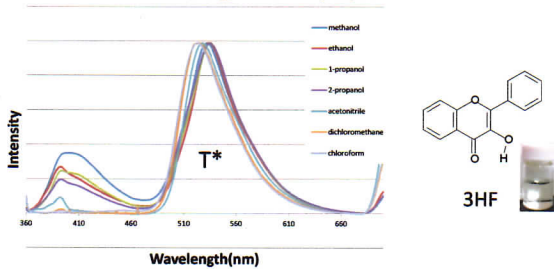


溶媒 アセトニトリル

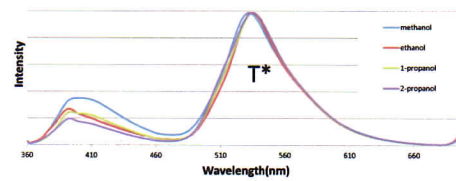


溶媒 アセトニトリル

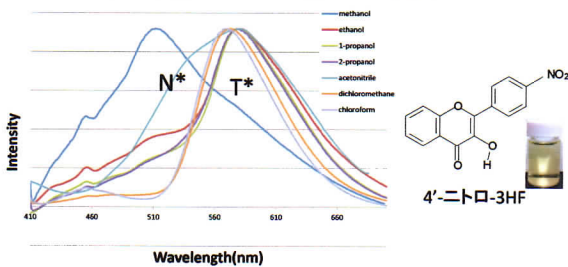
T\*状態からの発光



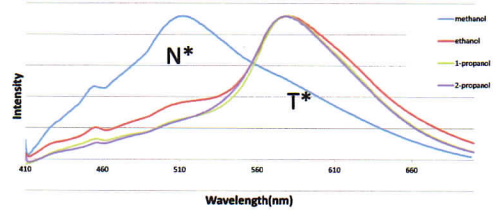
プロトン移動は阻害されず、T\*状態から発光



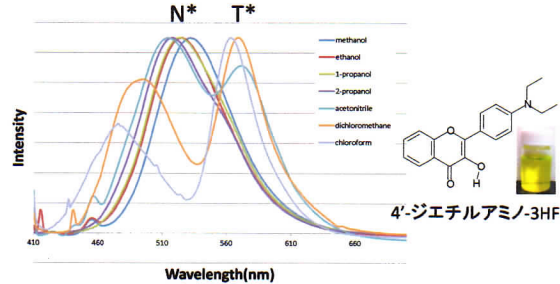
メタノール中ではN\*状態からの発光で他の溶媒中ではT\*状態からの発光



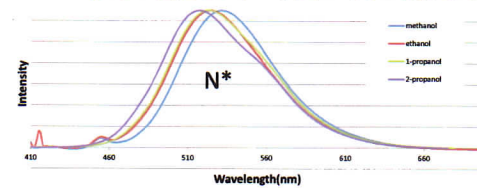
極性の最も高いメタノール以外のプロトン性溶媒中では4'-ニトロ-3HFのプロトン移動が阻害効果を上回る



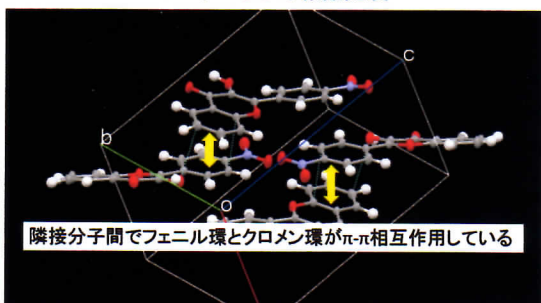
プロトン性溶媒中ではN\*状態からの発光、非プロトン性溶媒では二重蛍光を示す



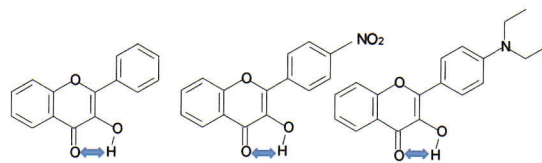
プロトン移動は阻害され、N\*状態からしか発光しない



4'-ニトロ-3HFの結晶充填



分子内水素結合距離



$$2.193 \text{ \AA} < 2.261 \text{ \AA} < 2.293 \text{ \AA}$$

分子内水素結合距離の順序は蛍光観測で明らかになったプロトン移動の起こりやすさと一致する

## 2P-024

9,10-ジフェニルアントラセンの三重項融合反応における磁場効果

(新潟大学<sup>1</sup>、信州大学<sup>2</sup>、科学技術振興機構 CREST<sup>3</sup>)

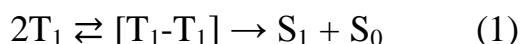
横山佳奈<sup>1</sup>、脇川祐介<sup>1</sup>、藤森準一<sup>2</sup>、伊藤冬樹<sup>2</sup>、生駒忠昭<sup>1,3</sup>

Magnetic field effect on triplet fusion reaction of 9,10-Diphenylanthracene

(Niigata Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ.<sup>2</sup>, CREST-JST<sup>3</sup>)

Yokoyama Kana<sup>1</sup>, Wakikawa Yusuke<sup>1</sup>, Fujimori Jun-ichi<sup>2</sup>, Ito Fuyuki<sup>2</sup>, Ikoma Tadaaki<sup>1,3</sup>

【序】近年、有機太陽電池における三重項再結合が報告され、生成される励起三重項状態のキャリアダイナミクスに与える影響が注目されている。励起三重項状態は長寿命なため励起三重項状態間あるいはキャリアと衝突し、有機薄膜中において種々のダイナミクスを起こすことが提唱されている。本研究の目的は、凝縮系における衝突反応について有用な知見を与える外部磁場効果測定を利用し、励起三重項状態の二分子反応である三重項融合反応



のスピンドイナミクスを明らかにすることである。(1)式の反応前後で電子スピン角運動量が変化しており、スピンドイナミクスが重要な役割を果たしていると推測される。

三重項融合反応のモデル系として、実験条件を容易に制御できる溶液を用いた。単色光 ( $h\nu_{IN}$ ) を用いて Platinum Octaethylporphyrine (PtOEP) を選択的に励起する (㉠)。

PtOEP の励起一重項 ( $S_1$ ) 状態 ( $^1PtOEP$ ) は、量子収率ほぼ 1 で励起三重項 ( $T_1$ ) 状態 ( $^3PtOEP$ ) へと系間交差する (㉡)。 $^3PtOEP$  は蛍光量子収率の高い 9,10-Diphenylanthracene (DPA,  $\phi_F = 0.91$ ) とエネルギー移動を起こし、DPA の  $T_1$  状態 ( $^3DPA$ ) を生成する (㉢)。 $^3DPA$  二分子の衝突で、DPA の  $S_1$  状態 ( $^1DPA$ ) と基底一重項 ( $S_0$ ) 状態が生成する三重項融合反応を起こす (㉣)。生成した  $^1DPA$  は直ちに蛍光 ( $h\nu_{OUT}$ ) を発して失活する (㉤)。

【実験】  $6.0 \times 10^{-5} M$  の PtOEP を溶かした DPA の Dichloromethane 溶液を、凍結-減圧-融解法により脱気したのち高純度石英管に封管した。

PtOEP の Q 帯波長に一致した 532 nm のナノ秒パルス YAG レーザー (Crylas FDSS 532-150-I、繰返し周波数：20 Hz) を照射したときの発光スペクトルを多チャンネル分光器 (HAMAMATSU, PMA C10027) で測定した。また、適切なバンドパスフィルターで分光した発光を光電子増倍管 (HAMAMATSU, R7400U-01) に導き、発光強度の時間変化を計測した。さらに、電磁石 (TAMAGAWA FACTORY, YSV5410C-061.5) を用いて試料に磁場  $B$  を印加した。

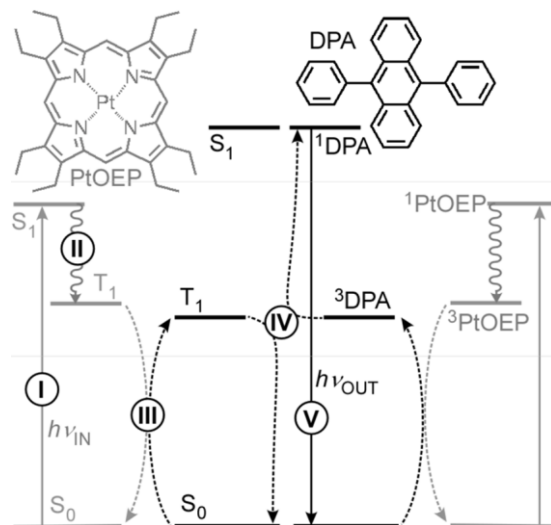


図 1. 三重項増感剤 (PtOEP) を用いたジフェニルアントラセン (DPA) の三重項融合反応素過程。

【結果と考察】濃度  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  の DPA の溶液中に共存する PtOEP を選択励起したとき観測された発光スペクトルを図 2 に赤線で示した。400-600nm に強い発光と 610-900nm に弱い発光スペクトルが検出された。DPA ならびに PtOEP の発光スペクトルと比較すると、短波長側のスペクトルが  $^1\text{DPA}$  の蛍光、長波長側のスペクトルが  $^3\text{PtOEP}$  の燐光と帰属された。 $^1\text{DPA}$  蛍光および  $^3\text{PtOEP}$  燐光強度に対する励起光強度依存性の両対数プロットは、それぞれ 1.6 と 1.0 の傾きを示した。以上の観測結果は、図 1 に示した PtOEP 光励起で始まる複数の素過程によって  $^1\text{DPA}$  が生成していることを示している。

DPA が  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  の溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度の時間変化を図 3 に赤線で示した。 $^1\text{DPA}$  蛍光は  $2 \times 10^{-5} \text{s}$  まで成長し、 $10^{-5} \text{s}$  領域でゆっくり減少した。観測された時間変化の立ち上がりは、分子間エネルギー移動<sup>④</sup>による  $^3\text{DPA}$  濃度の時間変化を表す速度式を用いて再現することができた。DPA 濃度を  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  に増加させると、 $^3\text{PtOEP}$  燐光強度は減少し(図 2)、立ち上がりが著しく早くなり(図 3)、 $^3\text{PtOEP}$  から DPA へのエネルギー移動と符合する。一方、 $^1\text{DPA}$  蛍光の減衰は、三重項融合による  $^3\text{DPA}$  二分子的減衰<sup>⑤</sup>に加え、 $^3\text{DPA}$  の単分子的減衰を考慮した速度式を用いて再現することができた。

図 3 には、磁場に起因した蛍光強度( $F$ )変化の百分率 ( $\text{MFE} = 100[F(B) - F(0)]/F(0)$ ) を磁場強度に対してプロットした。早い時間の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度は磁場中で減少し、遅い時間の蛍光強度は増加した。早い時間における蛍光の減少は、三重項融合反応の遷移状態  $[T_1 - T_1]$  対における系間交差の磁場効果を考慮すると定性的に理解できた<sup>[1]</sup>。発表では、磁場効果の時間変化ならびに DPA 濃度効果から、三重項融合機構について議論する。

[1] *Phys. Rev.* B26, 2584 (1982).

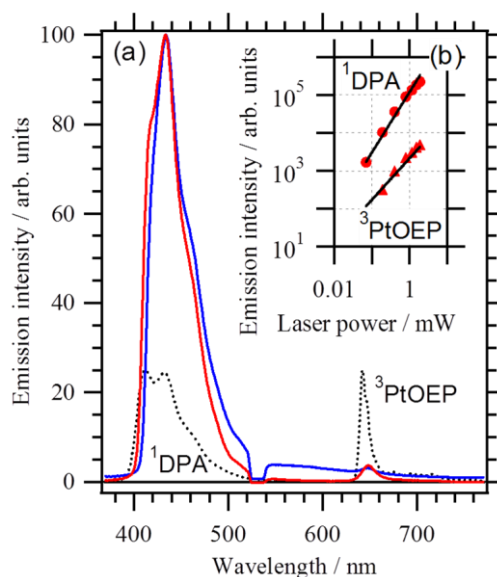


図 2. PtOEP-DPA 混合溶液の発光スペクトル(a)と励起光強度依存性(b)。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ (赤線)と  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ (青線)。破線は  $^1\text{DPA}$  蛍光と  $^3\text{PtOEP}$  燐光スペクトル。

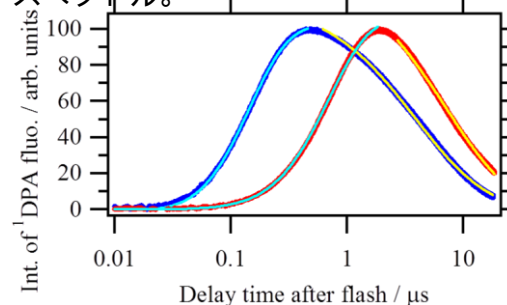


図 3. PtOEP-DPA 混合溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度の時間変化。最大値で規格化した。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$  (赤線)と  $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ (青線)。水線と黄線はフィッティング曲線。

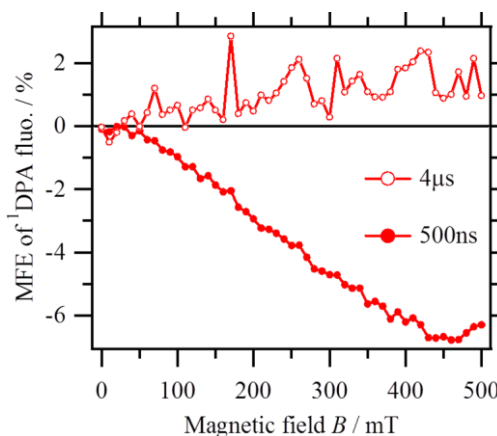


図 4. PtOEP-DPA 混合溶液の  $^1\text{DPA}$  蛍光強度に対する磁場効果。DPA 濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 。



## 2P-025

レーザープラズマ誘起 X 線を光源とした溶液試料の時間分解 X 線散乱測定：  
X 線源の増強と測定精度の評価

(東北大院理) 五月女光, 東遥介, 梶本真司, 福村裕史

Enhancement of laser plasma X-ray intensity and the accuracy evaluation  
in time-resolved X-ray scattering measurement of solution

(Tohoku Univ.) Hikaru Sotome, Yosuke Azuma, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】高強度パルスレーザー光を金属や液膜表面に集光照射すると、レーザープラズマが生成し超短パルス X 線が放出される。このようにして発生させたパルス X 線は実験室規模で利用できサブピコ秒のパルス幅を持つため、光励起状態や光反応中間体の分子構造を直接観測可能な時間分解 X 線回折・散乱(TR-XRD)測定の X 線源として用いられている<sup>[1]</sup>。しかし、放射光 X 線に比べそのフォトン数は圧倒的に少なく測定にはしばしば困難がある。近年、レーザープラズマ誘起 X 線の発生効率には周囲のガス環境に強く依存し、真空中やヘリウムガス中で増強されることが報告されている<sup>[2][3]</sup>。真空中またはガスチャンバー内で X 線を発生させることは効率的に X 線強度を上げる方法であるが、個々のレーザーパルスに対して新しいターゲットを供給するためには、チャンバー内で使用可能な回転・並進ステージが必要になる。また、ターゲットより飛散するデブリから集光素子を保護する機構も必要になる。本研究では、このような複雑な真空系やメカニカルな機構を使用せずレーザープラズマにヘリウムガスを吹き付ける簡便な方法で、X 線強度を上げることに成功した。また、この増強された X 線源を用いて溶液試料の TR-XRD 測定を行う上で達成しうる S/N 比を見積もった。

【実験】Fig. 1 に X 線発生系の模式図を示す。対物レンズ(Mitsutoyo, 20x)を用いてフェムト秒レーザー光(800 nm, 150 fs, 2.5 kHz, 680  $\mu$ J/pulse)を鉄柱ターゲット表面に集光照射した。鉄柱ターゲットはモーター駆動のステージにより回転・並進させ、個々のレーザーパルスに対して新しい表面を供給した。ガラスキャピラリーを用いて対物レンズの焦点位置にヘリウムガスを噴出させ、ヘリウムガス雰囲気下にプラズマを形成した。プラズマより発散する X 線の一部をガイガー・ミュラー計数管(Health Physics Instruments, model 5000)を用いて検出し、その強度をモニターした。また、レーザー光に対し垂直方向に放出された X 線を X 線レンズ(IFG, elliptical capillary)により準平行光とし、

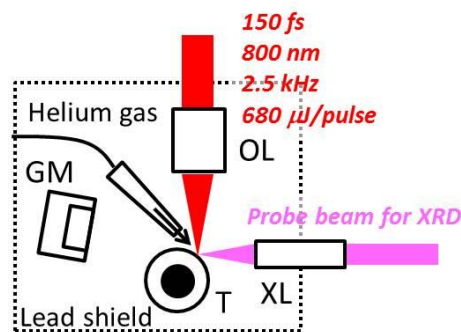


Fig. 1. X線発生系(GM: ガイガー・ミュラー計数管, OL: 対物レンズ, XL: X線レンズ, T: 鉄柱ターゲット)

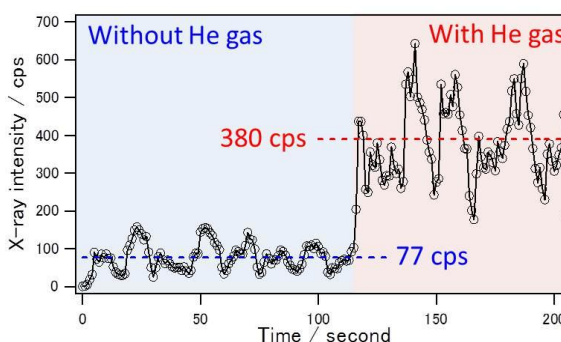


Fig. 2. ヘリウムガスの有無による X 線強度の変化

TR-XRD 測定のプローブ光とした。ジェットセルより吐出させた溶液試料に X 線を照射し、X 線 CCD を用いてその散乱 X 線を検出した。測定は全てフォトンカウンティング法により行った。

【結果と考察】 Fig. 2 にヘリウムガスの有無による X 線強度の変化を示す。X 線強度はターゲットの上下方向の並進運動に合わせて時間変化しており、ヘリウムガス未使用時では平均して 77 cps であった。一方、ヘリウムガスをプラズマに吹き付け始めるとその強度は急激に増加し平均強度 380 cps を得た。ヘリウムガスの有無により約 5 倍増強されたことになる。これはヘリウムガス雰囲気下ではプラズマから放出される電子の平均自由行程が空気中より伸び、ターゲット表面において内殻励起による X 線発生に関与できる電子の数が増加したためと考えられる<sup>[2]</sup>。

この増強された X 線源を用いてどれほどの S/N 比の溶液試料の散乱強度曲線が得られるかを確認するため、シクロヘキサンの XRD 測定を行った。Fig. 3 にその XRD 像を示す。2θ = 22 deg. 付近の散乱ピークはシクロヘキサン溶媒中の平均分子間距離を反映している。増強された X 線源を用いることで、よりノイズの少ない散乱像を取得することができた。10 分間の測定で達成された S/N 比は約 10 であった。

長時間積算によりさらなる S/N 比の向上が期待されるが、環境放射線によるノイズが増加する懸念もある。そこで単位時間当たり X 線 CCD が検出する、溶液試料からの散乱 X 線のフォトン数(シグナル)と環境放射線のフォトン数(バックグラウンド)を測定・比較した。Fig. 4 に各々の測定における X 線 CCD に生じた電荷量に対するピクセル数のヒストグラムを示す。フォトンカウンティング法によりシグナルとする領域からフォトン数を計数した結果、単位時間当たりのシグナルとバックグラウンドはそれぞれ、1379 photons/min, 13 photons/min であった。これらの値から、達成される最大の S/N 比はおおよそ 100 と見積もられる。

#### 【参考文献】

- [1] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai et al; Science. **306**, 1771 (2004)
- [2] M. Hada, J. Matsuo, Appl. Phys. B, **99**, 173(2010)
- [3] M. Hagedorn, J. Kutzner, G. Tsilimis, H. Zacharias, Appl. Phys. B, **77**, 49(2003)

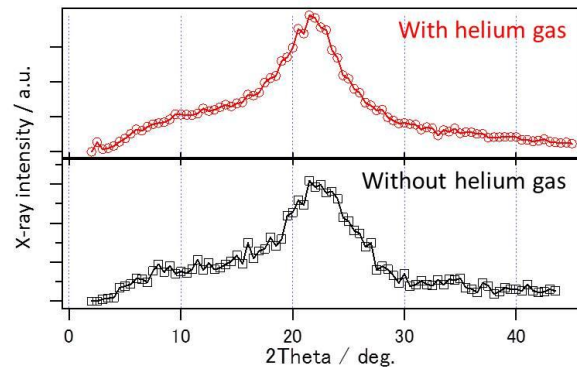


Fig. 3. シクロヘキサンの X 線散乱像(測定時間各 10 分)

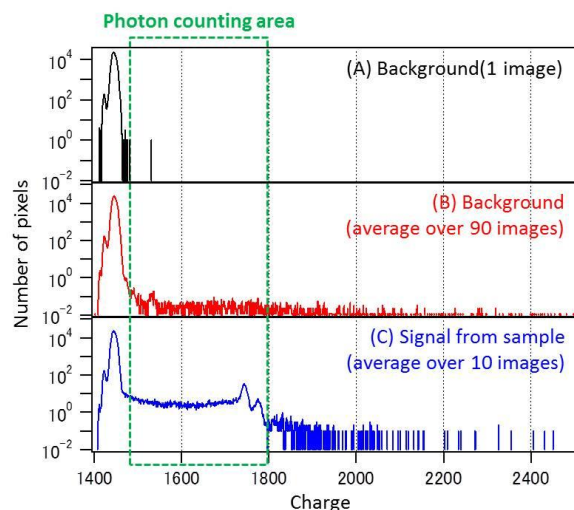


Fig. 4. X 線 CCD に生じた電荷量に対するピクセル数のヒストグラム (A)バックグラウンド(露光 1 回) (B)バックグラウンド(露光 90 回の平均) (C)試料からのシグナル(露光 10 回の平均)