

アルキルトリメチルアンモニウムカチオン系イオン液体における静的・動的物性の検討  
 (電力中央研究所<sup>1</sup>、産業技術総合研究所<sup>2</sup>、新潟大院自然<sup>3</sup>) ○関 志朗<sup>1</sup>、芹澤 信幸<sup>1</sup>、  
 小野 新平<sup>1</sup>、竹井 勝仁<sup>1</sup>、都築 誠二<sup>2</sup>、早水 紀久子<sup>2</sup>、土井 寛之<sup>3</sup>、梅林 泰宏<sup>3</sup>

## Static and Transport Properties of Alkyl-trimethylammonium Cation-based Room-temperature Ionic Liquids

(<sup>1</sup>Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>3</sup>Graduate School of Science and Technology, Niigata University) Shiro Seki,<sup>1</sup> Nobuyuki Serizawa,<sup>1</sup> Shimpei Ono,<sup>1</sup> Katsuhito Takei,<sup>1</sup> Seiji Tsuzuki,<sup>2</sup> Kikuko Hayamizu,<sup>2</sup> Hiroyuki Doi,<sup>3</sup> Yasuhiro Umebayashi<sup>3</sup>

### 1. 緒言

室温においても液体状態を示す塩である、イオン液体 (Room Temperature Ionic Liquids: RTILs) は難燃性・難揮発性・高イオン導電率等の性質を示し、Li 二次電池<sup>1)</sup>、有機電界効果トランジスタ<sup>2)</sup>用の電解質材料等、幅広い応用が期待されている。RTILs は陽イオンと陰イオンの液体構造組み合わせにより無数の液体種が考えられるため、分子構造と物性相関の明確な把握が今後の応用展開・発展に関しては非常に重要である。本発表では、分子構造と各種物性の相関を実験的・計算科学的に相互理解することを目的とし、動的特性・静的特性等を区別した考察結果について報告する。また、実験的手法と計算科学的手法での傾向・度合いの一致傾向について検証する。

### 2. 実験・計算

モデル物質として、トリメチルアンモニウムカチオンに結合するアルキル鎖長を変化させた RTILs 5 種 (n=3, 4, 5, 6, 8 : 図 1) を用い、実験的に密度・屈折率・粘度・イオン伝導度・自己拡散係数・高エネルギー X 線による液体構造をそれぞれ測定した。また計算科学的手法を用いて、分極率・自己拡散係数を算出した。

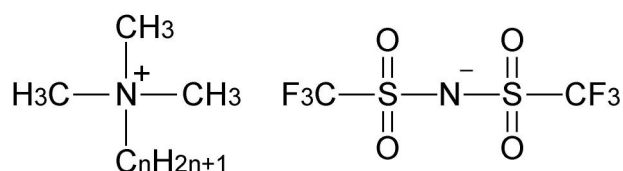


Fig. 1 Chemical structures of RTILs used in this study.

### 3. 結果と考察

得られた実験値、計算値をそれぞれ、(a) 静的な物性、(b) 動的な物性・輸送特性、(c) その他の物性の 3 つに分類して考察を行った。得られた物性の特徴を表 1、まとめを表 2 に示す。

#### (a) 【静的な物性】密度、屈折率、分極率

動きを伴わない、密度・屈折率は温度変化に対して直線的な変化を示し、測定温度に影響することなく屈折率は分極率/モル体積 (分子量・密度から算出) との間に正の相関を持つことがわかった。広範な分子構造が考えられる RTILs における物性の一般化可能例<sup>3)</sup>であり、静的物性に関しては実験と計算での相関高い一致が見出された。

**(b) 【動的な物性・輸送特性】粘度、イオン伝導度、自己拡散係数**

マクロな動きを伴う、粘度・イオン伝導度はアルキル鎖長の変化に対して、それぞれ増大・低下し、イオン径増大による運動性の低下を示す傾向が見られた。また、<sup>1</sup>H（カチオン）、<sup>19</sup>F（アニオン）核に関してそれぞれ PGSE-NMR 法を用いて自己拡散係数（D）を其々測定し、カチオン・アニオン双方の動きを別個に測定した。アルキル鎖長の増大と共に運動性は低下し、D も其々減少する傾向を示した。実験値との完全な数値一致には至らないが、MD シミュレーションで得られた傾向<sup>4)</sup>もこれと一致した。

**(c) 【その他の物性】Ionicity（イオン解離度）、高エネルギーX線解析**

RTILs 中のイオン解離度を表す Ionicity<sup>5)</sup>は、アルキル鎖長の延伸に伴い減少する傾向が見られた。高エネルギーX線解析との相互検証により RTIL 分子内での相分離構造の変化等が示唆された。発表では、これらの物性相関を総合して詳細に報告する予定である。

参考文献 1) S. Seki et al, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10228 (2006). 2) S. Ono et al, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103313 (2008). 3) S. Seki et al, *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 2211 (2012). 4) S. Tsuzuki et al, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10641 (2009). 5) A. Noda et al, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001).

**Table 1** Changes of various physicochemical properties of RTILs with alkyl chain length change

項目	実験 or 計算	結果	理由
1.密度	実験	低下	カチオン分子のパッキングの効果等
2.屈折率	実験	上昇	モル体積の変化等（分極率/モル体積に支配される）
3.分極率	計算	上昇	電子分極性の変化等
4.粘度	実験	上昇	分子径・相互作用の変化等
5.イオン伝導度	実験	低下	粘性・解離状態の変化等
6.自己拡散係数 (PGSE-NMR)	実験	低下	粘性・解離状態の変化等
7.自己拡散係数 (MD シミュレーション)	計算	低下	(分子径の変化) (分子量の変化)
8.Ionicity	実験	低下	相分離構造の変化等
9.高エネルギーX線回折	実験	低角変化	相分離構造の変化等

**Table 2** Summaries of various categorized physicochemical properties of RTILs

項目	実験	計算	一致傾向・度合い
静的な物性	1,2	3	傾向の一致が見られ、概ね一般化が可能。
動的な物性・輸送 特性	4,5,6	7	計算科学的手法により、実験と同様の傾向を得られる。値の厳密な一致は難しい。
その他の物性	8,9	-	実験の結果を計算で考察可能。

## 四級アンモニウムおよびイミダゾリウム系イオン液体中における

## 一重項酸素りん光スペクトルと寿命への溶媒効果

(東工大院理工\*, ハイデラバード大化学\*\*) ○河合明雄\*, 吉田 剛\*, Khara Dinesh C.\*\*,  
Samanta Anunay\*\*

Dispersed Phosphorescence Spectra and Lifetimes of Singlet Molecular Oxygen  
in Ammonium-based and Imidazolium-based Ionic Liquids

(Tokyo Tech. \*, Univ. Hyderabad\*\*) ○Kawai Akio\*, Yoshida Tsuyoshi\*, Khara Dinesh C.\*\*,  
Samanta Anunay\*\*

**【序】** イオン液体は、イオン分子のみで構成される液体で、その溶媒効果が分子性液体とどのように異なるか興味深い。イオン液体の内部構造については、MD 計算によりドメイン構造の存在が示唆され、これがイオン液体中の特異な現象に関連していると考えられている。我々は、イオン液体中における励起状態の緩和過程や光化学反応の理解とその応用への貢献を目指し、イオン液体自体やイオン液体中の溶質の電子状態に関する分光計測を行っている[1-3]。特に、有機色素分子や酸素の励起状態の緩和や溶媒との相互作用、フォトクロミック化合物の光異性化など[3]、光化学反応素過程の解明に取り組んでいる。

本研究では、様々なイオン液体中において、 $O_2$  分子をプローブとした分光学的研究を行った。酸素分子の最低励起一重項状態 ( $O_2(a^1\Delta_g)$ ) からの  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$  リン光分散スペクトルおよびリン光寿命を測定し、単純な二原子分子に対する溶媒和の効果が発光線の線幅やピーク位置、励起状態緩和機構をもとに探求し、ドメイン構造との関連について理解することを目指した。イオン液体としては、カチオンのアルキル鎖長に色素蛍光スペクトルや色素分子回転が大きく依存することが報告[4] された、モルフォリニウム系イオン液体(図1)を中心に報告する。

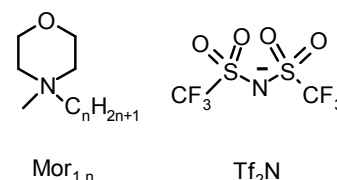


図1 モルフォリニウム系カチオンを構成イオンとするイオン液体

**【実験】** イオン液体中での一重項酸素  $O_2(a^1\Delta_g)$  の発生は、溶質として溶解したメチレンブルーカチオン(MB)を光増感剤とした溶存酸素へのエネルギー移動を利用して行った。励起光源には、532 nm Nd<sup>+</sup> YAG レーザー光 (Continuum, Surelite) を用いた。 $O_2(a^1\Delta_g)$  の近赤外リン光は、分光器 (SOLAR T II MS3500) によって波長分散し、1270 nm 付近の発光を光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて時間分解検出した。溶媒のイオン液体としては、カチオンとしてイミダゾリウム系、4 級アンモニウム系を、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ( $Tf_2N$ ) と tetrafluoroborate ( $BF_4$ ) を持つものをおもに用いた。

**【結果と考察】** 図2はイオン液体  $N_{3111}Tf_2N$  中のMBをレーザー励起した際に観測された  $O_2(a^1\Delta_g)$  の時間分解分散りん光スペクトルである。スペクトルはローレンツ線型で解析でき、ピーク波長は1272.5 nmであった。また、このりん光強度の時間変化をピーク波長でモニターしたところ、レーザー照射後に (1) MBからの増感による立ち上がり、(2)  $O_2(a^1\Delta_g)$  生成後の指数関数的な減衰、が観測された。減衰成分の解析より  $N_{3111}Tf_2N$  中の  $O_2(a^1\Delta_g)$  寿命を72  $\mu s$  と決定した。同様の測定を様々なイオン液体中で行ったところ、波長および寿命はイオン液体に依存して変化し、特に寿命は4.4~72  $\mu s$  と大きく異なった。

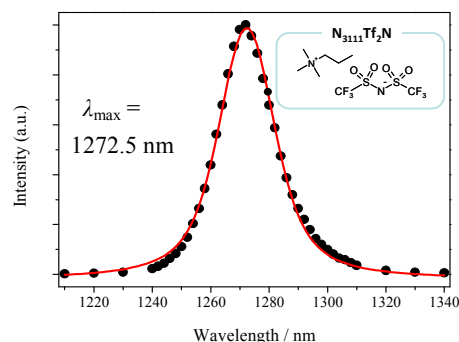


図2 イオン液体  $N_{3111}Tf_2N$  中の  $O_2(a^1\Delta_g)$  の時間分解分散りん光スペクトル

寿命はアニオンの種類に大きく依存し、アニオンが  $Tf_2N^-$  では長寿命、 $BF_4^-$  や  $CF_3SO_3^-$  では短寿命であった。また、ハロゲンアニオンではりん光が見られない。アニオンは、その種類に依存して電子ドナー性が異なる。強い電子ドナー性をもつアニオンは、励起分子との電荷移動相互作用による緩和を引き起こすと推測され、イオン液体中でもこの電荷移動消光で  $O_2(a^1\Delta_g)$  の寿命が定まっている可能性が高い。一般に酸素分子は無極性溶媒への溶解度が高く、電荷をもつアニオンの依存性が見られたのは興味深い。この結果は、 $O_2(a^1\Delta_g)$  がアニオンの作る極性の高いドメインに存在することを示唆する。

イオン液体はカチオンにアルキル鎖置換したものが多く、この鎖長が液体物性に大きな影響を及ぼす。

図3は、イミダゾリウム系およびモルフォリニウム系カチオンをもつイオン液体での  $O_2(a^1\Delta_g)$  寿命をアルキル鎖長(C原子数  $n$  で評価)に対してプロットしたものである。図には分子性溶媒の  $n$ -alkane や  $n$ -alcohol 中の寿命もプロットした。 $Tf_2N^-$  のイオン液体では、アルキル鎖が長くなるほど短寿命化している。 $O_2(a^1\Delta_g)$  の寿命は、溶媒のCH伸縮振動がエネルギー緩和を促進することが知られている。 $Tf_2N^-$  のイオン液体は、アルキル鎖長が短い場合は40  $\mu s$  以上の長寿命であるが、鎖長が短くなると  $n$ -alkane や  $n$ -alcohol 中の20~30  $\mu s$  に近づく。鎖長が長い場合、 $O_2(a^1\Delta_g)$  がアルキル鎖の作る無極性ドメインに存在する確率が上がり、CH伸縮振動による緩和を受けて寿命が短くなると考えられる。 $BF_4^-$  のイオン液体では、 $n$ -alkane や  $n$ -alcohol 中の20~30  $\mu s$  よりも短い。これは上述のように  $BF_4^-$  による緩和が速いためと考えられ、無極性ドメインの影響すなわちアルキル鎖長依存性はあらわになっていない。

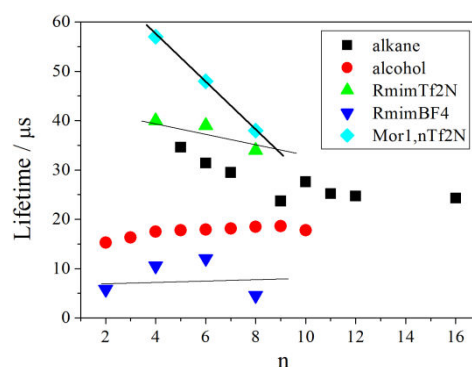


図3  $O_2(a^1\Delta_g)$  りん光寿命のイオン液体側鎖長依存性。Rmimはイミダゾリウム系カチオンで、N-アルキル鎖  $R=C_nH_{2n+1}$  の  $n$  依存性。

この他、スペクトルのピーク波長などの結果も合わせ、イオン液体中での  $O_2(a^1\Delta_g)$  への溶媒和と緩和過程の関係について、ドメイン構造の知見をもとに議論する。

## 【文献】

- 1) Ogura, T.; Akai, N.; Kawai, A.; Shibuya, K. *Chem.Phys.Letters*, **2013**, 555, 110.
- 2) Ogura, T.; Akai, N.; Shibuya, K.; Kawai, A. *J.Phys.Chem.B*, **2013**, 117, 8547.
- 3) Kawai, A.; Kawamori, D.; Monji, T.; Asaka, T.; Akai, N.; Shibuya, K. *Chem.Letters*, **2010**, 39, 230.
- 4) Khara, D.C.; Samanta, A. *J.Phys.Chem.B*, **2012**, 116, 13430.

励起状態プロトン移動反応からみたイオン液体中での溶媒和の不均一性

(京大院・理<sup>1</sup>, 京大院・工<sup>2</sup>, 同志社・理工<sup>3</sup>) 須田 佳代<sup>1</sup>, 早木 清吾<sup>2</sup>, 佐藤 啓文<sup>2</sup>, 寺嶋 正秀<sup>1</sup>, ○木村 佳文<sup>3</sup>

## Solvation Inhomogeneity in Ionic Liquids Studied by the Excited State Proton Transfer Reaction

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Doshisha Univ.<sup>2</sup>) ○Kayo Suda,<sup>1</sup> Seigo Hayaki,<sup>1</sup> Hirofumi Sato,<sup>1</sup> Masahide Terazima,<sup>1</sup> Yoshifumi Kimura<sup>2</sup>

【はじめに】室温で液体の塩であるイオン液体は、カチオンとアニオンの電荷、さらにカチオンに存在する非極性部位が混在することにより特徴的な不均一構造を持つことが示唆されている。しかしこの不均一構造が、イオン液体中の

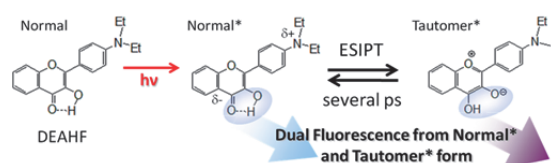


図1. Reaction scheme of DEAHF.

反応ダイナミクスにどのような影響を与えているか未だ明らかにされていないのが現状である。我々は、4-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF)の光誘起分子内プロトン移動反応(図1)が、励起波長に依存してその収率が変化することを発見し[1,2]、本討論会においても収率やダイナミクスが励起波長やイオン液体の種類によってどのように変化するか報告を行ってきた。今回、イミダゾリウム系のイオン液体についてアルキル鎖長を系統的に変化させ、また鎖長の長いホスホニウム系のイオン液体との比較を行い、反応の収率や反応ダイナミクスの励起波長依存性に対するイオン液体のもつ非極性部位の効果を系統的に検討したのでその結果を報告する。

【実験】DEAHFは基底状態ではNormal体で存在し、光励起すると分子内プロトン移動反応を起こしNormal体からTautomer体を生成する。520 nm付近にNormal体に由来する蛍光、570 nm付近にTautomer体に由来する蛍光が観測されるため、両者の時間変化を調べることで反応のダイナミクスを観測できる。時間分解の測定には既報[1]の光カーゲート時間分解蛍光測定システムに波長変換システムを導入し、400 nm, 430 nm, 450 nmの励起波長で測定を行った。

今回測定にもちいたイオン液体の代表例を図2に示す。アニオンとしてはもっぱら[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>を用い、イミダゾリウム系カチオンはアルキル鎖長の異なる4種類のものを利用し、また長鎖のホスホニウム系イオン液体を利用した。

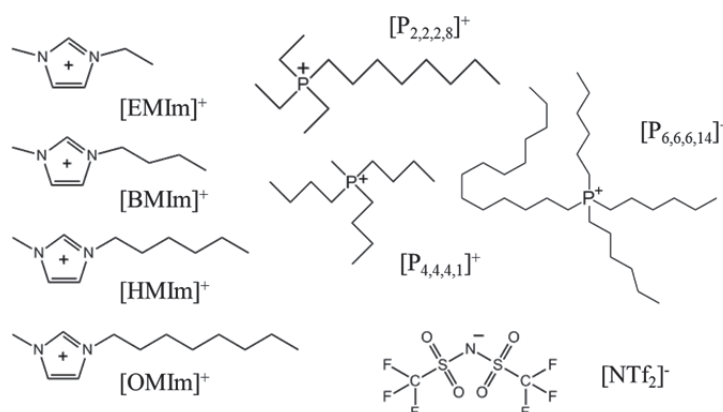


図2.測定に用いたイオン液体の代表例

【結果】 定常蛍光測定の結果、イオン液体中では、励起状態での反応収率は励起波長に大きく依存すること、またカチオンのアルキル鎖が長いほどその依存性が顕著であった。そこで定常蛍光の Normal 体と Tautomer 体の蛍光ピークの波長で、強度比  $R(\text{励起波長}) = \text{Tautomer}/\text{Normal}$  を定義して評価した。図 3 に示されるように、 $R(400)$  とイオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖の炭素数との間に非常によい線形の相関が成り立つことがわかった。また  $R$  の励起波長依存性を評価すると、これもアルキル鎖長の炭素数と非常によい線形の相関を示す(図 4 参照)。すなわち単純ではあるが、イオン液体を構成する非極性部位の数が、溶媒和の不均一性の指標となっていることが明らかとなった。

図 5 に種々の励起波長で時間分解蛍光を測定した結果の一例を示す。励起直後に高エネルギー側に Normal 体の励起状態に由来する蛍光が現れ、時間とともにその蛍光強度が弱くなり低エネルギー側にストークスシフトしていくとともに、低エネルギー側に Tautomer の励起状態に由来する蛍光が立ち上がってくる様子が見られる。200ps のスペクトルを比較すると、430nm で励起されたスペクトルは 400nm で励起されたスペクトルと比べて Tautomer 体の蛍光が明らかに弱くなっている。すなわち 200ps までのダイナミクスが励起波長に大きく依存している。この結果は他のイオン液体でも同様であった。200ps における Tautomer と Normal の蛍光強度比を比較すると、定常蛍光と全く同様にアルキル鎖の炭素数と非常によい相関が得られた。また Tautomer 体の生成速度もアルキル鎖長が長くなると速くなるという傾向を示しており、反応の初期ダイナミクスが反応収率に大きな影響を与えていることが明らかとなった。こうした結果は理論計算による励起状態のエネルギー面の計算結果によって説明できる[3]。詳細は講演で述べる予定である。

- [1] K. Suda et al. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 70 (2012).  
 [2] Y. Kimura et al. *J. Phys. Chem. B.* **114**, 11847 (2010).  
 [3] S. Hayaki et al., *J. Phys. Chem. B.* **117**, 6759 (2013).

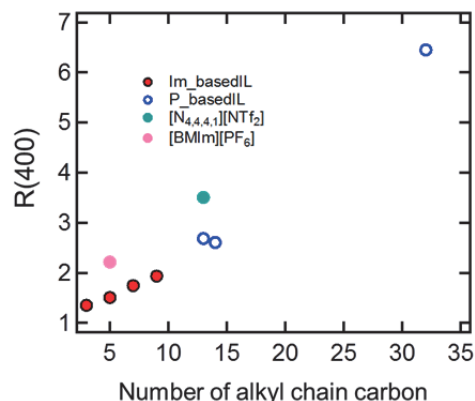


図 3. 反応収率のアルキル鎖長依存性

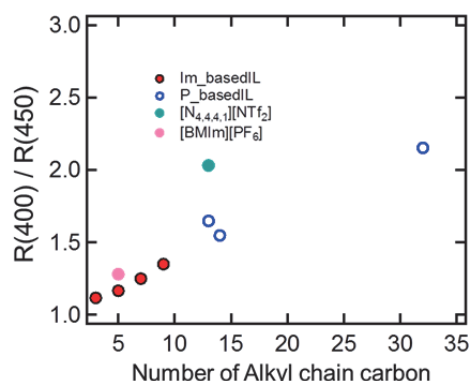


図 4 励起波長依存性のアルキル鎖長依存性

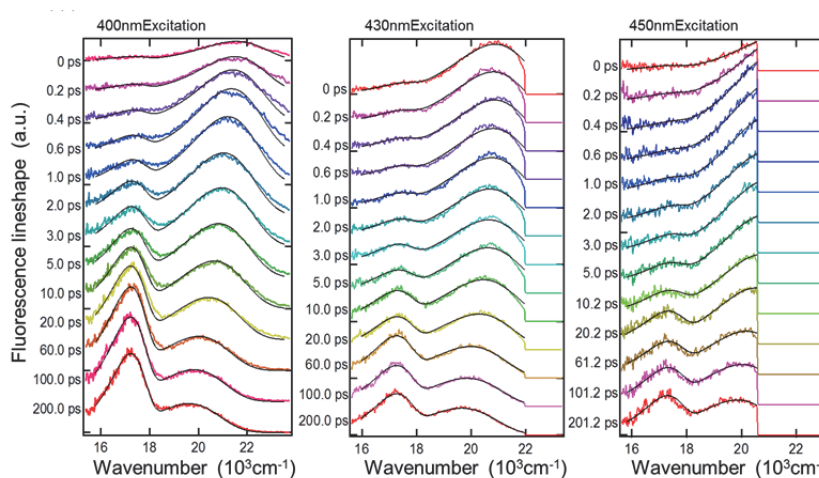


図 5.  $[P_{2,2,2,8}][NTf_2]$  中における励起波長 400 nm, 430 nm, 450nm での時間分解蛍光スペクトル

## 2 波長蛍光Dip分光法を用いた超解像顕微鏡法

レーザー走査型への超解像機能の技術搭載

(オリンパス (株)\*、ブダペスト経済工科大学\*\*) ○池滝 慶記\*、ナンドール ボコル\*\*

Super-resolution microscopy using two-color fluorescence dip spectroscopy  
(Olympus\*, Budapest University of Technology and Economics\*\*), ○Yoshinori Iketaki\*, Nandor Bokor\*\*

【序】 2波長蛍光 Dip 分光法と波面制御光学の技術融合は、回折限界を上回る分解能をもつ空間計測法を提供する（超解像顕微鏡法）。本分光法では、第1のレーザー光（ポンプ光）で色素分子を  $S_1$  に励起した後、第2のレーザー光（イレース光）で  $S_1$  分子のポピュレーションを減少させ、蛍光を抑制する（蛍光抑制効果）。イレース光により  $S_n \leftarrow S_1$  遷移過程を誘起した場合、 $S_n$  からは様々な無輻射過程が開けるため  $S_1$  からの蛍光は抑制される。例えば、イレース光として光軸を中心に位相が  $360^\circ$  回転するラゲール・ガウシアンビームを用いれば非常にタイトな中空ビームが得られる。これをポンプ光と共に色素染色した試料上にポンプ光を集光すれば蛍光抑制効果が起こり、ポンプ光の回折限界より微細な蛍光スポットが得られる（図1）。超解像顕微鏡法の技術課題として、超精度良くポンプ光とイレース光を同軸で試料面に集光する必要がある[1]。この課題を解決するために、本研究では光学多層膜を用い2色対応の位相板を提案する。光学材質、総数及び膜厚を最適化することで、光学多層膜はポンプ光とイレース光に対して独立した位相差を与えることができる。すなわち、この性質に着目するとポンプ光をガウスビームに保ったまま、イレース光のみをラゲール・ガウシアンビームに整形できる（図2）。本研究では、上記の2色対応の位相板を作製し、商用のレーザー走査型顕微鏡に挿入することで超解像機能を検証した。

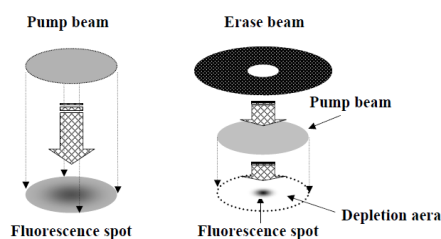


図1 超解像顕微鏡法

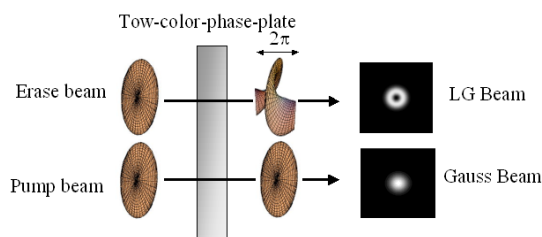


図2 2波長対応位相板の原理

【実験法】 検証実験では、Nd:YAG レーザーの2倍波(532nm)をポンプ光とし、Kr レーザーより発振した波長：647 nm の光をイレース光として用いた。これら波長に対して最適化した4層の光学多層膜 (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) を4領域に分割された水晶基板にコートした（図3）。各領域を通過したイレース光は  $90^\circ$  ずつ段階的に位相が遅れる。一方、ポンプ光に対しては  $360^\circ$  の整数倍の位相遅れが発生するので、位相変調は受けない[2]。図4に示す様に、この位相板をレーザー走査型顕微鏡 (Olympus:Flouview1000) の照明光学系に挿入する。ポンプ光とイレース光は共通のシングルモードファイバーよりデリバリーされるので、超解像顕微鏡法の照明条件を満たしつつ、自動的にこれらの光は軸ずれすることなく試料面に NA:1.4 の対物レンズで集光される。

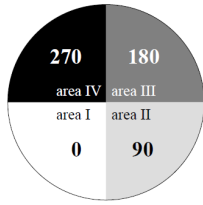


図3 4分割位相板

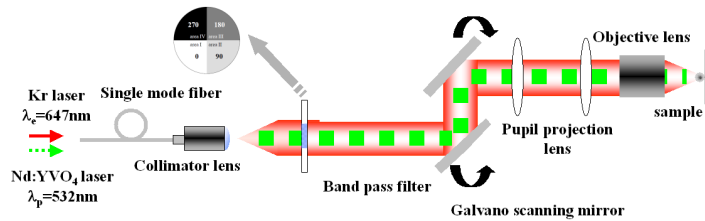


図4 超解像顕微鏡装置

**【結果と考察】** 図5は、ポンプ光又はイレース光の照明で発光する蛍光ビーズ（径：200nm）を空間走査して計測した両ビームの形状である。それによれば、ポンプ光は通常のガウスビームとて集光されているが、イレース光は中央で強度が無いドーナツビームとして集光されていることが分かる（図5）。この条件で、蛍光抑制効果を誘導できるナイルレッドを分散した蛍光ビーズ（径：60nm）を空間走査した。図5が示す様に、ポンプ光単独照射時のビーズ蛍光像の半値幅は回折限界サイズであったが、超解像計測時にはビーズサイズの70nmまで狭くなっている（図6）。更にナイルレッドで染色したフォトレジストにナノインプリントした100nmの細線パターンを超解像観察したところ[3]、その構造が明瞭に空間分解できていることを確認した。すなわち、超解像顕微鏡法は、回折限界を突破した2点分解能をもつことを示している（図7）。本実験が示す様に、たった1枚の位相板を市販のレーザー走査型顕微鏡に挿入するだけで、極めて簡単に超解像顕微鏡観察ができるので、今回開発した技術は生物学及び材料開発分野で広く普及するものと期待できる。尚、本研究は、科学技術振興機構の研究成果展開事業：先端計測分析技術・機器開発プログラムにおいて実施された。

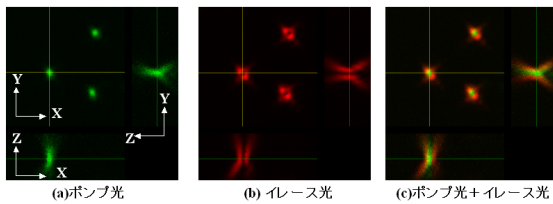


図5 位相板通過後の集光ビーム形状

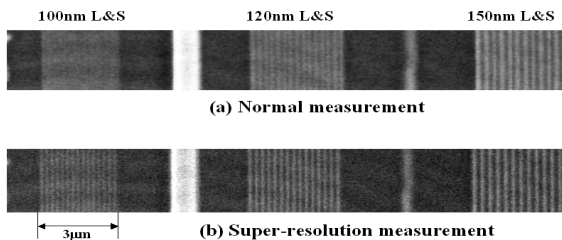


図7 100nm L&S パターンの超解像計測

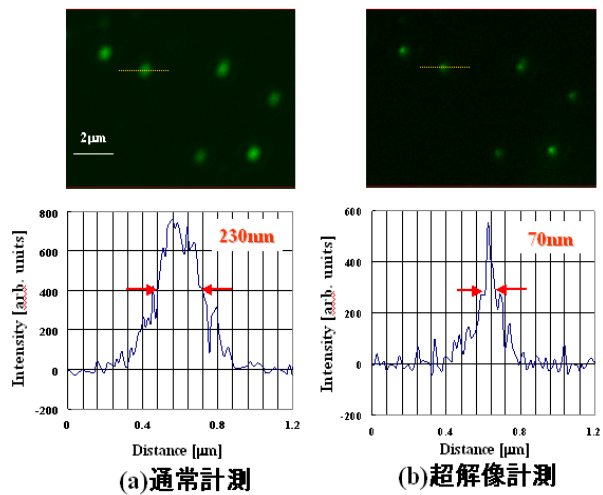


図6 60nm 蛍光ビーズの超解像計測

- [1] Y. Iketaki, T. Watanabe, N. Bokor, T. Omatsu, K. Yamamoto, and M. Fujii, Appl. Spectrosc. **61** (2007)6.
- [2] Y. Iketaki, APEX, **3** (2010) 085203.
- [3] Y. Iketaki, and N. Bokor, Opt. Commun. **285** (2012) 3798.



## 液体の時間・角度分解光電子分光の開拓

(<sup>1</sup>京大院・理, <sup>2</sup>JST/CREST, <sup>3</sup>ヴュルツブルク大学, <sup>4</sup>理化学研究所)

○ 山本遥一<sup>1</sup>, 堀尾琢哉<sup>1,2</sup>, 佐藤元樹<sup>1</sup>, Roland Mitric<sup>3</sup>, 鈴木喜一<sup>1,4</sup>, 鈴木俊法<sup>1,2,4</sup>

## Development of time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy of liquid samples

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto Univ., <sup>2</sup>JST/CREST, <sup>3</sup>Univ. of Würzburg, <sup>4</sup>RIKEN)

○ Yoichi Yamamoto<sup>1</sup>, Takuya Horio<sup>1,2</sup>, Motoki Sato<sup>1</sup>, Roland Mitric<sup>3</sup>, Yoshi-ichi Suzuki<sup>1,4</sup>, Toshinori Suzuki<sup>1,2,4</sup>

【序】液体の光電子分光は溶液系のバルクの電子状態を直接観測可能な手法として注目されている。これまで、ポンプ・プローブ法による液体の時間分解光電子分光によって、水和電子の基底状態の垂直束縛エネルギーの決定や光励起による溶質から溶媒への電荷移動反応（CTTS 反応）のリアルタイム観測などが行われてきた[1]。一方で、角度分解光電子分光はイオン化ダイナミクスを反映したより豊富な電子状態の情報源であるにもかかわらず[1]、液体試料への応用はあまり行われていない。そこで、我々は液体の時間・角度分解光電子分光(TARPES)を新規に開拓し、1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 水溶液の系に応用した。

【実験】試料には 0.5 M DABCO 水溶液を用いた。試料を直径 25  $\mu\text{m}$  の液体ビームとして飛行時間型光電子分光装置に導入した。光イオン化点を通じた液体ビームを直ちに液体窒素トラップによって凍結することで、イオン化チャンバー内の圧力を  $4 \times 10^{-4}$  Torr 以下に抑えた。液体試料から発生した光電子は直径 0.5mm のスキマーを通過して光電子飛行管に入る。光電子飛行管内の圧力は差動排気によって  $3 \times 10^{-6}$  Torr 以下とした。光電子飛行管は装置の他の部分から電氣的に絶縁されており、数ボルトの電位差を加えることで、光電子が飛行管を通過するパスエネルギーを変えることができる。光電子は、約 1m の長さの飛行管の終端にあるマイクロチャンネルプレート(MCP)を用いて観測された。エネルギー分解能は 50 meV である。光電子の検出立体角は  $9.6 \times 10^{-4}$  sr であるが、角度分解光電子分光を行わない時は磁気ボトル型に切り替えることで、立体角を  $2\pi$  sr まで増大させている。Figure1 に DABCO 水溶液の吸収スペクトルを示す。吸収は 320nm からなだらかに立ち上がり、240nm から 200nm にかけて大きな吸収が立

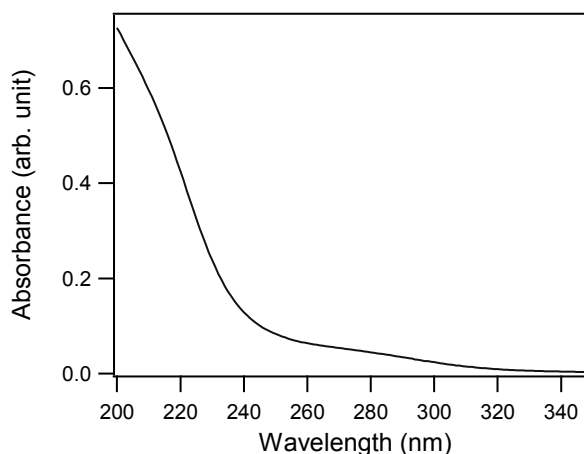


Figure 1. DABCO 水溶液の吸収スペクトル

ち上がる。前者は基底状態からの禁制遷移に対応する 3s Rydberg 状態に対応し、後者は許容遷移である 3p Rydberg 状態に対応する。気相における DABCO 分子の 3p Rydberg 状態の光励起ダイナミクスは過去に研究例があり、3p Rydberg 状態に励起された分子は内部転換により 3ps の時定数で長寿命の 3s Rydberg 状態に遷移する[2]。本実験では DABCO 分子の 3p Rydberg 状態を 226 nm のフェムト秒 pump パルスによって励起させ、一定の遅延時間の後、フェムト秒 probe パルスによって光電子を放出させた。二つのレーザーパルスの相互相関時間は 60~200 fs 程度であった。磁気ボトル型で遅延時間を変えることで時間分解光電子分光を、リニア型でプローブ光の偏光を回転させることで時間・角度分解光電子分光を行い、それぞれ TR および TARPES スペクトルを得た。

【結果と考察】 Figure 2 に得られた DABCO 水溶液の TRPES の結果を示す。縦軸は電子束縛エネルギー（電子放出する電子状態とイオン化エネルギーの差）である。光励起直後には幅広いスペクトルが観測されているが、低束縛エネルギーの状態は直ちに消失する。一方、高束縛エネルギー状態はただちに減衰するが長寿命である。この長寿命成分の電子束縛エネルギーが 3.4 eV であることから、これが DABCO から水に電子移動して発生する水和電子であることが分かる[1]。つまり、水和された DABCO は気相孤立状態では存在しない溶媒への電子移動反応(CTTS)によって、励起状態の寿命が短くなっている。このような気相とのダイナミクスの相違は、DABCO が水溶液中でその蛍光が消光される現象と符合している[3]。次に TARPES で光電子放出角度の異方性を調べた。1ps より短い遅延時間で光電子放出角度分布を調べると、低束縛エネルギー状態は弱いながらも異方的な光電子放出をしていることがわかった。一方、遅延時間を長くして高束縛エネルギー状態の光電子放出角度の異方性を調べると、等方的な分布になっていることがわかった。この結果は、DABCO の Rydberg 状態からの電子放出は異方的であるが、水和電子からの電子放出は等方的であることを示唆している。現在我々は、QM/MM 計算によって DABCO から水への CTTS 反応を解析すると共に、分子軌道計算で得られた水和電子の構造に対して多重散乱計算を行って光電子角度分布に対する弾性散乱効果を検討している。講演では、これらを合わせて時間・角度分解光電子分光の結果について議論する。

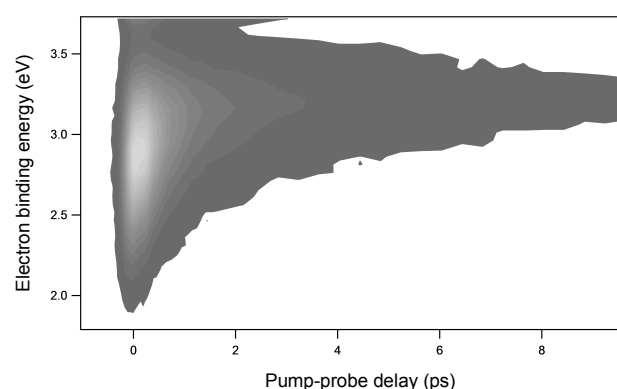


Figure 2. DABCO 分子の 226nm ポンプ、300nm プローブによる時間-エネルギーマップ

[1] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 265 (2012)

[2] A. E. Boguslavskiy et al., *Faraday Discuss.* **150**, 419 (2011)

[3] Y. Muto et al., *Chem. Phys. Lett.* **9**, 571 (1971)

## Gelation of Aqueous Surfactant Solutions Examined by Raman Spectroscopy

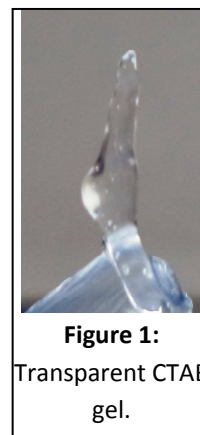
(Gakushuin University) *Ashok Zachariah Samuel, Koichi Iwata*

### Introduction

Beyond a critical concentration, surfactant (e.g. cetyltrimethylammonium bromide) molecules aggregate into micelles, vesicle etc. in aqueous solution. The shape of the assembled structure depends on the S/m ratio (S – surface area of the aggregate and m- number of molecules per aggregate). Interplay of several intermolecular forces, such as, repulsive interaction between ionic head groups, van der Waal's interaction between the hydrophobic chains, selective hydration of the ionic head group etc. controls the aggregation behavior. Interestingly, addition of small organic molecules (e.g. Na-salicylate, NaSA) induces further aggregation of these micellar aggregates into worm-like micelle (fibrils)<sup>1</sup> and eventually results in the gelation of the aqueous solution. This behavior is not easily explained by the geometrical argument proposed to explain the shape of surfactant aggregates in solution.<sup>2</sup> A specific intermolecular interaction is believed to be responsible for the gelation of surfactant solution but the true nature of this interaction remains unclear. We have used Raman spectroscopy to probe the behavior of a gelator, Na-salicylate, in the CTAB-gel and to understand the specific intermolecular interaction that leads to gelation.

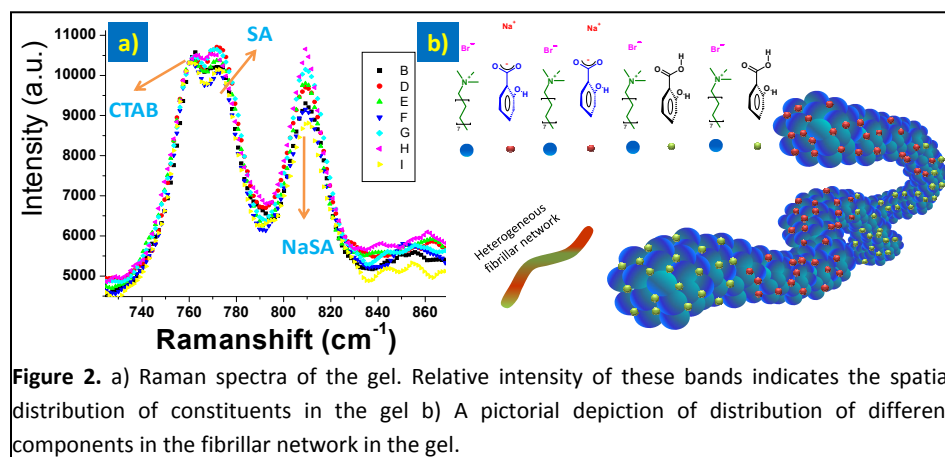
### Experiment

In a typical experiment we prepared the gel samples by mixing 20 mM cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), 20 mM Na-salicylate and water. The water composition was varied from 20 to 500 weight percent. The samples were maintained at 40°C for two to five days to equilibrate and ensure homogeneity. Photograph of a gel-sample is given in Figure 1. Raman spectra were recorded with a He-Ne laser (632.8 nm, 30 mW) using a Raman microscope (Olympus microscope and spectrometer from Tokyo Instruments) equipped with a 100X oil immersion objective. In a typical acquisition, sample was exposed for 10 min and 5 cycles were averaged.



### Results and Discussion

The present investigation of CTAB gel was initiated to probe the intermolecular interaction and to understand the nature of gelator in the material. CTAB aqueous solution transforms to a gel upon addition of NaSA. The ionic interaction between the head groups of CTAB and NaSA has been predicted as the reason for the gelation of the surfactant solution. In order to test this hypothesis we have attempted to prepare gel with salicylic acid (SA) instead of NaSA. In our study, specific Raman bands for SA and NaSA have been identified, which are used as Raman signatures to address the nature of the gelator. The pKa of SA is 2.9 and in neutral water SA should exist as carboxylate, which is a requisite for the gel formation if ionic

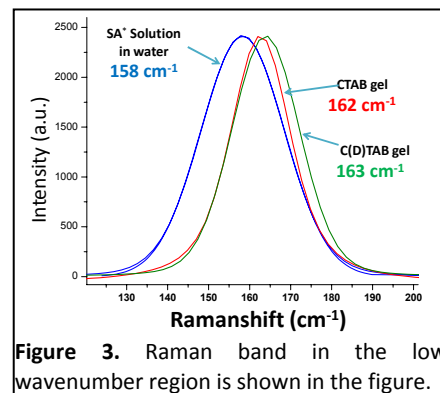


**Figure 2.** a) Raman spectra of the gel. Relative intensity of these bands indicates the spatial distribution of constituents in the gel b) A pictorial depiction of distribution of different components in the fibrillar network in the gel.

spectrum of the NaSA-CTAB gel. Detailed analysis revealed that SA remains in the carboxylic acid form in spite of the neutral pH of water. Such a behavior is unexpected from the acid base chemistry. Moreover, this result disproves the hitherto believed ionic interaction mechanism of gelation.

Raman image recorded for the gel prepared with a mixture of NaSA and SA indicated that their distribution is not homogeneous within the gel. Self segregation of SA and NaSA along the self assembled fibrils of CTAB (see the introduction) in the gel could be a possible reason (Figure 2). We believe that the difference in hydration of SA and NaSA drives their self segregation.

Our findings pose the question, “*what interaction causes gelation?*” A new Raman band was observed in the low wavenumber region ( $\sim 160\text{ cm}^{-1}$ ) of the Raman spectrum of the gel, which was absent in the Raman spectrum of solid SA. Our study has revealed that this mode has a large contribution from aromatic ring vibrations. The nature of the carboxylic group minimally affects the position of this mode. Moreover, the position of this mode shows a considerable shift and change in bandwidth in the gel compared to its position and bandwidth in the aqueous solution. Similarly, a considerable shift the vibrational mode of trimethylammonium was also observed in gel. Hence it is possible that the aromatic pi interaction between the head group and the benzene ring of SA (or NaSA) is the intermolecular interaction that leads to gelation. To substantiate our hypothesis we found that simple benzene molecule also formed of transparent gel type material.



**Figure 3.** Raman band in the low wavenumber region is shown in the figure.

## References

1. Raghavan, S. R. *Langmuir* **2009**, *25*, 8382-8385
2. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568

## 蒸着法により高密度ガラスを形成する化合物の 過冷却液体状態における特性

(学習院大理) ○仲山英之, 大森規央, 石井菊次郎

Properties of supercooled liquid states of compounds which form high-density glasses by vapor-deposition

(Gakushuin Univ.) ○Hideyuki Nakayama, Kio Omori, and Kikujiro Ishii.

蒸着法を用いることで、液体急冷法では得られない高密度あるいは安定な分子性ガラスを得ることができ、かつ作成条件を変えることでガラス状態の構造をある程度コントロールできることがわかってきた[1]。しかし、どのような化合物が、どのような条件で高密度あるいは安定なガラスを形成するかは、十分わかっているわけではない。私たちは最近、蒸着法で高密度のガラスを形成する温度領域を化合物間で比較した結果、それぞれの化合物が過冷却液体で示す特性との間に相関を示唆する結果を得た[2]。ここでは、そのことと、関連する量子化学計算について述べる。

図1に、低温金属基板に約 10  $\mu\text{m}$  蒸着して作成したガラス試料の蒸着直後のモル体積  $V_m$  の蒸着温度  $T_d$  依存性をいくつかの化合物について示した。 $V_m$  はレーザー光の干渉を用いて求めた[1]。横軸は各化合物について  $T_d$  が最も低い試料のガラス転移温度  $T_g$  で規格化した温度。縦軸は、 $T_d$  が最も低い試料が  $T_g$  で示す  $V_m$  で規格化したモル体積である。実線は各化合物の  $V_m$  の  $T_d$  依存性の全体または一部を直線で近似したものである。また、破線はそれぞれの化合物の過冷却液体の  $V_m$  の延長線である。低温ではどの化合物についても、 $T_d$  が低いほど同じ温度の過冷却液体と比較して大きな  $V_m$  の値を持つ。この差を過剰体積と呼ぶと、過剰体積は蒸着温度が高くなると小さくなり、実線が破線と交わるころでは、過剰体積がなくなり、蒸着ガラスの  $V_m$  は過冷却液体に期待される  $V_m$  と一致する。この温度を  $T_i$  と定義すると、 $T_i$  は過剰体積を持たない試料ができる  $T_d$  の最低温度である。アルキルベンゼン類は扱

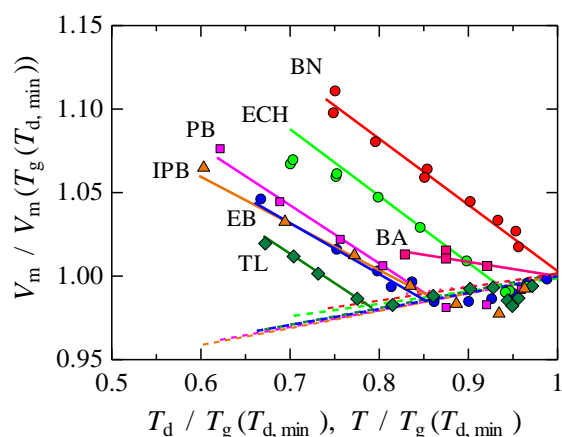


図1. 蒸着直後のモル体積  $V_m$  の蒸着温度  $T_d$  依存性. 破線は各化合物の過冷却液体の  $V_m$  の温度依存性. 横軸・縦軸については、本文参照.

TL: toluene, EB: ethylbenzene,  
PB: propylbenzene, IPB: isopropylbenzene,  
ECH: ethylcyclohexane, BN: butyronitrile.  
BA: butyl alcohol

った化合物の中では低い  $T_i$  の値を持ち、 $T_d$  が  $T_i$  より高い場合、過冷却液体より  $V_m$  が若干小さくなる傾向を持つ。一方、ブチロニトリル (BN) とブチルアルコール (BA) の  $T_i$  はほぼ  $T_g$  に一致し、液体急冷ガラスより高密度のガラスを作らないことを示唆している。また、エチルシクロヘキサン (ECH) は、上述した化合物の中間の性質を示す。このように、化合物によって高密度ガラスを形成する性質は異なり、高密度ガラスを形成しない化合物もある。

$T_i$  が小さな値をとるトルエン (TL) やエチルベンゼン (EB) は、過冷却液体の特性を示す量の1つで、次式で定義される steepness index また

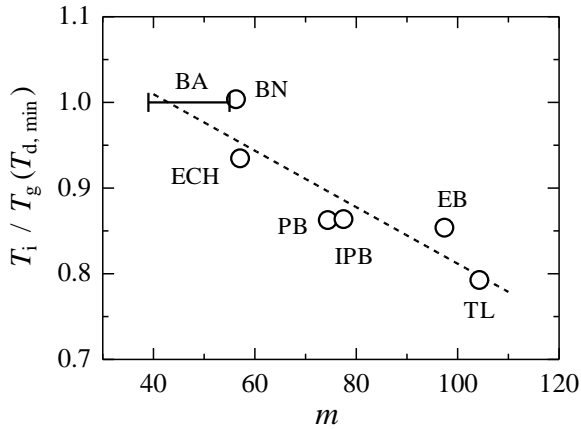


図2.  $m$  と  $T_i$  の相関. BA については推察した  $m$  の範囲を示した (本文参照).

は fragility index と呼ばれる量  $m$  が大きいことが知られている[3,4].

$$m = \left. \frac{d \log_{10}(\tau)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}$$

ここで,  $\tau$  は液体構造の緩和時間の平均値であり, 通常, 誘電緩和時間が用いられている[4,5,6]. そこで, 規格化した  $T_i$  を  $m$  に対してプロットしてみた (図2).  $m$  は  $T_g$  近傍の誘電緩和時間の温度依存性から求められている値を用いた[4,5]. BA については,  $m$  の値が知られていないが, エタノール, メタノールおよびプロパノールについて報告されている値[6]を参考に, 期待される範囲を推察して実線で示した. 破線は, ガイドとして引いた. この結果は,  $T_i$  が小さい, 高密度のガラスを形成しやすい化合物ほど, 過冷却液体における  $m$  の値が高い傾向を示している.

ガラス状態や過冷却液体中の局所構造に関する知見を得るためには, 安定な分子配置とそれらのエネルギー分布を知ることが重要である. また,  $m$  の大きい過冷却液体は, 系のポテンシャルエネルギーランドスケープにおける極小位置の密度が高いとする考えがある[7]. そこで, TL の2量体について安定配置の探索とエネルギー分布を調べることを始めた. そのために, 近年, 大野と前田によって開発された化学反応経路自動探索プログラム GRRM [8]を用いた計算を試みた (詳細は本討論会 2P058). その際, 量子化学計算には

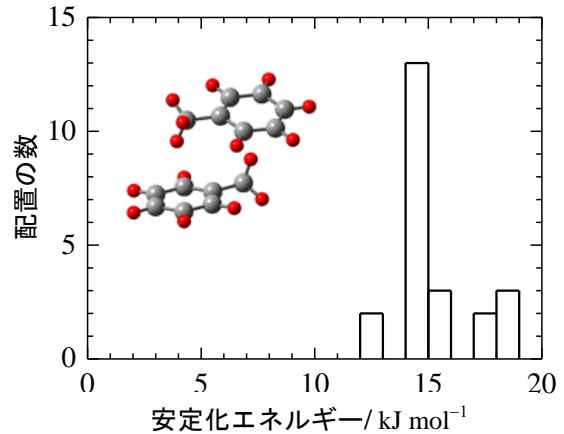


図3. GRRM 計算で得られたトルエン2量体のエネルギー分布と最安定配置.

Gaussian09 を使い, MP2/6-31G の計算レベルで行った. その結果, 23 種類の安定配置が得られた. それらのエネルギーに対する分布と最安定配置を図3に示した. この最安定配置は, 以前, 定性的な考察に基づいた初期構造から計算した結果[2]と一致した. 局所構造が2量体だけから生じていると仮定し, 図3の結果をもとに存在確率を概算すると, TL の  $T_g$  近傍の過冷却液体中には主に5種類の局所構造が混在していると考えられる. これらの局所安定構造の発生が低温における TL の  $m$  を大きくしている可能性がある.

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129, and the references cited therein.
- [2] H. Nakayama et al., *J. Phys. Chem. B*, accepted.
- [3] R. Böhmer and C. A. Angell, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 10091.
- [4] Z. Chen and R. J. Richert, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 124515.
- [5] N. Ito et al., *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 024504.
- [6] C. Li-Min Wang et al, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 074505
- [7] C. A. Angell, *Phys. Chem. Solids*, **49** (1988) 863.
- [8] K. Ohno et al., *Chem. phys. Lett.*, **384** (2004) 277. S. Maeda et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 5742. K. Ohno et al., *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 8933. S. Maeda et al., *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 4527.

テトラヒドロフラン水溶液のギブズエネルギーの3次微分量と  
その濃度依存性・温度依存性

(大阪大院・理<sup>1</sup>, ブリティッシュコロンビア大<sup>2</sup>) ○吉田 康<sup>1</sup>, 稲葉 章<sup>1</sup>, 古賀 精方<sup>2</sup>

Anomalies in the third derivatives of Gibbs energy and  
their mole fraction and temperature dependences  
for aqueous tetrahydrofuran

(Osaka University<sup>1</sup>, Department of Chemistry, University of British Columbia<sup>2</sup>)

○Koh Yoshida<sup>1</sup>, Akira Inaba<sup>1</sup>, Yoshikata Koga<sup>2</sup>

【序論】

( $p, T, n_B$ )を独立変数とする熱力学系において, 平衡状態では系のギブズエネルギー $G$ は一意に決定され系全体の情報を含む.  $G$ を適切な独立変数で微分をすれば, 系内のより詳細な知見が得られる. 幾つかの $G$ の3次微分量が溶質の性質を反映して挙動が変化し, その変化の仕方が水と溶質の相互作用や混合様式に密接な関わりがあると考えられる.<sup>[1]</sup> 水溶液の3次微分量の典型的な挙動を Fig. 1に示す. 疎水性が強い溶質の場合(a), 3次分量はピーク型の異常をもつ. すなわち, 濃度が薄い領域では傾きが正となるが, 特異点 $X$ を超えると負となる. 一方, 親水性の溶質(c)では濃度増加とともに3次微分量は減少するが, 特異点 $X$ を超えると傾きが緩やかになる. 両親媒性(b)では, その中間的な挙動を示す. 従って, 3次微分量の挙動から溶質の親水性・疎水性あるいは両親媒性を定義することもできる.

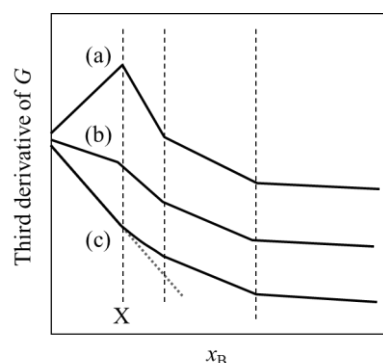


Fig. 1. 典型的な水溶液の $G$ の3次微分量の濃度依存性. (a)は疎水性, (b)は両親媒性, (c)は親水性の溶質である. 点 $X$ は特異点を表す.

私たちは $G$ の3次微分量の中でも「溶質の部分モルエントロピー・体積相互揺らぎ密度」 ${}^{SV}\delta_B$ に注目し, その実験的 direct 測定を試みてきた.<sup>[2]</sup>  ${}^{SV}\delta_B$ は以下の式により定義される.

$${}^{SV}\delta_B \equiv N \frac{\partial^{SV}\delta}{\partial n_B} = (1-x_B) \frac{\partial^{SV}\delta}{\partial x_B}, \quad {}^{SV}\delta \equiv \frac{\langle(S-\langle S \rangle)(V-\langle V \rangle)\rangle}{k_B \langle V \rangle} = T\alpha_p = -\frac{1}{V} \frac{\delta q}{\delta p}.$$

$B$ は溶質,  $N$ は全体のモル数,  $n_B$ および $x_B$ は溶質のモル数およびモル分率,  $\alpha_p$ は体膨張係数,  $S$ および $V$ は局所的なエントロピーおよび体積,  $\langle S \rangle$ および $\langle V \rangle$ は系全体の平均,  $\delta q/\delta p$ は圧縮熱を表す. 従ってその部分モル量である ${}^{SV}\delta_B$ は系のエントロピーと体積の相互揺らぎに対する溶質 $B$ の影響度を表している.

私たちは一般的には両親媒性だと思われる THF に注目した, THF は 4.5°C 以下かつ  $x_{\text{THF}} =$

0.055 で包接水和物を形成する代表的なゲスト分子であり、構造や性質についてはよく研究されている。それが融解した水溶液においても似たような構造をもつ水和層を形成すると考えられる。 $^{SV}\delta_{THF}$ の直接測定を行うことによって、水溶液中の混合様式の詳細を探る。

### 【実験】

研究室既設の装置を使用した。<sup>[2]</sup> 模式図を Fig. 2 に示す。金メッキしたアルミブロックにコイル状に巻かれたステンレスチューブを試料セルとして、2 つのセルに濃度が微妙に異なる水溶液を注入した。セル内にオイルを通じて液圧をかけ、圧力変化を繰り返した。圧力変化時の濃度差による発熱差はセルに挟まれたサーモモジュールにより測定され、上記の式より  $^{SV}\delta_{THF}$  へ熱力学的に変換した。

試料は溶媒として milli-Q 水、溶質として和光社製のテトロヒドロフランを使用した。

### 【結果と考察】

測定の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 1 (a)と同じピーク型の異常があることから、THF は水溶液中で疎水的に振る舞うことがわかる。また、温度が上昇するにつれて異常点の高さ、濃度は低くなっていく。

この異常点の温度と濃度の関係性を、他の水溶液で見られた場合とともに Fig. 4 に示す。それぞれの溶質について、種々の3次微分の特異点は1つの線上にのることがわかる。この線をコガラインと呼ぶ。コガライン前後では、水溶液中の混合様式に何らかの変化があると考えられる。また溶質の種類に関わらず、無限希釈への高温外挿点は一定値 60-70°C へ向かっているように見える。

[1] Y. Koga, "Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach", Elsevier, Amsterdam, (2007), Chapter V, VI

[2] Yoshida K., Baluja, S., Inaba, A., Tozaki, K., Koga, Y., Journal of Solution Chemistry **40**, 1271-1278 (2011)

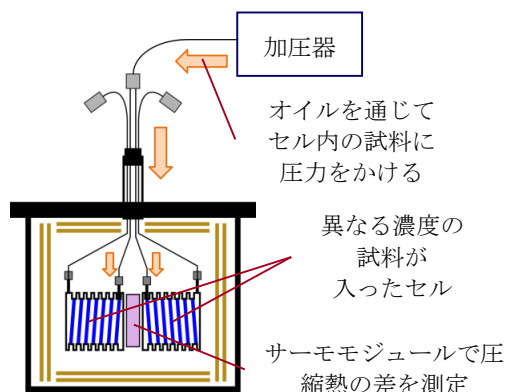


Fig. 2. 装置の模式図.

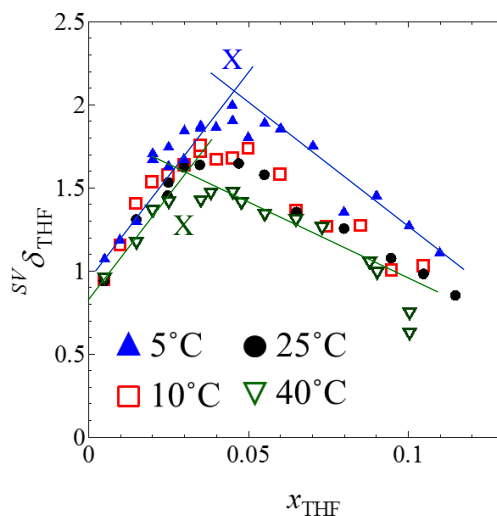


Fig. 3 THF 水溶液に対する  $^{SV}\delta_{THF}$  測定の結果.

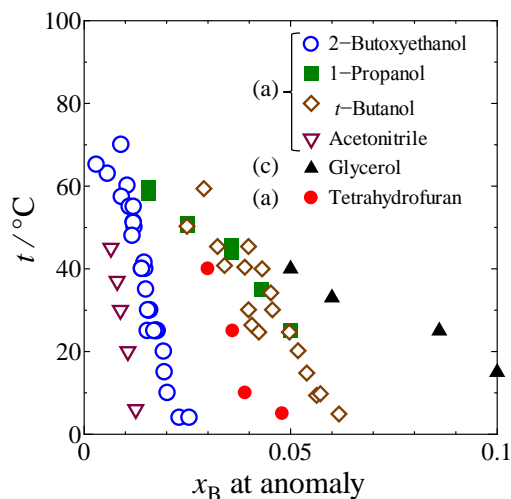


Fig. 4. 3 次微分量の異常の温度と濃度の関係性.



## 1D20

### 非線形赤外光法による水溶液中における疎水性分子の 振動ダイナミクスに関する研究

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2</sup>) 奥田真紀<sup>1</sup>, 太田薫<sup>2</sup>, 富永圭介<sup>1,2</sup>

### Vibrational Dynamics of Hydrophobic Molecules in Aqueous Solution Studied by Nonlinear Infrared Spectroscopy

(Graduate School of Science<sup>1</sup>, Molecular Photoscience Research Center<sup>2</sup>, Kobe Univ.) Masaki Okuda<sup>1</sup>, Kaoru Ohta<sup>2</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,2</sup>

【序】水溶液中において、水分子は水素結合により局所的な3次元の水素結合ネットワーク構造を形成している。水素結合は室温程度の熱運動で絶えず生成・解裂を繰り返しているため、水素結合ネットワーク構造は揺らいでいる。この構造揺らぎは水溶液中の溶質の様々な性質に対して影響を与える[1]。溶質の振動状態は周囲の環境の変化に対して敏感であるために、溶質の振動ダイナミクスには周辺の溶媒分子の局所的な構造やダイナミクスが反映される。我々は非線形赤外分光法を用いて、水溶液中における溶質分子の振動ダイナミクスの研究を行ってきた[2]、プローブ分子としては  $\text{N}_3^-$  や  $\text{SCN}^-$  などのイオンを用いてきた。一方で、疎水性水和に代表される様に、疎水基周辺の水素結合ネットワーク構造は親水基周辺とは異なると考えられる。本研究では、 $-\text{SCN}$  を振動プローブとして導入した 2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸(NTBA)を溶質として用いた。(図1)これらの分子は水溶液中ではイオンであるが、振動プローブは電気的に中性であるために、振動プローブがイオンである場合と比較を行うことで疎水基周辺の振動ダイナミクスに関する知見をえることが期待できる。本研究では、赤外ポンプ-プローブ分光法を用いて振動エネルギー緩和(VER)と回転緩和を、二次元赤外(2D-IR)分光法を用いて振動数揺らぎを観測した。

【実験】チタンサファイア再生増幅器の出力を用いて光パラメトリック増幅および差周波発生により中赤外パルス光を得た。赤外ポンプ-プローブ測定では得られたパルス光を2つに分け、ポンプ光とプローブ光とした。2D-IR測定ではパルス光を3つに分け、2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。2D-IR測定では、図2に示す様に各パルス光の間に遅延時間( $T$ ,  $\vartheta$ )を設け、2D-IR信号の $T$ 依存性から振動数揺らぎに関する議論を行うことができる。

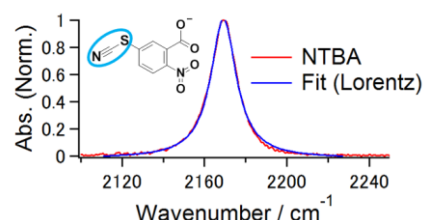


図1. NTBAのFT-IRスペクトル。図中に本研究で用いたNTBAを示す。青丸で囲んだ部分の振動モードを観測した。

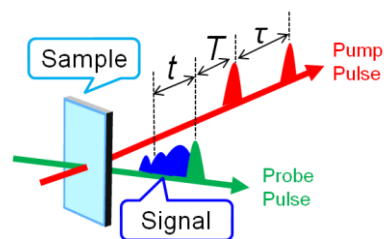


図2. 2D-IR測定における各遅延時間( $T$ ,  $\vartheta$ )の定義。

【結果と考察】図 1 に H<sub>2</sub>O 中における NTBA の SCN 反対称伸縮振動モードの定常吸収スペクトルを示す。この吸収ピークはローレンツ関数でフィッティングすることができ、中心波数は 2169.1 cm<sup>-1</sup>であった。

図 3 に SCN 反対称伸縮振動モードの v=0-1 間における NTBA のポンプ-プローブ信号を図 3(上)に、異方性減衰曲線を図 3(下)に示す。それぞれ単一の指数関数でフィッティングすることができ、0.78 ps の VER の時定数と 3.1 ps の回転緩和の時定数が得られた。

図 4(上)に 2D-IR 分光法により測定した NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。ある時刻における溶質の振動数 $\omega(T)$ の平均振動数 $\omega_{avr}$ からのズレである溶質の振動数揺らぎ( $\Delta\omega = \omega(T) - \omega_{avr}$ )は、振動数-振動数時間相関関数(FFTCF ;  $C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle$ )により特徴づけられ、FFTCF から溶質周辺の局所的な水のダイナミクスに関する情報を得ることができる。2D-IR スペクトルの対角方向に対する傾き(CLS)の  $T$  依存性から FFTCF を求めることができる。2D-IR スペクトルから求めた CLS を遅延時間  $T$  に対してプロットしたものを図 4(下)に示す。この減衰曲線は 2 つの指数関数と定数項の和 ( $C(T) = \Delta_0^2 + \Delta_1^2 \exp(-T/\tau_1) + \Delta_2^2 \exp(-T/\tau_2)$ )で表すことができた。既に報告されている D<sub>2</sub>O 中における SCN の FFTCF との比較から[2]、NTBA の FFTCF には定数項が存在することが分かった。これは溶質の多くの立体構造による不均一な環境、あるいは数ピコ秒よりも遅い水のダイナミクスが存在することを示していると考えられる。

我々は既に-N<sub>3</sub>を振動プローブとして導入した 2 種のアミノ酸誘導体の結果を報告しており[4]、講演ではこれらの結果と本研究で得られた結果を合わせて議論する。

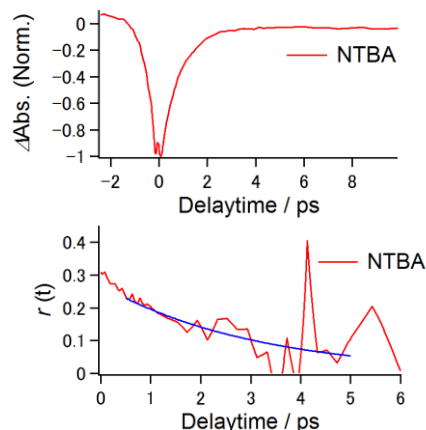


図 3. (上) v=0-1 間における NTBA 水溶液のポンプ-プローブ信号。(下) v=0-1 間における NTBA 水溶液の異方性減衰曲線。

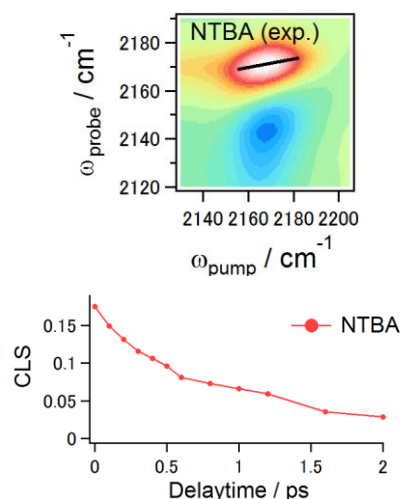


図 4. (上) 2D-IR 分光法により測定した NTBA 水溶液の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の黒線は CLS を示す。(下) 遅延時間に対する CLS の傾き。 $C(T)$ 中の各パラメータは以下の通りである。 $\Delta_0 = 0.2 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\Delta_1 = 3.0 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_1 = 0.08 \text{ ps}$ 、 $\Delta_2 = 1.2 \text{ ps}^{-1}$ 、 $\tau_2 = 0.9 \text{ ps}$

1. I. Ohmine, H. Tanaka, *Chem. Rev.*, **93**, 2545 (1993)
2. K. Ohta, Jumpei Tayama, Sinji Saito, Keisuke Tominaga, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012)
3. V. Lenchenkov, C. She, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19990 (2006)
4. 奥田 真紀、太田 薫、富永 圭介、分子科学討論会 2012、 2D202

## ピリミジン塩基の溶液内無輻射失活過程に関する 第一原理分子動力学シミュレーション

(北大院理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>, 弘大院理工<sup>3</sup>)  
○中山 哲<sup>1</sup>, 岡井 昌幸<sup>2</sup>, 山崎 祥平<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>

Ultrafast nonradiative deactivation mechanisms of pyrimidine bases in solution phase

(Hokkaido University<sup>1</sup>, Hirosaki University<sup>2</sup>)  
○Akira Nakayama<sup>1</sup>, Masayuki Okai<sup>1</sup>, Shohei Yamazaki<sup>2</sup>, and Tetsuya Taketsugu<sup>1</sup>

### 【緒言】

DNA 塩基は紫外領域に吸収帯を持つが、高効率な無輻射失活経路を有しており、この性質は DNA の光安定性として知られている。近年の精力的な研究により、この失活過程はサブピコ秒のオーダーで起こり、ポテンシャル曲面の円錐交差(CI)点が重要な役割を果たしていることが分かっている。実験研究と理論研究の連携により、気相中の単分子塩基の失活過程に関しては多くの知見が得られてきたが、溶液内や DNA 骨格内での失活過程に関しては、未だ十分に理解されていない。本研究では、水溶液中でのピリミジン塩基(ウラシル、チミン、シトシン)を対象とし、励起状態 QM/MM-MD シミュレーションを行い、気相中での計算と比較することで、周囲の溶媒分子が失活過程に与える影響を議論する。

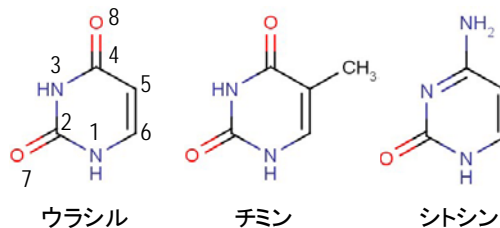


図 1: ピリミジン塩基

### 【計算手法】

気相中のピリミジン塩基の失活過程に関する研究では、ポテンシャル曲面による議論が多くなされてきた。基底状態と励起状態の安定構造、最小エネルギーCI(MECI)構造の決定とそれらを繋ぐ最小エネルギー経路(MEP)に沿ったポテンシャルエネルギー計算が主に行われてきた。DNA 塩基における励起状態計算では、SA-CASSCF 法による構造決定と CASPT2 法によるエネルギー計算が標準的な protocol としてよく用いられてきた (CASPT2//SA-CASSCF)。しかし、最近の研究によると、この protocol では不十分な場合があり、時に実験結果の誤った解釈をもたらす。また、特に動力学計算においては計算コストとの兼ね合いから SA-CASSCF 法がよく用いられているが、動力学計算の前にその精度が十分に検証されていなければ、その動力学の結果は信頼できないものとなる。本研究では、ポテンシャル曲面を用いた議論と動力学計算は CASPT2 法を基に行い、従来の SA-CASSCF 法を用いた結果との比較も行った。

QM/MM-MD 計算では、主にチミンの結果を報告する。チミンに対して、気相中(QM)と水溶液中(QM/MM)での MD シミュレーションを行った。QM 領域として取り扱うチミンの量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては、気相中の計算では CASSCF(2,2)を、水溶液中では CASSCF(4,4)を参照関数とした CASPT2 法を用いた (それぞれ CASPT2(2,2), CASPT2(4,4)とする)。基底関数は全て Sapporo-DZP を用いた。また、MM 領域である水分子には SPC/F の力場を使用した。水溶液中での計算では、一辺 16 Å の立方体セル内にチミン 1 分子と水 122 分子を配置した。

## 【結果】

チミンの光励起緩和過程には、2つの励起状態( $^1\pi\pi^*$ ,  $^1n\pi^*$ )の関与がこれまでに示唆されているが、本発表では明状態である  $^1\pi\pi^*$ 状態のみを経由した過程に焦点を当てる。これまでに、C5-C6のねじれを伴う円錐交差点( $^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$ )<sub>Cl</sub>を経由した失活過程が報告されている。基底状態で温度一定( $T = 300 \text{ K}$ )のMDシミュレーションを行い、系を平衡化させた後、一定時間間隔で座標と運動量を取り出し、 $^1\pi\pi^*$ 状態でのQM(QM/MM)-MDシミュレーションを開始した。MDシミュレーションでは、計算コストの観点から活性空間の小さいCASPT2(2,2)またはCASPT2(4,4)を用いているが、トラジェクトリに沿って一定の間隔でCASPT2(12,9)のエネルギー計算を行い、 $^1\pi\pi^*$ 状態に関してはこれらの小さな活性空間の計算で十分な精度が得られていることを確認した。

代表的なトラジェクトリの結果を図2に示す。気相中では、励起直後は $^1\pi\pi^*$ と $^1n\pi^*$ 状態のエネルギーが近接しており、 $^1\pi\pi^*$ 状態の運動では、C5-C6結合のねじれを伴い、( $^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$ )<sub>Cl</sub>に到達することが示された(図2(a))。また、水溶液中の同様のトラジェクトリでは、気相中に比べて $^1\pi\pi^*$ 状態が安定化し、 $^1n\pi^*$ 状態が不安定化することがわかった。この結果は、溶液中では $^1\pi\pi^*$ のみが失活過程に重要であり、 $^1n\pi^*$ 状態は関与しないことを示唆している(図2(b))。さらに、水溶液中の計算では、( $^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$ )<sub>Cl</sub>とは異なる円錐交差点に到達するトラジェクトリが得られた(図2(c))。この円錐交差点はC4-O8が六員環平面から大きく歪んだ構造をしており、水溶液中ではそのエネルギーが気相中に比べて大きく安定化されていることがわかった。この経路では $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C4-O8})$ の励起となっており、C4-O8のカルボニル基と溶媒の水分子との水素結合が失活過程に重要な役割を果たしていることがわかった。以上のように、本研究で水溶液中のみで起こる新しい失活経路の存在を示すことができた。他のピリミジン塩基や他の溶媒中における結果については当日報告する。

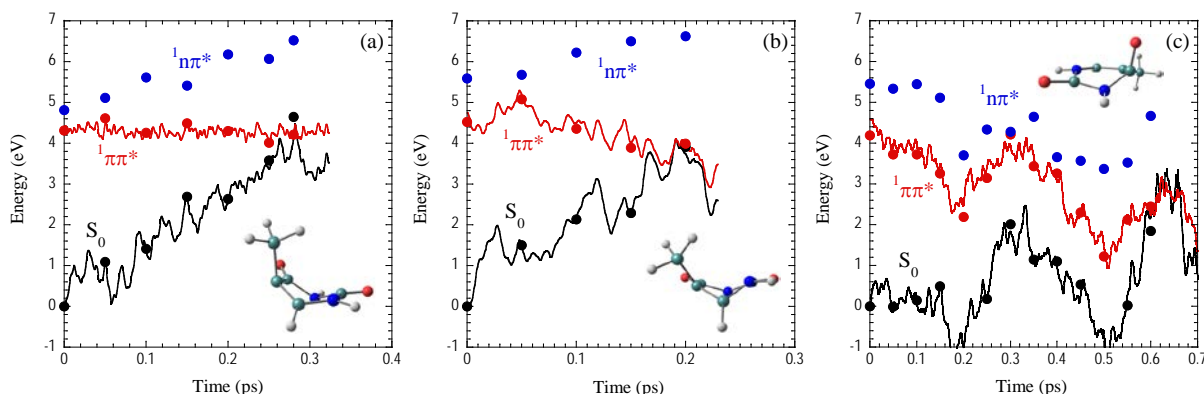


図2 代表的なトラジェクトリに沿ったポテンシャルエネルギーの時間変化。(a)気相中で( $^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$ )<sub>Cl</sub>領域に到達、(b)水溶液中で( $^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$ )<sub>Cl</sub>領域に到達、(c)水溶液中で( $^1\pi\pi^*(\text{C4-O8})/S_0$ )<sub>Cl</sub>領域に到達。実線はCASPT2(2,2)またはCASPT2(4,4)によるトラジェクトリ計算。丸印はCASPT2(12,9)による一点計算。

## 【参考文献】

- [1] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).
- [2] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli, and M. Elhanine, *J. Chem. Phys.* **122**, 074316 (2005).
- [3] T. Gustavsson, Á. Bányász, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone, and R. Improta, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 607 (2006).
- [4] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **116**, 491 (2012).
- [5] A. Nakayama, Y. Harabuchi, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12322 (2013).
- [6] A. Nakayama, G. Arai, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* (submitted).