

## 極低温氷の真空紫外光分解による水素原子の生成過程

(京大工\*、京大院工\*\*) 山崎元気\*、奥村将徳\*\*、○藪下彰啓\*\*

### Formation processes of hydrogen atoms from VUV photodissociation of water ice at low temperatures

(Kyoto Univ.) Motoki Yamazaki, Masanori Okumura, ○Akihiro Yabushita

**【序】** 水氷の真空紫外光分解反応の研究は、表面が関与する不均一光化学反応過程として基本的な反応であるとともに、分子雲や星間塵での化学反応過程を理解する上で重要である。星間分子雲内には表面を H<sub>2</sub>O 氷に覆われた氷星間塵が存在している。この氷星間塵に Lyman- $\alpha$ 線が照射されると、光化学反応が進行する。この初期過程は H 原子と OH 分子の生成反応である。これらのうち一部は氷表面で二次反応に関与し<sup>1)</sup>、一部は脱離して気相反応を起こす。彗星コマにおける H 原子の反応モデル計算では、水分子の光分解によって生成した H 原子は考慮されているが、氷の光分解によって生成した H 原子は考慮されていない<sup>2)</sup>。氷から生成した H 原子が彗星コマでの反応に関与するか判断するためには、その並進エネルギーを知ることが必要である。そこで、極低温氷の真空紫外光分解による H 原子生成の表面光分解ダイナミクスに関する研究を行った。

**【実験】** 超高真空チャンバー内において、アモルファス氷薄膜を作製した。このアモルファス氷薄膜に 157 nm の光分解用パルスレーザー光を照射し、光脱離した H 原子をパルス色素レーザー光で共鳴多光子イオン化して、飛行時間型質量分析計で飛行時間分布を測定した。得られた飛行時間分布に、複数の Maxwell-Boltzmann 分布を仮定してフィッティングを行い、各成分の並進エネルギー値から水素原子の生成過程を考察した。氷はアモルファス氷と多結晶氷の 2 種類を用いた。

**【結果】** アモルファス氷と多結晶氷の状態を確認するため、赤外反射吸収スペクトルを測定した。8 K に冷却した白金 (111) 基板上に水蒸気を蒸着させて測定したアモルファス氷のスペクトルを図 1(a) に示す。図 1(b) は基板温度 130 K で水蒸気を蒸着後 142 K で 30 分以上アニールし、その後 8 K に冷却して測定した多結晶氷のスペクトルである。アモルファス氷はマイクロポアを有しているため、dangling OH バンドに帰属される 3721 cm<sup>-1</sup> と 3698 cm<sup>-1</sup> に特徴的な吸収をもつ。3400 cm<sup>-1</sup> 付近にはアモルファス氷のバルク中 OH の振動伸縮に対応するピークがある。多結晶氷ではこのピークが低波数側にシフトし、ショルダーを有する。また、dangling OH は存在しない。

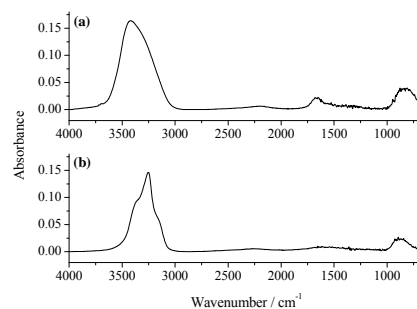


図 1 (a) アモルファス氷と (b) 多結晶氷の 8 K での赤外反射吸収スペクトル

図 2 上に 8 K に冷却したアモルファス氷の真空紫外光分解によって生成した H 原子の飛行時間スペクトルを示す。このスペクトルに Maxwell-Boltzmann 分布を仮定してフィッティングを行うと、平均並進温度 4750 K (A)、625 K (B)、100 K (C) の 3 成分で構成されていた。基板温度を 70 K まで上昇させると 100 K (C) の成分は完全に無くなり、70 K (D) 成分が現れた(図 2 下)。アモルファス氷の光分解によって生成した各温度成分強度の基板温度依存性を図 3 に示す。成分

**A** と **B** は温度によって強度に変化がない。温度を上昇させると、成分 **C** は 30-50 K で無くなり、かわりに基板温度と同じ平均並進温度をもつ成分 **D** の信号強度が増加する。

多結晶氷の場合も同じ平均並進温度の 3 成分で構成されているが、成分 **D** の割合が低い特徴がある。

**【考察】** 氷表面の水分子のみを光分解することができる 193 nm レーザーを用いた実験<sup>3,4)</sup>との比較により、最も高い平均並進温度をもつ成分 **A** は、最表面に存在する水分子が光分解して直接的に脱離した成分であり、成分 **B** は表面数層のバルクから脱離した成分である。理論計算によると、表面 1-4 ML に存在する水分子が光分解して生成する H 原子の光脱離確率は 10-90 K の間でほとんど温度に依存せずに一定である<sup>5)</sup>。

成分 **D** は、基板温度 50, 70, 90 K の実験において、平均並進温度がそれぞれの基板温度とほぼ同じ値を示した。マイクロポアなどの穴に存在する水分子が光分解して生成した H が、まわりの水分子と衝突して基板温度まで並進エネルギー緩和した成分である。図 2 下に見られるように、多結晶氷と比べアモルファス氷で成分 **D** の割合が多いのは、アモルファス氷が多くのマイクロポアを有している事と一致している。

成分 **C** は低温の領域のみで測定されており、基板温度よりも平均並進温度が高い。H 原子は極低温で氷表面に吸着して拡散することが知られている<sup>6)</sup>。拡散速度が速いので再結合反応において H<sub>2</sub> 分子となるため、何 K まで吸着するかは測定されていないが、現在のところ成分 **C** は、光分解によって生成した H 原子が氷表面に吸着したのちに、さらに別の光子によって光脱離したものと考えている。

H 原子は彗星コマにおける気相反応において、HCN 分子と HNC 分子の異性化に関与していると考えられている。

HCN + H → HNC + H の活性化エネルギー  $E_A$  は 0.84 eV であり、逆の反応の  $E_A$  は 0.18 eV である。成分 **A** の平均並進温度 4750 K は約 0.8 eV に相当するため、氷から生成する H 原子もモデル計算において考慮すべきであることが明らかになった。

**【参考文献】** 1) A. Yabushita, T. Hama, M. Kawasaki, *J. Photochem. Photobiol. C*, **16**, 46 (2013)

2) S. D. Rodgers, S. B. Charnley, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **356**, 1542 (2005)

3) A. Yabushita, D. Kanda, N. Kawanaka, M. Kawasaki, M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, **125**, 133406 (2006)

4) H. Tachikawa, A. Yabushita, M. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20745 (2011)

5) C. Arasa, S. Andersson, H. M. Cuppen, E. F. Van Dishoeck, G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.*, **132**, 184510 (2010)

6) T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, *Astrophys. J.*, **757**, 185 (2012)

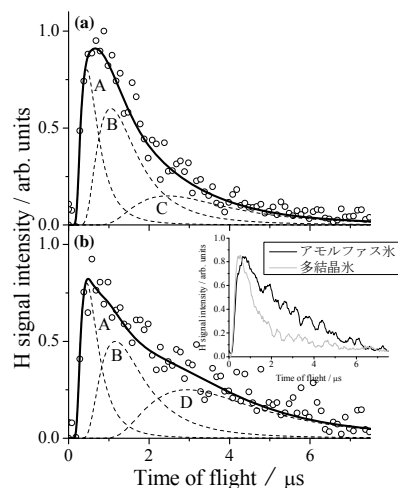


図 2 アモルファス氷の 157 nm 光分解によって生成した H 原子の飛行時間分布。(a)基板温度 8 K、(b) 70 K。破線は、本文中に示した並進温度の Maxwell-Boltzmann 分布を表す。平均並進温度 (K) : 4000 (A)、500 (B)、100 (C)、70 (D)

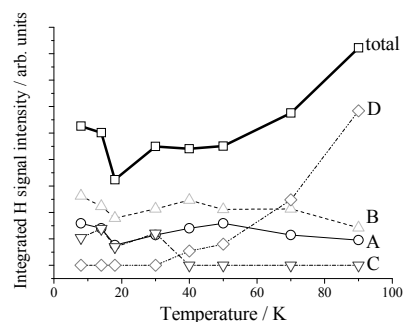


図 3 アモルファス氷の 157 nm 光分解によって生成した H 原子並進温度成分の基板温度依存。平均並進温度 (K) : 4000 (A)、500 (B)、100 (C)、70 (D)

光電子・オージェ電子コインシデンス分光法による  
Si(110)-16×2 清浄表面の原子構造と局所価電子状態

(<sup>1</sup>愛媛大学理学部、<sup>2</sup>KEK-PF、<sup>3</sup>総研大)

○垣内拓大<sup>1</sup>、吉崎佑也<sup>1</sup>、久保田裕之<sup>1</sup>、佐藤勇輝<sup>1</sup>、間瀬一彦<sup>2, 3</sup>)

Atomic Structure and Local Valence Electronic States of Clean Si(110)-16×2 Surface  
Studied by Using Photoelectron Auger-Electron Coincidence Spectroscopy

(<sup>1</sup>Ehime Univ., <sup>2</sup>KEK-PF, <sup>3</sup>Grad. Univ. Adv. Stud.)

T. Kakiuchi<sup>1</sup>, Y. Yoshizaki<sup>1</sup>, H. Kubota<sup>1</sup>, Y. Sato<sup>1</sup>, K. Mase<sup>2, 3</sup>

**【序】** Si(110)-16×2 単一ドメイン (SD) 表面は、Si(100)や Si(111)表面に比べ高いホール移動度を示すことから新規デバイス基板として注目されている。近年、Si(110)-16×2-SD の最安定構造モデルがいくつか提唱されているが[1-2]、その中でも坂本らが提唱した Adatom-Buckling (AB) モデルが有力視されている[1]。坂本らは Si(110)-16×2SD 清浄表面の 5 つの Si-2*p* 光電子ピークの表面成分を SC1 : the buckled upper atoms、SC2 : the unbuckled atoms with dangling bond (DBs) and the second layer atoms with DBs、SC3 : the first and second layer atoms without DBs、SC4 : the adatoms、SC5 : the buckled lower atoms に帰属し、バルクのバンドギャップ中の表面状態  $S_1$  ( $E_B = 0.2$  eV) は the adatoms (SC4) の DBs に、 $S_2$  ( $E_B = 0.4$  eV) は the buckled upper atoms (SC1) の DBs に、 $S_3$  ( $E_B = 0.75$  eV) は the lower buckled Si atoms (SC5) と the first layer unbuckled Si atoms (SC2) の DB に、 $S_4$  ( $E_B = 1.0$  eV) は the second layer atoms (SC2) の DBs にそれぞれ局在していると結論した。本研究では、オージェ電子 (光電子) - 光電子 (オージェ電子) コインシデンス分光法 [APECS (PEACS)] を用いて、表面サイト (SC1-SC5) と表面状態 ( $S_1$ - $S_4$ ) の相関を観測し、AB モデルの妥当性を検討したので報告する。

**【実験】** Si(110)-16×2-SD 清浄表面は、 $1.3 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空中で  $[1\bar{1}2]$  方向に電流を流して 1523 K でフラッシング、1200 K で 3 秒間、927 K で 30 秒間、827 K で 10 分間のアニールを行うことで作製した。Si(110)-16×2 の Si-2*p* 光電子スペクトル (PES)、Si- $L_{23}$  VV オージェ電子スペクトル (AES) および、コインシデンススペクトルは、Photon Factory の BL-11D にて、放射光のエネルギー ( $h\nu$ ) を 130 eV に設定し、電子-電子-イオンコインシデンス分光装置[3]を用いて測定した。測定前後における試料表面の構造変化や汚染は、無視できる程度であった。

**【考察】** Si(110)-16×2SD 清浄表面の Si-2*p* 光電子の SC4 成分をトリガーシグナルとして測定した Si- $L_{23}$  VV-Si-2*p* APECS (黒丸) と通常の Si- $L_{23}$  VV AES (実線) を図 1 に示す。ここで

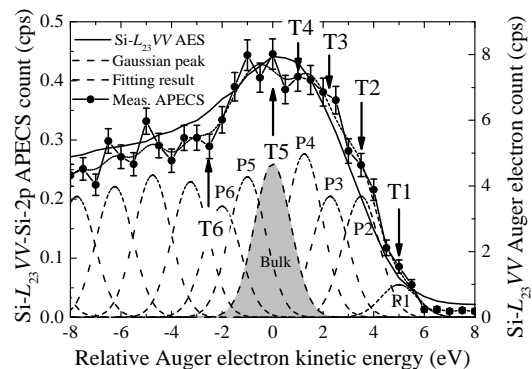


図 1. Si(110)-16×2-SD の Si-2*p* 光電子の SC4 成分をトリガーシグナルとして測定した Si- $L_{23}$  VV-Si-2*p* APECS スペクトル。

AEPCS シグナルと AES シグナルの脱出深さ ( $ED_{\text{AEPCS}}$ ,  $ED_{\text{AES}}$ ) はそれぞれ  $1.5 \text{ \AA}$ 、 $5.1 \text{ \AA}$  である。SC4 の  $\text{Si-}L_{23}VV\text{-Si-}2p$  APECS は  $\text{Si-}L_{23}VV$  AES と比較して、高運動エネルギー ( $KE$ ) 側で強度が強くなった。一般に、特定内殻準位 ( $C$ ) に表面状態 ( $V_s$ ) が局在する場合、表面サイト特有の  $CV_sV_s$  オージェ過程が起きる。したがってこの高  $KE$  側の成分は、SC4 ピークに対応する表面サイトに局在する表面状態が関与した  $CV_sV_s$  オージェ過程に由来すると考えられる。次に、図1の T1 の位置に対応するオージェ電子をトリガーシグナルとして  $\text{Si } 2p$  光電子- $\text{Si-}L_{23}VV$  オージェ電子コインシデンススペクトル ( $\text{Si-}2p\text{-Si-}L_{23}VV\text{PEACS}$ ) を測定した (図2、黒丸)。このスペクトルを文献[1-2]を参照し、Voigt 関数を用いて5つの表面成分 SC1-SC5 とバルク成分に成分分離した (図2、実線)。SC1-SC5 の表面ケミカルシフトは文献値に固定し、ガウス幅は  $0.36 \text{ eV}$ 、ローレンツ幅は  $0.08 \text{ eV}$ 、およびスピン-オービットカップリングは  $0.6 \text{ eV}$  とした。通常の  $\text{Si-}2p$  PES (破線) と比較して、バルク成分の強度が大きく減少しているのは PEACS シグナルの脱出深さ ( $ED_{\text{PEACS}}$ ) が光電子シグナルの脱出深さ ( $ED_{\text{PES}}$ ) より小さいためである。同様に図1中の T2~T6 の位置の  $\text{Si-}L_{23}VV$  オージェ電子をトリガーシグナルとして測定した  $\text{Si-}2p\text{-Si-}L_{23}VV$  PEACS を成分分離し、SC1-SC5 の光電子ピーク面積比のトリガー電子の運動エネルギーに対してプロットしたグラフを図3に示す。

SC1 および SC2 成分の面積は、T3 のトリガーシグナル付近でピークを形成するのに対し、SC3、SC4、および SC5 の成分は、T1 のトリガーシグナル付近で最も強くなった。AB モデルの場合、 $CV_sV_s$  オージェ電子のうち、もっとも運動エネルギー ( $AeKE$ ) が大きくなると期待されるのは、内殻準位が深く、表面準位が浅い adatom (SC4) サイトである。adatom (SC4) サイトの次にもっとも高運動エネルギー側にオージェピークを持つと期待される表面サイトは、SC3 ( $AeKE^{\text{adatom}} - AeKE^{\text{SC3}} = -0.62 \text{ eV}$ )、SC5 ( $AeKE^{\text{adatom}} - AeKE^{\text{SC5}} = -0.76 \text{ eV}$ ) である。以上のように AB モデルが本実験結果を良く説明できることがわかった。その他のモデルでは、我々の結果を十分説明できなかつたことから AB モデルが最も妥当であると結論した。

【参考文献】 [1] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. **79**, 045304 (2009)., [2] N. D. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 125309 (2007)., [3] T. Kakiuchi *et al.*, J Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008).

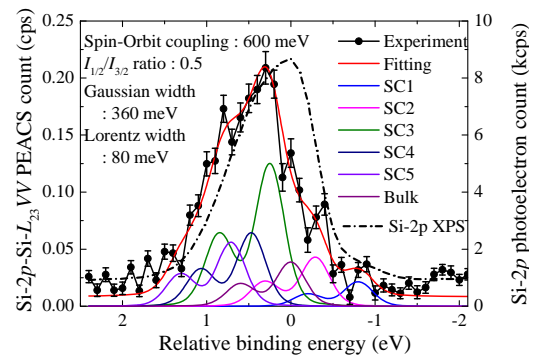


図2. 図1中の T1 のオージェ電子をトリガーシグナルとして測定した  $\text{Si}(110)\text{-}16 \times 2\text{-SD}$  清浄表面の  $\text{Si-}2p\text{-Si-}L_{23}VV\text{PEACS}$  スペクトル。

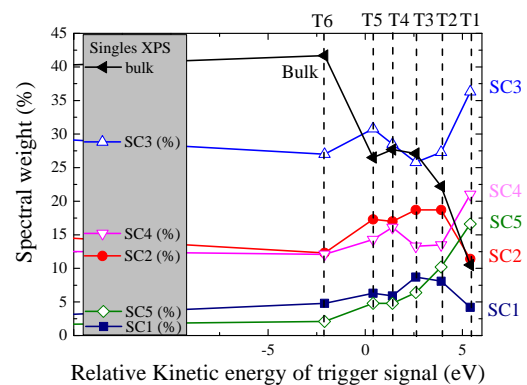


図3. 図1中の T2~T6 の位置の  $\text{Si-}L_{23}VV$  オージェ電子をトリガーシグナルとして測定した  $\text{Si-}2p\text{-Si-}L_{23}VV$  PEACS を成分分離し、SC1-SC5 の光電子ピーク面積比のトリガー電子の運動エネルギーに対してプロットしたグラフ。

## 金-ベンゼンジチオール-金接合の熱起電力計測

(阪大産研) 森川高典、有馬彰秀、筒井真楠、谷口正輝

Measuring thermopower of Au-1,4-benzenedithiol-Au molecular junctions  
(Osaka Univ.) Morikawa Takanori, Akihide Arima, Tsutsui Makusu, Masateru Taniguchi

**【序】** エネルギー問題の切り札として、熱と電気の直接変換が可能な熱電素子が注目を集めている。我々のグループは、単分子接合を用いた高性能な熱電素子の開発に向けた研究を行っている。これまで、1 分子熱電能の評価に向けて、温度センサーとマイクロヒータを取り付けた MCBJ(Mechanically-Controllable Break Junction)デバイスを開発してきた[1]。今回は、そのデバイスを用いて Au-1,4-ベンゼンジチオール(BDT)-Au 接合について分子熱電能評価を実施した。

**【実験】** マイクロヒータ組込み型 MCBJ は次のプロセスにより作製した。まず、ポリイミド膜で被覆したリン青銅基板上に、フォトリソグラフィ法を用いて電極パターンを描画したあと、高周波マグネトロンスパッタ法により Cr/Au (厚さ 3 nm/30 nm) を蒸着した上でリフトオフすることでマイクロ電極を作製した。次に、電子線描画法およびスパッタ法を用いて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を作製した。その後、更に同プロセスを用いて、中央に幅約 100 nm の狭窄部を有する Cr/Au 接合と Pt 細線ヒータを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に作製した。最後に、反応性イオンエッチング法を用いてポリイミドを掘削することで、free-standing な Cr/Au 接合構造を得た。この MCBJ 素子に 100 μM の BDT の 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を滴下し、ヒータを通电加熱した上で、自己破断接合により室温・真空中にて Au-BDT-Au 接合の形成・破断を繰り返しつつ、その電気伝導度と熱起電力の測定を行った。

**【結果と考察】** Au-BDT-Au 接合を機械的に破断させながら測定したコンダクタンスのヒストグラムを図 1 に示す。ヒータに 3V の電圧を印加した状態で接合を破断していくと、 $1 \times 10^{-2} G_0$  および  $2 \times 10^{-2} G_0$  付近に頻度良くコンダクタンスのプラトーが観測された( $G_0$  はコンダクタンス量子 =  $77.5 \mu S$ )。BDT 単分子の電気伝導度は、 $1 \times 10^{-2} G_0$  程度と見積もられており[2]、これらのプラトーはそれぞれ BDT 単分子、2 分子が接合に存在していることを示唆している。ヒータの電圧  $V_h$  を変化させて測定を行ったと

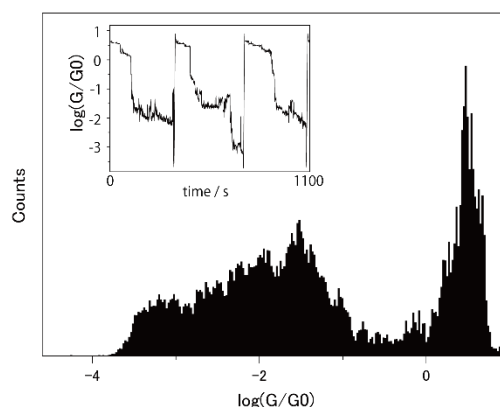


図 1 ヒータに 3V の電圧を印加した状態で計測したコンダクタンスのヒストグラム。挿入図は典型的なコンダクタンスの時間変化。

ころ、各電圧でも同様のコンダクタンスのヒストグラムのピークが観測された。同時に計測した熱起電圧では、分子接合形成を示唆する領域において顕著な増大が観測された(図 2(a)~(c))。接合の寿命計測から接合付近の局所温度の見積もりを行い[2]、熱起電圧の温度依存性から熱起電力を求めた(図 2(d))。得られた熱起電力は  $37.8 \pm 3.4 \mu\text{V/K}$  となり、STM による単分子膜での測定の実験例と比較して 4 倍程度大きな値を得た [3]。この結果は、接合にトラップされている分子数によって熱起電力が変化することを示唆しており、次のように定性的に解釈できる。接合中に BDT 分子が複数トラップされた状態では、分子間相互作用のため、単分子の場合とは電子透過率が異なったエネルギー依存性をとるようになり、電子透過率のエネルギー微分に比例する熱起電力も単分子と複数分子では異なった値をとると考えられる。本成果は SCOPE (122107001) の委託研究に基づくものである。

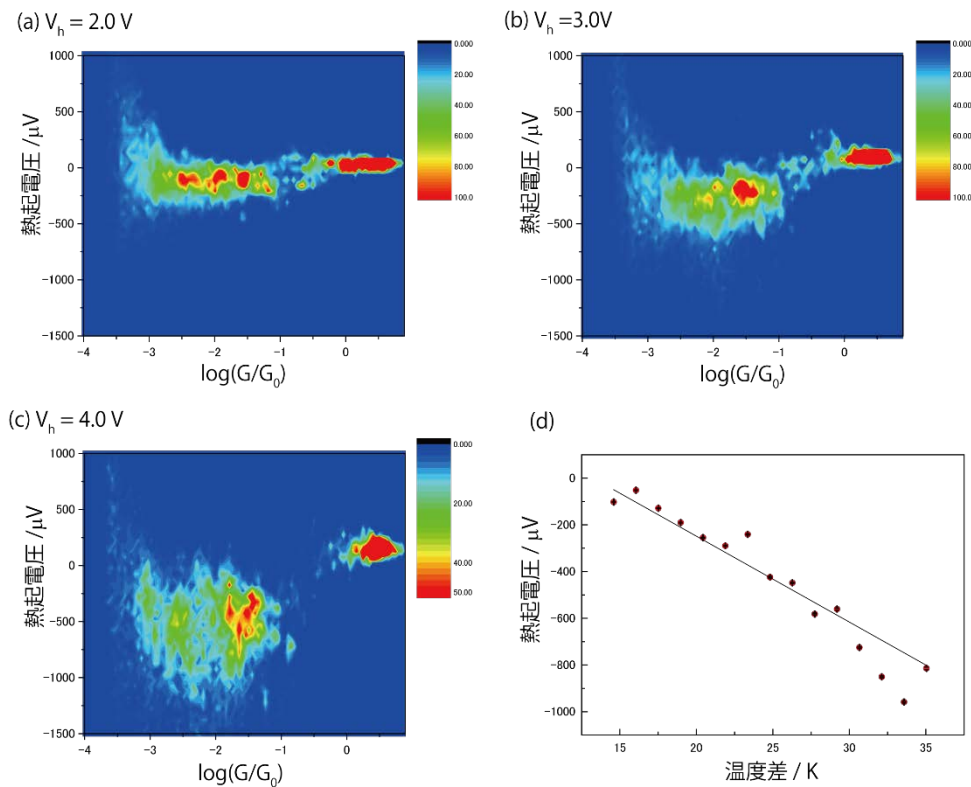


図 2 ヒータ電圧(a)2.0 V, (b)3.0 V, (c)4.0 V での熱起電圧 vs コンダクタンスの 2 次元ヒストグラム。 $\log(G/G_0) = 0$  付近のピークは金の接合による。(d)熱起電圧 vs 温度差のプロット。温度差は接合の寿命計測から  $T=7.3 V_h+293$  として求めた。

#### 【参考文献】

- [1] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **2**, 217 (2012).
- [2] M. Tsutsui et al., *Nano Lett.* **8**, 3293(2008)
- [3] P. Reddy et al., *Science* **315**, 1568(2007)

## 有機半導体結晶上に成長する導電性電荷移動錯体

( 北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup> )

○中島 悠希<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>1,2,3</sup>, 原田 潤<sup>1,2,3</sup>, 稲辺 保<sup>1,2,3</sup>

### Crystal growth of the charge transfer complex on the surface of the organic semiconductor crystal

( *Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.*<sup>1</sup>,  
*Faculty of Sci., Hokkaido Univ.*<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup> )

○Yuki Nakajima<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2,3</sup>,  
Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

[ 諸言 ] 電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ から成る TTF-TCNQ 錯体は高電導性を示す有機結晶として知られているが、2008 年、TCNQ 有機半導体結晶上に TTF 結晶を接触させるだけで、その接触面が金属的な挙動を示すことが報告された [1]。当研究室においてもこの現象に興味を抱き、その金属的な挙動の起源が、接触界面で成長した電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶と TTF によりキャリア注入された TCNQ<sup>-1</sup> であることを明らかにした [2]。我々は特に前者の接触面での反応によって電荷移動錯体が半導体表面に成長するという現象に注目し、半導体結晶 DBTTF-TCNQ 表面に TTF 及び F<sub>4</sub>TCNQ を接触させることで、半導体結晶表面に非対称な有機導電性薄膜を形成し電流比 3.2 倍の整流素子を構築する事に成功した [3]。

今回、図 1 に示すような電子供与性分子や電子受容性分子を用いて作製した数種の半導体結晶上に異なる電子供与性分子および受容性分子を接触させ、半導体結晶表面上に有機導電性薄膜を作製し、その構造と輸送特性を調べた。

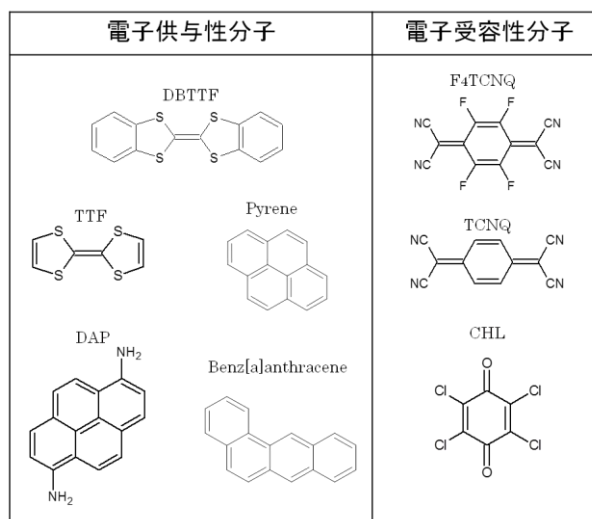


図 1 : 本研究で用いた電子供与性分子及び電子受容性分子

[ 実験 ] 本研究では、図 2 に示すような方法で有機導電性薄膜の成膜を試みた。共昇華法または再結晶法によって作製した基板となる半導体結晶に対し、メノウ乳鉢でよく粉砕した電子供与性または受容性分子の粉末を接触させ、表面を反応させた。接触時の温度や接触時間等は、用いる半導体結晶によって室温～70℃および 1 日から 2 週間の間で調節した。その後、粉末をエアダスターで除去し、反応した半導体表面上にカーボンペーストで端子をとり、電気伝導度測定を行った。粉末接触後の界面の変化を AFM および IR 分光によって確認した。

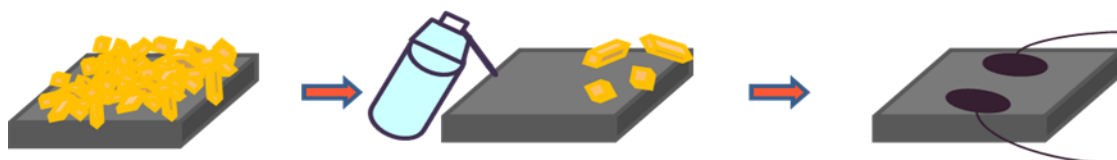


図 2 : 半導体結晶とドナー及びアクセプター分子との接触方法

[ 議論 ] 以下に基板となる半導体結晶として DAP-CHL を用い、その結晶表面に TTF 粉末を接触させた際の結果について示す。図 3 に TTF 粉末と接触後の DAP-CHL 結晶表面の AFM 像を示した。この半導体結晶表面には幅 150 nm 程度の針状結晶がランダムな配向で形成されていることを確認した。このような針状結晶に覆われた DAP-CHL 結晶表面の面抵抗は、100 MΩ/sq であり、接触を行っていない DAP-CHL の面抵抗 (20 GΩ/sq) と比べ 2 桁も低抵抗化していた。TTF と DAP-CHL の混合粉末の IR スペクトルを測定したところ、この混合粉末のスペクトルには、中性・イオン性相転移を示すことで知られる TTF-CHL の green phase のピークが観測され

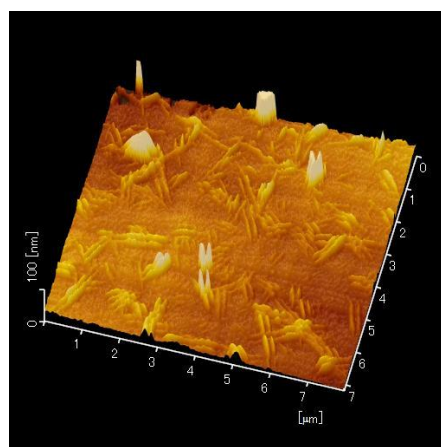


図 3 : DAP-CHL 結晶上に TTF 結晶を接触させた後の AFM 像

DAP-CHL 結晶と TTF との接触界面において成長した結晶は TTF-CHL であることが示唆された。TTF-CHL の green phase の結晶は、相転移の際に強誘電性を示すことが知られており、半導体結晶上への分子接触により、導電性薄膜だけでなく、強誘電性結晶も作成可能であることが示唆された。

講演では、DAP-CHL 結晶上に成長した TTF-CHL 結晶をはじめとして、他の組み合わせによって作成された導電性薄膜の形状、輸送特性を紹介する予定である。

#### [ 参考文献 ]

- [ 1 ] H. Alves, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580 (2008)
- [ 2 ] Y. Takahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116, 700-703 (2012)
- [ 3 ] 中島 悠希, 他, 第 6 回分子科学討論会, 1P-040 (2012)



## 1P065

ドナー・アクセプター接合界面における光誘起電荷分離プロセスの局所磁場検出

(名大院理<sup>1</sup>・名大物質国際研<sup>2</sup>) ○鈴木 聖<sup>1</sup>, 松下 未知雄<sup>1</sup>, 阿波賀 邦夫<sup>1, 2</sup>

### Detection of Local Magnetic Field in Light-Induced Charge-Separation Processes at Donor / Acceptor Interfaces

(Department of Chemistry<sup>1</sup>, RCMS<sup>2</sup>, Nagoya Univ.)

○Kiyoshi Suzuki<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【序】 光の照射により物質内で電荷分離状態が生じる現象は、太陽電池や光合成などの光—エネルギー変換の根本的なプロセスである。光誘起電荷分離のプロセスを研究する手法としては、通常吸収スペクトルや蛍光スペクトルのほか、過渡光吸収・発光スペクトル、電子スピン共鳴スペクトルや、光電流の測定などが用いられている。これに対して本研究では、光誘起電荷分離によって生じる局所的な電流が発生する磁場を、トロイダルコイルにより非接触で検出することを試みた。

【実験】 検出部としては図1のようなトロイダルコイルを作製して用いた。直径3cmのフェライトコアにエナメル線を652回巻き、インダクタンスは242mHであった。コイルで検出された電圧信号は、低雑音プリアンプで増幅した後、ロックインアンプで周期信号を検出、または、オシロスコープにより波形を観察した。試料に光チョッパーを通した532nmのレーザー光を照射し、上記の検出系を用いて測定を行った(図2)。

【結果と考察】 図3にロックインアンプ、図4にオシロスコープを用い、標準サンプルとしてシリコンPN接合ダイオードを測定した結果を示す。ロックインアンプを用いた場合、チョップ光を30秒ごとに遮断して光をON/OFFさせた。いずれの場合も、光のON/OFFに応じた信号が検出されている。PN接合を持たないシリコンウェハの場合はこのような信号は検出されなかった。オシロスコープの出力波形は、コイルとプリアンプの特性により二階微分形となっているため、これを二階積分することで電流に変換したところ、チョップ光の強度(b)と同様の形状が再現された(図4(c))。このことは、光を照射している間、電流は一方向に流れ続けていることを示している。すなわち、照射光

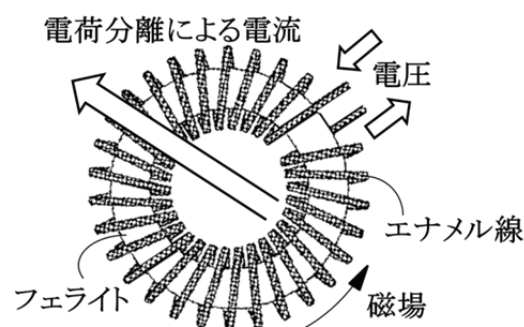


図1 トロイダルコイルの構造と磁場検出

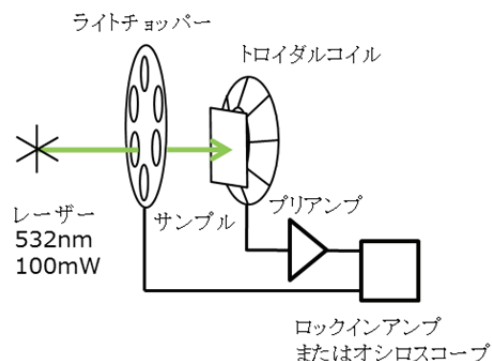


図2 装置図

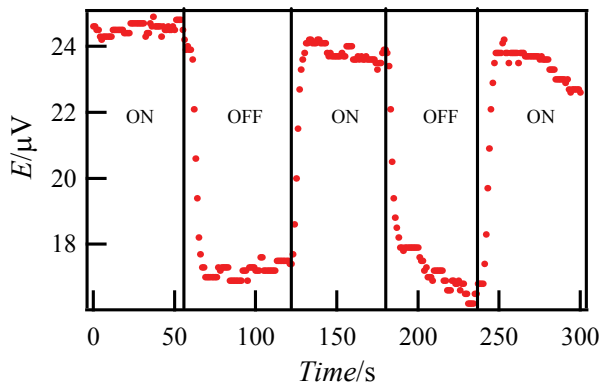


図3 ロックインアンプを用いた測定

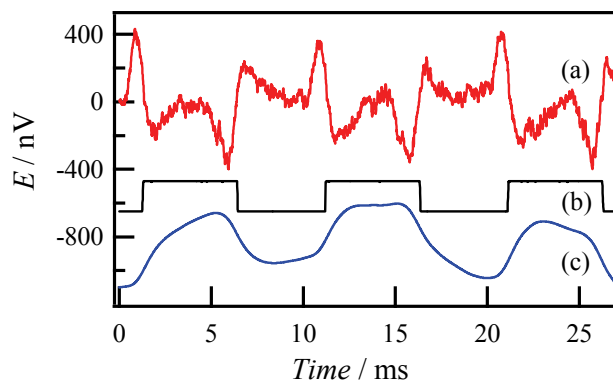


図4 オシロスコープによる波形観測(a) 検出信号 (b) チョップ光強度 (c) 検出信号の二階積分

が当たっている場所以外を通過して、電流が流れ続けていることを示している。この際、太陽電池の電極間を導線でつなぎ、外部に電流を取り出したところ、検出電圧はつないでない場合の  $0.4\mu\text{V}$  から大幅に増大し、 $6\mu\text{V}$  となった。ここから、この太陽電池では、 $0.4 \div 6 \times 100 = 6.7(\%)$  が内部的に損失していることが明らかとなった。このように、外部に電流を取り出さずに、太陽電池の内部の電荷分離プロセスを検出することが可能であることが示された。光電変換素子の効率改善を図る上でも有用な指標になると考えられる。

次に、この手法を用いて、有機ドナー/アクセプター界面を有する色素増感太陽電池 (図5) の測定を行った結果を図6に示す。信号が小さく、S/Nが悪いものの、入射光の ON/OFF に応じて検出電圧が増減していることが読み取れる。

今後、増幅回路やコイルを改良して S/N 比の向上をはかり、さらに微小な信号や、高速な過程の検出を試みる予定である。

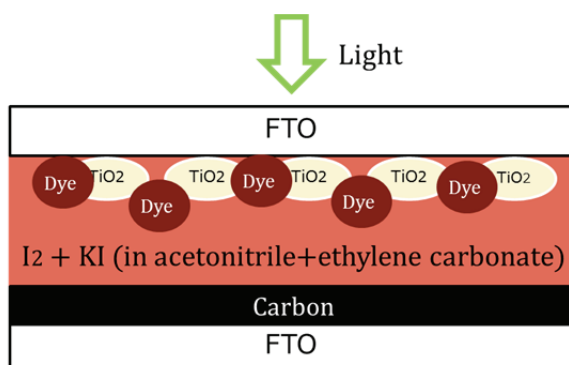


図5 色素増感太陽電池の模式図  
色素 :  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2]$  (N719)  
 $\text{TiO}_2$  : ST-21 (粒径 20nm, 比表面積  $50\text{m}^2/\text{g}$ )

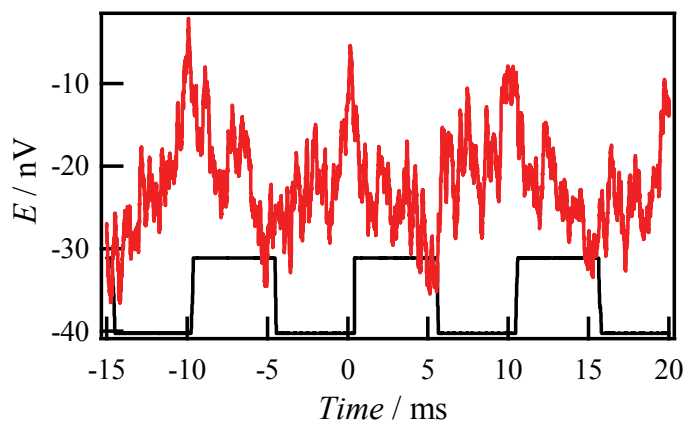


図6 色素増感太陽電池のチョップ光に対する応答波形

1P067

アントラセン誘導体とその超分子カプセル錯体の単一分子分光:  
項間交差過程の不均一性の抑制と光安定性の増強

(静岡大院・理) ○東 弘二, 蛭海 洋平, 小林 健二, 三井 正明

Single-molecule spectroscopy of anthracene derivative and its supramolecular capsulplex:  
Reduced heterogeneity in intersystem crossing and enhanced photostability  
(Shizuoka University) ○Koji Higashi, Hirumi Yohei, Kenji Kobayashi, Masaaki Mitsui

【序】蛍光検出による単一分子計測では、通常1秒間に $10^3\sim 10^6$ 回の光吸収-発光サイクルを引き起こす必要がある。そのため、長時間の単一分子計測を行うためには、プローブである蛍光色素に極めて高い発光性と光安定性が求められる。色素の光安定性を向上させる手段として、これまでにシクロデキストリンを利用したロタキサン[1a]や超分子カプセル[1b]などによる色素のゲスト包接が報告されているが、単一分子計測が可能な蛍光色素への適用例は

なかった。しかし最近、単一分子計測が可能な9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン(BPEA) [2]の誘導体G1およびG2(図1)をゲストとし、反応性の高いアントラセン部位を保護した超分子カプセル錯体G1@CapやG2@(Cap)<sub>2</sub>が合成された[3]。本研究では、これらG1, G2およびそれらの超分子カプセル錯体の単一分子分光を行い、それらの項間交差過程と光退色過程を定量的に評価することにより、カプセル化によってゲスト分子の光物理過程と光安定性がどのような影響を受けるかを調べた。

【実験】無極性高分子であるZeonexの薄膜中にG1あるいはG2を極希薄に分散させた試料基板をスピコート法により作製した。また、カプセル錯体はG1あるいはG2( $\sim 10^{-10}$  M)とZeonexを溶解させた超脱水トルエン溶液にCapをゲスト分子に対して過剰に加え、60–100°Cの加熱還流を1–3日間行うことで生成させた。この溶液をカバーガラスにスピコートし、試料基板を作製した。それらの単一分子計測には、自作のレーザー走査蛍光顕微分光装置を用い、単一分子の蛍光強度と蛍光スペクトル(積算時間3秒)の時間変化を室温・真空(< 0.1 Pa)条件下で並列測定した。励起光には連続光であるAr<sup>+</sup>イオンレーザー(波長488 nm)を用い、対物レンズ(100×, NA = 1.4)で回折限界まで集光し、光退色するまで単一分子に照射し続けた。

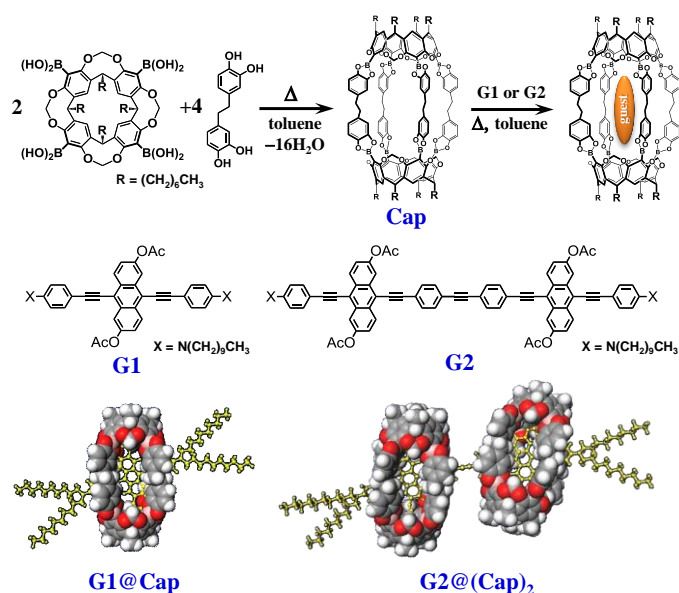


図1 超分子カプセル錯体G1@CapとG2@(Cap)<sub>2</sub>の生成スキームと構造

**【結果と考察】** 測定したすべての分子の蛍光強度の時間変化には蛍光の on-off ブリンキングと 1 段階の光退色挙動が観測され、単一分子を計測していることが確認された。図 2 に蛍光スペクトルから得た G1 と G1@Cap の蛍光極大波長 ( $\lambda_{\max}$ ) のヒストグラムを示す。G1 と G1@Cap とともに  $\lambda_{\max}$  の分布は単一のガウス関数で近似され、それぞれの中央値は 532, 544 nm であった。これらの値は対応するメチルシクロヘキサン中での  $\lambda_{\max}$  値 (図 2 中の下向き矢印) とよく一致した。このことは、Zeonex 中でほとんどの G1 分子がカプセル化された状態を保持していることを示している。さらに、分布幅は明らかに G1@Cap のほうが G1 よりも狭くなっており、ゲスト分子の構造および周辺環境の不均一性は、カプセル内に閉じ込められることにより抑制されていることが分かる。図 3 にブリンキング挙動のヒストグラム解析から得られた G1 および G1@Cap の励起三重項 ( $T_1$ ) 状態の寿命と項間交差 (ISC) の量子収率のヒストグラムを示す。それぞれの G1 と G1@Cap の分布を比較すると、どちらも G1@Cap のほうがシャープになっており、カプセル化による分子構造と周辺環境の不均一性の低下により、ISC 過程の時定数の不均一性も抑制されていることが分かった。さらに、G1 と G1@Cap の光安定性を比較するため、単一分子が光退色するまでに放出した光子の総数を求め、各単一分子の光退色量子収率  $\Phi_b$  を見積もった。そのヒストグラムを図 4 に示す。どちらもポアソン型関数で分布が再現され、その特性値として G1 では  $1.9 \times 10^{-7}$ , G1@Cap では  $2.3 \times 10^{-8}$  という値を得た。この結果から、カプセル化により G1 の  $\Phi_b$  が 1/10 程度まで抑制されることが定量的に示された。光退色の主な原因としては、約 1 ms と長い寿命を持つ  $T_1$  状態 (図 3a 参照) からのエネルギー移動によって生成した励起一重項酸素が、基底状態の G1 のアントラセン骨格部位と反応し、非発光性のエンドペルオキシドを生成しているということが考えられる。よって、カプセル化によるアントラセン部位の立体的な保護は、この酸化反応を効果的に抑制しているものと考えられる。当日の発表では G2 の結果についても併せて議論する。

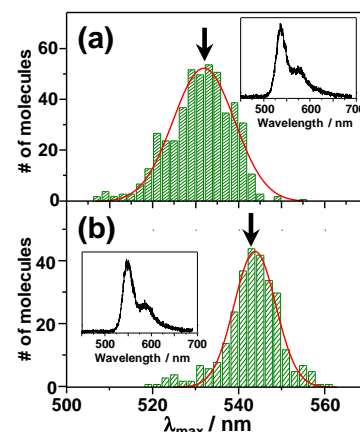


図 2 蛍光極大波長  $\lambda_{\max}$  のヒストグラム: (a) G1 (475 分子), (b) G1@Cap (459 分子) とそれぞれの単一分子蛍光スペクトルの例

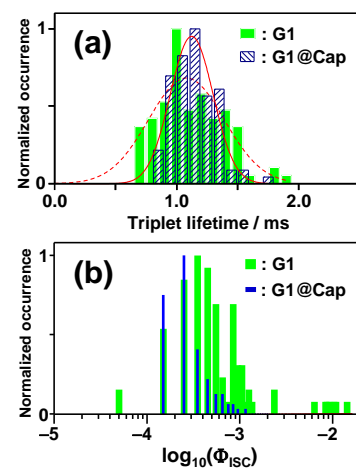


図 3 G1 と G1@Cap の (a)  $T_1$  寿命と (b) ISC の量子収率のヒストグラム

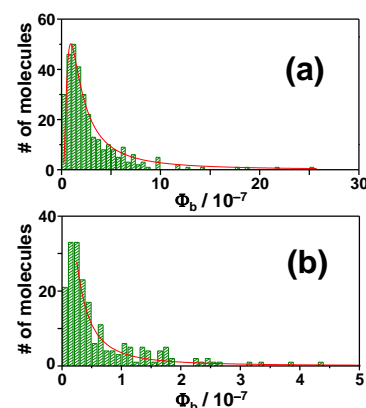


図 4 (a) G1 および (b) G1@Cap の光退色量子収率のヒストグラム

**【参考文献】** [1] (a) M. T. Stone, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* 2387, (2007).; (b) N. Nishimura, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **75**, 6079 (2010). [2] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012). [3] Y. Hirumi *et al.*, *to be submitted*

## 硫酸エアロゾル表面における取り込み反応への有機化合物の影響

(東北大院・理) ○坂口俊, 森田明弘

Effect of organic compounds to mass accommodation reaction  
in sulfuric acid aerosol surface

(Tohoku Univ.) ○Suguru Sakaguchi, Akihiro Morita

【序】硫酸エアロゾルは大気中で多く見られ、不均一反応の反応場であることが知られている。またこの硫酸エアロゾル界面はしばしば有機化合物に覆われていることが知られ、実際に有機物に覆われた界面を通した不均一反応を理解することが必要である。一般に単分子膜は表面での物質透過を大きく阻害することが知られている。Nathanson らは、「硫酸水溶液界面においてブタノール膜が水の蒸発速度にほとんど影響を与えない」という結果を発見した<sup>1</sup>。純粋な水界面に存在するブタノール膜は、水分子の透過を阻害することが分子動力学シミュレーションの結果より指摘されている<sup>2</sup>ので、この Nathanson らの実験結果は硫酸水溶液界面での分子の透過の様子が純水と比べて異なる要因を持っていることを示唆している。

これより本研究では硫酸水溶液が水分子の取り込みに与える影響を明確にすることに焦点をおいて研究を行った<sup>3</sup>。実験で用いられた硫酸水溶液は 74w% の非常に濃度の高いものであり、この場合硫酸水溶液に含まれるアルコールの一部はプロトン化されていることが知られている。これより、硫酸水溶液界面での水の蒸発速度の実験結果は

- ① 硫酸が存在することによる水分子蒸発への影響
- ② 硫酸水溶液によってプロトン化したブタノール膜による影響

であると考えられる。しかしながら、実験からではこの違いを解析することは難しい。そこで本研究は、これらの硫酸水溶液の影響を Molecular Dynamics (MD) を用いて理解することを目指とした。

【シミュレーション概要】本研究は、古典的 MD の手法を用いて、実際に硫酸水溶液界面に  $n=4$  のブタノール単分子膜を形成させ解析を行った。蒸発速度を計算するためには、MD では気相側からの水分子の取り込みの過程を計算すればよく、特に取り込み確率  $\alpha$  (= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数) が界面の蒸発速度を決定する物理量となりこれを実験結果と比較していく。①の影響を調べるために、溶液の異なる系での取り込み確率を、②のために、表面を覆うブタノール膜の組成の異なる系での取り込み確率を測定した。具体的に計算を行った系は計 4 種で、**i**:硫酸水溶液界面のみ **ii**:硫酸水溶液/Butanol **iii**:硫酸水溶液/1-Butanol + プロトン化された Butanol **iv**:水/Butanol である。①では **ii**, **iv** のシミュレーションの結果を、②では **ii**, **iii** の結果を比較することによってその効果を取り出して解析できると考えた。分子モデルとしては、水分子は TIP4P モデル、アルコールは TraPPE-UA モデル、硫酸イオンおよびオキシニウムイオンは石山らのモデル<sup>5</sup>、プロトン化ブタノールは自作したモデルを利用した<sup>4</sup>。

【結果】表 1 に界面 i~iv での取り込み確率の計算結果をまとめた。表より、界面 ii と iv の取り込み確率  $\alpha$  に大きな違いは見取れない。一方、界面 ii と iii の間には  $\alpha$  に変化が現れた。つまり、序で問題提起した硫酸水溶液界面での蒸発速度の変化は、②のプロトン化したブタノールの効果であることがわかる。

次に、ii と iii 界面での水分子の取り込みに関して詳細な解析を行った。図 1 は界面 ii,iii での水分子取り込みのトラジェクトリの解析結果をまとめたものである。ここで、取り込まれなかった、 $1-\alpha$  にあたる分子に着目すると、iii の界面において thermal desorption の分子の割合が減少していることがわかる。Thermal desorption と direct recoil の定義は図 2 にまとめた。つまり、ブタノールのプロトン化によって衝突する水分子の界面での熱緩和が起りやすくなったことで、取り込み確率が上昇することがわかる。

結論として、「硫酸水溶液界面でのブタノール膜の取り込みの要因として、硫酸水溶液によってプロトン化したブタノール膜が表面でランダムな構造をとることにより、取り込まれる分子の熱緩和が起りやすくなることが重要である」ということがわかった。

当日は、熱緩和の詳細および、界面での構造を含めて発表を行う。

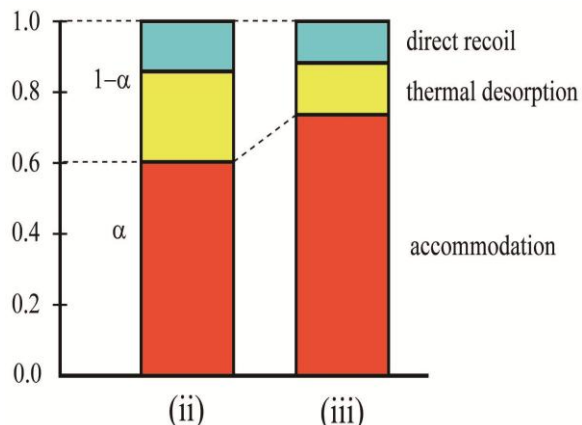


図 1 界面 ii,iii での気相から衝突した水分子のトラジェクトリー解析<sup>3</sup>

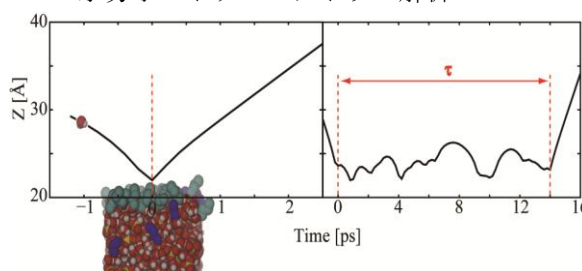


図 2 気相から衝突した水分子のトラジェクトリー界面に存在する時間で二種類に分類した<sup>3</sup>  
(左図) Direct recoil: 衝突後すぐに弾かれるもの  
(右図) Thermal desorption: 衝突後ある程度の時間界面に存在するが、熱平衡に達することができずに気相にもどるもの

界面	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
Bulk の溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	水
表面を覆う有機物	なし	BuOH	BuOH+BuOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	BuOH
取り込み確率 $\alpha$	0.993	0.604	0.737	0.578

表 1 界面 i~iv での取り込み確率  $\alpha$  のシミュレーション結果<sup>3</sup>

#### 【参考文献】

1. Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7449.
2. Sakaguchi, S.; Morita, A. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 064701.
3. Sakaguchi, S.; Morita, A. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4602.
4. Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13074.

1P069

## Towards Heterodyne-Detected Sum-Frequency Generation from Buried Glass-Water Interface

*Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan* MYALITSIN, Anton;  
NIHONYANAGI, Satoshi; YAMAGUCHI, Shoichi; TAHARA, Tahei

Solid-liquid interfaces are ubiquitous in material science and are utilized for a wide variety of applications, such as wetting, catalysis and electrochemistry. To understand and control processes at the surface of the material, it is necessary to observe the interfacial molecules *in situ*. However, due to their buried nature, solid-liquid interfaces are surrounded by bulk material and thus make it difficult to characterize with conventional spectroscopic methods. In contrast, Sum-Frequency Generation (SFG) can selectively probe the surface of a material without contribution from the bulk and is therefore suitable for this purpose.

Here we report for the first time the measurement of the complex second order non-linear susceptibility  $\chi^{(2)}$  from the buried glass/water interface, using the recently developed heterodyne-detected vibrational SFG (HD-VSFG) spectroscopy (Figure 1a). This is of particular interest, since the imaginary part of the  $\chi^{(2)}$  spectrum is directly comparable to the linear absorption spectrum of the water molecules in the bulk [1]. Additionally, the sign of the imaginary  $\chi^{(2)}$  provides us with information about the absolute orientation of the interfacial molecules [2,3]. However, the measurement of the complex  $\chi^{(2)}$  spectrum requires a careful consideration of the phase. Typically, for air/liquid and air/solid surfaces, this is achieved by using the non-resonant signal from a quartz crystal as a reference. The phase shift  $\Psi$  between air/sample and air/quartz is straightforward, if both samples are kept at the same height. For the silica/water interface the phase shift, introduced by the glass itself, has to be considered as well. Therefore, we evaporated a 150 nm gold film at one side of the fused silica substrate and used the sum-frequency signal from the glass/gold interface to normalize the glass/water spectrum.

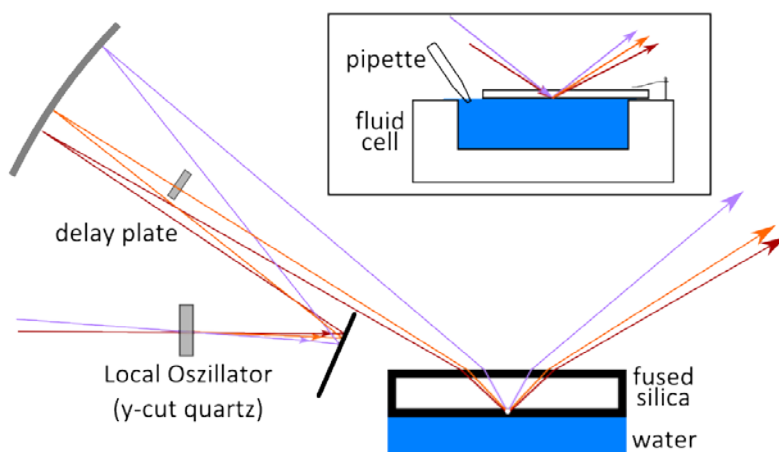
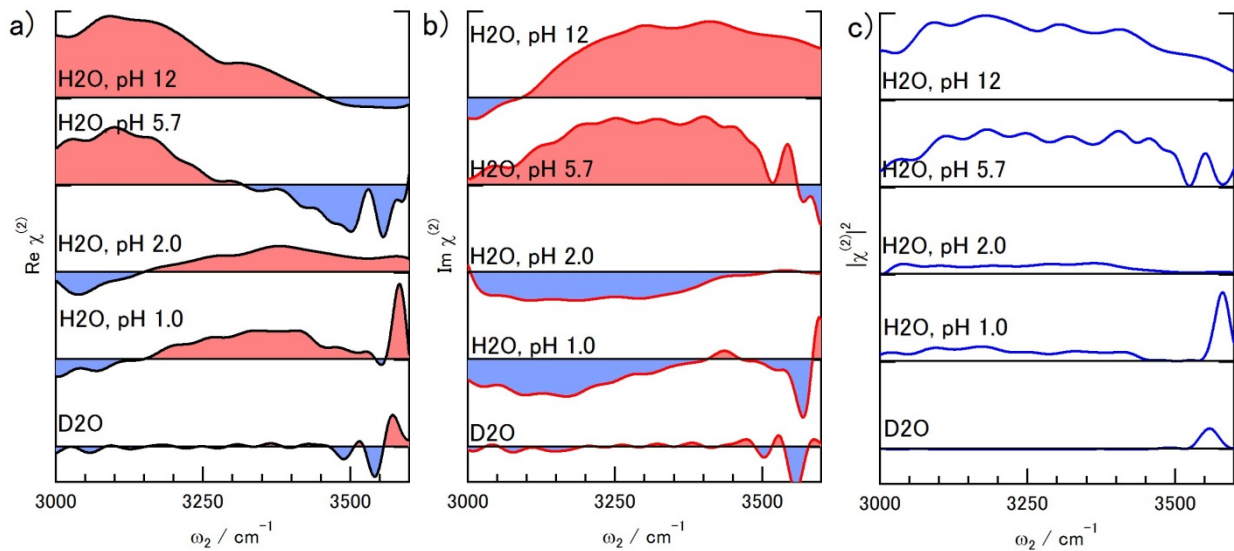


Figure 1: Schematic of the VSFG setup for buried interface.

$\chi^{(2)}$  spectra from the buried silica surface were recorded in a home-built fluid cell (Figure 1, inset). The gold film at the bottom of the glass was used as a reference. Water with different pH could be added and exchanged with a pipette, without touching the sample. This configuration ensured high stability of the setup.

A gold film in air shows only an electronically resonant, very broad and mostly imaginary,  $\chi^{(2)}$ . Under the assumption that the silica/gold  $\chi^{(2)}$  follows the same shape, it was used to normalize the silica/water spectra. The amplitude of the SFG spectra  $|\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ , measured under homodyne and heterodyne conditions, gave the same results, even though some ambiguity about the phase correction for the buried interface remains. This point is currently under investigation.

Figure 2 a) and b) show the real and imaginary  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  of the glass/water interface for different pH, using glass/gold as reference. The magnitude square  $|\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2$  is plotted in Figure 2c). By changing the pH of the solution from basic to acidic, we observed an inversion of the sign of the imaginary  $\chi^{(2)}$  spectrum of the -OH stretch region, which indicates re-orientation of interfacial water at the glass interface. This flip-flop of the water molecules is explained by the de-protonation of the terminal Si-OH hydroxyl groups to Si-O<sup>-</sup> of the fused silica at high pH. Thereby the silica surface becomes negatively charged. This in turn leads to an inversion of the orientation of the water molecules which re-align with the local electric field.



**Figure 2: Complex  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  for H<sub>2</sub>O at different pH and D<sub>2</sub>O: a) real, b) imaginary, c) magnitude square. Flip-flop of interfacial water is observed in the imaginary  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ .**

- [1] Nihonyanagi, S.; Mondal, J.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, *64*, 579.
- [2] Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T., *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 204704.
- [3] Yamaguchi, S.; Tahara, T., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.



## 1P070

電気四重極由来のバルク成分を含めた和周波発生界面分光法の包括的な計算

(東北大学理学研究科) ○澤井寛美、白鳥和矢\*、石山達也、森田明弘

Comprehensive calculation of sum frequency generation spectroscopy including  
the bulk contribution from electric quadrupole

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Hiromi Sawai, Kazuya Shiratori\*, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

\* 現所属：株式会社 三菱化学科学技術研究センター

Present address: Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

【序】二次の非線形光学過程である和周波発生は双極子近似の範囲内では、空間反転対称性を持つ系では禁制であることが知られている。そのため、界面のように対称性の破れた部分から選択的に取得できることから、界面分析手法として広く用いられるようになってきている。しかし、この界面選択性は双極子近似内においてのみ成り立つものであり、電気四重極などの高次の寄与由来の和周波は反転対称な系でも禁制でないことが知られている。ここで、双極子近似の寄与が電気四重極の寄与よりも大きいことは明確であるが、界面とバルクの体積差を考えるとこれらの高次の寄与が無視できず、界面の情報を精密に得るにはバルク成分を考慮する必要があると指摘される。しかし、実験的に界面成分とバルク成分を分離することは困難である。

近年、和周波発生スペクトルを分子動力学 (MD) シミュレーションにより計算する手法が開発されており、界面付近の分子レベルでの描像を調べるためのツールとして応用されている。また、電気四重極寄与を含んだバルク成分の計算方法についても提案されている[1]。本研究では電気四重極の寄与まで考慮した和周波スペクトルを界面系、バルク系の2つのMDシミュレーションにより計算し、界面成分とバルク成分を分離することを目的としている。

【理論】和周波発生はある系に2つの光が入射された際に

$$\mathbf{P}^{(2)}(\Omega = \omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)}(\Omega, \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)$$

という、2つの光の振動数の和で振動する分極が生ずることで観測される。この光の強度は非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の2乗に比例するため、シミュレーションではこの非線形感受率を計算する。和周波発生の電気四重極の寄与まで含めた非線形感受率の計算は森田[2]によって提案されている。電気四重極まで含んだ感受率は4つの感受率 $\chi^{D0}, \chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$ を用いて表すことができる。この感受率のうち、 $\chi^{D0}$ は双極子寄与から生じる項であり、 $\chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$ が電気四重極寄与から生じる項である。これらの感受率は赤外光と共鳴する振動共鳴項と振動非共鳴項に分けられ、振動共鳴項は

$$\chi_{ijk}^{D0} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (1)$$

$$\chi_{ijkl}^{D1} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta'_{ilj}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (2)$$

$$\chi_{ijkl}^{D2} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) q_{lk}(0) \rangle \quad (3)$$

$$\chi_{ijkl}^Q = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (4)$$

のように、双極子 $\mu$ 、電気四極子 $q$ 、双極分極率 $\alpha$ 、四極分極率 $\beta$ 、 $\beta'$ を用いた時間相関関数のラプラスフーリエ変換によって計算される。ただし、これらの分極パラメーターは以下のような関係にある。

$$\begin{aligned} \mu(s, E) &= \alpha(s)E + \beta'(s)\nabla E + \dots \\ q(s, E) &= \beta(s)E + \dots \end{aligned}$$

ここで、 $s$ は分子の内部座標、 $E$ は電場、 $\nabla E$ は電場勾配を表す。

本研究では、これらの分極パラメーターを分子の内部座標から計算できるようなモデルを作成し、非線形感受率の計算を行った。また、分極パラメーターの中でも双極子 $\mu$ が水素結合の生成とともにその振る舞いを変化することが知られており[3]、その効果を含めることにした。加えて四極分極率 $\beta$ 、 $\beta'$ も水素結合によって変化することがわかったため、本研究ではその効果を MD に組み込むことを考えた。具体的には図1のような、水素結合を生成している3量体の構造を作り、H原子上に生じる電場に対して水素結合存在下での四極分極率 $\beta$ 、 $\beta'$ がどのように変化するかをプロットし、その振る舞いを観測した。そして、電場の向きと大きさに対して関数形を決定できた。非線形感受率を計算するには、(1)~(4)式の時間相関

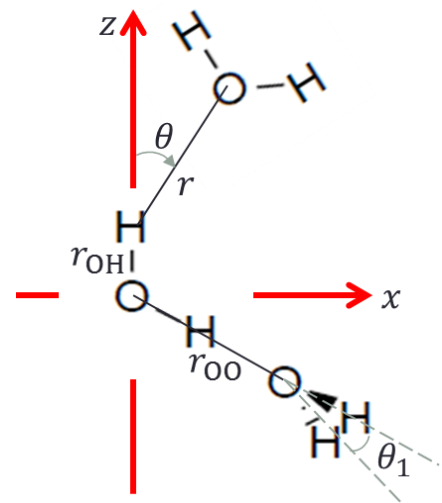


図1

$$r = 2.0 \sim 17.5 \text{ \AA}$$

$$\theta = -90 \sim 30 \text{ degree}$$

$$r_{OH} = 0.9579 \text{ \AA}, r_{OO} = 2.98 \text{ \AA}$$

$$\theta_1 = 60 \text{ degree}$$

関数を MD シミュレーションにより求める必要がある。この時、シミュレーションの各ステップでの H 原子上にかかる電場を計算し、その電場の大きさと向きから四極分極率に補正をかけるという手順で水素結合の寄与を取り入れることにした。

実際の研究では自作したプログラムを用いて水 512 分子、NVE アンサンブル、速度ベルレ法、時間刻み 0.5 fs、3次元周期境界エワルドという条件でバルクの系と界面を含む系でそれぞれシミュレーションを行い、非線形感受率の界面成分とバルク成分を計算した。

【結果】本研究によりバルク成分と界面成分を個別に計算することができた。その結果からは水のバルクに固有の振動数 $3400\text{cm}^{-1}$ 付近に無視できないくらいの大きさのバルク成分が存在することがわかった。その詳細については当日発表する。

[1] Shiratori, K.; Morita, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1061.

[2] Morita, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 361.

[3] Morita, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3158.

## 1P071

### 液体エタノールの X 線発光分光に対する理論計算

(広島大・ISSD<sup>1</sup>, Stockholm 大<sup>2</sup>)

○高橋 修<sup>1</sup>, Lars Pettersson<sup>2</sup>

(緒言) 最近の軟 X 線分光技術の発展はめざましいものがある。従来軟 X 線は光源の性質により超高真空下での試料がターゲットであったが、観測技術の向上により大気圧下での観測が可能となり、一挙に研究対象が広がった。実際観測される軟 X 線分光スペクトルは励起原子近傍の分子内および分子間の構造変化を如実に反映し、非常に豊かな情報を提供する。さて構造論のうち 1 つの重要なテーマが液体の局所構造である。特に Wernet らによる水の局所構造の二状態モデル[1]はセンセーショナルであり、彼らの論文が報告されて 10 年余り立つがいまだに議論が絶えない。

我々はこの度液体アルコールの構造に着目した。アルコールは分子中に 1 つ水酸基を有し、水の一方の水素をアルキル基に置換した化合物である。水と比較すると、ひとつの OH 基による水素結合しか形成できないため、水とは異なる水素結合ネットワークをとることが予想される。以前 Guo ら[2]は水-メタノールの系において環状、直鎖状のクラスタによる混合モデルを提案しているが、単純化しすぎているきらいがある。液体メタノールについての軟 X 線発光スペクトル(XES)スペクトルについては本年度日本コンピュータ化学会春季年会ですでに報告させていただいた。本研究ではエタノールをとりあげ、実験 XES の再現を試みる。

(方法) ここでは XES スペクトル計算の方法についてのみ述べる。液体エタノールの構造は Lehtola ら[3]により分子動力学計算によって得られたものを参照した。ユニットセル中の分子のうち 1 つをランダムに選択し、その近傍の 16 分子をとり出すことで溶液中での選択分子近傍の結合様式をモデル化した。選択した分子の酸素原子の XES 計算を行う。次に選択した分子の OH 結合に着目し、他の原子配置は固定して構造最適化および振動数計算を行った。得られた結合長および振動数を用いて、選択した分子の OH 結合長に対し 2 点、OH 結合の初期速度として 4 点、合計 8 種類の初期状態を選択した。これら初期条件に対し、酸素 1s 軌道をイオン化した内殻正孔状態を求めた。得られたポテンシャル上で内殻正孔状態動力学計算を時間幅 0.25fs, 160 ステップ、つまりトータルで 40 fs 実行した。各スナップショットに対し XES 計算を行った。以上の計算は拡張した密度汎関数プログラム deMon を用いた。また XES は Kramers-Heisenberg 公式に基づき算出した

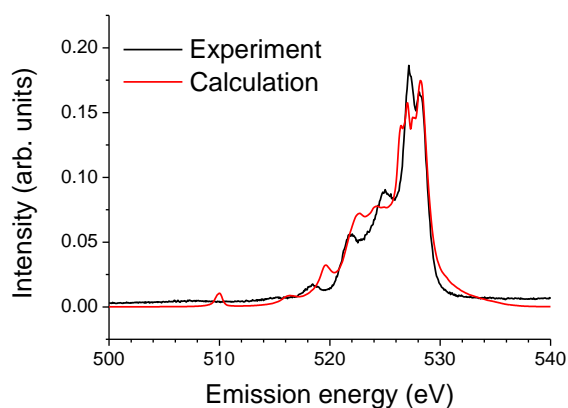


図 1 : 液体エタノールの XES スペクトル

[4]。同様の計算を 50 の初期構造に対して行った。計算スペクトルの積算数を増やしていくと次第にスペクトルの形状が収束することを確認した。

(結果) 図 1 に液体エタノールの XES スペクトルを示す。なお実験スペクトルは Föhlisch ら[5]によって行われたものである。計算スペクトルは実験スペクトルを全般的によく再現している。低エネルギー側で徐々に誤差が大きくなるのは高い励起状態に対する精度が徐々に悪くなるためであるが、実験スペクトルピークの帰属を行うには問題はない。Guo らは 529eV 付近の 2 つのピークに対し環状、直鎖構造のような特別な構造を仮定していた。それに比べ我々は特別な構造は仮定していないにもかかわらずこの 2 つのピークを再現できた。また各ピークはエタノールの原子価軌道に帰属できる。

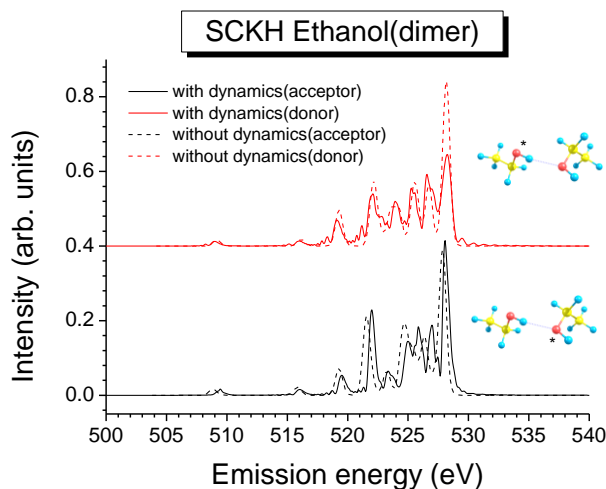


図 2 : エタノールダイマーモデルの XES スペクトル

次に XES スペクトルに対する内殻正孔ダイナミクスの影響を調べるため、2種類のダイマーモデルに対して同様の計算を行った。結果を図 2 に示す。水素結合様式は水素供与体か水素受容体かの 2 種類に大別できる。水素供与体の酸素を内殻励起した場合、OH 結合伸縮がはげしく励起される。スペクトルには酸素原子の lone pair に帰属される 529eV 付近のピークが大きく減少することに反映される。一方、水素受容体を励起した場合はそのような変化は見られない。このように XES スペクトルに内殻正孔状態での分子変形が如実に反映されることがわかる。

- (参考文献) [1] P. Wernet et al, *Science*, **304** (2004) 995.  
[2] J. H. Guo et al, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 157401.  
[3] J. Lehtola et al, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 6426.  
[4] M. P. Ljungberg et al, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 044513.  
[5] A. Föhlisch et al, private communication.

1P072

## 波長可変超高速縮退四光波混合測定系の構築と超高速電子移動の観測

(阪大院・基礎工, 極限研セ<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>)

○米田 勇祐<sup>1</sup>, 南部 翔平<sup>1</sup>, 竹内 英介<sup>1</sup>, 村松 正康<sup>1</sup>, 長澤 裕<sup>1,2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

Development of wavelength-tunable ultrafast degenerate four-wave-mixing measurement system and observation of ultrafast electron transfer

(Osaka university<sup>1</sup>, JST PRESTO<sup>2</sup>)

○Yoneda Yusuke<sup>1</sup>, Nanbu Shohei<sup>1</sup>, Takeuchi Eisuke<sup>1</sup>,  
Muramatsu Masayasu<sup>1</sup>, Nagasawa Yutaka<sup>1,2</sup>, Miyasaka Hiroshi<sup>1</sup>

【序】 Marcus の電子移動理論に代表されるように、溶媒の揺らぎは溶液中の電子移動反応のドライビング・フォースとして重要な役割を果たしていると考えられてきた。しかし、近年では溶媒和速度よりもはるかに高速に進行する溶液中の電子移動も多数報告されている。また溶媒の存在しない環境下における超高速電子移動も多数見出されており、これらの超高速の電子移動過程に対しては、分子内の原子核再配向が反応座標として大きな役割を果たしている可能性も考えられている。上記のような超短時間で起こる電子移動素過程の解明は、超高速な電子移動反応系の構築に対する合理的な設計指針の獲得につながり効率的な光エネルギー変換システムの作成に対しても重要な基礎的知見となると考えられる。そこで本研究では、再生増幅器付フェムト秒チタンサファイアレーザーと非同軸 OPA を組み合わせることにより、超高速電子移動反応の観測に必要な波長可変 (500-750 nm) 超高速 (パルス幅 < 20 fs フェムト秒) 縮退四光波混合 (Degenerate four-wave-mixing: DFWM) 測定システムを開発した。このシステムを使用すれば、 $< 1500 \text{ cm}^{-1}$  の周波数領域にある分子内振動をコヒーレントに誘起することが可能である。以下にはシステムの概要、また、電子供与性溶媒中の超高速電子移動に応用した結果について述べる。

【実験】 光源にはチタンサファイアレーザー再生増幅システム (Solstice, Spectra Physics) 励起による非同軸光パラメトリック増幅器

(TOPAS-White, Light Conversion) からの出力を用いた。プリズム対を光路に導入した場合のパルス幅は、試料位置で 10-20 fs であった (Fig.1)。

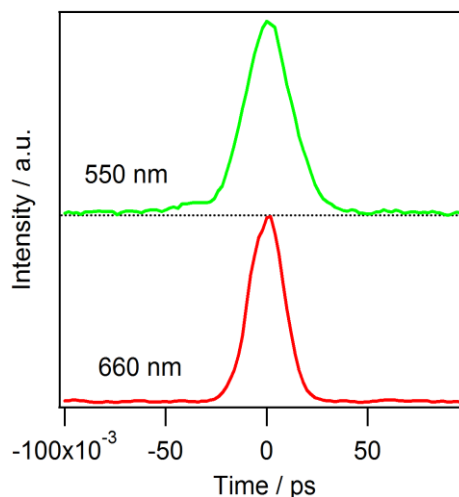


Fig.1 非共鳴回折光信号により得られた自己相関関数(パルス幅は 550 nm 20 fs、660 nm 13 fs)

実際の測定にはピーク波長 660 nm (スペクトル半値幅 650-695 nm、パルス幅約 13 fs) パルスを用いた。この光パルス光源はビームスプリッターにより3つのパルスに分割され、試料に照射した (Fig.2)。3つのパルスは回転式可変 ND フィルターによ

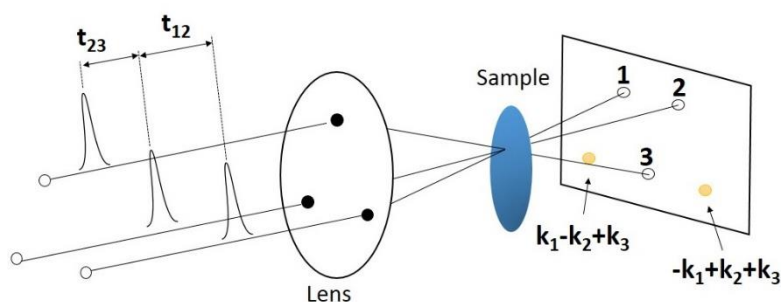


Fig.2 DFWM 測定 の 概念 図

てそれぞれのエネルギーが 5~10 nJ になるよう調整した。DFWM 測定ではパルス 1 とパルス 2 を同時に照射し、パルス 3 の遅延時間を掃引し、それに伴う過渡回折光信号の強度変化をロックインアンプ (EG&G Princeton Applied Research, Model 5210) で観測した。電子供与性溶媒には N,N-Dimethyl-aniline (DMA) を用い、比較のために極性が同程度の 1-chloronaphthalene (1-CN) を用いた。溶質には Oxazine 1 (Ox1) を用いた。

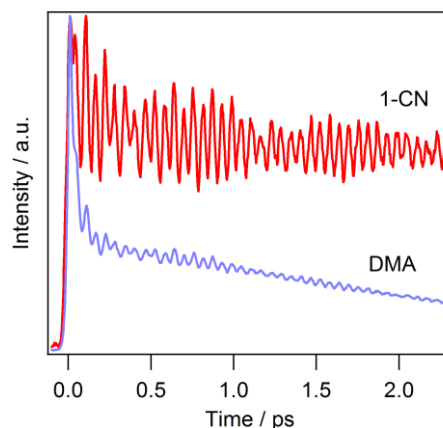


Fig.3 1-CN 中 およ び DMA 中 に お け る DFWM 信号 (励起波長 660 nm)

【結果・考察】 DFWM 測定によって得られた信号を Fig.3 に示す。非反応性の 1-CN ではこの時間領域においてはほとんど減衰が見られず、強い振動が観測された。これに対して DMA 中では電子移動によると考えられる時定数 40 fs 程度の超高速の減衰が観測され、振動も弱くなっている。レーザーのスペクトルは Ox1 の基底状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトルに重なっているため、DFWM 信号には基底状態と励起状態の両方の核波束運動が現れている可能性がある。DFWM 信号から指数関数減衰の成分を差し引いた残渣関数を Fig.4 に示す。これは振動成分を示している。1-CN 中の位相緩和時間(約 2.0 ps)に比べて、DMA 中では電子移動により振動の位相緩和の速度も加速されていることがわかる。1-CN 中の振動は励起・基底状態の両方の核波束運動が寄与しているが、DMA 中では励起状態の核波束運動は高速で減衰し(位相緩和時間約 370 fs)、基底状態の振動が続いていると予想される。

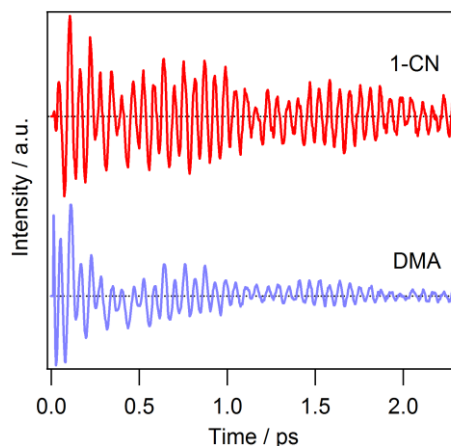


Fig.4 DFWM 信号 から 減衰 成分 を 差し 引 いて 得 ら れ た 残 渣 関 数

講演では、他の系の結果、また過渡吸収スペクトルの時間変化との関連を含めて超高速電子移動反応について、議論を行う。

1P073

## 赤外時間分解分光によるルテニウム水錯体水溶液の光活性研究

(<sup>1</sup>東工大院理工、<sup>2</sup>新潟大工、<sup>3</sup>JST・さきがけ)

○田中 誠一<sup>1</sup>、八木 政行<sup>2</sup>、恩田 健<sup>1,3</sup>、腰原 伸也<sup>1</sup>

### Photoactivity study of Ruthenium (II) aqua Complexes in Water by Time-Resolved Infrared Spectroscopy

(<sup>1</sup> Tokyo Tech., <sup>2</sup> Niigata Univ., <sup>3</sup> JST-PRESTO)

○Sei-ichi Tanaka<sup>1</sup>, Masayuki Yagi<sup>2</sup>, Ken Onda<sup>1,3</sup>, Sinya Koshihara<sup>1</sup>

【序論】人工光合成において水の酸化分解を促進する金属錯体のひとつにルテニウムアコ(II)錯体がある。この錯体はアコ(H<sub>2</sub>O)配位子を他の配位子と近い位置に有していることで、暗条件下で配位子の孤立電子対とのプロトン共役電子移動(Proton Coupled Electron Transfer, PCET)がおり、酸化反応を促進するルテニウムオキソを形成する[1]-[4]。ルテニウムアコ錯体の中で[Ru(tpy)(pynp)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>は*cis/trans*異性体が存在しており、照射によって*trans*構造から不可逆的に*cis*構造へと変化するが酸化作用は*trans*体の方がはるかに高い。したがって、酸化触媒の実用化のためには、この高い酸化作用を保ったまま光異性化反応を押さえることが必要となる。しかし前述のPCETが数多く研究されているのに対して、光異性化反応についてはわずかな報告例しかない。Meyerらは[Ru(bpy)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>において吸収・発光スペクトルと*cis/trans*構造変換量子収率の議論から、*trans*構造が光平衡状態でそこから*cis*構造へゆっくりと戻ることを報告しており、同時に異性化反応に光置換反応が寄与していることも提案している[5]。また、Fordらは光置換、光異性化において、照射によって<sup>3</sup>MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 状態が生成し、さらにより低エネルギーにあるLF状態(d-d状態)へ移ることにより、反応が進行することを報告している[6]。したがって光反応の理解のためには<sup>3</sup>MLCTとLFの位置や発光、反応との関係を明らかにすることが重要となる。

そこで我々はRu錯体の光異性化ダイナミクスを時間分解赤外(Time Resolved Infrared: TR-IR)分光法により解明することを目指した。測定した試料は、異性体を持たず、水酸化触媒作用が詳しく調べられている[Ru(tpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>と、光異性化を起こし、種々のルテニウムアコ錯体の合成材料となる*trans*-[Ru(tpy)(pynp)Cl]<sup>+</sup>である。前者は<sup>3</sup>MLCT状態が最低励起状態であるためMLCT発光し、後者はLF状態への素早い移行によってMLCT発光が起こらないと考えられている。

【結果と考察】 [Ru(tpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>を重水(D<sub>2</sub>O)中で測定したTR-IRスペクトルと量子化学計算の結果を図 1(a)に示す。図中、上が遅延時間 100 ps でのTR-IRスペクトルであり、青線が[Ru(tpy)(bpy)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>、赤線がbpyの水素がすべて重水素に置換された[Ru(tpy)(bpy-d<sub>8</sub>)OH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>である。また下が量子化学計算の結果で、バースペクトルの赤色がbpy、青がtpy、緑がbpyとtpyに帰属される基準振動を示している。図から分かるように、TR-IRスペクトルと量子化学計算は強度分布の差異はあるもののよく一致している。また同位体置換による振動エネルギー変化から各ピークが主にどちらの配位子の寄与による基準振動かも明らかになった。次に励起状態の動的過程を明らか

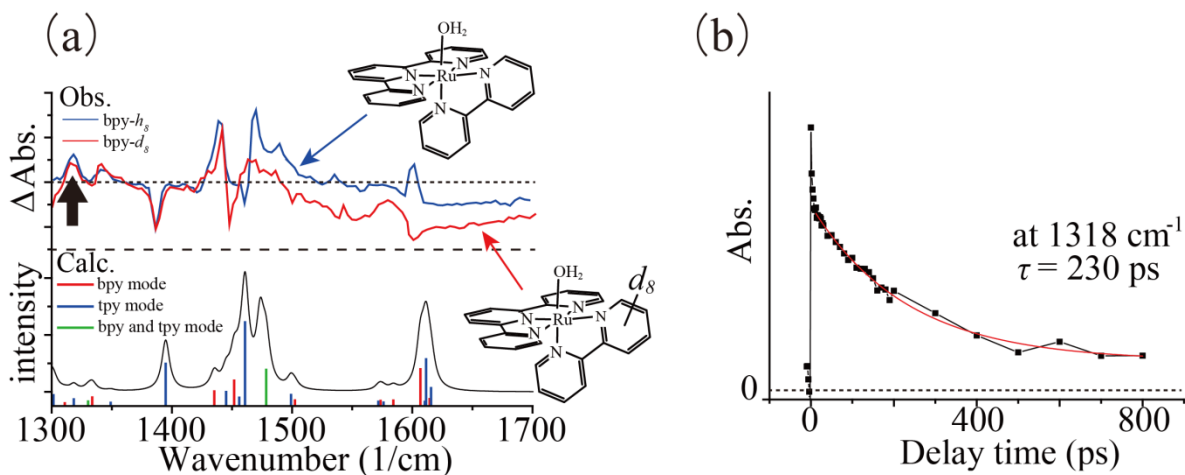


図 1 (a) : TR-IR スペクトル(100 ps)と量子化学計算の比較 (b) : 1318  $\text{cm}^{-1}$  ピークの時間依存曲線

にするためピークの緩和寿命を測定した。図 1 (b)には、tpyへ帰属される  $1318 \text{ cm}^{-1}$  のピークの時間依存曲線を示した。このピークでは 240 ps 程度の短い寿命で減衰していることが分かった。この結果は、 $^3\text{MLCT}$  状態よりも低エネルギーに LF 状態があり、そこへの緩和により  $^3\text{MLCT}$  状態の寿命が短くなり、発光が見られなくなるという予想を支持する。

次に光活性の  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$  の重水中での TR-IR スペクトルを図 2 (a) に示した。このピークの量子化学計算や同位体置換による帰属は現在行っている途中であるが、その緩和寿命について測定したところ(図 2 (b))、9.7 ns という長い寿命を得た。これは前述の錯体の 240 ps に比べると非常に長い。この結果は、 $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$  では LF 状態が  $^3\text{MLCT}$  状態より高エネルギー側にあるため、そこへの緩和は起きにくいとする予想と一致する。また光異性化反応は、準安定な  $^3\text{MLCT}$  状態から熱的に

LF 状態へ遷移してから起こると考えられる。今後は  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{Cl}]^+$  の観測も行い、また帰属された各ピークの時間依存性や励起波長依存性を詳細に調べることにより、LF 状態と MLCT 状態のエネルギー関係や反応性との関連について明らかにしたい。

#### 参考文献

- [1] Concepcion, J. J.; et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 16462.
- [2] Yagi, M.; et al. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009, **8**, 139.
- [3] Pramanik, N. C. et al., *Transition Met. Chem.* 1997, **22**, 524.
- [4] Yagi, M.; et al. *Dalton Trans.* 2011, **40**, 3802.
- [5] Durham, B.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 600.
- [6] Malouf, G.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 7213.

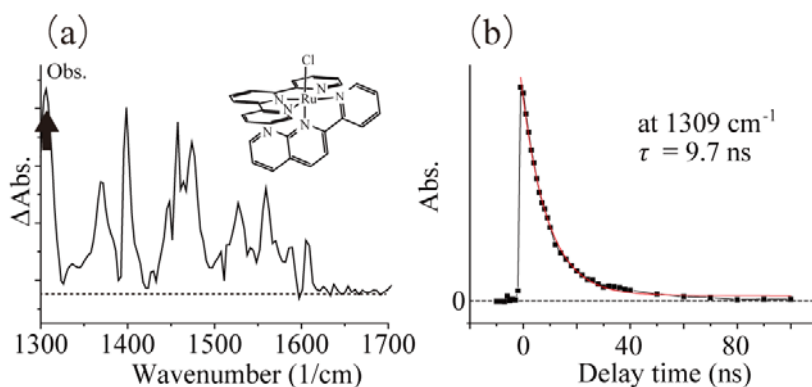


図 2 (a) : TR-IR スペクトル(100 ps) (b) : 1309  $\text{cm}^{-1}$  ピークの時間依存曲線



## 積分球を用いた絶対発光量子収率測定法の光物理的検討

(群馬大院・理工<sup>1</sup>, 浜松ホトニクス(株)<sup>2</sup>) ○鈴木博洋<sup>1</sup>, 鈴木健吾<sup>2</sup>, 江浦茂<sup>2</sup>, 吉原利忠<sup>1</sup>,  
飛田成史<sup>1</sup>

## Photophysical study on the absolute photoluminescence quantum yield measurements using an integrating sphere

(Gunma Univ<sup>1</sup>, Hamamatsu Photonics<sup>2</sup>) ○Hiromi Suzuki<sup>1</sup>, Kengo Suzuki<sup>2</sup>, Shigeru Eura<sup>2</sup>,  
Toshitada Yoshihara<sup>1</sup>, Seiji Tobita<sup>1</sup>

**【序】**発光物質の重要なパラメータである発光量子収率( $\Phi_{em}$ )は、従来主に相対法により求められてきた。しかし、近赤外領域など信頼性の高い標準物質を持たない領域では正確な測定は難しい。そこで、標準物質を必要としない絶対発光量子収率測定法が注目されている。この方法は、 $\Phi_{em}$ が大きい試料( $\Phi_{em} \geq 0.01$ )では信頼性が確認されているが、 $\Phi_{em}$ が小さい試料、または近赤外で発光する物質では、測定値の信頼性は明らかにされていない<sup>1)</sup>。そこで本研究では、イリジウム錯体のりん光が酸素によって顕著に消光し、量子収率と寿命が比例して低下することに着目し、量子収率の下限値の検証を行うとともに、近赤外領域での代表的発光物質であるインドシアニングリーンの絶対発光量子収率測定を行った。

**【実験】**Fig. 1 に、本研究で使用した絶対発光量子収率測定装置(Hamamatsu, C9920-02)を示す。この装置はモノクロ光源、積分球、背面照射型 CCD を検出器とするマルチチャンネル検出器からなる。積分球の内壁には、250-2500nm の波長範囲で 95%以上の反射率を持つ樹脂(スペクトラロン)がコーティングされており、試料の発光を積分球内で均一化することで、光の屈折や偏光特性などを考慮する必要がなくなる。Fig. 2 に、測定に用いたイリジウム錯体およびインドシアニングリーンの構造式と略称を示す。イリジウム錯体は項間交差収率を 1 と仮定でき、りん光量子収率  $\Phi_p$  とりん光寿命  $\tau_p$  には比例関係が成り立つため、以下の式を用いて空気飽和下のりん光量子収率の理論値の算出を行い、実測値と比較することで検証を行った。

$$\Phi_p = \frac{\Phi_p^0 \times \tau_p}{\tau_p^0} \quad \begin{array}{l} \Phi_p^0, \tau_p^0: \text{脱気下のりん光量子収率、りん光寿命} \\ \Phi_p, \tau_p: \text{空気飽和下のりん光量子収率、りん光寿命} \end{array}$$

イリジウム錯体の測定では 360nm、インドシアニングリーンの測定では 760nm の励起光を用い、室温溶液中で測定を行った。溶媒には、アセトニトリル(MeCN)、エタノール(EtOH)、メタノール(MeOH)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、水(H<sub>2</sub>O)を用いた。

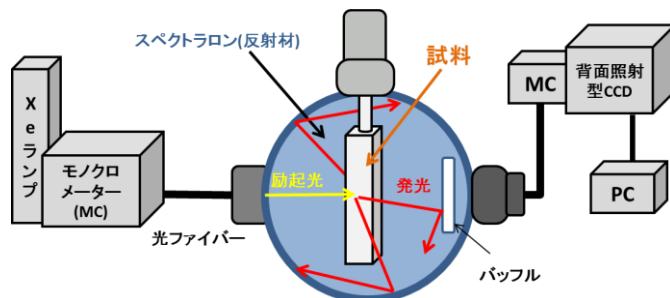


Fig. 1 絶対発光量子収率測定装置の概略図

りん光寿命および蛍光寿命は、時間相関単一光子計数法に基づく発光寿命測定装置 (Hamamatsu, C11367G) を用いて測定を行った。励起光には LED 光源を用い、イリジウム錯体の測定には 365nm、インドシアニングリーンの測定には 520nm の波長を使用した。溶媒は、量子収率測定と同様の溶媒を使用した。

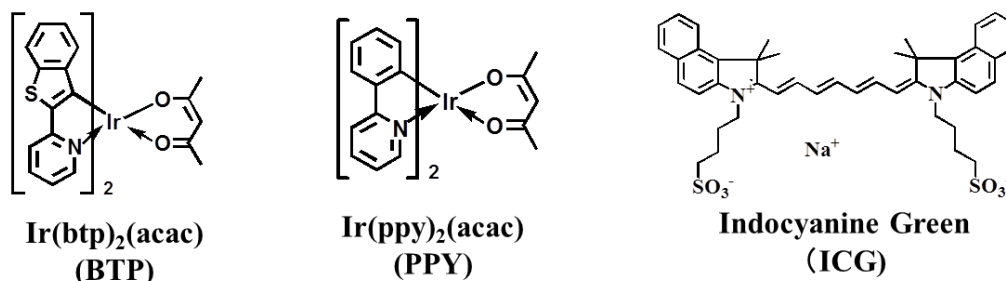


Fig. 2 本研究で用いたイリジウム錯体およびインドシアニングリーンの化学構造

**【結果と考察】** Fig. 3 に、BTP の吸収・りん光スペクトルを示す。Fig. 3 より、脱気条件下に対して空気飽和下では、りん光強度が著しく減少していることが分かる。また、Fig. 4 にりん光の減衰曲線を示す。減衰曲線は単一指数関数的減衰に従っており、1 成分の寿命であることが分かる。これらの結果を基に、空気飽和下のりん光量子収率の理論計算値および、測定精度の評価を行った。その結果を Table 1 に示す。誤差は 5% 以内と十分に信頼出来る結果が得られ、MeCN 中のりん光量子収率が 0.0037 でも信頼性があると考えられるため、下限値は、0.005 以下と見積もることができる。PPY でも同様な結果が得られた。

発表では、ICG の蛍光量子収率および蛍光寿命の測定結果についても議論したい。

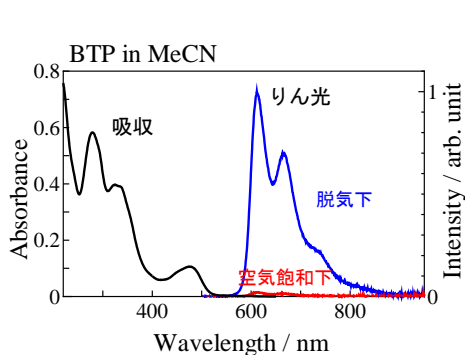


Fig. 3 BTP の吸収・りん光スペクトル

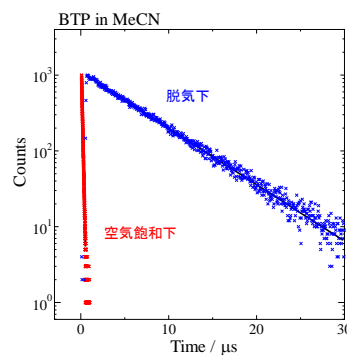


Fig. 4 BTP のりん光減衰曲線

Table 1 BTP のりん光量子収率下限値の評価

溶媒	$\Phi_p$		$\tau_p$		$\Phi_p$ (理論計算値)	誤差率
	空気飽和下	脱気下	空気飽和下/ns	脱気下/ $\mu\text{s}$		
THF	0.0052	0.32	90.0	5.80	0.0050	3.4%
EtOH	0.0050	0.27	100.0	5.70	0.0051	1.9%
MeCN	0.0037	0.27	80.0	5.90	0.0037	0.8%
DMSO	0.0200	0.31	340.0	5.20	0.0205	1.7%

【参考文献】

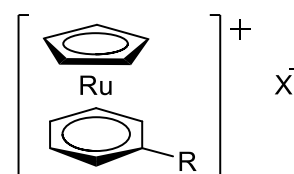
- 1) K. Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9850-9860 (2009).

サンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の合成と物性  
(神戸大院・理) ○小紫愛菜, 持田智行

Synthesis and properties of ionic liquids containing sandwich-type  
ruthenium complexes

(Kobe Univ.) ○Aina Komurasaki, Tomoyuki Mochida

**【序】**イオン液体とは融点 100 °C 以下の塩であり、不揮発性、不燃性、高イオン伝導性などの特徴を持つことで注目されている。物質系としては、イミダゾリウムカチオンと TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) アニオンを組み合わせた系が主流であるが、当研究室では、カチオンに金属錯体を含んだイオン液体の開発を進めてきた。本研究では、Cp およびアレーン配位子を有するサンドイッチ型ルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体



- [1]TFSA (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = TFSA)  
 [1]FSA (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, X = FSA)  
 [2]FSA (R = OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, X = FSA)  
 [3]FSA (R = SCH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>, X = FSA)

体 (右図) を合成した。ここでは直鎖アルキル基およびエーテル基、チオエーテル基をカチオンに導入し、その熱物性に対する効果を検討した。一般的には、イオン液体のカチオンにエーテル基を導入すると、液体が低粘性化、低融点化する場合が多い<sup>1)</sup>。また、チオエーテル基を導入すると高密度化、高粘度化、ガラス転移温度の低下が起こる傾向がある<sup>2)</sup>。アニオンとしては、TFSA および FSA (bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。後者のアニオンは、高密度、低粘度のイオン液体を与えることが知られている。合成した液体の溶媒極性および屈折率についても検討を加え、置換基の効果を検討した。

**【実験】**[CpRu(NCCH<sub>3</sub>)] [PF<sub>6</sub>] と置換ベンゼンをアセトニトリル中で 90 °C で反応させ、その後 KFSA あるいは LiTFSA を用いてアニオン交換することにより、目的物を得た。これらの錯体の溶媒極性、粘度、屈折率 ( $n_D$ ) を測定した。溶媒極性パラメーター ( $E^N_T$ ,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) は、液体中でのソルバトクロミック色素の吸収極大波長から求めた。屈折率はアッペ屈折計で測定した。[1][PF<sub>6</sub>]、[2][PF<sub>6</sub>] については室温および低温で X 線構造解析を行った。

**【結果と考察】** 合成したイオン液体の熱物性および溶媒極性のパラメーターを Table 1 に示した。[1]TFSA および [1]FSA はともに室温で無色の液体として得られた。これらは冷却しても結晶化せず、低温でガラス転移を示した。一方、[2][FSA] は融点 33.5 °C の無色固体として得られた。これはエーテル基の導入で低粘度化し、結晶化が起こりやすくなったためと考えられる。また [3][PF<sub>6</sub>]、[3][FSA] は褐色液体として得られた。

これらのイオン液体と [(EtCp)<sub>2</sub>Co][TFSA] ( $E^N_T = 0.541$ ) の溶媒極性を比較した。Ru 錯体の  $E^N_T$  値は 0.51–0.53 となり、骨格の非対称性が大きいにもかかわらず、[(EtCp)<sub>2</sub>Co][TFSA] より若干小さい値となった。この値は、分子性溶媒のシクロヘキサノールと同程度である。分極率を反映するパラメーターである  $\pi^*$  値は 0.965–0.984 であった。この値は [(EtCp)<sub>2</sub>Co][TFSA] の値 (1.184) より若干小さかった。  $\alpha$ ,  $\beta$  はそれぞれ水素結合供与能、受容能を反映するパラメーターであり、イオン液体では一般

に、それぞれカチオン、アニオンに依存する。合成したイオン液体では、 $\alpha$  値については若干のカチオン依存性がみられたが、 $\beta$  値のアニオン依存性はみられなかった。 $\beta$  値は [1][FSA]よりも [2][FSA]の方が大きく、これは後者がエーテル基を含み、水素結合受容能が高いためと考えられる。

**Table 1.** ルテニウム錯体系イオン液体の融点、ガラス転移温度、溶媒極性パラメーター

	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)	$E^N_T$	$\pi^*$	$\alpha$	$\beta$
[1][TFSA]	–	–74	0.513	0.984	0.378	0.332
[1][FSA]	–	–82	0.511	0.965	0.390	0.406
[2][FSA]	33.5	–	0.528	0.984	0.490	0.546

これらのイオン液体の 25 °C での粘度は、[1][TFSA]が 136.6 mPa s、[1][FSA]が 90.8 mPa s、[2][FSA]が 338.4 mPa s であり、イミダゾリウム系イオン液体 ([Bmim][TFSA] :  $\eta_{25^\circ\text{C}} = 45$  mPa s)よりかなり高粘度であった。[1][FSA]は[2][TFSA]より低粘度であり、これは FSA が低粘度の液体を与えやすい傾向と一致する。[2][FSA]は[1][FSA]より高粘度であったが、これはエーテル基が極性置換基であることにおそらく由来する。

Table 2 に、合成したイオン液体の屈折率 ( $n_D$ )を示した。 $n_D = 1.50\text{--}1.55$  であり、イミダゾリウム系イオン液体( $n_D \sim 1.4$ )より値は大きかったが、高屈折率液体 ( $n_D > 1.6$ )ではなかった。屈折率は分子密度にほぼ対応しており、[2][FSA]が最も高屈折率であった。[1][FSA]は[1][TFSA]より高屈折率であったが、これは前者がより高密度となるためである。いずれの液体においても、高温では屈折率が減少した。

**Table 2.** ルテニウム錯体系イオン液体の屈折率 ( $n_D$ )

	20 °C	30 °C	40 °C
[1][TFSA]	1.5085	–	–
[1][FSA]	1.5401	1.5372	1.5343
[2][FSA]	1.5458	1.5429	1.5400

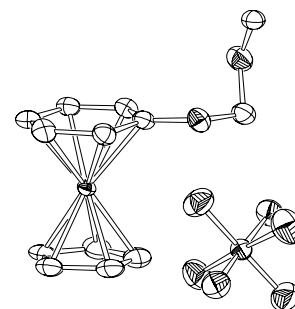


Fig. 1. [2]PF<sub>6</sub> の結晶構造 (100 K)

PF<sub>6</sub> 塩について X 線結晶構造解析を行い、分子構造を確認した。[2][PF<sub>6</sub>]の 100 K での分子構造を Fig. 1 に示した。エーテル置換基は折れ曲がり構造をとっていた。この塩は 184 K で相転移を起こし、それ以上の温度では分子が激しくディスオーダーしていた。一方、[1][PF<sub>6</sub>]では室温でもディスオーダーはみられなかった。

現在さらに、置換基を伸長あるいはフッ素化した錯体の合成・物性についても検討を加えている。

- 1) S. Tang, G. A. Baker, H. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4030–4066(2012).
- 2) D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Pádua, J. Y. Coxam, M. F. Costa Gomes, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3608–3617(2010).

1P076

## 2-メルカプト-1,3-ジアザアズレンと 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの 分光学的研究

(日大院・工<sup>1</sup>,日大・工<sup>2</sup>) ○佐藤貴俊<sup>1</sup> 秋葉翔平<sup>2</sup> 奥山克彦<sup>2</sup>

### Spectroscopic Observation of Tautomerism of 2-Amino-1,3-diazaazulene and 2-Mercapt-1,3-diazaazulene

(Graduate Sch. of Eng. Nihon Univ<sup>1</sup> College of Eng. Nihon Univ<sup>2</sup>.)

○Takatoshi SATO<sup>1</sup>, Shouhei AKIBA<sup>2</sup>, Katsuhiko OKUYAMA<sup>2</sup>

【序論】 タイトルにある 2 つの分子はアズレンに似た互変異性と光物理学的性質を示す興味深い分子である。今回我々は液相における 2-メルカプト-1,3-ジアザアズレンの互変異性体(図 1)について実験を行った。



図 1 2-メルカプト-1,3-ジアザアズレン

【実験】 互変異性と二量体のふるまいの研究をするために、私たちはいくつかの溶媒での紫外吸収スペクトルと磁気共鳴スペクトルの測定を行った。アセトニトリル溶媒を用いて、 $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> と  $1.0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> の濃度についての紫外吸収スペクトルの測定を行った。測定した吸収スペクトルを図 2 に示す。

【結果と考察】 図 2 に示したスペクトルは全て異なっている。 $1.0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> から  $1.0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> の 5 つの濃度で測定を行った。そのうち最も薄められた溶液での  $36\,000$  cm<sup>-1</sup> に現れている 1 つの吸収スペクトルがモノマーに帰属されている。また、 $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> の  $25\,000$  cm<sup>-1</sup> と  $1.0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> の  $30\,000$  cm<sup>-1</sup> に現れているスペクトルが二量体と考えられる。このような結果から、図 3 に示すようにホモとヘテロの 2 種類の二量体が存在しているのではないかと推測した。

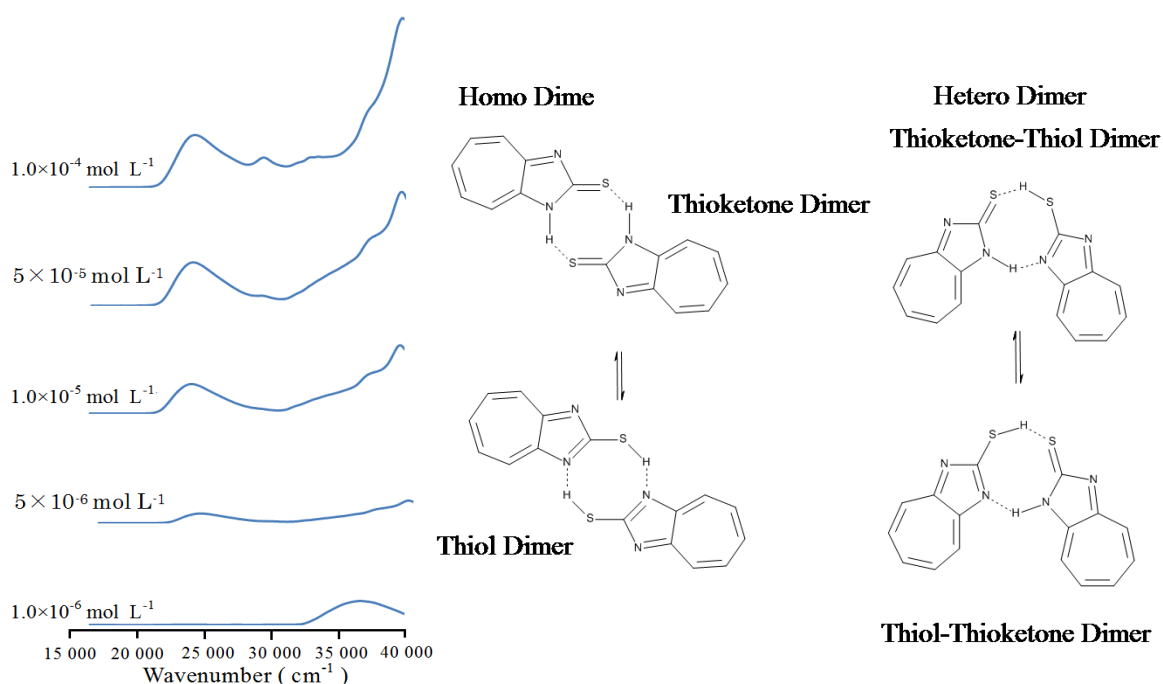


図 2 吸収スペクトル

図 3 二量体

1P077

## Push-Pull 型色素の電子供与/受容性が二光子吸収強度に与える影響の研究

(産総研ユビキタスエネルギー<sup>1</sup>、関西学院大院理工<sup>2</sup>、仏国立リオン応用科学  
院有機生物有機化学<sup>3</sup>、リオン高等師範学校化学<sup>4</sup>)

○徳永和也<sup>1,2</sup>、鎌田賢司<sup>1,2</sup>、太田浩二<sup>1</sup>、Massin Juilen<sup>3</sup>、Sebastien Redon<sup>3,4</sup>、  
Chambert Stephane<sup>4</sup>、Bretonniere Yann<sup>3</sup>、Andraud Chantal<sup>3</sup>

### Impact of the donor/acceptor strengths of push-pull type chromophore on the two-photon absorption transition intensity

(AIST<sup>1</sup>, Kwansai Gakuin Univ.<sup>2</sup>, INSA de Lyon<sup>3</sup>, ENS de Lyon<sup>4</sup>) ○Kazuya Tokunaga<sup>1,2</sup>, Kenji Kamada<sup>1,2</sup>, Koji Ohta<sup>1</sup>, Juilen Massin<sup>3</sup>, Redon Sebastien<sup>3,4</sup>, Stephane Chambert<sup>4</sup>, Yann Bretonniere<sup>3</sup>, Chantal Andraud<sup>3</sup>

【序】二光子吸収 (TPA) は様々な分野での応用に対する期待から、近年強い関心を寄せられており、応用に向けて大きな二光子吸収断面積  $\sigma^{(2)}$  を持つ分子の探索がなされている。その中で電子供与(D)基と受容(A)基を持つ非対称構造の push-pull 型色素の最低エネルギー遷移での  $\sigma^{(2)}$  は理論的には基底状態 g と励起状態 f の間の遷移双極子モーメント  $\mu_{fg}$  と遷移前後での永久双極子モーメント差  $\Delta\mu_{fg}$  を用いて

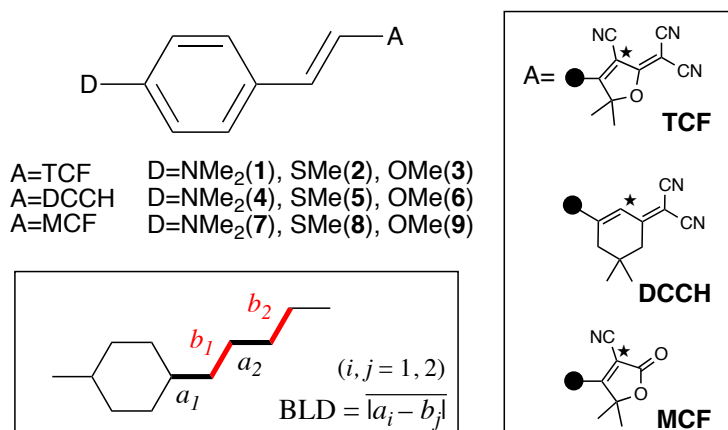
$\sigma^{(2)} \propto |\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2 / \Gamma_{fg}$  と表される(二準位モデル、ここで  $\Gamma_{fg}$  は緩和定数)。しかし、D/A 強度とこれら二つのモーメントの大きさを介した  $\sigma^{(2)}$  との関係は、いくつかの先行研究[1]があるものの定量的な予測を与えるレベルには至っていない。

今回、同一の骨格を持ち、系統的に D 基と A 基を変えた 9 個の push-pull 型色素(Scheme1)について、その TPA スペクトルを Z-スキャン法にて測定すると共に量子化学計算を行い、二つの双極子モーメントに基づいて D/A の強度と TPA 強度の定量的な関係を見出すことを検討した。

【実験】波長可変フェムト秒光パラメトリック増幅器を光源とする Z-スキャン法により、テトラヒドロフラン溶液中 (3–8 mM) にて TPA スペクトルの測定を行い、その最低エネルギーピークの  $\sigma^{(2)}$  値を求めた。

【量子化学計算】系の構造最適化は  $\pi$  共役系が平面となるよう制限を設けた上で、Gaussian09 を用いて B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。遷移エネルギー、および  $\mu_{fg}$ 、 $\Delta\mu_{fg}$  の計算には DALTON2011 を使用し、CAM-B3LYP/6-31+G\* レベルにて求めた。これらの計算

Scheme 1. Chemical structure of the molecules studied and the definition of bond length difference (BLD).



は全て気相中にて行った。

【結果・考察】 実測で得られた TPA ピークの  $\sigma^{(2)}$  値は、強い D 性を持つジメチルアミノ基と強い A 性を持つシアノ基を 3 個含む TCF 基を A 基として持つ **1** が最大の 150 GM、弱い D 性を持つメトキシ基とシアノ基を 1 個含む MCF 基を A 基として持つ **9** が最小の 12 GM と、定性的な D/A 強度差との対応が見られた。実測の  $\sigma^{(2)}$  値から  $\Gamma_{fg}$  を補正して得られた  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  を理論計算から得られた値と比べると、絶対値には不一致が見られるものの実験値と計算値の間に良い相関が得られた (Fig. 1)。

D/A 強度と双極子モーメントの関係について詳しく検討する為に、 $\pi$  共役系の結合長差 (BLD) が電荷の非対称性が強くなれば小さくなること [2] を用いて、BLD を D/A 強度の尺度として検討を行った。BLD の値としては構造最適化計算によって得られた  $\pi$  電子系部分 (A 基の一部を含む) の平均値を用いた (Scheme 1)。この BLD の値を用いて、同じく理論計算で得られた  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  に対してプロットを行うと (Fig. 2) BLD 値が小さく (即ち D/A 強度差が大きくなるにつれ  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  の値が大きくなる傾向にある。このプロットは一見散らばっているように見えるが、同じ A 基を持ったもので整理すると A 基として TCF 基を持つ **1-3** と、MCF 基を持つ **7-9** がほぼ同一の負の相関に属すると捉える事が出来る。一方で A 基として DCCH 基を持つ **4-6** はそれらとは異なった位置の負の相関となる。TCF、MCF 基と DCCH 基の違いとして  $\pi$  共役系の間 (Scheme 1 における★の置換位置) におけるシアノ基の有無に着目し、**4** の DCCH 基の★の位置にシアノ基を付加したモデル分子 (**4'**) についても計算を行ったところ、BLD 値は **4** よりも小さく、**1** に近い場所に位置することが分かった。この事から TCF-MCF と DCCH の系統の違いは、★位置のシアノ基の有無によって BLD 値に差を生じている為と考えられる。以上の結果から、同系統の A 基を持つ分子間では BLD 値を用いて D/A 強度、そして  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  を介して  $\sigma^{(2)}$  値の定量的比較が可能であると考えられる。 $\mu_{fg}$  や  $\Delta\mu_{fg}$  個々の値と BLD 値の関係等詳細な計算結果については当日報告する。

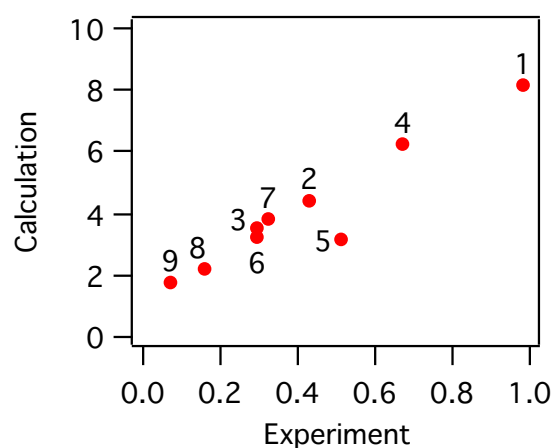


Fig. 1. Comparison of  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  values (in  $10^4 D^4$ ) by experiment and quantum chemical calculation.

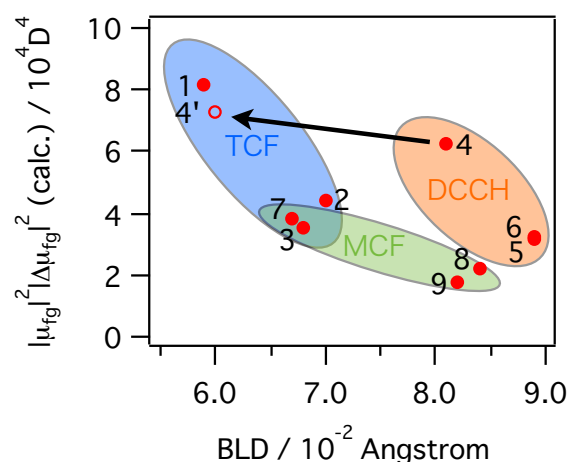


Fig. 2. Relationship between  $|\mu_{fg}|^2 |\Delta\mu_{fg}|^2$  values and bond length differences (BLD's), both obtained by theoretical calculation.

[1] A. Rebane *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 4255(2011).

[2] 垣谷俊昭, 「光・物質・生命と反応 (上)」, 丸善, 1998, pp. 137-156.

カルボニル基を持つシクロペンタン-1,3-ジイル型  
一重項ビラジカル種の振動解析

(広島大院・理<sup>1</sup>, 筑波大院・数理物質<sup>2</sup>) ○背山 信<sup>1</sup>, 三島 愛<sup>1</sup>, 安倍 学<sup>1</sup>, 石橋 孝章<sup>2</sup>

Vibrational analysis of cyclopentane-1,3-diyl singlet biradical species  
with carbonyl groups

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Hiroshima University;

<sup>2</sup>Graduate School of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University)

○Shin Seyama<sup>1</sup>, Megumi Mishima<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup>, Taka-aki Ishibashi<sup>2</sup>

【序】電子のスピン多重度は分子の構造や反応性に深く関係している。多くのビラジカル種は最安定スピン多重度が三重項であり、一重項ビラジカル種の化学的性質を明らかにすることは困難であった。しかし近年、最安定スピン状態が一重項で比較的長寿命( $\mu\text{s}\sim\text{ms}$ )な 1,3-ジイル型ビラジカル種の開発によって一重項ビラジカル化学の研究が進みつつある。一重項ビラジカル種の測定には、特徴的な可視領域の電子吸収が利用されることが多く、化学結合の強さの情報を与える振動スペクトルの測定例が少なかった。そこで我々は、時間分解赤外分光を用いて測定を行い、C=O 逆対称伸縮振動の実測振動数を得た。ビラジカル型過渡種(以下 **TB**)の C=O 逆対称伸縮振動数は  $1752\text{ cm}^{-1}$  で、これは出発物質であるアゾ化合物(以下 **A**)  $1745\text{ cm}^{-1}$ 、ビラジカルから生成するシクロプロパン種(以下 **TC**)  $1737\text{ cm}^{-1}$  より高波数であった。そこで、開殻一重項ビラジカル種の定量的な振動数の値の再現を様々な計算手法を用いて検討し、最も適している計算レベルを確立することを目指した。

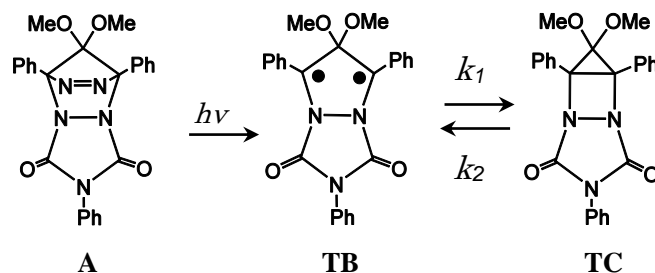


図 1. 1,3-ジイル型ビラジカル種の発生方法と反応

【計算手法】検討した計算手法は B3LYP、BLYP、MP2 であり、基底関数は 6-31G(d)を使用した。(計算プログラム Gaussian09) 図 1 に示す 3 つの化学種のうち、閉殻一重項である **A** と **TC** については制限的な計算を行った。ビラジカル **TB** については、非制限的な手法に加え制限的な手法も試みた。なお、各計算レベルで最低一重項と最低三重項のエネルギーを計算し、電子基底状態が一重項であることを確認した。

B3LYP、BLYP を用いた場合は解析的に振動数を求めたが、MP2 の場合は我々の計算機環境では解析的な振動数計算が実行できなかったため、次に述べるような数値的手法を取った。数値的手法においては、B3LYP/6-31G(d)での最適化構造と振動モードを元に近

く、B3LYP、BLYP を用いた場合は解析的に振動数を求めたが、MP2 の場合は我々の計算機環境では解析的な振動数計算が実行できなかったため、次に述べるような数値的手法を取った。数値的手法においては、B3LYP/6-31G(d)での最適化構造と振動モードを元に近



似的振動数計算を実行した。最適化構造および、そこから C=O 逆対称伸縮の基準振動モード方向に微小変化させた 4 つの構造について一点計算を行い、最適化構造付近でのその振動モードに沿ったポテンシャル曲線 (図 2 参照) を求めた。得られた曲線を 4 次関数でフィッティングし、2 次の係数である力の定数を求めた。振動数は力の定数の平方根に比例するという関係から、振動数の値を算出した。

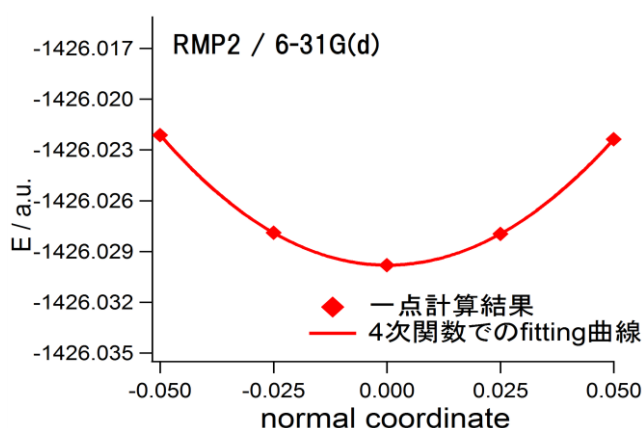


図 2. ビラジカル型過渡種(TB) の C=O 逆対称伸縮振動座標方向のポテンシャル曲線

【結果と考察】実測値と計算結果を表 1 にまとめた。B3LYP と BLYP は解析的手法による振動数計算で、MP2 は数値的手法による振動数計算である。計算結果の値は比較しやすいように A の振動数が  $1745 \text{ cm}^{-1}$  となるように規格化してある。

TB の計算に非制限的な UB3LYP を用いた場合、特徴的な閉殻種に対するビラジカル種の高波数シフトが再現されず、振動数は  $A > TB > TC$  の順番となった。また、 $S^2$  項の値は 0.76 で、この数字は三重項状態の大きな混入を示唆している。一方、UBLYP を用いた場合は  $S^2$  項の値 ( $S^2=0.14$ ) は良好であるが、TB の振動数の定量的な値はあまり改善しなかった。

MP2 の振動数計算に使用した数値的手法の妥当性を検討するため、BLYP/6-31G(d) において解析的手法と数値的手法で振動数計算を行い、結果を比較した。両手法でほぼ同じ振動数が得られ、数値的手法による振動数計算は妥当な値を与えることを確認した。

MP2 では、TB に対して非制限的な UMP2 を用いた場合、TB の高波数シフトを再現できなかったのに対し、制限的な RMP2 を使用すると、TB の高波数シフトを再現することが分かった。同様な傾向が DFT 計算でも見られ、DFT の場合も MP2 の場合も開殻一重項ビラジカル種に対して非制限的な手法より制限的な手法の方が実測値をよく再現した。

現在、より大きな基底関数を使った計算や、MP2 について C=O 対称伸縮方向に最適化した構造を用いた振動解析を試みている。

表 1. ビラジカル型過渡種(TB), アゾ化合物(A), シクロプロパン種(TC)の C=O 逆対称伸縮振動数

分子種	TB		A	TC	振動数の スケール因子
	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	$S^2$ 項	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	振動数/ $\text{cm}^{-1}$	
Experiment	1752		1745	1737	
(U)B3LYP/6-31G(d)	1744	0.76	1745	1731	0.95
RB3LYP/6-31G(d)	1751	0	1745	1731	〃
(U)BLYP/6-31G(d)	1746	0.14	1745	1728	1.00
RBLYP/6-31G(d)	1748	0	1745	1728	〃
(U)MP2/6-31G(d)	1743	2.21	1745	1731	0.91
RMP2/6-31G(d)	1754	0	1745	1731	〃

## 1P-079

$\pi$  共役鎖で連結された新規 TTF 二量体 TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF :  
 紫外可視吸収及び蛍光発光スペクトルへの溶媒極性の効果  
 (産総研 電子光技術\*, 産総研 ナノシステム\*\*) ○園田与理子\*, 下位幸弘\*\*, 金里雅敏\*

New  $\pi$ -bridged TTF dimer TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF: Solvent polarity effects  
 on the UV-vis absorption and fluorescence emission spectra  
 (AIST ESPRIT\*, AIST NRI\*\*) ○Yoriko Sonoda\*, Yukihiro Shimoi\*\*, Masatoshi Kanesato\*

分子内における光誘起電子移動及び電荷分離励起状態の生成は、有機分子の様々な光電子機能発現に重要である。強い電子供与性(D)を有するテトラチアフルバレン(TTF)を適当な電子受容性基(A)と組合せた DA あるいは  $D\pi A$  分子については、既に光学的性質に関する研究例がある[1]。一方、TTF ユニット 2 つを  $\pi$  共役系で連結した対称置換  $D\pi D$  分子では、光励起により分子両端の TTF から電子受容部位としての  $\pi$  系へ電子移動が起こり **quadrupole** 型の電荷分離励起状態の生成が期待される。その様な対称  $D\pi D$  分子の光物性には興味もたれるが、これまで報告例はほとんどない。

本研究ではヘキサトリエン  $\pi$  共役鎖で連結された新規 TTF 二量体 **1** の紫外可視吸収及び蛍光発光スペクトルを極性の異なる種々の溶媒中で測定し、分光特性に対する溶媒極性の効果を調査した。

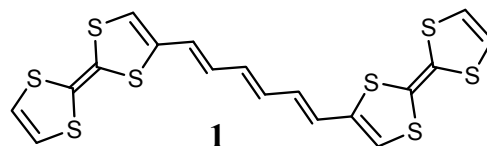


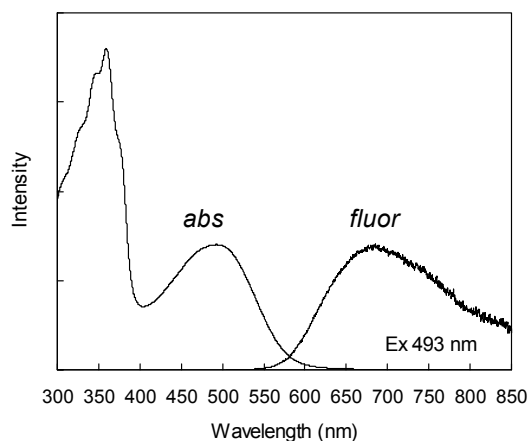
表 1 に **1** の溶液中での吸収・蛍光スペクトルデータをまとめた。図 1 にトルエン中のスペクトルを示す。

**1** の吸収スペクトルでは極大波長( $\lambda_a$ )を(1) 480 nm 及び(2) 355 nm 付近にもつ 2 つの吸収帯が観測された。吸収帯(1)は振動構造の無いブロードな形状を示した。一方、吸収帯(2)は振動構造を有し、約  $1500\text{ cm}^{-1}$  のエネルギー間隔は **1** の共役トリエンの励起状態での C=C 伸縮振動に対応すると考えられる。以上のスペクトル形状は溶媒の種類を変えても

**TABLE 1. Absorption and Fluorescence Data of 1 in Solution**

Solvent	$\lambda_a(1)$ (nm)	$\lambda_a(2)$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta E_{ss}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\phi_f$	$\tau_s$ (ns) ( $\chi^2$ )
Methylcyclohexane	493	356	638	4610	0.007	0.20 (1.87)
1,4-Dioxane	479	356	703	6643	0.009	
Toluene	493	359	685	5694	0.011	0.42 (1.29)
Tetrahydrofuran	476	356	736	7413	0.006	0.17 (2.15)
Dichloromethane	482	357	750	7422	0.008	0.043 (2.38)
Methanol	463	352	782	8792	0.004	
Acetonitrile	463	352	770	8602	0.003	
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	464	356	765	8480	0.004	
Carbon Disulfide	521	n.d. <sup>b</sup>	675	4394	0.008	

<sup>a</sup>Calculated from  $\lambda_a(1)$  and  $\lambda_f$ . <sup>b</sup>Not determined due to the absorption of the solvent.



**Figure 1. Absorption and Fluorescence Spectra of 1 in Toluene**

同様であった。溶媒極性の増大に伴う吸収(2)の $\lambda_a$  [ $\lambda_a(2)$ ] の変化は比較的小さかったが、吸収(1)の $\lambda_a$  [ $\lambda_a(1)$ ] は明らかに短波長シフトした(表 1)。 $\lambda_a(1)$ ,  $\lambda_a(2)$  に対する溶媒極性の効果を Onsager polarity function [ $f(n^2) = (n^2-1)/(2n^2+1)$ ,  $f(\epsilon) = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ ;  $n$ : 屈折率,  $\epsilon$ : 誘電率]を用いて解析した結果、 $\lambda_a(1)$ は  $f(\epsilon)$ と、 $\lambda_a(2)$ は  $f(n^2)$ とそれぞれよい直線的相関を示した。これは溶媒効果をもたらす原因となる分子 **1** と溶媒分子との相互作用の性質が、吸収(1)では electrostatic であるのに対し、吸収(2)では dispersion-like であることを示唆する。なお二硫化炭素中での $\lambda_a(1)$ は  $f(\epsilon)$ との相関からはずれており、溶質溶媒間の S $\cdots$ S 分子間相互作用に起因する可能性がある。

**1** の蛍光スペクトルはいずれの溶媒中에서도ブロードな形状を示した(図 1)。発光極大波長( $\lambda_f$ )は溶媒極性の増大と共に大幅に長波長シフトした(表 1)。 $\lambda_f$  は  $\lambda_a(1)$ と同様、 $f(\epsilon)$ とよい相関を示した。溶媒極性増大に伴う $\lambda_a(1)$ の短波長シフトと $\lambda_f$ の長波長シフトの結果、 $\lambda_a(1)$ と $\lambda_f$ から算出したストークスシフト( $\Delta E_{ss}$ )は極性溶媒中で増大した。また蛍光スペクトルに大きな励起波長依存性は観測されず、吸収帯(1), (2)のどちらを励起しても同様のスペクトルが得られた。蛍光励起スペクトルは吸収スペクトルと本質的に一致し、観測波長に依存しなかった。以上より、発光に関与する励起種は一種のみと考えられる。蛍光の絶対量子収率( $\phi_f$ )はいずれの溶媒中에서도 0.01 またはそれ以下程度であった。時間相関単一光子計数法により得た蛍光減衰曲線は、励起波長 365nm の場合トルエン中では一成分で解析可能であり、蛍光寿命( $\tau_s$ )は 0.42 ns と算出された(表 1)。

発表では以上の実験結果と DFT 及び TD-DFT 計算の結果(基底状態・励起状態における最適化構造と電荷分布、吸収及び発光遷移に関与する分子軌道の広がりや遷移の帰属等)を併せて報告し、**1** で観測された吸収・蛍光スペクトルへの顕著な溶媒極性効果の起源を議論する。

[1] M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **11**, 11 (1999).

溶液中で光照射されたポリ(9-ビニルカルバゾール)の

フェムト秒時間分解近赤外スペクトル

(学習院大・理) ○篠原大徳, 高屋智久, 岩田耕一

Femtosecond time-resolved near-infrared spectra of  
poly(9-vinylcarbazole) photoirradiated in solution

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

○Masanori Shinohara, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

#### 【序】

ポリ(9-ビニルカルバゾール)(PVCz、図 1a)は代表的な導電性高分子の一つである。光励起されたPVCzに生じる変化を観察することは、光伝導のメカニズムを理解するのに重要である。この実験では、電氣的に中性な状態のPVCzと、その単量体である*N*-エチルカルバゾール(NECz、図 1b)を光励起し、それぞれの時間分解近赤外過渡吸収スペクトルを測定した。

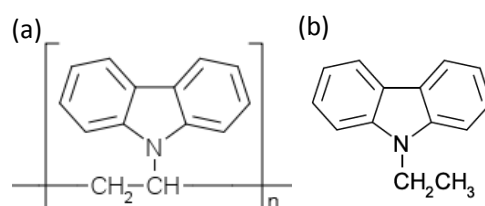


図 1 (a) ポリ(9-ビニルカルバゾール)と(b) *N*-エチルカルバゾールの構造式

#### 【実験】

NECz のアセトニトリル溶液と、PVCz のトルエン溶液を試料として用いた。NECz はフローセル中を、PVCz は液膜ジェットとして、それぞれマグネットギヤポンプを用いて循環させた。チタン・サファイア再生増幅器の出力光パルス(800 nm、100 fs、1 kHz)をビームスプリッターで二つに分け、一方の光パルスの波長をOPAとそれに続く高調波発生で337 nmの紫外光に変換し、光学遅延ステージを通した。この光をポンプ光として用いた。もう一方の光パルスをサファイア板に緩く集光して白色光を得た。その近赤外領域(920~1450 nm)をプローブ光として用いて、近赤外過渡吸収スペクトルを測定した。プローブ光を分光した後、その強度を512素子のInGaAsアレイ検出器で検出した。光学遅延ステージを動かすことで、-1 ps から 1000 ps の範囲での時間分解吸収スペクトルを測定した。

プローブ光の偏光の方向を変え、ポンプ光とプローブ光の偏光が垂直な時と、平行な時の過渡吸収スペクトルをそれぞれ測定し、時間分解吸収異方性スペクトルを算出した。

### 【結果と考察】

NECz の時間分解近赤外スペクトルでは、励起直後から、1075 nm と 1400 nm 付近に吸収帯が観測された(図 2 a)。その後、これらの吸収帯の大きさは緩やかに減少していった。

PVCz では、励起直後に 920 から 1450 nm にかけて幅の広い、吸収帯が観測された(図 2 b)。100 ps 以降では、920 nm より短波長側に極大を持つ別の吸収帯が観測された。1000 ps 後に、最初に現れた幅の広い吸収帯の強度は減少したが、短波長側の吸収帯の強度は増加した。その吸収帯は光励起から 200 ps 後までに 960 nm 付近から短波長シフトした。

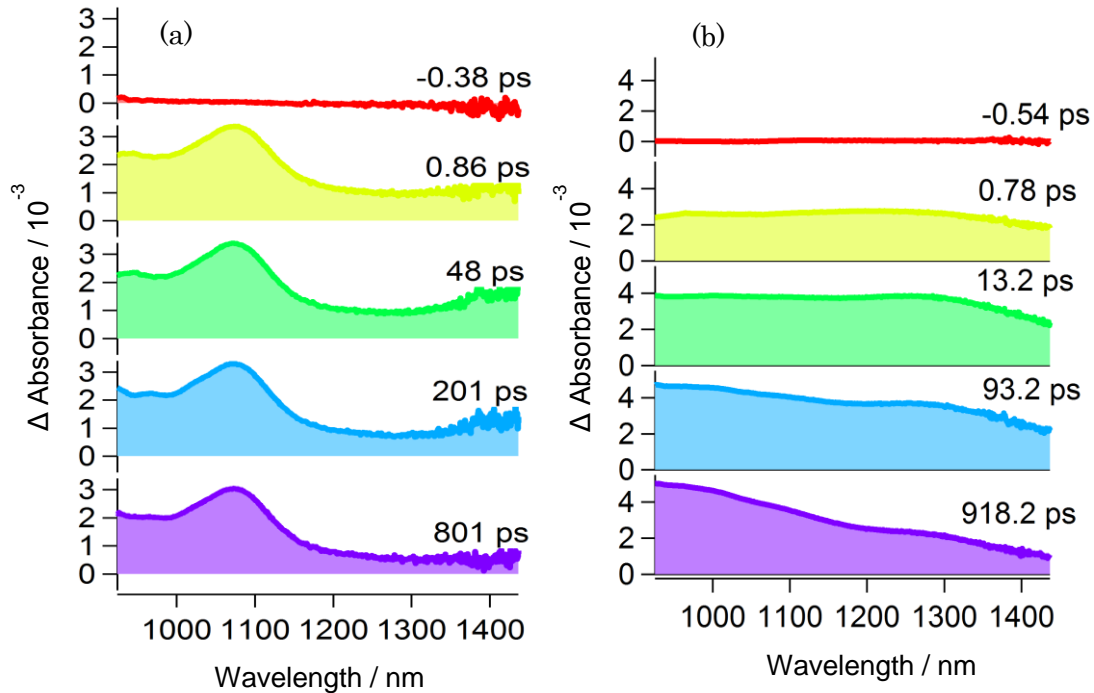


図 2 (a) *N*-エチルカルバゾールと(b) ポリ(9-ビニルカルバゾール)の時間分解近赤外過渡吸収スペクトル

近赤外領域の時間分解吸収異方性スペクトルでは、短波長側から長波長側にかけて負の吸収異方性が観測された(図 3)。波長 1000 nm 付近と 1400 nm 付近では異方性の値が異なる。これは、図 2b での二種類の吸収帯に対応する。どちらの異方性の減衰も、0.5 ps までにはほぼ終了した。この速い異方性の緩和は、PVCz のカルバゾール基間の強い相互作用によると考えられる。これは、過渡吸収スペクトルにおいて、単量体に比べて広いバンド幅が観測されたことと矛盾しない。

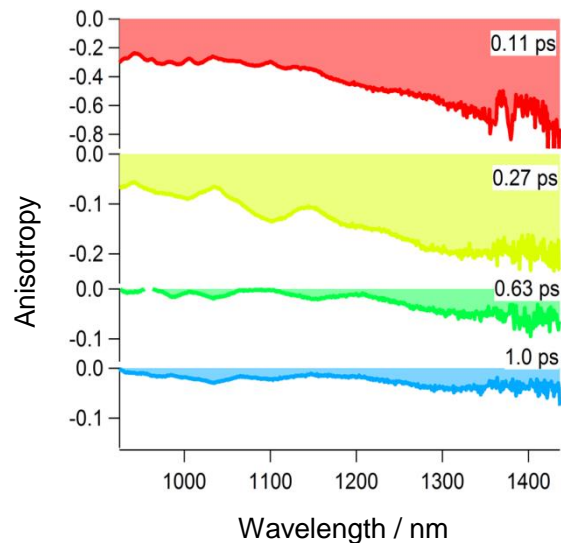


図 3 ポリ(9-ビニルカルバゾール)の時間分解吸収異方性スペクトル