

【はじめに】 アルゴンのような単純液体の相図を簡単な状態方程式で理解するために、単純化したモデルを提案する[1-4]。タイトルの「完全」とは「理想化」の意味である。相平衡の条件はギブズエネルギー G で書かれるため状態方程式から G の式を求める。従来、Lennard-Jones系の状態方程式はシミュレーションからヘルムホルツエネルギーを解析的関数で正確に記述しようとしてきた。そのため式は大変複雑になった。また気・液相については状態方程式が得られた[5]が、固相については気・液相との関係が明らかな形での式はまだないようである。

【相互作用】 式(1)のLennard-Jones(LJ)関数を仮定した。LJパラメータ ϵ, σ を単位として使用する。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1), \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2)$$

Table 1 Lennard-Jones parameters of argon.

$(\epsilon k) / \text{K}$	$\epsilon / 10^{-21} \text{ J}$	$\sigma / 10^{-10} \text{ m}$	$(\epsilon \sigma^3) / \text{MPa}$	$(\epsilon \sigma^3) / \text{atm}$
111.84	1.54	3.623	32.5	320

【MDシミュレーション】 256分子系について、体積一定の条件でポテンシャルエネルギーの平均値 U_e と圧力 p の温度依存性を求めた。過冷却液体も調べた。使用したLJパラメータの値をTable 1に示す。

【解析】 それぞれの体積ごとに、 U_e と p の温度依存性を1次関数で表した。 U_e と p の温度依存性のグラフの例を図1、図2に示す。その係数は体積に依る。体積依存性は大局的に、簡単な多項式で表した。文献[4]のものを改良して使用した。 p と内部エネルギー U の解析的式から G を導く方法も文献[4]にならう。式は後述する。

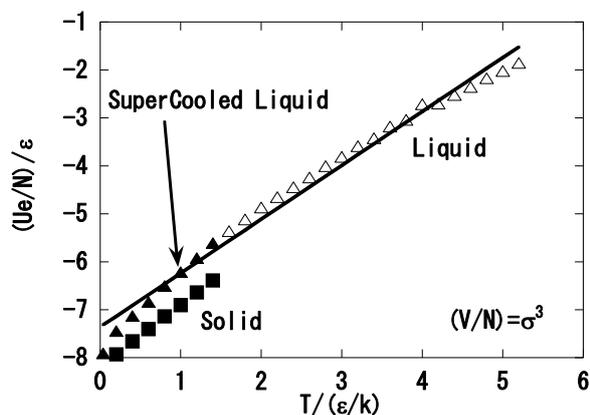


Fig. 1. Average potential energy vs. temperature.

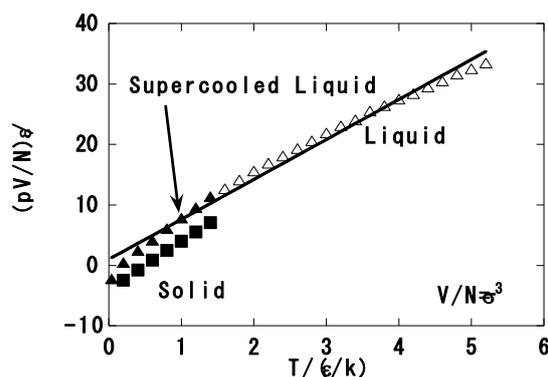


Fig. 2. Pressure vs. temperature obtained by MD simulations.

【臨界点】 気液臨界点は式(2)のように、圧力を体積で偏微分した係数が1次と2次が同時に0となる点として数値的に定めた。結果をTable 2に示す。臨界温度が9%高いが、単純化モデルであるので、これで良しとする。

Table 2. Critical constants of argon.

	T_c / K	p_c / atm	$V_c / (\text{cm}^3 / \text{mol})$
EOS v5	164	79	72
exp	151	48	75
MD	148	41	91

【状態方程式と3重点】状態方程式は次の形となる。

$$U(V, T) = \frac{3}{2} NkT + U_e(V, 0 \text{ K}) + g(v) NkT, \quad p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \frac{dU_e(V, 0 \text{ K})}{dV} + f(v) NkT + \left(\frac{dg(v)}{dv} \right) NkT \ln(kT),$$

$$\frac{U_{e,s}(V, 0 \text{ K})}{N\varepsilon} = 6 \left(1 + \frac{1}{128} \right) \frac{\sigma^{12}}{v^4} - 12 \left(1 + \frac{1}{5} \right) \frac{\sigma^6}{v^2}, \quad (\text{Solid}), \quad \frac{U_{e,l}(V, 0 \text{ K})}{N\varepsilon} = \left(1.5 \frac{\sigma^{18}}{v^6} - 9 \frac{\sigma^3}{v} \right), \quad (\text{Liquid}) \quad (3)$$

圧力の温度依存性の部分に調節パラメータを入れた。これは3重点がアルゴンの実験値を再現するように定めた。その結果得られた3重点を実験値・MC・MDの結果と比較し Table 3 で示す。計算値は概ね対応している。

Table 3 Triple point of argon.

	T_3/K	p_3/atm	$\rho_L/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\Delta_{SL}H/(\text{J}/\text{g})$
EOS v5	84	0.68	1.179	26.4
exp	84	0.68	1.417	28.0
MC	77	0.32	1.182	26.0
MD	74	0.58	1.205	24.0

【相図】温度 T が与えられたとき、相 1, 2 のあいだの相平衡の条件 (式(4)) をアルゴンの場合についてエクセルのグラフを使って数値的に解いた。圧力-温度図を図 3 に、温度-数密度図を図 4 に示す。実線が今回の状態方程式の結果であり、点は実験値、MC・MD の結果を示す。計算で得られた値は、大局的に実験値と MC・MD の結果を再現していることが分かる。

$$p_1(V_1, T) = p_2(V_2, T),$$

$$\frac{G_1(V_1, T)}{N_1} = \frac{G_2(V_2, T)}{N_2}. \quad (4)$$

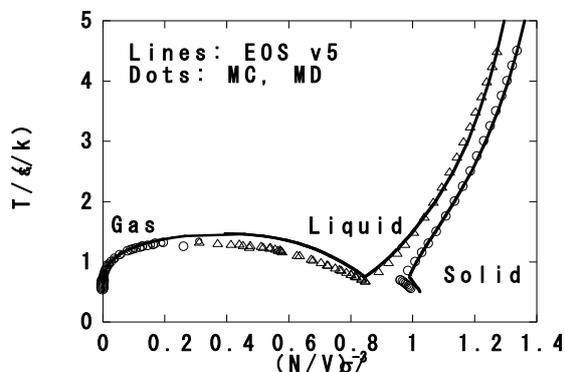
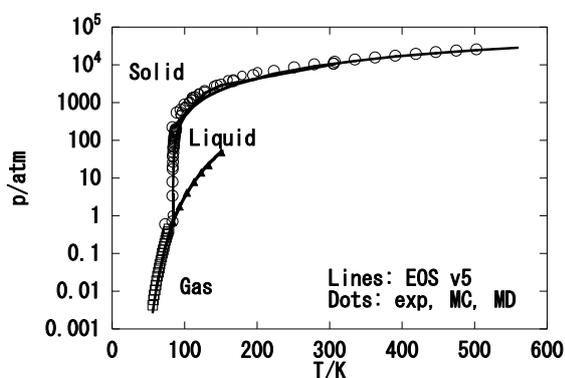


Fig. 3. Phase transition pressure vs. temperature for argon. Fig. 4. Phase transition T vs. number density for argon.

【常圧下の熱力学量】圧力 1 atm のもとでの熱力学量の温度変化を求め、アルゴンの実験値（沸点と融点）と比較し概ね再現することを確認した。膨張率、等温圧縮率、定圧熱容量については、Kolafa-Nezbeda の式[5]および MD の結果と比較し対応する結果を得た。

【文献】 [1] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 11, 81-88 (2012).

[2] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 11, 165-173 (2012).

[3] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.* 11, 174-183 (2012).

[4] Y. Kataoka and Y. Yamada, *J. Comput. Chem. Jpn.* 12, 101-108 (2013).

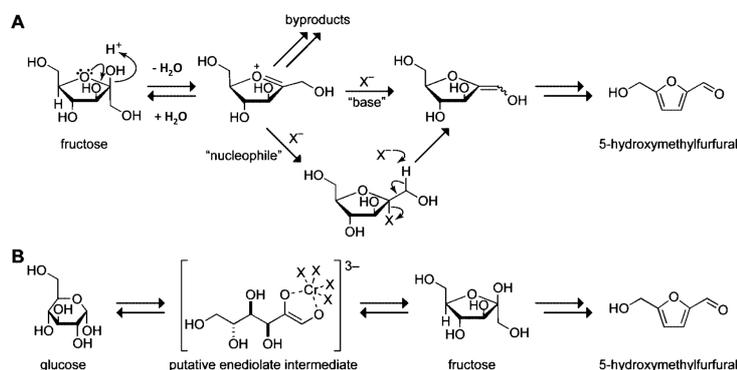
[5] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, 100, 1-34 (1994).

Theoretical Study of Glucose Hydrolysis Mechanisms using RISM-SCF-SEDD

(Nagoya Univ, Institute of Transformative Bio-Molecules) [○]Arifin, D. Yokogawa, and S. Irle

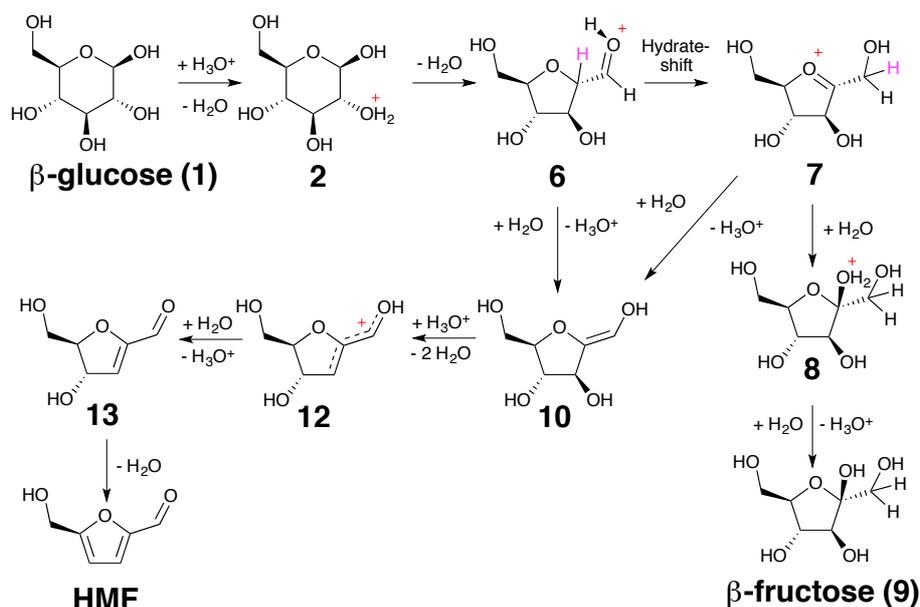
[Introduction] The aim of this study is to investigate the important factors of glucose hydrolysis into 5-hydroxymethylfurfural (HMF), in order to increase and develop the production ways and utilizations of this reaction. Many computational and experimental studies have been conducted to learn about this reaction, but we still lack a detailed understanding about how the chemical reactions proceed.

Previously proposed mechanisms for conversion of glucose into HMF, as given in Scheme 1, suggest that glucose needs to be first transformed into fructose (**B**) whereas fructose directly converts into HMF (**A**) [1]. These mechanisms were suggested on the basis of reactions in alkylimidazolium chloride ionic liquids, such as [BMIM]Cl and [EMIM]Cl. Before modeling the reactions in ionic liquids, however, we decided to first investigate the reaction mechanisms in acidic aqueous environments.



Scheme 1. Previously proposed mechanisms via open ring [1]

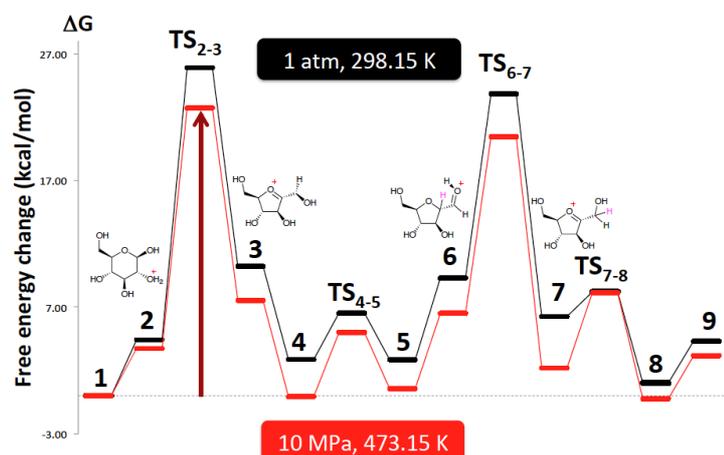
Besides the open ring mechanism, cyclic or closed ring mechanisms have been proposed by experimental and theoretical works [2] as the reaction pathways of glucose isomerization into fructose. In the present work, we consider both cyclic (Scheme 2) and open ring mechanism and further dehydration of fructose into HMF.



Scheme 2. Proposed cyclic mechanisms

[Computational Details] To tackle the complexities of the reaction paths, originating from the solvent effect, we applied RISM-SCF-SEDD [3] as the solvation theory in combination with DFT and coupled-cluster electronic structure methods. RISM-SCF-SEDD method is a combination between statistical mechanics for molecular liquid and molecular orbital (MO) theory. All of the geometries were optimized with RISM-SCF-SEDD-B3LYP/6-31+G(d) level of theory. The energies were evaluated at RISM-SCF-SEDD-CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. All calculations were performed by a modified version of the GAMESS program package.

[Results and Discussions] Figure 1 shows the free energy surface of the glucose isomerization into fructose, via cyclic mechanism, at room condition (1 atm, 298.15 K) and experimental condition (10 MPa, 473.15 K). The free energy of activation (TS_{2-3}) for this mechanism are $25.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $22.70 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively for room and experimental condition.



Free energy diagram for fructose transformation into HMF is shown in Figure 2. There are at least two possible reaction pathways involving different transition states. The free energy of those transition states were very close each other.

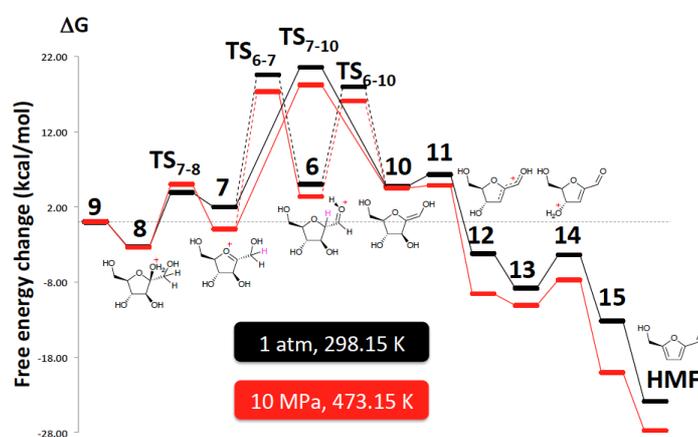


Figure 2. Free energy surface of fructose hydrolysis into HMF

More details will be given in the oral presentation.

[References]

- [1] Binder, J. B., Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1979, 2009.
- [2] Qian, X., Wei, X. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 10898, 2012.
- [3] Yokogawa, D., Sato, H., Sakaki, S. *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504, 2007.

2D03

ジメチルホルムアミド中における 2-クロロブタンのラセミ化の アトミスティックシミュレーション

(名大院・情報科学¹, 京大・ESICB²) ○鈴木雄一¹, 岡本拓也¹, 竹中規雄^{1,2}, 長岡正隆^{1,2}

Atomistic simulation of 2-chlorobutane racemization process in DMF solution

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, ESICB, Kyoto University²)

○Yuichi Suzuki¹, Takuya Okamoto¹, Norio Takenaka^{1,2}, Masataka Nagaoka^{1,2}

【序】 一般に、固体中の拡散や化学反応等においては、系は相空間の安定領域内で多くの時間を費やすため、領域間の遷移は極めて稀にしか起こらないことが知られている[1]。例えば、分子の集合体構造や立体化学的性質は、長時間スケールで生じる複合的な化学反応によって決定され、従来の分子シミュレーション法の直接的適用では解析が非常に困難である。

そこで、最近、我々は大規模な化学反応系に対する実用的なアトミスティックシミュレーション手法として、混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法を開発した[2]。本研究では、本手法を光学純度 100% e.e.である *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中の(*R*)-2-クロロブタン溶液系に適用し、*R* 体と *S* 体の光学異性体が同比率となるラセミ化 (~0% e.e.) 過程を原子レベルからシミュレートした。また、2-クロロブタンのラセミ化過程における S_N1 反応機構の一つの可能性を示した[2]。

【理論と方法】 混合 MC/MD 反応法の概念図を図 1 に示す。相空間中の領域 r で MD 計算を行い、反応の条件を満たす分子内/間の原子対の候補を探索する。本研究では、原子対の vdW 半径の和を反応条件の基準とした。次に、選択された反応候補に対して、仮想的に分子を反応させ、領域 s へと移行させる。この際、反応前後のポテンシャルエネルギー差 $\Delta U_{rs} (= U_s - U_r)$ を用いて、以下の式で与えられる遷移確率

$$W_{r \rightarrow s} = \min \{1, \exp[-\beta \Delta U_{rs}]\}, \quad (1)$$

に従い、メトロポリス法により遷移の可否を判定する。こうした MC 法と MD 法からなるサイクルを繰り返すことにより、可逆的あるいは不可逆的な反応による状態変化を促進させ、化学反応系の長時間のシミュレーションを実現する。

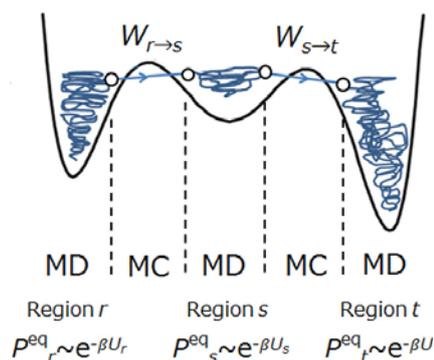


図 1. 混合 MC/MD 反応法の概念図

【計算条件】 50 分子の(R)-2-クロロブタンと 350 分子の DMF を基本セル内に任意に配置した後、NPT-MD 計算 (温度 313 K, 圧力 1 atm) で十分平衡化することにより、濃度が約 16.5 mol/L の初期状態を調製した. 混合 MC/MD 反応シミュレーションにおける反応後の緩和時間は、NVT (温度 313 K) アンサンブルで 1 サイクル毎に 10 ps とし、反応シミュレーションは計 900 サイクル実行した.

【結果と考察】 図 2 にサイクル数に対する(R)-及び(S)-2-クロロブタンと 2-ブチルカチオンの分子数の変化を示した. 反応サイクルが進行するにつれ、2-クロロブタンの分解生成が頻繁に起こり、R 体と S 体の比率が変化する様子が見られた. 最終的に、800 サイクル以降では平衡状態に到達していると見做して、これらの分子数を、800~900 サイクル間で平均すると、それぞれ 25.3, 24.4, 0.3 となった. こうした結果から、混合 MC/MD 反応法が、光学純度 100% e.e. の R 体だけの初期状態 (図 3(a)) から始めて、原子レベルで分子構造変化を追いながら、R 体と S 体が同比率となるラセミ化 (~0% e.e., 図 3(b)) 反応を再現できることを示せた.

また、2-ブチルカチオンの分子数がわずかであるという化学的事実^[3]は、ラセミ化反応において 2-ブチルカチオン (平面型中間体) は、両側から近づく他の塩化物イオン (求核剤) ではなく、直前に解離して生じた塩化物イオンと再結合し易いことを示唆する. この示唆の下では、ラセミ化過程の進行は遅いと予想される. しかしながら、トラジェクトリー解析の結果、2-ブチルカチオンは、不斉炭素とエチル基 2 級炭素からなる C-C 軸周りで、メチル基と不斉炭素直結の水素が全体で、内部回転する様子が観測された. もし、2-クロロブタンのラセミ化が、その回転を主要因として進むのであれば、置換基の大きさがラセミ化進行速度に影響を与えることが予想される. 当日は方法や結果についてより詳細な議論を行う予定である.

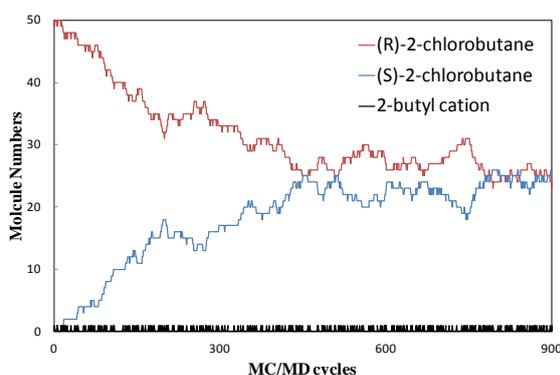


図 2. MC/MD サイクルに対する分子数の変化

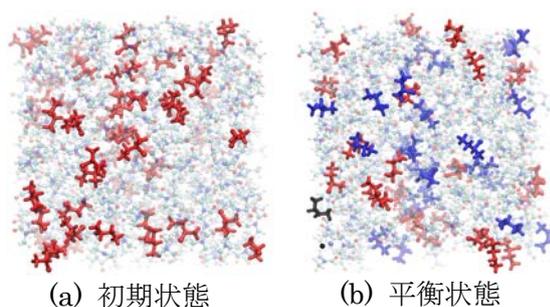


図 3. DMF 中の 2-クロロブタンの初期状態と平衡状態. R 体は赤色, S 体は青色, 2-ブチルカチオン及び塩化物イオンは黒色で示した.

[1] E.K. Grimmelmann, J.C. Tully, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5300 (1981).

[2] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

[3] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organic Chemistry Structure and Function*, 6th ed., W. H. Freeman & Co, New York, 2006.

時間スケールに依存して変化する実効自由度とエネルギー地形

(北大電子研) 河合 信之輔, 寺本 央, 小松崎 民樹

Effective dynamical modes and energy landscapes for different time scales

(Hokkaido Univ, RIES) Shinnosuke KAWAI, Hiroshi TERATOMO, Tamiki KOMATSUZAKI

生体分子などの大きな分子系のダイナミクスは、膨大な数の原子が、互いに相互作用しながら、様々な時間空間スケールにおいて動いている複雑な現象である。著者らはこれまで、大規模な系における現象の本質的な理解を目指して、系の中から現象にとって重要な部分だけを抜き出して少数の変数で記述できるようにする解析手法を考案してきた。本発表では、時間スケールの問題に着目し、解析対象とする現象の時間スケールを変えると実効的な記述がどう変化するかを考察する。

本手法では、系のダイナミクスの記述として一般化ランジュバン方程式(GLE)を用いる。これは、大規模系の運動方程式を興味ある少数の変数に射影し、低次元の見通し良い解析を可能にするものであり、以下の形で与えられる[1]

$$\frac{d^2}{dt^2}q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t K(t-t'; q(t'), \frac{dq(t')}{dt'}) dt' + \xi(t)$$

あるいは、第2項（摩擦項）を線形近似した以下の形が良く用いられる。

$$\frac{d^2}{dt^2}q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t \gamma(t-t') \frac{dq(t')}{dt'} dt' + \xi(t)$$

ここで、 $q(t)$ は系を記述するために選ばれた変数、 $V(q)$ は平均力ポテンシャル、 K は系の履歴に依存する摩擦力、 $\xi(t)$ は環境から受けるランダム力を表す。摩擦項を線形近似した場合の係数 $\gamma(t-t')$ は摩擦核と呼ばれる。本研究ではまず全原子を明示的に扱ったMDシミュレーションを行い、その結果得られる $q(t)$ の時系列を用いて、平均力ポテンシャルおよび摩擦核の関数形を決定する。

得られた摩擦核(図1)は系として選んだ変数 q の周囲の環境自由度と系との相互作用の情報を含んでおり、その関数形を用いて実効的な環境自由度を抽出する事が可能である[2,3]。まず、数値的に得られた γ を多指数関数でフィットする：

$$\gamma(\tau) \approx \sum_m a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)\tau)$$

振幅 a_m 、減衰の時定数 μ_m 、振動数 ω_m がフィッティングパラメータである。この結果を用いて、以下のように新しい変数 x_m を定義する。

$$x_m = \int_0^t a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)(t-t')) \frac{dq(t')}{dt'} dt'$$

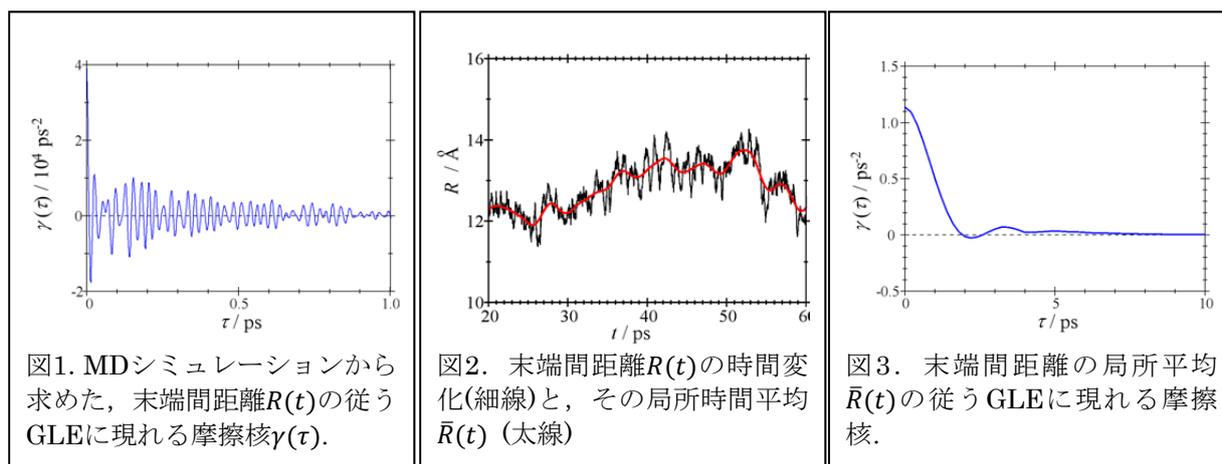
すると、GLEが以下のような記憶項を含まない方程式と等価になることが分かる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}q(t) &= -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \sum_m x_m + \xi(t) \\ \frac{d^2}{dt^2}x_m &= -(\mu_m + i\omega_m)x_m + a_m \frac{dq}{dt} \end{aligned}$$

ここで導入した新しい変数 x_m は、系の変数 q からの作用 ($a_m \frac{dq}{dt}$) を受けて変化する周囲の環境の運動を実効的に表している変数と解釈することができ、これが系の履歴の記憶を担って、後の時刻の q の運動に影響を与える ($-\sum_m x_m$)。

例として、生体分子Met-enkephalinの水中での構造転移を解析した。変数 q としては末端間距離 R を取った。解析の結果、溶媒分子を含めて全部で2592個の原子から成る系が、 R と13個の実効的環境自由度から成る系に落とせる事が分かった。得られた環境自由度 x_m と分子内の結合長や結合角との相関を調べることで、分子内のどの部分の伸縮・変角振動が環境自由度として R の運動に影響を及ぼしているかを明らかにすることが出来る。また、溶媒の運動との相互作用を調べる為に、環境自由度と溶媒和エネルギーとの相関を調べたが、ほとんど相関は見られなかった。

得られた実効自由度は、fsスケールの時定数を持つ速い振動モードであった。一方、この分子の構造転移はps-nsの遅いスケールで起こっている。長時間ダイナミクスに影響するモードのみを取り出すために、Hanning窓[4]を用いた末端間距離の局所時間平均[5] \bar{R} を「系の変数」 q として同様の解析を行った(図2)。その結果、 \bar{R} に対する摩擦核(図3)は、速い振動が消されて単純な形になり、4つのモードによって表されることが分かった。この結果は、現象の時間スケールによって「本質的な自由度」の数や性質が異なることを示している。また、ここで新たに得られた遅い環境自由度は、 R に対する環境自由度よりも、溶媒和エネルギーとの相関が大きくなっていた。このことは、本分子の遅い時間スケールの運動には溶媒のダイナミクスがある程度影響しており、ここで得られた遅い環境自由度がそれを記述しているという可能性を示唆している。



[1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, “Nonequilibrium Statistical Mechanics”

[2] Martens, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2516 (2002)

[3] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 21217 (2011)

[4] Press, Teukolsky, Vetterling, and Flannery, *Numerical Recipes in C*, (1992)

[5] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Rev. E*, **87**, 030803(R) (2013)

有機ラジカルを用いたペンタセン誘導体の光に対する安定化とその機構

(阪市大院理¹・阪市大複合先端研²) ○清水 章皓¹・岸田 憲明¹・伊藤 亮孝¹・川中 優輔¹・
小澄 大輔²・橋本 秀樹^{1,2}・手木 芳男¹

Photoprotection of Pentacene Derivatives Using Organic Radical

(Osaka City University) ○Akihiro Shimizu, Noriaki Kishida, Akitaka Ito, Yusuke Kawanaka,
Daisuke Kosumi, Hideki Hashimoto, Yoshio Teki

1. 緒言

近年、有機分子の軽量性や柔軟性を活かした電子デバイスへの展開が期待され、その中でもペンタセンは高いキャリア移動度を示すことが知られている¹。このためペンタセンは有機半導体材料として有機電界効果トランジスタや有機薄膜トランジスタへの応用が期待されている。しかしながらペンタセンは極めて難溶解性であると同時に、酸素存在下では光照射によって容易に分解するためにデバイス化には煩雑な操作を要する。そのため、溶解度と光耐久性の向上は重要な研究課題となっており、これまでにペンタセンの活性な6および13位を化学的に修飾した誘導体が高い溶解性と安定性を示すことが報告されている²。本研究で我々は、置換基として有機ラジカルを6位に導入した新規ペンタセン誘導体 **PnPhOV** および **PnPhNN** が光に対して安定であり、溶解性が向上することを見出した³。さらに、これらの化合物の安定化機構について過渡吸収分光および時間分解 ESR 測定により検討した。

2. 実験

光に対する安定性を調べるために合成した各化合物 (図 1) を THF 中に溶解し、光路長 1 cm の石英セルを用いて、空気飽和条件下における室内光照射に伴う吸収スペクトルの時間変化を 0 分から 60 分まで測定した。各化合物のジクロロメタン溶液を光路長 2 mm の薄層石英セル中においてアルゴン脱気し、フェムト秒およびナノ秒時間分解の過渡吸収分光測定 (励起波長: 590 nm) を行った。また、それぞれのブチロニトリル溶液を凍結真空脱気して封管し、30 K における時間分解 ESR 測定を行った。

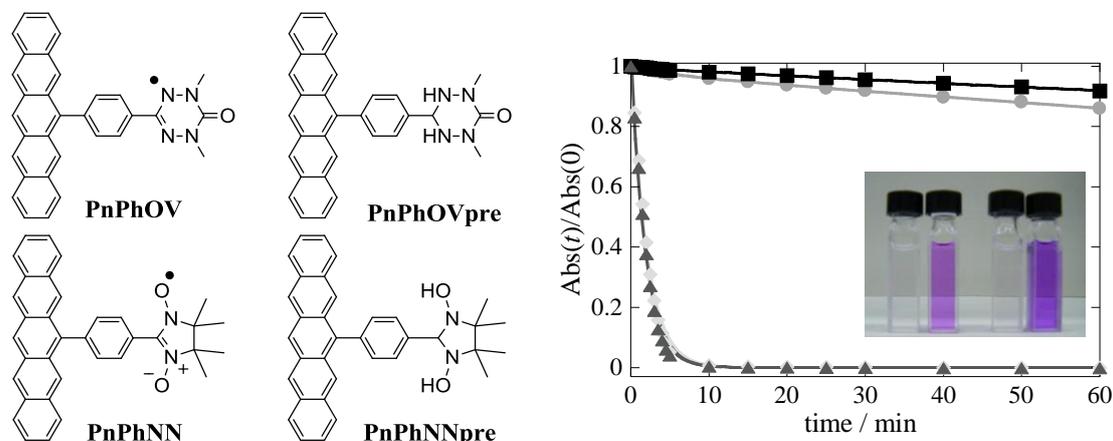


図 1. 合成した各化合物の分子構造と、それぞれの THF 溶液に対して光照射を行った際の極大波長 (~588 nm) における吸光度の時間変化。挿入図：光照射開始から 10 分後における溶液の様子 (左から **PnPhOVpre** (◆), **PnPhOV** (●), **PnPhNN** (▲), **PnPhNNpre** (■))。

3. 結果と考察

図1に示すように、不對電子スピンを持たない前駆体 **PnPhOVpre** および **PnPhNNpre** では光照射に伴ってペンタセン由来の吸収帯が消失し、本実験条件下における寿命はそれぞれ 2.0 分および 1.9 分だった。一方で、有機ラジカル分子 **PnPhOV** および **PnPhNN** においては光耐久性が大きく向上し、それぞれの前駆体と比較して 230 倍以上になった。

PnPhOV および **PnPhNN** において得られた光耐久性の機構を明らかにするために、フェムト秒およびナノ秒時間分解過渡吸収分光測定を行った。例として **PnPhOV** およびその前駆体である **PnPhOVpre** の励起直後から 400 ps までのフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルを図2に示す。励起直後においてはいずれの化合物でも 450 nm 付近に極大を有する吸収帯が観測された。この吸収帯は **PnPhOVpre** では励起後 400 ps までほとんど変化しなかった。一方で **PnPhOV** では時間経過に伴って吸光度が減少し、同時に 510 nm 付近に極大を有する新たな吸収帯が出現した。450 nm および 510 nm の吸収帯は、これまでに報告されているペンタセン誘導体の励起一重項状態および励起三重項状態の過渡吸収⁴とそれぞれよく一致したことから、今回合成した化合物においても同様に帰属した。以上の結果は、ラジカル置換基をペンタセン骨格に導入したことによって励起状態における項間交差が促進されたことを示唆する。また、ナノ秒時間分解過渡吸収の測定により、生成した **PnPhOV** の励起三重項状態の寿命が **PnPhOVpre** のものと比較して短くなっていることがわかった。これらのペンタセン部位における励起三重項状態の生成は、時間分解 ESR 測定によりペンタセン部位の励起三重項状態と交換結合したラジカル部位の二重項状態で構成される励起四重項状態由来のスペクトルが得られたことから支持される。同様の挙動は **PnPhNN** においても観測されたことから、このようなラジカル付加による項間交差過程 (ペンタセン部位の励起一重項状態→励起三重項状態→基底一重項状態)の促進が新規ペンタセン誘導体の光に対する安定化に強く寄与していると考えられる。

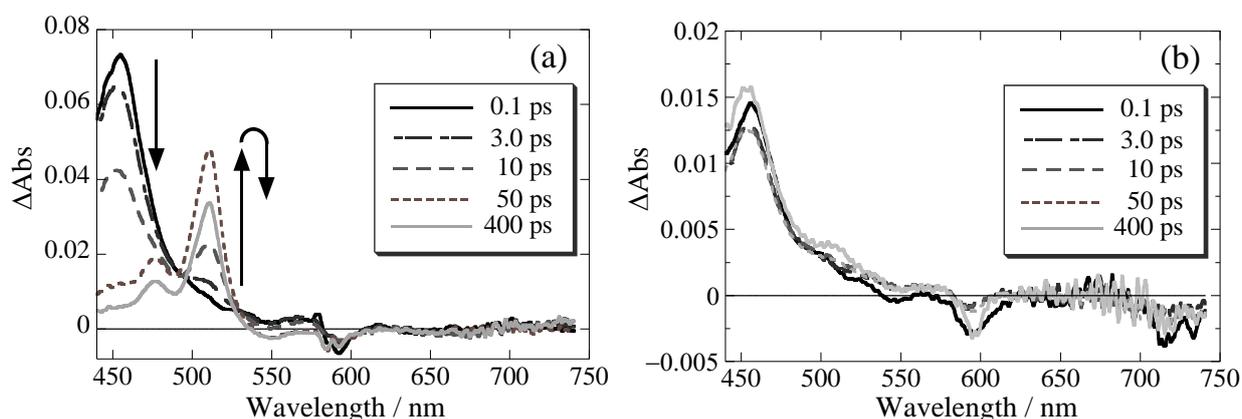


図2. ジクロロメタン中における **PnPhOV** (a) および **PnPhOVpre** (b) のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル。

参考文献

1. S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 162109.
2. J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.
3. Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka, Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6643.
4. C. Ramanan, A. L. Smeigh, J. E. Anthony, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 386.

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算による、
ベンゼンと一置換ベンゼンの液相における $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の研究

(関西学院大学*, 近畿大学**, 分子科学研究所***)

○植松祐貴*, 森澤勇介**, 江原正博***, 尾崎幸洋*

Study of $S_0 \rightarrow S_3$ Transition for the Liquid Benzene and
Mono-substituted Benzenes by using Far-ultraviolet Spectroscopy
And Quantum Chemical Calculations

(Kwansei Gakuin Univ.*, Kinki Univ.** , Institute for Molecular Science***)

○Yuuki Uematsu*, Yuusuke Morisawa**, Masahiro Ehara***, Yukihiro Ozaki*

【序論】ベンゼンとその誘導体は基礎的な化合物であるが、遠紫外領域 (120~200 nm) において非常に強い吸光係数をもつため、これまでは気体状態における遠紫外スペクトルしか測定されていなかった。しかし、当研究室で開発された減衰全反射法を用いた遠紫外分光器 (ATR-FUV) により、液体状態におけるそれらの遠紫外スペクトルを簡便に測定できるようになった¹。本研究では、ベンゼンと7種類の一置換ベンゼンについて、それらの純液体および希釈溶液の遠紫外スペクトルの測定を行った。

【実験】ベンゼンと7種類の一置換ベンゼンの純液体および、シクロヘキサン溶液を調製し、ATR-FUV を用いて遠紫外スペクトルの測定を行った。観測した ATR-FUV スペクトルに対し、屈折率の影響を除くために Kramers-Kronig 変換を行い、吸収係数(κ)を算出した。さらに吸収係数(κ)から、モル吸光係数(ϵ)を算出した。

【結果・考察】ベンゼンの純液体およびシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル (図 1) には、3つのバンド (180, 200, 260 nm) が観測された。これらのバンドは、気体ベンゼンで観測されたのと同様に、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 (HOMO \rightarrow LUMO 遷移) によるバンドである。180, 200, 260 nm のバンドに対応する電子遷移は、既約表現を用いてそれぞれ $1A_{1g} \rightarrow 1E_{1u}$ ($S_0 \rightarrow S_3$)、 $1A_{1g} \rightarrow 1B_{1u}$ ($S_0 \rightarrow S_2$)、 $1A_{1g} \rightarrow 1B_{2u}$ ($S_0 \rightarrow S_1$) のように表わされる。また $S_0 \rightarrow S_2$ と $S_0 \rightarrow S_1$ は振電遷移によるものであるのに対し、 $S_0 \rightarrow S_3$ は許容遷移によるものであるため3つのうち最も強いバンドとして観測される。

今回、これら3つの遷移のうち、溶液濃度に対する変化が最も大きな $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移に注目した。実験結果において、溶液濃度が増加するにつれて $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるピークの位置が長波長シフトすると共に、その ϵ の値が減少する傾向が見られた (図 2, 3)。この傾向は、透過法によるベンゼン溶液の測定結果にも見られた²。

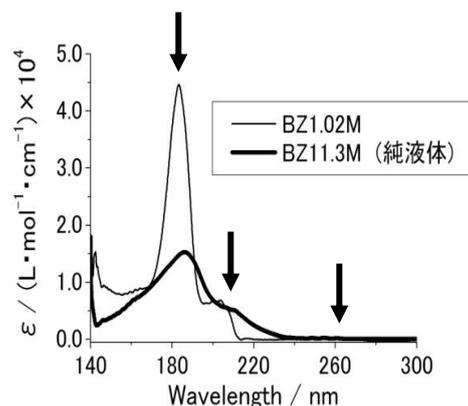


図 1. ベンゼンの純液体および、そのシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル

$S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるバンドについて、ベンゼン分子同士の相互作用に着目して考察した。気体状態におけるベンゼン分子は、相互作用せずそれぞれが独立して存在していると考えられる。一方、液体状態におけるベンゼン分子は、会合して $\pi-\pi$ スタッキングや T 型スタッキングと呼ばれる配置をとる³。さらにベンゼンの純結晶は、すべてのベンゼン環が交互に $\pi-\pi$ スタッキングと T 型スタッキングをとった構造であることが知られている⁴。したがって、ベンゼン溶液について、溶液濃度が増加するにつれてベンゼン分子の会合体の増加がおり、会合体形成により、ピークの長波長シフトと ϵ の減少傾向が表れたと考えられる。また、 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移は溶媒効果が小さいことから、 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の変化は励起状態の溶媒による変化が顕著に表れていると考えられる。このことから、 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の溶媒効果の研究は π 電子の相互作用によるベンゼン環の励起電子状態の変化を表すものであり、興味深い。このことを考察するために、ベンゼンとベンゼンクラスターの量子化学計算を用いた検討を行った。

次に、一置換ベンゼンの遠紫外スペクトルの比較を行った。全ての試料のスペクトルにおいて、ベンゼン溶液と同様に溶液濃度の増加に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の ϵ の値の減少が見られた。また、アニリンのように置換基に非共有電子対が存在する場合、ベンゼン環の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による 3 つのピークに加えて、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によるピークが観測された (図 4)。

【参考文献】

- 1 : Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)
- 2 : Vladimir O. Saik et al. *J. Phys. Chem.* **99**, 4406-4413 (1995)
- 3 : Georgia B. McGaughey et al. *J. Biol. Chem.* **273**, 15458-15463 (1998)
- 4 : E. G. Cox, *Reviews of Modern Physics*, **30**, 159-162 (1958)

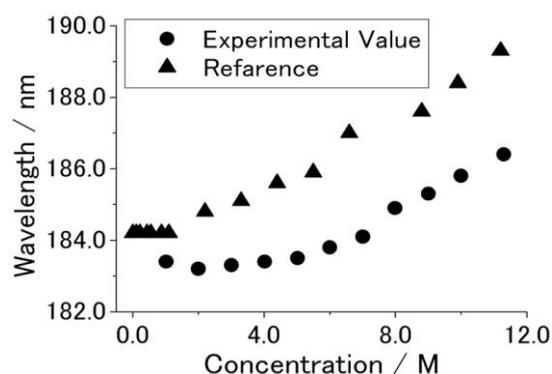


図 2. ベンゼン溶液の濃度に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のピーク位置の変化

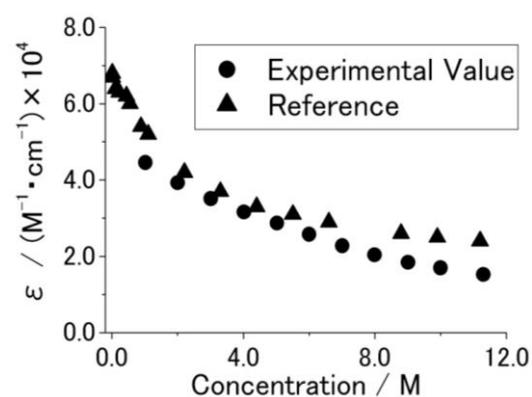


図 3. ベンゼン溶液の濃度に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の ϵ の極大値の変化

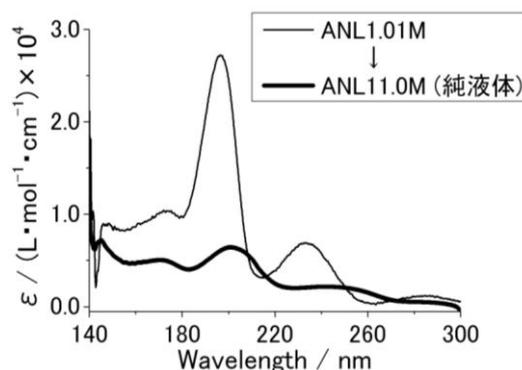


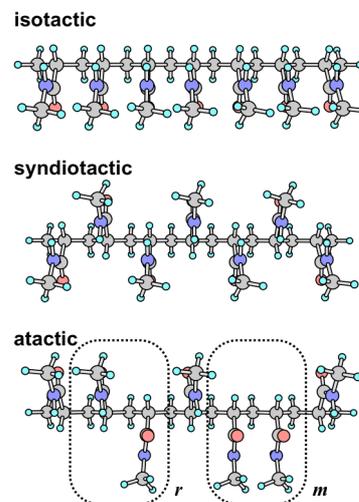
図 4. アニリンの純液体および、そのシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル

広島大院理 ○勝本之晶・山本光恵

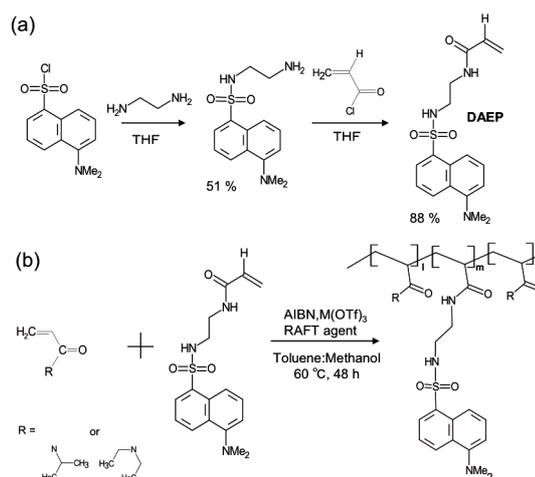
【緒言】アクリルアミド系高分子の水溶液の曇点(T_c)は、主鎖の立体規則性 (Scheme 1 参照) によって大きく変化することが知られている。例えば、poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm)水溶液の曇点は、meso diad (m)比が増えるに従い低下する[1]。これは、 m 配置が racemo 配置に比べると疎水的であるためと推測され、実際二量体モデル化合物を用いた研究では、 m 異性体がより疎水的であることが確認された[2]。本研究では、蛍光プローブ法を用いて立体制御された PNiPAm 鎖近傍の局所溶媒環境を測定し、立体規則性と高分子の溶媒和の関係を調べる。蛍光プローブとしては、溶媒環境測定に良く利用されるダンシルアミド基を用いる。

【実験】ダンシルアミド誘導体ビニルモノマー *N*-[2-[[[5-(Dimethylamino)-1-naphthalenyl]sulfonyl] amino]ethyl]-2-propenamamide (DAEP)を Scheme 2(a)に示した方法で合成した[3]。DAEP とモノマーの仕込み比を 1000 : 1 とし、立体特異性リビングラジカル重合によって、分子量・分子量分布・立体配置を制御した PNiPAm, Poly(*N,N*-diethylacrylamide) (PNdEAm)を得た (Scheme 2(b))。得られたサンプルの m 比は $^1\text{H-NMR}$ 測定によって、メチレンピークの相対強度比を用いて決定した。蛍光スペクトル測定においては、試料濃度を 1.0×10^{-2} M とし、励起波長は 340 nm を用いた。透過率測定は、同濃度の水溶液について、波長 650 nm の赤色レーザー光の透過光を測定した。透過率-温度曲線の傾きが最大となるときの温度を T_c とした。

【結果】 Table 1 に合成した PNiPAm, PNdEAm のキャラクターゼーション結果の一部を示す。 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、 m 比が 46~58 % で分子量・分子量分布が同程度の PNiPAm が得られた。PNdEAm についても m 比が 56~90 % で分子量・分子量分布が同程度の試料が得られた。蛍光ラベルした試料とそうでない試料の T_c を比較したところ、同じ m 比のサンプルの T_c はほぼ一致し、ラベルされた蛍光分子は高分子溶液の T_c



Scheme 1. Stereoregularity of acrylamide polymers.



Scheme 2. Preparation of DAEP and fluorescent-labeled polymers with stereospecific polymerization.

Table 1. Characterization of the polymer samples

ID	Polymer	m / %	$M_w / 10^4$	M_w / M_N
<i>i</i> -46f	PNiPAm	46	3.9	1.3
<i>i</i> -56f	PNiPAm	56	5.3	1.3
<i>e</i> -56f	PNdEAm	56	2.6	1.4
<i>e</i> -90f	PNdEAm	90	6.2	1.3

にほとんど影響しないことがわかった。

Fig. 1.および Fig. 2.に, PNdEAm 水溶液と PNiAm 水溶液について, 蛍光中心波長(λ_m)と透過率の温度依存性を比較したものを示した. PNdEAm 水溶液では, 透過率が変化し白濁が起こる T_c 以下に λ_m の若干の低波長シフトが起こっているが, 主な変化は T_c から始まり最終的には 25~30 nm 程度シフトする. これまでの研究からこの低波長シフトは, 蛍光プローブ周りの誘電環境変化すなわち局所溶媒環境変化に起因することがわかっている. したがって PNdEAm 水溶液の場合は, T_c 以下の温度でのわずかな脱水和が溶液の相分離を誘起し, 熱による高分子の脱水和は二相領域において顕著になる, ということが明らかになった. また m 比が高くなると, λ_m と透過率の温度依存性が全体的に高温側に移動するだけでその概観は変わらないことがわかった.

PNiPAm の場合は, $m=46\%$ のサンプルでは, 脱水和を示す λ_m の温度変化は透過率の変化にほぼ沿うように起こっており, 脱水和と相分離が同時に進行している. 一方 m 比が高くなっていくと λ_m が描く曲線が透過率変化から徐々に解離してゆき, $m=58\%$ では脱水和が相分離よりもかなり低温側で起こっていることが理解される. このことは, PNiPAm の場合, 主鎖の立体配置の変化が高分子鎖の親水性・疎水性を変えるのみならず, 脱水和や相分離過程にまで影響を及ぼしていることを示している.

Fig. 1. および Fig. 2.を比較すると, PNiPAm と PNdEAm の脱水和・相分離過程に著しい相違があることがわかる. 通常合成される m 比の PNiPAm ($e-46$)と PNdEAm ($i-56$)の水溶液の相分離温度が近いから, この二つのポリマーは良く似た性質を示すと考えられているが, 蛍光プローブを用いて調べることで, 両者の脱水和過程およびその m 比依存性は全く異なることが明らかとなった.

- [1] M B. Ray et al., *Polymer J.* **2005**, *37*, 234. [2] Y. Katsumoto et al., *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11312. [3] K. J. Shea, *Macromolecules.* **1990**, *23*, 4497-4507

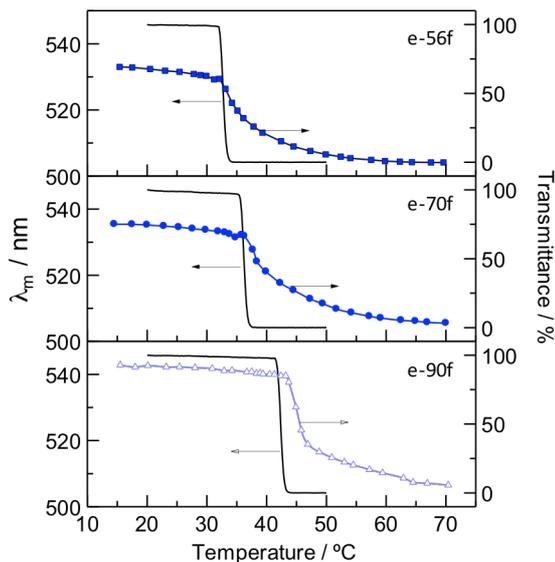


Fig. 1. Comparison the temperature dependence of the mean center of fluorescent probe attached to stereocontrolled PNdEAm with that of the transparency of the 650 nm light.

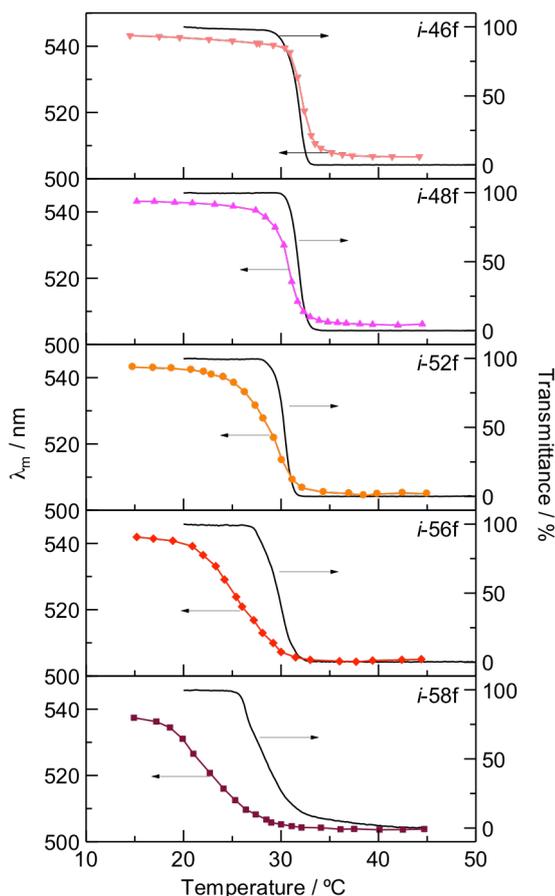


Fig. 2. Comparison the temperature dependence of the mean center of fluorescent probe attached to stereocontrolled PNiPAm with that of the transparency of the 650 nm light.

2D09

フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光によるβ-カロテン S₂ 状態の振動緩和ダイナミクスの観測

(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

Vibrational relaxation dynamics of β-carotene in the S₂ state as observed by femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy

(Gakushuin Univ.) ○Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】カロテノイドは生体内に存在する代表的な分子のひとつであり、直鎖状の共役ポリエン構造を持つ。励起状態にあるカロテノイドの分子構造、電子構造、および緩和動力学を明らかにすることは、 π 共役系の基本的な理解、および生体系内のエネルギー移動におけるカロテノイドの役割の理解のためにきわめて重要である。

カロテノイドは可視光により S₂ 状態に遷移した後、約 200 fs の時定数で S₁ 状態へと内部転換する。S₂ 状態の寿命がきわめて短いため、S₂ 状態の分子振動を観測することは困難であり、最も強く観測される CC 伸縮振動の振動数でさえ決定されていない [1,2]。本研究ではフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光法を用いて β-カロテンの S₂ 状態の近赤外共鳴誘導ラマンスペクトルを測定し、CC 伸縮振動の振動数の決定を試みた。

【実験】再生増幅されたフェムト秒チタンサファイアレーザー（波長 800 nm, パルス幅 100 fs）の出力をビームスプリッターで3つに分けた。その1つを波長 480 nm または 400 nm に変換してポンプ光とした。残る2つの出力のうち、一方を光パラメトリック増幅器に導入し、シグナル光出力をバンドパスフィルターに通して狭帯域なラマンポンプ光（波長 1190 nm, スペクトル幅 3 cm⁻¹）に変換した。また、他方を自己位相変調により白色光に変換し、波長 1300~1550 nm の成分をフィルターで切り出してプローブ光とした。ポンプ光パルス光学遅延回

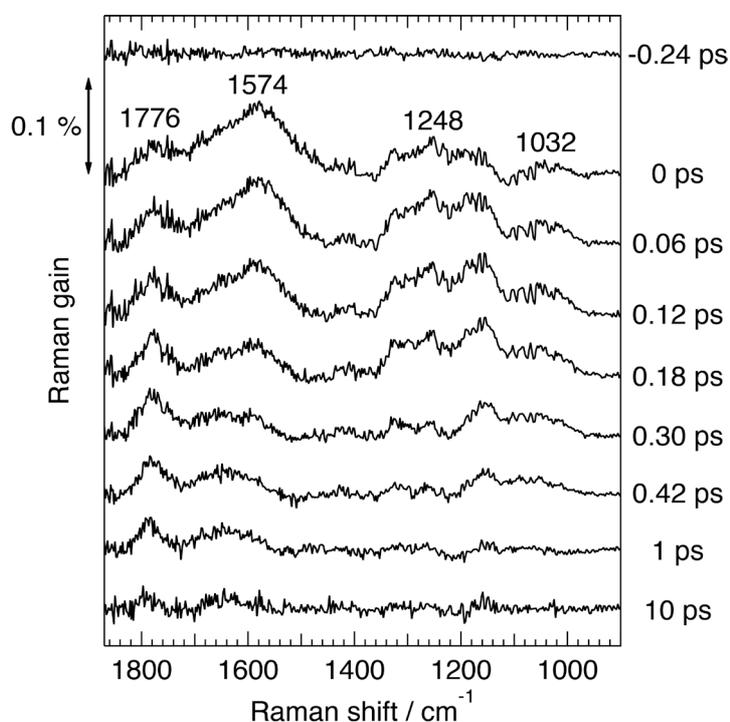


図 1 β-カロテンのフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル。励起波長は 480 nm である。

路に通した後、試料に照射した。次いでラマンポンプ光およびプローブ光パルスと同時に試料に集光した。試料を透過したプローブ光の強度を 512 素子の InGaAs 検出器で測定した。ラマンポンプ光の照射・非照射を光チョッパーで制御し、ラマンポンプ光の有無によるプローブ光の強度変化を記録した。ポンプ光と、ラマンポンプおよびプローブ光との光学遅延を掃引し、時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルを得た。

【結果と考察】 β -カロテンを波長 480 nm のポンプ光で S_2 状態に励起し、波数 900～1850 cm^{-1} における近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。結果を図 1 に示す。時刻 0 ps において、波数 1574 cm^{-1} 付近に幅広いバンドが観測された。このバンドは速やかに減衰し、時刻 0.3 ps 以降では観測されなかった。また、時刻 0 ps で波数 1776 cm^{-1} 付近に小さなバンドが現れ、時刻 3 ps にかけて強度が増大した。以上の時間変化を過渡吸収の時間変化と比較すると、1574 cm^{-1} および 1776 cm^{-1} のバンドはそれぞれ S_2 状態および S_1 状態の C=C 伸縮振動に帰属されることが分かった。

次に、 β -カロテンを波長 400 nm のポンプ光で S_2 状態に励起して測定を行った。波長 480 nm で励起した場合と同様に、 S_2 状態および S_1 状態の C=C 伸縮振動に帰属されるラマンバンドが観測された (図 2)。

S_2 状態の C=C 伸縮振動の振動数は 1558 cm^{-1} と見積もられ、波長 480 nm で励起した場合と比べて約 20 cm^{-1} 低波数にシフトした。波長 400 nm で励起した場合の余剰エネルギーは約 4200 cm^{-1} であるから、励起直後の S_2 状態は C=C 伸縮振動に関して第 2 励起状態まで占位することができる。したがって、約 20 cm^{-1} の低波数シフトは C=C 伸縮振動の非調和性に起因すると考えられる。一方、 S_1 状態の C=C 伸縮振動の振動数は 1736 cm^{-1} と見積もられ、波長 480 nm で励起した場合と比べて約 40 cm^{-1} 低波数にシフトした。すなわち、 S_2 状態から S_1 状態への内部転換に対して余剰エネルギーの影響が観測された。

【参考文献】

- [1] P. Kukura, D. W. McCamant, and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5921 (2004).
 [2] A. Sakamoto, S. Matsuno, and M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 429 (2006).

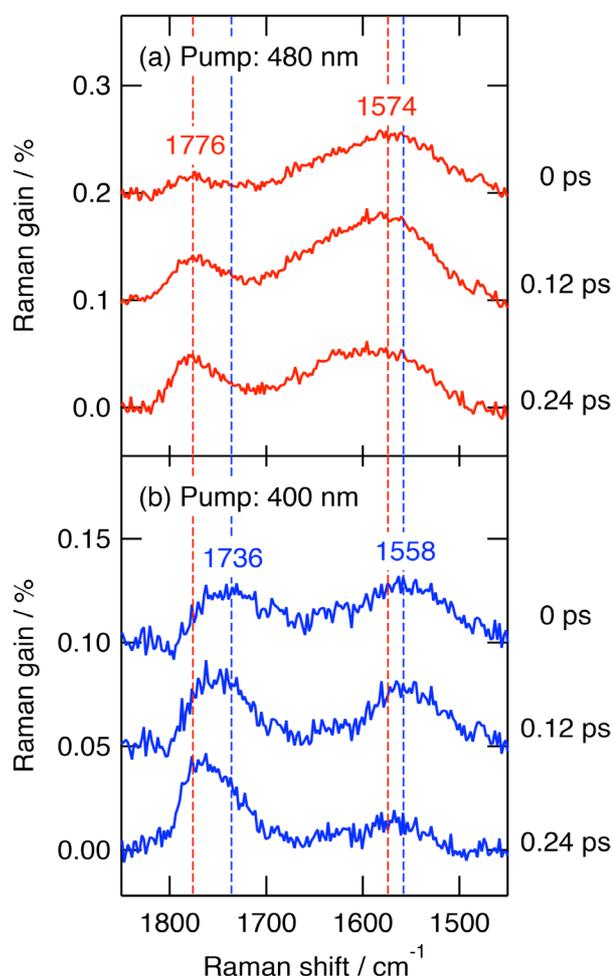


図 2 時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルの C=C 伸縮振動領域の時間変化。励起波長は (a) 480nm, (b) 400 nm である。

2D10

リポソーム脂質二重膜中のエネルギー移動特性のゲル相と液晶相による違い：六種類のリン脂質についてのピコ秒時間分解ラマン分光法による評価

(学習院大・理) ○野嶋優妃, 高屋智久, 岩田耕一

Difference of energy transfer characteristics between gel phase and liquid crystal phase of lipid bilayers formed by six phosphatidylcholines: picosecond time-resolved Raman study

(Gakushuin University) ○Yuki Nojima, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】生体膜は細胞の内外の境界であるだけでなく、数多くの生化学反応が進行する場でもある。化学反応の速度は、反応場の粘度や極性などの化学的性質の影響を受ける。そのため膜中で進行する生化学反応をより深く理解するためには、生体膜を構成する脂質二重膜内部の粘度¹⁾などの性質を調べる必要がある。化学反応が進行するためには、反応物は周囲の溶媒分子からエネルギーを受け取り、エネルギー障壁を乗り越えなければならない。その後に余剰エネルギーを周囲に放出することで安定な生成物へと変化する。したがって脂質二重膜中のエネルギー移動特性は生化学反応の理解において重要である。本研究ではピコ秒時間分解ラマン分光法を用いて、六種類のリポソーム脂質二重膜中のエネルギー移動特性を評価した。

【実験】炭化水素鎖の長さや二重結合の数が異なる六種類のリン脂質 (Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC, DPPC, DSPC) から、薄膜法を用いて直径 100 nm の *trans*-スチルベン内封リポソーム水溶液を作成した (図 1)。リポソーム脂質二重膜中の最低励起一重項(S_1)状態の *trans*-スチルベン(S_1 -tSB)のラマンスペクトルの時間変化を、ピコ秒時間分解ラマン分光計²⁾を用いて測定した。試料をギアポンプにより循環させて光励起による劣化を防いだ。膜中のエネルギー移動速度の温度依存性を調べるための実験では、リポソーム水溶液が入った容器を恒温水槽に入れて試料の温度を変化させた。

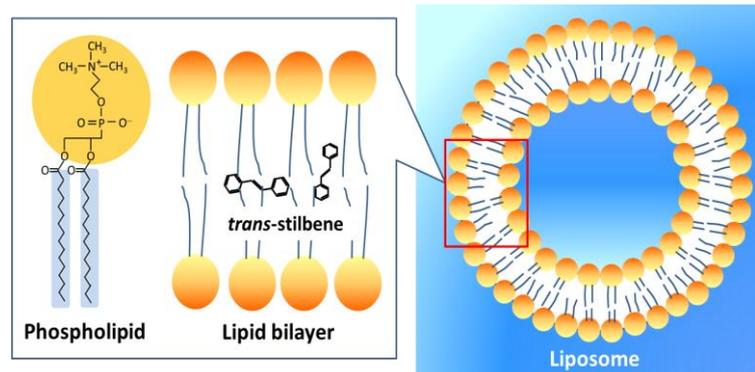


図 1: *trans*-スチルベン内封リポソーム

【結果と考察】*Trans*-スチルベンを振動余剰エネルギーとともに光励起すると、 S_1 -tSB がもつ 1570 cm^{-1} のラマンバンドの位置は時間とともに高波数側にシフトする。³⁾ このシフトは S_1 -tSB の温度

変化に対応するため、ピーク位置の時間変化から膜中での S_1 -tSB の冷却過程を観測できる。図 2 に DPPC 脂質二重膜中における 1570 cm^{-1} のラマンバンドの位置の時間変化を示す。バンド位置の時間変化に単一指数関数を当てはめた結果、DPPC 脂質二重膜中の S_1 -tSB の冷却速度定数は 0.086 ps^{-1} であった。

通常の溶液中では、 S_1 -tSB の冷却速度定数と溶媒の熱拡散定数の間に相関がある。³⁾ 熱拡散定数 κ は $\kappa = \lambda / c\rho$ (λ : 熱伝導率, c : 比熱, ρ : 密度) で表される量である。図 3 に S_1 -tSB の冷却速度定数と熱拡散定数の関係を示す。脂質二重膜中でも通常の溶液中と同様の相関が成り立つと仮定すると、得られた冷却速度定数から脂質二重膜中の熱拡散定数を見積もることができる。見積もられた DPPC 脂質二重膜中の熱拡散定数は $8.4 \times 10^{-8}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ であった。

六種類の膜中の熱拡散定数を図 3 に示す。Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC の熱拡散定数の値は DPPC, DSPC よりも大きい。ここで、脂質二重膜は温度によって、ゲル相と液晶相の二つの相を示す。この二つの相では脂質の炭化水素鎖の立体配座が異なっている。今回用いたリン脂質のうち、室温において Egg-PC, DOPC, DLPC, DMPC は液晶相、DPPC と DSPC はゲル相を示す。したがって、液晶相の膜の熱拡散定数はゲル相の膜よりも大きくなった。

相による膜中のエネルギー移動特性の違いを確認するために、相転移温度が $23.9\text{ }^\circ\text{C}$ である DMPC 脂質二重膜の温度を $25\text{ }^\circ\text{C}$ から $16\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $18\text{ }^\circ\text{C}$ に下げて膜中での冷却過程を観測した。 S_1 -tSB の冷却速度定数は $25\text{ }^\circ\text{C}$ において 0.12 ps^{-1} であったが、膜の温度を下げたことで 0.10 ps^{-1} に減少した。つまりゲル相の膜中で熱拡散定数が小さくなった。この結論は、六種類の脂質二重膜の測定結果から得られた結論と一致している。

【参考文献】 1. Y. Nojima and K. Iwata, *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 1817.

2. K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 104504.

3. K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 632.

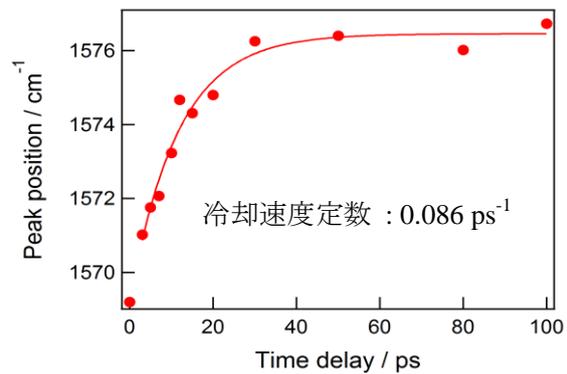


図 2: DPPC 脂質二重膜中における S_1 -tSB の 1570 cm^{-1} のバンド位置の時間変化。

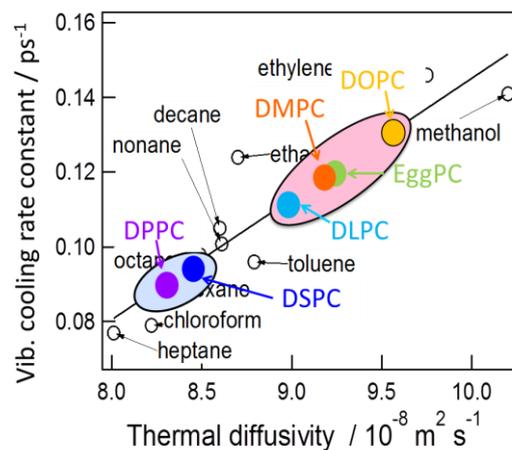


図 3: S_1 -tSB の冷却速度定数と溶媒の熱拡散定数の相関。見積もられた熱拡散定数の値を図中に丸で示した。