

4P041

## 時間分解ファラデー回転測定装置の開発と キサントンの励起三重項状態の観測

(埼玉大学院・理工) ○矢後友暁、若狭雅信

Time-resolved Faraday Rotation Study on Photo-excited Triplet State of Xanthone  
(Saitama Univ.) oTomoaki Yago and Masanobu Wakasa

**【序】**ファラデー回転とは、磁場を印加した場合に試料を透過した光の偏光面が回転する現象である。このファラデー回転信号は磁気円二色性と関連しており、試料の電子構造に鋭敏である。そのため、ファラデー回転および磁気円二色性測定から通常の可視-紫外吸収分光法では観測できない物質の小さな電子構造の相違を議論することができる [1]。しかし、これらの測定における信号強度は小さく、時間分解測定はこれまで限られた研究グループからしか報告されていない [2-5]。本研究では、新たにナノ秒時間分解ファラデー回転測定装置を開発し、溶液中でのキサントンの励起三重項状態を観測した。時間分解ファラデー回転の時間変化は、過渡吸収の時間変化と異なっており、過渡吸収測定では判別できない中間体が存在することが示唆された。

**【実験】** 図 1 に本研究で開発したナノ秒時間分解ファラデー回転装置の模式図を示す。励起光に Nd:YAG laser の 3 倍高調波 (355 nm)、モニター光に cw-He-Ne laser (632.8 nm、直線偏光) を用いた。モニター光の進行方向と外部磁場の方向は平行となるファラデー配置となっている。また、二つの偏光子 (polarizer と analyzer) を透過する光の偏光方向は直交する (クロスニコルの配置) ように偏光氏 の角度を調整してある。Sample がない場合、polarizer 透過後のモニター光は、analyzer を透過できないため、photomultiplier で光は検出されない。もし、Sample 中でモニター光の偏光面が回転すると、一部の光が analyzer を透過しモニター光が検出される。

測定は、キサントン (1 mM-2.5 mM) を含む試料溶液をフローさせながら行った。この反応系では主に光励起によって生じたキサントンの励起三重項状態が観測される。まったく同一の装置で時間分解ファラデー回転測定および過渡吸収測定を行い、両者を比較した。

**【結果と考察】** 図 2 に外部磁場 9000 G において、2-プロパノール中で観測されたファラデー回転信号の時間変化および過渡吸収信号の時間変化を示す。この観測波長 (632.8 nm) においては、キサントンの励起三重項状態が吸収を持つ。そのため、時間分解ファラデー回転信号および過渡吸収信号が比較的

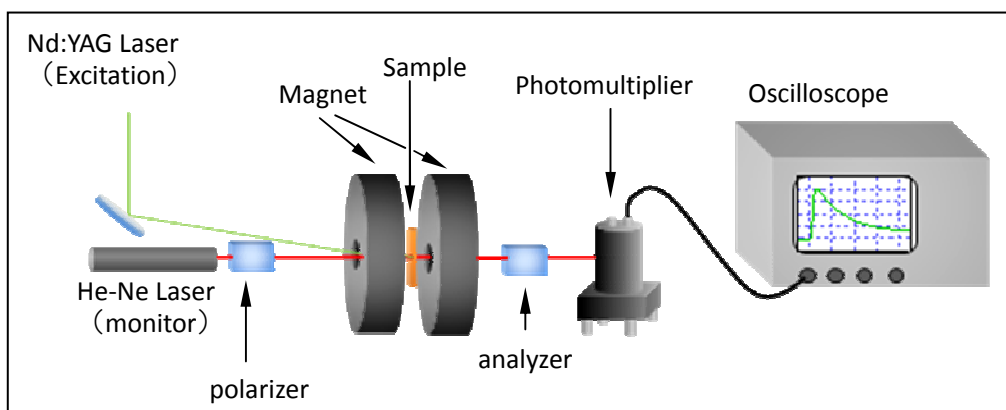


図 1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

強く観測されると考えられる。図 2 より、ファラデー回転の時間変化が、過渡吸収信号の時間変化と異なっていることがわかる。このファラデー回転の時間変化には、バックグラウンドとして過渡吸収信号が観測されることがわかった。これは、セルおよび溶媒の旋光性が空間的に不均一であることに由来していると考えている。このバックグラウンドを取り除くため、過渡吸収信号より偏光の回転成分を差し引くことにより、試料のファラデー回転信号を得た(図 2、右上)。このファラデー回転信号は、以下の特徴をもっていた。

- ・大きさが外部磁場の大きさに比例する。磁場がない条件では、観測されない。
- ・光励起と同時に立ち上がるが、過渡吸収信号より速く減衰する。
- ・アルコール溶媒中でのみ観測され、非アルコール溶媒中では観測できない。

カルボニル化合物は、アルコール溶媒と水素結合を形成することが知られている。また、励起状態の寿命や反応性が水素結合に大きく影響を受けることが知られている[6,7]。観測されたファラデー回転信号は、アルコール溶媒と水素結合したキサントンの励起三重項状態に由来すると考えられる。詳細は当日議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] Mason W. R., "A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2007).
- [2] Goldbeck, R. A., Dawes, T. D., Milder S. J., Lewis J. W., and Kliger D. S., "Measurement of Magnetic Circular Dichroism (MCD) on a Nanosecond Timescale", *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 545-549.
- [3] Xie X., and Simon J. D. "Picosecond Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8014-8016.
- [4] Lewis J. W., Goldbeck R. A., Kliger, D. S., Xie X., Dunn R. C., and Simon J. D. "Time-Resolved Circular Dichroism Spectroscopy: Experiment, Theory, and Application to Biological System", *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5243-5254.
- [5] Chen E., Goldbeck R. A., and Kliger D. S., "Nanosecond Time-Resolved Polarization Spectroscopies: Tools for Protein Reaction Mechanism", *Methods* **2010**, 52, 3-11.
- [6] Scaiano J. C., "Solvent Effects in the Photochemistry of Xanthone" *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7747-7753.
- [7] Yatsunami T., Nakajima, Y., Shimada, T., Tachibana, H., and Inoue, H., "Molecular Mechanism of the Radiationless Deactivation of the Intramolecular Charge-Transfer Excited Singlet State of Aminofluorenones through Hydrogen Bonds with Alcohols" *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8657-8663.

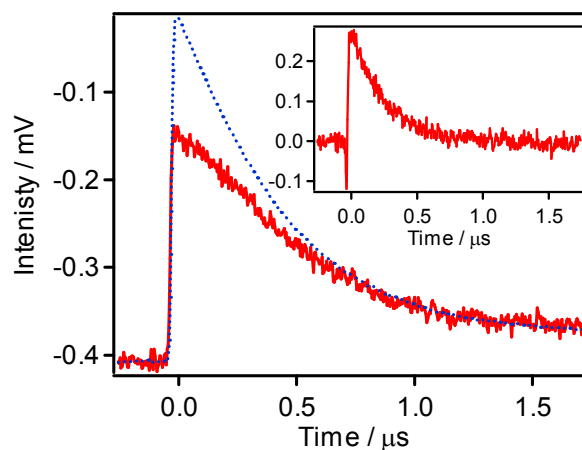


図 2 波長 632.8 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤、実線)と過渡吸収信号(青、点線)の時間変化。右上は、過渡吸収の時間変化よりファラデー回転信号の時間変化を差し引いたもの。

4P042

ピコ秒時間分解けい光分光法で観測した脂溶性および水溶性スチルベン  
 dendリマー（第2世代）の分子内エネルギー移動  
（学習院大・理\*、筑波大院・数理物質\*\*） ○青木光哉\*、高屋智久\*、  
片岡佳代子\*\*、中里聡\*\*、新井達郎\*\*、岩田耕一\*

Intramolecular energy transfer in stilbene dendrimers(G2) observed  
 with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy.

（Gakushuin Univ.\*、University of Tsukuba\*\*） ○Koya Aoki\*、  
Tomohisa Takaya\*、Kayoko Kataoka\*\*、Satoshi Nakazato\*\*、  
Tatsuo Arai\*\*、Koichi Iwata\*

[序] スチルベン  
 dendリマー  
 は中心部に  
 *trans* スチルベン  
（コア）、その  
 周りにベンジル  
 エーテルが樹状  
 に連なる構造  
（デンドロン）  
 を持つ高分子で  
 ある。スチルベン  
 dendリマー

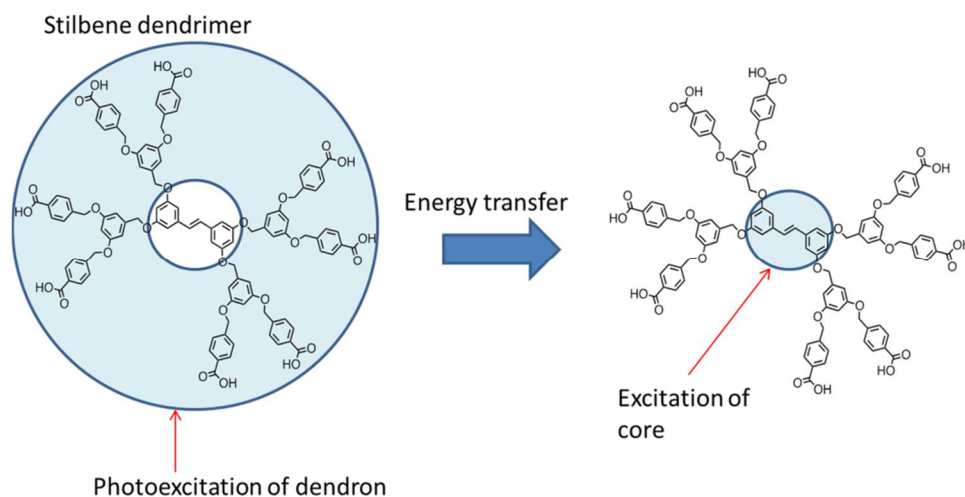


図1 スチルベン dendリマーの分子内エネルギー移動の概念図

のデンドロンの吸収に対応する波長の光を照射すると、コアのスチルベンが *trans* 体から *cis* 体に異性化する。<sup>(1)</sup> この光異性化反応は光照射によって生成したデンドロンの電子励起状態からコアへエネルギーが移動することにより進行したと考えられる（図1）。本研究では、ピコ秒時間分解けい光分光法によって第2世代スチルベン dendリマーにおけるデンドロンからコアへのエネルギー移動を観測した。

[実験] スチルベン dendリマーのデンドロンを光励起するときは 280 nm、コアを光励起するときは 310 nm のフェムト秒光パルス（パルス幅 40 fs 以下、繰り返し周波数 1 kHz）を用いた。試料から集めたけい光を分光器で分析し、ストリークカメラで検出した。脂溶性のスチルベン dendリマーと水溶性のスチルベン dendリマーの 2

種類を測定に用いた。脂溶性 dendron の場合はテトラヒドロフラン、水溶性 dendron の場合は KOH 水溶液を溶媒に用いた。

[結果と考察] 励起波長 280 nm で dendron を励起したときの水溶性スチルベン dendron の時間分解けい光スペクトルを図 2 に示す。けい光バンドの極大波長は 400 nm 付近に観測された。極大波長は時間が経つにつれて長波長側にシフトした。けい光帯の位置を時間に対してプロットした結果を図 3 に示す。けい光バンドの長波長シフトの時定数は 20 ps であった。このけい光バンドの長波長シフトは脂溶性スチルベン dendron でも観測された。これらの結果から、dendron での電子励起状態のエネルギーが数十ピコ秒でコアへ移動することが分かった。

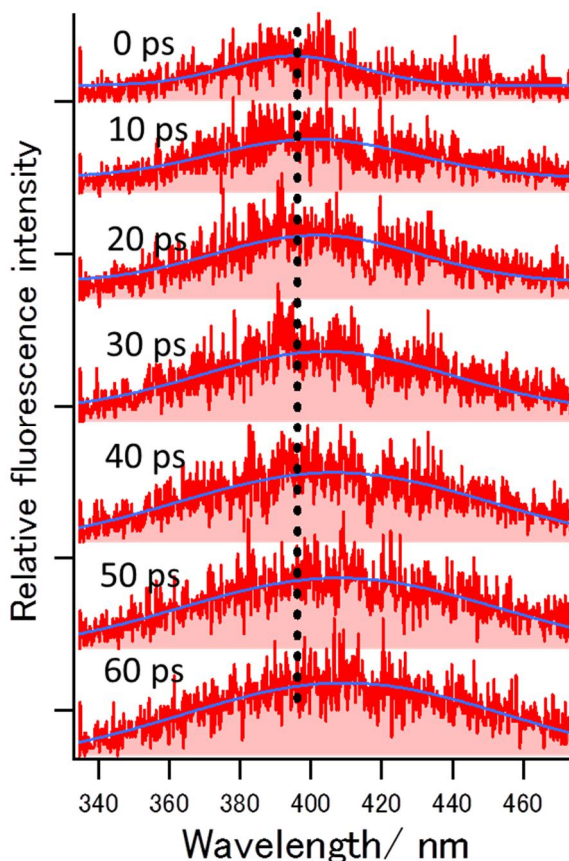


図 2 励起波長 280 nm で測定した水溶性スチルベン dendron の時間分解けい光スペクトル

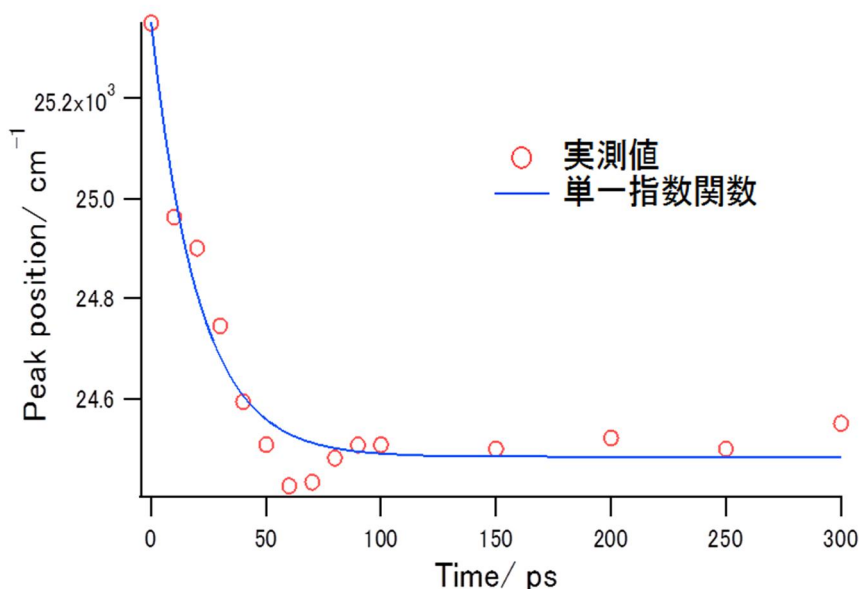


図 3 水溶性スチルベン dendron の dendron を光励起したときのけい光帯の位置の時間依存性

[参考文献] (1) Momotake, A.; Hayakawa, J.; Nagahata, R.; Arai, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1195-1200.

## 4P043

### 軟 X 線分光による N-イソプロピルアクリルアミドゲルの膨潤、乾燥状態の観測

(理研・放射光科学総合研究センター<sup>1</sup>, 北九州市立大<sup>2</sup>, 福岡大・理<sup>3</sup>)

○堀川裕加<sup>1</sup>, 秋葉勇<sup>2</sup>, 勝本之晶<sup>3</sup>, 徳島高<sup>1</sup>, 大浦正樹<sup>1</sup>

### The study of swollen and dried P-NiPAm gel observed by soft X-ray absorption spectroscopy

(RIKEN/SPring-8 center<sup>1</sup>, The University of Kitakyusyu<sup>2</sup>, Fukuoka University<sup>3</sup>)

○Yuka Horikawa<sup>1</sup>, Isamu Akiba<sup>2</sup>, Yukiteru Katsumoto<sup>3</sup>, Takashi Tokushima<sup>1</sup>,  
Masaki Oura<sup>1</sup>

【序】軟 X 線発光分光とは、分子内の特定元素の内殻電子を励起し、その後起こる発光を分光することによって特定の元素周りの価電子状態を調べる手法である。軟 X 線は軽元素との相互作用が強く真空中でしか伝搬しないため、真空チャンバー中に配置できる試料の測定が主に行われてきた。近年、軟 X 線が透過可能な窓材を用いることによりチャンバーの外に配置した常温常圧下の液体の測定が可能となり、水や水溶液中の酢酸、炭酸イオンの価電子状態観測が行われ、軟 X 線分光が水の水素結合状態に敏感であること、多成分系からなる溶液中での特定分子の選択的観測に有効であることが示されてきた。

そこで新たな展開としてソフトマターへの応用を見据え、常温常圧下でのウェットな試料測定のための最初のステップとして膨潤ゲルの測定ができるセットアップを作製し (図 1)、スペクトル測定に成功したので報告する。

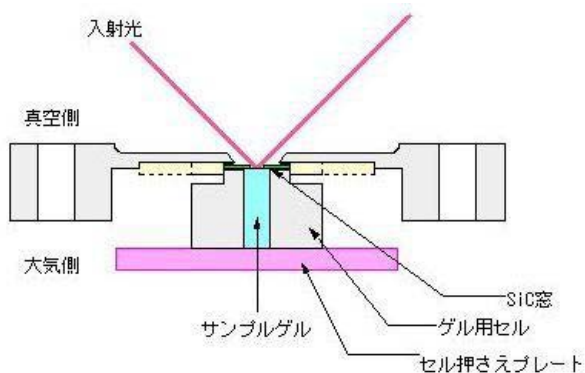


図 1 ゲル測定用セル

【実験】窓材、ゲル用セルを組み立ててフランジに固定した後、セルの上部から試料を流し込みセル内でゲル化させた。この方法により窓と膨潤ゲルとの間に空気が入ることを防ぎ、均一に窓に付着させることができるため真空チャンバーに取り付けた際に窓材が破損することなく測定を行うことが可能となった。試料は代表的な N-イソプロピルアクリルアミド (NiPAm) ポリマーゲルを用いた (図 2)。参照物質として同様に作製したゲルを真空チャンバー内で乾燥させた乾燥ゲル、NiPAm ポリマー水溶液、NiPAm モノマー水溶液、別途合成された NiPAm ポリマー粉末 (m-46) の測定も行った。測定

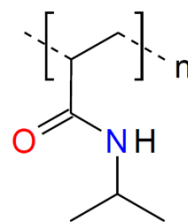


図 2 N-イソプロピルアクリルアミドポリマー

は SPring-8 BL17SU a-branch の軟 X 線発光分光ステーションにて行った。

【結果と考察】図 3 に吸収スペクトルを示す。上から順に乾燥ゲル、ポリマー粉末、膨潤ゲル、NiPAm ポリマー水溶液、NiPAm モノマー水溶液の吸収スペクトルであり、下の 3 つは 535eV に水の共鳴ピークが見られ、534eV 以上のエネルギーでは水の吸収も重なっている様子が確認できる。全てのスペクトルで NiPAm 由来の C=O  $\pi^*$  ピークが 532.3eV 周りに見られ、乾燥ゲル、ポリマー粉末、膨潤ゲル、ポリマー水溶液のスペクトルでは 531eV 付近に肩構造が見られる。ピークトップの位置は乾燥ゲルから膨潤ゲルで 0.2eV 程高エネルギー側へシフトしている。モノマー水溶液以外で観測される肩構造はポリマーへと重合したことによる近隣の側鎖同士の相互作用によるものと考えられる。ピークトップのシフトは水を含んだことによる変化と考えられ、同様のシフトが分子構造の似た N-Methylacetamide (NMA) 純液体と NMA 水溶液の吸収スペクトルでも観測されることを確認した。次に膨潤ゲルと乾燥ゲルでの状態変化を見るため C=O  $\pi^*$  ピークトップと肩構造でのエネルギー励起による発光スペクトル測定を行った (図 4)。C=O  $\pi^*$  励起、肩構造での励起ともに膨潤ゲルと乾燥ゲルで主なスペクトル形状は保たれているが、肩構造の励起では発光ピークのシフトが起こっていた。この原因としては、分子内の C=ONH 周りの骨格構造を主に反映する C=O  $\pi^*$  ピーク励起の発光では水分子のあるなしで大きく変わらないが、近隣の側鎖間との相互作用の状態は水分子がある場合とない場合で異なってくるためだと考えられる。図 5 に 2 か所で測定した膨潤ゲル中の水の発光スペクトルを示す。照射場所により水分量に差があることが分かったが水の発光スペクトル形状を比較すると高エネルギー側の 2 本ピーク比率に僅かな変化は見られたものの、ほぼピーク強度比が一致した。これは膨潤ゲル中の水の大部分はバルク水と同様の水素結合状態であることを示唆しており、今後水の含有量がより少ない部分などを観測することにより水和水の情報を引き出していきたいと考えている。

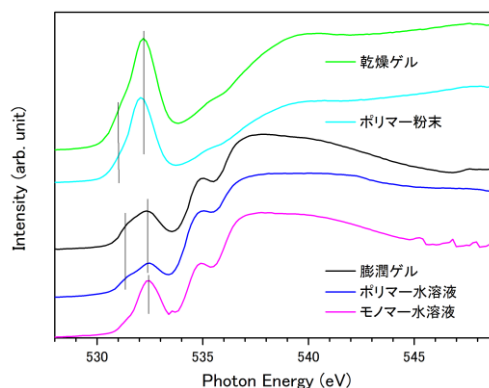


図 3 O 1s 軟 X 線吸収スペクトル

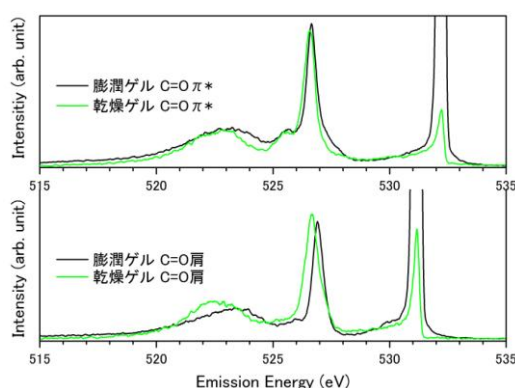


図 4 P-NiPAm の発光スペクトル

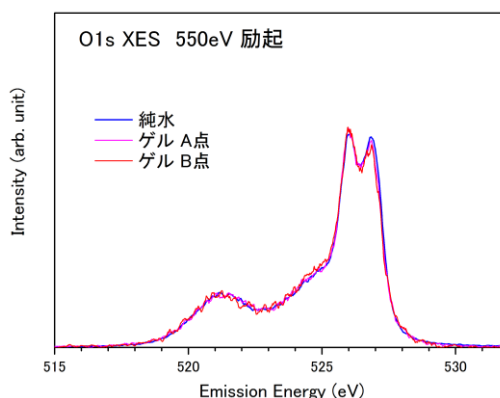


図 5 水の軟 X 線発光スペクトル

## フェムト秒パルスを光源とした広帯域 CD/ORD スペクトルの測定

(東大院・理<sup>1</sup>, 東大院・総合<sup>2</sup>) ○平松 光太郎<sup>1</sup>, 永田 敬<sup>2</sup>

## Broadband CD/ORD spectroscopy with femtosecond laser source

(The Univ. of Tokyo) ○Kotaro Hiramatsu and Takashi Nagata

円二色性 (CD) 分光法などのキラル敏感な分光法は、小さなキラル分子の絶対立体配置の決定や、タンパク質や DNA といった生体分子の溶液中での 3 次元的構造の解析に広く用いられている。時間分解 CD 分光法を用いれば従来の過渡吸収分光では観測できない、過渡種の立体構造に関する豊富な知見が得られると期待される [1]。しかしながらその測定の難しさから、これまでのところ少数の時間分解 CD 分光測定が報告されているのみである。従来の CD 分光では右回りと左回りの円偏光を入射した時の僅かな (1/1000 程度) 吸光度の違いを測定するため、一般に連続光源に比べ安定性に劣るフェムト秒レーザーでは測定の感度向上が困難であった。このような困難を克服する手法として、最近 Cho らは分光干渉法を用いた新しい CD 及び旋光分散 (ORD) 測定手法を提案し、定常状態の CD スペクトルを 780 - 820 nm の波長域で測定し、原理検証を行った [2]。本研究では Cho らの手法を拡張し、測定波長を 400 - 700 nm に広帯域化するとともに、実際にポンププローブ法と組み合わせることでフェムト秒時間分解 CD/ORD スペクトルを測定した。

本研究で開発したフェムト秒時間分解 CD/ORD 分光計の概略を図 1 に示す。フェムト秒パルスを水に集光することで発生した白色光を CD/ORD 分光のプローブ光として用いた。プローブ光は偏光ビームスプリッターで 2 つに分け、片方をサンプルへの入射光として、他方をサンプル透過光の位相測定のためのローカルオシレータ (LO) として用いた。直線偏光としてサンプルに入射されたプローブ光はサンプルの CD/ORD によって入射偏光と直交する偏光成分が発生する。CD は入射光と位相が  $\pm\pi/2$  ずれた成分として、ORD は入射光と同位相あるいは逆位相の成分として観測される。サンプルの透過光を LO と合波したのちに、偏光プリズムで入射偏光に平行及び垂直な偏光成分に分離し、それぞれを CCD の別のラインで測定した。信号光と LO との干渉によって生じるスペクトルの縞模様を解析することによって広帯域な CD/ORD スペクトルを一度に得ることができる。開発した装置を用いて測定した定常状態の  $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 水溶液の CD スペクトルを図 2 に示す。市販の CD 分光計を用いて測定した CD スペクトルと良く一致しており、400 - 700 nm の波長域において、フェムト秒パルスを光源とする CD 測定が実現していることが分かる。

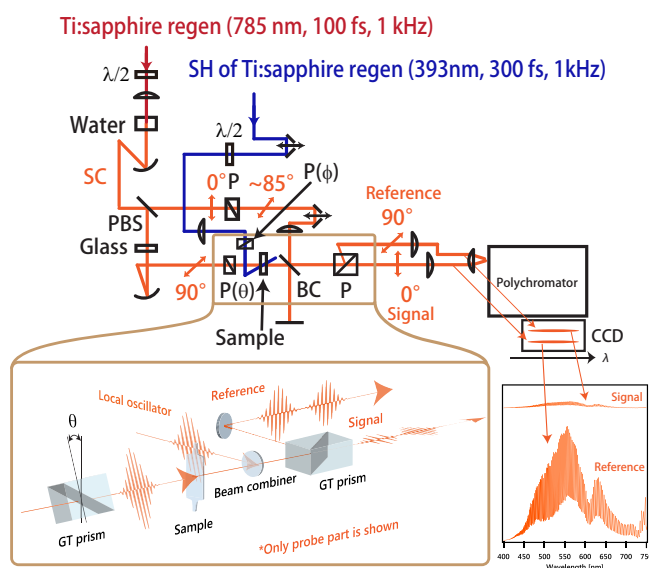
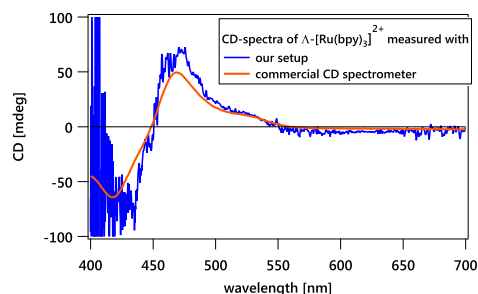


図 1 フェムト秒時間分解 CD/ORD 分光装置

図 2  $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 水溶液 (1mM) の CD スペクトル, 赤:市販の分光計で測定したスペクトル, 青:今回開発した装置で測定したスペクトル

時間分解測定においては、393 nm の直線偏光フェムト秒パルスを用いた。ポンプ光の偏光角に依存してサンプルに異方性が誘起されるため、CD/ORD と同じ位相成分 (スペクトルの虚部/実部) にそれぞれ直線二色性 (LD)/直線複屈折 (LB) 由来の信号が混ざって観測される。CD/ORD を選択的に測定するためにはポンプ偏光をプローブ偏光と平行に調整し、誘起された LD/LB によってプローブ偏光が変化しないようにする必要がある。実際には、サンプルの直前でポンプ偏光とプローブ偏光が平行であっても CD/ORD によってサンプル伝搬中に偏光が変化するため、ポンプ及びプローブ光を同じ偏光子を用いて調整するのみでは不完全である。本研究ではポンプ偏光をプローブ偏光と独立に変化させながら、サンプルからの LB の寄与が最小となるような配置を決定し、時間分解 CD/ORD の測定を行った。逆に、ポンプ偏光とプローブ偏光を十分大きく取ることによって時間分解 LD/LB の測定も可能である。水の時間分解 LB を測定することでプローブ光のチャープ構造を補正するとともに、時間分解能を 300 fs と見積もった。

測定した  $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 水溶液の時間分解 LD, LB, CD, ORD スペクトルを図 3 に示す。これは、干渉分光法を用いた時間分解 CD/ORD 測定の初めての例である。 $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> は励起後、短寿命の 1 重項 <sup>1</sup>MLCT 状態を経て、100 fs 以内に長寿命 (~600 ns) の <sup>3</sup>MLCT 状態に項間交差することが知られている [3]。今回測定した過渡スペクトルにおいても、500 fs 以降ではスペクトルの変化は観測されず、基底状態のブリーチと <sup>3</sup>MLCT の LD, LB, CD, ORD が観測されているものと考えられる。特に過渡 CD スペクトルにおいては、500 fs 以降では基底状態の CD のブリーチのみが観測されており、過去のナノ秒の時間分解 CD 測定の結果と整合する [4]。一方、時間原点付近では CD/ORD において基底状態のブリーチとは異なる形状の過渡スペクトルが観測された。これらのスペクトルは時間原点付近における過渡 LD/LB スペクトルと形が異なるため、ポンプ光の制御が不十分なために発生した異方性由来の信号の混入ではないと考えられる。発表では時間原点付近での信号の定量的な解析を行い、その帰属を議論する。

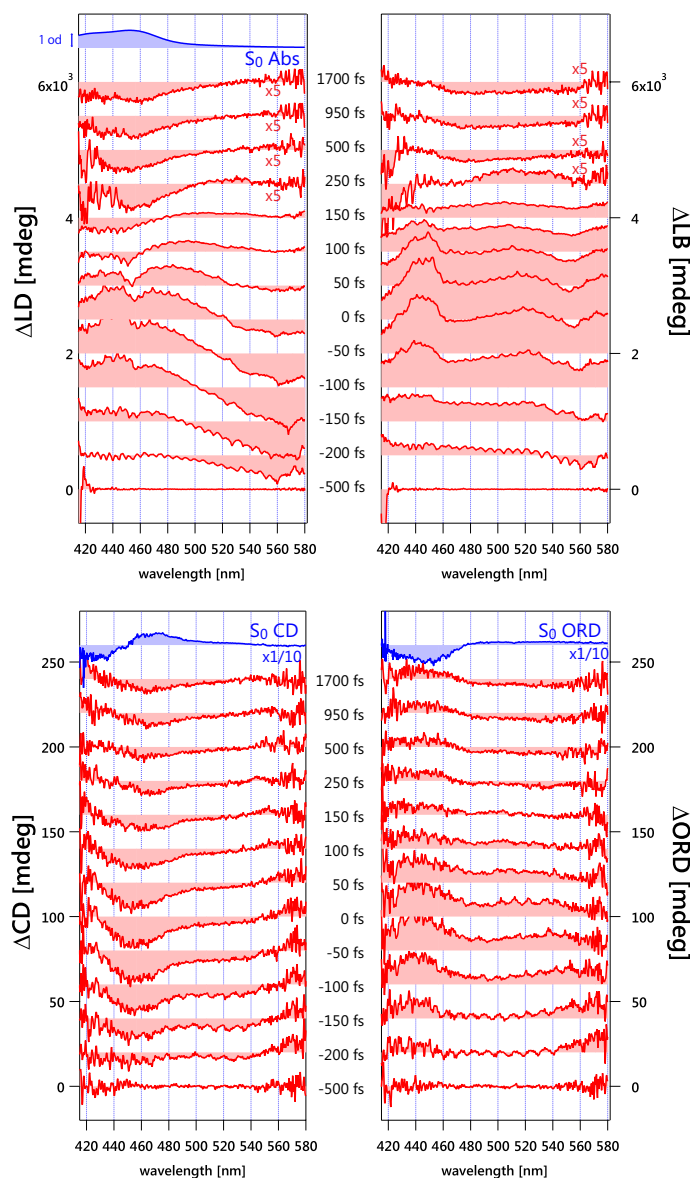


図 3  $\Lambda$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 水溶液 (1mM) の過渡 LD(左上), LB(右上), CD(左下), ORD(右下) スペクトル. 過渡 LD/LB に関してはポンプ偏光をプローブ偏光から 2.5° 傾けて測定した。

【参考文献】 [1] J. Meyer-Ilse, D. Akimov, and B. Dietzek, *Laser Photonics Rev.* **7**, 495 (2013). [2] I. Eom, S. Ahn, H. Rhee, and M. Cho, *Phys. Rev. Lett* **108**, 103901 (2012). [3] A. Juris *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988). [4] J. S. Gold, S. J. Milder, J. W. Lewis, and D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8285 (1985).



## 光検出光音響分光法を用いた高感度二光子吸収計測 (青山学院大・理工) ○磯崎 輔, 鈴木 正

### Development of a highly sensitive two-photon absorption measurement system using optical-probing photoacoustic spectroscopy (Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

二光子吸収過程は光励起が起こる際の空間分解能が高く、強い二光子吸収を示す分子は三次元光メモリ、蛍光顕微鏡、光線力学療法、光制限素子などへの応用が期待されている。高効率二光子吸収材料の開発と機能解明の研究が広く行われているが、二光子吸収材料の構造機能相関は十分に解明されていない。二光子吸収測定には直接吸収法と蛍光法がよく用いられるが、それぞれ、検出感度が低い、低蛍光量子収率の分子には適用できないという問題がある。本研究では、光熱分光法のひとつである光検出光音響分光 (OPPAS) 法を用いて、高感度二光子吸収計測のための装置開発を試みた。これらの最近の成果について報告する。

Fig. 1 に OPPAS 法の実験装置図を示す。OPPAS 法は、励起状態からの無放射失活により発生した音響波を光によって検出する手法であり、検出感度が極めて高く、無蛍光性の分子にも適用可能な手法である。Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波励起の OPO レーザーを励起光源として用いた。レーザー光を集光して試料分子に照射することで音響波が発生する。音響波は試料溶液中を伝播し、OPO レーザーと平行に配置した He-Ne レーザーに到達すると、その光が屈折する。ピンホールを通過する He-Ne レーザー光強度を光電子増倍管で検出し、時間に対する光強度変化を測定した。信号の振幅強度  $U_{\text{OPPAS}}$  を各励起波長に対してプロットし、二光子吸収スペクトルを得た。また、分極連続体モデルにより、溶媒和を考慮した量子化学計算 (PCM/TD-B3LYP) も行った。

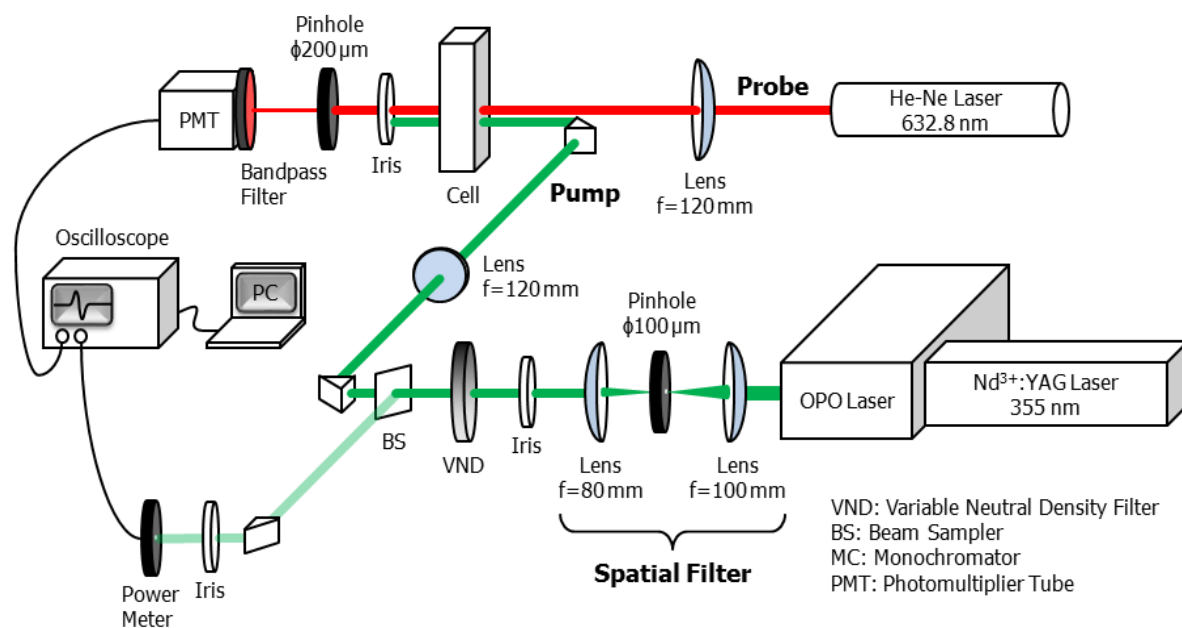


Fig. 1 Experimental setup for the OPPAS measurement.

### (i) ジフェニルポリイン類

ジフェニルポリインは直鎖  $\pi$  共役系をもち、二光子吸収材料の構成要素として用いられる。その対称性の高さ ( $D_{2h}$  点群) ゆえに分光学的興味から多くの研究が行われてきたが、二光子遷移許容な電子状態である *gerade* 状態については不明な点が多い。二光子吸収材料の開発において合理的な分子設計を行うためには、基本骨格となるジフェニルポリインの *gerade* 状態の電子構造の解明が必要である。ジフェニルアセチレン (DPA) のヘキサン溶液に 500 nm のレーザー光を照射したところ、OPPAS 信号が観測された (Fig. 2)。OPPAS 信号の振幅強度はレーザー光強度の二乗に比例した。すなわち、OPPAS 信号は二光子吸収過程に由来し、一光子禁制電子状態である *gerade* 状態への遷移を観測することに成功した。レーザー光の波長を掃引して、DPA とジフェニルブタジイン (DPB) の二光子吸収スペクトルの測定を行った。DPA, DPB いずれも極大吸収は 470 nm 付近に観測された。量子化学計算との比較から、この吸収は  $^1A_g \leftarrow ^1A_g$  遷移と帰属された。DPA, DPB の二光子許容最低励起状態は  $^1B_{3g}$  と帰属され、一光子許容最低励起状態  $^1B_{1u}$  よりもエネルギー的に高いことが明らかになった。また、OPPAS 信号強度から、DPB の二光子吸収断面積は DPA に比べ数十倍程度大きいことが明らかとなった。

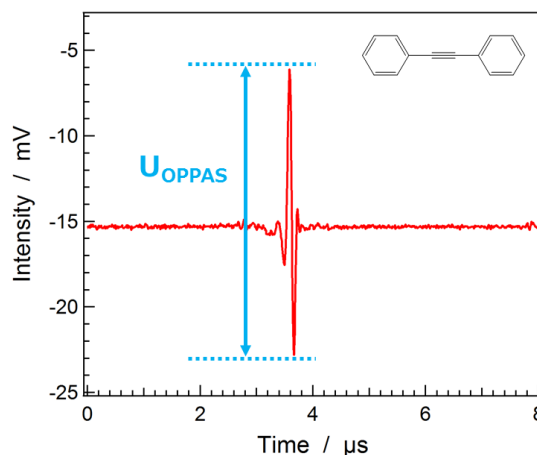


Fig. 2 Temporal profile of OPPAS signal for DPA in *n*-hexane excited at 500 nm. The prompt photoacoustic signal amplitude is defined as  $U_{OPPAS}$ .

すなわち、OPPAS 信号は二光子吸収過程に由来し、一光子禁制電子状態である *gerade* 状態への遷移を観測することに成功した。レーザー光の波長を掃引して、DPA とジフェニルブタジイン (DPB) の二光子吸収スペクトルの測定を行った。DPA, DPB いずれも極大吸収は 470 nm 付近に観測された。量子化学計算との比較から、この吸収は  $^1A_g \leftarrow ^1A_g$  遷移と帰属された。DPA, DPB の二光子許容最低励起状態は  $^1B_{3g}$  と帰属され、一光子許容最低励起状態  $^1B_{1u}$  よりもエネルギー的に高いことが明らかになった。また、OPPAS 信号強度から、DPB の二光子吸収断面積は DPA に比べ数十倍程度大きいことが明らかとなった。

### (ii) 置換核酸塩基

光線力学療法 (PDT) は、光感受性物質の腫瘍組織への特異的な集積性と、光増感反応により生成した一重項酸素の強い細胞破壊効果を利用した治療法である。チオプリン系薬剤はプロドラッグとして広く利用されており、これらは代謝によりチオグアニンヌクレオチドを生成して、腫瘍細胞の DNA 内に取り込まれる。6-チオグアノシン (6-TGuo) を取り込んだ腫瘍細胞は、UVA (320-400 nm) 光照射によりアポトーシスを起こすことが知られている。この効果を PDT へ応用するためには、皮下組織への光の浸透性を考慮し、より長波長の光で多光子励起することが望ましい。6-TGuo 水溶液 (2.1 mM) に 600 nm のレーザー光を照射したところ、OPPAS 信号が観測された (Fig. 3)。6-TGuo は可視領域に吸収はなく、信号は多光子吸収に起因する。OPPAS 信号強度のレーザー光強度依存性を測定したところ、多光子吸収は 3 光子による過程であることがわかった。スペクトルを測定したところ、600 nm 付近に極大をもつブロードな吸収が観測された。

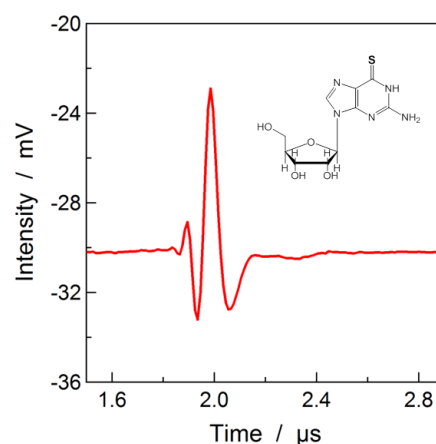


Fig. 3 Temporal profile of OPPAS signal for 2.1 mM 6-TGuo in water excited at 600 nm.

## 4P046

# 脂質二重膜中に封入したビアントリルの光誘起電子移動反応の フェムト秒時間分解近赤外分光法による測定

(学習院大・理) ○毛利 豪、高屋 智久、岩田 耕一

## Photoinduced electron-transfer reaction in 9,9'-bianthryl solubilized in lipid bilayers observed with femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy

(Gakushuin Univ.) ○Goh Mohri, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

### 【序論】

リポソームはリン脂質によって構成された球状の人工脂質二重膜であり、生体膜のよいモデルである。われわれは、リポソーム脂質二重膜中に9,9'-ビアントリル(BA)を封入し、脂質二重膜中で光励起されたBAの分子内電子移動をフェムト秒時間分解近赤外分光法によって観測した。BAを紫外光で励起すると、一方のアントラセン環が電子励起された状態(局所励起(LE)状態)に遷移する。極性溶媒中では、局所励起状態の生成後、BAが分子内で電荷分離した状態(電荷移動(CT)状態)に変化する[1](Fig.1)。この分子内電子移動反応の進行は溶媒の極性に大きく影響される。時間分解近赤外分光法を用いると、BAの分子内電子移動反応を通して脂質二重膜内の様子を詳しく知ることができる。

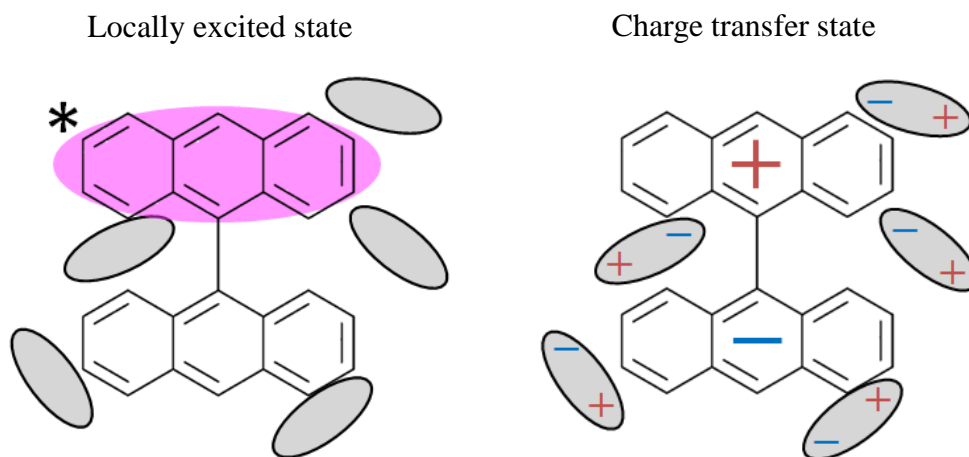


Fig.1 BA の LE 状態と CT 状態

### 【実験】

EggPC リポソーム中に BA を封入し、時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。時間分解スペクトルの測定には、ポンプ・プローブ法を用いた。ポンプ光の波長は、BA 分子の定常吸収スペクトルにおける 0-0 バンドの位置である 389 nm に設定した。

### 【結果と考察】

EggPC 中に封入した BA の時間分解吸収スペクトルを波長 910 nm から 1300 nm にかけて測定した。結果を Fig.2 に示す。LE 状態に帰属される波長 1040 nm 付近の吸収帯の強度が、時間と共に減衰している。673 ps 後には、測定した近赤外領域全体にわたって CT 状態に帰属される幅の広い吸収帯が観測された。これは BA が LE 状態から CT 状態へ変化したことを示している。リポソーム脂質二重膜中で BA の CT 状態の生成が観測された。

分子内電子移動反応の進行の様子は、LE 状態を示す吸収帯の強度の時間変化から知ることができる。EggPC 中で光励起された BA の 1035 nm における吸収強度の減衰を Fig.3 に示す。LE 状態は異なる 3 個の時定数で減衰しており、1100 ps においても緩やかな減衰が観測された。

リポソーム中での BA の分子内電子移動反応は、極性溶媒中と非極性溶媒中のどちらも異なる動力学を示した。これは、脂質二重膜が内部に極性の環境と非極性の環境の両方を有する特性をもつためであろう。

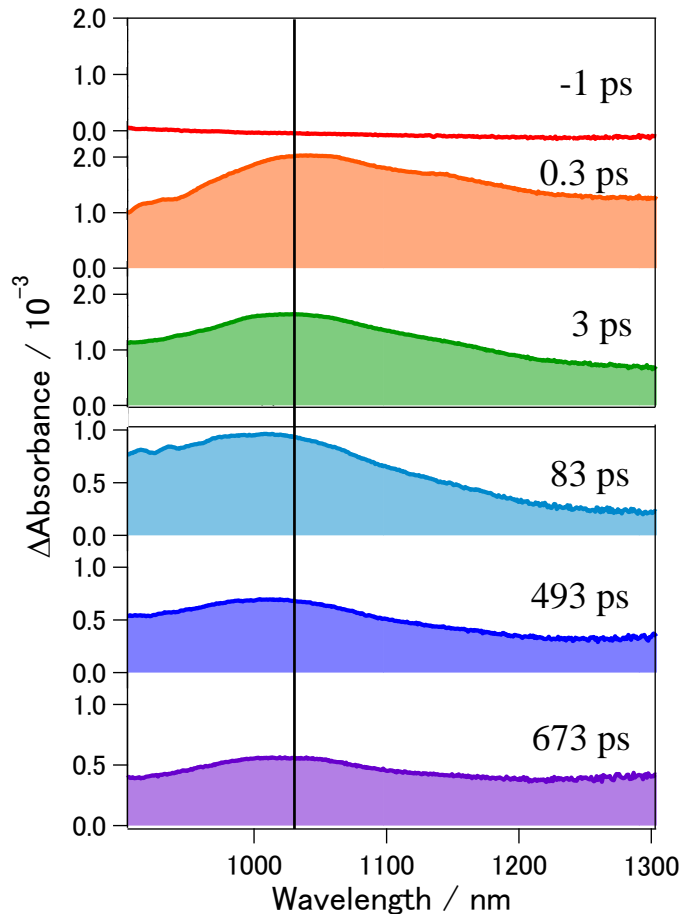


Fig.2 EggPC 中の BA の時間分解近赤外吸収スペクトル

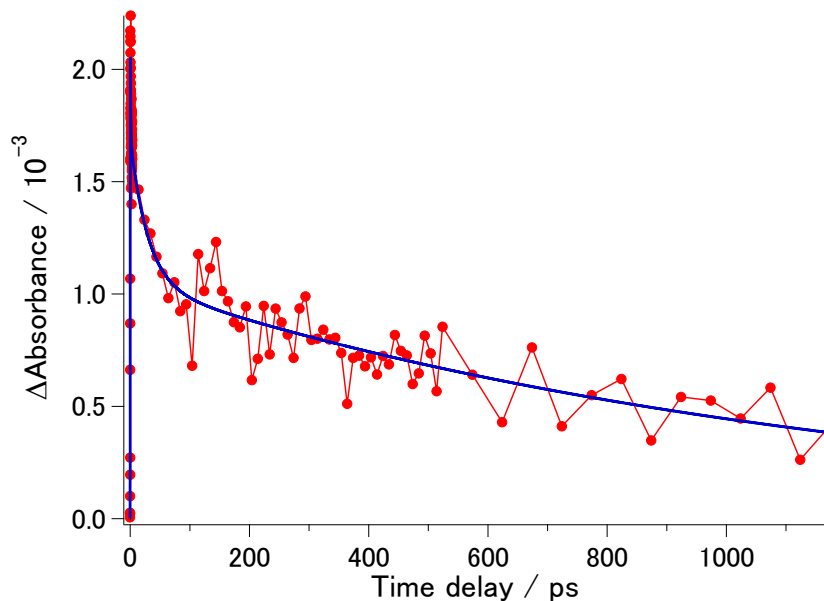


Fig.3 EggPC 中の BA の 1035 nm における吸光度変化の減衰曲線

## 軟 X 線発光分光法による 水溶液中の水酸化物イオンと鉄の会合体の選択的電子状態観測

(理化学研究所 放射光科学総合研究センター)

徳島 高, 堀川 裕加

Selective electronic state observation of a glycine complex in aqueous solution  
using X-ray emission and absorption spectroscopy

(RIKEN SPring-8 center)

Takashi Tokusuhima, Yuka Horikawa

### はじめに

電子は物質の性質を決める重要な要素であり、溶液中の分子の電子状態は化学反応の観点から重要である。近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟 X 線を用いた吸収分光法(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)、発光分光法(XES: X-ray emission spectroscopy)、あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。特に、X 線を使った吸収、発光分光法は、元素選択的な観測が可能で、溶液のような多成分系においてもその威力を発揮する。我々は、大気圧下の液体をそのまま観測することが可能な、軟 X 線発光分光に注目し、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において実験装置、実験手法の開発を進めてきた<sup>1-5</sup>。これまでに純液体(水、酢酸)<sup>6-9</sup>、溶液(酢酸、アミノ酸、炭酸)<sup>2, 10-14</sup>あるいは有機溶媒中の水<sup>15, 16</sup>を対象とした電子状態の研究を行い、これらの基礎的な研究成果を元に、溶液中の会合体の研究を現在進めているところである。

本発表では、鉄イオンと水酸化物イオンの会合体の選択的電子状態観測について報告する。FeCl<sub>3</sub> を水に溶かすと加水分解し水酸化物イオンとの会合体の形で溶液中に溶解する。軟 X 線を使った分光実験の先行研究例としては、Fe イオンの吸収スペクトルに関する報告があるが、配位している水酸化物イオンに関する報告はない。本研究では、選択的励起によって FeCl<sub>3</sub> 水溶液中に形成される会合体の水酸化物イオンの選択的電子状態観測を行ったので、その測定結果について報告する。

### 原理

軟 X 線発光分光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測する手法である(図1参照)。内殻正孔の寿命は、軽元素の場合、数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移する。この時に余剰エネルギーが軟 X 線領域の光として放出される現象が軟 X 線発光である。軟 X 線発光における発光の光エネルギーは、内殻と価電子の準位の差に相当するため、軟 X 線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。

### 実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームライン a ブランチで行われた。液体試料の測定には、厚さ 150nm の SiC 薄膜を窓材として使用するフローセルを用いた。溶液試料は、試薬

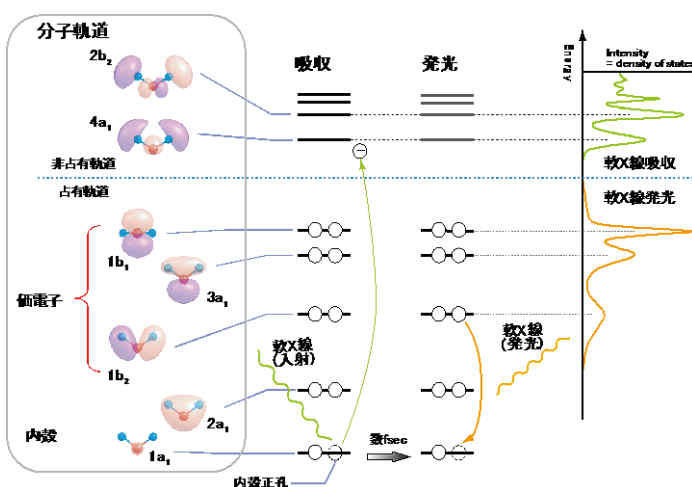


図1. 軟 X 線吸収と発光の概念図

軟 X 線発光、吸収の原理および得られるスペクトルと分子軌道の関係を水分子を例にして模式的に示した。

(FeCl<sub>3</sub> 和光純薬工業から購入)を超純水(Milli-Q 水)に溶かして調製した。試料は 10ml 程度の量を調製しポンプによってフローセル内を流し循環させた。XAS 測定は、電子の影響を除去するための負電位を印加したメッシュを備えたフォトダイオードを用いた全発光収量法による測定である。XES 測定は、以前に開発を行った回折格子を使った軟X線発光分光器<sup>5</sup>を用いた。O1s 領域の XES 測定のエネルギー分解能は約 2000E/dE である。

### 結果と考察

図2に示したのはO1s領域のXASスペクトルである。531~533eVの領域に、FeCl<sub>3</sub>の濃度とともに増加するピーク構造が観測される。ピーク的位置は、水酸化ナトリウム水溶液の水酸化物イオン(OH)の吸収ピークに近いことから、スペクトルと近いことから、Feイオンに配位している水酸化物イオンの吸収であると考えられる。

吸収スペクトルで観測されたピークに励起エネルギーを合わせて(図2中のAとBのエネルギーで測定)、軟X線発光測定を行った。図3に軟X線発光の測定結果を示す。ピークの帰属をはっきりさせるために、垂直偏光、水平偏光それぞれの偏光において測定を行い偏光依存性を観測した。水酸化ナトリウム水溶液の測定結果から、この領域には2本のピーク構造が観測されることが分かる。FeCl<sub>3</sub>水溶液の測定結果には、ピークの構造は幅が広がってはいるが、水酸化物イオンとほぼ対応する構造が観測された。この結果から、XASスペクトルのピーク構造はFeイオンに配位している水酸化物イオンの吸収であると考えられる。興味深いことに、図2に示した吸収スペクトルのAとBのエネルギーで測定した発光スペクトルは形状は似ているが、偏光依存性には差異がある。これはFeイオンへの水酸化物イオンの配位に複数の形態が存在することを示唆していると考えている。

### 参考文献

- 1) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**, 063107 (063101-063105).
- 2) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌*, 2008, **63**, 852-857.
- 3) 徳島高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛埴, *放射光*, 2010, **23**, 358-369.
- 4) 徳島高, 堀川裕加, *応用物理*, 2011, **80**, 898-902.
- 5) T. Tokushima, Y. Horikawa and S. Shin, *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, **82**, 073108.
- 6) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 387-400.
- 7) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada *et al.*, *PCCP*, 2009, **11**, 1679-1682.
- 8) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa *et al.*, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2010, **177**, 192-205.
- 9) T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 044517-044517.
- 10) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada *et al.*, *PCCP*, 2009, **11**, 8676-8679.
- 11) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, **78**, 044802.
- 12) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya *et al.*, *PCCP*, 2010, **12**, 9165-9168.
- 13) Y. Horikawa, H. Arai, T. Tokushima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **522**, 33-37.
- 14) Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi *et al.*, *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **189**, 9-12.
- 15) H. Arai, Y. Horikawa, K. Sadakane *et al.*, *PCCP*, 2012, **14**, 1576-1580.
- 16) T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi *et al.*, *PCCP*, 2014, **16**, 10753-10761.

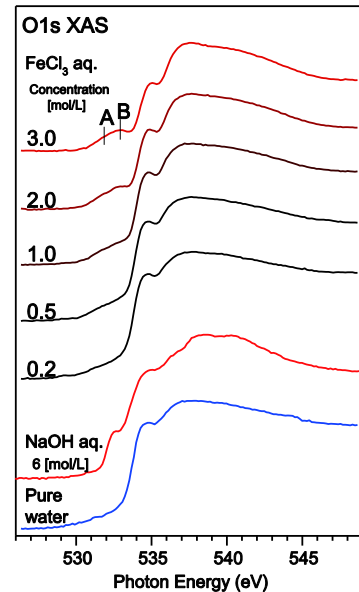


図2 FeCl<sub>3</sub>水溶液のXASスペクトルの濃度依存性および比較のための純水とNaOH水溶液のスペクトル

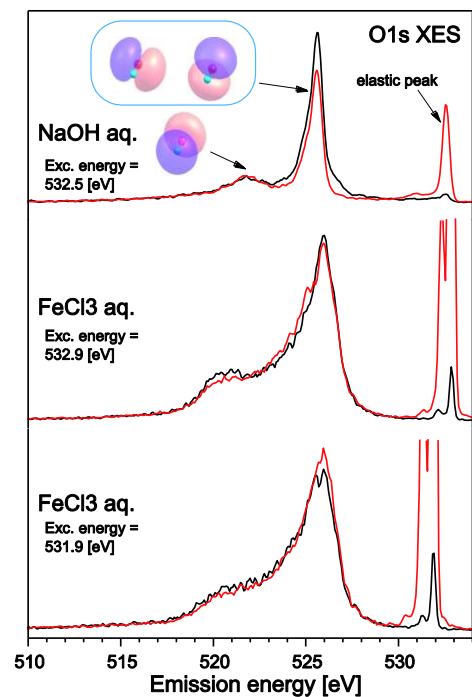


図3 FeCl<sub>3</sub>水溶液のXESスペクトルおよび比較のためのNaOH水溶液のスペクトル。励起エネルギーはXAS測定の結果を元に決定された。

## 4P048

### アミロイド結合性を有するコンゴレッドの会合体形成メカニズムの検討

(東京理科大・薬<sup>1</sup>, 国際医療福祉大学・薬<sup>2</sup>) ○飯島 羽<sup>1</sup>, 和田 崇<sup>1</sup>, 大黒 桃子<sup>1</sup>,  
岡山 有稀子<sup>2</sup>, 島田 洋輔<sup>1</sup>, 後藤 了<sup>1,2</sup>

### Study of associative mechanism of Congo Red with the amyloid-binding

(Tokyo University of Science<sup>1</sup>, International University of Health and Welfare<sup>2</sup>) ○Tsubasa Iijima<sup>1</sup>,  
Takashi Wada<sup>1</sup>, Momoko Daikoku<sup>1</sup>, Yukiko Okayama<sup>2</sup>, Yohsuke Shimada<sup>1</sup>, Satoru Goto<sup>1,2</sup>

#### 【背景・目的】

アルツハイマー病をはじめとするアミロイドーシスはアミロイドの凝集がその発現に大きく関与すると考えられているが、その凝集のきっかけについては詳細が明らかになっていない。アゾ色素の一種であるコンゴレッド (CR) はアルツハイマー病の原因と考えられているアミロイドベータに特異的に結合し、その凝集を抑制することが知られている<sup>1</sup>。また、CR はアミロイドと同様に単独で会合体を形成する性質を持つ<sup>2</sup>。そこで我々は、CR とアミロイドの自己会合メカニズムに類似性があると仮定し、CR の会合体形成メカニズムを解明することによってアミロイドーシスに関する病理学的知見を得ることができると考えた。本研究では、CR の水溶液中での溶存状態および会合体形成のメカニズムについて検討を行った。

#### 【実験】

<pHによる紫外可視吸光スペクトルの変化> イオン強度  $I = 0.35$  における種々の pH (pH 1.9 ~ 12.2) での 24  $\mu\text{M}$  の CR 溶液の紫外可視吸光スペクトルを測定した。各サンプルの pH は広域緩衝液 (0.02 M) を用い、イオン強度は NaCl を用いて調整した。

<紫外可視吸光スペクトルの経時変化> イオン強度  $I = 0.35$  における種々の pH (pH 3, 4, 5, 6) での 24  $\mu\text{M}$  の CR 溶液の調製直後 (10 min) および 2, 4, 6, 8, 10, 12 時間後における紫外可視吸光スペクトルを測定した。各サンプルの pH はクエン酸緩衝液 (0.1 M) を用い、イオン強度は NaCl を用いて調整した。

#### 【結果と考察】

Fig. 1 に pH 1.9~12.2 における CR の紫外可視吸光スペクトルを示した。Fig. 1 からは多くの pH 指示薬に見られる等吸収点が見られなかった。これは、会合体形成による三成分目の構造が水溶液中に溶存していることが示唆された。

次に Fig. 1 のスペクトルデータを用いて、特異値分解法による解析を行った。その結果、三成分の単独スペクトルが分離された。さらに  $pK_a = 4.9$

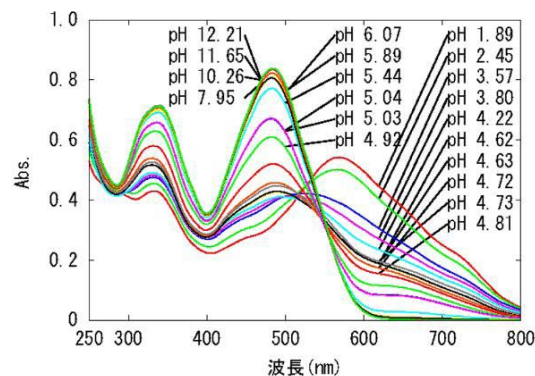


Fig. 1. pH 1.9~12.2 における CR の UV-Vis スペクトル

であることも明らかになった (Fig. 2)。

Fig. 3 には各 pH における紫外可視吸光スペクトルの経時変化を示した。すべての pH において時間経過とともに吸光度の低下が見られた。これは難溶性の凝集体を形成、沈殿したことによるものと考えられる。さらに、 $pK_a$  よりも酸性側の pH 3 (a)、pH 4 (b) の条件および塩基性側の pH 6 (d) の条件では、スペクトルの形状は変化しなかったのに対し、 $pK_a$  付近である pH 5 (c) の条件ではサンプル調製から 2 時間後にスペクトルの形状が変化した。変化したスペクトルは

Fig 1 では確認されないものであった。この結果から  $pK_a$  付近の pH では酸解離によって生じる二つの構造からなるヘテロ二量体の形成を予想した。つまり、水溶液中で水溶性の二量体を形成し、その後二量体同士が集まって難溶性の凝集体を形成すると考えた。

以上の結果から、CR 溶液中には酸解離によって生じる単分子のアニオン型および両性イオン型とそれらが会合して形成される二量体の三成分が溶存していると考えられた。単量体から二量体となり、その後凝集体が形成されると仮定すると、pH によって凝集速度が異なることから静電的反発の強さが二量体および凝集体形成に関与していることが示唆された。

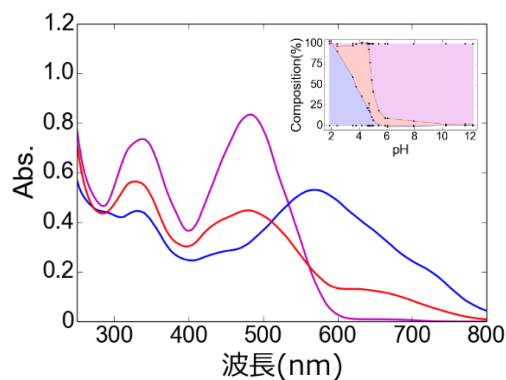


Fig. 2. 特異値分解によるスペクトル解析

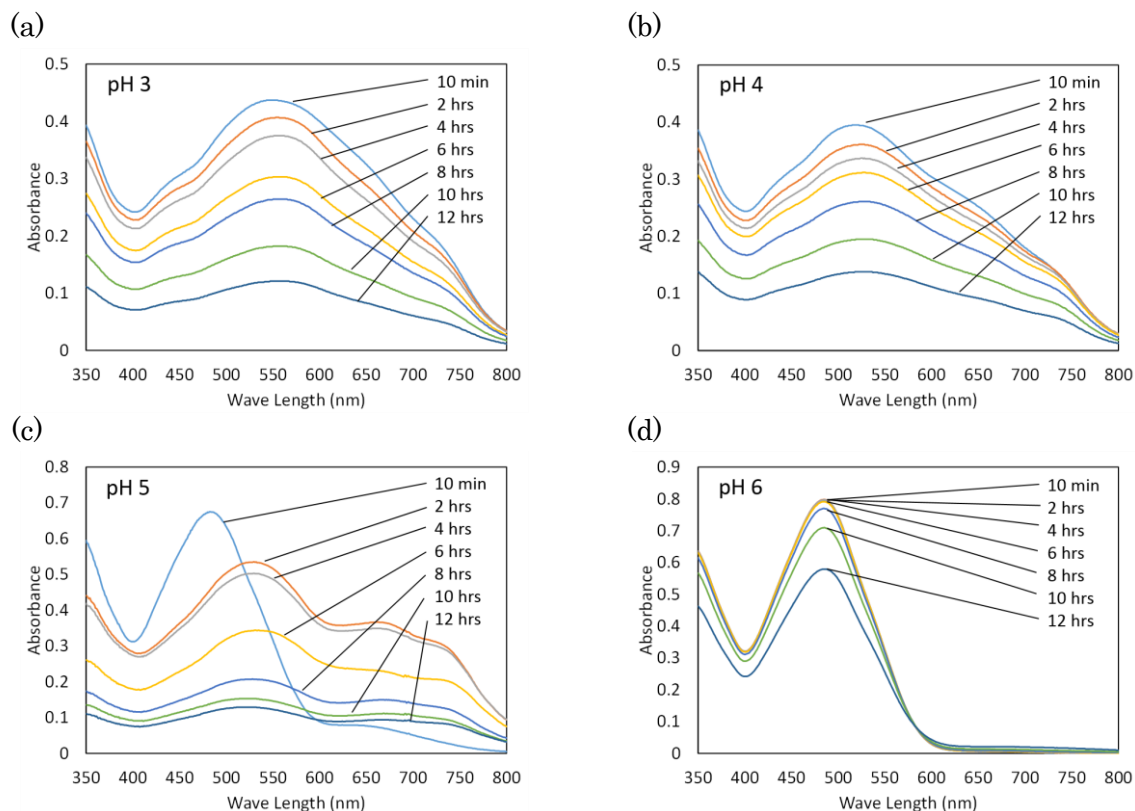


Fig. 3. 各 pH におけるスペクトルの経時変化 ( $I = 0.35$ )

#### 【参考文献】

1. Lorenzo. A., Yankner B.A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1994**, *91*, 12243-12247.
2. Skowronek. M, et al, *Biopolymers*, **1998**, *46*, 267-281.

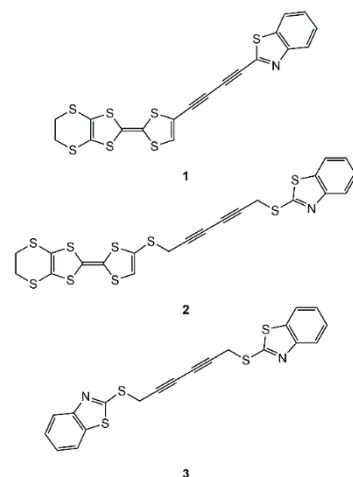


4P049

## ジアセチレンスパーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子 およびベンゾチアゾール対称型分子を用いた光機能性物質の開発

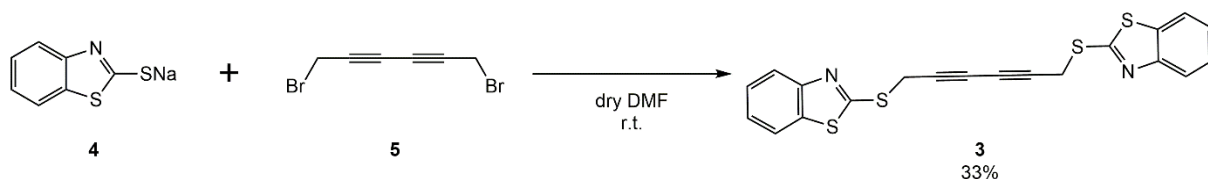
(大阪府立大院・理) ○谷口 翔平, 藤原 秀紀

【序】我々は外場応答型分子性伝導体の開発を目的とし、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、高い電子供与性を有するテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に、強い蛍光性を有する光応答性部位であるベンゾチアゾール (BTA) を導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討してきた [1]。このような複合分子では、光照射により、BTA 部位の電子が励起され、TTF 部位から BTA 部位への分子内電子移動が起こる。その結果、電荷分離状態が形成され、キャリアが発生することで光誘起伝導性の発現が期待できる [2]。一方、ジアセチレン化合物は古くから、固相重合に用いられており、 $\gamma$ 線などの照射により、ポリジアセチレン (PDA) 骨格の形成が可能となる [3]。そこで TTF-BTA 複合分子および BTA 対称型分子において、このような固相重合によるポリマー鎖の形成が実現できれば、従来のファンデルワールス力による積層構造を通じたキャリア移動だけでなく、ポリマー鎖の共役系を通じたキャリア移動も可能となり、高い伝導性や光応答性の発現が期待される。



今回、TTF-BTA 複合分子 1-2 に続き、BTA 対称型分子 3 について合成とその物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】分子 3 は Sodium 2-mercaptobenzothiazole (4) と 1,6-Dibromo-2,4-hexadiyne (5) の反応により収率 33% で得られた。



ジアセチレンの固相重合は、ジアセチレン部位が一直線上に配列し、ジアセチレン部位間の距離が 5 Å、配向軸とジアセチレンのなす角が 45° に近い場合に、比較的容易にポリマー骨格を形成することが知られている (図 1) [3]。以前に合成した分子 1 の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-hexane からの再結晶により得られた結晶では、ジアセチレン部位が一直線上に配列しておらず、重合に適した積層構造ではなかったため、光照射によるポリマー骨格の形成は生じなかった (図 2)。

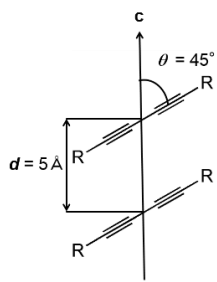


図 1 PDA の形成条件

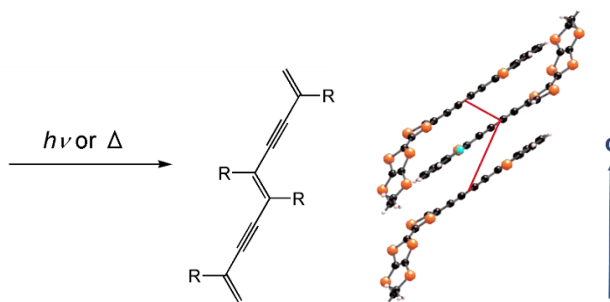


図 2 1 の結晶構造

今回合成した分子 **3** の単結晶は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / n\text{-heptane}$  からの再結晶により得られ、結晶系は Triclinic、空間群は P-1 であり、結晶学的に独立な分子 A, B が存在していた。図 3-1, 2 に示すように、独立した分子 A, B それぞれが a 軸に沿って比較的 PDA の形成条件に近い積層構造を構築していた。

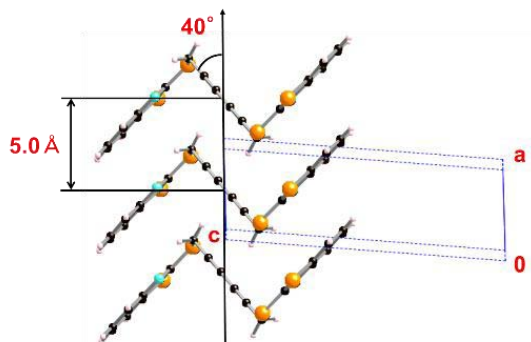


図 3-1 **3** の結晶中の分子 A の配列構造

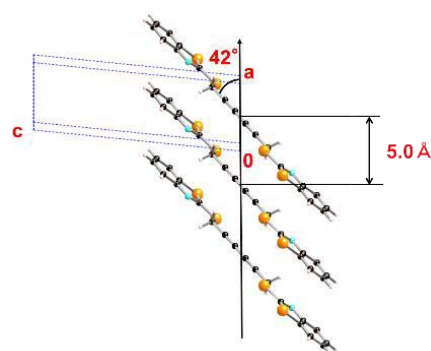


図 3-2 **3** の結晶中の分子 B の配列構造

分子 **3** の単結晶に 300-600 nm の白色光を 1 時間照射すると、結晶の色が薄青色から黒色に変化した (図 4)。拡散反射スペクトルを測定することにより、光照射前後での光吸収の変化を調べると、300-700 nm の波長域の吸収が大幅に増大しており、分子構造に変化が起きていると考えられた (図 5)。

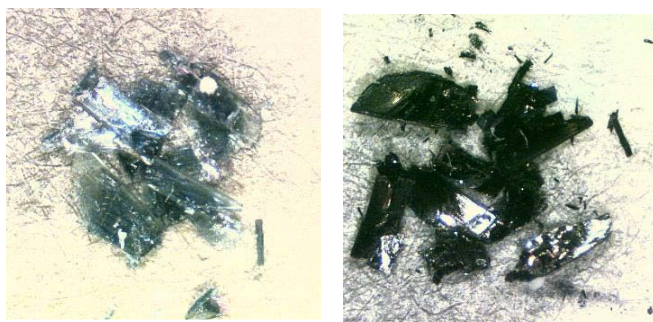


図 4 **3** の光照射前 (左) と後 (右) での色の变化

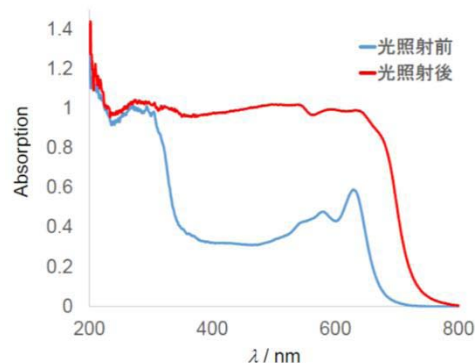


図 5 **3** の光照射前後での拡散反射スペクトル

そこで、光照射後の分子 **3** の単結晶 X 線構造解析を行うと、空間群や格子定数はほとんど変化しなかったが、先ほど図 3 で示した積層構造のうち分子 B の配列構造についてのみ、光を照射し続けることで、徐々にポリマー化が進行し、その Population analysis から、最終的には約 40% の分子 B にポリマー骨格形成が観測された (図 6)。一方、分子 A の方では全くポリマー化は観測されず、より PDA 形成条件に近い分子 B のみポリマー化する結果が得られた。

当日はこの分子 **3** の光伝導性についても報告する予定である。



図 6 分子 B の光照射によるポリマー化

[引用文献]

[1] S. Yokota *et al.*, *Inorg. Chem.*, 52, 6543-6550 (2013) .

[2] K. Tsujimoto *et al.*, *New J. Chem.*, 38, 406-418 (2014) .

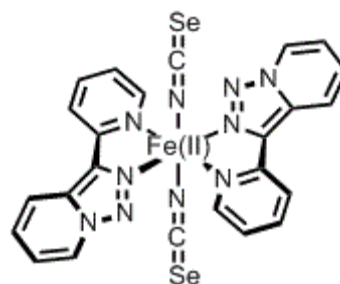
[3] V. Enkelmann, "Polydiacetylenes", *Adv. Polym. Sci.*, 63, Springer-Verlag, Berlin (1984)

$^{77}\text{Se}$  MAS-NMR 法による

## スピנקロスオーバー錯体の相互変換の研究

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>)○青木 太佑<sup>1</sup>, 丸田 悟朗<sup>2</sup>, 武田 定<sup>2</sup>Interconversion of a spin crossover complex  
studied by  $^{77}\text{Se}$  MAS-NMR(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ. <sup>1</sup>Faculty of Science, Hokkaido Univ. <sup>2</sup>)○Taisuke Aoki <sup>1</sup>, Goro Maruta <sup>2</sup>, Sadamu Takeda <sup>2</sup>

【序】鉄やコバルトなどの一部の遷移金属を中心とする錯体は、熱や光、圧力によってスピン状態が変化する。これをスピנקロスオーバー (SCO) という。SCO錯体には、大きく分けてabrupt型とgradual型の二種類が存在する。典型的なgradual型は結晶内の高スピン (HS) 錯体と低スピン (LS) 錯体の熱平衡として説明できるのに対して、典型的なabrupt型は結晶構造の明確な一次相転移を伴うHSからLSの間の変化である。図1に示した  $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$  は、3 K幅のヒステリシスを伴う一次相転移を

図 1.  $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ 

起こし、転移温度 $\pm 50$  Kの範囲で比較的緩慢に有効磁気モーメントが変化する (図2) ことから、abrupt型とgradual型の間接的なSCO錯体であると考えられる。本研究では、相転移温度近傍でのHS錯体とLS錯体の相互変換速度を見積もることを目的とし、 $^{77}\text{Se}$  MAS-NMR測定を行った。

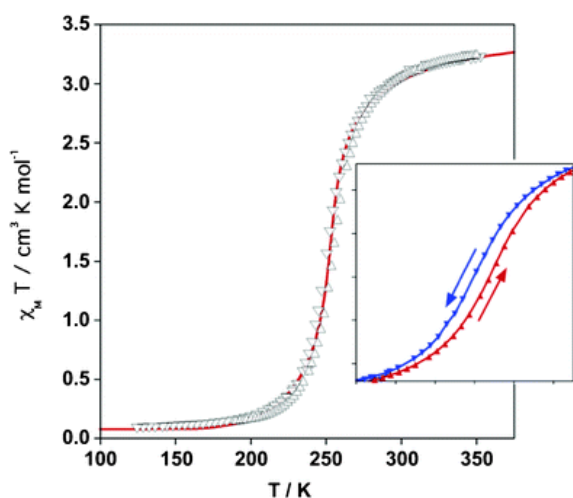
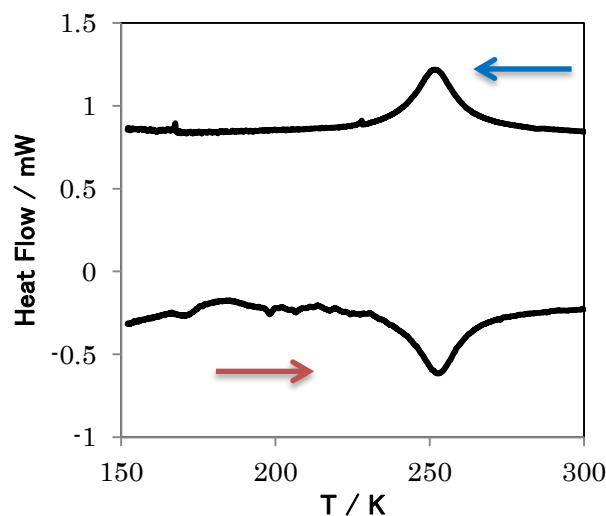
図 2.  $\chi_M T$  プロット<sup>(1)</sup>

図 3. DSC 測定結果

(1) Zulema Arcis-Castillo, *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.*, (2013), **15**, 3455–3462.

【実験】 $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ を文献(1)に従って合成した。その後、合成した $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ がSCO相転移を起こすことをDSC測定によって確認した(図3)。この時に確認した相転移温度を中心として、 $^{77}\text{Se}$  MAS-NMR測定を行った。

【結果と考察】相転移温度である250 Kを中心として $^{77}\text{Se}$  MAS-NMR測定を行ったところ、図4のような結果が得られた。図5に、高温相と低温相のピークの位置を緑枠で示した。この図より高温相である360 K及び328 Kと低温相である193 Kとでは異なる位置にピークが出ていること、試料回転数8 kHzに対応するスピニングサイドバンドが明確に出ていることがわかる。ここで、図2より328 K及び360 KではHS錯体の、193 KではLS錯体のフラクションが大きいいため、図5の高温相に見られるピークはHS錯体の、低温相に見られるピークはLS錯体のものである。

224 K~297 Kのピークがブロードであることは、HS錯体とLS錯体の相互変換と関連付けられる。250 KのNMRスペクトルは非常にブロードであるために、スピニングサイドバンドが確認できない。これはつまり、相転移温度近傍でのHS錯体とLS錯体の相互変換速度が、高温相や低温相での速度よりも速いからだと考えられる。スピニングサイドバンドが潰れて見えなくなるということは、各ピークの半値全幅がスピニングサイドバンドの間隔よりも大きい、つまり、相互変換速度が試料回転数よりも大きいということである。今回の試料回転数は8 kHzであるので、相互変換速度が10 kHz以上であると見積もることが出来る。また、224 K~297 KのピークにはHS錯体のピークが上向きに、LS錯体のピークが下向きに出ているが、これらのピークが別々に見えているということは、各ピークの半値全幅はシフト差よりも小さいということである。HS錯体とLS錯体のピークのシフト差は250 Kで733 ppmであり、42 kHzに相当する。ピークの半値全幅は相互変換速度に対応していると考えられるので、相互変換速度は50 kHz以下であると見積もることが出来る。以上より、 $[\text{Fe}(\text{tzpy})_2(\text{NCSe})_2]$ の相転移温度でのHS錯体とLS錯体の相互変換速度は10 kHz~50 kHzであると見積もった。

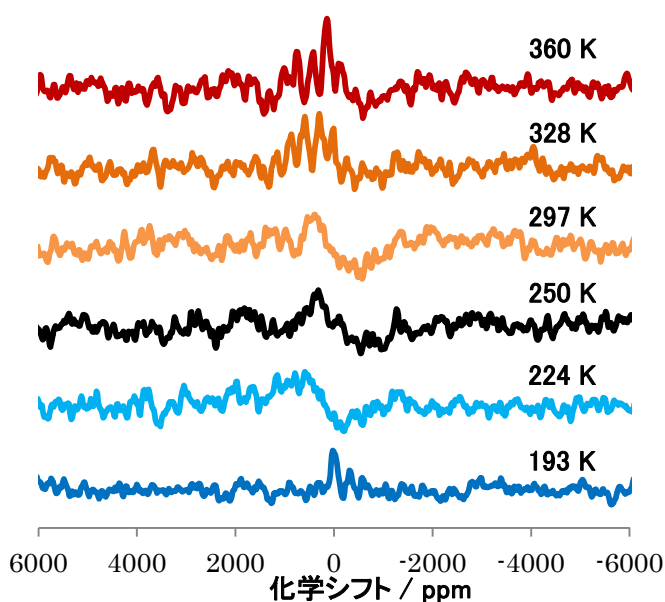


図4.  $^{77}\text{Se}$  MAS-NMR スペクトル

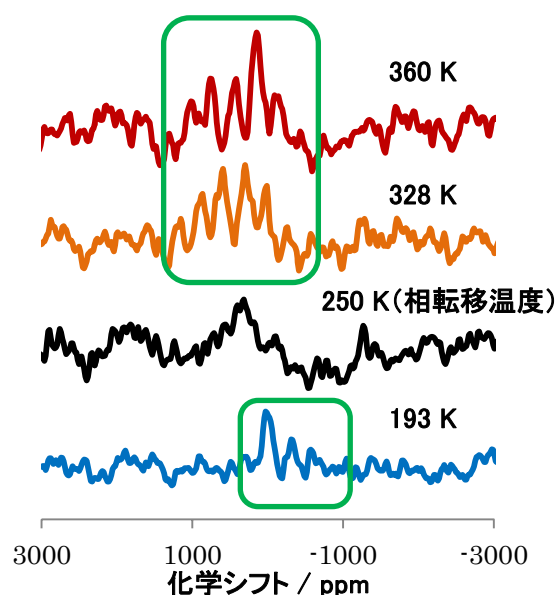


図5. HS錯体とLS錯体のピーク