

2B07 超高速時間角度分解光電子分光法による 水和電子の励起状態ダイナミクスの研究

(京大院・理) ○唐島秀太郎, 山本遥一, 鈴木俊法

Resolving non-adiabatic dynamics of hydrated electrons using ultrafast photoemission anisotropy

(Kyoto U.) ○Shutaro Karashima, Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki

<序> 水和電子は、電子が液体の水に捕捉されて形成される負イオンクラスター的な化学種である。この化学種は、量子論的な溶質である電子が極性溶媒と相互作用する系として分子科学的に興味深いだけでなく、その励起状態は分子への解離性電子付着に関与するという説もある。そのため、放射線化学や生物学の観点からも重要である^[1]。励起電子状態(p 状態) から基底電子状態(s 状態) への内部転換は、過去に P. Barbara を始めとする研究者によって過渡吸収分光法でも行われているが、s, p 状態の信号の判別が困難なため、断熱モデル・非断熱モデルの二つの解釈が共存している。時間分解能 60 fs で内部転換を実時間観測すると共に、光電子の放出角度異方性に注目して、二つの電子状態の判別を試みた。我々は、以前の研究で既に水和電子の s 状態からの光電子放出は異方性を示さないことを報告している。^[2]したがって、本研究の一つのポイントは p 状態が角度異方性を示すかという点にあった。

<実験> 0.3 M の NaBr 水溶液を直径 15 ミクロンの液体流として光電子分光装置に導入し、液体流に対して 3 つ (200 nm, 700 nm, 350 nm) のフェムト秒パルス照射した。200 nm のパルスで Br⁻ を CTTS (Charge transfer to solvent) 状態に励起して電子を水中に脱離させ、s 状態の水和電子を生成した。次に、200 ps の遅延時間(Δt_{12})において水和電子を熱的に緩和させた後、700 nm のパルス照射して p 状態へ励起し、遅延時間(Δt_{23})を変えながら 350 nm のパルスで p 状態から電子を放出させた。700 nm および 350 nm のパルスの交差相関は 60 fs である。電子の運動エネルギー(PKE)分布は、飛行時間型エネルギー分析器を用いて測定した。角度分解測定ではプローブ光(350 nm)の直線偏光を電子の検出方向に対して傾けて光電子の放出角度異方性を測定した。

<結果・考察> 図 1(a)に PKE 分布の時間発展を示す。高 PKE 成分は 100 fs 以内に減衰するが、低 PKE 成分は数百 fs まで強度が続き、明らかに緩和速度の異なる 2 成分が存在する。そこで、二重指数関数でグローバルフィットを行ったところ、時定数は 60 fs と 550 fs と算出され、それらの成分スペクトルは図 1(b)のように抽出された。短寿命の τ_1 成分は p 状態であると考えられるが、長寿命の τ_2 成分は『p 状態内で溶媒緩和した状態』と『既に内部転換した後の s 状態の高振動状態』のいずれかである。しかし、この帰属を PKE だけから行うことは難しい。そこで、probe 光の直線偏光を検出器に対して異なる角度に傾けた状態で測定を行い、光電子強度を比較した。(図 2 散布図) その結果、高 PKE 成分は明らかな偏光依存性を示したが、低 PKE 成分は偏光依存性を示さなかった。さらに、図 1(b)で抽出した τ_1 成分のみが異方性を示すと仮定してシミュレーションを行うと、図 2 の測定結果と非常に良く一致した (図 2 実線)。よって異方性を示す τ_1 成分は p 状態、等方的である τ_2 成分は s 状態であると結論付けることができる。これらの実験結果を総じて、p から s 状態への内部転換は 60 fs で起きることが結論される。これは、先に提案されている非断熱モデルに相当する。

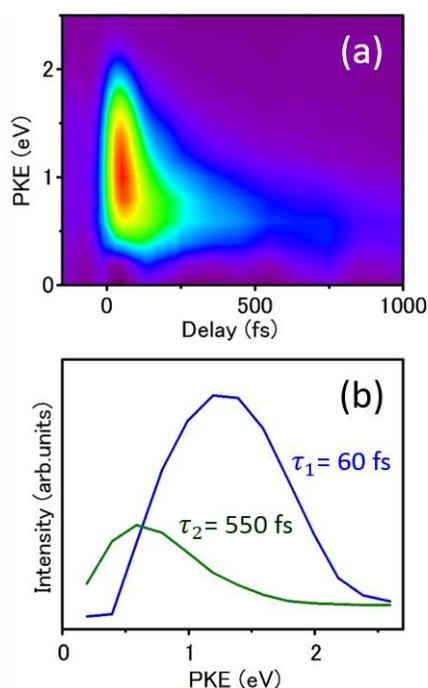


図1.(a) 励起状態水和電子のPKE時間発展図
(b) フィッティングにより算出されたPKEスペクトル

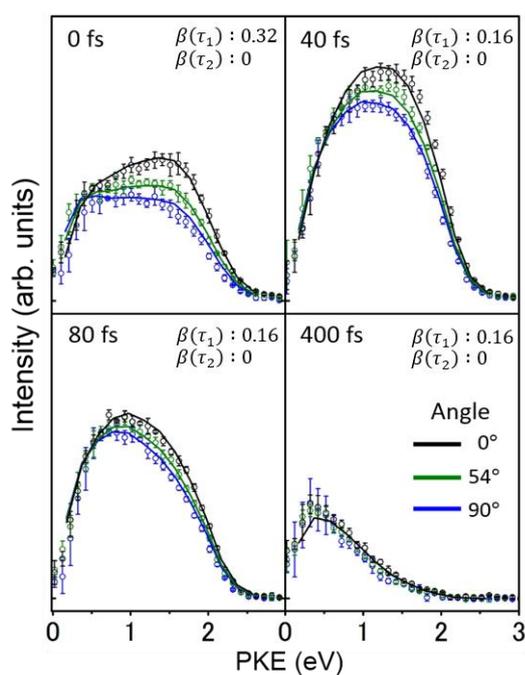


図2. 各Delay 地点での角度分解結果と再現スペクトル
 $I(\theta) \propto \left\{ 1 + \frac{\beta}{2}(3\cos^2\theta - 1) \right\} \times \text{“}\tau_1\text{成分”} + \text{“}\tau_2\text{成分”}$

[参考文献]

- [1] L. Turi et al., Chem. Rev. 112, 5641–5674 (2012).
- [2] Yo-ichi Yamamoto et al., Phys. Rev. Lett., 112, 187603 (2014)

遷移金属錯体における励起状態構造と光機能

(JST さきがけ¹, 東工大理学院²)○恩田 健^{1,2}, 田中 誠一², 向田 達彦², 船木 将孝²

Excited-state structures and photofunctions of transition metal complexes

(JST-PRESTO¹, Tokyo Tech²) ○Ken Onda^{1,2}, Sei'ichi Tanaka², Tatsuhiko Mukuta², Masataka Funaki²

【序】遷移金属錯体は、光増感体、光触媒などとして多くの光機能性物質において重要な役割を果たしている。従来、このような金属錯体における励起状態の研究は、主に吸収発光スペクトル測定、発光寿命測定および量子化学計算によって行われてきた。また最近では時間分解赤外分光(TR-IR)も用いられるようになってきているが、実際に測定される信号は CO や CN 伸縮振動に限られている[1]。しかしながらこれら従来の手段から得られる情報は、おもに配位子上の電荷分布など電子状態に関するものにとどまり、同様に重要な分子構造については、ほとんど議論されてこなかった。我々はこれまでに希薄溶液や水溶液においても金属錯体における指紋領域(1000 - 1700 cm^{-1})の TR-IR スペクトルが測定できることを示し[2-4]、さらに量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較から、従来の手段では不可能だった中心金属励起状態の直接観測[4]や分子構造の詳細な議論[3]ができることを示してきた。

本研究ではこの手段を、効率の良い CO_2 還元光触媒として知られる一連のアリールホスフィン $\text{Re}(\text{I})$ ジイミンカルボニル錯体(図1)へ適用した。これらの錯体は、アリール基の数や種類の違い[5]や多核化[6]により、その吸収波長、発光波長、発光寿命などの光物理的性質および CO_2 還元反応における反応性などの光化学的性質を大きく変えられることが知られている。しかしながらその原理については、アリール基、ジイミン基間の π - π 相互作用が予想されているもののその詳細はわかっていなかった。そこで我々は TR-IR を用いて、これらの錯体における光励起状態の電子状態および分子構造を系統的に研究した。その結果、励起状態における分子構造変化とその光物理、光化学的性質に密接な関係があることが明らかになった。

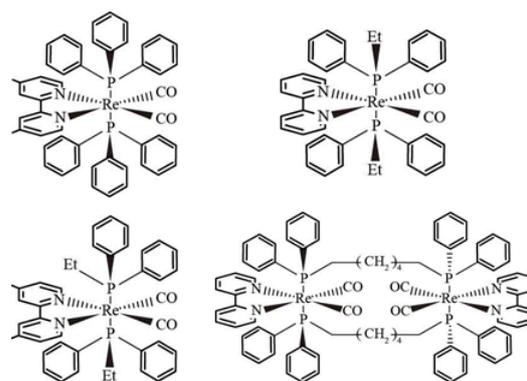


図1. 本研究で測定した試料

【実験】TR-IR 測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 120 fs, 1 kHz)を光源としたポンプ・プローブ法により行った。ポンプ光は光源の第二高調波(400 nm)を用い、プローブ光は光源から光パラメトリック増幅、差周波発生により発生させた広帯域中赤外パルス光(1000-4000 cm^{-1} , $\Delta\nu = 150 \text{ cm}^{-1}$)を用いた。試料溶液を透過した赤外パルスは、19 cm 分光器により分散させたのち 64 チャンネル MCT 赤外検出器により検出した。測定の

波数分解能は 2 cm^{-1} 、時間分解能は 120 fs 程度である。量子化学計算は Gaussian09 を用い、mPW1PW91/ LANL2DZ のレベルで行った。振動スペクトルシミュレーションは、基底状態(S_0)、励起状態(T_1)それぞれの最適化構造をもとに行った。また錯体試料は、東工大の石谷治教授のグループより提供いただいた。

【結果と考察】 図 2 には結果の一例として、フェニル基が3つ付いた錯体の基底状態と励起状態のフロンティア軌道および分子構造変化を示した。フロンティア軌道の変化からは、光励起により Re からジイミン(dmb)への電荷移動が起こっている一方、フェニル基の電子状態はほとんど変化していないことがわかった。にもかかわらず構造変化は、電荷が大きく変化した P-Re-P 結合角だけでなく、電荷の変化がほとんどないフェニル基の回転角も大きく変化した。さらにフェニル基の水素のみ重水素に置換した測定から、フェニル基の回転のみ 30 ps 遅れて起こることも分かった。

2核リング状錯体においても同様な解析を行ったところ、2核のうち一方の錯体内においてのみ光励起により Re からジイミンへの電荷移動が起こっており、また単核錯体と同様 P-Re-P 結合角の大きな変化が見られた。その一方で、やはり電荷変化のない方の錯体でも構造の大きな変化が見られた[7]。

これらの結果は、光励起に伴い P-Re-P 結合のみが電荷変化により構造変化を起こし、他の部分はそれにより生じた立体的な不安定化を解消するように構造変化をすると考えると説明ができる。また同様な考え方で各錯体の光物理、光化学的性質の違いも説明可能であるが、その詳細は講演で紹介する。これら一連の研究により、複雑な配位子を持つ遷移金属錯体における励起状態の性質は、光励起に伴う構造変化およびそれにより生じた立体的な不安定化によって説明できることが分かった。このような立体的な効果による特異な励起状態ダイナミクスは π 電子系分子性結晶においても見出されている[8-10]。そこで、このこと考慮して分子設計を行えば、より効率的で安定な光機能性物質を開発することが可能となる。

【参考文献】

[1] J. M. Butler, et al. *Coord. Chem. Rev.* **251**, 492 (2007). [2] T. Mukuta, et al. *Inorg. Chem.* **53**, 2481 (2014). [3] S. Tanaka, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **313**, 87 (2015). [4] T. Mukuta, et al. *ChemistrySelect*, **1**, 2802 (2016). [5] T. Morimoto, *Chem. Eur. J.* **18**, 3292 (2012). [6] T. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13266 (2013). [7] S. Tanaka, et al. submitted for publication. [8] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5892 (2012). [9] N. Fukazawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13187 (2013). [10] K. Onda, et al. *Acc. Chem. Res.* **47**, 3494 (2014).

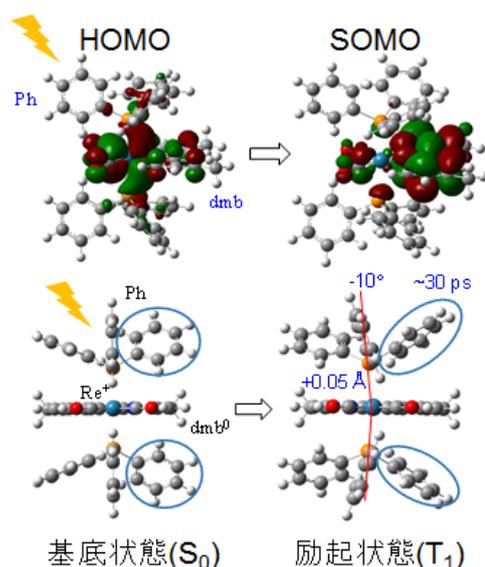


図2. トリフェニルホスフィンRe(I)錯体における基底状態および励起状態のフロンティア軌道と分子構造

磁性イオン液体の磁気光学スペクトル

(室蘭工大院工) 阿部 佑哉・○飯森 俊文

Magneto-optical spectroscopy of magnetic room-temperature ionic liquid

(Muroran Tech.) Yuya Abe, Toshifumi Iimori

【緒言】

磁化した物質は光との相互作用にもとづく様々な現象を示す。磁性体が示す円二色性は磁気円二色性(MCD)として知られ、磁気旋光性はファラデー効果とも呼ばれる。磁気光学効果の大きさは、基本的には物質の磁化の大きさと対応することから、光をプローブとして用いた磁気物性の評価が可能になる。これまでに我々は磁気光学スペクトルの測定装置を開発し、分子をベースとした磁性体をターゲットとして研究を行ってきた。¹⁻⁴⁾

磁性イオン液体は、難揮発性などイオン液体のユニークな特徴を持った分子磁性体であり、磁場に対する大きな応答性を示し、イオン伝導性と磁気物性が共存する物質として注目されている^{5,6)}。今回我々はイオン液体の新たな側面として、磁気光学効果に焦点を当てて研究を行った。

【実験手法】

磁気光学スペクトルの測定には、偏光変調法を用いた。キセノンランプを光源とし、分光器によって単色化した光を、偏光子を用いて直線偏光とし、さらに光弾性変調器を利用して偏光状態に変調をかけた。試料を透過した光について検光子を用いて特定の直線偏光方向の成分のみを検出した。光強度の変調成分(AC 成分)は、ロックインアンプを用いて測定した。また光強度の DC 成分は、A/D コンバーターを用いて測定した。分光器の波長、電磁石の電流値などを PC から制御するとともに、AC・DC 成分の測定値を PC に取り込んだ。各測定波長で偏光の変調の振幅が一定になるように光弾性変調器を制御し、光信号の AC 成分と DC 成分との比をとることによりファラデー回転角度を計算した。

試料として東京化成工業(株)から購入した 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferate ([C₄mim][FeCl₄])を用い、室温において実験を行った。

【結果と考察】

磁気光学効果の一つであるファラデー効果は、磁化した試料に直線偏光が入射したとき、

直線偏光の旋光が生じる現象である。ファラデー効果すなわち旋光角度 θ_F の大きさは磁界 H に比例することが知られており、 $\theta_F = VLH$ となる。ここで L は試料の厚さであり、比例係数 V はヴェルデ定数とよばれ物質固有の値である。磁界の方向が逆転すると旋光角の符号も反転する。

Fig. 1a に[C₄mim][FeCl₄]の吸収スペクトルを示す⁷⁾。[C₄mim]⁺の吸収バンドは、今回測定した波長領域よりも短波長側に現れることが知られており、533 nm および 688 nm などに極大を示す吸収バンドは、すべて Fe(III)原子の d-d 遷移に帰属することができる。Fig. 1b は [C₄mim][FeCl₄]に磁界をかけて測定したファラデー回転スペクトルである。観測する光の波長が長くなるとともにファラデー回転角の絶対値が減少してゆき、ゼロに漸近するような振る舞いが見られた。またファラデー回転角の大きさは磁界に対して線形依存性を示すことが分かった。ファラデー回転角の大きさは物質の磁化の大きさに対応して変化するが、過去の研究によれば[C₄mim][FeCl₄]は室温において常磁性であることが明らかとなっており⁵⁾、今回の実験結果はその結果と矛盾しない。さらに、様々な波長におけるヴェルデ定数を評価したところ、[C₄mim][FeCl₄]は液体の磁気光学材料として優れたポテンシャルを有することが明らかになった。

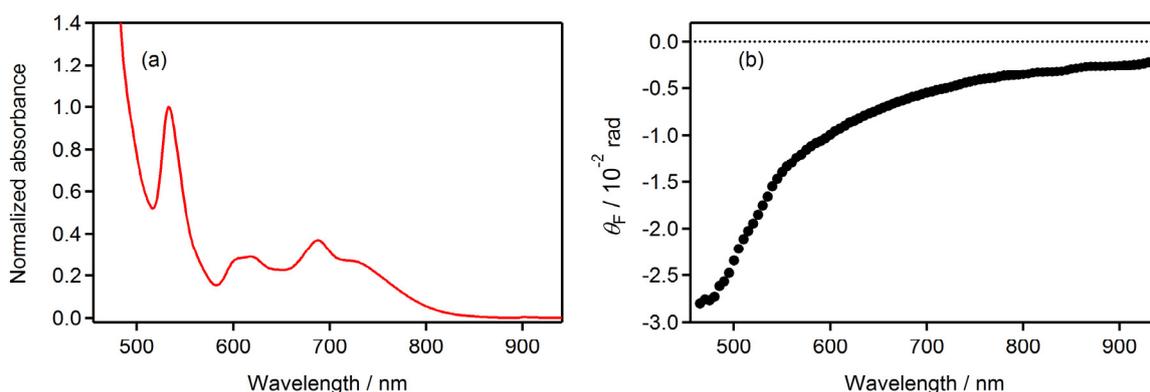


Fig. 1. (a) 吸収スペクトル, (b) ファラデー回転スペクトル⁷⁾.

【参考文献】

- 1) 阿部・本田・飯森：第9回分子科学討論会，3P032 (2015).
- 2) 谷・神田・上道・飯森：日本化学会第96春季年会，3E3-50 (2016).
- 3) 南部・飯森：日本化学会北海道支部2016年夏季研究発表会，A07 (2016).
- 4) 谷・神田・上道・飯森：日本化学会北海道支部2016年夏季研究発表会，A06 (2016).
- 5) Y. Yoshida, G. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1675 (2010).
- 6) S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 12 (2006).
- 7) T. Iimori, Y. Abe, *Chem. Lett.* **45**, 347 (2016).

2B10

コヒーレントな振動で帰属されるジシアノ金 n 量体($n \geq 3$)の水溶液中における超高速ダイナミクス

(富山大院理工*, 理研田原分子分光**) ○岩村宗高*, 木本健嗣*, 野崎浩一*, 竹内佐年**, 田原太平**

Ultrafast Dynamics of $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ Oligomers ($n \geq 3$) Assigned by Each Coherent Vibrations in Water

(Graduated School of Science and Engineering, University of Toyama*, Molecular Spectroscopy laboratory, RIKEN**) Munetaka Iwamura*, Kenshi Kimoto*, Koichi Nozaki*, Satoshi Takeuchi**, Tahei Tahara**

【序】ジシアノ金(I)錯体は水溶液中で金原子間相互作用に由来する 2~4 量体の会合体を形成する。この結合エネルギーは 0.1eV 程度だが、励起状態では金原子間に共有結合が生じ、より強固な発光性の会合体を形成する¹。最近、我々はジシアノ金(I)錯体水溶液を対象としてフェムト秒過渡吸収分光計測を行った^{2,3}。溶液の濃度および励起波長を調整することによって 2 量体もしくは 3 量体を選択励起すると、可視部の過渡吸収強度に選択励起された会合体の金原子間伸縮振動に帰属されるコヒーレントな振動が観測された。また、励起 3 量体では、可視部の過渡吸収強度が時定数 2 ps 程度で増大するのが観測された²。量子化学計算との比較から、この吸収の増大は金-金-金結合が曲がった構造から直線状の構造への変化に帰属された。

このようにジシアノ金(I)錯体は会合体の励起状態での構造変化を鋭敏に反映する吸収帯を示すことから、その構造変形過程を分光学的手法で実時間観測できる系として注目される。最近我々は、テトラエチルアンモニウム塩化物 (Et_4NCl) を加えたジシアノ金水溶液で、基底状態の会合度が著しく増大することを見出した⁴。本研究では、この Et_4NCl の共存する水溶液中におけるジシアノ金会合体の励起状態ダイナミクスをフェムト~ナノ秒過渡吸収分光法で観測した。

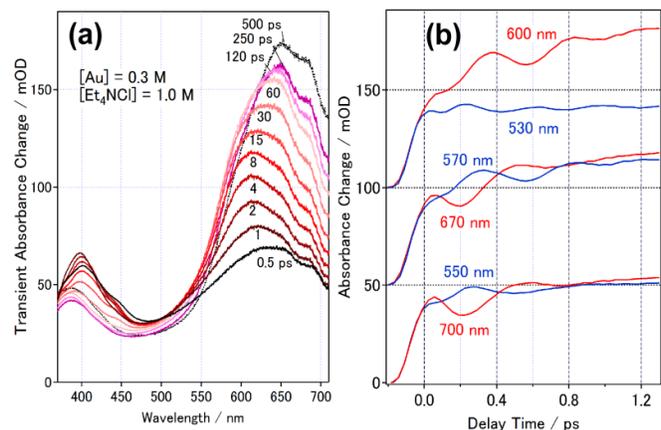


図 1 .K[Au(CN)₂]水溶液の過渡吸収スペクトル(a)と吸収強度の時間変化(b) ([Au] = 0.3 mol/dm³, [Et₄NCl] = 1.0 mol/dm³, λ_{ex} = 327 nm)

【結果と考察】図 1a に $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 濃度が 0.3 mol/dm^3 , Et_4NCl 濃度が 1.0 mol/dm^3 の水溶液に 327 nm の励起光を照射したときの過渡吸収スペクトルを示す。可視域に強い吸収帯が現れ、数十 ps まで吸収強度が大きく増大した。この変化は、およそ 600 nm を中心とする吸収帯が時定数 3 ps で増大する成分とおよそ 650 nm を中心とする吸収帯が 25 ps で増大する成分の和でよく再現された。これらの吸収帯の増大は、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n$ 会合体の構造変化に対応すると考えられる。

図 1b に示す通り、過渡吸収の時間変化にはコヒーレントな振動による明瞭なビート成分が観測された。このビート成分をフーリエ変換して得られる振動スペクトルを、振動数を縦軸に、過渡吸収観測波長を横軸にとった 2 次元プロットとして図 2 に示す。観測波長 600 nm 付近で観測された約 90 cm^{-1} と 75 cm^{-1} の振動は、基準振動解析から得られた 3 量体の金—金間伸縮振動に対応する²。また、観測波長 530 nm 付近にも同じ振動数成分が弱いながら見られ、図 1b から分かるように、 600 nm と 530 nm で観測されるビート信号は互いに位相が反転している。これは、 560 nm 付近をピークとする吸収帯が波長方向に振動していることを表している。同様に、観測波長 610 nm の短波長側($\sim 570 \text{ nm}$)と長波長側($\sim 670 \text{ nm}$)に互いに逆位相の約 60 cm^{-1} のビート信号、 640 nm の両側($\sim 550 \text{ nm}$ と $\sim 700 \text{ nm}$)にやはり逆位相で振動する約 35 cm^{-1} のビート信号が観測された(図 1b, 図 2)。観測された振動数にもとづいて前者は励起 4 量体の、後者は励起 5 量体の金原子間伸縮振動に帰属することができると考えている。

これらのビート信号の減衰は、振動数の低いものほど速かった(図 1b)。すなわち各会合体の振動コヒーレンスが失われる速度は、それぞれの会合体の自由度の高さから予想される通り、3 量体、4 量体、5 量体の順番で速くなる。また、各会合体のビート信号が観測された吸収帯と、上述した各吸収帯の過渡吸収信号の増大時間と対応させると、 Et_4NCl の共存する水溶液中では、ジシアノ金の励起 3 量体、励起 4 量体はおよそ 3 ps の時定数、励起 5 量体は 25 ps の時定数で構造変化すると考えられる。

【参考文献】

1. Rawashdeh-Omary, M. A. *et al*, *J. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11237.
2. Iwamura, M.; Nozaki, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 538.
3. Iwamura, M.; Wakabayashi, R.; Maeba, J.; Nozaki, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5103.
4. Wakabayashi, R.; Maeba, J.; Nozaki, K.; Iwamura, M., *Inorg. Chem.*, in press

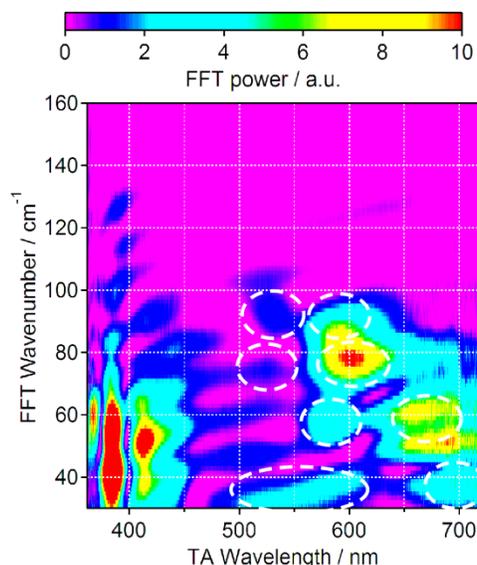


図 2. $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 水溶液の過渡吸収ビート信号のフーリエ変換(FFT)スペクトルにおける過渡吸収(TA)観測波長依存性。言及する振動を白線で示す。