

## 水-アルコール混合系のブラウン運動

<sup>1</sup>日大文理

○古川一輝<sup>1</sup>, 黒沼澄人<sup>1</sup>, 十代健<sup>1</sup>

### Brownian motion probe for water-alcohol mixture system

○Kazuki Furukawa<sup>1</sup>, Sumito Kuronuma<sup>1</sup>, Ken Judai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Japan

**【Abstract】** Brownian motion of polystyrene beads in water/alcohol (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-methyl-2-propanol) mixture has been observed by microscope at 25°C. The calculated viscosities from the Brownian motion showed good agreement with liquid shear viscosity for pure water and high concentration alcohol aqueous solution (> ~30 mole %). However, the Brownian motion probes in water/alcohol underestimate the shear viscosity values, especially in low concentration region. This indicates that mixing water and alcohol is inhomogeneous in micron-sized probe beads. The discrepancy between the mobility of Brownian motion and liquid mobility can be explained by the way the rotation of the beads in an inhomogeneous viscous solvent converts the translation movement.

**【序】** 溶液を混合すると、混合割合により純物質の物性値から比例すると考えられるが、比例値から外れる異常な振る舞いを示すことも多い。これは、溶液同士の会合状態によって引き起こされ、溶液化学で長年議論されてきた。水とアルコールの混合は特に異常な振る舞いを示し、混合により粘性率が純物質より数倍上昇することもある。

我々は、ブラウン運動に着目し溶液の混合状態の解明を目指している。ブラウン運動は溶媒分子の衝突による乱雑な動きであり、混合溶液中のブラウン運動は混合状態の情報を含んでいる可能性がある。昨年度は、エタノール水溶液中のポリスチレン粒子の受ける粘性率とマクロな粘性率に違いがあることを報告した[1, 2]。本研究では、水とメタノール、1-プロパノール、及び2-メチル-2-プロパノール混合溶液中に懸濁させたポリスチレンビーズの25°Cにおけるブラウン運動の濃度依存性を正確に求めた。エタノール水溶液に加えて他のアルコール水溶液においても、粒子のブラウン運動から算出される粘性率とバルクの粘性率に乖離が見られるかを検討した。

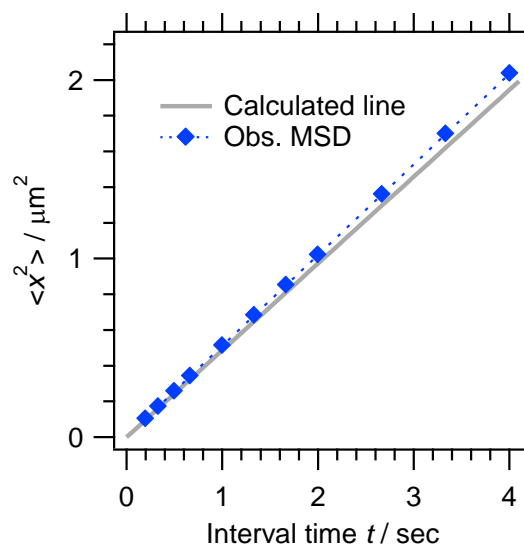
**【方法 (実験・理論)】** 水とアルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール) を重量から濃度を正確に混合し、直径 1 μm のポリスチレンビーズを溶液に懸濁させた。溶液を温度制御が可能な自作のセルにグリースを用いて密封して、光学顕微鏡を用いてビーズのブラウン運動をデジタルカメラで撮影した。撮影した動画を自作のプログラムを用いて解析して、ビーズの位置から平均二乗変位  $\langle x^2 \rangle$  を算出した。ストークス・アインシュタイン式を用いて粘性率を算出し、文献の混合溶液の粘性率と比較した。

**【結果・考察】** 図 1 に 25°C における 20wt% エタノール水溶液中におけるビーズの  $\langle x^2 \rangle$  の時間変化を示す。純水中で算出された  $\langle x^2 \rangle$  の値は、0-4 s の時間領域においてストークス・アインシュタインの式から予測される理論曲線と良く一致した。一方、20wt% エタノール水溶液中では、 $\langle x^2 \rangle$  は時間に比例して増大するが、文献値よりも 5% 程度大きい値を示した。この結果は、バルクの粘性率から予測されるよりもビーズが大きい

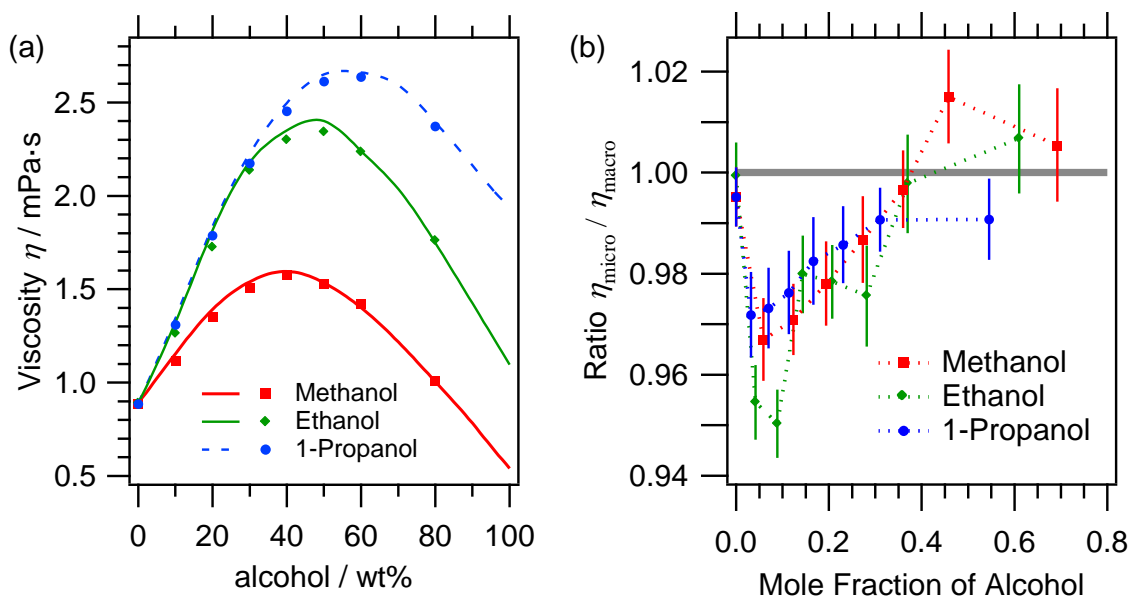
く変位していることを意味している。

図 2a に 1 秒ごとの  $\langle x^2 \rangle$  から算出した粘性率の重量濃度依存性を示す。また、マクロな粘性率とマイクロな粘性率の僅かな差異を検討するために、図 2b にアルコールのモル分率に対するマイクロとマクロな粘性率との比（乖離率）を示す。低アルコール濃度域では、マクロな粘性率よりもブラウン運動から算出される粘性率(マイクロな粘性率)は低く見積もられた。2-メチル-2-プロパノール水溶液でも類似した結果が得られている。アルコール濃度が増加するにつれて、マイクロな粘性率とマクロな粘性率との乖離は小さくなった。特に、アルコールのモル分率 0.1 付近で乖離率は最も大きくなっており (3-5%), 水分子のネットワーク構造に少数のアルコール分子が混ざることがマクロな粘性率とマイクロな粘性率の差異を生じる上で重要であることが示唆された。

溶液中の水とアルコールの局所的な粘性抵抗の不均一性が、回転運動を並進運動に変換したと考えている[2]。粒子の周りで粘性抵抗の差が生じた場合、粒子の回転運動が抵抗力の差から並進運動に変換され、ブラウン運動においてより大きな並進の変位が観測される可能性があり、アルコール濃度の増大に伴い、その不均一性が解消されれば今回の測定結果を説明できる。このことは、溶液の混合が粒子サイズ( $\sim 1 \mu\text{m}$ )程度で不均一であることを意味している。



**Figure 1.**  $\langle x^2 \rangle$  of the beads as a function of time interval for 20wt% concentration of ethanol at 25°C. The plots are observed values by Brownian motion. The solid lines are calculated from bulk viscosity [2].



**Figure 2.** (a) Comparison of the calculated viscosity (plots) according to Brownian motion in various water-alcohol concentrations with those of the macroscopic values (solid lines) at 25°C. (b) Ratios between the microscopic viscosity calculated from Brownian motion and the macroscopic shear viscosity as a function of ethanol weight concentration at 25.0 °C. The error bars indicate a 99% confidence interval.

【参考文献】 [1] 古川, 黒沼, 十代, 第 11 回分子科学討論会, 4D03 (2017).

[2] K. Furukawa *et al.* *J. Chem. Phys.* **147**, 244502 (2017).

## 異常小角X線散乱による キセノン-クリプトン超臨界混合系のゆらぎ構造

千葉大院理

○森田 剛, 田中 良忠, 西川 恵子

### Structural fluctuation of supercritical xenon-krypton mixture using anomalous small-angle X-ray scattering method

○Takeshi Morita, Yoshitada Tanaka, Keiko Nishikawa  
*Graduate School of Science, Chiba University, Japan*

**【Abstract】** Fluctuation is a key concept for understanding structure of disordered systems. Inhomogeneity of molecular distribution is discussed in terms of the fluctuations of number density and concentration. Bhatia–Thornton theory has been widely applied for investigations on the fluctuations of disordered binary systems. Based on the theory, the fluctuations are evaluated from combination of scattering intensities and thermodynamic quantities. In the case of supercritical solutions, we observed two peculiar behaviors in the concentration fluctuations obtained from the theory. Determination of the fluctuations only utilizing diffraction experiments was examined due to the issue mentioned above. We performed anomalous small-angle X-ray scattering (A-SAXS) measurements using synchrotron facilities. The A-SAXS experiments were carried out for xenon-krypton mixtures. The concentration fluctuations of the supercritical mixtures were evaluated only utilizing the diffraction experiments.

**【序】**「ゆらぎ」は複雑系の構造や物性を議論する上で重要な概念である。超臨界状態は典型的な複雑凝縮系であり、そのゆらぎ構造の解明は重要な研究課題と位置付けられる[1]。BathiaとThorntonは、数密度ゆらぎと濃度ゆらぎが回折理論と熱力学的パラメータから得られることを示し[2]、このBathia–Thornton理論は、合金系から分子性液体までの様々な二成分凝縮系に対する研究に広く用いられている。一方で、ゆらぎが極めて顕在化する超臨界状態において、Bathia–Thornton理論を適応した場合、(1) 定義上有り得ない負値の濃度ゆらぎが精確な解析結果として与えられること[3]、(2) X線に対する散乱体積と熱力学的体積の不整合から、濃度ゆらぎの解析値が発散すること、の二点の異常な振る舞いを我々は確認している。以上から、異常分散効果を利用した3種の散乱実験を実施し、回折実験のみから濃度ゆらぎを算出する取り組みを進めている。本研究では、キセノン(Xe)–クリプトン(Kr)混合系の超臨界状態を測定対象とした異常小角散乱実験 (A-SAXS) を実施するとともに、特に、XeのK吸収端近傍の異常分散効果を利用するため、特殊高エネルギーA-SAXS測定を行うことで、回折実験のみから超臨界混合系の濃度ゆらぎを算出した。

【実験】二成分溶液の散乱強度に含まれる3種のゆらぎの寄与(密度ゆらぎ, 濃度ゆらぎ, および相関項)を分離するため, コントラスト変調に基づく3種(Fig.1中に点線で示された1, 2, および3のエネルギー)の小角散乱測定を実施した. 系は, 基本的な分子間相互作用を有し, 原子散乱因子のエネルギー依存性について正確な理論計算値が利用できる単原子分子間の二成分混合系である超臨界Xe-Krを選定した. 濃度はKrモル分率で0.2に重量法で調製し, 温度は284.5 K ( $T/T_c = 1.04$ ) 等温条件で測定した. A-SAXSは高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-15A2と, 高輝度光科学研究センターのSPring-8にあるBL08B2にて測定した. 従来, Xeの変調に対し8.27 keVのX線を用いていたが, Fig. 1に示す通りXeによる強い吸収があり散乱検出に対する蛍光の影響が懸念されたこと, 十分な変調条件での測定のため, BL08B2での特殊高エネルギーA-SAXSを実施した. 試料ホルダーには, Xe系の測定が可能な当研究室自作の試料長可変型セル[4]を用いた.

【結果・考察】回折法のみで濃度ゆらぎを解析した場合, 混合系の臨界密度付近で極大を持つ密度依存性となった. X線エネルギーを8.27 keVで小角散乱強度を測定し熱力学パラメータと組み合わせ解析した場合, 理想混合状態とほぼ同程度か若干低くなる解析結果を得ていた. 線源エネルギーに起因しXeからの蛍光の影響が散乱測定に生じていることも考えらるが, Fig.2に示す相関距離の圧力依存性を基準にした場合, 相関距離は臨界圧力付近で極大を取り, neatな超臨界Xe系より大きな値を示していることから, 本手法で得られた極大を持つ密度依存性が妥当な結果と判断された. 当日は, 得られた各種ゆらぎのパラメータを元にして算出されるKirkwood-Buff積分などによる構造情報についての発表も行う.

### 【参考文献】

- [1] 例えば, 新井(鮎沢)亜沙子, 西川恵子, *Photon Factory News* **22**, 24 (2004).  
 [2] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).  
 [3] 城間蓉子, 田中良忠, 森田剛, 新井(鮎沢)亜沙子, 西川恵子, 第1回分子科学討論会, 3P145 (2007).  
 [4] Y. Takahashi, Y. Tanaka, T. Morita, and K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 334 (2008).  
 [5] C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71 (1995).

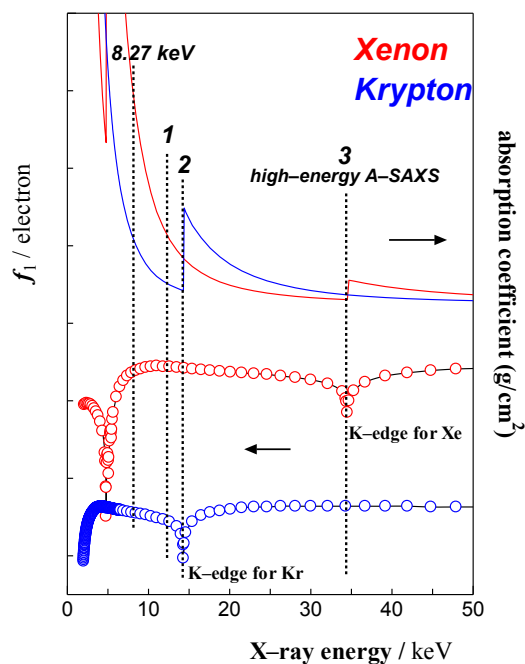


Fig. 1. Energy dependence of the scattering contrast change by the anomalous effect for Xe and Kr elements.[5] The SAXS intensities (@ 1: 12.50, 2: 14.32, and 3: 34.55 keV) were combined for evaluation of the concentration fluctuations of the supercritical Xe-Kr mixtures.

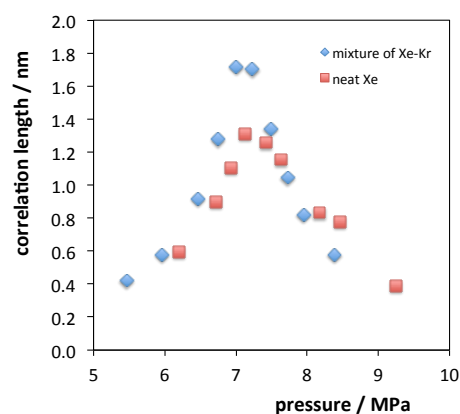


Fig. 2. Correlation lengths of supercritical Xe-Kr mixtures at 0.2 mole fraction of Kr along an isotherm at 1.04 in reduced temperature. The lengths for neat Xe along an isotherm at the same reduced temperature are also shown for the comparison.[4]

## 軟X線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測

<sup>1</sup>分子研, <sup>2</sup>総研大

○長坂将成<sup>1,2</sup>

### Operando Observation of Liquid and Liquid-Liquid Interface by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

○Masanari Nagasaka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Molecular Science, Japan

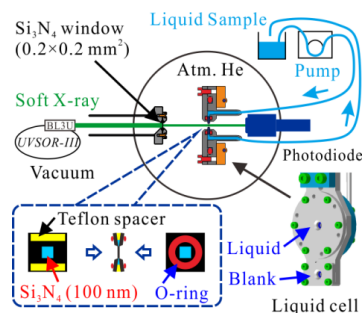
<sup>2</sup> SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

**【Abstract】** Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element specific method to reveal local structures of liquid samples. We have developed a liquid flow cell for XAS in transmission mode, where the absorbance of liquid samples can be easily optimized by controlling the liquid thickness. In aqueous pyridine solution, molecular interactions of pyridine are measured by XAS in C and N K-edges and those of solvent water are observed in O K-edge. We have also applied XAS to operando observation of chemical reactions in liquid phase. The mechanism of electrochemical reaction is studied by Fe L-edge XAS of aqueous iron sulfate solution by using an electrochemical cell. The phase transition mechanism of a lower critical solution temperature in aqueous triethylamine solution is studied by spatially resolved XAS of the liquid-liquid interfaces between water and triethylamine phases with scanning transmission X-ray microscopy.

**【序】** X線吸収分光法(XAS)は、内殻電子が空軌道へ遷移する過程を観測するため、元素選択的に液体の局所構造解析が行える。特に1 keV以下の軟X線領域には、化学や生物において重要なC, N, OのK吸収端がある。しかしながら、軟X線は大気や液体に強く吸収されるため、液体層の厚さを1 μm以下にして、真空中から導入する必要があるため、測定が困難であった。我々は液体層の厚さを20~2000 nmの範囲で調整可能な液体セルを開発することで、液体試料のXAS測定を実現した[1]。そして、溶質(C, N-K)と溶媒の水(O-K)の寄与を分離して、様々な水溶液の局所構造を明らかにした[2-4]。本講演では、ピリジン水溶液の濃度依存性をXASにより系統的に調べた研究成果を報告する[4]。また、開発したXAS測定手法が実環境下の液体試料の分析に適用できることに着目して、電気化学反応のオペランド観測[5, 6]と、相転移現象における液液界面の顕微測定に展開した研究成果についても報告する。

#### 【XAS測定のための液体セルの開発】

Fig. 1に透過法XAS測定のための液体セルの模式図を示す。実験は分子研 UVSOR-IIIの軟X線ビームラインBL3Uで行った。液体セルは常圧のヘリウム環境下であり、超高真空下の軟X線ビームラインとはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜(100 nm厚)で分離している。液体層は2枚のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜で挟むことで構成されていて、ヘリウム圧を1~1.2気圧で調整することで、20~2000 nmの範囲で液体層の厚さ制御に成功した[1]。液体セルは大気圧下にあるため、液体試料のXAS測定を実環境下で行える利点がある。



**Fig. 1.** Schematics of a liquid flow cell for XAS of liquid samples.

### 【ピリジン水溶液の分子間相互作用の解明】

ピリジン水溶液の分子間相互作用の濃度依存性を、XASにより調べた[4]. Fig. 2にC, N-K吸収端XASから得られた、ピリジン環の異なるサイトごとのピークシフトを示す. ピリジンの濃度が大きい時には( $x > 0.7$ ), ピークシフトは観測されないが,  $0.7 > x$ では線形にピークシフトする. 内殻励起計算も行ったところ, 希薄な溶液においても, ピリジンは水と完全に混ざるのではなく, ピリジンクラスターとして水溶液中に存在することを明らかにした.

### 【電気化学反応のオペランド観測】

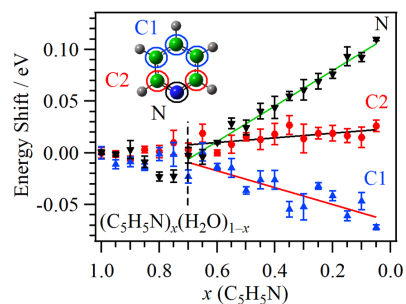
電気化学反応中の電解質溶液の局所構造変化を調べるために, 電極を備えた液体セルを開発した[5]. Fig. 3にFe-L吸収端XASにより, 硫酸鉄水溶液中の電気化学反応をオペランド観測した結果を示す. 電位掃引速度は100 mV/sであり, 同じ条件のサイクリックボルタンメトリー測定と比較することで, 電位変化による鉄イオンの酸化還元反応の機構について議論した[6]. これは軟X線分光を用いて, 溶液の電気化学反応のオペランド観測に成功した最初の例である. 本研究で開発した測定手法により, 電池などのデバイスの実動作下での, 電極固液界面の元素選択的な局所構造解析への道が開かれた.

### 【液液界面の顕微XAS測定】

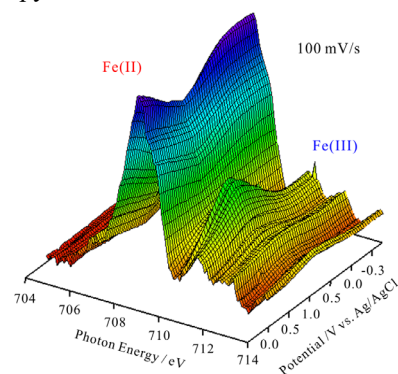
トリエチルアミン(TEA)水溶液は, 低温で混合して高温で相分離する, 下部臨界温度を持つことで知られる. 本研究では, 走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)を用いた空間分解能140 nmの顕微XAS測定から, 相分離後のTEA相と水相の間の液液界面を調べた. Fig. 4にTEA相と水相の間の液液界面のO-K吸収端の顕微XASを示す. 挿図に示すように, 水相は中心部分にある. TEA相に行くにつれて, 水の水素結合に由来するPre-edgeピーク(535 eV)が, 低エネルギーシフトする. TEA相では水の量が減るため, TEAのエチル基の疎水性相互作用が優勢になり, 水同士の水素結合が伸びる. そのため, 液液界面におけるTEAのモル比率は, 水の水素結合とTEAの疎水性相互作用の寄与が同等となる条件になると考えられる.

### 【参考文献】

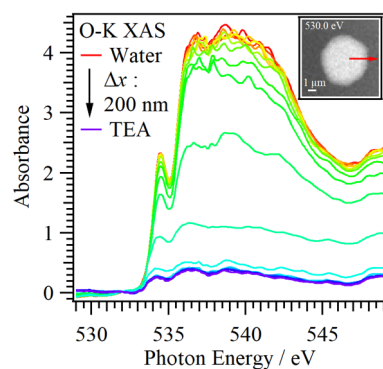
- [1] M. Nagasaka *et al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **224**, 93 (2018).
- [2] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. B* **118**, 4388 (2014).
- [3] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. B* **121**, 10957 (2017).
- [4] M. Nagasaka *et al.* *Z. Phys. Chem.* **232**, 705 (2018).
- [5] M. Nagasaka *et al.* *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343 (2013).
- [6] M. Nagasaka *et al.* *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 104105 (2014).



**Fig. 2.** Energy shifts of the C1, C2, and N peaks in aqueous pyridine solutions from pure liquid pyridine as a function of pyridine molar fraction.



**Fig. 3.** Three-dimensional plots of the Fe L-edge XAS in the electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solution at the scan rate of 100 mV/s.



**Fig. 4.** O K-edge XAS of water at liquid-liquid interfaces between TEA and water with the spatial resolution of 140 nm. The inset shows the image at 530 eV, in which red arrow indicates the measurement region.

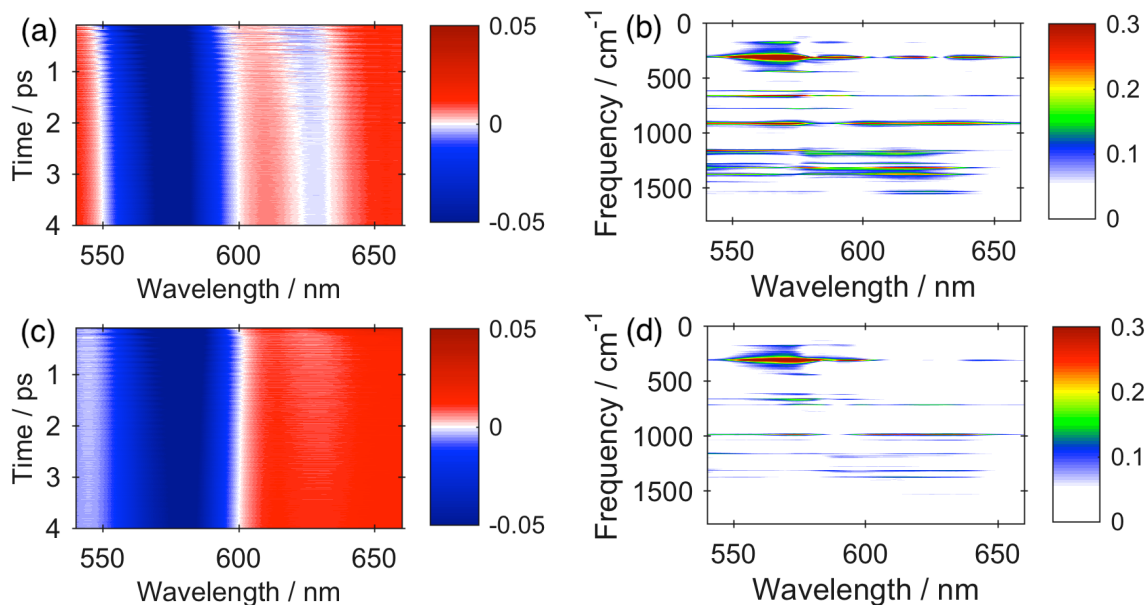
**振動コヒーレンスで観る電子供与性溶媒中色素の超高速電子移動反応**<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>プリンストン大学○米田勇祐<sup>1</sup>, Kudisch Bryan<sup>2</sup>, Rafiq Shahnawaz<sup>2</sup>,Maiuri Margherita<sup>2</sup>, Scholes Gregory<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>**Ultrafast electron transfer reaction of dye in electron-donating solvent probed by vibrational coherence**○Yusuke Yoneda<sup>1</sup>, Bryan Kudisch<sup>2</sup>, Shahnawaz Rafiq<sup>2</sup>,  
Margherita Maiuri<sup>2</sup>, Gregory Scholes<sup>2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan<sup>2</sup> Department of Chemistry, Princeton University, USA

**【Abstract】** Photoinduced electron transfer (ET) is one of the most important processes in light energy conversion systems. Marcus theory is one of the most famous frameworks on ET reaction in condensed phase. In this theory, reorganization of surrounding media is regarded as a main reaction coordinate. However, ultrafast ET beyond Marcus' framework has been reported in various systems. To elucidate the role of molecular vibration in ultrafast ET, we have investigated the ET dynamics between a naphthacene dye and aniline derivatives by means of broadband transient absorption spectroscopy. Coherent wavepacket motions of naphthacene dye with frequencies of 300-1600  $\text{cm}^{-1}$  were clearly observed in time domain. The vibrational coherence of 310  $\text{cm}^{-1}$  mode was reduced with increasing ET rate, suggesting this vibration is coupled to ET reaction.

**【序】** 光誘起電子移動(ET)反応は光エネルギー変換にも関係する最も基礎的で重要な素反応の一つである。凝縮系における ET で有名な Marcus の理論では、周囲媒体の再配向過程が ET の主な反応座標として捉えられ、ET 速度は始・終状態間のエネルギーギャップに対してベル型の依存性を示すことが導かれる。しかし、この理論は系の平衡状態を仮定したものであり、Marcus 理論の範疇を超えた超高速 ET も報告されている。特に近年では光合成反応中心の超高速 ET において振動コヒーレンスが関与していることが示唆されている[1]。

我々は超高速 ET における分子内・分子間振動の役割を明らかにするために、超高速 ET 系である「電子供与性溶媒中の色素系」を研究している[2]。この系では、電子受容体である色素分子が電子供与性溶媒に常に囲まれているため、拡散的な溶媒和に律速されることなく高速に ET が進行する。さらに、還元電位の低い色素であれば、電子受容体をある程度自由に選択することができる。今回我々は、電子受容体として 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPEN)を用いた。BPEN は吸収スペクトルに振動構造を示すことから、超短パルスレーザーを用いることでコヒーレントな核波束運動を観測することができると期待される。さらに、電子供与性溶媒として 5 つのアニン誘導体を用い、それらに対して広帯域過渡吸収(TA)分光を応用することで、振動コヒーレンスと ET 速度の関係を系統的に研究した。

**【方法 (実験・理論)】** 再生増幅された Ti:Sapphire レーザーを光源として自作の非同軸型光パラメトリック増幅器によって波長 540-660 nm の広帯域光パルスを発生させ、広帯域 TA 分光に用いた。パルス幅は偏光ゲート型周波数分解光ゲート法によって 10 fs と見積もられた。ポンプ光とプローブ光の偏光は平行になるよう調整された。



**Fig. 1.** TA map of BPEN in (a) THF and (c) DEA. Amplitude of Fourier transformed spectra of the residuals obtained by subtracting slow varying dynamics of TA signals of BPEN in (b) THF and (d) DEA.

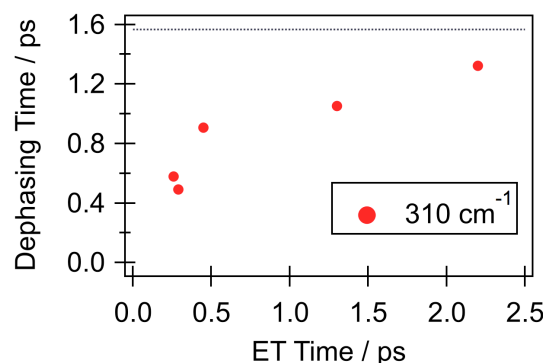
**【結果・考察】** 非反応性溶媒である THF 中の BPEN の TA スペクトルは、550-600 nm に基底状態のブリーチ、620-630 nm に誘導放出に起因する負の信号を示した (Fig. 1a). 一方で電子供与性溶媒である diethylaniline (DEA) 中では、620-630 nm の誘導放出が ET によって消光され、600-660 nm に BPEN アニオンに起因する新しい正のバンドが出現することが観測された (Fig. 1c). 全ての観測波長の TA 信号からゆっくり変化する成分を差し引き、時間領域で高速に振動する残差成分をフーリエ変換すると、周波数領域の振動スペクトルを得ることができる (Fig. 1b,d). Figure 1b において、THF 単体の実験結果との比較から、 $913\text{ cm}^{-1}$  以外のバンドは全て溶質の BPEN に帰属することができる. さらに、基底状態吸収との比較から、600 nm より長波長側の信号は励起状態もしくは反応生成物の信号に帰属することができる. 電子供与性溶媒中の振動スペクトル (Fig. 1d) は、非反応性溶媒中の振動スペクトル (Fig. 1b) と比較すると、励起状態の振動強度が減少している. このことは、ET によって BPEN の核波束運動が影響を受けていることを示している.

溶媒由来の信号を取り除き、それぞれの振動の位相緩和の時定数を求めるため、観測波長 620 nm のフーリエ変換スペクトルに super-Gaussian フィルター関数を掛けて逆フーリエ変換を行い、再構成された時間領域の信号の回帰分析を行なった[3]. その結果、 $310\text{ cm}^{-1}$  の振動の位相緩和の時間は ET 速度の増大とともに速くなっていることが明らかになった (Fig. 2). このことは、 $310\text{ cm}^{-1}$  の振動が超高速 ET とカップルしていることを強く示唆する.

講演では他の振動モードと ET の関係、振動モードの役割に関して議論する.

#### 【参考文献】

- [1] F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, *et al.*, *Nature Chemistry* **6**, 706 (2014).  
 [2] Y. Yoneda, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **313**, 79 (2015).  
 [3] S. Rafiq, G. D. Scholes, *Chem. Phys. Lett.* **683**, 500 (2017).



**Fig. 2.** Dephasing time constant of  $310\text{ cm}^{-1}$  mode at 620 nm in each electron donating solvent plotted against electron transfer time. Dashed line represents dephasing time in THF.



## 分子内電子移動を鍵とするドナーアクセプター連結分子の 電子状態変化と溶媒効果

阪大院理

○平尾泰一，長岡玄，久保孝史

### Electronic state changes and solvent effect of donor-acceptor connected molecules associated with intramolecular electron transfer

○Hirao Yasukazu, Nagaoka Gen, Kubo Takashi

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

#### 【Abstract】

Recently, functional molecules that respond to environmental stimulus have attracted attention. By using intramolecular electron transfer as a key reaction, we have developed molecules responsive to the polarity of the medium. In this work, we designed a donor-acceptor type molecule having galvinoxyl as a donor unit and acridinium as an acceptor unit, in which both units are connected by a cross-conjugation. The zwitterionic structure **1-ZI** and the neutral biradical structure **1-BR** were switched depending on the change in the polarity of the medium. We tried to elucidate solvent effects and electronic structures by using spectroscopic methods after synthesizing and isolating zwitterion **1-ZI**. Significant spectral changes were observed depending on the polarity of the solvent in the NMR and UV-Vis-NIR measurements.

【序】 生体内の反応では温度や液性などの環境の微小な変化が反応に大きく影響することが知られおり、これらの微小な環境の変化に応答することが可能な機能性分子の開発は生体内の仕組みを明らかにするための有効な手法の一つであると考えられる。そこで、現在我々はドナー骨格の酸化電位とアクセプター骨格の還元電位を近づけた狭い HOMO-LUMO ギャップを有するドナーアクセプター型分子の開発を行っている。これまでにアクリダン及びアントロンを共役系で連結させた化合物において溶媒の極性に応答した構造異性化反応を報告している<sup>[1]</sup>(Fig. 1)。

今回、分子内にドナー部位としてガルビノール、アクセプター部位としてアクリジニウムを交差共役で連結させた **1-ZI** の設計を行った (Fig. 2)。電荷分離状態にある双性イオン構造 (**1-ZI**) は、分子内電子移動によって電子状態が異なるビラジカル構造 (**1-BR**) をとることが可能である。例えば溶媒の極性が低下した時、溶媒和の違いにより、双性イオン構造の不安定化と中性ビラジカル構造の安定化が生じ、室温程度の熱で分子内電子移動が誘起されて中性ビラジカル構造へと平衡が傾く可能性がある。

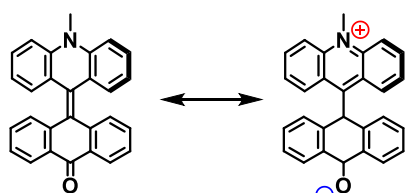


Fig. 1. Structural change with solvent polarity.

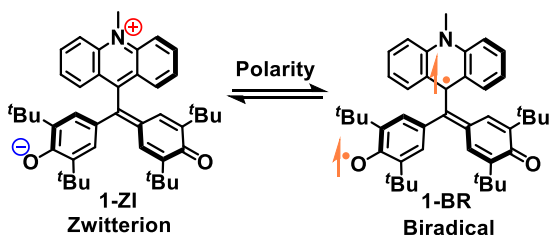


Fig. 2. Target molecule.

**【方法 (実験・理論)】** アクリジン骨格とガルビノール骨格をカップリング反応させた後、ガルビノール骨格の脱プロトン化をアルミナカラムで行うことで **1-ZI** の合成を行った。得られた **1-ZI** の結晶化を行い、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかとした。今回設計した **1-ZI** は、HOMO がガルビノール骨格に LUMO がアクリジニウム骨格に分布していることが量子力学計算から予想された。そのために、骨格間の電子移動に対応する HOMO から LUMO への遷移が、UV-Vis-NIR 測定において低エネルギー領域に観測されるはずである。この CT バンドの溶媒依存性を観察することで分子内電子移動反応について調査した。また、双性イオン構造とビラジカル構造の電子状態の違いについて、NMR 測定や ESR 測定等から解析した。

**【結果・考察】** **1-ZI** の UV-Vis-NIR 測定を種々の溶媒を用いて行ったところ、900~2000 nm 付近にドナー骨格とアクセプター骨格間の電子移動 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される幅広い CT バンドが観測された。この CT バンドについて溶媒依存性を調べたところ、溶媒の極性が低下するに伴って長波長側にシフトする傾向が見られた。この結果は、電子移動遷移における基底状態が双性イオン構造であり、励起状態が中性状態であることを示唆している。

また、ジクロロメタン溶液中で温度可変 NMR の測定を行ったところ、室温ではシャープに観測されたアクリジン骨格のピークが、室温より少し高い 37 °C においてはブロードに観測された。これは熱励起によって常磁性化学種が発生していることを示しており、分子内電子移動に生成する中性状態が開殻ビラジカル電子構造をもつことを支持するものである。また量子化学計算から見積もられたスピン密度の大きい炭素に結合した水素ほどブロードの程度が大きくなっていることも確認できた。

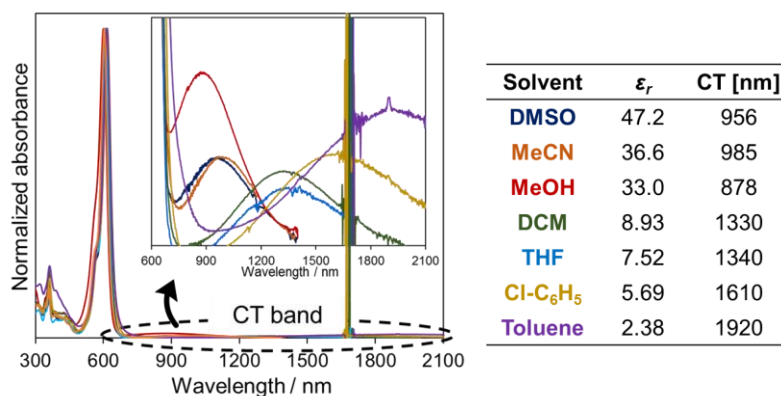


Fig. 3. UV-vis-NIR spectrum of **1-ZI**.

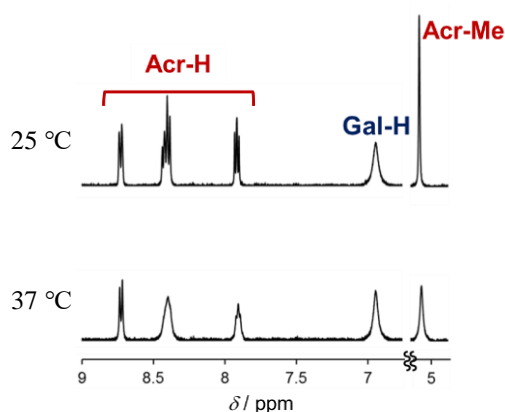


Fig. 4. VT-NMR spectrum of **1-ZI** in DCM.

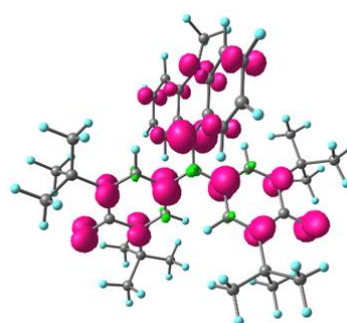


Fig. 5. Spin density of **1-BR** (BP86/def2-SVP//CAM-B3LYP/6-31G\*\*).

現在、スピン状態などの電子的特性について ESR、SQUID 測定から考察を行っている。また、ガルビノールの <sup>t</sup>Bu 基を MeO 基で置換することによりドナー性をさらに向上させた分子の開発についても行っている。

**【参考文献】** [1] Y. Hirao, N. Nagamachi, K. Hosoi, T. Kubo, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 510–514

## 分子動力学シミュレーションによる溶液中過渡ホールスペクトルの解析

<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>九大院理, <sup>3</sup>名城大理工○山口毅<sup>1</sup>, 吉田紀生<sup>2</sup>, 西山桂<sup>3</sup>

## Molecular dynamics simulation analysis of transient hole-burning spectrum in solution

○Tsuyoshi Yamaguchi<sup>1</sup>, Norio Yoshida<sup>2</sup>, Katsura Nishiyama<sup>3</sup><sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan<sup>3</sup> Department of Environmental Science and Technology, Meijo University, Japan

**【Abstract】** A method to calculate the transient hole-burning spectrum using equilibrium molecular dynamics (MD) simulation was proposed, and it was applied to a model solute molecule immersed in tetrahydrofuran. The relaxation of the spectral width was strongly dependent on the excitation energy, and it sometimes became slower than that predicted from the relaxation of the spectral center based on the harmonic approximation, as had been reported experimentally by Nishiyama and Okada. The free-energy profile along the solvation coordinate was anharmonic, and the characteristics of the transient hole-burning spectrum described above was reproduced qualitatively by the diffusion model along the solvation coordinate. It indicates that the slow relaxation of the spectral width reflects the anharmonicity of the free-energy profile.

**【序】** 溶液中の溶質分子の周りの溶媒のダイナミクスを溶質の電子遷移エネルギーのダイナミクスとして観測する溶媒和ダイナミクス測定は、動的溶質-溶媒相互作用の研究手法として広く行われている。その中で、基底状態にある溶質の一部を励起し、基底状態の分布に生じた欠損の時間変化を測定する過渡ホールバーニング分光は、励起光の影響を受けていない基底状態のダイナミクスを測定できるという利点を有している。吸収スペクトルより狭い線幅を持つ励起光で励起した場合、過渡ホールスペクトルの平均エネルギーの緩和だけでなく、その線幅の緩和も測定できる。溶質の電子遷移に対する溶媒の影響を調和振動子で近似すると、平均エネルギーと線幅の緩和の間には、ある特定の関係が成り立つが[1]、西山、岡田らの実験では、線幅の緩和は平均エネルギーの緩和から前述の理論で予想されるものよりも遅いことが見いだされている[2]。本研究では、平衡分子動力学(MD)シミュレーションから過渡ホールスペクトルを計算する手法を提案し、その手法を用いて線幅の緩和の解析を行う。

**【理論】** 溶質が基底状態にあるときの系の古典ハミルトニアンを  $H_g(\Gamma)$ 、励起状態にあるときのものを  $H_g(\Gamma) + \Delta H(\Gamma)$  ( $\Gamma$ は位相空間の座標)、励起光のスペクトルを  $w(\Delta E)$  とすると、励起から時刻  $t$  後に励起光によって生じた基底状態の分布の欠損は、 $\propto \exp(iL_g t) w[\Delta H(\Gamma)] \rho_{g,eq}(\Gamma)$  で与えられる。ここで  $L_g$  は  $H_g(\Gamma)$  に対応する時間発展演算子、 $\rho_{g,eq}(\Gamma)$  は基底状態における平衡分布である。したがって時刻  $t$  後の過渡ホールスペクトル  $I(\Delta E, t)$  は、 $I(\Delta E, t) \propto \int d\Gamma \delta(\Delta E - \Delta H(\Gamma)) \exp(iL_g t) w[\Delta H(\Gamma)] \rho_{g,eq}(\Gamma) = \langle \delta(\Delta E - \Delta H(\Gamma; t)) w[\Delta H(\Gamma; 0)] \rangle_g$  ( $\langle \dots \rangle_g$  は基底状態における統計平均) となり、溶質の基底状態において平衡 MD シミュレーションを行って上記時間相関関数を評価することによって、過渡ホールスペクトルを計算することができる。

**【計算】** 常温常圧のテトラヒドロフラン(THF) 999 分子中にモデル溶質分子を 1 分子溶解させた系で平衡 MD シミュレーションを行った。溶質は THF と同じ幾何形状

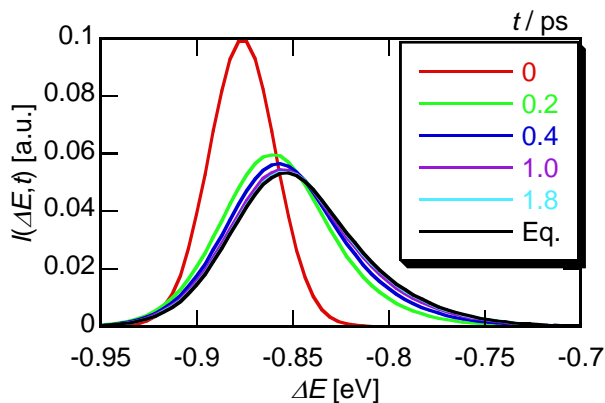
の多原子分子であり、基底状態と励起状態で部分電荷のみが変化するものとした。MD 計算には GROMACS を使い、100 ns のシミュレーションを行った。励起エネルギー  $\Delta H$  を 10 fs おきに保存し、その時系列から過渡ホールスペクトルを計算した。

**【結果・考察】** Fig. 1 に過渡ホールスペクトルの一例を示す。平衡吸収スペクトルの低エネルギー側に形成されたホールが、高エネルギーシフトしながら線幅が広がっていることが分かる。Fig. 2 に低エネルギー側（赤）、中央（緑）高エネルギー側（青）にそれぞれ同じ幅のホールを形成させたのちの、ホールスペクトルの線幅（二次キュムラント）の時間変化を示す。黒点線は平衡吸収スペクトルの線幅である。低エネルギー、中央励起では、線幅は 100 fs 程度での速い緩和ののち、1 ps 程度の遅い緩和を示している。この成分の緩和は、平均エネルギーの緩和から調和振動子近似で理論的に予想されるものよりも遅く、西山、岡田らの実験[2]に対応する計算結果が得られている。一方高エネルギー励起では、線幅は平衡スペクトルのものよりも広がった後、ps の時間スケールで平衡値まで狭まっている。このような線幅の挙動は時間分解蛍光スペクトルにおいては実験的に報告されている[3]。

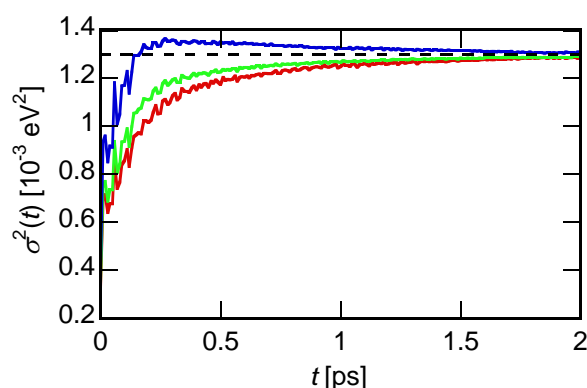
Fig. 1 の平衡吸収スペクトルを見ると、その形状は対称ではなく、高エネルギー側に裾を引いていることに気付く。溶媒和座標に沿った自由エネルギープロファイルが調和的であるときにはスペクトル形状がガウス型になることから、このスペクトル形状の非対称性は、自由エネルギープロファイルの非調和性を示している。溶媒和ダイナミクスを吸収スペクトルで与えられる一次元の自由エネルギープロファイル上での拡散として計算したホールスペクトルの線幅の時間変化を Fig. 3 に示す。遅い成分の特徴的な励起エネルギー依存性は良く再現されており、線幅の緩和は自由エネルギープロファイルの非調和性を反映していることが明らかとなった。

**【参考文献】**

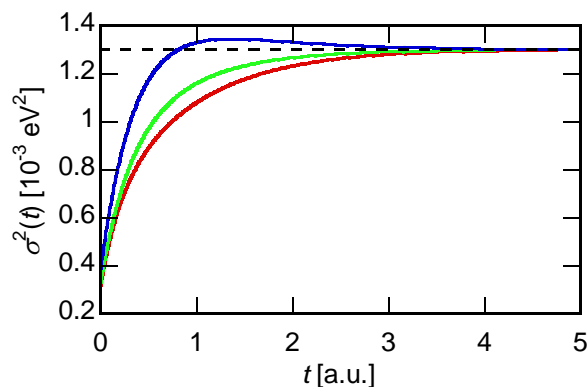
- [1] S. Kinoshita, *J. Chem. Phys.* **91**, 5175 (1989).
- [2] K. Nishiyama et al, *J. Mol. Liq.* 65/66, **41** (1995); K. Nishiyama et al, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5729 (1997).
- [3] M. L. Horng et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 17311 (1995).



**Fig. 1.** Transient hole spectra.



**Fig. 2.** Time dependence of the widths of transient hole spectra arising from various excitation spectra.



**Fig. 3.** Time dependence of the widths of transient hole spectra obtained by the diffusion model.

## DFTB/MM-RPMD法による 溶液内プロトン移動反応に対する自由エネルギー評価

<sup>1</sup>京大院工, <sup>2</sup>京大ESICB  
○小杉健斗<sup>1</sup>, 中農浩史<sup>1,2</sup>, 佐藤啓文<sup>1,2</sup>

### Free Energy Calculation of a Proton Transfer Reaction in Solution by Using the DFTB/MM-RPMD Method

○Kento Kosugi<sup>1</sup>, Hiroshi Nakano<sup>1,2</sup>, Hirofumi Sato<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** In most proton transfer reactions, nuclear quantum effects (NQEs) are prominent. Solvation effects are also important for proton transfer reactions because ionized molecules are largely stabilized. Therefore, theoretical methods are required to analyze chemical reactions including NQEs and solvation effects. In this study, we combine the QM/MM method with the RPMD method for that purpose. To obtain statistically well converged results, the computationally inexpensive DFTB3 is used as a QM method. The DFTB3 parameters 3ob are corrected to reproduce a high level QM result. We applied this method to a proton transfer reaction between 2,4-dichlorophenol and trimethylamine molecules in methyl chloride to confirm its validity. First, the corrected 3ob parameter set gives the energy profile of the reaction in very good agreement with that of B3LYP/6-31G(d,p) level. The free energy profile was evaluated with this refined parameter set and the NQEs was investigated.

**【緒言】** 水素のような軽い原子が本質を担う化学過程では、ゼロ点振動やトンネル効果といった原子核の量子効果が顕著である。とくにプロトン移動は、酸の解離、プロトンチャンネル、電気伝導などの重要な化学現象において中心的役割を果たす。原子核を古典力学的に扱う方法を用いた場合、これらの現象を正しく解析することはできない。また、プロトン移動では溶媒和の効果も重要である。プロトン移動を経て、イオン性の構造になる分子が数多く存在する。溶媒中においてイオン性の構造は溶質-溶媒間の静電相互作用を通して大きく安定化するため、気相中とは異なる振る舞いを示す。こうした現象を正しく扱うためには、溶媒の効果も取り入れた解析が必要である。そこで本研究では、原子核の量子効果も含めた溶液中における反応解析のための理論的方法を開発し、プロトン移動反応の自由エネルギー曲面を評価した。

**【方法】** Feynman の経路積分法と分子動力学法(MD 法)を組み合わせた Ring Polymer Molecular Dynamics 法(RPMD 法)を用いると、原子核の量子効果を考慮したシミュレーションが可能となる<sup>1)</sup>。また、量子化学計算(QM 計算)と MD 法を組み合わせた QM/MM-MD 法を用いることで、化学結合の解離と形成を記述できる。したがって、RPMD 法と QM/MM-MD 法を組み合わせた QM/MM-RPMD 法を用いると、原子核の量子効果を考慮した溶液内の反応解析が可能となる。しかし、QM/MM-RPMD 法で十分に統計収束した解析結果を得るには、 $10^5 \sim 10^6$  回、あるいはそれ以上の QM 計算が必要であるため、*ab initio* 分子軌道法や密度汎関数法などの従来法を QM 計算法として用いることは困難である。そこで本研究では、これらの QM 計算法と比較して計算速度が  $10^2 \sim 10^3$  倍速い半経験的密度汎関数法 DFTB3<sup>2)</sup>を QM 計算法として用いた。

本手法を 2,4-dichlorophenol と trimethylamine 間のプロトン移動反応(Fig. 1a)に適用し、

有効性を確認した。溶媒(MM 領域)は methyl chloride を用いた。DFTB3 のパラメータには、3ob<sup>3)</sup>を採用した。温度制御は Nose-Hoover chain 熱浴で行い、249.0 K とした。時間刻み幅を 0.5 fs として反応座標の各点で 50 ps 間のサンプリングを行い、blue moon 法で自由エネルギー面を評価した。

**【結果・考察】** まず、気相中での反応において DFTB3 の計算精度の検証を行ったところ、3ob の窒素-水素原子間の記述に不合理性を見出したため、パラメータを補正した。これにより、MP2/6-31G(d,p)および B3LYP/6-31G(d,p)と広い範囲でよく一致するポテンシャルエネルギー曲線を得た(Fig. 1b)。この補正パラメータを用いて、原子核を古典的粒子として扱う DFTB-MD 法と、原子核を量子的に扱う DFTB-RPMD 法によって反応座標に沿った気相中での 1 次元自由エネルギー曲線を評価した(Fig. 1c)。DFTB-RPMD 法は DFTB-MD 法と異なる自由エネルギー曲線を示し、原子核の量子効果を含むことができたと考えられる。

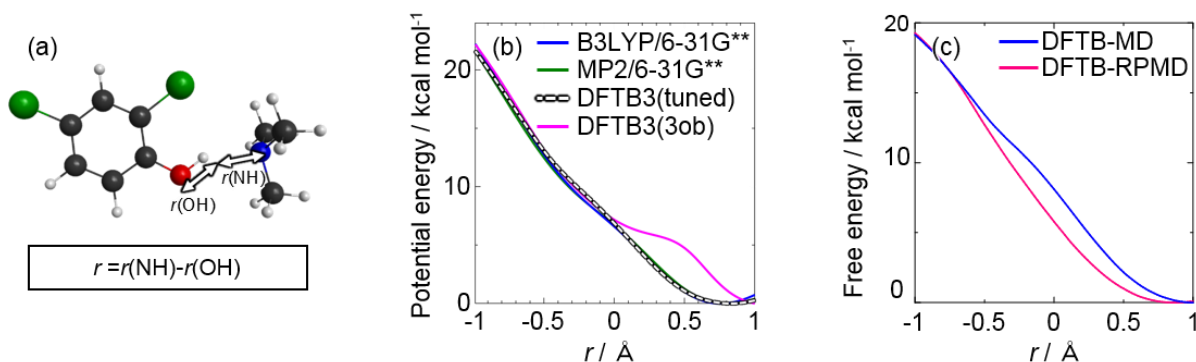


Fig. 1 (a) The reaction coordinate for this system. (b) The potential energy curve along the reaction coordinate. (c) The free energy curve along the reaction coordinate.

更に、縦軸を酸素-窒素間距離とした反応座標  $R=r(ON)$  をとり、最小エネルギー経路周囲の 2 次元自由エネルギー曲面を評価した(Fig. 2a, b. 等高線刻み幅は  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ )。DFTB-MD 法および DFTB-RPMD 法による自由エネルギー変化の差をプロットしたところ、 $r=0$  の周辺で特に量子効果が顕著であることがわかった(Fig. 2c)。

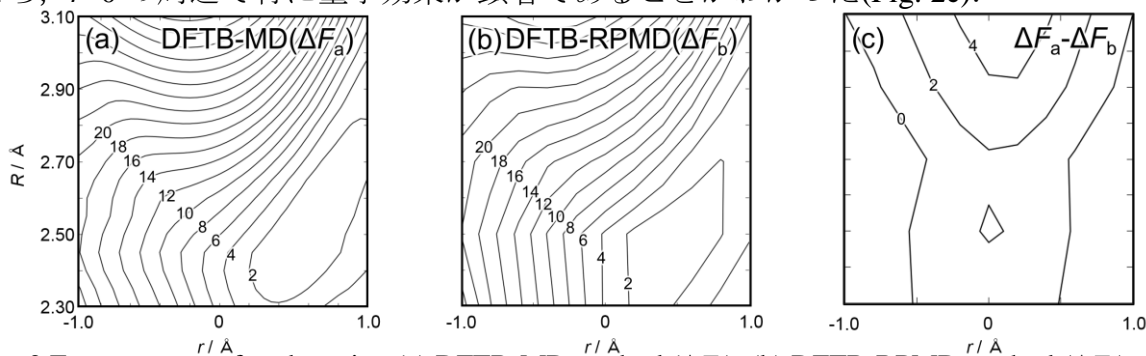


Fig. 2 Free energy surface by using (a) DFTB-MD method ( $\Delta F_a$ ). (b) DFTB-RPMD method ( $\Delta F_b$ ). (c) Free energy gap;  $\Delta F_a - \Delta F_b$ .

本反応系に対する溶媒の効果を調べるために、DFTB/MM-RPMD 法および DFTB/MM-MD 法を用いて自由エネルギー変化を評価した。本手法は気相中と同程度のコストで実行でき、統計収束するのに十分なサンプリングを行うことができると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] I. R. Craig, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 3368
- [2] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 931
- [3] M. Gaus, A. Goez, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 338