

2011 年度 第 32 回物理化学コロキウム

「東北地区物理化学研究 — その現状と将来」

趣旨： 日本化学会東北支部では毎年秋に、物理化学コロキウムを開催してまいりました。従来は特定の分野の先生方をお呼びした全国規模あるいは国際会議的な会合を目指した年が多かったと思います。しかしながら、近年同様の会合が増えていること、支部からの予算が縮小していることなどから、東北支部の物理化学系研究者の会合としての意義が問題となってまいりました。

そこで、今年のコロキウムでは、東北支部各地の物理化学系の先生方にご参加いただいて、各大学(学部・研究所)の物理化学研究教育体制の現状を簡単にご紹介いただきつつ、ご自身の研究をお話しいただきたいと計画しました。特に若手の先生方を中心に、所属の異なる六名の方にご講演を依頼することができました。このコロキウムを契機として、今回の震災からの復旧・復興に向けて、東北地域の物理化学研究者の協力や交流を目指したいと考えます。合わせて、支部内の物理化学研究者名簿を整備して、皆様の交流に役立てたいと考えております。

2011 年度物理化学コロキウム世話人
東北大学大学院理学研究科化学専攻

みさいづ
美齊津 文典

プログラム

日時：2011年9月17日(土) 8:30-11:35

場所：東北大学川内北キャンパス B棟1階102教室
(平成23年度化学系学協会東北大会 C会場)

- 8:30-8:40 開会の挨拶 美齊津 文典
(座長 東北大院理 石山 達也)
- 8:40-9:05 放射線と物質との相互作用—基礎過程から放射線検出への応用
まで 1
東北大院工 越水 正典、浅井 圭介
- 9:05-9:30 擬縮退状態を持つ分子の光による非断熱ダイナミクス制御... 9
東北大院理 菅野 学、小野由香莉、河野裕彦、藤村勇一
(座長 東北大院理 松田 欣之)
- 9:30-9:55 貴金属ハライド添加カルコゲナイドガラスの構造とイオン伝導
..... 15
山形大学理 臼杵 毅
- 9:55-10:10 休憩
- 10:10-10:35 Ctrl1による銅イオン細胞内取り込みの分子メカニズム 23
東北大院薬 三浦 隆史
(座長 東北大院理 岸本 直樹)
- 10:35-11:00 高速電子衝撃実験で探る分子の電子状態 31
東北大多元研 渡邊 昇、山崎 優一、高橋 正彦

11:00-11:25 走査トンネル顕微鏡による金属酸化物の原子レベルでの物性解
明 43
東北大院融合研¹・理研基幹研²・東大新領域³
湊 丈俊^{1,2}、金 有洙²、川合 眞紀³

11:25-11:35 閉会の挨拶

—平成 23 年度化学系学協会東北大会
物理化学セッション依頼講演

(座長 東北大多元研 秋山 公男)

11:40-12:10 電子スピン共鳴 (ESR) 法でみる励起状態の電子状態 51
東北大多元研 山内 清語

工学研究科応用化学専攻 分子システム化学講座量子物理化学分野 (浅井研究室) では、光や放射線、ナノ構造、あるいは磁性・電子相関をキーワードとした研究展開を行っている。特に、光や放射線と物質との相互作用に起因する特異な励起状態について、その基礎科学的研究から工学的応用までに一貫して携わってきた。この講演では、放射線工学と物質科学との融合領域において、我々が新たに開拓しようとしている領域を、高次構造をキーワードとしながら概説する。特に、物質あるいは電子励起状態の高次構造を考慮することの有利性と必然性について、放射線検出材料開発や、放射線と物質との相互作用の基礎過程の解明の観点から提示する。

【電子励起状態の「高次構造」としての放射線照射効果の解明】

赤外から可視・紫外領域との一光子過程とは異なり、放射線による電子へのエネルギー付与過程においては、近接した多重の電子励起状態を考慮する必要がある。この電子励起状態の「高次構造」は、スパーやトラックなどと呼ばれ、主に放射線化学や放射線プロセッシングの分野において、最終生成物との相関から論じられてきた。しかしながら、電子励起状態のダイナミクスそのものの解明はなされておらず、多くの放射線照射効果についてその起源ははっきりしない。特に、放射線により生じた高密度な電子励起状態における電子間相互作用やその時空間相関に着目した研究例は非常に少ない。我々の研究室では、この電子励起状態のダイナミクスの解明により、放射線検出や放射線プロセッシングにおける新たな地平を開拓すべく、研究を進めてきた。

この講演では、我々がこれまでにやってきた、高エネルギーイオンビームと物質との相互作用において、主に発光観測によって捉えてきた電子励起状態のダイナミクスについて概説する。また、一部の強相関電子系物質を対象として観測されてきた、特異な X 線誘起永続的光伝導現象について、我々の研究室でのその解明の取り組みと応用へ向けた研究開発を紹介する。

【放射線検出材料開発における高次構造の導入】

我々が開発ターゲットとしているのは、発光型の放射線検出素子であるシンチレータ材料である。シンチレータを用いた放射線検出器 (シンチレーション検出器) は、放射線の光子あるいは粒子一つ一つの到達を検出することの可能な検出器であり、検出効率と応答の高速性に優れるため、基礎科学から応用に至る幅広い用途を持つ。その概略を図 1 に示す。優れたシンチレーション検出器の開発は、新たな原理に基づく分光分析装置の開発や、計測対象の拡大などによる既存装置の高度化につながり、広汎な学問・工学分野への波及効果を持つ。

従来のシンチレータ材料は、主に希土類元素などがドーパされた無機絶縁体結晶であり、均一系材料により構成されてきた。しかしながら、従来の材料開発手法では、特にその応答性の高速化において、本質的な限界が指摘されてきた。そこで我々は、ナノメートルスケールでの高次構造を有するシンチレータ材料を、世界に先駆けて開発してきた。そこでは、自己組織化低次元構造中の励起子への量子閉じ込め効果を利用し、あるいはプラスチック-酸化物ナノハイブリッド構造における光学的透明性を利用し、X 線・中性子用の次世代シンチレータ材料を開発してきた。さらに、 γ 線や X 線などと α 線との、電子励起状態の高次構造の違いを利用した、新たな γ 線/中性子線弁別型シンチレータ材料開発にも着手している。これらの各種シンチレータ開発における電子状態と発光特性について、基礎的な側面から概説する。

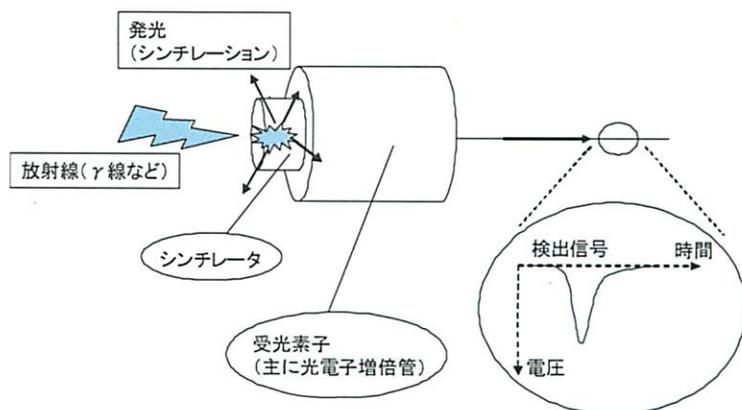


図 1 シンチレーション検出器における信号取得の概略図

放射線と物質との相互作用

— 基礎過程から 放射線検出への応用まで

東北大院工 ○越水正典、浅井圭介

浅井研究室 概要

工学研究科 応用化学専攻
分子システム化学講座 量子物理化学分野

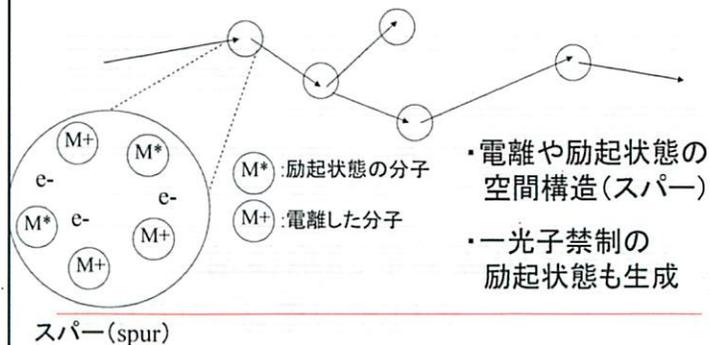
教授 浅井 圭介
助教 越水 正典
博士課程後期学生: 2名
博士課程前期学生: 6名
卒論生: 5名

研究テーマ

- 放射線と物質との相互作用と照射効果の探究
- 高次構造を有するシンチレータ材料の開発
- 高次構造を有する材料における
新規の光物性や磁性の発現に関する基礎研究

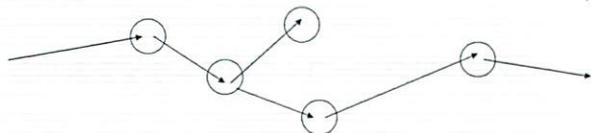
放射線照射効果と光照射効果との対比

電子線や γ 線の場合

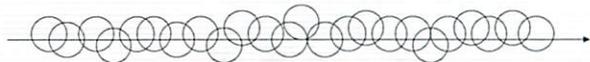


線種による励起状態の空間分布の相違

電子線や γ 線の場合



高エネルギーイオンの場合



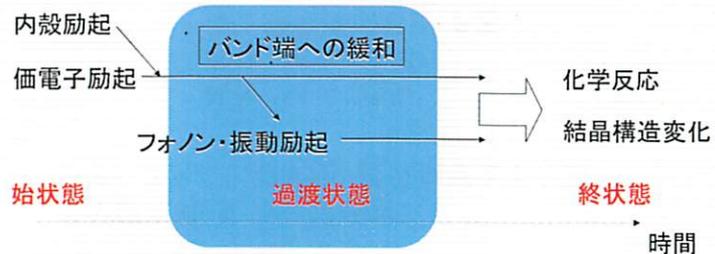
飛跡近傍に、円筒状(半径:1nm程度)の高密度励起領域

我々の研究室における 放射線関連研究のスタンス

- 放射線の特異な照射効果の探索と基礎過程探究
放射線照射によって生じる、**電子励起状態の高次構造に特有の現象の探索と基礎過程の解明**
 - ・基礎科学的興味
 - ・放射線工学(検出・プロセッシング)へのフィードバック
- 放射線工学分野への先端材料科学の導入
高次構造を有する材料を利用したシンチレータ材料開発
 - ・量子閉じ込め効果の活用
 - ・有機無機ハイブリッド材料の利用

電子励起状態の高次構造としての 放射線照射効果の解明

半導体・絶縁体と放射線との相互作用と 励起状態のダイナミクス



主にこの過渡状態をターゲットとし、
発光分光によりダイナミクスを観測

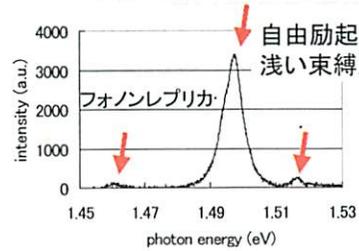
ダイナミクスの解明 → プロセッシングにおける高度利用

キャリア拡散挙動の解析

GaAs 1.0 MeV H 照射 20 K

電子正孔プラズマ発光

プラズマ発光形状より
キャリア密度を算出



自由励起子、
浅い束縛励起子

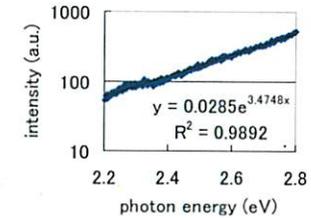
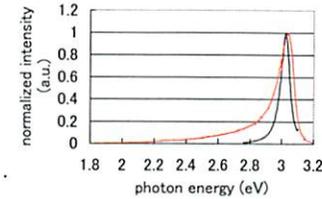
↑ ↓ 定量的一致

ホットキャリアのフォノン
放出によるエネルギー
緩和を伴う拡散モデル

定量的な励起キャリア拡散モデルの確立

局所高温状態の観測

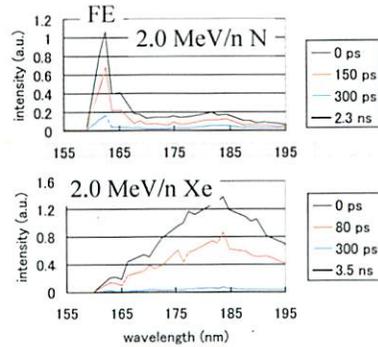
$(C_3H_7NH_3)_2PbBr_4$ 常温で照射



イオンビームによって生じた励起子をプローブとし、
イオン飛跡近傍における局所高温状態を観測

局所高温状態を世界で初めて直接観測

絶縁体からの高速発光の観測



励起密度の増大に伴い、
自由励起子発光消滅

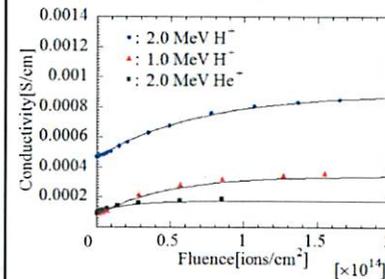
↑
励起キャリアによる
静電遮蔽に起因

~180 nmの発光帯
— 高密度電子正孔対が
格子緩和を伴ったもの

絶縁体中の高密度励起による新たな発光帯の観測

強相関電子系での永続的光伝導

$CuIr_2S_4$ 40Kでイオン照射

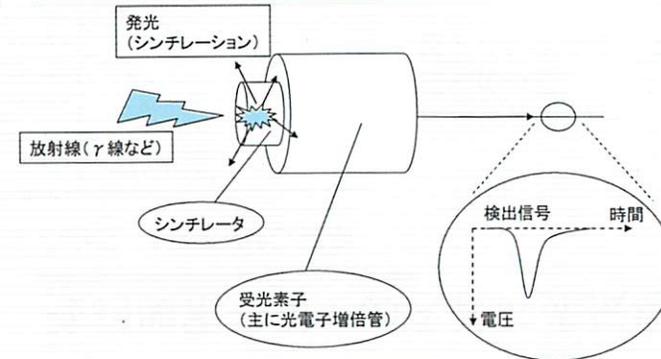


伝導度変化した
領域の半径：
数ナノメートルオーダー

マイクロシメトリへの応用可能性

放射線検出材料への高次構造の導入

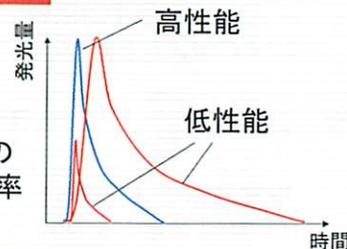
シンチレータとは



放射線の粒子(光子)一つ一つの到達を検出可能

求められる性能と用途

- 大きな発光量
- 高速な減衰
- 検出対象となる放射線との高い相互作用確率

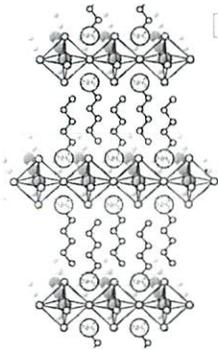


我々のグループが念頭に置く用途
—— 先端基礎研究での放射線計測
高時間分解能(or 高計数率) + 高検出効率が必要

高次構造を利用したシンチレータ材料開発の研究アプローチ

- 半導体の量子閉じ込め効果を利用(発光機能)
励起子の束縛エネルギーと振動子強度増大
—— 室温において高効率かつ高速な発光
量子井戸構造、半導体超微粒子の活用
- 発光機能と放射線との相互作用機能との分離
高速応答性に優れたプラスチックシンチレータの
+ 発光機能を保持
—— 検出対象放射線との相互作用確率の高いナノ粒子

自己組織的に量子井戸構造を形成する材料 — 有機無機ペロブスカイト型化合物



多重量子井戸構造

- 無機井戸層 (半導体)
- 有機バリア層 (絶縁体)
- 発光層
- [RNH⁺]₄
R: 有機アミン
- [PbX₆]²⁻
X: ハロゲン

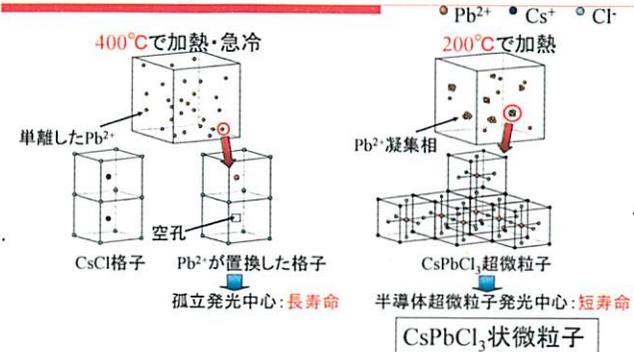
一般式: (RNH₃)₂PbX₄

自己組織的に
量子井戸構造を形成

自由励起子発光
— 高速かつ高効率

高エネルギーX線検出用
材料として実用化へ

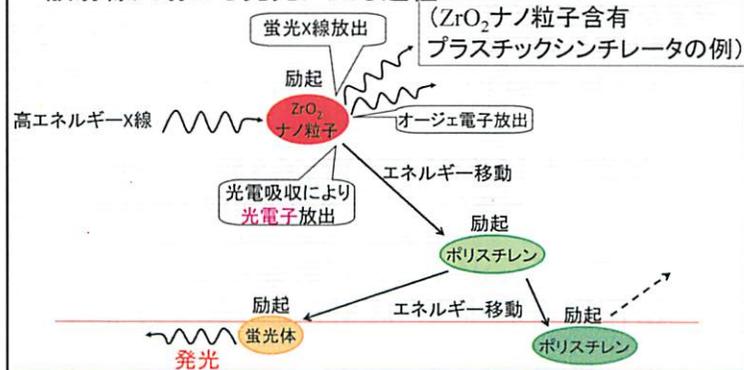
半導体超微粒子を含有する絶縁体結晶 — CsPbCl₃微粒子を含有するCsCl結晶



— CsPbCl₃微粒子からの
サブナノ秒のシンチレーション観測に成功

放射線吸収体としての超微粒子を含有した プラスチックシンチレータの開発の意図

放射線入射から発光に至る過程



高エネルギーX線検出用ナノ粒子含有 プラスチックシンチレータの検出効率

ZrO₂ナノ粒子をプラスチックに含有 —
高エネルギーX線との相互作用確率増大

記載のないところは、ZrO₂ナノ粒子の粒径: 43 nm

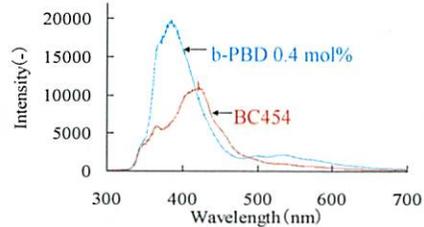
ZrO ₂ 濃度[wt%]	1	10	15	30	10 (粒径 3 nm)	NE142 (市販品)
検出効率[%]	1.2	2.9	3.9	7.4	1.7	10.7
試料厚[mm]	1.00	0.65	0.75	1.00	0.80	5.00

Pbを5 wt%ドープした市販のプラスチックシンチレータに
匹敵・凌駕する検出効率を得ることに成功

— ナノ粒子ドーププラスチックシンチレータという
新たな材料開発のアプローチの有効性を実証

ゾルゲル法により作製した中性子検出用 有機無機ハイブリッドシンチレータ

中性子との核反応を生じるホウ素を、
ホウケイ酸ガラスとしてプラスチック中に導入



- ・市販品 (BC454) を上回る発光量
- ・より多量のホウ素を含有させることに成功

—— 中性子検出用シンチレータ材料開発において ——
ゾルゲル法が有力な手法であることを実証

まとめと今後の展望

- 放射線照射効果の基礎過程解明
 - ・高エネルギーイオン近傍での高密度励起状態を解析
 - シンチレーション検出器へのフィードバック
 - ・強相関係における照射効果の探索 — 新たな検出器
- 高次構造を有するシンチレータ材料開発
 - ・量子閉じ込め効果を利用したシンチレータ開発
 - 高エネルギーX線検出用材料として実用化
 - ・有機無機ハイブリッドシンチレータの開発
 - 高エネルギーX線・中性子検出用として実用化

擬縮退状態を持つ分子の光による非断熱ダイナミクス制御

(東北大院理) ○菅野 学, 小野由香莉, 河野裕彦, 藤村勇一

【序】 レーザー技術の目覚ましい発達に伴い、レーザーの高強度・短パルス化が進んでいる。アト秒 (as) からフェムト秒 (fs) のパルス長を持つレーザーパルスは分子の電子状態を瞬間的かつ劇的に変化させる。そのような超短レーザーパルスを利用した分子の電子状態の量子制御は、分子科学における未踏分野の一つと言えるだろう。

近年、 π 共役系であるフラレーン C_{60} などの非断熱振動ダイナミクスが入射された超短レーザーパルスの偏光に大きく影響されることが実験的に分かってきた[1,2]。一方、我々の理論研究において、擬縮退状態を持つ芳香族分子を表面に固定して直線偏光紫外レーザーパルスで振電励起すると、分子振動の振幅がレーザーの偏光軸に著しく依存することが予見された[3]。パルスによって重ね合わされた2つの擬縮退状態の相対位相は偏光方向に依存し、その後の非断熱遷移を伴う振動ダイナミクスが異なってくる。本発表では、擬縮退状態を持つ芳香族分子を円偏光パルスで励起する非断熱核波束シミュレーションから得られた結果を、上述の直線偏光パルスによる結果と比較検討することで、分子振動の振幅の偏光依存性を議論する。更に、時間依存 Schrödinger 方程式に基づいた理論解析を行い、非断熱遷移における核波束の干渉と分子振動の振幅の関係を明らかにする。

【モデル】 6員環の芳香族分子 2,5-dichloropyrazine (DCP; 図1) をモデル系とし、その電子状態を *ab initio* 分子軌道法に基づいて評価した。DCP は最適構造において点群 C_{2h} に属し、励起エネルギーが約 9 eV の光学許容擬縮退 1Bu 励起状態 $|L\rangle$ と $|H\rangle$ (エネルギー差: 0.43 eV) を持つ。2つの 1Bu 状態を結合させる分子振動は既約表現 A_g に属する全対称振動モードである。そこで、既約表現 A_g の環呼吸振動[図1(a1)]と環変形振動[図1(a2)]の基準振動モードに対する2次元断熱ポテンシャル曲面を求め、擬縮退状態間の非断熱相互作用を考慮した核波束シミュレーションを行った。

【結果と考察】 DCP の2つの擬縮退 1Bu 励起状態を同程度分布させるような直線偏光の偏光軸 e_{in} , e_{out} [図1(b)]を定める。それぞれの偏光軸を持つ直線偏光パルスを照射した場合、分子振動の振幅が偏光軸によって2倍以上異なる(図2左)。一方、円偏光パルスの場合では、振動の振幅は偏光面の回転方向にほとんど依存しないことが分かった(図2右)。時間依存 Schrödinger 方程式に基づいた理論解析の結果、重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{-i\phi}|H\rangle$ の相対位相 $e^{-i\phi}$ がレーザーの偏光に依存することが示された。直線偏光では偏光軸を e_{in} , e_{out} とすると相対位相は $+1$, -1 、円偏光では偏光面を左回り、右回りとすると $+i$, $-i$ と表せる。レーザー消失後、励起された核波束がポテンシャル勾配を下るに従ってそれらの相対位相が時間変化する。そして、核波束は断熱ポテンシャル曲面の擬交差付近で非断熱遷移を起こして干渉する。その干渉の効果(建設的か相殺的か)が分子振動の振幅を支配する。この結果はレーザーの強度やパルス長だけでなく、偏光を利用して擬縮退状態の重ね合わせの初期相対位相を調節することができ、非断熱遷移における核波束の干渉、つまり分子振動の振幅を制御できることを示している。

発表では、理論解析の方法や核波束の干渉機構について詳述する。

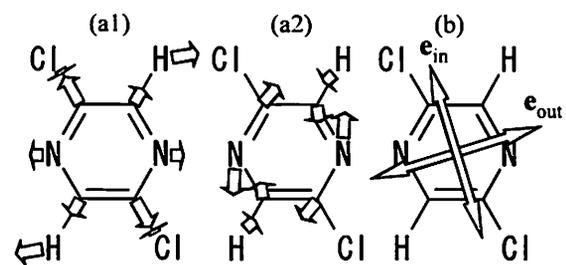


図1: DCPの基準振動ベクトルと偏光軸
(a1) 環呼吸振動モード (a2) 環変形振動モード
(b) 偏光ベクトル e_{in} と e_{out}

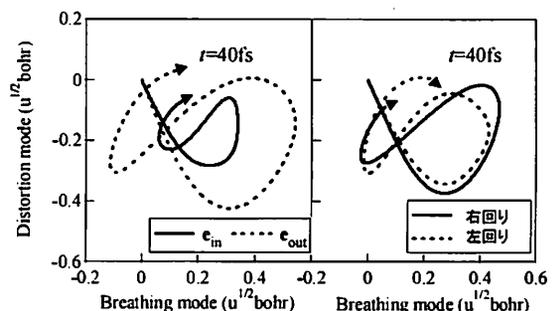


図2: DCPの核座標期待値の時間変化
左: 直線偏光 右: 円偏光

[1] I. V. Hertel et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 023003 (2009).

[2] I. Shchatsinin et al., Phys. Rev. A **79**, 053414 (2009).

[3] M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Phys. Rev. Lett. **104**, 108302 (2010).

擬縮退状態を持つ分子の光による 非断熱ダイナミクス制御

○菅野 学・小野由香莉・河野裕彦・藤村勇一
東北大院理

Sep. 17, 2011 @ 物理化学コロキウム

序論：レーザーの偏光

アト秒～数 10 フェムト秒のパルス長を持つ超短レーザーパルス

⇒ 分子の超高速ダイナミクス(電子励起や分子振動)の制御・観測

レーザーパルスの特徴

レーザーの持つ各パラメーターが分子の励起において特定の役割を果たす。

強度 ⇒ 分子の励起割合に影響。

振動数 ⇒ 励起する状態を決定。

パルス長 ⇒ 励起光のバンド幅と関連。

偏光 ⇒ 分子回転の制御への利用が盛んに研究されている。
振動状態の制御は？

レーザーパルスの偏光を利用して分子の電子状態を変化させ、
分子振動を制御することができるか？

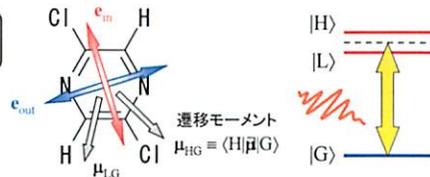
芳香族分子の非断熱振動ダイナミクス制御

M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Phys. Rev. Lett. 104, 108302 (2010).

擬縮退状態を持つ芳香族分子の振動ダイナミクスが
直線偏光紫外レーザーパルスの偏光軸を変えることで制御可能。

モデル分子
2,5-dichloropyrazine (DCP)

表面に固定すると仮定



偏光軸 e_{in} : $\mu_{LG} \cdot e_{in} = +\mu_{HG} \cdot e_{in}$ ⇒ 重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{i\phi}|H\rangle$ が生成

偏光軸 e_{out} : $\mu_{LG} \cdot e_{out} = -\mu_{HG} \cdot e_{out}$ ⇒ 相対位相 ϕ が π ずれる

直線偏光パルス(偏光軸 e_{in} , e_{out})を
照射して電子励起

偏光軸	分子振動の振幅
e_{in}	小さい
e_{out}	2倍以上大きい

本研究の目的

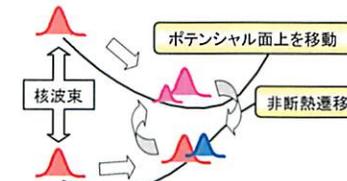
• 円偏光パルスで DCP を振電励起させる核波束シミュレーション

⇒ 直線偏光の結果と比較し、分子振動の偏光依存性を調べる。

• レーザーによる励起過程を核固定の理論モデルで解析。

⇒ 重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{i\phi}|H\rangle$ の相対位相 ϕ が偏光によってどう変わるか？

• 擬縮退状態間の非断熱遷移における核波束の干渉とその制御を考察。



振動自由度の選択

DCPの最適構造 (C_{2h}) におけるエネルギー準位

プログラム: Molpro 2006.1
構造最適化: MP2/6-31G*
励起状態計算: CASSCF/6-31G*

光学許容擬縮退 π 電子励起状態が存在。

赤: 1B_u 状態
青: 1A_g 状態

環呼吸振動

振動数: 1160 cm^{-1}

環変形振動

振動数: 1570 cm^{-1}

A_g の対称性を持つ
基底状態の基準振動モードを選択。

環呼吸振動と環変形振動の2自由度を考慮。

ポテンシャル曲面と核波束の時間発展法

2次元断熱ポテンシャル曲面

横軸: 環呼吸振動
縦軸: 環変形振動

擬交差領域が存在。

Distortion mode ($u^{1/2}$ bohr)

Breathing mode ($u^{1/2}$ bohr)

時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{Q}, t)\rangle = [\hat{T} + \hat{H}_{el}(\mathbf{Q}) - \hat{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t)] |\Psi(\mathbf{Q}, t)\rangle$$

原子核の運動エネルギー 電子 レーザー電場
ハミルトニアン

基底状態と擬縮退状態を透熱状態に変換して系の状態ベクトルを展開。

運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_m^D(\mathbf{Q}, t) = \hat{T} \psi_m^D(\mathbf{Q}, t) + \sum_n [V_{mn}^D(\mathbf{Q}) - \mu_{mn}^D(\mathbf{Q}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t)] \psi_n^D(\mathbf{Q}, t)$$

透熱核波束 透熱ポテンシャル 透熱状態間の遷移モーメント

Split operator 法で数値的に解き、断熱表示に変換。 P. Gross et al., J. Chem. Phys. 96, 2834 (1992).

核座標期待値

共通のパラメーター 中心波長: 129 nm パルス長: 7.26 fs

直線偏光

光強度: $e_{in} = 4.06 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$, $e_{out} = 1.08 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$

円偏光

偏光面の回転方向: 左回り, 右回り

光強度: 左回り $3.45 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$, 右回り $3.45 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$

振動の振幅が偏光軸に依存する。

偏光面の回転方向に依存しない。

核波束の周波数スペクトル

断熱核波束 $\psi_L(\mathbf{Q}, t)$ の自己相関関数をフーリエ変換して周波数スペクトルを計算。

直線偏光

励起状態の振動準位の分布
 e_{in} : $v=0$ で最大
 e_{out} : $v=1$ で最大

円偏光

励起状態の振動準位の分布
偏光面の回転方向によらず
 $v=0$ で最大

励起過程の理論解析：V型3準位モデル

時間依存 Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = [\hat{H}_{el} - \hat{\mu} \cdot \mathbf{e}(t)] |\Psi(t)\rangle$$

電子ハミルトニアン レーザー電場

定常電場 $\mathbf{e}(t) = \frac{\mathbf{e}_0}{2} (e^{-i\omega t} \mathbf{e} + e^{i\omega t} \mathbf{e}^*)$

偏光ベクトル

状態ベクトルを3準位で展開。 $|\Psi(t)\rangle = c_G(t)|G\rangle + c_L(t)e^{-i\omega_L t}|L\rangle + c_H(t)e^{-i\omega_H t}|H\rangle$

運動方程式 (回転近似)

$$\dot{c}_G(t) = i c_L(t) e^{i\Delta\omega t} \Omega_{L,G}^* + i c_H(t) e^{-i\Delta\omega t} \Omega_{H,G}^*$$

$$\dot{c}_L(t) = i c_G(t) e^{-i\Delta\omega t} \Omega_{L,G}$$

$$\dot{c}_H(t) = i c_G(t) e^{i\Delta\omega t} \Omega_{H,G}$$

Rabi 振動数
(n = L, H)

$$\Omega_{n,G} \equiv \frac{\mathbf{e}_0}{2\hbar} \boldsymbol{\mu}_{nG} \cdot \mathbf{e}$$

展開係数 $\{c_n(t)\}$ の運動方程式を解析的に解く。
 ⇒ 重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{i\phi(t)} |H\rangle$ の相対位相 $\phi(t)$ が得られる。

重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{i\phi(t)} |H\rangle$ の時間発展

一般化 Rabi 振動数 $\Omega \equiv \sqrt{|\Omega_{LG}|^2 + |\Omega_{HG}|^2 + \Delta\omega^2}$ 補助角 $\theta \equiv 2 \tan^{-1} \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega} \right)$

Ωt		0	$\pi - \theta$	π	$\pi + \theta$
直線偏光	\mathbf{e}_{in}	+1	-i	-1	+i
	\mathbf{e}_{out}	-1	+i	+1	-i
円偏光	左回り	+i	+1	-i	-1
	右回り	-i	-1	+i	+1

直線偏光 \mathbf{e}_{in} と \mathbf{e}_{out} } 相対位相 $\phi(t)$ が π ずれる。
 円偏光 左回りと右回り } 相対位相 $\phi(t)$ が π ずれる。

直線偏光 \mathbf{e}_{in} と円偏光 左回り } 相対位相 $\phi(t)$ が $\pi/2$ ずれる。
 直線偏光 \mathbf{e}_{out} と円偏光 右回り } 相対位相 $\phi(t)$ が $\pi/2$ ずれる。

レーザーの強度やパルス長だけでなく**偏光**で重ね合わせ状態の**相対位相**を調節可能。

核波束計算における重ね合わせ状態の分布

直線偏光 \mathbf{e}_{out} の場合

パルス電場下の核波束計算の結果から重ね合わせ状態の分布を算出。

Ωt	0	$\pi - \theta$	π
位相因子 $e^{i\phi(t)}$	-1	+i	+1

核波束シミュレーションの結果とモデル解析が**一致**。

レーザー消失前から**非断熱遷移**が始まる。

初期相対位相 ($t = 4 \sim 5$ fs) の違いが**非断熱遷移**に及ぼす影響を考察。

非断熱遷移における核波束の相対位相 (直線偏光)

直線偏光 \mathbf{e}_{in} (波束の相対位相を色で表現した概念図) 波束の相対位相

$|H\rangle$: 建設的干渉
 $|L\rangle$: 相殺的干渉

非断熱遷移における波束の干渉。

直線偏光 \mathbf{e}_{out} (波束の相対位相を色で表現した概念図) 波束の相対位相

\mathbf{e}_{in} の場合と逆の干渉。
 $|H\rangle$: 相殺的干渉
 $|L\rangle$: 建設的干渉

分子振動の振幅に**差が生じる**。

非断熱遷移における核波束の相対位相(円偏光)

円偏光 左回り

円偏光 右回り

$= +1 + i$

干渉は強め合いも弱め合いもしない。

振動の振幅に差は生じない。

核波束の干渉が非断熱遷移直前の初期相対位相 ϕ で制御可能。

本発表の計算では、初期相対位相が $\Omega t \sim 0$ の位相になるレーザーを用いた。

レーザーの強度やパルス長を調節。
 \Rightarrow 異なる初期相対位相

		Ωt	0	$\pi - \phi$	π
直線偏光	e_{in}		+1	-i	-1
	e_{out}		-1	+i	+1
円偏光	左回り		+i	+1	-i
	右回り		-i	-1	+i

直線偏光でも円偏光でも任意の相対位相を持つ重ね合わせ状態を生成可能。

12

まとめと展望

EXCITATION CONTROL OF VIBRATION

まとめ 擬縮退状態を持つ分子の非断熱振動ダイナミクスを理論的に取り扱い、以下のことを示した。

- 直線偏光でも円偏光でも任意の初期相対位相 ϕ を持つ重ね合わせ状態 $|L\rangle + e^{i\phi}|H\rangle$ を生成可能。
- 非断熱遷移における核波束の干渉(分子振動の振幅)の初期相対位相 ϕ による制御。

展望 多光子励起における非断熱振動ダイナミクスの制御

実験 C_{60} の多光子イオン化・解離ダイナミクスの偏光依存性

I. V. Hertel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 023003 (2009). I. Shchatsinin *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 053414 (2009).

13

14

貴金属ハライド添加カルコゲナイドガラスの構造とイオン伝導

(山形大学・理学部) ○臼杵 毅

【目的】 AgI などの貴金属ハライドを過剰に添加したガラス化物の室温での Ag イオン伝導度は、対応する Ag ハライド単体の室温結晶相をはるかに越える値を示す。このような高イオン伝導性ガラス系に対し、ガラス中での可動イオン周囲の配位環境や、ガラスを形成するネットワーク構造とイオン輸送現象との相関を調べることは、イオン伝導性発現のメカニズムを解明する上で非常に重要な課題である。本発表では、AgX-As₂Se₃系ガラス(X: I, Br, Cl)におけるイオン伝導特性および、可動イオン周囲の環境構造とガラスネットワーク構造に対する知見を得ることを目的として行った高エネルギーX線回折、中性子回折、XAFS および X 線異常散乱 (AXS) 実験などの結果を総括し、貴金属ハライド添加カルコゲナイドガラス系における構造とイオン伝導性との相関について考察する。

【実験方法】 測定対象は、液体急冷法によりガラス化させた AgX-As₂Se₃ ガラス試料である。交流インピーダンス法および直流イオンブロッキング法により輸送特性を決定した。中性子回折実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の中性子散乱施設 HIT-II 分光器を用いて行った。高エネルギーX線回折実験は、SPring-8 の BL04B2 ビームラインで実施した。いずれの回折実験も室温にて実行し、測定波数範囲は $0.3 < Q < 30 \text{ \AA}^{-1}$ であった。XAFS 実験は、KEK 放射光施設(PF)に設置されている XAFS ビームラインにおいて行った。透過法により各構成元素 K-edge での XAFS 信号を 20K にて測定した。AXS 実験は、欧州放射光研究施設(ESRF)の BM02 ビームラインで実施した。

【結果・考察】 液体急冷法により、全てのハライド系において 60mol%AgX 組成までガラス化が可能であった。Fig.1 は、AgX-As₂Se₃ 系における電気伝導度の組成依存性を示している。ガラスの伝導度は、Ag ハライド添加量とともに指数関数的に増加することが分かる。また、電子伝導度を分離しイオン輸率を求めたところ、どのハライド添加試料においても高濃度添加組成でイオン輸率はほぼ 1 であり、良好な Ag イオン伝導体であることが確かめられた。そのイオン伝導度は、対応する結晶化物よりも 2桁以上高い。さらに、伝導の活性化エネルギーを求めたところ、AgX の添加とともに活性化エネルギーも大きく減少することがわかった。これらの結果は、高い Ag イオン伝導状態が、カルコゲナイドガラス中で室温において実現していることを示している。

室温における高イオン伝導性の発現メカニズムを考察するために行った各種精密ガラス構造解析結果についてまとめると次の通りとなる。まず、AgX-As₂Se₃系ガラス中の As(Se_{1/2})₃ ネットワークユニットの最近接構造は、AgX の過剰添加によってほとんど変化しないことがわかった。この強固な共有結合性ガラスネットワークの存在が、系全体のガラス化とその安定性を実現しているものと思われる。一方、ガラス中の可動 Ag イオン周囲の環境は、対応する結晶と異なる特徴的な構造をとることが分かった。例えば、Ag-I 相間距離は、結晶 AgI 中のものと近いものの、配位数は結晶 AgI での 4 配位よりも明らかに減少し、60mol%AgI 組成において約 3.2 となる。つまり、ガラス中では AgI の 4 配位構造は大きくゆがみ、1 副格子の I-I 中距離構造もかなり乱れていることを示している。この傾向は AgBr 系でより顕著となり、ガラス中での Ag-Br 相間距離は、結晶 AgBr よりも随分と短くなり、同時に配位数も結晶の 6 から大きく減少して 4 程度となる。面白いことに、これらの構造パラメータの値は、熔融塩の値に非常に近い。中性子回折、高エネルギーX線回折、XAFS、AXS 実験結果を定量的に解析した結果、一つの共通した構造モデルが構築される。簡単にまとめると、ガラス中では、As(Se_{1/2})₃ ガラスネットワークの中に熔融 AgX と同様な歪んだ 4 面体型 AgX ユニットの二相分離的に凍結され、それらが互いに連結することでイオン伝導パスを形成し、それによって室温における Ag イオンの高い伝導性が実現していると結論付けられる。

【参考文献】 例えば、Solid State Ionics, 177 (2006) 2581, J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 3040, Solid State Ionics, 180 (2009) 517, J. Phys. Soc. Jpn. 79 Suppl. A, (2010) 137 など

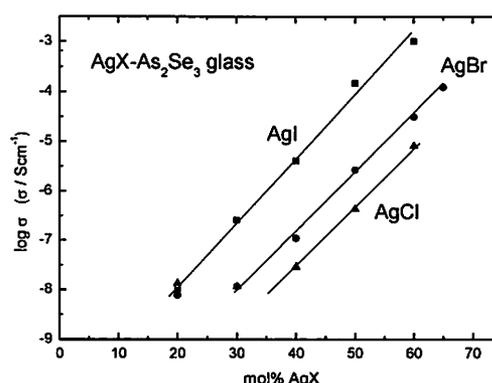


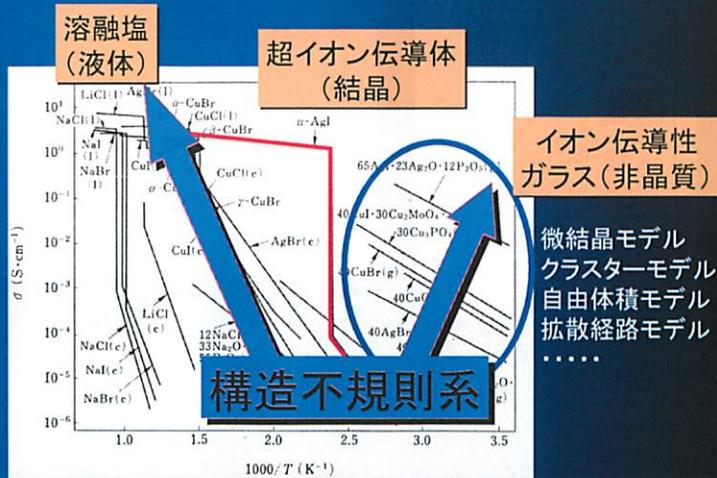
Fig. 1 Composition dependence of electrical conductivity for (AgX)_x(As₂Se₃)_{1-x} glasses.

貴金属ハライド添加カルコゲナイドガラスの構造とイオン伝導

臼杵 毅
山形大学理学部物質生命化学科

本日の話題

- (1) イントロダクション
- (2) MX添加カルコゲナイドガラスの輸送特性
- (3) MX添加カルコゲナイドガラスの構造特性
- (4) 構造不規則性とイオン伝導性
- (5) 今後の課題



本研究の目的

ガラス系イオン導電体での疑問

- ・ガラス構造とイオン導電性との関連
- ・特に可動イオンの分布やネットワーク構造との関連

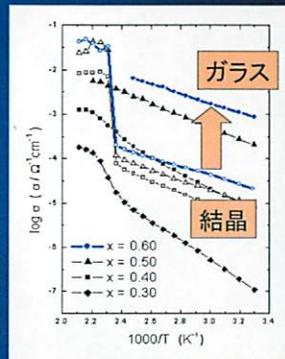
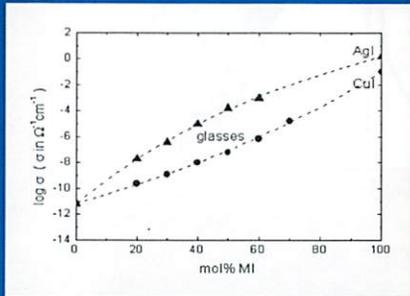
MX-As₂Se₃ glass system

- / 巨視的性質(伝導度、輸率 etc)
- / 微視的構造(EXAFS、HEXRD etc)

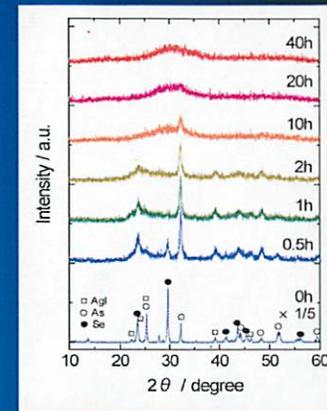
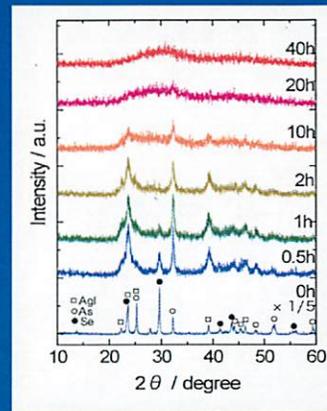
組成変化、ガラス化に伴う変化の追跡

MX-As₂Se₃ systems

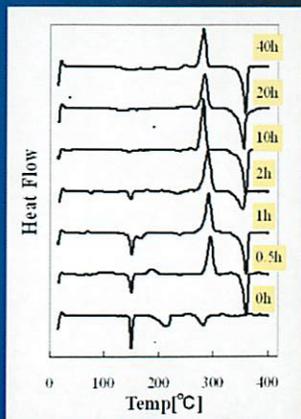
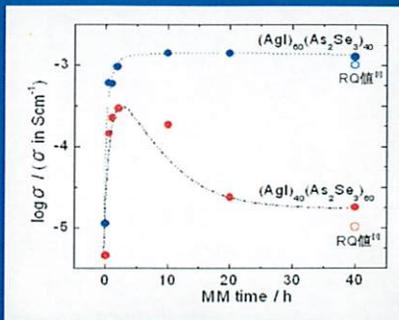
AgX, CuX As₂Se₃ etc
貴金属ハライド + カルコゲナイド
 輸送特性、環境構造 ネットワーク構造



Mechanical milling



Electrical conductivity

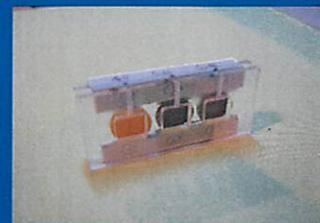


[1] T. Usuki et al., J. Non-Cryst. Solids, 312 (2002) 570

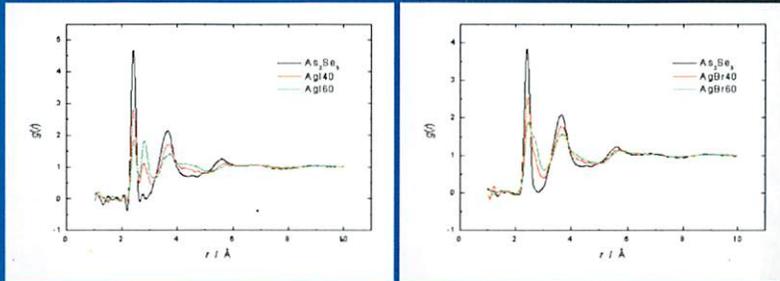
HEXRD @ SPring-8

Beam line : BL04B2 (SPring-8)
 Incident photon energy : 113.1 keV
 (0.10965 Å)

Geometry : transmission
 Q range : 0.5 – 30 Å⁻¹



Pair distribution function (HEXRD)



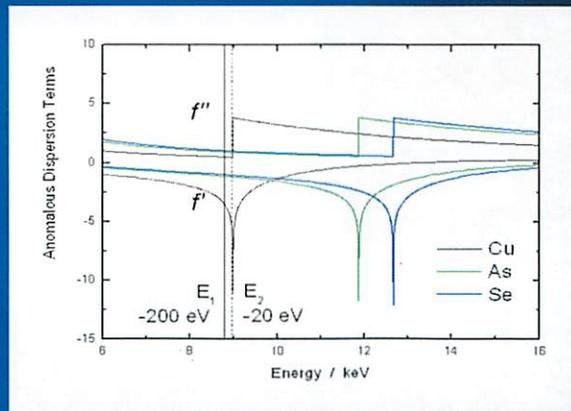
AgI-doped system

AgBr-doped system

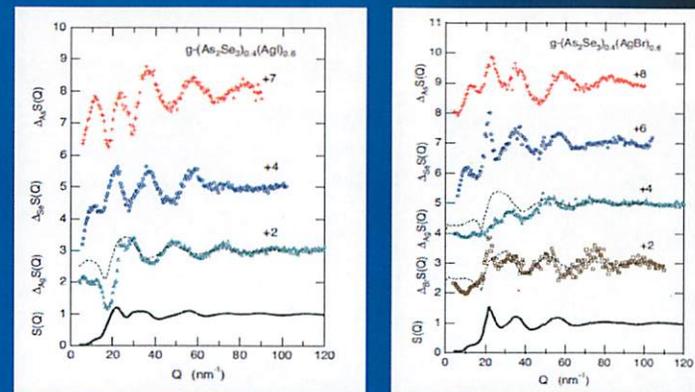
Structure parameters (HEXRD)

x		As_2Se_3	0.4	0.6	AgX
As-Se	r (Å)	2.403(5)	2.408	2.410	
	l (Å)	0.0663(5)	0.0667	0.0697	
	n	2.82(10)	2.80	2.75	
Ag-I	r (Å)		2.79(1)	2.80	2.81
	l (Å)	-	0.1522(5)	0.1320	
	n		3.4(3)	3.2	4.0
Ag-Br	r (Å)		2.67(1)	2.68	2.88
	l (Å)	-	0.15 (5)	0.15	
	n		4.0(3)	3.7	6.0

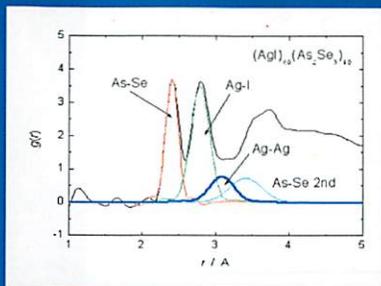
AXS@BM02 (ESRF)



AXS $\Delta S(Q)$



M⁺ related conduction pathways



比較的短距離の
M-M コントクト

M⁺ related networks
(Conduction pathways)

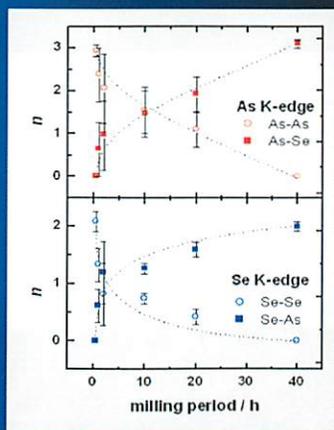
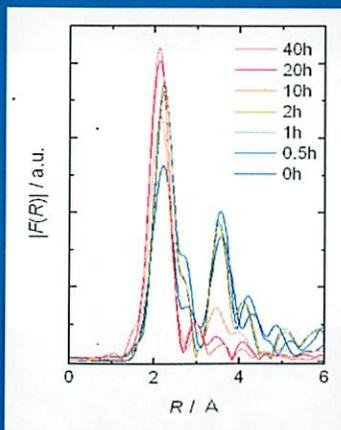
x	As_2Se_3	0.4	0.6
Ag-Ag	r (Å)	3.1	3.1
	n	2.0	2.5

EXAFS @ KEK-PF (PF-AR)

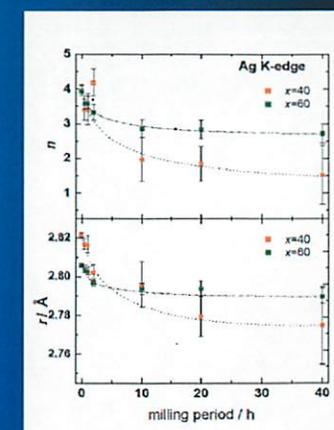
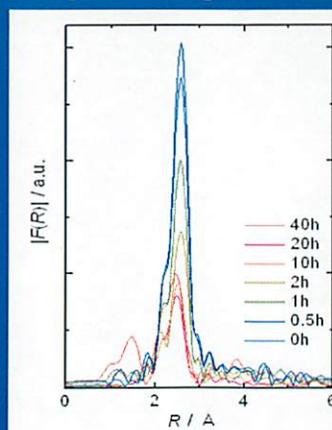
Beam line : NW10A (Ag, I K-edges)
BL12C (As, Se, Br K-edges)
Temperature : 20 K
Sample : pellet with BN fine powder



As and Se K-edge EXAFS



Ag K-edge EXAFS



conclusions

- (1) ガラス化(構造不規則性の導入)
- (2) Mイオン周囲の乱れた四面体環境構造
- (3) Mイオン伝導パスの形成(M-M近距離相関)

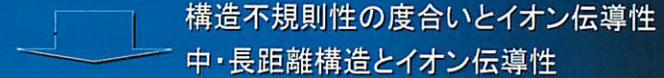
「最適な構造の乱れ」
「イオン伝導パス」

最適な結合揺らぎ?

ガラス中の高イオン伝導性

今後の課題

- (1) 構造情報をすべて用いたモデリング
- (2) M-M近距離相関の直接的観測
- (3) ガラス化に伴う構造変化の可視化
- (4) 動的構造情報の取得

構造不規則性の度合いとイオン伝導性
中・長距離構造とイオン伝導性

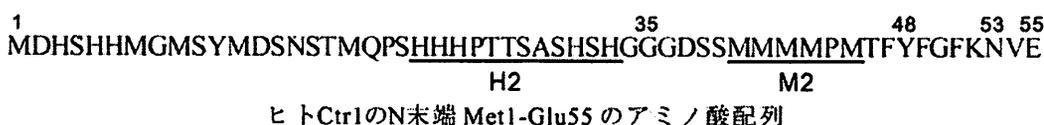
ガラス系イオン導電体での疑問

- ・ガラス構造とイオン導電性との関連
- ・特に可動イオンの分布やネットワーク構造との関連

Ctrl による銅イオン細胞内取り込みの分子メカニズム

(東北大院薬) ○三浦隆史

銅は様々なタンパク質の活性中心として、電子伝達など生体にとって重要な諸反応を触媒する必須の元素であるが、遊離の銅は強い毒性を持つため、細胞による銅の取り込みと排出は厳密な制御の下に行なわれている。Ctrl は真核生物において銅の恒常性を担う膜タンパク質であり、3量体として細胞内にCu(I)を選択的に取り込むイオンチャネルとして機能する。ヒトCtrl のN末端細胞外ドメインには、Hisに富む配列²²HHHPTTSASHSH³³ (H2 領域) とMetに富む配列⁴⁰MMMMPM⁴⁵ (M2 領域) が存在する。イミダゾール窒素を側鎖に持つHisと硫黄を持つMetは、共にタンパク質の金属配位部位として用いられることの多い残基であることから、これらの領域は銅との結合に関わっていると予想される。本研究では、ラマン分光法と電気化学的手法を用いて、Ctrl の銅輸送におけるN末端細胞外ドメインの役割を調べた。



M2 領域を含むペプチドCtrl(35-53)のラマンスペクトルに観測される 723, 699, 652 cm⁻¹の3本の強いバンドは、それぞれ異なるコンホメーションをとるMetのC-S伸縮振動に帰属される(図1下)。Ctrl(35-53)にCu(I)を添加すると、C-S伸縮バンドは各々低波数シフトし、相対強度も変化した(図1上)。以上の結果から、M2領域のMet残基は硫黄原子を配位子としてCu(I)と結合し、これに伴い側鎖コンホメーションにも変化が生じることがわかった。一方、同様の解析から、Ctrl(35-53)はCu(II)に対しては結合しないことが示された。しかし、H2、M2領域を共に含む長いペプチドでは、Hisの助けを借りて、M2領域のMetもCu(II)と結合できるようになることがわかった。H2領域は細胞外のCu(II)を捕獲して、チャネルの開口部に近いM2領域に受け渡す役割を持つと考えられる。

次に、M2領域による銅の一価状態の安定化能を評価するため、ペプチド存在下で銅の酸化電位を測定した。Ctrl(35-53)と塩化銅の混合溶液のサイクリックボルタモグラムには、0.6 Vと0.8 Vに2本の酸化ピークが観測された(図2)。これらのピークは、ペプチド非存在下での銅の酸化ピーク(〜0 V)と比べて大きく高電位側にシフトしていることから、M2領域に結合したCu(I)は、非結合状態のCu(I)と比べて、Cu(II)に酸化され難くなっていることがわかった。また、M2領域のC末端側に隣接するTyr48をAlaに置換すると、高電位側(0.8 V)のピークのみが消失した。このピークは、Met43またはMet45をAlaに置換しても顕著に減弱する。これらの結果から、Cu(I)はM2の⁴³MPM⁴⁵部位に結合すると、電子供与性を持つTyrの影響を受け、特に強く安定化されると考えられる。

本研究により、M2領域にCu(I)として結合した銅の酸化状態は、Met側鎖硫黄原子の配位とTyrの電子供与性によって安定化されることがわかった。銅がCu(II)としてH2領域から供与された場合も、M2領域は銅の酸化電位を上昇させることによりCu(I)に還元され易い環境を提供すると考えられる。M2領域による銅の一価状態の安定化は、Ctrlが持つCu(I)選択性の起源になっていると推察される。

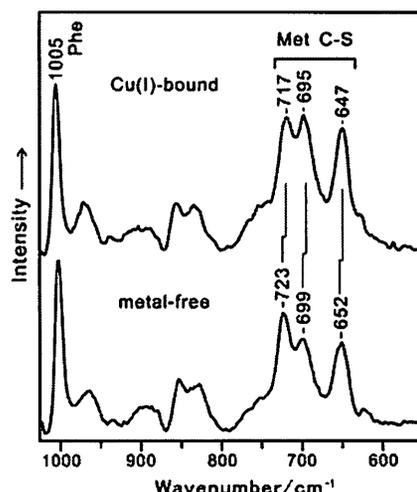


図1. Cu(I)存在下(上)と非存在下(下)におけるCtrl(35-53)の514.5 nm励起ラマンスペクトル

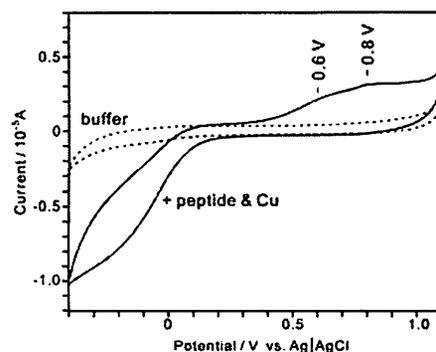


図2. Ctrl(35-53)存在下における銅のサイクリックボルタモグラム
ペプチドと銅の濃度は、共に2 mM。点線は緩衝液[10 mMリン酸(pH 6.2)、100 mM硫酸ナトリウム]のみによるベースラインを示す。

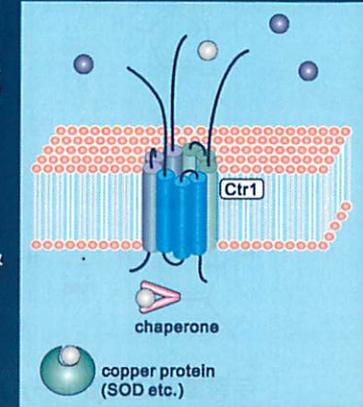
Ctr1による銅イオン細胞内取り込みの 分子メカニズム

東北大学大学院薬学研究科

三浦隆史

Copper transporter 1 (Ctr1)

- Ctr1 は細胞外の銅を細胞内に取り込む役割を持つ膜タンパク質
- Cu(II)ではなく、Cu(I)に対して選択性を持つ
- アミノ末端の細胞外ドメインはメチオニンとヒスチジン残基に富む



Ctr1のN末端細胞外ドメインのアミノ酸配列

human	-----
yeast	MEGMNMGSSNMNDAMSSASKTV
human	-----
yeast	ASSMASMSMDAMSSASKTILSSMSSMSMEAMSSASKTLAS
human	-----1 10 20
human	-----MDHSHHMGMSYMDSNSTMQP
yeast	TMSSMASMSGSSMSGMSMSSTPTSSASAQTSDSSM
human	30 40 50 60
human	SHHHPTTSASHSHGGGDSSMMMMPMTFYFGFKNVELLFSG
yeast	SGMSGMSSSDNSSSSGMDMDMSGMNYLLTPTYKNYPVLF

Ctr1のN末端細胞外ドメインのアミノ酸配列

human	-----1 10 20
human	-----MDHSHHMGMSYMDSNSTMQP
	H1 M1
human	30 40 50 60
human	SHHHPTTSASHSHGGGDSSMMMMPMTFYFGFKNVELLFSG
	H2 M2

ラマン分光法

- ・ 振動分光法
- ・ 得られる情報

例えばタンパク質の場合

二次構造、アミノ酸側鎖のコンホメーション、水素結合、環境の疎水度、金属結合部位・・・

- ・ 利点

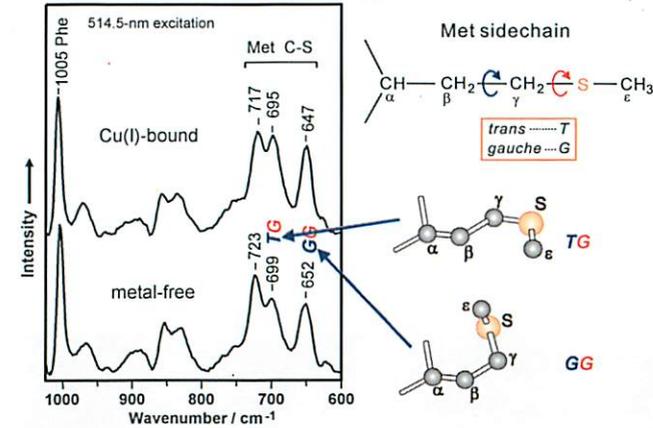
試料の状態(固体、液体など)を問わない

少量の試料で測定可能

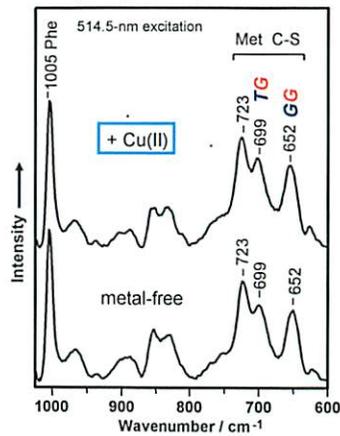
高い空間分解能(顕微ラマン)

励起波長を変えることにより、特定の分子に関する情報を選ぶことが可能

Raman spectra of M2 peptide
Ctr1(35-53): **KKDSSMMMMPM**TFYKDKKN



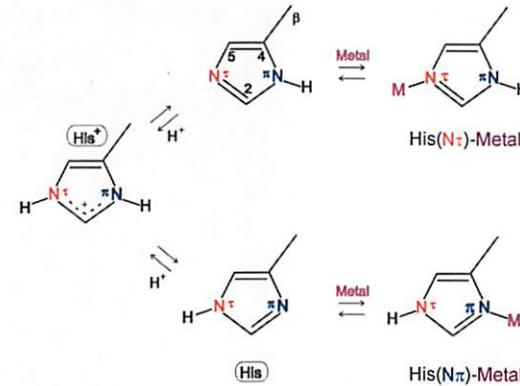
Raman spectra of M2 peptide
Ctr1(35-53): **KKDSSMMMMPM**TFYKDKKN



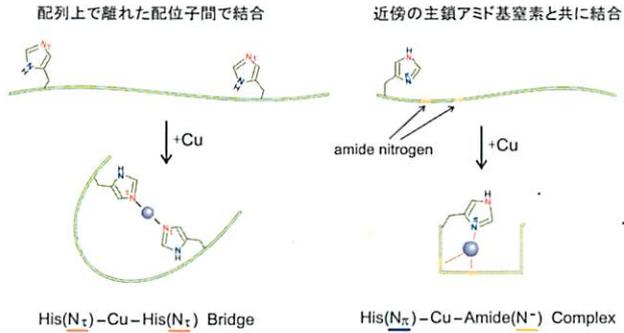
Ctr1のM2領域はCu(II)に対して親和性を持つ。

M2領域単独ではCu(II)とは結合しない。

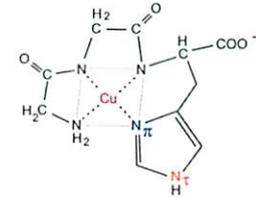
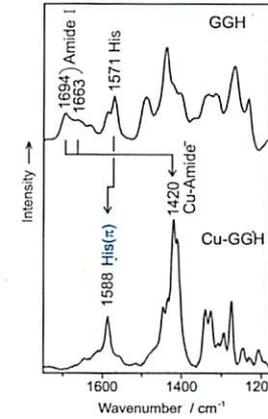
ヒスチジンのイミダゾール側鎖の金属結合



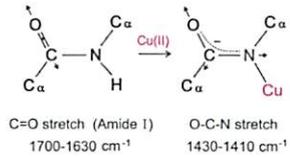
ヒスチジン-金属結合におけるN τ 配位とN π 配位



Raman spectra of glycyglycyl-L-histidine

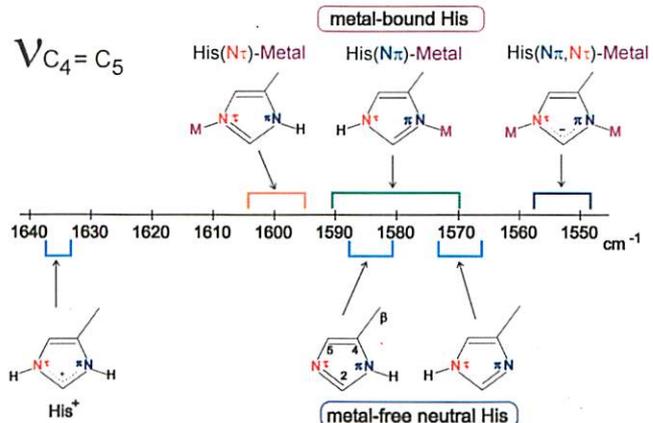


Structure of Cu(II)-GGH Complex



[Tasumi, M. (1979) in Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules, pp 225-240.]

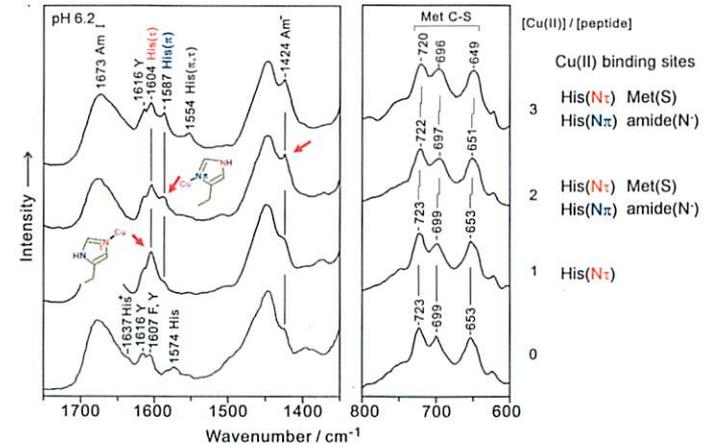
ヒスチジンの金属結合部位のマーカーとなるラマンバンド

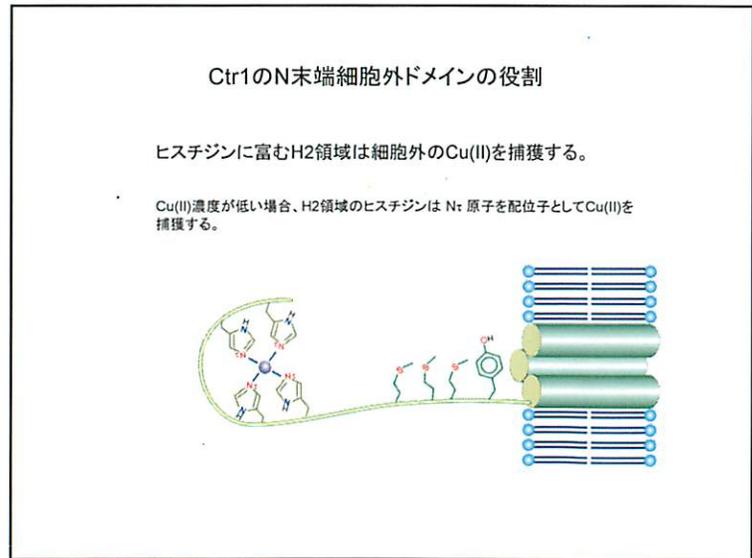
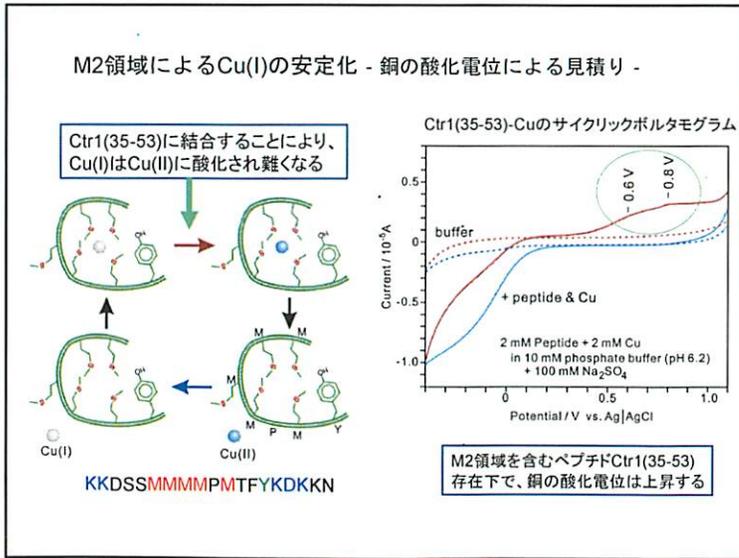
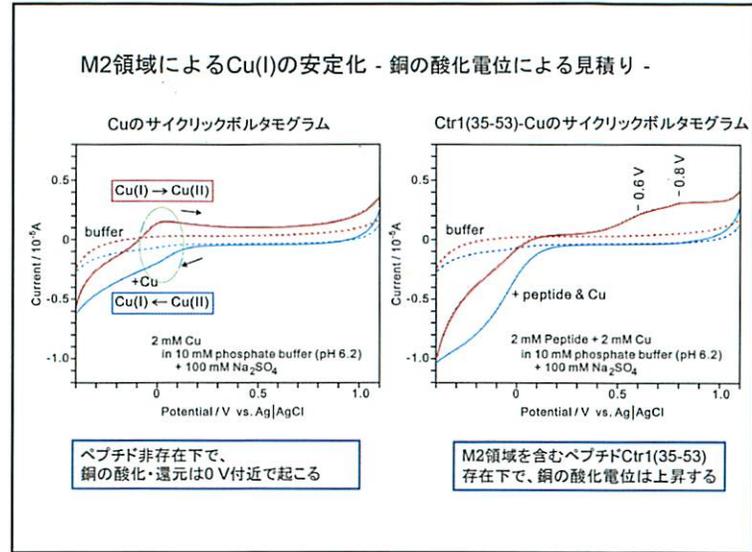
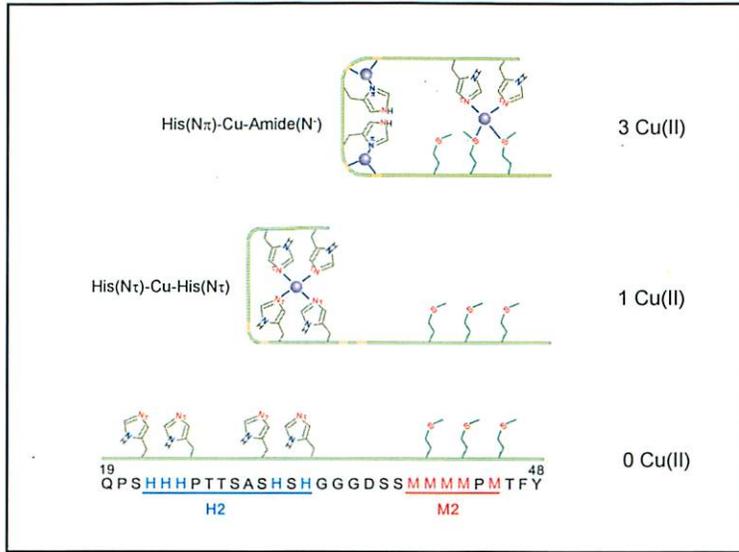


Miura et al. *J. Raman Spectrosc.* 29, 41-47 (1998).

Raman spectra of H2M2 peptide

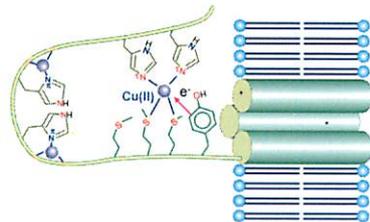
Ctr1(18-53): KKPSHHHPTTSASHSHGGGDSSMMMMPMTFYKDKKN





Ctr1のN末端細胞外ドメインの役割

M2領域に結合したCu(II)は、メチオニンの硫黄原子の配位とチロシンからの電子供与により、その酸化還元電位が高められ、Cu(I)に還元されやすくなる。



【序論】分子軌道は、今や自然科学の広範な分野において基礎的概念となっている。その最大の理由は、反応性などの分子の性質の多くが HOMO (最高被占有軌道) や LUMO (最低空軌道) といった個々の分子軌道の形によって決まることであろう。こうした分子軌道の内、被占有軌道を観測する試みに、電子線コンプトン散乱実験の発展形である電子運動量分光 (EMS) がある。高速電子衝撃イオン化で生じた散乱電子と電離電子とを同時計測する本分光では、散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則を用いることで、電子軌道を特定した上でその運動量分布を得ることができる。一方、LUMO などの空軌道を調べるためには、その軌道へ電子が遷移した電子励起状態をプローブする実験手法が有効である。高速電子非弾性散乱実験である電子エネルギー損失分光 (EELS) によれば、個々の電子励起に対する電子散乱強度を標的への運動量移行の関数として測定することで、遷移に関与する電子軌道の対称性や空間的広がりなど、電子励起状態に関して豊富な情報を得ることができる。我々のグループでは、これら EMS や EELS を基盤として、分子軌道や電子相関などの標的分子の電子状態や電子衝突で誘起される電子励起・イオン化のダイナミクスに関する研究を進めている。本講演では、CF₄ 分子を対象とした最近の研究結果を中心に紹介する。

【CF₄の電子運動量分布に現れる干渉効果】EMS では、軌道ごとに電子運動量分布、即ち運動量空間波動関数の二乗振幅を観測する。運動量空間波動関数は、一般になじみの深い位置空間波動関数とフーリエ変換の関係にある。フーリエ変換の性質から、位置空間でブロードに広がった電子軌道は運動量空間でシャープな分布を有するため、EMS は化学反応などで重要な分子の外側に大きく広がった電子軌道に鋭敏であるという特長をもつ。

運動量空間表示のもう一つの特徴として、分子を構成する原子核の位置情報が位相因子として波動関数に含まれる点が挙げられる。この位相因子に起因した干渉項の存在によって電子運動量分布には bond oscillation (BO) と呼ばれる振動構造が現れることが、理論的に予測されてきた[1]。最近、我々は、CF₄を対象とした EMS 実験を行うことで、BO の観測にはじめて成功した。F 2p 軌道から構成される非結合性軌道の実験的電子運動量分布を、2p 原子軌道の理論的運動量分布で割ることによって導出した BO を Fig. 1 に示す。明確な振動構造が現れていることがわかる。さらに、類似の振動構造を CF₄ の 3s Rydberg 遷移に対しても観測しており [2]、イオン化と電子励起過程の双方で電子非弾性散乱断面積に干渉効果が表れることを示した。

近似計算から、CF₄ の非結合性軌道に対する BO が、0 次と 2 次の球ベッセル関数 (j_0 と j_2) で構成される干渉項: $1+C_0j_0(qR)+C_2j_2(qR)$ に比例することを見出した。ここで、 C_0 と C_2 は被占有軌道の有する対称性によって決まる定数であり、 q は標的電子の運動量、 R は F 原子間の距離を意味している。図から、本干渉項を実験値にフィティングすることで、測定結果を完全に再現していることがわかる。さらに、フィティングで得られた原子間距離 $R=4.02$ a.u. は、電子線回折実験で測定された原子間距離の文献値 4.07 a.u. とよく一致していた。本結果より、BO の観測によって分子構造に関する情報を抽出できることを示すことができた。さらなる解析から、BO の周期が原子間距離によって決まる一方で、振動の位相は、分子軌道を構成する p 軌道の方向や位相に強く依存することを明らかにした。こうした BO の性質を利用すれば、通常分光法ではアプローチの困難な“波動関数の位相”という観点から電子状態研究が展開できるようになるだろう。

参考文献

- [1] I.R. Epstein and A.C. Tanner, “Compton scattering”, ed. B.G. Williams (McGraw-Hill, New York) (1977).
- [2] N. Watanabe, D. Suzuki, M. Takahashi, J. Chem. Phys. **134**, 064307 (2011).

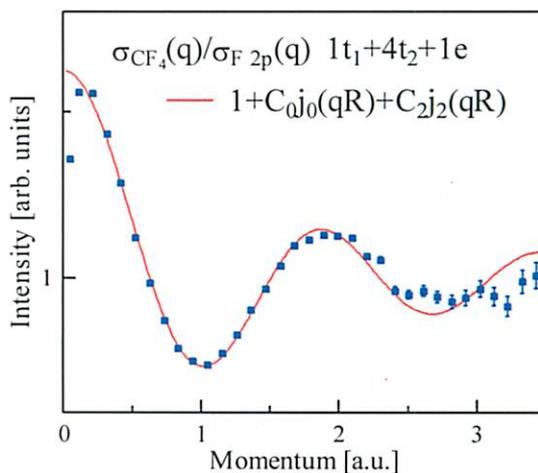


Figure 1. CF₄ の非結合性軌道 (1t₁, 4t₂, 1e) に対する bond oscillation

高速電子衝撃実験で探る 分子の電子状態

渡邊昇, 山崎優一, 高橋正彦
東北大・多元研

Contents

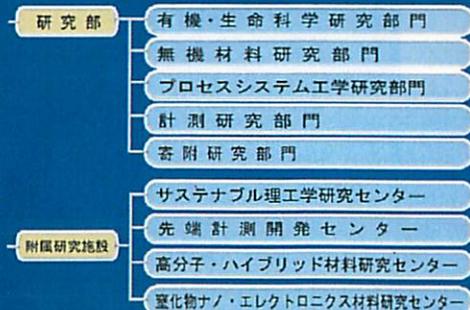
- 多元物質科学研究研究所における
物理化学研究教育の体制
- 量子電子科学研究分野(高橋研究室)の研究紹介
 - 電子運動量分光(EMS)を用いた
分子軌道イメージング: 多中心干渉効果
 - 電子エネルギー損失分光(EELS)を用いた
電子励起状態の研究

多元物質科学研究研究所

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/>

平成13年 4月
素材工学研究所
科学計測研究所
反応化学研究所

多元物質科学研究研究所



研究分野数: 53

理学研究科 化学専攻協力講座

<http://www.chem.tohoku.ac.jp/lab/>

化学反応解析講座

走査プローブ計測技術	米田 忠弘 教授
電子分子動力学	上田 潔 教授
生命機能制御物質化学	和田 健彦 教授
生命類似機能化学	金原 数 教授
分光化学	山内 清語 教授

生体機能化学講座

生命機能分子合成化学	永次 史 教授
生体高分子化学	清水 透 教授
生命分子ダイナミクス	高橋 聡 教授
タンパク機能解析	齋藤 正男 教授

固体化学講座

有機ハイブリッドナノ結晶材料	及川 英俊 教授
----------------	----------

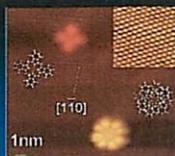
工学研究科 応用化学専攻協力講座 ナノ界面化学(栗原 和枝 教授)

工学研究科 応用物理学専攻協力講座 量子電子科学(高橋 正彦 教授)

走査プローブ計測技術研究部

米田忠弘 教授、高岡毅 講師、道祖尾恭之 助教

トンネル顕微鏡で分子を実際に観察し
それを操作する、ナノ化学を中心とした研究

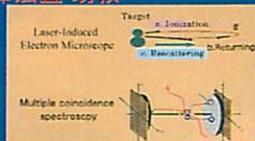


電子分子動力学研究分野

上田潔 教授、奥西みさき助教、福澤宏宣 助教

放射光軟X線やフェムト秒レーザー

→光励起された原子分子の
高速エネルギー緩和・エネルギー変換
過程を解析する新しい計測法の開発

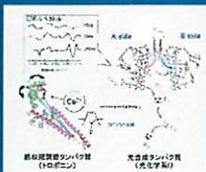


分光化学研究分野

山内清語 教授、大庭裕範 准教授、
松岡秀人 助教

EPRやけい光・過度吸収・ラマン散乱

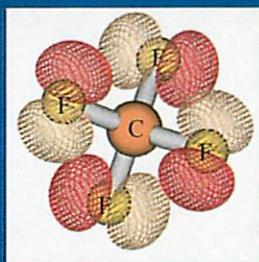
→ 複合分子の反応機構および
化学機能の解明と制御の研究



量子電子科学研究分野 (高橋研究室)の研究紹介



1. 電子運動量分光(EMS) を用いた分子軌道イメージング: 多中心干渉効果



分子軌道の観測



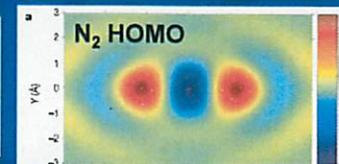
分子軌道: 物質科学から生命科学にわたる自然科学の
広範な分野において基盤概念

STMIによる表面吸着C₆₀
の分子軌道観測



J.J. Pascual et al., CPL **321**, 76 (2000)

分子軌道トモグラフィー
(高強度超短パルスレーザーによる
高次高調波発生利用)



J. Itatani et al., Nature **432**, 867 (2004)

電子運動量分光 (EMS)

$e_0^- + M \rightarrow e_1^- + e_2^- + M^+$
 $(p_0, E_0) \quad (p_1, E_1) \quad (p_2, E_2)$

coincidence
 標的電子の運動量
 $p_0 + p = p_1 + p_2$

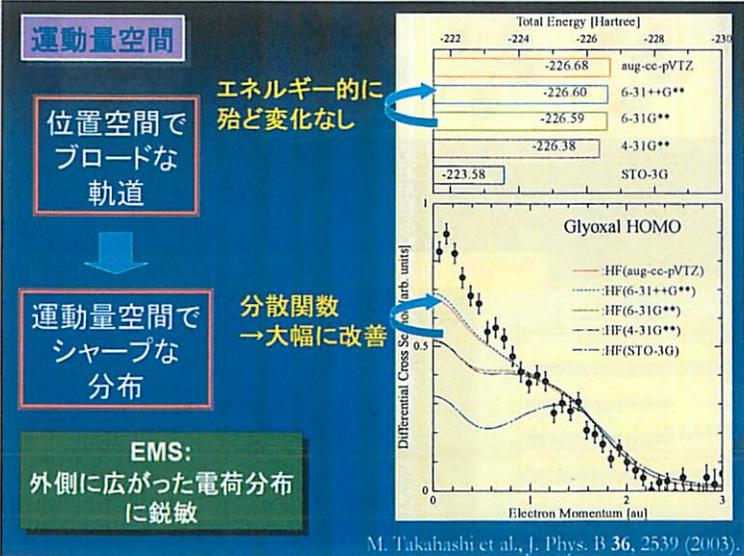
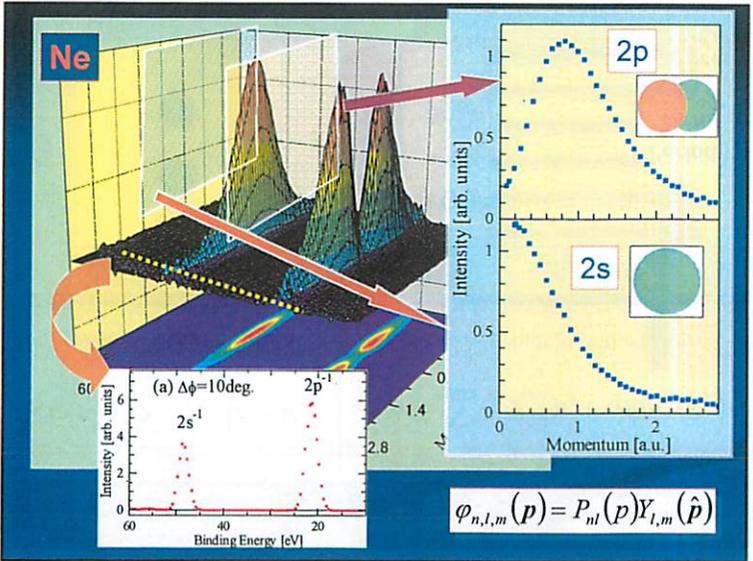
$E_{\text{bind}} = E_0 - E_1 - E_2$

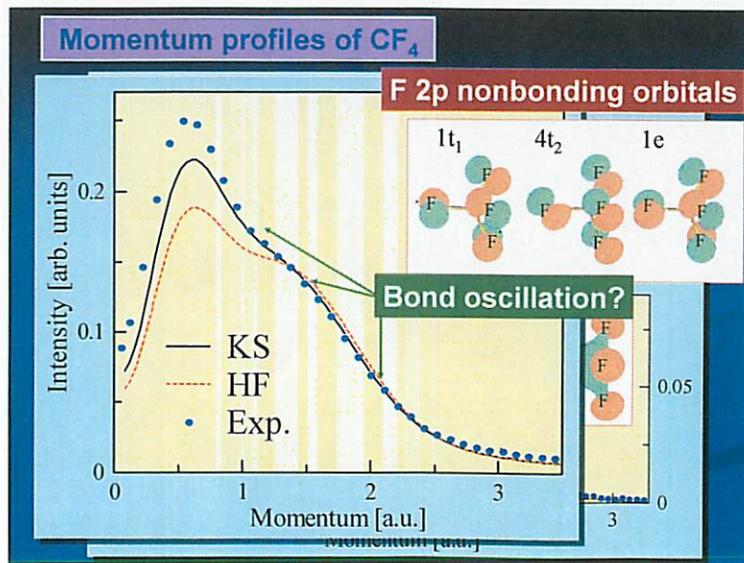
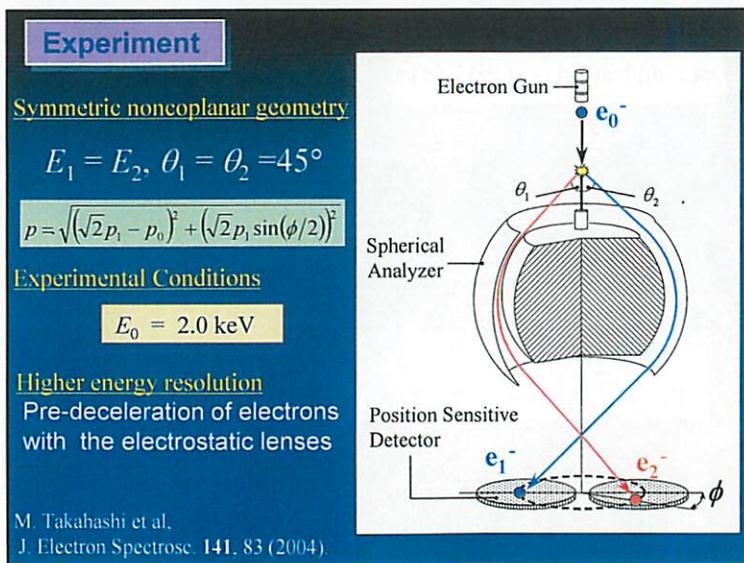
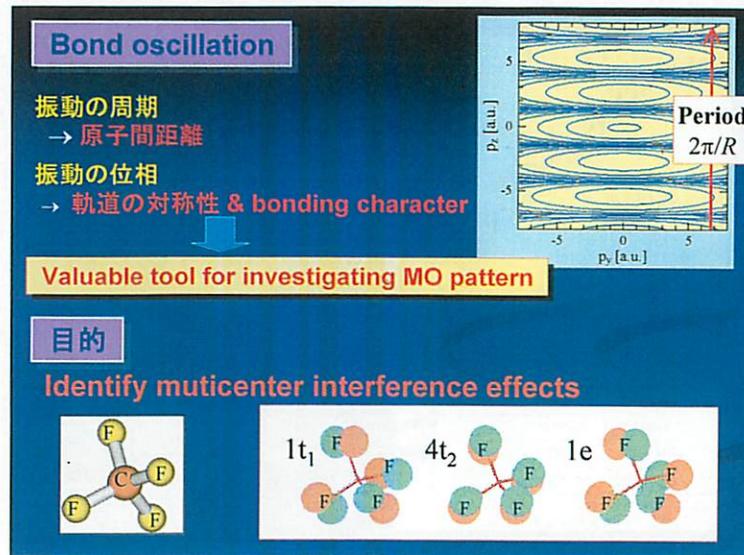
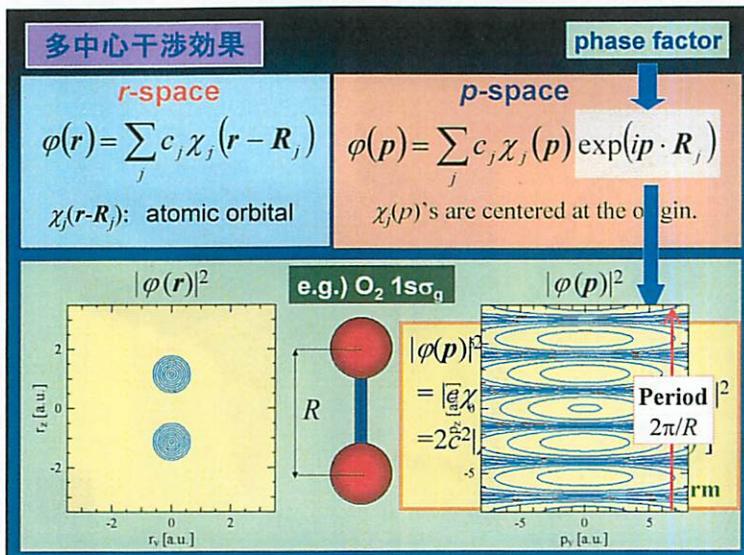
平面波撃力近似 (PWIA)
 $\sigma_{EMS} \propto \frac{1}{4\pi} \int |\varphi(p)|^2 d\Omega_p$

$\varphi(p)$: 運動量空間波動関数
 $\varphi(p) = (2\pi)^{-3/2} \int \varphi(r) \exp(ip \cdot r) dr$

EMSの特色

- 任意の被占有軌道に適用可能
- 孤立分子の測定
- 運動量空間で波動関数を観測





Model of bond oscillations

r-space

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^4 c_j \chi_{2p}(r_j) \left[\sum_{m=-1}^1 a_{j,m} Y_{1,m}(\hat{r}_i) \right]$$

$\chi_{2p}(r_j)$: radial part of the F 2p wave functions

Directions of the 2p orbitals are determined by $a_{j,m}$



Electron Momentum Profile

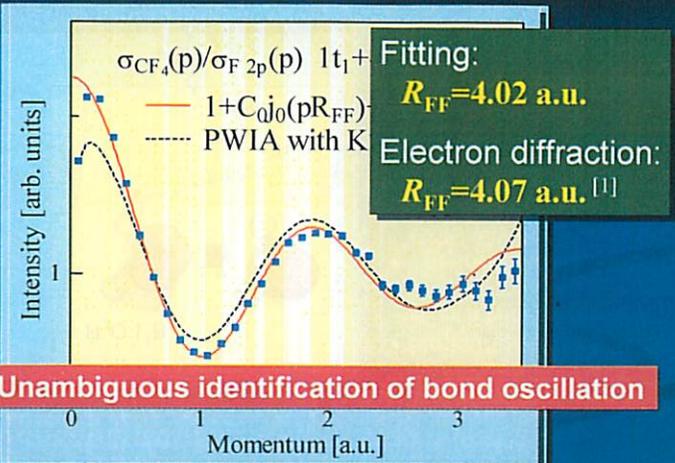
$$\sigma_{(e,2e)}(p) \propto \left| \chi_{2p}(p) \right|^2 \left[1 + C_0 j_0(pR_{FF}) + C_2 j_2(pR_{FF}) \right]$$

Momentum profile of the F 2p atomic orbital

Interference factor

$j_0(pR_{FF}), j_2(pR_{FF})$: Spherical Bessel functions

Bond oscillation for CF₄



[1] M. Fink et al., Chem. Phys. 71 5238 (1979).

Bond oscillation of each orbital

The interference feature should depend on the molecular orbital pattern.

1s_g & 1s_u orbitals

r-space

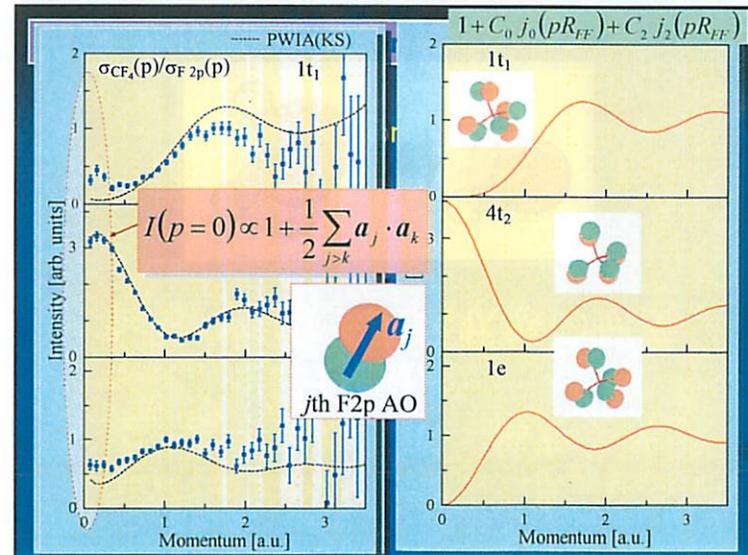
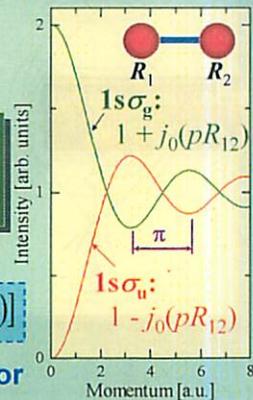
$$\varphi(\mathbf{r}) = N [\chi_{1s}(r - R_1) \pm \chi_{1s}(r - R_2)]$$

Bond oscillation reflects the bonding character and phase of the molecular orbital

Momentum Profile

$$\sigma_{(e,2e)}(p) \propto 2N \left| \chi_{1s}(p) \right|^2 \left[1 \pm j_0(pR_{12}) \right]$$

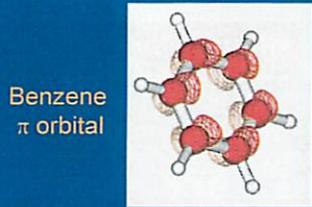
Interference factor



Molecular orbitals constructed from equivalent p orbitals

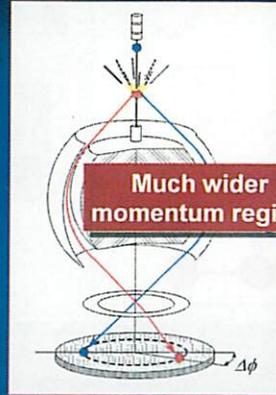


CO₂
π orbital



Benzene
π orbital

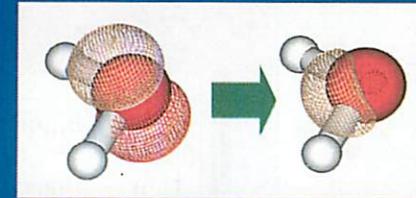
2π-type (e, 2e) spectrometer



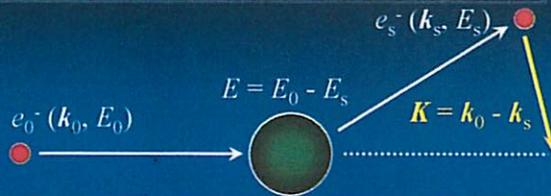
Much wider momentum region

M. Yamazaki *et al.*, Meas. Sci. Technol. 22 075602 (2011)

2. 電子エネルギー損失分光 (EELS) を用いた電子励起状態の研究



Electron energy loss spectroscopy (EELS)



Generalized Oscillator Strength (GOS)

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E \partial \Omega} \propto f_{\beta}(K)$$

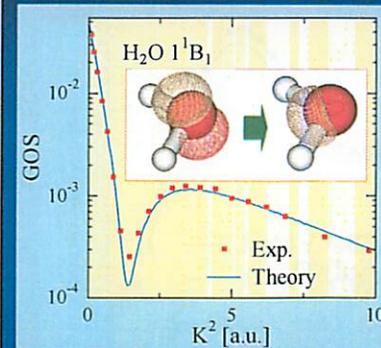
$$f_{\beta}(K) = \frac{2E_{\beta}}{K^2} \frac{1}{4\pi} \int \left| \langle \Psi_{\beta} | \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega$$

$f_{\beta}(K)$: GOS, Ψ_i, Ψ_{β} : initial and final target states

K-dependence of GOS →

distinguish between contributions arising from **dipole** transitions and those due to **non-dipole** transitions

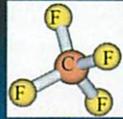
EELS study on electronic excited states



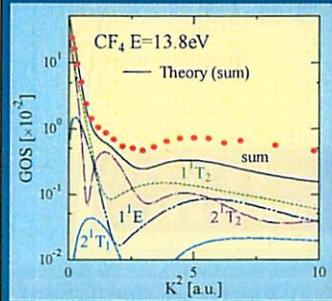
- Measurements of GOS over a wide K region
- Theoretical calculation of GOS with high accuracy

Detailed investigations of electronic excited states

EELS study on CF₄



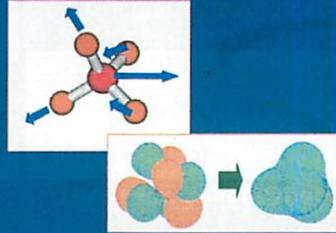
• Confident assignment of spectral features



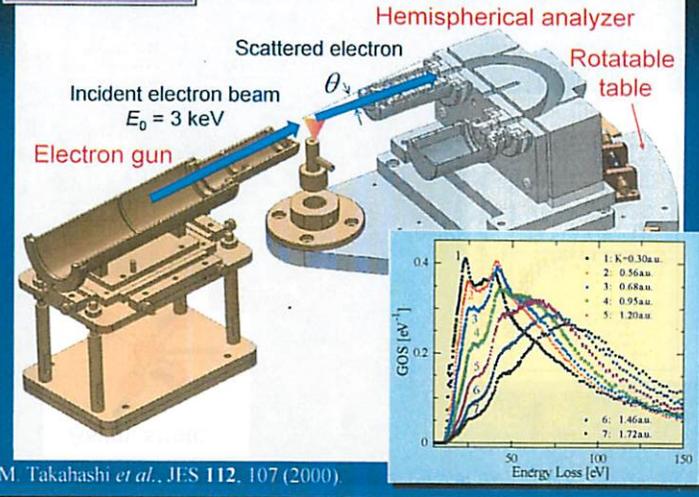
N. Watanabe *et al.*, J. Chem. Phys. **134**, 064307 (2011).

• Study on vibronic effects

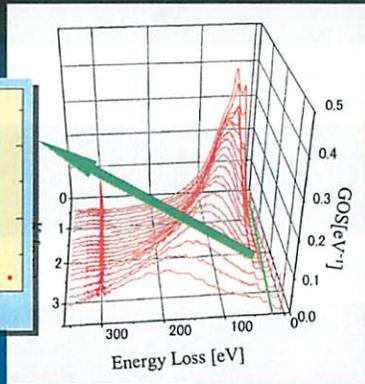
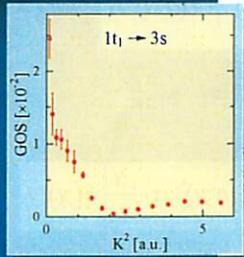
Mechanism of electron excitation through molecular vibration has been investigated



Experiment



M. Takahashi *et al.*, JES **112**, 107 (2000).

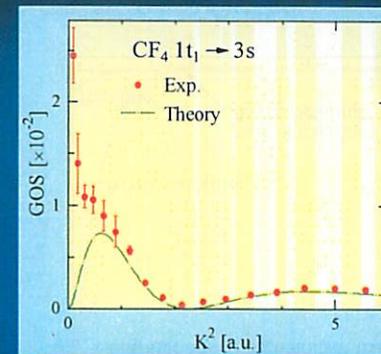


Theoretical calculation Wave functions: EOM-CCSD

(Equation Of Motion of Coupled Cluster Singles and Doubles)

Basis set: d-aug-cc-pVDZ (d-type diffuse functions are omitted)

1t₁ → 3s transition in CF₄



Symmetry breaking behavior
Vibronic effects?

$$f(K=0)$$

Optical oscillator strength

Dominant maximum at $K^2 = 0$

Dipole allowed

1t₁ → 3s
Dipole forbidden

Theoretical evaluation of vibronic effects

Assumptions

- Vibrational anharmonicity is insignificant
- Transition matrix changes slowly with nuclear coordinate

GOS with vibronic effects [1]

$$f_{\beta}(K) = \frac{2E_{\beta}}{K^2} M_{\beta}(K,0) + \frac{2E_{\beta}}{K^2} \sum_L \langle \xi_{vL}(Q_L) | M_{\beta}(K, Q_L) - M_{\beta}(K,0) | \xi_{vL}(Q_L) \rangle$$

GOS neglecting
vibronic effects
 $M_{\beta}(K=0,0) = 0$

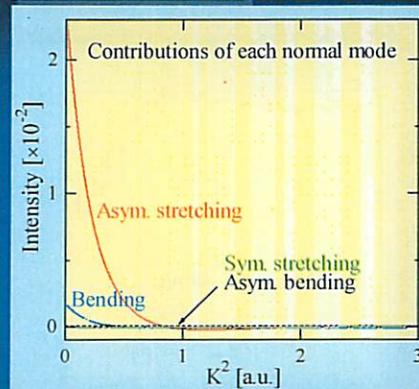
Vibronic effects
Sum of contributions from
each normal mode

$$M_{\beta}(K, Q) = \frac{1}{4\pi} \int \langle \Psi_f(r_1, r_2, \Lambda; Q) | \sum_{j=1}^N e^{iK \cdot r_j} | \Psi_i(r_1, r_2, \Lambda; Q) \rangle^2 d\Omega$$

Q_L : normal mode coordinate, $\xi_{vL}(Q_L)$: wf of the L -th normal mode

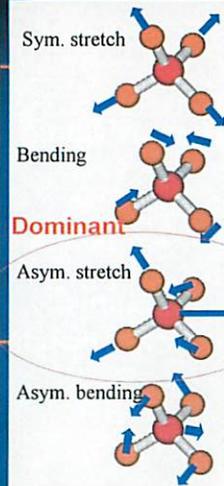
[1] N. Watanabe *et al.* J. Chem. Phys. **134**, 234309 (2011).

Vibronic effects

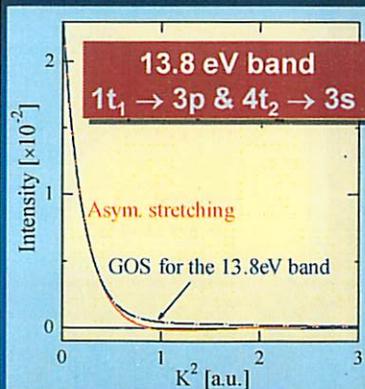


$$\Delta f_{\beta}(K) = \frac{2E_{\beta}}{K^2} \sum_L \langle M_{\beta}(K, Q_L) - M_{\beta}(K,0) \rangle$$

Normal modes



Intensity borrowing



K -dependence of
the vibronic contribution

Herzberg and Teller expansion

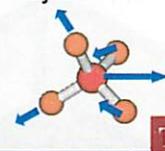
$$\Psi_a(r; Q) \approx \Psi_a(r; 0) + \sum_{L, a \neq b} \frac{\langle \Psi_b | \partial V / \partial Q_L | \Psi_a \rangle}{E_a - E_b} Q_L \Psi_b(r; 0)$$

Nuclear distortions
↓
**Mixing of the various
electronic w.f.**

Intensity borrowing

≈ Shape of GOS for the transitions
from which intensity is borrowed

Asym. stretch



**Symmetry breaking
behavior**

$T_d \rightarrow C_{2v}$

1T_2
($1t_1 \rightarrow 3p$
 $4t_2 \rightarrow 3s$)

1T_1
($1t_1 \rightarrow 3s$)

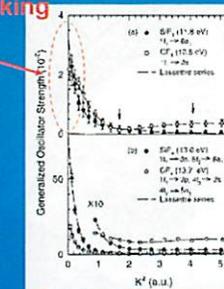
T_d

C_{2v}

1B_1
 1A_1
 1B_2

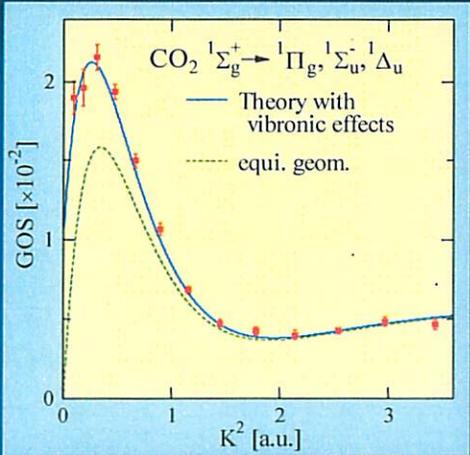
1B_1
 1A_2
 1B_2

SiF₄ 1t₁ → 6a₁



X. W. Fan and K. T. Luenga,
J. Chem. Phys. **115**, 2603 (2001).

CO₂ E ~ 9 eV



Summary

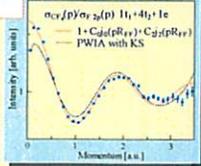


(i) EMSを用いた分子軌道イメージング

運動量空間での分子軌道観測

CF₄の電子運動量分布

→ Bond oscillationの観測に初めて成功

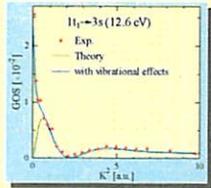


(ii) EELSを用いた電子励起状態の研究

CF₄ 1t₁ → 3s遷移

非対称伸縮振動を介した電子励起過程

EELSを用いた振電相互作用研究への展開



走査トンネル顕微鏡による二酸化チタン表面欠陥の物性解明

(東北大融合研¹・理研基幹研²・東大新領域³) ○湊 丈俊^{1,2}, 金 有洙², 川合眞紀³

二酸化チタン (TiO_2) は、触媒、電極、電子デバイス材料、超親水性など化学・物理的に興味深い物性を示すが、それらの物性は表面上水素 (OH 基)、酸素欠損、格子間 Ti などの原子欠陥によって制御される。欠陥の物性解明や制御による新たな物性の創成が期待されているが、その物性は未だ不明な点が多く残っている。本講演では、これらの原子欠陥の物性を低温 STM によって明らかにした成果を報告する。

TiO_2 の原子欠陥の電子状態については、欠陥によって生じた過剰電子が欠陥サイトに局在した電子状態が 35 年以上一般的に認められ、 TiO_2 表面で起きる化学・物理現象の解釈に用いられてきた。しかし、我々は STM と密度汎関数計算 (DFT) によって、その電子状態は、一般的に信じられてきたモデルとは全く異なり、5 配位チタンに非局在化して分布していることを明らかとした (図 1)。(Minato *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 124502 (2009))。

STM を用いることにより、 TiO_2 の原子欠陥の導入、脱離、移動などの操作が原子レベルで可能となる (図 2)。本講演では、探針から注入するトンネル電子 1 個あたりが誘起する反応収率の印加電圧依存性 (アクションスペクトル) を測定することで、 TiO_2 表面上の原子欠陥の操作反応の機構解明に取り組んだ成果を報告する。

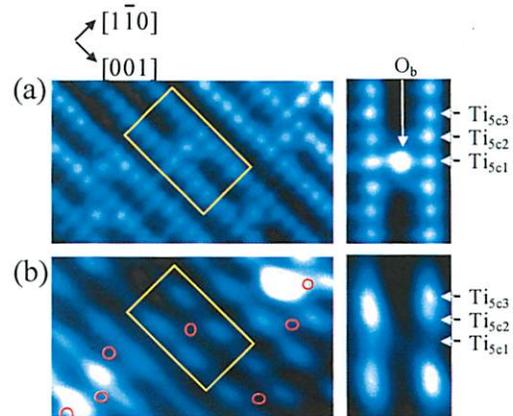


図 1. $\text{TiO}_2(110)$ の STM 像. (a) 非占有状態像 ($V_s = +0.6$ V; $I_t = 0.6$ nA), (b) 占有状態像 ($V_s = -1.1$ V; $I_t = 0.1$ nA). (3.4 nm \times 5.8 nm)

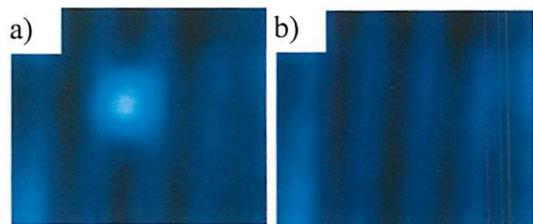
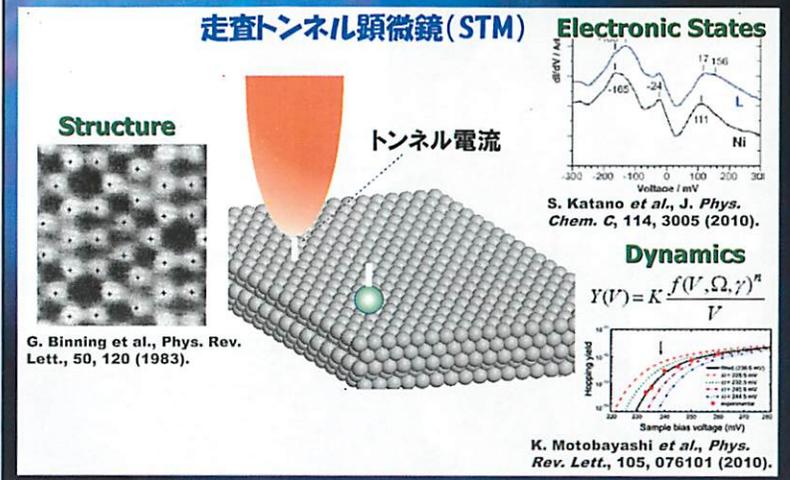
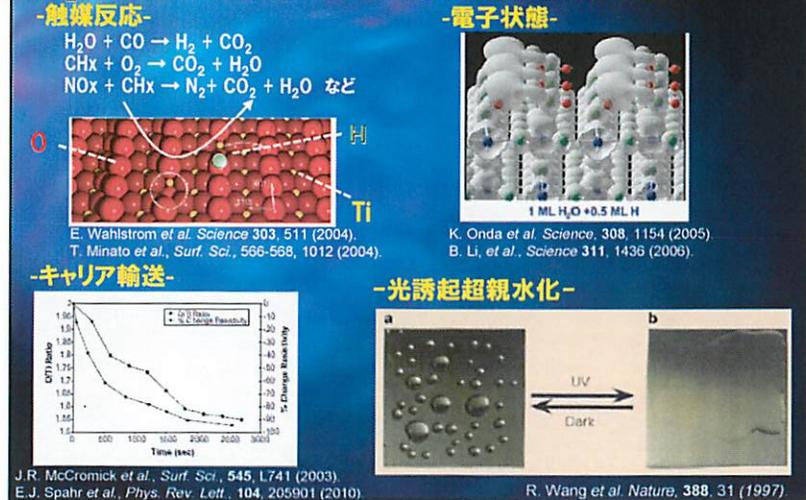


図 2. 探針による $\text{TiO}_2(110)$ 上孤立水素脱離反応の STM 像 (2.6 nm \times 3.0 nm). a) 脱離前 b) $V_s = +1.7$ V のパルスを 1 秒間与えた後 ($V_s = +1.5$ V, $I_t = 0.3$ nA, $T_s = 78$ K).

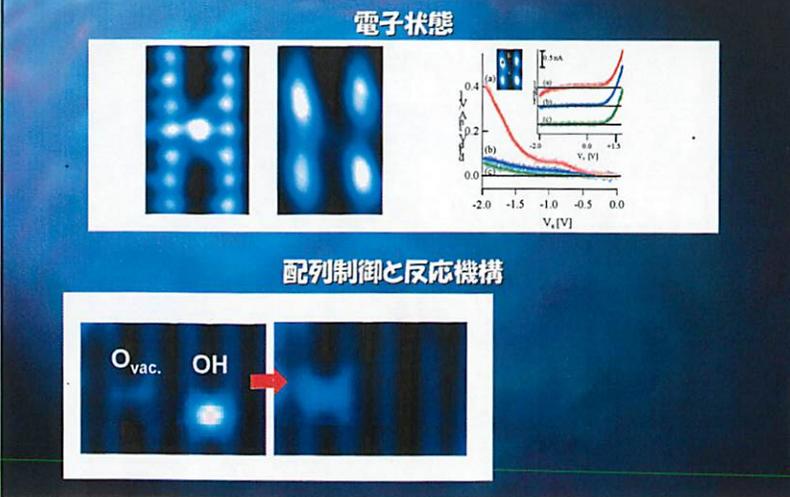
走査トンネル顕微鏡による原子レベルで物性解明



TiO₂表面の酸素欠損と水酸基(原子状水素)



TiO₂表面の原子欠陥の物性解明



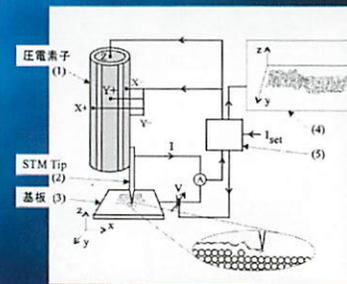
実験

到達温度:
5 K以下
到達圧力:
1 × 10⁻⁸ Pa以下

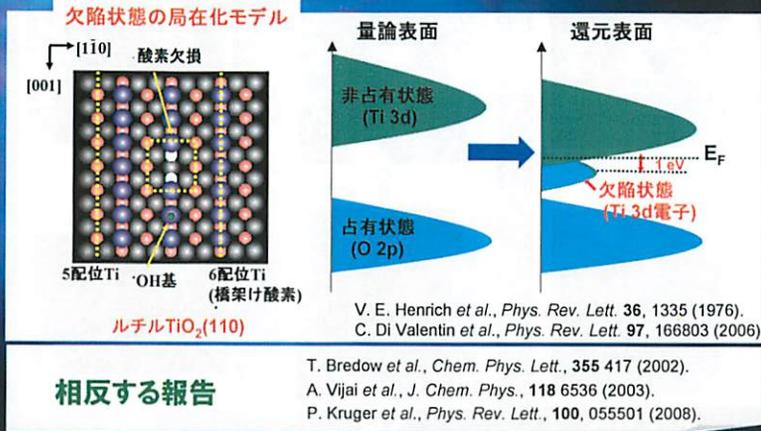


超高真空低温STM

TiO₂単結晶基板



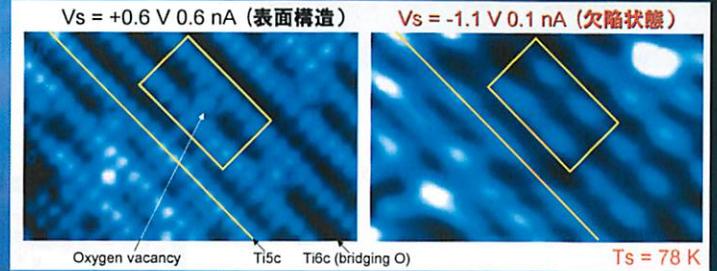
TiO₂表面の原子欠陥の電子状態



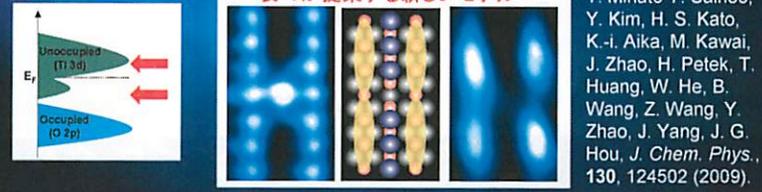
相反する報告

→ STM/STSによる欠陥状態の空間分布直接観察

STMによる欠陥電子状態の直接観察

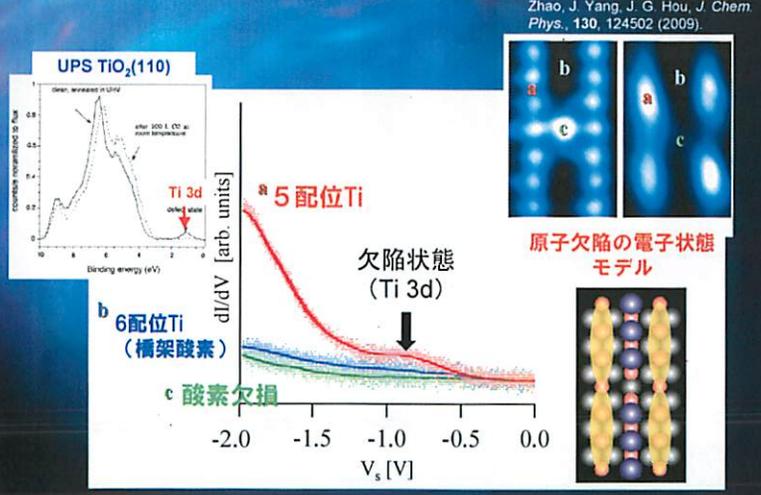


我々が提案する新しいモデル

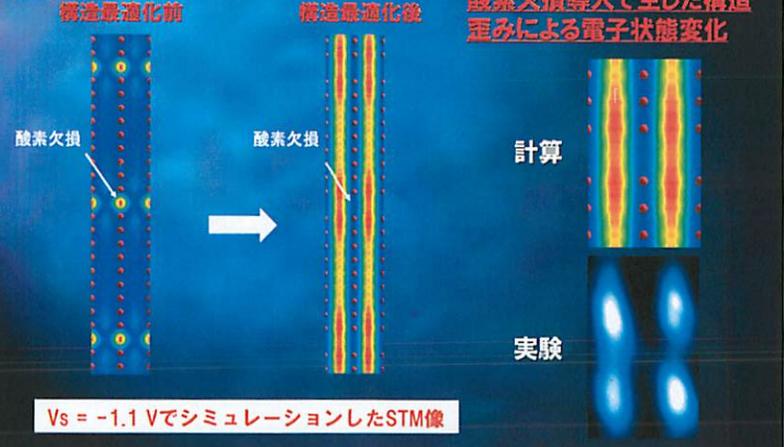


し

STSによる酸素欠損の電子状態測定

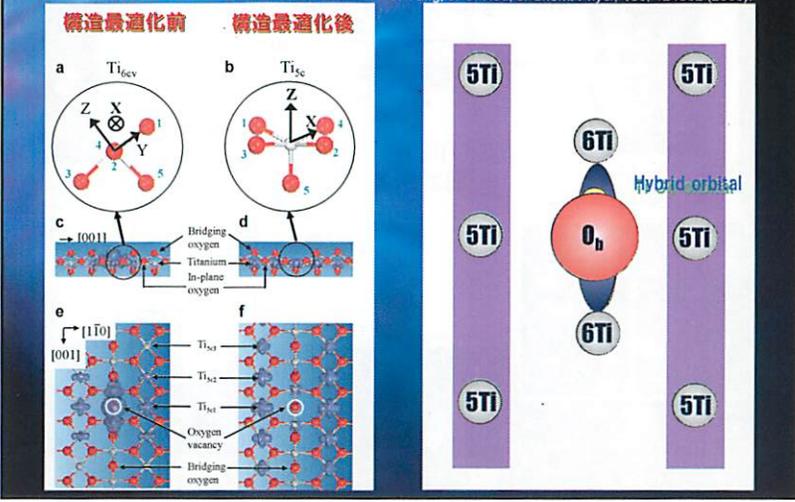


密度汎関数計算による機構解明



電子状態の変化

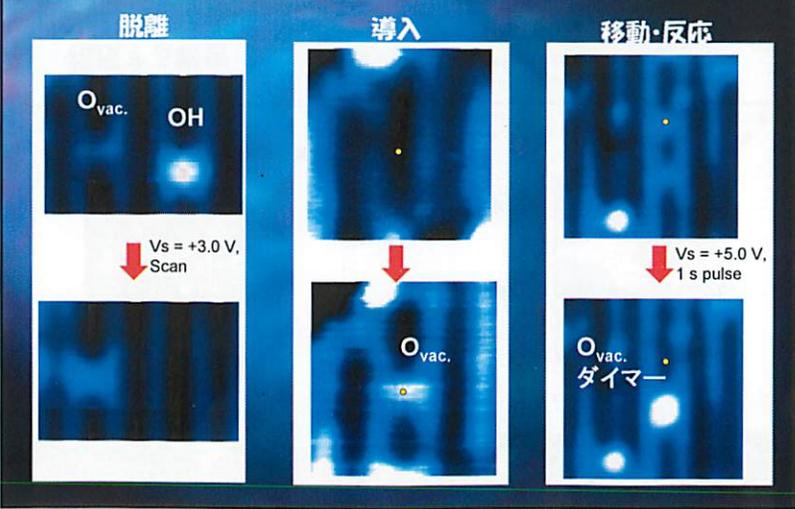
T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K.-I. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang, J. G. Hou, *J. Chem. Phys.*, 130, 124502 (2009).



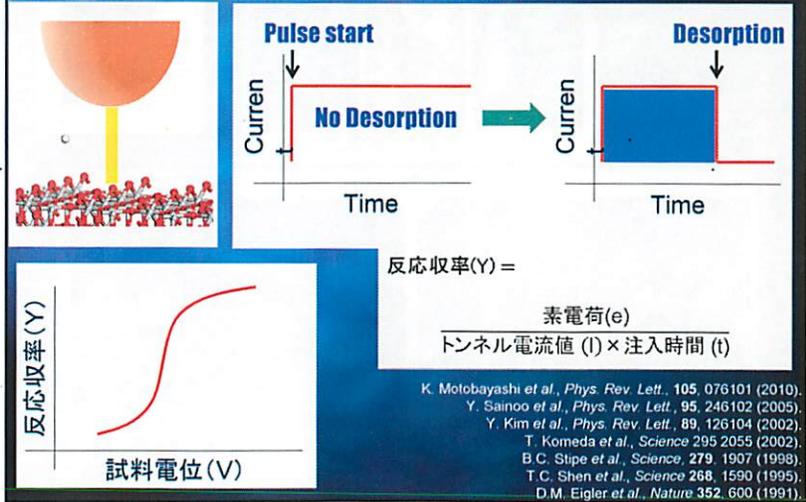
配列制御と反応機構

TiO₂表面の原子欠陥制御

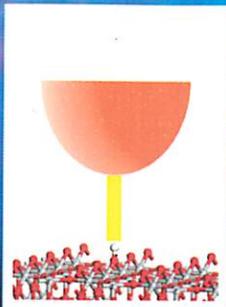
Scan: $V_s = +1.5V$ $I_t = 0.3 nA$ at 78 K



アクションスペクトルの測定



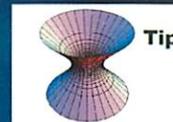
TiO₂(110)上H脱離のアクションスペクトル



探針-試料間に生じる電場の見積もり

- 3D form effects of tip
- Tip induced band bending effects

$$\nabla^2\phi = \frac{e \times \rho \times (E_t - \Phi)}{\epsilon \times \epsilon_0}$$



3 x 10¹⁰ V/m

R. M. Feenstra, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 2080 (2003)
 M. Cranney, A.J. Mayne, A. Laikhtman, G. Comtet, G. Dujardin, *Surf. Sci.* **593** 139 (2005)
 T. Minato et al., *J. Chem. Phys.*, **130**, 124502 (2009)

H脱離の反応機構



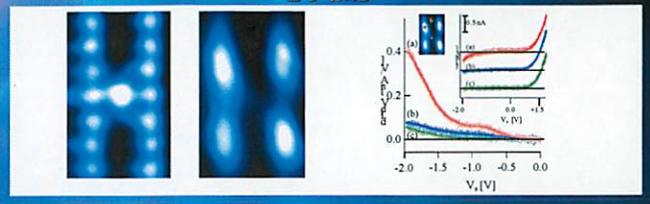
電場効果を含んだDFT計算
 梶田晴司博士 (豊田中研)

Isotope Effects

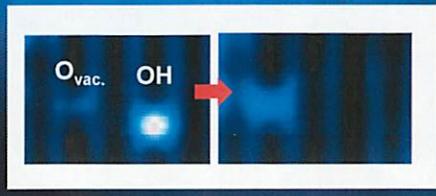
$$T = \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heE}(V_0 - \epsilon)^3\right)$$

まとめ

電子状態



配列制御と反応機構



電子スピン共鳴法でみる励起状態の電子状態

(東北大・多元研) 山内 清語

1. はじめに

電子励起状態は種々の分光法を用いて研究されている。その目的は、分子構造・電子状態を決定し、励起状態の物性、光反応などの機構を解明して、その機能の制御や新しい機能の創製を行うことであろう。電子スピン共鳴(ESR)は電子スピンをモニターして、スピン(不対電子)の分布や電子のおかれた状況(電子軌道や核スピン状態)を決定する分光法である。励起分子の電子スピンの分布や配向を決めるのは ESR の大きな特徴である。ESR の時間分解能の進歩はめざましく、最近では常温溶液中の信号を数ナノ秒の時間分解能で観測できるところまで来ている。感度に関しても、数ナノメートルのスピン間相互作用を解析できるまでになっている。

本講演では、ESR 法でなければ得られない情報を中心としていくつかの研究例を示す。用いる物理量は ESR パラメータ(g 値・超微細構造相互作用・ゼロ磁場分裂)と項間交差速度であり、これらを用いて、電子励起状態の電子構造や電子状態の情報を得る。

2. 実験

我々の研究室で開発してきた励起状態研究用の装置は、X バンドの ENDOR (電子-核スピン二重共鳴)、時間分解 ESR、超高出力 Ku バンド(17.5 GHz)パルス ESR, W バンド(95 GHz)の超高速時間分解・パルス ESR 装置など多周波の ESR 装置である。対象とする系も定番の低温・固相のみでなく常温溶液中、ポリマー中、有機化合物だけでなく金属錯体へと広がっている。

3. 研究内容

A. 二量体・CT 状態

励起二量体の重要性は光合成系のスペシャルペアーに代表されるが、ユニット分子間の相互作用を定量的に解析するのは容易ではない。我々は、二量体励起状態が1つのユニット分子に局在した状態と2つのユニットに電荷分離した状態の線形結合であらわされることに着目して、これらの状態の係数を求めた。その結果、どの程度の距離、配向でどの程度の相互作用が起こるのかがわかった。

CT 状態では、原子核(核スピン)上の電子スピン密度や電子スピン間の相互作用を解析して、電荷がどの程度2つのユニットに分離しているかを定めることができた。

B. メビウス分子

最近、 $(4n+2)$ の π 芳香族性をもつヒュッケル分子に対して、 $4n$ の π 芳香族性をもつメビウス分子が報告されたが、その構造にはまだ疑問が残る。我々は、時間分解 ESR 法を駆使してこの問題に挑戦し、位相の異なる ESR スペクトルを得た。これは前者が平面構造をもつものに対して、後者が歪んだ構造をもつことを支持している。緩和時間の違いも興味深い。

C. 金属錯体

有機化合物の励起三重項物性を支配するのがほぼ $n\pi^*$ 状態1つであるのに対して、金属錯体では d 軌道を含む励起状態が多数存在し、その特定は容易ではない。典型的な金属錯体であるロジウム錯体の励起状態を例として、ESR パラメータを用いたこれらの状態の決定法について述べる。

二量体は大阪教育大の谷研、CT 状態は筑波産総研の大内研、メビウス分子は京大の大須賀研、Rh 金属錯体はイスラエルの Gross 研との共同研究である。

文献:

1. S. Yamauchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 1255-1268 (2004).
2. S. Yamauchi, M. Tanabe, K. Takahashi, S. S.M. Islam, H. Matsuoka, and Y. Ohba, Appl. Magn. Reson., 37, 317-323 (2010).
3. S. Yamauchi, K. Takahashi, I. SM Saiful, Y. Ohba, and V. Tarasov, J. Phys. Chem. B, 114, 14559-14563 (2010).

参考資料 最近の物理化学コロキウムの日程とテーマ・責任者

2010年度 第31回 9/26

「生体系のスピン科学」 (東北大多元研 山内 清語)

2009年度 第30回 9/19, 20

「(テーマタイトルなし)」 (東北大院理 森田 明弘)

2008年度 第29回 9/21, 22

「(テーマタイトルなし)」 (東北大院理 福村 裕史)

2007年度 第28回 9/21, 22

「分子科学における新理論・新実験法とその展開」
(東北大院理 大野 公一)

2006年度 第27回 10/6, 7

「ナノ化学-ミクロンスケールと分子を結ぶ物理化学」
(東北大多元研 米田 忠弘)

2005年度 第26回 9/24, 25

「生体に関わる分子の光励起ダイナミクス」
(東北大院理 藤村 勇一)