

3B12

有機高分子中に光誘起された「束縛の弱い電子」の動力学： フェムト秒時間分解近赤外分光による観測

(学習院大・理) ○高屋智久, 岩田耕一

【序】化学反応では、原子あるいは電子の配置は反応物から生成物へと組み換わる必要がある。その際、反応にあずかる原子や電子は、分子あるいは原子核に「緩く束縛された」状態になると考えられる。この「束縛の弱い電子」を持つ過渡的な状態の振る舞いを追跡し、理解することは、化学反応を理解するうえできわめて重要である。

われわれは、「束縛の弱い電子」を持つ重要なモデルとして、これまでに二酸化チタン(IV)微粒子中に光生成する電子の動力学を、フェムト秒時間分解近赤外分光を用いて研究してきた[1]。多数の発色団を持つ有機高分子化合物もまた、励起状態において「束縛の弱い電子」を持つ系のひとつであると考えられる。本研究では、多数の有機発色団が並んだ高分子を光励起したとき、その緩和ダイナミクスにおいて「束縛の弱い電子」がどのような役割を果たすかを、フェムト秒時間分解近赤外分光により観測し検討した。

【実験】ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収測定を行った。再生増幅したチタンサファイアレーザーの出力 (1.5 W) を光パラメトリック増幅器に導入して波長 1348 nm のシグナル光を発生させ、その第四高調波 (337 nm) をとりポンプ光とした。また、チタンサファイアレーザー出力のごく一部を 3 mm 厚のサファイア板に集光して白色光に変換し、プローブ光とした。試料を透過したプローブ光を分光器で分散し、256 素子の InGaAs アレイで検出した。

試料として、ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) をクロロホルムに分散した後、石英基板上に展開し、乾燥させてフィルム状にしたものを用いた。

【結果と考察】波長 950~1550 nm におけるポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の過渡吸収を、遅延時間-3 ps から 50 ps まで測定した。得られた時間分解吸収スペクトルを図 1 に示す。まず、波長 1000 nm 付近に極大をもつ幅広い過渡吸収が遅延時間 0~200 fs において現れた。200 fs 以降ではピークの形が鈍くなり、50 ps にかけて徐々に吸光度が減衰した。電子捕捉剤をドープし、カルバゾールを酸化したポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の近赤外吸収スペクトルは既に報告されているが[2,3]、そのスペクトル形は本研究で得られたスペクトルと一致しない。したがって、観測されたスペクトルは電氣的に中性な励起状態からの過渡吸収であると帰属される。

一方、カルバゾール単量体の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、ポリマーと同様に近赤外領域に過渡吸収が観測された。結果を図 2 に示す。カルバゾールは波長

1100 nm に鋭いピークを示し、スペクトル形は遅延時間によらず同一であった。単量体とポリマーで過渡吸収スペクトルの形が大きく異なることから、ポリマーを光励起すると、少なくともわれわれの装置の時間分解能以下の時間内に、励起子状態またはエキシマーが形成されると考えられる。

吸光度の遅延時間依存性をプロットして検討した。結果を図 3 に示す。指数関数を用いた最小二乗解析の結果、減衰の時定数として (0.34 ± 0.05) ps および (9 ± 1) ps を得た。遅延時間 10 ps 以降に見られる過渡吸収がエキシマーによるものであると仮定すると[2]、エキシマーの形成に要する時間は 0.34 ps または 9 ps となる。このように、本研究により有機分子間におけるエキシマー形成の機構を理解するための手がかりが得られた。

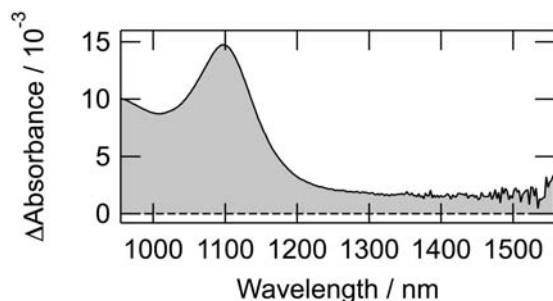


図 2 カルバゾールの近赤外過渡吸収スペクトル (遅延時間: 10 ps)

【参考文献】

- [1] K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, and H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20233 (2004).
- [2] A. Tsuchida, A. Nagata, M. Yamamoto, H. Fukui, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1285 (1995).
- [3] T. Katayama, Y. Ishibashi, Y. Morii, C. Ley, J. Brazard, F. Lacomat, P. Plaza, M. M. Martin, and H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 4560 (2010).

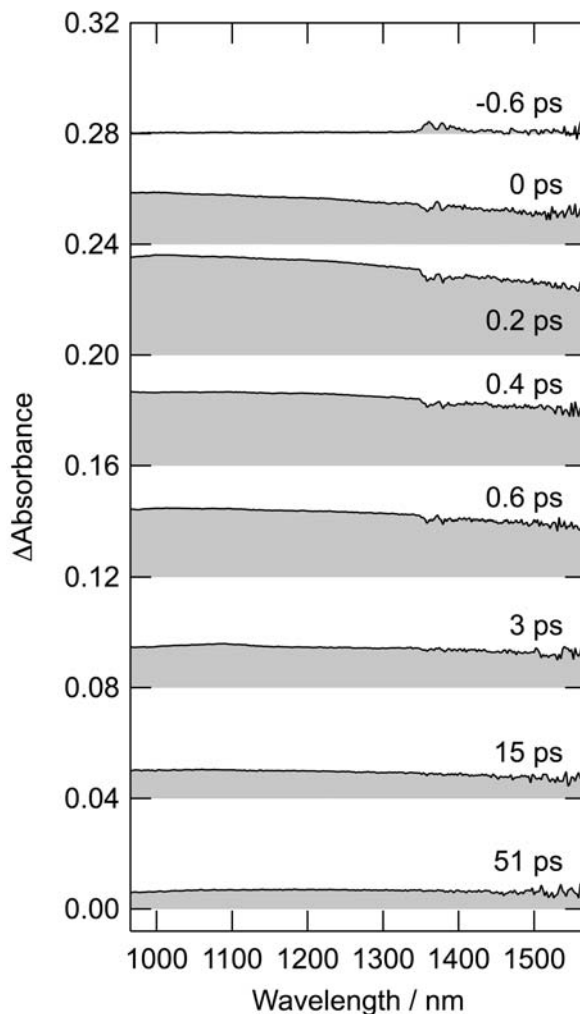


図 1 ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の時間分解近赤外吸収スペクトル

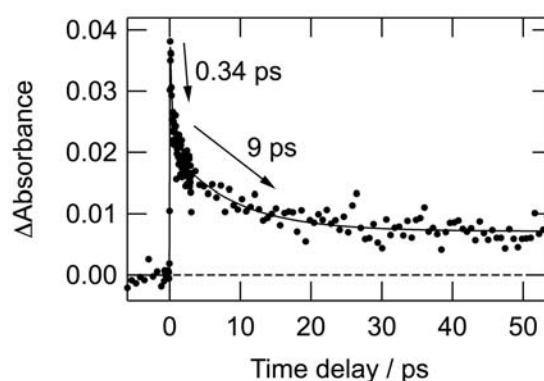


図 3 波長 1250 nm におけるポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の吸光度減衰曲線

[Ru(bpy)₃]²⁺の時間分解 XAFS

(KEK-PF¹、東工大院理工²、JST-CREST³、岡崎統合バイオ⁴)

佐藤篤志¹、野澤俊介¹、富田文菜²、星野学^{2,3}、

腰原伸也^{2,3}、藤井浩⁴、足立伸一¹

【序論】

[Ru(bpy)₃]²⁺は、1959年にその発光が発見されて以来、光化学の分野において最も重要な錯体の一つと位置付けられている^[1,2]。これは[Ru(bpy)₃]²⁺の metal to ligand charge transfer (MLCT) 吸収帯(400-500nm)が太陽の極大波長に近く可視域に広がっているため、効率よく太陽光を電荷分離状態に変換できる事や、最低励起状態である ³MLCT 状態が高い反応性を示す、さらには周辺分子へエネルギー移動が起こす、強い酸化還元力をもつ、可視域で発光を示すなどといった特性を持つためである。さらに近年ではこれらの特性を生かした、色素増感太陽電池、CO₂の還元反応、有機ELデバイス、発光センサー、などの候補として期待されている^[2,3,4]。このため、³MLCT 状態のダイナミクスの詳細を明らかにすることは、金属錯体化学などの基礎的な研究のみならず応用的な分野においても重要である。これまでに ³MLCT 状態は寿命が 0.1~1μsec と長く、中心波長約 600nm の発光を伴って基底状態へと緩和することが知られており^[2]、そのダイナミクスについては、主に光学測定によって研究されてきた。しかし一方で、光励起による電子状態の変化は、分子構造と結びついており、電荷移動過程を包括的に理解するには、電子状態と構造の変化の関連を直接、同時に観測する必要である。その二つを同時に観測できる方法として、XAFS は有用である。更にパルス X 線を用いた時間分解測定を行うことにより、ダイナミクスを観測すれば、励起状態の構造を直接観測できる。本研究では Ru K 吸収端での時間分解 XAFS 測定を行い Ru の電子状態と局所的な構造変化のダイナミクスについて初めて観測したので報告する。

【実験】

時間分解 XAFS 測定はアンジュレータービームライン PF-AR NW14A で行った。測定は蛍光法で行いプローブ光である X 線パルス(340(H)×215(V)μm、100psec)のエネルギーは Ru K 吸収端を用い、励起光源には X 線パルスと同期した Ti:Sapphire レーザーの SHG(430(H)×340(V) μm、400nm、946Hz、200μJ)を用いた。試料は 10mM の水溶液とし、マグネットギアポンプによって循環し、溶液ノズルを用いて厚さ 50um の液膜を成形した。

【結果と考察】

図 1 中に実線で示したスペクトルは[Ru(bpy)₃]²⁺の基底状態における吸収端近傍の測定結果である。A で示した構造は 1s から 5p への双極子遷移である。また A より

高エネルギー側の振動成分は、EXAFS成分である。図1の丸で示したスペクトルは、MLCTバンドを励起した場合の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起後50psec時と基底状態の差分スペクトルである。この差分スペクトルより、Aで示した成分が高エネルギー側にシフトしていることが確認された。Aの吸収帯の起源は1sから5pへの双極子遷移であるため、Ru 5pとN 2p軌道間で構成される反結合性軌道である σ^* 結合への遷移による吸収と考えられる。従ってRu-N間の結合長が減少すれば、結合性軌道(σ 結合)と反結合性軌道(σ^* 結合)のエネルギーギャップが広がるため、 σ^* 結合のエネルギーが増大し、この吸収成分は高エネルギー側にシフトする。つまり観測された結果は、光励起により生成された $^3\text{MLCT}$ 状態ではRu-N間の距離が減少していることを示している。

図2は、Aの成分の励起光照射直後の時間変化を観測した結果である。この時間変化の形状は $\tau=10\text{psec}$ のステップ関数とX線のパルス幅($\sigma=60\text{psec}$)を考慮することでフィッティング可能であることから、 $^1\text{MLCT}$ から $^3\text{MLCT}$ 状態への遷移は、X線のパルス幅以内に完了していることを示している。発表では、EXAFSも含め、光励起によって生成された $^3\text{MLCT}$ 状態の電子状態、構造変化の詳細を議論する。

【参考文献】

- [1] J. P. Paris et al., J. Am. Chem. Soc. **1959**, *81*, 5001.
- [2] M. Grätzel, Nature. **2001**, *414*, 338.
- [3] A. Juris et al., Coord. Chem. Rev. **1988**, *84*, 85.
- [4] G. Frank et al., J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 7426.

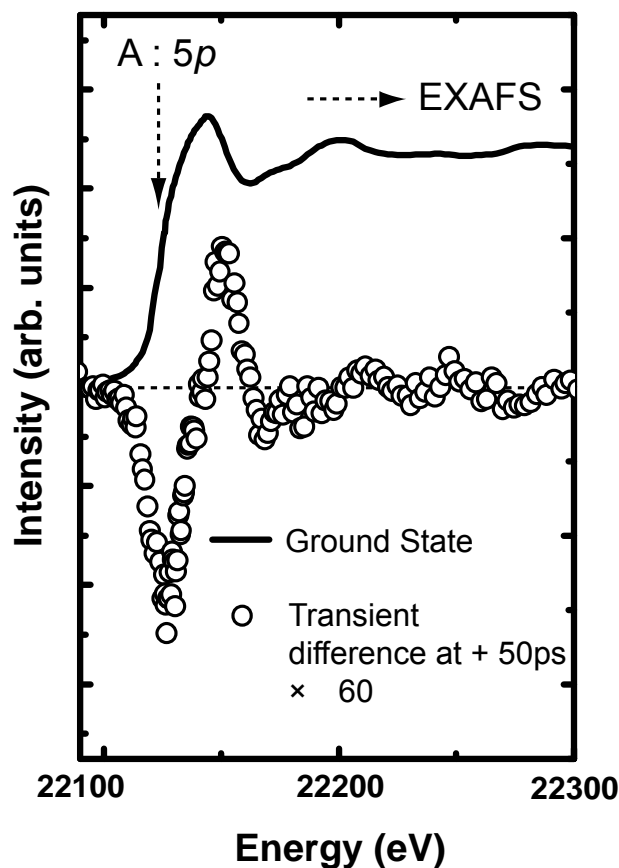


図1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の基底状態のK吸収端近傍のスペクトル(実線)。光励起後50psec時の過渡吸収差分スペクトル(丸印)。

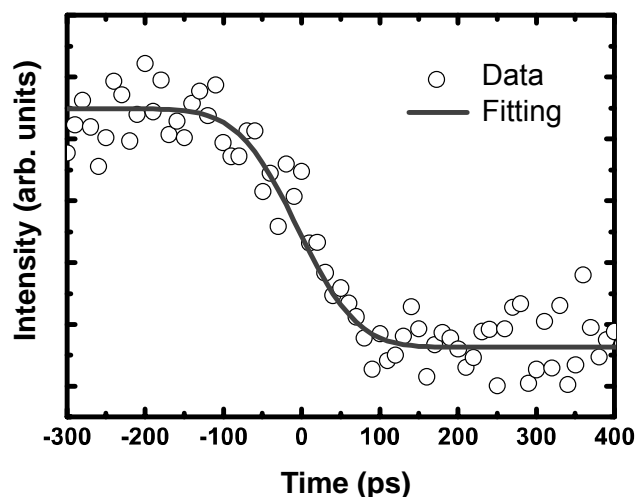


図2 5p成分強度の時間発展。

ポリイン-ヨウ素錯体の光誘起反応

(近畿大院・理¹, 京大・高等教育研究開発推進機構²)

○和田 資子¹, 若林 知成¹, 加藤 立久²

【はじめに】ポリイン分子 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ ($n\geq 2$)は、sp 混成炭素鎖の末端を水素で終端した直線炭化水素分子であり、二重縮退した円筒対称の π 電子系を持つ。ポリイン分子は、紫外部に許容遷移に由来する強い吸収を、近紫外から可視領域にかけて禁制遷移に由来する弱い吸収を持つ事が知られている[1]。図1にポリイン分子の吸収スペクトルを示す。短波長側の吸収帯はポリイン分子の許容遷移に由来する吸収帯、長波長側の吸収帯は禁制遷移に由来する吸収帯である。ポリイン分子の吸収帯は、炭素鎖が長くなるにつれて吸収波長が長波長側に現れることが分かる。許容遷移および禁制遷移に由来する各バンド間のエネルギー間隔は約 2000 cm^{-1} であり、これはポリイン分子の炭素鎖の伸縮振動に由来する。これまでの研究で、ポリイン分子を含む溶液にヨウ素を添加し、可視光を照射することによってポリイン分子の許容遷移に由来する吸収が消失し、新たな吸収帯が出現すること、禁制遷移に由来する吸収が増加することを見出し、報告している[2]。この結果は、ポリイン分子とヨウ素分子が錯体を形成していることを示唆している。本研究では、ポリイン-ヨウ素錯体を含む溶液に可視光を照射することによってポリイン分子およびヨウ素分子の吸収がそれぞれ復活することを見出したので、これを報告する。

【実験】ポリイン分子の生成 : hexane に炭素粉末を分散させ、パルスレーザー光 (Nd:YAG 532 nm, $\sim 0.4\text{ J/pulse}$, 10 Hz) を照射し、得られた溶液からポリイン分子 $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{H}$ ($n=4-8$) をサイズ毎に分離した。ポリイン-ヨウ素錯体の生成 : C_{10}H_2 の hexane 溶液にヨウ素分子を添加した。未反応のヨウ素分子を除去するため、亜硫酸ナトリウム水溶液を加え混合した。その後、hexane 層の吸収スペクトルを測定した。 C_{12}H_2 、 C_{14}H_2 についても同様の実験を行った。ポリイン-ヨウ素錯体の組成の決定 : C_{12}H_2 の hexane 溶液に対してヨウ素分子を 4.3-86 倍当量添加し、吸収スペクトルを測

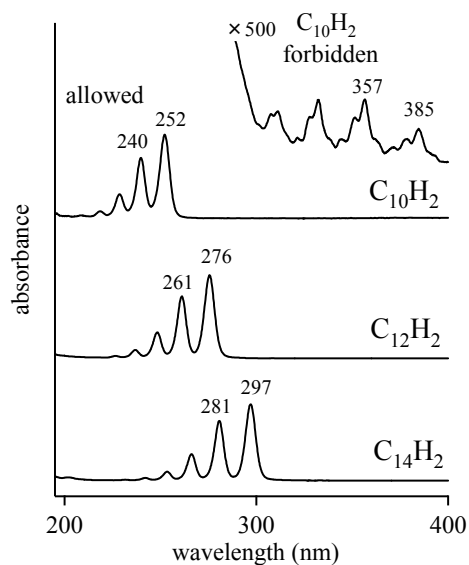


図1. ポリイン分子の吸収スペクトル (hexane 溶媒). 挿入図は C_{10}H_2 の高濃度試料のものである。

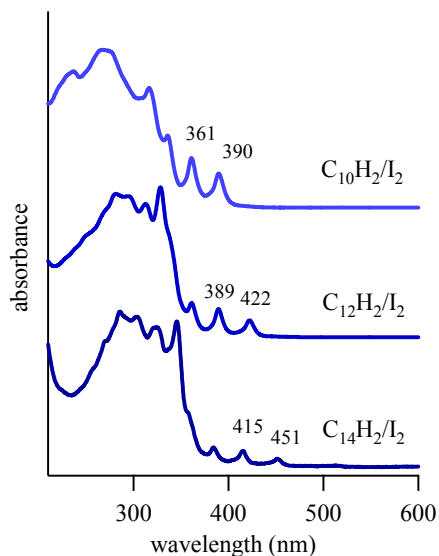


図2. ポリイン-ヨウ素錯体の吸収スペクトル(hexane 溶媒).

定した。ポリイン-ヨウ素錯体の ^{13}C - NMR : C_{10}H_2 に対して 3 倍当量のヨウ素分子を添加した試料の ^{13}C - NMR スペクトル測定を行った。ポリイン-ヨウ素錯体に対する可視光照射 : ポリイン-ヨウ素錯体を含む hexane 溶液に対して可視光を照射し、吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】錯体の生成 : 図 2 にポリイン/ヨウ素混合溶液に対して可視光を照射し、亜硫酸ナトリウム水溶液によって未反応のヨウ素分子を取り除いた際の hexane 層の吸収スペクトルを示す。各スペクトルの長波長側の吸収に着目すると、ポリイン分子の炭素鎖が長くなるにつれて吸収帯が長波長に現れること、各バンド間のエネルギー間隔が約 2000 cm^{-1} であることが分かる。これは、ポリインがヨウ素と反応した後もその炭素骨格を保持しており、ポリインとヨウ素が錯体を生成していることを示唆している。

組成の決定 : 図 3 に C_{12}H_2 に対するヨウ素添加濃度を変化させた際の吸収スペクトルを重ねたものを示す。ヨウ素添加濃度の増加と共にポリインの許容遷移に由来する吸収強度が減少していくことが分かる。ポリイン 1 分子に n 個のヨウ素分子が反応する平衡反応式 $\text{C}_{12}\text{H}_2 + n\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{12}\text{H}_2(\text{I}_2)_n$ を仮定し、ポリインの許容遷移の吸収強度の減少量とヨウ素添加濃度の関係から反応当量をポリイン分子 : ヨウ素分子 = 1 : 3 であると決定した。

分子構造の推定 : 図 4 に C_{12}H_2 に 3 倍当量のヨウ素を添加した試料の ^{13}C - NMR スペクトルを示す。6 本のシグナルが確認できることから、錯体には 6 組の等価な炭素が存在すること分かる。この結果は、生成した錯体が少なくとも 2 回回転軸を持つことを意味する。

図 5 に $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ に対する可視光照射前後の吸収スペクトルを示す。光照射によって、 240 nm および 252 nm に吸収ピークを持つバンドが表れており、この吸収ピーク波長は C_{10}H_2 と一致する。さらに、このバンドのエネルギー間隔は 1984 cm^{-1} であるため、 C_{10}H_2 の吸収であると考えられる。また、光照射後にはヨウ素分子の吸収帯も現れていることが分かる。この結果は、光照射によってポリイン-ヨウ素錯体生成の逆反応が起こることを示しており、 $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ は、ポリインにヨウ素が付加した構造ではないことを示唆している。

【参考文献】

1. E. Kloster-Jensen et al. *Helv. Chem. Acta* 57(1974)1731.
2. Y. Wada et al. 第 3 回分子科学討論会, 4P063 (2009).

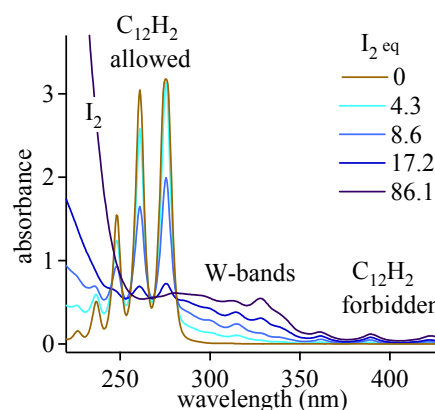


図 3. ポリインの吸収スペクトル変化のヨウ素添加濃度依存性.

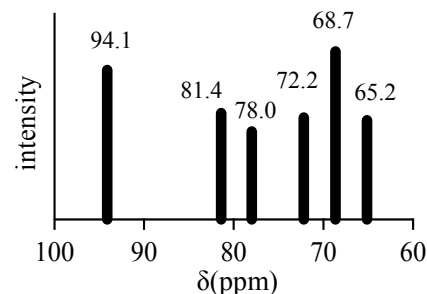


図 4. $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{I}_6$ の ^{13}C - NMR スペクトル.

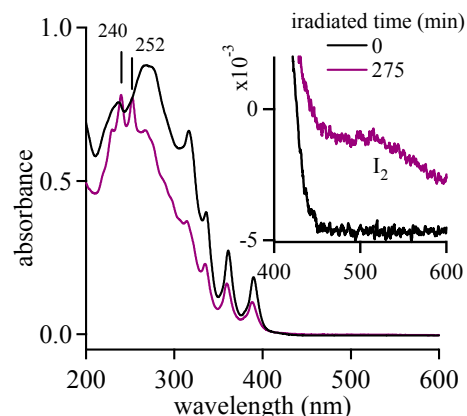


図 5. $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{I}_6$ に対する可視光照射前後の吸収スペクトル. I_2 が吸収帯を持つ領域を拡大して挿入した.

3B15

ヒドロキシルアミン存在下でのウシロドプシンの赤外分光解析

(名工大院工¹・分子研²) ○片山耕大¹、古谷祐詞^{1,2}、神取秀樹¹

【序】ロドプシン ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$) は G タンパク質共役型受容体 (GPCR) の一員であり、発色団として 11-*cis* レチナールが Lys296 とプロトン化シッフ塩基を形成している^[1]。シッフ塩基は暗の中ではヒドロキシルアミンと反応しないが、照射による中間体形成に伴い、レチナールオキシムを形成することで解離する。このようにヒドロキシルアミンとの反応はロドプシン研究においてよく利用されるが、反応メカニズムを構造基盤に立って研究した例はほとんどなかった。

そこで我々は本研究において、レチナールシッフ塩基近傍の構造情報及びロドプシンの活性化における構造変化を理解するため、ヒドロキシルアミン存在下でのウシロドプシンの赤外分光解析を試みた。過去の研究によれば、赤外分光に通常、用いられる水和フィルム試料では、ロドプシンと G タンパク質との相互作用を観測することができず、赤外差スペク

トルを測定するためには溶液環境が必須であると結論した^[2]。一方、本研究ではヒドロキシルアミン程度の小分子であれば、水和フィルム試料においても反応が進行することがわかった。ヒドロキシルアミンは 240 K で生成する Meta-I 中間体 ($\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$) のシッフ塩基とは反応しない一方、280 K で生成する Meta-II 中間体 ($\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$) のシッフ塩基とは容易に反応しレチナールオキシム ($\lambda_{\max} = 368 \text{ nm}$) を形成した^[3]。さらに 265 K での測定により、ヒドロキシルアミンとの時間依存的な反応過程を捉えることにも成功した^[3]。これらの反応過程は紫外可視吸収分光を用いて生成物を確認する一方、全く同じ条件で赤外分光解析を行った。本発表では、赤外分光解析により明らかになったロドプシンの活性化過程におけるヒドロキシルアミンとの反応メカニズムについて議論したい。

そこで我々は本研究において、レチナールシッフ塩基近傍の構造情報及びロドプシンの活性化における構造変化を理解するため、ヒドロキシルアミン存在下でのウシロドプシンの赤外分光解析を試みた。過去の研究によれば、赤外分光に通常、用いられる水和フィルム試料では、ロドプシンと G タンパク質との相互作用を観測することができず、赤外差スペク

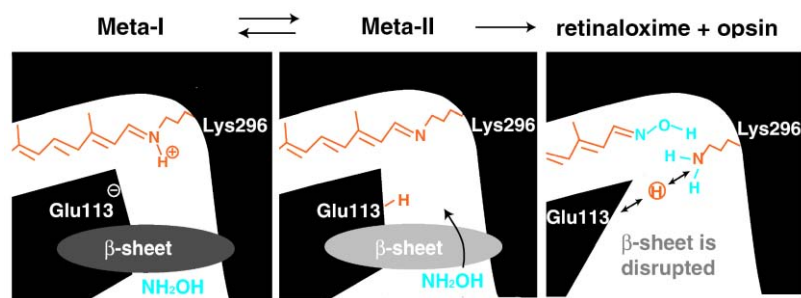


図 1: ヒドロキシルアミンとレチナールシッフ塩基との反応スキーム。ヒドロキシルアミンは Meta-I 中間体のシッフ塩基と反応しない。一方、Meta-II 中間体で反応が可能となりレチナールオキシムが形成されるが、このとき段階的なβシートの構造変化を観測した。レチナール結合部位に蓋をするような形で存在するβシートの構造変化がヒドロキシルアミンとの反応を誘導するものと考えられる。

【実験】ウシ網膜の外節膜 (ROS) に存在する桿体視物質ロドプシンを pH 7.0、2 mM リン酸緩衝液に最終濃度 0.8 mg/mL ($A_{500 \text{ nm}}=0.8 \text{ OD}$) になるように懸濁した。100 mM ヒドロキシルアミン存在下/非存在下における ROS 溶液 50 μL を BaF₂ 製の赤外窓板に滴下し乾燥フィルムを作製した。H₂O または D₂O で水和後、温度を 240 K、265 K、280 K に保ち、照射前後における可視吸収差スペクトル及び赤外差スペクトルを測定した。

【結果と考察】 図2 (a) は 240 K におけるヒドロキシルアミン存在下および非存在下でのウシロドプシンの光照射前後の可視吸収差スペクトルを示す。459 nm、535 nm に正負のピークを持った

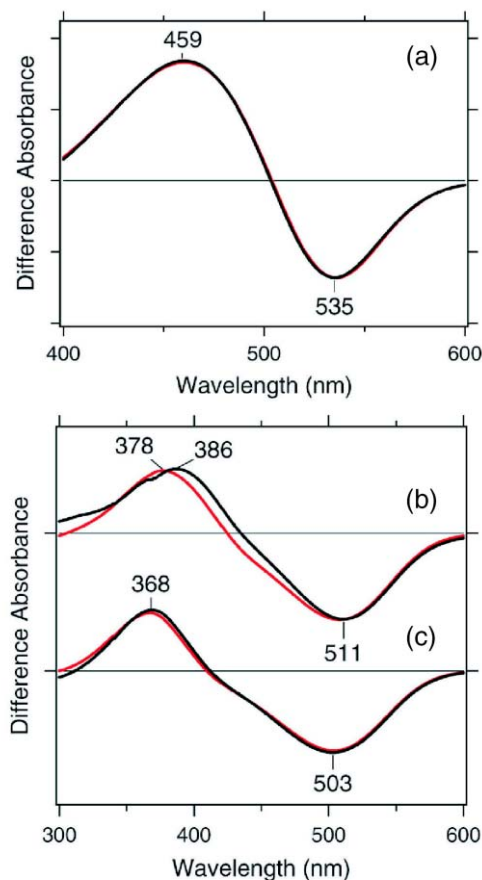


図 2: ウシロドプシンの光照射前後の可視吸収差スペクトル (pH 7)。 (a) 水和フィルム試料に対する 240 K での測定。赤線; ヒドロキシルアミン存在下、黒線; ヒドロキシルアミン非存在下。 (b) ヒドロキシルアミン非存在下における 280 K での測定。赤線; 水和フィルム試料。黒線; 溶液試料。 (c) ヒドロキシルアミン存在下における 280 K での測定。赤線; 水和フィルム試料。黒線; 溶液試料。

この形は典型的な Meta-I/ロドプシンの差スペクトルであり、ヒドロキシルアミン存在下および非存在下のスペクトルが一致したことから、ヒドロキシルアミンは Meta-I のシッフ塩基と反応しないことがわかった。赤外差スペクトルも類似していたが、興味深いことにシッフ塩基や水分子の水素結合にヒドロキシルアミン依存的な変化が観測された^[3]。ヒドロキシルアミンはレチナール結合部位に入り込めない一方、シッフ塩基部位の水素結合ネットワークに影響を与えることがわかった。

図 2 (b, c) は、Meta-II を生成する 280 K で測定した結果を示すが、溶液中だけでなく水和フィルム試料においてもヒドロキシルアミン存在下ではレチナールオキシムが生成することがわかった。水和フィルム試料中ではロドプシンは G タンパク質と複合体を形成しなかったが^[2]、ヒドロキシルアミンのような小分子であれば水和フィルム試料中でもシッフ塩基と反応してレチナールオキシムを形成することがわかった。レチナールオキシムの形成は、より低い 265 K においても時間依存的に見出されている。次に、赤外差スペクトルを比較したところ、Meta-II とレチナールオキシムでは大きく異なったスペクトルが得られた。特に興味深かったのは、ロドプシンの 1619 cm⁻¹ の信号が Meta-II で、さらに 1639 cm⁻¹ の信号がレチナールオキシムの生成によって消失した点であり、これらはいずれも βシートに由来すると解釈できる^[3]。7 回膜貫通の αヘリックス構造から形成されるロドプシンには、レチナール結合部位を

構成する細胞外側領域だけに βシート構造が存在しているため、観測された βシートの構造変化は発色団に蓋をするように存在するこの部分の変化を反映していると考えられる。ロドプシンが Meta-II の段階で G タンパク質を活性化するのは反対側の細胞質側表面で起こるが、この段階では細胞外側領域にも大きな構造変化が誘起されることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] H. Kandori, *cis-trans Isomerization in Biochemistry*; Wiley-VCH, 2006, 53-75.
- [2] S. Nishimura, J. Sasaki, H. Kandori, T. Matsuda, Y. Fukada, A. Maeda, *Biochemistry* 1996, 35, 13267-71.
- [3] K. Katayama, Y. Furutani, H. Kandori, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 9039-46

3B16

ヨウ素-ベンゼン錯体のハイパーラマン散乱とその錯体構造についての振動光学的考察

(東大院・理[†]、NCTU 分子科学研究所[‡]) ○島田林太郎[†]、吉田匡佑[†]、渡邊香[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】 ヨウ素(I_2)をベンゼンに溶解すると紫外部(~300 nm)に純溶媒や純ヨウ素には存在しない新たな吸収帯が現れ、これは I_2 -ベンゼン 1:1 錯体の電荷移動(CT)状態によるものと帰属されている[1]。1:1 錯体の存在は長らく知られていたものの、溶液中の錯体構造については未だ結論が出ていない。図 1 にこれまでに提案されている錯体構造の模型図を示す。resting 構造(図 1 a)はベンゼンと I_2 分子の主軸が直交した構造であり全体として C_{2v} 対称性を持つ。axial 構造(同 b)では二つの主軸が一致しており C_{6v} 対称性である。oblique 構造(同 c)の定義は様々であるが、本研究においてはベンゼン分子と I_2 分子の主軸がずれており全体として C_s 対称性を持つ構造とした。

本研究では、従来の振動分光法でよく用いられている赤外吸収、ラマン散乱に加え、ハイパーラマン散乱を用い、錯体の振動スペクトルを観測した。さらに得られた振動バンドをもとにその錯体構造を検討した。

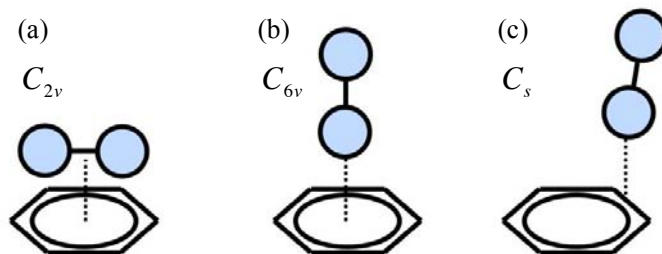


図 1 提案されている I_2 -ベンゼン錯体構造とその対称性
(a) resting (b) axial (c) oblique 構造。

【実験】 (ハイパーラマン分光装置) 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Spectra Physics, Tsunami) を用いた。出力光の中心波長は 800 nm、繰り返しは 82 MHz、パルス幅は約 3 ps である。発振器から出力されたパルス光をフィルターにより減光し励起光とした。この光を対物レンズ(x20、NA 0.4)を用いて試料に集光し、後方散乱光を同じ対物レンズによって集光した。ハイパーラマン散乱光と励起光をフィルターで分離した後、散乱光を分光器に導入し、CCD カメラで測定した。励起光強度は試料位置で 300 mW とした。

【結果と考察】 図 2 に I_2 -ベンゼン溶液と純ベンゼンのハイパーラマン差スペクトルを示す。差スペクトル中には多数の新たなピークが観測された。孤立 I_2 分子は対称心を持つためその伸縮振動はハイパーラマン不活性である。従ってこれらは全て I_2 -ベンゼン錯体由来のハイパーラマン散乱と考えられる。202 cm^{-1} に観測されたバンドは I_2 の伸縮振動とほぼ等しい振動数を示しており、 I_2 -ベンゼン錯体の対称性の低下した I-H 伸縮振動(ν_1)に帰属した。差スペクトル中のその他のバンドの多くはベンゼンのラマン活性振動と振動数がよく一致していた。単体ベンゼン分子も I_2 と同様に対称心をもつため、その基準振動はラマン活性振動と赤外吸収/ハイパーラマン活性振動の間に相互禁制則が成り立つ。従って、差スペクトル中で観測さ

れたベンゼンのラマン活性振動は錯体形成により対称性の低下したベンゼンの振動であると考えられる。重ベンゼン溶液中で同様の測定を行い、これらのバンドに重水素化シフトが観測されたため、錯体を形成するベンゼン由来のバンドと帰属した。これらのバンドは錯体形成により新たに現れた CT 電子状態に共鳴し、ハイパーラマン散乱強度が増強されていると予想される。図2中に各バンドの帰属とその属する既約表現を示す。

表1に錯体形成により観測された振動モードの一覧とその偏光解消度、各錯体構造をとった場合のそれぞれのモードの属する既約表現の変化を示す。観測された全ての振動についての錯体構造においてもその振動の属する新たな既約表現はハイパーラマン活性である。しかし、錯体の既約表現は oblique 構造(C_s)では表中の全ての振動が全対称表現(a')を含む一方、resting(C_{2v})及び axial 構造(C_{6v})では ν_{11} , ν_{13} モード等について非全対称表現を含む。

一般に対称心を持たない(錯)分子の共鳴ハイパーラマン散乱は共鳴ラマン散乱の場合と同様に全対称表現に属する振動が主に観測される。その場合、倍音が観測されやすいことや、共鳴に寄与する電子状態がただ一つで非縮退の場合、各バンドの偏光解消度は全て 0.2 になるという特徴がある[3]。観測された各バンドの偏光解消度がほぼ 0.2 であることや、 ν_{16} モードの倍音が観測された事は、これらの振動モードが全対称表現に属していることを強く示唆する。以上の結果より錯体の構造は oblique 構造(C_s)をとっている可能性が最も高いと結論した。

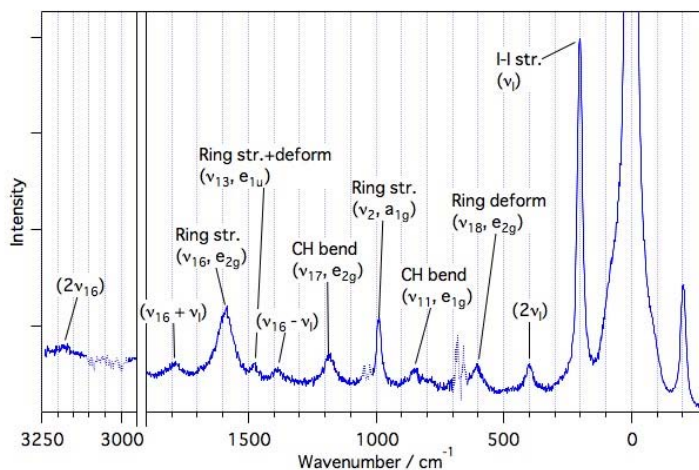


図2 I_2 -ベンゼン溶液と純ベンゼンの差スペクトル。点線部は溶媒の引き残り。帰属の対称性は対応する単体ベンゼン(D_{6h})のもの。基準振動の番号付けは Herzberg [2]の記号に従った。




Obs.	989	850	1479	1590	202	
Mode	ν_2	ν_{11}	ν_{13}	ν_{16}	ν_1	
I_p/I_r	0.21(4)	0.25(9)	0.2(1)	0.21(2)	0.23(1)	
D_{6h}	a_{1g}	e_{1g}	e_{1u}	e_{2g}	σ_g^+	
	C_{2v}	a_1	b_1+b_2	b_1+b_2	a_1+a_2	a_1
	C_{6v}	a_1	e_1	e_1	e_2	a_1
	C_s	a'	$a'+a''$	$a'+a''$	$a'+a''$	a'

表1 観測された振動モードの対称性。 ν_{17}, ν_{18} は省略。(上段)振動数とその帰属、偏光解消度及び各振動モードが属する単体の本来の既約表現。(下段)左に示す錯体構造をとった場合に対応する振動が属する既約表現。赤字は全対称表現。

[1] A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
 [2] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", Van nostrand (1945).
 [3] L. D. Ziegler, *J. Raman Spectrosc.*, **21**, 769 (1990); A. M. Kelley, et al., *Mol. Phys.*, **104**, 1239 (2006).