

## ジアリールエテン誘導体の光異性化反応に対する理論的研究

(阪大院基礎工) 奥野克樹、重田育照、岸 亮平、宮坂 博、中野雅由

## Theoretical study on photoisomerization of diarylethene derivatives

(Osaka Univ.) Katsuki Okuno, Yasuteru Shigeta, Ryohei Kishi,

Hiroshi Miyasaka, Masayoshi Nakano

【序】 フォトクロミズムとは2つの異性体間の変換のうち少なくとも一方が光照射によって誘起される可逆的異性化反応過程と定義される。この反応に伴って物質の吸収スペクトル、屈折率、誘電率、酸化還元電位などの物性が迅速に変化するため、フォトクロミック反応は光メモリーや光スイッチなどの光電子デバイスへの応用という観点から盛んに研究が行われている。多くのフォトクロミック化合物の中でもジアリールエテン誘導体は  $6\pi$ 電子環開閉型のフォトクロミズムを行う。両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が著しく高いことから、光電子デバイスへの応用に有利な化合物である[1]。

ジアリールエテン誘導体の開環反応では、理論計算や反応ダイナミクスに対する温度効果の実験結果から以下のように進行すると考えられている(図1参照) [2,3]。まず、フランク・コンドン状態(FC)へ励起されたあと、励起状態の安定構造(SG)へ緩和する。その後、遷移状態(TS)を越え、円錐交差点(CI)で基底状態へ移り、反応が完了する。本研究では、開環反応を支配する因子の解明を目的に、量子化学計算を用いて、フランク・コンドン状態(FC)と遷移状態(TS)の間にある励起状態安定構造(SG)の解析を行った。

【方法・結果】 量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。すべての計算には密度汎関数法を用い、汎関数には CAM-B3LYP 汎関数[4]、基底関数には 6-311G(d,p)を用いた。励起状態の計算には時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いた。

まず、ジアリールエテン誘導体の励起状態を定量的に計算するため、TD-DFTで計算した励起エネルギーが、実験で得られている UV-Vis スペクトルを再現するように、CAM-B3LYP 汎関数のパラメーター ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\mu$ ) を  $\alpha + \beta = 1$  の条件の下で最適化した[5]。1つの参照分子(図2)に対して励起エネルギーのパラメーター依存性を計算した。図3は参照分子の励起波長のパラメーター依存性である。標準の  $\mu = 0.33$  では励起波長を過小評価するが、 $\mu$  を小さくするにつれて励起波長が増大し、 $\mu \leq 0.175$  で実験値を再現する  $\alpha$  を持つようになる。最小二乗法を用いて  $\mu$  と  $\alpha$  を同時

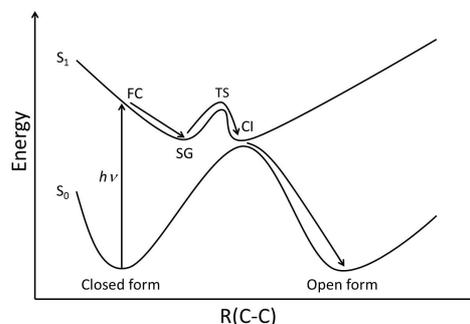


図1 ジアリールエテン誘導体の開環反応機構

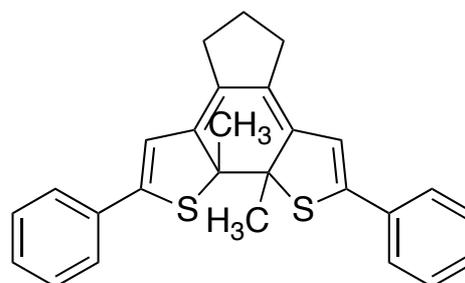


図2 CAM-B3LYP パラメーター最適化に用いた参照分子の構造

に最適化することで、ジアリールエテン誘導体の励起状態の計算に適したパラメーターを得た。得られたパラメーターは $\mu = 0.150$ 、 $\alpha = 0.0799$ 、 $\beta = 0.9201$ である。このパラメーターを用いて 15 種類のジアリールエテン誘導体の閉環体と開環体の UV-Vis スペクトルを計算した。標準のパラメーター ( $\mu = 0.33$ 、 $\alpha = 0.15$ 、 $\beta = 0.46$ ) を用いた計算では励起波長の実験値を閉環体で 12%、開環体で 10% 過小評価する。一方、最適化したパラメーターを用いた計算では、1つの分子の閉環体に対して最適化を行ったにも関わらず、15種類の誘導体の閉環体・開環体の両方で実験値を誤差 1%程度で非常によく再現することがわかった。

次に基底状態における閉環体の最安定構造を初期構造として、15種類のジアリールエテン誘導体に対して励起状態における構造最適化を行った。その結果、14種類については励起状態の安定構造が得られ、基底状態の最安定構造に比べて開環反応で開裂する C-C 結合の結合長が長くなることがわかった。残る 1種類は基底状態と励起状態のエネルギー差が小さい領域で振動し安定構造が得られなかったが、これはこの分子の開環反応がバリアなしに進行することに対応しており、実際に実験的にもそのような振る舞いが観測されている。この構造変化と開環反応の反応性との関係を明らかにするため、実験で得られた開環反応量子収率との相関を調べたところ、開環反応量子収率は C-C 結合長の差と正の相関があることがわかった。さらに、超高速時間分解分光計測の結果から算出した励起状態での遷移状態を越える速度定数は C-C 結合長の差と正の相関があることがわかった (図 4)。すなわち、開環反応は励起状態において無輻射失活と競争して進行するが、C-C 結合長の差が大きくなることで開環反応の進行方向の遷移状態を超える速度が大きくなり、開環反応量子収率も大きくなると考えられる。これらの結果から C-C 結合長の差は開環反応量子収率を支配する因子の 1つであり、この依存性は速度論の立場から説明することが出来ることがわかった。

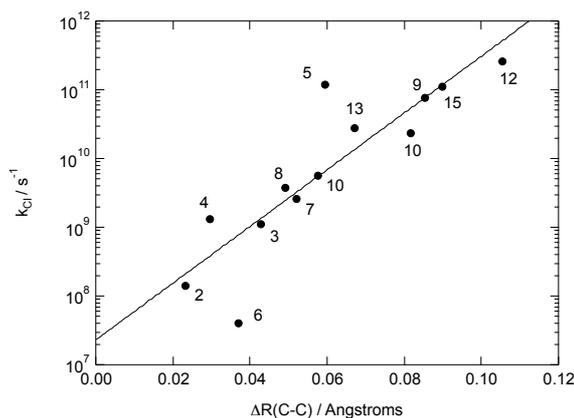
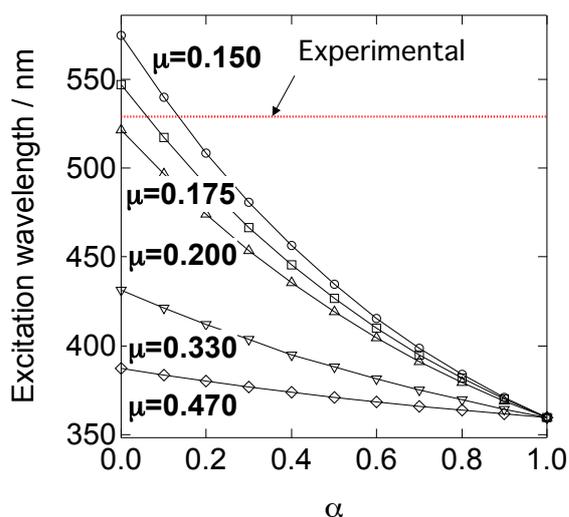


図 2  $S_1$  励起状態の励起波長の CAM-B3LYP パラメーター依存性 図 3  $\Delta R(C-C)$  と速度定数の関係

【参考文献】 [1] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. [2] D. Guillaumont et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7222. [3] Ishibashi et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862. [4] H. Iikura et al. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540. [5] K. Okuno et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *235*, 29.

## 2A11

Methyl-4-hydroxy cinnamate のトランス - シス光異性化に及ぼす水素結合効果  
(広島大院・理<sup>1</sup>,分子科学研究所<sup>2</sup>) 島田大樹<sup>1</sup>、井口佳哉<sup>1</sup>、江原正博<sup>2</sup>、江幡孝之<sup>1</sup>

### Effect of hydrogen-bonding on the *trans* to *cis* isomerization methyl-4-hydroxycinnamate

(Hiroshima Univ.<sup>1</sup>,Institute for Molecular Science<sup>2</sup>) Daiki Shimada<sup>1</sup>,  
Yoshiya Inokuchi<sup>1</sup>,Masahiro Ehara<sup>2</sup>,Takayuki Ebata<sup>1</sup>

【序】Methyl-4-hydroxycinnamate(OMpCA)は、PYPの光誘起トランス-シス異性化のモデル分子として最近活発な研究がなされている。我々は昨年の本討論会で、OMpCAは水酸基が水和すると、この光異性化速度が遅くなることを発表した。本研究では、水素結合の強度の違いが光異性化速度にどのように影響するかを研究するために、水和クラスターよりも水素結合の強いアンモニア分子とのクラスターについて同様な研究を行なった。

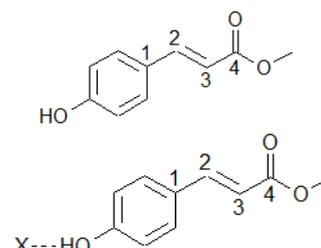


図1 OMpCAの構造  
X=H<sub>2</sub>O,NH<sub>3</sub>

【実験】加熱した試料気体とキャリアガスの混合ガスをパルスノズルで真空チャンバー内に噴出し、スキマーを用いて超音速分子線とした。ナノ秒とピコ秒それぞれの波長可変紫外(UV)レーザーを用いて、OMpCAとその水素結合クラスターのS<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定し、また赤外(IR)レーザーを用いてIR-UV二重共鳴赤外スペクトルを測定した。またピコ秒レーザーによるポンプ-プローブ法を用いて、S<sub>1</sub>状態の寿命の測定を行った。電子励起状態計算は、SAC-CI(d)+diffuseにより行なった。

#### 【結果・考察】1. S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> R2PI スペクトル

図2にそれぞれピコ秒(赤)、ナノ秒(青)レーザーで測定したOMpCAとその水素結合クラスターのR2PIスペクトルを示す。s-cisとs-transの帰属はSmolarekらの研究に基づいて行った。モノマーではどちらも各バンドは比較的バンド幅が広いが、水素結合クラスターではナノ秒レーザーで測定したスペクトルがよりシャープにでてくる。この理由として、クラスターの方が回転温度が低いこと、S<sub>1</sub>励起状態の寿命の違いが挙げられる。水素結合体の電子遷移のレッドシフトはH<sub>2</sub>Oとのクラスターでは700cm<sup>-1</sup>に対してNH<sub>3</sub>とのクラスターでは1000cm<sup>-1</sup>と大きく、NH<sub>3</sub>との水素結合のほうが強いことが示唆される。

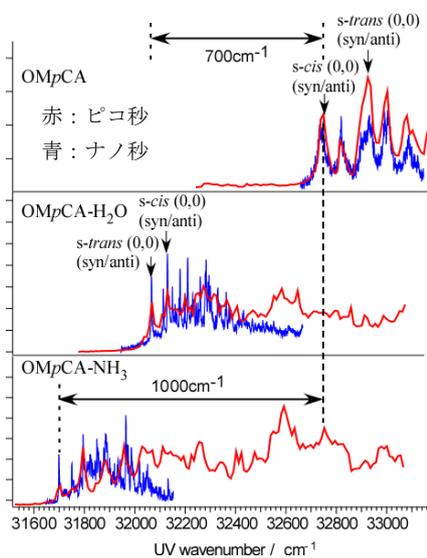


図2 R2PI スペクトル

#### 2. 赤外スペクトル

図3にOH振動領域におけるOMpCAとその水素結合クラスターの赤外スペクトルを示す。モノマーではOH伸縮振動が3650cm<sup>-1</sup>の位置に現れるのに対して、H<sub>2</sub>Oクラスターでは150cm<sup>-1</sup>、NH<sub>3</sub>クラスターでは410cm<sup>-1</sup>とより大きくレッドシフトしていることが分かり、従って水素結合の強度はNH<sub>3</sub>のほうがH<sub>2</sub>Oより強い。またクラスターになるとそのバンドがブロードになり、NH<sub>3</sub>クラスターではそれが顕著である。

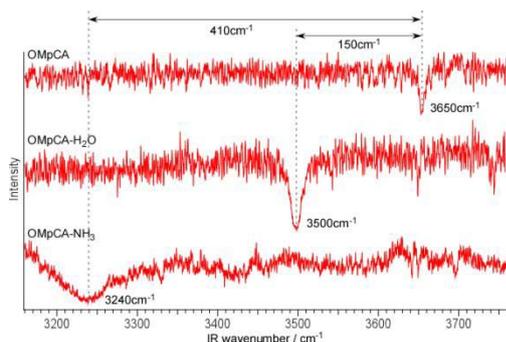


図3 IR-UV スペクトル

### 3. S<sub>1</sub> 電子状態の寿命

モノマーの S<sub>1</sub> 状態寿命は、s-trans と s-cis のバンドオリジンでそれぞれ 9ps と 8ps が得られた。一方クラスターのバンドオリジンの寿命は、H<sub>2</sub>O クラスターと NH<sub>3</sub> クラスターでそれぞれ 1.1ns と 6.0ns と 2 ケタ以上長くなる。励起状態の時間変化はエネルギーを大きくしていくと、以下の式で示すような 2 成分の減衰曲線を示すようになる。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

余剰エネルギーが H<sub>2</sub>O クラスターでは 600cm<sup>-1</sup> 以上、NH<sub>3</sub> クラスターでは 1000cm<sup>-1</sup> 以上になるとどちらも寿命が 10ps 程度となる。水素結合クラスターの寿命を速度定数で換算してプロットしたものを図4に示す。

### 4. S<sub>1</sub> 電子状態のポテンシャルエネルギー曲線

OMPCA とその水和クラスターは MP2 および DFT(B3LYP,M06-2X) で構造最適化を行ない、SAC-CI/D95(d)+diffuse でエネルギー計算を行なった。まず平面構造において 3 つの電子励起状態 S<sub>1</sub>(π π\*), S<sub>2</sub>(π π\*), S<sub>3</sub>(n π\*) が存在することが分かった。次に二面角 φ<sub>1234</sub> 周りに回転させて計算を行なった(図5)。するとモノマーでは、S<sub>1</sub> 状態は二面角が大きくなるにしたがってエネルギーがスムーズに小さくなっていく。そして基底状態との円錐交差により異性化が達成される。一方 H<sub>2</sub>O クラスターでは、φ=165° の位置に約 200cm<sup>-1</sup> のバリアが存在する。そのため異性化の速度が遅くなると考えられる。余剰エネルギーを大きくすると、そのバリアを超え異性化が達成される。図4の赤と青のプロットはそれぞれ s-trans と s-cis によるものと考えているが、H<sub>2</sub>O クラスターでは s-trans は

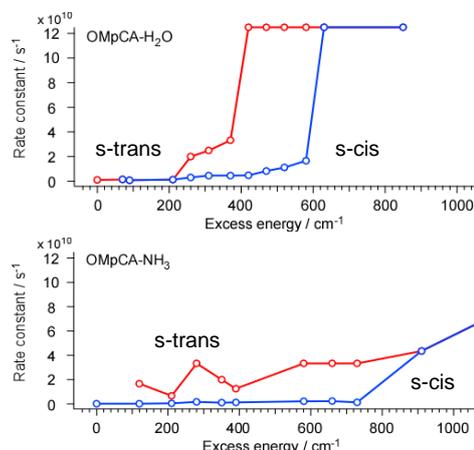


図4 速度定数プロット

400cm<sup>-1</sup>、s-cis は 600cm<sup>-1</sup> で寿命が著しく短くなる。それに対して、NH<sub>3</sub> クラスターでは余剰エネルギーの増加とともに寿命は短くなるが、H<sub>2</sub>O クラスターのような著しい寿命の変化は見られていない。NH<sub>3</sub> クラスターのポテンシャルエネルギー曲線は現在計算中である。

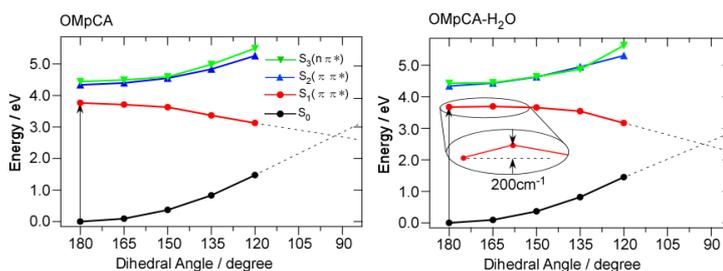


図5 二面角の違いによる各状態のエネルギー

左 : OMPCA 右 : OMPCA-H<sub>2</sub>O

【参考文献】(1) Smolarek, S.; Vdovin, A.; Tan, E. M. M.; de Groot, M.; Buma, W. J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4393-4399.

(2) de Groot, M.; Gromov E. V.; Koppel, H.; Buma, W. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4427-4434

## グアニン - シトシン塩基対の多彩な光化学反応経路

(北大院理) 山崎 祥平, 武次 徹也

Various photoreaction channels of the guanine–cytosine base pair

(Hokkaido University) Shohei Yamazaki, Tetsuya Taketsugu

### 【序論】

核酸塩基や塩基対は紫外光を吸収して励起されるが、効率的な無輻射失活過程によって直ちに元の基底状態へ戻る。この特異な光化学過程が、DNA や RNA に強い光安定性をもたらすと言われている。本研究では、核酸塩基グアニンとシトシンが互いに水素結合して形成するワトソン・クリック塩基対についてその光安定性機構を検討するべく、起こりうる種々の光化学反応についてポテンシャルエネルギー曲面の理論計算を行い、これらを比較した[1]。

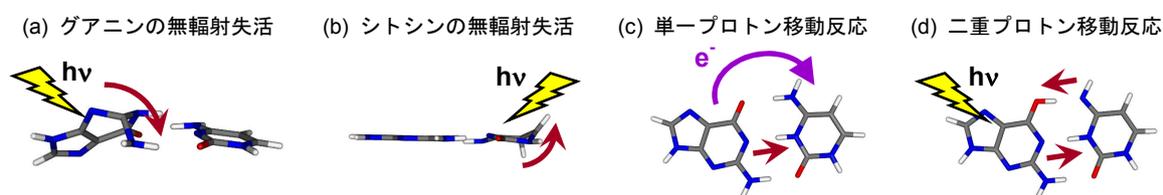


図1：グアニン - シトシン塩基対において考えられる光化学過程。

ここで注意したいのは、核酸塩基対の場合、考慮すべき光化学過程が図1のように非常に多岐に渡っていることである。まず、単独の塩基分子では円錐交差を介した効率的な失活が起こることが理論研究によって分かっているが[2]、このような過程が他の塩基分子と水素結合した条件下においても起こる可能性について検討しなければならない(図1a,b)。さらに、塩基対については電荷移動(CT)状態へ遷移した後で起こる塩基間の単一プロトン移動反応(図1c)が特有の失活機構として報告されている[3]。その一方で、局所励起(LE)状態での二重プロトン移動反応[4]が塩基対の光損傷を引き起こす可能性も考えられる(図1d)。しかし、これらの光化学過程についての包括的な理解は未だ十分ではなく、特にどの過程がより優先的に起こるかについてはこれまで分かっていた。この問題を解決するためには、全ての過程について完全に同じ条件でポテンシャルエネルギーを比較する必要がある。

### 【方法】

本研究の計算では、TDDFT法に対して長距離補正(long-range correction: LC)を施したLC-TDDFT法を採用した。これにより、全ての過程についてのエネルギー比較を同じ条件で、しかも現実的な計算時間で行うことが可能となる。特に、CT励起状態のエネルギーを十分な精度で計算することが本研究において最も重要だが、これを長距離補正によって実現した。

このLC-TDDFT法により、電子励起状態における平衡構造と遷移状態構造の最適化、そしてそれらの構造を互いに繋ぐIRC経路の計算を行った。汎関数にはLC-BLYPを採用した。基底関数としては、構造最適化にはSapporo-DZPを、得られた構造におけるエネルギーの再計算にはSapporo-TZPを用いた。以上の計算は全てGAMESSで実行した。

## 【結果】

図2に、励起状態の反応経路について計算したポテンシャルエネルギー変化をまとめて示す。本研究で調べた光化学過程の中で最も低いエネルギー障壁を示したのは、グアニンにおけるLE状態から基底状態への失活である。シトシンと水素結合しているにも拘わらずグアニンの大きな面外変形による失活が起こりうること、特にこの過程が他よりも低いエネルギー障壁を示すことは、本研究によって初めて明示されたものである。

次に低いエネルギーを示したのは、CT状態におけるグアニンからシトシンへの単一プロトン移動、そしてシトシンのLE状態における面外変形である。これらについては、過去の *ab initio* 計算[3a,c]を定性的に再現する結果が得られた。前者のプロトン移動についてはこれが起こるとする実験的根拠[3b]が示されていることから、これと同等またはより低いエネルギー障壁を示す各塩基分子の失活についても同様に起こっている可能性が十分にあると言える。

また、二重プロトン移動は上記の過程よりも高いエネルギー障壁を示すことから、グアニン-シトシン塩基対の場合はこれが優先的に起こる光化学過程ではないと考えられる。この結果は、モデル塩基対とされる7-アザインドール二量体の場合[4]とは大きく異なっている。

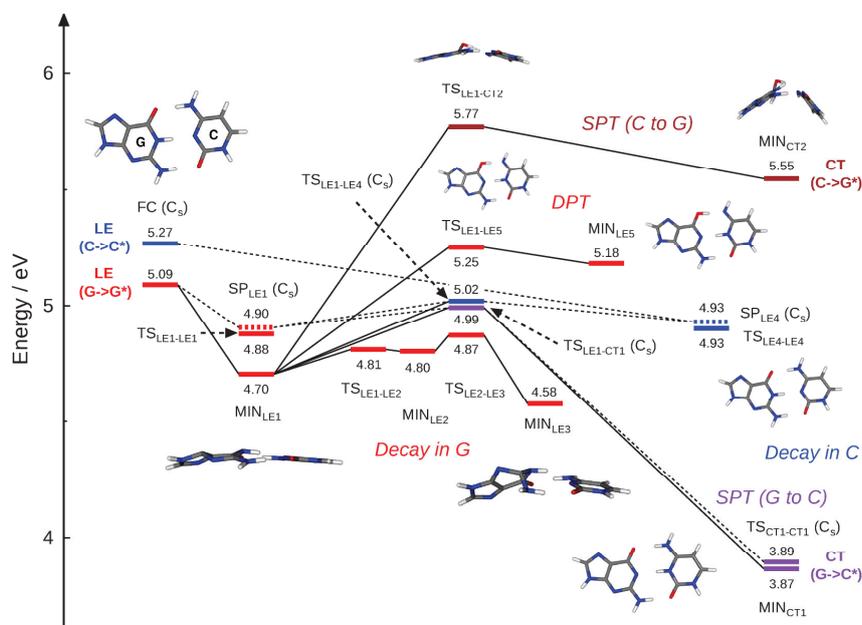


図2：グアニン-シトシン塩基対の励起状態におけるポテンシャルエネルギー変化 (TD-LC-BLYP/Sapporo-TZP)。図中の数字は、基底状態の安定構造とのエネルギー差を示す (単位：eV)。

## 【文献】

- [1] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8866–8877 (2012).
- [2] S. Yamazaki and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2901–2909 (2007); S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7090–7097 (2008); S. Yamazaki and T. Taketsugu, *ibid.* **116**, 491–503 (2012); 新井岳, 中山哲, 山崎祥平, 武次徹也, 本討論会 1P124; 他多数.
- [3] (a) A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763–2771 (2004); (b) A. Abo-Riziq et al., *PNAS* **102**, 20–23 (2005); (c) A. L. Sobolewski et al., *ibid.* **102**, 17903–17906 (2005).
- [4] 例えば、X. Yu, S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006–1015 (2011); *J. Comput. Chem.* **33**, 1701–1708 (2012).

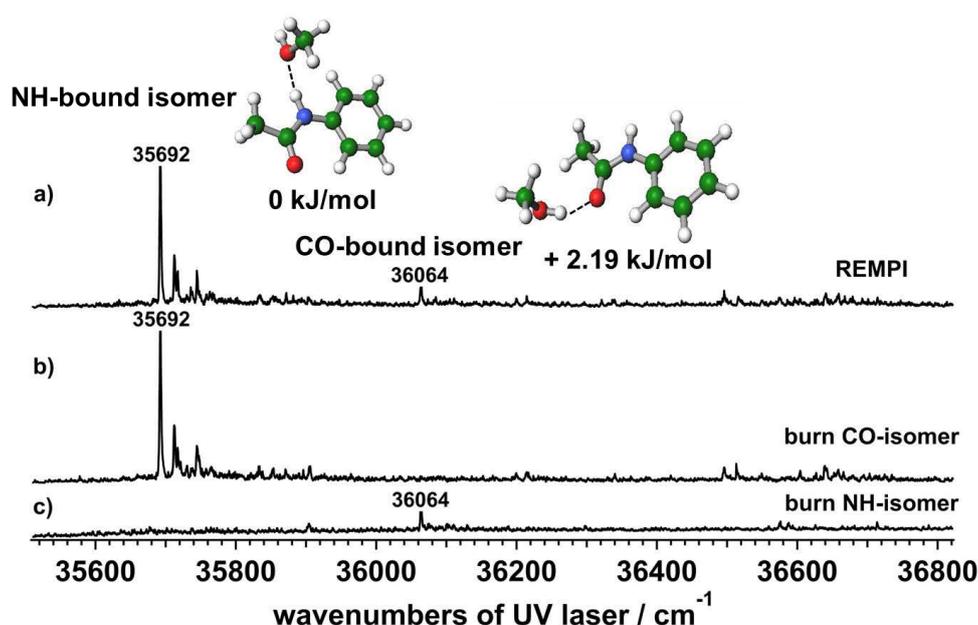
## Isomer selective investigation of solvent migration induced by photoionization around peptide linkage in Acetanilide-(methanol) 1:1 cluster

(Tokyo Institute of Technology) Martin Weiler, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

**[Introduction]** The interactions between molecule and solvent are manifold, e.g. dispersion forces, hydrophobic/hydrophilic interactions or hydrogen bonds can be mentioned. With regard to the importance in biological processes proteins are of great interest. Because of their peptide linkage, these biological supramolecules can either act as proton donor (by NH-group) or as proton acceptor (by CO-group). The biological environment of proteins is affected by water and the hydration has a strong effect to the structure (e.g.  $\alpha$ -helix or  $\beta$ -sheet) and reactivity. The dynamics of solvent molecules becomes important, e.g. in case of folding motion, because here the solvent molecule has to migrate and a rearrangement of the system is necessary.

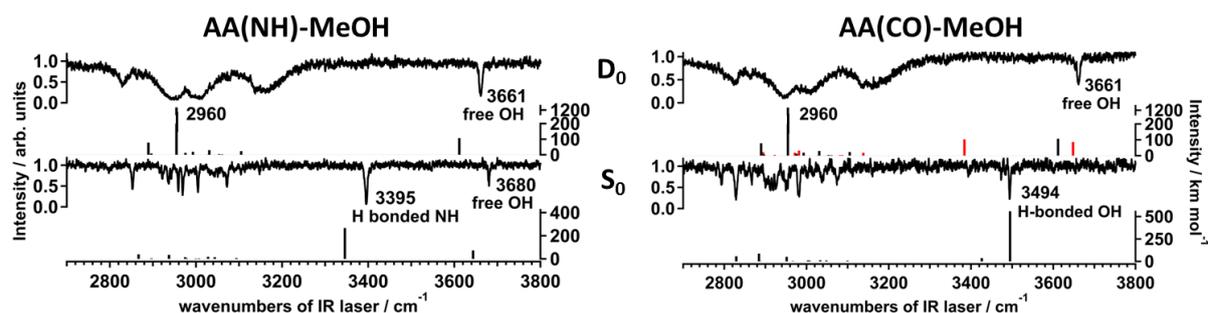
Acetanilide (AA) is one of the smallest aromatic molecules containing a peptide linkage and acts as a model substance for investigation on a molecular level. In case of the water 1:1 cluster, a rearrangement of the solvent molecule induced by photoionization is observed.<sup>[1]</sup> The solvent migrates from the CO-binding site to the NH-binding site. By applying time resolved IR spectroscopy, the migration dynamics was observed in real time and 5ps lifetime of the migration, role of intracuster vibrational redistribution (IVR) and existence of an intermediate have been revealed.<sup>[2]</sup>

In this work, we will investigate the clusters of acetanilide with methanol (AA-(MeOH)) and will discuss the effect of the solvent. We measured the R2PI and IR-UV hole burning spectra for two isomers (see Fig. 1). By applying combined IR/UV techniques a migration of the solvent is observed after ionizing the CO-binding isomer like in the AA-(H<sub>2</sub>O). Furthermore, we will compare our results with DFT calculations (M06-2X/cc-pVDZ) and to the former results of the AA-(H<sub>2</sub>O) clusters.



**Fig. 1:** R2PI spectrum of AA-MeOH in the region from 35500-36800  $\text{cm}^{-1}$  and the structures of the assigned NH-bound and CO-bound isomers and their relative stabilities a). The IR-UV hole burning spectrum of the NH-isomer is shown in b) and the one of the CO-isomers in c)

**[Results]** Fig. 1a shows the  $S_1$ - $S_0$  R2PI spectrum of AA-MeOH. From the analogy to AA- $H_2O$ , the band systems at around  $35692\text{ cm}^{-1}$  and  $36064\text{ cm}^{-1}$ , are tentatively assigned to NH-bound and CO-bound isomers of AA-MeOH cluster, respectively. An experimental proof is given by measuring the IR-UV hole burning spectra of both isomers. The IR laser is fixed at  $3494\text{ cm}^{-1}$  (H-bound OH stretching vibration of CO-isomer) and the UV laser is scanned. The resulting UV excitation spectrum of the NH-isomer is shown in Fig. 1b. The UV excitation spectrum of the CO-isomer is measured in the same way by fixing the IR laser to  $3395\text{ cm}^{-1}$  (H-bound NH stretching vibration of NH-isomer). The structures are also shown in Fig. 1. The observed relative intensities of the species are confirmed by the calculations. The AA(CO)-MeOH is  $2.19\text{ kJ/mol}$  less stable than the AA(NH)-MeOH species. Furthermore, the assignments are immediately confirmed by the IR dip spectroscopy that gives the IR transitions in the  $S_0$  state.



**Fig. 2:** IR/R2PI spectra of AA(NH)-MeOH (left) and AA(CO)-MeOH (right) in the  $S_0$ - (lower traces) and  $D_0$  state (upper traces) and the related calculated stick spectra. For the  $D_0$  state of the AA(CO)-MeOH isomer, the stick spectrum of the assigned solvent migrated AA(NH)-MeOH is shown in black and the stick spectrum of the last optimized structure for the AA(CO)-MeOH in red. The free NH stretching vibration of the monomer in the  $S_0$  state is observed at  $3472\text{ cm}^{-1}$ .

The IR spectrum of the NH-bound isomer in the  $S_0$  state is shown in Fig. 2 (left side). The transition at  $3395\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the H-bonded NH stretching vibration, the transition at  $3680\text{ cm}^{-1}$  to the free OH stretching vibration of the MeOH. The corresponding transitions in the AA(NH)- $H_2O$  are observed at  $3417$ ,  $3644$  and  $3743\text{ cm}^{-1}$ . The IR spectrum of the CO-isomer in the electronic ground state is shown in Fig. 2 (right side). The transition at  $3494\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the H-bonded OH stretching vibration. The same vibration in AA(CO)- $H_2O$  is observed at  $3492\text{ cm}^{-1}$ . A very weak transition is observed at  $3473\text{ cm}^{-1}$  and can be assigned to the free NH stretching vibration ( $3472\text{ cm}^{-1}$  in the AA monomer). From both measured IR spectra, the assignments of NH- and CO-bound isomers are confirmed.

The IR spectra in the  $D_0$  state for both ionized species are shown in Fig. 2 in the upper traces. No significant differences are observed. The transitions at  $2960\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the H-bonded NH stretching vibration of the AA(NH)-MeOH isomer and the transition at  $3661\text{ cm}^{-1}$  to the free OH stretching vibration of the MeOH. This assignment is also valid for the AA(CO)-MeOH isomer. The existence of the same structure in the  $D_0$  state can be explained by isomerization, the solvent molecule migrates from CO to NH binding site after ionization.

In the presentation, we will discuss the IR spectra for both isomers after electronic excitation and photoionization with regard to the structural dynamics induced by the photoionization and will compare the results for methanol with water.

- [1] K. Sakota, S. Harada, Y. Shimazaki, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 626.
- [2] K. Tanabe, M. Schmies, A. Patzer, M. Schuetz, H. Sekiya, M. Sakai, O. Dopfer, M. Fujii, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2012**, *51*, 6604.

## IR dip 分光法による 4-アミノベンズニトリル・水 1:1 クラスターの 光イオン化誘起水分子マイグレーションの観測

(東工大資源研<sup>1</sup>、ベルリン工科大<sup>2</sup>) 中村崇志<sup>1</sup>・宮崎充彦<sup>1</sup>・石内俊一<sup>1</sup>・Otto Dopfer<sup>2</sup>・藤井正明<sup>1</sup>

### Observation of photoionization induced water migration of 4-Aminobenzonitrile-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> cluster by using IR dip spectroscopy

(Chemical Resources Lab. Tokyo Tech.<sup>1</sup>, Technische Universität Berlin<sup>2</sup>) Takashi Nakamura<sup>1</sup>,  
Mitsuhiko Miyazaki<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Otto Dopfer<sup>2</sup>, Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【背景】近年種々の分子クラスターについて研究されてきた光イオン化誘起異性化反応は、凝縮相における溶媒再配向などの溶媒和ダイナミクスの微視的なモデルとみなすことができる。例えばフェノール・アルゴン 1:2 クラスターでは、アルゴンは光イオン化によって芳香環の上からヒドロキシ基へと移動する[1]。この反応はファンデルワールス力と水素結合の相対強度の変化によって進行する。最近ではより一般的な溶媒である水についても、アセトアニリド・水クラスターにおいて、光イオン化による水分子の移動が報告された[2]。この系では水分子がカルボニル基からアミノ基へ移動する。しかしこのような反応が観測される系の数は依然限られており、クラスターを用いたダイナミクスの研究を進めるためには、より多くの事例の発見が求められる。

そこで本研究では、競合する水素結合サイトであるアミノ基、シアノ基をもつ 4-アミノベンズニトリル・水 1:1 クラスター (4ABN-W) に注目した。Sakota らは 4ABN-W の赤外スペクトルを測定し、中性状態については水がそれぞれ 4ABN のアミノ基、シアノ基に結合した NH<sub>2</sub> ドナー異性体 (4ABN(NH)-W)、CN サイド異性体 (4ABN(CN)-W) が共存することを明らかにしている[3]。さらにイオン状態について彼らは各異性体の ZEKE 光電子スペクトルの測定を試みたが、4ABN (NH)-W ではシャープな振動構造を持つスペクトルが得られた一方で、4ABN(CN)-W では信号が観測されなかった[4]。これは 4ABN(CN)-W にはカチオン状態において安定な構造が存在せずイオン化後に構造が変化したことを示唆しているが、明確な構造決定は行われていない。そこで本研究では[4ABN-W]<sup>+</sup>に赤外分光法を適用し、イオン状態における構造と反応について調べた。

【実験】70°Cに加熱して気化させた 4ABN とガス配管中に残留している水蒸気を He ガスに希釈し、パルスバルブから真空槽中に噴射し超音速ジェット中に 4ABN-W を生成した。まず中性の 4ABN-W の REMPI スペクトル及び IR-dip スペクトルを測定し、中性基底状態における 4ABN (NH)-W 及び 4ABN(CN)-W

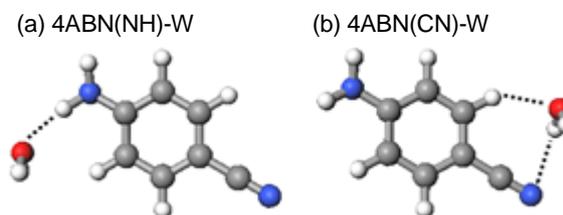


図1 4ABN-W の安定構造

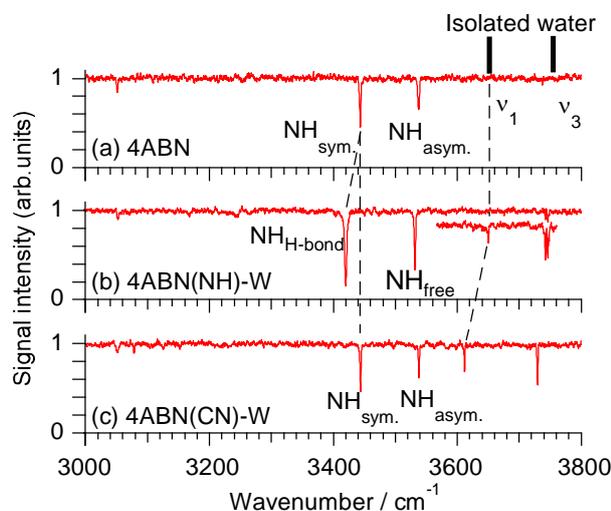


図2 4ABN 及び 4ABN-W の IR-dip スペクトル  
(a) 4ABN、(b) 4ABN(NH)-W、(c) 4ABN(CN)-W。

の構造を確認した。次に各異性体を選択的に光イオン化し、カチオン状態の IR-dip スペクトルを測定した。また量子化学計算を M06-2X/cc-pVDZ レベルで行い、クラスターの安定構造及び振動スペクトルを計算した。

【結果・考察】図 2 に 4ABN 及び 4ABN-W の IR-dip スペクトルをそれぞれ示す。スペクトルは過去の研究結果[3]をよく再現し、(b)では NH 伸縮振動、(c)では OH 伸縮振動バンドにのみ水素結合の形成によるバンドシフトがみられるので、(b)、(c)はそれぞれ 4ABN(NH)-W、4ABN(CN)-W に帰属される。よって中性状態で両方の異性体の存在が確認された。

図 3(a)に 4ABN(NH)-W の  $S_1-S_0$  0-0 バンドを經由してイオン化した  $[4ABN-W]^+$  の IR-dip スペクトルを示す。スペクトルには  $3000\text{cm}^{-1}$  付近にブロードなバンド、 $3450\text{cm}^{-1}$  に僅かに広がったバンド、 $3700\text{cm}^{-1}$  付近に 2 本のシャープなバンドが観測され、それぞれ水素結合 NH 伸縮、フリー NH 伸縮、水分子の OH 伸縮振動に帰属される。よってこのスペクトルは水分子が 4ABN のアミノ基に結合した  $[4ABN(NH)-W]^+$  に帰属され、(c)の  $[4ABN(NH)-W]^+$  の理論スペクトルは実測のスペクトル(a)をよく再現している。水分子がアミノ基に結合する場合はイオン化後も構造が保持されることが示された。

一方、図 3(b)のスペクトルは 4ABN(CN)-W をイオン化して得られたものであるが、特徴が(a)の 4ABN(NH)-W をイオン化して得られたスペクトルとほぼ一致しているため、 $[4ABN(NH)-W]^+$  と同じ構造をもつと考えられる。また、図 4(b)に示す水がシアノ基に結合した  $[4ABN(CN)-W]^+$  の理論スペクトル(図 3(d))では、NH 対称及び逆対称伸縮振動の 2 本のバンドが両方とも強く現れることが予想されるため、フリーの NH 伸縮振動が 1 本だけの実測のスペクトルとは明らかに特徴が異なる。従って 4ABN(CN)-W のイオン化後には  $[4ABN(NH)-W]^+$  が生成、すなわち光イオン化に伴い水分子が 4ABN のシアノ基からアミノ基へ移動したと結論した。

講演では、さらに  $S_1$  状態での 4ABN-W の構造及び余剰エネルギーの変化が異性化に与える影響についても述べる予定である。

【参考文献】 [1] S. Ishiuchi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6149 (2005). [2] K. Tanabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6604 (2012). [3] K. Sakota, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 70 (2001). [4] K. Sakota, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1775 (2003).

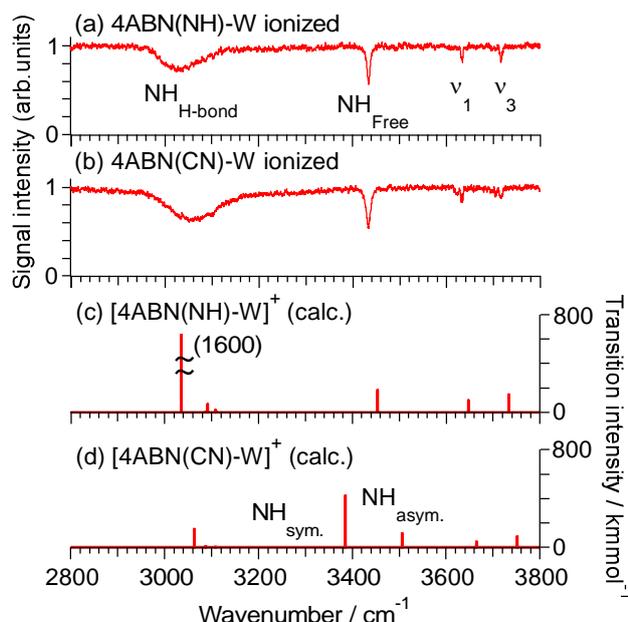


図 3  $[4ABN-W]^+$  の IR-dip 及び理論赤外スペクトル  
 (a) 4ABN(NH)-W をイオン化して得た IR-dip スペクトル  
 (b) 4ABN(CN)-W をイオン化して得た IR-dip スペクトル  
 (c)  $[4ABN(NH)-W]^+$  (図 4(a)) の理論赤外スペクトル  
 (d)  $[4ABN(CN)-W]^+$  (図 4(b)) の理論赤外スペクトル

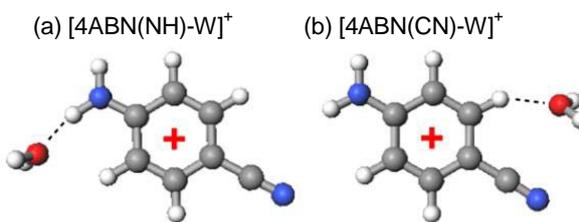


図 4  $[4ABN-W]^+$  の安定構造  
 (b) の結合エネルギーは (a) -  $2642\text{cm}^{-1}$

## 2A15

### 超音速ジェット中でのレーザー分光を用いた estrogen の水素結合構造に関する研究

(広島大院・理) 森島史弥, 井口佳哉, 江幡孝之

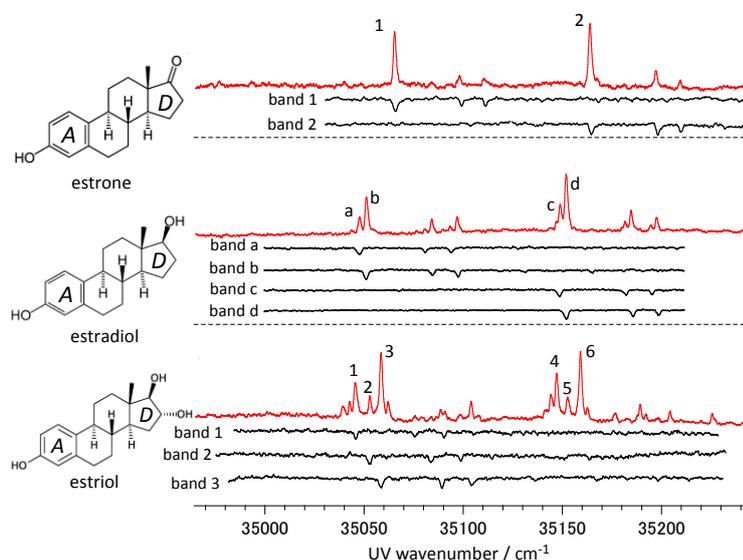
Laser spectroscopic and theoretical study on the conformation and hydrated structure of estrogens studied in a supersonic free jet

Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

【序】estrogenは動物にとって重要なホルモンのひとつであり、様々な生理活性を持つことで知られている。人体内で生成されるestrogenは、主に $\beta$ -estradiol(estradiol, E<sub>2</sub>), estrone(E<sub>1</sub>), estriol(E<sub>3</sub>)の3種類であり、人体内における特定の生理活性の強さはこの順であることが知られている。この生理活性の強さに大きく関係しているのがestrogen分子とestrogen receptorとの水素結合である。今回我々は、estrogenのコンフォメーションと、A-ringとD-ring(Fig.1)における水素結合構造について超音速ジェット中でのレーザー分光実験と量子化学計算を用いて研究を行った。

【実験】ポリイミド製のパルスノズルに入った粉末試料を加熱し気化させ、オリフィス( $\phi=1\text{mm}$ )から約 2.5 atm のヘリウムガスと共にパルスとして真空チャンバー中に噴出させ超音速ジェットとした。ジェットに直交する方向から Nd:YAG レーザー励起色素レーザーの2倍波を照射し、レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。さらに、2台のレーザーを用いた UV-UV Hole Burning(HB)法, IR-UV 二重共鳴法により分子種の選別および振動スペクトルの測定を行った。また、水素結合体として水和クラスターについて実験も行った。水和クラスターは、水蒸気を混合したキャリアガスを用いて生成した。また、実験結果との比較のために gaussian09 パッケージを用いて密度汎関数計算を行い、構造とスペクトルの予測を行った。計算レベルは M05-2X/6-311++G\*\*であった。

【結果と考察】〔単体〕Fig.1にバンド原点付近のLIF(赤)とUV-UV HB(黒)スペクトルを示す。すべての分子に共通して35000-35200 $\text{cm}^{-1}$ 付近に複数の強いバンドが現れた。UV-UV HBスペクトルの結果から、これらのバンドはestroneでは2つ、estradiolでは4つ、estriolでは6つの異なるコンフォマーに分離されることが分かった。それぞれのバンドをモニターして測定したIRスペクトルと



DFT計算によって得られた振動数計算と、安定構造(それぞれestrone:2, estradiol:6, estriol:16個)のエネルギーとの比較により、これらのコンフォマーは分子内のOH基の配向の違いによって生じていることが明らかになった。estriolにおいて予想されるコンフォマーの数に対してジェット中で観測される異性体の数が少ないのは、D-ringに存在する2つの水酸基が分子内水素結

Fig.1 estrogen 単体のバンド原点領域の LIF と HB スペクトル

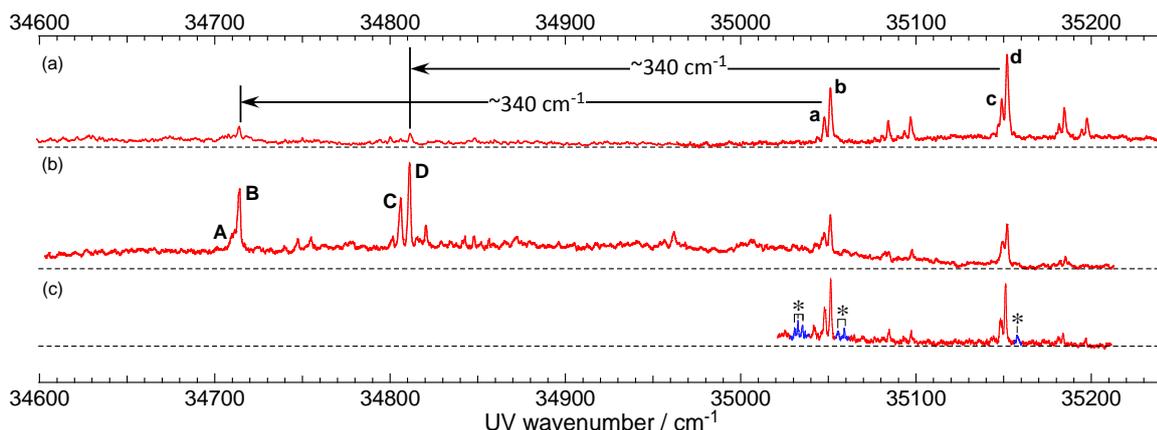


Fig.2 E<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)クラスターのLIFスペクトル

合をしているため、特定の構造が安定になっているからだと考えられる。

〔水和クラスター〕 E<sub>2</sub>の1:1水和クラスターのLIFスペクトルをFig.2に示した。試料気体に水蒸気を加えることで、単体のオリジンバンド(a, b)および(c, d) からそれぞれ340 cm<sup>-1</sup>Red-shiftした位置(Fig.2 b)にバンドA, B, C, D、さらにオリジンバンド周辺(Fig.2 c 青色部分\*印)に新たなバンドを見出した。UV-UV HBスペクトルの測定からFig.2(b)のバンドA-Dと、(c)の\*印が付けられたバンドは水素結合siteが異なる異性体であると結論した。A-DをモニターしたIRスペクトルでは、単体のOH伸縮振動(~3656cm<sup>-1</sup>)から約128 cm<sup>-1</sup> Red-shiftした位置にOHバンドを見出した。Fig.3にDFT計算で得られた1:1水和クラスターの安定構造を示す。左の4つがA-ring側のOH基に水分子が水素結合したものである。E<sub>2</sub>の発色団はフェノール基なので、水素結合による電子遷移エネルギーの大きなRed-shiftはこの水和構造で説明できる。また計算で得られたOH伸縮振動のRed-shift値は約125 cm<sup>-1</sup>であり観測結果と良い一致を示す。一方、Fig.2 (c)に示した\*印が付いたバンドは、水素結合形成による電子スペクトルのshift値が小さいため、発色団から離れたD-ring側のOH基と水分子との水和クラスターによるものと帰属した。またFig.2 (c)ではバンドa, b(またはc, d)のRed側とBlue側の両方にshiftした位置にクラスターのバンドが現れている。これらはD-ring OHがコンフォメーションの違いによって水素結合様式を異にするからではないかと考えた。Fig.3右の4つが計算で得られたD-ring OHが水分子と水素結合したときの安定構造である。予想した通り、A-ring OHとは異なりD-ring OHではコンフォメーションにより、プロトドナーとアクセプターの両方になり得ることが分かった。これは、E<sub>2</sub>のD-ring OHの酸性度の小ささに起因するものであり、特にanti型の場合はメチル基の立体障害が大きくE<sub>2</sub>のD-ring OHがプロトンアクセプターとして水分子と水素結合を形成する方が安定であるためと結論した。発表では、他のestrogen(estrone, estriol)のコンフォメーション及び、その水和クラスターの構造についても議論する。

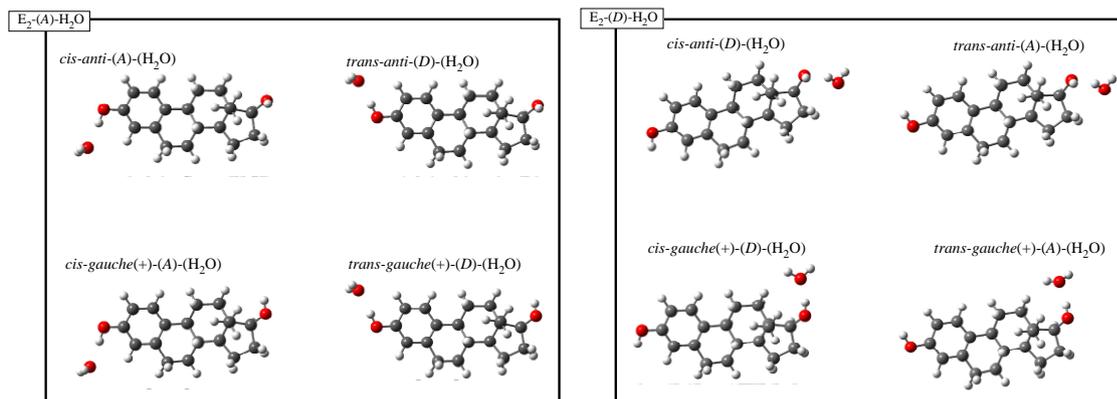


Fig.3 計算により求めた E<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)クラスターの安定構造

## Trans-2-メチルビノキシラジカルのレーザー分光

(東大院総合) 河内 良介, 中島 正和, 遠藤 泰樹

### Laser Spectroscopy of the *Trans*-2-Methylvinoxy Radical

(The Univ. of Tokyo) Ryosuke Kawachi, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【背景】ビノキシラジカルは燃焼化学や大気化学における反応中間体であり<sup>[1]</sup>、特にメチル置換ビノキシラジカルは、 $O(^3P)$ と各種アルケンとの燃焼反応の主生成物と考えられている<sup>[2]</sup>。1998年に Washida ら<sup>[3]</sup>による  $O(^3P)$ と各種アルケンの反応で *cis*, *trans*-2-methylvinoxy radical (以下、2-MVR) 生成の反応スキームが明らかになったが、観測された  $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$  遷移の LIF 励起スペクトルは室温のものであったため、振動構造が複雑で、バンドの明確な帰属はなされていなかった。その後、Williams ら<sup>[4]</sup>によってジェット冷却された *cis*, *trans*-2-MVR の

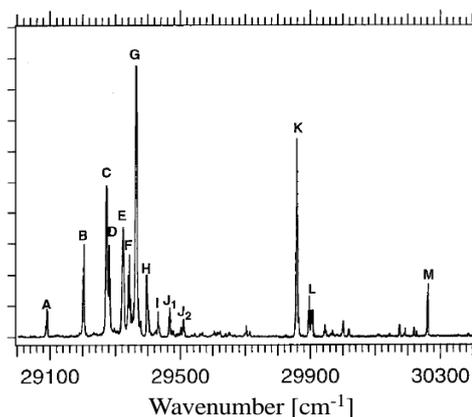


図1 Williams らによる *cis*, *trans*-2-MVR の  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の LIF 励起スペクトル

(図1)。*cis* 体に関して、バンド A はオリジンバンド、バンド B~F はメチル基の内部回転準位と帰属されている。*trans* 体に関しては、バンド G はオリジンバンド、バンド H, I, J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub> はメチル基の内部回転準位で帰属されたが、バンド K, M は帰属されていない。今回はバンド K, M の帰属を行うと共に、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  遷移の分散蛍光(DF)スペクトルを測定し、基底状態の 2-MVR の振動定数を求めることを目的として以下の実験を行なった。

【実験】本実験ではパルス放電によって超音速ジェット中に *cis*, *trans*-2-MVR を生成した。サンプルガスとして 1-ethoxy-1-propene  $CH_3CH=CHOC_2H_5$  (*cis*, *trans*-混合体)を Ar で 1.0% に希釈したものをを用いた。光源には  $Nd^{3+}$ :YAG レーザー(532 nm) 励起色素レーザーの出力を KDP 結晶で倍周したものをを用いた。パルス放電ノズルの放電電圧は 1500 V、真空チャンバー内の内圧は  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr で測定をおこなった。

【結果】得られた *cis*, *trans*-2-MVR の  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移の LIF 励起スペクトルを図 2 に示す。図 2 の LIF 励起スペクトルを Williams らの結果<sup>[4]</sup>である図 1 と比較したところ、*cis*-2-MVR と帰属されたバンド A~F に比べてバンド G, K, M の相対強度が増加した。このことからバンド G, K, M は同一分子種によるバンド、つまり *trans*-2-MVR と考えた。次に、バンド G, K, M それぞれを励起して DF スペクトルを測定した。図 3 にバンド G 励起により観測された DF スペクトルを示す。分子軌道計算ソフト MOLPRO を用いて RS2/cc-pVTZ レベルの

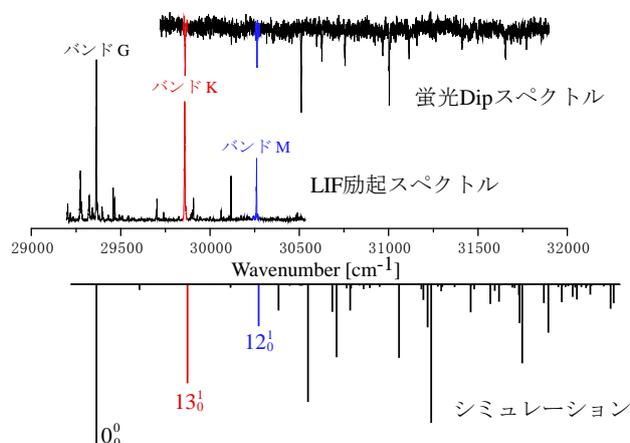


図2 *cis*, *trans*-2-MVR の  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移 LIF 励起スペクトル (中段) と蛍光 Dip スペクトル (上段)、*trans*-2-MVR の LIF 励起スペクトルのシミュレーション (下段)

計算で求めた *trans*-2-MVR の基底・励起状態の分子構造、基準振動、基準座標を用い Duschinsky 効果を考慮して Franck-Condon 因子を計算し DF スペクトルのシミュレーションをおこなった。一例として、図 3 に *trans*-2-MVR の  $0_0^0$  バンドを励起した場合の DF スペクトルと Franck-Condon シミュレーションの結果を示す。観測した 3 つの DF スペクトルがシミュレーションと良い一致を示したことから、バンド G, K, M を *trans*-2-MVR による遷移と帰属し、基底状態の 6 種の基準振動と非調和項を表 1 に示すように決定した。最小自乗の標準偏差は、 $\sigma_{\text{fit}} \approx 5.7 \text{ cm}^{-1}$  となり実験から期待される誤差よりも大きく、DF スペクトルの帰属で高い振動状態の再考が必要であると考えられる。LIF

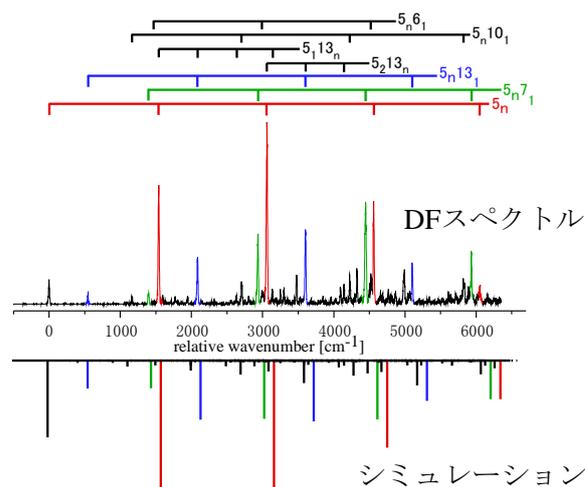


図 3 *trans*-2-MVR のバンド G 励起による DF スペクトルとシミュレーション

励起スペクトルについても同様のシミュレーションをおこなうと (図 2)、バンド M よりも高波数領域でいくつかの振電バンドが現れると予測されたが、LIF 励起スペクトルでは、*cis*, *trans*-2-MVR に帰属できるバンドは確認できなかった。バンド G, K, M の蛍光寿命を測定したところ、それぞれ 206 ns, 179 ns, 106 ns という結果が得られ、高波数領域にいくにしたがって蛍光寿命が短くなることが分かった。従って、電子励起状態の高振動励起準位は、速い無輻射過程が存在するため LIF 法では観測できなかった事が示唆される。このため、バンド G をモニター光とした蛍光 Dip スペクトルを測定したところ、図 2 に示したように LIF 励起スペクトル

表 1 決定された基底電子状態の振動定数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\tilde{X}^2A''$ 状態	
$\omega_5$	1566.3(33)
$\omega_6$	1453.9(26)
$\omega_7$	1405.0(22)
$\omega_{10}$	1160.5(14)
$\omega_{12}$	898.1(42)
$\omega_{13}$	549.4(25)
$\chi_{55}$	-10.38(74)
$\chi_{57}$	-8.2(15)
$\chi_{13\ 13}$	-3.42(56)
$\sigma_{\text{fit}}$	5.7

では観測されなかった振動励起準位の存在を確認することができた。LIF 励起分光および蛍光 Dip 法で観測したバンドを表 2 にまとめた。バンド K, M でも Depletion が観測されていることからバンド G, K, M が同一分子種によるバンドであることも確認することが出来た。

表 2 観測された励起スペクトル

$\tilde{B}^2A''$ 状態	
Relative energy [ $\text{cm}^{-1}$ ]	assign
0	$0_0^0$ (G)
32.5	$m_{1e}^{2e}$ (H)
66.6	$m_{0a_1}^{3a_1}$ (I)
101.6	$m_{1e}^{4e}$ (J <sub>1</sub> )
144.6	$m_{1e}^{5e}$ (J <sub>2</sub> )
494.4	$13^1$ (K)
531.8	? (L)
754.3	$13^1 20^2$
897.4	$12^1$ (M)
952.0	?
966.5	?
981.4	$13^2?$
987.9	$13^2?$
1145.3	$10^1$
1231.4	$9^1$
1260.5	$7^1$
1390.3	$12^1 13^1$
1601.7	?
1638.5	$10^1 13^1$
1748.9	$9^1 13^1$
1792.5	$7^1 13^1$
1880.3	$5^1$
2045.9	$10^1 12^1$
2094.8	$10^1 13^2$
2133.9	$7^1 12^1$
2289.8	$5^1 13^1$
2406.8	$7^1 10^1$

[1] A.M. Schmoltner et al., *J. Chem. Phys.*, **91**, 6926 (1989).

[2] R. Quandt et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 60 (1997).

[3] N. Washida et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 7924 (1998).

[4] S. Williams et al., *J. Phys. Chem. A* **104**, 9906 (2000).

【序】NO<sub>3</sub> は基本的な窒素酸化物の1つであり、赤の可視領域に光吸収をもち、大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味をもたれてきた。赤色領域の吸収はNO<sub>3</sub> の  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移と帰属され、多くの研究がなされているが、振電バンドがブロードなため、 $\tilde{B}^2E'$  状態の振動構造は、未だに、ほとんど解明されていない [1]。一方、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、赤外高分解能分光からその振動構造の解析が進められ、分子構造が D<sub>3h</sub> 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。本研究ではNO<sub>3</sub>  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移の単一振電準位 (SVL; Single Vibronic Level) からの分散ケイ光スペクトルを測定し、その振動構造から  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振電構造を検討した。

【実験】NO<sub>3</sub> は Ar にシードした N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解で生成させた。熱分解はノズルオリフィス直下の約 30 mm 長のセラミック管で行った。レーザー誘起ケイ光 (LIF; Laser Induced Fluorescence) は熱分解管出口の下流、約 20 mm で励起し、その下流、約 10 mm で観測した。分散ケイ光スペクトルは、焦点距離 500 mm の分光器で測定した。

【結果】色素 DCM の領域で LIF 励起スペクトルを測定した。このエネルギー領域では、測定したスペクトルは吸収スペクトルと良く対応している (DCM より高いエネルギー領域では、ケイ光の量子収率が低下し、LIF 励起スペクトルは、測定し難くなる)。励起スペクトルに現れた最も低エネルギー (15,103 cm<sup>-1</sup>) にある振電バンドを基準 (以下、0+0 cm<sup>-1</sup> バンドと記す) とし、この 0+0 cm<sup>-1</sup> バンドと、これより 26, 770, 850, 948 cm<sup>-1</sup> 高い振電バンド (以下、+26, +770, +850, +948 cm<sup>-1</sup> バンドと記す) の合わせて5つの振電バンドを励起して、SVL 分散ケイ光スペクトルを測定した。スペクトルに現れた振動構造の特徴について考察し、各バンドの上準位 (つまり、 $\tilde{B}^2E'$  状態の振動準位) に関する知見を得た。その結果、(a) +26 cm<sup>-1</sup> バンドの上準位は 0+0 cm<sup>-1</sup> バンドのそれと同じ特徴をもつこと、(b) +770 と +850 cm<sup>-1</sup> バンドの上準位は同じ特徴をもち、2  $\nu_4$  準位 ( $\nu_4$  の倍音) に帰属される”可能性”があること、(c) +948 cm<sup>-1</sup> バンドは 1  $\nu_1$  準位 ( $\nu_1$  の基音) に帰属されることなどを報告した [2]。さらに、0+0 と +770 cm<sup>-1</sup> バンド励起で得られた SVL ケイ光スペクトルの振動構造を比較して、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の 1,492 cm<sup>-1</sup> 準位には  $\nu_4$  の寄与が無いことを示した [3]。今回は、+948 cm<sup>-1</sup> バンドのスペクトルの振動構造の情報も加え、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の  $\nu_1$  (全対称 a<sub>1</sub> 振動モード) と  $\nu_4$  (非全対称 e' 振動モード) プログレッションなどの解析結果について報告する。

+940 cm<sup>-1</sup> のスペクトルの振動構造には  $\nu_1$  と  $\nu_4$  モードに顕著な特徴が観測された。 $\nu_1$  モードの特徴は、(1) ほぼ 1,053 cm<sup>-1</sup> の間隔をもつ  $\nu_1$  プログレッションが現れる、(2) この  $\nu_1$  プログレッションの n<sub>1</sub> = 3 の準位 ( $\nu_1$  の3倍音、3  $\nu_1$ ) は 3,160 cm<sup>-1</sup> に現れ、 $\nu_1$  モードの高い調和性を示している、これに対して (3) n<sub>1</sub> = 2 の準位 ( $\nu_1$  の2倍音、2  $\nu_1$ ) は 2,119 と 2,158 cm<sup>-1</sup> バンドに分裂している、という3つである (この特徴 (1) が発光スペクトルの測定に際し励起した +948 cm<sup>-1</sup> 準位を励起  $\tilde{B}^2E'$  電子状態の  $\nu_1$  の基音に帰属した根拠の1つである [2])。2  $\nu_1$  の2つの分裂した準位は、どちらも 2 × 1,053 = 2,106 cm<sup>-1</sup> より高いので、これら2つの準位に対し、2,106 cm<sup>-1</sup> の 2  $\nu_1$  振動準位

と、この上下に近接する 2 つの  $a_1'$  振動準位との Fermi 相互作用を考慮したモデルを仮定し、測定結果を解析した。その結果、1,950 と 2,111  $\text{cm}^{-1}$  の 2 つの準位（それぞれ  $\alpha$  と  $\beta$  準位と呼ぶ）を仮定し、 $2\nu_1$  と  $\beta$  準位（準位間 5  $\text{cm}^{-1}$ ）との相互作用を 10  $\text{cm}^{-1}$ 、これら 2 準位と  $\alpha$  準位（準位間  $\sim 100 \text{cm}^{-1}$ ）との相互作用をどちらも 80  $\text{cm}^{-1}$  としたモデルで、観測結果を 1.6  $\text{cm}^{-1}$  の精度で再現できた（解析 I）。観測スペクトルには 1,925  $\text{cm}^{-1}$  に比較的強いバンドも観測されており、上記 1,950 バンドをこれとしたモデル、つまり、相互作用を受けた準位が、1,925、2,119、2,158  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つの準位としたモデルを考えると、1,985、2,106、2,111  $\text{cm}^{-1}$  の準位（それぞれ、 $\alpha$ 、 $2\nu_1$ 、 $\beta$  準位）の相互作用を 10（ $\alpha$  と  $2\nu_1$  準位間）、74（ $2\nu_1$  と  $\beta$  準位間）、69  $\text{cm}^{-1}$ （ $\alpha$  と  $\beta$  準位間）として、観測結果を 0.08  $\text{cm}^{-1}$  の精度で再現できた（解析 II）。 $\alpha$  準位は  $5\nu_4$ 、 ~~$2\nu_2 + \nu_4$~~ 、 $\nu_3 + \nu_4$ 、 $\nu_1 + 2\nu_4$  の  $a_1'$  準位の可能性、 $\beta$  準位は  $6\nu_4$ 、 $2\nu_2 + 2\nu_4$ 、 $\nu_3 + 2\nu_4$ 、 $\nu_1 + 3\nu_4$  の  $a_1'$  準位の可能性がある。赤外分光では 1,927 と 2,155  $\text{cm}^{-1}$  に  $e'$  準位（垂直バンド）が観測されており、それぞれ、 $\nu_3 + \nu_4$  と  $\nu_1 + 3\nu_4$  と帰属されている。

さらに、この  $\nu_1$  プログレッションの観測強度は、1次元調和振動子モデル（ $\omega_1' = 948$ 、 $\omega_1'' = 1,053 \text{cm}^{-1}$ ）での Franck-Condon factor の計算により、ほぼ再現できた。これは +948  $\text{cm}^{-1}$  準位を  $\tilde{B}^2E'$  状態の  $\nu_1$  の基音とした先の帰属 [2] を支持している。

+948  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルの振動構造の最大の特徴は (4)  $\nu_4$  非対称振動モードのプログレッションが最も強く観測される、という点である。全対称振動準位を励起して、非全対称振動モードのプログレッションが現れるというのは、かなり奇妙な観測結果である。電子スペクトルに非全対称振電バンドが観測される現象は、一般に、別の非全対称電子状態との非全対称振動モードによる振電相互作用による、と理解されており、当初、この道筋で解釈を試みた。今回の状況では、 $\nu_4$  振電バンドの出現には  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  遷移の電子遷移モーメントの全対称  $a_1'$  振動  $\nu_1$  モード依存性が必要となる。このため、量子化学計算による確認（molpro を用いた vtz 基底関数での mr-ci 計算）を行った。しかし、その結果、電子遷移モーメントの  $\nu_1$  モード依存性は確認できたが、その依存性は  $\nu_4$  のプログレッションの出現を理解できるほど大きくない。特に  $\nu_4$  の基音バンドばかりでなく、 $\nu_4$  がプログレッションとして現れる点が理解困難であった（振電準位の対称性の観点からも）。

$\tilde{X}^2A_2'$  と  $\tilde{A}^2E''$  および  $\tilde{B}^2E'$  状態間には非全対称の  $a_2''$  や  $e'$  振動による振電相互作用が可能である。実際  $\tilde{A}^2E'' - \tilde{X}^2A_2'$  や  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  の電子スペクトルには  $\nu_4$  の関与した多くの振電バンドが観測されており [3, 4]、 $\nu_4$  モードによる振電相互作用の存在は間違いないと考えられる。さらに  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の  $\nu_4$  ポテンシャルは、正の非調和定数を持ち、かなりフラットである、とされている。このため、 $\nu_4$  プログレッションの出現は、これらの電子状態間の振電相互作用（静的 Jahn-Teller 相互作用）により  $\tilde{B}^2E'$  状態のポテンシャルが  $\nu_4$  モード方向に大きく歪んでおり（換言すれば、 $\nu_4$  ポテンシャルの  $\nu_1$  依存性が大きく）、 $\tilde{B}^2E'$  状態の  $\nu_1$  全対称振動励起によっても  $\nu_4$  非対称振動モードの Franck-Condon factor が増加するためとの解釈が最も妥当と考えている。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) 福島、石渡、日本化学会 第 92 回春季年会 2A1-35 (2012).

3) 福島、石渡、第 12 回分子分光研究会 L35 (2012).

4) T.J. Codd et. al., 67<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, papers TI01, TI02, and TI03 (2012).

(岡山大院・自然(理)<sup>1</sup>, 広島市大<sup>2</sup>) 清水 奈津子<sup>1</sup>, 藤森 隆彰<sup>1</sup>, 唐 健<sup>1</sup>,  
石渡 孝<sup>2</sup>, 川口 建太郎<sup>1</sup>

FTIR spectroscopy of the NO<sub>3</sub> v<sub>2</sub> band

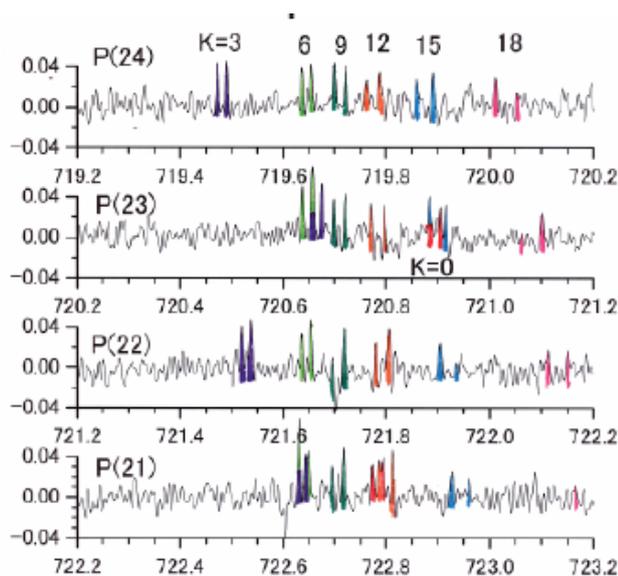
(Okayama Univ.<sup>1</sup> Hiroshima City Univ.<sup>2</sup>) Natuko Simizu, Ryuji

Fujimori, Tang Jeng, Takashi Ishiwata, Kentraou Kawaguchi

【序】NO<sub>3</sub>ラジカルのv<sub>2</sub>(面外変角)振動の高分解能スペクトルはFriedel & Sander<sup>1)</sup>により初めて測定されたが、解析はK=3のF<sub>1</sub>スピン成分に対してのみ報告された。基底状態の回転定数は我々が得た値と一致しているが、v<sub>2</sub>状態では大きな減少が認められ、エネルギーの高い状態からの摂動の効果と考えられるが、摂動解析は報告されていない。本研究では<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>のスペクトルを742 cm<sup>-1</sup>領域で初めて測定し、2 v<sub>4</sub>状態からの摂動の効果を検討した解析を行い、unperturbedの分子定数を得たので報告する。

【実験】NO<sub>3</sub>ラジカルは、Heバッファ(750 mTorr)に5%He希釈のF<sub>2</sub>(140 mTorr)のマイクロ波放電により生成したF原子と、HNO<sub>3</sub>(70 mTorr)の反応により得た。そして、生成したNO<sub>3</sub>ラジカルを多重反射型吸収セル(実効光路長48 m)に導入し、フーリエ変換型赤外分光器BRUKER IFS120HRを用いて赤外吸収スペクトルを測定した。測定中はHe-Neレーザーを用いてNO<sub>3</sub>ラジカルの生成をモニターし(光路長3 m)、常時9~10%程度の吸収があるようにHNO<sub>3</sub>の流量を調整した。

【観測スペクトルと解析】<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>の場合は、多くのスペクトル線が重なって観測されていて、帰属が容易ではなかった。一方、<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>では回転量子数Nの各Kの回転構造線はよく分離していて、帰属は比較的容易で、低いNの場合、通常の振動回転スペクトルの表現でフィットできた。しかしながら、N=22まで含めると、K=3でのStaggeringおよびK=0での負の遠心力歪み定数などが認められた(図1)。Staggeringを最初Δk=6の遠心力項で説明を試みたが、得られたh<sub>3</sub>パラメーターはBF<sub>3</sub>等比べて大きすぎ、しかも<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>と符号が逆になった。従って、2 v<sub>4</sub>とのコリオリ相互作用とl-type共鳴項がその原因と考えた。図2はその機構を示す。こ



ここで2v<sub>4</sub>, l=0状態がv<sub>2</sub>に近く、Nが奇数では相互作用 図1. <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> v<sub>2</sub>のスペクトル

用により押し下げられるが、偶数の  $N$  では相手の状態が存在しないので、シフト量は小さくなる。このシフト量は、コリオリ項、 $l$  型共鳴項および  $l=2$  と  $l=0$  間のエネルギー差についての制約を与える。実際の解析では、以下のコリオリ項を、 $v_2=1$  と、 $v_4=2$  間にまた  $l$  型共鳴項を  $v_4=2$  の中に考慮した。コリオリ項は通常は  $\Delta v_2=1, \Delta v_4=1$  だが  $v_4=2$  と  $v_4=1$  の  $k_{44}$  項による混合を考慮した。

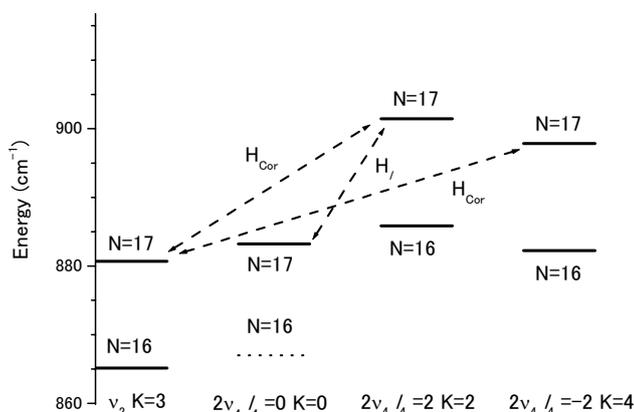


図 2.  $^{15}\text{NO}_3$  での  $v_2$  と  $2v_4$  との相互作用  $H_{\text{Cor}}$ : Coriolis 相互作用.  $H_l$ :  $l$ -type resonance 項

$\langle v_2 = 0, v_4 = 2, l_4 \mp 2, N, k \pm 1 | H_{\text{Cor}} | v_2 = 1, v_4 = 0, l_4, N, k \rangle = \pm [z_{24} + z_{24K} k(k \pm 1)] [N(N+1) - k(k \pm 1)]^{1/2}$  エネルギー行列は  $\Delta G(G=k-1)=9$  まで含めた。 $^{15}\text{NO}_3$  では  $K=0-21$  まで 504 本のスペクトル線の帰属ができた。解析では基底状態の分子定数は、 $v_4$  バンドと combination differences より決定されたもの<sup>2)</sup>に固定して、主な定数として  $v_2$  状態の回転定数、遠心力ひずみ定数、 $z_{24}, z_{24k}, 2v_4$  状態の回転定数および 1 次のコリオリ結合定数、バンドオリジン、 $g_{11}$  の値などが決定できた。同様に  $^{14}\text{NO}_3$  でも摂動解析を行うことができた。ただしスペクトル線の強度は  $^{15}\text{NO}_3$  より弱く、帰属できたスペクトル線は  $K=0-18$  の範囲で 389 本だった。 $^{15}\text{NO}_3$  の振動数は  $v_2=742.7106(3)$ ,  $2v_4(l=0)=742.605(16)$ ,  $2v_4(l=2)=761.223(32) \text{ cm}^{-1}$  と決定された。 $^{14}\text{NO}_3$  の  $K=3$  でも staggering が観測されたが偶数の  $N$  準位が低い周波数にシフトしていた。これは、振動のアイソトープシフトの違いにより  $2v_2, l=0$  が  $v_2$  より低いエネルギーに来ることにより理解できる。 $^{14}\text{NO}_3$  の振動数は  $v_2=762.3391(5)$ ,  $2v_4(l=0)=751.803(17)$ ,  $2v_4(l=2)=771.704(23) \text{ cm}^{-1}$  と決定された。

【考察】この度の解析で得た  $v_2$  状態の回転定数より慣性欠損は  $0.131 \text{ amu } \text{Å}^2$  と得られた。一方、 $v_2$  状態の慣性欠損を Jogod Oka の式により  $\zeta_4=-0.188$ ,  $v_2=762$ ,  $v_3=1127$ ,  $v_4=365 \text{ cm}^{-1}$  を用いて計算したところ、 $0.144 \text{ amu } \text{Å}^2$  が得られ、観測値とよい一致を示した。この計算値は  $v_3$  振動数依存性が大きく、 $v_3$  として  $1492 \text{ cm}^{-1}$  (以前の帰属) または  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (Stanton の予想値) を用いるとそれぞれ  $0.246 \text{ amu } \text{Å}^2$ ,  $0.097 \text{ amu } \text{Å}^2$  となった。前者は違いが大きすぎるが後者は許容範囲ではある。この度の解析により  $2v_4$  状態の分子定数が決まったので  $2v_2(l=\pm 2)$  バンドの振動回転スペクトルも予想でき、観測スペクトルと比較を行っている。その領域に多くのスペクトル線が観測されているが、強度が弱いため確定的な帰属には至っていない。

<sup>1)</sup>R. R. Friedl, and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2721-2726

<sup>2)</sup>藤森, 清水, 唐, 川口, 石渡, 第 12 回分子分光研究会 (2012, 東京)

分子線・磁場効果を併用した NO<sub>3</sub> ラジカルの超高分解能レーザー分光

(神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大理<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、京都大院理<sup>4</sup>、広島市大院情報<sup>5</sup>、総研大<sup>6</sup>)  
 多田 康平<sup>1</sup>、柏原 航<sup>2</sup>、笠原 俊二<sup>3</sup>、馬場 正昭<sup>4</sup>、石渡 孝<sup>5</sup>、廣田 榮治<sup>6</sup>

 Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy of NO<sub>3</sub> Radical  
 by Using Molecular Beam and Magnetic Effect

(Kobe Univ.<sup>1,2,3</sup>, Kyoto Univ.<sup>4</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>5</sup>, The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>6</sup>)  
 Kohei Tada<sup>1</sup>, Wataru Kashihara<sup>2</sup>, Shunji Kasahara<sup>3</sup>, Masaaki Baba<sup>4</sup>, Takashi Ishiwata<sup>5</sup>, Eizi Hirota<sup>6</sup>

【序】硝酸ラジカル(NO<sub>3</sub>)は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体であり、種々の化学種との反応について多くの研究がなされてきた[1]。また、NO<sub>3</sub>の電子基底状態  $X^2A_2'$  の近傍には電子励起状態  $A^2E'$ 、 $B^2E'$  が存在し、これらは互いに相互作用することができることから、NO<sub>3</sub> は非直線多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のモデル分子としても注目されている。特に  $B$  状態は NO<sub>3</sub> の分子内相互作用の鍵となる電子状態と考えられている。 $B-X$  遷移は光学許容であり可視領域に強度の大きな吸収帯として観測されるにも関わらず、スペクトルは複雑で未だに回転解析の成功例はなく、そのため、 $B$  状態については相互作用の解明が進んでいない[2]。本研究では、NO<sub>3</sub> の  $B$  状態について詳細な知見を得ることを目的として、 $B-X$  遷移  $0-0$  バンドと帰属されているバンド (~662 nm) の超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。また外部磁場による回転線のゼーマン分裂も観測した。電子振動基底状態の分光定数[3]を用いた combination difference 法と回転線のゼーマン分裂のパターンから励起状態についての知見が得られたので報告する。

【実験】光源には Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> レーザー (Coherent, Verdi-V10) 励起の単一モード波長可変色素リングレーザー (Coherent, CR699-29, 色素 DCM, 線幅 1 MHz) を用いた。-5°Cにおいて N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 蒸気と He を混合させ、パルスノズル (φ0.8 mm) から高真空チャンバー内に噴出させた。図1に、真空チャンバー内の実験配置の概略図を示す。パルスノズル直下に設置したヒーター (φ1 mm, 長さ 20 mm) で混合気体を約 300°Cまで加熱して、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解反応: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → NO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> によって NO<sub>3</sub> を生成した。その後スキマー (φ1 mm) とスリット (幅 1 mm) に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光を直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えながら蛍光強度を測定することで超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。同時に観測したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルとエタロンの透過パターンから、観測した NO<sub>3</sub> の回転線の絶対波数を 0.0001 cm<sup>-1</sup> の精度で決定した。さらに電磁石を自作して、回転線

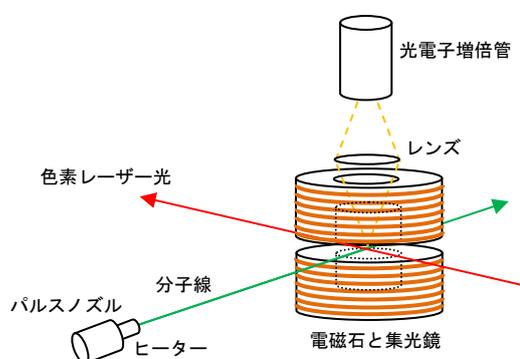


図1. 実験配置の概略図。但しスキマーとスリットは描いていない。磁力線の向きは上下方向である。

のゼーマン分裂を観測した。印加した磁場の大きさの最大値は 510 G である。

【結果と考察】NO<sub>3</sub>の  $B-X$  遷移  $0-0$  バンドと帰属されている領域 (15070 – 15145 cm<sup>-1</sup>) について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測したところ、電子振動基底状態の ( $K''=0, N''=1$ ) のスピン回転分裂 0.0247 cm<sup>-1</sup> に間隔が一致する強度の大きな回転線の組が多数見出された。(基底状態は Hund's coupling case (b) で扱う。この場合、 $N$  は全角運動量  $J$  から電子スピン角運動量  $S$  を除いたもの、また、 $K$  は  $N$  の分子固定座標  $c$  軸への射影である。) 励起状態を Hund's coupling case (a) で扱えば  $B-X$  遷移の遷移選択則は  $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$  となるので、この間隔 0.0247 cm<sup>-1</sup> の回転線の組は、(<sup>2</sup>E'<sub>3/2</sub>,  $J' = 1.5$ ) ← ( $K'' = 0, N'' = 1$ )、または (<sup>2</sup>E'<sub>1/2</sub>,  $J' = 1.5$ ) ← ( $K'' = 0, N'' = 1$ )、または (<sup>2</sup>E'<sub>1/2</sub>,  $J' = 0.5$ ) ← ( $K'' = 0, N'' = 1$ ) の 3 種類の遷移が考えられる。間隔 0.0247 cm<sup>-1</sup> の回転線の組のゼーマン分裂の観測を行ったところ、ゼーマン分裂のパターンから、これら 3 種類の遷移を明確に区別することができた。その一例として、15100.2 cm<sup>-1</sup> 付近に存在する組のゼーマン分裂を図 2 に示す。このゼーマン分裂は  $\sigma$ -pump ( $H \perp E$ ) の条件で観測したため、選択則は  $\Delta M_J = \pm 1$  である。15100.1990 cm<sup>-1</sup> に存在する回転線は 4 本に、15100.2238 cm<sup>-1</sup> に存在する回転線は 6 本に、それぞれ分裂した。このようなゼーマン分裂の様子から、この回転線の組は (<sup>2</sup>E'<sub>3/2</sub>,  $J' = 1.5$ ) への遷移であると明確に帰属できた。このようにして、観測領域における振電バンドの分布を明らかにすることができた。現在、文献[4,5]を参考にゼーマン分裂の詳細な解析を進めており、基底状態および励起状態の磁気的なパラメータを決定しつつある。加えて、別のアプローチとして基底状態の combination difference を利用しての回転線の帰属も試みている。本実験の絶対波数精度の高さを有効に活用し、遷移選択則  $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$  を考慮して、200 本以上の回転線の帰属に成功した。解析の結果、励起状態の実効的な分子定数を決定することができた。

#### 【参考文献】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 – 203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 – 302 (1996)
- [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 – 198 (1998)
- [4] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **81**, 122 – 135 (1984)
- [5] E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer-Verlag (1985)

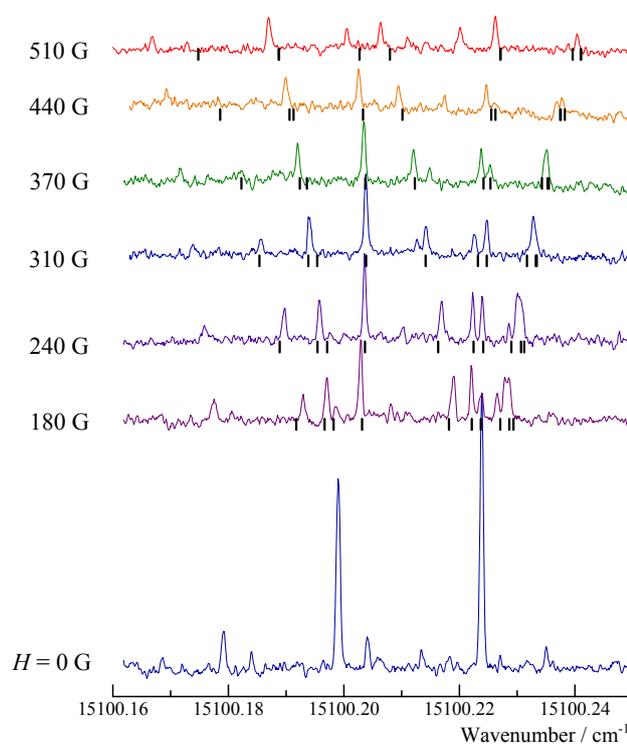


図 2. 15100.2 cm<sup>-1</sup> 付近に存在する回転線のゼーマン分裂( $\sigma$ -pump)。黒い線は、解析の結果ゼーマン分裂の成分が現れる位置を示す。