

1A01

新規合成ナフトフラン類の超音速ジェットレーザー分光とその分光学的性質

(京都大学、分子科学研究所*)

○馬場正昭, 国重沙知, 山中孝弥*,
村上 慧, 依光英樹, 大須賀篤弘

Supersonic Jet Laser Spectroscopy and Spectroscopic Properties of Newly Synthesized Naphthofurans

(Kyoto Univ., Institute for Molecular Science*) ○Masaaki Baba, Sachi Kunishige,
Takaya Yamanaka*, Kei Murakami, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka

【序論】

クロスカップリングによる有機合成法の飛躍的な発展により、最近になってナフトフラン骨格をもつ種々の化合物が合成できるようになった。その分光学的な性質はとても興味深く、吸収帯および発光帯の波長分布、けい光寿命およびけい光量子収率が置換基によって大きく変化することがわかった。その多様性を見ると、今後有機ELなどの発光体あるいは光学素子として広く応用される可能性を感じる。

その電子励起状態の性質を詳細に解明する目的で、いくつかの典型的な分子について、超音速ジェット中でのけい光励起スペクトルと単一振電準位でのけい光寿命を測定した。その結果を量子化学理論計算の結果と比較しながら、特に電子励起状態のエネルギー構造と分光学的性質との関連について総括的に議論する。

【実験】

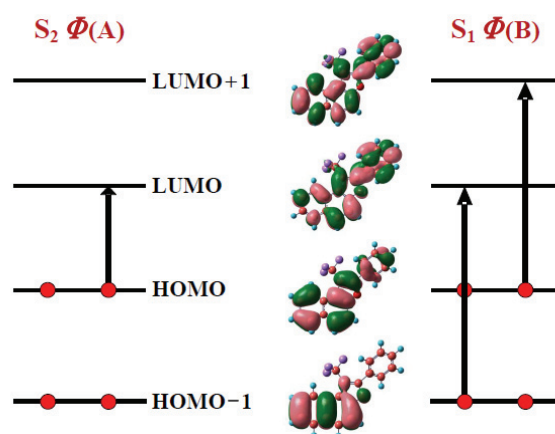
合成した固体試料をステンレス製の容器の中で約150°Cに加熱し、その蒸気 w を He ガスと混合してパルスノズルから噴出し、超音速ジェットを生成した。それと垂直にナノ秒パルス色素レーザー ($\text{Lambda Physik LPD3000}$, $\Delta E=0.1 \text{ cm}^{-1}$) の光を交差させ、励起分子からのけい光をレンズで集光して光電子増倍管で検出した。ボックスカー積分器でけい光強度の信号を出力し、レーザー光波長によるその変化をけい光励起スペクトルとして記録した。けい光寿命は、レーザー光の波長を特定の振電バンドの遷移波長に固定したままけい光強度の時間変化をストレージオシロスコープで記録し、単一指数関数による最少二乗フィットで決定した。

【結果と考察】

新規に合成されたナフトフラン類の吸収および分散けい光スペクトルは、文献[1]にライブラリとしてまとめて報告されている。ほとんどの分子で、吸収と発光のピーク波長が大きく異なる、いわゆるストークスシフトが見られ、何らかの構造変化

やダイナミクスが示唆されていたが、たとえば、超音速ジェット中の2-フェニル-3-トリフロロメチルナフトフラン (2NAP02) の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の0-0バンドの回転線形を観測すると、光励起による構造変化は小さく、さらに S_1 状態が HOMO \rightarrow LUMO の電子励起配置 ($\Phi(A)$) ではないことが判明した。図 I は、Gaussian09 プログラムを用いて計算した π 軌道を表したものである。

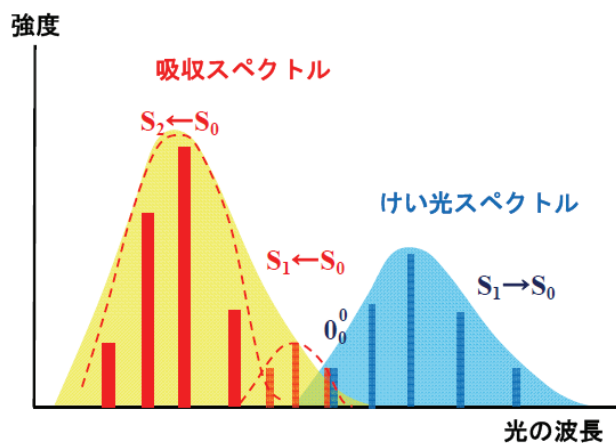
図 I. 2NAP02の π 軌道



HOMO \rightarrow LUMO 遷移の強度は非常に大きくて遷移モーメントは分子の長軸方向 (a) であるのに対し、HOMO-1 \rightarrow LUMO および HOMO \rightarrow LUMO+1 ($\Phi(B)$) は遷移が弱く、遷移モーメントは分子の短軸方向 (b) である。これらは第2励起状態の配置であるが、2つの状態の間には強い相互作用が働き、1つのエネルギー準位が低くなって $\Phi(A)$ と同じくらいになる。したがって、ほとんどの芳香族炭化水素には近接する2つの電子励起状態が存在し、そのうちどちらが S_1 状態になるかで分光学的な性質が大きく異なる。

ナフトフラン類のほとんどで $\Phi(B)$ が S_1 状態になっていて、そのときの吸収およびけい光スペクトルを模式的に示したのが図 II である。長波長側に $\Phi(B)$ の弱い吸収帯、短波長側に $\Phi(A)$ の強い吸収帯があるのだが、溶液中ではスペクトルがブロードになるので、吸収ピーク波長は $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の0-0バンドよりかなり短波長側へ

図 II. ナフトフラン類の吸収およびけい光スペクトル



シフトする。また、エネルギー緩和が速いので、発光は S_1 状態のゼロ振動準位から起こり (Kasha 則)、多くの振電バンドが集まる長波長側にけい光ピークが見られる。これが、溶液中のナフトフラン類で見られた大きなストークスシフトの原因であると考えられるが、この $\Phi(B)$ の S_1 状態と $\Phi(A)$ の S_2 状態は、超音速ジェット中のけい光励起スペクトルで明確に観測することができた。ただし、その相対的なエネルギーの違いは分子に大きく依存しており、さらに詳細な検討を進めていきたい。

[1] Y. Ookubo, A. Wakamiya, H. Yorimitsu, and A. Osuka, Chemistry Eur. J. **18**, 12690 (2012).

1A02

スマネンの超音速ジェット中高分解能スペクトル
(京都大学*、分子科学研究所**) ○川畑愛*, 国重沙知*, 鹿取俊治*, 馬場正昭* 山中
孝弥** 東林修平** 櫻井英博**

The High Resolution Spectrum of Sumanene in Supersonic Jet
(Kyoto Univ.*, Institute of Molecular Science**) ○Megumi Kawabata *, Sachi
Kunishige*, Toshiharu Katori*, Masaaki Baba* Takaya Yamanaka** Syuhei Higashida**
Hidehiro Sakurai**

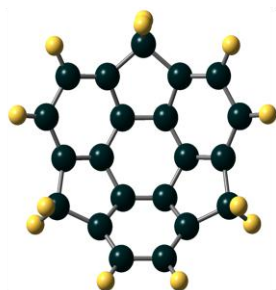
【序論】

近年物理化学、有機化学の分野でバッキーボウルというフラレンの一部を切り取ったような構造を持った多環芳香族炭化水素(PAHs)が注目を集めている。バッキーボウルはお椀のような構造を取るため、分子内のフェニル環による π 結合が分子の形に添ってお椀状に歪んでおり、これにより、平面PAHsには見られないお椀効果が期待されている。

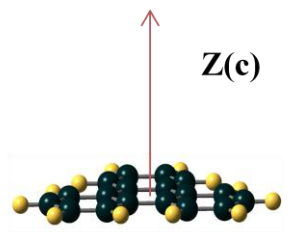
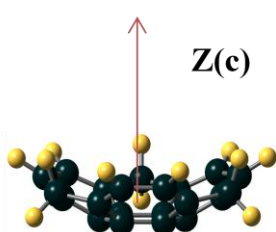
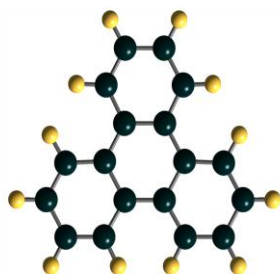
スマネンは代表的なバッキーボウルの一つで、外部に3つのベンジル基を持っており、バッキーボウルの中でも誘導化の多様性の期待できる分子として有機化学では注目されている。しかし同時にその不安定性のために合成が難しく、バッキーボウルとして同様に代表的なコラヌレンが1966年に人工合成されたのに対し、スマネンが初めて合成されたのは2003年であり、詳細な研究はまだ進んでいないのが現状である。

また、スマネンのような3回転軸を持つ平面のPAHsの例としてトリフェニレンが挙げら

(a) Sumanene



(b) Triphenylene



れる。トリフェニレンは D_{3h} 点群に属し、平面内の2つの軸を定義することが不可能な分子である。そしてHOMOとLUMOがどちらも二次既約表現 E'' で表され、複雑な電子構造を取り、 $\pi\pi^*$ 遷移が許されるのは ${}^1E' \leftarrow {}^1A'_1$ のみである。一方、スマネンは $S_1 \leftarrow S_0$ での遷移において全対称での遷移が許容であり、これはお椀型の構造を持ち、 C_{3v} 構造を持ったために許容となったともいえる。

今回の実験ではスマネンのお椀効果による特徴を検証するため、スマネン、トリフェニレンを超音速ジェットによる高分解能スペクトルで測定し、両者を比較、考察した。

【実験】

スマネンはノルボルナジエンから四面体 sp^3 炭素の酸化芳香族化を行い、合成したものを使用し、トリフェニレン- h_{12} 、トリフェニレン- d_{12} は既製品(Aldrich 98%、CDN ISOTOPES

98.4%)を使用した。これらの固形サンプルを気化させたものを He(99.9%、2 atm)と混合してパルスノズル高真空チャンバーに広げ、超音速ジェットを作り、これをパルスレーザーに当てて分子を励起させた。この励起分子からの蛍光を光電子倍增管(Hamamatsu R928)に集中させ、流速出力をプリアンプ(Standard Research SR240)を使用して拡大し、この蛍光強度の信号をボックスカー積分器(Standard Research SR250)を用いて求め、レーザー光波長との変化を蛍光励起スペクトルとして求めた。このときのレーザー光波長は特定の振電バンドに合わせ、旋律性の色素レーザー(Lambda Physik LPD3000 $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, Exalite 348)を光源として、340-380 nm のエキシマレーザー(Coherent, Complex Pro 110, $\Delta t = 5 \text{ ns}$, 308 nm, 200 mJ)と光パラメーター増幅器(Lambda Physik, Scanmate-OPPO, $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, DCM)による同調色素レーザーで出力した。レーザー光の波長は水銀ランプと単色光器で測定したところ、 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 程度だった。

【結果と考察】

この実験で得られたスペクトルからそれぞれの分子の S_1 状態を識別するために GAUSSIAN 09による励起状態の理論計算を行った。トリフェニレン、スマネンの構造最適化を行い、TDDFT(B3LYP)/6-31G で導出した結果をもとにそれぞれのスペクトルを帰属した。

トリフェニレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は主に $E'' \leftarrow E''$ で表現され、この直積と D_{3h} の指標から許容の振動遷移を考慮すると許容となる S_0 状態からの遷移は ${}^1E' \leftarrow {}^1A_1'$ のみである。スペクトルには実際に e' 振動に帰属されるものと、 e' とベンゼンに見られるものと類似している a_1 振動とのコンビネーションだと思われる振動遷移が見られた。また、 h_{12} と d_{12} の振動バンドを比較すると、低エネルギー領域の突出したバンドは5~20% 程度の減少が見られた。

一方スマネンの遷移は $E \leftarrow E$ で表現され、同様に C_{3v} の指標と合わせると ${}^1E \leftarrow {}^1A_1$ と ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ が許容となり、 a_1, e もしくはそれらのコンビネーションに帰属されるバンドが見つかっている。また、 a_2 と e のコンビネーションバンドも観測することができた。

また、 0_0^0 バンド吸収が見えたものの他の振電バンドより弱く観測されたが、これは E 電子状態による振電相互作用を受けているからだと考えられる。しかしこのバンドはトリフェニレンにみられない c 軸に沿った面外遷移モーメントを示している。このことからスマネンのお椀構造による特徴を見ることができる。また、トリフェニレンよりもバンドが集中したが、これはトリフェニレンよりも対称性が低くなったためであると考えられる。さらに帰属されたバンドの中で特に強度の強い基準振動を見てみると、スマネンの中心のフェニル環の位置が伸縮したり、大きく変わる振動が見られた。これはスマネンのお椀型の構造骨格を大きくゆがませる可能性が高い構造であり、スマネンの大きな特徴の一つだといえる。

今回の実験により、スマネンの基準振動の帰属を行い、スマネンの性質への知見を深めることができた。今後さらに詳細な研究を行い、バッキーボウル分子の性質を明らかにしていきたい。

i

ⁱ Sachi Kunishige, Megumi Kawabata, Masaaki Baba, Takaya Yamanaka, Yuki Morita, Shuhei

ベンゼン-水素クラスターの内部回転運動

(分子研) ○林雅人、大島康裕

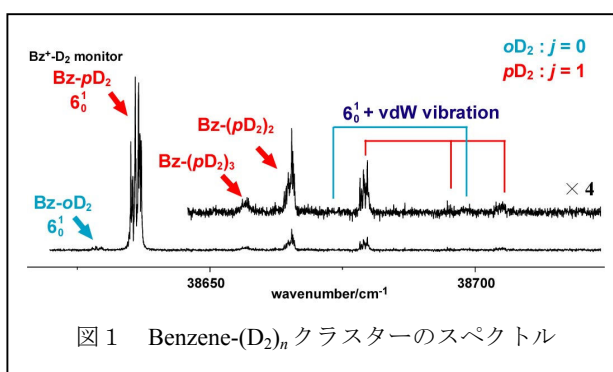
High-resolution UV laser spectroscopy and the H₂ internal rotation of the benzene-H₂ cluster

(IMS) ○Masato Hayashi, Ohshima Yasuhiro

【序】H₂を含むクラスターにおいては分子間結合の異方性が小さく、H₂が比較的自由に内部回転する。このため、2つのH核の交換が可能であり、合成核スピンのI=1、内部回転量子数がj=1である *ortho*H₂ (*o*H₂)と、I=0、j=0の *para*H₂ (*p*H₂)の2種類のスピニ異性体が存在する。これまで、小サイズの分子(HF、HCl、HCN、…)とH₂のクラスターについては多数の研究が行われている。一方、芳香族とH₂のクラスターは *s*-tetrazine [1]と *aniline* [2]について分光的研究がなされているが、水素の内部回転についての解析は行われていない。我々はベンゼンと *o*H₂および *p*H₂のクラスターの観測に成功し、分子間振動の振動数から水素の内部回転に関する解析を行った[3]。しかしvdW振動の帰属が一意に決定できないという問題が残っている。今回は重水素(D₂)を用いることにより振動の帰属を確定し、内部回転ポテンシャルを一意に決定することを目的に研究を進めた。

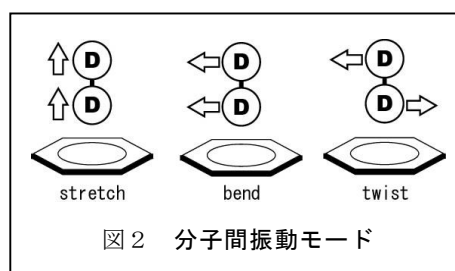
【実験】質量選別二波長光イオン化を用いて、ベンゼン(Bz)モノマーのS₁←S₀ 6₀¹バンド領域で、Bz-D₂クラスターの振電スペクトルを高分解能で観測した。He中7~30%に希釈したD₂に、ベンゼン(80 torr)を混合した試料を用いた。この試料ガスを35~50気圧の押圧でパルスバルブ(開口時間~35 μs)より真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にクラスターを生成させた。S₁←S₀遷移の励起には、単一縦モードのナノ秒パルスを用いた。つまり、DPSSレーザー励起のcwチタンサファイアレーザーの出力をシード光として、YAGレーザー第2高調波励起の色素アンプにて増幅し、得られたパルス近赤外光を非線形光学結晶(LBO、BBO)により第3高調波(~38,700 cm⁻¹)に変換して利用した。S₁状態に励起したクラスターは、通常の色素レーザーの第2高調波(~36,000 cm⁻¹)を照射しイオン化させ、TOF質量分析器で検出した。

【結果と考察】通常のD₂(*n*D₂)はI=0 & 2, j=0の *ortho*D₂ (*o*D₂)と、I=1, j=1の *para*D₂ (*p*D₂)核スピニ異性体が *o*D₂:*p*D₂=2:1で存在する。Bz-H₂の結果より *o*D₂クラスターの結合は *p*D₂と比べ弱く、*n*D₂を用いた実験では *o*D₂種のスペクトル強度は *p*D₂種に比べかなり弱いと予想される。Bz-D₂の質量でモニターした低分解能のスペクトルを図1に示す。最も強いバンドはBz-*p*D₂のS₁←S₀ 6₀¹バンドと帰属される。そのバンドの低波数側にスペクトル強度が1/40程で観測されたバンドは、Bz-*o*D₂の6₀¹バンドと帰属した。*p*D₂および *o*D₂クラスターの6₀¹バンドは、ベンゼンモノマーに比べそれぞれ30,22 cm⁻¹高波数側にあった。*p*D₂種の6₀¹バンドから21, 29 cm⁻¹高波数側に観測されたバンドは、それぞれBz-(D₂)₃, Bz-(D₂)₂の質量モニターでも観測されるため、Bz-(*p*D₂)₃, Bz-(*p*D₂)₂の6₀¹バンドと帰属される。さらに高波数側に、スペクトル強度が1/20以下のバンドが5つ観測された。Bz-H₂の研究結果およびバンドの強度比より3

図1 Benzene-(D₂)_nクラスターのスペクトル

つが pD_2 種、2つが oD_2 種の vdW 振動に関するバンドであると帰属した。 6_0^1 バンドからのシフト量 $\Delta\nu_0$ は pD_2 種で 43, 62, 71 cm^{-1} 、 oD_2 種で 45, 72 cm^{-1} であった。観測された Bz- D_2 に関する全てのバンドを高分解能で測定し、最小二乗解析より回転定数、コリオリ定数、バンドオリジンを決定した。全てのバンドは対称コマの perpendicular band として解析できた。回転定数から Bz- D_2 間距離 r を計算したところ pD_2 種の S_0 状態では $r = 3.343(4)$ Å、 S_16^1 状態では 3.460(3) Å となった。 oH_2 種の r はそれぞれ 3.461(5)、3.593(5) Å であり、重水素置換により S_0 状態、 S_16^1 状態の r はそれぞれ 3.5%、3.8% 減少していることがわかった。これは分子間ポテンシャルの非調和性が大きいため、重水素置換による零点振動の減少による影響が大きいことを表している。 oD_2 種の S_0 状態、 S_16^1 状態の r はそれぞれ、3.273(6)、3.356(6) Å であった。 pH_2 種では 3.22(7)、3.4(1) Å であり、 $j = 0$ 状態の oD_2 種は pH_2 種と同様に $j = 1$ 状態に比べ分子間距離が減少する傾向があることがわかった。

Bz- D_2 の分子間振動は Bz- H_2 と同様に、図 2 で示される 3 つのモードが存在する。この内 twist は、 D_2 の内部回転に相関する振動である。 D_2 の回転角運動量 j のベンゼン C_6 軸写影成分を m とすると、 oD_2 は $m = 0$ 、 pD_2 では $m = 0$ と ± 1 の準位が存在する。 pD_2 では $m = 0$ 、 ± 1 間の分裂が twist の振動数に対応する。一方 oD_2 では $j = 0$ ($m = 0$) と $j = 2$ ($m = \pm 1$) 準位間が twist の振動数に対応するため



pD_2 と比べかなり高波数になる。観測された vdW 振電バンド中、比較的強度の強いバンドを stretch 振動状態への遷移 $6_0^1s_0^1$ と帰属した。Bz- oD_2 の残りのバンド ($\Delta\nu_0 = 72 \text{ cm}^{-1}$) は perpendicular band の選択則を考慮して、bend 振動状態の 2 倍音 $6_0^1b_0^2$ と帰属した。一方 Bz- pD_2 の残り 2 つのバンドのうち、Bz- oD_2 の $6_0^1b_0^2$ とシフト量の近い $\Delta\nu_0 = 71 \text{ cm}^{-1}$ のバンドを $6_0^1b_0^2$ 、もう一方のバンド ($\Delta\nu_0 = 62 \text{ cm}^{-1}$) を選択則から bend と twist の結合音 $6_0^1b_0^1t_0^1$ であると帰属した。解析により得られた $\Delta\nu_0$ より、vdW 振動モードの振動数を表 1 のように決定した。

水素の内部回転のポテンシャル $V(\theta)$ を 2 次のルジャンドル関数 $V(\theta) = V_2(3\cos^2\theta - 1)/2$ と仮定し、 $j = 1$ の $m = 0, \pm 1$ 間の分裂幅が実験により得られた twist の振動数と同じになるよう V_2 を求めた。結果、 V_2 の実効値は Bz- D_2 、Bz- H_2 でそれぞれ -44, -48 cm^{-1} であると決定された。

	Benzene- D_2		Benzene- H_2	
	$pD_2(j = 1)$	$oD_2(j = 0)$	$oH_2(j = 1)$	$pH_2(j = 0)$
stretch	43.2	45.3	48.3	50.4
bend	35.6	36.1	38.6	
twist	26.7		29.3	

表 1 vdW 振動モードの振動数

- [1] R. E. Smalley, *et. al.*, J. Chem. Phys. **68**, 2487 (1978).
 [2] K. Yamanouchi, *et. al.*, J. Mol. Struct. **146**, 349 (1986).
 [3] M. Hayashi and Y. Ohshima, J. Phys. Chem. A (2013), in press.

1A04

新規高輝度狭帯域レーザーによるコヒーレント分布操作

(分子科学研究所^{*}, 総合研究大学院大学^{**}) ○三宅 伸一郎^{*}, 大島 康裕^{*,**}

Coherent population control by novel intense narrow-band laser

(Institute for Molecular Science^{*}, SOKENDAI^{**})

○Shinichirou Miyake^{*}, Yasuhiro Ohshima^{*,**}

断熱透過法は、注目している相互作用のパラメーターを断熱的に変化させることで量子状態間の分布移動を行うものである。われわれは、その一形態であるチャープ断熱ラマン透過 (CARP) [1]の実現化のための光源を開発した。気相中の分子の振動や回転のエネルギーは数~数千 cm^{-1} 程度であり、また簡単な分子であってもその回転構造を分解するためには、周波数幅が 1 GHz 以下である光が必要とされる。パルス幅としてはフーリエ変換の関係から数 ns 以上となる。またラマン過程を起こすためには MV/cm 以上の電界強度が必要となる。よって、CARP の実現には、単一の量子状態を選択できる分解能を備え、十分なコヒーレンスを有し、適切に周波数チャープしたパルス光が必要であることを意味する。ナノ秒チャープパルスの生成は、単一縦モードのシード光を変調し、時間的に切り出すことで実現できる。ただし、cw のシード光から CARP が要求する mJ のパルスを得るには百万倍程度の増幅が必要で、さらにチャープを保持したまま増幅しなければならない。そこで、共振器を持たないシングルパスのパルス増幅器として、光パラメトリック増幅 (OPA) を用いた狭帯域ナノ秒光源を開発した。

ナノ秒 OPA の利得は、励起パルスの尖頭値の低さ、パルス幅の長さによる損傷閾値の低下により、超短パルスレーザーに比べ相対的に低い値に限定されてしまう。さらにシードとして cw 光を使うことは初期値が小さいことを意味する。これらの困難から、単一縦モードナノ秒 OPA に関する報告例はきわめて少ない。我々は、外部共振器半導体レーザー (ECDL) の出力を位相変調を応用して周波数チャープをほどこした後、Yb 添加ファイバー (YDF) によって増幅することで、OPA の光学系と結晶の負担を軽減することを試みた。

今回製作したナノ秒チャープパルス光源の概略を図 1 に示す。基本構成は、Nd:YAG 第二高調波励起 OPA であり、ECDL からの単一縦モードの出力を、縮退近辺でシグナルもしくはアイドラーにシード光として注入することで、目的とする分子のラマン遷移の周波数差を持ったコヒーレントな 2 色の光が同時に得られる。

シード光には、パルス的に RF を印加した音響光学変調器 (AOM) による一次回折光を用いた。得られたパルス状のシード光は、電気光学変調器 (EOM) に入射して位相変調することで、周波数チャープを加えた。AOM および EOM への RF 信号は、Nd:YAG レーザーの発振と同期されている。位相変調により周波数 ω_0 の光は $[\omega_0 - m \sin(\omega_m t + \phi_m)]$ と周波数変調を受ける。ここで m は変調深さ、 ω_m は変調波の周波数、 ϕ_m は変調波の相対位相である。変調波は、光パルスの中心と原点を同じくする正弦波を用い、 ω_m は光パルスの FWHM の逆数より幾分大きな値にする。位相変調された光は、OPA で増幅を行うのに適切な強度まで前置増幅する。この 1 μm 帯の増幅には、975 nm 半導体レーザー (LD) 励起の Yb 添加ファイバーを利用した。OPA の非線形光学結晶には BiBO を使い、40 mJ/pulse (signal+idler) の出力を得た。OPA により増幅された光の変調の程度の測定は、光ヘテロダイン (OH) 検出により行った [2]。シングルショットで変調を測定するためには、1 パルス中に 2 回以上のビートを観測する必要がある。光源のパルス幅は 8 ns 程度のため、周波数シフトは ~ 800 MHz と設定した。OH による測定で位相変調を加えない場合

(図 2 中央) では、7.4 ns パルスの FT 限界である 60 MHz にほぼ近い 69 MHz (ガウシアンフィット) が得られ、歪みの少ない増幅が行われていることを確認した。 $\omega_m = 45$ MHz, $m = \pi$ の変調では(図 2 左および右)、300 MHz の周波数チャープを確認でき、また位相変調とパルス切り出しのタイミングにより down/up チャープを作り分けることができた。

現在の OH の周波数シフトから制限される周波数帯域である 600MHz/10ns のチャープを確認することができている [3]。

このように CARP 実現に十分な性能を有する新規光源を製作することができた。講演では本光源を用いた分子系に対する実験についても述べる予定である。

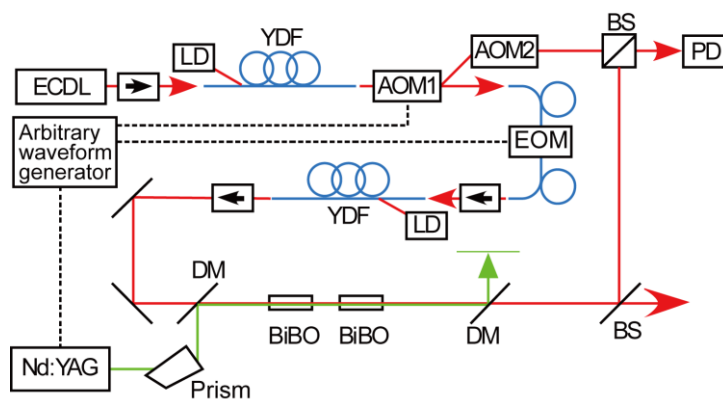


図 1 光源の模式図

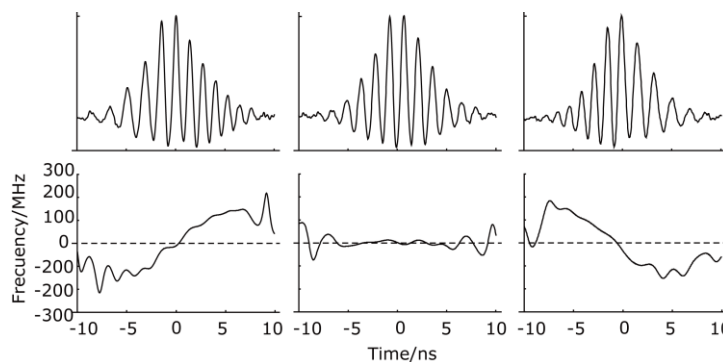


図 2 光ヘテロダイン法によるパルスの解析結果

- [1] S. Chelkowski and D. Bandrauk, J. Raman Spectrosc. 28, 459 (1997).
- [2] M. S. Fee, K. Danzmann, and S. Chu, Phys. Rev. A 45, 4911 (1992).
- [3] S. Miyake and Y. Ohshima, Opt. Express 21, 5269 (2013).

1A06

赤外-紫外二重共鳴スペクトルの直線偏光二色性測定： 遷移双極子モーメントの配向によるグアノシンの局所構造解析

(横浜市大院・生命ナノ¹, 東工大・資源研²) ○浦島周平¹, 宮崎充彦², 藤井正明², 三枝洋之¹

Measurements of linear dichroism in IR-UV double resonance spectra: Structural analyses of guanosine using the orientations of transition dipole moments

(Yokohama City University¹, Tokyo Institute of Technology²)

Shu-hei Urashima¹, Mitsuhiro Miyazaki², Masaaki Fujii², Hiroyuki Saigusa¹

【序】DNA を構成する要素である核酸塩基は電子励起寿命が極めて短いことが知られており、このことが紫外線照射による DNA 損傷を軽減していると考えられている。この興味深い励起ダイナミクスを孤立分子のレベルで明らかにするため、これまで多くの研究がなされてきた。特にグアニンは、その励起寿命が互変異性体(図 1)により大きく異なることが報告されており、ナノ秒二光子共鳴イオン化(R2PI)法では一つの互変異性体しか観測されない。[1] 振動スペクトルから、この異性体は enol 体であることが明らかになっているが、OH 基の配向のみが異なる syn と anti を振動スペクトルから区別するのは容易ではない。特に糖が結合したグアノシン(Gs)では、糖の影響によりグアニン塩基部分の振動数が変化するため、OH 配向の決定は一層困難となる。

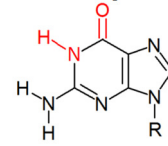
そこで我々はこの OH 配向を決定するため、遷移双極子モーメント(TDM)の分子内配向に着目した、新しい分光法を提案する。この分光法は、赤外-紫外二重共鳴分光法(IR-UV)において、直線偏光したレーザー光を用いて二色性(LD)測定を行うものである。本研究では、アニリンを用いてこの分光法の有用性を示した後、Gs に応用することで OH 配向の決定を試みる。

【LD 分光法の概要】通常の IR-UV は、振動励起による基底状態の population の減少を、レーザー誘起蛍光や R2PI 信号の減衰(depletion)として観測する手法である。本手法ではこの population の減少がレーザー偏光に対して異方的であることを利用して LD 測定を行うが、その原理は以下の通りである。

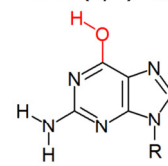
分子が光を吸収すると、電子励起や振動励起に伴って回転状態が変化する。分子の回転状態は量子数 J と M で記述されるが、一般に回転遷移の選択律は TDM 配向により変化することが知られている。さらに、この回転遷移確率は始状態の M に依存することが理論的に導かれる。このため赤外照射後に基底状態に残った分子の population は M に対して不均一となり、振動の TDM(vTDM)配向に応じて、分子の配向に異方性が生じる。

続いて起こる電子励起でも、その TDM(eTDM)配向に応じて、

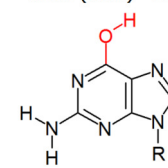
keto 0.1 [kJ/mol]



enol (syn) 0.0



enol (anti) 1.7



(R=H: guanine
R=ribose: guanosine)

図 1. グアニン塩基の互変異性構造と相対エネルギー。

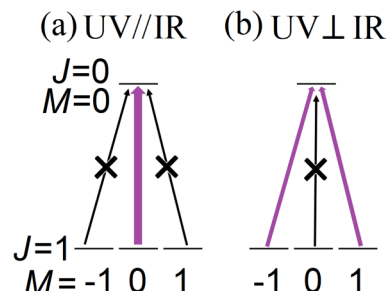


図 2. 紫外レーザーの偏光方向と M に関する選択律の関係. $J = 0 \leftarrow 1$ の P-branch 遷移について示した。

M について不均一な回転遷移が起こる。この時偏光方向を変化させると M に関する選択律が変化し、二つのレーザー偏光が平行な場合(UV//IR)には $\Delta M=0$ 、垂直な場合(UV \perp IR)には $\Delta M=\pm 1$ という選択律となる(図2)。すると IR-UV では振動励起と電子励起の始状態が同じときに強い depletion が得られるため、depletion 強度は二つのレーザーの相対的な偏光方向に応じて変化し、その依存性から vTDM と eTDM の相対配向についての情報を得ることができる。本研究では、以上の原理に基づく偏光依存スペクトルを LD スペクトルと呼ぶ。

【実験】 超音速分子線法により生成した孤立分子に対し、紫外及び赤外レーザーを同軸上向き合わせに入射し、R2PI 信号の depletion として IR-UV スペクトルを測定した。さらに、紫外レーザーの偏光を 1/2 波長板と偏光子により回転させることで、LD スペクトルを得た。測定は UV//IR または UV \perp IR の条件で行った。また、Gaussian09 により Gs の TDM を計算し、自作プログラムにより LD スペクトルを数値シミュレーションした。

【結果と考察】 アニリンによる検証： 図3にアミノ基の反対称伸縮振動(aNH₂)と対称伸縮振動(sNH₂)の LD スペクトルを示す。aNH₂[図3(a)]では、eTDM と vTDM が平行なため、UV//IR の時に強い depletion を示しており、計算結果ともよく一致している。一方二つの TDM が垂直な sNH₂[図3(b)]では、aNH₂ よりも複雑な回転輪郭を示しているが、その偏光依存性は計算値とよく一致している。以上のことから、LD スペクトルは確かに TDM 配向に依存して変化し、またそれは数値シミュレーションにより再現可能であることが確認された。[2]

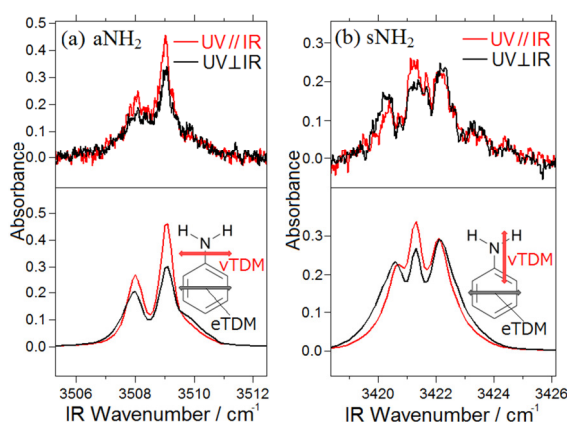


図3. アニリンの LD スペクトル. (a) aNH₂, (b) sNH₂. 上段：実験結果，下段：計算結果.

Gs enol 体の OH 配向解析： 図4(a)は、Gs の aNH₂ と enol OH 伸縮振動に対する LD スペクトルである。aNH₂ は UV//IR がやや強い depletion を与えるのに対し、OH 伸縮振動の強度は偏光にほとんど依存しない。これは、これらの vTDM 配向が大きく異なっていることを示唆している。一方量子化学計算によれば、OH 伸縮振動の vTDM は異性体によって大きく異なり、syn [図4(b)]では全ての TDM がほぼ平行なのに対し、anti [図4(c)]では OH の vTDM が他の二つに対し垂直に配向している。このことから、観測されている異性体は anti であると帰属でき、計算スペクトルもこの結論を支持する。

以上本研究では、LD 分光法の開発により、R2PI スペクトルに観測される Gs の局所的 OH 配向の決定に成功した。講演では、この手法の利点と詳細を紹介するとともに、OH 配向に依存したグアニン塩基の特異的励起ダイナミクスについて議論する。

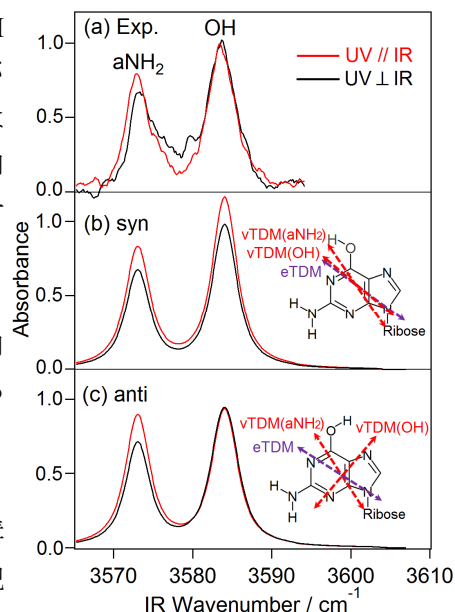


図4. Gs の LD スペクトル. (a) 実験結果, (b)(c) 各異性体に対する計算結果.

【文献】 [1] E. Nir, I. Hünig, K. Kleinermanns, M. S. de Vries, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 131.
[2] S. Urashima, M. Miyazaki, M. Fujii, H. Saigusa, *Chem. Lett.*, **2013**, in press.

Gas phase spectroscopy of capped tyrosine by laser desorption supersonic jet technique: Conformational dependence of excited state dynamics

Woon Yong Sohn^a, Yoko Shimozone^a, Pierre Çarçabal^b, Shun-ichi Ishiuchi^a, Masaaki Fujii^a

^a *Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.* ^b *Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Université Paris Sud XI.*

Introduction Electronically excited state dynamics of biomolecule sometimes changes between the bulk and in vivo. For instance, a chromophore of green fluorescence protein, which is a modified residue of tyrosine (Tyr), emits green fluorescence in the literature, however, does not in aqueous solution. This is explained by conformational change in the protein, i.e., the chromophore forms a stressful structure, which inhibits the non-radiative process, by engaged in the protein.¹ Another instance is DNA base pairs. In gas phase, not only the Watson-Crick's (WC) structures but also non-WC structures are observed. While the latter show sharp electronic spectra, the former give broad ones, which indicates the existence of rapid relaxation process in the electronic excited state. The facts that only the wild type structures, i.e. WC structures, show rapid relaxation process and DNA actually has low quantum yield of photo-chemical reaction imply that the living things may utilize that rapid relaxation process to avoid photo damages.

As these example, the living things may utilize excited state dynamics conveniently by controlling the conformations. So in this work, we took notice of one of aromatic amino-acids, Tyr, and peptides containing it. Recently Çarçabal and co-workers reported a resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectrum of capped Tyr (cTyr), in which N and C-termini are protected by acetyl group and methylamide group (Fig.1), respectively.² The REMPI spectrum shows a broad absorption with several sharp bands. They also measured UV-UV hole burning (HB) spectra and found that two conformers, one of which gives the broad absorption and another gives the sharp bands, contribute to the REMPI spectrum. This result indicates the excited state dynamics is different with each conformer. However, it is difficult to conclude whether other conformers exist or not because of low spectral quality. In this work, we re-measured REMPI and HB spectra of the cTyr and found tht it has at least 5 conformers. So we re-considered the structures of each conformer by IR spectra and quantum chemical calculations.

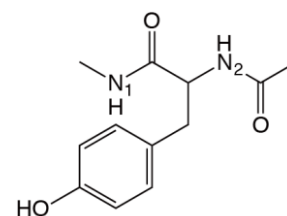


Fig. 1 Capped tyrosine

Experiment In the HB spectroscopy, two tunable UV lasers are employed (Fig. 2). The first UV laser, the probe laser, is fixed to a certain band observed in the REMPI spectrum, and ion current due to the probe laser is monitored, which is proportional to the population of a certain isomer at zero-vibrational level in S_0 . Before irradiation of the probe laser, the second UV laser, the burn laser, is introduced and scanned. If the burn laser is resonant to any electronic transitions of the certain isomer, which will be electronically excited, the population of the isomer in S_0 decreases, and thus the monitored ion current also decreases. Such depletions of ion current take place only when the specified isomer by the probe laser is excited by the burn laser. Therefore the isomer-selected electronic spectra can be measured as depletions of ion current. In addition, if a tunable IR laser is employed as the second UV laser, isomer-selected IR spectra can be measured (IR dip spectroscopy).

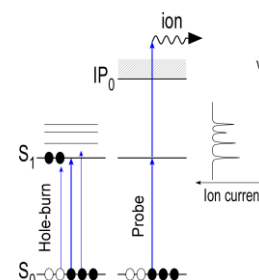


Fig. 2 The schematic for HB spectroscopy

Results and Discussion REMPI and HB spectra of cTyr is presented in Fig. 3. The burn laser was fixed at each transition indicated by dotted lines. In this work, we successfully measured 5 different HB spectra, not 2, thanks to high quality REMPI spectrum. Based on the patterns of vibronic bands, it is possible to make three groups, 1 and 2, 4 and 5, and 3, respectively. It implies that each group has similar structure except OH direction. Of course, it is highly supposed for conformer 3 to have a pair including the different OH direction. However, at this moment, it has been difficult to find it due to the small intensity of the peak. The most important feature of

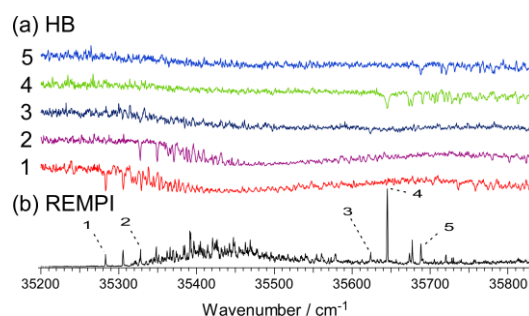


Fig. 3 REMPI and HB spectra of cTyr

REMPI spectrum is the broad absorption around 35450 cm^{-1} . According to HB spectra, the absorption arose from both conformer 1 and 2.

In order to figure the structures of each conformer out, IR dip spectroscopy was applied and the spectra are presented in Fig. 4 with simulated spectra which were calculated by CAM-B3LYP/cc-pVDZ. All spectra show a sharp peak around 3660 cm^{-1} which is assigned to a free phenolic OH stretch. Other bands are assigned to NH stretches. Based on the spectral features of the NH stretches, they could be classified to 3 groups, 1 and 2, 4 and 5, and 3, respectively, which corresponds to those by HB spectra. The first group shows two sharp bands at $3441, 3466\text{ cm}^{-1}$ for conformer 1 and $3436, 3468\text{ cm}^{-1}$ for conformer 2. On the other hand, in the second group, a sharp band at 3438 cm^{-1} for conformer 4, 3439 cm^{-1} for conformer 5 and a broad band around 3350 cm^{-1} are observed. In the third group, conformer 3, a slightly broad band is observed at 3438 cm^{-1} . According to the previous study,³ we can assign what kinds of hydrogen bond each NH group forms based on the frequency of the NH stretch vibration. The broad band observed around 3350 cm^{-1} is assigned to a NH stretch which forms C7-type intramolecular hydrogen bonds, in which the number of atoms between amine hydrogen and carbonyl oxygen getting involved in the hydrogen bond is seven. Similarly, NH stretch observed at $3436 \sim 3441\text{ cm}^{-1}$ is assigned to that forming C5-type intramolecular hydrogen bond. Thus, we tentatively assigned that the conformers 1 and 2 form C5-type hydrogen bond and the conformers 4 and 5 form C7-type.

In order to assigne the structures more precisely, we compared the observed IR spectra with calculated ones. In the spectra of the first group, the IR transitions located in 3466 cm^{-1} for conformer 1 and 3468 cm^{-1} for conformer 2 correspond to N1H stretch indicated in Fig. 1 and the observed bands at 3441 cm^{-1} for conformer 1 and 3436 cm^{-1} correspond to N2H stretch. In the spectra of the second group, the IR transitions located in 3438 cm^{-1} for the conformer 4 and 3439 cm^{-1} for the conformer 5 correspond to N2H stretch and the broad IR transitions located around 3350 cm^{-1} correspond to hydrogen bonded N1H stretch. In the spectrum of conformer 3, two NH stretching vibrational modes are overlapped in 3438 cm^{-1} . According to the result about the relative energy among the conformers, the most stable one is the conformer including C7-type. It is more stable than conformers including C5-type, around 1 kcal/mol . It energetically supports the the intensity pectern of REMPI spectrum of cTyr, in which the strongest peak arose from the conformer including C7-type.

As mentioned above, conformers 1 and 2, which form the C5-type hydrogen bond, have broad electronic absorption, which may indicate a existence of a rapid relaxation process in the S_1 state. The relation between the relaxation process in S_1 state and conformational structure will be discussed in the presentation.

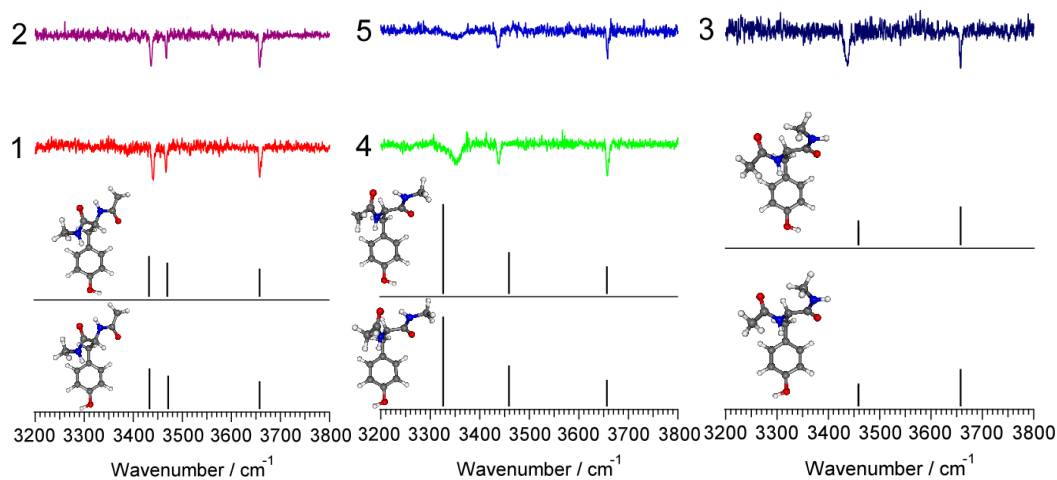


Fig. 4 IR dip spectra of each conformer with simulated spectra by CAM-B3LYP/cc-pVDZ

References

- (1) Niwa, H.; Inouye, S.; Hirano, T.; Matsuno, T.; Kojima, S.; Kubota, M.; Ohashi, M.; Tsuji, F. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 13617.
- (2) Stanca-Kaposta, E. C.; Carcabal, P.; Cocinero, E. J.; Hurtado, P.; Simons, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8135.
- (3) Chin, W.; PiuZZi, F.; Dimicoli, I.; Mons, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1033.

1A08

Influence of excess energy in the cationic ground state on photoionization induced solvent migration in Acetanilide-water 1:1 cluster studied by time-resolved IR spectroscopy

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology^{*}, Technology Licensing Organization, Tokyo University of Science^{**}, Graduate School of Science, Kyushu University^{***}, Institut fuer Optik und Atomare Physik, Technische Universitaet Berlin^{****})

○Martin Weiler^{*}, Takashi Nakamura^{*}, Saori Matsuyama^{**}, Mitsuhiro Miyazaki^{*}, Makoto Sakai^{*}, Koichi Tsukiyama^{**}, Hiroshi Sekiya^{***}, Otto Dopfer^{****}, 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. The biological environment of proteins is strongly affected by water and the hydration has a strong effect on the structure (e.g. α -helix or β -sheet) and reactivity. One of the fundamental processes for growth and health of biological systems is the folding motion of proteins. This reconfiguration requires a rearrangement of the solvent molecules.

Acetanilide (AA) is one of the smallest aromatic molecules containing a peptide linkage and acts as a model substance of peptide-water interaction for mass- and isomer selective investigation on a molecular level in the gas phase. In case of the water 1:1 cluster, a rearrangement of the solvent molecule induced by photoionization is observed.^[1] In the S_0 state, the water molecule is either hydrogen-bonded to the CO or to the NH site of the peptide bond. In the cationic ground state (D_0) only the NH bound isomer is observed. By applying time resolved infrared (IR) spectroscopy, the migration dynamics was observed in real time and 5 ps lifetime of the migration, role of intracuster vibrational redistribution (IVR) and existence of an intermediate have been revealed for the first time.^[2]

In this work, we investigated the influence of excess energy in the D_0 state (by reducing stepwise from 9250 cm^{-1} to 4450 cm^{-1}) on the dynamics of the mentioned migration by applying time resolved ps-IR spectroscopy in a two color photoionization experiment.

[Experiment] The principle and setup of the ps time resolved UV-UV-IR measurements are described elsewhere^[2] and a scheme is shown in Fig.1. For investigating the dependence on the excess energy, the experiments were performed via a resonant two photon ionization (R2PI). The clusters were isomer selectively excited by using a first UV photon (UV_{exc}) and then they are ionized by using a second UV photon (UV_{ion}). By varying UV_{ion} , the excess energy in D_0 can be controlled.

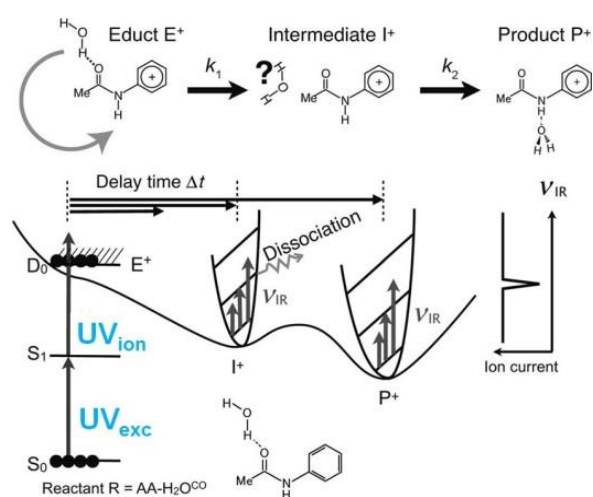


Figure 1: scheme of the setup for UV-UV-IR measurements

[Results and discussion] Fig. 2 shows the ps-R2PI spectra of AA(H₂O) recorded by using two different ionization wavelengths (320 nm in red and 330 nm in black). The transition at 35697 cm⁻¹ is assigned to the NH-bound isomer while the one at 36050 cm⁻¹ is assigned to the CO-bound isomer. By reducing the excess energy in the D₀ state the relative intensities of the clusters change significantly. For the higher excess energy, the CO-bound isomer is dominant while the NH-bound water cluster dominates at lower excess energy. This effect can be explained by different Franck-Condon-Factors of the isomers.

To obtain information of the dynamics of the solvent migration, the time evolution of the H-bonded NH stretching vibration of the product (3185 cm⁻¹) was investigated. Fig. 3 shows the results for UV_{ion} in the range from 277.4 nm to 316 nm. This corresponds to an excess energy of about 9250 cm⁻¹ to 4842 cm⁻¹. By fitting the time evolution curves, the water migration time can be estimated. The time constant τ changes from a) $\tau = (5.8 \pm 0.3)$ ps, b) $\tau = (6.0 \pm 0.2)$ ps, c) $\tau = (6.4 \pm 0.5)$ ps, d) $\tau = (7.0 \pm 0.3)$ ps to e) $\tau = (7.7 \pm 0.4)$ ps with decreasing excess energy. This is in good agreement with the expectation. The repulsive effect in the D₀ state depends on the energy induced by photoionization.

Furthermore, we measured the time resolved IR spectra for different excess energies. These spectra are similar to the already reported results and verify the reaction pathway as well as the existence of an intermediate state. For further analysis, more sophisticated theoretical calculations (including multidimensional potential energy surface) are required.

As a conclusion, the reducing of the excess energy from about 9250 cm⁻¹ to 4842 cm⁻¹ causes a slowing down of the photoionization induced migration of the water molecule from the CO- to the NH-binding site of the AA, but the time resolved measurements of the IR spectra show that there is no significant change in the reaction pathway. The already reported existence of an intermediate state^[2] during the migration has been confirmed.

References:

- [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.

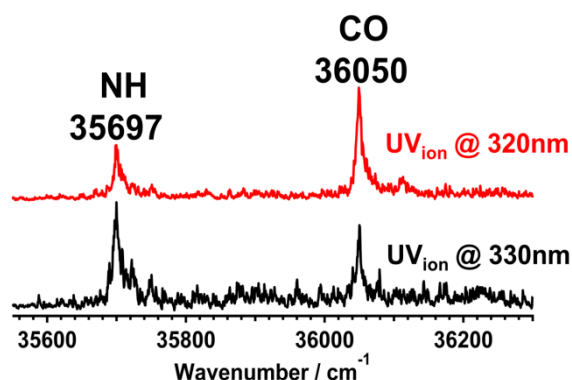


Figure 2: ps-R2PI spectra of AA(H₂O) measured by using different ionization wavelength

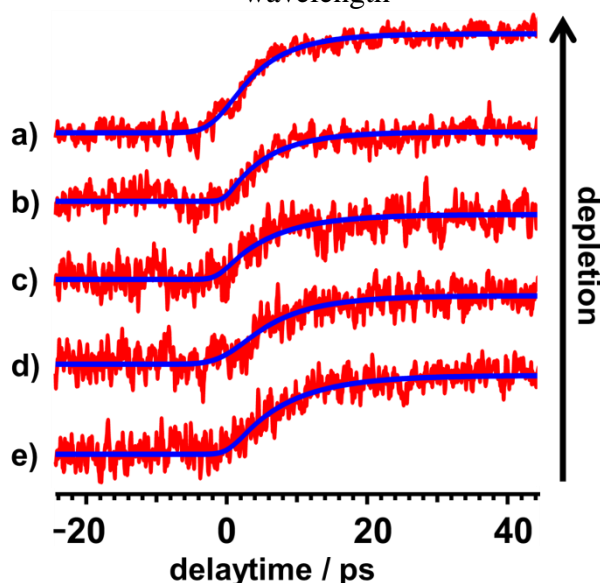


Figure 3: time evolution of H-bonded NH stretching vibration of migration product
 a) 277.4 nm; b) 310 nm; c) 312 nm
 d) 314 nm and e) 316 nm

1A09 α/γ -ペプチドのヘリックス構造形成におけるコンフォメーション制御された γ -アミノ酸ユニットの役割

(広島大院・理¹、Purdue University²、University of Wisconsin-Madison³)
O日下良二^{1,2}、D. Zhang²、P.S. Walsh²、J.R. Gord²、B.F. Fisher³、S.H. Gellman³、T.S. Zwier²

Role of ring-constrained γ -amino acids in α/γ -peptide folding: conformation specific UV and IR laser spectroscopic study

(Hiroshima University¹、Purdue University²、University of Wisconsin-Madison³)
OR. Kusaka^{1,2}、D. Zhang²、P.S. Walsh²、J.R. Gord²、B.F. Fisher³、S.H. Gellman³、T.S. Zwier²

【序】近年、自然界にはほとんど存在しない β アミノ酸（ペプチド基間に炭素原子が2つ）や γ アミノ酸（ペプチド基間に炭素原子が3つ）を基本単位として様々な種類のペプチドが合成され、新規な構造や特性が見出されている[Martinek *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 687]。図1に α アミノ酸としてアラニン、 γ アミノ酸として側鎖がシクロヘキシル環によってコンフォメーション制御された $\alpha\gamma\alpha\gamma\alpha\gamma$ ヘキサマーの結晶中における構造を示している[Guo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 16018]。このペプチドはC12（ α ペプチドでは形成不可能な12原子で形成するC=O...HN）の水素結合によって溶液中でも安定にヘリックスを巻く。本研究ではこのC12ヘリックス形成の理由を明確化するために基本骨格である $\alpha\gamma$ および $\gamma\alpha$ ダイマーペプチドの構造を超音速ジェット法およびレーザー分光法によってそれぞれ決定し、コンフォメーション制御された γ アミノ酸ユニットのヘリックス構造形成における役割を議論する。

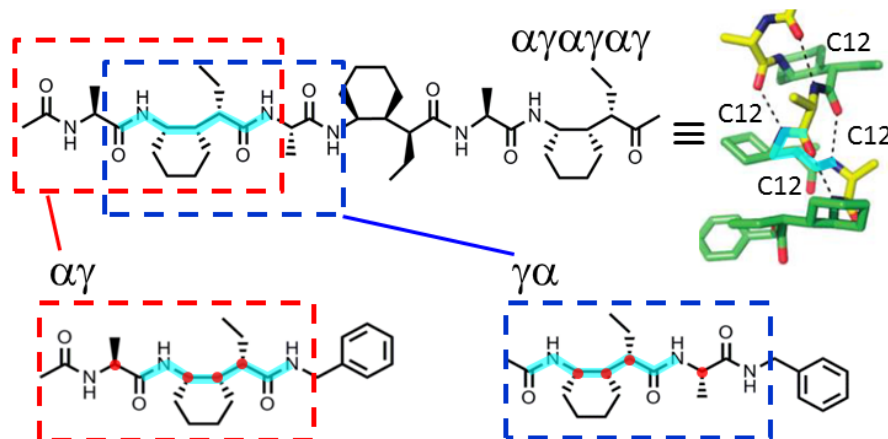


図1. $\alpha\gamma\alpha\gamma\alpha\gamma$ ヘキサマー（上）と $\alpha\gamma$ および $\gamma\alpha$ ダイマーペプチド（下）の関係

【実験法および解析法】合成した $\alpha\gamma$ と $\gamma\alpha$ の個体試料はサンプルホルダーに装填、加熱気化させ（ ~ 200 °C）、He キャリアーガスによって直径 500 μm のオリフィスから真空中に噴出、スキマーで切り出して分子線にした。R2PI 法によってイオン化した後、TOF によって質量選別し、親イオン($m/z=387$)をモニターして電子スペクトルを得た。RIDIR 二重共鳴法によって NH 伸縮振動およびアミド I (C=O 伸縮振動)、アミド II (NH 変角振動) 領域の赤外スペクトルを観測した。また IR-UV ホールバーニング法によって電子スペクトル上の異性体を分離した。分子力場 (Amber*) 計算によるコンフォメーション探索を行い、DFT(M05-2X/6-31+G*) 計算で得られた赤外スペクトルと実験で得られた赤外スペクトルを比較することで構造を決定した。

【結果】図2に $\gamma\alpha$ および $\alpha\gamma$ ペプチドの R2PI スペクトルを示している。 $\gamma\alpha$ 、 $\alpha\gamma$ 共に末端ベンジル基による遷移が同様な振動数領域に現れている。アルファベットでラベルしたバンドは

異性体のバンドである。図3にこれらのバンドをモニターして観測した(a) $\gamma\alpha$ および(b) $\alpha\gamma$ のNH伸縮振動およびアミド I/II 領域の赤外スペクトルを理論計算で得られた赤外スペクトル(棒スペクトル)と共に示している。図4には帰属した異性体の構造を示している。帰属した構造の中には γ 側鎖のエチル基や末端のベンジル基の配向のみが異なった異性体も存在するが、図4ではそれらを区別していない。(例、 $\gamma\alpha$ の異性体 A, B はエチル基の配向のみが異なり C9、C12による水素結合構造は同じ。)

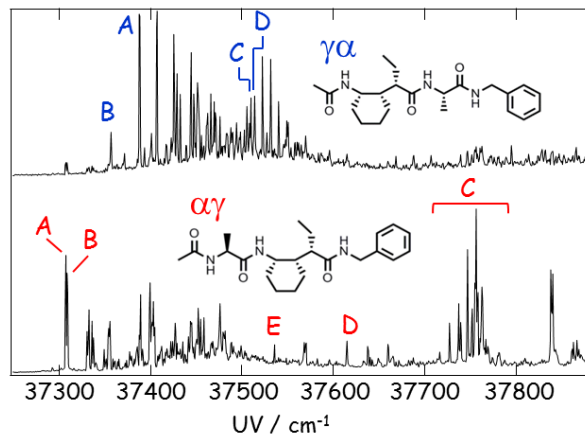
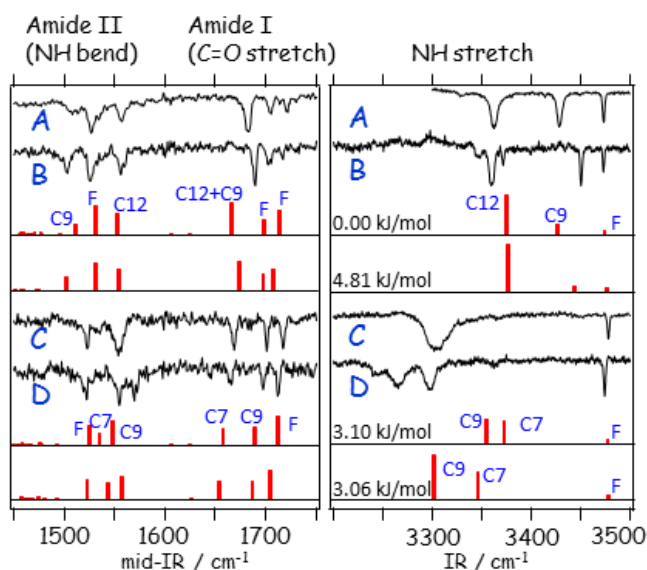


図2. $\gamma\alpha$ および $\alpha\gamma$ の R2PI スペクトル

【考察】 図1に示したヘキサマーの C12 水素結合によるヘリックス構造に対して、図4の $\gamma\alpha$ および $\alpha\gamma$ の異性体で C12 の水素結合を形成しているものは2種類しかない。しかしながら、水色で示した γ アミノ酸の骨格部分のみに注目して比較すると、全ての異性体はヘキサマーの γ アミノ酸の骨格部分とほとんど同じコンフォメーションを取っている。このことからコンフォメーション制御された γ アミノ酸の骨格はとても硬く、C12 水素結合によるヘリックス構造形成を十分に助長していると言える。一方で、 α アミノ酸の骨格部分のコンフォメーションはいずれも非常に異なっており、 α アミノ酸の骨格はフレキシブルである。

(a) $\gamma\alpha$



(b) $\alpha\gamma$

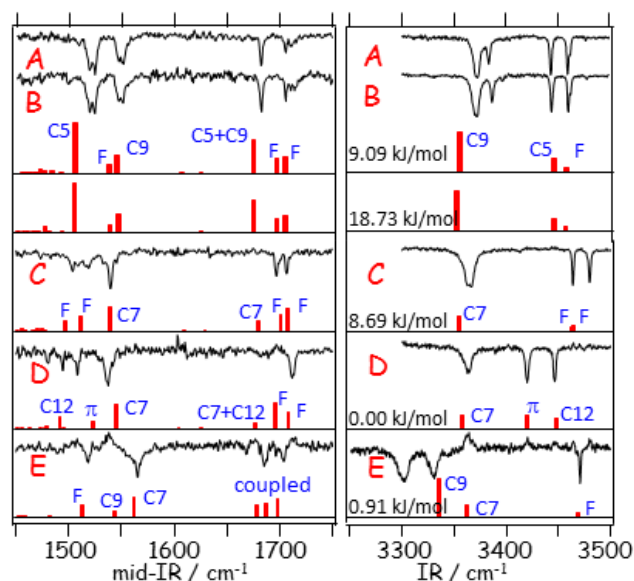
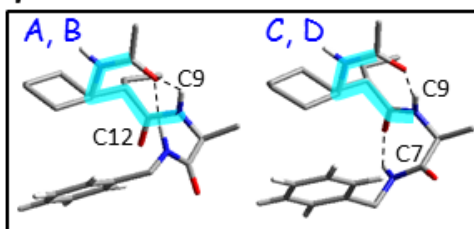


図3. (a) $\gamma\alpha$ と (b) $\alpha\gamma$ の NH 伸縮振動およびアミド I/II 領域の RIDIR スペクトルと理論スペクトル (M05-2X/6-31+G*)

$\gamma\alpha$



$\alpha\gamma$

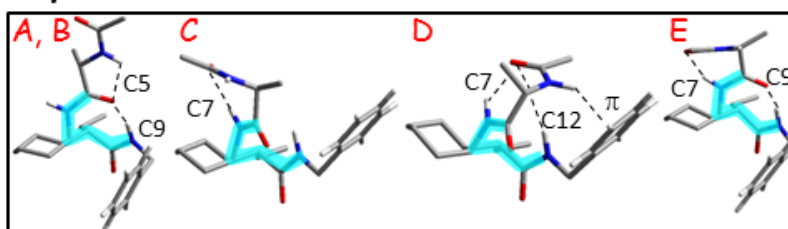


図4. $\gamma\alpha$ と $\alpha\gamma$ の帰属構造 (M05-2X/6-31+G*)

1A10

尿酸一水和物の光物理過程における水分子の役割

(弘前大院理工¹, 横浜市大院生命ナノ², 北大院理³)

○山崎 祥平¹, 浦島 周平², 三枝 洋之², 武次 徹也³

Role of the water molecule in the photophysics of uric acid monohydrate

(Hirosaki Univ.¹, Yokohama City Univ.², Hokkaido Univ.³)

○Shohei Yamazaki,¹ Shu-hei Urashima,² Hiroyuki Saigusa,² Tetsuya Taketsugu³

【序】

我々はこれまで、アデノシンやグアノシンを分解するプリン代謝の最終生成物である尿酸について、その光物理的挙動を実験・理論の両面から研究してきた。特に、水分子一つが水素結合によって配位した一水和物について、その配位位置を変えた異性体ごとに励起状態での振る舞いが大きく変化する可能性を検討してきた。まず、この変化を示唆する観測結果として、基底状態で安定であるはずにも拘わらずその共鳴二光子イオン化 (R2PI) スペクトルにおいて検出されない異性体が存在することを示した[1]。さらに、この特異的な観測結果を説明するべく、関連する異性体の励起状態について量子化学計算を開始し、昨年 の 討 論 会 で 予 備 的 な 計 算 結 果 を 報 告 し た [2]。

本講演では、尿酸一水和物のより詳細な量子化学計算を行い、水和位置による光物理挙動の変化を理論的に検討した結果について報告する。中でも、R2PI スペクトルの観測を妨げる原因となる光化学過程としてどのようなものが起こりうるかについて議論したい。

【計算方法】

尿酸一水和物の複数の異性体 (図 1) について、電子基底状態及び励起状態の平衡構造を RI-CC2/aug-cc-pVDZ レベルで最適化した。基底状態で得られた平衡構造については、より高い精度で異性体間の相対エネルギーを比較するために CCSD(T)/aug-cc-pVDZ レベルでのエネルギー一点計算を実行し、さらに RI-CC2/aug-cc-pVDZ レベルの零点振動エネルギーによる補正を行った。励起状態については、平衡構造における一点計算を RI-CC2/aug-cc-pVTZ レベルで行った。これに加え、特定の反応座標を固定した条件下で励起状態の構造最適化を行うことで、幾つかの光化学過程に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算した。以上の計算のうち、RI-CC2 法を用いるものは TURBOMOLE 6.3 で、CCSD(T) 法を用いるものは Gaussian 09 で実行した。

【結果と考察】

図 1 に示しているのは、尿酸一水和物の異性体のうち、本研究で計算した基底状態エネルギーが比較的良かったものである。R2PI スペクトルの実験においてはこの中で最も安定な二つ、即ち kW89 体と kW23 体のみが見出され、他の異性体は観測されなかった[1]。特に、三番目に安定な

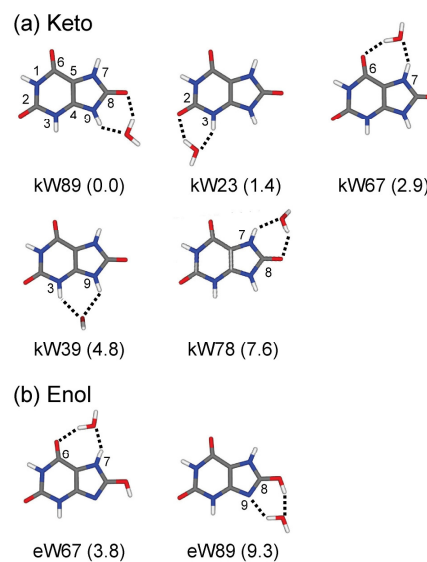


図 1 : 本研究で計算した尿酸一水和物の異性体 : (a) ケト体, (b) エノール体. 括弧内の数値は、基底状態における相対エネルギー (単位 : kJ/mol).

kW67 体は、一番安定な kW89 体とのエネルギー差がわずか 2.9 kJ/mol であるにも拘わらず、one-color の R2PI で検出されていない。

励起状態の計算を、図 1 に示す異性体について実行した。まず、ケト体の水和物 [図 1 (a)] について $^1\pi\pi^*$ 状態の構造最適化を行い、基底状態の平衡構造とのエネルギー差から断熱励起エネルギーを見積もった。その結果、kW67 体のみが他の異性体に比べて 0.2 eV ほど低い励起エネルギーを示すことが分かった。この励起エネルギーの低下は、6 位にある C=O 基に水分子が水素結合することで、この位置にある π^* 軌道 (図 2) のエネルギーが安定化することによるものと解釈できる。さらに、kW67 体が R2PI スペクトルで観測されない原因は、この特徴的に低い励起エネルギーのために one-color での共鳴イオン化ができなくなる点にあると推測される。

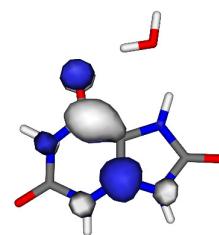


図 2 : kW67 体の π^* 軌道。

また、エノール体の水和物 [図 1 (b)] の $^1\pi\pi^*$ 状態についても同様の構造最適化を行った結果、eW67 体のみが特異な安定構造を示した。この構造は他の異性体の安定構造に比べて面外方向の変形がより大きいことから、フランク・コンドン因子が低下することで R2PI による eW67 体の検出が困難になっている可能性が考えられる。

次に、励起状態寿命の短い原因となりうる過程として、NH 結合の解離に伴う $^1\pi\sigma^*$ 状態からの超高速無輻射失活についてそのポテンシャルエネルギー曲線を計算した。仮に、R2PI で観測されない異性体において失活が特に効率的に起こることを示す計算結果が得られれば、その失活過程がスペクトル消失の原因であると決定できる。しかし実際には、図 3 に示すように、NH 解離に対するポテンシャル障壁に関して異性体間で大きな違いが見られなかった。

以上のように、kW67 体と eW67 体については、R2PI で観測されない原因を結論づけることが可能である。しかし他の異性体、特に kW39 体や kW78 体が観測されない原因は、ここまで述べた計算結果からは説明できない。そこで、観測を妨げる可能性のある別の光化学過程として、励起状態で水分子の位置が移動する異性化についても検討した。結果については当日報告する。

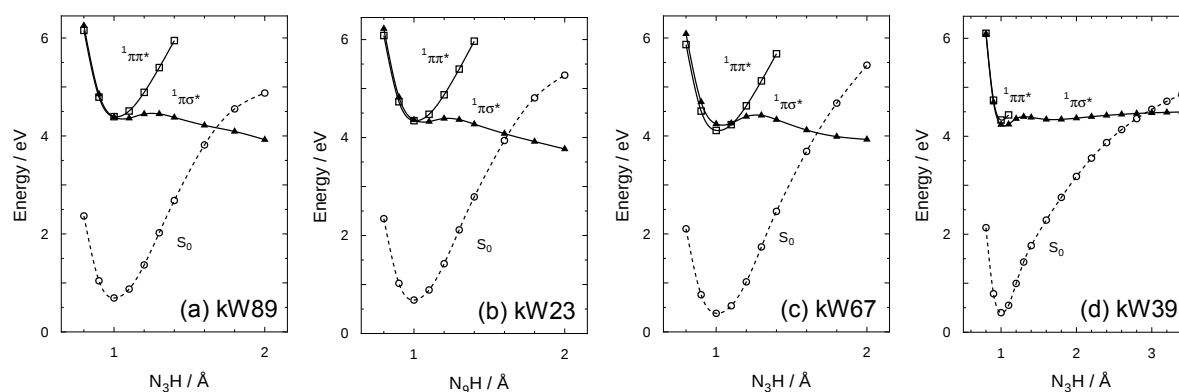


図 3 : ケト体の一水和物における NH 結合解離に対するポテンシャルエネルギー曲線 (RI-CC2/aug-cc-pVDZ で計算) : (a) kW89, (b) kW23, (c) kW67, (d) kW39.

【文献】

- [1] H. Asami, S. Urashima and H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20476–20480 (2011).
 [2] 山崎祥平, 浦島周平, 三枝洋之, 武次徹也, 第 6 回分子科学討論会, 1P020, 東京 (2012).