

## ビスクロ化合物の 2 次元 Franck-Condon 解析

(日本大学 工学部<sup>a</sup>、Texas A&M 大学 化学教室<sup>b</sup>) 奥山 克彦<sup>a</sup>、Jaan Laane<sup>b</sup>

【序論】コンピュータ技術の充実により、いくつかの振動座標による多次元ポテンシャル面 (PES) を求めることは可能になった。しかし、その分光学的検証に関して、PES が単一極小しかもたない場合は容易であるが、低い障壁で隔てられたいくつもの極小が存在する場合は、重要性が増すにもかかわらず、特に困難になる。そのような分子系では、二つ以上の分子振動に大きな相互作用が現れ、結合音の加性が損なわれるため、ボトルネックは振電遷移の厳密な帰属になる。単一振電準位蛍光分光法は、基底電子状態のみならず励起電子状態の振電準位の帰属について、有効な情報を提供してくれる。それを適正に解釈できれば、問題は解決する。今回、我々は多次元 Franck-Condon 解析法を確立し、従来行われてきた振動数チェックに加え、振電遷移の強度分布シミュレーションを行うことで、得られた多次元ポテンシャルのダブルチェックを可能にし、より精度の高いポテンシャル面の確立を可能にしたので報告する。

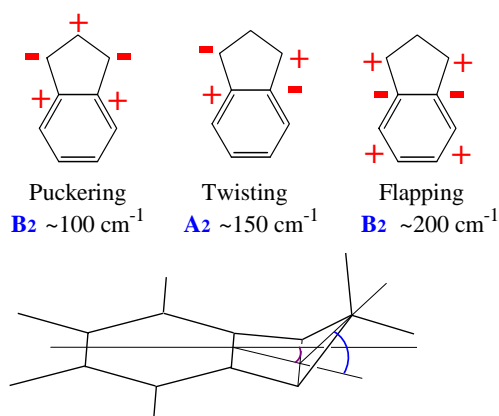


図1 大振幅振動と分子構造

ベンゼン環に飽和 5 員環が縮環したビスクロ化合物は、糖類やある種のたんぱく質など生体関連分子の基本単位になることがあり、その Flexibility と Conformational Behavior は大きな関心をもたれている。図 1 に示したようにビスクロ化合物は Puckering、Twisting、Flapping のような低振動数の大振幅運動をもっている。これらの中で振動数が近く同

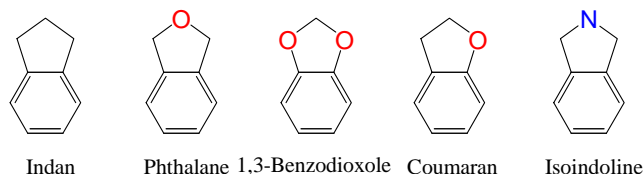


図2 研究対象のビスクロ化合物

じ対称表現をもつ Puckering と Flapping 運動が大きな相互作用を示すことが多い。その結果、図 1 下に表したような平衡構造をもつ分子もある。図 2 に一連の研究対象を示した。今回の口頭発表は、1,3-Benzodioxole と Coumaran が中心になる。また、2P153 にポスター発表として現在進行中である Isoindoline の研究を紹介している。

【実験】基底電子状態の低振動数領域の振動スペクトル観測は、FT-FarIR 分光装置 ( Bomem DA8.02 分解能  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  ) と Ar イオンレーザー (  $514.5 \text{ nm}$ ,  $4 \text{ W}$  ) 励起のラマン分光器 ( Instruments SA JY-U1000 分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  ) で測定している。後者は高温セルを用い  $194 \text{ K}$  で測定している。これらの実験は Texas A&M で行っている。一方、超音速分子流レーザー分光装置は、日本大学の現有装置を用いている。

【結果と考察】 図 3 はジェット中で観測された 1,3-Benzodioxole の  $S_0, S_1$  電子遷移領域の蛍光励起スペクトルである。0-0 バンドから高波数側に  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  内外の低振動数プログレッションが認

められる。冷却効果を緩めたスペクトルにも、この図では見難いが、新たな低振動数の遷移が現れている。これらは  $S_1$  状態における Puckering と Flapping 運動の倍音、結合音と考えられるが、結合音として振動数の加成性は完全に損なわれている。これらの振電遷移を適正に帰属しなければならない。それぞれの振電準位を励起し SVL 蛍光分光スペクトルを測定し、観測された振動数と遷移強度分布から暫定的な励起準位の帰属を行った。それをもとに 2 次元ポテンシャルを組み上げ、振動数の再現が

芳しくない場合には、再度帰属を行った。さらに、振動数の再現結果が良好になっても、シミュレートされた強度分布にずれが生ずる場合には、再々度帰属をし直した。このフィードバック過程を何度か繰り返し、最終的に図 3 に描いたような帰属になった。これらのエネルギー準位を図 4 に示した。Flapping 準位を横方向、Puckering 準位を縦方向に描いている。この図からも結合音における加成性が損なわれていることが分かる。また、Flapping 準位が高くなるほど Puckering 準位の間隔が広がり、二極小ポテンシャルから調和振動子的に移行していることが分かる。もはや、「二つの振動で相互作用が大きい」と表現するよりも「結合状態として新たな量子状態が生成されている」と考えた方がいいようである。図 5 は最終的に得られた 2 次元ポテンシャルである。平衡構造に相当する極小位置は、Puckering 運動は分子平面から  $\pm 140^\circ$ 、Flapping 運動は  $\pm 0^\circ$  であり、障壁の高さは  $121 \text{ cm}^{-1}$  であった。他のピシクロ化合物と比べ 1,3-Benzodioxole が特異であった点は、 $S_1$  状態において Flapping 運動が予想以上に Flexible になっていたことである。基音振動数にして  $S_0$  状態から 35% も減少していた。その結果、Puckering 運動の振動数に近づき、量子状態の融合が加速されたものと考えられる。

討論会の当日は Coumaran の結果も紹介したい。

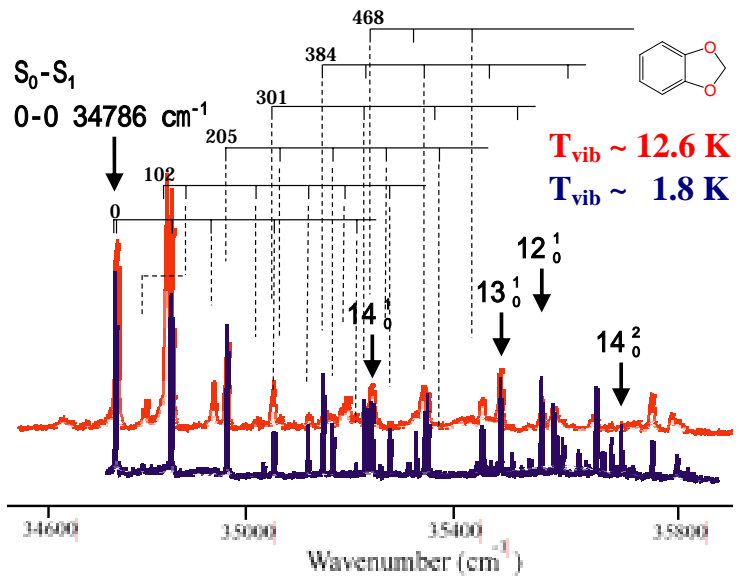


図 3 ジェット冷却された 1,3-Benzodioxole の蛍光励起スペクトル

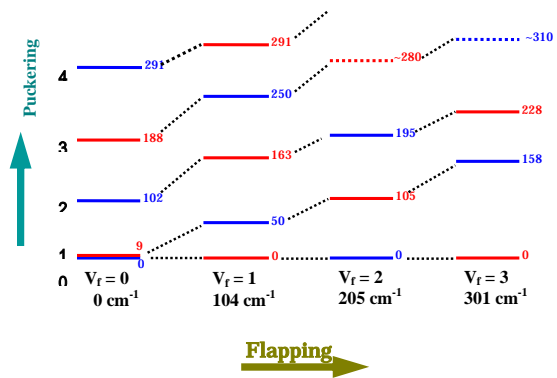


図 4 Puckering と Flapping 運動の結合準位エネルギー

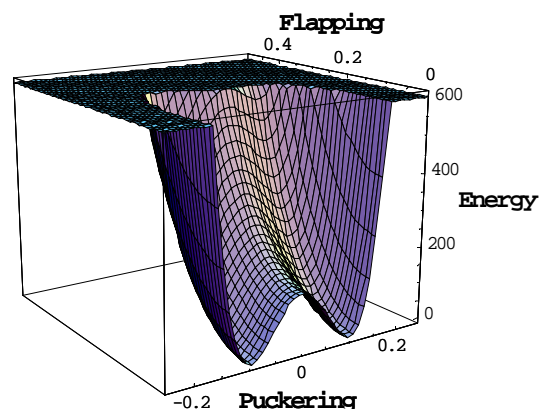


図 5 Flapping と Puckering 運動の 2 次元ポテンシャル

1,3-Benzodioxole が特異であった点は、 $S_1$  状態において Flapping 運動が予想以上に Flexible になっていたことである。基音振動数にして  $S_0$  状態から 35% も減少していた。その結果、Puckering 運動の振動数に近づき、量子状態の融合が加速されたものと考えられる。