高分解能分子分光学の最近の進歩：短寿命分子と分子錯体

廣 田 榮 治

総合研究大学院大学 神奈川県葉山町 (〒240-0193)

高い波長分解能（あるいは周波数分解能）を備えた分子分光学による最近の研究から、対象として短寿命分子と分子錯体を取り上げ、演者のグループの研究を中心に紹介した。

(1) 短寿命分子

化学的に活性な分子の総称で、その主なものは不対電子をもつフリーラジカルや電荷を有する分子イオンである。まずこれら分子種の特性、それらが重要な役割を果たしている分野等について概観した。

短寿命分子種は、関連する通常の分子には見られない特異な構造をもつこと、不対電子の存在によってそのスペクトルが微細構造、超微細構造に分裂すること、また常磁性を示すことなど、分子構造論上興味深い。その定義から明らかなように、化学反応の鍵を握る重要な分子種で、その特性によっては新しい化学分野を創出する可能性を秘めている。化学だけでなく、天文学、大気科学、惑星科学、プロセス工学、さらには生理学に至る広い分野で重要な役割を果たしている。天文学と分光学の交流の歴史は古いが、1960年代の終わりから電波天文学という新しい領域が現れ、さらに最近では赤外天文学が加わり、新しいページを開いている。現在、電波や赤外スペクトルによって検出された星間分子（星の周辺に存在する分子を含む）の数は120に上り、そのうちの半数近くが本講演でいう短寿命分子である。この新しい交流の現況に触れる。地球に近い惑星の大気、さらに地球自身の大気においても、フリーラジカルの役割は重大である。ここではオゾンホールなど人類の活動が地球大気に与える影響、すなわち環境問題を取り上げた。化学反応において中心的な役割を果たすことから期待されるように、物質工学全般においても短寿命分子の働きは重要である。電子部品作成の過程を短寿命中間体の高分解能スペクトルによって診断することがいかに有効であるかを指摘した。ここ十年くらいの間に、生体におけるラジカル種の活動が見直されている。従来は老化など好ましくない面の指摘が大部分であったが、一酸化窒素などが情報伝達に大きく寄与していることが認識されている。

(2) 短寿命分子についての研究成果

演者のグループの研究成果から三つの短寿命分子を取り上げた。

最初の例は allyl radical である¹⁾。この分子が多くの有機反応の中間体であることはよく認識され、また電子構造論的にももっとも基本的で注目すべき分子の一つとされてきた。しかし高分解能分子分光の研究は皆無に近かった。演者のグループは 1,5-hexadiene や allyl bromide の光解離によって allyl を生成し、赤外半導体レーザーにより CH₂ wagging を観測、解析した。その結果、分子は平面で、2 重回転軸をもつこと、すなわち C_{2v} 対称性をもつことを明確に示した。また水素に関する構造定数を ab initio 計算の結果²⁾に固定し、C-C 距離と CCC 結合角をもとめた。Allyl radical が関係する興味ある問題に cyclopropyl radical との間の開環、閉環反応がある。未だ cyclopropyl radical のスペクトルが明確に観測、帰属されていない³⁾ので、未解決のまま残されている。

2 番目の例は nitrate radical NO₃ である。この分子は可視部に強い吸収をもっており、かなり以前からその存在が知られていた^{4,5)}。しかしこの可視部の吸収は、ジェットを用いた極低温条件下であっても、異常に多くのスペクトル線から成り立っていることが見出され、その詳細は未だに明らかになっていない。このラジカルは地球大気の化学において組上に上っているいわゆる NO_x の一つである。紫外線により解離するので、夜間における一種のリザーバーと見られている。演者のグループは赤外半導体レーザー分光によって、電子基底状態ではラジカルは正三角形 D_{3h} であることを明確に示し、長年の論争に終止符をうった^{6,7)}。もちろん擬似正三角形の可能性を全く否定したわけではない。基底状態の解明について、上記可視部の吸収を与える励起状態と基底状態の間にあるもっとも低い励起状態を取り上げた。基底状態からこの励起状態への遷移は電子的に禁制であるので、面内 ONO 変角振動が励起された状態への振電バンドを近赤外半導体レーザー分光により観測、解析した⁸⁾。その結果従来光電子分光法⁹⁾による低分解能の知見しかえられていなかったこの励起状態について、その詳細を明らかにした。例えば N-O 距離は、電子基底状態での値 1.240 Å よりかなり長く、1.271 Å と決定した。

3 番目の分子は acetyl radical である。これも有機反応の重要な中間体の一つであるが、多くの場合反応エネル

ギーが大きく、C-C結合を解離してしまうためであろうか、これまで高分解能分光法による研究は皆無であった。そこでこのラジカルをマイクロ波分光法により研究した。当初ミリメートル波分光法を用いたが、メチル基内部回転ポテンシャルが低いためか、非常に多くの吸収線が観測され、帰属には至らなかった。後にフーリエ変換マイクロ波分光法を適用し、 $N=1-0, 2-1; k=0$ の観測に成功した¹⁰⁾。メチル基内部回転、回転、スピン回転相互作用、フェルミ相互作用、双極子・双極子相互作用のハミルトニアンを導入し解析している。まだ完全な解析に到達していないが、メチル基内部回転ポテンシャル V_3 は約 142.4 cm^{-1} で、関連分子アセトアルデヒドの値 407.716 cm^{-1} の約 $1/3$ であることが分かった。

(3) 分子錯体

分子線の技術が開発され、試料気体を凝縮させることなく、運動温度を数Kまで冷却できるようになった。その結果、弱い吸引的分子間力によって分子線中に分子間錯体が生成し、そのスペクトルが観測されている。これらの錯体は従来全く知られていなかったもので、それらの構造、ダイナミクスには予想を裏切るようなものが多く、興味を喚起している。従来、分子の間の相互作用、分子間ポテンシャルは、主として気体の不完全性や衝突現象の解析によって研究されてきた。分子線中に生成する錯体は、近接距離における分子間ポテンシャルについて全く新しい情報を提供しており、その意義はきわめて大きい。例えば、液体の構造研究に基盤を提供するものと評価されている。また生体の中での情報伝達についても分子論的な解明に導く可能性が大きい。

(4) 分子間錯体の研究例：シラン・水錯体

演者のグループが、米国 NIST の R. D. Suenram らと共同で行った研究例から標記の錯体についての結果を紹介する¹¹⁾。NIST ではこれ以前にメタンと水の錯体を研究した¹²⁾が、2個の成分分子の間の力はきわめて弱く、錯体のスペクトルはメタンの自由回転を反映して、その3個の最低回転状態に対応する3重項構造を示した。また水の2個のプロトンの交換に対応して、このような3重項が二組、1:3の強度比をもって観測された。すなわち、メタン・水錯体では構成2分子は錯体内でかなり自由に回転している。シラン・水錯体も類似の構成であることから、同様のスペクトルを期待して実験を行ったが、観測されたものは全く異なっていた。分子間錯体の意外性、すなわちわれわれの知識の不完全性を示す典型例である。シラン・水錯体に観測されたスペクトルは、メチル基のような内部回転子を持ち、近似的に prolate 対称コマである分子に期待されるようなものであった。シュタルク効果もこの解釈を裏付けている。これらの実験データから考えられる錯体モデルは、シランが3個の水素を通じて水分子と結合し、残った1本の Si-H 軸のまわりに水に対して内部回転

しているというものである。さらに水の2個のプロトン交換による1:3強度交代が観測されていないことから、水分子の回転はほとんどクエンチされていると思われる。実際、観測された回転定数、遠心力歪定数を解析すると、Si-O 距離は $3.38 \text{ \AA}$ で、メタン・水錯体の C-O 距離 $3.702 \text{ \AA}$ よりかえって短くなっており、また構成分子の間の伸縮振動数と力の定数も 65.1 cm^{-1} , 2.28 Nm^{-1} で、メタン・水の場合の 55.3 cm^{-1} , 1.52 Nm^{-1} より大きい値がえられ、上記モデルを裏付けている。構成分子の間の結合は強く、シランの内部回転以外の内部運動はほとんどクエンチされていると考えられる。

(5) 結び

高分解能分子分光法の役割は、分子についての精密測定にとどまらない。いろいろな応用例があろうが、ここでは分子のキラリティを取り上げた。これについても種々の取り組みがありうるが、キラル分子の錯体が興味深いことを強調する。すでにレーザー誘起蛍光法による報告があり¹³⁾、さらに多くの系が研究対象となろう。もう一つの例を演者の研究から取り上げる¹⁴⁾。イソプロパノールのゴーシュ形はキラルであるが、通常の条件ではもちろん右手、左手同数のゴーシュが存在し、系全体としてはラセミ化している。ところが、OH 基の内部回転と回転との相互作用、すなわちコリオリ相互作用を考慮すると、ゴーシュ個々の内部回転・回転状態では右手、左手の寄与が等価でなく、これらの固有状態を占める分子はキラルである。その程度は固有状態によって異なる。このような例は枚挙に暇がない。今後の発展に期待するところ大である。

文 献

- 1) E. Hirota, C. Yamada, and M. Okunishi: J. Chem. Phys. **97**, 2963 (1992).
- 2) P. G. Szalay, A. G. Császár, G. Fogarasi, A. Karpfen, and H. Lischka: J. Chem. Phys. **93**, 1246 (1990).
- 3) 最近 Nesbitt のグループによって cyclopropyl radical の赤外スペクトルが観測されたとのことである。しかし帰属の詳細等は明らかにされていない。D. J. Nesbitt: 26th International Symposium on Free Radicals, Assisi, Italy, 2-7 September 2001.
- 4) H. H. Nelson, L. Pasternack, and J. R. McDonald: J. Phys. Chem. **87**, 1286 (1983).
- 5) T. Ishiwata, I. Fujiwara, Y. Naruge, K. Obi, and I. Tanaka: J. Phys. Chem. **87**, 1349 (1983).
- 6) T. Ishiwata, I. Tanaka, K. Kawaguchi, and E. Hirota: J. Chem. Phys. **82**, 2196 (1985).
- 7) K. Kawaguchi, E. Hirota, T. Ishiwata, and I. Tanaka: J. Chem. Phys. **93**, 951 (1990).
- 8) E. Hirota, T. Ishiwata, K. Kawaguchi, M. Fujitake, N. Ohashi, and I. Tanaka: J. Chem. Phys. **107**, 2829 (1997).
- 9) A. Weaver, D. W. Arnold, S. F. Bradforth, and D. M. Neuemark: J. Chem. Phys. **94**, 1740 (1991).
- 10) E. Hirota, A. Mizoguchi, Y. Ohshima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo: 26th International Symposium on Free Radicals, Assi-

- si, Italy, 2-7 September 2001.
- 11) Y. Kawashima, R. D. Suenram, and E. Hirota : 未発表.
- 12) R. D. Suenram, G. T. Fraser, F. J. Lovas, and Y. Kawashima: J. Chem. Phys. **101**, 7230 (1994).
- 13) A. R. Al-Rabaa, E. Bréhéret, F. Lahmani, and A. Zehnacker: Chem. Phys. Lett. **237**, 480 (1995).
- 14) E. Hirota and Y. Kawashima: J. Mol. Spectrosc. **207**, 243 (2001).