マトリックス単離法を用いた光励起過渡種の 赤外吸収スペクトル

赤 井 伸 行

広島大学量子生命科学プロジェクト研究センター 東広島市鏡山 1-3-1 (〒739-8530)

(2005年 8月23日 受理)

Infrared Spectra of Photoinduced Excited Transient Species
by Matrix-Isolation Method

Nobuyuki AKAI

Center for Quantum Life Sciences (QuLiS), Hiroshima University,
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8530

(Received August 23, 2005)

Infrared spectra of photoinduced excited transient species measured by FTIR spectroscopy with a matrix-isolation technique are reviewed. Comparison of the transient spectrum with density functional theory calculation results makes it possible to identify the transient species and determine their geometrical structures. For example, the photoinduced transient species of dicyanobenzene and its derivatives are identified as the lowest electronically excited triplet states. On the other hand, those of hydroquinones are identified as the higher-energy rotational isomers. The relaxation process from the higher-energy species to the most stable isomers in a low-temperature matrix is ascribed to matrix-induced hydrogen-atom tunneling effect.

1. はじめに

1.1 マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算

マトリックス単離法は1950年代に Pimentel および Porter によって開発されて以来、赤外分光法をはじめとする様々な分光法と組み合わせられて利用されてきた。マトリックス単離法は試料分子を希ガス原子などの固体結晶中に分散させる方法である。希ガス固体に埋め込まれた分子は極低温下に置かれているために、そのほとんどが最も低いエネルギー準位に分布している。また、試料分子の周囲を希ガスが覆っているために分子間相互作用が極めて小さい。こうしたことから、マトリックス単離法を用いて得られる振動スペクトルは振動回転線やホットバンドが現れず、線幅の狭い振動バンドのみが現れるシンプルなスペクトルとなる。また、気相からの振動数シフトが小さいために、量子化学計算で予想される真空中に一分子だけ存在する状態での振動数との比較が容易となる。

近年の計算機の高性能化によって、市販のパーソナルコンピュータでもかなり高精度の量子化学計算を行うことが可能となった。これとともに、Guassian シリーズなどの

使い勝手の良いソフトが公開されたこととあわせて、実験系の研究者にも量子化学計算を利用した解析手法が一般的に用いられるようになった。また、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, これ以降 DFT と省略する) を基に開発された B3LYP などの混成汎関数による計算は、比較的低コストの計算資源で、高精度に実測の振動スペクトルを再現できる。これらによって、実測の赤外スペクトルと計算によるスペクトルを比較することで、これまで非常に困難だった新規分子やラジカルの同定が可能になった。また、異性化によるコンホメーション変化や、低分子のクラスター構造についての研究も加速的に進むことになった。

1.2 光励起過渡種

マトリックス単離した試料に励起光を照射しながら赤外スペクトルを測定することで、ナフタレンやトリフェニレンなど比較的長寿命 (数秒程度) の最低電子励起三重項 (T_1) 状態の振動スペクトルを得ることができることは以前から知られていた。しかし、この方法で観測できたのはわずかに数本の極めて赤外吸収強度の強いバンドのみで、振動解析を行い T_1 状態の分子構造を決定することは不可

能だった。さらに、こうした強度の強いバンドの測定には、時間分解赤外（あるいはラマン）分光法を用いた方が検出感度も良く、ダイナミクスの情報も得られるために、マトリックス単離赤外分光法を用いた T_1 状態の研究はほとんど行われてこなかった。しかし、最近では分光器などの改良によって S/N 比が良くなり、観測できる振動バンドの数が増加した。また、マトリックス単離法を用いたナフタレンの T_1 状態の研究において、DFT 法による振動数計算は電子基底 (S_0) 状態と同じく T_1 状態でも比較的良好な精度で再現できることが示された^{1,2)}。このため、 T_1 状態でもシャープな線幅のスペクトルの測定できるマトリックス単離赤外分光法の利点が着目されるようになってきている。今後は、マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を併用した T_1 状態の分子構造の研究が、 S_0 状態と同様に発展していくものと考えられる。本報告では、その一例としてシアノベンゼン類についての研究結果を紹介する。

本報告で紹介するもう一種類の光励起過渡種は本来、マトリックス中で安定に存在するはずの回転異性体である。光励起によって生成した回転異性体は、極低温下におかれているために、熱的な異性化をすることなく安定に存在する。ところが、異性化障壁が熱的な異性化を阻むのに十分高いにもかかわらず、最安定構造へ異性化する分子が幾つか見つかっている。4節では、その一つであるヒドロキノン類について、現在考えている異性化機構について紹介する。

2. 実験と計算

図1に光励起過渡種の測定に用いた装置の模式図を示した。各試料は吹き付けノズル先端に置き、加熱して気化させた。気化した試料はアルゴンまたはキセノン気体で希釈しながら、約15 Kに冷却した CsI 結晶の基板上に吹きつけて、マトリックス単離試料を作成した。光励起過渡種のスペクトルは、測定用の赤外光線に対して、45度の斜

め方向から励起光を試料に照射しながら測定を行った。励起光源には超高圧水銀灯を用いて、水フィルターでの熱線の除去、および光学フィルターで波長選択した後、集光して試料に照射した。赤外吸収スペクトル測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計 (JEOL, JIR-7000) を用いて、分解能 0.5 cm^{-1} で100回積算を行った。

量子化学計算には Gaussian98 プログラム³⁾を用いた DFT 計算を行った。 S_0 状態の分子には制限 B3LYP 汎関数^{4,5)}を用い、 T_1 状態の計算には非制限 B3LYP 汎関数を用いた。いずれにも基底関数は 6-31++G**を用いて、エネルギー計算、構造最適化および振動数計算などを行った。

3. 最低電子励起三重項状態

3.1 ジシアノベンゼン (DCB)⁶⁾

DCB には2つのシアノ基の位置によって、3種類の構造異性体が存在する。DCBのりん光寿命は比較的長く、77 Kの溶媒マトリックス中で3.7秒 (1,2-DCB)、5.1秒 (1,3-DCB)、2.1秒 (1,4-DCB) と報告されている⁷⁾。各 DCB をマトリックス単離して、光励起したところ、いずれの構造異性体からも光励起を止めた後も約10秒間青色のりん光が観測された。そこで、光照射中に赤外吸収スペクトルを測定してみると、光励起中にだけ観測される振動バンドが確認できた。

1,4-DCBの光照射中に測定したスペクトルから、光照射を止めてから測定したスペクトルを差し引いたスペクトルを図2に示す。実測スペクトルのうち上向きに現れているバンドは光励起中にのみ観測できる光励起過渡種であり、下向きのバンドは1,4-DCBの S_0 状態である。実測スペクトルと並べて表示した計算スペクトルには上向きに1,4-DCBの T_1 状態を、下向きに S_0 状態を示した。計算によって得られた振動数には系統誤差を補正するために、 S_0 状態と T_1 状態の両方にスケール因子として0.98を掛けた。実測と計算のスペクトルを比較してみると、

図1 マトリックス単離赤外分光装置

図2 1,4-DCBの光励起過渡種の実測スペクトルと DFT 計算による S_0 および T_1 状態の計算スペクトル

DFT 計算によるスペクトルは実測スペクトルの振動数と赤外強度をともに精度良く再現している. このため, 観測された光励起過渡種は 1,4-DCB の T_1 状態であることが確認された.

S_0 状態と T_1 状態のスペクトルを比べてみると, $C\equiv N$ 伸縮振動が T_1 状態では大きく低振動数シフトしていることがわかる. S_0 状態では 2244 cm^{-1} に現れていたバンドが, T_1 状態では 1993 cm^{-1} に現れており, 約 250 cm^{-1} 低振動数シフトしている. これは, $C-C\equiv N$ 伸縮振動が, $C=C=N$ 累積二重結合性を帯びたためと考えられる. このことは DFT 計算によって得られた 1,4-DCB の最適化構造 (図 3) と矛盾なく対応している. S_0 状態から T_1 状態になることで, ベンゼン環とシアノ基間の $C-C$ 結合距離が $1.44\text{ \AA}$ から $1.39\text{ \AA}$ へと短くなり, その一方で $C\equiv N$ 結合距離は $1.16\text{ \AA}$ から $1.18\text{ \AA}$ と長くなっている. また, スピン密度分布はシアノ基がついた炭素原子 (0.70) と窒素原子上 (0.40) での局在化が高まっている. すなわち, シアノ基部分が $C-C\equiv N$ から $C=C=N$ 性を帯びたといえる. また, T_1 状態ではベンゼン環の C_1-C_2 結合距離が 1.41 から $1.47\text{ \AA}$ に伸び, C_2-C_3 結合距離が 1.39 から $1.35\text{ \AA}$ に短くなっていることから, 幾分 *p*-キノン性を帯びた構造になることが明らかになった.

1,2-DCB の T_1 状態のスペクトルも同様に測定することができた. 1,2-DCB でもシアノ基の伸縮振動に由来するバンドが T_1 状態では約 170 cm^{-1} 低振動数シフトしていた. また, T_1 状態では *o*-キノン性を持った分子構造を形成していることが明らかとなった. その一方で, 1,3-

DCB では, 他の 2 種類の DCB よりもりん光寿命が長く, 量子収率にも大きな違いはないと予想されるにもかかわらず, T_1 状態の赤外スペクトルの測定はできなかった. この原因については今のところ明らかになっていない.

3.2 1,4-ジシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン (DCTFB)⁸⁾

DCB と同様の手法を用いて DCTFB の T_1 状態のスペクトルの測定にも成功した. DFT 計算を用いて DCTFB の T_1 状態における構造最適化を行ってみると, 二つの最適化構造が得られた. 一方は, 平面構造 (電子状態は $^3B_{1u}$) であり, もう一方は, 四つのフッ素原子が同位相で面外に出た構造 (非平面構造, 3B_2) である. 計算結果からは平面構造は非平面構造に比べて 35.1 kJ mol^{-1} 安定であることが示された. しかし, 二つのポテンシャル曲面は交差しており, 非平面構造の極小点は同じ幾何学的分子構造を仮定した平面構造のエネルギーよりも安定であった (図 4). ここでも, 実測スペクトルと二つの構造の計算スペクトルの比較をすることで, 観測された光励起過渡種がどちらの構造を持つのがわかる. 図 5 に比較したスペクトルを示す. 実測スペクトルの 2000 cm^{-1} 付近の CN 伸縮振動バンドは平面構造の計算スペクトルでのみ再現されている. また, 全領域にわたって平面構造の計算スペクトルは実測スペクトルと良く一致している. そこで, 実測された T_1 状態の構造は平面構造であることが明らかになった.

この他にも, マトリックス単離赤外分光法を用いて,

図 3 1,4-DCB の S_0 と T_1 状態での結合長

図 4 DCTFB のポテンシャル模式図

図5 DCTFBの光励起過渡種のスペクトルと二つの構造でのT₁状態の計算スペクトル

図6 HYQの吹き付け直後のマトリックス単離IRスペクトルと *trans* と *cis* の計算スペクトル

1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、テトラシアノピラジン⁹⁾、2,3-ジシアノナフタレン¹⁰⁾のT₁状態のスペクトルを測定することができた。また、吸光度の変化からT₁状態にS₀状態の0.5%程度が定常的に分布すれば、現状の装置でT₁状態の測定が可能であると考えている。しかし、1,3-DCBのように測定できてしかるべき分子種のT₁状態の赤外スペクトルが測定できないことなどが今後の解明すべき課題となっている。

4. 水酸基の回転異性化と緩和

4.1 ヒドロキノン (HYQ)¹¹⁾

複数の回転異性体をもつ分子をマトリックス単離すると、急速に冷却凍結されることで、吹き付け時の温度における異性体分布比がマトリックス中でも保たれる。また、希ガスマトリックス中で熱的な反応が進行する障壁の高さは20 Kで6 kJ mol⁻¹以下である¹²⁾。HYQには二つの水酸基の向きによって、エネルギーの接近した二つの回転異性体、*cis*と*trans*が存在する。DFT計算の結果から*trans*がわずかに0.56 kJ mol⁻¹安定な構造であり、異性化障壁は10.8 kJ mol⁻¹である。そこで、吹き付け温度(320 K)でのボルツマン分布を考えると、マトリックス単離された試料には*cis*:*trans*=0.8:1程度存在することが予想される。また、異性化障壁が10 kJ mol⁻¹以上と計算されるHYQでは、熱的な異性化は起こらないと考えられる。ところが、マトリックス単離したHYQのIRスペクトルの振動バンドは*trans*だけで帰属でき、*cis*のバンドはほとんど見られなかった。図6に吹き付け直後の実測スペクトルと*cis*と*trans*の計算スペクトルを示す。実測スペクトルのバンドは分裂しているものも存在するが、すべて*trans*のみで帰属できる。

次に、この試料に紫外光を照射しながら測定したところ、光励起過渡種のバンドが現れた。光励起中に測定したスペクトルから光照射後を差し引いた光励起過渡種のスペ

図7 HYQの光励起中過渡種のスペクトルと計算スペクトル

クトルを図7に示す。実測と計算スペクトルとの比較から、この光励起過渡種は*cis*体のHYQであることがわかった。

光照射中に帰属できた*cis*のバンドをもとに、吹き付け直後のスペクトルを注意深く見直してみると、光照射前にもわずかに*cis*が存在していた。ここで、キセノンマトリックスを用いてマトリックスの温度を変化させてみたところ、温度が上昇するにつれて*cis*の相対バンド強度が増加し、*trans*が減少した。この強度変化はマトリックス温度の変化に対して可逆的に起こった。そこで、Van't Hoff式を用いてマトリックス中での異性体間のエンタルピー差(ΔH_{matrix})を求めた。マトリックス温度の逆数を横軸に、*trans*バンドに対する*cis*バンドの面積比を縦軸にとったプロットを図8に示す。近似直線の傾きから $\Delta H_{\text{matrix}} = 0.19 \pm 0.06$ kJ mol⁻¹と算出された。この値はDFT法で計算された気相でのエンタルピー差 $\Delta H_{\text{gas}} = 0.58$ kJ mol⁻¹よりも小さい。

HYQの異性化障壁が熱的な異性化を妨げるのには十分

図8 HYQの異性体のバンド面積比 (*cis/trans*) とマトリックス温度との関係図

高いにもかかわらず、暗闇中で *cis* から *trans* への異性化が進行する理由としては、トンネル効果による異性化が考えられる。しかしながら、気体におけるHYQの回転異性体間のトンネル現象はマイクロ波の実験結果から否定されている¹³⁾。そこで、HYQがマトリックス単離されることでトンネル効果による異性化が起きたと考えて、現在、次の異性化機構を考えている。

HYQの水素原子移動に関与する振動モードは水酸基のねじれ振動であり、図9のようなエネルギー曲面は非対称な二極小ポテンシャルを形成している。ねじれ振動の振動数は *trans* が 291 と 289 cm^{-1} であり、*cis* が 279 と 275 cm^{-1} と計算される。トンネル効果は二つの状態間のエネルギー準位が共鳴状態にあるときトンネル確率が飛躍的に増大することが知られている。HYQの場合、*trans* と *cis* のねじれ振動の準位は気相中では、 ΔH_{gas} 分のエネルギーを補正しても両者の準位間にエネルギー差が存在し共鳴効果は小さいと考えられる。ところが、マトリックス中では実験的に得られた $\Delta H_{\text{matrix}} = 0.19 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($16 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) を *cis* の振動準位に加えることで、*trans* と *cis* の水酸基ねじれ振動の準位がエネルギー的に同じ高さになり共鳴効果が大きくなる。このために、トンネル確率が増大して、異性化が進行したと考えられる。マトリックス中での相対的なエネルギー準位関係を表した水酸基の回転ポテンシャルを図9に示した。

異性体間のエンタルピー差が変化することは、不活性といわれる希ガスマトリックス中でもポテンシャルが変化することである。つまり、異性化障壁もまた計算値の 10.8 kJ mol^{-1} から 6 kJ mol^{-1} 以下になる可能性も否定はできない。そこで、分子内水素結合によって異性化障壁が約 20 kJ mol^{-1} にまで高くなるテトラクロロヒドロキノ

図9 マトリックス中でのHYQの水酸基回転ポテンシャル

異性体 I

異性体 II

異性体 III

図10 クロラニル酸の三種類の回転異性体構造

(TCHYQ) を用いて同様の実験を行った¹⁴⁾。TCHYQの場合にも、*cis* から *trans* への光異性化と暗闇での緩和が観測され、ここでの異性化もHYQと同じ異性化機構で説明ができる。

4.2 クロラニル酸¹⁵⁾

クロラニル酸の三種類の回転異性体を図10に示した。水酸基の水素原子が酸素原子と水素結合を形成したときの方が安定化エネルギーは大きく、異性体Iが最安定構造になる。異性体IIおよびIIIは異性体Iよりそれぞれ21.9, 40.3 kJ mol^{-1} 不安定な構造である。吹き付け直後のスペクトルには異性体Iしか観測できないが、光照射しながら測定することで、異性体IIのスペクトルを測定できた。光照射中に測定できた異性体IIは光照射後には測定できなかった。光励起中に測定したスペクトルと計算スペクトルを図11に示す。DFT計算の結果、異性体IIからIへの異性化障壁は30 kJ mol^{-1} 以上であり、この異性化もまた、トンネル効果によって反応が進行したと考えられる。

こうした、トンネル効果によると考えられている水酸基水素の異性化反応は蟻酸^{16,17)}や酢酸¹⁸⁾などのカルボン酸類でも報告されている。特に、Petterssonらはマトリックス単離した蟻酸の各振動状態を赤外レーザーで励起し、異性化障壁よりもエネルギーの低い位置にあるOH伸縮振動の準位を励起した場合にも、異性化が進行するから、この異

図11 クロラニル酸の光励起過渡種のスペクトルと計算スペクトル

性化反応がトンネル効果によって進行することを証明している。また、アセチルアセトン類でも光照射中にのみ観測される回転異性体が存在し、その光異性化機構はトンネル異性化を考えることで上手く解釈されている¹⁹⁾。

5. まとめと今後の展望

マトリックス単離赤外分光法と DFT 計算を用いることで、これまで振動解析や構造決定の難しかった T_1 状態の研究ができることを示した。より多くの分子の T_1 状態を測定する方法として、時間分解分光をマトリックス装置に組み合わせることが考えられる。また、一般に S_0 状態の振動数を精度良く再現できることが知られる DFT の B3LYP (あるいは他の) 汎関数でどこまで T_1 状態の振動数を再現できるのかを明らかにする必要がある。

低温希ガスマトリックス中では光誘起によって生成した異性体は光照射後も安定に存在すると長年考えられてきた。しかし、HYQ などの研究から、安定に存在し続けるはずの異性体も、他の異性体へ緩和する場合があることがわかってきた。これはすなわち、これまで実験的に見つかっていなかった回転異性体のスペクトルが光励起しながら測定することで得られる可能性があるということである。また、希ガス分子が合成されたことや²⁰⁾、今回紹介したマトリックス環境によるゲスト分子のポテンシャルの変化は、不活性と考えられてきた希ガスによる分子間相互作用の影響も無視できない場合があることを示唆している。

謝辞

本研究は東京農工大学生物システム応用科学研究科博士課程に在学中に行った研究の一部である。卒業研究当時からご指導くださいました中田宗隆教授に深く感謝いたします。また、研究を行う上でご助言、ご指導くださいました高柳正夫教授、工藤聡博士にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) S. Kudoh, M. Takayanagi, and M. Nakata: *J. Mol. Struct.* **475**, 253 (1999).
- 2) M. Nakata, S. Kudoh, M. Takayanagi, T. Ishibashi, and C. Kato: *J. Phys. Chem.* **104**, 11304 (2000).
- 3) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wang, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople: *Gaussian98*, Revision A.6 (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- 4) A. D. Becke: *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 5) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr: *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- 6) N. Akai, S. Kudoh, and M. Nakata: *Chem. Phys. Lett.* **371**, 655 (2003).
- 7) H. Hayashi and S. Nagakura: *Mol. Phys.* **19**, 45 (1970).
- 8) N. Akai, D. Negishi, S. Kudoh, M. Takayanagi, and M. Nakata: *J. Mol. Struct.* **688**, 177 (2004).
- 9) N. Akai, I. Miura, S. Kudoh, and M. Nakata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1927 (2003).
- 10) N. Akai, S. Kudoh, and M. Nakata: *Chem. Phys. Lett.* **392**, 480 (2004).
- 11) N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, and M. Nakata: *Chem. Phys. Lett.* **356**, 133 (2002).
- 12) A. J. Barnes: *J. Mol. Struct.* **113**, 161 (1984).
- 13) W. Caminati, S. Melandri, and L. B. Favero: *J. Chem. Phys.* **100**, 8569 (1994).
- 14) N. Akai, S. Kudoh, and M. Nakata: *J. Phys. Chem. A* **107**, 3655 (2003).
- 15) N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, and M. Nakata: *J. Phys. Chem. A* **106**, 11029 (2002).
- 16) M. Pettersson, E. M. S. Macoas, L. Khriachtchev, J. Lundell, R. Fausto, and M. Rasanen: *J. Chem. Phys.* **117**, 9095 (2002).
- 17) M. Pettersson, E. M. S. Macoas, L. Khriachtchev, R. Fausto, and M. Rasanen: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4058 (2003).
- 18) E. M. S. Macoas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, and M. Rasanen: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16188 (2003).
- 19) Y. Minoura, N. Nagashima, S. Kudoh, and M. Nakata: *J. Phys. Chem. A* **108**, 2353 (2004).
- 20) R. B. Gerber: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** (2004).

PROFILE

赤井伸行 広島大学 量子生命科学プロジェクト
研究センター 博士研究員 博士(学術)

〔略歴〕 2004年東京農工大学大学院生物システム
応用科学研究科博士後期課程修了, 同年4月よ
り現職. 〔専門〕 分子分光学, 光化学