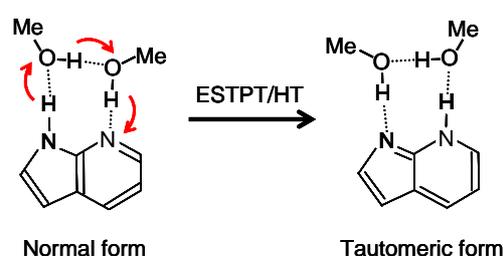


3B09

7-アザインドール溶媒和クラスターの多重プロトンリレー1 -内部エネルギーの増加に伴う振動モード選択性の消失-

(九大院理) ○井上尚美, 迫田憲治, 河本裕介, 関谷博

【序】近年, 生体分子間や水分子との間に形成される水素結合の役割が注目されている. なかでも, 水素結合ネットワークを介した多重プロトンリレーは, 生体分子の機能発現において重要な役割を果たしていることが指摘されている. 多重プロトンリレーに関与しない溶媒分子からの影響を取り除いた孤立気相中における水素結合クラスターの分光学的研究を行うことによ



スキーム1

って, 生体系や凝縮系における複雑な水素結合ネットワーク中での多重プロトンリレーのダイナミクスを分子レベルで明らかにするための基礎的な情報を得ることが出来る.

凝縮相における研究から, 7AIとプロトン性溶媒分子が環状の水素結合を形成することによって, 水素結合ネットワークに沿った励起状態多重プロトン/水素原子リレーが生じることが報告されている. 最近, 孤立気相中の7AI(CH₃OH)₂において, 励起状態3重プロトン/水素原子リレー (ESTPT/HT) が生じることが発見され (スキーム1), ESTPT/HT速度がS₁状態の励起された振動モードに依存することが示された [1,2]. しかしながら, ESTPT/HT速度の振動モード依存性について定量的な解析は行われていない. そこで, 本研究では, 重水素置換した7AI(CH₃OH)₂の電子スペクトルを測定することにより, 振動状態を選別した相対的なESTPT/HT速度を調べることによって, ESTPT/HT速度の振動モード依存性が内部エネルギーに依存してどのように変化するか調査した.

【実験】超音速ジェット冷却された7AI(CH₃OH)₂の質量選別共鳴2光子イオン化(RE2PI)スペクトル, 及び蛍光励起(FE)スペクトルを測定した. また, CH₃OHとCH₃ODの混合溶媒を用いることで, OH基及びNH基の水素原子を重水素置換した7AI(CH₃OH)₂-d_n (下付のnは重水素の数を表す)を生成させ, RE2PIスペクトル, 及びFEスペクトルの測定を行った.

【結果・考察】以前の研究から, 7AI(CH₃OH)₂-d₀のESTPT/HTは, 3本の水素結合が同位相で伸縮する分子間伸縮振動 (σ_1)を励起することによって加速されるため, RE2PIスペクトルにおける σ_1 モードのバンド強度が弱く観測されることが明らかとなっている[1]. 図1に, 量子化学計算(CIS/6-31++G**/6-31G*)によって得られた σ_1

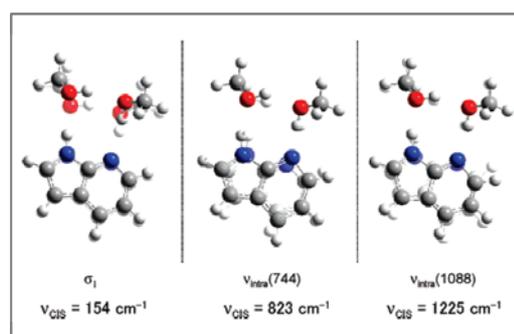


図1. 振動モード (CIS/6-31++G**/6-31G*)

モードを示す。7Al(CH₃OH)₂-d_nのRE2PIスペクトルでは、クラスターに導入された重水素数が多くなるに従って、0-0 遷移のバンド強度に対するσ₁モードの相対バンド強度が強くなる。このことは、ESTPT/HTがトンネル機構で生じるために、重水素置換によってESTPT/HT反応速度が減少していることを示している。図2に示す7Al(CH₃OH)₂-d₀と7Al(CH₃OH)₂-d₃のRE2PIスペクトルにおける相対バンド強度に関する解析から、S₁のゼロ点振動準位におけるESTPT/HT速度に対する各振電準位のESTPT/HT速度の相対比の下限(f_a^{low})を決定した(図3)。1σ₁及び2σ₁準位を励起すると、ESTPT/HTはそれぞれ、2.7、4.0倍加速されるのに対して、1σ₁と2σ₁準位の間に観測されるν₂/σ₃(またはν₃/σ₃)準位を励起しても、ESTPT/HTは殆ど加速されない($f_a^{\text{low}} = 1.1$)。

以上の結果は、低エネルギー領域(<~600cm⁻¹)

では、σ₁モードを励起することによって

ESTPT/HTが選択的に加速されることを明確に

示している。一方、744cm⁻¹ (ν_{intra}(744))と925cm⁻¹

(ν_{intra}(744)+1σ₁)に観測される振電バンドを励起すると、ESTPT/HTはそれぞれ、4.4、5.0倍に

加速される。ν_{intra}(744)モードは、ESTPT/HT反応座標に沿った振動の変位成分をほとんど持た

ないにもかかわらず(図1)、 f_a^{low} の値は、1σ₁に

おける値よりも大きい。ところが、ν_{intra}(744)+1σ₁モードは、σ₁モードを含むにもかかわらず、 f_a^{low} の値は、ν_{intra}(744)における f_a^{low} の値の1.1倍

である。この結果は、高エネルギー領域(>~600cm⁻¹)において、ESTPT/HT速度の振動モード

依存性が消失していることを示している。ν_{intra}(744)に励起した場合、σ₁モードを含む等エネ

ルギー準位にIVRが生じるため、ν_{intra}(744)モードから直接、ESTPT/HTが生じるのではなく、IVR

によって再分配された準位からESTPT/HTが進行すると考えられる。また、ν_{intra}(744)+1σ₁にお

いても、IVRが生じた結果、最初に励起した準位の記憶が失われるため、σ₁モードに対する振動

モード依存性が消失すると考えられる。以上の

解析から、内部エネルギーの増加に伴って、ESTPT/HTが、振動モード選択的な反応から統計

的な反応に変化することが分かった。

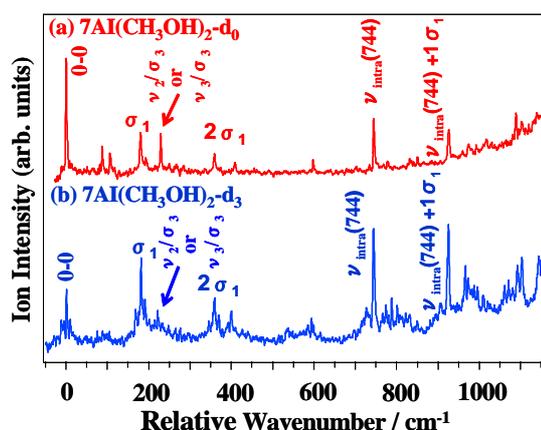


図2. (a) 7Al(CH₃OH)₂-d₀のRE2PIスペクトル
(b) 7Al(CH₃OH)₂-d₃のRE2PIスペクトル

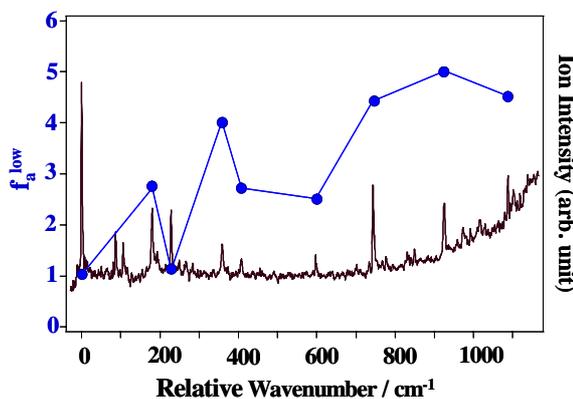


図3. f_a^{low} と7Al(CH₃OH)₂-d₀のRE2PIスペクトル

f_a^{low} はS₁のゼロ点振動準位のESTPT/HT速度に対する各振電準位のESTPT/HT速度の相対比の下限。

【参考文献】 [1] K. Sakota, et. al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 435, 1. [2] K. Sakota, et. al. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4596.