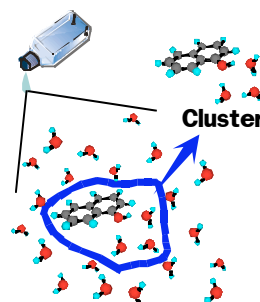


クラスター内反応の時間分解赤外分光

(東工大・資源研) ○藤井正明

【序】複数の原子・分子が集合したクラスターは超音速ジェットレーザー分光の初期から発展し続けているトピックスである。フラーレン・金属クラスターに代表されるようにクラスターは新機能を発現する物質・ナノ材料であるが、溶質・溶媒分子で構成される溶媒和クラスターは溶液の部分系と見なすことができる。このクラスターの中で反応が起きると反応に関係する分子数も初期の配向も特定できることからいわば理想的な反応ビーカーの様なものを見なすことができる。



溶媒和クラスターの構造は赤外-紫外二重共鳴分光法によりクラスターのサイズ別に赤外スペクトルが測定可能となり、これを量子化学計算と比較することで溶媒の配向、構造決定が可能である。これを元に考えると、光化学反応を起こすクラスターに対して赤外スペクトルの超高速時間変化を測定できるなら、まるで映画のコマ送りの様に化学反応が進行する様子を可視化できるのではないだろうか。分子振動を分離できる波長分解能を保てる時間分解能はピコ秒台であるが、分子振動の時間変化という分子構造に直結したスペクトルが変化する様子は反応を直感的に理解できるポテンシャルがあり、光源の扱いはフェムト秒レーザーより遥かに難しくとも魅力的である。この着想のもと、我々は芳香族酸の溶媒和クラスターにおける水素原子移動反応と芳香族クラスターのイオン化誘起異性化反応に対する時間分解赤外分光を進めてきた。ここでは水素結合クラスターにおける励起状態水素原子移動反応に関して講演する。

【励起状態水素原子移動反応】フェノール、ナフトールなど芳香環を含む酸は電子励起状態に励起されると強酸に変化し、プロトンを放出する酸解離を起こすと言われてきた。この励起状態プロトン移動反応(Excited State Proton Transfer ; ESPT)のメカニズムを明らかにするために、溶媒分子の数や配向を特定できる溶媒和クラスターに対し多光子イオン化質量スペクトル、蛍光励起スペクトルなどさまざまなレーザー分光法が適用され、ナフトール溶媒和クラスターに対しては溶媒の水分子30個以上、アンモニア分子4個以上でESPTが起こるといった結果が報告されている。一方、全く同じ観点でフェノール・アンモニア水素結合クラスターも詳細な研究が行われてきたが、質量選別したREMPIスペクトルが S_1 電子励起状態に対してブロードな構造しか与えず、測定によって異なる寿命が報告されるなど不明瞭な結果しか報告されてこなかった。パリ大南校のC. Jouvet, C. Dedonder-Lardeuxらはフェノール・アンモニアクラスターに対して2波長レーザーイオン化による質量スペクトルを測定し、 S_1 状態から長寿命の中性生成物が生じていることを発見し、水素原子付加アンモニアクラスター $\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ が生成していると結論した[1]。即ち $[\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n]^* \rightarrow \text{PhO}\cdot + \cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ である。これは、酸であるにもかかわらず-OH基がラジカル開裂する反応チャンネルが存在することを意味する。

我々はこの反応に対し3台のレーザーを用いるUV-IR-UV ion dip 分光法を開発して適用し(図1)、反応生成物の赤外スペクトル及び近赤外電子スペクトルの測定に初めて成功した[2]。測定したスペクトルは純アンモニアクラスターの光解離から生じた水素原子付加アンモニアクラスター[3]と一致しており、酸性OH基のラジカル開裂による励起状態水素移動反応(Excited State Hydrogen Transfer; ESHT)が存在することを実証した。さらにこの分光法をピコ秒赤外、紫外波長可変レーザーを用いて実行しピコ秒時間分解赤外スペクトルの測定に成功し、反応寿命23psにとどまらず準安定生成物NH₄-NH₃-NH₃が選択的に生成し、安定生成物NH₃-NH₄-NH₃へと水素移動反応が連動することを発見した(図2)[4]。

ESHTはOH結合に対して解離性の $\pi\sigma^*$ 状態が溶媒和により安定化してS₁ $\pi\pi^*$ 状態と擬交差し、ラジカル開裂のチャンネルが開くためと説明されている[5]。 $\pi\sigma^*$ 状態は芳香環とOH, NH基を含む分子で普遍的に存在するため、ESHTは極めて一般的な反応であり、生体関連分子を含む種々な分子の光化学でESHTが見出されている。特に最近では生体機能を担う重要部位(ビルディングブロック)の光損傷との関係が指摘されており、生物は進化の過程で光損傷を避けうる分子をビルディングブロックとしたのではないかと指摘もある。従って分子クラスターに於てESHTの素過程を詳細に調べつつ、高次機能を有する生体機能ビルディングブロックの光化学に発展させる事も重要と考えられる。講演ではピコ秒時間分解分光で明らかになったESHT反応機構を論じる。

【謝辞】本研究は東工大資源研・石内俊一助教、宮崎充彦助教、酒井誠准教授との共同研究であり、理論面では首都大橋本健朗准教授、青山学院大大極光太博士の助力を得た。ここに深く感謝する。

【参考文献】[1] JCP 1999, 111, 10747; PCCP. 2000, 2, 893.[2] Europ. Phys. J. D. 1999, 9, 309.; JPCA 2002, 106, 5242. [3] JCP 2002, 117, 7077; ibid. 2002, 117, 7083.; ibid. 2004, 120, 3215.[4] JCP 2007, 127, 234304 [5] PCCP 2002, 4, 1093. Science 2003, 302, 1693.

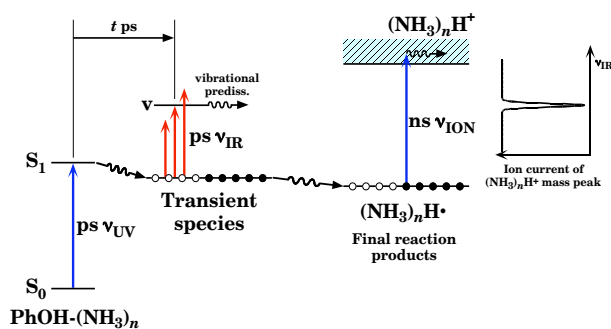


図1 UV-IR-UV ion dip 分光法の原理。 ν_{UV} によりESHT反応を開始させ最終生成物NH₄(NH₃)_{n-1}を ν_{ION} でイオン化する。イオン量をモニターしながら赤外レーザー ν_{IR} を照射して波長掃引すると反応中間体の赤外スペクトルが得られる。

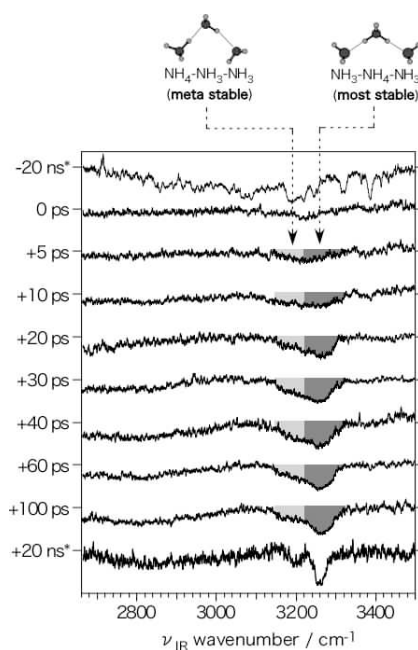


図2 ピコ秒時間分解UV-IR-UV ion dip スペクトル。準安定生成物NH₄-NH₃-NH₃と差異安定生成物NH₃-NH₄-NH₃のNH振動が分離されており、時間発展が異なる事が分かる。