

## クラスタの構造と反応ダイナミックス

(神大院・理) 富宅喜代一

【序】 気相クラスタの研究は、レーザー分光技術の進歩とともに、過去30年間に非常に大きく進展してきている。この間に少数多体系としてのクラスタ固有の特性の解明と新しい物性・反応性の発現を目指した研究や、液相や固相と孤立分子の中間相の観点から凝集相との橋渡しを意図した研究が行われてきた。特に、溶液の微視的モデルという視点から、溶媒和や溶解過程等の溶液の種々の問題との接点で多くの研究が進められてきている。この過程でスタティックな溶媒効果、特に溶媒和構造と溶媒和エネルギーについては、クラスタ研究の初期から第一溶媒和圏の多くの情報が蓄積されてきた。これらの情報は溶液化学の精密解析に大きく寄与してきたと考えられる。

他方、溶媒和の動的な側面、特に溶媒和構造の揺らぎや反応への寄与は、溶液化学の重要課題となっている。この揺らぎや反応の動的溶媒和の微視的な解明においても、サイズをパラメーターとしたクラスタによる気相からのアプローチが期待される。しかし、従来の多くの研究はマイクロカノニカルな環境で行われ、温度の制御や熱平衡状態下での研究は非常に限られてきた。上記の問題に立ち入るために、動的分光手法とともに温度可変分光法や大きなサイズのクラスタの新しい強力な構造解析法の導入が不可欠となる。

以上の観点から、ここではクラスタ反応のダイナミックスと構造異性化に関連して、 $\text{NH}_4$ ラジカルの生成過程と温度可変分光を用いたジペプチドのプロトン効果および溶媒和や温度変化に伴う構造異性化について述べる。

【実験】  $\text{NH}_4$ を含むクラスタはアンモニア及びアルキルアミンクラスタの光解離により生成した。クラスタ内でのラジカルの生成過程は、Ti-サファイアレーザー励起フェムト秒光パルスを用いたポンププローブ法により調べた。また、ペプチド等の生体分子を含むクラスタを生成するために、電気スプレーイオン化法を導入した。クラスタの極低温冷却と温度可変分光を実現するために、He冷凍機に直結した多極子イオントラップを製作し、四重極質量フィルターを組み合わせた光解離分光装置を開発した。

## 【結果と考察】

(1) クラスタ内での  $\text{NH}_4$ ラジカルの生成ダイナミックス

$\text{NH}_4$ は $\text{NH}_3$ にH原子が緩く捕捉されたラジカルであり、アルカリ原子と等電子構造を有する。このため電子とH原子が緩く結合し、環境に応じて電子構造が大きく変化するために、クラスタのダイナミックスを調べる上で格好の対象となる。また、このラジカルは、水素原子移動反応やポリペプチドイオンの電子再結合反応の中間体として重要な役割を果たすことが知られるようになってきている。ここでは、アンモニアの光解離で生成するH原子がク

ラスタ内では捕捉され、 $\text{NH}_4$  ラジカルが生成する過程をフェムト秒レーザーにより実時間で観測し、時間発展を速度論モデルで詳細に解析した。

## (2) 生体分子の温度可変分光と構造異性化

アミノ酸の中で最も低い励起状態を有するトリプトファン(Trp)はタンパク質の構造や機能を調べるためのプローブ分子とされ、その励起状態の特性は溶液中で非常に詳しく研究されてきている。本研究ではこの特性を気相でさらに詳しく調べるために、Trp を含むジペプチドとその溶媒和クラスターに注目し、温度可変光解離分光法を用いた  $S_1 - S_0$  遷移の電子スペクトルの測定を行った。この結果、Trp の電子状態に与えるプロトン効果とジペプチドの溶媒和や温度変化に伴う構造異性化を見出した。

図 1a は、He 気体との衝突で 20 K に冷却された  $\text{TrpH}^+$  の  $S_1 - S_0$  遷移の 0-0 帯のスペクトルを示す。ピーク位置は中性の Trp とほとんど変わらないが、スペクトル幅は  $235 \text{ cm}^{-1}$  と非常に幅広く、気相固有の電子状態に由来する早い緩和過程の関与が伺える。この遷移は、2 個の水やメタノールの溶媒和により非常にシャープ (数  $\text{cm}^{-1}$  以下) になり振電帯を伴ったスペクトルに激変する。 $\text{TrpH}^+$  ではプロトン付加によるスペクトルシフトは見られないが、 $\text{Ala-TrpH}^+$  で大きなシフトが初めて見出された (図 1b)。 $\text{Ala-TrpH}^+$  では分子内自由度のより高く、Ala-N 末端のプロトンがインドール環により近接するため、約  $2000 \text{ cm}^{-1}$  赤方シフトし、数種の異性体の存在も確認される。また図 1c に示すように、メタノールの溶媒和により  $35000 \text{ cm}^{-1}$  にピークをもつ異性体の分布が非常に強くなり、溶媒和で構造変化が誘起されることを示している。

講演ではこれらの研究成果の詳細について述べるとともに、今後の展望について触れる。

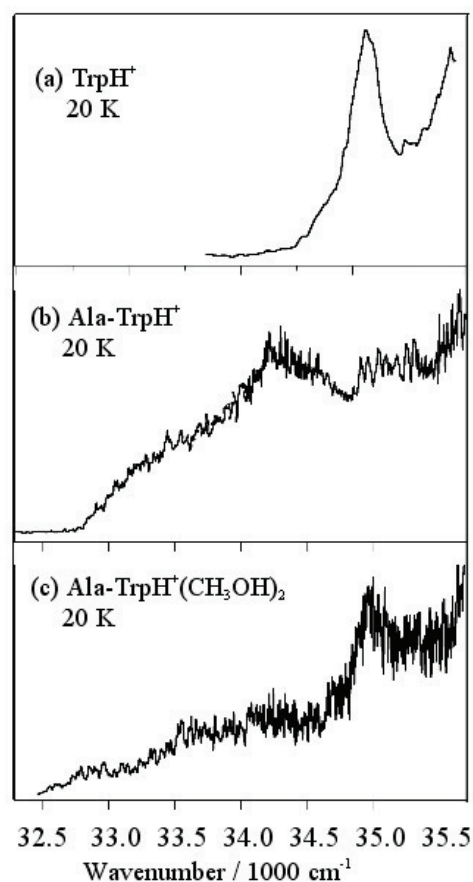


図 1  $\text{TrpH}^+$ 、 $\text{Ala-TrpH}^+$  と溶媒和クラスターの光解離スペクトル

(参考文献) N. Okai, et al., *J. Phys. Chem. A* 108, 727 (2004). N. Okai, et al., *Chem. Phys. Lett.* 386, 442 (2004). Y. Yamada, et al., *Chem. Phys. Lett.* 459, 65 (2008). Y. Yamada, et al., *J. Phys. Chem. A*, 113, 2734 (2009). S. Nonose, et al., *Europ. Phys. J. D.*, 34, 315 (2005). A. Fujihara, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1457 (2008). A. Fujihara, et al. *J. Phys. Chem. A*, 113, 8169 (2009).