

3A02

PhOH-Ar (1:1) クラスターのピコ秒時間分解赤外分光スペクトル —光イオン化誘起異性化反応の実時間観測とメカニズム—

(東工大資源研¹、東京理科大・理²) ○坂田有梨¹、中村崇志²、宮崎充彦¹、石内俊一¹、酒井誠¹、築山光一²、藤井正明¹

【序】フェノール・アルゴン (PhOH-Ar) (1:1) クラスターは図 1 に示したように Ar 原子がベンゼン環の π 電子雲と OH 結合の先という異なる結合サイトに結合できることが知られている。これらはそれぞれ分散力と水素結合という異なる分子間相互作用により結合を形成するため、分子間相互作用自体の研究だけでなく、それらの間の競合について研究できる最小のモデル系である。

PhOH-Ar (1:n) クラスターの構造は $S_1 \leftarrow S_0$ origin バンドやイオン化ポテンシャルのシフトが可成的であること[1]と ZEKE 光電子スペクトルで観測された分子間振動の解析から S_0 , S_1 , カチオン全ての状態で Ar が芳香環に結合した π 型構造であるとされていた[2, 3]。特に決定的なのは、赤外分光の結果、PhOH-Ar (1:n) の OH 伸縮振動がいずれの状態でも単量体からシフトしない事であり、全ての電子状態で OH 基に希ガスの摂動のない π 型構造と結論した[4]。

ところが、2000 年に Dopfer らが電子衝撃イオン化法を用いて生成した PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンの IR スペクトルを測定したところ、図 1 (a) に示すように単量体の OH 伸縮振動 (3537 cm^{-1}) よりも低波数側にシフトした 3464 cm^{-1} にブロードなバンドが強く観測されることを発見した[5-7]。このバンドはその振動数から Ar が OH に水素結合した H 型構造のカチオンに由来すると帰属された。電子衝撃イオン化法では図 2 の右側に示すように PhOH モノマーをイオン化した後 Ar による jet 冷却でクラスターを生成するため、最安定構造のクラスターが優先的に生成される。つまり、イオン状態においては π 型ではなく H 型が最安定であることが明らかとなった。以前の研究は図 2 の左側に示すように中性状態の π 型クラスターを Franck-Condon 原理に従って光励起していたため、準安定の π 型のみが観測されたと考えられた。これはカチオンにおいて π 型から H 型への異性化が起きる可能性があることを意味する。このことを念頭に PhOH-Ar (1:n) の IR スペクトルを再度精査すると (図 1 (b))、 π 型の 3537 cm^{-1} よりも低波数側の 3492 cm^{-1} にブロードのバンドが観測されることがわかってきた。

実際に我々は PhOH-Ar (1:2) クラスターがレーザーイオン化により、 π 型から H 型へ数ピコ秒で完全に異性化することをピコ秒時間分解分光により実証した[8]。また、PhOH-Kr (1:1)

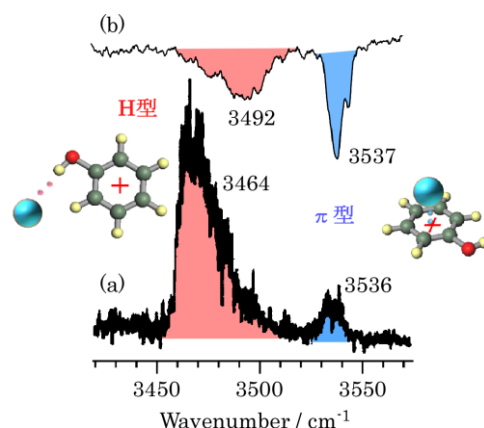


図 1 PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンの赤外スペクトル (a) 電子衝撃イオン化法で生成した IR 解離スペクトル[7]、(b) 中性 π 型クラスターをレーザーで垂直光イオン化して生成した IR dip スペクトル

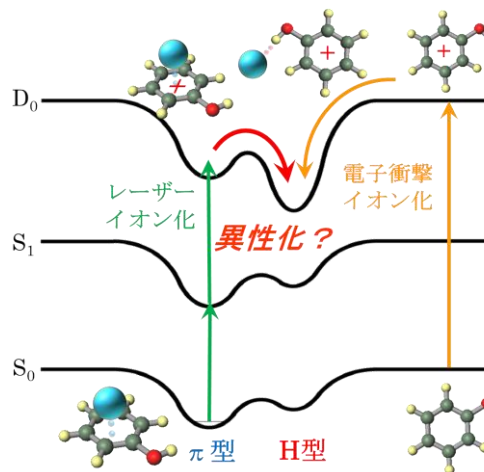


図 2 PhOH-Ar (1:1) クラスターの各電子状態のポテンシャル

クラスターカチオンについてもピコ秒時間分解赤外スペクトルを測定し[9]、PhOH-Ar (1:2) クラスターカチオンとは異なり π 型と H 型構造間の平衡反応になることを明らかにした。

しかし、最も単純で議論の根幹をなすべき PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンについては未だに時間分解分光は適用されておらず、 π 、H 型間の異性化反応も確定していない。これは H 型のバンド強度が弱い上に π 型からのシフトが小さいため、H 型が異性化によるものかどうか確定的することができなかつたためである。そこで本研究ではクラスターの生成条件など実験条件を確立し、PhOH-Ar (1:1) クラスターに対するピコ秒時間分解赤外分光を初めて実現することに成功した。これにより π 型から H 型への異性化を実証したので報告する。

【実験】図 3 にピコ秒時間分解赤外分光の原理を示す。超音速分子線中の PhOH-Ar クラスターを、ピコ秒紫外レーザーを用いてイオン化し、そのイオン強度をモニターする。イオン化後、適当な遅延時間をおいてピコ秒波長可変赤外レーザーを照射し、OH 伸縮振動領域を波長掃引する。赤外吸収が生じるとクラスターの振動前期解離により、モニターしているクラスターイオン量が減少するため、赤外吸収を信号強度の減少として検出できる。遅延時間を変えて時間分解赤外スペクトルを測定することで、光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。また、各構造の時間発展を調べるために、赤外光を π 型と H 型の OH 伸縮振動の共鳴波長に固定し、イオン化光と赤外光の遅延時間を変化させることによってその強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】図 4 に得られた PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンのピコ秒時間分解赤外スペクトルを示す。イオン化前 4 ps のスペクトルにはバンドは見られないが、イオン化後 3 ps のスペクトルには PhOH モノマーカチオンと同じ 3537 cm^{-1} に OH 伸縮振動が観測され、クラスターはイオン化直後全て π 型構造を取っていることが確認できる。一方、時間が経つにつれて徐々に π 型のバンドよりも低波数側の 3493 cm^{-1} に H 型のバンドが現れるのが確認できる。よって、PhOH-Ar (1:1) クラスターは光イオン化後 π 型構造から徐々に H 型構造へと異性化することが確かめられた。しかしながら、 π 型のバンドは完全には消滅せず、 π 型、H 型のバンド強度比は $\Delta t \sim 50\text{ ps}$ 以後は一定となった。これはすべての π 型構造の PhOH-Ar (1:1) クラスターが最安定である H 型構造に異性化するわけではなく、 π 型への戻り反応が起きていることを意味する。発表では、反応の時定数を含め、反応機構について議論する。

【参考文献】 [1] N. Gonohe *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3642 (1985) [2] X. Zhang and J. L. Knee, *Faraday Discuss.*, **97**, 299 (1994) [3] C. E. H. Dessent *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 103 (1999) [4] A. Fujii *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11125 (1999) [5] N. Solcà, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 354 (2000) [6] N. Solcà, and O. Dopfer, *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 241 (2001) [7] N. Solcà, and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5637 (2001) [8] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114307 (2007) [9] M. Miyazaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2744 (2011)

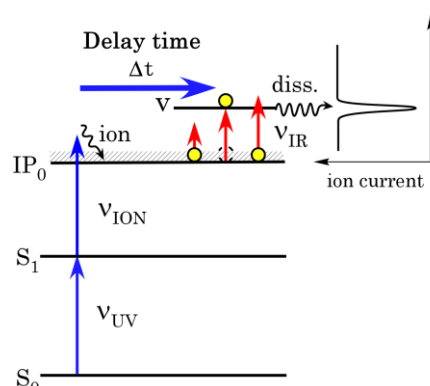


図 3 ピコ秒時間分解赤外分光の励起スキーム

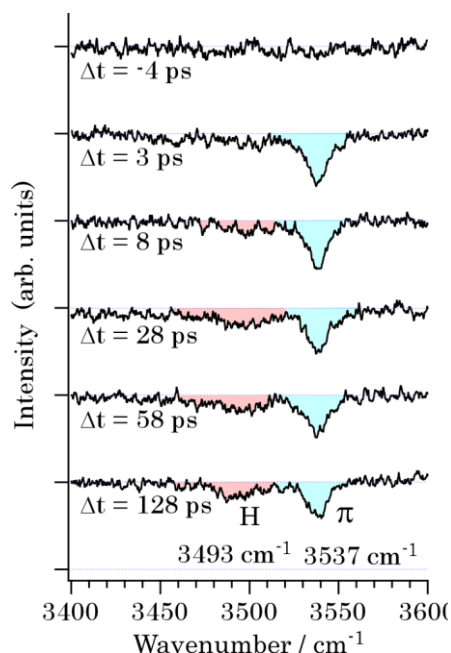


図 4 PhOH-Ar クラスターカチオンのピコ秒時間分解赤外スペクトル。 Δt はイオン化光と赤外光との遅延時間を示す。

ピコ秒時間分解赤外分光による Phenol-(NH₃)₄ クラスターの

励起状態水素移動反応ダイナミクスの実時間観測

(東工大・資源研)

○小原隆平、宮崎充彦、石内俊一、酒井誠、藤井正明

【序】 フェノール-アンモニア (PhOH-(NH₃)_n) クラスターは、長年、光励起反応でプロトン移動が起きると考えられてきた。しかし実際には、水酸基がラジカル解裂し水素原子が溶媒へと移動する励起状態水素移動 (ESHT) 反応が生じることが明らかとなり[1][2]、盛んに研究が行われるようになってきている。理論計算から ESHT 反応は、 $\pi\pi^*$ 状態と解離性の $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態の円錐交差を通り、 $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態に乗り移りが生じることによってフェノールの OH 基の水素が解離すると考えられている[3]。PhOH-(NH₃)_nクラスターでは溶媒和によって $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態が大きく安定化されるため、反応障壁が低下し、反応性が上がるとされている。一方で、水素原子が溶媒側へ移動するまでのメカニズムについては、いまだ十分な理解が得られていない。これまでに、このプロセスには電子とプロトンが同時に移動、つまり文字通り水素原子が移動する協奏的反應の他に、電子とプロトンが順次移動する段階的反應の 2 通りが提案されている[3]。我々は両者の違いを明らかにするために ESHT 反応生成物の電子遷移、振動遷移の時間発展に注目して研究を行ってきた。水素移動によって移動する電子はアンモニアの最低空軌道である 3s 軌道に入り、その 3s 電子は近赤外領域に強い 3p-3s Rydberg 遷移を持つ。一方、ESHT 反応生成物・H(NH₃)_nラジカルは赤外領域に非常に強い吸収を持つことがわかっている。すなわち、PhOH-(NH₃)_nクラスターの反応生成物において、近赤外 (NIR) 領域の吸収の出現は電子移動を意味し、赤外 (IR) 領域の N-H 伸縮振動遷移の吸収の出現は水素原子移動の完了による生成物・H(NH₃)_nラジカルの生成を意味する。従って、この両領域での吸収の時間発展が等しければ協奏的、異なれば段階的な機構で ESHT 反応が進行すると考えられる。これまでに我々は PhOH-(NH₃)₃クラスター[4]および PhOH-(NH₃)₅クラスター[5]で実験的な検証を行っており、 $n=3$ では協奏的反應、 $n=5$ では段階的反應と結論している。

本研究では、両者の間に位置する PhOH-(NH₃)₄ クラスターに対しピコ秒時間分解赤外分光を適用して、ESHT 反応生成物である・H(NH₃)₄ラジカルの電子遷移および N-H 伸縮振動遷移の実時間観測を行ない、反応機構がクラスターサイズによりどのように変化するかについて調べることを目的とした。

【実験】 図 1 にピコ秒時間分解 UV-IR(NIR)-UV Dip 分光法の励起スキームを示す。まずピコ秒紫外レーザーで PhOH-(NH₃)₄ クラスターを励起し (UV_{exc.}= 35570.4 cm⁻¹)、ESHT 反応を開始させる。ESHT 反応開始 200 ns 後に、反応生成物・H(NH₃)₄ラジカルを YAG レーザーの三倍波 (UV_{ion.}= 28161 cm⁻¹) でイオン化し、その強度をモニターしておく。光励起後遅延時間 (Δt) をおいて、クラスターの遷移に共鳴する NIR 光 (6000 cm⁻¹~11000 cm⁻¹) ま

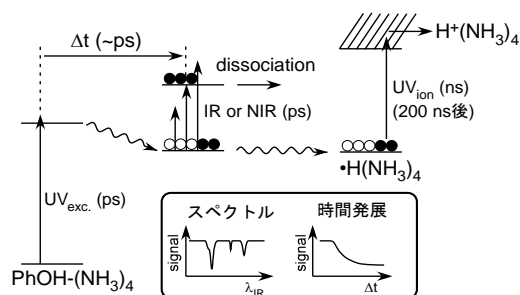


図 1 ピコ秒時間分解 UV-IR(NIR)-UV Dip 分光法原理図

たは IR 光 ($3000\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) を照射すると、光励起により $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの解離が生じる。解離する量は IR 光照射前までに反応を起こしている励起状態のポピュレーションに比例するため、 Δt を変化させながらイオン量をモニターすることで、反応生成物の実時間変化をイオン信号の減少量として観測できる。一方、遅延時間 Δt を固定し、IR 光を波長掃引すれば、時間分解赤外スペクトルを得ることができる。

【結果・考察】 図 2 に $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタを励起して生成する $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの (a) N-H 伸縮振動遷移 (3250 cm^{-1}) および、(b) 電子遷移 (11000 cm^{-1}) をプローブした吸収強度の時間変化を示す。 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの基底状態はフェノールの OH 基と 4 つのアモニアの NH が環状に連なった構造である。そのため $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応では垂直遷移によって、図 3 に示した Chain 構造の反応生成物が、最初に生成すると期待される。(b) のプローブ波長はこの Chain 構造の 3p-3s Rydberg 遷移振動数に相当する。単一指数関数を用いて見積もった立ち上がり時間はおよそ (a) 33 ps、(b) 8.2 ps となり、図からも明らかなように (b) 電子遷移での立ち上がりが、(a) N-H 伸縮振動遷移での立ち上がり比べて速くなっていることがわかる。N-H 伸縮振動遷移は、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルが形成されて初めて観測されるはずであり、(b) でのプローブ波長が $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの Chain 構造の 3p-3s Rydberg 遷移の吸収を反映しているとすれば、両者の立ち上がりは一致するはずである。つまり、(b) の電子遷移でプローブされた中間体は、最終生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルではない。従って、 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応は、 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_5$ クラスタと同じく、まず PhOH 分子の電子が速い時間で NH_3 側に移動し Rydberg 型の電子遷移を与える中間状態が生成した後、プロトンが移動しラジカルが形成されるという段階的な反応機構 (図 4) であると結論した。 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルには最安定構造である $\text{C}3\text{v}$ 構造を含め 4 つの異性体があり、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの異性化も考慮する必要がある。講演ではそれらを含めた詳細な反応メカニズムおよびサイズ依存性も合わせて議論する予定である。

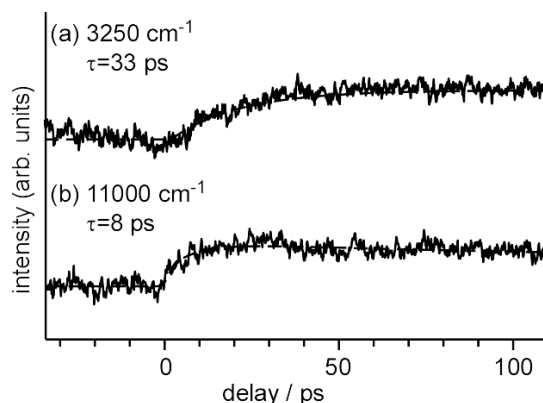


図 2 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの光吸収強度の時間発展 ((a) N-H 伸縮振動遷移、(b) 電子遷移)。プローブ波数と立ち上がり時定数 τ を合わせて示す。

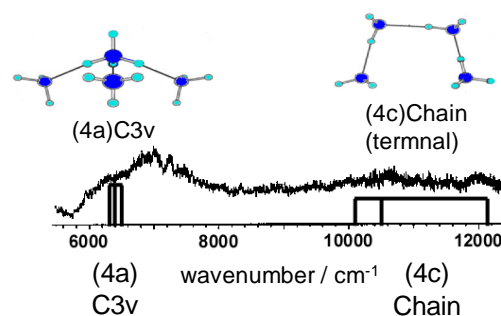


図 3 (上) $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの異性体、(下) $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの電子スペクトルとそれらの吸収が予想される領域を示す。

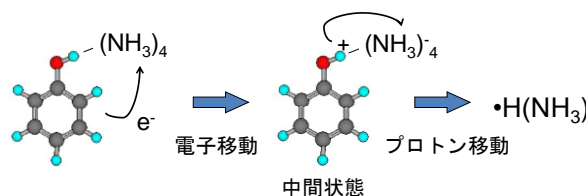


図 4 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応機構

- [1]G. A. Pino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 10747. [2]S. Ishiuchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 87. [3]A. L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Phys.* **2002**, 4 1093. [4]S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234304. [5]宮崎、小原、石内、酒井、藤井 第 4 回分子科学討論会 1A14 (大阪) **2010**

3A04

ピコ秒 pump-probe 分光による Methyl-4-hydroxy cinnamate と その水和クラスターの無輻射緩和ダイナミクスの研究

(広島大院・理¹、分子科学研究所²) 江幡 孝之¹、○島田 大樹¹、日下 良二¹、
井口 佳也¹、江原 正博²

【序】 Methyl-4-hydroxy cinnamate (OMpCA) は PYP の光誘起シ
ストランス異性化のモデル分子として様々な研究がなされて
いるが、現在においても光誘起後の異性化につながる無輻射過
程は実験的にも理論的にもよくわかっていない。本研究では超
音速分子線中で OMpCA と 1:1 水和クラスターの S_1 励起状態に
おける寿命の測定をピコ秒 pump-probe 法で行い、励起状態の無
輻射過程と電子状態に関する研究を行なった。

【実験】 加熱した試料気体とキャリアガスの混合ガスをパルス
ノズルで真空チャンバー内に導入し、超音速分子線とした。ナ
ノ秒とピコ秒のレーザーを用いて OMpCA と 1:1 水和クラスタ
ーの S_1 - S_0 共鳴 2 光子イオン化(R2PI)スペクトルを測定した。
またピコ秒レーザーによる pump-probe 分光法を用いて寿命の
測定を行った。図 2 に pump-probe 分光のスキームを示す。 ν_1
は S_1 の振電バンドを選び、またイオン化光 ν_2 はモノマーでは
 32590cm^{-1} 、水和クラスターでは 31790cm^{-1} に固定して遅延時
間を変え信号の時間変化を測定した。解析はレーザー幅を 12ps と
してコンボリューション法により行なった。また S_1 状態付近の電子状態計算を
SAC-CI/D95(d)+diffuse により行なった。

【結果・考察】 1、 S_1 - S_0 R2PI スペクトル

図 3 に OMpCA と OMpCA-H₂O(1:1)クラスターのナ
ノ秒とピコ秒レーザーでそれぞれ測定した R2PI ス
ペクトルを示す。モノマーにおける s-cis と s-trans
の帰属は Smolarek らの研究に基づいて行った¹。モ
ノマーにおいてはどちらも幅を持ったバンドが観測
される。一方 1:1 水和クラスターでは、ナノ秒レー
ザーで測定したスペクトルがよりシャープに観測さ
れる。この理由としてはナノ秒レーザーの分解能
(0.5cm^{-1})がピコ秒レーザーの分解能(5cm^{-1})よりも大
きく、また水和クラスターになると寿命が長くなる
ためである。Smolarek からもナノ秒による S_1 - S_0 スペ
クトルの幅の測定からモノマーの寿命がピコ秒程度
で、水分子とフェノール OH 部位で 1:1 水素結合クラスターを形成すると寿命が長くなることを
報告している。

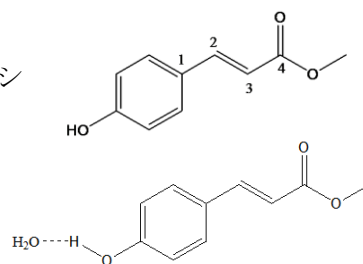


図 1 OMpCA と 1:1 水和
クラスターの構造

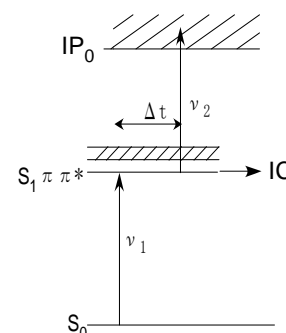


図 2 pump-probe 法のスキーム

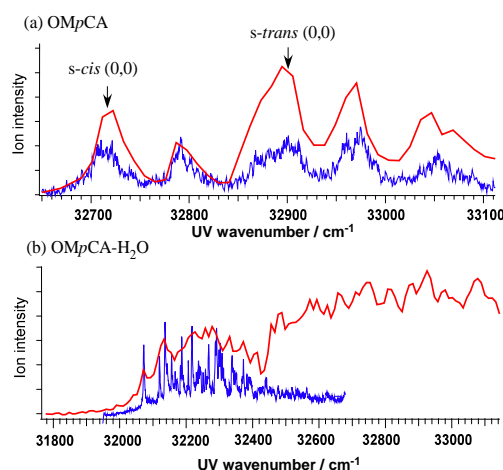


図 3 OMpCA と 1:1 水和クラスターの R2PI
スペクトル 赤：ピコ秒 青：ナノ秒

2、寿命測定

OMpCA のモノマーにおける寿命測定結果を図 4 に示す。モノマーでは s-cis と s-trans のバンドオリジンで寿命はそれぞれ 6ps と 9ps となり、バンド幅から見積もられた値とおおよそ一致している。

次に OMpCA と水分子の 1:1 クラスターのタイムプロファイルの一部を示す。バンドオリジンで励起すると寿命が 930ps とモノマーと比べて 2 桁ほど長くなっている。このことは R2PI スペクトルから得られた実験事実とも一致する。余剰エネルギーを大きくしていくと以下の式で示すような 2 成分の減衰曲線を示すようになることが分かった。

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

速い成分は余剰エネルギーが 220cm^{-1} 以上で現れ、エネルギー増加とともに短くなり 400cm^{-1} 以上になると 10ps 以下となる。一方遅い成分はエネルギー増加とともに緩やかに短くなっていく。 32920cm^{-1} で励起すると 10ps の短い成分のみとなる。モノマーの S_1 状態が短いのは近くに存在する $n\pi^*$ 状態との相互作用による無輻射失活によるものだと考えられる。一方フェノール部位に水分子がついた水素結合クラスターでは $\pi\pi^*$ 状態が安定化して $n\pi^*$ 状態とのエネルギーが広がるために寿命が長くなると考えられる。

【計算結果】 OMpCA は MP2 および DFT(B3LYP,M06-2X) で構造最適化を行ない、SAC-CI/D95(d)+diffuse でエネルギー計算を行なった。まず平面構造において 3 つの電子励起状態 $S_1(\pi\pi^*)$, $S_2(\pi\pi^*)$, $S_3(n\pi^*)$ が存在することが分かった。次にモノマーで二面角 ϕ_{1234} 周りに回転させて計算を行なった。すると S_1 状態は二面角が大きくなるにしたがってエネルギーが小さくなっていき、一方基底状態では逆にエネルギーが大きくなっていく。しかしその他の励起状態におけるエネルギー準位には大きな変化が見られず、このエネルギー構造では最低 $\pi\pi^*$ 状態と $n\pi^*$ 状態の相互作用は見られない。水和クラスターについては現在計算中である。

【参考文献】 (1) Smolarek, S.; Vdovin, A.; Tan, E. M. M.; de Groot, M.; Buma, W. J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4393-4399.

(2) de Groot, M.; Gromov E. V.; Koppel, H.; Buma, W. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4427-4434

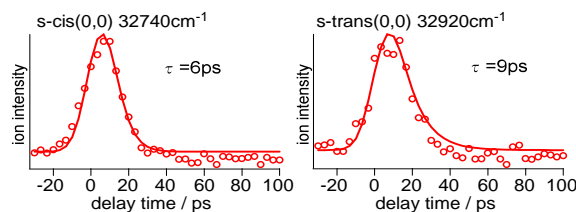


図 4 OMpCA の減衰曲線

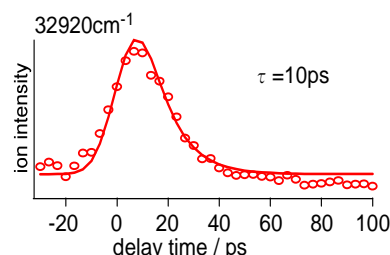
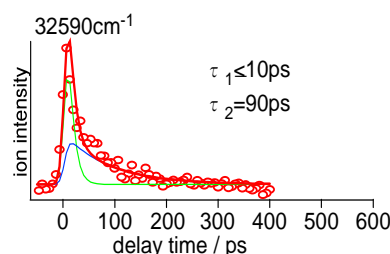
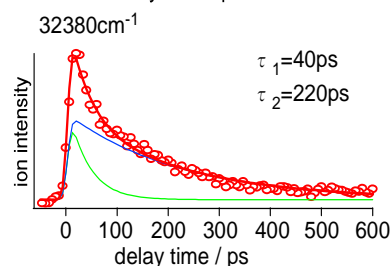
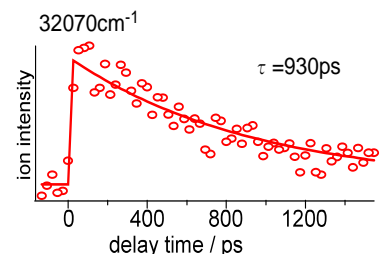


図 5 OMpCA 水和クラスターの減衰曲線

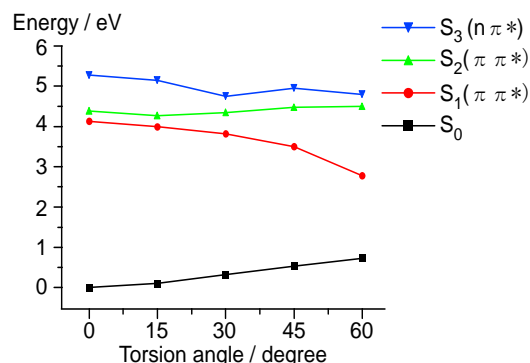


図 6 モノマーにおける二面角の違いによる各状態のエネルギー

3A05

2-フルオロピリジン-トリフルオロエタノール/水混合クラスターの 溶媒和構造及びコンフォメーションに関する研究

(福岡大院理) 山田 勇治, 登 優友, 坂口 拓真, 仁部 芳則

[序論] 2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)は、生体中に存在するタンパク質やそのモデルとして切り出されたペプチドのコンフォメーションを安定化、または変性を促進させる共溶媒として知られている。かつ、その安定化または変性が水溶液中の TFE 濃度に依存することなども知られている。そのため、自在にコンフォメーションを操作することが出来、水溶液中におけるタンパク質等のコンフォメーションと生体機能との相関を研究する際に非常に有益である。その一方で、TFE の濃度などがタンパク質のコンフォメーションに及ぼすメカニズムなども重要な研究対象となっている。本研究では、このタンパク質等と TFE 水溶液との相互作用を微視的溶媒和の観点から解明するために、超音速ジェット中に生成する TFE/水混合クラスターとモデル分子との水素結合クラスターについて、レーザー分光を用いて電子及び振動スペクトルを観測し、溶媒和構造とその水素結合強度について議論を行った。今回、モデル分子として、生体関連分子に多く含まれるピリジン骨格からなる 2-フルオロピリジン(2FP)を用いた。さらに溶媒和構造だけでなく、TFE のコンフォメーションについても調べた。TFE と同様の構造を持つエタノールには、CCOH の二面角(d)に関して 3 つのコンフォーマー、すなわち、それぞれ trans 体($d = \sim 180^\circ$)及び gauche 体($d = \pm \sim 60^\circ$)がほぼ等エネルギーで存在している。一方の TFE 単量体は gauche 体しか観測されておらず、OH...F の分子内水素結合に起因していると示唆する研究例もある[1]。そこで本研究では、2FP などとの強い水素結合を形成した場合の両コンフォーマーにおける安定性の変化にも注目した。

[実験] サンプルホルダー内の 2FP に、水(W)と TFE を通した He 混合気体を背圧 3 atm で真空チャンバー内に噴出した。超音速ジェット中に生成した溶媒和クラスターに対し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを観測した。観測された各クラスター由来のバンドに紫外光を固定し、蛍光検出赤外-紫外二重共鳴(FDIR)法により、クラスター選別した振動スペクトルを測定した。さらに、量子化学計算(B3LYP/6-311++G**)を用い、赤外スペクトルを予想した。スケールングファクターは、TFE 単量体の OH 伸縮振動バンド(3657 cm^{-1} [2])を最も再現する値として 0.9561 を用いた。計算から得られた分光学的データと観測された実験結果を比較することで、クラスター構造の決定を行った。

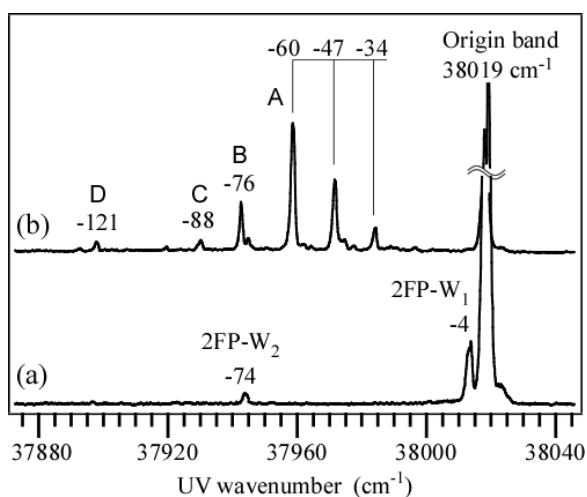


図1 (a)2FP-W_n ($n=0\sim 2$), (b)-TFE/W 混合クラスターの LIF スペクトル

【結果と考察】 図 1 に 2FP- $W_{n=0-2}$ 及びその水和クラスターの LIF スペクトル(a) とさらに TFE を加えた場合の LIF スペクトル(b) を示す。 38019 cm^{-1} に現れる非常に大きな強度を持つバンドは 2FP 単量体の origin バンドであり、各バンドのシフトの値は図中の数値で表している。 図 1(a) で観測されたバンドは以前当研究室によって帰属された水和クラスターである[3]。 一方、図 1(b) には新たなバンドが多数現れており、TFE を含むクラスター由来のバンドと考えられる。 また、次に述べる FDIR スペクトルの結果から、 -60 、 -47 、 -34 cm^{-1} の 3 本の等間隔のバンドは同一種からの progression であることが分かった。 次に、図中の A~D のバンドについて FDIR スペクトルを測定した(図 2)。 さらに量子化学計算の振動スペクトルの再現(図 2 中の実測スペクトルの下)及び安定化エネルギーの結果から、各 A~D のバンドが図中の挿入図に示すようなクラスター構造であると帰属した。 これらの結果から、次の 2 つの点に分かった。 2 つ以上の溶媒分子を含むクラスターにおいて、2FP の窒素原子との強い水素結合を有する chain 構造をとり、特に TFE/W 混合クラスターにおいては、水が 2FP の窒素原子と水素結合を形成し、TFE は最外殻の溶媒分子として働く。 どのような水素結合様式においても gauche 体の方がより安定に存在する。 後者に関して、分子間水素結合の存在下にも関わらず、gauche 体が優先的に現れることから、OH...F 分子内水素結合がコンフォメーションの安定性を決定する因子ではなく、超共役に起因すると考察した。 当日の発表では、詳細な振動スペクトルの帰属とともに、超共役によるコンフォメーションの安定性について単純な分子軌道を用いて議論する。

【参考文献】

- [1] M. L. Senent, et al., *Chem. Phys.* **266**, 19 (2001).
- [2] V. F. Kalansinsky, and H. V. Anjaria, *J. Phys. Chem.* **84**, 1940 (1980).
- [3] Y. Nibu, et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 6047 (2006).

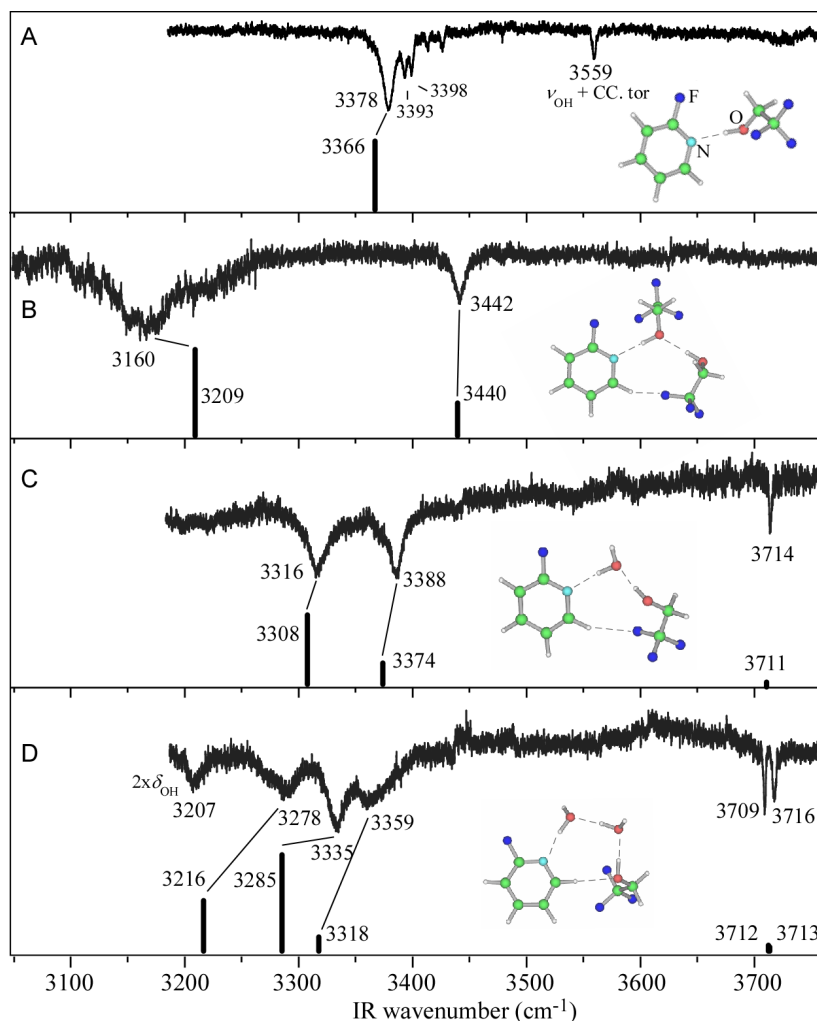


図 2 バンド A~D の FDIR スペクトルと量子化学計算(B3LYP/6-311++G**)から得られた振動スペクトル(挿入図: 計算から得られたクラスター構造)

蛋白質およびペプチド多電荷イオンの プロトン移動反応の温度依存性と立体構造

(横浜市立大学大学院 ナノシステム科学専攻)

山下和樹・荒川諒太・須藤彩子・町田圭史・横山佳南子・野々瀬真司

【序論】近年、生体分子の構造の解明は X 線解析・NMR 等を用いる事で大きく進展してきた。しかし、蛋白質がとる可能性のある構造は膨大であり、また蛋白質構造の物理学的安定性の基盤も完全に理解されていない。これらの局所構造を解明するにあたり、ESI 法で生成した蛋白質・ペプチドイオンを温度毎に 1-Propylamine (1-Pr) などの標的分子と衝突反応させ、その結果から反応速度定数を見積もり、蛋白質・ペプチドイオンのプロトン移動反応の温度依存性について検証した。

【実験概要】タンデム型質量分析装置を用いて、蛋白質多電荷イオンの質量選別を行った。ESI 法で荷電液滴を生成し、窒素ガスで溶媒を蒸発して気相状の孤立した多電荷イオンとして真空中に取り出した。次に四重極質量分析計(QMASS)でイオンを選別し、衝突反応セルへと導入し、標的分子と衝突反応させた。セル内では温度を約 450K~280K まで変化させ、それぞれの温度での蛋白質多電荷イオンに標的分子を衝突させ、プロトン移動反応を誘起した。反応後のイオンは最後に飛行時間型質量分析計で質量解析し、Daly 検出器で検出した。

【結果と考察】QMASS で電荷数 $z=10$ の Lysozyme を選別し、プロトン移動反応を誘起した際の温度毎のマスペクトルを図 1 に示す。また、親イオン、生成物イオンの分岐比を図 2 に示す。1-Pr を導入した事で試料イオンからプロトンが 1-Pr へ移動して低電荷のイオンが増大し、更に温度が低下するに連れて生成物イオンの分布が劇的に変化する事が分かる。高温から低温になるに連れて親イオン $z=10$ の割合は、一定だったのが 360K から上昇し始める、娘イオン $z=9$ と $z=8$ の割合は低温で徐々に逆転する、という複雑な反応性の傾向を示した。

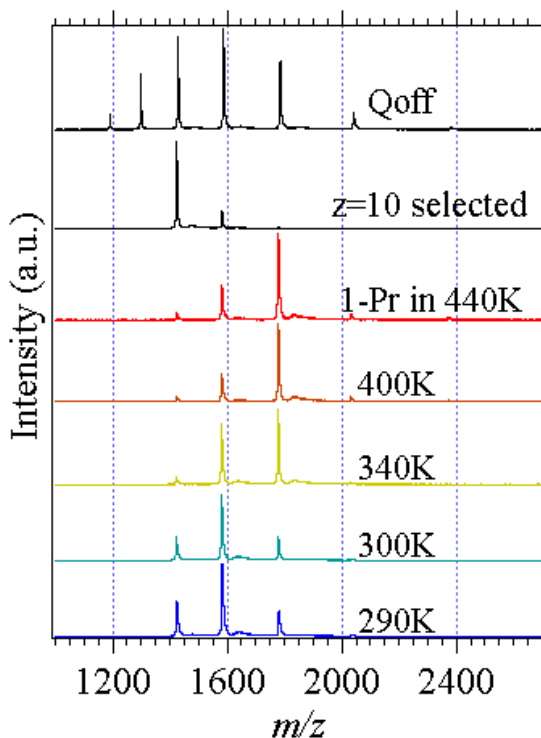


図 1 . Lysozyme($z=10$)と 1-Propylamine との反応に関するマスペクトル。

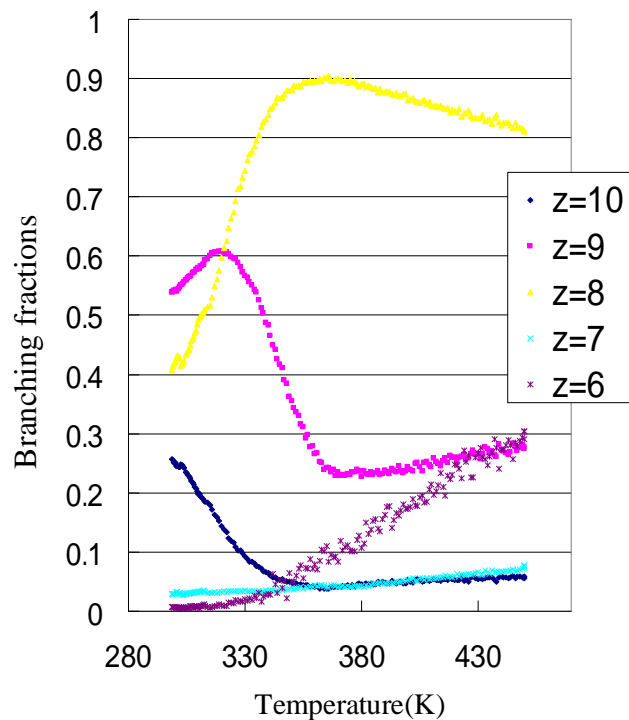


図 2 . Lysozyme($z=10$)と 1-Propylamine との反応による生成物イオンの分岐比の温度変化。

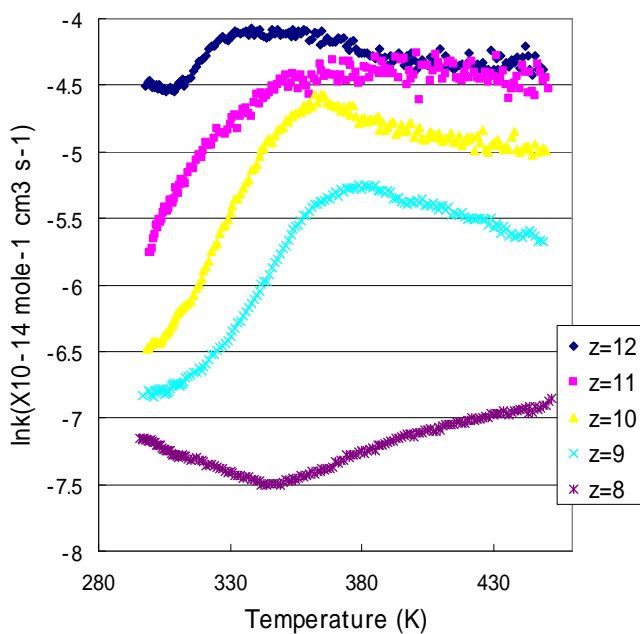


図3. Lysozyme と標的分子 1-Pr とのプロトン移動反応を誘起した際の反応速度定数。

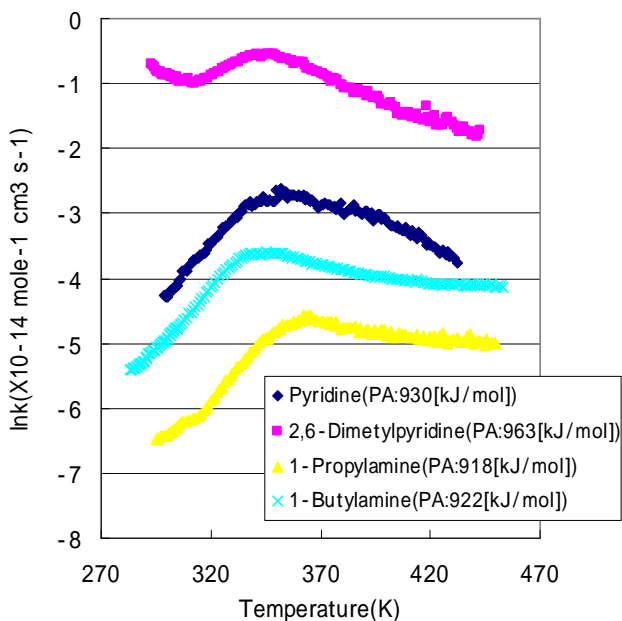


図4. Lysozyme(z=10)と標的分子ごとの反応速度定数。

特筆すべき点は PA の大きい 2,6-Dimethylpyridine を用いた場合、320K から k が上昇したことにある。低温での k の上昇は運動エネルギーの低下による電荷-双極子の引力的相互作用が有効に働く事が主な要因と考えられるが、急激な傾向の変化は folding による電荷の非局在化、つまり温度変化による立体構造の変化を表していることになる。この図から比較的 PA の低い分子では見られなかった 320K での構造変化を高い PA を持つ分子を用いる事で観測できたことが分かる。結果として蛋白質の温度に依存したより詳細な立体構造の変化は標的分子の持つ PA から追求できると考えられる。

図3は Lysozyme に 1-Pr を導入し、プロトン移動反応を誘起した際の温度毎の絶対反応速度定数を表している。反応速度定数(k)は試料蛋白質のプロトンが標的分子に移動し、電荷数の小さい娘イオンが生成される度合いを示すので、試料分子と標的分子が接近し易い環境が形成される程、その値は上昇する。一般的に蛋白質は温度が低くなる毎に構造は unfolding から folding することが知られており、unfolding するとクーロン反発力・自己溶媒和が共に小さいのに対し、folding すると逆にクーロン反発力・自己溶媒和が共に大きくなると考えられる。クーロン反発力が大きいと k が大きく、小さいと k が小さくなり、逆に自己溶媒和が大きいと k が小さく、大きいと k が大きくなる。

今回得られたデータを見てみると、 k は温度変化に則して敏感に変化している事が分かる。 $z=11,10,9$ は低温になるに連れて上昇していた k が 360K を境に急激に低下する傾向を示した。 $z=12$ は近い傾向を示したが、低温で k が下がり、また変化する値の幅が小さいことが分かる。これは高電荷によるプロトン同士が強く反発して広まった構造を取り、大きな構造変化が起きづらいためと考えられる。 $z=8$ はそれまでの z と全く違い、低温になるに連れて k は下がり、340K を境に上昇するという傾向を示し、これは電荷数に依存して Lysozyme の立体構造が大きく変化していることを表している。

図4は Lysozyme($z=10$)に対して様々なプロトンアフィニティ(PA)を持つ標的分子を導入した際の反応速度定数を表している。標的分子には Pyridine, 2,6-Dimethylpyridine,

1-Propylamine, 1-Butylamine を用いた。これらの分子の PA はそれぞれ 930, 963, 918, 922(kJ/mol)である。反応速度の値における差異はあるものの PA の低い3つの分子を用いた場合は温度低下で k が全く同じ傾向を示したが、

3A07

反射型分析計による Mg^+ を含む錯体イオンの質量選択光解離画像観測

(東北大院理¹, 電通大院情理工²) ○星野 浩志¹, 山北 佳宏^{1,2}, 鈴木 良知¹,
齊藤 雅嵩¹, 小安 喜一郎¹, 美齊津 文典¹

[序] 光解離の動力学研究では、画像観測を利用した運動エネルギーや角度分布の測定は有力な手法である。しかし、中性種からの光解離については多くの研究例があるが、クラスターイオンへの適用は極めて限られている。クラスターイオンは、イオン性の励起状態における原子分子相互作用や反応動力学を研究するために適した系である。つまり、解離種の速度分布と角度分布の測定から、励起状態のポテンシャル曲面と反応過程を研究することができる。我々は、反射型飛行時間質量分析計(リフレクトロン)を用いた質量選択光解離画像観測を行うための装置を開発した。類似の装置は Suits らによって既に報告されているが、その研究対象は従来と同様の中性分子の光解離に関するものである[1]。本研究では、 Mg^+ を含む錯体イオンをリフレクトロンの最初の飛行領域で質量選別し、その紫外光解離イオンを反射後に画像として観測した。特に2原子からなる $MgAr^+$ イオンについて、光解離画像観測の結果から、解離寿命と解離角度分布に加えて、結合エネルギーの知見を得ることができた。

[実験] パルスバルブから噴出させた Ar ガスと Mg ロッドにレーザー光(532 nm)を集光して蒸発させた Mg^+ を相互作用させ、 $MgAr_n^+$ クラスターイオンを生成した。これらのイオンを Wiley-McLaren 型の加速電極にパルス電場を印加して加速し、1:1 のクラスターイオン $MgAr^+$ を質量選別して解離用の紫外レーザー光(266 nm) を照射した。リフレクトロンの反射後に位置敏感検出器を設置し、解離イオンの到達時刻に合わせてゲートをかけてその投影画像を得た。この二次元画像を BASEX プログラム[2] で三次元断層像に変換して解析を行った。

[結果・考察] Fig. 1 に解離光の偏光方向が分子線に対して垂直な場合の画像を示す。光解離イオン Mg^+ が、ほぼリング状の投影像として上下に観測された。解離角度分布が上下に偏在していることは、解離レーザーの偏光方向の記憶を解離イオン Mg^+ が保持していることを意味している。すなわち、この光解離が分子の回転周期より十分に速く起こることを示す。この画像をもとに、BASEX

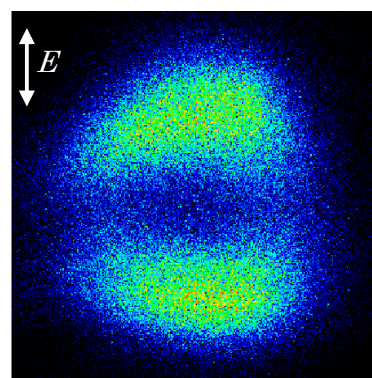


Fig. 1. $MgAr^+$ から解離した Mg^+ の観測画像(解離光偏光方向は垂直)

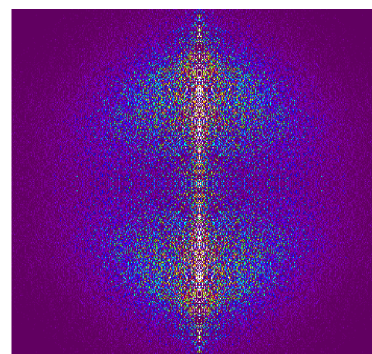


Fig. 2. BASEX プログラムを用いて三次元に再構築した Mg^+ の断層図

メーター β の平均値として1.15を得た。 β パラメーターは(1)式で表される異方性の度合いを表すパラメーターである ($-1 \leq \beta \leq 2$)。

$$I(\theta) = (4\pi)^{-1} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1)$$

ここで θ は分子線と解離レーザーの偏光方向との間の角度である。今回得られた β の値は、完全な平行遷移($\beta = 2$)よりも小さいが、ある程度平行遷移に近い異方性を示しており、上述の速い解離に対応する。これを Fig. 3 に示す MgAr^+ のポテンシャルエネルギー図で説明する。実験では $\text{Mg}^+(3p_z \leftarrow 3s)$ 遷移と相関する $\text{MgAr}^+(^2\Sigma^+) \leftarrow \text{MgAr}^+(^2\Sigma^+)$ の遷移を観測したことになる。この遷移では、遷移モーメントベクトルと結合軸が平行となるため、励起後の解離が十分に速ければ、解離光の偏光方向に解離イオンが多く分布すると予想される。これによって、Fig. 1 の結果を説明することができる。

さらに、Fig. 3 から、基底状態の結合エネルギー D_0'' は、励起エネルギー $h\nu$ 、解離における余剰エネルギー E_{ex} 、解離極限での $\text{Mg}^+ + \text{Ar}$ の基底状態と励起状態のエネルギー差 $E(^2P \leftarrow ^2S)$ を用いて、以下のように表せる。

$$D_0'' = h\nu - E_{\text{ex}} - E(^2P_{1/2, 3/2} \leftarrow ^2S) \quad (2)$$

E_{ex} は解離によって全て並進エネルギーに転換するため、解離イオンの速度分布(Fig. 4)から見積もることができる。結果として、 Mg^+ の最確速度が $373 \pm 20 \text{ ms}^{-1}$ と見積もられ、 $E_{\text{ex}} = 740 \pm 68 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。従って $J = 1/2, 3/2$ それぞれの場合に、 $D_0'' = 1178 \pm 80, 1086 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ という値が得られた。この結果は、Duncan ら[3]の報告値 1281 cm^{-1} よりもわずかに小さい値となっている。このことは、本研究の測定と解析が大まかには妥当であるが、定量性 (例えば観測画像の縮小率) の点で課題を残していることを示している。

[1] B. D. Leskiw, M. H. Kim, G. E. Hall, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 104101 (2005).

[2] V. Dribinski, A. Ossatchi, V.A. Mandlestham, and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2634 (2002).

[3] J. S. Pilgrim, C. S. Yeh, K. R. Berry, and M.A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **100**, 7945 (1994).

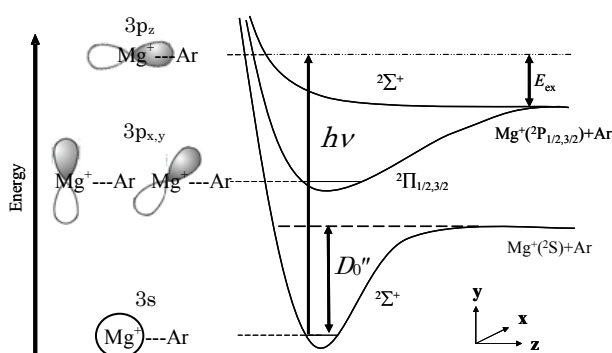


Fig. 3. MgAr^+ のエネルギー模式図

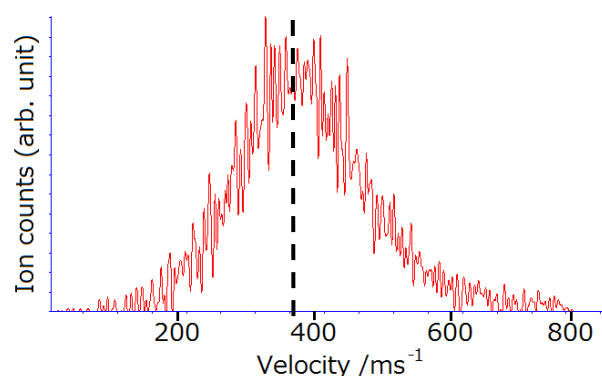


Fig. 4. 光解離イオン Mg^+ の速度分布

3A08 質量選別機能を備えた気相イオン NMR 分光法の開発

(神戸大院・理¹, 大阪府大・理²) 戸名 正英¹, 石川 春樹¹, 藤原 亮正², 櫻井 誠¹,
○富宅 喜代一¹

【序論】生命科学、物質科学の進歩と相俟って、検出感度の優れた質量分析法が化学分析手段として広く用いられている。しかし、この方法では質量数の情報しか得られないため、分解生成物の解析等により構造の情報を推定する試みが盛んに行われている。分子・クラスターの研究分野においても、気相イオンの構造解析には通常、赤外や紫外分光法等が用いられ、理論計算の結果との比較から構造予測が試みられているが、サイズの増加とともに構造の特定は非常に困難となる。このようにして気相イオンの一般的な構造解析法が欠落しているため、多くの分野で研究進展の障害となっている。我々はこの問題を克服するために、NMR 法の原点である Rabi の分子線磁気共鳴法⁽¹⁾を新たに気相イオンに展開する磁気共鳴加速法を提案し、開発を進めている。本測定法では、気相イオンの熱的擾乱を抑制し微弱な核磁気共鳴信号を検出するため、イオンの並進運動の極低温冷却が重要な基盤技術となる。ここでは、急峻な傾斜磁場内に Penning トラップ型の NMR セルを設置し、NMR 検出の要件を満たす低速でかつ速度分布の非常に狭い極低温のイオン束の発生と制御法の開発を進めている。講演では、気体 NMR 装置の開発の問題点と現状報告について述べる。

【実験】質量選別した気相イオンの NMR 検出の測定原理となる磁気共鳴加速法については、昨年度の講演要旨に詳しく記したので省略する。⁽²⁾ 本方法では、低速イオン束を勾配磁場型の超伝導マグネットの中に捕捉し、併置した RF 磁場に共鳴するイオンの飛行時間の変調をマイクロチャンネルプレート (MCP) で観測することにより、磁気共鳴の情報を引き出す。このためマグネットとして、高磁場が 12 T、低磁場が 4 T、最大勾配 30 T/m の超伝導磁石 (JASTEC) を製作した。⁽³⁾ 以下では、磁場を 9.4 T に下げて実験を行った。また測定原理の検証とクラスターへの応用を考慮して、試作機では超音速分子線法と光イオン化法を組み合わせたイオン源を用いている。図 1 に

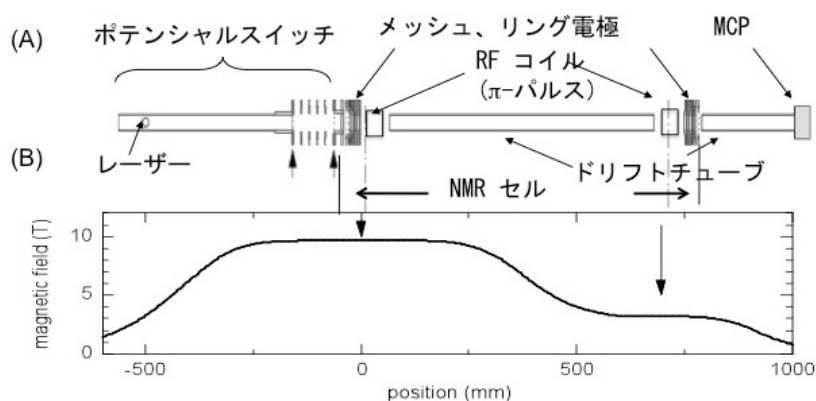
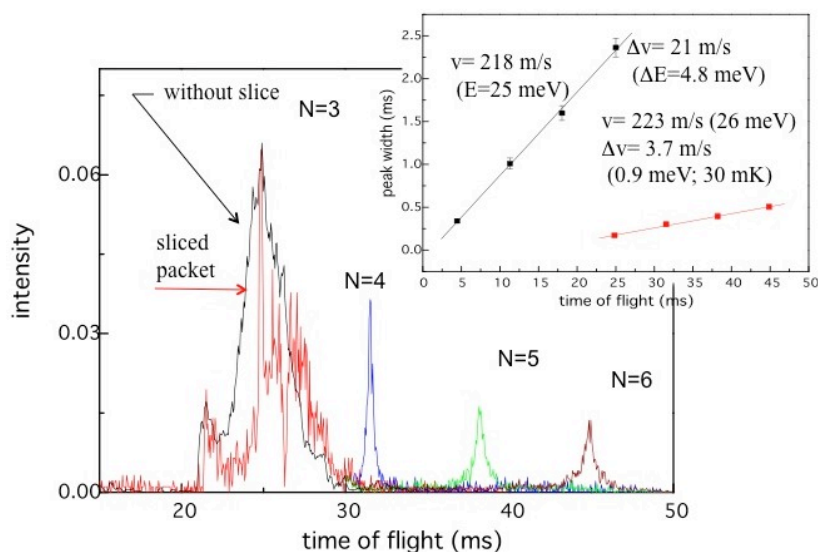


図 1 イオン束源と NMR セルの概要 (図 1B は磁場強度)

イオン源を用いている。図 1 にイオン源と NMR セルを含む実験装置の概要を示す。イオンの磁気集光による検出器の負担を軽減するため、パルスノズルで発生した分子線の光イオン化はポテンシャルスイッチ PSW 内の (3T の磁場強度の位置でピコ秒 YAG レーザ

一の高調波を用いて行った。前回の報告では NMR セル両端のメッシュ電極対によりイオンを捕捉したが、往復運動の際にイオンがメッシュを通過し急激に減衰するため、高感度の NMR 検出の障害となった。この問題を避けるため、イオン捕捉にリング状の平板電極を複数枚重ねたリング電極を採用した。この結果、捕捉に伴うイオン損失がゼロとなり、捕捉時間が飛躍的に長く設定できるため、NMR 測定感度が格段に向上すると期待される。また後述のように NMR セルに速度選別機能を持たせるため、リング電極の外側にメッシュ電極対を設置した。磁気共鳴用の RF コイルは超高真空仕様のサドルコイルを自作した。 π パルス発生用の RF 電力と RF 磁場強度は、コイル内に設置した水試料のプロトン NMR 信号の観測により最適化した。

【結果・考察】 NMR の測定原理となるイオンの磁気共鳴加速を実現するために、低速 (< 200 m/s, < 30 meV) でかつ速度分布の狭い ($< \pm 1$ m/s, < 10 mK) イオン束を発生する必要がある。最近、極低温の中性分子種の発生技術は非常に進歩してきている。またイオン種の冷却法も研究されてきているが、ここで求められるダイナミックに捕捉した一般的なイオン種の



極低温冷却技術は未だ発展途上にある。特にセル内壁の浮遊電場の原因となるパッチ効果の制御は、冷却法の改良の要となる。ここでは超音速分子線法を用いて速度分布の狭い中性分子線を発生させ、光イオン化後に PSW で減速して、低速のイオン束の発生を試みた。このイオン束を NMR セル内に導

図 2. イオン束の減速と速度選別による極低温冷却

入し、速度選別の実験を行っている。図 2 はトリメチルアミン(TMA)を用いた実験例を示す。Ar 気体とともに噴出した TMA(初速 650 m/s、速度分布幅 ± 10.5 m/s)を約 220 m/s まで減速して NMR セルに導入し、3 回往復させて速度分布を分散させてメッシュ電極による切り出しで速度選別し、速度分布を ± 1.8 m/s まで狭くしている(並進温度、30 mK に相当)。図は切り出し後、セル内を N 回往復するイオン束の様子を示す。NMR セルを含むイオン光学系の各製品の材質、表面処理等の浮遊電場抑制のための多数の工夫の結果、NMR 測定に必要なイオン束の極低温冷却技術はほぼ確立され、測定原理の検証実験と最初の NMR スペクトル測定を目指して研究を進めている。講演では装置の開発状況と実験的問題点について議論する。

文献(1) 1. I. I. Rabi, et al., Phys. Rev. 55, 526 (1939). (2) 富宅、他、2010 年分子科学討論会要旨集 1A19. (3) 小湊、他、IEEE Trans. Appl Supercond., 20, 736 (2010).

温度制御した水和金属イオンの光解離分光

(神戸大院理¹・神戸大理²) ○中野拓海¹・石川春樹¹・渋川卓也²・江口徹¹・富宅喜代一¹

【序】金属イオンの微視的水和は基本的かつ重要な問題であり、水和構造や分子間の相互作用を調べるためにクラスターを用いたさまざまな分光研究が行われている。最近では、水和クラスターの赤外分光によって多くの系の水和構造が明らかにされているが、さらに水和構造についての理解を深めるためには温度効果を考える必要がある。温度は水和構造を議論するうえで重要な要素である。極低温ではクラスターはエネルギー的に最安定な構造をとるが、温度が上がると水和構造が異なる異性体も分布するようになり、さらに水和構造が揺らいで異性化が起こるようになる。このような微視的水和に対する温度効果を調べるためには温度制御した水和金属イオンの分光研究が必要になる。本研究では広い範囲での温度制御を行うために温度可変 22 極イオントラップ分光装置[1]を用いた水和金属イオンの温度制御を計画した。本講演では、温度制御した $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の光解離スペクトルの測定と回転構造の解析によるトラップ中のイオンの温度の決定について報告する。さらに、励起状態における前期解離機構について議論を行う。

【実験】本研究ではレーザー蒸発法を用いてクラスターを生成した。Ca ロッドにレーザーを照射し、生成された Ca^+ に H_2O を含んだ He バッファーガスを噴出することで $\text{Ca}^+\text{-(H}_2\text{O)}_n$ を生成した。このクラスターの中から四重極質量フィルターを用いて $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ のみを質量選別して 22 極イオントラップに導入した。イオントラップは冷凍機とヒーターを併用することで、20–350 K の範囲で温度調節できるようになっている。このトラップ中に He ガスを流し込む。イオントラップに導入された He の温度はトラップ内壁との衝突により熱平衡になっていると考えられる。イオントラップ内に捕捉された $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ は温度制御された He バッファーガスとの多重衝突により温度制御される。数 ms 間トラップした $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ に可視レーザー光を照射し、解離生成物である Ca^+ を質量選別して検出した。 Ca^+ の量をモニターしながら可視レーザー波長を掃引し光解離スペクトルを測定した。

【結果と考察】イオントラップの温度を 23 K から 200 K に設定して測定した $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の ${}^2\text{B}_1\text{-}{}^2\text{A}_1$ 遷移 0-0 バンドの光解離スペクトルを図 1 に示した。紙面の都合でスペクトルは省略するが、イオンの捕捉時間を 5 ms から 20 ms まで変えて測定してもスペクトルの形状が変化しないことから、我々の実験条件では 5 ms でイオンの温度が平衡に達していることが示された。図 1 中のスペクトルは全てイオンの捕捉時間を 5 ms に設定して測定を行っている。23 K のスペクトルに現れている 3 つのバンドは K 回転構造によるもので、その帰属を (K_a', K_a'') で示した。 K 回転構造の分離の様子は以前に Duncan らのグループが報告したジェット冷却した $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の ${}^2\text{B}_2\text{-}{}^2\text{A}_1$ 遷移のスペクトル[2]と同様であった。23 K のスペクトルには $K_a'' = 0, 1$ からの遷移のみが現れており、十分にイオンが冷却されていることが容易に推測される。温

度が上昇するとバンド幅の広がりや相対強度の変化が見られた。これは温度が上昇したことで高い K_a 回転準位まで分布が広がっていることを意味している。また 100 K あたりから $(K_a', K_a'') = (0, 1)$ バンドの高波数側に新たなピークが現れているが、これは分子間振動が励起した準位からのホットバンドであると帰属した。

スペクトルの変化から $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の温度が変化していることは明らかであるが、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の温度を決定するためにスペクトルの回転シミュレーションを行った。図 2 にその結果を示した。まずレーザーの線幅のみを考慮してシミュレーションを行ったところ、図 2(c) に示したようにバンド幅の再現がうまく出来なかった。これは励起状態で $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ が前期解離を起こしているためであると考えられる。詳細は講演で述べるが、寿命幅が回転線に依存すると仮定し、 $0.015\{J(J+1) - K_a^2\} \text{ cm}^{-1}$ の線幅を加えたところ、全ての温度で実測のスペクトルを良く再現することができた。トラップ温度が 23 K の場合にはシミュレーションから得られたイオンの温度は 30 K となった。これはトラップに印加された RF 電場による加熱などの影響であると考えられる。より高い温度ではトラップの温度と同じ温度が得られており、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の温度制御に成功したことを示している。

本研究の結果、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ は 2^2B_1 状態で回転準位に依存した前期解離を起こしていることが明らかとなった。 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の 2^2B_1 状態は $\text{Ca}^+(\text{}^2\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$ の解離極限に相関しているが、その下に $\text{Ca}^+(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ に相関する 5 つの電子状態が存在する。 2^2B_1 状態とこれらの電子状態の間の電子軌道-分子回転の相互作用を考えると、その大きさは上で述べた回転準位依存性を与える。従って、前期解離がこれらの電子状態を経由して起っていると考えられる。このような回転準位に依存した前期解離がある場合には、回転準位分布の温度依存の結果として解離収率が温度に依存することになるため、光解離スペクトルの温度変化を議論する場合に注意が必要である。

今後、大きなサイズの水和イオンの水和構造の温度依存性を調べていく予定である。

【文献】

- [1] A. Fujihara, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008), *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
 [2] C.T. Scurlock, et al., *J. Chem. Phys.* **104**, 4591 (1996).

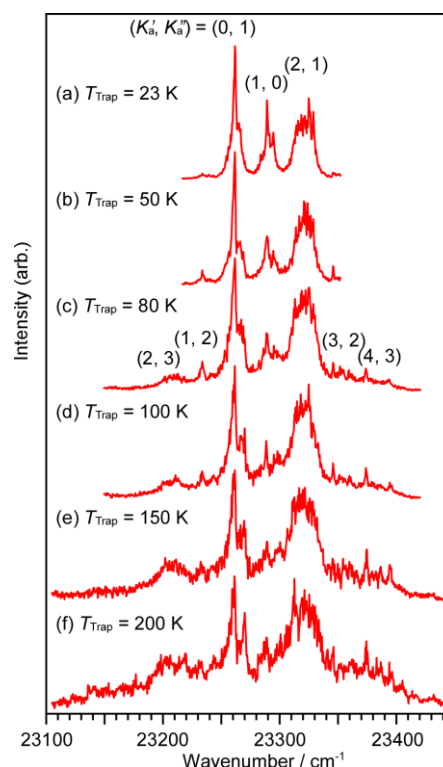


図 1. 温度制御した $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の光解離スペクトル。測定時のイオントラップ温度は図中に示している。

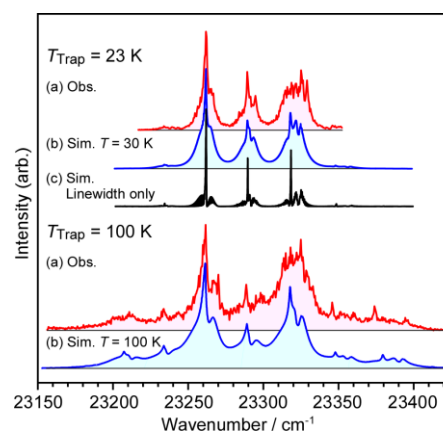


図 2. $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$ の光解離スペクトルのシミュレーション。

フルオレノンアニオンのプロトン性溶媒中における異常発色：

気相クラスター光電子脱離分光と DFT 計算による解析

(東北大院・理) 前山 俊彦, 八木 泉, 吉田 啓二, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

ベンゾフェノン (Bp) やフルオレノン (Fl) などの芳香族カルボニル化合物のラジカルアニオン (芳香族ケチル) は, 余剰電子分布がカルボニル基側から芳香環側へ移動する分子内電子移動吸収帯を近赤外～可視域に持つことが知られている[1]. この吸収帯は極性溶媒中において短波長 (高エネルギー) シフトする. 短波長シフトの要因は, 電子基底状態ではカルボニル基に配位した溶媒分子と余剰電子との間の強い引力相互作用によるエネルギー安定化が大きい, 励起状態ではそれが小さくなるためとされている. 過去に報告されたデータ[1-6]を総括すると, 非プロトン性溶媒中のシフト量はFlの方がBpよりやや小さい程度であるのに対し, プロトン性溶媒中でのFlの吸収帯は極端に短波長に出現していることがわかる. Ichikawaら[5,6]は2-MTHF/エタノール混合溶媒中でのBp⁻とFl⁻の吸収帯のシフトをエタノール分子の最大配位数を2と仮定して解析したが, Bp⁻では配位数が0→1の変化と1→2の変化が同程度であったのに対して, Fl⁻の場合は1→2の変化の方が2倍以上シフトが大きいという結果を報告している. これは, (いくつかの仮定に誤りが無ければ) 2個目の水素結合形成が異常に大きく溶媒和エネルギーに寄与することを意味するため, その起源に強く興味を持たれる. 本研究では上記のようなFl⁻のプロトン性溶媒中での異常発色の原因を探るために, 気相中のサイズ選別した溶媒和クラスターアニオンの電子脱離分光実験を行い, 密度汎関数法を用いた量子化学計算により実験結果を解釈した.

図1にメタノール分子にマイクロ溶媒和されたフルオレノンアニオン (Fl⁻(MeOH)_n, n=0-5) の光電子スペクトル (355 nm励起) と光電子脱離効率スペクトルを一括して示した. 光電子スペクトルのピーク, 即ち垂直電子脱離エネルギー (VDE) は, n=0→1と1→2の間では同程度の高エネルギーシフトを示しているが, n=2→3以降は変化が小さくなっていることが分かる. この結果は, カルボニル基に直接配位できるアルコール分子が2個までであるというIchikawaらの仮定と矛盾しない. 測定したサイズのクラスターでは, 注目する (束縛) 電子励起状態は電子脱離しきい値よりも高いエネルギーに存在する. したがって, 光電子脱離効率スペクトルには励起状態への大きな遷移断面積 (および励起状態からの高効率の自動電子脱離過程) が反映され, 吸収スペクトルと同等の情報を与える. 主たる吸収のピークはn=0→1と1→2とでは, やはり同程度の高エネルギーシフトを示す. 光電子スペクトルよりもシフト値が小さくなるのは, 光電子スペクトルが余剰電子を消失させた中性状態とのエネルギー差を反映しているのに対して, 吸収スペクトルでは遠方 (芳香環側) に移動した余剰電子と溶媒との引力相互作用が励起状態において残存しているためである. 注目すべきは, n=2において2.7 eV付近に新たな吸収帯が出現し, それがサイズ増大とともに成長して, 通常シフトの傾向を示す吸収帯を強度的に凌駕していくように見えることで

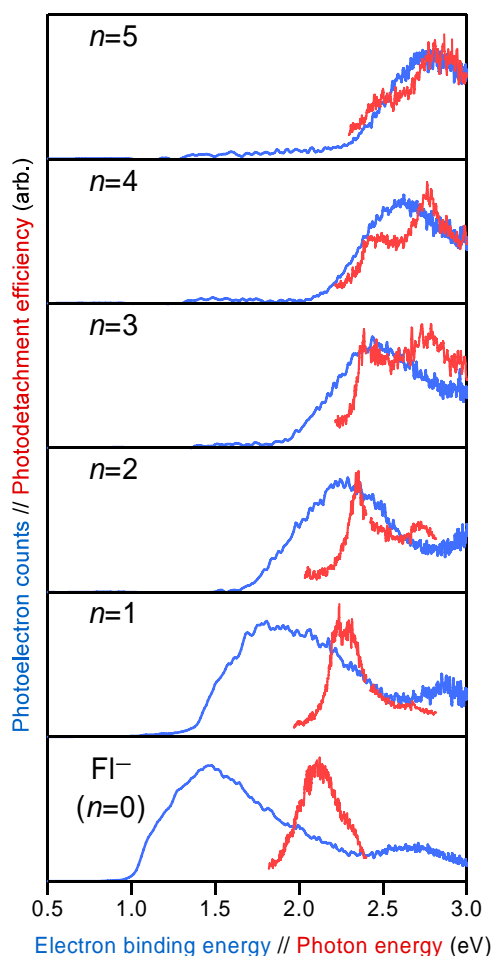


図1. Fl⁻(MeOH)_nの光電子スペクトル (青線) および光電子脱離効率スペクトル (赤線)

ある。 $n=4$ および 5 のその吸収ピークの位置は凝縮系アルコール溶媒中のものと一致している。配位数などが異なる異性体の存在は、光電子スペクトルにおいては確認されないため、大きく高エネルギーシフトした吸収帯が出現する原因は、アニオン基底状態における溶媒和構造やプロトン移動等の化学反応に関わる問題ではなく、電子励起状態の性質に由来していると推測できる。

次に、密度汎関数法を用いたシミュレーションにより実験で得られたスペクトルの再現を試みた。まず、これまでに多くの研究において採用されてきた汎関数であるB3LYPを用いた計算を行ったところ、アニオンのカルボニル基にMeOH分子が直接配位できるのは2個までであり、それ以上の配位数は不安定になることが確認された。B3LYP/6-311++G(d,p)レベルの計算では、安定構造のVDEシフトが $n=2 \rightarrow 3$ 以降小さくなる傾向を含めて実験結果を定量的によく再現した。しかし、TDDFTによる励起状態への遷移エネルギーの見積もりにおいては、実験の吸収スペクトルで観測された「新しい吸収帯」の出現は見られなかった。B3LYP汎関数は長距離の交換相互作用を正しく表現していないため、それを用いたTDDFTではRydberg遷移や電荷移動吸収を正確に再現できないという指摘がなされており[7]、近年、交換ポテンシャルの長距離における挙動を補正した汎関数がいくつか提案されている。その中で、今回はCAM-B3LYP汎関数[8]を採用して、再度、構造最適化やTDDFT計算を行った。CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで最適化された配位異性体の構造やそれらの間のエネルギー差、およびそれぞれのVDE値は、B3LYPレベルとほぼ同等の結果が与えられたので、基底状態についてはこれまでの解釈を踏襲できる。更に、図2に示す吸収スペクトルのシミュレーションにおいては、明確な相違として、高エネルギー側の「新しい吸収帯」の出現が見事に再現された。励起準位の電子配置成分の係数を解析した結果、溶媒和による吸収帯の様相の大きな変化は、同じ A_2 対称性を持つもう1つの電子状態の混合に起因していることが判明した。アニオン単体には、主たる電子遷移 ($\pi_{+3}(a_2)\alpha \leftarrow \pi_{+1}(b_1)\alpha$) の高エネルギー側に小さな吸収係数を持つ電子遷移 ($\pi_{+1}(b_1)\beta \leftarrow \pi_0(a_2)\beta$) がある。これは中性FI分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に相当する電子軌道間の遷移であり、主遷移とは逆に電子分布が芳香環側からカルボニル基側に移動する。したがって、カルボニル基周辺に溶媒分子が配位すると、2つの電子遷移は互いに接近するように逆方向にシフトする。その結果、近接した両者が混合し、弱い吸収帯にも遷移モーメントが与えられると同時に、生じた2状態間で互いに反発しあう。つまり、クラスターサイズを溶媒和の進行の度合いと捉えれば、その軸上で2つの電子状態が「反発交差」していると見なすことができる。これによって、凝縮系では、大きな遷移モーメントを持つ1つの吸収帯が異常に大きくエネルギーシフトをしているように観測されたと結論付けることができる。また、B3LYPレベルの計算でこの現象が再現できなかったのは、2つの電子遷移の混合の程度を過小評価するためであることがわかった。

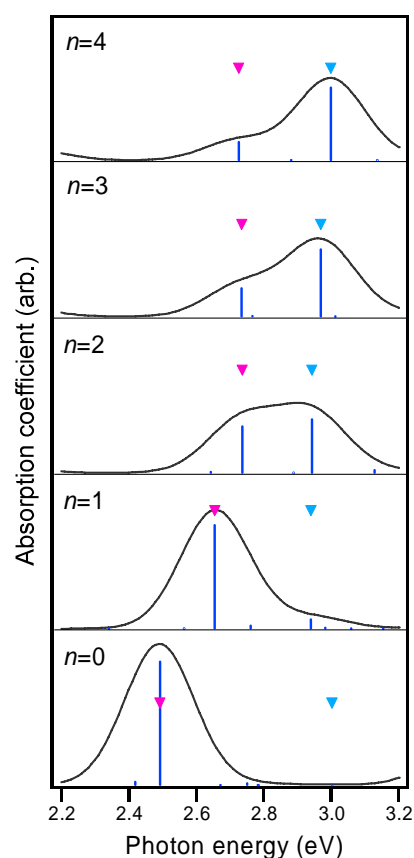


図2. TDDFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)による $\text{FI}(\text{MeOH})_n$ の最安定構造についての吸収スペクトルシミュレーション。ピンクと水色のマークは A_2 対称性を持つ電子状態の位置を示す。

【参考文献】 [1] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier: Amsterdam, 1988. [2] E. Hayon et al., *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2072. [3] T. Shida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1683. [4] T. Maeyama et al., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 10593. [5] T. Ichikawa et al., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 508. [6] T. Ichikawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2695. [7] 例えば, A. Dreuw et al., *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2943. [8] T. Yanai et al., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.