

1P010

ピコ秒時間分解分光および赤外分光による 7-アザインドール水和クラスターの励起状態多重プロトン移動に関する研究

(九大院理¹, コルドバ大², パリ南大³) ○迫田憲治¹, Gustavo Pino², Ivan Alata³, Claude Dedonder³, Christophe Jouvet³, 関谷博¹

【序論】

水素結合を介したプロトン移動反応は、最も基本的な化学反応の1つであり、そのメカニズムを詳細に解明するために、気相および凝縮相において多くの研究が行われてきた。多重プロトン移動は、生体のような複雑な系のダイナミクスを分子レベルで理解するための鍵を握っている。例えば、酵素の反応中心において形成される水素結合ネットワークとそれを介した多重プロトン移動は、酵素の活性を制御するうえで重要な役割を担っていることが指摘されている。プロトン移動反応は、その多くが凝縮相において進行することを考えると、凝縮相中で進行しているプロトン移動を研究することが望ましい。しかしながら、凝縮相中のプロトン移動は、直接反応には関与していない溶媒分子から絶えず擾乱を受けている。よって、多重プロトン移動を微視的なレベルで解明するには、実在系をモデル化したシンプルな系を用いて、その反応ダイナミクスを詳細に研究することが望まれる。本研究では、光励起によってプロトン移動が生じる分子の1つである 7-アザインドールの水和クラスター ($7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$: n は水和数) における励起状態多重プロトン移動 (ESMPT) に注目した。以前の研究では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ において、振動モード選択的な励起状態 3 重プロトン移動が生じていることが報告されている。最近、我々の研究室では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ においても ESMPT が生じていることを示唆する実験データを得た。そこで本研究では、ピコ秒時間分解分光および S_1 状態の赤外分光を用いて、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の ESMPT に関して詳細に調査した。

【実験】

超音速ジェット冷却により $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-3$) を生成し、ピコ秒時間分解分光および S_1 状態における赤外分光を行った。また、量子化学計算 (RI-CC2 および TDB3LYP) を用いて、クラスターの安定構造および相対安定化エネルギーを計算した。

【結果および考察】

UV 蛍光および可視蛍光をモニターした際の FE スペクトルを図 1 (a) および (b) に示す。UV 蛍光をモニターしたとき (図 1 (a)) には、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ および $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の振電バンドが明瞭に観測されている。一方、可視蛍光をモニターすると (図 1 (b))、 33200cm^{-1} 以下の波数領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ の振電バンドだけが観測されている。可視蛍光は、ESMPT によって生成する互変異性体からの発光に帰属出来るので、このエネルギー領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ のみで ESMPT が生じる。しかしながら、 33200cm^{-1} 以上の波数領域では、図 1 (b) でも $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の振電バンドが観測されている。よって、この波数領域では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ に加えて、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ でも ESMPT が生じている。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ および $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルを図 1 (c) および (d) に示す。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の REMPI スペクトルでは、0-0 バンドから $+200\text{cm}^{-1}$ 以上の波数領域では、振電バンドの強度が著しく弱くなっている。図 1 (a) には、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ の S_1-S_0 0-0

バンドおよび振電バンドが明瞭に観測されていることから、図 1 (d)において振電バンドの強度が弱いのは、 S_1 状態からのイオン化効率が著しく低下していることを意味している。

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ および $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ の各振電状態における寿命を測定するため、ピコ秒 pump-probe 時間分解分光を行った (図 2(a), (b))。図 2(b)から明らかなように、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では、 S_1 状態における振動余剰エネルギーが大きくなるに従って、急激に寿命が短くなっていることが分かる。以上の実験結果から、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では、 33200cm^{-1} 以上の波数領域では ESMPT が生じるが、それよりも低い波数領域 ($0-0$ バンドから $+200\text{cm}^{-1}$ 以上の波数領域)にお

いて既に励起状態の寿命が著しく短くなっていることが分かった。このことは、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では、励起状態多重プロトン移動とは異なる何らかのクラスター構造の変化が生じていることを強く示唆する。このクラスター構造の変化を調べるために、量子化学計算を用いて、励起状態における $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ の安定構造の調査を行った。その結果、 S_0 状態と類似の構造をもつ橋架平面構造に加えて、これよりも安定な環状非平面構造が得られた (図 3)。また、量子化学計算によれば、環状非平面構造は、橋架平面構造に比べてイオン化エネルギー(IE)が大きい。

以上の実験および計算結果から、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では、 $0-0$ バンドから $+200\text{cm}^{-1}$ 以上の波数領域において、橋架平面構造から環状非平面構造に構造異性化を起こすが、環状非平面構造は大きな IP を持つため、イオン化されないと考えられる。また、 33200cm^{-1} 以上では $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ でも ESMPT が生じているが、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ とは異なり、 $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ では、橋架平面構造から環状非平面構造に異性化した後に ESMPT が生じていると考えられる。

なお、当日は S_1 状態における赤外分光の結果も紹介する。

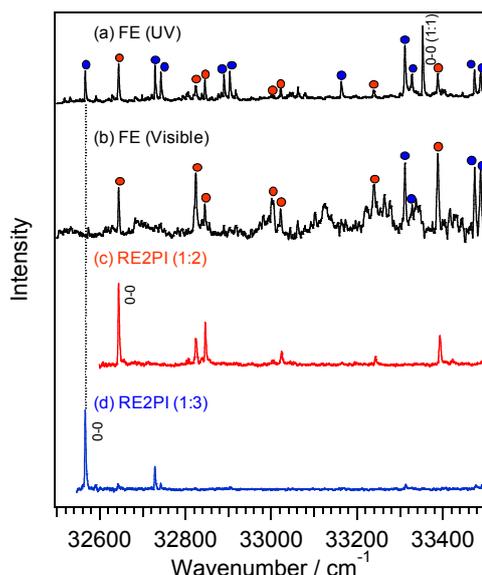


図1 UV蛍光(a)および可視蛍光(b)をモニターしたときのFEスペクトル。青丸および赤丸はそれぞれ1:2および1:3の振電バンドを示す。(c), (d) 1:2および1:3のREMPIスペクトル。

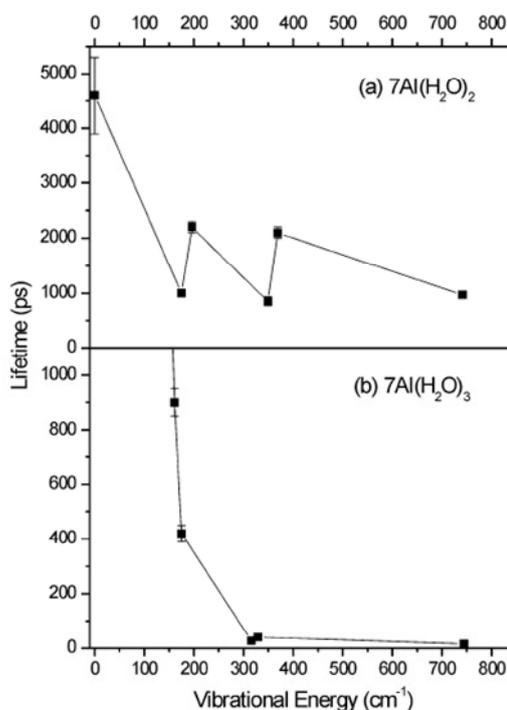


図2 (a) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$, (b) $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$ の各振電状態における寿命

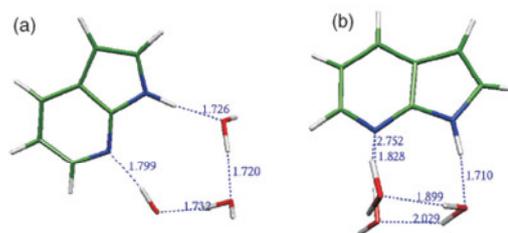


図3 量子化学計算によって得られた(a)橋架平面構造と(b)環状非平面構造