

アミノピラジン振電バンドに及ぼすクラスター形成の効果

(福岡大院理) ○ 福田有希、大庭宏海、山田勇治、仁部芳則

【序論】当研究室ではこれまで、生体分子のモデル系であるアミノピラジン(APz)について水和クラスターの構造決定と振動状態の解析を行ってきた。その際、単量体のレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルには origin バンドの他に非常に強い強度を持った振電バンドが一本観測されたが、規則的なプログレッションは観測されなかった。そのため、このバンドの特異的な強度分布についてこれまでの LIF 及び UVUV ホールバーニング法を用いた解析からの帰属には至らなかった。このような特徴を持つ振電バンドの観測例は非常に稀であり、このバンドがどのような振動モードに起因しているかを調べることは興味深い。本研究では、分散蛍光(DF)法を用いた電子励起状態の単一振動準位からの発光スペクトル及び、アミノ基を重水素置換した APz の LIF スペクトルを測定することで、この特徴的な振電バンドの帰属を試みた。また、単量体と一水和物クラスター(W1)での LIF スペクトルの変化に注目し、APzW1 においても DF スペクトルを測定することで励起・基底の両電子状態においてクラスター形成が振動状態に及ぼす効果について検討した。

【実験】試料は約 70°C に温め、背圧約 3atm の He をキャリアーガスとして用い、超音速自由噴流として単量体及びその水和クラスターを形成させた。DF スペクトル測定には、モノクロメーター(SPEX-1269)を使用した。量子化学計算は九州大学の高性能演算サーバー上の Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで行い、得られた計算結果と実験結果とを比較して帰属の際の目安とした。

【結果と考察】Fig.1 は、APz と APzW1 の LIF スペクトルである。各 origin バンドは、以前に測定した UVUV ホールバーニングの結果から(a)31 266 cm^{-1} と(b)30 465 cm^{-1} に現れている。今回注目する振電バンドは(a)+168 cm^{-1} の位置に現れ、スペクトル(b)の対応する領域には弱い三本のバンドが出現している(+140, +176, +219 cm^{-1})。そのため、これら三本の APzW1 のバンドは(a)+168 cm^{-1} と同じ振動に帰属できる可能性がある。しかしながら、三本のバンドのいずれかが(a)+168 cm^{-1} に対応していた場合を考えると、(a)+168 cm^{-1} の強度が origin バンド以上であるのに対して三本とも明らかに強度が弱い。また対応していなかった場合では、(a)+168 cm^{-1} は大きくバンドシフトしているかあるいは出現しなくなったと考えられる。すなわち、どちらの場合においてもこのバンドはクラスターを形成することで大きく変化するバンドである事が分かった。一方、(a)+568 cm^{-1} と(b)+570 cm^{-1} のバンドは位置・強度ともに似ていることから、この二つのバンドは対応しており、水クラスターを形成しても変化しない振動であると考えられる。以上のことより、APz 単量体の振電バンドには水とクラスターを形成する際、大きく変化する振動としない振動がある。また、全体的に APzW1 のスペク

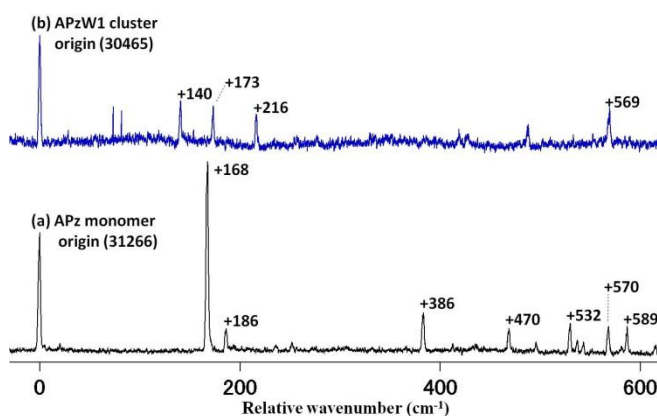


Fig.1 (a)APz と(b)APzW1 の LIF スペクトル

トルの方が振電バンドの数が少ないことから、クラスター形成によって変化した振電バンドがいくつかあると考察できる。

以上の考察を踏まえ、更に詳しい帰属を行うために DF スペクトルの測定を行った。Fig.2 は LIF スペクトルにおける (A)APz origin, (B)APz +168 cm⁻¹, (C)APzW1 origin, (D)APzW1 +140cm⁻¹, (E)APzW1 +173 cm⁻¹, (F)APzW1 +216 cm⁻¹ の各バンドを励起して、得られた DF スペクトルである。まず初めに、各 origin バンド励起の DF スペクトル(A と C)を比較すると、分子間振動バンドが出現する一方でシフト又は消失するバンドが多数観測された。また一方、両スペクトルに共通して現れているバンドも観測され、LIF スペクトルと同様にクラスター形成によって変化するバンドとしないバンドの存在が確認できる。さらに、(a)+168 cm⁻¹ に対応している可能性があるバンドとして挙げ

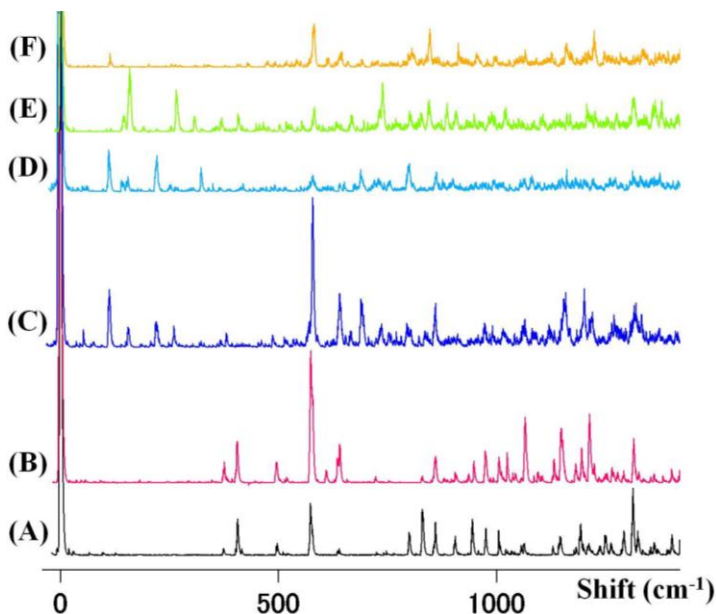


Fig.2 (A)APz origin, (B)APz +168 cm⁻¹, (C)APzW1 origin, (D) APzW1 +140cm⁻¹, (E)APzW1 +173 cm⁻¹, (F)APzW1 +216 cm⁻¹ を励起させた DF スペクトル

た APzW1 の三本の振電バンドに注目すると、分子間振動領域でのバンドの有無から(b)+140 と +173 cm⁻¹ のバンドは分子間振動、(b)+216 cm⁻¹ のバンドは分子内振動に帰属できる。(b)+216 cm⁻¹ のバンドについては、(a)+168 cm⁻¹ のバンドと対応している可能性が考えられるが、スペクトル (F)には特徴的なバンドが観測されないことから、このバンドの詳しい帰属までには至らなかった。このように APz の DF スペクトルは容易に解析できず、詳細については現在解析中である。

以上のことから、クラスター形成によって変化するバンドとしないバンドはアミノ基に関連する振動とピラジン骨格の振動モードにそれぞれ帰属できると考えられる。(a)+568 cm⁻¹ のバンドは DF と量子化学計算結果から骨格振動モード 6a に帰属でき、(a)+168 cm⁻¹ のバンドは水分子が環内の N 原子とアミノ基に水素結合する APzW1 の構造から C-NH₂ 面外変角モード 10b、あるいはアミノ基の inversion の振動モードへの帰属ができると予想される。(a)+168 cm⁻¹ のバンドについては、更なる実験的証拠を得るため APz アミノ基の重水素置換実験を行った。その結果の LIF スペクトルを Fig.3 に示す。重水素置換によるバンドシフトの値は 9 cm⁻¹ と非常に小さいので、アミノ基の inversion 振動ではなくこのバンドは C-NH₂ 面外変角振動モード 10b に帰属できる。

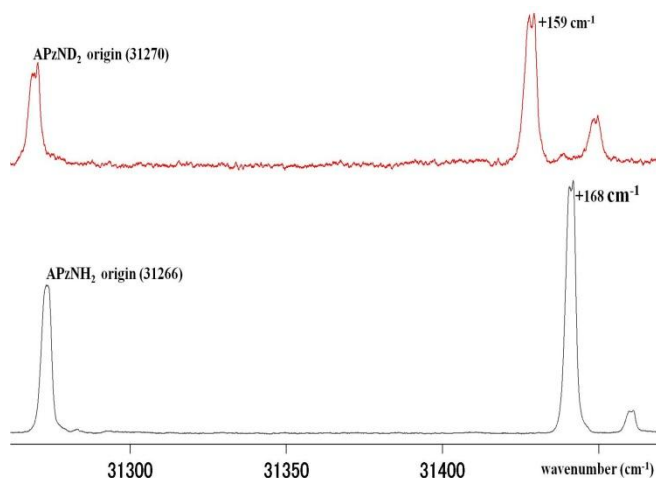


Fig.3 APzNH₂(黒)と APzND₂(赤)の LIF スペクトル