1A04

気相における水素結合クラスターの構造とダイナミクス

（九大院理）　　関谷　博

Structures and dynamics of hydrogen-bonded clusters in the gas phase

(Fac. Sci. Kyushu Univ.)　Hiroshi Sekiya

【序】プロトン・電子移動は化学，生物において最も基礎的な素過程であり，分子科学の重要課題の一つである．気相におけるレーザー分光は，クラスターサイズと電子・振動状態を選別できるので，クラスター構造とダイナミクス研究のための有力な手段である．我々は超音速ジェット装置と様々なレーザー分光法を組み合わせて孤立分子と分子クラスターにおける水素結合とプロトン移動の研究を 1980 年代に開始した．単一プロトン移動のトンネル効果の研究に始まり，DNA モデル塩基対の励起状態二重プロトン移動，分子間水素結合を介した多重プロトン移動の研究へと系統的に研究を展開した．また，光誘起水分子のマイグレーションなど未解明の反応ダイナミクスの研究に挑戦した．固相における分子間相互作用が分子構造と励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)にどのような効果を及ぼすかについても研究を行った．これらの研究から得られた主な成果について紹介する．

【実験】超音速ジェット冷却された水素結合二量体及び水和クラスターについて，蛍光分光法，多光子イオン化分光法，赤外イオン・蛍光ディップ法，ホールバーニング分光法などの周波数領域の分光法を用いた．７－アザインドール二量体($7AI_2$)と７－アザインドール・水クラスター[$7AI(H_2O)_n$(n=2,3)]については，ピコ秒ポンプ・プローブ分光も行った．

【結果と考察】

(1)　DNA モデル塩基対の励起状態二重プロトン移動

７－アザインドール二量体（$7AI_2$）は光励起で二つのプロトンが移動する励起状態二重プロトン移動（ESDPT; 図 1）を行う系として長い間注目を集めてきた．Zewail らは気相でフェムト秒時間分解光イオン化の実験を行い，二つのプロトン移動が一個ずつ段階的に進む機構を主張した[1]．一方，溶液のフェムト分光から中間状態を経由しない協奏的機構が主張され[2]，世界的に激しい論争が起こった．我々は，$7AI_2$ の H/D 同位体の電子スペクトルの測定による反応速度定数の H/D 同位体効果、及び振電状態を選択した励起状態の減衰時間の決定に基づいて協奏的機構で ESDPT が進行すると結論した[3,4]．その後，$7AI_2$ の ESDPT が協奏的機構で進行することが，複数のグループによる量子化学計算によって支持されている[5,6]．

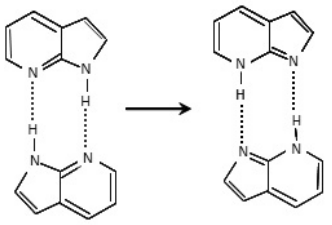

図 1　$7AI_2$ の ESDPT

(2)　溶媒和クラスターにおける励起状態多重プロトン移動

蛍光分光法とピコ秒ポンプ・プローブ分光法を用いて[7AI(H_2O)$_n$(n=2,3)]，7AI(alcohol)$_2$ (alcohol: CH_3OH,C_2H_5OH)の励起状態多重プロトン移動について調査した．7AI(H_2O)$_2$ と 7AI(alcohol)$_2$ の励起状態三重プロトン移動（ESTPT）が協奏的機構で起こることを明らかにした．7AI(H_2O)$_2$ の分子間伸縮振動モード（σ(1)）またはその倍音（2σ(1)）を励起すると励起状態の減衰時間が短くなることからσ(1)がESTPTを促進させるモードであることを明瞭に示した（図 2）．7AI(H_2O)$_3$ を光励起すると，励起状態四重プロトン移動より水素結合ネットワークの再配列が優先的に起こり，環状構造の水分子のネットワークをもつ異性体が生成する[7,8].

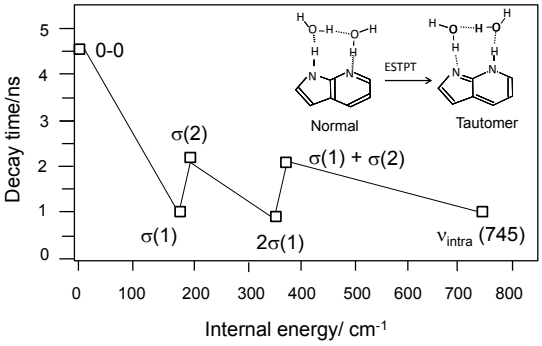

図 2　減衰時間の励起エネルギー依存性

(3)　光誘起水分子マイグレーション

アセトアニリド・水，ホルムアニリド・水の 1:1 クラスターにおいて，水分子は CO 基または NH 基に結合する．中性状態において C=O 基に結合していた水分子が光イオン化後に NH 基にマイグレーションすることを赤外スペクトルの観測によって明らかにした [9,10]．トリプタミン・水[11]，及び５－ヒドロキシインドール・水の１：１クラスターにおいても水分子のマイグレーションを観測し，そのメカニズムを解明した．

(4)　分子間相互作用が励起状態プロトン移動に及ぼす効果

クラスターと凝縮相との接続はクラスター科学の重要な課題の一つである．分子間相互作用が励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)及び ESDPT にどのような影響を及ぼすかについて研究を行った. PMMA 膜中の 4′-*N*,*N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone（DMHF）の ESIPT の外部電場効果による制御に初めて成功した．また，低温アセトニトリルの固相－固相相転移が結晶中にドープされた DMHF の構造緩和と ESIPT に大きな影響を与えることを示した．

水素結合クラスターの研究は，迫田憲治博士(九大)と行った． Gustavo A. Pino 教授（Univ. Nacional de Córdoba），Christophe Jouvet 教授（Univ. d'Aix-Marseille）と 7AI(H_2O)$_n$(n=2,3)のピコ秒時間分解分光の共同研究を行った．これらの方に感謝申し上げる．

（参考文献）　[1] A. Douhal et al. *Nature* **378**, 260 (1995).　[2] S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 340 (1997).　[3] Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245(2005). [4] 関谷博，迫田憲治，Molecular Science **8**, A0071(2014).　[5] X.Yu et al. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011).　[6] K. Ando et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11118 (2011).　[7] G. A. Pino et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6325 (2011).　[8] 関谷博，迫田憲治，分光研究，64巻2号346 (2015).　[9] K. Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **115**, 626 (2011).　[10] T. Ikeda et al. *J. Phys. Chem. A* **116**, 3816 (2012). [11] K. Sakota et al. *J. Chem. Phys.* **137**, 224311 (2012).