

九大院理 ○迫田憲治, 三好理子, 原暁彦, 関谷博

【序論】

核酸塩基対のモデル系として7-アザインドール (7AI) ダイマーの水素結合と励起状態ダブルプロトン移動 (ESDPT) は長い間注目されてきた。気相¹および液相²の高速時間分解分光から、7AI ダイマーの ESDPT 機構に関しては、2つのプロトンが同時に移動する協奏的機構と、2つのプロトンが段階的に移動する段階的機構が提案されている。どちらの機構が正しいかについて論争が行われているが、明確な結論は得られていない。最近、主に溶液状態における実験が行われており、論争の発端となった孤立状態における新たな測定結果については報告されていない。最近、7AI ダイマーの ESDPT 機構のみが注目されているが、Fuke ら³によって報告されている ESDPT の振動状態選択性を更に詳細に検討することによって、分子間プロトン移動の多次元性を明らかにできる。したがって、孤立状態の 7AI ダイマーの電子スペクトルを詳細に調査することは、ESDPT ダイナミクスを解明するために極めて重要と考える。

ジェット冷却された 7AI ダイマーの分子間振動の高次倍音領域の電子スペクトルは、速いプロトン移動によるバンド幅の広がりのために、ブロードなスペクトル構造を与える。本研究では、UV-UV ホールバーニング分光を適用することによって、NH 基の H 原子が重水素置換された 7AI ダイマー (HD および DD 置換体) の S_1 - S_0 遷移の振電バンドを高次倍音領域まで分離して観測することに成功した。このスペクトルをもとに、7AI ダイマーの ESDPT ダイナミクスに関して再検討した。また、HH 体、DD 体及び HD 体の電子スペクトルを比較することにより、 S_1 状態における 7AI ダイマーの対称性について考察した。

【実験】

超音速ジェット冷却された 7AI ダイマー、及び NH 基の H 原子が重水素置換された 7AI ダイマーのレーザー誘起蛍光励起 (LIF) スペクトル、UV-UV ホールバーニング (HB) スペクトルの測定を行った。

【結果・考察】

Fig. 1(c)に 7AI ダイマー (以下 HH 体) 及び重水素置換された 7AI ダイマー (以下 HD 体、DD 体) の LIF スペクトルを示す。◎印のバンド (32473cm^{-1}) 及び○印のバンド (32293cm^{-1}) をプローブして測定した HB スペクトルを、それぞれ Fig. 1(a)及び Fig. 1(b)に示す。Fig. 1(a)のスペクトルでは、バンドオリジンから 98cm^{-1} 及び 122cm^{-1} に振電バンドが観測されており、以前に報告されている HH 体の振電構造と非常に類似している。一方、Fig. 1 (b)のスペクトルには 97cm^{-1} 及び 121cm^{-1} のバンドの他に、新たに 21cm^{-1} にバンドが観測されている。HH 体、DD 体に比べて HD 体は低い対称性に属することから、HD 体のスペクトルには、HH 体及び DD 体では対称禁制遷移であるバンドが HD 体で観測される可能性がある。したがって、Fig. 1 (a)を DD 体の遷移系列、Fig. 1(b)を HD 体の遷移系列に帰属した。7AI ダイマーの

S_1 状態における対称性とプロトン移動メカニズムに関しては複数のグループが計算を行っている。HH 体、DD 体が S_1 において C_{2h} に属していると仮定すると、対称性に関する考察から HH 体、DD 体で観測されないバンドが HD 体においてのみ観測されることを矛盾なく説明できる。よって、今回の実験結果から、7Al ダイマー(HH 体、DD 体)は S_1 状態においても C_{2h} 対称を保っていることが明らかになった。

Fig.1(a)及び Fig.1(b)のスペクトルにおける振電バンドの幅は、HH 体のバンド幅と比べてかなりシャープであり、バンド間の重なりがほとんどないので、分子間伸縮振動及び分子間変角振動と分子間伸縮振動の結合音の 4 倍音まで帰属できた。重水素置換によるバンド幅の先鋭化は、ESDPT がトンネリング機構によることを示している。以前の研究で Douhal らは、孤立気相状態における 7Al ダイマー (HH 体、HD 体、DD 体) のフェムト秒時間分解分光を行い、 S_1 - S_0 遷移のオリジン領域及び余剰エネルギーが約 1kcal/mol の領域を励起すると、2 つの減衰成分が観測されたことから、7Al ダイマーの ESDPT は、反応中間体を経由する段階的機構によると結論している。しかしながら、Fig.1(a)-(c)のスペクトルから明らかなように、Douhal らがフェムト秒レーザーで励起しているエネルギー領域には線幅が細い振電バンドと広い振電バンドの両方が観測されている。今回の結果は、Douhal らの実験では単一の振電準位を励起しているのではなく、プロトン移動が速い準位と遅い準位を同時に励起しており、その結果、2 つの減衰成分が観測された可能性を示唆している。我々はホールバーニング分光の結果をもとにして、特に高次倍音領域の振電構造を考慮しながらフェムト秒及びピコ秒時間分解分光を行っている。

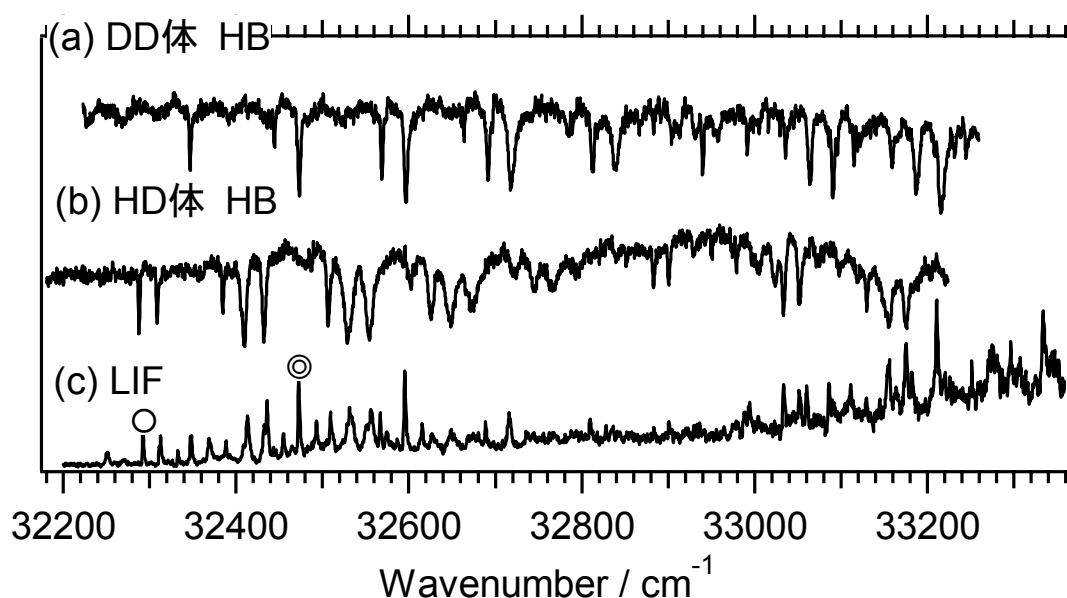


Figure 1 DD 体及び HD 体の HB スペクトル

【参考文献】

- (1) A. Douhal et al., *Nature*, **378**,260 (1995).
- (2) S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7740 (1998).
- (3) K. Fuke and K. Kaya, *J. Phys.Chem.*, **93**, 614 (1989).