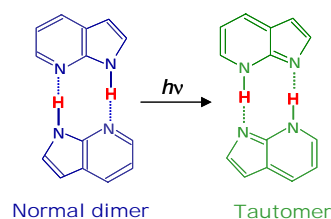


2B02 7 - アザインドールダイマーのエキシトン共鳴相互作用とダブルプロトン移動反応機構

(九大院理) 迫田憲治、河本祐介、Xuan Zhang、原 暁彦、 関谷 博

【序】 1969年にKashaらのグループは溶液中の7-アザインドールダイマー(7AI₂)の励起状態ダブルプロトン移動(ESDPT)を初めて観測した。この報告以来、S₁状態において励起が非局在化しているか、あるいは局在化しているかについて、主に量子化学計算の結果に基づいた論争が行われている。Kashaらは、7AI₂のS₁状態の構造をC_{2h}対称と仮定して計算を行い、プロトン移動に沿ったポテンシャル曲線上にNormal dimerとTautomerの安定構造に対応する2個のポテンシャル極小の他には極小が存在しないと報告している。S₁状態において、7AI₂がC_{2h}対称をとることがKashaらの“協奏的機構”提案の重要な根拠となっている。これに対して、Morenoらは、S₁状態の構造最適化を行い、Normal dimerのS₁状態は局在励起状態であることを示し、ポテンシャル曲線上にポテンシャル極小を見出した。Morenoらは、この極小に対応する中間状態を経由する“段階的機構”によってESDPTが生じると考えた。最近、Kanamaruは、既報の実験データをもとに、7AI₂のS₁状態は、“Weak coupling case”であると提案している。しかしながら、これまで、7AI₂のエキシトン相互作用をStrong coupling caseとWeak coupling caseのどちらに分類すべきかについて、有力な実験結果が得られていない。今回、エキシトン相互作用とESDPTの反応初期状態について調査し、明瞭な結論を得た¹⁾。7AI₂のESDPTダイナミクスの詳細については、次の講演(2B03)において報告する。



【実験】ノズルハウジング中に設置した7AIにD₂Oの蒸気を導入し、コイルヒーターで加熱することによって、NH基やCH基のH原子がD原子に置換された7AIを得た。これらの分子をパルスノズルから真空槽に噴出させることによって、重水素置換(D置換)された7AI₂の蛍光励起(FE)スペクトル、UV-UVホールバーニング(HB)スペクトル及び共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルの測定を行った。同様に、3-メチル-7アザインドールダイマー(3MAI₂)、7AI-3MAI、4-クロロ-7-アザインドールダイマー(4CAI₂)及びこれらのダイマーの同位体の測定を行った。

【結果と考察】 図1にD置換された7AI₂のFEスペクトルとHBスペクトルを示す。D置換されていない7AI₂-hhの0-0遷移と2個のNH基がD置換された7AI₂-ddの0-0遷移の間に(A、B)(C、D)の2対のバンドが観測されている。(A、B)は、NH基のH原子1個がD置換されたダイマーのS₁-S₀遷移のオリジンに帰属され、これらのダイマーにおいては、片側のモノマーに励起が局在化している。(C、D)は1個のNH基がD置換されているだけでなく、CH基の中で最も置換され易い3位のCH基がD置換されたダイマーのオリジンに帰属される。バンドA-Dの帰属を行い、これらのバンドを与えるダイマーの構造を図1の右図に示した。アスタリスク(*)は片側のモノマーユニットの励起を表している。

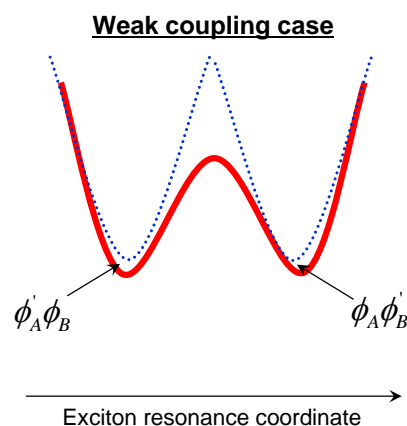
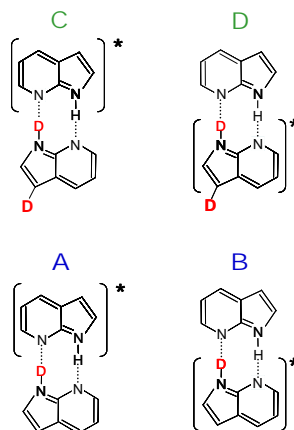
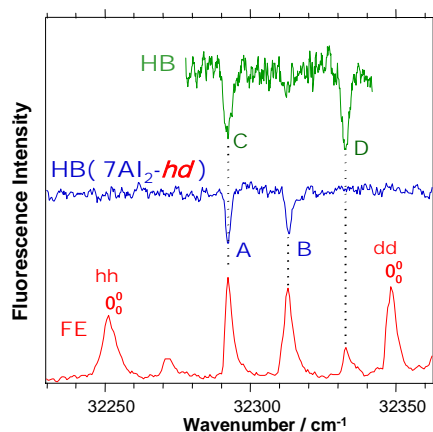


図1 7Al₂ 同位体の FE および HB スペクトル (左) とバンド A-D の帰属 (右) * は局所励起を示す。

図2 モデルポテンシャル。

実験結果をエキシトン理論に基づいて考察する。エキシトン理論の”Strong coupling case”の振電状態は次の波動関数で表される。

$$\Psi_{\pm, vw} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi'_a \phi_b \pm \phi_a \phi'_b] \chi'_v(Q_a) \chi'_w(Q_b) \quad (1)$$

ここで、 ϕ 及び χ はそれぞれ電子波動関数及び振動波動関数を表す。下付添え字は、2量体の各モノマー部位をラベルしている。一方、”Weak coupling case”の場合、振電状態は以下のように表される。

$$\Psi_{\pm, vw} = C_1 \phi'_a \phi_b \chi'_v(Q_a) \chi_w(Q_b) \pm C_2 \phi_a \phi'_b \chi_w(Q_a) \chi'_v(Q_b) \quad (2)$$

ここで、 ϕ 及び χ は(1)と同じである。NH基のH原子1個をD置換することによってモノマーに励起が局在化することから、7Al₂のS₁状態を”Weak coupling case”に分類することができる。この分類に対応するモデルポテンシャルを図2に示した。励起移動座標に沿ったポテンシャルは2極小型となり、ゼロ点準位はトンネリングが生じると2重に分裂する。S₀状態からS₁状態の2重分裂の高波数成分への電子遷移は禁制であるので、7Al₂-hhと7Al₂-ddのオリジンは1つしか現れない。しかし、対称性が低い7Al₂-hdでは禁制が破れ、2つのオリジンが現れる。7Al₂、3MAI₂及び7AI-3MAIのFEスペクトルは極めて類似しており、”Weak coupling case”であることを支持する。最近、様々な7Al₂同位体のオリジンの波数を決定することにより、7Al₂-ddのゼロ点準位の2重分裂幅を2.4 cm⁻¹と見積もった。この値から、励起移動の時間約2 psが得られた。以上の結果から、ESDPTの反応初期状態は、Weak couplingで記述できる状態であると結論した。最近、ESDPTの速度論的研究から7Al₂-ddのダブル重陽子移動の時間スケールは、約1 nsと見積もった²⁾。7Al₂-ddの励起移動時間は2 psであるので、ダブル重陽子移動の間に、励起移動に伴う分子のスイッチングが数100回生じると予測される。エキシトン相互作用がダブルプロトン移動/ダブル重陽子移動にどのような影響を及ぼすかについての解明は、新規な課題である。

- 1) K. Sakota, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2718 (2005).
- 2) K. Sakota, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2722 (2005).