

2B09

ピコ秒赤外-紫外ポンプ-プローブ法による 2-アミノピリジン単量体及び二量体の NH 伸縮振動のエネルギー緩和の実時間観測

(東北大院理<sup>a</sup>, 広島大院理<sup>b</sup>) ○山田勇治<sup>a</sup>, 江幡孝之<sup>b</sup>, 三上直彦<sup>a</sup>

【序】近年、核酸塩基や生体関連分子の構造や光化学初期過程に関する研究が超音速分子線を用いて盛んに行われている。本研究では、核酸塩基のモデル分子として研究されている 2-アミノピリジン(2-AP)およびその二量体の振動緩和過程の解明を目的とした。2-AP 二量体は図 1 に示すように、二つの水素結合を介し、電子励起状態でイミノ型への互変異性化を起こすことが知られている。本研究の目的は、これら互変異性化などのダイナミクスを考察する際に重要となる振動エネルギー移動過程を研究することである。具体的には、電子基底状態における 2-AP 単量体と二量体の NH 伸縮振動の分子内振動エネルギー再分配(IVR)の振動速度およびエネルギー緩和ルートを調べた。特に二量体では、水素結合を形成している NH 伸縮振動(H-bonded NH: 3319cm<sup>-1</sup>)と自由 NH 伸縮振動(Free NH: 3529cm<sup>-1</sup>)があり、これらの励起エネルギーは結合エネルギー(約 2900cm<sup>-1</sup>)[1]を越えるため、IVR 後に振動前期解離(VP)も観測される。これらの振動緩和におけるモード依存性の有無についても調べた。

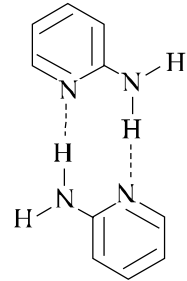


図1 2-アミノピリジン二量体

【実験】超音速分子線中の 2-AP 及び(2-AP)<sub>2</sub> の NH 伸縮振動励起後の振動緩和過程をピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法によって観測した。図 2 にエネルギー準位と励起スキームを示す。パルス幅 12ps の赤外パルスで、NH 伸縮振動準位に励起し、その後遅延時間において紫外プローブパルスを入射し、プローブ光の波長を掃引することにより過渡紫外スペクトルを観測した。励起した NH 準位の減衰とともに IVR で生成した”hot”な準位(v'')を、それぞれ NH<sub>1</sub><sup>0</sup>遷移、及び 0-0 バンドより低波数側に現れるブロードな v'-v''遷移を利用した共鳴二光子イオン化で観測した。(2-AP)<sub>2</sub> では IVR に引き続き VP が起き、過渡紫外スペクトルのブロードバンドが消失する。このブロードバンドの時間変化を得るために、プローブ光をいくつかの波長に固定し、遅延時間を掃引しながらイオン量を測定した。時間発展の解析から、振動緩和した準位(IVR 準位)が、IVR によって増大し、その後 VP によって減少する時定数を求めた。

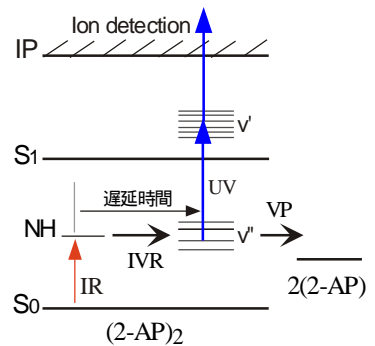


図2 2-アミノピリジン二量体のエネルギー準位図とスキーム

【結果】(a) 2-AP 単量体

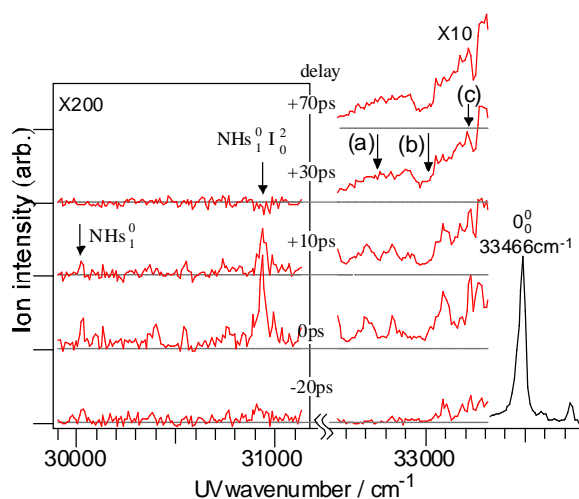


図3 2-アミノピリジン単量体のNH<sub>2</sub>対称伸縮振動励起後の過渡紫外スペクトル

図 3 に 2-AP 単量体の NH<sub>2</sub> 対称伸縮振動(NHs: 3441cm<sup>-1</sup>)を励起した後、いくつかの遅延時間で測定した過渡紫外スペクトルを示す。遅

【結果】(a) 2-AP 単量体

図 3 に 2-AP 単量体の NH<sub>2</sub> 対称伸縮振動(NHs: 3441cm<sup>-1</sup>)を励起した後、いくつかの遅延時間で測定した過渡紫外スペクトルを示す。遅

延時間が短い時には、低波数の領域に NHs 準位からのシャープなバンドが現れ、そのバンドは速やかに消失している。また、シャープなバンドの減衰とともに、0-0 バンド(33466cm<sup>-1</sup>)の裾に、IVR 準位からの v'-v'' 遷移に相当するブロードなバンドが単調に増加している。振動緩和の速さを得るため、図中の矢印の位置にプローブ波長を固定して信号強度の時間変化を測定した。得られた時間発展を図 4 に示す。図中の実線は、単一指数関数  $I_{NH}(t) = \exp(-t/\tau_{decay})$  及び  $I_{broad}(t) = \{1 - \exp(-t/\tau_{rise})\}$  でコンボリューションを行った結果である。シャープなバンドは非常に速く減衰し( $\tau_{decay}$  5ps)、NHs 準位からの IVR が非常に速いことがわかった。一方、ブロードバンドは、約 23ps の時定数で立ち上がり、その後一定となっている。このように減衰寿命と立ち上がりの時定数が一致しないことがわかった。この不一致は、NHs 振動の IVR が分子全体の密な"bath state"に直接エネルギー緩和するのではなく、ある中間状態(doorway state)を経由して進むメカニズムであることを意味している。

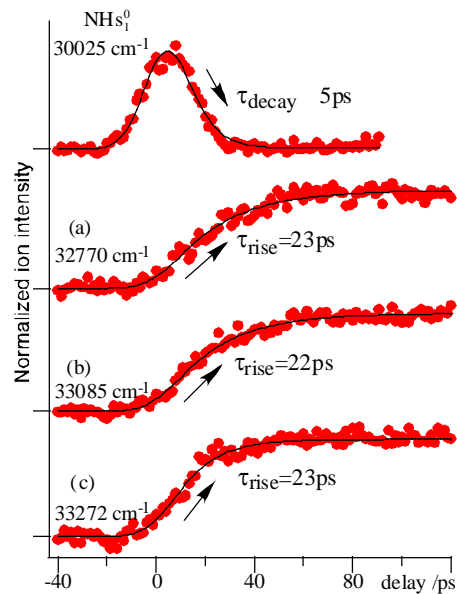


図4 各バンド強度の時間発展

### (b) 2-AP 二量体

次に、水素結合を形成した 2-AP 二量体の NH 伸縮振動の緩和過程の実時間観測を試みた。図 5(上)に二量体の H-bonded NH と Free NH 伸縮振動励起後の、IVR 準位のポピュレーションの時間変化を示した。コンボリューションは図 5(下)に示した逐次二段階の反応式に従って、フィッティングを行い、得られた結果を図中の  $\tau_1$ (ps)- $\tau_2$ (ps) で表した。

クラスター全体が"hot"になる時定数を意味する  $\tau_1$  と上述した単量体の IVR の立ち上がりの時定数(~23ps)との比較から、水素結合を形成することにより、IVR は加速されることが分かる。特に水素結合した NH 伸縮振動を励起した場合の分子全体への緩和は非常に速く、5ps 以下とレーザーの分解能以下の値を示すことがわかった。さらに、振動前期解離においても、H-bonded NH 伸縮振動では水素結合約 30ps の寿命であり、Free NH(40ps)と比べて速く解離することが分かった。

H-bonded NH stretching (3319cm<sup>-1</sup>)    Free NH stretching (3529cm<sup>-1</sup>)

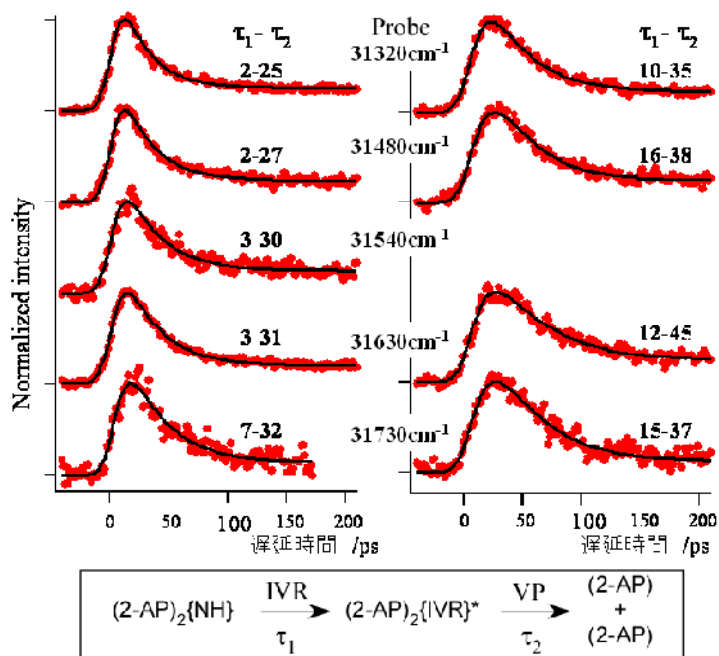


図5 (上)2-アミノピリジン二量体の各振動励起後のバンド強度の時間発展  
(下)フィッティングに用いたスキーム

【参考文献】 [1] R. H. Wu, and B. Brutschy, *J. Phys. Chem. A* **108**, 9719 (2004).