

平成 22年 5月 12日現在

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2007～2011  
課題番号：19056005  
研究課題名（和文） 分子クラスター内プロトン・電荷移動ダイナミクス—凝縮相との違いは  
何に起因するか  
研究課題名（英文） Proton and charge-transfer dynamics in molecular clusters. Investigation  
of origin of differences between the gas phase and condensed phase  
研究代表者  
関谷 博 (SEKIYA HIROSHI)  
九州大学 大学院理学研究院 教授  
研究者番号：90154658

研究代表者の専門分野：クラスター科学  
科研費の分科・細目：物理化学  
キーワード：クラスター

### 1. 研究計画の概要

(1) 水素結合クラスターにおける励起状態多重プロトン・水素移動：これまで、7-アザインドール( $7AI(H_2O)_2$ )、 $7AI(MeOH)_2$  クラスターにおいて励起状態多重プロトン・水素移動を観測し、その機構について研究してきた。 $7AI(H_2O)_2$ 、 $7AI(MeOH)_2$  のプロトン・水素移動ポテンシャルと反応経路について理論的に調査する。

(2) 金属・溶媒和クラスターにおける分子間相互作用：Fe、Ag、Co など金属原子イオンに水、アルコール、アンモニア等の溶媒和したクラスターイオンを孤立気相中において生成させ、サイズ選別した赤外光解離分光を行う。量子化学計算により、振動数、エネルギーの計算を行い、金属イオンの種類、クラスターのサイズの増加に伴い、どのような配位構造をとるかについて調査する。Ar とのファンデルワールス結合したクラスターイオンの赤外スペクトルと比較することにより、クラスター温度と安定構造との関係について調査する。

(3) 分子間相互作用が化学反応に及ぼす影響を微視的立場から考察するために、光吸収・発光反応を対象とした理論的ダイナミクス：具体的には、*ab initio* MD 法の凍結ガウス関数の時間発展法による半古典化によって取り扱える系の大きさを増大させ原子核の運動を取り入れることにより、垂直遷移エネルギーだけでなくエネルギー幅を含めてスペクトルを再現しようという試みである。まずは、これまで研究対象としてきた 38 原子系のビスインドリルマレイミド(BIM)誘導体に対して計算を進め、作成したプログラムの評価を行う。

### 2. 研究の進捗状況

平成 21 年度は、以下の 3 つの課題において成果が得られた。(1) 気相における 7-アザインドール・*t*-butylalcohol [ $7AI(t\text{-butyl-OH})_n(n=1-3)$ ] の励起状態プロトン/水素移動について調査した。7-アザインドール・methanol/water 1 : 2 クラスターと同様に、振動状態選択的な励起状態 3 重プロトン・水素移動 (ESTPT/HT) が生じることが分かった。ESTPT と ESTHT のどちらが起こっているかについて  $7AI(CH_3OH)_2$  の  $S_1$  状態について高精度量子化学計算 (CASSCF/CASPT2/aug-cc-pVDZ) を行った。その結果、段階的機構による ESTHT 反応の二つの中間状態のエネルギーは、協奏的機構による ESTPT の遷移状態のエネルギーよりも 0.7 eV 高いことが分かった。段階的機構による EHPT の遷移エネルギーは更に高いはずである。この結果は、 $7AI(CH_3OH)_2$  においては、ESTPT が優勢であることが示唆している。(2)  $V^+(H_2O)_n$ 、 $Ni^+(NH_3)_n$  および  $Co^+(NH_3)_n$  について、赤外光解離スペクトルの測定および量子化学計算を行った。 $V^+(H_2O)_n$  と  $Ni^+(NH_3)_n$  が平面 4 配位構造をとるのに対して、 $Co^+(NH_3)_n$  は正 4 面体型構造をとることがわかった。前者は金属-溶媒間の反発を最小にする構造であるのに対して、後者は溶媒分子間の反発を最小にする構造である。これらの相互作用の微妙なバランスにより配位構造が決定されることが明らかとなった。(3) 多自由度系を扱う場合、系のポテンシャルエネルギー超曲面の決定がなければ、その系において量子動力学を実施することは明らかに困難である。つまり、幾つかの例外はあるが、古典論と量子論の間を橋渡しする、既存の方法を超えた

新しい方法が不可欠である。そこで我々は、半古典論に基づく波束伝播法の独自開発を行い、その評価を実施した

### 3. 現在までの達成度

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $7\text{Al}(\text{MeOH})_2$  などのクラスター内励起状態多重プロトン・水素移動については、実験および理論の両方から、プロトン・水素移動が起こる電子状態が 1La 状態であること、励起状態水素移動よりプロトン移動が優勢であることなど、かなり精密に解析できた。また、 $7\text{Al}(\text{MeOH})_n$  クラスターだけでなく、インドール (N-メチルアセトアミド) クラスターの分子間水素結合の協同効果について調査し、成果が得られている。上記のように励起状態多重プロトン・水素移動の研究は、ジェット冷却し、温度を固定した条件においては所期の成果が得られている。クラスター温度を変化させるための、温度可変装置の作成は進展しているが、具体的な課題についての成果を得るためには、更に装置の改良を施す必要がある。

金属・溶媒和クラスターの研究においては、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ 、 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ 、 $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2-8$ ) などのクラスターの構造を決定し、金属イオンの電子構造と配位構造について詳細な情報が得られ、所期の目標が達成されている。今後、クラスターの生成条件とクラスター構造について調査する必要がある。

非断熱化学動力学のための半古典理論の開発を進めている。この理論は波束の運動を凍結ガウス関数の時間発展として半古典的に取り扱うもので、量子動力学の実施が難しかった大自由度系への適用を目指している。これまで、次亜塩素酸(HClO)分子の光解離経路のレーザー制御など小さい分子で本理論の有効性を示し、理論の基礎を築くことができた。大自由度系への応用については、まだ成果が得られていない。7-アザインドール・水クラスターの励起状態プロトン(水素)移動反応のような大自由度系への応用を試みる。

### 4. 今後の研究の推進方策

平成22年度以後は、これまで主に調査してきた中性分子の水素結合クラスターの構造と励起状態プロトン/水素移動反応、金属・溶媒和クラスターの構造と分子間相互作用について更に詳細に調査する。これまで用いた方法としては、(1) 超音速ジェット中に水素結合クラスターを生成させて、電子スペクトル、赤外スペクトルの測定と量子化学計算を組み合わせる。(2) 金属溶媒和クラスターは、金属をレーザーアブレーションさせ、溶媒と混合させて超音速ジェット中に噴出させ、赤外解離分光によって振動スペクトルを得る。クラスター構造と赤外スペクトルは

量子化学計算を用いて調査、帰属を行う。

(1)、(2)の装置は質量選別装置が付属しており、クラスターはサイズ選別される。

(3) イオンクラスターの構造と反応の温度変化について調査する。(4) 励起状態プロトン・水素移動の研究については、従来行ってきた量子化学計算に加えて分子動力学計算による調査を行う。以下に具体的な課題を記載する。① 水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動の実験と理論： $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n/(\text{CH}_3\text{OH})_n$ のプロトン移動の振動励起による効果(クラスター温度変化)の調査と電荷移動反応が溶液中では観測されるが、孤立分子では観測されない分子の溶媒和クラスターの電荷移動の調査を行う。② クラスターイオンにおけるプロトン移動と水素の再配列の研究:プロトン化したベンゼンのプロトン移動の温度変化を赤外分光で測定する。

③ 金属・溶媒和クラスターの配位構造と分子間相互作用: 金属・溶媒和クラスターのサイズ選別した赤外解離分光を行い、クラスター構造、溶媒分子の配位構造のジェット冷却温度の効果について調査する。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- 1) Yutaka Kageura, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya “Charge transfer interaction of intermolecular hydrogen bonds in 7-azaindole( $\text{MeOH}$ ) $_n$  ( $n=1, 2$ ) with IR-dip spectroscopy and natural bond orbital analysis”*J. Phys. Chem. A*, **113**, 6880-6885 (2009).
- 2) Kenji Sakota, Noriyuki Komure, Wataru Ishikawa, Hiroshi Sekiya “Spectroscopic study on the structural isomers of 7-azaindole( $\text{ethanol}$ ) $_n$  ( $n=1-3$ ) and multiple-proton transfer reactions in the gas phase”*J. Chem. Phys.* **130**, 224307 (2009).

[学会発表] (計 16 件)

- 1) Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya “Excited-state multiple-proton transfer in solvated 7-azaindole clusters” Symposium on 25 Years of ZEKE Spectroscopy, Fall 2009 National Meeting (ACS)(Washington, USA, Aug. 16-20)