

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月 11日現在

機関番号：17102

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 the 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

研究成果の概要（和文）：

気相における水素結合クラスターの励起状態多重プロトン移動および金属イオンの配位・溶媒和構造について周波数領域のレーザー分光を用いて研究した。励起状態多重プロトン移動と水素結合ネットワークの異性化機構については、ピコ秒時間分解分光も行った。これらの実験から、プロトン移動と水素結合ネットワークの異性化ダイナミクスについて新奇な情報が得られた。更に、水和アミドのモデルクラスターであるアセトアニリドおよびホルムアニリドと水の1:1クラスターの光イオン化により、水分子がC=OサイトからNHサイトに転移することを発見した。2-フェニルエタノールと水の1:1クラスターの光イオン化を行い水素結合の揺らぎを観測した。Mg、V、Fe、Co、Ni、Cu、Agの1価の金属イオンに水、メタノール、アンモニアなどを段階的に溶媒和させ赤外解離分光を適用することによって、配位・溶媒和構造について研究し、気相と溶液の配位・溶媒和構造の違いについて比較した。また、単一ポテンシャルエネルギー曲面を断熱伝播させる半古典凍結ガウス伝播法と非断熱遷移を考慮するために使われる散乱理論を用い、電子状態間の非断熱化学動力学を記述するための波束発展法の開発を行い、得られた方法をいくつかのモデル分子系に適用した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we investigated the excited-state multiple-proton transfer reactions in hydrogen-bonded clusters and coordination and solvation structures of the metal ions in the gas phase with frequency-resolved spectroscopy. Picosecond-time resolved spectroscopy was used to measure the excited-state decay times that provide information on the mechanisms of excited-state multiple-proton transfer and the isomerization of hydrogen-bonded network. These experiments provided new specific features on the excited-state dynamics involving the proton transfers and an isomerization of the hydrogen-bonded networks. This study has been extended to investigate the water migrations in model amide-water clusters. A clear evidence of the migration of the water in the C=O site to the NH site was observed by ionizing

acetoanilide-water or formanilide-water 1:1 cluster. We applied infrared spectroscopy to gas-phase cluster ions prepared by stepwise addition of solvent molecules (water, ammonia, methanol, etc.) to a singly charged metal ion (Mg, V, Fe, Co, Ni, Cu, Ag). Analyses of the IR spectra with the aid of theoretical calculations provide information on the coordination and solvation structures of the metal ions. These structures were compared with those in the solution phase. A wave-packet propagation approach to describe electronically nonadiabatic chemical dynamics was developed by combining the semiclassical frozen Gaussian method for adiabatic propagation on single potential energy surface and the scattering theory used to incorporate the effect of nonadiabatic transition. This theory has been applied to calculations of nonadiabatic wave packet dynamics of several systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	27,800,000	0	27,800,000
2008年度	27,500,000	0	27,500,000
2009年度	9,600,000	0	9,600,000
2010年度	7,700,000	0	7,700,000
2011年度	7,700,000	0	7,700,000
総計	80,300,000	0	80,300,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：プロトン移動、水素結合、赤外分光、ゆらぎ、金属・溶媒和、配位構造、非断熱遷移、波束発展法

1. 研究開始当初の背景

プロトン/水素移動はプロトン性溶媒や生体系において重要な素過程である。近年、DNA モデル塩基対や DNA 塩基対におけるダブルプロトン移動など複数のプロトン/水素が移動する多重プロトン/水素移動に注目が集まっている。多重プロトン移動は水素結合ネットワークを介して起こる。たんぱく質に結合している水和水など実在系においては、多数の水が結合したネットワークが形成されている。気相においては、溶質分子と溶媒分子を結合させて水素結合クラスターをつくることによって溶媒分子数を選別した電子・振動スペクトルを測

定できるだけでなく、振動バンドが分離された電子スペクトルや赤外スペクトルを測定できるので、励起状態多重プロトン移動など水素結合ネットワークが関与するダイナミクスについて詳細な情報を得ることができる。実在高次系における水素結合とプロトン移動解明のためには、今後、プロトン移動、水素結合の切断と再結合などの水素結合ネットワークのダイナミクスの解明が重要と考えられる。

水溶液中における金属イオンは裸ではなく、水分子によって取り囲まれた「クラスター」として振る舞っている。金属イオンを取り囲む水分子の数が増加すると、水分

子のネットワークが形成される。金属イオンと周囲の水分子との相互作用は、金属イオンの反応性や周囲の水素結合ネットワークに大きな影響を及ぼしている。そのため、様々な金属イオンと水分子群との結合様式をクラスターレベルで解明することは極めて重要である。

分光測定技術の著しい進歩に伴い、分子および分子集合体の構造とダイナミクスについて新規で精密な情報が得られている。しかしながら、分光測定から得られるデータのみから、励起状態分子の遷移状態、非断熱遷移、分子間相互作用などについて理解できる分子系は限られている。複雑な構造をもつ分子や分子集合体について理解するために、理論計算によるアプローチが益々重要となっている。

## 2. 研究の目的

(1) 気相において溶媒和した 7-アザインドールクラスターの励起状態多重プロトン移動ダイナミクスについてクラスターサイズ、電子・振動状態を選別して調査し、気相における励起状態多重プロトン移動の特徴について解明する。本研究においては、周波数分光だけでなく高速時間分解分光を用いて調査し、励起状態ダイナミクスについて詳細に調査する。(2) 金属・溶媒和クラスターの配位・溶媒和構造について、金属イオンと溶媒数を変えて系統的に明らかにする。また、クラスターの安定構造が温度にどのように依存するかについて解明する。(3) たんぱく質表面の水和水の一部はアミド基に水素結合している。このような系のモデルクラスターを考え、光イオン化誘起水分子マイグレーションの観測を目指した。超音速ジェット冷却されたクラスターは、極低温状態にあり、水素結合の生成や解離などのダイナミクスにエンタルピー

やエントロピーがどのように関係しているかについて調査することが難しい。そこで、水素結合クラスターを光イオン化し、クラスターに余剰のエネルギーを与え、水分子がどのように転移するかについて解明する。

## 3. 研究の方法

溶質分子である 7-アザインドールを加熱して蒸発させ、溶媒分子をキャリアガス（希ガス）と混合させて真空槽に噴出させることにより、超音速ジェット冷却された 7-アザインドール・水/アルコールクラスターを生成させた。周波数領域の分光には紫外（UV）レーザーと赤外（IR）レーザーを用いた。時間分解分光はパリ南大学のピコ秒レーザーシステムを用いて行った。クラスターサイズの選別には自作の飛行時間型質量分析器を用いた。基底状態の振動スペクトルの測定には、赤外-紫外 2 重共鳴分光法を用いた。励起状態の振電準位の検出には、共鳴多光子イオン化分光法と蛍光分光法を適用した。アセトアニリド、ホルムアニリドおよび 2-フェニルエタノールと水クラスターの  $S_1$  状態を経由した多光子イオン化を行い、生成物の赤外スペクトルを観測した。金属・溶媒和クラスターの赤外解離分光は、タンデム型四重極質量分析器と光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。レーザー照射により蒸発した 1 価の金属イオンを超音速ジェット法により生成した水などの溶媒分子クラスターにより捕捉し、溶媒和下金属イオンクラスターを生成させた。質量選別-赤外光解離分光法により赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論（DFT）法により、クラスターの安定構造と振動スペクトルを計算した。

## 4. 研究成果

### (1) 水素結合を介した多重プロトン移動

7-アザインドールと水の 1:2 と 1:3 クラスタ [7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2,3</sub>] の励起状態多重プロトン移動を観測した (図 1)。7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> の Normal form S<sub>1</sub> 状態の振電バンドの寿命の振動エネルギー依存性を調査したところ、非対称分子間伸縮振動モ

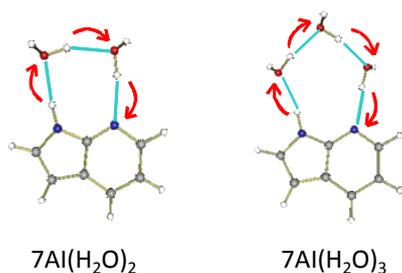


図 1 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> の Normal form の構造

ードσ(2)を励起するとσ(1)に比べて寿命 2 倍になる。この結果から、周波数分光から示唆された励起状態 3 重プロトン移動が振動状態選択的に生じることが明確に示された。また、7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の励起状態 3 重プロトン移動時間が 1~4 ns であり、7-アザインドール 2 量体のダブルプロトン移動速度 (数 100 fs~2 ps) と比べて極めて遅いことが分かった。

7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> の S<sub>1</sub> 状態の寿命の振動エネルギー依存性は、7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> とは著しく異なる。ゼロ点振動準位の寿命は >10 ns である。ところが、振動エネルギーが 161 cm<sup>-1</sup> のバンドを励起すると、寿命が約 10 分の 1 となる。744 cm<sup>-1</sup> のバンドを励起すると寿命は 15 ps に減少する。この結果は、振動エネルギーが増加につれて、無輻射遷移速度が著しく増加することを示唆している。normal form の S<sub>1</sub> 状態の 0-0 +163 cm<sup>-1</sup> の振電バンドを励起すると水素結合ネットワークが bridged planar

構造から cyclic non-planar 構造に異性化し、0-0 +744 cm<sup>-1</sup> の振電バンドを励起すると多重プロトン移動が起こることが分かった。

### (2) アミド・水クラスタの光誘起水分子転移

アセトアニリドと水またはホルムアニリドと水の 1:1 クラスタを光イオン化すると C=O 基に結合していた水が NH 基に転移することを発見した。この結果は、イオン状態において C=O 基が疎水的になることを示している。

(3) 2-フェニエタノール・水クラスタのイオン状態における水素結合の揺らぎ  
2-フェニルエタノール (2PE) と水の 1:1 クラスタには 2PE の OH 基がプロトン供与する構造 (Donor) と水分子のプロトンを受容 (Acceptor) する構造の二つの異性体が存在する。D<sub>0</sub> 状態においては、水の分子間水素結合が Donor 構造と Free 構造の 2 つの構造間を揺らいでいることが示された (図 2)。

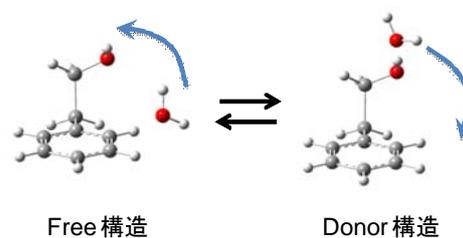


図 2 2PE と水の 1:1 クラスタの水素結合の揺らぎ

### (4) 赤外光解離分光による遷移金属イオンの配位・溶媒和構造の解明

従来の Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, Ag<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, Cu<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> に加えて、Ag<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>, V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Fe<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, Fe<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, Co<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Ni<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 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。溶媒分子による配位数の違い、中心金属イオンの価電子配置と溶媒和錯体の配位構造の関係、溶媒和における配位不飽和現象、気相中と溶液中における配位数の違い、構造異性体分布に対する温度効果等について知見を得た。

### (5) 非断熱化学動力学

2つの方法を開発し応用した。①朱-中村理論に基づく Surface-Hopping 法: 非断熱遷移過程を取り扱うために、Surface-Hopping 法において朱-中村理論を基にした ZN-SH 法を開発し、ロドプシン内レチナールの光異性化問題などに応用した。②非断熱半古典凍結ガウス波束発展法: 非断熱遷移やトンネルに伴って発生する位相を考慮するために、半古典凍結ガウス波束発展法と R 行列伝播法を用い、新しい波束発展法を開発した。また、実在系に応用し、実験結果および量子ダイナミクスの結果を良い一致を得た。

### 5. 主な発表論文等

(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 11 件)

- ① T. Ikeda, K. Sakota, Y. Kawashima, Y. Shimazaki, H. Sekiya, “Photoionization-induced water migration in the hydrated *trans*-formanilide cluster cation revealed by gas-phase spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulation”, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 3816–3823 (2012). (査読あり)
- ② ZiLong Zheng, Yi Zhao, Manabu Nakazono, Shinko Nanbu, “Theoretical study of photo-physical properties of indolylmaleimide derivatives”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3017-3024 (2012). (査読あり)
- ③ Gustavo A. Pino, Ivan Alata, Claude Dedonder, Christophe Juvet, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya, “Photon induced isomerization in the first excited state of

the 7-azaindole-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> cluster”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6325-6331 (2011). (査読あり)

- ④ Kenji Sakota, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya, “Entropy-driven rearrangement of the water network at the hydrated amide group of the *trans*-formanilide-water cluster in the gas phase”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6411-6415 (2011). (査読あり)
- ⑤ Kenji Sakota, Satoshi Harada, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya, “Photoionization-induced water migration in the amide group of *trans*-acetanilide-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> in the gas phase”, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 626-630 (2011). (査読あり)
- ⑥ Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi, Nobuhiro Koga, Toshitaka Imamura, Ken Judai, Noubuyuki Nishi, Hiroshi Sekiya, “Coordinatively unsaturated cobalt ion in Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 4–6) probed with infrared photodissociation spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.*, **508**, 202–206 (2011). (査読あり)
- ⑦ Chung Wilfredo Credo, Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, “A nonadiabatic ab initio dynamics study on rhodopsin and its analog isorhodopsin: chemical dynamics reasons behind selection of rhodopsin by life”, *Chem. Lett.*, **40**, 1395-1397 (2011). (査読あり)
- ⑧ Kenji Sakota, Christophe Juvet, Claude Dedonder, Masaaki Fujii, Hiroshi Sekiya, “Excited-state triple-proton transfer in 7-azaindole(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and reaction path studied by electronic spectroscopy in the gas phase and quantum chemistry calculations”, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11161-11166 (2010). (査読あり)
- ⑨ Kenji Sakota, Noriyuki Komure, Wataru Ishikawa, H. Sekiya, “Spectroscopic study on the structural isomers of 7-azaindole(ethanol)<sub>n</sub> (n=1-3) and multiple-proton transfer reactions in the gas phase”, *J. Chem. Phys.*, **130**,

224307/7pages (2009). (査読あり)

⑩ Yutaka Kageura, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya, "Charge transfer interaction of intermolecular hydrogen bonds in 7-azaindole(MeOH)<sub>n</sub> (n = 1, 2) with IR-dip spectroscopy and natural bond orbital analysis", *J. Phys. Chem. A*, **113**, 6880–6885 (2009). (査読あり)

⑪ Kenji Sakota, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya, "Formation of a dual hydrogen bond in the N-H center dot center dot center dot C=O moiety in the indole-(N-methylacetamide)<sub>1</sub> cluster revealed by IR-dip spectroscopy with natural bond orbital analysis", *J. Chem. Phys.*, **130**, 231105/4pages (2009). (査読あり)

[学会発表] (計5件)

① Hiroshi Sekiya, Kenji Sakota (Invited), "Spectroscopic study on hydrogen-bonded networks in the gas phase and solid state "8th Korea-Japan symposium for Frontier Photoscience-2011" (Seoul, Korea, Oct. 28-31, 2011)

② Kazuhiko Ohashi (Invited), "Infrared spectra and structures of hydrated metal ions", Mini-symposium on hydration of gas phase ions, metals to peptides (Kobe, Japan, Jun. 18, 2011).

③ Kenji Sakota (Invited), "Rearrangement of hydrogen-bonded network observed at the hydrated amide group in the gas phase", The 15<sup>th</sup> East Asian workshop on chemical dynamics" (Pohang, Korea, POSTECH, May 16-19, 2011)

④ Shinkoh Nanbu (Invited), "Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photo-isomerization", PACIFICHEM 2010 (Honolulu, USA, Dec. 15 – 20, 2010)

⑤ Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya (Invited), "Multiple proton transfer reactions on the hydrogen-bonded 7-azaindole clusters probed by spectroscopy", The 6<sup>th</sup> Asian conference on ultrafast phenomena (Taipei,

Taiwan, Jun. 10-13, 2010)

[図書] (計0件)

[産業財産権]  
○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Kouzou/str3j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

大橋和彦 (OHASHI KAZUHIKO)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：80213825

### (3) 研究分担者

迫田憲治 (SAKOTA KENJI)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号：90346767

### (4) 研究分担者

南部伸孝 (NANBU SHINKOH)  
上智大学・理工学部・教授  
研究者番号：00249955