

業績紹介：多重プロトン移動機構における量子効果の重要性を解明

立川仁典 (横浜市大院・公募研究代表者)
高柳敏幸 (埼玉大院理工・公募研究分担者)

論文題目: "Theoretical study on the mechanism of double proton transfer in porphycene by path-integral molecular dynamics simulations"

著者: Takehiro Yoshikawa, Shuichi Sugawara, Toshiyuki Takayanagi, Motoyuki Shiga, Masanori Tachikawa
雑誌巻号: *Chem. Phys. Lett.*, **496**, (2010) 14

ポルフィセンは分子内で多重プロトン移動を起こす系として知られており、二つの経路が存在する(図1)。一方は最安定である *trans* 構造から二次の遷移状態(SS)構造を経て、*trans* に至る concerted 経路であり、この過程では2個のプロトンが同時に移動していると見なすことができる。もう一方は *trans* から遷移状態(TS)構造を経て準安定な *cis* 構造になり、再び TS を経て *trans* に至る stepwise 経路であり、2個のプロトンが段階的に移動する。最近 Vdovin らは He 液滴中の分光実験において concerted 経路が支配的ではないかと主張しているが、経路に関する直接的な情報は得られていない[1]。

プロトンのような軽い粒子が移動する系では、零点振動エネルギーやトンネル効果といった量子効果が重要になる。本研究では、ポルフィセンの二重プロトン移動機構の解明を目的とし、原子の運動を熱的かつ量子的に扱うことができる経路積分分子動力学(PIMD)計算と古典動力学(MD)計算を実行した。ポテンシャルには、半経験的分子軌道法の一つである PM6 法を改良した PM6-SRP (Specific Reaction Parameter) ポテンシャルを用いている。

図2は(a)300 K と(b)500 K での PIMD 計算から得られたプロトン密度分布と、(c)500K での MD 計算における分布を示している。横軸、縦軸はそれぞれ r_1-r_2 , r_3-r_4 であり、*trans*、*cis*、TS、SS をそれぞれ記号で●、■、×、+として図示している。*trans* と *cis* を結んでいる線は IRC である。この図から2個のプロトンの位置相関が分かる。図2(a), (b)の PIMD 計算から、明らかに concerted 経路が支配的であることが分かる。一方、図2(c)の MD 計算では、stepwise 経路が支配的であることが分かる。これらの結果は核運動の取り扱い方によってプロトン移動機構が影響を受けることを表している。次に温度変化をみると、高温では *cis* の密度が高くなるため、プロトン移動には温度依存性があること

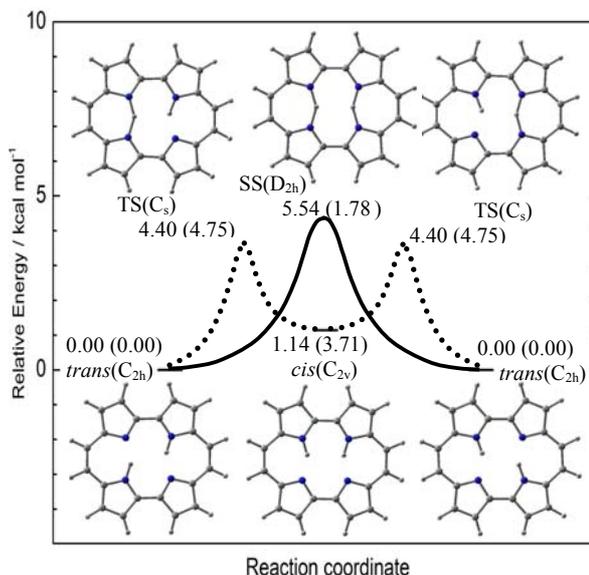


図1 ポルフィセンの多重プロトン移動機構におけるポテンシャル曲線。括弧内は調和振動子近似での零点振動エネルギーを含めた値。実線は concerted 経路であり、点線は stepwise 経路を表している。

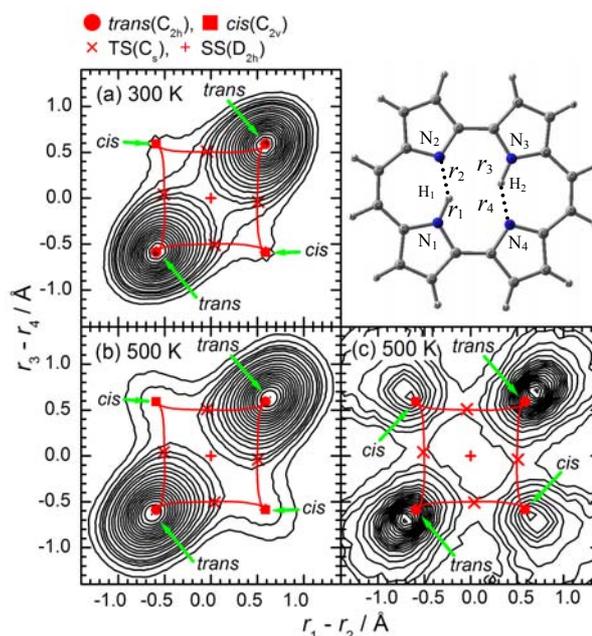


図2 (a)300 K、(b)500 K での PIMD 計算と(c)500K での MD 計算から得られたプロトン 2 次元密度分布図。横軸に r_1-r_2 、縦軸に r_3-r_4 とっている。

も示している。以上より、ポルフィセンの多重プロトン移動機構は量子論と古典論で全く異なることを見出した。

引用文献

[1] Vdovin et al., *ChemPhysChem*, **10**, (2009) 761-765

業績紹介：ベンゼンダイマーの振動エネルギー緩和の直接観測： 著しいサイト特異性の発見

江幡孝之（広大院理・公募班 A01 研究代表者）
論文題目：“Remarkable Site Difference of Vibrational Energy Relaxation in Benzene Dimer: Picosecond Time-Resolved IR-UV Pump-Probe Spectroscopy”.

著者：R. Kusaka, and T. Ebata*

雑誌巻号：Angewandte Chemie Internat. Ed. 122, 7143-7146 (2010)

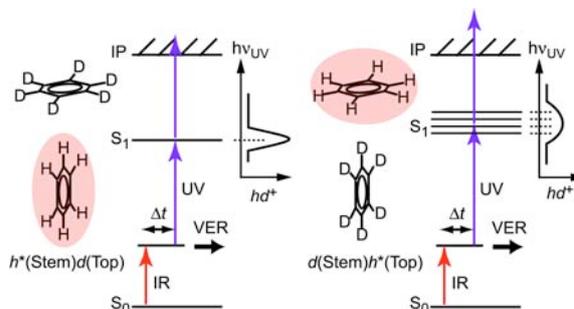
ベンゼン二量体は、分子科学で基本的な芳香族クラスターであり、その構造については数多くの実験や理論的研究が行われてきた。構造に関しては、現在二量体は2つのベンゼンが非等価で非常に柔軟な T-型構造をもつと考えられている。一方、ベンゼン二量体の振動ダイナミクスについてもいくつかの報告があるが、そのほとんどが振動バンドの幅から緩和寿命を推論したもので、その中身（分子内振動エネルギー再分配 (IVR)、振動前期解離 (VP)) に関する検討はほとんどされていない。本研究は、ピコ秒の赤外-紫外ポンププローブ法を用い、ベンゼン二量体の振動緩和の様子をピコ秒のタイムスケールで観測することに成功した初めての研究である。本研究では、ベンゼン二量体の振動緩和に興味のある以下の2点の問題点を明らかにした。

① 緩和の時間スケールとその過程

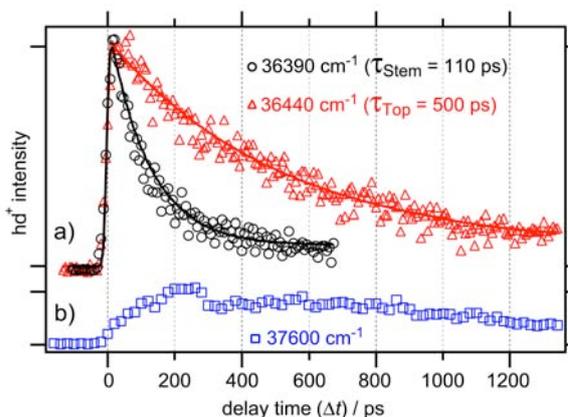
② 緩和のサイト依存性

①②ともに、これまでの研究では、赤外吸収のバンド幅から推定されていたのみである。例えば Lee 等グループがナノ秒 IR-UV 二重共鳴実験¹から、ベンゼン二量体の CH 伸縮振動準位の寿命が、約 3ps と見積もられている。

実験は、超音速分子線装置と、ピコ秒の赤外光・紫外光レーザーシステムを用いた。まず、②の問題点を解決するために同位体置換したベンゼンを導入することで、二量体の励起サイトを選別した。T-型ベンゼン二量体には、Top site ベンゼンと Stem site ベンゼンがある。それぞれのサイトのベンゼンの振動の振動数はわずか 2 cm^{-1} しか違いはないが、それぞれのサイトからの電子遷移エネルギーや構造が異なっている。その電子遷移エネルギーの違いを利用してサイト選別した赤外・紫外ポンプ・プローブの実験を行った。



その結果、CH 伸縮振動領域で、Stem site 側の緩和寿命が 110 ps, Top site 側の緩和寿命が 500 ps と 4.5 倍もの差があることを見いだした。この結果は、以前バンド幅から推定されていた寿命 3ps とは全く異なる結果となっている。この著しい緩和寿命の site 依存性の理由としては、Stem site 側のベンゼンの CH 伸縮振動が分子間振動とカップルしやすいことと、Top site 側よりも Stem site 側のベンゼンの対称性の低下が挙げられる。さらに緩和 (Bath state) 先からのブロードな電子遷移を発見し、その遷移の時間応答（立ち上がり）が、先の緩和寿命と一致することから、緩和過程が「まず IVR が起き、その後前期解離 (VP) する」逐次的な過程であるという結論を得た。現在、緩和の時間変化の解析をさらに進めており、IVR および VP における site 依存性のより詳細についても明らかになりつつある段階である。



参考文献：1) R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4621.

Molecular & Ionic Cluster Conference 2010 開催報告

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

Molecular & Ionic Cluster Conference 2010 (MIC2010) が平成 22 年 9 月 5 日 (日) から 9 月 10 日 (金) まで、新潟県越後湯沢に近い十日町市当間高原リゾートホテル・ベルナティオにて行われた。本 MIC は分子クラスターに関する集中的な討論を行う会議であり、1990 年以來 Gordon Research Conference として隔年で開催されている。開催地は米国西海岸とヨーロッパを交互に往復しているが、2006 年の会議において、2010 年の chair として私と Kenneth D. Jordan 教授 (Univ. Pittsburgh, President of Telluride Science Research Center) が選出され、以來初のアジア/日本開催に向けて準備を進めてきた。本特定領域の A01 班とは直接関係する会議内容であり、また本領域が推進している「高次系分子科学」の成果を国際的に波及させる場としても極めて重要であり、領域申請当初より領域の計画中に本会議開催を謳ってきた。

今回は Gordon Research Conference が日本の公式会場を閉鎖しているため名前を冠せずに実施することにしたが、メモ・写真の禁止、未公表データを用いた発表の推奨、そして午後の自由時間、夕食後深夜に至るポスターセッションは全く変わる事無く従来どおりである。また、参加メンバーも分子クラスター研究の中核を担うトップメンバーがここに集結した。

前回の会議で参加者が MIC 史上最大の 129 名と報告したが、今回はなんと 146 名の参加者となり、最高記録を大きく塗り替えることになった。日本からは本特定領域からの参加者 40 名を含め、実に 61 人もの方にご参加頂き、日本の分子科学の基盤の強さを強く印象づけた。翌週に分子科学討論会を控えてご多忙中にご参加下さった事を心より御礼を申し上げる。



日本の参加者は一騎当千の研究者揃いであり、会議の全てのセッションを通して発表、質疑応答が極めて活発であった。若手の活発さ、質問のシャープさ、そして最先端の高度な研究内容に加えてジョークを交えた国際水準のプレゼンは大変好評であり、元 chair のメンバーを初めとする諸先生が絶賛されていたことをここに報告したい。

会議の冒頭で廣田榮治先生による森野基金と森野米三先生のご紹介を頂き、日本の分子科学の歴史から今回の会議はスタートした。全部で 9 つのセッションが行われ、各セッションでは Discussion Leader の概要説明、2~3 件の招待講演及び 1~2 件の Hot Topics 講演を行った。セッションは最新のトピックスを抽出し、He Droplets and Quantum Condensed Phase、Ionic Clusters、Clusters and Aerosols in Atmospheric Chemistry、Intermolecular Potential、Metal Clusters、Hydrogen-Bonded Networks、Cold Molecules and Controlled Collisions、Noncovalent Interactions in Biological / Large Molecules & Clusters 及び Dynamics in Clusters が行われた。

どのセッションも分子間相互作用という点で本特定領域と深く関係しているが、水素結合を議論する Hydrogen-bonded Network セッションは関係の深いものである。ここでは Discussion Leader に本領域の外国人評価委員である S. K. Kim 先生を迎え、関谷博先生 (A01 班班長) の招待講演が行われた。関谷先生はご当地十日町市のご出身であり、四季の写真とジョークの効いた講演でイオン化誘起溶媒移動反応を報告された。このテーマに直接関連する Kim 先生、Gerhard 先生もセッション講演者であり、講演に盛り込まれた雪景色の写真とは逆に熱い討論が繰り広げられた。また、本領域に取って大変興味深い Biological /

Large Molecules & Clusters のセッションでは江幡孝之先生(A01 班研究代表者)の包摂分子クラスター分光が発表され、Intermolecular Potential セッションの Discussion Leader である S. Xantheas 先生との国際共同研究による成果が大いに議論を呼んだ。また、石内俊一先生(A01 班研究分担者)が、米澤徹先生 (A01 班研究代表者) との共同研究で進めている金ナノ粒子を用いる生体分子の蒸発法を Hot Topics として発表し、多いに注目を集めた。引き続き、O. Boyarkine 先生 (EPFL) が同じく Hot Topics でグラミジンと水 1~20 分子のサイズ別赤外分光というハイインパクトな内容が報告された。さらに T. Zwire 先生の γペプチド水クラスターの分光、B. Brutchy 先生の核酸塩基光損傷と液滴分子線によるタンパク質気相分光が講演され、大変盛り上がった。特に、液滴分子線はその将来性から多くの質問を浴びていた。

日本人の講演者は Discussion Leader 1名、招待講演者 5名、Hot Topics 4名、合計 10名と過去最大の講演者数となった。紙面の都合上以下ごく簡単にご紹介する。百瀬孝昌先生 (University of British Columbia) の He Droplet セッションでの招待講演を皮切りに、藤井朱鳥先生 (東北大院理、A01 班研究代表者) が Ionic Cluster セッションで Discussion Leader を務め、この領域を総括して議論をリードした。同じセッションでは高塚和夫先生 (東大) がイオンクラスターでの電子ダイナミクスを招待講演し、富宅喜代一先生 (A01 班研究代表者) が Hot Topics で画期的な気相 NMR 装置を披露して注目を集めた。Clusters and Aerosols in Atmospheric Chemistry セッションでは高橋開人先生 (IAMS) が Hot Topics 講演、Metal Cluster セッションでは中嶋敦先生 (慶応義塾大) が招待講演、Dynamics in Clusters セッションでは長谷川宗良先生 (分子研、A01 班大島康裕先生の研究室メンバー) が Hot Topics 講演を行い、いずれも議論が盛り上がり日本の分子科学研究のポテンシャルを強く印象づけた。最終セッションの後、J. Lisy 先生による故近藤保先生 (コンボン研) への追悼スピーチが行われた。冒頭から終了に至まで世界のクラスター分野に対する日本の貢献を感じさせる流れとなった。

ポスターセッションは恒例通りビール、ワインを楽しみながらの議論を続けたが、開催地は日本酒の名産地であり、J. Woodward 先生 (東京工業大学) による日本酒の名講義と酒蔵探訪が企画された事もあり、諸外国の先生方も酒蔵からご寄付頂いたハイレベルな日本酒を多いに堪能されていた。最終日には余興で日本

酒のブラインドテストが企画されたが、好成績者 10名のうち 9名が外国の先生であり、一気に日本酒の知名度が上がった様である。



毎度の事であるが、ポスターセッションでは食事中からの議論が止まらず、深夜 1 時回ってなんとか終了するというほど議論が盛り上がっていた。時にはテーブルにパソコンを取り出し議論を続けたり、共同研究を打ち合わせたりと時を忘れてセッションを満喫した。



本 MIC の運営を決める Business meeting では次々回 (2014 年) の Chair として A. Zehnacker-Rentien 先生 (U. Paris-Sud) 及び A. Vilesov 先生 (U. Southern California) が選出された。次回 MIC2012 は Gordon research Conference として米国西海岸での開催予定である。

最終日、再会を期して名残を惜しみつつ本会議を無事に終了でき、主催者冥利に尽きる思いであった。盛会により日本人議長指名と日本での再度開催に弾みが付きそうで誠に幸いである。皆様のご参加、本領域評価委員の先生方を始めとする諸先生のご指導とご支援、本会議実行委員の諸先生のご尽力、そして分子科学奨励森野基金、新技術開発財団、浜松ホトニクス、新日本製鐵など財団・理化学機器会社、新潟県、魚沼酒蔵の暖かいご援助、そしてホテル・ベルナティオと十日町市の皆様の暖かいご理解に深く感謝申し上げます。