

ピコ秒時間分解赤外分光によるアセトアニリド-水クラスターのイオン化誘起異性化反応の実時間観測

(東工大・院理工¹, 東工大・資源研², Institut für Optik und Atomare Physik・Technische Universität Berlin³, 青学大・理工⁴) ○田辺 亘平¹, 宮崎 充彦², Schmies Matthias³, Patzer Alexander³, Dopfer Otto³, 鈴木 正⁴, 藤井 正明²

[序] 気相溶媒和クラスターはミクロな溶液の部分系と考えられ、溶媒和や溶媒効果を分子論的にアプローチする上で優れた系である。特に、最も一般的な溶媒である水分子を溶媒とした様々な水合クラスターに関して、水素結合を中心とするその水和構造の研究が広く行われてきた。しかし、大部分の研究は水クラスターの最安定構造のみに焦点を当てた研究であり、その水和構造のダイナミクスを研究した例はきわめて限られている[1-4]。

最近Sakotaらはアセトアニリド-水クラスター(AA-W)のイオン化に伴うクラスター内水分子移動反応を報告した。彼らはAA-Wの中性及びカチオン状態のIR dipスペクトルを測定し、さらに量子化学計算から得られた安定構造及び振動スペクトルを比較することで、クラスター構造を決定した。その結果、図1に示すようにAA-WにはNH基に水分子が結合した構造(AA(NH)-W)とCO基に水分子が結合した構造(AA(CO)-W)の二つの構造が中性状態で存在する事が示された。さらに、どちらの異性体の電子遷移を経由して得られたカチオンでも[AA(NH)-W]⁺に帰属されるIR dipスペクトルが得られた。このため、彼らは図2に示すようにAA(CO)-Wはイオン化に伴って水分子がCO基からNH基へクラスター内で移動し、[AA(NH)-W]⁺の構造に変化すると結論した。この結論は十分な妥当性を有すると考えられるが、一方水和構造のダイナミクスに関しては構造変化の始状態と終状態しか観測されていないため、反応の中間状態について分明では無い。また、その構造変化の速度や反応経路については実験からの情報が全く無い。そこで我々はAA-Wにピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、水分子の再配向がイオン化によって誘起される事を直接実験から検証することを試みた。さらに水クラスターの構造変化の反応速度や反応経路に関して議論する。

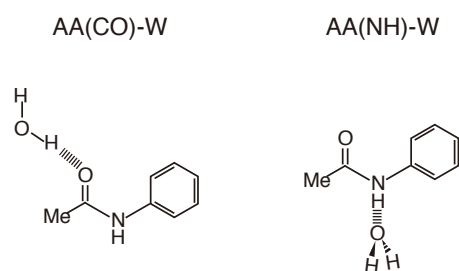


図1 AA-Wの中性状態の2つの安定構造

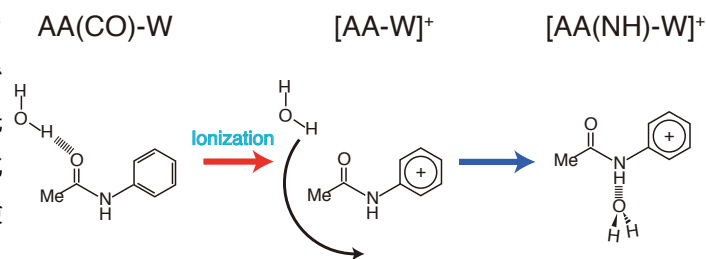


図2 AA-Wのイオン化誘起異性化反応

[実験] 図3に実験で用いたピコ秒時間分解分光法の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成したAA(CO)-Wクラスターの0-0電子遷移に(ν_{uv})の波長を固定し、1波長2光子イオン化によりイオン化後、飛行時間型質量分析器を用いて質量選別し検出し、そのイオン量をモニターしておく。イオン化

光から Δt psの遅延時間後にピコ秒IRレーザー(ν_{IR})を導入し波長掃引すると、 ν_{IR} の振動数がカチオンクラスター([AA-W]⁺)の振動準位に共鳴した時にクラスターの解離が生じるため、モニターしているイオン量が減少(dip)する。そして、この遅延時間を変化させる事によって、イオン化からの構造変化に対するピコ秒時間分解赤外スペクトルを得ることができる。なお、装置分解能は3.2 psであった。

【結果・考察】 図4にAA(CO)-Wの0-0電子遷移を經由してイオン化した際に得られたピコ秒時間分解赤外スペクトルを示す。負の遅延時間はイオン化よりも前の中性クラスターのピコ秒赤外スペクトルに対応している。Sakotaらの結果によると、中性のAA(CO)-Wの赤外スペクトルでは3470 cm⁻¹に free NH伸縮振動が、3492 cm⁻¹にH-bonded OH伸縮振動が観測され、カチオンクラスターの赤外スペクトルでは3171 cm⁻¹にブロードな吸収を持ったH-bonded NH伸縮振動が現れる。従って、(1)の振動バンドをNH基に水分子が結合していないH-bonded OH伸縮振動に、(2)のブロードな振動バンドをH-bonded NH伸縮振動に帰属した。図中(1)のバンドはAA(CO)-Wのイオン化とともに消滅し、(2)のバンドはそれのイオン化後徐々に立ち上がってきて水分子のクラスター内でのCO基からNH基への移動を示している。

最も注目すべき点は、 $\Delta t=2$ psの赤外スペクトルにおいてSakotaらのナノ秒赤外スペクトルには現れない、新たな振動バンド(3)が現れている事である。この振動バンドはその振動数からAAカチオンのfree NH伸縮振動と考えられる。従って $\Delta t=2$ psにおいてCO基、NH基のどちらにも結合していない構造をもつ中間状態が観測されている事を示している。

以上のように、我々はAA-Wクラスターの異性化反応を気相における赤外スペクトルの変化として、極めて明瞭に観測することに初めて成功しイオン化が誘起する異性化反応であることを直接実証した。講演ではこれらの時間分解スペクトルの解析、及び図4中の(1)、(2)、(3)の振動バンドの時間発展に関して詳しく議論する。

参考文献

- [1]J. R. Clarkson, *et al.*, *Science* 2005, **307**, 1443
- [2]M. Gerhards, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 074320
- [3]H. M. Kim, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2008, **128**, 041104
- [4]K. Sakota, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 626

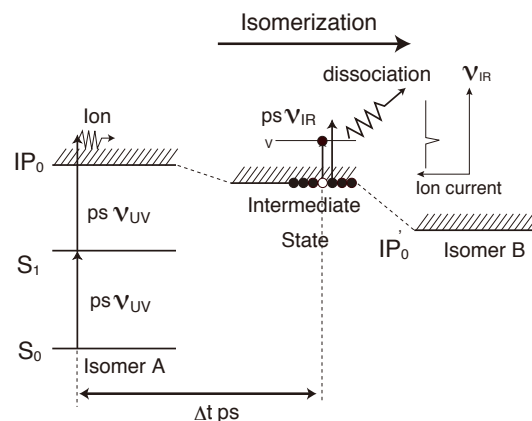


図3 ピコ秒時間分解赤外分光法

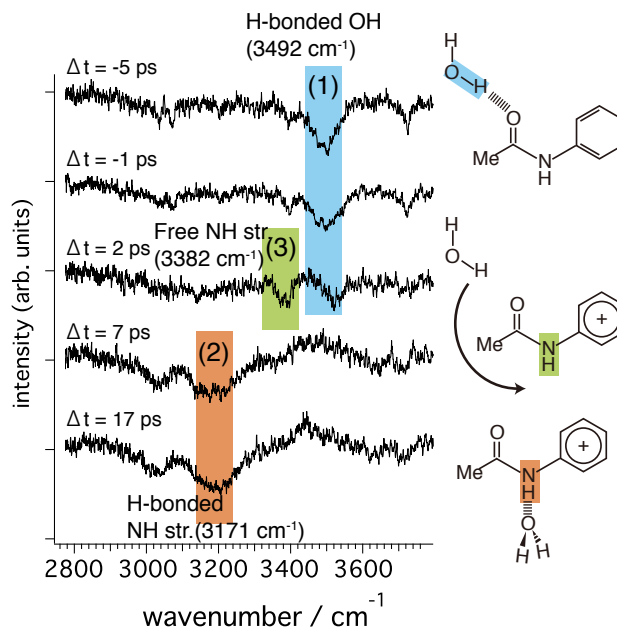


図4 AA(CO)-Wのピコ秒時間分解赤外スペクトル