

芳香族水和クラスターのイオン化誘起水移動反応

—ピコ秒時間分解赤外分光法と分子動力学法による水和ダイナミクスの解明—

(東工大・資源研¹, ヴュルツブルク大², ベルリン工科大³) ○塚田耕平¹,
Matthias Wohlgemuth², 宮崎充彦¹, Roland Mitrić², Otto Dopfer³, 藤井正明¹

Ionization-induced water migration in aromatic hydrated cluster

—Elucidation of hydration dynamics by picosecond time-resolved IR spectroscopy and MD simulation—

(Tokyo Tech¹, Univ. Würzburg², TU Berlin³) ○Kohei Tsukada¹, Matthias Wohlgemuth²,Mitsuhiko Miyazaki¹, Roland Mitrić², Otto Dopfer³, Masaaki Fujii¹

【序】水溶液中では、溶媒である水分子が溶質分子を取り囲むことで溶媒和構造を形成しており、基質分子の構造や反応性を理解する上で、このような溶質分子近傍の水和ダイナミクスを明らかにすることは重要である。超音速ジェット中で生成する気相水和クラスターは、溶質分子とその近傍にある特定の溶媒分子のみを取り出したモデルとみなすことができ、水和ダイ

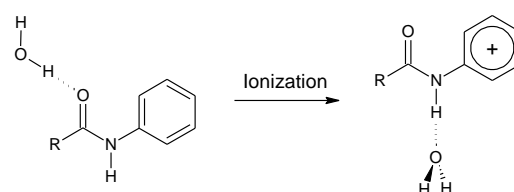


Fig. 1 AA-W (R = CH₃) および FA-W (R = H) のイオン化誘起水移動反応

ナミクスを詳細に調べるための優れた系である。我々はこれまでに、いくつかの種類の芳香族水和クラスターにおいて、イオン化による電荷分布変化に誘起されて水分子が水素結合サイトを変える現象を、ピコ秒時間分解赤外スペクトルの変化から実時間で捉えることに成功している[1]。その代表例である、アセトアニリド-水 1:1 クラスター (AA-W) およびホルムアニリド-水 1:1 クラスター (FA-W) では Fig. 1 に示すように、中性基底状態で水分子が CO サイトに結合したクラスターをイオン化すると、水分子が NH サイトへと移動する。これまでに得られた時間分解赤外スペクトルでは、CO-bound 構造の水素結合 OH バンド(OH^{hb})がイオン化後徐々に消失していく一方で、NH-bound 構造の水素結合 NH バンド(NH^{hb})の強度が単調に増加する変化がみられた。さらにその途中には、フリーNH バンド(NH^{free})が一時的に現れていることから、水分子がいずれのサイトにも結合していない中間体構造の存在が認められた。しかし、この異性化反応の詳細な反応機構や中間体の構造に関する情報は、実験的に得られたスペクトルのみからは得ることができない。そこで我々は、MD シミュレーションに基づくアプローチを行い、実験と理論の両面から、水和配向ダイナミクスを解明することを試みている。本研究では、シミュレーションの手法の検討を目的として、反応速度が既にわかっている AA-W に関して時間分解赤外スペクトルの再現を行った。また FA-W に関しては、系の正確な時間発展が実験的に得られていなかったことから、再測定を試みた。

【実験・計算】時間発展の測定には、ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法を適用した(Fig. 2)。中性基底状態の FA(CO)-W について、UV₁ により 0-0 励起、UV₂ によりイオン化し、イオン信号をモニターしておく。カチオンクラスターの振動遷移に一致する振動数の IR 光がΔt だけ遅れて入射したとき、カチオンクラスターが振動励起したのちに解離し、イオンのポピュレーションが減少するため、赤外スペクトルをイオン信号の減少として測定できる。IR 光の波長を振動バンドに固定し

た状態で、遅延時間 Δt を掃引することで、バンドの時間発展を測定した。

MDシミュレーションは、密度汎関数理論の枠組みにおける on-the-fly 計算 (time-step : 0.1 fs) によって行い、双極子モーメントの時間変化を Fourier 変換することによって、時間分解赤外スペクトルを再現した。

【結果と考察】AA-Wについては、ピコ秒時間分解赤外分光法による実時間観測の結果から、反応はおよそ5 psで進行することがわかっている[1]。この系の反応に関して、上記の手法に基づく時間分解赤外スペクトルの再現を行った結果、Fig. 3 Bに示すスペクトルが得られた[2]。シミュレーションの結果は、実験で得られたスペクトル(A)をよく再現できていることがわかる。このシミュレーションによれば、[AA-W]⁺のCOサイトからNHサイトへの水移動には、AAのメチル基側を経由してNHサイトへ向かう fast-channel と、フェニル基側を経由する slow-channel の2つの経路が存在し、両者の寄与を足し合わせることでFig. 3 Bのスペクトルが再現された。この[AA-W]⁺の例から、本手法による時間分解赤外スペクトルの再現は、異性化反応の詳細なダイナミクスにアプローチする上できわめて有用な手法であることが示された。さらに、この結論はシミュレーションと実験の対比によって得られたものであり、実験的に得られるスペクトルが必須であることもわかる。本研究では現在、[FA-W]⁺における水移動反応のダイナミクス解明に向けて、MDシミュレーションを進めている。

FA(CO)-Wイオン化後の、水素結合NHバンドの時間発展をFig. 4上段に示す。FA-Wに関して、正確なバンドの時間発展曲線はこれまで得られていなかったが、本実験では正確な測定に成功した。フィッティングから、立ち上がり時間は10.3 psであり、[FA-W]⁺における水移動反応は、Fig. 4下段に示した[AA-W]⁺よりも遅く進行することが示唆される。今後は、シミュレーションの結果と、実験で得られた時間分解赤外スペクトルとの比較から、詳細なダイナミクスについて考察する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Tanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6604.
- [2] M. Wohlgenuth *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 14601.

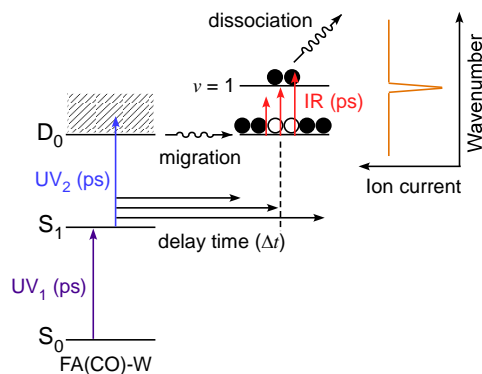


Fig. 2 ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法

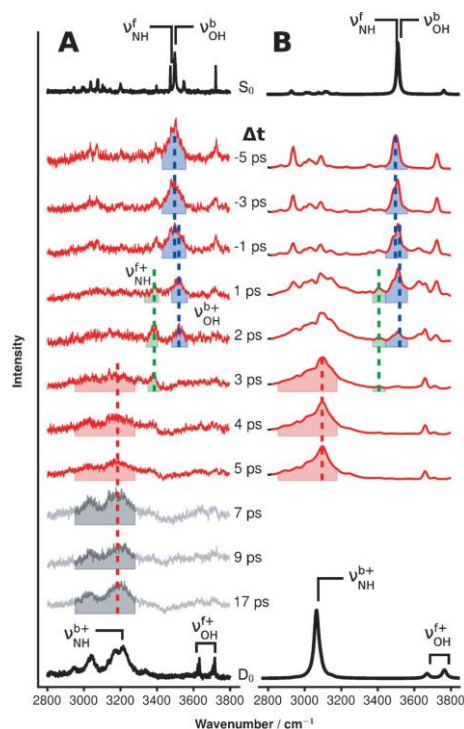


Fig. 3 実験(A)および MD シミュレーション(B)で得られた、[AA-W]⁺のピコ秒時間分解赤外スペクトル[2]

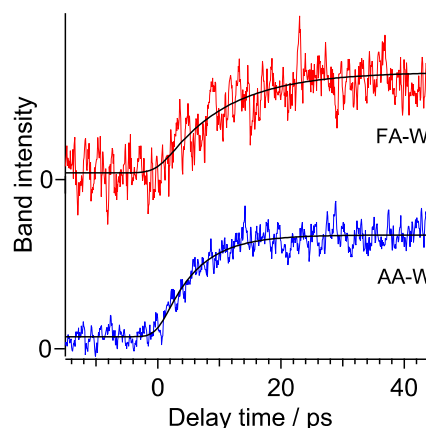


Fig. 4 FA-W(上)および AA-W(下)イオン化後の、水素結合 NH バンド(NH^{hb})の時間発展