

1A11

ピコ秒時間分解分光による分子クラスターを用いた化学反応素過程への構造論的アプローチ

(東工大・化生研) 宮崎 充彦

A structure based approach to reaction mechanism utilizing picosecond time resolved spectroscopy on molecular clusters

(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) Mitsuhiko Miyazaki

【序】 反応機構を分子論的に理解するためには、化学反応に関与する構成分子それぞれの挙動に基づいて議論できることが理想的である。しかし凝縮相における観測では多数の無関係の分子の存在や系の不均一性のため、基質周辺における反応を一分子、一分子、区別して構造変化やダイナミクスを追跡することは依然として困難な問題である。

超音速ジェット中に生成される分子クラスターは、構成分子の数やそれらの間の配向を明確に決定できるため、反応素過程を分子論的に研究するための最適の系であると期待が持たれてきた。特に溶媒和クラスターの構造に関しては、3 μm 領域の赤外分光と量子化学計算の融合により、比較的簡単に決定されるようになった[1]。しかし、OH、NH 伸縮振動は容易にブロードニングを起こすため、この領域の赤外分光だけではクラスター内反応について明確な情報を得ることは容易ではない。他方、時間分解分光では、Ti/Sapphire ベースのフェムト秒レーザーを用いたクラスター内ダイナミクスの研究が数多く行われている[2]。しかし、フェムト秒レーザーのエネルギー分解能は振動準位を明確に選択した測定を行うには十分ではなく、どの分子がどのような構造や配向で反応したかを明確に議論することは、やはり容易ではない。これは、凝縮相での測定と同様の状況であり、分子クラスターの利点を生かし切れていないと考えられる。

クラスター内反応を用いて反応素過程を構造的に明らかな形で研究するためには、やはりシャープな遷移を効果的に利用することが不可欠である。本研究では、単一振動準位の選択励起が可能であり、かつ分子運動を追跡できる時間分解能を両立する手段として、ピコ秒時間分解赤外分光によるクラスター内化学反応の実時間観測を進めてきた。

図 1 にイオン状態におけるダイナミクス測定に対するスキームを示す。まずピコ秒紫外レーザー (ν_{UV1} , ν_{UV2}) でクラスターをエネルギー制御して光イオン化して反応を開始させ、生成物を質量選別したイオン信号でモニターする。次にイオン化から遅延時間 Δt 後にピコ秒赤外レーザー (ν_{IR}) を照射し、波長掃引する。 ν_{IR} が反応中間体の振動に共鳴すると振動励起により中間体が解離し、生成物のイオン量が減少する。従って、反応過程の赤外スペクトルを生成物イオン量の減少により測定できる。同様に、励起状態の測定

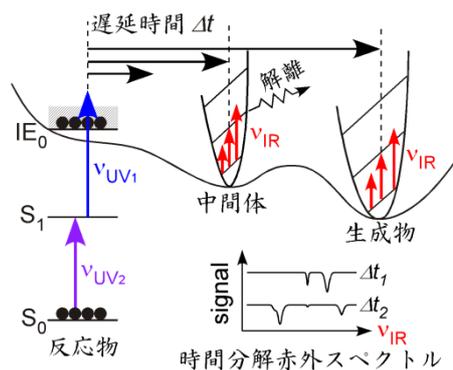
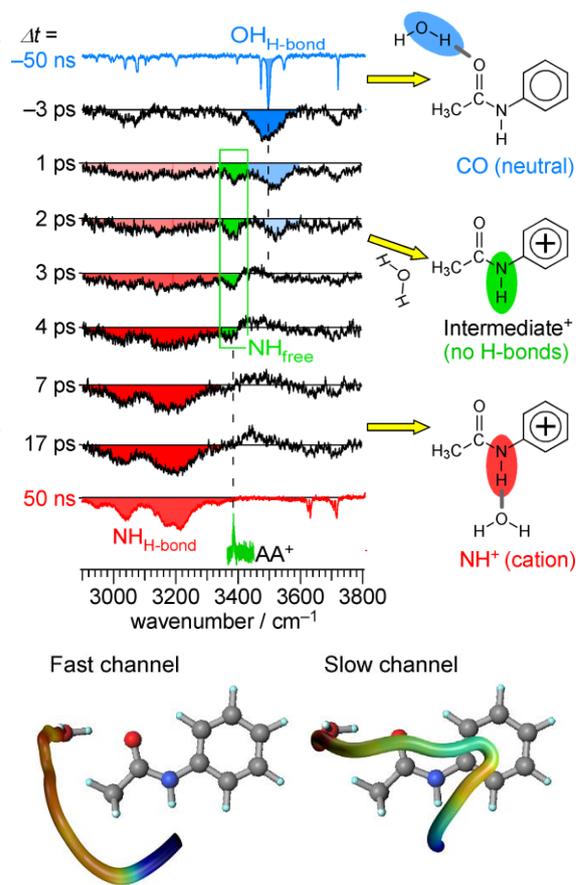


図 1 ピコ秒時間分解赤外分光法のスキーム

を目的とする場合には、赤外光を二つの紫外光の間に入射すればよい。本研究で使用しているピコ秒レーザーはエネルギー分解能がおよそ 15 cm^{-1} であり、クラスターの単一振動状態を識別するエネルギー分解能と構造変化を追跡する時間分解能が両立できる。

【結果】 1. 水和クラスターのイオン化誘起溶媒再配向ダイナミクスの実時間観測[3]

これまでに、アセトアニリド - 水クラスターや 4-アミノベンゾニトリル - 水クラスターにおいて、イオン化により誘起される単一水分子の再配向運動を実時間で観測することに成功している。図2にアセトアニリド - 水クラスターについての時間分解赤外分光の結果を示す。 $\Delta t = -50$ ns と 50 ns のスペクトルは中性の C=O 結合型および、カチオン状態の NH 結合型異性体の定常状態の赤外スペクトルである。イオン化前 ($\Delta t < 0$) のスペクトルは中性 C=O 結合型と一致し、始状態が C=O 結合型と確定できる。イオン化後、 3100 cm^{-1} 付近に徐々に幅の広い吸収が現われ、これは NH 結合型カチオンの水素結合 NH 伸縮振動と一致している。従って、イオン化後、水分子が C=O 基から NH 基へと移動したことがわかる。移動に要する時間は約 5 ps である。興味深い点は、 3400 cm^{-1} 付近に新たな吸収を検出したことである。これはアセトアニリドカチオンの NH 伸縮振動と一致し、水分子が C=O 基にも NH 基にも結合していない中間状態を捉えたことを意味している。さらに、DFT on-the-fly MD 計算との協



同研究により、この反応は中間体を形成しない Fast channel と中間体が観測される Slow channel の二つの MD シミュレーションによる反応経路の反応経路により構成されることが明らかになった。観測された中間体は、Slow channel に由来している。この手法は赤外分光と量子化学計算による静的構造決定に時間の次元を加えることに相当し、溶媒とクラスターを用いた動的過程の研究に新たな道を拓くものと期待する。

2. 光励起反応のダイナミクスの実時間観測[4]

分子クラスターの励起状態反応に対してもピコ秒時間分解分光は有効な手段となりえる。これまでにフェノール-アンモニアクラスターの励起状態水素移動反応やベンゼン二量体のエキシマー形成反応に対して適用した結果を公表している。フェノール-アンモニアクラスターでは近赤外分光と赤外分光により電子状態と振動状態の時間変化を独立に観測することで、励起状態水素移動の際に水素原子の電子とプロトンが異なる時間スケールで移動することを明らかにしている。その他にも、ベンゼン二量体のエキシマー形成反応では、励起状態における振動励起がエキシマー形成の時間に大きな影響を持つことを明らかにしている。

【参考文献】

- [1] T. S. Zwier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 205 (1996); T. Ebata, et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 331 (1998); B. Brutschy, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000). [2] T. E. Dermota, et al., *Chem. Rev.* **104**, 1861 (2004); I. V. Hertel and W. Radloff, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 1897 (2006). [3] O. Dopfer and M. Fujii, *Chem. Rev.* **116**, 5432 (2016). [4] M. Miyazaki and M. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 25989 (2015); M. Miyazaki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15089 (2015).