

4P001

**フーリエ限界を回避した気相ピコ秒時間分解赤外分光法の開発
-アセトアニリド-水クラスターにおけるイオン化誘起水移動反応への適応-**

¹東工大・化生研, ²北里大・理

○小野純平¹, 宮崎充彦¹, 小野愛真¹, 神谷大陸², 石川春樹², 藤井正明¹

**Development of gas phase picosecond time resolved infrared spectroscopy
beyond the Fourier limit**

**-Application to water migration reactions in acetanilide-water cluster by
photoionization-**

○Jumpei Ono¹, Mitsuhiro Miyazaki¹, Megumi Ono¹, Tairiku Kamiya², Haruki Ishikawa²,
Masaaki Fujii¹

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute
of Technology, Japan

²Department of Chemistry, Kitasato University, Japan

【Abstract】

Molecular clusters generated in a supersonic jet are an ideal system to study reaction dynamics, because they can provide well-defined conditions for controlled measurements, such as the number of molecules, orientation, and the initial vibrational / rotational level from which a reaction proceeds. To specify such initial conditions, a high spectral resolution is important. However, a short pulse laser, which is indispensable for dynamical studies, does not have high spectral resolution because of the uncertainty relation between time and energy. To avoid this limitation, we developed a new time resolved infrared spectroscopy. This method holds energy selectivity using a high resolution nanosecond laser pulse at the initial pumping of a molecular system, and then selectively measure the time-evolution of the excited molecule after ionization by picosecond tunable laser pulses. In the presentation, an application to an ionization induced isomerization reaction in an acetanilide-water cluster will be shown.

【序】

溶液中における溶質分子の光励起では、溶質分子の電荷分布の変化に伴い溶質分子を取り囲む溶媒分子との相互作用も大幅に変わり、溶媒和構造にも大きな変化が生じる。この溶媒再配向反応は、溶質 - 溶媒や溶媒同士の相互作用に関する情報を含むだけでなく、反応性や反応速度に対しても大きな影響を与えるため、反応機構や溶液中の分子構造を理解するうえで非常に重要であり、実験、理論両面から研究されている。超音速ジェット中に生成する分子クラスターは、分子の数、配向、さらには振動準位など系の量子状態を選択した測定を行えるため、様々な状態が混在する溶液中と比べ、個別分子の環境を明確にした観測が行える点で理想的な系である。この状態選択性は、ジェット冷却下におけるシャープな遷移の選択励起により実現されるが、時間分解分光に用いる短パルスレーザーでは、時間分解能が高くなれば高くなるほど光パルスのエネルギー分解能が低くなり、状態選択性が失われてゆく。そのため、遷移エネルギーが類似した複数の化学種が混在する場合や、振電バンドが密集するような場合には、単一の分子種あるいは振電バンドの励起、プローブといった超音速ジェット分光の利点を生かすことが困難になる。そこで本研究ではこの問題の解消のため、エネルギー分解能の高いナノ秒レーザーによる状態選択と時間分解能の高いピコ秒レーザーによるダイナミクスを観測を結合した新たな時間分解分光の開発を試みた。

【実験】

Fig.1 (a)に新たに考案したイオン化誘起反応に対するナノ秒励起 - ピコ秒イオン化二光子イオン化時間分解赤外分光法、Fig.1 (b)には従来のピコ秒パルスのみを用いる方法のスキームを併せて示した。超音速ジェット中に生成した溶媒和クラスターをナノ秒紫外レーザー (UV₁) で S₁ 状態の振電準位へ励起する。次に、時間分解能の高いピコ秒レーザー (UV₂) により励起状態にあるクラスターを光イオン化し

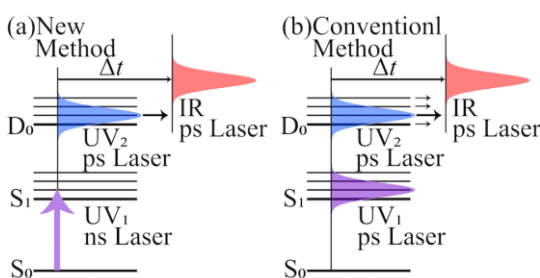


Fig. 1 Schemes of time-resolved IR dip spectra using (a) ns+ps and (b) ps+ps laser pulses.

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。その後イオン化から遅延時間 (Δt) をおいてピコ秒赤外パルスを入射し、波長掃引する。赤外吸収が生じるとクラスター解離に伴いモニターしているイオン量が減少するため赤外吸収をイオン量の減少として検出できる。遅延時間を変えた測定を行うことで光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。新手法の利点は、まずナノ秒レーザーにより単一振動準位を準備することにある。Fig. 1 (b)に示すように、励起過程についてもピコ秒レーザーを用いる場合には、低いエネルギー分解能のため複数の振動準位の同時励起が起こりえる。このため、続くイオン化過程においても、それらの振動励起からのイオン化が混合し、生成するイオンの振動状態にも分布が生じる。一方新手法によれば、単一振動準位からイオン化されるため、生成するイオンの振動準位分布を抑制することができる。さらに、この中間状態の準備過程は引き続き時間分解測定に影響しないため、状態選択のためのエネルギー分解能と続く測定の時間分解能に対し基本的に制限がない。

【結果・考察】

本研究では、光誘起溶媒再配向反応のプロトタイプの一つであるアセトアニリド - 水クラスター (AA-W[1]) へ本スキームを適応し、本手法の有効性の検証を試みた。Fig.2 に(a) ps+ps、(b) ns+ns、(c) ns+ps のレーザーパルスの組み合わせにより測定した二光子イオン化 REMPI スペクトルを示す。ピコ秒パルスのみで測定した Fig.2 (a)では、低エネルギー分解能のためスペクトルはブロードであり、振動構造を部分的に分離するに止まっている。しかし、ナノ秒パルスのみで測定した Fig.2 (b)からわかるように、実際には様々なバンドが存在している (メチル基の内部回転モードなどに帰属される)。今回ナノ秒+ピコ秒パルスの組み合わせで測定した Fig.2 (c)のスペクトルは、ナノ秒励起パルスのエネルギー分解能を反映して、Fig. 2 (b)と同じくこれらの振動構造も明確に分離して観測できている。これらの各バンドに励起光の波長を合わせて光励起を行えば、始状態をより明確に指定した観測が可能になる。講演では、C=O 結合型 AA-W クラスターのオリジンバンドを經由してイオン化した際の時間分解赤外スペクトルと併せて、本手法の有効性について議論する。

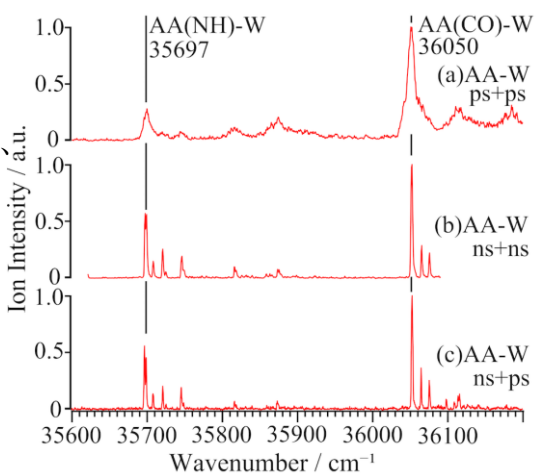


Fig. 2 REMPI spectra of AA-W obtained using different combinations of excitation/ionization laser pulses.

【参考文献】

[1] K. Tanabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6604 (2012).