ピコ秒時間分解赤外分光と MD シミュレーションの 融合による溶媒再配向ダイナミクスの研究

Revealing Single Molecular Solvent Reorientation Dynamics by Complementary Use of Picosecond Time Resolved IR Spectroscopy and MD Simulation

宮崎 充彦

Mitsuhiko Miyazaki

Dynamics of solvent molecules around a solute molecule plays a crucial role in chemical and biological processes, such as chemical reactivity, biological recognition, and hydrophobic interaction. Though extensive studies on the solvation dynamics have been carried out, the single molecular level information about the dynamics is hard to obtain in the condensed phase suffered by averaging effects over solvent molecules in various environments. In this study, gas phase hydrated clusters, for which size and orientation of hydration can be specifically defined, are utilized as a model system to elucidate the solvation dynamics in a molecular specific fashion by complementary use of picosecond time resolved IR spectroscopy and on-the-fly DFT MD simulation. An ionization induced CO $\rightarrow$ NH water reorientation in the CO bound acetanilide–water cluster was investigated as the first example of solvent reorientation. The time resolved IR spectra revealed that the reaction has an intermediate and takes ca. 6 ps to finish the reorientation. The MD simulation showed that the reaction is composed of two different channels; one is a fast channel in which the water molecule travels around the CH₃ group and the other is a slow channel in which water molecule once stays above the molecular plane. This detailed information about the water reorientation dynamics is first obtained by introducing a new dimension, i.e. time, into the established method of determining *static* cluster structures, IR spectroscopy + quantum chemical calculations. This concept would open a new stage to study *dynamic* processes in the molecular level using gas phase solvated clusters.

Keywords: solvent reorientation, solvated clusters, picosecond time resolved IR spectroscopy, on-the-fly quantum chemical MD simulation

1. はじめに

溶媒分子による溶質分子の溶媒和は、凝縮相における化学反応を考える上で非常に重要な意味を持つことはよく知られている。例えば、外圈的電子移動における有名な Marcus 理論¹では、溶媒再配向に要するエネルギーが電子移動速度の決定に（自由エネルギー変化とともに）重要な意味を持つことが確立している。また、タンパク質などの機能発現には溶媒である水による配位が不可欠であるとされる²⁻⁵。さらに、静的な溶媒和構造だけにとどまらず、熱運動を伴う溶媒分子の動的挙動を理解することは、溶媒和が化学反応に及ぼす影響を考える上で本質的である。照射や化学反応の発現などによる瞬間的な化学環境変化に対する溶媒分子の応答のみならず、例えば上述の Marcus 理論においては、電子移動の遷移状態は一次近似として溶媒和構造の変化によって達成されるとみなされている。

これらの重要性に鑑み、溶媒ダイナミクスはすでに多くの研究が実験、理論の両面から追究されてきている⁶⁻⁸。しかし凝縮相における研究では、様々な環境にある溶媒分子

からの応答による平均化の影響を受けるため、個別の溶媒分子の挙動を完全に区別した、いわゆる分子論的な観測の実現は極めて困難である。そのため、溶質分子を層状に取り囲む溶媒和圏の概念で現象を解釈することが一般的である。このとき、各溶媒和圏は均一な応答をする誘電体モデルとして取り扱われることが多いため、分子論的な描像は露わに出現しない⁶。一方で、最近の分子動力学 (MD) シミュレーションでは、コンピュータの進歩に伴いすべての分子を露わに取り扱うようになってきており、凝集相研究での実験的な手法との乖離が見られるようになってきている⁹⁻¹²。

個別の分子のダイナミクスを実験的に追跡するための一つのモデル系として、超音速ジェット法を用いて生成される気相溶媒和クラスターがある。溶媒和クラスターは、少数の溶媒分子と溶質分子から構成される系（例えば、溶質 (S) 1 分子に溶媒 (L) 2 分子からなる S–L₂ のような）を真空中で孤立させたものである。このような溶媒和クラスターは、溶質と溶媒分子を希ガスに希釈して真空槽に噴出

させることで、希ガス分子との衝突により非平衡的に数 K まで冷却することで生成される¹³。大きな特徴は、温度が極めて低いにもかかわらず、固体として凝縮するのではなく、各クラスター1つ1つが互いに独立していることである。従って、クラスターの状態分布は振動基底状態にほぼ限られておりホットバンドの寄与がほとんどないこと、またクラスターの構成分子以外からの摂動による緩和が抑えられるため、極めてシャープなスペクトル吸収線を与える。これらの特徴をもつ超音速ジェット法と質量分析法の併用により、分子クラスターは構成分子の数（クラスターサイズ）、構造異性体、さらには単一振動単位を選択した分光観測も行うことが可能である。とくに、赤外分光と量子化学計算の結合による構造解析は大きな成功を収めており、様々な系で振動基底状態における溶媒和構造の決定や分子間相互作用についての研究が行われてきた^{14–17}。このため、溶媒和クラスターは分子間の構造、配向、溶媒数、さらには振動単位まで指定した研究が行なえる、理想的な化学反応の微視的モデルとなりえると期待されてきた。

しかし、溶媒和クラスターにおける溶媒分子のダイナミクスに関しては、いまだ十分に研究が進んでいるとは言えない。これまで、クラスターを用いたダイナミクス研究はフェムト秒レーザーを用いた電子遷移を利用したものが大半である^{18–21}。しかし、フェムト秒レーザーパルスは時間分解能には優れるがエネルギー分解能が数百 cm^{-1} と低いいため、溶媒和クラスターの特徴である単一振動単位を選択的に励起、プローブした状態選択的な観測が困難である。また、この電子遷移は主に溶質分子の電子状態変化に起因するため、溶媒和構造変化のダイナミクスに関しては直接の情報を得ることが難しい点も溶媒和ダイナミクスを研究する上で問題となる。そのため、クラスターの溶媒和構造変化に関しては、モデル的な取り扱いによる概念的な理解にとどまっている。このことは、分子運動を個別に取り扱うことのできる MD シミュレーションの結果と比較検討する上で影を落としており、互いに自身の結果を主張するに止まる状況にあるように思われる。

本研究ではこの状況を打開するために、溶媒和クラスターにおける溶媒運動のダイナミクスを構造的に追跡することを目指した。具体的には、溶媒ダイナミクスのプローブ手段としてすで実績のある赤外分光を利用し、光照射により開始される溶媒ダイナミクスを時間分解赤外分光により実時間観測を行う。各時間でのクラスター構造は、すでに安定構造の決定で培われてきたように、理論赤外スペクトルを援用して赤外スペクトルから決定できるため、溶媒運動のダイナミクスをクラスター構造変化のスナップショットとして得ることが出来る。ただし、先に述べたように、フェムト秒レーザーのエネルギー分解能では単一振動単位を選択的にモニターできない上に、赤外スペクトルの特性吸収を分離することも困難である。本研究の特徴は、

Figure 1. Schematic representation of CO $\rightarrow$ NH ionization induced hydration reorientation in the acetanilide–water (AA–W) cluster. The water molecule bound to the CO group changes the hydration site to the NH group after the ionization of the AA molecule.

溶媒運動の時間スケールと構造選択的に溶媒和クラスターをモニターできるだけのエネルギー分解能を両立するために、ピコ秒レーザーを用いることである。実際、1 ps の幅を持つガウシアンフーリエパルスのエネルギー幅は 15 cm^{-1} であり、また、分子間運動の時間スケールが数ピコ秒とされることから、この発想が妥当であることがわかる。

溶媒和クラスターを用いたダイナミクス観測のもう一つの課題は、ダイナミクスそれ自体にある。これまでの溶媒和クラスターの研究は超音速ジェットレーザー分光の利点、すなわち、極めてシャープなスペクトル吸収線を利用した明確な結果を利用したものがほとんどであった。このことはしかし、光励起でアクセスする状態が強く束縛された、ほぼ定常状態といえるようなエネルギー準位だけを相手にしていることを意味し、そこからの反応など望めないことと同義である。このことが、溶媒和クラスターが化学反応の微視的モデルとして長らく期待されていたにもかかわらず、その役割を果たせていない一つの要因である。

この点に関し、最近、九州大学の関谷教授のグループは複数の結合サイトを持つ水和クラスターのイオン化を利用し、水分子の再配向運動を誘起することに成功している。これまでもイオン化による水和構造の変化はいくつか報告されていたが^{22–25}、関谷教授らは比較的小さな芳香族分子に導入する置換基と水分子の間の水素結合パターンと強さをうまく調整することで、イオン状態において水と水の結合サイト間の移動を起こすことに系統的に成功した^{26–30}。しかし彼らの報告は、イオン化前の水和構造とイオン化後の水和構造を解析し、両者において水分子の水和サイトが変化することから水和再配向を実証したものであり、再配向反応がいかなるメカニズムで進むかを明らかにするものではなかった。そこで本記事では、彼らが見出した系の一つであるアセトアニリド–水 (AA–W) クラスターの水和再配向反応^{28,31,32} (Figure 1) を中心に、ピコ秒時間分解赤外分光と量子化学 MD シミュレーションによる水和再配向ダイナミクスの解明について紹介する。

2. 実験および量子化学シミュレーション

2.1 気相溶媒和クラスターの赤外分光

超音速ジェット中に生成できる水和クラスターの濃度は極めて希薄なため（一般に $10^{-12} \text{ mol/dm}^3$ 以下といわれる¹³）、

直接吸収法による赤外分光は困難であり、ポピュレーションラベル分光法を利用することになる。本研究では特に、イオン信号をモニターするイオン化検出法を用いた。Figure 2 (a)–(c) に励起スキームを示す。まず、超音速ジェット中に生成した水和クラスターの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に共鳴する紫外光パルス ν_{exc} でクラスターを S_1 状態へ励起する。超音速ジェット冷却によりクラスターの温度は数 K まで冷却されているため、 0.1 cm^{-1} 程度の分解能を持つ通常の波長可変レーザーを用いた測定では電子遷移の振電バンドの吸収線幅は付随する回転励起線によるバンド構造の幅で決められる。本研究で対象としている比較的小さな置換芳香族分子では、(S_1 状態の失活寿命がナノ秒程度であれば) その幅は $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$ となるのが一般的である。さらに、溶媒とクラスターではクラスターのサイズ、構造の違いを反映して $S_1\text{--}S_0$ 励起エネルギーが数十 cm^{-1} 程度変化し得るため、 $S_1 \leftarrow S_0$ 電子励起スペクトルに現れる振電バンドを上手く選択すれば、ある単一のサイズ、構造のクラスターを選択的に電子励起することが可能である。続いて、イオン化パルス ν_{ion} によりクラスターをイオン化する ($1\text{+}1'$ 共鳴多光子イオン化)。ここで、質量分析器を通じてサイズ選択的にクラスターイオンを検出し、対象とするクラスターのポピュレーションをイオン信号の強度としてモニターしておく。

この状態に波長可変赤外光を入射し、赤外分光を行なう。赤外光を入射するタイミングを変えることで、どの電子状態の振動スペクトルを測定するのかが選択できる。すなわち、 S_0 状態であれば ν_{exc} の前、 S_1 状態であれば ν_{exc} と ν_{ion} の間、イオン状態であれば ν_{ion} の後に赤外光を入射する。 S_0

状態とイオン状態を対象とする場合には、紫外光と赤外光の間の遅延時間は通常 50 ns ほどである。 S_1 状態の場合には励起状態の寿命に応じて $\nu_{\text{exc}}\text{--}\nu_{\text{IR}}\text{--}\nu_{\text{ion}}$ のタイミングを調整する必要がある。赤外光の波長がモニターしているクラスターの振動遷移に共鳴すると振動励起が生じ、その振動エネルギー（およびイオン化による内部エネルギー）によりクラスターが解離する。そのため、モニターしていたサイズのクラスターのポピュレーションが減少する。これによりモニターしていたクラスターのイオン信号の強度が減少し、モニターしていたクラスターの赤外吸収をイオン信号強度の減少として検出することができる。クラスターの解離以外にも、モニターしている電子遷移の強度変化が生じれば赤外吸収を検出できる。

2.2 ピコ秒時間分解赤外分光

本研究で測定したイオン状態における時間分解赤外分光では、上記の定常状態の赤外分光で用いたナノ秒レーザーをピコ秒パルスレーザーに交換し、 ν_{ion} と ν_{IR} の間の遅延時間、 Δt を変えることで測定を行う。Figure 2 (d) に本研究で用いたピコ秒時間分解赤外分光法の励起スキームを示す。本研究では分解能が 15 cm^{-1} 程度のピコ秒レーザーを用いているため吸収線幅はレーザー分解能で決定されるが、依然、ある溶媒数や配向を持ったクラスターを選択的に電子励起し、その励起準位からのダイナミクスを選択的に追跡することが可能である。このことが本研究の大きな特徴である。溶媒とクラスターをピコ秒の紫外パルス ν_{exc} と ν_{ion} によりイオン化する。このイオン化によって生じる相互作用ポテンシャルの変化とクラスター内エネルギーの大きな変化が溶媒と構造の変化の要因であり、溶媒と構造変化のトリガーとなる。そこで、ここから遅延時間 Δt を置いて反応プローブのためのピコ秒波長可変赤外パルス ν_{IR} を入射し、赤外分光を行う。遅延時間を変えながら赤外分光を繰り返して行っていくことで、イオン化後の溶媒と構造変化を時間分解赤外スペクトルの変化として観測することができる。また、イオン信号の減少量がありすぎない範囲においては、信号減少割合の対数を取ることで吸光度に対応する量を得ることができる。従って、ある振動バンドに赤外光の波長を固定して遅延時間を掃引し信号強度の変化を観測すれば、その振動バンドの起源となるクラスターイオンのポピュレーションの時間変化を追跡することができる。

この手法はイオン信号によってクラスターのポピュレーション変化量を観測するため、希薄なサンプルの光学応答を非常に高感度に測定を行うことができる。一方で、ポピュレーションにその減少を検出できるだけの変化（本装置ではおおむね $>10\%$ ）を生じさせる必要があるため、高強度の安定したレーザーパルス光源が必要とされる。本研究では、 $1\text{+}1'$ 共鳴イオン化による反応開始と、これに続く

Figure 2. Excitation schemes of IR spectroscopies used in the present study. (a)–(c) methods for steady state IR spectroscopy, and (d) time resolved IR spectroscopy carried out by picosecond pulsed lasers.

Figure 3. Experimental setup used for the picosecond time-resolved three-color tunable UV-UV'-IR spectroscopy. The spectral resolution and pulse width of the picosecond laser pulses are $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3 \text{ ps}$, respectively. Delay times among the pulses are controlled by two delay stages for the UV pulses.

赤外分光のために合計 3 つのピコ秒波長可変パルスが必要となる。Figure 3 に本研究で用いたピコ秒レーザーシステムの概略を示す。本装置では直接ピコ秒パルスが発生させるのではなく、比較的容易に得ることができる Ti:Sapphire レーザーからの高強度のフェムト秒パルスを元に、フェムト秒レーザーの波長帯域を制限することで条件を満たすピコ秒レーザーパルスを得ている。この再生増幅器からの波長 800 nm のピコ秒パルスを複数の非線形光学過程により波長変換することで目的の波長可変ピコ秒パルスを得ている。光源の詳細に関しては文献を参照してほしいが^{33,34}, $\sim 13 \text{ mJ/pulse}$ の 800 nm パルスから $>50 \mu\text{J/pulse}$ の波長可変紫外パルス 2 本と $\sim 80 \mu\text{J/pulse}$ の波長可変赤外光が得られている。高強度を実現するため繰り返しは 10 Hz と低く、また時間分解能は $\sim 3 \text{ ps}$ 、エネルギー分解能は $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ である。

これらの紫外パルスは広がり調整したのちに光学遅延回路を通して遅延時間を調整し、赤外パルスと同軸に真空層中の超音速ジェットに集光される。溶媒とクラスターは、溶質分子の蒸気および水蒸気をキャリアガスのヘリウムあるいはネオンガスとともにパルスバルブで真空層に噴出することで生成する。光照射により生じたイオンは、四重極質量分析器または飛行時間型質量分析器を通じて質量分析し検出される。

2.3 MD シミュレーション

解析に用いている MD シミュレーションはドイツ Würzburg 大学の Roland Mitrić 教授のグループとの連携によって行われたものである。詳細は文献^{31,35,36}に譲るが、on-the-fly の DFT 計算によるポテンシャル計算と Wigner 位相空間法を用いた時間分解スペクトルのシミュレーションに基づいている。位相空間密度の時間発展を Liouville 方程式、 $\dot{\rho} = \{H, \rho\}$ で記述する。ここでハミルトニアンは $H = H_0(p, q) - \mu(q)\mathcal{E}(t)$ で与えられる。 H_0 は分子ハミルトニアン、付加項は双極子モーメントとレーザー電場との相互

作用を表す。系のエネルギー吸収の時間変化 $\frac{d\langle E \rangle}{dt}$ から、ある振動数 ω 、遅延時間 Δt における時間分解赤外スペクトルを次の式により計算する³²：

$$\begin{aligned} \langle S_{\text{probe}}(\omega, t_d) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d\langle E \rangle}{dt} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \iint dq dp H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \dot{\rho}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \iint dq dp \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mu(\mathbf{q})}{dt} \epsilon_0 \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{(t-t_d)^2}{2\sigma^2}\right) \cos \omega t \\ &= \sum_{i=1}^{N_{\text{traj}}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d\mu(\mathbf{q}_i(t))}{dt} \epsilon_0 \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{(t-t_d)^2}{2\sigma^2}\right) \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで赤外パルスは幅 σ のガウスパルスを仮定し、最終的な結果は全トラジェクトリーで平均を取る。また最終的な結果には、イオン化パルスの時間幅も考慮している。DFT ポテンシャル計算には RI-PBE-D3/6-311G(d,p) レベルを利用し、MD の時間ステップは速い現象の追跡のために 0.1 fs としている。

特徴は、MD の各ステップにおいて双極子モーメントを計算し、それと赤外光を表わすパルスレーザー電場との相互作用を評価することで、観測量である時間分解赤外スペクトルを算出していることである。これにより、単に動画を示すだけでなく実験結果と直接比較、検討し、シミュレーションの妥当性、スペクトルの時間変化の物理的意味を議論することが初めて可能になった。これは、気相溶媒とクラスターの静的な構造解析における実験/理論赤外スペクトルの協奏的關係に時間軸を付与することに当たり、溶媒和構造に基づいて反応ダイナミクスを解析するための基礎的手法として適切なものである。

Figure 4. 1+1 REMPI spectra obtained by monitoring (a) AA monomer and (b) AA-W cluster mass signal. S_1 - S_0 origin bands are labeled by the transition frequencies.

3. 結果

3.1 AA-W クラスターの構造とイオン化誘起溶媒再配向反応

始めに、ナノ秒パルスレーザーを用いた定常状態に対する分光測定の結果について説明する。Figure 4 に AA および AA-W の S_1 - S_0 (1+1) REMPI スペクトルを示す。AA 単量体のスペクトルは $35,905\text{ cm}^{-1}$ にわずかに分裂した強い信号を示す。この分裂は、 CH_3 基の内部回転振動によるものであり、高波数側のバンドが S_1 振動基底状態へのオリジン遷移に帰属される^{37,38}。対して、AA-W のスペクトルには単量体のオリジンバンドから低波数シフトおよび高波数シフトしたバンド群の二種類の吸収帯が観測される。これらのバンド群はそれぞれ水分子が AA の NH 基に結合した NH 結合型異性体 (AA-W(NH)) と CO 基に結合した CO 結合型異性体 (AA-W(CO)) に由来するものであることが、それぞれのオリジンバンドをモニターして測定された赤外スペクトルから明らかにされている²⁸。

Figure 5 (a)–(c) に我々が測定した AA および AA-W の S_0 状態の赤外スペクトルおよびその帰属を示した。得られた赤外スペクトルは、Sakota らの結果をよく再現している²⁸。AA-W(NH) では AA の NH 伸縮振動 (ν_{NH}) が、AA-W(CO) では水分子の OH 伸縮振動 (ν_{OH}) がそれぞれ水素結合形成により長波長シフトを示しており、それぞれの構造の帰属を確かめることが出来る。

興味深い点は、AA-W(NH)、AA-W(CO) それぞれのオリジンバンドを経由して光イオン化した際に観測されるイオン状態における赤外スペクトルである²⁸。我々が測定した結果を Figure 5 (h), (i) に示した。一見して、光イオン化後のイオン状態の赤外スペクトルはどちらの構造からイオン化してもほぼ同じと言っていいことがわかる。両者の一致は、イオン状態において両者の構造が一致していることを端的に示している。そして、 $3,600\text{ cm}^{-1}$ より高波数側に観測される二つのバンドと強くブロードニングした $3,000\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドからの出現から、その構造が NH 基に水

Figure 5. IR spectra of AA and AA-W in the S_0 , S_1 , and cationic states. Trace (g) shows the IR photodissociation spectrum of $\text{AA}^+ - \text{He}$, which is alternative of the IR spectrum of AA^+ considering negligible interaction of the He atom with AA^+ . Assignments of main features are given in the figure.

分子が強く水素結合し、水の OH 結合は自由である NH 結合型の構造であることも直ちに結論できる²⁸。すなわち、中性状態で CO 基に結合していた水分子がイオン化後に NH 基へと再配向してきたことがわかる。なお、この再配向が S_1 状態で起きているわけではないことは、それぞれの構造の S_1 状態の赤外スペクトル (Figure 5 (d)–(f)) が NH 結合型、CO 結合型の構造を保っていることから確かめられる。

3.2 時間分解赤外スペクトル

定常赤外スペクトルは、イオン化から 50 ns 後に測定して得られた結果である。すなわち、溶媒再配向の終状態を観測したものと考えられるため、そのダイナミクスについての情報はそこから得られない。そこでピコ秒時間分解赤外分光を適用し、このダイナミクスの実時間観測を行った³¹。Figure 6 に AA-W(CO) のイオン化前後において測定した時間分解赤外スペクトルを示す。なおこの測定は、励起光とイオン化光に同じパルスを用いる (1+1) REMPI によりイオン化を行っている。 $\Delta t = -50\text{ ns}$ 、 50 ns のスペクトルはそれぞれ、始状態、終状態の赤外スペクトルを比較のため示してある。紫外パルスと赤外パルスの遅延時間 $\Delta t < 0$ は赤外パルスが紫外パルスより前に入射されており、 $3,490\text{ cm}^{-1}$ 付近に強い吸収が観測されており、 S_0 状態のスペクトル

Figure 6. Picosecond time resolved IR spectra of AA-W around its ionization. Spectra at $\Delta t = -50$ ns and 50 ns are nanosecond steady state spectra for the sake of comparison. In the bottom, the IR photodissociation spectrum of AA^+-He is also reproduced to indicate the position of $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ of AA^+ . Positions at which time evolutions are recorded are shown by red ($\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$), green ($\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$), and blue ($\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$) bars.

ルとよく対応している。このバンドは水素結合 OH 伸縮振動 ($\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$) と自由 NH 伸縮振動 ($\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$) に帰属される。このことから、始状態として $\text{AA}-\text{W}(\text{CO})$ を選択的にイオン化できていることがわかる。なお、両者の振動数差は 23 cm^{-1} であり、ピコ秒赤外パルスのエネルギー分解能では完全に分離できていない。水分子の自由 OH 伸縮振動 ($\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$) は強度があまり大きくないため、ほとんど観測できていない。

$\Delta t = 1-2 \text{ ps}$ では、 $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ が若干高波数側へシフトすることがわかる。これは S_1 状態の $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ に対応し、紫外パルスと赤外パルスが時間的に重なって入射されているために S_1 状態の赤外スペクトルが観測されたものである。その後遅延時間が増加し、ピコ秒パルスの遅延時間 $\sim 3 \text{ ps}$ を過ぎると、これまで見られた $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ は急速に失われる。これはイオン化後ただちに水分子と CO 基の水素結合が失われることを意味する。CO 結合型の構造では水分子の水素原子が AA の方を向いている。イオン化により AA には正電荷が生じるため、正に帯電している水分子の水素原子との間には強い反発が働くと考えられ、この現象は妥当なものである。

この時、 $3,000-3,300 \text{ cm}^{-1}$ には非常に幅の広い吸収が現

れ始めていることがわかる。この吸収帯は遅延時間が増加するに従い強度を増し、さらにその形状が徐々に変化し $3,040 \text{ cm}^{-1}$ と $3,200 \text{ cm}^{-1}$ 付近に中心を持つ二つの吸収帯へと変化してゆく。この変化は $\Delta t = 5 \text{ ps}$ あたりではほぼ終了し、イオン状態のスペクトル (c) とほぼ一致する。従って、この吸収帯は $\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$ に帰属することができ、水分子が NH 基と水素結合を形成したことを直接示している。すなわち、CO 基から NH 基への水分子の再配向反応はおおよそ 5 ps で終了し、終状態に達することを示している。

$3,000-3,300 \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の形状が出現直後から終状態へ至る間に大きく変化することは、NH 結合型構造の分子間振動に振動エネルギーがその他の振動モード（主として AA の分子内振動モード）へと再分配され、分子間振動の実効的な温度が下がった（いわゆる分子内振動エネルギー再分配 IVR が生じた）ためと解釈される。水素結合 NH 伸縮振動の振動数は水素結合の強度により大きく変化するため、分子間振動モードが大きく励起されている水分子が NH 基へ到達した直後は様々な水素結合状態を取るクラスター、すなわち様々な NH 伸縮振動数を持つクラスターの集合を観測することになるため、非常に幅の広い吸収帯として観測されたと解釈される。このことはまた、イオン化によって生じた余剰エネルギーのほとんどが分子間振動の形で付与され、再配向前に余剰エネルギーが分配され熱平衡に向かう時間がないことも意味している。この現象は反発型ポテンシャルにおける直接解離における生成物の大きな並進エネルギー分布と対応するものであり³⁹、イオン化直後の $\text{AA}^+-\text{W}(\text{CO})$ における AA^+ の正電荷と水分子の水素原子の間の強い反発ポテンシャルが再配向運動の直接の駆動力になっていることを示している。

この $\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$ と $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ はすでにナノ秒の定常赤外分光で観測されているものであり、始状態の減少と終状態の増加を観測していることになる。一方で、CO 基と NH 基の水素結合サイトは互いにアミド結合の反対に位置し空間的に大きく隔てられているため、水分子は両者の間を直接に移移することはできないはずである。再配向のダイナミクスを解明することとは、すなわちこの両者を結ぶ経路を明らかにすることである。本研究の結果の最大の成果は、この中間状態を実際に観測したことにある。

$\Delta t = \sim 3 \text{ ps}$ の時間分解赤外スペクトルを見ると、始状態 ($\text{AA}-\text{W}(\text{CO})$) の $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ と終状態 ($\text{AA}^+-\text{W}(\text{NH})$) の $\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$ の間の $3,390 \text{ cm}^{-1}$ 付近に弱い吸収が観測されていることがわかる。この吸収はピコ秒時間分解スペクトルで初めて観測されたバンドであり、 $\Delta t = 1-4 \text{ ps}$ の間にだけ現れることから過渡種に由来する吸収帯であることがわかる。この吸収は Figure 6 の最下部に示した AA^+-He の赤外スペクトルとの比較からわかるように、 AA^+ の自由 NH 伸縮振動 ($\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$) と完全に一致している⁴⁰。すなわち、 AA^+-W クラスターにおける $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ と帰属することが自然である。な

おこの位置にはイオン化前にも弱い吸収が見られるが、これは中性状態の結合バンドによるものである。ピーク位置がわずかに高波数側にあるため過渡種の吸収と区別することが出来る。イオン化直後の CO 結合型構造では NH 基は水分子との相互作用がなく自由であるため、NH 伸縮振動は AA^+ の ν_{NH}^{free} と同じ位置に観測されることは妥当である。しかし、 $\Delta t = 4$ ps のスペクトルを見ると ν_{OH}^{HB} はこの時すでに消失しており、水分子は CO 基と結合していないことがわかる。つまり、水分子は CO 基にも NH 基にも水素結合しておらず、両結合サイト間を移動している真の最中のクラスターが過渡種として見出されたことになる。このような反応中間体の直接観測は少なくとも気相クラスターを用いた構造、状態特異的な実験においては初めての例であると考えられ、溶媒ダイナミクスを考察する上で画期的な結果である。

今回測定している $3 \mu m$ 領域の赤外分光ではこれまでに述べた振動に加え、水素結合にかかわっていない水分子の OH 伸縮振動 (ν_{OH}^{free}) も重要な構造情報を与える。 ν_{OH}^{free} は $AA-W$ のいずれの構造においても存在しているが、ピコ秒時間分解赤外スペクトルには観測できなかった。これは、赤外吸収強度があまり大きくないことに加え、OH 結合の非調和性が大きいために水分子に運動がある場合には明瞭な吸収ピークを形成しないことを反映しているためではないかと考えられる^{41,42}。また、 $2,900-3,100 \text{ cm}^{-1}$ に弱く現れる CH 伸縮振動も水素結合を形成する場合には構造解析の一助となりえるが^{24,25}、この系では強くブロードに現れる ν_{NH}^{HB} に完全に埋もれてしまうため、有効な手段とされない。

3.3 振動バンドの時間発展

時間分解赤外スペクトルから、反応の各状態を代表する振動バンド（始状態： ν_{OH}^{HB} 、中間体： ν_{NH}^{free} 、終状態： ν_{NH}^{HB} ）が明らかとなった。次なる課題として再配向運動の時間スケールの決定が必要になる。そこで、これら三つの振動バンドに赤外パルスの波長を合わせ、遅延時間を掃引して各振動バンド強度の時間発展曲線の測定を行った。Figure 7 に得られた時間発展を示した。

すでに時間分解赤外スペクトルの節でも議論したように、始状態を表す ν_{OH}^{HB} はイオン化後ただちにほぼパルス時間幅内に失われることがわかる。中間体を反映する ν_{NH}^{free} はイオン化後増加するがその後消失する。なお、イオン化前の吸収は、中性状態での結合バンドからの寄与によるものである。終状態に対応する ν_{NH}^{HB} の強度はイオン化後徐々に増加し、15 ps あたりで一定に達し、反応が終了することが直ちにわかる。

一方、反応速度を得るためには、何らかの反応速度式に基づいた解析行うことになる。例えば、 ν_{NH}^{HB} の立ち上がりを単純に単一指数関数でも見積もると、時定数としてお

よそ 4 ps が得られる。この値は（2 状態モデルによる）近似的な反応時定数を表しているが、実際には中間体が観測されているため、解析に当たっては最低でも始状態、中間体、終状態の 3 状態を考慮した反応モデルを考える必要があることがわかる。その場合、最も単純なモデルは始状態 → 中間体 → 終状態と単純に進む反応である。しかし、他にも IVR によるクラスターの振動状態変化や分子間振動モードの高励起によって生じる一時的な逆反応なども考慮すると、無数の可能性がありえるため観測できた 3 つの時間発展曲線から一義的に反応モデルを決定することは困難である。

3.4 MD シミュレーション³²

Figure 7 の時間発展曲線だけから一義的に反応モデルを決定する困難を解消し、具体的な反応モデルを得る一つの方法として、本研究では MD シミュレーションを用いている。MD シミュレーションでは原子核の運動（すなわち分子の運動）の様子が動画として明確に提示され、水分子が実際にどのような経路により再配向してゆくかをしっかりと描き出せるため、視覚的に訴えることができるのが大きな利点である。一方で、その運動を支配するポテンシャルエネルギー曲面がどの程度妥当であるかについては、実際にはあまり検証されていないようである。この傾向は特にタンパク質などの大きな系で顕著である。信頼のおける MD シミュレーションを行うには、現在でも専門家の知識と経験そして大きな計算リソースを必要とするため、MD シミュレーションと実験的観測は独立に行われることがほとんどであり、互いの比較検討が未だに十分に行われてい

Figure 7. Time evolution of (a) ν_{OH}^{HB} , (b) ν_{NH}^{free} , and (c) ν_{NH}^{HB} observed in picosecond time resolved IR spectra in Figure 5. Gray solid curves are best fitted traces obtained from the two-path reaction model proposed by MD simulations. Black solid curves compare time evolutions of corresponding band intensities estimated from MD simulations. Theoretical time evolution for ν_{NH}^{free} does not match with the experimental trace in the minus delay time region due to spectral overlap.

Figure 8. Minimum energy paths (MEP) for (a) fast and (b) slow channels calculated for ionization-induced CO $\rightarrow$ NH water migration in AA⁺-W(CO). Color gradation on MEP represents potential energies of MEP. Actual MD trajectories deviate from MEP due to the excess energy.

ないことがポテンシャルの妥当性の検証に至ってない理由である。この状況は、ポテンシャル極小における安定構造の解析が、実験家による測定結果と理論計算の両立により行なわれていることと、大きくかけ離れている。本研究では、Würzburg 大学の Roland Mitrić 教授と連携して DFT による on-the-fly MD シミュレーションにより、再配向反応がいかに進行するかを実験結果との整合性が取れるかを基準として行なった。

Figure 8 に 50 本の MD トrajekトリーから見出された反応経路を示す。興味深い点は、二つの反応経路が存在することである。一つは、Figure 8 (a) に示した CO 基を離れた後 CH₃ 基の外側を回って NH 基へと到達するものである。この経路はおおよそ AA⁺ の分子平面内を巡る経路である。一方、Figure 8 (b) に示したもう一つの経路では、水分子は面外方向へ向かい、アミド基の面上にしばらく滞在した後、NH 基へと至る。前者は CO 基と水分子の反発が直接反応経路方向を向いているため、その再配向に要する時間は短く、数百フェムト秒で反応が終了する。一方、後者ではしばらく AA⁺ 分子面上での滞在があるため、移動が完了するには数ピコ秒を要する。よって、前者を Fast channel、後者を Slow channel と呼ぶことにする。

この二つの経路の分岐比はおおよそ 7:3 となっており、大半の再配向反応は Fast channel を通る。実際、計算を始めた当初はこちらの経路のみが見出されていた。しかし、Fast channel の反応時間はフェムト秒オーダーであり、実験的に観測された ~5 ps の反応時間とは整合しないものであった。Mitrić 教授との議論では、反応時間が一致しないのはポテンシャルの精度の問題であり、本質的にはこの Fast channel での反応がダイナミクスを表しているのではないかという主張もあったが、やはり実験との整合性を確認したいということで Trajekトリーを基に時間分解赤外スペクトルを計算し実験結果との比較を行った。Fast channel に対するものを Figure 9 (b) に示すが、やはり反応が速く、実験的に観測されている中間体の $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ を再現することが出来なかった。

そこで、Trajekトリーの数を増やしてゆくと、新たに Slow channel を辿るものが見出されることがわかってき

Figure 9. Picosecond TRIR spectra obtained from MD simulations for all 50 trajectories (a), and for the trajectories corresponding to fast (b) and slow (c) channels. All spectra are normalized to the same maximum value.

た。Slow channel に対して時間分解赤外スペクトルを計算すると、Figure 9 (c) に示すように中間体の $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ がはっきりと観測されることがわかる。両者を平均した Figure 9 (a) は実測の時間分解赤外スペクトル (Figure 6) をよく再現しており、Slow channel の寄与が不可欠であることがわかる。一方で、この Slow channel が向かう面外方向の動きはイオン化直後の CO 型構造における AA⁺ と水分子間の斥力の向きと一致しないため、その寄与は Fast channel に比べ低い。両反応経路の遷移状態にあたる構造のエネルギーは大きくは変わらないが、Slow channel では分子面上に浅く広がった安定点があり、反応速度の違いはこのポテンシャルエネルギー曲面の違いによるものであると考えている³²。Figure 7 には MD シミュレーションから得られた吸収強度の時間発展を示した。シミュレーション時間が実験値と比べて十分長くはないが、実験値とおおむね一致していることがわかる。

これらのことから実験で観測された再配向反応には、中間体が観測できない Fast channel と中間体が観測される Slow channel の二つの反応経路の二つの反応から成り立つと結論した (Figure 10)。反応が二つの異なる経路から構成されていることを今回の実験結果のみから導くことは困難であり、MD シミュレーションを併用することの重要性がわかる。一方で、実験的なダイナミクスの結果がない状態では、シミュレーションをどのように行ったものが正しいかを判断することもまた困難である。実際のところ、今回 Slow channel を見出すための重要な因子は各 Trajekトリーで

Figure 10. Reaction model proposed by time resolved IR spectroscopy and MD simulations for the ionization induced hydration reorientation of AA⁺-W. Rate equations based on this reaction model are used for the kinetic fitting of experimental time evolutions.

計算する遅延時間の長さであった。計算負荷を考慮して時間長を短くした当初のシミュレーションでは Slow channel は終状態まで到着せず、反応しないものとみなされ棄却されていた。このことは、実験とシミュレーションが互いに相補的な役割を果たすことが重要であることを改めて確認させてくれる。

3.5 時間発展曲線の速度論的フィッティング

Figure 7 には、MD シミュレーションから見出された 2 経路での反応によるフィッティング結果も合わせて示してある。若干煩わしい点は、モニターした赤外吸収バンドにはそれぞれ複数の構造からの寄与があるため、フィッティングにおいてそれらの和として扱わなければならないことである。ここでは詳細は省くが、時間発展曲線は以下のような寄与の和として表されるとして取扱っている。

$\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$: 反応物 AA-W(CO) およびイオン化直後の AA⁺-W(CO) の $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$

$\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$: 反応物 AA-W(CO) の結合バンド、イオン化直後の AA⁺-W(CO) および反応中間体の $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$

反応速度式の解と上記の重ね合わせにもとづき時間発展をフィットすると、Fast channel の時定数 (τ_{fast}) および中間体生成の時定数 (τ_{int}) はいずれも 1 ps 程度が得られたが、実験の時間分解能 (~2 ps) よりも速く、その値は目安に過ぎない。Slow channel の中間体から終状態への時定数については、 $\tau_{\text{slow}} = 6 \pm 2$ ps となった。フィッティングの結果は、実験の時間発展をよく再現しており、妥当な値であることがわかる。

この値は、溶液のダイナミックストークスシフトから得られている解釈と比較すると、単純な分子の光励起に伴う第一溶媒和圏の水分子の回転とされる過程と同程度である⁶。ただし、両者は溶質の電子状態 (励起状態とイオン状態) の違いや溶媒同士の相互作用の有無、それに伴う溶媒運動形態の違いなど直接比較するには系の状態に大きな乖離が

あることは否めない。しかし、溶質分子の光照射によって誘起される溶媒再配向過程を個別溶媒分子を特定して実験、理論の双方の立場から厳密に追跡した点は、溶媒運動を考える際のベンチマークとして意義があると考えられる。

3.6 4-aminobenzonitrile⁺-H₂O クラスター (4ABN⁺-W) のイオン化誘起水和再配向

先に述べた AA⁺-W(CO) における再配向運動では、水分子は AA⁺ との反発性のポテンシャルによって駆動された。しかし、光励起は常に反発型のポテンシャルを与えるわけではなく、引力的になる場合も当然考えられるはずである。そこで最後に、ポテンシャル形状が溶媒運動にどう影響を及ぼすかについて、現在進行中の研究から簡単に紹介したい。

ここで取り上げる系は 4ABN-W クラスターである。4ABN はねじれ型の電荷移動 (TICT) 反応に関連して、比較的よく研究されている分子である⁴³⁻⁴⁶。Figure 11 に示したように、NH₂ 基と CN 基の二つの水和サイトがあり、中性状態の一水和クラスターには三つの安定構造が知られている⁴⁷⁻⁴⁹。ここでは、Figure 11 (a) に示した CNside 型のクラスター (4ABN-W(CN)) について考える。この異性体は、4ABN のイオン化により水分子が CN 基から NH₂ 基へ移動を起こす⁵⁰。この際 AA と異なる点は、イオン化直後の状態、4ABN⁺-W(CN) で CN 基の周辺が浅い極小点になっていることである⁵¹。この反応における生成物、NH 結合型 (4ABN-W(NH), Figure 11 (b)) の $\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$ の時間発展を Figure 11 (c) に示した。信号の立ち上がり時間を単一指数関数で見積もると、その時間は ~20 ps となっている。これは AA⁺-W(CO) と比べると 10 ps 以上遅くなっている。この反応に対する MD シミュレーションは現在進行中であるため、反応機構の詳しい解析はこれからであるが、イオン

Figure 11. Schematic representation of CN → NH ionization induced hydration reorientation in the 4ABN-W(CN) cluster, and (c) the time evolution monitored at $\nu_{\text{NH}}^{\text{HB}}$ of the product 4ABN⁺-W(NH) structure.

化直後の構造における極小点の存在が水分子の運動時間に大きく影響することを示している。実際、この極小点がさらに深い場合にはナノ秒程度まで遅くなる例も見つかりだしている。このような例は、タンパク質表面に水和した水分子で存在が提案されているきわめて遅い水和ダイナミクスを考える上で基本的な情報となるものと期待される。

4. まとめと課題

本稿では、気相水和クラスターを用いた水和再配向反応ダイナミクスのピコ秒時間分解赤外分光による分子特異的な実時間追跡について、アセトアニリド-水 1:1 クラスターを例に紹介した。実測の時間分解赤外スペクトルを DFT を用いた MD シミュレーションから得られた結果と融合し、イオン化により誘起される CO 基から NH 基への再配向に CH₃ 基を回るパスと分子面を越えるパスの 2 つのパスがあること、それぞれの反応時間スケールが 1 ps および 6 ps であることを明らかにした。また、イオン化の FC 領域における分子間ポテンシャルの形状により反応速度が大きく影響を受けることを実証した。これらの結果は、実際に溶質分子に直接配位している水分子の運動を直接観測しており、水溶液など個別の水分子を選択的に観測することが困難である系における水和ダイナミクスを理解する上でベンチマーク的な情報となると考えられる。

時間分解赤外分光に量子化学計算による MD シミュレーションを組み合わせた本研究は、定常赤外分光と量子化学計算による理論スペクトルを用いた安定構造の解析という確立された手法に、時間変数を新たな次元として付与することに相当する。これまで主に静的な側面に限られていた気相溶媒和クラスターの研究を一步進めて動的過程を分子特異的に研究する新たな領域の開拓につながるものと期待している。

一方、これからの課題としては、1) 余剰エネルギーの制御、2) 中性状態におけるダイナミクスの観測、3) 複数の水分子を含むクラスターに対する研究が挙げられるだろう。1) に関しては、反応を制御する要素として本稿では分子間ポテンシャル上のミニマムの存在の影響について述べたが、余剰エネルギーの大きさはダイナミクスをより直接的に変化させる要因となる。単一の余剰エネルギーを設定できる MD シミュレーションと異なり、実験のイオン化では余剰エネルギーが連続的に電子の運動エネルギーへ変換されるため、観測される時間変化は多数の内部エネルギー状態の反応の平均となっている。より詳細な反応速度の情報を得るためには、余剰エネルギーを制御した一連の実験が不可欠である。2) と 3) に関しては、凝縮相との対応を考える上で不可欠の要素となる。現実の溶媒再配向反応では溶質分子の光励起を想定していることがほとんどであるため、電子励起による誘起されるダイナミクスの観測が望まれる。そして、溶媒間の相互作用を考えることは、溶媒分子の本

質の一つであるその無限性を取り入れるための最初のステップとなる。いずれの課題も未だ困難が伴うものであるが、取り組みを続けている。

この研究は、東京工業大学資源化学研究所において藤井正明教授、酒井誠准教授（現岡山理科大学教授）、石内俊一特任准教授が開発してきたピコ秒時間分解分光を発展させることで行なわれたものである。研究を進める上での有用な議論を含め、深く感謝したい。

また、ここで紹介した系は九州大学の関谷博教授、迫田憲治博士（現大阪市立大学准教授）の精力的な研究により見いだされたクラスター内反応であり、共同研究を進めさせていただけたことで大きな進展が得られたものである。イオン状態の赤外分光についてはベルリン工科大学の Otto Dopfer 教授、MD シミュレーションについては Würzburg 大学の Roland Mitrić 教授との共同研究で進めることが出来た。方々の協力と率直な議論に感謝する。最後に、時間のかかる厳しい実験を共に行ってくれた多くの学生と Dr. Martin Weiler 氏に感謝したい。

引用文献

- (1) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- (2) Ball, P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108.
- (3) Chaplin, M. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2006**, *7*, 861–866.
- (4) Halle, B. *Philos. Trans. R. Soc. B* **2004**, *359*, 1207–1223.
- (5) Laage, D.; Stirnemann, G.; Sterpone, F.; Rey, R.; Hynes, J. T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 395–416.
- (6) Bhattacharyya, S. M.; Wang, Z. G.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13218–13228.
- (7) Bakker, H. J.; Skinner, J. L. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.
- (8) Fayer, M. D.; Moilanen, D. E.; Wong, D.; Rosenfeld, D. E.; Fenn, E. E.; Park, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1210–1219.
- (9) Fogarty, A. C.; Duboue-Dijon, E.; Sterpone, F.; Hynes, J. T.; Laage, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5672–5683.
- (10) Duboue-Dijon, E.; Fogarty, A. C.; Laage, D. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1574–1583.
- (11) Shaw, D. E.; Maragakis, P.; Lindorff-Larsen, K.; Piana, S.; Dror, R. O.; Eastwood, M. P.; Bank, J. A.; Jumper, J. M.; Salmon, J. K.; Shan, Y.; Wriggers, W. *Science* **2010**, *330*, 341–346.
- (12) Cheng, L.-T.; Wang, Z.; Setny, P.; Dzubiella, J.; Li, B.; Mccammon, J. A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144102.
- (13) Miller, D. R. Free Jet Source. In *Atomic and Molecular Beam Methods*, Scoles, G., Ed. Oxford University Press: New York, Oxford, 1988; Vol. 1, pp 14–53.
- (14) Ebata, T.; Fujii, A.; Mikami, N. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 331–361.
- (15) Zwier, T. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 205–241.
- (16) Ebata, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 127–151.
- (17) Brutschy, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3891–3920.
- (18) Stolow, A.; Bragg, A. E.; Neumark, D. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1719–1757.
- (19) Zhong, Q.; A. W. Castleman, J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4039–4057.
- (20) Vorsa, V.; Campagnola, P. J.; Nandi, S.; Larsson, M.; Lineberger, W. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2298–2308.
- (21) Bragg, A. E.; Verlet, J. R. R.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.;

- Neumark, D. M. *Science* **2004**, *306*, 669–671.
- (22) Kim, H. M.; Han, K. Y.; Park, J.; Kim, G. S.; Kim, S. K. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 041104.
- (23) Gerhards, M.; Jansen, A.; Unterberg, C.; Gerlach, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074320.
- (24) Solca, N.; Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 59–64.
- (25) Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 431–436.
- (26) Sakota, K.; Kouno, Y.; Harada, S.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; Sekiya, H. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 224311.
- (27) Ikeda, T.; Sakota, K.; Kawashima, Y.; Shimazaki, Y.; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3816–3823.
- (28) Sakota, K.; Harada, S.; Shimazaki, Y.; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 626–630.
- (29) Sakota, K.; Shimazaki, Y.; Sekiya, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6411–6415.
- (30) Ikeda, T.; Sakota, K.; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1825–1832.
- (31) Tanabe, K.; Miyazaki, M.; Schmies, M.; Patzer, A.; Schütz, M.; Sekiya, H.; Sakai, M.; Dopfer, O.; Fujii, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6604–6607.
- (32) Wohlgemuth, M.; Miyazaki, M.; Weiler, M.; Sakai, M.; Dopfer, O.; Fujii, M.; Mitrić, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14601–14604.
- (33) Sakai, M.; Ueda, T.; Yamanaka, T.; Fujii, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 509–514.
- (34) Ishiuchi, S.; Sakai, M.; Tsuchida, Y.; Takeda, A.; Kawashima, Y.; Fujii, M.; Dopfer, O.; Müller-Dethlefs, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6149–6151.
- (35) Mitrić, R.; Bonačić-Koutecký, V. *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 031405.
- (36) Bonačić-Koutecký, V.; Mitrić, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 11–66.
- (37) Ullrich, S.; Müller-Dethlefs, K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9188–9195.
- (38) Ullrich, S.; Müller-Dethlefs, K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9181–9187.
- (39) Levine, R. D.; Bernstein, R. B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*; Oxford: Oxford University Press, 1987.
- (40) Schmies, M.; Patzer, A.; Schutz, M.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; Dopfer, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7980–7995.
- (41) Mizuse, K.; Fujii, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2130–2134.
- (42) Singh, N. J.; Park, M.; Min, S. K.; Suh, S. B.; Kim, K. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3795–3800.
- (43) Ma, C.; Kwok, W. M.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3294–3305.
- (44) Krauß, O.; Lommatzsch, U.; Lahmann, C.; Brutschy, B.; Rettig, W.; Herbich, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 74–79.
- (45) Yu, H.; Joslin, E.; Crystall, B.; Smith, T.; Sinclair, W.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8146–8151.
- (46) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- (47) Sakota, K.; Yamamoto, N.; Ohashi, K.; Sekiya, H.; Saeki, M.; Ishiuchi, S.; Sakai, M.; Fujii, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 70–76.
- (48) Sakota, K.; Yamamoto, N.; Ohashi, K.; Saeki, M.; Ishiuchi, S.; Sakai, M.; Fujii, M.; Sekiya, H. *Chem. Phys.* **2002**, *283*, 209–219.
- (49) Sakota, K.; Yamamoto, N.; Ohashi, K.; Saeki, M.; Ishiuchi, S.; Sakai, M.; Fujii, M.; Sekiya, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1775–1779.
- (50) Nakamura, T.; Schmies, M.; Patzer, A.; Miyazaki, M.; Ishiuchi, S.; Weiler, M.; Dopfer, O.; Fujii, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2031–2039.
- (51) Schmies, M.; Miyazaki, M.; Fujii, M.; Dopfer, O. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 214301.

(受理日 2016年7月19日)

宮崎 充彦 (みやざき みつひこ)

所属：東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所

専門分野：物理化学, 分子分光

連絡先：〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 R1-15

電子メール：miyazaki.m.ab@m.titech.ac.jp

URL：http://www.csd.res.titech.ac.jp/indexj.html