

1P035

アンモニア・メタノールクラスター中での超原子価ラジカルの 生成及び緩和機構の解明

(神戸大院理) 山田勇治、西野曜子、藤原亮正、石川春樹、冨宅喜代一

[序] アンモニウムやオキシニウムラジカル等の超原子価ラジカルは、H原子の付加や前駆体に相当するアンモニウムイオンと電子の再結合で容易に生成する Rydberg ラジカルである。これらのラジカルは、近年注目を浴びている励起状態 H原子移動反応の中間体として重要な役割を果たし、また、生体分子中においてもアンモニウムイオンの電子再結合反応などに寄与していることが明らかになってきている。本研究では、これらの反応系におけるラジカルの寄与を明らかにするために、典型的な NH_4 のクラスター内での構造と安定性およびその類似体であるオキシニウムラジカルの安定性について検討を進めている。これまで、 $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ クラスターの光解離で生成するラジカルのイオン化エネルギーの測定を行い、 NH_4 ラジカルの混合クラスター内での安定性について議論してきた。その結果、 $\text{H} \cdot (\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ はイオン化が観測されず、錯体の寿命は 1 ns より短いと推定され、 $\text{NH}_4 \text{NH}_3$ (2 μs) に比べ不安定であることが分かった。

ここでは、さらに研究を進め、光解離によるラジカルの生成と緩和メカニズムの解明を、フェムト秒レーザーを用いた実時間観測を行い、検討していく。また、ラジカルの生成及び緩和過程に直接関与する溶媒和構造についても報告する。

[実験] 超原子価ラジカルの生成過程及びその緩和過程は、Ti:サファイアレーザーを用いた時間分解ポンプ-プローブ法により調べた。超音速自由噴流法で生成した $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ クラスターを Ti:サファイアレーザー (790 nm, 5 mJ/pulse, FWHM 250 fs) の四倍波 (197 nm) により NH_3 の S_1 状態に励起し、その後に解離などを伴って生成する超原子価ラジカルを三倍波 (263 nm) によるイオン化で検出した。四倍波と三倍波との間の遅延時間を変化させながらイオン強度をモニターすることで、超原子価ラジカルの生成及び緩和過程を実時間観測した。

また、光励起により生成したラジカルの溶媒和構造の決定には、赤外スペクトルを用いた。ArF エキシマーレーザー (193 nm) による光解離により生成したラジカルを 400 ns 後に入射した Nd:YAG レーザーの四倍波 (266 nm) でイオン検出した。それよりも 40 ns 前に入射した赤外光 (2600~3600 cm^{-1} , 5 mJ) をラジカルが吸収した場合、解離が起こり、それに伴いイオン信号が減少することを利用して、赤外スペクトルを得た。

[結果と考察] (1) ラジカルの生成及び緩和過程の実時間観測

超音速自由噴流内の $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ クラスターの NH_3 の A 状態への光励起後、プローブ光により生成した様々なイオン種の強度をモニターしながら遅延時間を掃引して得られたタイムプロファイルを図 1 に示す。遅延時間 0 ps 付近に現れるシャープなスパイクは、 $(\text{NH}_3)_n$ の励起状態の寿命に相当し、本実験装置の分解能よりも速いことが知られている (~200 fs) [1]。 $(\text{NH}_3)_2^+$ で見られる時定数 ~4 ps の増加は、比較的長寿命であるラジカル対 ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_4$) に起因する。すなわち、 $(\text{NH}_3)_n$ の励起状態では、H 原子移動によるラジカル対の生成が起こる [2]。しかし、 $(\text{CH}_3\text{OH})(\text{NH}_3)^+$ では長寿

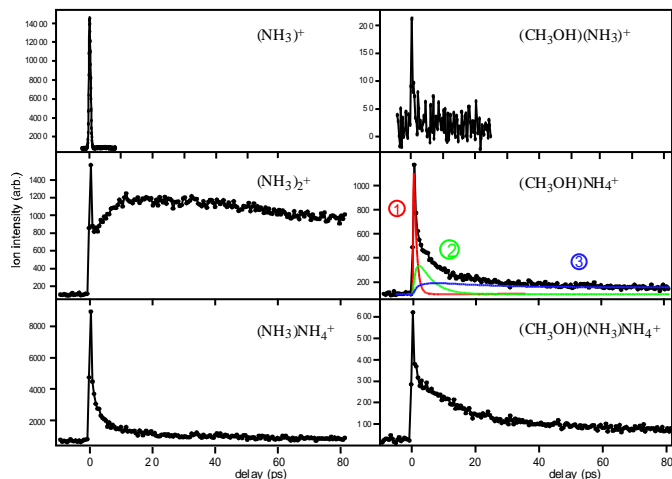


図1 光励起後の各イオンのタイムプロフィール

命成分が観測されないことから、 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{NH}_3$ のクラ

スターでは $\text{CH}_3\text{OH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ラジカル対が生成せず、 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{NH}_3$ 間の H 原子移動が起きないことが分かった。図 2 にタイムプロフィールの解析から得られた励起スキームを示す。イオン化後のフラグメントによる他のマスチャンネルへの寄与があるため、図 1 の $(\text{CH}_3\text{OH})\text{NH}_4^+$ の①~③で示しているような 3 成分の和で実験結果を再現した。これら 3 つの成分は図 2 の①~③の状態の時間発展に相当する。また、 $(\text{NH}_3)_2^+$ で見られる長寿命成分は④状態であると帰属した。③成分の非常に遅い減衰は、ラジカルのトンネル効果による H 原子脱離に起因しており、その速度は溶媒和のサイズ及び種類の違いによって大きな影響を受けることが分かった。

(2)ラジカルの溶媒和構造

上記のラジカルの寿命を決定するトンネル効果による H 原子脱離は、溶媒和によって障壁が変化し、脱離速度が変化することが分かった。そこで、これらの溶媒和効果について議論するため、赤外スペクトルの観測から溶媒和構造について調べた。図 3 に得られた $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルと *ab initio* 計算(MP2/6-31++G**)から求めた最安定構造及びその振動スペクトルを示す。スペクトル中には、ラジカルが赤外光を吸収し解離することによってイオン信号が減少(dip)する位置とより大きなクラスターからの解離によって増大する位置がある。計算結果は dip の位置を比較的良好に再現しているが、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n \geq 3$)では計算結果よりも dip の数が多いことから複数の異性体が存在することが分かった。

【参考文献】

[1]Th. Freudenberg, et al., Z.Phys. D **36**, 349 (1996).

[2]K. Fuke, and R. Takasu, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 3309 (1995).

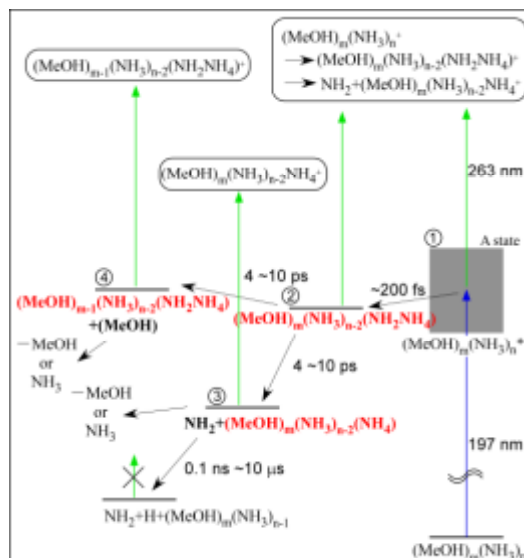


図2 速度論的モデルの励起スキーム

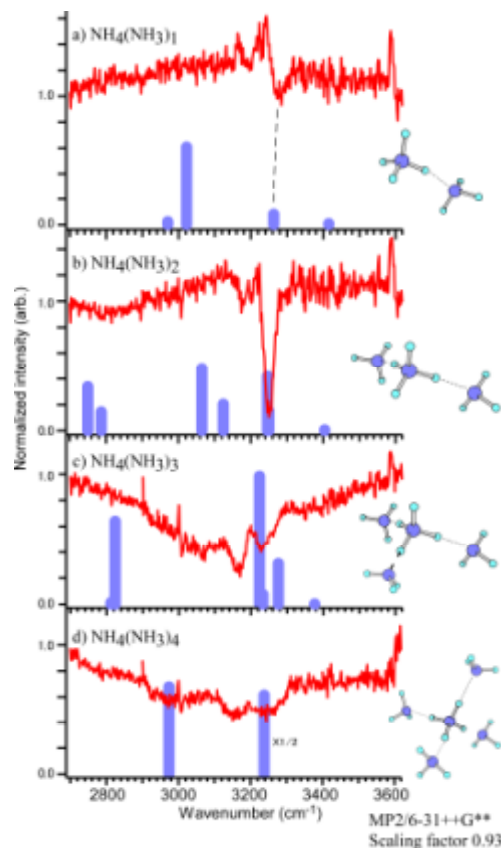


図3 赤外スペクトルと計算結果