

3B07

赤外解離分光法によるフェノール・クリプトンクラスターにおける
イオン化誘起異性化反応の観測 ～生成物の内部状態と反応機構～
(東工大資源研¹・ベルリン工科大²・東工大統合研究院³) ○武田 朗宏¹
宮崎 充彦¹ 酒井 誠¹ 石内 俊一¹ Dopfer Otto² 藤井 正明^{1,3}

【緒言】 我々は、昨年の本討論会において PhOH-Kr(1:1)クラスターに UV-IR 二重共鳴分光法を適用し、カチオン状態の赤外スペクトルを報告した。赤外スペクトルには PhOH⁺の OH 伸縮振動数にほぼ一致するシャープなバンドとレッドシフトしたブロードなバンドが同時に観測され、それぞれ、Kr 原子がベンゼン環の上に結合した π 型構造、OH 基の先に水素結合した H 型構造に由来すると帰属した。IR-UV 二重共鳴分光法による赤外スペクトルの結果から、中性基底状態のクラスターは π 型構造のみ存在すると考えられ、これを光イオン化すると π 型構造のカチオンだけが選択的に生成されるはずである。そこで、断熱イオン化ポテンシャル近傍にイオン化して零振動状態のカチオンクラスターを選択的に生成したが、この条件でも H 型の異性体に由来するバンドが観測された。これは、PhOH-Kr(1:1)クラスターの振動過剰エネルギーが全くない零振動準位からでもイオン化誘起異性化反応を起こすことを示唆していた。

しかしながら、この結果を裏付けるためには、PhOH⁺-Kr(1:1)クラスターの最安定構造に由来する赤外スペクトルとの比較を行い、帰属を確認する必要がある。しかし、これまで PhOH⁺-Kr(1:1)クラスターの最安定構造に対する赤外スペクトルは報告されていない。そこで本研究では、電子衝撃イオン化法を用いて生成した PhOH⁺-Kr(1:1)クラスターの赤外スペクトルを測定し、レーザーイオン化による赤外スペクトルと比較を行う。電子衝撃イオン化法を用いて生成したカチオンクラスターは十分な衝突を経て生成するため最安定構造を取ると考えられる。その結果を踏まえ、PhOH-希ガスクラスターのイオン化誘起異性化反応の反応機構について考察する。

【実験】 (1) レーザーイオン化法 : 4 気圧の Kr/Ne (1/8) で希釈した PhOH 蒸気を真空槽中に噴出して、超音速ジェット中に PhOH-Kr(1:1)クラスターを形成した。紫外光 2 光子によってイオン化した PhOH⁺-Kr(1:1)クラスターに赤外解離分光法を適用し、カチオン状態の赤外スペクトルを測定した。本研究では、赤外光の差周波発生に用いる LiNbO₃ 中の結晶水によるパワーダウンを防ぐため KTA(KTiOAsO₄)結晶を用いて実験を行った。

(2) 電子衝撃イオン化法 : 3 気圧の Kr/Ar (1/10) で希釈した PhOH 蒸気を真空槽中に噴出し、電子衝撃イオン源を用いて PhOH をイオン化する。生成した PhOH⁺と Kr 原子の衝突により、PhOH⁺-Kr(1:1)クラスターを生成させた。PhOH⁺-Kr(1:1)のみを第一の四重極質量分析計により選別し、八重極イオンガイドに導く。そこに赤外光を照射し、赤外吸収により解離生成した PhOH⁺を第二の四重極質量分析計により選別して検出した。なお、電子衝撃イオン化法による赤外ス

ペクトルはベルリン工科大学・Dopfer 教授との共同研究によるものである。

【実験結果】 図 1(a)に電子衝撃イオン化法によって生成した $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ クラスターの赤外スペクトルを示す。3411 cm^{-1} に鋭く立ち上がり高波数側に広がりをもったバンドが観測された。このバンドは PhOH^+ の OH 伸縮振動数と比較すると、124 cm^{-1} レッドシフトし、バンドがブロードニングしており、水素結合を形成した OH 伸縮振動に特徴的なレッドシフトとブロードニングが確認されたことから Kr 原子が OH 基に水素結合した H 型構造

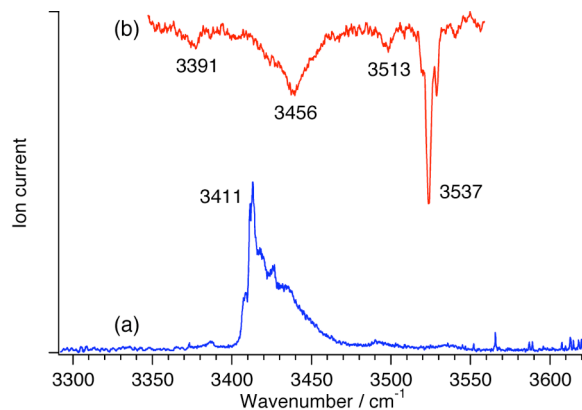


図 1 $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ の赤外スペクトル
(a) 電子衝撃イオン化生成 (b) レーザーイオン化生成

によると帰属した。また、 PhOH^+ の OH 伸縮振動数付近にバンドが観測されなかったことから、 π 型構造は生成していないことが分かる。つまり、 $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ クラスターの最安定構造は H 型構造であると結論できる。図 1(b)にレーザーイオン化によって生成した $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ クラスターの赤外スペクトルを示した。このスペクトルはイオン化光の波長を断熱イオン化ポテンシャル近傍に設定し、零振動準位のクラスターのみが生成する条件で測定した。従来使用している赤外発生 LiNbO_3 結晶は結晶水によって赤外光出力が大幅に変動するため、この問題のない KTA 結晶を用いて測定した。その結果、 π 型に由来するバンド以外に 3391 cm^{-1} 、3456 cm^{-1} 、3513 cm^{-1} に H 型に由来すると考えられる三つのバンドが存在することを明らかになった。

(a)と(b)それぞれの H 型に帰属されたバンドに注目すると、レーザーイオン化を用いた場合、最安定構造よりも 45 cm^{-1} ブルーシフトしていることが分かる。レーザーイオン化では、カチオン状態において準安定構造の π 型から最安定構造の H 型へ異性化した際の余剰エネルギーが分子間振動モードへと IVR し、その際にクラスターの分子間振動が励起されると考えられる。H 型構造において分子間振動が励起された場合、Kr 原子が OH 基の周りで大きく振動するため、水素結合強度が弱まると考えられる。その結果、レーザーイオン化によって生成した $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ クラスターの OH 伸縮振動数は最安定構造に由来する H 型のバンドよりもブルーシフトしたと考えられる。このことから、レーザーイオン化で生成した $\text{PhOH}^+\text{-Kr}$ クラスターは結合エネルギーの差分だけ内部エネルギーの大きい状態を生成していると考えられる。(b)にのみ観測された 3391 cm^{-1} 、3513 cm^{-1} のバンドは(a)において対応するバンドは観測されていない。これらも、何らかのホットバンドと考えられるが帰属は現在検討中である。

講演では、同じ希ガスクラスターである $\text{PhOH-Ar}(1:1)$ クラスターの結果も踏まえて、 PhOH- 希ガスクラスターにおけるイオン化誘起異性化反応のメカニズムについて議論する。