

フェノール・Kr クラスタカチオンのピコ秒時間分解 IR dip スペクトル

～イオン化誘起 $\pi \rightarrow \text{H}$ 異性化反応と異性体の共存～

(東工大・資源研) ○武田 朗宏 宮崎 充彦 酒井 誠 藤井 正明

【緒言】 我々は、フェノール-Kr(1:1) クラスタに 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測定し、クラスタの構造について研究を行っている(図 1)。カチオン状態の赤外スペクトルにはフェノールカチオンの OH 伸縮振動数と一致するシャープなバンドに加え、ブロードなバンドが約 80cm^{-1} レッドシフトした位置に同時に観測され、それぞれを 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[1]。この結果は、中性基底状態では π 型構造であることは既に明らかになっていることから、イオン化によって異性化反応が進行していることを意味している。

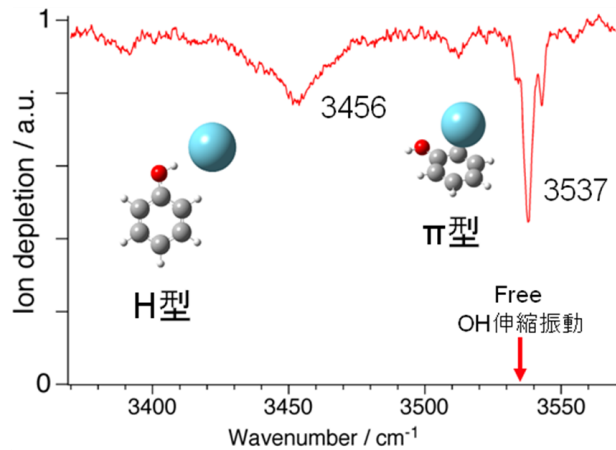


図 1 断熱ポテンシャル付近にイオン化したフェノール⁺-Kr(1:1) 赤外スペクトル

本研究では、フェノール⁺-Kr(1:1) クラスタにピコ秒時間分解赤外分光法を適用して、イオン化直後のピコ秒時間分解赤外スペクトルを測定した。同時に、 π 型構造及び H 型構造に由来するバンドの吸収強度変化を実時間追跡し、反応機構や時定数の詳細な解析から反応メカニズムの解明を試みた。

【実験】 1 気圧の Kr/Ne(1/10) で希釈したフェノール蒸気を真空槽中に噴出して、超音速ジェット中にフェノール-Kr(1:1) クラスタを生成させた。UV-UV-IR ピコ秒 Ion Dip 分光法を用いてピコ秒時間分解赤外スペクトルを測定した[2]。図 2 に実験スキームを示す。第 1 のピコ秒紫外レーザー ν_1 をフェノール-Kr(1:1) クラスタの S_1 origin (36295cm^{-1}) に固定し、第 2 のピコ秒紫外レーザー ν_2 によってイオン化 threshold 付近でイオン化する。親クラスタイオン量をモニターしながら、波長可変赤外レーザー ν_{IR} を照射し OH 振動領域を波長掃引する。 ν_{IR} がフェノール⁺-Kr(1:1) の OH 振動に共鳴すると、クラスタの解離が生じるため、振動遷移をイオン量の減少 (dip) として観測できる。さらに赤外光 ν_{IR} の波長を π 型及び H 型のバンドに固定して、 Δt を変化させて赤外吸収強度の時間発展も測定した。

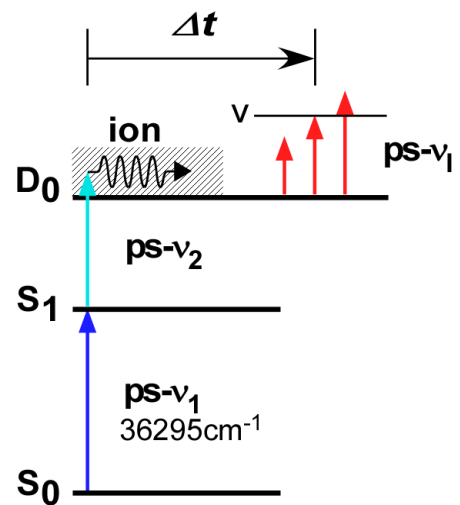


図 2 実験スキーム

【実験結果】 図3に遅延時間 Δt を-5psから10psまで変化させたピコ時間分解赤外スペクトルを示す。比較のため20ns経過後の赤外スペクトルも示した。3ps程度まではクラスター形成していないフェノールカチオンと同じ、 3537 cm^{-1} にOH伸縮振動が表れ、Kr原子が芳香環上に位置している π 型構造のみが存在している。その一方で、遅延時間5psで新たなOH伸縮振動が 3456 cm^{-1} に出現した。この振動数はH型構造のフェノール⁺-Kr(1:1)クラスターのOH伸縮振動と一致しており、H型構造のバンドと帰属することができる。さらに10ps経過するとH型構造に由来するバンドの強度が増大し、20ns経過した結果とほぼ一致している。この結果から、最安定のH型構造は、垂直イオン化によって生じる準安定な π 型構造よりも、およそ10ps程度遅れて生成していることが明らかになった。この結果はH型構造が確かにイオン化後、Kr原子がベンゼン環の上からOH基の先へと向かう異性化反応によって生成することを示している。

我々は既に、反応障壁の見積もりを行うために、イオン化光の波長を変え、生成するクラスターの過剰エネルギーを制御した赤外スペクトルの測定を行っている。その結果、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場合でも、H型及び π 型の構造に由来するバンドが同時に観測され、二つの異性体が共存することが明らかになった。これは、フェノール⁺-Kr(1:1)クラスターでは、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が進行し、異性化の反応障壁は存在しないか、もしくは非常に低いことを意味している。これは前述したピコ秒時間分解分光の結果と一致する。しかしその場合には、イオン化後、最安定構造のH型のみが生成し π 型は存在しないはずであり、赤外スペクトルに π 型構造に由来するシャープなバンドが観測され、準安定な π 型構造が異性化反応後も共存することと明らかに矛盾する。一方で、量子化学計算(MP2/aug-cc-pvdz)を用いたフェノールカチオンとKr原子との分子間ポテンシャルの見積もりからは、反応座標に沿うと考えられるベンゼン環上からOH基の先へ向かう経路において、 $200\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 程度の障壁が予測されており、過剰エネルギーが無い状態でも反応が進行することと矛盾している。今回のピコ秒時間分解分光の結果により、異性化の事実は確かめることができたが、異性化の反応障壁についての矛盾は残ったままになっている。講演では、 π 型・H型構造のバンド吸収強度の時間発展から決定した反応時定数を示し、反応メカニズムに関する議論を行いたい。

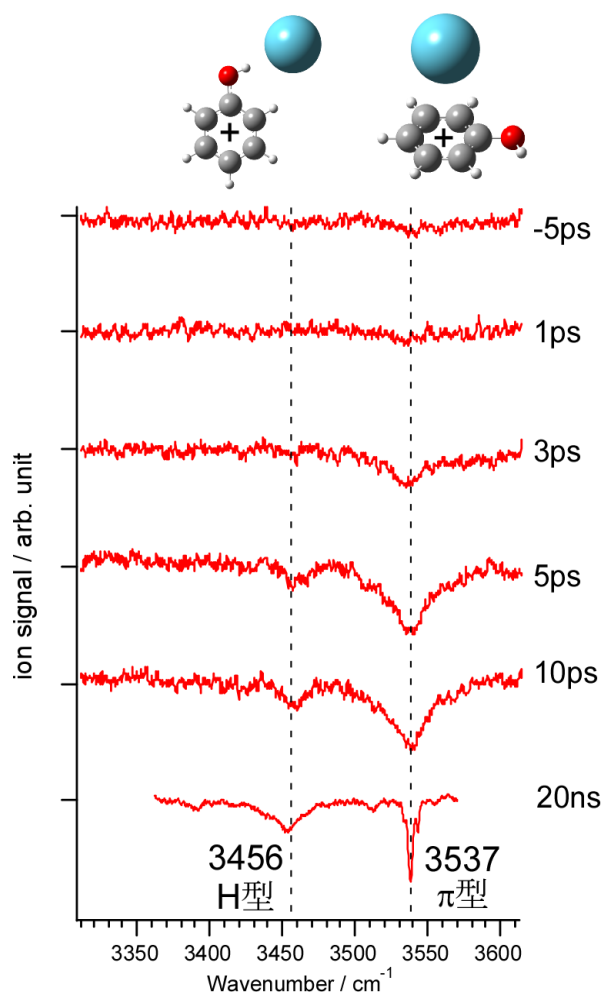


図3 フェノール⁺-Kr(1:1)ピコ時間分解赤外スペクトル