

2P016

ピコ時間分解分光による Phenol-(NH₃)_n (n=3~5)の

励起状態水素移動ダイナミクスの研究

(東工大・資源研)

○小原隆平、宮崎充彦、石内俊一、酒井誠、藤井正明

【序】 フェノール-アンモニアクラスター (PhOH·(NH₃)_n) は典型的な酸・塩基対であり、励起状態でフェノールの酸性度が高くなることから、光励起によりプロトン移動が起きていると考えられてきた。しかし今世紀に入り、光励起により水酸基がラジカル解裂し、中性の水素原子が溶媒へ移動する励起状態水素移動 (ESHT) 反応である事が判り[1]、注目が集まっている。フェノールのように OH 基を有する芳香族は、DNA 中の核酸塩基に代表されるように機能部位として生体内に多く含まれているため、その光化学反応機構を解明することは大変重要である。

フェノール単体の ESHT 反応は、光励起後のフェノキシラジカル検出又は水素原子検出によるアクションスペクトル測定および理論計算により、水素原子のトンネリングによる $\pi\pi^*$ 状態から $\pi\sigma^*$ 状態への内部転換によって起こることが確定されている[2, 3, 4]。一方、溶媒和クラスターにおける反応機構についてはいまだ詳細に解明されていない。特に極性溶媒による溶媒和は、極性の大きな $\pi\sigma^*$ 状態を大きく安定するため、水素原子トンネリングに対するエネルギー障壁を大幅に下げることができる。このような状況下では電子とプロトンが水素原子として同時に移動する協奏的反応から、別々に移動する段階的反応へと反応機構が変化するのではないかと理論計算から予想されている[4]。

本研究では、このような反応機構のクラスターサイズ依存性を明らかにするために、PhOH·(NH₃)_n クラスターを用いて、次のような戦略により実験を行った。水素移動によって移動する電子は、アンモニアクラスターの最低空軌道である 3s 軌道に入ることになる。この 3s 電子は近赤外領域に原子様の強い 3s-3p Rydberg 型遷移を持つことが予想され、この領域の吸収の出現は電子が 3s 軌道に移ったことを意味している。一方、ESHT 反応生成物の H·(NH₃)_n クラスターラジカルの NH 伸縮振動は極めて強い赤外吸収を示すことがわかっている。つまり、赤外スペクトルへの強い NH 伸縮振動の出現は、水素原子がアンモニアクラスターに移ったことを意味する。従って、この二つの吸収帯の時間変化が等しければ、電子移動と水素原子の移動が同時、すなわち協奏的機構であることを示している。一方、これらの時間発展が異なる場合には、それぞれが段階的機構によりアンモニア側へ移動すると考えることができるはずである。そこで我々は、3p-3s Rydberg 遷移の吸収が観測できる近赤外 (NIR) 領域と、NH 伸縮振動の吸収が観測できる赤外 (IR) 領域のピコ時間分解分光を PhOH(NH₃)_n クラスターへ適用し、n=3~5 の水素移動反応メカニズムのクラスターサイズ依存性について知見を得ることを目的とした。

【実験】 超音速分子線中に生成させた PhOH(NH₃)_n にピコ時間分解赤外分光およびピコ時間分解近赤外分光を適用し測定を行った。実験の詳細については 1A14 を参照されたし。

【結果・考察】 図 2 に n=3 の Rydberg 電子遷移 ((a), (b)) と NH 伸縮振動遷移 ((c), (d)) の吸収強度の時間変化を示す。これらのプローブ波数は、それぞれ反応生成物の二つの異性体 NH₃·NH₄·NH₃ (3-4-3 構造) と ·NH₄·NH₃·NH₃ (4-3-3 構造) の電子及び振動遷移をプローブしている。立ち上がりの時定数を指数関数フィッティングにより見積もると、(a)と(c)、(b)と(d)で等しい二つの時定数が得られた。それぞれ電子遷移と振動遷移の時間発展が同じであることから、ESHT 反応は協奏的に進行することがわかる。また、異なる二つの時定数が観測されること

は反応生成物に 3-4-3 構造と 4-3-3 構造の二つの安定構造があることに対応しており、3-4-3、4-3-3 両構造の間の平衡反応を考慮することで統一的に説明することができる[5]。これらの平衡反応を含めた詳細な反応機構については講演で詳しく述べる。

$n=4$ の Rydberg 電子遷移 ((c)~(f)) および NH 伸縮振動遷移 ((a)、(b)) の吸収強度の時間変化を図 4 に示す。立ち上がりの時定数は複数現れている。これは生成物 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスターに四つ以上の異性体が存在することが反映されていると考えられる。しかし(c)と(f)を除くと時定数は似通っており、依然として協奏的な反応ではないかと考えられる。(c)に関しては、生成物内の異性化によって最終的に生成される最安定構造の $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスターの時間発展を観測しているため、その立ち上がりが遅れたものと考えられる。しかし反応生成物に多くの異性体が存在し、複雑な反応経路により相互に変換が起きていると予想されるため、現在のところこれらの観測された複数の時定数を統一的に解釈するに至っていない。

$n=5$ については電子遷移と振動遷移の時間発展に大きな差が見られた。すなわち水素原子の電子とプロトンが別々に移動していることをはっきりと示している。これは段階的水素移動反応を初めて実験的に見出したものである。詳細は 1A14 に記載されているのでここでは省略するが、そちらを参考にいただきたい。

講演ではこれら ESHT 反応メカニズムのサイズ依存性について討論する予定である。

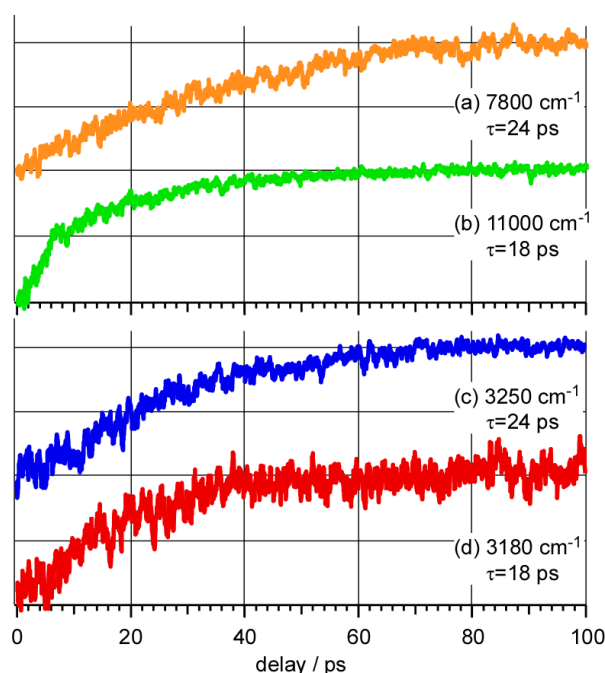


図 2 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_3$ の時間発展。それぞれのプローブ波数及び、指数関数フィッティングによる立ち上がりの時定数を示す。

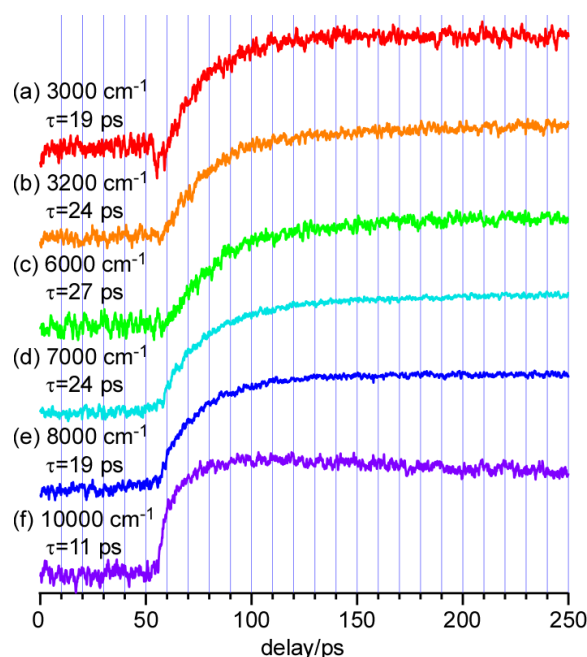


図 3 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_4$ の時間発展。それぞれのプローブ波数及び、指数関数フィッティングによる立ち上がりの時定数を示す。

- [1]G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, S. Martrenchard, and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 10747 (1999)
- [2]C. M. Tseng, Y. T. Lee, and C. K. Ni, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2459 (2004)
- [3]M. N. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon, and M. G. D. Nix, *Science*, **312**, 1637 (2006)
- [4]A. L. Sobolewski, W. Domecke, C. Dedonder-Lardeux, and C. Jouvet, *Phys. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)
- [5]S. Ishiuchi, M. Saeki, K. Daigoku, K. Hashimoto, and M. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234304 (2007)