

3A02

PhOH-Ar (1:1)クラスタのピコ秒時間分解赤外分光スペクトル —光イオン化誘起異性化反応の実時間観測とメカニズム—

(東工大資源研¹、東京理科大・理²) ○坂田有梨¹、中村崇志²、宮崎充彦¹、石内俊一¹、酒井誠¹、築山光一²、藤井正明¹

【序】フェノール・アルゴン (PhOH-Ar) (1:1) クラスタは図1に示したように Ar 原子がベンゼン環の π 電子雲と OH 結合の先という異なる結合サイトに結合できることが知られている。これらはそれぞれ分散力と水素結合という異なる分子間相互作用により結合を形成するため、分子間相互作用自体の研究だけでなく、それらの間の競合について研究できる最小のモデル系である。

PhOH-Ar (1:n)クラスタの構造は $S_1 \leftarrow S_0$ origin バンドやイオン化ポテンシャルのシフトが可成的であること[1]と ZEKE 光電子スペクトルで観測された分子間振動の解析から S_0 , S_1 , カチオン全ての状態で Ar が芳香環に結合した π 型構造であるとされていた[2, 3]。特に決定的なのは、赤外分光の結果、PhOH-Ar (1:n)の OH 伸縮振動がいずれの状態でも単量体からシフトしない事であり、全ての電子状態で OH 基に希ガスの摂動のない π 型構造と結論した[4]。

ところが、2000年に Dopfer らが電子衝撃イオン化法を用いて生成した PhOH-Ar (1:1)クラスタカチオンの IR スペクトルを測定したところ、図1(a)に示すように単量体の OH 伸縮振動 (3537 cm^{-1}) よりも低波数側にシフトした 3464 cm^{-1} にブロードなバンドが強く観測されることを発見した[5-7]。このバンドはその振動数から Ar が OH に水素結合した H 型構造のカチオンに由来すると帰属された。電子衝撃イオン化法では図2の右側に示すように PhOH モノマーをイオン化した後 Ar による jet 冷却でクラスタを生成するため、最安定構造のクラスタが優先的に生成される。つまり、イオン状態においては π 型ではなく H 型が最安定であることが明らかとなった。以前の研究は図2の左側に示すように中性状態の π 型クラスタを Franck-Condon 原理に従って光励起していたため、準安定の π 型のみが観測されたと考えられた。これはカチオンにおいて π 型から H 型への異性化が起きる可能性があることを意味する。このことを念頭に PhOH-Ar (1:n)の IR スペクトルを再度精査すると (図1(b))、 π 型の 3537 cm^{-1} よりも低波数側の 3492 cm^{-1} にブロードのバンドが観測されることがわかってきた。

実際に我々は PhOH-Ar (1:2)クラスタがレーザーイオン化により、 π 型から H 型へ数ピコ秒で完全に異性化することをピコ秒時間分解分光により実証した[8]。また、PhOH-Kr (1:1)

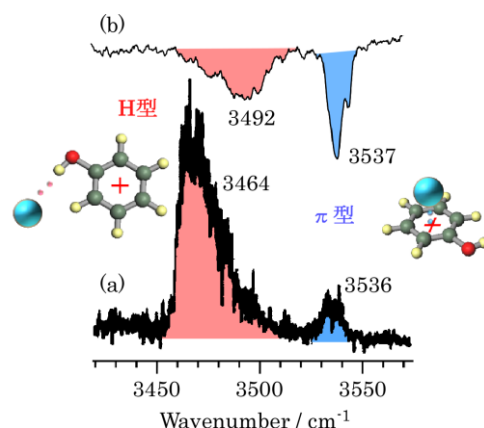


図1 PhOH-Ar (1:1)クラスタカチオンの赤外スペクトル (a)電子衝撃イオン化法で生成した IR 解離スペクトル[7]、(b)中性 π 型クラスタをレーザーで垂直光イオン化して生成した IR dip スペクトル

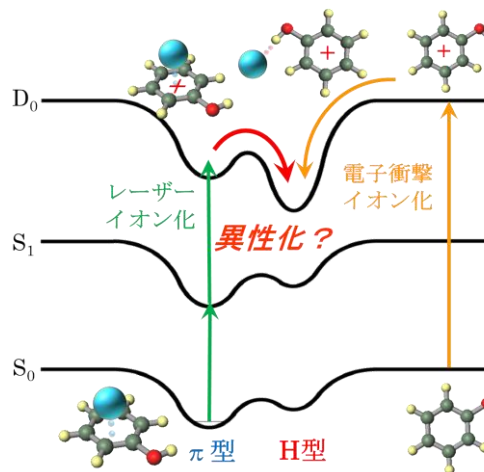


図2 PhOH-Ar (1:1)クラスタの各電子状態のポテンシャル

クラスターカチオンについてもピコ秒時間分解赤外スペクトルを測定し[9]、PhOH-Ar (1:2) クラスターカチオンとは異なり π 型と H 型構造間の平衡反応になることを明らかにした。

しかし、最も単純で議論の根幹をなすべき PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンについては未だに時間分解分光は適用されておらず、 π 、H 型間の異性化反応も確定していない。これは H 型のバンド強度が弱い上に π 型からのシフトが小さいため、H 型が異性化によるものかどうか確定的することができなかつたためである。そこで本研究ではクラスターの生成条件など実験条件を確立し、PhOH-Ar (1:1) クラスターに対するピコ秒時間分解赤外分光を初めて実現することに成功した。これにより π 型から H 型への異性化を実証したので報告する。

【実験】図 3 にピコ秒時間分解赤外分光の原理を示す。超音速分子線中の PhOH-Ar クラスターを、ピコ秒紫外レーザーを用いてイオン化し、そのイオン強度をモニターする。イオン化後、適当な遅延時間をおいてピコ秒波長可変赤外レーザーを照射し、OH 伸縮振動領域を波長掃引する。赤外吸収が生じるとクラスターの振動前期解離により、モニターしているクラスターイオン量が減少するため、赤外吸収を信号強度の減少として検出できる。遅延時間を変えて時間分解赤外スペクトルを測定することで、光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。また、各構造の時間発展を調べるために、赤外光を π 型と H 型の OH 伸縮振動の共鳴波長に固定し、イオン化光と赤外光の遅延時間を変化させることによってその強度の時間変化を測定した。

【結果と考察】図 4 に得られた PhOH-Ar (1:1) クラスターカチオンのピコ秒時間分解赤外スペクトルを示す。イオン化前 4 ps のスペクトルにはバンドは見られないが、イオン化後 3 ps のスペクトルには PhOH モノマーカチオンと同じ 3537 cm^{-1} に OH 伸縮振動が観測され、クラスターはイオン化直後全て π 型構造を取っていることが確認できる。一方、時間が経つにつれて徐々に π 型のバンドよりも低波数側の 3493 cm^{-1} に H 型のバンドが現れるのが確認できる。よって、PhOH-Ar (1:1) クラスターは光イオン化後 π 型構造から徐々に H 型構造へと異性化することが確かめられた。しかしながら、 π 型のバンドは完全には消滅せず、 π 型、H 型のバンド強度比は $\Delta t \sim 50\text{ ps}$ 以後は一定となった。これはすべての π 型構造の PhOH-Ar (1:1) クラスターが最安定である H 型構造に異性化するわけではなく、 π 型への戻り反応が起きていることを意味する。発表では、反応の時定数を含め、反応機構について議論する。

【参考文献】 [1] N. Gonohe *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3642 (1985) [2] X. Zhang and J. L. Knee, *Faraday Discuss.*, **97**, 299 (1994) [3] C. E. H. Dessent *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 103 (1999) [4] A. Fujii *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 11125 (1999) [5] N. Solcà, and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 354 (2000) [6] N. Solcà, and O. Dopfer, *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 241 (2001) [7] N. Solcà, and O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5637 (2001) [8] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114307 (2007) [9] M. Miyazaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2744 (2011)

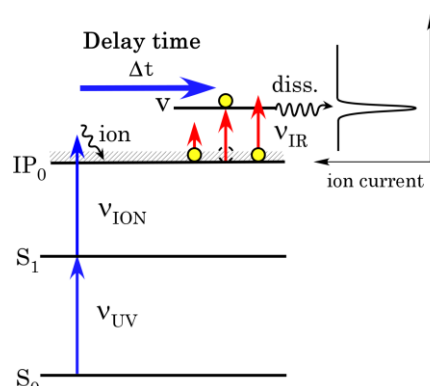


図 3 ピコ秒時間分解赤外分光の励起スキーム

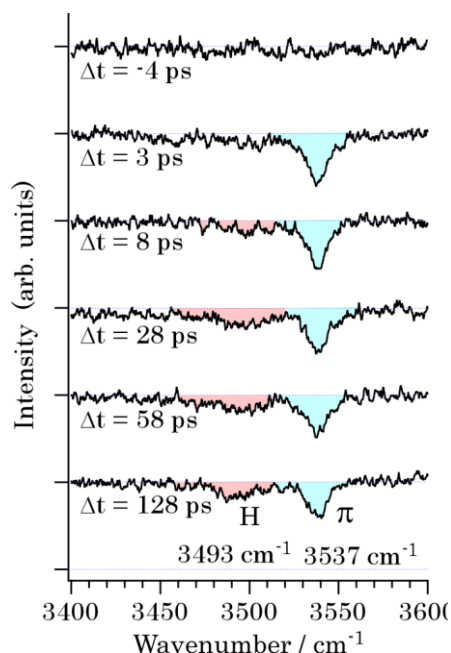


図 4 PhOH-Ar クラスターカチオンのピコ秒時間分解赤外スペクトル。 Δt はイオン化光と赤外光との遅延時間を示す。