

ピコ秒時間分解赤外分光による Phenol-(NH₃)₄ クラスターの

励起状態水素移動反応ダイナミクスの実時間観測

(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 (PhOH-(NH₃)_n) クラスターは、長年、光励起反応でプロトン移動が起きると考えられてきた。しかし実際には、水酸基がラジカル解裂し水素原子が溶媒へと移動する励起状態水素移動 (ESHT) 反応が生じることが明らかとなり[1][2]、盛んに研究が行われるようになってきている。理論計算から ESHT 反応は、 $\pi\pi^*$ 状態と解離性の $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態の円錐交差を通り、 $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態に乗り移りが生じることによってフェノールの OH 基の水素が解離すると考えられている[3]。PhOH-(NH₃)_nクラスターでは溶媒和によって $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態が大きく安定化されるため、反応障壁が低下し、反応性が上がるとされている。一方で、水素原子が溶媒側へ移動するまでのメカニズムについては、いまだ十分な理解が得られていない。これまでに、このプロセスには電子とプロトンが同時に移動、つまり文字通り水素原子が移動する協奏的反応の他に、電子とプロトンが順次移動する段階的反応の2通りが提案されている[3]。我々は両者の違いを明らかにするために ESHT 反応生成物の電子遷移、振動遷移の時間発展に注目して研究を行ってきた。水素移動によって移動する電子はアンモニアの最低空軌道である 3s 軌道に入り、その 3s 電子は近赤外領域に強い 3p-3s Rydberg 遷移を持つ。一方、ESHT 反応生成物・H(NH₃)_nラジカルは赤外領域に非常に強い吸収を持つことがわかっている。すなわち、PhOH-(NH₃)_nクラスターの反応生成物において、近赤外 (NIR) 領域の吸収の出現は電子移動を意味し、赤外 (IR) 領域の N-H 伸縮振動遷移の吸収の出現は水素原子移動の完了による生成物・H(NH₃)_nラジカルの生成を意味する。従って、この両領域での吸収の時間発展が等しければ協奏的、異なれば段階的な機構で ESHT 反応が進行すると考えられる。これまでに我々は PhOH-(NH₃)₃クラスター[4]および PhOH-(NH₃)₅クラスター[5]で実験的な検証を行っており、 $n=3$ では協奏的反応、 $n=5$ では段階的反応と結論している。

本研究では、両者の間に位置する PhOH-(NH₃)₄ クラスターに対しピコ秒時間分解赤外分光を適用して、ESHT 反応生成物である・H(NH₃)₄ラジカルの電子遷移および N-H 伸縮振動遷移の実時間観測を行ない、反応機構がクラスターサイズによりどのように変化するかについて調べることを目的とした。

【実験】 図 1 にピコ秒時間分解 UV-IR(NIR)-UV Dip 分光法の励起スキームを示す。まずピコ秒紫外レーザーで PhOH-(NH₃)₄ クラスターを励起し (UV_{exc.}= 35570.4 cm⁻¹)、ESHT 反応を開始させる。ESHT 反応開始 200 ns 後に、反応生成物・H(NH₃)₄ラジカルを YAG レーザーの三倍波 (UV_{ion.}= 28161 cm⁻¹) でイオン化し、その強度をモニターしておく。光励起後遅延時間 (Δt) をおいて、クラスターの遷移に共鳴する NIR 光 (6000 cm⁻¹~11000 cm⁻¹) ま

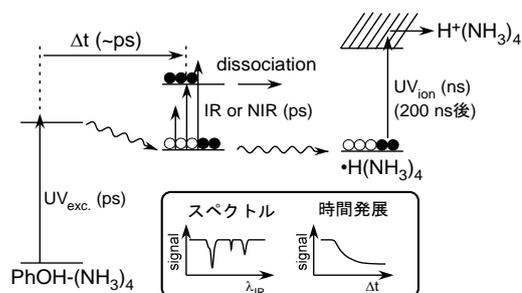


図 1 ピコ秒時間分解 UV-IR(NIR)-UV Dip 分光法原理図

たは IR 光 ($3000\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) を照射すると、光励起により $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの解離が生じる。解離する量は IR 光照射前までに反応を起こしている励起状態のポピュレーションに比例するため、 Δt を変化させながらイオン量をモニターすることで、反応生成物の実時間変化をイオン信号の減少量として観測できる。一方、遅延時間 Δt を固定し、IR 光を波長掃引すれば、時間分解赤外スペクトルを得ることができる。

【結果・考察】 図 2 に $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタを励起して生成する $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの (a) N-H 伸縮振動遷移 (3250 cm^{-1}) および、(b) 電子遷移 (11000 cm^{-1}) をプローブした吸収強度の時間変化を示す。 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの基底状態はフェノールの OH 基と 4 つのアモニアの NH が環状に連なった構造である。そのため $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応では垂直遷移によって、図 3 に示した Chain 構造の反応生成物が、最初に生成すると期待される。(b) のプローブ波長はこの Chain 構造の 3p-3s Rydberg 遷移振動数に相当する。単一指数関数を用いて見積もった立ち上がり時間はおよそ (a) 33 ps、(b) 8.2 ps となり、図からも明らかなように (b) 電子遷移での立ち上がりが、(a) N-H 伸縮振動遷移での立ち上がり比べて速くなっていることがわかる。N-H 伸縮振動遷移は、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルが形成されて初めて観測されるはずであり、(b) でのプローブ波長が $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの Chain 構造の 3p-3s Rydberg 遷移の吸収を反映しているとすれば、両者の立ち上がりは一致するはずである。つまり、(b) の電子遷移でプローブされた中間体は、最終生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルではない。従って、 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応は、 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_5$ クラスタと同じく、まず PhOH 分子の電子が速い時間で NH_3 側に移動し Rydberg 型の電子遷移を与える中間状態が生成した後、プロトンが移動しラジカルが形成されるという段階的な反応機構 (図 4) であると結論した。 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルには最安定構造である $\text{C}3\text{v}$ 構造を含め 4 つの異性体があり、 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの異性化も考慮する必要がある。講演ではそれらを含めた詳細な反応メカニズムおよびサイズ依存性も合わせて議論する予定である。

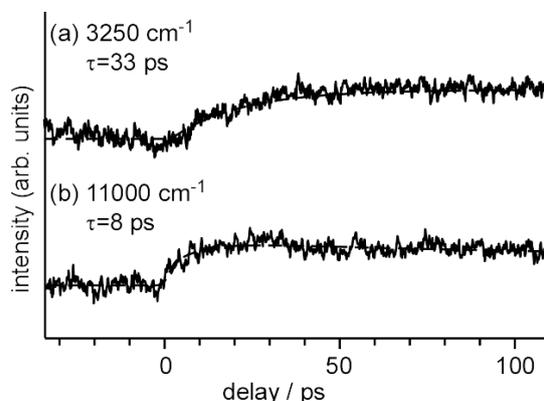


図 2 $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの光吸収強度の時間発展 ((a) N-H 伸縮振動遷移、(b) 電子遷移)。プローブ波数と立ち上がり時定数 τ を合わせて示す。

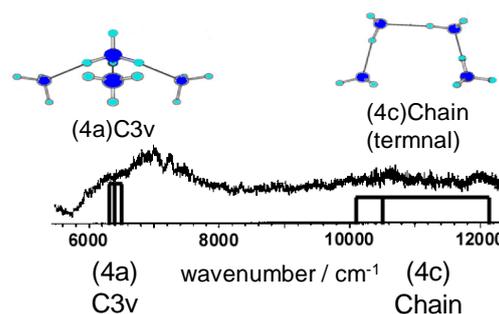


図 3 (上) $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの異性体、(下) $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_4$ ラジカルの電子スペクトルとそれらの吸収が予想される領域を示す。

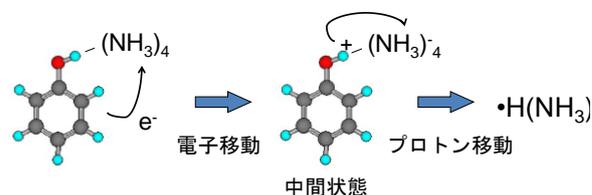


図 4 $\text{PhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ クラスタの ESHT 反応機構

[1]G. A. Pino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 10747. [2]S. Ishiuchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 87. [3]A. L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1093. [4]S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 234304. [5]宮崎、小原、石内、酒井、藤井 第 4 回分子科学討論会 1A14 (大阪) **2010**