

1P016

2 波長レーザー分光法による phenol-Ar₂ クラスターの異性体の探索 —(1|1)構造と(2|0)構造—

(東工大・資源研¹、ベルリン工科大²) 坂田有梨¹、小原隆平¹、
宮崎充彦¹、石内俊一¹、酒井誠¹、Otto Dopfer²、藤井正明¹

Exploration of structural isomers of phenol-Ar₂ cluster by 2 color laser spectroscopies — (1|1) and (2|0) structures —

(Tokyo Institute of Technology¹, Technische Universität Berlin²)
Yuri Sakata¹, Ryuhei Ohara¹, Mitsuhiro Miyazaki¹, Shun-ichi Ishiuchi¹,
Makoto Sakai¹, Otto Dopfer², Masaaki Fujii¹

【序】芳香族と希ガスで形成される気相クラスターは、分子間相互作用を理解するための微視的モデルとして多くの研究がなされている。中でもフェノール-アルゴンクラスター (PhOH-Ar_n) は、Ar 原子が OH 基とは水素結合、芳香環 π 電子系とは分散力で結合できることから複数の分子間相互作用の競合のモデルとして注目を集めてきた。これまでの研究により、中性基底状態の PhOH-Ar₁ クラスターでは、分散力により Ar 原子が芳香環の片面に結合した(1|0)構造が最安定であることが明らかとなっている[1]。PhOH-Ar₂ クラスターについては、図 1 (b)、(c) に示すように 1 つ目の Ar の結合と 2 つ目の Ar の結合によるオリジンバンドのシフトがそれぞれ 34cm⁻¹と 35cm⁻¹でほぼ等しく加成的であることから、2 つの Ar 原子が芳香環の裏表に 1 つずつ結合した(1|1)構造が最安定構造であると報告されている[2-4]。またホールバーニング分光から、超音速ジェット中には 1 種類の構造のみが存在すると考えられてきた[4]。一方で、類似の系であるアニリン-Ar₂ クラスターには芳香環の片側に 2 つの Ar 原子が結合した(2|0)構造も共存すると報告されており[5]、挙動が大きく異なっていた。しかし最近 PhOH-Ar₂ クラスターにおいても、アニリン-Ar₂ クラスターとの比較および密度汎関数理論 (DFT) 計算による予測をもとに、36348 cm⁻¹の弱いバンドが(2|0)構造に由来するのではないかと提案された[3]。PhOH-Ar₂ クラスターの(1|1)構造は、レーザーイオン化後 1 つの Ar 原子が PhOH の OH 基に移動する異性化反応を起こすことが分かっており[6]、(2|0)構造の存在はその構造だけでなくダイナミクス観点からも非常に興味深い。しかし、(2|0)構造と提案されているバンドは(1|1)構造に比べ非常に弱く、詳細な分光研究はまったく行われていない。そこで本研究では混合ガスを用いてクラスター生成条件を変えることで、PhOH-Ar₂ クラスターの(2|0)構造の強度増大と分光測定を試みた。

【実験】純 Ar または He : Ar = 9 : 1 の混合ガスをキャリアガスとして PhOH 蒸気をパルスバルブにより真空中に噴出して超音速ジェット中に PhOH-Ar₂ クラスターを生成した。2 つの紫外光を用いて 1+1' 共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルを測定し異性体分布の変化を調べた。さらに、(1|1)構造と(2|0)構造それぞれのオリジンバンドに励起光を固定して

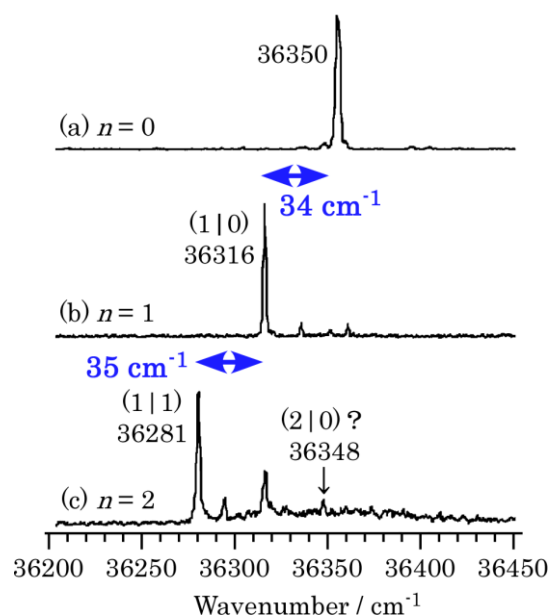


図 1 PhOH-Ar_n (n = 0 - 2) クラスターの 1+1' REMPI スペクトル[3]

イオン化光の波長を掃引することでイオン化しきい値スペクトルの測定を行い、各異性体のイオン化ポテンシャルを見積もった。

【結果と考察】図 2 (a)、(b)に純 Ar ガスでクラスターを生成した場合の PhOH-Ar₂ クラスターの 1+1' REMPI スペクトルを示す。本研究で得られたスペクトル(b)は既報のスペクトル(a) [3]をよく再現しており、36281 cm⁻¹に(1|1)構造 (バンド A)、36348 cm⁻¹には(2|0)構造とされるピーク (バンド B) が弱く観測された。一方、図 2(c)に示すように混合ガスを用いると、バンド B の相対強度を大きく増大できることがわかった。クラスター生成条件を変えたことで(1|1)構造のバンドとの相対強度が大きく変化したことから、バンド B は(1|1)構造とは異なる異性体由来だと考えられる。

次に図 3 (a)、(b)にバンド A、B を経由して得られた PhOH-Ar₂ クラスターのイオン化しきい値スペクトルをそれぞれ示す。(b)のスペクトルは立ち上がりの位置、傾きともに(1|1)構造とは大きく異なっており、異なる異性体由来することが確かめられる。そのイオン化ポテンシャルの(1|1)構造からの低波数シフト

~190 cm⁻¹は、(2|0)に対する DFT 計算による予測 ~210 cm⁻¹[3]とよく一致しており、バンド B が(2|0)構造に由来するとの帰属を裏付けている。また、(a)と比較して(b)のスペクトルの振動構造の傾きが緩やかなことは、イオン状態が S₁ (および S₀) 状態から大きな構造変化を示すことを意味する。これは片方の Ar が OH 基の近傍にあり、イオン化により OH 基方向へ向かうためでないかと考えられる。発表では理論計算の結果も合わせ、その構造およびダイナミクスについて考察する。

【参考文献】

- [1] I. Kalkman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 224303 (2009).
- [2] N. Gonohe *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3642 (1985).
- [3] M. Schmies, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13926 (2011).
- [4] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7569 (2007).
- [5] S. Douin, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 122 (1997).
- [6] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114307 (2007).

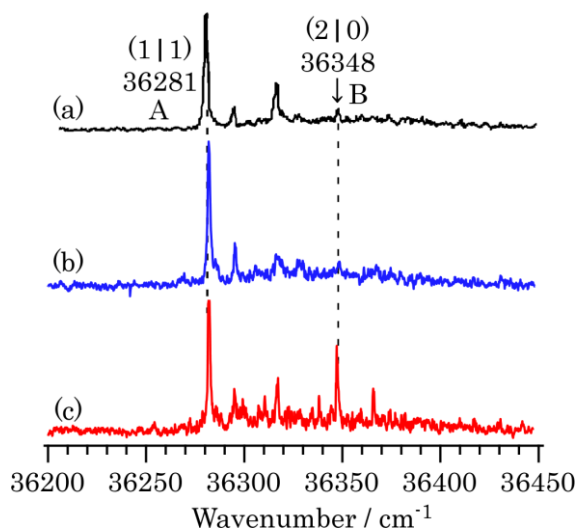


図 2 PhOH-Ar₂ クラスターの 1+1' REMPI スペクトル (a) 純 Ar を用いた過去の報告[3] (b) 純 Ar ガスおよび (c) He : Ar = 9 : 1 の混合ガスを用いたスペクトル

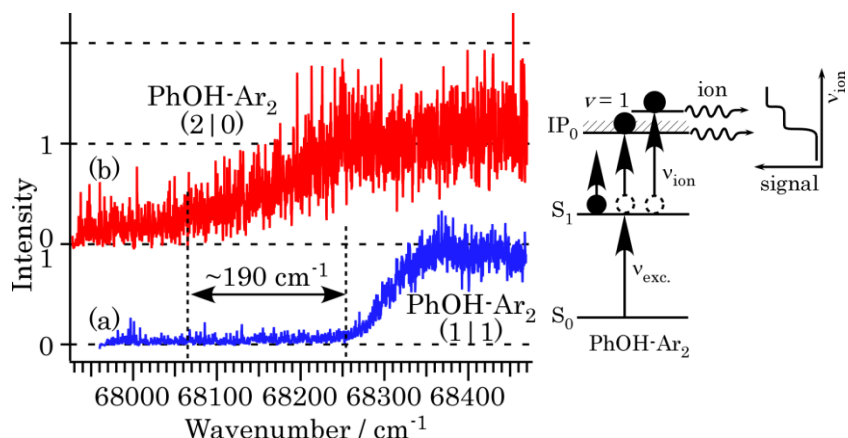


図 3 (a) (1|1)構造および、(b) (2|0)構造とみられる異性体 (バンド B) を経由した PhOH-Ar₂ クラスターのイオン化しきい値スペクトル