

2A17

## フェノール - アルゴンクラスターの MATI 検出 IR 分光 —高 Rydberg 状態における Ar 原子移動反応—

(東工大・資源研<sup>1</sup>、マンチェスター大学<sup>2</sup>、ベルリン工科大学<sup>3</sup>) ○宮崎 充彦<sup>1</sup>、芳川 俊平<sup>1</sup>、Michels François<sup>2</sup>、三澤 健太郎<sup>1</sup>、酒井 誠<sup>1</sup>、石内 俊一<sup>1</sup>、Müller-Dethlefs Klaus<sup>2</sup>、Dopfer Otto<sup>3</sup>、藤井 正明<sup>1</sup>

### MATI detected IR spectroscopy of phenol-Ar cluster —Ar atom migration in the high Rydberg states—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Manchester University<sup>2</sup>, Technische Universität Berlin<sup>3</sup>) ○Mitsuhiko Miyazaki<sup>1</sup>, Shunpei Yoshikawa<sup>1</sup>, François Michels<sup>2</sup>, Kentaro Misawa<sup>1</sup>, Makoto Sakai<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Klaus Müller-Dethlefs<sup>2</sup>, Otto Dopfer<sup>3</sup>, and Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【序】 フェノール - アルゴン 1:1 クラスター (PhOH-Ar<sub>1</sub>) は芳香環による分散力と OH 基による水素結合力が競合する系であり、最も早くから研究されてきた分子クラスターのプロトタイプであるがいまだその相互作用が十分に理解されているとは言えない。中性状態では分散力によって Ar が芳香環と結合した  $\pi$  型構造であるが、イオン状態では OH 基の先に Ar が水素結合した H 型構造が最安定構造となることが決定されている[1,2]。両者の構造は OH 基と Ar の相互作用を反映して OH 伸縮振動 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) 数により明確に決定できるが、PhOH-Ar<sub>1</sub> を  $\pi$  型の断熱イオン化エネルギー ( $IE_0(\pi)$ ) 準位に光イオン化して赤外スペクトルを測定すると、 $\pi$  型、H 型両構造に対応する  $\nu_{\text{OH}}$  バンドが観測される。光イオン化では分子構造を保ったまま垂直イオン化されるため、この結果はイオン化後、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> が局所安定点の  $\pi$  型構造から最安定の H 型構造へと異性化を起すためであると解釈されている[3]。一方、高 Rydberg 準位を利用したイオン状態の分光法、ゼロ運動エネルギー光電子 (ZEKE) 分光法も PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> に適用され、全く異なる結果が報告されている。すなわち、分子間振動プログレッションの解析から、 $IE_0(\pi)$  から 100 cm<sup>-1</sup> 以内の分子間振動準位はいずれも離散的であり、かつ、ほぼ調和的であるとされた[4]。これは  $\pi$  型構造における PhOH<sup>+</sup>...Ar 間の分子間ポテンシャルは低い余剰エネルギーの領域において束縛的であることを意味しており、H 型への異性化を生じるとする赤外分光の結果と矛盾している。両者の矛盾の原因として、高 Rydberg 状態の電子やイオン化領域の残留電場からの反応への影響、ZEKE スペクトルの解釈の問題などが考えられる。そこで本研究では、質量選別閾イオン化検出赤外 (MATI-IR) 分光法を開発し、選択的に高 Rydberg 状態の PhOH-Ar<sub>1</sub> の  $\nu_{\text{OH}}$  を観測することで、より直接的に Rydberg 状態における Ar の結合構造を決定し、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> の反応性を明らかにすることを試みた。

【実験】 図 1 に MATI-IR 分光法の励起スキームを示す。超音速分子線中に生成した  $\pi$  型 PhOH-Ar<sub>1</sub> を S<sub>1</sub> 0<sup>0</sup> 準位経由で  $IE_0(\pi)$  直下の高 Rydberg 状態に二光子励起した後、約 0.5  $\mu$ s 後から弱いパルス電場で直接イオン化成分と分離し、約 20  $\mu$ s 後にパルス電場でイオン化して MATI 信号としてモニターしておく。そこに光励起後、50 ns の遅延時間を置いて赤外光を照射し波長掃引する。イオンコアに赤外吸収が起こると Ar の解離が起こるが、高 Rydberg 状態の電子はイオンコアとの相互作用が無視できるため高 Rydberg 状態の PhOH が生成し、PhOH の MATI 信号が現われる。従って、高 Rydberg 状態にあるクラスターカチオンコアの赤外吸収を PhOH-Ar<sub>1</sub> の MATI 信号の減少および、PhOH の MATI 信号の増大として観測できる。同様の原理は振動励起状態へ収束する高 Rydberg 状態へも適用できる。さらに、二光子励起の過程で生じる直接イオン化信号をモニターすれば、光イオン化により生成したクラスターイオン、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> の赤外吸収も同時に観測できる。

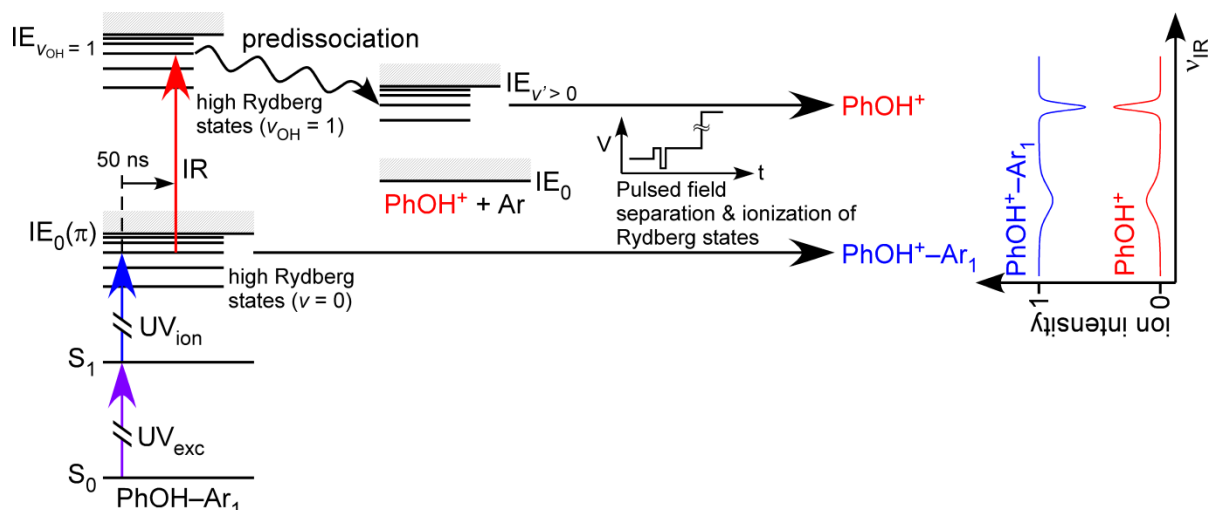


Fig. 1 Excitation scheme of MATI monitored IR spectroscopy of  $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  via the  $S_1$  state.

【結果と考察】 図 2(a)に  $\text{IE}_0(\pi)$ へ収束する Rydberg 状態をモニターした MATI-IR スペクトルを示す。3537  $\text{cm}^{-1}$ に強くシャープなバンドが見られる以外には吸収は観測されなかった。このシャープなバンドは  $\text{PhOH}^+$ の  $\nu_{\text{OH}}$  [5]と一致するため、 $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  の  $\text{IE}_0(\pi)$ 準位に収束する Rydberg 状態には  $\pi$ 型構造のみが存在し、H型構造への異性化反応は進行しないことが初めてわかった。一方、図 2(b)–(e)に示したように、分子間振動準位に収束する高 Rydberg 状態をモニターした場合には、3490  $\text{cm}^{-1}$ 付近にもブロードな吸収が現われている。この吸収は異性化によって生成したH型構造の  $\nu_{\text{OH}}$  [3]と一致しており、分子間振動励起準位に収束する高 Rydberg 状態においては  $\pi$ 型からH型構造への異性化反応が生じることがわかった。

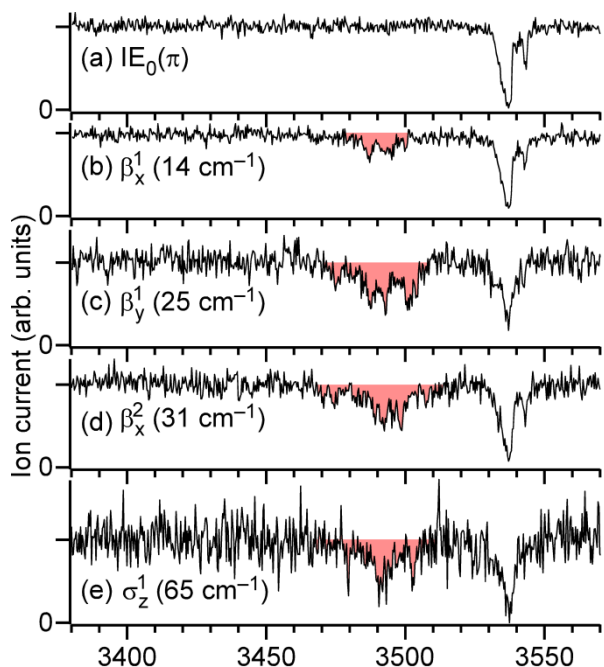


Fig. 2 MATI-IR spectra of  $\text{PhOH}-\text{Ar}_1$  probed at the Rydberg states converging to (a)  $\text{IE}_0(\pi)$ , (b)  $\beta_x^1$ , (c)

$\text{IE}_0(\pi)$ から異性化反応が見られないことは  $\beta_y^1$ , (d)  $\beta_x^2$ , and (e)  $\sigma_z^1$  intermolecular levels.  $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  赤外分光の結果と一致せず、ZEKE Vibrational energies are given in parentheses.

分光の結果と一致している。一方、わずか 14  $\text{cm}^{-1}$ の余剰エネルギーしかない  $\beta_x^1$ 準位においても反応が進行しており、100  $\text{cm}^{-1}$ 以下の分子間振動準位が束縛的という ZEKE スペクトルの解釈にも矛盾があることがわかる。講演では、直接イオン化信号をモニターして測定した赤外スペクトルとも比較しながら、 $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$ の  $\pi \rightarrow \text{H}$ 異性化反応メカニズムについて議論したい。

【参考文献】 [1] I. Kalkman, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2780 (2008). [2] N. Solcà and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 354 (2000). [3] S. Ishiuchi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2409 (2011). [4] S. R. Heines, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **108**, 1 (2000). [5] A. Fujii, et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 5963 (1997).