

3P004

フェムト秒時間分解近赤外分光による

フェノール・アンモニアクラスターの励起状態水素移動反応ダイナミクス

(東工大・化生研¹, 北里大・理²) 鷲尾望¹、尾下徹¹、小野純平¹、小野愛真¹、今野裕貴²、
宮崎充彦¹、石川春樹²、藤井正明¹

Excited state hydrogen transfer dynamics of phenol-ammonia clusters studied by femtosecond time-resolved near infrared spectroscopy

(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology¹, Kitasato University²)

Nozomi Washio¹, Akira Oshita¹, Junpei Ono¹, Megumi Ono¹, Yuki Konno²,
Mitsuhiko Miyazaki¹, Haruki Ishikawa², Masaaki Fujii¹

【序】フェノール分子は励起状態で酸性度が大幅に上昇することから、フェノール・アンモニアクラスター ($\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$) は光励起により、励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応が起きると考えられてきた。しかし 15 年ほど前に、実際には $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ と $\text{PhO}\cdot$ の二種類のラジカルが生成する水素原子移動 (ESHT) 反応が起きることが確認された[1]。この反応メカニズムは理論計算から、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタが紫外光により $\pi\pi^*$ 状態に励起された後、OH 結合の反結合性状態である $\pi\sigma^*$ 状態へ内部転換することで OH 結合がラジカル解離し、水素原子移動が起こるとされている[2]。この ESHT 反応は $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタのみならず、OH 基や NH 基を有する芳香族分子に一般的に生じる反応であることが明らかになっており、DNA 中の核酸塩基分子の光反応などを理解する上でも重要である。

この ESHT 反応プロセスをより詳細に考えてみると、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と、電子とプロトンが別々に移動する段階的反応の 2 通りが考えられる[2]。我々は両者を区別する方法として、電子遷移と振動遷移の過渡吸収の時間依存性の違いを用いる方法を試みてきた。すなわち、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、その電子は近赤外領域に強い $3p \leftarrow 3s$ Rydberg 遷移を持つ。従って、近赤外領域の吸収の出現により電子移動を検出できる。一方、ESHT 反応生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ ラジカルの NH 伸縮振動は極めて強い吸収を持つことが分かっている。つまり、NH 伸縮振動の出現は水素移動が完了したことを意味する。従って、これらの時間発展が等しければ協奏的、異なれば段階的に ESHT 反応が進行すると結論できる。我々はこの考えに基づきピコ秒レーザーを用いて ESHT 反応生成物の電子遷移、振動遷移の時間発展を測定してきた。

これまでに、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタについて $n = 3$ では協奏的反応であり、ESHT の反応時定数は 24 ps と決定されている[3]。一方で $n = 4, 5$ では段階的反応となる。両者とも生成物の立ち上がりは 15 ps であるが、近赤外吸収の立ち上がりは $n = 4$ では 8 ps、 $n = 5$ では <3 ps であった。 $n = 5$ ではピコ秒レーザーの時間分解能よりも速く、反応時定数を決定できなかった[4-5]。そこで本研究では、フェムト秒レーザーを用いてその過程を観測し、電子移動速度の決定および反応機構の解明を試みた。

【実験】図 1 にフェムト秒時間分解 UV-NIR-UV 分光法の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成した $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタにフェムト秒紫外レーザー (ν_{exc}) を照射して S_1 状態に励

起し、ESHTを開始させる。その後、200 nsの遅延時間を置いてナノ秒紫外レーザー (ν_{ion}) により、反応生成物の $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ ラジカルをイオン化し、飛行質量型選別器 (TOF) を用いて質量選別して検出する。このイオン量をモニターしながら、励起光から Δt 後にフェムト秒近赤外レーザーを照射する。近赤外光の吸収が生じると、クラスターが解離するため、モニターしている $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ イオン量が減少する。従って、イオン量の減少により近赤外吸収を与える中間状態の生成量を実時間で求めることができる。

【結果と考察】図2に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターを励起して生成する電子遷移 (8900 cm^{-1}) をプローブした吸収強度の時間変化を示す。 $n=3$ クラスターでは2 ps以内に吸収は見られず、反応が起っていない。このことは先行研究で24 psで協奏的反応が起こるとされていたことと一致する。

一方、 $n=4$ クラスターでは $\Delta t=0$ ps を境に吸収が立ち上がり、1 ps でほぼ一定の吸収強度になっていることが分かる。この立ち上がりを単一指数関数でフィッティングすると時定数240 fsが得られた。この値は先行研究でピコ秒レーザーを用いて得られた8 psと大きく異なっている[5]。しかし、先行研究の時間発展の立ち上がりには速い立ち上がりの成分も見られ、今回はこの立ち上がりを見たと考えられる。

$n=5$ クラスターではさらに速い立ち上がりが見られ、時定数として110 fsが得られた。この結果、図3に示すように $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスターのESHTダイナミクスは、励起光を照射してから110 fsでアンモニア側へ電子移動が起こり、その後15 psかけてプロトンが移動して、最終生成物である $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_5$ が生成することが分かった。

【参考文献】

- [1] G. A. Pino et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 10747 (1999).
- [2] A. L. Sobolewski et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [3] S. Ishiuchi et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 5149 (2003).
- [4] M. Miyazaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15089 (2015).
- [5] 小原ら, 第5回分子科学討論会 **3A03** (2010).

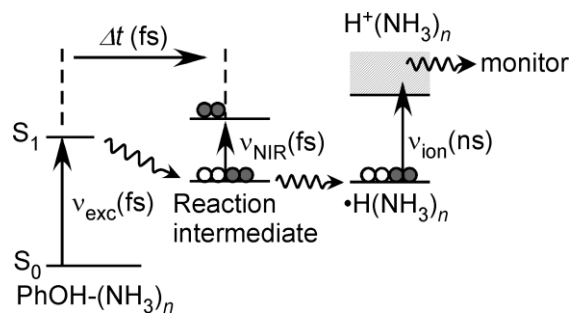


図1 フェムト秒時間分解UV-NIR-UV分光法の原理図

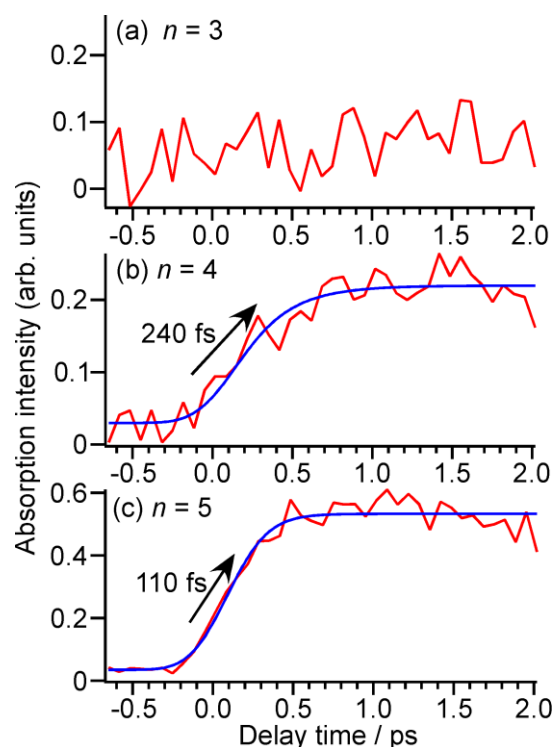


図2 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ の 8900 cm^{-1} での光吸収強度の時間発展

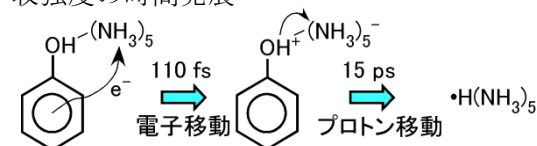


図3 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスターのESHTメカニズム