

2Cp05 フェノール・アンモニアクラスターの 4-color Hole Burning 分光 —異性体の共存と水素原子移動反応効率

(科技団¹・都立大院理²・東工大資源研³) ○石内俊一^{1,3}・大極光太²・橋本健朗²・藤井正明³

【緒言】我々はフェノール・アンモニアクラスター $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ でプロトン・電子同時移動反応である励起状態水素原子移動反応 (ESHT: Excited State Hydrogen Transfer) (1) が起こる事を証明し、その反応メカニズムの詳細を実験・理論の両面から研究している (参考文献)。



本講演では反応始状態である励起クラスターの異性体及び構造と反応性について論ずる。

フェノール・アンモニアクラスターはイオン化した際の解離が著しく、親イオン $\text{PhOH}^+ \cdot (\text{NH}_3)_n$ をモニターして特定のサイズのクラスターを選別した REMPI スペクトルを測定する事が難しい。一方、 S_1 から生成した水素原子アンモニアクラスター $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ はイオン化すると安定なアンモニウムイオンとなり、また ESHT(1) の過程においてもアンモニア分子の蒸発はほとんど起こらないため、 $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_{n-1}$ をモニターする事により $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ のサイズ選別 REMPI スペクトルを測定する事ができる。実際に $n=2\sim4$ の $1+1'$ REMPI スペクトルを測定するとシャープな分子間振動のプログレッションが観測される (図 1)。 $n=4$ では主要なプログレッションより低波数側にそれには属さないバンドが観測され、複数の異性体の共存が考えられる。これらのバンドが異性体由来のものか否かは Hole-Burning (以下 HB) スペクトルを測定すればたちどころに明らかとなるが、以下に述べる理由により HB 分光法をフェノール・アンモニアクラスターに適用するのは極めて困難であった。

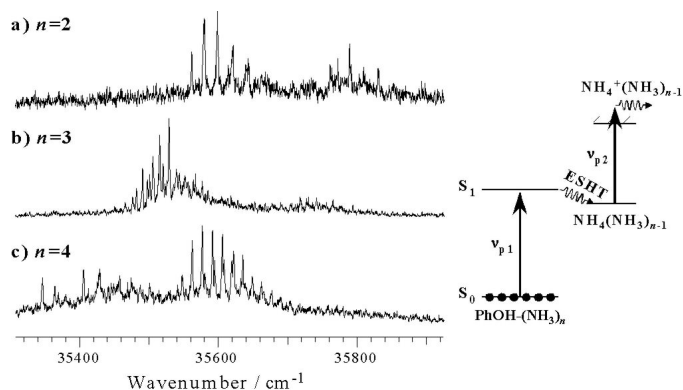


図 1 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ ($n=2\sim4$) モニターによる $1+1'$ REMPI スペクトル

HB 分光法は通常 2 台の波長可変紫外レーザーを用いる (図 2a)。まず第 1 の紫外レーザー (焼付け光) ν_b を照射し波長掃引する。続いてある分子種の S_1 - S_0 遷移に固定した第 2 の紫外レーザー (プローブ光) ν_p を照射し $1+1$ REMPI によるカチオン或いは蛍光をモニターする。これらの信号強度は ν_p の波長によってラベルされた分子種の S_0 ゼロ振動準位の分子数に比例する。従って、 ν_b がラベルされている分子の電子遷移に共鳴し S_0 ゼロ振動準位の分子数を減少させると、 ν_p による信号強度も減少する。つまり、ある特定の分子種の電子 (紫外吸収) スペクトルを dip スペクトルとして測定できる。

HB 分光法を $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ に適用する場合、上で述べたようにサイズ選別検出するために 2-color のイオン化スキームを用いる必要がある (図 1 スキーム参照)。そこで、焼付け光 ν_b と 2 色のプローブ光 (励起光及びイオン化光) ν_{p1} , ν_{p2} を用いる 3-color の実験を行った (図 2b)。しかし、この方法では HB スペクトルを測定できなかった。これは ESHT 生成物 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ の寿命が極めて長く、 ν_b 照射で生じる生成物も ν_{p2} によってイオン化検出されてしまう為である。結局 ν_{p2} によって検出されるイオン量は ν_b 照射の有無に関係なく一定となり dip は観測されない。従って、 ν_b 照射で生じる生成物を検出しないように工夫する必要がある。

そこで我々は $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ の電子遷移に注目した。近赤外領域に観測される D_1 - D_0 吸収は非常に強く、また $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ は電子励起により高効率で解離するので、 ν_b 照射後に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ の D_1 - D_0 遷移に固定した近赤外光を照射する事により ν_b によって生じた $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ を除去する事ができるはずである。このような戦略に基づいて、2 色の焼付け光 (励起光及び解離光) ν_{b1} , ν_{b2} と 2 色のプローブ光 ν_{p1} , ν_{p2} を用いる 4-color HB 分光法を開発した (図 2c)。

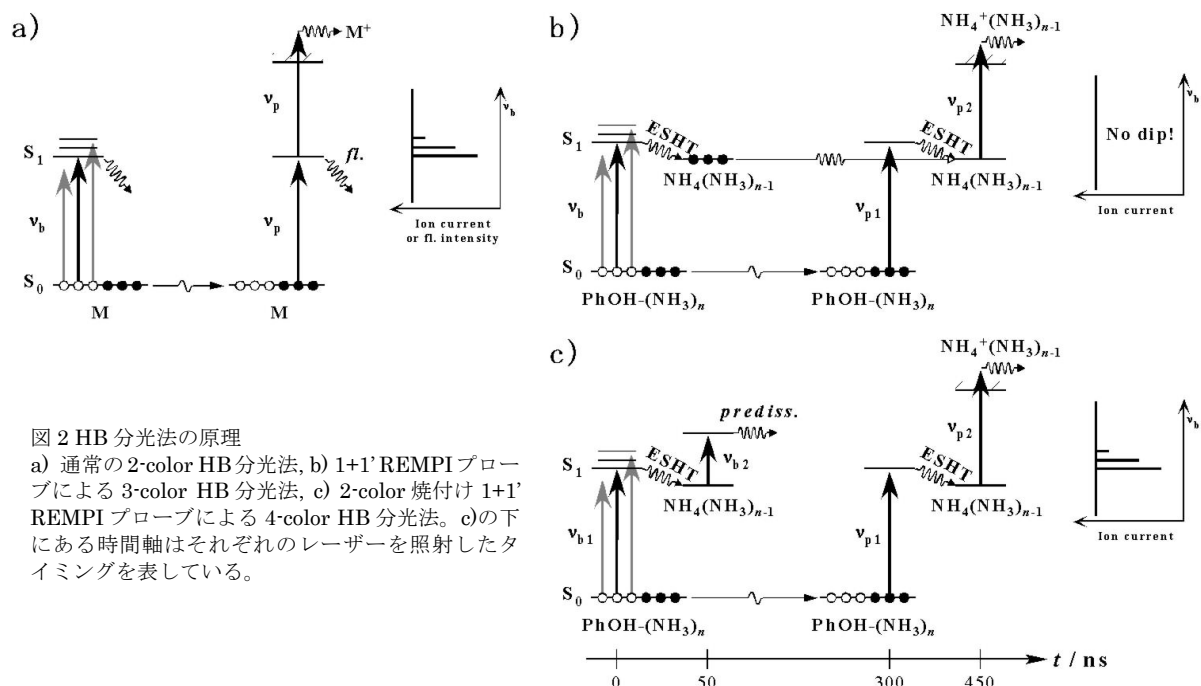


図 2 HB 分光法の原理

a) 通常の 2-color HB 分光法, b) 1+1' REMPI プロブによる 3-color HB 分光法, c) 2-color 焼付け 1+1' REMPI プロブによる 4-color HB 分光法。c) の下にある時間軸はそれぞれのレーザーを照射したタイミングを表している。

ESHT 生成物モニターの REMPI スペクトル (図 1) は文字通り ESHT のアクションスペクトルであり、観測される信号強度は S_1 - S_0 遷移確率と ESHT 反応効率の積に比例する。一方、HB スペクトルは紫外吸収スペクトルに相当するため、REMPI スペクトルと HB スペクトルを比較する事により ESHT 反応効率に関する情報を得る事ができる。本研究は $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の 4-color HB スペクトルを測定し、異性体の有無及び ESHT の反応効率に関する情報を得る事を目的とする。

【実験】焼付け及びプローブ用の励起光 v_{b1} 及び v_{p1} は YAG レーザー 3 倍波励起色素レーザーの倍波を、プローブ用イオン化光 v_{p2} は YAG レーザー 3 倍波を用いた。焼付け用解離光 v_{b2} は YAG レーザー 3 倍波励起 OPO レーザーのアイドラー光 (1250 nm) を用いた。室温のフェノール蒸気と NH_3 / Ne (0.5%) プレミックスガスの混合ガスを真空中にパルス噴射し $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ を生成させ、スキマーを用いて分子線とした。レーザー照射により生じたカチオンは TOF 質量分析し Daly 検出器で検出した。

【結果と考察】図 3 に $n=4$ の 4-color HB スペクトル (a~c) 及び 1+1' REMPI スペクトル (d) を示す。a)~c) は v_{p1} を d) 中の矢印 A~C のエネルギーに固定して得られた。一見して分かるように、バンド A~C はそれぞれ異なった異性体に由来するものであり、a)~c) で REMPI スペクトルがほぼ再現される事から、主に 3 種の異性体が共存している事が明らかとなった。HB スペクトル、REMPI スペクトルにおいてそれぞれの異性体の強度比はほぼ等しいので、異性体間での ESHT 反応効率に大きな差はない。一方、異性体 A, B では C で観測されるような分子間振動のプロGRESSION が観測されないので、 S_1 - S_0 遷移に伴う構造変化が小さく、また C では大きい事が分かる。つまり、電子励起により構造変化を受け易い構造とそうでないものがあるものの、そのような構造の違いは ESHT 反応効率にあまり影響を与えない事が明らかとなった。

講演では ESHT 反応効率の始状態依存性と ESHT 遷移状態の構造との関係、共存する異性体の構造及び $n=3$ の結果について論ずる。

【参考文献】 C.P.L. 347, 87-92 (2001)., J.C.P. 117, 7077-7082 (2002)., J.C.P. 117, 7083-7093 (2002).

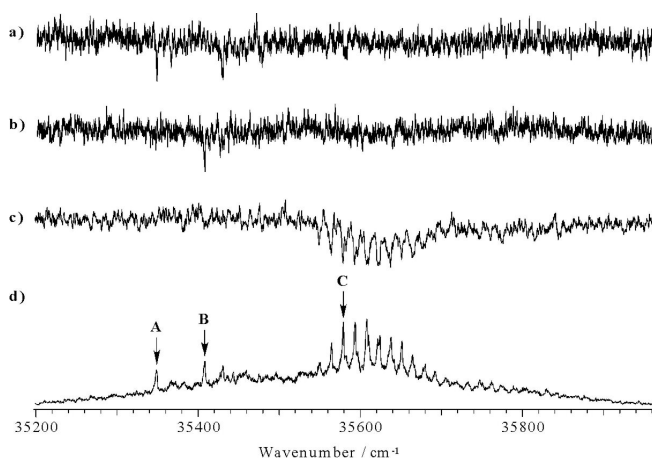


図 3 $n=4$ の 4-color HB スペクトルと 1+1' REMPI スペクトル