

4P073 ピロール・アンモニアクラスターの光誘起水素原子移動反応

(広島大院理^[1]、東北大院理^[2]、パリ南大学^[3]、ポーランド科学アカデミー^[4])

江幡孝之^[1]、三上直彦^[2]、C. Dedonder-Lardeux^[3]、C. Jouvét^[3]、A.L. Sobolewski^[4]

[序] 最近パリ南大学の Jouvét らは、フェノールやインドール等の芳香族分子と、アンモニア等の塩基分子との水素結合クラスターを $\pi\sigma^*$ 電子状態に光励起すると、従来考えられていた誘起プロトン移動反応 (ESPT) は起きず、水素原子移動反応 (ESHT) が起きることを見いだした^[1]。また Ishiuchi らは、反応で生成するアンモニウムラジカルの電子状態観測を行っている^[2]。この結果について Domcke、Sobolewski らは、ESHT 反応が反発型の $\pi\sigma^*$ 電子状態を経由して起き、また多くの生体関連分子で、 $\pi\sigma^*$ 状態は $\pi\sigma^*$ 状態を経由して内部転換していると提唱した^[3]。本研究では、 $\pi\sigma^*$ 状態での水素原子移動反応のメカニズムを明らかにするために第1電子励起状態が $\pi\sigma^*$ 状態で、他の電子状態が接近していないピロール分子とアンモニア分子との水素結合体の ESHT 反応をナノ秒、ピコ秒ポンプ - プローブ法で観測した。さらに、CASSCF/CASMP2 レベルで $\pi\sigma^*$ 状態のポテンシャル計算を行い、実験、理論両面から $\pi\sigma^*$ 電子状態での ESHT 反応ダイナミクスを考察した。

[実験] ナノ秒、ピコ秒レーザーを用いたポンプ - プローブ法で、生成物分析および生成物の運動エネルギー分析を行った。第1のレーザー (λ_1) でピロール (PyH) - アンモニア水素結合クラスターを $\pi\sigma^*$ 電子状態励起後、 Δt 秒して第2のレーザー (λ_2) を入射し、親分子クラスターおよび生成物をイオン化した。ピコ秒レーザー実験では、 Δt を変え、親分子の寿命、生成物の立ち上がりを観測した。ナノ秒レーザー実験では、 ν_1/ν_2 レーザー照射 100ns - 3 μ s 後に生成物イオン ($\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$) をパルス電場で引き出し、TOF チューブを通過させた後、空間分布の広がりを検出器で観測した。

[結果] 図1に PyH-(NH₃)_n 水素結合クラスターを(a) $\lambda_1 = \lambda_2 = 225$ nm、(b) $\lambda_1 = 225$ nm、 $\lambda_2 = 355$ nm で2光子イオン化したときの飛行時間型質量スペクトルを示す。イオン化光 355nm を 1 μ s 後に照射すると ($\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$) イオンが著しく増加することが分かる。さらにイオン化ポテンシャルの高い NH_4^+NH_3 が 355 nm でイオン化されないこと

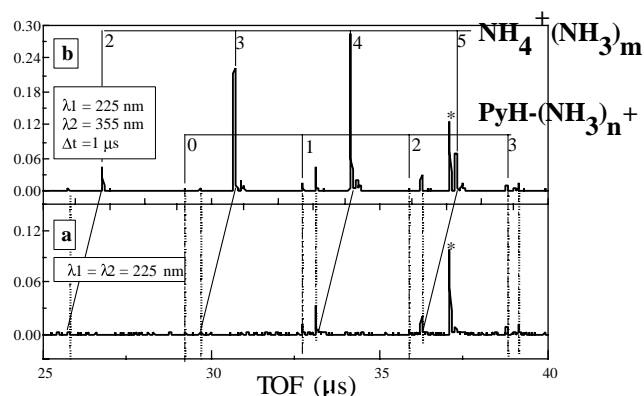


Fig. 1 PyH-(NH₃)_n 2光子イオン化TOF スペクトル

から、($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$) ラジカルが、 $\pi\sigma^*$ 電子状態の ESHT 反応で生成していることが明らかになった。また、($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$) ラジカルを生成するしきい値は 235nm(5.3eV)であった。

ESHT 反応速度を求めるために、ピコ秒ポンプ - プローブ法で、親分子クラスターの減衰、及び $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ラジカルの生成の寿命を求める実験を行った。その結果を、図2に示す。測定の結果から、PyH-(NH₃)_n の寿命が、 $n = 1, 2, 3$ でそれぞれ、9.5, 12.1, 15.3 ps と求まった。一方 ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$) ラジカルの立ち上がりの時定数が、 $n = 3, 4$ でそれぞれ、18.3, 22.3ps と求まり、親分子の寿命と生成物の立ち上がりが一致していることが分かった。

また、ナノ秒レーザーによる生成物運動エネルギー測定の結果、 $(\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n)$ ラジカルの運動エネルギーが、 $n = 3, 4, 5$ でそれぞれ 0.51, 0.63, 0.60 eV と求まった。この条件下では余剰エネルギーが 1.5eV なので、30-40% が運動エネルギーに分配されることが明らかになった。

[考察] 実験結果をまとめると以下のようになる。

- (1) $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n$ の $\pi\sigma^*$ 電子状態での解離寿命は、10 - 20 ps 程度と比較的長く、また生成物ラジカルが同じ時定数で生成している。一方、 PyH 単体の $\pi\sigma^*$ 電子状態ポテンシャル曲線は反発型で、 $\text{PyH} \rightarrow \text{Py}+\text{H}$ の解離寿命は我々の装置関数よりもっと短い。
- (2) 余剰エネルギーの 30-40% の大きな割合が、生成物の運動エネルギーに分配されている。この値は、最初に PyH から H 原子が生成し、 $(\text{NH}_3)_n$ に衝突して得られるエネルギーには大きすぎる。

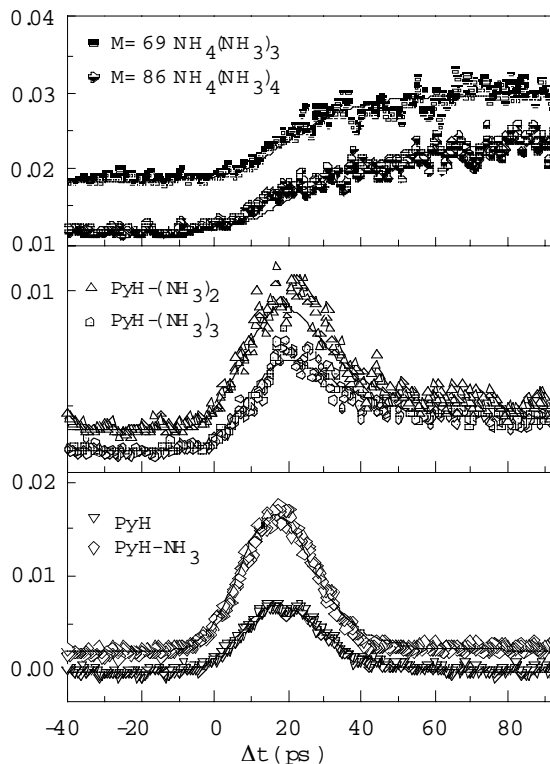


Fig.2 $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n$ の減衰、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の生成の実時間観測

以上の実験結果から、 $\pi\sigma^*$ 電子状態での $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n \rightarrow \text{Py}+\text{H}(\text{NH}_3)_n$ 水素原子移動反応は、 $\text{PyH} \rightarrow \text{Py}+\text{H}$ で生成した H 原子が $(\text{NH}_3)_n$ に衝突して $\text{H}(\text{NH}_3)_n$ ができるのではなく、10-20 ps 程度の寿命を持った $[\text{Py}-\text{H}(\text{NH}_3)_n]^*$ 中間体を経て進行すると結論した。

図3に CASSCF で求めた、 $\text{PyH}-\text{NH}_3$ のポテンシャルエネルギー曲面、及び予想される反応のルートを示した。図から分かるように電子基底状態から垂直遷移で励起されたから、直ちに H 原子はずれるのではなく、一度 $\text{PyH} \cdots \text{NH}_3$ 距離が短くなってから、反応が進行すると考えられ、実験結果を指示する結果となった。発表では、 $\pi\sigma^*$ ポテンシャル曲面と σ^* 軌道の広がりを元にして水素原子移動のメカニズムを議論する。

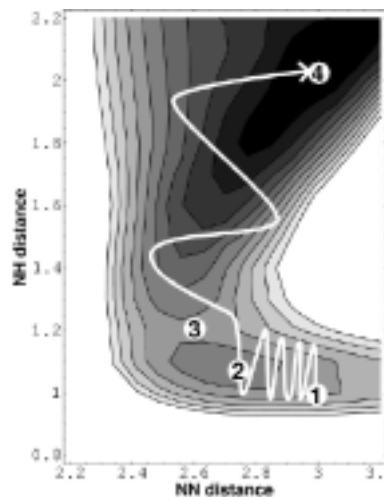


Fig. 3 $\text{PyH}-\text{NH}_3$ の $\pi\sigma^*$ 電子状態のポテンシャルエネルギー曲面

[1] O.David et al., Int. Rev. Phys. Chem. 21, 499 (2002)

[2] S. Ishiuchi et al. J. Chem. Phys. 117, 7077 (2002)

[3] A.L.Sobolewski et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1093 (2002)