

2B06

フェノール・アルゴンクラスターのイオン化誘起異性化反応 —ピコ秒時間分解 UV-UV-IR dip 分光による実時間追跡

東工大資源研¹・JST² ○石内俊一^{1,2}・土田祐司¹・武田朗宏¹・川島安武¹・酒井誠¹・藤井正明¹

【緒言】フェノール・Ar クラスターは超音速ジェット分光の黎明期より分子間相互作用を研究する為のモデルとして研究されてきた系である。フェノールは OH 基の双極子とベンゼン環の四極子という2つの binding site を有し、フェノール・Ar 1:1 クラスターでは OH 基の先に Ar が付着した H-型とベンゼン環の上に付着した π -型が安定構造として考えられる (図 1)。実験的には OH 伸縮振動を測定する事によって両者を区別する事が出来る。即ち、 π -型ではフェノールモノマーとほぼ同じ振動数に、H-型では水素結合により低波数側に OH 伸縮振動が観測される。振動スペクトルの測定により、中性基底状態では π -型が観測され、計算でも π -型が最安定構造となる。一方、カチオンでは、計算によると π -型より H-型の方が安定となる。実験では、クラスターカチオンを中性クラスターのレーザーイオン化によって生成させると π -

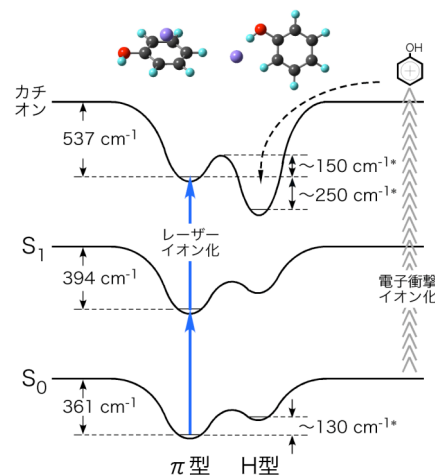


図 1 π -型及び H-型のフェノール・Ar 1:1 クラスターの各電子状態のポテンシャル (*は計算値[1])

型のみが観測される (図 2 a, 3 a)。これは π -型中性基底状態からの垂直イオン化の結果である (図 1 参照)。Dopfer らは、電子衝撃イオン化で生成したフェノールカチオンに Ar を付着させると H-型が生成する事を発見し (図 2 b, 3 c)、カチオン状態では H-型が最安定である事を実証した[1]。

1:2 クラスターでも、振動スペクトルの測定から中性基底状態は π -型である事が分かっている。これをレーザーイオン化した場合、1:1 と同様に π -型のみが観測されるはずである。しかし、驚くべき事にイオン化しきい値 +46 cm^{-1} でイオン化しているにも関わらず H-型が観測される事を我々は発見した (図 3 b)。中性基底状態で異性体は共存せず π -型のみである事が我々の研究で明らかとなっており[2]、この結果は、1+1'

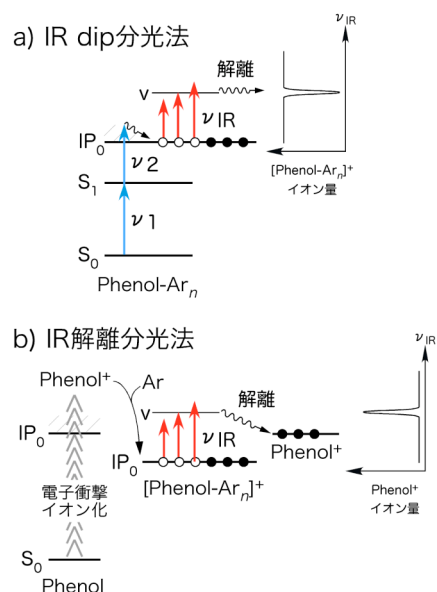


図 2 a) IR dip 分光法及び b) IR 解離分光法の原理

IR dip 法では 1+1' REMPI 法によりクラスターカチオンを生成し、赤外吸収に伴うクラスターイオン量の減少を観測。IR 解離法では電子衝撃で生成したフェノールカチオンに Ar を付着させクラスターカチオンを生成し、赤外吸収で解離生成するモノマーカチオン量を観測。

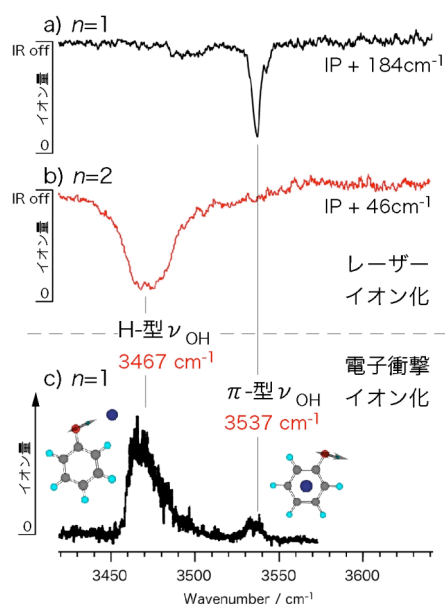


図 3 フェノール・Ar 1:n クラスターカチオンの a, b) レーザーイオン化 IR dip スペクトルと c) 電子衝撃イオン化 IR 解離スペクトル[1]

REMPIで経由した S_1 か或いはカチオンで $\pi \rightarrow H$ 異性化反応が起きている事を示唆している。

$1+1'$ REMPI スペクトルには $\pi \rightarrow H$ 異性化反応で予想される大きな構造変化による分子間振動のプログレッションは観測されない[3]ので、 S_1 状態での $\pi \rightarrow H$ 異性化反応は考え難い。一方、カチオン状態では電荷による強い誘起相互作用が発生し、劇的な構造変化が期待される。そこで、我々はカチオン状態に注目し、ピコ秒レーザーシステムを用いて、イオン化直後に $\pi \rightarrow H$ 異性化反応が起こるかを調べた。

【実験】図4にカチオンのピコ秒時間分解 IR dip 分光法の原理を示す。第1のピコ秒紫外レーザー ν_1 でフェノール・Ar 1:2 クラスタを S_1 に励起し、続いて第2のピコ秒紫外レーザー ν_2 でイオン化する。生成したイオンを TOF 質量分析器で選択し、1:2 クラスタイオン量をモニターする。 ν_2 照射 t ps 後にピコ秒波長可変赤外レーザー ν_{IR} を照射し OH 伸縮振動領域を波長掃引する。 ν_{IR} がクラスタイオンの OH 振動に共鳴すると、クラスタは振動前期解離し、モニターしているイオン量が減少する。つまりイオン化後 t ps の振動スペクトルを dip スペクトルとして測定できる。

【結果・考察】図5にピコ秒時間分解 IR dip スペクトルを示す[4]。励起光 ν_1 をフェノール・Ar 1:2 クラスタの 0-0 遷移 36280 cm^{-1} 、イオン化光 ν_2 を 32260 cm^{-1} に固定した。イオン化過剰エネルギーは約 300 cm^{-1} である。イオン化後 50 ps ではナノ秒の実験と同様、 3467 cm^{-1} の H-型のみが観測されたが、時間を遡って 7 ps では H-型の他に 3537 cm^{-1} の π -型が現れ、さらに 3 ps では π -型のみとなった。これにより、イオン化直後は π -型で、10 ps 程度で H-型に異性化する、 $\pi \rightarrow H$ 異性化反応が実証され、その実時間追跡に初めて成功した。

ここで、クラスタカチオンが内部エネルギーの保存する孤立系であるにも関わらず、なぜ逆異性化反応 ($H \rightarrow \pi$ 反応) を起こさないのか? という疑問が生じる。これは異性化反応の余剰エネルギーが分子内振動再分配によって分子間振動などの低振動モードに転換した為と考えられる。図3, 4の H-型の OH 振動は π -型に比べて線幅が広く、低振動モードが励起された状態 (ホットな状態) からの遷移である事を示唆しており、この解釈を支持する。講演では、過剰エネルギー依存性や 1:2 クラスタの構造についても論ずる。

[1] N. Solcá, O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5637 (2001).

[2] 土田・石内・藤井 本討論会ポスター発表 2P-044.

[3] S. R. Haines, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *J. Electron Spectrosc.* **108**, 1 (2000).

[4] S. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, M. Fujii, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem., Int. Ed.* in press.

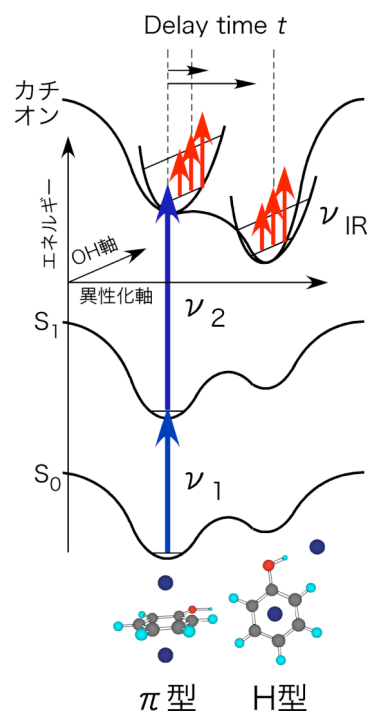


図4 カチオンのピコ秒時間分解 IR dip 分光法の原理
 π -型 OH

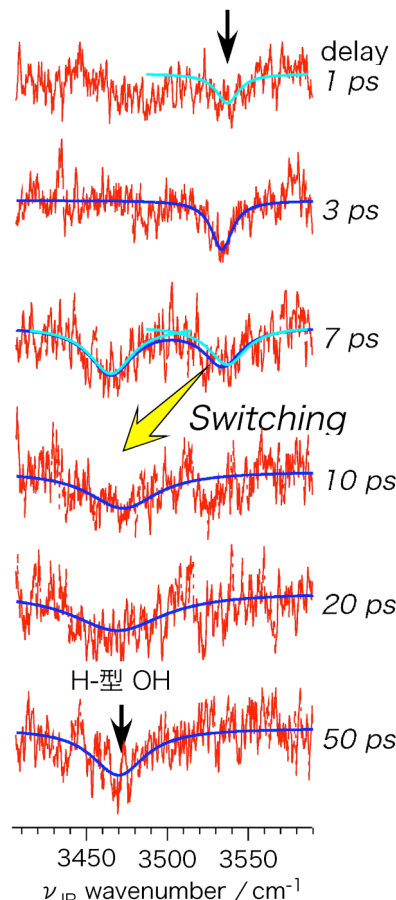


図5 フェノール・Ar 1:2 クラスタカチオンのピコ秒時間分解 IR dip スペクトル