

2P044

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 ～ホールバーニング分光による異性体の検証～

(東工大・資源研¹, JST²) ○土田 祐司¹, 石内 俊一^{1,2}, 藤井 正明¹

【序】フェノール・アルゴン(PhOH-Ar)クラスターは、芳香環による van der Waals 力と OH 基による水素結合力が拮抗する興味深い系である。図 1 に、PhOH-Ar(1:1) クラスターの 2 つの結合サイトとポテンシャル模式図を示す。PhOH-Ar(1:1) クラスターカチオンは、Ar と OH 基が水素結合した H 型構造が最安定であり、同時に Ar が芳香族と結合した π 型異性体も共存することが Dopfer らにより明らかにされた。[1] 一方、PhOH-Ar(1:1) クラスターの中性基底状態(S_0)では、 π 型構造が最安定であることはわかっているものの [2]、H 型異性体の有無は検証されていない。そこで、UV-UV-UV ホールバーニング(HB)分光法を PhOH-Ar(1:n) クラスター($n=1\sim 3$)に適用し、 S_0 での異性体の有無を検証したので報告する。

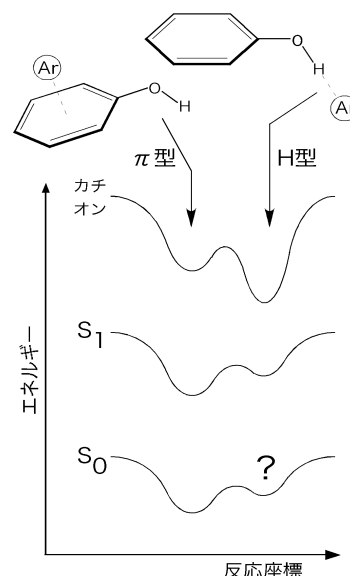


図 1 PhOH-Ar(1:1) クラスターのポテンシャル模式図

【実験原理】図 2 にイオン化検出 HB 分光法の原理を示す。焼き付け光(ν_b)を超音速分子線中の試料分子に照射し、波長を掃引する。次に、適当な遅延時間の後に、特定の分子種の振電遷移に波長を固定したプローブ光 (ν_p)、およびイオン化光 (ν_{ion})を照射し、生じる(1+1')共鳴多光子イオン化(REMPI)信号により、基底状態の分子数をモニターする。 ν_b の波長が、 ν_p を固定した分子種の遷移に共鳴すると、基底状態の分子数が減少するので、モニターしているイオン量が減少する(HB)。これにより ν_b を波長掃引することで単一分子種の電子遷移をHBとして選択的に測定できる。

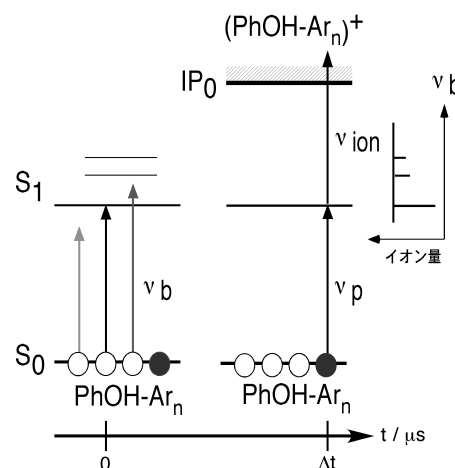


図 2 HB 分光法原理図

【実験装置】 ν_b , ν_p は、Nd³⁺: YAG laser の 3 倍波で励起した色素レーザーの 2 倍波を用いた。 ν_{ion} は、Nd³⁺: YAG laser の 2 倍波で励起した色素レーザーの 2 倍波を用いた。313 K のフェノール蒸気と 3.5 気圧の Ar ガスを混合し、真空中に噴出し、スキマーで切り出した超音速分子線に ν_b , ν_p , ν_{ion} を照射した。生成したカチオンは、Wiley-McLaren 型の飛行時間型質量分析計を用いて Daly 検出器で検出した。

【結果と考察】図3 a)は、PhOH-Ar(1:1)クラスターの REMPI スペクトルを示す。図3 b)の PhOH-Ar(1:1)クラスターの HB スペクトルは、 ν_p を、PhOH-Ar(1:1)クラスターの S_1 origin (36316 cm^{-1})に固定して、測定したものである。b)と a)を比較すると、ほとんどのバンドは一致した。分子間振動が相対的に強く観測されたのは、 ν_b の強度が強く、遷移が飽和しているためである。しかし、この条件でも HB スペクトルには、バンド◆(36758 cm^{-1})、◇(37066 cm^{-1})は観測されていない。従って、これら 2 つのバンドは始状態が異なっており、異なる分子種の電子遷移が見いだされた可能性がある。

そこで、 ν_p をバンド◆に固定して、図3 c)に示す HB スペクトルを測定した。一見してわかるようにこの HB スペクトルは、全く異なっており、異なる分子種が観測されたことがわかる。一方、このスペクトルで見いだされたバンドを図3 d)に示す PhOH-Ar(1:2) クラスターの REMPI ス

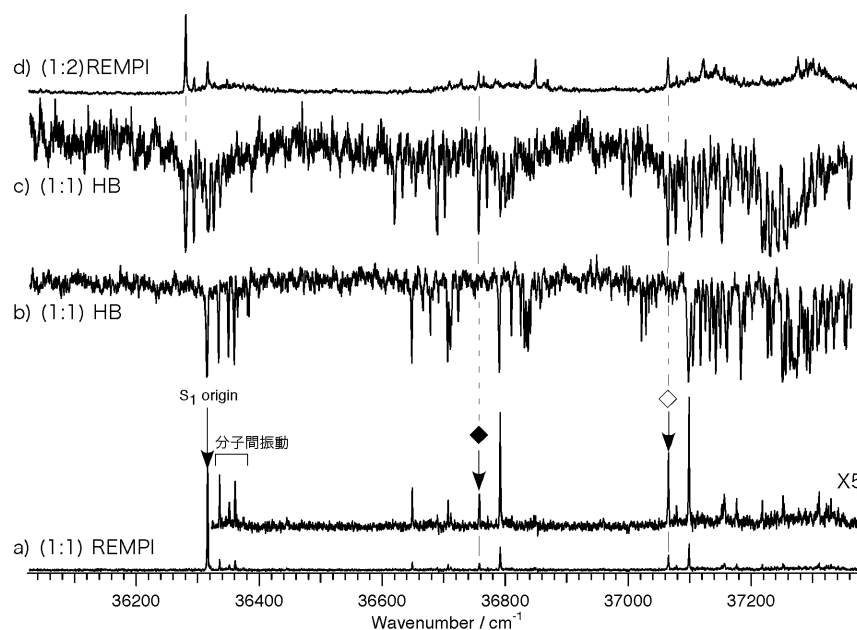


図3 a)PhOH-Ar(1:1)クラスターの REMPI スペクトル、b)、c) PhOH-Ar(1:1)クラスターの HB スペクトル、d) PhOH-Ar(1:2)クラスターの REMPI スペクトル

ペクトルと比較したところ、両者のバンドは全て一致した。従って、バンド◆、◇は、PhOH-Ar(1:1)クラスターの異性体ではなく、PhOH-Ar(1:2)クラスターであるとわかった。以上と同じ HB 分光を PhOH-Ar(1:2)クラスターにも適用し、PhOH-Ar(1:1)クラスター同様、 S_0 では単一分子種、すなわち π 型構造のみが存在することを示すことができた。講演では、PhOH-Ar(1:2)クラスターのカチオンでのアルゴン解離しきい値も併せて議論する。

この結果は、PhOH-Ar(1:2)クラスターをレーザーイオン化した場合、垂直遷移して π 型構造のみが生成することを意味する。一方、本討論会 2B06 で述べているようにレーザーイオン化で生成する PhOH-Ar(1:2)クラスターカチオンは H 型構造のみが検出されている。本研究の結果、 S_0 の分子種が π 型のみであることが確定したので、PhOH-Ar(1:2)クラスターにはイオン化後のダイナミクスの存在が示唆される。このダイナミクスの詳細は 2B06 で論じる。 [3]

【参考文献】 [1] N. Solcá et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5637 (2001). [2] S. R. Haines et al., *J. Electron Spectrosc.*, **108**, 1 (2000). [3] S. Ishiuchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.