

p-アミノフェノール/水クラスターの IR-dip および
IR-UV hole-burning スペクトル ～構造と異性体の検証～

(東工大・資源研) ○武田朗宏・酒井誠・藤井正明

<緒言>アミノフェノールは OH 基と NH₂基という 2つの水素結合サイトを有し多様な水素結合構造が可能である。このためレーザー分光による構造決定に関する研究が行われてきた[1,2]。しかし従来の研究は全て溶媒 1 分子が配位した(1:1)クラスターだけに限られており、架橋構造などより興味深い構造が可能な(1:2)以上の溶媒和クラスターについては報告されていない。そこで本研究では p-アミノフェノール/水(1:2)及び(1:3)クラスター (以下 p-AP(H₂O)_nと表記)に多光子イオン化(REMPI)分光法、IR-dip 分光法、IR-UV hole-burning 分光法を適用し、量子化学計算との比較から構造の決定を試みた。

<実験および計算方法> 図 1 (a) に IR-dip 分光法、(b) に IR-UV hole-burning 分光法の原理を示す。IR-dip 分光法は、第一の紫外レーザー ν_1 の波長を S₁-origin に固定し、第二の紫外レーザー ν_2 の波長を 355nm に固定してクラスターをイオン化する。この(1+1')REMPI 信号強度をモニターしながら、波長可変赤外レーザー ν_{IR} を波長掃引すると、

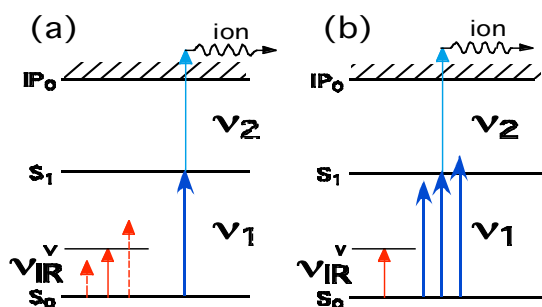


図 1 分光法原理図

ν_{IR} が振動遷移に共鳴した場合、零振動準位のポピュレーションが減少する。これによりイオン量は減少し、クラスターの赤外遷移を dip として観測できる。異性体の有無を検証する手法として IR-UV hole-burning 分光法を用いた。この分光法は、特定の異性体の赤外吸収に波長を合わせた赤外焼き付け光 ν_{IR} をクラスターに照射する。そして (1+1')REMPI 信号強度をモニターしながら、 ν_1 を波長掃引する。異性体が存在する場合、 ν_{IR} によって振動励起されなかった異性体の電子遷移が強く観測できる。本予稿で示す IR-UV hole-burning スペクトルは赤外光を照射しない REMPI スペクトルから赤外光を照射したスペクトルの差として表した。この差スペクトルは、 ν_{IR} によって赤外光を照射してラベルした分子種みの電子遷移を示すことになる。計算は Gaussian03 B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで構造最適化、基準振動解析を行った。

<結果と考察> 図 2 に p-AP(H₂O)_n (n=2

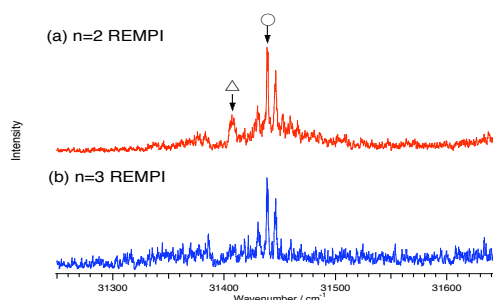


図 2 (1+1')REMPI スペクトル

および $n=3$ の $(1+1')$ REMPI スペクトルを S_1 origin 領域について示す。p-AP(H_2O)₂ のスペクトルには 31407cm^{-1} のバンド (Δ と表示) 及び 31500cm^{-1} 付近の分子間振動と思われる低振動数のプログレッションが現れている。この振動数のプログレッションは全く同じ位置、同じ相対強度で p-AP(H_2O)₃ にも観測されたため、水分子が三個配位したクラスターがイオン化後解離して混入した可能性が高い。そこで、プログレッションの最も強いバンド 31439cm^{-1} (図 1 \circ) に ν_1 を固定し、 $n=2$ 及び $n=3$ に対して IR-dip スペクトルを測定した。その結果を図 3 (a),(b) に示す。異なるマスモニターしているにもかかわらず同じスペクトルが観測された。この結果から REMPI スペクトルの 31439cm^{-1} 付近のプログレッションは $n=3$ によるもので、イオン化後に $n=2$ へ解離していることが明らかになった。一方、 $n=2$ の 31439cm^{-1} (図 1 Δ) に ν_1 を固定して IR-dip スペクトルを測定したところ、全く異なる振動遷移が観測されたので(図 3(c))、このバンドを $n=2$

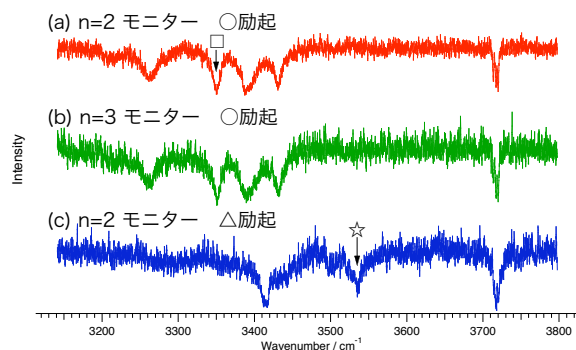


図 3 IR-dip スペクトル
(a),(b)は図 1 \circ (c)は Δ で励起

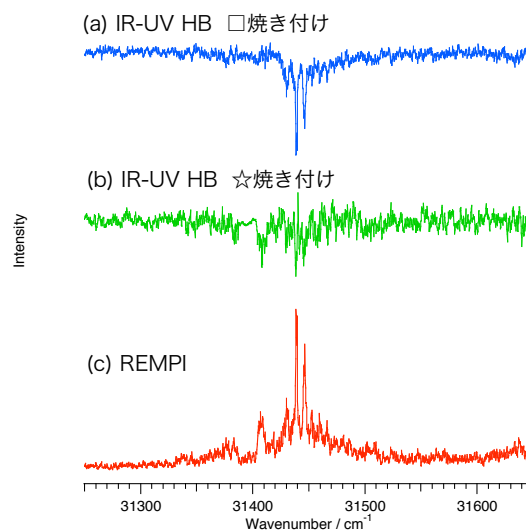


図 4 IR-UV hole-burning スペクトル
(a)は図 3 \square (b)は \star で焼き付け

の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移と帰属した。IR-dip スペクトルから判る様に $n=2$ は 3535cm^{-1} (図 3 \star) に $n=3$ と明らかに異なる特有の赤外バンドを示す。そこで 3535cm^{-1} に ν_{IR} を固定して IR-UV hole-burning スペクトルを測定し、 $n=2$ のみの $S_1 \leftarrow S_0$ 電子スペクトルを測定した (図 4 (b))。比較のため、 $n=3$ のに特徴的な赤外吸収で 3350cm^{-1} (図 3 \square) に ν_{IR} を固定して得た IR-UV hole-burning スペクトル(図 4(a))、REMPI スペクトル(図 4 (c))と共に示す。一見して判るように ν_{IR} を 3535cm^{-1} に固定して得たスペクトルは他と異なっており、 $n=2$ のみの電子スペクトルの測定に成功したことがわかる。以上の帰属は、 $n=2, 3$ に対する理論赤外スペクトルが実測した IR-dip スペクトルとよく一致することからも裏付けられた。講演では理論計算、理論及び実測スペクトルの比較、分子構造の決定、異性体の有無について論じる予定である。

[1]H. Mori et al. Chem. Phys. **277**, 105 (2002)

[2]M. Gerhards et al. Appl. Phys. A **72**, 273 (2001)