

1B15

フルオロフェノール・アンモニアクラスターの励起状態水素移動反応 ～4color-Hole Burning分光法による異性体識別～

(東工大資源研¹, 東工大統合研究院², パリ南大³, 青学理工⁴, 首都大理⁵)

○ 辻 典宏¹、上剃純子¹、石内俊一¹、酒井誠¹、Dedonder-Lardeux Claude³、
Jouvet Christophe³、大極光太⁴、橋本健朗⁵、藤井正明^{1,2}

【目的】フェノール・アンモニアクラスターは励起状態水素移動反応 $\text{PhOH}^*(\text{NH}_3)_n \rightarrow \text{PhO} \cdot + \cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ (ESHT: Excited State Hydrogen Transfer) を起こし、水素原子付加アンモニアクラスターラジカル $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ を生成する。この ESHT は、OH 結合について解離性の $\pi \sigma^*$ 状態と $\pi \pi^*$ 状態の擬交差が原因であるという機構が理論から提案されている [1]。この機構はフェノールのみならず、芳香族分子で OH 基や NH 基を有する全ての分子に適用できるため、従来の芳香族酸の光化学の解釈に大きな影響を及ぼす可能性がある。従って ESHT の有無を種々の試料分子に対して調べ、この現象とモデルの一般性を確かめることは極めて重要である。そこで、本研究は *m*-フルオロフェノール・アンモニアクラスター (*m*-FPhOH·(NH₃)_n) に着目した [2]。*m*-FPhOH モノマーには OH 基の配向の違いによる回転異性体が存在する。クラスターでもモノマーの回転異性体に対応する異性体が期待される。またそれぞれの異性体間で ESHT の反応性にどのような違いがあるのかに興味を持たれる。そこで、クラスターの異性体を識別するために 4-color Hole Burning 分光法 [3] を適用し、それぞれの異性体の電子遷移を確定させ、異性体ごとの ESHT の反応性を調べることを目的とした。

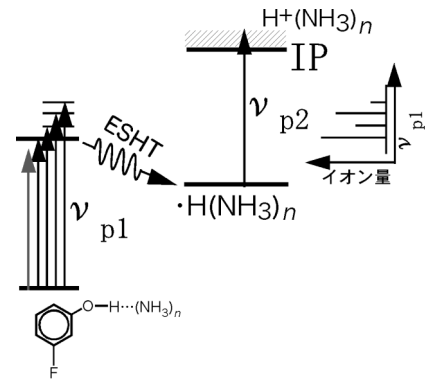


図1.REMPI分光法 原理図

【実験】 2色共鳴多光子イオン化(REMPI: Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)分光法の原理図を図 1 に示す。*m*-FPhOH·(NH₃)_n に励起光(ν_{p1})を照射する。次にクラスターの S₁ の寿命より十分長い遅延時間 (100ns) 後にイオン化光 (ν_{p2}) を照射し生成したイオンを検出する。フェノール・アンモニアクラスターの実験から ν_{p1} 照射後 ESHT が起きると中性 $\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ が生じ、これが ν_{p2} によってイオン化され、アンモニウムイオン $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ が検出されることがわかっている [4]。また特定のサイズの $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ をモニターしながら ν_{p1} を波長掃引すると、*m*-FPhOH·(NH₃)_n の振電遷移を反映した ESHT のアクションスペクトルが得られる。

次に 4-color Hole Burning (HB) 分光法の原理を示す(図 2)。まず上記 REMPI 法により ($\nu_{p1} + \nu_{p2}$)、*m*-FPhOH·(NH₃)_n の分子数を $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のイオン量としてモニターする。 ν_{p1} よりも $2\mu\text{s}$ 前に焼き付け光 ν_{b1} を照射し、波長掃引する。 ν_{b1} がモニターしている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、イオン量が減少(dip)するはずである。しかし、 ν_{b1} でも $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ が生成し、これは非常に長寿命なので、 ν_{p2} によりイオン化される。そのため ν_{b1} により電子遷移が起きても $\nu_{p1} + \nu_{p2}$ による REMPI 信号の dip は観測されない。そこで ν_{b1} 照射後に $\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$ の $3p \leftarrow 3s$

Rydberg 遷移に固定した近赤外光 ν_{b2} を照射し、 ν_{p2} によってイオン化・検出されないようにした。以上のようにして、特定の分子種の電子遷移を dip スペクトル(HB スペクトル)として測定できる。

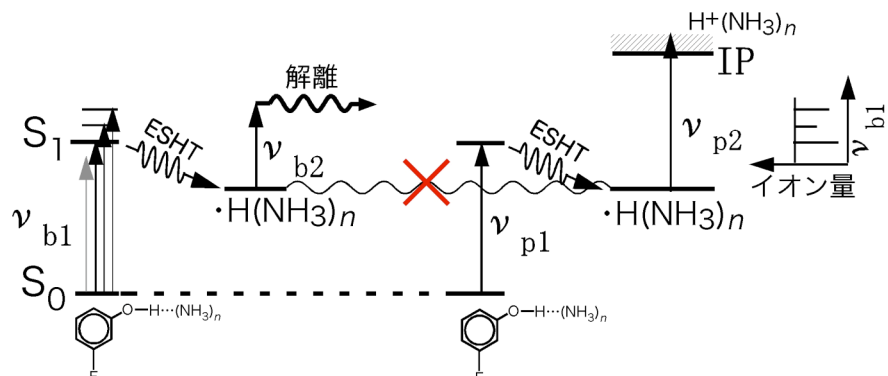


図2.4-color Hole Burning分光法 原理図

【結果と考察】 ESHT の反応生成物である $\text{H}^+(\text{NH}_3)_3$ 及び $\text{H}^+(\text{NH}_3)_4$ をモニターして得られたアクションスペクトルを図 3a 及び図 4a に示す。これらはそれぞれの $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_3$ 及び $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ の振電遷移に対応している。

図 3a に着目すると、 35900cm^{-1} 付近のバンド群 I と 36050cm^{-1} 付近のバンド群 II では Franck-Condon パターンが異なっている。そのためこれらのバンド群が異なる分子種の電子遷移である可能性がある。そこで、異性体の有無を検証するために HB スペクトルを測定した。まずアクションスペクトルにおいて観測された青矢印の 35893cm^{-1} のバンドに ν_{p1} の波長を固定して得られた HB スペクトルを図 3b に示す。アクションスペクトルで観測されていた 36050cm^{-1} 付近のバンド群が観測されていないことがわかる。そこで緑矢印の 36030cm^{-1} のバンドに ν_{p1} の波長を固定し HB スペクトルを測定した(図 3c)。図 3b と c は全く異なるスペクトルである。従ってバンド群 I と II は異性体の電子遷移であることがわかった。また図 3a で観測されている全てのバンドは図 3b 及び c のどちらかで帰属できることからアクションスペクトル(図 3a)には $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_3$ の回転異性体と思われる 2 種類の異性体のみが観測されることがわかった。

一方、 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_4$ モニターのアクションスペクトル(図 4a)に着目するとシャープな構造は観測されておらず、また図 3a で観測された 2 つのバンド群を観測されていない。そこで 38065cm^{-1} に ν_{p1} の波長を固定して HB スペクトル(図 4b)を測定したところアクションスペクトルと一致した。従って $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ には、異性体が存在しないことがわかった。これは異性体の安定化エネルギーが大きく異なることを意味し、特異的に安定な構造の存在を示唆する。

講演では、それぞれの異性体の構造や ESHT の反応性の違いについても論ずる。

【考察文献】 [1] A.L.Sobolewski et al., Phys.Chem.Chem.Phys. **4**,1093 (2002)., W.Domcke et al., Science **302**,1693 (2003). [2] N.Tsuji et al., Phys.Chem.Chem.Phys. **8**,114 (2006). [3] S.Ishiuchi et al. J.Chem.Phys. **120**,3215 (2004). [4] G.Pino et al., Phys.Chem.Chem.Phys. **2**,893 (2000)., S.Ishiuchi et al., J. Chem.Phys. **117**,7077 (2002)., S.Ishiuchi et al. J.Chem.Phys. **117**,7083 (2002)., K.Daigoku et al., J. Chem.Phys. **119**, 5149 (2003).

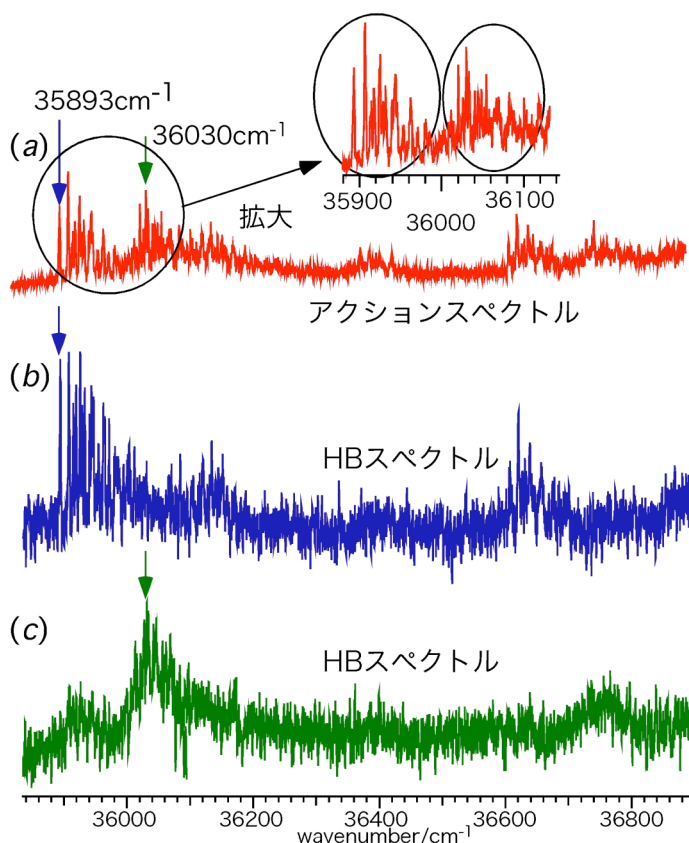


図3. $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_3$ の ESHT アクションスペクトルと 35893cm^{-1} に ν_{p1} の波長を固定した HB スペクトル(a) 及び 36030cm^{-1} に波長固定した HB スペクトル(b)

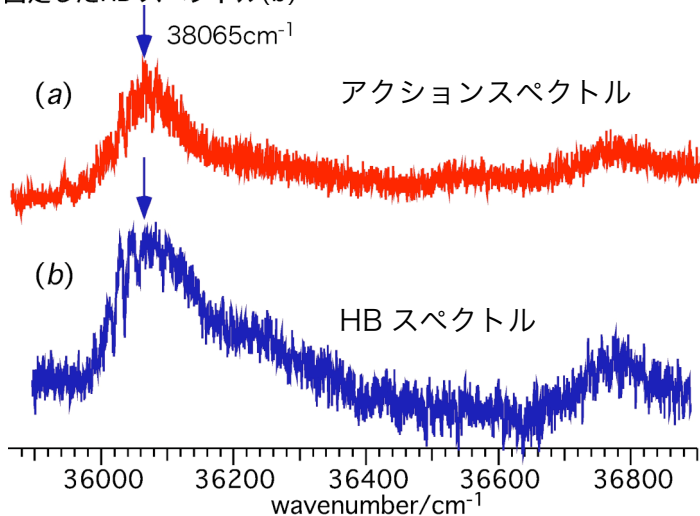


図4. $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_4$ のアクションスペクトル及び 38065cm^{-1} に ν_{p1} の波長を固定した HB スペクトル(b)