

レゾルシノール・アンモニアクラスターの IR-UV 二重共鳴分光

(東工大資源研¹、東工大統合研究院²)小泉夕夏¹、辻典宏¹、石内俊一¹、藤井正明^{1,2}

【序】フェノール・アンモニアクラスター $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ は S_1 状態でOH基がラジカル解裂する励起状態水素移動反応(ESHT)を起こし、中性の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[1]。理論計算を用いた研究からESHTの原因として $\pi\pi^*$ と解離性の $\pi\sigma^*$ との交差によるモデルが提案されている[2]。レゾルシノールはOH基をm-位に2個有するフェノール誘導体であり、そのアンモニアクラスターはフェノール・アンモニアクラスターと同じくESHTを起こすと期待される。またレゾルシノール・アンモニアクラスターはOH基の配向の異なる多彩な構造異性体が考えられ、構造やクラスターサイズの違いがESHTにどのような効果を与えるか興味深い。そこで、(1+1')REMPIスペクトル、UV-UV-UV Hole-Burningスペクトル及びIRスペクトルを測定し、異性体の有無、クラスターの構造、ESHTの有無を検証した。

【実験】UV-UV-UV Hole-Burning (HB)分光法の原理を図1に示す。まず励起光 ν_1 とイオン化光 ν_2 を同時に照射して得られるレゾルシノール・アンモニアクラスターカチオンをモニターしながら ν_1 を波長掃引し、(1+1')REMPIスペクトルを測定する。(1+1')REMPIスペクトルに観測されたバンドの1つに ν_1 を固定し、特定の分子種の分子数を(1+1')REMPIによるイオン量としてモニターしておく。 ν_1 よりも $2\mu\text{s}$ 前に焼き付け光 ν_0 を照射し、波長掃引すると、 ν_1 でモニターしている分子種の振電遷移に ν_0 が共鳴したときのみ基底状態の分子数が減少し、イオン量の減少(dip)が観測される。つまり ν_1 でモニターしている分子種の電子スペクトルをdipスペクトルとして測定できる。

次に、IR-dip分光法の原理を図2に示す。(1+1')REMPIにより生成するレゾルシノール・アンモニアクラスターカチオンをモニターしながら、赤外光 ν_R を ν_1 の50ns前に照射して掃引すると、基底状態の振動遷移に ν_R が共鳴したとき、基底状態の分子数が減少してイオン量が減少する。つまり振動遷移をdipとして観測できる。

【結果と考察】図3aにレゾルシノール・アンモニア(1:1)クラスターの(1+1')REMPIスペクトルを示す。REMPIに現れたバンド①、②、③に ν_1 を固定して測定したHBスペクトルをそれぞれ図3b,c,dに示す。HBスペクトルとREMPIスペクトルを比較すると、REMPIスペクトルに観測された全てのバンドはHBスペクトルのいずれかに観測されている。よって、バンド①: 35557cm^{-1} 、②: 35576cm^{-1} 、③: 35843cm^{-1} は異性体の0-0遷移であり、(1:1)クラスターには3種の異性体が存在することが分かった。

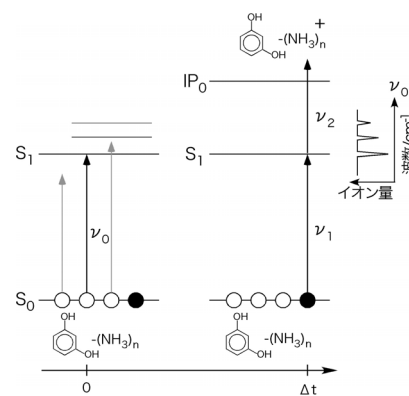


図1 HB分光法

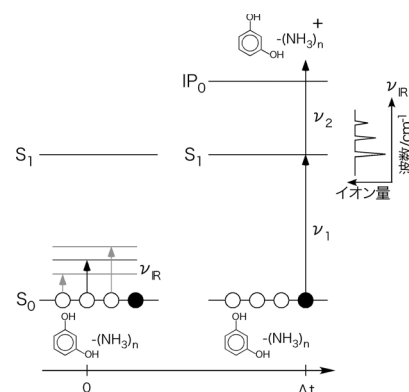


図2 IR-dip 分光法

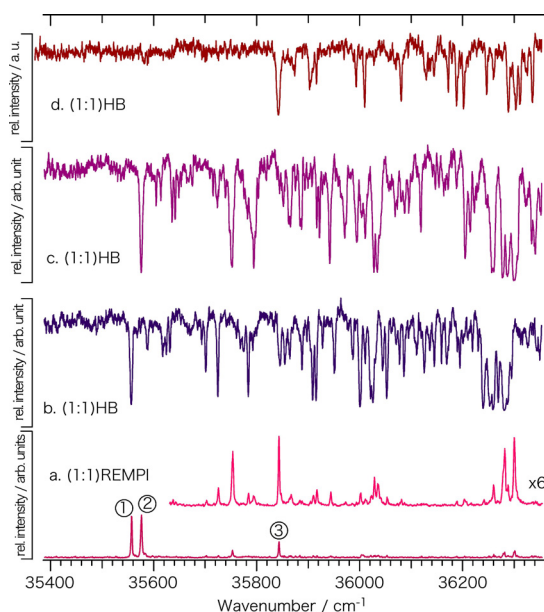


図3 (1:1)クラスターの REMPI 及び HB スペクトル

図4aにレゾルシノール・アンモニア(1:2)クラスターの(1+1')REMPIスペクトルを示す。REMPIに現れたバンド④、⑤に ν_1 を固定して測定したHBスペクトルをそれぞれ図4b,cに示す。HBスペクトルとREMPIスペクトルを比較すると、REMPIスペクトルに観測された全てのバンドは2つのHBスペクトルのいずれかで観測された。よってバンド④: 35299cm^{-1} 、⑤: 35599cm^{-1} は異性体の0-0遷移であり、(1:2)クラスターには2種の異性体が存在することが分かった。

次に、 ν_1 を(1:1)クラスターの3つの異性体それぞれの0-0遷移①、②、③に固定して、IRスペクトルを測定した(図5a,b,c)。図5a,b,cの順に 3274.4cm^{-1} 、 3273.4cm^{-1} 、 3282.1cm^{-1} に現れた最も強いブロードなバンドを水素結合性OH伸縮振動と帰属し、 3657.6cm^{-1} 、 3659.0cm^{-1} 、 3659.2cm^{-1} のシャープなバンドを水素結合していないフリーのOH伸縮振動と帰属した。また図5a,b,cにおいて 3333cm^{-1} 付近に観測されたバンドをアンモニア分子由来のNH対称伸縮振動の吸収、 $3430\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドをNH非対称伸縮振動と帰属した。

ν_1 を(1:2)クラスターの2つの異性体それぞれの0-0遷移④、⑤に固定して、IRスペクトルを測定した(図6a,b)。一見してどちらの異性体もフリーのOH振動が観測されておらず、2つのOH基がアンモニア分子と水素結合していることが分かる。図6a,bの順に 3301.3cm^{-1} 、 3310.7cm^{-1} に現れた最も強いバンドを水素結合性OH伸縮振動と帰属した。また、a,bにおいて 3334.1cm^{-1} 、 3335.1cm^{-1} 付近に観測されたバンドをアンモニア分子由来のNH対称伸縮振動の吸収、 $3430\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドをNH非対称伸縮振動と帰属した。

(1:1)、(1:2)クラスターの異性体の構造を決定するために密度汎関数B3LYP/6-31+G(d,p)による振動数計算を行い、IRスペクトルと比較した。詳細は講演で述べる。

(1:1)、(1:2)クラスターの質量スペクトルを測定しても、ESHTの反応性生物・ $\text{H}(\text{NH}_3)_n$ は観測されなかった。

フェノール・アンモニアクラスターにおいてESHTが観測されるサイズは(1:2)以上であるため、レゾルシノール・アンモニアクラスターにおいてESHTが起きるためには、1つのOH基に2個以上のアンモニア分子が結合した(1:3)以上のサイズのクラスターを観測する必要がある。現在、レゾルシノールの構造異性体であるカテコールのアンモニアクラスターとともに、ESHTの観測を試みている。

【参考文献】 [1] S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki, M. Sakai, K. Hashimoto, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* **117**, 7077 (2002). [2] W. Domcke, A. L. Sobolewski, *Science* **302**, 1693 (2003).

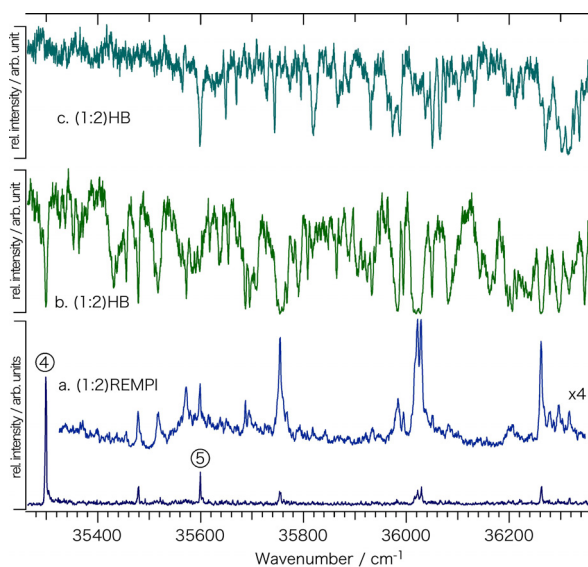


図4 (1:2)クラスターの REMPI 及び HB スペクトル

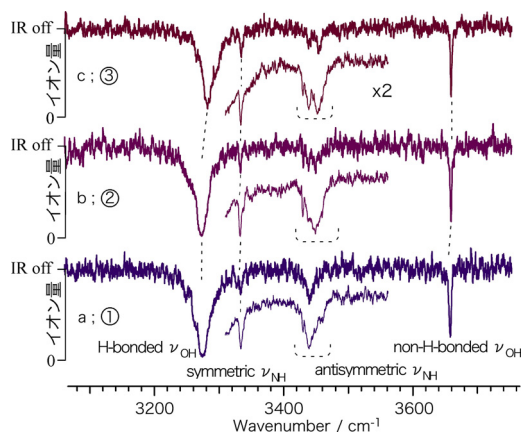


図5 (1:1)クラスターの IR-dip スペクトル

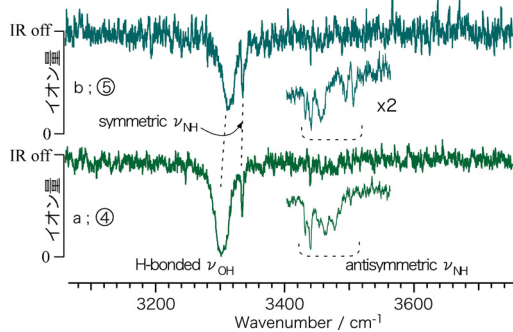


図6 (1:2)クラスターの IR-dip スペクトル