

【序】アンモニウムラジカルはアルカリ金属原子と等電子構造を有し、気相および液相における重要な反応中間体として知られている。このラジカルの溶媒和クラスターの電子状態の情報は、アンモニア溶液中における溶媒和電子の生成過程を分子レベルで明らかにする上で重要である。特に電子励起状態の緩和過程は、溶液中における溶媒和電子の捕捉・緩和過程と関連して興味深い。以前に我々は $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の電子スペクトルを測定し、 NH_4 の $3p-3s$ 遷移がサイズの増加とともに可視から近赤外波長域に大きくシフトすることを見出した[1]。さらに $n \geq 5$ では、電子が NH_4 から溶媒分子に移動したイオン対状態の形成を示唆する結果を得た。本研究では、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の電子励起状態の緩和過程と電子移動過程の関連について詳細な理解を得ることを目的として、フェムト秒 pump-probe 法を用いた寿命測定を行った。観測した結果は $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の結果[2]と比較し、その無輻射過程を検討した。また、アンモニウムラジカルクラスターの生成を他の系についても見出すために、 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ クラスターの pump-probe 実験を行い、ラジカル生成を新たに見出したので報告する。

【実験】 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ は、超音速自由噴流中に生成した $(\text{NH}_3)_n$ に ArF エキシマーレーザーを照射し、光解離させることにより生成した。生成した $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ は、pump 光による $3p$ 型励起状態への励起と probe 光によるイオン化を行った後、反射型飛行時間質量分析器で検出した。pump 光は自作のフェムト秒 Ti: サファイアレーザー励起 OPO レーザーの出力光 (1200–1800 nm) を用い、probe 光は第二高調波 (400 nm)、および Signal 光と基本波 (800 nm) の和周波 (530 nm) を用いた。励起状態の寿命は、イオン量を pump 光と probe 光の遅延時間の関数として測定し決定した。

$\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ は、超音速自由噴流中に生成した $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ を pump 光で第一励起状態に励起した後、クラスター内反応で生成し、probe 光でイオン化して検出した。pump 光は Ti: サファイアレーザーの第四高調波 (200 nm)、probe 光は第三高調波 (266 nm) を用いた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の生成・解離速度は、イオン量を pump 光と probe 光の遅延時間の関数として測定して求めた。

【結果・考察】

$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の電子励起状態緩和過程

図1に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-6$) の $3p$ 型励起状態の寿命を示す。比較のために $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-8$) の結果[2]も示す。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の $3p-3s$ 遷移は、溶媒分子の増加とともに 15000 cm^{-1} ($n=0$) から 5800 cm^{-1} ($n=4$) への急激な低エネルギーシフトが観測されている。 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の $3p-3s$ 遷移についても同様の低エネルギーシフトが観測されている[3]。これらの化学種の輻射寿命は NH_4 で 16 ns、Na で 11 ns であり、寿命の減少は電子スペクトルの急激な低エネルギーシフトに伴う無輻射速度の増加によると考え

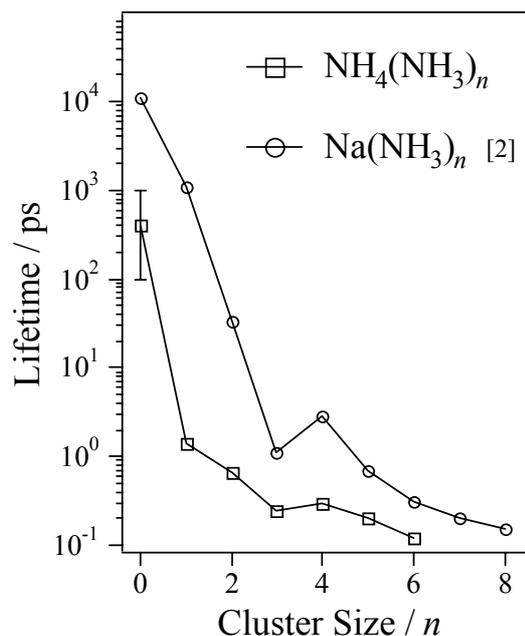


図1. $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の $3p$ 型励起状態の寿命

られる。図 1 に見られるように、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の寿命は $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ に較べてさらに急激な減少を示す。この差異は、 NH_4 の高振動数の N—H 伸縮振動が受容モードとして大きく作用するため、無輻射速度が顕著に増加することが原因であると考えられる。 $n \geq 5$ では、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の寿命が 100 fs 程度に減少し、類似した値となる。この結果は、これらのクラスターサイズで電子が溶媒分子上に非局在化しており、緩和過程が主に電子と溶媒分子の相互作用によって決定されることを示唆している。

$\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の生成・解離過程

図 2 に $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の質量スペクトルを示す。測定は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ に ArF エキシマーレーザーを照射し、2 μs 後にイオン化光 (355 nm) を照射して行った。それぞれのクラスターサイズで二本のピークが観測され、後のピーク (*) は $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ から生成したイオンに帰属した。この結果から、生成するラジカルクラスターは数マイクロ秒以上の寿命を持つことがわかった。また、図 2 に見られるように $n=4$ でイオン量の急激な減少が観測され、三個の溶媒分子が CH_3NH_3 に水素結合して第一溶媒和圏を形成することを示唆していると考えられる。

図 3 にラジカルクラスターの生成ダイナミクスを調べるために測定した $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の pump-probe スペクトルを示す。 $n=0-2$ の減衰曲線には、速い減衰と遅い減衰の二成分が観測された。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ クラスターと同様に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ クラスターは $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の励起状態での前期解離を介したクラスター内反応で生成すると考えられる。生成速度は速い減衰成分から得られ、約 0.6 ps と求まった。一方、遅い減衰成分は生成したラジカルの基底状態の解離過程を反映していると考えられる。以前の研究から、 NH_4 の基底状態の寿命は 13 ps と観測されている[4]。 CH_3NH_3 では、この時間領域で減衰が観測されなかったことから、 NH_4 よりも長い寿命を持つことが予測される。この寿命の増加は、メチル基置換による基底状態の安定化が原因であると考えられる。

参考文献

- [1] S. Nonose, T. Taguchi, F. Chen, S. Iwata and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5242 (2002)
- [2] C. P. Schulz, A. Scholz and I. V. Hertel, in *Ultrafast Phenomena IX*, Springer Verlag, New York, p623 (1998)
- [3] P. Brockhaus, I. V. Hertel and C. P. Schulz, *J. Chem. Phys.* **110**, 393 (1999)
- [4] K. Fuke and R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 3309 (1995)

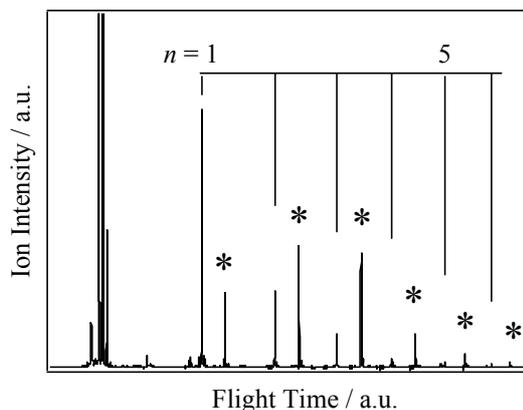


図 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の質量スペクトル

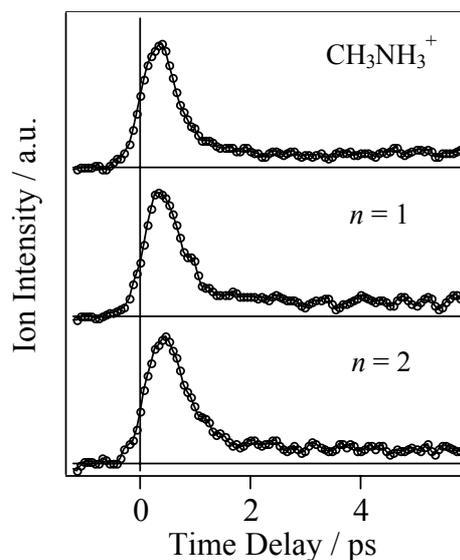


図 3. $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$ の pump-probe スペクトル