

1B14

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の実時間追跡 —サイズ及び過剰エネルギー依存性—

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

○ 上剃 純子¹, 辻 典宏¹, 石内 俊一¹, 酒井 誠¹, 大極 光太², 橋本 健朗³, Jouvét Christophe⁴,
Dedonder-Lardeux Claude⁴, 藤井 正明^{1,5}

<目的>

フェノール・アンモニアクラスターは S_1 状態で水素移動反応 ($\text{PhOH}^*-(\text{NH}_3)_n \rightarrow \text{PhOH}^{\cdot+} + \text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$) (ESHT) を起こし、長寿命な水素付加アンモニアクラスターラジカル $\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ を生成する。理論計算によると 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 ESHT の原因であると考えられている (図 1 : SDDJ モデル) [1]。我々は実験の立場から、ポテンシャルの交差についてより詳細な情報を得るために、フェノール・アンモニア (1 : n) クラスターの ESHT 反応速度のサイズ依存性と S_1 過剰エネルギー依存性をピコ秒時間分解 UV-NIR-UV Dip 分光法を用いて検証した。

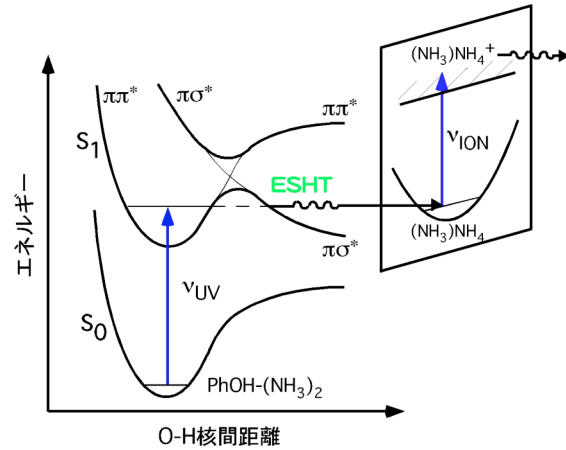


図 1. OH 結合軸のポテンシャル模式図 (SDDJ モデル)

<測定原理>

ピコ秒紫外レーザー ν_{UV} で (1 : 2) クラスターを特定の振電準位に励起し、ESHT にトリガーをかける。反応生成物はナノ秒紫外レーザー ν_{ION} でイオン化し NH_4^+NH_3 として検出する。このイオン量は反応生成物の分子数に比例する。 NH_4^+NH_3 をモニターしながら、ESHT 開始後に反応生成物の電子遷移 ($3p \leftarrow 3s$) に固定したピコ秒近赤外レーザー ν_{NIR} を照射する。電子励起された反応生成物は効率的に解離するのでイオン量の減少つまり dip が観測される。従って ν_{NIR} と ν_{UV} の遅延時間 Δt に対する dip 量の変化を調べる事によって ESHT 反応速度を測定する事が出来る。

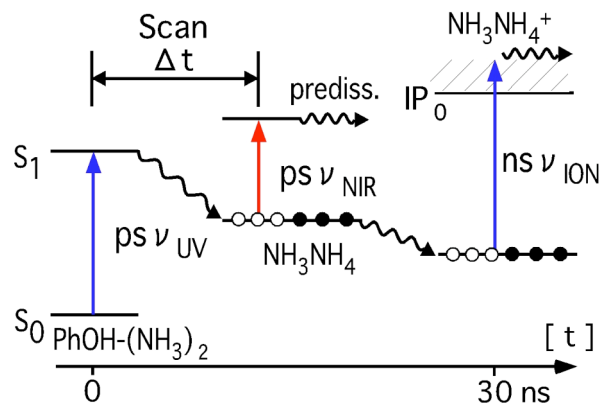


図 2. ピコ秒時間分解 UV-NIR-UV Dip 分光法の原理

<実験装置>

再生増幅器で得られた強力なピコ秒 800 nm パルス (約 3 ps、12~13 mJ) を 2 つに分けて、片方の第 2 高調波で第 1 の OPO を励起した。シグナル光の倍波をピコ秒紫外レーザー ν_{UV} として用いた。残りの 800 nm パルスで第 2 の OPO を励起し、アィドラー光の倍波 (833 nm) を反応生成物解離用のピコ秒近赤外レーザー ν_{NIR} に用いた。ナノ秒イオン化光 ν_{ION} には、YAG レーザー 2 倍波励起色素レーザーの倍波 (310 nm) を用いた。室温のフェノール蒸気と NH_3 / Ne (0.5%) の混合ガスを真空中にパルス噴射して $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ を生成させ、スキマーを用いて分子線に切り出した。レーザー照射により生じたカチオンを TOF 質量分析器で質量選別し Daly 検出器で検出した。

<結果・考察>

図3にフェノール・アンモニア (1 : 2) クラスターの ESHT アクションスペクトルを示す。a は図1の紫外光 ν_{UV} にピコ秒紫外レーザーを、b はナノ秒紫外レーザーを用いて測定した。図中に示したバンド I~V は (1 : 2) クラスターの S_1 分子間面外変角振動 (バタフライモード) のプログレッションに、バンド VI は $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_2$ の分子間伸縮振動に帰属されている[2]。ピコ秒アクションスペクトルaでも各量子数のバタフライモードを分離して観測することができた。(1 : 2) クラスターのバタフライモードの $v=0$ (バンド I) を励起したときの ESHT 反応速度の測定結果を図4に示す。この時間発展は単一指数関数でフィッティングでき、ESHT 反応速度の時定数 267 ps が得られた。この時定数は以前当研究室が測定したフェノール・アンモニア (1 : 3) クラスターの ESHT 反応速度(23ps) [3]と比較すると著しく遅い。SDDJ モデルによると、アンモニアの溶媒和による $\pi\sigma^*$ の安定化の度合いが ESHT の反応障壁の大きさを決めていていると考えられる。したがって、この結果は (1 : 2) クラスターでは $\pi\sigma^*$ の安定化の度合いが (1 : 3) クラスターよりも小さいことを示していると考えられる。さらに図3のバンド II~V のバタフライモード ($v=1\sim 4$) に励起した場合の ESHT 反応速度を測定した。それぞれの時間発展は単一指数関数でフィッティングでき、約 270 ps の時定数が得られた。バンド I~V の時定数は 10% 以内で一致しており、大局的には振動量子数に依存性しないことが分かった。一方、バンド VI (分子間伸縮振動) を励起した場合の時間発展を図5に示す。この時間発展は時定数 105 ps の単一指数関数でフィッティングでき、ESHT が前者より3倍程度加速している事が分かった。これより分子間伸縮振動が ESHT を加速する事が示唆された。講演では (1 : 2) クラスターの振電準位の依存性およびモード依存性の結果と、そのメカニズムについて論じる。

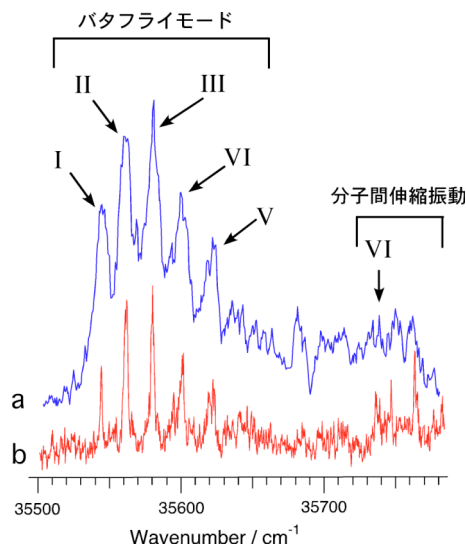


図3. $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_2$ の ESHT アクションスペクトル

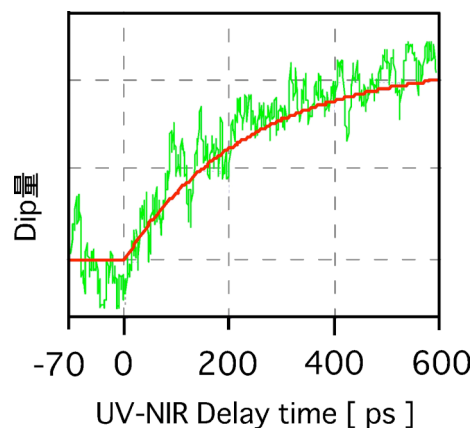


図4. バタフライモード $v=0$ を励起したときの NH_3NH_4 の電子遷移の時間発展

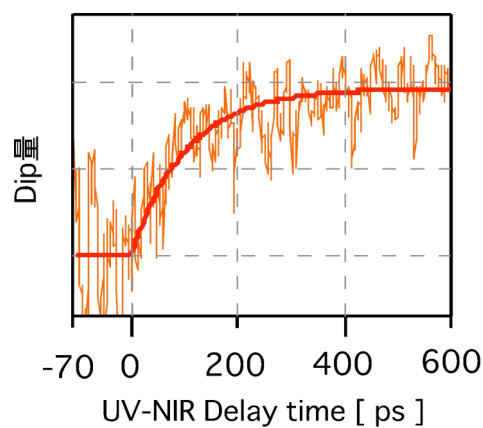


図5. 分子間伸縮振動 ($0_0^0 + 187\text{cm}^{-1}$) を励起したときの NH_3NH_4 の電子遷移の時間発展

<参考文献>

- [1] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)
- [2] M. Schmitt, Ch. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, and K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **113**, 2995 (2000)
- [3] S. Ishiuchi et al, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 87 (2001).