

【序】我々はこれまでピコ秒時間分解赤外・紫外ポンプ・プローブ法を用いて、超音速分子線中の孤立気相フェノール(PhOH)分子や PhOH 水素結合クラスタの OH 伸縮振動励起後の、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) や振動前期解離 (VP) について詳細な研究を行ってきた[1]。これまでの研究の結果、水素結合クラスタのエネルギー緩和過程が図 1 に示すような 3 段階の緩和過程であることがわかった。すなわち、OH 振動が励起されると、まず、(1) PhOH 分子内への IVR が起こり (IVR₁)、次に (2) クラスタ全体への IVR (IVR₂) をした後に、最終的に (3) 振動前期解離 (VP) が起こるといふ段階的過程である。

本研究では、さらに様々な溶媒分子を用いて、これまでの研究をすすめ、水素結合強度や溶媒の質量が振動緩和速度に及ぼす影響を検討した。緩和速度と結合強度や質量との相関から、緩和速度を決める因子を明確にし、詳細な振動緩和メカニズムの解明を試みた。

【実験】超音速分子線中の PhOH 水素結合クラスタの振動緩和過程をピコ秒時間分解赤外・紫外ポンプ・プローブ法によって実時間観測した。図 1 にエネルギー準位と励起スキームを示す。パルス幅 12 ps の赤外パルスで OH 伸縮振動を励起し、遅延時間において紫外プローブパルスを入射した。励起された振動準位は OH₁⁰ 遷移を介した共鳴二光子イオン化で、また振動緩和した準位 (v'') は v'-v'' 遷移を利用した二光子イオン化でモニターした。生じたイオンは TOF 質量選別器を用いて質量選別し検出した。遅延時間を固定し、プローブ波長を掃引することにより、過渡紫外スペクトルを得た。また、プローブ波長を OH₁⁰ 遷移や v'-v'' 遷移に固定し、遅延時間を変えながらイオン量を測定することにより、OH 準位の減衰、緩和準位の時間変化や解離によるポピュレーションの減衰を観測した。水素結合体としては、ジメチルエーテル(DME)、アンモニア(Am)、シクロヘキセン(cHe)、ベンゼン(Bz)、エチレン(Et)、アセチレン(Ac)との水素結合クラスタと、van der Waals クラスタとして、フェノール-アルゴン(Ar)クラスタについて観測した。

【結果】図 2 に赤外パルスで Ph-DME の OH 伸縮振動を励起後、遅延時間 0 ps で

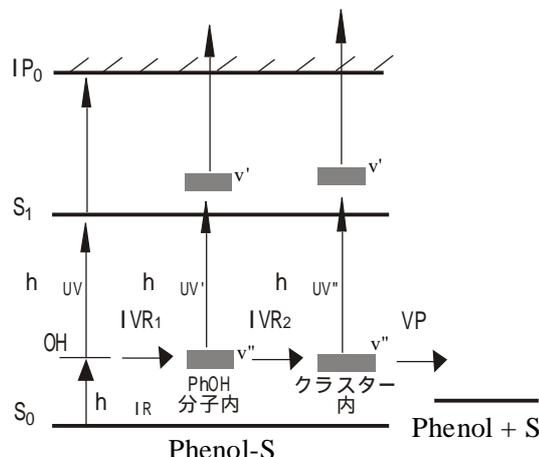


図1 フェノールクラスタの励起及び緩和スキーム

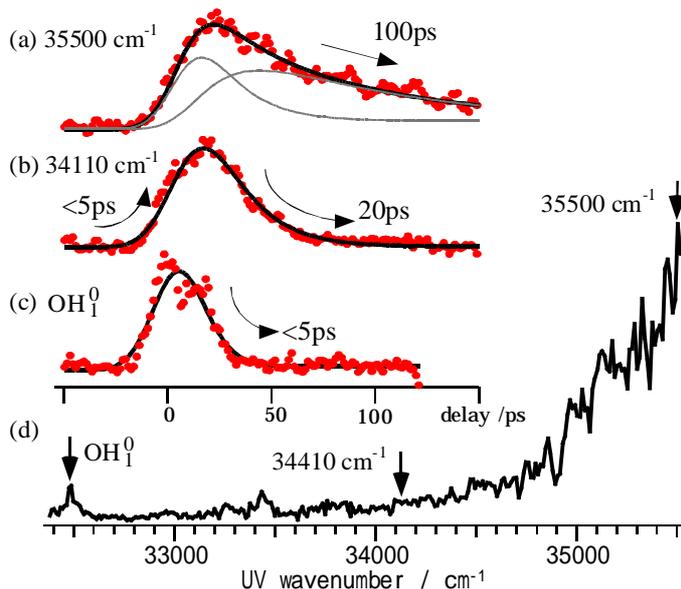


図2 フェノール-ジメチルエーテルのOH伸縮振動励起後 0 psの過渡紫外スペクトルと各バンドの時間発展(a)-(c)

観測した過渡紫外スペクトル(図 1d)と、スペクトル中に見られる各バンドの時間発展(図 1a-c)を示す。図 1c からわかるように、赤外励起された OH 伸縮振動準位(OH₁⁰バンド)は、時定数が励起パルスの時間分解能以下(<5ps)で減衰する。一方、振動緩和した準位からの v'-v''遷移に相当するブロードなバンドは時間発展がプローブ波長によって異なっている。そこで、我々は上述した 3 段階の緩和モデルを用い、低波数部(34110 cm⁻¹)では、<5 ps で立ち上がり 20 ps で減衰し、さらに、ブロードバンドの高波数部(35500 cm⁻¹)は<5 ps で立ち上がり 20 ps で減衰する成分と、20 ps で立ち上がり 100 ps で減衰する成分の和であると解析した。これらの解析から IVR₁ の速度は $k_{IVR_1} > 20 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、IVR₂ は $k_{IVR_2} = 5.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 、VP は $k_{VP} = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。

さらに他の溶媒を用いた水素結合クラスターにおいても、ブロードなバンドの時間発展に同様なプローブ波長依存性があることが観測された。そこで、上述した 3 段階の緩和モデルに従って、これらについても同様な解析を行った。その結果を、フェノール単量体の IVR 速度とともに表 1 にまとめた。 k_{IVR_1} は水素結合強度とともに大きくなる傾向があり、水素結合による非調和性の増大がその原因と考えられる。このことは、Ar がベンゼン環上に位置する PhOH-Ar の k_{IVR_1} が単量体と同じ大きさであることからわかる。一方、 k_{IVR_2} や k_{VP} は大きな水素結合強度依存性を示さないが、質量が比較的大きい Bz を溶媒にした PhOH-Bz では特異的に遅い緩和速度を示すことが分かった。この特異性の原因として、溶媒分子の質量が挙げられるが、Bz とほぼ同じ質量を持つシクロヘキセン(cHe)とのクラスターが PhOH-Bz より大きな k_{VP} を示すことから、溶媒分子の大きさや質量が振動緩和に大きく影響を及ぼさないことが分かった。

表 1 各クラスターにおける振動緩和速度、および単量体の IVR 速度

	OH Freq. (cm ⁻¹)	Red shift (cm ⁻¹)	k_{IVR_1} ($\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)	k_{IVR_2} ($\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)	k_{VP} ($\times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)
PhOH(d ₀)	3657	--	7.1 ± 0.4	--	--
PhOH(d ₀) - Ar	3656	1	7.1 ± 1.2		
PhOH(d ₀) - Ac	3589	68	5.9 ± 0.7	5.6 ± 0.5	0.91 ± 0.16
PhOH(d ₀) - Et	3580	77	10 ± 0.7	5.0 ± 0.8	1.1 ± 0.1
PhOH(d ₀) - Bz	3579	78	10 ± 0.6	1.4 ± 1.0	0.30 ± 0.15
PhOH(d ₀) - cHe	~3530	~127	8.3 ± 0.8	5.9 ± 0.4	1.4 ± 0.2
PhOH(d ₀) - DME	3410	247	>>20	5.0 ± 0.5	1.0 ± 0.2
PhOH(d ₀) - Am	3294	363	>>20	5.9 ± 0.4	2.1 ± 0.3
PhOH(d ₅)	3657	--	1.2 ± 0.1	--	--
PhOH(d ₅) - Ar	3656	1	1.2 ± 0.3		
PhOH(d ₅) - Et	3580	77	6.7 ± 0.9	4.0 ± 0.7	1.2 ± 0.2
PhOH(d ₅) - Bz	3579	78	7.1 ± 0.6	1.6 ± 0.2	0.31 ± 0.08
PhOH(d ₅) - cHe	~3530	~127	8.7 ± 1.0	6.1 ± 0.5	2.0 ± 0.5
PhOH(d ₅) - DME	3410	247	14 ± 2	4.0 ± 0.5	0.91 ± 0.14
PhOH(d ₅) - Am	3294	363	11 ± 1	6.7 ± 0.8	1.7 ± 0.2

【参考文献】 [1] M. Kayano, et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 7410 (2004).