

超音速分子線を用いたフェノール-水クラスターの振動緩和ダイナミクス

(広島大院・理¹、ベオグレド大学²) 宮崎康典¹、井口佳哉¹、江幡孝之¹、
ペトコヴィッチミレーナ²

Vibrational Energy Relaxation of Phenol-Water Complex Studied in Supersonic Molecular Beam

(Hiroshima Univ.¹, Univ. of Belgrade²) Yasunori Miyazaki¹, Yoshiya Inokuchi¹,
Takayuki Ebata¹, Milena Petkovic²

[序] 凝集相で起こる振動エネルギー緩和は励起された溶質分子から溶媒分子への不可逆なエネルギーの離散として理解される。しかしながら、溶液中では溶媒分子との相互作用が顕著に現れるため詳細なメカニズムを知ることは難しい。そのため相互作用のない孤立系からどのような過程で緩和されていくのかを探るのは凝集相へ繋げるための最初のステップともいえる。そこで我々は分子構造や振動モードのよく知られているフェノールに注目し、OH伸縮振動の振動緩和ダイナミクスをピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法で調べた。以前の研究で、フェノール水素結合体のOH伸縮振動を励起するとまずフェノール分子内に振動エネルギーが再分配され (IVR)、その後水素結合を介してクラスター全体に振動エネルギーが充填され (ivr)、最終的に振動前期解離 (VP) を起こすことが明らかにされている [1]。この結果をより推し進めて、振動励起エネルギーの大きさが振動前期解離に与える影響を調べるためにフェノール-OHと水溶媒分子を重水素置換したフェノール-d₁(D₂O)クラスターを用いて緩和速度を比較した。さらにクラスターの解離について統計的モデルを使って議論した。

[実験] パルスノズルの試料室で H₂O(D₂O)に湿らせたフェノール-d₀ (-d₁)の気体を約 3 atm の He キャリアガスに混合し、オリフィスから真空チャンバーに噴出させてスキマーを通して超音速分子線を生成する。超音速分子線に赤外パルスレーザーを照射しフェノールの OH (OD)伸縮振動を励起する。赤外レーザーと同軸上に紫外パルスレーザーを入射し共鳴 2 光子イオン化法でイオン化した後、TOF 質量分析計によって質量選別し検出した。赤外レーザーパルスで OH伸縮振動を励起させてから遅延時間を置き紫外レーザーパルスを入射することでポピュレーション変化を実時間で測定した(図 1)。

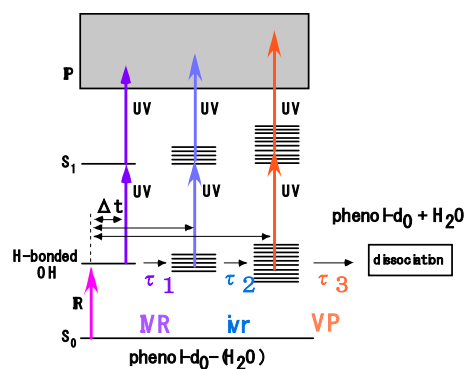


図 1 エネルギーダイアグラム

[結果と考察] 重水分子と水素結合したフェノール-d₁のOD伸縮振動は単体に比べ約 100 cm⁻¹レッドシフトした 2600 cm⁻¹に観測される。図 2 左にフェノール-d₁(D₂O)のOD伸縮振動励起後に遅延時間を置いて測定した R2PI 過渡電子スペクトル、右にその中のいくつかの波数で測定した時間発展を示す。まず R2PI 過渡電子スペクトルを詳しく見ていくと OD₁⁰遷移は 33422 cm⁻¹に観測されるがその強度は 53 ps に満たないうちに失われる。そして同じ時間スケールで 34700 cm⁻¹あたりからブロードな遷移が立ち上がり始める。これは OD伸縮振動が他の振動モードと非調和カップリングしてポピュレーションが移り変わっていく様子を表わしている。約 100 ps 以降に信号強度が失われるのはクラスターの解離を表わしている。OD伸縮振動励起後のポピュレーションの変化を時間座標図(図 2 右)で見えていくと、実験値 (○) をフィッティン

グするのに IVR、iv_r、VP の 3 成分が使われる。各波数でのそれぞれの 3 成分にはっきりとした傾向が見られる。具体的には IVR 成分と iv_r 成分の比に紫外エネルギー依存が見られる。これは分子間振動からの電子遷移がオリジンバンド周辺 (36022 cm⁻¹) の狭い範囲でのみ許容されるためである。

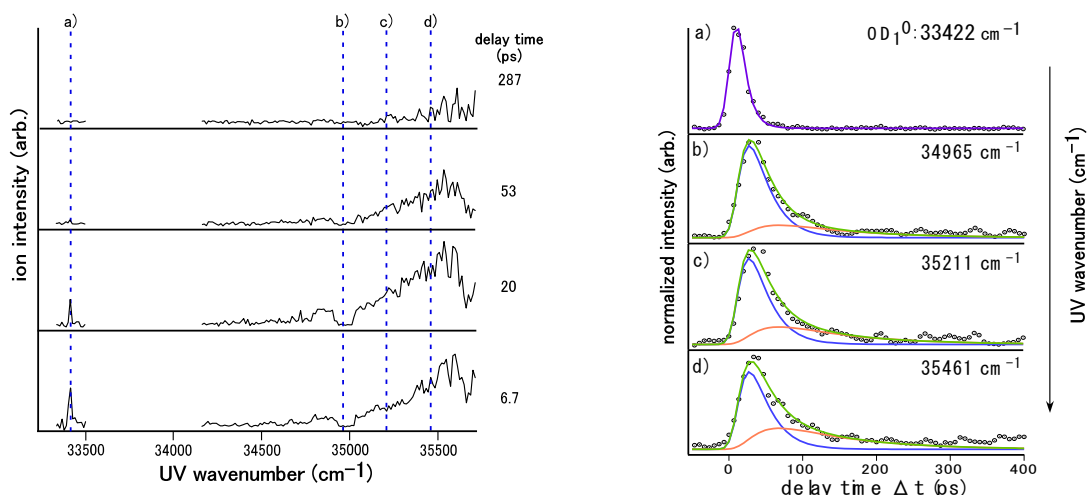


図 2 phenol-d₀(H₂O)の R2PI 過度電子スペクトル (左) と時間座標図 (右)

同様の実験をフェノール-d₀(H₂O)に対しても行った。水素結合したフェノール-OH の OH 伸縮振動は単体に比べ約 130 cm⁻¹ レッドシフトした 3530 cm⁻¹ に観測される。水素結合した OD 伸縮振動と OH 伸縮振動とそれらのレッドシフトの比が等しいことから、水素結合は同じ強度を持つことがわかる。得られた結果は表 1 に記されている。フェノール-d₁(D₂O)と比較すると IVR, iv_r, VP の寿命が 3-4 倍短い。これは OH 伸縮振動の励起エネルギーが OD 伸縮振動の励起エネルギーより約 1000 cm⁻¹ 高いためである。

このふたつのフェノール-水クラスターから励起エネルギーと解離寿命の関連性を得るために RRKM 理論を使い議論する。クラスターの状態密度、水素結合の解離エネルギー約 2000 cm⁻¹ [2]から求めた余剰振動エネルギーと解離後の振動回転を含めたすべての状態数からの RRKM 理論値 (τ_{3(RRKM)}) と実験値 (τ₃) を比較すると、理論値は実験値の半分程度でよく再現されている。よって振動励起エネルギーが大きいほどクラスターの解離寿命が短くなることが定量的に明らかにされた。

表 1 : 解析で求められた 2 つのフェノール-水クラスターの数値

クラスター	状態密度 (/cm ⁻¹)	伸縮振動 (cm ⁻¹)	余剰エネルギー (cm ⁻¹)	状態数	τ ₁ (ps)	τ ₂ (ps)	τ ₃ (ps)	τ _{3(RRKM)} (ps)
phenol-d ₀ (H ₂ O)	565756	(OH) 3530	1530	1317684	4 ^[3]	<10	25	14
phenol-d ₁ (D ₂ O)	73235	(OD) 2600	600	56079	12	24	100	44

参考文献: [1] Y. Yamada, *et al*, *J. Chem. Phys.* **120**, 7410 (2004). [2] J. E. Braun, *et al*, *Int. J. Mass. Spectrom.* **203**, 1 (2000). [3] A. Doi, *et al*, *J. Chem. Phys.* **129**, 154308 (2008).