

博士論文

IR-UV多重共鳴法によるフェノール及びその誘導体の
分子内振動緩和とクラスター内反応の研究

石内 俊一

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
機能分子科学専攻

平成12年度
(2000)

目次

1 序論

- 1.1 超音速ジェットレーザー分光の意義 3
- 1.2 問題の所在と研究の目的 5
- 1.3 本論文の構成 6

2 超音速ジェット中での赤外分光法

- 2.1 波長可変赤外レーザー 9
- 2.2 超音速ジェット中の種々の赤外分光法
 - 2.2.1 IR-dip分光法 9
 - 2.2.2 IRLAPS 11
 - 2.2.3 IR-REMPI分光法 12
- 2.3 本研究に用いた分光法
 - 2.3.1 NID-IR分光法 13
 - 2.3.2 IR-UV多重共鳴分光法 14

3 実験法

- 3.1 レーザー装置
 - 3.1.1 非線形媒質による波長変換の原理
 - 3.1.1-(1) 非線形効果 17
 - 3.1.1-(2) 一軸性結晶の性質 20
 - 3.1.1-(3) 一軸性結晶を用いた位相整合 21
 - 3.1.1-(4) 二軸性結晶と位相整合 27
 - 3.1.2 レーザー装置のセットアップ
 - 3.1.2-(1) 紫外レーザー 31
 - 3.1.2-(2) 赤外レーザー 32
 - 3.1.2-(3) レーザーの同期 36
- 3.2 超音速ジェット及び超音速分子線
 - 3.2.1 超音速ジェットの原理 38
 - 3.2.2 超音速ジェット及び超音速分子線発生装置のセットアップ 43
- 3.3 検出系
 - 3.3.1 質量選別器
 - 3.3.1-(1) 四重極質量選別器 45
 - 3.3.1-(2) 飛行時間質量選別器 50
 - 3.3.2 検出器及び計測系 53

4 NID-IR分光法によるフェノール類の高振動状態からの分子内振動緩和に関する研究	
4.1 NID-IR分光法のイオン化のメカニズム	57
4.2 NID-IR分光法による孤立フェノールの倍音分光	
4.2.1 研究の目的	62
4.2.2 IVR	
4.2.2-(1) スペクトル形状と分子内緩和過程の関係	62
4.2.2-(2) Bixon-Jortner理論	65
4.2.2-(3) Tier model	71
4.2.2-(4) IVRの研究の経緯	72
4.2.3 孤立フェノールのNID-IRスペクトル	
4.2.3-(1) h_6 -フェノールのNID-IRスペクトル	76
4.2.3-(2) 重水素置換フェノールのNID-IRスペクトル	79
4.2.3-(3) OH(OD)伸縮振動のバンド形状の比較	81
4.2.3-(4) フェノールのOH(OD)伸縮振動高次倍音におけるIVRのメカニズム	83
4.3 NID-IR分光法による孤立カテコールの倍音分光	
4.3.1 研究の目的	88
4.3.2 孤立カテコールのNID-IRスペクトル	
4.3.2-(1) 軽水素及び重水素置換カテコールのNID-IRスペクトル	88
4.3.2-(2) OH(OD)伸縮振動のバンド形状の比較	91
4.3.2-(3) OH(OD)伸縮振動の強度に関する考察	94
4.3.2-(4) カテコールのOH(OD)伸縮振動高次倍音におけるIVRのメカニズム	96
4.4 総括	99
5 フェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応に関する研究	
5.1 フェノール・アンモニアクラスターの研究の経緯	103
5.2 IR-UV多重共鳴分光法によるフェノール・アンモニアクラスターの赤外分光	
5.2.1 フェノール・アンモニアクラスターのサイズ選別電子スペクトル	112
5.2.2 反応生成物の電子スペクトル	113
5.2.3 反応生成物及び電子基底状態クラスターの振動スペクトル	115
5.3 総括及び今後の展望	125
6 総括及び今後の展望	
6.1 フェノール類の高振動状態の研究の成果	129
6.2 フェノール・アンモニアクラスターの赤外分光に関する成果	130
6.3 ジェット分光の将来	130

付録	
A1 (4.20)及び(4.25)の導出	135
A2 Morse振動子の解法	
A2.1 Lie代数とSuperoperator	136
A2.2 Morse振動子の代数的アプローチによる解法	138
A3 回転エンベロープのシミュレーション法	
A3.1 回転準位の固有値及び波動関数の計算	143
A3.2 遷移強度の計算	145
参考文献	149
研究業績	152

第 1 章

序論

1.1 超音速ジェットレーザー分光の意義

分子分光学及び分子動力学は超音速ジェットあるいは超音速分子線とレーザーを組み合わせること[1]により著しい発展を遂げたことは周知の事実である。そもそも、分子線とレーザーは切っても切れない関係であり、レーザー開発のきっかけとなったメーザーは分子線技術の産物であった[2]。また、これらの発展に及ぼした分子分光学及び分子動力学の寄与は計り知れないものがある。この二つの技術は「単色」というキーワードで結びつけられる。これは、ある集団のエネルギー分布が十分に狭いことを意味する。

我々が感覚的に知り得るいわゆるマクロな世界と、それを構成している分子の世界には大きな隔りがある。この隔りを解明するためには、当然、「1分子」の性質に関する知識を前提としている。従って、「1分子」の性質を知ることはこのような学問体系において必要不可欠な基礎である。近年、ナノテクノロジーの急速な発展に伴って、正に「1分子」を測定することが現実のものとなっている。例えば走査型トンネル顕微鏡(STM: Scanning Tunneling Microscope)を用いて、銅あるいはニッケル表面に付着した1個のアセチレン分子の振動スペクトルの観測に成功している(図1.1)[3]。

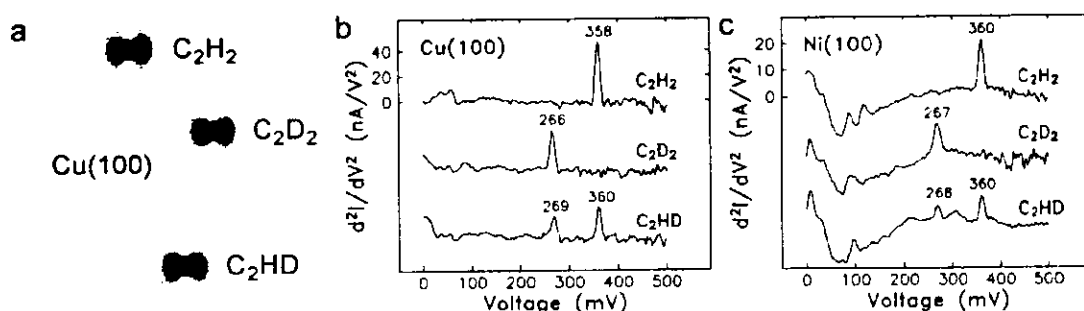


図1.1 STMによるアセチレン単分子の振動スペクトル

しかしながら、「1分子」を検出するためには現在のところ分子を固体表面に捕捉するという手段が用いられており、分子そのもの、つまり、外乱のない(または外乱を無視できる)真空中での性質(孤立状態での性質)を測定しているわけではない。このように、「1分子」の性質を測定するためには、それを捕捉する必要があり、これは分子に摂動を与えることになるわけであるから、根本的に矛盾を抱えていることになる。勿論このような研究は「1分子」の性質を調べるというコンセプトで行われているわけではなく、寧ろ「1分子」と例えば固体表面との相互作用を研究するのが目的であると思われる。しかしながら、近年のナノテクノロジーは工学的な方向に進んでおり、方法論の開発に終始している観がある。分子論的なアプローチは今後の課題と言えよう。孤立状態で特定の「1分子」を測定することは原理的に不可能であるが、状態が単色化された集団としての孤立状態、つまり超音速ジェットや超音速分子線を扱えば、「1分子」の性質を測定することが可能であり、そのような目的を達成するための唯一の方法であると考えられる。

超音速ジェットあるいは超音速分子線と波長可変レーザーを組み合わせることには2つの利点(理由)がある。一つは、超音速ジェット中のサンプルの濃度が極めて低い($\leq 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)ということに関係する。このような条件では直接吸収を観測するのは不可能ではないが[4]、困難であることは間違いない。そこで強力な光源としてのレーザーを用いることにより、レーザー誘起蛍光(LIF: Laser Induced Fluorescence)や共鳴多光子イオン化(REMPI: Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization)を用いて間接的に吸収を測定することができる。後者の様にイオン検出にすると、質量選別することによりある特定の分子種の吸収スペクトル(に対応するもの)を選択的に測定することができる。もう一つの利点は、単色化された超音速ジェットに対して単色光源であるレーザーを照射する。一つは励起状態の分光を行う際にそれを準備する手段あるいは遷移の選択則を用いて複雑なスペクトルを単純化する手段、もう一つは状態選択化学あるいは化学反応制御の可能性である。反応

制御は哲学的な意味で、分子を通じて自然を理解することとは大きく異なることを付け加えておく。

このような実験を可能にしたのは、波長変換技術の進歩に依っているところが大きい。色素レーザーは近赤外域から近紫外域までの手軽な波長可変レーザーとして最も重要な役割を果たして来たり、また現在でもその状況は変わっていない。さらに倍波発生、和周波発生、差周波発生などの非線形効果を利用して、色素レーザーから紫外光（真空紫外光）や赤外光を発生させることもできる。また光パラメトリック発振(OPO: Optical Parametric Oscillation)によりAll solid stateによる赤外領域から紫外領域の波長可変レーザーも使用可能になった。このようにして我々は赤外域から真空紫外域までの任意の波長のレーザー光を手にすることができるのである。

超音速ジェットと波長可変紫外レーザーを組み合わせることにより電子遷移に関する研究が盛んに行われ、多大な成果をもたらした。このような研究が盛んに行われたのは、勿論科学的な興味が第1の理由であるが、それ以外に実験が比較的容易であるということも理由の一つであることは否定できない。波長可変紫外レーザーは色素レーザーの倍波発生により簡単に得ることができる。また、上述の様にLIFやREMPIなどの高感度な手法もある。一方、電子基底状態ではマイクロ波分光が古くから行われており、純回転や低振動領域についての情報は得られているが、超音速ジェット中での赤外、近赤外域に関する研究は1987年にY. T. Leeのグループによって初めて報告された[5]ものの、あまり急速な進展を見なかった。その原因は複数台の波長可変レーザーを必要とする分光法の難しさ（経済的な意味も含めて）と、赤外レーザーの技術的な難しさにあると思われる。電子遷移の場合、紫外光の吸収が起これば、LIFやREMPIなどを観測することにより容易に紫外吸収を検出することができる。一方、赤外吸収の場合このような検出しやすい「応答」がないため、何らかの工夫が必要である。Y. T. Leeのグループで行った実験方法は紫外レーザーによって生じる零振動準位からのREMPI信号をモニターしながら、赤外レーザーを照射し振動遷移に伴う零振動準位のポピュレーションの減少を検出するという方法で、IR-dip分光法として現在広く用いられている。他にもいくつかの方法が開発されており、これらに関しては第2章で解説する。また、赤外レーザーを得るための方法としては、差周波発生やOPOなどがあるが、波長掃引してスペクトルを得るためには技術的な困難さが伴う。これらに関しては第3章で解説する。最近、OPOレーザーの普及が目立ち、これに伴ってジェット中での赤外分光を手掛ける研究者がかなり増えてきている。一方、差周波発生を用いる研究者はあまり増えておらず、国内でも我々を含めて3グループ（分子科学研究所、東北大学、物質工学工業技術研究所）しかない。

超音速ジェット中での赤外分光に対する科学的な興味は次のような点である。まず、赤外分光により分子構造に関する直接的な情報が得られるということである。ここで分子構造とはマイクロ波分光で得られるような精密なものではなく、電荷分布や結合強度などの化学結合に関する直接的な情報を指す。これは単分子の化学的な基礎情報としての重要性はもとより、特に小さいサイズのクラスターの構造決定やあるいはクラスター中の化学結合のプロープとして重要な意味をもつと言える。今後、強力な波長可変ピコ秒赤外レーザーが実用に耐え得るレベルに達すれば、超音速ジェット中でも時間分解赤外分光法が可能になり、化学反応に伴う構造変化を実時間で追跡することができるようになるであろう。次に、振動遷移と電子遷移の遷移機構が異なることが挙げられる。電子遷移はFranck-Condon因子で決まり、始状態の波動関数が広がっている領域に対応する終状態（Franck-Condon領域）しか観測することができない。これに対して振動遷移にはこのような制限がないので、電子遷移と組み合わせることにより、通常の紫外光のみによる実験では観測できないような電子状態や振電バンドを観測することができる[6]。もう一つの興味は、赤外レーザーを用いることにより通常では存在し得ないような高振動励起分子を生成することができるということである。凝縮相では高振動励起分子を生成しても周りの分子への振動緩和によって急速に熱エネルギーに変換してしまうが、ジェット中ではそのような過程は起こらない。仮に分子の1部分に振動エネルギーを集中させることができれば、分子の選択的な切断が可能であると考えられている。つまり選択的な振動励起による化学反応制御の可能性ということである。このような発想に基づいていくつかの特筆すべき成果が報告されている[7-13]。大きな分子では分子内振動緩和(IVR: Intramolecular Vibrational Relaxation)が生じる

ために、このような反応制御は不可能であると考えられてきたが、最近、赤外自由電子レーザーによるコレステロールの選択的分解に成功したという報告例もあり[14]、必ずしも悲観的に考える必要はないのではないかとと思われる。寧ろ、最近ようやく赤外自由電子レーザーのような強力な単色赤外光源が使用できるようになり、大きな分子での赤外光による反応制御は実際にはこれからの研究ではないかと考える。

1.2 問題の所在と研究の目的

我々は上述のような興味に基づいて、超音速ジェット赤外分光を電子基底状態の高振動状態の研究と反応活性クラスターの構造とダイナミクスの研究に適用してきた。本節ではこのような研究においてどのような問題点があるのかについて解説し、本研究の目的を述べる。

前節で述べたIR-dip分光法は特定の分子種の振動スペクトルを選択的に測定できる優れた分光法であるが、感度向上に限界があるということが問題点として挙げられる。この分光法は、ある特定の分子種の零振動準位のポピュレーションをLIFやREMPIシグナルとしてモニターし、振動遷移に伴うポピュレーションの減少を検出するという方法であるから、原理的には直接吸収法と同じである。微弱な赤外吸収を観測するためにはLIFあるいはREMPIシグナルの極度の安定性が要求される。これらの信号の揺らぎの原因は、probe光の強度の揺らぎとサンプル濃度の揺らぎである。まず、レーザー強度を安定化させるためにはc.w.レーザーを用いればよいのであるが、励起光として使用に耐え得るような強度の波長可変レーザーを得るのは難しい。また、超音速ジェットを得るためにパルスバルブを使う以上はサンプル量の微妙な揺らぎを押さえることは不可能である。以上の理由からIR-dip分光法を用いて微弱な赤外吸収を観測するのは困難なのである。

このような感度の問題は、IR-dip分光法が振動励起分子を直接観測していないというところに原因がある。つまり、LIFやREMPIと同様に励起分子に直接由来する信号をとらえることができれば、著しい感度向上が図れるはずである。このような観点に基づいて、我々は振動励起分子を選択的にイオン化し検出するNID-IR(Nonresonant Ionization Detected InfraRed)分光法を開発した[15]。この分光法は様々な分子に適用でき、非常に高感度な赤外スペクトルの測定を可能にした。また、この方法はIR-dip分光法のように異性体選別はできないものの、イオン検出なので質量選別器を併用することができ、質量の異なる分子種を選別して赤外スペクトルを測定することができる。この分光法の問題点は、振動励起分子のイオン化のメカニズムが明確になっていないことである。当初、零振動分子は2光子でイオン化せずに、振動励起分子のみが2光子でイオン化できるような波長の紫外光をイオン化光に用いていたが、実際には、このような条件を満たしていない、つまり零振動分子も2光子イオン化されるような波長の紫外光を用いても、同様のNID-IRスペクトルを測定することができることが分かった。つまり振動励起分子だけがイオン化されるプロセスは当初考えていたほど単純ではないということである。そこで、まず振動励起分子のイオン化プロセスの解明を試みた。

我々は高感度赤外分光法であるNID-IR分光法を高振動状態におけるIVRのメカニズムの解明に適用した。前節で述べたように反応制御の可能性を追求する上で、高振動状態での分子の挙動、特に緩和過程に関する知見を得ることは非常に重要である。ベンゼン程度の大きな分子の高振動状態では状態密度が極めて高く擬連続状態と見なせる。これらの振動準位のほとんどは光学的遷移確率をもたないいわゆるDark stateであり、この中に光学的遷移確率をもった準位(Bright state)が埋もれている。分子を高振動状態のBright stateに励起すると、零次近似の言葉で表現すれば、振動エネルギーがBright stateからDark stateに移動する。このような緩和過程がIVRである。緩和先が擬連続的な場合はBixon-Jortnerモデル[16]が成立すると考えられており、状態密度に比例してIVR速度(振動スペクトルのバンド幅)も増大すると予想される。もしそうだとすれば、ベンゼンのような大きな分子の高振動状態では高速のIVRが起こるため、上述のような振動励起による反応制御は不可能であろう。しかし、実際にそのような高速のIVRが起こるかどうかは確かめられていない。

もう一つのテーマである反応活性クラスターの研究であるが、特に水素結合クラスターにおける励起状態プロトン移動反応(ESPT: Excited State Proton Transfer)の研究が時間分解の実験をはじめとして精力的に行われてきた。プロトン移動反応は化学反応としては極めて基本的なものであり、生命活動においても非常に重要な働きをしていると考えられている。これをクラスター内反応として研究することにより、量子力学の使えるミクロな立場から反応のメカニズムを明らかにしようというわけである。これまでの研究では電子励起分子のポピュレーションの時間変化や分散蛍光スペクトルを測定することにより、ESPTのサイズ依存性などが議論されてきた。しかし、ESPTの有無という点で判然としていない観があり、また、クラスターの構造も明らかとなっていない。反応に伴う構造変化を議論する場合、振動分光が有効な情報を与えてくれるものと考えられる。そこで、我々はこのような反応活性クラスターに対して振動分光法を適用し、反応に対して振動構造からのアプローチを試みた。適用した系は、フェノール・アンモニアクラスターである。この酸・塩基対よりなる系は、文字通りESPTのモデル的な系として古くから研究されてきたものであるが、最近ESPTの他に水素原子移動反応の可能性が指摘された[17]。もちろんESPTも研究対象として重要なのであるが、この水素原子移動反応が事実だとすると、これまでの研究に対して与える影響は大きい。つまり、他の系においても水素原子移動反応を視野に入れて考える必要があり、これまでの結果を再考する必要に迫られる可能性があるからである。また、これまで全く考慮されてこなかった水素原子移動反応が新たに研究対象に加わるという意味でも、今後の進展に注目される場所である。しかし、ここでまず重要なことは、水素原子移動反応の直接的な証拠が得られていないということである。我々はこの点に注目し、反応生成物の振動スペクトル及び電子スペクトルを測定することにより、それが水素原子移動反応によって生成したものであることの証明を試みた。反応生成物のスペクトルを測定するために赤外レーザーと2本の紫外レーザーを用いるIR-UV多重共鳴分光法を開発した。

1.3 本論文の構成

本論文は本章含めて6章及び付録より構成されている。

第2章では、これまで用いられてきた超音速ジェット中の赤外分光法を概観した上で、本研究で用いた分光法を解説し、どのような利点があるかを解説する。

第3章では、実験方法について詳論する。特に本研究ではまだあまり一般的とは言えない波長可変赤外レーザーを用いているので、その発生原理及び発生方法について詳細に解説する。さらに超音速ジェット及び超音速分子線の発生の原理、質量選別器の作動原理等についても解説する。

第4章では、NID-IR分光法によるフェノール類の高振動状態からの分子内振動緩和に関する研究について述べる。まず、NID-IR分光法におけるイオン化のメカニズムについて実験結果を交えて議論する。次に理論的IVRの取り扱いを概観した上で、フェノール及びその重水素置換体の結果を述べ、OH伸縮振動の高次倍音からのIVRのメカニズムについて論ずる。次に、カテコール及びその重水素置換体の結果を述べ、分子内水素結合がIVRに及ぼす効果と倍音振動遷移断面に及ぼす効果について論ずる。

第5章では、フェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応に関する研究について述べる。はじめに、フェノール・アンモニアクラスターのこれまでの研究経緯について概観し、本研究の意義及び目的について述べる。次に実験結果について、理論計算の結果なども交えて議論する。最後に今後の展望について論ずる。

第6章では、本研究全体の総括を行い、今後の課題や、また本研究に限らず今後の超音速ジェットレーザー分光の将来について論ずる。

付録では、Morse振動子の代数的アプローチによる解法や回転エンベロープのシミュレーション法などについて解説する。

第 2 章

超音速ジェット中での赤外分光法

2.1 波長可変赤外レーザー

近年、非線形光学の発展に伴って、様々な波長可変赤外レーザーが入手可能になっており、レーザー化学の分野でもかなりポピュラーな存在になってきた。ここでは、現在使用されている波長可変赤外レーザーの概略を述べる。

波長可変赤外レーザーは、非線形効果を用いるものとそうでないものに大別できる。まず、非線形効果を用いるものとしては、差周波レーザー、光パラメトリック発信(OPO)レーザーが挙げられる。これに対して非線形効果を用いないものとしては、カラーセンターレーザー、自由電子レーザーなどがある。

差周波レーザー、OPOレーザーの原理は、倍波発生や3倍波発生と同様で、非線形結晶を用いた3波混合である。原理の詳細については3.1.1で述べる。差周波発生は、波長の異なる2つの光を非線形結晶に入射することで、2つの光の差のエネルギーの光を発生させる方法である。片方の光が波長可変であれば、差の光の波長を自由に変えることができる。赤外域の差周波発生でしばしば用いられる非線形結晶にはLiNbO₃、LiIO₃、AgGaS₂、KTA、KTPなどがある。発生させることのできる赤外の領域は、非線形結晶の透明な波長領域によっており、LiNbO₃、LiIO₃、KTA、KTPはいずれも4-5μmより短波長、AgGaS₂は12μmより短波長の赤外光を発生できる。ただし、AgGaS₂は破壊閾値が低いいため、高効率で差周波発生をさせるためにはナノ秒レーザーは不向きで、ピコ秒、フェムト秒の短パルスレーザーが適している。差周波レーザーの線幅は入射する2つのレーザーの線幅で決まるので、比較的容易に高分解能レーザーを得ることができる。OPOはある波長の光を非線形結晶に入射すると、エネルギーの和が入射光のそれに等しい2つの光が発生する現象である。慣習的に短波長の光をSignal光、長波長の光をIdler光(「役に立たない光」という意味)という。波長を変えるには、位相整合条件に応じて入射光に対する結晶の角度を変えてやればよい。ただし、位相整合条件はある程度幅をもつので、ある波長の位相整合条件を満足するようにしても、その波長を中心にしてブロードな発光を生ずる。従って、高分解能レーザーを得るためには、波長選択素子(回折格子やエタロン)を用いる必要がある。そのため、OPOによる波長可変高分解能レーザーは、差周波レーザーに比べて技術的な難しさを伴う。

カラーセンターレーザーはカラーセンター(色中心)のブロードな吸収帯より長波長側で発生するブロードな発光を利用するもので、仕組みは色素レーザーと同じである。カラーセンターとは、絶縁体結晶に電子線やエックス線、紫外線を照射すると着色することがあり、その着色の原因となるもので、結晶の欠陥中に捕獲された電子あるいは正孔のことである。多くの母体材料により、0.8-4μmの波長域で発振可能である。

自由電子レーザーは電子ビームの制動放射を利用するものである。電子ビームをアンジュレーターを設置した直線部に導入し、アンジュレーターの両端にミラーを設置し共振器を組む。アンジュレーターの磁石の間隔と入射電子ビームのエネルギーを変えることにより、発振波長を変えることができる。中赤外領域でも高い出力が得られ、また電子ビームのバンチングによりピコ秒オーダーの短パルスが得られる。最近、このような高出力赤外レーザーを用いると、振動準位に共鳴させることでイオンが生成する、つまり赤外のREMPIが報告されており[4]、基底状態の振動準位を赤外REMPIスペクトルとして測定することができる。赤外自由電子レーザーは多くの可能性を秘めており、今後、赤外自由電子レーザーを用いた研究の発展が期待される。

2.2 超音速ジェット中の種々の赤外分光法

2.2.1 IR-dip分光法

この方法を用いた最初の研究はY. T. Leeのグループによるもので[1]、彼らはIR-UV二重共鳴分光法と呼んだ。IR-UV二重共鳴分光法という名称は他の分光法と区別するとき紛らわしいので、本論文においてはIR-dip分光法と呼ぶことにする。実際には、統一された名称がないのが現状である。

まず、分光法の原理について解説する(図2.1(a),(b))。IR-dip分光法では紫外レーザーと赤外レ

ザーを用いる。紫外レーザーの波長をいま注目している分子の振電準位に固定し、これをジェットに照射する。励起分子から発生するレーザー誘起蛍光(LIF)、または共鳴多光子イオン化(REMPI)信号を測定する。これらの強度は電子基底状態の零振動準位のポピュレーションに比例する。これらの信号をモニターしながら紫外レーザーよりも前に照射した赤外レーザーを照射し波長掃引する。もし赤外レーザーが電子基底状態の何らかの振動遷移に共鳴すると、振動励起分子が生成し零振動準位のポピュレーションが減少する。振動励起分子はLIFやREMPIの共鳴条件からはずれるので、ここからの信号は観測されない。つまり、振動遷移が起こるとLIFまたはREMPIの信号強度が減少(ディップ)する。従って、振動スペクトルをディップスペクトルとして測定することができる。

LIFを観測する場合を蛍光ディップ分光法、REMPIを観測する場合をイオンディップ分光法と呼ぶこともある。蛍光ディップ分光法では、電子遷移の違いを用いて分子種を選択を行う。これはイオンディップ分光法と同様である。ジェット中でも電子遷移がブロードになる場合があり(電子励起状態で大きく構造変化や反応を起こす分子)、このようなものが共存する系に対しては電子遷移を使って分子種を選別を行うのは不可能である。イオンディップ分光法ではイオン化した後、質量選別することができるので、異性体でなければ質量選別による分子種を選択が可能である。

蛍光ディップ分光法は電子基底状態だけでなく電子励起状態の振動分光にも適用できる(図2.1(c))。基底状態を測定する場合は最初に赤外レーザーを、次に紫外レーザーを照射するのであるが、励起状態の場合にはこの順序を逆にする。最初に紫外レーザーを照射し励起分子を生成する。次に赤外レーザーを照射し、励起分子から発生するLIF信号をモニターしながら、赤外レーザーを波長掃引する。赤外レーザーが電子励起状態の振動準位に共鳴すると、振動遷移が起こる。通常、励起状態での過剰エネルギーが大きくなると項間(系間)交差が加速するので蛍光量子収率が著しく低下する。従って、振動励起分子からの蛍光はほとんど観測されないので、全蛍光量は減少する。即ち、この場合も電子励起状態の振動スペクトルを蛍光ディップスペクトルとして測定することができる。励起状態では基底状態と異なってイオンディップ分光法の適用は難しい。

最近、電子励起状態の振動スペクトルを蛍光量の増大として測定する分光法(従ってIR-dip分光法ではないが、励起状態の振動分光ということでここで述べておく)が開発された。これは水素結合クラスターなどにしか適用できないが、優れた方法と言える。レーザーの照射タイミングなどは電子励起状態の蛍光ディップ分光法と同様であるが、蛍光の検出方法が異なる。水素結合クラスターの場合、3 μm 領域の振動準位に励起するとクラスターの解離が起こり、モノマーが生成する。クラスターとモノマーでは蛍光波長が異なるので、発生する蛍光を分光器で分光しモノマーの蛍光のみを観測する。すると、赤外レーザーが振動準位に共鳴したときのみモノマーからの蛍光が観測される。従って、クラスターの振動スペクトルをモノマー蛍光の増大として測定できるのである。この方法は適用できる系が限られている可能性はあるものの、適用できる系であれば非常にS/N比のよいスペクトルを測定することが可能であり、優れた分光法である。

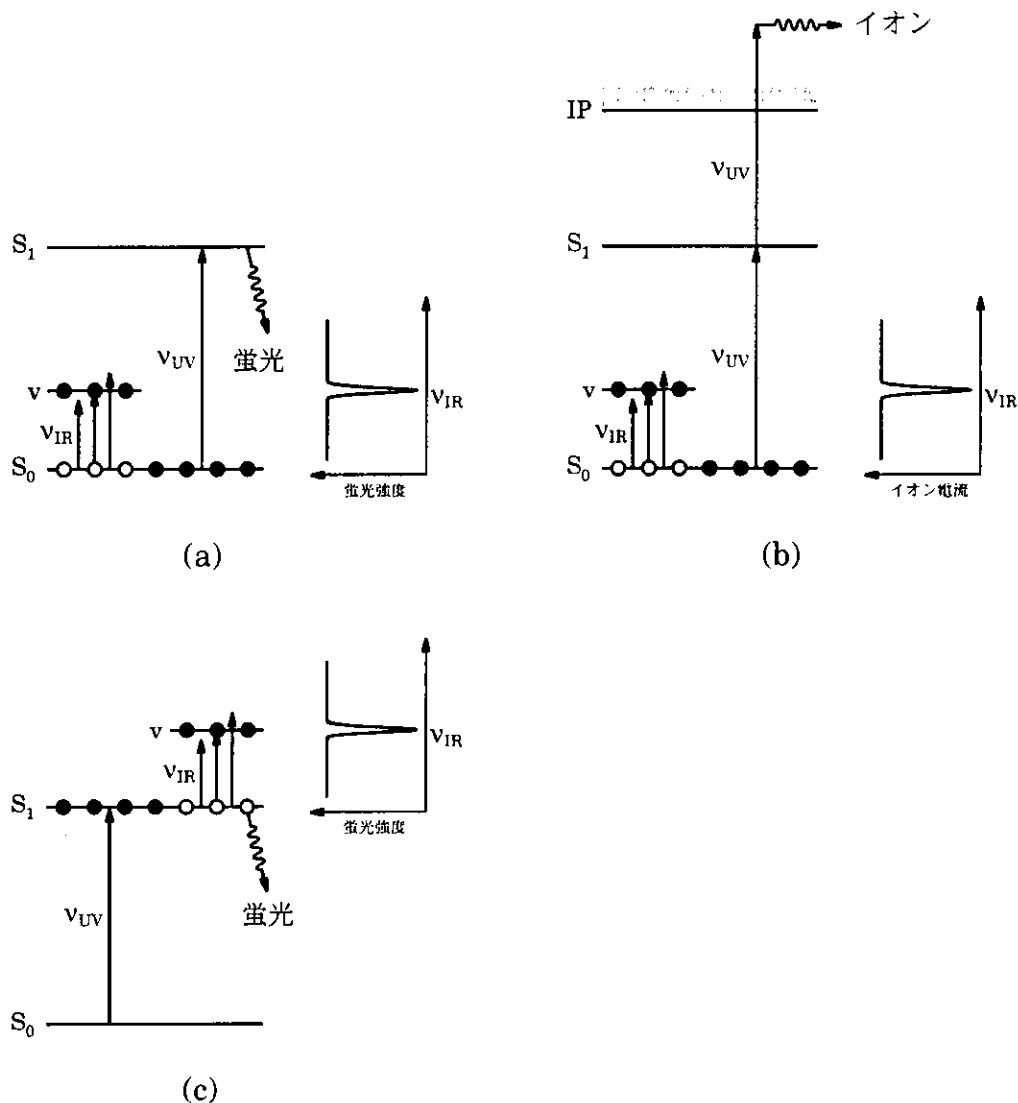


図2.1 IR-dip分光法の原理

2.2.2 IRLAPS

IRLAPS (InfraRed Laser Assisted Photofragment Spectroscopy) は T. R. Rizzo のグループによって開発された方法 [2] で、赤外レーザー、紫外レーザーに加え CO_2 レーザーを用いる。波長可変赤外レーザーによって生成した振動励起分子のみを CO_2 レーザーで赤外多光子解離させ、生成した解離フラグメントを紫外レーザーで励起しそこからの LIF 信号を観測するという、非常に手の込んだ方法である。原理を図 2.2 に示す。振動励起分子は少なからず IVR を起こす。さらに CO_2 レーザー ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$) を多光子吸収して解離限界を超えて解離が起こる。このとき IVR のためにある結合が選択的に解離するというのではなく、様々なフラグメントが生成する。ここで問題になるのは、なぜ振動励起分子のみが選択的に多光子解離を起こすのかということであるが、これは多光子解離が何光子過程なのかを考えると説明できる。振動励起分子の方が零振動状態よりも少ない光子数で解離限界を超えることができる。この光子数の差は吸収断面積の桁数に効いてくるので、振動励起分子の多光子吸収断面積の方が零振動状態のそれよりも遙かに大きくなるのである。光子数の差は振動エネルギーが高くなるほど大きくなるから、高振動状態ほど選択的検出が容易になる。逆に、基音領域は選択的検出は難しいという欠点がある (もちろん基音領域には別の方法を用いればよいのであるが)。また、この方法を使うには、LIF で検出しやすいフラグメントが生成することが条件であり、適用できる系が限られているという欠点もある。

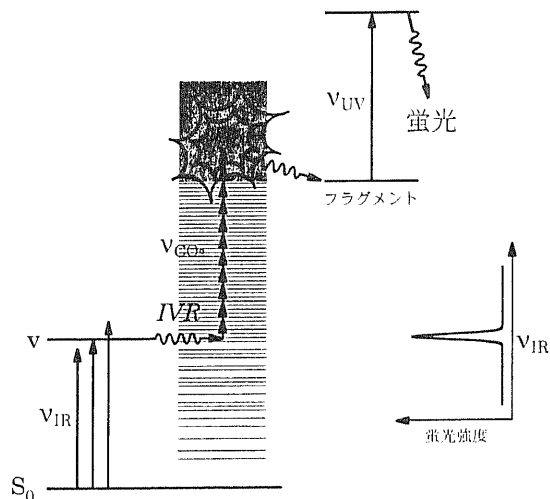


図2.2 IRLAPSの原理

2.2.3 IR-REMPI分光法

この方法は最近の赤外自由電子レーザー技術によって初めて可能になったもので、オランダのMeijerらのグループによって報告された[3,4]。自由電子レーザーはNieuwegeinにあるFELIX(Free Electron Laser for Infrared eXperiments)が用いられている。FELIXは40~2000 cm^{-1} までの赤外光を連続的に波長掃引することができ、5 μs 、10Hzで100mJ以上のマクロパルスを発生する。このマクロパルスは0.3~3psのパルス・トレインからなっており、パルスの間隔は1nsである。彼らはフラレン類にこの分光法を適用し骨格振動の観測に成功している(図2.3)。イオン化のメカニズムは明らかになっていないが、おそらくパルス・トレインによる段階的励起過程によるものと考えられる。もし真の多光子過程だとすると1光子目の共鳴がゼロ・バックグラウンドのスペクトルを与えるほどの劇的なイオン化効率の増加を促すとは考えにくい。

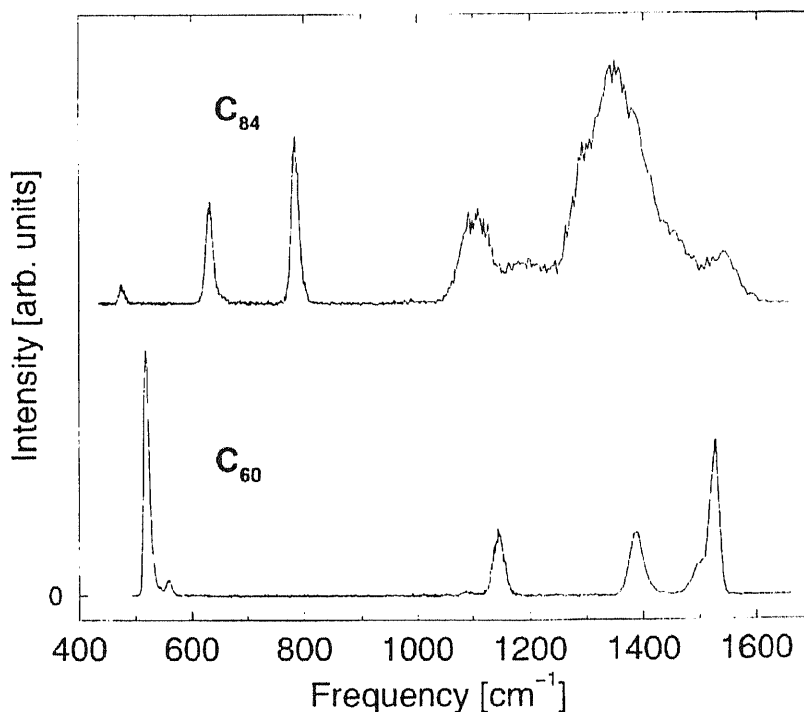


図2.3 フラレンのIR-REMPIスペクトル

2.3 本研究に用いた分光法

2.3.1 NID-IR分光法

従来ジェット中での赤外分光はIR-dip分光法が用いられてきたが、この方法の問題点は感度である。赤外吸収がないときにも信号が検出されている状態にあり、この信号が安定していないと弱い赤外吸収を測定することはできない。これを解決するには、紫外レーザーパワーとパルスパルプの安定度の向上か、あるいは赤外レーザーが入射された場合とされていない場合の信号を同時に測定し、常に両者の信号強度の比を観測すればよい。後者に関してはY. T. Leeのグループによって行われた[5]。彼らは紫外光を2つに分けてわずかにずらしてジェットに照射し、その片方にだけ赤外レーザーを合わせ、TOFを使ってそれぞれの紫外光によって生成するイオン量を分けてモニターすることにより、1回のジェット噴射で赤外ON-OFFの信号を測定した。この方法によりベンゼンのCH伸縮振動の基音から3倍音の観測に成功している。しかし、技術的な難しさのため、その後、この方法を用いて高振動状態を観測した例はない。前者に関しては、最近のYAGレーザーの安定性の向上からレーザーパワーについては大分改善されたが、パルスパルプに関しては、特にクラスターの実験ではその生成条件が非常に微妙なので、安定したサンプル濃度を得るのは分子種にもよるがかなり難しいのが現状である。

根本的な解決策は、ゼロ・バックグラウンドの振動分光法を用いるということである。つまり、赤外レーザーが振動準位に共鳴していないときは全く信号が観測されず、赤外吸収が起こったときだけ信号が観測されるような分光法を用いればよい。そこで我々は振動励起分子のみを選択的にイオン化し観測するNID-IR(Nonresonant Ionization Detected IR)分光法を開発した[6,7]。

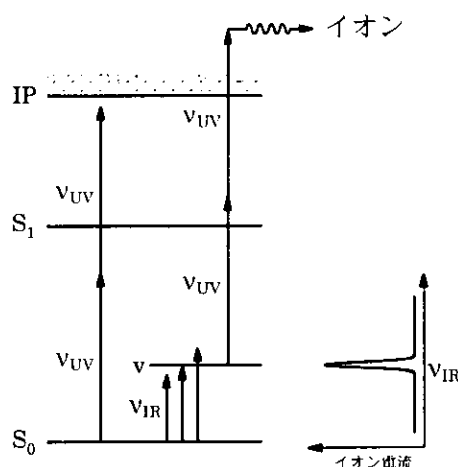


図2.4 NID-IR分光法の原理

この方法では紫外レーザーの波長と強度を調節することにより振動励起分子の選択的イオン化を実現する。そのための一つの方法は、紫外レーザーをイオン化ポテンシャルの1/2よりもわずかに小さいエネルギーに固定するということである(図2.4)。この条件では零振動準位の分子は紫外レーザー2光子ではイオン化されない。しかし、振動励起された状態からだと紫外レーザー2光子を吸収することによりイオン化ポテンシャルを越えることができるので、イオンが観測される。従って、イオン量をモニターしながら赤外レーザーを波長掃引すると、赤外吸収があったときのみイオン量の増大が観測されるのである。この方法ではゼロ・バックグラウンドなので、弱い振動遷移もバックグラウンドに埋もれてしまうということはなく、非常に高感度であることが特徴である。また、イオンの検出感度を上げることにより、振動スペクトルの感度向上を図ることができる。またIRLAPS(2.2.2参照)の欠点であった適用できる系の範囲についても、イオン化を用いるということでもかなり改善されたと言える。もちろんこの方法が万能であるということではなく、適用が難しい系もいくつか見つっている。これについては第4章で述べる。NID-IR分光法ではイオン化を用いているので、質量選別を併用す

ることができ、原理的には異性体でなければ特定の化学種の振動スペクトルを測定することが可能である。ただし、クラスターでは振動励起による解離の問題があり、サイズを特定したクラスターの振動スペクトルの測定は難しい。現在のところ、クラスターの振動分光にはIR-dip分光法かあるいは次節に述べるIR-UV多重共鳴分光法が適している。

我々はこの方法をフェノール及びカテコールモノマーに適用し、高振動状態の観測を試みた。

2.3.2 IR-UV多重共鳴分光法

基本的にはIR-dip分光法と同様であるが、レーザーを3本以上用いている点でIR-dip分光法と区別した。方法論的には系に特化したものであるので、まずそのことに触れなくてはならない。第1章で述べたように、目的はフェノール・アンモニアクラスターを電子励起したときに生成する反応生成物の振動スペクトルを測定することである。そこで、2本の紫外レーザーと赤外レーザーを用いる分光法を着想した(図2.5)。

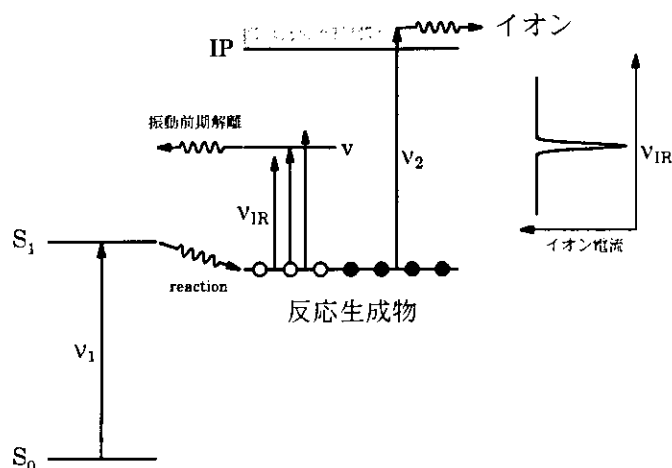


図2.5 電子励起状態からの反応生成物の振動分光の原理

まず、第1の紫外レーザー ν_1 で特定のサイズのフェノール・アンモニアクラスターが S_1 に励起される。ここで化学反応が起こり反応生成物が生じる。これに赤外レーザーを照射する。反応生成物を第2の紫外レーザー ν_2 でイオン化し質量選別して検出する。赤外レーザーを波長掃引し振動遷移が起こると、振動励起された反応生成物は振動前期解離するので、反応生成物のポピュレーションが減少する。従って、 ν_2 によって生成するイオン量が減少する。つまり、反応生成物の赤外吸収をイオンディップスペクトルとして測定できる。この方法は本質的にはIR-dip分光法であるが、測定対象を紫外レーザーによって生成させる点が異なっている。

第 3 章

実験法

3.1 レーザー装置

紫外・赤外多重共鳴分光を行うためには複数台の波長可変紫外レーザー及び波長可変赤外レーザーが必要である。まず、いずれの場合も非線形結晶を用いて発生させているので、これについて概略を述べる。次に、具体的なレーザー装置のセットアップについて述べる。

3.1.1 非線形媒質による波長変換の原理

3.1.1-(1) 非線形効果

電場中の誘電体には分極（誘起双極子）が生じる。いま電場ベクトルを $\mathbf{E} = (E_1, E_2, E_3)$ とすると、分極 $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ は

$$P_i = \epsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (3.1)$$

と表せる。ただし Einstein の規約が適用されている。 ϵ_0 は真空の誘電率、 χ は誘電感受率テンソルと呼ばれる量で $\chi^{(n)}$ は $n+1$ 階のテンソルである。特に $\chi_{ij}^{(1)}$ は線形感受率テンソルと呼ばれ、等方的な誘電体の場合スカラー量になる。 $n \geq 2$ の $\chi^{(n)}$ は非線形感受率テンソルと呼ばれ、様々な非線形現象の原因になっている。

透明な媒質に光が作用すると、分極が生じこれが双極子放射する。このとき放射される光の周波数は分極の周波数に等しい。分極が電場の 1 次に比例する場合は、放出される光の周波数と入射する光の周波数は等しい（ただし位相はずれる）。しかし、2 次以上の項が無視できなくなると、入射光とは異なる周波数の光が放出される。

いま、2 色の光が透明媒質に入射された場合を考える。z-軸方向に振動する電場を

$$E(t) = \frac{1}{2} \left(E_1 e^{i\omega_1 t} + E_1^* e^{-i\omega_1 t} \right) + \frac{1}{2} \left(E_2 e^{i\omega_2 t} + E_2^* e^{-i\omega_2 t} \right) \quad (3.2)$$

と表す。ただし $\omega_1 \geq \omega_2$ とする。(3.1) 式の 2 次の項だけ考えると

$$\begin{aligned} P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k = \epsilon_0 \chi_{izz}^{(2)} [E(t)]^2 = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi_{izz}^{(2)} \left[E_1^2 \exp(i2\omega_1 t) + E_2^2 \exp(i2\omega_2 t) \right. \\ \left. + E_1 E_2 \exp[i(\omega_1 + \omega_2)t] + E_1 E_2^* \exp[i(\omega_1 - \omega_2)t] + c.c. \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで c.c. は前項の複素共役を表す。 $2\omega_1, 2\omega_2$ は倍波発生、 $\omega_1 + \omega_2$ は和周波発生、 $\omega_1 - \omega_2$ は差周波発生を表す。3 次の項を考えると、 $3\omega_1, 3\omega_2, 2\omega_1 \pm \omega_2, 2\omega_2 \pm \omega_1$, などの過程も加わる。

非線形感受率の大きな媒質を非線形媒質というが、非線形媒質に光を入射すれば常に上述のような非線形現象が起こるとは限らない。まず、以下に述べる位相整合条件を満足しなくてはならない。簡単のために 1 色の倍波発生について考える。非線形媒質に平面波 $E \exp i(\omega x - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ が入射したとする (図 3.1)。

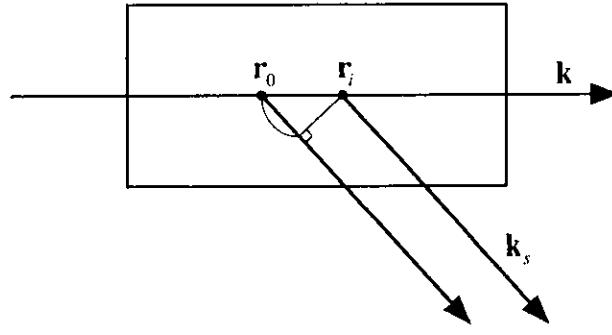


図3.1 非線形媒質による倍波発生

i-番目の位置の2次の分極を

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{\dots}^{(2)} E^2 \exp[i(2\omega t - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)] \quad (3.4)$$

で表す。発生する2倍波の波数ベクトルを \mathbf{k}_s 、波数を $\omega_s = 2\omega$ とする。非線形媒質の代表点 \mathbf{r}_0 から発した光と \mathbf{r}_i から発した光には図3.1に示すように位相差がある。これを時間で表すと

$$t'_i = \frac{1}{c} \left[\frac{\mathbf{k}_s}{|\mathbf{k}_s|} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \right] = \frac{1}{\omega_s} \mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \quad (3.5)$$

と表せる。以上より観測される倍波の電場は

$$E_{obs} = E_s \sum_i \exp[i\{\omega_s(t + t'_i) - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i\}] \quad (3.6)$$

と表せる。(3.5)を代入すると

$$E_{obs} = E_s \exp[i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_0)] \sum_i \exp[i(\mathbf{k}_s - 2\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i] \quad (3.7)$$

が得られる。ここで非線形媒質の長さを L とすると

$$\sum_i \exp[i(\mathbf{k}_s - 2\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i] = \sum_{j=-N}^N \exp\left[i(\mathbf{k}_s - 2\mathbf{k}) \cdot \left(\mathbf{r}_0 + \frac{L}{2N+1} j \hat{\mathbf{k}}\right)\right] \quad (3.8)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{k}}$ は入射光方向の単位ベクトルである。和を実行すると

$$\begin{aligned} \sum_i \exp[i(\mathbf{k}_s - 2\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i] &= 1 + 2 \operatorname{Re} \left[e^{i\alpha} \frac{e^{iN\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1} \right] = 1 + 2 \operatorname{Re} \left[e^{i \frac{(N+1)\alpha}{2}} \frac{\sin(N\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)} \right] \\ &= \frac{\sin(N+1/2)\alpha}{\sin \alpha/2} = 2D_N(\alpha) \end{aligned} \quad (3.9)$$

ただし

$$\alpha = \frac{L}{2N+1}(\mathbf{k}_s - 2\mathbf{k}) \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad (3.10)$$

である。横軸を α として $D_N(\alpha)$ のグラフを図3.2に示す。

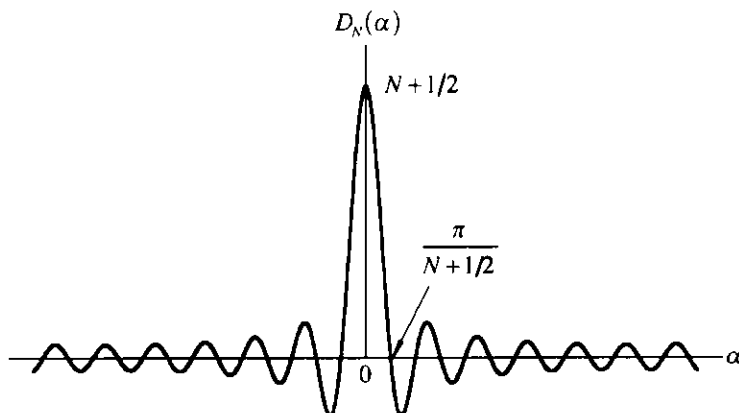


図3.2

(3.7)に(3.9)を代入すると

$$E_{obs} = 2E_s D_N(\alpha) \exp[i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_0)] \quad (3.11)$$

が得られる。図3.2から明らかなように、 E_{obs} は $\alpha = 0$ 即ち

$$\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k} \quad (3.12)$$

のとき大きな値をとる。(3.12)を位相整合条件という。これは光子の運動量保存則という見方もできる。この位相整合条件を満たしたとき顕著な倍波発生が観測される。

この結果を一般化して、2次の非線形効果を用いた波長変換、つまり非線形媒質中での3波混合を考える。非線形効果は次の位相整合条件を満たしたときに顕著に現れる。

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (3.13)$$

共線位相整合条件（スカラー位相整合条件）の場合、

$$k_3 = k_1 + k_2 \quad (3.14)$$

あるいは $k = \omega n/c$ より

$$\omega_3 n_3 = \omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 \quad (3.15)$$

が成立する。 n は屈折率である。等方性結晶で光学的に透明なエネルギー領域では、一般に短波長になるほど屈折率は高くなる（正常分散）ので(3.15)は決して満たされることはない。そこでこの問題を解決するために異方性結晶が用いられる。

3.1.1-(2) 一軸性結晶の性質

代表的な非線形結晶の多くは一軸性結晶なので、まずこれについて解説する。一軸性結晶には光学軸（Z-軸）と呼ばれる方向（定義は後述）が1つある（図3.3）。光学軸と入射光の波数ベクトルを含む平面を主平面という。偏光方向（電場ベクトルの振動方向）が主平面に垂直な光線を正常光（ordinary beam）という。これに対して主平面内に偏光方向をもつ光線を異常光（extraordinary beam）という。

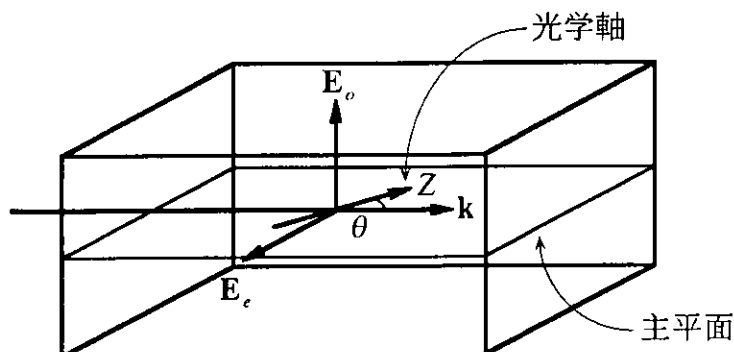


図3.3 主平面と正常光、異常光の関係

正常光の屈折率は光の伝搬方向には無関係であるが、異常光に対する屈折率は伝搬方向によって異なる値をとる。即ち、一般に異方性結晶の屈折率は光線の伝搬方向に依存する。正常光の屈折率 n_o と異常光の屈折率 n_e の差 $\Delta n = n_e - n_o$ を複屈折率という。複屈折率は波数ベクトルが光学軸に一致しているとき正常光と異常光の区別が付かなくなるので0になる。このように正常光・異常光の屈折率が等しくなる方向が光学軸であり、これが光学軸の定義である。また、波数ベクトルが光学軸に直交するとき、複屈折率の絶対値は最大になる。このときのそれぞれの屈折率を主値といい、 n_o および n_e で表す。異常光の屈折率は光学軸と波数ベクトルのなす角 θ （図3.3,3.4参照）の関数となり、次式で与えられる。

$$n^e(\theta) = n_o \left[\frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_o/n_e)^2 \tan^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

複屈折率が $\Delta n < 0$ （即ち $n_e < n_o$ ）の結晶を負結晶、 $\Delta n > 0$ （即ち $n_o < n_e$ ）を正結晶という。ちなみに、代表的な非線形結晶であるKDP (KH_2PO_4)、BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)、 LiNbO_3 は一軸性負結晶である。波数ベクトルに平行で大きさが屈折率に等しいベクトルを屈折率ベクトルという。全方向にわたっての屈折率ベクトルの先端の軌跡を屈折率ベクトル面という。一軸性結晶の場合、正常光及び異常光の屈折率は光学軸に対する方位角に依存しないので、正常光の屈折率ベクトル面は球面になる。これに対して、異常光では光学軸回りの回転楕円体となる。これらの主平面における断面を図3.4に示す。

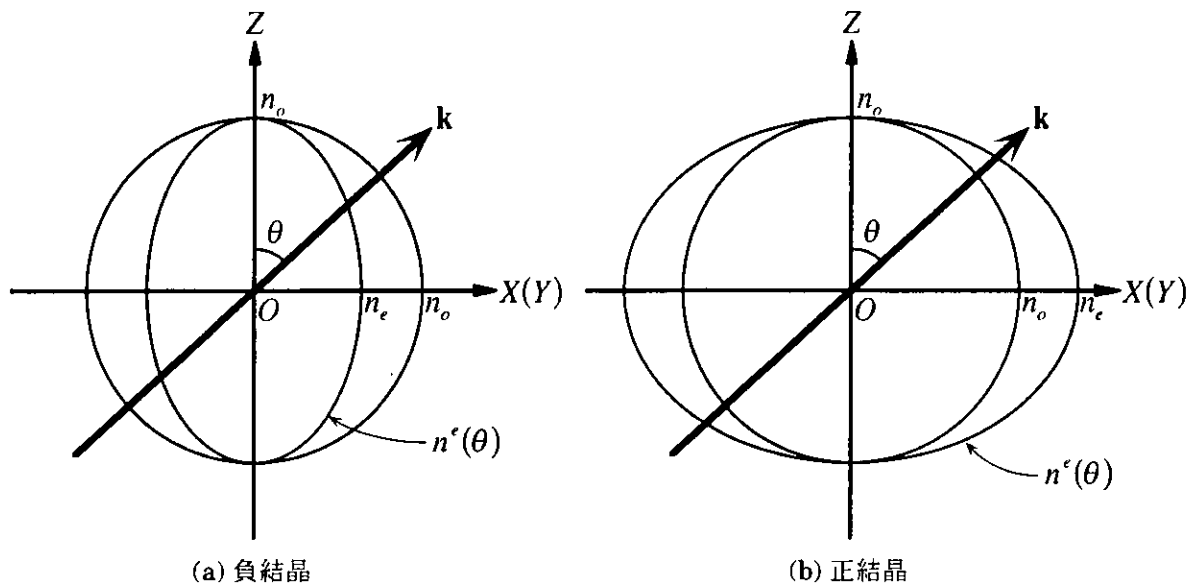


図3.4 屈折率ベクトル面の主平面における断面

実際に光線の進む方向はポインティングベクトルで与えられ、異方性結晶の場合、波数ベクトルと平行にならない。ポインティングベクトルは、波数ベクトルと屈折率ベクトル面との交点における接線に直交する（図3.5）。

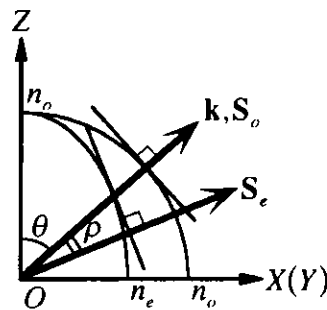


図3.5 ポインティングベクトルと波数ベクトル

正常光は屈折率ベクトル面が球面なので、ポインティングベクトルと波数ベクトルは平行になる。これに対して、異常光では波数ベクトルと接線が直交しないので、ポインティングベクトルと平行にならない。即ち、結晶の表面に対して垂直に入射しても、異常光は入射光とは異なる方向に進む。波数ベクトル \mathbf{k} と異常光のポインティングベクトル \mathbf{S}_e とのなす角 ρ を walk-off 角といい次式で与えられる。

$$\rho(\theta) = \pm \text{Tan}^{-1} \left[\left(n_o / n_e \right)^2 \tan \theta \right] \mp \theta \quad (3.17)$$

なお、負結晶に対しては上の符号を、正結晶に対しては下の符号をとる。異方性結晶を通すと異常光の walk-off のために像が 2 重にずれて見える。これを複屈折という。

3.1.1-(3) 一軸性結晶を用いた位相整合

上で述べたような異方性結晶の性質を上手く用いると位相整合条件(2)を成立させることができる。

いま、 $k_1 \leq k_2 < k_3$ を仮定する（一般性は崩れない）。位相整合条件を成立させ得るような configuration は

$$k_{o1} + k_{o2} = k_{e3} \quad (3.18a)$$

$$k_{e1} + k_{e2} = k_{o3} \quad (3.18b)$$

$$k_{o1} + k_{e2} = k_{e3}, \quad k_{e1} + k_{o2} = k_{o3} \quad (3.18c)$$

$$k_{e1} + k_{o2} = k_{o3}, \quad k_{o1} + k_{e2} = k_{e3} \quad (3.18d)$$

が全てである。長波長の2つの光 (ω_1, ω_2) がともに正常光あるいは異常光（つまり偏光方向が平行）である場合（(3.18a)及び(3.18b)）を Type-I の位相整合条件という。これに対して、正常光・異常光が異なる（偏光方向が直交する）場合（(3.18c)及び(3.18d)）を Type-II の位相整合条件という。これら全てを区別するのに長波長の方から順に正常光(o)・異常光(e)を並べて、(ooe), (eoo), (oeo), (eoe), (eoo), (oeo) と表したり、また、(3.18a)(3.18c)は負結晶で、(3.18b)(3.18d)は正結晶で実現できるので、それぞれ Type-I⁽⁻⁾, Type-I⁽⁺⁾, Type-II⁽⁻⁾, Type-II⁽⁺⁾ と表したりする。

Type-I⁽⁻⁾ を例にして実際にどのように位相整合条件を実現しているかを図3.6に示す。屈折率ベクトル面より、波数ベクトル面の方が議論しやすいので、 $\mathbf{k} = \omega \mathbf{m}/c$ を用いて変換する。条件(3.18a)は、 $k_{e3} \leq k_{o1} + k_{o2}$ が成立すれば、図3.6のように $k_{o1} + k_{o2} = k_{e3}$ を成立させ得る方向が存在する。このとき光学軸と波数ベクトルのなす角 θ_{PM} を位相整合角という。

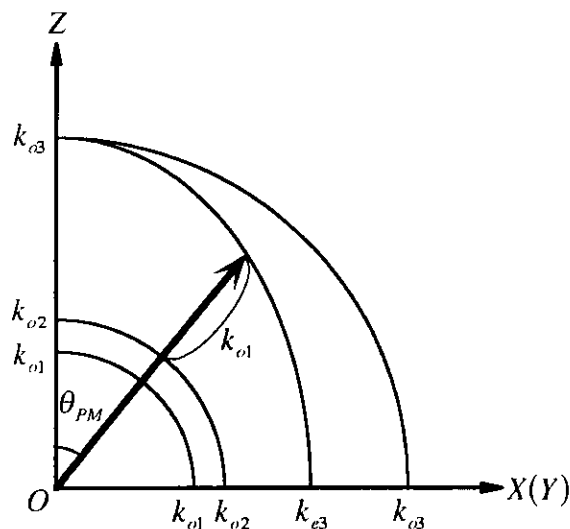


図3.6 Type-I⁽⁻⁾の位相整合条件

位相整合角は入射光の波長に依存する。従って入射光の波長を変えた場合、これに併せて入射光に対する結晶軸の角度を変える必要がある。一軸性負結晶であるLiNbO₃を用いた差周波発生を例に考えてみる。LiNbO₃の n_o 及び n_e の波長依存性を図3.7に示す。

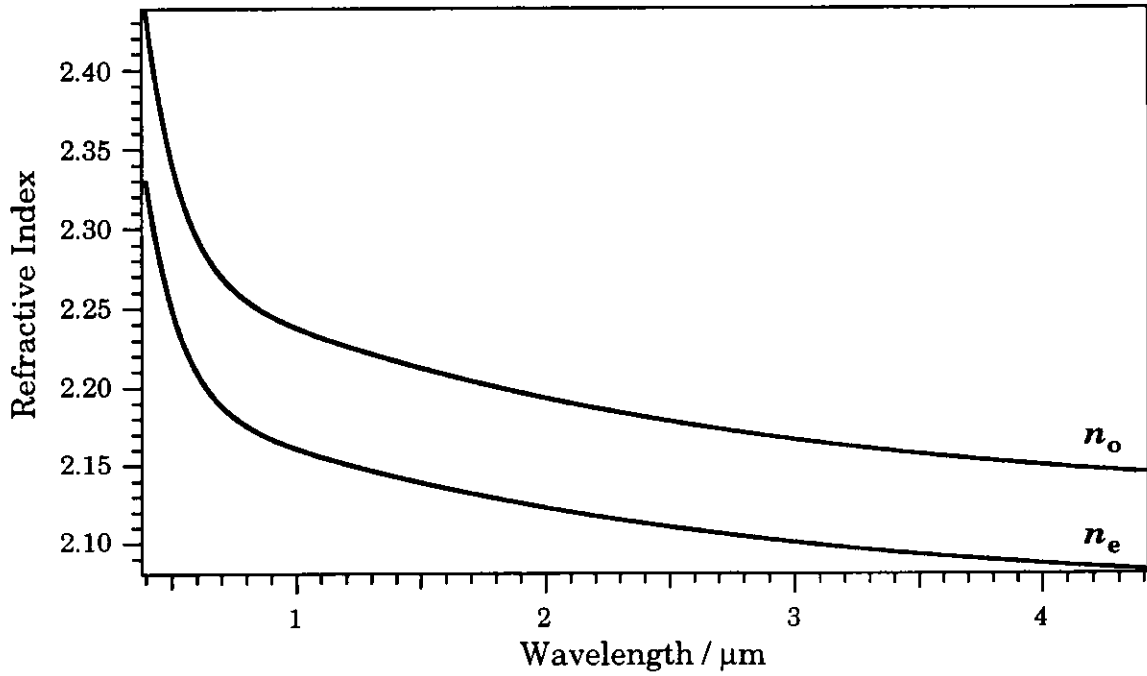


図3.7 LiNbO₃の屈折率の波長依存性

これは次式でフィッティングされる。波長は μm 単位である。

$$n_o^2 = 4.91300 + \frac{0.118717}{\lambda^2 - 0.045932} - 0.0278\lambda^2 \quad (3.19a)$$

$$n_e^2 = 4.57906 + \frac{0.099318}{\lambda^2 - 0.042286} - 0.0224\lambda^2 \quad (3.19b)$$

これをもとにType-I^(v)位相整合条件における波長 λ_2 に対する位相整合角を求めてみる。 $k \propto n/\lambda$ より

$$\frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1} + \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} = \frac{n^r(\lambda_3, \theta)}{\lambda_3}$$

これに(3.16)を代入すると

$$\frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1} + \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} = \frac{n_o(\lambda_3)}{\lambda_3} \left\{ \frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_o(\lambda_3)/n_e(\lambda_3))^2 \tan^2 \theta} \right\}^{1/2}$$

これを θ について解くと

$$\theta_{PM} = \text{Tan}^{-1} \left[\left\{ \frac{1 - \kappa}{(n_o(\lambda_3)/n_e(\lambda_3))^2 \kappa - 1} \right\}^{1/2} \right] \quad (3.20)$$

$$\left(\kappa = \left[\frac{\lambda_3}{n_o(\lambda_3)} \left(\frac{n_o(\lambda_1)}{\lambda_1} + \frac{n_o(\lambda_2)}{\lambda_2} \right) \right]^2 \right)$$

が得られる。 $\lambda_3=532\text{nm}$ を代入して $1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = 1/\lambda_3$ の条件の下で位相整合角を λ_2 に対してプロットすると図3.8が得られる(532-差周波発生)。

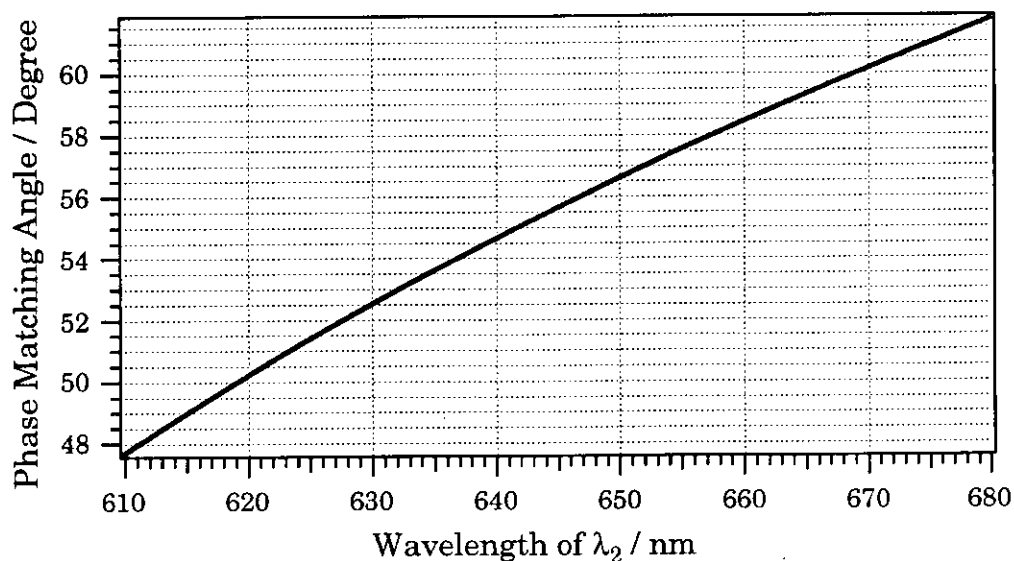


図3.8 LiNbO₃の532nm差周波発生におけるType-I⁽⁻⁾位相整合角

同様に $\lambda_2=1064\text{nm}$ を代入して位相整合角を λ_3 に対してプロットすると図3.9が得られる(1064-差周波発生)。

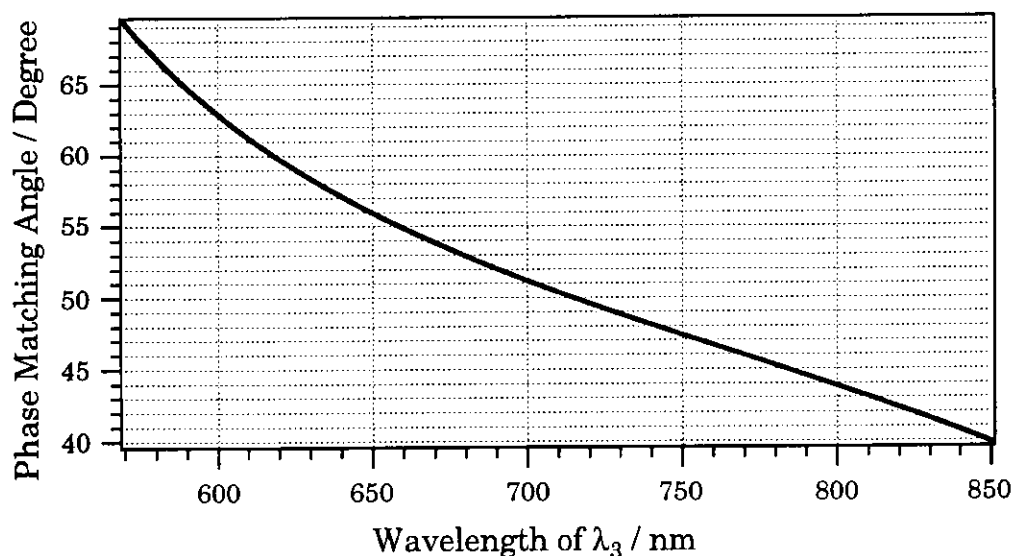


図3.9 LiNbO₃の1064nm差周波発生におけるType-I⁽⁻⁾位相整合角

次に一軸性負結晶AgGaS₂を用いた中赤外の差周波発生(Type-I⁽⁻⁾位相整合条件)について調べる。 $\lambda_3=1064\text{nm}$ として λ_2 を近赤外領域(1.16-1.8 μm)で波長掃引する。このとき λ_1 として中赤外12-2.6 μm が得られる。AgGaS₂の n_o 及び n_e の波長依存性を図3.10に示す。

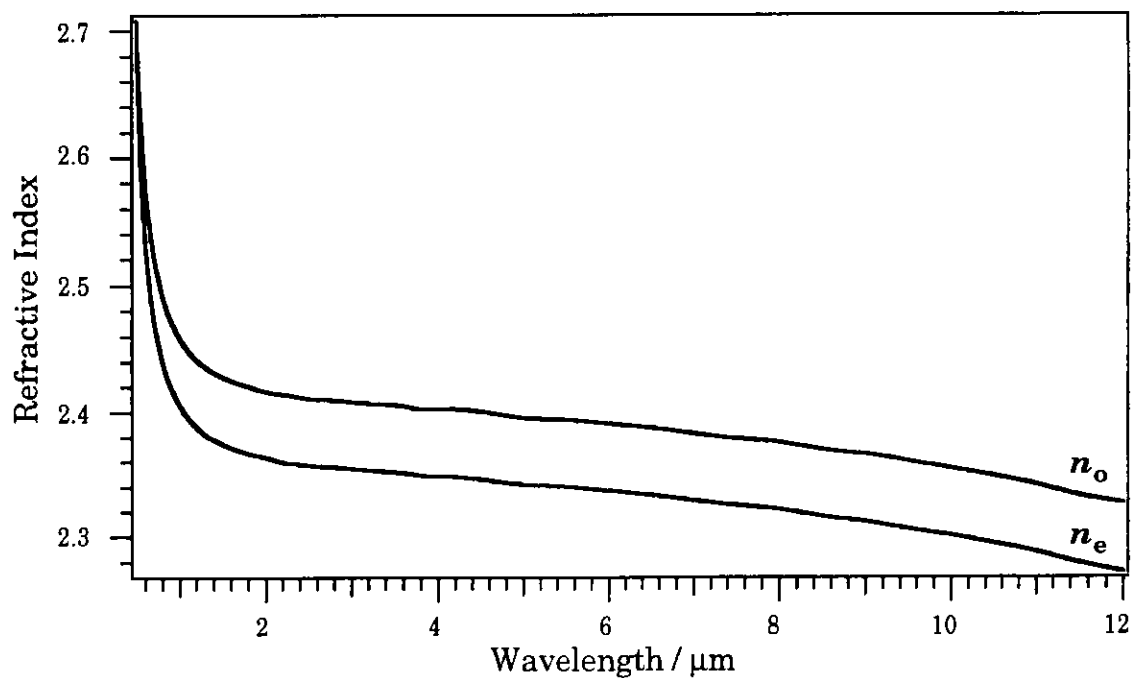


図3.10 AgGaS₂の屈折率の波長依存性

これは次式でフィッティングされる。

$$n_o^2 = 3.3970 + \frac{2.3982\lambda^2}{\lambda^2 - 0.09311} + \frac{2.1640\lambda^2}{\lambda^2 - 950.0} \quad (3.21a)$$

$$n_e^2 = 3.5873 + \frac{1.9533\lambda^2}{\lambda^2 - 0.11066} + \frac{2.3391\lambda^2}{\lambda^2 - 1030.7} \quad (3.21b)$$

(3.20)を用いて位相整合角を求め、これを λ_2 に対してプロットしたものを図3.11に示す。

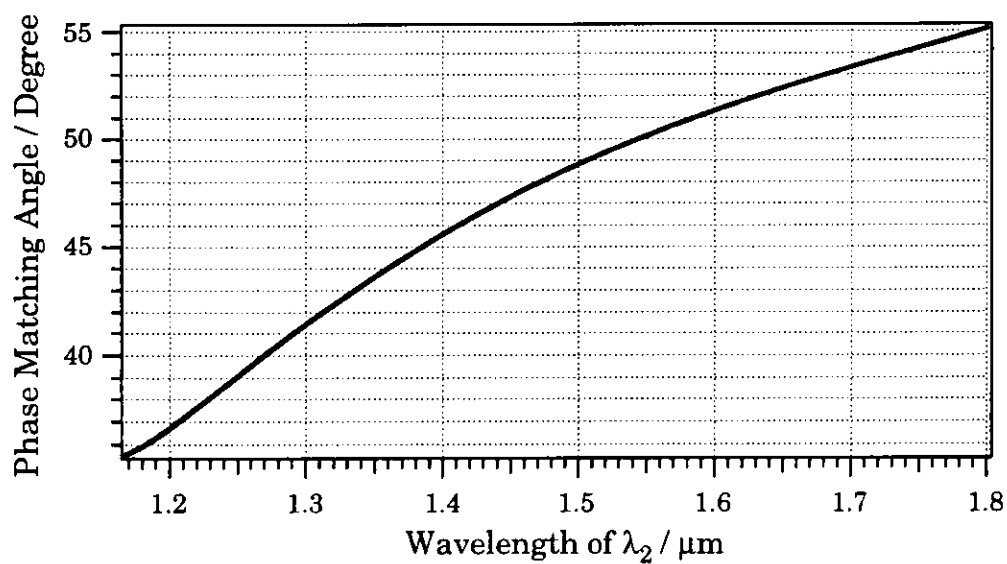


図3.11 AgGaS₂の1064nm差周波発生におけるType-I⁽⁺⁾位相整合角

次に光パラメトリック発振(OPO)について述べる。ナノ秒で一般的なBBOによる355nm励起のOPOについて考える。位相整合条件としてはType-I⁽¹⁾を用いることにする。つまり355nmが異常光でSignal光、Idler光が正常光になる。原理的には上述の差周波発生と同じである。まずBBOの屈折率波長依存性を図3.12に示す。フィッティング関数は(3.22)である。

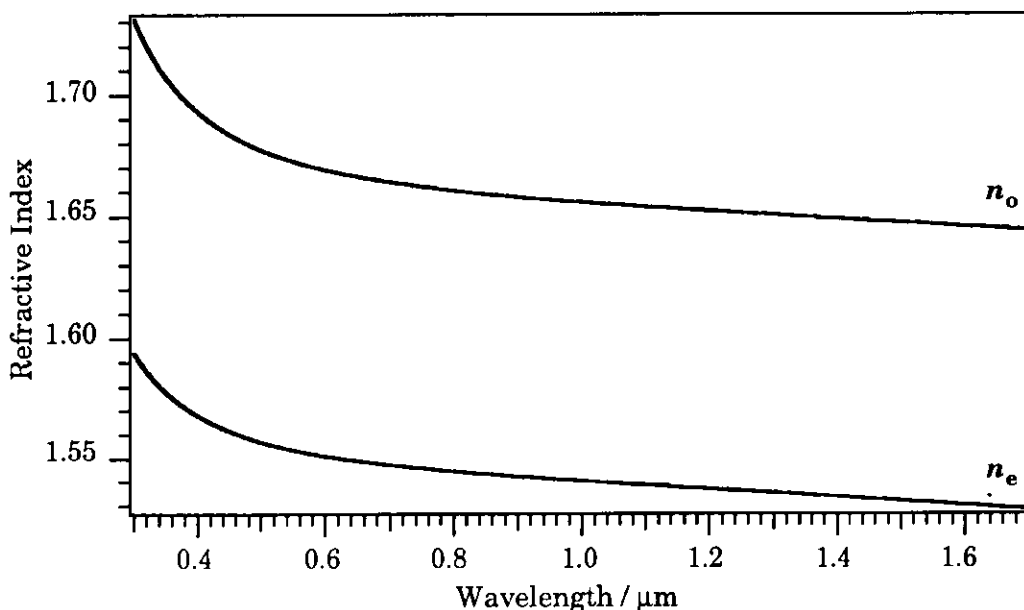


図3.12 BBOの屈折率の波長依存性

$$n_o^2 = 2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \quad (3.22a)$$

$$n_e^2 = 2.3757 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \quad (3.22b)$$

λ_1 がIdler光、 λ_2 がSignal光、 $\lambda_3 = 355\text{nm}$ である。(3.20)を用いて位相整合角を求め、これを λ_1 及び λ_2 に対してプロットしたものを図3.13に示す。

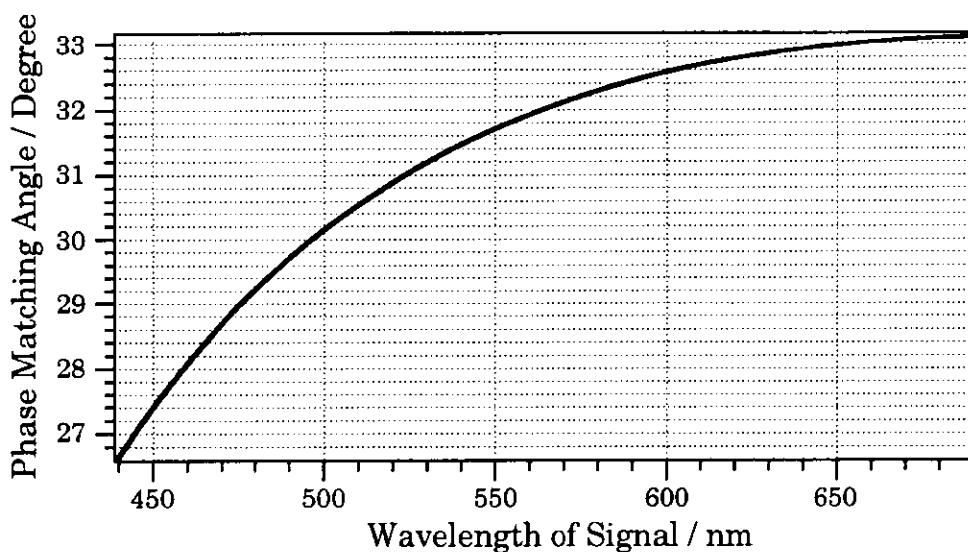


図3.13a BBOの355nmOPOにおけるSignal光に対するType-I⁽¹⁾位相整合角

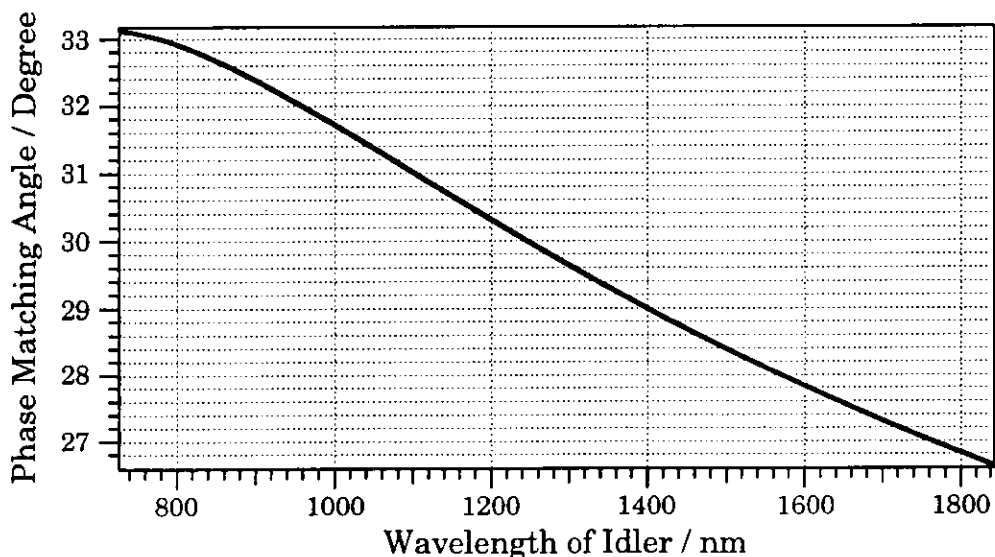


図3.13b BBOの355nmOPOにおけるIdler光に対するType-I⁽¹⁾位相整合角

3.1.1-(4) 二軸性結晶と位相整合

次に二軸性結晶について解説する。二軸性結晶はその名の通り光学軸が2つ存在する。従って二軸性結晶では正常光・異常光という用語は意味をなさず、屈折率の伝搬方向依存性は一軸性結晶に比べて遙かに複雑になる。まず、2つの光学軸で張られる平面（光学軸面）をXZ-平面にとる（図3.14）。Z-軸は2つの光学軸のなす角の二等分線上にとる。いま、XZ-平面内を進む光線を考える。偏光がXZ-平面に垂直（Y-軸に平行）である場合、屈折率は伝搬方向に依らず一定値 n_y をとり、軌跡は円になる。これに対し、偏光方向がXZ-平面内にある場合、屈折率は伝搬方向に依存し、 n_x から n_z まで変化し楕円を描く。従って、Z-軸と波数ベクトルのなす角を θ とすると、この方向に進み偏光方向がXZ-平面内にある光線の屈折率を $n^e(\theta)$ と表す（屈折率が伝搬方向に依存するので便宜的に異常光の e を付けて表す）と

$$n^e(\theta) = n_x \left[\frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_x/n_z)^2 \tan^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (3.23)$$

で与えられる。 $n_x < n_y < n_z$ の場合（図3.14(a)）、Z-軸とそれぞれの光学軸がなす角 V_z は

$$\sin V_z = \frac{n_z(n_y^2 - n_x^2)^{1/2}}{n_y(n_z^2 - n_x^2)^{1/2}} \quad (3.24)$$

で与えられる。また、2つの光学軸のなす角は $2V_z$ で与えられる。一方、 $n_z < n_y < n_x$ の場合（図3.14(b)）には

$$\cos V_z = \frac{n_x(n_y^2 - n_z^2)^{1/2}}{n_y(n_x^2 - n_z^2)^{1/2}} \quad (3.25)$$

で与えられる。

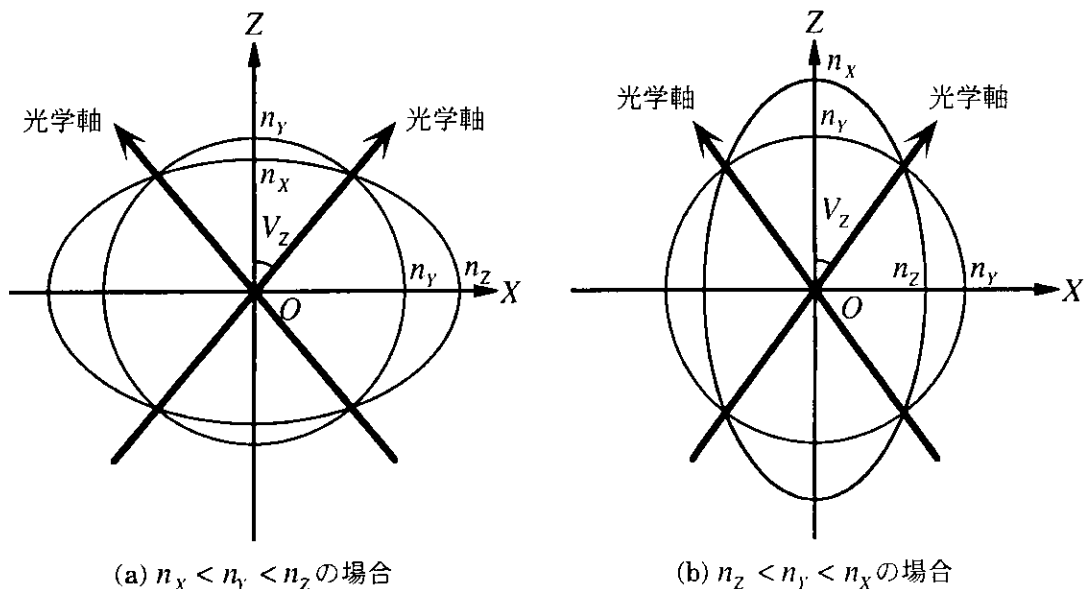


図3.14 XZ-平面における屈折率変化

2つの光学軸のなす角の二等分線、つまりZ軸上に n_{\min} (n_x, n_y, n_z の内の最小のもの) がくる結晶を正結晶、 n_{\max} (n_x, n_y, n_z の内の最大のもの) がくる結晶を負結晶という。従って、図3.14(a)は正結晶、図3.14(b)は負結晶である。

他の平面、例えばXY-平面内を伝搬する光線の場合には、偏光方向がXY-平面に垂直な場合は伝搬方向に関係なく屈折率は一定値 n_z をとる。また、偏光方向がXY-平面内にある場合は屈折率は n_y から n_x まで変化する。YZ-平面でも同様である (図3.15)。

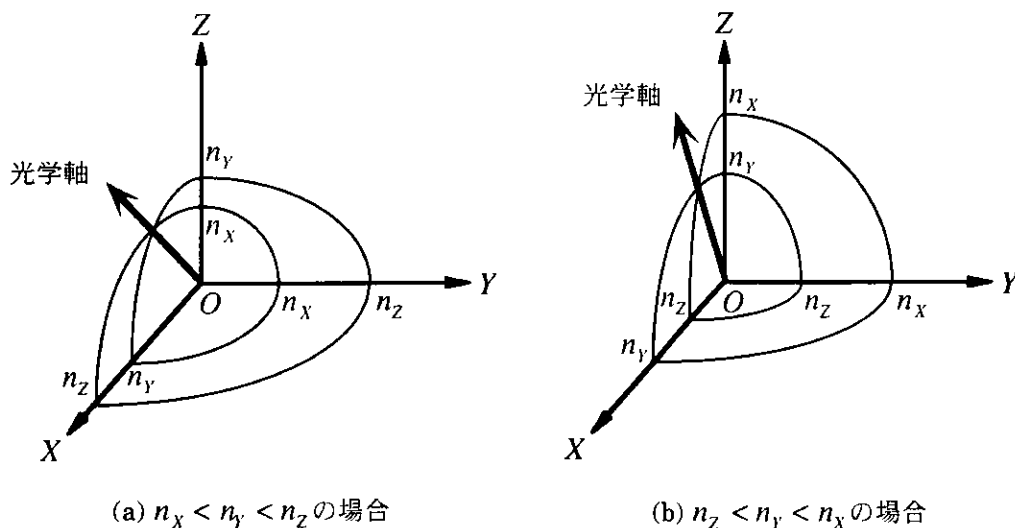


図3.15 屈折率の伝搬方向依存性

二軸性結晶ではそれぞれの面内でType-IやType-IIに対応する位相整合条件がある。KTA (KTiOAsO_4)及びKTP (KTiOPO_4)における532-差周波発生を例に位相整合角を調べてみよう。KTAは0.35-5.3 μm で透明な二軸性正結晶である (図3.14(a)及び図3.15(a))。屈折率は20 $^{\circ}\text{C}$ において

$$n_x^2 = 3.1533 + \frac{0.04029}{\lambda^2 - 0.04932} - 0.01320\lambda^2 \quad (3.26a)$$

$$n_y^2 = 3.1775 + \frac{0.04353}{\lambda^2 - 0.05640} - 0.01444\lambda^2 \quad (3.26b)$$

$$n_z^2 = 3.4487 + \frac{0.06334}{\lambda^2 - 0.05887} - 0.01646\lambda^2 \quad (3.26c)$$

でフィッティングされる。ただし λ は波長で μm 単位である。YZ-平面における(oeo)のType-II位相整合を考えよう。610-680nmの色素レーザーだけがYZ-平面内に偏光方向をもち、赤外及び532nmの偏光はYZ-平面に垂直である。波数ベクトル面のYZ-平面における断面を図3.16に示す。

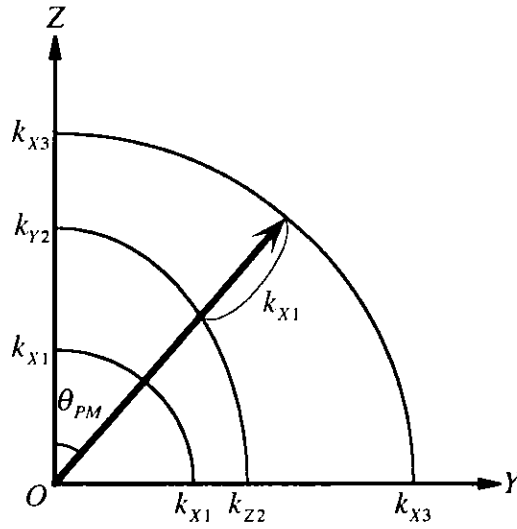


図3.16 YZ-平面における位相整合角

位相整合条件は

$$\frac{n_z(\lambda_1)}{\lambda_1} + \frac{n^e(\lambda_2, \theta)}{\lambda_2} = \frac{n_z(\lambda_3)}{\lambda_3}$$

これに(3.23)を代入して θ について解くと

$$\theta_{PM} = \text{Tan}^{-1} \left[\left\{ \frac{1 - \kappa}{\left(\frac{n_y(\lambda_2)}{n_z(\lambda_2)} \right)^2 \kappa - 1} \right\}^{1/2} \right] \quad (3.27)$$

$$\left(\kappa = \left[\frac{\lambda_2}{n_y(\lambda_2)} \left(\frac{n_x(\lambda_3)}{\lambda_3} - \frac{n_x(\lambda_1)}{\lambda_1} \right) \right]^2 \right)$$

が得られる。 $\lambda_3=532\text{nm}$ を代入して $1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 = 1/\lambda_3$ の条件の下で位相整合角を λ_2 に対してプロットすると図3.17が得られる。

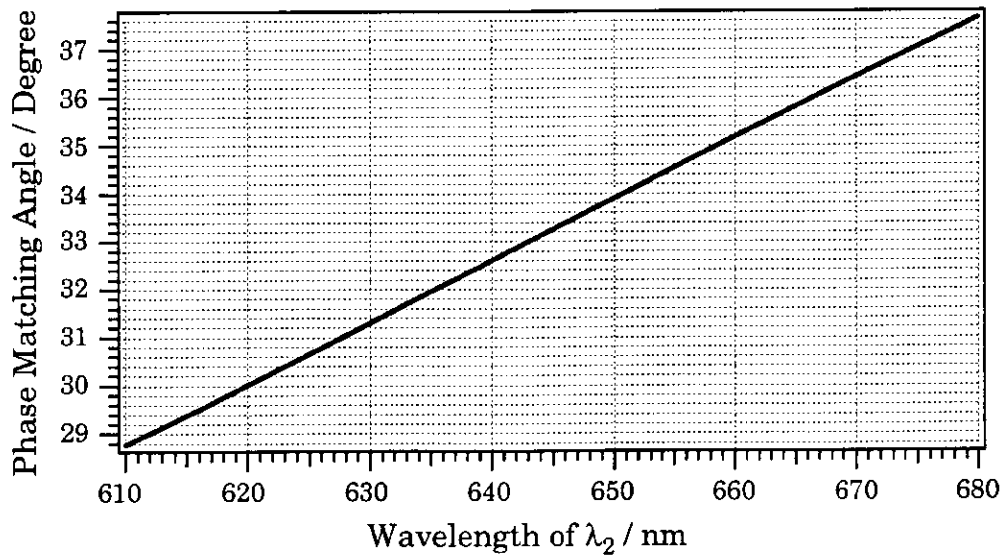


図3.17 KTAのYZ-平面532nm差周波発生におけるType-II(oeo)位相整合角

KTPもKTA同様、二軸性正結晶であり、透明な領域は0.35-4.5 μ mである。熔融成長させたKTPの屈折率は20 $^{\circ}$ Cで

$$n_x^2 = 3.0065 + \frac{0.03901}{\lambda^2 - 0.04251} - 0.01327\lambda^2 \quad (3.28a)$$

$$n_y^2 = 3.0333 + \frac{0.04154}{\lambda^2 - 0.04547} - 0.01408\lambda^2 \quad (3.28b)$$

$$n_z^2 = 3.3134 + \frac{0.05694}{\lambda^2 - 0.05658} - 0.01682\lambda^2 \quad (3.28c)$$

でフィッティングされる。KTAと同様にYZ-平面における532-差周波発生の際のType-II(oeo)位相整合角を λ_2 に対してプロットすると図3.18が得られる。

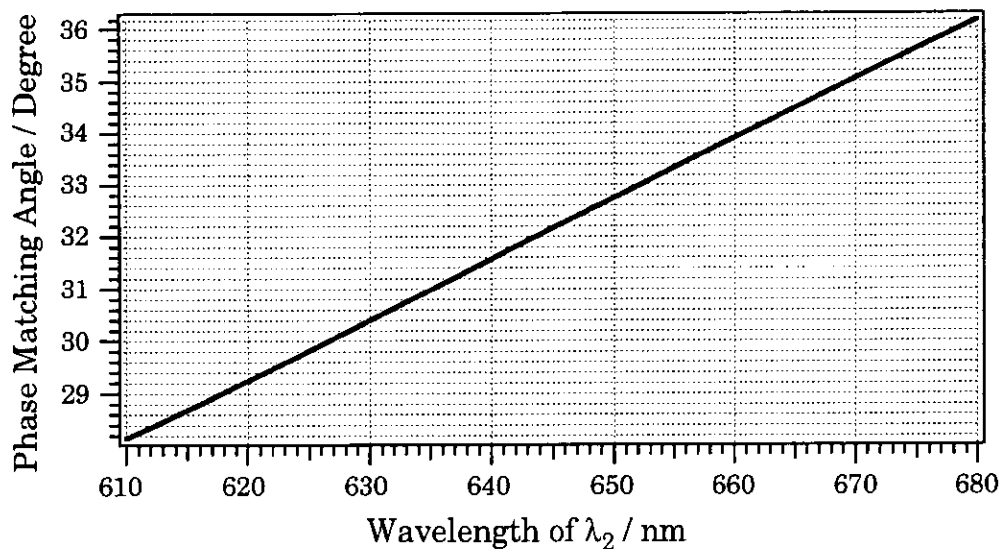


図3.18 KTPのYZ-平面532nm差周波発生におけるType-II(oeo)位相整合角

最後に代表的な異方性非線形結晶の性質を列挙する。

表3.1 代表的な非線形結晶のタイプ、透明領域及び破損閾値

名称	化学式	タイプ	透明領域(μm)	破損閾値(10^{-12} Wm^{-2})
AgGaS ₂	AgGaS ₂	negative uniaxial	0.47 - 13	0.35 (1.064 μm 12ns)
BBO	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	negative uniaxial	0.189 - 3.5	135 (1.064 μm 1ns)
CDA	CsH ₂ AsO ₄	negative uniaxial	0.26 - 1.43	3.5 (1.064 μm 10ns)
CD*A	CsD ₂ AsO ₄	negative uniaxial	0.27 - 1.66	>2.6 (1.064 μm 12ns)
KDP	KH ₂ PO ₄	negative uniaxial	0.174 - 1.57	50 (1.064 μm 1ns)
KD*P	KD ₂ PO ₄	negative uniaxial	0.2 - 2.1	60 (1.064 μm 1ns)
KTA	KTiOAsO ₄	positive biaxial	0.35 - 5.3	>12 (1.064 μm 8ns)
KTP	KTiOPO ₄	positive biaxial	0.35 - 4.5	9-10 (1.064 μm 10ns)
LBO	LiB ₃ O ₅	negative biaxial	0.155 - 3.2	>9 (1.064 μm 9ns)
LiIO ₃	LiIO ₃	negative uniaxial	0.28 - 6	1.2 (1.064 μm 10ns)
LiNbO ₃	LiNbO ₃	negative uniaxial	0.4 - 5.5	3.0 (1.064 μm 10ns)
MgO:LiNbO ₃	MgO:LiNbO ₃	negative uniaxial	0.4 - 5	6.1 (1.064 μm 20ns)

3.1.2 レーザー装置のセットアップ

レーザーは紫外光発生部と赤外光発生部に分かれる。さらにこれらを同期させる必要がある。

3.1.2-(1) 紫外レーザー

Nd³⁺:YAGレーザー(Spectra-Physics GCR170)の3倍波(縦偏光)を用い色素レーザー(Lumonics HD500)を励起した。色素にはCoumarin540Aを用い、530~590nmの可視光(縦偏光)を発生させた。これをKDP結晶に入射しType-I⁽¹⁾の位相整合条件で倍波発生(Second Harmonic Generation: SHG)により紫外光(横偏光)に変換した。色素レーザーの波長掃引とともにKDP結晶の位相整合角を最適化しなければならないが、これにはAUTOTRACKER-III(inrad)を用いている。この装置は、発生する倍波の一部をビーム・サンプラーで取り出し2つのフォトダイオードで検出し、常に両フォトダイオードに同じ強度で検出されるように結晶を回転する仕組みになっている。結晶を回転すると光軸がずれるので、これを補正するために結晶とは逆方向に回転するガラスブロック(コンペンセーター)を用いている。発生した紫外光は分散が大きいので、色素レーザーを結晶に入射する前にコンペンセーターを通過させるようになっている。発生した紫外光は変換前の可視光と混ざっているため、分散プリズムを4つ組み合わせたモノクロメーターを用いて紫外光だけを取り出した。レーザーの強度はNID-IR分光法においてはおよそ1mJ、電子遷移に共鳴させる場合は数 μJ である。

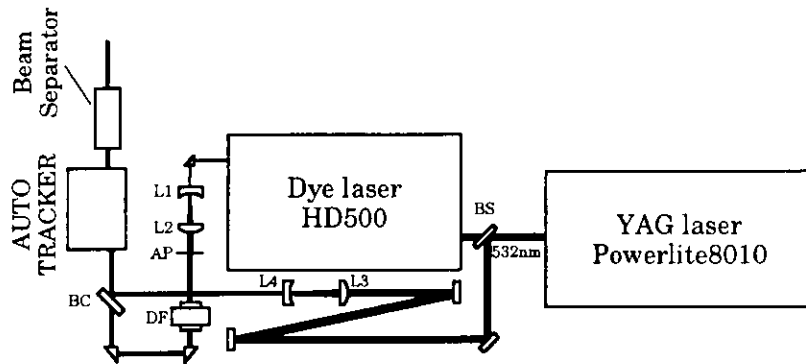
発生した紫外光は合成石英製のプリズム及びレンズ($f=+250\text{or}+300$)を用いて真空チャンバーに導入する。真空チャンバーの紫外導入側の窓には合成石英を用いる。

3.1.2-(2) 赤外レーザー

3 μm 領域はLiNdO₃を用いた532-差周波発生(Differential Frequency Generation: DFG)を用いている。近赤外領域で1.6 μm より長波長側では同じくLiNbO₃を用いた1064-DFGを用いた。1.6 μm より短

波長側では355nm励起のOPOレーザーを用いた。それぞれの発生原理の詳細については前節で述べた通りである。

図3.19に532-DFGのセットアップを示す。



- BS:10%反射532nm用ビームスプリッター、L1:f=-60シリンドリカルレンズ
- L2:f=+250シリンドリカルレンズ、L3:f=+250平凸レンズ、L4:f=-100平凹レンズ
- AP:5mmアパーチャー、DF:ダブルフレネルロム（偏光回転素子）
- BC:532nm反射600~730nm透過ビームコンバイナー（ダイクロイック・ミラー）

図3.19 532-DFGのセットアップ

10Hz&Injection-Seeder付きのNd³⁺:YAGレーザー(Continuum Powerlite8010)の532nm(300mJ) (縦偏光) の10%をビームスプリッターで反射し、残りの270mJを色素レーザー(Lumonics HD500)の励起に用いた。色素はDCM(610~680nm)を用いた。ピーク波長(642nm)での変換効率はおよそ30%程である。色素レーザーの出力(縦偏光)はシリンドリカルレンズで組んだテレスコープで拡大し、直径5mmのアパーチャーで強度が均一な部分を切り出す。その後、ダブルフレネルロムを用いて偏光方向を90°回転させ横偏光にする。色素レーザーを波長掃引するので、この場合λ/2板は適さない。一方、残りの532nmの光(縦偏光)はDelay-lineを通過させた後テレスコープでビーム径を縮小し(直径5mm)、色素レーザーのビーム径にそろえる。このテレスコープは実験的には非常に重要で、ビーム径をそろえるだけでなく、divergenceを微調整する役割もある。これについてはあとで詳しく述べる。このようにして得られた2つのビームをビームコンバイナーで同軸上に合わせる。ここで用いているビームコンバイナー(ダイクロイック・ミラー)は532nmを反射し、色素レーザーを透過するようになっている。同軸上に合わせたビームをコンペンセーター及びLiNdO₃(cutting angle: 56°)に入射する。位相整合角の最適化はAUTOTRACKER-II(inrad)を用いている。位相整合条件はType-I⁽¹⁾で、主平面内に532nmの偏光方向(電場ベクトル)がくるように(532nmが異常光になるように)、結晶を回転させなければならない。つまりこの場合、結晶は縦回しになる。発生する赤外光は横偏光である。これに関する詳細は前節で述べてある。発生した赤外をCaF₂製のビーム・サンプラーで取り出し、赤外用のフォトダイオードで検出して位相整合角の自動追尾を行うわけであるが、このときフォトダイオードに集光する必要がある。実は発生する赤外光のdivergenceの関係で、AUTOTRACKERに付属のレンズでは焦点距離が短すぎて、フォトダイオードの前で焦点を結んでしまう。このような状態ではフォトダイオード上の像が逆になってしまい、事実上負のfeedbackが掛かってしまうため自動追尾はできない。そのために532nmのテレスコープを微調整して少し拡散気味にすることで、発生する赤外光の焦点がフォトダイオード上にくるようにする。これによって極めて安定した自動追尾が可能になる。発生した赤外光を可視光(532nmおよび色素レーザー)と分離する必要があり、それぞれの波長を反射し赤外を透過するダイクロイック・ミラーを用いた。これはCaF₂

の基板上に多層誘電体膜を蒸着したものである。一般にCaF₂への蒸着は石英などに比べてかなり弱いので、あまり強力な可視光を入射すると反射膜がはがれてしまう。上述の様な実験条件ではYAGレーザーの出力(532nm)を400mJに上げててもダイクロイック・ミラーの損傷は認められなかった。これら2枚のダイクロイック・ミラーを用いても多少可視光の漏れがある。これを完全に除去するために、シリコン基板2枚をプリースター角に並べたものを用いる。このシリコン基板は可視光の完全除去以外に、反対側から入射する紫外光がダイクロイック・ミラーに入射しないようにするためにも役立つ。532-DFGによる赤外レーザーの分解能はほぼ色素レーザーだけで決まり(532nmはInjection-Seederが入っており線幅は0.003cm⁻¹) およそ0.05cm⁻¹である。赤外レーザーパワーの典型値は、YAGレーザーの出力(532nm)300mJ、色素レーザー642nmで0.6~0.7mJである。図3.20に532-DFGによる赤外レーザー強度のエネルギー特性を示す。両端でのパワーの減少は色素レーザーのパワー減少によるものである。また3490cm⁻¹付近に見られる著しいパワーの減少は、LiNdO₃のカラーセンターの赤外吸収によるもので、LiNdO₃を使用する以上は避けられない問題である。KTA(前節参照)などの別の差周波結晶を用いることが解決策として考えられるが、残念ながら未だ試みていない。カラーセンター吸収より高波数側に見られる鋭い構造は、空気中の水の赤外吸収によるものである。

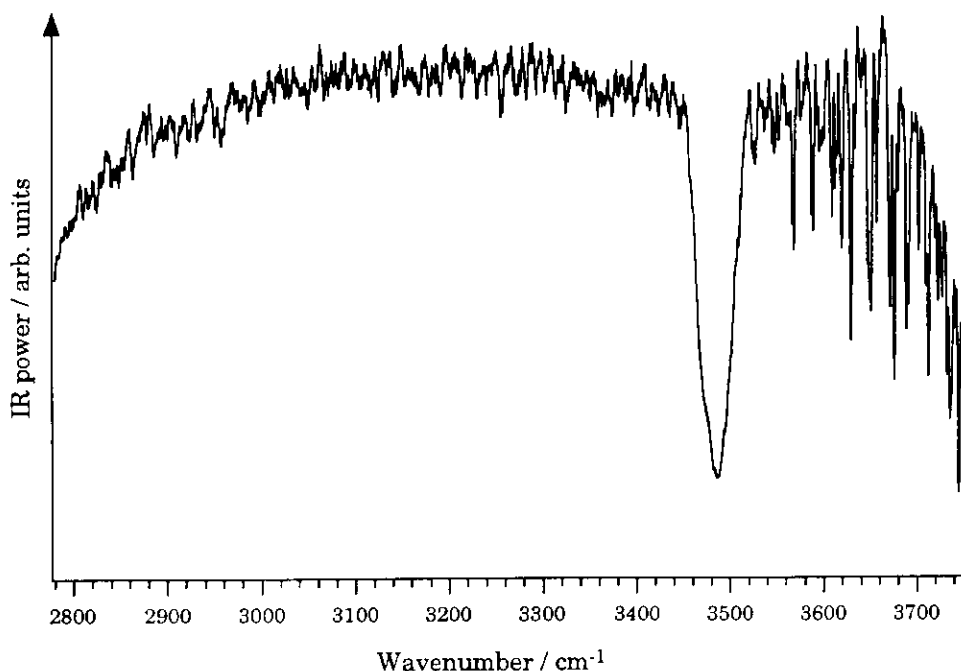
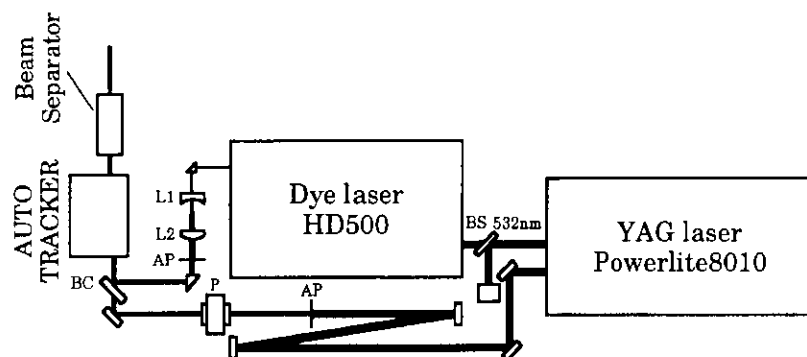


図3.20 532-DFGによる赤外レーザー強度の波数依存性

以上のようにして得られた赤外レーザーはアルミ蒸着ミラー及びCaF₂レンズ(f=+250or+300)を用いて真空チャンバーに導入する。真空チャンバーの赤外導入側の窓には無水合成石英或いはCaF₂を用いる。実際のアライメントには、HeNeレーザーのガイドを用いる。まず、赤外パワーメーターを用いて赤外レーザーのビーム上の2箇所にアイリスを挿入する。つまりこの2個のアイリスを結ぶ直線上に赤外レーザーが存在することになる。次にHeNeレーザーが2個のアイリスを通過するように調整すれば、赤外レーザーのビームラインをHeNeレーザーに置き換えることができるわけである。あとはHeNeレーザーをチャンバーに導入するようにアライメントを行えばよい。しかる後、HeNeレーザーを取り去れば、赤外レーザーのアライメントが完了する。

2.7μmよりも短波長側ではLiNdO₃を用いた1064-DFGを用いる。具体的な装置のセットアップを図3.21に示す。



L1:f=-60シンドリカルレンズ、L2:f=+250シンドリカルレンズ、

AP:5mmアパーチャー、P:1064nm用偏光子

BC:可視反射1064nm透過ビームコンバイナー（ダイクロイック・ミラー）

図3.21 1064-DFGのセットアップ

装置的には532-DFGと同様である。色素レーザーは270mJの532nmで励起した。このとき1064nmのパワーは360mJである。1064nm（横偏光）はDelay-lineを通過した後、直径5mmのアパーチャーで切り出し、1064nm用の偏光子を用いて横偏光成分のみを取り出す。1064nmはもともと横偏光なのでこのような操作は必要ないはずであるが、SHG結晶を通過したあとなので実際には偏光に乱れがあり、これを除去するために必要である。1064-DFGにおいて1064nmは横偏光成分しか寄与しないので、それ以外の偏光成分は単に結晶にダメージを与えるだけである。前節の表3.1にあるようにLiNdO₃の破壊閾値はそれほど高くない。従って、不必要な光は結晶に入射しないように心がけることが肝要である。偏光子を通過したあとの1064nmのパワーはおよそ25mJである。色素レーザーと1064nmをビームコンバイナーで同軸上に合わせてコンペンセーターおよびLiNdO₃に入射する。ビームコンバイナーは可視反射1064nm透過のダイクロイック・ミラーであり、色素レーザーの波長に合わせて適宜交換する必要がある。1064-DFGも532-DFGと同様Type-I⁽⁻⁾の位相整合条件を用いており、従ってこの場合最も短波長になる色素レーザーが異常光になる。色素レーザーは縦偏光であるから、結晶は縦回しになり、発生する赤外レーザーは横偏光になる。発生した赤外光には可視光と1064nmが混ざっているのをこれを除去しなければならないが、これには532-DFGと同様、可視光反射赤外透過及び1064nm反射赤外透過のダイクロイック・ミラーとシリコン基板2枚を用いている。発生する赤外レーザーの分解能はやはり色素レーザーで決まり、およそ0.05cm⁻¹である。赤外レーザーパワーの典型値は、それぞれの色素のピーク波長において2~4mJが得られる。短波長になるにつれて強度が増す。

赤外レーザーのチャンバーへのデリバリーは532-DFGの3μm帯の赤外レーザーと同様である。赤外レーザーのアライメントについては3μm帯と同様であるが、およそ1.6μmより短波長側ではセンサーカードを用いて直接肉眼でビームラインを確認することができる。従って、もちろんセンサーカードを用いてアライメントする事もできるが、センサーカードでは像がぼやける等の問題があるので、実際にはHeNeレーザーのガイドを用いる方が便利である。

図3.22に532-DFG及び1064-DFGに用いる色素とそれぞれの発振領域を示す。

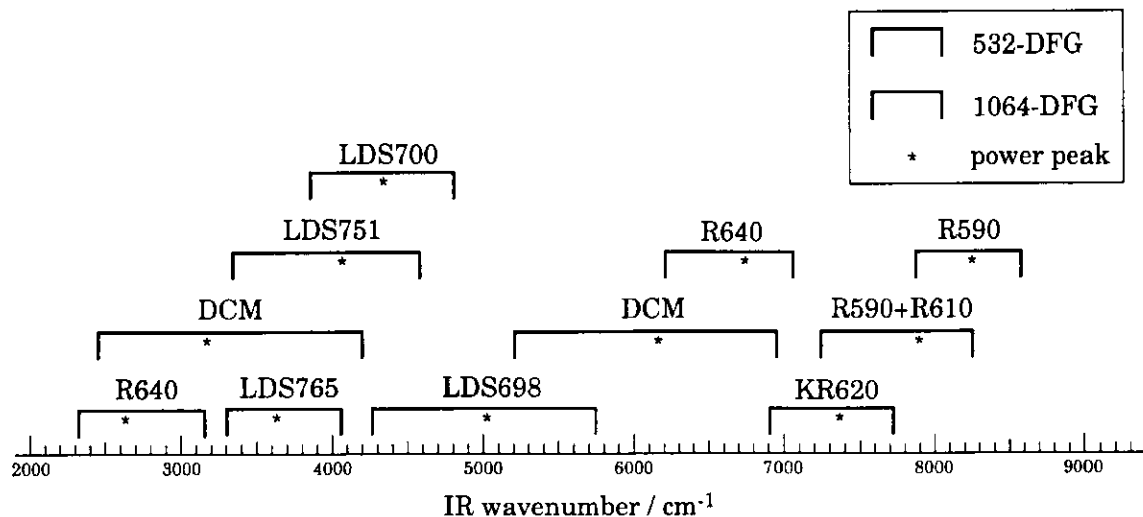


図3.22 532-DFG及び1064-DFGの色素と発振領域

差周波発生では図3.22からも明らかなようにおよそ8500cm⁻¹よりも短波長側の近赤外光を発生させることはできない。一方10000cm⁻¹より短波長ではExcimerレーザー(308nm)励起の色素(Styryl14(904~992nm), Styryl20(970~1036nm))を用いることができる。従って、この間の領域をカバーするために別の手段が必要である。また上述の近赤外の色素レーザーは非常に寿命が短く(1日くらいしかもたない)、また色素そのものがかなり高価であるためにあまり好ましいものではない。そのような意味においても、1μm領域の強力かつ安定した波長可変レーザーが必要となる。

そこで我々は355nm励起のBBO結晶のOPOレーザー(Spectra-Physics PRO250, MOPO-HF)を用いることにした。図3.23にOPOレーザーの概略を示す。

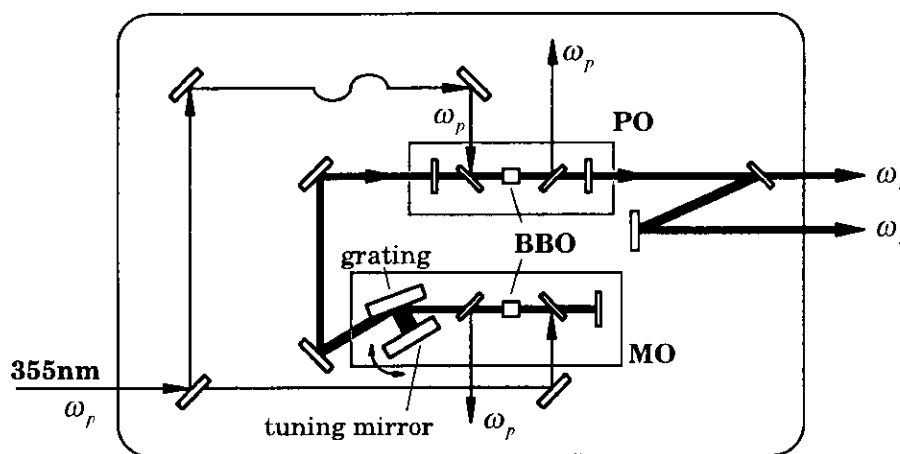


図3.23 OPOレーザーの概略図

まず、355nm(縦偏光)のポンプ光の一部がマスター・オシレーター(MO)に入射される。BBO結晶でブロードなOPOが起こり、この中から欲しい波長の光を回折格子で取り出す。位相整合条件はType-I¹⁾であるが、ここでは非共線位相整合条件を用いており、Signal光だけで共振器を組んでいる。355nmが異常光になるので結晶は縦回し、発生するSignal光は横偏光なので回折格子(チューニング・ミラー)は横回しになる。MOで発振した光をシード光としてパワー・オシレーター(PO)に導き、BBO結晶内で残りの355nmにより光パラメトリック増幅(Optical Parametric Amplification: OPA)する。この場合も結晶は縦回しである。発生したSignal光及びIdler光(いずれも横偏光)を分離す

るために、2枚の近赤外透過可視反射の誘電体多層膜ミラーを用いている。波長選択は回折格子によって行われるわけであるが、欲しい波長でOPO或いはOPAの効率が最大に、つまり位相整合条件が成立していなければならない。従って、波長掃引するためにはチューニング・ミラーと2個のBBO結晶を同時に動かさなくてはならない。この装置ではMO及びPOで発生するそれぞれのSignal光の強度をモニターしながら、2個のBBO結晶の角度を独立に最適化するフィードバック回路を用いている。また、355nmのアライメントがかなり微妙なので、励起するためのYAGレーザーには高度な安定性が要求される。この装置では、遠方でのビーム・ポインティングを常に一定にするビーム・ポイント・スタビライザー（ビーム・ポインティングをセンサーでモニターしながら355nmの最終段のハーモニック・セパレーターを piezo素子で制御する）、ビームのdivergencyを一定にするダイバージェンス・ロック（フラッシュ・ランプ電圧を制御する）を備えており、OPOレーザーの安定な発振が得られる。

発振領域はSignal:440~690nm, Idler:735~1800nmである。分解能は $<0.075\text{cm}^{-1}$ で、400mJの355nmで励起したときの出力パワーはSignalで40~70mJ、Idlerで10~40mJである。

3.1.2-(3) レーザーの同期

複数台のレーザーを使用する場合、当然ナノ秒のオーダーで同期をとらなくてはならない。通常、適当な高精度のパルス発生器を用いてYAGレーザーのQスイッチにトリガーをかければよいが、本研究では、紫外レーザーは20Hzで、赤外レーザーは10Hzで動作しているので、同期をとるには工夫が必要である。図3.24に実際に用いた同期回路の概略を示す。

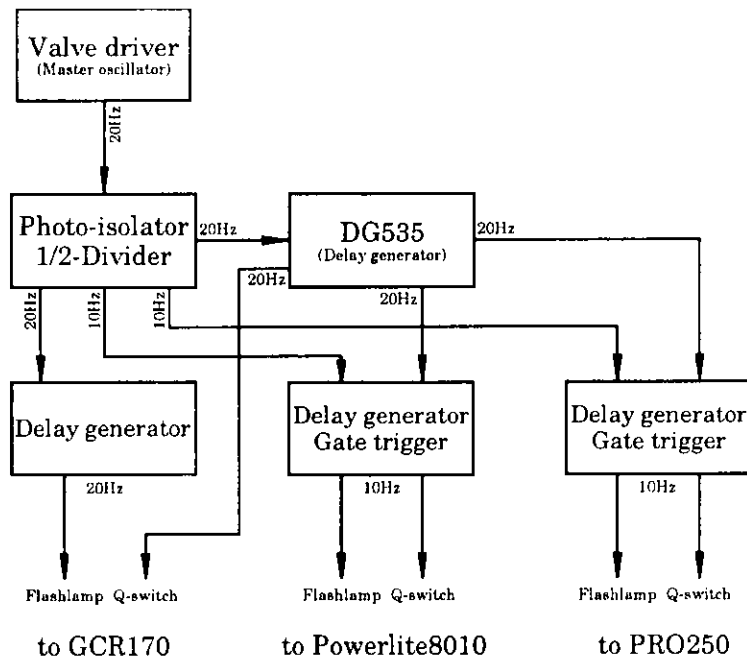


図3.24 YAGレーザーの同期回路

パルスバルブドライバーからパルスバルブに同期した20Hzの5V電流出力信号が出力される。この信号のパルスバルブに対する遅延時間は可変である（パルスバルブは固定）。これをフォトアイソレーターに入力し、フォトカプラーを駆動する。このような方式にしたのは、バルブドライバーとフォトアイソレーターが離れている場合でも安定した動作を確保するためである。フォトアイソレーターにはフリップ・フロップによる1/2分周回路が組み込まれており、20Hzと同時に10HzのTTL信号が出力される。まず20Hzの信号はディレイジェネレーターに入力され、適当な遅延時間（可変）の後、GCR170のフラッシュランプ外部トリガーに入力される。もう1つの20Hz信号は精密なディレイジェ

ネレーターであるDG535の外部トリガーに入力される。レーザーのタイミングはQ-スイッチで決まるので、全てのレーザーのQ-スイッチトリガーはDG535の精密なTTLパルスを用いる。DG535からの20Hz信号をGCR170のQ-スイッチ外部トリガーに入力する。GCR170のタイミングはあくまでもDG535からの信号で決まるわけであるが、フラッシュランプトリガーにも可変の遅延時間を付けているのは、フラッシュランプとQ-スイッチの間隔を変えることで、レーザーの出力を可変にするためである。他のYAGレーザーでも同様のことを行っている。Powerlite8010及びPRO250は10Hzで動作するので外部トリガー信号は20Hzから10Hzに落とさなければならない。フラッシュランプに関してはタイミングはさほどシビアではないので市販のTTL-IC（上述のフリップ・フロップ回路）で十分であるが、Q-スイッチに関しては同様の方法だとジッターが大きくなってしまう（TTL信号のビルドアップ・タイムが遅いため）。そのためにゲートトリガーを製作した（図3.24）。まずフォトアイソレーターから10Hz信号がゲートトリガーに入力される。この信号は可変の遅延時間の後、それぞれのYAGレーザーのフラッシュランプ外部トリガーに入力される。DG535からの20HzのQ-スイッチトリガー信号をゲートトリガーに入力し、フォトアイソレーターから10Hz信号が入ったときだけ、パルスをそれぞれのYAGレーザーのQ-スイッチ外部トリガーに出力するようになっている。つまり、10Hz信号をトリガーにして適当な間隔のゲートが開き、この間に入力された信号のみを出力する仕組みになっている。心臓部であるゲートには高速トランジスタ(2SC-3732)2個を用いている。実装を最適化することで±0.5nsのジッターまで押さえることができた。

タイミングチャートを図3.25に示す。

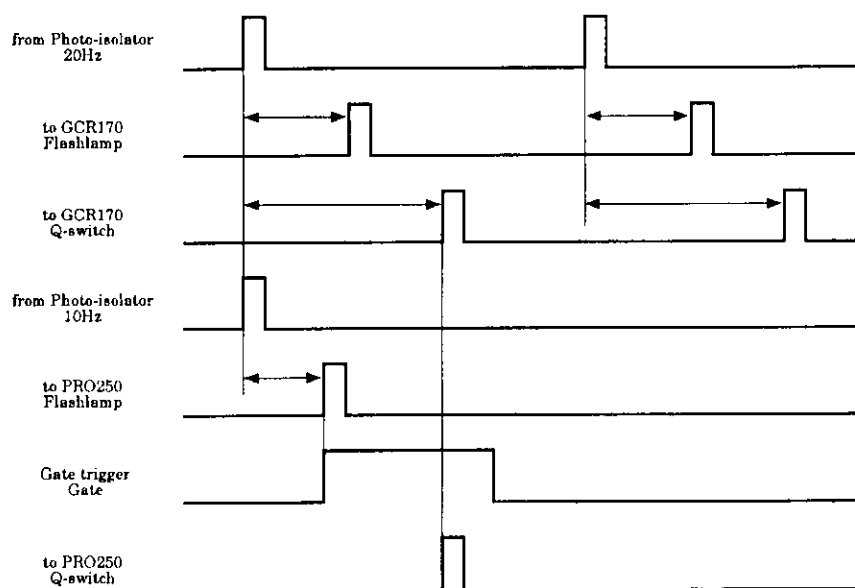


図3.25 レーザー同期のタイミングチャート

3.2 超音速ジェット及び超音速分子線

分子を極低温に冷却し「始状態の単色化」を図るために、またクラスターを生成するためにジェット冷却する必要がある。本節では、超音速ジェットの原理について述べ、実際の実験条件について解説する。

3.2.1 超音速ジェットの原理

図3.26に超音速ジェットの模式図を示す。無視できる速度をもった状態（よどみ状態）の気体（圧力 P_0 、温度 T_0 ）が、直径 D のオリフィスから背圧 P_b の真空中に噴出する場合を考える。

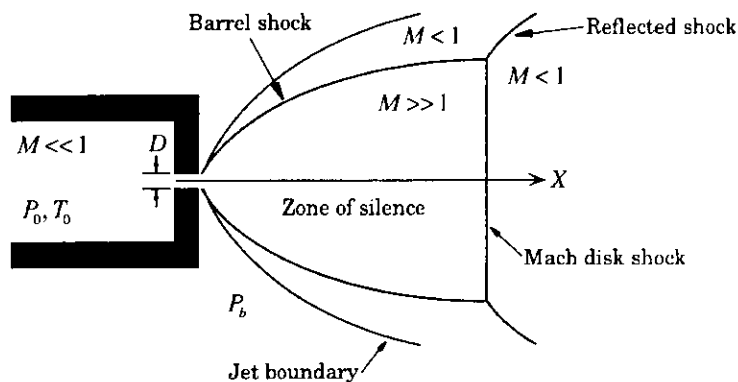


図3.26 超音速ジェットの模式図

よどみ状態での単位質量当たりのエンタルピーを h_0 とおくと、熱力学第一法則（エネルギー保存則）により

$$h_0 = h + \frac{1}{2}u^2 \quad (3.29)$$

が成立する。ここで h は真空中に噴射した後の単位質量当たりのエンタルピー、 u は流速である。理想気体では $dh = (C_p/W)dT$ が成立する（ C_p は定圧モル比熱、 W は分子量）から

$$u^2 = 2(h_0 - h) = \frac{2}{W} \int_T^{T_0} C_p dT \quad (3.30)$$

が成立する。 T は真空中に噴射した後の気体の温度である。この温度領域で C_p が一定であれば

$$u^2 = 2 \frac{C_p}{W} (T_0 - T) \quad (3.31)$$

が成立する。

次にマッハ数を定義する。これは流体中の音速 a と流速 u の比であり

$$M = \frac{u}{a} \quad (3.32)$$

で与えられる。 $M > 1$ を超音速状態、 $M < 1$ を亜音速状態という。 a は温度の関数で、理想気体では

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{W}} \quad (3.33)$$

で与えられる。ただし $\gamma = C_p/C_v$ である。 $C_p - C_v = R$ に注目すると

$$\begin{aligned} R = C_p - C_v &= \frac{Wa^2}{\gamma T} = \frac{C_v Wa^2}{C_p T} \\ \therefore \frac{C_p}{W} T &= \frac{C_v}{C_p - C_v} a^2 = \frac{1}{\gamma - 1} a^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

が得られる。これを(3.31)に代入すると

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{2}{\gamma - 1} (a_0^2 - a^2) \\ \therefore \frac{a_0^2}{a^2} &= 1 + \frac{\gamma - 1}{2} \left(\frac{u}{a}\right)^2 = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

(3.33)より $a_0^2/a^2 = T_0/T$ が成立するから

$$\frac{T}{T_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right]^{-1} \quad (3.36)$$

が得られる。Poissonの法則

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (3.37)$$

を用いれば(3.36)より

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (3.38)$$

が得られる。また密度に関しては $\rho \propto P/T$ であるから

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right]^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (3.39)$$

が成立する。図3.27に室温(20℃)の気体をジェット冷却した場合のマッハ数と温度の関係を示す。 γ は単原子分子の場合5/3、2原子分子(直線分子)の場合7/5、非直線分子の場合9/7を用いる。

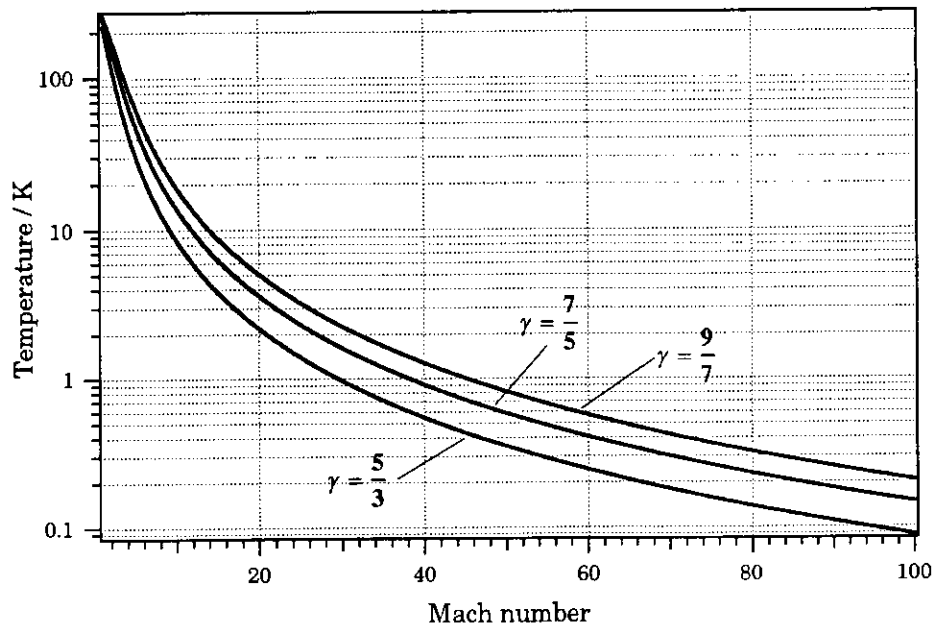


図3.27 マッハ数と温度の関係

この図から明らかなように、単原子分子($\gamma = 5/3$)の冷却効果が最も高いことが分かる。これは内部自由度がない(電子状態は除くとして)ためである。従って、多原子分子をジェット冷却するには希ガス(キャリアーガス)と混合しこれをジェット冷却する。つまり、希ガスを冷媒として用いわけである。このとき、ジェットの性質はキャリアーガスによって決まる。

次にジェット中の流速の変化について考える。いま、ある場所での密度、流速、断面積をそれぞれ ρ, u, A とおくと、どこでも単位時間当たりの流量は一定であるから

$$\rho u A = \text{const.} \quad (3.40)$$

が成立する。微分形式に書き換えると

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{dA}{A} = 0 \quad (3.41)$$

が得られる。1次元の非圧縮性流体のEuler方程式

$$u du + \frac{dP}{\rho} = 0 \quad (3.42)$$

及び弾性率と音速の関係 $dP/d\rho = a^2$ を用いると

$$u du = -\frac{dP}{\rho} = -\frac{dP}{d\rho} \frac{d\rho}{\rho} = -a^2 \frac{d\rho}{\rho} \quad (3.43)$$

が得られる。これに(3.41)を代入し(3.32)を用いると

$$u du = a^2 \left(\frac{du}{u} + \frac{dA}{A} \right)$$

$$\therefore \frac{du}{u} = \frac{1}{M^2 - 1} \frac{dA}{A} \quad (3.44)$$

が得られる。亜音速の場合、つまり $M < 1$ のとき、 dA/A の係数は負になるので、断面積が減少すると流速は増加する。一方、超音速の場合、つまり $M > 1$ のとき、 dA/A の係数は正になるので、断面積が増加すると流速も増加する。 $M = 1$ の場合は(3.43)より

$$\frac{du}{u} = -M^2 \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{d\rho}{\rho}$$

が成立するので、これを(3.41)に代入すると $dA/A = 0$ が得られる。つまり断面積の変化がないので $M = 1$ となる。これはオリフィス部分で実現され得る。以上の考察から、小孔を通じて自由空間に気体を噴出させれば超音速ジェットが得られることが分かる。

以上は断面積に対して流速がどのように変化するかを調べたわけであるが、では具体的にノズルからの距離に対してマッハ数がどのように変化するかについて述べる。計算及び実験によって

$$M = A \left(\frac{X}{D} \right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) / A \left(\frac{X}{D} \right)^{\gamma-1} \quad (3.45)$$

γ	A
$5/3$	3.26
$7/5$	3.65
$9/7$	3.96

の成立が知られている[1,2]。これを用いて実験条件を評価することができるが、それについては次節で述べる。

真空槽は実際には完全な真空ではないので、真空槽中に浮遊するガスと衝突することによって超音速ジェットは消滅する。超音速から亜音速に移る所で衝撃波が発生し(図3.26)、ジェットの軸方向をマッハディスク、垂直方向をバレルショックと呼ぶ。マッハディスクまでの距離 X_M は γ には依存せずオリフィスの直径 D に関係しており

$$\frac{X_M}{D} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (3.46)$$

で与えられる。多くの実験では $P_0/P_b = 10^8$ 程度となるので $X_M/D \approx 6700$ となる。例えば0.5mmのオリフィスを用いると $X_M \approx 335\text{cm}$ と見積もれる。従って、よほど低真空($\sim 1\text{Torr}$)でないとい図3.26の様なジェットは観測されない。

マッハ数 M のジェット中の質量 m の分子で、 X 軸方向の速度成分の分布は

$$f(u_x) = \left[\sqrt{\frac{m}{kT_0} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)} u_x \right]^3 \exp \left[- \left\{ \sqrt{\frac{m}{2kT_0} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)} u_x - \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M \right\}^2 \right] \quad (3.47)$$

で与えられる。室温(20°C)のHe($\gamma = 5/3$)の速度分布をそれぞれのマッハ数でプロットしたものを図3.28に示す。マッハ数の増加に伴い、速度分布が揃っていき様子が分かる。 $M = 50$ のときのピークの流速は $1746\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ である。

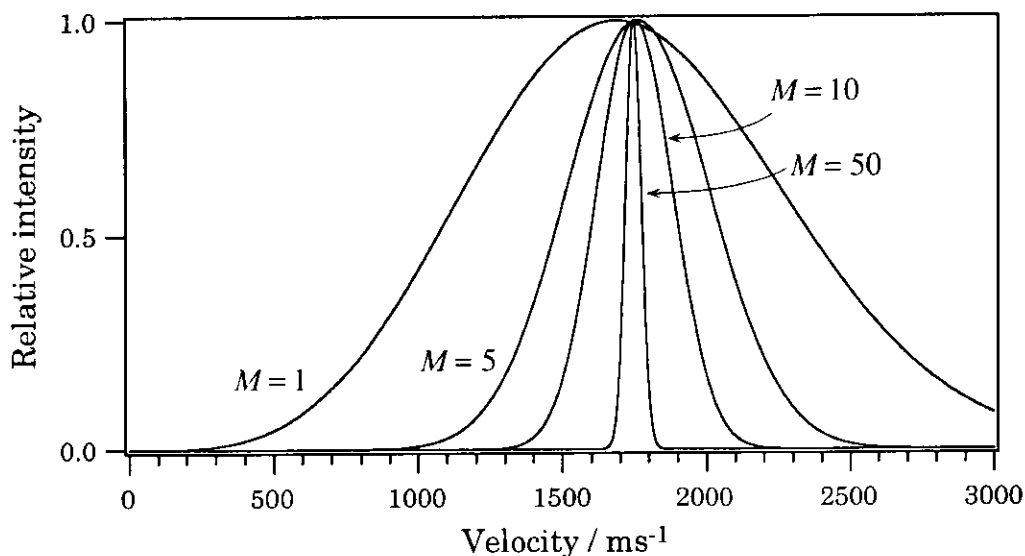


図3.28 HeのX軸方向の速度分布

超音速ジェットの重要な性質は、このようにマッハ数の増加に伴ってX軸方向の速度分布が揃ってくるということである。これは分子間の衝突がないことを意味している。また、図3.28から、マッハ数が大きいからといって超高速の流速になっているというわけではないことも分かる。つまり、マッハ数の増加は、流速の増加ではなく、分子間の相対速度の著しい低下つまり並進温度の低下による音速の減少が主な要因である。

分子の回転や振動などの内部自由度は、オリフィス付近でのキャリアーガスとの二体衝突によって冷却される。つまり、衝突によって回転(R)や振動(V)エネルギーが両者の並進(T)エネルギーに緩和する。回転エネルギーと振動エネルギーでは一般に前者の方がエネルギーが小さいので、エネルギー・ギャップ(モーメント・ギャップ)則により、V-T緩和よりR-T緩和の方が起こりやすい。また、V-TカップリングとR-Tカップリングの大きさの違いも影響していることは言うまでもない。一般に回転温度の方が冷却されやすいことが知られている。また、ベンゼンのように低振動モードがない分子は、振動温度が冷えにくい。実際に、ジェット中でも最も低振動であるモード6(608cm^{-1})のホットバンドが容易に観測される。

これに関連して重要なのはクラスター形成の問題である。ここでのクラスターとは分子間力や水素結合などによって形成される分子クラスターを指す。これらは、会合する2つの分子と希ガスとの三体衝突によって生成すると考えられる。従って、その生成効率には衝突過程が大きく寄与し、押し圧、キャリアーガスの種類、衝突領域(オリフィス)の形状及びそこを通過する時間などが重要なファクターになる。詳細はここでは触れないが、実験的には非常に微妙な問題で、これについては後で述べる。

マッハディスクよりも前に逆ホーン型のスキマーを挿入することで超音速分子線を得ることが出来る。分子線にする理由は、レーザー照射により生成したクラスターカチオンをジェットに対して垂直方向に加速し検出する場合、もし単なる超音速ジェットだと、検出器に入る前に周りのジェットと衝突してクラスターが解離してしまうので、これを防ぐためである。また検出器周りの高真空を保つための差動排気という意味もある。スキマーを使用するときの注意点は、スキマーの形状、エッジの形状、オリフィスとスキマーとの距離、レーザー照射位置とスキマーの距離などが挙げられる。スキマー

を挿入するとジェットが多少ホットになるのは避けられない。これには様々な原因があるが、最も重要なファクターはスキマーの開口部のエッジの形状である。凹凸があったり、十分に鋭くないと、エッジで散乱された分子がジェットを攪乱してしまう。また、クラスターの実験の場合には、クラスターの生成条件に関係してくるので、スキマーの形状とオリフィスとの距離が重要なファクターであり、実験的な試行錯誤が必要と思われる。分子線はスキマーの形状とオリフィスとの距離に応じてわずかながら拡散していき、サンプル濃度はスキマーからの距離の二乗に逆比例する。従って、レーザー照射位置とスキマーの距離はできる限り近い方がよい。

3.2.2 超音速ジェット及び超音速分子線発生装置のセットアップ

モノマーの実験には超音速ジェット（フリージェット）を、クラスターの実験には超音速分子線を用いた。

まず、フリージェットでは、パルスバルブに自動車エンジンのフューエルインジェクターを用いた。オリフィスの直径は0.4mmである。パルスドライバーは自作のものを用いている。使用したフューエルインジェクターの抵抗はおよそ3.4Ωで、これに対して34Vの直流パルスを印加して20Hzでバルブを開閉している。真空度はガスを噴射した状態でおよそ 3×10^{-5} Torrである。キャリアーガスにはHeを用い、押し圧は3atm（室温20℃）である。レーザー照射位置はオリフィスより15mm下流である。(3.45)を用いてレーザー照射位置におけるマッハ数を求めると $M = 36.5$ となる。(3.36)(3.38)を用いて温度及び圧力を求めると $T = 0.66\text{K}$ 、 $P = 5.4 \times 10^{-4}\text{Torr}$ となる。サンプルであるフェノールは室温に保たれており、発生するフェノール蒸気とHeの混合ガスがパルスバルブにより真空槽に導入される。20℃における飽和蒸気圧がフェノールの分圧であり、0.22mmHgである。従ってフェノールとHeのモル比はおよそ $1:10^4$ となる。ジェット中でも同じ比だとすると密度は(3.39)より $\rho = 2.3 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 、従ってジェット中のレーザー照射位置におけるフェノールのモル濃度は $2.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ となる。これは 1cm^3 あたりに 1.2×10^{10} 個のフェノール分子が含まれていることになる。同様の方法で求めたオリフィスからの距離に対するフェノールのモル濃度を図3.29に示す。

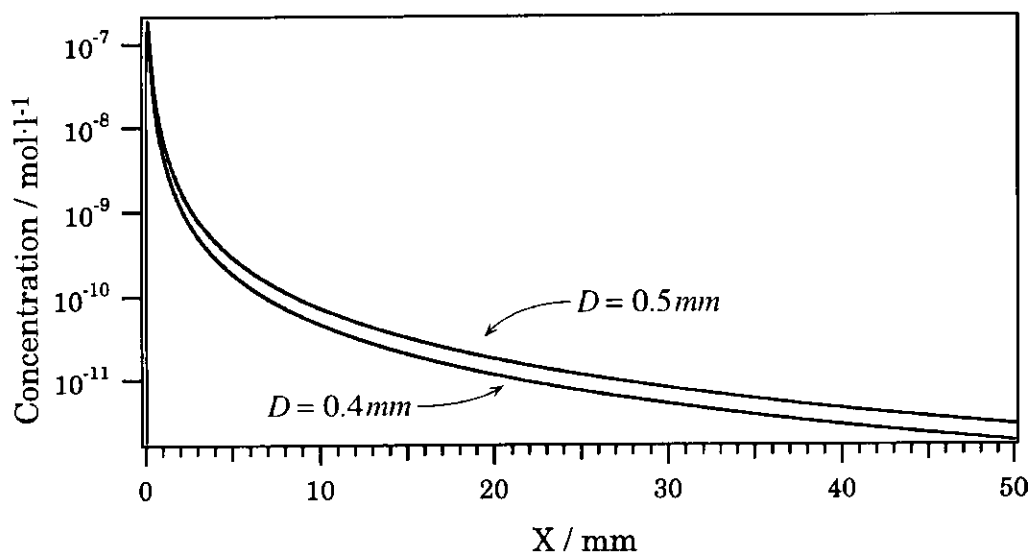


図3.29 オリフィスからの距離 X に対するフェノールのモル濃度

次に超音速分子線であるが、パルスバルブにはジェネラルバルブ(Series9)を用いた。オリフィスの直径は0.5mmである。パルスドライバーはジェネラルバルブ専用のIOTA-1を使用した。ジェネラルバルブの抵抗はおよそ34Ωで、160μsの間300Vでその後8Vになるような特殊パルスでバルブの開閉(20Hz)を行う。このような特殊パルスによって高速のパルス開閉が可能になる。同様のパルスを発生

させるバルブドライバーを自作してみたが、クラスターの生成効率があまりよくなかった。おそらく、単に駆動パルスの波形だけでなく、電源そのものの性能がバルブの開閉に大きく寄与しており、微妙なバルブ開閉のビルドアップ・タイムの違いなどがクラスター生成効率に影響したものと考えられる。スキマーは図3.30に示した形状のもの（Beam Dynamics社製）を使用した。

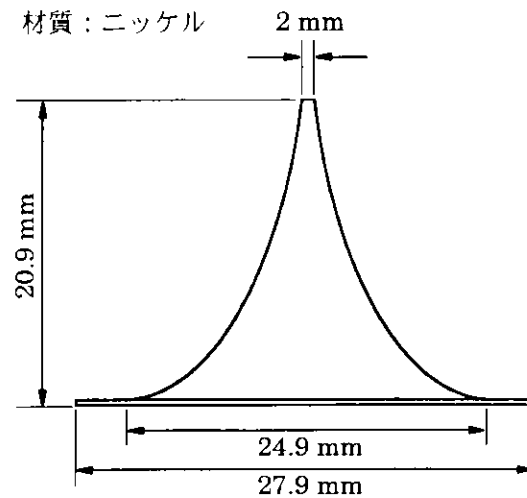


図3.30 スキマー

オリフィスからスキマーの開口部までの距離は20mmとした。キャリアーガスにHe(3atm)を用いたとき、スキマーの開口部分でのフェノールのモル濃度は $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ となる。レーザー照射位置はパルスバルブの先端より70mmの位置である。詳細は第5章で述べるが、フェノール・アンモニアクラスターの生成効率のアンモニアの個数に対する依存性は、キャリアーガスによって異なり、HeをNeに換えたところハイアー・クラスターの生成効率が著しく向上した。また生成したクラスターの内部温度の低下も観測された。前節で述べたようにクラスターは2個の分子と希ガスとの3体衝突によって生成する。従って、この結果はHeよりもNeの方が3体衝突の断面積が大きいことを示している。

3.3 検出系

レーザー照射によって生成したカチオンは質量選別して検出する。本説では本研究に用いた質量選別器及び検出器について解説する。

3.3.1 質量選別器

フリーズジェットの実験では四重極質量選別器(Q-mass)を用いた。フリーズジェットの場合、イオン化点以外にも多量のガスが存在するので、特定の質量のみを選択的に検出、つまり質量フィルターを用いた方がよい。一方、分子線の実験では飛行時間質量選別器(TOF-mass)を用いた。こちらの方がQ-massよりイオン透過率が高いが、飛行時間によって質量選別を行うので、検出器の早い時間応答が必要である。つまり検出器のロード抵抗を小さくしなければならないので、信号強度を稼げないという問題がある。この点、Q-massは検出器の応答時間は関係ないのでロード抵抗を大きく設定し、十分な信号強度を得ることができる。実際にはTOF-massでもmass-gateを用いることにより特定の質量のみを検出することができるが、本研究に用いたTOF-massはそのような機構を備えていない。

3.3.1-(1) 四重極質量選別器

図3.31に示すように4つの双曲面電極を用いる。実際には双曲面に近い円柱を用いているが、以下の議論では双曲面について行う。紙面垂直方向をZ軸とし、この方向に分子が飛行する。電極にはオフセットのある交流電圧をかける。図中の符号は電圧の符号である。

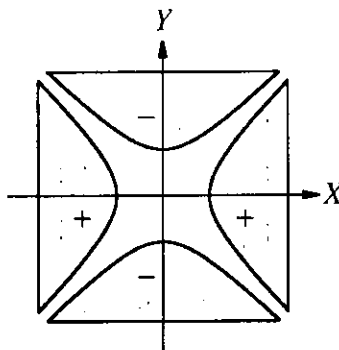


図3.31 双曲面電極の断面

いま、双曲線の方程式を

$$X^2 - Y^2 = \pm r_0^2 \quad (3.48)$$

とする。Z軸とそれぞれの面との距離を r_0 とした。図中の符号に従って $\pm V$ の電圧を印加したとする。点 (x, y) における電位を求める。まず極座標表示

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta \quad (3.49)$$

を導入する。電位 $\phi(r, \theta)$ は次のLaplace方程式を満たす。

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \phi(r, \theta) = 0 \quad (3.50)$$

$\phi(r, \theta)$ を θ について Fourier 展開する。

$$\phi(r, \theta) = \sum_m [A_m(r) \cos m\theta + B_m(r) \sin m\theta]$$

電極の対称性により $\phi(r, -\theta) = \phi(r, \pi - \theta) = \phi(r, \theta)$ が成立するので、サイン項は消え、偶数次のコサイン項だけが残る。そこで求める電位を

$$\phi(r, \theta) = \sum_m A_m(r) \cos 2m\theta \quad (3.51)$$

とおく。これを(3.50)に代入し $A_m(r)$ の満たす方程式を求めると

$$\left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{4m^2}{r^2} \right] A_m(r) = 0 \quad (3.52)$$

が得られる。 $A_m(r)$ を Taylor 展開し

$$A_m(r) = \sum_k a_{mk} r^k$$

これを(3.52)に代入すると

$$(k^2 - 4m^2) a_{mk} = 0$$

が得られる。つまり $k = 2m$ のとき $a_{mk} \neq 0$ 、それ以外では $a_{mk} = 0$ となることが分かる。よって(3.51)は

$$\phi(r, \theta) = \sum_m a_m r^{2m} \cos 2m\theta \quad (3.53)$$

と表せる。あとは境界条件つまり電極表面において電位が $\pm V$ になるように a_m を決めればよい。(3.49)を(3.48)に代入すると

$$\cos^2 \theta - \sin^2 \theta = \cos 2\theta = \pm \frac{r_0^2}{r^2} \quad (3.54)$$

これを満たすような (r, θ) において

$$\sum_m a_m r^{2m} \cos 2m\theta = \pm V$$

を満たせばよい。これはチビシェフ多項式を用いると

$$\sum_m a_m r^{2m} T_m(\cos 2\theta) = \pm V$$

と表せる。これに(3.54)を代入すると

$$\sum_m a_m r^{2m} T_m\left(\pm \frac{r_0^2}{r^2}\right) = \pm V$$

が得られる。 $T_m(x)$ は x の m 次の多項式である。上式は(3.54)を満たす任意の r について成立しなければならないが、 $m \geq 2$ の $T_m(x)$ は m 次以下の項も含むので左辺に r が残ってしまうことになる。従って a_1 以外は全て0にならなければならない。 $T_1(x) = x$ であるから

$$a_1 r^2 \left(\pm \frac{r_0^2}{r^2}\right) = \pm a_1 r_0^2 = \pm V$$

$$\therefore a_1 = \frac{V}{r_0^2}$$

が得られる。これと a_1 以外は全て0を(3.53)に代入すると

$$\phi(r, \theta) = V \frac{r^2 \cos 2\theta}{r_0^2}$$

が得られる。これをデカルト座標に直すと

$$\phi = V \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{3.55}$$

が得られる。 V は実際には交流電圧なので

$$\phi(x, y, t) = (U + V_0 \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{3.56}$$

となる。この電場中を荷電粒子（質量 m 、電荷 Ze （電荷の符号は Z が担う））が Z 軸方向に等速運動する場合を考える。解くべきNewtonの運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -Ze \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, y, t) = -2Ze(U + V_0 \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2} \tag{3.57a}$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -Ze \frac{\partial}{\partial y} \phi(x, y, t) = 2Ze(U + V_0 \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2} \tag{3.57b}$$

である。つぎの無次元パラメーターを定義する。

$$A = \frac{8ZeU}{mr_0^2\omega^2}, \quad Q = -\frac{4ZeV_0}{mr_0^2\omega^2}, \quad \zeta = \frac{\omega r}{2} \quad (3.58)$$

これにより(3.57a)(3.57b)は

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (A - 2Q \cos 2\zeta)x = 0 \quad (3.59a)$$

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} - (A - 2Q \cos 2\zeta)y = 0 \quad (3.59b)$$

と変形できる。これをMathieuの微分方程式という。(3.59a)において $A \rightarrow -A, Q \rightarrow -Q$ と置き換えれば(3.59b)が得られるので、さしあたっては(3.59a)だけ考える。この方程式が周期解をもつとき、その周期解をMathieu関数という。初期条件 $x(0) = 1, x'(0) = 0$ を満たす解の $\zeta = \pi$ における値を x_1 とするとき、 $\cos \pi\beta = x_1$ を満たす $\beta = \beta(A, Q)$ を特性指数という。このような β に対して

$$x(\zeta + \pi) = e^{i\pi\beta} x(\zeta)$$

を満たす。従って β が実数でないとき解は指数関数的に発散してしまう。 β が実数であるための条件は $|x_1| \leq 1$ である。 x_1 はそもそも A, Q の関数であり、これを満たす領域を AQ 平面に表したのが図3.32である。

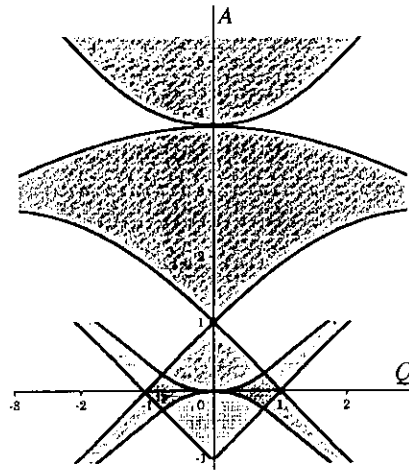


図3.32 Mathieu微分方程式の解の安定領域

影付き部分が(3.59a)の周期解の存在領域である。上に重ねられている影付き部分は(3.59a)の周期解の存在領域を原点に対して点対称に移したもので、(3.59b)の周期解の存在領域の一部である。従って、両者が重なった部分がX軸方向及びY軸方向でともに周期解を与える、つまり、荷電粒子がXY平面に振動しながら(電極間に閉じこめられた状態で)Z軸方向に進む場合である。図3.32の重なり部分を拡大し、第1象限のみ示したのが図3.33である。(3.58)より

$$A = 2|U/V_0|Q \quad (3.60)$$

が成立する。直流及び交流電圧比を一定にしたとき、Mathieu微分方程式が安定解を与える (A, Q) は図3.33で太線で示した直線上の点である。交流の周波数と電極間隔は一定であるから、太線上の点は m/Z の違いを反映している。つまり、ある範囲内の質量の荷電粒子が電極間を周期運動しながら通過できることを示している。質量選別器としては、通過できる質量の範囲をなるべく狭めたい。そのためには、図3.33の2曲線の交点 $(A, Q) = (0.237, 0.706)$ を直線が通過すればよい。このとき

$$2|U/V_0| = \frac{0.237}{0.706}$$

$$\therefore |U/V_0| = 0.16784 \quad (3.61)$$

が成立する。また、一般に質量の分解能は

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{0.126}{0.16784 - |U/V_0|} \quad (3.62)$$

で与えられる。従って、(3.61)が成立するとき分解能は原理的には無限大になる。分解能無限大の条件では(3.58)に $(A, Q) = (0.237, 0.706)$ を代入することにより

$$U = 1.212 \cdot mf^2 r_0^2 \quad (3.63a)$$

$$V_0 = 7.219 \cdot mf^2 r_0^2 \quad (3.63b)$$

が成立する。ただし $U, V_0/V$ 、 m は原子質量単位、 f は交流周波数でMHz単位、 r_0/cm である。

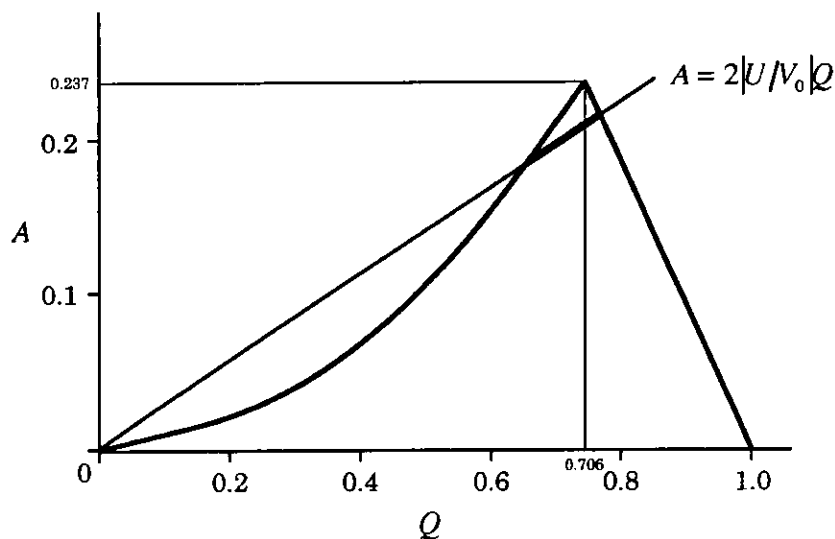


図3.33 XY平面に対する安定領域

我々の装置 (EXTREL社製) では交流周波数1.2MHz、電極間隔 $2r_0 = 16\text{mm}$ (これはQ-poleの直径に等しく、このとき最も双曲面電極に近くなる) であるから、(3.63)より

$$U = 1.117 \cdot m \quad (3.64a)$$

$$V_0 = 6.653 \cdot m \quad (3.64b)$$

が成立する。また、 V_0 は5kVまで出力できるので最高 $m = 750$ まで測定できる。フェノール($m = 94$)のみを透過させる場合は $U = 105.0V$, $V_0 = 625.4V$ に設定すればよい。

実際の装置の配置を図3.34に示す。

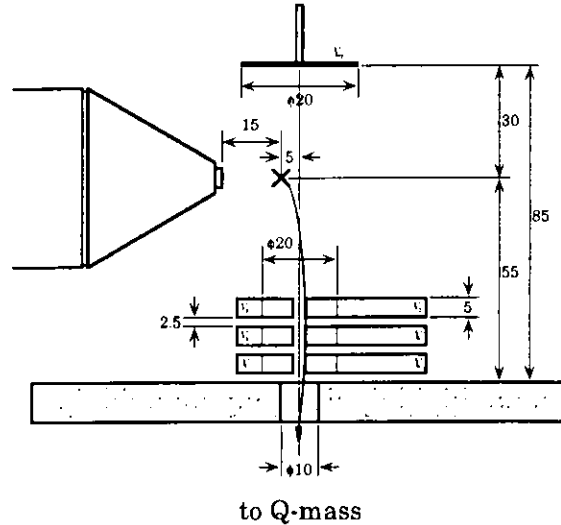


図3.34 リペラー及びイオンレンズ系

初速度を考慮してQ-massの中心より5mm上流にレーザーを照射した(図中の×印の位置)。生成したカチオンは直径30mmのリペラー電極により進行方向を直角に曲げられ、Q-mass側に飛ばされる。Q-massへの捕集効率を上げるためにイオンレンズにより軌道修正する。上段の2枚の電極には負の電圧を印加しカチオンを捕集する。中段には正の電圧を印加し、上段と中段でバイポテンシャルレンズを組み、Q-massにカチオンが収束するように補正する。下段は通常接地されている。後で述べるTOF-massではZ軸方向へ十分に加速するので初速の違いはそれほど影響しないが、Q-massでは原理的にZ軸方向にあまり加速できない(交流双曲電場と相互作用するための十分な時間が必要だから)ので初速の違いが大きく影響する。従って、リペラー及びイオンレンズの電圧は質量によって最適値が異なる。質量が増すとジェット方向の運動量が増すので、リペラー電圧は高く設定しなくてはならない。ゆえに正確な意味での質量スペクトルの測定はできない。フェノール($m = 94$)の場合の各電極の典型値は $V_{rep} = +93V$, $V_1 = -25V$, $V_2 = -18V$, $V_3 = +16V$, $V_4 = +12V$, $V_5 = V_6 = 0V$ である。

3.3.1-(2) 飛行時間質量選別器

原理は単純で、荷電粒子を電場で加速し、質量によって加速度が異なることを利用し、検出器までの到達時間の差で質量を選別するものである。イオンの透過性がよく、質量に対しほぼ一定であるため正確な質量スペクトルの測定が可能である。到達時間の差を利用しているため、イオンの初速度や空間分布が分解能に大きく影響する。従ってこれらを補正するような何らかの工夫が必要である。そこで考えられたのがWiley-McLaren型のTOF-massである(図3.35)。

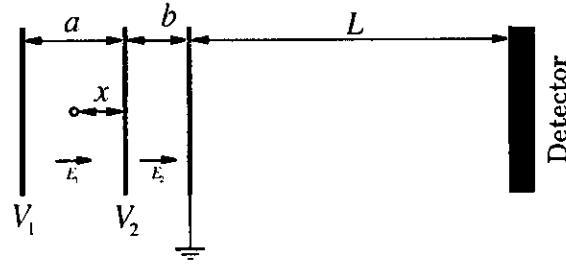


図3.35 Wiley-McLaren型TOF-mass

このタイプのTOF-massは加速が2段階で行われ、1段目を引き出し電場、2段目を加速電場と呼ぶ。それぞれのfieldの電極間隔を a, b とおく。イオン（質量 m 、電荷 Ze ）の初速度を v とする。ただし検出器の方向を負にとる。検出器までの到達時間は

$$\begin{aligned}
 T(x, v) = & \frac{ma}{Ze(V_1 - V_2)} \left[\sqrt{v^2 + \frac{2Ze}{m}(V_1 - V_2)\frac{x}{a}} - v \right] \\
 & + \frac{ma}{ZeV_2} \left[\sqrt{v^2 + \frac{2Ze}{m} \left\{ (V_1 - V_2)\frac{x}{a} + V_2 \right\}} - \sqrt{v^2 + \frac{2Ze}{m}(V_1 - V_2)\frac{x}{a}} \right] \\
 & + \frac{L}{\sqrt{v^2 + \frac{2Ze}{m} \left\{ (V_1 - V_2)\frac{x}{a} + V_2 \right\}}} \quad (3.65)
 \end{aligned}$$

で与えられる。無次元パラメーター $\beta = V_2/(V_1 - V_2)$, $\delta = b/a$, $\lambda = L/a$, $s = x/a$ を導入する。また、分子線を用いた実験であれば初速度は無視できるので $v = 0$ とすると、(3.65)は

$$T(s) = K \left[\left(1 - \frac{\delta}{\beta} \right) \sqrt{s} + \frac{\delta}{\beta} \sqrt{s + \beta} + \frac{\lambda}{2\sqrt{s + \beta}} \right] \quad (3.66)$$

と変形できる。ただし

$$K = a \sqrt{\frac{2m}{Ze(V_1 - V_2)}} \quad (3.67)$$

である。 s はイオン化点の位置を表すパラメーターで $s \in [0, 1]$ である。 s によって到達時間が異なるが、なるべく到達時間の s 依存性を小さくしたいわけである。いま、 $T(s)$ を $s = s_0 = 1/2$ の周り（イオン化点を引き出し電場の中央に選ぶ）でTaylor展開して

$$T(s) = T(s_0) + \left(\frac{dT}{ds} \right)_{s=s_0} (s - s_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2T}{ds^2} \right)_{s=s_0} (s - s_0)^2 + \dots$$

3次以上の項は $|s - s_0| \leq 1/2$ より無視できるとすると、到達時間の s 依存性を小さくするためには

$$\left(\frac{dT}{ds}\right)_{s=s_0} = \left(\frac{d^2T}{ds^2}\right)_{s=s_0} = 0 \quad (3.68)$$

を要請すればよい。実際に(3.66)に適用すると

$$\left(1 - \frac{\delta}{\beta}\right) + \frac{\delta}{\beta}(1+2\beta)^{-1/2} - \lambda(1+2\beta)^{-3/2} = 0 \quad (3.69)$$

$$\left(1 - \frac{\delta}{\beta}\right) + \frac{\delta}{\beta}(1+2\beta)^{-3/2} - 3\lambda(1+2\beta)^{-5/2} = 0 \quad (3.70)$$

が得られる。これらを δ, λ の連立方程式と見て解くと

$$\delta = \frac{\beta(\beta-1)\sqrt{1+2\beta}}{1+(\beta-1)\sqrt{1+2\beta}} \quad (3.71)$$

$$\lambda = \frac{\beta(1+2\beta)^{3/2}}{1+(\beta-1)\sqrt{1+2\beta}} \quad (3.72)$$

が得られる。

L が大きい方が検出器への到達時間の差が大きくなり分解能が高くなる。条件(3.71)(3.72)を満たすように λ つまり L を大きくしようとする、 β を非常に大きくとらなくてはならない。これはあまり実際的ではないので、(3.68)の1次微分の条件(3.69)だけ満たすようにすることが多い。焦点径の小さいレーザーを用いれば $s-s_0$ は十分に小さくなるので、このような近似でもよく成立することになる。我々の装置では $a=18\text{mm}$, $b=12\text{mm}$, $L=1382\text{mm}$ である。このとき(3.69)を用いて β を求めると、 $\beta=8.9$ となる。実験での典型値は $V_1=3\text{kV}$, $V_2=2.7\text{kV}$ であり $\beta=9$ となるので、ほぼ1次の収束条件を満たしていることが分かる。

我々の装置では飛行距離が長く、また検出器の大きさが有限(直径はおよそ25mm)であるから、イオンを検出器上に収束させるためにユニポテンシャルレンズ(アインツェルレンズ)を用いている(図3.36)。これは3つの電極から構成されており、両端の電極は接地されており、中央の電極にだけ正の電圧を印加し、これを調整することにより焦点距離を変えることができる。一般に、電圧を高くすると焦点距離は短くなる。電圧と焦点距離の関係は電極形状に依存し、解析的に扱うことはできないので詳細は割愛する。我々の装置では、ユニポテンシャルレンズを使用しなくても検出器よりイオンが広がってしまうということはないようで、あまりユニポテンシャルレンズの効果がないのが実際である。もちろんあまり電圧を高くすると焦点距離が短くなってしまい、検出器の前で焦点を結んでしまうために逆に検出効率が落ちてしまう。通常は900V程度に設定されている。

図3.36にあるようにユニポテンシャルレンズの後にさらに偏向電極が設けられている。この装置は本来リフレクトロン質量選別器として設計されており、検出器が電極の中心線上にない。従って、偏向電極Xによってイオンの軌道を曲げてやる必要がある。また、分子線の流れの効果も多少あるので偏向電極Yによる補正も行っている。それぞれの典型値は $V_x=90\text{V}$, $V_y=40\text{V}$ である。

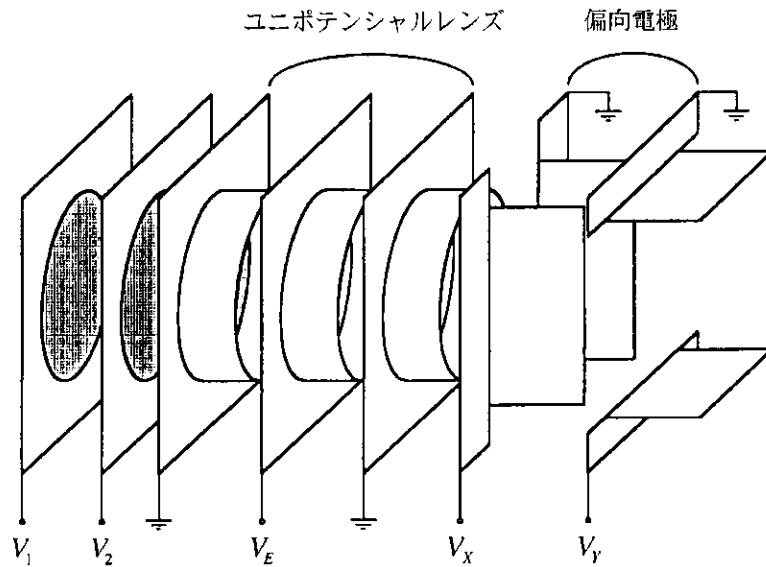


図3.36 イオンオプティクス系

3.3.2 検出器及び計測系

Q-massの場合には取り扱いが容易なチャンネル・マルチプライヤー（村田製作所：セラトロン）を、TOF-massでは直径25mmのMSP(El-Mul Technologies Microsphere Plate)を用いた。原理の詳細は割愛するが、いずれもセラミック表面からの2次電子を多段階に増幅するものである。セラトロンの場合、通常-2.4kV、MSPでは-2.7kVを印加し、利得はいずれも 10^7 程である。

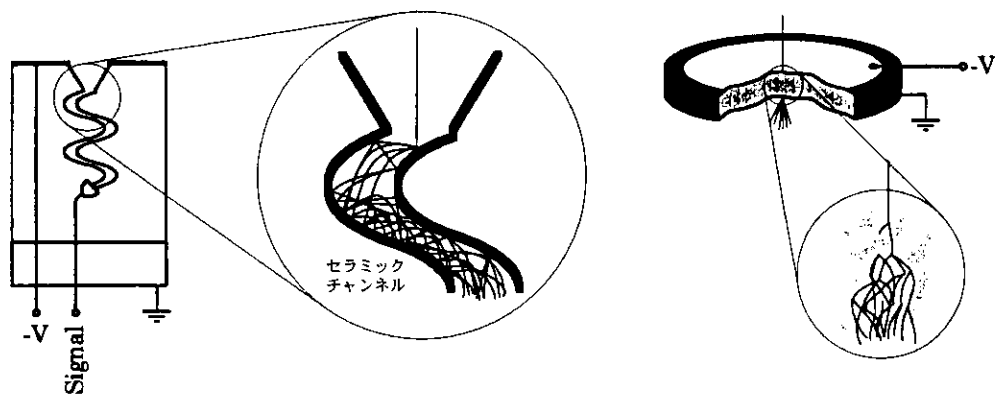


図3.37 セラトロンとMSP

セラトロンからの電流信号は $1\text{M}\Omega$ のロード抵抗により電圧信号に変換し、広帯域プリアンプ（EG&G PARC社製：MODEL115）で10倍に増幅後、デジタルボックスカー積分器（EG&G PARC社製：MODEL4420）で平滑化処理しパーソナルコンピュータで記録した。

同様にMSPからの信号は 100pF のカップリングコンデンサーを介して交流成分だけ取り出し、ロード抵抗（通常は $1\text{k}\Omega$ 、質量スペクトル測定時は 50Ω ）により電圧信号に変換し、広帯域プリアンプ（NF ELECTRONICS社製：BX-31A）で10倍に増幅した。その後は上記と同様である。ただし質量スペクトルはデジタルオシロスコープ（Tektronix: TDS520D 周波数帯域 500MHz 、サンプリングレート 2GS/s ）で積算し出力した。

デジタルボックスカー積分器での平滑化処理は次のように行っている。レーザーに同期したゲート幅内の信号をAD変換し積分する。これを1秒間積算する（レーザーが 10Hz ならば10点のデータを

積算する)。こうして得られた n 秒目のデータを X_n とする。ここで

$$\bar{X}_n = A_c \sum_{k=n-6.5C}^n X_k \exp\left[-\frac{n-k}{C}\right] \quad (3.73)$$

$$A_c = \frac{e^{1/C} - 1}{e^{1/C} - 1.50344 \times 10^{-3}}$$

を計算し、これがパーソナルコンピュータに転送される。つまり、過去のデータに指数関数的に減少する重みを掛けて平均化する訳である。 C はイキスポンシャル・コンスタントで C 秒前のデータの重みが $1/e$ になることを示している。また、現在のデータより $6.5C$ 秒前（このとき重みは 1.50344×10^{-3} になる）までのデータを平均する。このような平滑化処理により、 S/N 比は $\sqrt{2C}$ に比例して改善される。ただし、 C を大きくすると波形ひずみも大きくなるので、サンプリングレートを上げる必要がある。もちろんレーザーの繰り返しは可変でないから、レーザーの波長掃引を低速にし、長時間にわたって積算する必要がある。

我々の装置では 20Hz の信号を 1-shot ずつ分別してそれぞれで平滑化処理を行い、別々にデータ収集するシステムになっている。紫外レーザーのシステムは 20Hz 、赤外レーザーは 10Hz なので紫外レーザーのみの信号と、両方のレーザーによる信号を 1 回のスキャンで測定することができる。両者の信号強度の比を計算することによりディップスペクトルを得た。これにより長周期のサンプル量の揺らぎ（パルスパルプの揺らぎに由来する）の影響を除去できる。

第4章

NID-IR分光法によるフェノール類の高振動状態からの 分子内振動緩和に関する研究

Chemical Physics Letters, 1998, 283, pp.243-250,

Resonance Ionization Spectroscopy (The American Institute of Physics), 1998, pp. 137-142

に投稿済み

4.1 NID-IR分光法のイオン化のメカニズム

NID-IR分光法では、振動励起分子のみを選択的にイオン化することがキーである。つまり振動励起分子のイオン化効率が零振動状態よりも高くなるような条件を設定してやればよいことになる。当初、我々は2.3.1に示したように紫外レーザーの波長をイオン化ポテンシャルの1/2よりもわずかに低いエネルギーにすることで、このような条件を設定した。ところが、実はイオン化ポテンシャルの1/2よりも高いか低いかということにはそれほど敏感ではなく、実際に1/2よりも高いエネルギーにしてもNID-IRスペクトルを測定することができた。図4.1はそれぞれのケースのイオン化スキームとフェノールのOH伸縮振動に適用したスペクトルの例である。

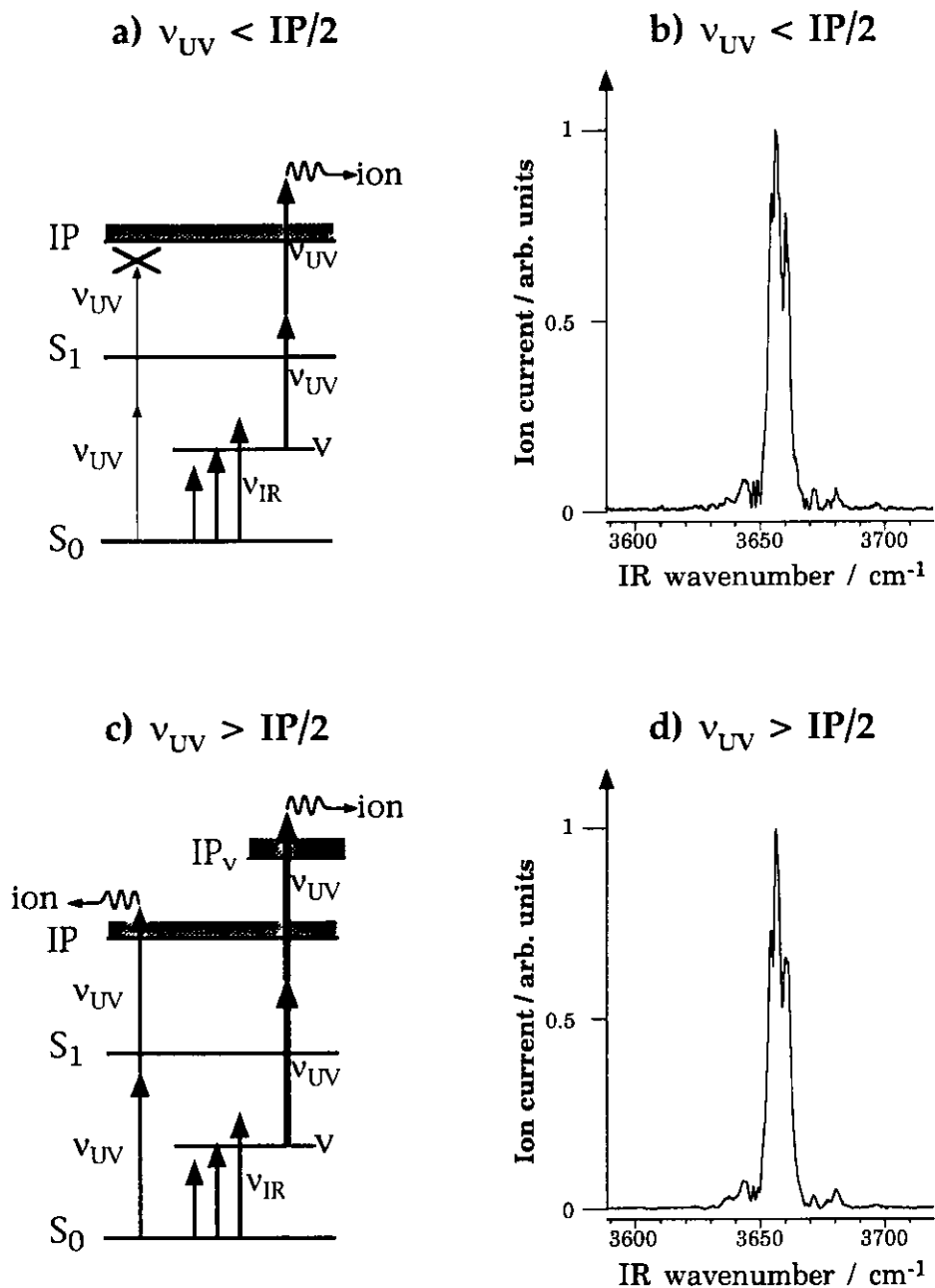


図4.1 NID-IR分光法のイオン化スキームとフェノールのOH伸縮振動のNID-IRスペクトル

図4.1(a),(b)は当初考えていたNID-IR分光法のスキームであり、紫外レーザーを34298 cm^{-1} に固定することで、実際にフェノールのOH伸縮振動（基音）を高感度に観測することができた。一方、図4.1(c),(d)は紫外レーザーの波長がフェノールのイオン化ポテンシャル(68628 cm^{-1} [1])の1/2よりも高

い条件(34483cm^{-1})であり、原理的には零振動準位の分子も紫外2光子で非共鳴イオン化される得る。しかし、実際には零振動準位からのイオン化はほとんど観測されず(イオン化されないレーザー強度にしても)、OH伸縮振動基音からの強いイオン化信号が観測された。以上の実験事実から、なぜ振動励起分子のイオン化効率が低いのかという疑問が浮上する。また、これに関連してNID-IR分光法を用いる場合、どのような波長の紫外レーザーを用いればよいかという問題もある。本節ではこれらを解明するのが目的である。

我々は、イオン化効率の紫外レーザー波長依存性をさらに詳しく調べるために次のような実験を行った。赤外レーザーの波長をOH伸縮振動基音(3656cm^{-1})に固定し、紫外レーザーを広い範囲にわたって波長掃引した。紫外レーザーは20Hzで、赤外レーザーは10Hzで動作させることで、NID-IR信号と紫外レーザーのみの2光子イオン化信号を同時に測定した。これらの装置については3.1.2で詳しく解説してある。図4.2は実際に得られたイオン化効率の紫外レーザー波長依存性である。

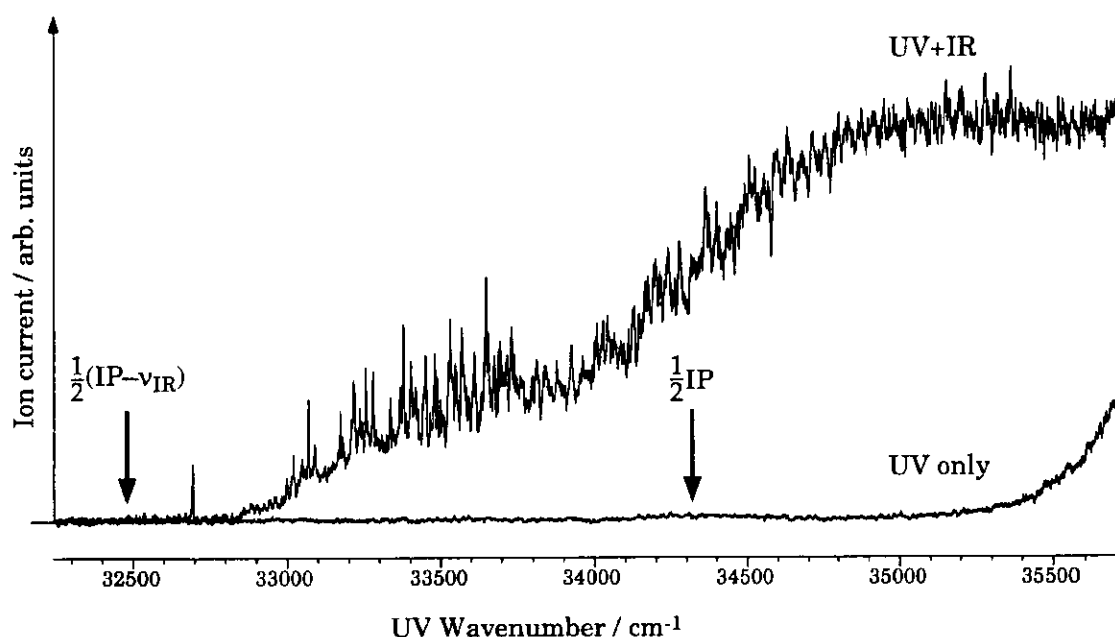


図4.2 イオン化効率の紫外レーザー波長依存性

フェノールの0-0バンドは 36352cm^{-1} であり、 35500cm^{-1} 付近のUV-onlyの信号の増大は高強度の紫外レーザー(およそ 1mJ)を用いているため0-0バンドへの近共鳴効果による強度増大の始まりを示している。図中の $\frac{1}{2}\text{IP}$ はフェノールのイオン化ポテンシャルの $1/2$ つまり $68628 / 2 = 34314\text{cm}^{-1}$ であり、これを境にしてUV-onlyの信号が階段状に増加するということが観測されない。一方、NID-IR信号(UV+IRの信号)は紫外レーザーの波長が長波長になるにつれて緩やかに減少していくのが分かる。 33500cm^{-1} 辺りから低エネルギー側に見られる構造はOH伸縮振動基音から S_1 の振電準位への共鳴イオン化信号である。これについては後で議論する。 $\frac{1}{2}(\text{IP}-v_{\text{IR}})$ はOH伸縮振動基音から紫外2光子でイオン化する閾値が 32486cm^{-1} である。つまりこれよりも低エネルギー側では3光子過程でのみイオン化することができ、このような過程の起きていないことが分かる。

振動励起分子の高いイオン化効率の原因としては、1) 振動励起状態からイオン化した場合、IPを大きく越えるので、多くのイオン化チャンネルにアクセスできる、2) 紫外2光子過程の中間状態における共鳴効果が考えられる。1)において、多くのイオン化チャンネルとは、生成したカチオンの振動状態に応じて異なる運動エネルギーの電子が生成するという過程の自由度が大きいということである。当然、紫外レーザーで到達したエネルギーのIPからの過剰エネルギー範囲内にあるカチオンの振動状態にアクセスできるわけで、このような振動状態の数は過剰エネルギーが高くなるほど多くな

る。従って、紫外レーザーが短波長になるほどイオン化効率が上がったと考えられる。

しかし、上記の理由のみでは説明できないこともある。イオン化効率が単にIPからの過剰エネルギーで決まるのであれば、OH伸縮振動基音から紫外2光子で到達するエネルギーと紫外レーザー2光子だけで到達するエネルギーを同じにしたら、等しいイオン量が観測されるはずである。例えば紫外レーザーを 33500cm^{-1} に固定した場合を考えよう。OH伸縮振動基音から紫外2光子を吸収した場合には、総エネルギーは 70656cm^{-1} になる。紫外レーザー2光子だけで同じエネルギーに達するようにするには 35328cm^{-1} にすればよい。このとき発生するイオン量は図4.2のUV-onlyの 35328cm^{-1} を見ればよく、ほとんどイオンが生成していないことが分かる。つまり、到達エネルギーが同じにも関わらず、明らかに振動励起状態のイオン化効率の方が高い。このような事実を説明するためには、2)の紫外レーザー1光子による共鳴効果を考えなければならない。

上述のように 33500cm^{-1} 辺りから低エネルギー側に S_1 の振電準位への共鳴イオン化信号が観測されている。図4.3はこの共鳴イオン化のスキームである。

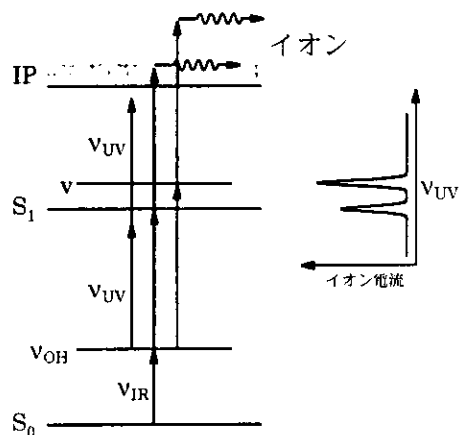


図4.3 NID-IRの共鳴イオン化スキーム

図4.4はフェノールの1+1REMPIスペクトルと、図4.2のUV+IRのスペクトルの横軸を赤外と紫外の波数の和に直したものを並べて示したものである。波数が非常によく一致しており、図4.2のNID-IR信号に見られる構造が S_1 の振電準位に対応していることがよく分かる。

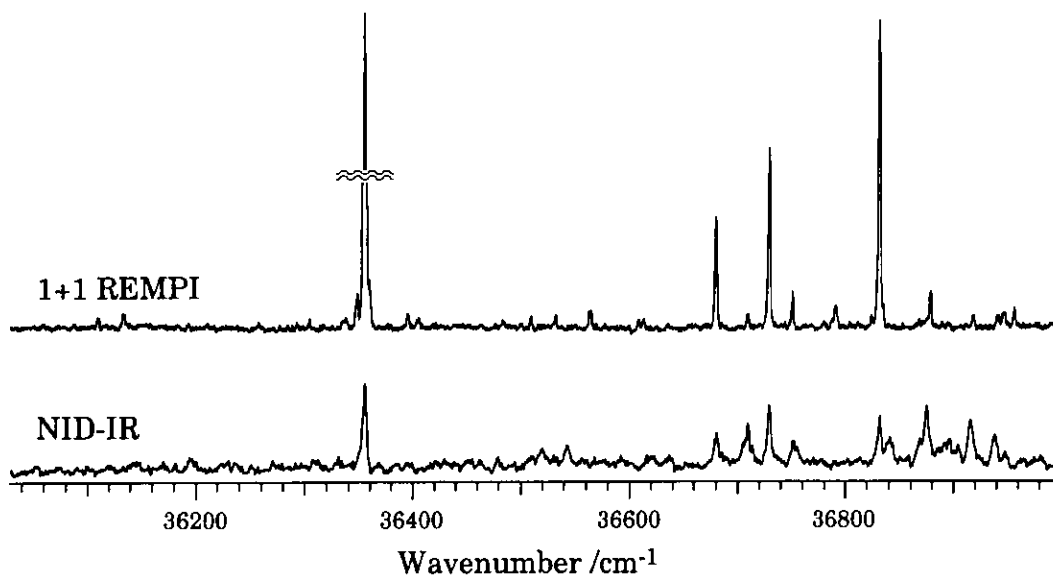


図4.4 1+1REMPIスペクトルとUV-scan NID-IRスペクトルの比較

ここで注目されるのは両者の強度分布の違いである。OH伸縮振動を經由して電子遷移させているので、零振動準位から励起した場合とは異なるFranck-Condon因子をもつことは容易に想像できるが、問題は $\nu_{\text{OH}_1}^0$ と考えられる電子遷移が観測されている点である。1+1REMPIスペクトルを測定すると S_1 のOH伸縮振動、つまり $\nu_{\text{OH}_0}^1$ という電子遷移は観測されない(図4.5参照)。従って $\nu_{\text{OH}_1}^0$ の遷移もFranck-Condon的には不利な遷移であるといえる。 $\nu_{\text{OH}_1}^0$ と考えられる電子遷移が観測された理由は、OH伸縮振動基音におけるIVRにより、 S_1 の零振動準位に遷移確率をもつような振動状態がOH伸縮振動基音に混合したためではないかと考えられる。図4.4に示した領域よりも高波数側ではさらに複雑な構造が観測され、紫外レーザーが短波長になるにつれてなめらかな構造に変化していく。このような変化は S_1 における振動準位の状態密度変化によく対応している。一方、1+1REMPIスペクトルでは、高波数になるにつれて観測される振電バンドはまばらになり、ついにはバンドは観測されなくなる(図4.5)。

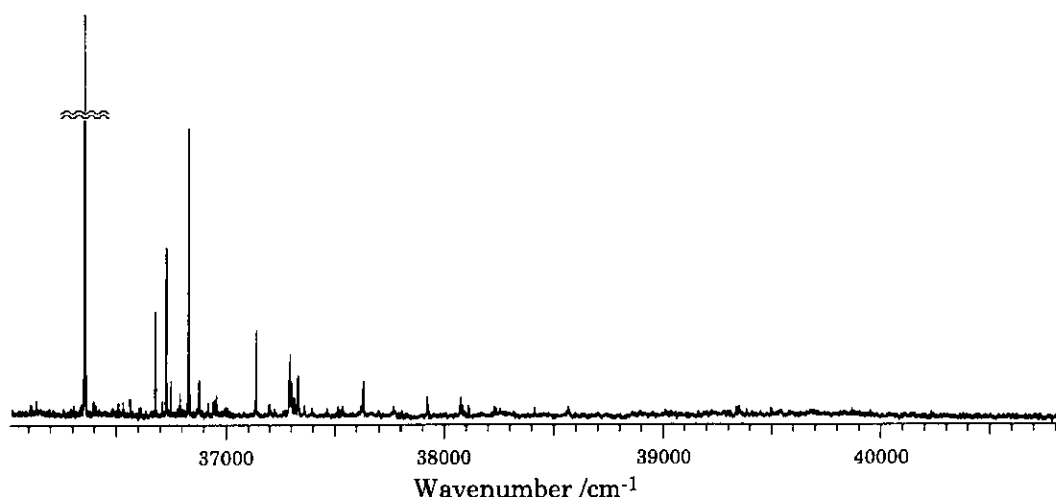


図4.5 フェノールの1+1REMPIスペクトル

S_1 での過剰エネルギーが高くなると項間交差などの無輻射緩和が加速しイオン化されにくくなるということも考えられるが、OH伸縮振動基音を經由するかしないかで強度分布が大きく異なるということは、Franck-Condon因子の違いを反映したものである。つまり図4.4に見られる複雑な構造は零振動準位からは遷移できないいわゆるDark stateであり、このような準位に遷移強度をもつということは、IVRにより始状態にDark stateが混合したのではないかとする上述の解釈に符合する。

OH伸縮振動基音を經由する場合には、IVRにより振動がランダム化し、その結果零振動準位からはアクセスできないような多くのDark stateに共鳴することができる。従って、振動励起状態のイオン化効率の増大の主な要因は、IVRによるDark stateへ共鳴効果であると考えられる。

NID-IR分光法が適用困難な系もいくつか見つかっている。2.3.1で述べたように、クラスターや塩化ベンゼン誘導体である。クラスターでは振動励起すると解離してしまう、いわゆる振動前期解離の問題があるが、サイズ選別が難しいというだけで、解離フラグメントをモニターすることによりクラスターのNID-IRスペクトルを測定することは可能である。図4.6はフェノール・水(1:1)クラスターのOH伸縮振動2倍音のNID-IRスペクトルであり、フェノールモノマーをモニターして得られたものである。倍音励起によって生成したホットな(振動励起された)フェノールモノマーがイオン化されたものである。このように2倍音ではNID-IR信号が観測されるが、興味深いことに基音ではNID-IR信号は観測されない。これは、振動前期解離で生成したフェノールモノマーの内部エネルギーに関係していると思われる。つまり、基音励起の場合は振動エネルギーのほとんどが解離エネルギーに使われ、生成したフェノールモノマーはほとんど振動励起されていない状態であるために、イオン化効率が増大しないためと考えられる。

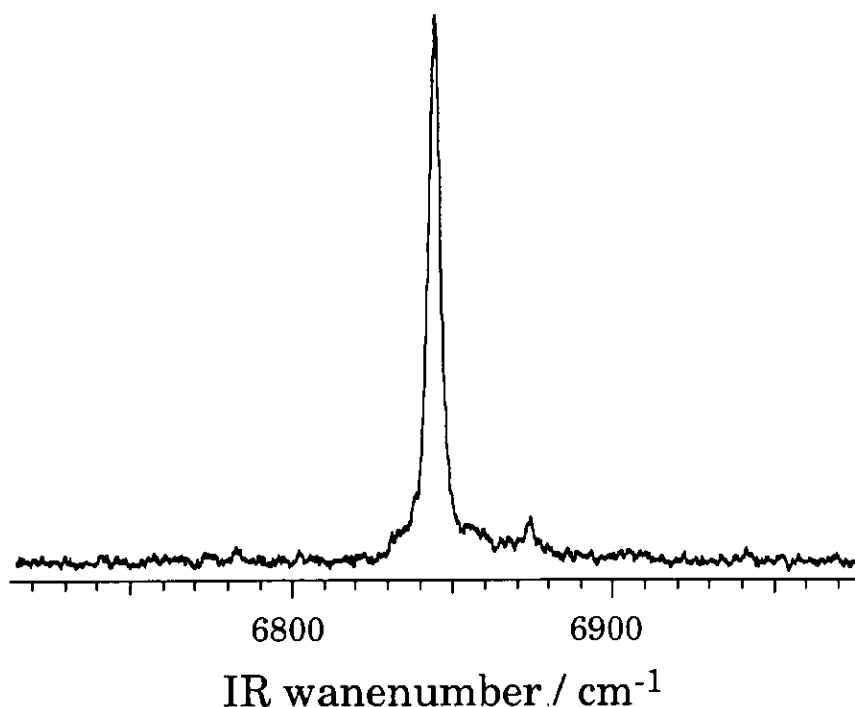


図4.6 フェノール・水（1：1）クラスターOH伸縮振動2倍音のNID-IRスペクトル

これに対して、塩化ベンゼン誘導体（特にポリクロロフェノール）の場合は、モノマーであるから基音、倍音程度の振動励起では結合エネルギー（C-Cl結合は $396\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）から考えて前期解離はあり得ないが、NID-IR信号は極めて弱く、現在の装置では全く観測されない。もし S_1 のDark stateへの共鳴効果が重要であると仮定するとNID-IR信号が観測されないことを説明できる。ナノ秒レーザーを用いた実験では、共鳴準位がある場合には完全な2光子過程よりも圧倒的に段階的2光子過程の寄与の方が大きい。従って、共鳴2光子イオン化といっても、中間状態のダイナミクスが重要な役割をする。塩化ベンゼン誘導体では塩素原子の重原子効果による速い項間交差が知られている[2]。振動励起状態から紫外光1光子吸収すると、 S_1 での過剰エネルギーが高くなるので、さらに項間交差が加速される。従って2光子目を吸収する前に三重項状態に移ってしまい、三重項状態からの垂直イオン化ポテンシャルが高いためにイオン化されなくなってしまうと考えられる。

なぜ振動励起分子のイオン化効率が高いのかという問題に対する結論は、1) 振動励起状態を経由してイオン化するとイオン化ポテンシャルからの過剰エネルギーが高くなるため、イオン化チャンネルが増加する、2) 振動励起状態はIVRによってランダム化し、 S_1 の高振動状態に共鳴することができるので、段階的2光子過程によりイオン化効率が高くなる、ということである。では、NID-IR分光法を行うに当たって、どのような波長の紫外レーザーを用いればよいかという問題に対してであるが、上述のような本質的にNID-IR分光法を適用できない分子を除けば、0-0バンドよりも長波長で、数mJの紫外光を入射してもイオン化が起こらないようなできるだけ短波長を選べばよい。このような波長を選ぶことによって、1) は勿論のこと、2) の条件もよく成立することになる。

4.2 NID-IR分光法による孤立フェノールの倍音分光

4.2.1 研究の目的

分子内振動緩和(IVR: Intramolecular Vibrational Redistribution)は化学反応の初期過程であり、これを理解することは、化学反応を理解する基礎として極めて重要である。RRKM理論においては統計的なIVRが前提となっているが、実際に統計的なIVRが起きているのかどうかは疑問の余地がある。これまでIVRの研究は分散蛍光分光法などを用いて主に電子励起状態を対象に行われてきた。しかしながら、電子励起状態では項間交差や内部転換などの他の無輻射過程が競合するため、議論が明確でないという問題がある。従って、そのような他の無輻射過程のない電子基底状態を対象とすることが望ましい。また、化学反応という視点に立てば、特に高振動状態におけるIVR過程を調べることが興味向けられる。実際、HOD分子のOHかODのどちらか一方を高振動励起してこれに水素原子を衝突させると高振動励起した方のみが選択的に切断するという結果が報告されており[3,4,5]、高振動状態におけるIVR過程を研究することはこのような化学反応制御のメカニズムを理解する上でも重要である。

我々はフェノールのOH伸縮振動に注目し、高次倍音におけるIVRのメカニズムを解明することを目的とした。フェノールのOH伸縮振動の高次倍音は光音響分光法を用いてZareのグループによって観測されているが[6]、これはガスセルを用いた実験であり、回転エンヴェロープのためにバンド形状からIVRに関する情報を引き出すことはできない。我々は、ジェット中の高感度な赤外分光法であるNID-IR分光法を用いて、衝突がなく十分に回転温度の低い孤立フェノールに対して倍音分光を試みた。

4.2.2 IVR

実験結果を示す前に、キーワードであるIVRについて概観しておくことは無駄なことではあるまい。分子内緩和過程(分子内過程なのでエネルギー散逸はない。ここでいう緩和とは系の波動関数の時間発展を意味する。)には内部転換(IC: Internal Conversion)、項間(系間)交差(ISC: Inter System Crossing)、そして分子内振動緩和(IVR: Intramolecular Vibrational Relaxation (Redistribution))があるが、これらはどのような状態間のカップリングを扱っているかの違いであり、理論的取り扱いには共通である。IC及びISCは異なる電子状態間の振電状態のカップリングであるに対して、IVRは同一電子状態内の振動状態のカップリングである。即ち、IVRは振動の非調和カップリングに他ならない。Fermi共鳴($\omega_j \approx \omega_i + \omega_k$)、Fermi-Dennison共鳴($\omega_j \approx 2\omega_i$)などは非調和カップリングの特別な場合である。

本節では、まずスペクトル形状(周波数領域)と分子内緩和過程(時間領域)の関係について述べる。次に擬連続状態(統計極限)との非調和カップリングを扱ったBixon-Jortner理論について述べる。さらにこれを一般化したTier modelについて述べる。その後、これまでのIVR研究の歴史について概観する。

4.2.2-(1) スペクトル形状と分子内緩和過程の関係

緩和という用語は通常、状態が時間とともに刻々と変化していく様、即ち状態ベクトルの時間発展という意味で用いられる事が多い。これに対してスペクトル形状は分子固有状態がどのように分布しているかを表している。我々が観測できるのは波動関数の二乗なので、一つの固有状態で表される状態の時間発展は観測されない。しかし、複数の固有状態の重ね合わせで表される状態は、それぞれの固有状態間の干渉のために時間発展が観測される。即ち、緩和とはこのような複数の固有状態間の干渉効果である。スペクトル形状と状態ベクトルの時間発展は数学的にはFourier変換で関係づけられるが、実験の手法に応じて一種のフィルターが掛かるので注意が必要である。

分子の固有状態を物理的に解釈するのは難しい。 n 個の粒子(電子や原子核)からなる分子では並進運動を分離したとしても $3n-3$ の自由度をもっている訳であり、固有状態を表す波動関数は $3n-3$ 変

数関数になってしまうため、もはや物理的イメージとしてとらえることができなくなる。しかし、幸いこの $3n-3$ 次元空間をいくつかの部分空間の直積として扱う近似がよく成り立つ(Born-Oppenheimer近似)。分子の回転を分離する(これは並進運動の分離ほどたやすいことではなく、あくまでも近似である)と分子内状態を表す $3n-6$ 次元に落とすことができる。さらにいわゆる断熱近似により電子と核の座標を分離することができる。これらはさらに変数変換や近似を進めることにより一変数関数の積(零次波動関数)で表すことができる。ここまでくると、それぞれの波動関数の物理的イメージがはっきりしてくるが、これは分子の正確な固有状態を表すことを犠牲にした結果である。そこで我々は分子固有状態を零次波動関数の線形結合で表現する。

状態密度はエネルギーに対してほぼ指数関数的に増大するので、振動高励起状態や電子励起状態は擬連続状態になっている。しかしながら光励起スペクトルを測定すると、擬連続状態になっているにも関わらず、ある幅をもつ非連続な準位が観測される。これは光による遷移確率の高い準位だけが観測された結果であり、実際このような準位が擬連続状態の中に埋もれているのである。これらを零次状態、分子固有状態という言葉で表現すると次のようになる。

まず零次状態として光学的遷移が許容の状態 $|s\rangle$ が一つある。さらに同じエネルギー領域に多数の光学的遷移が禁制の状態 $\{|n\rangle\}$ がある。前者をBright State、後者をDark Stateということもある。これらの線形結合として分子固有状態 $\{|N\rangle\}$ を表すことができる。

$$|N\rangle = \alpha^N |s\rangle + \sum_n \beta_n^N |n\rangle \quad (4.1)$$

この線形結合における展開係数をどのように求めるかは次節で述べる。いま始状態を $|g\rangle$ で表すと、 $|g\rangle$ から $|N\rangle$ への光による遷移確率 $P_{N \leftarrow g}$ は双極子近似のもとで

$$P_{N \leftarrow g} \propto |\langle N | \mu | g \rangle|^2 = |\langle g | \mu | N \rangle|^2 \quad (4.2)$$

で与えられる。 μ は双極子モーメントである。これに(4.1)を代入すると

$$P_{N \leftarrow g} \propto \left| \alpha^N \langle g | \mu | s \rangle + \sum_n \beta_n^N \langle g | \mu | n \rangle \right|^2 \quad (4.3)$$

ここで $\langle g | \mu | n \rangle = 0$ とすると

$$P_{N \leftarrow g} \propto |\alpha^N \langle g | \mu | s \rangle|^2 \propto |\alpha^N|^2 \quad (4.4)$$

が成立する。ある固有状態への遷移確率はこれを構成するBrightな零次状態の重みで決まる。我々が測定する光励起スペクトルは分子固有状態の遷移確率分布と同等であるから、即ちBrightな零次状態の重みの分布に他ならない(図4.7)。

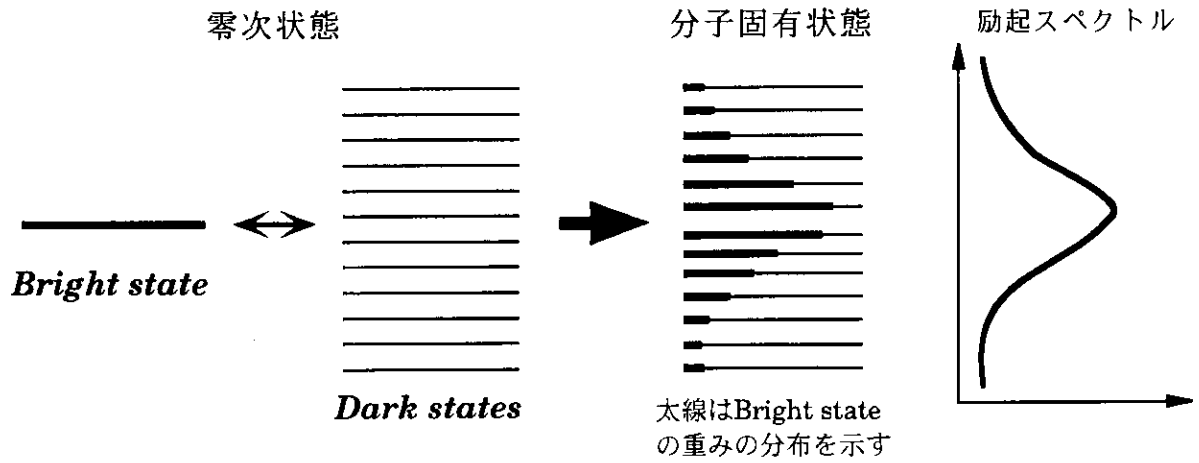


図4.7 零次状態、分子固有状態及び励起スペクトルの模式図

レーザー励起で生成する状態は複数の固有状態の重ね合わせで表せる。いま、励起直後の始状態を $|0\rangle$ と表すと

$$|0\rangle = \sum_N f(N) \alpha^N |N\rangle \quad (4.5)$$

と表せる。ただし規格化はしていない。ここで $f(N)$ はレーザーのパルス形状による因子であり、レーザーのエネルギー分解能よりBrightな固有状態の分布が十分に狭ければ1としてよい。このとき零次状態 $|s\rangle$ がコヒーレントに励起されたという。以下このような近似が成立するとする。時刻 t における状態ベクトルを $|t\rangle$ とすると、

$$|t\rangle = \exp[-iHt/\hbar] |0\rangle = \sum_N \alpha^N \exp[-iE_N t/\hbar] |N\rangle \quad (4.6)$$

従って時刻 t における始状態の存在確率 $P(t)$ は

$$\begin{aligned} P(t) &\propto \langle 0|t\rangle^2 = \left| \sum_N \sum_{N'} \alpha^N \alpha^{N'} \exp[-iE_N t/\hbar] \langle N'|N\rangle \right|^2 \\ &= \sum_N \sum_{N'} |\alpha^N|^2 |\alpha^{N'}|^2 \exp[i\omega_{NN'} t] \\ &= \sum_N |\alpha^N|^4 + 2 \sum_{N>N'} |\alpha^N|^2 |\alpha^{N'}|^2 \cos \omega_{NN'} t \end{aligned} \quad (4.7)$$

で与えられる。ただし $\omega_{NN'} = (E_N - E_{N'})/\hbar$ である。 $\langle 0|t\rangle$ を自己相関関数という。コサイン項は固有状態間の量子力学的干渉を示しており、始状態の時間発展が固有状態間の量子力学的干渉効果であることを端的に表している。

固有状態が擬連続になっていることを考えると、(4.5)を和よりも積分で表した方が現実的である。固有状態を $|E\rangle$ と表し、 $\langle E'|E\rangle = \delta(E - E')$ が成立するとする。 $f(E) = 1$ とすると

$$|0\rangle = \int \alpha(E) |E\rangle dE \quad (4.8)$$

従って、自己相関関数は

$$\begin{aligned}\langle 0|t\rangle &= \langle 0|\exp[-iHt/\hbar]0\rangle = \iint dE dE' \alpha(E)\alpha(E')^* \exp[-iEt/\hbar]\delta(E-E') \\ &= \int |\alpha(E)|^2 \exp[-iEt/\hbar] dE\end{aligned}\quad (4.9)$$

となる。両辺に $\exp[iEt/\hbar]$ を乗じて t で積分すると

$$\begin{aligned}\int \langle 0|t\rangle \exp[iEt/\hbar] dt &= \int dE' |\alpha(E')|^2 \int \exp[i(E-E')t/\hbar] dt = \int |\alpha(E')|^2 2\pi\hbar \delta(E-E') dE' \\ &= 2\pi\hbar |\alpha(E)|^2\end{aligned}$$

即ち

$$|\alpha(E)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle 0|t\rangle \exp[iEt/\hbar] dt \quad (4.10)$$

が得られる。左辺は周波数領域のスペクトルを表しており、自己相関関数の逆Fourier変換で与えられることが分かる。また、(4.9)より逆に自己相関関数は周波数領域のスペクトルのFourier変換で与えられることも分かる。

ここで注意を要するのは $f(E) = 1$ として無視したことである。これを考慮すると自己相関関数は

$$\langle 0|t\rangle = \int |f(E)\alpha(E)|^2 \exp[-iEt/\hbar] dE \quad (4.11)$$

となる。このとき分子の状態ベクトルの時間発展は分子固有のものではなく、レーザーによる一種のフィルターが掛かったものを観測していることになる。つまり、レーザーによってどのような始状態が生成されたかに大きく依存している。物理的には系の時間発展は当然始状態によるわけであるから、このようなことは驚くべき事ではないが、しかし、ある零次状態 $|s\rangle$ の時間発展を分子固有の性質としてとらえる場合には不都合である。従って、分子固有の時間的性質を議論する場合、いま考えている零次状態の分布するエネルギー領域で $f(E) = 1$ なる近似が十分よく成立しなければならない。逆に、自己相関関数の $f(E)$ 依存性を積極的に用いることにより、レーザーによる分子制御が可能なのである。

4.2.2-(2) Bixon-Jortner理論

分子固有状態を線形結合(4.1)で表したときの展開係数を求めるためには、相互作用ハミルトニアンと完全な零次固有ベクトル及びそれに付随する固有値が分かっているなければならない。現実的にはこれらを精密に知ることはほとんど不可能であるが、我々が扱おうとしている系が擬連続状態になっていることを考慮すると、Bright stateとの相互作用が均一で且つ分布も均一なDark stateを用いたモデルを考えことができる。このようなモデルを用いた分子内緩和理論をBixon-Jortner理論[7]という。以下、これについて解説する。

まず、Bright state $|s\rangle$ を考える。Dark state $\{|n\rangle\}$ はエネルギー間隔 ε で均一に分布しているとする。状態密度 (単位エネルギー幅内に存在する状態数) を ρ とすると $\varepsilon = 1/\rho$ が成立する。 $|s\rangle$ や $\{|n\rangle\}$ は零次ハミルトニアン H_0 の固有ベクトルとして定義する。

$$H_0|s\rangle = \varepsilon_s|s\rangle, \quad H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle \quad (4.12)$$

分子のハミルトニアンを H 、相互作用ハミルトニアンを H' とおく。

$$H = H_0 + H' \quad (4.13)$$

いま、これらの行列要素を計算するために、

$$\langle s|H'|s\rangle = 0, \quad \langle s|H'|n\rangle = V, \quad \langle n|H'|n'\rangle = 0 \quad (4.14)$$

を仮定する。即ち $|s\rangle$ は全ての $\{|n\rangle\}$ と均一に相互作用し、且つ $\{|n\rangle\}$ は相互作用しないとする。このことに関しては、しばしば $\{|n\rangle\}$ を分子固有状態として定義することでこのような条件を導いているのを見受けるが、これは誤りである。なぜならば $\{|n\rangle\}$ が分子固有状態であるならばそもそも $|s\rangle$ と相互作用するはずが無いからである。また、 H' を $\{|n\rangle\}$ が対角化するように取ることもできるかもしれないが、その場合 $\{|n\rangle\}$ は零次状態としての意味を失ってしまう。従って $\{|n\rangle\}$ の相互作用を無視するのはあくまでも近似である。これを考慮した場合に関しては後で議論する。

分子固有状態を

$$|N\rangle = \alpha^N|s\rangle + \sum_n \beta_n^N|n\rangle \quad (4.15)$$

で表し、 $H|N\rangle = E_N|N\rangle$ に代入する。

$$(H_0 + H')\left(\alpha^N|s\rangle + \sum_{n'} \beta_{n'}^N|n'\rangle\right) = E_N\left(\alpha^N|s\rangle + \sum_{n'} \beta_{n'}^N|n'\rangle\right) \quad (4.16)$$

両辺に $\langle s|$, $\langle n|$ を掛け、(4.12)(4.14)を用いて整理する。

$$(\varepsilon_s - E_N)\alpha^N + V\sum_{n'} \beta_{n'}^N = 0 \quad (4.17)$$

$$V\alpha^N + (\varepsilon_n - E_N)\beta_n^N = 0 \quad (4.18)$$

(4.18)を β_n^N について解いて(4.17)に代入する。

$$\left(\varepsilon_s - E_N + V^2\sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_{n'}}\right)\alpha^N = 0$$

$\alpha^N \neq 0$ より

$$\varepsilon_s - E_N + V^2\sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_{n'}} = 0 \quad (4.19)$$

でなければならない。いま $\varepsilon_n = \varepsilon_s - \eta + \varepsilon n$ とおく。いま $|s\rangle$ に最近接の Dark state を $|0\rangle$ とする。従って $|s\rangle$ と $|0\rangle$ のエネルギー差 η は $0 \leq \eta \leq \varepsilon/2$ を満たす。(4.19)のシグマ部分は

$$\sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_{n'}} = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \frac{1}{E_N - \varepsilon_s + \eta - \varepsilon n'} = \rho \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(E_N - \varepsilon_s + \eta)\rho - n'}$$

と変形できる。ただし $\rho = 1/\varepsilon$ を用いた。ここで

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} (\gamma - n)^{-1} = \pi \cot \pi \gamma \quad (4.20)$$

を用いると (証明は付録A1) 、

$$\sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_{n'}} = \pi \rho \cot [\pi \rho (E_N - \varepsilon_s + \eta)] \quad (4.21)$$

よって(4.19)より

$$\varepsilon_s - E_N + \pi V^2 \rho \cot [\pi \rho (E_N - \varepsilon_s + \eta)] = 0 \quad (4.22)$$

これより分子固有状態のエネルギー E_N を求めることができる (ただしあらわな形で表すのは困難)。図を用いて考える。 $\pi \rho (E_N - \varepsilon_s + \eta) = x_N$ とおくと

$$\cot x_N = \frac{1}{(\pi V \rho)^2} x_N - \frac{\eta}{\pi V^2 \rho}$$

が得られる。これは $y = \cot x$ と直線の交点を求める方程式であり、図4.8のように図を用いて解くことができる。

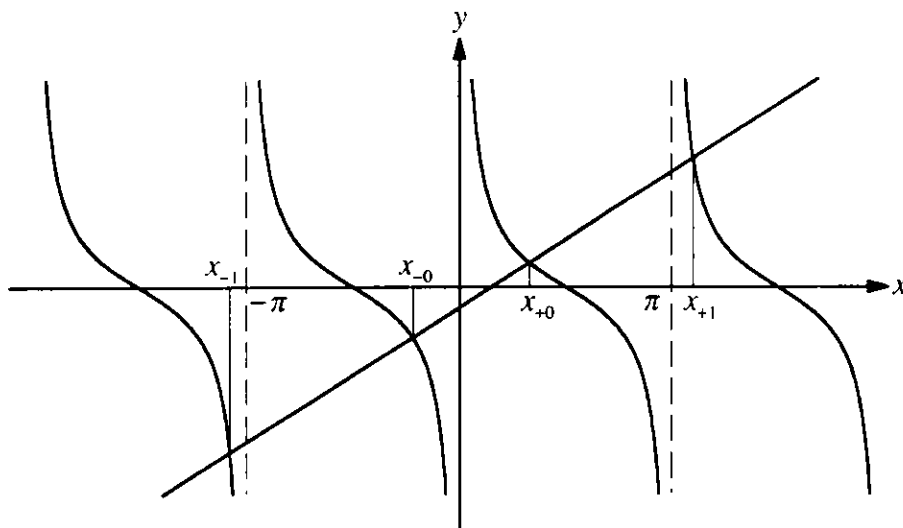


図4.8 分子固有状態のエネルギーの解

$x=0$ は $\epsilon_s - \eta$ 即ち ϵ_0 に対応している。図から明らかなように原点から離れるほど解は π の整数倍に近づく事が分かる。ここで π の整数倍とは

$$\pi\rho(E_N - \epsilon_s + \eta) = \pi n$$

$$\therefore E_N = \epsilon_s - \eta + \epsilon n = \epsilon_n$$

即ち、 E_N がDark stateのエネルギー準位に一致する場合であって、相互作用の無い場合に対応している。つまり、エネルギーが ϵ_s から離れるとBright stateとDark stateの混合は小さくなり、分子固有状態のエネルギー準位もDark stateのエネルギー準位に近くなる事が分かる。また、直線の傾きは $V\rho$ の2乗の逆数に比例するので、相互作用が大きいくほど傾きは小さくなる。このとき、エネルギーが ϵ_s から離れたところでもDark stateのエネルギー準位からのずれが大きくなること、即ち、より広範囲にわたってBright stateとDark stateの混合が起こることが分かる。 $V \rightarrow 0$ の極限を考えると、 $x=0$ に近接する正負2つの解はともに $x=0$ に収束するから、これらはあたかも $|0\rangle$ が分裂したかのように見える。しかし、これは縮退準位の分裂ではないので「分裂」という用語を使用するのは問題であるが、 $|s\rangle$ と $|0\rangle$ が混合して2つの準位ができたと思えることができる。そこで、これら $x=0$ に収束する2つの解を x_{+0} , x_{-0} と表した。以上をまとめると、分子固有状態のエネルギー準位は、 ϵ_s に近い領域では準位が1つ増える ($|0\rangle$ が「分裂」する) ためにDark stateのエネルギー準位から大きくずれるが、その領域から遠ざかるとほとんどDark stateのエネルギー準位と等しくなる。

展開係数 α^N , $\{\beta_n^N\}$ を求めるにはさらに規格化条件 $\langle N|N\rangle = 1$ 即ち

$$(\alpha^N)^2 + \sum_n (\beta_n^N)^2 = 1 \quad (4.23)$$

を課さなければならない。これに(4.18)を β_n^N について解いて代入すると

$$\left[1 + V^2 \sum_n \frac{1}{(E_N - \epsilon_n)^2} \right] (\alpha^N)^2 = 1 \quad (4.24)$$

$\epsilon_n = \epsilon_s - \eta + \epsilon n$ よりシグマ部分は

$$\sum_n \frac{1}{(E_N - \epsilon_n)^2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(E_N - \epsilon_s + \eta - \epsilon n)^2} = \rho^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{[(E_N - \epsilon_s + \eta)\rho - n]^2}$$

と変形できる。ここで

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} (\gamma - n)^{-2} = \pi^2 (1 + \cot^2 \pi\gamma) \quad (4.25)$$

を用いると (証明は付録A1) 、

$$\sum_n \frac{1}{(E_N - \epsilon_n)^2} = \pi^2 \rho^2 (1 + \cot^2 [\pi\rho(E_N - \epsilon_s + \eta)]) \quad (4.26)$$

ここで(4.22)を用いると

$$\sum_n \frac{1}{(E_N - \varepsilon_n)^2} = \pi^2 \rho^2 \left[1 + \frac{(E_N - \varepsilon_s)^2}{\pi^2 V^4 \rho^2} \right] \quad (4.27)$$

これを(4.24)に代入して $(\alpha^N)^2$ について解けば

$$(\alpha^N)^2 = \frac{V^2}{(E_N - \varepsilon_s)^2 + V^2(1 + \pi^2 V^2 \rho^2)} \quad (4.28)$$

が得られる。横軸を E_N にとれば $(\alpha^N)^2$ の分布の包絡線は ε_s を中心とするLorentz曲線になっていることが分かる。 $[x^2 + a^2]^{-1}$ のFourier変換は $\exp(-at)$ に比例するので、Lorentz曲線の半値半幅 a は寿命の逆数になる。半値全幅 $2a$ は

$$FWHM = 2[V^2(1 + \pi^2 V^2 \rho^2)]^{1/2} = 2V(1 + \pi^2 V^2 \rho^2)^{1/2} \quad (4.29)$$

となる。ここで $V\rho \gg 1$ ならば

$$FWHM \approx 2\pi V^2 \rho \quad (4.30)$$

が成立する。上述の分子固有状態を求める際の直線の傾き（図4.8）やこの例のように、 $V\rho$ がBright stateと複数のDark stateとのカップリングを論ずる場合の一つの指標になっていることが分かる。 $V\rho \gg 1$ の場合を統計極限という。これは状態密度が非常に大きく、きわめて多数のDark stateとのカップリングがある場合である。これに対して $V\rho \ll 1$ を小分子極限という。この場合には1つ1つの分子固有状態を分けて観測することができ、もはや緩和の物理的な意味が失われる。両者の中間的な場合をIntermediate caseという。これについては次節で論ずる。

Bixon-Jortner理論ではDark state間の相互作用が無視されている。これらに関してもBright stateとDark stateの間の相互作用と同様に均一な相互作用を仮定した場合を考えてみる。(4.14)の代わりに

$$\langle s|H'|s \rangle = 0, \quad \langle s|H'|n \rangle = V, \quad \langle n|H'|n' \rangle = v \quad (4.31)$$

とする。このとき(4.17)(4.18)に対応する式として

$$(\varepsilon_s - E_N)\alpha^N + V \sum_{n'} \beta_{n'}^N = 0 \quad (4.32)$$

$$V\alpha^N + (\varepsilon_n - E_N)\beta_n^N + v \sum_{n'} \beta_{n'}^N = 0 \quad (4.33)$$

が得られる。(4.32)に v を掛け、また(4.33)に V を掛けて両者の差をとると

$$\{v(\varepsilon_s - E_N) - V^2\}\alpha^N - V(\varepsilon_n - E_N)\beta_n^N = 0 \quad (4.34)$$

これを β_n^N について解いて(4.32)に代入すると

$$\left[\varepsilon_s - E_N + \{V^2 - v(\varepsilon_s - E_N)\} \sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_n} \right] \alpha^N = 0$$

$\alpha^N \neq 0$ より

$$\varepsilon_s - E_N + \{V^2 - v(\varepsilon_s - E_N)\} \sum_{n'} \frac{1}{E_N - \varepsilon_n} = 0 \quad (4.35)$$

が得られる。ここでシグマに関しては(4.21)が成立するので

$$\varepsilon_s - E_N + \pi\rho\{V^2 - v(\varepsilon_s - E_N)\} \cot[\pi\rho(E_N - \varepsilon_s + \eta)] = 0 \quad (4.36)$$

が得られる。 $v \rightarrow 0$ とすると(4.22)に等しくなることが分かる。これが E_N の満たすべき方程式である。上と同様に $\pi\rho(E_N - \varepsilon_s + \eta) = x_N$ とおくと

$$\cot x_N = \frac{1}{\pi v \rho} - \left(\frac{V}{v}\right)^2 \frac{1}{x_N + \pi(V^2/v - \eta)\rho}$$

が得られ、図4.8と同じように図を用いて解くことができる。

規格化条件(4.23)に(4.34)を代入すると

$$\left[1 + \frac{1}{V^2} \{V^2 + v(E_N - \varepsilon_s)\}^2 \sum_n \frac{1}{(E_N - \varepsilon_n)^2} \right] (\alpha^N)^2 = 1 \quad (4.37)$$

が得られる。シグマ部分は(4.26)及び(4.36)より

$$\sum_n \frac{1}{(E_N - \varepsilon_n)^2} = \pi^2 \rho^2 + \left[\frac{E_N - \varepsilon_s}{V^2 + v(E_N - \varepsilon_s)} \right]^2 \quad (4.38)$$

となるので、これを(4.37)に代入して $(\alpha^N)^2$ について解くと

$$(\alpha^N)^2 = \frac{\frac{V^2}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2}}{\left[(E_N - \varepsilon_s) + \frac{\pi^2 V^2 \rho^2}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2} v \right]^2 + \frac{V^2}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2} \left(1 + \frac{\pi^2 V^2 \rho^2}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2} \right)} \quad (4.39)$$

が得られる。 $v \rightarrow 0$ とすると(4.28)に等しくなる。(4.28)と比較するとLorentz曲線になることは同様であるが、中心が $-\left[\pi^2 V^2 \rho^2 / (1 + \pi^2 v^2 \rho^2)\right]v$ だけずれる。また半値全幅は

$$FWHM = 2V \left[\frac{1}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2} \left(1 + \frac{\pi^2 V^2 \rho^2}{1 + \pi^2 v^2 \rho^2} \right) \right]^{1/2} \quad (4.40)$$

で与えられる。 $v\rho \gg 1$ のとき

$$FWHM \approx \frac{2}{\pi} \frac{V}{v} \left[1 + \left(\frac{V}{v} \right)^2 \right]^{1/2} \frac{1}{\rho} \quad (4.41)$$

が成立する。

4.2.2-(3) Tier model

Bixon-Jortner modelの特徴は、1) Dark stateが等間隔に並んでいる、2) Bright stateとDark stateの相互作用が均一でモード依存性がない、ということである。このようなモデルは統計極限だからといって必ずしも成立するわけではなく、非常に状態密度が高い場合でもカップリングの強さに濃淡が生じる、即ち強いモード依存性があると条件2)に反することになる。また、Intermediate caseではカップリングする準位がまばらになってくるので、Dark stateの分布を無視することはできない。従って、いずれの場合も不均一なDark stateとのカップリングを考慮すればいい訳である。そこでBright stateとの相互作用の強さに応じて、Dark stateを分類することが行われる。即ち、緩和先を階層化するのである。このようなモデルを階層モデル(Tier model)という。

Tier modelの最も簡単なものはDark stateを2つに分類するというものである。即ち、いま考えているBright stateとの相互作用が特に強いものとそうでないものに分ける。このような相互作用が特に強い準位をDoor-wayという。まずBright stateとDoor-wayが混合する。さらにこれに他のDark stateが混合する(図4.9)。これらの零次状態がカップリングした結果、状態 $|s\rangle$ の展開係数の2乗の分布は図4.9の右端のような形になる。いくつかのLorentz曲線が集まっており、それらの包絡線もLorentzタイプの曲線をなす。それぞれのLorentz曲線の半値半幅を γ とすると、これはDoor-wayとDark stateのカップリングの強さを表している。また、包絡線の半値半幅 Γ は、状態 $|s\rangle$ とDoor-wayとのカップリングの強さを表している。即ち、全体(包絡線)のバンド幅はDoor-wayとのカップリングの強さで決まることになる。

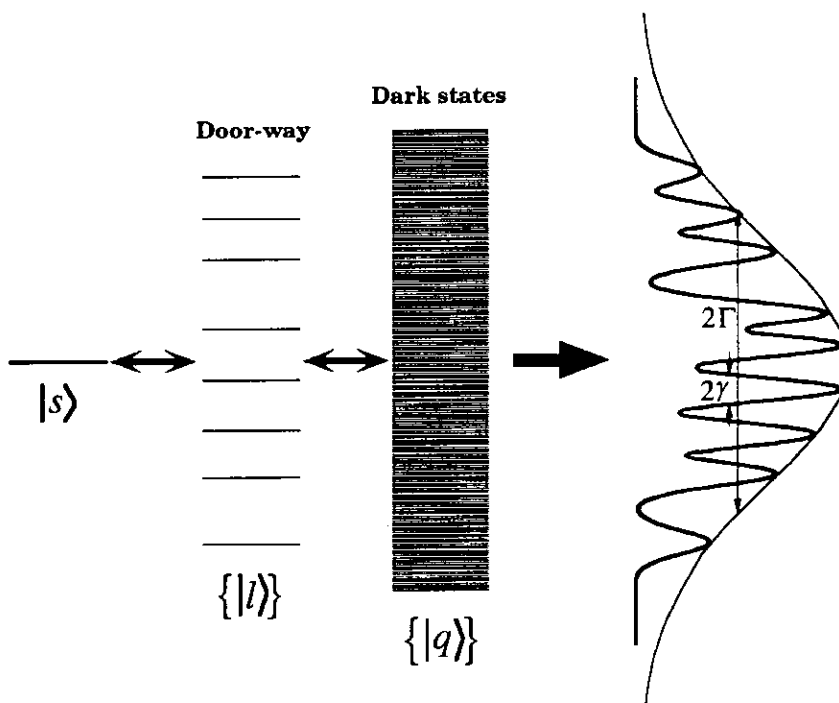


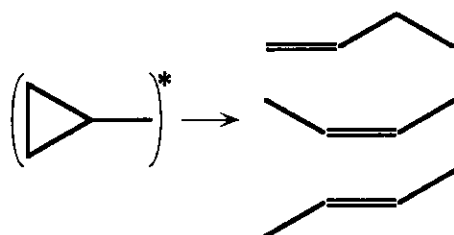
図4.9 2段階のTier model

ここで問題になるのはどのような状態がDoor-wayとなっているのかということである。上述のようにこれらのカップリングはモード間の非調和性で決まる。しかし、フェノールのような大きな分子でこれを見積もるのはかなり困難な作業である。これらの定性的な考察については実験結果を交えて述べる。

4.2.2-(4) IVRの研究の経緯

IVR研究の歴史は1952年に発表されたRRKM(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)理論[8]に端を発するといつてよい。この理論は単分子反応速度の内部エネルギー依存性を説明するものであり、始状態のエネルギーが急速に分子全体に再分配される過程、つまりIVRを前提としている。小分子においてはエネルギー準位が疎であるためにエネルギー移動を起こすメカニズムが存在せず、RRKM理論があまりよく成立しないことが予想されるが、大きな分子では反応速度に対してしばしばよい記述を与える。RRKM理論は大きな分子での状態選択化学の限界を主張しているといえ、化学の長年の夢を打ち砕いたかのように見える。これに反発する意味で、非RRKM反応の探索とともに、非状態選択性の原因であるIVRに関する研究が盛んになった。

IVRの実験的な証拠が報告されたのは1960年である[9]。Butlerらはケテンやジアゾメタンの光解離によって生成したメチレンラジカルをシクロプロパンとプロピレンに反応させ生成物をガスクロマトグラフィーで調べた。最初に生成する振動励起メチルシクロプロパンからは3種類のブテンが生成する(4.42)がその分岐比はシクロプロパンとプロピレンで同一であった。この結果は、メチレンとシクロプロパン或いはプロピレンが反応して生成した振動励起メチルシクロプロパンの中で振動エネルギーが非局在化しているためであると解釈された。



1977年にSF₆の系でIVR速度が直接測定された[10]。SF₆は、UF₆の多光子解離による同位体分離技術の開発のために、そのモデルとして盛んに研究された。Deutschらはガスセル中のSF₆をCO₂レーザーでν₃振動基音に励起した後遅延時間をおいてν=2←1の特定の回転遷移に同調したCO₂レーザーを照射しその吸収を調べた。いわばIR-IRのpump-probe実験である。これによりν₃振動基音の寿命3±1μsが得られた。IVRは分子内過程であるため分子間衝突がなく分子間力の無視できる孤立状態での研究が不可欠であり、詳細な研究は超音速ジェットの登場を待たなくてはならない。

IVRを研究する上で電子基底状態が最も理想的である。それは電子励起状態では電子緩和過程(ISC, IC)が競合するために純粋なIVRはあり得ないためである。従って、電子励起状態でのIVR研究では他の緩和過程との競合という曖昧さを避けることができない。しかしながら、歴史的には電子励起状態におけるIVRの研究が先行した。その理由は強力な波長可変光源として、紫外可視レーザーが容易に得られるようになったからである。実験方法は分散蛍光分光法と短パルスレーザー励起による誘起蛍光の時間分解測定がある。分散蛍光分光法は、電子励起状態の特定の振電状態に分子を励起し、そこから発生する蛍光を分光するものである(図4.10)。蛍光スペクトルの強度分布はFranck-Condon因子を反映するが、励起した振電状態で分子内緩和が起こると、電子基底状態の様々な振動準位への遷移がFranck-Condon的に許容になり、蛍光スペクトルはブロードになる。

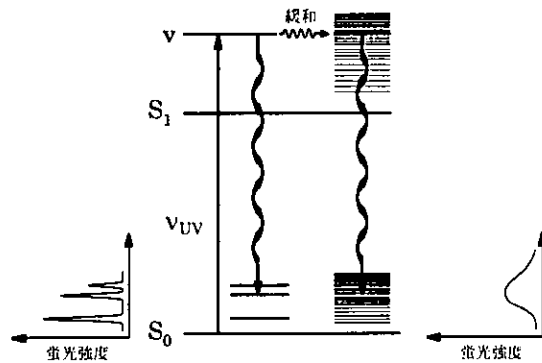


図4.10 分散蛍光スペクトルと分子内緩和

もちろんこの方法では分子内緩和の有無は分かるものの、定量的な情報は得られない。時間領域の方法としては、ピコ秒パルスで特定の振電状態に励起しそこから発生する蛍光を時間分解測定する方法がある。分光器を用いて始状態から発生する蛍光のみをモニターすれば分子内緩和で始状態が減衰する様子を観測することができるはずである。図4.11はアントラセンの S_1 における分子内緩和(IVR)を分散蛍光分光法及び蛍光の時間分解測定法で観測したものである[11]。 S_1 の0-0バンドより 1420cm^{-1} 高波数側の振電バンドからの蛍光の時間分解測定では量子ビートが観測されるのに対して、 1792cm^{-1} 高波数側の振電バンドからの蛍光では2重指数関数減衰が観測され、IVR速度に大きな差があることが分かる。一方、分散蛍光スペクトルでは後者の方がわずかにブロードニングしていることが分かるが、蛍光時間分解測定に見られるような劇的な変化は観測されていない。

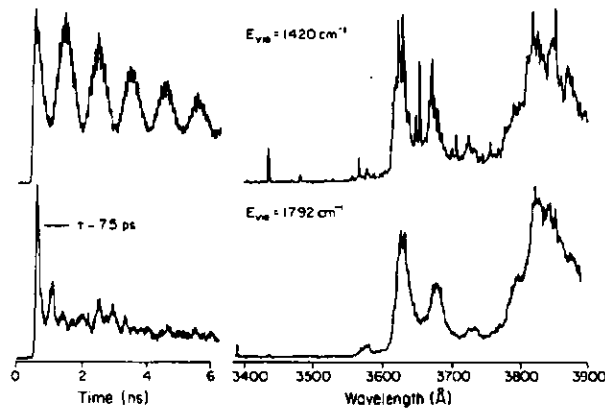


図4.11 アントラセンの蛍光時間分解測定及び分散蛍光スペクトル

上で述べた方法は電子励起状態の波動関数を基底状態に射影してその時間発展を観測していることになる。基底状態を選ぶ理由はその素性を理論的に解析できるからである。もちろん他の状態に射影してもよく、理論的に解析できる状態であるカチオンの基底状態でもよい。PFI-ZEKE分光法を用いることにより、分散蛍光分光法や蛍光時間分解測定と同様の実験が可能である。時間分解PFI-ZEKE分光法によりp-ジフルオロベンゼンなどを含む多くの分子で S_1 におけるIVRの研究が行われた[12]。

電子基底状態でのIVRの研究は励起状態ほど容易ではない。電子励起状態を経由して特定の振動準位に励起する誘導放出や或いは、直接励起するための波長可変赤外レーザーの登場を待たなくてはならない。誘導放出(SEP: Stimulated Emission Pumping)分光法は、第1の紫外レーザーで適当な振電状態に励起した後、第2の紫外レーザーで電子基底状態の特定の振動状態に誘導放出ポンピングする方法である(図4.12)。第1の紫外レーザーによって生じるLIF信号をモニターしながら第2の紫

外レーザーを波長掃引し誘導放出が起こると、LIF信号の減少が観測される[13]。イオン検出による方法も開発されている。第2の紫外レーザーは S_0 への誘導放出とともにイオン化にも寄与する。従って、第2の紫外レーザーによって生成するイオン量をモニターしながら波長掃引すると、誘導放出に伴うイオン量の減少が観測される[14]。SEP分光法の利点は、電子遷移を利用するために高振動状態への励起が容易であることである。電子遷移強度はFranck-Condon因子に比例するので振動遷移の調和選択律 $\Delta v = \pm 1$ の制限がないためである。もしIVRが起こらなければ（十分に遅ければ）、電子励起状態から基底状態への誘導放出の他、基底状態から電子励起状態への再吸収も同時に起こるために信号のディップは最大でも50%にしかならないが、IVRが起こると再吸収に関与する分子数が減少するためにディップが50%を越えるので、基底状態でのIVRに関する知見を得ることができる。

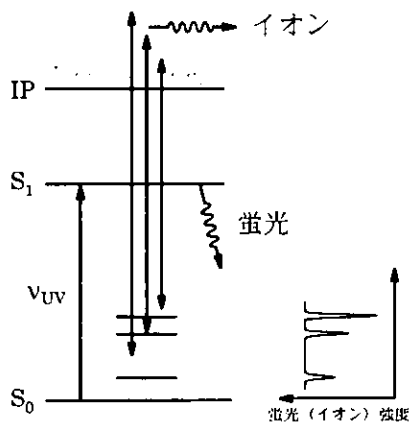


図4.12 SEP分光法の原理

強力な波長可変レーザーの登場により、ジェット中での赤外分光が可能になったことは第2章で既に述べた。IR-dip分光法によってはじめて観測されたベンゼンのCH伸縮振動の基音から3倍音のスペクトル[15]はベンゼンの高振動状態からのIVRを議論するための格好の材料を提供した。この結果は後に理論的に研究された。これについて簡単に触れておく。図4.13はベンゼンのCH伸縮振動の3倍音のIR-dipスペクトルである（IR-offの信号をIR-onの信号で割ってある）。

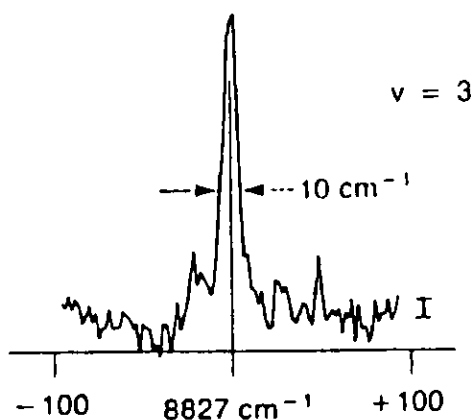


図4.13 ベンゼンCH伸縮振動3倍音のIR-dipスペクトル

もちろんこのスペクトルには回転エンベロープも含まれているが、回転温度は $\sim 5\text{K}$ 程度と見積もられている。Wyattらは次のようなLorentz関数の和でスペクトル形状の再現に成功した[16]。

$$I(\omega) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j \Gamma^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma^2} \quad (4.43)$$

ここで Γ はLorentz曲線の半値半幅である。振動数及び遷移強度は分子軌道計算(MP4/6-31G**)により得られたポテンシャル曲面より計算された。 $\Gamma = 1\text{cm}^{-1}$ (-----), $\Gamma = 3\text{cm}^{-1}$ (---), $\Gamma = 6\text{cm}^{-1}$ (——)の場合に得られたベンゼンCH伸縮振動3倍音の理論スペクトルを図4.14に示す。

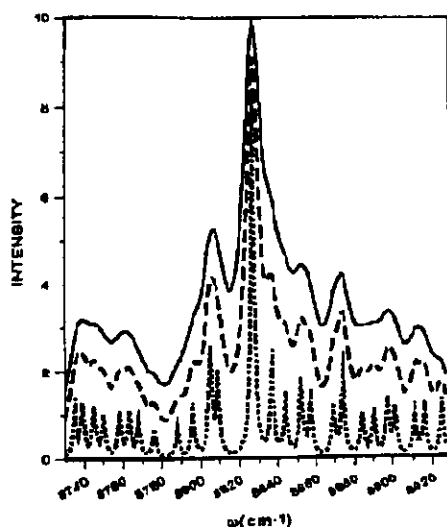


図4.14 ベンゼンCH伸縮振動3倍音の理論スペクトル

このモデルは0次のCH伸縮振動3倍音の1量子がCH変角振動の2倍音に転換し、さらにこれらが擬連続的な他のDark stateとカップリングするTier modelに基づいている。同様のモデルはCH伸縮振動6倍音からのIVRにおいても提案されている(図4.15) [17]。これは室温のガスセルでの光音響スペクトルの結果(Reddyらによって9倍音まで報告されている[18])を説明するものである。Door-wayとして考えられているのは1量子のCH伸縮振動が2量子のCH変角振動に転換する過程、つまり狭義のFermi共鳴である。これらの準位がさらに同様のカップリングにより第2のTierに転換する。このようなモデルがベンゼンにおけるIVRの完全な描像であるかどうかはまだ分かっていない。実験的にはガスセルでは不均一幅の影響があるため超音速ジェットでの実験が不可欠であるのだが、未だにそのような測定はなされていない。

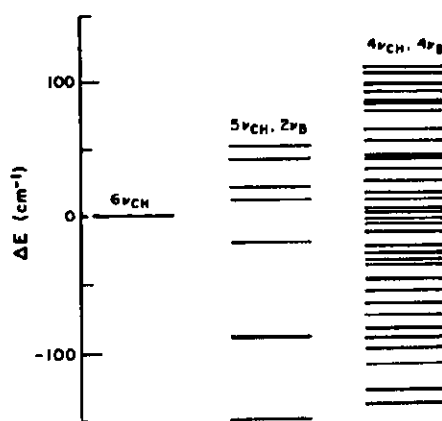


図4.15 ベンゼンCH伸縮振動6倍音におけるIVRのTier model

4.2.3 孤立フェノールのNID-IRスペクトル

本節ではまず h_6 -フェノールのNID-IRスペクトルの測定結果について述べる。次に、IVRについて詳しく論ずるために重水素化フェノールのNID-IRスペクトルも測定したので、この結果を述べる。これらの結果を基に高振動状態におけるIVRのメカニズムについて論ずる。

4.2.3-(1) h_6 -フェノールのNID-IRスペクトル

実験装置については第3章で詳論したので、ここでは極簡単に述べておく。室温のフェノール（飽和蒸気圧85.32mmHg）とHeの混合ガス(3atm)をフューエルインジェクターを改造したパルスバルブを通じて真空中に放出した。オリフィスの直径は0.4mmである。これに紫外レーザーと赤外レーザーを照射し、生成したカチオンから四重極質量選別器を用いてフェノール・カチオンのみを検出した。

図4.16に h_6 -フェノールのNID-IRスペクトルを示す。紫外レーザーを290nm($34483\text{cm}^{-1} < \frac{1}{2}\text{IP}$)に固定し、赤外レーザーを $2400\sim 14000\text{cm}^{-1}$ の範囲で波長掃引した。赤外レーザーの発生方法は長波長側から532-DFG, 1064-DFG, OPO, Dye laser(532 pump)を用いた。

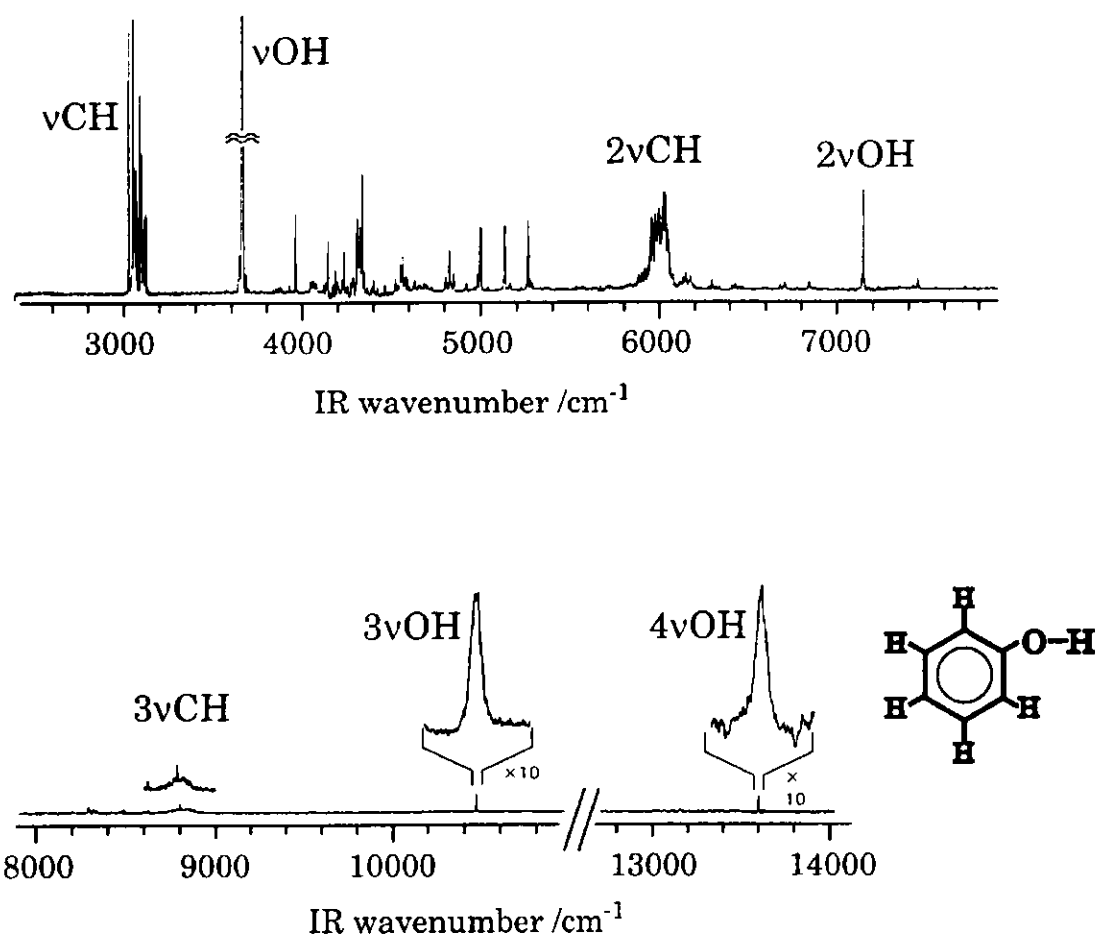


図4.16 h_6 -フェノールのNID-IRスペクトル

OH伸縮振動の基音から4倍音までの観測に成功した。その他、CH伸縮振動基音（ 3100cm^{-1} 付近）、2倍音（ 6000cm^{-1} 付近）、3倍音（ 8800cm^{-1} 付近）及び、多数の結合音（ $4000\sim 5300\text{cm}^{-1}$ 付近）の観測にも成功した。NID-IR分光法が極めて高感度な分光法であることが分かる。観測されたバンドの振動数及び暫定的な帰属を表4.1に示す。

表4.1 観測されたバンドの振動数と帰属

Wavenumber (cm ⁻¹)	Analysis ^a	Assignment ^b
~3100	——	v _{CH}
3656	——	v _{OH}
3960	3656+304	v _{OH} +γ _{OH}
4182	3656+526	v _{OH} +6a
4274	3656+618	v _{OH} +6b
4345	3656+689	v _{OH} +4
4397	3656+741	v _{OH} +10b
4461	3656+805	v _{OH} +12
4536	3656+883	v _{OH} +17b
4632	3656+976	v _{OH} +5
4682	3656+1026	v _{OH} +18a
4725	3656+1069	v _{OH} +15
4803	3656+1147	v _{OH} +9b
4827	3656+1171	v _{OH} +9a
4849	3656+1193	v _{OH} +β _{OH}
4916	3656+1260	v _{OH} +7a
4961	3656+1325	v _{OH} +3
4998	3656+1342	v _{OH} +14
5129	3656+1473	v _{OH} +19b
5157	3656+1501	v _{OH} +19a
5260	3656+1604	v _{OH} +8b
~6000	——	2v _{CH}
7143	——	2v _{OH}
~8800	——	3v _{CH}
10461	——	3v _{OH}
13612	——	4v _{OH}

^a Wavenumbers of fundamental vibrations are taken from Ref. [J. H. S. Green, J. Chem. Soc. 2236 (1961)]

^b Wilson's notation.

OH伸縮振動の振動数はMorseポテンシャルでフィッティングできる。Morseポテンシャルは

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2, \quad \alpha > 0 \quad (4.44)$$

で与えられる。 R は核間距離、 R_e は平衡核配置における核間距離、 D_e はポテンシャルの底からの解離エネルギーである。 α はポテンシャルの広がりを表している。Morse振動子のSchrödinger方程式を解くと、固有値は

$$\therefore E_v = \hbar \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (v = 0, 1, \dots) \quad (4.45)$$

で与えられる（導出については付録A2）。 μ は換算質量(kg)である。観測される振動数は

$$2\pi c\hbar\tilde{\nu}_v = E_v - E_0$$

$$\therefore \frac{\tilde{\nu}_v}{v} = \omega - \chi\omega v \quad (4.46)$$

で与えられる。ただし、 c は光速($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)であり、

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \left(\alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} - \frac{\hbar\alpha^2}{2\mu} \right), \quad \chi\omega = \frac{1}{2\pi c} \frac{\hbar\alpha^2}{2\mu} \quad (4.47)$$

である。これらより D_e , α を ω , χ で表すことができ、

$$D_e = 2\pi c\hbar \frac{\omega}{4\chi} + E_0, \quad \alpha = \left(\frac{4\pi c\mu}{\hbar} \right)^{1/2} \sqrt{\chi\omega} \quad (4.48)$$

が成立する。零振動準位からの解離エネルギーを $D_0 = D_e - E_0$ とおき、さらに波数で表示すると

$$\tilde{D}_0 = \frac{\omega}{4\chi} \quad (4.49)$$

が得られる。従って、 v に対して $\tilde{\nu}_v/v$ をプロットすると直線の傾き及び切片から ω , χ を求めることができる（これをBirge-Sponerプロットという）ので、(4.49)より解離エネルギーを求めることができる。 α を求めることもできるが、この場合換算質量 μ を仮定しなければならない。

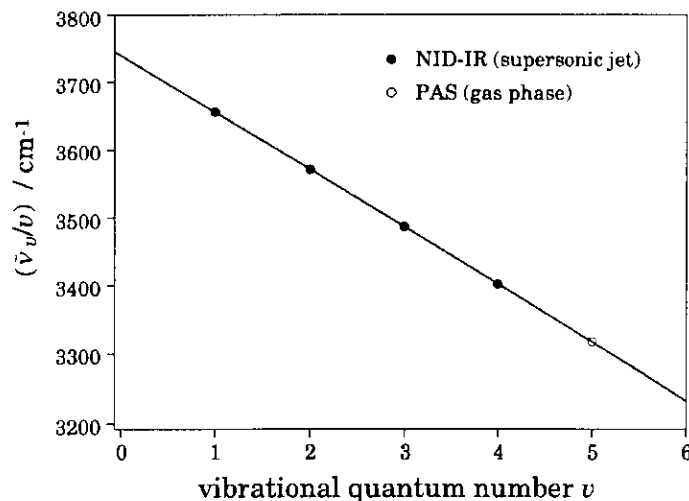


図4.17 フェノールOH伸縮振動のBirge-Sponerプロット

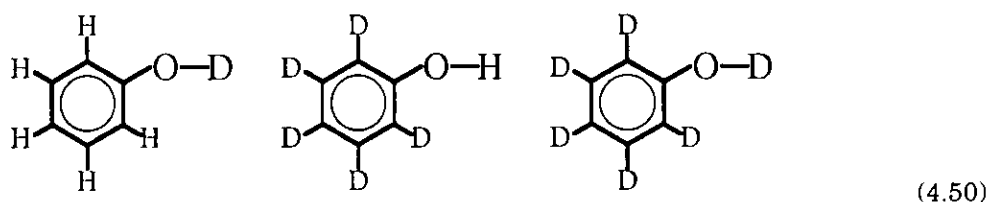
観測されたOH伸縮振動の振動数のBirge-Sponerプロットを図4.17に示す。図中の○はZareのグループによって報告された光音響分光法(PAS: PhotoAcoustic Spectroscopy)による結果で[6]、我々の結果から得られた直線上によく乗っていることが分かる。直線の切片及び傾きから $\omega = 3740.3\text{cm}^{-1}$ 及び $\chi\omega = 84.350\text{cm}^{-1}$ が得られた。(4.49)を用いてOH結合の解離エネルギーを求めると $\tilde{D}_0 = 41464\text{cm}^{-1}$

($495.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)が得られた。フェノールのOH結合の解離エネルギーは熱力学的な実験から見積もられており、 $362\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と報告されている[19,20]。一般にMorseポテンシャルは解離限界付近を高く見積もる傾向があることが知られており、我々の結果もこのような傾向を示している。

バンド形状に関しては重水素置換フェノールの結果と合わせて議論する。

4.2.3-(2) 重水素置換フェノールのNID-IRスペクトル

主に3種の重水素置換フェノールにNID-IR分光法を適用し、倍音分光を行った。3種の重水素置換フェノールは



である。以降、それぞれ、 h_5,d_1 -フェノール、 h_1,d_5 -フェノール、 d_6 -フェノールと呼ぶことにする。 h_5,d_1 -フェノールは h_6 -フェノールを重水に溶解し、再結晶及び真空昇華することで得られた。 d_6 -フェノールはAldrich社製の試薬をそのまま用いた。 h_1,d_5 -フェノールは d_6 -フェノールを軽水に溶解し、再結晶及び真空昇華することで得られた。実験条件は h_6 -フェノールと同様である。ただし、 h_5,d_1 -フェノールには必ず h_6 -フェノールが、 h_1,d_5 -フェノールには必ず d_6 -フェノールが混入しているので、質量選別の分解能を高くする必要がある。

実際に得られたそれぞれの重水素置換フェノールのNID-IRスペクトルを図4.18に示す。OH(OD)伸縮振動並びにCH(CD)伸縮振動の帰属は図中に記載した。OH(OD)伸縮振動の振動数及びBirge-Sponerプロットから求めた ω 、 $\chi\omega$ を表4.2にまとめて示した。 ω 、 $\chi\omega$ はほぼOHかODだけで決まっており、OH(OD)伸縮振動が基準振動近似の範囲においては他の振動モードとよく分離していることが分かる。

表4.2 OH(OD)伸縮振動の振動数 (cm^{-1})

	v=1	v=2	v=3	v=4	ω	$\chi\omega$
h6	3656	7143	10461	13612	3740.3	84.350
h5,d1	2699	5308	7828	—	2743.8	44.833
h1,d5	3658	7141	10459	—	3743.3	85.833
d6	2701	5307	7826	—	2746.7	46.167

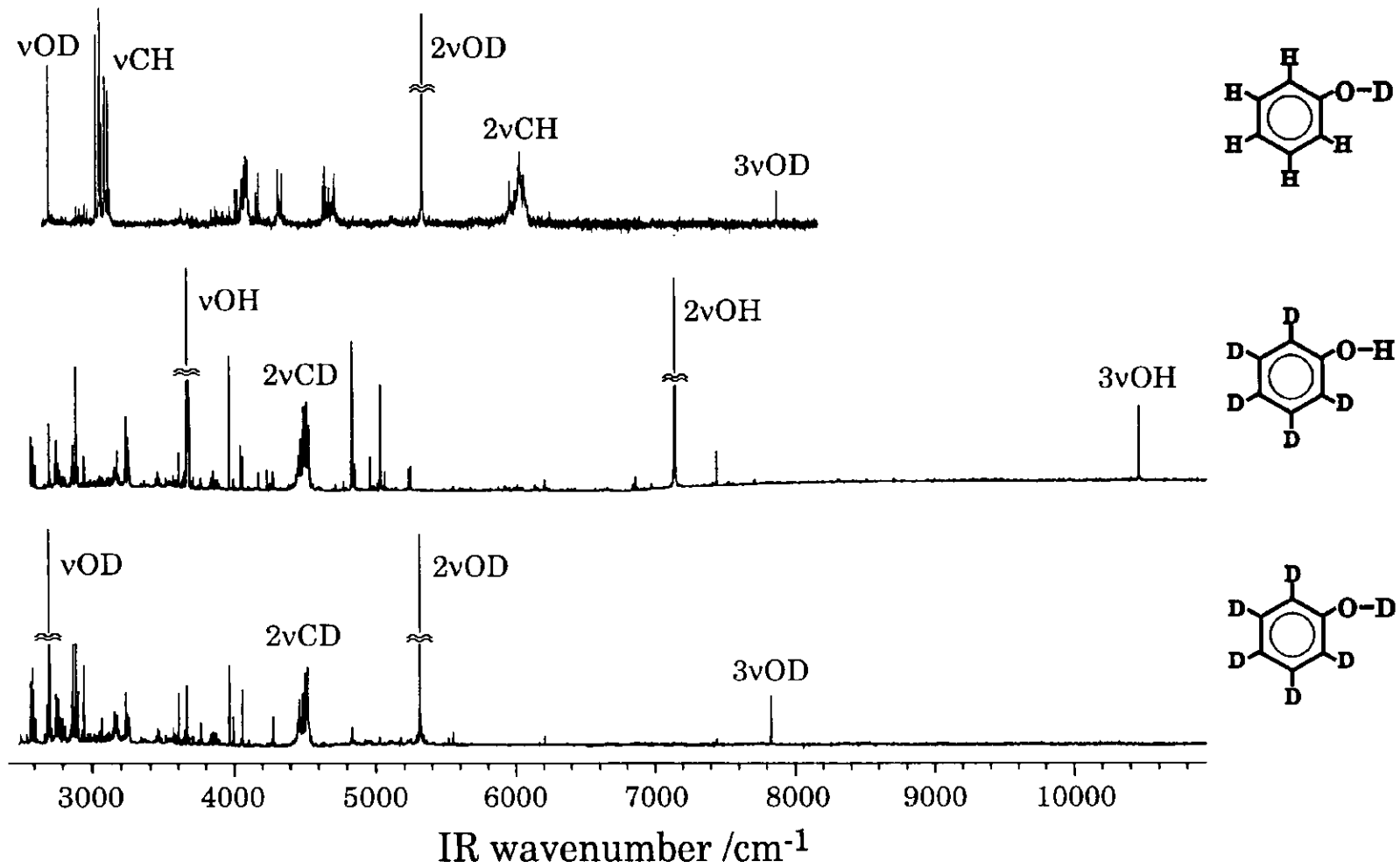


図4.18 重水素置換フェノールのNID-IRスペクトル

4.2.3-(3) OH(OD)伸縮振動のバンド形状の比較

以上より得られたOH(OD)伸縮振動バンドを図4.19に示す。

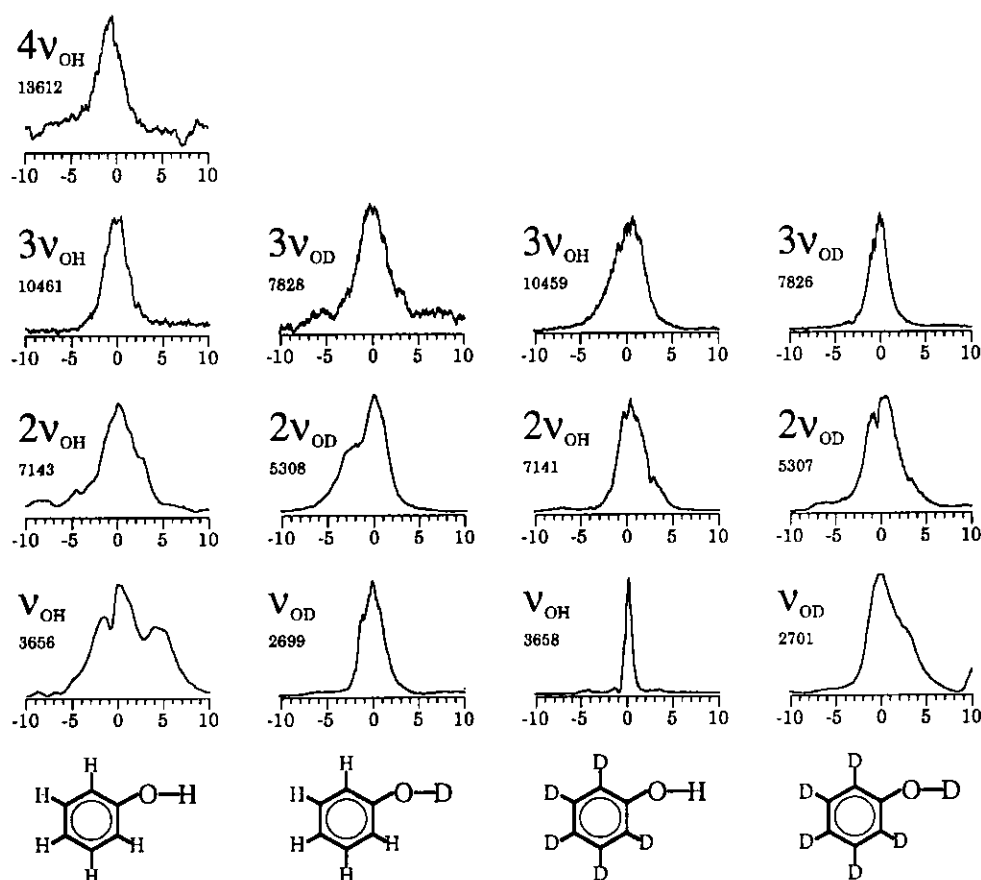


図4.19 OH(OD)伸縮振動のバンド形状

高次倍音になるに従って急激にバンド幅が増加するというのではなく、寧ろ逆に細くなるバンドが見受けられるのは驚くべきことである。重水素置換位置の違いによって、バンド幅の変化が微妙に異なっているのが分かる。

これらの中で、まず h_6 -フェノールの $v=1$ のバンド形状が他と大きく異なることが注目される。図4.20(a),(b)は同様の実験を分子線を用いて行ったもので、市販のスキマーを用いたときと、自作のスキマーを用いた場合の比較である。自作スキマーを使った場合は、右側に市販スキマーを使った場合には見られないバンドが出現している。これはホットバンドであると考えられるが、自作スキマーの場合、開口部のエッジに凹凸があり分子線がホットになってしまったと考えられる。図4.20(c)は回転温度15Kを仮定して得られた h_6 -フェノールのOH伸縮振動 $v=0-1$ 遷移の振動回転スペクトルのシミュレーションである。遷移モーメントの方向はOH結合方向に取った(b-type)。遷移強度の計算法については付録A3で述べる。(b)と(c)を比較すると、市販スキマーを用いた場合のバンド形状は回転構造に由来するものであることが分かる。従って、 h_6 -フェノールの $v=1$ のバンドは右側がホットバンドで左側と中央のピークが回転構造のP-branch, R-branchに対応していると結論できる。

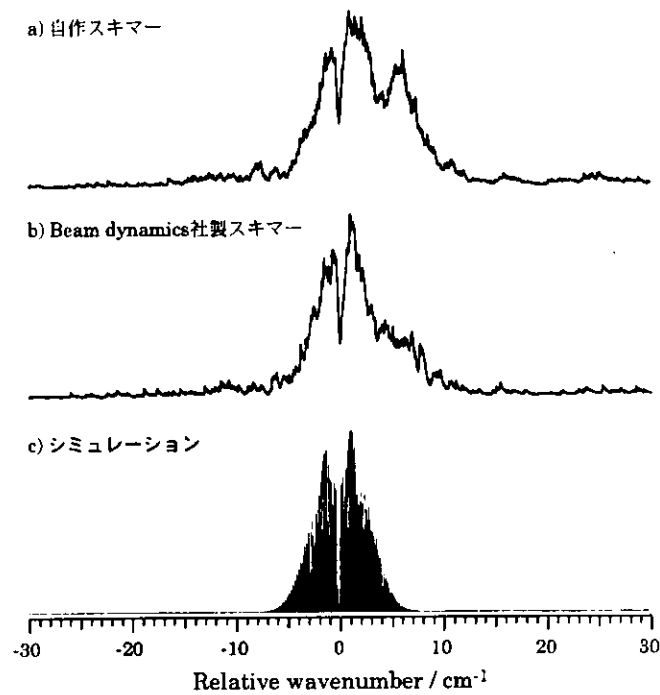


図4.20 h_6 -フェノールOH伸縮振動基音のバンド形状と振動回転遷移のシミュレーション

その他のバンドではb-type遷移に対応するようなQ-branchの落ち込みは観測されなかった。ここで問題になるのは、そのようなバンド形状が何に由来するのかということである。バンド形状を与える要素は1) 回転構造、2) IVRによる幅が挙げられる。いま、IVRによる幅がLorentz曲線で与えられるとすると、計算で得られた回転線1本1本に対して適当な幅のLorentz曲線をかぶせれば実測のスペクトルをおよそ再現できるはずである。そのような方針に従って、 d_6 -フェノールOD伸縮振動3倍音のバンド形状をシミュレーションした結果を図4.21に示す。

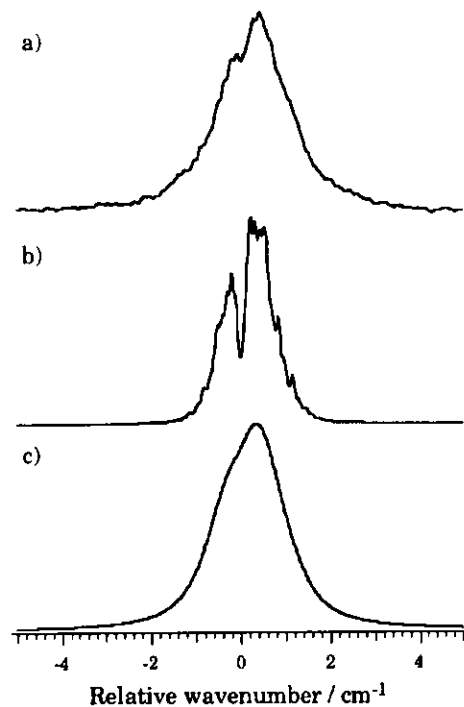


図4.21 d_6 -フェノールOD伸縮振動3倍音のバンド形状のシミュレーション

a)は実測のスペクトル、b)は回転線（回転温度1K）の1本1本に半値全幅 0.1cm^{-1} のGauss関数（赤外レーザーのバンド形状）をかぶせたもので、IVRによる幅が無視できる場合に対応している。c)は回転線に半値全幅 0.8cm^{-1} のLorentz曲線（IVRによる幅）を与えることによって得られたものである。図から明らかのように、回転構造+レーザーの線幅だけでは実験結果を全く再現しない。従って、Q-branchの落ち込みが観測されないようなバンドはIVRによる幅がバンド形状を決めていると結論できる。

同様の解析を他のバンドについても行えばよいのであるが、このような方法では全く再現できないバンドが存在する。原因はIVRによる幅を対称なLorentz曲線で表しているためである。4.2.2で論じたように、完全なLorentz曲線で表せるのはいわゆる統計的なIVR、つまり非調和カップリングするDark stateが擬連続的で、カップリングの強さが一様な場合である。このような条件を満たさない場合は、Tier modelで扱われるような、構造をもったバンド、或いは非対称なバンド形状になる。従って、フェノールのOH伸縮振動の高次倍音におけるIVRはこのケースに対応するものと考えられる。このことは、高次倍音での急激なバンド幅の広がりがなかったことから支持される。もし、統計的なIVRが起こるのであれば、急激な状態密度の増加を反映して急速なバンド幅の広がりが観測されるはずである。以上のような事情により、観測されたバンド形状からIVRによる正確なバンド幅を抽出することはできないが、振動量子数に対するバンド幅（バンド形状）の変化はIVR過程の差異を反映したものであることは間違いない。なぜならば、我々が観測した範囲では回転構造の大きな変化は期待されないからである。

そこでIVR速度を知るための一つの目安として、それぞれのバンドをLorentz関数にフィッティングして半値全幅を求めた（表4.3）。上述のように、これらの値はIVRによる幅そのものを表しているわけではないが、大小関係はIVR速度を反映している。

表4.3 OH(OD)伸縮振動のバンド幅 (cm^{-1})

	v=1	v=2	v=3	v=4
h6	—	4.5	2.8	2.7
h5,d1	2.4	5.5	3.4	—
h1,d5	0.7	3.1	3.9	—
d6	4.0	3.9	2.1	—

これによると、 h_6 -及び d_6 -フェノールでは振動量子数の増加に伴いIVRが減速するのに対して、 h_5, d_1 -及び h_1, d_5 -フェノールでは逆にIVRが加速しているのが分かる。なぜこのような挙動を示すのかについて次節で論ずる。

4.2.3-(4) フェノールのOH(OD)伸縮振動高次倍音におけるIVRのメカニズム

高次倍音においてバンド幅の急激な増大が観測されなかったことから、OH(OD)伸縮振動は限られたDark stateとカップリングしているものと考えられる。重水素置換効果を注意深く調べれば、どのようなDark stateがIVRに寄与しているか分かるはずである。

フェノールには33個の振動自由度がある。OH伸縮振動を1番に、それ以外の振動モードに対しては2-33の番号を付けることにする。ある零次の振動状態をそれぞれの振動モードの振動量子数を並べて表示する。例えばOH伸縮振動が n 量子でそれ以外のモードが0量子の場合には $|n, 0, \dots, 0\rangle$ 、OH伸縮振動が $n-1$ 量子でモード1が1量子の場合には $|n-1, 1, 0, \dots, 0\rangle$ というように表す。IVRはこれらの様々な零次振動状態間のカップリングである。いま、OH伸縮振動 n 量子から1量子がモード1に移るとすると、 $\langle n-1, 1, 0, \dots, 0 | V | n, 0, \dots, 0 \rangle \neq 0$ が必要条件である。Vは非調和カップリングを引き起こす相互作用ポテンシャルである。このようなカップリングに寄与するVの成分は

$\xi(1,1,0,\dots,0)Q_1Q_2$ という項である。ここで Q_i はモード i の基準座標である。 $\xi(1,1,0,\dots,0)$ はモード1、モード2の基準座標が1次で、それ以外のモードでは0次となるような項の展開係数である。 $\xi(i,j,\dots,k)$ で $i+j+\dots+k$ を非調和性の次数と呼ぶことにすると、 $\xi(1,1,0,\dots,0)$ は2次の非調和カップリングの展開係数ということになる。基準振動近似がそれほど悪い近似でないことを考えると、展開係数は高次になるほど小さくなるというよい。従って、より低次の非調和カップリングが強いカップリングを引き起こすと考えられる。Door-wayとなるためにはもう一つ条件が必要で、カップリングする両者のエネルギー差が小さいことである。これはBixon-Jortner理論から考えても当然の条件である。以上よりDoor-wayとなるための条件は1) 低次の非調和カップリング、2) カップリングする準位とのエネルギー差が小さいことである。

このような考え方をOH振動に適用してみよう。フェノールではOH伸縮振動に振動数が近いモードがないので、2次の非調和カップリングは期待できない。従って、考慮すべき最低次の非調和カップリングは3次ということになる。これはOH伸縮振動1量子が他の2つのモード2量子に転換する過程である。次に低次の4次の非調和カップリングは、OH伸縮振動1量子が他の3つのモード3量子に転換する過程と、OH伸縮振動2量子が他の2つのモード2量子に転換する過程が考えられる。後者の過程はエネルギー的にはOD伸縮振動の場合しか成立しない。図4.16はOH伸縮振動2倍音からのIVRを例にとって、3次の過程及び4次の過程を示したものである。OH伸縮振動2倍音が基音に脱励起するときには 3487cm^{-1} のエネルギーを放出する。これを2量子で受け取る(3次の過程)とすると、例えば $2(a') + 18b(a') = 3076 + 408 = 3484\text{cm}^{-1}$ という組合せが考えられる。一方、3量子で受け取る(4次の過程)とすると、 $9a(a') \times 3 = 1167 \times 3 = 3501\text{cm}^{-1}$ という組合せが考えられる。

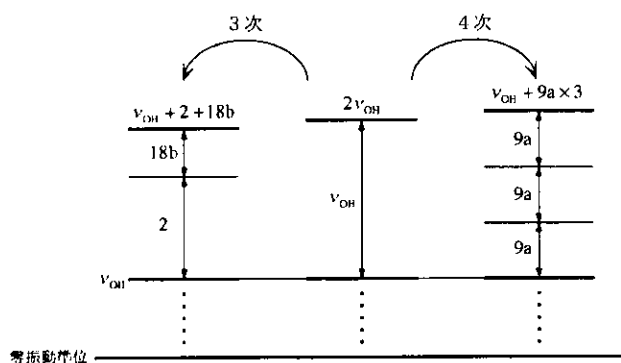


図4.22 OH伸縮振動2倍音からのIVR

このようにして、非調和カップリングを非調和性の次数によって分類することができる。同じ次数の非調和カップリングでも、当然、展開係数 ξ は異なり、これがいわゆるIVRのモード依存性になるのであるが、これを見積もるのは容易いことではない。ただし、一般的な傾向としては上述のように非調和性の次数が上がると展開係数は小さくなるということと言える。そこで、非調和性の次数で分類した状態密度を求めることにした。つまり、ある準位の近傍に、3次の非調和性でカップリングできる準位がいくつあるか、4次の非調和性でカップリングできる準位がいくつあるかを全部調べるのである。この際、注意しなくてはならないのは振動準位の対称性である。コリオリ相互作用(振動回転相互作用)を考慮すると、振動回転準位は点群では分類できなくなるので、異なる対称性の振動状態同士のカップリングが可能になるが、Fermi共鳴と同様にモード間の非調和性によるカップリングのみを考えると、カップリングする振動準位同士の対称性が一致しなくてはならない。コリオリ相互作用はhigh-Jの状態では重要になってくるが、我々の実験では回転温度は十分に低いので、さしあたってモード間の非調和性によるカップリングのみを考慮する、つまりOH伸縮振動と同じa'対称性の振動準位を探索することにした。表4.4は、以上の条件を満たす3次及び4次の過程でカップリングできる準位で、それぞれの振動量子数のOH(OD)伸縮振動のエネルギーの $\pm 25\text{cm}^{-1}$ 以内にある準位の数

を示したものである。括弧内は、その内でCH(CD)伸縮振動及び変角振動を含むものの数である（これについては後で触れる）。それぞれのモードの基音振動数は[21]を用いた。

表4.4 3次、4次の過程でカップリングできる準位の状態密度 (states / $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$)

		v=1	v=2	v=3	v=4
h6	3次	2 (2)	3 (3)	0	0
	4次	38 (30)	37 (20)	41 (17)	47 (24)
h5,d1	3次	4 (3)	4 (2)	2 (0)	
	4次	46 (14)	49 (23)	53 (21)	
h1,d5	3次	5 (5)	8 (8)	4 (4)	
	4次	48 (39)	48 (37)	48 (36)	
d6	3次	1 (0)	7 (5)	5 (3)	
	4次	53 (24)	44 (18)	50 (22)	

これらの実効的状态密度と表4.3に示したバンド幅を比較してみると、2倍音から3倍音或いは4倍音でのバンド幅の減少は3次の実効的状态密度の減少と相関しているが、全体としてはあまりよい相関を示しているとは言い難い。これら低次の実効的状态密度はその分布がかなり分散しているので、分布までも考慮に入れるべきである。そこで、これら低次の非調和カップリング準位の分布をスペクトルとともに示したのが図4.23である。

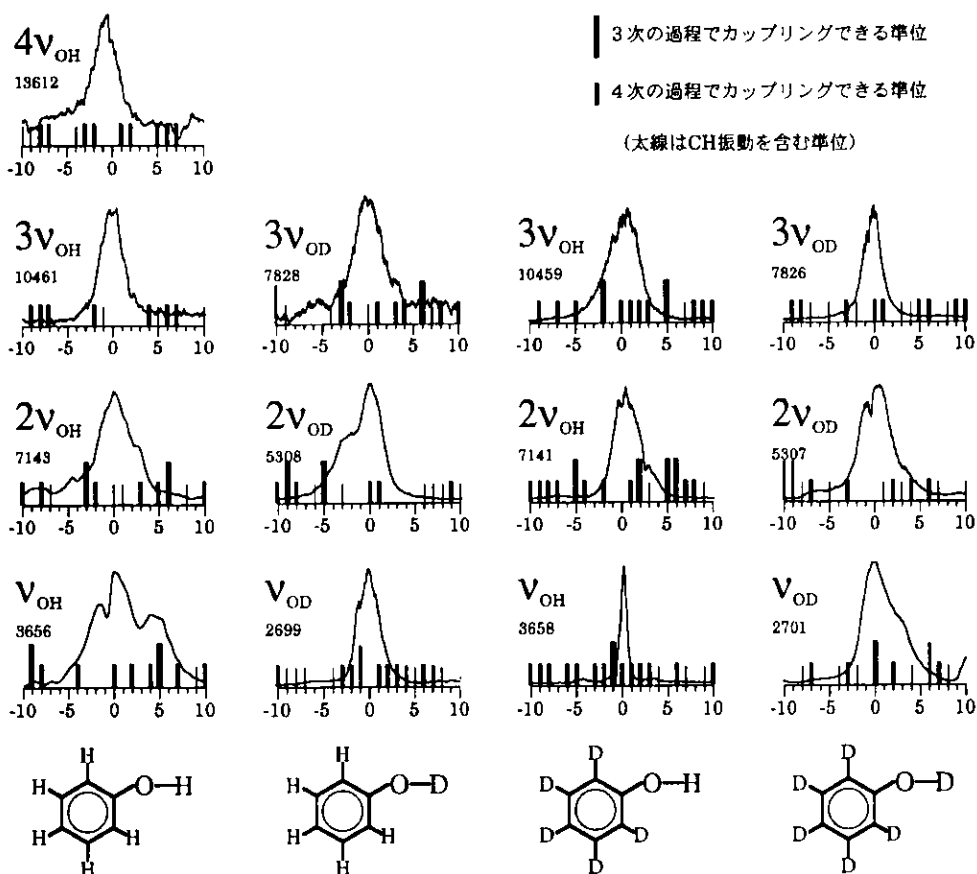
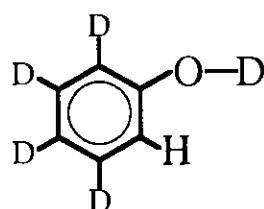


図4.23 バンド形状と低次非調和カップリング準位の分布

これを見ると、近傍に3次の非調和カップリング準位があるとバンド幅が広がっていることが分かる。ここでは非調和カップリングの行列要素を見積もっていないので、図4.23に示した準位が必ずしもDoor-wayになっているとは言えないが、バンド幅と低次の非調和カップリング準位分布による相関があったことから、このような準位がDoor-wayになっている可能性が高いことが示唆されたと言える。

フェノールでは5個のCH結合があるので、CH結合が関与する振動は15個ある。これはフェノールの基準振動のおよそ半分を占めており、IVRにおいて重要な役割をしていると考えられる。実際に、表4.4や図4.17に示したように低次の非調和カップリング準位の中にもCH(CD)振動を含むものの割合が非常に多い。この事が、OH伸縮振動からのIVRにおける重水素置換効果の主な原因であると考えられる。

Door-wayにとってCH結合が重要であるということに対して、次のような証拠がある。d₆-フェノールを軽水に溶解してh₁,d₅-フェノールを生成したことは上で述べたが、このとき副産物としてOD基に対してβ位のCDがCHに置換したものが生成した。



(4.51)

以降、h₁,d₅-フェノール異性体と呼ぶことにする。これはフェノールがenol構造であることから、極わずかの割合ではあるがketo-enol互変異性化を起こす可能性があり、これによって(4.51)が生成したものと考えられる。質量はOH基をもつh₁,d₅-フェノールと同じであり、従って質量選別でこれらを分離することはできないが、OH或いはOD振動に関しては振動数が大きく異なるので、分離して観測することができる。実際に得られたNID-IRスペクトルをd₆-フェノールのNID-IRスペクトルと合わせて図4.24に示す。

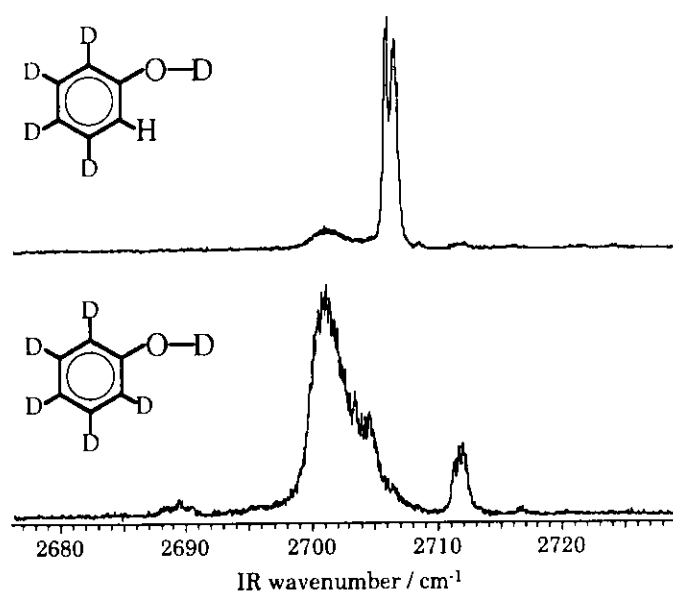


図4.24 h₁,d₅-フェノール異性体とd₆-フェノールのNID-IRスペクトル

d_6 -フェノールのOD伸縮振動基音ではFermi共鳴による分裂が観測されたが、 h_1, d_5 -フェノール異性体ではそのような分裂は見られなかった（分裂のように見えるのはb-typeの回転構造によるものと考えられる）。従って、 d_6 -フェノールで見られたFermi共鳴は、CH(CD)振動が関与した振動準位とOD伸縮振動の間の非調和共鳴であることが分かる。ここで注目されるのは、 d_6 -フェノールのOD伸縮振動のバンド幅が、 h_1, d_5 -フェノール異性体のそれと比較すると圧倒的に広いということである。このことは、CH振動とのFermi共鳴によってIVRが加速していることを示している。つまり、CH振動を含む準位がIVRのDoor-wayになっていることを示している。

以上より、フェノールのOH伸縮振動の高次倍音からのIVRは非統計的であり、いくつかの低次非調和カップリング準位がDoor-wayになっていると結論した（図4.25）。また、このようなDoor-wayにおいてCH振動を含む結合音はその候補の一つであることが示唆された。4.2.2-(4)で述べたようにベンゼンのCH伸縮振動におけるIVRでは、CH伸縮振動1量子がCH変角振動2量子に転換するような過程がDoor-wayと考えられているが、フェノールでは、同様の過程、つまりOH伸縮振動1量子がOH変角振動2量子に転換する過程は考えにくい。OH変角振動はおよそ 1180cm^{-1} であるために少なくとも3量子は必要であり、また他のモードとの結合音を考えてもOH伸縮振動1量子に到達するエネルギー（ $\sim 2500\text{cm}^{-1}$ ）をもつモードが存在しないためである。

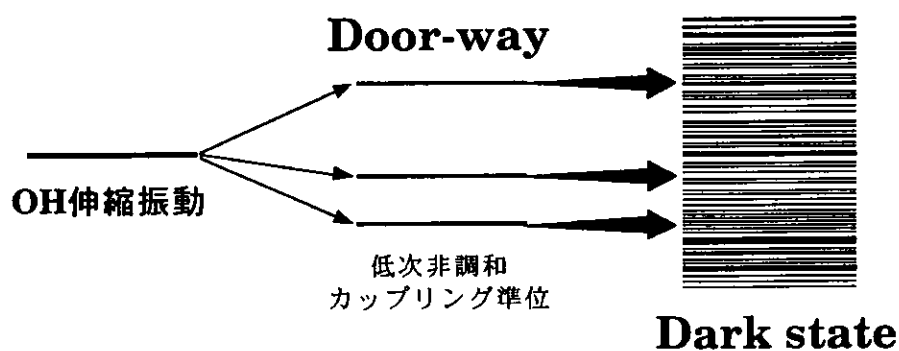


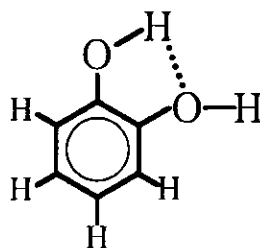
図4.25 フェノールOH伸縮振動高次倍音からのIVRの模式図

4.3 NID-IR分光法による孤立カテコールの倍音分光

4.3.1 研究の目的

我々は前節で述べたようにNID-IR分光法を孤立フェノールとその重置換体に適用し、OH結合の高振動状態におけるIVR機構を検討した。その結果、OH振動からDark stateに統計的に緩和するのではなく、強く相互作用する特定の準位 (Door-way) に緩和しそこから他のDark stateに緩和する、段階的IVR機構で説明できる事を明らかにした。さらにDoor-wayとしてCH振動を含む結合音が有効である事も示唆された。

一方において、多くの水素結合クラスターでは水素結合に関与している結合の振動で著しいブロードニングが観測されており、これがIVRによるものなのか或いは他の緩和過程、例えばクラスターの前期解離によるものなのかが議論的になっている。水素結合がIVRに対してどのような効果を示すのかは、解離過程のない分子内水素結合を形成している系を研究対象に選ぶことが望ましい。そこで、オルソ位にOH基をもつフェノール誘導体であるカテコールを取り上げた。カテコールは一方のOH基と他方のO原子との間に分子内水素結合を形成している(4.52)。本研究は、カテコールでもフェノール同様のIVRメカニズムが成立するかを調べ、さらに分子内水素結合がIVRに及ぼす影響を調べることを目的とする。

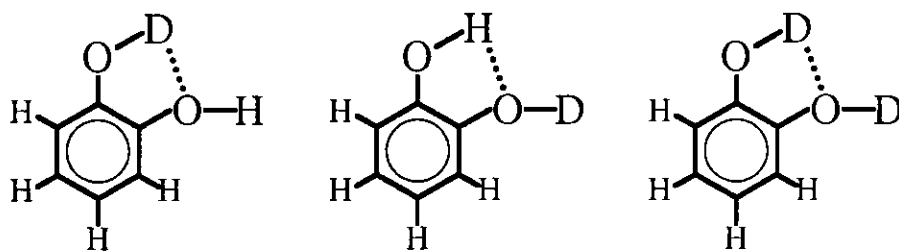


(4.52)

4.3.2 孤立カテコールのNID-IRスペクトル

4.3.2-(1) 軽水素及び重水素置換カテコールのNID-IRスペクトル

フェノールの場合と同様に、重水素置換体のカテコールに対してもNID-IRスペクトルを測定した。測定した重水素置換体は



(4.53)

である。軽水素体を含めて全4種類のカテコールを区別するために、水素結合を形成しているOH基、自由なOH基の順でh,dを並べて示し、それぞれ、h,h-, d,h-, h,d-, d,d-カテコールと表すことにする。

図4.26にh,h-カテコールのNID-IRスペクトルを示す。実験方法はフェノールの場合と同様なので割愛する。OH伸縮振動の基音から4倍音までの観測に成功した。OH伸縮振動は水素結合しているものが低波数側に、自由なものが高波数側に現れるので、それぞれの振動量子数でOH伸縮振動は2本ずつ観測される。OH及びCH伸縮振動の他、多数の結合音が観測された。観測されたOH伸縮振動の振動数を表4.5にまとめておく。表中の ω 及び $\chi\omega$ はBirge-Sponerプロットより得られた値である。

重水素置換体に関してはd,h-及びh,d-カテコールはOH伸縮振動基音領域のみ、d,d-カテコールはOH伸縮振動3倍音まで観測した。図4.27にd,d-カテコールのNID-IRスペクトルを示す。

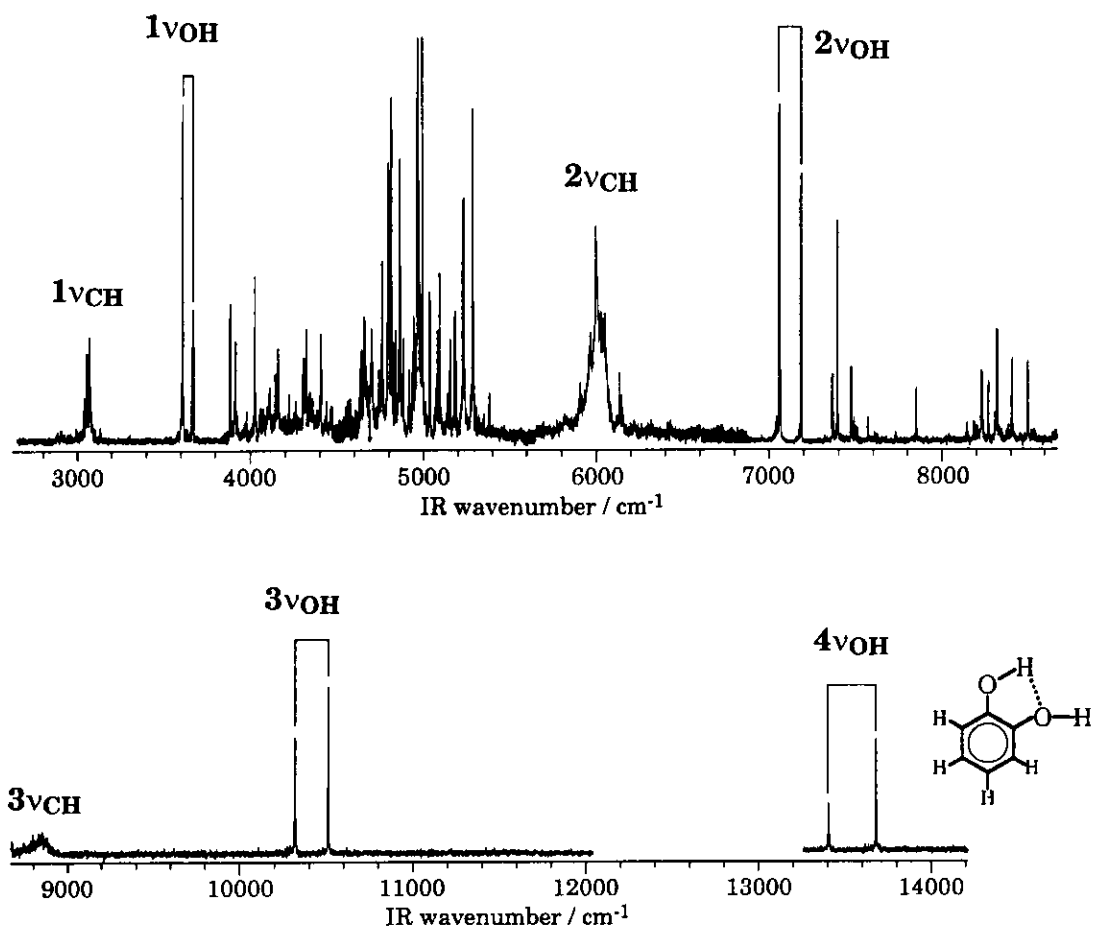


図4.26 h,h-カテコールのNID-IRスペクトル

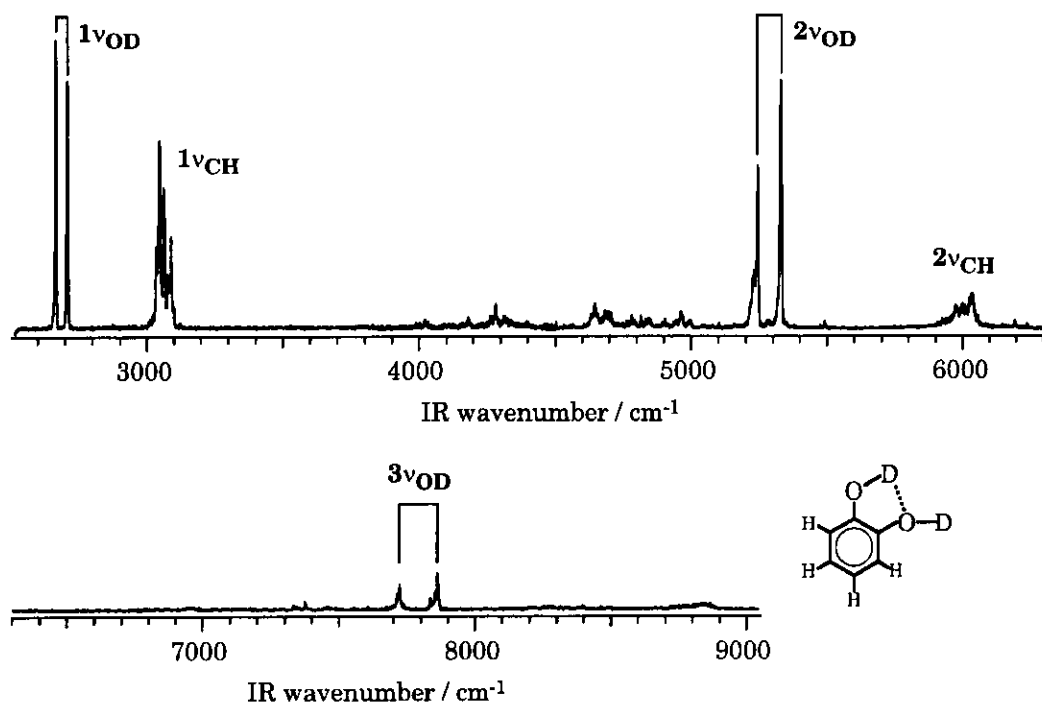


図4.27 d,d-カテコールのNID-IRスペクトル

観測された(OH)OD伸縮振動の波数を表4.5にまとめて示す。

表4.5 カテコールOH(OD)伸縮振動の振動数 (cm^{-1})

		v=1	v=2	v=3	v=4	ω	$\chi\omega$
h,h-	H-bonded	3611	7063	10318	13406	3701.0	87.067
	Free	3668	7188	10512	13679	3755.1	83.475
d,d-	H-bonded	2666	5245	7722	—	2712.8	46.000
	Free	2709	5329	7862	—	2753.1	44.167

まず、OH伸縮振動の相互作用について考察しておく。もし相互作用があれば、水分子の基準振動の様にエネルギー固有値が反発し分裂することになる(図4.28)。このような効果の有無は、片方のOH基のみを重置換することによって調べることができる。もし相互作用があれば、片方のOH基の重水素置換により2つのOH基の間の相互作用が切れるので、重水素置換していない方のOH基も相互作用がなくなった結果として大きくシフトするはずである。

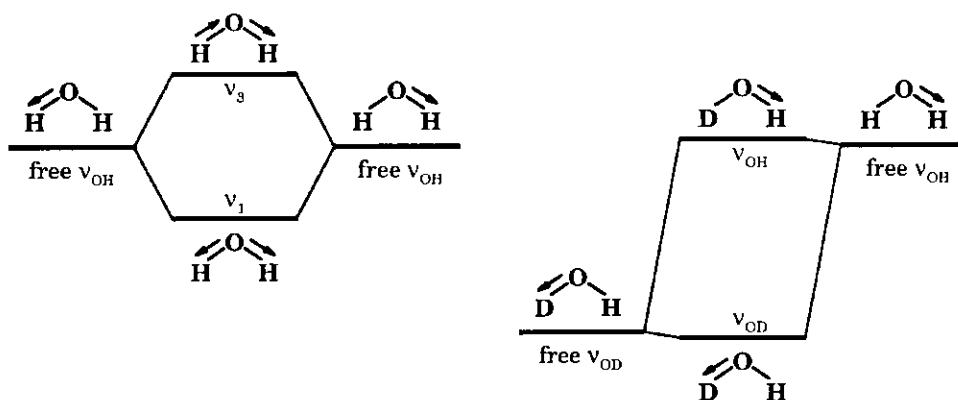


図4.28 2つのOH基の相互作用

そこでd,h-及びh,d-カテコールのOH(OD)伸縮振動基音のNID-IRスペクトルを測定した(図4.29)。

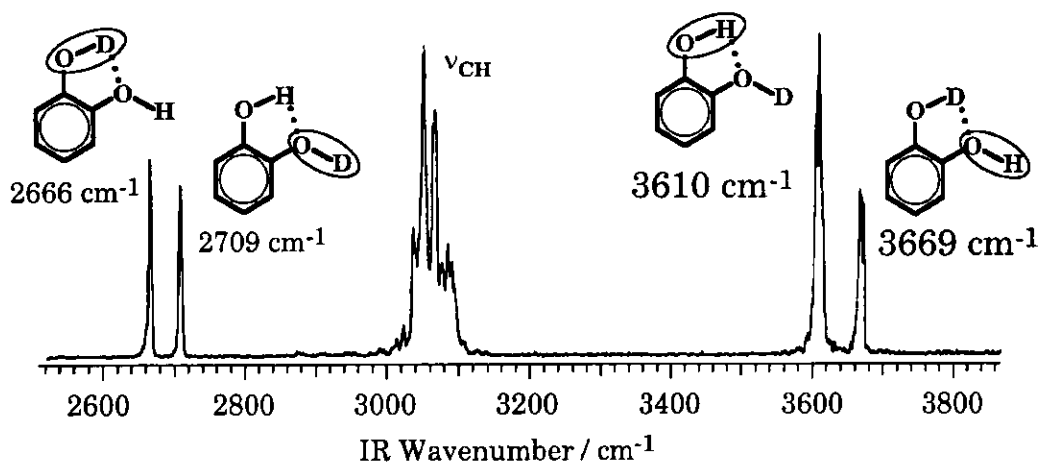


図4.29 d,h-及びh,d-カテコールのNID-IRスペクトル

h,h-カテコールのOH伸縮振動は水素結合に参与している方が3611 cm^{-1} 、自由な方が3669 cm^{-1} である

ので、片方のOH基を重水素置換してももう片方のOH伸縮振動の波数はほとんど変わらない。従って、2つのOH基の間には水分子などに見られるような相互作用はほとんどないと言える。つまり、低波数側に現れるOH伸縮振動は単に分子内水素結合により低波数シフトしたものであることが分かる。一方、自由なOH伸縮振動はフェノールのOH伸縮振動(3656cm^{-1})に比べて高波数シフトしている。この原因は置換効果と水素結合効果によって説明できる。まず前者であるが、電子供与基を導入したフェノールではOH伸縮振動が高波数シフトすることが知られており、例えばオルソ位と同様の効果を及ぼすパラ位にハロゲンを導入したp-フルオロフェノールやp-クロロフェノールではOH伸縮振動がそれぞれ 3664cm^{-1} 及び 3660cm^{-1} に観測されている[22]。オルソ位置換体では分子内水素結合があるために純粋な置換基効果は分からない。この高波数シフトはOH基のO原子上の電荷密度が増し、OH結合の結合力が増したためであると考えられる。また後者の水素結合効果にO原子上の電荷密度増加が安定化されるために、より電荷密度上昇が増強されたものと考えられる。

4.3.2-(2) OH(OD)伸縮振動のバンド形状の比較

図4.30にh,h-カテコールのOH伸縮振動の基音から4倍音までのバンド形状を示す。

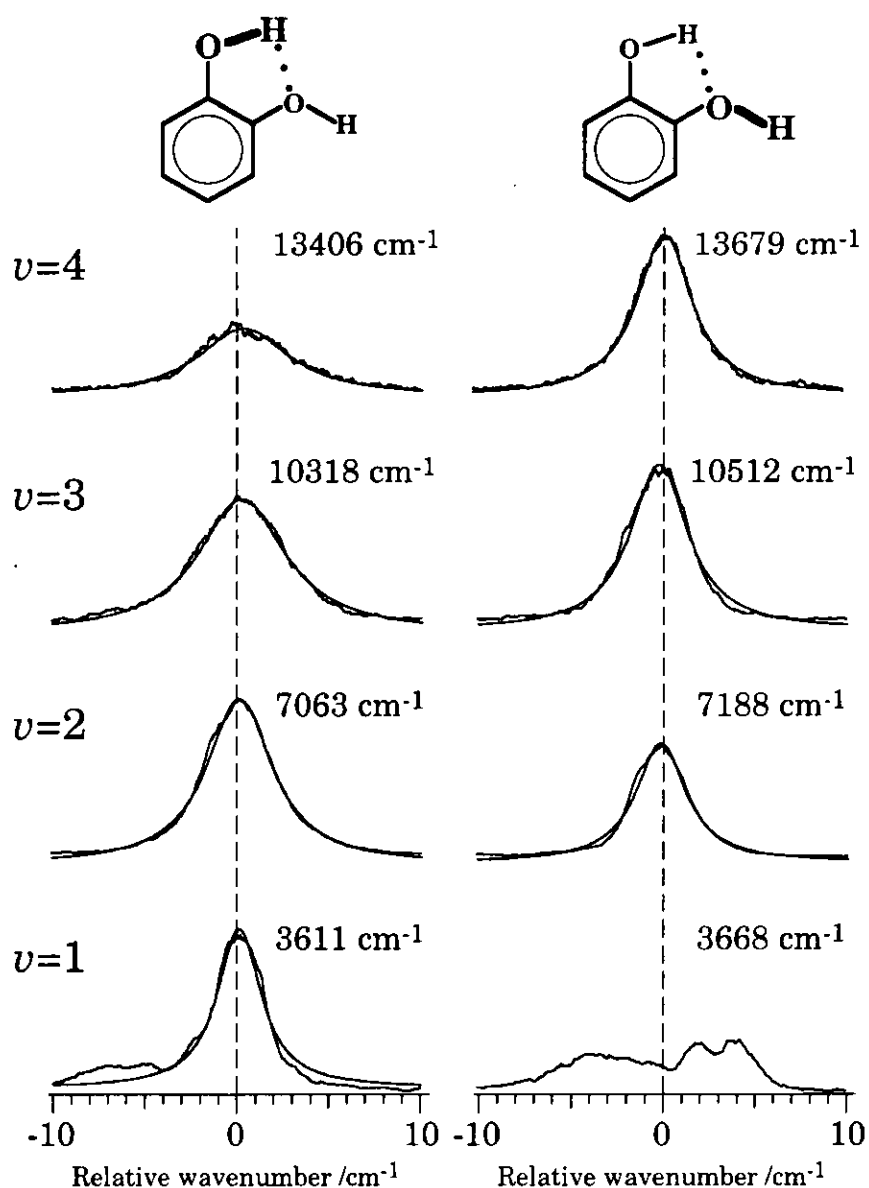


図4.30 h,h-カテコールのOH伸縮振動のバンド形状

それぞれの振動量子数において強度の大きい方のバンドで規格化した。つまり、それぞれの振動量子数における水素結合しているOH伸縮振動と自由なOH伸縮振動の強度比はそのままに保たれている。スペクトルと共に示してあるのは最小二乗フィッティングにより得られたLorentz曲線である。自由なOH伸縮振動基音以外はLorentz曲線によくフィッティングされていることが分かる。フィッティングされたLorentz曲線より得られたバンド幅を表4.6に示す。

表4.6 カテコールOH伸縮振動のバンド幅 (cm⁻¹)

	v=1	v=2	v=3	v=4
H-bonded	2.9	4.3	5.7	6.0
Free	—	3.3	3.7	3.5

自由なOH伸縮振動基音のバンド形状はフェノールのOH伸縮振動基音の場合と同様か、或いはFermi共鳴によるものであると考えられる。

図4.31は赤外レーザーの分解能0.1cm⁻¹ (実際にはこれよりも高分解能) のGauss曲線をそれぞれの回転線にかぶせて得られた回転エンベロープのシミュレーションである。回転温度は2.4Kを仮定した。双極子モーメントはそれぞれのOH結合方向にとっており、それぞれのOH伸縮振動の振動回転遷移に対応している。

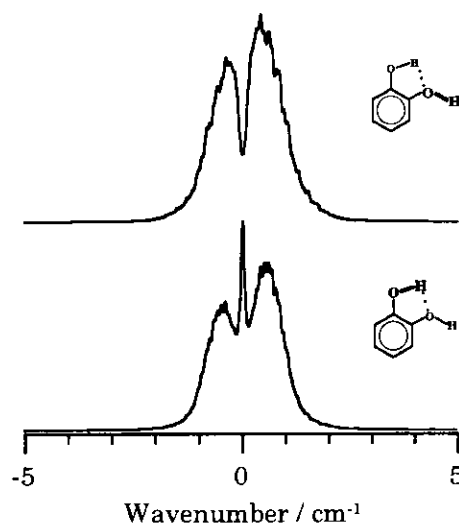


図4.31 h,h-カテコールの回転エンベロープのシミュレーション

水素結合したOH伸縮振動はa-typeの遷移に近く、自由なOH伸縮振動はb-typeの遷移である。図4.30のスペクトル形状はこのようなシミュレーションでは再現できないことから、スペクトル形状を決める因子としてIVRによる因子が重要であることが分かる。従って、表4.6に示したバンド幅の大小関係はIVR速度の大小関係を反映していると言える。

図4.30のスペクトルで興味深いことは、1) 水素結合したOH伸縮振動と自由なOH伸縮振動の強度比が振動量子数と共に変化するということと、2) それぞれのOH伸縮振動で振動量子数に対するバンド幅の変化、つまりIVR速度の変化の仕方が異なるということである。これらに関しては次節以降で考察する。

次に図4.32にd,d-カテコールのOD伸縮振動のバンド形状を示す。

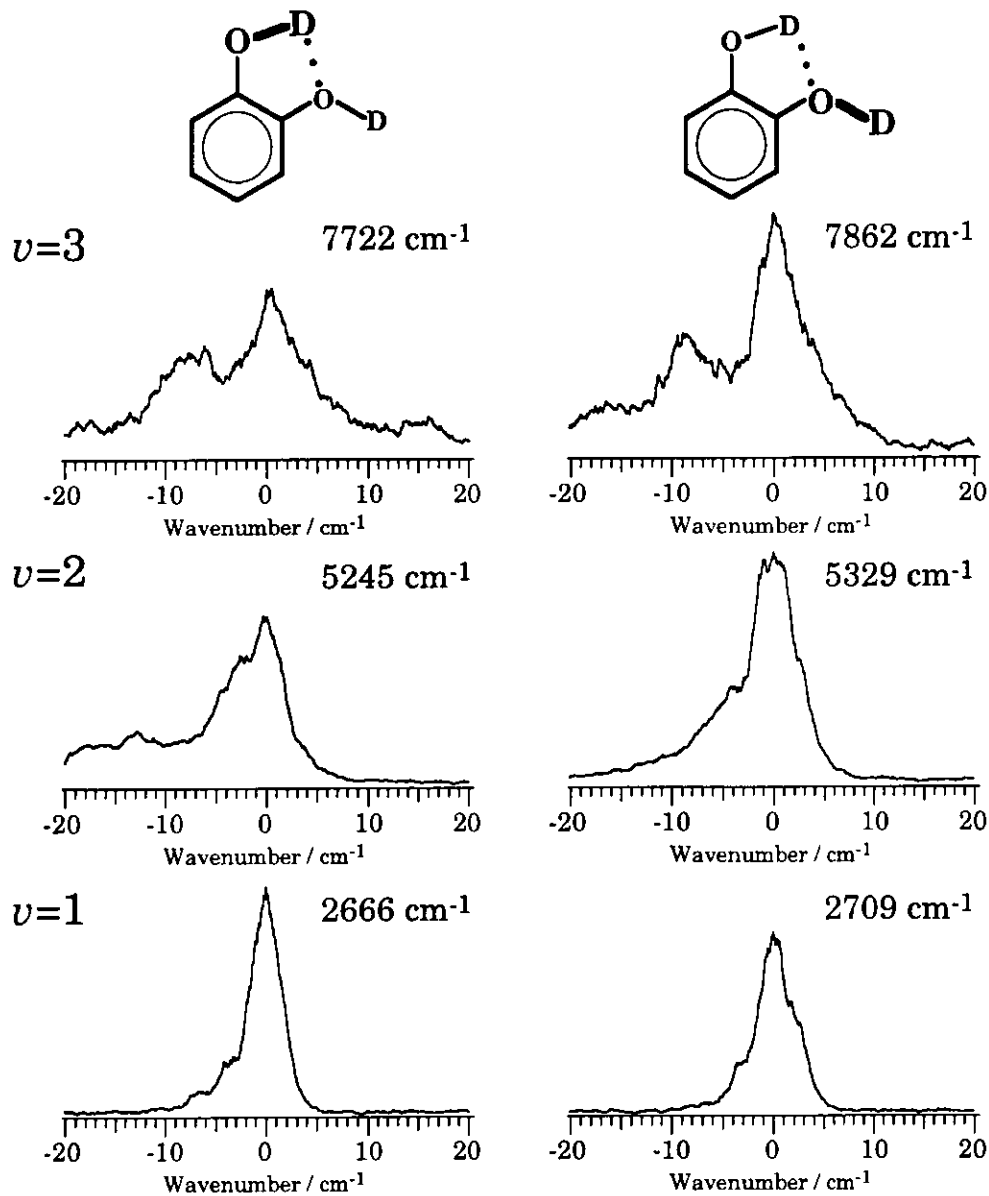


図4.32 d,d-カテコールのOD伸縮振動のバンド形状

OD伸縮振動の場合、ほとんどのバンドで著しい非対称形をしており、Lorentz曲線でフィッティングすることができない。これはFermi共鳴のためであり、IVRにおけるDoor-wayが存在していることを示唆している。一方、バンドの強度比に関しては、この場合もやはり振動量子数と共に変化している。以降、これらに関して議論する。

4.3.2-(3) OH(OD)伸縮振動の強度に関する考察

図4.30及び図4.32を一見すると、 $v=1$ では水素結合したOH(OD)伸縮振動の強度が大きいのに対して、振動量子数の増加に伴い強度比が逆転していることが分かる。表4.7に面積強度比を示す。

表4.7 カテコールOH(OD)伸縮振動の面積強度比

		v=1	v=2	v=3	v=4
h,h-	H-bonded	0.64	0.65	0.52	0.37
	Free	0.36	0.35	0.48	0.63
d,d-	H-bonded	0.54	0.49	0.46	—
	Free	0.46	0.51	0.54	—

一般にOH伸縮振動基音では水素結合形成により赤外吸収断面が増加することが知られている。しかし、高次倍音においては水素結合形成が逆に吸収断面を減少させることがこの結果から分かった。なぜこのような現象が起こるのかについて以下で議論する。

倍音遷移強度を与える因子は1) 力学的非調和性と2) 電気的非調和性の2つに分けられる。まず、力学的非調和性は調和振動子近似からのずれに由来するものである。調和振動子近似の場合、遷移モーメントは $\langle v' \| r \| v'' \rangle = \delta_{v', v'' \pm 1}$ に比例し、遷移選択律 $\Delta v = \pm 1$ が成立する。調和振動子近似からずれてくると、高い振動量子数の状態に $v=1$ の状態が混ざり込んでくるために、 $v=0$ からこれら的高振動準位への遷移が可能になる。これが力学的非調和性による遷移である。この場合、モード内の非調和性が大きいほど高次倍音への遷移確率が高くなる。一方、遷移選択律 $\Delta v = \pm 1$ を導出する場合、電気双極子モーメントを基準振動座標 r で展開し、その高次項を無視している。この高次項による寄与が電気的非調和性である。電気双極子モーメント μ を

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 r + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 r^2 + \dots \quad (4.54)$$

と展開すると、遷移モーメントは

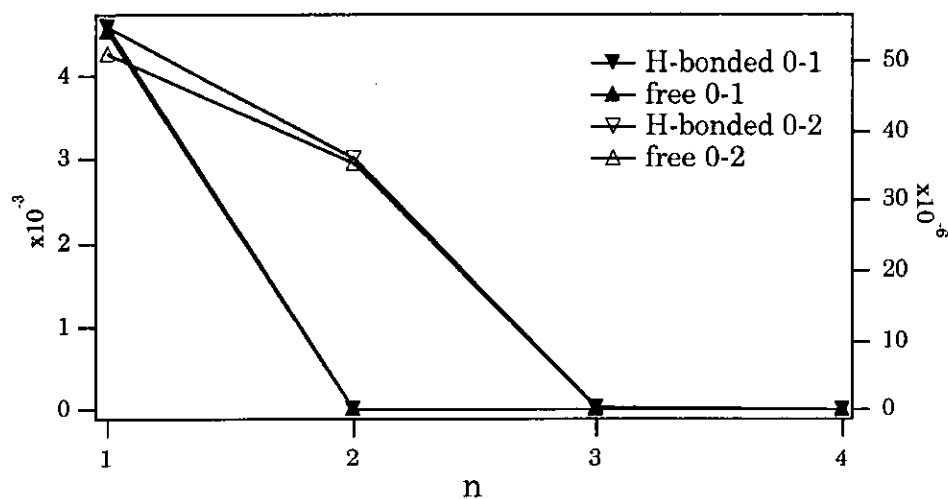
$$\langle v' \| \mu \| v'' \rangle = \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_0 \langle v' \| r \| v'' \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} \right)_0 \langle v' \| r^2 \| v'' \rangle + \dots \quad (4.55)$$

で与えられる。このとき(4.55)の第2項以降から $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ という選択律が導かれる。

これらをもとにカテコールの倍音遷移について考えてみよう。表4.5によると、水素結合しているOH(OD)伸縮振動の非調和性 $\chi\omega$ が大きくなっていることが分かる。力学的非調和性で考えると、モード内の非調和性が増すと高次倍音への遷移確率は高くなるはずであるが、実際にはそうになっていない。従って、水素結合形成による高次倍音遷移確率の低下の原因は、電気的非調和性の変化によるものであると言える。

そこでh,h-カテコールを例に、それぞれの倍音遷移において電気的非調和性の何次の項が効いているのかを調べるために、 $\langle v \| r^n \| 0 \rangle$ を計算した。表4.5に示した $\omega, \chi\omega$ よりMorseポテンシャルを求め、2原子分子近似による換算質量をもとに数値的にSchrödinger方程式を解き、各振動波動関数を求めた。遷移モーメントの積分は数値的に行った。図4.33は計算結果で、(a)が $v=1, 2$ の場合、(b)が $v=3, 4$ の場合である。縦軸は左側が $v=1, 3$ 、右側が $v=2, 4$ である。

a) $v=1, 2$



b) $v=3, 4$

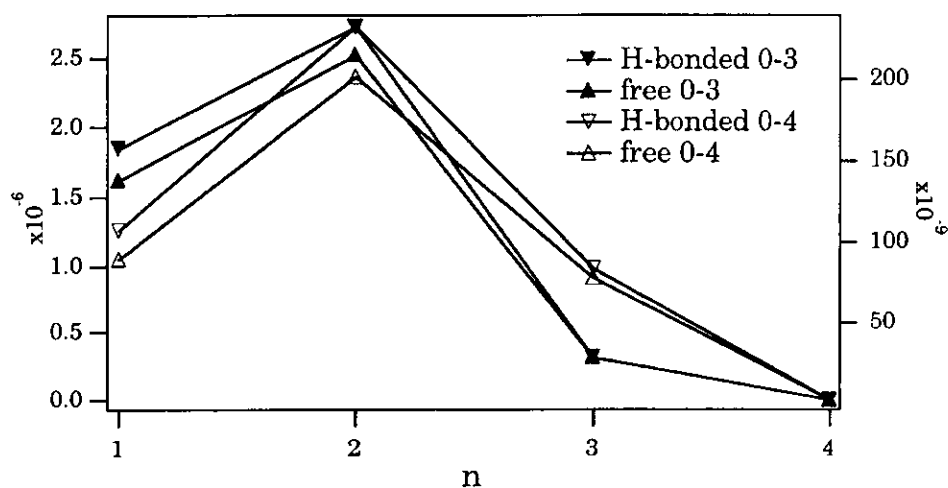
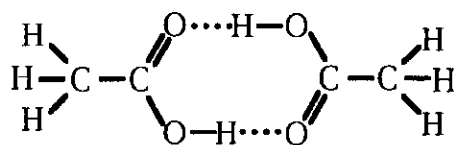


図4.33 Morse振動子による $\langle v || r^n || 0 \rangle$ の計算

この結果から、基音、2倍音では電気双極子モーメントの1次の項が、3倍音、4倍音では1次の項も重要であるが主に2次の項が効いていることが分かる。表4.7によると、基音、2倍音では水素結合しているOH伸縮振動の方が強度が大きいが、3倍音から水素結合による吸収断面積の低下が見られ、4倍音では強度比が逆転している。つまり、水素結合による吸収断面積の低下は、電気双極子モーメントの2次の項が水素結合により小さくなることに由来していると考えられる。

では、なぜ水素結合形成により電気双極子モーメントの2次の項が減少するのであろうか。酢酸2量体の例で考えてみよう。



(4.56)

表4.8は計算によって得られた各結合に対する電荷の変化量である[23]。

表4.8 酢酸2量体の電荷フラックス (eÅ)

	monomer	dimer
$\partial q(C-H)/\partial r(H-C)$	-0.100	-0.100
$\partial q(O-H)/\partial r(H-O)$	-0.110	0.780
$\partial q(C-C)/\partial r(C-C)$	-0.020	-0.020
$\partial q(C-O)/\partial r(C-O)$	0.760	1.138
$\partial q(C=O)/\partial r(C=O)$	0.680	0.550

水素結合形成に伴ってOH結合のみで電荷フラックスの符号が反転していることが分かる。電子双極子モーメントは結合距離の関数として一般に図4.34の様な曲線で表せ、平衡核配置におけるこの曲線の傾きが電荷フラックスに対応している。

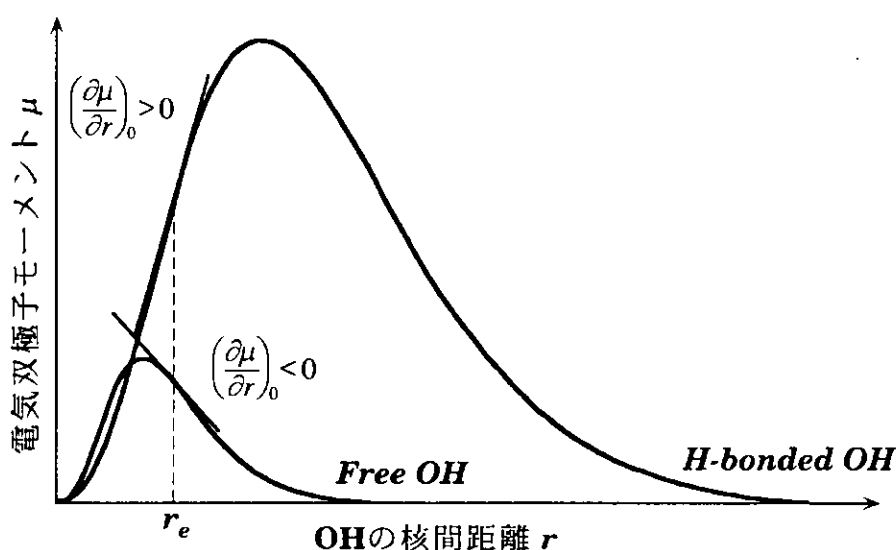


図4.34 電気双極子モーメントと核間距離の関係

水素結合形成による電荷フラックスの符号の変化は、平衡核間距離が電気双極子モーメント曲線の極大点の右側から左側に移動することに対応している（図4.34参照）。極大点よりも左側は $\mu = qr$ の描像、つまり電気双極子モーメントは核間距離に対して線形であるのに対して、極大点よりも右側では電気双極子モーメントは電荷移動で決まるので、核間距離に対して非線形の項が効いてくる。つまり、前者に比べて後者の方が電気双極子モーメントの高次項の寄与が大きいと考えられる。従って、水素結合を形成することにより、安定核間距離が電気双極子モーメント曲線の極大点より左側に移るために非線形性が小さくなり、その結果、倍音遷移強度が低下したと考えられる。

4.3.2-(4) カテコールのOH(OD)伸縮振動高次倍音におけるIVRのメカニズム

まず、h,h-カテコールのOH伸縮振動のバンド幅（形状）について議論する。前節で議論したように表4.6に示したバンド幅の大小関係はIVR速度の大小関係を示している。これによると、水素結合しているOH伸縮振動では振動量子数の増加と共にバンド幅が増加しているが、自由なOH伸縮振動ではバンド幅の変化はあまり見られない。この場合もフェノールと同様の議論で説明できるか検証した。方法はフェノールと全く同様で3次及び4次の非調和カップリング準位を探索する。表4.9は±10cm⁻¹の範囲内の3次及び4次の非調和カップリング準位の数であり、実際の分布を図4.35に示す。

表4.9 カテコールOH伸縮振動付近の3次及び4次の非調和カップリング準位 (states / $\pm 10\text{cm}^{-1}$)

	v=1	v=2	v=3	v=4
H-bonded	16	17	20	29
Free	25	16	25	14

3次の過程でカップリングできる準位
 4次の過程でカップリングできる準位

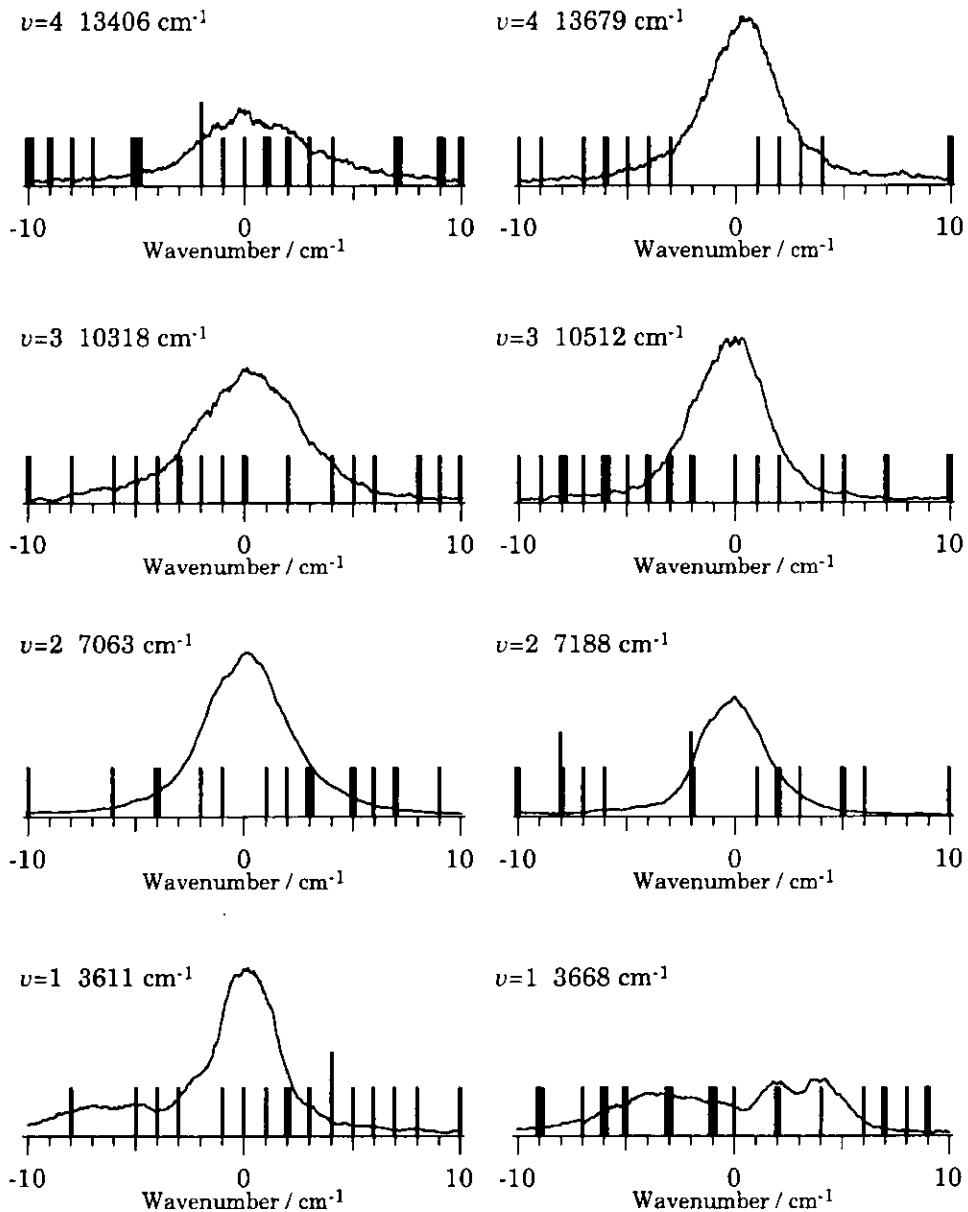


図4.35 バンド形状と低次非調和カップリング準位の分布

これによると、水素結合しているOH伸縮振動ではバンド幅と低次非調和カップリング準位の実効的状態密度の間により相関関係が認められる。一方、自由なOH伸縮振動では前者ほどではないが、バンド幅の増減と実効的状態密度の間に相関があると言える。3倍音で実効的状態密度が高くなっているが、全て4次の非調和カップリング準位であり、Door-wayとしては効いていない可能性がある。

同様の解析をd,d-カテコールに対しても行った。解析結果を表4.10及び図4.36に示す。

表4.10 カテコールOH伸縮振動付近の3次及び4次の非調和カップリング準位 (states / $\pm 20\text{cm}^{-1}$)

	v=1	v=2	v=3
H-bonded	52	50	56
Free	47	56	60

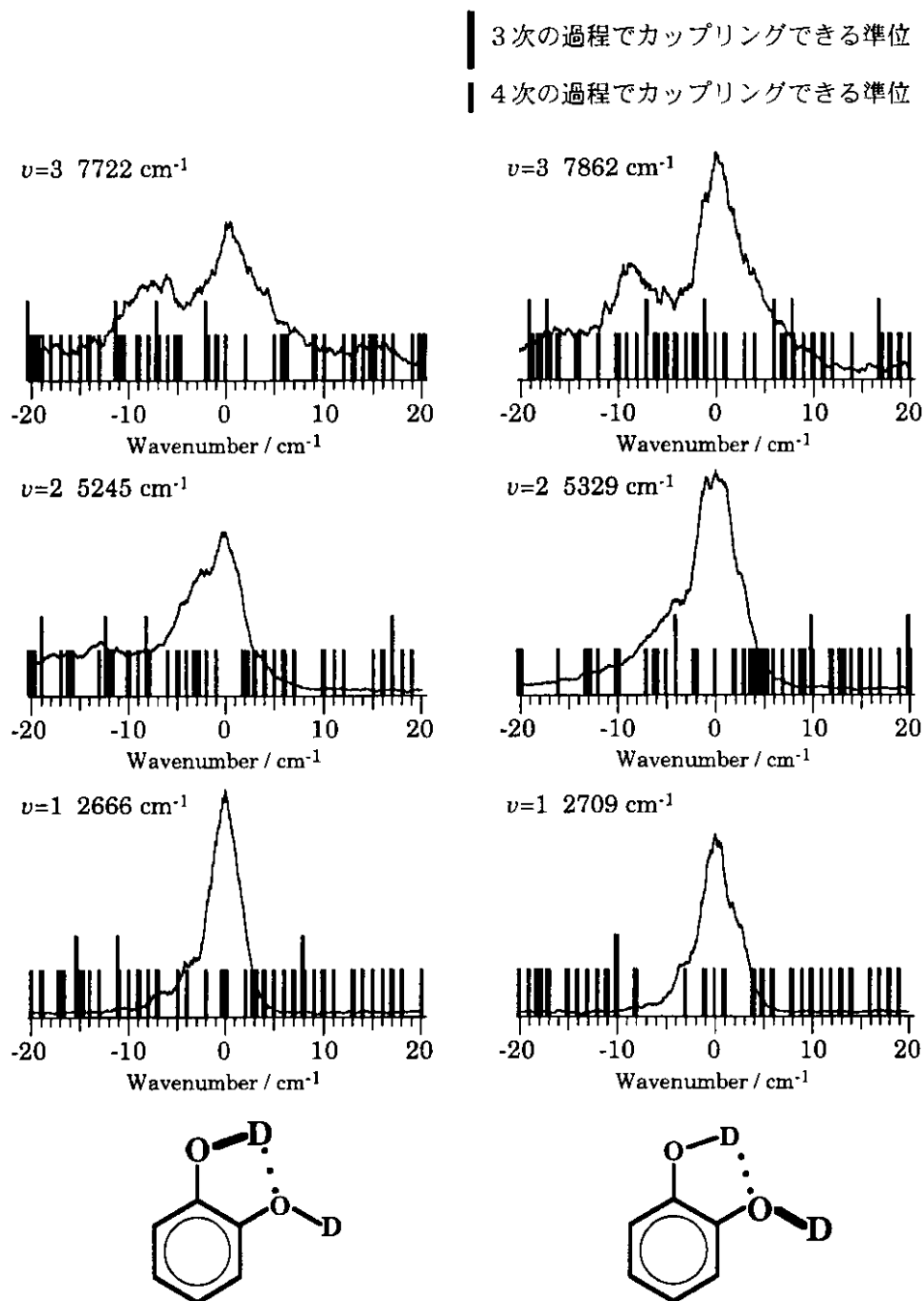


図4.36 バンド形状と低次非調和カップリング準位の分布

d,d-カテコールの場合バンド幅が広いために実効的状態密度は $\pm 20\text{cm}^{-1}$ の範囲で求めた(表4.10)。その結果、フェノールの場合と同様、バンド幅と実効的状態密度の間にはあまりよい相関が見られない。一方、低次の非調和カップリング準位分布(図4.36)を見ると、フェノールの場合と同様にバンド形状と低次非調和カップリング準位分布により対応関係があることが分かる。

以上より、振動量子数の変化に伴うバンド幅(形状)の変化は低次の非調和カップリング準位分布(実効的状態密度)で説明できることが分かった。

一方、同一の振動量子数において水素結合しているOH伸縮振動と自由なOH伸縮振動のバンド幅を比較すると、いずれの振動量子数においても前者の方が広がっているが、これは実効的状態密度には反映されていない。つまり、水素結合形成によるIVRの加速は、これら実効的なDark stateとの非調和性(4.2.3-(4)で述べた展開係数 ξ)そのものを大きくしている結果であると考えられる。表4.5によると水素結合形成によりOH伸縮振動の非調和性が高くなっていることが分かる。これはOH伸縮振動のポテンシャルに歪みが生じること示している。この歪みはOH伸縮振動モード内の歪みであるが、これに伴って、モード間の歪み、つまりモード間の非調和性もある程度大きくなると考えられる。

我々が観測した分子内水素結合によるバンドのブロードニングは、水素結合クラスターに見られるブロードニングに比べると、その程度は遙かに小さい。これは、分子内水素結合が構造的に制限を受けるためにクラスターにおける水素結合に比べて弱いということが原因の1つと考えられるが、水素結合クラスターにおけるバンドのブロードニングには上述のような純IVR(振動の非調和カップリング)の効果以外に、振動前期解離による効果(連続状態とのカップリング)も存在していると考えられる。依然として水素結合クラスターにおけるバンドのブロードニングの原因は明らかになっていないが、我々の結果は水素結合形成がIVRを加速するという事実を明らかにしたものであり、今後ブロードニングのメカニズムの解明の上で重要な貢献をなしたと言える。

4.4 総括

フェノール及びカテコールの研究からOH伸縮振動は高次倍音においても非統計的なIVR、つまりDoor-wayと呼ばれる限られた数のDark stateとカップリングすることが明らかになった。このようなDoor-wayとしては、低次の非調和カップリング準位、特にOH伸縮振動の1量子が他のモード2量子或いは3量子に転換する過程が重要であることが分かった。

水素結合クラスターにおけるバンドのブロードニングは未解決の問題であるが、カテコールのOH伸縮振動のバンド幅を調べることにより、分子内水素結合がIVRを加速することを明らかにした。つまり、水素結合形成によるバンドのブロードニングの原因は他にもあるであろうが(例えばクラスターの振動前期解離)、IVRによるブロードニングも含まれていることを明確に示したと言える。

第 5 章

フェノール・アンモニアクラスターにおける
水素原子移動反応に関する研究

Chemical Physics Letters, 2000, **322**, pp. 27-32

に投稿済み

5.1 フェノール・アンモニアクラスターの研究の経緯

フェノール類は電子励起状態で酸性度が高くなることが知られている。表5.1は水溶液中での酸性度をpKaで表したものであり[3,4]、電子励起状態で酸性度が上がっているのが分かる。

表5.1 水溶液中の酸性度 (pKa値・25℃)

	Phenol	1-Naphthol	2-Naphthol
S ₀	9.8	9.1	9.3
S ₁	4.0	0.5	2.8

フェノールやナフトールでは電子励起状態でプロトン移動反応の促進が期待される。プロトン移動反応は最も基本的な化学反応であり、生命活動においても最も重要な反応の一つである。従って、プロトン移動反応のメカニズムを解明することは有意義なことである。そこで、これをミクロな視点で解明するために、フェノール・アンモニアクラスターやナフトール・アンモニアクラスターが盛んに取り上げられてきた。本節ではフェノール・アンモニアクラスターのこれまでの研究の経緯について解説する。必要であればナフトール・アンモニアクラスターについても触れることにする。

少なくとも2000年の始めまで、フェノール・アンモニアクラスターは励起状態プロトン移動反応 (ESPT: Excited State Proton Transfer) のモデルとしてのみ研究されてきた。まず、ESPTを議論する上で重要なのは、そのサイズ依存性である。つまり、フェノールにアンモニア分子がいくつ結合したクラスターでESPTが起こるかどうかを調べるのである。このような研究で問題になるのがESPTをどのように検出するかということである。これまで行われてきた方法は1) 分散蛍光スペクトルの測定、2) 1+1' REMPIスキームによるイオン化ポテンシャルの測定、3) ピコ秒のpump-probe実験が挙げられる。

まず、分散蛍光スペクトルの測定について解説する。もしESPTが起これば、蛍光はフェノレート・アニオン(PhO⁻)から発することになるので、可視蛍光を発すると予想される (図5.1)。

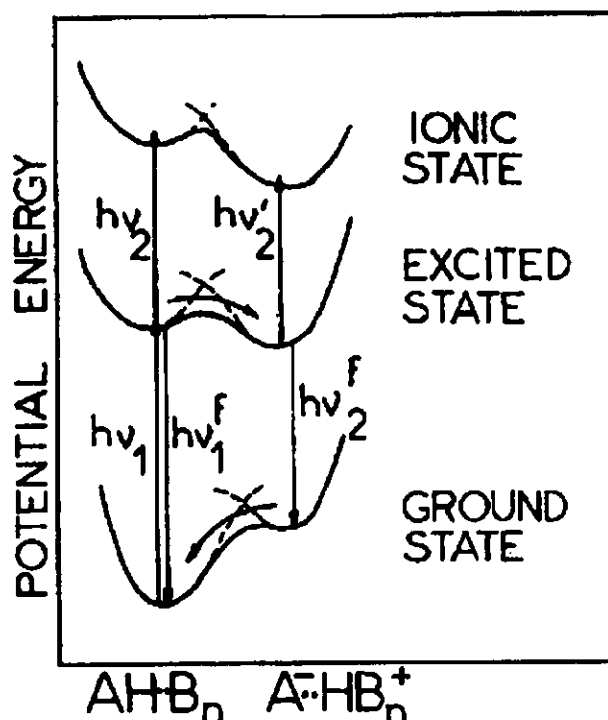


図5.1 プロトン移動反応のポテンシャルの模式図

従って、サイズ選別したクラスターの分散蛍光スペクトルを測定して、その形状からESPTが起きているかどうかについて判定するのである。1-ナフトール・アンモニアクラスターはこの方法により $n \geq 4$ でESPTが起こることが証明された[5] (図5.2)。

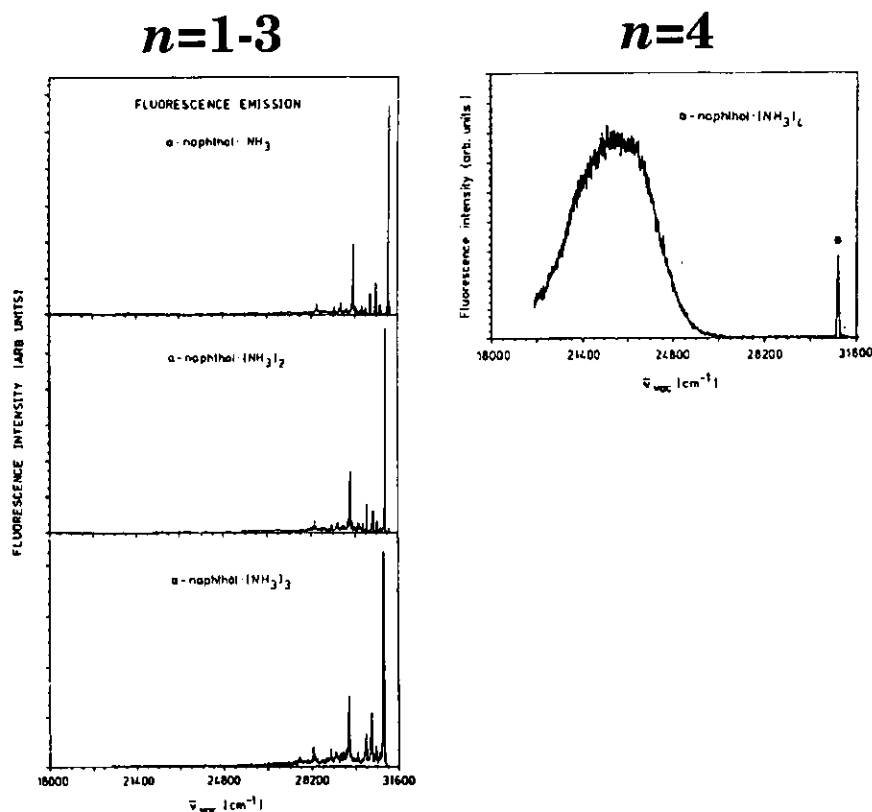


図5.2 1-ナフトール・アンモニアクラスターの分散蛍光スペクトル

しかしながらこの方法はフェノール・アンモニアクラスターには適用されていない。それは、フェノール・アンモニアクラスターでは電子遷移がブロードであるために、ある特定のサイズのクラスターのみを電子励起することができない、つまり電子遷移を用いてサイズ選別できないからである。従って、分散蛍光スペクトルを測定してもどのサイズのクラスターからの発光かが特定できないのである。今日では電子遷移がブロードであるというのは正確ではないことが分かっており、最近になってシャープな構造をもった電子スペクトルの測定が可能であることが示された[6]。これについては後で述べる。

次に、 $1+1'$ REMPIスキームによるイオン化ポテンシャルの測定について解説する。これは、第1の紫外レーザーで S_1 に励起した後、第2の紫外レーザーでイオン化閾値を探すという実験である。カチオンではプロトン移動した状態の方が安定であると予想されるので、もしESPTが起こればプロトン移動した状態がイオン化のFranck-Condon領域になるため、大幅なイオン化ポテンシャルの低下が観測されるはずである。この方法では質量選別によってクラスターのサイズ選別が可能である。この方法は実際にフェノール・アンモニアクラスターに適用され[7]、 $n=4$ で急激なイオン化ポテンシャルの低下が観測された (図5.3)。つまり、フェノール・アンモニアクラスターでも1-ナフトール・アンモニアクラスター同様、 $n \geq 4$ でESPTが起こることが示された。

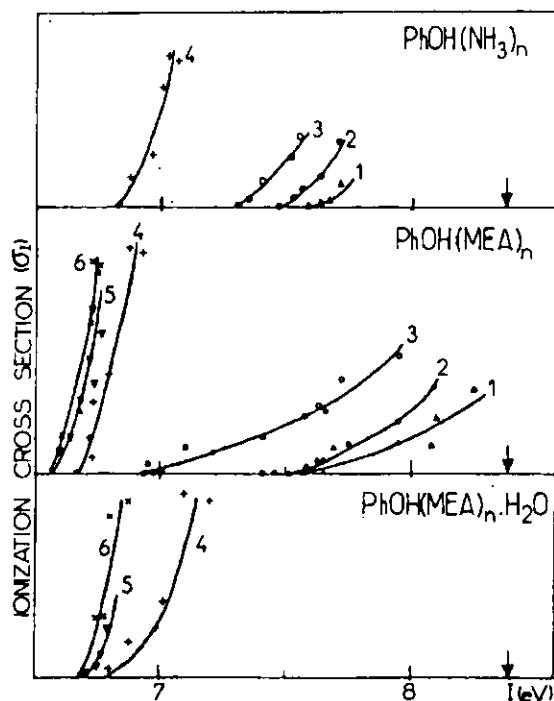


図5.3 フェノール・アミンクラスターのイオン化ポテンシャルの測定

近年の短パルスレーザー技術の発展によって、化学反応に要する時間よりも短いパルス幅のレーザーを用いて、化学反応を実時間で追跡しようという試みがなされている。特にESPTを起こす系は早い時期から注目され、Zewail, Syage, Bernsteinらによって精力的に研究されてきた。彼らが用いた手法は、2本の紫外短パルスレーザーを用いるpump-probe実験である。第1の紫外レーザーで S_1 に励起した後、遅延時間をおいて第2の紫外レーザーでイオン化する。電子励起状態で反応が起これば、反応生成物によってイオン化効率が異なる可能性が高い。従って、遅延時間を変えると観測されるイオン量に変化するはずである。このpump-probe実験は、まず1-ナフトール・アンモニアクラスターの系に適用された[8] (図5.4)。これによると $n=3,4$ で速い減衰が観測されており(pump:320nm, probe:340nm)、これはプロトン移動反応によるものと考えられた。 $n=5$ では若干の減衰が見られるものの、およそ $n \geq 5$ では速い減衰は観測されなくなる。これは電子基底状態で既にプロトン移動が起きているので、ESPTが起こらないのだろうと解釈された。電子基底状態でのプロトン移動については直接的な証拠は現在のところ得られていない。

しかし、この結果は $n \geq 4$ でESPTが起こるとする分散蛍光スペクトルの結果と矛盾する。このことについては一時論争になったが、最近、この時間分解実験がクラスターのサイズ選別という点で問題があるのではないかという結果がFischerのグループによって報告されている[9]。彼らによると、イオン化レーザーの波長を変えると減衰の様子が変化するというのである(図5.5)。イオン化した際に過剰エネルギーが大きいとクラスターの解離が起こるので、大きいサイズのクラスターのダイナミクスを反映してしまうのである。従って、 $n=3$ の減衰と見ていたものが実は $n \geq 4$ のクラスターのダイナミクスに由来するものである可能性があり、実際にイオン化の過剰エネルギーを小さくして $n=3$ を測定すると、速い減衰は観測されなかったのである(イオン化光375nm)。現在までのところ、1-ナフトール・アンモニアクラスターのESPTに関しては $n=4$ で起こるという解釈が最も妥当であると思われる。

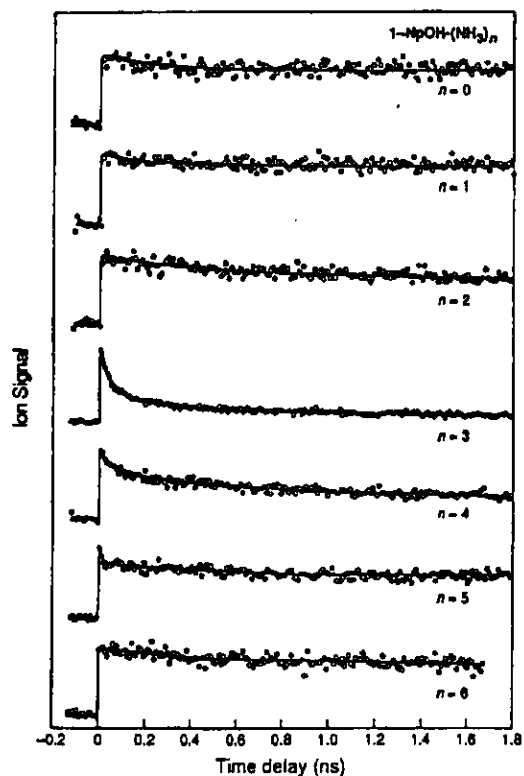


図5.4 1-ナフトール・アンモニアクラスターのサブ・ピコ秒pump-probe実験

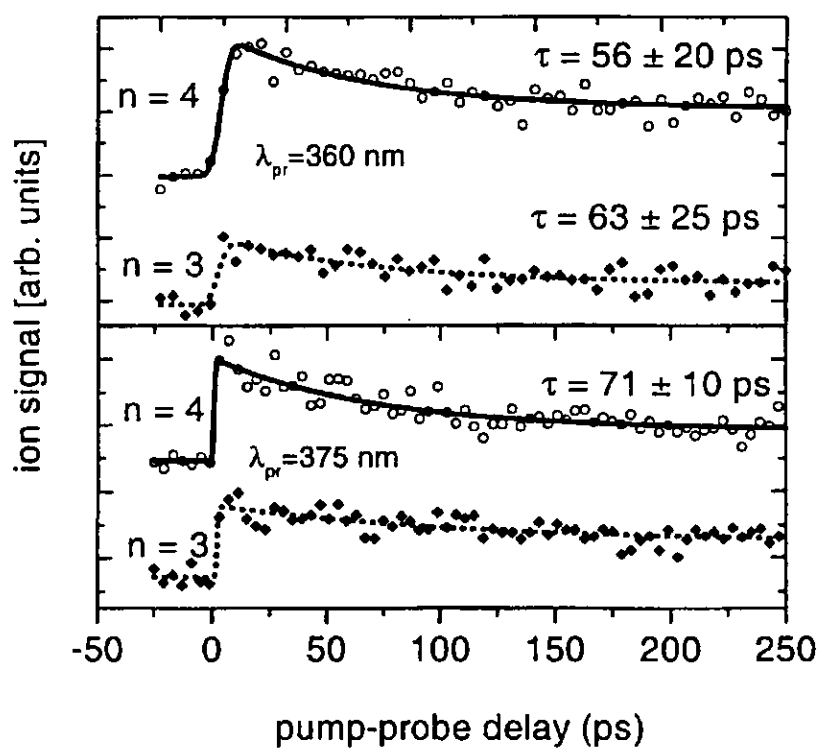


図5.5 Ingo Fischerらによるピコ秒pump-probe実験

このようにイオン化を用いる実験では、イオン化した際の解離の問題があるので、イオン化の波長や強度に十分注意しないと、どのサイズのクラスターを見ているのか分からなくなってしまう。実は

フェノール・アンモニアクラスターの系では、時間分解の実験の当初からこのことについて指摘されており、深刻な問題になっていた。イオン化ポテンシャルの測定からは $n \geq 4$ でESPTが起こると示唆されていたが、pump-probe実験では $n=2$ から速い減衰が観測されたのである[10]。しかも重水素置換することで寿命が大幅に長くなることから、水素原子の関係するダイナミクスであることが示された(図5.6)。しかし、 $n=2$ でのESPTは熱力学的にも支持されないことは当時から分かっており、これはおそらくもっと大きいクラスターが解離して $n=2$ にかぶっているのだろうと考えられた。フェノール・アンモニアクラスターはナフトール・アンモニアクラスターと異なり、イオン化のFranck-Condon領域が高振動状態にあるため、イオン化すると非常に解離しやすいという性質があると思われる。

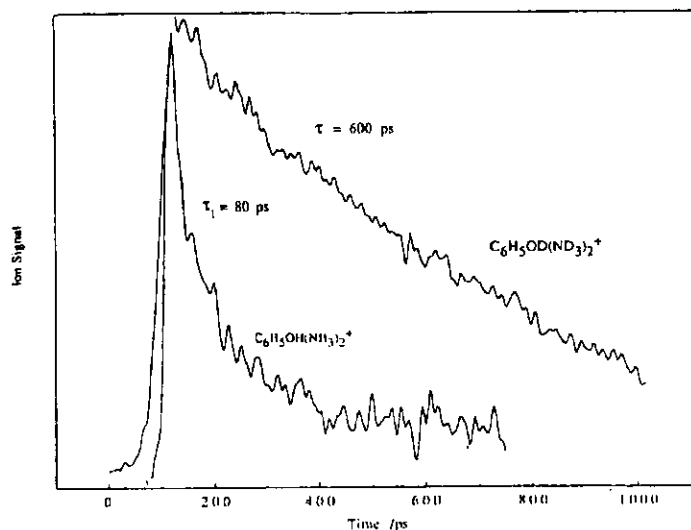


図5.6 フェノール・アンモニアクラスター($n=2$)のピコ秒pump-probe実験

フェノール・アンモニアクラスターでは現在までのところ $n=4$ でESPTが起こるということに関しては、実験ではイオン化ポテンシャル測定の結果からしか支持されておらず、他に信用できる結果は得られていないのが現状である。

フェノール・アンモニアクラスターのこのような扱い難さの原因は、ともかくイオン化すると解離しやすいということである。電子遷移を確定させるということは、上に述べてきたような電子遷移を利用する分光法においては極めて重要なことであるにもかかわらず、サイズ選別された電子スペクトルが測定されなかった(できなかった)のは、このような解離によって様々なサイズのクラスターの電子遷移が重なってしまいブロードになってしまうからである。ようやく1998年になってサイズ選別された電子スペクトルの測定が可能になったことがKleinemannsらによって示された[6]。

図5.7に1+1' REMPIによるフェノール・アンモニアクラスターの質量スペクトルを示す。これは我々が測定したもので、励起光 35348cm^{-1} 、イオン化光 355nm を同時に照射して得られたものである。

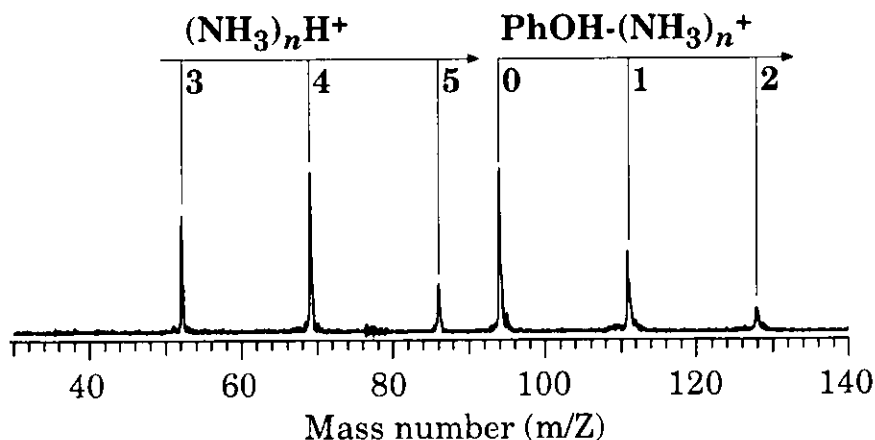


図5.7 1+1⁺REMPIによるフェノール・アンモニアクラスターの質量スペクトル

質量スペクトルから明らかなように、フェノール・アンモニアクラスターカチオン（親イオン）以外に、アンモニアクラスターにプロトンが付着した種、つまりアンモニウム・アンモニアクラスターも観測される。この事実は以前より知られていたのであるが、アンモニウム・アンモニアクラスターの生成機構についてはおそらくカチオンでプロトン移動反応が起きてそれによって生成するのではという様に漠然と考えられていた。Kleinermannsらはこのアンモニウム・アンモニアクラスターのイオン量をモニターしながら電子スペクトルを測定すると、シャープな構造をもったフェノール・アンモニアクラスターの電子スペクトルが測定できることを示した。Kleinermannsらによって報告されたフェノール・アンモニアクラスターの1+1⁺REMPIスペクトルを図5.8に示す。

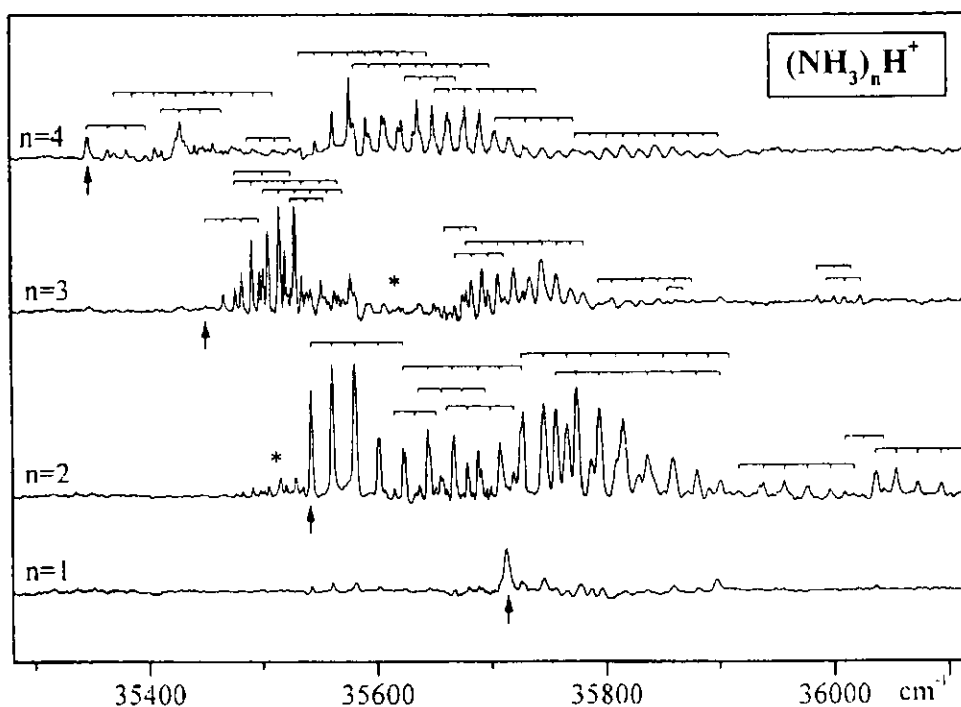
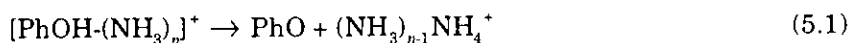


図5.8 フェノール・アンモニアクラスターの電子スペクトル

ここで問題になるのは、なぜ親イオンではなくアンモニウム・アンモニアクラスターをモニターするとシャープな構造をもった電子スペクトルが観測されるのかということである。Kleinermannsらは次のように考えた。フェノール・アンモニアクラスターをイオン化すると、解離する経路とプロト

ン移動を起こす経路とがあり、これらが競合している。解離の経路では様々なサイズのいわゆる親イオンが生成するのに対して、プロトン移動反応の経路では



というように、プロトン移動と同時にフェノレート・ラジカルとアンモニウム・アンモニアクラスターに解離するのだろうと考えた。従って、 $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ は主に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ からのみ生成することになり、アンモニウム・アンモニアクラスターをモニターすることによりサイズ選別されたフェノール・アンモニアクラスターの電子スペクトルが測定できるという訳である。しかしながら、この解釈は間違いであることが後で判明した。

1999年の暮れに、さらに興味深い結果がJouvetのグループによって報告された[1]。1+1'REMPIによるフェノール・アンモニアクラスターの質量スペクトルを測定する際に励起光照射後200nsにイオン化光を照射すると、親イオンの強度は著しく低下するのに対して、アンモニウム・アンモニアクラスターは同時照射のときとほぼ同じ強度で観測されるというのである。図5.7に示した質量スペクトルと同様の条件で励起光照射後300nsにイオン化光を照射して得られた質量スペクトルを、同時照射のものと一緒に図5.9に示す。

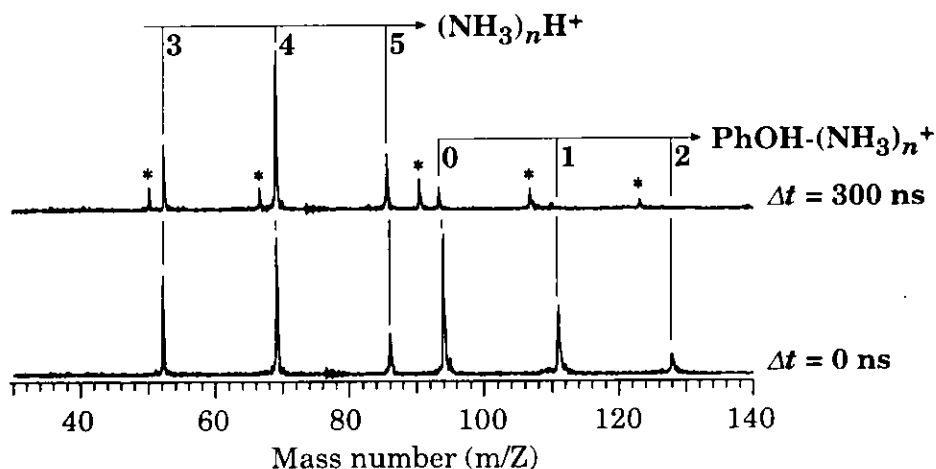


図5.9 delayed1+1'REMPIによるフェノール・アンモニアクラスターの質量スペクトル

図中の*は励起光2光子で生成したイオンを示している。励起光の波長を $n=4$ の振電バンドに合わせているので $n=4$ のアンモニウム・アンモニアクラスターの強度が強くなっている。Jouvetらは200nsの遅延時間をおいて測定しているが、300nsの遅延時間をおいても彼らの報告と同様の結果が得られた。この結果から、フェノール・アンモニアクラスターがイオン化した後で親イオンとアンモニウム・アンモニアクラスターに分岐するというKleinermannsらの解釈は間違いで、これらの分岐は S_1 で起こっていることが示されたのである。これをさらに明確にしたのは、同時に報告された真空紫外1光子イオン化による質量スペクトルである(図5.10)。この実験は7.9eVのシンクロトロン放射光を用いて行われた。図5.10より明らかなように、真空紫外1光子でイオン化する、つまり S_1 を経由しないでイオン化するとアンモニウム・アンモニアクラスターは観測されなくなるのである。従って、アンモニウム・アンモニアクラスターを生成する何らかの反応生成物が S_1 で生成していることが明らかになった。

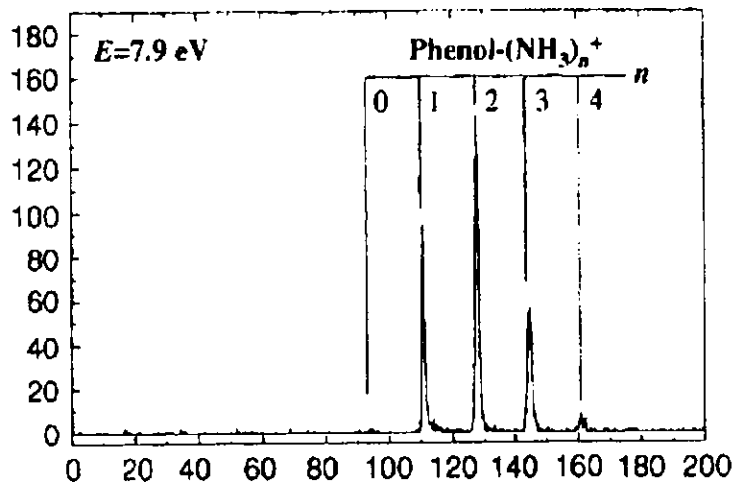


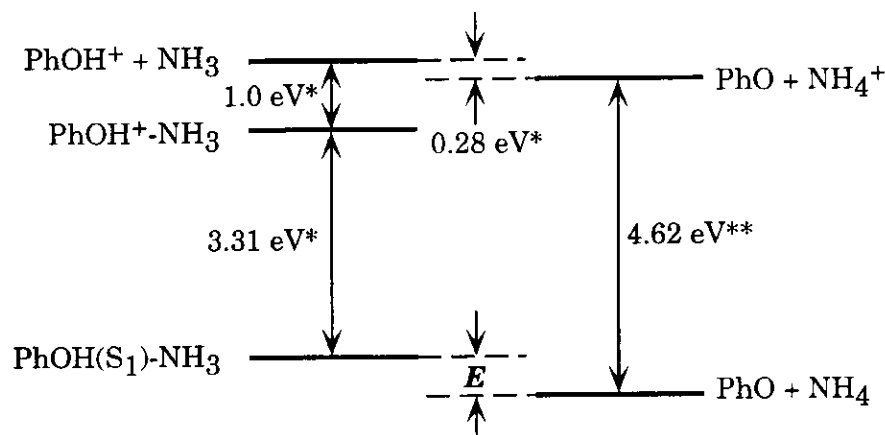
図5.10 真空紫外1光子イオン化による質量スペクトル

次に問題になるのが、当然、 S_1 で生成する反応物とは何か？ということである。これを考える前に、これまでの結果から反応生成物がどのような性質をもっているのかをまとめておく必要がある。まず、300nsの遅延時間をおいても観測されることから、長寿命であることが分かる。また、355nm前後の光でイオン化するとアンモニウム・アンモニアクラスターを生成し、反応及びイオン化の過程でアンモニア分子の個数が保存しなくてはならない。反応生成物の候補としては、1) ESPTによって生成したイオン対 $\text{PhO}^{\cdot}(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ 、2) 単にフェノール・アンモニアクラスターが項間交差したものの $\text{PhOH}(T_1)(\text{NH}_3)_n$ 、或いはこれまで考えられたことはなかったが3) 水素原子移動反応によって生成した水素付加アンモニアクラスター・ラジカル $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ が考えられる。まず反応生成物の寿命の点から考えると、1) の可能性は消去される。これまでの研究結果から考えると $\text{PhO}^{\cdot}(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+(S_1)$ の寿命はせいぜい10ns程度と考えられる。また、仮にこのようなイオン対構造が項間交差したとすると、三重項状態では逆にプロトン移動していない構造の方が安定になるので、逆プロトン移動、つまりアンモニウムの方からフェノレートの方にプロトンが移動すると考えられる。これは2)と同じである。この場合、 T_1 が S_1 より 10000cm^{-1} 程低エネルギー側に存在しているため、項間交差が起こると莫大な振動過剰エネルギーが発生し、クラスターが解離すると考えられる。実際にこのような例はフェノール・水クラスターなどで報告されている[11,12]。従って2)も否定される。結局、消去法により3)が残る。水素原子移動反応はこれまで全く考慮されたことはなかったのであるが、実験結果には矛盾しない。まず生成した水素付加アンモニアクラスター・ラジカル $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ のイオン化ポテンシャルは既に富宅らによって報告されており[13] (表5.2)、これによると355nmのイオン化光で $n \geq 3$ の水素付加アンモニアクラスター・ラジカルはイオン化され得ることが分かる。

表5.2 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ のイオン化ポテンシャル

n	イオン化ポテンシャル	
	eV	nm
1	4.62	268
2	3.88	320
3	3.31	375
4	2.97	417
5	2.73	454

図5.7,5.9において $n \leq 2$ が観測されていないが、これはイオン化レーザーが355nmであるためにこれよりもイオン化ポテンシャルの高い $n \leq 2$ は観測されないと説明できる。また、エネルギー的に水素原子移動反応が起こり得るかということであるが、Jouvetらによると図5.11のような見積もりから十分起こり得るとしている。



*N. Mikami, A. Okabe, and I. Suzuki, J. Phys. Chem. **92**, 1858 (1988)

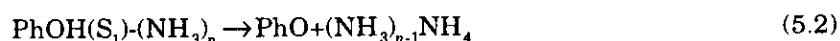
K. Fuke, R. Takasu, and F. Misaizu, Chem. Phys. Lett. **299, 597 (1994)

$$E = 4.62 + 0.28 - (3.31 + 1.0) = 0.59 \text{ eV}$$

図5.11 水素原子移動反応の熱力学的考察

PhOH(S₁)-NH₃とNH₄へのアンモニア分子の溶媒和エネルギーが同程度であるとする、水素原子移動反応は反応はおよそ0.6eVの発熱反応である。

以上の考察からJouvetらは水素原子移動反応



が起こる可能性がある」と結論した。これが事実だとすると、アンモニウム・アンモニアクラスターをモニターするとなぜサイズ選別された電子スペクトルが得られるのか？や、 $n=2$ でなぜ速い減衰が観測されたか？などを説明することができる。前者については、S₁で(5.2)のような反応が起こればアンモニア分子の個数が保存するので、(NH₃)_{n-1}NH₄⁺のイオン量はPhOH(S₁)-(NH₃)_nのポピュレーションに比例することになる。また、後者は大きいクラスターの解離もあり得るが、水素原子移動反応による減衰という可能性もあり得る。

また、図5.7,5.9を見ると $n \geq 6$ が観測されていないが、これも水素原子移動反応を仮定すると説明できる。Jouvetらは真空紫外光1光子イオン化のスキームを用いてフェノール・アンモニアクラスターの電子基底状態におけるプロトン移動反応のサイズ依存性について報告している[14]。これによると、 $n=6$ で急激なイオン化ポテンシャルの低下が観測されており、これは電子基底状態でプロトン移動体が最安定構造になっているためであると解釈されている。つまり $n \geq 6$ ではS₀でプロトン移動を起こしてしまっている、S₁に励起しても水素原子移動反応が起きないのだろうと解釈できる。

5.2 IR-UV多重共鳴分光法によるフェノール・アンモニアクラスターの赤外分光

フェノール・アンモニアクラスターはESPTのモデルとして研究されてきたが、新たに水素原子移動反応の可能性が示唆された。これはこれまでの研究に一石を投ずるものであり、水素原子移動反応の直接的な証拠を掴むことは学問的に重要である。我々はフェノール・アンモニアクラスターにIR-UV多重共鳴分光法を適用し、反応生成物の振動スペクトル及び電子スペクトルを測定し、水素原子移動反応を証明することを試みた。

5.2.1 フェノール・アンモニアクラスターのサイズ選別電子スペクトル

前節で示したようにフェノール・アンモニアクラスターのサイズ選別電子スペクトルは既にKleinerMannsらによって報告されている。しかし、彼らは1+1REMPIによっているため、当然、励起光とイオン化光は同時に照射されており、両者に遅延時間をおいた場合の電子スペクトルは報告されていない。そこで、我々は励起光とイオン化光の間に遅延時間を設けた1+1' REMPIスペクトルを測定した。また、KleinerMannsらは $n=5$ については報告していないので、これについても新たに測定した。一方、 $n=1$ に関しては測定していない。 $n=1$ の場合、イオン化光を短波長($\sim 280\text{nm}$)にする必要があり、この条件ではイオン化光のみによって共鳴2光子イオン化が起こってしまうので、励起状態からの反応生成物のみをイオン化することができないためである。

実験方法については3.2で若干触れたが、もう一度解説しておく。Ne+NH₃(0.5%)のプレミックスガス(3atm)をキャリアーガスとして用い、これを室温のフェノール蒸気(飽和蒸気圧: 0.22mmHg)と混合し、ジェネラル・バルブ(Series9, オリフィス径0.5mm)を通じて真空槽($1 \times 10^{-6}\text{Torr}$)中に噴射した。パルスバルブ・ドライバーにはジェネラル・バルブ専用のIOTA1を用いた。ちなみにIOTA1を用いることにより、クラスターの生成効率およびサンプル濃度安定性が著しく向上した。また、フェノールは真空昇華生成したものを用いた。市販のまま生成せずに用いると、クラスター生成までに時間が掛かる。これは、試薬に含まれている水がアンモニアと優先的にクラスターを作るために、長時間キャリアーガスを流してサンプルを乾燥させないと、目的のフェノール・アンモニアクラスターが生成しないものと考えられる。ナフトール・アンモニアクラスターを生成させる場合も同様で、真空昇華を行うことで効率的に水分を取り除くことができ、クラスター生成までの時間を大幅に短縮できる。

図5.12にアンモニウム・アンモニアクラスターをモニターすることによって得られたフェノール・アンモニアクラスター($n=2\sim 5$)のサイズ選別電子スペクトルを示す。横軸は励起光の波数である。イオン化光は $n=2$ の場合だけ306.5nmを用い、他は355nmを用いた。励起光とイオン化光の間隔は100nsである。 $n=2\sim 4$ に関してはKleinerMannsらのスペクトルとよく一致している。これらの振電バンドの帰属は最近KleinerMannsらによって提案されている[15]。 $n=5$ は構造のないスペクトルであるが、 $n \geq 6$ のアンモニウム・アンモニアクラスターは生成しないので、これらが解離して $n=5$ にかぶったためにブロードになったという可能性は否定される。従って、本質的にブロードなスペクトルになっていると考えられる。なぜブロードになっているのかは不明であるが、前節で述べたように $n=5$ は基底状態ではプロトン移動を起こさない限界のサイズであるので、このことが関係している可能性があることを一言述べておく。

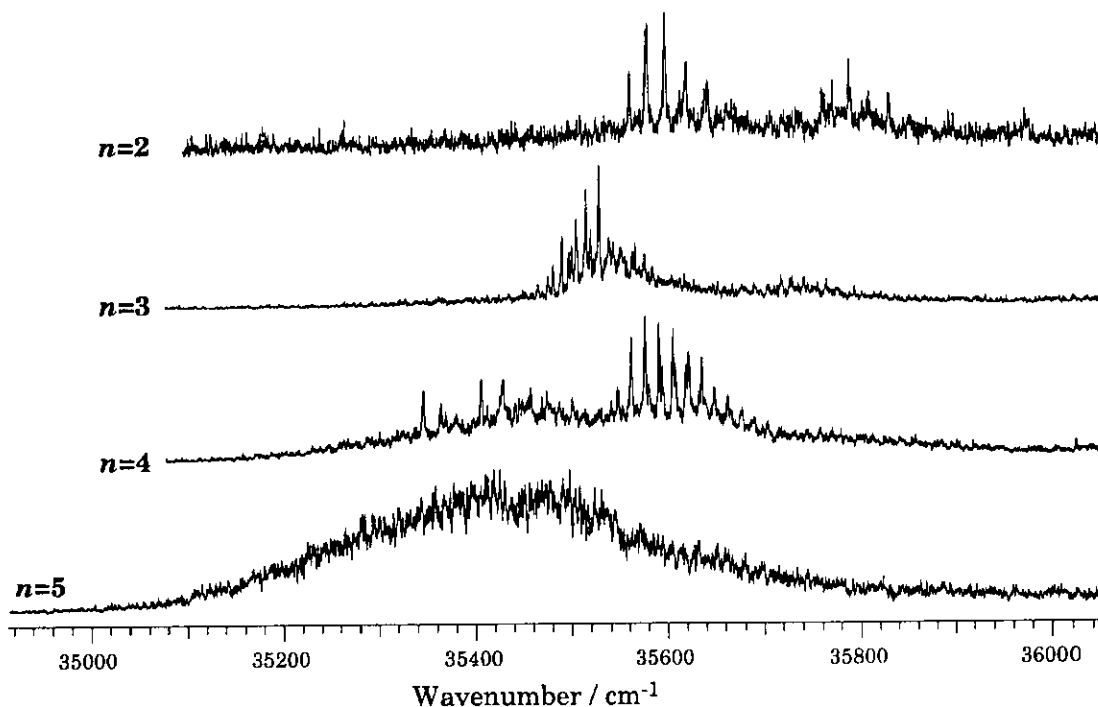


図5.12 フェノール・アンモニアクラスターのサイズ選別電子スペクトル

5.2.2 反応生成物の電子スペクトル

水素付加アンモニアクラスター・ラジカル $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$ の電子スペクトルは既に富宅・野々瀬らによって報告されている[16]。 NH_4 ラジカルの基底状態(3s-Rydberg)から第1電子励起状態(3p-Rydberg)への電子遷移が 15062cm^{-1} に観測されており[17]、クラスターでも同様の遷移が近赤外領域に存在する。従って、フェノール・アンモニアクラスター S_1 からの反応生成物が水素付加アンモニアクラスター・ラジカルであることを確認するには、反応生成物の電子スペクトルを測定するのが適当である。そこで我々はまず反応生成物の電子スペクトルの測定を試みた。実験法は2.3.2で既に述べたが、簡単に説明すると、まず第1の紫外レーザー(それぞれのサイズのクラスターの適当な振電バンドに波長を合わせる)で S_1 に励起し、反応を起こさせる。反応生成物に近赤外レーザーを照射し電子励起させる。続いて第2の紫外レーザーによって反応生成物をイオン化し、質量選別して特定のサイズのアンモニウム・アンモニアクラスターとしてモニターしておく。電子励起された反応生成物は前期解離するので、近赤外吸収が起こるとアンモニウム・アンモニアクラスターのイオン量が減少する。つまり、反応生成物の電子遷移をディップスペクトルとして測定することができる。2つの紫外レーザーの間隔は200nsで、第2の紫外レーザーを照射する20ns前に近赤外レーザーを照射した。近赤外光源にはOPOレーザー(Spectra-Physics PRO250, MOPO-HF)を用いた。第1の紫外レーザーの波長は $n=2$: 35544cm^{-1} , $n=3$: 35498cm^{-1} , $n=4$: 35348cm^{-1} , $n=5$: 282.5nm にそれぞれ固定した。第2の紫外レーザーは $n=2$ のみ 306.5nm を用い、他は 355nm を用いた。

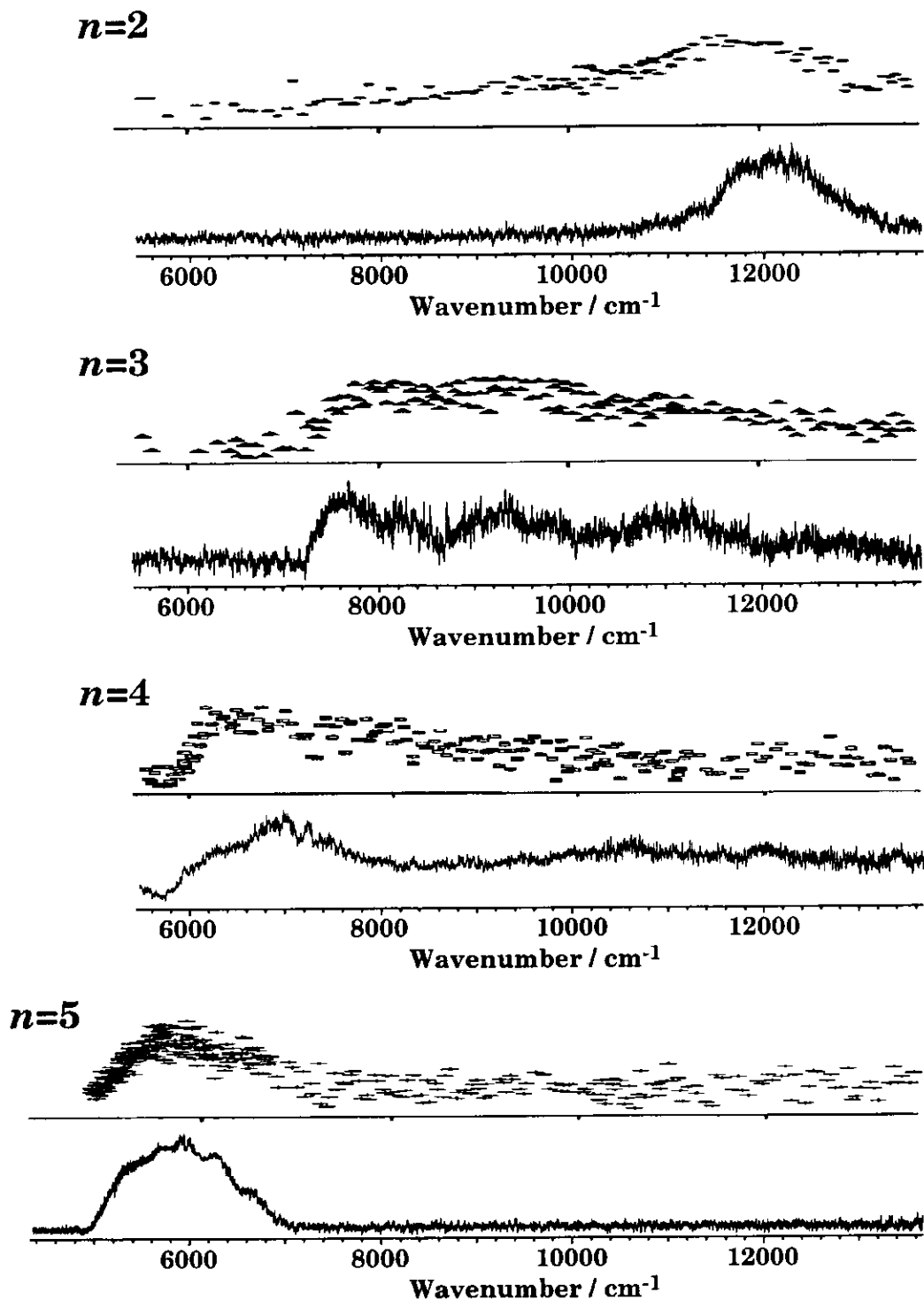


図5.13 $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$ (上段) と反応生成物 (下段) の電子スペクトル

図5.13に反応生成物及び水素付加アンモニアクラスター・ラジカル[16]の電子スペクトルを並べて示す。富宅・野々瀬らは、アンモニアクラスターをArFエキシマーレーザーの193nmを用いて光解離させ、生成した水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの電子遷移を我々と同様の方法で測定している。もとのデータはディップスペクトルであるが、近赤外レーザーの強度 ϕ を同時に測定し、縦軸を吸収断面積 $\ln\left[\frac{I_{off}}{I_{on}}\right]/\phi$ に書き直してある。ただし I_{on} 、 I_{off} はそれぞれ、近赤外レーザーを照射したときとしないときの信号強度である。いずれのサイズにおいても水素付加アンモニアクラスター・ラジカルと反応生成物の電子スペクトルはよく一致しており、これによって反応生成物は水素付加アンモニアクラスター・ラジカルでほぼ間違いないことが結論できた。

5.2.3 反応生成物及び電子基底状態クラスターの振動スペクトル

反応生成物の構造に関する情報を得るために、さらに我々は反応生成物の振動スペクトルの測定を試みた。IR-UV二重共鳴分光法を用いた超音速ジェット中での赤外分光において、反応生成物の振動スペクトルを観測することが以前より懸案になっていたが、これまで成功した例はなく、そのような意味において本研究は極めて有意義なものである。また、フェノール・アンモニアクラスターでは電子基底状態の振動スペクトルも測定されていない。その理由は5.1で述べたように最近までサイズ選別された電子遷移が分からなかったからである。電子基底状態での構造は反応前の構造であるから、これらに関する知見は反応を理解する上で重要である。そこで、電子基底状態のフェノール・アンモニアクラスターの振動スペクトルも測定した。

実験方法は前節の電子スペクトルの測定方法とほとんど同じである。異なるのは、近赤外レーザーではなく $3\mu\text{m}$ 領域の差周波レーザーを用いる点である。また、赤外レーザーを2つの紫外レーザーよりも先に照射すると基底状態の振動スペクトルを測定することができる。レーザーの照射タイミングについては図5.14に示した。

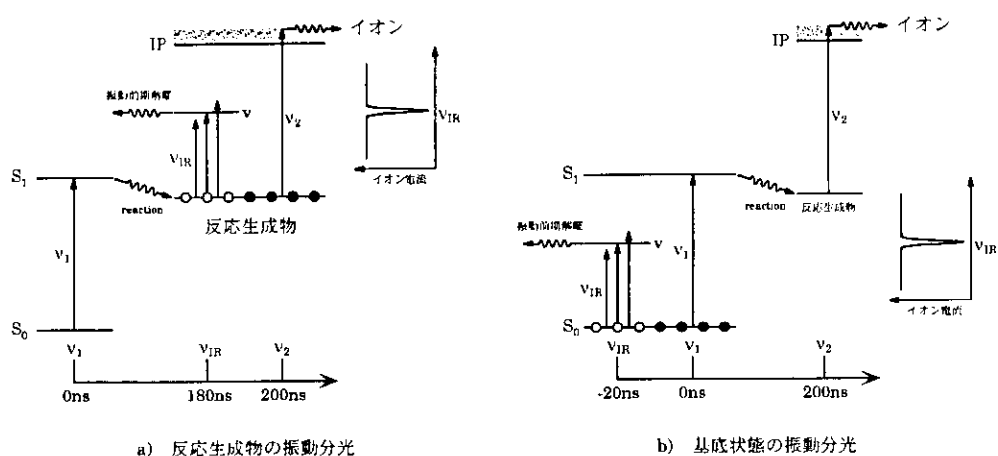


図5.14 反応生成物及び基底状態の振動分光法

得られた反応生成物及び基底状態の振動スペクトルを図5.15に示す。紫外レーザーの波長は前節と同様である。なお、 $n=5$ 以外はキャリアーガスにHeを用いた。理由はキャリアーガスにNeを用いると大きなサイズのクラスターが大量に生成し、これらが赤外を吸収し振動前期解離すると小さいサイズのクラスターが生成するために、ディップスペクトル上にenhance信号が現れてしまう。また、サイズが大きくなると赤外吸収断面積が急激に増すので、このような現象を避けるためには大きなサイズのクラスターの生成を押さえるほかない。従って、クラスターの生成効率は落ちてしまうがHeを用いないと正確な振動スペクトルを得ることができない。キャリアーガスがHeの場合、ジェット中のクラスターの濃度が安定しないので、スペクトルのS/N比があまりよくない。

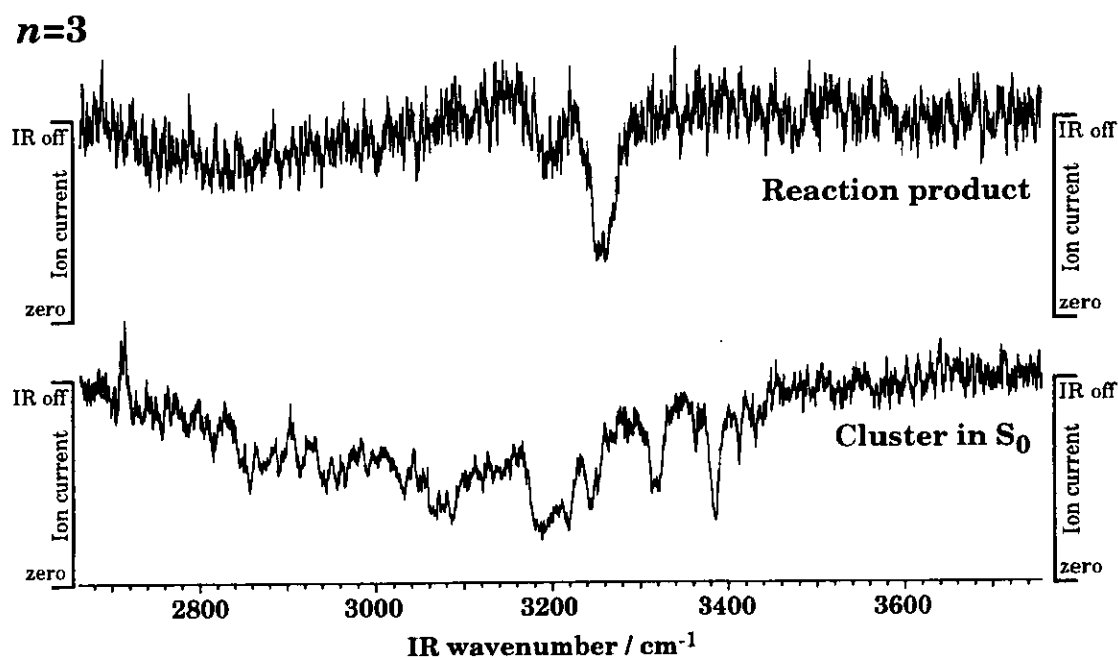
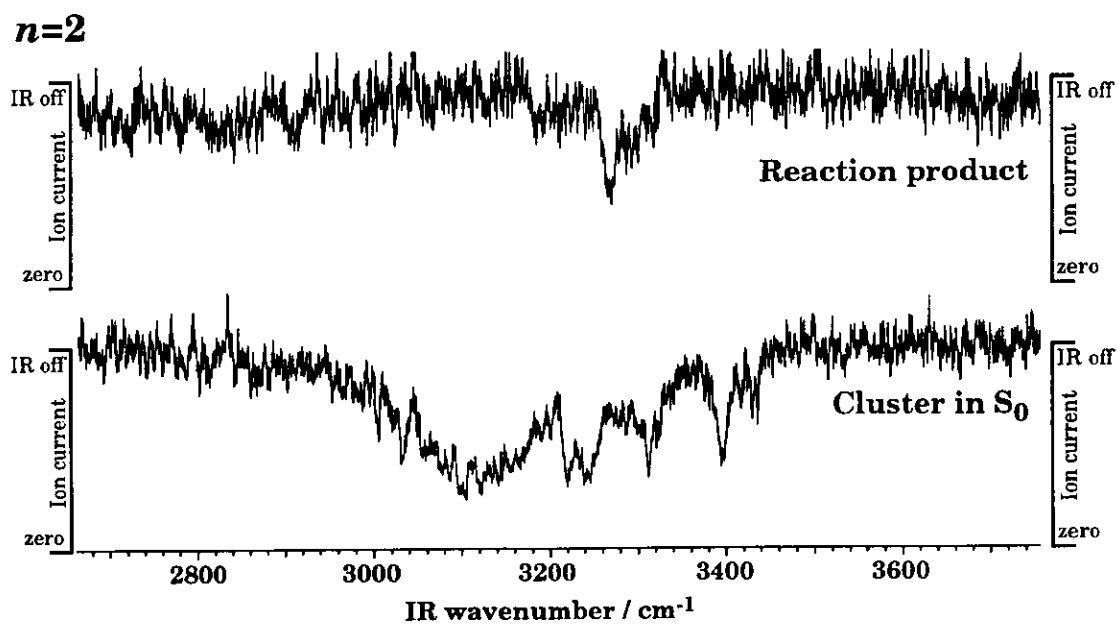
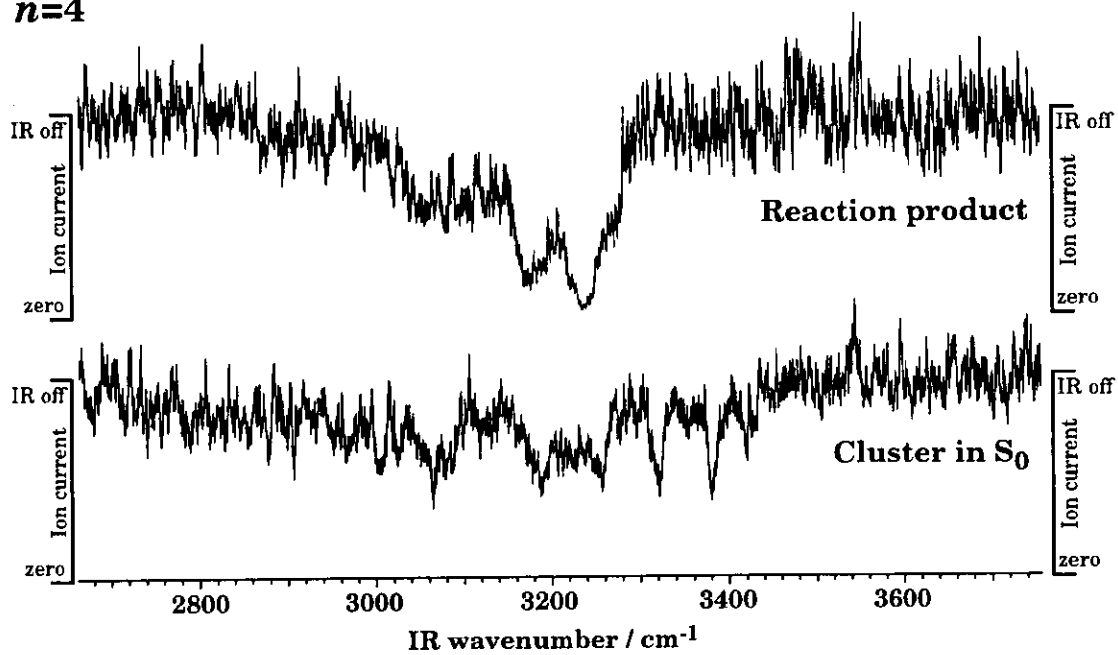


図5.15 反応生成物及び基底状態の振動スペクトル (次項に続く)

$n=4$



$n=5$

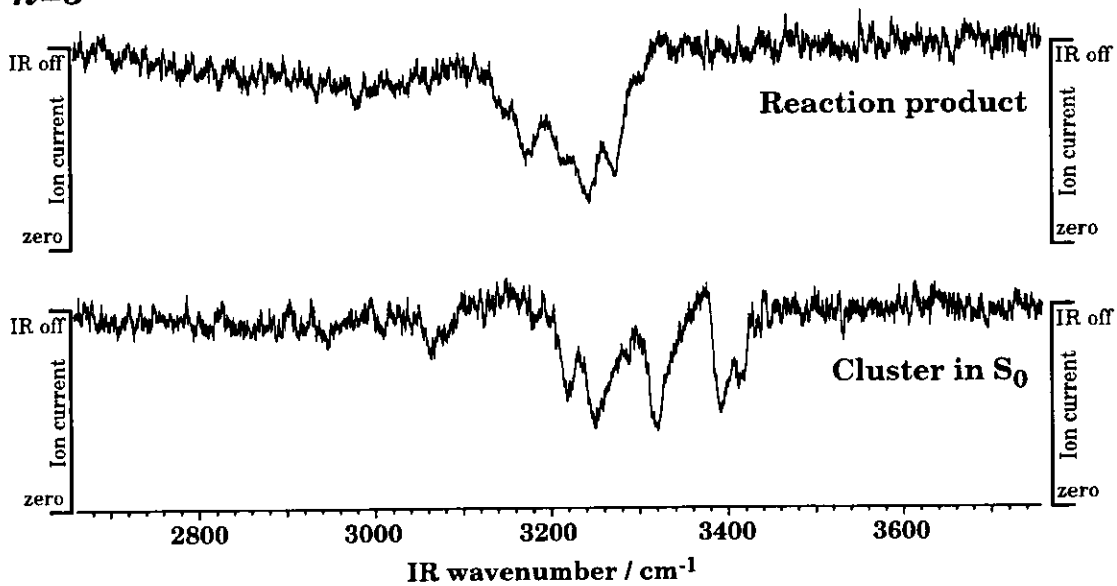


図5.15 反応生成物及び基底状態の振動スペクトル (続き)

反応生成物と基底状態の振動スペクトルを比較すると、各サイズとも全く異なるスペクトルであり、構造が大きく異なっていることを示唆している。

まず、基底状態のフェノール・アンモニアクラスターの振動スペクトルを考察する。まず、スペクトルの構造を議論する前に、吸収強度について述べておく。フェノール・アンモニアクラスターは水素付加アンモニアクラスター・ラジカルとは逆で、アンモニア分子の個数が増えるに従って吸収強度が弱くなるのが分かった。同様の傾向はナフトール・アンモニアクラスターでも見られる。図5.15に示したスペクトルではある程度の強度をもっているように見えるが、特に $n=5$ では著しい赤外吸収断面積の低下が見られた。 $n \leq 4$ と同様の赤外レーザーの強度($\sim 0.2\text{mJ}$)ではディップスペクトルを測定することができず、およそ 0.6mJ のパワーで測定した。スペクトルの構造は $n=2-4$ では比較的類似している。また、これは環状構造と帰属されている2-ナフトール・アンモニアクラスターのスペクトル[18]と非常に類似している(図5.16)。フェノール・アンモニアクラスターでも、 3100cm^{-1} 付近にピークをもつブロードなバンドは水素結合したフェノールのOH伸縮振動、 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 領域のいくつかのシャープなバンドはNH伸縮振動と帰属され、2-ナフトール・アンモニアクラスターと同様、環状構造をとっているものと考えられる。

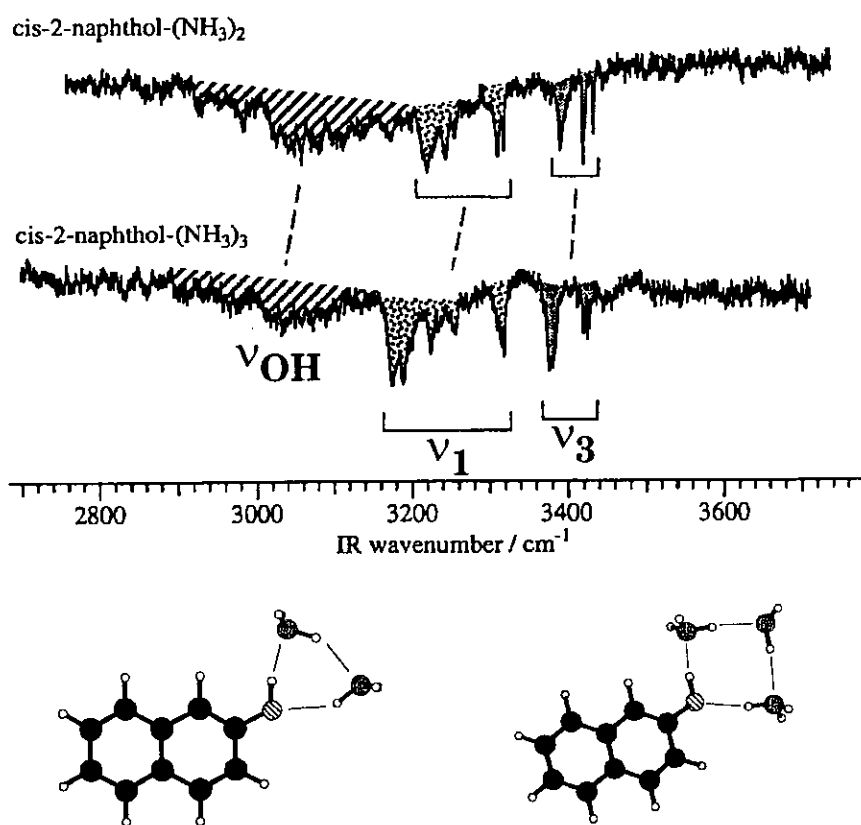


図5.16 2-ナフトール・アンモニアクラスター($n=2,3$)のIR-dipスペクトル

OH伸縮振動の極端なブロードニングは常に議論の対象になってきた。特にアミン類と水素結合を作るとこのような極端なブロードニングが観測される。ブロードニングの原因は1) 不均一幅(ホットバンド)、2) IVRとクラスター解離連続状態とのカップリングが考えられる。ここでは結論することはできないが、もし1)だとするとなぜアミン類で特異的なブロードニングが起こるのかを説明するのが難しいと思われる。アミン類での特異的なブロードニングはその水素結合様式に原因があるはずであり、寧ろ2)が重要な役割をしているのではないかと考えられる。一般に、水素結合クラスターの振動スペクトルにおけるブロードニングは未解決の問題であり、今後の課題である。

一方、 $n=5$ では特異的な吸収強度の低下のみならず、スペクトル構造も特徴的な様相を呈している。

$n=2-4$ で見られたブロードなOH伸縮振動は観測されずNH伸縮振動のみが観測される。NH伸縮振動は $n=2-4$ のそれと類似している。 $n=5$ の特異的な吸収強度の低下はOH伸縮振動が観測されないことと関連していると考えられる。つまり、NH伸縮振動は元来、OH伸縮振動に比べれば赤外吸収の弱い振動であり、 $n=2-4$ での赤外吸収強度はブロードニングしたOH伸縮振動によっているところが大きいと考えられるのである。OH伸縮振動が観測されない理由は、吸収強度の著しい低下、極度のブロードニング、観測領域外（低波数側）へのシフトが考えられるが、いずれかは現在のところ結論できない。5.2.1で述べたように $n=5$ は基底状態におけるプロトン移動を起こさない限界のサイズであり、このことが、特異的にブロードニングした電子スペクトル同様、このような特異的な振動スペクトルに関連している可能性がある。最近、1-ナフトール・アンモニアクラスター($n=4$)のIR-dipスペクトルが観測され、フェノール・アンモニアクラスター($n=5$)の振動スペクトルと非常に類似していることが分かった。1-ナフトール・アンモニアクラスターでは5.1で述べたように $n=5$ で基底状態でのプロトン移動が起こると考えられている。従って、1-ナフトール・アンモニアクラスター($n=4$)は、フェノール・アンモニアクラスター($n=5$)と同様、基底状態でプロトン移動を起こさない限界のサイズということになる。このようなサイズで、類似した特異的なスペクトルが観測されるということは非常に興味深い。この原因を解明するのは今後の課題である。

次に、反応生成物のスペクトルについて考察する。いずれのサイズでもおよそ 3300cm^{-1} よりも低波数側にいくつかの比較的シャープなバンドとブロードな吸収が観測された。また、このスペクトルでは分からないが、上述のように、サイズの増大に伴い急激に赤外吸収断面積が増大することが確認された。反応生成物は前節の結果から $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ であることはほぼ確定したと言ってよいが、この結論が振動スペクトルの結果と矛盾しないことを確認する必要がある。まず、基底状態のフェノール・アンモニアクラスターと構造が大きく異なるということから、反応生成物の候補としては、プロトン移動体 $\text{PhO}^-\cdot(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ または水素付加アンモニアクラスター・ラジカル $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$ に絞られる。もし、反応生成物がプロトン移動体であるならば、その振動スペクトルはアンモニウム・アンモニアクラスター $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ の振動スペクトルに類似すると予想される。 $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ の振動スペクトルは既にY. T. Leeのグループによって報告されている（表5.3）[19]。

表5.3 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}^+$ の振動数 (cm^{-1})

n	NH_4^+ free N-H str.	NH_3 ν_3 str.
2	————	3397.4
3	3395.4	3413.7
4	3374.1	3416.8
5	————	3420.5

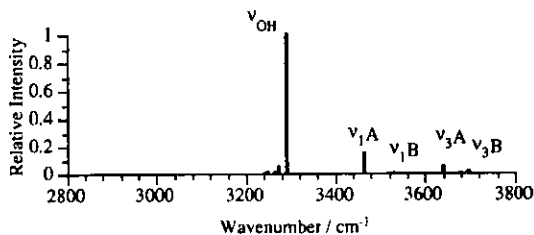
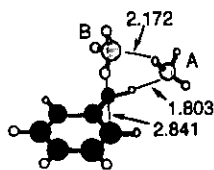
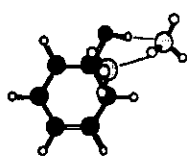
これによると、 $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4^+$ の振動バンドはいずれも 3400cm^{-1} 付近に観測されており、また、ブロードなバンドも観測されていない。従って、我々が得たスペクトルをプロトン移動体と帰属するのは困難であり、消去法からアンモニアクラスター・ラジカルが支持される。バンドの帰属に関しては、過剰電子の存在確率が高い NH_4 に関連する振動の赤外吸収強度が特に強いと考えられる。特にブロードなバンドは NH_4 の水素結合に関与しているNH伸縮振動であると考えられる。

これらの帰属に関しては理論計算が有力な手がかりとなる。最近、橋本・大極（東京都立大学）らがフェノール・アンモニアクラスター及び水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの系($n=2,3$)の計算を行っている[20]。計算方法は構造最適化及び振動解析にMP2/6-31++G(d,p)を用いている。また、水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの電子スペクトルの帰属は、基底関数に6-31++G(d,p)を用いて NH_4 のN原子の3s,3pに対応する4軌道を活性空間としたCASSCFを行い、その4配置を参照配置としたMRSDCIを用いている。

まず、フェノール・アンモニアクラスターの電子基底状態の安定構造及び理論振動スペクトルを示

す。図5.17はフェノール・アンモニアクラスター($n=2$)の計算結果である。

C cyclic-type 19.9 kcal/mol



O cyclic-type 19.3 kcal/mol

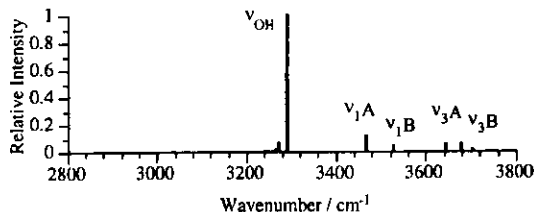
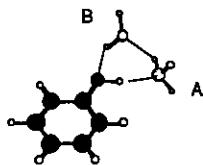
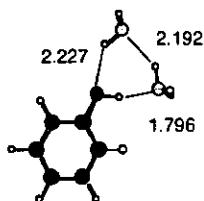


図5.17 フェノール・アンモニアクラスター($n=2$)の安定構造及び理論スペクトル

図中のエネルギーはクラスターの全結合エネルギーを示している。アンモニア分子が環を巻いた構造が安定であるが、環の終端がベンゼン環のC原子上にくるものとOH基のO原子上にくるものの2つの構造でエネルギー極小点が見つかった。両者の理論振動スペクトルは非常によく類似しており、また、最も吸収強度の大きいOH伸縮振動を我々が観測したブロードなバンドに帰属すると、実測のスペクトルとよく対応している。計算で見つかった2つの構造の異性化障壁は計算されていないが、かなり低いことが予想され、波動関数としては区別できない、つまり量子力学的な意味で両者の構造の間を揺らいでいる可能性が高い。

図5.18はフェノール・アンモニアクラスター($n=3$)の計算結果である。

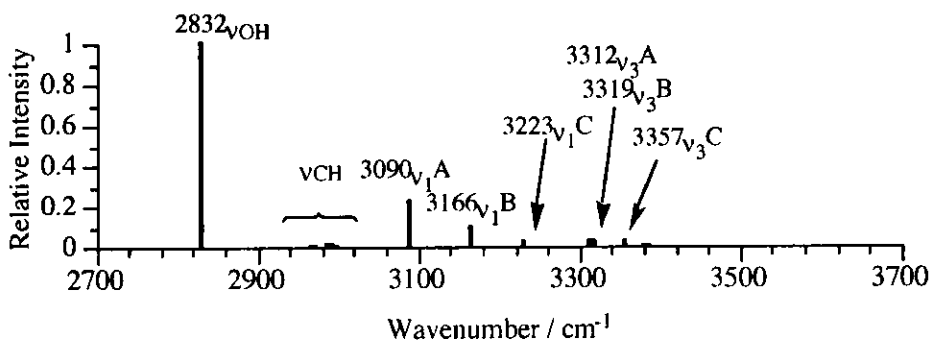
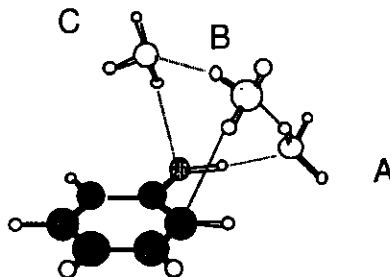
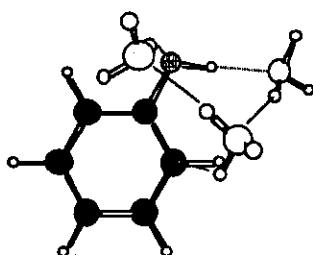


図5.18 フェノール・アンモニアクラスター($n=3$)の安定構造及び理論スペクトル

この場合は一つの環状構造しか見つかっていない。理論スペクトルは我々の結果と比較すると全体的に振動数を過小評価する傾向があるが、波数及び強度パターンよく再現していると言える。

次に、水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの安定構造及び理論振動スペクトルを示す。図5.19は水素付加アンモニアクラスター・ラジカル($n=2$)の安定構造及び理論スペクトルである。

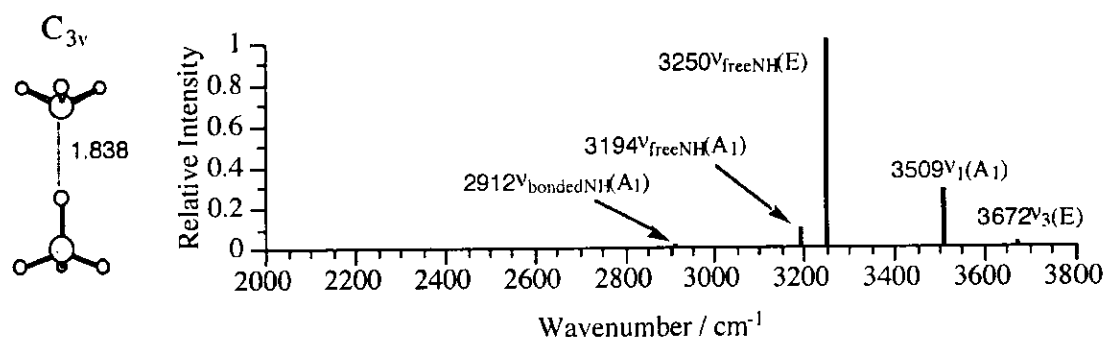


図5.19 水素付加アンモニアクラスター・ラジカル($n=2$)の安定構造及び理論スペクトル

3200-3300 cm^{-1} 付近の構造は非常によく再現されている。一方、計算によると3500 cm^{-1} 付近にもある程度強度をもったバンドが出現しているが、実測スペクトルには全く現れていない。3500 cm^{-1} 付近では差周波発生に用いているLiNdO₃結晶のカラーセンターによる赤外吸収によって著しく赤外レーザーの強度が低下する(図3.20参照)。従って、本来は観測されるべきバンドがカラーセンター領域に入ってしまう観測されなくなっている可能性がある。そこで差周波発生に用いている励起レーザーのパワーを上げてカラーセンター付近でもある程度赤外レーザーの強度が得られるようにして、振動スペクトルを測定し直した。しかし、やはりこの領域にはバンドは観測されなかった。実験と理論の不一致の原因はいくつか考えられるが、最も可能性のあるのは、計算による吸収強度がどこまで信用できるかということである。この分子の場合、電子基底状態がRydberg状態であり、Rydberg電子の広がりが赤外吸収強度と大きく関係している。従って、Rydberg電子を正しく評価しないと、特に赤外吸収強度は大きな誤差を含むことになる。また、この分子に対して基準振動近似が難しいのではないということも考えられる。NH₄ラジカルは非常に不安定な分子で、NH結合の解離エネルギーは~1370 cm^{-1} 、また解離の障壁は~4200 cm^{-1} と予想されており[21,22]、NH伸縮振動は極めて非調和性の高い振動である。クラスター形成によりNH₄ラジカルは相当に安定化されると考えられるが、それでもNH伸縮振動の非調和性はかなり大きいと考えられる。

一方、水素付加アンモニアクラスター・ラジカル($n=3$)ではいくつかの異性体が予想されている。図5.20は計算で見つかった異性体とその理論振動スペクトルである。まず構造についてはa)はNH₄が中央にある構造、b),c)はNH₄が端にある構造である。b),c)はおそらく波動関数としては同一のものであり、量子力学的な揺らぎ構造ととらえるべきであろう。問題は同様のことがa)とb),c)間であり得るかということである。これらは分子内水素移動によって互変異性化し得る。計算によると、この反応座標に対するb)→a)の障壁はおよそ3.1 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (~1100 cm^{-1})、また両者のエネルギー差がおよそ1.1 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (~390 cm^{-1})と予想されている。これらの値から考えると、両者は量子力学的な意味で別の種である可能性が高い。

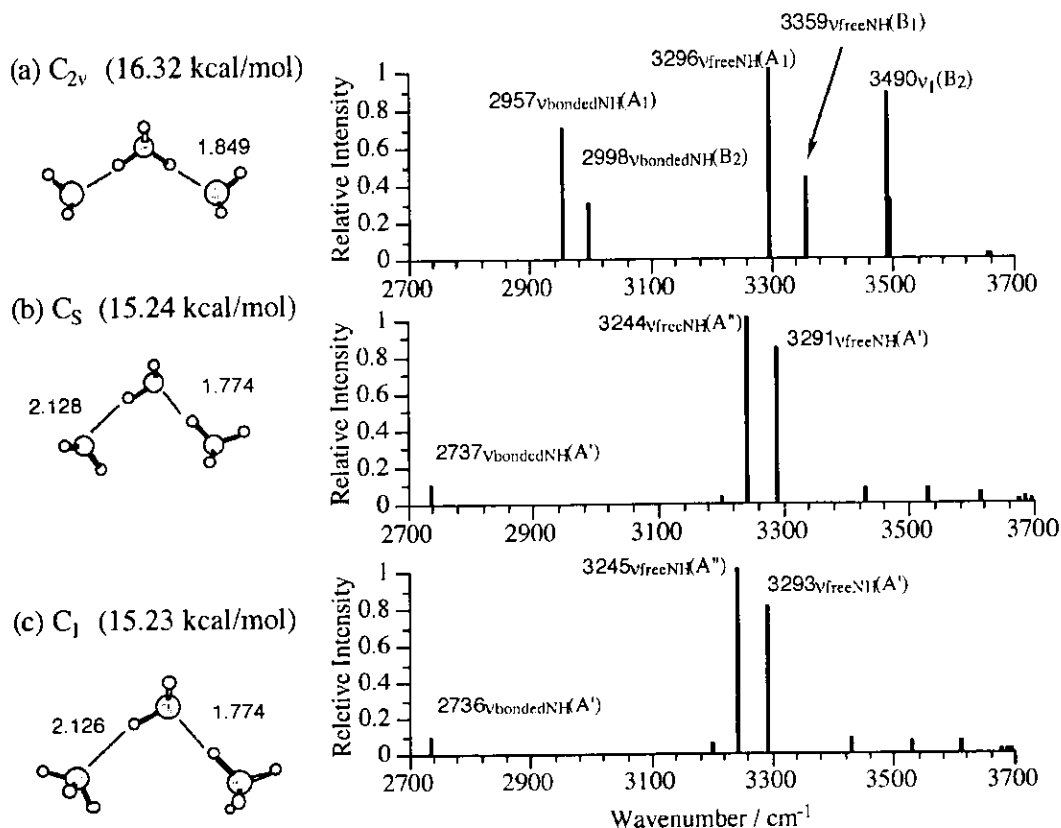
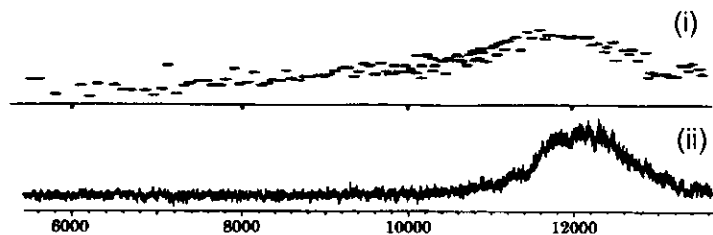


図5.20 水素付加アンモニアクラスター・ラジカル($n=3$)の安定構造及び理論スペクトル

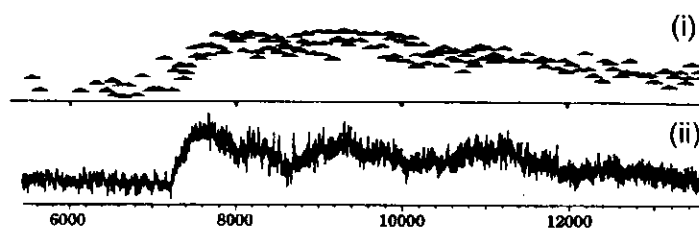
理論振動スペクトルは、b),c)では比較的類似しているものの、これらとa)とは大きく異なっている。一見すると、実測のスペクトルを再現しているのはb),c)と思われる。しかし、この帰属によるとブロードな吸収が2740 cm^{-1} 付近に予想されている NH_4 の水素結合したNH伸縮振動に対応することになるが、理論によると吸収強度はそれほど大きくなく、強度的に若干問題がある。a)の理論スペクトルは一見すると実測のスペクトルと大きく異なっているように見えるが、水素結合したNH伸縮振動がブロードニングする、3500 cm^{-1} 付近のバンドは赤外レーザーの強度の低下によって観測されていない、ということ仮定すると、実測のスペクトルを再現し得る。決め手になるのはカラーセンター付近でバンドが観測されるかどうかということで、 $n=2$ の場合と同様、再実験を行った。しかし、この場合も新たにバンドは観測されなかった。

一方、水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの電子スペクトルの結果からは、この2つの異性体が共存している可能性が示唆された。図5.21は実測の電子スペクトルと理論スペクトルを並べて示したものである。 $n=2$ では2本、 $n=3$ では3本のバンドが予測されているが、これは NH_4 の第1電子励起状態3p-Rydberg(3重縮退状態)がクラスター生成により対称性が崩れて縮退が解けたためである。 $n=2$ は計算により実測のスペクトルが非常によく再現できており、電子状態を計算するレベルとしては問題ないものと思われる。 $n=3$ の場合、 NH_4 が中央にある構造の電子遷移が低エネルギー側に、 NH_4 が端によった構造が高エネルギー側に予測されている。実測の電子スペクトルでは、 $n=3$ の電子遷移が広いエネルギー領域にわたって観測されており、この理由については富宅・野々瀬らによっても問題にされていたが、2つの異性体が共存しているとすると、このことを説明できる。

$n=2$

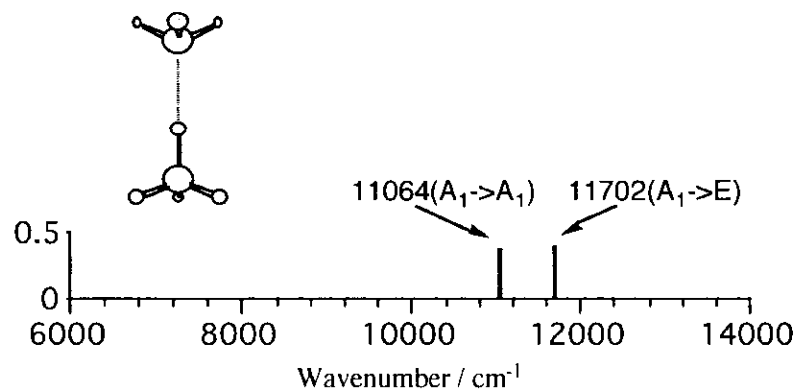


$n=3$

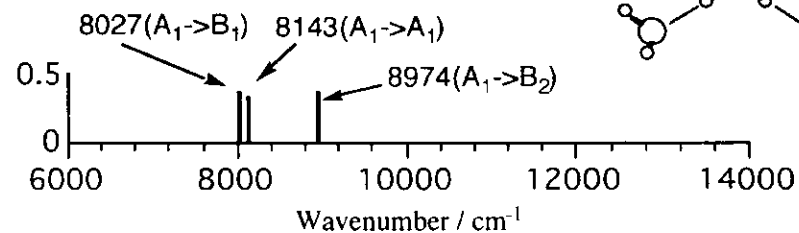


(i) Nonose *et. al.*
(ii) Ishiuchi *et. al.*

(1a) C_{3v}



(2a) C_{2v}



(2b) C_s

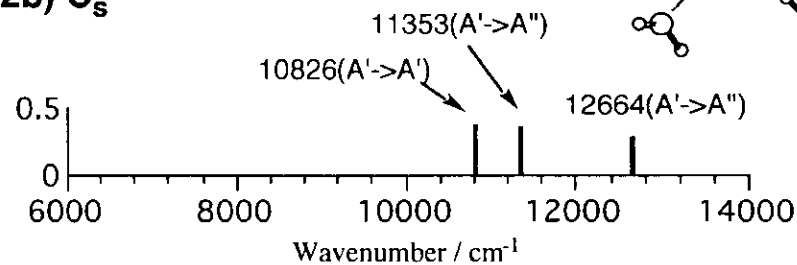


図5.21 水素付加アンモニアクラスター・ラジカルの理論電子スペクトル

しかし、上述のように振動スペクトルからはNH₄が端によった構造のみが支持されており、矛盾が生じている。これもn=2のカラーセンターの問題と同様、振動解析の再考が必要であると考えられる。

反応前は環状構造であることを考慮すると、NH₄が端によった水素付加アンモニアクラスター・ラジカルが始めに生成すると考えるのが自然である。また、引き続きクラスター内水素原子移動反応により最安定構造であるNH₄が中央にある構造に異性化することも十分考えられる(図5.22)。従って、現段階としては断言はできないものの、このような異性体が共存している状態を観測している可能性が高いと考えられる。

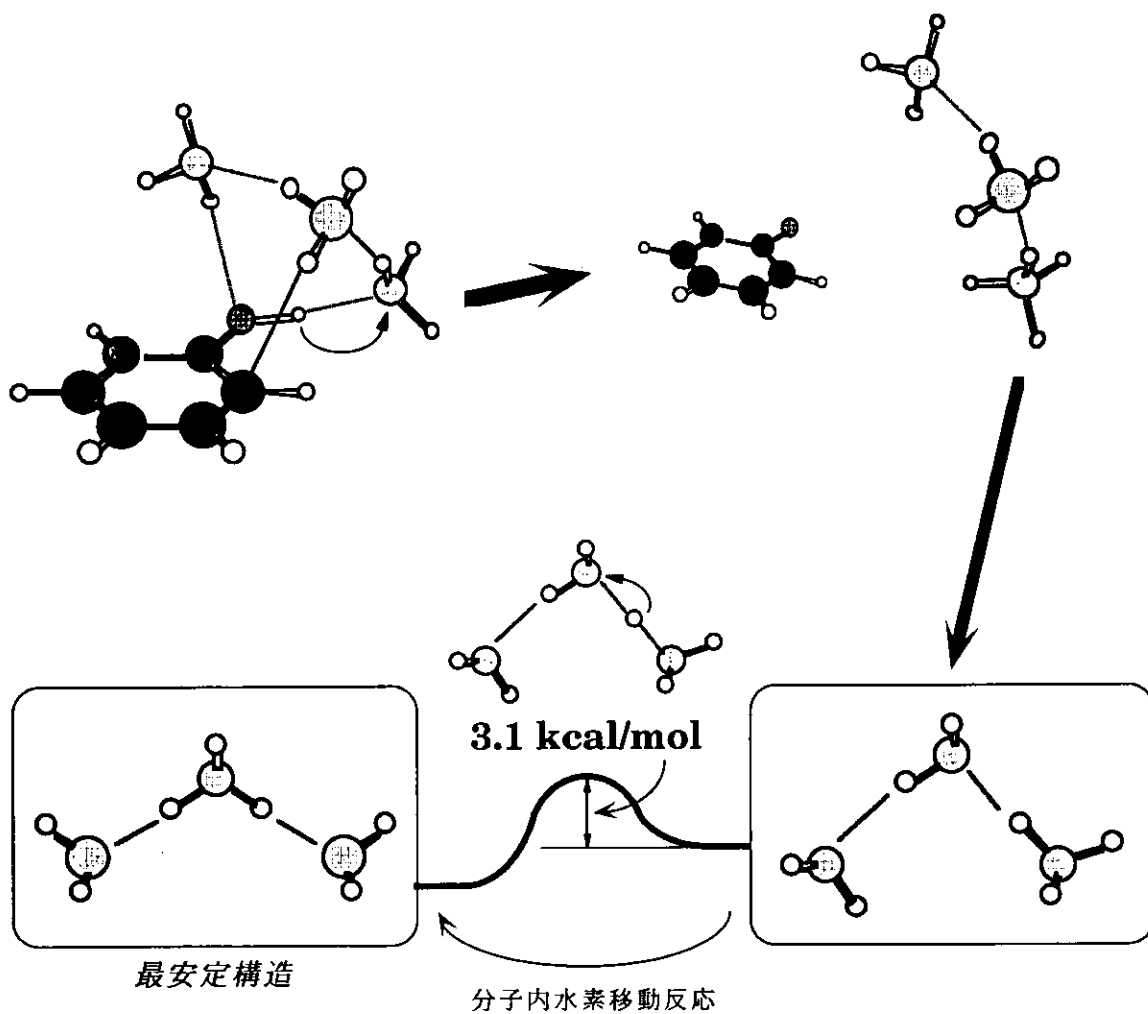


図5.22 フェノール・アンモニアクラスター(n=3)の水素原子移動反応の模式図

5.3 総括及び今後の展望

本研究の成果はフェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応がサイズ $n=2\sim 5$ において実証されたことである。孤立フェノール系での水素原子移動反応、つまり酸化還元反応に関する研究はこれまでになく、新しいトピックスである。最近、社会的に抗酸化物質としてのポリフェノールが注目されており、生化学的な意味においても、フェノール類における酸化還元反応をクラスター内反応として研究することは非常に大きな意味をもつ。一方、物理化学的には、新しい研究対象としてのクラスター内水素原子移動反応が見出されたということもさることながら、IR-UV多重共鳴分光法によって反応生成物の振動スペクトルの測定に成功したことがこの分野における一つのBreakthroughであるということで重要な意味をもつと言える。

一方において、これから解明していかなければならないいくつかの課題も残されている。まず、水素原子移動反応のメカニズムである。フェノールは蛍光量子収率が低いことが知られており、輻射寿命が30ns程度である[23]のに対して蛍光寿命が1.5~2ns(in gas phase)と短い[11]。また、蛍光量子収率と項間交差量子収率を加えても0.16~0.46程度であり[11,12]、残りがどのような緩和過程に流れているか疑問になっている。当然、内部転換の可能性もあるが、もう一つの可能性としてOH結合のラジカル解裂が考えられている。解離チャンネル



は S_1 より0.66eV下に存在すると考えられている[24]。このような「フェノールとしての性質」がフェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応の原因になっている可能性がある。つまりアンモニアクラスターが水素原子を取り込み、アンモニアクラスター・ラジカルとして安定化できることも重要であるが、寧ろ電子励起フェノールが水素原子を放出しやすいという性質がこの反応に大きく寄与していると考えるのが妥当であろう。このようなスキームで考えるのであれば、水素原子移動反応で生成したフェノキシラジカルを検出し電子状態を調べる必要があり、これは今後の課題である。

さらに、依然としてESPTについてはよく分かっていない。5.1で述べたように1+1'REMPIによるイオン化ポテンシャルの測定から $n \geq 4$ でESPTが起こるとというのが現在のところ最も信用できる結果であると言えるが、しかし、プロトン移動体を直接観測しているわけではないので、ESPTに対する決定的な証拠とは言い難い。従って、ESPTを決定づける直接的な証拠は見つかっていないというのが正確なところであると思われる。クラスターの振動分光を手がける者は、プロトン移動体の振動スペクトルを測定するのがこのことに対する大きな貢献であると認識しているが、しかし未だに成功したという報告はなされていない。問題はプロトン移動体をいかにして検出するかというところにある。5.1で述べたように、プロトン移動体から発する可視蛍光をモニターするということが現在でも行われているが、多くの場合、クラスターのサイズ選別ができないという問題を抱えている。蛍光検出の場合、サイズ選別或いは異性体選別のよりどころはそれらの電子遷移の違いであるが、反応活性なクラスターの電子遷移はブロードなことが多くサイズ選別や異性体選別は難しいのである。従って、サイズ選別するには、イオン化し質量選別する必要がある。イオン化スキームを用いて励起状態の振動スペクトルを測定するには、今回我々が用いた方法を使えばよいのであるが、励起状態の寿命が長いというのが条件である。プロトン移動体の寿命は数ナノ秒程度と考えられているので[1]、我々の用いたナノ秒レーザー装置では測定できない。これを克服するには、波長可変のピコ秒レーザーシステムを用いればよい。つまり実験スキームはそのままに、少なくとも第1の紫外レーザーと赤外レーザーを波長可変のピコ秒レーザーに置き換えればよいのである。このような実験によりプロトン移動体の振動スペクトルを測定することが可能になるばかりでなく、超音速ジェット分野でも時間分解振動スペクトルの測定が可能になり、新展開が期待される。

このような時間分解振動スペクトルが測定できるようになれば、上述の水素原子移動反応のメカニ

ズム解明にも大いに役立つものと考えられる。つまり S_1 に励起後照射する赤外レーザーのタイミングを変えることにより、水素移動反応の進行に伴う振動スペクトルの変化を観測する、つまり構造変化をリアルタイムで追跡することが可能になるはずである。このような実験は短パルスレーザーにおける波長可変技術の急速な進歩により現実のものとなりつつある。

第6章

総括及び今後の展望

本研究の目的は、高振動状態におけるIVRのメカニズムの解明、及び化学反応をプローブする手段としての赤外分光の可能性の追求という意味で取り上げたフェノール・アンモニアクラスタにおけるクラスタ内水素原子移動反応の実証である。以下、順を追ってそれらの成果について概観する。

6.1 フェノール類の高振動状態の研究の成果

本研究の目的は、1) 高感度な赤外分光法であるNID-IR分光法のイオン化のメカニズムを解明すること、2) NID-IR分光法を用いて孤立分子の高振動状態におけるIVRのメカニズムを明らかにすることであった。

1) に関しては、振動励起分子の高いイオン化効率の原因が問題になっていたが、これは振動励起分子のIVRと2光子イオン化過程の中間状態が鍵になっていることが明らかになった。振動励起分子はIVRすることにより S_1 のDark stateへ遷移できるようになり、段階的な2光子過程を経ることによりイオン化効率が高くなると説明できる。

2) では、まずフェノール及びその重水素置換体を取り上げた。NID-IR分光法によりOH伸縮振動の4倍音までの観測に成功した。OH伸縮振動のバンド形状を解析してみると、回転エンベロープだけでは説明することができず、バンド幅の大小関係はIVRによる幅で決まっていることが分かった。軽水素フェノールのOH伸縮振動のバンド幅は振動量子数と共に狭くなる、つまりIVRが遅くなることが分かった。このような現象は統計的なIVR過程では説明できず、OH伸縮振動は限られた数のDark state (Door-way)とカップリングしていることを示唆している。重水素置換フェノールのOH(OD)伸縮振動のバンド幅の変化の仕方をもとに、どのような状態がDoor-wayになっているのかを考察した。IVRは振動モード間の非調和カップリングに他ならないのであるが、これを引き起こす相互作用演算子は低次の項の寄与が大きいと考えられ、つまり、低次の非調和カップリングほどIVRにおいて重要な寄与をすると考えた。振動の対称性も考慮してこのような状態を探索した結果、OH伸縮振動1量子が他のモード2量子或いは3量子に転換する過程が重要であり、このような状態の分布がバンド幅の変化とよく相関することが示された。また、このような状態に対してCH振動の寄与が大きく、バンド幅の変化がCHの重水素置換に対して敏感であることと符合している。

次に、水素結合クラスタで問題になっている水素結合とIVRの関係を明らかにするために、フェノール誘導体であるカテコールを取り上げた。カテコールはオルソ位にもう一つのOH基を有するフェノール類で、2つのOH基の間に分子内水素結合を形成している。しかし、それぞれのOH伸縮振動はほとんど完全に独立しており、水素結合しているOH伸縮振動と自由なOH伸縮振動とに分けて観測し議論することができる。NID-IR分光法によりそれぞれのOH伸縮振動の4倍音までの観測に成功した。この場合もバンド幅の大小関係はIVR速度で決まっていることが回転エンベロープのシミュレーションから明らかになった。水素結合しているOH伸縮振動では振動量子数の増加と共にバンド幅が広がるのに対し、自由なOH伸縮振動ではバンド幅はあまり変化しないことが分かり、それぞれの変化の仕方は上述のフェノールの場合と同様のモデルで説明できる。一方、共通の振動量子数でそれぞれのバンド幅を比較すると、いずれの場合も水素結合しているOH伸縮振動のバンド幅の方が広くなっており、確かに水素結合形成がIVRを加速していることが明らかになった。この原因は非調和カップリングの行列要素が大きいためであり、水素結合形成がOH伸縮振動近辺のポテンシャル曲面を歪めていることが原因であると考えられる。

さらに、カテコールの研究では、水素結合形成が高次倍音への遷移断面積を低下させることも明らかになった。この原因は電気双極子モーメントの非調和性で説明でき、水素結合形成によりOH伸縮振動方向に対する電気双極子モーメントの非線形性の低下が原因であることを明らかにした。

6.2 フェノール・アンモニアクラスターの赤外分光に関する成果

本研究の目的は、最近可能性が指摘されたフェノール・アンモニアクラスターにおけるクラスター内水素原子移動反応を、その反応生成物の振動及び電子スペクトルを測定することにより実証することであった。

我々は新規のIR-UV多重共鳴分光法を開発し、クラスター内反応の生成物の振動スペクトル及び電子スペクトルの観測に初めて成功した。これが第1の成果である。クラスター内反応の生成物の振動スペクトルを測定することは、ジェット中での赤外分光を手掛ける者にとって兼ねてからの課題であった。その理由は、本研究でもそうであるように、化学反応の有無を調べる場合、振動スペクトルがそのより直接的な証拠を与えると考えられるからである。これまで、そのような実験が成功していなかったのは、方法論に問題があった。これまで特に励起状態プロトン移動反応(ESPT)に興味をもたれ、プロトン移動体から発生する可視蛍光をモニターすることにより、反応生成物の振動スペクトルを測定しようとしていたが、この方法ではクラスターサイズに関する情報が失われてしまう。つまり得られる振動スペクトルは様々なサイズの振動スペクトルの重ね合わせになってしまうので解析できない。従って、サイズ選別は必須であって、質量分析器を併用するためにイオン化スキームを用いた分光法が必要である。我々は反応生成物をイオン化しサイズ選別することで、特定のサイズの反応生成物の振動遷移或いは電子遷移を測定する方法を考案した。この方法はピコ秒レーザーを用いることによりESPTにも適用可能であるし、また、クラスター内反応に対して時間分解振動スペクトルを測定することも可能であり、将来的にはクラスター内反応を研究する上で大きな貢献を果たすものと考えている。

第2の成果は我々の実験により、フェノール・アンモニアクラスターにおける水素原子移動反応が実証されたということである。フェノール・アンモニアクラスターはこれまでESPTという観点からのみ研究されてきたが、水素原子移動反応が明らかになったことから、これまでの研究の再検討と共に新たな視点が開かれたという意味において大きな貢献をなしたと言える。

今後の展望としては、まず水素原子移動反応のメカニズムを明らかにするために上述の時間分解振動スペクトルの測定を予定している。また、もう一つの反応生成物であるフェノキシラジカルを検出し、その内部状態を決めることも重要である。さらに、他のクラスターでの水素原子移動反応を追求する必要がある。近年、抗酸化物質としてのポリフェノール(OH基を複数もつフェノール類)が注目を集めており、生化学的な意味においてもフェノール類を含むクラスターの水素原子移動反応の研究は重要であろう。

6.3 ジェット分光の将来

最近、超音速ジェットレーザー分光の将来に悲観的な意見がしばしば聞かれる。実際、閉塞感に満ちているとまではいかなくとも、次々と新しい結果が報告された90年代前半のような活気は失われていると言わざるを得ない。我々の関与している分野、特にクラスターの振動分光の分野では、クラスター内反応を目指しながらも、結局は反応しない系の振動スペクトルを測定し、理論計算による振動解析によってクラスターの構造を決めるということがルーチン・ワークと化しており、客観的に見て魅力ある分野とは言い難いものとなってしまった。クラスター研究において何が科学として重要で面白いのかということ問い直す時期ではないかと考える。

化学は化学反応を扱う学問である。従って、化学反応が本質である。このような立場でクラスターを眺めた場合、1)凝縮相反応を理解するためのモデル、2)配向を規定した半衝突反応、3)マクロ系とは異なった特殊な反応場、という視点がクラスター反応の研究において重要であろう。勿論、これらはここで改めて述べるまでもないことであるが、我々はこのような目標に対してストレートな方向性をもった研究をしていかなければならない。クラスター内反応を理解するという意味では、時間分解分光法を用いたESPTや水素原子移動反応に関する研究は非常に魅力的なテーマであると考え

る。ESPTに関してはこれまで明確な実験結果は得られておらず、いかにしてESPTを検出するかということが鍵になるであろう。従来のような可視蛍光を検出する方法はサイズ選別の点で問題があり、これに変わる方法が必要である。例えば、6極子電場法[1]などを用いることにより、ESPTに伴う双極子モーメントの増大などを検出するのが一つの方法である。また、イオン化すると解離しやすいクラスターもあるため、中性状態で質量選別するような方法が開発されると、クラスター研究にとどまらず、ナノテクノロジーの分野でも大きな飛躍が期待される。

一方、反応（自然）を理解するということを越えて、反応を制御するという見方もある。そもそも、化学反応制御はレーザーの出現以来の課題であって、実用的な意味でも孤立状態にとどまらず凝縮相での研究も行われてきた。特に気相では第1章で述べたようにいくつかの小分子で特筆すべき成功をおさめている。しかし、大きな分子や凝縮相では緩和の問題があるため、目覚ましい成功はないといってよい。これは状態密度が極めて高いことに由来する。つまり、遷移確率をもった固有状態の状態密度が極めて高いために、高分解能レーザーを用いても、いくつかの固有状態の重ね合わせができてしまうのである。従って、励起分子は時間発展するので、衝突反応では励起後いつ衝突するか分からないから反応物の状態選択は不可能である。将来、ポーズ・アインシュタイン凝縮を利用した原子レーザー[2]或いは分子レーザーが実用化されれば、衝突径数や衝突するタイミングなどを自由に制御する事が可能になるはずであり、しからば、大きな分子においてもレーザーを用いた衝突反応の制御が可能になるであろう。勿論、このような物質波の単色化は反応制御だけではなく、反応動力学研究にも計り知れない進歩をもたらすであろう。現在、超短パルスレーザー技術の目覚ましい発展によって、単分子反応の反応制御においてはいくつかの成果が報告されている[3]。これは、段階的多光子過程を前提としており、チャープパルス（一つのパルスの中で時間によって波長成分の異なるパルス）を用いて、分子の時間発展に合わせて最適な波長の光がタイミングよく照射されるようにするものである。チャープパルスの最適化の問題については現在多くの理論研究がなされている。しかしながら、これにはほとんど解決不可能と思われる根本的な問題がある。それは、結局のところ分子の固有状態に関する正確な知識が必要であり、しかし、理論的にそれを得るのは小さい分子でない限りほとんど不可能だということである。これはチャープパルスによる反応制御が不可能だと言っているのではなく、実験的に試行錯誤しなくてはならないということである。最近、反応生成物の収量をモニターしながら自動的にチャープパルスを最適化するフィードバック回路を用いた実験が報告されているが[4]、上述のような意味でこれは当然の流れであると思われる。レーザーによる反応制御は21世紀の重要な研究テーマの一つになるであろうが、現在の方向性を維持していくことに疑問の声が挙がっているのも事実である。反応制御は哲学的な意味において工学的であって、実利が求められる。勿論、現在のレーザー反応制御はこのようなレベルまでは達していないし、寧ろ反応（自然）を人工的に制御できたという形而上的意義のみが強調されている風潮があり、ややもすると量子力学のデモンストレーションで終始している観がある。このような研究はそれ自体科学として重要であることは間違いないが、しかし、反応制御の本来の目的において、このような方向性で研究を行っていったら将来はあるのであろうか？という疑問が起こるのも無理はないのである。

クラスター内反応に目を転じた場合、レーザーによる反応制御のサンプルとしては難しいテーマであるが、より現実の系に近いという意味で魅力的な系である。今後、クラスター内反応はレーザーによる反応制御の分野で中心的な役割をする可能性を秘めていると言える。また、ナノテクノロジーの分野における固体表面での「1分子」レベルの反応制御に対する分子論的なアプローチに対して、クラスター内反応は正にその部分系であり、ナノテクノロジーの基礎研究対象として格好の材料を提供してくれるものと期待される。

これまでジェット分光は純粋理学的な様相を呈してきた。しかし、21世紀においてナノテクノロジーが産業のみならず社会に対しても根本的な変革をもたらす可能性があり、従って、ジェット分光の物理化学における役割も、ナノテクノロジーへの寄与の比重がますます大きくなると考えられる。我々はそのような視点に立ってジェット分光の新展開を図っていかなければならない。

付録

A1 (4.20)及び(4.25)の導出

まず、 $\cos \gamma x$ ($-\pi \leq x \leq \pi$)のFourier展開を考える。ただし γ は整数ではない。 $\cos \gamma x$ は偶関数であるからコサイン項だけからなる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos \gamma x \cos nx \, dx &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} [\cos(\gamma+n)x + \cos(\gamma-n)x] \, dx \\ &= \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{\gamma+n} \sin(\gamma+n)x + \frac{1}{\gamma-n} \sin(\gamma-n)x \right]_0^{\pi} = \frac{2\gamma \sin \pi \gamma}{\pi} \frac{(-1)^n}{\gamma^2 - n^2} \end{aligned}$$

であるから

$$\cos \gamma x = \frac{2\gamma \sin \pi \gamma}{\pi} \left[\frac{1}{2\gamma^2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\gamma^2 - n^2} \cos nx \right] \quad (\text{A1.1})$$

が成立する。ここで $x = \pi$ を代入する。 $\cos n\pi = (-1)^n$ より

$$\cos \pi \gamma = \frac{\sin \pi \gamma}{\pi} \left[\frac{1}{\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma^2 - n^2} \right] \quad (\text{A1.2})$$

また

$$\frac{1}{\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\gamma}{\gamma^2 - n^2} = \frac{1}{\gamma} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{\gamma+n} + \frac{1}{\gamma-n} \right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma-n}$$

が成立するので、(A1.2)より

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma-n} = \pi \cot \pi \gamma \quad (\text{A1.3})$$

が得られる。また、両辺を γ で微分すると

$$\begin{aligned} - \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\gamma-n)^2} &= -\pi^2 (1 + \cot^2 \pi \gamma) \\ \therefore \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\gamma-n)^2} &= \pi^2 (1 + \cot^2 \pi \gamma) \quad (\text{A1.4}) \end{aligned}$$

が得られる。

A2 Morse振動子の解法

Morse振動子のSchrödinger方程式の代数的アプローチによる解法[1]を述べる。代数的アプローチとは、角運動量理論のように、演算子の交換関係だけに基づいてある演算子の固有値や固有ベクトル（固有関数）を求める方法である。この方法は取り扱いが非常にエレガントであるだけでなく、力学的対称性を考慮する上で見通しのよい方法である。

A2.1 Lie代数とSuperoperator

線形演算子の体 \mathcal{F} 上でなすベクトル空間 $\mathcal{V} = \{A, B, \dots\}$ が交換子 $[\cdot, \cdot]$ に対して次の関係式を満たすときLie代数をなすという。

$$[A, B] \in \mathcal{V}$$

$$[A, B+C] = [A, B] + [A, C]$$

$$\alpha[A, B] = [\alpha A, B] = [A, \alpha B] \quad (\alpha \in \mathcal{F})$$

$$[A, A] = 0$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad (\text{Jacobi恒等式})$$

Lie代数 \mathcal{L} に属する演算子 A に対して

$$S_A B = [A, B] \quad (\forall B \in \mathcal{L}) \quad (\text{A2.1})$$

とする。 S_A をSuperoperatorという。これは線形演算子である。即ち

$$S_A(B+C) = [A, B+C] = [A, B] + [A, C] = S_A B + S_A C \quad (\text{A2.2})$$

$$S_A(\alpha B) = [A, \alpha B] = \alpha[A, B] = \alpha S_A B \quad (\alpha \in \mathcal{F}) \quad (\text{A2.3})$$

また、演算子の積に対しては

$$\begin{aligned} S_A BC &= [A, BC] = ABC - BCA = (ABC - BAC) + (BAC - BCA) \\ &= [A, B]C + B[A, C] = (S_A B)C + B(S_A C) \end{aligned} \quad (\text{A2.4})$$

が成立する。これは積の微分法に類似している。演算子の和に対するSuperoperatorは、和を構成するそれぞれの演算子のSuperoperatorの和に等しい。

$$S_{A+B} = [A+B, \cdot] = [A, \cdot] + [B, \cdot] = S_A + S_B \quad (\text{A2.5})$$

また、交換子のSuperoperatorはSuperoperatorの交換子に等しい。

$$\begin{aligned}
 S_{[A, B]} &= [[A, B], \cdot] = -[[B, \cdot], A] - [[\cdot, A], B] \\
 &= [A, [B, \cdot]] - [B, [A, \cdot]] = S_A S_B - S_B S_A \\
 &= [S_A, S_B]
 \end{aligned} \tag{A2.6}$$

関数 $f(x)$ が $x = 0$ の回りでTaylor展開可能ならば、演算子 $f(S_A)$ を定義できる。

$$f(S_A) = \sum_{j=0}^{\infty} f_j S_A^j, \quad f_j = \frac{1}{j!} \left(\frac{\partial^j f}{\partial x^j} \right)_{x=0} \tag{A2.7}$$

演算子 U, U^{-1} が線形のと看写像

$$A \rightarrow \tilde{A} = UAU^{-1} \tag{A2.8}$$

を同値変換という。これは交換関係を保存する。いま $[A, B] = C$ とすると

$$[\tilde{A}, \tilde{B}] = UAU^{-1}UBU^{-1} - UBU^{-1}UAU^{-1} = U[A, B]U^{-1} = \tilde{C}$$

が成立する。従ってLie代数 \mathcal{L} の同値変換 $U\mathcal{L}U^{-1}$ もLie代数をなす。両者は同型である。

いま、 $A \in \mathcal{L}$ に対してExponential operator $U = \exp(\lambda A)$, ($\lambda \in \mathbf{C}$) を定義し、これによる同値変換を考える。 $U^{-1} = \exp(-\lambda A)$ は自明なので

$$\tilde{B}(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} \tag{A2.9}$$

両辺を λ で微分すると

$$\frac{d}{d\lambda} \tilde{B}(\lambda) = A e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} - e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} A = [A, \tilde{B}(\lambda)] = S_A \tilde{B}(\lambda)$$

A は λ に独立なので形式的に積分すると

$$\tilde{B}(\lambda) = \exp(\lambda S_A) B \tag{A2.10}$$

が得られる。なお、 $\tilde{B}(0) = B$ を用いた。 $\lambda = 0$ の回りでTaylor展開すると

$$\tilde{B}(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} S_A^j B \tag{A2.11}$$

が得られる。もし $S_A^{n+1}B = 0$ ならば

$$\tilde{B}(\lambda) = \sum_{j=0}^n \frac{\lambda^j}{j!} S_A^j B \quad (\text{A2.12})$$

が成立する。また、 B が S_A の固有ベクトルであれば、即ち

$$S_A B = bB \quad (b \in \mathbb{C}) \quad (\text{A2.13})$$

とすると、(A2.16)より

$$\tilde{B}(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} S_A^j B = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\lambda b)^j}{j!} B = e^{\lambda b} B \quad (\text{A2.14})$$

が成立する。これより

$$S_A \tilde{B}(\lambda) = b \tilde{B}(\lambda) \quad (\text{A2.15})$$

の成立が直ちに分かる。

A2.2 Morse振動子の代数的アプローチによる解法

Morse振動子のポテンシャルは

$$V(R) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2, \quad \alpha > 0 \quad (\text{A2.16})$$

で与えられる。 R_e は平衡核間距離である。 $R - R_e$ は $-\infty$ から $+\infty$ まで取り得るが、実際には $-R_e$ よりも大きいところが束縛状態になっている。従って、 $R < 0$ の領域への波動関数の浸み出しが小さいため、このような近似は固有値に対してあまり深刻な影響を与えない。

まずSchrödinger方程式を解くために

$$x = e^{-\alpha(R-R_e)} \quad (\text{A2.17})$$

とおく。このときSchrödinger方程式は

$$\left[-\frac{x}{2} D^2 - \frac{1}{2} D + \frac{\delta - \varepsilon}{x} + \delta x \right] \Psi = 2\delta \Psi \quad (\text{A2.18})$$

と変形できる。ただし $D = d/dx$ であり、

$$\delta = \frac{\mu D_e}{\hbar^2 \alpha^2}, \quad \varepsilon = \frac{\mu E}{\hbar^2 \alpha^2} \quad (\text{A2.19})$$

である。 μ は換算質量、 E はエネルギー固有値である。ここで

$$K_0 = xD + \frac{1}{2}, \quad K_+ = x, \quad K_- = -\frac{x}{2}D^2 - \frac{1}{2}D + \frac{\xi}{x} \quad (\text{A2.20})$$

を定義する。ただし

$$\xi = \delta - \varepsilon \quad (\text{A2.21})$$

である。(A2.20)で定義した演算子は次の交換関係を満たす。

$$[K_0, K_{\pm}] = \pm K_{\pm}, \quad [K_+, K_-] = K_0 \quad (\text{A2.22})$$

従って、 $\{K_0, K_+, K_-\}$ はLie代数をなす。ここで注意しなければならないのは、(A2.18)は見かけは固有値方程式の形をしているが、実際には見かけ上の固有値 2δ はポテンシャルの解離エネルギーに関係する量であり既知である。Schrödinger方程式の固有値は ε に関係する量である。しかし、代数的アプローチにより微分方程式を解くということに関しては問題はない。固有値方程式(A2.18)を次のように書く。

$$W\Psi = (K_- + \delta K_+)\Psi = w\Psi, \quad w = 2\delta \quad (\text{A2.23})$$

いま、次のような同値変換を考える。

$$UW\Psi = UWU^{-1}\Phi = w\Phi, \quad \Phi = U\Psi \quad (\text{A2.24})$$

$$U = \exp(\beta K_-)\exp(\alpha K_+) \quad (\text{A2.25})$$

このとき(A2.10)より

$$\begin{aligned} UWU^{-1} &= \exp(\beta K_-)\exp(\alpha K_+)W\exp(-\alpha K_+)\exp(-\beta K_-) \\ &= \exp(\beta S_{K_-})\exp(\alpha S_{K_+})W \end{aligned}$$

ここで

$$\exp(\alpha S_{K_+})W = \exp(\alpha S_{K_+})(K_- + \delta K_+) = \exp(\alpha S_{K_+})K_- + \delta K_+$$

であり、

$$S_{K_+}K_- = K_0, \quad S_{K_+}^2K_- = -K_+, \quad S_{K_+}^3K_- = 0 \quad (\text{A2.26})$$

であるから(A2.12)より

$$\exp(\alpha S_{K_+})W = \alpha K_0 + K_- + \left(\delta - \frac{\alpha^2}{2}\right)K_+$$

さらに

$$\begin{aligned} \exp(\beta S_{K_-})\exp(\alpha S_{K_+})W &= \exp(\beta S_{K_-})\left[\alpha K_0 + K_- + \left(\delta - \frac{\alpha^2}{2}\right)K_+\right] \\ &= \alpha \exp(\beta S_{K_-})K_0 + K_- + \left(\delta - \frac{\alpha^2}{2}\right)\exp(\beta S_{K_-})K_+ \end{aligned}$$

であり、

$$S_{K_-}K_0 = K_-, \quad S_{K_-}^2K_0 = 0 \quad (\text{A2.27})$$

$$S_{K_-}K_+ = -K_0, \quad S_{K_-}^2K_+ = -K_-, \quad S_{K_-}^3K_+ = 0 \quad (\text{A2.28})$$

であるから(A2.12)より

$$\begin{aligned} \exp(\beta S_{K_-})\exp(\alpha S_{K_+})W &= UWU^{-1} \\ &= \left[\alpha + \beta\left(\frac{\alpha^2}{2} - \delta\right)\right]K_0 + \left[1 + \alpha\beta + \frac{\beta^2}{2}\left(\frac{\alpha^2}{2} - \delta\right)\right]K_- + \left(\delta - \frac{\alpha^2}{2}\right)K_+ \end{aligned} \quad (\text{A2.29})$$

が得られる。ここでもし UWU^{-1} が K_0 だけで表されるならば、 K_0 は1階の微分演算子なので固有値問題は非常に簡単になる。そうするためには α, β が次の条件を満たせばよい。

$$1 + \alpha\beta + \frac{\beta^2}{2}\left(\frac{\alpha^2}{2} - \delta\right) = 0, \quad \delta - \frac{\alpha^2}{2} = 0$$

これを α, β について解くと

$$\alpha = \sqrt{2\delta}, \quad \beta = -\frac{1}{\alpha} \quad (\text{A2.30})$$

このとき

$$UWU^{-1} = \sqrt{2\delta}K_0, \quad U = \exp(-1/\sqrt{2\delta}K_-)\exp(\sqrt{2\delta}K_+) \quad (\text{A2.31})$$

が成立する。 Ψ は

$$\Psi = U^{-1}\Phi = \exp(-\alpha K_+)\exp(-\beta K_-)\Phi \quad (\text{A2.32})$$

で与えられる。ただし α, β は(A2.30)で与えられる。変換された波動関数 $\Phi = U\Psi$ を $\Phi = x^n$ とおくと(A2.31)より

$$\begin{aligned}\sqrt{2\delta}\left(n + \frac{1}{2}\right) &= 2\delta \\ \therefore n &= \sqrt{2\delta} - \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{A2.33}$$

が成立する。初めにも述べたように 2δ が見かけ上の固有値であるが、実際には既知の定数である。従って、 n は定数である。いま、 $\exp(-\beta K_-)$ を β のべき級数に展開すると

$$\exp(-\beta K_-)x^n = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^j}{j!} K_-^j x^n$$

ここで

$$\begin{aligned}K_-^{m+1}\Phi &= K_-^m\left(-\frac{x}{2}D^2 - \frac{1}{2}D + \frac{\xi}{x}\right)x^n = \left(-\frac{1}{2}n^2 + \xi\right)K_-^m x^{n-1} \\ &= x^{n-m-1} \prod_{k=0}^m \left[-\frac{1}{2}(n-k)^2 + \xi\right]\end{aligned}$$

が成立する。 $\Psi = U^{-1}\Phi$ が $x=0$ で正則になるためには x^{-s} のべきがどこかでとぎれなければならない。つまり、ある非負整数 m に対して $K_-^{m+1}\Phi = 0$ を満たす整数 m が存在しなければならない。そこで

$$\therefore \xi = \frac{1}{2}(n-m)^2 \quad (m=0, 1, \dots)\tag{A2.34}$$

とおく。(A2.21)(A2.33)を代入すると

$$\begin{aligned}\delta - \varepsilon &= \frac{1}{2}\left(\sqrt{2\delta} - m - \frac{1}{2}\right)^2 \\ \therefore \varepsilon_m &= \sqrt{2\delta}\left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (m=0, 1, \dots)\end{aligned}\tag{A2.35}$$

が得られる。これに(A2.19)を代入すると、Morse振動子のエネルギー固有値

$$E_m = \hbar\alpha\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}\left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (m=0, 1, \dots)\tag{A2.36}$$

が得られる。 $\Psi = U^{-1}\Phi$ の x に関するべき級数部分の最低次の項は(A2.34)より明らかなように $n-m$ 次である。従って Ψ の原点での正則性の要請により $n-m \geq 0$ でなければならない。従って、(A2.33)より

$$m \leq \sqrt{2\delta} - \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\hbar\alpha} - \frac{1}{2} \quad (\text{A2.37})$$

が成立する。これを満たす整数 m の最大値を M とおく。波動関数は

$$\Psi_m = \exp(-\alpha K_+) \exp(-\beta K_-) \Phi_m \quad (m = 0, 1, \dots, M) \quad (\text{A2.38})$$

ここで

$$\Phi_m = K_+^m \Phi_0, \quad \Phi_0 = x^\gamma \quad (\text{A2.39})$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\hbar\alpha} - \frac{1}{2} - m \quad (\text{A2.40})$$

である。 Φ_m は実際には m に依存しない。 Ψ_m の m 依存性は K_- の m 依存性 (ξ が m に依存する) に由来する。

A3 回転エンベロープのシミュレーション法

シミュレーションの流れは、まず、始状態と終状態の分子構造をz-matrixで入力し、主軸変換により慣性主軸と回転定数を求める。回転定数が求まると回転準位の固有値及び波動関数は一義的に得られる。次に、ある回転温度に対して始状態のBoltzmann分布を仮定する。それぞれの始状態の回転準位から遷移可能な終状態への遷移確率を求め、これに始状態の熱分布によるポピュレーションを掛けることにより、回転スペクトルが得られる。これは線スペクトルになっているので、一本一本に対して適当な幅のGauss曲線やLorentz曲線をかぶせることにより実測のスペクトルが得られる。最後の過程は容易なので、特に計算量を要する回転線の計算法について解説する。なお、一連の計算はC言語で作成したアプリケーションを用いて行った。

A3.1 回転準位の固有値及び波動関数の計算

非対称コマ分子の回転のハミルトニアンは

$$H = \frac{J_x^2}{2I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2I_{zz}} = AJ_x^2 + BJ_y^2 + CJ_z^2 \quad (\text{A3.1})$$

で与えられる。慣性主軸 x, y, z を分子固定座標軸に選ぶ。 I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} はそれぞれの慣性主軸周りの慣性モーメントである。 J_x, J_y, J_z は角運動量ベクトルのそれぞれの慣性主軸への射影成分に対応する角運動量演算子である。回転定数は大小関係 $A > B > C$ を仮定する。

次に、回転の波動関数について考察する。角運動量ベクトルの絶対値及び空間固定座標の Z 軸への射影成分が保存量になるので、回転の波動関数はそれぞれの保存量に対応する2つの量子数で分類でき、これを $\Psi_{J,M}(\phi, \theta, \chi)$ と表すことにする。これに対応する固有値は空間の等方性から J のみによるはずであり、これを E_J と表すことにする。ここで ϕ, θ, χ は空間固定座標から分子固定座標に移るためのEular角である。回転行列[2]を用いれば

$$\Psi_{J,M}(0,0,0) = \sum_{M'} D_{M',M}^J(\phi, \theta, \chi) \Psi_{J,M'}(\phi, \theta, \chi) \quad (\text{A3.2})$$

が成立する。両辺に $D_{M'',M}^{J*}(\phi, \theta, \chi)$ を掛けて M について和をとると

$$\begin{aligned} & \sum_M D_{M'',M}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \Psi_{J,M}(0,0,0) \\ &= \sum_M \sum_{M'} D_{M'',M}^{J*}(\phi, \theta, \chi) D_{M',M}^J(\phi, \theta, \chi) \Psi_{J,M'}(\phi, \theta, \chi) \\ &= \sum_{M'} \delta_{M'',M'} \Psi_{J,M'}(\phi, \theta, \chi) = \Psi_{J,M''}(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (\text{A3.3})$$

が得られる。 $M'' \rightarrow M, M \rightarrow K$ と書き直すと

$$\Psi_{J,M}(\phi, \theta, \chi) = \sum_K D_{M,K}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \Psi_{J,K}(0,0,0) \quad (\text{A3.4})$$

が得られる。このように(非対称コマ分子の)回転波動関数は回転行列の線形結合で表現できる。いま、対称コマ分子の場合を考えよう。対称軸を z 軸にとることにする。このとき z 軸周りつまり回転角 χ に対して波動関数不変でなければならない。回転行列の性質から(A3.4)において異なる K の線

形結合はこのような要請を満たさない。つまり対称コマ分子においては波動関数は回転行列に比例しなくてはならない。従って、対称コマ分子の波動関数は

$$|J, K, M\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D'_{M,K}{}^*(\phi, \theta, \chi) \quad (\text{A3.5})$$

と表せる。回転行列の前にある因子は規格化定数である。本来、これは波動関数であるからケットベクトルの表示を用いるべきではないが、後で積分を含む式を表示する上で便利なので不正確であるがこの表示を用いていることを一言述べておく。これを用いて(A3.4)を書き直す。

$$\Psi_{J,M}(\phi, \theta, \chi) = \sum_K A_K |J, K, M\rangle \quad (\text{A3.6})$$

A_K は Schrödinger 方程式を解いて求める展開係数である。

解くべき Schrödinger 方程式は

$$H\Psi_{J,M}(\phi, \theta, \chi) = E_J \Psi_{J,M}(\phi, \theta, \chi) \quad (\text{A3.7})$$

である。ハミルトニアンは(A3.1)で与えられる。(A3.6)を代入すると

$$\sum_K A_K H|J, K, M\rangle = E_J \sum_K A_K |J, K, M\rangle \quad (\text{A3.8})$$

が得られる。 J, M はよい量子数なので $\langle J, K', M|$ を両辺に掛けると

$$\sum_K H_{K',K} A_K = E_J A_{K'} \quad (\text{A3.9})$$

$$H_{K',K} = \langle J, K', M|H|J, K, M\rangle$$

ここでハミルトニアン行列の行列要素 $H_{K',K}$ を考える。

$$\langle J, K, M|J_x|J, K \pm 1, M\rangle = \frac{1}{2}[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$$

$$\langle J, K, M|J_y|J, K \pm 1, M\rangle = \mp \frac{i}{2}[J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$$

$$\langle J, K, M|J_z|J, K, M\rangle = K$$

に注目すると

$$\langle J, K, M|J_x^2|J, K', M\rangle = \sum_{K''} \langle J, K, M|J_x|J, K'', M\rangle \langle J, K'', M|J_x|J, K', M\rangle$$

などの計算を行うことにより、対角項

$$\langle J, K, M | J_x^2 | J, K, M \rangle = \langle J, K, M | J_y^2 | J, K, M \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K^2] \quad (\text{A3.10})$$

$$\langle J, K, M | J_z^2 | J, K, M \rangle = K^2 \quad (\text{A3.11})$$

及び非対角項

$$\begin{aligned} \langle J, K, M | J_x^2 | J, K \pm 2, M \rangle &= -\langle J, K, M | J_y^2 | J, K \pm 2, M \rangle \\ &= \frac{1}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{A3.12})$$

が得られる。これ以外の要素は全て0になる。従って0でないハミルトニアン行列の要素は

$$H_{K,K} = \frac{1}{2} (A+B) [J(J+1) - K^2] + CK^2 \quad (\text{A3.13})$$

$$H_{K,K \pm 2} = \frac{1}{4} (A-B) [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \quad (\text{A3.14})$$

となる。(A3.13)(A3.14)をもとに固有値問題(A3.9)を解くことにより、固有値 E_J と固有ベクトル A_K が得られる。 $K = -J, -J+1, \dots, J$ であるからハミルトニアン行列は $2J+1$ 次の正方行列になる。従ってその固有値は $2J+1$ 個存在することになる。この場合もはや量子数 K は意味をなさないが、これらを区別するためにラベル $\kappa = -J, -J+1, \dots, J$ を導入して、固有値、固有ベクトルを $E_{J,\kappa}$ 、 A_κ と表すことにする。エネルギー固有値 $E_{J,\kappa}$ に対応する波動関数を

$$\Psi_{J,\kappa,M}(\phi, \theta, \chi) = \sum_K A_\kappa^x |J, K, M\rangle \quad (\text{A3.15})$$

と表すことにする。

A3.2 遷移強度の計算

回転準位は M に関して縮退しているので、 $J', \kappa' \leftrightarrow J'', \kappa''$ の遷移強度は

$$S(J', \kappa'; J'', \kappa'') = \sum_{M', M''} |\sigma_z(J', \kappa', M'; J'', \kappa'', M'')|^2 \quad (\text{A3.16})$$

$$\sigma_z(J', \kappa'; J'', \kappa''; M) = \int d\Omega \Psi_{J', \kappa', M}^*(\phi, \theta, \chi) \mu_z \Psi_{J'', \kappa'', M}(\phi, \theta, \chi) \quad (\text{A3.17})$$

で与えられる。ただし光の偏向方向を空間固定座標 Z 軸方向にとった。 (μ_x, μ_y, μ_z) は空間固定座標表示による双極子モーメントである。分子固定座標 (慣性主軸座標) 表示 (μ_x, μ_y, μ_z) は定数ベクトルである。これらを回転行列で結びつけるためには、これらを1階の球面既約テンソル表示すると便利である。つまり

$$\mu(1; q) = \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha} \langle \alpha | 1; q \rangle \quad (\text{A3.18})$$

と表す。ここで $\langle \alpha | 1; q \rangle$ は 1 階の CS 係数 (Cartesian-Spherical transformation coefficients) [3,4] と呼ばれるもので

$$\begin{array}{ccc} & |1;1\rangle & |1;0\rangle & |1;-1\rangle \\ \langle x| & -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ \langle y| & -i/\sqrt{2} & 0 & -i/\sqrt{2} \\ \langle z| & 0 & 1 & 0 \end{array} \quad (\text{A3.19})$$

で与えられる。 $\langle 1; q | \alpha \rangle = \langle \alpha | 1; q \rangle^*$ が成立する。空間固定座標における双極子モーメントは

$$\mu_A = \sum_p \bar{\mu}(1; p) \langle 1; p | A \rangle \quad (A = X, Y, Z) \quad (\text{A3.20})$$

で与えられる。ただし $\bar{\mu}(1; p)$ は空間固定座標における双極子モーメントの球面既約テンソル表示で

$$\bar{\mu}(1; p) = \sum_q D_{p,q}^{1*}(\phi, \theta, \chi) \mu(1; q) \quad (\text{A3.21})$$

と表せる。(A3.20)(A3.21)を(A3.17)に代入すると

$$\sigma_z(J', \kappa', M'; J'', \kappa'', M'') = \sum_q \mu(1; q) \int d\Omega \Psi_{J', \kappa', M'}^*(\phi, \theta, \chi) \Psi_{J'', \kappa'', M''}(\phi, \theta, \chi) D_{0,q}^{1*}(\phi, \theta, \chi) \quad (\text{A3.22})$$

が得られる。さらに(A3.5)(A3.15)を代入すると

$$\begin{aligned} & \sigma_z(J', \kappa', M'; J'', \kappa'', M'') \\ &= \frac{[(2J'+1)(2J''+1)]^{1/2}}{8\pi^2} \sum_q \sum_{K', K''} \mu(1; q) A_{K'}^{\kappa'} A_{K''}^{\kappa''} \int d\Omega D_{M', K'}^{J'} D_{0,q}^{1*} D_{M'', K''}^{J''} \end{aligned} \quad (\text{A3.23})$$

が得られる。ここで3つの回転行列の積の積分は公式[2; pp.102]により

$$\int d\Omega D_{M', K'}^{J'} D_{0,q}^{1*} D_{M'', K''}^{J''} = \frac{8\pi^2}{2J'+1} \langle J'', M'', 1, 0 | J', M' \rangle \langle J'', K'', 1, q | J', K' \rangle \quad (\text{A3.24})$$

で与えられる。よって(A3.23)は

$$\begin{aligned} & \sigma_z(J', \kappa', M'; J'', \kappa'', M'') \\ &= \left[\frac{2J''+1}{2J'+1} \right]^{1/2} \langle J'', M'', 1, 0 | J', M' \rangle \sum_q \sum_{K', K''} \mu(1; q) A_{K'}^{\kappa'} A_{K''}^{\kappa''} \langle J'', K'', 1, q | J', K' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A3.25})$$

となる。これを(A3.16)に代入すると

$$S(J', \kappa'; J'', \kappa'') = \frac{2J''+1}{2J'+1} \sum_{M', M''} \langle J'', M'', 1, 0 | J', M' \rangle^2 \left| \sum_q \sum_{K', K''} \mu(1; q) A_{K'}^{\kappa'} A_{K''}^{\kappa''} \langle J'', K'', 1, q | J', K' \rangle \right|^2 \quad (\text{A3.26})$$

ここで

$$\begin{aligned} \sum_{M', M''} \langle J'', M'', 1, 0 | J', M' \rangle^2 &= (2J'+1) \sum_{M', M''} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ M'' & 0 & -M' \end{pmatrix}^2 \\ &= (2J'+1) \sum_{M', M''} \begin{pmatrix} J' & J'' & 1 \\ -M' & M'' & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{2J'+1}{3} \end{aligned} \quad (\text{A3.27})$$

と計算でき[2; pp.51]、これを(A3.26)に代入すると

$$S(J', \kappa'; J'', \kappa'') = \frac{1}{3} (2J'+1)(2J''+1) \left| \sum_q \sum_{K', K''} \mu(1; q) A_{K'}^{\kappa'} A_{K''}^{\kappa''} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ K'' & q & -K' \end{pmatrix} \right|^2 \quad (\text{A3.28})$$

が得られる。3j-記号の性質により $\Delta J = 0, \pm 1$ が成立することが分かる。この式は角運動量 J'' の状態に角運動量 1 をカップリングさせて角運動量 J' の状態を作り出す過程と解釈することができる。つまり光子の角運動量を 1 とすると物理的に理解しやすい。光子の角運動量が 1 であるという概念は双極子モーメントが 1 階の球面既約テンソル (ベクトル) であるということに由来している。絶対的な遷移強度を求めるには双極子モーメントの大きさが必要であるが、回転エンベロープを議論する場合に必要なのは相対的な遷移強度であり、これは双極子モーメントの方向のみによる。いま双極子モーメントベクトルと C-軸とのなす角を θ 、A-軸とのなす角を ϕ とし、絶対値を 1 とする。このとき (A3.18) より

$$\mu(1; 0) = \cos \theta, \quad \mu(1; \pm 1) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\pm i\phi} \sin \theta \quad (\text{A3.29})$$

が成立する。これらと前節より得られた $A_{K'}^{\kappa'}$, $A_{K''}^{\kappa''}$ により (A3.28) を計算することができる。双極子モーメントの方向が例えば A-軸と平行 (或いは平行に近い) 場合を a-type の回転遷移という。同様に b-type 及び c-type の回転遷移がある。勿論対称性が低い分子ではこのどれにも属さないものもあるが、およそこれらのいずれかに分類できる。この中で b-type の遷移は特徴的で、 $\Delta J = 0$ の遷移つまり Q-branch が現れないので、回転エンベロープは中央がくぼんだ構造を示す。この理由は (A3.28) の 3j-記号を調べると簡単に説明できる。 $\Delta J = 0$ の場合に 3j-記号が 0 にならないのは $q = 0$ の場合だけである。これはベクトル図を書けば簡単に確かめることができる。b-type の場合 $\theta = \pi/2$ であるから、(A3.29) より $\mu(1; 0) = 0$ となる。つまり (A3.28) において $q = 0$ の寄与が 0 になる。従って $\Delta J = 0$ の遷移強度は 0 になるのである。

これ以外に始状態の熱分布を考慮しなければならない。始状態 J'', κ'', M'' のエネルギーは $E_{J'', \kappa''}$ で与えられ、いま回転温度を T_{rot} とすると、この準位からの遷移に対して Boltzmann 分布関数

$$f_{T_{rot}}(J'', \kappa'') = \exp \left[-\frac{E_{J'', \kappa''}}{kT_{rot}} \right] \quad (\text{A3.30})$$

の重みを掛ける。 k はBoltzmann定数である。ただし分布関数の規格化は行っていない。エネルギー準位が解析的に得られれば規格化することができるが、非対称コマ分子の場合エネルギー準位を解析的に求めることができないからである。

以上より、回転温度 T_{rot} で実測される $J', \kappa' \leftarrow J'', \kappa''$ の遷移強度は

$$\tilde{S}_{T_{rot}}(J', \kappa'; J'', \kappa'') = S(J', \kappa'; J'', \kappa'') f_{T_{rot}}(J'', \kappa'') \quad (\text{A3.31})$$

で与えられる。ただしこれは量子数 M に関する縮退も考慮されている。空間反転対称性をもつ分子に対してはさらに核スピン重率を考慮しなければならないが、フェノールやカテコールでは対称性が低いために考慮する必要はない。

参考文献

第 1 章

- [1] D. H. Levy, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 197 (1980).
- [2] C. H. Townes, *How the Laser Happened: Adventures of a Scientist*, Oxford Univ. Press (1999).
- [3] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1724 (1999).
- [4] U. Graf, H. Niikura and S. Hirayama, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 406 (1996).
- [5] R. H. Page, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1293 (1987).
- [6] R. H. Page, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88**, 5362 (1988).
- [7] A. Sinha, M. C. Hsiao and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **92**, 6333 (1990).
- [8] A. Sinha, M. C. Hsiao and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **94**, 4928 (1991).
- [9] A. Sinha, J. D. Thoemke and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **96**, 372 (1992).
- [10] C. Kreher, R. Theinl and K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **104**, 4481 (1996).
- [11] R. D. Guettler, G. C. Jones Jr., L. A. Posey and R. N. Zare, *Science* **266**, 259 (1994).
- [12] Y. Chiu, H. Fu, J. Huang and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **101**, 5410 (1994).
- [13] Y. Chiu, H. Fu, J. Huang and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **102**, 1199 (1995).
- [14] <http://www.fel.eng.osaka-u.ac.jp/>
- [15] T. Omi, H. Shitomi, N. Sekiya, K. Takazawa and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 287 (1996).
- [16] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
- [17] G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvét, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **111**, 10747 (1999).

第 2 章

- [1] R. H. Page, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1293 (1987).
- [2] R. D. F. Settle and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **97**, 2823 (1992).
- [3] G. Helden, I. Holleman, M. Putter, A. J. A. Roij and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 171 (1999).
- [4] D. Heijnsbergen, G. Helden, B. Sartakov and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 508 (2000).
- [5] R. H. Page, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88**, 4621 (1988).
- [6] T. Omi, H. Shitomi, N. Sekiya, K. Takazawa and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 287 (1996).
- [7] S. Ishiuchi, H. Shitomi, K. Takazawa and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 243 (1998).

第 3 章

- [1] H. Ashkenas and F. S. Sherman, *Rarefield Gas Dynamics. Proceedings of the 4th International Symposium* **2**, 784 (1966).
- [2] J. B. Anderson, *AIAA J.* **10**, 112 (1972).

第 4 章

- [1] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright and K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **98**, 1933 (1993).

- [2] J. Matsumoto, C-H Lin and T. Imasaka, *Anal. Chem.* **69**, 4524 (1997).
- [3] A. Sinha, M. C. Hsiao and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **92**, 6333 (1990).
- [4] A. Sinha, M. C. Hsiao and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **94**, 4928 (1991).
- [5] R. B. Metz, J. D. Thoemke, J. M. Pfeiffer and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **99**, 1744 (1993).
- [6] J. Davidsson, J. H. Gutow and R. N. Zare, *J. Phys. Chem.* **94**, 4069 (1990).
- [7] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
- [8] P. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, New York (1971).
- [9] J. N. Butler and G. B. Kistakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 759 (1960).
- [10] T. F. Deutsch and S. R. J. Brueck, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 258 (1977).
- [11] P. M. Felker and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **108**, 303 (1984).
- [12] X. Zhang, J. M. Smith and J. K. Knee, *J. Chem. Phys.* **100**, 2429 (1994).
- [13] S. H. Kable, J. W. Thoman Jr., S. Beames and A. E. Knight, *J. Phys. Chem.* **91**, 1004 (1987).
- [14] T. Ebata and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **96**, 3224 (1992).
- [15] R. H. Page, Y. R. Shen and Y. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1293 (1987).
- [16] R. E. Wyatt, C. Iung and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **97**, 3477 (1992).
- [17] E. L. Sibert III, J. T. Hynes and W. P. Reinhardt, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 455 (1982).
- [18] K. V. Reddy, D. F. Heller and M. J. Berry, *J. Chem. Phys.* **76**, 2814 (1982).
- [19] J. Lind, X. Shen, T. E. Eriksen and G. Merényi, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 479 (1990).
- [20] R. M. Borges dos Santos and J. A. Martinho Simões, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 707 (1998).
- [21] J. H. S. Green, *J. Chem. Soc.* 2236 (1961).
- [22] 藤洋司, 早稲田大学大学院理工学研究科修士論文(1996).
- [23] I. Yokoyama, Y. Miwa and K. Machida, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6458 (1991).

第 5 章

- [1] G. A. Pino, C. Dedonder-Lardeux, G. Grégoire, C. Jouvét, S. Martrenchard and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **111**, 10747 (1999).
- [2] G. A. Pino, G. Grégoire, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, S. Martrenchard and D. Solgadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 893 (2000).
- [3] W. Bartok, P. J. Luccesi and N. S. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1842 (1962).
- [4] C. M. Harris and B. K. Selinger, *J. Phys. Chem.* **84**, 1366 (1980).
- [5] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988).
- [6] C. Jacoby, P. Hering, M. Schmitt, W. Roth and K. Kleinermanns, *Phys. Chem.* **239**, 23 (1998).
- [7] C. Jouvét, C. Lardeux-Dedonder, M. Richard-Viard, D. Solgadi and A. Tramer, *J. Phys. Chem.* **94**, 5041 (1990).
- [8] S. K. Kim, J. J. Breen, D. M. Willberg, L. W. Peng, A. Heikal, J. A. Syage and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **99**, 7421 (1995).
- [9] D. C. Lührs, R. Knochenmuss and I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4335 (2000).
- [10] M. F. Heineman, D. F. Kelley and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **99**, 4533 (1993).
- [11] R. J. Lipert, G. Bermudez and S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **92**, 3801 (1988).

- [12] A. Sur and P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **84**, 1206 (1986).
- [13] K. Fuke, R. Takasu and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 597 (1994).
- [14] S. Martrenchard, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, D. Solgadi, M. Vervloet, G. Grégoire and I. Dimicoli, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 173 (1999).
- [15] M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth and K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.* **113**, 2995 (2000).
- [16] S. Nonose, T. Taguchi, K. Mizuma and K. Fuke, *Europ. Phys. J. D.* **9**, 309 (1999).
- [17] G. Herzberg, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 163 (1981).
- [18] Y. Matsumoto, T. Ebata and N. Mikami, *J. Mol. Struct.* (in press).
- [19] J. M. Price, M. W. Crofton and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **95**, 2182 (1991).
- [20] 大極光太、橋本健朗、分子構造総合討論会（東京）3p35 (2000).
- [21] H. Cardy, D. Liotard, A. Dargelos, F. Marinelli and M. Roche, *Chem. Phys.* **123**, 73 (1988).
- [22] E. Kassab and E. M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1653 (1987).
- [23] S. L. Murov, I. Carmichael and G. L. Hug, in *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 2nd edn. (1993).
- [24] R. M. Borges dos Santos and J. A. Martinho Simões, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 707 (1998).

第 6 章

- [1] K. Imura, T. Kasai, H. Ohoyama, H. Takahashi and R. Naaman, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 356 (1996).
- [2] <http://amo.mit.edu/~bec/atomlasr/atomlasr.html>
- [3] V. V. Yakovlev, C. J. Bardeen, J. Che, J. Cao and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **108**, 2309 (1998).
- [4] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber and W. S. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 151 (1997).

付録

- [1] F. M. Fernández and E. A. Castro, *Algebraic method in quantum chemistry and physics*, CRC Press (1996).
- [2] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley Interscience (1988).
- [3] A. J. Stone, *Molec. Phys.* **29**, 1461 (1975).
- [4] A. J. Stone, *J. Phys.* **A9**, 1461 (1976).

研究業績

1) 投稿論文

主論文

"Nonresonant ionization detected IR spectrum of jet-cooled phenol. Ionization mechanism and its application to overtone spectroscopy"

Shun-ichi Ishiuchi, Hiroshi Shitomi, Ken Takazawa, Masaaki Fuji

Chemical Physics Letters, 1998, **283**, pp.243-250

"Overtone Spectroscopy of Jet-Cooled Phenol Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy"

Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

Resonance Ionization Spectroscopy (The American Institute of Physics), 1998, pp. 137-142

"Infrared dip spectra of photochemical reaction products in a phenol/ammonia cluster: examination of intracuster hydrogen transfer"

Shun-ichi Ishiuchi, Morihisa Saeki, Makoto Sakai, Masaaki Fujii

Chemical Physics Letters, 2000, **322**, pp. 27-32

参考論文

"Structure of 1-Naphthol-Water Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations"

Ruriko Yoshino, Kenro Hashimoto, Takuichiro Omi, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

The Journal of Physical Chemistry A, 1998, **102**, pp. 6227-6233

"Structural characterization of the acridine-(H₂O)_n (n=1-3) clusters by fluorescence-detected infrared spectroscopy"

Masaaki Mitsui, Yasuhiro Ohshima, Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai, Masaaki Fujii

Chemical Physics Letters, 2000, **317**, pp. 211-219

"Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. II. Structural Characterization of Hydrogen-Bonding Networks"

Masaaki Mitsui, Yasuhiro Ohshima, Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai, Masaaki Fujii

The Journal of Physical Chemistry A, 2000, **104**, pp. 8649-8659

"Internal Methyl Group Rotation in o-Cresol Studied by Pulsed Field Ionization - ZEKE Photoelectron Spectroscopy"

Kazunari Suzuki, Yuji Emura, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2000, **108**, pp. 13-20

"Pulsed Field Ionization - ZEKE Spectroscopy of Cresoles and Their Aqueous Complex - Internal Rotation of Methyl Group and Intermolecular Vibrations"

Kazunari Suzuki, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

Faraday Discussions, 2000, **115** pp. 229-243

2) 学会発表

"Non-resonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet"

Hiroshi Shitomi, Takuichiro Omi, Shun-ichi Ishiuchi, Nobutake Sekiya, Ken Takazawa, ○Masaaki Fujii

The International Symposium: New Developments in Time-Resolved Vibrational Spectroscopy
(1995年12月 御茶ノ水化学会館)

"Non-resonant Ionization Detected IR Spectroscopy for the Vibrational Study in a Supersonic Jet"

Hiroshi Shitomi, Takuichiro Omi, Shun-ichi Ishiuchi, Nobutake Sekiya, Ken Takazawa, ○Masaaki Fujii

1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (December 1995 Honolulu Hawaii, USA)

『イオン化検出赤外分光法による孤立フェノールの高振動状態の研究』

石内俊一、蒔洋司、高澤健、○藤井正明

第12回化学反応討論会 (1996年5月 姫路・姫工大)

"Overtone Spectroscopy of jet-cooled Phenol Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy "

Shun-ichi Ishiuchi, Hiroshi Shitomi, Ken Takazawa, ○Masaaki Fujii

Summer Gordon Conference on Multiphoton Processes (June 1996 Colby-Sawyer College, New London, NH, USA)

『イオン化検出赤外分光法による孤立フェノールの高振動状態の研究』

○石内俊一、蒔洋司、藤井正明

分子構造総合討論会 (1996年10月 福岡・九大)

『イオン化検出赤外分光法による孤立フェノールの高振動状態の研究』

石内俊一、蒔洋司、○藤井正明 (招待講演)

分子構造総合討論会 (1996年10月 福岡・九大)

『IR-UV二重共鳴分光法によるフルオロフェノールの回転異性体の研究－水和クラスターの倍音分光』

○蒔洋司、石内俊一、藤井正明

分子構造総合討論会 (1996年10月 福岡・九大)

『フェノール水和クラスターのIR-UV二重共鳴スペクトル－OH伸縮倍音の観測』

石内俊一、蒔洋司、○藤井正明、岩崎純史、江幡孝之、三上直彦

分子構造総合討論会 (1996年10月 福岡・九大)

『イオン化検出赤外分光法による孤立フェノールの高振動状態の研究－分子内振動緩和に対する重水素置換効果』

○石内俊一、藤井正明

分子構造総合討論会 (1997年10月 名古屋大学)

『1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octaneのIR-UV二重共鳴スペクトル—分子内振動緩和における対称性の選択』

○横山 裕、石内俊一、藤井正明
分子構造総合討論会（1997年10月 名古屋大学）

『1,3,5-トリメチルベンゼンのパルス電場イオン化スペクトル— S_1 及びカチオンにおける3つのメチル基の内部回転運動』

○後藤東一郎、江村祐二、生駒英行、蒔 洋司、関谷延丈、石内俊一、藤井正明
分子構造総合討論会（1997年10月 名古屋大学）

『イオン化検出赤外分光法による孤立高振動フェノールのIVRの研究—同位体効果による緩和機構の検討』

○石内俊一、藤井正明
分子構造総合討論会（1998年9月 松山大学・愛媛大学）

『IR-UV二重共鳴分光法と*ab initio* MO法による1-ナフトール・アンモニアクラスターの構造解析』

○吉野るり子、橋本健朗、石内俊一、藤井正明
分子構造総合討論会（1998年9月 松山大学・愛媛大学）

『7-アザインドール水素結合クラスターのIR-UV二重共鳴スペクトル— S_1 状態での赤外遷移』

○横山 裕、石内俊一、藤井正明
分子構造総合討論会（1998年9月 松山大学・愛媛大学）

『イオン化検出赤外分光法による孤立カテコールの高振動状態の観測—バンド幅に対する分子内水素結合効果』

○石内俊一、佐伯盛久、酒井 誠、藤井正明
分子構造総合討論会（1999年9月 大阪大学）

『IR-dip分光法による1-ナフトール・プロトン性溶媒クラスターの構造解析』

○佐伯盛久、石内俊一、酒井 誠、藤井正明
分子構造総合討論会（1999年9月 大阪大学）

『IR-UV二重共鳴分光法によるカルバゾール溶媒和クラスターの振動分光』

○酒井 誠、石内俊一、佐伯盛久、藤井正明
分子構造総合討論会（1999年9月 大阪大学）

『アクリジン—水クラスターの無輻射過程に対する微視的溶媒効果』

○三井正明、梶本興亜、大島康裕、石内俊一、酒井 誠、藤井正明
分子構造総合討論会（1999年9月 大阪大学）

『アクリドン—水クラスターにおける溶媒和構造の形態変化と項間交差ダイナミクス』

○三井正明、梶本興亜、大島康裕、石内俊一、酒井 誠、藤井正明
分子構造総合討論会（1999年9月 大阪大学）

"Vibrational structure of phenol/ammonia cluster studied by IR dip spectroscopy"

○Sun-ichi Ishiuchi, Morihisa Saeki, Makoto Sakai, Masaaki Fujii

Gordon Research Conferences "Molecular and Ionic Clusters" (April 2000 Toulouse, France)

『光励起したフェノール・アンモニアクラスターの赤外分光-プロトン移動vs水素原子移動』

○石内俊一、藤井正明 (招待講演)

分子科学研究所研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」(2000年5月 分子科学研究所)

『フェノール・アンモニアクラスターの振動及び電子スペクトル-クラスター内水素移動反応の検証』

○石内俊一、藤井正明

分子科学研究所研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」(2000年5月 分子科学研究所)

『光励起したフェノール・アンモニアクラスターの赤外分光-クラスター内水素原子移動反応の実証』

○石内俊一、佐伯盛久、酒井 誠、藤井正明

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

『1-ナフトール2量体を核とするアンモニアクラスターのREMPIおよびIR-dipスペクトル』

○佐伯盛久、石内俊一、藤井正明

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

『UV-IR二重共鳴分光法によるカルバゾール溶媒和クラスターカチオンの振動分光』

○酒井 誠、大極光太、石内俊一、佐伯盛久、橋本健朗、藤井正明

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

『IR-UV二重共鳴法による安息香酸クラスターの振動分光』

○渡邊武史、酒井 誠、佐伯盛久、石内俊一、藤井正明

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

『IR-UV二重共鳴分光法によるアミノベンゾニトリル-H₂Oクラスターの振動分光-構造異性体の観測』

○迫田憲治、佐伯盛久、石内俊一、酒井 誠、藤井正明、大橋和彦、関谷 博

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

『2波長Dip分光法を応用したファーフィールド超解像顕微鏡の開発』

池滝慶記、尾松孝茂、佐藤 卓、鈴木智雄、石内俊一、酒井 誠、○藤井正明

分子構造総合討論会 (2000年9月 東京大学)

謝辞

早稲田大学在学時より本論文の執筆に至るまで、終始温かい御指導、御激励を賜りました分子科学研究所藤井正明教授に深く感謝いたします。分子科学研究所齋藤修二名誉教授（現福井大学教授）、東京都立大学橋本健朗助教授、神戸大学野々瀬真司助教授には、有益な御助言、御指導を賜りました。深く感謝いたします。本論文をまとめるにあたり多くの御助言、御意見を賜りました分子科学研究所西信之教授、岡本裕巳教授、森田紀夫助教授、九州大学関谷博教授に心から御礼申し上げます。