

1P037

シングルモードレーザーを用いた赤外-紫外二重共鳴法による 水素結合クラスタのダイナミクス

(東北大院理) 土肥敦之, 三上直彦

【序】水素結合により形成されたフェノールクラスターにおいては、水素結合が強くなるに従い水素結合に關与する OH 伸縮振動バンドの固有振動数の低波数シフト、遷移強度及びバンド幅の増大化が観測される。水素結合形成に伴う OH 伸縮振動バンドの低波数シフトや遷移強度の増大化は、超音速ジェット分光と量子化学計算との併用によりその詳細が明らかとなりつつある。¹⁾ 振動緩和ダイナミクスと相関があると考えられるバンド幅の増大化については、近年フェノールクラスターについてピコ秒赤外レーザーによる時間分解分光解析がなされ、水素結合に關与する OH 伸縮振動エネルギーの緩和が、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) から振動前期解離 (VP) へと至る過程で起こると報告された。²⁾ しかし、強い水素結合系において観測される数 10cm^{-1} に及ぶバンド幅増大化の原因が、どのようなダイナミクスに起因するかについては更に詳細な研究が必要である。本研究では水素結合に關与した OH 伸縮振動バンドの振動緩和ダイナミクスを周波数領域から解析するために、ジェット冷却されたフェノールに水、メタノール、アンモニアが水素結合した OH 伸縮振動の高分解能赤外分光スペクトルを測定し、振動緩和ダイナミクスについての精密解析を試みた。

【実験】フェノールクラスターの水素結合 OH 伸縮振動バンドの高分解能赤外スペクトルを測定するために、赤外レーザー光の吸収による振動基底状態の population の減少を紫外レーザー光による電子遷移に起因する蛍光強度の減少(Dip 強度)として検知する蛍光検出赤外 - 紫外二重共鳴分光法を用いた。シングルモード Nd:YAG レーザー(Continuum Powerlite 8000、時間幅：7 ns、繰り返し：10 Hz)励起の OPO レーザー (Continuum Mirage 3000B) により $3250\sim 3540\text{cm}^{-1}$ のシングルモード赤外レーザー光を發振させた。線幅は約 0.03cm^{-1} 、出力は $1.0\sim 1.5\text{mJ/pulse}$ が得られた。紫外レーザー光についてはエタロン入りシングルモード色素レーザー(Lambda Physik FL3002E)の出力光の倍波をとることにより、波長 275 nm、線幅 0.13cm^{-1} の紫外レーザー光を發振させた。赤外レーザー光のエタロン(FSR：6.8 GHz)透過光とアセチレン及びアンモニアの光音響スペクトルを同時測定することにより赤外領域の波長補正を行った。また、飽和幅の影響を調べるために赤外レーザー光の強度を調整し、40、60、80%の Dip 強度を持つ二重共鳴スペクトルを測定した。サンプルについては 315K に加熱したフェノール蒸気と溶媒分子を希釈したヘリウムガスを混合し、よどみ圧 0.2 MPa でパルスノズルから真空チャンバー中へ噴出させることによりフェノールクラスターを生成した。

【結果】フェノール分子の OH 基に溶媒分子である水、メタノール、アンモニア分子が水素結合したときの水素結合 OH 伸縮振動 ν_{OH} のスペクトル変化を図 1 (a) - (c)に示す。縦軸は吸光度に変

換しており、全てのバンドで微細な構造は観測されなかった。飽和による影響を見積もるために、フェノール - アンモニアの OH の Dip 強度を変化させたスペクトルを図 2 に示す。強い赤外レーザー光を照射した図 2 (c) においては、近傍の振動バンドとの相互作用に起因すると考えられる矢印で示した 5 つの振動構造が観測されたが、顕著な飽和幅は観測されなかった。3333 cm⁻¹ に観測されたアンモニアの NH 伸縮振動 NH においては図 2 (d) に示すように 4 つの振動構造が観測され、個々の振動構造のバンド幅は約 0.4 cm⁻¹ であった。この構造はアンモニア分子の内部回転に起因する分裂と考えられ、NH の狭いバンド幅は NH が水素結合に関与していないことを示している。飽和幅の影響を極力減らすために Dip 強度を 40% まで減らしたスペクトルを単一のローレンツ関数でフィッティングすることによりバンド幅を見積もった。フィッティングにより得られたローレンツ関数を図 1 に実線で示す。溶媒分子が水、メタノール、アンモニアの順にバンド幅が 1.2、2.5、9.8 cm⁻¹ となり、水素結合強度の強いフェノール - アンモニアにおいて著しいバンド幅の増大が観測された。このバンド幅の増大についての詳細な議論については当日行いたい。

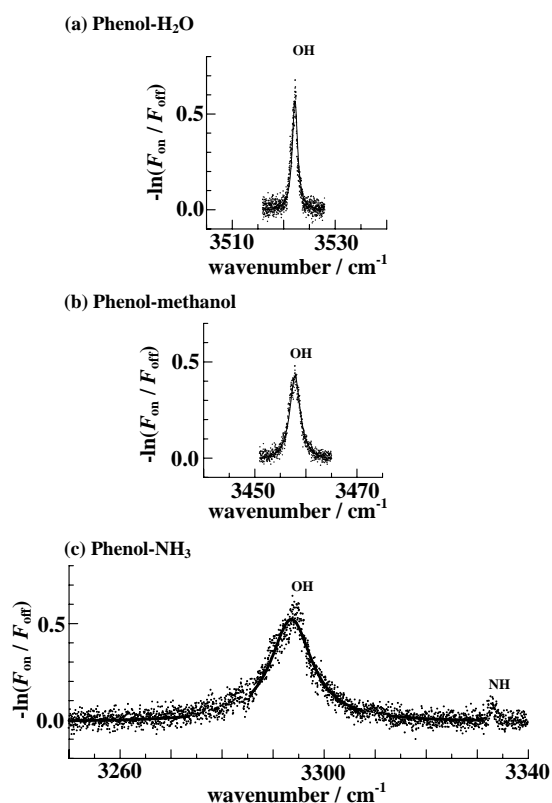


図 1 . 水素結合 OH 伸縮振動 OH のバンド幅変化とフィッティング結果

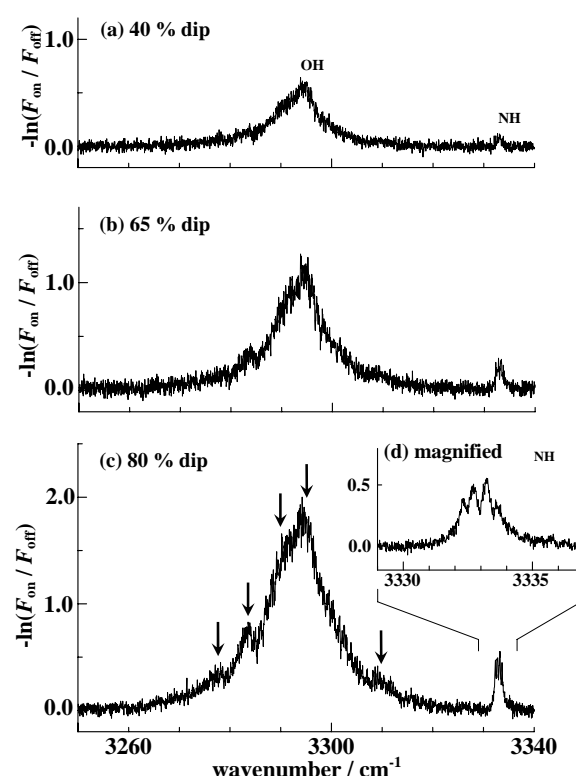


図 2 . フェノール - アンモニアにおける OH の Dip 強度を変化させた時のスペクトル

- 1) 例えば、T. Watanabe et al., J. Chem. Phys. 105, 408 (1996), A. Iwasaki et al., J. Phys. Chem. 100, 16053 (1996).
- 2) Y. Yamada et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 1170 (2007).