

序) 赤外吸収法は超音速自由噴流中におけるクラスターの構造を知る上で非常に有用な方法であり、これまで様々なクラスターの構造解明に威力を発揮してきた。中でも、フェノール-水クラスターは最も研究されているクラスターであり、電子基底状態にとどまらず電子励起状態における構造も詳細に議論されている¹⁾。しかし、水との 1:2 クラスターについて、基底状態と励起状態でクラスターの安定構造が異なるため、電子励起状態における赤外吸収スペクトルは観測されていない¹⁾。昨年の本討論会でフェノールのフッ素誘導体である 3,5-ジフルオロフェノール(DFP)が水とクラスターを作れることを報告し、さらに 1:2 クラスターも蛍光励起スペクトルにおいてシャープに観測されることを報告した。今回は、蛍光検出赤外分光法を用い DFP-水クラスター、特に 1:2 クラスターに着目して研究を行った。

実験及び計算) 実験はすべて超音速自由噴流中において行った。これらの実験法の詳細はこれまで報告されてきた方法と同じである。赤外光は YAG レーザー (SP 社、GCR-130) の基本波 (1064nm) と、同じ YAG レーザーの第 2 高調波で励起した色素レーザー (LAS 社、FL2005) を LiNbO₃ 結晶に入射し、これらのレーザー光の差周波発生によって得た。分子軌道計算は福岡大学の高速演算サーバー上で Gaussian98 により、B3LYP/6-311++G(d,p)で計算した。ゼロ点振動及び基底関数重なり誤差 (BSSE) を補正してクラスターの安定化エネルギーを求めた。

結果と議論) 図 1 に DFP-水クラスターの蛍光励起スペクトルを示している。37619cm⁻¹に free の DFP による 0-0 バンドが、水の導入によって、低エネルギー側に DFP-水クラスターによる 0-0 バンドが現れる。これらのバンドの帰属は図中に示している。この中で 1:2 クラスターは 1:1 クラスターに対して 0-0 バンドがブルーシフトしている。これは、1:1 クラスターから 1:2 クラスターが生成するとき、励起状態は基底状態に比べ安定化エネルギーが小さいこと、つまり電子励起されると 1:1 クラスターに比べて不安定になることを意味している。

図 2 には、それぞれのクラスターバンドオリジンに紫外光を固定して得られた、OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示している。1:1 クラスターでは 3746 及び 3489cm⁻¹に吸収が観測され、これはフェノール同様水の ν_3 及び水素結合したフェノールの OH 伸縮振動と帰属される。フリーの OH の伸縮振動数はフェノールの場合と同じであるが、水素結合によりフェノールに比べ、35 cm⁻¹ だけ大きくレッドシフトする。これは基

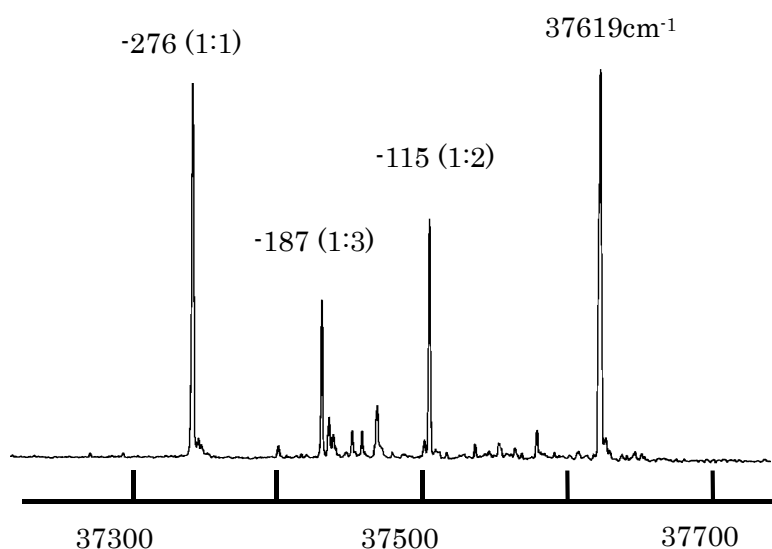


図 1 DFP-水クラスターの蛍光励起スペクトル

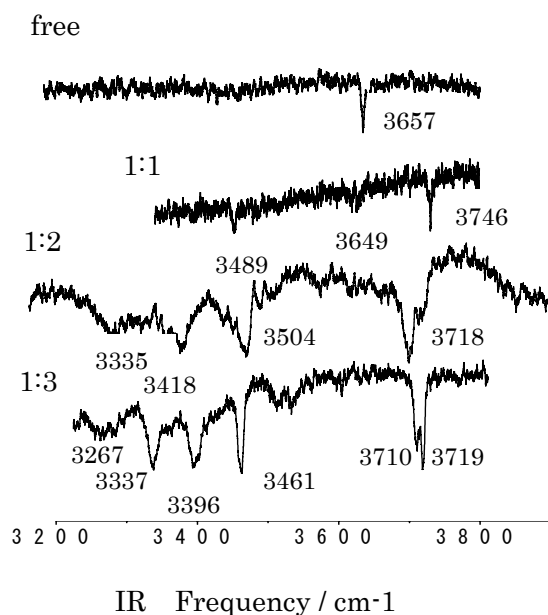


図2 基底状態の赤外吸収スペクトル

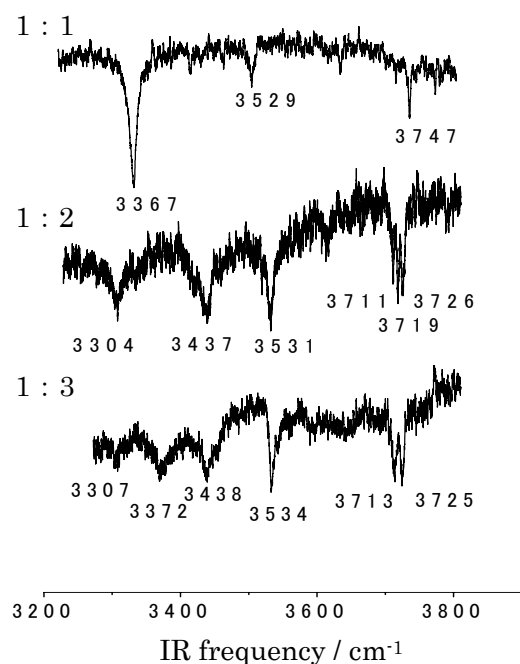


図3 励起状態の赤外吸収スペクトル

が高いことから、1:2 クラスターにおいて、環の OH に対する水の水素結合は DFP が強いことが分かる。従って、1:2 クラスターについて、環状構造は DFP、フェノール共に励起状態において不安定になるが、基底状態において水素結合のより弱いフェノールは励起状態において、もはや環状構造は安定に存在できず、開環すると考えられる。

1) Ebata et al J. P. C., 546, 100(1996)

底状態において DFP はフェノールに比べ、強く水素結合をしていることを示している。 $n = 2$ 以上のクラスターについても観測される振動数は異なるものの、フェノールと似たスペクトル構造をもっており、DFP-水クラスターは基底状態において、フェノール-水クラスター同様、1:2 以上のクラスターでは環状構造をとると考えられる。

図3は電子励起状態における DFP-水クラスターの OH 伸縮振動の赤外吸収スペクトルである。図に見られるように DFP の 1:2 クラスターでは水素結合した OH 伸縮振動について、低振動数側から 3304, 3437, 3531 cm^{-1} に明瞭に観測される。分子軌道計算より、基底状態における OH 伸縮振動のバンドは、低振動数側より DFP の OH 1 の伸縮振動 (3335 cm^{-1})、OH 2 の水の伸縮振動 (3418 cm^{-1})、OH 3 の伸縮振動 (3504 cm^{-1}) と帰属される (図4参照)。

もし振動数の順序が励起状態でも変わらなければ、DFP の OH 伸縮振動は電子励起状態でレッドシフトし、水の水 OH 伸縮振動はブルーシフトすることになる。つまり、水に結合した DFP の OH 基の水素結合は励起状態においてより強くなるが、水による水素結合は励起状態において弱くなっている。DFP の酸素原子に結合している水 (OH 3 の水素結合) の水素結合が弱くなるということは、環状構造をとり難いということである。1:2 クラスターの基底状態において、環の OH 基に水素結合した水の水 OH の伸縮振動を比べると、フェノールクラスター (3553 cm^{-1}) が DFP クラスターより振動数

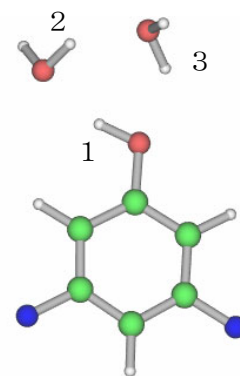


図4 1:2 クラスターの構造