

3B14 水分子の赤外多光子励起による液体分子線からのイオン生成

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・近藤保

【序】水の液体状態は、隣接する分子との水素結合カップリングの大小により、OH伸縮振動吸収スペクトルの幅は広がる。真空中に導入した連続液体流（液体分子線）に対してこの振動励起に共鳴した赤外レーザーを照射すると、溶液からクラスターおよびクラスターイオンが放出される。フェノール水溶液やアニリン水溶液の液体分子線からは、水分子の選択多光子励起により、プロトン化及び脱プロトン化した溶質分子の水和クラスターイオンが生成する。このイオン生成の機構として、1)水の振動多光子励起状態からのプロトン移動反応によるイオン対生成、2)水分子に比べて酸性（あるいは塩基性）の高い溶質分子による水酸化物イオン（あるいはプロトン）の捕獲、の二段階の反応が考えられる。本研究では、赤外レーザー照射により水の液体分子線から放出される水酸化物イオン(OH⁻)水和クラスターの質量スペクトルを観測した。OH⁻生成量の赤外波数依存性および強度依存性をフェノール水溶液から生成する脱プロトン化フェノール(PhO⁻)と比較し、PhO⁻の前駆体が水のイオン対であることを明らかにした。

【実験】窒素置換した水およびフェノール(PhOH)水溶液(100 mM)を直径約20 μmの白金アパーチャーから流量0.2 ml/minで噴出させ、液体分子線として真空中(<10⁻⁴ Torr)に導入した。赤外パルスレーザー(2941~3846 cm⁻¹)を照射して液体分子線から生じるイオンを、飛行時間型質量分析法で分離、検出した。この際、熱的に放出されるイオンを除くために、赤外レーザー照射と同時に時間幅約1 μsのパルス電場で、励起直後に放出されるイオンのみを加速した。赤外レーザー照射0.1 μs後に紫外レーザーを照射して中性分子をイオン化し、紫外レーザーと同時に立ち上がるパルス電場で加速して質量スペクトルを観測した。

【結果】図1(a)に水の液体分子線に3603 cm⁻¹, 12 mJ/pulseの赤外レーザーを照射して放出される負イオンの質量スペクトルを示す。水酸化物イオンの水和クラスター(OH⁻(H₂O)_n)が観測された。同時に窒素置換で除ききれなかった微量の炭酸ガス由来の水和イオン(HCO₃⁻(H₂O)_n)が観測された。また、図1(b)にフェノール水溶液の液体分子線に3571 cm⁻¹, 8 mJ/pulseの赤外レーザーを照射して放出される負イオンの質量

スペクトルを示す。質量スペクトル中には、脱プロトン化フェノール水和クラスター(PhO⁻(PhOH)_m(H₂O)_n)が観測された。

図2にOH⁻(H₂O)_n (●) および PhO⁻

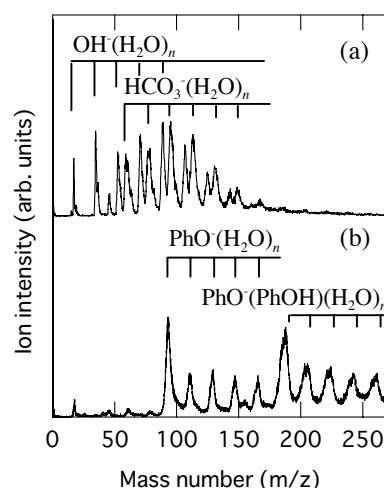


図1 (a)水への赤外レーザー照射下(3603 cm⁻¹, 12 mJ/pulse)得られた質量スペクトル。(b) PhOH水溶液への赤外レーザー照射下(3571 cm⁻¹, 8 mJ/pulse)で得られた質量スペクトル。強度は極大値で規格化した

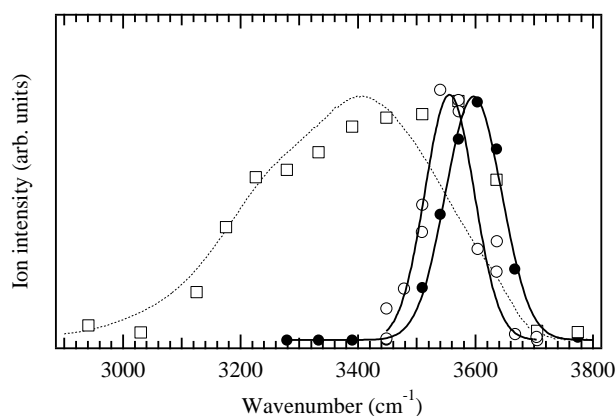


図2 OH(H₂O)_n (●)、PhO-(PhOH)_m(H₂O)_n (○) および PhOH(H₂O)_n (□) 生成の励起スペクトル。点線は水の吸収スペクトル。強度は極大値で規格化した

OH(H₂O)_n および PhO-(PhOH)_m(H₂O)_n はいずれも高波数領域(3400-3700 cm⁻¹)に線幅約 100 cm⁻¹ の狭いスペクトルを示した。

【考察】液体分子線内の水分子 OH 振動伸縮を赤外レーザーによって選択的に励起すると、水およびフェノール水溶液から、それぞれ OH あるいは溶質分子の脱プロトン化イオンが放出される。この結果は、以下のような反応スキームによって説明される。



まず水の多光子励起状態からイオン対が生成する。フェノール水溶液の場合は(2)の反応によって溶質イオンが生成する。生成イオンの気相放出過程と反応(2)はイオン対の再結合との競争過程である。フェノール水溶液から生成する PhO⁻イオン強度は水から生成する OH⁻イオン強度に比べて 10—100 倍程度大きい。これはフェノール水溶液中では PhO⁻の生成によってイオン対の再結合の割合が減少するためである。

水分子の OH 振動吸収スペクトルは隣接する水分子との水素結合とのカップリングが小さいほど高波数シフトする。図2に示した励起スペクトルの高波数シフトおよび線幅の減少は、以下のように説明される。図3に示すように、高波数側のスペクトルを示す水分子では、振動ポテンシャルの非調和性は小さくなる。その結果、状態間のエネルギー差の変化は小さくなりその水分子の線幅内の多光子遷移が可能になる。逆に非調和性が大きくなる低波数側では多光子励起の確率はより小さくなる。この励起選択性は、イオン対生成反応が多光子励起状態から誘起されることと一致し、(1)の過程が水素結合と OH 振動のカップリングが小さい水分子の励起に起因することを示している。

(PhOH)_m(H₂O)_n (○) の全イオン強度の赤外レーザー波数依存性(励起スペクトル)を示す。照射したレーザー光の強度はそれぞれ、12 mJ/pulse および 8 mJ/pulse とした。比較のため、フェノール水溶液から放出されるフェノール中性クラスター生成量(□)の波数依存性と液体の水(室温)の吸収スペクトル(点線)を示す。中性クラスターの励起スペクトルが水の吸収スペクトルの全域に現れることから、液体分子線内の水が液体の水と同じ領域に吸収を持つことが分かる。一方、

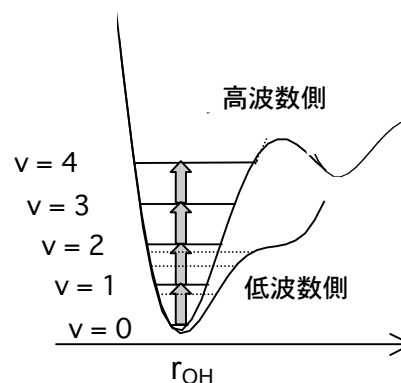


図3 水の振動ポテンシャル模式図