

PR0191

超高速振動分光法による液体メタノールの振動ダイナミクスと重水素効果

(神戸大院自然科学¹・神戸大分子フォト²・CREST/JST³) 池嶋 康二¹・太田 薫¹・富永 圭介^{2,3}

[序] 水素結合性液体における相互作用やダイナミクスは多くの化学的、生物学的な系で重要な役割を果たしている。水やメタノールが水素結合によって形成するネットワーク構造は、水素結合の組み換えや水素結合に伴う集団的な運動などにより絶えず複雑に揺らいでいる。これらの水素結合ネットワーク構造の揺らぎは反応速度や振動緩和などの緩和過程に大きな影響を及ぼしている。メタノールは最も単純なアルコールであり、その水素結合ダイナミクスや振動ダイナミクスは種々の分光法から調べられている。今回、テラヘルツ時間領域分光と時間分解赤外ポンプ-プローブ分光を用いて、メタノール及びその重水素置換体の水素結合ダイナミクスと振動ダイナミクスについて調べた。

メタノールの水素結合ダイナミクスはこれまでに MHz から GHz 領域の誘電緩和の測定やフェムト秒光カー効果¹などの研究から調べられてきた。また、水酸基やメチル基の重水素置換は低振動ラマンスペクトルに影響を及ぼすことが報告されている。近年開発されたフェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ分光法により、液体の高周波領域の誘電的性質を調べることが可能となった。重水素置換はメタノールの水素結合変角振動や衝振運動に影響を与えると思われ、またそれらの運動が $10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な振動数を持つため、テラヘルツ領域のスペクトルに及ぼす重水素効果を調べることは水素結合ネットワークを理解する上で貴重な情報を与えると考えられる。

一方、メタノール分子の OH 伸縮振動の振動数やスペクトル強度は水素結合の環境に強く影響を受け、その赤外吸収バンドは水素結合の強さに応じて変化する。また、時間分解振動分光の実験から OH 伸縮振動の振動緩和は水素結合の強さに影響を受けるということが知られている。本研究では、水酸基を重水素置換したメタノールを溶媒として OH 伸縮振動の振動緩和を観測することで、メタノールの水素結合ネットワークにおける振動緩和のメカニズム、すなわち励起状態振動エネルギー緩和の経路について考察する。

[実験] 低波数領域の吸光係数と屈折率をもとめるためにテラヘルツ時間領域分光法²を用いた。観測可能な波数領域は $15 \sim 85 \text{ cm}^{-1}$ である。メタノールとして CH_3OH 、 CH_3OD 、 CD_3OH 、 CD_3OD を用いた。

再生増幅したチタンサファイヤレーザーの出力を光パラメトリック増幅器及び差周波発生器を用いて中赤外パルス光（エネルギー： ~ 2.0

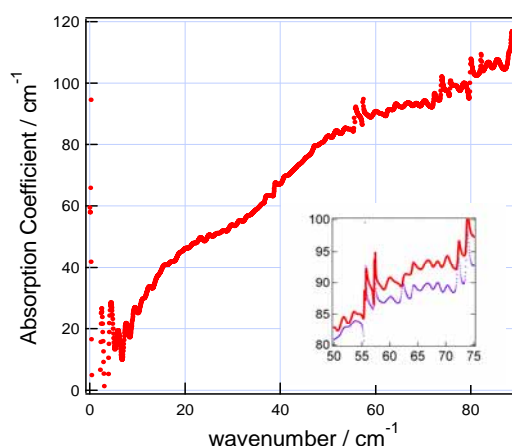


図 1. CH_3OH の吸光係数

挿入図 CH_3OH (上)、 CD_3OD (下)の吸光係数

$\mu\text{J}@3340\text{ cm}^{-1}$, バンド幅: $\sim 200\text{ cm}^{-1}$) へと変換した。この出力を分割し、ポンプ光及びプローブ光としてパルス間の遅延時間を変えながら過渡吸収の時間変化を測定した。

[結果] 図 1 に CH_3OH のテラヘルツ領域における吸光係数を示す。得られたスペクトルには 4 種類のメタノールとともに 20 cm^{-1} と 60 cm^{-1} に 2 つの肩が観測され、それぞれ過減衰するモードと振動減衰するモードに帰属した。 20 cm^{-1} の成分に関しては 4 種類のメタノールともに同様の吸収強度を示したが、 60 cm^{-1} の成分に関しては CH_3OH のみ吸収強度が強く観測された。光カー効果の研究では、水酸基の重水素置換により 55 cm^{-1} 付近のスペクトル密度がレッドシフトすることが報告されている。現在、この原因については検討を行っているが、1. 基準振動座標に沿った双極子モーメントの変化、2. 重水素置換による分子間振動のミキシングなどをその原因として考えている。さらに、FT-IR 分光器により高波数領域($80\text{ cm}^{-1} \sim 500\text{ cm}^{-1}$)の吸収スペクトルを測定したところ、 120 cm^{-1} 付近に吸収のピークが観測された。発表ではこれら 3 つの成分の定量的な解析について議論する。

一方で、水酸基の重水素置換体を溶媒としたメタノールの OH 伸縮振動の過渡吸収測定では、水素結合した OH 伸縮振動の赤外吸収のピーク波数である 3340 cm^{-1} を励起して、その後の吸光度の遅延時間依存性を調べた。図 2 は $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ 系、図 3 は $\text{CD}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ 系の過渡吸収信号を示す。得られたシグナルは単一指数関数で再現することができ、それぞれ振動緩和の時定数を求めた。 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ 系のメタノールで 0.8 ps 、 $\text{CD}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ 系で 1.0 ps の値が得られた。OH 伸縮振動の振動緩和は水素結合の形成により速い緩和を示すことが知られている。テラヘルツ分光により、メタノールとその重水素置換体は低振動スペクトルが類似していることから、ほぼ同様の水素結合ネットワークを形成していると考えられる。また、OH 伸縮振動の振動緩和の研究では、水素結合に伴う速い振動エネルギー緩和は分子内の緩和によるものであるとされている。以上のことから、メチル基の重水置換体による振動緩和の時定数の違いは、メチル基が関与する振動モード(メチル基の変角振動や CH 伸縮振動など)が振動エネルギー緩和の経路となっていることを示唆している。

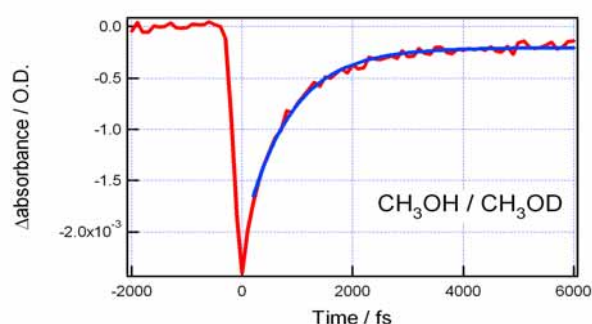


図 2 . $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ 系の過渡吸収信号
ポンプ、プローブ波数 (3340 cm^{-1})

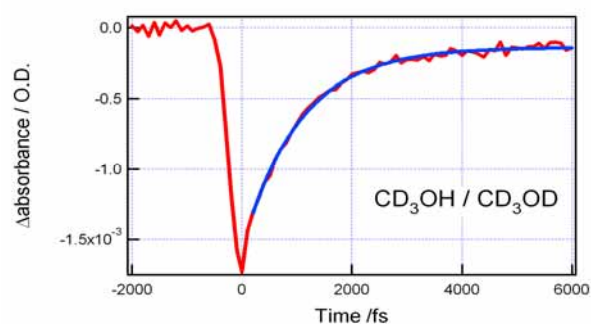


図 3 . $\text{CD}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OD}$ 系の過渡吸収信号
ポンプ、プローブ波数 (3340 cm^{-1})

参考文献

1. H. Shirota, K. Yoshihara, N. A. Smith, S. Lin, and S. R. Meech, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 27 (1997).
2. K. Yamamoto, Md. H. Kabir, and K. Tominaga, *J. Opt. Am.* **B22**, 2417 (2005).