

2P031

シングルモード赤外レーザーによる水素結合クラスタの高分解能分光

(東北大院理) 土肥敦之, 三上直彦

【序】水素結合系の赤外吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルのバンド幅は、基底電子状態における振動緩和ダイナミクスの重要な情報を与えるので、多くの理論解析と共に古くから議論され、様々な考え方が提案されている。それらの多くは、常温あるいは比較的低温における溶媒系での実験に基づくものであり、温度効果を避けて理論解析することは許されなかった。最近、超音速ジェット冷却された水素結合体について、種々の振動モードをピコ秒赤外光で励起した時間分解分光解析が行われ、分子内 - 分子間 - 解離へと連なる一連の振動緩和ダイナミクスが時間領域の観点から明らかになりつつある[1,2]。一方、たとえば、フェノールの OH 伸縮振動は水素結合の強弱によって特徴的な振動数シフトを示すが、同時にそのバンド幅も結合強度と著しい相関があることが知られている。このような現象は水素結合系に極めて一般的なものであるものの、それがどのようなダイナミクスに関連しているかは明らかではない。

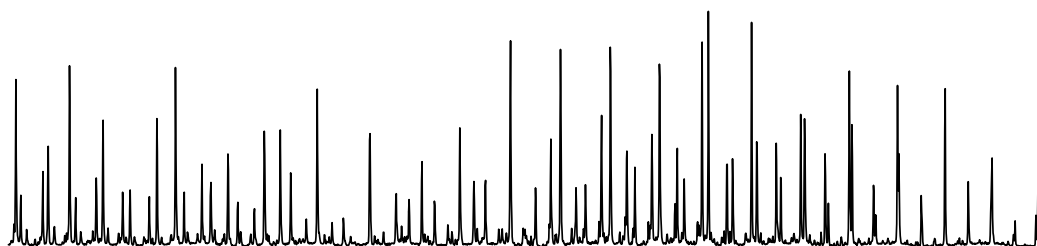
本研究では、水素結合体での特徴的な赤外吸収スペクトルにおける線幅の増大現象を周波数領域から解析するための基本的計測データを獲得するために、一連のジェット冷却されたフェノール水素結合体の OH 伸縮振動について高分解能赤外分光計測を行って、周波数領域精密解析に資することを試みた。

【実験】フェノール水素結合体の OH 伸縮振動の高分解能赤外スペクトルを測定するために、蛍光検出赤外 - 紫外二重共鳴分光法を用いた。赤外レーザー光についてはシングルモード Nd : YAG レーザー(Continuum Powerlite 8000、線幅 : 0.003 cm^{-1} 、時間幅 : 10 ns、繰り返し : 10 Hz)励起の OPO レーザー(Continuum Mirage 3000B)により波長 2700 ~ 3000 nm のシングルモード赤外レーザー光を発振させ、線幅は約 0.02 cm^{-1} 、出力は 0.5 ~ 1.0 mJ/pulse が得られた。紫外光レーザー光はエタロン付きシングルモード色素レーザー(Lambda Physik FL3002E、線幅 : 0.03 cm^{-1})の出力光の倍波をとることにより波長 275 nm の紫外レーザー光を発振させた。サンプルについては予め混合したサンプル蒸気を He に希釈し、よどみ圧 2 atm 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分子クラスタを生成した。

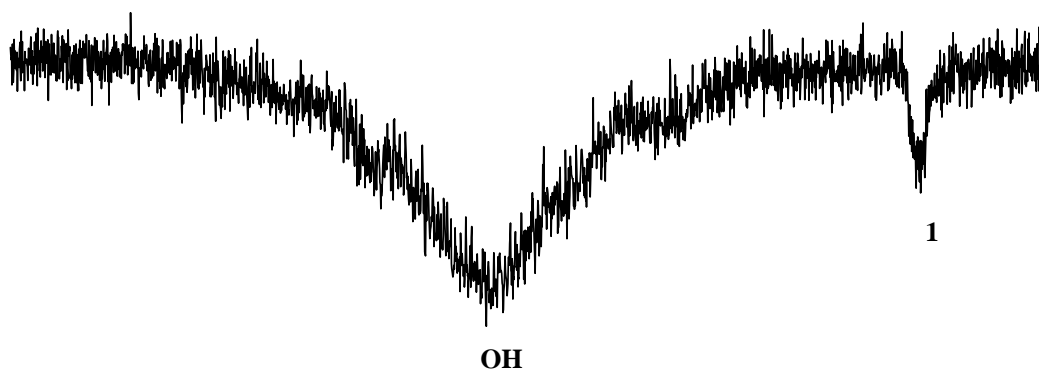
赤外レーザー光の一部を利用して、エタロン(FSR : 6.8 GHz)の透過光による周波数マーカーと、フォトアコースティックセルによるアセチレンの振動回転スペクトルを同時測定して、波長補正に用いた。波数の読み取り精度は約 0.02 cm^{-1} である。

【結果】OH 伸縮振動のスペクトル線幅の増大が顕著に見られるフェノール - アンモニア (PhOH-NH₃) クラスターの赤外スペクトルを図 1 に示す。フェノール分子の OH 伸縮振動 ν_{OH} に帰属される強い強度を持つブロードなバンドが 3294 cm⁻¹ に観測され、アンモニア分子の対称伸縮振動 ν_1 に帰属されるシャープな線幅を持つバンドが 3333 cm⁻¹ に観測された[3]。OH バンド近傍の 3283、3310 cm⁻¹ 辺りに構造が観測されていることから、このバンドと近傍の振動準位との相互作用の存在が示唆される。当日は他の水素結合体(水、メタノール等)との結果と合わせてこれらのダイナミクスについて議論を行いたい。

Photo-acoustic spectrum of C₂H₂



Infrared spectrum of PhOH-NH₃



3250

3300

wave number (cm⁻¹)

図 1 . PhOH-NH₃ クラスターの赤外スペクトルとアセチレン(C₂H₂)の光音響スペクトル

[1] M. Kayano, T. Ebata, Y. Yamada, and N. Mikami, J. Chem. Phys. **120**, 7410 (2004).

[2] Y. Yamada, M. Kayano, N. Mikami, and T. Ebata, J. Phys. Chem. **A110**, 6250 (2006).

[3] A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watanabe, T. Ebata, and N. Mikami, J. Phys. Chem. **100**, 16053 (1996).