

蟻酸二量体のジェット分光：8 μm 近傍 C-O 伸縮振動バンドの観測

(産総研) ○伊藤文之

【序】蟻酸二量体(FAD)は水素結合錯体の古典的事例として多くの研究がなされてきた。FADの分光学的研究は主に振動分光法を用いてなされてきたが、その赤外スペクトルはブロードで明瞭な構造を示さないことが知られていた。近年HalupkaとSanderによるArマトリックス単離スペクトルの観測と^{1),2)}、気相中のジェット冷却スペクトルの測定が報告され³⁾⁻⁵⁾、ホットバンドを取り除くことで振動構造が明瞭に現れることが明らかになった。カルボン酸二量体のO-H伸縮振動領域に見られる構造については、その起源について現在も活発な議論がなされている^{6),7),8)}。

今回我々はFADのジェット冷却スペクトルの測定を8 μm 近傍のC-O伸縮振動 ν_{22} バンドに対して行った。このバンドも室温では構造を示さないことが知られており、(DCOOH)₂の半導体レーザー分光⁹⁾以外気相中での冷却スペクトルの報告例はない。

【実験】実験方法は従来と同様である^{3),4)}。液体バブラーを用いて調製した蟻酸二量体と希ガス(He、Ar)の予混合気体をパルスバルブを介して真空容器中に導入し、1160-1300 cm^{-1} 領域の赤外吸収スペクトルをキャビティリングダウン(CRD)分光法で測定した。赤外指紋領域における測定手法については既報のとおりである^{10),11)}。

【結果と議論】

図1に室温でのFTIRスペクトルとジェット冷却CRDスペクトルを比較して示す。パルスバルブとプローブ光の遅延を変えると、室温でのバンド中心から約10 cm^{-1} 高波数側にシャープな振動構造が現れ、その後さらに高波数側にブロードな吸収が現れることがわかる。これらの吸収をそれぞれ、二量体(FAD)と多量体に帰属した。二量体のスペクトルを拡大して図2に示す。スペクトルは3つのB型バンドからなり、全体の吸収プロファイルの“重心”はほぼ等強度の2つのバンドの中心(1230.2 cm^{-1})に位置する。FADの最低分子間振動数と回転温度から、これらの振動構造はホットバンドや分子間振動の結合音のプログレッションではなく、Fermi共鳴で強くカップリングした3つのバンド(Fermi-triad)によるものと考えるのが妥当である。

ν_{22} バンドの相互作用の相手の結合音は単純なsum ruleから $\nu_{10}+\nu_{15}$ 、 $\nu_{12}+\nu_{13}$ バンドと予想され、MP2/6-31G(d,p)レベルでの非調和力場計算の結果とも矛盾しない。現在、回転包絡線解析を行い非調和結合定数を含めた分光定数の決定を試みている。

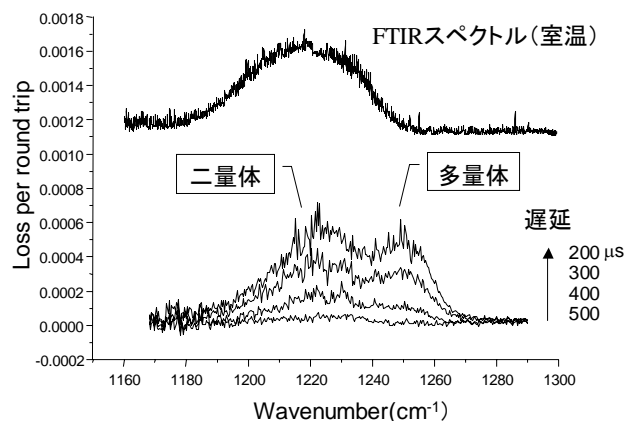


図1 HCOOH/Ar系のスペクトル

なお、 $(\text{DCOOH})_2$ ではC-O伸縮振動バンドにおける摂動は観測されておらず、sum ruleの予測とも一致する。

図3にマトリックス単離赤外スペクトル¹²⁾との比較を示す。ピーク位置は希ガスの種類で規則的なシフトを示すものの、マトリックス中では気相におけるFermi-triadに相当する振動構造は見られず、サイト効果による分裂を除けば単一のピークが観測されている。異方性の大きな平面分子であるFADは希ガスマトリックス中で面外振動の力場が大きく摂動を受けるため、面内振動 ν_{22} と2つの結合音(いずれも面外振動 ν_{15} 、 ν_{13} を含む)の間で共鳴条件 $\Delta E \sim 0$ が成立せず、 ν_{22} バンドからのintensity borrowingが抑制されたためこのような振動構造の違いが生じたと考えられる。この振動構造の違いは、マトリックス中と気相中では異なる反応・励起のダイナミクスが観測される可能性を示唆しており、興味深い。

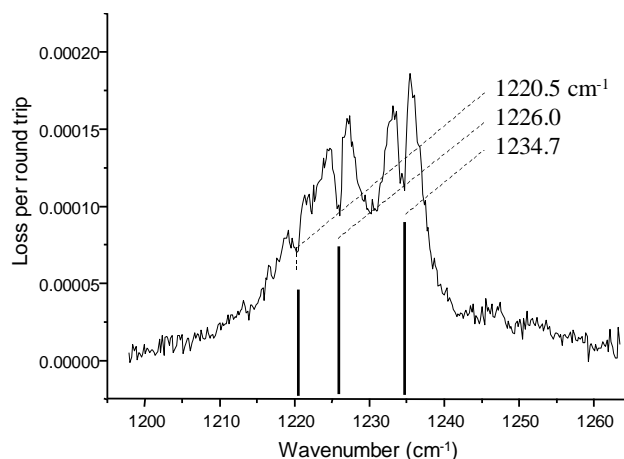


図2 ν_{22} バンド近傍のスペクトル

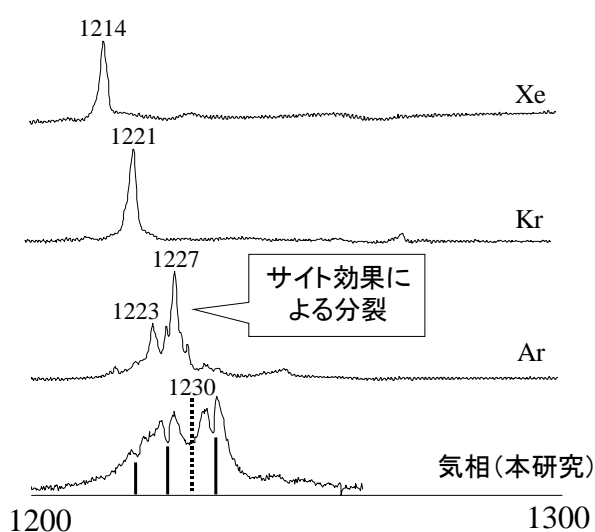


図3 マトリックス単離スペクトルとの比較

【参考文献】

- 1) Halupka and Sander, Spectrochim. Acta **A54** (1998) 495.
- 2) Gantenberg *et al.*, Chem. Eur. J. **6** (2000) 1865.
- 3) Ito and Nakanaga, Chem. Phys. Lett. **318** (2000) 571.
- 4) Ito and Nakanaga, Chem. Phys. **277** (2002) 163.
- 5) Georges *et al.*, Chem. Phys. **305** (2004) 187.
- 6) Florio *et al.*, J. Chem. Phys. **118** (2003) 1735.
- 7) Emmeluth *et al.*, J. Chem. Phys. **118** (2003) 2242.
- 8) Dreyer, J. Chem. Phys. **122** (2005) 184306.
- 9) Madeja and Havenith, J. Chem. Phys. **117** (2002) 7162.
- 10) Ito, J. Chem. Phys. **124** (2006) 054309.
- 11) Ito and Hirabayashi, J. Chem. Phys. **124** (2006) 234509.
- 12) 日本化学会第 86 春季年会、2E2-16 (2006).