

近赤外共鳴ラマン分光法による液体アンモニア中の 溶媒和電子の研究

(埼玉大学院理工*, 理研**) ○亀田 剛史*, 坂本 章*, 田原 太平**

【序】溶媒和電子は、溶液中の最も基本的なアニオン(負イオン)であり、実験的にも理論的にもこれまで数多くの研究がなされてきているが、凝縮相における溶媒和電子の周りの局所的な構造については未解明な点が多い。最近、水で溶媒和された電子(水和電子)のピコ秒・フェムト秒時間分解共鳴ラマン分光が行われ、水和電子の生成に伴い電子周辺の水分子の振動ラマンバンド強度が著しく増大することが報告された[1,2]。そして、観測された共鳴ラマン効果は、電子の電子状態と水分子の振動状態との間の強い相互作用の結果生じると結論している。一方、液体アンモニアにアルカリ金属を溶かすと、溶媒和電子が定常的に(安定に)発生することが古くから知られている。溶媒和電子は一般に、取り囲まれる溶媒にあまり依存せず青色を示し、近赤外領域に幅広い電子吸収($s \rightarrow p$ 遷移)を示す。本研究では、液体アンモニア中にリチウムを溶かすことによって現れる溶媒和電子の近赤外領域の電子吸収にラマン励起波長を共鳴させた共鳴ラマンスペクトルを測定し、バルクの液体アンモニアのスペクトルと比較しながら、液体アンモニア中の溶媒和電子の局所構造を解析することを目的とした。

【実験】アルゴン雰囲気下で粉状金属リチウムを入れた石英製五面透過セル(光路長 1 または 2 mm)を、液体窒素バス式光学用クライオスタット(オックスフォード・インストゥルメンツ社 OptistatDN 型)を用いて -75°C に冷却し、これにアンモニアガスを導入した。試料を光学用クライオスタットで低温に保ち、定常的に発生した溶媒和電子の電子吸収スペクトルを、紫外・可視・近赤外分光光度計(JASCO V-570)を用いて測定した。さらに、CW ラマン分光用半導体レーザー(エンウェーブ・オプトロニクス社 FSL-785-400MSF 型, 波長: 785 nm)をラマン励起光源として、共鳴ラマンスペクトルをシングル分光器と CCD 検出器から構成されるラマン分光計を用いて測定した。

【結果と考察】リチウムを用いて発生させた液体アンモニア中の溶媒和電子と液体アンモニアの紫外・可視・近赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 1a と b に示す。液体アンモニアの吸収スペクトル(図 1b)には、アンモニアの分子振動の倍音や結合音による吸収が数多く観測されている。図 1c は、溶媒和電子のスペクトル(図 1a)から液体アンモニアのスペクトル(図 1b)を引いた差スペクトルである。差スペクトル(図 1c)には、液体アンモニア中の溶媒和電子による幅広い吸収が近赤外領域に観測されている。

リチウムを用いて発生させた液体アンモニア中の溶媒和電子と液体アンモニアのラマンスペクトルをそれぞれ図 2a, d と図 2b, e に示す。バルクの液体アンモニアの高波数側のラマンスペクトル(図 2b)に観測された 3378 cm^{-1} と 3293 cm^{-1} のバンドは、それぞれ NH

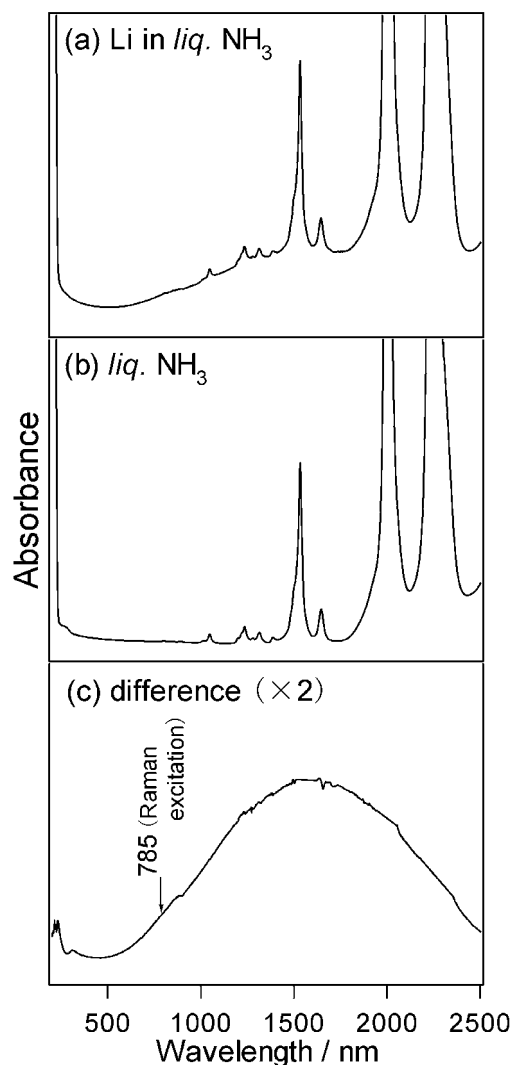


図 1 (a)リチウムを用いて発生させた液体アンモニア中の溶媒和電子と (b)液体アンモニアの吸収スペクトル. (c)差スペクトル

縮重伸縮振動とNH対称伸縮振動に帰属され、 3206 cm^{-1} のバンドはNH縮重変角振動の第1倍音に帰属されている[3]。また、低波数側のラマンスペクトル(図2e)の 1636 cm^{-1} のバンドはNH縮重変角振動に帰属される。

図2c, fは、それぞれ溶媒和電子のスペクトル(図2a, d)から液体アンモニアのスペクトル(図2b, e)を引いた差スペクトルである。差スペクトルのNH伸縮振動領域(図2c)とNH縮重変角振動領域(図2f)には、それぞれ新たなバンドが数本観測されている。差スペクトルに現れたこれらのバンドは電子に溶媒和したアンモニア分子からのラマンバンドと考えられる。差スペクトルのNH伸縮振動領域(図2c)の2本のバンド(3275 cm^{-1} と 3223 cm^{-1})

は、溶媒和したアンモニア分子のNH対称伸縮振動やNH縮重変角振動の第1倍音などと考えることもできるが、今のところ明確に帰属することはできない。また、差スペクトルのNH縮重変角振動領域(図2f)の大きな強度をもつラマンバンド(1615 cm^{-1})は、溶媒和したアンモニア分子のNH縮重変角振動と考えられる。さらに、差スペクトルのNH縮重変角振動領域(図2f)には、 1615 cm^{-1} の他に 1512 cm^{-1} と 1484 cm^{-1} に新たなバンドが観測されている。アンモニア分子の3つの水素原子が等価に電子に溶媒和している場合には、NH縮重変角振動の縮重は解けない。したがって、 1512 cm^{-1} と 1484 cm^{-1} のラマンバンドがNH縮重変角振動に帰属されるとすると、電子に溶媒和しているアンモニア分子では3つの水素原子が等価でなくなっており、これによりNH縮重変角振動の縮重が解けた可能性が考えられる。次に溶媒和電子のNH縮重変角振動領域のスペクトル(図2d)から、溶媒和したアンモニア分子のNH縮重変角振動バンドの共鳴ラマン増強効果を見積もると、増強効果は $10^3\sim 10^4$ と計算された。

今後、ノーマル種(NH_3)だけでなく重水素化アンモニア(ND_3)を用いて共鳴ラマンスペクトルの測定を行い、差スペクトルのバンドの帰属を明確にするとともに溶媒和電子の周りの局所構造に関する知見を深めたいと考えている。また、共鳴ラマン増強効果をNH伸縮振動領域も含めてより詳細に解析することで、“溶媒和しているアンモニアの分子振動”と“溶媒和電子の電子状態”の間の相互作用についても知見を得たいと考えている。

【参考文献】

- [1] M. Mizuno and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2411 (2003).
- [2] M. J. Tauber and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10952 (2001).
- [3] P. F. Rusch and J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.*, **77**, 210 (1973).

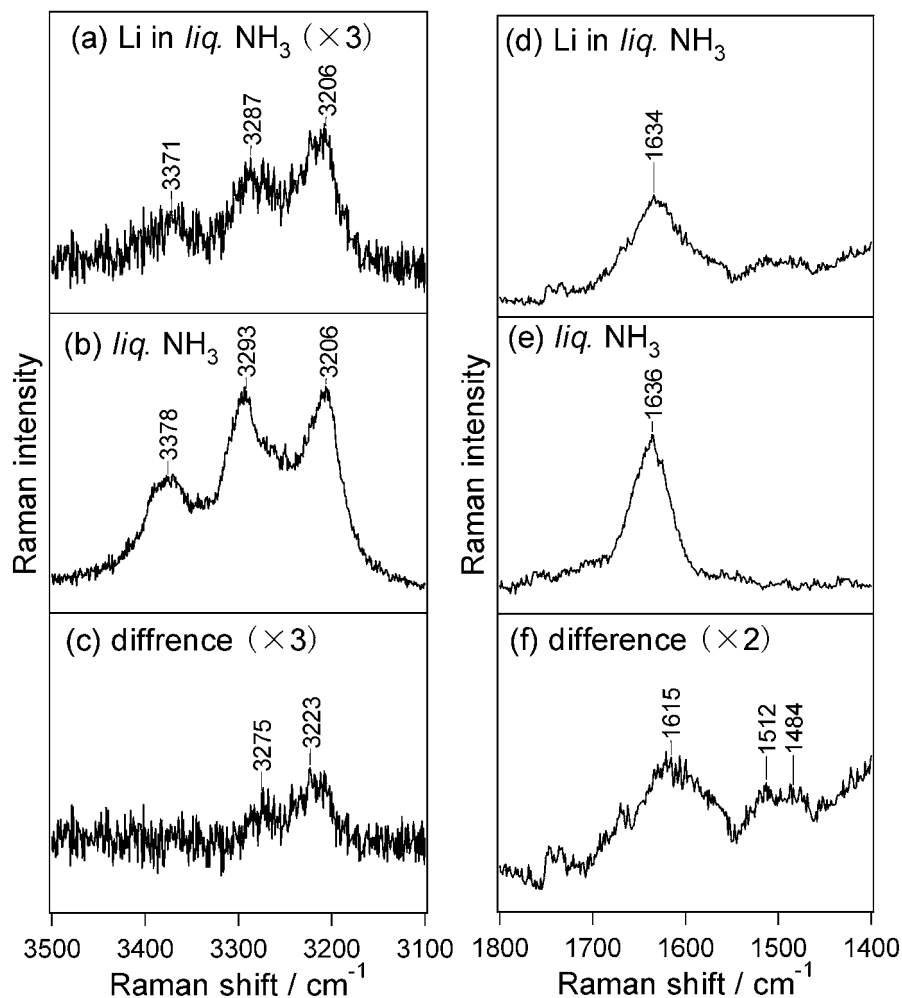


図2 (a), (d)リチウムを用いて発生させた液体アンモニア中の溶媒和電子と(b), (e)液体アンモニアのラマンスペクトル。(c), (f)差スペクトル