

赤外自由電子レーザーを用いた水素結合クラスター正イオンの赤外解離分光

(東理大理*, 東理大 IR-FEL 研究センター**) ○多田匡徳*, 登野健介*,**, 今井貴之**, 築山光一*,**

【序】

プロトン化された水素結合クラスターイオンは、溶液中におけるプロトン移動に関する知見を得るためのモデル化合物として盛んに研究が行われている。特に、 2500 cm^{-1} 以下の波数領域における振動分光では、プロトン移動のポテンシャル曲面に関する情報が得られると期待される。近年、中赤外域におけるレーザー技術の発達に伴い、このような低波数領域においても、気相クラスターイオンの良質な振動スペクトルが測定できるようになった。例えば、水、アルコール、ケトンなどのプロトン化2量体イオンでは、 H^+ イオンの振動バンドが $800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ の範囲において観測されている[1]。しかし、水クラスターイオンなどの少数の例を除いて、3量体以上のサイズについては、 H^+ の振動に関する分光学的データが極めて少ない。本研究では赤外自由電子レーザー (IR-FEL) を用いて、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=3, 4$) および $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n=4\text{--}6$) の赤外光解離スペクトルの測定を、 $900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ の範囲について行った。

【実験】

測定装置は、2段連結の飛行時間型 (TOF) 質量分析器、クラスター源、東京理科大学 IR-FEL からなる[2]。アンモニアまたはメタノールを数%含んだアルゴンガス (圧力 $1\text{--}3 \times 10^5\text{ Pa}$) をパルスバルブから真空中へ噴射し、直後に電子ビームを照射してクラスターイオンを生成した。TOF 質量分析器にてサイズ選別し、IR-FEL ($900\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$, $3\text{--}13\text{ mJ/pulse}$) を照射した。照射後の質量スペクトルを後段の TOF 質量分析器にて測定し、光解離生成物イオン [$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ または $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$] の収量および光子フラックスから光解離断面積 (相対値) を求めた。

【結果と考察】

1. $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ 図 1a は、 $1050\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ の範囲における $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$ の光解離作用スペクトルである。この波数範囲に3個のピーク (図中の A, B, C) が観測された。図 1b に、密度汎関数法 (DFT) を用いて得られた赤外吸収スペクトルを示す。この計算の際に仮定した幾何構造モデル (図 1a) は、これまでの様々な研究により支持されているものである[3–5]。実験と理論計算の結果を比較したところ、両者はよく一致しており、観測されたピーク A, B, C は、それぞれ NH_3 の対称変角 (ν_2) 振動モード、 NH_4^+ の変角 (ν_4) 振動モード、および NH_3 分子の非対称変角 (ν_4) 振動モードに帰属された。 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$ についても、これら3個の振動モードが観測された。

観測された3個のバンドのうち、 $\text{NH}_4^+(\nu_4)$ バンド (ピーク B) は、 NH_4^+ と NH_3 間の水素結合のために幅広い形状をしている (半値全幅約 40 cm^{-1})。また、このバンドの中心波数は、孤立イオンの ν_4 振動波数 (1447 cm^{-1}) に比べ、 36 cm^{-1} ほど高波数側にシフトしている。この ν_4 変角振動においては、 NH_4^+ の水素原子が $\text{NH}_4^+\text{--NH}_3$ 間の水素結合軸と垂直な方向に変位するため、 NH_3 の孤立電子対との静電的相互作用によって振動数が大きくなったと推測できる。他方、 NH_3 分子の水素原子は水素結合に関与しないので、

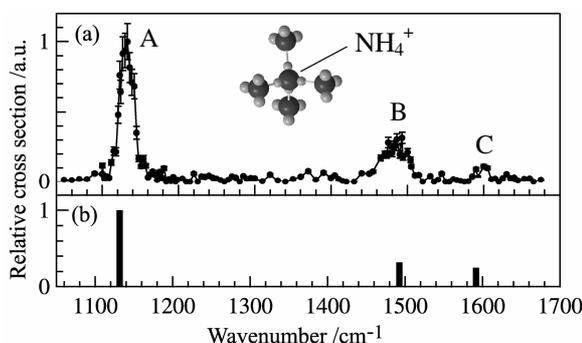


図 1 (a) $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$ の光解離作用スペクトルおよび構造モデル。(b) DFT 計算によって得られた赤外吸収スペクトル。

$\text{NH}_3(\nu_2)$ および $\text{NH}_3(\nu_4)$ バンド (ピーク A および C) は比較的狭い幅を持つ (20 cm^{-1} 程度)。

2. $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 図 2a に, $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ の光解離作用スペクトルを示す。900–1200 cm^{-1} の範囲に 2 個のピーク (図中の D, E) と, 1400–1800 cm^{-1} の範囲に幅広い構造が観測された (図中 F)。図 2b は, これまでに報告されている最安定構造 (図中の環状構造) [6]に基づいて DFT 計算を行い, 得られた吸収スペクトルである。この計算結果は観測されたピーク D, E, F を再現している。以前に 3000 cm^{-1} 以上の領域で行われた光解離分光により, $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ の内部温度が高い場合には, 図 2c に示す鎖状構造の異性体が共存または支配的に生成することが報告されている[6,7]。そこで, 鎖状構造についても吸収スペクトルの計算を行ったところ, 1980 cm^{-1} および 2270 cm^{-1} 付近に強い吸収が予測された (図 2c)。しかし, 実験ではこのような強い吸収は観測されていない。以上の結果から, 我々の実験条件では, 環状構造が支配的に生成したと結論した。

DFT 計算の結果をもとに観測されたピークの帰属を行ったところ, ピーク D と E は, 主に CO 伸縮および OH 変角振動に由来することが分かった。ピーク F は, 以下に述べるように, H^+ と, それに配位する 2 個の OH 基の集団振動に由来するものである。環状異性体では, 両側の酸素原子から H^+ までの距離がほぼ等しく, H^+ が 2 個の酸素に共有されていると考えることができる[6]。DFT 計算によって得られた 1588 cm^{-1} の比較的強い吸収は, 共有された H^+ を含む $\text{HO}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}$ 部分の OH 変角振動であり, 観測されたピーク F に対応している (図 2a, 2b)。これに対し, 鎖状異性体では H^+ が 1 個の酸素原子付近に局在しており, HOH^+ 部分の振動による吸収は, より高波数側 (1980, 2270 cm^{-1}) に予測される (図 2c)。

図 2d と 2e に示すように, $n = 4$ および $n = 6$ についても 1400–1800 cm^{-1} の領域に幅広いピークが観測された (図 2d, 2e)。DFT による解析を行った結果, $n = 5$ の場合と同様, H^+ が 2 個の酸素分子に共有されており, 観測された幅広いピークは, $\text{HO}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}$ 部分の OH 変角振動に帰属された。しかし, 環状構造の $n = 5$ とは対照的に, 図中に示した鎖状構造が支配的であるという結果が得られた。

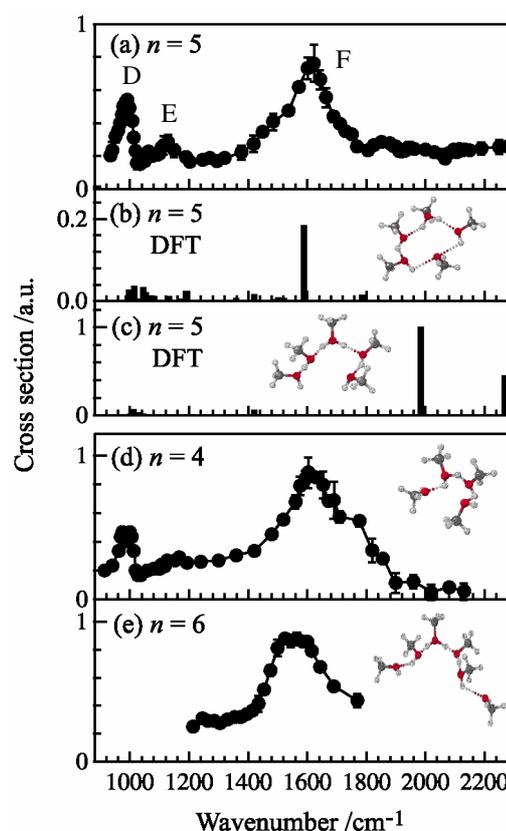


図 2 (a) $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ の光解離作用スペクトル。(b,c) DFT 計算によって得られた, 環状構造および鎖構造異性体の赤外吸収スペクトル。(d,e) $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ および $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_6$ の光解離作用スペクトル。

- [1] J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **316**, 249 (2007).
- [2] K. Tono, K. Bito, H. Kondoh, T. Ohta, K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **125**, 224305 (2006).
- [3] J. M. Price, M. W. Crofton, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **95**, 2182 (1991).
- [4] M. Ichihashi, J. Yamabe, K. Murai, S. Nonose, K. Hirao, T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **100**, 10050 (1996).
- [5] K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 184 (1984).
- [6] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, S. H. Lin, Y. T. Lee, H.-C. Chang, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2941 (1999).
- [7] A. Fujii, S. Enomoto, M. Miyazaki, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **109**, 138 (2005).