

近赤外共鳴ラマン分光法と量子化学計算による 液体アンモニア中の溶媒和電子の研究

(埼玉大院理工¹, 理研²) ○亀田 剛史¹, 田原 太平², 坂本 章¹

【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]。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→p 遷移)を示す。我々はこれまでに、液体アンモニア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帯にラマン励起波長を一致させて共鳴ラマンスペクトルを測定し、溶媒和しているアンモニア分子からのラマンバンドを観測した。そして、溶媒和電子のNH縮重変角振動領域のラマンバンドから、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、NH縮重変角振動の縮重が解けた可能性を示唆した。本研究では、量子化学計算(密度汎関数法計算)を用いて、アンモニアとアンモニア・クラスター(6量体と8量体)・アニオンの構造最適化と振動数計算を行い、実測との比較・検討を行った。

【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を、液体窒素バス式光学用クライオスタットを用いて-75°Cに冷却し、これにアンモニアガスを導入して、溶媒和電子を定常的に発生させた。発生した溶媒和電子の電子吸収スペクトルを、紫外・可視・近赤外分光光度計を用いて測定した。また、CWラマン分光用半導体レーザー(波長:785 nm)をラマン励起光源とした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。

【計算】溶媒和電子のモデルとして、クラスターの中心に水素原子をGhost Atom(原子核の質量や電荷はなく基底関数系の中心として意味をもつ)として置いたアンモニア・クラスター(6量体:対称性 C_6 , 8量体:対称性 D_4)のラジカルアニオンを考え、このようなモデルクラスターについて構造最適化と基準振動数計算をGaussian03プログラムを用いて、BLYP/6-31+G**レベルとB3LYP/6-311+G**レベルで行った。アンモニア・クラスター・アニオンの構造最適化における初期構造は、最近報告された文献[3]を参考にした。また、同様の計算レベルで中性アンモニア(単量体)の構造最適化と振動数計算を行った。

【結果と考察】 1. 実験 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1a, 1bに示す。液体アンモニアのスペクトル(図1b)に観測された 1638 cm^{-1} のラマンバンドはNH縮重変角振動に帰属される。溶媒和電子のスペクトル(図1a)に比較的大きな強度で観測されたラマンバンド(1629 cm^{-1})は、主に電子に溶媒和しているアンモニア分子からのNH縮重変角振動バンドと考えられるが、バルクの液体アンモニア(図1b)に比べて低波数シフトしている。溶媒和電子のスペクトル(図1a)には、 1629 cm^{-1} の他に 1525 cm^{-1} と 1478 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、 1525 cm^{-1} と 1478 cm^{-1} のラマンバンドがNH縮重変角振動に対応するモード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。

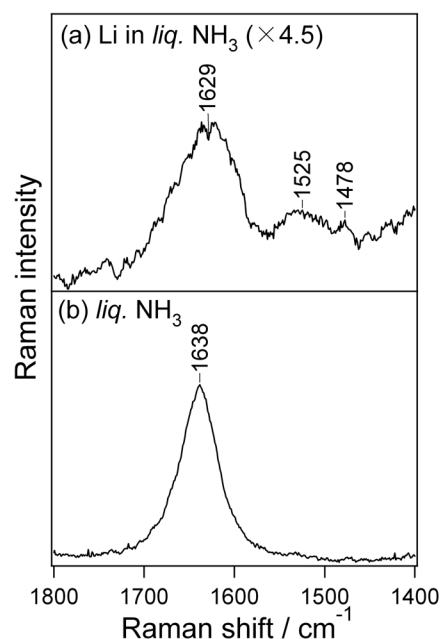


図1 (a)リチウムを用いて発生させた液体アンモニア中の溶媒和電子と(b)液体アンモニアのラマンスペクトル

2. 計算 中性アンモニア(単量体)及びアンモニア・クラスター(6量体と8量体)・アニオンの計算ラマンスペクトルをそれぞれ図 2a-2c に示す. アンモニア・クラスター・アニオンの計算ラマンスペクトル(図 2b, 2c)は, 中性アンモニアの計算スペクトル(図 2a)と比較して, スペクトルパターンが大きく異なっていた. アンモニア・クラスター・アニオンの計算ラマンスペクトル(図 2b, 2c)では, NH 縮重変角振動領域のラマン強度が中性アンモニアと比べて非常に大きくなっており, 最も大きな強度をもつバンド(6量体: 1641 cm^{-1} , 8量体: 1656 cm^{-1})は, 中性アンモニアのNH 縮重変角振動バンド(1636 cm^{-1})と比較して, 6量体では約 930 倍, 8量体では約 3600 倍になっていた. NH 伸縮振動領域でもアンモニア・クラスター・アニオンのラマン強度は, 中性アンモニアに比べて約 70~90 倍に増大したが, NH 縮重変角振動領域ほど大きな強度増大は見られなかった. 我々の実験では, 電子に溶媒和しているアンモニア分子からのラマンバンドをNH 縮重変角振動領域では観測できた(図 1)が, NH 伸縮振動領域では今のところ観測できていない. これまで, この

実験結果はNH 縮重変角振動モードの共鳴ラマン増強効果がNH 伸縮振動モードよりも大きいためと考えてきた. しかし, 今回の計算結果は, アンモニア分子が電子に溶媒和すると, 分極率近似のもとでNH 縮重変角振動領域のラマンバンド強度がNH 伸縮振動モードよりも増大する可能性を示しており, 上述の実験結果を考えるうえで, “分極率近似のもとでの強度増加の違い”と“共鳴ラマン効果による強度増加の違い”の両方を考慮する必要があることが分かった.

次に NH 縮重変角振動領域の振動数について考察する. アンモニア・クラスター・アニオンのNH 縮重変角振動領域(図 2b, 2c)には, 比較的大きな強度をもつラマンバンドがいくつか計算された(6量体: 1641 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 8量体: 1656 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1601 cm^{-1}). これらのバンドはいずれもNH 縮重変角振動に対応するモードであり, アンモニア・クラスター・アニオンでは, アンモニア分子の3つの水素が等価でなくなり, NH 縮重変角振動の縮重が解けたことを示す. この計算結果は, 実測スペクトル(図 1a)においてNH 縮重変角振動バンドの縮重が解けた可能性を指摘したと矛盾しない. ただし, アンモニア・クラスター・アニオンで最も大きな強度をもつバンドの振動数(6量体: 1641 cm^{-1} , 8量体: 1656 cm^{-1})は, 中性アンモニアのNH 縮重変角振動バンド(1636 cm^{-1})よりも高波数に計算されており, 溶媒和しているアンモニア分子の振動数がバルクの液体アンモニアに比べて少し低波数シフトするという実験結果(図 1)と今ところ一致しない. 今後, 液体アンモニアに対応する水素結合をした中性アンモニア・クラスターの構造最適化と振動数計算を行い, 溶媒和によるNH 縮重変角振動モードの波数シフトとその方向について検討する予定である.

【参考文献】

- [1] M. Mizuno and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8823 (2001).
- [2] M. J. Tauber and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10952 (2001).
- [3] I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3967 (2006).

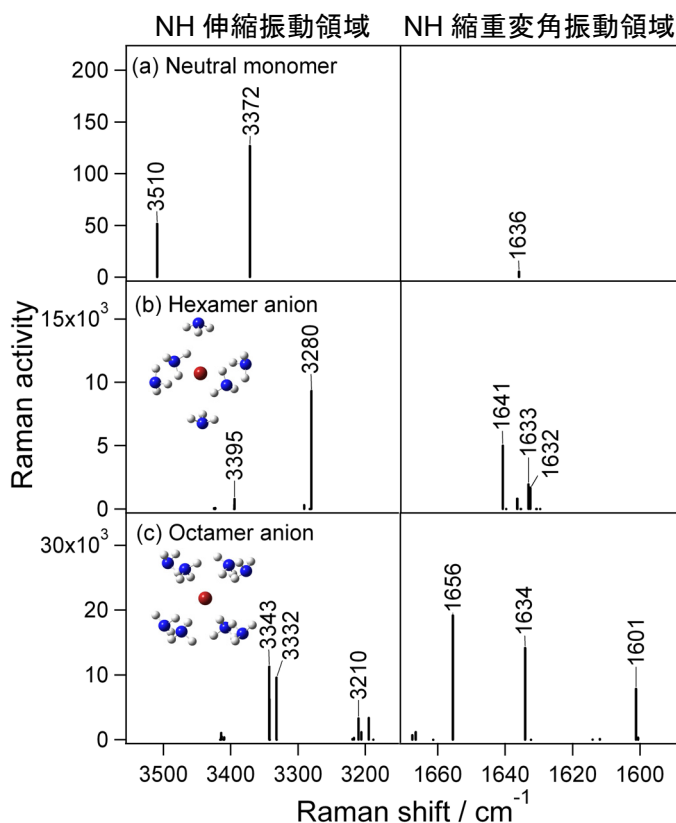


図 2 中性アンモニア(a)とアンモニア・クラスター・アニオン(b, c)の計算ラマンスペクトル(BLYP/6-31+G**レベル)