

## 4P009

### PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=4~10) クラスターの赤外分光 ～プロトン移動反応のサイズ依存性～

○川西絢子<sup>1</sup> I. B. Nielsen<sup>2</sup> 宮崎充彦<sup>1</sup> 石内 俊一<sup>1</sup> C. Jouvét<sup>2</sup> C. Dedonder<sup>2</sup> 藤井正明<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>東工大資源研 <sup>2</sup>パリ南大)

**[序]** PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターは最も単純な酸 - 塩基対のモデルと考えられ、また NH<sub>3</sub> の強い塩基性により比較的小さいサイズにおいても様々な反応が生じる。このためクラスター内反応に関して多くの研究が行われてきた。励起状態においては、フェノールの酸性度が増大することや光イオン化スペクトルに H<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターが検出されることから励起状態プロトン移動が生じると考えられてきた。しかし実際にはプロトンの代わりに中性水素原子が移動する励起状態水素移動が起きていることが確かめられ[1]、そのダイナミクスに注目が集まっている。

n<sub>3</sub> のサイズのクラスターについては赤外スペクトルの解析から基底状態においてフェノールの水酸基の周りに環状に NH<sub>3</sub> が配位する構造であることが決定されている[1]。一方、大きなクラスター、特に n<sub>6</sub> のサイズのクラスターについては S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 励起スペクトルに明瞭な構造が観測されないことから詳細な理解は得られていない。n=5 と 6 の間でイオン化ポテンシャルや励起状態の寿命が大きく変化することを根拠として n<sub>6</sub> のサイズのクラスターでは、基底状態でフェノールの水酸基が電離しプロトンがアンモニア側に移動した両性イオン状態であると考えられている[2]。しかしこれまで振動分光のような構造を直接反映する情報は得られておらず、基底状態でのプロトン移動反応を明確に証明するには至っていない。そこで本研究では、水素結合構造の直接的な情報を与える 3 ミクロン領域の赤外分光を用い PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (6<sub>n</sub>10) クラスターの構造についての知見を得、基底状態プロトン移動反応について研究することを目的とした。

**[実験]** 赤外 - 紫外二重共鳴法を用いて PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターの基底状態における赤外スペクトルの測定を行った。また比較のために紫外 - 赤外二重共鳴法によりイオン状態の赤外スペクトルも合わせて測定した。超音速分子線中に生成した PhOH-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> クラスターを 266 nm の紫外光によりブロードな電子遷移を用いて S<sub>1</sub> 状態へ励起した後、450 nm の可視光でイオン化し、そのイオン量を飛行時間型質量分析器でサイズ選別してモニターする。励起光とイオン化光の間には約 80 ns の遅延時間を置いた。これは長寿命の成分[2]だけを選択することで構造緩和の進行を待ち、イオン状態でのフラグメンテーションを抑える効果を狙ったものである。ここで励起光の照射前 50 ns ほどの遅延時間を持って赤外光を入射し、波長を掃引する。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴するとクラスターの解離が生じモニターしているイオン量が減少するため、クラスターの基底状態の赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる。本方法においては、励起スペクトルに構造が無い場合、サイズ選別やフラグメンテーションの寄与を取り除くことは完全には出来ないが、モニターしたサイズよりも小さなサイズの影響は排除できるので、より大きなクラスターについての情報を得るこ

とが出来る。

**【結果と考察】**図1に  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$  ( $4 \leq n \leq 10$ ) クラスターの基底状態の赤外スペクトルを示す。また、図1(b)には  $\text{H}-(\text{NH}_3)_5$  クラスターをモニターすることで厳密にサイズ選別した  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$  クラスターのスペクトル[1]を比較のために示した。スペクトルには  $3050 \text{ cm}^{-1}$  付近に1つ、 $3200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  の間に4つのバンドが全てのサイズに共通して観測された。前者は芳香環の CH 伸縮振動、後者のうち  $3400 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは水素結合していない free NH 伸縮振動、それ以外は水素結合した NH 伸縮振動に帰属されている[1]。フェノールの OH 伸縮振動は、大きくレッドシフトしブロードになっているため観測できていないと考えられる。またそれぞれのバンドの位置や強度は、図1(b)に示した  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$  クラスターのサイズ選別した赤外スペクトルとほぼ一致しており、今回観測した全てのサイズにおいて大きなスペクトルの変化はないことがわかった。このことはこれらのサイズにおいてアンモニアの水素結合構造に大きな変化がないことを意味している。もしこれまで予想されてきたように  $n \geq 6$  のサイズにおいて基底状態プロトン移動反応が起きているとすると、電荷の分離が生じること、極めて安定な  $\text{NH}_4^+$  のコアの生成が期待されることから、その水素結合構造には大きな変化が現れると考えられる。観測された赤外スペクトルにはそのような大きな変化は観測されていないことから、 $n=6$  を境としてプロトン移動による両性イオン型の構造へ急激に変化すると結論することは出来ないと考えられる。しかし一方で、サイズが大きくなるにつれて、 $3200 \text{ cm}^{-1}$  付近を中心としたブロードなバックグラウンドの急激な増大が観測された。これは、 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$  クラスターの赤外分光において観測されている強く水素結合した  $\text{NH}_4^+$  コアの NH 伸縮振動[3]と類似しているため、水素結合構造の変化と何らかの関係があると予想される。

発表では、イオン状態のスペクトルなどとも比較することで、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$  クラスターの構造について議論する。

[1]S. Ishiuchi, K. Daigoku, M. Saeki, M. Sakai, K. Hashimoto and M. Fujii, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 7083[2]A. Carrera, I. b. Nielsen, P. Çarçabal, C. Dedonder, M. Broquier, C. Jovet, W. Domcke and A. L. Sobolewski, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 024302

[3] J. M. Price, M. W. Crofton and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 2182

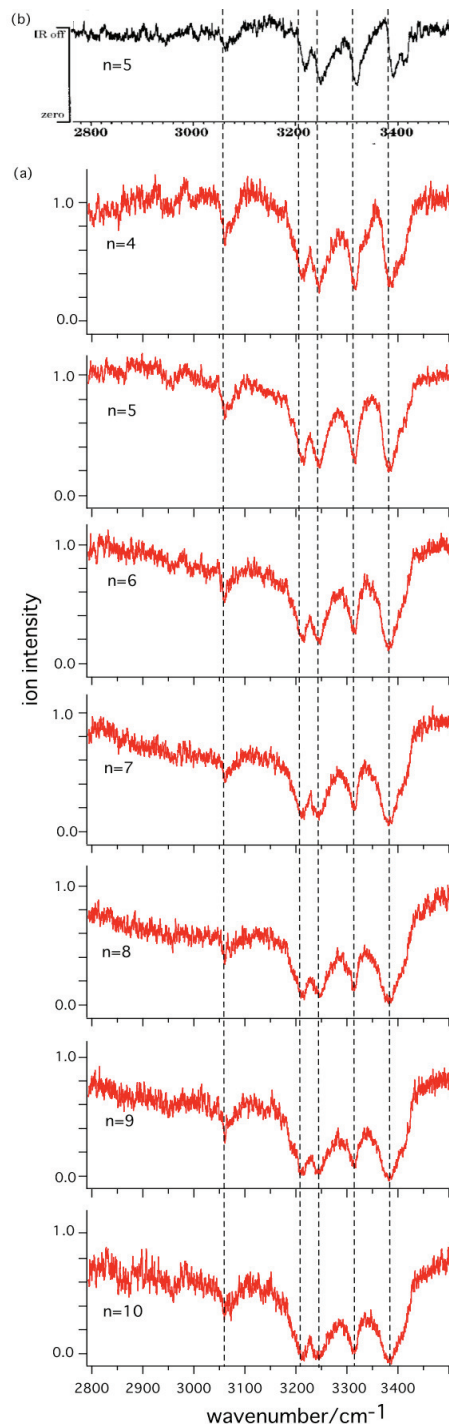


図1 (a) : 基底状態の  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$  の赤外スペクトル  
(b) : 基底状態の  $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$  クラスターの赤外スペクトル ( $\text{H}(\text{NH}_3)_5$  クラスターをモニター) [1]