

1A15

Phenol-(NH₃)_n クラスターの中赤外分光～プロトン移動反応のサイズ依存性～

○川西絢子¹、I. Alata²、I. B. Nielsen²、宮崎充彦¹、石内俊一¹、C. Dedonder²、C. Jouvet²、藤井正明¹

(¹東工大資源研 ²パリ南大)

[序] フェノール(PhOH)-(NH₃)_nクラスターは最も単純な酸-塩基対のモデルと考えられており、酸性のOH基からアンモニアへのクラスター内プロトン移動反応に興味を持たれ多くの研究が行われてきた。カチオン状態では、 $n \geq 1$ でプロトン移動反応が生じることが電子スペクトルによって証明されている[1]。励起状態においても、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⁺(NH₃)_n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が、実際にはプロトンではなく中性水素原子が移動する励起状態水素移動が生じていることが確かめられた[2]。中性基底状態については、赤外スペクトルによるクラスター構造の研究から、 $n \leq 5$ のクラスターではプロトン移動反応は生じていないとされている[2]。 $n \geq 6$ のクラスターについては、S₁←S₀ 励起スペクトルに明瞭な構造が観測されなくなることから詳細な理解は得られていないが、イオン化ポテンシャルや励起状態の寿命が $n=5$ と 6 の間で大きく変化することなどから基底状態プロトン移動反応が生じているのではないかと予想されている[3]。しかし、 $n \geq 6$ のクラスターについては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、水素結合構造の変化に敏感な 3 μm 領域に加え、骨格構造の変化を反映すると期待される 1000~2000 cm⁻¹ の中赤外領域の赤外分光を行い、PhOH-(NH₃)_n ($0 \leq n \leq 11$) クラスターの構造についての知見から、基底状態プロトン移動反応の有無について明らかに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-(NH₃)_n 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。超音速分子線中に生成したPhOH-(NH₃)_n クラスターを紫外光 ($n=0-4$ についてはそれぞれの共鳴波長、 $n=5$ は 282.5 nm、 $n \geq 6$ は 287.5 nm) によりS₁状態へ励起した後、約 50 ns の遅延時間を置いてイオン化光 ($n=0$ は 275 nm、 $n=1$ は 280 nm、 $n=2$ は 315 nm、 $n=3-5$ は 355 nm、 $n \geq 6$ は 470 nm) を照射してイオン化し、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。 $0 \leq n \leq 5$ のクラスターについては励起状態水素原子移動反応の生成物であるH(NH₃)_nクラスターの、 $6 \leq n \leq 11$ のクラスターについてはPhOH-(NH₃)_n クラスターのイオン量をモニターした。ここで励起光の 50 ns 前に赤外光を入射し、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、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。 $0 \leq n \leq 5$ のクラスターは各クラスターの共鳴遷移を利用するため完全なサイズ選別が可能だが、 $6 \leq n \leq 11$ のクラスターについては、励起スペクトルに構造が無いサイズ選別が出来ず、フラグメンテーションの寄与を完全には取り除くことが出来ない。従ってモニターしたサイズと共に、より大きなクラスターの振動遷移が同時に測定されていることに注意する必要がある。3 μm 領域の赤外光は、YAGレーザの 2 倍波と色素レーザとの差周波発生によって得た。また中赤外光は、YAGレーザの半波 2128 nmと前述の 3 μm 領域の赤外光との差周波によって発生させた。

[結果と考察] 図 1 (a)に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$

($0 \leq n \leq 11$)クラスターの中赤外領域の赤外スペクトルを示す。 $0 \leq n \leq 5$ では、観測されたバンドはいずれもシャープであり、フェノールモノマーや量子化学計算との比較から図 1 に示した振動に帰属できる。一方、 $n \geq 6$ のスペクトルではバンドのブロードニングが見られる。これはフラグメンテーションの影響ではないかと考えられる。しかし、そのバンドパターンは $n \leq 5$ と大きくは変化しておらず、中性 $(\text{NH}_3)_n$ クラスターと類似したスペクトルとなっている。OH基からアンモニアへのプロトン移動反応が生じた場合、クラスターは $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ と PhO^- が結合したものと見なせるので、この2種の化学種の赤外スペクトルの和に類似したスペクトルを示すことが期待される。そこで比較のために図 1 (b)に $\text{H}^+(\text{NH}_3)_6$ クラスターの赤外スペクトル[4]を示した。しかし今回得られた赤外スペクトルは $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルに見られる特徴的なバンドを示しているとは言えず、従来の結論とは異なりプロトン移動は生じていないように見える。

しかし得られたスペクトルを詳細に見ると、フェノールのCOH変角振動に由来する 1400 cm^{-1} 付近の吸収が、 $n=8$ を境として消滅していること、また $n=8$ を境として 1150 cm^{-1} 、 970 cm^{-1} にシャープなバンドが新たに現れていることから、何らかの変化が生じていることも分かる。現在これらの変化がプロトン移動反応によるものかど

うかの検証を量子力学計算の結果との比較から進めている。講演ではそれらの結果を含めてプロトン移動反応のサイズ依存性について述べる予定である。

[1] N. Mikami, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 431 (1993)

[2] S. Ishiuchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7083 (2002)

[3] A. Carrera, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 024302 (2009)

[4] K. Tono, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 224305 (2006)

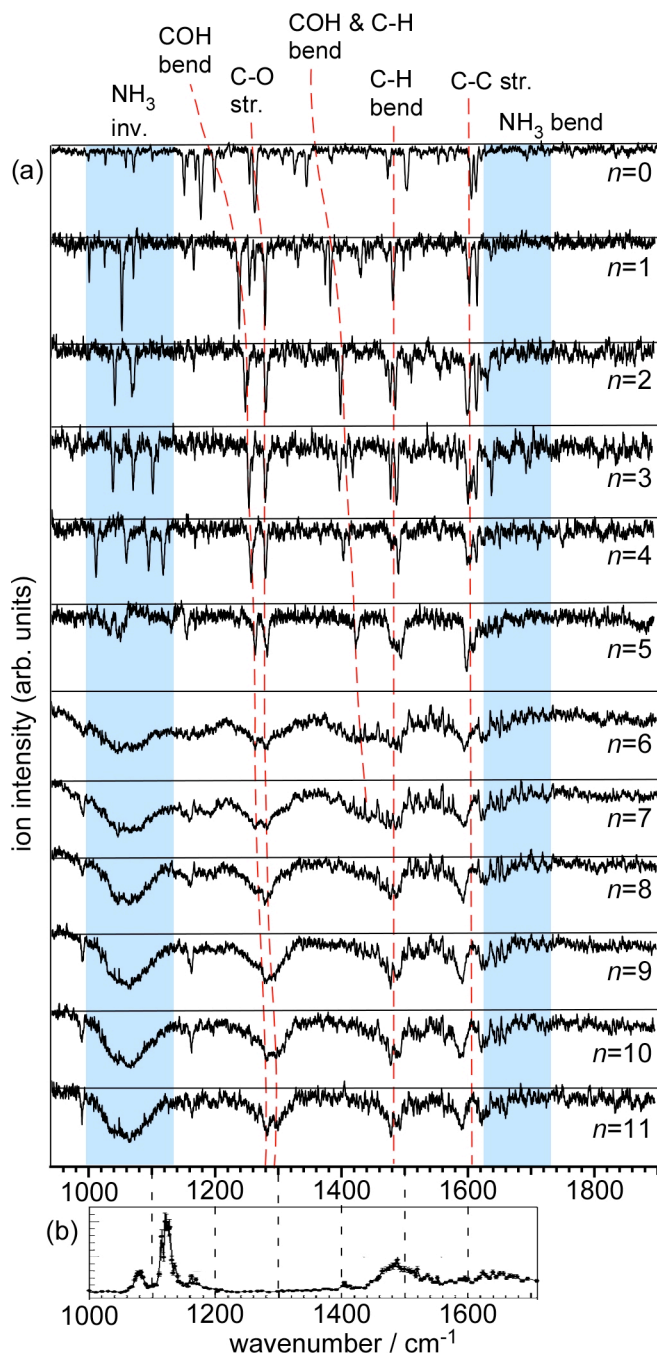


図 1 (a) $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ ($0 \leq n \leq 11$)クラスターの中赤外スペクトル、(b) $\text{H}^+(\text{NH}_3)_6$ クラスターの中赤外スペクトル[4]。