

大サイズ中性およびプロトン付加アンモニア
クラスター ($n = 8 - 100$) の赤外分光

(東北大院・理) ○堅田 真守, 宍戸 龍之介, 藤井 朱鳥

Infrared spectroscopy of large protonated and neutral ammonia clusters

$H^+(NH_3)_n$ and $(NH_3)_n$ ($n = 8 - 100$)

(Tohoku Univ.) ○Marusu Katada, Ryunosuke Shishido, Asuka Fujii

【序】アンモニアは代表的な水素結合性分子のひとつであり、そのクラスター構造に関しては、窒素原子の関与する水素結合ネットワークのプロトタイプとして強い関心が寄せられてきた。中性及びプロトン付加アンモニアクラスター、 $(NH_3)_n$ 及び $H^+(NH_3)_n$ 、については、これまでに $n = 1 \sim 10^5$ までの非常に幅広いサイズ領域で赤外分光の報告例があるが、¹⁻⁵⁾ 一桁台のサイズを除けばいずれも平均サイズ $\langle n \rangle$ の制御がなされているだけであり、気相単分子からナノ微粒子に至る水素結合構造の発展過程とそのサイズ依存性は必ずしも明確ではない。^{3,4)}

そこで本研究では、当研究室で大サイズ水クラスターのために開発した手法を応用することで、^{6,7)} $(NH_3)_n$ ($n = \sim 10 - \sim 80$) 及び $H^+(NH_3)_n$ ($n = 8 - 100$) をサイズ選別して赤外スペクトルの測定を行った。両者のスペクトルの比較から余剰プロトンがクラスターの水素結合構造に与える影響について考察し、またスペクトルのサイズ依存性からアンモニアの水素結合ネットワークの発展過程を議論する。

【実験】中性 $(NH_3)_n$ は、アンモニアのブロードな S_1-S_0 電子遷移による 2 光子イオン化と質量分析法を組み合わせた赤外-紫外 2 重共鳴分光法⁶⁾により赤外スペクトルを測定した。プロトン付加 $H^+(NH_3)_n$ では超音速ジェット法と電子イオン化の組み合わせによって生成させ、重連型四重極質量分析器を用いた赤外光解離分光法により測定を行った。⁷⁾

【結果と考察】今回測定した $(NH_3)_n$ ($n = \sim 10 - \sim 80$) 及び $H^+(NH_3)_n$ ($n = 10 - 100$) の NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを図 1 に示す。 $(NH_3)_n$ にはイオン化検出時の解離に起因する $0 \leq \Delta n \leq \sim 10$ 程度のサイズ不確定性があるが、 $H^+(NH_3)_n$ は厳密にサイズ選択されている。全てのサイズにおいて、 3200cm^{-1} 付近に ν_1 (対称伸縮) バンド、 3400cm^{-1} 付近に ν_3 (非対称伸縮) バンドが観測される。また $3200 - 3300\text{cm}^{-1}$ 付近には ν_4 (NH 変角振動) モードの 2 倍音が予想され、 ν_1 バンドにその寄与が重なっているとされている。³⁾

アンモニアの結晶構造では 3 つの分子が環状構造を構成する (図 2)。この構造による振動遷移双

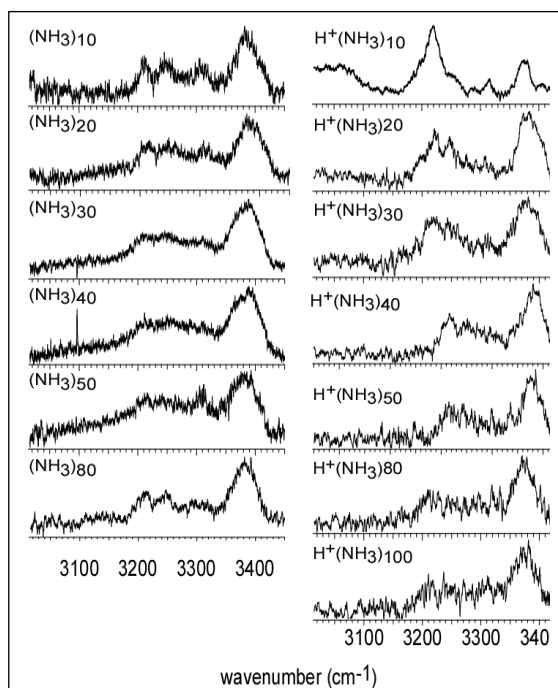
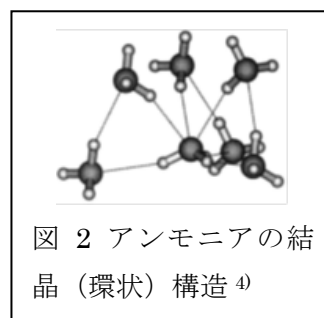


図 1 中性クラスター $(NH_3)_n$ とプロトン付加クラスター $H^+(NH_3)_n$ の赤外スペクトル

極子モーメントの打ち消しあいの結果、 ν_1 （及びその強度を借りる ν_4 倍音）が弱まり、 ν_3 バンドの相対強度が強くなる。⁴⁾したがって非環状構造では ν_1 バンドが相対的に強く、環構造の形成につれて ν_3 バンドの強度が強まることが予想される。観測された $(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルでは、最小サイズの $n=10$ で既に ν_3 バンドが強く、小サイズから環構造が優勢である事を示している。一方、 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルでは、 $n=10$ と20の間で ν_1 ($2\nu_4$)と ν_3 バンドの強度に逆転が起きている。これは、 $n=10$ までは NH_4^+ を核として4本の1次元水素結合鎖が放射状に広がるが、 $n=20$ までに鎖同士を繋ぐサイトが現れ、環構造の形成が始まる事を表している。また両クラスターのスペクトルは $n \geq 30 \sim 40$ でほぼ等しくなり、クラスター全体のネットワーク構造では余剰プロトンの影響をほぼ無視できるようになっていくことが分かる。



ν_3 バンドと他の振動バンドの相対強度比はアンモニアクラスターにおける結晶（類似）構造形成の指標となる。^{3,4)} 図 3 に今回 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ で観測したバンド強度比(ν_3 /全バンド)のサイズ依存性と Vilesov らによる He droplet 中の $(\text{NH}_3)_{<n>}$ （平均サイズを制御）の測定結果⁴⁾との比較を示す。両者は $n=40$ 以降で良く一致していることがわかる。また同様に Vilesov らによる $(\text{NH}_3)_{<40>}$ と今回測定した $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{40}$ の赤外スペクトルはほぼ同一となった（図 4）。He droplet 中のクラスターは 0.38 K の極低温にあり、比較的高温 ($T \sim 200$ K)に生成するとされてきたプロトン付加ク

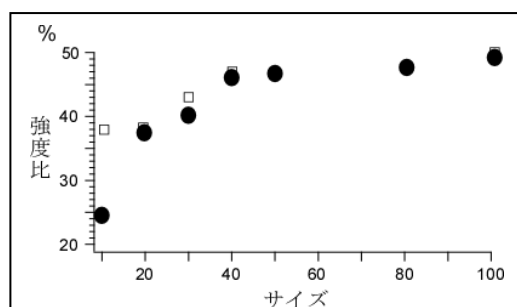


図 3 Vilesov らによる ν_3 強度比(□)⁴⁾とプロトン付加クラスター ν_3 の強度比(●)の比較

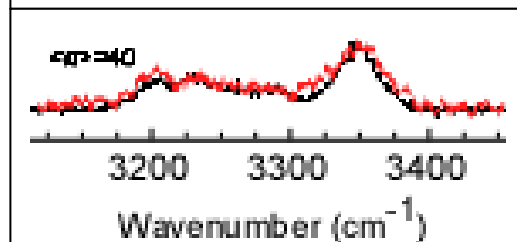


図 4 Vilesov らによる $(\text{NH}_3)_{<40>}$ のスペクトル⁴⁾ (黒)と $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{40}$ のスペクトル (赤) の比較

ラクターがほぼ同一のスペクトルを与えることは非常に興味深い。これは、水素結合構造（スペクトル）の振動温度依存性が弱い、あるいは弱い水素結合によりクラスターの蒸発冷却が効率的に進み、冷えたクラスターが生成しているためと考えられる。

最近、宮崎らによりフェノール— $(\text{NH}_3)_n$ クラスター($n \leq 11$)の電子基底状態におけるクラスター内プロトン移動が赤外分光により報告されている。⁸⁾ 本研究では、更に大きな $n=10-50$ のサイズ範囲におけるフェノール— $(\text{NH}_3)_n$ クラスターの赤外スペクトルを観測した。上に示した $(\text{NH}_3)_n$ 及び $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のスペクトルと比較した結果についても議論を行う予定である。

【参考文献】

- (1) J. M. Price *et al.*, *J. Phys. Chem.* 95, 2182 (1991). (2) M. Jetzki *et al.*, *J. Chem. Phys.* 120, 11775 (2004).
- (3) C. Steinbach *et al.*, *J. Chem. Phys.* 125, 133403 (2006). (4) M. N. Slipchenko *et al.*, *J. Chem. Phys.* 128, 134509 (2008).
- (5) Y. Matsumoto, K. Honma, *Chem. Phys. Lett.* 490, 9 (2010). (6) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 113, 12134 (2009).
- (7) K. Mizuse *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 10119 (2010). (8) M. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 117, 1522 (2013).