

プロトン付加 2 分子クラスターにおける

余剰プロトン振動のフェルミ共鳴に関する赤外分光研究

(東北大院・理¹, 原子輿分子科学研究所²)○宍戸 龍之介¹, KUO Jer-Lai², 藤井 朱鳥¹**Infrared spectroscopic study on Fermi resonance of the excess proton vibration in binary clusters**(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan²)○Ryunosuke Shishido¹, Jer-Lai Kuo², Asuka Fujii¹

【序】これまでのプロトン付加 2 成分クラスターに関する赤外分光研究において、余剰プロトンの振動数 (O-H⁺伸縮振動数) はプロトンを挟む 2 成分間のプロトン親和力の差 (ΔPA) の大きさによって変化し、余剰プロトンの位置とその非局在化の程度も ΔPA によって決まると報告されている⁽¹⁾。しかしながら、2 分子間における余剰プロトンの振動は実際には単純な 1 次元の運動ではないので、余剰プロトンの振動を精確に理解するためには X-H⁺伸縮振動だけではなく変角振動等とのカップリングを含めた多次元の振動解析が必要になる。また、これまでの研究は主に O-H⁺の振動に注目しており、プロトンを保持する原子が O から N に変わった時、N-H⁺伸縮振動が ΔPA に依ってどのように振動数が変化するかまだほとんど知られていない。

そこで今回、我々はプロトン付加トリメチルアミン(TMA)-X クラスター : (CH₃)₃N-H⁺-X (X = Ar, N₂, CO, C₂H₂, H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COCH₃, C₂H₅OC₂H₅, NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₃N) を対象として赤外解離分光を行い、プロトン受容体 (X 側) のプロトン親和力変化に伴う余剰プロトン振動数 (N-H⁺伸縮振動数) の変化を観測した。また、 ΔPA を変化させるためにアミン側 (プロトン供与体) の分子を変えた、プロトン付加アミン・水クラスター : Amine-H⁺-H₂O (Amine = NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N) や、クラスターサイズを変化させたプロトン付加トリメチルアミン・水クラスター : (CH₃)₃N-H⁺-(H₂O)_n n = 1-3 の余剰プロトン振動数の変化を確認するためにこれらのクラスターの赤外解離分光を行った。さらに量子化学計算による結果との比較を行い、分子間構造と振動数解析を行った。

【実験】試料を含むアルゴンキャリアガス (~10 atm) の超音速ジェット噴流に対するパルス放電 (電圧 : ~500 V) でプロトン付加 2 成分クラスターを生成させた。クラスターのサイズ選択は重連型四重極質量分析器を用い、初段目の質量分析器で対象のクラスターのみを質量選択し、続く八重極イオンガイド中で赤外光 (2400-3800 cm⁻¹) を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に観測した (CH₃)₃N-H⁺-X の赤外スペクトルと B3LYP/6-31+G(d) レベルにおける最適化構造および調和振動子近似による赤外シミュレーションを示す。クラスター中の 2 成分間の ΔPA の変化によって、オレンジ色で色付けした余剰プロトンバンドの振動数 (N-H⁺伸縮振動数) が徐々に低波数シフトすることが分かる。また、3000 cm⁻¹ 付近の領域では N-H⁺伸縮振動のバンドが 2 本に分裂

している。この2本のバンドの帰属は調和振動子近似による量子化学計算では難しく、非調和性の寄与によるフェルミ共鳴に起因すると考えられる。これらのフェルミ共鳴はプロトン受容体のプロトン親和力が 165~200 kcal/mol の範囲 ($\Delta PA = 26\sim 62$ kcal/mol) でのみ観測されているが、この範囲、すなわち余剰プロトン振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) が 3000 cm^{-1} 付近の領域にある場合には必ずフェルミ共鳴が起きることが注目される。そこでこの領域において $N-H^+$ 伸縮振動とカップリングしている振動モードを明らかにするために TMA の重水素置換体を用いた赤外スペクトルをさらに測定した。 3000 cm^{-1} 付近でのカップリングパートナーの候補としては、CH 伸縮振動が一般的に考えられるが、 $N-H^+$ 変角振動の2倍音もその候補として挙げられる。TMA- H^+ - H_2O と TMA_{d9} - H^+ - H_2O のスペクトルの比較により、 $N-H^+$ 伸縮振動は TMA の CH 伸縮振動とではなく、 $N-H^+$ 変角振動の2倍音とフェルミ共鳴を起こしていることが分かった。さらにこれらの振動モード間の結合の詳細な解析のために非調和3次元ポテンシャルと波動関数の計算を行い、 $N-H^+$ 伸縮振動が $N-H^+$ 変角振動の2倍音と相互作用してバンドの分裂を生じることを確認した。分子種を変えたプロトン付加アミン・水クラスターや、プロトン付加トリメチルアミン・水クラスターの水分子数を増やしてプロトン受容体のプロトン親和力を変化させた場合でもフェルミ共鳴の変化の様子が同様に観測された。これらの結果より、 NH^+ -X 系における余剰プロトンの振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) に関するフェルミ共鳴は、 3000 cm^{-1} 付近で普遍的に生じる現象であり、余剰プロトンの振動に関する解析を行うには $X-H^+$ 伸縮振動に変角振動を加えた多次元の振動モード解析を行う必要があるということ結論した。講演では、分子種やクラスターサイズの変化によるプロトン振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) 変化の詳細に加えて、アルゴン付加による赤外スペクトル変化についても議論を行う。

【参考文献】

(1) J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **316**, 249 (2007).

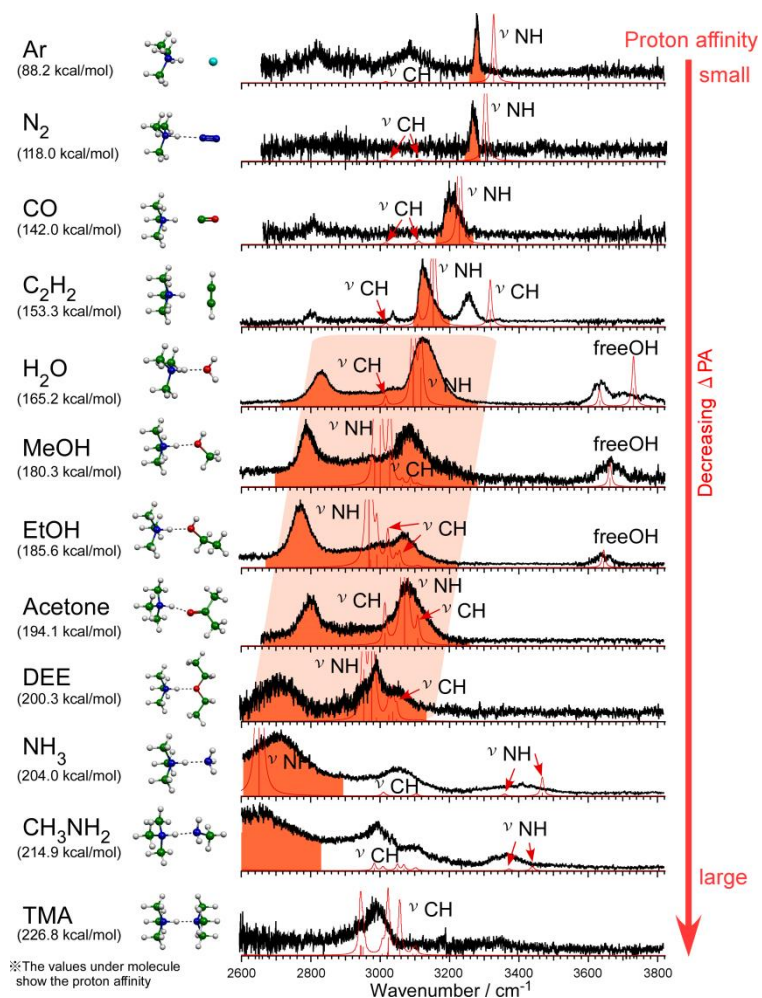


図1 $(CH_3)_3N-H^+-X$ クラスターの実測赤外スペクトルとその最適化構造および赤外シミュレーション。 $N-H^+$ 伸縮振動バンドをオレンジ色で色付けた。分子名の下に記載してある数字は各分子のプロトン親和力の値。