

1-ナフトール・アンモニア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—

(東工大・資源研) ○芳川俊平、清水俊彦、真仁田峻、宮崎充彦、藤井正明

Mid-IR spectroscopy of 1-naphthol–ammonia clusters

—the size dependence of the proton transfer reaction—

(Tokyo Institute of Technology) ○Shunpei Yoshikawa, Toshihiko Shimizu, Shun Manita, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】

1-ナフトール・アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$) (図1) は励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応を起こす系のベンチマークであり、これまで多くの研究者によって研究されている。特に ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズは最も興味を集めており、これまで蛍光スペクトル^[1]、励起寿命^[2,3]、質量スペクトル^[4]により解明が試みられてきた。しかしこれらの測定方法は反応生成物の構造を直接検出している訳ではないため、反応に必要なアンモニア分子数 n が $n=3-5$ とグループ

ごとに大きく見解が異なり、未だ確定していない。そこで我々は水素結合構造の変化に敏感であり、プロトン移動に伴うクラスターの構造変化が顕著に現れる $3\ \mu\text{m}$ 帯の赤外スペクトルを S_1 状態に対して適用した。しかし図2の青色部分のバンドで示したように、強い水素結合に伴うブロードニングが激しく、プロトン移動に対する明確な結論は得られなかった。そこで我々は中赤外領域 ($5-10\ \mu\text{m}$ 帯) に着目した。この領域には C=C や C-O 伸縮振動、C-H 変角振動といった1-ナフトールの骨格振動に対応するバンドが現れる。例えば C-O 伸縮振動は、プロトン移動による共鳴構造の変化に由来する二重結合性の増加とそれに伴う大きなブルーシフトが予想される。さらに、これらの振動は凝縮相での研究でも利用されるように、 $3\ \mu\text{m}$ 帯ほどブロードニングせず、プロトン移動に伴う構造変化をより明確に捉えることができると期待される。そこで本研究では、 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ の中赤外領域での振動スペクトルを測定し、ESPT 反応のサイズ依存性に対する新たな知見を得ることを試みた。

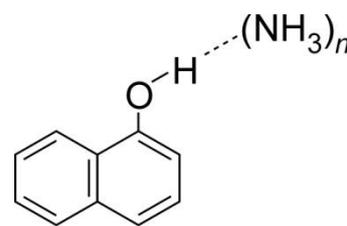


図1 1-ナフトール・アンモニアクラスターの構造

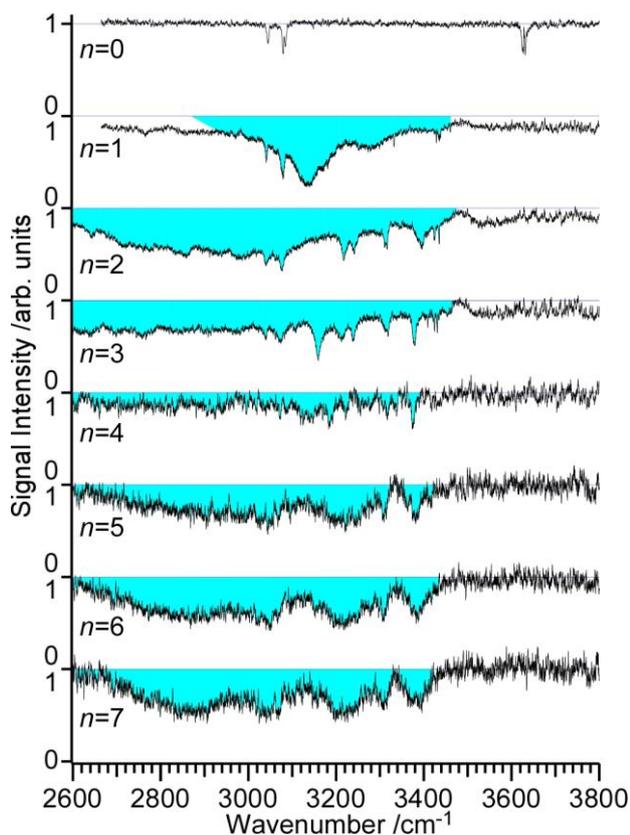


図2 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$, $n=0-7$ の $3\ \mu\text{m}$ 帯における S_1 励起状態の振動スペクトル

【実験】

超音速ジェット中に生成した $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスタに紫外レーザーを2本照射し、 S_1 状態を經由して2段階でイオン化しそのイオン強度をモニターしておく。赤外光を S_1 状態に励起してからイオン化するまでの間に照射すると、赤外光が振動準位に共鳴した際に振動励起によりモニターしているイオン強度が減少するため、イオン量の減少として S_1 状態の振動スペクトルが得られる。波長可変赤外光は、YAG レーザーの2倍波と色素レーザーの差周波発生で得られる $3\ \mu\text{m}$ 帯の波長可変赤外光と、YAG レーザーの基本波の縮退パラメトリック発振によって得られた $2\ \mu\text{m}$ 光との ZnGeP_2 結晶中での差周波発生によって発振させた。^[5,6]

【結果】

図3に $n=0-7$ の中赤外領域における S_1 状態の IR スペクトルを示す。この領域には、 $1700\ \text{cm}^{-1}$ 付近に N-H 変角振動、 $1400-1600\ \text{cm}^{-1}$ 付近に C=C 伸縮振動、 $1200-1400\ \text{cm}^{-1}$ 付近に O-H 変角振動および C-O 伸縮振動、そして $1100\ \text{cm}^{-1}$ 付近に NH_3 傘型反転運動などが現れている。いずれもシャープな吸収を示し、クラスターサイズに依存した明瞭な変化が見られている。特に顕著に変化している例として図3中の赤色で示した C-O 伸縮振動に注目する。 $n=4$ までは強度の強いバンドが $1300\ \text{cm}^{-1}$ 付近に1本現れ、サイズの増加に伴って徐々にブルーシフトしている。このシフトは C-O 結合の二重結合性の増大を良く反映しており、特に $n=4$ では、これが最も目立つピークとなっている。それに対し、 $n=5$ 以降では $1300\ \text{cm}^{-1}$ 付近に複数の強いバンドが現れ、スペクトルの出現パターンが大きく変わっている。このような顕著なバンド分布の変化は ESPT 反応に伴う構造変化に由来することが期待でき、現在、量子化学計算による理論スペクトルとの比較からバンドの帰属を試みている。

講演では基底状態での中赤外領域における IR スペクトルとの比較や、理論スペクトルとの比較によるバンドの帰属から、プロトン移動反応のクラスターサイズ依存性について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] S.K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [3] D. C. Lührs et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4335 (2000)
- [4] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001)
- [5] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **31**, 3149 (2006)
- [6] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008)

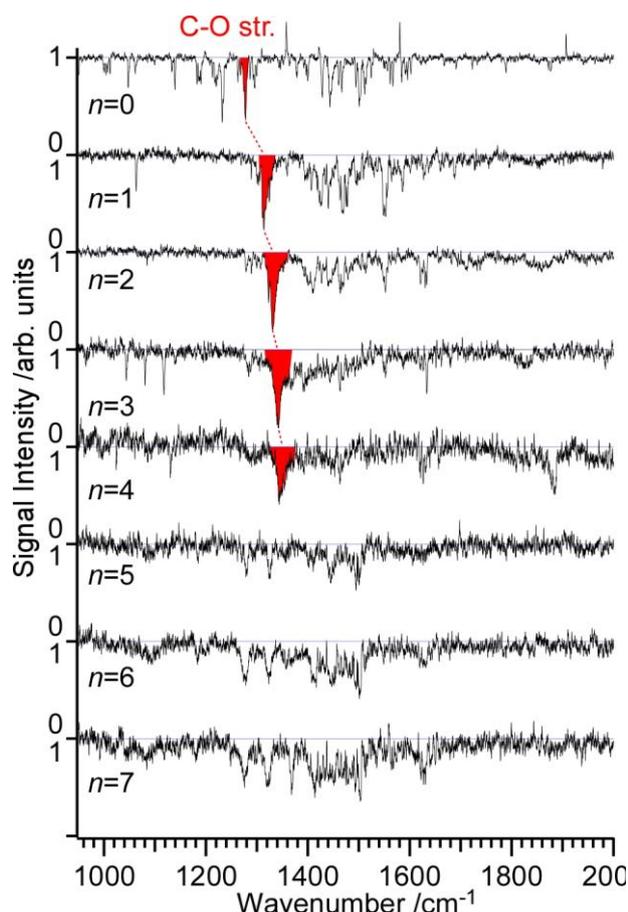


図3 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$, $n=0-7$ の中赤外領域における S_1 励起状態の振動スペクトル