

1P004

プロトン付加 2 成分クラスターにおける
余剰プロトン振動の非調和共鳴に対するアルゴン tagging の効果

(東北大院・理¹, 台湾大・物理², 原子輿分子科学研究所³)
○宍戸 龍之介¹, Li Ying-Cheng^{2,3}, 藤井 朱鳥¹, Kuo Jer-Lai³

The effect of Ar-tagging for the anharmonic coupling of
the excess proton vibration in protonated binary clusters

(Tohoku University¹, National Taiwan University², Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan³)

○Ryunosuke Shishido¹, Ying-Cheng Li^{2,3}, Asuka Fujii¹, Jer-Lai Kuo³

【序】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より、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) の大きさによって大きく変化し、余剰プロトンの位置とその非局在化の程度も ΔPA によって決まることが知られている⁽¹⁾。我々は 2013 年の本討論会において、これまで注目されていなかった N-H⁺を含む様々なプロトン付加 2 成分クラスターを対象とした報告を行った。赤外分光により、 ΔPA と余剰プロトン振動数 (N-H⁺伸縮振動数) 低下との相関を確認すると共に、非調和振動解析の結果、余剰プロトン振動 (プロトン移動) は実際には単純な 1 次元の運動ではなく、広い ΔPA 領域で変角振動とのカップリングを起こして多次元の運動となっていることを明らかにした⁽²⁾。また、図 1 に示す様に (CH₃)₃N-H⁺-H₂O と (CH₃)₃N-H⁺-H₂O-Ar の赤外スペクトル (黒線) において非調和共鳴による 2800 cm⁻¹ と 3100 cm⁻¹ 付近の 2 本のバンド強度がアルゴンを tagging することで逆転することが分かった。しかしながら当時はこの現象に関する詳細な解析ができていなかった。そこで今回はこの現象を説明するためにさらに詳細な解析を実験と理論計算の両面で行った。また様々な分子種に対してもアルゴンを tagging して赤外スペクトルを測定し、対象としたプロトン付加 2 成分クラスターにおける非調和共鳴に対するアルゴン tagging の効果に関する解析を行った。

【実験】試料 ((CH₃)₃N など) を含むアルゴンキャリアガス (~9 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 2 に (CH₃)₃N-H⁺-X の実測赤外スペクトルとそれらの分子構造を示す。クラスター中の 2 成分間の ΔPA の減少 (X 分子のプロトン親和力増大) に伴って、余剰プロトンの振動数 (N-H⁺伸縮振動数; ν_{N-H}) が徐々に低波数シフトしていることが分かる。また、X = H₂O ~ (H₂O)₂ においては 2800 ~ 3100 cm⁻¹ 付近の領域に 2 本のバンドが観測されている。これらのバンドは非調和振動解析と重水素置換体を用いた実験による解析の結果、N-H⁺変角振動の 2 倍音と N-H⁺伸縮振動との非調和共鳴に起因することが分かった⁽²⁾。そしてこれらの非調和共鳴はプロトン受容体のプロトン親和力が 691 ~ 810 kJ/mol の範囲 ($\Delta PA = 139 \sim 258$ kJ/mol) でのみ観測されているが、この範囲内、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。アミン側の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PAを変化させた場合でもフェルミ共鳴とその変化の様子が同様に観測された。

図1に $\text{TMA-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ と $\text{TMA-H}^+\text{-H}_2\text{O-Ar}$ に対するMP2/aug-cc-pVDZレベルでの量子化学計算の結果(赤線)を示す。計算では N-H^+ 伸縮振動と2つの N-H^+ 変角振動による3次元ポテンシャル中の運動を数値的に解いて赤外スペクトルのシミュレーションを行った。その結果、実測赤外スペクトルで観測されたアルゴン tagging によるバンド強度の逆転が同様に確認された。アルゴンを tagging していない場合には 3100 cm^{-1} 付近のバンドが N-H^+ 伸縮振動を主成分とするバンドであり、 2800 cm^{-1} 付近のバンドが非調和共鳴に起因するバンドである。一方でアルゴン tagging した場合には低波数側のバンド強度が増大し、こちらが N-H^+ 伸縮振動に帰属される。すなわちアルゴン tagging により、非調和共鳴成分の逆転が生じている。通常、アルゴン tagging ではスペクトルへの影響は小さいが、今回対象とした $\text{TMA-H}^+\text{-H}_2\text{O}$ では N-H^+ 伸縮振動と N-H^+ 変角振動の2倍音がほぼ完全に共鳴しており、アルゴン tagging によるわずかな変化が共鳴に大きな影響を及ぼしたと考えられる。ポスター発表ではその他のクラスターの赤外スペクトルや量子化学計算の結果なども用いて余剰プロトン振動数(N-H^+ 伸縮振動数)変化やアルゴン tagging の影響についてさらに詳しく議論する。

【参考文献】

- (1) J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **316**, 249 (2007).
- (2) 宍戸龍之介, Kuo Jer-Lai, 藤井朱鳥, 2013年分子科学討論会 2A10

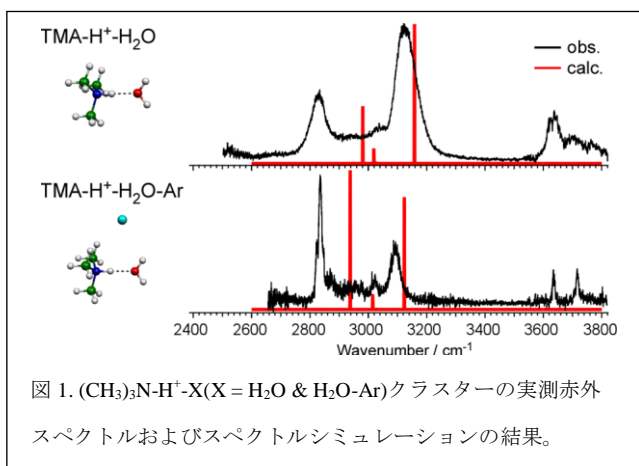


図1. $(\text{CH}_3)_3\text{N-H}^+\text{-X}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ & $\text{H}_2\text{O-Ar}$) クラスターの実測赤外スペクトルおよびスペクトルシミュレーションの結果。

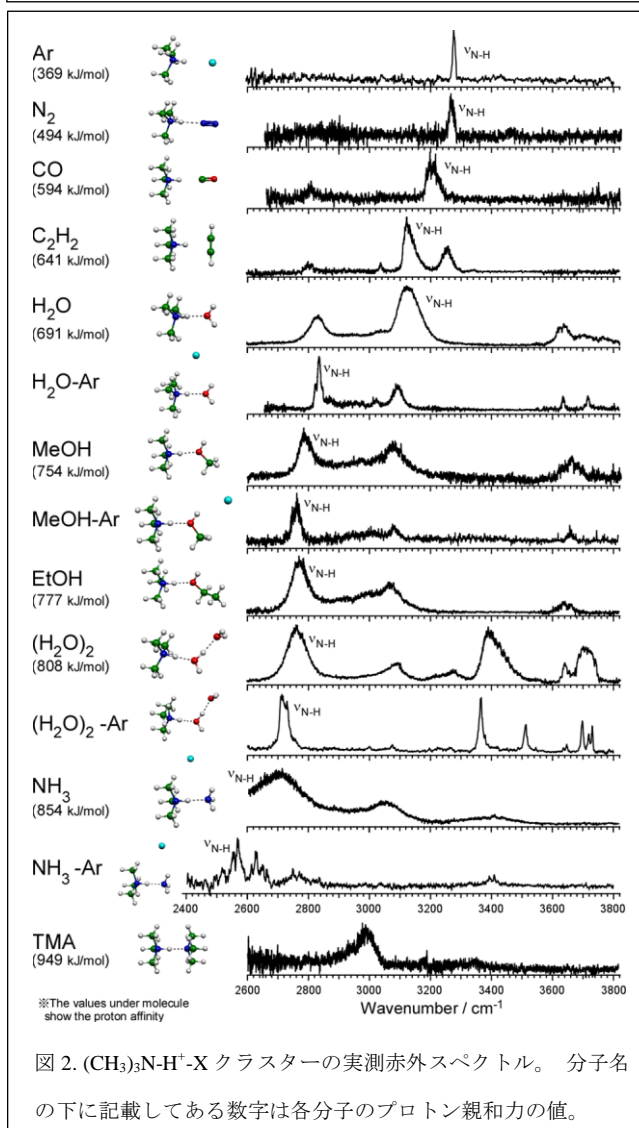


図2. $(\text{CH}_3)_3\text{N-H}^+\text{-X}$ クラスターの実測赤外スペクトル。分子名の下に記載してある数字は各分子のプロトン親和力の値。