

パラ水素マトリックスへの電子線照射により生成させた  
 プロトンバウンドダイマー $XHY^+$ ( $X, Y = N_2, Xe, Kr$ )の  
 赤外吸収スペクトル

(国立交通大学、台湾) ○柘植雅士, 李遠鵬

Infrared spectra of proton bound dimers  $XHY^+$  ( $X, Y = N_2, Xe, and$   
 $Kr$ ) produced in electron bombed *para*- $H_2$  matrices

(National Chiao Tung University, Taiwan) ○Masashi Tsuge, Yuan-Pern Lee

【序】プロトンバウンドダイマーはプロトンに対する溶媒和のモデル化合物であり、更にはプロトン移動反応の中間体と捉えることもできる。プロトンバウンド希ガスダイマー $(RgHRg)^+$  ( $Rg = Ar, Kr, Xe$ )に由来する赤外吸収スペクトルは1970年代から報告されていたが、当初はH原子もしくは $HRg_n^+$ によるものと考えられていた[1]。Kunttuらにより初めて正確な帰属がなされ、 $(RgHRg)^+$ は中心対称の直線構造を持つことが明らかになった[2]。FridgenとParnisが2種の希ガスにより構成される $(RgHRg')^+$  ( $Rg, Rg' = Ar, Kr, Xe$ )を報告したものの[3]、その赤外吸収スペクトルが理論予測と大きく異なることが指摘された。Lundellらは量子化学計算に基づき、FridgenとParnisが $(RgHRg')^+$ と帰属したものは、 $Rg$ 中に単離された $(Rg'HRg')^+$ であると結論した[4]。我々はパラ水素への電子線照射を用いることで $(KrHXe)^+$ を生成させることに初めて成功した[5]。本研究では $N_2$ を含むプロトンバウンドダイマーへの拡張を試みた。

【実験】パラ水素(*p*- $H_2$ )マトリックスの吹き付け時に電子線を照射すると、水素分子がイオン化され $H_2^+$ が生成し、その $H_2^+$ は周りの水素分子と即座に反応することでプロトン( $H_3^+$ )と水素原子を生じる( $H_2 + e^- \rightarrow H_2^+ + 2e^-$ ,  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ )。  $H_3^+$ からのプロトン移動反応によりプロトン化された分子種をパラ水素中に単離することが可能となる[6]。

プロトンバウンドダイマー $XHY^+$  ( $X, Y = N_2, Xe, Kr$ )は少量の $X, Y$ を含む*p*- $H_2$ 試料の吹き付け時に電子線を照射することにより生成させた。混合比を $X/Y/p-H_2 = 1/(0.25-1)/(250-1000)$ に調整した試料を3.2 Kに冷却された基板(Au-plated Cu)に吹き付けることで*p*- $H_2$ マトリックスを作成した。電子線(200 eV energy, 60  $\mu$ A current)は電子銃(Kimball Physics, Model EFG-7)により生成させた。赤外吸収スペクトルはFTIR分光光度計により測定した。

R-CCSD(T), CCSD(T), MP2, DFT(B3LYP)法による量子化学計算(構造最適化及び振動解析)を行った。基底関数はaug-cc-pVTZ-PPを用いた。 $(RgHRg')^+$ についてはvibrational self-consistent field法による非調和振動解析を行った。

【結果と考察】 $(RgHRg')^+$ : Fig.1に電子線を照射したXe/*p*- $H_2$ マトリックスの赤外吸収スペクトルを示す。電子線照射により誘起された二組の吸収が(847.0, 832.3)及び(972.1, 958.2)  $cm^{-1}$ に観測された。これらの吸収は時間とともに減衰した(Fig.1下段)。この現象は*p*- $H_2$ マトリックスへの電子線照射により生成されたカチオン種に特徴的なものであり、溶媒和された電子の拡散にともなう中性化による。*p*- $H_2$ 中で観

測された振動数は Ar マトリックス中で観測された  $(\text{XeHXe})^+$  の反対称伸縮振動 ( $\nu_3$ ,  $828.1 \text{ cm}^{-1}$ ) 及びその伸縮振動との結合音 ( $\nu_1 + \nu_3$ ,  $952.5 \text{ cm}^{-1}$ ) と近い [3]。より確実な帰属を行うため、*normal*- $\text{H}_2$  (*n*- $\text{H}_2$ ) 及び *normal*- $\text{D}_2$  (*n*- $\text{D}_2$ ) を用いた実験を行い、重水素置換における振動数シフトを調べた。得られたシフトは  $602.4(n\text{-D}_2)/844.7(n\text{-H}_2) = 0.7132$  であり、Xe マトリックス中での値 (0.7069) [2] 及び CCSD(T) レベルの非調和振動解析で得られた値 (0.7109) と良い一致を示した。同様の実験を Kr/*p*- $\text{H}_2$  マトリックスについて行い、 $871.1$  及び  $974.0 \text{ cm}^{-1}$  に観測された吸収を *p*- $\text{H}_2$  マトリックス中の  $(\text{KeHKr})^+$  と帰属した。

電子線を照射した Kr/Xe/*p*- $\text{H}_2$  マトリックスにおいては、前述の  $(\text{XeHXe})^+$  及び  $(\text{KrHKr})^+$  の吸収に加え  $1284 \text{ cm}^{-1}$  にブロードな吸収 (FWHM =  $18 \text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。この新しい吸収も時間とともに減衰することが確認された。R-CCSD(T) 法により予測された  $(\text{KrHXe})^+$  の  $\nu_3$  振動数は  $1279 \text{ cm}^{-1}$  であり、観測された吸収が  $(\text{KrHXe})^+$  に由来することを示唆する。重水素置換による振動数シフトは  $954(n\text{-D}_2)/1280(n\text{-H}_2) = 0.7453$  であり、R-CCSD(T) レベルの非調和振動解析による値  $916/1279 = 0.7315$  に比べて少し大きな値であった。

$(\text{N}_2\text{HN}_2)^+$ :  $^{14}\text{N}_2$ /*p*- $\text{H}_2$  試料へ電子線照射を行うと、 $716$  及び  $2353 \text{ cm}^{-1}$  に強い吸収が観測された (Fig. 2(b))。  $^{15}\text{N}_2$ /*p*- $\text{H}_2$  中では対応する吸収が  $709$  及び  $2275 \text{ cm}^{-1}$  に見られた。以上の結果は、これらの吸収が  $(\text{N}_2\text{HN}_2)^+$  におけるプロトン及び  $\text{N}_2$  の振動に由来していることを示唆する。Ricks らにより報告された Ar- $(\text{N}_2\text{HN}_2)^+$  の IRPD スペクトル (Fig. 2(a)) と比較すると [7]、*p*- $\text{H}_2$  で観測された 2 つの強い吸収は IRPD スペクトルと良い一致を示しているものの、特に  $1400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  領域では *p*- $\text{H}_2$  中で観測されたライン数が極端に少ない。この相違の原因として、IRPD スペクトルが真の赤外吸収強度を反映しない場合があること、Ar による摂動により吸収強度に変化が生じていることなどが考えられる。

#### 【参考文献】

[1] V. E. Bondybey and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **56**, 3832 (1972), D. E. Milligan and M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 460 (1973). [2] H. M. Kunttu and J. A. Seetula, *Chem. Phys.* **189**, 273 (1994). [3] T. D. Fridgen and J. M. Parnis, *J. Chem. Phys.* **109**, 2155 (1998). [4] J. Lundell, M. Pettersson, and M. Räsänen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4151 (1999). [5] M. Tsuge, J. Kalinowski, R. B. Gerber, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2651 (2015). [6] M. Bahou, P. Das, Y.-F. Lee, Y.-J. Wu, and Y.-P. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2200 (2014). [7] A. M. Ricks, G. E. Douberly, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **131**, 104312 (2009).

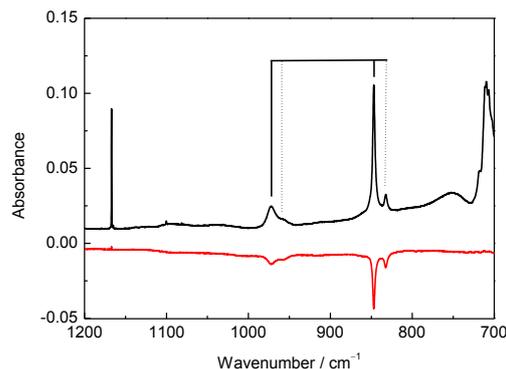


Fig. 1 Partial IR spectrum of electron bombarded Xe/*p*- $\text{H}_2$  matrix. The upper spectrum was recorded after deposition and the lower is the difference spectrum showing the result of keeping the matrix in dark overnight. Absorption due to  $(\text{XeHXe})^+$  are indicated by solid and dotted lines; the latter might originate from the Xe- $(\text{XeHXe})^+$  complex.

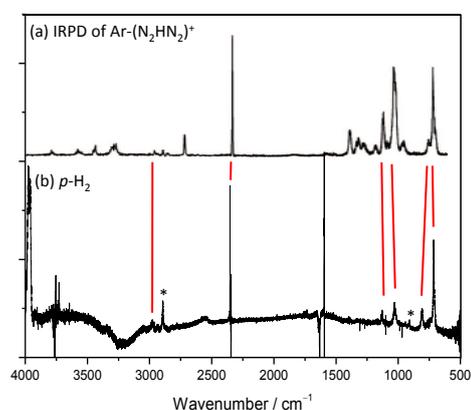


Fig. 2 (a) Infrared photo-dissociation (IRPD) spectrum of Ar- $(\text{N}_2\text{HN}_2)^+$  from Ref. 7. (b) IR difference spectrum showing the result of keeping the electron bombarded  $\text{N}_2$ /*p*- $\text{H}_2$  matrix in the dark overnight. Lines indicated by asterisk (\*) may originate from  $\text{HN}_2^+$ .