

アンモニアクラスター正イオンの赤外光解離分光

(東理大理*、東大院理**) ○登野健介*、尾藤宏達**、近藤 寛**、築山光一*、太田俊明**

【序】 アンモニアクラスターや水クラスター等の水素結合性クラスターでは、分子間水素結合の方向性や強さが、クラスターの物理・化学的特性を決める大きな要因となっている。したがって、分子間水素結合についての情報が多く含まれる中赤外領域の振動スペクトルは、クラスターの特性を調べる手法として大変有効である。アンモニアクラスター正イオン $[\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n]$ については、これまで、 $1045\text{--}1091\text{ cm}^{-1}$ および $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲において赤外分光研究が報告されている[1–3]。しかし、およそ 1100 から 2000 cm^{-1} の範囲については報告がない。この波数領域には、クラスター中の NH_4^+ イオンおよび NH_3 分子の変角振動モードによる吸収が現れると予想されるが、現状では、これらのモードについての分光的な情報は極めて少ない。本研究では、赤外自由電子レーザー (赤外 FEL) を用いて、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 5\text{--}8$) の赤外光解離スペクトルの測定を、 $1000\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ の範囲について行った。 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$ については、 1700 cm^{-1} までの範囲にわたってスペクトルを測定した。

【実験】 実験は、東京理科大学赤外自由電子レーザーセンターにて行った。1%のアンモニアを含むアルゴンガス (圧力 $3 \times 10^5\text{ Pa}$) をパルス分子線から真空中へ噴射し、アンモニアクラスターを発生させた。電子衝撃イオン化法により生成した $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ を飛行時間型 (TOF) 質量選別器にてサイズ選別し、赤外 FEL 光を照射した。後段の TOF 質量分析器にて照射後の質量スペクトルを測定し、光解離生成物イオンの収量の変化から光解離断面積の相対値を求めた。

【結果と考察】 図 1(a)に、 $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定した $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$ の光解離スペクトルを示す。 1200 cm^{-1} 以下の領域に 3 個のバンド (図中の A、B、C) と、 1400 cm^{-1} 付近に小さな強度のバンド (D) が観測された。 1440 cm^{-1} 以上の領域には、複数のバンドが重なり合った幅広い構造が 2 個観測された (E、F)。

図 1(b)は、密度汎関数法 (DFT) を用いて計算された赤外吸収スペクトルである。このスペクトルは、図 1(c)の幾何構造をもとに計算されており、実験結果を

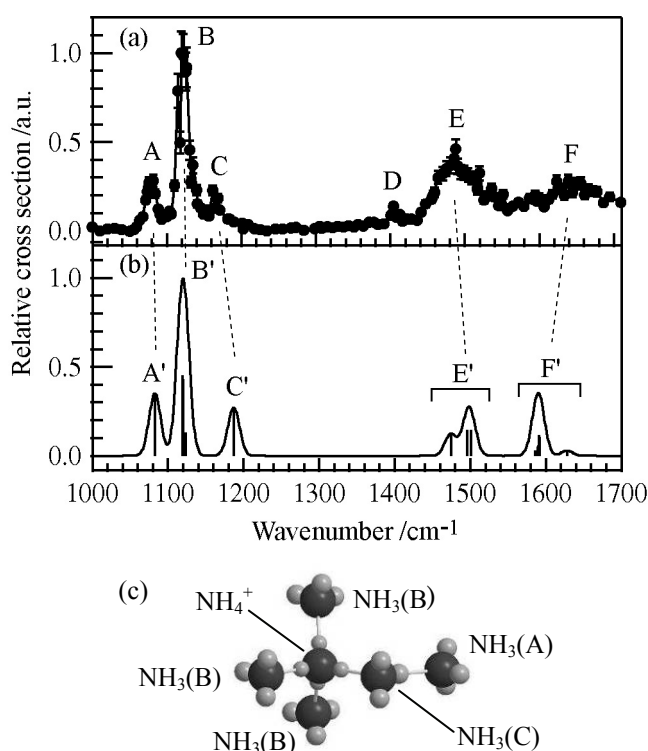


図1 (a) $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$ の光解離スペクトル。(b) DFT 計算による赤外吸収スペクトルのシミュレーション結果。(c) DFT 計算により得られた $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$ の幾何構造モデル。

よく再現した。両者の比較から、観測されたバンド A、B、C は、それぞれ図 1(c)中の NH₃(A)、NH₃(B)、NH₃(C) の対称変角振動モード (ν_2 モード) に帰属された。また、E および F の構造は、それぞれ NH₄⁺の変角振動モード (ν_4 モード) および NH₃分子の非対称変角振動モード (ν_4 モード) に由来する構造であることが分かった。実験で観測されたバンド D については、計算によって対応するバンドが見つからなかった。電子衝撃イオン化法により得られた NH₄⁺(NH₃)₅ は高い内部温度を持つため、バンド D は構造異性体由来のもと考えられる。なお、今回の実験で発生させた NH₄⁺(NH₃)₅ の内部温度を統計理論[4]に基づいて評価したところ、約 88 K と見積もられた。

クラスターサイズ $n=5-8$ の光解離スペクトルおよび DFT により計算された吸収スペクトルを図 2 に示す。いずれのサイズにおいても、NH₃分子の ν_2 モードに由来する 3 個のバンドが、1000–1210 cm⁻¹ の範囲に観測された (図中 A、B、C)。クラスターサイズの増加に伴い、バンド A および C の強度は増加するのに対し、バンド B の強度は減少している。このことは、

図 1(c)に示した NH₃(A)および NH₃(C) の数が増加し、NH₃(B)の数が減少することを示している。すなわち、サイズとともに、第 2 溶媒和圏に存在する NH₃分子の数が増加していることを反映している。また、サイズの増加に伴って、A、B、C いずれのバンドも低波数側にシフトすることが分かった。DFT 計算においても、以上のようなスペクトルのサイズ依存性が再現された。ただし、サイズ $n=8$ において、実験で観測されたバンド B が計算では再現されなかった。NH₄⁺(NH₃)₈ が高い内部温度 (約 117 K) を持つため、実験結果のスペクトルには、構造異性体からの寄与があったと推測される。

今回得られた結果は、過去に理論計算によって提案された構造モデル[2,3,5,6] を支持するものであった。

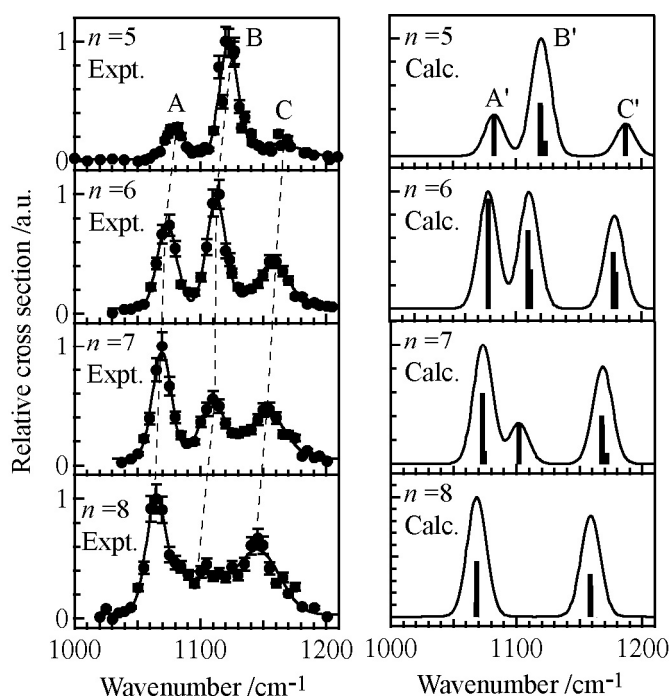


図 2 NH₄⁺(NH₃)_n の光解離スペクトルおよび密度汎関数法による赤外吸収スペクトルのシミュレーション結果。

- [1] H. A. Schwarz, J. Chem. Phys. **72**, 284 (1980).
- [2] J. M. Price, M. W. Crofton, and Y. T. Lee, J. Phys. Chem. **95**, 2182 (1991).
- [3] M. Ichihashi, J. Yamabe, K. Murai, S. Nonose, K. Hirao, and T. Kondow, J. Phys. Chem. **100**, 10050 (1996).
- [4] C. E. Klots, Z. Phys. D **20**, 105 (1991).
- [5] K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi, and S. Yamabe, Chem. Phys. Lett. **104**, 184 (1984).
- [6] J. K. Park, J. Chem. Phys. A **104**, 5093 (2000).