

### 3P035

#### 赤外光解離分光による $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ の溶媒和構造に関する研究

(九大院理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) 宗 豊<sup>1</sup>, 飯野 拓郎<sup>1</sup>, 大橋 和彦<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>2,3</sup>, 十代 健<sup>2</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup> (<sup>3</sup>現所属 東大院総合)

【序】凝縮相における溶媒和過程を解明するためのモデルとして、孤立気相中における溶媒和金属イオンクラスターが注目されている。これまでに結合エネルギーの測定や質量スペクトルに基づいて安定なクラスターサイズの予測が行われてきた。近年は、質量選別したクラスターに対して光解離法を利用した電子スペクトルや振動スペクトルの測定が行われており、理論計算の結果と比較することによって、クラスターの電子構造や溶媒和構造をサイズごとに解明することが可能である。Al<sup>+</sup>に関しては、低エネルギーの電子状態が存在しないため、電子スペクトルの報告は少ない。一方、振動スペクトルによる溶媒和構造の予測は可能であり、溶媒が水<sup>1)</sup>、メタノールの場合についてはすでに研究されている。今回われわれはAlのNH結合への挿入反応の可能性も考慮したうえで $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ の溶媒和構造の解明を試みた。

【実験】NH<sub>3</sub>とArの混合ガスをノズルからジェット噴射させ、レーザー蒸発法により生成したAl<sup>+</sup>をピックアップした。生じた $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ をスキマーで切り出し、四重極質量分析計で特定サイズのクラスター $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ を親イオンとして選別した。イオンビームは直角方向に曲げられた後、四重極イオンガイドを通過する。この領域で光パラメトリック発振を利用した波長可変赤外レーザーを照射し、光解離により生成した娘イオン $[\text{Al}(\text{NH}_3)_{n-1}]^+$ を別の四重極質量分析計で選別した。赤外レーザーを掃引しながら、レーザーon時とoff時の娘イオンの強度の差を測定することにより赤外光解離スペクトルを得た。また、Arがもとのクラスターの構造に影響を与えないとして、親イオンとして $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n \cdot \text{Ar}]^+$ を、娘イオンとして $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ を選別して同様の測定を行った。このAr-tagging法ではクラスターの内部エネルギーの低下と光解離効率の増大が期待できる。

また、赤外光解離スペクトルに観測されたバンドを帰属するため、密度汎関数理論(B3LYP/6-31+G\*)に基づいてクラスターの構造最適化と振動数計算を行った。

【結果・考察】 $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$  (n=1-5)および $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n \cdot \text{Ar}]^+$  (n=1-3)の赤外光解離スペクトルを図1に示す。 $[\text{Al}(\text{NH}_3) \cdot \text{Ar}]^+$ の実測スペクトルでは3255,3340,3465 および 3585cm<sup>-1</sup>にバンドが観測された。このうち3465,3585cm<sup>-1</sup>のバンドは $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Ar}]^+$ のバンド<sup>1)</sup>と波数がよく一致しているため、不純物である $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Ar}]^+$ によるものと帰属した。n=1 クラスターの構造最適化では、Al<sup>+</sup>にNH<sub>3</sub>がN原子で配位した構造IIと、NH<sub>3</sub>のNH結合にAlが挿入した構造IIIの2種類が得られた。IIのNH<sub>3</sub>の対称および反対称伸縮振動数はそれぞれ3248,3348cm<sup>-1</sup>であり、IIIのNH<sub>2</sub>のそれは3370,3448cm<sup>-1</sup>である。IIの理論スペクトルは実測の3255,3340cm<sup>-1</sup>のバンドをよく再現することから、II構造が支配的に生成していると考えられる。2I,3I構造はIIとほぼ同じ波数に遷移を示し、サイズの増加とともに低波数側の遷移強度が相対的に減少する。

$[\text{Al}(\text{NH}_3)_{2,3} \cdot \text{Ar}]^+$ の実測スペクトルはこの傾向をよく再現している。一方、挿入型構造を持つ2II,3IIは3395,3475および3404,3481 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{NH}_2$ 部分のNH伸縮振動を示すが、実測スペクトルではこの領域にバンドは観測されていない。このように内部温度が低い $n=2,3$ クラスターでは挿入反応が起こらないことが実験により確かめられた。理論計算の結果によると、1IIは1Iより24 $\text{kcal mol}^{-1}$ 不安定であるが2II,3IIは2I,3Iよりそれぞれ9,30 $\text{kcal mol}^{-1}$ 安定である。にもかかわらず挿入反応が起こらないのは反応障壁が存在するためだと考えられる。

$n=4,5$ の構造最適化では、すべての $\text{NH}_3$ 分子が $\text{Al}^+$ に直接結合した構造は得られなかった。ところが $n=4,5$ のスペクトルにおいては2700–3000 $\text{cm}^{-1}$ に強度が大きくブロードなバンドが観測されており、強い水素結合を有するクラスターは生成していないことがわかる。一方、 $[\text{HAlNH}_2]^+$ コアに $\text{NH}_3$ 分子が3,4分子直接結合した4I,5Iの理論スペクトルは実測をよく再現している。つまりこの実験条件下では挿入反応が生じている可能性が示唆される。この原因としてはクラスターサイズに伴う反応障壁の低下やクラスターの内部エネルギーの増加などが考えられる。

以前に測定を行った $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_n]^+$ の光解離スペクトルでは、 $n=3$ から $n=5$ までNH伸縮振動領域のバンドのレッドシフトが見られる<sup>2)</sup>。一方、今回の $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ ではシャープなバンドの振動数にほとんど変化が見られない。このように中心金属が $\text{Mg}^+(3s^1)$ と $\text{Al}^+(3s^2)$ の場合で振動スペクトルのサイズ依存性が大きく異なる理由について、電子構造の違いや挿入反応の観点から検討中である。

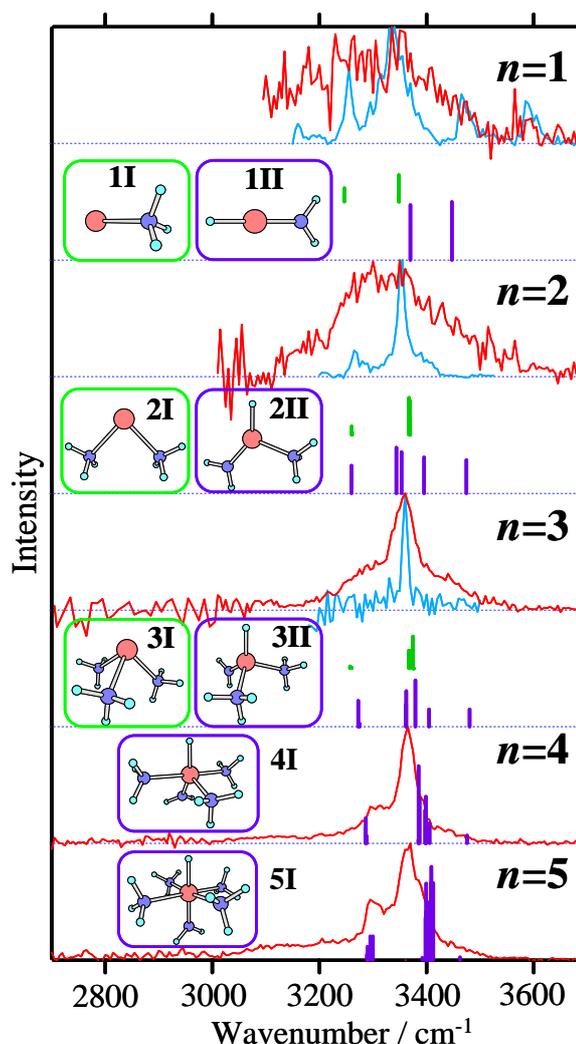


図1  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n \cdot \text{Ar}]^+$ の光解離スペクトル(赤, 青)および理論計算から得られた安定構造と対応する理論スペクトル(緑, 紫)

1) Y.Inokuchi, K.Ohshimo, F.Misaizu, N.Nishi, Chem.Phys.Lett. 390,140 (2004) .

2) K.Ohashi, K.Terabar, Y.Inokuchi, Y.Mune, H.Machinaga, N.Nishi, H.Sekiya, Chem.Phys.Lett 393,264(2004) .