

# 共鳴ラマン分光法と量子化学計算による アンモニアで溶媒和された電子の局所構造解析

理工学研究科物質科学部門・准教授  
坂本章

## 【序論】

### 溶媒和電子

溶液中の最も基本的なアニオンであり、実験的にも理論的にも多くの研究が行われている  
 ■溶媒和電子の周りの局所的な構造については未解明点が多い

### これまでの溶媒和電子の振動分光法による研究

水で溶媒和された電子(水和電子)の時間分解共鳴ラマン分光法による解析  
 M. Mizuno, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8823 (2001).  
 M. J. Tauber, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10952 (2001).  
 ・水和電子の生成に伴い電子周辺の水分子の振動ラマンバンド強度が著しく増大した  
 ・観測された共鳴ラマン効果は、電子の電子状態と水分子の振動状態との間の強い相互作用の結果生じる

### 液体アンモニア中の溶媒和電子

液体アンモニア中にアルカリ金属を溶かすことにより溶媒和電子が定常的に発生することが知られている

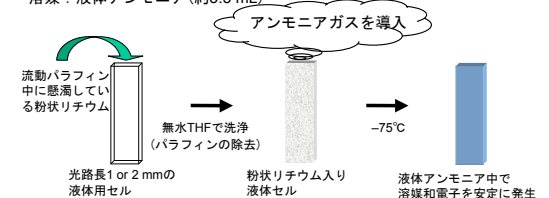
## 【本研究】

液体アンモニア中にアルカリ金属を溶かすことにより、定常的に(安定に)発生する溶媒和電子を研究対象

- 液体アンモニア中の溶媒和電子の近赤外領域の電子吸収帯にラマン励起波長(785 nm)を共鳴させた共鳴ラマン分光法を測定
  - 液体アンモニア中の溶媒和電子の共鳴ラマン散乱の偏光消滅度の測定
  - 量子化学計算を用いて、中性アンモニア・クラスターとアンモニア・クラスター・アニオンの構造最適化と振動数を計算
- ⇒液体アンモニア中の溶媒和電子の構造を解析する

## 【試料の調製】

アルカリ金属：流動パラフィン中に懸濁している粉状リチウム(約0.3 mg)  
 溶媒：液体アンモニア(約3.5 mL)

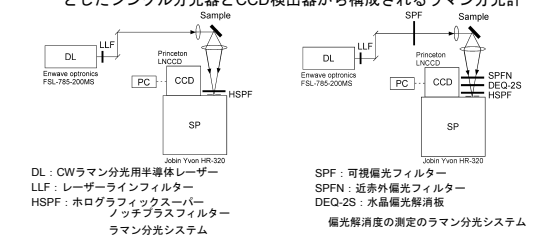


アルゴン雰囲気下で粉状金属リチウムを入れた光路長1 or 2 mmの五面透過石英製液体用セルを液体窒素入り光学用クライオスタットを用いて-75°Cに保ち、アンモニアガスを導入した

## 【測定】

- 溶媒和電子の電子吸収スペクトルを測定  
紫外・可視・近赤外分光光度計 (JASCO V-570)
- 溶媒和電子の共鳴ラマン分光法を測定

CWラマン分光用半導体レーザー(波長: 785 nm)をラマン励起光源としたシングル分光器とCCD検出器から構成されるラマン分光計



## 【計算】

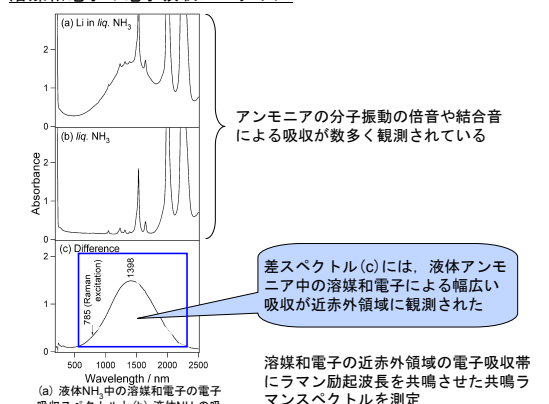
液体アンモニア中の溶媒和電子のモデル

- Anion1: クラスターの中心にCl原子をゴースト原子(原子核の質量や電荷はなく基底関数系の中心として意味をもつ)として置いた。アンモニア・クラスター(8量体)のラジカルアニオン  
I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3967 (2006).
- Anion2: クラスターの中心にs軌道関数のみを組み込んだH原子をゴースト原子として置いた。アンモニア・クラスター(8量体)のラジカルアニオン
- Neutral: 6配位水素結合を有している中性アンモニア・クラスター(7量体)  
I. Olovsson, D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, **12**, 832 (1959).

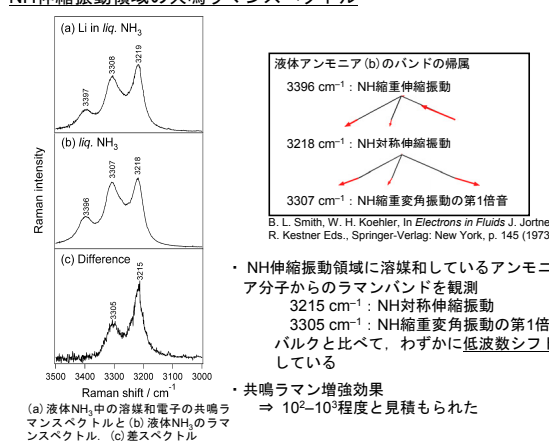
【構造最適化および振動数計算】  
 Anion1, Neutral: 密度汎関数法 BLYP/6-31+G\*\*レベル (Gaussian03)  
 Anion2: 汎関数はBLYP, 中心のゴースト原子には外部基底関数として5つのs型基底関数を読み込ませ、周辺のアンモニア分子の基底関数系はデフォルトの6-31+G\*\*を用いた

## 【結果と考察】

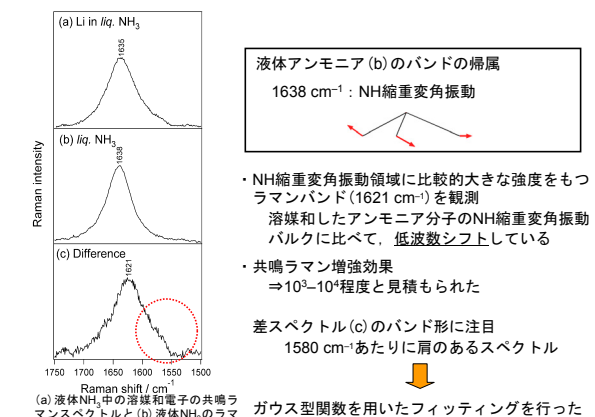
### 溶媒和電子の電子吸収スペクトル



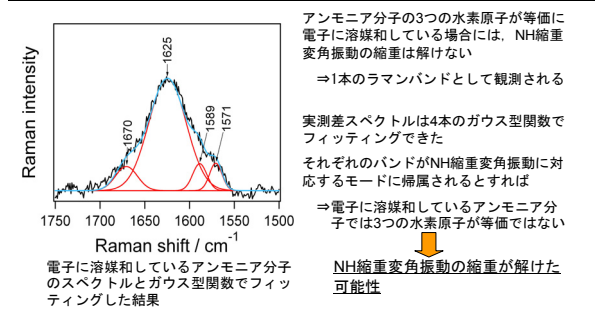
### NH伸縮振動領域の共鳴ラマンスペクトル



### NH縮重伸縮振動領域の共鳴ラマンスペクトル



### NH縮重伸縮振動領域のバンドをガウス型関数でフィッティングした結果



電子に溶媒和しているアンモニア分子からのラマンバンドを観測  
 溶媒和しているアンモニア分子が、溶媒和している電子の電子遷移に伴って大きな共鳴ラマン増強効果を得た  
 同様な現象がすでに水で溶媒和された水和電子において報告されている  
 ⇒電子と周辺水分子を1つの系「電子-水クラスター」と考えることで、共鳴ラマン散乱の標準的な振電理論の枠組みで説明  
 M. Mizuno, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2411 (2003).

電子と溶媒和しているアンモニア分子を「電子-アンモニアクラスター」として扱い、共鳴ラマン増強効果を振電理論の枠組みで説明する

### 電子と周辺アンモニア分子を1つの系として扱った振電理論

始状態*m*から終状態*n*への遷移に対応するラマン散乱の全強度  $I_{mn}$  は次式で表される

$$I_{mn} = \frac{2\pi^2}{3c^2} I_0 (v_0 - \nu_m) \sum_{\rho} \langle \alpha_{\rho} \rangle^2 \quad (1)$$

$$\langle \alpha_{\rho} \rangle = \sum_m \left[ \frac{\langle n | \mu_{\rho} | m \rangle \langle m | \mu_{\rho} | n \rangle}{E_n - E_m - E_0 - i\Gamma} + \frac{\langle n | \mu_{\rho} | m \rangle \langle m | \mu_{\rho} | n \rangle}{E_n - E_m + E_0 - i\Gamma} \right] \quad (2)$$

Kramers-Heisenberg-Diracの分散式

共鳴ラマン散乱:  $E_0$  を  $E_n - E_m$  に近づける ⇒ ラマン散乱の全強度が飛躍的に増大  
 「電子-アンモニアクラスター」の振電波動関数を、「電子-アンモニアクラスター」の電子波動関数と溶媒和しているアンモニア分子の振動波動関数の積で表すことができるとすると、式(3)のようになる

$$|n\rangle = |e_{-ammonia}\rangle |v\rangle \quad (3)$$

「電子-アンモニアクラスター」の励起電子波動関数を基底電子状態の平衡核配置のまわりにおいて、基準座標*Q*で展開(Herzberg-Teller展開)したものと、式(3)を式(2)に代入して整理し、共鳴項のみを書き出すと、式(4)および式(5)が得られる

$$\langle \alpha_{\rho} \rangle \propto \sum_m \left[ \frac{\langle e_{-ammonia} | \mu_{\rho} | e_{-ammonia} \rangle \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle}{E_{e_{-ammonia}} - E_{e_{-ammonia}} - E_0 - i\Gamma} + \frac{\langle e_{-ammonia} | \mu_{\rho} | e_{-ammonia} \rangle \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle}{E_{e_{-ammonia}} - E_{e_{-ammonia}} + E_0 - i\Gamma} \right] \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle \quad (4) \text{ AlbrechtのA項}$$

$$\approx \sum_m \left[ \frac{\langle e_{-ammonia} | \mu_{\rho} | e_{-ammonia} \rangle \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle}{E_{e_{-ammonia}} - E_{e_{-ammonia}} - E_0 - i\Gamma} + \frac{\langle e_{-ammonia} | \mu_{\rho} | e_{-ammonia} \rangle \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle}{E_{e_{-ammonia}} - E_{e_{-ammonia}} + E_0 - i\Gamma} \right] \langle v | \mu_{\rho} | v \rangle \quad (5)$$

入射光のエネルギー  $E_0$  を  $E_n - E_m$  に近づける ⇒ ラマン散乱の全強度  $I_{mn}$  が飛躍的に増大

電子とアンモニア分子を1つの系として扱うことで、共鳴ラマン増強効果を説明できた

### 共鳴ラマン散乱の偏光消滅度の測定

非共鳴条件下  
 すべての励起電子状態と、それらのすべての振動状態が中間状態としてラマン散乱テンソルに寄与する  
 ⇒中間状態となる励起電子状態の性格はラマンスペクトルに反映されない

共鳴条件下  
 ラマン励起波長を一致させた励起電子遷移と、その励起電子状態における特定の振動状態が中間状態に寄与する  
 ⇒ラマン散乱テンソルの対称性から中間状態、励起電子状態に関する知見を得ることができる

本研究  
 ラマン励起波長を溶媒和電子の近赤外領域の吸収帯(s-p遷移)に共鳴  
 ラマン散乱テンソル(ラマンスペクトル)は、溶媒和された電子のp型励起電子状態の寄与によって決まる  
 ⇒偏光消滅度の測定からp型励起電子状態の知見が得られる

### AlbrechtのA項の機構による共鳴ラマン散乱のときの偏光消滅度 $\rho$

溶液試料の偏光消滅度  $\rho$

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{3g^0 + 5g^2}{10g^0 + 4g^2} \quad g^0, g^1, g^2: \text{ラマン散乱の等方成分, 四極子成分, 磁気双極子成分}$$

$$g^0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 \quad \alpha_{\rho}: \text{ラマン散乱テンソルの}\rho\text{成分}$$

$$g^1 = \frac{1}{3}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] + \frac{1}{2}[(\alpha_{xy} + \alpha_{yz})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{xy})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{xz})^2]$$

$$g^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2]$$

AlbrechtのA項の機構による共鳴ラマン散乱  
 ラマン散乱テンソルの対角成分のみを与える ⇒ 非対角成分が  $\alpha_{ij} = 0 (i \neq j)$  となる

$$g^0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2$$

$$g^1 = \frac{1}{3}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2]$$

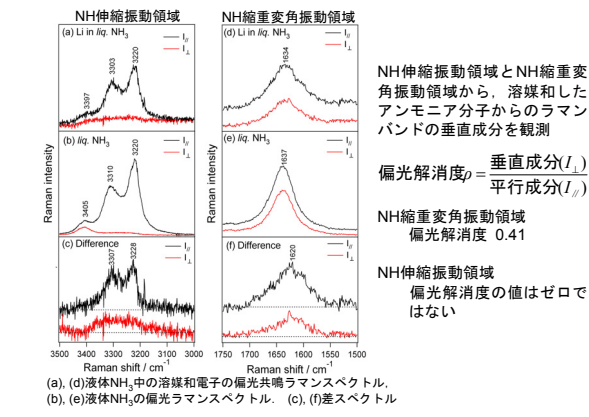
- 電子遷移が三重に縮重しているとき  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = a$  とすると

$$g^0 = \frac{1}{3}(a+a+a)^2 = 3a^2$$

$$g^1 = \frac{1}{3}[(a-a)^2 + (a-a)^2 + (a-a)^2] = 0$$

$$\therefore \rho = \frac{3 \times 0 + 5 \times 0}{10 \times 3a^2 + 4 \times 0} = 0$$

### 液体アンモニア中の溶媒和電子の偏光共鳴ラマンスペクトル



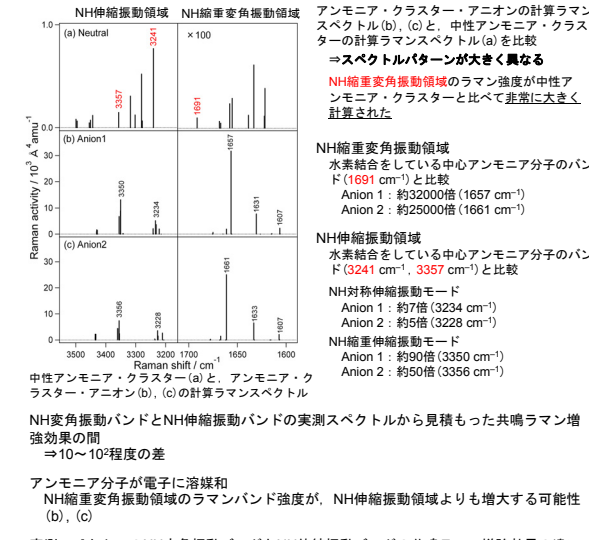
### 溶媒和電子の中間状態に関する考察

中心電子のp型励起電子状態が等方的  
 ラマン散乱テンソルの対角成分は  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} \neq 0$ , 中心電子のp型励起電子状態の3つの副単位( $p_x, p_y, p_z$ )が縮重  
 ⇒偏光消滅度  $\rho$  はゼロ

観測された偏光消滅度  $\rho$  はゼロではない  
 ラマン散乱テンソルの対角成分は  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} \neq 0$  でない, 中心電子のp型励起電子状態の3つの副単位( $p_x, p_y, p_z$ )が非縮重  
 ⇒中心電子のp型励起電子状態が等方的でない

等方的  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} \neq 0$   
 等方的でない  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} \neq 0$  ではない

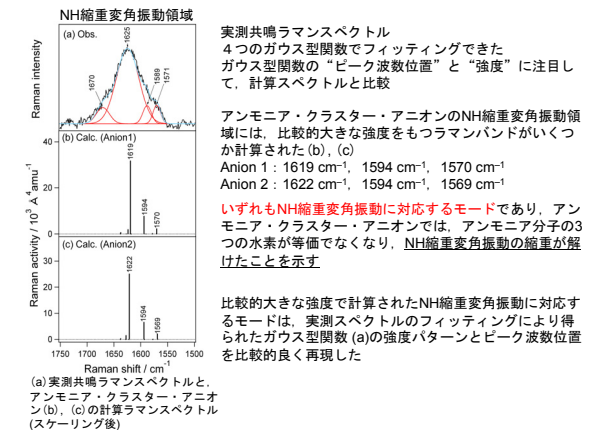
### アンモニア・クラスター・アニオンと中性アンモニアの比較(強度)



### アンモニア・クラスター・アニオンと中性アンモニアの比較(振動数)

NH縮重伸縮振動領域  
 計算スペクトル  
 アンモニア・クラスター・アニオンで最も大きな強度をもつNH縮重伸縮振動バンドの振動数は、中性アンモニア・クラスター内の6配位水素結合を有している中心のアンモニア分子のNH縮重伸縮振動バンドの振動数よりも低波数に計算された  
 実験スペクトル  
 電子に溶媒和しているアンモニア分子のバンドはバルクと比べて少し低波数シフトした  
 実験結果と定性的に一致した

### 実験と計算の対応—NH縮重伸縮振動領域について—



## 【まとめ】

- 液体アンモニア中の溶媒和電子の共鳴ラマン分光法を測定
- NH縮重伸縮振動領域とNH伸縮振動領域において共鳴ラマンバンドを観測
- 溶媒和したアンモニア分子のNH縮重伸縮振動およびNH伸縮振動領域のバンドはバルクと比べて低波数シフト
- NH縮重伸縮振動領域の縮重が解けている可能性
- 「電子-アンモニアクラスター」として扱うことにより、共鳴ラマン増強効果を説明(AlbrechtのA項)
- 共鳴ラマン散乱における偏光消滅度を測定
- 中心電子のp型励起電子状態の3つの副単位( $p_x, p_y, p_z$ )が非縮重であることを示唆
- 液体アンモニア中の溶媒和電子のモデルとしてアンモニア・クラスター・アニオンを計算
- NH縮重伸縮振動領域に比較的大きな強度をもつラマンバンドがいくつか計算され、NH縮重伸縮振動の縮重が解けることを示唆
- NH縮重伸縮振動領域の実測スペクトルの強度パターンとピーク波数位置を比較的良好再現