

## 基本的な溶媒分子のクラスター正イオンの赤外解離分光

(東北大院・理) ○蜂谷正樹、松田欣之、藤井朱鳥、三上直彦

**【序】** 水、アルコール、アンモニアなどの基本的な溶媒分子のプロトン付加していないクラスター正イオンは、通常多光子イオン化や放電では生成されない不安定なイオンである。そのため、それらの分光学的研究例は極めて少ない。昨年、我々は真空紫外光イオン化に基づく赤外解離分光(IRPDS-VUV-PI)によって、プロトン付加していないアンモニアクラスター正イオン( $\text{NH}_3)_n^+$  ( $n=2-4$ )の赤外スペクトル( $3600\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ )を観測することに成功し、分子構造総合討論会で報告した<sup>[1]</sup>。本研究では赤外光源として赤外 OPO(Laser Vision 社製)を用いることで、さらに低波数領域( $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ )のアンモニアクラスター正イオン( $\text{NH}_3)_n^+$  ( $n=2,3$ )の赤外解離分光を行った。同様に、プロトン付加していないメタノールクラスター正イオン( $\text{CH}_3\text{OH})_n^+$  ( $n=2,3$ )についても赤外スペクトルを観測した。得られた赤外スペクトルと量子化学計算の結果を比較することによって、クラスター正イオンの幾何構造や分子間相互作用について考察する。

**【実験】** 実験は図1に示すような重連型四重極質量分析器を用いて行った。Nd:YAG レーザーの第三高調波( $355\text{ nm}$ )を希ガスセル(Xe:Ar=1:10)に注入し、三倍波発生させることによって $118\text{ nm}$ の真空紫外光(VUV)を得た。真空紫外光イオン化によってプロトン付加していないクラスター正イオンを生成させ、初段の四重極質量分析器で目的のサイズのイオンのみを質量選別する。赤外光照射により誘起される振動前期解離によって生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器で選別し、そのイオン強度をモニターすることによりプロトン付加していないクラスター正イオンの質量選別赤外スペクトルを得た。

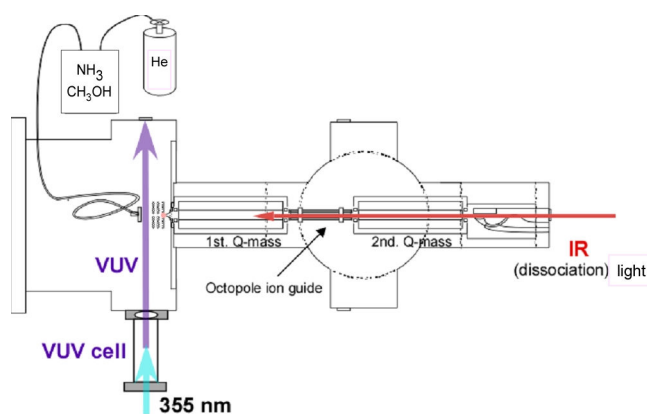


図1 実験装置図

**【結果】** 図 2 (a)にプロトン付加していないアンモニア二量体正イオン( $\text{NH}_3)_2^+$ の赤外スペクトルを示す。 $3600\text{ cm}^{-1}\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ に自由 NH 伸縮振動に起因するバンドと、 $3200\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ に広がるブロードなバンドが観測された。これより、昨年報告した  $3200\text{ cm}^{-1}$ からのブロードなバンドが  $2400\text{ cm}^{-1}$ まで広がっていることが確認された。このバンドの  $2800\text{ cm}^{-1}$ からの強度の減少は、赤外光強度の減少によるものである。図 2(b)、(c)に量子化学計算によって求められた最適化構造と基準振動計算の結果を示す。(b)に示した Structure 1 は、一方のアンモニアから他方へと水素原子が移動した構造であり、(c)に示した Structure 2 は、2つのアンモニアが正電荷を共有している head-to-head 型の構造である。基準振動計算の結果において、Structure 1 では約  $2500\text{ cm}^{-1}$ に共有された水素の振動が大きな強度を持つのに対し、Structure 2 はその領域に振動モードを持たない。よって、実測の  $3200\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ に広がったバンドは共有された水素の振動バンドと帰属される。従って、アンモニア二量体正イオン( $\text{NH}_3)_2^+$ は水素原子が移動した Structure 1 の構造をとることがわかる。

図3 (a)に $(\text{CH}_3\text{OH})_3^+$ の赤外スペクトルを、(b)、(c)にDFT 計算によって求められた最適化構造と基準振動計算の結果を示す。(a)に示した実測の赤外スペクトルでは、 $3650\text{ cm}^{-1}$ 付近の自由 OH 伸縮振動のバンドと、 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ を中心に広がった強度の強いバンドが観測された。 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度は低波数側で赤外光の強度とともに減少する。(b)に示した Structure 1 は、メタノール 2 分子間で水素原子移動が起こっており、それによって生じた正イオンコア  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ にもう一つのメタノール分子が水素結合した最安定な構造である。Structure 1 についての基準振動計算では、 $3676\text{ cm}^{-1}$ の自由 OH 伸縮振動、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近の CH 伸縮振動に加えて、共有された水素の振動と水素結合した OH 伸縮振動がそれぞれ  $2710$ 、 $2200\text{ cm}^{-1}$ に計算される。(c)に示した Structure 2 は、head-to-head 型の 2 量体正イオンコアにメタノール 1 分子が水素結合した構造である。Structure 2 については、 $3600\text{ cm}^{-1}$ 付近に 2 本の自由 OH 伸縮振動と  $2900\text{ cm}^{-1}$ 付近に CH 伸縮振動、 $2450\text{ cm}^{-1}$ に水素結合した OH 伸縮振動が計算される。実測の赤外スペクトルでは、自由 OH 伸縮振動は 1 本しか観測されない。また $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ の強度の強いバンドは、低波数側で赤外光の強度の影響を受けるが、その強度の強さから  $2900\text{ cm}^{-1}$ 近傍にバンド中心を持つ振動モードによるものと考えられる。よって、 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ に観測されたブロードなバンドは最安定な Structure 1 の  $2710\text{ cm}^{-1}$ の共有された水素の振動であると考えられる。このように、 $(\text{CH}_3\text{OH})_3^+$ は水素原子移動型の Structure 1 の構造をとっていることが示唆される。

講演では、他のクラスター正イオンの構造についても、赤外スペクトルと量子化学計算との比較により議論する予定である。

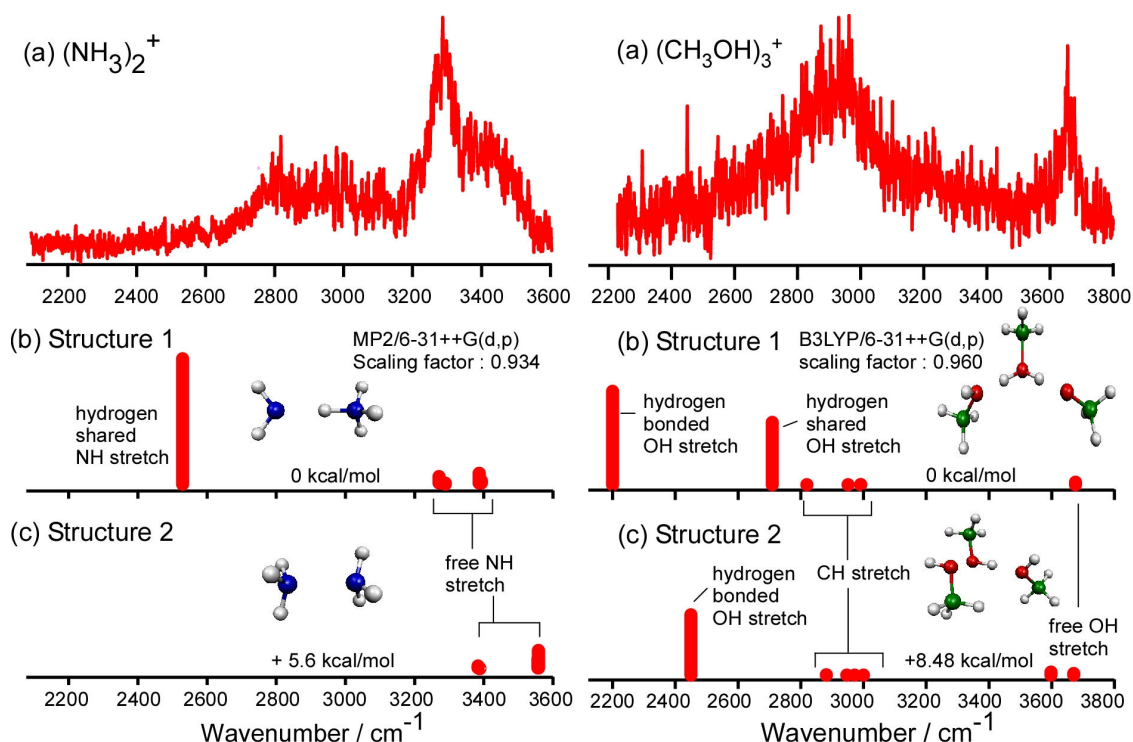


図2 (a)  $(\text{NH}_3)_2^+$ の赤外スペクトルおよび、(b)、(c)MP2/6-31++G(d, p)レベルの量子化学計算による最適化構造と基準振動計算によるスペクトル

図3 (a)  $(\text{CH}_3\text{OH})_3^+$ の赤外スペクトルおよび、(b)、(c)B3LYP/6-31++G(d, p)レベルの量子化学計算による最適化構造と基準振動計算によるスペクトル