

【序】二酸化炭素クラスターイオン( $\text{CO}_2)_n^+$ は、典型的な分子クラスターイオンの1つとして、気相、凝縮相を問わずこれまで非常に多くの研究例がある。そのダイマーイオン( $\text{CO}_2)_2^+$ については、可視領域に電荷共鳴(CR)吸収帯をもつことが知られている[1]。CR吸収帯とは、同一種類の分子 $M_1$ と $M_2$ がホモダイマーイオンを形成する際、2分子が無窮遠にある場合は縮重していた二つの状態 $\Psi(M_1^+)\Psi(M_2)$ と $\Psi(M_1)\Psi(M_2^+)$ がCR相互作用により結合し新しい二つの状態 $\Psi(M_1^+)\Psi(M_2) \pm \Psi(M_1)\Psi(M_2^+)$ を形成した時の、この状態間の遷移と考えることができる。CR吸収帯が存在する事は、その正電荷がダイマー内で非局在していることを表している。Johnsonらは、( $\text{CO}_2)_n^+$  ( $n = 2-10$ )の光解離断面積を可視領域で観測してすべてのサイズでCR吸収帯があることを示し、( $\text{CO}_2)_n^+$ におけるダイマーイオンコア構造を提唱した[2]。しかしながらこのCR吸収帯は、反発型のポテンシャルエネルギー曲面をもつ状態への遷移であるため本質的にブロードであり、Johnsonらの実験では構造に関するそれ以上の情報は得られていない。( $\text{CO}_2)_n^+$ の構造に関する実験としては、マトリックス中での( $\text{CO}_2)_2^+$ の赤外吸収スペクトルの観測例がある[3]。また最近ではShkrobが( $\text{CO}_2)_{2-4}^+$ について分子軌道法によりその安定構造を提案している[4]。

そこで本研究では、真空中に生成させた( $\text{CO}_2)_n^+$ に対し赤外光解離分光法を適用し、その赤外スペクトルを得た。得られたスペクトルを分子軌道法によって得た最適化構造の赤外スペクトルと比較することにより( $\text{CO}_2)_n^+$ のイオンコア構造や溶媒和構造、またそれらのサイズ依存性に関する情報を得ることを目的として研究を行った。

【実験】実験は広島大学にて新たに製作した飛行時間型質量分析計とパルス赤外レーザを用いて行った。 $\text{CO}_2$ ガスはパルスノズルを用いて真空中に導入し、その直下に配置した電子銃にてイオン化した。生成したクラスターイオンは加速電極によりパルス的に加速され、飛行管へと導入された。目的のサイズのクラスターイオン(親イオン)のみをマスゲートにより質量選別し、赤外レーザ(LaserVision、2000–3800  $\text{cm}^{-1}$ 、1–10 mJ/pulse)を照射した。振動前期解離により生成したフラグメントイオンをリフレクトロンにより再度質量選別し、MCPにより検出した。フラグメントイオンの収量を、赤外レーザの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】図1に( $\text{CO}_2)_n^+$  ( $n = 3-8$ )の赤外光解離スペクトル(2000–3800  $\text{cm}^{-1}$ )を示す。( $\text{CO}_2)_n^+$ の赤外スペクトル中2350  $\text{cm}^{-1}$ 付近に出現しているバンドは、溶媒となっている $\text{CO}_2$ の $\nu_3$ (反対称CO伸縮振動)と帰属できる。また、3600、3700  $\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドは溶媒 $\text{CO}_2$ の結合音( $2\nu_2 + \nu_3$ と $\nu_1 + \nu_3$ )である。2150  $\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドについては、Neマトリックス中で観測された $\text{C}_2\text{O}_4^+$ の赤外吸収の振動数2130.8  $\text{cm}^{-1}$ とほぼ一致すること、加えて $\text{CO}_2^+$ の $\nu_3$ の振動数は1421.6  $\text{cm}^{-1}$ に存在し2150  $\text{cm}^{-1}$ 付近には吸収を持たないことから、( $\text{CO}_2)_n^+$ 中に存在するダイマーイオンコア $\text{C}_2\text{O}_4^+$ のバンドであると考えられる。3400  $\text{cm}^{-1}$ 付近のバンドはこのイオンコア $\text{C}_2\text{O}_4^+$ の結合音であると思われる。 $n = 3$ において溶媒 $\text{CO}_2$ のバンドが観測されていることは、Johnsonらによって示唆されているダイマーイオンコア構造と矛盾しない。 $n = 3$ の2150  $\text{cm}^{-1}$ 付近を見ると(図1b)、2130  $\text{cm}^{-1}$ と2184  $\text{cm}^{-1}$ (それぞれ黒、赤の矢印で示した)にバンドが観測されている。これらのバンドのうち、2184  $\text{cm}^{-1}$ のバンドは $n = 4$ でも存在しているのに対して、2130  $\text{cm}^{-1}$ のバンドは消滅してしまう。同様の傾向は3400  $\text{cm}^{-1}$ 付近でも見られる(図1c)。 $n = 3$ から4になると、赤の矢印で示したバンドはそのまま残っているのに対し、黒の矢印のバンドは消滅している。この結果は、赤と黒のバンドはそれぞれ異なる構造の $\text{C}_2\text{O}_4^+$ イオンコアをもつ $n = 3$ イオンの吸収であることを示唆している。現在この $\text{C}_2\text{O}_4^+$ イオンコアの構造について分子軌道法による解析を行っている。これまでに得られた最適化構造を図2に示す。またそれぞれの構造の振動とその赤外強度の一部を表1にまとめた。 $\text{C}_{2h}$ 構造のCO伸縮振動の振動数(2143  $\text{cm}^{-1}$ )は $n = 3, 4$ の赤外スペクトルのバンド位置とよい一致を示しており、 $\text{C}_{2h}$ 構造の存在が示唆される。CO伸縮振動の振動数を比較すると、 $\text{C}_{2h}$ 構造に比べ $\text{C}_{2v}$ 構造(1971、2103  $\text{cm}^{-1}$ )の方が振動数が低い。このことより、 $n = 3$ の2130  $\text{cm}^{-1}$ のバンドは $\text{C}_{2v}$ 構造に由来するのではないかと考えている。このCO伸縮振動と結合して3400  $\text{cm}^{-1}$ 付近に結合音として出現する可能性のある全対称振動も表1に示した。こ

れを比較すると、 $C_{2h}$  構造 ( $1324\text{ cm}^{-1}$ ) よりも  $C_{2v}$  構造 ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ) の方が振動数が高い。この事は、CO 伸縮振動の領域では赤と黒の矢印で示したバンドの間に  $54\text{ cm}^{-1}$  の差があるのに対し、結合音の領域ではその差が  $9\text{ cm}^{-1}$  まで減少しているという傾向と一致している。よって、 $n = 3$  ではこの二つの構造がイオンコアとして共存し、 $n = 4$  では  $C_{2h}$  構造のみになるのではと考えている。しかしながら、 $C_{2v}$  構造は  $n = 2$  については虚数の振動数をもつ構造であり、この  $C_{2v}$  イオンコア構造をもつ安定構造が  $n = 3$  では存在するのか、あるいは全く別の  $C_2O_4^+$  イオンコア構造が存在するのかさらに検討している段階である。

また、さらに興味深いことに、このイオンコアの領域のスペクトル (図 1b) はサイズ増加に伴い、 $n = 4$  ではシャープな 1 本だったものが  $n = 5$  ではブロードな 2 本になり、さらに  $n = 6$  では 1 本になりそれ以上のサイズではほとんど変化しない、という様に劇的に変化する。また、溶媒分子の吸収に対するイオンコアの吸収の相対強度も、 $n = 4$  と 5 を境に大きく減少していることがわかる (図 1a, c)。これらのスペクトルの傾向が何を意味しているのかについても、分子軌道法をさらに大きなサイズまで拡張することにより考察する予定である。

[1] J. Phys. Chem. **88**, 5204 (1984); J. Chem. Phys. **84**, 4882 (1986). [2] Chem. Phys. Lett. **112**, 285 (1984). [3] J. Chem. Phys. **110**, 6820 (1999); J. Chem. Phys. **111**, 4487 (1999). [4] J. Phys. Chem. A **106**, 11871 (2002).

表 1.  $C_2O_4^+$  の最適化構造の CO 伸縮振動の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) と赤外強度 ( $\text{km/mol}$ )

$C_{2h}$			$C_{2v}$		
No.	Freq.	IR Int.	No.	Freq.	IR Int.
9	1324 ( $a_g$ )	0	10	1352 ( $a_1$ )	0
12	2143 ( $b_u$ )	311	11	1971 ( $b_2$ )	32
			12	2103 ( $a_1$ )	14

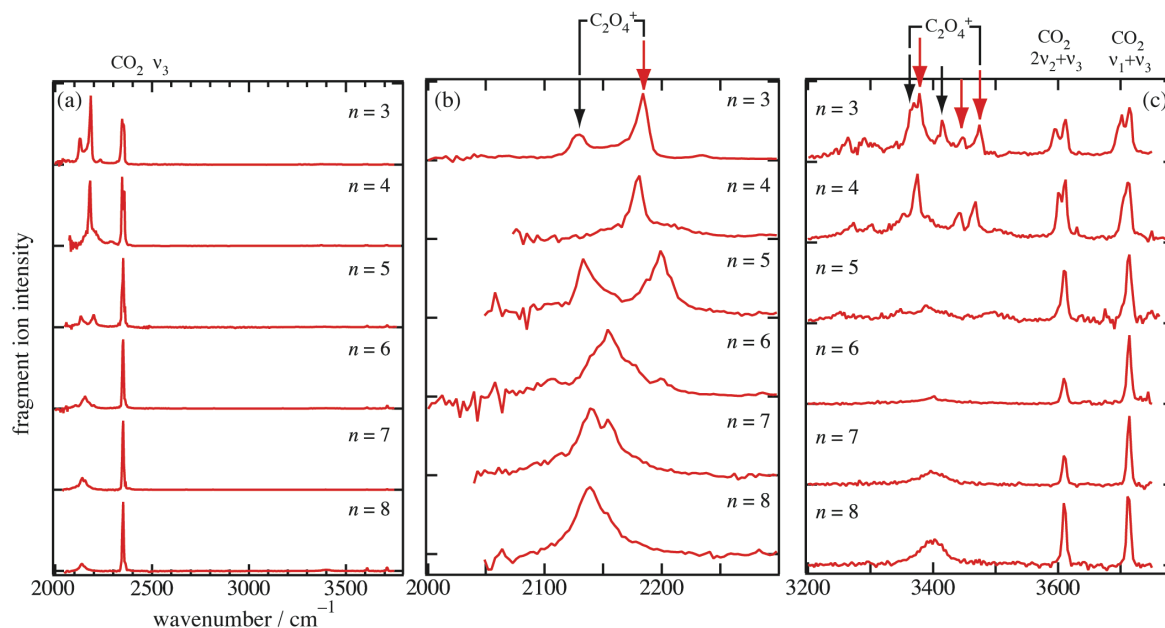


図 1.  $(CO_2)_n^+$  ( $n=3-8$ ) の赤外光解離スペクトル。(b)、(c) は (a) のスペクトルを拡大したものである。強度はそれぞれの領域ごとに規格化してある。

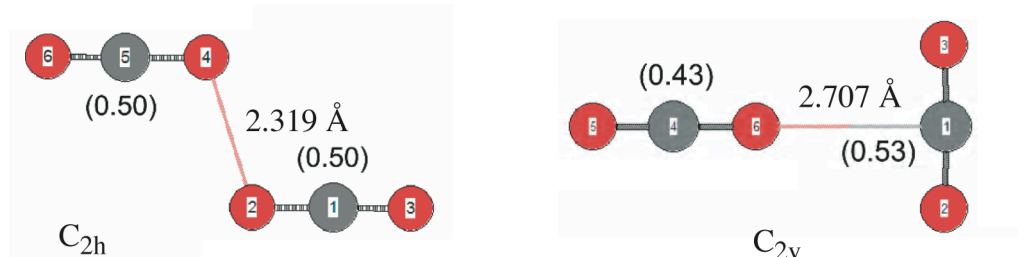


図 2.  $(CO_2)_2^+$  の最適化構造。計算レベルは B3LYP/6-311+G\* であり、Gaussian98 を用いた。括弧内の数字はそれぞれの分子の電荷分布を表す。