

1p023

## プロトン性分子クラスターの光イオン化誘起クラスター内 プロトン移動

(東北大理<sup>1</sup>、東北大院理<sup>2</sup>) ○山田綾子<sup>1</sup>、松田欣之<sup>2</sup>、蜂谷正樹<sup>2</sup>、  
三上直彦<sup>2</sup>、藤井朱鳥<sup>2</sup>

**[序]** OH 基や NH 基などの伸縮振動数は、分子間構造や分子間相互作用を敏感に反映する。そのため、気相に生成されたクラスターの分子間構造解析や分子間相互作用の研究において、赤外分光は最も有効な研究手段の 1 つである。これまで水、アルコール、アンモニアなどのプロトン性分子のプロトン付加クラスター正イオンについて、赤外分光による分子間構造解析が広く展開されてきた。一方、プロトン性分子のプロトン付加していないクラスター正イオンは、真空紫外(VUV) 1 光子イオン化や短パルスレーザーを用いた多光子イオン化でのみ生成される不安定なイオンであり、それらの振動分光による研究例はなかった。しかしながらその構造についての情報は、プロトン性分子のクラスターにおけるイオン化ダイナミクスおよびプロトン付加体生成メカニズムを理解する上で重要である。

最近我々は、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法 (IRPDS-VUV-PI, IR predissociation spectroscopy of VUV-pumped ion)を開発した。[1]この分光法により、VUV 光イオン化により生成される不安定イオン種の振動分光研究が可能になった。本研究では、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法を用いてアンモニアクラスター正イオン、 $(\text{NH}_3)_n^+$ ,  $n=2-4$  [2]、メタノールクラスター正イオン、 $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ ,  $n=2-3$  の赤外スペクトルを観測した。実測の赤外スペクトルと量子化学計算との比較により、クラスター正イオンの構造を決定した。さらに量子化学計算により、クラスター正イオンの電荷分布およびプロトン移動のポテンシャルエネルギー曲線を得た。それらの結果から、プロトン性分子クラスターの光イオン化のメカニズムについて考察する。

**[実験]** クラスター正イオンの赤外解離分光(IRPDS-VUV-PI)は、重連型四重極質量分析器を用いて行った。超音速ジェット中の中性クラスターを VUV 光 (118 nm)でイオン化し、クラスター正イオンを生成する。初段の四重極質量分析器で対象とするクラスターイオンを質量選別する。選別したクラスター正イオンに、赤外光を照射し赤外解離分光を行う。赤外吸収で誘起される振動前期解離によって生じた解離イオンを、二段目の四重極質量分析器で質量選別して観測する。解離イオンの信号強度をモニターしながら赤外波長を掃引することにより、対象クラスター正イオンのサイズ選別赤外スペクトルを得ることができる。VUV 光には、Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を希ガスセル(Xe:Ar=1:10)に入射して三倍波発生させた 118 nm の光を用いた。

**[結果]** 図 1 に、(a)  $(\text{NH}_3)_2^+$ 、(b) $(\text{NH}_3)_3^+$ 、(c) $(\text{NH}_3)_4^+$ の赤外スペクトルおよびMP2/6-31++G\*\*レベルの量子化学計算で得られた最適化構造と基準振動計算の結果を示す。図 1(a)の $(\text{NH}_3)_2^+$ の赤外スペクトルには、3200 から 2400  $\text{cm}^{-1}$ に広がる幅の広いバンドが観測された。このバンドは、図中に示すプロトン移動型構造の共有されたプロトンの振動に帰属され、 $(\text{NH}_3)_2^+$ がプロトン移動型構造を形成することがわかる。 $(\text{NH}_3)_3^+$ 、 $(\text{NH}_3)_4^+$ についても同様に、実測の赤外スペクトルと量子化学計算に基づく基準振動計算の結果の比較により、図中に示されるプロトン移動型構造を形成することがわかっ

た。また $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ ,  $n=2,3$  についても赤外スペクトルを観測し、その結果、それらがアンモニアクラスター正イオンと同様なプロトン移動型のクラスター構造を形成することが見出された。

図 2 に、 $(\text{NH}_3)_2^+$  のクラスター内プロトン移動座標のポテンシャルを示す。このポテンシャルは、図中に示されるプロトンドナー側のアンモニアのNH間距離を横軸にとり、各NH間距離における構造最適化計算により得られたエネルギーをプロットしたものである。水素結合型のアンモニア二量体の垂直イオン化直後におけるNH間距離は1.02 Åと計算され、安定なプロトン移動型構造のNH間距離は1.72 Åである。図に見られるように、垂直イオン化領域からのプロトン移動型構造生成には、有効なエネルギー障壁がないことが分かる。この結果は、 $(\text{NH}_3)_2^+$  のプロトン移動型構造が、中性のアンモニア二量体の光イオン化後、クラスター内プロトン移動によって生成されることを示す。メタノール二量体についても同様な結果が得られている。

講演では、量子化学計算で得られたクラスター正イオンの電荷分布およびクラスター内プロトン移動座標のポテンシャル曲線から、アンモニア二量体およびメタノール二量体の光イオン化クラスター内プロトン移動反応について議論する。

- [1] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, N. Mikami, Chem. Phys. Lett. 422, 378 (2006).
- [2] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, N. Mikami, J. Chem. Phys. 125, 164320 (2006).

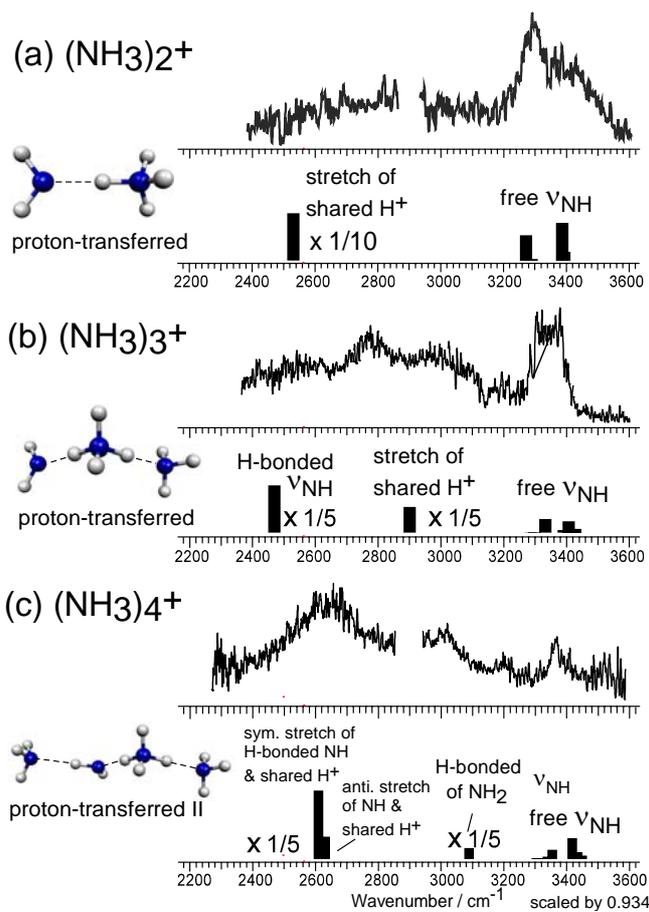


図 1 (a)  $(\text{NH}_3)_2^+$ 、(b)  $(\text{NH}_3)_3^+$ 、(c)  $(\text{NH}_3)_4^+$  の赤外スペクトルおよび最適化構造と基準振動計算の結果

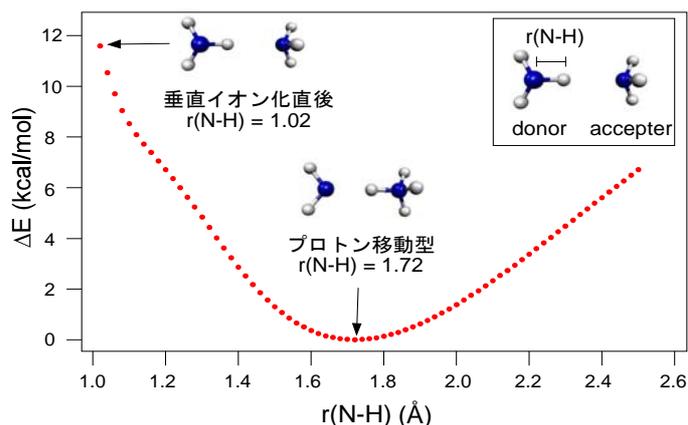


図 2 MP2/6-31++G\*\*レベルの量子化学計算で求められた $(\text{NH}_3)_2^+$  のプロトン移動座標のポテンシャルエネルギー曲線