3B14

赤外光解離分光による，CO_2 および CS_2 クラスターイオンの構造の解明

（広島大院理[a]，東大院総合[b]）○井口佳哉[a]，村岡梓[b]，小林悠亮[a]，
永田敬[b]，江幡孝之[a]

【序】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，分子間距離が無限遠の時の縮重した状態$\Psi(M_1^+)\Psi(M_2)$と$\Psi(M_1)\Psi(M_2^+)$が電荷共鳴(CR)相互作用により結合し，新しい 2 つの CR 状態$\Psi(M_1^+)\Psi(M_2)\pm\Psi(M_1)\Psi(M_2^+)$を形成する場合がある［$\Psi(M^+)$と$\Psi(M)$はそれぞれイオンと中性分子の電子基底状態の波動関数である］。この時，M_1 と M_2 はダイマー内で等価であり，その電荷は非局在している。CR 相互作用の存在は可視－近赤外領域に存在する CR 状態間の遷移（CR 吸収帯）を観測することにより確認できるが[1]，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，クラスター構造の情報をほとんど持たない。この構造を明らかにする有力な方法の一つは赤外分光である。我々は昨年の本討論会にて二酸化炭素クラスターイオン$(CO_2)_n^+$ (n = 3–8)の赤外光解離(IRPD)スペクトル（1000–3800 cm^{-1}）を報告し，そのダイマーイオンコアの赤外吸収を特定したが，その解釈については明らかとなっていなかった。本研究では，IRPD スペクトルのサイズ依存性と量子化学計算の結果より，クラスターサイズ増加に伴う$(CO_2)_n^+$ (n = 3–8)の構造変化を議論する[2]。また，二硫化炭素クラスターイオン$(CS_2)_n^+$ (n = 3–8)の IRPD スペクトル（1100–2000 cm^{-1}）とその構造について$(CO_2)_n^+$の場合と比較して議論する[3]。

【実験】実験は飛行時間型質量分析計とパルス赤外レーザーを用いて行った。$(CO_2)_n^+$の場合は純 CO_2 ガスを，$(CS_2)_n^+$の場合は CS_2/Ar 混合ガスを，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，赤外レーザー（LaserVision, 1000–3800 cm^{-1}, 0.1–10 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，赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより，親イオンの IRPD スペクトルを得た。また，量子化学計算は GAUSSIAN03 を用いて行った。

【結果と考察】図 1(a)に今回新たに観測した$(CS_2)_n^+$ (n = 3–8)の反対称 CS 伸縮振動領域の IRPD スペクトル(1100–2000 cm^{-1})を示す。いずれのスペクトルも 1410，1490，1540 cm^{-1} 付近にシャープなバンドを示している。中性の CS_2 の反対称 CS 伸縮振動が 1535.36 cm^{-1} に観測されていることと，1410，1490 cm^{-1} のバンドに対する 1540 cm^{-1} のバンドの相対強度がクラスターサイズ増加に伴い増加していることなどから，1540 cm^{-1} のバンドは溶媒 CS_2 に，1410，1490 cm^{-1} のバンドはダイマーイオンコア $C_2S_4^+$に帰属することができる。図 2(a)に B3LYP/6-311+G* で計算した $C_2S_4^+$の最安定構造を示す。この構造は C_2 対称性を持ち，その反対称 CS 伸縮振動は 1425 cm^{-1} (赤外強度 137 km/mol，既約表現 a)と 1432 cm^{-1} (402 km/mol，b)と計算された。IRPD スペクトルの 1410，1490 cm^{-1} のバンドはこの C_2 構造の $C_2S_4^+$の反対称 CS 伸縮振動と帰属することができる。いずれのクラスターサイズの IRPD スペクトルでもこの２本のバンドの位置や相対強度がほとんど変化しないことから，$(CS_2)_n^+$中の $C_2S_4^+$イオンコアはサイズによらずいずれも C_2 構造を保持していると考えられる。

それに対して$(CO_2)_n^+$ (n = 3–8)の赤外スペクトルは顕著なサイズ依存性を示す。図 1(b)に$(CO_2)_n^+$ (n = 3–8)の反対称 CO 伸縮振動領域の IRPD スペクトル（2000–2500 cm^{-1}）を示した。2350 cm^{-1} 付近のバンドは溶媒 CO_2 に，2150 cm^{-1} 付近のバンドはダイマーイオンコア $C_2O_4^+$に帰属できる。$C_2O_4^+$のバンドに注目すると，n = 3 では 2130，2184 cm^{-1} にバンドが観測されているが，n = 4 では 2179 cm^{-1} の 1 本だけとなっている。n = 5 では再び 2 本のバンドが観測され，n = 6 以上では 1 本だけが観測されている。このスペクトルの変化は，サイズ増加に伴う $C_2O_4^+$イオンコアの構造変化により説明できる。図 2(b)に B3LYP/6-311+G*で計算した $C_2O_4^+$の最安定構造を示した。$C_2S_4^+$の場合と異なり，$C_2O_4^+$では平面となった C_{2h} 構造をもつ。この構造では，2 つの反対称 CO 伸縮振動（既約表現 a_g と b_u に属する）のうち b_u モードのみが赤

外活性となる。図 2(c) に MP2/6-311+G* で計算した n = 3 の最安定構造を示す。CO_2 が 1 分子溶媒和することによって $C_2O_4^+$ の構造が C_{2h} から C_2 へと歪んでいる。その結果，$C_2O_4^+$の 2 つの反対称 CO 伸縮振動が共に赤外活性となると予想され，これは IRPD スペクトルの結果と一致する。一方，n = 4 と 6 は $C_2O_4^+$のバンドを 1 本だけ示していることから，その $C_2O_4^+$イオンコアは C_{2h} 構造を取っていると予想される。n = 5 では n = 3 と同様にバンドが 2 本観測されているので，やはりその $C_2O_4^+$イオンコアは C_{2h} より低い対称性をもつと考えられる。図 2(d–f)にこれらの実験結果から予想される n = 4–6 の構造を示した。$(CS_2)_n^+$と$(CO_2)_n^+$の n = 3 以上のクラスターに共通する問題として，DFT 計算ではダイマーイオンコア構造を与えず正電荷がクラスター全体に非局在し，*ab initio* 計算（HF，MP2）では基準振動解析において異常な振動数，赤外強度を与えることがわかった。この計算上の問題が厳密なクラスター構造決定の障害となっており，この量子化学計算の現状についても報告する。

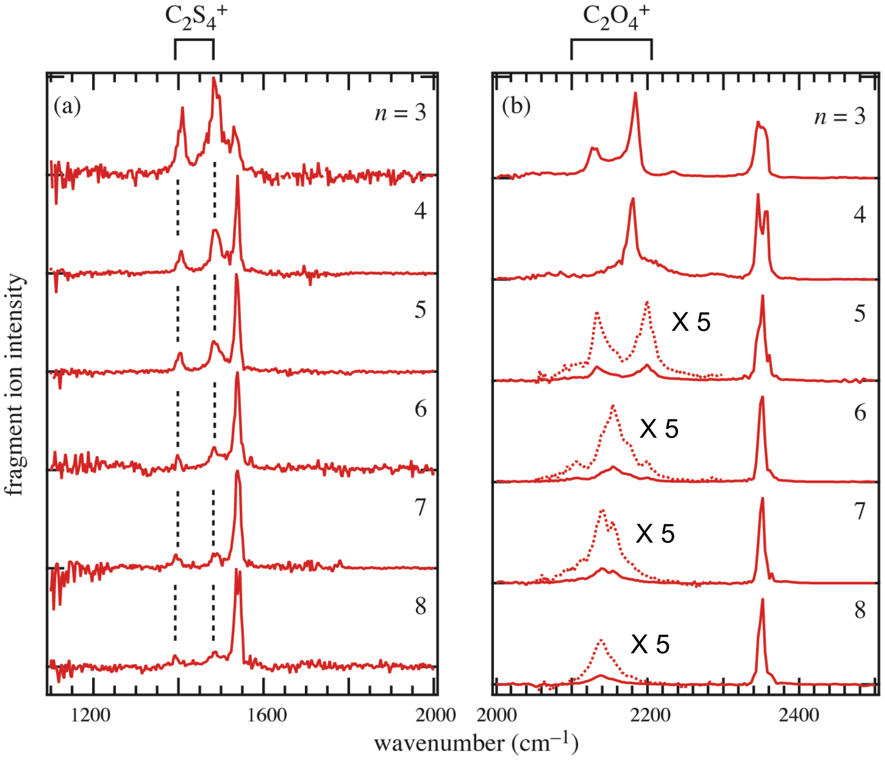

図1　赤外光解離スペクトル：(a) $(CS_2)_n^+$, (b) $(CO_2)_n^+$。

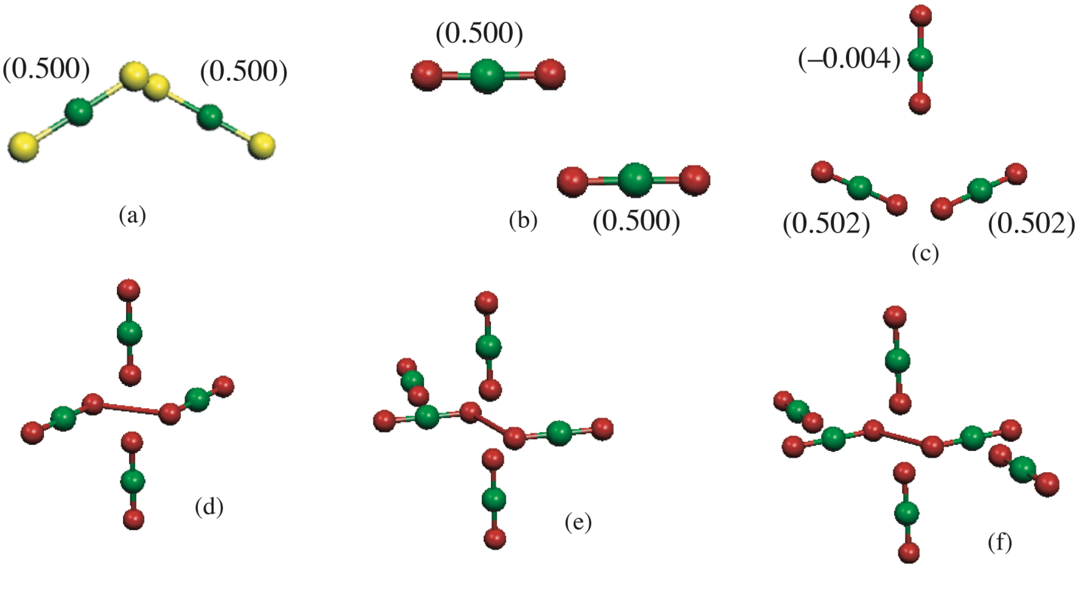

図2　最適化構造: (a) $(CS_2)_2^+$,　(b) $(CO_2)_2^+$,　(c) $(CO_2)_3^+$。予想される構造:　(d) $(CO_2)_4^+$,　(e) $(CO_2)_5^+$,　(f) $(CO_2)_6^+$。括弧内の数字はMulliken Chargeを表す。

[1] Johnson et al., Chem. Phys. Lett. **112**, 285 (1984). [2] Inokuchi et al., J. Chem. Phys., **129**, 044308 (2008). [3] Kobayashi et al., J. Chem. Phys. **128**, 164319 (2008).