

【序】分子クラスターイオンについての最も基本的な問題の一つに、クラスター内において電荷がどのように分布しているか、つまり電荷が局在化しているか非局在化しているかという問題がある。分子クラスターイオン中では、電荷共鳴(CR)相互作用により、電荷が複数の分子に非局在化される場合がある。こうした系では、その吸収が近赤外-可視光の領域に観測されることが知られている[1]。この吸収を観測すれば、クラスター中に電荷が非局在化されたイオンコアの存在を検証できる。しかしながら、この吸収は反結合性軌道への遷移のため本質的にブロードであり、詳細な構造情報を得るのは困難である。そこで我々の研究グループでは、分子クラスターイオンの構造決定に有用な赤外光解離(IRPD)分光法を用いて振動スペクトルを観測し、イオンコアの詳細な構造決定を行ってきた。本研究では、アセトンクラスターカチオン(CH_3COCH_3) $_n^+$ ($n = 3-6$)のIRPD スペクトルを測定し、その結果と量子化学計算による振動数解析から(CH_3COCH_3) $_n^+$ のイオンコア構造を決定することを目的とした。

【実験】図1に実験に用いた飛行時間型質量分析計を示す。 CH_3COCH_3 をArキャリアガスと共に真空チャンバーに導入し、電子衝撃でイオン化を行った。これを加速電極で加速し、目的のサイズのクラスターのみをMass Gateで切り出した。これに赤外光を照射し、生成した解離イオンをReflectronで再度質量選別してMCP

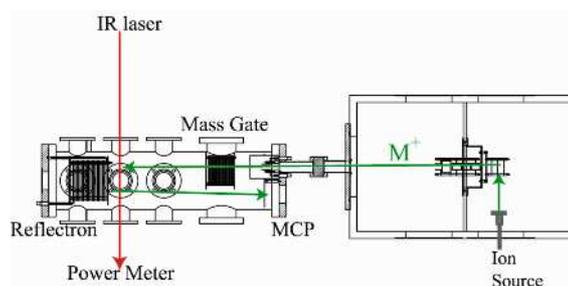


図1 飛行時間型質量分析計

で検出した。解離イオンの収量を測定しながら赤外波長を掃引することにより親イオンのIRPDスペクトルを得た。量子化学計算は密度汎関数法によりB3LYP/6-311++G(d,p)のレベルで構造最適化と振動数計算を行った。

【結果と考察】図2に測定した(CH_3COCH_3) $_n^+$ ($n = 3-6$)のIRPDスペクトルを示す。 $n = 3$ のスペクトルを見ると、 ~ 1380 , 1641 , 1719 cm^{-1} にバンドが現われていることが分かる。中性気相の CH_3COCH_3 分子は $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ にかけてCC伸縮振動や CH_3 のdeform振動が存在し、 1731 cm^{-1} にCO伸縮振動が存在することが分かっている[2]。このことから、我々のIRPDスペクトル中に現れている 1719 cm^{-1} のピークは中性溶媒分子のCO伸縮振動であり、 $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ はCC伸縮振動や CH_3 のdeform振動が混合した振動モードであると帰属した。中性気相の CH_3COCH_3 に帰属できない 1641 cm^{-1} のバンドはイオンコアに由来すると考えられる。そこで、この

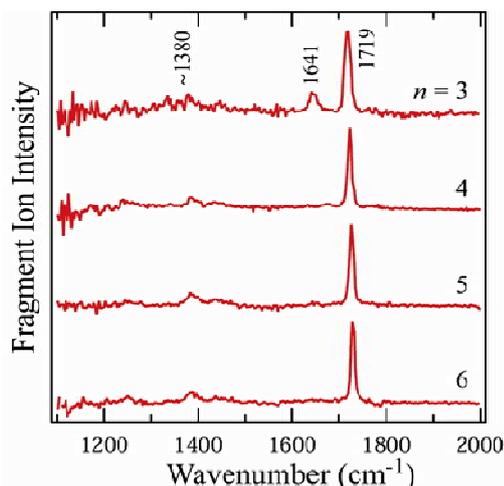


図2 (CH_3COCH_3) $_n^+$ ($n = 3-6$)のIRPDスペクトル。

1641 cm^{-1} のバンド位置を再現するような(CH_3COCH_3) $_3^+$ の構造を量子化学計算によって探索した。図3に最適化された(CH_3COCH_3) $_3^+$ の構造を示す。図3(a)の構造は C_1 対称性を持ち、その正電荷の

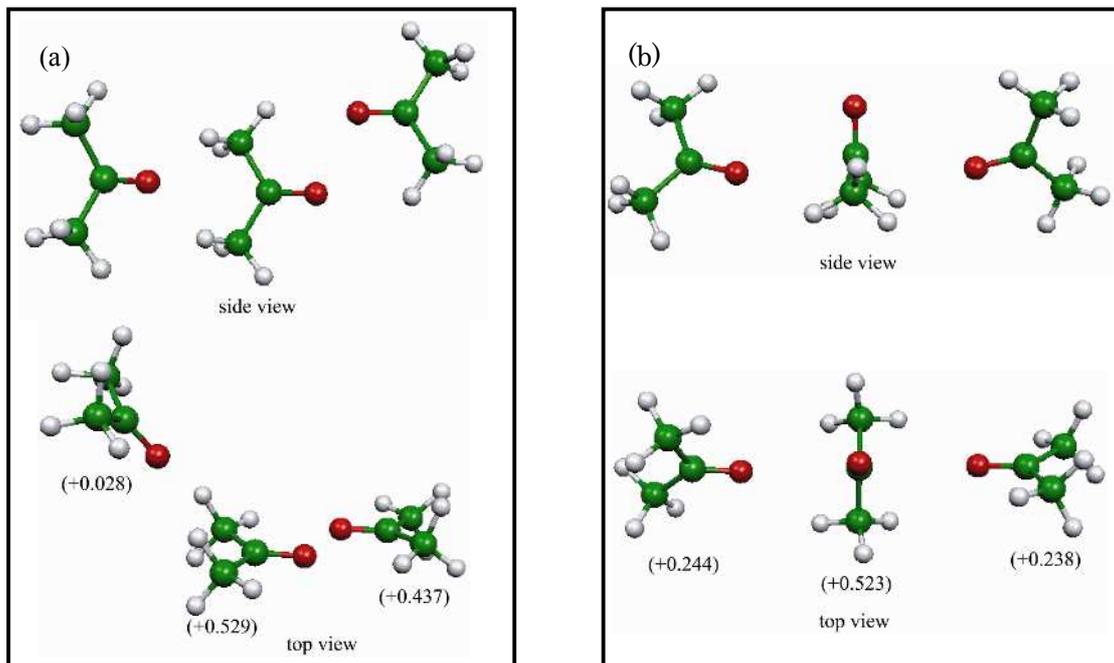


図 3 B3LYP/6-311++G(d,p)で最適化された $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3^+$ の構造. ()内の数値は電荷分布を示す. (a): C_1 対称. (b): C_2 対称.

ほとんどが2分子に集中しているためダイマーイオンコアを持つ3量体であるといえる。一方、図3(b)の構造は C_2 対称性を持ち、その正電荷の半分以上が中央の1分子に集中している。図4に、これらの構造の振動数解析結果を $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3^+$ のIRPDスペクトルと比較した。これを見ると、 C_1 の対称性を持った構造のIRスペクトルが実測のIRPDスペクトルとよく一致することが分かる。よって、 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3^+$ は図3(a)のようなダイマーイオンコア構造を持っていると帰属した。一方、図2のIRPDスペクトルによると、 1641 cm^{-1} のダイマーイオンコアのバンドは $n=4$ 以上ではあまり強く現われていない。生成した $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$ のうちダイマーイオンコア構造が占める割合を検証するために、ダイマーイオンコアのCR吸収帯に対応する 560 nm での光解離断面積を測定した。その結果、光解離断面積は、3量体からサイズが大きくなるにつれて減少していくことが分かった。これは、サイズが大きくなるにつれてクラスター中でのダイマーイオンコア構造の存在比率が減少していることを示唆しており、このために、図2のIRPDスペクトルにおいて $n=4$ 以上のサイズのクラスターではイオンコアに由来する 1641 cm^{-1} のバンドが急激に減少していると考えられる。

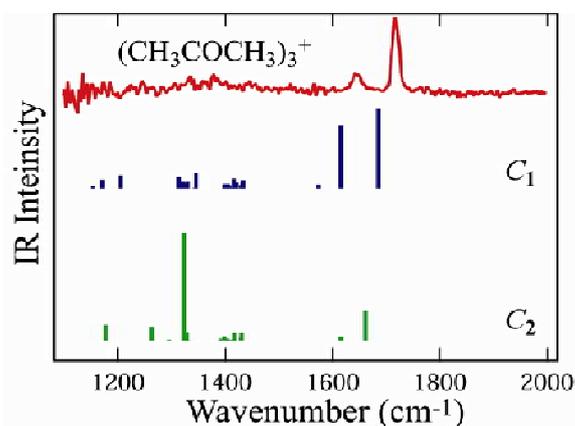


図 4 $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3^+$ のIRPDスペクトルと振動数解析の比較

[1] G. P. Smith and L. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **69**, 5393 (1978)

[2] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards, 1-160.