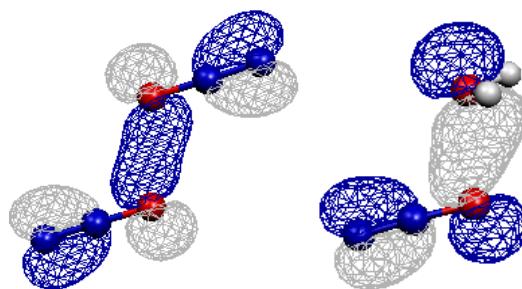


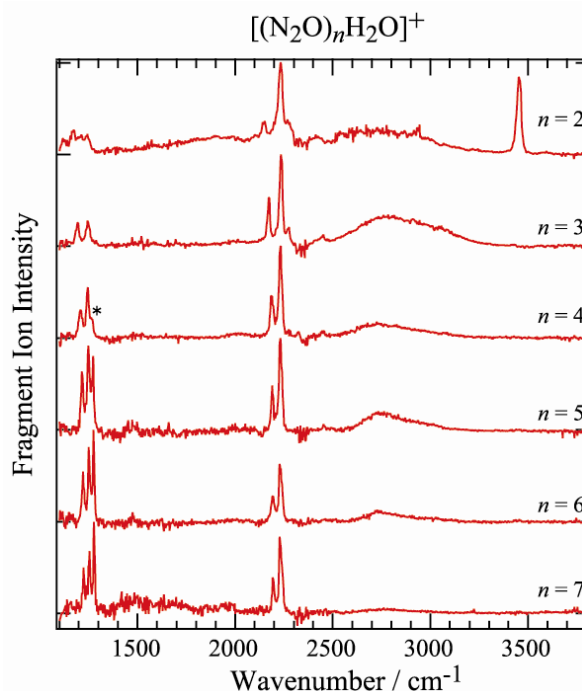
(広島大院理) ○松島陵子 井口佳哉 江幡孝之

【序】分子クラスターイオンの基本的な問題には、どのような部分構造が電荷を保持しているのかといったイオンコア構造の問題がある。我々はこうした問題の解明に有効な赤外光解離(IRPD)分光法を用いて研究を行ってきた。昨年の本討論会では $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ クラスターのイオンコア構造について、図 1(a)のように 2 分子が酸素端同士で結合した C_{2h} の対称性をもつダイマーイオンコアとなることを報告した。また、水分子を付加した $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスターでは図 1(b)のような $(\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O})^+$ イオンコアとなり、 N_4O_2^+ からコアのスイッチングが起きていることも報告した。しかし、 n の大きな $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスターの溶媒和構造については明らかになっていなかった。そこで今回は $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスターの溶媒和構造について検証を行った。更に、 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$ クラスター中のイオンコアおよび溶媒和構造についても同様に検証した。

図 1 (a) N_4O_2^+ イオンコア (b) $(\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O})^+$ イオンコア

【実験】 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスターは $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを、 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$ クラスターは $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを真空チャンバーに導入し、電子衝撃法でイオン化して生成した。これを加速電極により加速することで飛行領域へと引き出し、マスゲートによって目的のサイズのイオンのみを取り出した。この親イオンに波長可変赤外レーザー($1000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$)を照射し、解離生成した娘イオンをリフレクトロンにより質量分析して、MCP で検出した。この娘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。量子化学計算は密度汎関数法(B3LYP/6-311++G**)により構造最適化および振動解析を行った。

【結果と考察】 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスター：図 2 に測定した $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+(n=2\text{--}7)$ の IRPD スペクトルを示す。このクラスターのイオンコアは図 1(b)に示したような構造となることを昨年の本討論会で報告した。今回はこのイオンコアに N_2O 分子が溶媒和していく構造に注目した。 **N_2O の振動**：図 2 の 2200 cm^{-1} 付近に 2 本のバンドが現れている。この 2 本のバンドは高波数側が 2232 cm^{-1} で n に依存せず、一方低波数側のバンドは $n=2$ では 2147 cm^{-1} 、 $n=7$ では 2195 cm^{-1} と n が大きくなるに従って高波数側へシフトしていく。中性 N_2O の $\nu_3 = 2223.5\text{ cm}^{-1}$ であることから、高波数側が溶媒 N_2O 分子、低波数側がイオンコアを形成している N_2O 分子に由来するバンドと考えられる。また 1250 cm^{-1}

図 2 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+(n=2\text{--}7)$ の IRPD スペクトル

付近に現れる複数のバンドについては中性 N_2O の $\nu_1 = 1285.0 \text{ cm}^{-1}$ であることから高波数側の 1250 cm^{-1} のバンドを溶媒 N_2O 分子によるものと帰属した。 $n = 4$ の高波数側のバンドの肩には新しいバンド(図 2 中に*で示した)が現れており、 $n = 5-7$ のこのバンドは強度が強くなり明確に現れている。この分裂した高波数側のバンドは n の増加に伴い中性 N_2O の ν_1 の振動数に近づいている。このことは $n = 4-7$ ではイオンコアに比較的弱く結合した N_2O 分子が存在することを示している。

H_2O の振動: $n = 2$ の IRPD スペクトルでは free の OH 伸縮振動と水素結合した OH 伸縮振動に帰属できるバンドが現れている。free の OH のバンドは 3452 cm^{-1} に現れており、これは中性 H_2O と H_2O^+ イオンの中間の値をとっている。 $n \geq 3$ では水素結合した OH 伸縮振動のバンドのみが現れている。

構造: 図3に量子化学計算から得られた $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+ (n = 2-4)$ の最安定構造を示す。 $n = 2$ では図3(a)のように

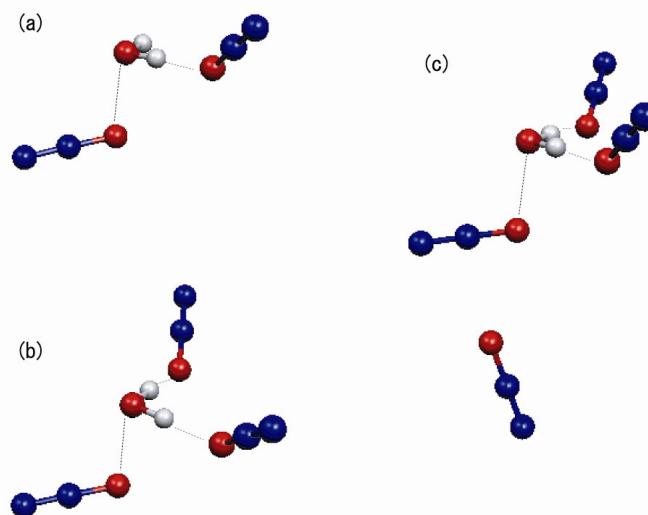


図 3 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ クラスターの最安定構造
(a) $n = 2$ (b) $n = 3$ (c) $n = 4$

H_2O の OH 基の片方が N_2O に水素結合し、 $n = 3$ で図3(b)のように両方とも水素結合した構造が得られた。 $n = 4$ では図3(c)のように4番目の N_2O 分子が図3(b)の構造に結合した構造が得られた。この4番目の N_2O 分子は結合エネルギーが小さい。これが 1250 cm^{-1} 付近のバンドの分裂の要因である。つまり $n = 4-7$ では図3(b)のような構造に順次 N_2O 分子が比較的弱く結合していくことが分かった。

$[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$ クラスタ: 図 4 に $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+ (n = 2-4)$ の IRPD スペクトル ($2000-2300 \text{ cm}^{-1}$) を示す。この領域には 2230 cm^{-1} 付近に 1 本のバンドが現れている。この吸収は、中性 N_2O

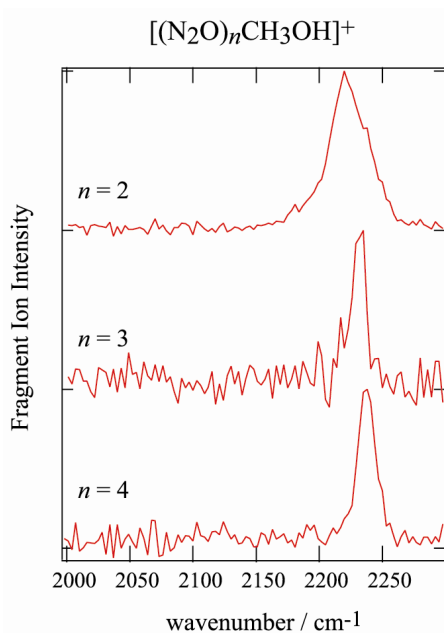


図 4 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+ (n = 2-4)$ の IRPD スペクトル

の $\nu_3 = 2223.5 \text{ cm}^{-1}$ であることから溶媒 N_2O 分子に由来するものと帰属できる。 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ ではこの領域にイオンコアによるものと溶媒分子によるものの 2 本のバンドが観測されたが、 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{CH}_3\text{OH}]^+$ ではどのサイズにおいてもこの領域には溶媒分子のみのバンドしか観測されなかった。このことは、 N_2O 分子がイオンの状態では存在していないことを意味している。つまり、 N_2O 分子はイオンコアの形成には関与せず、電荷は CH_3OH 分子に局在していると考えられる。それぞれの分子のイオン化ポテンシャルは、 N_2O (12.89 eV)、 H_2O (12.62 eV)、 CH_3OH (10.94 eV) である。 N_2O と H_2O ではイオン化ポテンシャルの差が 0.27 eV しかないため、2 分子で電荷を共有したが、 N_2O と CH_3OH では両者のイオン化ポテンシャルの差が大きく、電荷が CH_3OH 分子側に局在したと考えられる。