## 4Pp084

## (CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>のフォトディストラクションスペクトルの測定

(東大院総合) 〇村岡 梓, 中西隆造, 永田 敬

【序】二酸化炭素分子クラスター負イオン(CO<sub>2</sub>),<sup>-</sup>は, 負の電子親 和力をもつ分子がクラスタリングによって余剰電子をトラップ する代表的なクラスター系であり、その電子構造・幾何構造に 関してこれまでに実験・理論面から多くの研究が行われてきた. この系の特徴は、電子束縛のメカニズムが異なる二種類の構造 異性体、すなわち電子構造異性体(electronomers)が存在し、サイ ズと共に余剰電子が局在するイオンコアが変化することである. 二種類の電子構造異性体は, それぞれ CO<sub>2</sub><sup>-</sup>•(CO<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-•(CO<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>と表される電子構造を持つが、垂直電子脱離エネ ルギー(VDE)が大きく異なることから、光電子スペクトルによ って識別することが可能である. 図1は( $CO_2$ )<sub>n</sub><sup>-</sup>(9 $\leq$ n $\leq$ 16)の $\leq$ 光 電子スペクトル[1]である.スペクトルの位置とシフトから、こ のサイズ領域においては $n = 9 \sim 12 \circ CO_2^{-\bullet}(CO_2)_{n-1}, n \ge 14 \circ T$ C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-•(CO<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>の構造を取り, n = 13では二つの構造異性体が共存 していることがわかる.一方, Alexanderらによる(CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>の光解 離の研究[2]では、n≦12のサイズ領域では光脱離過程

$$(\text{CO}_2)_n^- + \text{hv} \rightarrow (\text{CO}_2)_n + e^- (\text{or} n\text{CO}_2 + e^-)$$
 (1)

のみが起こり,n≥13では光脱離と光解離過程

$$(\mathrm{CO}_2)_n^- + \mathrm{hv} \rightarrow (\mathrm{CO}_2)_m^- + (n-m)\mathrm{CO}_2$$
(2)

が競合することが報告されている.上述の光電子スペクトルの 結果と考え合わせれば,光解離は $C_2O_4$ -コアの光吸収に起因する と考えられる.しかし, $n \ge 13$ と同様の $C_2O_4$ -•( $CO_2$ )<sub>n-2</sub>構造をも つ  $2 \le n \le 6$  領域の( $CO_2$ )<sub>n</sub>-では光解離は観測されないなど,





図 1. (CO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>の光電子スペクトル. 文献[1]による.

(CO<sub>2</sub>)<sup>¬</sup>のクロモフォアの電子構造,光脱離・光解離の競合メカニズムやそれぞれの断面積については,現在でも不明な点が多い.

本研究では、広範な励起波長領域で(CO<sub>2</sub>)<sup>¬</sup>のフォトディストラクションスペクトルを測定し、(CO<sub>2</sub>)<sup>¬</sup>の励起状態の電子構造に関する情報を得ると共に、光脱離・光解離の機構を明らかにすることを目的とした.

【実験】測定にはタンデム型 TOF 質量分析計を用いた.電子衝撃イオン化超音速ジェット法に よって真空中に生成した(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を初段の質量分析系で選別し,目的とするイオン種を得た.レ ーザー光の照射によって生成したフラグメントは次段の質量分析系を用いて同定した.光励起 には光パラメトリック発振によって得られた 250~560 nm (2.2~5.0 eV)光を用い,光解離質量 スペクトルを励起エネルギーの関数として測定した.生成したフラグメントが更に光を吸収し て光脱離・光解離する二次過程を抑えるために,レーザー強度は~2.5 mJ·cm<sup>-2</sup>程度とした. 【結果と考察】図2にn=14,16の光解離スペクトルを示す.これらのスペクトルは光解離フラグ メント信号の全強度を励起エネルギーに対してプロットしたものであり,解離の励起関数に相 当する.また,全ての波長領域で観測されたフラグメントは(CO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>であった.n=14のスペク トルは,2.5 eV付近から緩やかに立ち上がり3.3 eV付近に極大を持つ.今回の測定では断面積 の絶対値を精度良く求めることは実験的に困難であるが,極大値の断面積は2 Mb程度と見積ら れた.図1に示した(CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>の光電子バンドが2.5 eV付近に立ち上がりをもつことから,n=14 では光解離と光脱離のしきい値はほぼ等しく,光吸収断面積の立ち上がりと共に二つの過程が 競合していると考えられる.また,(CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>のVDE値は4.55±0.27 eV[1]であることから,4 eV 付近から高エネルギー側で光解離断面積が急激に減少しているのは光脱離過程によるものと 推測される.(CO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>ではスペクトル幅が広がり極大は4 eV付近にシフトする.3 eV付近は励 起光源の波長を掃引し難いため、立ち上がりのシフト量を正確に求めることができなかったが、 2.7 eV励起で有意な断面積値が観測されたことから、(CO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>の光解離断面積は低エネルギー側 に裾をもつと結論した.(CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>および(CO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>は何れもC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-•(CO<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>の構造をとることから、 図2のスペクトルはC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>コアの吸収スペクトルに対応する.しかし、今回の測定からn = 14と 16で単純にスペクトルがシフトするだけでなく、スペクトル形状が変化することがわかった. 現在、さらに光解離スペクトルの測定点を増やしながら、光脱離と光解離の競合の程度を調べ るために、光励起によって生成する中性種の測定を進めている.



図 2. (CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-および (CO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>の光解離断面積

測定の対象とした n = 14, 16 は質量スペクトル上では強い magic number として観測される. したがって,構造殻を形成して安定化している可能性が高いと考えられることから, ab initio 計算により構造を推定した.図3は UHF/6-31G レベルの計算によって得られた(CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>の安定 構造である.振動解析の結果からポテンシャル極小にある構造と考えられるが,得られた UHF エネルギー値を考慮すると最安定構造であるとは必ずしも結論できない.しかし,注目すべき

点はイオンコアを形成している  $C_2O_4^-$ の構造が, 2  $\leq n \leq 6$  に対して得られた( $CO_2$ )<sub>n</sub><sup>-</sup>の安定構造に見ら れる $D_{2d}$ あるいは $D_{2h}$ 型の $C_2O_4^-$ コアと異なる点であ る.図 3 に示した構造では  $C_2O_4^-$ コアの O-C-C-O 二面角は約 140°であり,  $D_{2d}$ ,  $D_{2h}$ の何れからも捩れ た構造をもつ. $C_2O_4^-$ の余剰電子が占める分子軌道 のエネルギーは  $C_2O_4^-$ の余剰電子が占める分子軌道 のエネルギーは  $C_2O_4^-$ の分称性に強く依存すると予 想されることから,  $n \geq 14$  における  $C_2O_4^-$ •( $CO_2$ )<sub>n-2</sub> 構造と  $2 \leq n \leq 6$  領域の  $C_2O_4^-$ •( $CO_2$ )<sub>n-2</sub> 構造ではコア の電子構造が異なっている可能性があり, そのこと が前者でのみ光解離過程が観測される原因となっ ていると予想される. $C_2O_4^-$ コアの電子構造に関す るより詳細な情報を得るために, 今後, MP2 レベ ルでの計算を行う予定である.



図3. UHF/6-31Gレベルで得られた(CO<sub>2</sub>)<sub>14</sub>つ 安定構造

## 【文献】

[1] T. Tsukuda et al., Chem. Phys. Lett. 268 (1997) 429.

[2] M. L. Alexander et al., Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 976.

[3] Saeki et al., Chem Phys. Lett. 340 (2001) 376; J. Chem. Phys. 111 (1999) 6333.