

二酸化炭素クラスターイオンの赤外光解離分光

(広島大院理^a、東大院総合^b) ○井口佳哉^a、村岡梓^b、川上愛子^a、永田敬^b、江幡孝之^a

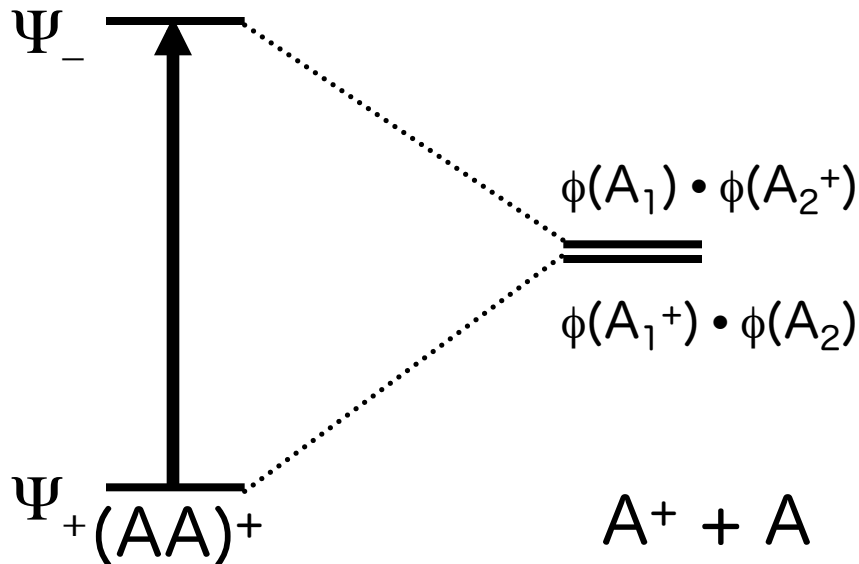
分子クラスターイオン

•イオンコア構造・電荷分布



構造、反応性などを決める基本的因子

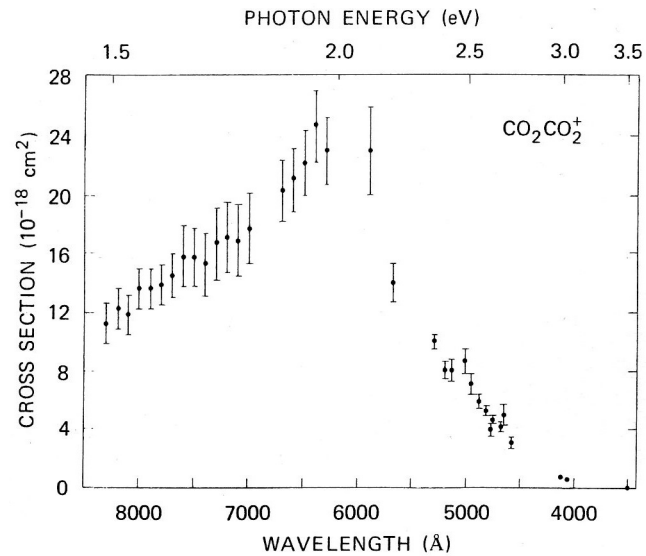
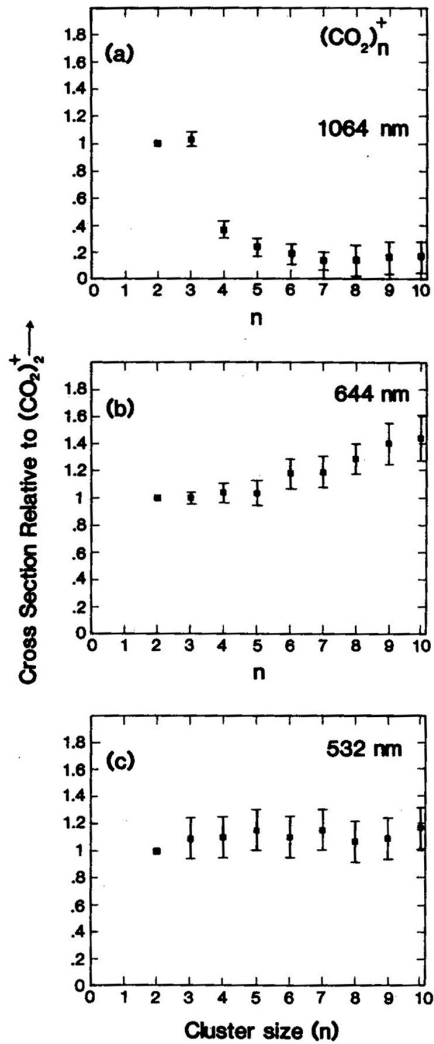
•電荷共鳴相互作用



$$\Psi_+ = (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1^+) \cdot \phi(A_2) + (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1) \cdot \phi(A_2^+)$$

電荷が非局在すると電荷共鳴吸収帯が可視-近赤外領域に出現する

$(\text{CO}_2)_n^+$ 光解離分光



Smith and Lee, J. Chem. Phys. **69**, 5393 (1978).

Johnson et al., Chem. Phys. Lett. **112**, 285 (1984).

可視領域に強い電荷共鳴吸収帯 → ダイマーイオンコア構造
振動構造が観測されず、クラスター構造に関する情報はほとんど得られない
モノマーイオンコア構造が存在しないことは証明していない

本研究

$(\text{CO}_2)_n^+$ の構造に対し赤外分光によりアプローチする

モノマーイオンコア構造は存在しないのか

ダイマーイオンコアはどのような構造なのか

溶媒分子はイオンコアに対しどのように溶媒和していくのか

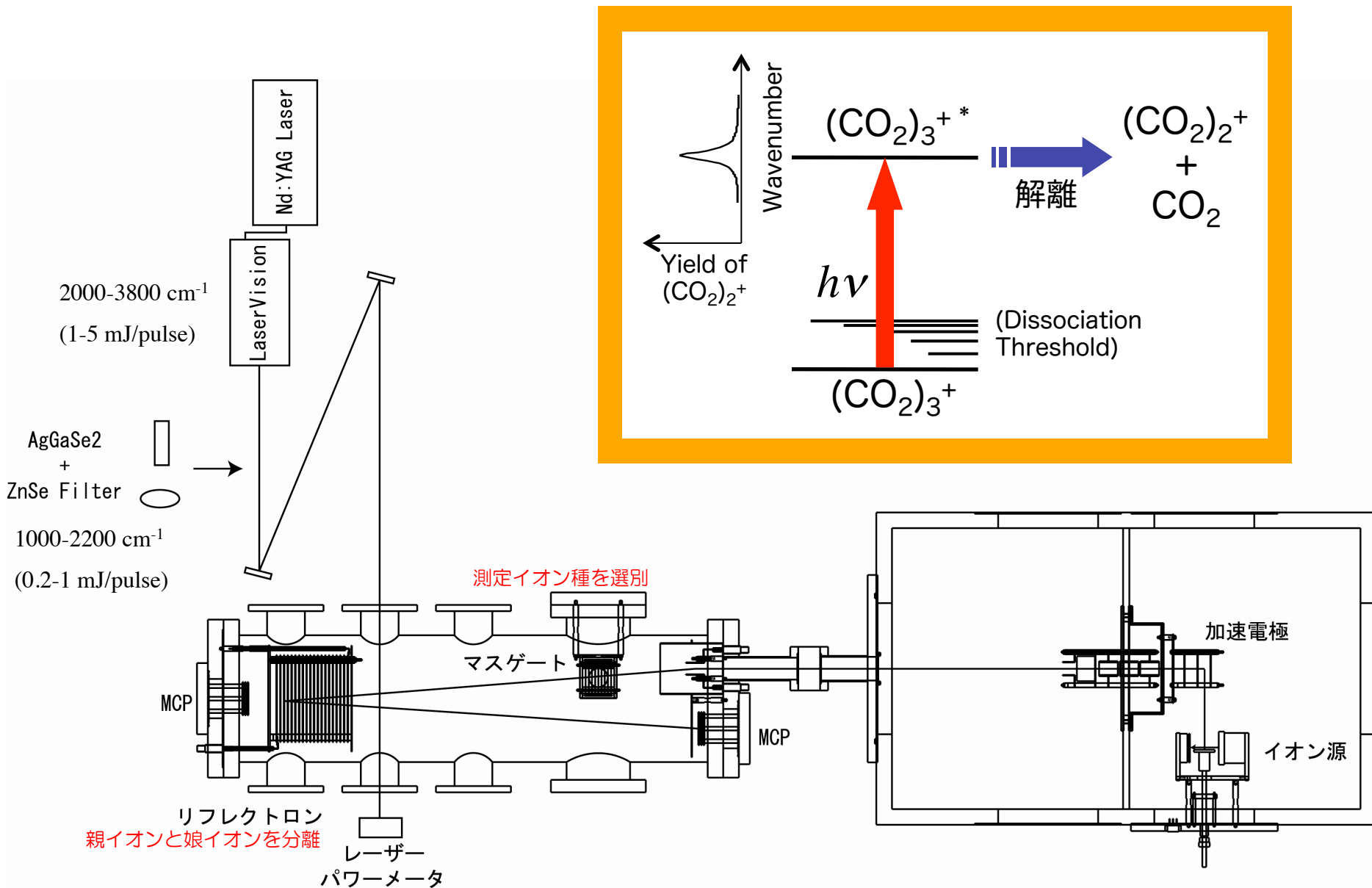
■ 赤外光解離分光法

CO伸縮振動とその結合音

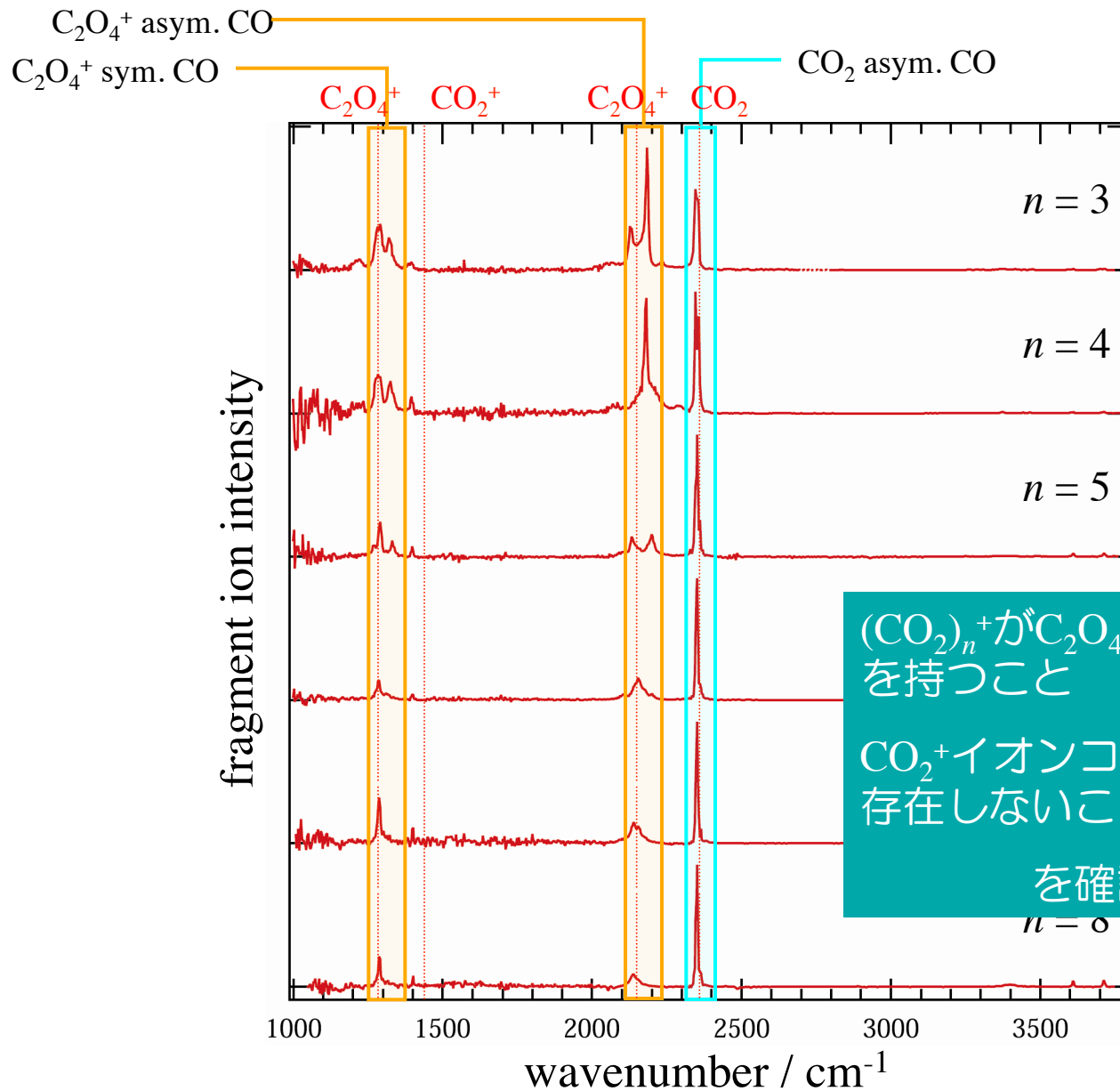
■ 量子化学計算

密度汎関数法（安定構造、振動解析）

実験装置図



$(\text{CO}_2)_n^+$ 赤外光解離スペクトル



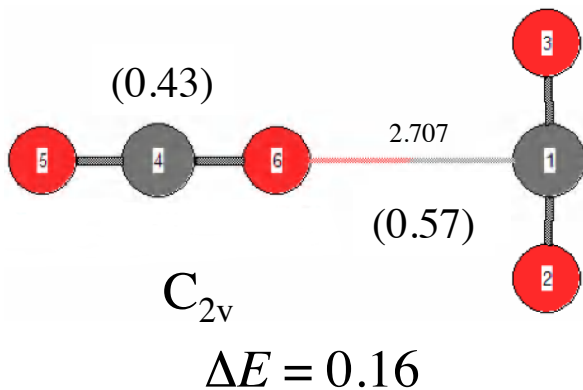
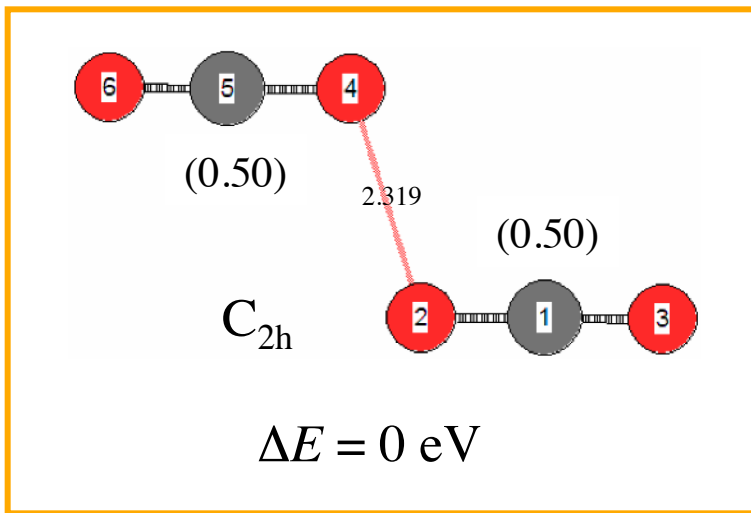
$(\text{CO}_2)_n^+$ が C_2O_4^+ イオンコア構造を持つこと
 CO_2^+ イオンコア構造がほとんど存在しないこと
 を確認した

C_2O_4^+
 (マトリックス中) 1274.4^b

^aKawaguchi et al., JCP **82**, 1174 (1985).

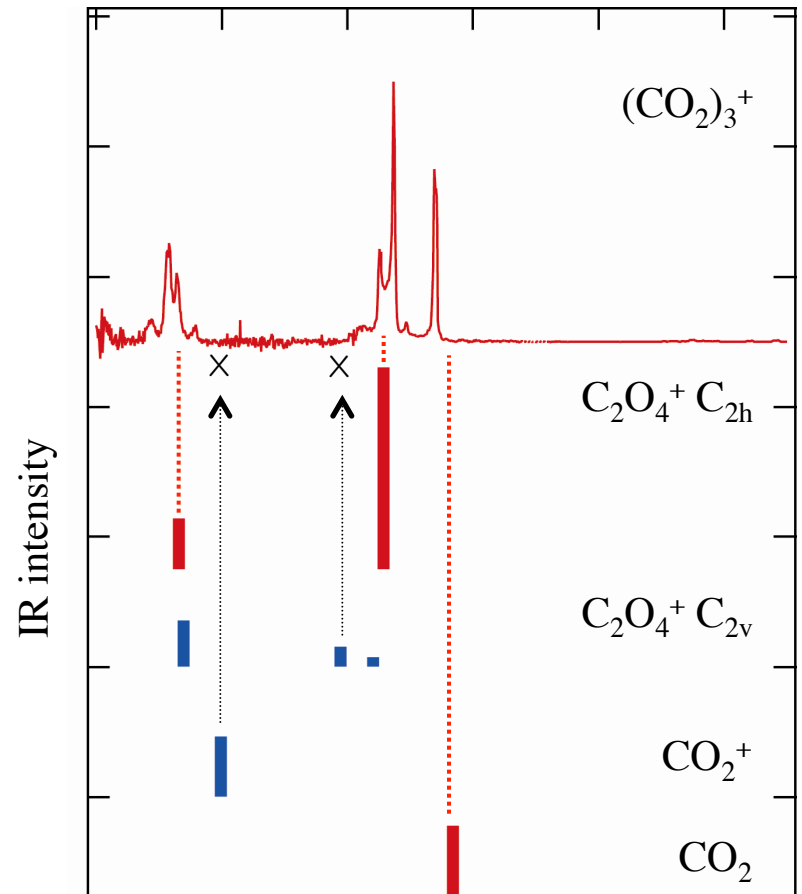
^bZhou and Andrews, JCP **110**, 6820 (1999).

C₂O₄⁺の構造と赤外スペクトル



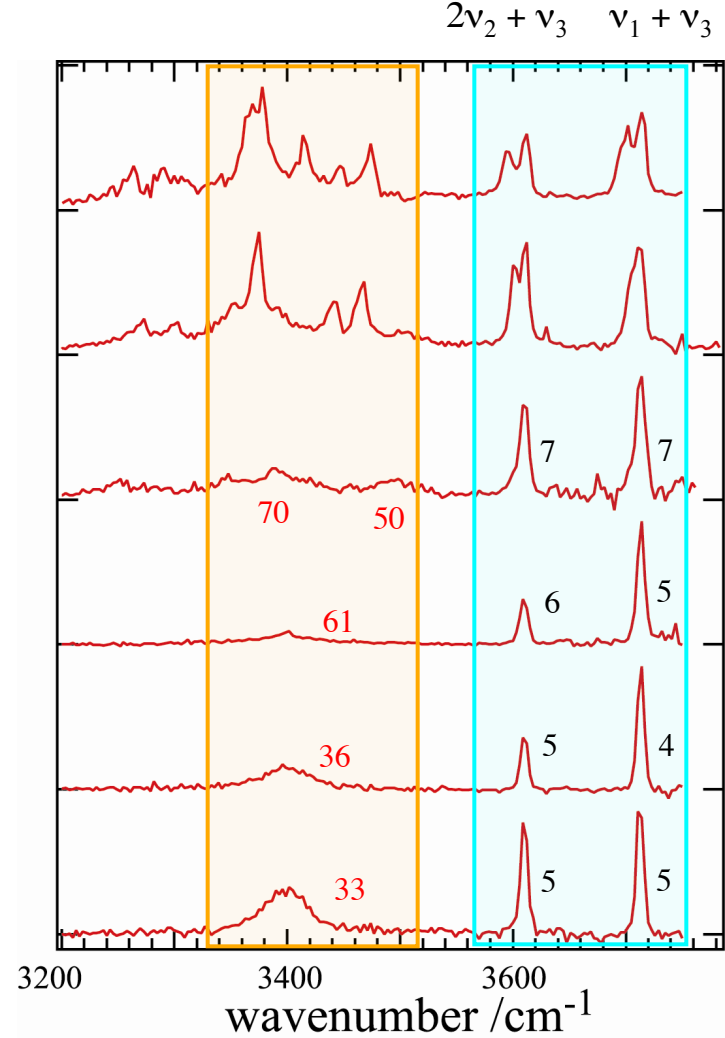
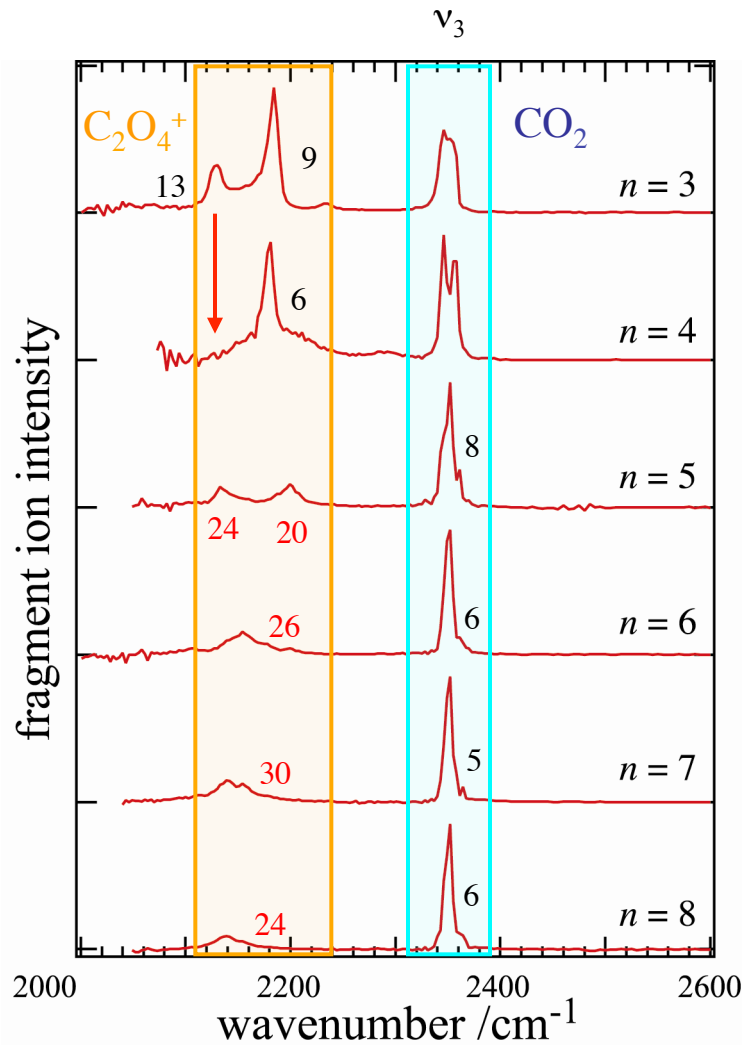
Gaussian98 B3LYP/6-311+G*

括弧内の数値は電荷分布を表す



(CO₂)₃⁺の赤外スペクトルは、
C_{2h}のC₂O₄⁺イオンコアと溶媒
CO₂のスペクトルの重ね合わせ
で説明できる

赤外光解離スペクトル

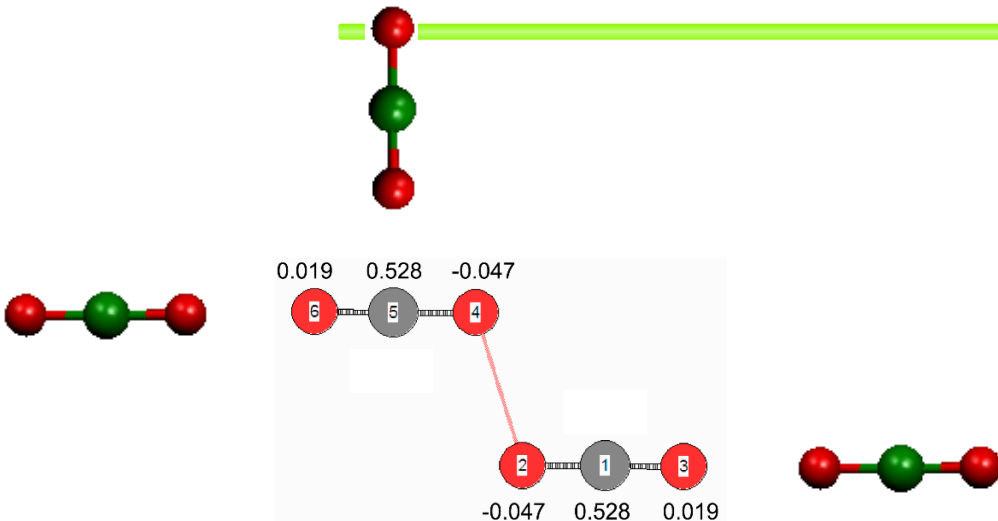


(図中の数字は半値全幅を表す)

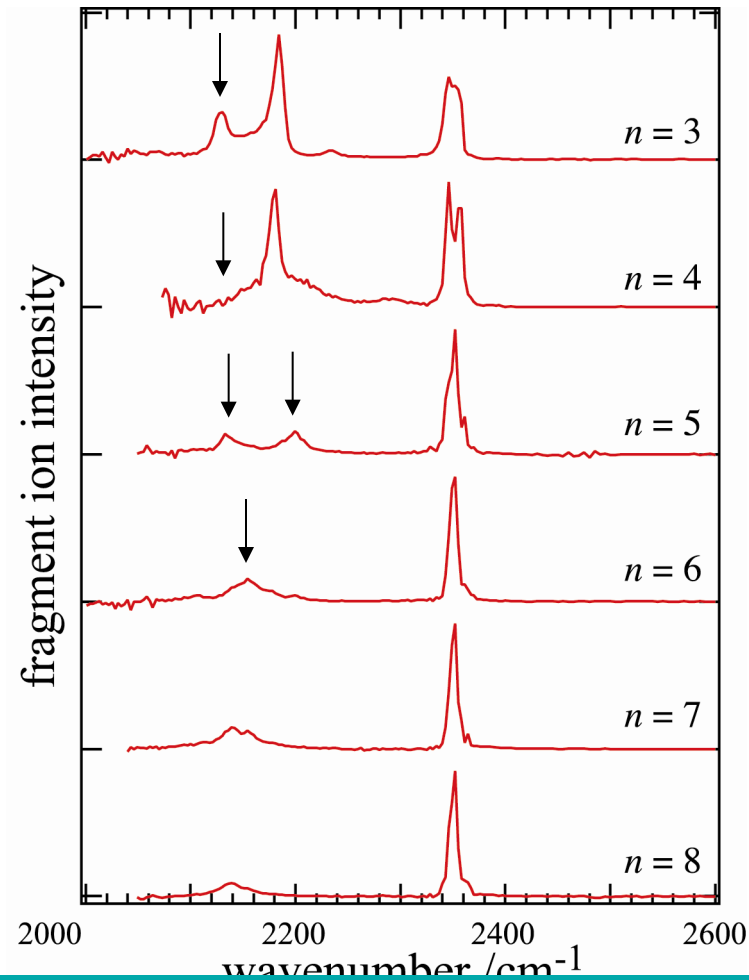
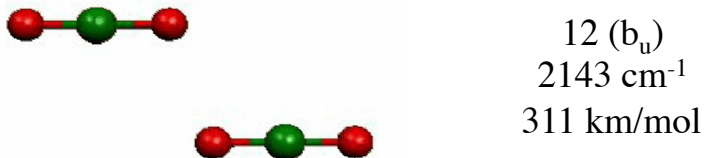
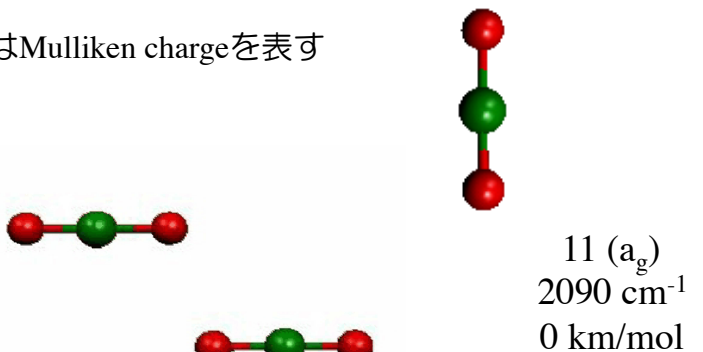
$n = 3 \rightarrow 4$ に伴い 2130cm^{-1} のバンドが消滅

$n = 5$ 以上で C_2O_4^+ イオンコア由来のバンドの幅が大きく増加

赤外スペクトルのサイズ依存性

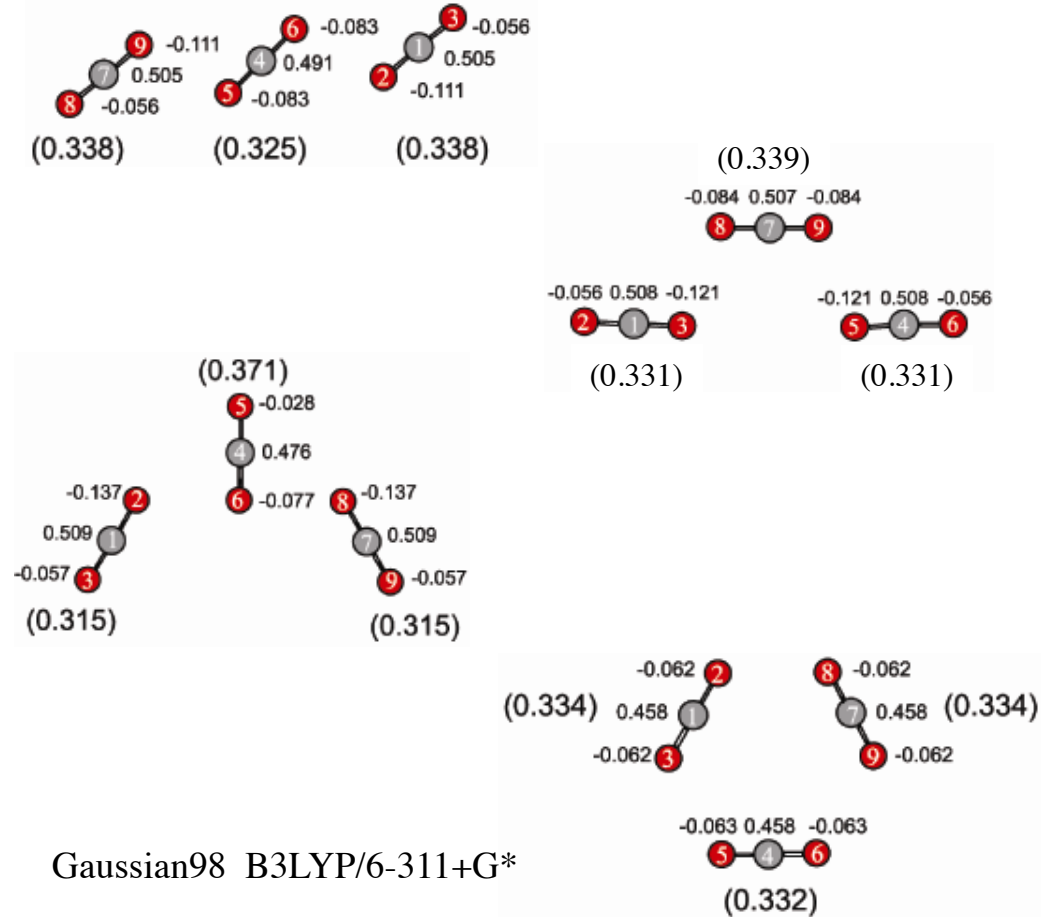
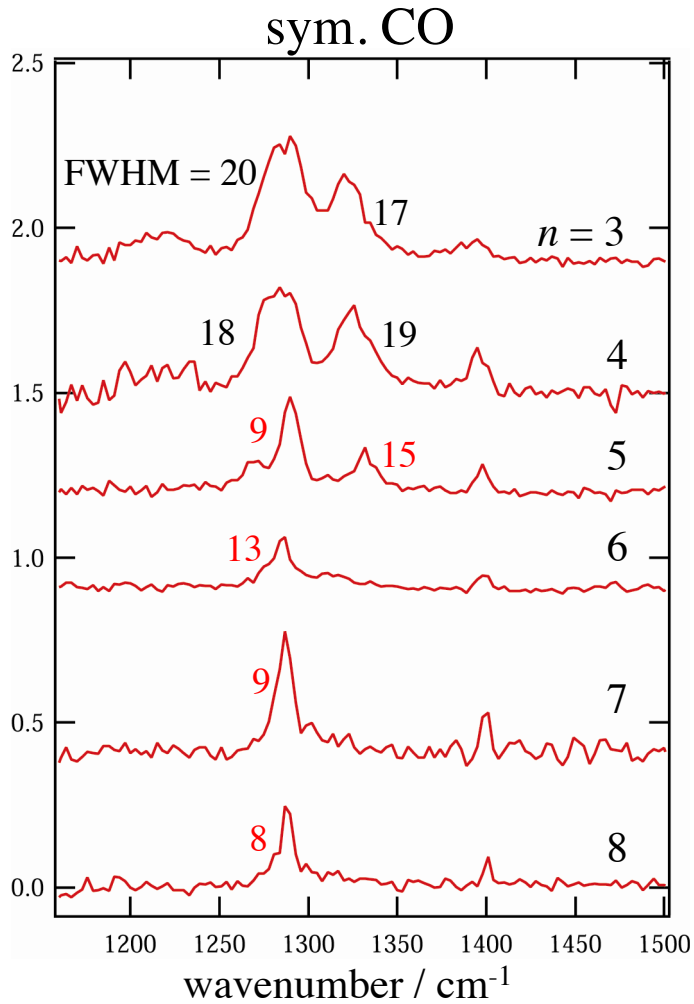


数値はMulliken chargeを表す



対称性の変化によりスペクトルが変化？
3個目以降の溶媒分子はIVRを促進する位置に
溶媒和していくのではないか

問題点



Sym. COでは $n = 5$ 以上で逆に
バンド幅が狭くなる

量子化学計算で C_2O_4^+ イオンコア構造が出現しない。電荷が全体に非局在してしまう。

まとめ

- $(\text{CO}_2)_n^+$ の赤外光解離スペクトル($1000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$)を観測した
- C_2O_4^+ イオンコアが C_{2h} 構造をもつことを確認した
- C_2O_4^+ イオンコア由来のバンドのサイズ変化を、イオンコアに対する溶媒和により説明した
- 今後の展望
 - 量子化学計算による考察
 - その他の3分子クラスターイオンへの拡張 (CS_2 、 N_2O 、 OCS 、 SO_2 等)

謝辞

装置製作において以下の皆様に大変お世話になりました。御礼申し上げます。

西信之教授、十代健助教、根岸雄一助教（分子研）大下慶次郎研究員（理研）
古屋亜理研究員（東北大、現分子研）中西隆造助教（東大）