

3P22 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$ ($n=1-3$) の赤外光解離分光¹九大院理・²分子研) 待永 広宣¹・O大橋 和彦¹・井口 佳哉²・西 信之²・関谷 博¹Infrared Photodissociation Spectroscopy of $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar}$ ($n=1-3$)

(Kyushu Univ. and IMS) H. Machinaga, OK. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi, and H. Sekiya

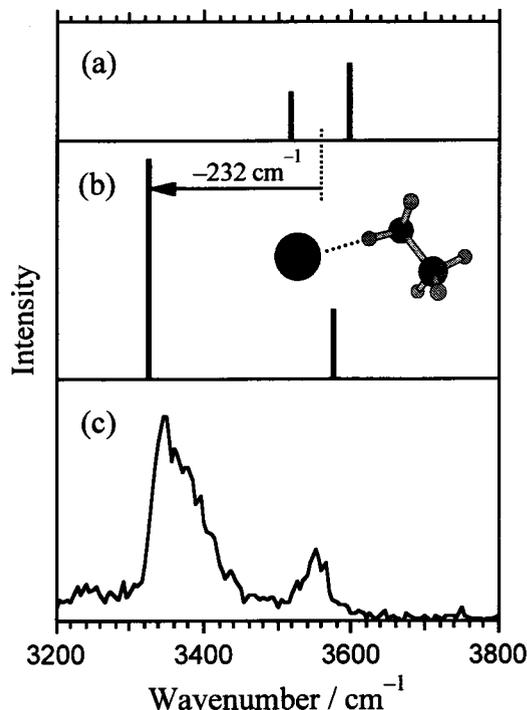
【はじめに】水中におけるプロトンの移動度が異常に大きいのは、異なるイオン核をもったクラスター間の相互転換によりプロトンが移動するためであると解釈されている。この問題に関連して、気相中における $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ や $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ の構造が、赤外分光法により調べられている。ただし、 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ について赤外スペクトルが実測されているのは、 $n=4$ および 5 のみである [1]。本研究では、光解離分光法が直接は適用できない $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=1-3$) の赤外スペクトルを、Ar 原子を利用したメッセンジャー法により測定した。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算を行い、Ar 原子が OH 伸縮振動に与える影響について検討した。

【実験と計算】イオンビームガイド型の光解離分光装置を用いて赤外スペクトルを測定した。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVDZ) により最安定構造と理論赤外スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】図 a に CH_3OH_2^+ ($n=1$) の理論赤外スペクトルを示す。3518 および 3599 cm^{-1} のバンドは、それぞれ、 OH_2^+ 部分の対称および反対称伸縮振動である。DFT 計算により得られた $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{-Ar}$ の最安定構造において、Ar 原子は一方の OH に結合している。この構造についての理論赤外スペクトルを図 b に示す。Ar 原子が結合した OH のバンドは、 CH_3OH_2^+ の 2 本のバンドの中央から 232 cm^{-1} 低波数側にシフトしている。 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{-Ar}$ における NH 伸縮振動の低波数シフトが約 30 cm^{-1} であることと比較すると、 CH_3OH_2^+ の OH 伸縮振動が受ける影響は極めて大きいことがわかる。図 b は、図 c に示した $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{-Ar}$ の光解離スペクトルの強度比をよく再現している。

$(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($n=2, 3$) において CH_3OH 分子は水素結合鎖を形成し、末端の分子の OH 基に Ar 原子が結合する。その OH 伸縮振動の低波数シフトの大きさは、 $n=2$ で 82 cm^{-1} 、 $n=3$ で 24 cm^{-1} と急激に減少する。DFT 計算の結果をみると、 n の増加にともなって、Ar 原子が結合している H 原子上の正電荷の値が減少するとともに、Ar-H 間の距離が増加しており、いずれも $n=3$ において $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{-Ar}$ と同程度の値になっている。これらの値の増減と低波数シフト値の減少との間には、よい相関がみられることがわかった。

【参考文献】

[1] *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 2941.図. CH_3OH_2^+ , $\text{CH}_3\text{OH}_2^+\text{-Ar}$ の赤外スペクトル