

芳香族分子クラスターイオンの質量選別光解離分光

井口佳哉*・大橋和彦**

*分子科学研究所 岡崎市明大寺町字西郷中38 (〒444-8585)

**九州大学大学院理学研究院化学部門 福岡市東区箱崎 (〒812-8581)

(2003年6月18日 受理)

Mass-Selected Photodissociation Spectroscopy of Cluster Ions of Aromatic Molecules

Yoshiya INOKUCHI* and Kazuhiko OHASHI**

*Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

**Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812-8581, Japan

(Received September 18, 2003)

1. はじめに

カチオンやアニオンなどの荷電物質が生体内や種々の化学反応において重要な役割を果たしている事はよく知られている。その中でも特に芳香族分子が関与した系に注目すると、カチオンと π 電子の間の相互作用が、生体内におけるタンパク質の合成や立体構造の制御などに深く関与していることがわかっている^{1,2)}。また最近では、このカチオン- π 相互作用の高い立体選択性を利用した有機分子の不斉合成が成功をおさめている³⁾。分子クラスターイオンは、イオン種の特殊な機能性と、その電子構造、溶媒和構造の間の関係を分子レベルで研究するうえで最適な系の1つである。

我々はこの分子クラスターイオンについての最も基本的な2つの問題の解明をめざして研究を行ってきた。一つはクラスター内の正電荷分布、すなわち、どのような部分構造がイオンコアを形成するかという問題である。このイオンコア構造は、クラスターイオンを構成する分子のイオン化エネルギー (IE) やプロトン親和力 (PA) に支配されると予想される。現に、クラスター内で最も IE の低い分子がイオンコアになっていたり、最も PA の大きい分子に余剰プロトンが付着していることがしばしば見られる。ところが、このイオンコア構造は IE や PA の値のみにもとづいて間違いなく予想できるほど自明ではない。例えば、ギ酸5分子と水1分子から構成されるプロトン付加

クラスター $H^+ \cdot (HCOOH)_5 \cdot H_2O$ では、ギ酸分子の溶媒和による安定化によって、PA がギ酸よりも小さい水分子に余剰プロトンが付着している⁴⁾。二つ目の問題は、そのイオンコアをとりまく分子の溶媒和構造である。分子クラスターイオンの光吸収においてはそのイオンコアが吸光にあずかる場合が多く、回りの溶媒分子は比較的地味な存在でありあまり重要視されない場合も多い。しかし、時にこの溶媒分子の存在が、イオンコアの反応を促したり、上記の例のようにイオンコア種自身を別のものに入れかえてしまう事もあり、そのふるまいは多種多様である。

本総説では、芳香族分子を含む分子クラスターイオンの正電荷分布、溶媒和構造について我々が最近までに得た結果を総括したいと思う。実験手法としては、質量選別光解離分光法を用い、種々のサイズのクラスターイオンの吸収スペクトルを測定した。2章ではこの装置の概要について述べる。3章では、ベンゼンとトルエンを構成分子とするクラスターイオンの電荷共鳴相互作用、正電荷分布について解説する。ここでは、基底状態での正電荷分布にとどまらず、光励起後の正電荷の挙動についても言及する。4章ではアニリンイオンを含むクラスターの溶媒和構造について紹介する。ベンゼン、アミン、水などの溶媒分子がアニリンとどの様な分子間相互作用を発生させているかについて述べる。

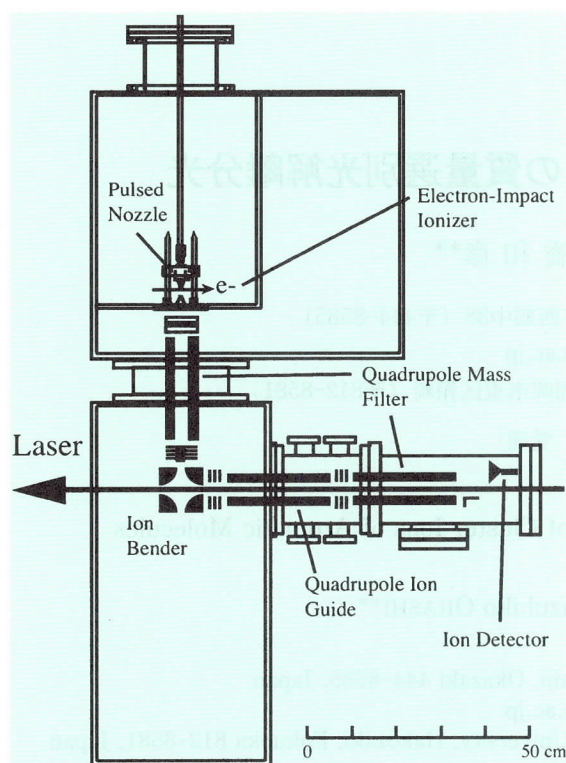


図1 質量選別光解離分光装置の模式図。

2. 実験について

実験は、四重極質量分析計—四重極イオンガイド—四重極質量分析計からなるタンデム型質量分析計を用いて行った。図1に我々が製作した装置の概略図を示す。試料とアルゴン又はヘリウムとの混合ガスをパルスノズル (General Valve Series 9) を通して真空中に導入する。オリフィス直径は0.8 mm, パルス長は300 μ s, 繰り返し周期10 Hz, よどみ圧は $1-5 \times 10^5$ Pa 程度である。ノズル直下に自作の電子銃を配置し, 電子衝撃イオン化 (衝撃エネルギーは350 eV) を行う。生成したイオンはスキマーを通過後, 加速電極へと進入する。その瞬間に, 加速電極にパルス電圧を印加し (松定プレジジョン HSK-1P20-00), 質量分析計に向けて加速する。目的のサイズのクラスターイオンのみが通過出来るように, 第一の四重極質量分析計の質量数を固定する。質量選別された親イオンは, 一連の静電レンズおよび四重極イオンベンダーにより四重極イオンガイドへと導入され, ここでレーザーが照射される。生成した親イオンの励起状態が, その解離しきい値よりも十分に高エネルギー側にある場合, 親イオンは瞬時に解離し, 娘イオンを生成する。この娘イオンのみが通過出来るように第二の四重極質量分析計の質量数を固定し, その収量を二次電子増倍管で検出する。解離レーザーの強度は, 真空装置を出た直後に, Pyroelectric Detector (Molelectron P1-15H-CC) にて測定した。このイオン信号

とレーザー信号を, デジタルオシロスコープ (LeCroy 9314A) に入力し, 光解離スペクトルの1点につき約200ショット積算した。レーザー強度によって規格化された娘イオンの収量を励起レーザーの波長に対してプロットすることにより, 親イオンの光解離スペクトルを得た。

光解離用の光源として, 各種のナノ秒レーザーを使用している。赤外領域では, Nd:YAGレーザー (Continuum Powerlite 9010) の基本波励起のOPOレーザー (Continuum Mirage 3000) を用いた。アイトラー光 ($2500-4600$ cm^{-1}) の強度は $1-2$ mJ/pulse, 線幅は約 1 cm^{-1} である。また紫外—近赤外領域については, Nd:YAGレーザー (Spectra-Physics PRO-270) の第三高調波励起のOPOレーザー (Spectra-Physics MOPO-730) を用いている。

3. 芳香族分子クラスターイオンの電荷共鳴相互作用と正電荷分布

3.1 電荷共鳴相互作用

芳香族分子イオンとその親分子が会合して生成するダイマーイオンは, いわゆる電荷共鳴相互作用 (Charge Resonance Interaction) により大きく安定化することが知られている⁵⁾。ダイマーイオンを形成している分子を M_1, M_2 とすると, この二分子が無限に離れている場合, どちらか一方の分子がイオンになった二つの状態 (波動関数 $\psi(M_1^+ + M_2)$ および $\psi(M_1 + M_2^+)$ により表される) は縮重している。しかし, 二分子が接近しダイマーイオンを形成すると, これらの状態が量子力学的に結合して以下の状態,

$$\Psi_+ = \alpha \cdot \psi(M_1^+ + M_2) + \beta \cdot \psi(M_1 + M_2^+) \quad (1a)$$

$$\Psi_- = \beta \cdot \psi(M_1^+ + M_2) - \alpha \cdot \psi(M_1 + M_2^+) \quad (1b)$$

が生じる。ホモダイマーイオンの場合, $\alpha^2 = \beta^2 = 0.5$ となる。この場合の安定化エネルギーは, 正電荷が対称的な核配置の上に対称的に非局在化することによって得られる。この二つの電子状態間の光学遷移は電荷共鳴吸収帯 (Charge Resonance Band, CR) と呼ばれ, 近赤外領域に存在する事が知られている。この電子遷移は軌道が完全に重なり, 分子間結合軸方向の遷移双極子モーメントを与える被積分関数が必ず全対称になるので, その振動子強度は極端に大きくなる。また, この遷移は電子の移動を伴わず, 軌道の位相が変化するのみである。

この電荷共鳴相互作用の詳細を明らかにするための実験がこれまでにいくつか行われている。Meot-Netは, 気相ダイマーイオンに対して熱力学的測定を行うことにより分子間結合エネルギーを求め, その電荷共鳴相互作用との因果関係を明らかにした^{6,7)}。また, 1960年代後半から1970年代にかけて, 凝縮相中に生成させた芳香族ダイマーイオンの吸収スペクトルを測定する実験が盛んに行われた⁸⁻¹³⁾。

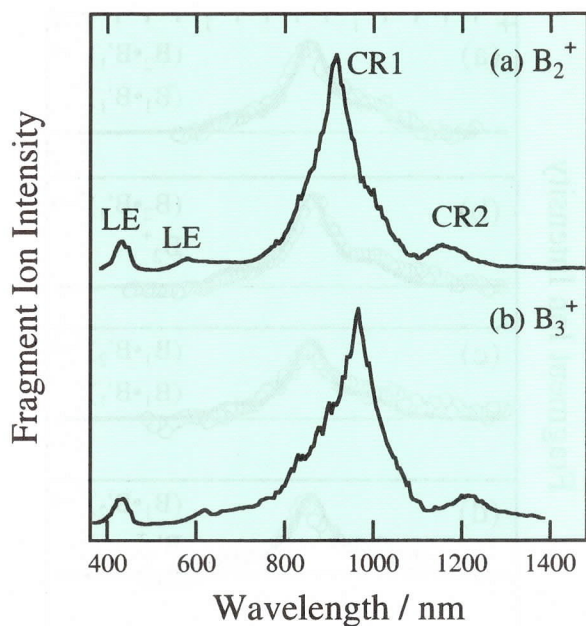


図2 (a) $(C_6H_6)_2^+$, (b) $(C_6H_6)_3^+$ の可視-近赤外光解離スペクトル.

3.2 ベンゼンクラスターイオンのイオンコア構造

上記のような吸収スペクトルの測定では、マトリックスによる溶媒効果が無視できず、また光吸収に関与するクラスター種およびそのサイズを特定するのは大変困難である。このような問題を避けるためには、孤立気相状態にある、質量選別されたクラスターイオンについて吸収スペクトルを測定する必要がある。我々はまず最も基本的な芳香族分子であるベンゼン (B) について、そのクラスターイオンの光解離スペクトルの測定を試みた^{14,15}。図2にベンゼンダイマーイオン (B_2^+)、3量体イオン (B_3^+) の近赤外-可視光解離スペクトルを示す。 B_2^+ の可視領域では、440 nm と 580 nm に吸収極大を観測し、これらをベンゼンモノマーイオンの電子遷移に由来する、局所励起吸収帯 (Local Excitation Band, LE) と帰属した。近赤外領域を見ると、915 nm に非常に強い吸収が観測されている。ベンゼンイオン、中性ベンゼンはこの領域に吸収帯をもたないことから、これを電荷共鳴吸収帯と帰属した。この吸収帯が観測されたことは、 B_2^+ を構成する2つのベンゼン分子が等価であり、その正電荷は2分子全体にわたって非局在していることを表している。2分子がお互いに等価であり、分子面外に存在するベンゼンの π 軌道が相互作用していることから、 B_2^+ の構造はベンゼン環同士が平行に重なったサンドイッチ構造であると考えられる。また、近赤外領域にはこの915 nm のバンド (CR1) に加えて、1155 nm に弱いバンドが観測された (CR2)。このバンドは、 B_2^+ の構造が完全に重なったサンドイッチ構造ではなく、わずかにずれていることに由来する¹⁶。このずれたサンドイッチ構造が最安定であることは、最近の理論計算

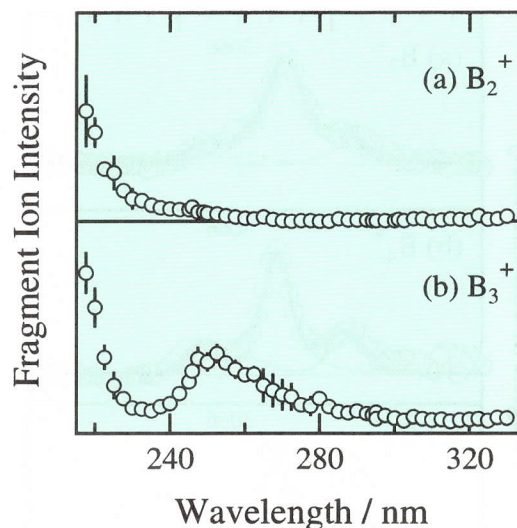


図3 (a) $(C_6H_6)_2^+$, (b) $(C_6H_6)_3^+$ の紫外光解離スペクトル. (文献18より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2001).

によっても確認されている¹⁷。

また、 B_3^+ のスペクトルを見ると、バンド位置がわずかに長波長シフトしているものの、 B_2^+ と非常に類似している事がわかる。つまり、この結果は B_3^+ 中に B_2^+ 部分構造が存在していることを示唆しており、 B_3^+ はダイマーイオンコア構造を取っている事が推定される。

次に我々は紫外領域の光解離スペクトルの測定を行った¹⁸。図3に B_2^+ , B_3^+ についての結果を示す。 B_2^+ のスペクトルで観測された260 nm より短波長側の吸収は $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と帰属できる。一方 B_3^+ では、 B_2^+ に類似した短波長側の吸収に加え、255 nm に新たな吸収帯が観測された。この領域は、ちょうど中性ベンゼンの S_1-S_0 電子遷移が観測される領域である。これより、 B_3^+ のスペクトルの短波長側の立ち上がり、 B_3^+ 中に存在するダイマーイオンコアの $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と、また255 nm の吸収帯を中性溶媒分子の $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と帰属した。この紫外スペクトルも、 B_3^+ のダイマーイオンコア構造を支持している。

さらに、赤外スペクトルも、ダイマーイオンコア構造にもとづいて合理的に説明することができる¹⁸。図4に B_n^+ ($n=3-5$) の赤外光解離スペクトルを示す。この領域の吸収は CH 伸縮振動に帰属することができる。 B_3^+ では 3066 cm^{-1} に吸収極大が存在し、その両側にわずかに肩が見られる。 B_4^+ , B_5^+ になると、 3066 cm^{-1} の極大に加え、 $3045, 3093 \text{ cm}^{-1}$ にも明確な極大が観測されるようになる。4量体以上のベンゼンクラスターイオンについても、近赤外領域の光解離スペクトルの測定から、ダイマーイオンコア構造を持つと推定されている¹⁹。我々は、図4の赤外光解離スペクトルを、4つのローレンツ関数の和によって再現することを試みた。ただし、このうちの3成分は、クラスター内に存在する中性溶媒ベンゼンに起因する

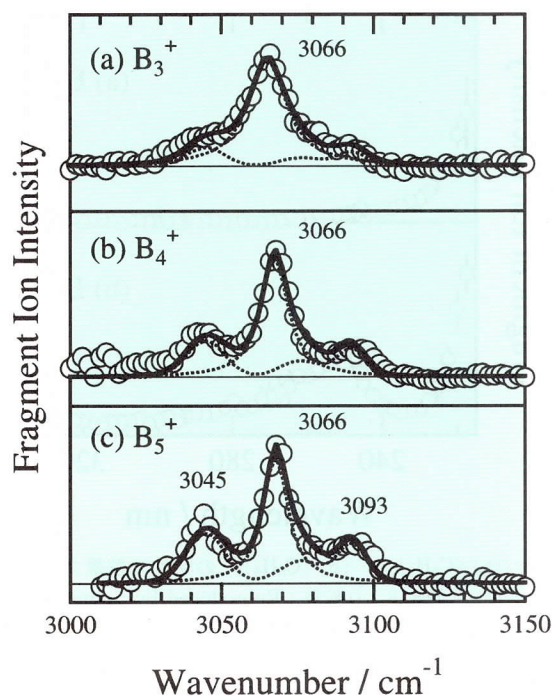


図4 (a) $(C_6H_6)_3^+$, (b) $(C_6H_6)_4^+$, (c) $(C_6H_6)_5^+$ の赤外光解離スペクトル. (文献18より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2001).

成分として、中性ベンゼンに特有な3本のCH伸縮振動と同じ相対強度と極大位置を持つと仮定している²⁰。図4中の実線がフィッティングの結果を表しており、各成分は点線で示してある(上記の3成分については、それらを重ね合わせた結果のみを示した)。このフィッティングは実測のバンド形状をよく再現していることがわかる。残りの1成分は、いずれのクラスターサイズでも3066 cm^{-1} に極大を持つ。また、中性ベンゼンに対応する3成分を合計した強度は3066 cm^{-1} の成分の強度に対し、約0.3, 0.6, 0.9 ($n=3-5$) と増加している。この増加傾向は、ベンゼンクラスターイオン中に存在する中性溶媒ベンゼンの数が $n=3$ から $n=5$ に対して1, 2, 3個と増加していくことに対応していると解釈することができる。以上のことより、 $n=3-5$ における3066 cm^{-1} の成分は、ベンゼンダイマーイオンコアのCH伸縮振動と帰属することができる。このように、赤外スペクトルからも、 B_3^+ のダイマーイオンコア構造を確認することができた。

3.3 クラスター内正電荷ホッピング

ベンゼンクラスターイオンの光解離過程において、その余剰エネルギーの大部分は解離生成物の内部エネルギーへと変換される^{19,21}。これは、光励起後にクラスター内で正電荷のホッピングが起こり、構成分子がイオン状態と中性状態を交互に経験することによって振動励起され、内部自由度にエネルギーが蓄積されるためではないかと考えられているが、これを直接証明した実験はこれまでなかった。そこで我々は、重ベンゼン (C_6D_6 , B' で表す) を用いて分

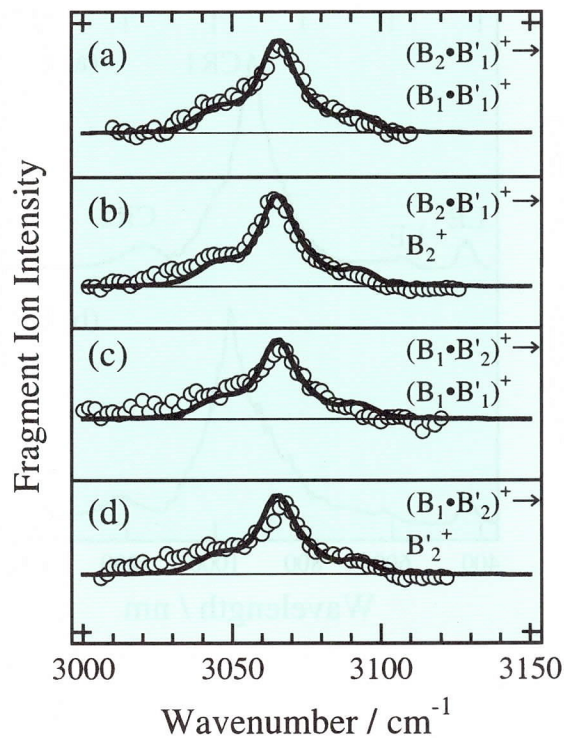


図5 (a, b) $[(C_6H_6)_2 \cdot (C_6D_6)_1]^+$, (c, d) $[(C_6H_6)_1 \cdot (C_6D_6)_2]^+$ の赤外光解離スペクトル. それぞれのスペクトル中に示したダイマーイオン種は、スペクトルを得る際にモニタした解離生成物を表す. (文献18より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2001).

子をラベルし、光励起前後の正電荷分布の変化を追跡することを試みた¹⁸。図5は重ベンゼンを含むベンゼン混合3量体イオン、 $(B_2 \cdot B'_1)^+$ および $(B_1 \cdot B'_2)^+$ の赤外光解離スペクトル(○印)である。 $(B_2 \cdot B'_1)^+$ の光解離では、 $(B_1 \cdot B'_1)^+$ あるいは B_2^+ が生成する。また $(B_1 \cdot B'_2)^+$ からは、 $(B_1 \cdot B'_1)^+$ あるいは B'_2^+ が生じる。実験では、それぞれのフラグメントイオンを個別にモニタして光解離スペクトルを測定したが、その4本のスペクトルすべてが、実線で示した B_3^+ のスペクトルに酷似したバンド形状を与える。BとB'はそのIEの差がごくわずか(0.003 eV)であるので²²、正電荷の担体としては両者の区別はつかない。よって、ベンゼン混合3量体イオンも、ダイマーイオンコア構造をとっているものと考えられる。イオンコア中のベンゼンは3066 cm^{-1} 付近にローレンツ型の線形を示す1本のCH伸縮振動バンドを持つのにに対し、溶媒ベンゼンは、中性ベンゼンと同様にフェルミ共鳴した3本のCH伸縮振動バンドをもつ¹⁸。加えて、CD伸縮振動は2300 cm^{-1} 付近に存在するので²³、重ベンゼンの部分は観測領域に吸収を示さない。

最初に $(B_2 \cdot B'_1)^+$ について考えてみたい。図6に、ベンゼン混合3量体イオンの予想されるスペクトル形状を示す。この3量体イオンについて考えられる異性体は、

species	B_3^+	$(B_2 \cdot B'_1)^+$		$(B_1 \cdot B'_2)^+$	
isomers	$B_2^+ \cdots B_1$	$B_2^+ \cdots B'_1$	$(B_1 \cdot B'_1)^+ \cdots B_1$	$(B_1 \cdot B'_1)^+ \cdots B'_1$	$B'_2^+ \cdots B_1$
ion core	B_2^+	B_2^+	$(B_1 \cdot B'_1)^+$	$(B_1 \cdot B'_1)^+$	B'_2^+
expected spectral feature					
statistical abundance ratio	—	1 : 2		2 : 1	
statistically mixed spectra	—				
observed spectral feature					

図6 ベンゼン3量体イオンのCH伸縮振動領域のスペクトルにおいて予想されるバンド形状と、実際に観測されたものとの比較。(文献18より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2001).

$B_2^+ \cdots B'_1$ と $(B_1 \cdot B'_1)^+ \cdots B_1$ の2種類である。イオンコアはそれぞれ B_2^+ および $(B_1 \cdot B'_1)^+$ である。光励起後、イオンコアがそのまま保持されて、解離生成物であるダイマーイオンが生成するならば、前者の異性体からは B_2^+ のみが、後者からは $(B_1 \cdot B'_1)^+$ のみが検出されるであろう。つまり、 B_2^+ をモニタして測定した光解離スペクトルはイオンコア中のベンゼンに由来する1本のCH伸縮振動バンドを示し、 $(B_1 \cdot B'_1)^+$ をモニタした場合の光解離スペクトルはイオンコア由来の1本と溶媒ベンゼン由来の3本のバンドを重ね合わせた形状を示すはずである。しかし実際に観測された赤外光解離スペクトルのバンド形状は、フラグメントイオンの種類によらず、 B_3^+ とほぼ同じであった。この予想と実験結果の違いは、「ダイマーイオンコアが光励起後も保持されてフラグメントイオンになる」という仮定を取り払えばうまく説明できる。すなわち、いずれの異性体からも、両方のフラグメントイオンが生成しうるとする。 $B_2^+ \cdots B'_1$ と $(B_1 \cdot B'_1)^+ \cdots B_1$ の存在比

は1:2である。図6から明らかなように、二つの異性体それぞれの吸収スペクトルにその存在比を掛けて足しあわせた $(B_2 \cdot B'_1)^+$ の吸収スペクトルは、 B_3^+ のものと等しくなる。これが、 $(B_2 \cdot B'_1)^+$ の光解離スペクトルが、モニタするフラグメントイオンの種類によらず、 B_3^+ と同じバンド形状を与える理由である。

$(B_1 \cdot B'_2)^+$ についても同様に解釈することができる。考えられる異性体は、 $(B_1 \cdot B'_1)^+ \cdots B'_1$ と $B'_2^+ \cdots B_1$ の2種類である。前者が本実験の観測領域で示す吸収は、ダイマーイオンコア中のベンゼンに由来する1本であり、後者は、溶媒ベンゼンに由来する3本のバンドであろう。光解離の過程で、基底状態でのイオンコアの記憶が失われ、この異性体のスペクトルがその存在比の重みがかかった形で重ね合わせられると、やはり B_3^+ のスペクトルと同じバンド形状となる。

この様に、ベンゼン3量体イオンは振動励起後、クラスター内正電荷ホッピングを経験し、基底状態におけるイ

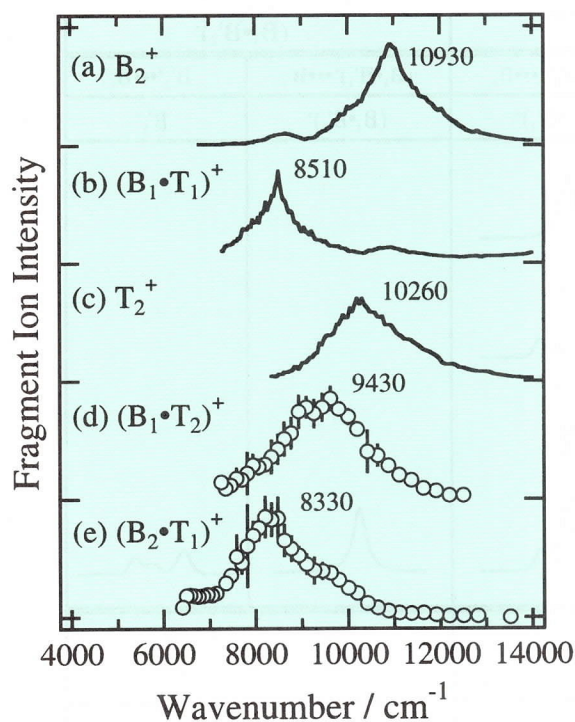


図7 (a) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$, (b) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$, (c) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$, (d) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$, (e) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$ の近赤外光解離スペクトル. (文献24より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2002).

オンコアの記憶を喪失してから、前期解離していると考えられる. この正電荷ホッピング過程は、凝縮相における正電荷 (ホール) の伝搬過程のモデルと考えられ、非常に興味深い. 分子クラスターイオンにおける光誘起電荷ホッピングを観測した例はこれが初めてであると考えられる.

3.4 ベンゼン-トルエン混合クラスターイオン

前述の通り、ベンゼン3量体オンがダイマーイオンコア構造をもつことは赤外-紫外領域の光解離スペクトルから明らかになった. それでは、もしそこにベンゼンよりもIEの低いトルエン (T) が混在したら、その正電荷分布はどのようになるであろうか²⁴. 図7は、 B_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+$, T_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$, $(\text{B}_2 \cdot \text{T}_1)^+$ の近赤外領域の光解離スペクトルである. すべてのスペクトルに強い吸収帯がみられ、これらはすべて電荷共鳴吸収帯と帰属することができる. この吸収帯が存在することは、クラスター内で正電荷が少なくとも2分子にわたって非局在していることを示している. $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+$ については、その近赤外-可視領域の光解離スペクトルの解析から、トルエン側に64%、ベンゼン側に36%の確率で正電荷が見いだされることがわかっている²⁵.

図8に B_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+$, T_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$, $(\text{B}_2 \cdot \text{T}_1)^+$ の赤外領域の光解離スペクトルを示す²⁴. 3060 cm^{-1} および 2900 cm^{-1} 付近のバンドはそれぞれベンゼン環及びメチル基のCH伸縮振動と帰属できる. B_n^+ の赤外スペクトルが

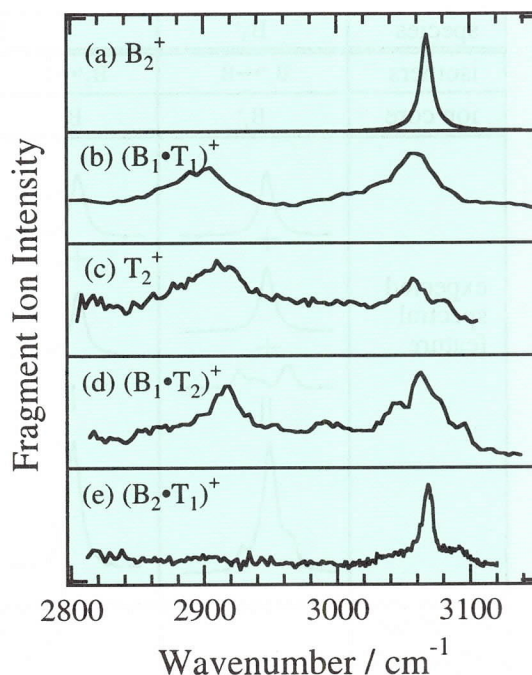


図8 (a) $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$, (b) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$, (c) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2^+$, (d) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$, (e) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$ の赤外光解離スペクトル. $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ のスペクトルについては、 $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ 中のダイマーイオンコアのバンドを示した. (文献24より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2002).

らわかる通り、正電荷を保持しているイオンコアのCH伸縮振動の赤外吸収強度は、中性溶媒分子のそれに比べて約3倍である¹⁸. よって、図8中に出現している吸収は主にイオンコア由来であると考えられる. $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+$, T_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ のスペクトルはいずれも 2900 cm^{-1} 付近および 3060 cm^{-1} 付近にブロードな吸収を示している. 一方、 $(\text{B}_2 \cdot \text{T}_1)^+$ では、 2900 cm^{-1} 付近のメチル基のCH伸縮振動が他のクラスターのように顕著には観測されず、 3060 cm^{-1} 付近のベンゼン環のCH伸縮振動のバンド幅もはるかに狭い.

次に我々は、重ベンゼン (C_6D_6 , B') や重トルエン ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, T') を含む3量体イオンの赤外光解離スペクトルの測定を行った²⁴. 図9に $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$, $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ の光解離スペクトルと、中性ベンゼンの赤外スペクトルを示す. 前述の通りBとB'は、正電荷の帯びやすさという点ではほぼ同等であり、TとT'の場合も同様であると考えられる. ただし、CD伸縮振動は 2300 cm^{-1} 以下にまで低下してしまうので、B', T'とも、本実験での観測領域には吸収をもたない²³. $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ のスペクトルでは 3054 , 3084 , 3108 cm^{-1} にバンドを観測した. これは、 $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ 中のベンゼンのCH伸縮振動と帰属される. 中性ベンゼンには 3048 , 3079 , 3101 cm^{-1} に3本のCH伸縮振動バンドが存在し、 $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ は中性ベンゼンとよく似た

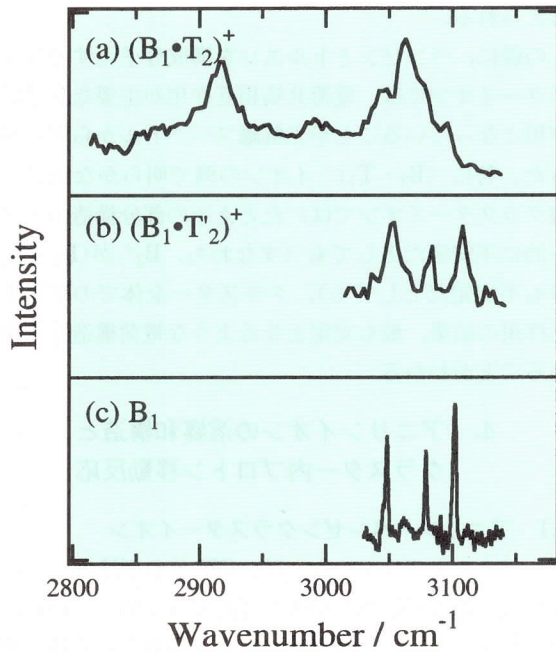


図9 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$, (b) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3)_2]^+$ の赤外光解離スペクトル. (c) 中性ベンゼンの赤外スペクトル. (文献24より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2002).

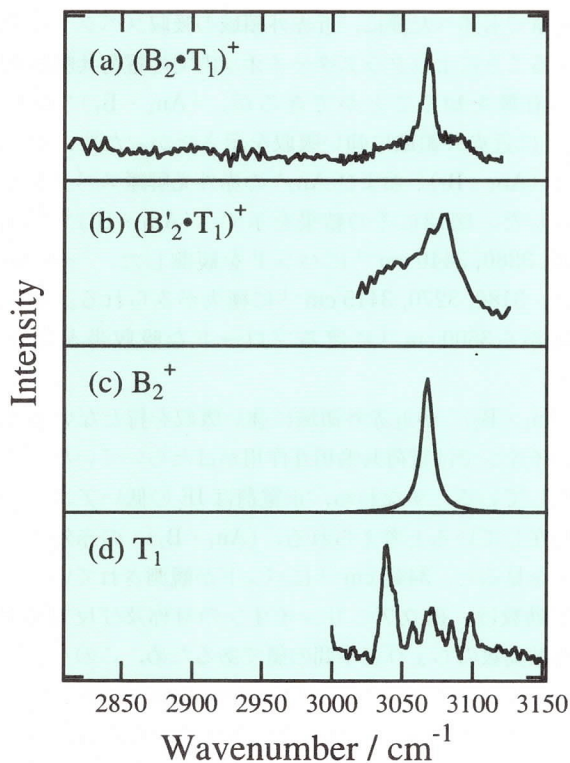


図10 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$, (b) $[(\text{C}_6\text{D}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$ の赤外光解離スペクトル. (c) $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$ 中のダイマーイオンコアおよび(d) 中性トルエンの赤外スペクトル. (文献24より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2002).

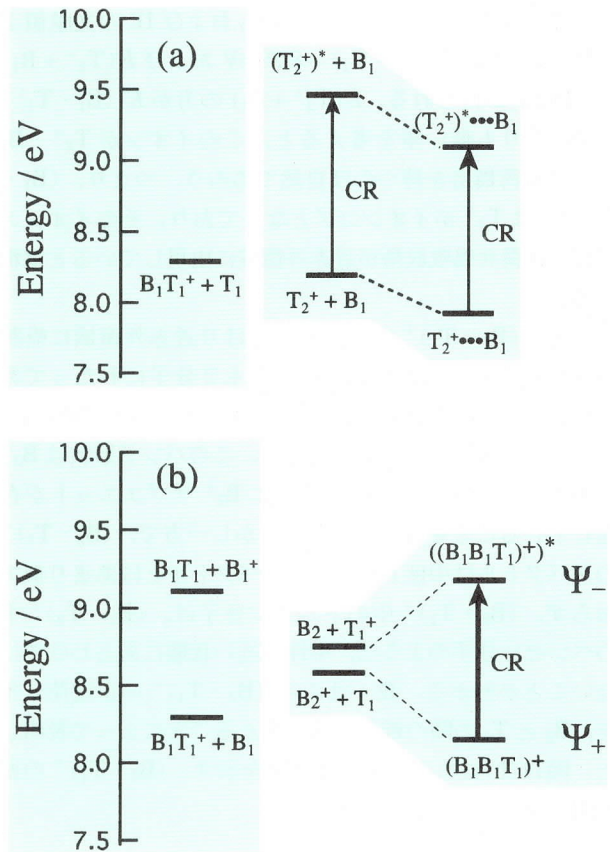


図11 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]^+$, (b) $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_1]^+$ に関連するエネルギー準位図.

スペクトルを与えている. 図10には $(\text{B}_2 \cdot \text{T}_1)^+$, $(\text{B}'_2 \cdot \text{T}_1)^+$ の光解離スペクトルを B_2^+ , 中性トルエンの赤外スペクトルと共に示す. $(\text{B}'_2 \cdot \text{T}_1)^+$ は 3078 cm^{-1} に極大をもつ非対称な形状のバンドを与える.

$(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ 内では, 分子間に電荷共鳴相互作用がはたらき, 正電荷が少なくとも2分子にわたって非局在していることから, その電荷構造として, $\text{T}_2^+ \cdots \text{B}_1$, $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+ \cdots \text{T}_1$, $(\text{B}_1\text{T}_2)^+$ の3種類が考えられる. 前者2つはそれぞれ T_2^+ , $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+$ がイオンコアとなっており, 後者は3分子全体に正電荷が非局在した構造である. 図9に示したように, $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ のスペクトルは中性ベンゼンとよく類似した3本のバンドを与える. このことから, $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ 中に存在するベンゼン分子はほぼ中性の性格を保持しており, その電荷分布は $\text{T}_2^+ \cdots \text{B}_1$ となっていると考えることができる. 図11(a)に $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_2)^+$ に関する状態のエネルギー準位図を示す. $\text{B}_1 + \text{T}_1 + \text{T}_1$ を基準としたときの $(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+ + \text{T}_1$ および $\text{T}_2^+ + \text{B}_1$ のエネルギーは以下の式で与えられる.

$$E((\text{B}_1 \cdot \text{T}_1)^+ + \text{T}_1) = -D_0(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1) + \text{IE}(\text{B}_1 \cdot \text{T}_1) \quad (2a)$$

$$E(\text{T}_2^+ + \text{B}_1) = -D_0(\text{T}_2) + \text{IE}(\text{T}_2) \quad (2b)$$

ここで D_0 は中性ダイマーの分子間結合エネルギーであ

る。これまでに報告されている D_0 および IE の文献値より²⁶⁾, $E((B_1 \cdot T_1)^+ + T_1) = 8.29 \text{ eV}$ および $E(T_2^+ + B_1) = 8.19 \text{ eV}$ が得られる。 $E(T_2^+ + B_1)$ の方が $E((B_1 \cdot T_1)^+ + T_1)$ よりも低い事を考えると, このイオンが $T_2^+ \cdots B_1$ という電荷構造を持つのは自然であろう。つまり, $(B_1 \cdot T_2)^+$ では T_2^+ がイオンコアとなっており, そのイオンコア部の電荷共鳴吸収帯が近赤外領域に出現していると解釈できる。

一方, $(B_2 \cdot T_1)^+$ についてもやはり近赤外領域に吸収がみられ, その正電荷は少なくとも2分子にわたって非局在している。図10を見ると, $(B_2 \cdot T_1)^+$ は 3068 cm^{-1} にシャープなバンドを持っている。このバンド形状は B_2^+ に酷似しており, $(B_2 \cdot T_1)^+$ 中に B_2^+ サブユニットが存在していることを予想させる。しかし一方で, $(B_2 \cdot T_1)^+$ のスペクトルは中性トルエンのスペクトルとはあまり似ておらず, $(B_2 \cdot T_1)^+$ 中のトルエン分子は, $(B_1 \cdot T_2)^+$ 中のベンゼン分子のように, 中性に近い状態にあるわけではないことがわかる。我々はこの $(B_2 \cdot T_1)^+$ の正電荷分布を, B_2 と T_1 の間の電荷共鳴を考えることによって説明した。図11(b)にエネルギー準位図を示す。 $(B_2 \cdot T_1)^+$ の波動関数は

$$\Psi = \alpha \cdot \psi(B_2^+) \cdot \psi(T_1) + \beta \cdot \psi(B_2) \cdot \psi(T_1^+) \quad (3)$$

で表す事ができる。ここで α^2, β^2 はそれぞれ B_2, T_1 上に電荷を見いだす確率を表している。電荷共鳴遷移エネルギーの値などを使って計算を行うと, 基底状態と励起状態の波動関数として,

$$\Psi_+ = (0.58)^{1/2} \cdot \psi(B_2^+) \cdot \psi(T_1) + (0.42)^{1/2} \cdot \psi(B_2) \cdot \psi(T_1^+) \quad (4a)$$

$$\Psi_- = (0.42)^{1/2} \cdot \psi(B_2^+) \cdot \psi(T_1) - (0.58)^{1/2} \cdot \psi(B_2) \cdot \psi(T_1^+) \quad (4b)$$

が得られる。したがって, 電子基底状態における B_2 および T_1 上の正電荷分布確率はそれぞれ58%, 42%となる。

$(B_2 \cdot T_1)^+$ でこのような電荷分布になる理由をエネルギー準位図から考えてみたい。文献値を用いると^{26,22)}, $E((B_1 \cdot T_1)^+ + B_1) = 8.29 \text{ eV}$, $E((B_1 \cdot T_1) + B_1^+) = 9.11 \text{ eV}$, $E(B_2^+ + T_1) = 8.58 \text{ eV}$, $E(B_2 + T_1^+) = 8.76 \text{ eV}$ となる。つまり, 部分構造としてのダイマーイオンを考えると, $(B_1 \cdot T_1)^+$ の方が B_2^+ よりも安定である。一方, 電荷共鳴相互作用する相手の状態とのエネルギー差をみると, $E((B_1 \cdot T_1)^+ + B_1)$ と $E((B_1 \cdot T_1) + B_1^+)$ の差が0.82 eVもあるのに対し, $E(B_2^+ + T_1)$ と $E(B_2 + T_1^+)$ の差は0.18 eVしかなく, 電荷共鳴相互作用には後者の方がはるかに有利である。 B_2^+ 自身が電荷共鳴相互作用により大きく安定化しているために, $(B_2^+ + T_1)$ と $(B_2 + T_1^+)$ のエネルギー差が偶然小さくなり, その結果 B_2 と T_1 の間でさらに電荷共鳴相互作用がはたらき電荷を非局在させている

と考えられる。

この様に, ベンゼンとトルエンを構成分子とする分子クラスターイオンでは, 電荷共鳴相互作用が主要な分子間相互作用となっていることが光解離スペクトルから明らかとなった。特に $(B_2 \cdot T_1)^+$ イオンの例で明らかな様に, 芳香族クラスターイオンでは, たとえその部分構造がエネルギー的に不安定だとしても (すなわち, B_2^+ が $(B_1 \cdot T_1)^+$ よりも不安定だとしても), クラスター全体での電荷共鳴相互作用の結果, 最も安定となるような電荷構造を選択していることがわかる。

4. アニリンイオンの溶媒和構造とクラスター内プロトン移動反応

4.1 アニリン-ベンゼンクラスターイオン

フェノールやアニリンなどは, OH 基や NH 基といった容易に分子間水素結合を形成する置換基を持つために, そのクラスターイオンでは電荷共鳴相互作用と水素結合相互作用が競合すると考えられる^{27,28)}。我々は, アニリン (An)-ベンゼンクラスターイオンに対して光解離分光法を適用し, これら2つの相互作用の競合の様子について考察を行った。アニリンの IE は 7.7206 eV で²⁹⁾ ベンゼン (9.243841 eV)²²⁾ よりも小さい。

前章でも述べた様に, 近赤外領域の吸収スペクトルを観測することによりクラスターイオン内での電荷共鳴相互作用の有無を知ることができるが, $(An_1 \cdot B_1)^+$ および An_2^+ は近赤外領域に強い吸収を示さなかった³⁰⁾。次に我々は $(An_1 \cdot B_1)^+$ および An_2^+ の赤外光解離スペクトルを測定した。図12にその結果を示す。 $(An_1 \cdot B_1)^+$ では, $3200, 3280, 3440 \text{ cm}^{-1}$ にバンドを観測した。一方 An_2^+ では, $3180, 3270, 3415 \text{ cm}^{-1}$ に極大がみられる。また, 2600 から 3500 cm^{-1} に渡るブロードな吸収帯が存在する³⁰⁾。

$(An_1 \cdot B_1)^+$ が近赤外領域に強い吸収を持たない事は, このイオンでは電荷共鳴相互作用がはたらいっていないことを表している。すなわち, 正電荷は IE の低いアニリン側に局在していると考えられる。 $(An_1 \cdot B_1)^+$ の赤外スペクトルを見ると, 3440 cm^{-1} にバンドが観測されている。この振動数は, 孤立アニリンイオンの対称及び反対称 NH 伸縮振動数のちょうど中間の値であるため, このバンドをアニリンイオンのフリーの NH 伸縮振動と帰属した。このバンドの存在は, もう一方の NH 基が水素結合している事を示唆している。赤外スペクトルを見ると, 3200 と 3280 cm^{-1} に強いバンドが出現している。これらのうち強度の大きい 3200 cm^{-1} のバンドを水素結合した NH 伸縮振動と帰属した。 3280 cm^{-1} のバンドは, NH_2 変角振動の2倍音が, 水素結合した NH 伸縮振動とのフェルミ共鳴によって出現したものと考えられる。 $(An_1 \cdot B_1)^+$ の構造は, 図13(a)に示すような, アニリンイオンの NH 基が

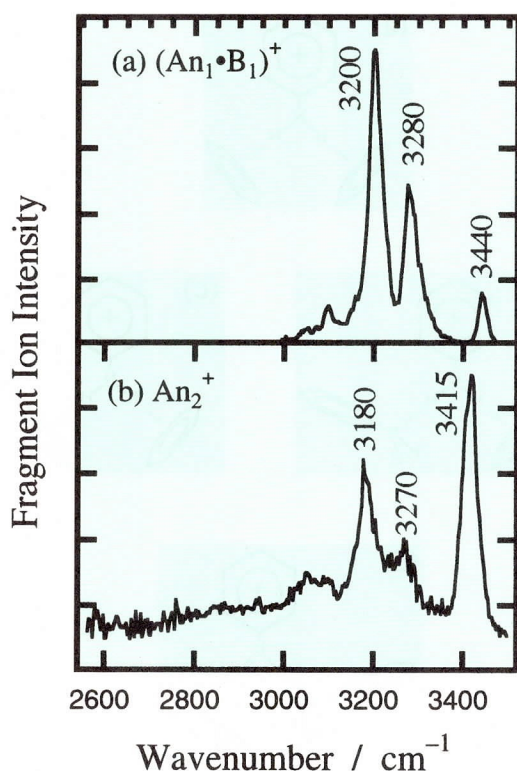


図12 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_1]^+$, (b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2^+$ の赤外光解離スペクトル。(文献30より転載; Reproduced by permission of Elsevier Science 2000).

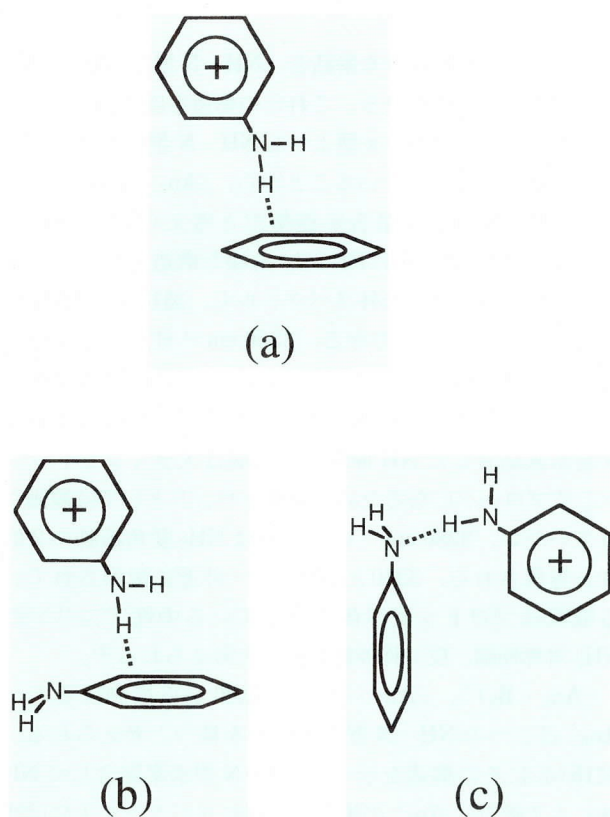


図13 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_1]^+$, (b, c) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2^+$ の構造の模式図。(文献30より転載; Reproduced by permission of Elsevier Science 2000).

ベンゼンの π 電子雲に向かって水素結合した $\text{NH} \cdots \pi$ 型構造を取っているものと考えられる³⁰⁾。

同様の議論が An_2^+ についても当てはまる。近赤外領域に吸収がないことから、やはり An_2^+ においても電荷共鳴相互作用ははたっていない。中永らは、*ab initio* 分子軌道計算を行い、図13(b, c)に示すような異性体の存在を提唱している³¹⁾。すなわち、アニリンイオンのNH基が、中性アニリンの π 電子雲に向かって水素結合している場合 ($\text{NH} \cdots \pi$ 型) と、窒素原子に向かっている場合 ($\text{NH} \cdots \text{N}$ 型) の2種類である。アニリンイオンの赤外吸収強度は中性アニリンよりも大きいので³¹⁾, An_2^+ の赤外スペクトルに出現しているバンドのほとんどはアニリンイオン側に起因すると考えられる。図12を見ると、 An_2^+ のバンド位置は、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ と類似している。このことより、 3415 cm^{-1} のバンドをアニリンイオン側のフリーのNH伸縮振動、 3180 cm^{-1} のバンドを $\text{NH} \cdots \pi$ 型水素結合したNH伸縮振動に、また 3270 cm^{-1} のバンドを NH_2 変角振動の2倍音と帰属した。ただし、これらのバンド間の相対強度は、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ の場合と大きく異なる。すなわち、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ においては、 $\text{NH} \cdots \pi$ 型水素結合したNH基の伸縮バンドが、フリーのNH基のそれに比べてはるかに強く観測されているのに対し、 An_2^+ の場合は、フリーのNH伸縮振動の方が強くなっていることである。この実験事実は、上記の2種類の異性体が共存しているためであると考えれば説明できる。フリーのNH伸縮振動数は、この2種類の異性体でそれほど変わらないと予想され、スペクトル上で重なって観測されていると考えられる。 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ におけるバンド間の相対強度から判断すると、 An_2^+ におけるフリーNH基のバンド強度のうち、 $\text{NH} \cdots \pi$ 型異性体の寄与は10%程度にとどまり、残りの90%は $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型異性体由来していると考えられる。したがって、 $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型異性体が An_2^+ の主要な異性体であると言える。また、 $2600\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ のブロードな吸収が、 $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型水素結合したNH伸縮振動ではないかと考えている。

この様に、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ および An_2^+ の分子間配向は、ベンゼン環の間の電荷共鳴相互作用ではなく、NH基による水素結合により支配されており、 $\text{NH} \cdots \pi$ あるいは $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型水素結合が形成されていることが明らかとなった³⁰⁾。

次に、アニリン、ベンゼンを構成分子とする3量体イオン、 $(\text{An}_n \cdot \text{B}_{3-n})^+$, $n=1\text{--}3$ について実験を行った³²⁾。まず、これらの3量体イオンが近赤外領域に強い吸収を示さないことを確認した。つまり、これらの3量体イオンの正電荷はIEの小さいアニリン1分子に局在している。図14に $(\text{An}_n \cdot \text{B}_{3-n})^+$ の赤外光解離スペクトルを示す。 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_2)^+$ では、 $3200, 3280, 3330 \text{ cm}^{-1}$ に吸収極大が存在する。 $(\text{An}_2 \cdot \text{B}_1)^+$ は 3300 cm^{-1} に比較的ブ

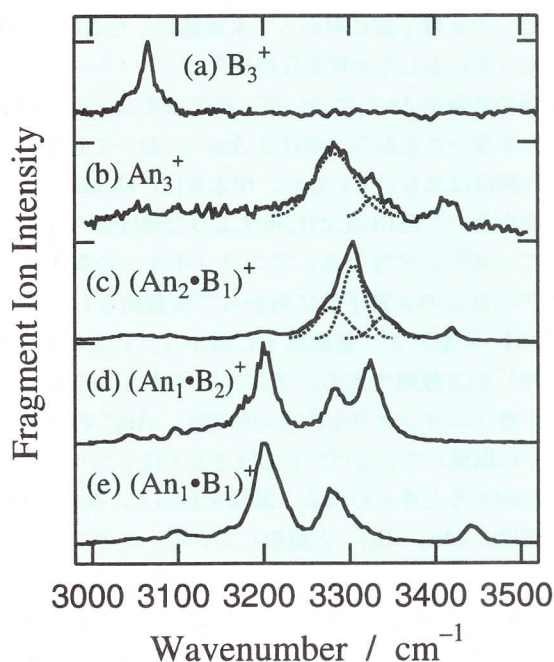


図14 (a) $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$, (b) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3^+$, (c) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_1]^+$, (d) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$, (e) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_1]^+$ の赤外光解離スペクトル. (文献32より転載; Reproduced by permission of Elsevier Science 2002).

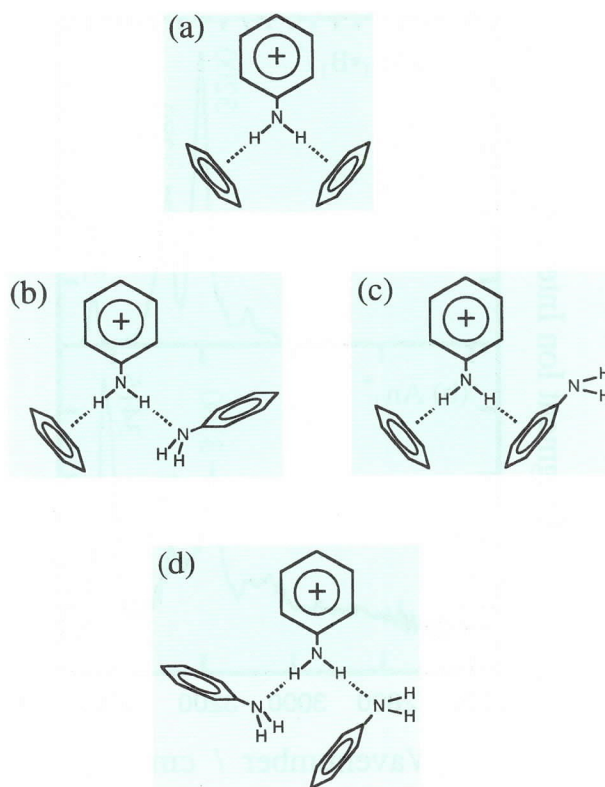


図15 (a) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_1 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$, (b, c) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_1]^+$, (d) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3^+$ の構造模式図. (文献32より転載; Reproduced by permission of Elsevier Science 2002).

ロードな吸収を持ち、 3420 cm^{-1} に弱いバンドを示す。この 3300 cm^{-1} のバンドは、 $3280, 3300, 3340\text{ cm}^{-1}$ の3成分に分解することができる。 An_3^+ のスペクトルには、 $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ にわたるブロードな吸収に加え、 3280 と 3420 cm^{-1} に極大が観測される。また、比較の為に、 B_3^+ 、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ のスペクトルも表示してある。

まず $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_2)^+$ について考えてみたい。赤外スペクトルを見ると、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ の $\text{NH} \cdots \pi$ 水素結合した NH 伸縮振動と同じ振動数 (3200 cm^{-1}) にバンドが観測されている。また、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ の 3440 cm^{-1} のバンド (フリーの NH 伸縮振動) の代わりに、 3330 cm^{-1} に新たなバンドが観測された。この事は、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_2)^+$ においてアニリンの両方の NH 基が水素結合に関与していることを表している。図15(a)に予想される幾何構造を示す。我々は、 3200 と 3330 cm^{-1} の二つのバンドをそれぞれ、 $\text{NH} \cdots \pi$ 水素結合した NH_2 対称伸縮、反対称伸縮振動と帰属した。 3280 cm^{-1} のバンドは NH_2 変角振動の2倍音と帰属できる。 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_2)^+$ は、 $(\text{An}_1 \cdot \text{B}_1)^+$ にみられる $\text{NH} \cdots \pi$ 水素結合を二つ保持したような構造を取っていると考えられる³²⁾。

次に $(\text{An}_2 \cdot \text{B}_1)^+$ について述べる。中性アニリンよりもアニリンイオンの方が酸性度が高いので、アニリンイオンがクラスター中でプロトン供与体となっていると考えられる³²⁾。アニリンイオンの一方の NH 基はベンゼンと $\text{NH} \cdots \pi$ 水素結合を形成しているであろう。他方の NH 基は中

性アニリンと2種類の水素結合 ($\text{NH} \cdots \text{N}$ 型と $\text{NH} \cdots \pi$ 型) を形成する可能性がある。これらの構造を図15(b, c)に示す。 An_2^+ では、 $\text{NH} \cdots \pi$ 型よりも $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型の方がより強い水素結合を形成していることから、 $(\text{An}_2 \cdot \text{B}_1)^+$ の主要な異性体は図15(b)の様な構造を取っているであろう。得られた赤外スペクトルも、図15(b)の異性体により矛盾なく説明できる。 3300 cm^{-1} 付近の3成分のうち、 3300 cm^{-1} のバンドはベンゼンと $\text{NH} \cdots \pi$ 水素結合した NH 伸縮振動と帰属される。 An_2^+ と同様に、 $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型水素結合した NH 伸縮振動吸収は大きくレッドシフトしてブロードになるため、明確なバンドとしては観測されていない。 3280 cm^{-1} のバンドは NH_2 変角振動の2倍音と帰属される。 3340 と 3420 cm^{-1} 付近に観測されている吸収はプロトン受容体となっている中性アニリンの NH_2 対称伸縮、反対称伸縮振動だと考えられる³²⁾。

$(\text{An}_1 \cdot \text{B}_2)^+$ 、 $(\text{An}_2 \cdot \text{B}_1)^+$ の結果から推測すると、 An_3^+ は二つの $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型水素結合を持つと考えられる。図15(d)にその構造を示す。 $\text{NH} \cdots \text{N}$ 型水素結合した NH 基による吸収は An_2^+ の場合と同様にスペクトル上には明確なバンドとしては観測されていない。 3280 cm^{-1} のバンドは NH_2 変角振動と帰属できる。また、 3330 と 3420 cm^{-1} の弱いバンドは中性アニリンの NH_2 伸縮振動と考

えられる³²⁾.

以上、アニリンおよびベンゼンを構成分子とするクラスターイオンについてその正電荷分布と幾何構造について述べた。この系では、NH基と π 電子雲あるいは窒素原子との水素結合による安定化が優先されるために、ベンゼン環同士が平行配置を取る事ができず、電荷共鳴相互作用は生じない。そのために、正電荷はアニリン1分子に局在している。この様な、クラスター内で電荷共鳴相互作用よりも水素結合相互作用の方が優勢となる事例は、(phenol-benzene)⁺や(phenol)₂⁺などでも見だされている²⁷⁾.

4.2 アニリン-アミンイオン

一般に芳香族分子は、水、アルコール、アミン等の溶媒分子よりも低いIEをもつ。そのため、これらが混在した分子クラスターイオンでは、芳香族分子イオンがイオンコアとなっている場合が多い。しかし、溶媒分子のPAが増加していくと、その溶媒がイオンコアからプロトンを引き抜くという事例が報告されている³³⁻³⁹⁾。我々はアニリンにおいてもそのようなクラスター内プロトン移動が生じるかどうかを検証するために、アミン、水とのクラスターイオンについて実験を行った。アミンの場合は分子の種類を変えることにより、また水の場合はその分子数を変えることにより、溶媒側のPAを変化させる事ができ、それに対するアニリンイオンの振る舞いを調べることが可能となる。

まず、アニリン-アミン1:1イオンについて述べたい⁴⁰⁾。今回用いたアミン分子はアンモニア(Am)、メチルアミン(MA)、ジメチルアミン(DMA)、トリメチルアミン(TMA)である。これらのPAはそれぞれ853.6, 899.0, 929.5, 948.9 kJ/molであり⁴¹⁾、メチル基が多くなるほどPAは増加する。これらの分子のIEはすべてアニリンより大きい。図16にアニリン-アミンイオンの光解離スペクトル、計算によって得られた安定構造とその赤外スペクトルを示す。比較のために、アニリン-水、アニリン-エタノールイオンの赤外光解離スペクトルもあわせて示す。水とエタノールのPAはそれぞれ691.0, 776.4 kJ/molであり⁴¹⁾、上記のアミン分子より小さい。構造最適化および振動数計算はGaussian98を用い、B3LYP/cc-pVDZレベルで行った。振動数は、スケールリング因子0.963を用いて補正してある。計算によると、(An₁·Am₁)⁺イオン、(An₁·MA₁)⁺イオンについては一種類の安定構造のみが得られ、これらはアニリンからプロトンが移動していない非プロトン移動型構造を取っている。(An₁·DMA₁)⁺イオンはプロトン移動型構造(DMA(1))と非プロトン移動型構造(DMA(2))の両方が安定構造として存在するが、最安定構造はわずかなエネルギー差ながらプロトン移動型である。(An₁·TMA₁)⁺イオンはプロトン移動型構造のみが安定構造として得られた。

アニリン-水イオンでは、水分子が片方のNH基に水

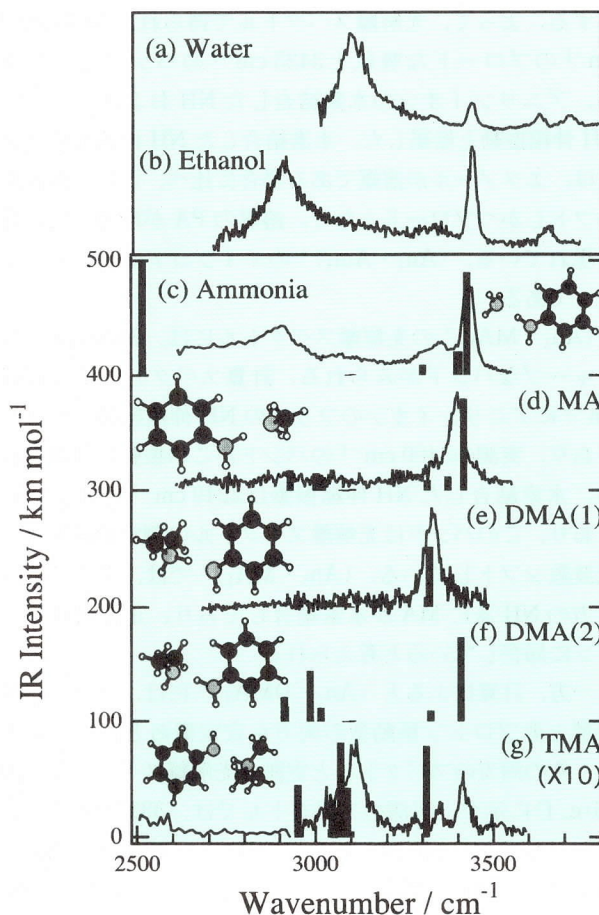


図16 (a) [(C₆H₅NH₂)₁·(H₂O)₁]⁺, (b) [(C₆H₅NH₂)₁·(C₂H₅OH)₁]⁺, (c) [(C₆H₅NH₂)₁·(ammonia)₁]⁺, (d) [(C₆H₅NH₂)₁·(methylamine)₁]⁺, (e) [(C₆H₅NH₂)₁·(dimethylamine)₁]⁺, (g) [(C₆H₅NH₂)₁·(trimethylamine)₁]⁺の赤外光解離スペクトル(実線). (c-g)については計算で得られた各クラスターの安定構造とその計算スペクトルも示す.

素結合していることがわかっている(後述). 3105および3440 cm⁻¹に観測されたバンドは、水素結合したNHおよびフリーのNH伸縮振動と帰属される。アニリン-エタノールイオンも、水の場合と同様にNH...O型水素結合を持つと予想される。2910と3440 cm⁻¹のバンドは水素結合したNHおよびフリーのNH伸縮振動である。水素結合したNH伸縮振動数は、水(3105 cm⁻¹)からエタノール(2910 cm⁻¹)になると大きく低下する。またそのバンド幅は水(85 cm⁻¹)からエタノール(110 cm⁻¹)で増大している。これらの結果は、溶媒のPAの増加に伴い、アニリンとの間の水素結合強度が増大していることを表している。

(An₁·Am₁)⁺の光解離スペクトルを見ると、3425 cm⁻¹にシャープなバンドを、また2600-3500 cm⁻¹にわたる広い範囲にブロードな吸収が観測されている。計算スペクトルでは、アニリンイオンの水素結合したNHとフリーのNH伸縮振動が2514 cm⁻¹および3426 cm⁻¹に存

在する。よって、光解離スペクトルで得られた2600–3500 cm^{-1} のブロードな吸収と3425 cm^{-1} のバンドをそれぞれ、アニリンイオンの水素結合したNHおよびフリーのNH伸縮振動と帰属した。水素結合したNH伸縮振動バンドは、エタノールが溶媒である場合に比べ、さらに低波数シフトしかつブロードとなり、溶媒のPAが増加した影響が現れている。(An₁·Am₁)⁺のイオンコアはアニリンイオンである。

(An₁·MA₁)⁺の光解離スペクトルには、3400 cm^{-1} にシャープなバンドがみられる。計算スペクトルでは3417 cm^{-1} にアニリンイオンのフリーのNH伸縮振動が存在しており、実測の3400 cm^{-1} のバンドがこの振動に帰属される。水素結合したNH伸縮振動は2249 cm^{-1} と計算されており、このバンドは光解離スペクトルの測定領域外まで低波数シフトしている。(An₁·MA₁)⁺では、アニリンの片方のNH基にMAが水素結合しており、正電荷はアニリンに局在していると考えられる。

一方、計算によると(An₁·DMA₁)⁺には、プロトン移動型と非プロトン移動型の両方が安定構造として存在する。その両方のスペクトルと実測の光解離スペクトルを図16(e, f)に示す。実測のスペクトルでは、3327 cm^{-1} にシャープなバンドが観測される。このバンド位置は、(An₁·Am₁)⁺や(An₁·MA₁)⁺のシャープなバンドに比べ低波数シフトしており、(An₁·MA₁)⁺と(An₁·DMA₁)⁺の間で何らかの構造変化があることを予想させる。計算スペクトルを見ると、2つの異性体の間でそのフリーのNH伸縮振動数にはっきりとした違いが見られる。すなわち、プロトン移動型構造では3321 cm^{-1} にそのバンドが存在するのに対し、非プロトン移動型構造では3408 cm^{-1} である。また、プロトン移動型構造では、この領域において、3321 cm^{-1} のバンド以外に強度の強いものは存在しないが、非プロトン移動型構造では、3408 cm^{-1} のバンドに加えて3000 cm^{-1} 付近にも顕著なバンドが存在する。これらの計算スペクトルのうち、そのバンド位置と強度パターンが光解離スペクトルとよく一致するのはプロトン移動型構造である。よって、光解離スペクトルの3327 cm^{-1} のバンドはアニノラジカル(C₆H₅NH)のフリーのNH伸縮振動と帰属することができる。(An₁·DMA₁)⁺の構造はプロトン移動型構造(C₆H₅NH···H⁺·DMA)であり、そのイオンコアはH⁺·DMAである。

(An₁·TMA₁)⁺の計算スペクトルは、3310 cm^{-1} にアニノラジカルのフリーのNH伸縮振動を示し、3100 cm^{-1} 付近にそれとほぼ同じ強度をもった複数のCH伸縮振動が存在する。実測の光解離スペクトルを見ると、3100, 3348, 3414 cm^{-1} にバンドが観測されている。3100 cm^{-1} のバンドはCH伸縮振動と帰属できる。また、3348, 3414 cm^{-1} のバンドについては、強度の大きい3414 cm^{-1} がアニノラジカルのフリーのNH伸縮振動であり、

3348 cm^{-1} は何らかの結合音によるバンドと考えている。(An₁·TMA₁)⁺は、プロトン移動型構造をもっていることがわかった。

アニリンとアミン分子の1:1イオンという、いずれもNH···N型水素結合を有するイオンについて、アミン分子の種類を変えることによりそのPAを増加させた。その結果、MAとDMAの間で大きな構造変化が起こり、DMA、TMAが溶媒となった場合はアニリンのNH基のプロトンがアミン分子へと移動して、プロトンが付加したアミン分子がイオンコアとなっていることが明らかとなった⁴⁰⁾。

4.3 アニリン–水クラスターイオン

最後に水とクラスターについて述べたい⁴²⁾。水クラスターのPAは、サイズが大きくなる程増加することが示唆されている⁴³⁾。図17にアニリン–水(W)クラスターイオン、(An₁·W_n)⁺の赤外光解離スペクトルを示す。すべてのクラスターイオンが、3600–3800 cm^{-1} の領域にシャープなバンドを示している。これらのバンドは、水のフリーのOH伸縮振動と帰属することができ、複数のローレンツ関数の和で再現することが出来る。3600 cm^{-1} より

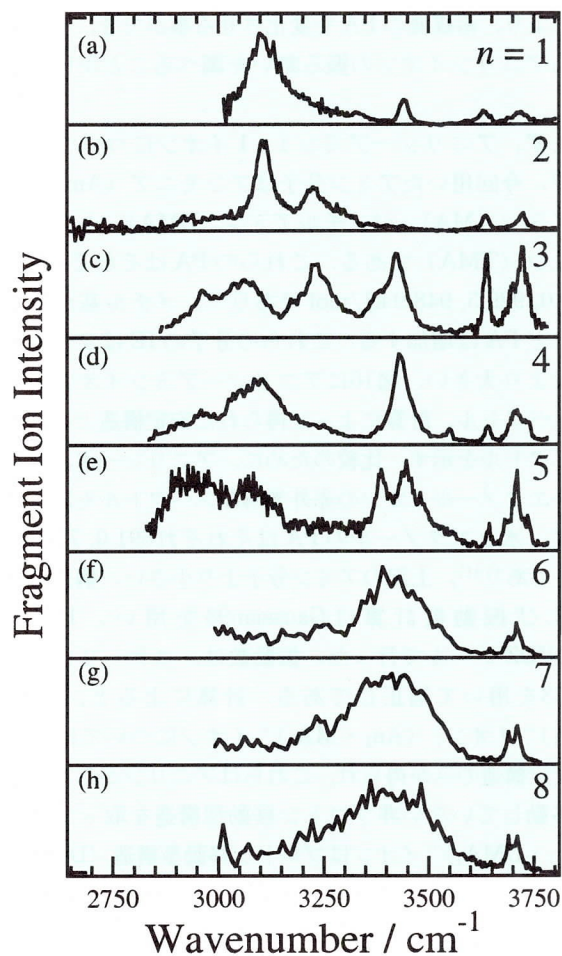


図17 [(C₆H₅NH₂)₁·(H₂O)_n]⁺ (n=1–8)の赤外光解離スペクトル。(文献42より転載; Reproduced by permission of The American Chemical Society 2003).

低波数のバンドは、水の水素結合した OH 伸縮振動、あるいはアニリンサイトの NH 伸縮振動である。 $n \geq 6$ のイオンは互いに類似したスペクトルを与え、 3400 cm^{-1} に極大をもつブロードな吸収が存在する。

図18に $n=1, 2$ の光解離スペクトル、計算により得られた安定構造とその赤外スペクトルを示す。左側が観測領域全体であり、右側はフリーの OH 伸縮振動領域を拡大したものである。構造最適化および振動数計算は Gaussian98 を使い、B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。 $n=1$ の光解離スペクトルでは、 $3105, 3440, 3630, 3715 \text{ cm}^{-1}$ にバンドが存在する。これらのバンドの位置と相対強度は、構造 1I の計算スペクトルとよく一致していることがわかる。これらはそれぞれ、水素結合した NH およびフリーの NH 伸縮振動、水のフリーの OH 基の対称伸縮振動および反対称伸縮振動と帰属される。 $n=1$ では、アニリンイオンの NH 基の一つと水分子が $\text{NH} \cdots \text{O}$ 型の水素結合を

形成している。

一方、 $n=2$ では、それぞれの NH 基に 1 個ずつ水分子を溶媒和させた異性体 2I と、1 つの NH 基に 2 個の水分子が結合した異性体 2II の 2 種類の安定構造が得られた。最安定構造は異性体 2I である。光解離スペクトルに見られる、 $3105, 3225, 3635, 3725 \text{ cm}^{-1}$ のバンドの位置と相対強度は、異性体 2I についての計算スペクトルとよく一致する。また、フリーの OH 伸縮振動領域のバンド形状も異性体 2I と実測とでよく類似している。よって、 $n=2$ の構造は、異性体 2I のような水分子をそれぞれの NH 基に 1 個ずつ配位させた 1-1 構造である。光解離スペクトル上の 4 本のバンドは低波数側からそれぞれ、水素結合した NH_2 対称伸縮、反対称伸縮振動、および水分子の対称伸縮、反対称伸縮振動と帰属することができる。

図19に、 $n=3$ の光解離スペクトルと、計算で得られた 4 つの安定構造およびその赤外スペクトルを示す。最安定構造は、それぞれの NH 基に 2 個および 1 個の水分子を溶媒和させた 2-1 構造（異性体 3I）である。異性体 3II は 4 分子で環状構造を形成している。異性体 3III と 3IV は、片方の NH 基の先に 3 個の水分子が結合した構造である。異性体 3I のスペクトルのみが、 $2800\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$

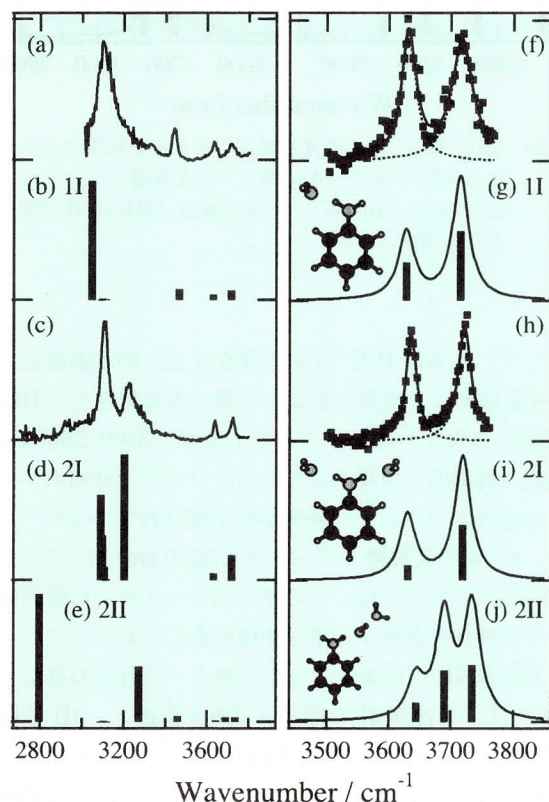


図18 $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_{1,2})^+$ の赤外光解離スペクトルと計算スペクトルの比較。(a, f) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_1)^+$ の光解離スペクトル。(b, g) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_1)^+$ の安定構造 (1I) とその計算スペクトル。(c, h) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_2)^+$ の光解離スペクトル。(d, e, i, j) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_2)^+$ の安定構造 (異性体 2I, 2II) とその計算スペクトル。左側が測定領域全体、右側はフリーの OH 伸縮振動領域を拡大したものである。右側の計算スペクトル (g, i, j) の実線は、計算振動数の位置に配置したローレンツ型のバンドを重ねあわせた結果を表している。(文献42より転載; Reproduced by permission of The American Chemical Society 2003).

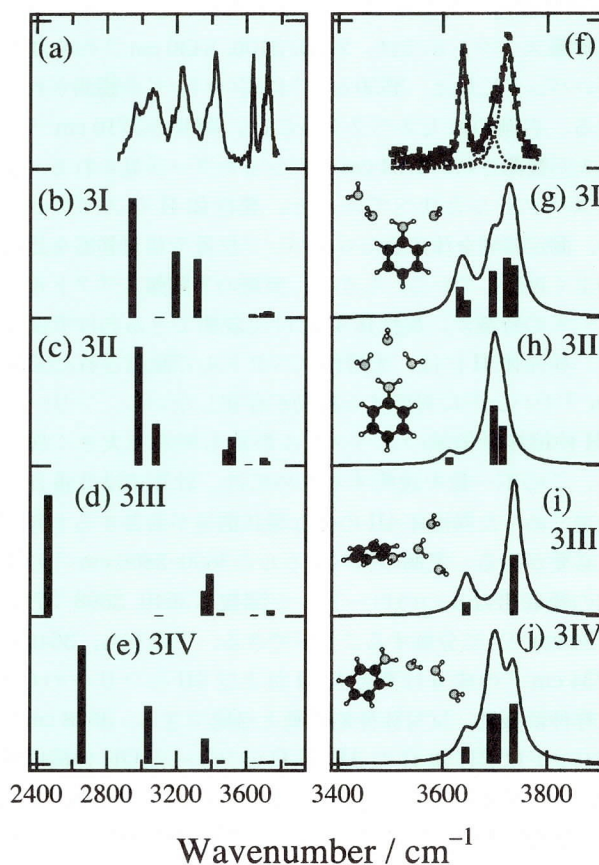


図19 $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_3)^+$ の赤外光解離スペクトルと計算スペクトルの比較。(a, f) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_3)^+$ の光解離スペクトル。(b-e, g-j) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_3)^+$ の安定構造 (異性体 3I-3IV) とその計算スペクトル。

の領域に強度の近い3本のバンドを持っており、光解離スペクトルをよく再現している。フリーのOH伸縮振動領域を拡大したのを見ると、異性体3Iと光解離スペクトルの類似性がより顕著である。特に、光解離スペクトルの 3696 cm^{-1} の成分が異性体3Iのスペクトルではっきりと再現されている。これらの事より、 $n=3$ の構造は、異性体3Iのような、2-1鎖状構造であると結論される。光解離スペクトルにおいて観測された 3070 と 3230 cm^{-1} のバンドはそれぞれ、2個および1個の水分子が溶媒和したNH伸縮振動と帰属した。 3420 cm^{-1} のバンドは、AD-H₂O(プロトンをもつ受容(A)し、1つ供与(D)している水分子)の水素結合したOH伸縮振動である。 3637 と 3723 cm^{-1} のバンドは、A-H₂O(プロトンをもつ受容している水分子)のフリーのOH対称伸縮、反対称伸縮振動である。最後に残った 3696 cm^{-1} のバンドは、AD-H₂OのフリーのOH伸縮振動と帰属した。

図20に $n=4$ の光解離スペクトルと、計算で得られた安定構造およびその赤外スペクトルを示す。最安定構造は異性体4Iで、2-2鎖状構造を持つ。2番目に安定な異性体4IIは、5分子で環状構造を形成しており、そのうちの水1分子はAA-H₂O(プロトンをもつ2つ受容している)の役割を果たしている。また、3-1鎖状構造(異性体4III)、4-0鎖状構造(異性体4IV)も安定構造として存在する。光解離スペクトルでは、 2960 , 3100 , 3430 cm^{-1} の強度の強いバンドに加え、 3550 cm^{-1} に弱いバンドが観測されている。右側の拡大スペクトルには、 3640 と 3710 cm^{-1} に極大が観測され、 3734 cm^{-1} にショルダーが見られる。計算スペクトルと比べてみると、異性体4Iのスペクトルが、測定領域全体にわたってバンド位置や相対強度を比較的良好に再現している。しかし、実測の光解離スペクトルのすべての特徴が、異性体4Iだけで説明できるわけではない。異性体4Iには、光解離スペクトルで観測された 3550 cm^{-1} のバンドに対応する振動が存在しないし、フリーのOH伸縮振動領域のスペクトル形状も両者で大きく異なる。この不一致を説明するためには、計算では2番目に安定であった異性体4IIの様な環状構造が共存すると考える必要がある。実測のスペクトルの 3600 - 3800 cm^{-1} の領域の吸収帯は4つのローレンツ関数(3640 , 3698 , 3710 , 3734 cm^{-1})に分解することができる。このうち、 3640 と 3734 cm^{-1} の成分は異性体4Iおよび4IIのフリーのOH対称伸縮振動、反対称伸縮振動と帰属できる。 3698 cm^{-1} のバンドは異性体4IのAD-H₂OのフリーのOH伸縮振動である。最後に残った 3710 cm^{-1} の成分は、異性体4IIのAD-H₂O(3個存在する)のフリーOH伸縮振動と考えることができる。異性体4IIが実際に存在することは、 3550 cm^{-1} に弱いバンドが存在することからも明らかである。異性体4IIのような環状構造が水分子によって形成された場合、環状構造をターミネートしているAA-H₂Oに水素

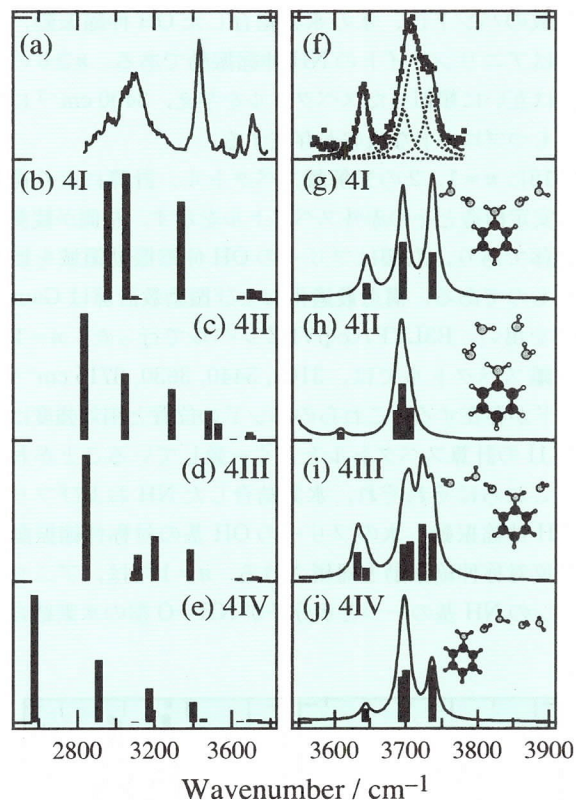


図20 $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_4)^+$ の赤外光解離スペクトルと計算スペクトルの比較。(a, f) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_4)^+$ の光解離スペクトル。(b-e, g-j) $(\text{An}_1 \cdot \text{W}_4)^+$ の安定構造(異性体4I-4IV)とその計算スペクトル。

結合しているAD-H₂O(2分子存在する)の水素結合したOH伸縮振動は、通常の水2分子間の水素結合したOH伸縮振動ほど大きくはレッドシフトせず、 3500 - 3600 cm^{-1} の領域に特徴的に出現することが、プロトン付加水クラスターの赤外スペクトルの研究から示唆されている^{44,45}。つまり、 $n=4$ の光解離スペクトルで 3550 cm^{-1} にバンドが観測されていることは、このクラスターイオンに環状構造をもつ異性体が存在する事を明確に表しており、このバンドは異性体4IIに由来するものである。これらの事より、 $n=4$ では、異性体4Iの様な2-2鎖状構造と、4IIの様な環状構造の、2種類の異性体が共存していると考えられる。しかし、計算ではわずかなエネルギー差ながら異性体4Iの方が安定であることから、 $n=4$ の実際の最安定構造は、異性体4Iのような2-2鎖状構造であると考えられる。

図21に $n=5$ の光解離スペクトル、安定構造とその赤外スペクトルを示す。 $n=5$ になると最安定構造は異性体5Iの様な環状構造となる。この異性体は、5分子で環状構造を形成し、残りの水1分子が、プロトン2つを受容した水分子に対して溶媒和した構造をとっている。2番目に安定な異性体5IIは6分子で環状構造を形成している。異性

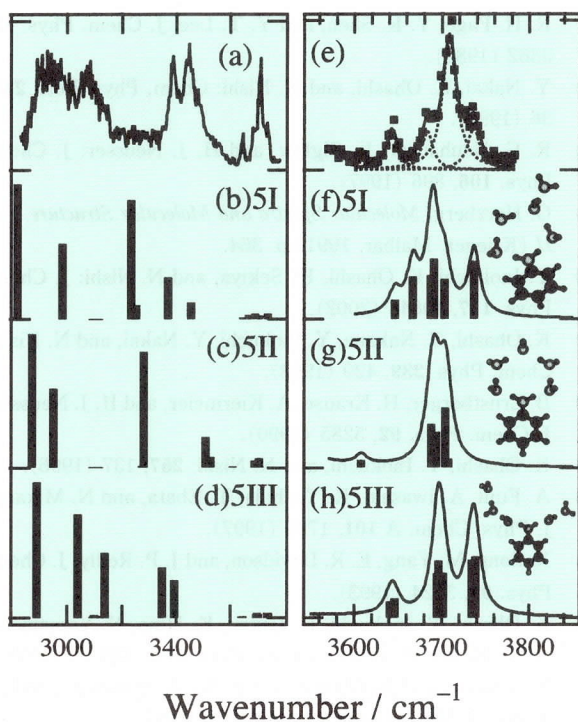


図21 $(An_1 \cdot W_5)^+$ の赤外光解離スペクトルと計算スペクトルの比較. (a, e) $(An_1 \cdot W_5)^+$ の光解離スペクトル. (b-c, f-h) $(An_1 \cdot W_5)^+$ の安定構造 (異性体 5I-5III) とその計算スペクトル.

体 5III は 3-2 鎖状構造である. 光解離スペクトルは 2800-3600 cm^{-1} の領域に 5 つの極大 (2940, 3070, 3387, 3447, 3480 cm^{-1}) を持つ. 異性体 5I は, バンド位置が実測よりもやや低波数側にずれてはいるが, 光解離スペクトルと比較的類似したスペクトルを与える. この類似性はフリーの OH 伸縮振動領域でより顕著である. 図21 (e) に示す通り, 実測のスペクトルは 4 つのローレンツ関数 (3642, 3684, 3708, 3735 cm^{-1}) の和で再現することができる. 異性体 5I のスペクトルはこの 4 つの極大の存在をよく再現していることがわかる. よって, $n=5$ の構造は, 異性体 5I の様な 5 分子からなる環状構造であることが明らかとなった. 2940 と 3070 cm^{-1} に観測されたバンドは水素結合した NH 伸縮振動と帰属した. 3387, 3447, 3480 cm^{-1} のバンドは水素結合した OH 伸縮振動である. 3642 と 3735 cm^{-1} のバンドは水のフリーの OH 対称伸縮振動, 反対称伸縮振動と帰属される. 3684 と 3708 cm^{-1} のバンドはフリーの OH 伸縮振動と帰属することができる. $n=5$ イオンの光解離スペクトルで特に特徴的なバンドは 3684 cm^{-1} の成分である. このバンド位置は, 環状構造をもつ $H^+ \cdot (H_2O)_{7,8}$, $CH_3NH_3^+ (H_2O)_6$, $NH_4^+ (H_2O)_7$ などのクラスターにおける, AAD- H_2O (プロトンをもつ 2 つを受容し, 1 つ供与している水分子) のフリーの OH 基の伸縮振動と全く同じである^{44,45}. このバンドが $n=5$ イオンのスペクトル上に存在することは, $n=5$ クラスターが AAD-

H_2O をもつ, つまりこのクラスターが環状構造を持つ事を明確に表している.

これまでに示してきた様に, $(An_1 \cdot W_n)^+$ では $n=4$ と 5 の間で鎖状構造から環状構造への構造変化が起こっている事がわかった. それでは, $n \geq 6$ の構造はどうなっているのだろうか. $n=2-5$ のスペクトルでは, 3350 cm^{-1} よりも低波数側に存在するアニリンイオンの水素結合した NH 伸縮振動が, それより高波数側の OH 伸縮振動と同程度の強度をもつ. しかし, $n \geq 6$ になると, このアニリンイオンの吸収が消失し, 3400 cm^{-1} 付近のブロードな吸収のみがみられるようになる. このようなスペクトルの変化は, 単に $n=5$ に水が 1 分子溶媒和しただけの構造では説明できない. また, これまでに報告されている芳香族分子イオンの水和クラスターの赤外スペクトルを見ると, 芳香族分子から水へとプロトンが移動しているクラスターでは, 3500 cm^{-1} よりも低波数側にブロードな吸収を与えている³⁷⁻³⁹. このバンドは, 今回得られた $n \geq 6$ のスペクトルのバンドと類似している. これらのことより, $n=6-8$ イオンでは, アニリンイオンから水へとプロトンが移動し, イオンコアはプロトンが付加した水になっていると結論づけることができる. $n \geq 6$ の光解離スペクトルのフリーの OH 伸縮振動領域を見ると, 対称, 反対称伸縮振動の強度が弱く, フリーの OH 基の強度が強い. この事は, これらのクラスターにおいて環状構造が形成されている事を示唆しており, $n \geq 6$ のクラスターは環状構造をとりながら, プロトンの水分子側へ移動させた構造を持つものと考えられる.

以上, アニリンイオンの水和クラスターについてその溶媒和構造と分子間プロトン移動反応について述べた. $(An_1 \cdot W_n)^+$ は, $n=4$ までは鎖状構造をとり, $n=5$ は環状構造となる. しかし, $n \geq 6$ になると, NH 基のプロトンはもはやアニリン側にはとどまらず, 水側へと移動してしまう. ベンゼンイオンやフェノールイオンの水和クラスターの場合, 水分子はクラスター内で一カ所に集合することによってその PA を高め, イオンからプロトンを引き抜いている^{38,39}. 一方, 二つの NH 基が存在するアニリンの場合は, どちらか一方だけに水分子が溶媒和することはエネルギー的に不利となる. アニリンイオンは, 両方の NH 基をその水和構造に関与させた環状構造を取りながら, $n=6$ でプロトン移動が生じていることが明らかとなった⁴².

5. おわりに

以上, 雑駁ながら芳香族分子が関与するクラスターイオンについてその分光学的特徴, 正電荷分布, イオンコア構造, 溶媒和構造, 分子間プロトン移動反応について述べた. ここ数年の研究により, 分子クラスターイオンに関する分光学的情報が次第に蓄積されてきており, 今後も様

々な興味深い現象が見いだされるであろう。また一方ではこれらの情報により、分子クラスターイオンの生成消滅過程や、クラスター内での化学反応の追跡など、その動的過程の研究を可能とする素地が整いつつあると言える。分子クラスターイオンの動的過程は、生体内などの凝縮相においてイオンが関与する生体機能や化学反応などの初期過程と考えられる。そのため、実際に研究を進めるにあたっては様々な困難が予想されるものの、今後は分子クラスターイオンの分光学的情報を基礎にしたダイナミックスの研究が注目を集めていくのではないかと期待している。

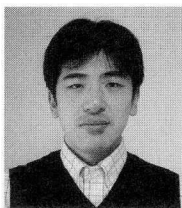
謝辞

この研究は、九州大学理学部化学科構造化学研究室に在籍していた、多くの学部学生、大学院生の皆さんの努力の賜です。ここに記して感謝致します。また、精神面、資金面の両面でこの研究を支援していただいた、九州大学大学院の関谷博教授、分子研の西信之教授に深く感謝致します。

参考文献

- 1) D. A. Dougherty: *Science* **271**, 163 (1996).
- 2) J. C. Ma and D. A. Dougherty: *Chem. Rev.* **97**, 1303 (1997).
- 3) S. Yamada and C. Morita: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8184 (2002).
- 4) Y. Inokuchi and N. Nishi: *J. Phys. Chem. A* **106**, 4529 (2002).
- 5) A. Ishitani and S. Nagakura: *Mol. Phys.* **12**, 1 (1967).
- 6) M. Meot-Ner (Mautner), P. Hamlet, E. P. Hunter, and F. H. Field: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5466 (1978).
- 7) M. Meot-Ner (Mautner): *J. Phys. Chem.* **84**, 2724 (1980).
- 8) T. Shida and W. H. Hamill: *J. Chem. Phys.* **44**, 2375 (1966).
- 9) T. Shida and W. H. Hamill: *J. Chem. Phys.* **44**, 4372 (1966).
- 10) B. Badger and B. Brocklehurst: *Nature* **219**, 263 (1968).
- 11) B. Badger and B. Brocklehurst: *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2582 (1969).
- 12) R. E. Bühler and W. Funk: *J. Phys. Chem.* **79**, 2098 (1975).
- 13) A. Kira and M. Imamura: *J. Phys. Chem.* **83**, 2267 (1979).
- 14) K. Ohashi, Y. Nakai, T. Shibata, and N. Nishi: *Laser Chem.* **14**, 3 (1994).
- 15) T. Shibata, K. Ohashi, Y. Nakai, and N. Nishi: *Chem. Phys. Lett.* **229**, 604 (1994).
- 16) K. Ohashi, Y. Inokuchi, and N. Nishi: *Chem. Phys. Lett.* **263**, 167 (1996).
- 17) E. Miyoshi, T. Ichikawa, T. Sumi, Y. Sakai, and N. Shida: *Chem. Phys. Lett.* **275**, 404 (1997).
- 18) Y. Inokuchi and N. Nishi: *J. Chem. Phys.* **114**, 7059 (2001).
- 19) Y. Nakai, K. Ohashi, and N. Nishi: *J. Phys. Chem. A* **101**, 472 (1997).
- 20) R. H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* **88**, 5362 (1988).
- 21) Y. Nakai, K. Ohashi, and N. Nishi: *Chem. Phys. Lett.* **233**, 36 (1995).
- 22) R. G. Neuhauser, K. Siglow, and H. J. Neusser: *J. Chem. Phys.* **106**, 896 (1997).
- 23) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II* (Krieger, Malbar, 1991) p. 364.
- 24) Y. Inokuchi, K. Ohashi, H. Sekiya, and N. Nishi: *J. Chem. Phys.* **117**, 10648 (2002).
- 25) K. Ohashi, Y. Nakane, Y. Inokuchi, Y. Nakai, and N. Nishi: *Chem. Phys.* **239**, 429 (1998).
- 26) B. Ernstberger, H. Krause, A. Kiermeier, and H. J. Neusser: *J. Chem. Phys.* **92**, 5285 (1990).
- 27) K. Ohashi, Y. Inokuchi, and N. Nishi: **257**, 137 (1996).
- 28) A. Fujii, A. Iwasaki, K. Yoshida, T. Ebata, and N. Mikami: *J. Phys. Chem. A* **101**, 1798 (1997).
- 29) X. Song, M. Yang, E. R. Davidson, and J. P. Reilly: *J. Chem. Phys.* **99**, 3224 (1993).
- 30) K. Ohashi, Y. Inokuchi, H. Izutsu, K. Hino, N. Yamamoto, N. Nishi, and H. Sekiya: *Chem. Phys. Lett.* **323**, 43 (2000).
- 31) T. Nakanaga, P. K. Chowdhury, F. Ito, K. Sugawara, and H. Takeo: *J. Mol. Struct.* **413-414**, 205 (1997).
- 32) K. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi, and H. Sekiya: *Chem. Phys. Lett.* **357**, 223 (2002).
- 33) N. Mikami, T. Sasaki, and S. Sato: *Chem. Phys. Lett.* **180**, 431 (1991).
- 34) N. Mikami, S. Sato, and M. Ishigaki: *Chem. Phys. Lett.* **202**, 431 (1993).
- 35) S. Sato, T. Ebata, and N. Mikami: *Spectrochim. Acta* **50A**, 1413 (1994).
- 36) S. Sato and N. Mikami: *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
- 37) T. Sawamura, A. Fujii, S. Sato, T. Ebata, and N. Mikami: *J. Phys. Chem.* **100**, 8131 (1996).
- 38) K. Kleiner, Ch. Janzen, D. Spangenberg, and M. J. Gerhards: *J. Phys. Chem. A* **103**, 5232 (1999).
- 39) M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1137 (2003).
- 40) Y. Inokuchi, K. Ohashi, Y. Honkawa, H. Sekiya, and N. Nishi: *Chem. Phys. Lett.* **359**, 283 (2002).
- 41) E. P. Hunter and S. G. Lias: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 413 (1998).
- 42) Y. Inokuchi, K. Ohashi, Y. Honkawa, N. Yamamoto, H. Sekiya, and N. Nishi: *J. Phys. Chem. A* **107**, 4230 (2003).
- 43) R. Knochenmuss, O. Cheshnovsky, and S. Leutwyler: *Chem. Phys. Lett.* **144**, 317 (1988).
- 44) J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, and H.-C. Chang: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000).
- 45) Y.-S. Wang, J.-C. Jiang, C.-L. Cheng, S. H. Lin, Y. T. Lee, and H.-C. Chang: *J. Chem. Phys.* **107**, 9695 (1997).

PROFILE



井口佳哉 分子科学研究所電子構造研究系助手
博士（理学）

〔略歴〕1993年東北大学理学部化学科卒業，1998
年九州大学大学院理学研究科博士後期課程修了，
同年より現職．〔専門〕質量選別光解離分光法に
よるクラスターイオンの赤外～紫外分光

<http://nishi-group.ims.ac.jp/>



大橋和彦 九州大学大学院理学研究院 助教授
博士（理学）

〔略歴〕1985年大阪大学理学部化学科卒業，1989
年大阪大学大学院理学研究科博士課程中退，同年
岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手，
1991年九州大学理学部化学教室助手，2000年よ
り現職．〔専門〕気相中に孤立したクラスターイ
オンの赤外～紫外分光と励起状態動力学．

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/labo/japanese/str3j/str3j.html>