

分子クラスターイオンの  
電子状態、幾何構造、クラスター内反応の研究

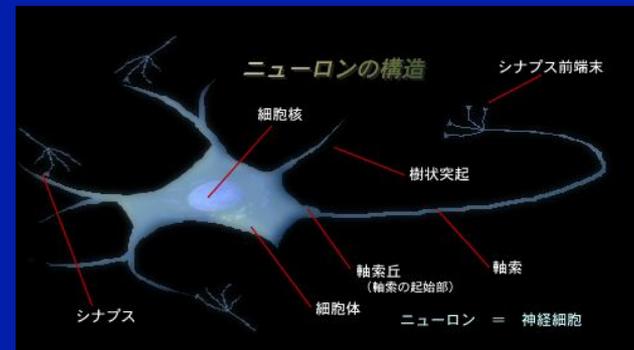
(永田研) 井口佳哉

# イオンの特殊な機能

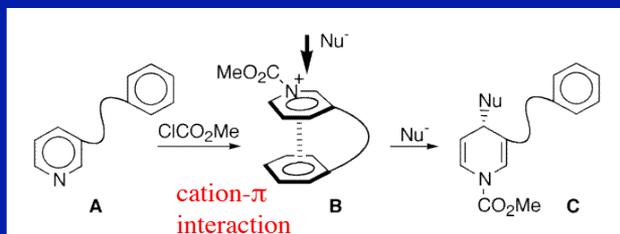
生体内、有機・無機反応、星間など様々な状況下で重要な役割を果たしている。

## ◆神経細胞における情報伝達

細胞膜におけるカリウムイオンチャネルの高いイオン選択性あるケースでは $\text{Na}^+$ の $10^4$ 倍の透過率をもつ  
(cf. ionic radii:  $\text{Na}^+$  (0.97 Å),  $\text{K}^+$  (1.33 Å))  
cation- $\pi$  相互作用が重要。



## ◆Face-Selective Addition for Synthesis of Chiral Molecules

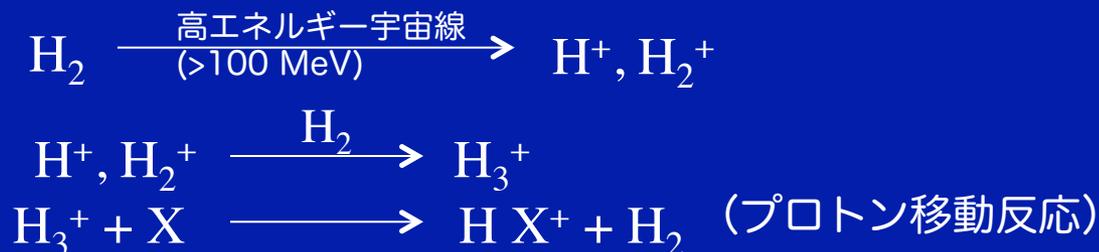


ピリジニウムイオンとベンゼンの中でcation- $\pi$  相互作用が発生。ピリジンの一方の面がベンゼンによりシールドされてしまう。

Yamada and Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8184.

## ◆暗黒星雲における分子の生成、消滅

極低温で希薄な条件下では熱反応、三体衝突反応はほとんど機能せず、  
イオン-分子反応が非常に重要となる。(Charge-Induced Dipole Interaction)

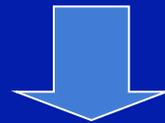


# 分子クラスターイオン

- イオンを、その周りの中性分子まで含めて切り出したもの
- イオンの特殊な機能の分子レベルでの解明に最適な系の一つ
- 電荷分布（イオンコア構造）、溶媒和構造、クラスター内反応
- それらのクラスターサイズ依存性



サイズを選択して分光学的手法を適用する必要がある

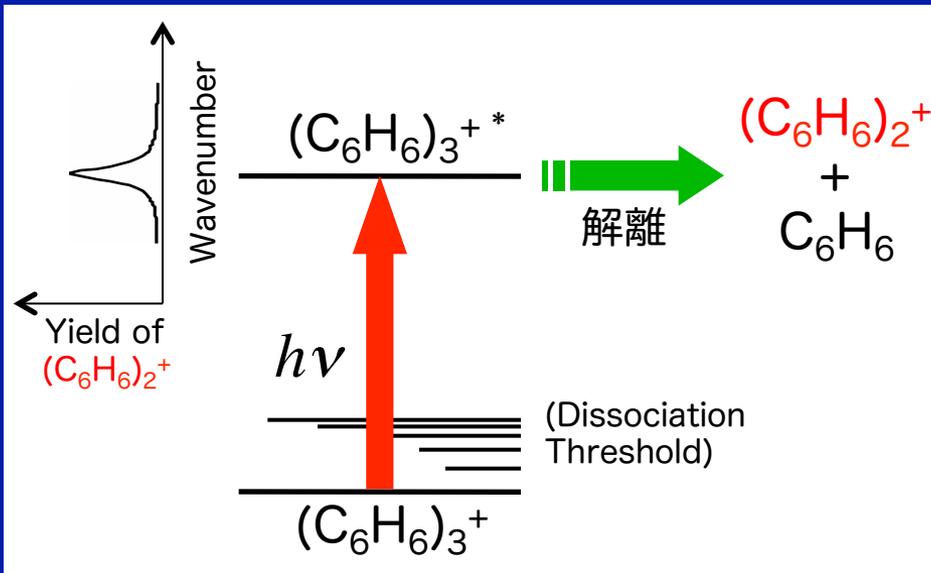


質量選別と組み合わせた分光法

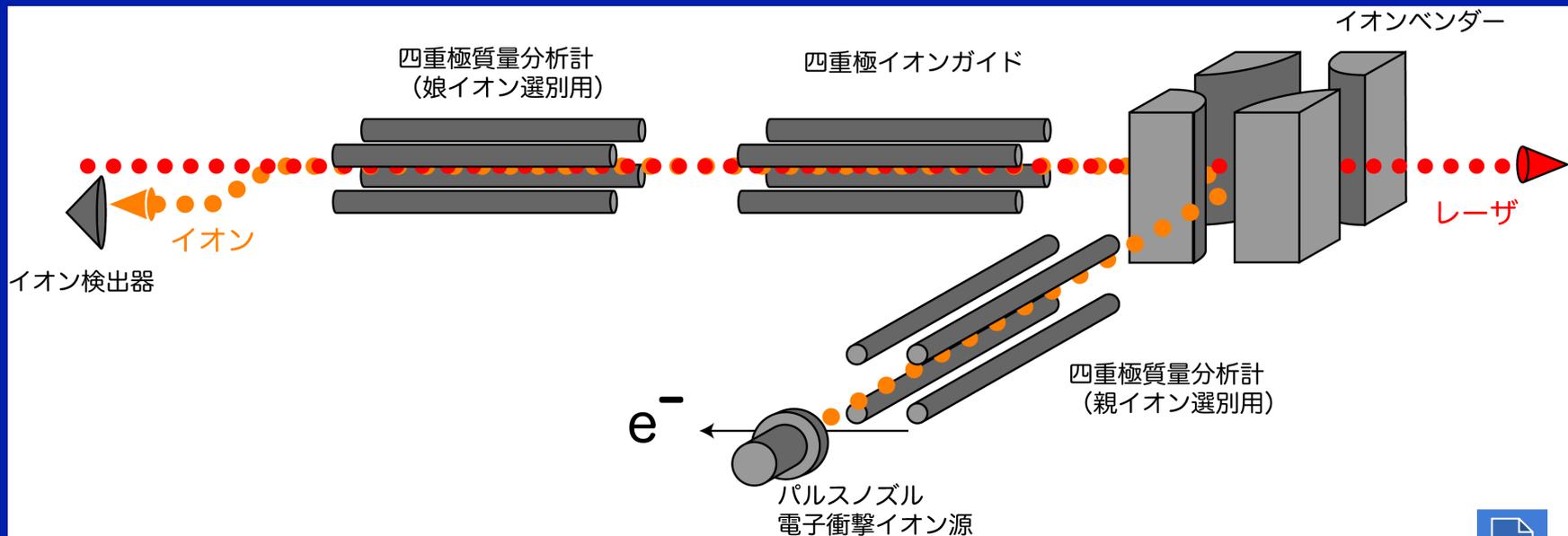
質量選別すると個数がとても少ない！

$10^{-4}$  M を  $1 \text{ cm}^3$  準備する  $\rightarrow 6 \times 10^{17}$  個  
質量選別後のイオンの個数  $\sim 10^6$  個

# 質量選別光解離分光法



クラスタリーオンの吸収スペクトルを、各サイズ毎に観測可能。



# これまでの研究について

- 芳香族分子クラスターイオンにおける正電荷分布とその挙動
- アニリンクラスターイオンの溶媒和構造とプロトン移動反応
- プロトン付加クラスターにおけるプロトンの存在形態とイオンコアスイッチング
- 金属イオンの溶媒和クラスターの幾何構造
- 二酸化炭素-水2成分クラスターアニオンの幾何構造
- 二硫化炭素ダイマーアニオンの電子状態、幾何構造、光解離

# 今日お話する内容

- 芳香族分子クラスターイオンにおける正電荷分布とその挙動
- 金属イオンの溶媒和クラスターの幾何構造
- 二硫化炭素ダイマーアニオンの電子状態、幾何構造、光解離

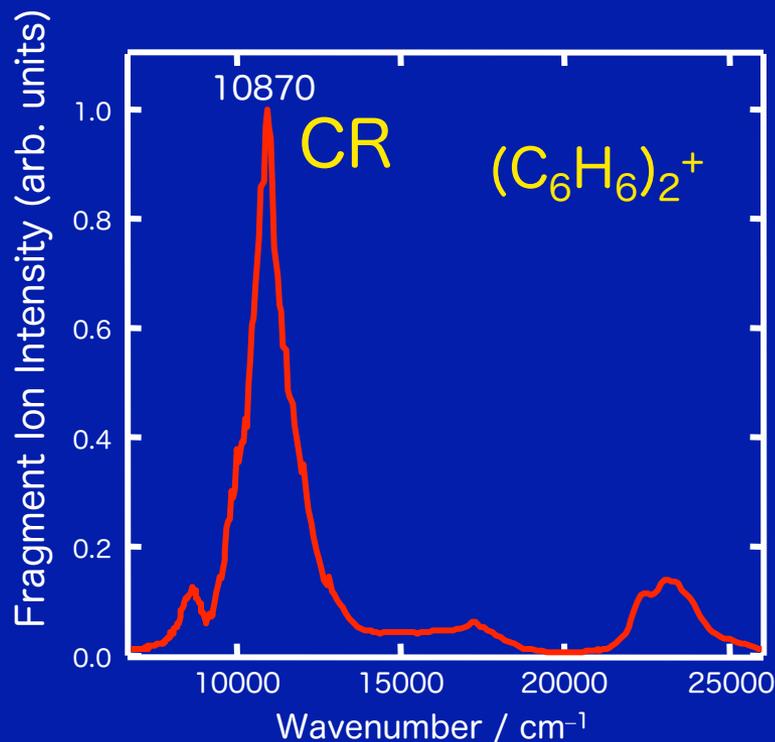
# 芳香族分子クラスターイオン

- 私たちが明らかにしたいこと...

クラスター内での正電荷分布とその動的挙動

- 正電荷は（イオン化エネルギーの低い）1つの構成分子に局在している場合が多い

あるケースでは2分子以上に非局在している



$10870\text{ cm}^{-1}$  (920 nm) に非常に強い吸収を観測。

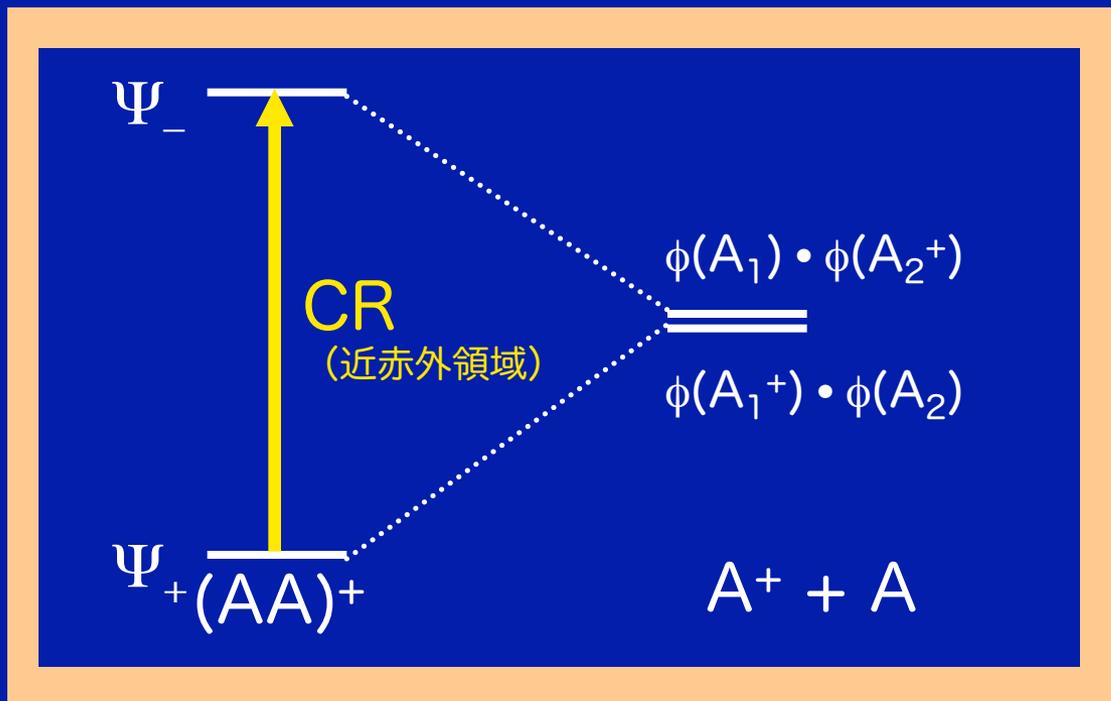
(ベンゼン、ベンゼンイオン由来の吸収ではない。)



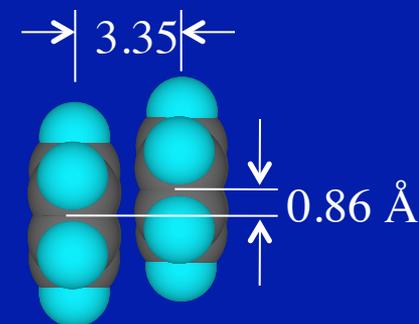
ダイマーイオンに特有な電荷共鳴吸収帯 (CR) と帰属。

# 電荷共鳴相互作用・吸収帯

- ダイマーイオン形成の際、2分子間で電荷共鳴相互作用が生じると、無限遠では縮重していた $\phi(A_1^+) \cdot \phi(A_2)$ と $\phi(A_1) \cdot \phi(A_2^+)$ の状態が結合して新しい電子状態を形成する。
- この新しい電子状態間の遷移を  
電荷共鳴吸収帯(Charge Resonance Band, CR)  
と呼ぶ。CRは近赤外領域に出現。
- CRの存在は電荷の非局在を示唆。ダイマー内の2分子は等価。



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



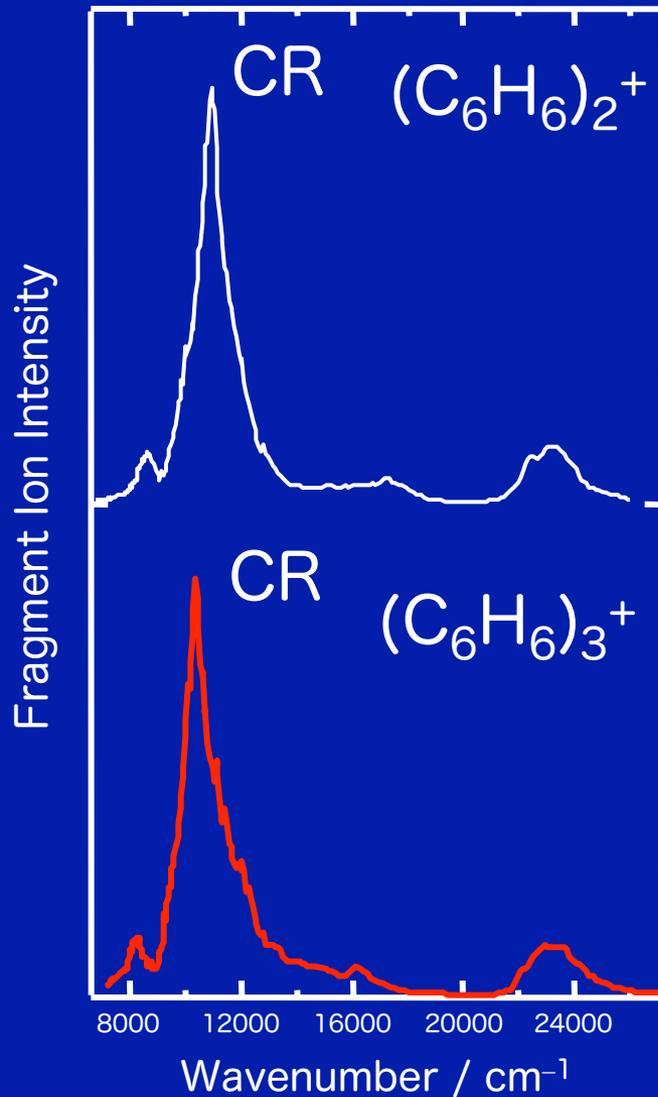
Miyoshi et al.  
Chem. Phys. Lett. 275, 404 (1997).

分子の数が増えたらどうなるのか...



ベンゼン 3 量体イオン

# $(C_6H_6)_3^+$ 近赤外—可視光解離スペクトル

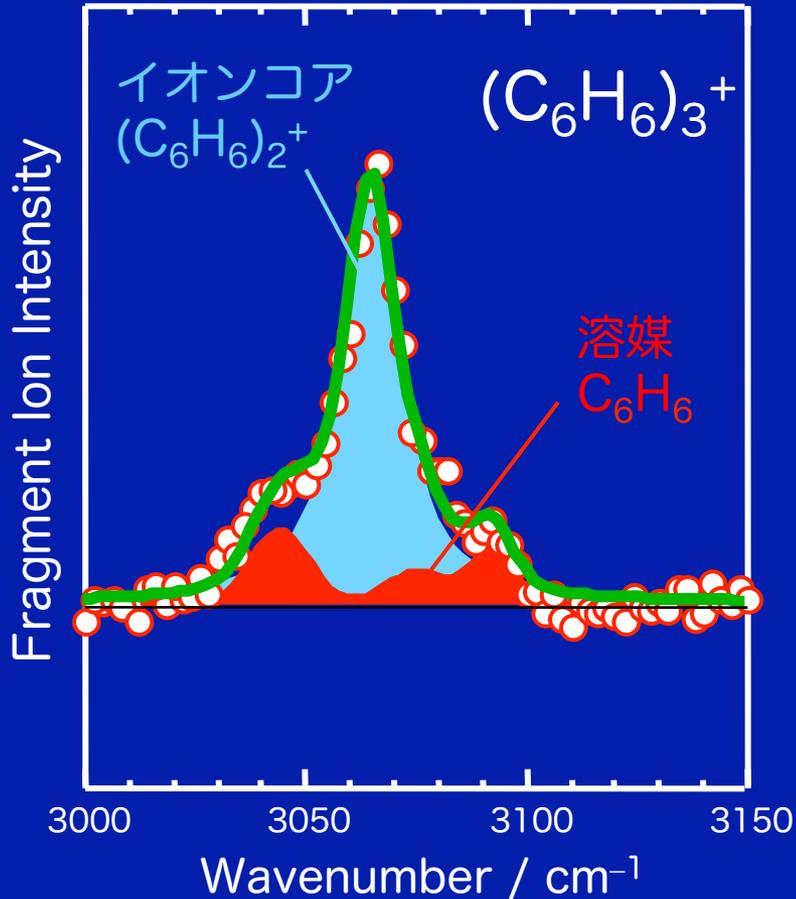


$(C_6H_6)_2^+$ と類似した吸収帯を示す。



$(C_6H_6)_3^+$ は  
ダイマーイオンコア構造  
をもつ。

# $(C_6H_6)_3^+$ 赤外光解離スペクトル



CH伸縮振動の領域。

これらのバンド形状  
後述の結果の解釈  
の際に必要

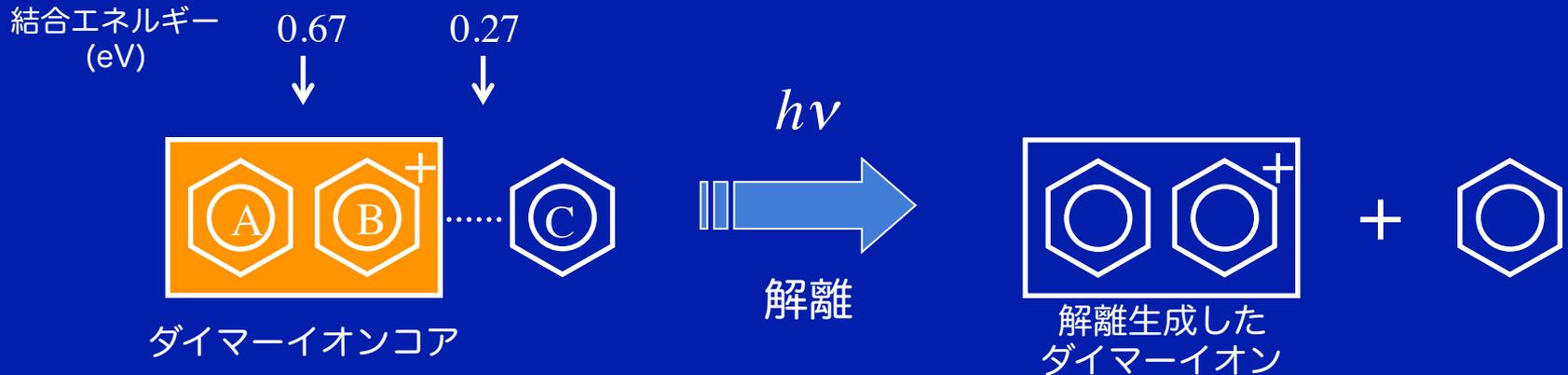
ローレンツ型のバンドと  
(イオンコア $(C_6H_6)_2^+$ に対応)

中性ベンゼンに類似したバンドで  
(溶媒 $C_6H_6$ に対応)

スペクトルを再現できる。

(CH伸縮振動数は構造にあまり依存しない)

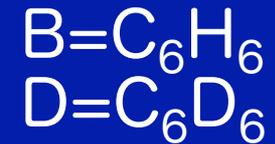
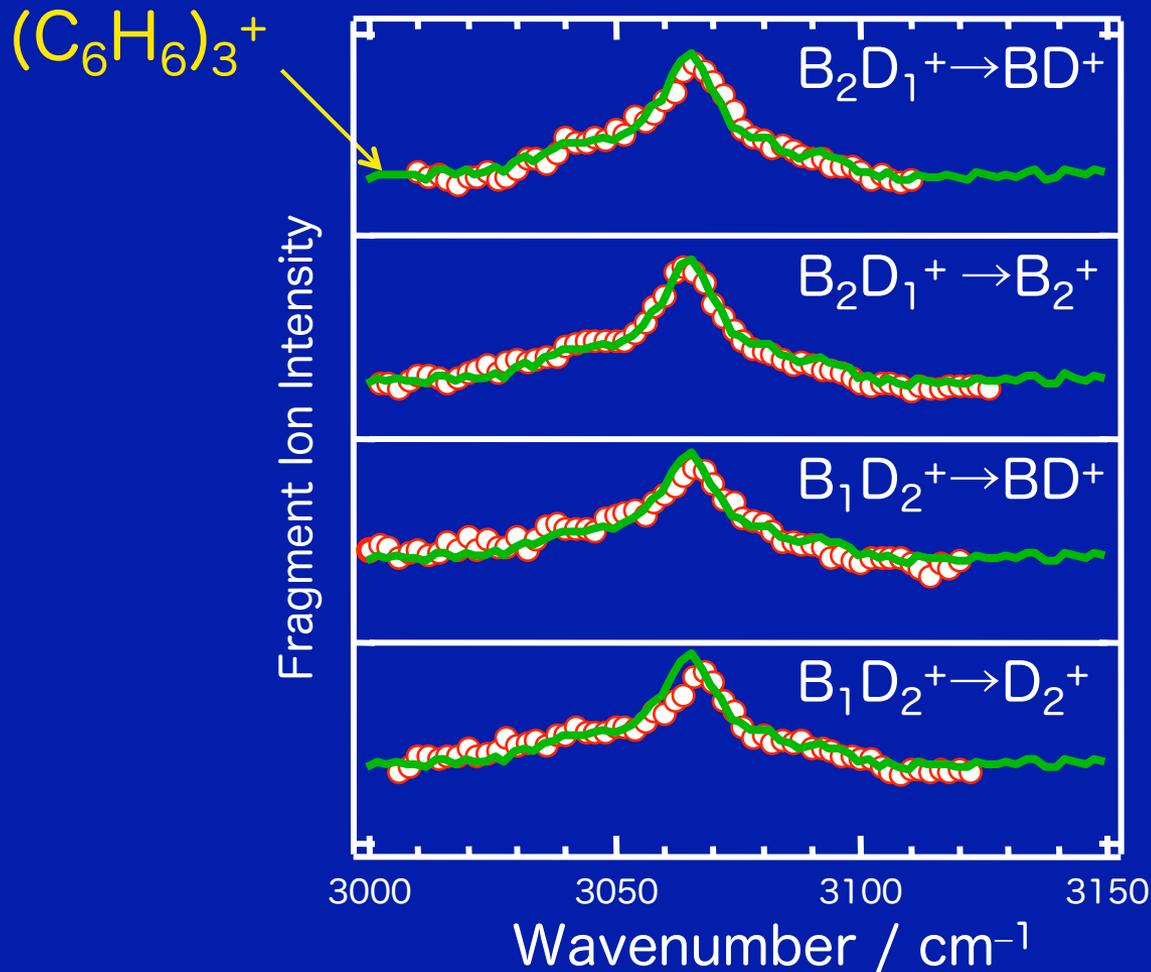
# 光解離過程において正電荷は どうふるまうのか？



この二つは全く同じペアなのだろうか？  
正電荷は同じペアにとどまっているのか？

重ベンゼン ( $C_6D_6$ ) を用いることにより、  
両者間の関係を調べた。

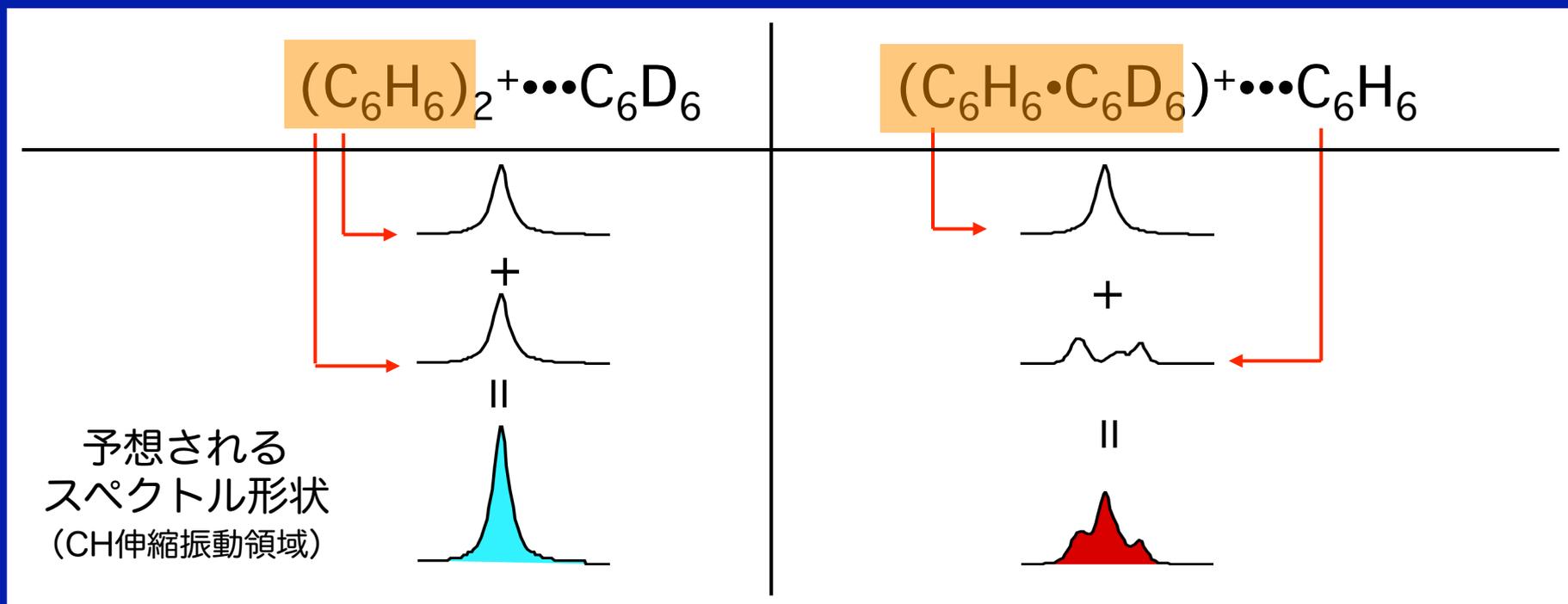
# $C_6D_6$ を含む3量体イオンの 赤外光解離スペクトル



(CD stretching  
 $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ )

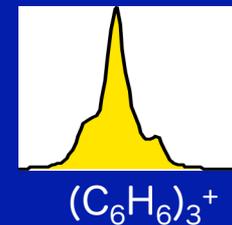
どのスペクトルも $(C_6H_6)_3^+$ と類似。  
モニタするフラグメントイオンに依存しない。

# $[(C_6H_6)_2 \cdot C_6D_6]^+$ のスペクトルの解釈



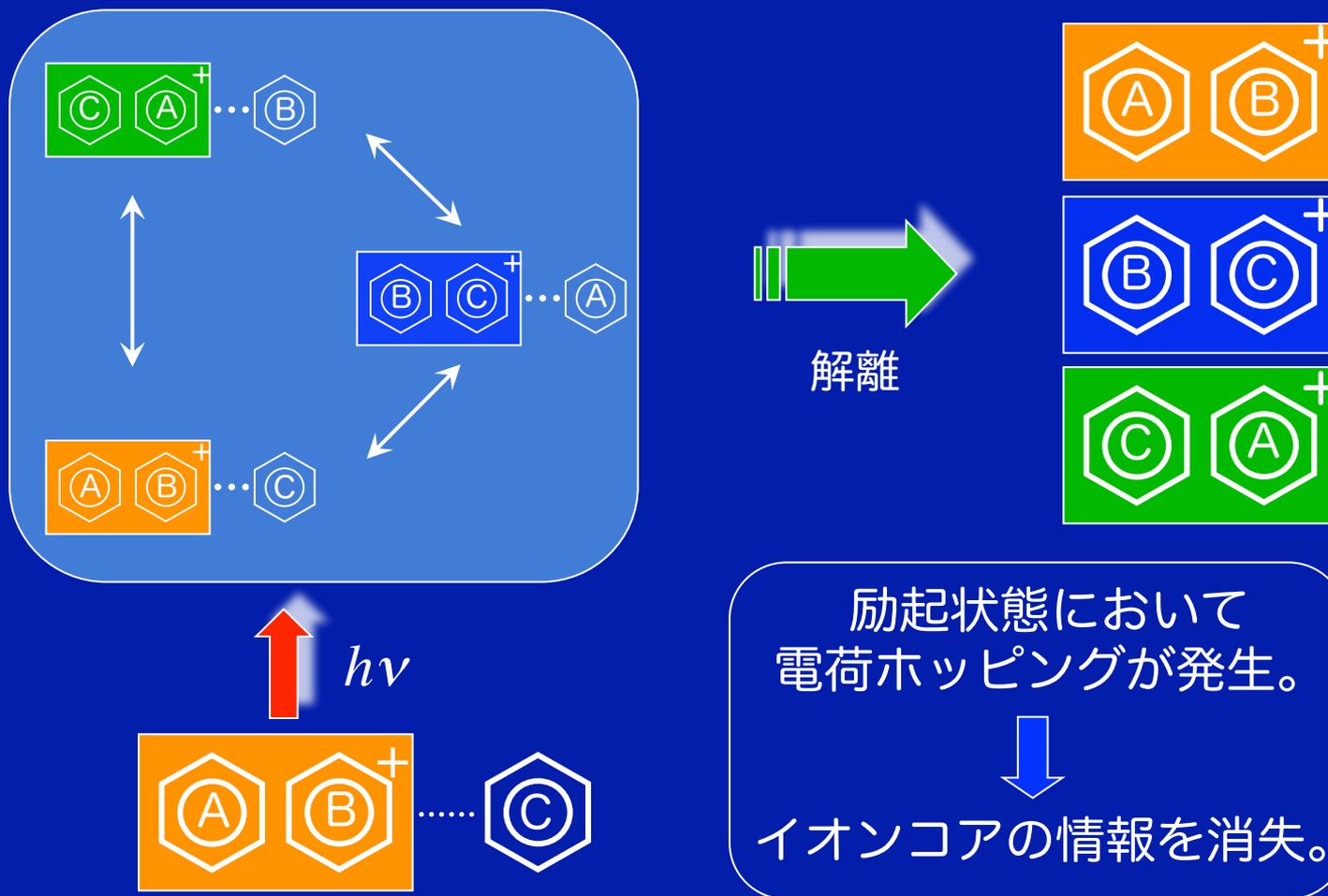
もし光解離の過程でイオンコアがそのまま保持されて解離しているとする  
 と、 $(C_6H_6)_2^+$ 、 $(C_6H_6 \cdot C_6D_6)^+$ をモニタした時の光解離スペクトルは異なる  
 バンド形状を示すはず。

しかし実際の光解離スペクトルは、モニタする解離生成物の  
 種類に依存せず、どちらも $(C_6H_6)_3^+$ と同じスペクトルを示す。

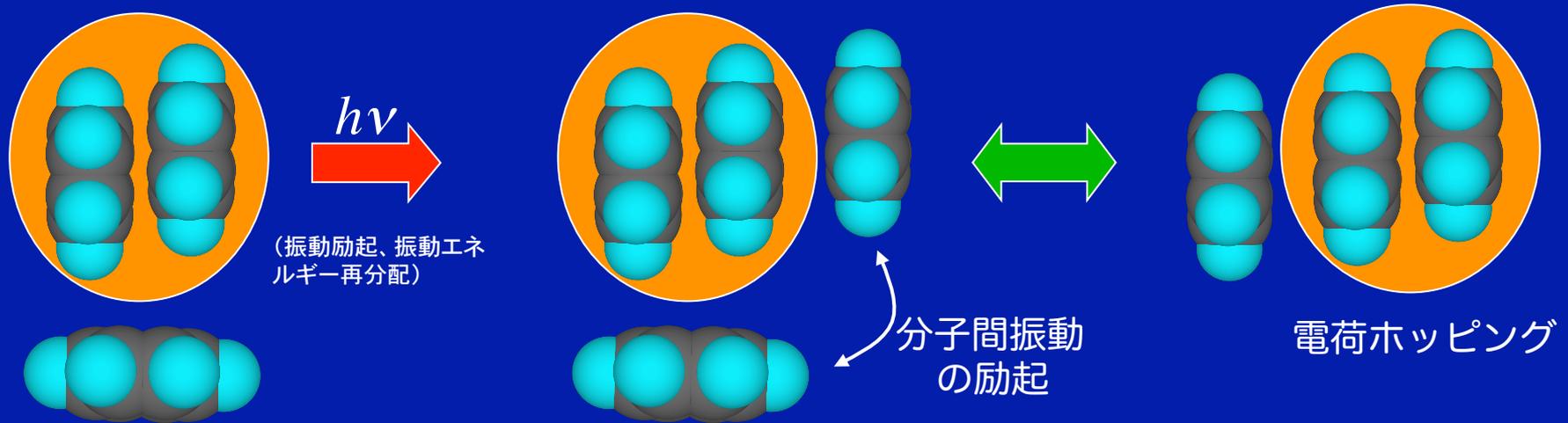


光解離過程において、基底状態におけるイオンコアの情報を失っている。

# クラスター内電荷ホッピング



# 電荷ホッピング



光によって開始され、分子間振動にアシストされて正電荷がホッピングしていく。

# まとめ (1)

## ■ ベンゼン 3 量体イオン

- ◆ **ダイマーイオンコア構造**  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$
- ◆ 振動励起状態において**正電荷ホッピング**が発生