

赤外光解離分光による, CO₂およびCS₂クラスターイオンの構造の解明

(広島大院理^a、東大院総合^b) ○井口佳哉^a, 村岡梓^b, 小林悠亮^a, 永田敬^b, 江幡孝之^a

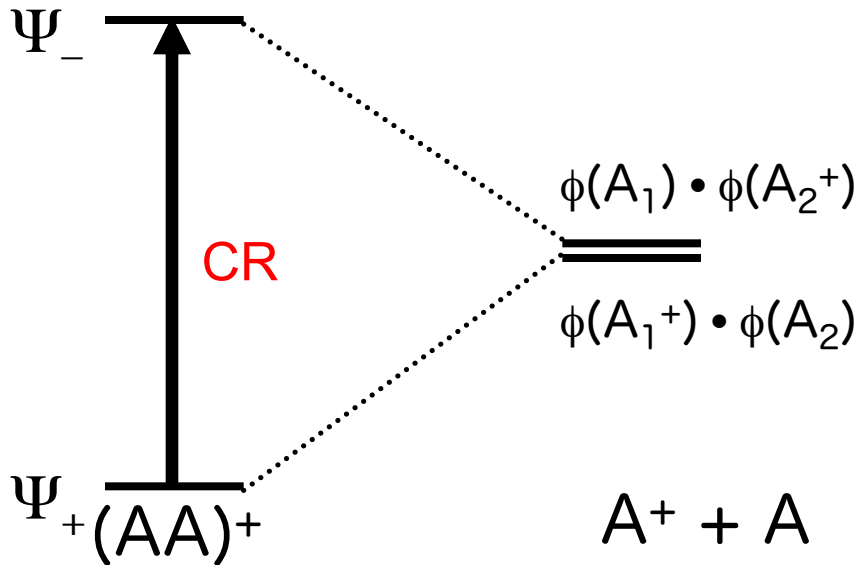
分子クラスターイオン

- イオンコア構造・電荷分布

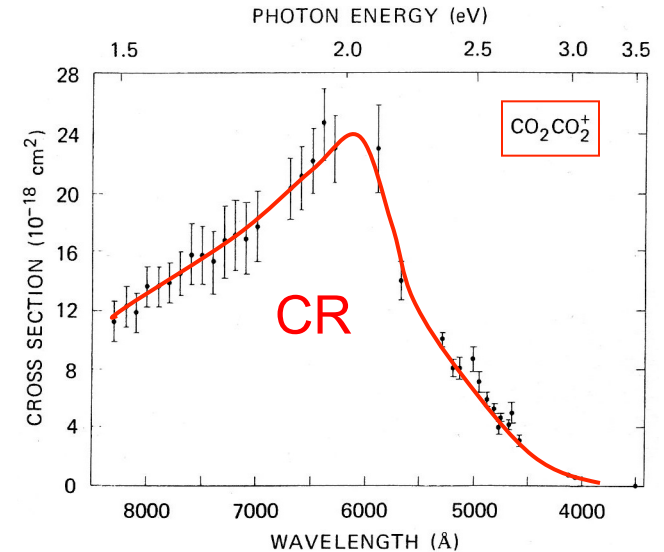


構造, 反応性などを決める基本的因子

- 電荷共鳴相互作用



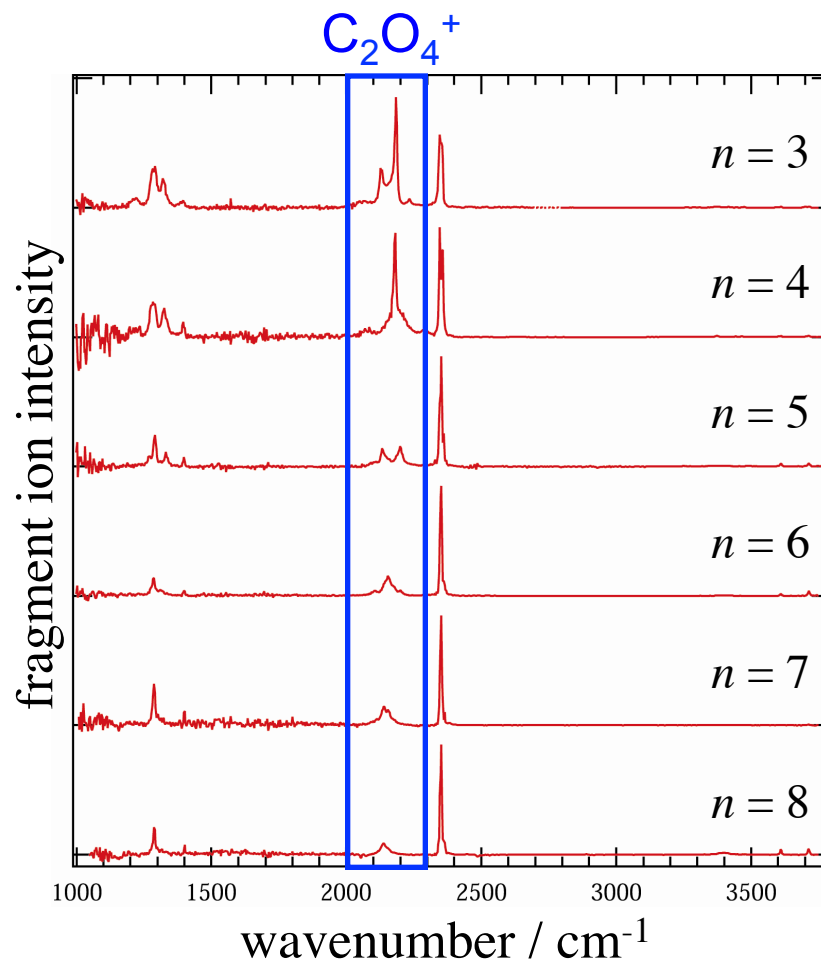
$$\Psi_+ = (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1^+) \cdot \phi(A_2) + (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1) \cdot \phi(A_2^+)$$



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

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

$(\text{CO}_2)_n^+$ 赤外光解離分光



(2007年分子科学討論会)

ダイマーイオンコア構造

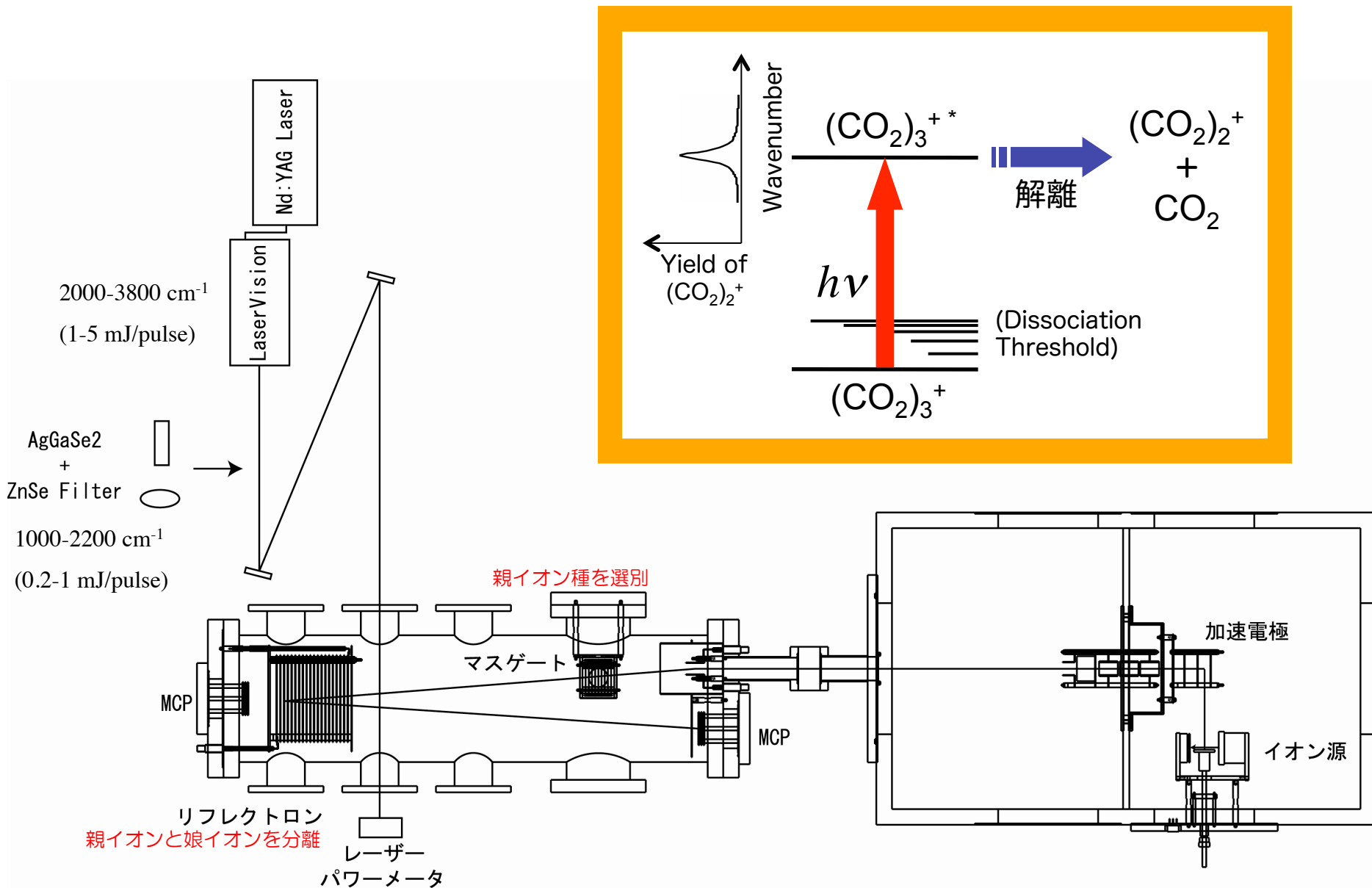
ダイマーイオンコアのバンドがサイズにより大きく変化する。なぜ？

本研究

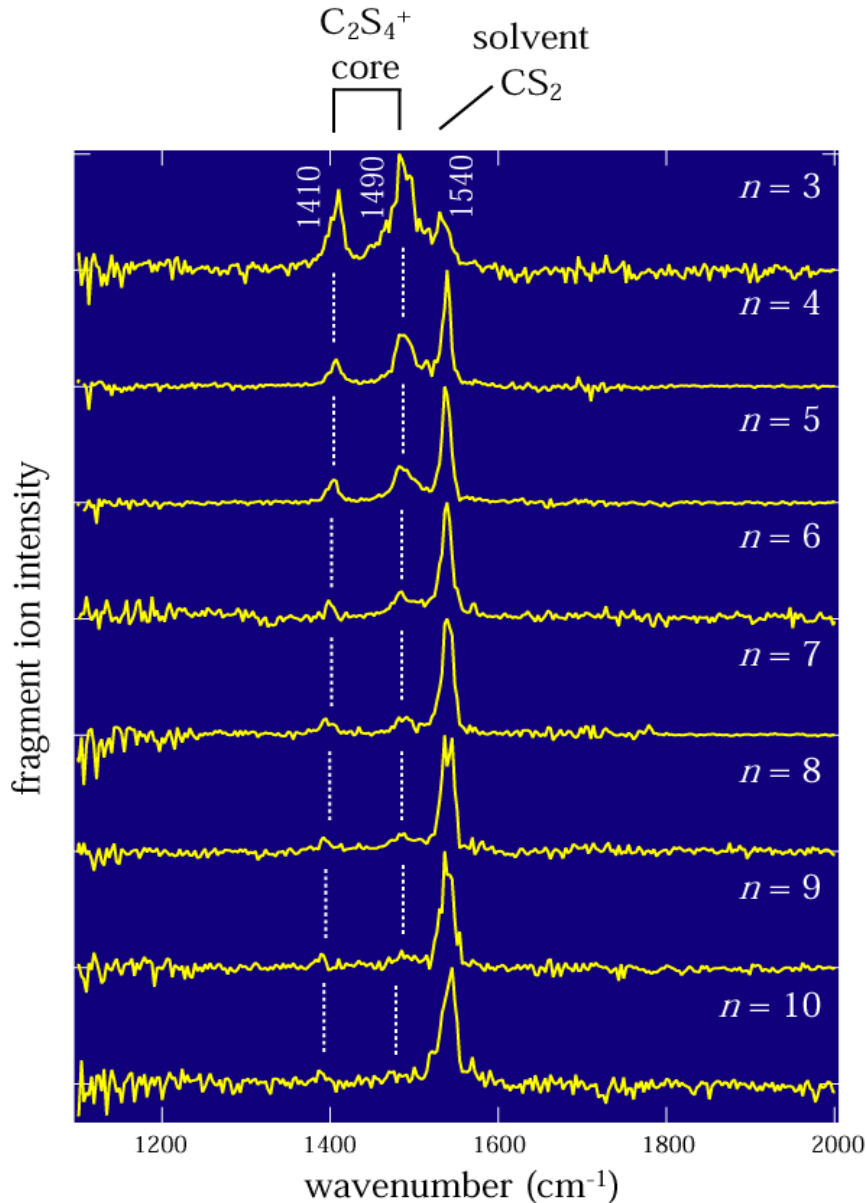
$(\text{CO}_2)_n^+$, $(\text{CS}_2)_n^+$ の電子・幾何構造

- 赤外光解離分光法 CO伸縮振動, CS伸縮振動
- 量子化学計算 安定構造, 振動解析

実験装置図



$(\text{CS}_2)_n^+$ 赤外光解離スペクトル

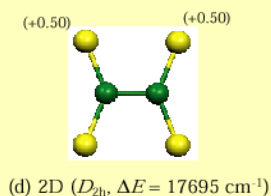
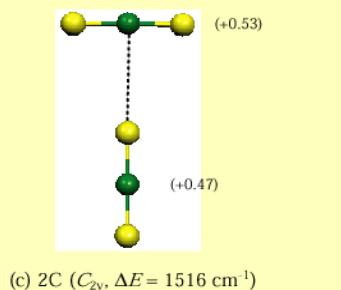
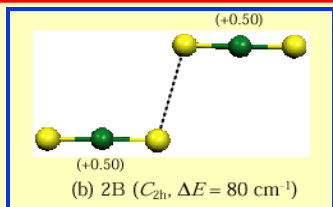
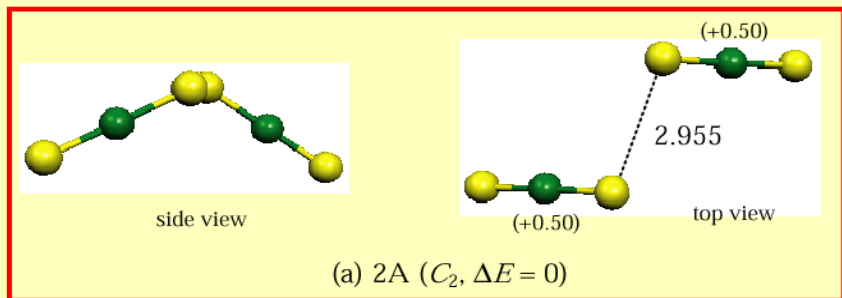


species	Anti-CS stretching band position (cm^{-1})
CS_2	1535
CS_2^+ (Neマトリックス中)	1207
C_2S_4^+ (Neマトリックス中)	1380

$(\text{CS}_2)_n^+$ は C_2S_4^+ イオンコア構造を持つ
 C_2S_4^+ イオンコアはサイズが増加しても
構造は大きく変化していない

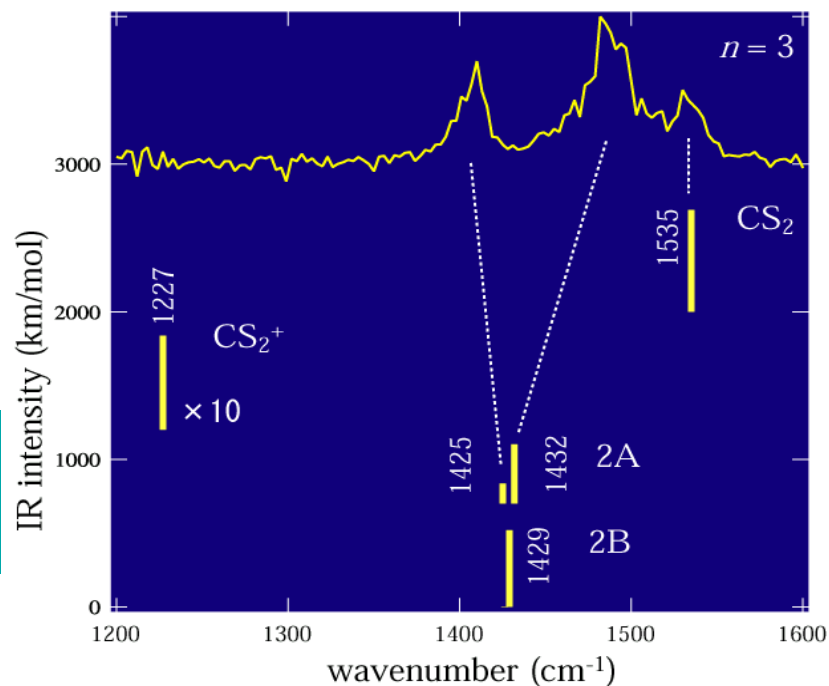
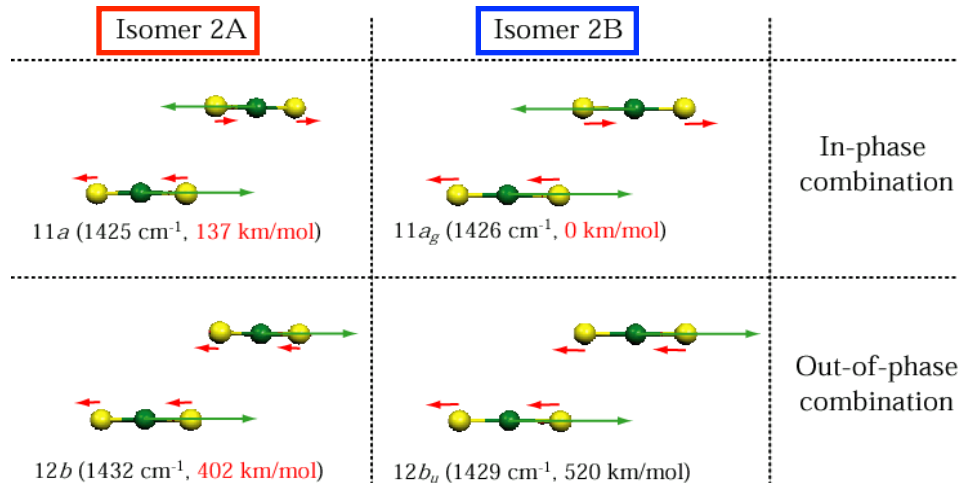
C₂S₄⁺ の構造と赤外スペクトル

■最適化構造



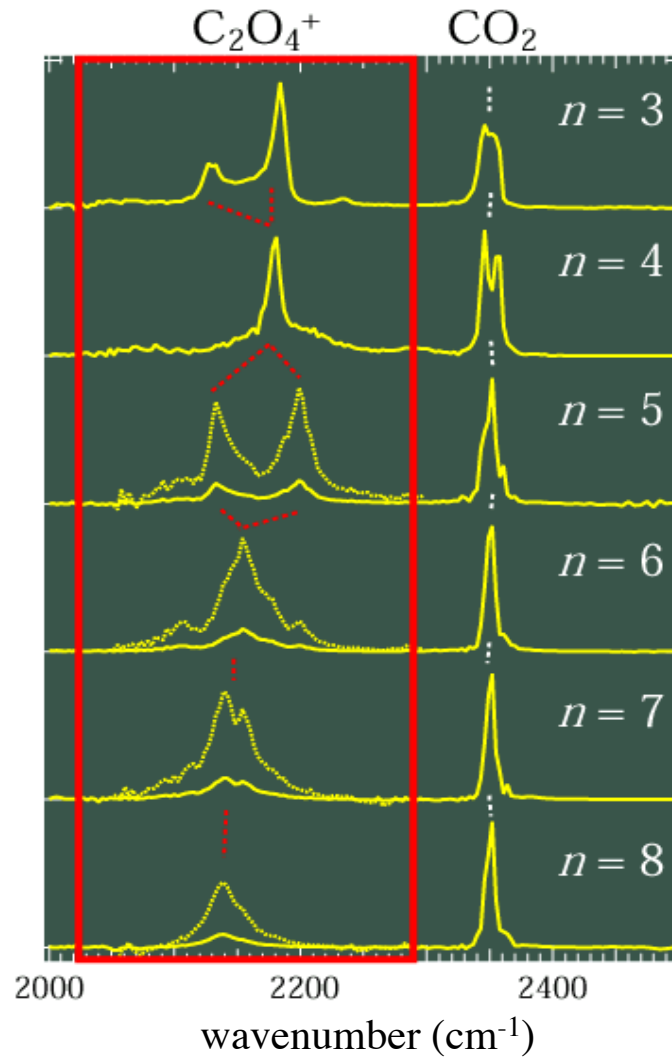
B3LYP/6-311+G*

■反対称CS伸縮振動



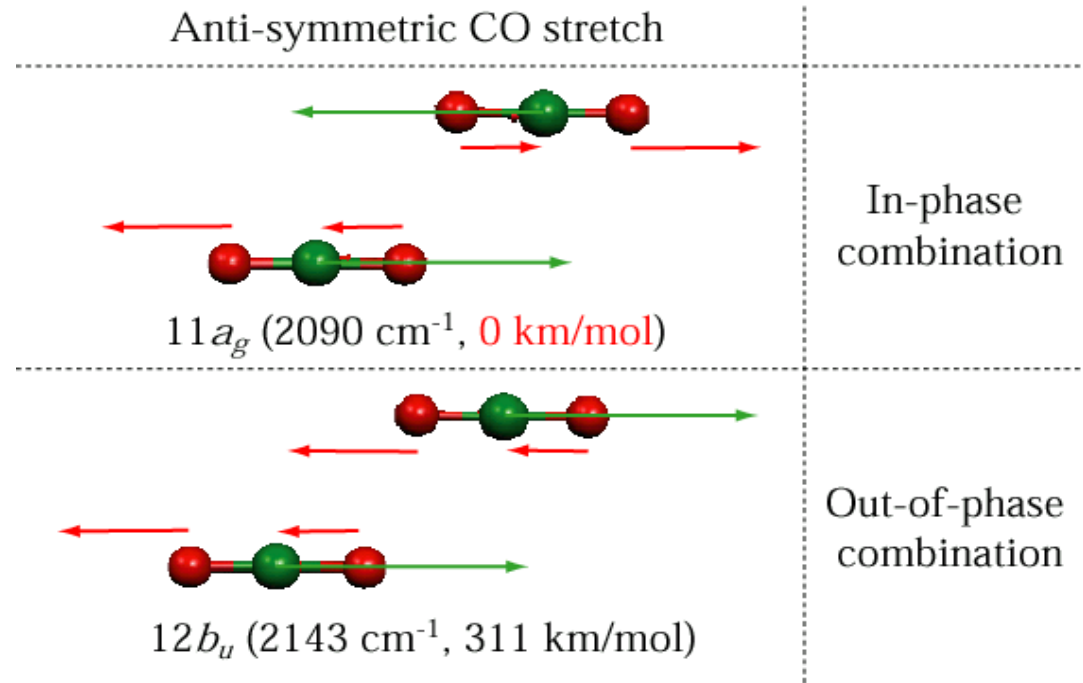
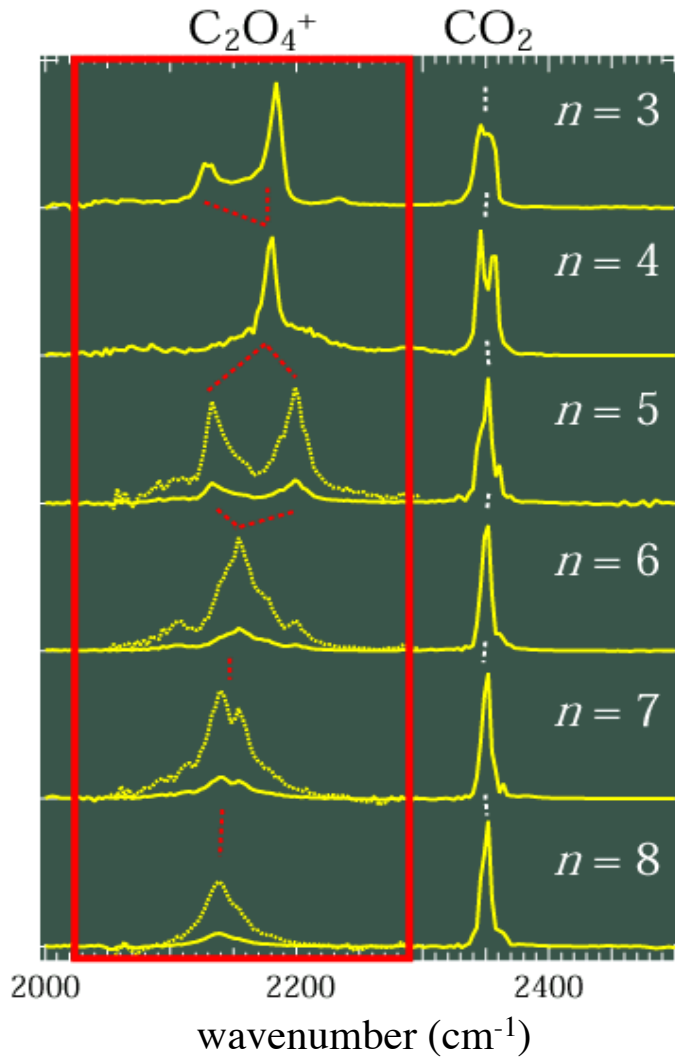
C₂S₄⁺イオンコアはC₂構造をもつ
2つの反対称CS伸縮振動両方が赤外活性

$(\text{CO}_2)_n^+$ 反対称CO伸縮振動



$n = 3$ と 5 では、 C_2O_4^+ イオンコアの
反対称CO伸縮振動が2本出現している

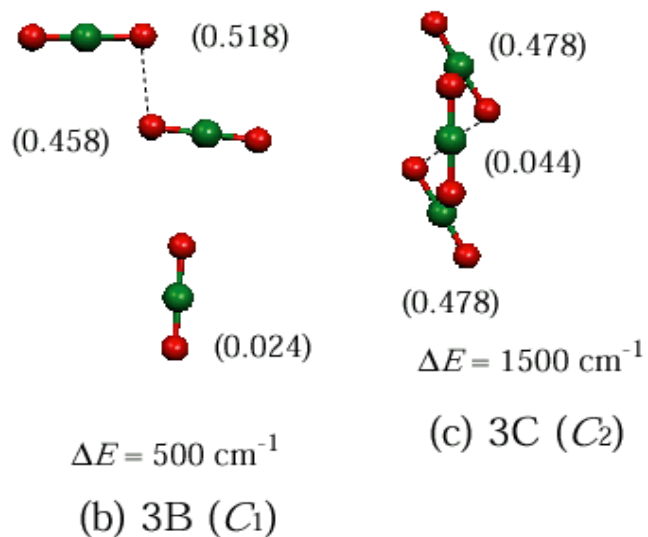
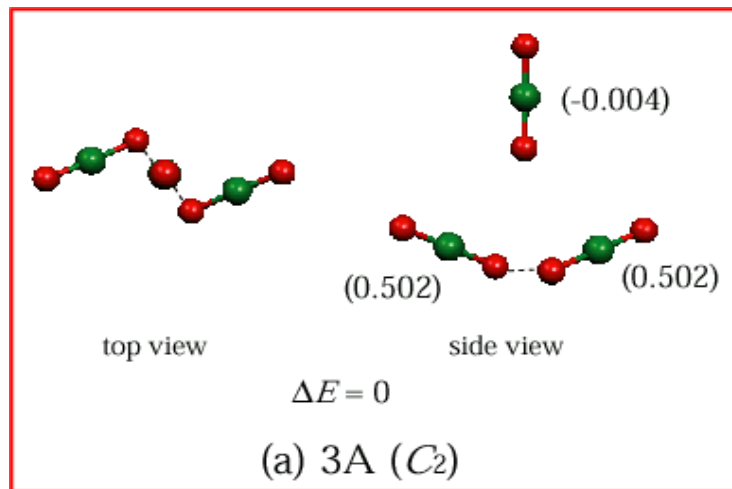
C₂O₄⁺の構造と基準振動



B3LYP/6-311+G*

$n = 3$ と 5 では、C_{2h}構造がくずれている
→ 2つの反対称CO伸縮振動両方が赤外活性に

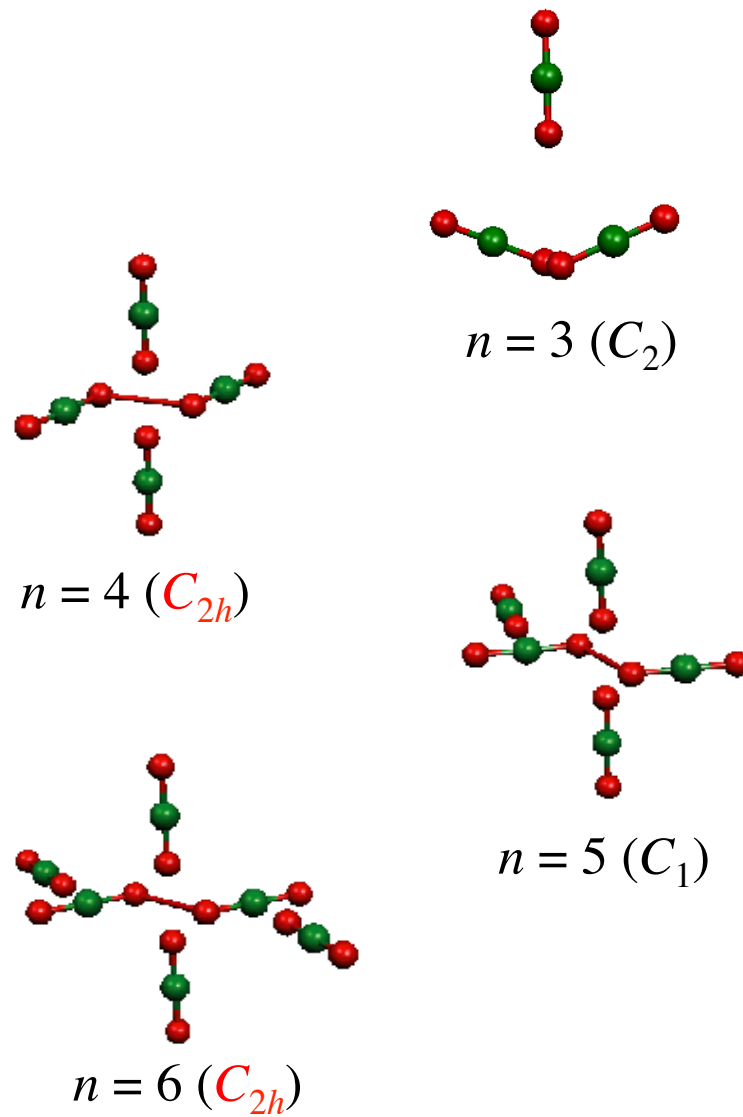
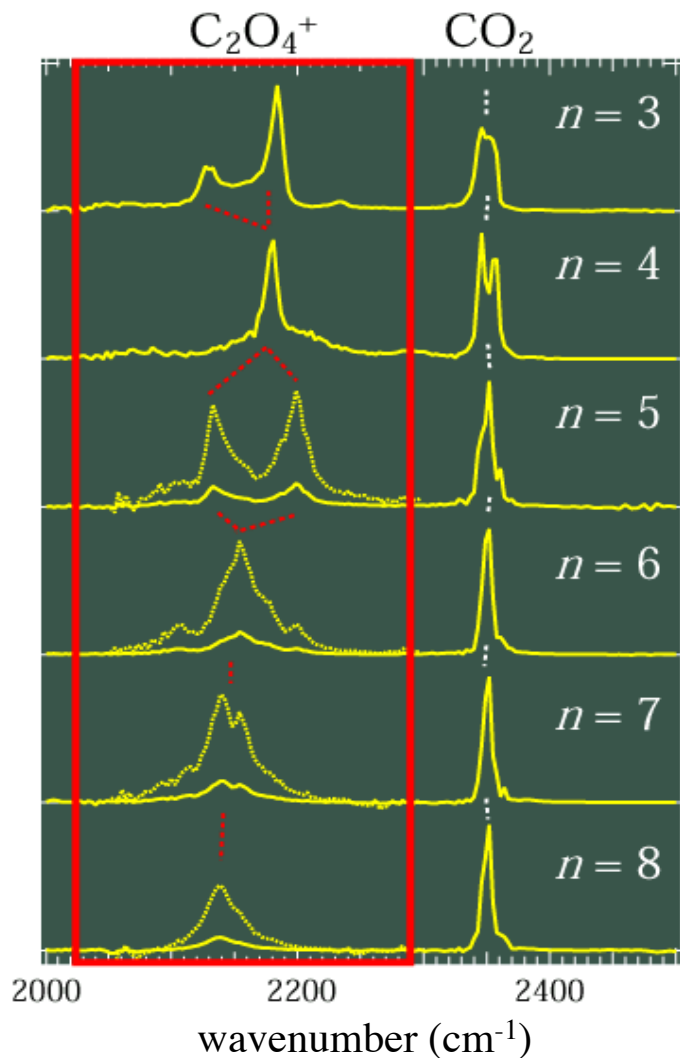
$(\text{CO}_2)_3^+$ の安定構造



MP2/6-311+G*

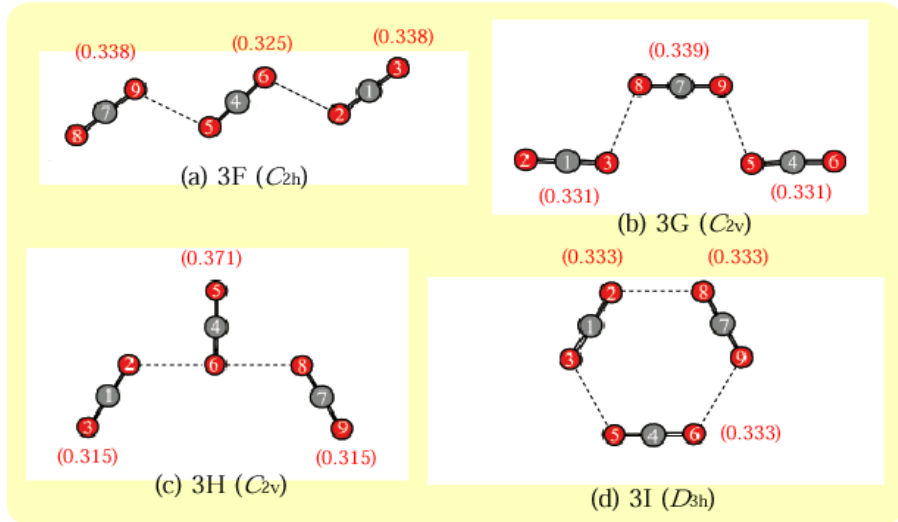
$n=3$ では、 C_2O_4^+ イオンコアの C_{2h} 構造がくずれている

予想される $(\text{CO}_2)_n^+$ の構造変化



$(\text{CS}_2)_n^+$, $(\text{CO}_2)_n^+$ の量子化学計算の問題点

Isomers of $(\text{CO}_2)_3^+$ optimized at the B3LYP/6-311+G* level



DFT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。

Vibrational frequency and IR intensity of isomer 2A

B3LYP		MP2	
Freq. (cm^{-1})	IR int. (km/mol)	Freq. (cm^{-1})	IR int. (km/mol)
1324	0 (a_g)	1266	0 (a_g)
1328	78 (b_u)	1472	13434 (b_u)
2090	0 (a_g)	2437	0 (a_g)
2143	311 (b_u)	3879	670020 (b_u)

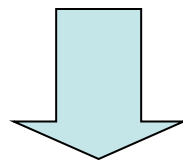
HF, MP2では振動数や赤外強度
が異常な値を示す

力の定数が異常な値となっている



Symmetry Breaking Effect

単参照, 開殻系の計算で時折起こる
(cf. O_4^+)



多参照の計算を行う必要がある

まとめ

- $(\text{CS}_2)_n^+$ と $(\text{CO}_2)_n^+$ の赤外光解離スペクトルを観測。どちらもダイマーイオンコア構造をもつ。
- C_2S_4^+ イオンコアは C_2 対称性をもつ
この C_2 構造はサイズにかかわらず保存されている
- C_2O_4^+ イオンコアの構造は、サイズにより C_{2h} あるいはそれより低い対称性をとっている
- 今後の展望
量子化学計算（多参照計算）
その他の3分子クラスターイオンへの拡張

