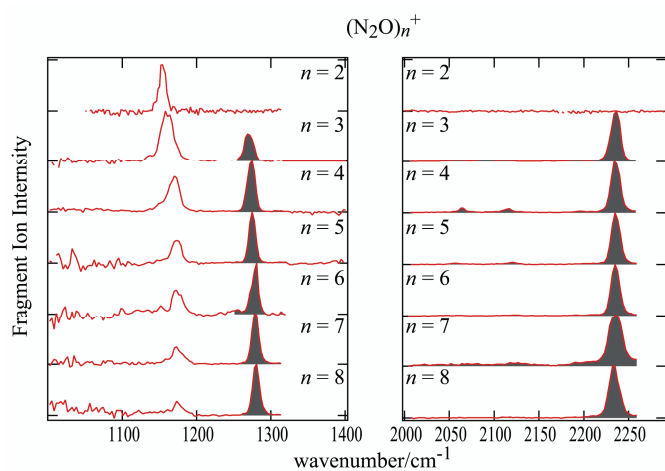
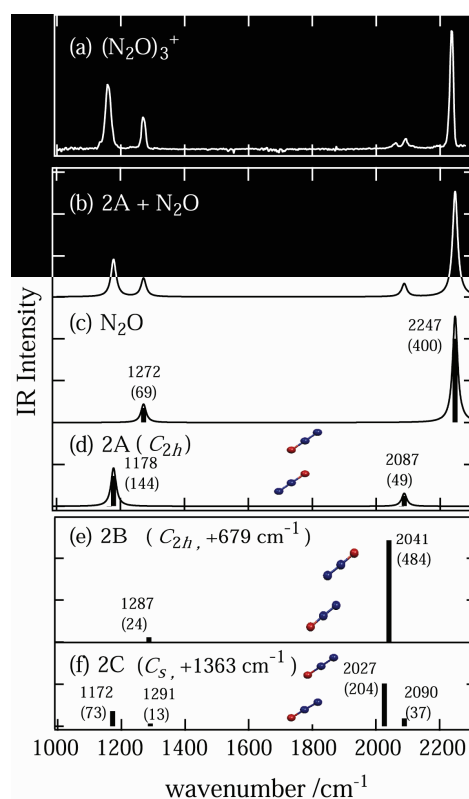


(広島大院理) ○松島陵子、井口佳哉、小林悠亮、江幡孝之

【序】分子クラスターイオンの基本的な問題であるイオンコア構造の解明には赤外光解離分光法が有効である。本研究では一酸化二窒素クラスターカチオン $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ ($n = 2 - 8$)に赤外光解離分光法を適用し、振動スペクトルを測定した。測定した振動スペクトルと量子化学計算による振動数解析の結果との比較から $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ のイオンコア構造を決定することを目的とした。また、このクラスターイオンに水分子を付加した $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ ($n = 2 - 6$)クラスターイオンについても同様に赤外光解離分光法を適用し、水分子の付加による構造変化を検証した。

【実験】実験には飛行時間型質量分析計を用いた。 $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ の場合は純 N_2O ガスを、 $[(\text{N}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}]^+$ の場合は $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを真空チャンバーに導入し、電子衝撃法によりイオン化した。これを加速電極により加速することで飛行領域へと引き出し、マスゲートによって目的のサイズのイオンのみを取り出した。この親イオンに波長可変赤外レーザー($1000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$)を照射し、解離生成した娘イオンをリフレクトロンにより質量分析して、MCP で検出した。この娘イオンの収量を赤外レーザーの波数に対してプロットすることにより、親イオンの赤外光解離スペクトルを得た。量子化学計算は、密度汎関数法(B3LYP/6-311++G(d,p))により構造最適化および振動解析を行った。

【結果と考察】図1に測定した $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ ($n = 2 - 8$)の赤外光解離スペクトルを示す。 $n = 2$ については、 $(\text{N}_2\text{O})_2^+ \cdot \text{Ar}$ の光解離によりスペクトルを測定した。このスペクトルでは 1170 、 1275 、 2240 cm^{-1} 付近の3箇所バンドが観測された。このうち、 1275 と 2240 cm^{-1} のバンド位置(図1でグレーに色づけされたもの)は中性の N_2O 分子の赤外スペクトルのバンド位置とほぼ一致しており、クラスター中に存在する溶媒 N_2O 分子に帰属できる。 $n = 2$ のスペクトルではこれらの位置にバンドが観測されず、 $n = 2$ クラスターには溶媒分子は存在しないことが分かる。つまり $n = 2$ クラスターは正電荷が二分子間に非局在した構造をもち、 1170 cm^{-1} 付近のバンドはクラスター中に存在する $(\text{N}_2\text{O})_2^+$ ダイマーイオンコアに帰属できる。ダイマーイオンコアのバンドはサイズによらずほぼ同じ位置に現れているため、イオンコア種は全

図1 $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ の赤外光解離スペクトル図2 (a) $(\text{N}_2\text{O})_3^+$ の赤外光解離スペクトル(b-f) N_2O および $(\text{N}_2\text{O})_2^+$ の理論赤外スペクトル

てのサイズで共通であると考えられる。このイオンコアがどのような構造をとっているのかを探るために量子化学計算を行った。B3LYP/6-311+G(d)レベルで構造最適化の計算を行った結果、2A⁻2Cの3種類の構造が見つかった。図2にこのダイマーイオンの構造と赤外スペクトルおよび中性N₂Oの理論赤外スペクトル

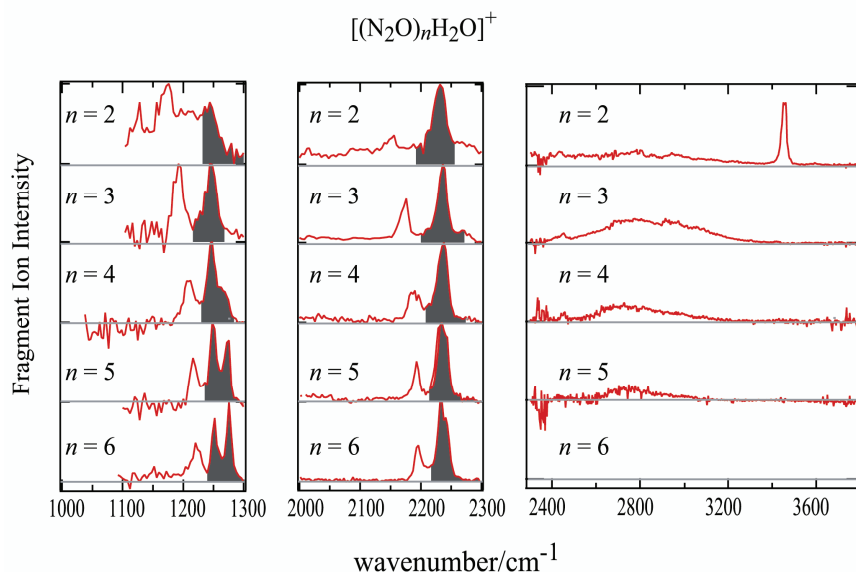


図3 [(N₂O)_nH₂O]⁺の赤外光解離スペクトル

を、 $n = 3$ の赤外光解離スペクトルと共に示した。図2(b)は最安定ダイマーイオンである2Aと中性N₂Oの赤外スペクトルの和スペクトルであるが、これは $n = 3$ の赤外光解離スペクトルのバンド位置や相対強度を良く再現している。よって(N₂O)_n⁺は2Aのような酸素端で分子間結合を形成したC_{2h}の対称性をもつダイマーイオンコア構造をとっていることがわかった。

この(N₂O)_n⁺に水分子を付加した[(N₂O)_nH₂O]⁺($n = 2 - 6$)の赤外光解離スペクトルを図3に示す。この波数領域では $n = 1$ は光解離が観測されなかった。 $n = 2$ では3452 cm⁻¹にfreeのOH伸縮振動のバンドが現れている。その低波数側(2300 - 3300 cm⁻¹)にはブロードな吸収があり、これは水素結合したOH伸縮振動のバンドと帰属できる。このことより、 $n = 2$ クラスター中でH₂OのOH基の1つはN₂Oに水素結合していることがわかる。また、freeのOH伸縮振動のバンドは $n = 3$ 以上では見られず、H₂OのOH基は $n = 3$ で両方も水素結合を形成することがわかった。 $n = 2 - 6$ のスペクトル中1250と2240cm⁻¹付近のバンドは溶媒N₂O分子と帰属できる。従って、 $n = 2$ ではN₂O 2分子のうち少なくとも1分子は中性で存在しているということになる。また、1000 - 2300 cm⁻¹には溶媒N₂O以外のバンドも現れている。つまり、N₂O分子は溶媒以外の状態でも存在しており、H₂O⁺がイオンコアとなっているわけではないことが分かる。これらの結果を総合すると、[(N₂O)_nH₂O]⁺では(1) N₂O - H₂O間で強い分子間結合をもつイオンコアを形成し、(2) 2個目、3個目のN₂O分子はOH基に順次水素結合していく構造が予想される。B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで(N₂O·H₂O)⁺の構造最適化を行った結果、図4のようなH₂Oの酸素とN₂Oの酸素間で結合した構造が得られた。H₂OとN₂Oのイオン化ポテンシャル(12.61 eVおよび12.89 eV)の差は0.28 eVしかなく、H₂O⁺のSOMOとN₂OのHOMOの重ね合わせにより強固な分子間結合を形成し電荷を非局在させていることが明らかとなった。

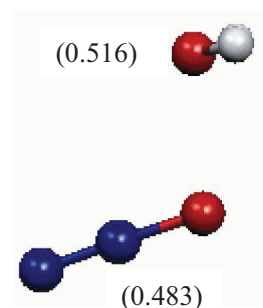


図4 (N₂O·H₂O)⁺の最適化構造。
()内はそれぞれの電荷分布を表す。