

3P019 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ の赤外光解離スペクトルに及ぼす Ar の溶媒効果

(広島大院・理) 梅野 英二郎, 土井 啓右, 井口 佳哉, 江幡 孝之

【序】赤外光解離分光法により分子クラスターイオンの振動スペクトルを観測する際、結合エネルギーの小さい Ar を親イオンに付着させ赤外解離スペクトルを観測する方法 (Ar-tagging 法) がしばしば用いられる。Ar-tagging 法は Ar がもとのクラスターの構造やスペクトルに影響を与えないことを前提として行われるが、我々が対象とした系 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})$ では Ar を n 個結合させて赤外光解離スペクトルを測定したところ、付着する Ar の数によりスペクトルが変化することが分かった。そこで本研究では $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) について、解離パターンおよび解離生成物と赤外スペクトルの相関を明らかにするための実験を行った。また、この現象が Ar 特有のものかどうか確認するために、 N_2 を tagging させて同様の実験を行った。

【実験】図 1 は赤外光解離分光装置の概略図である。サンプルガス ($\text{CH}_3\text{I}, \text{H}_2\text{O}$) と Ar または N_2 の混合ガスをパルスノズルを通して真空チャンバー内に導入し電子銃によりイオン化させ、クラスターイオンを生成した。

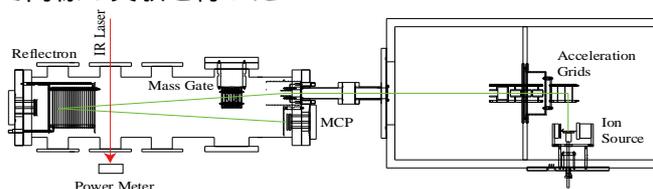


図 1. 赤外光解離分光法の装置の概略図

このイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別し、目的とする親イオンのみをマスクゲートを通じて取り出した。この親イオンに赤外レーザーを照射し、それに伴い生成するフラグメント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。本実験では 1 種類の親イオンから複数のフラグメントイオンが生成するが、これらのフラグメントイオンを独立に検出し、その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、フラグメントイオン種と赤外吸収の間の相関を調べた。この一連の実験を $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) について行い、さらに $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)_n$ ($n = 1-4$) についても行った。

【結果と考察】 $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) の赤外光解離スペクトルを図 2 に示す。光解離により親イオンからいくつかの種類のフラグメントイオンが生成したが、この図は全てのフラグメントイオンをモニターして足し合わせたものである。全てのスペクトルにおいて 3340 cm^{-1} 付近に水素結合した OH 基の伸縮振動が出現している。さらに $n = 1, 3$ では $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ に CH_3I の CH 伸縮振動が観測されている。しかし $n = 2$ ではこの CH 伸縮振動が観測されなかった。

図 3 は $n = 1-3$ について、それぞれモニ

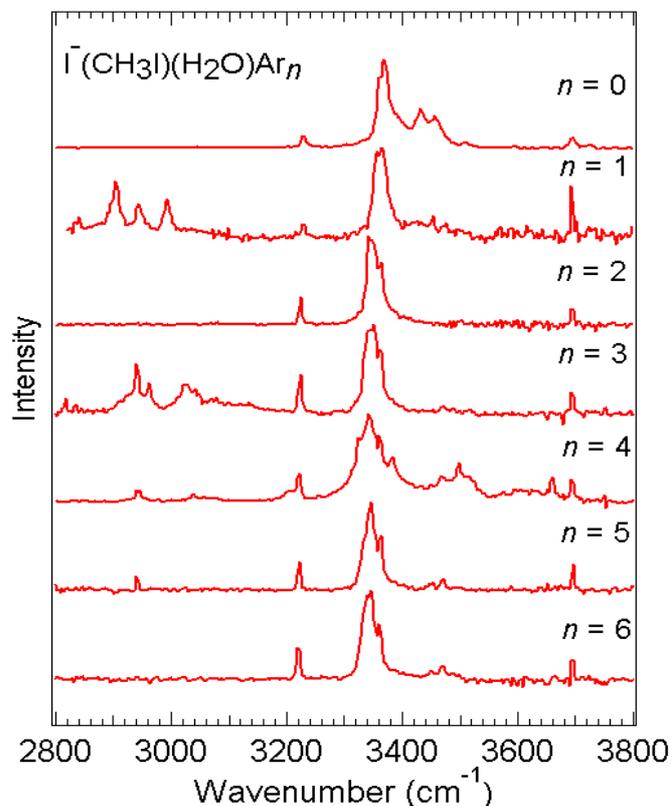


図 2. $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}_n$ ($n = 0-6$) の赤外光解離スペクトル

ターしたフラグメントごとに解離収率をプロットしたスペクトルである。今回の系では主に Ar_n が解離したものと CH_3I が解離したものの2種類が観測された。これらのスペクトルを見ると、OH伸縮振動の励起では Ar_n ($n=1-3$) が選択的に解離し、一方CH伸縮振動の励起では CH_3I のみが解離していることが分かる。我々の予備的な量子化学計算によると、



+ CH_3I のエネルギー差が 3622 cm^{-1} であるのに対し、 $I^-(CH_3I)(H_2O)Ar \rightarrow I^-(CH_3I)(H_2O) + Ar$ のそれは 615.2 cm^{-1} とはるかに小さく、この現象がエネルギー的な問題とは考えにくい。スペクトルを見ると、 3220 cm^{-1} 付近の H_2O の変角振動の二倍音の励起においても Ar が選択的に解離している。これらの結果を総合すると、 H_2O の分子内振動を励起した場合は Ar が解離し、 CH_3I の振動を励起した場合は CH_3I が解離しているといえる。このことは、クラスターを構成する分子の分子内振動モードが特定の分子間振動モードと特異的にカップリングし、その振動エネルギーが分子間振動モードへと流れる過程で選択性があることを表している。

さらに Ar の代わりに N_2 を用いて同じ実験を行ったところ、全ての親イオンから N_2 は解離したが CH_3I は解離しなかった。図4は $I^-(CH_3I)(H_2O)(N_2)_n$ ($n=2-4$) で $(N_2)_n$ が解離したフラグメントをモニターしたスペクトルである。いずれも 2940 cm^{-1} 付近にCH伸縮振動の弱い吸収が見られた。これは $I^-(CH_3I)(H_2O)Ar_3$ の Ar_3 チャンネルのスペクトル(図3(c)青)に似ていることが分かる。以上により、今回CH伸縮振動の励起で CH_3I のみが解離した現象は Ar 特有の現象と考える。

なぜこのような選択的な振動モード間カップリングが発生しているのか、また Ar 2個の場合になぜCH伸縮振動が観測されないのか、さらにどうして Ar の場合だけこの現象が見られるのか、構造の観点から検証する為に現在は量子化学計算 (MP2/ECP/aug-cc-pVDZ) を進めている。また CD_3I , D_2O や Ar 以外の希ガスを用いた実験により、今回我々が見いだした現象の全容を明らかにしていく予定である。

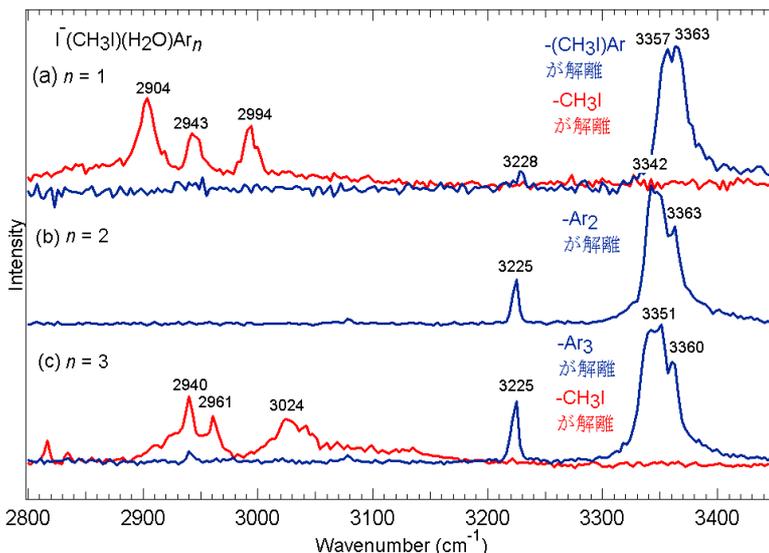


図3. $n=1-3$ のモニターしたフラグメント毎の赤外光解離スペクトル

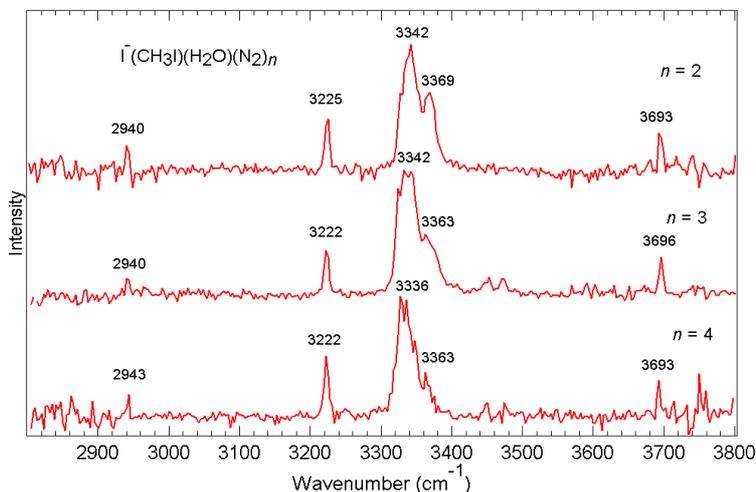


図4. $I^-(CH_3I)(H_2O)(N_2)_n$ ($n=2-4$) の赤外光解離スペクトル