

ベンゼントルエン混合3量体イオンの光解離分光 -近赤外及び赤外スペクトルによるクラスター内正電荷分布の解明- (分子研・九大院理) ○井口佳哉、大橋和彦、関谷博、西信之

はじめに

- 分子クラスターイオンにおける正電荷分布
- 凝縮相における **電荷存在形態**、**電荷輸送問題** のモデルとして重要
- イオンコア構造
- 構成分子のイオン化ポテンシャル(IP)、プロトン親和力(PA)より予想される場合が多い。
しかし決して**自明の事柄ではない**。

例1) ベンゼントルエン混合ダイマーイオン
Chen and co-workers, Chem. Phys. 239, 429 (1998)

電荷分布 (%)
IP (eV) 36 64
PA(kcal/mol) 8.24 8.83

例2) プロトン付加酸-水混合クラスター
Induch and Nish, in preparation for publication

	ギ酸	水
PA(kcal/mol)	177.3	165

PAの低い水にプロトンが付加
 $H^+ + (HCOOH)_n \rightarrow H_2O$

本研究

- 研究対象・研究目的
- ベンゼントルエン混合3量体イオン
 $(B_3T_3)_n^+$
- 正電荷分布はどの様になっているのか?
→ IPの低いトルエン側に在る?
- 研究方法
- 質量選別光解離分光法
- 近赤外領域
電荷共鳴相互作用の有無
→電荷は両在or非在?
- 赤外領域
クラスターの振動構造の解明

実験装置図

We used a tandem mass spectrometer with a quadrupole ion guide.

Photo-dissociation spectra of the parent ions are obtained by plotting the yields of the fragment ions against the wavenumbers of the IR or the near IR laser.

電荷共鳴相互作用

- イオンA⁺と中性分子Bが結合して2量体を形成する際、 $\phi(A^+) \cdot \phi(B)$ と $\phi(A) \cdot \phi(B^+)$ の2つの状態を量子力学的に結合させて電荷を分配する分子間相互作用 **電荷共鳴収収帯(Charge Resonance Band, CR)** と呼ぶ。
- CRの存在は分子間への電荷の非局在を示唆。

$\Phi_n = C_1 \cdot \phi(A^+) \cdot \phi(B) + C_2 \cdot \phi(A) \cdot \phi(B^+)$
電荷分布は A側 C1² B側 C2² となる。

B₃⁺の場合

- 近赤外スペクトル
B₃⁺からわずかにレッドシフトしているが、B₃⁺と類似した吸収帯を示す
- 電荷構造は...
 $B_2^+ \cdots B$
という形である
- 赤外スペクトル
CH stretching region
イオンコア B₃⁺の強い吸収と溶液相での吸収を重ね合わせる
- B₃⁺の場合、ダイマーイオンコア構造をとっており、イオンコア B₃⁺の吸収は B₃⁺自体の吸収とはほぼ同じ

近赤外光解離スペクトル

CR: Charge Resonance Band (電荷共鳴収収帯)

- B₁T₂⁺、B₂T₁⁺ 両方で近赤外領域にブロードな吸収を観測。電荷共鳴相互作用が発生している。
- 正電荷は1分子内に局在せず、少なくとも2分子以上わたって非局在している。

B₁T₂⁺の電荷構造

- 可能性のある電荷構造は次の3つ
T₂⁺⋯B B₂⁺イオンコアにTが溶媒和
BT⁺⋯T B⁺イオンコアにTが溶媒和
(B T)⁺ 3分子間に非局在化(確りはあるかも)
- 近赤外スペクトルからこの3つを正確に判断するのは困難
→近赤外スペクトルの吸収強度は、T⁺とBT⁺のほぼ中間とどちらに近いとも言いえない
(詳細論文よりデータにシフトがみられるため、BT⁺⋯T⁺は可能性は低い)
- (B T)⁺の近赤外スペクトルの予想は困難
- 赤外スペクトルからこの3つを判断するのも困難
→T₂⁺とBT⁺は類似した赤外スペクトルを示すため、赤外スペクトルがどちらか一方のみに近いとは言えない
→(B T)⁺の赤外スペクトルの予想は困難
- イオン化ポテンシャル
T₂⁺ 8.34 eV、こちらが低い
BT 8.42 eV
- B₁T₂⁺の電荷構造は T₂⁺⋯B か (B T)⁺ である。
- 重水素置換トルエンを用いて赤外スペクトルを観測。

B₁T₂⁺ 赤外 重水素置換効果

トルエン(T)の代わりに重水素置換トルエン(C₆D₅CD₃)を用いて赤外スペクトルを観測した。

中性ベンゼンに特有な3本のCH伸縮振動を観測
B₁T₂⁺の電荷構造は T₂⁺⋯B である。

B₁T₂⁺ エネルギー図

T₂とBの間で電荷共鳴相互作用は発生せず、T₂⁺にBが溶媒和した構造をとる。

正電荷分布は、
+1 -0

赤外光解離スペクトル

振動構造から電荷分布の情報を得られないだろうか?
Alkyl CH

電荷共鳴相互作用により正電荷を非局在化させたイオン部分の赤外吸収強度は、中性部分のそれと異なる。
Induch and Nish, J. Chem. Phys. 114, 7099 (2001)

スペクトルに出現しているバンドはイオンコアが主である
B₂T₁⁺のみスペクトル形状が異なる。
Alkyl CHがほとんど観測されない
Aromatic CHバンド幅がその他に比べて非常にシャープ

B₂T₁⁺の電荷構造

- 可能性のある電荷構造は次の3つ
B₂⁺⋯T B₂⁺イオンコアにTが溶媒和
BT⁺⋯B B⁺イオンコアにBが溶媒和
(B B T)⁺ 3分子間に非局在化(確りはあるかも)
- 近赤外スペクトルのみでこの3つを正確に判断するのは困難
→近赤外スペクトルの吸収強度は、BT⁺とBT⁺に近い位置にあるが、そのみでBT⁺⋯Bと判断するのは危険
- (B B T)⁺の近赤外スペクトルの予想は困難
- 赤外スペクトルが非常に特徴的である
→BT⁺のスペクトルとはあまり似ていない
→CH₂とCHのスペクトルに類似している
→(B T)⁺の赤外スペクトルの予想は困難
- イオン化ポテンシャル
B₂⁺ 8.65 eV
BT 8.42 eV、こちらが低い
- 重水素置換ベンゼン(C₆D₆)を用いた実験を試みた

B₂T₁⁺ 赤外 重水素置換効果

ベンゼン(B)の代わりに重水素置換ベンゼン(C₆D₆)を用いて赤外スペクトルを観測した。

B₂T₁⁺の0.3068 cm⁻¹のシャープなバンドを観測された。
このシャープなバンドの位置、形状は B₂⁺のCH伸縮振動バンドと類似し、中性トルエンのCH伸縮振動バンドとは異なる振動構造を示す。

B₂T₁⁺の電荷構造は3分子に非局在した (B B T)⁺ である。

B₂T₁⁺ エネルギー図

B₂⁺ + T と B₂⁺ + T⁺ の間のエネルギー差が小さく(0.10 eV)、B₂とTの間で電荷共鳴相互作用が発生 (B B T)⁺ の振動数を求めると
 $\Phi_n = (0.55)^{1/2} \cdot \phi(B_2^+) \cdot \phi(T) + (0.45)^{1/2} \cdot \phi(B) \cdot \phi(T^+)$ となる。

正電荷分布は
+0.55 +0.45

まとめ

- ベンゼントルエン混合3量体イオン
- 近赤外・赤外光解離スペクトルを観測
- クラスター内正電荷分布を明らかにする

モノマーイオンでなく、より安定なダイマーイオンが正電荷の主なキャリアとなっている。

キャリアとなっているダイマーイオンはヘテロダイマーイオンではなくホモダイマーイオンである。

B₁T₂⁺の場合、第3分子(T)の割合が低いため、ダイマーイオンキャリアはその電荷のうちから45%をT分子に受け渡している。