

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**。
- 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))

IPの高いベンゼン側にも電荷分布が存在

電荷分布 (%)	36	64
IP (eV)	8.24	8.83

PA(kcal/mol) 177.3 165

PAの低い側はプロトンが加水H₂O-イオンコアを形成

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しているのか?
 - IPの低いトルエン側に着目?
- 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 → 電荷は両着or片着?
 - 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 C₁ B側 C₂ 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、B₂⁺と類似した吸収帯を示す
- 電荷構造は B₂⁺...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 B₂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Bが溶解和
- BT⁺...T B₁イオンコアにTが溶解和
- (B T)⁺ 3分子間に非局在化(確率はあるかも)
- 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帯は、T⁺とBT⁺のほぼ中間どらに現れるとも考えない
- 理論計算より分子内モードシフトを考慮すると、BT⁺...Tは可能は無い。
- (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が溶解和した構造をとる。

正電荷分布は、

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帯は、中性部分のものより異なる。

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が溶解和
- BT⁺...B B₁イオンコアにBが溶解和
- (B B T)⁺ 3分子間に非局在化(確率はあるかも)
- 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帯は、BT⁺と近い位置にあるが、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
- むしろB₂⁺のスペクトルに類似している
- (B 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3068 cm⁻¹のシャープなバンドが観測された。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)⁺となる。

$\Phi_n = (0.55)^{1/2} \cdot \phi(B_2^+) \cdot \phi(T) + (0.45)^{1/2} \cdot \phi(B) \cdot \phi(T^+)$ となる。

正電荷分布は

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ーとなっている。

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