

広島大学学術情報リポジトリ  
Hiroshima University Institutional Repository

Title	3原子分子クラスター内でのラジカルイオンの存在形態の研究 : 赤外光解離分光にもとづいて <総説>
Author(s)	井口, 佳哉
Citation	分光研究 , 65 (1) : 33 - 41
Issue Date	2016
DOI	
Self DOI	
URL	<a href="https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/00046216">https://ir.lib.hiroshima-u.ac.jp/00046216</a>
Right	Copyright (c) 2016 日本分光学会
Relation	



3 原子分子クラスター内でのラジカルイオンの存在形  
態の研究

～赤外光解離分光にもとづいて～

井口佳哉

広島大学大学院理学研究科化学専攻  
広島県東広島市鏡山 1-3-1 (〒739-8526)

(2015年 月 日受領, 2015年 月 日受理)

Electronic and Geometric Structures for Molecular Cluster Ions  
of Triatomic Molecules Investigated by Infrared  
Photodissociation Spectroscopy

Yoshiya INOKUCHI

Department of Chemistry, Graduate School of Science,  
Hiroshima University  
Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

(Received           , 2015; Accepted           , 2015)

We apply infrared photodissociation (IRPD) spectroscopy in the 1000–3800  $\text{cm}^{-1}$  region for molecular cluster ions consisting of triatomic molecules such as  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ , and  $\text{N}_2\text{O}$ . The IRPD spectra show vibrational bands characteristic of ion core species and solvent molecules, which enables us to determine the electronic and geometric structures of radical ions in the clusters. On the basis of the IRPD results we examine the relation between the structures and properties of constituent molecules such as ionization energy, electron affinity, and molecular orbitals.

Keywords: Infrared photodissociation spectroscopy, Cluster ions, Charge-resonance interaction, Triatomic molecules

## 和文要旨

3 原子分子 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) によって構成される分子クラスターイオンに対し, 赤外光解離分光法 ( $1000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) を適用し, その振動スペクトルを観測した。このスペクトルには, クラスター中のイオンコアや溶媒分子に特有なバンドが観測された。この赤外光解離スペクトルに基づき, クラスター中に存在するラジカルイオンの存在形態 (電子状態, 幾何構造, 分子間相互作用など) を決定した。また, これらのクラスターイオンの性質と, 構成分子のイオン化エネルギー, 電子親和力, 分子軌道などの性質との関係について考察した。

## 1. はじめに

分子集団の中でのラジカルイオンの振る舞いは、例えば分子固体中での電荷保持・伝搬、生体内で紫外線照射により発生したラジカルイオンの緩和過程、ラジカル重合反応、宇宙での分子進化など多彩な現象に関連する、非常に重要な問題である。超音速ジェット分光法の開発により急激に発展した気相クラスターイオンの研究において、3原子分子クラスターイオンはおそらく最も良く研究された系のひとつである。それは、試料自体が気体で存在するあるいは容易に気化するものが多いため、超音速ジェット分光法との相性が良いことが一つの理由であろう。また、その電荷の存在により質量分析法を併用してサイズごとの実験を厳密に行うことが可能であるため、クラスターの物理的、化学的性質にサイズ依存性を見いだそうとする研究者にとって魅力的な系であった。しかし、この3原子分子クラスターイオンが多くに興味を引きつけてきた最大の理由は、その電子状態や幾何構造がその構成分子の種類やサイズによって多様な描像を示すことにあると思われる。

分子クラスターから電子が一つ脱離あるいは付加した分子クラスター（ラジカル）イオンは、様々な形態でその電荷を保持し、構造を安定化させる。その形態は、大別すると以下の2つに分類できる。

- ・ 電荷共鳴相互作用により電荷を2分子に非局在化して（ダイマーイオンコア）、電子状態的が大きく安定化する
- ・ 電荷が1分子に局在化し（モノマーイオンコア）、電荷保持

に關与していない溶媒分子との静電相互作用をより大きくすることにより安定化する。

電荷共鳴相互作用 (Charge Resonance Interaction) とは、ダイマーイオンにおいて、その HOMO あるいは LUMO と SOMO (Singly Occupied MO) の重なりにより 2 分子間で電荷を非局在させ安定化する、電子的な相互作用である<sup>1)</sup>。ダイマーイオンを形成している分子を  $M_1$ ,  $M_2$  とすると、この二分子が無限に離れている場合、どちらか一方の分子がイオンになった二つの状態 (カチオンであれば波動関数  $\psi(M_1^+ + M_2)$  および  $\psi(M_1 + M_2^+)$ ) により表される) は縮重している。しかし、二分子が接近しダイマーイオンを形成すると、これらの状態が量子力学的に結合して以下の状態、

$$\Psi_+ = \alpha \cdot \psi(M_1^+ + M_2) + \beta \cdot \psi(M_1 + M_2^+) \quad (1a)$$

$$\Psi_- = \beta \cdot \psi(M_1^+ + M_2) - \alpha \cdot \psi(M_1 + M_2^+) \quad (1b)$$

が生じる。ホモダイマーイオンの場合、 $\alpha^2 = \beta^2 = 0.5$  となる。この場合の安定化エネルギーは、電荷が対称的な核配置の上に対称的に非局在化することによって得られる。この二つの電子状態間の光学遷移は電荷共鳴吸収帯 (Charge Resonance Band) と呼ばれる。この電子遷移は軌道が完全に重なり、分子間結合軸方向の遷移双極子モーメントを与える被積分関数が必ず全対称になるので、その振動子強度は極端に大きくなる。また、この遷移は電子の移動を伴わず、軌道の位相が変化するのみで

ある。クラスターイオンの電子状態や幾何構造は、構成分子のイオン化エネルギーや電子親和力、分子軌道、イオンコアと溶媒分子との間の静電相互作用などによって支配されるため、複雑であるが興味深い研究対象であるといえる。分子クラスターイオンの電荷共鳴相互作用の研究では、主に芳香族分子について凝縮相での吸収スペクトルの測定<sup>2-6)</sup>、気相中での質量分析による熱力学的測定<sup>7-9)</sup>、光解離分光や光電子分光<sup>10-12)</sup>、あるいは理論計算<sup>13-18)</sup>などによって研究が行われ、イオンコア種の同定やそのサイズ依存性が調べられてきた。3原子分子クラスターイオンについてもこれらの方法により様々な情報が得られてきているが<sup>19-26)</sup>、そのスペクトルに基づいてイオンコア種を決定することはできても、その構造や電子状態、あるいはそのイオンコアの周囲に形成される溶媒和構造などの情報を得ることは難しかった。上記の電荷共鳴吸収帯のバンド位置は、クラスターイオン中での電荷共鳴相互作用の大きさの情報を与えるが、芳香族分子クラスターイオンが~800 nmより長波長の近赤外領域にバンドを与えるのに対し<sup>11)</sup>、CO<sub>2</sub>クラスターイオンなどでは可視領域にその吸収を示し<sup>21)</sup>、芳香族分子よりも3原子分子クラスターイオンの方が電荷共鳴相互作用は大きいといえる。その後、非常に強力な波長可変赤外レーザーが開発され、質量選別した分子クラスターイオンについても、赤外吸収に伴う解離生成物をモニタして赤外スペクトルを観測する赤外光解離分光法が行われる様になった。その結果、電子遷移の観測や光電子分光では得られなかった、振動状態の情報が得



られ、その幾何構造などを明らかにすることができる様になった。

その様な状況の中で我々は、この赤外光解離分光により、まず最初に芳香族分子クラスターイオンの研究に取り組み<sup>1)</sup>、その後 3 原子分子クラスターイオンへと研究を拡張させてきた。本総説では、我々が 2000 年代初頭から 2010 年頃にかけて行った、CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>、OCS、N<sub>2</sub>O を構成分子とする 3 原子分子クラスターイオンの赤外光解離分光の研究を中心に紹介したい<sup>27-35)</sup>。ここでは、得られた赤外スペクトルから、3 原子分子クラスター中のラジカルイオンの電子状態や幾何構造、特に電荷共鳴相互作用による安定化についてレビューする。

## 2. 実験について

図 1 に赤外光解離分光のための質量分析装置の模式図を示す<sup>29)</sup>。測定対象の 3 原子分子と希ガスの混合ガスを、パルスノズルを通して真空中に導入する。ノズル直下に自作の電子銃を設置し、電子衝撃 (~350 eV) によりクラスターイオンを生成させる。クラスターイオンは、加速電極にパルス電位を印加することにより飛行時間型質量分析計へと導入される。この際、電位の極性によりカチオンあるいはアニオンを選択することができる。その後、マスゲートにより目的のサイズのクラスターイオン (親イオン) を選別して、赤外レーザーを照射する。振動励起に伴い解離生成する娘イオンをリフレクトロンにより質量分析し、MCP により検出する。赤外レーザーの波数に対し

て娘イオンの収量を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ることができる．赤外レーザーとしては，Nd:YAG レーザーの基本波励起のナノ秒波長可変 OPO レーザー (LaserVision) を使用した．2200–3800  $\text{cm}^{-1}$  の領域では OPO レーザーの idler 光を用い，1000–2400  $\text{cm}^{-1}$  では signal 光と idler 光の差周波を使用した．差周波発生には AgGaSe<sub>2</sub> 結晶を使用し，ZnSe フィルタにより差周波のみを得た．

### 3. CO<sub>2</sub>

#### 3.1 (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>

(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> は，電子遷移の観測からダイマーイオンコア構造をとっていることが示唆されていた<sup>21)</sup>．我々はこの(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>について赤外光解離分光を適用し，その構造を明らかにすることを目的として研究を行った<sup>28)</sup>．図 2 に(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>の赤外光解離スペクトル (1000–3800  $\text{cm}^{-1}$ ) を示した．全てのスペクトルにおいて 2350  $\text{cm}^{-1}$  付近に CO 反対称伸縮振動 ( $\nu_3$ ) に帰属される強いバンドが見られる．それに加えて 1200–1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ,  $2\nu_2$ ) と 3200–3800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_2 + \nu_3$ ) に弱いバンドが観測されている．図 3 に 2000–2500  $\text{cm}^{-1}$  を拡大したスペクトルを示す．このスペクトルのうち，2350  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測されているバンドは，クラスターイオン内で電荷保持に関与していない「溶媒」CO<sub>2</sub> 分子の反対称 CO 伸縮振動と帰属される．それよりも低波数 (2050–2250  $\text{cm}^{-1}$ ) のバンドは，ダイマーイオンコア C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> の CO 伸縮振動である．この C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> のバンドを見ると， $n = 3$  と

5ではバンドが2本観測されているのに対し、 $n = 4$ と6以上では1本だけ観測されている。このようなサイズによるスペクトルの違いは電子遷移では観測されなかったものである<sup>21)</sup>。このスペクトルのサイズ依存性は、 $C_2O_4^+$ イオンコアの構造（対称性）の違いで説明できる。図4に量子化学計算によって得られた $C_2O_4^+$ イオンコアの構造と分子軌道の一例を示した。 $C_2O_4^+$ 単体では平面構造（ $C_{2h}$ ）が安定構造として得られる（図4a）。この構造は $CO_2$ 二分子間の電荷共鳴相互作用による二中心三電子結合によって形成されており、その分子間結合は**semi-covalent bond**とよぶことができる。 $C_2O_4^+$ の分子軌道は、 $CO_2$ の分子軌道の線形結合となっている（図4b, c）。 $C_2O_4^+$ の基準振動は、その構成要素である $CO_2$ の振動の線形結合で表される。図5に反対称CO伸縮振動の線形結合で表される $C_2O_4^+$ の基準振動を示した。平面構造（ $C_{2h}$ ）では、**in-phase**の結合（ $a_g$ ）は赤外禁制となり、**out-of-phase**のみ（ $b_u$ ）が赤外許容となって赤外スペクトルに現れる。しかし、この平面構造が崩れて非平面構造となると（ $C_2$ ）、両方の基準振動が許容となる。よって、図3のスペクトル中 $C_2O_4^+$ のバンドパターンの変化から、 $n = 3$ と5では $C_2O_4^+$ イオンコアは平面から崩れた $C_2$ 以下の対称性の構造をとっており、 $n = 4$ と6以上では平面 $C_{2h}$ 構造をとっていると解釈できる。また、図3のスペクトルを見ると、 $n = 4$ から5へのサイズ増加に伴い、溶媒分子である $CO_2$ のバンド強度が $C_2O_4^+$ のそれにくらべて相対的に非常に大きくなる。これは、 $(CO_2)_n^+$ において $n = 4$ までで第一溶媒和圏が形成され、

5 番目の  $\text{CO}_2$  は弱く結合しているために、特にこの 5 番目の  $\text{CO}_2$  を振動励起したときの解離効率が上がり、溶媒分子である  $\text{CO}_2$  のバンド強度が増加しているものと考えられる。この様に、電子遷移の観測ではダイマーイオンコア構造以上の情報がなかった  $(\text{CO}_2)_n^+$  クラスタリーオンについて、赤外スペクトルの観測によりその構造に関する様々な情報を得ることが可能となる。これらの結果は、クラスタリーオンの構造決定に対する赤外光解離分光の有用さをよく表していると言える。

この  $(\text{CO}_2)_n^+$  クラスタリーオンに異種の分子が混入したら、その電荷分布や幾何構造はどうなるであろうか。我々は  $(\text{CO}_2)_n^+$  に  $\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{CH}_3\text{OH}$  が 1 分子入った  $[(\text{CO}_2)_n^+\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[(\text{CO}_2)_n^+\cdot\text{CH}_3\text{OH}]$  の赤外光解離分光を行い、その赤外スペクトルを観測した<sup>31)</sup>。通常、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  は「溶媒」分子としてイオンに付加するが、 $(\text{CO}_2)_n^+$  に対してはもはや傍観者としてはいられず、正電荷を受け取って  $\text{H}_2\text{O}^+$  あるいは  $\text{CH}_3\text{OH}^+$  となり、その周囲に  $\text{CO}_2$  が「溶媒和」している描像となっていることが明らかとなった。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CH}_3\text{OH}$  のイオン化エネルギー（それぞれ 12.62 eV, 10.8 eV）が  $\text{CO}_2$  (13.78 eV) よりも低く、電荷共鳴相互作用による  $\text{C}_2\text{O}_4^+$  の安定化 (~1 eV) を考慮しても  $\text{H}_2\text{O}^+$  あるいは  $\text{CH}_3\text{OH}^+$  として電荷を保持する方が安定であるためである。

### 3.2 $(\text{CO}_2)_n^-$

$(\text{CO}_2)_n^+$  がダイマーイオンコア構造を取るのに対して、クラスタリーアニオン  $(\text{CO}_2)_n^-$  はサイズによりそのイオンコア構造を変

化させることが光電子分光により明らかとなっている<sup>24)</sup>。  
Johnson らはこの  $(\text{CO}_2)_n^-$  について赤外光解離分光によりその赤外スペクトルを観測している<sup>36)</sup>。図 6 に  $(\text{CO}_2)_n^-$  の赤外光解離スペクトルを示す。このスペクトルでは、 $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  の領域に  $\text{CO}_2^-$  あるいは  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  イオンコアの結合音が観測されており、これらの強度から  $(\text{CO}_2)_n^-$  のイオンコア種を同定している。スペクトルを見ると、 $n = 3$  および 14 以上で  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  のバンドが優勢となっており、 $n = 7\text{--}12$  では  $\text{CO}_2^-$  のバンドのみが観測されている。一方、 $n = 4\text{--}6$  および 13 では  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{CO}_2^-$  両方のバンドが観測されており、これらのサイズではダイマーイオンコア、モノマーイオンコアが混在していることが示唆される。光電子分光では、 $\text{C}_2\text{O}_4^-$  と  $\text{CO}_2^-$  のバンドが重複して観測され、それらのバンドを厳密に分離することは難しいが、赤外スペクトルでは  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  と  $\text{CO}_2^-$  の振動遷移は全く異なる波数領域に出現するため、あいまいなく帰属することが可能である。よってこの研究結果は、赤外光解離分光がイオンコア構造あるいは電荷共鳴相互作用を調べる上でも有用であることを示している。

ではこの  $(\text{CO}_2)_n^-$  に  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  を入れたらどうなるだろう。以前の光電子分光の結果から、 $\text{C}_2\text{O}_4^-$  あるいは  $\text{CO}_2^-$  イオンコアがクラスター中に存在していることはわかっていたが、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  がその安定性にどの様に寄与しているか、明らかになっていなかった。そこで我々は  $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$ 、 $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1,2}]^-$  の赤外スペクトルを赤外光解離分光により測定し、その構造を明らかにした<sup>27, 30, 33)</sup>。図 7 に、赤外ス

ペクトルにより明らかとなった  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ あるいは  $\text{CO}_2^-$ イオンコアに対する  $\text{H}_2\text{O}$  の溶媒和パターンとその振動モードを示す. この中でも特に特徴的なのは,  $\text{CO}_2^-$ イオンコアに対して  $\text{H}_2\text{O}$  が向かい合って **bidentate** 的に水素結合している形態(図 7 中 3 段目), あるいは  $\text{H}_2\text{O}$  が 2 分子で環状構造を形成しながら  $\text{CO}_2^-$ イオンコアに水素結合した構造(図 7 中 5 段目)である.  $\text{CO}_2$  の電子親和力は 1 分子では負の値をもっており,  $\text{CO}_2^-$  は準安定なアニオンであるが, この様な水和構造を取ることで  $\text{CO}_2^-$  イオンコアを安定化させていることが明らかとなった.

## 4. $\text{CS}_2$

### 4.1 $(\text{CS}_2)_n^+$

次に我々は  $\text{CO}_2$  と同族の関係にある  $\text{CS}_2$  について研究を行った. 図 8 に  $(\text{CS}_2)_n^+$  の赤外光解離スペクトルを示す<sup>29)</sup>.  $n = 3$  では,  $1410, 1490, 1540 \text{ cm}^{-1}$  付近にバンドが観測された. これらのバンドはサイズが増加してもその位置はほとんど変化しないが,  $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$  のバンド強度が低波数のバンドに比べて増加していることと,  $\text{CS}_2$  の反対称 CS 伸縮振動の振動数が  $1535.36 \text{ cm}^{-1}$  であることから, 図 8 中の  $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは電荷保持に寄与していない溶媒  $\text{CS}_2$  分子の反対称 CS 伸縮振動と帰属できる.  $1410, 1490 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは, 量子化学計算および以前の低温マトリックス中での赤外分光の結果から, ダイマーイオンコア  $\text{C}_2\text{S}_4^+$  のバンドと帰属できる.  $\text{C}_2\text{S}_4^+$  イオンコアの構造については,  $(\text{CO}_2)_n^+$  と同様の議論が可能であると考えら

れる．すなわち，図 8 のスペクトルからわかる様に， $\text{C}_2\text{S}_4^+$ イオンコアは  $\text{C}_2\text{O}_4^+$ の様にサイズによってバンドの本数を変えることなく，どのサイズでも  $1410, 1490 \text{ cm}^{-1}$  の 2 本のバンドを示している．つまり， $\text{C}_2\text{S}_4^+$ イオンコアはどのサイズでも平面構造が崩れた  $\text{C}_2$  構造をとっていると考えられる．

#### 4.2 $(\text{CS}_2)_n^-$

$(\text{CS}_2)_n^-$ については， $\text{CS}_2^-$ ， $\text{C}_2\text{S}_4^-$ イオンコアの問題に加え， $\text{C}_2\text{S}_4^-$ が様々な電子状態を取りうる可能性があることが指摘されている<sup>37-38</sup>)．すなわち， $\text{C}_2\text{S}_4^-$ の  $\text{C}_{2v}$  構造には  ${}^2\text{B}_1$  と  ${}^2\text{B}_2$  の 2 種類の可能性が示唆されており，これらの電子状態は面外方向の性質が異なることから（平面構造を保持する限り）互いに相関することはない．光電子分光の結果によると， $n = 3-6$  では  $\text{CS}_2^-$  コア構造が主であるが， $\text{C}_2\text{S}_4^-$  構造もわずかに存在していることが示唆されている<sup>39</sup>)．我々はこの  $(\text{CS}_2)_n^-$  ( $n = 3-10$ ) の赤外光解離スペクトルを  $1100-2000 \text{ cm}^{-1}$  の領域で観測した<sup>29</sup>)．この赤外スペクトルでは， $\text{CS}_2^-$  コアに帰属されるバンドが  $1215 \text{ cm}^{-1}$  に観測され，いずれのサイズでも  $\text{CS}_2^-$  コア構造をとっていることが確認されたが， $\text{C}_2\text{S}_4^-$  構造のバンドは  $1100 \text{ cm}^{-1}$  より低波数に存在すると予想され， $\text{C}_2\text{S}_4^-$  コアの振動準位に関する情報を得る事はできなかった．しかしその後，Sanov らのグループにより温度制御したイオントラップと自由電子レーザーを用いた赤外光解離分光が行われ， $\text{C}_2\text{S}_4^-$  の電子・幾何構造が決定されている<sup>40</sup>)．

## 5. OCS

### 5.1 (OCS)<sub>n</sub><sup>+</sup>

図 9 に我々が観測した(OCS)<sub>n</sub><sup>+</sup>の赤外光解離スペクトルを示す<sup>35)</sup>. これらのバンドは CO 伸縮振動と帰属される. サイズ増加に伴う相対バンド強度から, 2100 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドをイオンコアの, 2000–2050 cm<sup>-1</sup> のバンドをイオンコアに溶媒和した OCS に帰属した. CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> では溶媒分子のバンドよりも低波数側にイオンコアの振動が観測されているが (図 3, 8 を参照のこと), OCS の場合は逆となっている. これは, OCS の HOMO が C–O 間に節をもつ反結合的な性格をもっているため, イオン化されることで C–O 結合が強くなっているためと解釈できる. (OCS)<sub>2</sub><sup>+</sup>Ar の赤外スペクトルにおいて溶媒 OCS のバンドが観測されていないことから, (OCS)<sub>2</sub><sup>+</sup>Ar では OCS<sup>+</sup>モノマーカチオンコアは存在せず, ダイマー O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>がその正電荷を保持していることがわかる. また, 図 9 の 2100 cm<sup>-1</sup> 付近の 2 本のバンドは O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンコアの CO 伸縮振動と帰属できる. (CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>でのダイマーイオンコア構造の対称性の議論がここでも適用できる. すなわち, O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンコアは図 9 のすべてのサイズにおいて 2 本出現しており, このことは O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンコアが C<sub>2h</sub>よりも低い対称性をもっていることを表している. また, 溶媒 OCS のバンド形状を見ると, n = 5 より新たなバンドが出現し (図 9 中矢印で示した), その相対強度が n = 6 で増加している様に見える. この事は, O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンコアに対して 2 分子が溶媒和して第一溶媒和圏を形成し, 次の OCS 分



子はその第一溶媒和圏に対し弱く結合していることが予想される。

赤外光解離スペクトルの結果により推定され、量子化学計算によってその存在が確認された、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{OCS}$ 、 $\text{CS}_2$  ダイマーカチオンの構造を図 10 にまとめた<sup>28-29, 35)</sup>。OCS では S 末端を向かい合わせた  $\text{C}_2$  構造をとっていることが明らかとなった(図 10b)<sup>35)</sup>。 $\text{CO}_2$  は平面  $\text{C}_{2h}$  構造を取っているのに対し、OCS、 $\text{CS}_2$  では平面構造から歪んだ  $\text{C}_2$  構造をもつ。同族の分子でありながら、なぜこのような構造の違いが現れるのか、その理由については明らかになっていないが、電荷共鳴相互作用に関与する分子軌道の形状にそのヒントがあるのではないかと我々は考えている。図 11 に、 $\text{CO}_2$ 、OCS ダイマーカチオンの分子軌道の例(下段)と、その分子軌道に関与する  $\text{CO}_2$ 、OCS の HOMO (上段)を示した。電荷共鳴相互作用を大きくするためには、2 分子がぴったり重なりあって分子軌道の重なりが最大となる配置を取ればよいが、それでは分子間の反発も大きくなる。そのため  $\text{C}_2\text{O}_4^+$  では、平面階段状の配置によって分子間反発を最小にしながら O 端において分子軌道の重なりも発生する  $\text{C}_{2h}$  構造をとっている。一方、OCS の HOMO は S 原子の 3p 軌道により O 原子の 2p 軌道よりも空間的に広がっており、かつ C 原子の 2p 軌道も寄与して、C-S 間にも分布をもつ様な MO となっている。 $\text{O}_2\text{C}_2\text{S}_2^+$  の分子軌道を見ると、OCS の HOMO の広がり起因して、平面構造から歪むことにより、より大きな分子軌道の重なりを生じさせ、電荷共鳴相互作用を増加させている。

$\text{C}_2\text{S}_4^+$ についても、その HOMO には S 原子の 3p 軌道が関与しており、O 原子の 2p 軌道よりも広がった空間分布をしていると考えられ、やはり平面構造を歪ませることによって分子軌道の重なりを大きくし、電荷共鳴相互作用を最大にしているものと解釈できる。加えて、 $\text{CO}_2$  と  $\text{CS}_2$  はその電気四重極モーメントの符号が異なっており<sup>41)</sup>、それに伴い 2 分子間に働く静電的な分子間相互作用が異なることも  $\text{C}_2\text{O}_4^+$  と  $\text{C}_2\text{S}_4^+$  の構造の違いの原因となっている可能性がある。

## 5.2 $(\text{OCS})_n^-$

$(\text{OCS})_n^-$ についても $(\text{CS}_2)_n^-$ と同様に、ダイマーイオンコア $(\text{OCS})_2^-$ に複数の異なる電子状態をもつ異性体の存在が示唆されている。我々は $(\text{OCS})_n^-$  ( $n = 2-6$ )の赤外光解離スペクトル ( $1000-2200 \text{ cm}^{-1}$ ) を観測し、そのイオンコア構造や電子状態についての研究を行った<sup>35)</sup>。その結果、すべてのサイズでモノマーイオンコア構造が存在しており、加えて大きなサイズではダイマーイオンコア構造 ( $\text{C}_{2v}$  構造,  $^2\text{B}_2$  電子状態) が共存していることが示唆された。

## 6. $\text{N}_2\text{O}$

### 6.1 $(\text{N}_2\text{O})_n^+$

最後に $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ について紹介したい。我々は $(\text{N}_2\text{O})_n^+$ の電子状態、イオンコア構造を明らかにすることを目的として、赤外光解離分光 ( $1000-2300 \text{ cm}^{-1}$ ) を行った<sup>32)</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$  の  $\nu_1$  領域 ( $1000-1400 \text{ cm}^{-1}$ ) のスペクトルより、 $(\text{N}_2\text{O})_n^+$  はダイマーイ

オンコア構造をとっていること、またこのダイマーイオンコアはそのバンドを 1 本しか示さないことから、 $\text{N-N-O}$  の  $\text{O}$  端を結合させた平面  $\text{C}_{2h}$  構造をとっていることが明らかとなった<sup>32)</sup>。

一方、この  $(\text{N}_2\text{O})_n^+$  に  $\text{H}_2\text{O}$  を付加させると興味深いことがおこる。我々が観測した  $[(\text{N}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$  の赤外光解離スペクトルを解析すると、このクラスターでは  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の間で電荷共鳴相互作用が起こり、 $(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  がイオンコアとなっていることが明らかとなった<sup>34)</sup>。図 12 に量子化学計算で得られた  $(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  の安定構造 (1A, 1B) と、電荷共鳴相互作用の結果生じた  $(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  の分子軌道の 1 例を示す。その安定化の差より、実験では 1A が存在していると考えられる。この構造では  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{N}_2\text{O}$  のそれぞれの酸素を向かい合わせて **semi-covalent bond** を形成している。 $\text{N}_2\text{O}$  のイオン化エネルギー (12.89 eV) は、 $\text{CO}_2$  (13.78 eV) などと比べて  $\text{H}_2\text{O}$  (12.62 eV) にかなり近く、その結果  $\text{N}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  という異種分子間でも電荷共鳴相互作用が起こっているものと考えられる。

## 7. まとめ

以上、赤外光解離分光法による 3 原子分子クラスターイオンの電子状態、幾何構造、特に分子間の電荷共鳴相互作用に注目して行ってきた我々の研究を中心にして簡単にまとめた。3 原子分子クラスターイオンの研究は長い歴史があり、すべての先行研究についてここで言及することはできなかった。詳細については、以下の参考文献およびその中での引用文献を参照して

頂ければ幸いである。電荷共鳴相互作用は、その構成分子のイオン化エネルギーや電子親和力、分子軌道の形状などに非常に敏感であることがこれまでの研究でわかってきた。上記の  $(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  と  $(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  の例では、 $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  のイオン化エネルギーの差はわずか  $0.89 \text{ eV}$  程度であるにも関わらず、その差のために  $\text{N}_2\text{O}$  だけが  $\text{H}_2\text{O}$  との間に電荷共鳴相互作用を発生させる。 $\text{H}_2\text{O}^+ \cdots \text{CO}_2$  の分子間相互作用は静電的なものが主となり、その結合エネルギーは  $\sim 0.76 \text{ eV}$  と見積もられたが<sup>31)</sup>、 $(\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O})^+$  ではその電子的な相互作用のために  $\sim 1.49 \text{ eV}$  とはるかに大きい値を持つ<sup>34)</sup>。この **semi-covalent bond** の結合エネルギーはいわゆる **covalent bond** よりは弱い（例えば過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸素間の結合  $\text{HO}-\text{OH}$  の結合エネルギーは  $2.20 \text{ eV}$  程度である）、静電的な相互作用よりはるかに大きい。この電荷共鳴相互作用に対するイオン化エネルギー等の敏感さを利用して、化学的な方法によって分子のイオン化ポテンシャルをチューニングすることにより、イオン-分子間の結合の強さを制御することも可能であると考えられる。これにより、例えば  $\text{CO}_2$  や  $\text{NO}_x$  などを固定する技術などにも応用できるのではないかと想像する。前述の通り、ラジカルイオンは自然界における様々な場面で登場する重要な系である。本総説では気相分子クラスターイオンについて紹介したが、我々はこれからもこの分子集団の中でのラジカルイオンに注目し、興味深い系があれば、気相、液相、固相、生体などといった垣根にこだわることなく、様々な形で研究を進めていきたいと考えている。

## 謝辞

本研究は、多くの方々の努力によって行われました。我々が最初に取り組んだ  $\text{CO}_2$  クラスタアニオンの研究は、東京大学大学院総合文化研究科の大学院生であった村岡梓博士（現日本女子大学講師）によって進められました。その後の研究については、広島大学大学院理学研究科化学専攻の大学院生（小林悠亮，松島陵子）が担当しました。また一連の研究において、東京大学大学院総合文化研究科の永田敬教授および広島大学大学院理学研究科の江幡孝之教授には物心両面で手厚いご支援を頂きました。またこの研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（18685001, 21350016, 24655064）、三菱化学研究奨励基金、住友財団基礎科学研究助成、倉田記念日立科学技術財団の支援により行われました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Inokuchi and K. Ohashi: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **52**, 333 (2003).
- 2) B. Badger and B. Brocklehurst: *Nature* **219**, 263 (1968).
- 3) T. Shida and S. Iwata: *J. Chem. Phys.* **56**, 2858 (1972).
- 4) A. Tsuchida, T. Ikawa, M. Yamamoto, A. Ishida, and S. Takamuku: *J. Phys. Chem.* **99**, 14793 (1995).
- 5) S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima: *J. Org. Chem.* **78**, 1887 (2013).
- 6) Y. Inokuchi, Y. Naitoh, K. Ohashi, K. Saitow, K. Yoshihara, and N. Nishi: *Chem. Phys. Lett.* **269**, 298 (1997).
- 7) K. Hiraoka, S. Fujimaki, K. Aruga, and S. Yamabe: *J. Chem. Phys.* **95**, 8413 (1991).
- 8) M. Meot-Ner, P. Hamlet, E. P. Hunter, and F. H. Field: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5466 (1978).
- 9) I. K. Attah, S. P. Platt, M. Meot-Ner, M. S. El-Shall, R. Peverati, and M. Head-Gordon: *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1111 (2015).
- 10) K. Ohashi and N. Nishi: *J. Phys. Chem.* **96**, 2931 (1992).

- 11) Y. Inokuchi and N. Nishi: *J. Chem. Phys.* **114**, 7059 (2001).
- 12) H. Ishikawa, J. Hashimoto, and N. Mikami: *J. Phys. Chem. A* **101**, 9257 (1997).
- 13) E. Miyoshi, T. Ichikawa, T. Sumi, Y. Sakai, and N. Shida: *Chem. Phys. Lett.* **275**, 404 (1997).
- 14) E. Miyoshi, N. Yamamoto, M. Sekiya, and K. Tanaka: *Mol. Phys.* **101**, 227 (2003).
- 15) M. Rapacioli, F. Spiegelman, A. Scemama, and A. Mirtschink: *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 44 (2011).
- 16) B. Bouvier, V. Brenner, P. Millie, and J. M. Soudan: *J. Phys. Chem. A* **106**, 10326 (2002).
- 17) H. Tachikawa: *RSC Advances* **2**, 6897 (2012).
- 18) H. Tachikawa: *Theor. Chem. Acc.* **132**, (2013).
- 19) I. A. Shkrob, M. C. Sauer, C. D. Jonah, and K. Takahashi: *J. Phys. Chem. A* **106**, 11855 (2002).
- 20) I. A. Shkrob: *J. Phys. Chem. A* **106**, 11871 (2002).
- 21) M. A. Johnson, M. L. Alexander, and W. C. Lineberger: *Chem. Phys. Lett.* **112**, 285 (1984).
- 22) M. L. Alexander, M. A. Johnson, and W. C. Lineberger: *J. Chem. Phys.* **82**, 5288 (1985).
- 23) M. J. Deluca, B. Niu, and M. A. Johnson: *J. Chem. Phys.* **88**, 5857 (1988).

- 24) T. Tsukuda, M. A. Johnson, and T. Nagata: *Chem. Phys. Lett.* **268**, 429 (1997).
- 25) K. Hiraoka, S. Fujimaki, K. Aruga, and S. Yamabe: *J. Phys. Chem.* **98**, 1802 (1994).
- 26) K. Hiraoka, K. Fujita, M. Ishida, K. Hiizumi, F. Nakagawa, A. Wada, S. Yamabe, and N. Tsuchida: *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **16**, 1760 (2005).
- 27) A. Muraoka, Y. Inokuchi, N. Nishi, and T. Nagata: *J. Chem. Phys.* **122**, 094303 (2005).
- 28) Y. Inokuchi, A. Muraoka, T. Nagata, and T. Ebata: *J. Chem. Phys.* **129**, 044308 (2008).
- 29) Y. Kobayashi, Y. Inokuchi, and T. Ebata: *J. Chem. Phys.* **128**, 164319 (2008).
- 30) A. Muraoka, Y. Inokuchi, and T. Nagata: *J. Phys. Chem. A* **112**, 4906 (2008).
- 31) Y. Inokuchi, Y. Kobayashi, A. Muraoka, T. Nagata, and T. Ebata: *J. Chem. Phys.* **130**, 154304 (2009).
- 32) Y. Inokuchi, R. Matsushima, Y. Kobayashi, and T. Ebata: *J. Chem. Phys.* **131**, 044325 (2009).
- 33) A. Muraoka, Y. Inokuchi, N. I. Hammer, J. W. Shin, M. A. Johnson, and T. Nagata: *J. Phys. Chem. A* **113**, 8942 (2009).
- 34) R. Matsushima, T. Ebata, and Y. Inokuchi: *J.*



- Phys. Chem. A **114**, 11037 (2010).
- 35) Y. Inokuchi and T. Ebata: J. Chem. Phys. **142**, 214306 (2015).
- 36) J. W. Shin, N. I. Hammer, M. A. Johnson, H. Schneider, A. Glöß, and J. M. Weber: J. Phys. Chem. A **109**, 3146 (2005).
- 37) T. Maeyama, T. Oikawa, T. Tsumura, and N. Mikami: J. Chem. Phys. **108**, 1368 (1998).
- 38) R. Mabbs, E. Surber, and A. Sanov: Chem. Phys. Lett. **381**, 479 (2003).
- 39) T. Tsukuda, T. Hirose, and T. Nagata: Chem. Phys. Lett. **279**, 179 (1997).
- 40) D. J. Goebbert, T. Wende, L. Jiang, G. Meijer, A. Sanov, and K. R. Asmis: J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2465 (2010).
- 41) P. Bündgen, F. Grein, and A. J. Thakkar: J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **334**, 7 (1995).

## 著者プロフィール

井口佳哉

広島大学大学院理学研究科化学専攻，准教授，博士（理学）

〔略歴〕 1993年東北大学理学部化学科卒業，1998年九州大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了，同年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手，2004年東京大学大学院総合文化研究科助手，2006年広島大学大学院理学研究科化学専攻助教授，2007年より現職．2010年，2012年～2014年ローザンヌ連邦工科大学客員研究員．

〔専門〕 クラスタ科学，分子分光学

y-inokuchi@hiroshima-u.ac.jp



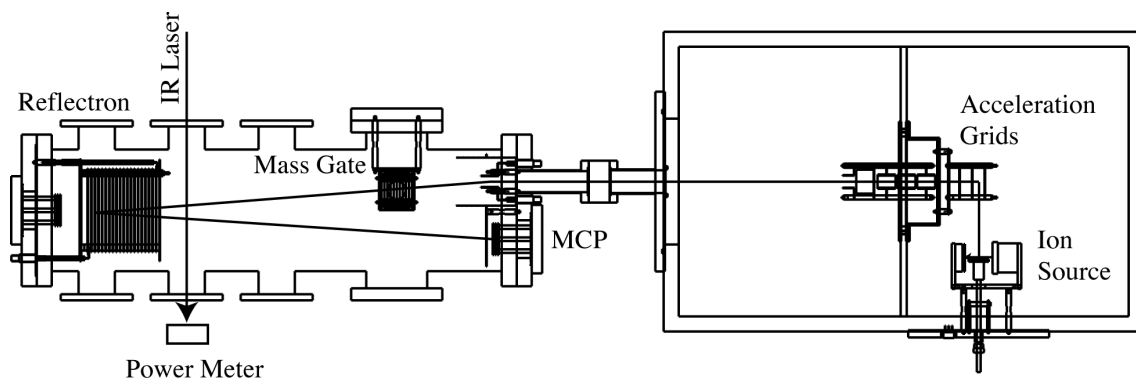


図 1 赤外光解離分光のための飛行時間型質量分析装置.

(文献 4 より転載 ; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2008).

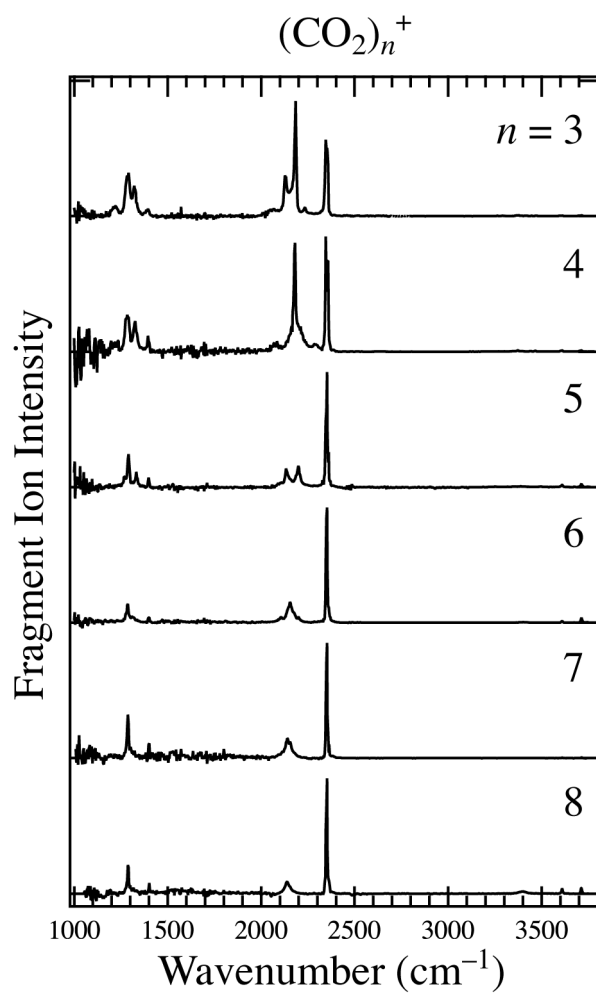


図 2  $(\text{CO}_2)_n^+$  ( $n = 3-8$ )の赤外光解離スペクトル. (文献 3  
より転載 ; Reproduced by permission of American Institute  
of Physics 2008).

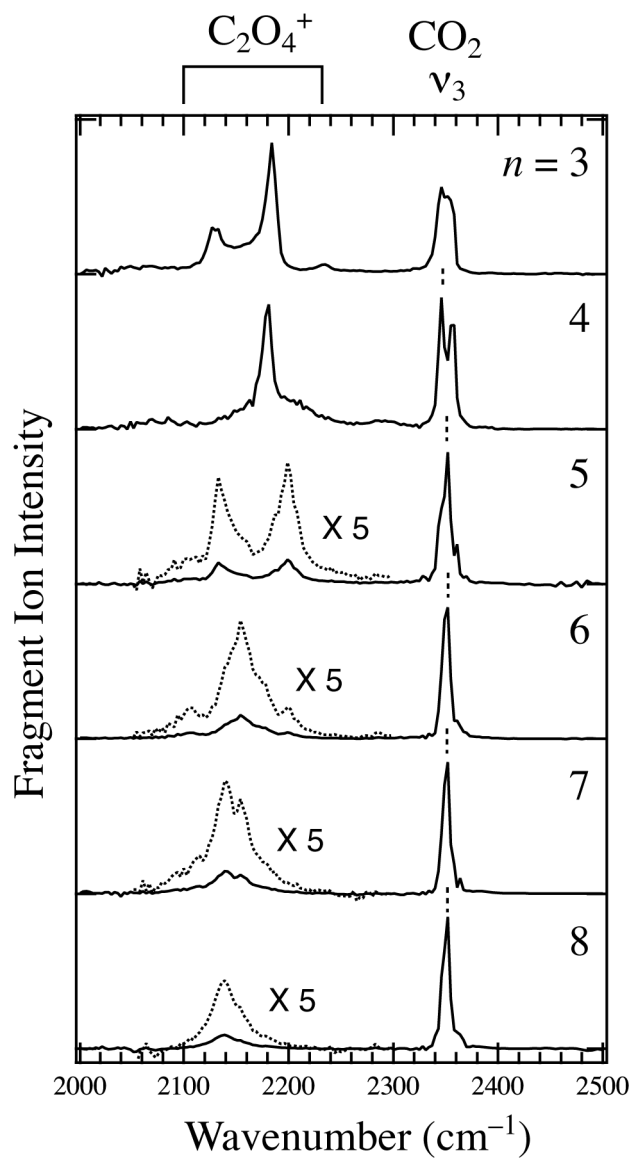
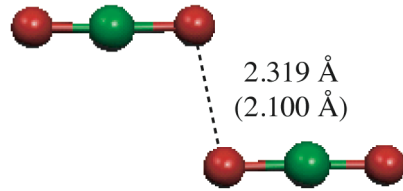
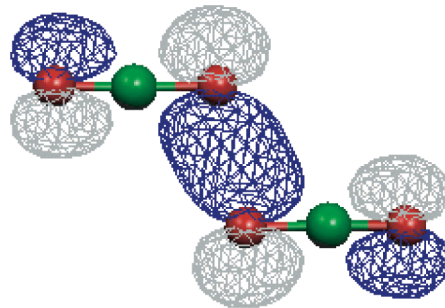


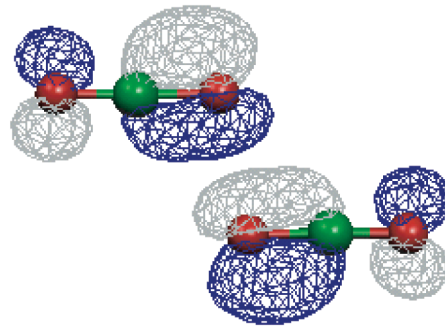
図 3  $(\text{CO}_2)_n^+$  ( $n = 3-8$ ) の赤外光解離スペクトル  
 (2000–2500  $\text{cm}^{-1}$  を拡大したもの). (文献 3 より転載 ;  
 Reproduced by permission of American Institute of  
 Physics 2008).



(a)  $2A (C_{2h})$



(b)  $21\beta$  MO



(c)  $22\beta$  MO

図 4  $C_2O_4^+$  の安定構造とその分子軌道の例. (文献 3 より  
転載 ; Reproduced by permission of American Institute of  
Physics 2008).

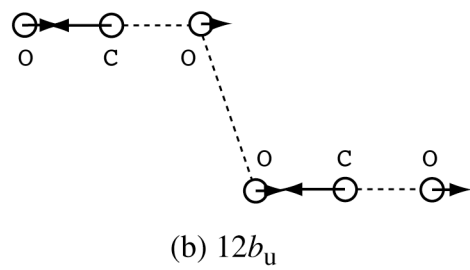
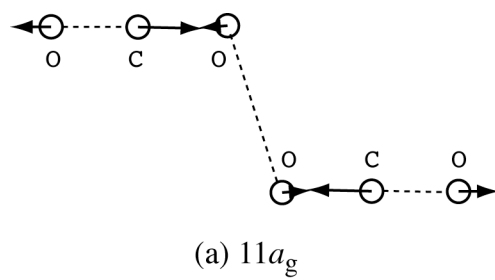


図 5  $C_2O_4^+$  の基準振動 (CO 反対称伸縮振動). (文献 3 より転載 ; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2008).

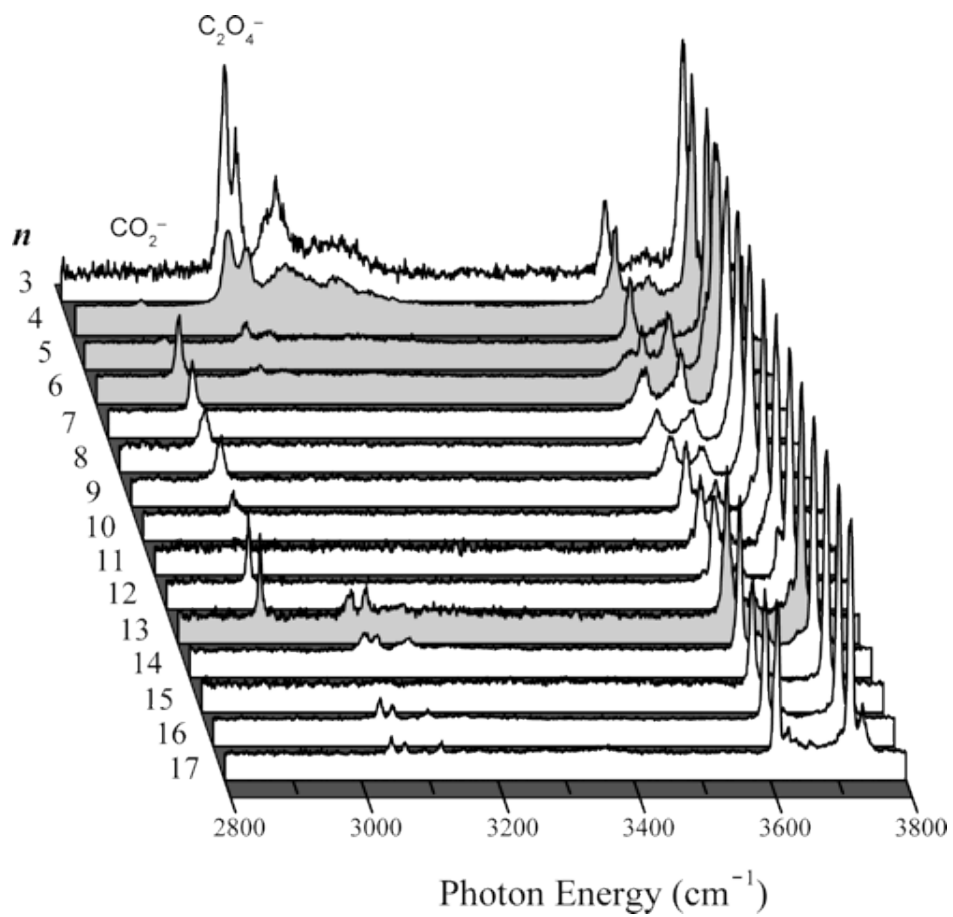


図 6  $(\text{CO}_2)_n^-$  ( $n = 3-17$ )の赤外光解離スペクトル. (文献 13 より転載 ; Reproduced by permission of American Chemical Society 2005).



Motifs	Vibrational Modes		<i>n-m</i>
			2-1 3-1
			2-2
			2-1 3-1 4-1
			1-2 2-2
			3-2

図 7  $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$  ( $m = 1, 2$ ) 中の  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンコアへの溶媒和パターンとその振動モード。(文献 2 より転載 ; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2005).

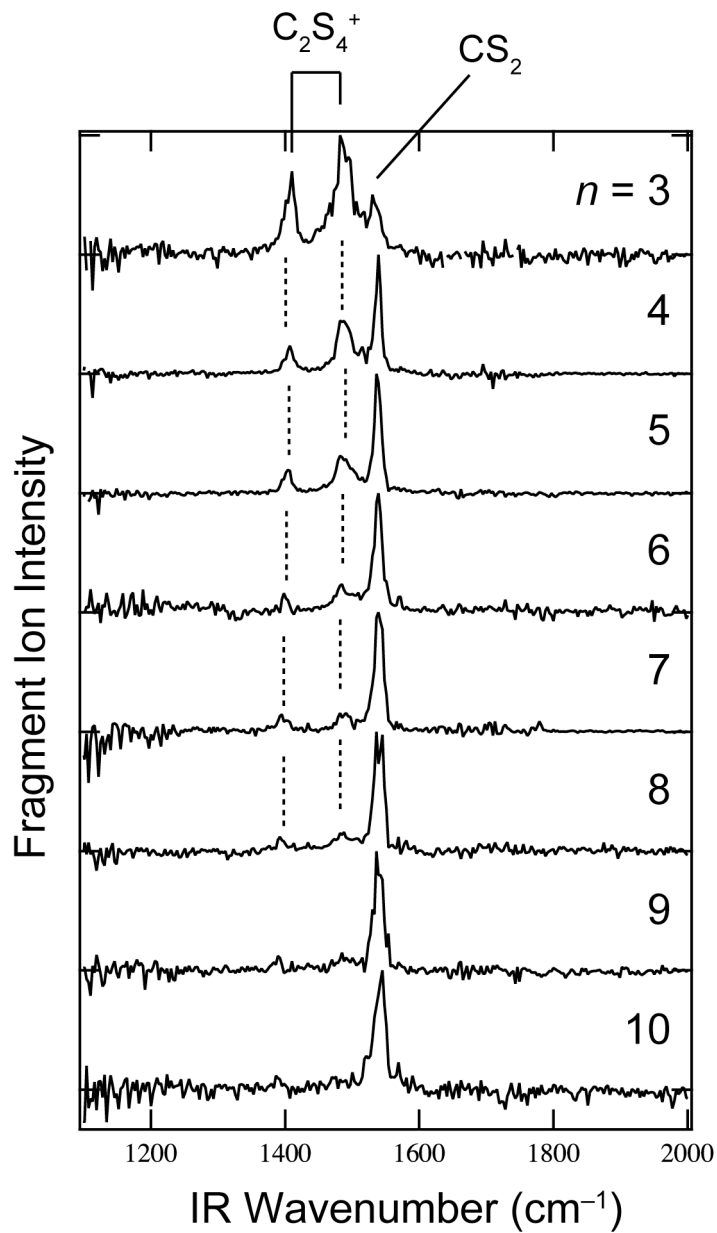


図 8  $(\text{CS}_2)_n^+$  ( $n = 3-10$ )の赤外光解離スペクトル. (文献 4  
より転載 ; Reproduced by permission of American Institute  
of Physics 2008).

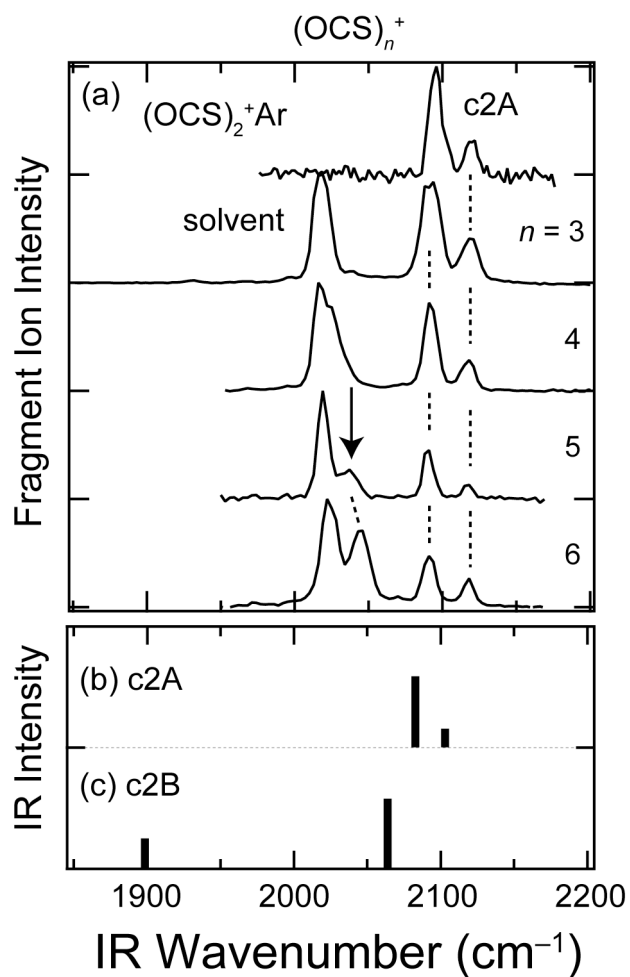


図 9  $(\text{OCS})_2^+\text{Ar}$  および  $(\text{OCS})_n^+$  ( $n = 3-6$ ) の赤外光解離スペクトル. (文献 10 より転載 ; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2015).

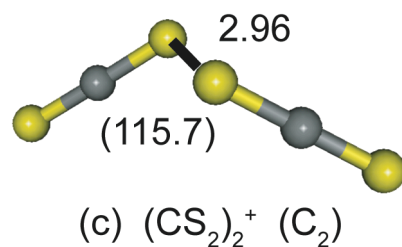
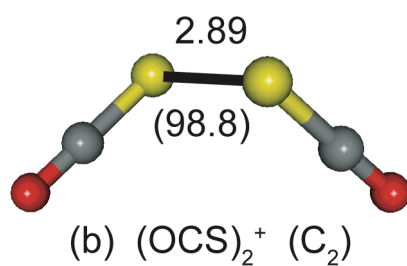
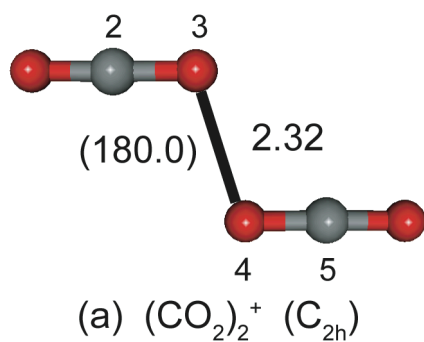


図 10  $(\text{CO}_2)_2^+$ ,  $(\text{OCS})_2^+$  および  $(\text{CS}_2)_2^+$  の構造. 図中の数値は O-O 間あるいは S-S 間の原子間距離 (Å) を表す. 括弧内の数値は, 原子 2-3-4-5 ( $(\text{CO}_2)_2^+$  のラベルを参照のこと) の二面角を表す. (文献 10 より転載; Reproduced by permission of American Institute of Physics 2015).

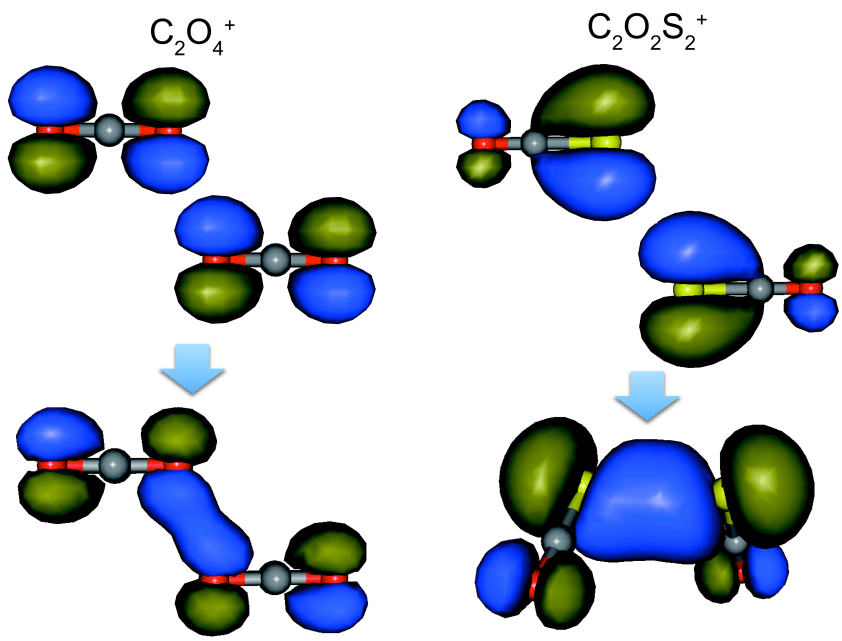
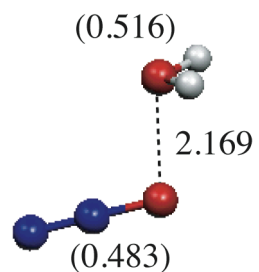
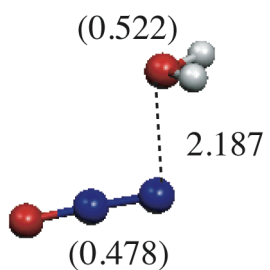


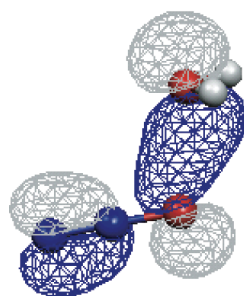
図 11  $C_2O_4^+$  および  $O_2C_2S_2^+$  の分子軌道.



(a) 1A ( $\Delta E = 0 \text{ cm}^{-1}$ )



(b) 1B ( $\Delta E = 760 \text{ cm}^{-1}$ )



(c) 1A

図 12  $(\text{N}_2\text{O})_2^+$  の安定構造と，その分子軌道の例．（文献 9  
より転載； Reproduced by permission of American  
Chemical Society 2010）．