

## 芳香族クラスターイオンの光解離分光 -ダイマーイオンにおける共鳴相互作用-

(九大理) ○大橋 和彦・井口 佳哉・松本 政樹・足立 圭・西 信之

【はじめに】 クラスターは、分光学的測定を通して分子間相互作用を直接的に観測できる格好の材料である。クラスターイオンについては、凝縮相における吸収スペクトルの測定が従来から行われてきたが、対象としている化学種やそのサイズが明確でない場合があった。また、溶媒の影響も避けられないために、孤立気相状態において分光測定を行うのが理想的である。現在のところ、クラスターイオンの励起スペクトルを測定する最も一般的な手法は、サイズ選別したクラスターイオンを光励起し、解離を利用して光吸収を検出する光解離分光法である(講演要旨 B2005 参照)。我々は、この手法を用いて、芳香族分子のクラスターイオンの可視-近赤外領域における電子スペクトルを測定し、クラスターイオンの電子構造・幾何構造等について議論してきた。

【実験】 超音速分子線中の中性クラスターにイオン化レーザー(210 nm)を照射し、2光子イオン化により親イオンを生成した。第1の質量分析装置により選別した特定のイオンを、波長可変の解離レーザー(350-1400 nm)で選択的に励起した。光解離の結果生じた娘イオンを、第2の質量分析装置により検出した。解離レーザーの波長を掃引することにより光解離スペクトルを得た。光励起された親イオンが解離する確率は、波長によらずにほぼ100%であることを確認したので、光解離スペクトルは吸収スペクトルに等しいと見なせる。

【結果と考察】 図1は、 $C_6H_6^+$ の収量を検出して得た $(C_6H_6)_2^+$ の光解離スペクトルである。430 nm および 580 nm の吸収帯は、モノマーイオンの $\pi \leftarrow \pi$ および $\pi \leftarrow \sigma$ 遷移に対応する Local Excitation (LE) band であり、ダイマー内のモノマーイオンユニットが局所的に励起される。920 nm の吸収帯は、2つのベンゼン分子間の電荷共鳴相互作用に起因する Charge Resonance (CR) band であり、クラスターイオンに特有な電子遷移である。トルエン、ナフタレン等のダイマーイオンについても、近赤外領域に CR band を観測した。強い CR band の存在は、ダイマーを構成する2つの分子が等価であることを示している。また、これらのダイマーイオンは、 $\pi$ 軌道どうしの重なりが大きくなるように、2つの芳香環が互いに平行となるような構造をもつと推定されている。それでは、2つの分子が非等価なダイマーについても、分子間の共鳴相互作用はみられるのであろうか。中性の $(C_6H_5OH)_2$ はO-H...O水素結合を有する非等価ダイマーであり、イオン化にともない水素結合はより強くなることが報告されている。これらのことから、 $(C_6H_5OH)_2^+$ も非等価なダイマーイオンであると考えられる。図2に $(C_6H_5OH)_2^+$ の光解離スペクトルを示す。縦軸は $(C_6H_6)_2^+$ の吸収極大(920 nm)に対する相対断面積である。850 nm 付近の吸収帯の強度は $(C_6H_6)_2^+$ の CR band のわずか4%であり、500-1400 nm の領域に CR band と帰属できるような強い吸収帯は観測されない。このように電荷共鳴相互作用がみられない原因として、まず、プロトン供与側とプロトン受容側のフェノール分子のイオン化ポテンシャルに差( $\Delta IP = 0.08$  eV)があることがあげられる。しかし、 $\Delta IP = 0.415$  eV であるベンゼン-トルエンダイマーイオンについて CR band が観測されているので、IP に差があることが主な原因であるとは考えにくい。そこで、 $(C_6H_5OH)_2^+$ ではO-H...O水素結合のため2つの芳香環が互いに平行となれず、 $\pi$ 軌道の重なりが不十分であると考えれば、強い CR band が観測されないことを説明できる。一方、ダイマー内のモノマーイオンユニットに起因する LE band の強度は、2つの芳香環の相対配向には影響されないと考えられる。実際に、390 nm に $(C_6H_6)_2^+$ の LE( $\pi\pi$ ) band と同程度の強度をもつ LE band が観測されている。以上のことから、2つの分子間で $\pi$ 軌道が十分に重なりあうような平行な構造をもつダイマーイオンについてのみ、強い共鳴相互作用が観測されると考えられる。

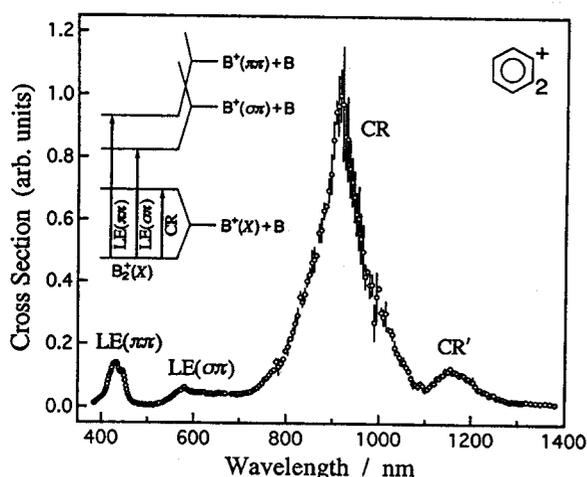


図1.  $(C_6H_6)_2^+$ の光解離スペクトルと各遷移を表すエネルギーダイアグラム。B =  $C_6H_6$ 。

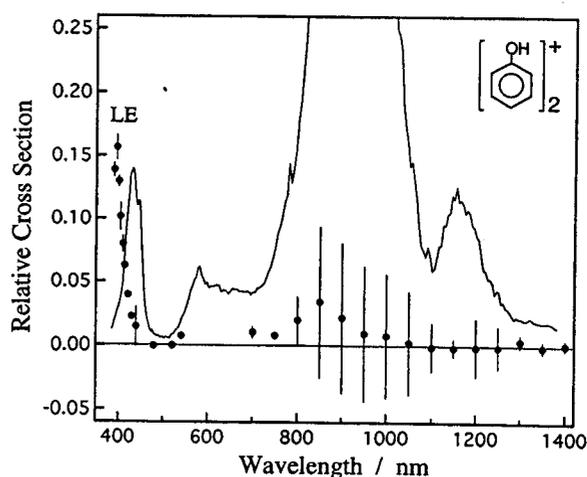


図2.  $(C_6H_5OH)_2^+$ の光解離スペクトル。実線は $(C_6H_6)_2^+$ の参照スペクトル。