

2 P-14

ナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトル

(九大理) ○井口 佳哉・大橋 和彦・松本 政樹・西 信之

【序】ナフタレンは凝縮相においてダイマーカチオンの生成、構造に関する研究が精力的に行われてきた分子の一つである。また、2つのナフタレン分子を炭素鎖で結合しその相対配向を規定した分子内ダイマーカチオンの過渡吸収スペクトルが溶液中で観測されており、そのスペクトルパターンと相対配向の間に一定の相関が見いだされている。本研究では、孤立気相状態におけるナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトル(455-1400 nm)を観測した。この結果と分子内ダイマーカチオンの結果を比較することにより気相でのナフタレンジイマーカチオンの構造を議論する。

【実験】ナフタレン蒸気をArガスと共にパルスノズルを通して真空中に導入した。Nd:YAGレーザー(1064 nm、45 mJ/pulse)をノズル口付近に置いたステンレス製円盤に集光してプラズマを誘起し、その中で中性クラスターをイオン化した。第一の四重極質量分析計によりナフタレンジイマーカチオンを選別し、これをイオンベンダーにより90°方向転換後、オクタポールイオントラップで捕捉した。オクタポールと同軸状にレーザー光を導入してトラップしたイオンに照射し、光吸収に伴い解離生成するモノマーカチオンを第二の四重極質量分析計により検出した。モノマーカチオンの収量を励起光の波長に対してプロットすることによりナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】図に得られた光解離スペクトルを示す。1180 nmに極大を持つ吸収帯をダイマーカチオン特有のCharge resonance (CR) band、580 nmを $D_2 \leftarrow D_0$ Local excitation (LE) bandと帰属した。分子内ダイマーカチオンの過渡吸収スペクトルに出現するLE bandの遷移エネルギーを、対応する異性体の配向と共に図中に示してある。光解離スペクトルには部分的に重なった異性体に対応する580 nmにのみLE bandが現れている。これよりナフタレンジイマーカチオンもこれに類似した構造であると推定した。ナフタレンジイマーカチオンの安定構造を決定する要因として、2個のナフタレン分子が重なった際の立体反発による不安定化と、電荷共鳴相互作用による安定化の2つが考えられるが、気相ではこの部分重なり構造において両者の寄与の均衡がとれていると思われる。分子内ダイマーカチオンでも、部分重なり異性体が完全重なりよりも安定であることが分子軌道計算によって示されており、このことから気相での分子間ダイマーカチオンは部分重なり構造を取っていると言えるであろう。

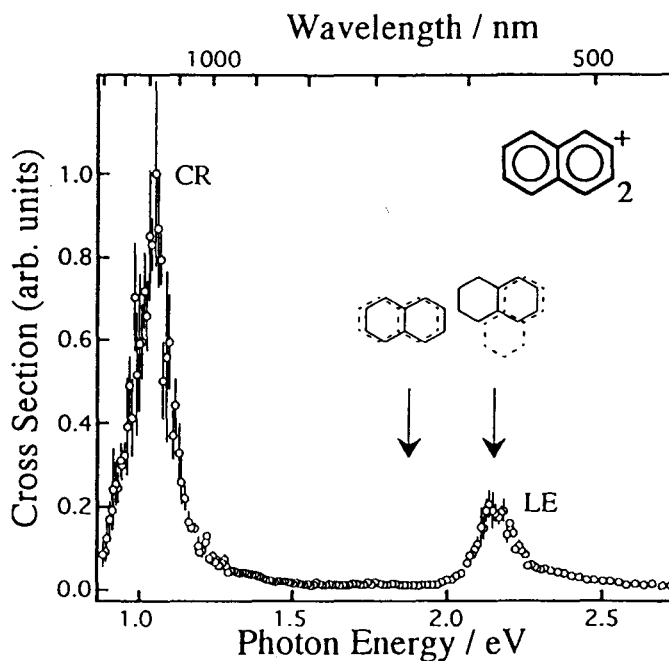


図 ナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトル

いのくちよしや・おおはしかずひこ・まつもとまさき・にしのおゆき