

光解離分光法によるベンゼン 3 量体カチオンの振動スペクトルの観測  
— 電荷ホッピングの振動スペクトルへの寄与 —

Vibrational Predissociation Spectroscopy of Benzene Trimer Ion

(分子研、九大理) ○井口佳哉・大橋和彦・西信之

Y. Inokuchi, K. Ohashi, and N. Nishi

【序】我々はこれまでベンゼンクラスターカチオンについて光解離分光法を適用し、その電子状態、光解離ダイナミクスを明らかにしてきた。ベンゼンクラスターカチオンはその電子スペクトルからダイマーカチオンコア構造を形成していることがわかっている。また、光解離により生成する中性ベンゼンは非常に振動励起されており、これは励起状態でのコアスイッチング（電荷ホッピング）による影響と考えられている。しかし、このコアスイッチングを分光学的に証明した実験結果はない。今回我々はベンゼン 3 量体カチオンの振動スペクトルを観測し、振動励起状態におけるコアスイッチングの寄与によりそのスペクトルを合理的に説明できることがわかったので報告する。

【実験】真空中で電子衝撃法によりイオン化後、四重極質量分析計により選別されたベンゼン 3 量体カチオンに Nd:YAG レーザ励起の光パラメトリック発振光 ( $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ) を照射し振動励起した。振動前期解離により生成したベンゼン 2 量体カチオンを第二の四重極質量分析計により選別、検出した。赤外光の波数に対し解離生成物の収量をプロットすることでベンゼン 3 量体カチオンの光解離スペクトルを得た。今回、 $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  に加え、 $(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{C}_6\text{D}_6)^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{D}_6)_2^+$ 、 $(\text{C}_6\text{D}_6)_3^+$  についても測定を行った。

【結果と考察】図 1 に  $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  のスペクトルを示す。  $2980\text{ cm}^{-1}$  に強い吸収極大、  $3047\text{ cm}^{-1}$  にその 10% の強度の吸収極大を観測した。このうち  $3047\text{ cm}^{-1}$  の吸収はダイマーカチオンコアを構成していない、第 3 のベンゼンの C-H 伸縮振動と帰属した。また、  $2980\text{ cm}^{-1}$  の吸収はダイマーイオンコアを構成しているベンゼンの C-H 伸縮振動と帰属した。図 2 には  $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{D}_6)_2^+$  のスペクトルを示した。図中の化学式は検出した解離生成イオンを示している。この領域には重置換ベンゼン由来の吸収はない。3 量体カチオンの構造は 3 重平行構造で、このエネルギー領域での振動前期解離の際、両端の 2 個のベンゼンがダイマーカチオンを形成することはないと仮定する。図 2 の領域の吸収はダイマーカチオンコアを形成する  $\text{C}_6\text{H}_6$  の C-H 伸縮振動によるものなので、  $(\text{C}_6\text{D}_6)_2^+$  モニタで信号が観測されたことは、振動励起状態において

$(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{D}_6)^+$  から  $(\text{C}_6\text{D}_6)_2^+$  へのコアスイッチング

(電荷ホッピング) が起こっていると考えなければ説明できない。図 2 中で実験結果を再現したローレンツ関数の形状より、振動前期解離におけるダイナミクスの情報が得られると考えられるが詳細は講演で述べる。

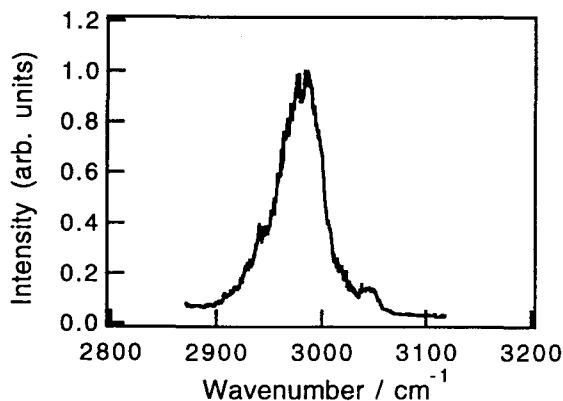


図 1  $(\text{C}_6\text{H}_6)_3^+$  の光解離スペクトル

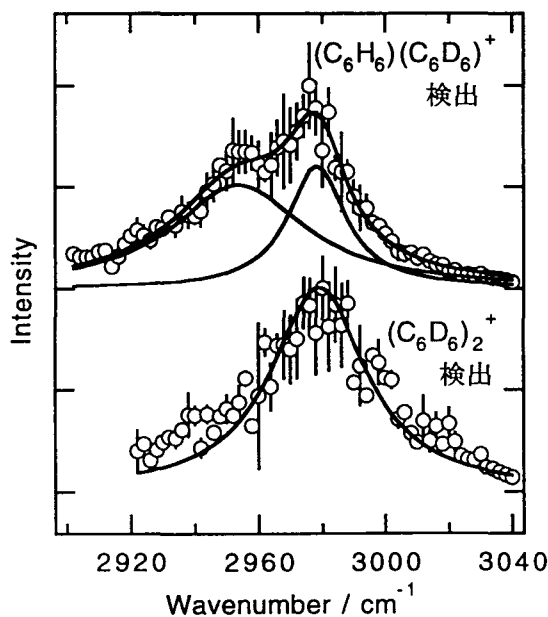


図 2  $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{D}_6)_2^+$  の光解離スペクトル