

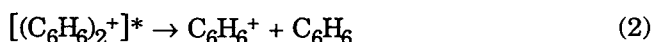
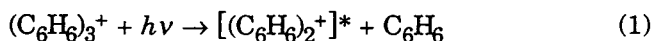
ベンゼン 3 量体イオンの光解離ダイナミクス Photodissociation Dynamics of Benzene Trimer Ion

(分子研) ○大橋 和彦・西 信之
K. Ohashi and N. Nishi

【序】我々は、これまでに、 $(C_6H_6)_3^+$ の 350–1400 nm における光解離スペクトルを測定し、このイオンが、ダイマーイオン核に中性の C_6H_6 分子が付加した電子構造をもつことを明らかにした。今回は、 $(C_6H_6)_3^+$ のダイマーイオン核部分を光励起し、解離により生成する 2 種類のイオンの相対量と並進エネルギーを、励起エネルギーの関数として測定した。これらの結果を、RRKM 理論にもとづくモデル計算の結果と比較することにより、 $(C_6H_6)_3^+$ の光解離の機構について考察した。

【実験】分子線中の中性クラスターを光イオン化し、親イオンを生成した。サイズ選別した親イオンを、355 nm 励起の光パラメトリック発振器からのアイドラー光 (750–1400 nm) を用いて光励起した。

【結果と考察】図 1 に、ダイマーイオン核の電荷共鳴吸収帯にあたる 750 から 1250 nm において $(C_6H_6)_3^+$ を光励起した場合の、光解離生成物の質量スペクトルを示す。750 nm では主に $C_6H_6^+$ が、1250 nm では主に $(C_6H_6)_2^+$ が生成している。図 2 は $C_6H_6^+$ の生成率を励起光のエネルギーに対してプロットしたものであり、黒丸が質量スペクトルから得た実測値を示す。エネルギーの増加にともなって、 $C_6H_6^+$ の生成率がスムーズに増加している。図 1 の 36 μ s 付近にみられる弱い信号 (矢印) は、質量分析計の加速領域で C_6H_6 を 1 分子放出して生じた $(C_6H_6)_2^+$ が、ドリフト領域を飛行している間に C_6H_6 をもう 1 分子放出して生成した $C_6H_6^+$ によるものである。すなわち、 $C_6H_6^+$ は、過渡的な $[(C_6H_6)_2^+]^*$ を経由して、次式のような 2 段階の過程により生成している。



過程 (1) において放出される並進エネルギーは $(0.11h\nu - 0.05)$ eV であった。解離エネルギーは 0.27 eV であるから、余剰エネルギーの 90 % 以上が生成物の内部エネルギーに分配される。生成した $[(C_6H_6)_2^+]^*$ がさらに分解する過程 (2) は、統計的に進行すると考えられ、その分解速度は RRKM 理論 (あるいは QET, 準平衡理論) により計算することができる。したがって、 $[(C_6H_6)_2^+]^*$ がもつ内部エネルギーがわかれば、最終的に生成する $(C_6H_6)_2^+$ と $C_6H_6^+$ の割合を予測することができる。図 2 の曲線 a は、過程 (1) において内部エネルギーがすべて $[(C_6H_6)_2^+]^*$ に分配される場合、曲線 b は、 $[(C_6H_6)_2^+]^*$ と C_6H_6 の両方に統計的に分配される場合の計算結果であり、曲線 b が実測値をよく再現している。すなわち、ダイマーイオン核に付加している中性の C_6H_6 は、光吸収過程においては単なる溶媒としてふるまうが、エネルギー散逸過程には関与し、イオン核が吸収したエネルギーが $(C_6H_6)_3^+$ を構成する全ての分子に分配されてから解離が起こる。

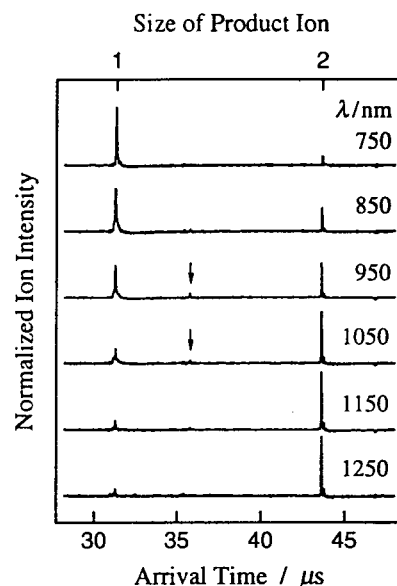


図 1. $(C_6H_6)_3^+$ の光解離生成物の飛行時間質量スペクトル

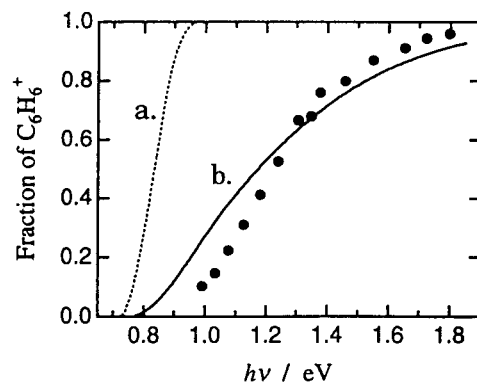


図 2. $C_6H_6^+$ の生成率のエネルギー依存性