

ベンゼンクラスターイオンの赤外光誘起蒸発過程

(九大院理・分子研) ○大橋 和彦・井口 佳哉・日野 和之・
 西 信之・関谷 博

Infrared photoinduced evaporation of benzene cluster ions

Kyushu Univ. and IMS ○K. Ohashi, Y. Inokuchi, K. Hino,
 N. Nishi, and H. Sekiya

【序】クラスターイオン中の分子の分子内振動を励起すると、エネルギーが分子間振動へ再分配された後に、中性分子の蒸発が起こる。本研究では、この蒸発過程の速度を決定し、単分子反応理論による予測と比較することにより、蒸発過程の機構を明らかにする。

【実験】中性のベンゼンクラスターを、飛行時間型質量分析計の加速領域においてイオン化した。クラスターイオンのサイズを選別した後、光パラメトリック発振器からの赤外光を照射した。加速領域を飛行中に蒸発が起こった場合、生成物イオンの到着時間スペクトルの線形が非対称に歪む。この線形を解析することにより、蒸発過程の速度を決定した。

【結果と考察】 $(C_6H_6)_2^+$ および $(C_6H_6)_3^+$ について、2900, 3065, 3396, 5000, 6496 cm^{-1} の各励起エネルギーで実験を行った。図1に $(C_6H_6)_2^+$ を 3065 cm^{-1} において励起した場合の、生成物イオンの到着時間スペクトルを示す。今回の実験条件下では、クラスターイオンの持つ内部エネルギーの大きさに分布があるために、集団中の全てのイオンが同じ速度で蒸発を起こすわけではない。しかし、実測のスペクトル線形(黒丸)は速度定数 $7.0 \times 10^7 s^{-1}$ を仮定した計算結果(実線)によりうまく再現されている。このようにして決定した値を平均速度とする。図2に $(C_6H_6)_2^+$ の蒸発速度の励起エネルギー依存性を示す。黒丸は実験から得られた平均速度である。破線は、エネルギーの再分配に関わる振動モードを、分子間振動のみに制限した restricted RRKM モデル、実線は、分子間振動と分子内振動の両方を取り入れた standard RRKM モデルを仮定した、単分子反応理論による計算結果である。前者は、実測の値よりも2桁以上大きくなっている。単分子反応理論の枠組み内で、実測の蒸発速度を説明するためには、エネルギーの再分配に関わるモードとして、分子間振動だけではなく、分子内振動の一部も考慮しなければならない。

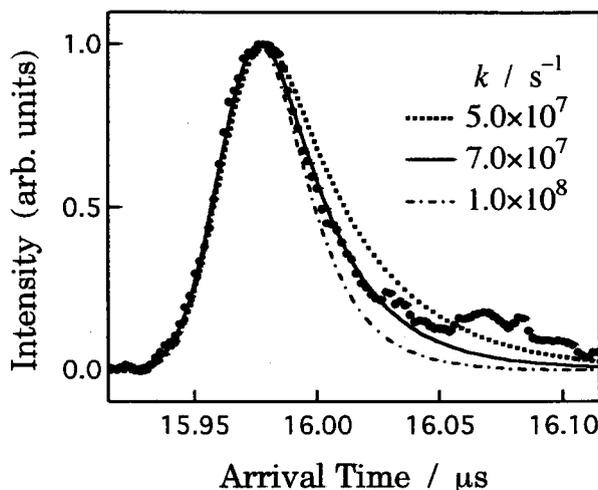


図1. $(C_6H_6)_2^+$ の蒸発生成物イオンの到着時間スペクトル

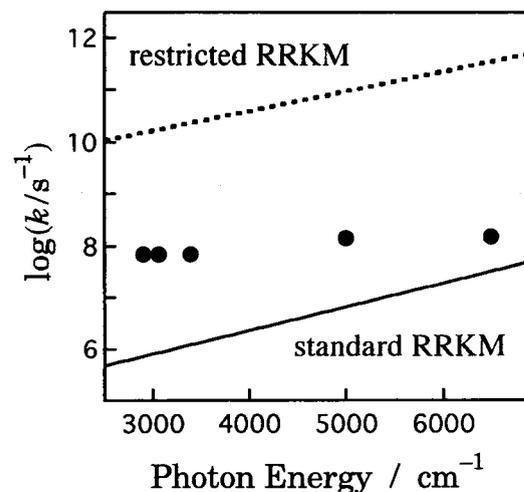


図2. $(C_6H_6)_2^+$ の蒸発速度