

## フェノールクラスターイオンの光解離分光 —非等価ダイマーにおける共鳴相互作用—

(九大理) ○大橋 和彦・井口 佳哉・足立 圭・西 信之

【はじめに】ベンゼン、トルエン等のダイマーイオンは、ダイマーを構成する2つの分子が等価であるために、分子間の電荷共鳴相互作用に基づく強い吸収帯 (CR バンド) が近赤外領域に観測される。それでは、2つの分子が非等価なダイマーについても、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  $O-H\cdots O$  水素結合を有する非等価ダイマーであり、2つの芳香環の間に相互作用がある非平面構造が提案されている。また、イオン化により  $O-H\cdots O$  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、 $(C_6H_5OH)_2^+$  も非平面構造をもつ非等価なダイマーであると考えられる。

【実験】分子線中のフェノールクラスターを第一のレーザー ( $\lambda_1 = 210$  nm) で共鳴2光子イオン化して親イオンを生成した。飛行時間法により  $(C_6H_5OH)_2^+$  を質量選別した後、第二のレーザー ( $\lambda_2 = 400-1400$  nm) により光励起し、光解離スペクトルを測定した。

【結果と考察】図に  $(C_6H_5OH)_2^+$  の光解離スペクトルを示す。縦軸は  $(C_6H_5OH)_2^+$  の吸収極大 (920 nm) に対する相対断面積である。850 nm 付近のバンドの強度は  $(C_6H_6)_2^+$  の CR バンドのわずか4%であり、500-1400 nm の領域に CR バンドと帰属できるような強い吸収帯は観測されていない。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 (IP) 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 のベンゼン-トルエンダイマーイオンについて CR バンドが観測されているので、IP に差があることが原因であるとは考えにくい。CR バンドを示すダイマーイオンでは、 $\pi$  軌道どうしの重なりが大きくなるように2つの芳香環が平行になっていると推定されている。しかし、

$(C_6H_5OH)_2^+$  は  $O-H\cdots O$  水素結合のためそのような平行な構造がとれず、 $\pi$  軌道の重なりが不十分であると考えれば、強い CR バンド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 バンドの強度は、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 ( $\pi\pi$ ) バンドと同程度の強度をもつ LE バンドが観測されている。

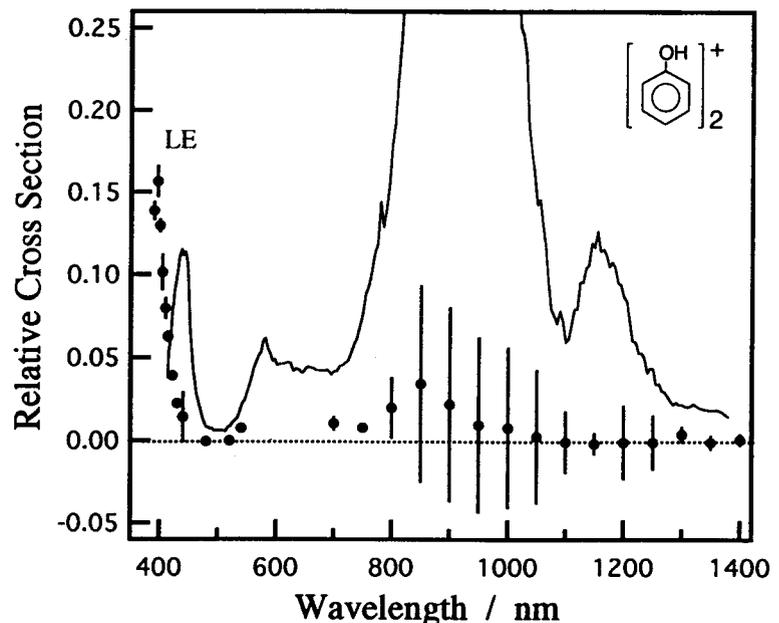


図  $(C_6H_5OH)_2^+$  の光解離スペクトル