

ベンゾニトリルおよびベンゼン-ベンゾニトリル ダイマーイオンの光解離分光

(分子研・九大理) ○西口正治・大橋和彦・井口佳哉・高野直人・関谷 博・
西 信之

【はじめに】

(C_6H_5OH) $_2^+$ の光解離スペクトルでは、local excitation (LE) バンドに比べ charge resonance (CR) バンドの強度が極端に小さい。これは、(C_6H_5OH) $_2^+$ がV字型の構造をしているために、 π 軌道同士の重なりが十分でなく、分子間の共鳴相互作用が弱いためであると考えられている。今回は、(C_6H_5CN) $_2^+$ について実験を行った。中性の(C_6H_5CN) $_2$ は、それぞれのシアノ基が相手分子の芳香環の水素原子と結合した平面構造をとっている。イオン化にともなう構造変化が大きくなければ、 π 軌道同士の重なりがほとんどないため、分子間の共鳴相互作用は小さいであろう。しかし、(C_6H_5CN) $_2^+$ では二つの構成分子が等価であり、非等価ダイマーである(C_6H_5OH) $_2^+$ とは事情が異なる可能性がある。また、 C_6H_5CN 分子ではシアノ基部分にも π 軌道が広がっているため、この π 軌道が及ぼす影響についても興味もたれる。

【実験】

飛行時間型質量分析器を備えた光解離分光装置、あるいは、四重極マスフィルター/オクタポールイオントラップ/四重極マスフィルターからなる分光装置を使用した。近赤外領域の光解離スペクトルは、(C_6H_6) $_2^+$ に対する相対値として測定した。(C_6H_6) $_2^+$ と(C_6H_5CN) $_2^+$ を同時に光励起し ($\lambda=750\sim 1300$ nm)、親イオンの減少量から相対断面積を得た。紫外-可視領域においては、(C_6H_5CN) $_2^+$ のみを光励起し ($\lambda=330\sim 750$ nm)、生成するフラグメントイオン $C_6H_5CN^+$ の収量から光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】

図に (C_6H_5CN) $_2^+$ の光解離スペクトルを示す。縦軸は(C_6H_6) $_2^+$ の吸収極大 (920nm)に対する相対断面積である。900nm 付近のバンドの強度は(C_6H_6) $_2^+$ の CR バンドのわずか10%であり、750~1300 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なかった。(C_6H_5CN) $_2^+$ についても、(C_6H_5OH) $_2^+$ と同様に、水素結合の存在による幾何学的な制約のために2つの芳香環が互いに平行となるような構造がとれず、 π 軌道の重なりが不十分であるため、電荷共鳴相互作用が小さいと考えられる。

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 バンドの位置に関しては、 C_6H_5CN の光電子スペクトルや $C_6H_5CN^-$ の吸収スペクトルをもとに予想することができる ($\pi_3\leftarrow\pi_1$: 370~400 nm, $\pi_3\leftarrow\pi_{CN}$: 580 nm)。しかし、今回測定した(C_6H_5CN) $_2^+$ のスペクトルでは、これらの予想とは異なる位置に LE バンドが出現した。この原因を明らかにするために、現在、 $C_6H_5CN^+$ および $C_6H_5CN^-$ についての ab initio 計算を行っている。当日は、ベンゼン-ベンゾニトリルヘテロダイマーイオンの光解離スペクトルも含めて考察する予定である。

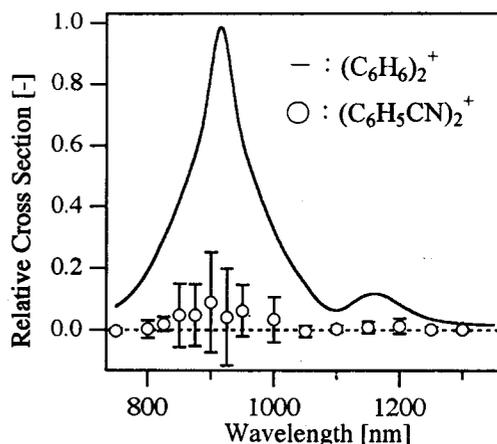


図 (C_6H_5CN) $_2^+$ の光解離スペクトル