

ベンゼン・酢酸クラスターカチオンの光解離分光

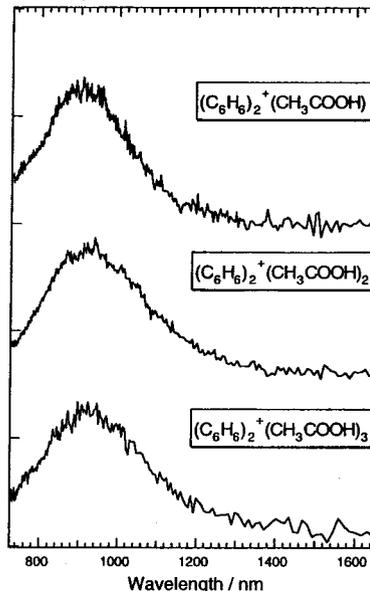
(総研大・分子研) ○小杉健太郎・井口佳哉・西信之

【序】ベンゼン3量体カチオンは、3重平行構造を取りながらも、ダイマーイオンコアが存在し、振動励起状態におけるコアスイッチング(電荷ホッピング)を起こすことが知られている。つまり、ベンゼン3量体カチオンでは π 電子系間の共鳴相互作用がクラスターの構造を決めているのである。ベンゼンダイマーと芳香環以外の π 電子系を持つ分子からなるクラスターカチオンにおいても、ベンゼン3量体カチオンの場合のように π 電子系間の相互作用によってクラスターの構造が支配されているのだろうか。今回はベンゼン・酢酸クラスターカチオン $[(C_6H_6)_2 \cdot (CH_3COOH)_n]^+$ ($n=1\sim 4$)について可視(400-460nm)・近赤外(730-1650nm)・赤外(2700-3700 cm^{-1})領域の光解離スペクトルを測定し、クラスターの構造を考察した。

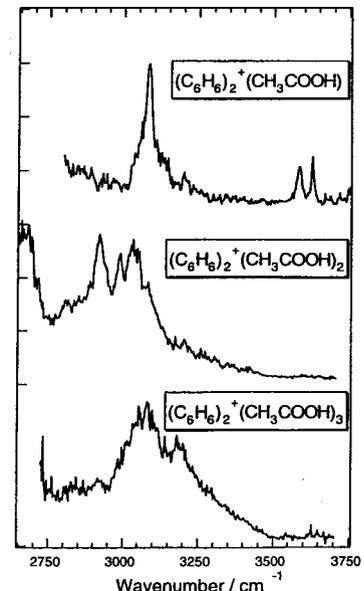
【実験】パルスノズルから噴出させた中性試料を電子衝撃イオン化してクラスターカチオンを生成し、可視・近赤外領域の測定では今回製作した飛行時間型質量分析装置を、赤外領域の測定ではタンデム型イオントラップ装置を用いてイオンサイズの選別を行った。

【結果・考察】 $[(C_6H_6)_2 \cdot (CH_3COOH)_n]^+$ ($n=1\sim 3$)の近赤外領域の光解離スペクトルを示す。ベンゼンダイマーカチオンの電荷共鳴バンドと類似した900nm付近を中心とするブロードなバンドがいずれのサイズにおいても観測された。この電荷共鳴バンドの中心波長はクラスターにより若干異なるが、バンド形状に大きな違いはない。観測されたバンドは、ベンゼンダイマーカチオンの電荷共鳴バンドと帰属でき、これがイオンコアとなっていることがわかる。

クラスターの構造については、赤外領域の光解離スペクトルからさらに情報が得られた。 $[(C_6H_6)_2 \cdot (CH_3COOH)]^+$ のスペクトルにおいて、水素結合していない酢酸のOH伸縮振動が観測された。ベンゼンダイマーカチオンと分子間結合しているのは酢酸のカルボニル基の π 電子系であると思われる。また、 $[(C_6H_6)_2 \cdot (CH_3COOH)_2]^+$ のスペクトルは気相における酢酸の環状ダイマーの赤外吸収スペクトルと類似している。このクラスターは酢酸の環状ダイマーとベンゼンダイマーカチオンから構成されていると考えられる。講演では他のサイズのベンゼン・酢酸クラスターについても報告する。



近赤外領域の光解離スペクトル



赤外領域の光解離スペクトル