

【序】クラスターにおける電荷移動は、電子供給側の被占軌道と電子受容側の空軌道との間の相互作用と説明することができる。一般に、クラスターがイオンの場合、これら2軌道間のエネルギー差が小さいので、電氣的に中性なものより電荷移動が起こりやすい。我々は今回、酢酸・ベンゼンカチオンクラスターの電子状態及び幾何構造について、光解離分光法と *ab initio* 分子軌道法を用いて研究を行った。その結果、これまでほとんど報告例のない芳香族分子の  $\pi$  軌道とカルボン酸の  $n$  軌道との相互作用による電荷移動クラスター形成が明らかになったので報告する。

【実験】光解離スペクトルの測定には、タンデム型イオントラップ装置を用いた。電子衝撃イオン化により生成したクラスターカチオンから目的の親イオンを質量選別し、これに可視・赤外領域のレーザー光を照射して解離したフラグメントイオンを再度質量分析して検出した。フラグメントイオンの量をレーザー波長に対してプロットしてスペクトルを得た。

【計算】*ab initio* 分子軌道計算には、Gaussian98 及び GAMESS を用いた。基底関数として 6-31G\*\* を用い、密度汎関数法及び7電子7軌道の CASSCF 計算で、構造最適化と振動数計算を行った。求めた最適化構造について、さらに活性空間を拡張し、CASSCF 法及び MCQDPT 法により、電子遷移エネルギーと振動子強度を求めた。

【結果・考察】 $(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  の振動スペクトル (図1) に、2本の OH 伸縮振動バンドが観測された。構造最適化と振動数計算の結果、 $3577\text{ cm}^{-1}$  のバンドは水平シス型異性体、 $3617\text{ cm}^{-1}$  のバンドは垂直トランス型異性体 (図2) のものであることが示唆された。一方、可視領域の電子スペクトル (図3) には、2つの吸収帯が観測された。この領域に十分な強度を持って観測されうるのは、水平シス型構造における局所的な  $\pi-\pi$  遷移と、垂直トランス型構造の電荷移動バンドであることが、CASSCF 法及び MCQDPT 法による分子軌道計算により示された。我々は、 $24000\text{ cm}^{-1}$  付近に中心をもつバンドを水平シス型の  $\pi-\pi$  遷移に、 $17000\text{ cm}^{-1}$  付近に中心を持つバンドを垂直トランス型の電荷移動バンドに帰属した。7電子7軌道の CASSCF 計算によると、垂直トランス型構造における分子間結合エネルギーは  $1.34\text{ eV}$  であり、これはベンゼン2量体カチオン ( $0.67\text{ eV}$ ) の2倍の大きさである。実際に、赤外領域の光解離スペクトルにおいて、エネルギー的に最安定な垂直トランス型構造の OH 伸縮振動バンドの強度が、水平シス型のそれに比べかなり小さいことは、 $n-\pi$  軌道間相互作用による分子間結合の強さを示していると考えられる。

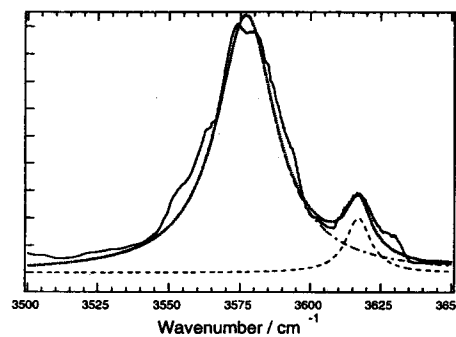


図1.  $(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  の振動スペクトル

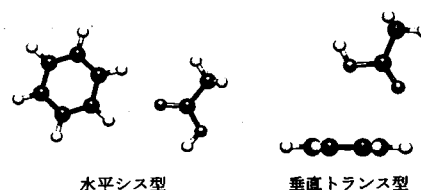


図2. *ab initio* 計算による最適化構造

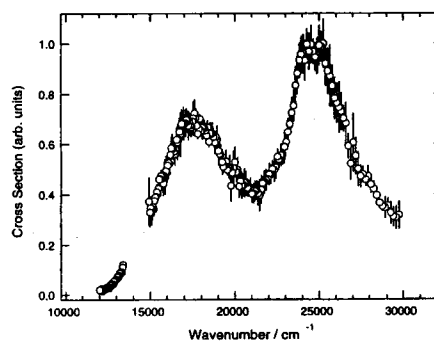


図3.  $(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  の電子スペクトル