

ベンゼン-トルエン混合 3 量体イオンの光解離分光  
 -近赤外及び赤外スペクトルによるクラスター内正電荷分布の解明-  
 (分子研、九大院理) ○井口佳哉、大橋和彦、関谷博、西信之

【序】混合分子クラスターイオンでは、「最もイオン化ポテンシャル (IP) の低い構成分子に正電荷が局在する」構造が直感的に予想され、実際そうである場合が多い。しかしこの予想が破綻する場合もある。ベンゼン (B) とトルエン (T) の混合 2 量体イオン ( $BT^+$ ) では、T が低 IP であるにもかかわらず、B 側にも 36% の正電荷分布がある。これは、IP の差が小さく、B の HOMO と  $T^+$  の SOMO の対称性が類似していることにより、電荷共鳴 (CR) 相互作用が生じたためと説明される[1]。それでは、混合 3 量体イオンの正電荷分布はどうであろうか。やはり T が正電荷の大部分を保持しているのだろうか。この点について、 $B_nT_{3-n}^+$  ( $n=1, 2$ ) の近赤外及び赤外スペクトルの測定によって検証した。

【実験】スペクトルは光解離分光法により得た。実験方法は既報論文を参照されたい[2]。

【結果及び考察】 $B_nT_{3-n}^+$  のいずれも近赤外領域 ( $6000-13000\text{ cm}^{-1}$ ) にブロードな吸収帯を示すことから、正電荷は 1 分子に局在せず、少なくとも 2 分子間に非局在していることがわかった。図 1 に CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。(芳香族分子クラスターイオンのイオンコアの遷移強度は溶媒中性分子にくらべて数倍強いため[2]、観測されたバンドはイオン部分に由来する可能性が高い。)  $B_2T_1^+$  のみがスペクトルの傾向が全く異なることがわかる。強い alkyl CH が観測されず、また aromatic CH のバンド幅もその他に比べてシャープである。ベンゼン- $d_6$  (D) をふくむ同様のイオン ( $D_2T_1^+$ ) と  $B_2T_1^+$ 、 $B_2^+$  のスペクトルを図 2 に示す。 $B_2T_1^+$  で存在した  $3068\text{ cm}^{-1}$  のシャープなバンドが  $D_2T_1^+$  では消滅しており、このバンドはその位置及びバンド幅が  $B_2^+$  と酷似している。このことより、 $3068\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $B_2T_1^+$  中に存在する  $B_2^+$  の CH 伸縮振動と帰属できる。 $B_2T_1^+$  の正電荷が  $B_2^+$  の形で保持されているのはなぜだろうか。図 3 は  $B_2T_1^+$  に関する部分構造の IP を示している。縦に並べたエネルギー準位は CR 相互作用する準位を表している。これを見ると、最も低い IP を持つのは  $BT^+$  であるが、CR 相互作用の相手となる準位は  $0.69\text{ eV}$  高エネルギーとなる。それに対し、 $B_2^+$  は  $BT^+$  よりエネルギー的に不安定だが、CR 相互作用する準位とのエネルギー差は  $0.10\text{ eV}$  とはるかに小さく、相互作用にはより有利である。これより  $B_2T_1^+$  では、CR 相互作用により、 $B_2$  と T 間で電荷を非局在させて安定化していると考えられる。近赤外領域の吸収帯の遷移エネルギーより、 $B_2T_1^+$  の電荷分布は  $B_2$  側が 55%、T 側に 45% と見積もられ、(IP より予想されるような) T に大部分の電荷が分布している構造とは異なる事がわかった。このように、分子クラスターイオンでは、たとえ部分構造がエネルギー的に不安定だとしても、クラスター全体として最も安定となるような構造を選択していることがわかる。

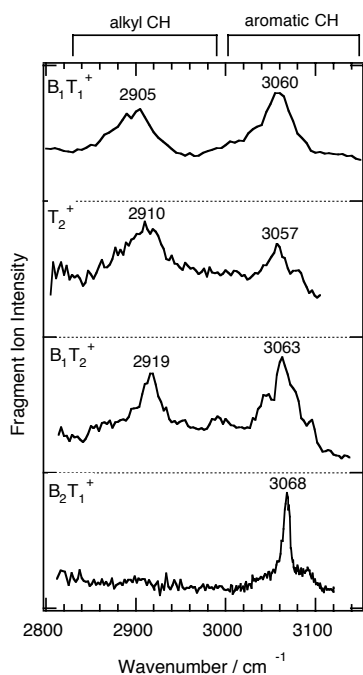


図 1

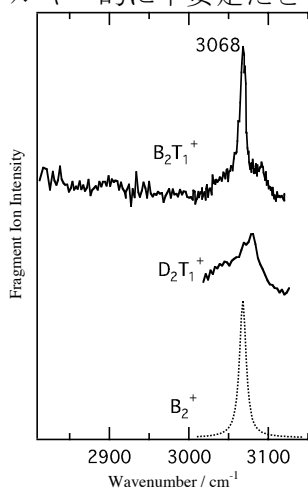


図 2

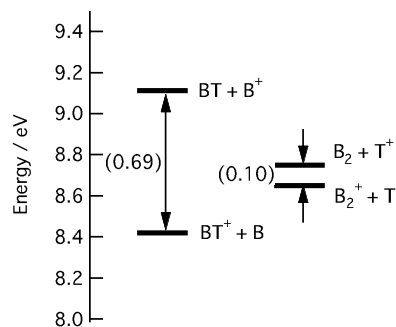


図 3

[1] Ohashi et al., Chem. Phys. **239**, 429 (1998).[2] Inokuchi and Nishi, J. Chem. Phys. **114**, 7059 (2001).