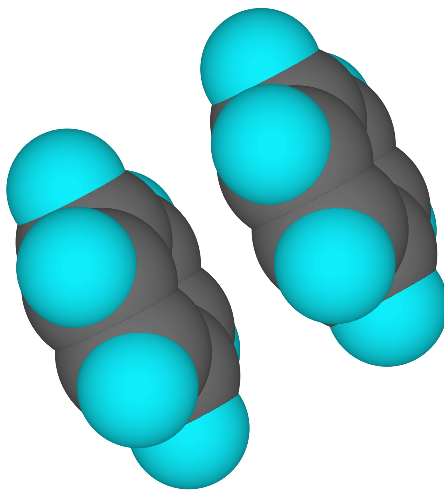




# 質量選別光解離分光法による、 芳香族分子クラスターイオンの イオンコア構造と光誘起電荷ホッピングの研究

(分子研、九大院理)

○井口佳哉、大橋和彦、関谷博、西信之





# 芳香族分子クラスターイオン

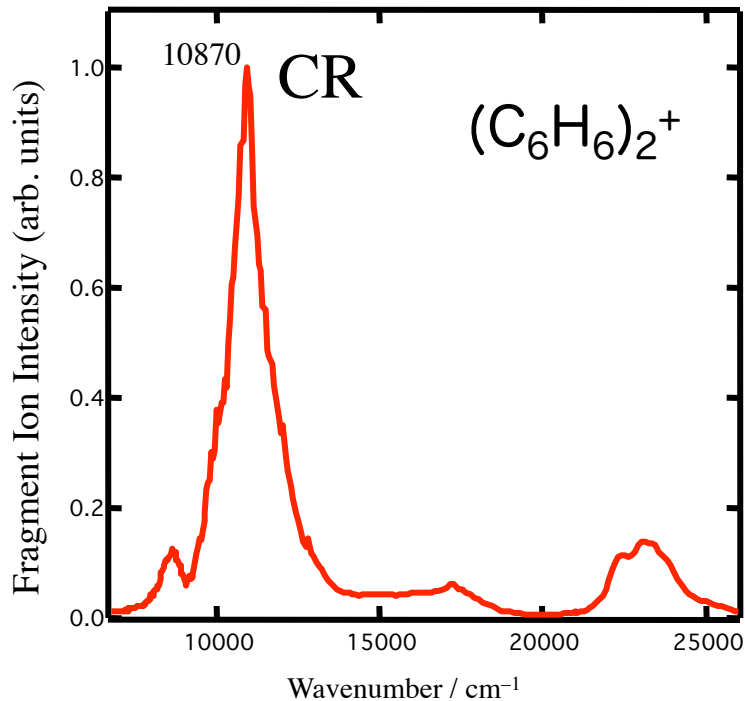
- 私たちが明らかにしたいこと...

クラスター内での正電荷分布とその動的挙動

- 正電荷は（イオン化エネルギーの低い）1つの構成分子に局在していることが多い

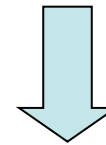
あるケースでは2分子以上に非局在している

# $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ 近赤外ー可視スペクトル



10870  $\text{cm}^{-1}$  (920 nm) に非常に強い吸収を観測。

(ベンゼン、ベンゼンイオン由来の吸収ではない。)

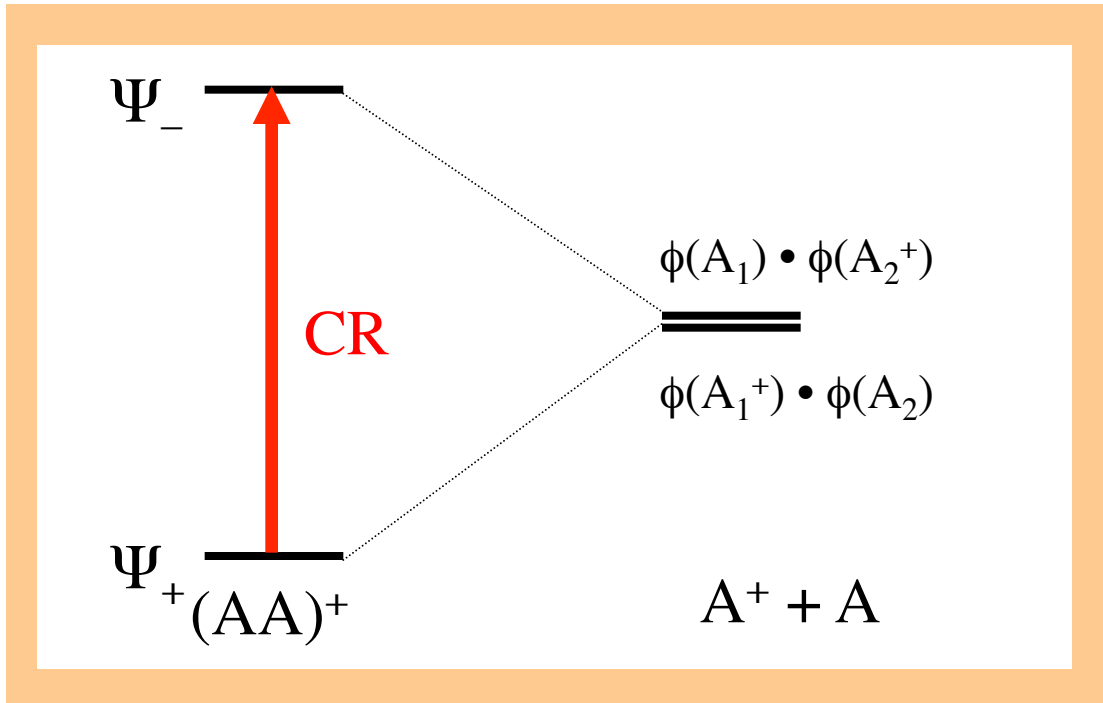


ダイマーイオンに特有な  
電荷共鳴吸収帯 (CR)  
と帰属。



# 電荷共鳴相互作用・吸収帯

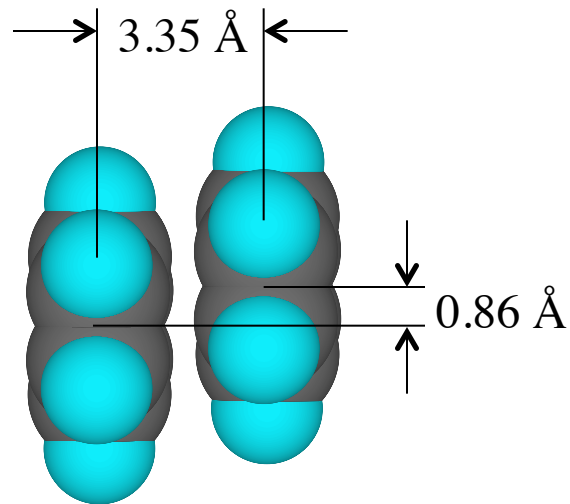
- ダイマーイオン形成の際、2分子間で電荷共鳴相互作用が生じると、無限遠では縮重していた $\phi(A_1^+) \cdot \phi(A_2)$ と $\phi(A_1) \cdot \phi(A_2^+)$ の状態が結合して新しい電子状態を形成する。
- この新しい電子状態間の遷移を  
電荷共鳴吸収帯(Charge Resonance Band, CR)  
と呼ぶ。CRは近赤外領域に出現。
- CRの存在は電荷の非局在を示唆。ダイマー内の2分子は等価。



$$\Psi_+ = (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1^+) \cdot \phi(A_2) + (0.5)^{1/2} \cdot \phi(A_1) \cdot \phi(A_2^+)$$



# $(C_6H_6)_2^+$ の構造



Miyoshi et al.  
Chem. Phys. Lett. 275, 404 (1997).



分子の数が増えたらどうなるのか...

異なる分子が混ざったらどうなるのか...



# 本研究

- 芳香族分子クラスターイオン
  1. ベンゼン3量体イオン
  2. ベンゼン-トルエン混合3量体イオン
- 正電荷分布とその挙動
- 質量選別光解離分光法
  - ◆ 近赤外領域
    - 電荷共鳴相互作用の有無 → 電荷は非局在？
  - ◆ 赤外領域
    - 電荷分布の解明

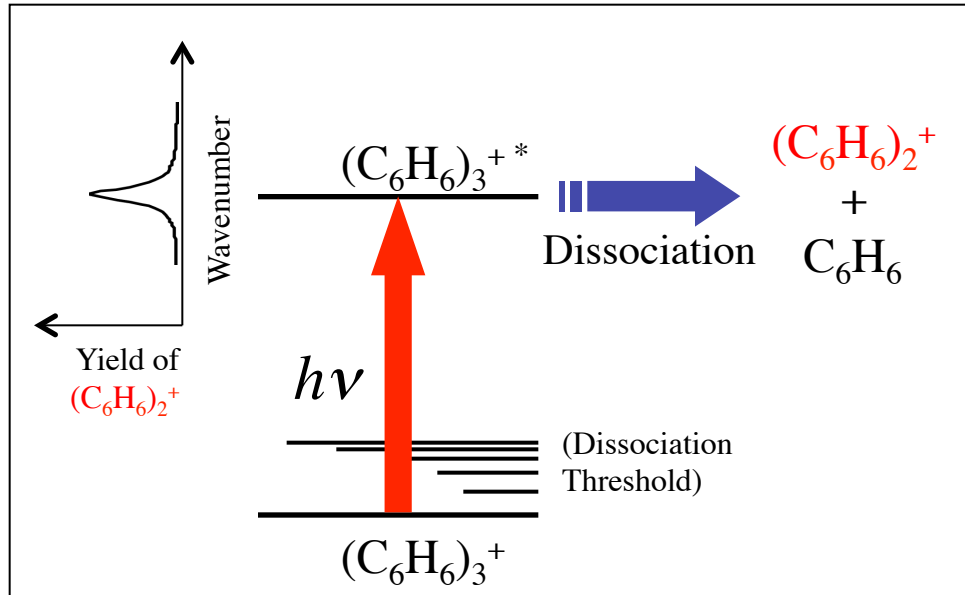
吸収スペクトルと  
同等の情報を与える



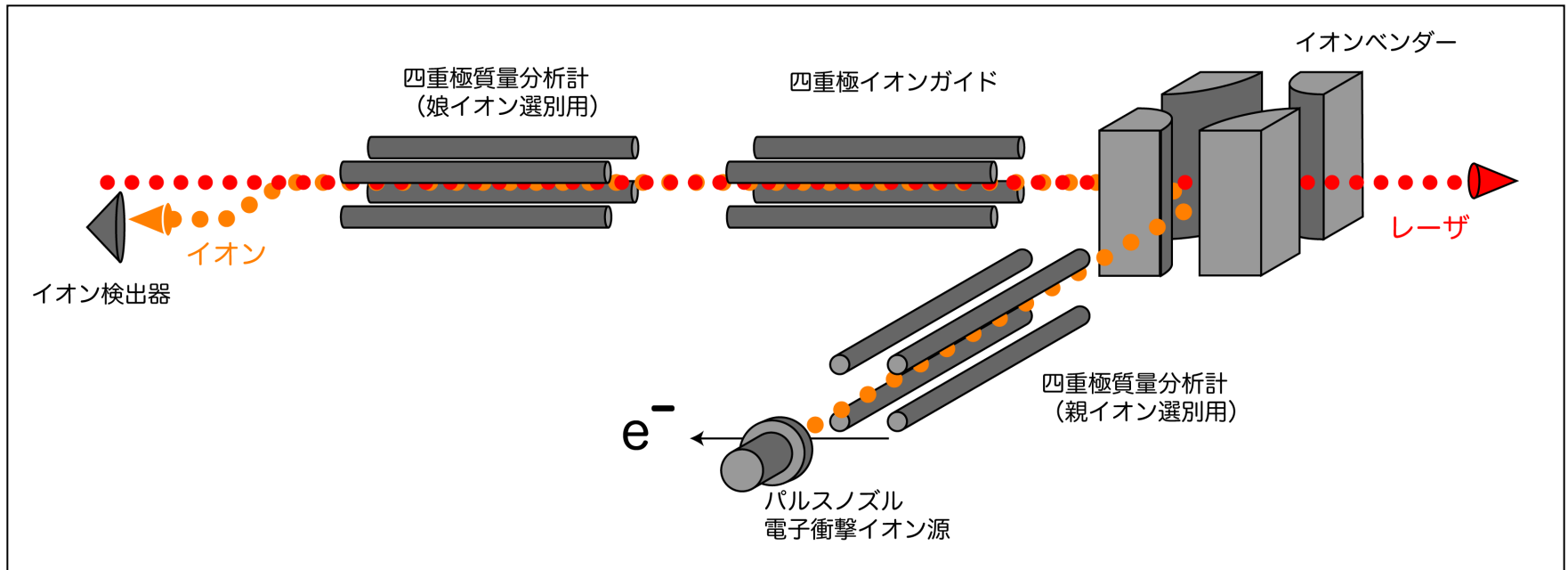
# ベンゼン 3 量体イオンの 正電荷分布と電荷ホッピング



# 光解離分光法

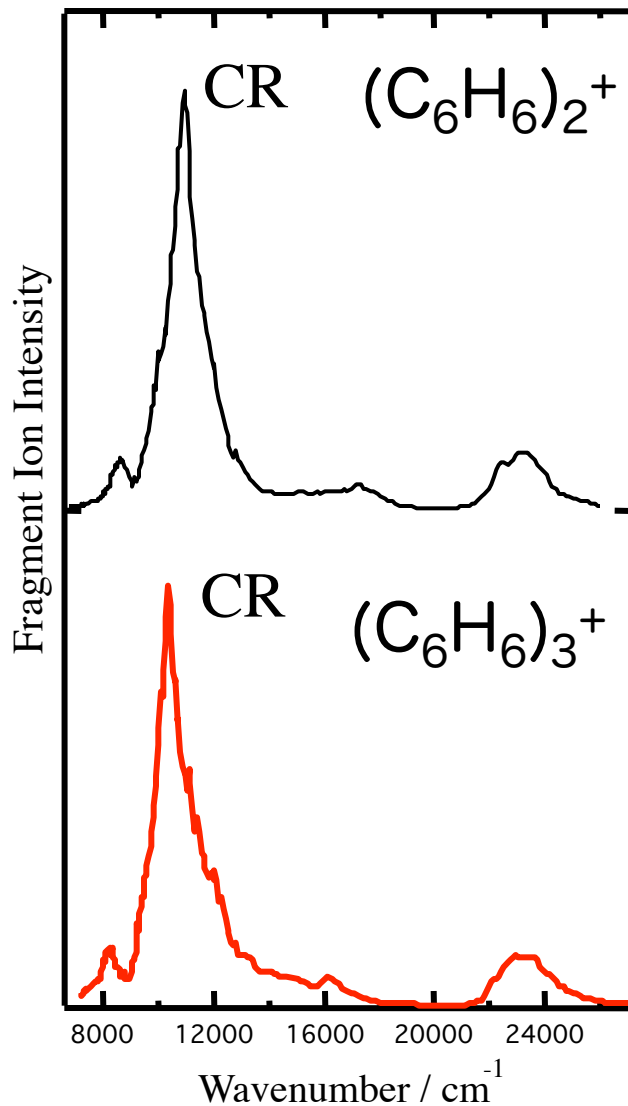


クラスターイオンの吸収スペクトルを、各サイズ毎に観測可能。

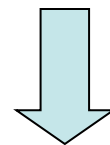




# $(C_6H_6)_3^+$ 近赤外-可視光解離スペクトル

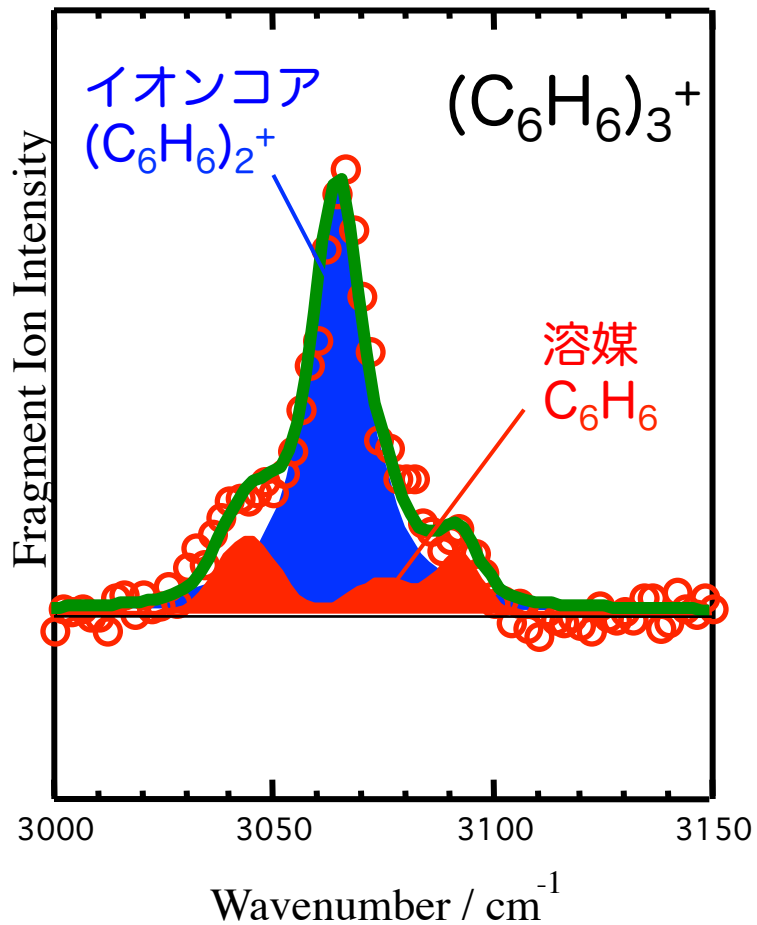


$(C_6H_6)_2^+$ と類似した吸収帯を示す。



$(C_6H_6)_3^+$ は  
ダイマーイオンコア構造  
をもつ。

# (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 赤外光解離スペクトル



CH伸縮振動の領域。

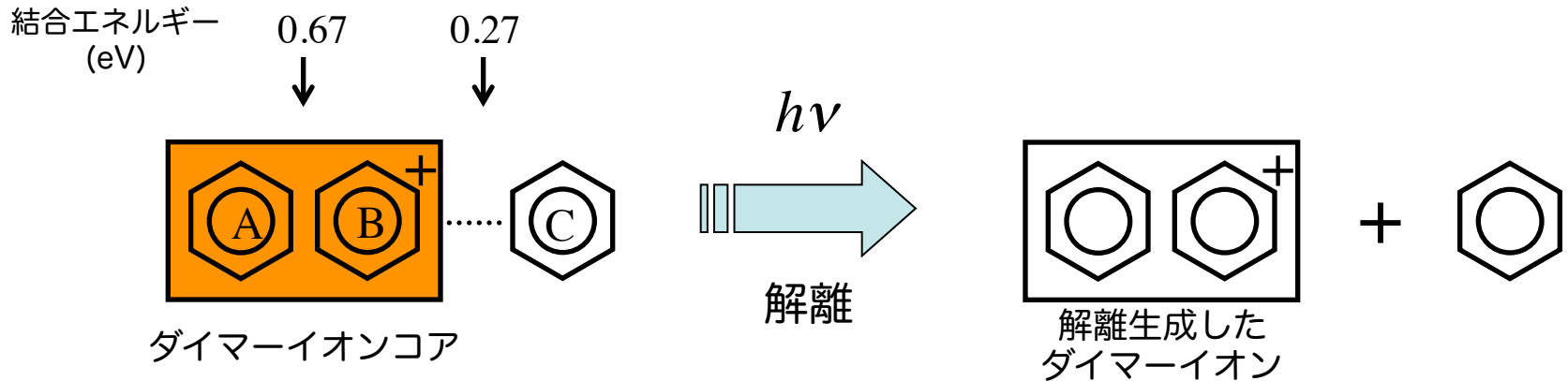
これらのバンド形状  
後述の結果の解釈  
の際に必要

ローレンツ型のバンドと  
(イオンコア(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>に対応)

中性ベンゼンに類似したバンドで  
(溶媒C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>に対応)

スペクトルを再現できる。

# 光解離過程において正電荷は どうふるまうのか？



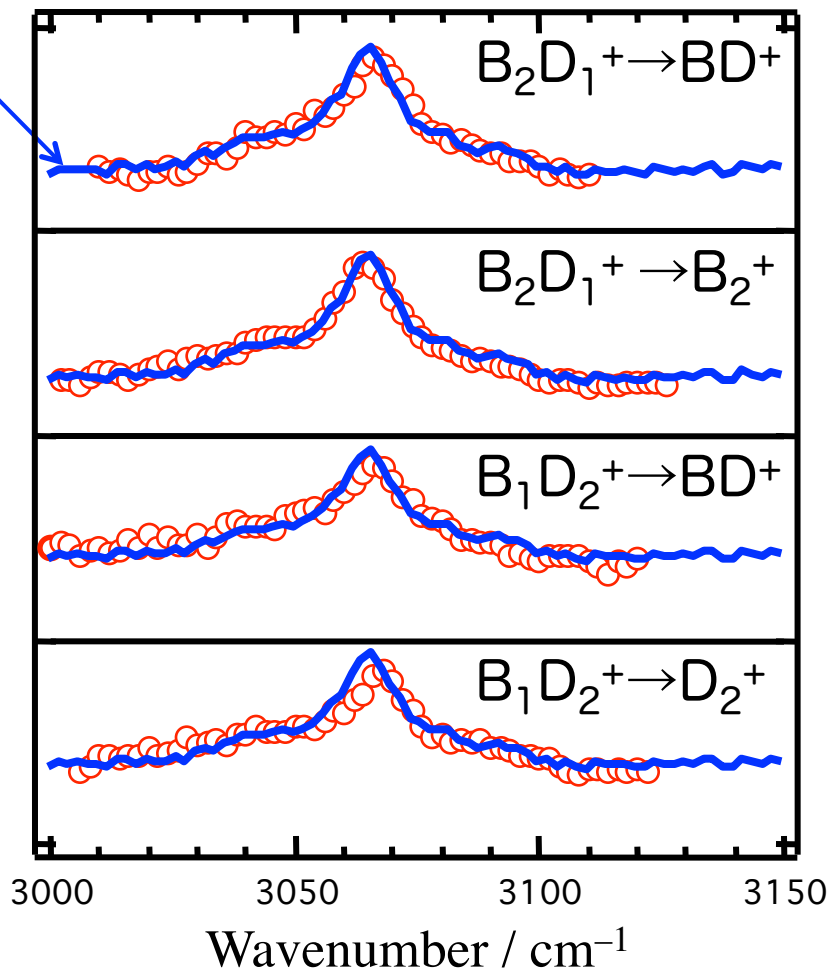
この二つは全く同じペアなのだろうか？  
正電荷は同じペアにとどまっているのか？

重ベンゼン ( $C_6D_6$ ) を用いることにより、  
両者間の関係を調べた。



# $C_6D_6$ を含む3量体イオンの 赤外光解離スペクトル

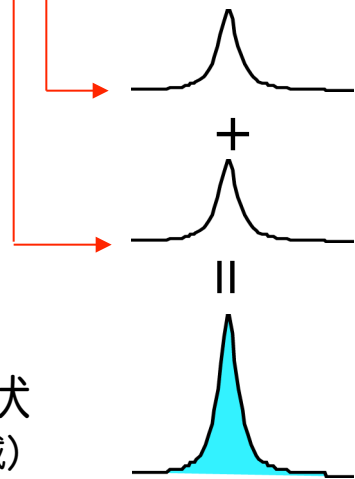
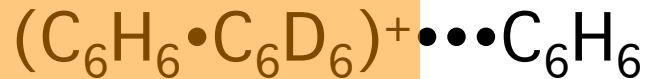
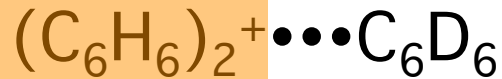
$(C_6H_6)_3^+$



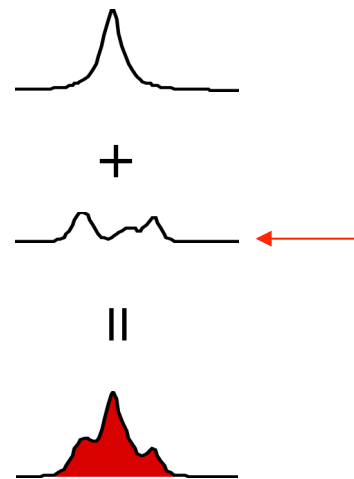
$B = C_6H_6$   
 $D = C_6D_6$

どのスペクトルも $(C_6H_6)_3^+$ と類似。  
モニタするフラグメントイオンに依存しない。

# [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>]<sup>+</sup> のスペクトルの解釈

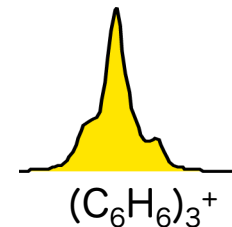


予想される  
スペクトル形状  
(CH伸縮振動領域)



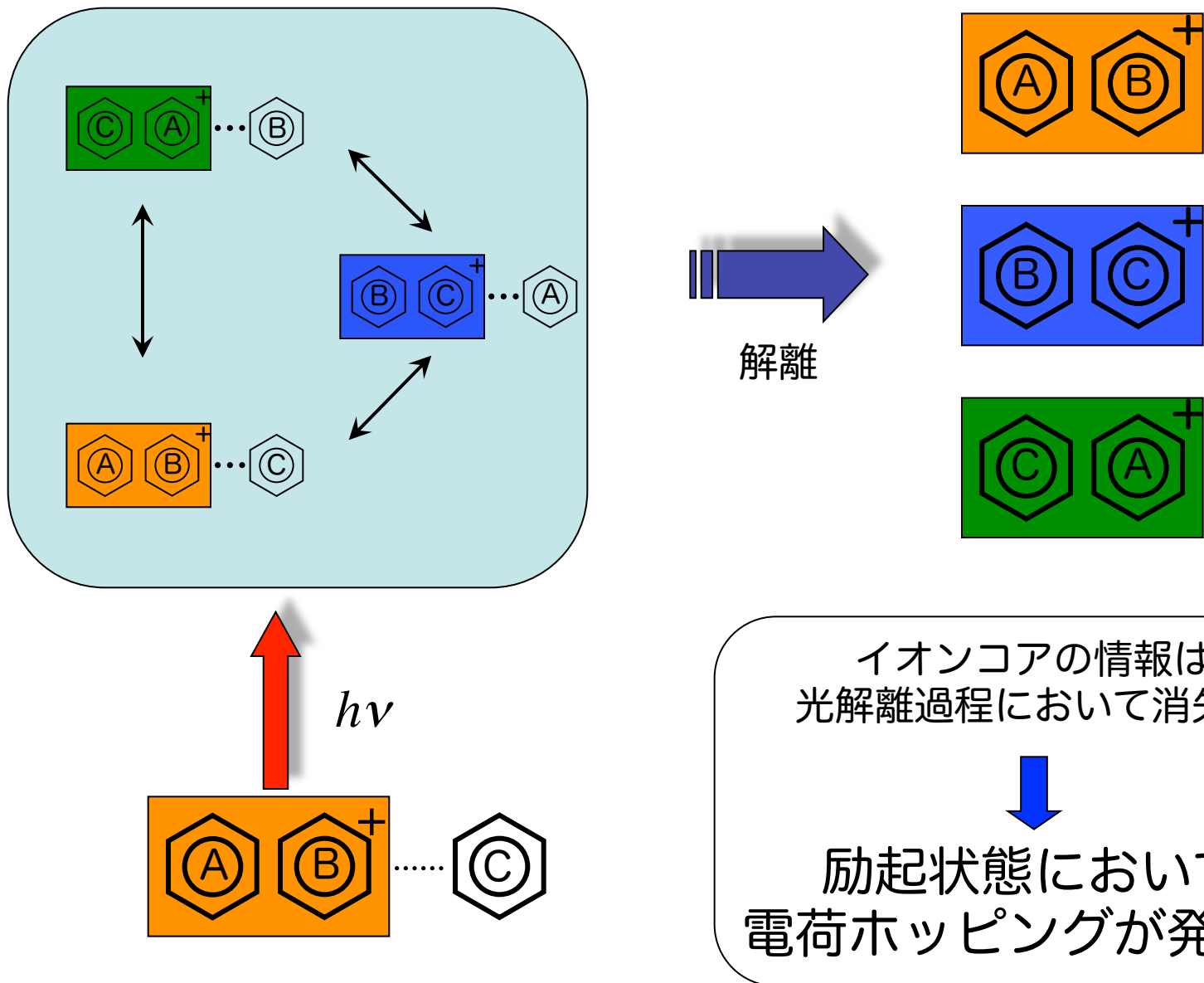
もし光解離の過程でイオンコアがそのまま保持されて解離しているとする  
と、(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>、(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sup>+</sup>をモニタした時の光解離スペクトルは異なる  
バンド形状を示すはず。

しかし実際の光解離スペクトルは、モニタする解離生成物の  
種類に依存せず、どちらも(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>と同じスペクトルを示す。



光解離過程において、基底状態におけるイオンコアの情報を失っている。

# クラスター内電荷ホッピング

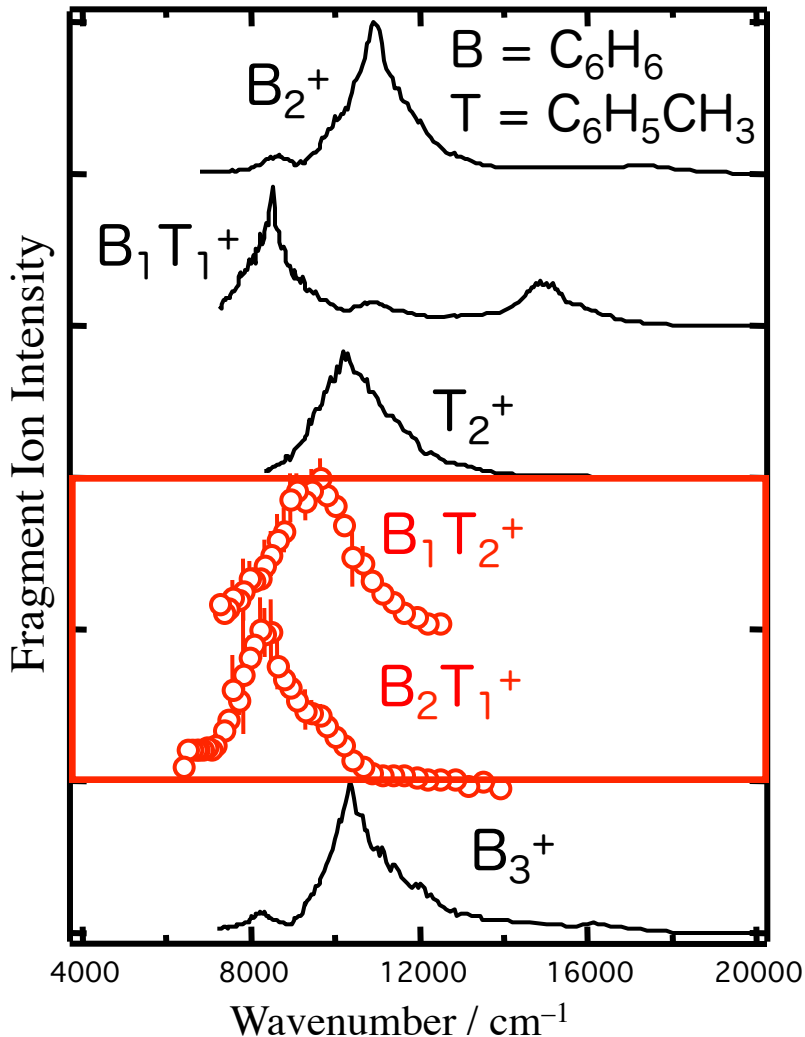




ベンゼン-トルエン混合3量体イオンの  
正電荷分布



# 近赤外光解離スペクトル

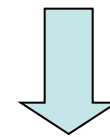


## ■ イオン化エネルギー(IE)

トルエンの方がベンゼンより低IE。正電荷はトルエンに局在するのでは。

	ベンゼン	トルエン
IE (eV)	9.24	8.83

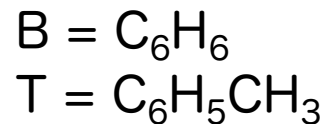
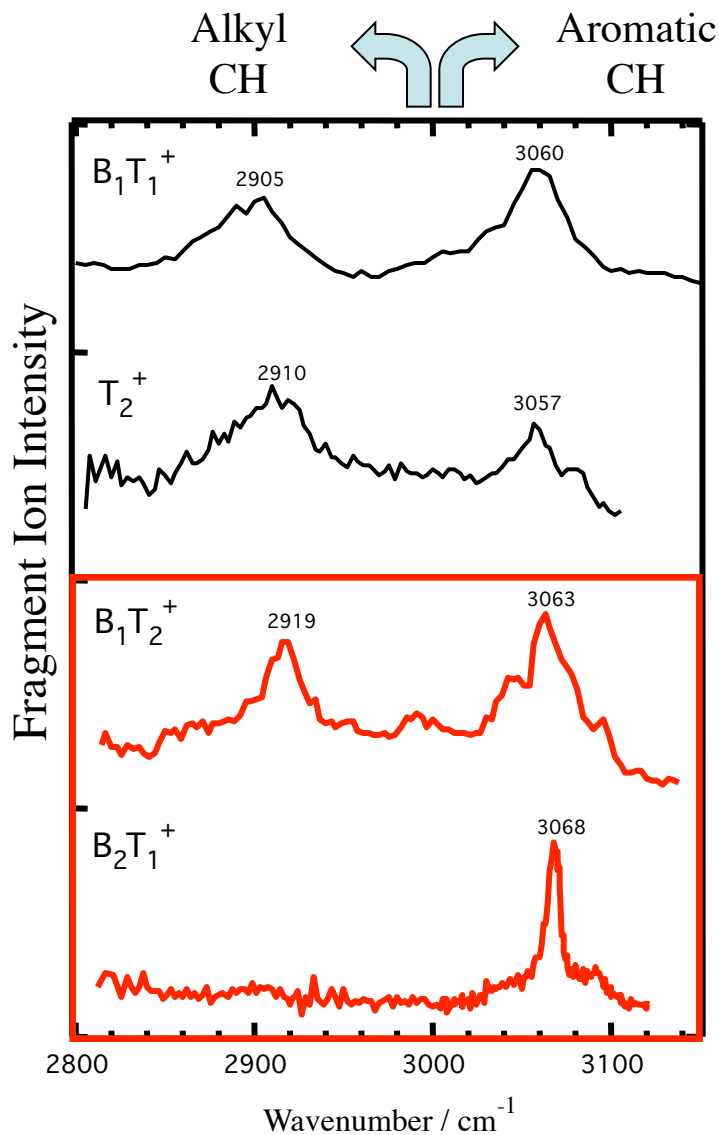
## ■ すべてのクラスターで近赤外領域に吸収を観測。



● クラスタ内で電荷共鳴相互作用が発生。

● 正電荷は少なくとも2分子に非局在。

# 赤外光解離スペクトル



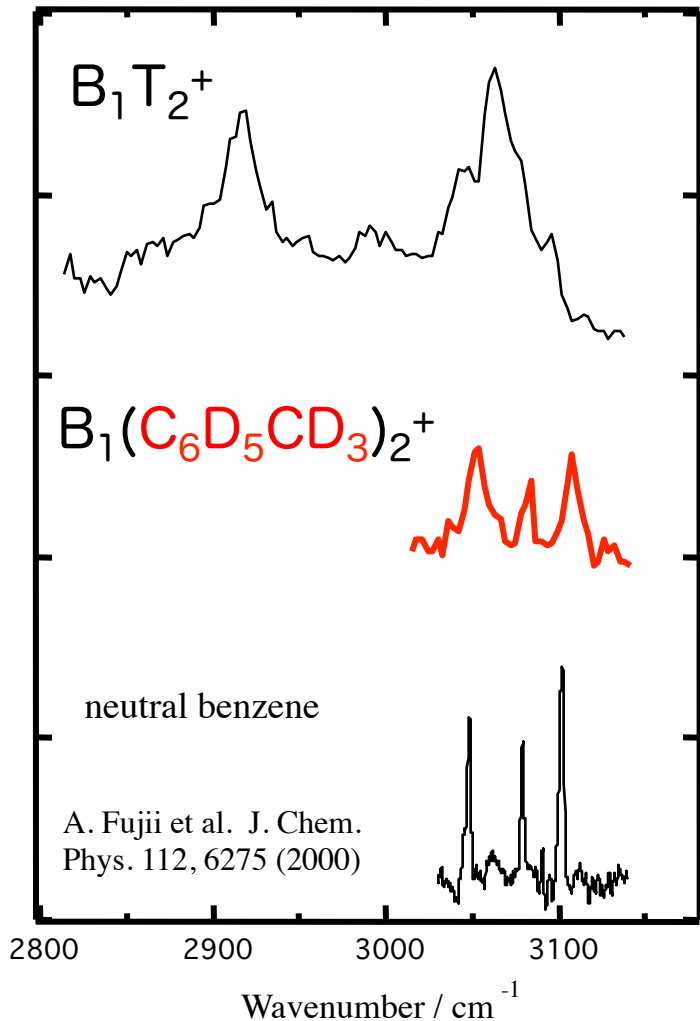
CH伸縮振動の領域

$B_2T_1^+$ のみ形状が大きく異なる。

Alkyl CHが観測されない。

Aromatic CH のバンド幅がその他に比べて非常にシャープ。

# $B_1T_2^+$ の正電荷分布



■ 正電荷は2分子以上に非局在しているため、可能性のある電荷構造は

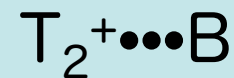


■ 重トルエンを用いると中性ベンゼンに類似した3本のCH伸縮振動を観測。



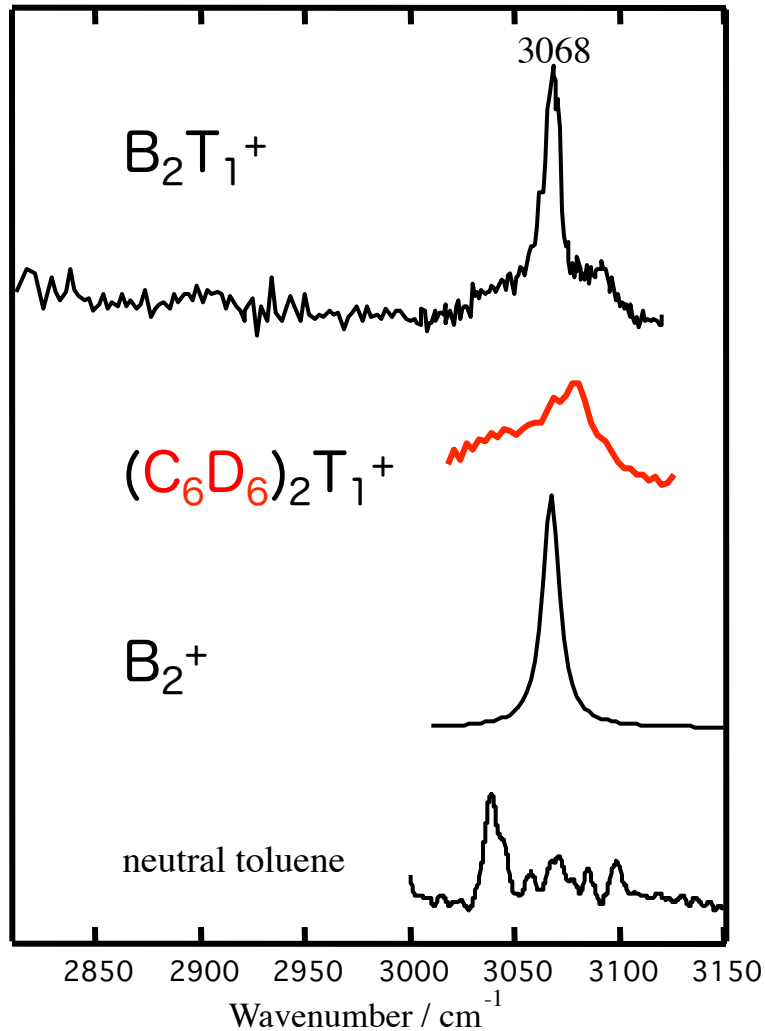
クラスター中のベンゼンは中性に近い。

$B_1T_2^+$ の電荷構造は



である。

# $B_2T_1^+$ の正電荷分布



■正電荷は2分子以上に非局在しているので、可能性のある電荷構造は



- ・ 重ベンゼンを用いると、 $3068 \text{ cm}^{-1}$ のシャープなバンドが観測されず。
- ・ このシャープなバンドは $B_2^+$ と非常に類似している。



$B_2^+ \cdots T$ という構造？



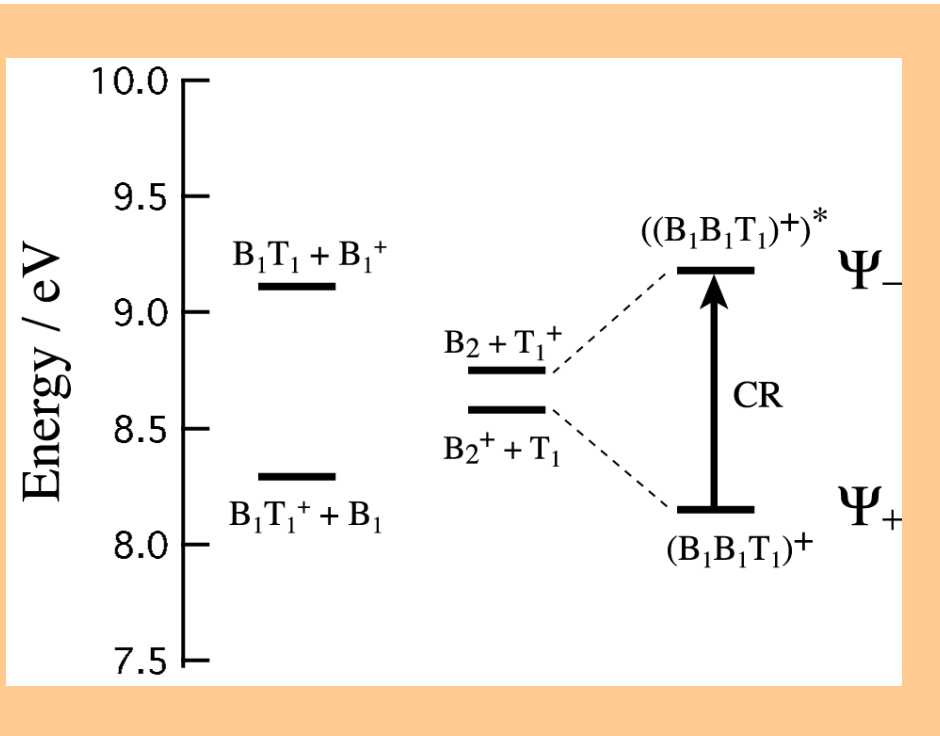
中性トルエンのCH伸縮振動バンドとは異なる振動構造。**トルエンは中性ではない。**

$B_2T_1^+$ の電荷構造は3分子に非局在した



である。

# B<sub>2</sub>T<sub>1</sub><sup>+</sup> エネルギー図



- (B<sub>2</sub><sup>+</sup> + T)と(B<sub>2</sub> + T<sup>+</sup>)の間のエネルギー差が小さく(0.10 eV)、**B<sub>2</sub>とTの間で電荷共鳴相互作用が発生。**

- (B B T)<sup>+</sup>の波動関数を求めると

$$\Psi_+ = (0.58)^{1/2} \cdot \phi(B_2^+) \cdot \phi(T) + (0.42)^{1/2} \cdot \phi(B_2) \cdot \phi(T^+)$$

となる。

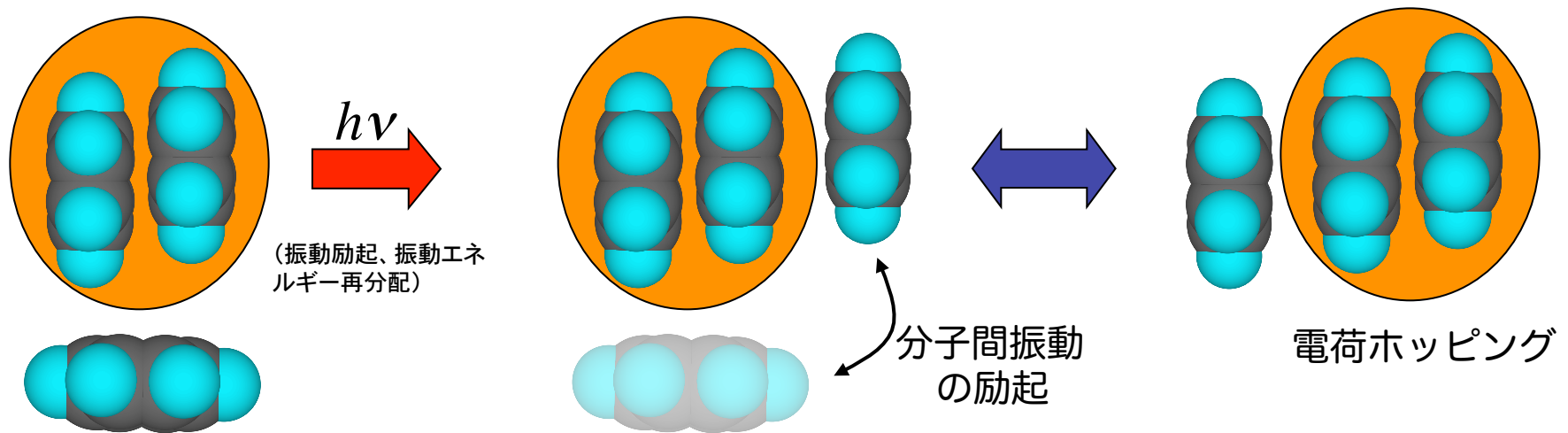
- よって、正電荷はB<sub>2</sub>に**58%**、Tに**42%**の確率で分布する。



# まとめ

- ベンゼン 3 量体イオン
  - ◆ **ダイマーイオンコア構造**  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$
  - ◆ 振動励起状態において**正電荷ホッピング**が発生
  
- ベンゼン-トルエン混合 3 量体イオン
  - ◆  $\text{B}_1\text{T}_2^+$   
 $\text{T}_2^+ \cdots \text{B}$ という電荷分布になっている
  - ◆  $\text{B}_2\text{T}_1^+$   
 正電荷は 3 分子間に非局在  
 電荷共鳴相互作用により、 $\text{B}_2$ に58%、Tに42%の正電荷が分布

# 電荷ホッピング



光によって開始され、分子間振動にアシストされて正電荷がホッピングしていく。

基底関数を  $|1\rangle = \phi(B_1^+) \cdot \phi(B_2) \cdot \phi(T)$  とし、  
 $|2\rangle = \phi(B_1) \cdot \phi(B_2^+) \cdot \phi(T)$   
 $|3\rangle = \phi(B_1) \cdot \phi(B_2) \cdot \phi(T^+)$

行列成分を  $H_{11} = 9.2438\text{eV}$     $H_{12} = 0.675\text{eV}$    とすると、  
 $H_{22} = 9.2438\text{eV}$     $H_{23} = 0.69\text{eV}$   
 $H_{33} = 8.8276\text{eV}$     $H_{13} = 0.69\text{eV}$

