2Cp08 **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

【はじめに】分子クラスターイオンの研究において解明すべき問題の一つに、そのイオンコアの存在形態が挙げられる。一般に分子クラスターイオンは、電荷を帯びたイオンの周辺を中性の溶媒分子が取り囲む構造を取るため、そのイオンコアは分子クラスターイオンにおける基本骨格と考える事ができる。また、分子クラスターイオンにおける分光学的性質や反応性などは、イオンコアに由来する場合も多い。分子クラスターイオンでは、「最もイオン化エネルギー（IE）の低い一分子に正電荷が局在する」電子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、構成分子のIEが等しい、あるいは近い値をもち、HOMOの対称性が類似している時、この予想が破綻する場合がある。例えばベンゼンダイマーイオン（B_2^+）では、いわゆる電荷共鳴(CR)相互作用により、正電荷は２分子間に非局在している[1]。また、ベンゼンとトルエン（T）の混合２量体イオン（BT^+）でも、トルエンに比べてベンゼンが高IEであるにもかかわらず、ベンゼン側にも36%の正電荷分布が存在する[2]。一方、３量体以上のイオンについては、ベンゼン３量体イオンにおけるダイマーイオンコアの存在が実験的に示唆されている[3]（分子軌道計算ではモノマーイオンコアの可能性も示されているが[4]）以外、その正電荷分布についてほとんど情報がない状態であった。そこで本研究では、ベンゼン３量体イオン(B_3^+)およびベンゼン－トルエン混合３量体イオン（$B_nT_{3-n}^+$）について、そのイオンコア構造を質量選別光解離分光法により検討する。また、光励起後の正電荷のクラスター内での挙動について、解離生成物と光解離スペクトルとの関係から議論したい[5,6]。

【実験】クラスターイオンの光解離スペクトルは、タンデム型質量分析装置を用いて測定した。装置の模式図を図１に示す。ベンゼン、トルエン、アルゴンの混合ガスをパルスノズルを通して真空糟へと導入する。パルスノズル直下に配置された電子銃により電子衝撃イオン化を行い、クラスターイオンを生成させた。第一の四重極質量分析計により選別した親イオンを四重極イオンガイドへ導入し、ここでレーザを照射する。光吸収に伴い解離生成する娘イオンを第二の四重極質量分析計により分離・検出しながら、レーザの波長をスキャンする。娘イオンの収量を、レーザの波長に対してプロットすることにより、親イオンの光解離スペクトルを得た。

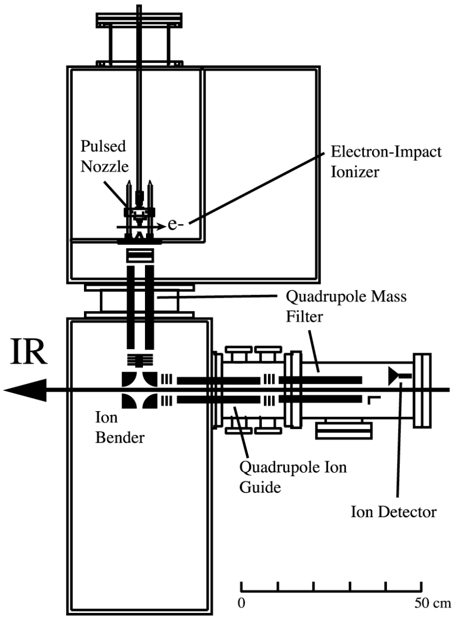

図１　実験装置図

【３量体イオンのイオンコア構造】まず、B_3^+の紫外－赤外の全エネルギー領域の光解離スペクトルは、ダイマーイオンコア構造により矛盾なく説明できることがわかった。次に、$B_nT_{3-n}^+$について光解離スペクトルを観測した。それらのいずれのクラスターも近赤外領域（6000–13000cm^{-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２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振動遷移強度は溶媒中性分子にくらべて数倍強いため[5]、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３に示す。$B_2T_1^+$で存在した3068cm^{-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、3068cm^{-1}のバンドは$B_2T_1^+$中に存在するB_2^+ユニットの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４は

$B_2T_1^+$に関連するエネルギー準位を示している。縦に並べた準位はCR相互作用する準位同士を表している。これを見ると、最も低いエネルギーを持つのは$(BT^+ + B)$であるが、CR相互作用の相手となる準位$(BT+B^+)$は0.82eV高エネルギーとなる。それに対し、$(B_2^+ + T)$は$(BT^+ + B)$よりエネルギー的に不安定だが、CR相互作用する準位(B_2+T^+)とのエネルギー差は0.18eVとはるかに小さく、より大きな相互作用が期待される。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解釈できる。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58%、T側に42%と見積もられ、IEの低いTに大部分の電荷が分布している構造ではない事がわかった。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。

【クラスター内光誘起電荷ホッピング】B_n^+（n = 3–5)の赤外スペクトルより、ダイマーイオンコアのCH伸縮振動バンドが3066cm^{-1}にローレンツ型で出現し、イオンコアに溶媒和しているベンゼンは孤立中性ベンゼンと同様の、フェルミ共鳴した３本のCH伸縮振動バンドを出現させることがわかった。次に我々はベンゼン-d_6（D）を含む混合ベンゼン３量体イオンの赤外光解離スペクトルを観測した。図５に$B_1D_2^+$の赤外光解離スペクトル（○）を示す。図５(a)、(b)は、２種類のフラグメントイオン（BD^+とD_2^+）をそれぞれモニタした場合のスペクトルを示している。図５中実線はB_3^+の光解離スペクトルである。$B_1D_2^+$のスペクトル形状はモニタするフラグメントイオンの種類に依存せず、いずれもB_3^+とほぼ同等であることがわかる。$B_1D_2^+$はB_3^+と同様にダイマーイオンコア構造を取っていると考えられ、この３量体イオンについて可能なイオンコア構造はBD^+•••DとD_2^+•••Bの２種類である。ここで、光励起されたイオンが電荷の移動を伴わずに前期解離すると仮定すると、前者から生成するフラグメントイオンはBD^+で、これをモニタした光解離スペクトルはダイマーイオンコア中のBに対応する１本のローレンツ型のCH伸縮振動バンドを示すはずである。また後者の場合、フラグメントイオンはD_2^+で、その光解離スペクトルは溶媒のBに対応する３本のCH伸縮振動バンドを示すであろう。しかし実験結果はこの予想とは異なり、いずれのフラグメントイオンをモニタしても同様のスペクトルが得られている。これは、基底状態におけるイオンコア構造と、解離生成してくるフラグメントダイマーイオンの間に相関がない、つまり、振動励起状態において、基底状態におけるイオンコア構造の情報を消失させる、電荷ホッピングが発生していることを表している。

[1] Ohashi et al.　Laser Chem. **14**, 3 (1994). [2] Ohashi et al.　Chem. Phys.　**239**, 429 (1998). [3] Shibata et al.　Chem. Phys. Lett. **229**, 604 (1994). [4] Miyoshi and Ghosh　Chem. Phys. Lett. **323**, 434 (2000). [5] Inokuchi and Nishi　J. Chem. Phys. **114**, 7059 (2001). [6] Inokuchi et al.　J. Chem. Phys. **117**, 10648 (2002).

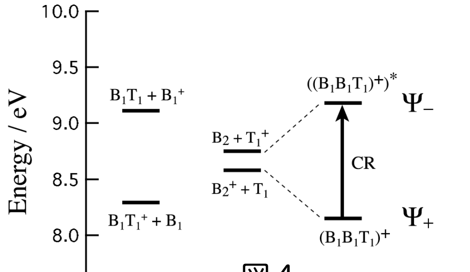

図４

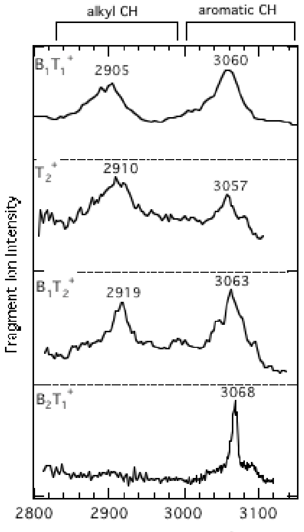

図２

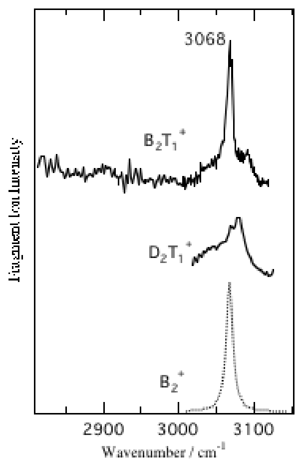

図３

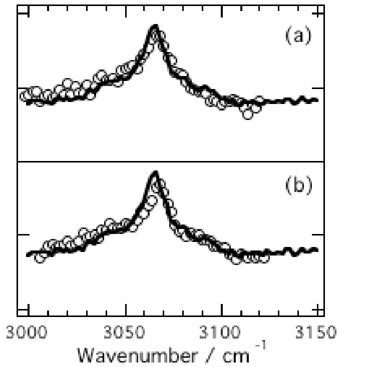

図５