

ベンゼンクラスターイオンの光励起状態における
イオンコアスイッチング

(分子研) ○井口 佳哉・西 信之

Ion Core Switching of Benzene Cluster Ions in Photoexcited States

IMS ○Yoshiya INOKUCHI and Nobuyuki NISHI

【序】クラスターイオンにおける電荷ホッピング現象は、絶縁体あるいは溶液中における電荷輸送の局所モデルとして非常に興味深い。本研究では、ベンゼンクラスターイオンに赤外光解離分光法を適用し、その光解離スペクトルの解析から、光励起状態における電荷ホッピング（イオンコアスイッチング）の存在が明らかとなったので報告する。ベンゼンクラスターイオンはその電子状態の研究より、ダイマーイオンコア構造を取っていることが知られている。

【実験】質量選別光解離分光装置およびOPOレーザを用いてベンゼンクラスターイオンのC-H伸縮振動領域の赤外光解離スペクトル(3000-3150cm⁻¹)を観測した。2種類以上のフラグメントイオンが生成する場合、そのスペクトル形状とモニタするフラグメントイオンの間の相関を明らかとした。

【結果】(C₆H₆)_n⁺ (n=3-5)の赤外光解離スペクトルより、ダイマーイオンコアのC-H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C-H伸縮振動バンドを出現させることがわかった。次に我々は重ベンゼン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1に[(C₆H₆)₁(C₆D₆)₂]⁺の赤外光解離スペクトル(○印)を示す。図1(a)、(b)は、2種類のフラグメントイオン((C₆H₆・C₆D₆)⁺と(C₆D₆)₂⁺)それぞれをモニタした場合のスペクトルを示している。図1中実線は(C₆H₆)₃⁺の光解離スペクトルである。[(C₆H₆)₁(C₆D₆)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(C₆H₆)₃⁺とほぼ同等であることがわかる。

【考察】[(C₆H₆)₁(C₆D₆)₂]⁺は(C₆H₆)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る。この3量体イオンについて可能な異性体は(C₆H₆・C₆D₆)⁺・C₆D₆と(C₆D₆)₂⁺・C₆H₆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考えると、前者から生成するフラグメントイオンは(C₆H₆・C₆D₆)⁺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C₆H₆に対応する1本のローレンツ型のC-H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(C₆D₆)₂⁺で、その光解離スペクトルは溶媒のC₆H₆に対応する3本のC-H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、光励起状態において、基底状態におけるイオンコア構造の情報を消失させる、イオンコアスイッチングが発生していることを表している。

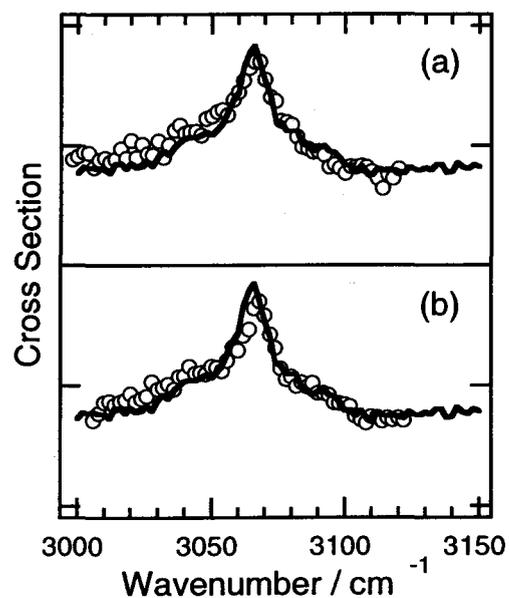


図1 [(C₆H₆)₁(C₆D₆)₂]⁺の光解離スペクトル