

【序論】ベンゼン-希ガスクラスターは、ベンゼンを含むクラスターの中で最も基本的なものであり、ベンゼンの π 軌道に希ガスが結合した最安定構造を持つ。その中でもベンゼン-He クラスターは、結合が最も弱く大規模な構造の変化が容易に起こると考えられる興味深い系である。ベンゼン-He クラスターには van der Waals(vdW)伸縮振動および縮重した vdW 変角振動が存在する。それらの振動は分子間ポテンシャル面に対する情報を含んでおり、分光学的研究による vdW 振動の観測は重要である。S. M. Beck らは LIF によりベンゼン-He およびベンゼン-He₂を測定した¹⁾。測定したスペクトルはQ枝が完全には分解しておらず、決定した分子定数の精度はそれほど高くない。また S. Lee らは誘導ラマン分光によりベンゼン-He の S₀ 状態における vdW 振動を測定している²⁾。彼らは ab initio 計算による分子間ポテンシャルを用いて vdW 振動数を求め、その値を元に測定したスペクトルの帰属を行っている。

今回、質量選別二波長光イオン化法を用いて、ベンゼンの S₁←S₀ 6₀¹バンドに相関するベンゼン(He)_{1,2} クラスターの振電スペクトルを高分解能で観測した。

【実験】ベンゼン 80 Torr を He で希釈したガスを、押し圧 55 atm でパルスバルブ(開口時間 ~35 μ s) により真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にベンゼン-(He)_{1,2} クラスターを生成させた。クラスターの S₁←S₀ 光には、単一縦モードのナノ秒パルス出力を用いた。つまり、DPSS レーザー励起の cw チタンサファイアレーザー(~12,900 cm⁻¹)の出力をシード光として YAG レーザー第 2 高調波励起の色素アンプにてパルス状に増幅し、得られたパルス出力を非線形光学結晶(LBO、BBO)を用いて第 3 高調波(~38,700 cm⁻¹)に変換して利用した。S₁ 状態に励起したベンゼン-(He)_{1,2} クラスターは通常の色素レーザーの第二高調波(~36,000 cm⁻¹)を照射しイオン化させた。イオン化したクラスターは TOF 質量分析器で検出した。

【結果と考察】

○ ベンゼン-He およびベンゼン-He₂ の S₁←S₀ 6₀¹バンド

Table 1 ベンゼン-He およびベンゼン-He₂ の分子定数表 (cm⁻¹)

Constants	ベンゼン-He	ベンゼン-He ₂
B''	0.121955(71)	0.08750(16)
$C''(A'')^b$	0.09485585 ^a	0.09485585 ^a
B'	0.117159(51)	0.08420(13)
$C'(A')^b$	0.091097(55)	0.09089(10)
$C'\zeta(A'\zeta)^b$	-0.05346(67)	-0.05383(12)
ν_0	38608.33857(29)	38610.66055(56)

^a ベンゼンの C''の値に固定³⁾

^b 括弧内はベンゼン-He₂ の分子定数

38,608 cm⁻¹ 付近にベンゼン-He、38,611 cm⁻¹ 付近にベンゼン-He₂ のスペクトルをそれぞれ 26本および 14本を観測した(Fig. 1)。得られた遷移を最小自乗法解析しバンドオリジン、S₀ 状態の回転定数、S₁(6¹)状態の回転定数およびコリオリ定数を決定した(Table 1)。得られた回転定数からベンゼンと He の分子間距離を計算した。ベンゼン-He の S₀、S₁(6¹)状態はそれぞれ 3.602(3)、3.665(2) Å、またベンゼン-He₂ の S₀、S₁(6¹)状態はそれぞれ 3.602(6)、3.664(5) Å であった。

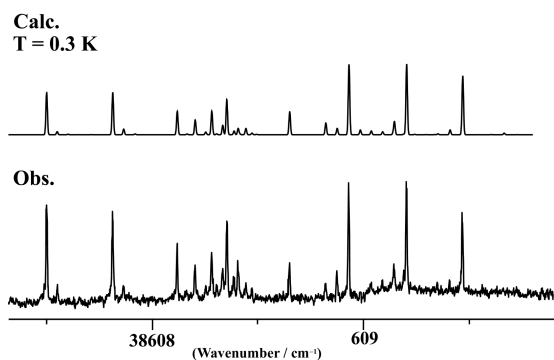


Fig. 1(a) ベンゼン-He のスペクトル

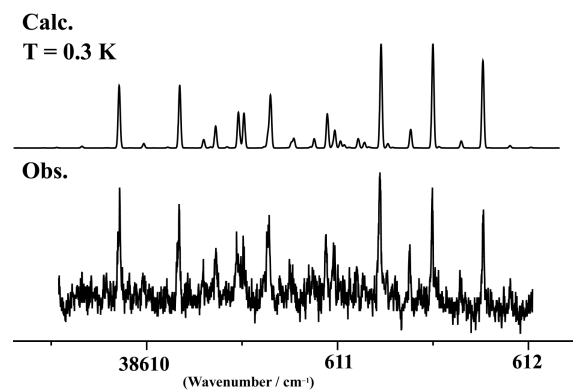


Fig. 1(b) ベンゼン-He₂ のスペクトル

○ vdW 振動励起状態への遷移

6_0^1 より 16 cm^{-1} ほど高波数側に 6_0^1 の $1/100$ 程度のスペクトルが観測された(ベンゼン-He : $38,621$ 、 $38,625 \text{ cm}^{-1}$ 付近、ベンゼン-He₂: $38,627 \text{ cm}^{-1}$ 付近)(Fig. 2)。選択則より S_0 から S_1 6_1^1 vdW 振動励起状態への遷移は、伸縮振動励起状態($6_1^1 s_1$)の場合は垂直バンド、変角振動励起状態($6_1^1 b_1$)の場合は平行バンドになる。観測されたスペクトルパターンからベンゼン-He の $38,621 \text{ cm}^{-1}$ 付近と $38,625 \text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルはそれぞれ vdW 変角振動、vdW 伸縮振動励起状態への遷移と帰属した。またベンゼン-He₂ の $38,627 \text{ cm}^{-1}$ 付近のスペクトルは vdW 伸縮振動励起状態への遷移と帰属した。ベンゼン-He₂ の遷移を最小自乗法解析しバンドオリジン、 S_0 状態の回転定数、 $S_1(6_1^1 b_1)$ 状態の回転定数、遠心力歪定数およびコリオリ定数を決定した。 6_0^1 と $6_0^1 b_0^1$ のバンドオリジンの差よりベンゼン-He₂ の vdW 伸縮振動の振動数を $15.7157(37) \text{ cm}^{-1}$ と決定した。ベンゼン-He の $6_0^1 s_0^1$ のスペクトルは 6_0^1 のスペクトルの約 2 倍の本数が測定された。これは He のトンネル運動により振動準位が分裂しているためと考えられる。ベンゼン-He の vdW 伸縮振動および vdW 変角振動のスペクトルは現在解析中である。

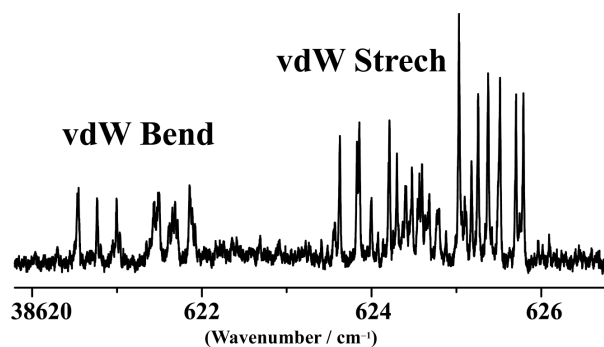


Fig. 2(a) ベンゼン-He のスペクトル

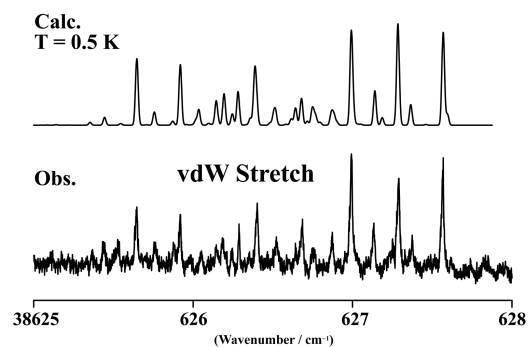


Fig. 2(b) ベンゼン-He のスペクトル

- 1) S. M. Beck, M. G. Liverman, D. L. Monts, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **70**, 1 (1979)
- 2) S. Lee, J. S. Chung, P. M. Felker, J. L. Cacheiro, B. Fernández, T. B. Pedersen, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **119**, 12956 (2003)
- 3) A. Doi, M. Baba, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Mol. Spec.* **227**, 180 (2004)