

ベンゼン-He_{1,2}、-(H₂)_{1,2,3} クラスターの高分解能紫外分光

(分子科学研究所) ○林雅人、大島康裕

【序】芳香族の関与する分子間相互作用は、生体内や化学反応において重要な役割を果たす。このような分子間相互作用を研究する上で、ベンゼンを含むクラスターは有用なモデルである。我々はベンゼンを含むクラスターの中でも分子間相互作用が最も弱いベンゼン-He についての研究をおこなってきた[1]。このクラスターは、ベンゼンの芳香環上に He が結合した最安定構造をもち、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。前回の研究会ではベンゼン-He の van der Waals (vdW) 伸縮振動状態、vdW 変角振動状態への電子遷移を測定し報告した[1]。今回、実験条件を調整し、スペクトルの線幅、S/N を改善することができた。また、類似のクラスターであるベンゼン-(H₂)_{1,2,3} クラスターの測定を行った。ベンゼンと水素分子からなるクラスターについての分光学的研究はこれが初めてである。

【実験】質量選別二波長光イオン化法を用いて、ベンゼンモノマーの S₁←S₀ 6₀¹ バンド領域で、ベンゼン-X_{1,2} クラスター (X=He, H₂) の振電スペクトルを高分解能で観測した。ベンゼンを He (55 atm) または H₂ (10 atm) で希釈したサンプルガスを、パルスバルブ (開口時間~35 μs) により真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にクラスターを生成させた。S₁←S₀ 遷移の励起には、単一縦モードのナノ秒パルスを用いた。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_{1,2}

ベンゼン-He、ベンゼン-He₂ の 6₀¹ バンドを、ベンゼンモノマーに比べそれぞれ +2 cm⁻¹、+4 cm⁻¹ 高波数側に観測した。さらにベンゼン-He の vdW 伸縮振動励起状態および vdW 変角振動励起状態への遷移を、6₀¹ のバンドオリジンより +19 cm⁻¹ と +15 cm⁻¹ に観測した。測定条件を調節した結果、スペクトルの線幅は 700 MHz から 300 MHz に改善した。新たに測定した vdW 伸縮振動

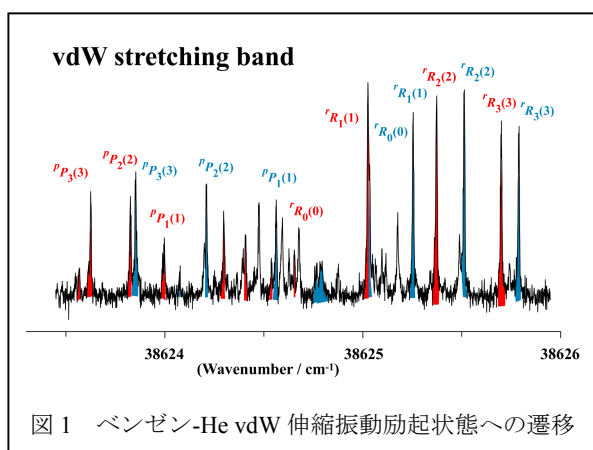
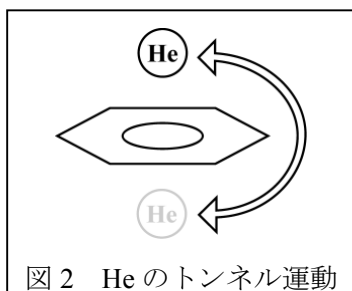


図1 ベンゼン-He vdW 伸縮振動励起状態への遷移

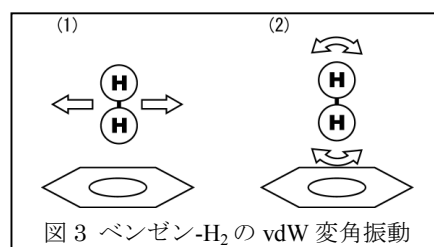
励起状態へのバンドを図1に示す。強い摂動を受けているため通常のハミルトニアンで解析することができず、既に回転構造が確定している S₀ の回転準位差を用いてスペクトルの帰属をおこなった。S₁ 状態における vdW 伸縮振動準位は He のトンネル運動 (図2) により青と赤の二つの系列に分裂して観測され、分裂幅は 0.54 cm⁻¹ であった。高精度の *ab initio* 計算による分子間ポテンシャルを用いた研究では、S₀ 状態における vdW 伸縮振動準位のトンネル分裂幅は 0.64 cm⁻¹ と見積もられている[2]。ベンゼ



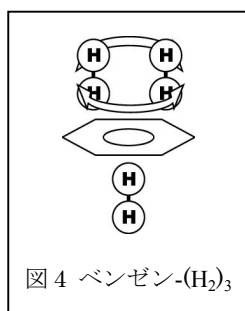
ンと He の分子間距離は S_0 に比べ $S_1(6^1)$ 状態で 1.7% しか増加しておらず[1]、分子間ポテンシャルは二つの状態で大きく変化していないと考えられる。今回測定した分裂幅は分子間ポテンシャルを実験的に特定する上で重要な情報となると期待される。一方、ベンゼン- He_2 では 6_0^1 バンドオリジンより $+19 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側に、vdW 伸縮振動励起状態へのバンドが検出された。トンネル分裂は観測されず、通常のハミルトニアンで解析することができた。

○ ベンゼン- $(\text{H}_2)_{1,2,3}$

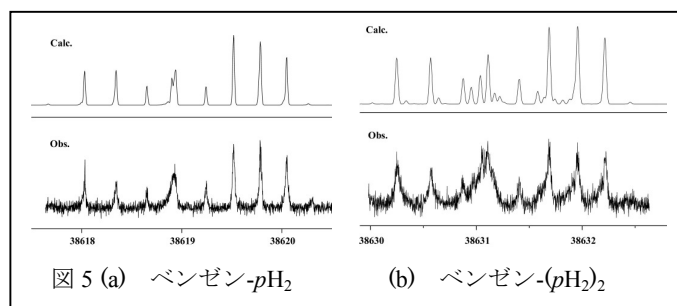
ベンゼン- H_2 、ベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ の 6_0^1 バンドは、ベンゼンモノマーよりそれぞれ 21 cm^{-1} 、 41 cm^{-1} 高波数側に観測された。最小自乗法解析より得られた回転定数からベンゼンと H_2 の分子間距離を計算したところ、ベンゼン- H_2 では S_0 状態に比べて $S_1(6^1)$ 状態が 3.8%、ベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ では



3.6% 増加していた。類似のクラスターであるベンゼン-He では分子間距離は 1.7% の増加、ベンゼン-Ar では逆に 1.7% 減少している[3]。ベンゼン- H_2 クラスターは、 S_1 励起状態でベンゼンと H_2 の電子雲の反発の影響が大きいことが分かった。スペクトルパターンより H_2 はベンゼンに対し垂直に配向することが分かった(図3)。ベンゼン- H_2 およびベンゼン- $(\text{H}_2)_2$ の vdW 伸縮振動励起状態への遷移は、各クラスターの 6_0^1 バンドオリジンより $+47 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側に測定された。ベンゼン- H_2 の vdW 変角振動は図3のような2つのモードが存在する。実際、 6_0^1 バンドオリジンから 68 、 77 cm^{-1} 高波数側に、vdW 変角振動の2倍音励起状態への遷移と考えられる2つのバンドが観測された。ベンゼン- $(\text{H}_2)_3$ の 6_0^1 バンドは、ベンゼンモノマーより 32 cm^{-1} 高波数側に観測された。スペクトルの一部は対称コマ分子のハミルトニアンで解析ができ、ベンゼンの π 電子に $(\text{H}_2)_2$ と H_2 が結合した構造であることが分かった(図4)。



H_2 分子は合成核スピンの 1 の *ortho*- H_2 ($o\text{H}_2$) および 0 の *para*- H_2 ($p\text{H}_2$) が 3:1 で存在する。過去の研究で $p\text{H}_2$ を含むクラスターは $o\text{H}_2$ に比べ結合エネルギーが非常に弱いと報告されている[4,5]。通常の H_2 を用いた測定ではベンゼン- H_2 の 6_0^1 バンドは1つしか観測されなかったため、観測されたクラスターは分子間結合が強い $o\text{H}_2$ とのクラスターと帰属した。He+ $p\text{H}_2$ (8%) の混合ガス (12 atm) を用いてベンゼン- $p\text{H}_2$ の測定をおこなった。ベンゼンモノマーより 12 cm^{-1} 、 25 cm^{-1} 高波数側にベンゼン- $p\text{H}_2$ 、ベンゼン- $(p\text{H}_2)_2$ の 6_0^1 バンドが観測された(図5)。バンドオリジンのシフト量は $o\text{H}_2$ の約 60% であった。解析により得られた回転定数からベンゼン- $p\text{H}_2$ の分子間距離を計算したところ、ベンゼン- $o\text{H}_2$ に比べ 7% 短い。



[1] 林雅人、大島康裕：第4回分子科学討論会 2P018

[2] S. Lee, J. S. Chung, P. M. Felker, J. L. Cacheiro, B. Fernandez, T. B. Pedersen, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **119**, 12956, (2003)

[3] T. Weber, A. v. Bargaen, E. Riedle, and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **92**, 90, (1990)

[4] C. M. Lovejoy, D. D. Nelson, Jr., and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **87**, 5621 (1987); **89**, 7180, (1988).