

ベンゼン-水素クラスターの内部回転運動

(分子研) ○林雅人、大島康裕

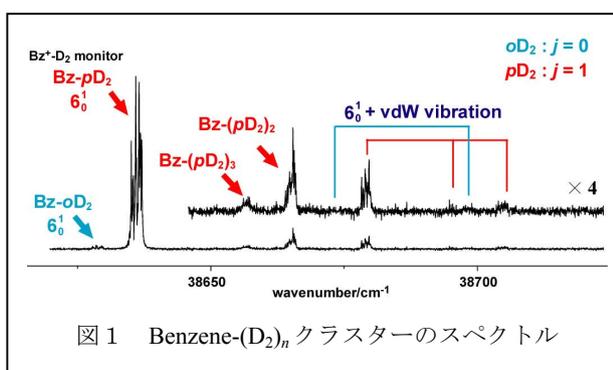
High-resolution UV laser spectroscopy and the H₂ internal rotation of the benzene-H₂ cluster

(IMS) ○Masato Hayashi, Ohshima Yasuhiro

【序】H₂を含むクラスターにおいては分子間結合の異方性が小さく、H₂が比較的自由に内部回転する。このため、2つのH核の交換が可能であり、合成核スピンのI=1、内部回転量子数がj=1である *ortho*H₂ (*o*H₂)と、I=0、j=0の *para*H₂ (*p*H₂)の2種類のスピニ異性体が存在する。これまで、小サイズの分子(HF、HCl、HCN、…)とH₂のクラスターについては多数の研究が行われている。一方、芳香族とH₂のクラスターは *s*-tetrazine [1]と *aniline* [2]について分光的研究がなされているが、水素の内部回転についての解析は行われていない。我々はベンゼンと *o*H₂および *p*H₂のクラスターの観測に成功し、分子間振動の振動数から水素の内部回転に関する解析を行った[3]。しかしvdW振動の帰属が一意に決定できないという問題が残っている。今回は重水素(D₂)を用いることにより振動の帰属を確定し、内部回転ポテンシャルを一意に決定することを目的に研究を進めた。

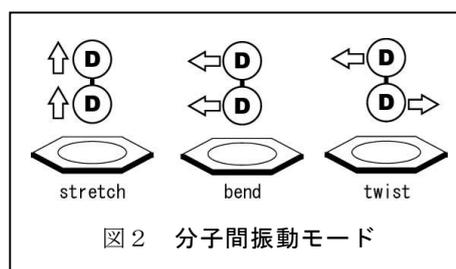
【実験】質量選別二波長光イオン化を用いて、ベンゼン(Bz)モノマーのS₁←S₀ 6₀¹バンド領域で、Bz-D₂クラスターの振電スペクトルを高分解能で観測した。He中7~30%に希釈したD₂に、ベンゼン(80 torr)を混合した試料を用いた。この試料ガスを35~50気圧の押圧でパルスバルブ(開口時間~35 μs)より真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にクラスターを生成させた。S₁←S₀遷移の励起には、単一縦モードのナノ秒パルスを用いた。つまり、DPSSレーザー励起のcwチタンサファイアレーザーの出力をシード光として、YAGレーザー第2高調波励起の色素アンプにて増幅し、得られたパルス近赤外光を非線形光学結晶(LBO、BBO)により第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2高調波(~36,000 cm⁻¹)を照射しイオン化させ、TOF質量分析器で検出した。

【結果と考察】通常のD₂(*n*D₂)はI=0 & 2, j=0の *ortho*D₂ (*o*D₂)と、I=1, j=1の *para*D₂ (*p*D₂)核スピニ異性体が *o*D₂:*p*D₂=2:1で存在する。Bz-H₂の結果より *o*D₂クラスターの結合は *p*D₂と比べ弱く、*n*D₂を用いた実験では *o*D₂種のスペクトル強度は *p*D₂種に比べかなり弱いと予想される。Bz-D₂の質量でモニターした低分解能のスペクトルを図1に示す。最も強いバンドはBz-*p*D₂のS₁←S₀ 6₀¹バンドと帰属される。そのバンドの低波数側にスペクトル強度が1/40程で観測されたバンドは、Bz-*o*D₂の6₀¹バンドと帰属した。*p*D₂および *o*D₂クラスターの6₀¹バンドは、ベンゼンモノマーに比べそれぞれ30,22 cm⁻¹高波数側にあった。*p*D₂種の6₀¹バンドから21, 29 cm⁻¹高波数側に観測されたバンドは、それぞれBz-(D₂)₃, Bz-(D₂)₂の質量モニターでも観測されるため、Bz-(*p*D₂)₃, Bz-(*p*D₂)₂の6₀¹バンドと帰属される。さらに高波数側に、スペクトル強度が1/20以下のバンドが5つ観測された。Bz-H₂の研究結果およびバンドの強度比より3

図1 Benzene-(D₂)_nクラスターのスペクトル

つが pD_2 種、2つが oD_2 種の vdW 振動に関するバンドであると帰属した。 6_0^1 バンドからのシフト量 $\Delta\nu_0$ は pD_2 種で 43, 62, 71 cm^{-1} 、 oD_2 種で 45, 72 cm^{-1} であった。観測された Bz- D_2 に関する全てのバンドを高分解能で測定し、最小二乗解析より回転定数、コリオリ定数、バンドオリジンを決定した。全てのバンドは対称コマの perpendicular band として解析できた。回転定数から Bz- D_2 間距離 r を計算したところ pD_2 種の S_0 状態では $r = 3.343(4)$ Å、 S_16^1 状態では 3.460(3) Å となった。 oH_2 種の r はそれぞれ 3.461(5)、3.593(5) Å であり、重水素置換により S_0 状態、 S_16^1 状態の r はそれぞれ 3.5%、3.8% 減少していることがわかった。これは分子間ポテンシャルの非調和性が大きいため、重水素置換による零点振動の減少による影響が大きいことを表している。 oD_2 種の S_0 状態、 S_16^1 状態の r はそれぞれ、3.273(6)、3.356(6) Å であった。 pH_2 種では 3.22(7)、3.4(1) Å であり、 $j = 0$ 状態の oD_2 種は pH_2 種と同様に $j = 1$ 状態に比べ分子間距離が減少する傾向があることがわかった。

Bz- D_2 の分子間振動は Bz- H_2 と同様に、図 2 で示される 3 つのモードが存在する。この内 twist は、 D_2 の内部回転に相関する振動である。 D_2 の回転角運動量 j のベンゼン C_6 軸写影成分を m とすると、 oD_2 は $m = 0$ 、 pD_2 では $m = 0$ と ± 1 の準位が存在する。 pD_2 では $m = 0$ 、 ± 1 間の分裂が twist の振動数に対応する。一方 oD_2 では $j = 0$ ($m = 0$) と $j = 2$ ($m = \pm 1$) 準位間が twist の振動数に対応するため



pD_2 と比べかなり高波数になる。観測された vdW 振電バンド中、比較的強度の強いバンドを stretch 振動状態への遷移 $6_0^1s_0^1$ と帰属した。Bz- oD_2 の残りのバンド ($\Delta\nu_0 = 72 \text{ cm}^{-1}$) は perpendicular band の選択則を考慮して、bend 振動状態の 2 倍音 $6_0^1b_0^2$ と帰属した。一方 Bz- pD_2 の残り 2 つのバンドのうち、Bz- oD_2 の $6_0^1b_0^2$ とシフト量の近い $\Delta\nu_0 = 71 \text{ cm}^{-1}$ のバンドを $6_0^1b_0^2$ 、もう一方のバンド ($\Delta\nu_0 = 62 \text{ cm}^{-1}$) を選択則から bend と twist の結合音 $6_0^1b_0^1t_0^1$ であると帰属した。解析により得られた $\Delta\nu_0$ より、vdW 振動モードの振動数を表 1 のように決定した。

水素の内部回転のポテンシャル $V(\theta)$ を 2 次のルジャンドル関数 $V(\theta) = V_2(3\cos^2\theta - 1)/2$ と仮定し、 $j = 1$ の $m = 0, \pm 1$ 間の分裂幅が実験により得られた twist の振動数と同じになるよう V_2 を求めた。結果、 V_2 の実効値は Bz- D_2 、Bz- H_2 でそれぞれ -44, -48 cm^{-1} であると決定された。

	Benzene- D_2		Benzene- H_2	
	$pD_2(j = 1)$	$oD_2(j = 0)$	$oH_2(j = 1)$	$pH_2(j = 0)$
stretch	43.2	45.3	48.3	50.4
bend	35.6	36.1	38.6	
twist	26.7		29.3	

表 1 vdW 振動モードの振動数

[1] R. E. Smalley, *et. al.*, J. Chem. Phys. **68**, 2487 (1978).

[2] K. Yamanouchi, *et. al.*, J. Mol. Struct. **146**, 349 (1986).

[3] M. Hayashi and Y. Ohshima, J. Phys. Chem. A (2013), in press.