

## 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

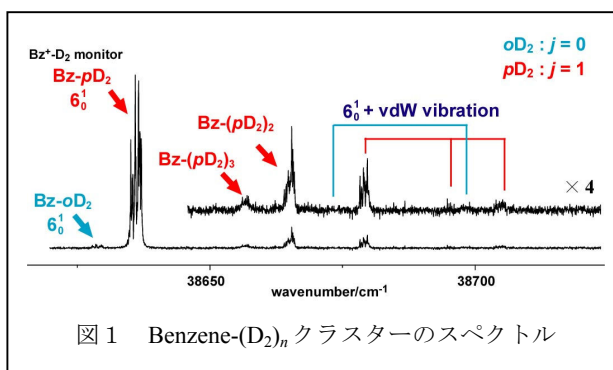
High-resolution UV laser spectroscopy and the H<sub>2</sub> internal rotation of the benzene-H<sub>2</sub> cluster

(IMS) ○Masato Hayashi, Ohshima Yasuhiro

【序】H<sub>2</sub>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、H<sub>2</sub>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*H<sub>2</sub> (*o*H<sub>2</sub>)と、I=0、j=0の *para*H<sub>2</sub> (*p*H<sub>2</sub>)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H<sub>2</sub>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H<sub>2</sub>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*H<sub>2</sub>および *p*H<sub>2</sub>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(D<sub>2</sub>)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。

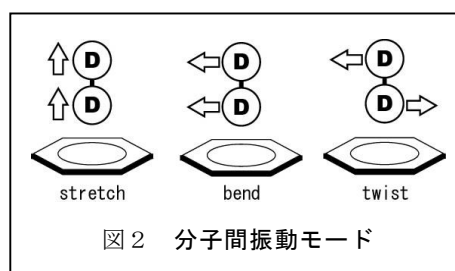
【実験】質量選別二波長光イオン化を用いて、ベンゼン(Bz)モノマーのS<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 6<sub>0</sub><sup>1</sup>バンド領域で、Bz-D<sub>2</sub>クラスターの振電スペクトルを高分解能で観測した。He中7~30%に希釈したD<sub>2</sub>に、ベンゼン(80 torr)を混合した試料を用いた。この試料ガスを35~50気圧の押圧でパルスバルブ(開口時間~35 μs)より真空槽内に噴出し、超音速ジェット中にクラスターを生成させた。S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>遷移の励起には、単一縦モードのナノ秒パルスを用いた。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<sup>-1</sup>)に変換して利用した。S<sub>1</sub>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<sup>-1</sup>)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D<sub>2</sub>(*n*D<sub>2</sub>)はI=0 & 2, j=0の *ortho*D<sub>2</sub> (*o*D<sub>2</sub>)と、I=1, j=1の *para*D<sub>2</sub> (*p*D<sub>2</sub>)核スピニ異性体が *o*D<sub>2</sub>:*p*D<sub>2</sub>=2:1で存在する。Bz-H<sub>2</sub>の結果より *o*D<sub>2</sub>クラスターの結合は *p*D<sub>2</sub>と比べ弱く、*n*D<sub>2</sub>を用いた実験では *o*D<sub>2</sub>種のスペクトル強度は *p*D<sub>2</sub>種に比べかなり弱いと予想される。Bz-D<sub>2</sub>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*D<sub>2</sub>のS<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 6<sub>0</sub><sup>1</sup>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*D<sub>2</sub>の6<sub>0</sub><sup>1</sup>バンドと帰属した。*p*D<sub>2</sub>および *o*D<sub>2</sub>クラスターの6<sub>0</sub><sup>1</sup>バンドは、ベンゼンモノマーに比べそれぞれ30,22 cm<sup>-1</sup>高波数側にあった。*p*D<sub>2</sub>種の6<sub>0</sub><sup>1</sup>バンドから21, 29 cm<sup>-1</sup>高波数側に観測されたバンドは、それぞれBz-(D<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Bz-(D<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の質量モニターでも観測されるため、Bz-(*p*D<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Bz-(*p*D<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の6<sub>0</sub><sup>1</sup>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-H<sub>2</sub>の研究結果およびバンドの強度比より3

図1 Benzene-(D<sub>2</sub>)<sub>n</sub>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  $\text{cm}^{-1}$ 、 $oD_2$  種で 45, 72  $\text{cm}^{-1}$  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、 $S_1 6^1$  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、 $S_1 6^1$  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、 $S_1 6^1$  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  $\pm 1$  の準位が存在する。 $pD_2$  では  $m = 0$ 、 $\pm 1$  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  $6_0^1 s_0^1$  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  $6_0^1 b_0^2$  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  $6_0^1 b_0^2$  とシフト量の近い  $\Delta\nu_0 = 71 \text{ cm}^{-1}$  のバンドを  $6_0^1 b_0^2$ 、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  $6_0^1 b_0^1 t_0^1$  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  $\text{cm}^{-1}$  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.