

## 2波長レーザーイオン化を用いた ベンゼン-水素クラスターにおける結合エネルギーの決定

<sup>1</sup>東工大理, <sup>2</sup>日本学術振興会, <sup>3</sup>分子研  
○林 岐<sup>1</sup>, 星野 翔麻<sup>1,2</sup>, 水瀬 賢太<sup>1</sup>, 大島 康裕<sup>1,3</sup>

### Determination of Binding Energies in Benzene-hydrogen Clusters using 2-color Laser Ionization

○Takaki Hayashi,<sup>1</sup> Shoma Hoshino,<sup>1,2</sup> Kenta Mizuse,<sup>1</sup> Yasuhiro Ohshima<sup>1,3</sup>  
<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>JSPS, <sup>3</sup>IMS

**【Abstract】** We measured ionization threshold and dissociation threshold of benzene-hydrogen van der Waals clusters [Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*n* = 1 – 3)] using a two-color resonant laser ionization technique. The binding energies for Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> → Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub> + H<sub>2</sub> were determined from threshold values. The binding energies of Bz-H<sub>2</sub> and Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in the S<sub>0</sub> state are 306 ± 11 cm<sup>-1</sup> and 323 ± 12 cm<sup>-1</sup>, respectively. On the other hand, the binding energy of Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (190 ± 60 cm<sup>-1</sup>) is about 100 cm<sup>-1</sup> smaller than these of *n* = 1 and *n* = 2. The trend of the binding energies is well correlated with the reported structure of Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

**【序】** 芳香族化合物の関与する分子間相互作用は様々な分野において重要であり、芳香族の最小単位であるベンゼンを構成要素とするファンデルワールスクラスタは有用なモデルとなる。当研究室では、ベンゼン-水素クラスターBz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*n* = 1 – 3)の高分解能分光測定による構造の決定に成功している[1]。水素は様々な分子の中でも単純な構造であり 1)電子数が少ない、2)質量が小さいという二点の特異的な特徴を持つため、芳香環との相互作用は興味深い。本研究では、ベンゼン-水素クラスターBz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (*n* = 1 – 3)のイオン化しきい値および解離しきい値を測定することで結合エネルギーを決定した。

**【実験手法】** 2台の色素レーザーからの出力光の第二次高調波  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  を用いて共鳴2波長レーザーイオン化を行い、Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> のイオン化しきい値および解離しきい値を測定した。励起光  $\omega_1$  の波長を各クラスター種の S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 6<sub>0</sub><sup>1</sup> 遷移に固定することで、特定のクラスター種のみを選択的に励起した。続いてイオン化光  $\omega_2$  を掃引することでイオン化効率曲線およびフラグメントイオン生成曲線を得た。

各クラスター種はベンゼンを He/H<sub>2</sub> 混合ガスで希釈し、パルスバルブにより真空槽中に噴出することで生成した。上記の方法によりイオン化したクラスターを飛行時間型質量分析器によって質量選別し、生成イオン Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> とフラグメントイオン Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub><sup>+</sup> を同時に観測した。

**【結果と考察】** Fig.1 にベンゼン-水素クラスターBz-H<sub>2</sub> の(a)イオン化効率曲線と(b)フラグメントイオン生成曲線を示す。イオン化効率曲線の立ちあがり前後をそれぞれ最小二乗法で直線フィットし、その交点をイオン化しきい値とした。同様にフラグメントイオン生成曲線から解離しきい値を決定した。ここで(b)のスペクトルではBz由来のBz<sup>+</sup>イオンによるバックグラウンド、およびレーザー強度の波長依存性の補正を行った。

上記の方法で求めたイオン化しきい値および解離しきい値を用いて、Fig.2 に示すエネルギーサイクルから結合エネルギーを決定した。Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>におけるイオン化しきい値と解離しきい値の差がイオン化状態の結合エネルギー $D_0(\text{Ion})$ である。また Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>における解離しきい値と Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub> のイオン化エネルギー $IE(n-1)$ との差が基底状態の結合エネルギー $D_0(\text{S}_0)$ となる。第一励起状態の結合エネルギー $D_0(\text{S}_1)$ は、 $D_0(\text{S}_1) = E(n-1) + D_0(\text{S}_0) - \omega_1$ によって求められる。ここでの $E(n-1)$ は、Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>の $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$  6<sup>1</sup> 励起エネルギーである。以上より決定された Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 1 - 3$ )の結合エネルギーを Table.1 に示す。

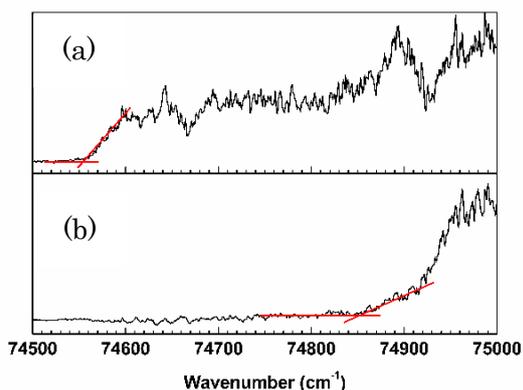


Fig.1 (a) Ionization efficiency spectrum, (b) Fragment ion appearance spectrum of Bz-H<sub>2</sub>.

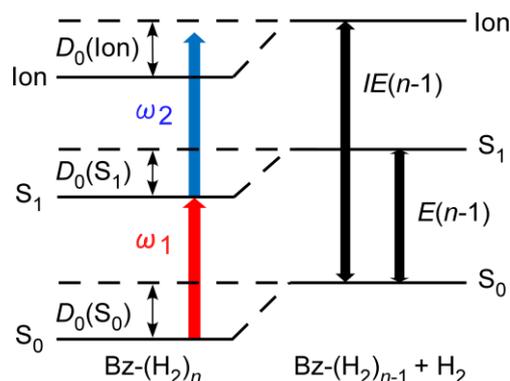


Fig.2 Energy correlation diagram in Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> for binding energy determination.

Bz-H<sub>2</sub> と Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の結合エネルギー $D_0(\text{S}_0)$ はほぼ同程度である一方で、Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>の $D_0(\text{S}_0)$ は Bz-H<sub>2</sub> や Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> と比較して 100 cm<sup>-1</sup> 程度小さい。先行研究により Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> の構造は Fig.3 であると報告されている[1]。解離する水素の結合環境の違いが Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> の結合エネルギーに反映していると考えられる。

ベンゼン-希ガスクラスター Bz-Rg の結合エネルギーは分極率と線形的に相関することが知られている[2]。これは Bz-Rg の結合には誘起相互作用が主として寄与しているためである。一方、Bz-H<sub>2</sub> の結合エネルギーは分極率から推定される値よりも 30%程度大きい結果となった。これは Bz-H<sub>2</sub> には Bz-Rg でみられる誘起相互作用に加えて、電気四重極子間の相互作用が働いていることに起因していると考えられる。

Bz-H<sub>2</sub> と Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の結合エネルギーは基底状態とイオン化状態ではほぼ等しい。この結果は、イオン化状態がより安定になるという一般的なファンデルワールスクラスターのケースと対比的である。

Table.1 Binding energies of Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 1 - 3$ ).

binding energy [cm <sup>-1</sup> ]	Bz-H <sub>2</sub>	Bz-(H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Bz-(H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
$D_0(\text{S}_0)$	306 ± 11	323 ± 12	190 ± 60
$D_0(\text{S}_1)$	285 ± 11	303 ± 12	200 ± 60
$D_0(\text{Ion})$	307 ± 13	312 ± 13	290 ± 60

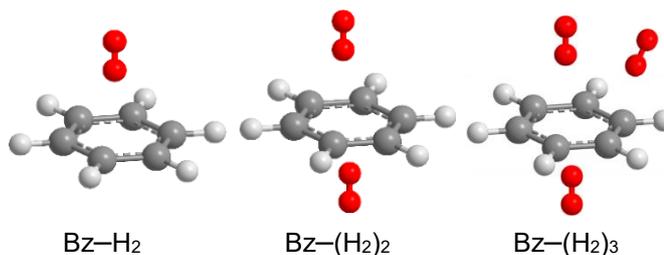


Fig.3 Structure of Bz-(H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 1 - 3$ ).

## 【参考文献】

- [1] M. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9819 (2013). [2] H.Krause *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6278 (1993).