

## 高分解能紫外分光によるベンゼン-水素クラスターの水素内部回転の解析 (分子研) ○林雅人・大島康裕

Sub-Doppler electronic spectrum and the H<sub>2</sub> internal rotation of the benzene-H<sub>2</sub> complex  
(IMS) Masato Hayashi, Ohshima Yasuhiro

Excitation spectrum of the benzene-H<sub>2</sub> van der Waals complex in the vicinity of the S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 6<sub>0</sub><sup>1</sup> vibronic transition of the monomer was recorded with sub-Doppler resolution by utilizing mass-selective two-color resonance-enhanced two-photon ionization. Two distinguished isomers, correlating to *para* and *ortho* H<sub>2</sub>, are identified. Three vibronic bands involving vdW-mode excitation were observed for the *ortho* species, yielding to probable sets of vibrational frequencies of all the three vdW modes. One of them correlates to the splitting between the *m* = 0 and ±1 sublevels in the *j* = 1 state of a freely rotating H<sub>2</sub> molecule. The potential barrier for the hindered internal rotation has been evaluated from the observed value.

【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と期待される。この場合、2つの水素核の入れ替わりが可能となることから、合成核スピンの *I* = 1 の *ortho*H<sub>2</sub> (*o*H<sub>2</sub>) と *I* = 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とになる。これまでに、小サイズ分子と 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おり、H<sub>2</sub>-HCN では *o*H<sub>2</sub> と *p*H<sub>2</sub> の場合で異なる構造 (*o*H<sub>2</sub> は H 末端に、*p*H<sub>2</sub> は N 末端に結合する) であるという興味深い報告がなされている [1]。芳香族と H<sub>2</sub> のクラスターは s-tetrazine [2] と aniline [3] について分光的研究がなされている。しかし *p*H<sub>2</sub> についての測定がなされておらず水素の内部回転についての解析も行われていない。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た [4]。今回は分子間振動の測定および解析も加え、水素の内部回転に関する知見を得ることができたので報告する。

【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 S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 6<sub>0</sub><sup>1</sup> バンド領域で、ベンゼン-H<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 5~10% に希釈したノルマル水素 (*n*H<sub>2</sub>) または *p*H<sub>2</sub> に、ベンゼン (80 torr) を混合した試料を使用した。この試料ガスを 10~60 atm 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 (~12900 cm<sup>-1</sup>) 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 (~38700 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二高調波 (~36000 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。

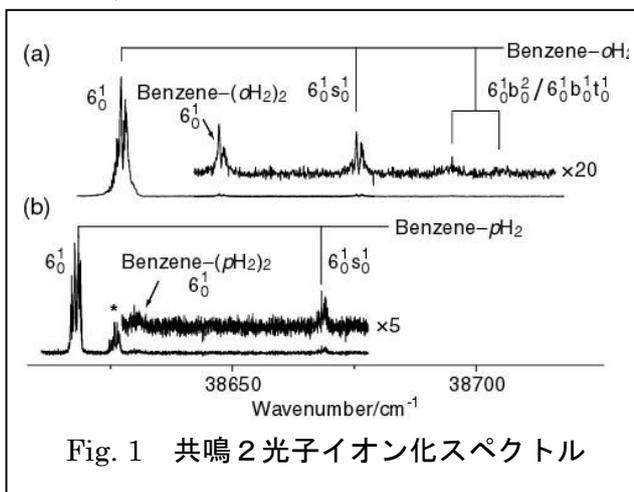
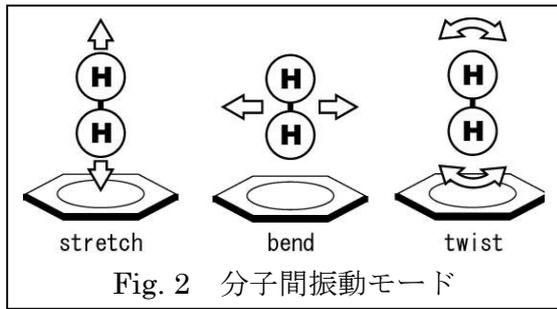


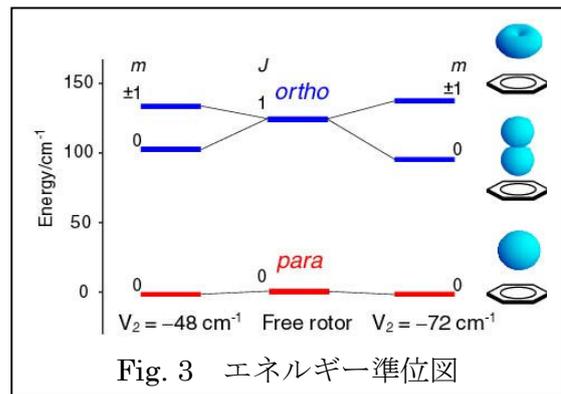
Fig. 1 共鳴2光子イオン化スペクトル



【結果と考察】低分解能で観測されたスペクトルを Fig. 1 に示す。(a)はサンプルガスに  $n\text{H}_2$ 、(b)は  $p\text{H}_2$  を用いたものである。(a)および(b)の最も強いバンドをそれぞれベンゼン- $o\text{H}_2$ 、 $-p\text{H}_2$  の  $S_1 \leftarrow S_0$   $6_0^1$  バンドと帰属した。さらにスペクトル強度が 1/50 以下のバンドがベンゼン- $o\text{H}_2$  では3つ、 $-p\text{H}_2$  では1つ、 $6_0^1$  バンドより高波

数側に観測された。シフト量  $\Delta\nu_0$  はベンゼン- $o\text{H}_2$  で 48, 67, 77  $\text{cm}^{-1}$ 、ベンゼン- $p\text{H}_2$  で 50  $\text{cm}^{-1}$  である。観測された全てのバンドを高分解能で測定したところ、全て対称コマの perpendicular band と帰属でき、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。ベンゼン- $\text{H}_2$  の分子間振動モードは、 $\text{H}_2$  とベンゼンの重心間距離が変化する stretch、 $\text{H}_2$  の重心がベンゼン面と平行に移動する bend、 $\text{H}_2$  が稜動運動する twist の3つに分類される(Fig. 2)。3つの振電バンドの中で比較的強度の強いバンド(ベンゼン- $o\text{H}_2$  では  $\Delta\nu_0 = 48 \text{ cm}^{-1}$ 、 $-p\text{H}_2$  では  $\Delta\nu_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$ )を stretch 振動状態への遷移  $6_0^1 s_0^1$  と帰属した。またベンゼン- $o\text{H}_2$  の残り2つのバンドは、上準位の対称性を考慮して、bend 振動状態の2倍音、または bend と twist の結合音への遷移  $6_0^1 b_0^2$  もしくは  $6_0^1 b_0^1 t_0^1$  であると帰属した。

今回の測定で核スピン異性体  $o\text{H}_2$ 、 $p\text{H}_2$  とベンゼンのクラスターが観測されたことから、クラスター内部の  $\text{H}_2$  は比較的自由に回転していることがわかった。 $\text{H}_2$  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、 $p\text{H}_2(j=0)$  は  $m=0$ 、 $o\text{H}_2(j=1)$  は  $m=0$  と  $\pm 1$  の準位が存在する。クラスターの最安定構造が T 字型ならば水素分子軸がベンゼン平面に垂直に分布している  $j=1$  の  $m=0$  が  $m=\pm 1$  に比べ安定である(Fig.



3)。 $o\text{H}_2(j=1)$  の  $m=\pm 1$  準位は分子間振動の twist に対応する。水素の内部回転のポテンシャルを  $V(\theta)$  とすると、ハミルトニアンは  $H = b^2 + V(\theta)$  と書くことができる。 $\theta$  は水素分子軸とベンゼン  $C_6$  軸との角度、 $b$  と  $j$  はそれぞれ水素の回転定数と回転角運動量である。ポテンシャルを2次のルジャンドル関数と仮定し ( $V(\theta) = V_2(3\cos^2\theta - 1)/2$ )、球面調和関数  $|j, m\rangle$  を基底関数としたハミルトニアン行列を対角化して得られる  $j=1$  の  $m=0$  と  $\pm 1$  のエネルギー差が、実験により得られた twist の振動数 29.3 (or 43.3)  $\text{cm}^{-1}$  と同じになる  $V_2$  は、 $-48$  ( $-72$ )  $\text{cm}^{-1}$  であった。この計算により求めたエネルギー準位図を Fig. 3 に示す。 $V_2$  が静電相互作用のみによるとすると、 $V_2 = (3\Theta_{\text{Bz}}\Theta_{\text{H}_2})/(2\pi\epsilon_0 R^5)$  と近似することができる。ここで  $\Theta_{\text{Bz}}$  と  $\Theta_{\text{H}_2}$  はベンゼンと水素の電気四極子モーメント、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $R$  は水素とベンゼンの重心間距離である。今回の研究で決定した  $R = 3.459 \text{ \AA}$  を用いて計算すると  $V_2 = -337 \text{ cm}^{-1}$  となる。この値は  $j=1$  の  $m=0$  と  $\pm 1$  間の実測の分裂幅から求めた値と比べかなり大きい。つまり、静電相互作用のみ考えた単純なモデルは水素内部回転の異方性を過大評価していると考えられる。

- [1] M. Ishiguro, *et. al.*, J. Chem. Phys. **115**, 5137 (2001).  
 [2] R. E. Smalley, *et. al.*, J. Chem. Phys. **68**, 2487 (1978).  
 [3] K. Yamanouchi, *et. al.*, J. Mol. Struct. **146**, 349 (1986).  
 [4] 林雅人, 大島康裕, 分子科学総合討論会, 1A14 (2011).