

ベンゼン-メタン分子錯体における 新規 6 次元モデル解析と紫外レーザー分光 (東工大) ○佐々木徹・中村雅明・大島康裕

Six-dimensional model analysis and UV spectroscopy
of the benzene-methane vdW complex

(Tokyo Institute of Technology) Toru Sasaki, Masaaki Nakamura, Yasuhiro Ohshima

A 6-dimensional intermolecular potential energy surface (IPS) of benzene-methane was investigated by coupled-stretch-bend-internal-rotation (CSBI) model analysis and stimulated emission pumping (SEP) spectroscopy. Observed 6 intermolecular bands were assigned within 8 cm^{-1} from the simulation and the characteristics of the model potential energy surface were interpreted as typical molecular motions. The consistency with experiments suggests the applicability of the present model to various systems. We also developed a calculator software to support easy access to the model calculation applied to other molecular systems.

【序論】

芳香族 π 電子と様々な分子との間の分子間相互作用は表面化学, 有機化学, 生化学など多くの領域において重要な役割を果たしている. その一方で, 芳香環を含む分子錯体においては, 芳香環分子の大きい扁平な分子構造に起因する困難性から, 分子間ポテンシャル(IPS)の定量的な特定は限られているのが現状である[1].

本研究では, このような系の IPS の決定を目的として実験と理論の両面からのアプローチを試みた. そのためのベンチマークとして, 対称性が高く, かつ自由度が最も大きい 6 自由の系であるベンゼン-メタン分子錯体に注目した. SEP 分光によって電子基底状態の分子間振動バンドを観測し, 新規理論である CSBI モデル[2]による解析を行った. 今回の結果における実験と理論の整合性は, 芳香環分子を含むその他の分子系へも CSBI モデルが適用可能であることを示唆している.

【実験手法】

ベンゼン-メタン分子錯体はメタンの内部回転に起因して *meta*, *para*, *ortho* の 3 つの核スピン異性体を有している. まず, $S_1 6^1$ 電子励起状態の異性体の帰属を明らかにするためにホールバーニング分光を行った. プロブ光としてナノ秒色素レーザーの 2 倍波を分子錯体の $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移近傍に固定した. もう 1 台の色素レーザーの出力をパンプ光として $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移周辺で波長掃引し, プロブ光による R2PI 信号をモニターすることにより, スペクトルを得た. 続いて SEP 分光では, 異性体分離の役割も果たす励起光を分子錯体の $S_1-S_0 6_0^1$ 遷移近傍に波長固定し, もう 1 台の色素レーザーの出力を $S_0 6_2$ 状態へのダンプの役割も果たすイオン化光として同時に照射した. ダンプ波長を掃引しながら R2PI 信号をモニターすることにより, 異性体分離した SEP スペクトルを得た.

【結果(実験)】

励起波長を変化させることで, 核スピン異性体ごとに分離したスペクトルを得た(Fig. 1). *meta*, *para*, *ortho* 異性体についてそれぞれ 2, 1, 3 本, 合計 6 本のバンドが観測された. 実験結果と理論的予測を比較することによって, いずれの核スピン異性体に対しても妥当な帰属を与えることができた.

CSBI モデルによる予測と良く一致しているバンドもある一方で、予測からのずれが比較的大きいものもあり、特に 59 cm^{-1} のバンドではずれは 8 cm^{-1} に達する。このずれは、*ab initio* 計算から得られた IPS の精度が十分でないことに起因すると考えられる。今後、ポテンシャルパラメータのいくつかを最適化してずれを最小化する計算を行い、実測結果を再現する IPS を決定する。

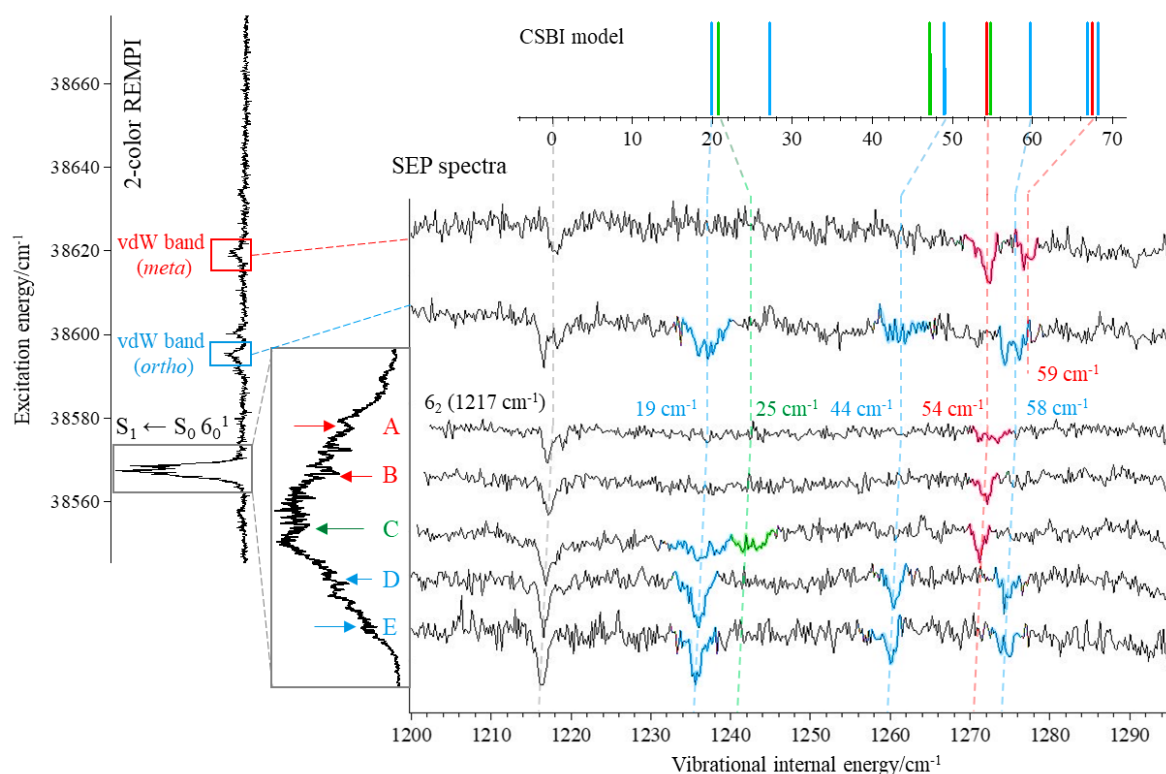


Fig. 1. Predicted and observed SEP spectra of the benzene-methane, with excitation at various positions (A~E) in the 6_0^1 band and the vdW bands. The predicted spectrum is composed of those of the *meta* (red), *ortho* (blue) and *para* (green) spin isomers.

【結果(理論)】

ユーザーフレンドリーなオープンソース CSBI 計算ソフトウェアの開発を行った[3]. このソフトウェアは、ベンゼン-メタンをはじめとして様々な対称性を持つ系に適用可能である。別途に量子化学計算などを利用してポテンシャルパラメータを求めれば、いくつかの分子パラメータと合わせて入力することでエネルギー準位を求めることができる。オープンソース化によって、誰もが芳香族分子を含む多様な分子錯体の分子間振動状態を計算することが可能となった。

【参考文献】

- [1] Ad van der Avoird *et al.*, *Chem. Rev.*, **94**, 1931–1974 (1994).
- [2] 佐々木徹, 中村雅明, 大島康裕, 第 22 回分子分光研究会, 東京, L09(2022)
- [3] <https://github.com/sasakitaz/CSBI-calculator>

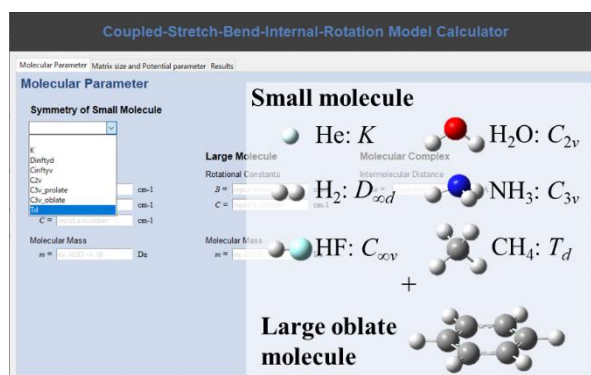


Fig 2. GUI of calculator software