

# 2 波長レーザーイオン化による ベンゼン-重水素クラスターの結合エネルギーの決定 (東工大) ○薄井仁紀・水瀬賢太・大島康裕

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

(Tokyo Institute of Technology.) Masaki Usui, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

**【Abstract】** We measured ionization threshold and dissociation threshold of the benzene- $D_2$  van der Waals cluster by using a resonance two-color laser ionization technique. Both spin isomers,  $Bz-oD_2$  and  $Bz-pD_2$ , have been observed. The binding energies for  $Bz-D_2 \rightarrow Bz + D_2$  were determined from the threshold values:  $275 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  and  $305 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, for  $Bz-oD_2$  and  $Bz-pD_2$  in the  $S_0$  state.

**【序論】** 新しいエネルギー源である水素の貯蔵材として炭素材料を用いることが提案されている。その貯蔵形態や貯蔵効率を考察する上で、水素と炭素系の分子間相互作用を理解することが重要と考えられる。そのような相互作用を研究するモデル系として、気相中のベンゼン-水素クラスターが挙げられる。気相クラスターを対象とすることで、着目する分子間相互作用のみを取り扱うことができる。当研究室ではこれまでに、ベンゼン-水素クラスター  $Bz-(H_2)_n$  ( $n = 1\sim 3$ ) について高分解能紫外分光による測定が行われ、ベンゼン-水素間距離やクラスター内ダイナミクスについての情報が得られている [1]。等核 2 原子分子である水素は、核スピン関数の異なるオルトとパラの 2 種類の異性体が存在する。パラ水素  $pH_2$  とオルト水素  $oH_2$  の核スピン重率は 1:3 であり、これらの核スピン異性体に対する分子間相互作用の差異を明らかにすることは興味深い。分子間相互作用を理解する上では、相互作用形態だけでなくエネルギー値を求めることも重要な課題である。これまでの実験的な報告として、ノルマル水素試料を用いて  $Bz-(H_2)_n$  ( $n = 1\sim 3$ ) の測定が行われているが、 $Bz-(oH_2)_n$  ( $n = 1\sim 3$ ) のみ測定され、 $Bz-(pH_2)_n$  は観測されなかった [2]。これは結合エネルギーが  $Bz-(pH_2)_n$  の方が小さく、かつ、核スピン重率の関係で存在比が少ないからだと考えられている。

水素に対して重水素を用いる場合、パラ異性体  $pD_2$  とオルト異性体  $oD_2$  の核スピン重率は 1:2 であるので  $oD_2$  の存在比が大きく、結合エネルギーが弱い方と考えられている  $Bz-(oD_2)_n$  も観測できると期待される。そこで本研究では、ベンゼン-重水素クラスター  $Bz-D_2$  に対する 2 波長レーザーイオン化によって、イオン化しきい値、解離しきい値を測定することにより、結合エネルギーの決定を行った。オルトとパラの両方を測定することによって、核スピン異性体における結合エネルギーの差異を議論した。

**【実験手法】** 2 台の波長可変色素レーザーの第二高調波を用いて共鳴 2 波長レーザーイオン化を行い、 $Bz-oD_2$  と  $Bz-pD_2$  のイオン化しきい値と解離しきい値を測定した。励起光を特定の波長に固定することによって、クラスター種を選択的に励起させた。イオン化光を掃引することで、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。ベンゼン-重水素クラスターは、室温のベンゼン試料蒸気に、ヘリウムに混合されたノルマル重水素ガスを通し、パルスバルブを用いてオリフィスから真空チャンバーに噴出させることによって生成した。

生成したクラスターイオンは、飛行時間型質量分析器により質量選別した。

**【結果と考察】** 図 1 に、 $\text{Bz-}o\text{D}_2$  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直線フィットし、その交点をしきい値とした。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、ベンゼン単量体由来する  $\text{Bz}^+$ イオンによるバックグラウンドについて補正を行った。求めたイオン化しきい値と解離しきい値を用いて、エネルギーサイクルから結合エネルギーを決定した (図 2 参照)。基底状態の結合エネルギー  $D_0(\text{S}_0)$  は  $\text{Bz-}o\text{D}_2$  の解離エネルギー  $\omega_1 + \omega_2$  から、ベンゼンのイオン化エネルギー  $IE(\text{Bz})$  を引いて求められる。励起状態の結合エネルギー  $D_0(\text{S}_1)$  は、 $D_0(\text{S}_1) = \omega_2 + E_1(\text{Bz}) - IE(\text{Bz})$  として求められる。イオン化状態の結合エネルギーは、 $\text{Bz-}o\text{D}_2$  のイオン化エネルギー  $\omega_1 + \omega_2'$  からベンゼンのイオン化エネルギー  $IE(\text{Bz})$  を引いて求められる。 $\text{Bz-}p\text{D}_2$  についても、同様の手順で結合エネルギーを算出した。結果を表 1 にまとめる。

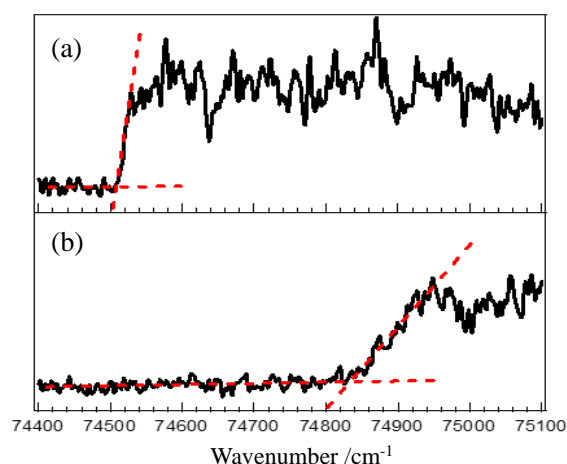


図 1.  $\text{Bz-}o\text{D}_2$  における、(a)イオン化効率曲線、(b)フラグメントイオン生成曲線

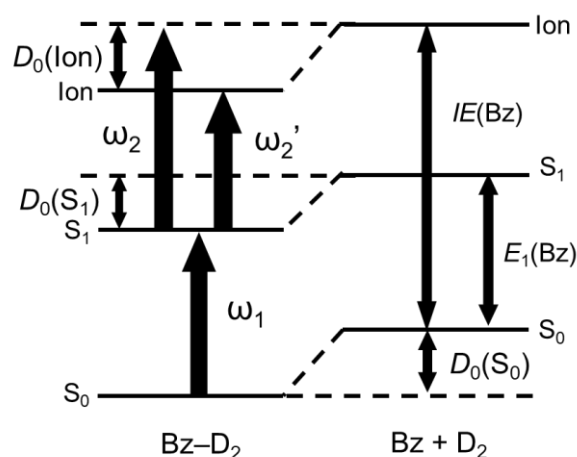


図 2.  $\text{Bz-}D_2$  のエネルギーダイアグラム

結合エネルギーは、基底状態ではパラよりもオルトの方が  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  ほど小さいことが明らかになった。核スピン異性体間で結合エネルギーに差があることはこれまで予測されてきているが、実験的に定量的見積もりを得たのは本研究が初めてである。また、 $\text{Bz-}o\text{D}_2$  において基底状態とイオン化状態を比較すると、後者がより安定となった。これは、ファンデルワールスクラスターにおいて一般的に見られる傾向である。一方、 $\text{Bz-}p\text{D}_2$  では、基底状態とイオン化状態で結合エネルギーの大小関係は逆転した結果となった。 $p\text{D}_2$  の最低回転準位が  $j=1$  であることから、クラスター中の重水素の内部回転の効果で説明できる。

表 1.  $\text{Bz-}D_2$  の結合エネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$\text{Bz-}o\text{D}_2$	$\text{Bz-}p\text{D}_2$
$D_0(\text{S}_0)$	$275 \pm 20$	$305 \pm 15$
$D_0(\text{S}_1)$	$251 \pm 18$	$274 \pm 14$
$D_0(\text{Ion})$	$322 \pm 28$	$291 \pm 22$

### 【参考文献】

- [1] M. Hayashi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 9819 (2013).  
 [2] 林岐、修士論文、東京工業大学理学院化学系、2018年3月.