

ベンゼン重水素置換体の基底状態の分子構造ならびに

$S_1 6_0^1 1_0^n$ ($n = 0, 1, 2$)の質量選別 REMPI 分光

(京大院理^a, 分子科学研究所^b, 東大院総合^c)

○国重沙知・鹿取俊治・川畑愛・馬場正昭^a・林雅人・大島康裕^b・中島正和・遠藤泰樹^c

The structure of deuterated benzenes in electronic ground states and mass-selected REMPI spectra of them; $S_1 6_0^1 1_0^n$ ($n = 0, 1, 2$)

(Kyoto Univ.^a, Institute of Molecular Science^b, Tokyo Univ.^c)

Sachi Kunishige, Toshiharu Katori, Megumi Kawabata, Masaaki Baba^a, Masato Hayashi, Yasuhiro Ohshima^b, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo^c

In order to search the properties of deuterated benzenes, we carried out FTMW spectroscopy and mass-selected REMPI spectroscopy. By the former experiment, we could determine the structure of benzenes in their electronic ground states, and by the latter experiment, we could determine the rotational constants in vibronic excited states and catch the appearance of new vibronic bands in some molecules.

【序】紫外領域においては、電子・振動・回転の各状態の性質がスペクトルの様相を決定する。ベンゼンの水素原子を重水素置換したときにも、その位置や数に応じ、各状態に変化が見られる。

振動への影響の一つに、基底状態におけるゼロ点振動エネルギーの変化がある。その結果として、ポテンシャルの非調和性により結合長の差、特に CH 結合距離の差 $R_0(\text{C-H}) - R_0(\text{C-D}) \equiv \Delta R$ が生まれることとなる。 ΔR は通常約 3-5 mÅ と言われているが、驚くことにベンゼン等の芳香族炭化水素においては、 ΔR が非常に小さいとして実測の回転定数が再現できるという結果が得られている[1]。

そこで本研究では、 $\text{C}_6\text{H}_N\text{D}_{6-N}$ ($N = 3, 4, 5$) で表される各異性体のうち、電子双極子モーメントを持つ分子についてマイクロ波分光を行った。この結果を先行研究[2][3]と合わせ、幾何的な計算から S_0 のゼロ点準位においては $\Delta R = 0.0 \text{ mÅ}$ となることを見出した。

ところで、Born-Oppenheimer 近似のもとでは重水素置換は電子状態に影響を及ぼさないはずである。しかし実際には $S_1 B_{2u} \leftarrow S_0 A_{1g}$ 禁制電子遷移スペクトルの性質は、振電相互作用ならびに振動回転相互作用を通して間接的に重水素置換の影響を受ける。

以上を踏まえ、本研究ではマイクロ波分光により決定した基底状態における分子構造を元に、 $6_0^1 1_0^n$ ($n = 0, 1, 2$)の質量選別 REMPI 振電回転スペクトルの重水素置換による変化について考察した。

【実験】以下、 C_6H_6 と C_6D_6 の等量混合液をアルミナ存在下で高温高圧に保ち、置換反応を十分に起こさせた混合液を「混合試料」と呼ぶ。

<マイクロ波> 東京大学の FTMW 分光装置を用いた。混合試料は Ne ガスに混ぜ(0.5%)、押し圧 1.2 atm で FTMW 共振器のマイクロ波伝搬方向と平行に噴射した。分解能は約 5 kHz であった。

<超高分解能質量選別 REMPI スペクトル>

混合試料は 1.5 atm の Ar ガスと混ぜ、パルスノズルによりレーザー光と垂直に噴出させた。単一モード Ti:Saph リングレーザーを Nd:YAG-cw レーザーでポンプし、その光をパルス増幅の後 BBO 結晶に通して 3 倍波とした光を励起光として用いた。その後色素レーザーのパルス光によってイオン化させ、MCP により TOF スペクトルを検出した。分解能は 0.008 cm^{-1} であった。

<高分解能質量選別 REMPI スペクトル>

Nd:YAG パルスレーザーをポンプ光とし、光パラメトリック色素レーザー (Scanmate-OPPO, Coumarin500) の KDP 結晶による 2 倍波を励起光かつイオン化光として、同様に質量選別 2 光子 REMPI スペクトルを測定した。分解能は 0.1 cm^{-1} であった。

【結果と考察】

Fig 1. は観測されたマイクロ波スペクトルの一例である。ジェットとマイクロ波が平行であるために、ピークは 2 つに分裂して観測される。このようなスペクトルを各分子について 4-5 本ずつ測定することで、 $\text{C}_6\text{H}_N\text{D}_{6-N}$ ($N = 3, 4, 5$) のうち、電気双極子モーメントを持つ分子について回転定数 A, B, C を決定した。

複数の置換体の慣性モーメントが分かると、 r_s 構造の手法に ΔR の影響を組み込んだ幾何学的計算によって、ゼロ点状態で取り得る $R_0(\text{C}-\text{C})$ 、 ΔR 、 $R_0(\text{C}-\text{H})$ の組を最小二乗で求めることができる。今回測定された分子の慣性モーメントに加え、先行研究[2][3]の $\text{C}_6\text{H}_N\text{D}_{6-N}$ ($N = 0, 4, 5, 6$) の基底状態の慣性モーメントを用いて最小二乗を行うことで、ベンゼンは電子基底状態において $R_0(\text{C}-\text{H}) = 2.4778(4) \text{ \AA}$ 、 $R_0(\text{C}-\text{C}) = 1.39710(8) \text{ \AA}$ 、 $\Delta R = 0.0 \text{ m\AA}$ であると導かれた。

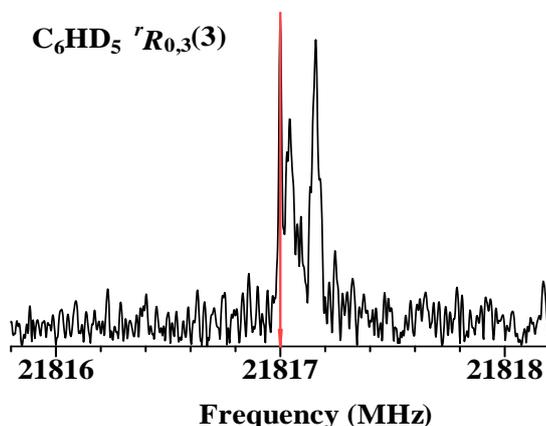


Fig 1. C_6HD_5 の $rR_{0,3}(3)$ MW スペクトル

この基底状態の構造を用いて、 6_0^1 振電励起超高分解能スペクトルを解き、励起状態での回転定数を決定した。 ν_6 は D_{6h} において e_{2g} 縮退振動であり、重水素置換による対称性の低下を経てもなお、2 成分間に $-C\zeta$ に比例した振動回転コリオリ相互作用が働く。このコリオリ相互作用定数 ζ は、重水素の位置よりはむしろ、置換された重水素の数に比例して変化する。

これらの情報を元に、 $6_0^1 1_0^n$ ($n = 1, 2$) の質量選別 REMPI スペクトルを考える。Fig 2. の下側は、回転定数を 6_0^1 のものに固定して計算された回転輪郭である。測定されたスペクトルとの差は小さく、 $6_0^1 1_0^1$ においても回転定数が大きく変化することはないと予想される。また、重水素置換した分子では C_6H_6 や C_6D_6 では見られない新しい振電バンドが現れていることがわかった。

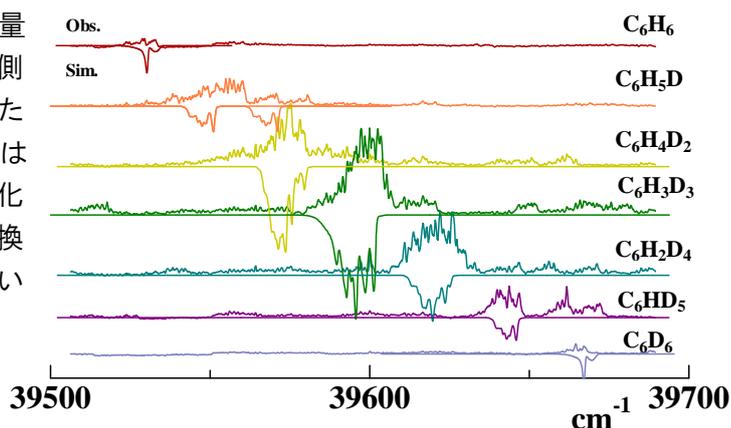


Fig 2. $6_0^1 1_0^1$ の REMPI スペクトル (上側が観測データ)

【文献】

- [1] M. Baba, Y. Kowaka, U. Nagashima, T. Ishimoto, H. Goto, J. Chem. Phys. 135, 054305 (2011)
- [2] A. Doi, M. Baba, S. Kasahara, H. Kato, J. Mol. Spec. 227, 180 (2004)
- [3] M. Oldani, A. Bauder, Chem. Phys. Lett. 108, 7 (1984)