

ベンゼン重水素置換体の電子振動回転構造の決定

(京大院理^a) ○国重沙知

Determination of electronic, vibrational and rotational structures of deuterated benzenes.

(Kyoto Univ.^a) Sachi Kunishige

Mass-selected REMPI and LIF spectroscopy of deuterated benzenes were carried out. The rotational structure of spectra of them in 6^1 state was affected by Coriolis interaction constants. And vibronic spectra of them varied with the symmetry or the number of D atoms of molecules. From these results I will discuss the effect of deuteration on benzene,

【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。これらの変化を捉えるため、様々な観点からベンゼンについて研究を行った。

まず基底状態の構造を調べるためにマイクロ波分光を一部の重水素置換体について行い、 S_0 のゼロ点準位においては C-H と C-D の結合長の差が、幾何的計算上でほぼ 0 となることを突きとめた[1]。その結果を元に $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移において、 6^1 準位の高分解能 REMPI スペクトルを測定し、回転定数を決定した[2]。重水素化ベンゼンの回転構造は、振電準位の縮退有無に関わらず、コリオリ相互作用の影響を強く受けていた。

一方、 S_1 電子状態における 6^1 以外の振電状態を調べるため、重水素化ベンゼンについて LIF・REMPI スペクトルを測定した。出現する振電バンドは重水素の数や対称性に応じて様々であった[3]。

本研究では、 6^1 の回転構造ならびに $S_1 \leftarrow S_0$ の振電スペクトルに重点を置き、ベンゼンにおける重水素置換の影響について議論する。

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

<高分解能質量選別 REMPI スペクトル>

前回の報告と同じである。

<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、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】

マイクロ波分光の結果と幾何学的な考察から見積もったベンゼンの基底状態における回転定数を用いて、 6_0^1 振電励起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。図 1 はその一例である。 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。

次に、重水素化ベンゼンの振電状態を確認する。図 2 は、混合試料の質量選別 REMPI 振電スペクトルの一部である。 C_6HD_5 と C_6D_6 では、 $6_0^1 1_0^1$ バンドの高波数側に強く強度を持った振電バンドが現れた。これは $6_0^1 1_0^2$ と帰属され、 $6_0^1 1_0^1$ から強度を借りて強く出現しているものと見られる。また、 C_6H_5D では $6_0^1 1_0^1$ のピークが見かけ上ブロードになっており、別の振電状態の存在が示唆される。

発表では、理論計算や C_6HD_5 と C_6D_6 の単体試料の LIF スペクトル解析を通し、重水素置換による対称性低下が基準座標や振電バンドに与える影響を考察する。

【文献】

- [1] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244302(2015)
- [2] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244303(2015)
- [3] S. Kunishige, *et al.*, J. Chem. Phys. 143, 244304(2015)

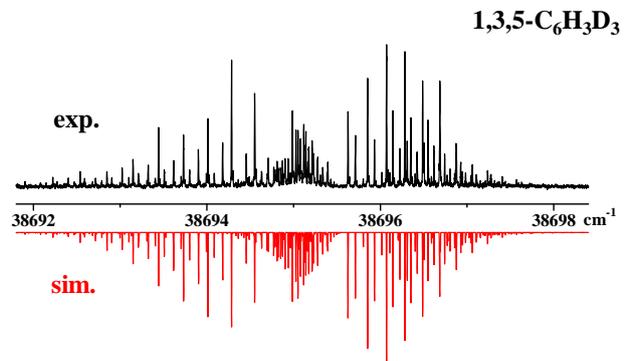


図 1. 1,3,5 - $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル

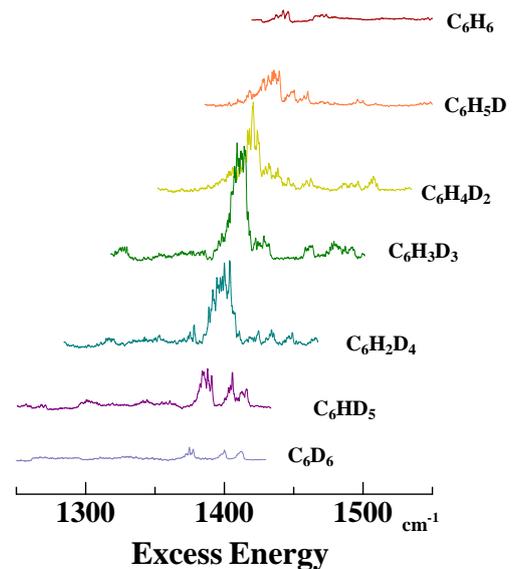


図 2. $6_0^1 1_0^1$ の REMPI スペクトル