

アレン分子縮重振動状態のミリ波分光

(九大院理・分子研) ○田中桂一、原田賢介、廣田栄治

Millimeterwave Spectroscopy of Allene in the Degenerate Vibrational States (Kyushu Univ., IMS) ○K. Tanaka, K. Harada and E. Hirota

Vibrationally induced rotational transitions of allene in the ν_9 (rocking, 999 cm^{-1}), ν_{10} (wagging, 841 cm^{-1}), and ν_{11} (skeletal bending, 335 cm^{-1}) vibrational states with the selection rules $\Delta J = \pm 1$, $\Delta k = 0$ and $\Delta l = \pm 2$ were measured in the millimeterwave region of 80-400 GHz although allene is a non-polar molecule. Nine *R*-branch transitions for the $K = 0$ stack were observed in each of the ν_9 , ν_{10} and ν_{11} states, as well as sixteen-twelve transitions between the $kl = \pm K$ Coriolis components in each of $K=1 - 7$ stacks of the ν_{10} state. The signals for $K = 1$ stack ($kl = -1/1$) were split into *l*-type doublings (A_1-A_2/B_1-B_2). Accurate molecular constants in the ground state were determined including $A_0=144249.34(20)$ and $D_{K0} = 2.8091(61)$ MHz, ones along the z -axis (S_4) of D_{2d} symmetric top molecule, from an analysis of the present MMW results combined with those of a Fourier transform infrared study. The parity doubling (B_1/B_2) constant for $K = 2$ in the ground state was also determined significantly to be $d_2= 118.7 (41)$ Hz which is caused by the off-diagonal ($\Delta k = \pm 4$) centrifugal distortion effect characteristic to a D_{2d} molecule. The energy levels in the ν_{10} state are strongly perturbed by the Coriolis interaction with the ν_4 (twist, 848 cm^{-1}) and ν_9 states.

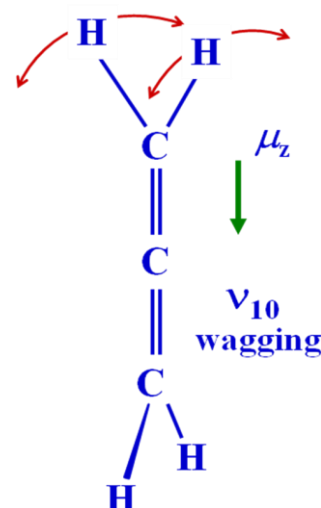


Fig. 1
Induced Dipole Moment

<序論> アレン分子(H_2CCCH_2)は D_{2d} 対称性を持つ対称コマ分子である。永久電気双極子を持たないので通常の回転遷移は観測されないが、縮重振動が励起されると z (S_4)-軸方向に小さな電気双極子 $\delta\mu_z$ が誘起される(図1)。これにより選択側($\Delta J = \pm 1$, $\Delta k = 0$, $\Delta l = \pm 2$)を持つ”回転遷移”が生じるが、この観測は重要である。すなわち kl の異なる($\Delta k = 0$, $l=1 \leftrightarrow -1$)準位間を結び付け、赤外遷移($\Delta k = \Delta l$)の結果と合わせると基底状態の K の異なる($\Delta K = \pm 2$)準位間のエネルギー間隔 $\Delta E_{K+2,K}$ を与える(図3)。これにより通常は求められない対称コマ分子の z -軸周りの回転定数 A_0 や遠心力歪定数 D_{K0} が初めて決定されるからである。

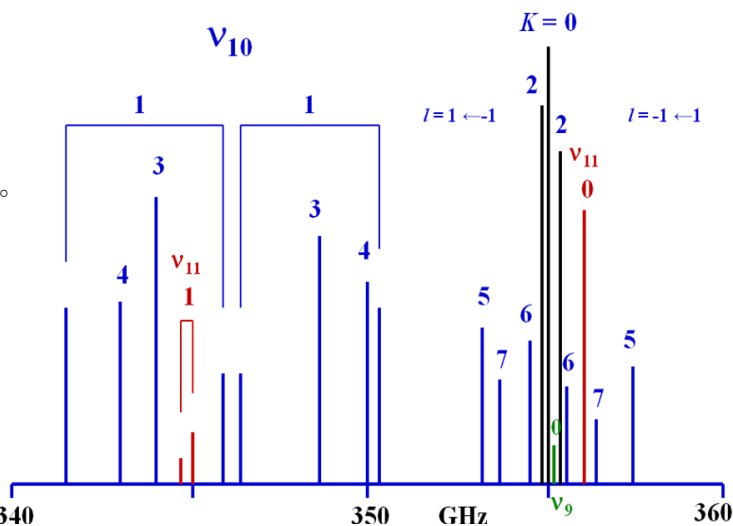


Fig. 2 Observed Rotational Spectrum of Allene

我々は先に ν_9 (rocking, 999 cm^{-1}), ν_{10} (wagging, 841), and ν_{11} (skeletal bending, 335)状態の $K=0$ および ν_{10} 状態の $K=2$ の振動誘起回転遷移を測定し速報を報告した(図2)¹⁾。今回 $K=1$ および 3-7 準位に測定を拡張し基底状態の回転定数 B_0 や遠心力歪定数 D_{K0} を精度良く求めたので報告する。

<実験> 280-400 GHz 帯の測定には分子研のミリ波分光装置 (3.5m フリースペース型吸収セル) を、また 60-280 GHz 領域の測定には九大の多重反射ミリ波分光装置 (有効光路長 12m) を用い、周波数変調法により 2 次微分線形の吸収スペクトルを観測した。アレンガス (純度 97%) をセル中に 50mTorr ほど封入し強い吸収線が多数観測されたが大多数は不純物 (isobutane, propylene, propyne 等) のものであった。回転線の線幅 (350kHz ほど) は主にドップラー幅である。

<結果> 約 100 本の振動誘起回転遷移を 120-390GHz 領域で観測した。340-360GHz 領域で測定された信号を図 2 に模式的に示す。 ν_{10} 状態の $K=2-7$ 準位はコリオリ項により 2 つ ($\Delta l = \pm 1$) に分裂する。 $K=0$ 準位は単独であるが、 $K=1$ 準位は l -型 2 重項により更に核スピン重率の異なる 4 つの準位 ($A_1/A_2, B_2/B_1 = 7/3$) に分裂する。通常の対称コマ分子の K -構造とは異なり、図 2 中の J は同一ではなく K 準位によりさまざま (14-23) である。このような J の繰り返しを計 12 組観測した。

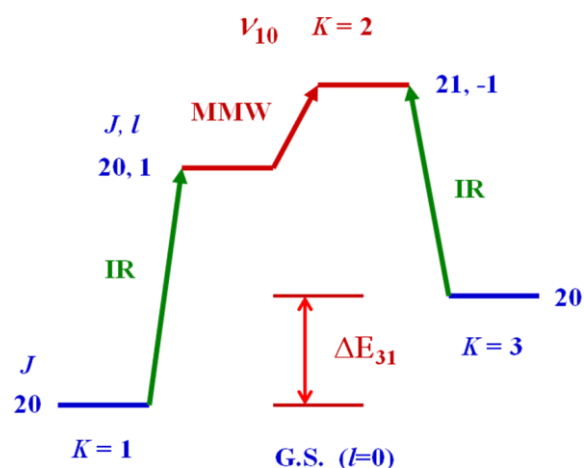


Fig. 3

Combination Difference of MMW/IR Data.

振動誘起遷移と ν_{10} バンドの FTIR 分光²⁾の結果とを組み合わせると (図 3)、基底状態の $\Delta K=2$ の準位間隔 $\Delta E_{K+2,K}$ を $K=0-6$ の範囲で約 400 求めた。これと FTIR 分光から得られる $\Delta K=0$ 準位間隔 ($K=0-12$) 約 1600 を同時解析して基底状態の分子定数を求めた (表 1)。解析の残差は 8.2 MHz であるが、これは赤外分光の精度 ($\sim 0.0004 \text{ cm}^{-1}$) による。回転定数 B_0 や D_{J0} の他に、回転定数 $A_0 = 144249.34(20)$ MHz, 遠心力歪定数 $D_{K0} = 2.8091(61)$ MHz および $H_{K0} = 269(61)$ Hz が振動誘起遷移の観測より精度よく得られた。 A_0 および D_{K0} は、3 組の赤外遷移 ($\nu_{11}, \nu_9 + \nu_{11}, \nu_9 + \nu_{11} - \nu_{11}$) の解析から得られた値³⁾と良く一致し更に精度が良い。振動誘起遷移の観測により ν_{10} 状態 $K=1$ の l -型 2 重項の対称性 ($A_1/A_2, B_2/B_1$) を確定した。基底状態の $K=2$ 準位 (B_2/B_1) は $J=30$ の時に約 30MHz 分裂しているのが分かった、これより分裂の定数 $d_2 = 118.7(41)$ Hz を決定した。この B_2/B_1 分裂は遠心力歪効果の非対角項 ($\Delta k = \pm 4$) に起因し D_{2d} 分子に特有な現象である。

Table I. Molecular Constants (σ)

	Ground State	Unit
A_0	144249.34(20)	MHz
B_0	8882.0481(72)	MHz
D_K	2.8091 (61)	MHz
D_{JK}	158.43(29)	kHz
D_J	2.6323 (20)	kHz
H_K	269.4(606)	Hz
H_{KJ}	-276.1(32)	Hz
d_2	118.7(41)	Hz

また ν_{10} 状態は、 ν_9 (z-型) および ν_4 (x-型: twist, 848 cm^{-1}) 状態とのコリオリ相互作用により大きな摂動を受けている。 ν_{10} 振動により $\delta\mu_z = 0.045D$ の電気双極子能率が誘起されるが⁴⁾これは $\angle HCC$ 面外変角により 2 重結合 ($C=C$) の π 電子が大きく移動するためである。振動誘起遷移の吸収強度は $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ とと思われる。現在、 ν_9 および ν_{11} 状態の振動誘起遷移の測定を進行中である。

文献: 1) CPL 153, 237 (1988). 2) JMS 110, 326 (1985). 3) JMS 141, 309 (1990). 4) JCP 87, 4465 (1987).