

トロポロン ^{13}C -置換体のトンネル回転相互作用の考察

(九大院理・九大宇宙セ・台湾交通大) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

Tunneling-Rotation Interaction of ^{13}C -Substituted Tropolone

(Kyushu Univ., NCTU) ○Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Yasuki Endo

Abstract Tunneling-rotation spectrum of ^{13}C -substitutes of Tropolone has been observed by FTMW spectroscopy to determine the tunneling splittings ΔE_{ij} for the 5 substitutes, C-21, C-37, C-46, and C-5, together with the differences in the zero point energy Δ_j between the ^{13}C -i and ^{13}C -j substitutes.

The normal and C-5 species have a symmetric potential for the proton tunneling and the $C_{2v}(\text{M})$ symmetry together with the tunneling-rotation interaction between the tunneling levels. The C-21, C-37, and C-46 pairs, however, have an asymmetric potential and the $C_s(\text{M})$ symmetry. As the results, they have several extra tunneling-rotation interactions both within and between the tunneling pairs C-i and C-j which brought the analysis to the frequency accuracy of FTMW spectroscopy of about 1kHz.

【序論】 トロポロンは7員環芳香族化合物で、基底状態はH原子のトンネル効果によりトンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する ($\Delta E_0 = 0.97380 \text{ cm}^{-1}$)¹⁾。

我々は、FTMW 分光実験を行いトロポロン ^{13}C 置換体のトンネル効果について昨年、報告した²⁾。 ^{13}C 置換体の名前を図1のように定義する。C-1 および C-2 置換体はトンネル運動により互いに交換するが、基底状態 ($0^1, 0^2$) の零点振動が異なるため非対称なポテンシャルを持つ。零点エネルギー (ZE) の差 Δ_{21} は -1.372 cm^{-1} である。C-3 と C-7 および C-4 と C-6 置換体間では ZE の差 Δ_{ij} はより小さく ($0.572, 0.140 \text{ cm}^{-1}$)、また C-5 置換体は対称なポテンシャルを持つ。

その結果 Δ_{ij} の小さい C-46 の組は親分子とほぼ同じトンネル効果を示すが、 Δ_{ij} の大きな C-12 の組ではトンネル運動が阻害されて異なる2つの構造異性体 (C-1 と C-2) に近くなる事が分かった。その境目は ZE の差 Δ_{ij} が親分子のトンネル分裂幅 ΔE_0 程度の時である。また、C-37 の組はその中間的な場合に対応する。

対称なポテンシャル (C_{2v} -対称) を持つ親分子や C-5 置換体では、トンネル副準位 (0^+ と 0^-) 間に大きな相互作用, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$, が存在するが、これは慣性乗積 I_{ab} とトンネル回転運動に由来するものである。非対称なポテンシャルを持つ C-46、C-37 および C-12 の組では対称性が $C_{2v}(\text{M})$ より $C_s(\text{M})$ へ低下し、より複雑なトンネル回転相互作用を持つ。本研究ではトロポロン ^{13}C 置換体間の相互作用を解析して、トンネル回転運動の詳細を解明する事を目的とした。

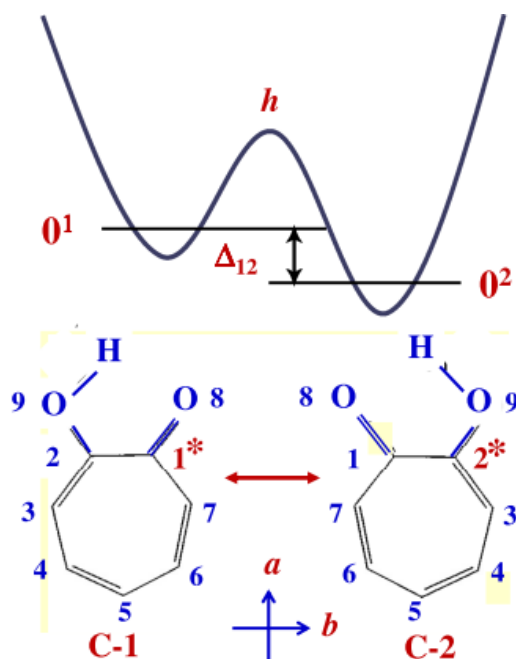


図1 ^{13}C -1 と ^{13}C -2 置換体のポテンシャル

【解析・考察】 親分子と C-5 置換体ではほぼ等しい相互作用定数、($F=16.456$ と 15.879 MHz) が得られ、多数の回転およびトンネル回転遷移が 0.6 kHz 程の残差で再現された。しかし非対称的なポテンシャルを持つ C-12 などの解析では数 MHz の大きな残差が残った。これは C-5 以外では ^{13}C の置換により対称性が

Interaction Constants for the $C_s(\text{M})$ Symmetry Species

(MHz)	C-46	C-37	C-12	(u/l)
F	15.9961(30)	14.3427(58)	8.876(33)	$J_a J_b + J_b J_a$ o
D	—	-7.49(165)*	—	$i J_c$ o
\mathcal{A}	1.82(24)	3.86(22)	5.21(47)	J_a^2 off
F_u	2.23 (62)	5.65(54)	—	$J_a J_b + J_b J_a$ d
D_u	—	0.684(148)*	12.02(153)*	$i J_c$ d
σ	0.55	1.28	0.88	*kHz

$C_{2v}(\text{M})$ から $C_s(\text{M})$ に低下するためである。すなわち $C_2^{(a)}$ 回転軸周りの対称性の消滅により同等な核の交換性 (オルト-パラ) は保持されず、反転操作 E^* によるパリティ p のみが保存量となる。従って ΔK_a が奇数の準位間に新たな相互作用が許容となる。例えば、慣性乗積 $I_{ab}(q)$ はトンネル座標 q の関数である。得られたトンネル回転相互作用定数 $F = \langle u | I_{ab}(q) | l \rangle$ は親分子の定数 F_0 と $F = 2cs F_0$ の関係がある、ここで c, s はトンネル副準位の状態混合 $|u\rangle = c|li\rangle + s|lj\rangle$, $|l\rangle = s|li\rangle - c|lj\rangle$ の係数である。一方 C-46 と C-37 の組では、トンネル準位内の対角項 $F_u = \langle u | I_{ab}(q) | u \rangle = (s^2 - c^2) F_0$ が決まった (表 1)。両者は一定の関係にあるが、実測値はこの関係を良く満たす (図 2)。

慣性乗積 $I_{aa}(q)$ の対角項は回転定数 $A = \langle u | l | I_{aa}(q) | u/l \rangle$ であるが、その非対角項 $\mathcal{A} = \langle u | I_{aa}(q) | l \rangle$ が $C_s(\text{M})$ 分子で有意に決定された (表 1)。 $\mathcal{A} J_a^2$ の項は 1 MHz 程の影響を与える。また 1 次のコリオリ項 $i J_c D$ (対角、非対角) が C-12 と C-37 の組で求められた (表 1)。これらにより実験精度 (1 kHz) で観測周波数を再現した。

状態の混合は零点エネルギーの差 Δ_{ij} の増加と共に減少し C-5 では半々であるが、

C-46 (43, 57), C-37 (25, 75), C-21 (9, 91) と急速に減少する。²⁾ 混合が中間的な C-37 の組では 5 つの相互作用定数が必要だが、混合割合が低下して構造異性体に近くなる C-21 ではより少ない (3 つの) 定数で十分であった。混合割合が零の時には二つの状態間に相互作用は存在しない。状態混合の更に少ない (5, 95) と予想される酸素原子の ^{18}O 置換体 O-89 ($\Delta_{89} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$) の実験を進めている。

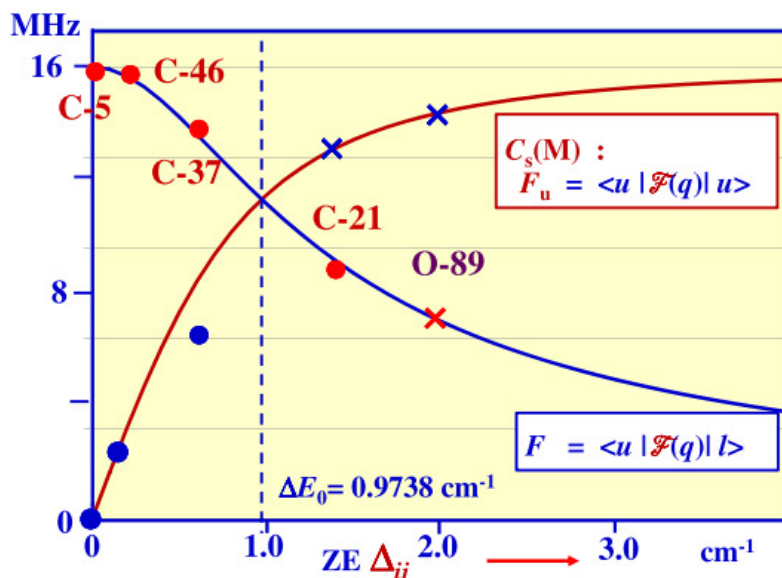


図 2 相互作用定数 F (対角項) と F_u (非対角項)