

3B16

ヨウ素-ベンゼン錯体のハイパーラマン散乱とその錯体構造についての振動光学的考察

(東大院・理[†]、NCTU 分子科学研究所[‡]) ○島田林太郎[†]、吉田匡佑[†]、渡邊香[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】 ヨウ素(I_2)をベンゼンに溶解すると紫外部(~300 nm)に純溶媒や純ヨウ素には存在しない新たな吸収帯が現れ、これは I_2 -ベンゼン 1:1 錯体の電荷移動(CT)状態によるものと帰属されている[1]。1:1 錯体の存在は長らく知られていたものの、溶液中の錯体構造については未だ結論が出ていない。図1にこれまでに提案されている錯体構造の模型図を示す。resting 構造(図1 a)はベンゼンと I_2 分子の主軸が直交した構造であり全体として C_{2v} 対称性を持つ。axial 構造(同 b)では二つの主軸が一致しており C_{6v} 対称性である。oblique 構造(同 c)の定義は様々であるが、本研究においてはベンゼン分子と I_2 分子の主軸がずれており全体として C_s 対称性を持つ構造とした。

本研究では、従来の振動分光法でよく用いられている赤外吸収、ラマン散乱に加え、ハイパーラマン散乱を用い、錯体の振動スペクトルを観測した。さらに得られた振動バンドをもとにその錯体構造を検討した。

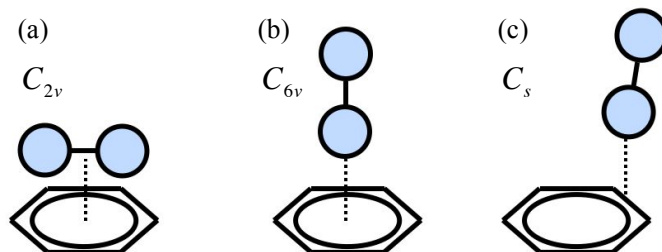


図1 提案されている I_2 -ベンゼン錯体構造とその対称性
(a) resting (b) axial (c) oblique 構造。

【実験】 (ハイパーラマン分光装置) 光源は cw モード同期 Ti:sapphire 発振器 (Spectra Physics, Tsunami) を用いた。出力光の中心波長は 800 nm、繰り返しは 82 MHz、パルス幅は約 3 ps である。発振器から出力されたパルス光をフィルターにより減光し励起光とした。この光を対物レンズ(x20、NA 0.4)を用いて試料に集光し、後方散乱光を同じ対物レンズによって集光した。ハイパーラマン散乱光と励起光をフィルターで分離した後、散乱光を分光器に導入し、CCD カメラで測定した。励起光強度は試料位置で 300 mW とした。

【結果と考察】 図2に I_2 -ベンゼン溶液と純ベンゼンのハイパーラマン差スペクトルを示す。差スペクトル中には多数の新たなピークが観測された。孤立 I_2 分子は対称心を持つためその伸縮振動はハイパーラマン不活性である。従ってこれらは全て I_2 -ベンゼン錯体由来のハイパーラマン散乱と考えられる。202 cm^{-1} に観測されたバンドは I_2 の伸縮振動とほぼ等しい振動数を示しており、 I_2 -ベンゼン錯体の対称性の低下した I-H 伸縮振動(ν_1)に帰属した。差スペクトル中のその他のバンドの多くはベンゼンのラマン活性振動と振動数がよく一致していた。単体ベンゼン分子も I_2 と同様に対称心をもつため、その基準振動はラマン活性振動と赤外吸収/ハイパーラマン活性振動の間に相互禁制則が成り立つ。従って、差スペクトル中で観測さ

れたベンゼンのラマン活性振動は錯体形成により対称性の低下したベンゼンの振動であると考えられる。重ベンゼン溶液中で同様の測定を行い、これらのバンドに重水素化シフトが観測されたため、錯体を形成するベンゼン由来のバンドと帰属した。これらのバンドは錯体形成により新たに現れた CT 電子状態に共鳴し、ハイパーラマン散乱強度が増強されていると予想される。図2中に各バンドの帰属とその属する既約表現を示す。

表1に錯体形成により観測された振動モードの一覧とその偏光解消度、各錯体構造をとった場合のそれぞれのモードの属する既約表現の変化を示す。観測された全ての振動についての錯体構造においてもその振動の属する新たな既約表現はハイパーラマン活性である。しかし、錯体の既約表現は oblique 構造(C_s)では表中の全ての振動が全対称表現(a')を含む一方、resting(C_{2v})及び axial 構造(C_{6v})では ν_{11} , ν_{13} モード等について非全対称表現を含む。

一般に対称心を持たない(錯)分子の共鳴ハイパーラマン散乱は共鳴ラマン散乱の場合と同様に全対称表現に属する振動が主に観測される。その場合、倍音が観測されやすいことや、共鳴に寄与する電子状態がただ一つで非縮退の場合、各バンドの偏光解消度は全て 0.2 になるという特徴がある[3]。観測された各バンドの偏光解消度がほぼ 0.2 であることや、 ν_{16} モードの倍音が観測された事は、これらの振動モードが全対称表現に属していることを強く示唆する。以上の結果より錯体の構造は oblique 構造(C_s)をとっている可能性が最も高いと結論した。

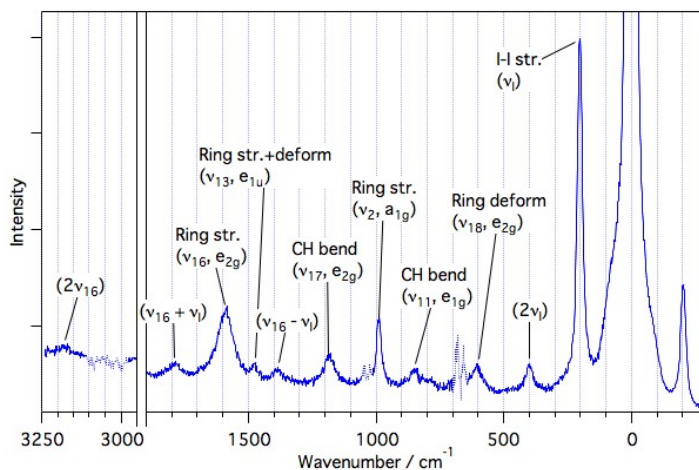


図2 I_2 -ベンゼン溶液と純ベンゼンの差スペクトル。点線部は溶媒の引き残り。帰属の対称性は対応する単体ベンゼン(D_{6h})のもの。基準振動の番号付けは Herzberg [2]の記号に従った。




Obs.	989	850	1479	1590	202	
Mode	ν_2	ν_{11}	ν_{13}	ν_{16}	ν_1	
I_L/I_V	0.21(4)	0.25(9)	0.2(1)	0.21(2)	0.23(1)	
D_{6h}	a_{1g}	e_{1g}	e_{1u}	e_{2g}	σ_g^+	
	C_{2v}	a_1	b_1+b_2	b_1+b_2	a_1+a_2	a_1
	C_{6v}	a_1	e_1	e_1	e_2	a_1
	C_s	a'	$a'+a''$	$a'+a''$	$a'+a''$	a'

表1 観測された振動モードの対称性。 ν_{17}, ν_{18} は省略。(上段)振動数とその帰属、偏光解消度及び各振動モードが属する単体の本来の既約表現。(下段)左に示す錯体構造をとった場合に対応する振動が属する既約表現。赤字は全対称表現。

[1] A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).

[2] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", Van nostrand (1945).

[3] L. D. Ziegler, *J. Raman Spectrosc.*, **21**, 769 (1990); A. M. Kelley, et al., *Mol. Phys.*, **104**, 1239 (2006).