

Determination of the tunneling splitting of tropolone-*d* observed by microwave spectroscopy.

(Kyushu Univ.) ○Keiichi Tanaka, N. Matsumoto, S. Matsushita, and K. Harada

【序論】 トロポロンは図 1 に示す 7 員環芳香族化合物である。OH 基の H 原子は対称二極小 PES によって支配され、トンネル効果により C=O 基へ容易に移動する(図 1)。その結果、基底状態はトンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する。ab initio 計算によるとトンネル障壁の高さ h は 4026 cm^{-1} と見積もられる¹⁾。

我々は先に、トロポロン-*h* の純回転遷移 (*a*-型) を MMW 分光により、更に $0^+ - 0^-$ 準位間のトンネル回転遷移 (*b*-型) を FTMW 分光により測定し、トンネル分裂幅 Δ_0 を $29133.788 (26) \text{ MHz}$ と決定した²⁾。今回、トロポロン-*d* の純回転遷移を MMW 分光により観測し、トンネル分裂幅 Δ_0 およびトンネル回転相互作用定数 F を決定した。D-および H-同位体の結果を合わせるとトロポロンのトンネル運動の障壁の高さ h を実験的に決定する事が可能である。

【実験】 トロポロン-*h* を 43°C の重水中で融解して *d* 化して、昇華結晶法により精製した。回転スペクトルの観測にはミリ波領域の多重反射セル(10 往復、有効光路長 12m)を用いた。58-75 GHz 領域の MMW 波 (数十 mW) を Klystron より発振して、光源に周波数変調 ($f=40 \text{ kHz}$) を掛けた。MMW を InSb 検出器で検出し、PSD で位相敏感検波 ($2f=80 \text{ kHz}$) した後に pc で積算した。重水でセル壁を馴染ませた後に、トロポロン-*d* (3mTorr) を封じ切った。観測されたスペクトル(図 2)の線幅は 120kHz であり、これはドップラー幅 (83kHz) と圧力幅 (約 86kHz) の合わさったものである。

【観測されたスペクトル】 図 2 に 70.4 GHz 付近のスペクトルを示す。この領域では 0^+ と 0^- 準位内の *a*-型 回転

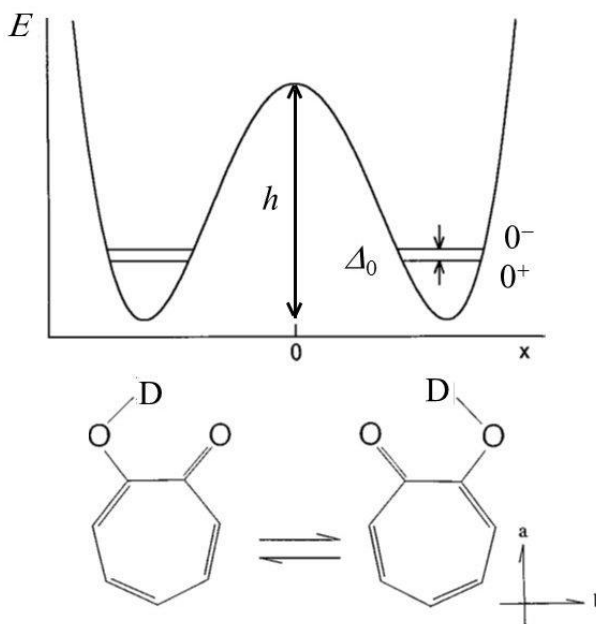
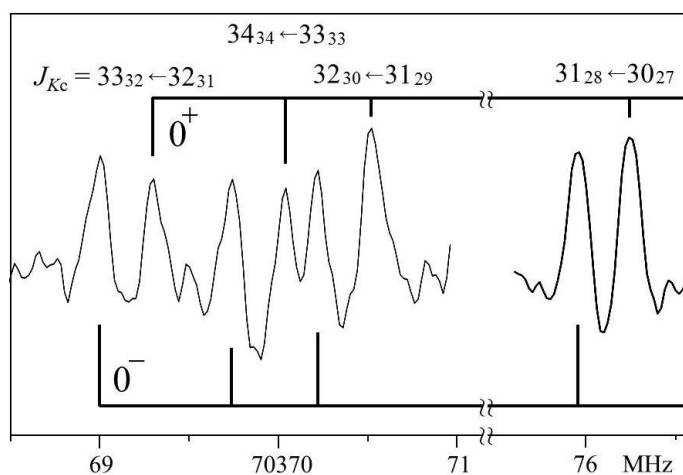


Fig. 1 トロポロンのポテンシャル曲線

Fig. 2. トロポロン-*d* の回転スペクトル

遷移が2つのシリーズとして近接して観測されている。それぞれ2つの非対称成分が重なっており(例えば70.37GHzは $34_{0,34} \leftarrow 33_{0,33}$ と $34_{1,34} \leftarrow 33_{1,33}$)、図2中の表記では扁平こま近似の量子数 J_{Kc} を用いて量子数 K_a を省いている。 0^+ と 0^- 状態の回転遷移の間隔(~ 0.3 MHz)はH-種(4 MHz)の1/10以下であり、 0^+ と 0^- 状態間の回転定数の差が小さい事を示している。図2の71.2GHzまでの領域では9組のスペクトル($2J - Kc = 34 \leftarrow 33$, $Kc = 33-17$)が観測されたが、 $Kc \leq 19$ の領域ではスペクトルは非対称分裂により更に K_a の異なる2本に分裂した。58-75GHz領域でこのようなシリーズが7組観測され、約100本の回転線が得られた。観測されたのはa-型回転遷移($\Delta K_a = 0$)のみであり、b-型回転遷移はトンネル運動のために許容ではない。

【解析・結果】 非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて得られたスペクトルを解析した。 0^+ と 0^- 状態それぞれの回転定数(A,B,C)を用いたが、遠心力歪定数(D_N, δ_N 等)は 0^+ と 0^- 状態の平均を変数とした。また 0^+ と 0^- 準位間の相互作用項, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$,を解析に含めた。得られた分子定数を表1に示す。回転定数は 0^+ と 0^- 状態の平均値のみを載せた。トンネル分裂幅 Δ_0 および相互作用定数 F を精度よく決定した。解析の残差は6 kHz程である。

【考察】 決定された回転定数Aはh-種の値とほぼ等しい(表1)、これはD(H)-原子が回転主軸a軸の近くに位置するからである。

相互作用項 H_{int} は、 0^+ と 0^- 状態の $\Delta K_a = \pm 1$ の準位間を結び、偶然縮重する場合には大きな摂動を与える。図3の例では、 $J=24$, $K_a=8-9$ 間が730 MHz程シフトするが、これらの大きな摂動を示す回転遷移の観測により Δ_0 と F が精度良く決定された。d-種のトンネル分裂幅 Δ_0 はh-種の5.21%に過ぎないが、相互作用定数 F は1.46倍大きい。これはd-種のトンネル運動がh-種より小さく、 0^+ と 0^- 状態間のトンネル波動関数の重なりが大きな事を示す。³⁾

トロポロンのH(D)の移動は直線的でなくOH(D)伸縮とCOH(D)変角座標を含む多(~ 2)次元である事が知られている。今後、観測されたh-種とd-種のトンネル分裂幅 Δ_0 を同時に再現できるポテンシャルエネルギー関数を解析して、トンネル障壁の高さ h を決定する予定である。

また 0^+ と 0^- 状態間には、b-軸方向の双極子($\mu_b \sim 0.6D$)によるトンネル回転遷移が可能である。この測定により、より精度の高いトンネル分裂幅 Δ_0 が得られるが、a型回転遷移($\mu_a \sim 3.4D$)に比べてトンネル遷移の強度は2桁ほど弱い。更にFTMW分光法(10-30 GHz)によるトンネル回転遷移の高感度な測定を計画している。

Table. 1 トロポロンの分子定数

	Tropolone-d	Tropolone-h
A	2739.1415(54)	2742.9056(84)
B	1624.4225(32)	1659.8763(26)
C	1019.89277(34)	1034.35416(38)
Δ_0	1522.36(26)	29193.788(26)
F	24.0829(36)	16.456(15)

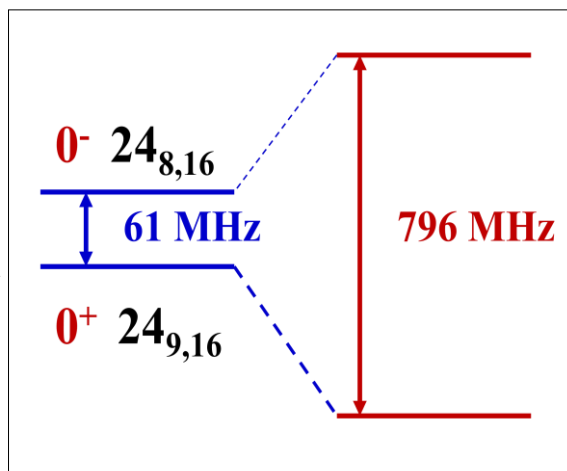


Fig. 3. 0^+ - 0^- 準位間の相互作用

- 1) S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **102**, 3977 (1995). 2) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **110**, 1969 (1999).
3) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154303 (2010).