

回転スペクトルによる1-ブタンチオールとイソブタンチオールのSH基振じれ振動の解明

¹神奈川工大, ²総研大
○川嶋良章¹, 廣田榮治²

Studies of the SH Torsional Vibration in 1-Butanethiol and Isobutanethiol by the Rotational Spectra

○Yoshiyuki Kawashima¹, Eizi Hirota²
¹Kanagawa Institute of Technology, Japan
²The Graduate University for Advanced Studies, Japan

【Abstract】 Rotational spectra of 1-butanethiol and isobutanethiol have been observed using a Fourier transform microwave spectrometer. The SH torsional state was found split in the most stable conformer *TTg* of the 1-butanethiol and its deuterated species *SD* and *Tg* of the isobutanethiol. The present study aimed at measuring the splittings precisely and at analyzing the observed spectra of the symmetric and antisymmetric states simultaneously to determine the energy difference and the Coriolis interaction parameters between the two states. In addition, the internal rotational barrier V_3 of the methyl top and the nuclear quadrupole coupling constant of the deuterated species were also determined.

【序】 2008年、われわれはフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計を用いて1-ブタンチオール(1-BuSH)とイソブタンチオール(iso-BuSH)の回転スペクトルを観測、報告した[1]。本研究は、検出された回転異性体の中から重原子グループが面対称をもち、チオールのH原子のみが面外にある種: iso-BuSHでは*Tg*, 1-BuSHでは*TTg*を取り上げ、SH基内部回転トンネル効果によって生成した対称状態*s*と逆対称状態*a*のエネルギー分裂、コリオリ相互作用等を決定して、SH基内部回転の詳細解明を目指した。iso-BuSH, *Tg*では、*a*型と*c*型遷移を検出、これに加えて13MHz分裂した*b*型遷移を観測した。1-BuSH *TTg*では[2]、*a*型遷移が二重線として観測され、*K*型二重項の一部がSH基内部回転トンネル効果によって摂動を受けていた(一例は $J=8$ で、観測スペクトルは計算値から約±9MHzずれていた)。エネルギー準位、観測スペクトルの一部をFig.1に示す。1-BuSHの重水素化物(1-BuSD種) *TTg*型では、*c*型*Q*枝遷移がトンネル効果により113MHz分裂して測定された。今回、1-BuSHの*c*型*R*枝遷移を新たに測定・帰属し、すべての観測スペクトルを同時解析して、*s*, *a*状態のエネルギー差およびコリオリ相互作用定数を決定した。またメチル基の内部回転障壁 V_3 と1-BuSD種では核四極子結合定数を決定した。

【実験】 市販の1-BuSHをアルゴンで0.5%に混合希釈し、背圧2.0 atmで分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入し測定を行った。精密測定には積算

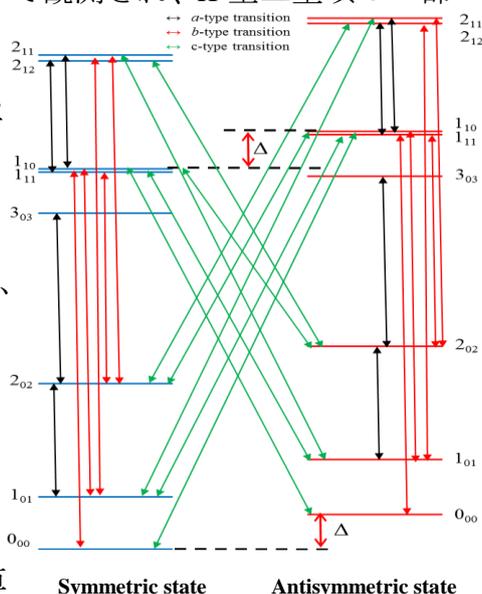


Fig. 1 Energy Levels of 1-BuSH

回数を 50 ~ 1000 回とした。

【結果と考察】1-BuSH では、 $a \leftarrow s$ および $s \leftarrow a$ 、 c 型遷移 $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ を新たに 19146.69MHz、15758.24MHz に観測、 $J = 2 \leftarrow 1$ と $3 \leftarrow 2$ 遷移もそれぞれ 2 本ずつ測定帰属した。解析は、 $a \leftarrow s$ および $s \leftarrow a$ の c 型 Q 枝遷移を含めて、同時解析を行った。パラメータは 2 個の状態の回転ハミルトニアン定数、 s と a 状態間の相互作用項： Q_a 、 Q_b 、 D_{ab} とエネルギー差 Δ である。

$$\left[\begin{array}{cc} A_s J_a^2 + B_s J_b^2 + C_s J_c^2 + \text{centrifugal terms} & -iQ_a J_a - iQ_b J_b + \frac{1}{2} D_{ab} (J_a J_b + J_b J_a) \\ cc & \Delta + A_s J_a^2 + B_s J_b^2 + C_s J_c^2 + \text{centrifugal terms} \end{array} \right]$$

測定周波数に和の法則を適用し、帰属を確認した。解析結果を表 1 に示す。メチル基の内部回転障壁 V_3 の決定には、偶然縮重により大きな摂動を受けている a 型 R 枝遷移を最小 2 乗法から除外した。

1-BuSD では、トンネル効果による分裂と重水素原子による超微細構造およびメチル基による内部回転分裂のためスペクトルが複雑である。最初にメチル基の内部回転障壁 V_3 をノーマル種の値に固定し、 $K_a = 2$ および 3 での分裂を予測した。重水素原子超微細構造分裂は量子化学計算の結果を用い、特に低い回転量子数遷移での分裂を推定した。最終的に、内部回転分裂 A 状態の超微細構造成分のうち強度の最大のものを用いて、 s と a 状態を同時に解析した。結果を表 1 に示す。 a 状態の分子定数は s 状態の値に固定した。 a 軸周りのコリオリ定数 Q_a は、1-BuSD の値が 1-BuSH のものに比し小さいが、回転遷移へ大きく寄与し、最小 2 乗法では重要な分子定数であることが分かった。

Iso-BuSH の a 型 R 枝遷移は s と a 状態で分裂しないが、 c 型遷移は数 10kHz 分裂して観測されている。 b 型遷移の分裂は 13MHz あり、これから s 、 a 状態のエネルギー差を正確に求めることができた。メチル基内部回転分裂は観測されなかった。最小 2 乗法の標準偏差 σ は大きく、その原因は振動回転準位 $4_{31}(s)$ と $4_{32}(a)$ が数 MHz に近接しているためと思われる、これらの準位間の相互作用を検討している。得られたエネルギー差 Δ は量子化学計算による推定値とよく一致した。

Table 1. molecular parameters of the 1-BuSH

	1-BuSH (TTg)	1-BuSD (TTg)	Iso-BuSH (Tg)
A_s /MHz	16138.8631 (39)	15201.3639 (21)	5690.2485 (39)
B_s /MHz	1314.20848 (41)	1295.81492 (31)	2456.5071 (20)
C_s /MHz	1261.32696 (34)	1245.27719 (32)	2175.7269 (20)
$\Delta_J(s)$ / kHz	0.0999 (27)	0.1116 (12)	0.637 (52)
$\Delta_{JK}(s)$ / kHz	-2.657 (28)	-2.595 (12)	4.11 (11)
$\Delta_K(s)$ / kHz	---	---	-2.50 (36)
A_a /MHz	16137.6837 (40)		
B_a /MHz	1314.20214 (60)		
C_a /MHz	1261.32026 (50)		
$\Delta_J(a)$ / kHz	0.1088 (27)		
$\Delta_{JK}(a)$ / kHz	-3.191 (29)		
$\delta_J(a)$ / kHz	0.0249 (26)		
Δ / MHz	1694.2525 (49)	56.3174 (16)	6.4075 (63)
Q_a / MHz	15.3476 (68)	0.2848 (63)	0.1066 (49)
Q_b / MHz	---	1.73 (19)	---
D_{ab} / MHz	2.721 (82)	1.10 (12)	---
N / -	159	97	150
σ / kHz	14.1	4.8	45.7

【参考文献】 [1]田中雄吾ほか、第 8 回分子分光研究会(神戸) 2008 [2]田中雄吾ほか、第 2 回分子科学討論会(福岡) 2008 1D18.