

Title	ベンゾニトリル分子錯体の高分解能レーザー光電子分光による研究
Author(s)	荒木, 光典
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2248
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

ベンゾニトリル分子錯体の 高分解能レーザー光電子分光による研究

荒木 光典 (木村研究室)

はじめに 本研究室では一連のベンゼン誘導体について、運動エネルギーゼロの光電子を検出する高分解能 ZEKE (Zero Kinetic Energy) 光電子分光法を用いて研究を行っている。本研究ではベンゾニトリル (C_6H_5CN) の Ar ファンデルワールス (vdW) 錯体と H_2O 錯体を取り上げ、断熱イオン化エネルギー (I_a) を精密に決定するとともに、カチオンの振動構造を調べた。また、ベンゾニトリルとベンゾニトリル- H_2O 錯体の基底状態とカチオンについて、半経験的分子軌道計算を行った。

実験・計算 Nd:YAG レーザー励起の2台の色素レーザーを用いて、分子を高リュードベリ状態に二波長二光子共鳴励起した後、二段階パルス電場イオン化により ZEKE 電子を捕捉し、レーザー波長の関数として測定した。試料のベンゾニトリルはアルゴンと混合した後、超音速パルスジェットとして真空槽の中に導入された。ベンゾニトリル- H_2O 錯体の測定においては、水を気化しベンゾニトリルと混合して導入した。一方、分子軌道計算による構造最適化及び基準振動計算は、MOPAC ver. 6.20 (半経験的分子軌道法のプログラムパッケージ) の PM3 法を用いて行った。

結果と考察 励起光 ω_1 を最低励起一重項状態 (S_1) における 0^0 準位に固定して、得られた ZEKE 光電子スペクトルを図1に示す。モノマーの I_a ($78490 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) と比較してベンゾニトリル-Ar 錯体では -249 cm^{-1} 、ベンゾニトリル-Ar₂錯体では -483 cm^{-1} シフトすることがわかった。このことから、錯体が形成されることによってカチオンの構造が安定化することが分かる。ベンゾニトリル-Ar と-Ar₂で、それぞれ 12 cm^{-1} と 9 cm^{-1} の間隔をもつ vdW 振動のプロGRESSIONが観測された。これらは Ar の変角振動である bx^+ と bxs^+ モードにそれぞれ帰属された。Franck-Condon 解析から、 S_1 とカチオンにおけるベンゾニトリルの重心からの Ar の角度は -Ar で 7° 、-Ar₂で 6° 変化していることが算出された (図2)。ベンゾニトリル- H_2O 錯体においても ZEKE 光電子スペクトルを測定することができた。 I_a はモノマーと比較して -1686 cm^{-1} シフトした。また、計算結果をもとに分子間振動 β''^+ , γ'^+ , γ''^+ , σ^+ , τ^+ といくつかの分子内振動を帰属することができた。

図は 平成7年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

ZEKE 光電子分光法, ベンゾニトリル, ファンデルワールス錯体, MOPAC, ジェット