

1P108

D₂CCD ラジカルのトンネル回転遷移のミリ波分光

九大院理 ○大槻光彦、林雅人、原田賢介、田中桂一

(Kyushu University) ○M.Ohtsuki, M.Hayashi, K.Harada, K.Tanaka

【序論】ビニルラジカルは基本的な有機ラジカルであり、燃焼や重合反応などの化学反応において重要な反応中間体である。 α 位にあるプロトン(H/D)の運動は二極小ポテンシャルを持ち、トンネル効果によって振動基底状態は 0^+ と 0^- の2つの準位に分裂する(図-1)。 0^+ 、 0^- 準位を結ぶトンネル回転遷移(*b*-type 遷移)および 0^+ 、 0^- 準位内の純回転遷移(*a*-type 遷移)は、ミリ波領域で測定可能である。

これまでにH₂CCH^[1]、H₂CCD^[2]、DHCCH^[3]のミリ波スペクトルを報告した。基底状態でのトンネル

分裂幅 ΔE_0 はH₂CCH では16 271.8429(59)MHz、H₂CCD では1 163.845(16)MHzである。D₂CCD ではFTMW 分光法により、 0^+ および 0^- 準位内の $1_{01}-0_{00}$ 純回転遷移(*a*-type)が観測され^[4]、 0^+ と 0^- の回転定数 $(B+C)/2$ 、スピン回転相互作用定数 $(\epsilon_{bb}+\epsilon_{cc})/2$ 、超微細相互作用定数などが報告されているが、トンネル分裂幅 ΔE_0 と回転定数 A は決定されていない。本研究では 0^+ と 0^- 状態間のトンネル回転遷移(*b*-type 遷移)を測定し、トンネル分裂幅 ΔE_0 、および回転定数 A, B, C 、スピン回転相互作用定数 ϵ_{aa} などを決定した。トンネル分裂幅 ΔE_0 より α 位のD原子のトンネル運動のポテンシャル障壁 h を決定したので報告する。

【実験】

D₂CCDの光解離前駆体として塩化ビニルのD化物(D₂CCDCI)を用いた。CaC₂とD₂Oから合成したC₂D₂とPCl₅とD₂Oから合成したDCIを、活性炭を触媒として熱的に付加反応させD₂CCDCIを合成した。ArとH₂(3:1)の混合ガスにD₂CCDCIを2%混ぜたサンプルガスを押し圧8~10気圧、繰り返し周波数20~40Hzでパルスノズルより真空槽内に噴出した。これに同期して193nm ArFエキシマーレーザーを照射し、光解離により超音速ジェット中にD₂CCDラジカルを生成させた。ミリ波をホワイト型多重反射光学系により超音速ジェット中で10往復させ、D₂CCDによる吸収を観測した。

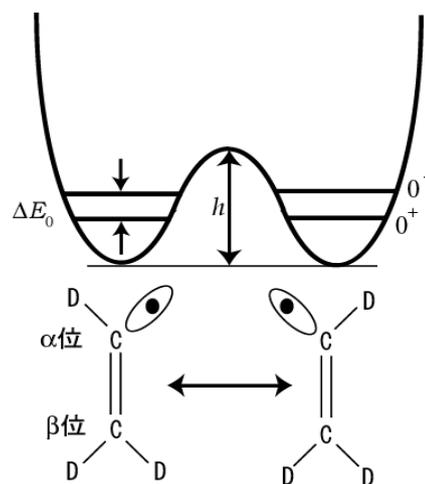


図-1 D₂CCDのトンネル運動

【結果・考察】今回の測定でトンネル回転遷移の、 $R(0)$ を141~145GHz、 $R(1)$ を182~184GHz付近で、また $Q(1)$ を101~103GHz 付近で観測した。図-2 に、ビニルラジカルのエネルギー準位と測定したトンネル回転遷移を緑矢印で示した。

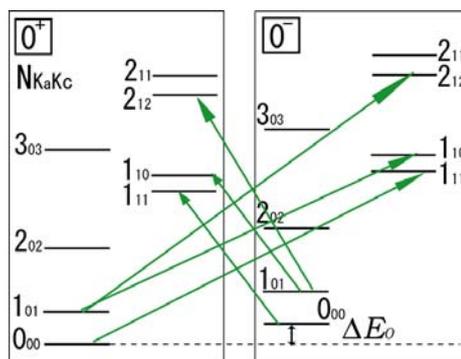


図-2. 観測されたトンネル遷移

図-3 には $R(0)(0^- \leftarrow 0^+)$ 遷移のスペクトルのうち、 β 位の D の合成核スピンの値が $I_\beta=1$ のものを示した。下段は実測スペクトルであり、スピン回転相互作用および超微細相互作用により25本に分裂して観測されている。上段は予測スペクトルであるが、実測は予測と良く対応している。観測したトンネル回転遷移のスペクトルと FTMW 分光により観測されている $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ 純回転遷移の結果を用いて同時解析し分子定数を決定した。解析には、トンネル分裂、回転エネルギー、微細相互作用、超微細相互作用を含めたハミルトニアンを用いた。解析の結果、回転定数 A を122 560.781(82)MHz、 B を24 264.350(77)MHz、 C を20 176.697(77)MHz と決定した。*ab initio* 計算(CCSD(T)/VQZ)および H_2CCH の回転定数から推定した D_2CCD の回転定数 A は、122 901 MHz であり観測値と0.3%で一致する。また D_2CCD の振動基底状態におけるトンネル分裂幅は $\Delta E_0=770.023(43)$ MHz である。この観測された D_2CCD の分裂幅は H_2CCD の値の66%である。

α 位のフェルミ接触相互作用定数 $a_F^{(\alpha)}$ を5.882(16)MHz と決定した。これは H_2CCD の $a_F^{(\alpha)}$ の値5.776(22)MHz とほぼ等しい。次に、H核とD核のフェルミ接触相互作用定数の比($a_F^{(D)}/a_F^{(H)}$)が0.1535と計算される。 H_2CCH の $a_F^{(\alpha)}$ より D_2CCD の $a_F^{(\alpha)}$ を5.682MHz と予測した。これは D_2CCD 、 H_2CCD それぞれの値とよく一致する。同様に β 位のフェルミ接触相互作用定数 $a_F^{(\beta)}$ を22.004MHz と予測した。実験値は21.625(66)MHz で予測値よりも2%ほど小さい値となった。

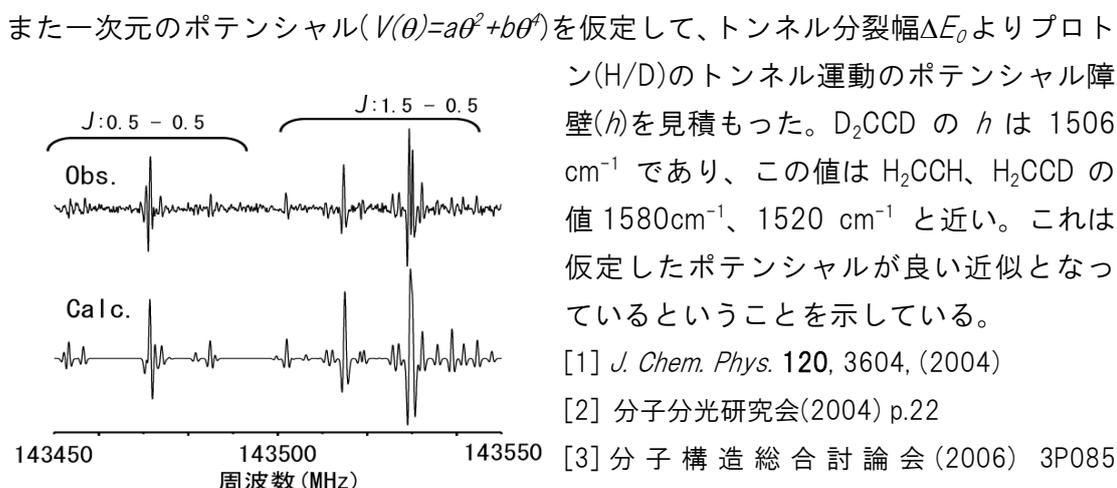


図-3. $R(0)$ -トンネル回転遷移($0^- \leftarrow 0^+$)

また一次元のポテンシャル($V(\theta)=a\theta^2+b\theta^4$)を仮定して、トンネル分裂幅 ΔE_0 よりプロトン(H/D)のトンネル運動のポテンシャル障壁(h)を見積もった。 D_2CCD の h は1506 cm^{-1} であり、この値は H_2CCH 、 H_2CCD の値1580 cm^{-1} 、1520 cm^{-1} と近い。これは仮定したポテンシャルが良い近似となっていることを示している。

- [1] *J. Chem. Phys.* **120**, 3604, (2004)
- [2] 分子分光研究会(2004) p.22
- [3] 分子構造総合討論会(2006) 3P085
- [4] *J. Chem. Phys.* **116**, 10713, (2002)