

## CCCCI ラジカルのマイクロ波分光

(東大院総合) ○吉川敬、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】炭素鎖ラジカルの一つである  $C_nCl$  は星間空間中に存在することが期待されるため、電波天文学の観点から関心が持たれている。CCI は 1982 年にミリ波領域で回転線が観測され、分子定数が精度よく決定されている[1]。最近 CCCI、 $C_4Cl$  の回転遷移がフーリエ変換型マイクロ波分光器 (FTMW) で観測された[2,3]。一方 CCCCCI は Ne マトリックス中で電子遷移が吸収分光法により観測されていたが[4]、これまで基底状態の分子構造に関する実験的な報告例はない。

また、 $C_nCl$  は分子科学的な観点からも興味を持たれている。一般に炭素鎖ラジカルは、電子配置に類似性があるため、炭素の数が偶数か奇数かでその系統 ( $C_{2n}Cl$  と  $C_{2n+1}Cl$ ) が分類される。直線構造の限界で CCI、CCCCI の基底状態は  $^2\Pi$  であり、電子励起状態は  $^2\Delta$  である。このとき二つの電子状態間のエネルギー差は、*Ab initio* 計算によりそれぞれ  $36000$ 、 $23000\text{ cm}^{-1}$  と見積もられている。他方 CCCI、 $C_4Cl$  では、これらのエネルギー差はそれぞれ  $200\text{ cm}^{-1}$  あるいは  $12\text{ cm}^{-1}$ 、となり非常に小さい。このため、CCCI と  $C_4Cl$  では基底状態の回転遷移において強い振電相互作用が観測されている [2,3]。本研究では FTMW 分光法により CCCCCI の回転スペクトルを観測し、基底状態の分子構造を初めて決定し電子構造に関する知見を得た。

【実験】 $C_2H_2$  0.3% /  $CCl_4$  0.2% を Ne で薄めた混合ガスを用い、パルス放電を起こすことで超音速ジェット中に CCCCCI を生成した。放電電圧は 2 kV、押し圧は 6.0 atm、チェンバー内の圧力は  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr が最適条件であった。

【結果と解析】11.3 GHz から 33.8 GHz までの領域で測定を行ったところ、二つの同位体種、 $CCC^{35}Cl$  と  $CCC^{37}Cl$  に対して  $N=2-1$  から  $N=6-5$  までの回転遷移を観測した。図 1 は CCCCCI の回転スペクトルを示している。二つの同位体種のスペクトル強度比が Cl 原子の自然存在比と対応していた。また、スペクトルから微細構造、超微細構造、ともによ

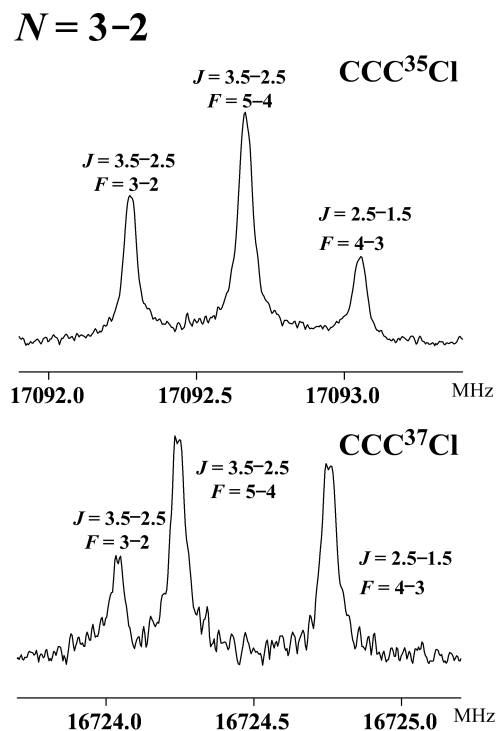


図 1 CCCCCI の回転スペクトル

く分解できていることが分かる。観測された回転遷移は全て  ${}^2\Sigma$  型のスペクトルパターンを示していた。そこで観測された遷移周波数を  ${}^2\Sigma$  のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。

$$H = B N^2 - D N^4 + (\gamma + \gamma_D N^2) N \cdot S + b_F I \cdot S + c I_z S_z + \frac{1}{4} eQq T_0^{(2)}(I)$$

最小二乗の残差は  $\text{CCC}^{35}\text{Cl}$ 、 $\text{CCC}^{37}\text{Cl}$  に対してそれぞれ 13、10 kHz となり、実験精度内であった。決定された分子定数を表 1 に示す。表よりスピン—回転相互作用定数は、超微細相互作用定数と比べてかなり小さいことが分かる。また、 $\text{CCCCl}$  の分子構造を見積もるために高精度の *Ab initio* 計算 (RCCSD(T)/cc-pVQZ) を行った。得られた最安定構造を図 2 に示す。図から  $\text{CCCCl}$  は基底状態で屈曲構造をとっていることが分かる。*Ab initio* 計算により得られた分子定数を表 1 に示す。

【考察】本研究で決定された双極子—双極子相互作用定数は、 $-29$  MHz で、負の値となった。これは不対電子軌道が  $\pi$  対称性を持ち、基底状態が  $\Pi$  状態であることを意味している。本研究で観測され

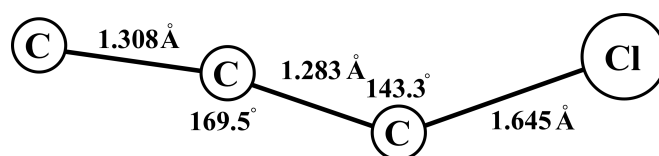


図 2 CCCCCl の分子構造

た回転遷移は  ${}^2\Sigma$  型のスペクトルパターンであったため、強い Renner-Teller 効果により  $\Pi$  状態の縮重が解け、分子構造は基底状態で屈曲構造をとっていると考えられる。実際、回転解析により決定された分子定数は超微細構造定数を含め、高精度の *Ab initio* 計算で得られた非直線構造での値と非常によく一致している (表 1)。よって本研究により *Ab initio* 計算で得られた分子構造は信用性が高いと考えられる。

表 1 CCCCCl の分子定数 (MHz)

Constants	$\text{CCC}^{35}\text{Cl}$	$\text{CCC}^{37}\text{Cl}$	<i>Ab initio</i> ( $\text{CCC}^{35}\text{Cl}$ )
$B_0$	2848.75196(60)	2787.38254(57)	2824.54 <sup>a</sup>
$D$	0.001066(11)	0.001039(11)	
$\gamma$	-2.1953(59)	-2.112(10)	
$\gamma_D$	-0.00025(15)	0.00062(15)	
$b_F$	31.00(36)	26.72(32)	30.3 <sup>b</sup>
$c$	-29.021(19)	-23.96(10)	-29.2 <sup>b</sup>
$eQq$	-56.767(34)	-45.15(24)	-56.0 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> RCCSD/cc-pVQZ

<sup>b</sup> QCISD/cc-pVTZ

[1] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **94**, 199, (1982)

[2] Y. Sumiyoshi, T. Ueno, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1426, (2003)

[3] Y. Sumiyoshi, K. Katoh, and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 82, (2005)

[4] J. Wijngaarden, I. Shnitko, A. Batalov, P. Koleček, J. Fulara, and J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5553, (2005)