

1P083 ビニルラジカル(D₂CCD)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)。我々は H₂CCH と H₂CCD の 0^+ と 0^- 準位を結ぶトンネル回転遷移(*b*-type 遷移)をミリ波領域で測定し、基底状態でのトンネル分裂幅 ΔE_0 をそれぞれ 16 271.8429(59) MHz^[1]、1 163.845(16) MHz^[2]と報告した。D₂CCD 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)が観測されている^[3]。

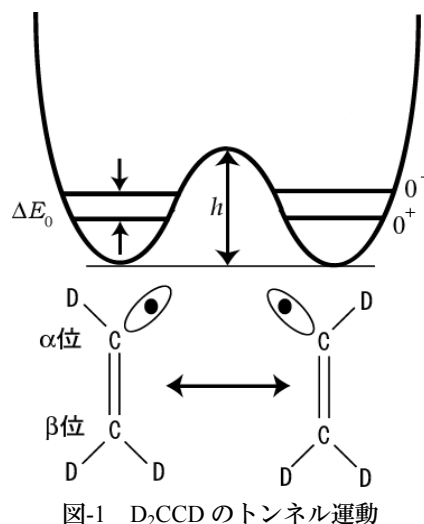


図-1 D₂CCD のトンネル運動

我々は前に 0^+ - 0^- 準位間のトンネル回転遷移を観測し、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} などを報告した^[4]。今回、さらに多くの遷移を観測し詳細な解析を行った結果、オルト-パラ準位間($\Delta I_\beta = \pm 1$)の超微細相互作用を観測したので報告する。通常の閉殻分子においては $\Delta I_\beta = \pm 1$ の超微細相互作用は非常に小さい。しかし、ビニルラジカルなどの開殻分子においては、不対電子の誘起する磁場が核スピンと相互作用をするので、通常の閉殻分子よりも1000倍ほど大きな核スピン変換相互作用をもつ。ビニルラジカルの場合は、 β 位に存在するプロトン(H/D)の核スピンと不対電子の電子スピンのフェルミ接触相互作用によって核スピン変換が誘起される。すでに H₂CCD においてフェルミ接触相互作用定数のオルト-パラ準位間の非対角項 $\delta a_F^{(\beta)}$ を67.14(67)MHzと決定したが、今回、D₂CCD の、オルト($I_\beta = 0, 2$)とパラ($I_\beta = 1$)準位間の非対角項 $\delta a_F^{(\beta)}$ を決定したので報告する。

【実験】

Ar と H₂(3:1)の混合ガスに、光解離前駆体として D₂CCDCI を2%混ぜたサンプルガスを押し圧10気圧、繰り返し周波数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 Ar-F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 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。

【結果・考察】

今回の測定でトンネル回転遷移の、 $R(0)$ を141~144GHz、 $R(1)$ を182~184GHz付近で、また $Q(1)$ を

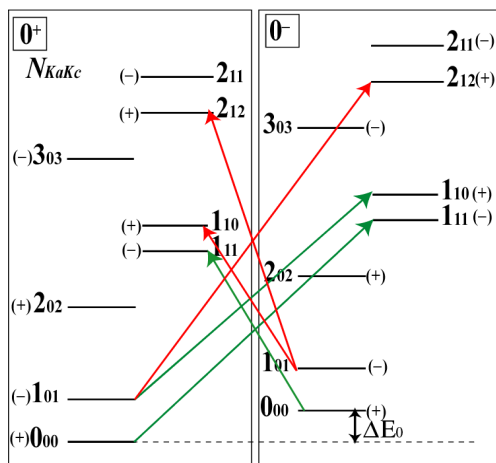


図-2 観測されたトンネル回転遷移

101~103GHz 付近で観測した。図-2 に、D₂CCD のエネルギー準位と測定したトンネル回転遷移を示した。赤の遷移は、今回新たに観測した遷移である。図 3 には観測されたトンネル回転遷移のうち、R(0)(0⁺ ← 0⁻)を示した。この遷移は I_β = 0,2(オルト状態)のものである。上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多数のシグナルに分裂している。中段及び下段は I_β = 2と I_β = 0のスペクトルのシミュレーションであり、実測とよく一致している。観測したトンネル回転遷移および、FTMW 分光により観測されている 1₀₁ ← 0₀₀ 純回転遷移を同時解析し分子定数を決定した。

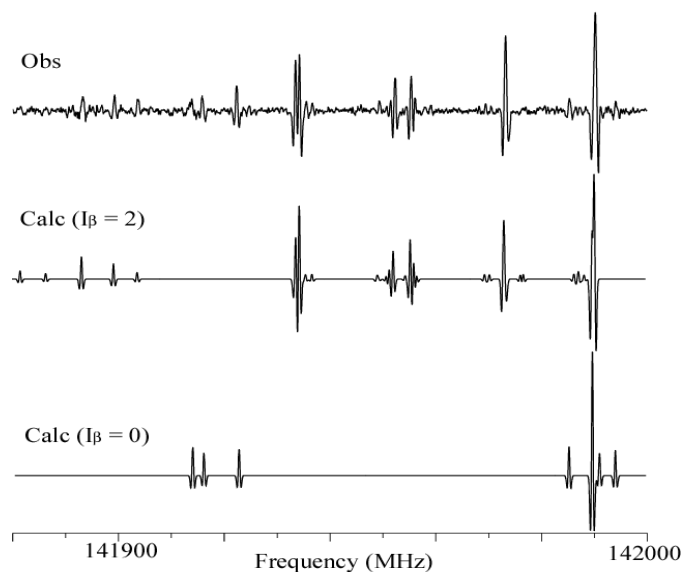


図-3 R(0)(0⁺ ← 0⁻)トンネル回転遷移

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、トンネル分裂幅 ΔE_0 は 775.161MHz、回転定数 A は 122 559.391MHz、 B は 24 264.381MHz、 C は 20 176.665MHzと決定することができた。

今回、フェルミ接触相互作用の非対角項を $\delta a_F^{(\beta)} = 7.8(19)$ MHzと決定した(表-1)。以前、Ar-matrix 中で H₂CCH の ESR が中で観測されており^[5]、その結果から D₂CCD の $\delta a_F^{(\beta)}$ を推定すると 11.3MHzとなった。この値と D₂CCD の実験値は誤差以内で一致している。また H₂CCD の値と H と D の核スピンと核磁気モーメントの比 0.1535 を用いて D₂CCD の $\delta a_F^{(\beta)}$ を推定すると 10.3MHz であり、これも実験値と一致する。

フェルミ接触相互作用の非対角項 $\delta a_F^{(\beta)}$ は 0⁺と 0⁻の同じ回転量子数を持つ準位間に相互作用を持つが、この相互作用による準位のシフト $\Delta\nu$ およびオルトとパラの波動関数の混合比 α^2 を求めると、D₂CCD では $\Delta\nu = 0.039$ MHz、混合比は $\alpha^2 = 0.003\%$ となった。また H₂CCD においては $\Delta\nu = 0.94$ MHz、 $\alpha^2 = 0.080\%$ である。H₂CCD と比べ、シフト $\Delta\nu$ 、混合比 α^2 ともに 25 分の 1 程度となった。これは、 β 位の D 原子置換による D₂CCD のトンネル分裂幅 ΔE_0 は H₂CCD より 3 割程度の減少に対し、D 原子と H 原子の核磁気モーメントの比 (μ_D/μ_H)が 0.307 と非常に小さいためである。

	D ₂ CCD	H ₂ CCD
$\delta a_F^{(\beta)}$ (MHz)	7.8(19)	67.14(67)
ΔE_0 (MHz)	775.160 (27)	1 186.820(21)
$\Delta\nu$ (MHz)	0.039	0.94
α^2 (%)	0.003	0.080

表-1 オルト-パラ相互作用

[1] J. Chem. Phys. 120, 3604, (2004) [2]分子分光研究会(2004) p.22

[3] J. Chem. Phys. 116, 10713, (2002) [4]分子科学討論会(2007) 1P108 [5]J.Ame.Chem.Soc. 94, 5950 (1970)