

## CCCF ラジカルの回転スペクトル

(理研計器株式会社\*, 東大院総合\*\*) ○吉川敬\*, 住吉吉英\*\*, 遠藤泰樹\*\*

【序】末端が異核原子で置換された炭素鎖ラジカル、 $C_nX$  ( $X=H, N, O$  など)は、その多くが星間空間中に存在することが確認されているため、電波天文学の観点から関心が持たれている。このため、様々な炭素鎖ラジカルの気相における高分解能の分光学的な研究が、精力的に行われている。例えば、塩素原子で置換された  $C_nCl$  ラジカルでは、1982年にミリ波領域で  $CCl$  の回転スペクトルが観測された[1]。また、最近  $CCCl$ ,  $CCCCl$ ,  $C_4Cl$  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、これらの分子構造が決定された [2-4]。一方、フッ素原子で置換された  $C_nF$  ラジカルについては、 $CF$  のスペクトルがミリ波や赤外領域などで観測されているが[5, 6]、 $C_nF$  ( $n \geq 2$ ) については、これまで実験的な観測例はない。

$C_nX$  は分子科学的にも関心が持たれている。一般的に  $C_nH$  は、直線構造が最安定であるが、末端の水素原子を強い電気陰性度を持つ元素で置換すると、屈曲構造が最安定となることが報告されている。例えば、 $CCCl$ ,  $CCCCl$ ,  $C_4Cl$  は実験的にも、理論的にも屈曲構造が最安定であることが確認されている[2-4]。本研究ではFTMW分光法により、 $CCCF$  の回転スペクトルを初めて観測し、基底状態の分子構造に関する知見を得た。

【実験】 $C_2H_2$  0.1% /  $CF_4$  0.1% 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  $CCCF$  を生成した。放電電圧は 2000V、チェンバー内の圧力は  $1.8 \times 10^{-5}$  Torr が最適条件であった。

【結果と解析】9.1 GHz から 27.3 GHz までの領域で測定を行ったところ、 $CCCF$  の  $N=1-0$  から  $N=3-2$  までの回転遷移が観測された。図1に  $CCCF$  の  $N=1-0$  の回転スペクトルを示す。図に示したように微細構造、及び超微細構造を完全に分離して観測した。観測された回転遷移が全て  ${}^2\Sigma$  型のスペクトルパターンを示していたことから、下に示した  ${}^2\Sigma$  のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。

$$H = \bar{B} N^2 - D_{\text{eff}} N^4 + \gamma_{\text{eff}} N \cdot S + b_{F,\text{eff}} I \cdot S + c_{\text{eff}} I_z S_z$$

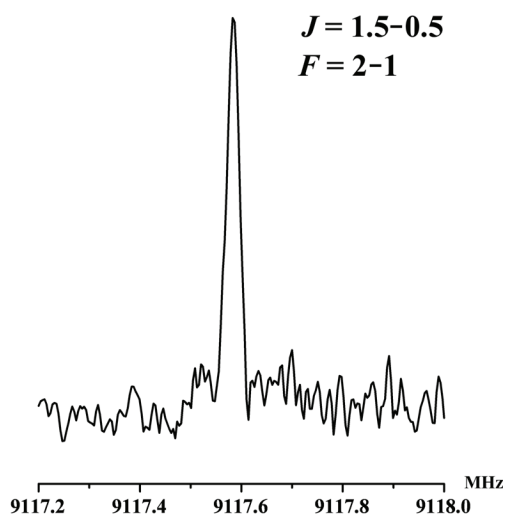


図1 CCCF の回転スペクトル

観測した 12 本の遷移について最小二乗解析を行ったところ、その残差は 24 kHz であった。決定した分子定数を表 1 に示す。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な値となった。また、CCCF の分子構造を見積もるために高精度の *ab initio* 計算

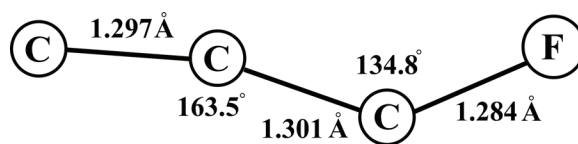


図 2 CCCF の分子構造

(RCCSD(T)/cc-pVQZ) を行った。得られた最安定構造を図 2 に示す。*ab initio* 計算によると CCCF は基底状態で屈曲構造をとっている。比較のために *ab initio* 計算により得られた分子定数を表 1 に、基底状態と電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。

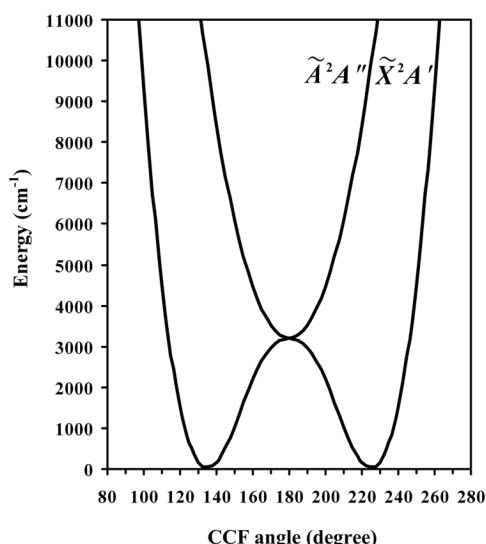


図 3 CCCF のポテンシャル曲線

【考察】本研究で決定された双極子-双極子相互作用定数は、-285 MHz で、負の値となった。これは CCCF が  $\pi$  ラジカルであることを意味している。本研究で観測された回転遷移が  ${}^2\Sigma$  型のスペクトルパターンであったことは、強い Renner-Teller 効果により  $\Pi$  状態の縮重が解け、分子構造が基底状態で屈曲構造をとっているためであると考えられる (図 3)。このような結果は同じハロゲン置換された炭素鎖ラジカルである、CCCCI でも確認されている[3]。また、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 (表 1)、CCCF が屈曲構造をとることを支持している。

表 1 CCCF の分子定数 (MHz)

Constants	CCCF	<i>ab initio</i>
$\bar{B}$	4555.8043(44)	4538.51
$D_{\text{eff}}$	0.00332(29)	
$\gamma_{\text{eff}}$	-7.105(16)	
$b_{F, \text{eff}}$	368(19)	398
$c_{\text{eff}}$	-284.832(61)	-289

- [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] T. Yoshikawa, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, **130**, 094302, (2009)  
 [4] Y. Sumiyoshi, K. Katoh, and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 82, (2005)  
 [5] S. Saito, Y. Endo, M. Takami, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **78**, 116 (1983)  
 [6] K. Kawaguchi, C. Yamada, Y. Hamada, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 136 (1981)