

## Millimeter wave spectroscopy of the HDCCH radical

(Faculty of Science, Kyushu Univ.) ○H. Matsubayashi, K. Harada, K. Tanaka

## 【序論】

ビニルラジカルは基本的な重合反応や燃焼において見られる重要なラジカルである。 $\text{H}_2\text{CCH}$  の  $\alpha$  位に位置する水素原子は対称な二極小ポテンシャルによって支配されたトンネル運動を行っている。 $\beta$  位の水素原子を重水素置換した HDCCH ラジカルは、ゼロ点振動の効果が異なるためポテンシャル曲線は非対称となる (Fig. 1)。D と不対電子が二重結合に対し同じ側にあるものを *cis* 体、違う側にあるものを *trans* 体と呼ぶ。理論計算より *cis* 体の基底状態は *trans* 体の基底状態より  $33\text{ cm}^{-1}$  低いと予想された。これまでの測定で 1 つの異性体の  $2_{02} \leftarrow 1_{01}$ 、 $3_{03} \leftarrow 2_{02}$ 、 $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 、 $2_{12} \leftarrow 1_{01}$ 、 $1_{10} \leftarrow 1_{01}$  遷移が観測された (Fig. 2) ことより、トンネル運動は起こっていないことが分かった。また回転定数とフェルミ接触相互作用定数より、スペクトルを *cis* 体に帰属した<sup>[1]</sup>。本研究ではさらに  $2_{11} \leftarrow 2_{02}$  遷移 (Fig. 2 赤矢印) を、実験手法を改善して測定した。解析より、今回新たに  $\alpha$  水素の電子スピン・核スピン双極子・双極子相互作用定数の非対角項  $T_{ab}^{(\alpha)\text{H}}$  を決定し、相互作用の主軸と慣性主軸のなす角度  $\gamma$  を決定した。 $\gamma$  の同位体効果より、観測された異性体は *cis* 体であると結論した。また、*cis* 体の分子定数より *trans* 体のスペクトルを予想し、*trans* 体の観測可能性を検討したので報告する。

## 【実験】

アセチレンに活性炭を触媒として DCI を付加して HDCCHCl を合成し、光解離前駆体として用いた。Ar:H<sub>2</sub> = 3:1 の混合気体に HDCCHCl を 5% 混ぜたサンプルを作製した。サンプルに 193 nm ArF エキシマレーザーを照射してラジカルを生成し、多重反射セル中に押し圧 8 atm で噴出させて約 15K にジェット冷却した。多重反射光学系を用いてミリ波を超音速ジェット中で 10 往復させて吸収スペクトルを測定した。今回の測定ではサンプルの濃度を 2 倍にし、押し圧を一定に制御した。また、親分子の吸収を差し引いてラジカルの吸収スペクトルのみを高感度で観測した。

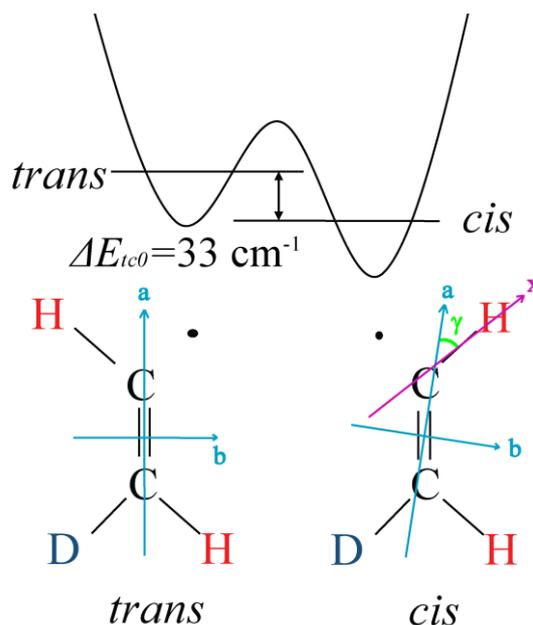


Fig. 1 HDCCH のポテンシャル曲線

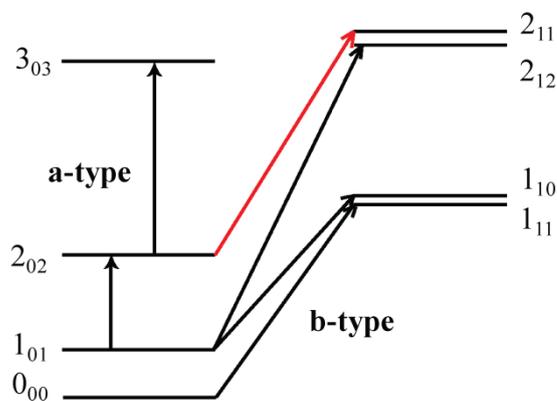


Fig. 2 HDCCH の観測された回転遷移

## 【結果・考察】

162 GHz 付近で観測された HDCCH のスペクトルを Fig. 3 に示す。今回の観測で帰属したスペクトルを矢印で示した。

決定された回転定数を *ab initio* 計算の値と比較すると、*cis* 体の計算値と近い (Table. 1)。

今回、 $\alpha$  位の水素の電子スピン・核スピン双極子・双極子相互作用定数の非対角項  $T_{ab}^{(\alpha)H}$  を  $-18.7(37)$  MHz と決定した (Table. 2)。この値と慣性主軸方向の対角項  $T_{aa}^{(\alpha)H}$ ,  $T_{bb}^{(\alpha)H}$  を用いて、相互作用の主軸と慣性主軸のなす角  $\gamma$ 、主軸成分  $T_{xx}^{(\alpha)H}$ ,  $T_{yy}^{(\alpha)H}$  を Table. 2 のように算出し

た。 $H_2CCH$  では  $\gamma = 33.0^\circ$  と決定されている<sup>[2]</sup>。 $\beta$  位を D 置換した場合、慣性主軸の回転のために *cis* 体では  $\gamma$  の値は小さくなり、*trans* 体では大きくなると予想される。今回決定された  $\gamma$  は  $29.3^\circ$  であり、 $H_2CCH$  の値と比べ  $3.7^\circ$  小さい。*ab initio* の構造パラメータと  $H_2CCH$  の  $\gamma$  より、HDCCH の  $\gamma$  は *cis* 体で  $28.9^\circ$ 、*trans* 体で  $37.6^\circ$  になると予想されるが、今回決定された  $\gamma$  は *cis* 体の予想値に近い。

Ar matrix 中の  $H_2CCH$  の ESR の結果<sup>[3]</sup>と重水素と水素の核磁気モーメントの比から HDCCH の  $\beta$  位の水素と重水素のフェルミ接触相互作用定数  $\alpha_F^{(\beta)H}$  を予想すると、*cis* 体の場合、 $\alpha_F^{(\beta)H} = 184.7$  MHz、 $\alpha_F^{(\beta)D} = 17.0$  MHz、*trans* 体の場合、 $\alpha_F^{(\beta)H} = 111.0$  MHz、 $\alpha_F^{(\beta)D} = 28.4$  MHz と予想される。今回の H と D のフェルミ接触相互作用定数は、 $\alpha_F^{(\beta)H} = 176.45(13)$  MHz、 $\alpha_F^{(\beta)D} = 16.658(29)$

MHz であり、これは *cis* 体の予想値に近い。これら 3 つの根拠から、観測された HDCCH は *cis* 体であると結論した。得られた *cis* 体の分子定数から、*trans* 体の回転スペクトルを予想した。

*trans*-HDCCH が観測される周波数領域をこれまでジェット冷却条件及び 300 K の常温条件で観測したが、対応するスペクトルは観測されなかった。*cis* 体と *trans* 体のゼロ点エネルギーの差が  $33\text{ cm}^{-1}$  (*ab initio* 計算)、存在比はボルツマン分布に従うと仮定すると、15 K のジェット冷却条件では *trans* 体は *cis* 体の 1/25 の強度と予想される。ジェットの押し圧を 1 atm まで下げ、冷却温度を 30 K 程度にすれば、*cis* 体に対する *trans* 体の存在比は 1/5 となり、スペクトルが観測できる可能性がある。

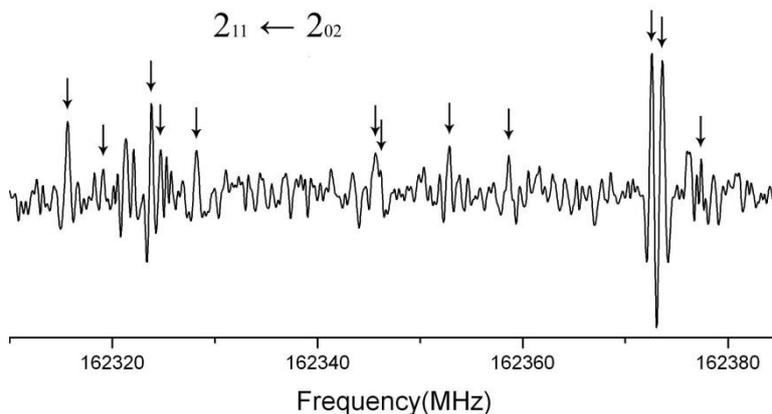


Fig. 3 *cis*-HDCCH の吸収スペクトル

Table. 1 回転定数 (MHz)

回転定数	観測値	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
A	183333.988(16)	181280	165769
B	29392.516(23)	29265	29885
C	25230.174(15)	25198	25320
$E_{ic0}$	-	$0\text{ cm}^{-1}$	$33\text{ cm}^{-1}$

Table. 2

超微細相互作用定数 (MHz)

Constants	<i>cis</i> -HDCCH
$\alpha_F^{(\alpha)}$	37.314(48)
$T_{aa}^{(\alpha)H}$	27.03(15)
$T_{bb}^{(\alpha)H}$	4.276(90)
$T_{ab}^{(\alpha)H}$	-18.7(37)
$T_{xx}^{(\alpha)H}$	37.5(31)
$T_{yy}^{(\alpha)H}$	-6.2(32)
$\gamma$	$29.3(26)^\circ$
$\alpha_F^{(\beta)H}$	176.45(13)
$\alpha_F^{(\beta)D}$	16.658(29)

[1] 博士論文:林雅人 (2008). [2] K.Tanaka, *et al. J. Chem. Phys.* **120**, 3604 (2004).

[3] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5950, (1972).