

CHF<sub>2</sub>ラジカルのTunneling-rotationスペクトルの解析

<sup>1</sup>東邦大理, <sup>2</sup>広島大, <sup>3</sup>分子研  
○尾関博之<sup>1</sup>, 稲田直美<sup>2</sup>, 齋藤修二<sup>3</sup>

Tunneling-rotation spectra of CHF<sub>2</sub> radical

○Hiroyuki Ozeki<sup>1</sup>, Naomi Inada<sup>2</sup>, Shuji Saito<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Science, Toho University, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** The rotational spectra of the CHF<sub>2</sub> radical observed in the millimeter-wave range were analyzed. Fluorine hyperfine structures show an alternation for inversion levels: i.e. ortho ( $I_F = 1$ ) or para ( $I_F = 0$ ) components of particular rotational levels combine to the  $0^+$  or  $0^-$  inversion level. Global fit including both  $0^+$  and  $0^-$  levels has been conducted by taking into account the interaction terms connecting between these levels, such as Coriolis, electron spin-rotation, and magnetic dipolar interactions between electron spin and both fluorine and hydrogen nuclei. The observed spectral frequencies are well-explained within our experimental accuracy, and tunneling-splitting width has been accurately determined to be  $\Delta E = 4542.11(87)$  MHz ( $1\sigma$ ). Tunneling-rotation spectra has successfully assigned guided by the prediction of line frequencies with the determined interaction constants.

**【序】** CH<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> ( $x=0 \sim 3$ ) ラジカル類は、メチル基の H 原子の F 原子による置換に伴い、分子構造が平面型 (CH<sub>3</sub>,  $x=0$ ) から疑平面 (CH<sub>2</sub>F,  $x=1$ ) を経て、傘型 (CF<sub>3</sub>,  $x=3$ ) に移行することが知られている。シリーズを構成する分子の内、CHF<sub>2</sub> ラジカル ( $x=2$ ) については、純回転スペクトルをミリ波帯で測定した結果が報告されている。[1] この分子は水素の反転振動により、等価な 2 個のフッ素核を持つため、オルト種とパラ種が存在する。反転振動により分裂した準位に対し、回転量子数 (回転準位の対称性) に応じてそれぞれ一重項ないし三重項のスピンの関数が個々に対応することになる。閉殻分子であれば、トンネリングによる振動準位の分裂は、オルト/パラのスピンの重率の違いとして現れるが、CHF<sub>2</sub> のような開殻分子では、超微細構造の違い (Hyperfine structure alternation) として、観測されることになる。これまでに我々は、微細・超微細構造を平均化した仮想的回転遷移周波数に対し、<sup>1</sup>Q<sub>1</sub>(N), N=6~9 のシリーズで特徴的なシフトを見出し、 $\Delta K=0$  の振動回転相互作用を考慮することにより、反転振動による分裂幅を約 4500MHz と見積もった。しかし、すべての超微細構造を測定周波数精度で説明するには至っていなかった。[2] 今回我々は、反転準位間を結ぶ微細・超微細相互作用を考慮した解析を行い、新たに反転準位間の遷移 (Tunneling-Rotation spectra) の帰属を試みた。

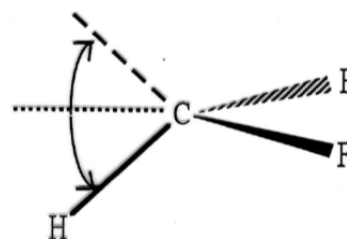


Fig. 1. Inversion mode of CHF<sub>2</sub>.

【実験】分子科学研究所および東邦大学に設置した周波数変調型マイクロ波分光計を用いて 100~400GHz の周波数範囲で CHF<sub>2</sub> ラジカルによると思われる、常磁性を示すスペクトル線周波数を測定した。CHF<sub>2</sub> ラジカルは CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子の F 原子による水素引抜により生成した。F 原子は CF<sub>4</sub> のマイクロ波放電により得た。

【解析】比較的スペクトル線が混み合っていない、90~180GHz の周波数領域で測定したライン約 400 本について量子数の帰属を行った。これらはいずれも純回転遷移で b 型 R 枝遷移 13 本、Q 枝遷移 19 本からなる。Tanaka らによる Vinyl ラジカルの解析 [3] に倣い、反転準位間の相互作用項として、これまで用いていた [2] Coriolis 相互作用に加え、電子スピン-回転相互作用、およびフッ素核・水素核についての電子スピン-磁気双極子相互作用をあらたに考慮した。角運動量の結合様式を、 $\mathbf{N} + \mathbf{S} = \mathbf{J}, \mathbf{J} + \mathbf{I}_F = \mathbf{F}_1, \mathbf{F}_1 + \mathbf{I}_H = \mathbf{F}, (\mathbf{I}_F = \mathbf{I}_{F1} + \mathbf{I}_{F2})$  として行列要素を求め、対角化によりエネルギー準位を求めた。

【結果・考察】従来の Coriolis 相互作用のみを含めた解析 [2] では、残差の rms が 400 kHz 程度あり、特に反転振動による相互作用が強い準位間で、一部の超微細構造に最大で数 MHz の残差が観測されていた。しかし、反転振動間の微細相互作用定数

( $\epsilon_{bc} + \epsilon_{cb}$ )、超微細相互作用定数 ( $T_{bc}(F)$  および  $T_{bc}(H)$ ) を加えることにより、これらの残差はほぼ解消し、実験の測定誤差程度で説明できるようになった。現時点での残差の rms は 47 kHz である。表 1 にこれまでに得られた反転振動に関する相互作用定数を示す。また、反転振動による  $0^+$  と  $0^-$  状態の分裂幅を  $\Delta E = 4542.11(87)$  MHz ( $1\sigma$ ) と決定した。Dearden ら [4] は、CHF<sub>2</sub> の REMPI スペクトルに現れる hot-band を説明するポテンシャルの解析に基づき、 $\Delta E$  をおよそ 240 MHz と推定しているが、本研究により値が確定した。

ここまでの解析に用いてきた CHF<sub>2</sub> ラジカルの純回転遷移は、b 型遷移であるのに対し、反転振動準位間を結ぶ遷移である Tunneling-Rotation スペクトルは c 型遷移として観測可能である。反転振動に関する相互作用定数が精度よく決まったことから、これらのスペクトル予想を行った。その結果、図 2 に示す通り、150GHz 付近で観測されたスペクトル線を、 $8_{27}(0^-) - 8_{17}(0^+)$  と帰属することができた。

Table 1. CHF<sub>2</sub> の反転振動に関する相互作用定数 ( $1\sigma$ )

	(MHz)
$\Delta E$	4542.11(87)
$F_{bc}$	26.6491(113)
$\epsilon_{bc} + \epsilon_{cb}$	4.721(70)
$T_{bc}(F)$	127.78(89)
$T_{bc}(H)$	-17.30(138)

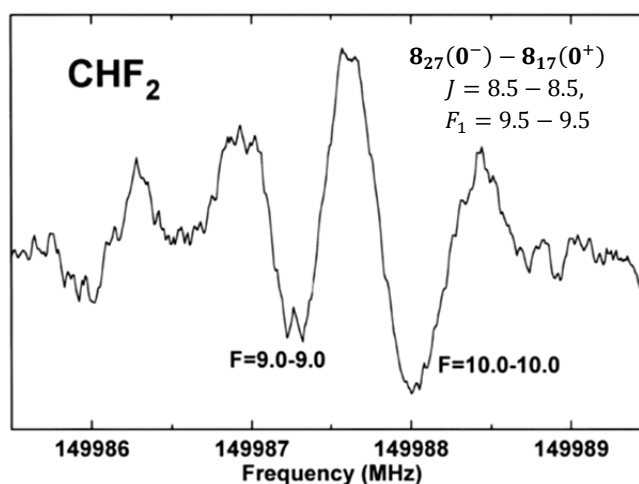


Fig. 2. Rotation-Tunneling Spectra of CHF<sub>2</sub>.

### 【参考文献】

- [1] N. Inada *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **284**, 142 (1998).  
 [2] 尾関, 稲田, 齋藤, 日本化学会第 76 春季年会, 1E312(1999).  
 [3] K. Tanaka *et al.* *J. Chem. Phys.* **120**, 3604 (2004). [4] D.V. Dearden *et al.* *J. Phys. Chem.* **96**, 585 (1992).