

シクロプロピルラジカルのフーリエ変換ミリ波分光

(東大院理) ○金銀淑・山本智

Fourier transform millimeter-wave spectroscopy
of the cyclopropyl radical

(Univ. of Tokyo) Eunsook Kim · Satoshi Yamamoto

[序] シクロプロピルラジカルは α 位の水素原子 (H_α) が三員環面に対して反転運動していることが知られている。これまで、ESR スペクトル¹や *ab initio* 計算によってシクロプロピルラジカルの分子構造や分子内ポテンシャルが調べられてきたが、他の分光学研究は殆ど報告されていない。最近になって Davis² によってはじめて C_3H_5 の赤外スペクトルが測定され、振動基底状態の分子定数が報告された。本研究ではシクロプロピルラジカルの分子構造や H_α 原子の分子内反転運動を詳しく調べるため、回転スペクトルの測定を行った。その結果、 $1_{10} - 1_{01}$ 、 $1_{11} - 0_{00}$ 遷移をそれぞれ 10.6 GHz、37.4 GHz 領域ではじめて検出した。

[実験] 実験はフーリエ変換ミリ波分光計を用いて行った。 C_3H_5 は C_3H_5Br を Ar の中に 0.5 %混ぜ、パルス放電ノズルで放電させることによって生成した。まず、 C_3H_5 の $1_{11} - 0_{00}$ 純回転遷移周波数を *ab initio* 計算結果や赤外領域での研究結果に基づき、探索を試みた。実験にあたってはエチルラジカル (C_2H_5) のスペクトルを用いて生成条件を最適化した上で行った。その結果、37462 MHz に常磁性を示すスペクトルを検出した。そのスペクトル線を用い、実験条件を最適化し、全圧 1000 - 1500 Torr 条件で精密に探索を行い、幾つかの常磁性スペクトルを検出できた。引き続き、 $1_{10} - 1_{01}$ 遷移周波領域を予想し、探査した結果、10570 MHz から 10630 MHz までの領域で 30 本以上の常磁性を持つスペクトルを検出できた。スペクトルが観測された周波数は、*ab initio* 計算から予想される周波数に近いことから、それらはシクロプロピルラジカルの回転遷移であると結論した。

[結果] 今回測定されたシクロプロピルラジカル (C_3H_5) の $1_{11} - 0_{00}$ 、 $1_{10} - 1_{01}$ 回転遷移は電子スピンおよび5つの水素核の核スピンによって非常に複雑な微細、超微細構造パターンを示した。そのスペクトルパターンを調べるため、ESR の研究結果¹ や関連分子 CH_2N (S. Yamamoto *et al.* J. Chem. Phys. **96**, 4157 (1992).)、 CHF_2 (N. Inada *et al.* Chem. Phys. Lett. **284**, 142 (1998).) の報告から超微細構造定数を推定し、それに基づいてスペクトルパターンを予想した。その結果、 $1_{10} - 1_{01}$ 遷移のスペクトル遷移について実測された微細、超微細スペクトル線の本数は予想とよく対応していることがわかった。しかし予想されたスペクトルパターンは得られたスペクトルパターンと顕著な差が現れ、単純に帰属することができなかった。強度の強い線について、ゼーマン分裂から量子数の帰属を行い、それをもとにした解析が進行中である。

¹ R. W. Fessenden *et al.*, J. Chem. Phys. **39**, 2147 (1963)

² S. Davis, Ph. D. thesis, University of Colorado (1999)

