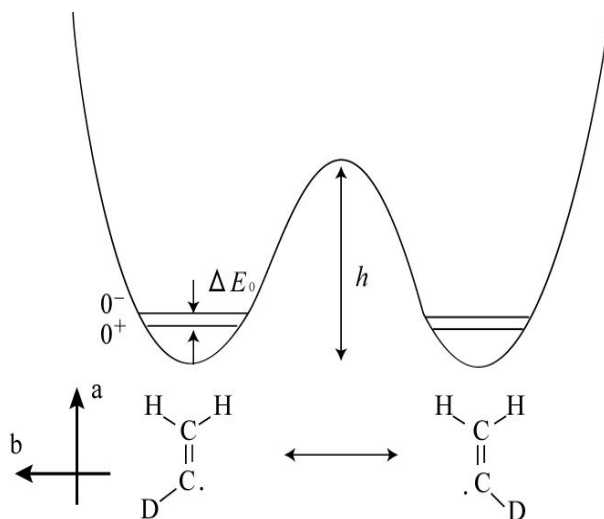


(九大院理・NIST) ○林雅人・Richard Lavrich・原田賢介・田中桂一・田中武彦

【序】H₂CCH ラジカルは、Fig. 1 に示すように CH 基の H の運動に対し図のような二極小ポテンシャルを持つ。H がトンネル効果により容易に障壁を通り抜け移動するため振動基底状態は 0^+ 及び 0^- の 2 つの準位に分裂する。二極小ポテンシャルの障壁の高さ h 、トンネル効果により生じる振動準位の分裂幅 ΔE_0 およびラジカルの幾何構造に興味を持たれる。これまでに本研究室では、ビニルラジカル(H₂CCH)のミリ波ジェット分光を行い¹⁾ポテンシャル障壁の高さ h を 1500 cm^{-1} と推定した²⁾。二極小ポテンシャルの形および幾何構造を決定するには、D 置換体の観測が必要である。今回我々は、ミリ波ジェット分光法によって H₂CCD ラジカルの基底状態の 0^+ 準位内及び 0^- 準位内の純回転遷移(a - type 遷移)を観測したので報告する。

Fig. 1 H₂CCH(D)ラジカルの二極小ポテンシャル

【実験】H₂CCD ラジカルの光解離前駆体として H₂CCDCI を用いた。H₂CCDCI はビニルクロライドを NaOD の重水溶液で D 化し合成した。H₂CCDCI 1%、Ar : H₂ = 3 : 1 の混合ガスを押し圧 11~6 気圧でパルスノズルより繰り返し周波数 15 Hz で真空槽内に噴き出した。これに同期させて 193 nm ArF 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 H₂CCD ラジカルを生成させた。ホワイト型多重反射光学系によりミリ波を超音速ジェット中で 10 往復させ検出した。

【結果】今回、H₂CCD ラジカルのシグナルを 105.8 GHz 付近で 12 本、158.6 GHz 付近で 10 本観測し、それぞれ a - type の $N_{KaKc} = 2_{02} - 1_{01}$ 遷移および $3_{03} - 2_{02}$ 遷移と帰属した。観測されたスペクトルはトンネル分裂、スピン回転相互作用、超微細相互作用によりそれぞれ約 10 本に分裂していた。Fig. 2 に $2_{02} - 1_{01}$ 遷移の実測スペクトルを示す。分子定数による予想スペクトルを図の下側に示す。実線は 0^+ 準位内の破線は 0^- 準位内の回転遷移を表す。最小自乗解析を行い分子定数を決定した(Table 1)。回転定数 B 、 C はそれぞれ 28186.64(24) MHz、24773.63(23) MHz、スピン回転相互作用定数 ϵ_{cc} は -32.234(84) MHz、CD 基の重水素の核スピンと電子スピンのフェルミ相互作用定数 $a_F^{(\omega)}$ は 5.79(14) MHz、CH₂ 基の水素の核スピンと電子スピンのフェルミ相互作用定数 $a_F^{(\beta)}$ は 145.3(22) MHz と決定された。他の定数は H₂CCH ラジカルの値から推定した値に同定した。各分子定数は 0^+ 及び 0^- 状態で差が無いものとしてスペクトルはよく再現できる。スピン回転相互作用定数と回転定数の比 ϵ_{cc}/C は、H₂CCH ラジカルの値

と誤差3%で一致した。 H_2CCD ラジカル の $a_F^{(\beta)}$ の値は H_2CCH ラジカル の値 143.353(40) MHz とほぼ等しい。水素核の磁気モーメントは重水素核の磁気モーメントの 3.3 倍であり、核スピンは水素が 1/2 重水素は 1 なので、 H_2CCD ラジカル の $a_F^{(\alpha)}$ は、 H_2CCH ラジカル の 0.15 倍と予想される。実測された H_2CCD ラジカル の $a_F^{(\alpha)}$ は H_2CCH ラジカル の 0.16 倍となっており予想とほぼ一致する。トンネル分裂幅 ΔE_0 と障壁の高さ h を知るために 0^+ と 0^- 準位の間のトンネル遷移(b - type 遷移)を測定することが重要である。b - type 遷移は 185600 MHz と予測しており、現在測定中である。

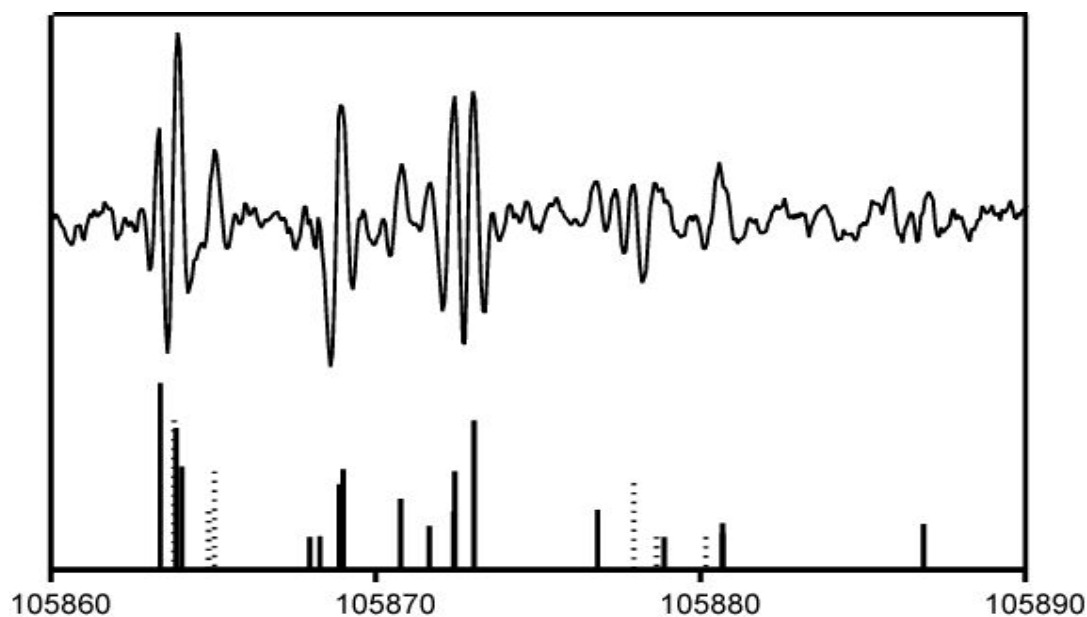


Fig. 2 $2_{02} - 1_{01}$ 遷移の実測スペクトル及びスティックダイアグラム

Constant	
B	28186.64(24) MHz
C	24773.63(23) MHz
ϵ_{cc}	-32.234(84) MHz
$a_F^{(\alpha)}$	5.79(14) MHz
$a_F^{(\beta)}$	145.3(22) MHz

Table 1 H_2CCD ラジカル の分子定数

- 1) 田中桂一、利光正章、田中忍、原田賢介、田中武彦 分子構造総合討論会(200
- 2) 田中武彦、田中桂一 分子構造総合討論会(2003)