

## 【序】

直鎖状の炭素骨格を持つ炭素鎖分子は、様々な分野で興味を持たれ今日まで数多くの研究がなされている。分子分光学の分野における炭素鎖分子の研究は、主に星間分子の研究と関連してマイクロ波分光法を用いた実験が活発に行われてきた。中でも  $C_{2n}H$  ラジカルの系列は、電子基底状態と第一電子励起状態の  $^2\Sigma$ 、 $^2\Pi$  状態がエネルギー的に近接している。このうち炭素鎖の最も短い  $C_2H$  ラジカルでは、電子基底状態は  $^2\Sigma$  状態、第一励起状態は  $^2\Pi$  状態となり、そのエネルギー間隔は  $3700\text{ cm}^{-1}$  と実験的に求められている<sup>[1]</sup>。  $C_4H$  ラジカルになるとこの間隔が狭まり、高精度の *ab initio* 計算では約  $100\text{ cm}^{-1}$  と見積もられている<sup>[2]</sup>。さらに  $C_6H$  や  $C_8H$  ラジカルでは、基底状態と第一励起状態が逆転し、 $^2\Pi$  状態が基底状態になるということが知られている。このように、 $C_{2n}H$  ラジカル系列ではその炭素骨格の長さにより基底状態の電子配置が変化する。これに対して  $C_{2n}Cl$  系列は、このような特徴を持つ  $C_{2n}H$  系列のハロゲン置換体である。炭素鎖の最も短い  $C_2Cl$  ラジカルは、 $C_2H$  と異なり屈曲構造が最安定構造であることがすでに実験的に報告されている<sup>[3]</sup>。本研究では、 $C_{2n}H$  ラジカル系列の示す傾向に対応して、末端水素原子のハロゲン置換が電子状態及び分子の直線性にどのような影響を与えているのか系統的な知見を得ることを目的として、より炭素鎖の長い  $C_4Cl$  ラジカルの純回転遷移の観測を行った。

## 【観測】

純回転遷移の観測には、フーリエ変換型マイクロ波分光装置を用いた。 $C_4Cl$  の生成には、アセチレンと  $CCl_4$  をそれぞれ 0.2% ネオンガスに希釈した混合試料の放電を用いた。この混合試料気体を背圧 2.3~2.5 気圧で真空チャンバー内に超音速ジェットとして噴出し、これと同期してパルス放電を行った。放電電圧は 2.0 kV が最適であった。RCCSD(T)/cc-pVTZ レベルの *ab*

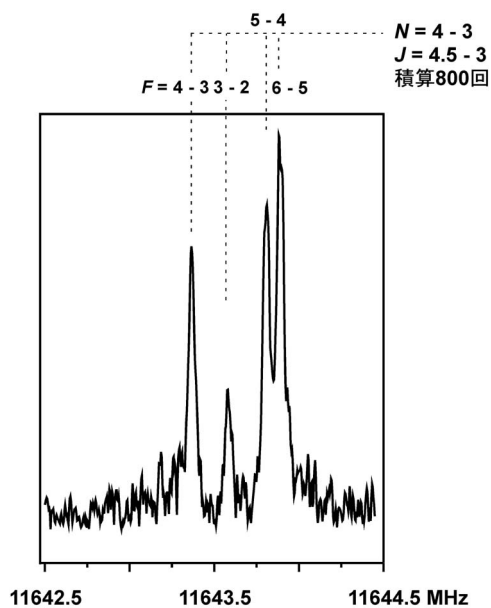


図 1. 観測した  $C_4Cl$  のスペクトル

*initio* 計算により直線構造を仮定して遷移周波数を予想した。この計算では  $\Pi$  状態が  $\Sigma$  状態よりも低く予想されたが、そのエネルギー差は僅か  $400\text{ cm}^{-1}$  程度であった。そのため両電子状態についてそれぞれ対応する周波数領域を掃引した。その結果、 $\Sigma$  状態については予想周波数より約 1.6% 低周波数側に常磁性を示すスペクトルを観測した。回転スペクトルの構造が  $^2\Sigma$  であること、更に超微細構造が一つの Cl 原子を含むラジカルとして帰属できたことから、このスペクトルを  $C_4Cl$  ラジカルの  $^2\Sigma$  状態のものとして結論した。観測したスペクトルの超微細分裂の一例を図 1 に、また全体のスペクトルパターンを図 2 に示す。一方、 $\Pi$  状態に対しては予想周波数を中心に 300 MHz (約 3%) の領域を掃引したが、常磁性を示すスペクトルは観測されなかった。

## 【結果と解析】

観測された $\Sigma$ 状態の遷移について、 $^2\Sigma$ のハミルトニアンを用いて最小自乗解析を行ったところ、実験誤差内で再現することができた。得られた分子定数を $C_2Cl$ の分子定数<sup>[3]</sup>と共に表1に示す。観測したスペクトルが、直線分子のそれであるかを確認するために、決定した遠心力歪定数 $D_0$ と回転定数 $B_0$ を用いて $D_0/B_0^3$ を求めると、 $19.1 \times 10^{-15} \text{MHz}^{-2}$ となった。この値を、 $C_4Cl$ ラジカルと類似の直線安定分子 $HC_4Cl$ 及び $HC_4F$ の値と比較すると、それぞれ $11.6 \times 10^{-15} \text{MHz}^{-2}$ 及び $10.0 \times 10^{-15} \text{MHz}^{-2}$ であり、同程度の値を持つことがわかる。このことから、 $C_4Cl$ ラジカルは $C_2Cl$ とは異なり、直線構造が最安定構造となると考えて矛盾しない結果が得られた。また、スピン-軌道相互作用定数 $\gamma_0$ は負の値になり、 $C_2Cl$ の値と比較すると、逆符号で非常に小さな値となった。更に、フェルミ接触項 $b_F$ は、 $C_2Cl$ のそれと同様に正の値となった。このことから、 $C_4Cl$ ラジカルの振電相互作用は弱く、 $\Sigma$ 状態と $\Pi$ 状態が振動基底状態ではよく分離していると考えられる。更に電子構造

や分子構造の詳細を明らかにすることを目的として、*ab initio*計算を行った。MRCI/cc-pVTZレベルで $C_4Cl$ の最安定構造を見積もると、 $\Sigma$ 状態と $\Pi$ 状態とが $C_2Cl$ よりも更に近接しており、この計算では $^2\Sigma$ 状態が基底状態となった。そのエネルギー間隔はおよそ $25 \text{cm}^{-1}$ である。しかしながら、RCCSD(T)の計算では、 $^2\Pi$ 状態が基底状態であると計算されるなど、計算手法によ

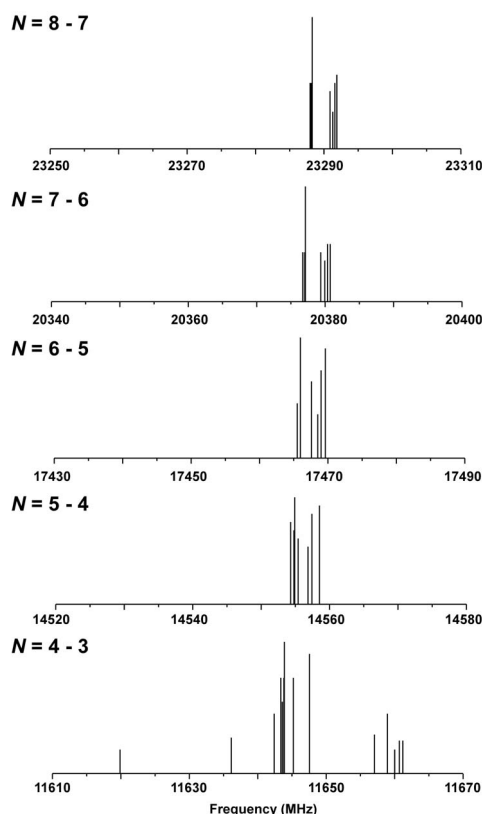


図2. 観測した  $C_4Cl$  のスペクトルのスティック図

って基底状態の電子状態にばらつきが生じている。また、 $D_0/B_0^3$ は十分に小さいが、これから直ちに $C_4Cl$ が直線構造をとるとは結論できない。そこで更に詳細な計算を行い、電子構造及び分子構造について議論する予定である。

表1.  $C_4Cl$  及び  $C_2Cl$  の分子定数 /MHz

	$CCCC^{35}Cl$	$CC^{35}Cl$
$B_0$	1455.62407(31)	6308.6991(15)
$D_0/\text{kHz}$	0.0589(32)	2.51(19)
$\gamma_0$	-3.7062(23)	151.2844(13)
$\gamma_D/\text{kHz}$	0.4095(317)	
$b_F$	5.0488(54)	10.5747(19)
$c$	-10.9877(18)	-4.3678(49)
$eQq$	-77.849(26)	-73.5299(81)
$\sigma_{\text{fit}}/\text{kHz}$	8	7

[1] A. M. Mebel, M. Baer, and S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **112**, 10703 (2000)

[2] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **103**, 7820 (1995)

[3] Y. Sumiyoshi, T. Ueno, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **119**, 1426 (2003)