

1P083

H<sub>2</sub>CCD ラジカルの核スピン相互作用

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

【序】ビニルラジカルはCH基のプロトン(αプロトン)の運動に対し Fig. 1 のような対称二極小ポテンシャルを持つ。プロトンがトンネル効果により障壁を通り抜け移動するため振動基底状態は 0<sup>+</sup>、0<sup>-</sup> の2つの準位に分裂する。我々はビニルラジカル(H<sub>2</sub>CCH)及び d<sub>1</sub>種(H<sub>2</sub>CCD)のミリ波ジェット分光を行いトンネル分裂幅ΔE<sub>0</sub>をそれぞれ 16271.8429(59) MHz、1164.873(16) MHz と決定し、これより障壁の高さhを1520~1580 cm<sup>-1</sup>と推定した<sup>1) 2)</sup>。今回、d<sub>1</sub>種の

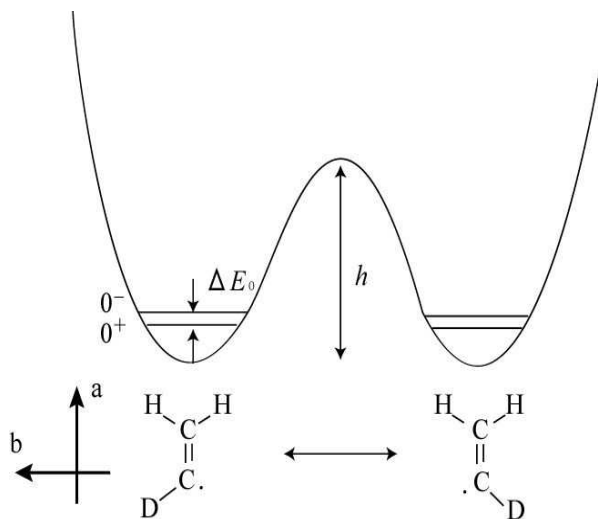


Fig. 1 ビニルラジカルの二極小ポテンシャル

多数のトンネル回転遷移を測定し超微細相互作用を詳細に解析した。d<sub>1</sub>種の分裂幅ΔE<sub>0</sub>はノーマル種の7%ほどしかなく0<sup>+</sup>と0<sup>-</sup>状態間の非対角な核スピン相互作用がより顕著に表れる。ビニルラジカルはPI群のC<sub>2v</sub>(M)に属しCH<sub>2</sub>基(β位)のプロトンの合成核スピン量子数I<sub>β</sub>が1であるortho状態、及び0であるpara状態が存在する。今回の解析によりortho状態とpara状態を混合する新たな定数δa<sub>F</sub><sup>(β)</sup>を決定したので報告する。実験の詳細については先に報告した<sup>2)</sup>。

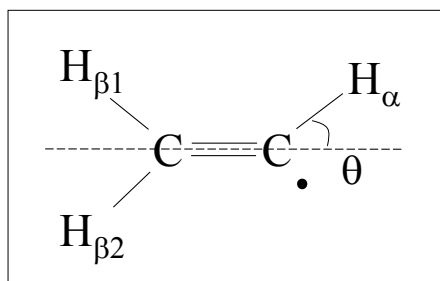


Fig.2 ビニルラジカルの構造

【解析と考察】ビニルラジカルが Fig.2 のような配置を瞬間的にとるとき、βプロトンによるフェルミ相互作用は次式で表される。

$$H_F^{(\beta)}(\theta) = a_F^{(\beta1)}(\theta)\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{\beta1} + a_F^{(\beta2)}(\theta)\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{\beta2} \quad \dots\dots (1)$$

a<sub>F</sub><sup>(β1)</sup>(θ)、a<sub>F</sub><sup>(β2)</sup>(θ)は角度θの関数であり a<sub>F</sub><sup>(β1)</sup>(θ) = a<sub>F</sub><sup>(β2)</sup>(-θ) の関係があるので

$$H_F^{(\beta)}(\theta) = \frac{1}{2}(a_F^{(\beta1)}(\theta) + a_F^{(\beta2)}(\theta))\mathbf{S}\cdot\mathbf{I}_{\beta} + \frac{1}{2}(a_F^{(\beta1)}(\theta) - a_F^{(\beta2)}(\theta))\mathbf{S}\cdot\Delta\mathbf{I}_{\beta} \quad \dots\dots (2)$$

となる。ここで I<sub>β</sub> = I<sub>β1</sub> + I<sub>β2</sub> 及び ΔI<sub>β</sub> = I<sub>β1</sub> - I<sub>β2</sub> である。次のように一次結合を

定義する。  $|L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^+\rangle + |0^-\rangle)$ ,  $|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0^+\rangle - |0^-\rangle)$  …… (3)

$|L\rangle$  及び  $|R\rangle$  は、二極小ポテンシャルの左側または右側に局在した波束を表す。  
 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_\beta$  の係数が  $\theta$  の偶関数、 $\mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{I}_\beta$  の係数が  $\theta$  の奇関数であるので、2 つの基底関数で表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} a_F^{(\beta)} &= \frac{1}{2} (\langle 0^+ | a_F^{(\beta 1)}(\theta) + a_F^{(\beta 2)}(\theta) | 0^+ \rangle + \langle 0^- | a_F^{(\beta 1)}(\theta) + a_F^{(\beta 2)}(\theta) | 0^- \rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle L | a_F^{(\beta 1)}(\theta) | L \rangle + \langle L | a_F^{(\beta 2)}(\theta) | L \rangle) \quad \dots\dots (4) \\ \delta a_F^{(\beta)} &= \langle 0^+ | a_F^{(\beta 1)}(\theta) - a_F^{(\beta 2)}(\theta) | 0^- \rangle \\ &= \langle L | a_F^{(\beta 1)}(\theta) | L \rangle - \langle L | a_F^{(\beta 2)}(\theta) | L \rangle \quad \dots\dots (5) \end{aligned}$$

ここで  $a_F^{(\beta)}$  は  $0^+$  及び  $0^-$  状態のフェルミ相互作用定数の平均値、 $\delta a_F^{(\beta)}$  は  $0^+$  及び  $0^-$  状態間のフェルミ相互作用の非対角項であり、ノーマル種と  $d_1$  種について Table.1 のように決定された。

ESR の研究によると <sup>3</sup>固体 Ar 中ではビニルラジカルのプロトンのトンネル運動は阻害される。Fig.2 のような  $C_s$  対称性を持ち、 $\beta$ 位の 2 つの水素は異なるフェルミ相互作用定数  $a_F^{(\beta 1)}$  (184.7 MHz)、 $a_F^{(\beta 2)}$  (111.0 MHz) と報告されている。ESR の結果を(4)、(5)式に代入

した値を Table.1 に示す。  
 $a_F^{(\beta)}$  について、ノーマル種及び  $d_1$  種の実験値とマトリックス中の値は

Table.1 $\beta$ プロトンのフェルミ相互作用定数			
	H <sub>2</sub> CCH	H <sub>2</sub> CCD	ESR
$a_F^{(\beta)}$	143.353(40) MHz	142.96(74) MHz	147.8 MHz
$\delta a_F^{(\beta)}$	46.6(146) MHz	60.4(86) MHz	73.7 MHz

良く一致した。 $\delta a_F^{(\beta)}$  の  $d_1$  種の実験値はマトリックス中の値より少し小さい。 $\delta a_F^{(\beta)}$  を含む(2)式の第 2 項は異なるスピン状態( $\Delta I_\beta = \pm 1$  間)及び  $0^+$  と  $0^-$  を混合する。ノーマル種の  $\delta a_F^{(\beta)}$  の値も  $d_1$  種と同じであると推定されるがトンネル分裂幅  $\Delta E_0$  が  $d_1$  種の 15 倍大きい、このため観測周波数に対する影響が小さく  $\delta a_F^{(\beta)}$  を精度よく決定することはできなかつた。構造異性体  $d_1$  種 HDCCH はプロトン移動の頻度が小さく  $\beta$ 位の H と D は異なるフェルミ相互作用を持つと思われる。現在この  $d_1$  種 HDCCH の測定を進めている。

- 1) K. Tanaka, M. Toshimitsu, K. Harada, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **120**, 3604 (2004).
- 2) 林雅人, Richard Lavrich, 原田賢介, 田中桂一, 田中武彦,  
分子構造総合討論会(2003)京都.
- 3) P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5950 (1972).