

ビニルラジカル D 置換体のミリ波ジェット分光

(九大院理)○松林大夢、原田賢介、田中桂一

Millimeter-wave Spectroscopy of the HDCCH and D₂CCD Radicals.

(Kyushu Univ.) H. Matsubayashi, K. Harada, K. Tanaka

The HDCCH and D₂CCD radicals produced by the 193 nm excimer laser photolysis of HDCCHCl and D₂CCDCl have been observed by millimeter-wave spectroscopy combined with a pulsed supersonic jet technique. For HDCCH, the observation of the b-type Q-branch was extended around 162 GHz. The off-diagonal component of the magnetic dipolar interaction tensor $T_{ab}^{(\alpha)H}$ was determined to be -18.7(37) MHz for HDCCH and the angle γ between the orientation of the principal axes and the molecule-fixed axes was calculated to be 29.3(26) degrees, which suggests that the observed HDCCH radical is a *cis* isomer. For D₂CCD, Fermi interaction constant and a splitting due to tunneling motion of α -Deuteron were determined to be 771.983(14) MHz and 10.14(83) MHz.

【序論】

ビニルラジカルは基本的な重合反応や燃焼において重要なラジカルである。ビニルラジカルの α 位に位置する水素は対照な二極小ポテンシャルによって支配されたトンネル運動を行っている。 α 位の水素原子のトンネル運動のため、振動基底状態は 0^+ と 0^- に分裂する。トンネル分裂の両側がそれぞれオルト・パラ準位に対応し、近接して存在するため、 β 位の水素原子の核スピンのオルト-パラ変換が非常に高速で起こる^[1]。一方 β 位の水素原子を重水素置換した HDCCH ラジカルは、*cis* と *trans* のゼロ点振動の効果が異なるためトンネル運動が起こらず、*cis* と *trans* は別の異性体として存在することが我々の研究で明らかになっている(Fig.1)^[2]。理論計算より *cis* の基底状態は *trans* の基底状態より $\Delta E_{tc0} = 33 \text{ cm}^{-1}$

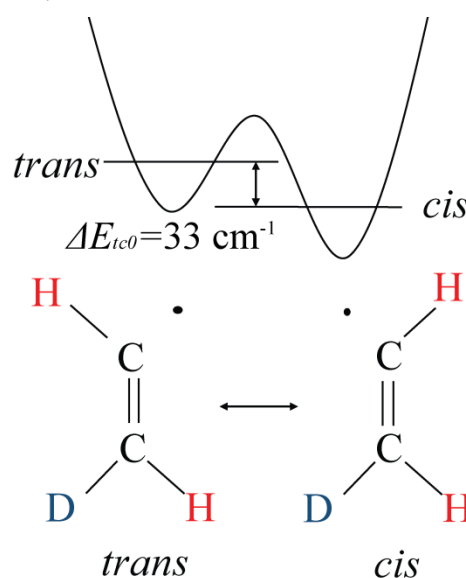


Fig.1 HDCCH のポテンシャル

低いと予想される。本研究では HDCCH および D₂CCD の b-type 遷移を実験手法や条件を改善してさらに測定した。HDCCH では新たに α 位の水素の核スピン・電子スピン磁気双極子相互作用の非対角項 $T_{ab}^{(\alpha)H}$ を決定し、相互作用の主軸と慣性主軸のなす角度 γ を決定した。D₂CCD ではオルト-パラ相互作用をさらに精度良く決定したので報告する。

【実験】

ビニルラジカル D 置換体である HDCCHCl、D₂CCDCl を合成して光解離前駆体として用いた。それぞれ HCCH、DCCD に活性炭を触媒として DCI を付加して合成した。Ar:H₂ = 3:1 の混合気体に光解離前駆体を 5% 混ぜたサンプルを作製した。サンプルに 193 nm ArF エクシマレーザを照射してビニルラジカルを生成し、多重反射セル中に押し圧 8 気圧で噴出させてジェット冷却した。多重反射光学系を用いて、ミリ波を超音速ジェット中で 10 往復させてスペクトルを測定した。今回の測定ではサンプル濃度を 2 倍にし、押し圧を一定に制御して観測し、親分子の吸収を差し引いて、ラジカルの吸収スペクトルのみを高感度で観測した。

【考察・結果】

162 GHz 付近の HDCCH の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。上段は実測スペクトル、下段は解析から得られた分子定数からの計算値に線幅をつけた予測スペクトルである。 $2_{11} \leftarrow 2_{02}$ 遷移に帰属されたスペクトルを矢印で示す。

HDCCH に関しては、決定された回転定数(Table.1)と *ab initio* 計算^[2]を比較すると、特に A の値が *cis* 体の計算値と近い。今回新たに α 位水素の磁気双極子相互作用の非対角項 $T_{ab}^{(\alpha)H}$ が -18.7(37) MHz と決定された。この値と

慣性主軸方向の磁気双極子相互作用定数 $T_{aa}^{(\alpha)H}$, $T_{bb}^{(\alpha)H}$ を用いて、相互作用の主軸と慣性主軸のなす角 γ 、主軸方向の磁気双極子相互作用定数 $T_{xx}^{(\alpha)H}$, $T_{yy}^{(\alpha)H}$ を Table.2 のように算出した。 H_2CCH のミリ波分光^[3]より $\gamma = 33.0^\circ$

と決定されている。D 置換すると慣性主軸の回転のため、*cis*-HDCCH では γ は 28.9° に減少し、*trans*-HDCCH は 37.6° に増加すると予想される。今回決定した γ は $29.3(26)^\circ$ に減少しており、値も *cis* 型の予想値と一致する。 β 位の水素・重水素のフェルミ接触相互作用 $\alpha_F^{(\beta)H}$ 、 $\alpha_F^{(\beta)D}$ は Table.2 のように決定された。Table.2 で示す Ar matrix 中の H_2CCH の ESR の値^[4]と比較すると、*trans* 位の β 水素の $\alpha_F^{(\beta)H}$ は今回の観測値と近い。また ESR で観測された *cis* 位の β 水素の $\alpha_F^{(\beta)H}$ に重水素と水素の核磁気モーメントの比 $\mu_D/\mu_H = 0.1535$ を掛けて *cis* 位の β 重水素の $\alpha_F^{(\beta)D}$ を予想すると 17.0 MHz となり、実測の $\alpha_F^{(\beta)D}$ と一致する。これらのことから、観測された HDCCH は *cis* 体であると結論した。

D_2CCD についてはトンネル分裂幅が $\Delta E_0 = 771.983(14)$ MHz、 α 位重水素のフェルミ接触相互作用の非対角項が $\delta\alpha_F^{(\alpha)D} = 10.14(83)$ MHz と決定された。 D_2CCD の測定・解析についても合わせて報告する。

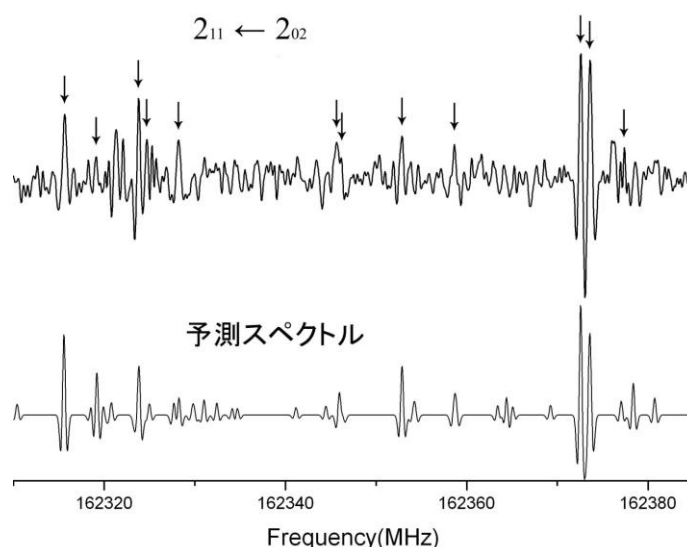


Fig.2 HDCCH の回転スペクトル

Table.1 HDCCH の回転定数 (MHz)

回転定数	観測値	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
A	183333.988(16)	181280	165769
B	29392.516(23)	29265	29885
C	25230.174(15)	25198	25320
E_0	-	0 cm^{-1}	33 cm^{-1}

Table.2 HDCCH の超微細相互作用項 (MHz)

Constants	<i>cis</i> -HDCCH	H_2CCH	
		MMW	ESR(Ar matrix)
$\alpha_F^{(\alpha)}$	37.314(48)	37.019(12)	38.7
$T_{aa}^{(\alpha)H}$	27.03(15)	24.716(92)	
$T_{bb}^{(\alpha)H}$	4.276(90)	6.758(90)	
$T_{ab}^{(\alpha)H}$	-18.7(37)	-20.2(48)	
$T_{xx}^{(\alpha)H}$	37.5(31)	37.9(44)	36.2
$T_{yy}^{(\alpha)H}$	-6.1(32)	-6.4(44)	-7.0
γ	$29.3(26)^\circ$	$33.0(25)^\circ$	
$\alpha_F^{(\beta)H}$	176.45(13)	143.353(40)	184.7
$\alpha_F^{(\beta)D}$	16.658(29)		111.0

[1] K.Tanaka, *et al. Mol.Phys.* **108**, 2289 (2010). [2] 博士論文:林雅人 (2008).

[3] K.Tanaka, *et al. J. Chem. Phys.* **120**, 3604 (2004). [4] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5950, (1972).