

C₃H₂ の気相電子スペクトル

Gas Phase Electronic Spectrum of C₃H₂

Elena Achkasova, Mitsunori Araki[§], Alexey Denisov, John P. Maier

University of Basel

The rotationally resolved vibronic bands in the forbidden $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ electronic transition of the cumulene carbene C₃H₂ have been observed in the gas phase by cavity ring down absorption spectroscopy through a supersonic planar plasma with allene as precursor. The band detected in the 16223 cm⁻¹ region is a result of vibronic interaction and is assigned to a combination of a_1 and b_2 vibrations with a frequency around 2250 cm⁻¹. Another vibronic band near 15810 cm⁻¹ has an unusual rotational structure because the $K_a = 0-1$ subband is absent. It is assigned to a combination of a_1 and b_1 vibrations, ~ 1850 cm⁻¹, which borrow intensity from the near lying 1B_1 state due to a -type Coriolis coupling. A rotational analysis using a conventional Hamiltonian for an asymmetric top molecule yields molecular constants for the vibrational excited levels of the $\tilde{A}^1A_2$ state, which were used for the determination of the geometry. The stronger $\tilde{B}^1B_1$ - $\tilde{X}^1A_1$ transition of C₃H₂, measured in a neon matrix in the 16161-24802 cm⁻¹ range, was not detected. The reason for this is a short lifetime of the 1B_1 state, leading to line broadening.

【序】 星間物質を通して背後の星の近赤外～可視スペクトルを観測すると、星間物質による吸収線 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) が観測される。80 年以上前に発見されて以来、候補分子の提案と淘汰が行われてきたが、まだ帰属されていない。今日では、直線炭素鎖分子と多環芳族化合物が有力候補と考えられている。そのひとつは Cumulene Carbene の :C=C=CH₂ である。Hodges らにより Ne マトリックス中で、振動構造まで分解した紫外 - 可視領域の吸収スペクトルが測定された[1]。我々は、16000 cm⁻¹ 領域で、回転構造まで分解した $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ 禁制遷移の振動バンドのスペクトルを報告した(以下 b-バンド)[2]。しかし、この遷移の遷移強度は相対的に弱く、DIBs と比較するためには遷移強度の強い $\tilde{B}^1B_1$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移を実験室で測り、遷移周波数の精密決定を行う必要がある。そこで、パルスレーザーを用いた Cavity Ring Down (CRD) 分光法を用いて、 $\tilde{B}^1B_1$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移及び $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移の未測定振動バンドの探査と測定を行った[3]。

【測定】 スペクトルの測定には、CRD 分光器を用いた。光源には、エキシマーレーザー励起の色素レーザーを用いた。反射率 99.99% のミラー 1 組を配置し、リングダウン曲線から得られた減衰比を波長の関数として、吸収スペクトルを測定した。分子の生成には、スリット型パルス放電超音速ジェットを用いた。アルゴンで 0.3% に希釈したアレン(C₃H₄)を試料とし、背圧 10 気圧、800 V で放電した。レーザー光による探査は放電スリットから約 2 mm の

[§]東京大学、大学院総合文化研究科、広域科学専攻

位置で行った。回転温度は 20 K となった。

【解析と結果】b-バンドの周囲を観測したところ、c-type のバンドを 16223 と 15810 cm^{-1} 領域に観測することができた(以下 c-バンド・a-バンドとする。後者を図 1 に示す)。この二つのバンドは、相対強度から、 $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移の振動バンドと考えられる。それぞれ、回転遷移を帰属して、非対称コマのハミルトニアンを用いて回転構造の解析を行った。励起状態と基底状態の両方について、回転定数 A 、 B 、 C を求めた。どちらのバンドでも基底状態の回転定数はマイクロ波分光で得られている値と一致したため、これらのバンドを C_3H_2 に帰属することができた。また、得られた回転定数をもとに、振動励起状態の分子構造を決定した。

$\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移の 0-0 バンドは 13975 cm^{-1} 付近にあることがわかっている[1]。そのため、c-バンドと a-バンドの振動数は、それぞれ、2250 と 1850 cm^{-1} 程度である。対称性から、c-バンドは a_1 と b_2 モードの結合音で、a-バンドは a_1 と b_1 モードの結合音ある。*ab initio* 計算の結果[2]をもとに、両バンドの振動の帰属として、以下のような可能性を考えることができる。

c-バンド : (i) $\omega_4(a_1)+\omega_8(b_2)$: 1983 cm^{-1} , (ii) $\omega_3(a_1)+\omega_8(b_2)$: 2377 cm^{-1} , (iii) $\omega_2(a_1)+\omega_8(b_2)$: 2648 cm^{-1}

a-バンド : (i) $\omega_3(a_1)+\omega_5(b_1)$: 1966 cm^{-1} , (ii) $\omega_2(a_1)+\omega_6(b_1)$: 2044 cm^{-1} , (iii) $\omega_2(a_1)+\omega_5(b_1)$: 2237 cm^{-1}

c-バンドは $\tilde{B}^1B_1$ 状態との振電相互作用により強度を得たと考えられる。一方、a-バンドは $K_a = 0-1$ のサブバンドが観測できないことから、a-type コリオリ相互作用により $\tilde{B}^1B_1$ 状態から遷移強度を得ていると言える。禁制遷移が a-type コリオリ相互作用により強度を得る場合、一般に K_a の小さい遷移はすべて弱くなる。しかし、今回のスペクトルでは、 K_a の小さい $K_a = 1-0$ と $2-1$ に十分な強度があり、 $K_a = 0-1$ に強度が無い。これは、a-type コリオリ相互作用により強度を得ていることの、とても明らかな例である。これまで、 H_2Csi に前例があるだけで[4]、今回の検出は二例目である。

Ne マトリックス中で観測されている強い許容遷移 $\tilde{B}^1B_1$ - $\tilde{X}^1A_1$ は、0.15 cm^{-1} の分解能(エタロン無)における測定では検出できなかった。ライフタイムブロードニングのため、線幅が 50 cm^{-1} を超えたと考えられる。すると、 $\tilde{B}^1B_1$ 状態の寿命は、50 fs 以下である。その原因として、conical intersection を介した $\tilde{A}^1A_2$ 状態への内部変換や付近の三重項状態(3A_2 ・ 3B_1)への項間交差が予想される。 $\tilde{B}^1B_1$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移の線幅が広すぎることから、この遷移を DIBs の候補と考えることはできない。我々のこれまでの研究で b-バンドは DIBs と一致しないことはすでにわかっているため[2]、この分子は DIBs の候補として適当ではない。

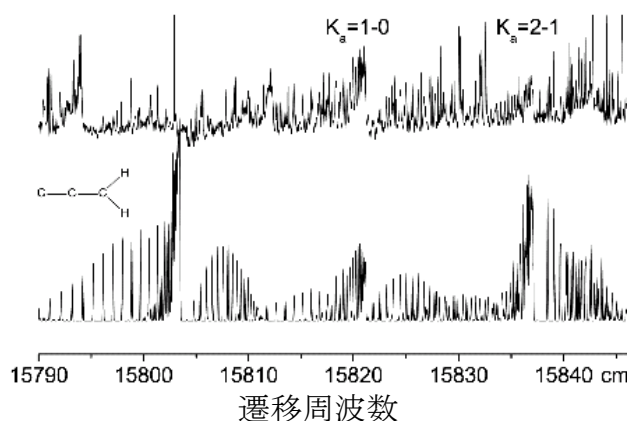


図1. C_3H_2 の $\tilde{A}^1A_2$ - $\tilde{X}^1A_1$ 遷移の振動バンド (上)観測されたスペクトル、エタロン有(分解能 0.03 cm^{-1})、(下)シミュレーション 20 K

- [1] Hodges *et al.*, *Astrophys. J.*, **544**, 838 (2000).
- [2] Birza *et al.*, *J. Mol. Spectroscopy*, **229**, 276 (2005).
- [3] Achkasova *et al.*, *J. Mol. Spectroscopy*, 印刷中 (2006)
- [4] Smith *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1642 (2003).