

# NC<sub>3</sub>O の DF 分光

## DF spectroscopy of NC<sub>3</sub>O

吉川敬、住吉吉英、遠藤泰樹

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

Takashi Yoshikawa, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo

*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*

Dispersed fluorescence (DF) spectroscopy has been applied to analyze the vibrational structure of the electronic ground state of the NC<sub>3</sub>O radical. NC<sub>3</sub>O was generated by a discharge of acetylcyanide in a supersonic jet. The observed spectra have been assigned to the vibrational bands of the  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , and  $\nu_7$  mode of the ground state, based on the high-level ab initio calculations at (RCCSD(T);core/cc-pCVTZ) level of theory. The determined vibrational frequencies are 2096 cm<sup>-1</sup>, 2041 cm<sup>-1</sup>, 1479 cm<sup>-1</sup>, and 107 cm<sup>-1</sup>, respectively. The progression of the  $\nu_7$  mode (CCC bending) was observed with strong intensity in the DF spectrum. This result agrees with the fact that the NC<sub>3</sub>O radical has a bent structure in the ground electronic state.

【序】NC<sub>n</sub>O ラジカルは NC<sub>n</sub>S ラジカルと等原子価であり、分光的にも星間化学的にも興味を持たれる分子系列である。しかし、その研究は歴史的にまだ浅く、十分な情報が得られていないのが現状である。NC<sub>3</sub>O は高田らによって  $\tilde{B}^2\Pi$  状態が LIF で初めて観測された[1]。基底状態は直線構造の極限では  $^2\Pi$  であるが、フーリエ変換マイクロ波分光による回転スペクトルの観測から強い Renner-Teller 効果により屈曲構造をとっていることが報告されている[2]。また、ab initio 計算によって直線構造とのエネルギー差も見積もられている。しかし、基底状態における振動構造の報告はされていない。本研究では基底状態の振動構造を解明することを目的とし、 $\tilde{B}^2\Pi$  状態からの蛍光分散(DF)スペクトルの観測を行った。

【実験】acetylcyanide (CO(CH<sub>3</sub>)CN) を Ar に希釈したものをサンプルガスとして用い、パルス放電により真空チャンバー中に NC<sub>3</sub>O を生成した。LIF の測定には励起光源に Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー (THG; 532 nm) 励起の色素レーザー (レーザー色素 LDS722 を使用) 光を KDP 結晶を用いて倍周 (~367 nm) したものをを用いた。I<sub>2</sub> の吸収ス

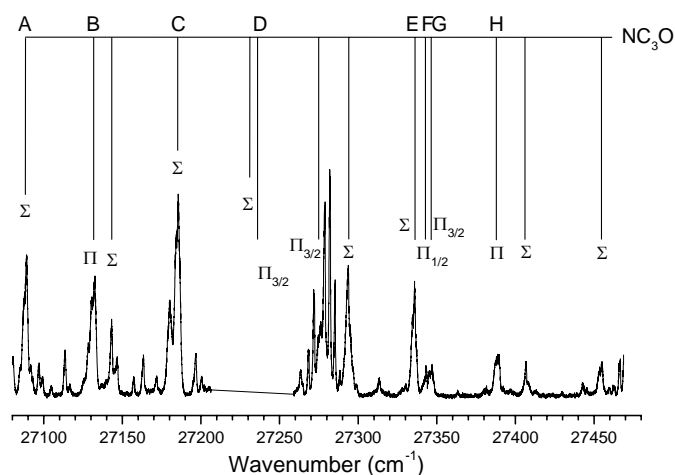


図 1 LIF スペクトル

ペクトルを同時測定することによりレーザーの波長校正を行った。分散蛍光 (DF) スペクトルの測定を行う際は、LIF で観測された振電バンドのうち蛍光強度が強く、他の分子種のスペクトルが重複していないバンドを選択した(図1のA~Hバンド)。得られた蛍光をモノクロメーターを用いて分光した後、光電子増倍管により検出することで DF スペクトルを得た。分解能は約  $10\text{ cm}^{-1}$  である。

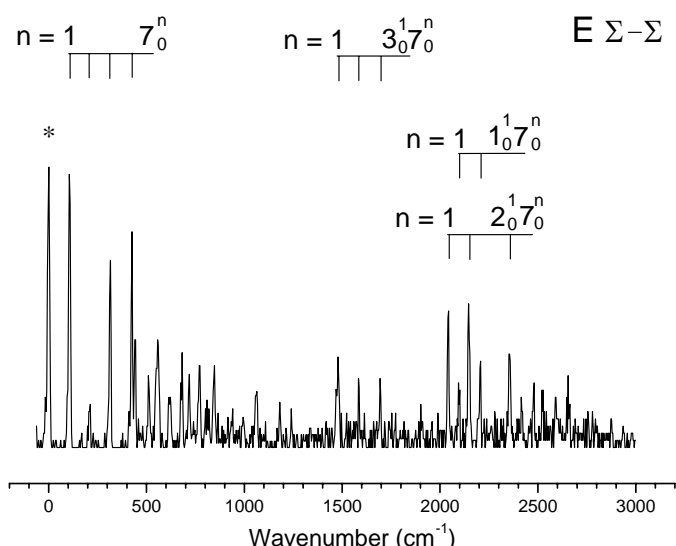


図2 DF スペクトル

表1 各振動モードの振動数  
in  $\text{cm}^{-1}$

mode	Experiment	ab initio
$\nu_7$	107	107
$\nu_3$	1479	1325
$\nu_2$	2041	2114
$\nu_1$	2096	2254

【結果と考察】まず  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移に相当する LIF スペクトルを測定した結果を図1に示す。 $\text{NC}_3\text{O}$  の蛍光寿命は全てほぼ同じであり約 34 ns であった。また、観測された振電バンドは  $\Sigma-\Sigma$ ,  $\Pi_{1/2}-\Pi_{1/2}$ ,  $\Pi_{3/2}-\Pi_{3/2}$  の平行遷移であった。図1のEバンド ( $\Sigma$ ) を用いて観測された DF スペクトルを図2に示す。図の\*は pump レーザー光のノイズである。 $\Pi$  対称性のバンドを用いた DF スペクトルは蛍光が弱いため、これより S/N は悪いが、 $\Sigma$  対称性のバンドとほぼ同じ位置に振動バンドが観測された。得られた振動バンドの帰属を行うため、ab initio 計算 (RCCSD(T);core/cc-pCVTZ) により、各振動モードの振動数を見積もった。得られた結果により各振動バンドを帰属すると図2のようになる。また、表1に ab initio 計算と実験による振動数を比較した。これより計算結果が実験精度の範囲内ではほぼ実験値を再現していることがわかる。

図2から明らかなように観測された DF スペクトルは CCC の変角振動モード  $\nu_7$  の progression が非常に強い。これは  $\tilde{B}$  状態は直線構造で、基底状態は強い Renner-Teller 効果により屈曲構造であるということと矛盾しない。また、Renner-Teller ペアの  $\tilde{A}$  状態は ab initio 計算を用いて構造最適化を行うと、直線構造が最安定と示された。基底状態の直線構造とのエネルギー差は Sumiyoshi らによって  $320\text{ cm}^{-1}$  と示されているので、図2で pump 波長から約  $320\text{ cm}^{-1}$  以上の領域に  $\tilde{A}$  状態への蛍光が観測される可能性がある。図ではこの近辺からスペクトルが複雑になっているので、これらのバンドは  $\tilde{A}$  状態によるものと考えられる。しかし、この領域では  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  モード (計算値  $447\text{ cm}^{-1}$ ,  $332\text{ cm}^{-1}$ ) も存在すると考えられ、現在のところ正確な帰属はできていない。

[1]高田英之, 修士論文, 東京大学 (1999)

[2]Y. Sumiyoshi, H. Takada, and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 116 (2004)