

CH₃CCS radical $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移の近紫外レーザー分光

(東大院総合) ○杉山貴大・中島正和・遠藤泰樹

Near-ultraviolet laser spectroscopy of the $\tilde{A}-\tilde{X}$ transition of the CH₃CCS radical
(Univ. Tokyo) Takahiro Sugiyama, Masakazu Nakajima, and Yasuki Endo

We have observed LIF spectra of the $\tilde{A}^2E-\tilde{X}^2E$ transition of the CH₃CCS radical in a supersonic jet generated by a pulse-discharge nozzle. Vibrational frequencies of the two Franck-Condon active modes were determined for the electronic ground and excited states using dispersed fluorescence (DF) and fluorescence depletion (FD) spectroscopy.

【概要】 当研究室では HCCS[1]や C₄H[2]等の炭素鎖ラジカルの電子遷移を観測し、直線分子²Π状態の Renner-Teller 効果に関する研究を行ってきた。これらの分子をメチル置換することで、C_{3v}分子の²E状態の Jahn-Teller 効果に関する知見を得ることができると考えられる。今回 HCCS のメチル置換体である CH₃CCS ラジカルに着目し、電子遷移の観測から振動回転準位についての知見を得ることを目的とした。

これまで CH₃CCS ラジカルに対しては、Habara らによって FT-MW 分光法による純回転遷移が報告されている[3]。本研究では、レーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)分光法と蛍光ディップ(Fluorescence Depletion; FD)分光法で電子励起状態の振動モードの振動数を、分散蛍光(Dispersed Fluorescence; DF)分光法で電子基底状態の振動モードの振動数をそれぞれ決定し、理論計算との比較から観測されたスペクトルが CH₃CCS のものと同定した。

【実験】 パルス放電ノズルを用い、2-ブチンと二硫化炭素(CS₂)を各 0.3%ずつ含んだ Ar ガスを真空チャンバー内に噴射すると同時にパルス放電を行い、超音速ジェット中に目的のラジカルを生成した。噴射されたジェットの約 4cm 下流でレーザーを照射し、励起された分子から放出される蛍光を光電子増倍管で検出した。光源は YAG レーザーの第二高調波(532nm)で励起した色素レーザーを非線形光学結晶で倍周したものをを用いた。メチル基を含む分子のスペクトルを区別するため、アセチレンと二硫化炭素の混合気体の放電生成物のスペクトルも観測した(Fig.1)。

LIF 分光法による励起スペクトルの測定に加え、FD 分光法を用いて電子励起状態の振動構造に関する情報を得た。FD 分光法の利点としては、非発光性準位の存在を確かめることができるだけでなく、同じ波長領域に遷移を持つ HCCS をはじめとする他の分子種の遷移の妨害を受けることなく CH₃CCS の遷移のみを観測することができる点が挙げられる。

【結果と考察】 実験に先立ち、*ab initio* 計算により電子遷移周波数と、電子基底状態および励起状態の振動数を予測した。この予測に基づき、24100cm⁻¹から 26700cm⁻¹までの範囲を探索したところ、LIF 分光法によりメチル基を有していると考えられる分子種の振電バンドを複数発見した(Fig.1)。

LIF 分光法で観測された 24477cm⁻¹のバンドについて 0.5m のモノクロメータを用い、DF スペクトルを測定することで (Fig.2)、Franck-Condon active である二種類の振動ポ

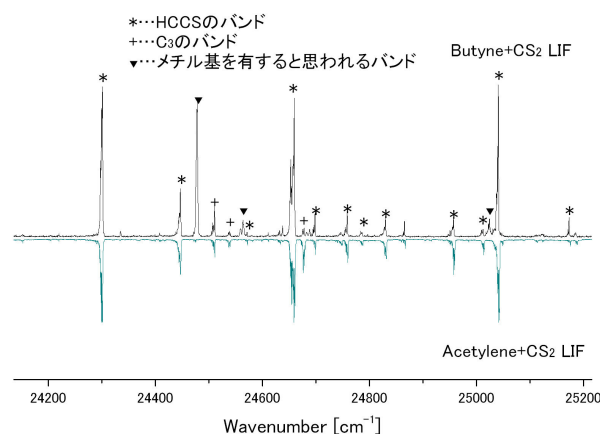


Fig.1 励起スペクトルの比較

ログレッションを観測し、その振動数をそれぞれ 594cm^{-1} および 1085cm^{-1} と決定した。

CH_3CCS と似た電子構造を持つ HCCS の $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移では、C-S 伸縮のプログレッションが強く観測されている [1]。 CH_3CCS の $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移でも、C-S 伸縮運動が Franck-Condon active であると考えられる。 *ab initio* 計算による CH_3CCS の C-S 伸縮振動数は 598cm^{-1} と予測され、実験から決定された振動数とが非常に良い一致を示す。また、今回観測された 24477cm^{-1} のバンドは、類似の電子構造をとる HCCS の電子遷移のオリジンバンドに近く、 CH_3CCS の *ab initio* 計算による電子遷移エネルギー (23520cm^{-1}) とも良く一致している。さらに LIF 励起スペクトルでは 24477cm^{-1} より低波数側にメチル基を持つ分子によるバンドが観測されていないことから、 24477cm^{-1} のバンドを CH_3CCS の $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移のオリジンバンドと帰属した。

モニター用レーザー周波数を 24477cm^{-1} (バンド a) に固定し、もう一方のレーザーの波長を掃引し、FD スペクトルを観測することで必ずしも蛍光は強くないが、当該分子の別のバンドが存在していることも確認した (Fig.3)。 *ab initio* 計算の予測値 (C-S 伸縮 : $\nu=563\text{cm}^{-1}$ C-C 伸縮 : $\nu=1101\text{cm}^{-1}$) に基づき、励起スペクトルに現れた 2 つの振動モードについて振動数を以下のように決定した。

C-S 伸縮 : $\nu=546\text{cm}^{-1}$

C-C 伸縮 : $\nu=1180\text{cm}^{-1}$

オリジンバンドの高分解能励起スペクトルを Fig.4 に示す。複数の K 準位からの遷移が観測されていると考えられるが、回転定数が小さい為 ($B\sim 0.1\text{cm}^{-1}$)、回転線がはっきり分解せず、現時点では詳細な解析には至っていない。

【参考文献】

1. H.Kohguchi, Y.Ohshima, and Y.Endo, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 397(1996).
2. K.Hoshina, H.Kohguchi, Y.Ohshima, and Y.Endo, *J. Chem. Phys.* **108**, 3465 (1998).
3. H.Habara and S.Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **115**, 4052(2001).

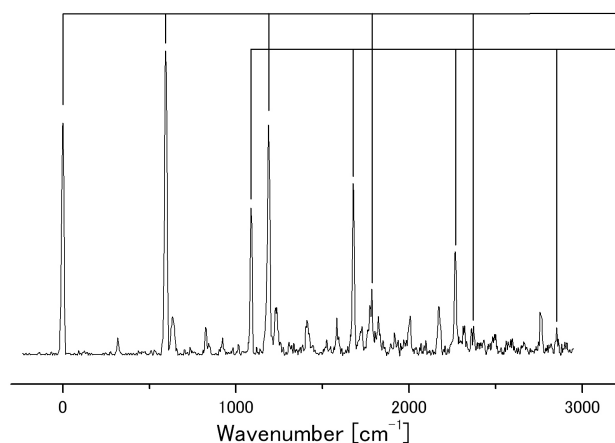


Fig.2 24477cm^{-1} のバンド励起からの DF スペクトル

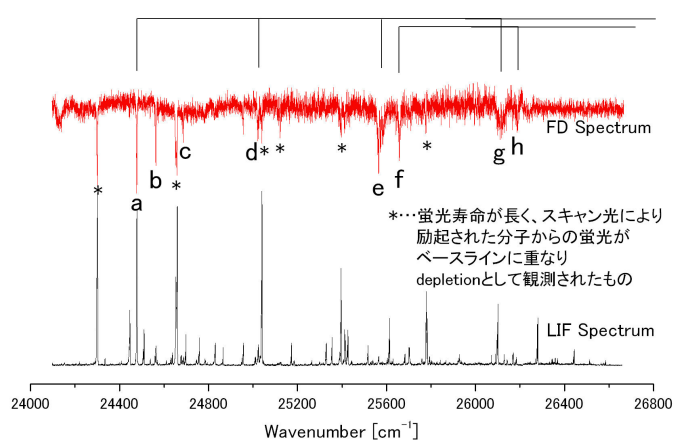


Fig.3 FD スペクトル

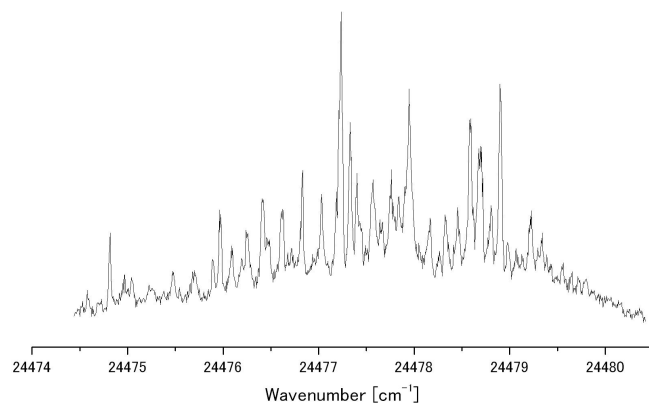


Fig.4 オリジンバンドの高分解能励起スペクトル