

フェノキシラジカルの $B^2A_2 - X^2B_1$ 電子遷移の Cavity Ring Down 分光

(東京理科大学総合化学) 松下友樹・○荒木光典・築山光一

Cavity Ring Down Spectroscopy of the $B^2A_2 - X^2B_1$ Electronic Transition of Phenoxy Radical

(Tokyo Univ. of Science) Yuki Matsushita, Mitsunori Araki, Koichi Tsukiyama

Diffuse Interstellar Bands (DIBs) are optical absorption lines observed in diffuse interstellar clouds. They still remain the longest standing unsolved problem in spectroscopy and astrochemistry, although several hundreds of DIBs have been already detected. Aromatic radicals in a gas phase are potential DIB candidate molecules. The electronic transitions of aromatic radicals result in optical absorption. Last year we reported the gas-phase optical absorption spectrum of the $^2A_2 \leftarrow X^2B_1$ transition of the thiophenoxy radical C_6H_5S by using a cavity ringdown spectrometer. As the next step, we observed the $B^2A_2 \leftarrow X^2B_1$ transition of the phenoxy radical C_6H_5O in a discharge of anisole and helium. The five broad and asymmetric peaks making a progression of $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ were detected in the 5500–6450 Å region. The progression was assigned to the 6a mode, and the broad and asymmetric peak profiles were accounted for by the sequences of the 10b mode. Each vibrational component has a broad structure of $\sim 23\text{ Å}$, which can be explained by lifetime broadening. Based on the assignment of the progression and the sequences, the vibronic components from $v = 0$ in the X^2B_1 ground state can be extracted from the broad and asymmetric peak profiles to compare the laboratory bands with DIBs. Although the components did not agree with the reported DIBs, the upper limit of the column density for the phenoxy radical in the diffuse interstellar clouds toward HD 204827 was evaluated to be $4 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$. Therefore the most fundamental aromatic radicals, the thiophenoxy and phenoxy radicals, could not explain DIBs observed at present.

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) とは、恒星と地球の間にある希薄な分子雲の中にある分子による吸収線のことである。その最初の報告は 1922 年であり、観測は 1911～1919 年頃と言われる[1]。現在までに、可視から近赤外の領域にわたり 600 本程度検出されているが、分子種の同定はされていない。芳香族化合物は DIBs のキャリア候補として注目されており、我々は、その実験室分光を試みている。昨年、放電と組み合わせた Cavity Ring Down 分光法によるフェニルチオラジカル C_6H_5S の電子遷移の吸収スペクトルを報告している[2]。しかし、DIBs の帰属には至っていない。ここで、硫黄を含む星間分子はこれまで発見されている星間分子全体の 1 割だが、酸素を含む星間分子は 3 割を占める。そこで、フェノキシラジカル C_6H_5O に着目した。これまでに、マトリックス中におけるフェノキシラジカルの $B^2A_2 - X^2B_1$ 電子遷移が報告されている[3]。また、帰属されていない気相低分解能スペクトルも報告されている[4]。しかし、これらのデータでは DIBs の同定には不十分であるため、本研究では、同電子遷移の気相中における高分解能吸収スペクトルを測定した。

【実験】 スペクトルの測定には、Cavity Ring Down 分光装置を用いた。また、フェノキシラジカルの生成は、アニソール 0.1 Torr とヘリウム 1 Torr の混合ガスのホロカソード放電により行なわれた。このとき、放電はレーザーパルスの 700 μs 手前から 1 ms 間、電圧 800 V、繰り返し周波数 10 Hz で行

なわれた。波長掃引は 550–645 nm の領域で行なわれた。

【結果と考察】 波長掃引を行なった領域において、5本の幅広かつ非対称のピーク群を確認した(図 1)。ただし、掃引が広範囲にわたるため、ピークごとに掃引を行ない、相対強度は厳密ではない。このスペクトル構造は過去のマトリックス中における吸収スペクトル[2]のそれをよく再現している。さらに、このピーク群はフェノールでも同様に見られ、4-メチルアニソールでは見られなかった。そのため、我々はこのピーク群をフェノキシラジカルの $B^2A_2-X^2B_1$ 遷移に帰属した。

ピークの幅と非対称性からこれらを振動構造と考え、3成分の Lorentzian プロファイルでフィッティングを行なった。すると、各ピークの最も強い成分は、約 500 cm^{-1} の間隔を持つプログレッションをなしていた。量子化学計算(TD-B3LYP/cc-pVTZ)から、励起状態の 6a の振動モード(a_1 対称)の振動数は 501 cm^{-1} と求められた。また、フランク-コンドン計算から、この電子遷移において、6a 振動モードの振動プログレッションが出現することが示唆された。そこで、観測されたこれらプログレッションを 6a 振動モードに帰属した。マトリックス中においては 0–0 バンドが 15930 cm^{-1} 近傍に報告されていることから、今回観測されたピークは低波数側からそれぞれ $\nu(6a) = 0-0, 1-0, 2-0, 3-0$ バンドであると帰属された(図1)。5 本目のピークは他のモードが混ざっていると考えられる。

さらに、各ピークの中にある3つの振動成分はシーケンス($\Delta\nu = 0$)であると考えられる。その間隔は約 60 cm^{-1} である。しかし、励起状態と基底状態の間に 60 cm^{-1} 前後の振動数差を持つ振動モードは複数ある。そこで、これまで測定してきた室温(300 K)のスペクトルに加えて、ドライアイス冷却(200 K)とリボンヒーター加熱(400 K)のスペクトルも測定した。ボルツマン分布を仮定すると、そのときに見られた強度変化から、対応する振動の波数は $158 \pm 35\text{ cm}^{-1}$ であることが示唆された。そこで、この振動モードを 183 cm^{-1} の振動数を持つ 10b モードに帰属した。

このようにして、プログレッションは 6a 振動モード、シーケンスは 10b 振動モードに帰属された。星間空間では、分子はその双極子モーメントによる輻射のために、最低 3 K まで冷却される。それを

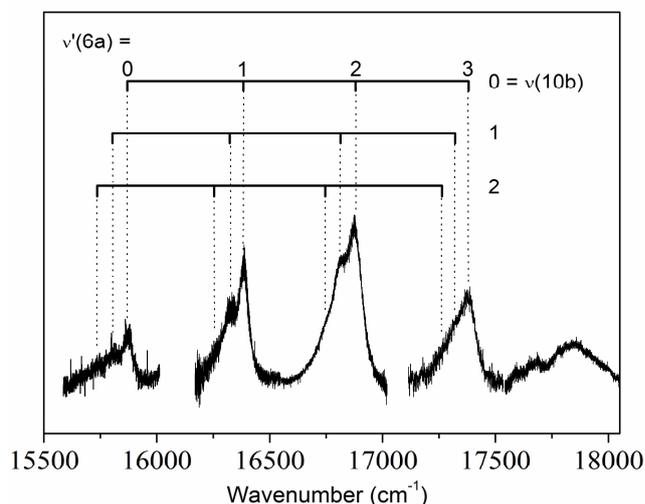


図 1 フェノキシラジカルの $B^2A_2-X^2B_1$ 電子遷移吸収スペクトル

考慮し、実験室で測定されたスペクトルの中から $\nu = 0$ の状態からの励起による成分だけを抽出した。例えば、 $\nu(6a) = 2-0$ に相当する振電バンドとしては幅 23 \AA で $5922.67 \pm 0.12\text{ \AA}$ の成分が抽出できる。このようなバンドはこれまでの DIBs の報告の中に現れてはいなかった。これをもとに、手前に希薄な分子雲を持つ恒星 HD 204827 方向において、この分子の柱密度の上限値は $4 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ と求めることができた。よって、昨年報告と本研究により、最も基本的なベンゼン誘導体ラジカルである、チオフェノキシラジカルとフェノキシラジカルを、既存の DIBs の候補から除外することになった。

- [1] Heger, *Lick Observatory bulletin*, **337**, 141 (1922)
[2] Araki et al., *Astronomical Journal*, **148**, 87 (2014)
[3] Radziszewski et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 9733 (2001)
[4] Ward, *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 813 (1968)