

チオフェノキシラジカルの非発光振電バンドの吸収分光法による検出

(東理大院理) ○佐藤遥香・根岸茉由・荒木光典・小山貴裕・築山光一

Detection of Non-Emission Vibronic Bands of Thiophenoxy Radical
by Absorption Spectroscopy

(Tokyo University of Science) Haruka Sato, Mayu Negshi, Mitsunori Araki,
Takahiro Oyama, Koichi Tsukiyama

Thiophenoxy radical is a promising candidate as an origin molecule of diffuse interstellar bands (DIBs). The gas-phase optical absorption spectrum of the ${}^2A_2-X^2B_1$ transition of this radical was observed in the discharge of thiophenol by using cavity ringdown spectrometer. The strongest features appear as vibronic bands rather than the origin band. The observed vibronic bands were assigned to the 6a and 6b modes based on the previous works and our quantum chemical calculation of B3LYP/6-311++G(d,p). These bands may firstly appear as DIBs, if a sufficient amount of this radical exists in interstellar medium.

【序論】宇宙空間には、水素やヘリウム等の希薄なガスや固体の細かい塵が存在している。これらの星間物質が集まると分子雲が形成される。その一つが Diffuse Cloud である。その中の分子による吸収線が Diffuse Interstellar Bands (DIBs)として報告されている。現在までに DIBs は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。しかし、その起源となる分子はフラレンカチオン (C_{60}^+)以外同定されていない。そこで我々は DIBs の同定のために、Cavity Ring Down (CRD)分光法を用いて DIBs の候補分子の吸収スペクトルの測定を行っている。一方、分子雲においてベンズニトリル (C_6H_5CN)が最近発見された[1]。これは星間分子初のベンゼン誘導体であり、フラレンカチオンを除くと最大の星間分子である。また、星間分子の 1 割が硫黄 (S)を含んでいることから、我々は同じベンゼン誘導体であるチオフェノキシラジカルに注目した。

チオフェノキシラジカルに関する先行研究では、500 nm 前後に現れる ${}^2A_2-X^2B_1$ 電子遷移について、低分解能の吸収スペクトル[2]と蛍光励起スペクトル[3]の2つが報告されている。前者では、振電バンドらしきピーク群が報告されているが、強度の情報はなく帰属もまだ正確ではない。後者では、振電バンドは低波数側に限定され、オリジンバンド (0_0^0)より強い振電バンドは見られない。一方、類似分子であるフェノキシラジカルの吸収スペクトルでは、オリジンバンドより強い振電バンドが確認されている[4]。これは、チオフェノキシラジカルでは高い振動準位で無放射過程が起こっていることを示唆している。これらのことから、チオフェノキシラジカルでも吸収スペクトルでは同様にオリジンバンドより強い振電バンドが現れると考えられる。そこで本研究では、チオフェノキシラジカルの振動バンドの探査を行った。

【方法】測定には CRD 分光法を用いた。この分光法は、2枚の高反射率のミラー間で光を多重反射させ、透過光から求めた減衰時間を用い吸収スペクトルを得る手法である。チオフェノキシラジカルは、真空引きした光学キャビティ内にキャリアガス (He)と試料 (チオフェノール)を導入し、パルス放電により生成した。またホットバンドを減らすために、放電セルを液体窒素で冷却して実験を行った。

【結果・考察】473–519 nm の範囲における、チオフェノキシラジカルの吸収スペクトルを図 1 に示す。先行研究[5]と量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p))を基に、得られた振動バンドを

$6a_0^1$ 、 $6a_0^2$ および $6a_0^n + 6b_0^1$ ($n = 0, 1, 2, 3$)のプログレッションに帰属した。すなわちベンジルでの先行研究[6]と同様に、禁制遷移である非全対称モードの6bの振動モードを確認できた。チオフェノキシラジカルの今回測定している 2A_2 電子状態の低エネルギー側にはベンジルと同様にもう一つの電子状態が存在する。そのため、同様の振電相互作用によって禁制遷移の6bの振動モードが現れたと考えられる。また、振動数から見ても6bの振動モード以外に妥当なバンドは存在しない。

これらの帰属は、回転プロファイルからも確認できた。基底状態と励起状態の電子状態の対称性はそれぞれ B_1 と A_2 であるため、全対称モードでは回転プロファイルはb-type遷移となる。しかし、禁制遷移では励起状態の対称性が B_1 となるためa-type遷移となる。これらは実験結果と一致し、6b振動モードの帰属に矛盾はない。

次に、 $6a_0^n + 6b_0^1$ バンドの $n=0$ と1について遷移波長と回転定数の決定を行った(表1、図2)。これらのパラメータから、Diffuse Cloudにこの分子が存在した場合の回転プロファイルが推定できる。現在のところ一致するDIBsは報告されていないが、今後の天文観測において、オリジンバンドに代わりこれら振電バンドが有力なDIBs候補バンドとなる。

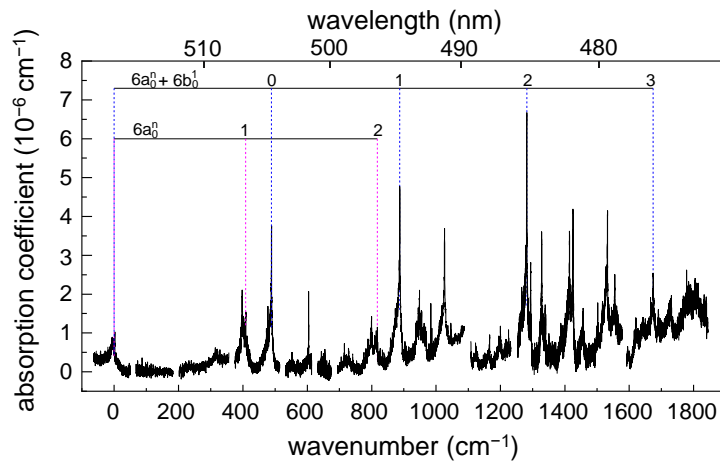


図1 チオフェノキシラジカルの吸収スペクトル

表1 チオフェノキシラジカルの分子定数(cm^{-1})

Constant	Ground state B_1 [7]	Excited state A_2		
		Origin [7]	$6b^1$	$6a^1+6b^1$
T	0	19327.7	19815.3	20214.4
A	0.1893	0.1966	0.1935	0.2070
$(B+C)/2$	0.0485	0.0468	0.0460	0.0455
$B-C$	0.0122	0.0105	0.0105	0.0105

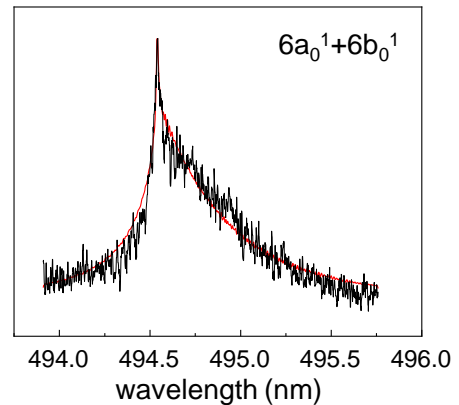
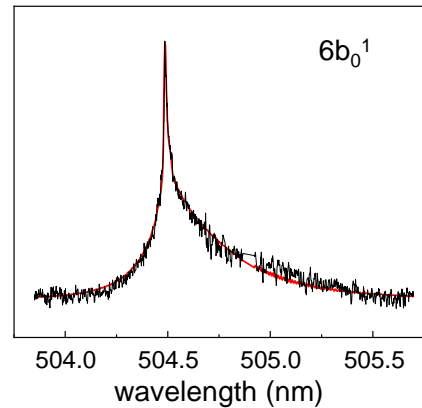


図2 振電バンドの回転プロファイル

黒：実験
赤：シミュレーション

【参考文献】

- [1] McGuire *et al.*, *Science*, **359**, 202 (2018). [2] 奥山正喜, 分光研究, 第26巻, 第3号 (1977). [3] Shibuya *et al.*, *Chem. Phys.*, **121**, 237 (1988). [4] Araki *et al.*, *Astronomical J.*, **150**, 113 (2015). [5] 福島勝, 日本分光学会要旨, 125 (2005). [6] Fukushima *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4224, (1991) & **93**, 8448 (1990). [7] Araki *et al.*, *Astronomical J.*, **150**, 113 (2015).