

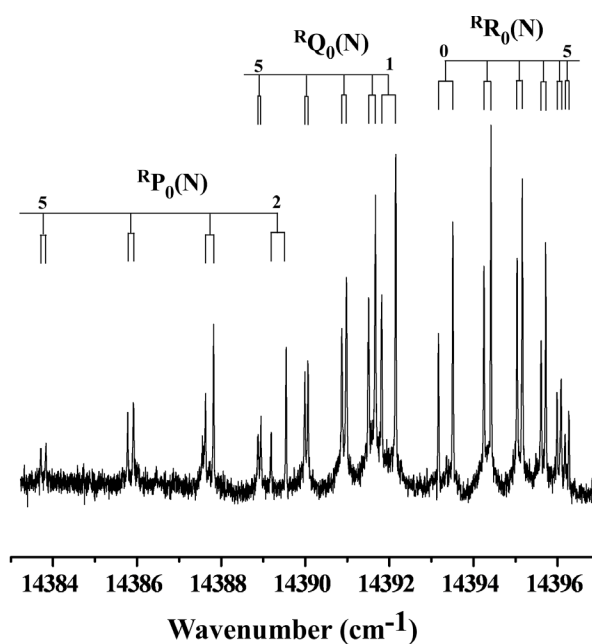
HSO ラジカルのレーザー分光

(東大院総合) ○吉川敬、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】含硫黄化合物は、燃焼、火山、海洋活動により大気中に生成され、大気中の OH や NO により酸化されてエアロゾルとなる。エアロゾルは、酸性雨の最も重要な原因物質と考えられているため、世界中で広く研究されている。HSO ラジカルは H_2S の酸化反応の過程において生成し、エアロゾルの生成機構に深く関連がある。また、オゾンと反応するという報告もあり、大気化学の分野において非常に重要なラジカルである。HSO の分光的な研究は、1977 年に Schrath らによって電子励起状態である \tilde{A} 状態が化学発光により初めて観測され、振動構造が解明された[1]。その後、レーザー誘起蛍光法 (LIF) により \tilde{A}^2A' ($v_1=0, v_2=0, v_3=3, 4$) $\leftarrow \tilde{X}^2A''$ (000) 遷移が高分解能で観測され、分子構造が決定された[2, 3]。更にマイクロ波分光により基底状態の純回転遷移が観測され、超微細構造定数を含む分子定数が高い精度で決定された[4]。しかし、 \tilde{A} 状態の高分解能による観測は、これまで $v_3=3, 4$ に限られていた。また、基底状態の振動構造に関する実験的な知見は極めて少なく、 v_3 (SO 伸縮振動) の振動数のみが報告されている。本研究では HSO ラジカルに対して \tilde{A} 状態のバンドオリジン近傍の振電状態の回転構造と、基底状態の v_1 (HS 伸縮振動) と v_2 (変角振動) に関する情報を得ることを目的とし、 \tilde{A} 状態への LIF スペクトルとその状態からの分散蛍光 (DF) スペクトルの観測を行った。

【実験】 O_2 を 10% 含んだ Ar の混合試料を dimethyl disulfide (CH_3SSCH_3) の溶液中を通し、パルス放電させることで超音速ジェット中に HSO ラジカルを生成した。LIF の測定には励起光源に $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー (SHG: 532 nm) 励起の色素レーザー (色素: LC 5900, LC 6100, DCM, LDS 698) 光を用いた。色素レーザーの波数分解能は最高で $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$ である。測定は波長 555–700 nm の範囲で行った。 I_2 の吸収ス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。DF スペクトルの測定には、LIF で観測された振電バンドのうち、蛍光強度の大きな \tilde{A} ($v_3=2, 5$) $\tilde{X} \leftarrow$ (000) を用いた。分解能は約 12 cm^{-1} である。

【結果と考察】 \tilde{A} (000) $\leftarrow \tilde{X}$ (000) の振電遷移の一部について、高分解能 LIF スペクトルの測定結果

図1 HSO の \tilde{A} (000) $\leftarrow \tilde{X}$ (000) 遷移の

LIF スペクトル

を、図 1 に示す。高分解能で観測した遷移は、 $\tilde{A}(v_3=0-5) \leftarrow \tilde{X}(000)$ であり、すべて c-type 遷移であった。報告されている振電バンド[2]を基に図のように帰属し、観測された遷移周波数を開殻分子のスピンスplitを含む非対称こまのハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。解析の際、基底状態の分子定数はマイクロ波の値[4]に固定し、バンドオリジン、 \tilde{A} 状態の回転定数およびスピンスplitの回転定数を決定した。高分解能で観測した振電バンドは、全て測定精度内の残差 ($\sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$) でフィットできた。本研究で新たに \tilde{A} 状態の $v_3=0-2, 5$ の振電準位について回転定数を決定することができた。

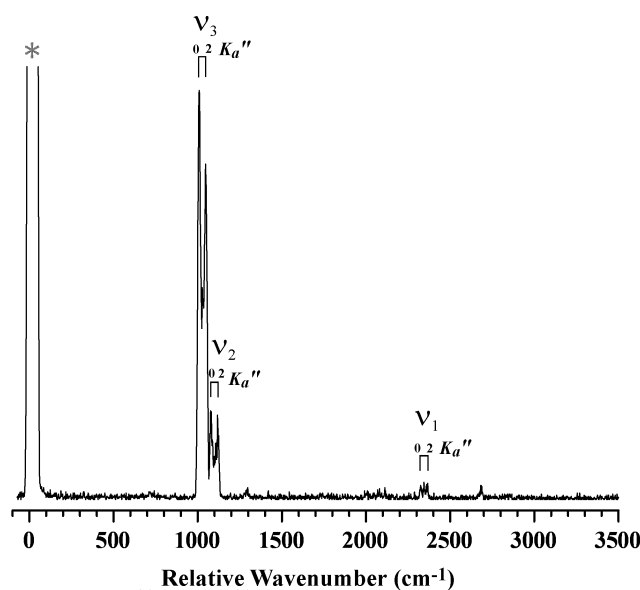


図 2 $\tilde{A}(002) \leftarrow \tilde{X}(000)$ の $K_a' \leftarrow K_a'' = 1 \leftarrow 0$
励起の DF スペクトル

$\tilde{A}(002) \leftarrow \tilde{X}(000)$ の $K_a' \leftarrow K_a'' = 1 \leftarrow 0$ の振電バンドを励起して得た DF スペクトルを図 2 に示す。図 2 の * は pump レーザーの散乱光である。各振動バンドには $K_a' \rightarrow K_a'' = 1 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 2$ に対応した K 準位の分裂が観測された。報告されている各振動モードの周波数と *Ab initio* 計算を基に図のように帰属を行った。計算は RCCSD(T)/cc-pVTZ (S 原子のみ aug-cc-pVTZ) レベルで行った。図より v_3 バンドが非常に強く、 v_1 バンドは非常に弱いことがわかる。これは \tilde{X} 状態と \tilde{A} 状態の間の v_3 モードに対する Franck-Condon 因子が大きいためと考えられる。表 1 に本研究で得られた基底状態の各振動モードの振動数と、これまでに報告されている値を示す。本研究で決定した振動数が、 v_1, v_2 モードでは文献値とあまり一致していないのに対し、 v_3 モードでは Schurath らの値と誤差内でよく一致している。これは文献値では実験で直接測定された振動数は v_3 モードだけであり、他のモードの振動数は遠心力歪み定数などにより間接的に決定された値であるためと考えられる。基底状態の v_1, v_2 モードの振動数は、本研究で初めて直接的に決定された。

表 1 基底状態の振動数

mode	Experiment (This Work)	Schrath et al. [1]	Ohashi et al. [5]	<i>Ab initio</i> (This Work)
v_1	2325(3)	2570 ^a	2271 ^c	2436
v_2	1079(3)	1063 ^b	1164 ^c	1102
v_3	1009(3)	1013(5)	1026 ^c	1003

^a; SH グループからの見積もり

^b; DSO の値から同位体因子をかけた計算値

^c; 遠心力歪み定数により計算した力の定数からの計算値

[1] U. Schurath, M. Weber, and K. H. Becker, *J. Chem. Phys.*, **67**, 110 (1977)

[2] M. Kakimoto, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 334 (1980)

[3] M. Satoh, N. Ohashi, and S. Matsuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2545 (1983)

[4] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4379 (1981)

[5] N. Ohashi, M. Kakimoto, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, **84**, 204