

## シクロヘキサジエニルラジカルのジェット分光

(シドニー大・化学<sup>1</sup>, 東大院・総合<sup>2</sup>)中島 正和<sup>1</sup>・Timothy W. Schmidt<sup>1</sup>・住吉 吉英<sup>2</sup>・遠藤 泰樹<sup>2</sup>

【序】シクロヘキサジエニル型ラジカルは、芳香族化合物の大気中での酸化過程で最初に生成する中間体と考えられている。そのプロトタイプであるシクロヘキサジエニルラジカル( $c\text{-C}_6\text{H}_7$ )については、分光データや反応に関する多くの研究報告がなされている。 $c\text{-C}_6\text{H}_7$ の可視吸収スペクトルは1970年に最初の報告<sup>[1]</sup>がなされているが、これまでに遷移タイプや回転定数についての実験データは得られていない。本研究では超音速ジェット中において $c\text{-C}_6\text{H}_7$ の可視吸収帯におけるオリジンバンドの高分解能 LIF 励起スペクトルを測定し、電子遷移タイプと回転定数を決定した。また、各振電バンドの遷移タイプを実験的に決定し、分子軌道計算の結果と合わせて考察することで電子励起状態の振動帰属をおこなったので報告する。

【実験】実験には東京大学・駒場の LIF 分光システムを用いた。 $c\text{-C}_6\text{H}_7$ の前駆体である 1,4-シクロヘキサジエンを室温蒸気圧で 3 atm の Ar バッファーに導入し、パルス放電ノズルで放電することによりジェット冷却した $c\text{-C}_6\text{H}_7$ ラジカルを得た。ラジカルの生成効率を上げるため、バッファーガスには 3%程度の HCl を導入している。LIF 測定の光源には Nd:YAG レーザー励起の色素レーザー(分解能: グレーティング発振時  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , エタロン挿入時  $0.02\text{ cm}^{-1}$ )を用いた。蛍光ディップ測定には、別々の Nd:YAG レーザーで励起した 2 台の色素レーザーを用いている。

【結果】Imamura らによって報告されている室温ガスセル中で測定されたスペクトル<sup>[2]</sup>を参照し、ジェット中で $c\text{-C}_6\text{H}_7$ の LIF 励起スペクトルを測定した(図 1)。さらに、オリジンバンドについて高分解能でのレーザー掃引をおこなうことで、図 2 に示したように、部分的にはあるが回転線まで分解したスペクトルを測定することができた<sup>[3]</sup>。一重項の剛体回転子のハミルトニアンを用い

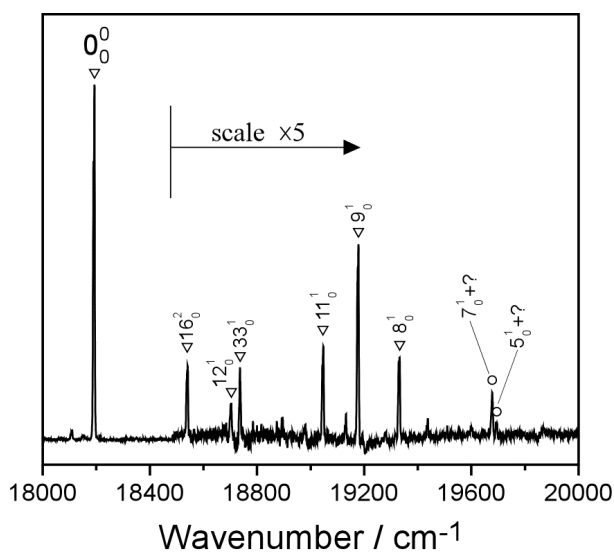
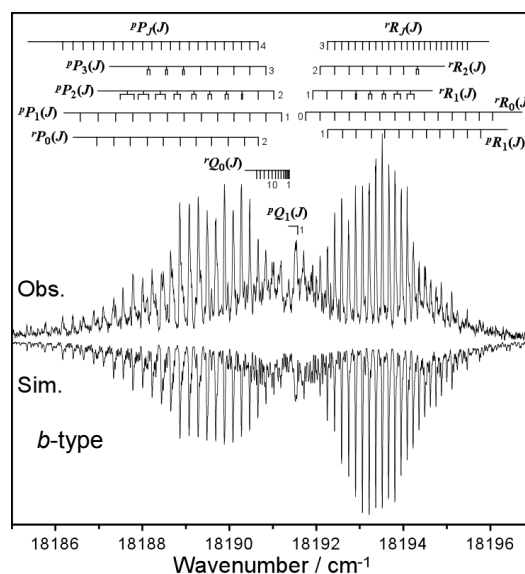
図 1  $c\text{-C}_6\text{H}_7$  の LIF 励起スペクトル

図 2 オリジンバンドの高分解能スペクトル

た解析により，上下電子状態それぞれのゼロ振動準位における回転定数を決定した(表 1). 図 2 に示した *b*-type バンドのシミュレーションは実測スペクトルと非常によく一致しており，観測されたバンドタイプが，これまでに帰属されていた電子遷移 ( $\tilde{A}^2A_2 - \tilde{X}^2B_1$ ) と矛盾のないことが確認された. オリジンバンド以外の各振電バンドについては低分解能 ( $\Delta\bar{\nu} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) のレーザースキャンで回転プロファイルを観測し，シミュレーションと比較することで，その遷移タイプとバンドオリジンの正確な位置を決定した(図 3). また，複数のバンドが重なって観測される領域では， $0_0^0$  バンドを励起して観測される蛍光をモニターしながら測定した蛍光ディップスペクトルを測定し，各バンドのオリジン周波数を決定した.

【考察】 実験結果との比較を目的として，MOLPRO を用いた分子軌道計算をおこなった. RS2C/cc-pVTZ レベルでの最適化構造から算出した回転定数(表 1, *ab initio* 値)は， $\tilde{A}^2A_2$  状態と  $\tilde{X}^2B_1$  状態ともに実験値と 0.6 % 以内で一致しており，得られた最適化構造が適切であることが分かった.

$\tilde{A}^2A_2 - \tilde{X}^2B_1$  遷移に伴う最適化構造の変化からは，*C<sub>ortho</sub>-C<sub>meta</sub>* 結合の対称伸縮を含んだ振動と，ベンゼンの 6*a* モードに対応するリング歪み振動が Franck-Condon 活性であることが予測される. 図 4 に示した *a*<sub>1</sub> 対称の基準振動では， $\nu_{5,7,9,11}$  の各モードが C-C 対称伸縮を含んでおり， $\nu_{12}$  がベンゼン 6*a* モードに対応していることが分かる. 観測された遷移タイプ，励起電子状態における RS2C/6-31G\* レベルでの振動数と Franck-Condon 活性を考慮し，LIF 励起スペクトル中で観測された振電バンドの帰属を行った(図 1).

また，観測された  $\tilde{A}^2A_2$  状態からの蛍光寿命は非常に短く，その上限はレーザーパルス幅と同程度 ( $\sim 10 \text{ ns}$ ) であると考えられる. 報告されている光吸係数<sup>[1a]</sup>からは自然放出寿命が 10  $\mu\text{s}$  程度であると計算されるため， $\tilde{A}^2A_2$  状態の蛍光量子収率は 1/1000 以下であると見積もられる.

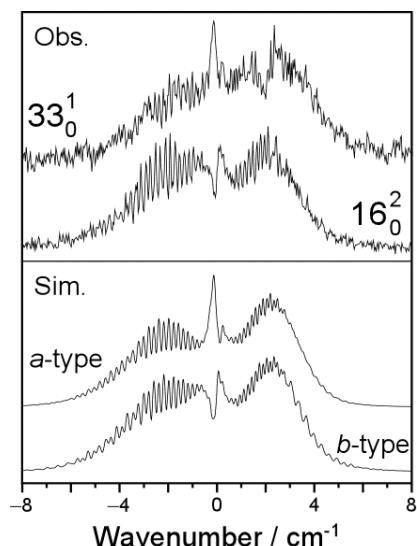


図 3 低分解能励起スペクトルと回転プロファイルのシミュレーション

表 1 *c*-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> の回転定数 (in GHz)

	<i>exp.</i>	<i>ab initio</i>
<i>A'</i>	5.302(1)	5.3339
<i>B'</i>	5.153(2)	5.1335
<i>C'</i>	2.6496(6)	2.6574
<i>A''</i>	5.349(1)	5.3754
<i>B''</i>	5.249(2)	5.2567
<i>C''</i>	2.6852(6)	2.7005

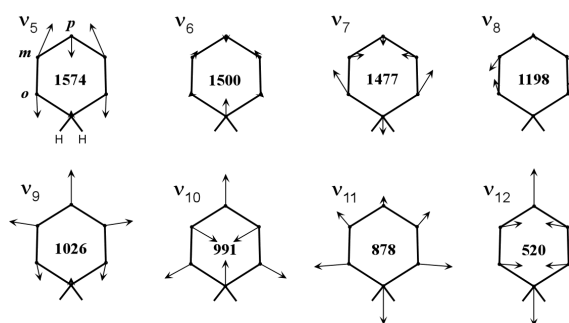


図 4 *c*-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>  $\tilde{A}$  状態における炭素骨格の基準振動と振動数(RS2C/6-31G\*レベルの計算結果: 1600  $\text{cm}^{-1}$  以下の *a*<sub>1</sub> 対称モードのみ)

[1] (a)T. Shida and I. Hanazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 646 (1970). (b)T. Shida and I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* **74**, 213 (1970).

[2] T. Imamura *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 6861 (2004).

[3] M. Nakajima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 57 (2007).