

CH₂CFOのレーザー分光

(東大院総合) ○渡辺哲央・住吉吉英・遠藤泰樹

【序】ビノキシラジカルのフッ素誘導体であるCH₂CFOは成層圏における大気反応の反応中間体として存在すると考えられ、大気化学的興味が持たれている分子である[1]。また酸素原子上に不対電子を持つvinoxyl型(H₂C=CFO \cdot)と、炭素原子上に不対電子を持つformylmethyl型(\cdot CH₂CFO)の2つの共鳴構造を持つため分光学的にも興味深い分子である。CH₂CFOはFurubayashiらによりレーザー誘起蛍光法(LIF)で $\tilde{B}^2A'' - \tilde{X}^2A''$ 遷移が観測された[2]。また分散蛍光(DF)スペクトルにより基底状態の振動構造の研究がなされ、基底状態ではformylmethyl型に近い構造を持つことが報告されている。またoriginバンドに関しては、部分的に回転構造を分離したスペクトルが観測されている[3]。しかしその他の振動バンドに関しては、回転構造まで分離して観測を行った例はない。そこで本研究ではLIF分光法を用い、CH₂CFOラジカルの $B - X$ 遷移について、回転構造まで分離した電子スペクトルを観測した。特にその分子構造が基底状態と励起状態でどのように変化するかということに着目し、2つの状態の分子定数を決定し、分子構造を実験的に解明することを目的とした。

【実験】CH₂CFOラジカルのスペクトルの観測は、LIF法を用いて行った。サンプルガスにはacetyl fluoride (CH₃CFO)をArで1%に希釈したものをを用いた。パルス放電と組み合わせ真空チャンバー内に試料を噴射し、超音速ジェット中にCH₂CFOラジカルを生成した。LIFの測定にはNd³⁺:YAGレーザー(SHG; 532 nm)励起の色素レーザー(レーザー色素DCM+LDS698を使用)の出力をKDP結晶を用いて倍周(~335 nm)したものを励起光とした。またI₂の吸収スペクトルを同時測定することによりレーザー光の波長校正を行った。334 nm~319 nm (29800~31300 cm⁻¹)の範囲においてエタロンを用いた高分解能測定を行った。分解能は約0.02 cm⁻¹であった。

【結果及び考察】まず*ab initio*計算により基底状態および励起状態の構造最適化を行った。Fig. 1にその分子構造を示す。計算上では基底状態、励起状態ともに平面分子と予想された。次に29800~31300 cm⁻¹の範囲に存在する13個の振電バンドに対しLIF測定を行い、回転構造まで分離したスペクトルを得た。originバンドの他、基本振動である $\nu_5 \sim \nu_9$ 、 $2\nu_8$ および $2\nu_9$ の倍音、さらに結合音 $\nu_7 + \nu_9$ 、 $\nu_6 + \nu_9$ や $\nu_8 + 2\nu_9$ に相当するバンドを観測した。CH₂CFOは偏平対称コマに近い非対称コマの分子である。さらにa-type遷移およびb-type遷移が同時に観測されるため、スペクトル

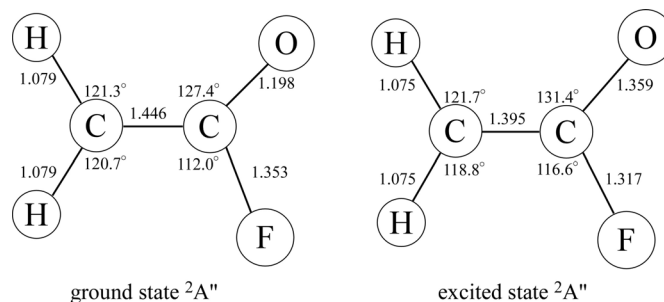


Fig.1 基底状態、励起状態の幾何構造
Molpro2006 (RS2C/cc-pVTZ)

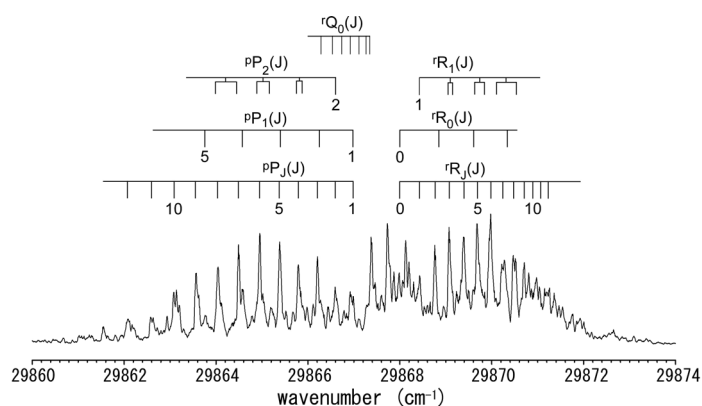


Fig.2 CH₂CFOのOrigin band電子スペクトル

ルパターンは非常に煩雑となり、帰属を困難にしている。Fig.2 に実際に実験で観測されたorigin バンドのスペクトルと遷移の帰属を示す。相対強度が大きく主な構造をなす $K_c = J$ のP枝、R枝を中心に帰属した。さらにCH₂CFOは偏平対称コマに分類され、K-splittingがスペクトル上に観測され、その帰属を行った。またスペクトル上にはスピン分裂はほとんど観測されなかった。

以上の帰属を元に、一重項の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い13個のバンドの分子定数を決定した。Origin バンドの結果をTable 1に示す。比較のために *ab initio* の計算値、Wright ら[3]が決定した回転定数も示した。今回決定した値は既報の値と矛盾せず、しかも更に精度良く決定することができた。Fig.3 に実際に観測されたスペクトルと上述のハミルトニアンを用いて作成したシミュレーションスペクトルを示す。2つのスペクトルがよい一致を示したことからCH₂CFO ラジカルに関して、スピン分裂の寄与が小さいことがわかる。

実験で決定した回転定数と *ab initio* の計算値がほぼ一致したことから、基底状態および励起状態の構造を *ab initio* の構造に近いと仮定し、分子構造、特にC-C、C-O結合長に着目し考察を行った。C-C結合長は基底状態では1.446 Åに対し、励起状態では1.395 Åとなり結合長が減少している。またC-O結合長は基底状態では1.198 Åに対し、励起状態では1.359 Åとなり結合長が増加している。すなわち励起状態は基底状態に比べC-C結合の二重結合性が強まり、C-O結合の二重結合性が弱まっている。以上より、CH₂CFOの基底状態での分子構造はformylmethyl(・CH₂CFO)型に近く、本研究で特に興味を持たれた励起状態での分子構造はvinoxyl型(H₂C=CFO・)に近いと結論した。

【参考文献】

- [1] Furubayashi, M. Bridier, I. Inomata, S. Washida, N. *J. Chem. Phys.*, **106**, 6302, (1997)
 [2] Vaida, V. Solomn, S. Richard, E. C. Ruhl, E. Jefferson, A. *Nature*, **342**, 405, (1989)
 [3] Scott A. Wright, Paul J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9755, (1997)

Table 1. CH₂CFO の origin バンドの分子定数

	experiment	<i>ab initio</i>	Wright <i>et al.</i>	
T ₀	29867.554(1)	29867.50	29867.45(6)	
\tilde{B}	(A+B)/2	0.3591(1)	0.3604	0.345(4)
	(A-B)/2	0.0234(2)	0.0265	----
	C	0.17982(4)	0.1792	0.181(6)
\tilde{X}	(A+B)/2	0.3699(3)	0.3643	0.360(6)
	(A-B)/2	0.0093(3)	0.0100	----
	C	0.1848(2)	0.1820	0.185(6)

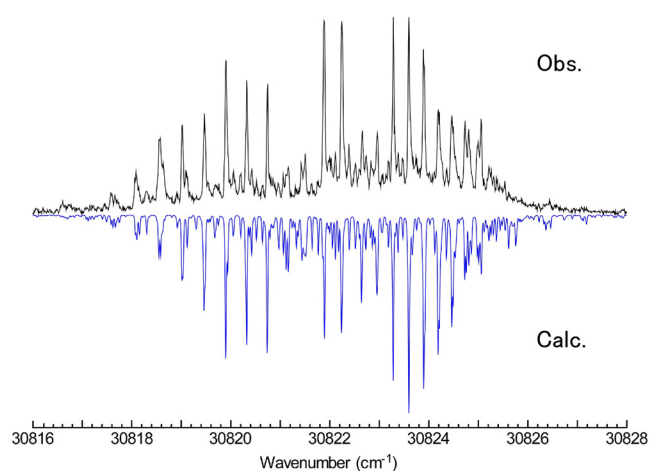


Fig.3 観測された $8_0^1 9_0^1$ バンドのスペクトルとシミュレーションの比較