

Trans-2-メチルビノキシラジカルのレーザー分光

(東大院総合) 河内 良介, 中島 正和, 遠藤 泰樹

Laser Spectroscopy of the *Trans*-2-Methylvinoxy Radical

(The Univ. of Tokyo) Ryosuke Kawachi, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【背景】ビノキシラジカルは燃焼化学や大気化学における反応中間体であり^[1]、特にメチル置換ビノキシラジカルは、 $O(^3P)$ と各種アルケンとの燃焼反応の主生成物と考えられている^[2]。1998年に Washida ら^[3]による $O(^3P)$ と各種アルケンの反応で *cis*, *trans*-2-methylvinoxy radical (以下、2-MVR) 生成の反応スキームが明らかになったが、観測された $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移の LIF 励起スペクトルは室温のものであったため、振動構造が複雑で、バンドの明確な帰属はなされていなかった。その後、Williams ら^[4]によってジェット冷却された *cis*, *trans*-2-MVR の

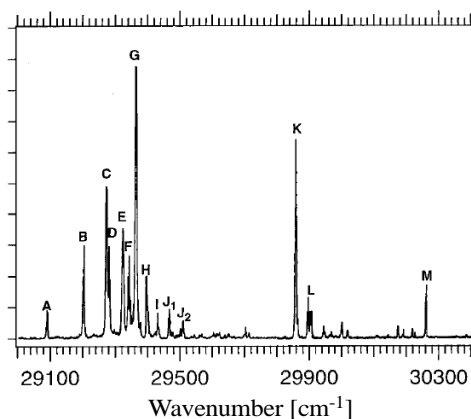


図1 Williams らによる *cis*, *trans*-2-MVR の $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の LIF 励起スペクトル

(図1)。*cis* 体に関して、バンド A はオリジンバンド、バンド B~F はメチル基の内部回転準位と帰属されている。*trans* 体に関しては、バンド G はオリジンバンド、バンド H, I, J₁, J₂ はメチル基の内部回転準位で帰属されたが、バンド K, M は帰属されていない。今回はバンド K, M の帰属を行うと共に、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の分散蛍光(DF)スペクトルを測定し、基底状態の 2-MVR の振動定数を求めることを目的として以下の実験を行なった。

【実験】本実験ではパルス放電によって超音速ジェット中に *cis*, *trans*-2-MVR を生成した。サンプルガスとして 1-ethoxy-1-propene $CH_3CH=CHOC_2H_5$ (*cis*, *trans*-混合体)を Ar で 1.0% に希釈したものをを用いた。光源には Nd^{3+} :YAG レーザー(532 nm) 励起色素レーザーの出力を KDP 結晶で倍周したものをを用いた。パルス放電ノズルの放電電圧は 1500 V、真空チャンバー内の内圧は 1.0×10^{-4} Torr で測定をおこなった。

【結果】得られた *cis*, *trans*-2-MVR の $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の LIF 励起スペクトルを図 2 に示す。図 2 の LIF 励起スペクトルを Williams らの結果^[4]である図 1 と比較したところ、*cis*-2-MVR と帰属されたバンド A~F に比べてバンド G, K, M の相対強度が増加した。このことからバンド G, K, M は同一分子種によるバンド、つまり *trans*-2-MVR と考えた。次に、バンド G, K, M それぞれを励起して DF スペクトルを測定した。図 3 にバンド G 励起により観測された DF スペクトルを示す。分子軌道計算ソフト MOLPRO を用いて RS2/cc-pVTZ レベルの

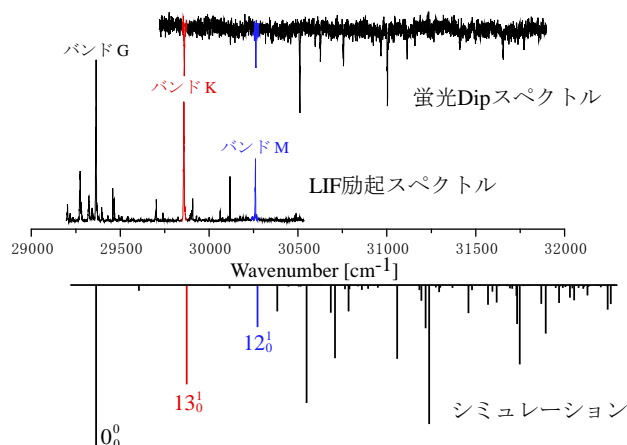


図2 *cis*, *trans*-2-MVR の $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移 LIF 励起スペクトル (中段) と蛍光 Dip スペクトル (上段)、*trans*-2-MVR の LIF 励起スペクトルのシミュレーション (下段)

計算で求めた *trans*-2-MVR の基底・励起状態の分子構造、基準振動、基準座標を用い Duschinsky 効果を考慮して Franck-Condon 因子を計算し DF スペクトルのシミュレーションをおこなった。一例として、図 3 に *trans*-2-MVR の 0_0^0 バンドを励起した場合の DF スペクトルと Franck-Condon シミュレーションの結果を示す。観測した 3 つの DF スペクトルがシミュレーションと良い一致を示したことから、バンド G, K, M を *trans*-2-MVR による遷移と帰属し、基底状態の 6 種の基準振動と非調和項を表 1 に示すように決定した。最小自乗の標準偏差は、 $\sigma_{\text{fit}} \approx 5.7 \text{ cm}^{-1}$ となり実験から期待される誤差よりも大きく、DF スペクトルの帰属で高い振動状態の再考が必要であると考えられる。LIF

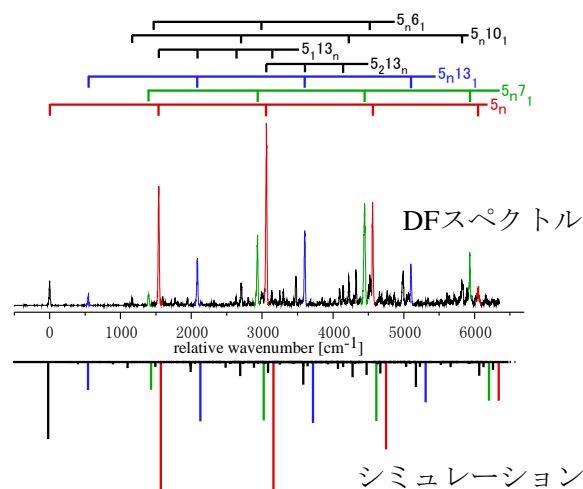


図 3 *trans*-2-MVR のバンド G 励起による DF スペクトルとシミュレーション

励起スペクトルについても同様のシミュレーションをおこなうと (図 2)、バンド M よりも高波数領域でいくつかの振電バンドが現れると予測されたが、LIF 励起スペクトルでは、*cis*, *trans*-2-MVR に帰属できるバンドは確認できなかった。バンド G, K, M の蛍光寿命を測定したところ、それぞれ 206 ns, 179 ns, 106 ns という結果が得られ、高波数領域にいくにしたがって蛍光寿命が短くなることが分かった。従って、電子励起状態の高振動励起準位は、速い無輻射過程が存在するため LIF 法では観測できなかった事が示唆される。このため、バンド G をモニター光とした蛍光 Dip スペクトルを測定したところ、図 2 に示したように LIF 励起スペクトル

表 1 決定された基底電子状態の振動定数 [cm^{-1}]

\tilde{X}^2A'' 状態	
ω_5	1566.3(33)
ω_6	1453.9(26)
ω_7	1405.0(22)
ω_{10}	1160.5(14)
ω_{12}	898.1(42)
ω_{13}	549.4(25)
χ_{55}	-10.38(74)
χ_{57}	-8.2(15)
$\chi_{13\ 13}$	-3.42(56)
σ_{fit}	5.7

では観測されなかった振動励起準位の存在を確認することができた。LIF 励起分光および蛍光 Dip 法で観測したバンドを表 2 にまとめた。バンド K, M でも Depletion が観測されていることからバンド G, K, M が同一分子種によるバンドであることも確認することが出来た。

表 2 観測された励起スペクトル

\tilde{B}^2A'' 状態	
Relative energy [cm^{-1}]	assign
0	0_0^0 (G)
32.5	m_{1e}^{2e} (H)
66.6	$m_{0a_1}^{3a_1}$ (I)
101.6	m_{1e}^{4e} (J ₁)
144.6	m_{1e}^{5e} (J ₂)
494.4	13^1 (K)
531.8	? (L)
754.3	$13^1 20^2$
897.4	12^1 (M)
952.0	?
966.5	?
981.4	$13^2?$
987.9	$13^2?$
1145.3	10^1
1231.4	9^1
1260.5	7^1
1390.3	$12^1 13^1$
1601.7	?
1638.5	$10^1 13^1$
1748.9	$9^1 13^1$
1792.5	$7^1 13^1$
1880.3	5^1
2045.9	$10^1 12^1$
2094.8	$10^1 13^2$
2133.9	$7^1 12^1$
2289.8	$5^1 13^1$
2406.8	$7^1 10^1$

[1] A.M. Schmoltner et al., *J. Chem. Phys.*, **91**, 6926 (1989).

[2] R. Quandt et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 60 (1997).

[3] N. Washida et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 7924 (1998).

[4] S. Williams et al., *J. Phys. Chem. A* **104**, 9906 (2000).