

2P-016

## CH<sub>3</sub>CCS radical $\tilde{A}-\tilde{X}$ 遷移の近紫外レーザー分光

(東大院総合) ○杉山貴大・中島正和・遠藤泰樹

Near-ultraviolet laser spectroscopy of the  $\tilde{A}-\tilde{X}$  transition of the CH<sub>3</sub>CCS radical

(Univ. Tokyo) Takahiro Sugiyama, Masakazu Nakajima, and Yasuki Endo

【概要】当研究室では HCCS[1]等の炭素鎖ラジカルの電子遷移を観測し、直線分子<sup>2</sup>Π状態の Renner-Teller 効果に関する研究を行ってきた。この種の分子をメチル置換することで、C<sub>3v</sub>分子の<sup>2</sup>E状態に存在する Jahn-Teller 効果に関する知見を得られると考えられる。今回 HCCS のメチル置換体である CH<sub>3</sub>CCS ラジカルに着目し、電子遷移の観測から振動回転準位についての知見を得ることを目的とした。

これまで CH<sub>3</sub>CCS ラジカルに対しては、Habara らによって FT-MW 分光法による純回転遷移が報告されている[2]。本研究では、レーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)分光法と蛍光ディップ(Fluorescence Depletion; FD)分光法で電子励起状態の振動数を、分散蛍光(Dispersed Fluorescence; DF)分光法で電子基底状態の振動数をそれぞれ決定し、理論計算との比較から観測されたスペクトルを CH<sub>3</sub>CCS のものと同定した。

【実験】パルス放電ノズルを用い、2-ブチンと二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)を各 0.3 %ずつ含んだ Ar ガスを真空チャンバー内に噴射すると同時にパルス放電を行い、超音速ジェット中に目的のラジカルを生成した。噴射されたジェットの約 4 cm 下流にレーザーを照射し、励起された分子から放出される蛍光を光電子増倍管で検出した。光源は YAG レーザーの第二高調波(532 nm)で励起した色素レーザーを用い、非線形光学結晶で倍周した。メチル基を含む分子のスペクトルをその他のものと区別する為、アセチレンと二硫化炭素の混合気体の放電生成物のスペクトルも観測した。

LIF 分光法による励起スペクトルの測定に加え、FD 分光法を用いて電子励起状態の振動構造に関する情報を得た。FD 分光法の利点としては、非発光性準位の存在を確かめることができるだけでなく、同じ波長領域に遷移を持つ HCCS をはじめとする他の分子種の遷移の妨害を受けることなく CH<sub>3</sub>CCS の遷移のみを観測することができる点が挙げられる。

【結果と考察】実験に先立ち、*ab initio* 計算により電子遷移周波数と、電子基底状態および電子励起状態の各々の Cs 対称性の最安定構造における振動数を予測した。遷移周波数は 23520 cm<sup>-1</sup>と予想され、これに基づき 22500 cm<sup>-1</sup>から 26700 cm<sup>-1</sup>までの範囲を LIF 分光法により探査したところ、メチル基を有していると考えられる分子種の振電バンドを複数見出した(Fig.1)。

その中の 24477 cm<sup>-1</sup>のバンド(Fig.1,赤く囲んだ箇所)は、類似の電子構造をとる HCCS の電子遷移のオリジンバンド(24299 cm<sup>-1</sup>)に近く、*ab initio* 計算による電子遷移エネルギーとも良く一致している。さらに LIF 励起スペクトルで 24477 cm<sup>-1</sup>より低波数側にメチル基を持つ分子によるバンドが観測されていないことから、このバンドを CH<sub>3</sub>CCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移のオリジンバンドと帰属した。

24477 cm<sup>-1</sup>のバンドについて 0.5 m のモノクロメータを用い DF スペクトルを観測したところ、複数の振動プログレッションを観測した(Fig.2)。CH<sub>3</sub>CCS と似た電子構造を持つ HCCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移では、CS 伸縮のプログレッションが強く観

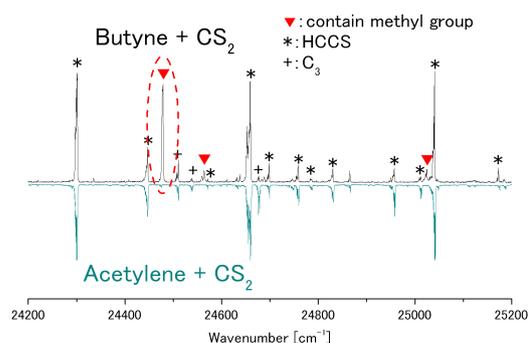


Fig.1 励起スペクトルの比較

測されている[1]ため、CH<sub>3</sub>CCS の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移においても、CS 伸縮振動が Franck-Condon 活性であると考えられる。そこで、*ab initio* 計算の予測値に近い、603 cm<sup>-1</sup>の振動をCS伸縮振動( $\nu_5$ )、1096 cm<sup>-1</sup>の振動をCC伸縮振動( $\nu_4$ )と帰属した(Table 1)。振動のラベルはCH<sub>3</sub>CCSをC<sub>3v</sub>対称性を持つ分子としてつけたものである。

更に、320 cm<sup>-1</sup>前後の振動数の振動が観測された。値が近いものとして、CCS変角振動( $\nu_{10}$ )の倍音が考えられる。しかし、CH<sub>3</sub>CCSの電子基底状態は炭素骨格が直線に近い構造をとっており、Jahn-Teller効果は比較的小さいが、変角振動は縮重が解けており、*ab initio*計算では正しく計算されていない可能性が高い。そのためこの帰属は確定したものではない。

モニター用のレーザー周波数を24477 cm<sup>-1</sup>(Fig.3中Origin)に固定して、もう一方のレーザーの波長を掃引し、FDスペクトルを観測することで、LIF分光法では帰属できなかった別のバンドが存在していることも確認した(Fig.3)。二つの分光法を組み合わせることで、励起状態では1172 cm<sup>-1</sup>の振動と555 cm<sup>-1</sup>の振動のプロダクションが観測された。電子励起状態はJahn-Teller効果が大きく、*ab initio*計算による誤差は更に大きくなると考えられる。それを考慮した上で、電子基底状態と同様に振動モードを決定すると、555 cm<sup>-1</sup>の振動がCS伸縮振動( $\nu_8$ )、1172 cm<sup>-1</sup>の振動がCC伸縮振動( $\nu_6$ )と帰属できる。

オリジンバンドの高分解能励起スペクトルを観測したが(Fig.4)、複雑な回転構造を示し、詳細な解析には至っていない。現在、Jahn-Teller効果を考慮した振動計算を行っており、DFスペクトル、FDスペクトルの未帰属のバンドを帰属していく予定である。

#### 【参考文献】

1. H.Kohguchi, Y.Ohshima, and Y.Endo, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 397 (1996).
2. H.Habara and S.Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **115**, 4052 (2001).

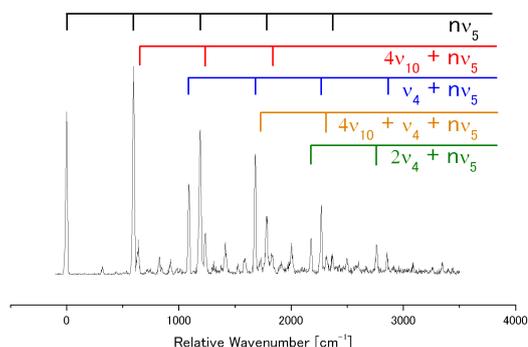


Fig.2 24477cm<sup>-1</sup>のバンド励起からのDFスペクトル

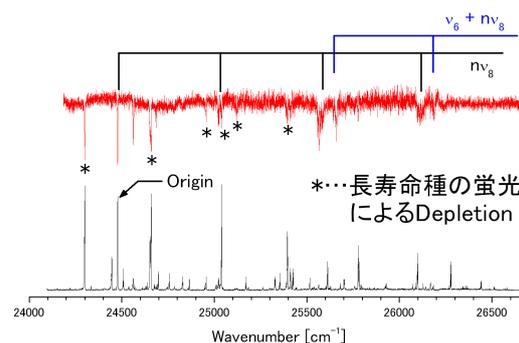


Fig.3 蛍光ディップスペクトル

Table 1.  $\tilde{X}$  状態の振動定数(cm<sup>-1</sup>,括弧内は *ab initio*)

$\omega_4 = 1096(2)$	$\omega_5 = 602.7(12)$	$\omega_{10} = 165.3(14)$
$(\omega_4 = 1086)$	$(\omega_5 = 598)$	$(\omega_{10} = 151)$
$x_{44} = -1.6(8)$	$x_{55} = -1.5(2)$	$x_{45} = -6.0(6)$
$x_{1010} = -1.0(2)$		

RCCSD(T) / cc-pVTZ

Table 2.  $\tilde{A}$  状態の振動定数(cm<sup>-1</sup>,括弧内は *ab initio*)

$\omega_6 = 1172(8)$	$\omega_8 = 555(2)$
$(\omega_6 = 1097)$	$(\omega_8 = 610)$

RS2 / cc-pVTZ

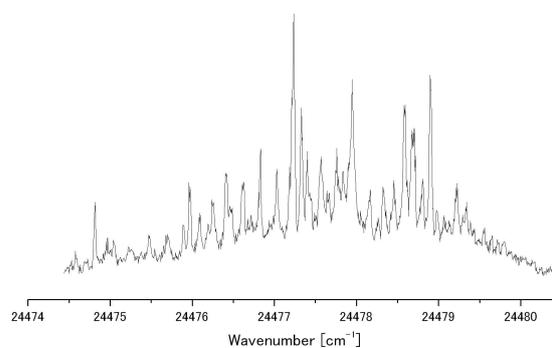


Fig.4 高分解能励起スペクトル