

ブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_2 - {}^2B_3$ 遷移発光スペクトル

(東理大院・総化研) 内田聡、荒木光典、築山光一

Emission spectrum of the ${}^2B_2 - {}^2B_3$ transition of butatriene cation $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$

(Tokyo Univ. of Science) S. Uchida, M. Araki, K. Tsukiyama

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) は、恒星と地球の間にある Diffuse Cloud 中の分子による吸収線である。1922 年に初めて発見され [1]、現在までに可視から近赤外にわたり数百本に及ぶ DIBs が検出されている。DIBs の起源は直鎖炭素鎖分子あるいは多環芳香族化合物であると考えられているが、分子種の同定は未だされていない。当研究室では、この問題にアプローチするために実験室内で候補分子を生成し、発光スペクトルと DIBs のスペクトルを比較することにより DIBs を同定することを目指している。このため、生成した候補分子の電子遷移による発光を観測し、分子の電子状態や振動構造の解析を行っている。本研究では、DIBs の候補分子を生成するために炭素鎖分子のグロー放電を行った。

【実験】 実験には、パルス放電発光分光装置を用いた。まず、放電セル内に試料ガスとして炭素鎖分子である 2-ブチン H_3CCCCH_3 、3-ヘキシシン $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCCCH}_2\text{CH}_3$ (~ 0.2 Torr) を導入した。室温下、1500 V の電圧でパルス放電 (周波数 400 Hz) を行い、セル内からの発光をレンズで集光し分光器 (グレーティング 1800 本) を用いて波長分散した後、PMT で検出した。ロックインアンプで増幅後、A/D 変換し出力した。電極に丸型ステンレス電極を使用し、電極間距離 10 cm でグロー放電を行った。

【結果・考察】 試料のグロー放電により得られた放電発光スペクトルを、炭化水素であるベンゼン C_6H_6 、シクロヘキサン C_6H_{12} の放電発光スペクトルと共に図 1 に示す。これらのスペクトルを比較した結果、 20370 cm^{-1} 付近に 2-ブチンと 3-ヘキシシンのみにおいてピークが観測された。放電現象における考察、Brogli らによるブタトリエン H_2CCCCH_2 の光電子分光の報告 [2] から、この位置の発光はブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_2 - {}^2B_3$ 遷移であると帰属された。

20370 cm^{-1} 付近に観測されたピークは約 20 cm^{-1} の間隔で分裂しており (図 2 右)、その間隔の大きさから振動構造由来の分裂であると推定された。 19720 cm^{-1} 付近に観測されたジアセチレンカチオン HCCCCH^+ の 0-0 バンド付近のピークも同様に約 14 cm^{-1} の間隔で分裂しており (図 2 左)、この

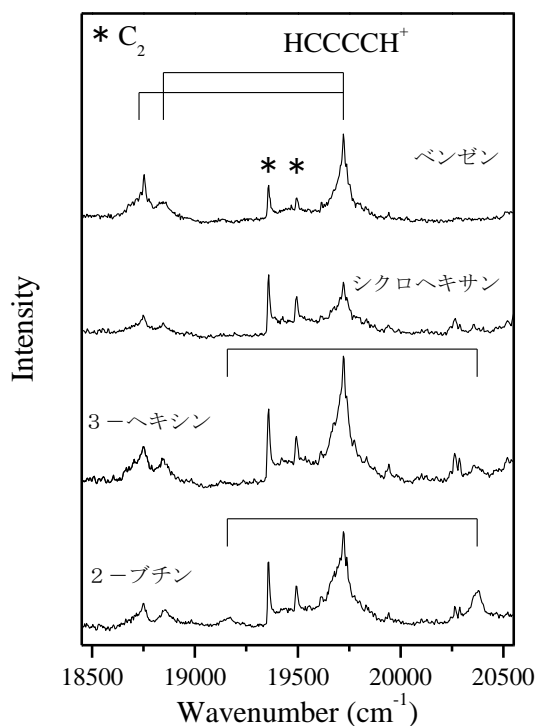


図 1. 放電発光スペクトルの比較

分裂は Callomon の報告 [3] より 0-0 バンドと低い振動モード間の $\Delta v = 0$ ホットバンドであることが分かっている。図 2 に、室温と冷却 ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) 条件で観測された HCCCCH^+ と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の 0-0 バンド付近のスペクトルを示す。 HCCCCH^+ において、0-0 バンドである b とホットバンドである a の相対強度を比較した。冷却により、ホットバンドである a の相対強度が減少していることが分かる。 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ においては、a と b の相対強度は冷却により b が減少していることが分かる。これより $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の b を低い振動モード間の $\Delta v = 0$ ホットバンド、a を 0-0 バンドであると決定した。よって、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_2 - {}^2B_3$ 遷移において $\nu_{00} = 20380\text{ cm}^{-1}$ と決定した。さらに、 19160 cm^{-1} 付近にも 2-ブチンの放電発光からピークが観測された。このピークは、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_2 - {}^2B_3$ 遷移における振電バンドであると推定される。現在、この 19160 cm^{-1} 付近に観測されたピークの解析を行っている。

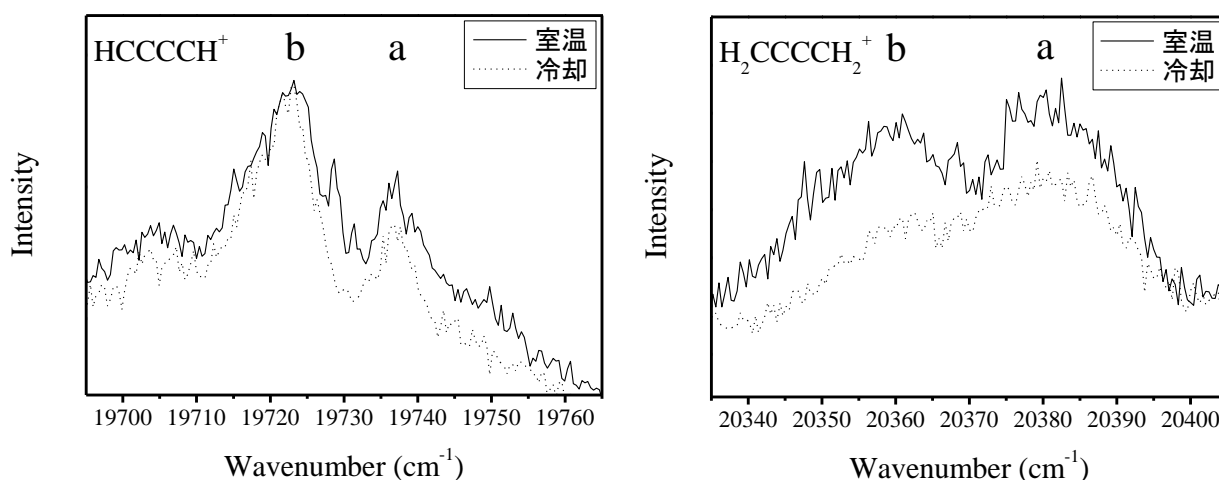


図 2. HCCCCH^+ と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ のバンドプロファイルの温度依存性

理論計算によりこの分子の基底状態 2B_3 の分子構造と基準振動を求めた。求めた分子構造を図 3 に示す。基底状態では、分子の両端の水素はねじれ構造をとることが確認された。

0-0 バンドの付近には 4889 \AA の DIB が存在しており、それらとの比較検討を行っている。

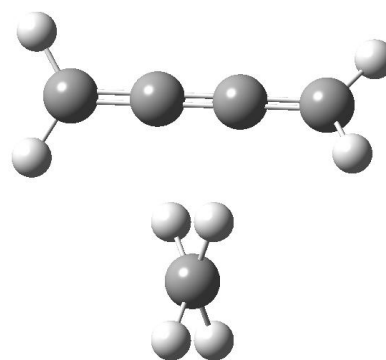


図 3. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の基底状態 2B_3 分子構造 (B3LYP/cc-pVTZ)

- [1] Heger, *Lick Observaory bulletin*, **337**, 141 (1922)
- [2] Brogli *et al*, *Chemical Physics*, **4**, 107 (1974)
- [3] Callomon, *Canadian Journal of Physics*, **34**, 1046 (1956)