

1P004

ブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の放電発光スペクトルとねじれ振動
(東理大院・総合化学)

○内田聡、荒木光典、松下友樹、近藤倫央、築山光一

Discharge emission spectrum and the torsional vibration of the butatriene cation $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$
(Tokyo Univ. of Science)

○Satoshi Uchida, Mitsunori Araki, Yuki Matsushita, Norihisa Kondo, Koichi Tsukiyama

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) とは、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。我々は、この問題を解決するために、実験室内で候補分子を生成し、その発光スペクトルと 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。

当研究室では、ブタトリエンカチオン $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ をその候補と考え、ホローカソード放電により生成し電子遷移による発光の観測を行った。そして、 20381 cm^{-1} に得られた発光を、放電の物理条件及び化学的振る舞い、ブタトリエン H_2CCCCH_2 の光電子分光の報告 [2] から、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の ${}^2B_{3u}-X\ {}^2B_{2g}$ 遷移であると帰属した [3]。本研究では、観測された $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の発光スペクトルのねじれ振動バンドの解析から分子構造を確認し、生成の放電条件からこの発光が陽イオンの発光であることを確認した。

【実験】 実験には、放電発光分光装置を用いた。放電セル内に試料ガスとして 2-ブチン H_3CCCCH_3 (0.2 Torr) を導入し、室温にて 1500 V のパルス電圧で放電を行った。電極には円筒型ステンレス電極 (内径: 2.1 cm、外径: 3.2 cm) を使用し、ホローカソードグロー放電により陽イオンを生成した。セル内からの発光をカソード側からレンズで集光し、分光器 (グレーティング 1800 本) を用いて波長分散した後、光電子増倍管で検出した。ロックインアンプで増幅後、A/D 変換し出力した。

【結果・考察】 まず、Gaussian 03 を用いた *ab initio* 計算により、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の $X\ {}^2B_{2g}$ 状態と ${}^2B_{3u}$ 状態における分子構造を求めた。そして、 $X\ {}^2B_{2g}$ 状態と ${}^2B_{3u}$ 状態において両末端水素のねじれ角 2θ が異なることを確認した (図 1)。このため、観測された ${}^2B_{3u}-X\ {}^2B_{2g}$ 遷移は、ねじれ振動を含むことが推定された。

$\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ と HCCCCH^+ の発光が観測された 2-ブチンの放電発光スペクトル図 2 (a) と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ だけが観測されなかったベンゼンの放電発光スペクトル図 2 (b) を比較した。両者の差を取り、 HCCCCH^+ を含まない $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ だけの発光スペクトルが得られた (図 3)。これらを、ねじれ振動による振電バンドに帰属した。帰属の確認を行うため、実験で決定した遷移周波数から $X\ {}^2B_{2g}$ 状態のねじれ振動のポテンシャル解析を行った。

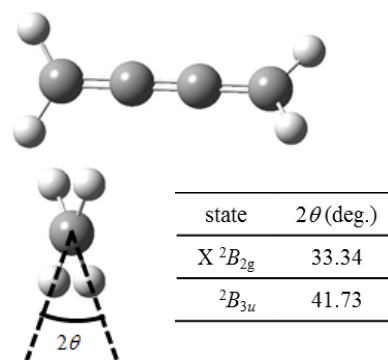


図 1. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の分子構造
(CASSCF(5,4)/cc-pVTZ)

ねじれ振動のポテンシャルとハミルトニアンには、それぞれ下記の式を用いた [4]。

$$V(\theta) = 2k\theta^2 + \epsilon(\exp\{-4\alpha\theta^2\} - 1)$$

$$H(\theta) = -A + \frac{d^2}{d\theta^2} + 2k\theta^2 + \epsilon(\exp\{-4\alpha\theta^2\} - 1)$$

最小二乗解析によりねじれ振動ポテンシャルのパラメータを $k = 6.4 \text{ cm}^{-1}\text{deg}^{-2}$, $\epsilon = 4816.7 \text{ cm}^{-1}$ (fixed), $\alpha = 1.28 \times 10^3 \text{ deg}^2$ と決定した。このねじれ振動のポテンシャルを図 4 に示す。このポテンシャル障壁 $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ は、Worth らの理論値 624 cm^{-1} と一致している [5]。

また、観測された発光が陽イオンの発光であることを確認するため、電極の極性を反転させることによる各分子の発光強度の変化を観測した。すなわち、カソードを分光器側に配置した場合とアノードを分光器側に配置した場合を比較した。後者の条件では、中性分子である C_2 の発光強度変化を一定と仮定し、陽イオンである HCCCCH^+ と $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ のバンドの強度は前者に比べて減少した。ホローカソードでは、陽イオンの存在量が電極内部で多くなるため、 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ と帰属したバンドは、カソード付近に多く存在する陽イオンによる発光であることが確認された。

さらに、陽イオン源として Extended negative glow 放電を用いて、磁場印加による各分子の発光強度変化を観測した。 $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の 0-0 バンドとねじれ振動バンドは、磁場印加に対して同じ振る舞いをした。よって、これらのバンドは同じ分子種による発光であることが確認された。

【参考文献】

- [1] Heger, *Lick Observatory bulletin*, **337**, 141 (1922)
- [2] Brogli *et al*, *Chemical Physics*, **4**, 107 (1974)
- [3] 内田聡、荒木光典、築山光一、第 6 回分子科学討論会, 3P-011
- [4] Willitsch *et al*, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1761 (2004)
- [5] Worth *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 621 (2003)

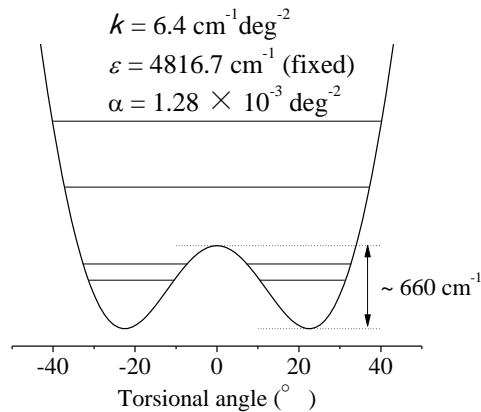


図 4. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の X^2B_{2g} 状態のねじれポテンシャル

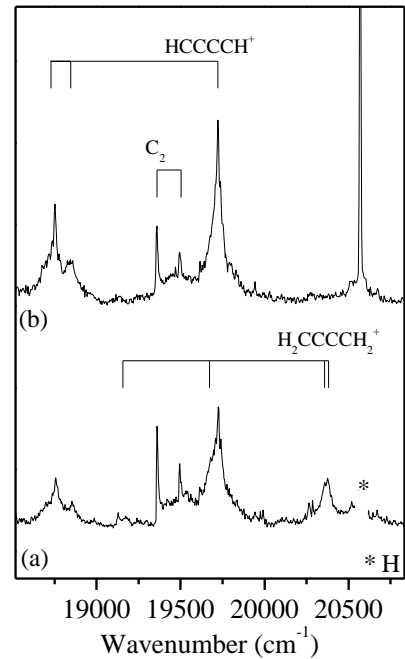


図 2. (a) 2-ブチンと (b) ベンゼンの放電発光スペクトル

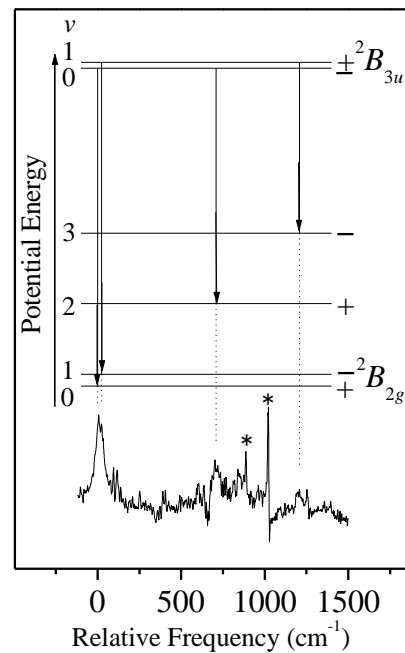


図 3. $\text{H}_2\text{CCCCH}_2^+$ の発光スペクトル