

フェノキシラジカルの ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ 電子遷移の高分解分光
(東京理科大学総合化学) ○松下 友樹, 荒木 光典, 庭山 桂, 築山 光一

High resolution spectroscopy of the ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ electronic transition of phenoxy radical
(Tokyo Univ. Science) Yuki MATSUSHITA, Mitsunori ARAKI, Kei NIWAYAMA and Koichi TSUKIYAMA

[序] 1922 年に、恒星と地球との間にある希薄な分子雲の分子による吸収線 Diffuse Interstellar Bands(DIBs)が報告された[1]。現在までに可視から近赤外の領域にわたり、600 本程度検出されているが、分子種の同定はされていない。芳香族化合物は DIBs のキャリア候補として注目されており、本研究室では吸収と発光の両面からのアプローチを試みている。これまでに本研究室では放電と組み合わせた Cavity Ring Down 分光法によるフェニルチオラジカル C_6H_5S 電子遷移の吸収スペクトルの観測に成功している。過去に Radziszewski らによって、マトリックス中におけるフェノキシラジカル ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ 電子遷移が報告されている[2]。本研究では、フェニルチオラジカルと類似した構造を持つフェノキシラジカル C_6H_5O の気相中における ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ 電子遷移の高分解能吸収スペクトルを測定した。

[実験] 本実験では、放電装置と組み合わせた Cavity Ring Down 分光装置を用いた。放電セル内にアニソール 0.1 Torr とヘリウム 0.4 Torr の混合ガスを導入した。レーザー発振から 700 μs 手前で、電圧 1000 V, 繰り返し周波数 10 Hz のパルス放電を行い、フェノキシラジカルを生成した。反射率 $R > 99.99\%$ のミラーを用いて形成した光学キャビティ内に YAG レーザー励起の色素レーザー光を導入し、570 – 620 nm 領域で波長掃引した。光学キャビティを透過したレーザー光を光電子増倍管で検出し、その Ring Down 波形をオシロスコープ経由で PC に取り込み、吸収スペクトルを測定した。

[結果と考察] 570 – 620 nm 領域について、フェノキシラジカル ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ の吸収スペクトルを測定し、3 本のバンドを確認した(図 1)。個々に測定した各バンドの実験条件が異なるため、相対強度は任意である。これらバンドの吸収波長は過去のマトリックス中における吸収スペクトル[2]を再現しているため、フェノキシラジカル ${}^2A_2 - \tilde{X} {}^2B_1$ 遷移であると考えられる。

これらのバンドの間隔は 500 cm^{-1} 程度である。量子化学計算(B3LYP/cc-pVDZ)から、励起状態の ν_{11} の振動モード(a_1 対称)の振動数 ω'_e は 498 cm^{-1} と見積もられた。観測されたこれらバンドは ν_{11} モードの振動プログレッションに帰属される。マトリックス中においては 0 – 0 バンドが 15930 cm^{-1} 近傍に報告されていることから、今回観測された 3 本のバンドは低波数側からそれぞれ 1 – 0, 2 – 0, 3 – 0 バンドであると帰属された。

16900 cm^{-1} 付近のバンドには、2-0 バンドよりも低波数側に他の 2 つの成分が含まれている(図 2)。量子化学計算で見積もられた基底状態の ν_{11} モードの振動数 ω_e'' は 511 cm^{-1} である。仮に低波数側に存在する成分が $\nu_{11}' \geq 1$ からのホットバンドであるとして 2 つの考察を行った。

第一にバンドの間隔について考察した。この時、2-0 バンドの低波数側の 2 つの成分を 3-1、4-2 バンドとする。これらのバンドの間隔は励起状態と基底状態の振動数差 $\omega_e' - \omega_e''$ に一致する。量子化学計算で見積もられた振動数の差は $\omega_e' - \omega_e'' = 13 \text{ cm}^{-1}$ となり、この間隔で $\Delta v = 2$ のシーケンスが観測されるはずである。しかし、実測の 2-0, 3-1, 4-2 バンドの間隔は約 70 cm^{-1} であり、計算値に対して非常に大きなものとなった。

第二に基底状態の振動数について考察した。図 1 において 1-0 バンドの低波数側を 2-1 バンドとする。この時、2-1 バンドと 2-0 バンドの波数差は基底状態の振動数 ω_e'' に等しく、570 cm^{-1} 程度である。計算値($\omega_e'' = 511 \text{ cm}^{-1}$)と比較すると、約 60 cm^{-1} のずれが存在し、Combination differences は成り立たない。

以上の考察により、2-0 バンドの低波数側に存在する 2 つの成分は ν_{11}' 由来のホットバンドではないことが理解される。これらの 2 つのバンドは ν_{11} 以外の振動モードのホットバンド、または ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の回転構造である可能性がある。今後は冷却等の実験から、低波数側の 2 成分のピークの相対強度を観測し、DIBs のキャリアとしての可能性も視野に入れて解析を行う。

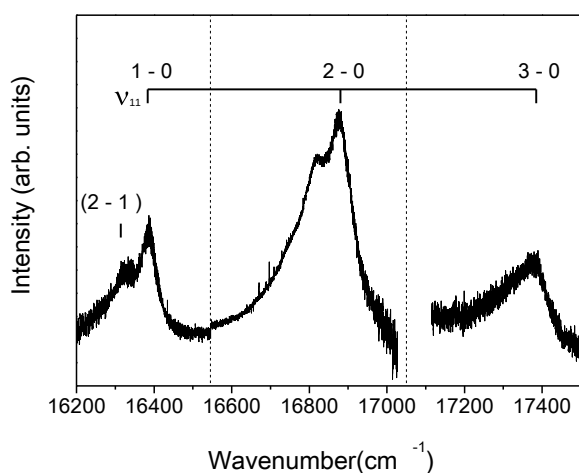


図 1 観測されたフェノキシラジカルの吸収スペクトル(2-1 は未帰属)

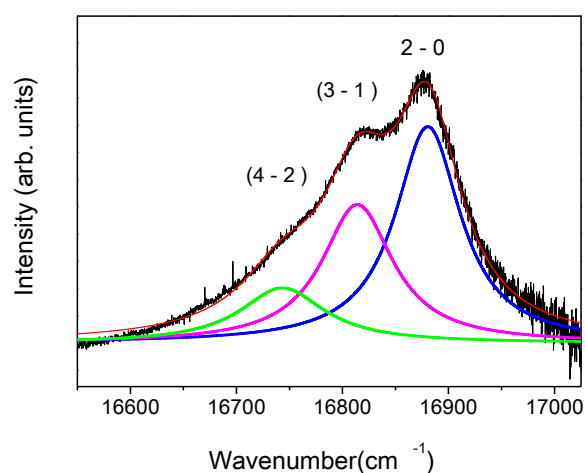


図 2 フェノキシラジカル ${}^2A_2 - \tilde{X}{}^2B_1$ 電子遷移の 2-0 バンド(3-1, 4-2 は未帰属)

[参考文献]

- [1] Heger M. L., *Lick Obs. Bull.* **10**, 141 (1922)
- [2] Radziszewski et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001)