

## 4Pa066

### HCCN の蛍光 Dip スペクトルによる振電構造の観測

(東大院総合<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○豊嶋ひとみ<sup>1</sup>、中島正和<sup>2</sup>、住吉吉英<sup>1</sup>、遠藤泰樹<sup>1</sup>

【序】HCCN は電波望遠鏡での観測によって星間空間に存在することが確認されており、天文学的に興味を持たれている分子である。これまでマイクロ波領域の純回転スペクトル、赤外域の振動回転スペクトルが多数報告されており、電子基底状態に関しては詳しい研究が行われている。しかしながら励起状態の振電構造に関する情報はほとんど得られていない。これまでの HCCN の電子遷移に関する研究はレーザー誘起蛍光法(LIF)で 1 本の振電バンドが近紫外域に観測されたのみである。観測されたバンドの前後をかなり広範囲に LIF 法で観測しているにもかかわらず、確実に HCCN と帰属できるバンドは他には観測されていない。HCCN の振電構造に関する情報をさらに得るためには LIF 以外の方法を用いる必要がある。ここで蛍光 Dip スペクトルを用いると蛍光性でない状態に関する情報を得ることができる。蛍光 Dip スペクトルとは吸収スペクトルに相当するスペクトルを蛍光を出す状態への遷移をモニターとして観測するものである。そこで今回は HCCN の振電構造に関する情報を得るために HCCN の蛍光 Dip スペクトルを観測した。

【実験】CH<sub>3</sub>CN をアルゴンで 0.5 % に希釈したサンプルガスを真空チャンバー中に噴出し、パルス放電ノズルで放電することにより、超音速ジェット中に HCCN を生成させた。Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー励起のパルス色素レーザー光をノズルから 4 cm 下流でジェットに照射することでスペクトルを得た。図 1 にこれまで LIF で観測をされたバンドのスペクトルを示す。今回の蛍光 Dip スペクトルではこのバンドの P<sub>22</sub>(4) にモニター用のレーザー光を同調した。この状態から生じる蛍光をモニターしたまま二本のレーザー光が対向するように、もう一本の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー励起のパルス色素レーザー光を HCCN に照射して、対象とする励起状態の付近を観測した。P<sub>22</sub>(4)からの蛍光を光電子増倍管で観測し、その変化をプロットすることによって蛍光 Dip スペクトルを得た。

【結果、考察】表 1 に示すように 30360 cm<sup>-1</sup>–31500 cm<sup>-1</sup> の領域に 11 の depletion が観測された。これらは表から明らかなように約 8 cm<sup>-1</sup> の間隔の 5 組のペアになっていた。このペアは 1 つの振電バンドの P, R-枝と考えられる。もっとも低エネルギーに存在していた 30369.1 cm<sup>-1</sup> の depletion よりも 2000 cm<sup>-1</sup> 低エネルギーの領域まで波長掃引したが今のところこの領域では depletion は確認できなかった。

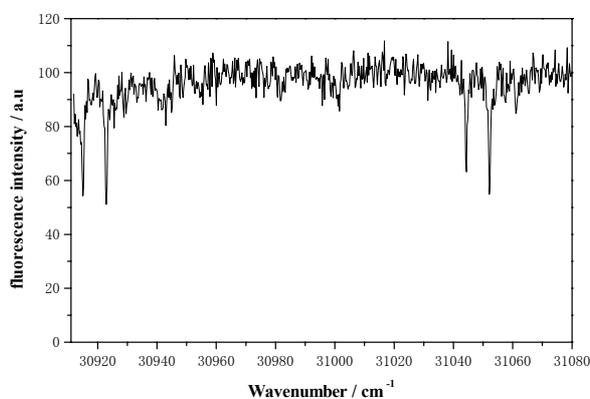
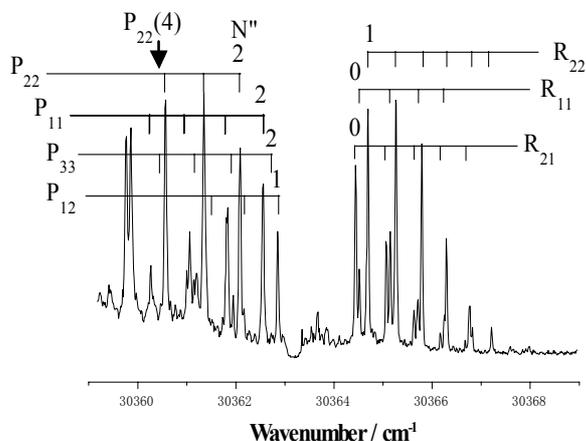


図 1 観測された HCCN の LIF 高分解能スペクトル

図 2 HCCN の蛍光 Dip スペクトル

すでに LIF で観測されているバンドの最小二乗解析からこのバンドの位置、上位状態及び下位状態の実効回転数はそれぞれ、 $T_0 = 30363.264(11) \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'_{eff} = 0.35078(52) \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''_{eff} = 0.366467(2) \text{ cm}^{-1}$  と決定されている。今回観測した電子遷移の帰属を行うため HCCN の MRCI / cc-pVTZ レベルの分子軌道計算を行った。この分子の励起状態の電子配置は直線構造の極限では、 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(7\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$  で  ${}^3\Sigma$  である。第一励起状態は  $\dots(1\pi)^4(2\pi)^1(3\pi)^1$  の電子配置から生じると考えられる。この電子配置からは 3 重項の状態として、 ${}^3\Delta$ 、 ${}^3\Sigma^-$ 、 ${}^3\Sigma^+$  の 3 つの状態が生じる。HCCN は基底状態で曲がった構造をもつと考えられており、電子状態は  ${}^3A''$  である。 ${}^3\Delta$ 、 ${}^3\Sigma^-$ 、 ${}^3\Sigma^+$  は非直線構造をとるとすると、それぞれ  ${}^3A'+{}^3A''$ 、 ${}^3A''$ 、 ${}^3A'$  に対応する。観測されたバンドは全て平行バンドであると考えられるので、このうち  ${}^3A''$  状態への遷移が観測されていると考えられる。

2 つの  ${}^3A''$  の励起状態の構造最適化を行ったところ、 ${}^3\Delta$  状態、 ${}^3\Sigma$  状態由来の  ${}^3A''$  は、ともに直線構造ではなく非直線構造をとっていることが分かった。それぞれの状態の T は  ${}^3\Delta$  由来の  ${}^3A''$  については  $30222 \text{ cm}^{-1}$ 、 ${}^3\Sigma$  状態由来の  ${}^3A''$  については  $33902 \text{ cm}^{-1}$  と計算された。さらに、それぞれの状態の回転定数は前者の状態に対し  $0.34774 \text{ cm}^{-1}$ 、後者の状態に対し  $0.33662 \text{ cm}^{-1}$  となった。基底状態の回転定数の計算値を実験値と比較したところ、0.7% の差でよく一致した。また LIF により観測された  $30363 \text{ cm}^{-1}$  のバンドの回転定数をこれらの計算値と比較したところ、 ${}^3\Sigma$  状態と相関する  ${}^3A''$  状態のそれとは 4% もの差があったが、 ${}^3\Delta$  状態からの  ${}^3A''$  のそれとは 0.9% の差でよく一致した。このことより、これまでに LIF で観測していたバンド、及び今回新たに観測したバンドは  ${}^3\Delta$  状態と相関する  ${}^3A''$  状態への遷移であると考えられる。また  ${}^3\Sigma$  状態と相関する  ${}^3A''$  状態が  $33900 \text{ cm}^{-1}$  付近の領域に存在すると予測されたので、今後この領域について LIF で観測する予定である。さらに HCCN の励起状態の振動数を予測することで、これらのバンドの帰属を行い、この電子励起状態の詳しい解析を行う予定である。

表 1 観測された HCCN の depletion の波数

観測値 ( $\text{cm}^{-1}$ )	
30366.1	
30912.5	} 約 $8 \text{ cm}^{-1}$
30920.3	
31041.5	}
31049.4	
31415.8	}
31423.6	
31439.9	}
31447.7	
31494.6	}
31502.3	

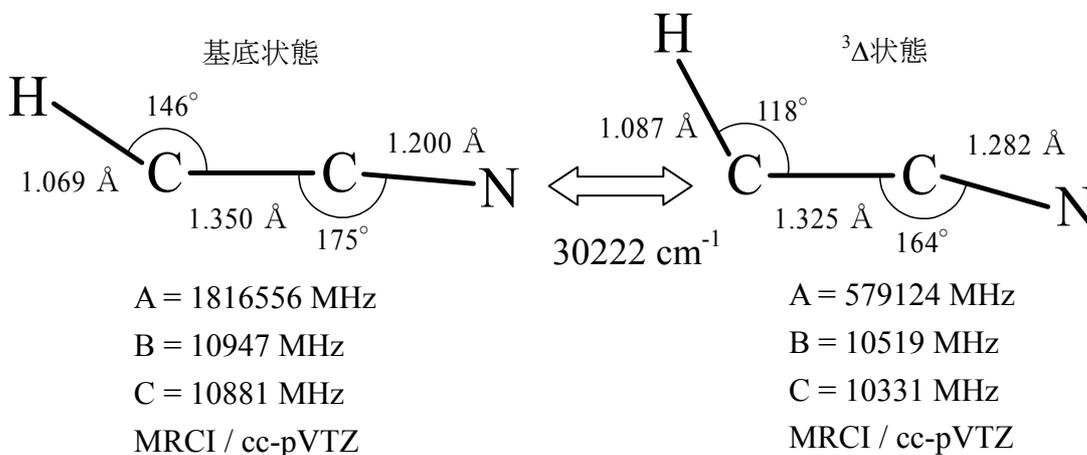


図 3 HCCN の基底状態、 ${}^3\Delta$  状態の MRCI / cc-pVTZ レベルの *ab initio* による最適化構造