

## 三重項アセチレンの振電励起状態の解析

(東工大院理工) ○吉田健吾、金森英人

【序】アセチレンの三重項励起状態 ( $T_1$ ) は理論計算によって、シス、トランス、ビニリデン配置で三つの局在した極小値を持つとされるため、それらの配置間の異性化反応は非常に注目されてきた。我々のグループでは、パルス水銀光増感反応と高分解能近赤外ダイオードレーザー動力学的分光法によって  $7400\text{cm}^{-1}$  付近で  $T_2 - T_1$  ポテンシャルエネルギー間のシス変角振動の電子励起を観測した。今までにアセチレンの 0-0 band と 1-0 band をドップラー極限の分解能で観測し、回転の解析を行ってきた。しかし、シス-トランス異性化にとっては変角振動モードでの振動励起が本質的に重要である。そのためこの水銀光増感反応で振動的に励起した状態を観測することは非常に有望である。この反応の余剰エネルギーは第二電子励起状態 ( $T_2$ ) への励起には小さく、そして強い回転励起や並進運動の加速はスピン交換反応からは期待できないため、大部分が内部振動に移っていく。特に直線からシス変角構造への変化が変角モードの大きな励起を引き起す。つまりこの状態は、シス-トランス共存状態のようなものである。今回ホットバンド測定実験で、アセチレンの  $a^3B_2$  状態( $T_1$ )から  $d^3A_2$  状態( $T_2$ )への電子遷移について 1-1 band を観測した。得られたスペクトルから  $T_1$  と  $T_2$  ポテンシャルにおける振動励起状態の解析を行った。

【実験】パルス放電による水銀光増感反応を用いてアセチレンの三重項励起状態をパルスの生成し、近赤外領域( $1.3\mu\text{m}$ )の外部共振器型半導体レーザーをプローブ光源とする時間分解レーザー分光法により実験を行った。測定されるスペクトルの中には寿命の異なるものが混在する。最低三重項励起状態( $a^3B_2$  状態)の寿命は圧力条件で変化するので、スペクトル測定の際には混在している hot band と 0-0 band が区別しやすくなる圧力条件を選び、それぞれに最適な時間窓を設定して hot band の測定を行った。(図 1)。

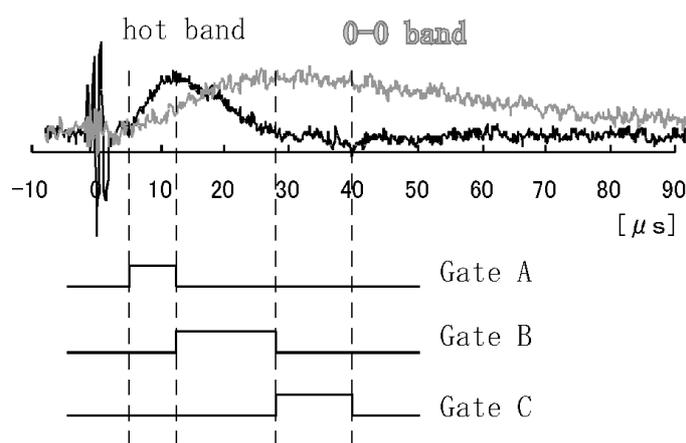


図1. 吸収スペクトルの時間変化

【結果と考察】以前の 0-0 band が観測されたのと同様 7290~7510 $\text{cm}^{-1}$  の領域で新たに約 2000 本の hot band の吸収スペクトルを観測した(図 2)。これらの過渡吸収波形の寿命がほぼ等しいことから観測されたスペクトルは hot band としては一種類であると考えら

れる。また水銀光増感反応によって生成された振動励起状態の三重項アセチレンはセル中に大量に存在する基底状態のアセチレン分子との衝突により急激に脱振動励起するので存在時間はきわめて短く、大部分が振動の基底状態に存在すると思われる。このことは hot band と 0-0 band のスペクトルの強度比が約 1:5 であることから考えられる。したがって、hot band は 1-1 band であると考えられる。つまり、a 状態の振動状態は  $v''=1$  である。スペクトルの帰属については 1-1 band の上準位が 1-0 band の解析で決定した上準位の全対称モードの  $v''=1$  と共通であることが判明したので、Combination Difference を基にして約 400 本を c-type 遷移として帰属した。この選択律から下準位の振動モードは全対称モード ( $a_1$ ) となる。つまり観測した遷移は CH 対称変角振動 ( $\nu_3$ ) の 1-1 band と決定した。観測されたスペクトルのうち  $Ka''$  が 2 以上の K サブバンドにおけるスペクトルパターンは通常の三重項非対称コマ分子のハミルトニアンで良く再現された。しかし、 $K'=1$  が関与するサブバンドについては測定値と計算値に大きな違いが現れた。これは 1-0 band においても見られたもので、 $K'=1$  に何らかの異常性があると考えられるが、これがどのような摂動によるものかはまだ明らかでない。現在、今回の実験で観測された hot band の解析を進行しておりその結果を当日報告する。

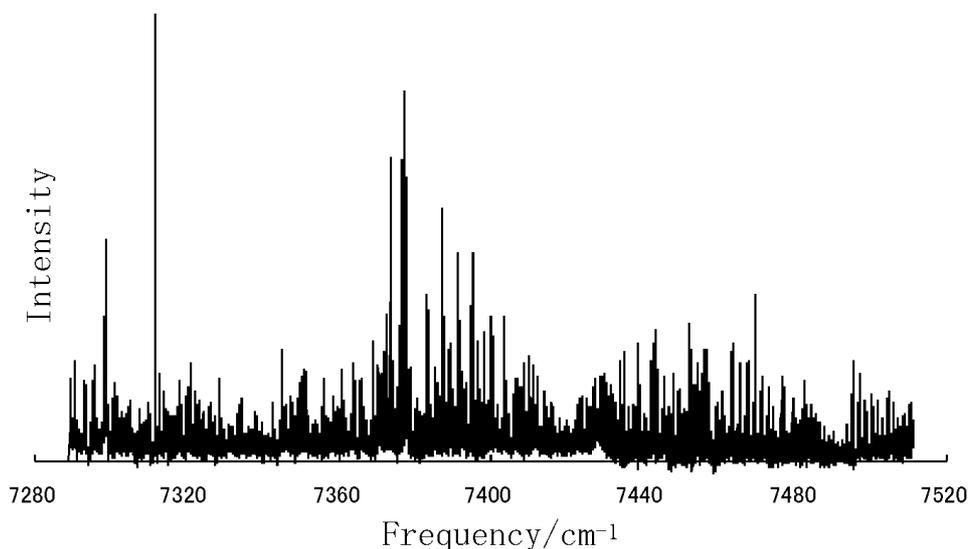


図2. 三重項アセチレンの赤外吸収スペクトル