

1E11 非直線炭素鎖分子 $C_nH_4^+$ ($n=4,6,8$)の検出と帰属

(University of Basel¹・Polish Academy of Science²) ○Mitsunori Araki¹, Harold Linnartz¹, Pawel Cias¹, Alexey Denisov¹, Jan Fulara², Anton Batalov¹, Ivan Shnitko¹, and John P. Maier¹

【序】星間物質を通して背後の星の近赤外～可視スペクトルを観測すると、星間物質による吸収線 Diffuse Interstellar Band (以下 DIB)が観測される。発見から 80 年の間、候補分子の提案と淘汰が行われてきたが、帰属されていない。今日では、直線炭素鎖分子と多環芳香族化合物が DIB の有力候補と考えられているのが、解決には至らない。我々は、それらの中間的構造をもつ非直線で不飽和の炭素鎖分子“非直線炭素鎖分子”も DIB の候補である、と考えている。この種の分子の高分解能測定は、ミリ波の領域で一部の分子に行われているに過ぎない。本研究では、Cavity Ring Down 分光法を用いて超音速ジェット中に検出されたスペクトルを、非直線炭素鎖分子 $C_6H_4^+$ に帰属した。さらに、炭素鎖の長さが異なる $C_4H_4^+$ と $C_8H_4^+$ 、構造異性体 $cis-C_6H_4^+$ を探査し、検出・帰属した。

【測定】Cavity Ring Down 分光には、エキシマーレーザー励起の色素レーザーを用いた。反射率 99.99% のミラー一組を配置し、リングダウン曲線から得られた減衰比を波長の関数として、吸収スペクトルを測定した。分子の生成は、スリット型パルス放電超音速ジェットを用い、ヘリウム (もしくはアルゴン) で 0.3% に希釈したアセチレンを試料とし、400～800 V の放電によって行った。ジェットの背圧は 5～10 気圧、レーザー光によるプローブは放電スリットから約 2 mm の位置で行った。回転温度は 10～40 K となった。

【解析と結果】1) $C_s-C_6H_4^+$ この条件で、600 nm 付近を探査したところ、604 nm に炭素と水素からなる未知のスペクトルが偶然観測された(図 1. Obs.)。K-構造を持つため、非対称コマ分子であることがわかる。観測されたスペクトルの R-branch と Q-branch の帰属によって、回転定数を誤差 1% 程度で決定できた。回転定数から、この分子は 6～7 個炭素原子を持つことが推定された。また、重水素置換体のスペクトルからは、水素原子 4 つをもつ分子であることが推定された。放電条件への依存性から、イオンである可能性が高いことも推定された。

これらの条件をもとに、分子種の特定を行った。半経験的分子軌道法を用いて、予想される数十種類の分子に対して、構造最適化により、分子構造と回転定数を求めた。その結果、非直線構造をもつ炭素鎖分子 $C_6H_4^+$ ($H-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH_2^+$, 対象性 C_s , 図 2.) が観測値と一致する回転定数を持つことがわかった。そこで、質量分析器を備えた Ne-Matrix 分光器を用いて、 $C_6H_4^+$ の分子量を持つ放電生成物のスペクトルを測定した。その結果、親分子と重水素置換体の両方で、相当する周波数帯に吸収線が現れ、このスペクトルを $C_6H_4^+$ に帰属することができた。精密な分子構造を *ab initio* 計算により求め、それを利用した分子定数で、観測されたスペクトルはよく再現された(図 1. Calc.)。 (文献 1)

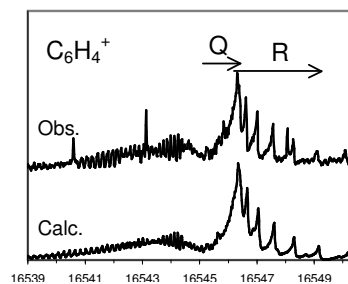


図 1. $C_5-C_6H_4^+$ スペクトル (cm^{-1})

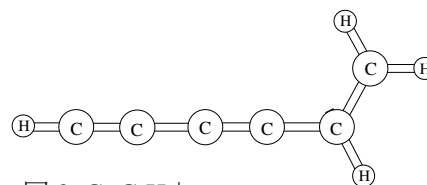


図 2. $C_5-C_6H_4^+$

2) $C_5-C_4H_4^+/C_8H_4^+$ ポリアセチレンカチオン($H-(C\equiv C)_{2n}-H^+$, $n = 2,3,4$)の電子遷移との比較から、長さの違う非直線炭素鎖分子 $C_4H_4^+$ と $C_8H_4^+$ (図3 上・中)がそれぞれ 510 と 712 nm の領域に観測できることが予想された。また、Ne-Matrix 分光器を用いた $C_4H_4^+$ の測定では、515 nm に遷移が現われた。これらの予想を基に探査した結果、513 nm にスペクトルが検出できた。さらに、 $C_8H_4^+$ は 712 nm に検出できた。回転構造のシミュレーションを、*ab initio* 計算から得られた基底状態の回転定数と、分子構造の変化から推定された励起状態の回転定数をもとに行い、実測とよく一致する結果が得られた。(文献 2)

3) *cis*- $C_6H_4^+$ $C_5-C_6H_4^+$ の構造異性体である *cis*- $C_6H_4^+$ (図3 下)のスペクトルは、Ne-Matrix 分光から、580nm 帯に存在すると予想された。測定の結果、回転構造の分解できない*P*-と*R*-branch からなるスペクトルが予想位置に現われた。重水素置換による電子遷移の周波数シフトは $C_5-C_6H_4^+$ のそれと一致している。回転構造の分解できないスペクトルの解析を行うために、実測の回転構造に対して、シミュレーションの回転構造を最小二乗フィットするプログラムを製作し、励起状態の回転定数を決定した。得られた回転定数は *ab initio* 計算から得られた値と対応し、スペクトルを *cis*- $C_6H_4^+$ に帰属することができた。

4) **DIB** 以上4つの非直線炭素鎖分子について、得られた分子定数をもとに、スペクトルをさまざまな回転温度について予想した(例：図4)。その結果、どの分子も既存のDIBを帰属するには至らなかったが、存在量の上限值を決めることができた。以上から、 $C_nH_4^+$ ($n = 4, 6, 8, \dots$)シリーズの非直線炭素鎖分子では、DIBの帰属は難しいと言える。今後はCNやSを含む非直線炭素鎖分子の検討が必要であると考えられる。

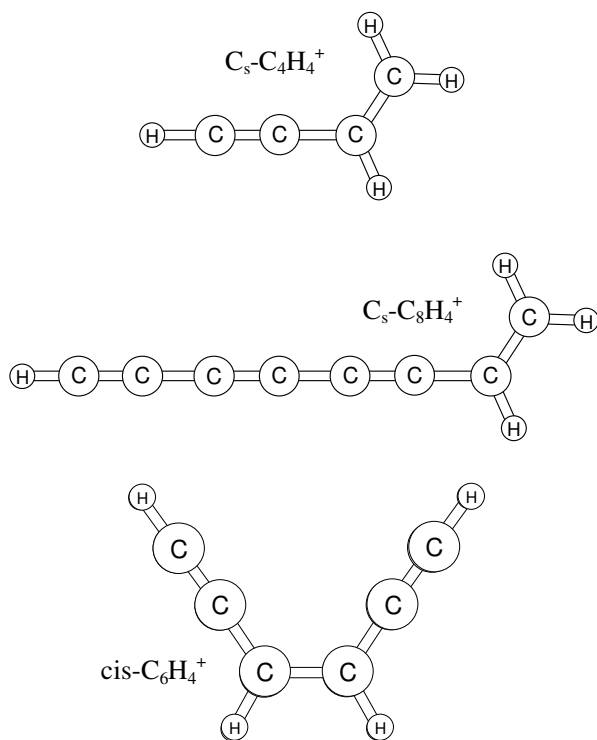


図 3.

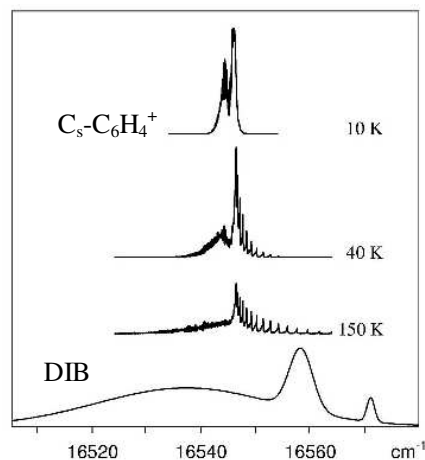


図 4. $C_5-C_6H_4^+$ と DIB

¹ M. Araki, H. Linnartz, P. Cias, A. Denisov, J. Fulara, A. Batalov, I. Shnitko and J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **118**, 10561-10565 (2003)

² M. Araki, P. Cias, A. Denisov, J. Fulara, and J. P. Maier, *Can. J. Chem.*, **82**, 1-6 (2004)