

# 1P069 NCS ラジカルの時間分解赤外ダイオードレーザー分光 (2)

(九大院理) ○池田 誠規、田中桂一

## 【序】

NCS ラジカルは電子基底状態の対称性が  $X^2\Pi_i$  の直線分子であり、NCO ラジカルと等価電子である。NCS ラジカルの変角振動  $\nu_2$  の第一励起状態は Renner-Teller 効果による大きな振電相互作用があることが知られている。また  $\nu_3$  (CS 伸縮振動) 状態と  $2\nu_2$  状態の間には Fermi 共鳴があり、振動励起状態のエネルギー準位は複雑な構造を持っている。Northrup 達は<sup>1)</sup>  $\text{CH}_3\text{NCS}$  または  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$  の光解離によって NCS ラジカルを生成し、LIF 法によって  $A^2\Pi-X^2\Pi$  及び  $B^2\Sigma-X^2\Pi$  振電遷移を測定した。Amano 達<sup>2)</sup> は放電によって NCS ラジカルを生成し、電子基底状態の純回転遷移を測定した。また前田達<sup>3)</sup> は  $\nu_2$  変角振動励起状態の純回転遷移を報告している。しかし赤外領域の高分解能測定は行われておらず、振動状態の詳細はわかっていない。我々は赤外ダイオードレーザー分光法を用いて NCS ラジカルの赤外吸収遷移を観測し、 $\nu_1$  振動バンドの基本音 ( $\Omega = 3/2$ ) を観測した<sup>4)</sup>。今回、測定を進め振動基底状態 ( $\Omega = 1/2$ ) および  $\nu_2$  振動励起状態からの  $\nu_1$  バンドを観測したので報告する。

## 【実験】

NCS ラジカルは親分子  $\text{CH}_3\text{NCS}$  を光解離し生成した。ラジカルの過渡吸収を赤外ダイオードレーザー分光法により検出し、時間分解積算して振動回転スペクトルを得た。

長さ 2 m のガラスセルの両端から  $\text{CH}_3\text{NCS}$  (100 mTorr)、およびバッファガス Ar (1.5 Torr) を流してセルの中央から排気した。このセルの一方の端から KrF エキシマーレーザー光 (248 nm, 出力  $\sim 200$  mJ, 50Hz) を繰り返し周波数 50Hz で照射し NCS ラジカルを生成した。赤外ダイオードレーザー光はセルの反対側の端から導入し、White 型多重反射光学系で 14 往復させた後に InSb 検出器で検出し、時間分解分光法により 3 つの時間ゲート (5-20  $\mu\text{sec}$ , 5-100  $\mu\text{sec}$ , 80-100  $\mu\text{sec}$ ) を用いて測定した。

## 【結果】

1940  $\text{cm}^{-1}$  付近を測定し、1 組の強い吸収線及び 4 組のそれより弱い吸収線 (図 1 中の ●★▲◆) のシリーズを観測した。得られたスペクトルの一部を図 1 に示す。また図 2 は NCS の基底状態と振動励起状態 ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_2$ ) 状態のエネルギー準位を表している。振動基底状態はスピン軌道相互作用により  $^2\Pi_{3/2}$  と  $^2\Pi_{1/2}$  に分裂し、その分裂幅は  $|A| = 327 \text{ cm}^{-1}$  であることが知られている<sup>1)</sup>。最も強い吸収線が NCS ラジカルの  $\nu_1$  基本音 (スピン成分  $\Omega = 3/2$ )、それより弱いシグナルの一つ (図 1 中の ★) を  $\nu_1$  基本音 ( $\Omega = 1/2$ ) と帰属した。また  $\nu_1$  基本音  $\Omega = 3/2$  には Q-branch が観測され、量子数  $J$  が確定した。 $\nu_1$  基本音 ( $\Omega = 3/2$ ) は  $P(7.5)\sim P(21.5)$ ,  $Q(1.5)\sim Q(8.5)$ ,  $R(1.5)\sim R(25.5)$  の 32 本が帰属された。得られたスペクトルは、最小自乗解析し、 $\nu_1$  基本音 ( $\Omega = 3/2$ ) の分子定数 (表 1) を決定した。得られたバンドオリジンは過去に Northrup らが報告した値  $\nu_0 = 1945 \text{ cm}^{-1}$  より約  $1 \text{ cm}^{-1}$  小さい。

$\nu_2$  状態はスピン軌道相互作用および振電相互作用により、 $\mu^2\Sigma$  と  $^2\Delta_{5/2}$ 、および  $\kappa^2\Sigma$  と  $^2\Delta_{3/2}$  に分裂する。 $\nu_2$  の振動数は Northrup らにより  $\nu_2 = 370 \text{ cm}^{-1}$  と報告されており、 $^2\Pi_{1/2}$  と  $\mu^2\Sigma$  及び  $^2\Delta_{5/2}$  状態は互いに近いエネルギーを持つ。図 1 中の弱い吸収線 (●★▲◆) のうち、2 本 (●と◆) は  $\mu^2\Sigma$  状態からの  $\nu_1$  ホットバンドと帰属された。このホットバンドは、振電状態が  $\mu^2\Sigma$  であるため、 $e$ ,  $f$ -parity により大きく 2 つに分裂している。残りの吸収

<sup>1)</sup>F. J. Northrup and T. J. Sears, *Mol. Phys.*, **71**, 45, (1990).

<sup>2)</sup>T. Amano and T. Amano, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2275, (1991).

<sup>3)</sup>前田、羽原、天埜、分子分光研究会 (2002 京都、2003 東京).

<sup>4)</sup>池田、田中、田中、分子分光研究会 (2004 岡山).

線 (▲) は  $\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$  ホットバンド ( ${}^2\Delta_{5/2}$ ) とそれぞれ帰属された。現在これらのシリーズの解析を行っている。

また  $700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $\nu_3$  バンド ( ${}^2\Pi_{3/2} \leftarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ) および  $2\nu_2$  バンド ( ${}^2\Pi_{3/2} \leftarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ,  ${}^2\Pi_{1/2} \leftarrow {}^2\Pi_{3/2}$ ) の測定の準備を進めている。 $\nu_3$  状態 ( ${}^2\Pi_{3/2}$ ) と  $2\nu_2$  状態 ( ${}^2\Pi_{3/2}$ ) の間には Fermi 共鳴があり、振動状態と回転状態はその影響で複雑な構造を持つと予測される<sup>1,3)</sup>。そのため  $\nu_3$  バンド及び  $2\nu_2$  バンドを直接測定し、正確な遷移周波数や回転定数などを決めることが振電相互作用の解明に必要である。

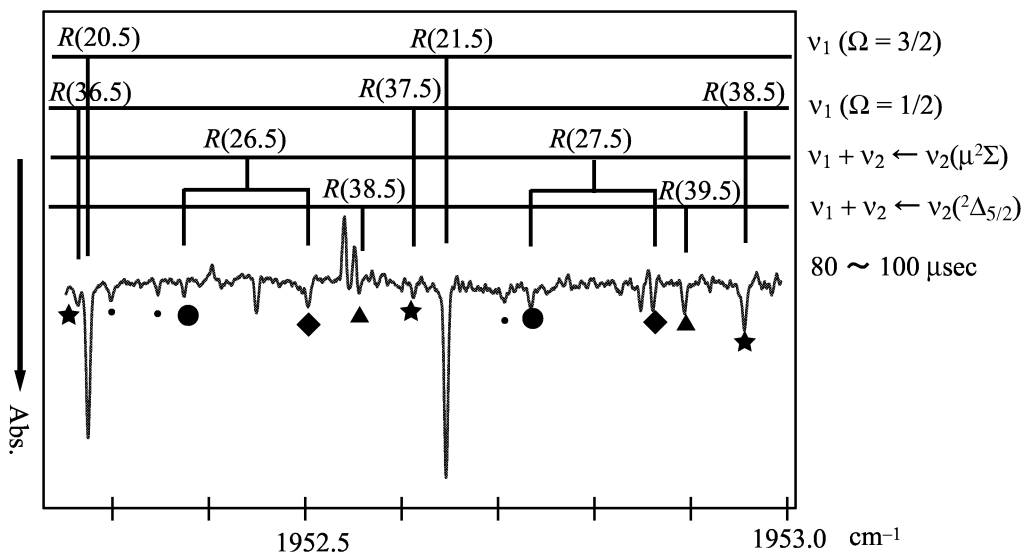


図 1: NCS ラジカルの  $\nu_1$  バンド

表 1  
 $\nu_1$  基本音 ( $\Omega = 3/2$ ) の分子定数

定数		Unit
$B_0$	6100.238 35(65)	MHz
$D_0$	1.76002(50)	kHz
$\alpha_1$	22.602(69)	MHz
$\nu_0$	1943.893 35(76)	$\text{cm}^{-1}$

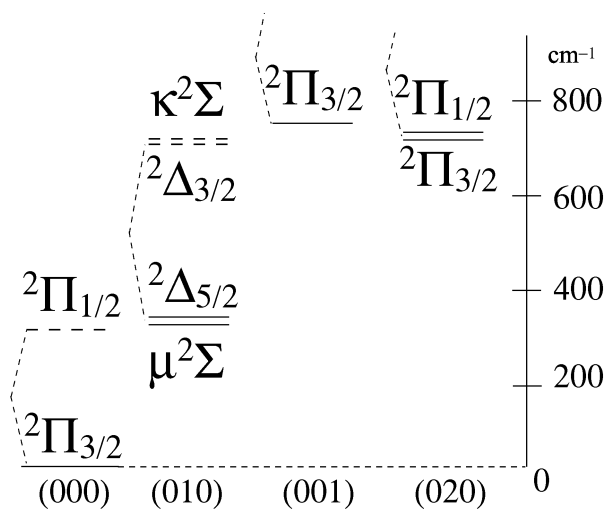


図 2: NCS ラジカルの振電構造