

【序】 π 共役結合をもつ炭素鎖ラジカルは近接した電子状態をもち、炭素鎖の長さによって電子状態が大きく変化する。また、末端の原子を変えることで電子状態間の相互作用が変化し、分子構造に影響を与える。さまざまな炭素鎖ラジカルを系統的に調べることで、それらの相互作用や電子状態と分子構造の関係について理解が深まるものと考えられる。本研究ではその一例として C_3N ラジカルを取り上げた。このラジカルは特に近接した電子状態が存在する系として興味もたれている。 C_3N ラジカルの電子基底状態は $\tilde{X}^2\Sigma^+$ であり、第一電子励起状態は $\tilde{A}^2\Pi_i$ である。 \tilde{A} 状態の励起エネルギーは *ab initio* 計算によって約 2400 cm^{-1} (赤外域) と予想されており¹、電子励起状態としては極めてエネルギーが低い。そのため、 \tilde{X} 状態との間で強い振電相互作用が存在すると考えられる。

C_3N ラジカルについてはこれまでに、電子基底状態でいくつかの回転遷移が観測されている^{2,3,4}。一方、電子励起状態については、星名らによって $\tilde{B}^2\Pi_i$ 状態が回転構造まで分離して観測されている⁵。さらに、彼らは \tilde{B} 状態からの蛍光を分光することで、発光によって緩和先のエネルギー準位構造を調べた(図1)。図のように約 1800 cm^{-1} より高波数の領域に、それ以下と明らかに異なる振動構造が見られる。彼らはこれを \tilde{A} 状態への遷移と帰属しているが、これを確実にする高分解能の観測は行われていない。本研究では、これが \tilde{A} 状態であることを確認し、その振動回転構造を明らかにすることを目的とした。

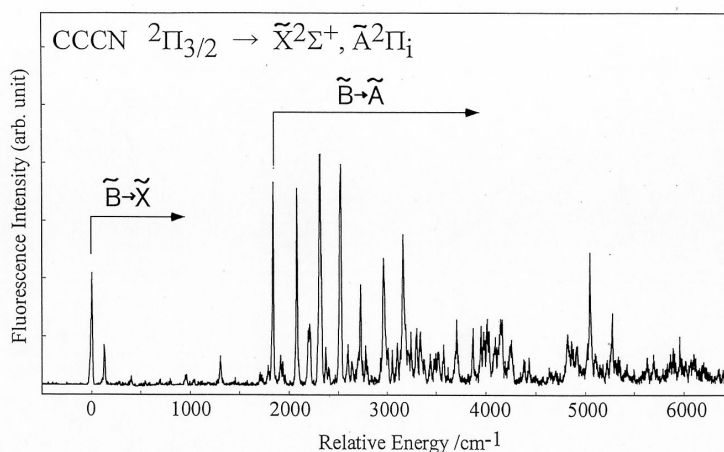


図1 \tilde{B} 状態からの分散蛍光スペクトル⁵

【実験】観測には \tilde{B} 状態を経由する SEP 分光法を用いた。シアノアセチレン (HC_3N) を Ar で 0.3% に希釈し、放電しながら真空中に噴射して、超音速ジェット中に C_3N ラジカルを生成した。2 台の色素レーザーからのレーザー光をそれぞれ非線形結晶で倍波に変換し、ポンプ光 (約 347 nm) とダンプ光 (約 375 nm) を得た。これを重ね合わせてジェットに照射した。ポンプ光で \tilde{B} 状態の既に観測されている回転準位を励起し、生じる蛍光をモニターしながらダンプ光の波長を掃引した。ダンプ光が特定の遷移に共鳴すると \tilde{B} 状態のポピュレーションが減少し、蛍光強度が低下する。蛍光強度をダンプ光の掃引波長に対してプロットすることで、SEP スペクトルを得た。同時にヨウ素の吸収スペクトルを測定し波長校正を行った。

【結果と考察】今回、 $\tilde{B}(v_3) {}^2\Pi_{3/2}$ 状態の 5 つの回転準位をそれぞれ励起し、3 つの振電バンドを観測した。観測したスペクトルの例を図 2 に示す。いずれのバンドにおいても強い P, R-枝と弱い Q-枝が観測され、これらが Π - Π 遷移であることを示している。各バンドについて、 ${}^2\Pi$ のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行い、遷移先の振電状態の励起エネルギーと回転定数を決定した (表)。観測した遷移周波数はいずれ

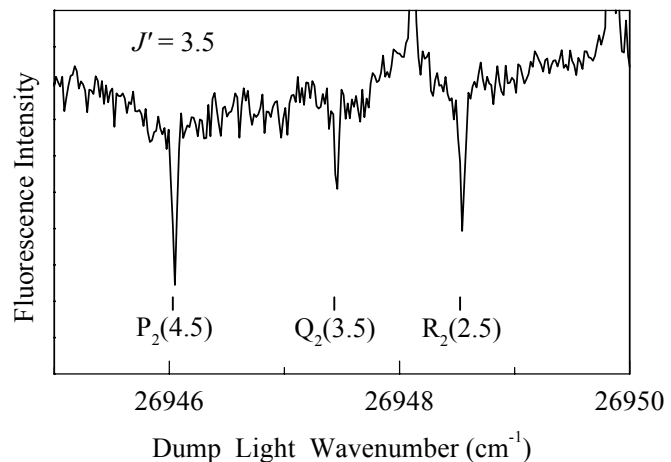


図 2 観測した SEP スペクトル

れも半整数の角運動量 J でよく再現でき、電子状態が Hund's case (a) に属することを示す。このエネルギー領域には $\tilde{X} {}^2\Sigma^+$ (case(b))、 $\tilde{A} {}^2\Pi_i$ (case(a)) 状態のみが存在しているため、観測した状態は \tilde{A} 状態であると結論した。

決定した回転定数は、Botschwina らが行った *ab initio* 計算¹ による \tilde{A} 状態の値 ($B_e = 0.1599 \text{ cm}^{-1}$) とほぼ一致し、この帰属を支持する。図 1 の分散蛍光スペクトルに基づいて、エネルギー最低のバンドを \tilde{A} 状態のオリジンに帰属した。*ab initio* 計算によって求められた \tilde{X} 状態の振動数¹を元に、他の 2 つのバンドを $2v_5$ 、 $4v_5$ 振動モードに帰属し、 \tilde{A} 状態に対して $\omega_5 \approx 119 \text{ cm}^{-1}$ を得た。この帰属を確かめるため、*ab initio* 計算を用いて \tilde{A} 状態の振動数を計算している。

表 $\tilde{A} {}^2\Pi_{3/2}$ 状態の分子定数 (cm^{-1})

	T_v	ΔE	B_{eff}	σ
origin	1852.177(3)	0	0.1563(2)	0.006
$2v_5$	2092.318(3)	240	0.1606(2)	0.005
$4v_5$	2325.027(8)	473	0.1586(8)	0.009

今回、 \tilde{A} 状態の回転構造を初めて観測した。今後、 ${}^2\Pi_{1/2}$ 状態を含めてさらに観測を行い、 \tilde{A} 状態の詳細な情報を得る予定である。

¹ M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **103**, 7820 (1995)

² M. Guelin and P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.* **212**, L81 (1977)

³ C. A. Gottlieb, E. W. Gottlieb, P. Thaddeus, and H. Kawamura, *Astrophys. J.* **275**, 916 (1983)

⁴ H. Mikami, S. Yamamoto, S. Saito, and M. Guelin, *Astron. Astrophys.* **217**, L5 (1989)

⁵ 星名賢之助、博士論文、東京大学 (1997)