

(バーゼル大学) ○荒木光典, Tomasz Motylewski, Przemyslaw Kolek, John P. Maier

【序】 Diffuse Interstellar Bands (DIBs)は、星間物質を通した背後の星の近赤外～可視スペクトルに見られる、星間物質による吸収線である。80年前に発見されて以来、原因となっている分子がいろいろと考えられてきたが、一致するものは見当たらない。今日では、直線炭素鎖分子と多環芳香族化合物が DIBs の有力候補と考えられているのが、解決されていない。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かった。しかし、我々のこれまで研究で、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 $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2^+(\text{C}_5\text{-C}_6\text{H}_4^+)$ に帰属できた[1]。さらに、炭素鎖の長さが異なる $\text{C}_4\text{H}_4^+(\text{H-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2^+)$ と $\text{C}_8\text{H}_4^+(\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-CH=CH}_2^+)$ を検出・帰属できた[2]。本研究では、 $\text{C}_5\text{-C}_6\text{H}_4^+$ の構造異性体 $\text{trans-H-C}\equiv\text{C-CH=CH-C}\equiv\text{C-H}^+$ の ${}^2\text{B}_g\text{-X}^2\text{A}_u$ 遷移を 580 nm 帯で測定した[3]。

【実験】 Cavity Ring Down 分光の光源には、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% のミラー組を真空中に配置し、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。分子の生成には、スリット型パルス放電超音速ジェットを用い、アルゴンで 0.3% に希釈したアセチレンを試料とし、600 V で放電した。ジェットの背圧は 5 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 20 K となった。

【結果と考察】 HeI 線による光電子スペクトルと質量選別 Ne-Matrix スペクトルから、 $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ の ${}^2\text{B}_g\text{-X}^2\text{A}_u$ 遷移は 580 nm 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 -枝と R -枝からなるスペクトルが予想位置に現われた(図 1 上)。Ne-Matrix スペクトルと比較した遷移周波数の差は 159 cm^{-1} で、 $\text{C}_5\text{-C}_6\text{H}_4^+$ の 114 cm^{-1} とおおよそ等しい。また、重水素置換による電子遷移の周波数シフトは 67.3 cm^{-1} で $\text{C}_5\text{-C}_6\text{H}_4^+$ の 66.9 cm^{-1} とよく一致している。この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方法“total spectral fitting”を用いた。この最小二乗フィットにおいて、基底状態の回転定数は

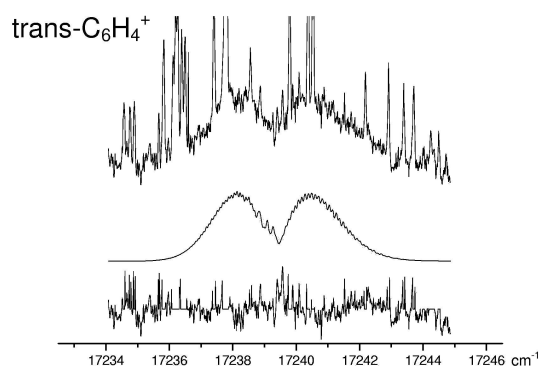


図 1 . Cavity Ring Down 分光法によって測定された非直線炭素鎖分子の $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ の吸収スペクトル(上)、シミュレーション結果(中)と両者との差分(下)。

CASSCF 法で得られた値に固定した(分子構造は図 2)。そして、励起状態の回転定数を、スペクトルのプロファイルから決定した。得られた回転定数は CASSCF 法から得られた値と対応し、スペクトルを $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ に帰属することができた。(04 年の討論会 1E11 で同スペクトルを $\text{cis-C}_6\text{H}_4^+$ と発表したが、修正する)

こ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、さまざまな回転温度について DIB としてのスペクトルを予想した(図 3)。その結果、既存の DIBs を帰属するには至らなかった。しかし、 $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ の diffuse clouds における柱密度(存在量)の上限値を $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と決めることができた。

また、スリット型パルス放電超音速ジェットにおいて、非直線炭素鎖分子のアセチレンからの生成機構は、2 つ考えられる。ひとつは、アセチレンからポリアセチレン($\text{H-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-H}$)ができて、その三重結合のひとつが切れて 2 つ水素が結合して非直線構造になる機構である。もうひとつは、アセチレンがエチレン($\text{H}_2\text{C=CH}_2$)になり、そこから側鎖が伸びる機構である。我々の実験では、アセチレンにエチレンを付加することで、 $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ も $\text{C}_s\text{-C}_6\text{H}_4^+$ も生成量が減少した。このことから、前者の反応機構が優位であると考えられる。

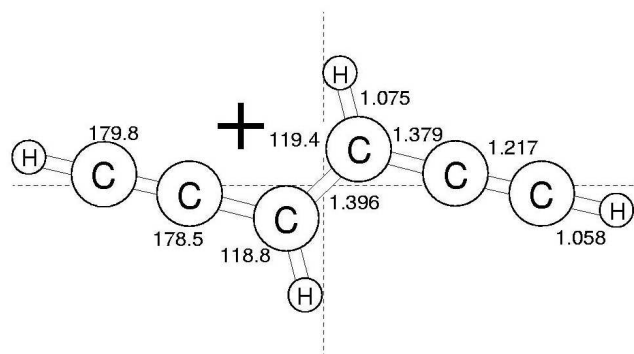


図 2. C_{2h} 対称を仮定して CASSCF/cc-pVTZ を用いて計算された $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$ の基底状態の分子構造(単位: Å と°)。縦と横の点線は、それぞれ a 軸と b 軸を示す。

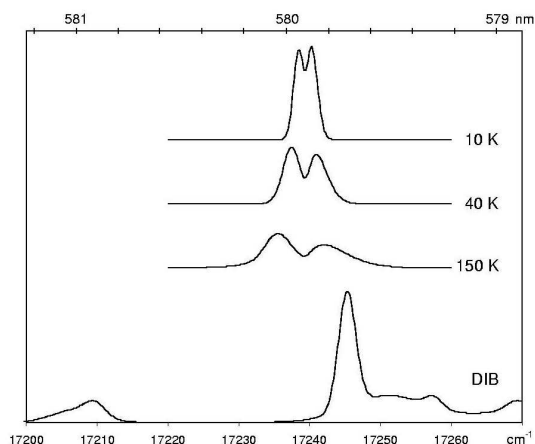


図 3. DIBs と $\text{trans-C}_6\text{H}_4^+$

- [1] Araki et al., *J. Chem. Phys.*, **118**, 10561-10565 (2003).
- [2] Araki et al., *Can. J. Chem.*, **82**, 848-853 (2004).
- [3] Araki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2138-2141 (2005).