

レーザー誘起蛍光法による CCl_2 の新しい電子状態の観測

(東大院総合) ○吉川敬、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】 CCl_2 は最も典型的なカルベンの一つであり、その重要性からこれまで様々な分光研究がなされてきた。気相における実験的な研究として、基底状態における回転スペクトルがミリ波、サブミリ波分光により観測され、その回転構造が解明されている[1]。また、最近では \tilde{A} 状態からの分散蛍光分光法によって電子基底状態の振動構造も詳しく解析されている[2]。電子励起状態に関しては、 $\tilde{A}^1\text{B}_1$ 状態がLIF分光法により振動構造だけでなく回転構造まで含めて研究されている[3]。しかし、これまでのところ \tilde{A} 状態以外の電子励起状態についての報告例はない。反応ダイナミクスの観点からは基底状態の CCl_2 と NO 、 O_2 、 C_2H_4 などの分子との反応速度定数が決定されている[4]。また、 CCl_2 は248 nmのレーザー光により $\text{CCl}_2+h\nu \rightarrow \text{CCl}+\text{Cl}$ の光解離反応が起こることが報告されている[5]。本実験ではLIF分光法により CCl_2 の新しい電子状態の観測に成功した。観測された振電バンドは、報告されている光解離反応の波長領域にあるため、解離のメカニズムに関連した情報がスペクトルに現れるのではないかと期待される。

【観測】 CCl_4 をArで0.3%に希釈したサンプルガスを真空チェンバー中に噴出し、同時にパルス放電を起こし、生成する分子種のLIFスペクトルを観測した。LIFの測定には $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー励起 (THG; 355 nm) の色素レーザー (色素; LC 5010) を用いた。レーザーより発振された光をBBO結晶により倍波 (~250 nm) に変換し、真空チェンバー内に導入した。レーザーのグレーティングのみの分解能は $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ 、エタロンを用いた場合の分解能は $\sim 0.03 \text{ cm}^{-1}$ である。測定は波長244-272 nm ($\sim 37000\text{-}41000 \text{ cm}^{-1}$) の範囲で行った。同時に Te_2 の吸収スペクトルを測定しレーザーの波長校正を行った。

サンプルガス CCl_4/Ar で低分解能のLIF測定を行ったところ、244-260 nmの範囲で多数の振電バンドが観測された。その蛍光寿命は全て10 ns以下であった。観測された蛍光励起スペクトルを図1に示す。また、図中の*の領域を拡大したスペクトルを図2に示す。この図から観測されたバンドはサテライト構造をもつことがわかる。得られたバンドの帰属を行うため、サンプルガスを $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ 、 Cl_2/Ar に代えて測定したところ、これらのバンドは観測できず、このスペクトルを与えているのがCとClのみから成る分子であることを確認した。この事実と回転解析から

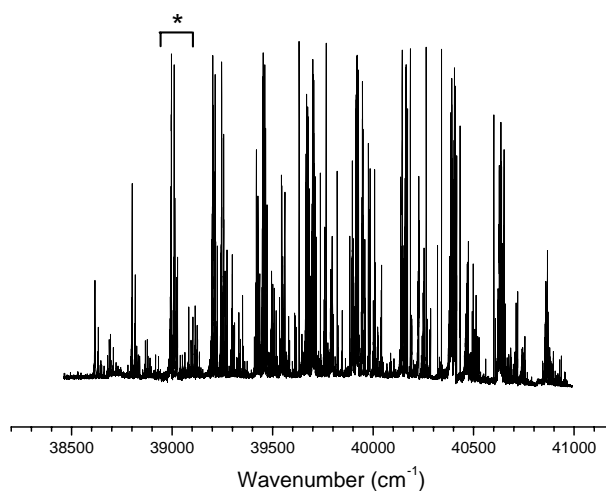


図1 低分解能スペクトル

得た回転定数から、観測したバンドのキャリアを CCl_2 と結論した。

【解析と考察】観測されたいくつかのバンドについて高分解能の測定を行い、回転解析を行った。観測されたスペクトルは全て図3のような ${}^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$ 型の形をしていた。 CCl_2 は基底状態と電子励起状態で共に非直線構造をとることが知られているため、観測されたバンドを $K_a' = 0 \leftarrow K_a'' = 0$ の遷移として解析した。コンビネーションディファレンスを用いて非対称こまのハミルトニアンで最小二乗解析 ($\sigma = 0.009 \text{ cm}^{-1}$) を行い、基底状態の回転定数を決定した。結果は $(B'' + C'')/2$ が $0.116(2) \text{ cm}^{-1}$ となった。これは Fujitake らによって報告されている C^{35}Cl_2 の回転定数 $(B'' + C'')/2$ の値 0.119 cm^{-1} [1] に対してほぼ誤差内で一致している。さらに、得られたバンドの遷移波数は $38600\text{--}41000 \text{ cm}^{-1}$ の領域であったが、これは *ab initio* 計算 (MRCI/cc-pVQZ) による $\tilde{C} \ ^1B_2$ 状態の励起エネルギーの値、 38143 cm^{-1} に近い。

また、観測されたスペクトルは ${}^1\Sigma \leftarrow {}^1\Sigma$ の平行バンドであったが、これは CCl_2 の $\tilde{C} \ ^1B_2 \leftarrow \tilde{X} \ ^1A_1$ 遷移で予想される遷移モーメントの向きと矛盾しない。以上のような事実により本実験で観測されたバンドは CCl_2 の $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移と考えられる。

観測された領域では、 C^{35}Cl_2 、 $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 、 C^{37}Cl_2 などの同位体の存在により振電構造が複雑に重なり合っていて、一意に振動の帰属を行うことはできなかった。これらのバンドの詳細な振動解析を行うためには、depletion 分光法を用いて同位体のスペクトルを選別し、測定する必要がある。また、観測された振電バンドが CCl_2 によるものであることを確実にするために分散蛍光スペクトルを測定し、報告されている \tilde{A} 状態からのスペクトル[2]と比較することも必要である。発表ではこれらの結果をあわせて報告する予定である。

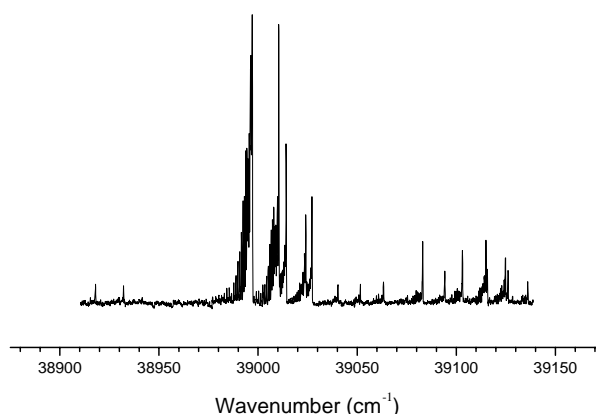


図2 個々のバンド

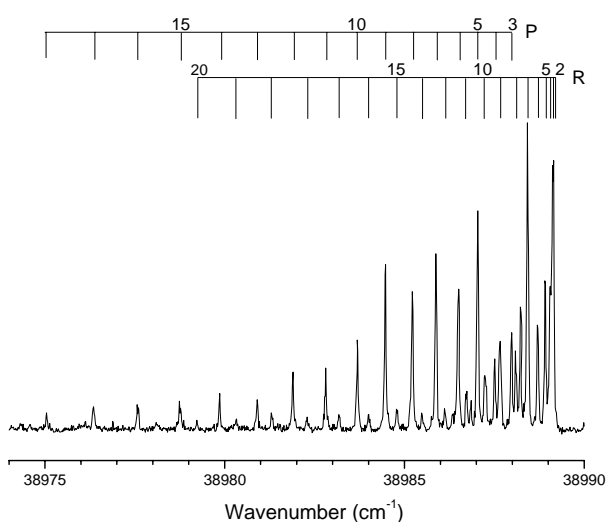


図3 高分解能スペクトル

[1] M. Fujitake and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3426 (1989)

[2] J. S. Guss, C. A. Richmond, K. Nauta and S. H. Kable, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 100 (2005)

[3] D. J. Clouthier and J. Karolczak, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1 (1991)

[4] J. J. Tiee, F. B. Wampler and W. W. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 519 (1980)

[5] G. P. Morley, P. Felder and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 195 (1994)