

SEP分光法による $C_3N$ ラジカルの $\tilde{A}$ 状態の観測

(東大院総合) ○本良千隼、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】星間分子として知られる $C_3N$ ラジカルについては、これまでに2つの電子状態 $\tilde{X}^2\Sigma^+$  [1,2],  $\tilde{B}^2\Pi_i$  [3]が観測されている。その結果これらの状態では、 $\pi$ 共役系をもつ炭素鎖分子に一般的である直線構造をとると考えて矛盾しない結果が得られている。一方、 $C_3N$ の $\tilde{A}^2\Pi_i$ 状態については分散蛍光法による観測[3]が行われているのみで、詳細な情報は得られていなかった。*ab initio*計算によればこの状態はかなり低い励起エネルギーをもつと予想されており[4]、 $\tilde{X}$ 状態と接近することによる影響についても興味を持たれる。そこで我々は、 $C_3N$ の $\tilde{A}$ 状態のエネルギー準位構造を調べることを目的として、SEP分光法による観測を行ってきた[5]。これまでの観測結果と、それを踏まえて $\tilde{A}$ 状態のポテンシャルや分子構造について考察したので報告する。

【実験】 $\tilde{A}$ 状態の観測には $\tilde{B}$ 状態を経由するSEP分光法を用いた。アクリロニトリルまたはシアノアセチレンをArで0.3%に希釈した試料気体を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台の色素レーザーを用い、ポンプ光とダンプ光を重ね合わせてジェットに照射した。 $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$ 振電状態を観測するため、ポンプ光で $\tilde{B}$ 状態の2つの振電状態( $v_3 + v_4$   $^2\Sigma^+$ , 29144  $cm^{-1}$  または、 $v_3$   $^2\Pi$ , 28800  $cm^{-1}$ )の単一回転準位を励起し、蛍光をモニターする。ダンプ光の波長を掃引して、蛍光強度の減衰として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、ダンプ光の波長を校正した。

【結果と考察】図1に観測したSEPスペクトルの一例を示す。7つの $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ バンドと4つの $^2\Pi_P \rightarrow ^2\Pi_P$  ( $P = 1/2, 3/2$ )バンドが観測された。図2に観測した振電状態のエネルギー準位を示す。点線で囲んだ状態のエネルギー構造は、直線分子ではなく非対称コマ分子に見られる形をしている。また、観測した $^2\Pi$ 状態のスピン成分の分裂は2.6 ~ 8.4  $cm^{-1}$ であった。 $\tilde{A}$ 状態が直線構造である場合、この分裂はスピン軌道相互作用による分裂に相当するが、観測された値は $\tilde{B}$ 状態や

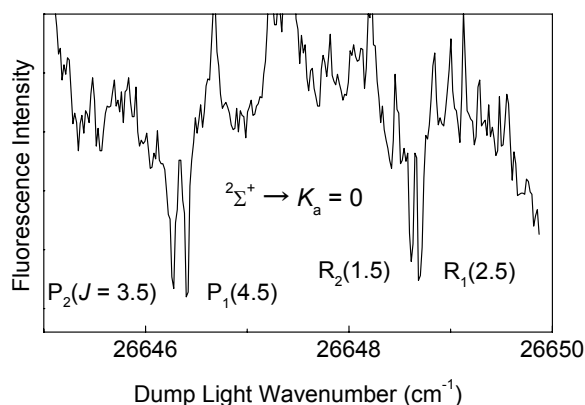


図1 観測した SEP スペクトル

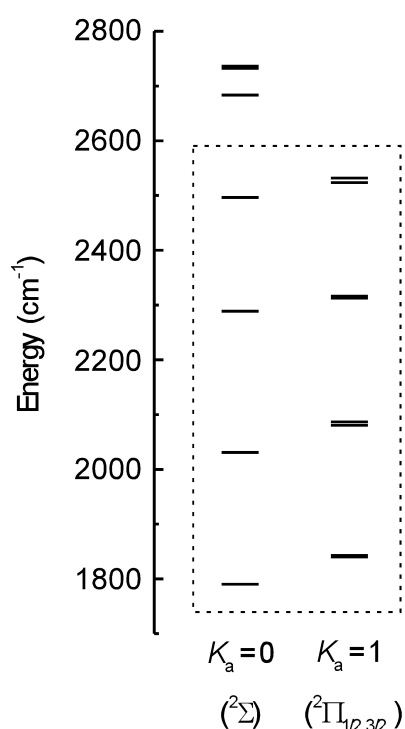


図2 観測した振電状態

類似分子から見積もられる値より 1 桁程度小さくなってしまふ。 $\tilde{A}$  状態が非直線構造であるとすれば、この小さなスピン分裂についても説明できる。従って、 $\tilde{A}$  状態および直線構造においてそれと縮重する状態の 2 つの Renner-Teller ペアは大きく分裂しており、 $\tilde{A}$  状態では非直線構造が最安定になっていると考えられる。

観測した振電状態は非対称コマの  $K_a = 0, 1$  準位に対応する。非対称コマのハミルトニアンを用いた最小二乗法解析によって、振動状態ごとに  $K_a = 0, 1$  準位を同時に解析した (表)。この実験の波長分解能では回転定数  $B-C$  を決定できなかったため、後述の *ab initio* 計算の値に固定して解析を行った。回転定数  $A$  が状態ごとに大きく変化しているものの、いずれの振動状態も非対称コマのハミルトニアンで精度よく表せている。

既に報告されている *ab initio* 計算 [4] では  $\tilde{A}$  状態を直線構造と仮定しているが、これは本研究の結果と一致しない。そこで、新たに MRCI+D/cc-pVTZ レベルで計算を行った結果、非直線構造で最安定となった。平衡構造での回転定数は  $A_e = 20.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(B_e + C_e)/2 = 0.166 \text{ cm}^{-1}$  となり、実験結果とかなり近い。また、Renner-Teller ペアの対をなす状態への垂直励起エネルギーを実験結果から見積もると  $1200 \text{ cm}^{-1}$  程度となり、*ab initio* 計算による値 ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) とよく一致した。以上のように本研究で行った *ab initio* 計算は実験結果をよく再現している。

表 決定した回転定数とスピン回転相互作用定数 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

$T_v$	$\Delta E$	$A$	$(B + C)/2^a$	$\epsilon_{aa}$	$\epsilon_{bb}$	$\sigma$
1790.038(3)	0	51.394(2)	0.16467(7)	-2.190(3)	0 <sup>b</sup>	0.007
2030.937(5)	241	52.537(3)	0.16492(8)	-6.089(3)	0 <sup>b</sup>	0.007
2288.774(4)	499	25.743(3)	0.1663(1)	-2.686(4)	0 <sup>b</sup>	0.009
2496.468(4)	706	31.15(1)	0.1648(2)	-8.11(1)	-0.067(4)	0.018

<sup>a</sup> The  $B-C$  value was fixed to 16 MHz calculated by an *ab initio* method.

<sup>b</sup> Fixed.

- [1] M. Guelin and P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.* **212**, L81 (1977)
- [2] C. A. Gottlieb, E. W. Gottlieb, P. Thaddeus, and H. Kawamura, *Astrophys. J.* **275**, 916 (1983)
- [3] 星名賢之助、博士論文、東京大学 (1997)
- [4] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **103**, 7820 (1995)
- [5] 本良、住吉、遠藤、分子構造総合討論会 2005 東京、4B08