

NC<sub>3</sub>O の分散蛍光分光

(東大院総合) 吉川敬、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】NC<sub>n</sub>O の形の炭素鎖ラジカルは分光的にも星間化学的にも興味を持たれる分子系列である。また、燃焼反応の中間体として広く研究されている HC<sub>n</sub>O ラジカルと等電子であり、燃焼反応における役割にも興味を持たれている[1]。しかし、その研究の歴史は浅く、分光的に十分な情報が得られていないのが現状である。この系列のひとつである NC<sub>3</sub>O は、高田らによって  $\tilde{B}^2\Pi$  状態が LIF で初めて観測された[2]。基底状態は直線構造の極限では  $^2\Pi$  であるが、フーリエ変換マイクロ波分光による回転スペクトルの観測から強い Renner-Teller 効果により屈曲構造をとっていることが報告されている[3]。また、ab initio 計算によって直線構造とのエネルギー差も見積もられている。しかし、基底状態における振動構造の報告はされていない。本研究では基底状態の振動構造を解明することを目的とし、 $\tilde{B}^2\Pi$  状態からの蛍光分散 (DF) スペクトルの観測を行った。

【実験】acetylcyanide (CO(CH<sub>3</sub>)CN) を Ar に希釈したものをサンプルガスとして用い、パルス放電により超音速ジェット中に NC<sub>3</sub>O を生成した。LIF の測定には励起光源に Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー励起の色素レーザー(レーザー色素 LDS722 を使用)光を KDP 結晶を用いて倍周(~367 nm)したものを用いた。I<sub>2</sub> の吸収スペクトルを同時測定することによりレーザーの波長校正を行った。分散蛍光 (DF) スペクトルの測定を行う際は、LIF で観測された振電バンドのうち蛍光強度が強く、他の分子種のスペクトルが重複していないバンドを選択した(図 1 のバンド A~H)。得られた蛍光をモノクロメーターを用いて分光した後、光電子増倍管により検出することで DF スペクトルを得た。分解能は約 10 cm<sup>-1</sup> である。

【結果と考察】まず  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  遷移に相当する LIF スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。NC<sub>3</sub>O の蛍光寿命は全てほぼ同じであり約 34 ns であった。また、観測された振電バンドは  $\Sigma$ - $\Sigma$ ,  $\Pi_{1/2}$ - $\Pi_{1/2}$ ,  $\Pi_{3/2}$ - $\Pi_{3/2}$  型の平行遷移であった。図 1 のバンド E ( $\Sigma$ - $\Sigma$  型) を用いて観測した DF スペクトルを図 2 に示す。図の\*は pump レーザーの散乱光である。 $\Pi$ - $\Pi$  型のバンドを用いた DF ス

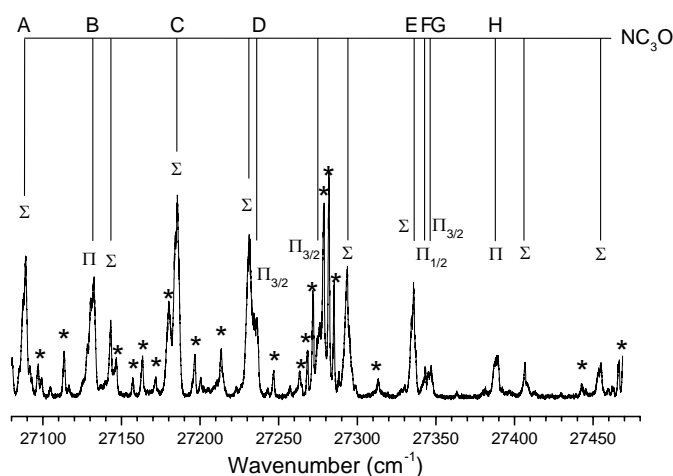


図 1 LIF スペクトル

ペクトルは蛍光が弱いいため、S/Nは悪いが、 $\Sigma$ - $\Sigma$ 型のバンドとほぼ同じ位置に振動バンドが観測された。また、観測された各振動バンドの相対強度についても大きな差異は認められなかった。得られた振動バンドの帰属を行うため、ab initio 計算 (RCCSD(T)/cc-pVTZ) により、各振動モードの振動数を見積もった。これに基づく各振動バンドの帰属を図 2 に示す。また、表 1 に ab initio 計算と実験による振動数を比較した。

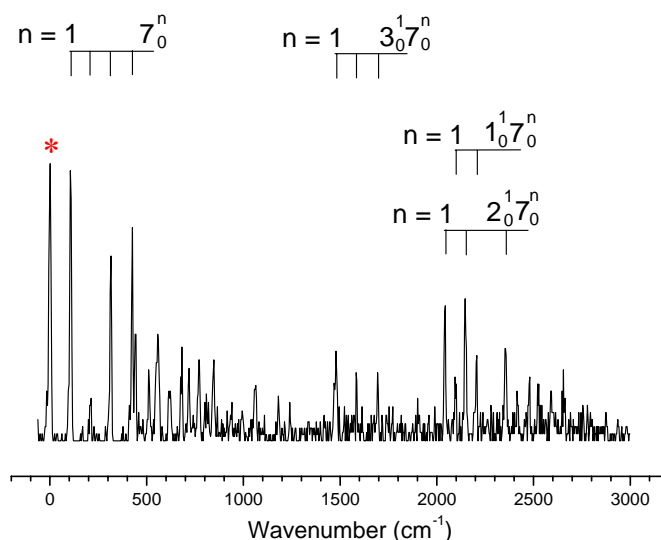


図 2 DF スペクトル

これより計算結果が実験精度の範囲内ではほぼ実験値を再現していることがわかる。

表 1 各振動モードの振動数 (cm<sup>-1</sup>)

図 2 から明らかなように観測された DF スペクトルは CCC の変角振動モード  $\nu_7$  の progression が非常に強い。これは  $\tilde{B}$  状態が直線構造をとり、基底状態が強い Renner-Teller 効果により屈曲構造をとるということと矛盾しない。また、Renner-Teller ペアの  $\tilde{A}$  状態は ab initio 計算を用いて構造最適化を行うと、直線構造が最安定であった。基底状態の直線構造とのエネルギー差は  $320 \text{ cm}^{-1}$ [3]と計算されており、図 2 で pump 波長から約  $320 \text{ cm}^{-1}$ 以上の領域に  $\tilde{A}$  状態への蛍光が観測される可能性がある。 $\tilde{A}$  状態は基底状態の Renner-Teller ペアであるため、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$  は  $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$  遷移と同程度の遷移モーメントを持つと考えられ、DF スペクトルの強度も同程度で観測されると予想される。しかし、LIF で観測された  $\tilde{B}$  状態はオリジンではなく変角振動モードが励起した状態のみであるので、 $\tilde{A}$  状態のオリジンへの遷移は小さい Franck-Condon ファクターを持つと考えられる。よって  $400 \text{ cm}^{-1}$ より上の領域において多数観測された強度の弱い振動バンドは  $\tilde{A}$  状態の可能性はある。しかし、ab initio 計算からこの領域には基底状態の 4 つの振動モード ( $\nu_5 \sim \nu_9$ ) も存在すると考えられ、現在のところ正確な帰属はできていない。

mode	Experiment	ab initio
$\nu_1$	2096	2133
$\nu_2$	2041	2081
$\nu_3$	1479	1478
$\nu_4$	-	776
$\nu_5$	-	523
$\nu_6$	-	467
$\nu_7$	107	106
$\nu_8$	-	457
$\nu_9$	-	386

[1] T. Imamura and N. Washida, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 440 (2001)

[2] 高田英之, 修士論文, 東京大学 (1999)

[3] Y. Sumiyoshi, H. Takada, and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 116 (2004)