

論文の内容の要旨

論文題目

Development of a New Spectroscopic Technique and Laser Spectroscopy
of Sulfur-bearing Carbon-chain Radicals

(新たな分光手法の開発と硫黄を含む炭素鎖ラジカルのレーザー分光)

氏名 中島正和

本論文では新しいタイプの二重共鳴分光法の開発を行い、その手法及びレーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用いた含硫黄炭素鎖フリーラジカル CCS の振電遷移を測定し、励起状態の回転解析と振動解析を行った。さらに LIF 法による炭素鎖ラジカル HC_4S 、 HC_6S の電子スペクトルに関する研究も行った。以下にそれぞれを概説する。

新たな分光手法の開発は、既存の手法では測定の出来なかった原子・分子の情報を得るために必要である。特に様々な光源を用いた二重共鳴分光法は、今日の分子科学研究において欠くことのできない重要な手法となっている。本研究ではフーリエ変換型マイクロ波分光器と波長可変パルスレーザーを用いた、新しいタイプのマイクロ波一可視二重共鳴 (MODR) を試みた。マイクロ波の吸収を検出する MODR 法はこれまでに報告されているが、今回の方法ではコヒーレントなマイクロ波パルスによって誘起された巨視的な双極子の放出する自由誘導放出 (FID) 信号を検出する。分子にパルスレーザー光を照射することによって生ずる FID 信号の変化を測定し、MODR スペクトルを得る。本研究ではマイクロ波、レーザー光共にパルス光源を用いているため、2 つの光の相対的なタイミングを入れ替えることが出来る。このタイミングを制御することにより図 1(b)、(c) のような 2 種類の MODR スペクトルを得ることが出来た。レーザーパルスマイクロ波パルスよりも早いタイミングで照射することにより、一般的なポピュレーション・ラベリングのスペクトルを得ることができた [図 1(b)]。一方、マイクロ波パルスを先に照射し、コヒーレントな状態の分子にレーザーパルスを照射すると、レーザー光がマイクロ波遷移の上下どちらの準位

と共鳴しても FID 信号は減少した [図 1(c)]。この場合には分子のコヒーレンスの減少を検出することになるので、非コヒーレントな信号を検出する場合には到達できない 50%以上の信号の減少を観測することができた。原理的には 100%の FID 信号の減少を達成することができると考えられ、コヒーレンスの制御という観点からも興味ある結果が得られた。この二重共鳴分光法はマイクロ波、レーザー光ともにパルス光源を用いているので、パルスジェットやパルス放電ノズルとの組み合わせが可能であり、ラジカルや分子錯体等の研究に適している。

硫黄を含む炭素鎖フリーラジカル CCS は星間空間での存在が電波領域において確認されており、その孤立相中でのレーザー分光は Diffuse Interstellar Bands (DIBs) との比較という視点から天文学的に興味を持たれている。このラジカルは電子基底状態で直線の ${}^3\Sigma^-$ 状態であることが知られている。最近、このラジカルの $\tilde{A}{}^3\Pi_1(3,0,0) - \tilde{X}{}^3\Sigma^-(0,0,0)$ 振電遷移の超音速ジェット中でのスペクトルが報告されているが¹、電子励起状態の振動構造に関する情報は実験的には得られていない。そこで、 \tilde{A} 状態の振動構造を明らかにするために、広いエネルギー範囲 (10800~16600 cm^{-1}) で振電励起スペクトルを観測した。観測には主に LIF 法を用いた。回転線を分解したスペクトルの測定により、44 個の振電バンドが CCS ラジカルの $\tilde{X}{}^3\Sigma^-(0,0,0)$ 状態からの遷移であることを確認し、C-C 伸縮振動のプログレッション、 $\tilde{A}(\nu_1,0,0) - \tilde{X}(0,0,0)$ [$\nu_1 = 1 \sim 4$]、を帰属した。最も長波長の (1,0,0) - (0,0,0) 遷移の $\Omega' = 2$ サブバンドについては光電子増倍管の感度が十分でなかったため、新たに開発した MODR 分光法を用いてスペクトルを測定した。(1,0,0) - (0,0,0) と (2,0,0) - (0,0,0) バンドについては ${}^3\Pi$ の実効的なハミルトニアンを用いて回転解析し、励起状態の回転定数を決定した。得られた回転定数からゼロ点振動準位の回転定数 B_0' を $0.2157(1) \text{ cm}^{-1}$ 、回転振動定数 α_1' を $8.2(8) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ であると決定した。さらに得られたバンドの位置からオリジンバンドの位置 T_0 、C-C 伸縮振動の調和振動数 ω_1' 、非調和定数 χ_{11}' を表 1 のように決定した。 $\tilde{A}(2,0,0) - \tilde{X}(0,0,0)$ 遷移の $\Omega' = 1$ サブバンドは図 2 に見られるように非常に複雑な回転構造を示し、通常用いられるコンビネーション・ディファレンスによる回転線の帰属は困難であった。そこで回転線の帰属のために MODR 分光法をこのサブバンドに適用し、純回転遷移 $J_N = 3_2-1_0$ 、 2_1-1_0 、 1_0-0_1 をプローブすることにより MODR スペクトルを測定した。このスペクトルを手助けとして、 $\Omega' = 1$ サブバンドの回転線の帰属を図 2

図 1 LIF&MODR スペクトル

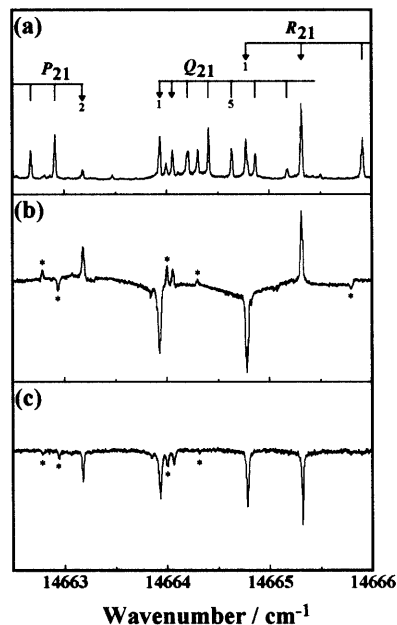


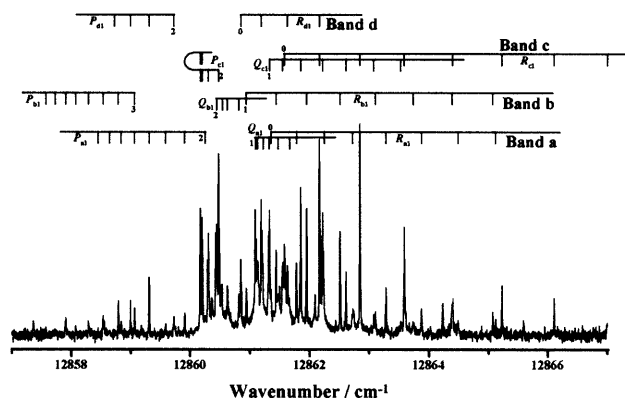
表 1 決定された電子励起状態の振動定数

	Experimental	Ab initio
T_0	9226.81(1)	9229
ω_1	1840.14(1)	1848
χ_{11}	-9.395(4)	
ω_2	***	803
ω_3	398.98(2)	401
ϵ	-0.23474(6)	-0.187

(in cm^{-1})

のようにつけることができた。この帰属により、この領域には 3 つの $\Omega'=1$ バンドと 1 つの $\Omega'=2$ バンドが存在することが分った。3 つの $\Omega'=1$ バンドの実効的な回転定数は、 $(2,0,0)-(0,0,0)$ の $\Omega'=0$ 、2 サブバンドから見積られる値と一致していなかった。このことは回転量子数 J に依存する摂動の存在を示唆する。このような摂動の選択則は $\Delta\Omega = \pm 1$ であるので、 $\Omega'=1$ バンドと $\Omega'=2$ バンド間のコリオリタイプの摂動を考えることにより、実

図 2 $\tilde{A}(2,0,0)\Omega = 1 - \tilde{X}(0,0,0)$ バンドの LIF スペクトル



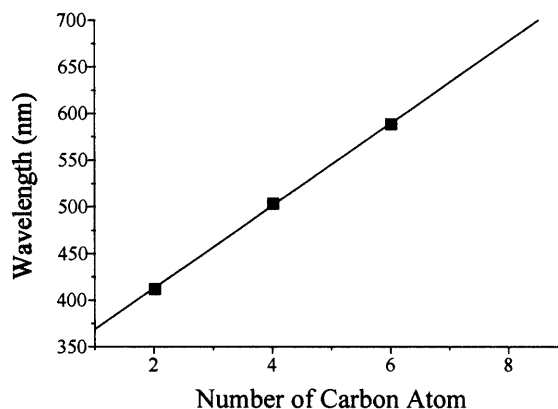
験で得られた実効回転定数を説明することができた。一方、C-C 伸縮振動のプログレッションから約 490 cm^{-1} 高エネルギー側に Q 枝を持たない平行遷移、約 560 cm^{-1} 高エネルギー側に弱い Q 枝を持つ平行遷移がそれぞれ観測された。CCS ラジカルの \tilde{A} 状態は ${}^3\Pi_i$ であるので、これらの平行遷移の上位状態は変角振動の奇数量子が励起してできる振電対称性 Σ の準位であることがわかる。よってこれらのバンドを C-C 伸縮振動と C-C-S 変角振動 1 量子のコンビネーションバンド $\tilde{A}(\nu_1, 0, 1)^3\Sigma^- - \tilde{X}^3\Sigma^-(0, 0, 0)$ であると帰属した。 ${}^3\Pi$ 電子状態で変角振動が励起されると、Renner-Teller 効果とスピン軌道相互作用によって振電準位の縮重が解ける。観測された 2 つの $(1, 0, 1) - (0, 0, 0)$ バンドの位置から Hougen によって導かれた式²を用いて、C-C-S 変角振動の調和振動数 ω_3' 、Renner パラメーター ϵ' を表 1 のように決定した。更に実験的に得られた振動定数との比較のため、励起電子状態に対して MRSDCI/cc-pVTZ レベルの分子軌道計算を行った。7 軌道 8 電子配置での計算結果を表 1 に示した。ただし変角振動に対しては、 A' と A'' それぞれの対称性に対するポテンシャル曲線を求め、そのポテンシャルから調和振動数と Renner パラメータを決定した。これらの計算結果は実験的に決定された値を非常に良く再現することが分った。また、CCS ラジカルの $(1, 0, 0) - (0, 0, 0)$ と $(2, 0, 0) - (0, 0, 0)$ バンドは $(3, 0, 0) - (0, 0, 0)$ バンドよりも大きな遷移強度を持っており DIBs として期待されたが、知られている DIBs と一致しなかった。

HC_nS ラジカルの幾何構造は基底電子状態で直線であるが、等価電子ラジカルである HC_nO ラジカルは曲がった構造を持つ。しかし HC_2O ラジカルの \tilde{B} 状態は直線構造を持つことが知られている³。このことから HC_nS ラジカルの電子励起状態での構造には興味を持たれる。これまでに HC_2S ラジカルの気相中での電子スペクトルが観測されており、電子遷移は ${}^2\Pi_i - {}^2\Pi_i$ と帰属されている。そこでさらに長い炭素鎖を持つ HC_4S 、 HC_6S ラジカルの気相中での電子スペクトルの測定を試みた。ラジカルはアセチレンと二硫化炭素の混合物ガスをアルゴンで希釈したサンプルをパルス放電ノズルで放電し、超音速ジェット中に生成した。励起スペクトルの測定には LIF 法を用いた。500 nm から短波長側に 17 個の振電バンドを初めて観測した。高分解能スキャンにより、回転線まで分解した ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$ のスペクトルを得ることができた。基底状態のコンビネーション・ディファレンスがマイクロ波分光で知られている HC_4S と一致したため、これらのバンドを HC_4S ラ

ジカルの ${}^2\Pi_i-{}^2\Pi_i$ 電子遷移であると帰属した。さらに 590 nm から短波長側にも H、C、S の 3 元素から成る分子の振電バンドを数本観測した。これらのバンドは高分解能のレーザースキャンでも回転線が部分的にしか分解できなかったが、部分的に分離された回転線から基底状態の回転定数が $0.01910(2) \text{ cm}^{-1}$ である ${}^2\Pi_{3/2}-{}^2\Pi_{3/2}$ の遷移であることが分った。分子の構成元素、基底状態の対称性、さらに *ab initio* 計算による回転定数の見積りから、これらのバンドのキャリアを HC_6S ラジカルであると帰属した。さらに

HC_2S 、 HC_4S 、 HC_6S ラジカルのオリジンバンドの波長を、炭素数に対してプロットしたものが図 3 である。このプロットから HC_{2n}S ラジカルのオリジンバンドの位置と炭素の数は、ほぼ直線の関係になることが分った。さらに長い炭素鎖を持つ HC_8S 分子のオリジンバンドの位置をこのプロットから外挿し、677.4 nm であると見積った。また、 HC_2S の蛍光減衰プロファイルは量子ビートを示すことが知られているため、 HC_4S と HC_6S に対しても蛍光減衰における量子効果が期待されたが、1 成分の指数関数的減衰しか観測されなかった。しかしながら HC_4S に対しては励起エネルギーの増加に対して減衰時間の減少が観測された。これは状態密度の増加による、無輻射過程の速度増加として説明できる。

図 3 HC_{2n}S のオリジンバンド位置のプロット



参考文献

- ¹ A. J. Schoeffler *et al.*, *J. Chem Phys.* **114**, 6142 (2000).
- ² J. T. Hougen, *J. Chem Phys.* **36**, 1874 (1962).
- ³ L. R. Brock *et al.*, *J. Chem Phys.* **110**, 6773 (1999).