

1B21

電子励起アセチレン分子の振動ダイナミクスの探索 I: 変角振動ポリアド準位構造

(日女大理¹ 理研² UBC³ MIT⁴) ○山北奈美¹ 土屋荘次² Anthony J. Merer³

Adam H. Steeves⁴ Hans A. Bechtel⁴ Robert W. Field⁴

序論 高振動励起状態の多原子分子では、振動モード間の非調和共鳴のため基準振動の独立性が崩れ、いくつかの基準振動が相互に強く結合した「ポリアド」状態を形成する。[1] 本研究の目的は、電子励起 \tilde{A} 状態のアセチレンの振動ダイナミクスをその振動準位構造の測定によって探ることにある。電子励起アセチレンはトランス形で対称中心を持つので、反転対称操作に対して対称的な *gerade* 振動モード (v_1', v_2', v_3') と反対称的な *ungerade* 振動モード (v_4', v_5', v_6') がある。これらの振動モードの組み合わせでできる振動量子状態も *gerade*、*ungerade* 対称性を持つ。前者は、紫外1光子遷移の分光測定で、後者は、*ungerade* 励起振動状態を経た赤外-紫外2重共鳴分光で到達可能な量子状態である。本研究では、電子励起アセチレンの *gerade*、*ungerade* 準位構造の測定によって変角振動 v_4' 、 v_6' のモード間結合を探求する。

実験 赤外-紫外2重共鳴分光では、超音速ジェット中のアセチレン分子を、YAG 基本波と YAG 励起色素レーザーを LiNbO_3 によって差周波混合して得られる IR レーザー光で、電子基底 \tilde{X} 状態の v_3' (反対称 C-H 伸縮振動) 励起状態、または、 v_4' (シス変角振動) との結合音励起状態の回転準位へ選択励起し、さらに YAG 励起色素レーザーの2倍波 UV レーザー光で電子励起 \tilde{A} 状態の *ungerade* 振動準位へ励起した。UV レーザー光の波長を走査し、励起されたアセチレン分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し、Boxcar 積分器で処理し、レーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルを PC に記録した。紫外1光子励起 LIF スペクトルは、上記の2重共鳴分光の IR レーザー光を照射しないことで得られる。

結果と検討 電子励起 \tilde{A} 状態の *ungerade* 変角振動には a_u 対称性を持つ面外変角振動 v_4' (764.9 cm^{-1}) と b_u 対称性を持つシス変角振動 v_6' (768.3 cm^{-1}) があるが、両者は極めて近接した振動数を持ち、 $v_4' = 1$ と $v_6' = 1$ の準位間には非常に強い Coriolis 相互作用が働くことが知られている。[2] 本研究では、 v_4' と v_6' とが2量子または3量子結合して構成される「ポリアド」構造に注目した。以後 v_4' と v_6' をまとめて v_B と書き、 $v_4' + v_6' = 2$ の振動準位構造を B^2 、 $v_4' + v_6' = 3$ の振動準位構造を B^3 と呼ぶ。ここで、 B^2 は *gerade*、 B^3 は *ungerade* 対称性を持つ。

B^2 紫外1光子励起スペクトルは、基本的に v_2' 、 v_3' モードの結合状態への遷移で構成されているが、 \tilde{A} 状態バンドオリジンより 1550 cm^{-1} 付近に v_4' 、 v_6' の倍音と帰属される遷移線群を発見した。アセチレンの $\tilde{A} - \tilde{X}$ 遷移では、 $K_a' - l' = \pm 1$ の遷移則のため、基底振動状態からの遷移では、 $K_a' = 1$ の準位のみが観測されるが、 $v_4' = 1$ の励起振動状態からのホットバンドでは、 $K_a' = 0, 2$ の状態を観測できる。このようにして得た B^2 状態の K_a' 、 J の準位エネルギーを図1(a)に示す。

B^2 は、 $4^2(a_g)$ 、 $4^1 6^1(b_g)$ 、 $6^2(a_g)$ の状態から成る。 $K_a' = 0$ 、 $J = 0$ の場合、コリオリ相互作用は起こらない。いま、 v_4' と v_6' が互いに独立であるとすれば、 4^2 と 6^2 準位は近接して存在すると期待される。これに反して、一つの準位は高く、他は低い準位に分裂している。これは、 4^2 と 6^2 とが互いに強く非調和相互作用、すなわち、Darling-Dennison(DD)共鳴相互作用によって結合しているからである。 4^2 と 6^2 状態は、 $(1/\sqrt{2})(|4^2\rangle \pm |6^2\rangle)$ に近い状態となる。これに対し、対称性の異なる $4^1 6^1$ は独立している。

$K_a' = 1$ の状態では、a 軸まわりの Coriolis 相互作用のため a_g の2状態と b_g 状態が相互作用する。その場合、 a_g の2状態のうち片方のみは、相互作用が打ち消し合うように働き、その結果、1つの準位のみ他の2つに対して離れて存在するような準位のパターンとなる。この傾向は、 K_a' が大きい場合も共通している。

B³ \tilde{X} 状態 $v_3'' = 1(\sigma_u^+)$ および $v_3'' = 1, v_4'' = 1(\pi_u)$ の励起振動準位を経由した赤外-紫外2重共鳴分光によって観測できる。前者の経由準位では、 $K_a' = 1$ が、後者では、 $K_a' = 0, 2$ の状態が観測される。観測された準位エネルギーを K_a' ごとに図1 (b) に示した。

B³ には、 $4^3(a_u)$ 、 $4^2 6^1(b_u)$ 、 $4^1 6^2(a_u)$ 、 $6^3(b_u)$ の振動準位がある。 $K_a' = 0$ の場合、 a_u と b_u が組になって、互いに 100 cm^{-1} ほど離れている。4つの準位はほぼ縮重していたはずなので、このことは **B²** の場合と同じく強い DD 共鳴の存在を支持する。 $K_a' \neq 0$ の準位では、a 軸まわりの Coriolis 相互作用によって a_u 、 b_u の状態が相互作用する。その結果、**B²** の項で述べたのと同じ理由で、1つの準位が離れ、他の3準位が比較的近いエネルギー領域に位置をする準位パターンとなる。

Coriolis 相互作用と DD 共鳴の両方を取り入れたハミルトニアンは

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{4,6} \hat{H}_i^{\text{HO}} + \frac{1}{4} k_{4466} q_4^2 q_6^2 + \hat{H}_{\text{cor}}^a + \hat{H}_{\text{cor}}^b$$

で、右辺の第2項は DD 非調和相互作用を、第3,4項は a 軸および b 軸まわりの Coriolis 相互作用を表す。各パラメータについてフィッティングを行い、実測値を十分に再現することができた。特に DD 非調和パラメータは約 -50 cm^{-1} と非常に大きく、強い DD 共鳴を裏付けるものであった。また、「ポリアド」の準位構造の K_a' の値による相違を説明することができた。

結論 電子励起 \tilde{A} 状態アセチレンの変角振動 v_4' 、 v_6' は、倍音振動以上で強い DD 非調和共鳴相互作用によって結合し、「ポリアド」準位構造 (**B²** と **B³**) を形成する。さらに、回転励起状態においては、これに Coriolis 相互作用が加わり、特徴的な準位構造を示す。DD 非調和共鳴と Coriolis 相互作用の両方を取り入れたハミルトニアンを用いて、実測値を十分に再現できるような計算を行うことに成功した。

[1] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**, 6330 (1991); M. P. Jacobson and R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **A104**, 3073 (2000).

[2] A. L. Utz, J. D. Tobiason, M. E. Carrasquillo, J. L. Sanders, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **98**, 2742 (1993).

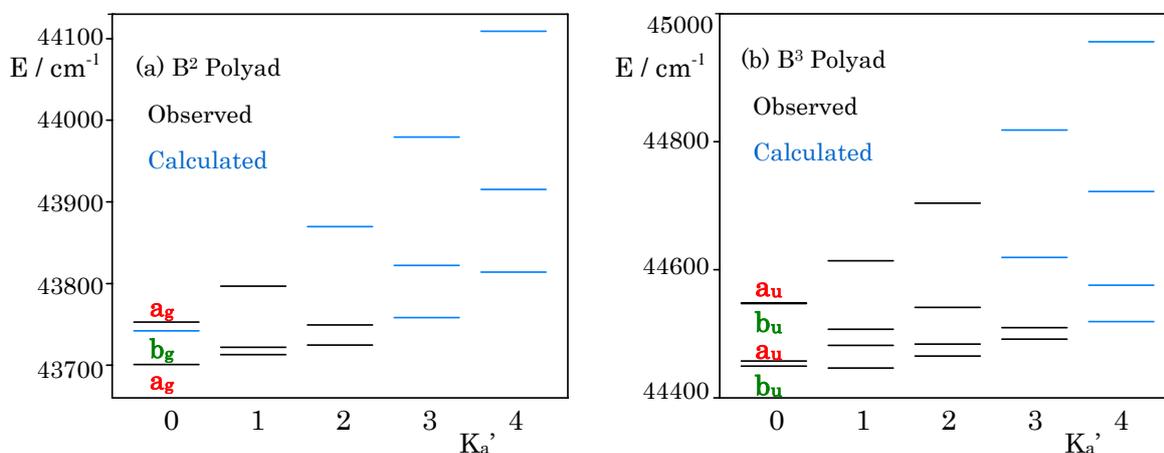


図1: 「ポリアド」の準位エネルギー (a) **B²** ; (b) **B³**