

【序論】 ClCN^+ は直線型のラジカルイオンであり、その電子基底状態は $^2\Pi_i$ である。スピン軌道相互作用により2つのスピン副準位 ($^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$) に分裂するが、スピン軌道相互作用定数 A は -276 cm^{-1} であり BrCN^+ (-1477 cm^{-1}) や ICN^+ (-4343 cm^{-1}) の値より小さい。変角振動 ν_2 が励起されると振電相互作用 (Renner-Teller 効果) により電子基底状態の振動準位は4つの振電状態 ($\kappa^2\Sigma_{1/2}$, $^2\Delta_{3/2}$, $^2\Delta_{5/2}$, $\mu^2\Sigma_{1/2}$) に分裂する。Renner-Teller 効果の大きさを表す Renner パラメータ ε は BrCN^+ では -0.185^1 、 ICN^+ では -0.190^2 と報告されている。

Fulara 達は超音速ジェット中で電子衝撃法により ClCN^+ を生成し、 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_i$ および $B^2\Pi_i-X^2\Pi_i$ 電子遷移の低分解能発光スペクトルを観測した³。また、LIF により $B^2\Pi-X^2\Pi$ 電子遷移が観測され⁴、 $A^2\Sigma^+$ 、 $X^2\Pi$ 、 $B^2\Pi$ 電子状態の C-N 伸縮 (ν_1)、変角 (ν_2)、C-Cl 伸縮 (ν_3) の振動数が報告されている。*ab initio* 計算 (IFCA) により $A^2\Sigma^+$ 、 $X^2\Pi$ の電子状態の C-Cl 核間距離および C-N 核間距離⁵ が、DFT/B3LYP 法により Renner パラメータ ε が -0.1776 と報告されている⁶。本研究では、ペニングイオン化法によって ClCN^+ を生成し、 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_i$ 電子遷移を高分解能フーリエ変換発光分光法により観測したので報告する。

【実験】 ClCN のペニングイオン化反応によって ClCN^+ を生成した。He ガス (2 Torr) の交流放電 (37 mA, 62 kHz) により生じた準安定状態の $\text{He}^*(2^3S)$ を微量の ClCN ガスに衝突させ ClCN^+ を生成した。 ClCN^+ の発光をフーリエ変換分光器に導入し、色ガラスフィルターとノッチフィルターを通したあと光電子増倍管により検出しスペクトルを得た。測定は波数分解能 0.02 cm^{-1} 、測定範囲 $11,000\sim 17,000\text{ cm}^{-1}$ で行い、約 23 時間積算した。

【結果】 $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{1/2}(000)$, $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{3/2}(000)$, $A^2\Sigma^+(001)-X^2\Pi_{1/2}(001)$, $A^2\Sigma^+(001)-X^2\Pi_{3/2}(001)$ 遷移を観測した。Renner-Teller 効果の情報を持つ $X^2\Pi_i$ 状態の ν_2 の振動励起状態に関連する遷移は $A^2\Sigma^+(010)-X^2\Delta_{3/2}(010)$, $A^2\Sigma^+(010)-X^2\Delta_{5/2}(010)$, $A^2\Sigma^+(010)-\mu^2\Sigma(010)$, $A^2\Sigma^+(010)-\kappa^2\Sigma(010)$ 電子遷移が観測された。図 1 に ClCN^+ のエネルギー準位および観測された電子遷移 (矢印) を示す。また $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{1/2}(000)$ (図 2)、 $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{3/2}(000)$ (図 3) 遷移の観測スペクトルを示した。これらのバンドについて、次の分子定数を用いてスペクトルの予測を行った。*ab initio* 計算 (IFCA) によって報告されている ClCN^+ の C-Cl 核間距離 ($A^2\Sigma^+$: 1.589 \AA , $X^2\Pi$: 1.556 \AA) と C-N 核間距離 ($A^2\Sigma^+$: 1.148 \AA , $X^2\Pi$: 1.214 \AA) から ^{35}Cl および ^{37}Cl 同位体種の $A^2\Sigma^+$ 、 $X^2\Pi_i$ 電子状態の回転定数を見積もった。 $X^2\Pi_{1/2}$ と $X^2\Pi_{3/2}$ の回転定数 ($B_{1/2}$, $B_{3/2}$) は $X^2\Pi$ 状態の回転定数 (B_0) から見積もった。また、LIF および発光スペクトル³ により報告されている ν_1 、 ν_2 、 ν_3 振動数から力の定数を計算して、これより $^{35}\text{ClCN}^+$ およ

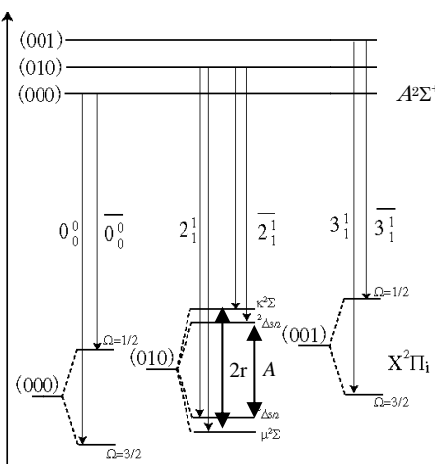


図 1. ClCN^+ のエネルギー準位

び $^{37}\text{ClCN}^+$ の各電子状態の零点振動エネルギーを見積もり、両同位体種のバンドオリジンの差(ΔT_e)を予測した。また、分子内力場計算より各状態の遠心力歪定数を見積もった。スピン回転相互作用定数(γ)はスピン軌道相互作用定数(A)と回転定数(B)に比例し、バンドオリジン(T_e)に反比例すると仮定し、 BrCN^+ と ClCN^+ の値から予想した。見積もった分子定数を表 1 に示す。 ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体存在比を 3:1、回転温度を 300 K と仮定して、 $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{1/2}(000)$ および $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{3/2}(000)$ バンドの予測を行った(図2および3)。バンドヘッドは観測スペクトルによく対応し、観測スペクトルの 11,690~700 cm^{-1} および 11,421~425 cm^{-1} 付近には回転構造が現われている。 $X^2\Delta_{3/2}$ と $X^2\Delta_{5/2}$ のエネルギー差はスピン軌道相互作用定数 A であり、*ab initio* 計算の結果から $\mu^2\Sigma$ と $\kappa^2\Sigma$ のエネルギー差 $2r$ を求めると 306 cm^{-1} である。 $X^2\Pi_i$ 状態の v_2 の振動励起状態 $\kappa^2\Sigma$ と $^2\Delta_{3/2}$ および $\mu^2\Sigma$ と $^2\Delta_{5/2}$ は約 15 cm^{-1} 離れていると計算されるが、観測スペクトルでは、 $\kappa^2\Sigma$ と $^2\Delta_{3/2}$ の間隔は約 24 cm^{-1} 、 $\mu^2\Sigma$ と $^2\Delta_{5/2}$ の間隔は約 15 cm^{-1} であり計算とほぼ対応している。

$A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_i(000)$ バンドの回転構造を解析するには信号強度をさらに 2 倍ほど、 $A^2\Sigma^+-X^2\Delta_{5/2}$ 、 $A^2\Sigma^+-\mu^2\Sigma_{3/2}$ および $A^2\Sigma^+-X^2\Delta_{3/2}$ 、 $A^2\Sigma^+-\kappa^2\Sigma_{1/2}$ では 4~5 倍改善する必要がある、現在スペクトルの積算を重ねている。これから各遷移の解析を行い Renner パラメータなど分子定数を決定する予定である。

表 1. $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_i(000)$ の分子定数(計算)

[cm^{-1}]	$^{35}\text{ClCN}$	$^{37}\text{ClCN}$
$T_e (\Omega=1/2)$	11413.00	11413.45
$T_e (\Omega=3/2)$	11689.00	11689.45
$B' (A^2\Sigma^+)$	0.20768	0.20325
$B'' (X^2\Sigma_{1/2})$	0.20456	0.20025
$B'' (X^2\Sigma_{3/2})$	0.20487	0.20054
γ	-0.00788	-0.00772

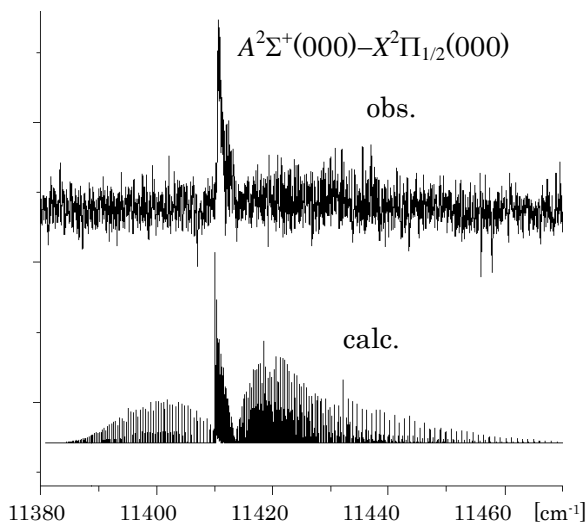


図2 $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{1/2}(000)$ のスペクトル

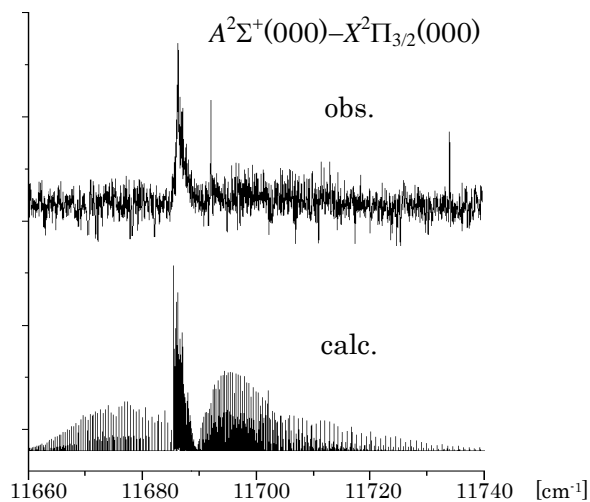


図3 $A^2\Sigma^+(000)-X^2\Pi_{3/2}(000)$ のスペクトル

- 1 松尾 牧、分子構造総合討論会(2004),4D03
- 2 宮本 裕、分子構造総合討論会(2006),2P103
- 3 J.Fulara, D. Klapstein, R.Kuhn, J.P.Maier, *J.phy.chem.*,89,4213(1985)
- 4 F.G.Celii, J.Fulara, J.P.Maier, M.Rosslein, *Molecular.physics.letters*,131,4(1986)
- 5 D.Wang, F.Chau, E.P.F.Lee, A.K.Leuvig, J.M.Dyke, *Molecular.Physics.*,93,6,995(1998)
- 6 S.Mishra, V.Vallet, L.V.Poluyanov, W.Domcke, *J.chem.phy.*,124,044317(2006)