

ICN⁺イオンのフーリエ変換発光分光

(九大院理) ○ 山道 彰、佐藤 徹典、宮本 裕、原田 賢介、田中桂一

【序】

ICN⁺イオンは直線型のラジカルイオンであり、電子基底状態の対称性は ${}^2\Pi_i$ である。電子基底状態はスピン軌道相互作用により 2 つのスピン副準位 ($\Omega=3/2, 1/2$) に分裂する。スピン軌道相互作用定数は $A=-4343\text{cm}^{-1}$ である⁽¹⁾。電子基底状態は縮重電子状態のため、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 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(図 1)。

Fulara 達⁽¹⁾は電子衝撃により ICN⁺イオンを生成して $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ 電子遷移を低分解能で観測し、 $X^2\Pi_i$ 及び $A^2\Sigma^+$ 状態の 3 つの基準振動数 ν_1 (CN 伸縮)、 ν_2 (変角)、 ν_3 (IC 伸縮) 及び $X^2\Pi_i$ 状態のスピン軌道相互作用定数 A を決定した。また、宮本達⁽²⁾はペニングイオン化により ICN⁺を生成し、 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ 電子遷移を高分解能で観測し、 0_0^0 ($\Omega=3/2$) バンド及び 2_1^1 ($\kappa^2\Sigma$ 、 $\mu^2\Sigma$) バンドの解析を行った(図 1 中の細矢印)。

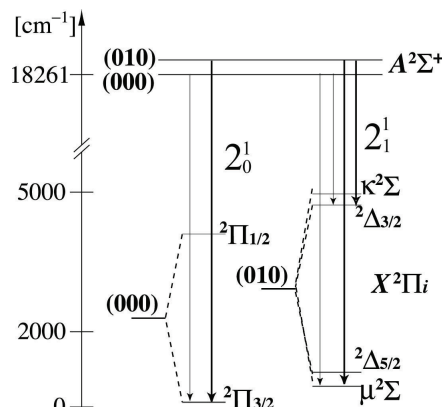
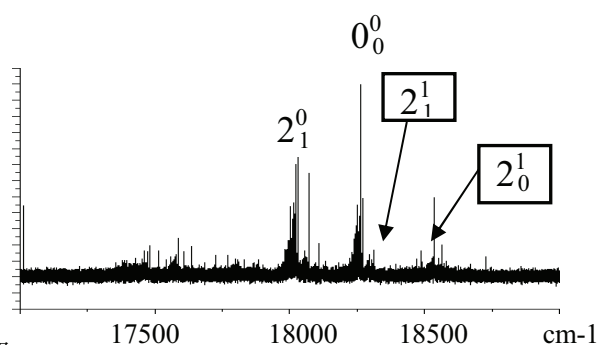
本研究では、 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ 電子遷移の 2_0^1 バンドの解析を行い、分子定数を決定した。この定数を用いて 2_1^1 (${}^2\Delta_{3/2}$, ${}^2\Delta_{5/2}$) バンドの帰属解析を目指している。

【実験】

ICN のペニングイオン化により ICN⁺イオンを生成した。He ガス (2Torr) の交流放電 (62kHz, 37mA) により生成した準安定状態の He(2^3S) を ICN と衝突させて ICN⁺を生成した。ICN⁺イオンの発光をフーリエ変換分光器 (Bruker IFS 120HR) に導入し、色ガラスフィルターを通した後、光電子増倍管で検出した。16000~23000 cm^{-1} の測定範囲を波数分解能 0.03 cm^{-1} で測定した。積算時間は 17 時間である。

【結果】

図 2 は $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ 電子遷移の全体図で、図 3 はそのうちの 2_0^1 電子遷移の拡大図である(上がシミュレーション、下が実測スペクトル)。A 状態の ν_2 振動励起状態は ${}^2\Pi$ の対称性を持っており、 2_0^1 電子遷移は ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ 遷移なので、 P_{11} 、 Q_{11} 、 R_{11} の 3 つのブランチが特に強く現れる。 P_{11} ブランチの $J=26.5-52.5$ では、A (010) ${}^2\Pi_{3/2}$ 状態の λ 型二重項分裂によるスペクトルの分裂が観測された。 P_{11} ブランチで 37 本、 R_{11} ブランチで 56 本スペクトルを帰属し、分子定数を決定した(表 1)。 $R_{11}(J)$ と $P_{11}(J+2)$ のコンビネーションディファレンス ($J=41.5-52.5$)

図1. ICN⁺のエネルギー準位図 2. $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$ 電子遷移

が基底状態($X^2\Pi_{3/2}$)の J と $J+2$ 準位の計算されるエネルギー差に等しくなることにより、帰属を確定した。

バンドオリジンは 18534.6 cm^{-1} に位置し、Furla たちの報告(18536 cm^{-1})⁽¹⁾とほぼ一致する。得られたバンドオリジンから、 A 状態の ν_2 振動数は 273.4 cm^{-1} と計算される。回転定数 B_{010} は、基底状態の値 $B_{000} = 0.106860(11) \text{ cm}^{-1}$ とほぼ等しい。スピン回転相互作用定数 γ は $A^2\Sigma_{1/2}$

(000)状態の値 $\gamma = -0.042 \text{ cm}^{-1}$ より2倍ほど大きい。解析中で $A(010)$ 状態のスピン軌道相互作用定数 A は $A^2\Pi_{3/2}(010) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(000)$ 遷移と $A^2\Pi_{1/2}(010) \rightarrow X^2\Pi_{1/2}(000)$ 遷移のバンドヘッドの値と $X^2\Pi_i(000)$ 状態の A の値から算出した値に固定した。 A の値は他の $^2\Pi$ 電子状態の波動関数の混じりの効果を表していると考えられる。

Renner-Teller 分裂により生じた $^2\Delta_{3/2}$ 、 $^2\Delta_{5/2}$ 状態への遷移は $A^2\Pi_i(010)$ 状態からの遷移(図1.太矢印)のみが観測されている。 $A^2\Pi_i(010)$ の分子定数を決定すれば、 2_1^1 の $^2\Delta_{3/2}$ 、 $^2\Delta_{5/2}$ バンドの解析は容易となる。 $A^2\Pi_{3/2}(010)$ の解析結果を用いて、現在 $A^2\Pi_{3/2}(010) \rightarrow ^2\Delta_{5/2}(010)$ バンド(図4)を解析中である。

【参考文献】

1. J. Furla, D. Klapstein, R. Kuhn, J. P. Maier, *J. Phys. Chem.* **89**, 4213-19, (1985).
2. 宮本 裕, Z. Zelinger, 中嶋 吉弘, 田中 桂一, 分子構造総合討論会, 2P103, (2006)

表 1. $A^2\Pi_{3/2}(010)$ 状態の分子定数

状態	定数	[cm^{-1}]
$A^2\Pi_{3/2}$	ν_0	18534.6049(47)
	B_{010}	0.106 805(39)
	$D \times 10^{-7}$	0.438(34)
	γ	-0.088 5(40)
	q	0.107 9(13)
	A	-11.2721(fix)

(σ)

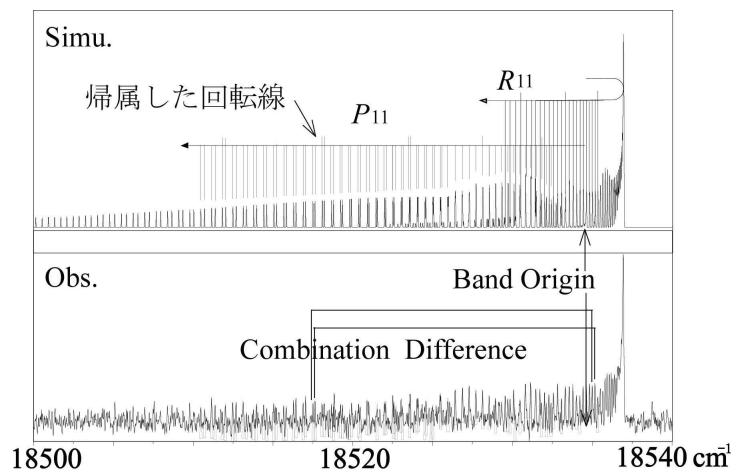


図3. $A^2\Pi_{3/2}(010) \rightarrow X^2\Pi_{3/2}(000)$ 電子遷移

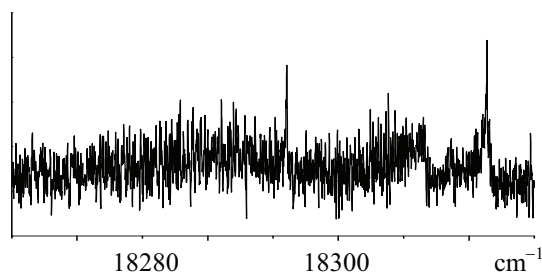


図4. $A^2\Pi_{3/2}(010) \rightarrow ^2\Delta_{5/2}(010)$ 電子遷移