

ClCN⁺および ICN⁺イオンの高分解能フーリエ変換発光分光

(九州大学) ○山道彰, 東方勇人, 原田賢介, 田中桂一

【序】ClCN⁺、BrCN⁺、ICN⁺は反応中間体として重要であり、その化学的理解のためこれまでに計算化学、スペクトル観測等によってその特徴や分子構造が研究されてきた。XCN⁺イオン (X: Cl, Br, I)は直線型ラジカルカチオンで電子基底状態は²Π_iであり、電子準位がスピン軌道相互作用によって分裂している。変角振動が励起されると Renner-Teller 効果によりさらに準位は分裂する。当研究室ではこれら XCN⁺イオンの A²Σ⁺ – X²Π_i 発光スペクトルを高分解能で観測し、分子構造の研究を行ってきた。XCN⁺の低分解能発光スペクトルは Fulara 達¹⁾により報告されている。本研究では ClCN⁺の A²Σ⁺(001) – X²Π_{3/2}(001)、A²Σ⁺(001) – X²Π_{1/2}(001)遷移について解析を行った。また ICN⁺についても測定、解析の現状を報告する。

【実験】交流放電により準安定 He*を生成し、チャンバー内でフローさせた。ノズルより流したサンプルに準安定 He*を衝突させ、ペニングイオン化により XCN⁺イオンを生成した。XCN⁺の発光をレンズによりフーリエ変換分光器 Bruker IFS120HR の入射スリットへ集光した。ClCN⁺の発光は白色、ICN⁺の発光は緑色であった。測定した波数範囲は ClCN⁺が 16,000-21,000cm⁻¹、ICN⁺が 16,000-21,000cm⁻¹、検出には浜松ホトニクス製の光電子増倍管 R3896 を用いた。波数分解能は ClCN⁺は 0.02cm⁻¹、ICN⁺は 0.03cm⁻¹、積算時間は ClCN⁺が 90.5 時間、ICN⁺が 85 時間である。

【結果と考察】ClCN⁺の A²Σ⁺(001) – X²Π_{3/2}(001)及び A²Σ⁺(001) – X²Π_{1/2}(001)遷移のうち、Ω=3/2 成分のスペクトルを図 1 に示す。両方のバンドで 6 種類のブランチが観測された(P₁, P₂₁, Q₁, Q₂₁, R₁, R₂₁, 右下の番号は A²Σ⁺及び X²Π_i 状態のスピン成分 F₁, F₂ による)。Ω=3/2 成分で 123 本の回転線を帰属し、分子定数を最小自乗解析によって決定した。標準偏差は 0.0031cm⁻¹であった。Ω=1/2 成分では 45 本の回転線を帰属し、標準偏差は 0.0102cm⁻¹であった。決定した分子定数を表 1 に示す。回転定数 B 及び遠心力歪定数 D は、ともに X 状態より A 状態のほうが大きい。Chau 達²⁾による

Franck-Condon 解析の結果より、C-N 間距離を A 状態、X 状態でそれぞれ r_{C-N}=1.168 Å, 1.215 Å と固定し、今回得られた回転定数より C-Cl 間距離を計算した。A 状態で r_{C-Cl}=1.576 Å、X 状態で r_{C-Cl}=1.553 Å であり、A 状態のほうが X 状態にくらべ 0.023 Å 長かった。これは、A²Σ⁺ – X²Π_{3/2} 遷移が不対電子の 4σ(C-Cl 間非結合性) → 2π*(C-Cl

状態(ClCN ⁺)	定数	(cm ⁻¹)
A ² Σ ⁺ (001)	v _{0(3/2)}	11640.16625(56)
	v _{0(1/2)}	11362.7790(23)
	B	0.206196(15)
	D × 10 ⁻⁷	0.457(72)
X ² Π _{3/2} (001)	γ	-0.003284(32)
	B	0.203789(14)
X ² Π _{1/2} (001)	D × 10 ⁻⁷	0.395(64)
	B	0.204162(40)

表 1. ClCN⁺イオンの分子定数

(σ)

間反結合性) への遷移に対応し、遷移によって C-Cl 結合が弱まったためと考えられる。スピン回転相互作用定数の値は $A^2\Sigma^+(000)$ 状態では $\gamma = -0.00751\text{cm}^{-1}$ であり、 $A^2\Sigma^+(001)$ 状態ではその半分以下の値になる。

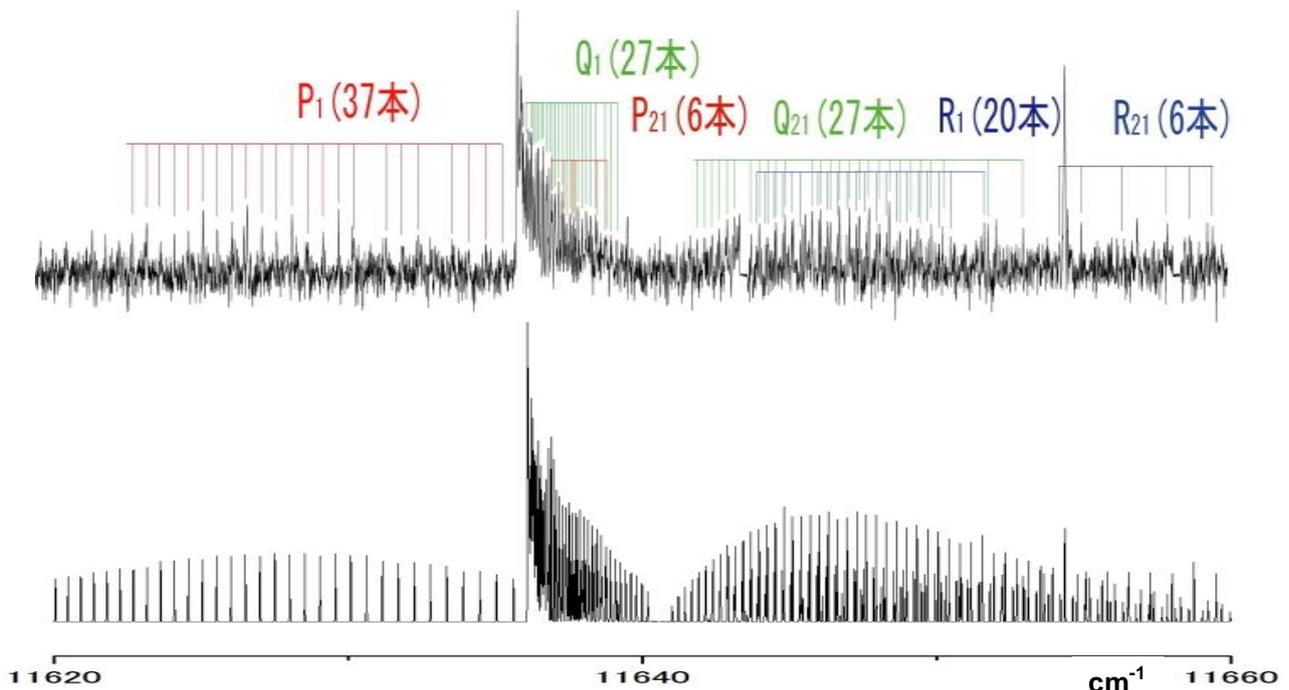


図 1. ClCN⁺イオンの $A^2\Sigma^+(001) - X^2\Pi_{3/2}(001)$ 電子遷移 (上:実測, 下:計算スペクトル)

図 2 は ICN⁺ のエネルギー準位図を示す。これまで解析した遷移を実線矢印で示した。これらの解析により、スピン軌道相互作用定数 $A_{v_2} = -4356.57\text{cm}^{-1}$ 及び、Renner-Teller パラメータ $\epsilon = 0.18657.3\text{cm}^{-1}$ が決定されている。点線矢印で示した $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi_{1/2}(000)$ 遷移のバンドヘッド付近の様子を図 3 に示す。核スピン軌道相互作用によると思われる超微細構造分裂が観測されている。この分裂は $\Omega = 1/2$ 成分でしか観測されない。超微細構造パラメータ及びスピン軌道相互作用定数 A_{000} を決定するため、現在解析中である。

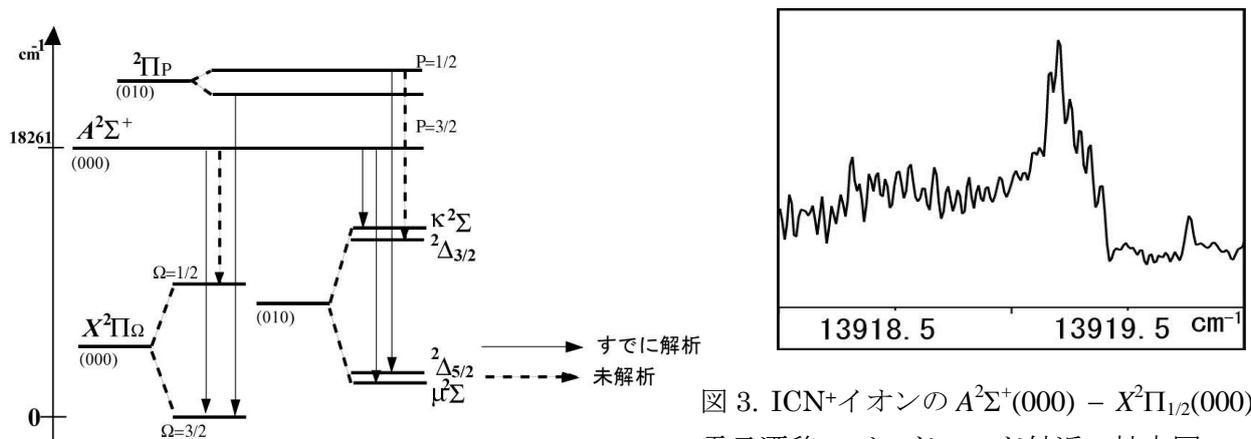


図 2. ICN⁺イオンのエネルギー準位図

図 3. ICN⁺イオンの $A^2\Sigma^+(000) - X^2\Pi_{1/2}(000)$ 電子遷移のバンドヘッド付近の拡大図

- 1) J.Fulara et al, *J.Phys.Chem.*, **89**,4213,(1985)
- 2) F.T.Chau et al, *J. Electron Spectrosc.Relat.Phenom.*, **61**,217(1993)