

4D03 BrCN⁺イオンの $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_i$ 電子遷移の高分解能
フーリエ変換発光分光 (2)

High - resolution Fourier transform emission spectroscopy of

the $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_i$ transition of the BrCN⁺ ion

(九大院理) ○松尾牧、中嶋吉弘、小川友樹、田中桂一

【序】

BrCN⁺ イオンは直線多原子分子のラジカルイオンであり、高い反応性を持ちその分子構造に興味をもたれている。電子基底状態の対称性は $\tilde{X}^2\Pi_i$ であり、変角振動の励起により大きな Renner-Teller 効果が生じる。Hanratty¹ 達は $\tilde{B}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Pi_{3/2}$ 電子遷移を LIF 法により測定し 3_0^v ($v=0\sim 2$) および $2_0^2 3_0^1$ バンドの回転解析を行った。また Salud² 達はダイオードレーザーを用いて ν_1 (CN stretch) バンドの振動回転遷移を測定した。

今回、BrCN⁺ イオンをペニングイオン化反応により生成し、電子励起状態からの発光を高分解能フーリエ変換分光器を用いて測定した。その結果 $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi$ 電子遷移の振電バンドを数多く観測し、BrCN⁺ イオンの詳細な分子定数を得たので報告する。³

【実験】

今回 BrCN⁺ イオンの生成にペニングイオン化を用いた。これはヘリウムを放電することで生じたヘリウムの準安定状態 (He^*) を試料に衝突させ、試料をイオン化させる手法である。具体的にはヘリウムガス (1 Torr) を直径 12 mm のパイレックス管内に流して周波数 62 kHz、電流 50 mA で交流放電し He^* を生成した。ブースターポンプ (排気速度 200 m³ / hr) によりチャンバー内に He^* を導入し、側管から導入した BrCN (2~3 m Torr) をイオン化させた。

BrCN⁺ イオンの発光をレンズと二枚の鏡を用いてフーリエ変換分光器 (Bruker IFS 120 HR) に導き、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。波数分解能 0.02 cm⁻¹、測定波数範囲 11500 ~ 15000 cm⁻¹ で測定した。積算時間に約 60 時間を費した。

【結果と考察】

図 1 に観測された BrCN⁺ イオンの $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_i$ 電子遷移を示す。今回の観測では $\Omega=3/2$ スピン副準位の 2_{ν}^0 ($\nu=0,1$) と 3_1^1 バンド、及び $\Omega=1/2$ スピン副準位の 0_0^0 バンドが観測された。 $\Omega=3/2$ スピン副準位の 0_0^0 バンドの解析により $\tilde{A}^2\Sigma^+$ 状態と $\tilde{X}^2\Pi$ 状態では幾何構造にほとんど変化がないことが分かった。

$X^2\Pi(010)$ 状態は Renner-Teller 効果により 4 個の振電状態が生じるが、 2_1^0 バンドでは $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \mu^2\Sigma^{(+)}$ 遷移が観測された。振電状態 $\mu^2\Sigma^{(+)}$ のスピン・回転相互作用定数 γ は極端に大きな値 ($\gamma \approx 1.86B$) をとり、振電相互作用が大きな場合 γ が回転定数の 2 倍までの値をとるという理論的予測⁵ と良く一致することが分かった。

3_1^1 バンドの拡大図を図 2 に示す。 3_1^1 バンドは、 0_0^0 バンドと同様に $^2\Sigma - ^2\Pi$ 遷移に特有のバンド構造である B 間隔と $3B$ 間隔の回転構造からなる。

2 つの $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_i$ 電子遷移のオリジンバンドからスピン軌道相互作用定数が $A'' = -1476.9 \text{ cm}^{-1}$ と決定された。この値は過去に報告された値 ($A'' = -1470 \text{ cm}^{-1}$)⁴ とよく一致

する。今回の測定では $\Omega = 1/2$ スピン副準位の 0_0^0 バンドのスペクトル強度は $\Omega=3/2$ の 0_0^0 のバンドに比べ、極めて弱い。これは実験で使用した光電子増倍管の感度が 12500 cm^{-1} 付近より急激に低下するためである。現在より近赤外領域に感度を持つ光電子増倍管を用いて再測定を行っている。今回の測定と Salud² 達による ν_1 バンドの振動回転遷移の観測結果から、平衡回転定数を決定する予定である。

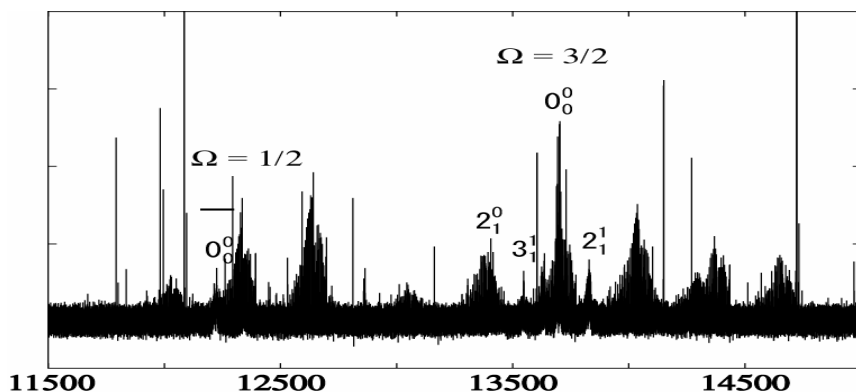


Fig.1 BrCN⁺イオンの $\tilde{A}^2\Sigma - \tilde{X}^2\Pi$ 遷移の発光スペクトル

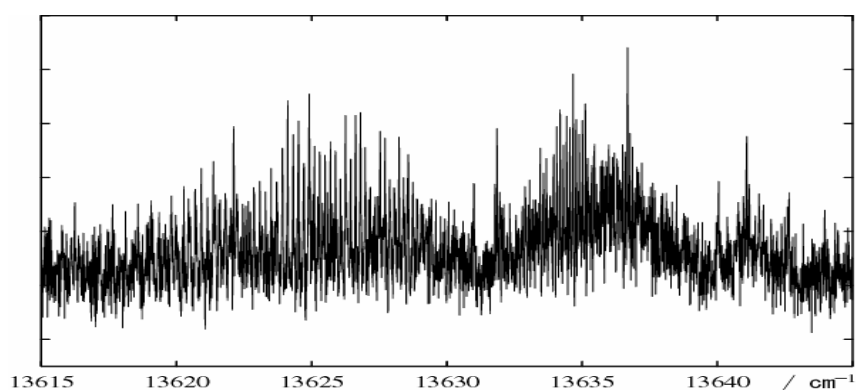


Fig.2 BrCN⁺イオンの $\tilde{A}^2\Sigma - \tilde{X}^2\Pi$ 遷移の 3_1^1 バンド

¹M.A.Hanratty, M.Rösslein, F.G.Celii, T.Wyttenbach and J.P.Maier, *Mol. Phys.*, 64, 865, (1998)

²C.Salud, M.Fechér and T.Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, 162, 172, (1993)

³中嶋吉弘、小川友樹、田中桂一、田中武彦 第四回 分子分光研究会 (2004)

⁴Jan Fulara, Dieter Klapstein, Robert Kuhn, and John P.Maier *J. Phys. Chem.* (1985), 89, 4213-4219.

⁵J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, 36, 519, (1962)