

4P084 電子励起アセチレンの *ungerade* 振動準位構造の赤外 - 紫外 2 重共鳴分光

(日女大理¹・城西大理²・UBC³)

山北 奈美¹・今城 尚志¹・土屋 莊次²・Anthony J. Merer³

【序】多原子分子は、高振動励起状態において、異なる振動モード間の非調和相互作用のために基準振動の独立性が崩れ、量子準位に共鳴的構造をもたらす。すなわち、高励起状態に固有な、いくつかの基準振動が互いに強く結合した振動モードに移行する。電子基底 \tilde{X} 状態アセチレン分子では、 ν_4' と ν_5' 2 量子が結合して生じる *polyad* 構造が知られている [1]。しかし、電子励起 \tilde{A} 状態の高い振動状態において非調和性がどのような振動準位構造をもたらすかは未解明な問題である。本研究では、電子励起 \tilde{A} 状態アセチレンの *ungerade* 振動状態について、赤外 - 紫外 2 重共鳴分光によって *polyad* 構造を実証したので報告する。

【実験】OPO 赤外レーザーで、電子基底 \tilde{X} 状態のアセチレンを逆対称伸縮振動 ν_3'' 状態の選択した回転状態に励起し、約 5 ns 後に YAG レーザー励起色素レーザーの 2 倍波の紫外レーザーを照射して、赤外 - 紫外 2 重共鳴 LIF スペクトルを測定した。対称性の選択則により、紫外光 1 光子励起では電子励起 \tilde{A} 状態アセチレンの *gerade* 振動準位が観測されるが、中間状態として Σ_u 状態を経由する 2 重共鳴励起では電子励起 \tilde{A} 状態の *ungerade* 振動準位が観測される。

【結果と考察】アセチレン分子の構造は、電子基底 \tilde{X} 状態では直線型、電子励起 \tilde{A} 状態ではトランス型である。励起状態の分子形は対称中心を持つので、その基準振動は 3 つの *gerade* 振動と 3 つの *ungerade* 振動に分類できる。 \tilde{X} 状態から \tilde{A} 状態への遷移では、両者の構造の違いによってフランク・コンドン因子の大きい CC 伸縮振動 ν_2' やトランス変角振動 ν_3' が強く現れる。実際、紫外光 1 光子励起で到達する *gerade* 振動準位で強く観測されるのは、 3^n および 2^13^n 状態へのプログレッションである。

図 1 a) に、赤外レーザーで ν_3'' 状態の $J''=0$ を選択して観測された赤外 - 紫外 2 重共鳴 LIF スペクトルを示す。横軸は、 \tilde{A} 状態オリジンを基準とした励起準位の項値を表す。紫外レーザー照射のみで観測された *gerade* 振動準位のスペクトルを引いてあるので、現れている回転線はすべて *ungerade* 振動準位のものである。

中間状態として Σ_u 状態を経由した場合には b_u 対称の振動状態のみが許容遷移であるにもかかわらず、面外変角振動 ν_4' (a_u) とシス変角振動 ν_6' (b_u) の間にコリオリ相互作用が働くために、本来対称禁制な ν_4' が観測されることが知られている [2]。図 1 a) でも、図の上部に示した通り、*gerade* 振動準位で強く観測されるプログレッションに 4^16^1 (以後これらをまとめて B^1 ($B=4$ または 6) と書く) 振動が結合した $3^n B^1$ 状態および $2^13^n B^1$ 状態への遷移が観測されている。

以上の基本的な振動準位構造の他に、 ν_4' 、 ν_6' モード間の結合による *polyad* 準位構造の形成を見出した。すなわち、 $\{B^3\}$ には $\{4^3(a_u), 4^26^1(b_u), 4^16^2(a_u), 6^3(b_u)\}$ の 4 つの状態が

存在する。許容遷移は b_u 対称の状態のみであるが、 ν_4' と同様にコリオリ相互作用によって本来禁制な準位も観測され、4つがスペクトル線群を作ると考えられる。*gerade* 振動状態において、 2^1 や 3^1 と B^2 が共鳴相互作用をして *polyad* 準位構造を作ることが指摘されたが [3]、*ungerade* 振動状態では、 $2^1 3^2 B^1$ 状態のエネルギー領域に、 $2^1 3^2 4^1$ と $2^1 3^2 6^1$ の2つの振動状態のみでは説明ができない多くのスペクトル線が観測されている。それらは、 $3^2 B^3$ と共鳴 *polyad* 構造を形成するからである。図 1 b) に、 $J''=2$ 経由のスペクトルとともに、この領域の拡大図を示した。 $J''=0$ 経由では R 枝 1 本のみが観測されるが、 $J''=2$ 経由では PQR 枝 3 本が対応して観測される。 $J''=0$ 経由のスペクトルに矢印で示した 4 つの弱いピークが $3^2 B^3$ 状態への遷移線であると考えられる。同様に観測された $3^n B^3$ および $2^1 3^n B^3$ 状態への遷移スペクトルを図 1 a) の上部に示した。

なお、 B^3 状態では、 ν_4' と ν_6' の固有モードの面外と面内振動の区別がつかなくなっていると言えるが、その物理的な内容についての解析は今後の課題である。

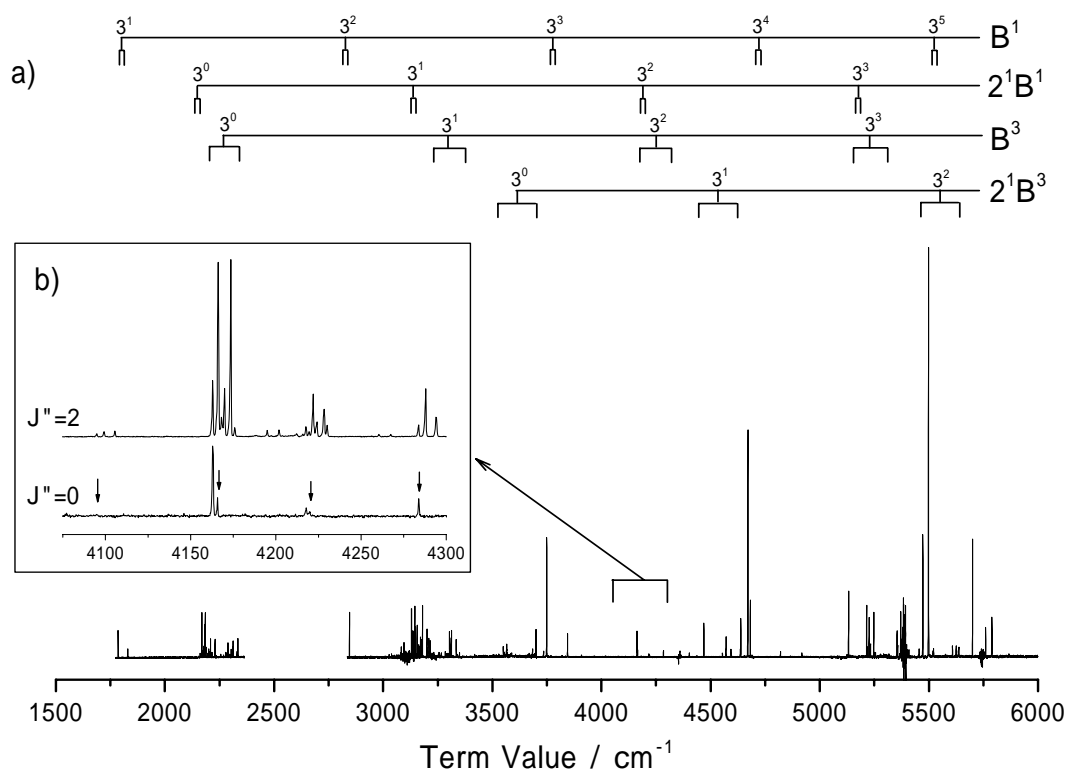


図 1 : 赤外 - 紫外 2 重共鳴 LIF スペクトル ; a) 全体図と b) 一部拡大図

【参考文献】 [1] K.Yamanouchi and S.Tsuchiya, "Vibrational Dynamics in Highly Excited Polyatomic Molecules", in "Dynamics of Excited Molecules", ed. by K.Kuchitsu, Elsevier Science B.V. (1994). Chapt. 7.

[2] A.L.Utz *et al.*, *J.Chem.Phys.*, 98, 2742 (1993).

[3] A.J.Merer, N.Yamakita, S.Tsuchiya *et al.*, *Mol. Phys.*, 101, 663 (2003).