

(九大院理) ○宮本 裕・Zdenek Zelinger・中嶋 吉弘・田中 桂一

## 【序】

ICN<sup>+</sup>イオンは直線多原子のラジカルイオンであり、その分子構造に興味を持たれる。電子基底状態の対称性は  $^2\Pi$  であるため、変角振動の励起状態では Renner-Teller 効果により振動準位が複数の振電状態に分裂する。同じ電子状態である BrCN<sup>+</sup>イオンについて、中嶋ら<sup>(1)</sup>はペニングイオン化反応により BrCN<sup>+</sup>イオンを生成して  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  電子遷移の発光を高分解能で観測し、Renner-Teller 効果に関する詳細な情報を得た。一方 ICN<sup>+</sup>イオンについては Furla ら<sup>(2)</sup>による低分解能での観測しかなく、Renner-Teller 効果に関する情報は未だ得られていない。

本研究では、ICN<sup>+</sup>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フーリエ変換分光法により測定した。その結果、 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  電子遷移の多数の振電バンドを観測したので報告する。

## 【実験】

ICN<sup>+</sup>イオンの生成には、ペニングイオン化反応を用いた。2 Torr の He をガラス管に流入し、周波数 62 kHz、電流 37 mA の交流放電により He\*( $2^3S$ )を生成した。高速排気しているチャンバー内で、生成した He\*に側管から導入した微量の ICN 蒸気を衝突させて ICN<sup>+</sup>イオンを生成した。

ICN<sup>+</sup>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。波数分解能は  $0.03\text{ cm}^{-1}$ 、測定範囲は  $16,000 - 21,000\text{ cm}^{-1}$  で、積算時間は約 17 時間である。また、波数分解能  $1.0\text{ cm}^{-1}$ 、測定範囲  $13,000 - 14,500\text{ cm}^{-1}$  で測定を行った。

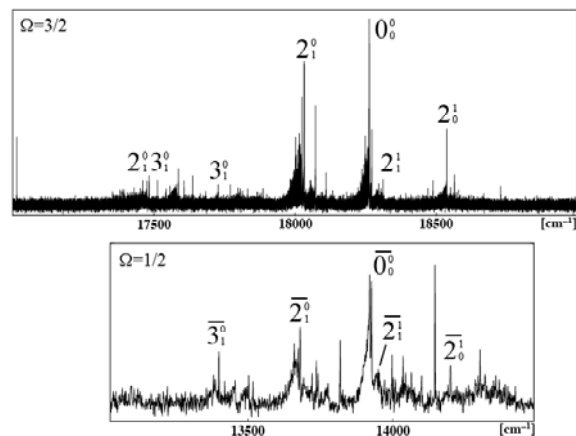
## 【結果と考察】

得られたスペクトルの全体図を図 1 に示す。今回の測定では、主に  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$  電子遷移の  $0_0^0$ ,  $2_1^0$ ,  $2_0^1$  の 3 つのバンドが強く観測された。また  $2_1^1$ ,  $3_1^0$ ,  $2_1^0 3_1^0$  などの発光強度の小さなバンドが観測された。

$\Omega = 3/2$  の  $0_0^0$  バンドの最小自乗解析により得られた分子定数を表 1 に示す。電子遷移に伴う回転定数の変化量は約 2.8% と小さく、 $A^2\Sigma^+$  状態の幾何構造は  $X^2\Pi_{3/2}$  状態とほぼ同じであることが分かる。また、ICN の回転定数は Thompson ら<sup>(3)</sup>によると  $B =$

$0.10759271\text{ cm}^{-1}$  である。これらから、 $X^2\Pi_{3/2}$  状態と  $A^2\Sigma^+$  状態はそれぞれ I-CN の非結合性軌道 ( $2\pi$  軌道) と N 原子の非結合性軌道 ( $4\sigma$  軌道) から電子が放出された状態と考えられる。

図 2 に示すように Renner-Teller 効果によって、 $X^2\Pi(010)$  状態は 4 つの振電状態 ( $\kappa^2\Sigma$ ,  $^2\Delta_{3/2}$ ,  $^2\Delta_{5/2}$ ,  $\mu^2\Sigma$ ) に分裂する。選択則により  $A^2\Sigma^+$  状態からは  $\kappa^2\Sigma$  もしくは  $\mu^2\Sigma$  状態への遷移が許

図 1  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  電子遷移の発光スペクトル

容である。 $2^0_1$ バンドの最小自乗解析により得られた  $\mu^2\Sigma$  状態の分子定数を表 1 に示す。ICN<sup>+</sup> イオンが大きなスピン軌道相互作用を持つために、 $\mu^2\Sigma$  状態の  $\Omega$  型二重定数は小さな値 ( $p \cong -0.0047 \text{ cm}^{-1}$ ) となった。ここで次の関係式<sup>(4)</sup>

$$p = 2B^\mu \sin 2\beta$$

より  $\sin 2\beta = -0.02158(24)$  となる。この値と、Fulara ら<sup>(2)</sup>が求めた  $A^2\Sigma^+ - \kappa^2\Sigma$  電子遷移のバンドオリジンの値  $\nu^k$  を用いて  $X^2\Pi(010)$  状態のスピン軌道相互作用定数  $A'$  を求めると次式のようになり、

$$A' = 2r \cos 2\beta = -(\nu^\mu - \nu^k) \sqrt{1 - \sin^2 2\beta} = -4356.0(10) \text{ cm}^{-1}$$

低分解能スペクトル<sup>(2)</sup>の  $^2\Delta_{5/2}$  と  $^2\Delta_{3/2}$  バンドの振動数差から求められた値 ( $A' = 4355.0(14) \text{ cm}^{-1}$ ) とよく一致した。また  $\nu^\mu$  と  $\nu^k$  の差が

$$2r = \nu^\mu - \nu^k = 4357(1) \text{ cm}^{-1}$$

であり、 $\mu^2\Sigma$  状態と  $^2\Delta_{5/2}$  状態 (または  $\kappa^2\Sigma$  状態と  $^2\Delta_{3/2}$  状態) の分裂幅は約  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  となり、Renner-Teller 効果による振電準位の分裂は小さいことが分かる。さらに次の関係式<sup>(1)</sup>から

$$p = 4B^\mu \varepsilon \omega_2 \frac{1}{2r}$$

であるので、変角振動の振動数を  $\omega_2 = 239(2) \text{ cm}^{-1}$ <sup>(2)</sup> とすると、Renner パラメーターは  $\varepsilon = -0.1966(27)$  と見積もられる。BrCN<sup>+</sup> イオンでは  $\varepsilon = -0.18529(27)$  であり<sup>(1)</sup>、これら 2 つのイオンについて Renner パラメーターはほぼ同じ値を持つことが分かる。

$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$  電子遷移を高分解能で観測して  $\nu^k$  と  $\omega_2$  を精度よく決定することで、 $A'$  や  $\varepsilon$  の値の精度をより向上させることができる。現在、 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$  電子遷移を  $11,000 - 16,000 \text{ cm}^{-1}$  の領域で高分解能にて測定中である。

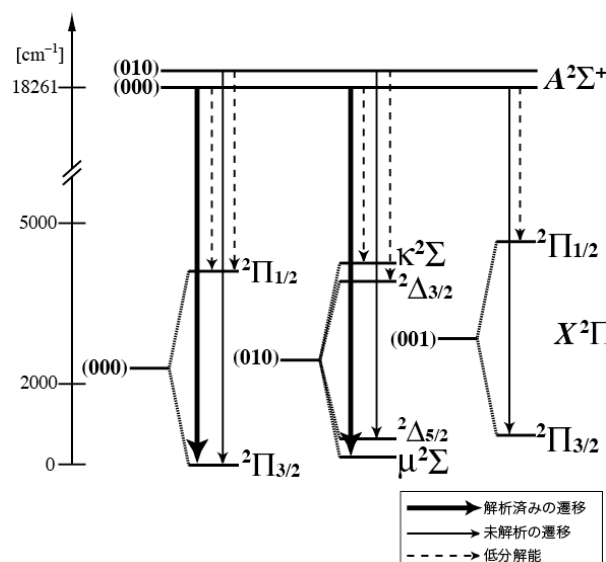


図 2 観測された遷移

表 1 ICN<sup>+</sup>イオンの分子定数

state	constant	cm <sup>-1</sup>
$A^2\Sigma^+$	$T_0$	18261.129 53(87)
	$B$	0.106 860(11)
	$10^7D$	0.233(11)
	$\gamma$	-0.042 0149(29)
$\mu^2\Sigma$	$T_0$	237.671 7(13)
	$B$	0.110 3593(93)
	$10^7D$	0.172 5(19)
	$p$	-0.004 763(52)
$X^2\Pi_{3/2}$	$B$	0.109 8807(89)
	$10^7D$	0.146 7(88)

( )内は 1 $\sigma$

1. 中嶋吉弘, 博士論文, 九州大学(2005).
2. J. Fulara, D. Klapstein, R. Kuhn, J. P. Maier, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4213(1985).
3. G. Thompson and A. G. Maki, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 73(1993).
4. J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 519, (1962).