

3P140 電子状態励起アセチレンの *ungerade* 振動準位の polyad 構造

(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】高振動励起状態にある多原子分子は、異なる振動モード間の非調和相互作用により基準振動の独立性が崩れ、共鳴的量子準位構造に移行する。高励起状態に固有なモードの例として、電子基底 \tilde{X} 状態アセチレン分子では、 v_4' と v_5' 2 量子が結合して生じる polyad 構造が知られている [1]。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、 v_4' と v_6' が結合して生じる polyad 構造を実証したので報告する。

【実験】超音速ジェットとした電子基底 \tilde{X} 状態のアセチレンを、OPO 赤外レーザーで逆対称伸縮振動 v_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、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 v_2' やトランス変角振動 v_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 $2^1 3^n$ 状態へのプログレッションである。

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 v_4' (a_u) とシス変角振動 v_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 v_4' が観測されることが知られている [2]。また昨年度の分子構造総合討論会で報告したように、*gerade* 振動準位で強く観測されるプログレッションに $4^1 6^1$ (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 $2^1 3^n B^1$ 状態への遷移が観測されている [3]。

以上の基本的な振動準位構造の他に、 v_4' 、 v_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 $\{4^3 (a_u), 4^2 6^1 (b_u), 4^1 6^2 (a_u), 6^3 (b_u)\}$ の 4 つの状態が存在する。昨年度はこの領域に combination difference 法が適用できない多数のピークが現れた 2 重共鳴スペクトルを報告した [3] が、その後いくつかの条件を変えて測定を行ったところ、帰属不能だった多くのピークが多光子遷移によって生じていたことが明らかになった。ここで対称性から許容な遷移は b_u 対称の状態のみであるが、 v_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* 振動状態においては、 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 [4]、今回 *ungerade* 振動状態で B^3 に帰属できると考えられるスペクトルの観測に成功した。図 1 に、 B^1 および B^3 の、実測されたスペクトルから作成した Reduced term value プロットと、計算値から得られたプロットを示す。計算に用いた定数は、 B^1 について Utz ら

が決めたコリオリ定数 ($\zeta_a=0.7074$, $\zeta_b=0.6999$) [2]、および非調和項については量子化学計算その他のデータから推定されたものである ($x_{44} = -14.9$, $x_{66} = -8.0$, $x_{46} = -5.7$)。B¹の実験値はよく再現しているが、B¹で決まったコリオリ定数ではB³の実験値を完全には説明できない。図1(d)で4¹6²のK_a=1シリーズとK_a=0シリーズのエネルギー差は約56 cm⁻¹であるが、他の振動ではその差は10 - 20 cm⁻¹と小さい。図1(c)で約2420 cm⁻¹に孤立して存在するK_a=1シリーズは4¹6²に帰属できるかもしれない。a-type コリオリ相互作用の大きさが振動の対称性に依存するか、B³ではB¹よりも高次の非調和項の影響が大きいのか、などの問題点についての詳細は検討中である。

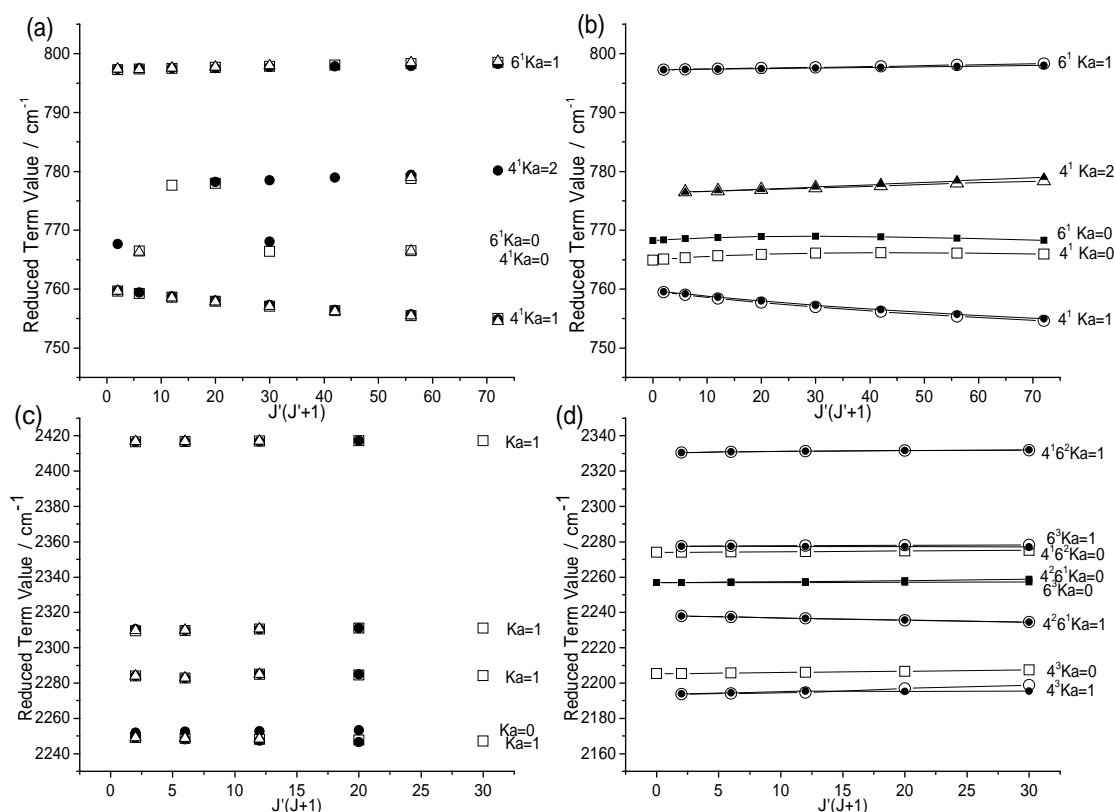


図1: Reduced Term Value プロット

(a)B¹実測値 (b) B¹計算値 (c) B³実測値 (d) B³計算値 (実測値: R 枝; Q 枝; P 枝; 計算値: K_a=0: A symmetry, B symmetry; K_a=1: A, B; K_a=2: A, B)

【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] 山北, 今城, 土屋, Merer, 4P084, 分子構造総合討論会 2004.

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