

C₃Nラジカルの \tilde{A} 状態の観測および直線性の検討

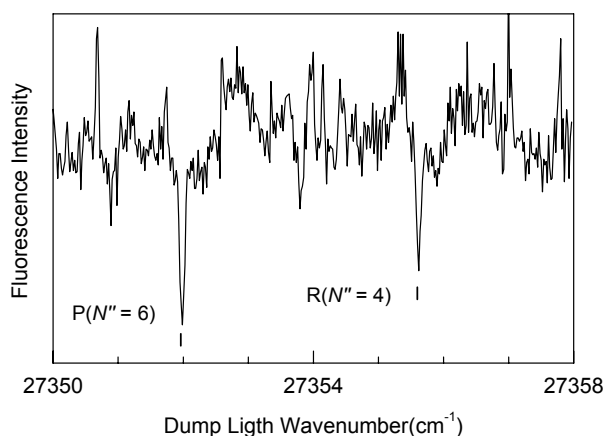
(東大院総合) ○本良千隼、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】C₃Nラジカルは星間分子としてよく知られている。電子基底状態 \tilde{X} は直線構造の $^2\Sigma^+$ 状態であることが、実験および*ab initio*計算によって分かっている[1,2,3]。また、第二電子励起状態は直線構造の $\tilde{B}^2\Pi_i$ 状態と予想されていたが、星名ら[4]はこの状態に帰属できる多くの振電バンドを観測し、これを支持する結果を得ている。第一電子励起状態 \tilde{A} は、 $^2\Pi_i$ 状態で励起エネルギーが約 2400 cm⁻¹と予想されており[5]、C₃Nは近接した電子状態が存在する系としても興味もたれている。本研究では \tilde{A} 状態のエネルギー準位構造を調べることを目的とした。また、後で述べるように分子構造についても議論する。

【実験】観測には \tilde{B} 状態を経由するSEP分光法を用いた。アクリロニトリル (CH₂CHCN) またはシアノアセチレン (HC₃N) をArで 0.3%に希釈し、放電しながら真空中に噴射して超音速ジェット中にC₃Nラジカルを生成した。2台の色素レーザーで得られるレーザー光をそれぞれ第二高調波に変換し、ポンプ光 (~ 345 nm) とダンプ光 (366 ~ 381 nm) を得た。これを逆方向から重ね合わせてジェットに照射した。ポンプ光で \tilde{B} 状態の $v_3 = 1$ ($^2\Pi$) 準位または $v_3 = v_4 = 1$ ($^2\Sigma^+$) 準位を励起し、ダンプ光の波長を掃引してSEPスペクトルを測定した。同時にヨウ素の吸収スペクトルを測定し、ダンプ光の波長を校正した。

【結果と考察】まず、 $^2\Pi_p \rightarrow ^2\Pi_p$ ($P = 1/2, 3/2$) 振電遷移を観測した(表)。観測した8つの準位は2つずつの組になってほぼ等間隔に並んでいる。 \tilde{X} および \tilde{B} 状態と同様に \tilde{A} 状態も直線構造であると考え、*ab initio*計算による \tilde{X} 状態の振動数の予想[5]を参考に、観測した状態を \tilde{A} 状態の $v_5 = 0, 2, 4, 6$ 振動準位に帰属した。 v_5 振動は変角振動モードであり、 $^2\Pi$ 電子状態においてはRenner-Teller効果によって、各振電準位が4つの副準位に分裂する。しかし、観測ではそのうちの2つずつしか観測されなかった。また、Renner-Teller効果を考慮した解析からは、実効的なスピン軌道相互作用定数の大きさが2.6 ~ 8.4 cm⁻¹となり、 \tilde{B} 状態や類似分子の1/10程度と、極端に小さな値が得られた。

次に、 $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ 振電遷移を観測した(図1、表)。分散蛍光スペクトルや振動数の予想から考えると、観測した準位(A), (D)は \tilde{A} 状態に帰属される。しかし、準位(A)は \tilde{A} 状態のオリジンとした準位(B)より50 cm⁻¹も低いエネルギーをもち、直線構造でのエネルギー準位構造(図2(a))と矛盾する。縮重電子状態では、

図1 観測した $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ SEPスペクトル

Renner-Teller効果が大きくなるにつれてエネルギー準位構造が図 2 の(a)→(b)と変化し、エネルギーが低い方のポテンシャルは屈曲構造で最安定となる。この時、下のポテンシャルの回転構造は、一般的な非対称こま分子のそれと等しい。観測結果を見ると、準位(A) ~ (C), (D) ~ (F)ともに非対称こまの振動構造と考えて矛盾がなく、 \tilde{A} 状態が屈曲構造であることを示唆している。すなわち、 ${}^2\Sigma^+$ とした準位が $K_a = 0$ 準位であり、 ${}^2\Pi$ とした準位が $K_a = 1$ 準位である。直線構造での変角振動の遷移選択則 $\Delta v_b = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ が成立しなくなるので、観測した準位を $v_5 = 0, 1, 2, 3$ 振動準位に帰属した。屈曲構造では軌道角運動量が保存しないため、 $K_a > 0$ 準位における 2 つのスピンの成分の分裂は、スピン回転相互作用によるものと考えられる。この時その分裂は、直線構造においてスピン軌道相互作用として予想される値よりもずっと小さくなり、これは観測結果と一致する。

今後この帰属を確実にするため、非対称こまのハミルトニアンを用いた振動回転準位の解析、および *ab initio* 計算によるポテンシャル曲面の計算を行う予定である。

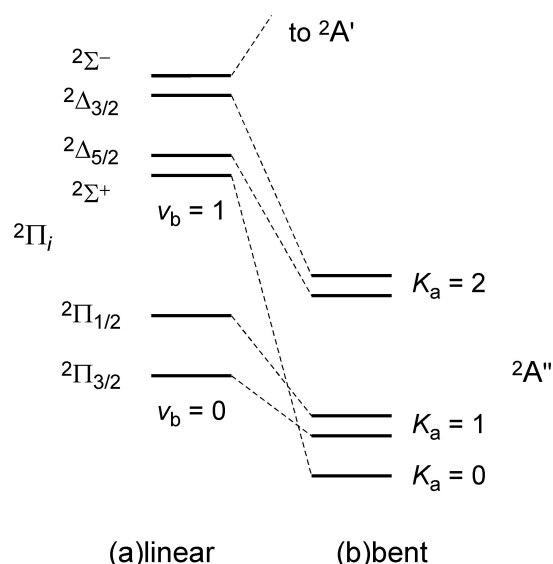


図 2 Renner-Teller 効果の大きさによるエネルギー準位構造の変化

表 \tilde{A} 状態の観測した振電準位 (cm^{-1})

	T_v	ΔE	linear		bent	
			v_5	K_a	v_5	K_a
(A)	1790.038(3)	0		${}^2\Sigma^+$	0	0
(B)	1840.141(5)	50	$v = 0$	${}^2\Pi_{3/2}$		1
(C)	1842.712(4)	53	$v = 0$	${}^2\Pi_{1/2}$		
(D)	2030.937(5)	241		${}^2\Sigma^+$	1	0
(E)	2080.273(4)	290	$2v_5 \mu$	${}^2\Pi_{3/2}$		1
(F)	2086.686(5)	297	$2v_5 \kappa$	${}^2\Pi_{1/2}$		
(G)	2313.988(3)	523	$4v_5 \mu$	${}^2\Pi_{3/2}$	2	1
(H)	2316.064(5)	526	$4v_5 \kappa$	${}^2\Pi_{1/2}$		
(I)	2523.470(5)	733	$6v_5 \mu$	${}^2\Pi_{3/2}$	3	1
(J)	2531.904(4)	742	$6v_5 \kappa$	${}^2\Pi_{1/2}$		

[1] M. Guelin and P. Thaddeus, *Astrophys. J. Lett.* **212**, L81 (1977)
 [2] S. Wilson and S. Green, *Astrophys. J. Lett.* **212**, L87 (1977)
 [3] C. A. Gottlieb, E. W. Gottlieb, P. Thaddeus, and H. Kawamura, *Astrophys. J.* **275**, 916 (1983)
 [4] 星名賢之助、博士論文、東京大学 (1997)
 [5] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Horn, and P. Botschwina, *J. Chem. Phys.* **103**, 7820 (1995)