

2P103

ICN⁺イオンの $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ 電子遷移と Renner-Teller 効果の解析(2)

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

【序】

ICN⁺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。我々は昨年、ICN⁺イオンの $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ 電子遷移を高分解能で観測し、Renner-Teller 効果に関する情報を得た[1]。

本研究では、 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ 電子遷移のもう一つのスピン副準位 $\Omega = 1/2$ 成分を高分解能で観測し、解析を行ったので報告する。

【実験】

ペニングイオン化反応を用いて ICN⁺イオンを生成した。2 Torr の He をガラス管に流し、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。真空チャンバー内で、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⁺イオンを生成した。真空チャンバーはブースターポンプで高速排気した。

ICN⁺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 cm^{-1} 、測定範囲は $11,000 - 17,000\text{ cm}^{-1}$ で、積算時間は約 70 時間である。

【結果と考察】

今回の測定では $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ 電子遷移の 0_0^0 , 2_1^0 の 2 つのバンドが観測された。図 1、図 2 に 0_0^0 および 2_1^0 バンドのスペクトルを示す。

0_0^0 バンドは P , Q , R 枝からなり、 Q 枝と R 枝がそれぞれ 13919 cm^{-1} 付近と 13925 cm^{-1} 付近にバンドヘッドを形成している。バンドヘッドの位置からこのバンドのバンドオリジンと

$X^2\Pi_{1/2}$ 状態の回転定数を見積もると、 $\nu_0(1/2) = 13918.23\text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{eff}} = 0.11095\text{ cm}^{-1}$ となった。バンドオリジンは Fulara らが決定した値($13919 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ [2])に十分近い。また回転定数の値は $\kappa^2\Sigma$ 状態の回転定数にほぼ一致する(表 1)。 $\Omega = 3/2$ 成分の 0_0^0 バンドと比較してシグナルが数多く見えるのは大きな Λ -type doubling によるも

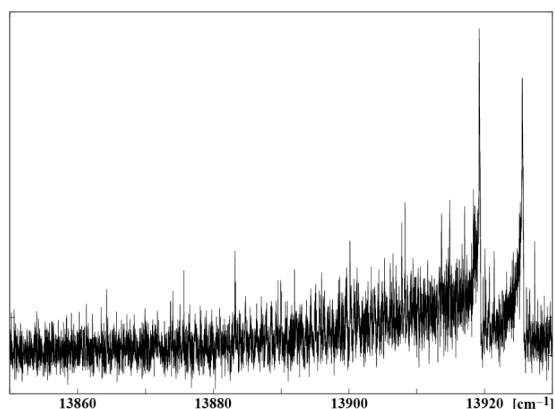


図 1 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ 電子遷移, 0_0^0 バンド

のだと考えられる。

2_1^0 バンドは P 枝と R 枝からなり、そのうち R_{12} 枝と R_2 枝はそれぞれバンドヘッドを形成している。この2つの R 枝について帰属を行ったが、 R_{12} 枝の低い J 値において計算値と実測値の差が大きくなった。 $\kappa^2\Sigma$ 状態は他の振動準位からの摂動を受けている可能性がある。最小自乗解析により分子定数を求めると表1のようになった。

$v_0(\kappa)$ と $v_0(\mu)$ の差が $2r$ である(図3)。Renner パラメータ ε を求めると $\varepsilon = -0.1967$ となり、 $2r = \{ A^2 + (2\varepsilon\omega_2)^2 \}^{1/2}$ [3]よりスピン軌道相互作用定数を求めると $A = -4356.59 \text{ cm}^{-1}$ となる。しかし2つの 0_0^0 バンドのバンドオリジンから A を求めると $A = v_0(1/2) - v_0(3/2) = -4342.90 \text{ cm}^{-1}$ であるので、 $2r$ を用いて求めた A と 0_0^0 バンドの測定により求めた A が大きく異なっている。これは $\kappa^2\Sigma$ 状態が Renner-Teller 効果に加えて更に別の相互作用を受けている可能性があることを示している。その根拠は $\kappa^2\Sigma$ 状態の回転定数や遠心力歪定数、 P 型二重定数が $\mu^2\Sigma$ 状態のそれらに比べて大きくなっていることである。スピン軌道相互作用定数が大きいために、他の振動準位と相互作用していると考えられる。

現在、 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ 電子遷移の 0_0^0 バンドを解析中である。

表1 ICN⁺イオンの分子定数 [cm^{-1}]

	$\kappa^2\Sigma$	$\mu^2\Sigma$
T_0	4595.2797(23)	237.6717(13)
B_{eff}	0.1111951(93)	0.1103593(93)
10^7D	0.2679(19)	0.1725(19)
p	-0.016675(52)	-0.004763(13)

()内は 1σ

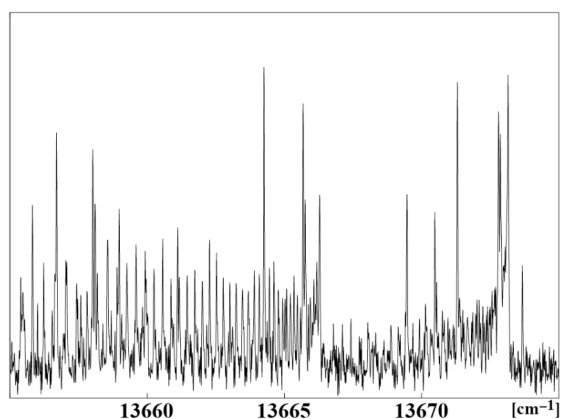


図2 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ 電子遷移, 2_1^0 バンド

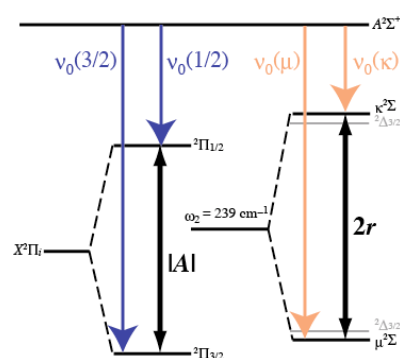


図3 ICN⁺のエネルギー準位

1. 宮本 裕, 分子構造総合討論会(2005), 2P145
2. J. Fulara, D. Klapstein, R. Kuhn, J. P. Maier, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4213(1985)
3. J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 519, (1962)