

アセチレンの *gerade* リュードベリ状態

Low *gerade* Rydberg states of acetylene

(東工大院理工) ○辻和秀・河合明雄・渋谷一彦

(Tokyo Inst. Tech.) Kazuhide Tsuji, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya

The *npp gerade* Rydberg states of acetylene, C_2H_2 and C_2D_2 , were studied by fluorescence excitation spectroscopy in the two-photon energy region of 72000 - 92000 cm^{-1} . All the *gerade* Rydberg states prepared under the two-photon resonance conditions were found to be predissociative and the two-photon preparation was accompanied by the fluorescence of C_2 $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ Swan system. In the fluorescence excitation spectra measured by monitoring the C_2 Swan system, higher members of *npp* $^1\Sigma_g^+$ and $^1\Delta_g$ Rydberg series ($n \geq 4$) were observed. The 0-0 band of the *4pp* $^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$ transition of C_2D_2 show characteristic structure, which is well reproduced by the simple model of quantum interference among the discrete and quasi-continuum states. The predissociative lifetimes of the *np gerade* Rydberg states are estimated from the spectral profiles. The mechanisms of the predissociation of acetylene in the Rydberg states and the formation of C_2 in the $d^3\Pi_g$ state will be discussed.

アセチレンの Rydberg 状態に関して多くの研究がなされているが、そのほとんどは基底状態から光学許容な *ns, nd* 系列の *ungerade* 状態であり、*gerade* 状態に関する研究は *3p* Rydberg 状態の一部の状態に限られていた。これは、より高い主量子数の *np* 状態が REMPI 法を用いた研究で今まで観測されなかったためであり、また観測されない原因について、*gerade* 状態の寿命が前期解離の影響で一般に短いと解釈されてきた。そこで、より高い主量子数の *gerade* Rydberg 状態の情報を得ることを目的に、蛍光励起スペクトルを測定した。アセチレンの基底状態から *np* 状態へ二光子共鳴条件下で、 C_2 $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ Swan バンド発光が観測される。その現象を利用し、 C_2 Swan バンドを検出し励起波長を変化させることで、 C_2H_2 , C_2D_2 の多光子 LIF スペクトルを 217 ~ 278 nm (2 光子で 72000 ~ 92000 cm^{-1} に相当) の領域で測定した。

C_2H_2 および C_2D_2 の蛍光励起スペクトルの全体を図に示す。蛍光励起スペクトルには次に挙げる 3 種類のバンドが観測された。低エネルギー領域から順に、1) REMPI 法でも観測された *3p* および *4p* Rydberg 状態への遷移 (36000 ~ 42000 cm^{-1})、2) 1 光子吸収による $A^1A_u - X^1\Sigma_g^+$ 遷移 (42000 ~ 46000 cm^{-1})、3) それ以外の線幅の太いバンド (42000 ~ 46000 cm^{-1})、である。3) のバンドは、レーザーパワー依存性、および過去に報告された吸収スペクトルとの比較から、アセチレンの 2 光子吸収によるバンドであると考えた。

C_2H_2 および C_2D_2 のバンド波数と強度の比較から、2 光子吸収バンド中に少なくとも 8 個の 0-0 バンドを確認した。これらの 0-0 バンドの中で、*np* Rydberg 状態と仮定し得られる量子欠損と主量子数に相関が見出された 6 個のバンドを *np* Rydberg 状態への遷移と帰属した。更に、いくつかのバンドに回転構造が認められ、解析の結果 2 光子吸収による $^1\Delta_g - ^1\Sigma_g^+$ 遷移と帰属した。このことと選択則より今回観測された状態を *npp* $^1\Delta_g$ と *npp* $^1\Sigma_g^+$ と結論した。また、 C_2D_2 *4p* $^1\Sigma_g^+ - X^1\Sigma_g^+$ 遷移では量子干渉効果によるピーク形状の異常が観測された。この準位は光学許容な 2 種類の準位が、光学禁制で解離性の準連続状態を介して相互作用する比較的単純な量子干渉モデルで再現できた。観測されたバンドの線幅から判断すると、 C_2H_2 , C_2D_2 いずれの場合も *np* Rydberg 状態の寿命に単純な *n* 依存性は見出されず、*gerade* Rydberg 状態に関する従来の「前期解離により短寿命」という解釈を見直す結果となった。

