

C₂ 分子 *d-c* 遷移の LIF 分光

(東大院総合) ○中島正和・遠藤泰樹

LIF Spectroscopy of the *d-c* band system of C₂

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

The $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ band system of C₂ was observed by laser-induced fluorescence spectroscopy in a discharge flow cell. Excitation spectra of the (3,0), (3,1), (3,2), (5,3), and (10,5) bands were observed in this study. Molecular constants including centrifugal constants were determined for several low vibrational levels of C₂ in the $c^3\Sigma_u^+$ state.

【序】C₂分子は分光学的によく知られている不安定化学種であるが、比較的低エネルギー (~1.1 eV) に存在する準安定状態 $c^3\Sigma_u^+$ の直接的な観測はなく、 $A^1\Pi_u$ 状態における摂動から間接的に分子定数が見積もられているのみであった^[1,2]。2003年には負イオン C₂⁻の光電子スペクトルから $c^3\Sigma_u^+$ の電子エネルギーが実験的に決定されたが^[3]、正確な分子定数の決定にまでは至らなかった。高精度の分子軌道計算結果に基づいたスペクトル探査の結果、 $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移の(3,0)バンドがレーザー誘起蛍光 (LIF) 法によって観測され、 $c^3\Sigma_u^+$ 状態における C₂ の正確な分子定数が初めて決定されたのは2006年のことであった^[4]。その後、より高い振動状態を含むバンド^[5,6]や $e^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移の観測^[7]も報告されているが、これらすべての観測は超音速ジェット中でおこなわれており、 $c^3\Sigma_u^+$ 状態について遠心力項までを含めた正確な分子定数の決定はなされていなかった。そこで本研究は、 $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移について室温でのスペクトルを観測し、 $c^3\Sigma_u^+$ 状態の正確な分子定数を決定することを目的とした。ごく最近、本研究を進めている途中で、Chan らによって $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移の(1,0)および(2,1)バンドの放電セル中での吸収スペクトルが報告された^[8]。発表では、彼らの結果との比較を含めて、C₂分子 $c^3\Sigma_u^+$ 状態の分子定数を報告する。

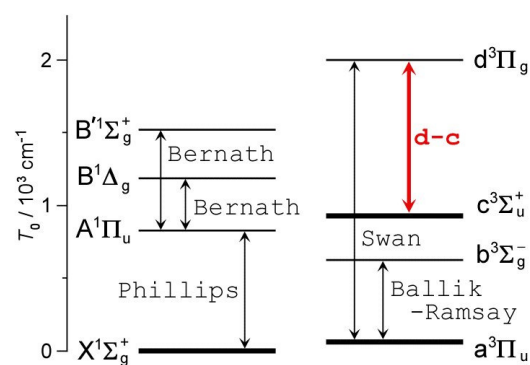


図1: C₂分子の低エネルギー電子状態と許容電子遷移。

【実験】アセチレンを He ガスで 0.5% に希釈したサンプルガスを、直径 1 cm のホローカソードを有する室温のフロー放電セル中に導入し、-3000 V、幅 12 μs のパルス電圧の印加により、1 kΩ のバラスト抵抗を通して放電することで C₂ 分子を生成した。電圧印加終了から ~20 μs 後にホローカソード内部に波長可変ナノ秒パルスレーザーを照射し、LIF を検出することで励起スペクトルを測定した。ホローカソードの側面には蛍光検出用の穴を配置し、レーザー光線の進行方向とは垂直に蛍光を検出している。また、セル中のサンプルガス圧力を数 torr 程度に保ち、測定をおこなった。

$d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移の励起により、 $d^3\Pi_g \rightarrow c^3\Sigma_u^+$ 発光の他に Swan バンド ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) に

よる発光も誘起される。Swan バンドの電子遷移強度は $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移と比較して 1 桁程大きい
ため、 $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移を励起して得られる LIF のほとんどは Swan のバンド発光である。本実
験では、干渉フィルターまたは 0.5-m の分光器をバンドパスフィルターとして使用し、特定の Swan
バンドの発光のみを検出することで、遷移の上状態である $d^3\Pi_g$ 状態の振動量子数を選択した励起
スペクトルを観測した。これにより、Swan バンドや Phillips ($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$) バンドとの重なり
による $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ スペクトルの複雑化を緩和することができる。

【結果と考察】 これまでに $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移
の(3,0), (3,1), (3,2), (5,3), (10,5)バンドの LIF
励起スペクトルを観測した。例として図 2 に
(3,0)バンドのスペクトルを示す。図の下部に
示したシミュレーションとの比較から、回転
温度はほぼ室温であることがわかる。

(3,1)バンドを除いて各バンドの回転線の帰
属・解析は容易であった。下準位のコンビネ
ーション・ディファレンスから決定された分
子定数を表 1 に示す。分子定数を決定した 4
つの振動準位について、室温程度で観測できる $N \sim 20$ までの回転準位に明らかな摂動は観測され
なかった。上記のバンドの他に $c^3\Sigma_u^+$ 状態 $v = 4$ 準位からの遷移の観測も試みたが、今回は観測す
ることができなかった。理由は不明であるが、今回の実験条件下ではこの準位の占有数が非常に
小さいということが考えられる。また、(3,1)バンドに関しては、現在帰属・解析を進めている。
このバンド (723.1 nm) の近傍には Swan (3,7)バンド (730.6 nm) が存在しているが、励起状態の
振動準位が共通しているため、蛍光選別によりこの 2 つのバンドを分離して観測することができ
ない。更に、 $c^3\Sigma_u^+$ 状態の $v = 1$ 準位と $a^3\Pi_u$ 状態の $v = 7$ 準位の間には存在する摂動^[9]が、回転線の帰
属・解析を複雑にしている。

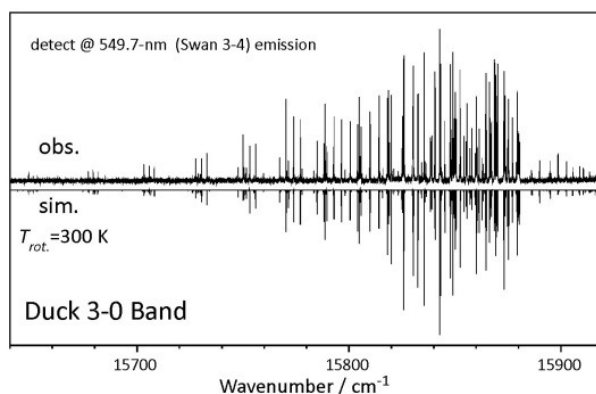


図2: C₂分子 $d-c$ 遷移(3,0)バンドの LIF 励起スペクトル。

表 1: C₂分子 $c^3\Sigma_u^+$ 状態の分子定数 (cm⁻¹)

v	0	1	2	3	4	5
B	1.92288(3)	---	1.88816(3)	1.86670(3)	---	1.82837(6)
$D \times 10^6$	7.47(5)	---	8.88(5)	11.23(7)	---	8.87(14)
γ	0.01056(7)	---	0.01503(8)	-0.00184(11)	---	-0.00130(16)
$\gamma_D \times 10^5$	0 (fixed)	---	-1.08(5)	-1.88(5)	---	0 (fixed)
λ	-0.3175(8)	---	-0.3221(4)	-0.3177(6)	---	-0.3319(10)

【参考文献】 [1]Chauville & Maillard, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 399 (1977). [2]Davis *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 2280 (1988). [3]Bragg *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 767 (2003). [4]Kokkin *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 231101 (2006). [5]Joester *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 214303 (2007). [6]中島&遠藤, 第6回分子科学討論会予稿 (2012). [7]Nakajima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **131**, 044301 (2009). [8]Chan *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, to be published. [9]Tanabashi & Amano, *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 285 (2002).