

C₂分子の Ballik-Ramsay バンドと Phillips バンドの同時解析

(岡大院自然科学) ○陳望・唐健・川口建太郎

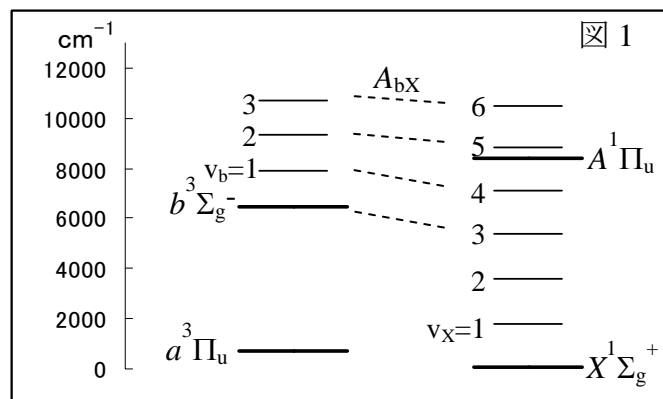
Global analysis of the Ballik-Ramsay band and the Phillips band of C₂

(Okayama Univ.) Wang Chen, Jian Tang, Kentarou Kawaguchi

The Ballik-Ramsay band ($b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$) and the Phillips band ($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$) of the C₂ spectra have been known to have perturbation due to the spin-orbit interaction $\langle b^3\Sigma_g^- | A(r) (L_+S_+ + L_-S_-) | X^1\Sigma_g^+ \rangle = A_{bX} \langle v_b | v_X \rangle$ between the $b^3\Sigma_g^-$ and $X^1\Sigma_g^+$ states¹. The energy difference between the ground $X^1\Sigma_g^+$ state and the first triplet $a^3\Pi_u$ state was obtained by analyzing this vibronic perturbation between $v_b-v_X = 0-3, 1-4, 2-5, 3-6$. However, the analysis was carried out previously for the individual vibronic bands, and the perturbation parameters A_{bX} was determined to be very different values for the various vibronic states². In the present study, we re-analyzed the previous spectral data²⁻⁴ by calculating the overlap integrals $\langle v_b | v_X \rangle$ and r-centroids between the vibronic states of $X^1\Sigma_g^+$ and $b^3\Sigma_g^-$ with Le Roy's RKR and LEVEL program and by fitting all the vibronic-rotational transitions up to $J=44$ simultaneously. As a result, the spin-orbit interaction constant $A_{bX} = 3.067(9) \text{ cm}^{-1}$ and the energy difference $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 719.84(6) \text{ cm}^{-1}$, which is about 1.5 cm^{-1} larger than the previously determined value², were obtained by including the perturbation between $v_b-v_X = 1-4, 2-5, 3-6$. Intensities of the forbidden rovibronic transitions between the singlet and triplet states of C₂ can be predicted to be about 1/50 of the corresponding allowed transitions for the nearest energy level pair between $v_X=6$ and $v_b=3$ at $J=14$. This new result may guide on searching for the forbidden transitions and lead to a verification for the obtained value of $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$.

【序】C₂分子は最も基本的な二原子分子である。低いエネルギーの電子状態が数多く存在するため、しばしば振電状態間に摂動が現

れる。Ballik&RamsayはPhillipsバンド ($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$) とBallik-Ramsayバンド ($b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$) の振電回転遷移を解析する時に、 $X^1\Sigma_g^+$ と $b^3\Sigma_g^-$ の振電状態間にスピン軌道相互作用 $\langle b^3\Sigma_g^- | A(r) (L_+S_+ + L_-S_-) | X^1\Sigma_g^+ \rangle = A_{bX} \langle v_b | v_X \rangle$ により摂動の存在を見だし(図1)、その解析により異なる多重項状態間 $X^1\Sigma_g^+$ と $a^3\Pi_u$ のエネルギー差 $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 716.24 \text{ cm}^{-1}$ を導



いた¹。その後、Amiotらはさらに多くのBallik-Ramsayバンドの振電回転遷移の解析によって、振電状態間 $v_b-v_X = 0-3, 1-4, 2-5, 3-6$ の相互作用定数 A_{bX} をそれぞれ5.91, 5.48, 6.56, 2.50 cm^{-1} と得り、 $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 718.32 \text{ cm}^{-1}$ と報告した²。我々は異なる振電状態間の相互作用定数 A_{bX} の値がそれほど大きく違うことを不自然だと考え、統一な値の A_{bX} を得るために、本研究ではPhillipsバンドとBallik-Ramsayバンドの同時解析を行った。

【解析】まず、摂動のない 656 本の Phillips バンドの振電回転遷移^{3,4} (表 1) に対して 1 セットの分子定数を用いて同時解析を行った。同様に、摂動のない 1584 本の Ballik-Ramsay バンドの振電回転遷移² (表 1)

に対してもう 1 セットの分子定数を用いて同時解析を行った。

残差 $|v_{\text{obs}} - v_{\text{cal}}|$ を 0.01 cm^{-1} 以下に抑えた後、約 170 本の摂動のある遷移を加え ($v_b - v_x = 0-3$ 振電状態間の $J=52$ 付近に摂動があるため関連の遷移を考慮しない)、

スピン軌道相互作用を考慮して、Phillips バンドと Ballik-Ramsay バンドを同時に解析した。解析は MgO 分子の摂動扱いと同じ手法で⁵、Le Roy の RKR と LEVEL プログラムを用いて $X^1\Sigma_g^+$ と $b^3\Sigma_g^-$ の振電状態間の重なり積分を計算し、 $A_{bX} = 3.206(9) \text{ cm}^{-1}$ 及び $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 719.58(6) \text{ cm}^{-1}$ が得られた。

その結果、 $v_b - v_x = 2-5, 3-6$ の摂動を含む遷移の残差は 0.02 cm^{-1} 以下に抑えられ

(図 2)、 $v_b - v_x = 1-4$ の $J=40$ 付近の摂動を含む遷移の残差は約 0.4 cm^{-1} から 0.08 cm^{-1} に抑えられた。もし $v_b - v_x = 1-4$ の $J=40$ の摂動遷移を考慮しないと、 $A_{bX} = 3.085(8) \text{ cm}^{-1}$ 及び $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 720.01(5) \text{ cm}^{-1}$ が得られた。

【考察】摂動の解析によって、一重項と三重項間のエネルギー差が決まり、禁制遷移の波数と強度を予測できる。 $X^1\Sigma_g^+$ の $v=6$ と $b^3\Sigma_g^-$ の $v=3(F_3)$ は $J=14$ の付近に 2.75 cm^{-1} のエネルギー差になり (図 3)、波動関数の混じりが 0.14 と計算され、禁制遷移強度は許容遷移強度の $1/50$ と予測できる。ほかの禁制遷移強度は許容遷移強度の $1/100$ 以下に予測される。禁制遷移の観測によって $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$ の値は検証できる。

【参考文献】

1. E. A. Ballik and D. A. Ramsay, ApJ 137, 61 & 84 (1963).
2. C. Amiot et al., J. Mol. Spectrosc. 75, 19 (1979).
3. M. Douay et al., J. Mol. Spectrosc. 131, 250 (1988).
4. M-C. Chan et al., Chem. Phys. Lett. 390, 340 (2004).
5. E. Kagi and K. Kawaguchi, J. Mol. Struct. 795, 179 (2006).

表 1. 解析に用いたスペクトル線の v 値と最大の J 値

	Δv	$v' - v'' (J_{\text{max}})$				
Phillips	-2	0-2(40)	1-3(34)	2-4(32)	3-5(28)	4-6(16)
	-1	0-1(40)	1-2(38)	2-3(40)		
	0	0-0(44)	3-3(32)	4-4(32)	5-5(22)	
	2	2-0(20)	3-1(20)	4-2(20)		
	4	6-2(18)				
Ballik-	0	0-0(42)	1-1(28)			
	1	1-0(42)	2-1(42)	3-2(40)		
Ramsay	2	2-0(40)	3-1(42)	4-2(42)	5-3(42)	
	3	3-0(42)	4-1(42)	5-2(40)	6-3(40)	

