

C₂分子の一重項と三重項電子状態間の摂動解析および禁制遷移の観測

(岡大院自然科学) ○陳望・唐健・川口建太郎

Deperturbation analysis and observation of forbidden transitions
between singlet and triplet states 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 $\langle b^3\Sigma_g^- | A(r) (L+S+L\cdot S) | X^1\Sigma_g^+ \rangle = A_{bx} \langle v_b | v_x \rangle$ between the $b^3\Sigma_g^-$ and $X^1\Sigma_g^+$ states. The energy difference between the ground $X^1\Sigma_g^+$ state and the first triplet $a^3\Pi_u$ state was obtained to be $\Delta E (a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 716.69 \text{ cm}^{-1}$ previously by analyzing this vibronic perturbation. We re-analyzed the Phillips band and the Ballik-Ramsay band simultaneously and obtained the spin-orbit interaction constant $A_{bx} = 6.24(1) \text{ cm}^{-1}$ and the energy difference $\Delta E (a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 719.98(1) \text{ cm}^{-1}$. According to this analysis, we predicted the wavenumbers and intensities for the potentially observable forbidden transitions and were succeeded in assigning three forbidden transitions caused by the strong mixing of the vibronic states $b^3\Sigma_g^- \ v=3$ and $X^1\Sigma_g^+ \ v=6$ with $J=2$ (F₁) and $J=14$ (F₃) at the exact wavenumbers and intensities predicted, which supported our deperturbation analysis.

【序】C₂分子の $X^1\Sigma_g^+$ と $b^3\Sigma_g^-$ 電子状態間のスピン-軌道相互作用による摂動の解析は昔から研究されていた。BallikとRamsay⁽¹⁾はこの摂動解析により、一重項と三重項のエネルギー間隔 $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 716.24 \text{ cm}^{-1}$ と報告した。その後、Amiotら⁽²⁾はその値を 716.69 cm^{-1} (論文の値 718.32 cm^{-1} から一般に使われている Merer&Brown⁽³⁾の $^3\Pi$ 電子状態のハミルトニアンに直した後の結果)と改善した。我々は一重項間のPhillipsバンド($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$)の遷移と三重項間のBallik-Ramsayバンド($b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$)の遷移の同時解析で、振動量子数 v に展開するパラメータによるより完全な摂動解析ができると考え、新しい摂動解析を進めた。去年の発表では $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 719.98 \text{ cm}^{-1}$ および電子状態間のスピン-軌道相互作用定数 $A_{bx} = 6.24 \text{ cm}^{-1}$ が得られたことを報告した。 ΔE の値は以前の値より 3.3 cm^{-1} 程度大きく変化した。本研究では、この摂動解析で予測した禁制遷移を初めて帰属することに成功したので報告する。

【禁制遷移の予測】我々の摂動解析により、禁制遷移が観測出来るのは振電状態 $b^3\Sigma_g^-$ の $v=3$ と $X^1\Sigma_g^+$ の $v=6$ の最も接近する $J=2$ (F₁, エネルギー差 0.1 cm^{-1} 未満)と $J=14$ (F₃, エネルギー差 2.6 cm^{-1})の二箇所と考えられる。この2つの振電状態間の重なり積分 $\langle v_b=3 | v_x=6 \rangle = 0.14$ から、振電状態間のスピン-軌道相互作用 $H_{so} = A_{bx} \langle v_b | v_x \rangle = 0.87 \text{ cm}^{-1}$ となる。 $J=2$ (F₁)では、エネルギー差 0.1 cm^{-1} が相互作用 0.87 cm^{-1} よりずっと小さいから、ほぼ縮退摂動と考えられる。摂動のエネルギーシフトが 0.5 cm^{-1} と観測され、波動関数ミッキングは50%に近く、禁制遷移の強度が許容遷移よりやや弱い程度と予測できる。 $J=14$ (F₃)では、エネルギー差 2.6 cm^{-1} が相互作用 0.87 cm^{-1} の三倍で、摂動のエネルギー

シフトが 0.15 cm^{-1} と観測され、波動関数のミックシングが 30% ぐらいで、禁制遷移の強度は許容遷移強度の 0.1 程度と予測できる。

【実験】フーリエ変換分光器 (Bruker IFS 120) で以前 CH ラジカルの研究⁽⁴⁾のために取得したスペクトルを用いて、 C_2 分子のスペクトルを帰属し、禁制遷移を探した。発光スペクトルは $1800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域で、 0.01 cm^{-1} の分解能を用いて、He (6 Torr) と CH_4 (80 mTorr) の混合ガスに 450 mA の直流放電により観測され、288 回スキャン (230 分間) で積算した。図 1 ではスペクトルの一部分を示し、最も強いのは $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ ($v=0-0$) バンドで、次に強いのは $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ ($v=3-4$) バンドで、 $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ ($v=1-3$) バンドも帰属された。

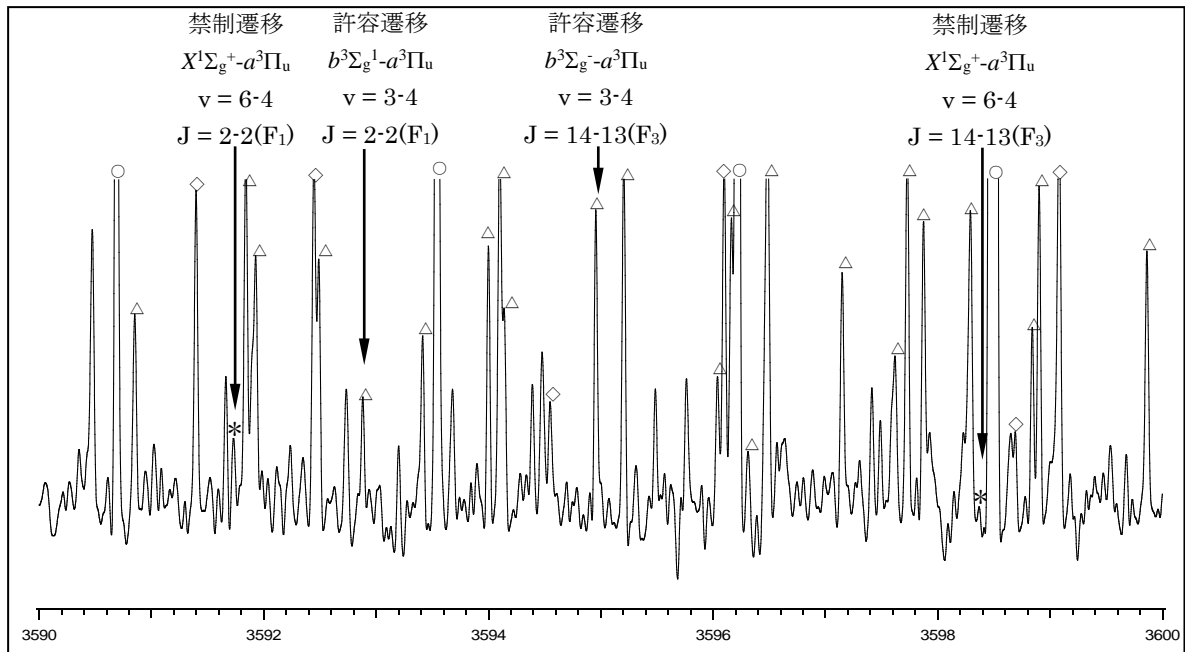


図 1. 禁制遷移スペクトルの一例です。

(\circ $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ 、 \triangle $b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$ 、 \diamond $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ 、* 禁制遷移)

【結果】このフーリエ発光スペクトルを用いて、予測した禁制遷移は 0.01 cm^{-1} の波数範囲内に $X^1\Sigma_g^+ - a^3\Pi_u$ 電子状態間の $J' - J'' = 2-3$ (F_1), $2-2$ (F_1) と $14-13$ (F_3) 三つの禁制遷移が見つかった。 $J = 2$ (F_1) では、帰属した禁制遷移の強度は許容遷移の強度よりやや弱くて、 $J = 14$ (F_3) では、禁制遷移の強度は許容遷移の約十分の一で、予測と良く一致した (図 1)。禁制遷移の波数と強度が完全に予測できたことは、我々の摂動解析で新たに得られた一重項と三重項のエネルギー差 $\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+) = 719.98 \text{ cm}^{-1}$ の重要な証拠になる。

【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. J.M.Brown, A.J.Merer, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 488 (1979).
4. P.N.Ghosh, M.N.Deo and K.Kawaguchi, *ApJ*, **525**, 539 (1999).