

C₂ 分子 $d^3\Pi_u \sim c^3\Sigma_u^+$ 状態間の摂動解析

(東大院総合) ○中島正和・遠藤泰樹

Perturbation analysis between the $d^3\Pi_u$ and $c^3\Sigma_u^+$ states of C₂

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

The (3,1) band of the $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ system and the (3,7) band of the Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) system of the C₂ molecule were simultaneously observed by laser-induced fluorescence spectroscopy in a discharge flow cell. Rotational level shifts due to a perturbation between the lower vibronic states $c^3\Sigma_u^+(v=1)$ and $a^3\Pi_u(v=7)$ were unambiguously identified. Interaction coefficients between these vibronic states and their deperturbed molecular constants were determined. Based on the reproduced rovibronic term energies of $c^3\Sigma_u^+(v=1)$, $a^3\Pi_u(v=7)$, and $A^1\Pi_u(v=2)$, we concluded that the literature value of the singlet-triple energy gap should be increased by at least $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$.

【序】昨年我々はC₂分子の $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移について室温でのLIF励起スペクトルを報告した[1]。スペクトルには $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移(3,1)バンドとSwan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) 遷移(3,7)バンドとが重なって観測されたことから、遷移の下準位である $c^3\Sigma_u^+(v=1)$ と $a^3\Pi_u(v=7)$ 準位の間でlevel crossingがあることを実験的に明らかにした。今回、観測されていたスペクトルの帰属を行ない、level crossingに伴う摂動の解析を行ったので報告する。

【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パルス放電し、ホローカソード内部に生成したC₂分子 $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移のLIF励起スペクトルを観測した。470 nmに透過中心を持つバンドパスフィルターを通して、Swan (3,2)バンドの発光を検出することでLIF励起スペクトルを得た。観測された各回転線幅はFWHM $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ であった。

【結果と考察】図2には観測された $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ 遷移(3,1)バンドとSwan遷移(3,7)バンドのスペクトルを示した。上準位 $d^3\Pi_g(v=3)$ を共有するスペクトルが重なって観測されていることから、2つの下準位間でlevel crossingしていることが分かる。励起状態のcombination differencesを用いることで各バンドの回転線を帰属したところ、これまで報告されている分子定数[2,3]から計算される遷移周波数に対して、最大で10

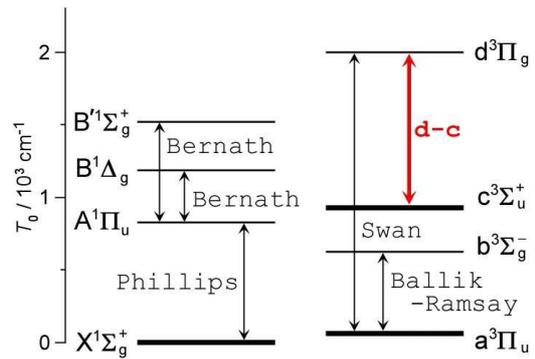


図1: C₂分子の低エネルギー電子状態と許容電子遷移。

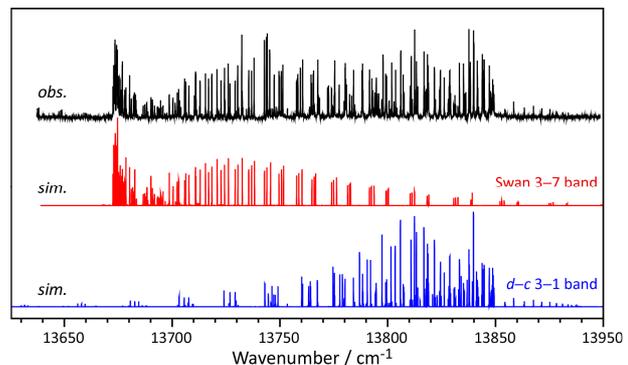


図2: C₂分子 $d-c$ (3,1)及びSwan (3,7)バンドの励起スペクトルと既報の分子定数[2,3]によるシミュレーション。

cm^{-1} 程度のずれが生じていることが明らかになった. これは下準位間での level crossing に伴う level shifts があることを示している. $c^3\Sigma_u^+$ 状態と $a^3\Pi_u$ 状態間における摂動項 $\hat{L}^z\hat{S}^z$ と $\hat{J}^z\hat{L}^z$ を含んだハミルトニアンを用いて最小自乗フィットを行うことで, 観測した $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$ (3,1)バンドと Swan (3,7)バンドの回転線, 計 356 本の遷移周波数をほぼ実験誤差内 ($\sigma_{fit} = 0.012 \text{ cm}^{-1}$) で再現することができた. 得られた分子定数を表 1 に示す.

$c^3\Sigma_u^+(v=1)$ および $a^3\Pi_u(v=7)$ 振電準位の近傍には $A^1\Pi_u(v=2)$ 準位が存在しており, 図 3(A)のような level crossings が生じている. Phillips ($A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$) 遷移の赤外領域における高分解能発光スペクトル[4]には, $A^1\Pi_u(v=2)$ の $J = 19$ と 21 準位で 0.02cm^{-1} 程度の level shift が観測されており, 1 重項-3 重項間の相互作用によるものであると考えられる. 図 3(B)に示した回転-振電準位のプロットでは, $J = 19$ および 21 で $a^3\Pi_u(F_2; v=7)$ が $A^1\Pi_u(v=2)$ に非常に近接 ($\Delta E \sim 3\text{cm}^{-1}$) していることから, $A^1\Pi_u(v=2)$ で観測された level shifts は $a^3\Pi_u(F_2; v=7)$ との相互作用によるものであると結論した. 図 3 のプロットに従えば, $A^1\Pi_u(v=2)$ の $J = 19$ および 21 準位は $a^3\Pi_u(F_2; v=7)$ との摂動によって押し上げられると推測されるが, 実験では摂動によって押し下げられた level shift が観測されている[4]. この矛盾を解決するためには, これまで報告されてきた 1 重項-3 重項間のエネルギー差[5,6]を少なくとも 3 cm^{-1} は大きく見積もる必要がある.

表 1: 摂動解析から得られた C_2 の分子定数 (cm^{-1})

	$c^3\Sigma_u^+(v=1)$	$a^3\Pi_u(v=7)$	$d^3\Pi_g(v=3)$
T	10694.8322(16)	10836.1609(21)	24524.2201 ^{c)}
A		-15.1587(37)	-13.5425(24)
$A_D \times 10^4$		1.25(34)	6.37(33)
B	1.905083(22)	1.506664(20)	1.681437
$D \times 10^6$	7.074(44)	6.479(35)	7.438 ^{c)}
λ	-0.3181(20)	-0.1549(29)	0.0470 ^{c)}
γ	0.00943(16)		
o		0.6352(36)	0.5675(22)
p		0.00457(22)	0.00579 ^{c)}
q		-0.000845(16)	-0.000936(10)
$a_{\Pi-\Sigma}^a$	1.2348(28)		
$b_{\Pi-\Sigma}^b$	0.582498(98)		

$$^a) \left\langle {}^3\Pi_{\Omega=1}; e/f \left| (A_{SO}/2 + B) \cdot \hat{L}^z\hat{S}^z \right| {}^3\Sigma_{\Omega=1}^+; e/f \right\rangle = a_{\Pi-\Sigma} \quad ^b) \left\langle {}^3\Pi_{\Omega=1}; f \left| B \cdot \hat{J}^z\hat{L}^z \right| {}^3\Sigma_{\Omega=0}^+; f \right\rangle = -b_{\Pi-\Sigma} \sqrt{2J(J+1)}$$

^{c)} Fixed to the literature values [2].

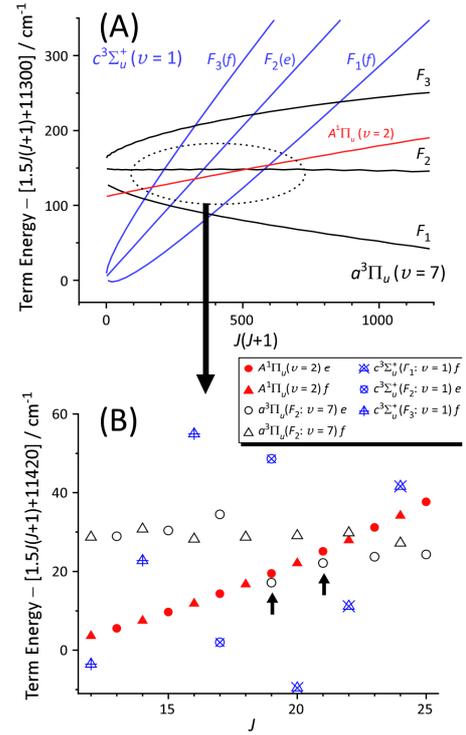


図 3: (A) C_2 分子 $c(v=1)$, $a(v=7)$, $A(v=2)$ 振電準位の項値プロットと (B) 拡大図. A 状態の項値は参照文献[3], c および a 状態の項値は表 1 の分子定数から再現した. また, $X(v=0) - a(v=0)$ 状態間に対応する 1 重項-3 重項エネルギー差を 610.4 cm^{-1} [5,6]としている.

【参考文献】 [1]中島・遠藤, 第 13 回分子分光研究会, 岡山 (2013). [2]J.S.A. Brooke *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **124**, 11 (2013). [3]M. Nakajima & Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **139**, 244310 (2013). [4]M. Douay *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **131**, 250 (1988). [5]S.P. Davis *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1838 (1988). [6]C. Amiot *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 19 (1979).