

CS 分子 $d^3\Delta - a^3\Pi$ バンドの赤外発光スペクトルの解析

(岡山大^a, バーバ原子力研究センター^b)

○西口和宏^a, K Sunanda^b, M. D. Saksena^b, M. N. Deo^b, 唐健^a, 川口建太郎^a

Analyses of infrared emission spectra of the CS $d^3\Delta - a^3\Pi$ band

(Okayama Univ.^a, Bhabha Atomic Research Centre^b)

Kazuhiro Nishiguchi^a, K Sunanda^b, M. D. Saksena^b, M. N. Deo^b, Jian Tang^a, Kentarou Kawaguchi^a

The emission spectrum of CS in the range of 1800 – 10500 cm^{-1} was recorded with 0.03 cm^{-1} resolution with Fourier transform spectrometer (FT Bruker IFS 120 HR), with DC discharge of mixture of CS_2 (120 mTorr) and He (2 Torr) in flowing condition. Some new transitions of $d^3\Delta - a^3\Pi$ were observed, and analyzed to give molecular constants in $v=1$ of the $d^3\Delta_1$ and $d^3\Delta_3$ states.

【序】

CS は大気圏のエアロゾル形成に関連しており、また星間物質としても発見されている重要な分子である。CS 分子の電子状態を図 1 に示す。 $d^3\Delta$ 状態は、負のスピ軌道相互作用定数 ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) を持ち、過去に Cossart 等[2, 3]によって $d^3\Delta_{2,3}$ の $v \geq 3$, $^3\Delta_1$ の $v \geq 1$ 状態は既に報告されている。Choe 等[4]は高分解能 FT により、 $d^3\Delta - a^3\Pi$ の遷移を観測し、回転構造の帰属はつけているが、分子定数は報告していない。本研究では、高分解能フーリエ変換型分光器 Bruker IFS 120 HR を用いて CS の赤外発光スペクトルを測定し、 $d^3\Delta$ の低い v からの遷移 $d^3\Delta v=1 - a^3\Pi v=1$ を観測し帰属、解析したので報告する。

【実験】

CS_2 (120 mTorr) と He (2 Torr) の混合気体の直流放電を行うことで励起状態の CS 分子が生成した。これによる発光スペクトルを分解能 0.03 cm^{-1} で 1800 cm^{-1} から 10500 cm^{-1} まで測定した。 $a^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ 遷移の多くの振動バンドが 8000 cm^{-1} 以下で観測され、電子状態間の摂動を含んだ解析が最近報告されている[5]。Choe 等は同程度の分解能で 9500 cm^{-1} より高い波数領域を観測しているので、この度の測定は相補的になる。

【観測スペクトルと解析】

図 2 に $v=1-1$ の観測スペクトルを示

図 2 観測スペクトル (上部) と計算スペクトル

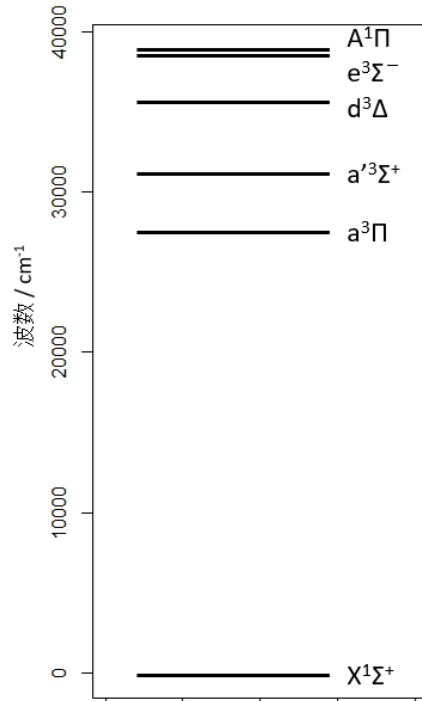
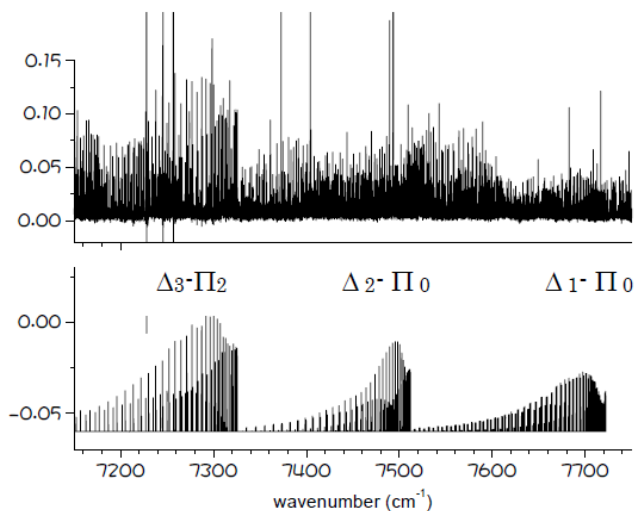


図 1 CS の電子状態[1]



す。約 200 cm^{-1} の間隔で3つのバンドが観測された。 $a^3\Pi$ 状態のスピノ軌道相互作用定数は約 92 cm^{-1} と大きいため、スピノ軌道分裂した状態間の混合は小さく、 $\Delta\Lambda(\Omega)=1$ の遷移のみ観測された。また、 e, f 分裂は $\Delta_3-\Pi_2$ では小さく分離していなかったが、他の成分では主に $a^3\Pi$ 状態に起因する分裂が認められた。解析では、通常ハミルトニアン[3]を用い $a^3\Pi$ 状態の分子定数は $a^3\Sigma^+-a^3\Pi$ の解析により決定された定数[5]に固定した。 $d^3\Delta$ 状態はスピノ成分ごとに分子定数 B, D, E を以下のように決定した(cm^{-1} 単位、 1σ)。

	Δ_1	Δ_3	
B	0.6302633(65)	0.627189(26)	
$D \times 10^5$	0.03584(56)	0.1470(31)	
E	8747.4582(12)	8538.0993(39)	($a^3\Pi_1 v=0$ から)
E	36330.347(39)	36120.988(39)	($X^3\Sigma^+ v=0$ から)

図3に上記分子定数で計算したスペクトルと観測スペクトルの比較を示す。図2に示しているように Δ_2 状態が関与する遷移は観測されているが、摂動の効果が認められ、解析中である。 Δ_1 と Δ_3 の B は A_D の効果で互いに異なっているため、平均値 $0.628726(27)\text{ cm}^{-1}$ は文献[3]の $B=0.62794(12)\text{ cm}^{-1}$ に近い。また、[3]では $E=36327,33(5)\text{ cm}^{-1}$ と報告されているため、本結果は近いが有意に異なっている。 Δ_3 状態のエネルギーは初めて決定できた。今後、他の振動状態の解析、スピノ軌道相互作用で分裂した $d^3\Delta_3(\sim -100\text{ cm}^{-1})$, $d^3\Delta_2$, $d^3\Delta_1(\sim +100\text{ cm}^{-1})$ の同時フィット、摂動解析を進める予定である。

【参考】

- [1] D. Cossart, T. Bergeman, J. Chem. Phys. 65, 5462 (1976).
- [2] D. Cossart, J. Phys. 41, 489-502 (1980).
- [3] T. Bergman, D. Cossart, J. Mol. Spectrosc. 87, 119 (1981).
- [4] Jong-In Choe, Young-Man Rho, Sang-Min Lee, S. G. Kukolich, J. Mol. Spectrosc. **149**, 185 (1991)
- [5] K. Sunanda, A. D. Saksena, M. N. Deo, T. Fujiyama, K. Kawaguchi, in preparation (2019)

図3

