

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

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

(Okayama U.^a, BARC^b) K. Kawaguchi,^a K. Nishiguchi,^a J. Tang,^a K. Sunanda,^b M. D. Saksena,^b M. N. Deo^b

[Abstract] Infrared emission spectra of the $d^3\Delta - a^3\Pi$ band of the CS molecule have been observed in the 4000-9500 cm^{-1} region. A simultaneous analysis of three spin-components of the triplet states was carried out by taking into account perturbation effects from nearby electronic states.

【序】CS 分子は赤外領域に振動遷移の他に多くの励起電子状態間の電子遷移が観測される。2019 年¹⁾、我々は、 $a^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ バンドを観測し、 $\Sigma - \Pi$ 相互作用を考慮して Π の $v=0-3$ 、 Σ の $v=0-6$ の分子定数を決定した。それまでは Π 状態の3つのスピン成分 $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$ は個別に解析されていたが、他の状態からの相互作用を考慮したエネルギー行列により3つの成分の同時解析が可能になった。本研究では $a^3\Sigma^+$ より高いエネルギーをもつ $d^3\Delta$ 状態から $a^3\Pi$ への発光スペクトルの観測・解析を行い、 $d^3\Delta$ 状態の $v=0-4$ の分子定数を決定したので報告する。図 1 に関連するエネルギー準位を示す。 $a^3\Pi$ の $v=0$ は singlet 基底状態より 27583 cm^{-1} 高いエネルギーを持つ。1991 年 Choe 等²⁾は、フーリエ発光分光により $d^3\Delta - a^3\Pi$ バンドの観測と Bergeman, Cossart³⁾の分子定数を用いての帰属を報告している。Choe 等の測定は $v=3$ 以上なので、観測的には本研究と相補的である。

【実験】フーリエ分光器 Bruker IFS 120 HR を用い、分解能 0.03 cm^{-1} で CS_2/He 混合物の放電生成物からの発光を観測した。InSb 検出器が感度を持つ範囲 $1800-9500 \text{ cm}^{-1}$ でデータを取得した。CS の電子遷移の他に、 C_2 の電子遷移が強く観測された。また CS の基底電子状態の overtone $\Delta v=2$ バンドの発光はこれまでの報告の中で最も大きい振動量子数 28 の準位からの遷移 $v=28-26$ まで観測された⁴⁾。そのエネルギー 32340 cm^{-1} は $a^3\Pi$ の $v=4$ の 31969

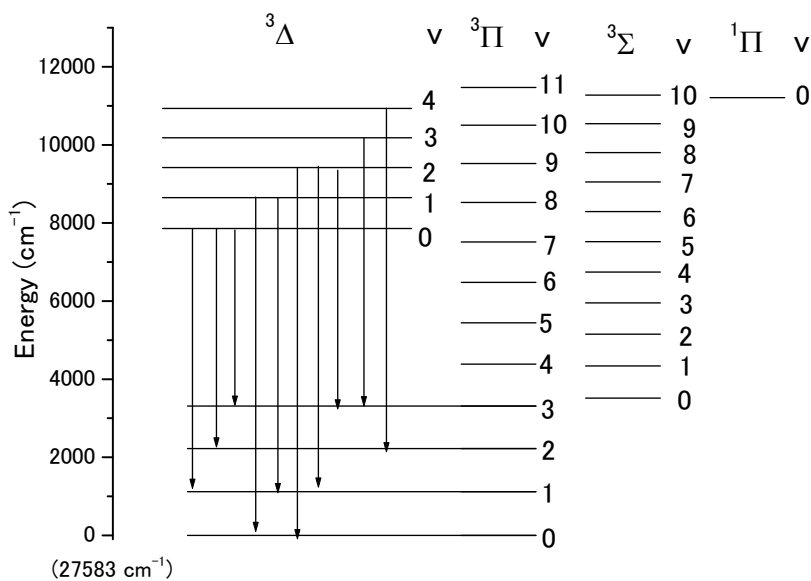


図 1

cm⁻¹より高い。

【観測スペクトルと解析】図2に観測スペクトルの例を示す。d³Δと a³Πのスピンの軌道相互作用定数は、それぞれ、-49 cm⁻¹ 92 cm⁻¹なので、spin-uncouplingによる状態間の混合は小さい。ゆえに3つのバンド³Δ₃-³Π₂、³Δ₂-³Π₁、³Δ₁-³Π₀が観測される。図2には3つのうちの2つを示している。計算スペクトルでは326 Kの回転温度(Δv=2バンドの解析から得られた値)を仮定している。図2の観測スペクトルには妨害ラインは少ないが、図1に示したほかのバンドでは重なりが激しかった。しかしながら、³Πのcombination differencesを考慮することにより帰属を進めることができた。³Δ状態でのΛ型二重項分裂は小さく、³Δ₃-³Π₂では分裂は観測されなかったが、³Δ₂-³Π₁サブバンドではJが大きくなると分裂が観測され、³Π₁での分裂で説明でき、帰属の助けになった。解析において固有値は³Δ状態の3x3行列と³Πおよび間接的効果を及ぼす³Σ⁺状態のエネルギーに近い振動準位を含んだエネルギー行列の対角化により求めた。³Δ状態の行列要素はBrown et al.⁵⁾の表現を用いた。電子状態間の相互作用はoverlap integralをLeRoyのプログラムで前もって計算して、データとして与えた。これにより考慮中の³Δ状態に対して相互作用する³Π状態の複数の振動準位を含めることができた。図1の矢印で示した遷移(Franck-Condon因子0.09以上)を解析した。v=4では¹Πとの相互作用を含めることが必要だった。3つのスピンの同時フィットで分子定数が求められた例として、v=0状態の主なものを以下に示す。(カッコ内は1σ)

$B_0=0.6370067(92)$ 、 $A_0=-50.896'60$ 、 $\lambda_0=4.461(35)$ 、 $E_0=7848.971(86)$ 、 $a_{12}=-49.8(1.9)$ cm⁻¹

(回転定数、スピン・軌道相互作用定数、スピン・スピン相互作用定数、エネルギー、³Δ-³Π相互作用定数の順) 電子状態間の相互作用ではスピン・軌道相互作用の非対角項の効果が最も大きく、その相互作用定数はoverlap integralを考慮しているの、振動状態に依存しないはずだが、実際は50-60 cm⁻¹の範囲の値になった。これは用いたoverlap integral値における誤差かもしれない。

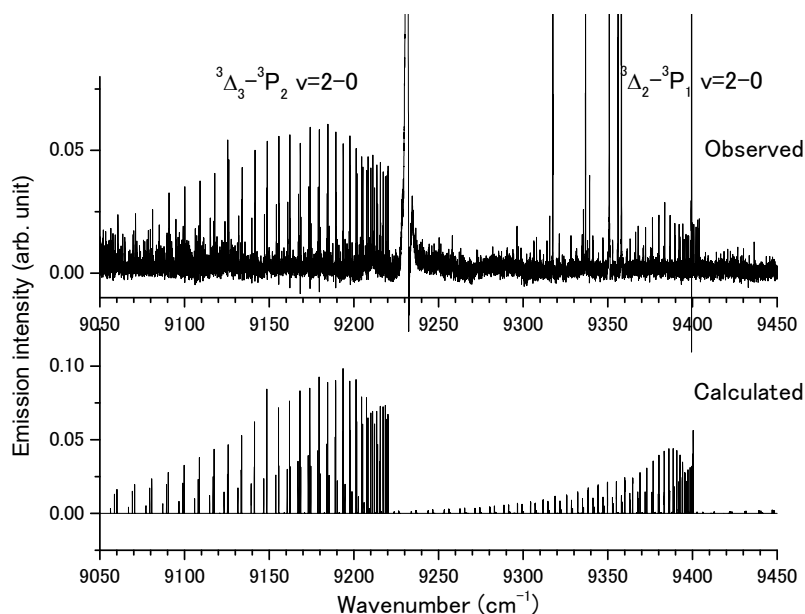


図2 d³Δ- a³Π v=2-0の観測スペクトルと計算スペクトルb

- 1) Sunanda et al. J. Mol. Spectrosc. 361 (2019) 13.
- 2) Choe et al. J. Mol. Spectrosc. 149 (1991) 185.
- 3) Bergeman et al. J. Mol. Spectrosc. 87 (1981) 119.
- 4) Kawaguchi, Deo, J. Mol. Spectrosc. 262(2019) 96.
- 5) Brown et al. J. Mol. Spectrosc. 124 (1987) 464