

## C<sub>2</sub> 分子振動励起準位の実験的観測

(東大院総合) 中島正和, 遠藤泰樹

### Observation of vibrationally excited levels of C<sub>2</sub>

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】C<sub>2</sub>分子においては、1重項と3重項状態間の禁制遷移が光励起・緩和過程において重要な役割を担っていると考えられており[1], その遷移強度を見積もろうという試みが為されてきた[1,2]. 一般に異重項間の禁制遷移は、異なるスピン多重度を持つ電子状態がスピン-軌道相互作用によって混ざり合うことで遷移強度を得る. 図1に示したように、C<sub>2</sub>分子では1重項と3重項電子状態がエネルギー的に非常に近接して存在しているため、これらの間の遷移強度を正確に見積もるためには、スピン副準位までを含めた各回転振電準位について正確な項値を知る必要がある. 我々のグループでは、現在そのような遷移強度計算モデルの構築に取り組んでいるが、実験から決定された分子定数によって各準位の項値を正確に再現することのできる振電状態は未だ限られており、より多くの振電状態について実験的に分子定数を決定することが必要である. また、分子軌道計算のベンチマークとしても、C<sub>2</sub>分子の高振動状態の分子定数を実験的に決定するというには意義があると考えられる. そこで本研究では、これまでに報告されてこなかったC<sub>2</sub>分子の振動準位を実験的に観測し、それらの状態の分子定数、特に振動項値を正確に決定することを目的として実験を行った.

【実験】アセチレンを希ガスで1%に希釈したサンプルガスをパルス放電ノズルで放電し、真空チャンバー中に噴出することで、超音速ジェット中にC<sub>2</sub>分子を生成した. ジェット中では分子の回転温度は数十K以下に冷却されるが、2原子分子のように振動準位構造が単純な分子では、振動エネルギーの緩和が効率的に生じない. そのため、スペクトルの回転構造は単純化されるが、高い振動状態を観測することが可能であるため、振動準位の項値決定に適した手法であると考えられる.

$A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ ,  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  および  $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$  電子遷移に対して、レーザー誘起蛍光(LIF)法でC<sub>2</sub>分子の励起スペクトルを測定することで、高振

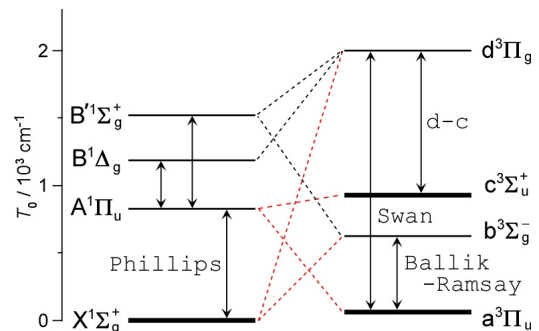


図1: C<sub>2</sub>分子の低エネルギー電子状態. スピン-軌道相互作用が可能な電子状態間は破線で結ばれている. 色を付けた相互作用はC<sub>2</sub>分子の基底電子状態Xと準安定状態a, cとの間の異重項間遷移を引き起こす相互作用.

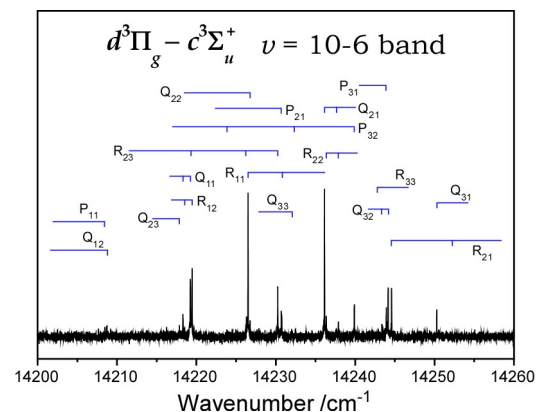


図2: 超音速ジェット中で観測されたC<sub>2</sub>分子のLIF励起スペクトル

動励起状態の  $C_2$  分子を観測した。LIF 励起スペクトル測定においては、干渉フィルターまたは分光器をバンドパスフィルターとして使用し、特定の波長の蛍光のみを検出することで放電からの発光による影響を抑えるだけではなく、目的の振電バンドのみを選択的に観測した。

【結果と考察】図 2 には一例として  $d^3\Pi_g - c^3\Sigma_u^+$  ( $v = 10 - 6$ ) 遷移のスペクトルを示した。この遷移の下準位は、今回観測された中でも振電エネルギーが最も高い状態である。回転線まで分解したスペクトルを測定することで、 $C_2$  分子の  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Pi_u$ ,  $a^3\Pi_u$ , および  $c^3\Sigma_u^+$  電子状態について、これまでに観測されていなかった振動励起準位の項値と分子定数を決定した。本研究において、これまでに新たに観測した振動準位を図 3 に色を付けて示した。今回の実験では低い回転量子数を持つ遷移のみが観測されているため、決定された分子定数に関しては不確定な部分もあるが、各振電準位の項値については正確に決定されていると考えられる。

振動項値についての Dunham の展開式を用い、これまでに報告されている振動準位の項値から、今回新たに観測した振動準位の項値を見積もると、数波数程度で一致することがわかる(図 4)。しかし、 $C_2$  分子の各回転振電準位における 1 重項-3 重項状態のミキシングの大きさは、スピン-軌道相互作用をしている 2 準位間のエネルギー差に非常に敏感であり、異重項間遷移強度を正確に見積もろうとすれば、観測に基づいた項値および分子定数を用いて準位エネルギーを計算することが不可欠であろう。

相対論的効果と core-valence 電子相関を考慮し、MRCI(+Q)/aug-cc-pV6Z レベルで計算した  $C_2$  分子のポテンシャルを用いることで、図 3 に示したすべての振動準位の項値を  $10\text{ cm}^{-1}$  程度で、また回転定数についても 0.2% 以内でよく再現することが分かった。このことから、許容遷移強度の絶対値やスピン-軌道相互作用の行列要素等、 $C_2$  の異重項間遷移強度を計算するうえで実験から得ることの難しい情報に関しては、上記と同レベルの *ab initio* 計算によって妥当な値を見積もることができると考えられる。

講演までにはさらに多くの励起振動準位の観測を試み、決定した分子定数を報告する。

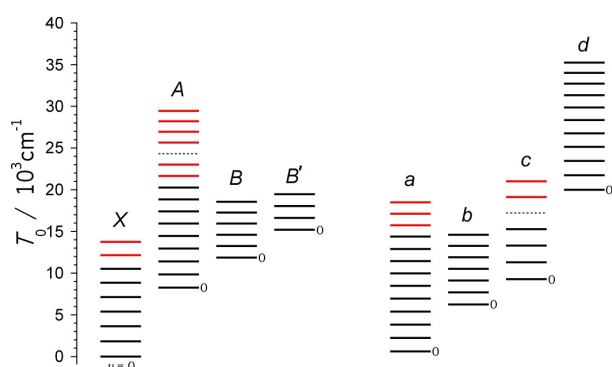


図 3:  $C_2$  分子の振電準位ダイアグラム。既知の振動準位は黒で、今回新たに観測された振動準位は赤色で示してある。破線は未観測の準位。

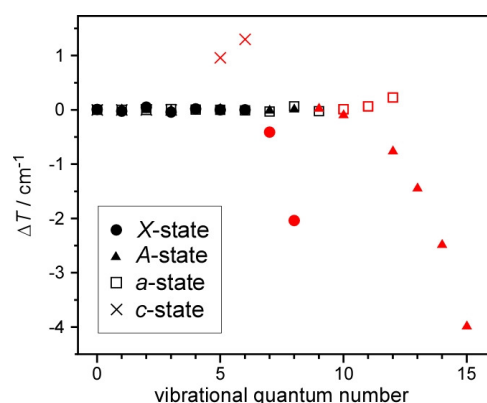


図 4: 既報準位(黒)から決定された Dunham 係数を用いて予測される振動項値と実験値との残差。赤色で示された準位が今回新たに観測された準位。

【参考文献】 [1]たとえば van Dishoeck & Black, *Astrophys. J.* **258**, 533 (1982)や Gredel *et al.*, *Astrophys. J.* **338**, 1047 (1989). [2]Le Bourlot & Roueff, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 157 (1986).