4P003

C_2 分子の一重項と三重項間の摂動解析による禁制遷移の観測

（岡大院自然科学）○陳望・唐健・川口建太郎

Observation of forbidden transitions according to the deperturbation for the interaction between the singlet and triplet states of C_2

(Okayama Univ.) Wang Chen, Jian Tang, Kentarou Kawaguchi

【序】C_2 分子は低いエネルギーで多くの振電状態が存在する（15,000 cm^{-1} 以下の振電エネルギー準位は図 1 に示す）。1963 年、Ballik と Ramsay[(1)] は $X^1\Sigma_g^+$ と $b^3\Sigma_g^-$状態間のスピン−軌道相互作用の摂動解析により、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 cm^{-1} が得られた。1979 年、Amiot ら[(2)] はより多くのデータを用いて、その値を 718.32 cm^{-1} に改善した。しかし、今まで Ballik-Ramsay system ($b^3\Sigma_g^-$ − $a^3\Pi_u$) と Phillips system ($A^1\Pi_u$ − $X^1\Sigma_g^+$) の摂動解析は別々で行ったが、全体の同時解析はなかった。本研究では、二つのバンドシステムの同時解析をはじめて行った。

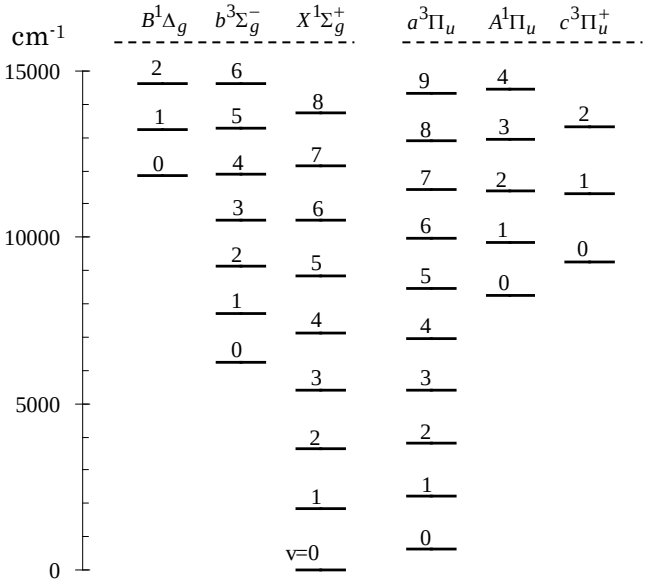

図 1. C_2 分子の振電状態エネルギー準位図

【摂動解析】今回の解析に用いたデータセットは、Ballik-Ramsay system について、$b^3\Sigma_g^-$ が v =0-7, $a^3\Pi_u$ が v =0-4, 回転量子数 J が最大 66 まで，3250 本の遷移が含まれた。Phillips system について，$A^1\Pi_u$ が v=0-8, $X^1\Sigma_g^+$ が v =0-6, J が最大 44 まで，770 本の遷移が含まれた。同時に摂動解析することによって、四つの電子状態の Dunham 分子定数 75 個と $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_g^-$状態間のスピン−軌道相互作用定数 A_{bX} および A_{bXD} が決められた。4020 本遷移の残差の標準偏差が 0.004cm^{-1} であった。一重項と三重項のエネルギー差$\Delta E(a^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+)$が 721.6 cm^{-1} で、Amiot の値より 3.3 cm^{-1} 程度大きくなった。スピン−軌道相互作用定数 A_{bX} は 6.282(12) cm^{-1} と決まれ、Amiot らの平均値 5.65(38) cm^{-1} より改善した。

【禁制遷移の観測】今回の摂動解析の結果により、振電状態 $b^3\Sigma_g^-$ の v = 3 と $X^1\Sigma_g^+$ の v = 6 の J = 2 (F_1) において、新たなエネルギー準位の交差（0.01 cm^{-1} 未満）を見出した（図 2）。スピン−軌道相互作用 $H_{so}= A_{bX}\langle v_b|v_X\rangle$ = 0.87 cm^{-1} によりほぼ縮退な摂動になり、波動関数のミックシングが 50%近くになって、禁制遷移の強度が許容遷移とほ

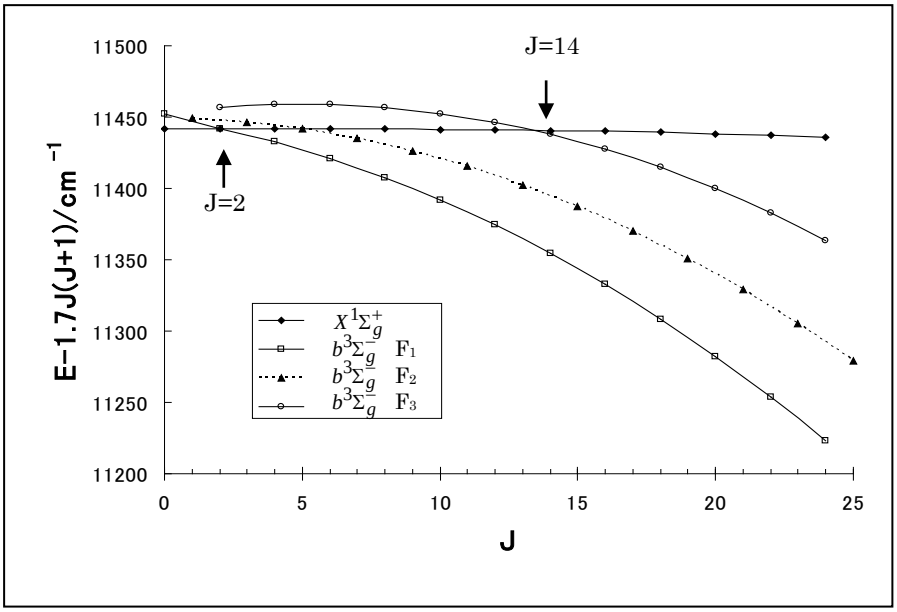

図 2. $b^3\Sigma_g^-$ v = 3 と $X^1\Sigma_g^+$ v = 6 のエネルギー交差

ほ同程度で、禁制遷移の観測が可能と考えられる。以前[3] の C_2 分子のフーリエ変換発光スペクトル（混合ガス CH_4 80 mTorr /He 6 Torr の直流放電で、波数分解能が 0.02 cm^{-1}）を用いて、禁制遷移を探した結果、$X^1\Sigma_g^+ - a^3\Pi_u$ 電子状態間の $J' - J''$ = 2-3 (F_2), 2-2 (F_1)と 14-13 (F_3) 三つの禁制遷移を予測した波数の 0.02 cm^{-1} 範囲内に帰属した。その一例は図 3 で示す。この図では、禁制遷移の強度が対応した許容遷移とほぼ同じ程度である。

【結論】今回の摂動解析によって、一重項と三重項のエネルギー差が Amiot らの値より 3.3 cm^{-1} 大きくなった。新たな禁制遷移の帰属によって、我々の摂動解析結果の正しさを検証できた。最近、Nakajima ら[4] の $a^3\Pi_u$、$c^3\Pi_u^+$ と $A^1\Pi_u$ 状態間の摂動解析は、我々の一重項と三重項のエネルギー差の値を支持していた。

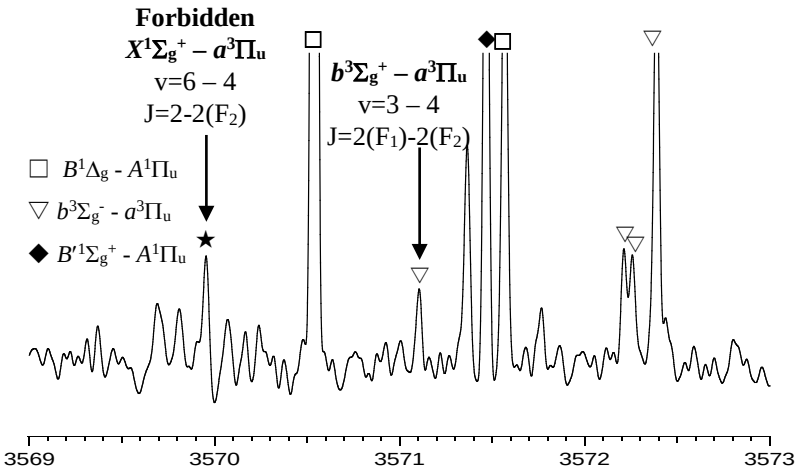

図 3. 帰属した $X^1\Sigma_g^+$ - $a^3\Pi_u$ 間の禁制遷移

【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. P. N. Ghosh, M.N.Deo and K.Kawaguchi, ApJ, 525, 539 (1999).
4. M. Nakajima, Y. Endo, J. Mol. Spectrosc. 302, 9 (2014).