

C₂ 発光スペクトルの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドシステムの帰属

(岡大院自然科学) ○陳 望、川口 建太郎、唐 健

The assignment of $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ band system for the emission spectrum of C₂

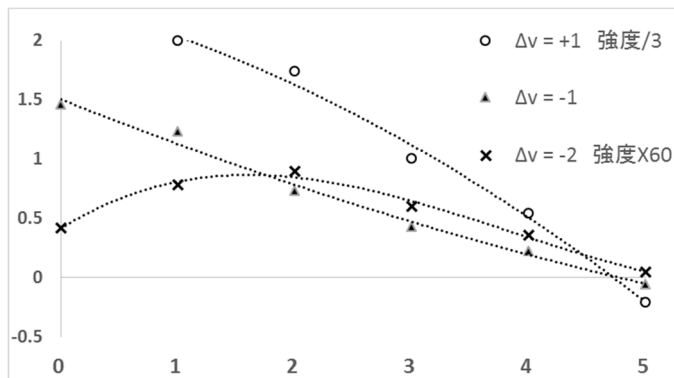
(Okayama Univ.) Wang Chen, Kentarou Kawaguchi, Jian Tang

【序】C₂の $B^1\Delta_g$ (~12000 cm⁻¹) と $B^1\Sigma_g^+$ (~15000 cm⁻¹) 電子状態は Swan バンドの $d^3\Pi_g$ 電子状態との相互作用が摂動で現れることによって、その存在が指摘され、1988年に Douay ら⁽¹⁾により $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$ と $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが観測された。今まで、この唯一の観測では、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の振動レベル $v=3$ までの 6 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが帰属された。最近、我々は一重項と三重項間の摂動解析により一重項と三重項間の禁制遷移の観測に成功した⁽²⁾。その研究中に、 $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ システムの新しいバンドを見つけた。本研究では、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の $v=4$ までの 11 個の $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンドが帰属できた。

【帰属と解析】発表した文献 2 と同様に、文献 1 と文献 3 のスペクトルを用いて、帰属を行った。まず、Douay ら⁽¹⁾の分子定数を使って、 $B^1\Sigma_g^+$ 状態の振動 $v=3$ までの 8 個のバンドを新たに帰属した (表 1)。文献 1 に帰属したバンドも回転量子数 $J=40$ までの遷移に拡張した。 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関するバンドを帰属するため、その強度を見積もった。観測された $B^1\Sigma_g^+$ の $v=3$ までの振動バンドの強度を図 1 にプロットして、その変化から、 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関する 3 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンド ($v=4-3, 4-5, 4-6$) の観測が可能で、 $v=5$ に関するバンドの強度はスペクトルのノイズレベル以下であることが分かった。実際に観測した $v=4$ に関する 3 つのバンド強度は図 1 に示すように予測どおりだった。帰属した $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部分を図 2 に示した。

$B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$					
Δv	$v'-v''(J_{\max})$				
-2	0-2(30)	1-3(32)	2-4(30)	3-5(28)	4-6(26)
-1	0-1(37) ^a	1-2(41) ^a	2-3(40)	3-4(34)	4-5(30)
0	0-0(41) ^a	1-1(35)	2-2(26)		
1		1-0(40) ^a	2-1(38) ^a	3-2(34) ^a	4-3(28)

^a Douayら⁽¹⁾の帰属より高いJに拡張した。

表 1. 本研究で帰属した C₂ 発光スペクトルバンド図 1. $B^1\Sigma_g^+$ 状態の $v=1-5$ に関するバンドの強度

て、その変化から、 $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ に関する 3 つの $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ バンド ($v=4-3, 4-5, 4-6$) の観測が可能で、 $v=5$ に関するバンドの強度はスペクトルのノイズレベル以下であることが分かった。実際に観測した $v=4$ に関する 3 つのバンド強度は図 1 に示すように予測どおりだった。帰属した $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部分を図 2 に示した。

Douay ら⁽¹⁾の振動展開定数から $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ の振電エネルギーは 20883.8 cm⁻¹ と予測したが、我々が帰属したスペクトルからその値は予測より 5.8 cm⁻¹ 小さい。その予測がうまく行かなかった原因は Douay らが $B^1\Sigma_g^+$ の $v=3$ までの 4 つの振動レベルのエネルギー項値から 4 つの振動展

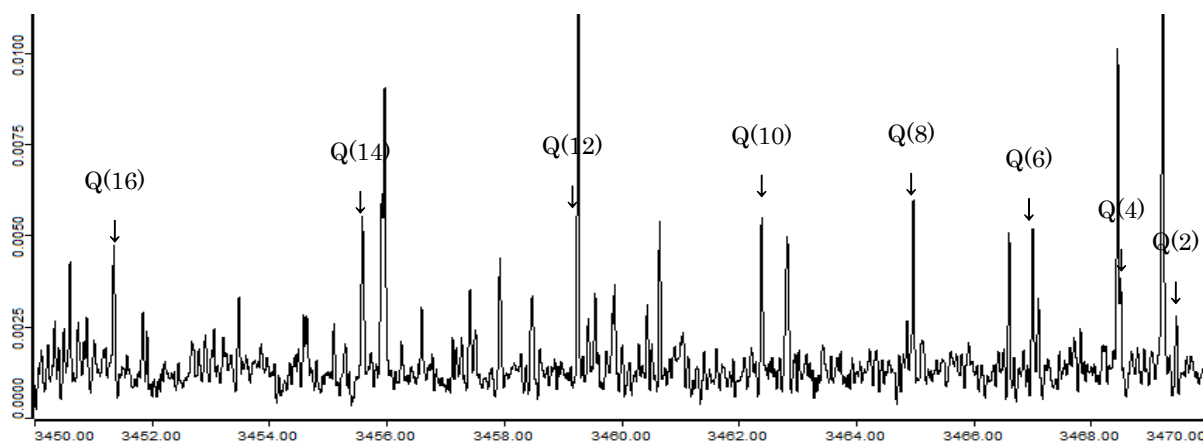


図 2. $B^1\Sigma_g^+ - A^1\Pi_u$ の $v=4-6$ バンドのスペクトルの一部

開定数 (表 3) を誤差なしで求めた方法にあると考えられる。我々は $B^1\Sigma_g^+$ の $v=4$ までの振動レベルのエネルギー項値から非調和振動項 $\omega_e x_e$ を求めたところ、その値が $0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ と極めて小さく、良く決められないパラメータとなった (表 3)。

【考察】Pekeris 関係式⁽⁴⁾によって、

$$\omega_e x_e = \frac{\left(\frac{1}{6}\omega_e \alpha_e + B_e^2\right)^2}{B_e^3},$$

$\omega_e x_e = 6.4 \text{ cm}^{-1}$ と見積もられる。しかし、解析から得られた $\omega_e x_e$ の値は $0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ と 60 分の一以下であり、相互作用による実効的な値と考えられる。本来、非調和振動項 $\omega_e x_e$ により振動準位の間隔は高い振動になるにつれ $-2\omega_e x_e$ ずつ小さくなるが、観測された $B^1\Sigma_g^+$ のほぼ等間隔な振動

準位は、相互作用により押し上げられ、偶然に非調和振動項の縮みを打ち消していると考えられる。今のところはこの相互作用の相手はまだ決定できないが、基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ の高い振動状態による可能性を検討している。電子配置 $(\pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)^2$ の $B^1\Sigma_g^+$ と電子配置 $(\pi_u 2p)^4$ の $X^1\Sigma_g^+$ の間に $B(N^+L + NL^+)$ 相互作用があり、 $B^1\Sigma_g^+$ と接近する $X^1\Sigma_g^+$ の $v=6-9$ 振動準位では相互作用を受けている証拠もあり、今後、これをさらに詳しく考慮するつもりである。

【参考文献】

1. M. Douay, R. Nietmann, and P. F. Bernath, J. Mol. Spectrosc. **131**, 261 (1988).
2. W. Chen, K. Kawaguchi, P.F. Bernath, and J. Tang, J. Chem. Phys. **142**, 064317 (2015).
3. P. N. Ghosh, M. N. Deo, and K. Kawaguchi, Astrophys. J. **525**, 539 (1999).
4. G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules" 2nd ed., p.108, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950

	This work		Douay et al.
	T_e	15410.33(36)	15410.77(59)
ω_e	1420.3612(1262)	1419.8405(5540)	1424.11890 ^a
$\omega_e x_e$		0.1042(1078)	2.57113 ^a
$\omega_e y_e$			0.46398 ^a
B_e	1.47967(82)	1.47967(82)	1.481006(296)
α_e	0.00943(29)	0.00943(29)	0.011752(459)
$\gamma_e \times 10^5$			67.18(1387)
()内は1 σ 誤差			
a 誤差なしの解			

表 3. 得られた C_2 の分子定数