

レーザー多光子励起法による アセチレン *gerade* Rydberg 状態の研究

(東工大院理工) ○三澤健太郎・辻和秀・河合明雄・渋谷一彦

【序】 中心対称をもつ多原子分子であるアセチレンの励起状態の分光解析は基本分子の励起状態の構造を知るのに重要である。この分子の 1 光子や 3 光子吸収分光で研究可能な *ungerade* Rydberg 状態についてはこれまでに多くの情報が得られているが、2 光子吸収分光で研究可能な *gerade* Rydberg 状態については情報が少ない。最近、アセチレンの *gerade* Rydberg 状態に関して、 $C_2 d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ Swan system 発光を観測することにより $72000\text{cm}^{-1} \sim 92000\text{cm}^{-1}$ の領域での *np gerade* Rydberg 状態($n=3 \sim 6$)の帰属が一部分された。しかし理論的に予測されている Rydberg 状態のうちに未観測の状態が多々あり、Rydberg 状態の全体像の解明には時間を要する。

本研究では未発見の Rydberg 状態の観測を行うために、 C_2 発光の観測による多光子レーザー誘起蛍光励起(LIF)スペクトル、および REMPI スペクトルを超音速ジェット条件下で観測した。

【実験】 アセチレンをパルスノズルから真空チャンバー内に噴射し超音速ジェット条件を実現した。Nd:YAG レーザーの 3 倍高調波 355nm 励起の色素レーザーからの可視光を BBO 結晶により 2 倍波紫外光とし、レンズで集光して分子に照射した。光学フィルターで選別した可視発光を光電子増倍管で検出して多光子 LIF スペクトルを得た。また同様のレーザー照射を行ってアセチレンをイオン化し、平行電極によりイオンを加速して飛行時間型質量分析装置内に導入した。そこでイオンを質量選別してマイクロチャンネルプレート(MCP)で検出し REMPI スペクトルを得た。

【結果と考察】 過去にアセチレンの多光子 LIF スペクトルから帰属された *np gerade* Rydberg 状態($n=3 \sim 6$)のほかにも 2 光子遷移によるものと考えられるバンドがいくつか観測された。 C_2H_2 の多光子 LIF スペクトルにおいて未帰属のバンドのうち、2 光子エネルギーが 84845cm^{-1} 付近のバンドには回転構造が

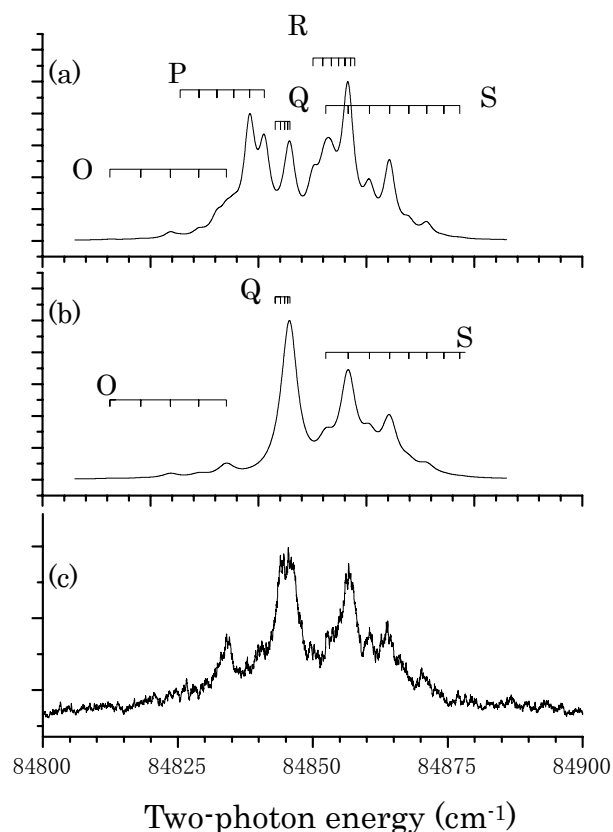


図 1 C_2H_2 で観測された 84845cm^{-1} のバンドとシミュレーション

確認された。この回転構造は今までに帰属されている $1\Sigma_g^+(\pi_u)$ 、 $1\Delta_g(\pi_u)$ シリーズとは異なるものであった。また C_2D_2 の多光子 LIF スペクトルにおいても似たような回転構造のバンドが同エネルギー領域で観測された。2つのバンドの同位体シフトが小さいことから、これらはある電子状態の 0-0 バンドであると考えられる。そこで我々はこのバンドを理論的に予測されていたが未発見であった $1\Pi_g(\sigma_u)$ 状態の主量子数が 5 のものと仮定した。この仮定をもとに Rydberg の式から量子欠損の値を求めると $\delta=1.07$ となった。今までに帰属されている *np gerade* Rydberg 状態の量子欠損の値は $1\Sigma_g^+(\pi_u)$ で 0.5、 $1\Delta_g(\pi_u)$ で 0.6 である。しかし $1\Pi_g(\sigma_u)$ はこれらとは Rydberg 電子の対称性が異なるため量子欠損の値がこれらのものよりも大きいと考えられる。また、ここで求められた量子欠損の値から $7p\ 1\Pi_g(\sigma_u)$ が存在すると考えられる位置にも同様の回転構造を持つバンドが観測された。84845 cm^{-1} 付近のバンドが $5p\ 1\Pi_g(\sigma_u)$ であるという仮定をさらに確かめるために、このバンドの回転構造のシミュレーションを 2 原子分子近似により行った。図 1 に観測された C_2H_2 の 84845 cm^{-1} 付近のバンドとシミュレーションの結果を示す。図 1 (a) は 2 光子吸収による Π - Σ 遷移のシミュレーションである。しかしこのシミュレーションでは観測されたスペクトル(c)の回転構造を再現することは出来なかった。 Π 対称性の状態には *e/f parity* の 2 つの状態があり、2 光子吸収によって Π 状態に遷移した場合、2 光子遷移の選択則によってそれぞれの *parity* に対して回転状態の選択性が現れる。そこで *e parity* のみを考慮した同様のシミュレーション(b)を行ったところ、このスペクトルの回転構造を非常によく再現できた。ここで、基底状態の回転定数は 1.176 cm^{-1} 、励起状態の回転定数は 1.080 cm^{-1} 、線幅は 3.50 cm^{-1} 、回転温度は 15K である。次に Ar をキャリアーガスとした 10% アセチレンのサンプルを用いて、より回転温度の低いスペクトルを同エネルギー領域で観測した。先程と同様のシミュレーションを回転温度 5K で行ったところ、このスペクトルを非常によく再現できた。また C_2D_2 の同様のバンドに対しても同じシミュレーション(図 2)を核スピン統計、回転定数を変えて行ったところ、観測されたスペクトルの回転構造を非常によく再現できた。以上のことから、84845 cm^{-1} 付近のバンドは $5p\ 1\Pi_g(\sigma_u)$ と考えられる。またシミュレーションの結果から、このバンドには Rydberg 状態への遷移から C_2 発光する過程の間に *parity* 依存性があると考えられる。この *parity* 依存性はそれぞれの *parity* の前期解離速度の違いによるものと考えられる。これはこの状態のエネルギー領域において前期解離性の *valence* 状態が存在することを示唆するものである。討論会では REMPI スペクトルの結果も含めて $np\ 1\Pi_g(\sigma_u)$ 状態の帰属についてのより詳しい議論を行う。

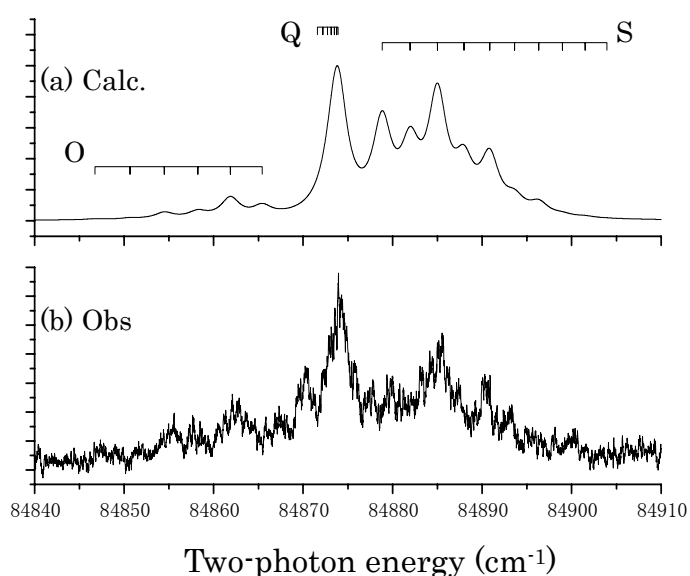


図 2 C_2D_2 のバンドとシミュレーション