

4P064 多光子共鳴イオン化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および反応ダイナミクスについての研究は、実験的にも理論的にもアプローチできる系として数多く行われている。低エネルギー領域に比べ、高エネルギー領域では実験と理論計算の不一致が多く見られる。2光子吸収分光によって初めて研究可能である *gerade* Rydberg 状態については実験的情報が少なく理論的に予測されている状態のうち未発見のものが多々ある。最近、アセチレンの *gerade* Rydberg 状態に関して、光解離生成物 C_2 の $d^3\Pi_g$ - $a^3\Pi_u$ Swan system 発光を観測することにより $72000 \sim 92000\text{cm}^{-1}$ の領域で $n\rho\pi_u(^1\Delta_g)$ および $n\rho\pi_u(^1\Sigma_g^+)$ 状態 ($n=3 \sim 6$) の帰属が成された。しかし $n\rho\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態については $n=5, 7$ の状態が観測されているものの、このシリーズで一番低エネルギーの状態である $3\rho\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態は観測されておらず、その帰属は確立されていない。

本研究では np *gerade* Rydberg 状態の解離ダイナミクスの解明および $n\rho\sigma_u(^1\Pi_g)$ シリーズの帰属の確立を目的として、REMPI スペクトルを超音速ジェット条件下および室温条件下で測定した。

【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2倍高調波 532nm および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、レンズで集光し分子に照射した。生成したイオンは時間分解型質量分析計により質量選別して、マイクロチャンネルプレートにより検出し REMPI スペクトルを得た。また室温条件下の実験ではセル内のアセチレン(約 5Torr)にジェット条件下と同様のレーザーを照射し、生成した全てのイオンをイオン電流として検出した。

【結果と考察】図1に2光子エネルギーで $82400 \sim 85200\text{cm}^{-1}$ の領域でのジェット条件下での REMPI スペクトルおよび光解離生成物 C_2 の発光をモニターした蛍光励起スペクトルを示す。図1(a)は $C_2H_2^+$ をモニタ

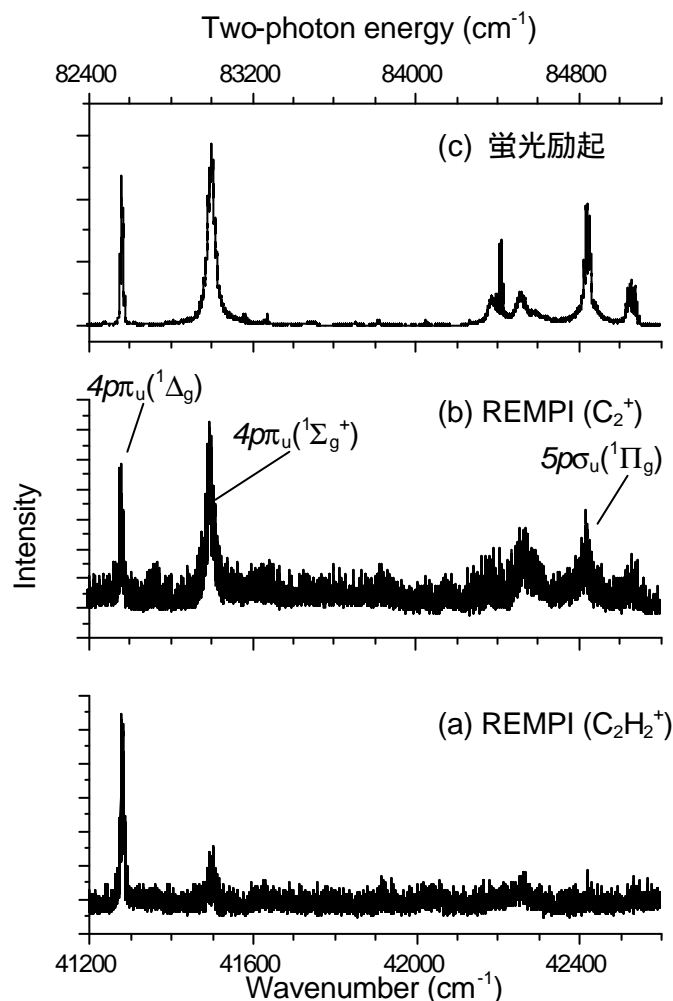


図1. ジェット条件下の REMPI および 蛍光励起スペクトル

一した REMPI スペクトル、図 1 (b)は C_2^+ をモニターした REMPI スペクトルである。過去に測定された蛍光励起スペクトル(図 1 (c))との比較から REMPI スペクトルの帰属を行った。過去に REMPI で観測されている $4p\pi_u(^1\Delta_g)$ と $4p\pi_u(^1\Sigma_g^+)$ の他に、 C_2^+ をモニターした REMPI スペクトルにおいてそれらの振動励起状態と $5p\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態が新たに観測された。過去の研究で $5p\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態にはその前期解離過程において回転準位の e/f にパリティ依存性があることが示唆されている。これは同エネルギー領域に反発性の valence 状態であり e パリティのみしかない $^1\Sigma_g^+$ 状態が存在し、この状態と $5p\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態の回転準位 e のみと相互作用することによって回転準位 e/f の依存性が引き起こされたものと解釈された。 $4p\pi_u(^1\Sigma_g^+)$ 状態のバンドがブロードであり、 C_2^+ をモニターした REMPI スペクトルに比べて $C_2H_2^+$ をモニターしたスペクトルでこのバンドの強度が弱くなるのは、上記で示唆されている反発性の valence 状態との相互作用により前期解離速度が速くなり、競合するイオン化の過程が起こりにくくなったためと考えられる。

次に $np\sigma_u(^1\Pi_g)$ 状態 ($n=3, 4$) を観測するために室温条件下での REMPI スペクトルの測定を行った。アセチレンに対する Rydberg の式 $E=91956-109737/(n-\lambda)^2$ から $n=5$ としてこのシリーズの量子欠損 δ を見積もると $\delta=1.0716$ となる。この量子欠損の値から他の n の状態のエネルギー値を Rydberg の式から計算した値を表 1 に示す。また図 2 に 2 光子エネルギーで $62000 \sim 64000 \text{ cm}^{-1}$ の領域での室温条件下で測定した REMPI スペクトルを示す。このエネルギー領域ではいくつかのバンドが観測され、そのうち 62417 cm^{-1} のバンドは Rydberg の式からの計算値とほぼ一致することから $3p\sigma_u(^1\Pi_g)$ と考えた。またその振動励起状態と見られるバンドも観測された。 75000 cm^{-1} から 80000 cm^{-1} の領域でも室温条件下での REMPI スペクトルを観測し、数多くの 2 光子吸収遷移によるものと見られるバンドを観測した。そのうちのいくつかのバンドを過去の研究での帰属、振動励起の振動数から $3p\pi_u(^1\Delta_g)$ および $3p\pi_u(^1\Sigma_g^+)$ の振動励起状態と帰属した。また、それらに帰属できなかったバンドのうちの 1 つは $4p\sigma_u(^1\Pi_g)$ と考えられる。これら新たに観測された $np\sigma_u(^1\Pi_g)$ シリーズの帰属等について討論会で議論する。

表 1. $np\sigma_u(^1\Pi_g)$ シリーズ

実験値 (cm^{-1})	計算値 (cm^{-1})	帰属
62417	62453	$3p\sigma_u(^1\Pi_g)$
---	79161	$4p\sigma_u(^1\Pi_g)$
84845	84845	$5p\sigma_u(^1\Pi_g)$
---	87438	$6p\sigma_u(^1\Pi_g)$
88840	88834	$7p\sigma_u(^1\Pi_g)$

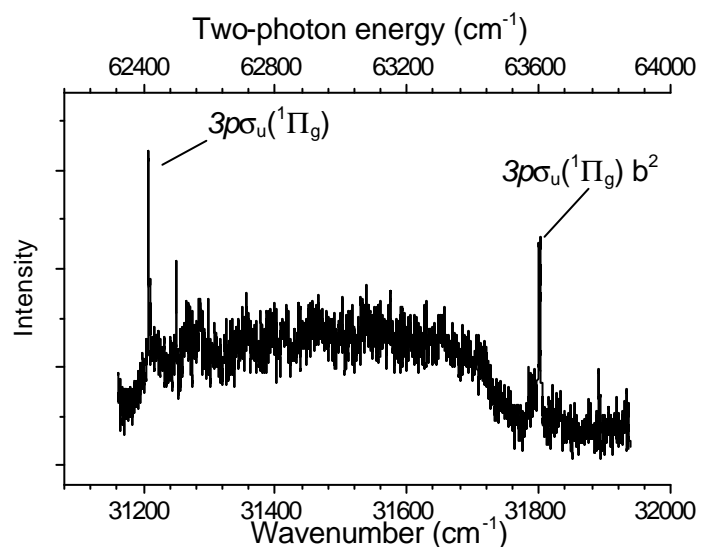


図 2. $62000 \sim 64000 \text{ cm}^{-1}$ の領域の室温条件下での REMPI スペクトル