

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750010

研究課題名(和文) C2ラジカル双極子禁制遷移の直接観測

研究課題名(英文) Observation of dipole forbidden transitions of C2

研究代表者

中島 正和 (NAKAJIMA, MASAKAZU)

東京大学・総合文化研究科・助教

研究者番号：20361511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：可視領域のバンドシステムを用いて、C2分子の高い振動励起状態を観測した。また、d-c電子遷移の観測から、c状態の各振動準位について正確な分子定数を決定した。実験で得られた正確な回転電項値を用いることで、1重項のA(v=2)状態で観測されている摂動が、3重項のa(v=7)状態によって引き起こされていることが示唆された。しかし、A(v=2)状態で観測されている摂動の正負は、これまで報告されてきた1重項-3重項間のエネルギー差からは説明することができない。したがって、1重項-3重項間のエネルギー差は文献値よりも3cm<sup>-1</sup>以上大きくなければいけないと結論した。

研究成果の概要(英文)：Higher vibrational levels of C2 were observed through visible band systems. Molecular constants of the c-state of C2 were precisely determined from room-temperature spectra of the d-c band system. We found that the c(v=1) state shows a level-crossing with the a(v=7) state. The perturbation analysis between the c(v=1) and a(v=7) states has been carried out. Accurate rovibronic level energies which have been determined from the experiment indicate that the singlet A(v=2) state is located very close to the triplet a(v=7) state, interacting with each other. However, the direction of the observed level shifts in the A(v=2) state cannot be explained with the literature value of the single-triplet energy gap, T0(a-X)=610.4 cm<sup>-1</sup>. It is concluded that the singlet-triplet energy gap should be modified by more than 3 cm<sup>-1</sup> from the literature value.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：C2ラジカル c状態 摂動解析 スピン-軌道相互作用

1. 研究開始当初の背景

分子の持つエネルギー準位構造を正確に決定することは、分子分光研究の究極の目的のひとつである。通常、分子分光実験では電気双極子許容遷移のみが観測の対象となる。しかし、双極子許容遷移のみを観測するだけでは、決定することの困難なエネルギー差も存在している。そのひとつの例が、スピン多重度の異なる電子状態間のエネルギー差である。

このエネルギー差を正確に決定するためには、スピン多重度の異なる電子状態間の遷移（異重項間遷移）を直接観測すればよい。しかし、そのような遷移は双極子遷移の選択則によって禁制となり、許容遷移と比較して遷移強度が格段に弱い。したがって、特別な場合を除いては、実験室で観測することが困難である。

多くの分子で異重項間遷移を直接観測することはできないが、スペクトル中に観測される摂動やイオン化エネルギーの測定などから、スピン多重度の異なる電子状態間のエネルギー差が見積もられてきた。しかし、そのように直接的でない手法によって決定されたエネルギー差には、通常、大きな誤差が含まれている。ある分子のエネルギー準位構造を徹底的に理解しようとするれば、異重項間遷移の直接観測は不可避となる。

2. 研究の目的

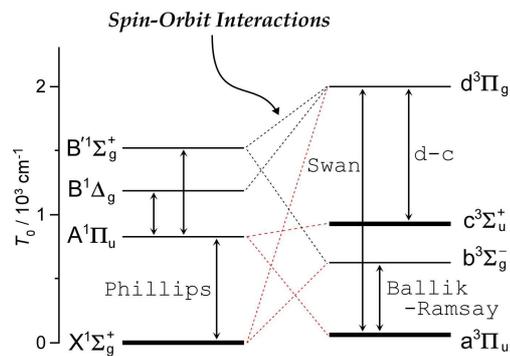
C<sub>2</sub>分子はもっとも単純な分子の1つであり、通常の条件下では不安定な短寿命化学種であるが、その可視光領域におけるスペクトルは200年以上も前から知られている。また、星間空間から燃焼場まで、いたるところで存在が確認されており、天文学・燃焼化学における分光学的なプローブ分子としての利用価値も高い。そのため、分子分光学の初期の時代から、非常に多くの研究が為されてきた。しかし、この分子の1重項-3重項電子状態間のエネルギー差は摂動解析によって間接的に見積もられているだけで、決定的な値は未だに報告されていない。

C<sub>2</sub>分子は上述のように重要な分子であり、そのエネルギー準位構造を精密に決定することは、分子分光学の関連する周辺研究分野の基礎研究としても価値があると考えられる。そこでC<sub>2</sub>分子の双極子禁制遷移、特にc-Xおよびa-X異重項間遷移を観測し、1重項-3重項電子状態間のエネルギー差を直接決定することを目的とした。

3. 研究の方法

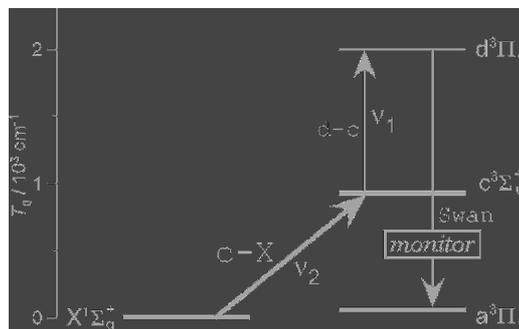
双極子禁制な異重項間遷移は、1重項と3重項電子状態間で生じるスピン-軌道相互作用による摂動によって引き起こされる。C<sub>2</sub>分子の場合、スピン-軌道相互作用が小さいうへ、1重項と3重項の電子状態が密に折り重なっており、異重項間遷移強度は各回転-振電遷移ごとに非常に大きく異なることが

予想される。したがって、研究を進めるうえで、C<sub>2</sub>分子の異重項間遷移強度の見積もりは不可欠となる。この見積もりのためには、C<sub>2</sub>分子の振動・回転準位やスピン副準位までを精密に取り入れて、摂動の大きさを計算しなくてはならない。そのようなモデルに基づいた強度計算プログラムはすでに構築しており、まずは、この計算プログラムから遷移強度が大きいと見積もられる異重項間遷移をピックアップし、その遷移についてスペクトル測定を試みる。



C<sub>2</sub>分子の低い電子状態

異重項間遷移のような弱い禁制遷移を観測する場合には、スペクトル測定手法に特別な配慮が必要となる。通常の分子分光研究で用いられる吸収スペクトルの測定では、双極子許容遷移による強いスペクトル線も同時に観測されるため、弱い異重項間遷移を観測する際の妨害となる。また、C<sub>2</sub>分子の場合、スペクトルが非常に複雑になることが予測されることから、測定されたスペクトル線が、目的の異重項間遷移によるものであるのかを判断することは容易ではない。これらを解決するために、ポピュレーション・ラベリング法と呼ばれる2重共鳴手法を用いて振動・回転準位を選別したスペクトル測定をすることで、異重項間遷移を探索する。



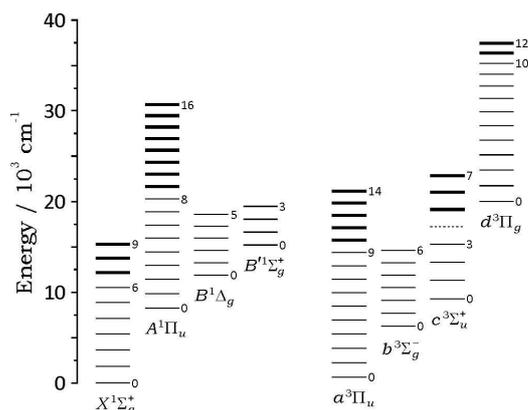
C<sub>2</sub>の異重項間遷移-許容遷移2重共鳴スキーム

4. 研究成果

本研究で用いる異重項間遷移強度計算プログラムでは、分子分光実験で決定された分子定数から、各回転-振電およびスピン副準位の項値を正確に再現することで摂動の大きさを見積もっている。しかし、既存のデー

タのみでは、実験に必要な精度で異重項間遷移周波数と強度を予測することは難しいと思われる。そのため、 $C_2$ 分子について可能な限り多くの分光データを観測し、その成果を反映することで計算プログラムの更なる精密化を図る必要があると判断した。

そこで、これまで観測されていなかった $C_2$ 分子の振電状態の観測を試みた。これらの状態はエネルギーの高い振動状態に対応しており、ボルツマン分布による占有数が小さいために、観測されるスペクトルが弱い。温度を高くすれば占有数は増加するが、観測されるスペクトルが複雑となり、解析に支障が生じる。スペクトルの単純化には、分子を冷却することが効果的であるが、観測の標的となる高い振動状態の占有数が減少し、さらに観測が困難になる。そこで、二原子分子の回転温度は効率的に冷却することができるが、振動温度はほとんど冷却されないという特性を持った超音速ジェット中に $C_2$ 分子を生成し、スペクトル観測を行った。レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いた励起スペクトルの測定により、新たに21の振電準位を観測し、これらの振電準位の分子定数を決定することに成功した。



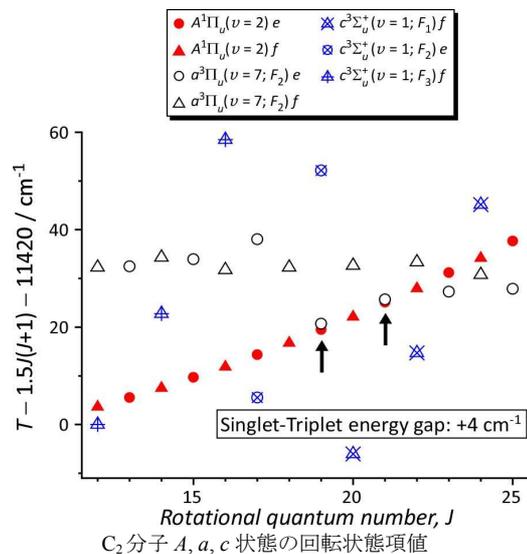
新たに観測に成功した $C_2$ 分子の振電状態(太線)

$C_2$ 分子の $c$ 電子状態については、これまでに超音速ジェット中での観測例しか報告されておらず、遠心力歪み定数等の文献値には大きな誤差が含まれている。この状態に関しても、新たに分子分光研究が必要であると判断した。特に、これまで高い回転準位に関しての実験データがなかったことから、少なくとも室温でのスペクトル測定が新たに必要である。そこで、フロー放電セルを新たに作成し、 $d-c$ 遷移について室温下でのLIF励起スペクトルを観測した。このスペクトルから、 $c$ 電子状態に関する分子定数を精密に決定した。

これらの結果を上述のプログラムに反映することで、異重項間遷移に関する周波数および強度計算結果の信頼性を向上させることができた。

また、 $d-c$ 遷移の $v=3-1$ バンドの室温スペクトルの観測からは、 $C_2$ 分子の1重項-3重項エネルギー差に関して望外の結果が得ら

れた。このバンドのスペクトルは、 $d-a$ 遷移の $v=3-7$ バンドのスペクトルと重なって観測された。両バンドとも遷移の上準位が同じ $d$ 状態の $v=3$ 振動準位で共通であるが、両者が重なって観測されたということから、遷移の下準位である $c$ 状態の $v=1$ 振動準位と $a$ 状態の $v=7$ 振動準位間で、回転レベルが交差していることが明らかである。実験では、レベル交差による回転準位のレベルシフトも確認された。ハミルトニアン $L^2S^2$ および $L^2J^2$ の項がエネルギーシフトを引き起こす摂動項であると考えられる。これらの摂動(相互作用)項を考慮し、実験から得られた項値を解析することで、相互作用定数やゼロ次の分子定数を決定することができた。実験で得られた $c$ 状態の $v=1$ 振動準位と $a$ 状態の $v=7$ 振動準位の項値を、 $A$ 状態の $v=2$ 振動準位のそれと比較すると、 $a$ 状態の $v=7$ 振動準位と $A$ 状態の $v=2$ 振動準位がスピン-軌道相互作用していることも明らかになった。しかし、このスピン-軌道相互作用で生じるレベルシフトの正負は、従来考えられていた $C_2$ 分子の1重項-3重項状態間のエネルギー差を用いた場合には上手く説明することができない。このレベルシフトの正負を説明するためには、1重項-3重項状態間のエネルギー差を少なくとも $3\text{ cm}^{-1}$ 大きく見積もる必要があるという結論に達した。



$C_2$ のように分光学的によく知られている分子についてさえ、1重項-3重項エネルギー差という基本的な分子定数に $3\text{ cm}^{-1}$ もの誤差が含まれているという結果は予想外の結果であった。現在、上記成果で得られた $C_2$ の分子定数を用いることで異重項間遷移強度を再予測し、その直接観測の準備を進めている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1件)

- ① Masakazu Nakajima and Yasuki Endo, Spectroscopic observation of higher vibrational levels of  $C_2$  through

visible band systems, The Journal of  
Chemical Physics (査読有), vol. 139,  
244310 (2013 年).  
DOI: 10.1063/1.4851436

[学会発表] (計 4 件)

- ① 中島正和, 遠藤泰樹,  $C_2$  分子  $a^3\Pi_u \sim c^3\Sigma_u^+$  状態間の摂動解析, 第 14 回分子分光研究会, 2014 年 5 月 17 日, 東京
- ② Masakazu Nakajima and Yasuki Endo, Molecular Constants of  $C_2$  in the  $c^3\Sigma_u^+$  state, 68<sup>th</sup> Meeting, International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2013 年 6 月 19 日, Columbus, Ohio, USA
- ③ 中島正和, 遠藤泰樹,  $C_2$  分子 d-c 遷移の LIF 分光, 第 13 回分子分光研究会, 2013 年 5 月 17 日, 岡山
- ④ 中島正和, 遠藤泰樹,  $C_2$  分子振動励起準位の実験的観測, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 20 日, 東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中島 正和 (NAKAJIMA, Masakazu)  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号: 20361511