

一塩化ヨウ素分子の $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態の光-光二重共鳴分光 (2) : 遷移双極子モーメント関数の決定

(東理大・理) ○石井健斗・星野翔麻・築山光一

Optical-optical double resonance spectroscopy of the $f'0^+(^1D_2)$ ion-pair state of ^{135}Cl (2) :
Determination of the transition dipole moment function
(Tokyo Univ. of Sci) Kento Ishii, Shoma Hoshino, Koichi Tsukiyama

Halogen molecules have a series of ion-pair states as charge transfer excited states. Enormous efforts have been paid for understanding the electronic structures in connection with the development of laser excitation techniques. The ion-pair states of halogen molecules have been the subject of intensive spectroscopic study since long ago. So far, the potentials of the ion-pair states are most often revealed experimentally and a great volume of spectroscopic data has been published. Under those circumstances, a renewed interest has arisen for these excited states in view of providing the benchmark for the study on their dynamical properties such as the radiative lifetimes and the transition dipole moment (TDM) function. In this work, we determined the TDM function of the $f'0^+(^1D_2) - X^1\Sigma^+$ transition of ICl by using an optical-optical double resonance (OODR) technique.

[序] ハロゲン分子のイオン対状態と呼ばれる一連の電子励起状態は古くから分光研究の対象となってきた[1, 2]。近年ではそれら電子状態の動的性質が研究されており、低位の電子状態とは異なる性質を持つことが明らかにされてきた。その一例として、遷移双極子モーメント (TDM) 関数が挙げられる。イオン対-価電子状態間遷移における TDM 関数は、価電子状態間遷移とは異なり分子の核間距離 R に強く依存することが示唆されている[3]。一方で、近年の急速な計算資源の拡大や計算手法の開発・発展に伴って、重元素を含む分子系の電子励起状態に関する化学的精度を有した理論的取り扱いも可能になってきている。分子構造やポテンシャルエネルギー等の静的性質のみならず、蛍光寿命や TDM 関数などの電子状態固有の動的性質も量子化学計算から得られるようになってきた[4]。しかしながら、それら理論計算を評価する上での実験的情報が不足しているのが現状である。そこで本研究では、一塩化ヨウ素分子 (ICl) の $f'0^+(^1D_2)$ イオン対状態と電子基底状態間の遷移における、核間距離に対する TDM 関数を実験的に決定した。

[実験方法] 中間状態 $B^3\Pi(0^+)$ を経由した光-光二重共鳴法によって励起された $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 2 - 17$) イオン対状態から、電子基底状態 $X^1\Sigma^+$ への蛍光スペクトルを測定した。 $f'0^+(^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma^+$ 遷移に関する Franck-Condon 因子 $q_{v',v''}$ を計算し、次のようなシミュレーションスペクトルを生成した。

$$I_{v',v''}(\lambda) = C\tilde{\nu}^3 \sum_{v',v''} \langle v'',J'' | M_e(R) | v',J' \rangle^2 \delta(\lambda, \lambda_i) = C\tilde{\nu}^3 \sum_{v',v''} M_e(R)^2 q_{v',v''} \delta(\lambda, \lambda_i) \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は遷移の波数、 $M_e(R)$ は TDM 関数である。 $\delta(\lambda, \lambda_i)$ はピークの広がりを表し、本研究では、発光スペクトルの分解能に合わせた幅を持つガウス関数を使用した。また C は定数であり、実測のスペクトルとスケールが合うように値を決定した。そして、実測のスペクトルとシミュレーションスペクトルの強度パターンを比較し、TDM 関数を決定した。この時、各遷移時の核間距離は

$$E'_{\text{pot}}(\bar{r}) - E''_{\text{pot}}(\bar{r}) = E(v') - E(v'') \quad (2)$$

のように、 r -centroid の仮定のもと計算したものをを用いた。ここで、 $E'_{\text{pot}}(\bar{r}) - E''_{\text{pot}}(\bar{r})$ は difference potential であり、 $f'0^+(^1D_2)$ 状態と $X^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線のデータを用いて関数として求めることができる。また $E(v') - E(v'')$ は遷移エネルギーであり実測の蛍光スペクトルの遷移波長から求めることができるので、式(2)を解いて遷移時の核間距離を r -centroid \bar{R} として決定した。

[結果・考察] 種々の圧力下における発光スペクトルの時間分解波形の取得をおこない、 $f'0^+(^1D_2)$ 状態の蛍光寿命を $\tau_0 = 3.61(17)$ ns、 $f'0^+(^1D_2) - X^1\Sigma^+$ 遷移の平衡核間距離における TDM を $M_c(R_c) = 3.6$ D と決定した。

次に発光スペクトルの解析から TDM 関数の R 依存性の決定をおこなう。図 1(a)は $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 7, J' = 35$) からの実測の蛍光スペクトルで、また(b)は TDM の核間距離依存性を無視し、Einstein の A 係数のみを用いたシミュレーションスペクトルである。平衡核間距離での遷移に相当する 262 nm 付近のピーク強度で規格化し、式(1)の定数 C を決定することで、両スペクトルのスケールを合わせた。図 1 (a), (b) のスペクトルを比較すると、強度パターンが不一致な領域が見られる。特に、275 nm 付近のピークは強度パターンが著しく異なっている。ここでシミュレーションスペクトル(b)の強度パターンが実測スペクトルと一致するように $M_c(R)^2$ を計算し、各核間距離での TDM 関数を決定した。このように決定した TDM 関数を用いてシミュレーションした結果が図 1(c)であり、実測のスペクトルとの良い一致を示している。同様の解析を $v' = 2, 4, 6, 7, 10$ の蛍光スペクトルについてもおこない、TDM 関数を図 2 のように決定した。

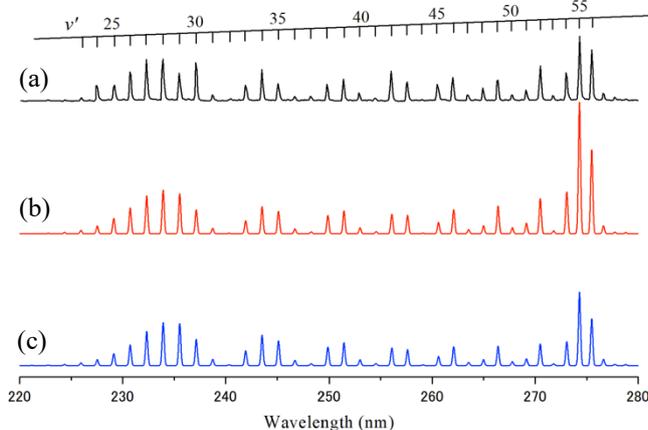


図 1. $f'0^+(^1D_2)$ ($v' = 7, J' = 35$) の蛍光スペクトル
 (a) 実測のスペクトル
 (b) Einstein の A 係数のみのシミュレーション
 (c) TDM 関数を入れたシミュレーション

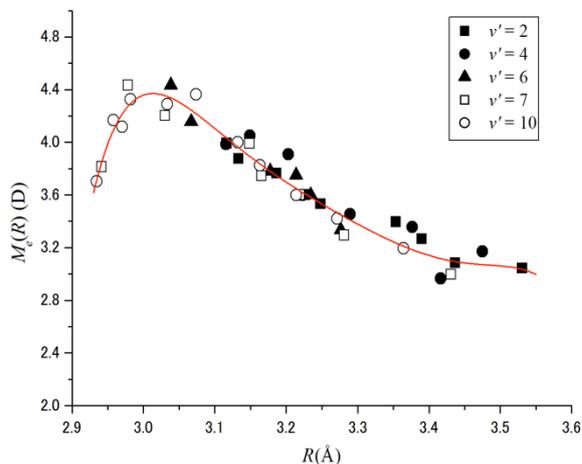


図 2. 核間距離に対する TDM 関数
 実線は核間距離の多項式による fitting

[Reference]

[1] K. P. Lawley and R. J. Donovan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1885 (1993)
 [2] V. A. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **99**, 719 (2005)
 [3] N. K. Bibinov et al, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10864 (1998)
 [4] V. A. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **116**, 3 (2014).