

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 (1) : 分光定数の決定

(東理大・理) ○武藤由樹・星野翔麻・西道大地・山岡広季・築山光一

Optical-optical double resonance spectroscopy of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state of $I^{35}Cl$ (1) :

Determination of the spectroscopic constants

(Tokyo Univ. of Sci.) Yoshiki Muto, Shoma Hoshino, Daichi Nishimichi,

Hiroki Yamaoka, Koichi Tsukiyama

The ion-pair states of homonuclear halogen molecules have been the subject of intensive spectroscopic study since long ago. However, no sufficient spectroscopic parameters have been accumulated so far for the ion-pair states of heteronuclear halogen molecules. In this work, we conducted spectroscopic investigation of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state of $I^{35}Cl$ by the $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma^+$ sequential laser excitation. 442 transitions for the $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+)$ band in the range of $2 \leq v_f \leq 17$, $13 \leq J_f \leq 50$ were observed and analyzed, yielding a set of molecular parameters in a Dunham-type expansion.

The simulated Franck-Condon (Einstein A coefficient) variation using the RKR potential for the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state was in good agreement with the intensity distribution pattern in the UV fluorescence spectrum from the $f' 0^+ (^1D_2)$ state to the ground state.

【序】ハロゲン分子は、イオン対状態と呼ばれる解離極限で正負の原子イオン対に相関する電荷分離型の励起状態を持つ。等核二原子ハロゲン分子のイオン対状態に関しては、古くから分光研究の対象となっており、精度の良い分光定数やポテンシャル曲線が多数報告されている。一方、異核二原子ハロゲン分子に関してはその解明は不十分である。例えば、一塩化ヨウ素分子(ICl)の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態は 1993 年に振動構造のみ明らかにされたが、ポテンシャル曲線を決定するための情報が得られていない[1]。本研究では ICl の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の回転構造まで含めた解析を行い、分光定数及びポテンシャル曲線を決定した。

【実験方法】一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態への励起は、価電子状態である $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) を中間状態とする $f' 0^+ (^1D_2) \leftarrow B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma^+$ 遷移により行った。励起光源には 2 台の $Nd^{3+}:YAG$ レーザー(Continuum Surelite I and II)で励起した、2 台の色素レーザー(Continuum ND6000)を用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) $\leftarrow X^1\Sigma^+$ ($v_X = 0$) の Pump 光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光を、KDP 結晶を用いて第二高調波に変換し $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_f = 2 - 17$) $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) の Probe 光とした。これら 2 系統のレーザー光を、 ICl を蒸気圧で封入した石英セル中で空間的に重ね合わせた。電子励起状態から発生する紫外領域の蛍光を分光器(Horiba/Jobin-Yvon iHR320, $f = 32$ cm, 2400 grooves/mm)で波長分散し、光電子増倍管(Hamamatsu Photonics R928)により検出した。Pump 光および Probe 光の波長は波長計(HighFinesse/Ångstrom WS-5)を用いて校正した。

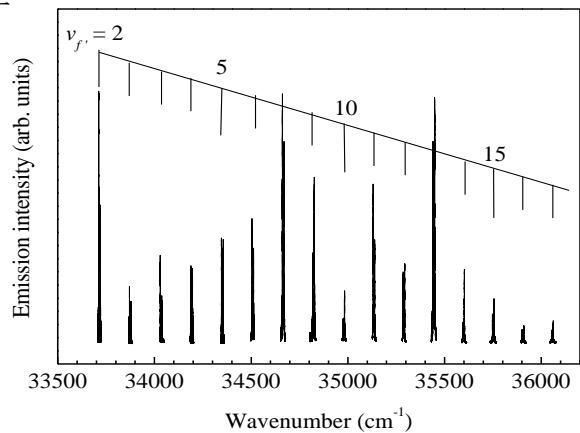


図 1. $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_f = 2 - 17$) $\leftarrow B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$, $J_B = 34$) 遷移の励起スペクトル

【結果・考察】図1は $f' 0^+ (^1D_2) \rightarrow X ^1\Sigma^+$ 遷移を検出し、probe 光の波長を掃引して得られた $f' 0^+ (^1D_2) (v_{f'}=2 - 17) \leftarrow B ^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 励起スペクトルである。この際、Pump 遷移は $B ^3\Pi(0^+) (v_B=2) \leftarrow X ^1\Sigma^+ (v_X=0)$ の P_{35} 回転線 (17619.2 cm^{-1}) を用いた。図2に $f' 0^+ (^1D_2) (v_{f'}=2) \leftarrow B ^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 遷移の励起スペクトルを示した。Hund's case (c)における $\Delta\Omega=0$ 遷移に対応する回転選択律 $\Delta J=\pm 1$ に従って、 P_{34} , R_{34} 遷移が観測されている。

電子状態の振動準位は、発光スペクトルを分光したときに現れる強度分布から帰属した。イオン対状態の平衡核間距離は基底状態と比べて長いので、基底状態の高振動準位への遷移のみが観測される。この場合、Franck-Condon の原理より、発光スペクトルの強度分布はイオン対状態の振動波動関数の二乗(存在確率分布)に従って変調を受けたようになる。図2中の $v_{f'}=2$, R_{34} の遷移に帰属したラインを分光すると、図3(a)のような3つの極大強度を持つ強度分布が得られた。

本研究では、 $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の種々の振動回転準位への励起を行い $2 \leq v_{f'} \leq 17$, $13 \leq J_{f'} \leq 50$ の範囲で合計 442 本の遷移を観測した。得られた各遷移波数から $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態のエネルギーを算出し、Dunham-type の分光定数を決定した(表1)。

得られた分光定数の評価は分散蛍光スペクトルのシミュレーションから行った。図3(b)には決定した分光定数を用いて得られたシミュレーションスペクトルを示した。これらのスペクトルは良い一致を示しており、今回決定した分光定数が $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態のポテンシャル曲線を記述するために十分な精度を有していることがわかる

[1] Donovan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 129 (1993).

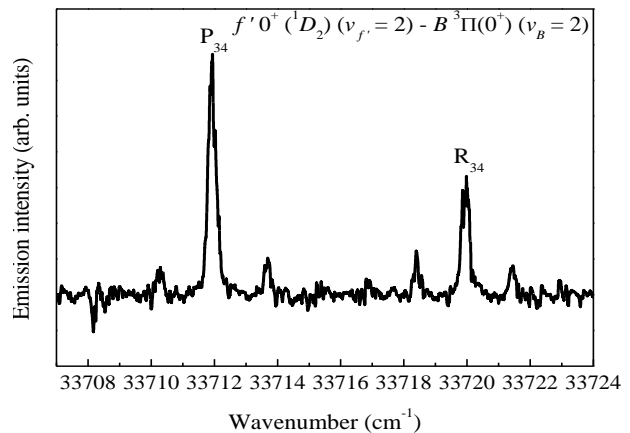


図2. $f' 0^+ (^1D_2) (v_{f'}=2) \leftarrow B ^3\Pi(0^+) (v_B=2)$ 遷移の励起スペクトル

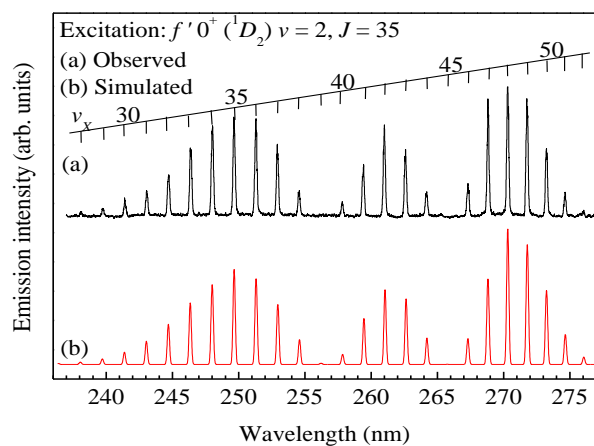


図3. $f' 0^+ (^1D_2) (v_{f'}=2, J_{f'}=35)$ からの分散蛍光スペクトル (a) Obs. (b) Sim.

表1. ^{135}Cl の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の Dunham 係数

parameter	value(cm^{-1})
Y_{00}	51200.42(13)
Y_{10}	160.599(50)
Y_{20}	-0.1760(55)
Y_{30}	-0.00216(18)
Y_{01}	0.05908(17)
$10^4 Y_{11}$	-1.284(39)
$10^6 Y_{12}$	-2.37(19)
$10^8 Y_{02}$	-3.198(16)

※ $Y_{02} = -4Y_{01}^3/Y_{10}^2$ により算出した。