

## 振電励起状態における NiCl のマイクロ波分光

(静岡大理<sup>1</sup>・神奈川大理<sup>2</sup>) 岡林恵美<sup>1</sup>・村瀬浩一<sup>1</sup>・谷本光敏<sup>2</sup>・岡林利明<sup>1</sup>

## Microwave Spectroscopy of NiCl in the vibronic excited states

(Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Kanagawa Univ.<sup>2</sup>) Emi Y. Okabayashi<sup>1</sup>, Koichi Murase<sup>1</sup>,  
Mitsutoshi Tanimoto<sup>2</sup>, Toshiaki Okabayashi<sup>1</sup>

【序】ハロゲン化ニッケル NiX は 3d 遷移金属を含む二原子分子の中で最も複雑な電子構造を持つもののひとつである。高分解能電子スペクトルや理論計算から明らかになってきたように、これらの分子種には電子基底状態の上 2500 cm<sup>-1</sup> 以下の領域に <sup>2</sup>Δ<sub>1</sub>, <sup>2</sup>Π<sub>1</sub>, <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> の3つの電子状態が存在する(図 1)。また、NiF では基底状態 <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> の上 829 cm<sup>-1</sup> に位置する <sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> 状態は、NiCl では基底状態の上 158 cm<sup>-1</sup> まで低下し、NiBr では両者の差は僅か 37 cm<sup>-1</sup> まで接近する。さらに、NiI では両者が逆転して <sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> が基底状態となる。この様な近接したレベルの間に働く相互作用をマイクロ波分光の精度で議論することは、非常に興味深い問題である。

我々は、これまでに NiX の回転スペクトルを観測し、詳しい物理化学的知見を明らかにしてきた[1-4]。NiX のなかで、スパッタリング反応により最も効率よく生成するのは NiCl であり、図 2 に示すような多くのスペクトル線を与えた。電子基底状態 X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> については、主同位体種 <sup>58</sup>Ni<sup>35</sup>Cl (存在度 52%) のほかに <sup>60</sup>Ni<sup>35</sup>Cl (20%), <sup>58</sup>Ni<sup>37</sup>Cl (16%), <sup>60</sup>Ni<sup>37</sup>Cl (6%), <sup>62</sup>Ni<sup>35</sup>Cl (3%) のスペクトルが見られたほか、それらの電子励起状態 A<sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> もはっきりと観測された。また、<sup>58</sup>Ni<sup>35</sup>Cl については、A<sup>2</sup>Δ<sub>5/2</sub> 状態の第一振動励起状態 (v=1) のスペクトルも見つかった。

しかしながら、<sup>58</sup>Ni<sup>35</sup>Cl の電子基底状態のもう一つの成分である X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> 状態のスペクトルの帰属は確定していなかった。それらしいスペクトル(図 2 の A 群)も見ついていたが、実験精度内で遷移周波数を再現するためにいくつもの高次項が必要なこと、また求めた分子定数が Rice らが電子スペクトルから得た定数[5]と若干異なっているという問題点が残っていた。最近、Hougen [6]は NiX の複雑な電子構造を理論的に解明し、X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> 状態のΛ 型二重項定数の値を予想した。その結果、彼の理論値はその符号が逆であるものの(つまり、実験のパリティの帰属が誤っている)、その絶対値は Rice らの定数をよく再現した。一方、理論値は我々の定数(の絶対値)を完全には再現せず、図 1 の A 群のスペクトルは X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> 状態のものでないことが確定した。

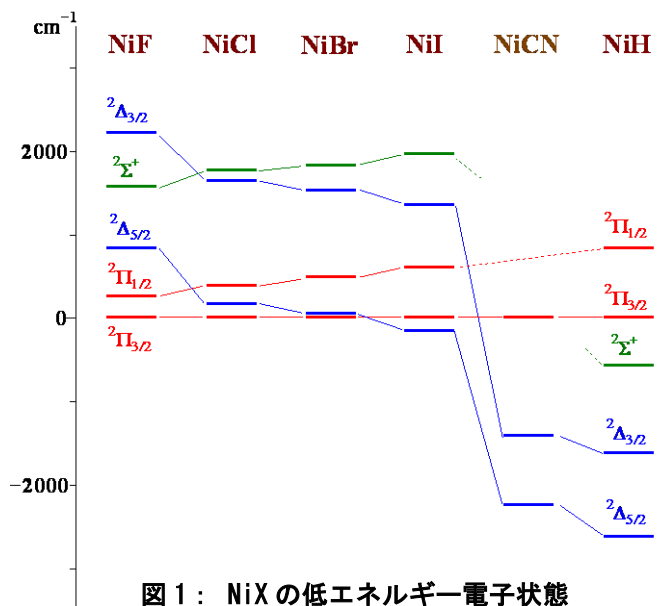


図 1: NiX の低エネルギー電子状態

そこで、本研究ではA群のスペクトルの正体を明らかにするとともに、 $X^2\Pi_{1/2}$  状態の回転スペクトルの帰属を目指してスペクトルパターンの再検討および再実験を行った。

【結果】まずA群のスペクトルについて、様々な試行錯誤を行ったところ、高次項は必要なものの  $\Omega=3/2$  状態として説明できることが分かった。このことは、A群が電子基底状態  $X^2\Pi_{3/2}$  状態の第一振動励起状態 ( $v=1$ ) のスペクトルで

あることを意味する。しかし、 $v=1$  状態の $\Lambda$ 型二重項分裂幅は  $v=0$  状態の幅よりずっと大きい。このことは、 $A^2\Delta_{5/2}$  状態の分裂幅が  $v=0$  と  $v=1$  状態でほぼ等しいことと対照的である。また、 $X^2\Pi_{3/2}$  状態の  $v=0$  と  $v=1$  状態の分子定数から、モースポテンシャルを仮定して解離エネルギーを見積もると  $4.0\text{ eV}$  となり、同様の方法で見積もった  $A^2\Delta_{5/2}$  状態の  $2.8\text{ eV}$  と大きく異なっていた。これら2つの状態は同じ解離極限につながっており、本来似た値となるべきものである。これらの事実は、 $X^2\Pi_{3/2} (v=1)$  状態が近傍の電子状態からの大きな摂動を受けていることを強く示唆した。

続いて、Rice らの分子定数をもとに  $X^2\Pi_{1/2}$  状態のスペクトル線を探したところ、図2のB群がそれに対応することが分かった。B群の遷移周波数を  $\Omega=1/2$  状態に対するハミルトニアンを用いて解析すると、A群と同じくいくつもの高次項が必要なことが分かった。A群とB群の高次項を同じ  $J$  依存性をもつもの同士で比較すると、大きさはほぼ同じで符号が逆転しており、両状態間に振電相互作用が存在するものと判断した (図3)。

そこで、両状態の間に働く相互作用をあらわに取り込んだハミルトニアンを用いて解析を行ったところ、より少ない高次項で遷移周波数を実験精度内で再現することができた。求めた分子定数から  $X^2\Pi_{3/2}$  状態の解離エネルギーを見積もると  $3.1\text{ eV}$  となり、 $A^2\Delta_{5/2}$  状態の値  $2.8\text{ eV}$  とほぼ一致する。これは、両状態が同じ解離極限につながっているという事実を定性的に再現しており、今回の解析の妥当性を支持する。

[1] M. Tanimoto *et al.* *JMS*, **207**, 66 (2001). [2] E. Yamazaki *et al.* *ApJ*, **551**, L199 (2001). [3] E. Yamazaki *et al.* *JCP*, **121**, 162 (2004). [4] T. Miyazawa *et al.* *JCP*, **124**, 224321 (2006). [5] C. A. Rice *et al.* *JMS*, **235**, 271 (2006). [6] J. T. Hougen, *JMS*, **267**, 23 (2011).

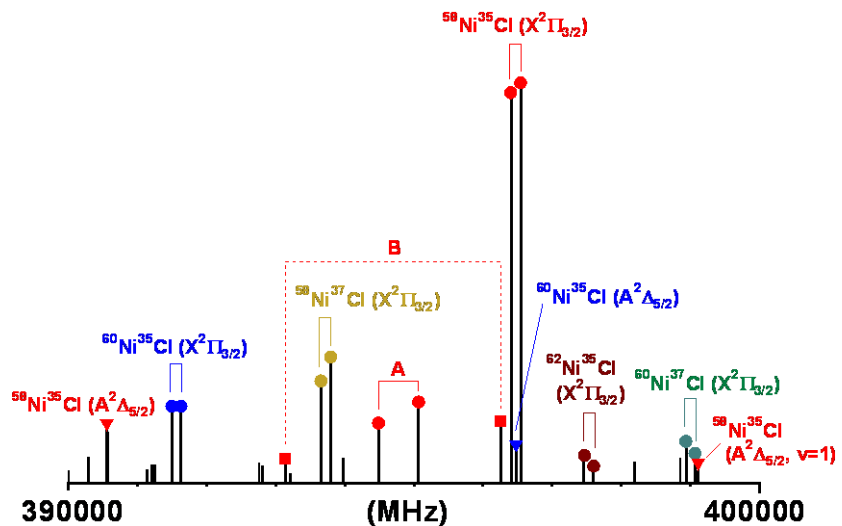


図2: NiClのスペクトルパターン。B群の分裂幅は実際にはこれよりずっと大きく、2本のラインの回転量子数  $J$  は2異なる。

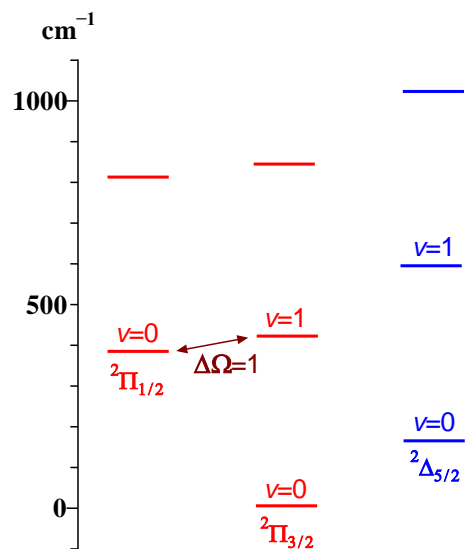


図3: NiClの振電エネルギー状態。回転遷移が観測された状態にのみ、振動量子数を付した。