

3A05

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:

分光定数と衝突緩和ダイナミクス

(¹東工大・理,²東理大・理) ○星野 翔麻,¹ 荒木 光典,² 築山 光一²

Optical-optical double resonance study of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ion-pair state of ICl:

Spectroscopic constants and collisional decay dynamics

(¹Tokyo Tech, ²Tokyo Univ. of Sci.) Shoma Hoshino,¹ Mitsunori Araki,² and Koichi Tsukiyama²

【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、レーザー励起法の開発・発展とともに良く解明されており、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^[1]。近年では、それら励起状態間における緩和ダイナミクスに関する報告も多数存在する^[2]。一方で、異核二原子ハロゲン分子のイオン対状態に関しては、その解明は不十分である。例えば、一塩化ヨウ素 (ICl) 分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態は、1993年に REMPI 法によってその振動構造のみが明らかにされており、ポテンシャル曲線を決定するための情報が十分には得られていない^[3]。本研究では、ICl 分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の回転構造まで含めた解析を行い、分光定数およびポテンシャル曲線を決定した。さらに、蛍光寿命と自己消光定数の測定から、イオン対状態の衝突緩和ダイナミクスを明らかにした。

【実験】 $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態への励起は価電子状態である $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された。励起光源には 2 台の Nd³⁺:YAG レーザー (Continuum, Surelite I and II) 励起の色素レーザー (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 $X^1\Sigma_g^+$ ($v_X = 0$) の Pump 光とし、2 台目の色素レーザーからの出力光を BBO 結晶により周波数逡倍し、 $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_{f'} = 2 - 12$) \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。この過程でレーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視領域の蛍光を分光器 (Horiba/Jovin-Yvon, iHR320, $f = 32$ cm, 1800 grooves/mm) で波長分散した後に光電子増倍管 (Hamamatsu, R928/R1893) により検出した。Pump 光および Probe 光の波長は、ヨウ素分子の $B^3\Pi(0^+) \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移を波長標準として校正された。

【結果と考察】 Fig. 1 は、 $f' 0^+ (^1D_2) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移 (270 nm) を検出し、Probe 光の波長を掃引することで得られた $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_{f'} = 2 - 12$) \leftarrow $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) 励起スペクトルである。一般に電子状態の振動準位の帰属はそのエネルギーの同位体効果をもとになされるが、本研究では、イオン対状態の発光スペクトルを分光したときに現れるその特徴的な

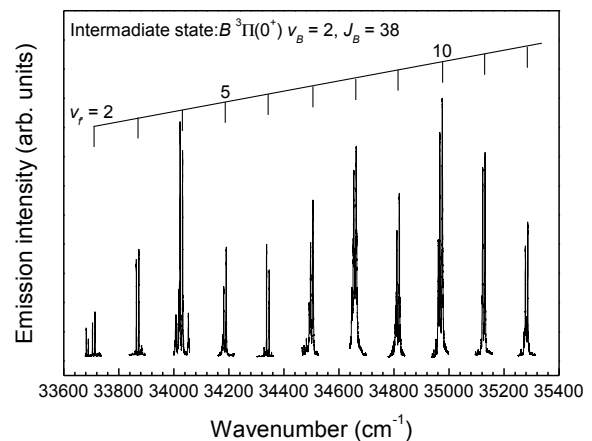


Fig. 1 Excitation spectrum of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_{f'} = 2 - 12$) \leftarrow $B^3\Pi(0^+)$ ($v_B = 2$) transition.

強度分布から決定した。イオン対状態の平衡核間距離は基底状態と比べ長いので、基底状態の高振動準位への遷移のみが観測される。このような場合、Franck-Condon の原理から、その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。例えば、Fig. 1 中の $v_f = 2$ への遷移に帰属したラインを分光すると、Fig. 2 (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、振動準位 $v_f = 2 - 12$ 、回転準位 $J_f = 13 - 55$ の範囲で合計 263 本の遷移を最小二乗解析することで、分光定数を算出した (Table I)。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により行った。シミュレーションスペクトルは実測のスペクトルの強度分布を良く再現しており、本研究で決定された分光定数がポテンシャル曲線を記述する上で十分な精度を持つことを示している (Fig. 2 (b))。

次に、イオン対状態からの紫外発光の時間分解波形の測定から、蛍光寿命および、自己消光定数の決定を行った (Fig. 3)。 $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_f = 2$) 状態は短い蛍光寿命 ($\tau_0 = 3.61(17)$ ns) と、分子サイズと比較して大きな自己消光定数 ($k_q = 1.32(5) \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を持つことが理解される。

以上のように、本研究では分子分光学的な静的側面と反応ダイナミクスの動的側面を包括して、ICl 分子の $f' 0^+ (^1D_2)$ イオン対状態の全貌を明らかにした。衝突緩和の機構等に関しては発表当日に議論する。

【参考文献】

- [1] V. Alekseev, *Opt. Spectrosc.*, **99**, 719 (2005)
- [2] Hoshino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 14292 (2016)
- [3] Donovan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 129 (1993)

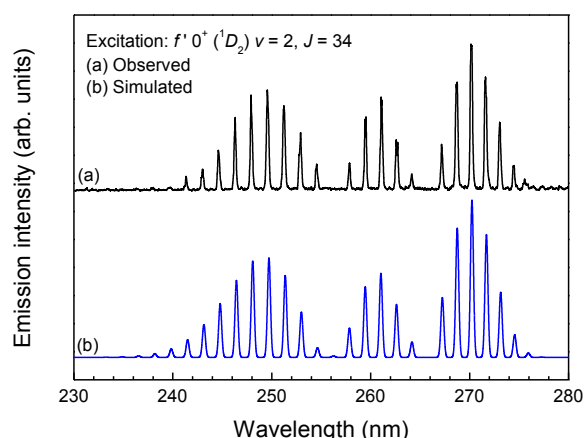


Fig. 2 Dispersed fluorescence spectrum from the $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_f = 2, J_f = 34$) state.

(a) Observed, (b) Simulated.

Table I. Dunham coefficients of the $f' 0^+ (^1D_2)$ state of I^{35}Cl .

Parameter	Value (cm^{-1}) ^a
$Y_{00} (T_e)$	51199.012(83)
$Y_{10} (\omega_e)$	161.018(25)
$Y_{20} (-\omega_e x_e)$	0.2311(17)
$Y_{01} (B_e)$	0.059511(20)
$Y_{11} (-\alpha_e)$	$1.682(26) \times 10^{-4}$
$Y_{02} (-D_e)$ ^b	$3.252(41) \times 10^{-8}$

^a One standard deviation (σ) in parentheses.

^b Fixed to $Y_{20} = -4Y_{01}^3 / Y_{10}^2$

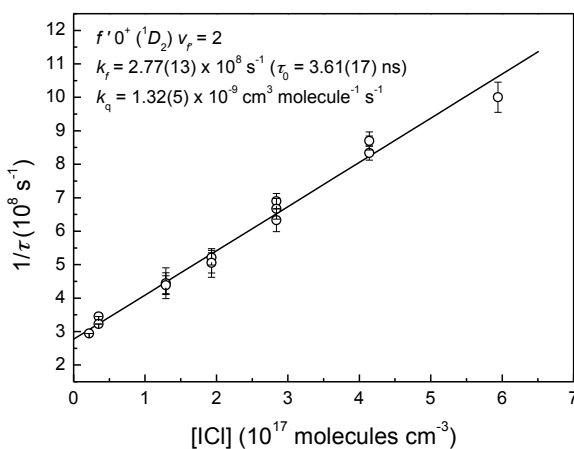


Fig. 3 Stern-Volmer plot of the $f' 0^+ (^1D_2)$ ($v_f = 2$) state.