## TiO(C<sup>3</sup>△ – X<sup>3</sup>△)の電子遷移モーメント2

## (長岡技科大)〇並木恵一、齋藤秀俊、伊藤治彦

【序論】cool star と呼ばれる恒星の多くは近赤外から可視領域にかけて TiO の強い吸収スペクト ルを示す。そのため、そのスペクトル強度は星の分類に用いられてきた。近年、強度分布と大気 モデルのパラメータの間に良い相関があることが見出され、恒星大気の調査を行う上で原子スペ クトルと同様に重要な指標であると認識されてきている。このような重要性から実験室による TiO の分光測定は分光学初期の頃から盛んに行われている。これまで様々な手法により近赤外か ら可視領域に現れる回転線の遷移波数は精密に測定され、その解析から多くの電子状態の分子定 数が精度良く決定されてきた[1-3]。しかし、遷移確率に関する研究は少なく、強度因子の一つで ある電子遷移モーメント  $R_e(r)$  に関する報告例は極めて限られている。近年、 $C^{3}\Delta = X^{3}\Delta$ 遷移の高 分解能発光スペクトルの強度分布測定が行われ、R<sub>e</sub>(r)の核間距離 r 依存性が精度良く決定された [4]。しかし、rの範囲が狭い領域に集中していたため、C<sup>3</sup>Δ状態の蛍光寿命 ξを解析し絶対値を求 めることはできなかった。本研究はレーザー誘起分散蛍光(DLIF)分光法を用いて C<sup>3</sup>Δ-X<sup>3</sup>Δ遷移の v'=0と1に関する振電バンドの強度分布測定を行った。得られた分布に報告されている分布[4] と  $C^{3}\Delta$  状態の  $\tau_{\nu}$ [5]を併せた総合的な解析から  $C^{3}\Delta - X^{3}\Delta$ 遷移の  $R_{e}(r)$ を精度良く決定した。

【実験】 微量の TiCl<sub>4</sub> と O<sub>2</sub>を Ar で希釈した混合ガスのマイクロ波放電(80 W)により TiO を生成

し、Nd:YAG レーザー励起色素レーザー光(~2 mJ/pulse)を照射した。TiO からのレーザー誘起蛍光 (LIF)は分光器(Shimadzu UV-360)を通して分散され た後、光電子増倍管(Hamamatsu R2949)により検出さ れた。しかし、放電プラズマからの強い発光も同時 に観測されたため、2 台の Boxcar 積分器(Stanford Research Systems SR250)を用いてゲートをずらした 積分信号の差を取り DLIF と背景光を分離した。分 光器の波長を517 nmに設定し、レーザーを掃引して 観測した  $C^{3}\Delta - X^{3}\Delta(0, 0)$ バンドの LIF スペクトルを図 1 に示す。517 nm 付近に現れる強い回転線

(図1の中に\*で示されている)の波長にレーザーの発 振線を固定し、分光器を掃引したところ DLIF スペ クトルを観測することができた(図2)。レーザー光を 遮断して分光器を掃引すると全てのスペクトルは消 失したことから、発光による影響は完全に取り除か れていることが確認された。以上のような測定を 5 回行い、(0,1)と(0,2)バンドの強度比の平均値を求め データとした。また、同様な測定を行い、(v', v")=(1, 2~4)バンドの DLIF スペクトル強度分布を求めた。



図1 TiO(C<sup>3</sup>Δ-X<sup>3</sup>Δ) (0,0)バンドのLIFスペクトル





【解析】(v', v")と(v', u")バンドのスペクトル強度比 I<sub>v'v"</sub>/I<sub>v'u"</sub>は次式により表される。

 $I_{\nu'\nu''} / I_{\nu'u''} = \left[ \nu_{\nu\nu''} / \nu_{\nu'u''} \right]^4 \left[ (R_e)_{\nu\nu''} / (R_e)_{\nu'u''} \right]^2 \tag{1}$ 

ここで、 $v_{v,v'}$ と $(R_e)_{v,v'}$ は(v',v'')バンドの遷移波数と $R_e(r)$ の振動行列要素を表す。 $R_e(r)$ をrの多項式で表すと $(R_e)_{v,v'}$ は次式により表される。

$$(R_{e})_{v'v''} = R_{e}(r_{0}) [\langle v'|v'' \rangle + a_{1} (\langle v'|r|v'' \rangle - r_{0} \langle v'|v'' \rangle) + a_{2} (\langle v'|r^{2}|v'' \rangle - 2r_{0} \langle v'|r|v'' \rangle + r_{0}^{2} \langle v'|v'' \rangle) + a_{3} (\langle v'|r^{3}|v'' \rangle - 3r_{0} \langle v'|r^{2}|v'' \rangle + 3r_{0}^{2} \langle v'|r|v'' \rangle - r_{0}^{3} \langle v'|v'' \rangle) + ...]$$
<sup>(2)</sup>

 $X^{3}\Delta \geq C^{3}\Delta$ 状態の *RKR* ポテンシャル[2, 3]から計算した式(2)の各行列要素と遷移波数[3]を用いて、 本研究で得た強度比と報告値[4]を解析した。その結果、 $R_{e}(r)$ の r 依存性は次のように決定された。

 $R_e(r) \propto \{1 + 19.5(47) (r - r_0)^2 - 130(39) (r - r_0)^3\}$  (1.62093 Å  $\leq r \leq 1.80255$  Å) (3) ここで  $r_0$ は(0, 0)バンドの *r*-centroid (= 1.65869 Å)に固定した。

以上の結果を基に C<sup>3</sup>Δ状態の蛍光寿命を含めた解析を行った。τ,は次式により表される。

$$1/\tau_{\nu'} = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2}{3h} \sum_{\nu''} \nu_{\nu'\nu''}^3 (R_e)_{\nu'\nu''}^2$$
(4)

上で解析された強度分布に v=0 と1 準位の で、[5]を加えて重みを付けた最小二乗法解析を行い、

 $R_e(r) = 0.9235(38) \left[1 + 20.4(32) (r - r_0)^2 - 134(28) (r - r_0)^3\right]$ (5)

と決定した。ここで、rの範囲は1.62093 Åから1.80255 Åであった。

【考察】量子化学計算の結果[6, 7]と実測値を図3に示す。ここで、●は実測値を、バーは誤差を 表している。CASSCF[6]と MRCI[7]法の予想では負

などでいる。CASSET[0]と「MRCI[7]払の予念では気 の傾きを示すが、実測ではr = 1.66 Å を境に傾きの 符号は逆転する。 $X^{3}\Delta$ 状態の電子構造の変化はほとん ど見られないことを考慮に入れると、 $R_{e}(r)$ の傾きは  $C^{3}\Delta$ 状態の電子構造の変化を反映していると考えら れる[4]。このような変化を与える原因として(1)不対 電子とO<sup>-</sup>の静電反発による分極効果、(2)配置間相互 作用などが挙げられる。短距離領域においてrが増 加すると分極効果は急速に弱まることから、r < 1.66



図3 TiO(C<sup>3</sup>Δ-X<sup>3</sup>Δ)の電子遷移モーメント

Å の領域における負の傾きは  $C^3 \Delta$ 状態における分極効果の低下を表していると考えられる[4]。一 方、r > 1.66 Å の領域における正の傾きは配置間相互作用の変化を表していると考えられる[4, 6, 7]。 また、理論計算により予想される電子構造[6, 7]を基に、得られた  $R_e(r)$ と既に報告されている分光 学的パラメータを総合的に解析することで、 $X^3 \Delta$ 、 $B^3 \Pi$ と $C^3 \Delta$ 状態の不対電子の分子軌道のキャラ クターに関する知見を得た。この解析の詳細および結果は当日報告する。

【参考文献】[1] A. J. Merer, Annu. Rev. Phys. Chem. 40, 407 (1989). [2] Ram et al., Astrophys. J. Suppl. 107, 443 (1996). [3] K. C. Namiki et al., J. Mol. Spectrsc. 217, 173 (2003). [4] K. C. Namiki et al., Chem. Phys. Lett. 370, 62 (2003). [5] I. M. Hedgecock et al., Astro. Astrophys. 304, 667 (1995). [6] S. R. Langhoff, Astrophys. J. 481, 1007 (1997). [7] N.V. Dobrodey, Astron. Astrophys. 365, 642 (2001).