

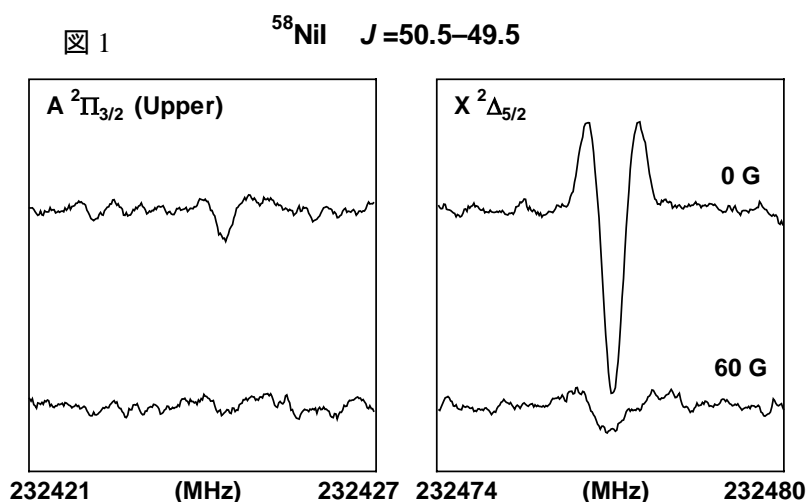
ヨウ化ニッケル NiI のマイクロ波分光

(静岡大理・静岡大機器分析セ*) 宮澤徹・岡林恵美・岡林利明*・湖東文・谷本光敏

【序】遷移金属化合物は遷移金属の持つd電子の影響により複雑な電子構造を持つ。特にニッケル化合物は Ni^+ のd電子に起因する多数の低い電子配置を有し、その電子状態間には非常に複雑な相互作用が見られる。極めて精度の高いマイクロ波分光法により各電子状態での回転遷移を観測し、それらの電子構造および電子状態間の相互作用に関する知見を得ることは非常に興味深い問題である。

当研究室ではこれまでに、ハロゲン化ニッケルNiF [1], NiCl [2], NiBr [3] について電子基底状態 $X^2\Pi_{3/2}$ および第一電子励起状態 $A^2\Delta_{5/2}$ における純回転遷移について報告してきた。このなかで、F Cl Brとハロゲンが重くなるにつれて $X^2\Pi_{3/2}$ 状態と $A^2\Delta_{5/2}$ 状態がエネルギー的に接近し、NiBrでは両状態の間の相互作用をあらわに含んだハミルトニアン (Super-multiplet model) を用いた解析を行う必要があることを示した [3]。また、最近の電子スペクトルによる研究 [4,5] では、NiIでは、両状態のエネルギー関係が逆転し、基底状態が $X^2\Delta_{5/2}$ 、励起状態が $A^2\Pi_{3/2}$ となることが示唆されている。そこで今回、両状態の純回転遷移をマイクロ波分光で観測し、その性質を他のハロゲン化ニッケルと詳しく比較することを目的として実験を行った。

【実験】実験には通常的光源変調型マイクロ波分光器を用いた。約 120 K に冷却したセル内に痕跡量の CH_3I 蒸気を含むアルゴンガス 5 mTorr を導入しながら直流グロー放電を行い、Ni電極のスパッタリング反応によりNiIを生成させた。222 ~ 393 GHzの範囲で観測を行い、主同位体種である ^{58}NiI (天然存在度 68%) については電子基底状態 $X^2\Delta_{5/2}$ および励起状態 $A^2\Pi_{3/2}$ における回転遷移を観測した。一方、 ^{60}NiI (天然存在度 26%) については電子基底状態 $X^2\Delta_{5/2}$ のみを観測した。観測したスペクトルの例を図1に示す。



【解析・結果】 観測した回転遷移周波数をHund's Case (c) ハミルトニアンを用いて、 $X^2\Delta_{5/2}$ と $A^2\Pi_{3/2}$ 状態ごとに独立に最小自乗法解析した。その結果を表 1 に示す。両状態の分子定数は電子スペクトル[4,5] から得られたものとほぼ一致した。また、解析には高次項が必要ないことから、両状態間にはNiBrで見られたような顕著な相互作用は存在しないことがわかった。求まった両状態の回転定数は $B(X^2\Delta_{5/2}) = 2305.4$, $B(A^2\Pi_{3/2}) = 2305.0$ MHzと極めて近い。これは両状態間に残留する小さな相互作用が、両状態の回転定数を近づける方向に働いていることが関連していると思われる。その理由のひとつとして、NiIにおける $^2\Delta_{5/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ 状態の相対的なエネルギー配置が、NiCl, NiBrと逆になっていることがあげられる。

表1 NiI の分子定数

	^{58}NiI		^{60}NiI
	$X^2\Delta_{5/2}$	$A^2\Pi_{3/2}$	$X^2\Delta_{3/2}$
B_0 (MHz)	2305.39552(42)	2304.99051(11)	2304.99051(11)
D_0 (kHz)	0.713315(95)	0.744485(15)	0.744485(15)
H_0 (mHz)	-0.0984(62)	0.0 (fix)	-0.0984 (fix)
q_0 (kHz)		1.0662(27)	
q_D (mHz)		3.65(43)	

- [1] M. Tanimoto, T. Sakamaki, T. Okabayashi, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 66 (2001)
- [2] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Astrophys. J.* **551**, L199 (2001)
- [3] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Chem. Phys.* **121**, 162 (2004)
- [4] W. S. Tam, J. W.-H. Leung, S.-M. Hu, A. S.-C. Cheung, *J. Chem. Phys.* **119**, 12245 (2003)
- [5] W. S. Tam, J. Ye, A. S.-C. Cheung, *J. Chem. Phys.* **121**, 9430 (2004)