

チタンサファイアリングレーザによる I_2 分子の $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移の高分解能レーザ分光

行 谷 時 男* 西 宮 信 夫† 鈴 木 正 夫‡

High-Resolution Laser Spectroscopy of the $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ System of I_2 with a Titanium : Sapphir Ring Laser

Tokio YUKIYA, Nobuo NISHIMIYA, and Masao SUZUKI

The Doppler-limited absorption spectrum of the vib-rotational lines in the $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ system of I_2 was measured in the region from 11650 to 12300 cm^{-1} using a Ti:sapphire ring laser. The Q-branch lines of $J=10$ to 100 belonging to the $v' \leftarrow v'' = 29' \sim 31' \leftarrow 0'', 21' \sim 30' \leftarrow 1''$ and $22' \sim 31' \leftarrow 2''$ progressions having no hyperfine splittings were assigned, and the values of ν_Q^0 , $B'_{vf} - B''_v$, $D'_{vf} - D''_v$ and $H'_v - H''_v$ were determined using a least squares fitting procedure. The calculated line positions of the Q-branches agreed with those observed within the accuracies of the wave-number measurements of 0.005 cm^{-1} . By using the Dunham expansion parameters of the X-state reported by Tromp and Le Roy, the spectroscopic constants of T'_v , B'_{vf} , D'_{vf} and H'_{vf} suitable for $v' = 21' \sim 31'$ in the A-state were calculated by a global least squares fitting procedure.

1 はじめに

可変波長レーザ光源を用いた光計測や分光分析において、波長標準スペクトルは欠かせないものである。可視-紫外線領域では原子の発光スペクトル¹⁾に対応して観測されるガルバノ信号が用いられてきたが、スペクトルの間隔が広く、この間を補う密集したスペクトル系列を求め、最近ではウラニウム²⁾やトリウム³⁾等の重原子のガルバノスペクトルが研究されている。一方赤外線領域では、CO, HX (X=F, Cl, Br, I) 等の二原子分子や CO₂, N₂O, H₂O 等の三原子分子の振動回転スペクトルが用いられている⁴⁾。また可視領域の I_2 分子の $B-X$ 遷移の振動回転スペクトルは、レーザ光の高い分解能と周波数精度にふさわしいスペクトル系列を与える代表的なものといえる⁵⁾。これら原子、分子の波長標準スペクトルを参照して多くの分子スペクトルの波長が較正され分光定数が決定されてきた。この10数年、0.7 ~ 1.6 μm 領域にかけて GaAs 半導体レーザやチタンサファイアレーザなど優れた可変波長レーザが開発され、一般に市販されるようになったが、この領域では分子を用いた波長標準スベ

クトルは確定されていない。近赤外線領域は、不安定分子やラジカルの電子スペクトルが観測されたり、高いエネルギー準位間の電子遷移や分子振動の高次の結合音や倍音の振動回転スペクトルなどが現れ新しい分光研究の対象となる領域である。また GaAs 半導体レーザの小型、高効率、高分解能、波長掃引特性を生かした新しい光計測や光情報処理、光通信システムに関わるシステム技術の開発研究が推進されている領域でもある。

このようなニーズに対応するべく我々は ICl や IBr 分子の $A-X$ 遷移を解析し、これをこの領域の波長標準の候補として提案してきた^{6, 7, 8)}。これら分子の $A-X$ 遷移は 620~830nm 領域にスペクトルが存在し、重い二原子分子であるので分子振動が低く、また回転定数が小さいため多数の振動準位間に生じる回転の微細構造が程良く重なっているために広い波長領域を網羅でき波長標準としての利用価値が高い。

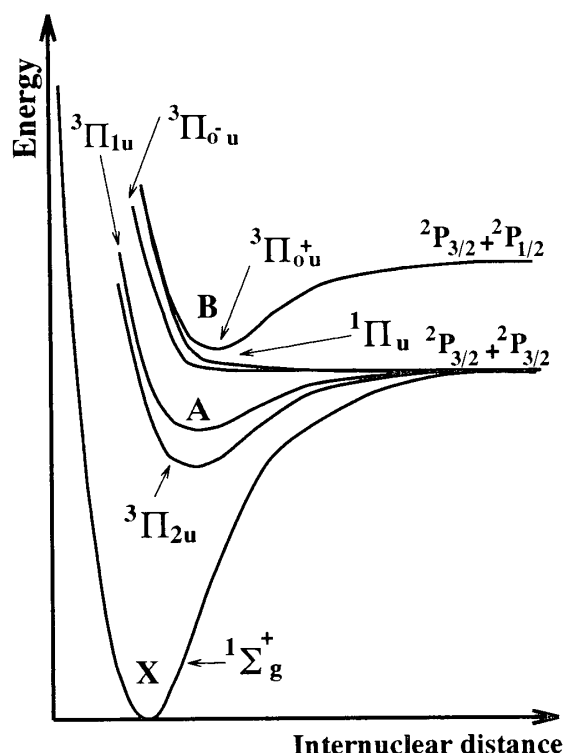
我々は、さらに波長領域を長波長側に広げるために、 I_2 分子の振動回転電子スペクトルの解析を行なった。この分子の基底状態から $B^3\Pi_{ou}^+$ にかけての電子励起状態は図1に示すように $^1\Pi_u$, $^3\Pi_{ou}^-$, $^3\Pi_{1u}$, $^3\Pi_{2u}$ など4つの励起状態が存在している。このうち近赤外線領域においてスペクトルを観測できるものは $A^3\Pi_{1u}$ への遷移である。

* 工学研究科 電子工学専攻

† 電子工学科助手

‡ 電子工学科教授

1995 年 10 月 9 日受理

図 1: I_2 分子のエネルギー準位図

この $A-X$ 遷移は 810nm から長波長側に存在し, $I\text{Br}$ 分子の $A-X$ 遷移より波長の長いところをカバーすることができる. また, この分子の特筆すべき点は, 化学的に安定であり, 自然界に同位体は存在せず, $B-X$ 遷移は可視領域の波長標準に用いられ, 波長標準としての実績があることである.

I_2 分子の A 状態については, 回折格子分光器を用いた Ashby と Johnson⁹⁾ による $A-X$ 遷移の研究, Viswanathan 等¹⁰⁾ による紫外線領域における発光スペクトルの研究, Ishikawa 等¹¹⁾ によるパルスレーザを用いた $1_g(^1D)-A-X$ 三準位系の二重共鳴分光などが行われているが, 高分解能 CW レーザを用いて直接 $A-X$ 遷移の吸収スペクトルを測定する研究は行なわれていない. CW レーザによって吸収スペクトルを観測する手法は, 高精度で分光定数を決定できるので, この定数を用い未測定領域のスペクトル系列を計算しこれを基礎データとして領域を拡大するに適した方法である.

本論文では, 波長 810~850nm において I_2 分子の $A-X$ 遷移の振動回転スペクトルを帰属し, 決定した A 状態における振動状態 $v' = 21' \sim 31'$ の分光定数 T_v' , $B_{v'f}'$, $D_{v'f}'$, $H_{v'f}'$ について報告する.

2 実験装置

実験装置を図 2 に示す. 光源には, 分解能 500kHz のチタンサファイアリングレーザ (COHERENT 社製 899-21 Ring LASER) を用いた. レーザビームはビームス

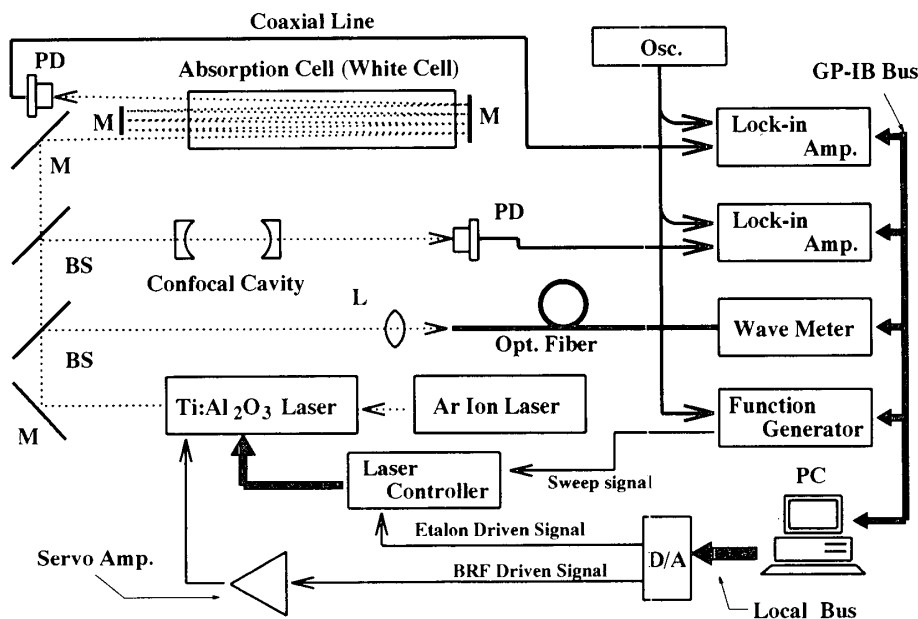


図 2: チタンサファイアリングレーザを用いた分光装置の構成図

プリッタにより3つに分割し、それぞれ吸収セル、ファブリペロー共振器、絶対精度 $\pm 0.5\text{ppm}$ の光波長計 (アンリツ社製 MF9630A) に導いた。

吸収セルには長さ 1.5m 直径 40mm のパイレックスのガラスセルを用いレーザービームを4往復させ、光路長を 12m とした。セル温度は室温とし、飽和蒸気圧のもとで測定した。共振器は FSR 約 300MHz のフリンジ信号を得るために、長さ 250mm の合成石英のパイプに焦点距離 250mm の凹面鏡を二枚張り合わせたものを用いた。これらの光強度信号は PIN フォトダイオードで検出した。

吸収スペクトルを検出するために波源変調法を採用した。変調幅は、吸収スペクトルの線幅と S/N を考慮し 200MHz とし、変調周波数は波長掃引用ブルースタープレート駆動するガルボモータの応答速度から 13Hz とした。ここで、波長計によって観測される波長は、変調周波数 13Hz に対して波長計が約 1.5 秒間の平均値を算出しこれを表示するので、光周波数変調による測定値への影響は無視できる。吸収信号は、ロックインアンプをもちいて二次微分信号として観測した。吸収信号と光波長計の数値化された測定値は、GP-IB Bus 経由で PC (NEC 社製 PC-9801VX) により記録した。

吸収スペクトルの波長較正は、光波長計と共振器によって発生するフリンジマーカを用いて行なった。掃引信号によってチタンサファイアリングレーザの光周波数は 3GHz/V で変化するので、分解能 0.00025cm^{-1} 、連続掃引幅 1cm^{-1} を得るため、16bit デジタルファンクションジェネレータ (PRAGMATIC 社製 MODEL 2411A) より 2.5mV のステップ信号を得て、これを 4000 ステップ加えた。吸収信号、フリンジ信号、波長計の表示値はファンクションジェネレータを駆動する 0.1s 間隔のタイミングパルスにより取り込んだ。

吸収信号の絶対波数を較正する方法を図3に示す。上段(a)に示すタイミングパルスが(c)に示すタイミングパルス M_j と M_{j+1} 番目に j と $j+1$ 番目のフリンジ信号(b)が記録され、この間に(c)に示す吸収信号 k が生じたとする。この吸収信号のピークに対応するタイミングパルスが S_k 番目であると、このスペクトルの絶対波数 ν_s は、

$$\nu_s = \nu_s^0 + \delta\nu_{FP} \left(j + \frac{S_k - M_j}{M_{j+1} - M_j} \right) \quad (1)$$

となる。ここで、 ν_s^0 は観測開始から一番最初に現れたマーカのピークの絶対波数、 $\delta\nu_{FP}$ はフリンジ信号の間隔である。また第二項目は波数を決定するスペクトルにもっとも近い2つのマーカを用いて内挿した項で、 ν_s^0 と $\delta\nu_{FP}$ を確定することによりスペクトルの波数を決定できることがわかる。

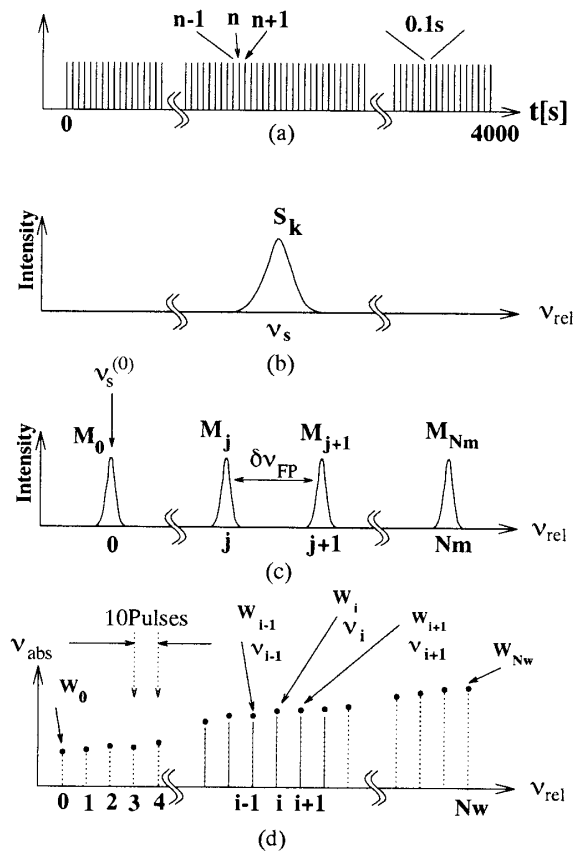


図 3: 吸収信号の波数較正法

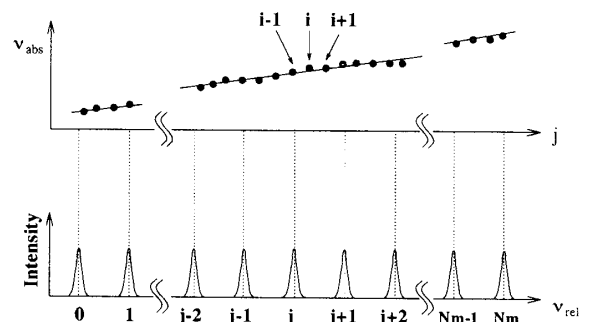
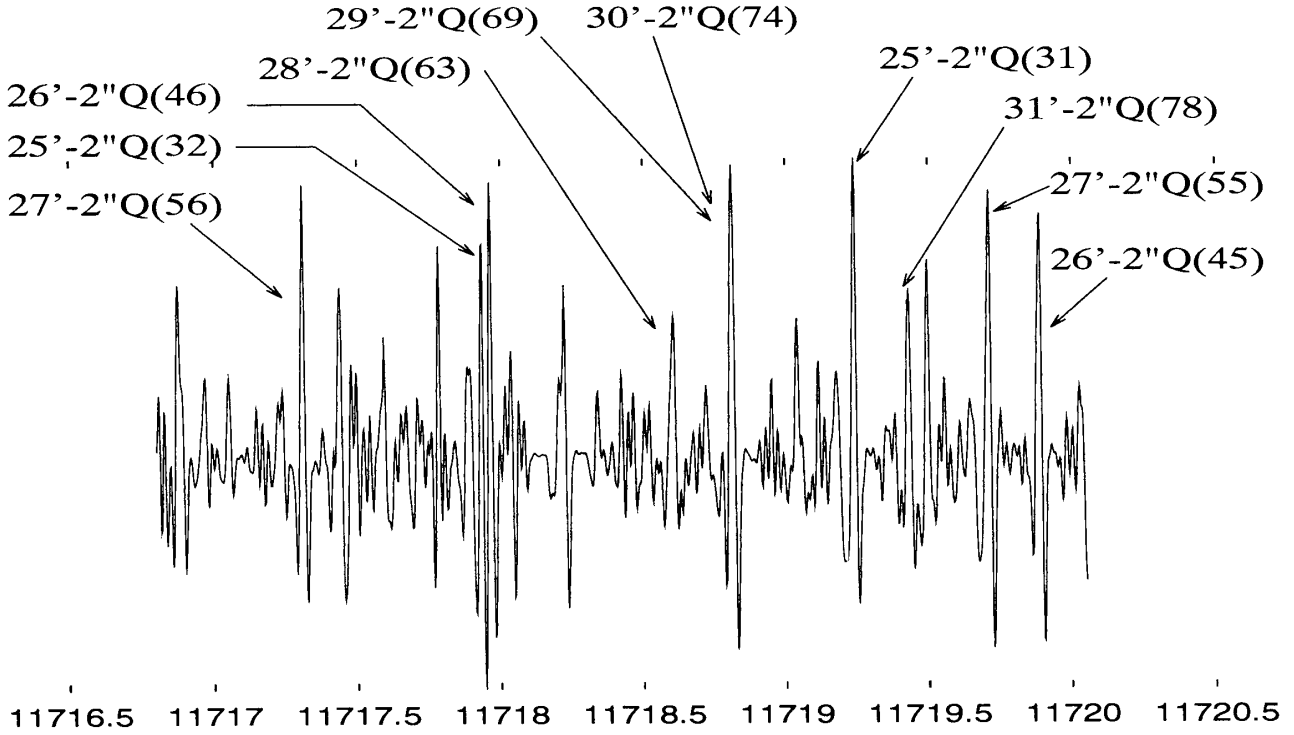


図 4: フリンジマーカと波長計を用いた最小 2 乗法による波数較正法

図 5: 11717cm⁻¹ ~ 11720cm⁻¹ におけるスペクトルの観測例

波長計の表示値は 10 パルス毎にステップ信号を停止させ読みとっている。j と j+1 番目のフリンジ信号の間に i-1, i, i+1 番目の波長計からの読み込値 $\nu_{i-1}, \nu_i, \nu_{i+1}$ と対応するタイミングパルス値 W_{i-1}, W_i, W_{i+1} がそれぞれ得られた様子を図 3(d) に示す。各フリンジ信号の間隔は一定なので、フリンジの数を横軸に、波長計の表示値を縦軸に取ると ν_i とタイミングパルスの関係は式 (2) となる。

$$\nu_i = \nu_s^0 + \delta\nu_{FP} \left(j + \frac{W_i - M_j}{M_{j+1} - M_j} \right) \quad (2)$$

ν_i と j の関係は図 4 の様になるので ν_s^0 と $\delta\nu_{FP}$ を最小 2 乗法で決定し式 (1) よりスペクトルの絶対波数 ν_s を求めた。この方法は 0 番目のマーカのピークから Nm 番目のマーカのピークの間で囲まれた波長計の表示値を使用するので、1cm⁻¹ の掃引の間に生じる約 100 個のフリンジ信号と 400 個の波長計の表示値を平均したことに相当し、デジタル波長計の数値誤差を減少させている。

3 結果と考察

図 5 に 11717~11720cm⁻¹ の領域の観測した結果を示す。遷移確率の違いから Q 枝は PR 枝より強く、また核スピンの相互作用による分裂も小さいので複雑なスペクトル構造の中から Q 枝と推定されるスペクトル線を拾い

だしこの帰属を行なった。A 状態と X 状態の回転エネルギー準位はそれぞれ

$$E_{v,J'}^A = T_v' + B_v' \{ J'(J'+1) - \Omega^2 \} - D_v' \{ J'(J'+1) - \Omega^2 \}^2 + H_v' \{ J'(J'+1) - \Omega^2 \}^3 \quad (3a)$$

$$E_{v,J''}^X = G_v'' + B_v'' \{ J''(J''+1) \} - D_v'' \{ J''(J''+1) \}^2 + H_v'' \{ J''(J''+1) \}^3 \quad (3b)$$

と表される。A 状態は $\Omega = 1$ であるため、各々の回転準位は Ω 型二重項により e 準位と f 準位に分裂し、それぞれの回転定数は B_{vf}' と $B_{ve}' = B_{vf}' + q_v'$ とが与えられる。Q 枝は $\Delta J = 0$ の遷移であるため、A 状態の f 準位と X 状態の回転準位間に遷移を生じ遷移波数は $J(J+1)$ のべき級数で展開される。

$$\nu_Q(J) = \nu_Q^0 + \Delta B_v J(J+1) - \Delta D_v J^2(J+1)^2 + \Delta H_v J^3(J+1)^3 \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \nu_Q^0 &= T_v' - G_v' - B_{vf}' - D_{vf}' - H_{vf}' \\ &\simeq T_v' - G_v' - B_{vf}' \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} \Delta B_v &= B_{vf}' - B_{ve}'' + 2D_{vf}' + 3H_{vf}' \\ &\simeq B_{vf}' - B_{ve}'' - 2D_{vf}' \end{aligned} \quad (4c)$$

$$\Delta D_v = D'_{vf} - D''_v + 3H'_{vf} \simeq D'_{vf} - D''_v \quad (4d)$$

$$\Delta H_v = H'_{vf} - H''_v \quad (4e)$$

Viswanathan 等¹⁰⁾ や Ishikawa 等¹¹⁾ によって報告されている T'_v, B'_v, D'_v と Luc¹²⁾ や Tromp 等¹³⁾ の X 状態の G'_v, B'_v, D'_v を参照し, 式 (4a) により Q 枝の遷移波数を計算した. この計算されたスペクトル系列と観測されたスペクトルを一致させるべく分光定数を決定するのであるが, 数万遷移に及ぶスペクトル線进行处理するため, EWS を用いたアサイメントツールを開発した. このツールの出力画面を図 6 に示す. スペクトルの表示は四

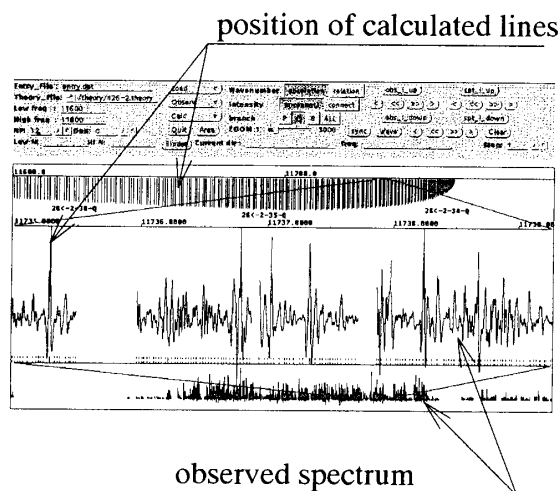


図 6: スペクトル帰属作業支援ソフトによる表示例

段にわけてあり, 一段目には計算値にもとづき計算されたスペクトル系列が表示され, 四段目にはチタンサファイアリングレーザによって観測したスペクトルが指定された全波数領域に渡って表示されている. 四段目に示されるスペクトル系列は, レーザの連続可変波数領域が 1cm^{-1} 程度の狭い領域であるので, この狭い連続可変域のスペクトルの断片を編集し $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ に及ぶ波数軸に割り当て強度を規格化したものである. レーザの発振が得られない領域は空白で置き換えられている. 二段目及び三段目はそれぞれ一段目と四段目を拡大したものである. 二段目の縦棒で示す計算値と三段目に示す実測値のピークが一致するよう式 (4b) ~ (4e) で与えられる $\nu_0, \Delta B_v, \Delta D_v, \Delta H_v$ を最小 2 乗法により決定する.

帰属した遷移を図 7, 8, 9 に示す. $11650\sim 12300\text{ cm}^{-1}$ において, $v' \leftarrow v'' = (29' \sim 31') \leftarrow 0''$, $(21' \sim 30') \leftarrow 1''$, $(22' \sim 31') \leftarrow 2''$ の 23 系列について約 900 本の回転微細構造を帰属することができた[§]. ●印は帰属した回転量子数を示している. 最小 2 乗法により分光定数を決定

[§] 各遷移の回転スペクトルの実測値は提供可能

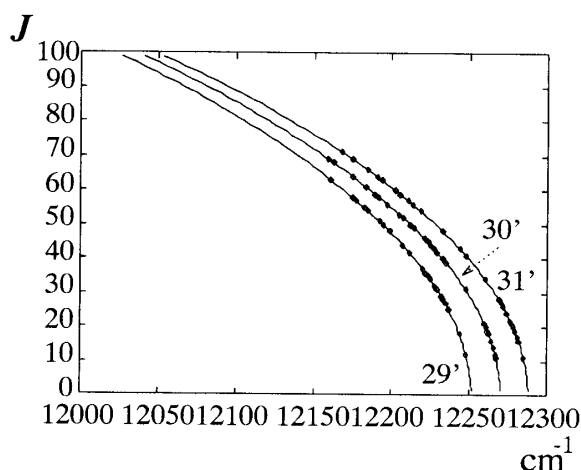


図 7: $v' \leftarrow v'' = 29' \sim 31' \leftarrow 0''$ の帰属状況

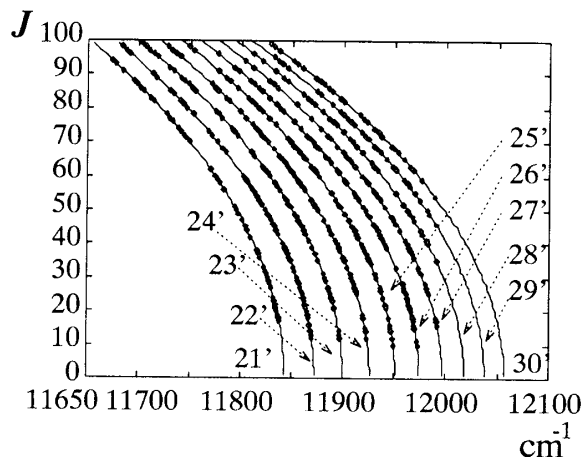


図 8: $v' \leftarrow v'' = 21' \sim 29' \leftarrow 1''$ の帰属状況

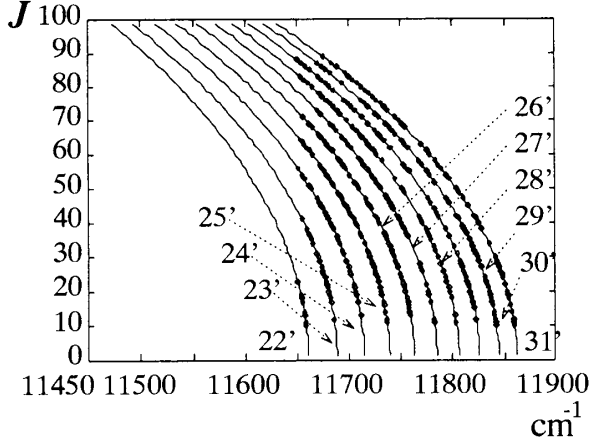
するに当たり, 核磁気相互作用や核四極子相互作用によりスペクトルが分裂する影響を避けるために $J = 10$ より低い遷移は対象から除外した. また高い回転準位では X 状態の分布数が減少するのでスペクトル強度が弱くなり, 他の強いスペクトル系列によって埋もれてしまったり, P, R 枝とも判断することが困難となるので $J = 100$ まで帰属し, $\nu_0, \Delta B_v, \Delta D_v, \Delta H_v$ を決定することとした.

最小 2 乗法により決定した各スペクトル系列の $\nu_0, \Delta B_v, \Delta D_v, \Delta H_v$ の値を表 1 に示す. () 内の数字は 1σ の標準誤差を示す. 精度は系列により異なっているが, これは帰属したスペクトルの数とその量子数に依存する.

図 8 からわかるように $v' \leftarrow v'' = 28', 29', 30' \leftarrow 1''$ では $J = 40$ 以下スペクトルを測定できなかったため, 精度が 1 桁悪くなっている. $v' \leftarrow v'' = 22', 23', 24', 25', 26' \leftarrow$

表 1: $v' \leftarrow v'' = (29' \sim 31') \leftarrow 0'', (21' \sim 30') \leftarrow 1'', (22' \sim 31') \leftarrow 2''$ の Q 枝より求めた分光定数

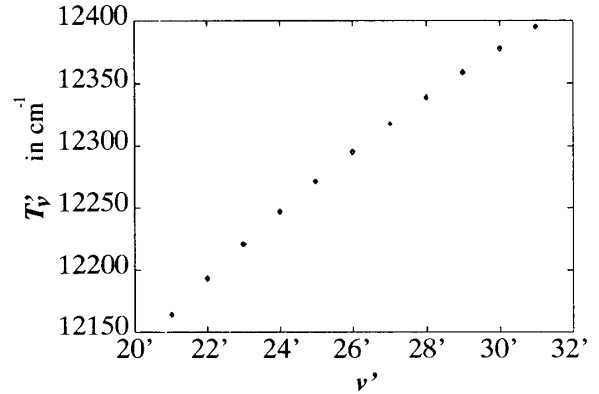
$v' \leftarrow v''$	ν_Q^0	ΔB_v	$\Delta D_v \times 10^7$	$\Delta H_v \times 10^{12}$
$29' \leftarrow 0''$	12251.6027(51)	-0.0221956(60)	0.5630(146)	
$30' \leftarrow 0''$	12270.3533(28)	-0.0226177(29)	0.6163(62)	
$31' \leftarrow 0''$	12287.9775(48)	-0.0230674(102)	0.5724(463)	-1.127(581)
$21' \leftarrow 1''$	11843.7562(31)	-0.0187262(36)	0.3555(97)	-0.325(72)
$22' \leftarrow 1''$	11872.8567(25)	-0.0191512(27)	0.3804(72)	-0.268(51)
$23' \leftarrow 1''$	11900.4625(33)	-0.0195753(32)	0.3919(80)	-0.334(55)
$24' \leftarrow 1''$	11926.6494(33)	-0.0199948(33)	0.4068(85)	-0.391(59)
$25' \leftarrow 1''$	11951.4902(29)	-0.0204161(31)	0.4120(80)	-0.541(57)
$26' \leftarrow 1''$	11975.0312(24)	-0.0208303(28)	0.4395(80)	-0.547(61)
$27' \leftarrow 1''$	11997.3249(39)	-0.0212487(42)	0.4560(115)	-0.672(87)
$28' \leftarrow 1''$	12018.4285(139)	-0.0216887(103)	0.4305(215)	-1.113(135)
$29' \leftarrow 1''$	12038.3368(328)	-0.0221128(204)	0.4549(389)	-1.261(228)
$30' \leftarrow 1''$	12057.0870(438)	-0.0225366(222)	0.5064(355)	-1.214(181)
$22' \leftarrow 2''$	11660.7869(38)	-0.0190621(122)		
$23' \leftarrow 2''$	11688.3931(41)	-0.0194659(103)	0.3736(551)	
$24' \leftarrow 2''$	11714.5774(32)	-0.0198785(46)	0.4227(140)	
$25' \leftarrow 2''$	11739.4145(20)	-0.0202927(24)	0.4523(58)	
$26' \leftarrow 2''$	11762.9560(24)	-0.0207070(26)	0.4799(53)	
$27' \leftarrow 2''$	11785.2503(36)	-0.0211321(60)	0.4556(265)	-0.726(327)
$28' \leftarrow 2''$	11806.3309(37)	-0.0215530(52)	0.4764(172)	-0.814(160)
$29' \leftarrow 2''$	11826.2327(27)	-0.0219718(39)	0.5163(121)	-0.829(102)
$30' \leftarrow 2''$	11844.9856(29)	-0.0224044(44)	0.5342(143)	-1.069(126)
$31' \leftarrow 2''$	11862.5993(29)	-0.0228336(38)	0.5746(120)	-1.219(103)

in cm^{-1} 図 9: $v' \leftarrow v'' = 22' \sim 31' \leftarrow 2''$ の帰属状況

$2''$ の 5 つの系列については図 9 に示すように高い回転量子数が帰属されていない。ゆえに $v' \leftarrow v'' = 22' \leftarrow 2''$ の系列では $J \leq 25$ なので $\Delta D_v = 0$ とし、 $v' \leftarrow v'' = 23' \leftarrow 2''$ では $J < 40$ 、 $v' \leftarrow v'' = 24' \leftarrow 2''$ では $J \leq 60$ なので、 $\Delta H_v = 0$ に固定して最小 2 乗法を行なった。

可視領域の波長標準になっている $B-X$ 遷移から決定されている X 状態の分光定数¹³⁾を用いて A 状態の分光定数を決定することができるので、帰属されたすべてのスペクトルを用い A 状態の分光定数を最小 2 乗法により決

定した。表 2 に示す X 状態の Dunham の展開係数を用い求めた結果を表 3 に示す。また振動量子数 v に対する $T'_v, B'_{vf}, D'_{vf}, H'_{vf}$ の依存性を図 10, 11, 12, 13 に示す。そ

図 10: T'_v の振動量子数に対する依存性

れぞれのスペクトル系列を独立に扱った表 1 の結果と式 (4b)~(4e) の関係式に $T'_v, B'_{vf}, D'_{vf}, H'_{vf}$ を代入した値とを精度について比較を試み、 $v' = 22' \sim 31'$ のすべての状態について妥当な結果が得られていることがわかった。

分光定数相互の相関係数を表 4a, 4b に示す。複数の遷移から決めた代表的な $v' = 25'$ のパラメータを取り上げる。この場合 D'_{vf} と H'_{vf} との間の相関係数が 0.9815

表 2: 基底状態に対する振動状態 $v''=0-9$ から求めた Dunham 展開係数

	m=0	1	2	3
$Y_{0,m}$		$3.73683525 \times 10^{-2}$	-4.53583×10^{-9}	-5.1335×10^{-16}
$Y_{1,m}$	214.522255	-1.139395×10^{-4}	-2.30371×10^{-11}	-8.9987×10^{-18}
$Y_{2,m}$	-0.6089014	-2.7899×10^{-7}	-6.45335×10^{-13}	-2.5719×10^{-18}
$Y_{3,m}$	-0.001118	-5.12×10^{-9}	2.08826×10^{-14}	9.1536×10^{-20}
$Y_{4,m}$	-0.00001361		-8.47084×10^{-16}	-1.2232×10^{-21}

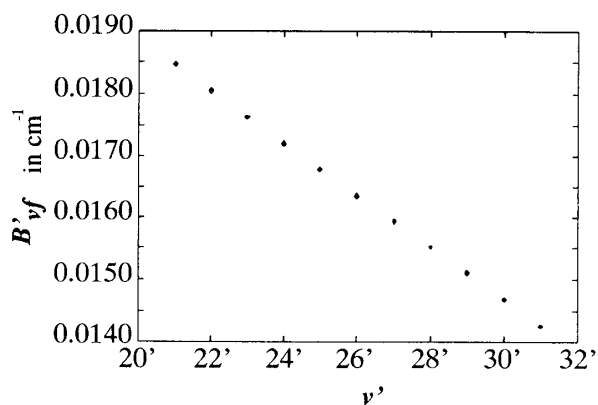
表 3: X 状態の分光定数を用いて最小 2 乗法によって計算した A 状態 $v' = 21' \sim 31'$ の分光定数

v'	T'_v	B'_{vf}	$D'_{vf} \times 10^7$	$H'_{vf} \times 10^{12}$
21	12164.1842(31)	0.0184705(36)	0.4012(97)	-0.325(72)
22	12193.2839(19)	0.0180458(23)	0.4268(63)	-0.264(46)
23	12220.8902(21)	0.0176208(25)	0.4363(65)	-0.343(46)
24	12247.0767(22)	0.0172012(23)	0.4507(60)	-0.404(41)
25	12271.9162(18)	0.0167814(20)	0.4601(56)	-0.525(42)
26	12295.4572(17)	0.0163668(22)	0.4863(64)	-0.542(50)
27	12317.7488(24)	0.0159497(27)	0.5061(79)	-0.642(62)
28	12338.8308(36)	0.0155252(36)	0.5126(91)	-0.889(66)
29	12358.7325(26)	0.0151035(29)	0.5407(80)	-1.015(61)
30	12377.4820(21)	0.0146777(23)	0.5825(62)	-1.056(44)
31	12395.0977(24)	0.0142456(34)	0.6146(111)	-1.262(97)

in cm^{-1}

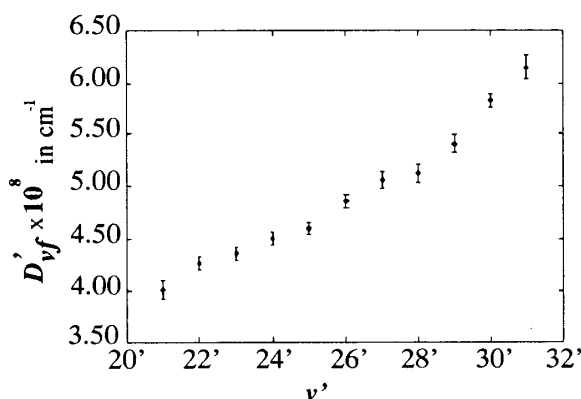
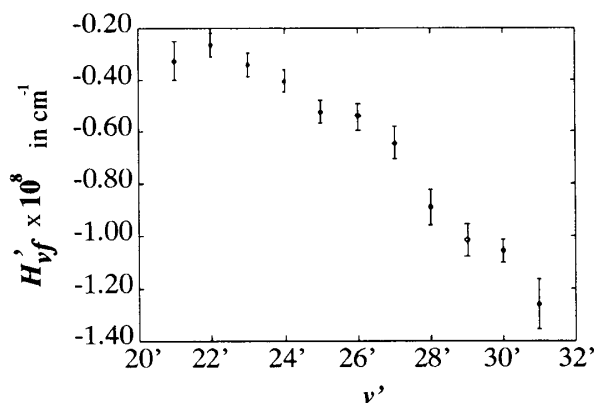
表 4a: 最小 2 乗法によって決定された分光定数の振動状態 $v' = 25'$ における相関係数

	T'_v	B'_{vf}	D'_{vf}	H'_{vf}
T'_v	1.000	0.8454	0.7119	0.6208
B'_{vf}		1.000	0.9577	0.8923
D'_{vf}			1.000	0.9815
H'_{vf}				1.000

図 11: B'_{vf} の振動量子数に対する依存性表 4b: 最小 2 乗法によって決定された分光定数の振動状態 $v' = 21'$ における相関係数

	T'_v	B'_{vf}	D'_{vf}	H'_{vf}
T'_v	1.000	0.8795	0.7804	7.040
B'_{vf}		1.000	0.9696	0.9166
D'_{vf}			1.000	0.9851
H'_{vf}				1.000

となっているが標準誤差より判断する限り妥当な範囲にあると考える。一方、 $v' = 21'$ の場合は、図 13 に示すように H'_{vf} の値が $v' = 22'$ に比較し小さくなり、 D'_{vf} と H'_{vf} との間の相関係数も表 4b に示すように 0.9851 であって、係数間の独立性に問題が生じたが、これは $v' \leftarrow v'' =$

図 12: D'_{vf} の振動量子数に対する依存性図 13: H'_{vf} の振動量子数に対する依存性

$21' \leftarrow 1''$ の一つの系列から H'_{vf} を求めたためと考えられる。

4 まとめ

0.8~0.9 μm 領域における I_2 分子の $A-X$ 遷移のスペクトルは $I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2})$ の解離限界に近づくため振動エネルギーの準位の間隔が 18~30 cm^{-1} となり非常に密集したスペクトルを生じ、古典的分光法では振動バンドの系列を見出すことも不可能であった。しかし、近赤外線において広い帯域にわたって発振特性を有し分解能の高いリング型チタンサファイアリングレーザを用いたことにより、振動回転微細構造を解析することができた。また密集したスペクトル構造に対応するため、アサメントツールを開発し、 $A-X$ 遷移の振動回転電子スペクトルを帰属し、 A 状態の振動状態 $v' = 21' \sim 31'$ における $T'_v, B'_{vf}, D'_{vf}, H'_{vf}$ を決定することができた。このスペクトルは $B-X$ とは異なり、判別しやすい Q 枝の系列が

密集して現れ、波長標準として適している。この結果を $v' \leq 20$ や $v' \geq 32$ の振動状態の系列のスペクトルに外挿したり P 枝や R 枝を帰属したり、核スピンとの相互作用による超微細構造を解析する道も開かれたものと考えられる。

References

- 1) G.R.HARRISON, "WAVELENGTH TABLES", THE M.I.T. PRESS, (1969).
- 2) E.DAVID AND J.-M.GAGNE, *Appl. Opt.* **29**, 4489-4493 (1990).
- 3) A.GIACCHETTI, J.BLAISE, C.H.CORLIES AND R.ZALUBAS, *J.Res.Natl.Bur.Stand. Sect.A.*, **78**, 247-281 (1974).
- 4) G.GUELACHVILI AND K.N.RAO, "HANDBOOK OF INFRARED STANDARDS", Academic press inc., (1986).
- 5) J.D.SIMMONS AND J.T.HOUGEN, *J.Res.NBS.* **81**, 25- (1977).
- 6) N.NISHIMIYA, T.YUKIYA AND M.SUZUKI, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 43-57 (1994).
- 7) M.SUZUKI AND T.FUJIWARA, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 233-236 (1989).
- 8) N.NISHIMIYA, T.YUKIYA AND M.SUZUKI, *J. Mol. Spectrosc.* to be printed.
- 9) R.A.ASHBY AND C.W.JOHNSON, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 41-48 (1980).
- 10) K.S.VISWANATHAN, A.SUR AND J.TELLINGHUISEN, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 393-405 (1981).
- 11) T.ISHIKAWA, H.TAKEKAWA AND K.OBI, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 443-457 (1993).
- 12) P.LUC, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 41-55 (1980).
- 13) J.W.TROMP AND R.J.LE ROY, *J. Mol. Spectrosc.* **109**, 352-367 (1985).