

D₂分子の I¹Π_gにおける蛍光寿命: 実験と理論

(東理大理) ○安藤準, 藤井麻衣, 築山光一

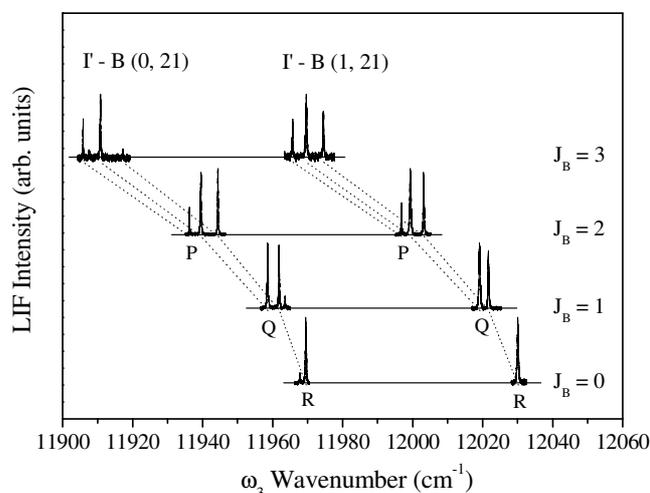
(Univ. New Brunswick) S. C. Ross

【序】これまで我々の研究室では、水素分子及びその同位体の励起 *gerade* 状態のエネルギー準位構造およびエネルギー緩和過程に関する研究を行ってきた。本研究では D₂分子において、double-well structure を有する I¹Π_g 状態の outer-well である I¹Π_g 状態を、極端紫外-近赤外二重共鳴法を用いて励起し、レーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)を検出することで、その蛍光寿命の直接測定を行った。得られた結果を、*ab initio* 計算により求めた放射寿命と比較した。

【実験】D₂分子の基底状態 X¹Σ_g⁺と目的の状態はともに *gerade* 対称性を有するため、その間の一光子遷移は禁制である。そこで中間状態として *ungerade* 対称性を有する B¹Σ_u⁺状態を経由する光-光二重共鳴法を用いた。中間状態の励起には Xe を非線形媒質とした和周波四波混合過程により発生させた極端紫外光を、目的の状態の励起には近赤外色素レーザー出力光を用いた。差動排気した2台の真空チャンバーを連結させ、一方には Xe を、他方には D₂ をパルスジェットとして噴出させた。光源には Nd:YAG レーザー励起の3台の色素レーザーを用い、 ω_1 (約222 nm: 約666 nmの光を非線形光学結晶を用いて第3高調波に変換), ω_2 (585 - 590nm), ω_3 (830 - 840 nm) を得た。 ω_1 と ω_2 を時間的・空間的に重ねてレンズで集光し、非線形媒質に照射することで極端紫外光 $2\omega_1 + \omega_2$ (約93 nm) を発生させた。この光を D₂ に照射することで中間状態を励起し、さらに ω_3 を ω_1 , ω_2 の同軸反対方向から照射することで目的の状態を励起した。このとき発生した赤外領域の蛍光を近赤外光電子増倍管モジュール(浜松ホトニクス H10330-75)で検出し、その信号強度の時間変化をオシロスコープで記録した。

【結果と考察】図1は、中間状態 B¹Σ_u⁺(v = 21)状態の各 J 準位(J_B)を励起し、 ω_3 の波長を掃引した際に得られた LIF 励起スペクトルである。このように、D₂分子の I¹Π_g(v = 0, 1)状態の LIF を十分な強度で観測することができ、その蛍光寿命を決定することができた。また、I¹Π_g 状態に近接する EF¹Σ_g⁺(v = 45, 46), GK¹Σ_g⁺(v = 11)の蛍光寿命も測定した。以下、目的の状態を I'(0), I'(1), EF(45), EF(46), GK(11)と略す。I'(0)及び I'(1)状態のエネルギー項値は既知である[1]。

図2は、J (J + 1)に対してエネルギー項値をプロットし、得られた蛍光寿命を載せたものである。I'(0)の蛍光寿命は EF(45)に対して4倍程度長い、こ

図1. D₂分子の I'-B 励起スペクトル

の 2 つの準位は互いに近接しているにも関わらず、共に J の変化に対して大きな蛍光寿命の違いは現れない. EF(45) の $J = 5$ の蛍光寿命が極端に短くなる理由は、蛍光寿命の短い GK(11) と強くカップリングを起こすためと考えられ、その結果は Yu らによる理論計算とよく一致している [2]. 一方、EF(46) は J が増加するにつれ蛍光寿命が長くなる. $\Gamma(4)$ と近接している EF(46) の $J = 5$ の蛍光寿命が増加しないことから、EF(46) と $\Gamma(3)$ が特異的に非断熱相互作用を起こす事が予想され、その理由については現在考察中である.

また、 $\Gamma(1)$ のおよそ $2\mu\text{s}$ という蛍光寿命は、これまで我々の研究室で報告してきた他の励起 *gerade* 状態と比較すると非常に長い. 表 1 は $\Gamma^1\Pi_g^-(v=0\sim 5)$ 準位の蛍光寿命の *ab initio* 計算値であり、実験値と比較して定性的に矛盾していない事がいえる. $\Gamma(0)$ については計算値と実験値の一致は良好である. 発表では H_2 分子の $\Gamma^1\Pi_g^-$ 状態の蛍光寿命についても言及する.

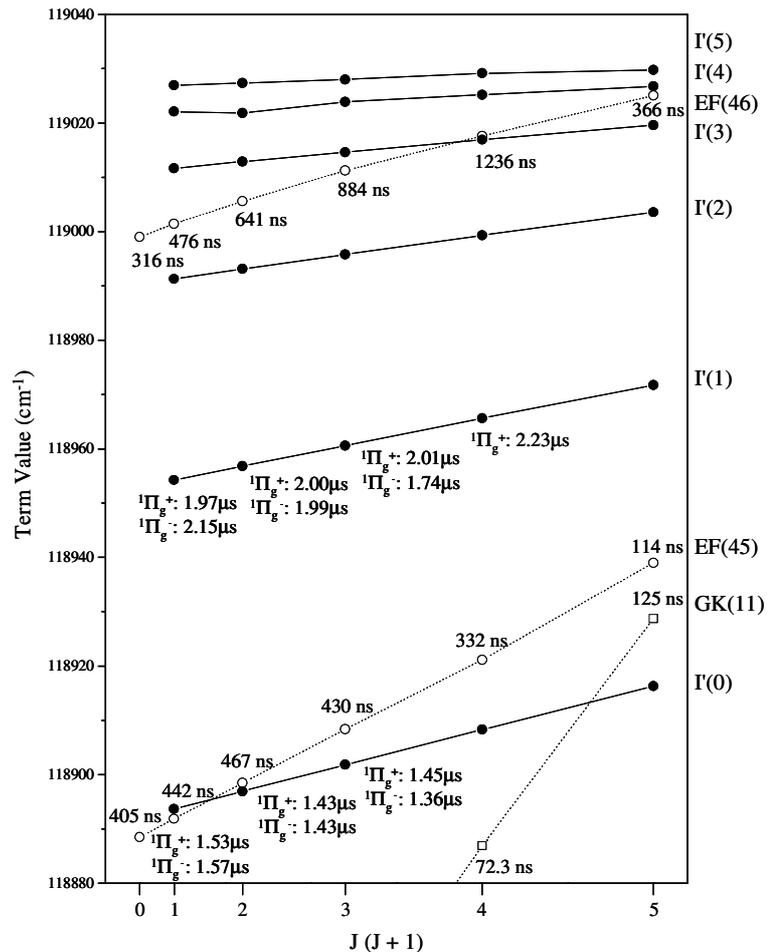


図 2. 目的とした準位の蛍光寿命

表 1. $\Gamma^1\Pi_g^-$ 状態 蛍光寿命 *ab initio* 計算値 (μs)

| | $\Gamma(0)$ | $\Gamma(1)$ | $\Gamma(2)$ | $\Gamma(3)$ | $\Gamma(4)$ | $\Gamma(5)$ |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $J = 1$ | 1.64 | 2.81 | 5.08 | 9.71 | 20.21 | 47.22 |
| $J = 2$ | 1.67 | 2.87 | 5.23 | 10.12 | 21.50 | 51.89 |
| $J = 3$ | 1.70 | 2.96 | 5.46 | 10.80 | 23.77 | 60.36 |
| $J = 4$ | 1.76 | 3.08 | 5.81 | 11.87 | 27.61 | 74.56 |

[1] E. Reinhold, A. de Lange, W. Hogervorst, and W. Ubachs, J. Chem. Phys. 109 (1998) 9772.

[2] S. Yu, K. Dressler, J. Chem. Phys. 101 (1994) 7692.