

1A21

ヨウ素分子の $E 0_g^+$ ion-pair 状態からの遠赤外誘導放射および衝突過程

(東京理科大学大学院総合化学研究科) ○星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一

Far infrared stimulated emission and collisional energy transfer from the $E 0_g^+$ ion-pair state of I_2 .

(Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science)

○Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama

【序】 誘導放射光(Stimulated Emission: SE)とは、レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射光が、媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光のことである。本研究室では、SE の発生を励起状態の緩和過程の一つと認識し、ヨウ素分子(I_2)の ion-pair 状態間遷移の SE を測定し、その過程を研究してきた[1]. I_2 の $E 0_g^+$ 状態から、遠赤外領域の ion-pair 状態間 SE が発生することが国内外の研究グループによって指摘されてきた[2, 3]. しかし彼等は、SE の直接検出に成功していない。本研究では I_2 の ion-pair 状態 $E 0_g^+$ からの遠赤外領域の SE を直接検出するとともに、競合する衝突緩和による状態占有数の移動を定量的に評価し、励起状態間ダイナミクスにおける SE の重要性について議論する。

【実験】 I_2 の ion-pair 状態である $E 0_g^+$ 状態への励起は Valence 状態である $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) 状態を中間状態とする光-光二重共鳴法を用いて行われた。励起光源には 2 台の Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) \leftarrow $X 0_g^+$ ($v_X = 0$) の Pump 光 (~ 563.5 nm, 30 mJ/Pulse) とし、2 台目の色素レーザーからの出力光と Nd:YAG レーザーの基本波を BBO 結晶により和周波混合させて得た光を、 $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) \leftarrow $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) の Probe 光(420 - 425 nm, ~ 1 mJ/Pulse) とした。これらの光を時間的・空間的に重ね合わせ、 I_2 (蒸気圧: ~ 26 Pa) を封入したセルに導入した。この過程でレーザー光軸上に発生した SE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に赤外検出器(MCT)で検出した。また、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で波長分散した後に光電子増倍管により検出した。

【結果と考察】 図 1 はレーザー光軸上に発生した 10 μm 以上の遠赤外領域の誘導放射光を検出して得られた $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) \leftarrow $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) 励起スペクトルである。Pump 遷移に用いた $B 0_u^+$ ($v_B = 19$) \leftarrow $X 0_g^+$ ($v_X = 0$) 遷移の P_{47} 枝と R_{51} 枝の遷移周波数がほぼ同じであるために、それら 2 つの状態が同時に励起され、それらを経由して $E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$) 状態まで励起された。報告されている分子定数[4] から、得られたピークをそれぞれ P_{52} , P_{46} , R_{52} , R_{46} 枝と帰属した。

$E 0_g^+$ ($v_E = 0 - 3$, $J_E = 51$) からの遠赤外発光を分光器に導入し、波長分散して得られた遠赤外 SE 分散スペクトルを図 2 に示す。発光は 20 μm から 26 μm の領域に P, R 枝を生じている。 $\Delta J = \pm 1$ の

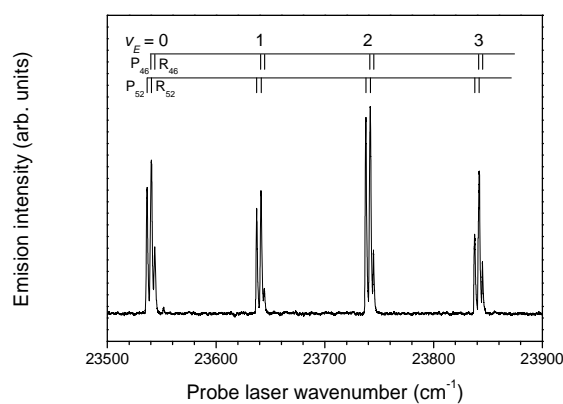


図 1. $E 0_g^+ \leftarrow B 0_u^+$ 励起スペクトル。

回転選択律に対応する全角運動量の分子軸射影成分 Ω の選択律 $\Delta\Omega = 0$ と発光波長から、これらの遷移は $E 0_g^+ \rightarrow D 0_u^+$ 遷移に帰属された。 $D 0_u^+$ 状態の振動量子数は報告されている分子定数[5]から決定した。

図2は $E 0_g^+$ 状態から $D 0_u^+$ 状態への占有数の移動が誘導放射過程により起こっていることを示している。従って、 $E 0_g^+$ 状態へのレーザー励起に際して、 $D 0_u^+$ 状態からの発光が紫外領域に観測されるはずである。図3 (a)は $E 0_g^+$ ($v_E = 0$)状態に励起した際に観測された、280 – 470 nm 領域の蛍光分散スペクトルである。期待された通り、 $D 0_u^+$ ($v_D = 0$) $\rightarrow X 0_g^+$ 遷移に帰属される強い蛍光が観測されている。しかし、この発光を詳細に解析すると、 $v_D = 1, 2, 3$ からの弱い発光が含まれていることがわかった。そこで、Franck-Condon シミュレーションから、生成した $D 0_u^+$ 状態の振動分岐比を決定した。例えば $v_E = 0$ に励起した際には $v_D = 0, 1, 2, 3$ が $0.96 : 0.017 : 0.022 : 0.0044$ の比で生成されている。

我々は、これら $v_D = 1, 2, 3$ からの弱い紫外発光が、 $E 0_g^+$ 状態から $D 0_u^+$ 状態への衝突緩和による占有数の移動によって生じているものと考えた。そこで、系内に Ar を導入し、その分圧を変化させることで $D 0_u^+$ 状態からの紫外発光強度の変化を観測した(図3 (b), (c))。その結果、 $v_D = 0$ からの紫外発光強度は Ar の分圧増加に伴い急激に減少することに対し、 $v_D = 1, 2, 3$ からの紫外発光強度はほとんど変化しなかった。

以上の分光学的考察から $E 0_g^+ \rightarrow D 0_u^+$ の緩和過程には2つの経路が存在することが明らかとされた。1つは $E 0_g^+$ ($v_E = 0$) $\rightarrow D 0_u^+$ ($v_D = 0$)の遠赤外誘導放射過程で、もう1つは $E 0_g^+$ ($v_E = 0$) $\rightarrow D 0_u^+$ ($v_D = 1, 2, 3$) の衝突による緩和過程である。他の振動状態からの緩和過程については発表当日に詳しく議論する。

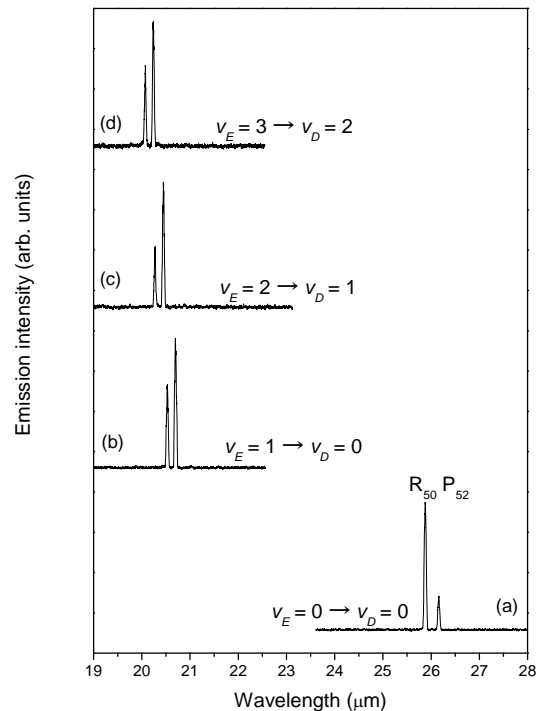


図2. $E 0_g^+$ 状態からの遠赤外誘導放射分散スペクトル。(a) $v_E = 0$, (b) $v_E = 1$, (c) $v_E = 2$, (d) $v_E = 3$ 。

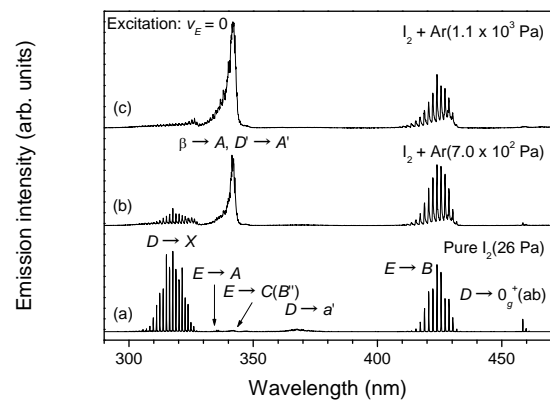


図3. $E 0_g^+$ ($v_E = 0$)状態に共鳴した際に観測される蛍光分散スペクトル。(a) 26 Pa, (b) 7.0×10^2 Pa, (c) 1.1×10^5 Pa。

- [1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **138**, 104316 (2013)
 [2] Y. Nakano, H. Fujiwara, M. Fukushima, and T. Ishiwata, *J. Chem. Phys.* **128**, 164320 (2008)
 [3] V. A. Alekseev, T. Ridley, K. P. Lawley, and R. J. Donovan, *Chem. Phys. Lett.* **443**, 34 (2007)
 [4] J. C. D. Brand, A. R. Hoy, A. K. Kalkar, and A. B. Yamashita, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 350 (1982).
 [5] T. Ishiwata and I. Tanaka, *Laser Chem.* **7**, 79 (1986)