

1P029

三量体ビスマスの近赤外発光スペクトル

(近大理工¹, 岡大院自然², 岡大極限量子³) ○若林 知成¹, 和田 資子¹,
宮本 祐樹², 久間 晋³, 笹尾 登³, 川口 健太郎²

Near Infrared Emission Spectra of Bismuth Trimer

(Kindai Univ.¹, Okayama Univ.^{2,3}) ○Tomonari Wakabayashi¹,
Yoriko Wada¹, Yuki Miyamoto², Susumu Kuma³, Noboru Sasao³, and
Kentarou Kawaguchi²

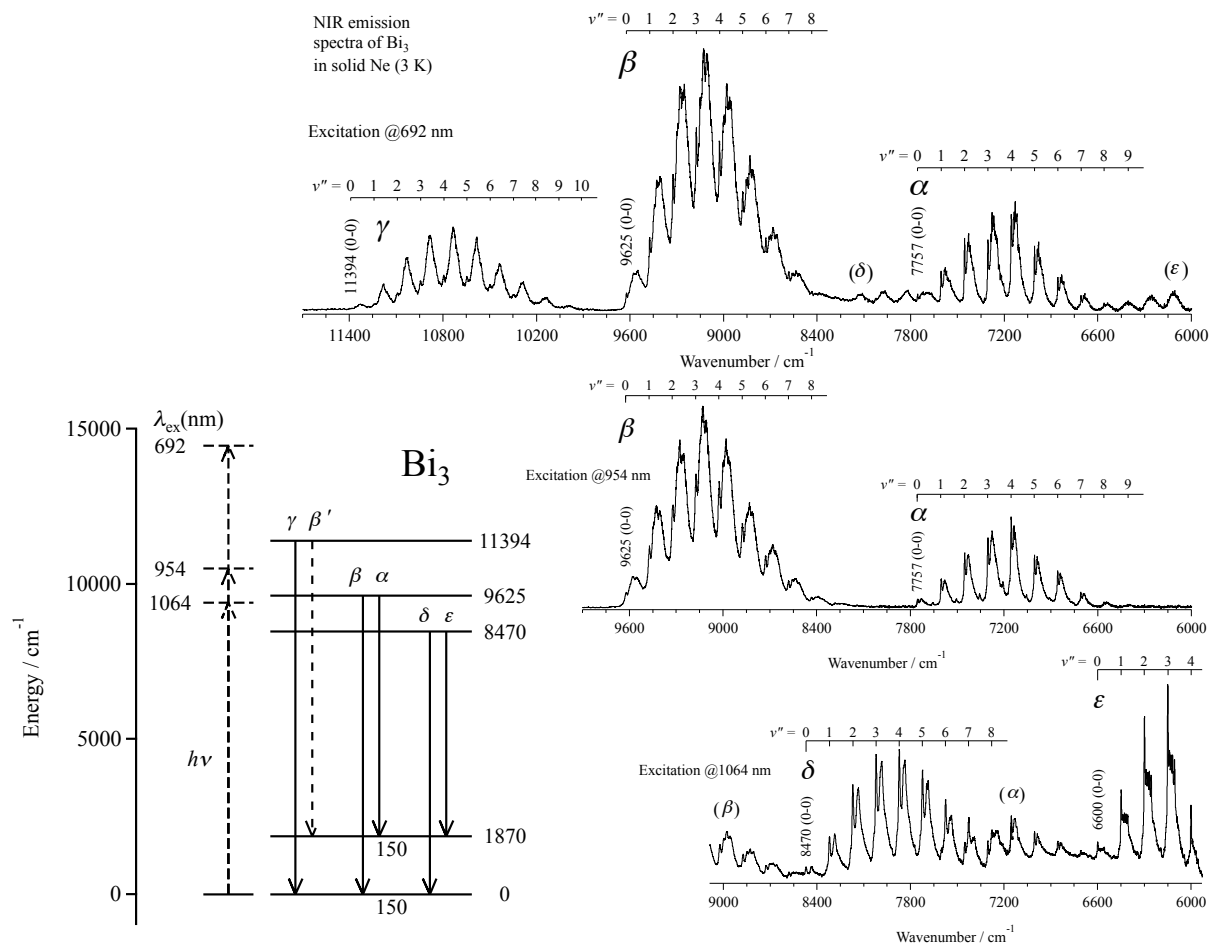
【はじめに】近赤外領域の光は種々の材料中における透過性の高さなどから光通信などの応用分野で特に利用価値が高い。そこでは近赤外領域の波長で活性な発光材料の研究が重要である。本研究ではこれまでに、3 K のネオンマトリックス中に補足したビスマスの三量体分子 Bi_3 が 0.9~1.7 μm の波長領域において明瞭な振動構造をもつ電子遷移にともなう発光スペクトルを示すことを明らかにしてきた[1]。今回はさらに励起光のエネルギーを下げて発光スペクトルを測定することにより、複数の電子励起状態からの発光スペクトルが重なる事情を回避しながら電子遷移の帰属を進めることができた。これにより、三量体ビスマス Bi_3 について 4 つの低エネルギー電子励起状態を明らかにすることができた。

【低温マトリックス分離分光】ビスマスをモリブデン製のルツボに充填し、高真空中で約 720°C に加熱することによって分子ビームを生成した。ビスマス分子ビームの強度を四重極質量分析器でモニターしながら、3 K の低温基板の上に張った固体ネオンの薄膜上にビスマス分子を蒸着した。ビスマス分子を蒸着する間、絶えずネオンガスを低温基板の上に流し込んでネオン固体を成長させ、マトリックス試料とした。

色素レーザーからの 692 nm のパルス光をマトリックス試料に照射し、散乱してくる光をレンズで集光して光ファイバーに導き、分光器で波長分散させた。励起光の散乱を抑えるためのロングパスフィルターを試料とレンズの間に置いた。分光器で分散した光を電子冷却型近赤外光電子増倍管ユニット (浜松ホトニクス H10330-75) によって検出し、デジタルオシロスコープ (LeCroy WavePro 954) を用いて発光信号の時間減衰波形を積算した。分光器の波長を掃引する間にゲート機能とトレンド機能を適用しながら発光信号の面積強度を時系列として取り込んで分散蛍光スペクトルを得た。励起波長を 954 nm (H_2 気体による Nd:YAG の 2 倍波の 2 次の誘導ラマン光) 及び 1064 nm (Nd:YAG の基本波) に変えて同様の測定を行った。

各振電バンドの寿命測定では、分光器の波長を固定し、終端抵抗を調整して発光強度の時間プロファイルを積算し、記録した。

【近赤外発光スペクトル】3つの励起波長で測定した発光スペクトルを図に示す。150 cm^{-1} の振動プログレッション及び $v''=4$ 付近にフランク・コンドン重なりのピークをもつ5つの電子遷移 α , β , γ , δ , ϵ が観測された。いずれも0.1 ms程度の比較的長い放射寿命であった。このうち α と β 及び δ と ϵ の間隔がいずれも1870 cm^{-1} であることから発光の終状態として1870 cm^{-1} だけ離れた2つの電子状態があることが示唆される。



観測された遷移エネルギーをもとに励起状態のダイアグラムを挿入図に描いた。ビスマスが重い元素であることから、1870 cm^{-1} だけ離れた2つの準位は、基底状態がスピン軌道相互作用によって分裂した2つの状態であると考えられる。今回の実験ではその上に3つの電子励起状態の位置を確認することができた。これらの電子状態は過去に負イオン光電子分光によって明らかにされた気相中の三量体ビスマス Bi_3 の準位によく一致する[2]。凝縮相中の情報ではあるが、今回の分光測定によって、ホットバンドの解析なしに発光のオリジンを直接決定することができた。試料中に含まれる Bi 原子とともに長寿命励起状態からの超放射の実験に応用が期待される[3,4]。

[1] T. Wakabayashi *et al.* *Eur. Phys. J. D* **67**, 36 (2013).

[2] M. L. Polak, J. Ho, G. Gerber, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **95**, 3053 (1991).

[3] A. Fukumi *et al.* *Prog. Theor. Exp. Phys.* 04D002 (2012).

[4] 若林知成ほか、第6回分子科学会（東京）、4B16 (2012).