ヨウ素分子の ion-pair 状態間輻射緩和過程

(東理大院 総合化学) ○星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一

Radiative decay dynamics in the ion-pair states of I₂ (Tokyo Univ. of Science) •Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama

【序】 当研究室では、自然放射増幅光(Amplified Spontaneous Emission: ASE)の発生を励起状態緩 和過程の一つと認識し、ヨウ素分子の ion-pair 状態間における ASE の重要性を評価してきた[1,2]. これまでの研究において、同一の全角運動量の軸射影成分 Ω を持つ ion-pair 状態間における平行遷 移の ASE 発振のみが観測されてきた. これは ion-pair 状態間の平行遷移における遷移双極子モー メントが非常に大きいことに起因していると考えられる.本研究ではレーザー励起により生成し た $\Omega = 1_u$ 対称性をもつ $\gamma 1_u$ ($^{3}P_2$), $H 1_u$ ($^{3}P_1$), 1_u ($^{1}D_2$) ion-pair 状態からの ASE を直接検出するととも に、蛍光寿命の観点から ASE 強度の定性的な解釈を行った. さらに、競合する衝突緩和の影響を 半定量的に評価し、ion-pair 状態間の輻射および無輻射緩和過程を解明した.

【実験】 I₂の基底状態は $X^{1}\Sigma_{g}^{+}(0_{g}^{+})$ の電子項を持つ. Valence 状態から ion-pair 状態への光学遷移は $\Delta \Omega = 0$ の強い選択律が存在するために,通常 $\Omega = 1_{u}$ ion-pair 状態への励起は困難である. そこで本 研究では Valence 状態である $B^{3}\Pi_{u}(0_{u}^{+})$ 状態と $c^{1}\Pi_{g}(1_{g})$ 状態の hyperfine mixing による混合準位を経 由した光-光二重共鳴法を用いて目的の $\Omega = 1_{u}$ ion-pair 状態への励起を達成した. 中間状態には Ishiwata らによって報告されているいくつかの摂動準位を利用した[3]. 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. そ れらのレーザー光を時間的・空間的に重ね合わせ, I₂ (蒸気圧: ~40 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赤外域のASE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】 $H_{1_u}({}^{3}P_1)(v_H = 0 - 2)$ 状態からの赤外 発光を分光器に導入し, 波長分散して得られた ASE 分散スペクトルを図 1 に示す.発光は 9 µm から 26 µm の領域に観測された.発光波長および Franck-Condon 解析から, これらの遷移は $H_{1_u}({}^{3}P_1)$ $\rightarrow G_{1_g}({}^{3}P_1)$ の平行遷移に帰属された. ASE 分散スペ クトルには Franck-Condon 的に有利な振動準位への 発光のみが観測されている. 例えば, $H_{1_u}({}^{3}P_1)$ 状態 $o_{v_H} = 0$ 励起に際しては, $G_{1_g}({}^{3}P_1)$ 状態の $v_G = 0, 1 \sim$



(a) v_H = 0, (b) v_H = 1, (c) v_H = 2. *は二次回折光.

の発光が観測されたが $G_{1g}({}^{3}P_{1})$ 状態の $v_{G} = 2 \sim 0$ 発光は観測されなかった(図 1. a). ここで $H_{1u}({}^{3}P_{1})$ 状態の $v_{H} = 0 \geq G_{1g}({}^{3}P_{1})$ 状態の $v_{G} = 0, 1, 2 \geq 0$ Franck-Condon 因子はそれぞれ 0.39, 0.40, 0.17 であ る.予想されるように,同一の全角運動量の軸射 影成分 $\Omega = 1$ を持つ $G_{1g}({}^{3}P_{1})$ 状態への ASE のみが 観測された.これは大きな遷移双極子モーメント を有する ion-pair 状態間の平行遷移においては増 幅に必要な反転分布密度が低くなり,ASE が主要 な緩和過程となり得ることを示している.

 $H_{1_u}({}^{3}P_1)$ 状態から $G_{1_g}({}^{3}P_1)$ 状態への占有数の 移動が ASE 過程により起こっているため, $H_{1_u}({}^{3}P_1)$ 状態励起に際して観測される紫外域の蛍光分 散スペクトルには, $G_{1_g}({}^{3}P_1)$ 状態からの発光が観 測されるはずである. 図 2(a)は $H_{1_u}({}^{3}P_1)(v_H = 0)$ 状 態を励起した際に観測された, 269 – 280 nm 領域の 蛍光分散スペクトルである. 期待された通り, $H_{1_u}({}^{3}P_1)(v_H = 0) \rightarrow a {}^{3}\Pi_g(1_g)$ の Bound-to-Free の発光に 加え, $G_{1_g}({}^{3}P_1) \rightarrow A {}^{3}\Pi_u(1_u)$ の Bound-to-Bound の発



図 2. $H 1_u ({}^{3}P_1) (v_H = 0)$ 励起に際して観測され る紫外蛍光分散スペクトル. (a) Observed, (b) Simulated.

光が観測されている.しかし, $G_{1g}({}^{3}P_{1}) \rightarrow A^{3}\Pi_{u}(1_{u})$ 遷移に帰属される紫外発光を詳細に解析する と, ASE で生じた $v_{G} = 0, 1$ からの発光以外に, $v_{G} = 2 - 6$ からの発光が同程度の強度で観測されてい た.そこで, Franck-Condon 解析から,生成した $G_{1g}({}^{3}P_{1})$ 状態の振動分岐比を決定した.例えば $v_{H} = 0$ 励起に際しては $v_{G} = 0 - 6$ が 0.11 : 0.20 : 0.20 : 0.16 : 0.19 : 0.10 : 0.04 の分岐比で生成されていた (図 2. b).

我々は、これら $v_G = 2 - 6$ からの紫外発光が、衝突緩和による占有数の移動のもと生じている ものと考えた. 衝突緩和のモデル式[4]による検証を行ったところ、 $v_G = 2 - 6$ の分岐比の振る舞い が矛盾なく表現されるため、これら振動準位は衝突緩和により生成されていることが確かめられ た. 本研究において観測された衝突緩和は、他の ion-pair 状態間における衝突緩和と比較しても、 状態占有数移動過程に大きな影響を与えている. 速度論的解析を行い $H 1_u ({}^{3}P_1) \rightarrow G 1_g ({}^{3}P_1)$ の衝 突断面積を見積もると、分子サイズと比較して非常に大きな値を有することが明らかとされた.

以上の分光学的考察から $H_{1_u}({}^{3}P_1) \rightarrow G_{1_g}({}^{3}P_1)$ の緩和過程には 2 つの経路が存在することが 理解される. 1 つは輻射過程である ASE(~30 %)で,もう 1 つは無輻射過程である衝突緩和(~70 %) である. ASE 強度の蛍光寿命の観点からの解釈や,他の ion-pair 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.

【参考文献】

[1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, J. Chem. Phys. 138, 104316 (2013)

- [2] S. Hoshino, M. Araki, and K. Tsukiyama, J. Chem. Phys. 140, 104309 (2014)
- [3] T. Ishiwata, T. Yotsumoto, and S. Motohiro, Bull. Chem. Soc. Jpn. 74, 1605 (2001)
- [4] C. J. Fecko, M. A. Freedman, and T. A. Stephenson, J. Chem. Phys. 115, 4132 (2001)