

ハロゲン分子のイオン対状態間輻射緩和過程

(¹東理大院 総合化学, ²広島市大院 情報科学) ○星野 翔麻,¹ 石渡 孝,² 荒木 光典,¹ 築山 光一¹

Radiative decay dynamics in the ion-pair states of halogen molecules

(¹Tokyo Univ. of Science, ²Hiroshima City Univ.)

Shoma Hoshino,¹ Takashi Ishiwata,² Mitsunori Araki,¹ and Koichi Tsukiyama¹

【序】 ヨウ素分子(I₂)のイオン対状態からの緩和過程に関しては、自然放射過程や衝突緩和過程などの報告が数多く存在する。これまで当研究室では、従来認識されてきたそれら緩和過程と同じ時間スケールで自然放射増幅光(Amplified Spontaneous Emission: ASE)による励起状態緩和過程が起こることを示し、ヨウ素分子のイオン対状態間における ASE の重要性を提唱してきた[1, 2]。本研究では、ヨウ素分子以外のハロゲン分子のイオン対状態間においても ASE 過程が主要な緩和過程となり得るかを検証するために、臭素分子(Br₂)の 0_g⁺(¹D₂) イオン対状態からの ASE 過程の検出を試みた。

【実験】 Br₂の 0_g⁺(¹D₂)イオン対状態への励起は価電子状態である B³Π(0_u⁺) (v_B = 13)状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された。励起光源には 2 台の Nd³⁺:YAG レーザー(Continuum, Surelite I and Surelite II)励起の色素レーザー(Continuum, ND6000)を用いた。それぞれの励起光のエネルギーは Pump 光: 20 mJ/pulse, Probe 光: 1 mJ/pulse 程度である。これらのレーザー光を空間的に重ね合わせ、同位体選別された ⁷⁹Br₂を約 0.8 Torr で封入した石英セル(15 cm)に導光した。この過程でレーザー光軸上に発生した ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器(Acton Research Corporation, SpectraPro-275, f = 27.5 cm, 600 grooves/mm)で波長分散した後に赤外検出器(InfraRed Associates, IR-24-2.00)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(Horiba/Jovin-Yvon, iHR320, f = 32 cm, 1800 grooves/mm)で波長分散した後に光電子増倍管(Hamamatsu, R928)により検出した。

【結果と考察】 0_g⁺(¹D₂) (v = 0)状態励起に際して観測された紫外蛍光の分散スペクトルを図 1 に示す。224 – 230 nm 領域に観測される発光は 0_g⁺(³P₀) → B³Π(0_u⁺)遷移に帰属される。ここで注目すべきは、0_g⁺(¹D₂)状態からの発光に加え、190 – 224 nm 領域に 0_u⁺(¹D₂)イオン対状態からの非常に強い蛍光が観測されていることである。これは 0_g⁺(¹D₂) → 0_u⁺

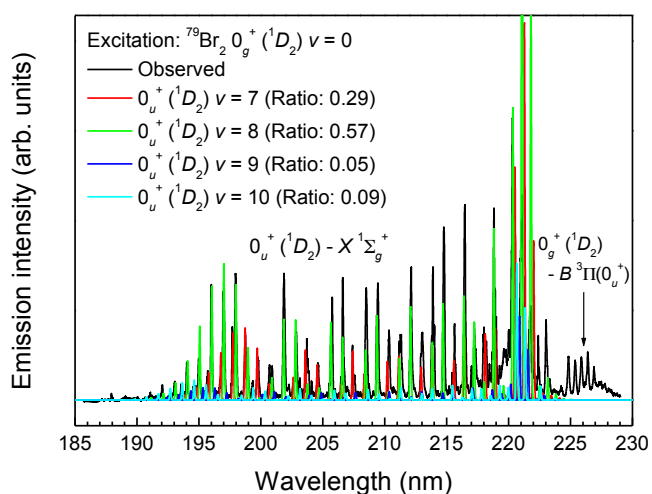


図 1. 0_g⁺(¹D₂) (v = 0)励起に際して観測される紫外蛍光分散スペクトル。

(1D_2)の ASE による緩和過程が存在することを示している。

$0_g^+(^1D_2)$ ($v = 0 - 2$)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 2(a)に示す。発光は $2.5 \mu\text{m}$ から $5.2 \mu\text{m}$ の領域に観測された。図 2(b)には $0_g^+(^1D_2)$ ($v = 0$)からの赤外発光の高分解能分散スペクトルを示した。発光は P, R branch を生じている。 $\Delta J = \pm 1$ の回転選択律に対応する全角運動量の分子軸成分 Ω の選択律 $\Delta\Omega = 0$ と発光波長および Franck-Condon 解析から、これらの遷移は $0_g^+(^1D_2) \rightarrow 0_u^+(^1D_2)$ 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、 $0_g^+(^1D_2)$ 状態の $v = 0$ 励起に際しては、 $0_u^+(^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ への発光が観測されているが、 $0_g^+(^1D_2)$ 状態の $v = 0$ と $0_u^+(^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ との Franck-Condon 因子はそれぞれ 0.14, 0.18, 0.18, 0.15 と他の振動準位間と比較して大きな値を有している。

Franck-Condon 的な解析から、ASE によって生成した $0_u^+(^1D_2)$ 状態の振動分岐比を決定した。例えば $v = 0$ 励起に際して観測された紫外分散スペクトルにおいては、 $0_u^+(^1D_2)$ 状態の $v = 7 - 10$ を 0.29:0.57:0.05:0.09 の比で混合したシミュレーション波形で良く再現されている(図 1)。この振動分岐比は赤外分散スペクトルの強度比とも良く一致している。

以上の分光学的考察から、大きな遷移双極子モーメントを有するハロゲン分子のイオン対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が理解される。ASE 強度の蛍光寿命の観点からの解釈や、他のハロゲン分子のイオン対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)

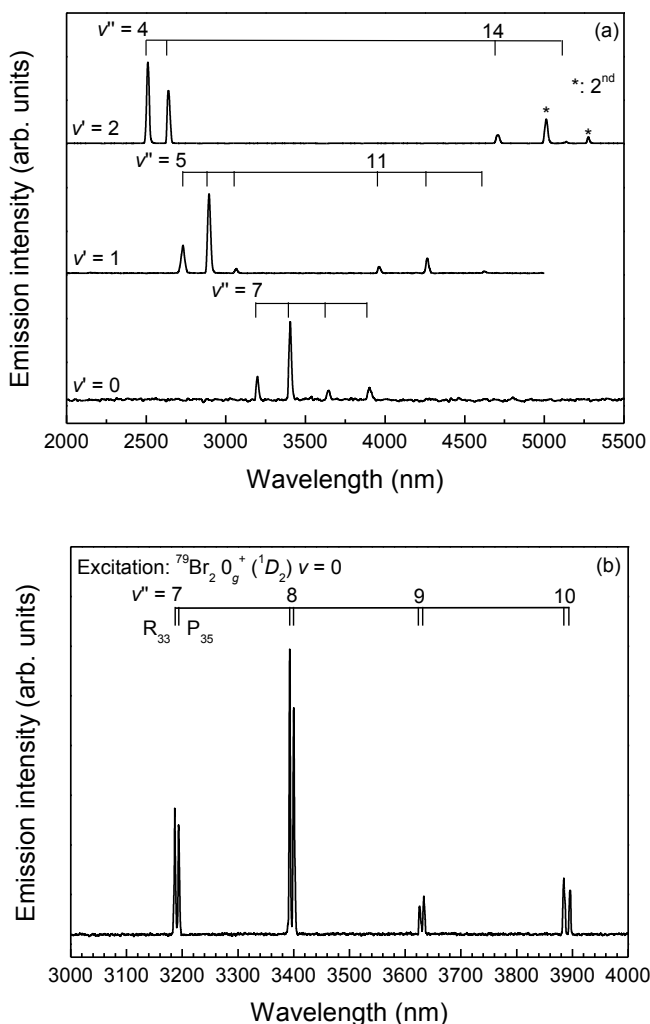


図 2. $0_g^+(^1D_2) \rightarrow 0_u^+(^1D_2)$ ASE 分散スペクトル. (a) 低分解能, (b) 高分解能. *は二次回折光.