

ヨウ素分子の 2_u (1D_2)イオン対状態からの衝突緩和過程(1東理大, 2学芸大, 3広島市大) 星野 翔麻,¹ 中野 幸夫,² 石渡 孝,³ 荒木 光典,¹ ○築山 光一¹Collisional energy transfer from the 2_u (1D_2) ion-pair state of I_2

(1Tokyo Univ. of Science, 2Tokyo Gakugei Univ., 3Hiroshima City Univ.)

Shoma Hoshino,¹ Yukio Nakano,² Takashi Ishiwata,³ Mitsunori Araki,¹ and Koichi Tsukiyama¹

【序】 ヨウ素分子(I_2)はイオン対状態と呼ばれる, 解離極限で正負のイオン I (1S_0) + I^+ ($^3P_{2,1,0}$, 1D_2 , 1S_0)に相関する電荷分離型の励起状態を持つことが知られている. ヨウ素分子のイオン対状態の電子構造は分子分光学的実験手法の発展に伴って良く解明され, 数多くの報告がなされてきた. このような状況のもと, 興味の対象はヨウ素分子のイオン対状態の緩和ダイナミクスへと移り変わってきた. 近年, 我々のグループは $E0_g^+$ (3P_2)イオン対状態の励起に際して $D0_u^+$ (3P_2)イオン対状態への緩和過程に放射緩和過程である ASE 過程と無放射緩和過程である衝突緩和過程の 2 種類の経路が存在することを示した[1]. 本研究では, これまで取り扱われなかった 2_u (1D_2)イオン対状態からの衝突緩和過程の観測に成功し, 衝突断面積等の詳細なダイナミクスに関する知見を得た.

【実験】 I_2 の 2_u (1D_2)イオン対状態への励起は価電子状態である c $^1\Pi_g \sim B$ $^3\Pi(0_u^+)$ 混合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[2]. 励起光源には 2 台の Nd^{3+} :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: 10 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, I_2 を封入した石英セルに導光した. この過程で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/R1893)により検出した.

【結果と考察】 2_u (1D_2)状態励起に際して, エネルギー的に近接した 2_g (1D_2)状態から A' $^3\Pi(2_u)$ 状態への遷移に帰属される弱い発光が観測された. 図 1 は 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して観測される 220 - 233 nm 領域の紫外蛍光分散スペクトルである. このことは, 2_u (1D_2)状態から 2_g (1D_2)状態への占有数移動過程が存在することを示している.

Franck-Condon 的な解析から, 生成した 2_g (1D_2)状態の振動分岐比を決定した. 例えば, 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して

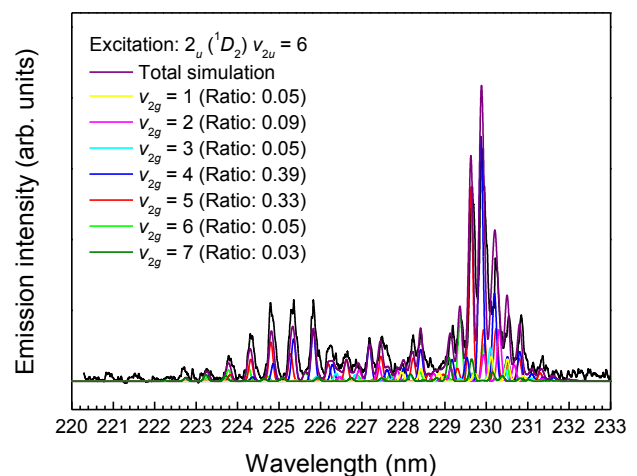


図 1. 2_u (1D_2) ($v = 6$)励起に際して観測される紫外蛍光分散スペクトル.

は, $2_g (^1D_2)$ 状態の $v = 1 - 7$ を $0.05 : 0.09 : 0.05 : 0.39 : 0.33 : 0.05 : 0.03$ 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。

我々は $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動過程が衝突過程によるものと考え, 2つの観点から解析を行った. 衝突過程により生じる終状態の振動分岐比は始状態との Franck-Condon 因子 $q_{v',v''}$ およびエネルギー差 ΔE_{vib} を用いて以下の式で記述される[3].

$$\ln\left(\frac{\phi(v)}{q_{v',v''}}\right) = \ln K - \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{\beta} \quad (1)$$

これは, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動過程が衝突過程によるものであれば, $\ln(\phi(v)/q_{v',v''})$ と ΔE_{vib} のグラフが直線になることを意味している. 図 2 には本研究で得られた分岐比を用いたプロットを示した. $2_u (^1D_2)$ ($v = 6$) 励起に際して生成された $2_g (^1D_2)$ 状態の $v_{2g} = 1 - 7$ について良い線形性が確認された.

次に, 紫外発光のタイムプロファイルの測定を行った. 図 2 は $2_u (^1D_2)$ ($v = 5$) 励起に際して得られたタイムプロファイルである. ここで, 波形(a)はプローブレーザー, 波形(b)は $2_u (^1D_2)$ からの発光, 波形(c)は $2_g (^1D_2)$ からの発光のタイムプロファイルである. 波形(c)は波形(b)と指数関数的減衰関数のコンボリューションで表される. これは, $2_g (^1D_2)$ からの発光の励起関数が $2_u (^1D_2)$ 状態の減衰に対応していること, つまり $2_g (^1D_2)$ 状態はレーザー励起により生成されているわけではなく, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ の占有数移動の結果生じていることを示している.

以上の考察から, $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ 間の衝突過程が存在していることが示された. エネルギー的に密集したイオン対状態間ダイナミクスにおいて衝突過程は無視できない寄与をもたらす. $2_u (^1D_2)$ 状態および $2_g (^1D_2)$ 状態の消光定数や $2_u (^1D_2) - 2_g (^1D_2)$ 間の衝突反応速度定数等については発表当日に詳しく議論する.

【参考文献】

- [1] Hoshino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **140**, 104309 (2014)
- [2] Ishiwata *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1605 (2001)
- [3] Fecko *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4132 (2001)

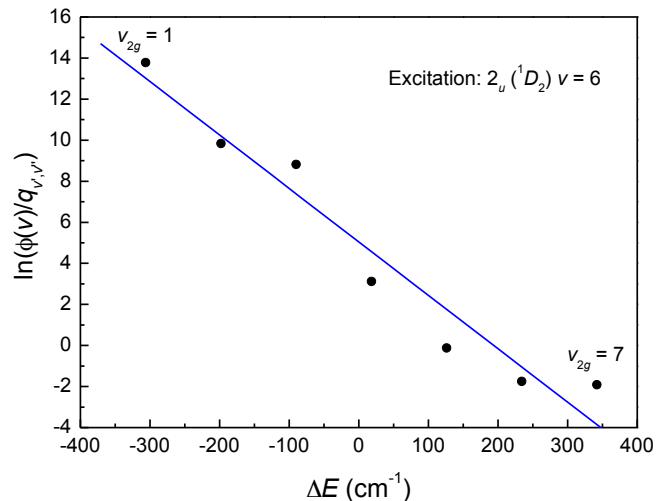


図 2. (1)式の衝突モデルによる振動分岐比のプロット.

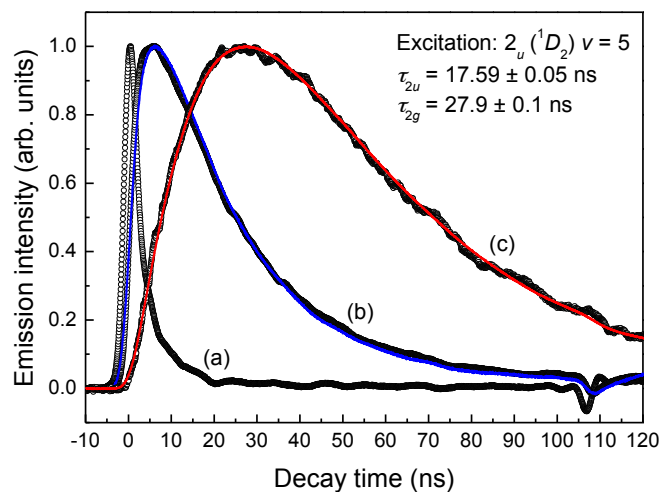


図 3. $2_u (^1D_2)$ ($v = 5$) 励起に際して観測される紫外発光のタイムプロファイル. (a) Probe レーザー, (b) $2_u (^1D_2)$ からの発光, (c) $2_g (^1D_2)$ からの発光.