

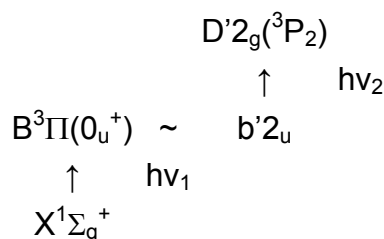
ヨウ素分子レーザー遷移の解析

(広島市大・情報) ○石渡 孝, 本廣 智, 中島慎介

【序】ヨウ素分子は紫外領域 (342 nm) にレーザー発振する数少ない分子の一つである[1]。ヨウ素を希ガス存在下で放電すると、この遷移に対応する強い発光が観測できる。この発光は歴史的に D'-A'バンドと呼ばれ、最もエネルギーの低いイオン対状態 $2_g(^3P_2)$ から価電子状態 $^3\Pi(2_u)$ への電荷移動型の遷移である。高分解能の発光分光法やレーザー分光法による $D'2_g(^3P_2)$ - $A'^3\Pi(2_u)$ 遷移の解析に関する報告がいくつかある。しかし、その振動・回転定数の報告値に矛盾点があるほか、これらの研究では二つの励起状態間の遷移だけを解析しているため、ポテンシャル曲線のエネルギー絶対位置を一義的に決めることができなかった。[2-5]

本研究では、これらの問題点を解決するために中間状態に摂動準位を用いた光-光二重共鳴法を用い、基底状態 ($X^1\Sigma_g^+$) からイオン対状態 $2_g(^3P_2)$ を段階励起法により直接観測して、 $2_g(^3P_2)$ 状態のエネルギー絶対位置を決定するとともに、振動・回転準位の解析から正確な分子定数を求めることを目的とした。また、 $A'^3\Pi(2_u)$ 状態の発光スペクトルを解析し、以前の報告の結果を合わせ、 $A'^3\Pi(2_u)$ 状態に関する新しい知見を得たので報告する。[6]

【実験】YAG レーザー励起の二つの色素レーザーを励起光源に用いた。右に励起法を模式的に示すが、本研究では Hyperfine 相互作用により二つの価電子状態が結合した準位 ($B^3\Pi(0_u^+)$ - $b'^3\Pi(2_u)$) を中間状態に用いた。この励起法によれば、中間状態へのポンプ遷移 ($B^3\Pi(0_u^+)$ - $X^1\Sigma_g^+$) は case



(c) の $\Delta\Omega=0, \pm 1$ の選択則に従い、また中間状態からイオン対状態への遷移 $D'2_g(^3P_2)$ - $b'^3\Pi(2_u)$ は電荷移動型遷移の選択則の $\Delta\Omega=0$ に従っていることがわかる。342nm のレーザー遷移の発光 ($D'2_g(^3P_2)$ - $A'^3\Pi(2_u)$) を二重共鳴遷移の検出に用いて $D'2_g(^3P_2)$ - $b'^3\Pi(2_u)$ 遷移を観測し、 $D'2_g(^3P_2)$ イオン対状態のエネルギー準位の解析を行った。

【結果と考察】図1に $B^3\Pi(0_u^+)$ - $X^1\Sigma_g^+$ の (76-0) R_{39} をポンプ遷移として利用した時の $D'2_g(^3P_2)$ イオン対状態への二重共鳴スペクトルを示す。イオン対状態の振動準位の帰属は、 $D'2_g(^3P_2)$ - $A'^3\Pi(2_u)$ 遷移の発光スペクトルの振動強度分布をフランク・コンドン因子のもとに解析して決めた。

$B^3\Pi(0_u^+)$ から直接遷移可能なイオン対状態 $E0_g^+(^3P_2)$ への遷移が同じエネルギー領域に存在する。しかし、 $E0_g^+(^3P_2)$ - $B^3\Pi(0_u^+)$ 遷移は、 $B^3\Pi(0_u^+)$

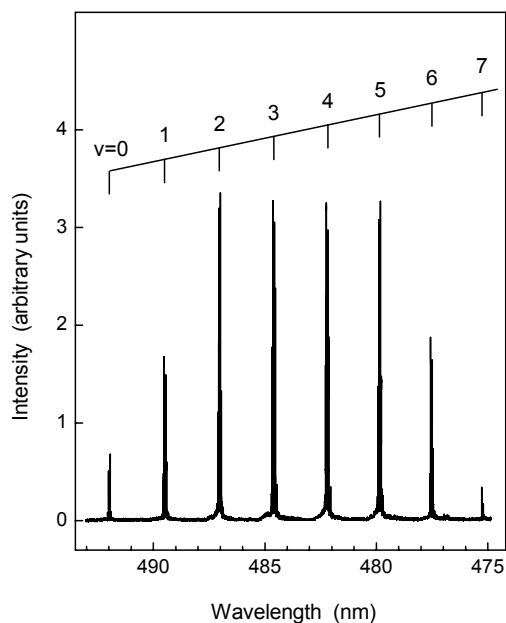


図1 二重共鳴スペクトル

の振動準位が非常に高いので、この領域の遷移はフランク・コンドン因子が小さく、観測することができなかった。また、図2には同じポンプ遷移を利用した $D'2_g(^3P_2)$ $v=2$ 状態への振電遷移の回転構造を示す。ここで注目すべきことは、ポンプ遷移の終状態が $B^3\Pi(0_u^+)$ $J=40$ であるのに対し、プローブ遷移では中間状態 $b'(2_u)$ $J=39$ と 40 の2つの準位から $D'2_g(^3P_2)$ 状態への遷移が観測されたことである。これは Hyperfine 相互作用の選択則が $\Delta F=0$ であるため、中間状態として用いた $B^3\Pi(0_u^+)$ と $b'(2_u)$ 状態の回転量子数は必ずしも一致しないことに対応する。本研究では、 $B^3\Pi(0_u^+)$ - $b'(2_u)$ の摂動があらわれた準位を $B^3\Pi(0_u^+)$ $v=76-79$ の範囲で計 11 見いだしたが、それらの準位から $D'2_g(^3P_2)$ 状態への二重共鳴遷移がエネルギー的に矛盾しないように $b'(2_u)$ 状態の回転量子数を決めた。二重共鳴スペクトルの解析から得た $D'2_g(^3P_2)$ 状態の分子定数を表1に示したが、この状態には他の近接したイオン対状態との摂動は全く観測されない。以前の報告値と比較すると、振動定数は Tellinghuisen の結果[2]とまた回転定数は Lipson らによる発光スペクトルの解析結果[4]と良く一致する。これは前者が2つの同位体を用いた $D'2_g(^3P_2)$ - $A^3\Pi(2_u)$ 遷移の振動準位の解析を行い、また後者は高分解能スペクトルから回転準位の解析を行っていることから妥当な結果である。

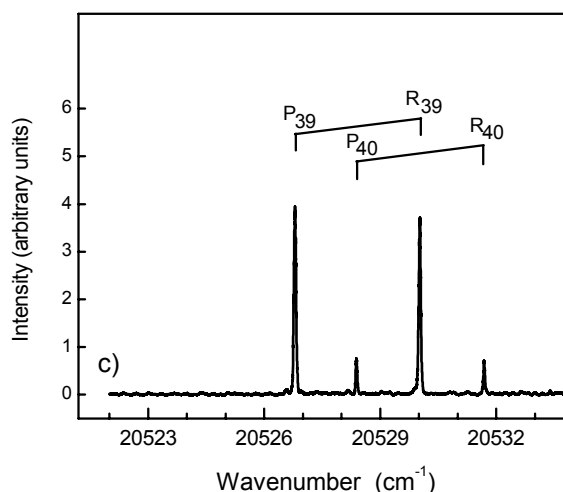


図2 二重共鳴スペクトルの回転構造

本研究結果とレーザー励起過渡吸収法による $D'2_g(^3P_2)$ - $A^3\Pi(2_u)$ 遷移に関するデータ[5]を組み合わせると、 $A^3\Pi(2_u)$ $v=0$ 状態の位置が 10096.444(6) cm^{-1} と求まり、 $A^3\Pi(2_u)$ 状態が他の価電子状態 ($A^3\Pi(1_u)$ と $B^3\Pi(0_u^+)$) より低エネルギー側に存在する最低励起状態であることが確認された。

表1 $D'2_g(^3P_2)$ イオン対状態の分子定数^{a)}

	Present work	Ref. 2	Ref. 4
Y_{00}	40388.783(2)	40388.3(5)	
Y_{10}	103.95646(57)	103.953(26)	
Y_{20}	-0.207717(51)	-0.2065(22)	
Y_{30}	$2.199(13) \times 10^{-4}$		
Y_{01}	0.02052818(62)	0.02073	0.020524(28)
Y_{11}	$-5.1753(48) \times 10^{-5}$	-5.4×10^{-5}	$-4.84(43) \times 10^{-5}$
$Y_{02}^{\text{b)}}$	-3.20×10^{-9}	-3.1×10^{-9}	

a) All in cm^{-1} and one standard deviation in parentheses.

b) Fixed to $Y_{02} = -4 \cdot Y_{01}^3 / Y_{10}^2$.

参考文献

1. R. S. Bradford, E. R. Ault, and M. L. Bhaumik, Appl. Phys. Lett. **27**, 363 (1975)
2. J. Tellinghuisen, J. Mol. Spectrosc. **94**, 231 (1982); J. Chem. Phys. **78**, 2374 (1983).
3. J. B. Koffend, A. M. Sibai, and R. Bacis, J. Physique **43**, 1639 (1982).
4. R. H. Lipson, A. R. Hoy, and N. McDonald, Chem. Phys. Lett. **168**, 25 (1990).
5. X. Zheng, S. Fei, M. C. Heaven, and J. Tellinghuisen, J. Chem. Phys. **96**, 4877 (1992).
6. S. Motohiro, S. Nakajima and T. Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. **212**, 194 (2002)