

【序】これまでに我が研究室では、H₂ または D₂ 分子の高励起状態のエネルギー準位構造および緩和過程に関する様々な研究を行ってきた。本研究では、発光状態として知られている H₂ および D₂ 分子の $R^1\Pi_g^-$ 状態を極端紫外-可視二重共鳴法により励起し、LIF(Laser Induced Fluorescence)を検出することで、その寿命を直接測定することを目的とした。これまでに R 状態の寿命に関する報告はない。また、得られたスペクトルから各回転準位エネルギー項値を決定し、以前 Crosswhite ら¹⁾によって報告されている値と比較・検討した。

【方法】H₂ および D₂ 分子の基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ と $R^1\Pi_g^-$ 状態はともに *gerade* 対称性を有するため、その間の一光子遷移は禁制である。そのため本研究では、図 1 に示すように $R \leftarrow C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ という *ungerade* 対称性を有する $C^1\Pi_u$ 状態を経由した二重共鳴法を適用した。 $C \leftarrow X$ には、Xe もしくは Kr を非線形媒質とした和周波四波混合過程により発生させた極端紫外光、 $R \leftarrow C$ には可視色素レーザー出力光を用いた。差動排気した 2 つの真空チャンバーを連結させ、一方には非線形媒質を、他方には H₂ および D₂ をパルスジェットとして噴出させた。Nd:YAG レーザー励起の 3 台の色素レーザーから ω_1 (~250 nm: ~500 nm の光を BBO 結晶を用いた第 2 高調波の発生により変換、もしくは ~667 nm の光を KDP 結晶および BBO 結晶を用いた第 3 高調波発生により変換)、 ω_2 (~645 nm)、 ω_3 (~610 nm)を得た。そのうち ω_1 と ω_2 を時間的・空間的に重ねてレンズで集光し、非線形媒質チャンバーに入射することで、極端紫外光 $2\omega_1 + \omega_2$ (~96 nm)を発生させた。この光と同軸反対方向から ω_3 パルスを重ねて H₂ および D₂ チャンバー内に照射することで R 状態を励起した。この時発生した蛍光を光電子増倍管で検出し、その信号強度の時間変化をオシロスコープで記録した。また、可視レーザーの波長校正は、同時に観測したヨウ素の蛍光励起スペクトルを参照して行った。なお、レーザーの分解能は約 0.07 cm^{-1} である。

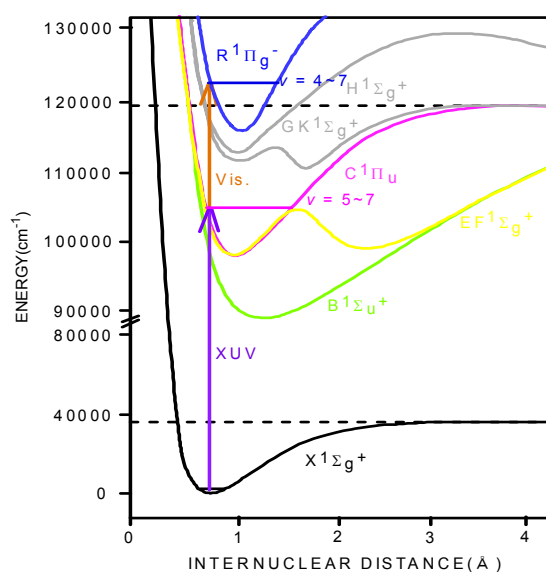
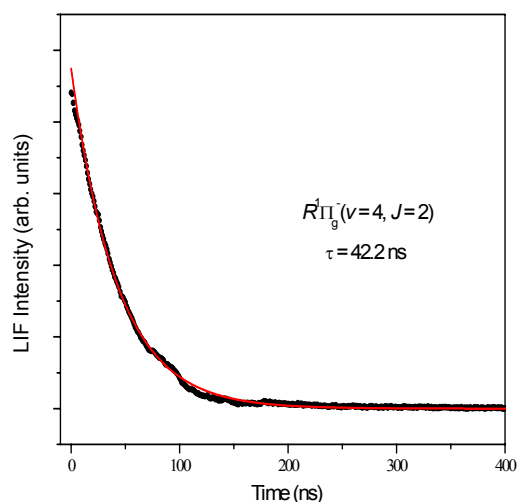
図 1 D₂ ポテンシャルカーブ

図 2 蛍光強度の時間変化

【結果と考察】図2に示したのは、 D_2 の $v=4, J=2$ における蛍光減衰であり、一次の減少指数関数でよくフィットされた。同様にして $R(v=0, 1, 4-7, J=1-4)$ 状態について、十分な精度で蛍光寿命を決定することができた(表1)。特徴として、

- (1) $v=0$ では、50 ~ 60 ns となり、他の振動準位と比べて 10 ns 程寿命は長い。また、 $v=0, J=2$ のみ $R^1\Pi_g^+$ からの蛍光を観測でき、寿命は $R^1\Pi_g^-$ の結果と大差はなかった。
- (2) $v=4, 6$ に関しては、40 ~ 50 ns で概ね差異は見られなかったが、 $v=5$ に関しては、 J が高くなるにつれて寿命は短くなっている。
- (3) $v=7$ の蛍光寿命は極端に短い。
- (4) 発光が報告されていない回転準位(表中*)は、寿命が短い。これは、前期解離による蛍光収率の減少であると解釈できる。

$R(v=4, 5, J)$ に関しては、 C 状態経由と $B^1\Sigma_u^+(v=21)$ 状態経由の両方から励起できたものがある。それらの項値を比較すると、両者の間には誤差範囲を超えて系統的な差異が見られた。Crosswhiteらの与えている C 状態と B 状態の項値に問題があるものと推察され、蛍光寿命の回転量子数依存性とあわせて現在検討中である。 H_2 に関しても現在寿命測定を行っている。

表1 R 状態の蛍光寿命 (ns)

$R^1\Pi_g^-$	$J=1$	$J=2$	$J=3$	$J=4$
$v=0$	60.4 ± 1.6	53.1 ± 1.2	58.6 ± 1.6	
$v=1$	48.3 ± 0.6	48.1 ± 1.4	48.6 ± 0.6	51.6 ± 0.1
$v=4$	38.1 ± 1.0	42.2 ± 0.5	43.2 ± 2.8	49.7 ± 1.3
$v=5$	44.0 ± 0.3	33.6 ± 1.6	18.0 ± 0.6	$8.6 \pm 2.6^*$
$v=6$	41.6 ± 0.2	38.2 ± 0.7	52.0 ± 0.1	
$v=7$	$9.1 \pm 0.7^*$		8.9 ± 0.4	

$R^1\Pi_g^+$	$J=2$
$v=0$	61.9 ± 0.1

¹⁾ R.S. Freund, J.A. Schiavone, and H.M. Crosswhite, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 235 (1985)