

4P057 ヨウ素分子の $1_u(^1D)$ - $2_g(^1D)$ イオン対状態間の摂動

(広島市大情報) ○釜口博美、中野幸夫、石渡孝

【序論】

ヨウ素分子(I_2)の励起状態であるイオン対状態には、その解離限界で $I^-(^1S)+I(^3P, ^1S, ^1D)$ に関連している 20 個の電子状態が存在する。それらの状態の中で、現在正確なエネルギー解析が行われていない状態が 3 つある。本研究では、その内の 1 つである $I^-(^1S)+I(^1D)$ に関連している $2_g(^1D)$ イオン対状態の解析を、光-光二重共鳴法を用いて行い、その分子定数を決定した。また、励起スペクトルや蛍光寿命の測定から、同じ解離限界に相関する $1_u(^1D)$ と $2_g(^1D)$ イオン対状態間に **hyperfine coupling** による状態混合が存在することを明らかにした。

【実験】

実験には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の色素レーザーを 2 台使い、一方はポンプ光、他方は非線形光学結晶(BBO)により第二高調波をとり、プローブ光として用いた。基底状態($X^1\Sigma_g^+$)にある分子にポンプ光を照射し、**hyperfine coupling** で $B^3\Pi(0_u^+)$ 状態と $b'2_u$ 状態が混合している状態に励起する。その混合状態にある分子にさらにプローブ光を照射し、混合状態中の $b'2_u$ 状態の性質を使い、 $2_g(^1D)$ イオン対状態に励起する。 $2_g(^1D)$ イオン対状態からの発光 ($2_g(^1D)$ - $A^3\Pi(2_u)$ 遷移)を分光器で分光し、光電子増倍管で検出し、そのシグナルをボックスカーでゲート積分することにより、 $2_g(^1D)$ - $b'2_u$ 遷移を観測した。

【解析および結果】

本研究は当初、光-光二重共鳴法により、ヨウ素分子の $1_u(^1D)$ イオン対状態から $a1_g$ の発光スペクトルの観測を行っていた。基底状態から $1_u(^1D)$ への励起は、中間状態に **hyperfine coupling** により摂動をおこしている $B^3\Pi(0_u^+)$ 状態と $c1_g$ 状態の混合状態を用いた。図 1 に発光スペクトルを示した。この 240 nm 付近の発光バンドは $1_u(^1D)$ イオン対状態から $a1_g$ への発光遷移に帰属できる。この発光バンドと共にこれとは異なる 230 nm 付近で、未知の発光バンドが観測された。この発光バンドの帰属や寿命の測定を行った結果、この未知のバンドが $2_g(^1D)$ - $A^3\Pi(2_u)$ 遷移によるものであるとわかった。このようにして、 $2_g(^1D)$ のエネルギー準位からの発光遷移を同定できたため、これまで観測不可能であった $2_g(^1D)$ イオン対状態の検出が可能となった。そこで、 $2_g(^1D)$ イオン対状態を $B^3\Pi(0_u^+)$ - $b'2_u$ 状態を中間状態とした光-光二重共鳴法により観測・解析を行った。

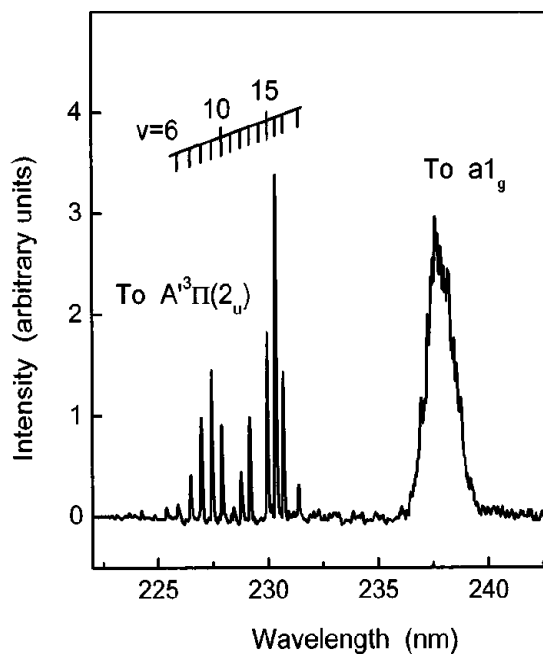


図 1 光-光二重共鳴法により測定された $1_u(^1D)$ - $a1_g$ 遷移と $2_g(^1D)$ - $A^3\Pi(2_u)$ 遷移の発光スペクトル

本研究では、 $2g(^1D)$ イオン対状態の $v=0\sim 12$ の振動準位について、 $J=9\sim 40$ の範囲で 204 本の遷移スペクトルを観測した。それぞれの量子数 v, J に対するイオン対状態のエネルギーは、

$$T_{vJ} = \sum_m Y_m (v+1/2)^m \cdot \{J(J+1)-4\}^m \quad (1)$$

$$Y_{02} = -4Y_{301}/Y_{210} \quad (2)$$

で表すことができる。実験データを基に最小二乗法による $2g(^1D)$ 状態の各振動回転準位のエネルギー解析を行い、 $2g(^1D)$ イオン対状態の分子定数を決定した(表 1)。

次に $1u(^1D)$ に励起したとき、同時に $2g(^1D)$ から の発光が観測される原因を解明した。図 2 には、 $1u(^1D)$ イオン対状態への励起スペクトルを示すが、励起スペクトルの回転線が 2 つに分裂している。これは、 $1u(^1D)$ イオン対状態と他の状態との摂動によるもので、この摂動状態としては $2g(^1D)$ イオン対状態の振電状態が考えられる。この摂動は電子状態の対称性が *gerade* と *ungerade* 間で起こっているため、**hyperfine coupling** で生じ、励起スペクトルの解析からその小さな摂動項を決定した。 $H_{hf} = -0.0482(59)\text{cm}^{-1}$ 。

また、 $1u(^1D)$ と $2g(^1D)$ イオン対状態間の摂動について、蛍光寿命の観点から調べた。図 3 には、 $1u(^1D)$ の回転量子数(J_{1u})を変化したときの各蛍光寿命を測定した結果を示す。図 3 より、回転量子数に蛍光寿命が大きく依存していることがわかる。2 つの混合状態の蛍光寿命は以下の 2 式で表せる。

$$1/\tau_I = (1/\tau_{1u}) + N^2 \cdot (1/\tau_{2g}) / (1 + N^2) \quad (3)$$

$$1/\tau_{II} = (1/\tau_{2g}) + N^2 \cdot (1/\tau_{1u}) / (1 + N^2) \quad (4)$$

ここで τ_{1u}, τ_{2g} はそれぞれ純粋な $1u$ と $2g$ の発光寿命、 N は **mixing ratio**, τ_I と τ_{II} は低波数側と高波数側の準位の発光寿命である。求めた値は図中の実線および破線で示している。図 3 より、スペクトルの解析から予想される寿命と実測値がほぼ一致することがわかる。このことから、 $1u(^1D)$ と $2g(^1D)$ イオン対状態が、**hyperfine coupling** による摂動を起こしていることが確認できた。

表 1. $2g(^1D)$ イオン対状態の分子定数^{a)}

Y_{00}	54489.598(6)
Y_{10}	108.2602(28)
Y_{20}	-0.24570(47)
Y_{30}	0.000338(23)
Y_{01}	0.0213199(32)
Y_{11}	$-6.537(42) \times 10^{-5}$
$Y_{02}^b)$	-3.31×10^{-9}

a) cm^{-1} 単位。 () 内は 1 σ を表す。

b) $Y_{02} = -4Y_{301}/Y_{210}$

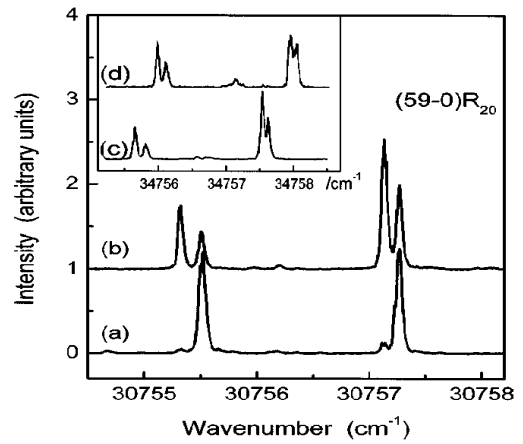


図 2 (a)238 nm, (b)230 nm で検出された $1u(^1D)$ イオン対状態の励起スペクトルの回転構造。230 nm で検出された各スペクトル (c), (d) は励起スペクトル。

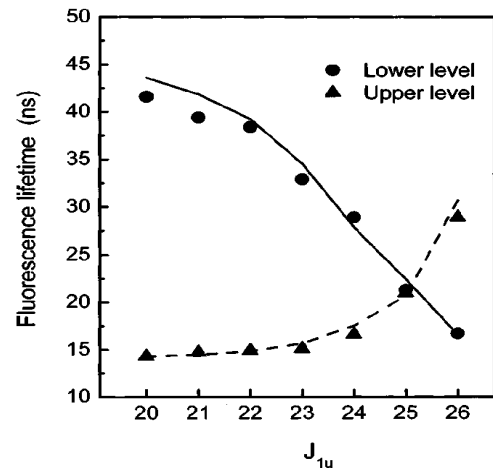


図 3 $1u(^1D)$ 状態の回転量子数 J_{1u} での $1u(^1D)$ と $2g(^1D)$ イオン対状態の混合状態で測定された蛍光寿命