

ヨウ素分子のイオン対状態の輻射遷移と衝突緩和

(広島市立大学・情報科学部) 中野 幸夫, 石渡 孝

【序論】

ヨウ素分子は単純な分子であるため、これまでに数多くの研究がなされているが、励起状態やその緩和過程のすべてが明らかになっているわけではない。新たな分光法の開発に伴って、徐々にこれまで未知であった励起状態や緩和過程の詳細な解析がなされてきている。ヨウ素分子の励起状態のうち、イオン対状態は基底状態との平衡核間距離の違いより、一光子での直接励起が不可能である。これまでに本研究室においては、光 - 光二重共鳴法を用いることにより、ヨウ素分子のイオン対状態の測定を可能とし、その構造解析などを行ってきた。

本研究においては、ヨウ素分子のイオン対状態間の $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ の緩和過程について調べた。この $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ の緩和過程はこれまでの研究において、さまざまな緩和過程の機構が提案されてきたが、それらは実験結果を十分に説明できるものではない。そこで、本研究では光 - 光二重共鳴法を用いて $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ イオン対状態間の緩和過程の測定を行い、その機構の解明を目的とした。

【実験】

本研究では、光 - 光二重共鳴法を用いてイオン対状態である $E0_g^+$ 状態の緩和過程の測定を行った。実験には Nd³⁺:YAG レーザー励起の 2 台の色素レーザーを用い、一台はポンプ光、もう一台はプローブ光として用いた。ポンプ光によりヨウ素分子を基底状態 ($X^1_g^+$) から $B^3(0_v^+)$ 状態に励起し、その後、約 15 ns の遅延時間を置きプローブ光を照射することにより、 $E0_g^+$ 状態に励起する。 $E0_g^+$ 状態、また $E0_g^+$ 状態の緩和により生成する $D0_v^+$ 状態からの発光を分光し、光電子増倍管により検出した。

【結果と考察】

図1には $E0_g^+ (v = 0)$ 状態に励起した際に観測される $D0_v^+ \rightarrow X^1_g^+$ 遷移の発光スペクトルを示した。 $E0_g^+$ 状態に選択的な励起を行ったにもかかわらず、 $D0_v^+$ 状態からの発光が観測されるのは、 $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ という何らかの緩和過程が起きていることを示している。図1の(a)と(b)はそれぞれプローブ光とポンプ光の空間的重なりが小さい時と大

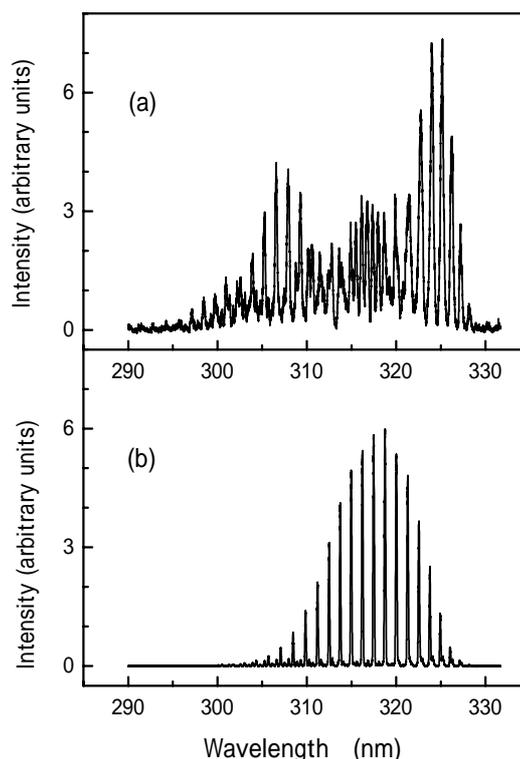


図1 $E0_g^+ (v = 0)$ 状態に励起した際観測される $D0_v^+ \rightarrow X^1_g^+$ 遷移の発光スペクトル

- (a): プローブ光とポンプ光の空間的重なりが小さい時
 (b): プローブ光とポンプ光の空間的重なりが大きい時

きい時に観測された $D0_v^+ \rightarrow X^1_g^+$ 遷移の発光スペクトルを示している。プローブ光とポンプ光の空間的重なりが異なる条件においては、 $D0_v^+$ 状態の振動状態の分布が異なっていることがわかる。

プローブ光とポンプ光の空間的重なりが小さい条件下においては、 $D0_v^+$ 状態の $v=2$ を中心にした広い分布を示している。 $E0_g^+$ の $v=0$ に対して $D0_v^+$ 状態の $v=2$ は基底状態の振動間隔分のエネルギーだけ離れており、このことより、 $E0_g^+$ 状態分子と基底状態分子間の衝突によるエネルギー緩和がおこっていると考えられる。この $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ 緩和過程が衝突緩和であるという提案は、 $E0_g^+$ ($v=0$) に励起した際の $E0_g^+$ 、 $D0_v^+$ 状態からの発光波形を解析すると、 $E0_g^+$ 状態からの発光に対してはプローブレーザー光波形でコンボリューションを行い波形の再現ができ、 $D0_v^+$ 状態からの発光に対して $E0_g^+$ 状態からの発光波形でコンボリューションを行い波形の再現ができたことよりからも支持される。

一方、プローブ光とポンプ光の空間的重なりが大きい際は、図 1 の(b) に示されるように、 $E0_g^+$ ($v=0$) に励起すると $D0_v^+$ 状態の主に $v=0$ への分布が多くなった。この条件下において観測した発光波形は図 3 に示したように、図 2 とはまったく異なった発光波形であった。この発光波形は $E0_g^+ \rightarrow B^3\Pi(0_v^+)$ 、 $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ 、 $D0_v^+ \rightarrow X^1_g^+$ の誘導放出 (ASE) を考えると説明することができる。実際にそれらの ASE を観測すると指向性があり、時間的に非常に短い発光波形であるため、 $E0_g^+ \rightarrow B^3\Pi(0_v^+)$ 、 $E0_g^+ \rightarrow D0_v^+$ 、 $D0_v^+ \rightarrow X^1_g^+$ で ASE が起きていることがわかった。

以上のことより、 $E0_g^+$ 状態はプローブ光とポンプ光の空間的重なりが、2 つの異なった緩和過程を示すことがわかった。一つは $E0_g^+$ 状態と基底状態分子との衝突によるエネルギー移動による $D0_v^+$ 状態への衝突緩和であり、もう一つは、ASE による $D0_v^+$ 状態への輻射遷移ある。

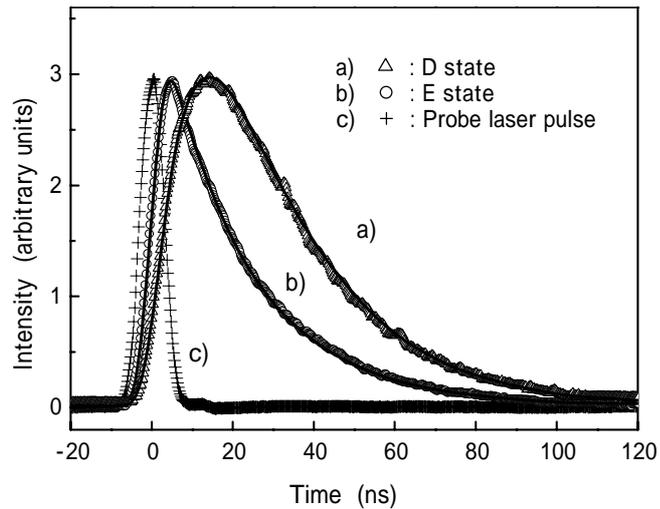


図2 $E0_g^+$ ($v=0$) に励起した際、プローブ光とポンプ光の空間的重なりが小さい時に観測される $E0_g^+$ 、 $D0_v^+$ 状態からの発光波形。直線は $E0_g^+$ 状態からの発光に対してプローブレーザー光波形でコンボリューションを行った結果と $D0_v^+$ 状態からの発光に対して $E0_g^+$ 状態からの発光波形でコンボリューションを行った結果

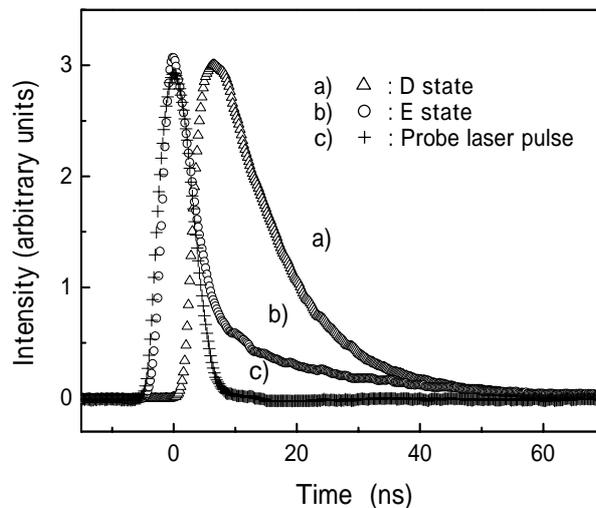


図3 $E0_g^+$ ($v=0$) に励起した際、プローブ光とポンプ光の空間的重なりが大きい時に観測される $E0_g^+$ と $D0_v^+$ 状態からの発光波形