

## N<sub>2</sub>分子Rydberg状態の 電子-回転相互作用と前期解離過程

(東工大院理工) 藤野泰秀、金森英人

【序】N<sub>2</sub>分子の3重項Rydberg状態については、図に示すようにすでに $D^3\Sigma_u^+$ 、 $E^3\Sigma_g^+$ 、 $G^3\Pi_u$ が知られている。その中で、 $D^3\Sigma_u^+(v=1)$ 状態の回転状態は電子-回転相互作用により回転量子数 $J$ に依存したスペクトル線幅の広がりを示すことが報告されている。この現象はその $J$ 依存性から近くに存在する解離性の $C^3\Pi_u$ への前期解離と示唆された[1]。さらに $D$ 状態に近接した $G^3\Pi_u$ 状態においては回転準位によらないほぼ一般的なスペクトル線幅の広がりが観測されている[2]。

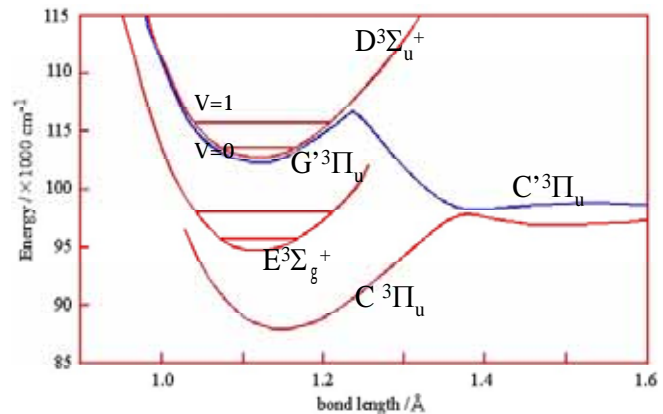


図1 . N<sub>2</sub>Rydberg状態のポテンシャル曲線

本実験は、共通のイオンコアを持ちエネルギー的に近接する  $3p\Sigma$ と $3p\Pi$ の二つの3重項Rydberg状態 $D^3\Sigma_u^+(v=0,1)$ および $G^3\Pi_u$ について、スペクトル線幅の回転量子数 $J$ 依存性を詳細に調べることで、これらの状態の前期解離ダイナミクスを統一的に理解することを目的としている。

【実験1】本実験では動的近赤外半導体レーザー分光法を用いた。 $G^3\Pi_u - E^3\Sigma_g^+$ 遷移の測定に関しては、N<sub>2</sub> 20mTorr, He 680mTorr を4kV、100Hzでパルス放電し、寿命20 $\mu$ sの $E^3\Sigma_g^+$ 状態を生成した。1.3 $\mu$ m帯の外部共振器型近赤外半導体レーザーの光はセルの両端に設けた反射鏡(2m間隔)を8往復することで32mの吸収光路長を得た。今回はスペクトル線型の詳細な解析が目的なので高いS/N測定を目指した。観測されたスペクトルはいずれもDoppler幅をはるかに超えた0.1cm<sup>-1</sup>以上の半値全幅を示しており、それらについてLorentz関数でよくfittingすることができた。

【結果と考察】 $G^3\Pi_u - E^3\Sigma_g^+$ 遷移のスペクトル線幅を詳細に調べたところ $G^3\Pi_u(v=0)$ の回転準位において図2のような $J(J+1)$ に比例した線幅の減少を見出した。この事実は、一般的な前期解離の回転準位依存性とは逆である。一方、 $D^3\Sigma_u^+(v=1)$ 状態については $J(J+1)$ に比例した線幅の増加が知られている[1](図2)。この $G^3\Pi_u$ と $D^3\Sigma_u^+$ 間の相補的な実

実験結果は電子 回転相互作用による両者のmixingと解離性の $C^3\Pi_u$ 状態への前期解離とするモデルで定性的には解釈できる。しかしながら定量的には $D^3\Sigma_u^+(v=1)$ 状態と今回観測された $G^3\Pi_u(v=0)$ 状態では図2に見られるような傾き即ち相互作用の係数の絶対値が大きく異なっている。従って、すべての振動準位の寄与も含めて考えなければならない。この仮説を立証するために従来のDoppler限界ではみられなかった $D^3\Sigma_u^+(v=0)$ 状態の線幅の回転準位依存性についてsub-Dopplerの条件で見直すことにした。

【実験2】 $N_2$  35mTorrを吸収光路長 1.8mのセルに入れ、3kV、200mAでDC放電を行い $E^3\Sigma_g^+$ を生成し、 $D^3\Sigma_u^+(v=0)$ 状態の自然幅を飽和吸収分光法で観測する実験を開始している。光源変調 2f検波により図3のようなラム・デップのスペクトルを得ている。

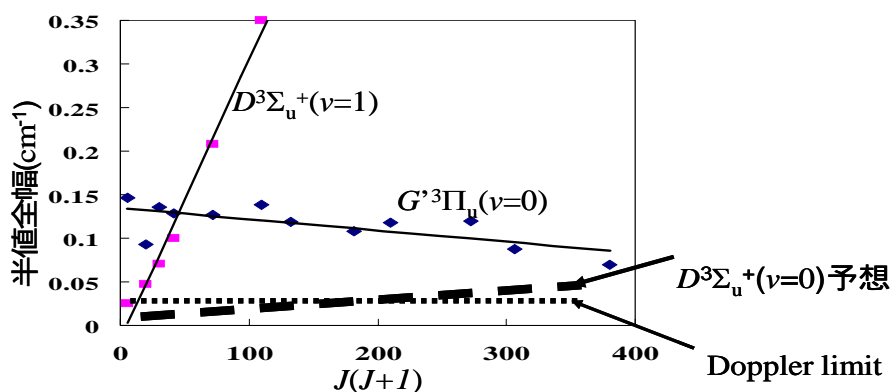


図2 半値全幅のJ依存性

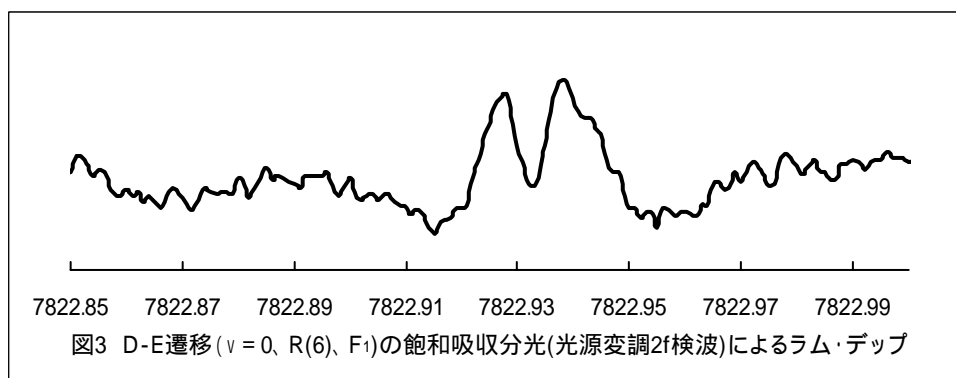


図3 D-E遷移 ( $v=0, R(6), F_1$ )の飽和吸収分光(光源変調2f検波)によるラム・デップ

- 1、 H. Kanamori, S. Takasima, and K. Sakurai, *J.Chem.Phys.***95**, 80(1991)
- 2、 橋本達也、谷川公一、金森英人、分子構造総合討論会 2P014 (1995)