

### 3P148

## D<sub>2</sub>分子の P<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, R<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>および S<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>状態の蛍光寿命

(東理大理) 藤井麻衣, 会田大樹, 小城吉寛, 築山光一

【序】当研究室ではこれまで, H<sub>2</sub>および D<sub>2</sub>分子の多くの励起 *gerade* 状態に関して, 振動回転エネルギー構造と蛍光寿命の計測を行ってきた. 本研究では, D<sub>2</sub>の Rydberg 状態である 4dσP<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, 4dπR<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>および 4dδS<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(v=0) を極端紫外-可視二重共鳴法を用いて励起し, レーザー誘起蛍光 (Laser induced fluorescence ; LIF) を検出することでその単一振動回転準位の項値の決定と蛍光寿命の直接測定を行った.

【実験】D<sub>2</sub>の基底状態 X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>から目的の *gerade* 状態への一光子遷移は, *gerade* ← *gerade* 遷移となるために禁制である. そこで *ungerade* 対称性を有する B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>を中間状態とした, 極端紫外-可視二重共鳴法により目的の状態を励起した. 光源には Nd:YAG レーザー励起の三台の色素レーザーを用い, ω<sub>1</sub> (約 250 nm : 約 500 nm の出力光の第二高調波), ω<sub>2</sub> (480 - 490 nm), ω<sub>3</sub> (570 - 610 nm) を得た. 差動排気した二台のステンレス製の真空チャンバーを連結させ, 一方には Xe を, もう一方には D<sub>2</sub> をパルスジェットとして噴出した. B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> 遷移に相当する極端紫外光 (ω<sub>pump</sub>: 約 100 nm) は, Xe を非線形媒質とした和周波四波混合過程 (ω<sub>pump</sub> = 2ω<sub>1</sub> + ω<sub>2</sub>) によって得, これを D<sub>2</sub> に照射した. 同軸反対方向から P<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, R<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, S<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(v=0) ← B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> 遷移に相当する可視光 ω<sub>probe</sub> = ω<sub>3</sub> を用いて励起した. このとき発生した可視域の蛍光を光電子倍增管で検出し, 信号強度の時間変化をオシロスコープで記録した. 可視レーザーの波長校正はヨウ素の蛍光励起スペクトルを参照して行った.

【結果および考察】表に本実験で得られた項値 (E<sub>obs</sub>), 蛍光寿命 (t<sub>obs</sub>) とその帰属の一部を示す. スペクトルの帰属は Yu ら<sup>[1]</sup>による *ab initio* 計算値 (E<sub>YD</sub>) と比較して行った. 4d Rydberg 状態の v = 0 準位は, 3dσ H<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 3) や 3dπ I<sup>1</sup>Π<sub>g</sub> (v = 4) 状態と近接しており, 非断熱カップリングにより強く相互作用している. 表には, Yu らが計算した, 各振動回転準位が含有する電子状態 (i) の割合 P (i) を記した. 通常, その準位の命名には断熱波動関数の割合が明らかに他よりも大きいものを選択する. たとえば E<sub>obs</sub> = 117871.89 cm<sup>-1</sup> の準位は P (R) = 0.735 であるため, R<sup>1</sup>Π<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 0, J = 1) となる. しかしながら, R, S 状態は近接している他の準位とのカップリングが強いため, 必ずしも多数ある P (i) の中で明らかに一つだけ大きな値を示すものがない場合がある. 本研究では図に示した項値の J (J + 1) に対するプロットにおいて, 各状態の曲線が交差しないう命名した. 例えば 2 つの J = 3 準位は, どちらも P (S) の値が最大となっているが, 118033.71 cm<sup>-1</sup> の準位を S<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 0) とし, 他方 (観測されなかった準位) を R<sup>1</sup>Π<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 0, J = 3) とした. 次に蛍光寿命について見てみると, S<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub><sup>+</sup> (v = 0) の J = 2, 3, 4, 5 準位は

それぞれ, 37, 50, 44, 47 ns であった.  $J = 2$  は例外的に 37 ns と短寿命となっているが, これは寿命の短い  $1^1\Pi_g^+$  とのカップリングが強い ( $P(I)=0.181$ ) ことによる影響である.

表 得られた項値とその帰属

$E_{obs}$ ( $cm^{-1}$ )	帰属	$E_{YD}$ ( $cm^{-1}$ )	$D(E_{ex} - E_{YD})$	$t_{obs}$ (ns)	P(H)	P(I)	P(P)	P(R)	P(S)
117871.89	$R^1\Pi_g^+$ ( $v = 0, J = 1$ )	117870.43	1.46	$42.0 \pm 2.0$	0.001	0.003	0.248	0.735	-
118041.18	$R^1\Pi_g^+$ ( $v = 0, J = 2$ )	118047.14	-5.96	$38.5 \pm 5.5$	0.000	0.003	0.060	0.244	0.678
117950.21	$S^1\Delta_g^+$ ( $v = 0, J = 2$ )	117951.28	-1.07	$37.0 \pm 1.1$	0.324	0.181	0.157	0.175	0.151
117937.99	$H^1\Sigma_g^+$ ( $v = 3, J = 2$ )	117940.45	-2.46	$43.1 \pm 1.4$	0.301	0.151	0.149	0.227	0.146
-	$R^1\Pi_g^+$ ( $v = 0, J = 3$ )	118180.03	-	-	0.001	0.000	0.129	0.375	0.493
118033.71	$S^1\Delta_g^+$ ( $v = 0, J = 3$ )	118039.92	-6.21	$50.3 \pm 0.7$	0.042	0.005	0.280	0.201	0.451
-	$R^1\Pi_g^+$ ( $v = 0, J = 4$ )	118344.67	-	-	0.001	0.000	0.174	0.426	0.391
118150.08	$S^1\Delta_g^+$ ( $v = 0, J = 4$ )	118157.73	-7.65	$44.2 \pm 1.1$	0.007	0.009	0.284	0.136	0.559
-	$R^1\Pi_g^+$ ( $v = 0, J = 5$ )	118537.16	-	-	0.001	0.000	0.200	0.442	0.332
118298.51	$S^1\Delta_g^+$ ( $v = 0, J = 5$ )	118305.94	-7.43	$47.3 \pm 1.5$	0.136	0.061	0.197	0.062	0.424

$R^1\Pi_g^-$  状態は,  $v = 0$  と  $v = 1$  の間に第二解離限界が,  $v = 4$  と  $v = 5$  の間に第一イオン化限界 (I.P.) が存在する. 本研究において,  $v = 0, 1, 4 \sim 7, J = 1 \sim 4$  について蛍光寿命が精度よく決定された. I.P. をまたぐ  $v = 4$  と  $v = 5$  では寿命に大きな差は見られなかった. 第二解離限界より上にある  $v \geq 1$  については  $R^1\Pi_g^+$  からの LIF は観測されない. これは  $v \geq 1$  おいて  $\Lambda_g^+$  対称性を有する連続状態との非断熱カップリングの影響によって前期解離が起こっているためであると解釈できる.  $P^1\Sigma_g^+$  ( $v = 0$ ) に関しては約 45 ns となり,  $H_2$  の対応する状態に近い値を示していた.

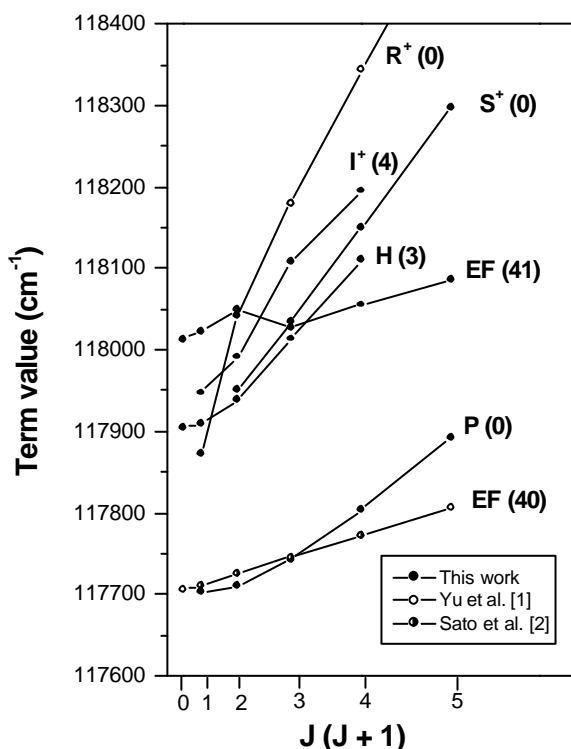


図 エネルギー項値の  $J(J + 1)$  プロット

[1] S. Yu, K. Dressler, J. Chem. Phys. 101 (1994) 7692-7706.

[2] H. Sato, T. Yoshinari, K. Kajimoto, Y. Ogi, K. Tsukiyama, J. Mol. Spectrosc. 218 (2003) 68-74.