

HD および D<sub>2</sub> の蛍光寿命：第二解離限界近傍の励起 *gerade* 状態

(東理大理) 藤井麻衣, 安藤準, 築山光一

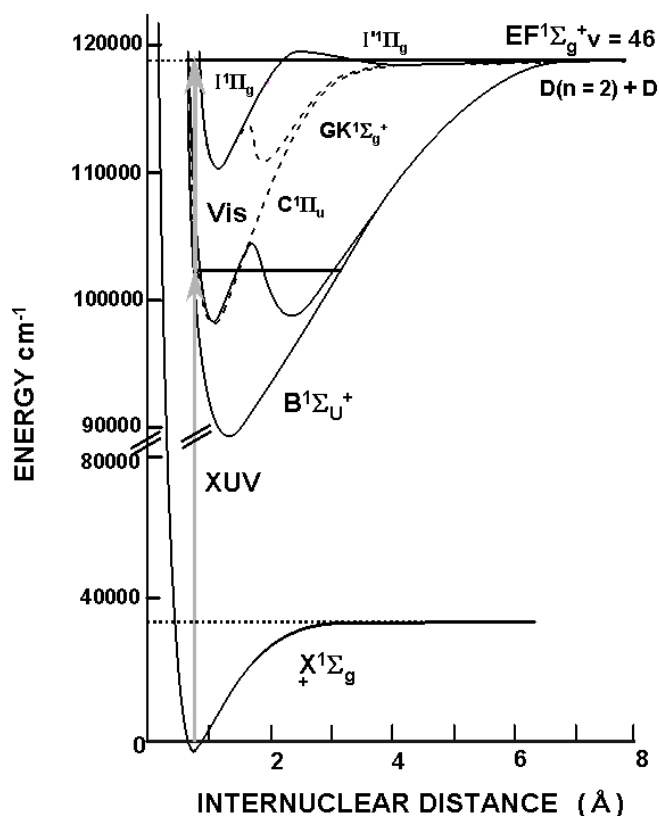
(Univ. New Brunswick) S. C. Ross

【序】当研究室ではこれまで、水素分子の励起 *gerade* 状態の振動回転エネルギー構造と緩和過程に関する研究を行ってきた。本研究では、第二解離限界近傍の *gerade* 状態を極端紫外-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蛍光寿命の直接測定を行った。また、これまでに報告のない HD の第二解離限界以上に存在する  $I^1\Pi_g^-(v=4)$  については振動回転準位の項値決定も行った。

【実験】HD は異核二原子分子であるため、*gerade*, *ungerade* 対称性は厳密には崩れるが、Born-Oppenheimer 近似下では目的の *gerade* 状態への一光子遷移は禁制である。そこで *ungerade* 対称性を有する  $B^1\Sigma_u^+$  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、 $\omega_1$  (約 250 nm : 約 500 nm の出力光の第二高調波),  $\omega_2$  (480 nm),  $\omega_3$  (550 - 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 HD をパルスジェットとして噴出した。 $B^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  遷移に相当する極端紫外光 ( $\omega_{\text{pump}}$ : 約 100 nm) は、Xe を非線形媒質とした和周波四波混合過程 ( $\omega_{\text{pump}} = 2\omega_1 + \omega_2$ ) によって得、これを HD に照射した。同軸反対方向から  $I^1\Pi_g^-(v=4) \leftarrow B^1\Sigma_u^+$  遷移に相当する可視光  $\omega_{\text{probe}} = \omega_3$  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増倍管で検出し、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】以下に本研究で得られた HD のエネルギー項値 (図 2) の一部と  $I^1\Pi_g^-(v=4)$  の蛍光寿命を示す (図 3)。比較の為、同じく第二解離限界より上に存在する D<sub>2</sub> の  $I^1\Pi_g^-(v=5)$  の蛍光寿命も載せてある [2]。

D<sub>2</sub> の  $I(5)$  では J に対し蛍光寿命はほぼ一定の値を示しているが、HD

図 1. D<sub>2</sub> のポテンシャルカーブ

の  $I(4)$  の蛍光寿命は  $J$  の増加と共に減少している。 $I(4)$  は第二解離限界より上に存在するため、前期解離チャンネルが開かれ、寿命が短くなると考えられる。現在、前期解離速度の理論計算が進行中である。 $I(4)$  は LIF を観測することができたのに対し、 $+$  のパリティを持つ状態  $I^+(4)$  の蛍光は観測されていない。これは  $+$  パリティでは他の  $\Lambda^+$  対称性を有する連続状態との非断熱カップリングによって前期解離が起こっているため蛍光が観測されないと考えられる。この現象は  $R^1\Pi_g$  でも見受けられた [3]。

第二解離限界より下の領域については 18 の振動回転準位の項値を決定し、以下のような知見を得ることができた。

- ・ 第二解離限界より約  $20\text{ cm}^{-1}$  下、 $118643.52\text{ cm}^{-1}$  に *ab initio* 計算値 [1] からでは帰属をつけることのできない準位を観測した。この準位は R および P 枝で観測されるので、 $J = 1$  であることは明らかである。その電子状態については現在、理論計算を含めて検討中である。

- ・  $J = 3$  の  $118611.88\text{ cm}^{-1}$ 、 $J = 4$  の  $118629.27\text{ cm}^{-1}$  の準位は、*ab initio* 計算値と比較すると  $I^+(5)$  と帰属されるが、EF (37) と帰属した方が  $J(J+1)$  プロットがスムーズになるため、EF (37) とした。

$D_2$  の  $EF^1\Sigma_g^+(v = 46)$  は、double-well structure を有する  $I^1\Pi_g$  の outer-well である  $I^1\Pi_g^+(v = 3)$  と近接しており、非断熱相互作用によって寿命が短くなると予測されている。現在観測を試みている。

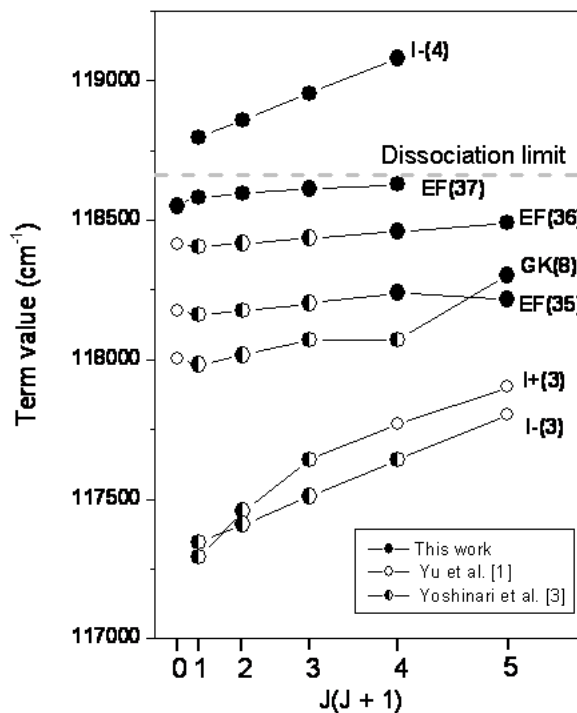


図 2. エネルギー項値の  $J(J+1)$  プロット

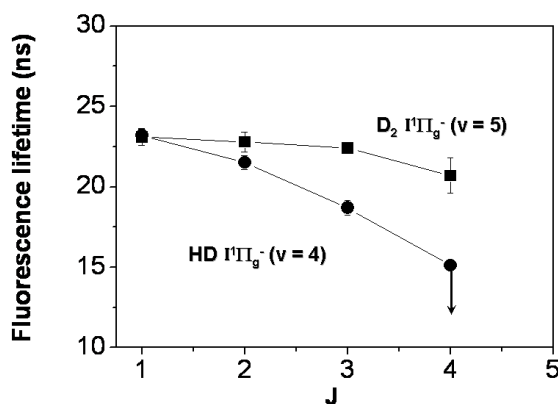


図 3. 第二解離限界より上に存在する準位の蛍光寿命

[1] P. Quadrelli, K. Dressler, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 93 (1990) 7461.

[2] H. Aita, T. Yoshinari, Y. Ogi, K. Tsukiyama, J. Mol. Spectrosc. 234 (2005) 130-136.

[3] T. Yoshinari, Y. Ogi, K. Tsukiyama, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 7915-7921.