

# ヨウ素分子の $\Omega = 1_{u/g}$ ion-pair 状態間における放射緩和過程

(東理大院 総合化学) ○星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一

## Radiative decay process between the $\Omega = 1_{u/g}$ ion-pair states of $I_2$

(Tokyo Univ. of Science) Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama

We report first observation of amplified spontaneous emission (ASE) in the infrared region from the  $\Omega = 1_u$  ion-pair states of  $I_2$ . The  $\Omega = 1_u$  ion-pair states were excited *via* the  $c\ 1_g\ (^1\Pi_g) \sim B\ ^3\Pi_u\ (0_u^+)$  hyperfine mixed valence state by using an optical-optical double resonance technique. The  $\Omega = 1_g$  ion-pair state was assigned as the lower state of the ASE transitions from the  $\Omega = 1_u$  ion-pair states, which obeys the  $\Delta\Omega = 0$  selection rule. In the dispersed ASE spectrum we could identify only the vibronic transitions with large Franck-Condon factors.

### 【序】

当研究室ではこれまでヨウ素分子( $I_2$ )の ion-pair 状態間における自然放射増幅過程(ASE)について研究を行い、励起状態間ダイナミクスにおける ASE の重要性を評価してきた。<sup>1,2</sup> ion-pair 状態の特異的なダイナミクスとして、同じ解離極限に相関する同一の量子数  $\Omega$  を持つ状態間での遷移双極子が非常に大きいことが予想される。これは、これまでの我々の研究において  $\Omega = 0_g^+$  ion-pair 状態の励起に際して  $\Omega = 0_u^+$  ion-pair 状態への ASE 緩和のみが観測されたことから理解される。本研究では、同一の量子数  $\Omega$  を持つ状態間の ASE 過程が優勢的に起こることおよび、ASE 過程が励起状態間ダイナミクスに重要な役割を果たしていることを立証するために、 $\Omega = 1$  の量子数を持ついくつかの ion-pair 状態の単一振動回転状態からの ASE 過程についての研究を行った。

### 【実験】

$I_2$  の基底状態は  $X\ ^1\Sigma_g^+\ (0_g^+)$  の電子項を持つ。価電子状態から ion-pair 状態への遷移は  $\Delta\Omega = 0$  の強い選択律が存在するために、通常  $\Omega = 1$  の状態への励起は困難である。そこで本実験では価電子状態である  $B\ ^3\Pi_u\ (0_u^+)$  状態と  $c\ 1_g\ (^1\Pi_g)$  状態の摂動準位を経由した光-光二重共鳴法を用いて目的の  $\Omega = 1_u$  状態への励起を達成した。中間状態には Ishiwata *et al.* によって報告されているいくつかの摂動準位を利用した。<sup>3</sup> 励起光源には 2 台の Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーを用いた。これらのレーザー光を時間的・空間的に重ね合わせ、 $I_2$  (蒸気圧:  $\sim 26$  Pa) を封入したセルに導入した。この過程でレーザー光軸上に発生した ASE を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に赤外検出器(MCT)で検出した。また、レーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視領域の蛍光を分光器で波長分散した後に光電子増倍管により検出した。

【結果・考察】

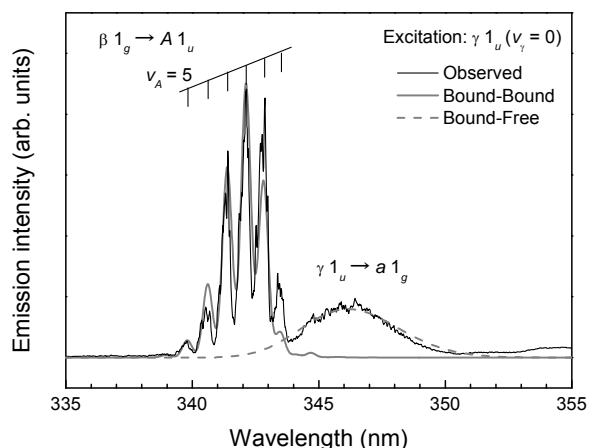


Fig. 1. The dispersed fluorescence spectrum obtained upon the excitation of the  $\gamma 1_u (^3P_2)$  ( $v = 0$ ) state.

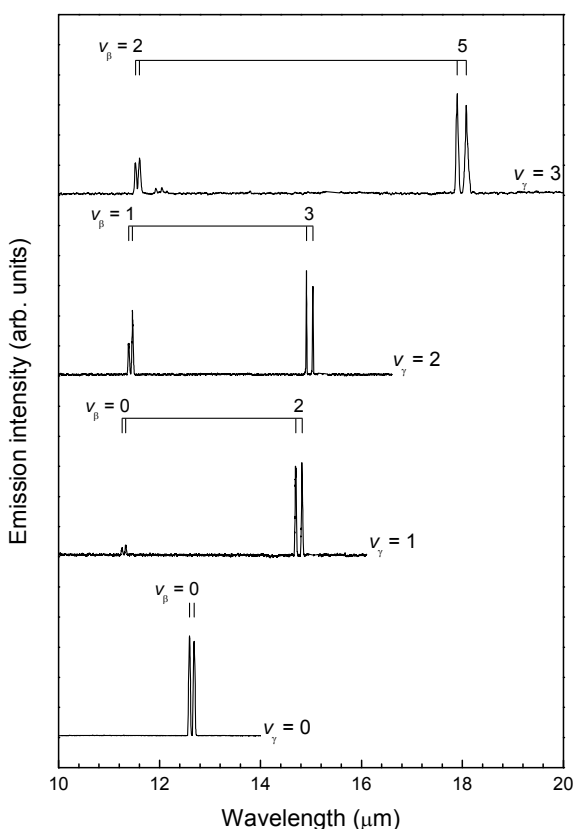


Fig. 2. The dispersed IR-ASE spectra from the  $v = 0 - 3$  levels of the  $\gamma 1_u (^3P_2)$  state.

Fig. 1 は  $\gamma 1_u (^3P_2)$  ( $v = 0$ ) 状態励起に際し、観測された紫外蛍光の分散スペクトルである。 $\gamma 1_u (^3P_2)$  状態からの Bound-Free の発光に加え、 $\beta 1_g (^3P_2)$  状態からの強い Bound-Bound の蛍光が観測されている。これは  $\gamma 1_u (^3P_2) \rightarrow \beta 1_g (^3P_2)$  の ASE による緩和過程が存在することを示している。

$\gamma 1_u (^3P_2)$  ( $v = 0 - 3$ ) からのレーザー光軸上への赤外発光を分光器に導入し、波長分散して得られた ASE 分散スペクトルを Fig. 2 に示す。発光は 10  $\mu\text{m}$  から 20  $\mu\text{m}$  の領域に P, R branch を生じている。 $\Delta J = \pm 1$  の回転選択律に対応する全角運動量の分子軸成分  $\Omega$  の選択律  $\Delta\Omega = 0$  と発光波長から、これらは  $\gamma 1_u (^3P_2) \rightarrow \beta 1_g (^3P_2)$  遷移に帰属された。 $\beta 1_g (^3P_2)$  状態の振動準位は報告されている分子定数から決定された。<sup>4</sup> 得られた ASE 分散スペクトルには Franck-Condon 的に有利な振動準位への発光のみが観測されている。予想されるように同一の量子数  $\Omega = 1$  を持つ  $\beta 1_g (^3P_2)$  状態への ASE が観測された。

本実験で用いた励起方法は中間状態での摂動を利用した禁制励起状態  $\gamma 1_u (^3P_2)$  への二重共鳴励起である。この方法は通常二重共鳴法に比べて励起効率が低いにも関わらず、 $\gamma 1_u (^3P_2)$  状態からの指向性を持つ赤外発光を観測することに成功した。これは大きい遷移モーメントを有する ion-pair 状態間遷移においては増幅に必要な反転密度数密度が低くなり、ASE が主要な緩和過程となりうることを示している。

他の  $\Omega = 1_u$  状態からの ASE 過程を含むエネルギー失活過程については発表当日に詳しく議論する予定である。

1. Hoshino *et al. J. Chem. Phys.*, **138**, 104316 (2013)

2. Hoshino *et al. J. Chem. Phys.*, **140**, 104309 (2014)

3. Ishiwata *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1605 (2001)

4. Perrot *et al. J. Mol. Spectrosc.*, **98**, 161 (1983)