

臭素分子の $f0_g^+(^3P_0)$ ion-pair 状態からの自然放射増幅過程

(東理大院 総合化学¹, 広島市大院 情報科学²) ◦星野 翔麻¹, 荒木 光典¹, 石渡 孝², 築山 光一¹

Laser induced amplified spontaneous emission from the $f0_g^+(^3P_0)$ ion-pair states of Br_2

(Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science,¹

Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University²)

Shoma Hoshino,¹ Mitsunori Araki,¹ Takashi Ishiwata,² and Koichi Tsukiyama¹

We report the first observation of amplified spontaneous emission (ASE) from the $f0_g^+(^3P_0)$ ion-pair states of Br_2 in the infrared region. The vibronic levels of $v_f = 0 - 3$ in the $f0_g^+(^3P_0)$ state were populated by optical-optical double resonance excitation *via* the $B^3\Pi(0_u^+)$ ($v_B = 13$) valence state. The emission from the $f0_g^+(^3P_0)$ state was observed in the same direction as the laser beam axis. The emission observed in the near-infrared region ($\sim 3.14 \mu\text{m}$) was assigned as the transition from the $f0_g^+(^3P_0)$ state to the $D0_u^+(^3P_2)$ ion-pair state. The vibronic transitions in $f0_g^+(^3P_0) \rightarrow D0_u^+(^3P_2)$ were found to be those between the levels having the same vibrational quantum number.

【序】

ヨウ素分子(I_2)の ion-pair 状態からの緩和過程に関しては、自然放射過程や衝突緩和過程などの報告が数多く存在する。これまで当研究室では、従来認識されてきたそれら緩和過程と同じ時間スケールで自然放射増幅光(Amplified Spontaneous Emission: ASE)による励起状態緩和過程が起こることを示し、ヨウ素分子の ion-pair 状態間における ASE の重要性を提唱してきた[1, 2]。本研究では、ヨウ素分子以外のハロゲン分子の ion-pair 状態間においても ASE 過程が主要な緩和過程となり得るかを検証するために、臭素分子(Br_2)の $f0_g^+(^3P_0)$ ion-pair 状態からの ASE 過程の検出を試みた。

【実験】

Br_2 の $f0_g^+(^3P_0)$ ion-pair 状態への励起は価電子状態である $B^3\Pi(0_u^+)$ ($v_B = 13$)状態を中間状態とする光-光二重共鳴法により達成された。励起光源には 2 台の Nd^{3+} :YAG レーザー(Continuum, Surelite I and Surelite II)励起の色素レーザー(Continuum, ND6000)を用いた。それぞれの励起光のエネルギーは Pump 光: 20 mJ/pulse, Probe 光: 8 mJ/pulse 程度である。これらのレーザー光を空間的に重ね合わせ、 Br_2 を約 1 Torr で封入した石英セル(10 cm)に導光した。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(Acton Research Corporation, SpectraPro-275, $f = 27.5 \text{ cm}$, 600 grooves/mm)で波長分散した後に赤外検出器(InfraRed Associates, IR-24-2.00)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(Horiba/Jovin-Yvon, iHR320, $f = 32 \text{ cm}$, 1800 grooves/mm)で波長分散した後に光電子増倍管(Hamamatsu, R928)により検出した。

【結果・考察】

Fig. 1 は $f0_g^+(^3P_0)$ ($v_f = 0$) 状態励起に際して観測された紫外蛍光の分散スペクトルである。276 – 284 nm 領域の発光は $f0_g^+(^3P_0) \rightarrow B^3\Pi(0_u^+)$ 遷移に帰属される。ここで注目すべきは、 $f0_g^+(^3P_0)$ 状態からの発光に加え、260 – 273 nm 領域に $D0_u^+(^3P_2)$ ion-pair 状態からの蛍光が観測されていることである。これは $f0_g^+(^3P_0) \rightarrow D0_u^+(^3P_2)$ の ASE による緩和過程が存在することを示している。

$f0_g^+(^3P_0)$ ($v_f = 0$) 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 3.14 μm 領域に P, R branches 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 Ω の選択律 $\Delta\Omega = 0$ と発光波長から、この発光は $f0_g^+(^3P_0)$ ($v_f = 0$) \rightarrow $D0_u^+(^3P_2)$ ($v_D = 0$) 遷移に帰属された。 $D0_u^+(^3P_2)$ 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[3, 4]。他の振動準位からの発光の分散スペクトルにも $f0_g^+(^3P_0)$ 状態と $D0_u^+(^3P_2)$ 状態の振動準位が等しい遷移のみが観測された。

LeRoy の RKR1 2.0 プログラム, LEVEL 8.0 プログラムを用い, Franck-Condon 因子を計算した結果, $f0_g^+(^3P_0) \rightarrow D0_u^+(^3P_2)$ 遷移の Franck-Condon 因子は同じ振動量子数で最大値(~ 1)をとり, 異なる振動量子数では著しく小さい値(~ 0)を持つ結果が得られた。これは $f0_g^+(^3P_0)$ 状態および $D0_u^+(^3P_2)$ 状態のポテンシャルが相互に類似しているために, 平衡核間距離や振動の定数が相互に類似するという ion-pair 状態の特徴を強く反映したものである。

発表当日には ASE の立証実験や同位体選別したサンプルを用いた実験結果についても報告する。

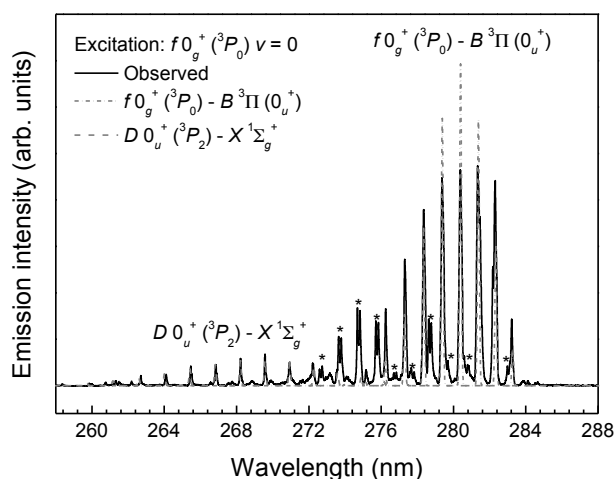


Fig. 1. The dispersed fluorescence spectrum obtained upon the excitation of the $f0_g^+(^3P_0)$ ($v_f = 0$) state.

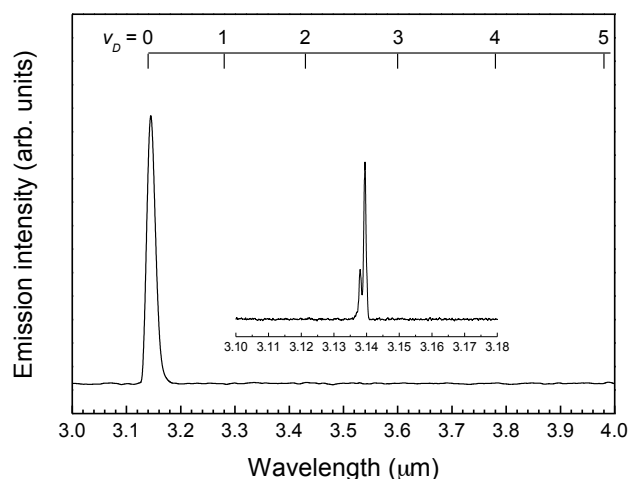


Fig. 2. The dispersed IR-ASE spectrum obtained upon the excitation of the $f0_g^+(^3P_0)$ ($v_f = 0$) state.

【Reference】

- [1] S. Hoshino, M. Araki, H. Furukawa, S. C. Ross, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.*, **138**, 104316 (2013)
- [2] S. Hoshino, M. Araki, and K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.*, **140**, 104309 (2014)
- [3] T. Ishiwata, A. Tokunaga, T. Shinzawa, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2300 (1984)
- [4] T. Ishiwata, H. Ohtoshi, and I. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **108**, 314 (1984)