

CaClのレーザー分光

平井良彦

Heat-Pipe中に生成した、CaCl ラジカルの光-光二重共鳴を使った分光、及び、希ガスとの衝突による、CaCl の電子状態間の緩和過程について、研究した。波長可変である、 Ar^+ レーザー励起のCW色素レーザー（ローダミン6G）を用いて、蛍光を観測することにより、上記のことを行なった。

1) 光-光二重共鳴(OODP)

本研究で取りあげたCaClの電子スペクトルについて、興味深いことがある。それは、 $X^2\Sigma^+$ と $B^2\Sigma^+$ のエネルギー差と、 $B^2\Sigma^+$ と $E^2\Sigma^+$ のエネルギー差が、両方とも 17000 cm^{-1} 程度で、だいたい等しい、ということである。CaCl蒸気に、 17000 cm^{-1} (590nm)のレーザー光をあてれば、step by stepで、E状態まで持ち上げられ、295nmの紫外の蛍光を発することが予想できる。一種の光-光二重共鳴である。図1は、以上のことをまとめたものである。

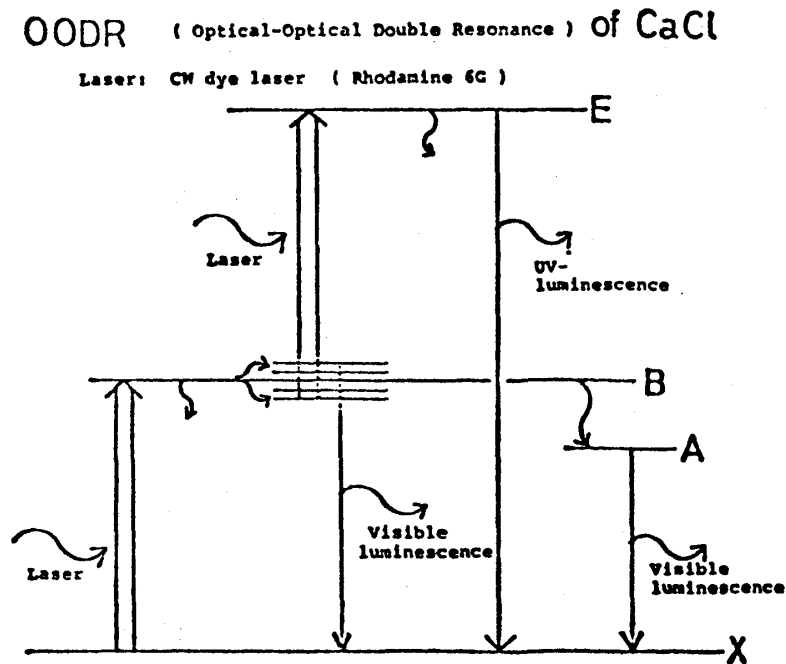


図1. Excitation Scheme

平井良彦

図2は、レーザーの波長を掃引しながら、 $B \rightarrow X (\Delta v = 0)$ 遷移に伴う可視の蛍光 (detector: 450 ~ 800 nm) と、 $E \rightarrow X (\Delta v = -2)$ に伴う紫外の蛍光 (280 ~ 320 nm) とを、とった励起スペクトルである。紫外の蛍光強度は、励起光パワーの2乗に比例しているため、この蛍光が、OODRで出ているのは間違いない。Heat-Pipe中のArガスの圧力への紫外の励起スペクトルの依存性を調べることにより、1.5 torrでみえているSharpなPeakは、B状態で緩和することなく、E状態に励起されているものであることがわかる。それに対して35 torrのスペクトルでみえている幅広いスペクトル(これは可視のスペクトルに対応している)は、B状態で別の振動回転状態に緩和され、そこからEに励起されたものである。

この実験は、既知の $X^2\Sigma$ と $B^2\Sigma$ の分光定数から、 $E^2\Sigma$ の分光定数を求めることを目標に始めたが、実験進行中に、Domaille, et alによる、二台の色素レーザーを用いた

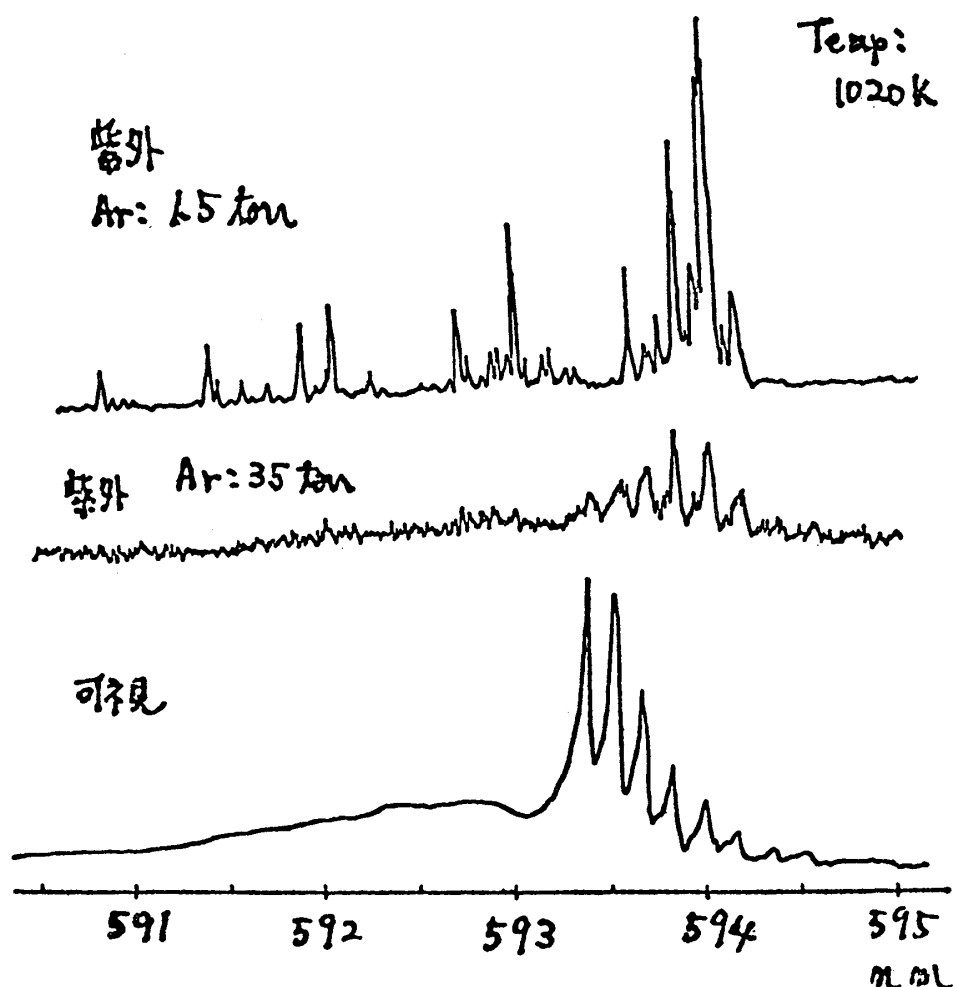


図2. OODR 励起スペクトル

OODRの論文がでて、その中で、 $E^2\Sigma$ の分光定数が求められた。

図2のOODRの励起スペクトルについて、Domailleの分光定数を用いて計算すると、計算でOODRが起こるはずのレーザー波長のところでは、確かにピークがでていますが、その他にも帰属のわからないピークが、何本かみえている。これらのピークがOODRによるものであることは、前に述べた理由から明らかなので、Domailleの分光定数はずれていると、結論した。その分光定数を少し変化させて計算してみると、ますます合わなくなるので、全体的に真の値からずれている、と考えられる。

2) 電子状態間の緩和過程

CaClを、 $A_1(^2\Pi_{1/2})$, $A_2(^2\Pi_{3/2})$, $B(^2\Sigma^+)$ の各電子状態に、色素レーザーで励起して、それぞれの状態からの蛍光を観測することによって、希ガスとの衝突による電子状態間の緩和過程を研究した。これまでの衝突による電子緩和の研究は、蛍光のQuenching(消光)を測定する、という形で行なわれたものが大部分であった。本研究では、上述のような方法で、 $A_1 \leftrightarrow A_2$, $A_1 \leftrightarrow B$, $A_2 \leftrightarrow B$ のそれぞれの緩和過程を直接みることができた。

Arとの衝突で、 $B(v'=0)$ から A_1 に遷移する過程 $[B \rightarrow A_1]$ の断面積は、 5\AA^2 で、 $[B \rightarrow A_2]$ の断面積は、 10\AA^2 と、実験から求められた。次に、この電子緩和の際、振動状態がどのように変わるかを調べた。 B の $v'=0$ の状態からは、 A_1 及び A_2 の $v''=0$ の状態に行く確率が圧倒的に大きく、 $v''=0$ に行く確率は、 $v'' \neq 0$ に行く確率の10倍程度である。このことは、 $[A_1 \rightarrow A_2]$, $[A_2 \rightarrow A_1]$ 過程においても、確められた。

$[B(v'=0) \rightarrow A_2]$ の過程のエネルギー差 ΔE を考える。 A_2 の $v''=0, 1, 2$ に行く時の ΔE は、それぞれ、 680cm^{-1} , 307cm^{-1} , -65cm^{-1} である。(Bの方が A_2 よりエネルギーが高い。) 並進エネルギーにほとんど変化のない遷移の方が起こりやすい、という“共鳴”の考えは、この実験結果とは矛盾するので、何か別の理由がなければならない。B状態のいろいろな v' を励起して実験をした結果、 $\Delta v=0$ となるAの v'' に行く確率が、大きいことがわかった。

この結果は、 B, A_1, A_2 の間の各遷移の $\Delta v \neq 0$ のFranck-Condon factorは、 $\Delta v=0$ に比べて非常に小さいことと対応がつくので、Arとの衝突による電子遷移においても、Franck-Condonの原理が、きいていると考えられる。(X, A_1, A_2, B の各状態の振動や回転の分光定数はほぼ等しいので、 $\Delta v=0$ 以外のsequence(帯群)のFranck-Condon

平井良彦

factor は、非常に小さい。)

他のハロゲン化アルカリ土類金属と希ガスとの各種の組み合わせで、CaCl と同様な実験ができる。このような実験によって、系統的な断面積のデータが得られれば、分子と希ガスの衝突による電子遷移における、分子と原子のいろいろなパラメーターを変数とした断面積が得られたことに相当するわけであるから、衝突による電子遷移の機構を考える際に理論と比較しやすいデータを与えることになるであろう。

参 考 文 献

P. J. Domaille, et al, J. C. P. 68, 4977 (1978)

BaO[A¹Σ状態]の衝突による回転緩和過程(要旨)

亀 田 雅 之

I. 序

緩和過程の研究は、時間的にその変化を捕えることが、より本質的である。本研究では、フォトン・コリレーターを用いたミニコン分光システムによって、パルス変調されたレーザーで、電子励起状態の一回転準位に励起された BaO 分子が、緩衝気体との衝

TABLE 1. LIFETIME & RATE ; T=1000K, Ar

Ar Pressure	0.6	1.2	3.5	10.	27.	Rate
Integrated (ΣN _J)	—	273	156	85	37	.92
Excess of 49 (N ₄₉ ^J)	134	91	33	(12-16)	—	8.05

Pressure(Torr), Lifetime(nsec), Rate(μsec⁻¹Torr⁻¹)

TABLE 2. CROSS-SECTION ; Ar

Temperature	σ _Q +σ _V (Q+V)	σ _{R49} (R49)
850K	10.0 (0.86)	74.8 (6.40)
1000K	11.7 (0.92)	90.3 (7.13)
1070K	17.3 (1.36)	127.7 (9.74)

Cross-Section(Å²), Rate(μsec⁻¹Torr⁻¹)