

3A04

固体パラ水素中の準安定 Xe 原子の分光研究

(¹岡山大極限量子研、²岡山大埋、³岡山大自然、⁴京都大理、⁵UBC化学、⁶近畿大理工)

○ 久間 晋¹、中嶋 享²、福見 敦³、川口 建太郎³、宮本 祐樹³、百瀬 孝昌⁵
中野 逸夫³、南條 創⁴、大饗 千彰³、笹尾 登¹、佐藤 晴一³、谷口 敬¹、唐 健³
若林 知成⁶、山口 琢也³、吉村 太彦²、湯浅 一生³

【序】超放射は励起状態にある原子・分子集団の分極がコヒーレントに成長することにより、通常の内然放射よりも短い時間スケールで光パルスを放出する現象である。Dicke [1] による提案、Feld [2] らによるフッ化水素ガスでの直接観測以来、超放射は様々な気体や凝縮相で研究が行われてきた。我々は2光子対超放射という新しい現象の実現を目指す。対象として本研究ではキセノン原子 (Xe) の第一励起状態を用いた。この状態は基底状態からの1光子の電気双極子遷移は禁制となる準安定状態である。一般に、超放射は基底状態と励起状態の反転の大きさによりパルスの強度とタイムスケールが決定されるため、高濃度のサンプルを準備することは2光子超放射を実現する上で有利になる。そこでマトリックス媒質中にXeを高濃度で単離することを試みた。

我々は量子固体である固体パラ水素 (para H₂) [3] をマトリックス媒質として用いた。パラ水素分子はその微小な相互作用と軽い質量により、固体中で大きな零点振動を示す。その結果、固体パラ水素はゲスト原子・分子にとって孤立系に近い環境であることが知られている。固体パラ水素を媒質として用いることで、凝縮相にも関わらずXe原子のコヒーレンスが比較的長時間保たれることが期待できる。

この研究では、まず固体パラ水素中にXeを高濃度 (~ 1000 ppm) で単離し、2光子超放射の始状態となる準安定状態に遷移させることを目指して、Xeの電子状態のエネルギー構造をVUV吸収分光およびレーザー誘起蛍光法を用いて調べた。

【実験と結果】サンプル作成は、Xeとpara H₂の混合ガスを基板上に吹き付けることで行った (rapid vapor deposition)。基板は電気冷凍機により4 Kに冷却されている。今回は比較的大きいサンプルを作るために吹き付け方向以外をMgF₂基板で囲まれたセルを用い、吹き付け時のガス流速と基板温度を最適化することで15 mm × 15 mm × 10 mmサイズの透明な結晶を作成することができた。Xe原子の単離は、FT-IR分光器で水素の振動回転遷移のサブバンドを観測することで確認した [4]。

図1に気相でのXe原子の電子エネルギー準位を示す。基底状態は1S₀、第一励起状態は5p⁵ (2P_{3/2}) 6s [3/2]₂ (6s [3/2]₂ と略記) である。前述のように、この励起状態は基底状態からの遷移は禁制であるが、近接した第二励起状態である6s [3/2]₁ に対しては許容である。そこでまず固体パラ水素中のXeの1S₀から6s [3/2]₁の遷移をVUV吸収分光により調べた (図1のスキーム(1))。励起光源は重水素ランプを用いモノクロメータで吸収強度の波長依存性を調べた。図2に観測されたスペクトルを示す。遷移は9.0 eV (72500 cm⁻¹) にピークをもち線幅は0.2 eV (1600 cm⁻¹) であることがわかった。気相からのずれは6%のブルーシフトである。

次に6s [3/2]₂状態について情報を得るために、6p状態への励起をUV領域の2光子遷移により行った (図1のスキーム(2))。6p状態からは気相では数十ナノ秒で前述の6s状態へ緩和することが知られている [5]。この測定では2光子励起後の6p → 6sの発光を観測した。UV励起光は、ナノ秒

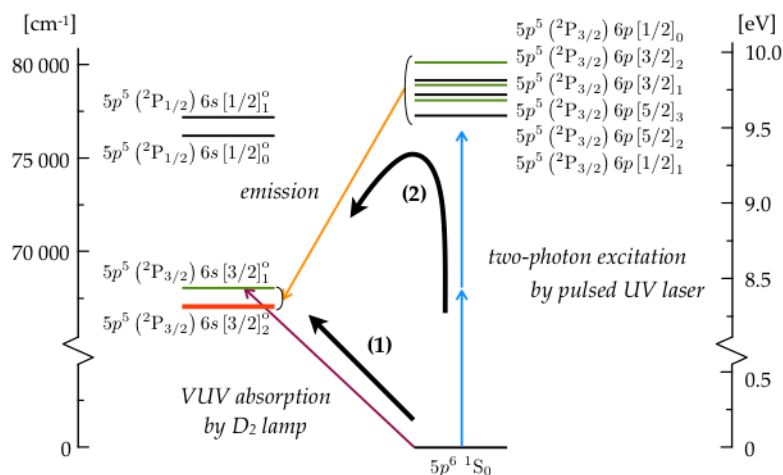


図1
気相での Xe のエネルギー準位。
縦軸は基底状態からのエネルギー。スキーム (1) と (2) はこの研究で行った固体パラ水素中での VUV 吸収測定および UV 2 光子励起蛍光測定を示す。

Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーからの出力を BBO 結晶を用いて倍波をとることにより得た。図3に示すように励起波長 235 nm に対して 730 nm 付近に単一の発光ピークが見られた。線幅はおよそ 50 cm⁻¹ であった。この 6p - 6s のエネルギー差 (1.7 eV) は、VUV 吸収測定で得られた 6s 状態のエネルギー (9.0 eV) および UV 2 光子励起蛍光測定で得られた 6p 状態のエネルギー (10.6 eV) とよい一致を示す。

以上で得られたスペクトルは、固体パラ水素中の分子の振動回転遷移で一般に観測されてきたものよりかなりブロードな線幅を示している。これは Xe の電子励起あるいは緩和により、始状態と終状態で原子-水素分子間の相互作用ポテンシャルが変化するためであると考えられる [6]。またこれまでのところ、2 光子励起後の 6p からの遷移で期待される 6s [3/2]₁ と 6s [3/2]₂ への遷移がスペクトル上で分離できていない。スペクトルの励起波長依存性および寿命の測定により発光スペクトルを詳細に調べることで分離できる可能性がある。また 6s [3/2]₁ 状態からは基底状態への遷移が許容であるので、2 光子励起後に VUV 領域をモニターすることにより、6s [3/2]₁ から基底状態への遷移を観測することもエネルギー構造を知る上で重要である。これらの取り組みについても報告する。

【文献】

[1] Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
 [2] Skribanowitz, Herman, MacGillivray, and Feld, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 309 (1973).
 [3] Momose and Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1 (1998).
 [4] Raston and Anderson, *J. Mol. Spectrosc.* **244**, 138 (2007).
 [5] Sabbagh and Sadeghi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 297 (1977).
 [6] Tam, Macler, DeRose, and Fajardo, *J. Chem. Phys.* **113**, 9067 (2000).

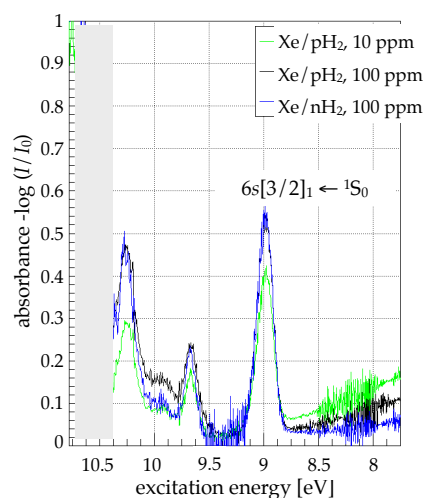


図2 Xe/H₂ のVUV 吸収スペクトル。

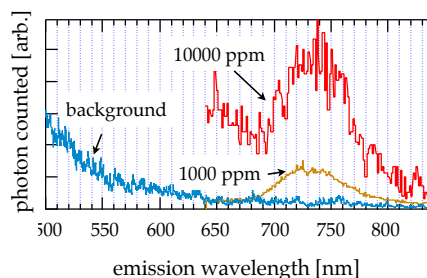


図3 Xe/H₂ の蛍光スペクトル。波長 235 nm の UV 2 光子で励起後の発光によるもの。