

3P019

一酸化窒素分子の高 Rydberg 状態からの遠赤外発光過程

(東理大院・総合化学,¹ 東理大・FEL センター,² 東工大・理³)

○西村 健人,¹ 荒木 光典,² 星野 翔麻,³ 小山 貴裕,¹ 築山 光一¹

Far infrared emission from high Rydberg states of nitric oxide

(Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science,¹ IR Free Electron Laser Research center, Tokyo university of Science,² Department of Chemistry School of Science, Tokyo Institute of Technology³)

○Kento Nishimura,¹ Mitsunori Araki,² Shoma Hoshino,³ Takahiro Oyama,¹ Koichi Tsukiyama¹

【序】 当研究室は、一酸化窒素分子 (NO) の Rydberg 状態間放射過程の直接検出を通じて、励起状態緩和過程における誘導放射過程の重要性を評価してきた[1]. 特に近年では、黒体放射によって駆動される特異的な占有数移動過程 (吸収および誘導放射過程) を主対象とした研究を展開してきた[2]. 本研究では、これまでの取り組みに立脚し、さらに状態密度が高いエネルギー領域に存在する、13f ($\nu_{13f} = 0$) および 14f ($\nu_{14f} = 0$) Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射の検出に成功し、そのエネルギー緩和経路を State-to-State Chemistry の立場から明らかにした.

【実験】 目的の 13f ($\nu_{13f} = 0$) および 14f ($\nu_{14f} = 0$) Rydberg 状態への励起は、 $A^2\Sigma^+ (\nu_A = 0)$ 状態を中間状態とした光-光二重共鳴法を用いることにより達成された. 励起光源には 2 台の Nd³⁺:YAG レーザー (Continuum, Surelite II) の第二高調波励起の色素レーザー (Continuum, ND6000) を用いた. 1 台目の色素レーザーからの出力光の第三高調波 ω_1 を $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ の励起光とした. このとき $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$ の P₁₂(e,e) branch を採用することで、 $A^2\Sigma^+$ 状態の単一振動回転準位を生成した. 2 台目の色素レーザーからの出力光の第二高調波 ω_2 を 13f - $A^2\Sigma^+ (0,0)$ の励起光とした. それぞれの励起光のエネルギーは ω_1 : 1 mJ/pulse, ω_2 : 5 mJ/pulse 程度である. それらを時間的・空間的に重ね合わせ、NO を約 5 Torr で封入したステンレスセルに導入した. この過程でレーザー光軸上に発生した遠赤外誘導放射光を光学フィルターによりレーザー光と分離し、分光器 (Bunko - Keiki M50 - T; 60) で波長分散した後、ボロメータ (QMC Instruments, Type QGeGa/2) で検出した.

【結果と考察】 レーザー光軸上に伝播する Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射光を検出しなが

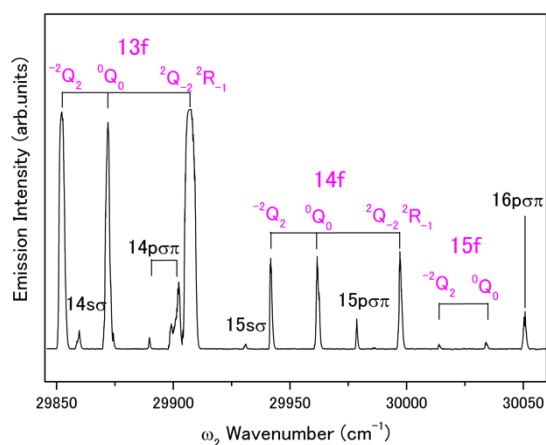


図 1. $A^2\Sigma^+ (\nu_A = 0, N_A = 3)$ を経由した励起スペクトル.

ら ω_2 を掃引することで、励起スペクトルを測定した (図 1) . $ns\sigma$ ($n = 14, 15$) 状態および $np\sigma\pi$ ($n = 14 - 16$) 状態への遷移に加え, nf ($n = 13 - 15$) 状態への遷移が観測されている.

図 2 には $14f$ ($\nu_{14f} = 0, \mathcal{L}_{14f} = 0$) 状態からの遠赤外誘導放射光の分散スペクトルおよび、対応するグロトリアン図を示す. 観測された発光は $14f$ から $13g$ 状態への発光 ($\sim 105 \mu\text{m}$) および、それに次ぐ $13g$ から $12f$ 状態への cascade 遷移 ($\sim 88 \mu\text{m}$) に帰属される.

エネルギー差の大きい準位間、つまり発光波長が近赤外から中赤外領域にある場合、媒質からの自然放射光がトリガー光となり、多段階の誘導放射増幅が引き起こされる. しかし、トリガー光となる自然放射の確率は波長の 3 乗に反比例するため、今回のような遠赤外領域における誘導放射過程には適用できない. このような場合、周囲の黒体放射をトリガー光とした誘導放射過程であると考えerほうが妥当である. 自然放射遷移の確率 $A_{n'l, n'l}$ および黒体放射誘起遷移の確率 $K_{n'l, n'l}$ は以下のように与えられる [3].

$$A_{n'l, n'l} = -\frac{2e^2\omega_{n'l, n'l}^2}{\hbar c^3} \bar{f}_{n'l, n'l} \quad (1)$$

$$K_{n'l, n'l} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{n'l, n'l} / kT) - 1} A_{n'l, n'l} \quad (2)$$

ここで $\bar{f}_{n'l, n'l}$ は振動子強度であり、水素原子の遷移双極子モーメントを用いて近似的に計算した [1]. 本研究で観測された、 $14f \rightarrow 13g$ および $13g \rightarrow 12f$ 遷移に関して比較すると、 $K_{14f, 13g}/A_{14f, 13g} \sim 1.91$, $K_{13g, 12f}/A_{13g, 12f} \sim 1.33$ であり、どちらの場合も黒体放射による遷移確率が自然放射の確率よりも大きい. 従って、本研究で観測された遠赤外発光は黒体放射誘起による誘導放射過程が寄与している可能性が考えられる.

以上のように、本研究では一酸化窒素分子の $13f, 14f$ ($\nu = 0$) Rydberg 状態からの放射緩和経路を明らかにした. 状態密度が高いエネルギー領域においては、黒体放射に起因する誘導放射過程が重要かつ本質的な緩和過程となり得る.

【参考文献】

- [1] Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 303 (2007).
- [2] Furukawa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **138**, 244311 (2013).
- [3] T. F. Gallagher *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 369 (1979).

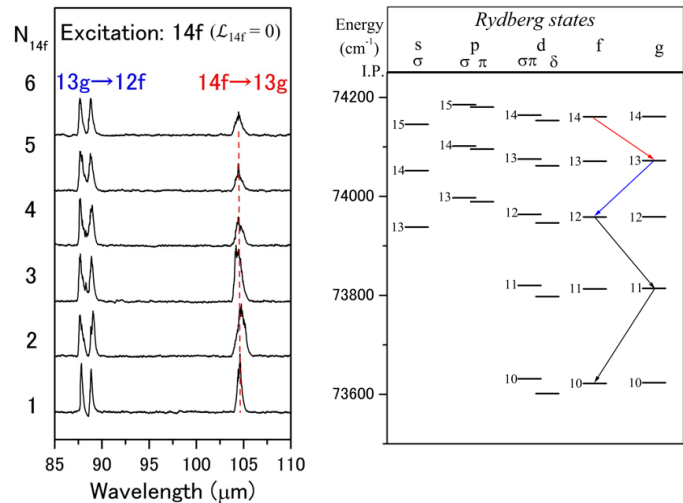


図 2. $14f$ ($\nu_{14f} = 0, \mathcal{L}_{14f} = 0$) 励起に際して観測される遠赤外誘導放射光の分散スペクトルおよび対応するグロトリアン図(赤,青矢印は今回測定された放射経路,黒矢印は以前に観測された放射経路).