

一酸化窒素分子の超励起Rydberg状態からの遠赤外誘導放射

¹東理大院・理, ²東工大・理, ³日本学術振興会
○安部凜¹, 西村健人¹, 星野翔麻^{2,3}, 築山光一¹

Far-infrared stimulated emission from the superexcited Rydberg states of NO

Rin Abe¹, Kento Nishimura¹, Shoma Hoshino^{2,3}, and Koichi Tsukiyama¹

¹Graduate School of Science, Department of Chemistry, Tokyo University of Science

²Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

³Japan Society for the Promotion of Science

【Abstract】

Radiative deactivation process of excited molecules is an important aspect of fundamental chemical physics. In our research group, we observed the stimulated emission process in the infrared region from high Rydberg states of NO molecule and investigated the importance of the stimulated emission process as one of dominant relaxation process in highly excited states. In this work, we succeeded to observation of the far-infrared emission from the superexcited 13 – 14f Rydberg states, lying above the first ionization potential. We concluded that the stimulated emission process is competing with the autoionization process in the same time scale.

【序】

当研究室は、一酸化窒素分子 (NO) の Rydberg 状態間誘導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。これまで、13f ($\nu = 0$) および 14f ($\nu = 0$) Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射の検出に成功している^[2]。本研究では、これまでの取り組みに立脚し、第一イオン化ポテンシャルを超えた領域に存在する超励起準位 13f, 14f ($\nu = 1, 2$) からの遠赤外誘導放射を直接観測し、競合する自動イオン化過程の影響を考察した。

【実験】

目的の 13f, 14f ($\nu = 1, 2$) Rydberg 状態への励起は、 $A^2\Sigma^+$ 状態を中間状態とした光-光二重共鳴法により行った。励起光源には 2 台の Nd³⁺:YAG レーザー (Continuum, Surelite II) 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を第三高調波に変換し、 $A^2\Sigma^+$ ($\nu = 1, 2$) ← $X^2\Pi$ ($\nu = 0$) 遷移の Pump 光 (205.1 nm, 1 mJ/pulse) とした。2 台目の色素レーザーからの出力光の第二高調波を 13f, 14f ($\nu = 1, 2$) ← $A^2\Sigma^+$ 遷移の Probe 光 (333–335 nm, 5 mJ/pulse) とした。これらのレーザー光を時間的・空間的に重ね合わせ、NO (~5 Torr) を封入した 15 cm 長のステンレスセルに導光した。レーザー光軸上に指向性を持って伝播する遠赤外発光を光学フィルターによりレーザー光と分離し、遠赤外分光器 (Bunko-Keiki M50-T) で波長分散した後、ボロメータ (QMC Instruments, TypeQGeGa/2) により検出した。

【結果と考察】

レーザー光軸上に伝播する Rydberg 状態からの遠赤外発光を検出しながら Probe 光の波長を掃引することで、励起スペクトルを測定した。Fig. 1 は 29850–30025 cm^{-1} 領域の $\text{Ry} \leftarrow A^2\Sigma^+ (\nu = 2)$ 励起スペクトルである。各回転線は 13f ($\nu = 2$) および、14f ($\nu = 2$) への $^{-2}Q_2$ 、 0Q_0 、 $^2Q_{-2}$ ブランチに帰属される。Fig. 2 には遠赤外発光の分散発光スペクトルを示す。13f 状態を励起した際には、13f \rightarrow 12g 遷移に帰属される発光が $\sim 88 \mu\text{m}$ に観測された。同様に、14f 状態励起に際しては、14f \rightarrow 13g 遷移に帰属される発光が $\sim 110 \mu\text{m}$ に観測された。この際、14f 状態を選択的に励起しているにも関わらず、 $\sim 88 \mu\text{m}$ の領域に 13g \rightarrow 12f 遷移に帰属される発光が観測されている。これは、14f 状態励起による 14f \rightarrow 13g の発光過程に次ぐ 13g \rightarrow 12f のカスケード遷移であると解釈できる。

次に、13f 状態からの遠赤外発光強度の Probe 光強度依存性を測定した (Fig. 3)。図中には 13f 状態の $\nu = 1$ からの発光強度の Probe 光強度依存性も合わせて示してある。誘導放射過程は十分な反転分布形成を必要とする非線形光学過程であり、励起状態の占有数がある臨界値を超えた場合にのみ発振される。従って、その発振は Probe 光強度に対して閾値を持つことになる。13f 状態の各振動準位からの発光強度は Probe 光強度に対して明確な閾値を有しており、観測された遠赤外発光が誘導放射過程であることが確認される。

各振動準位からの遠赤外発光の発振閾値を比較すると、 $\nu = 1$ 準位よりも $\nu = 2$ 準位の方が高い発振閾値を有していることがわかる。13f 状態の $\nu = 1, 2$ 振動準位は第一イオン化ポテンシャルよりも高エネルギー領域に存在する超励起状態であり、自動イオン化による占有数移動過程を生じる。そのため、励起状態の占有数は自動イオン化過程により減少し、誘導放射発振に必要な臨界値は増加する。従って、誘導放射の発振閾値の違いは主として自動イオン化過程の速度の違いに起因していると考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **436**, 303-307 (2007)
 [2] 西村ら, 第 10 回分子科学討論会, 3P019 (2016)

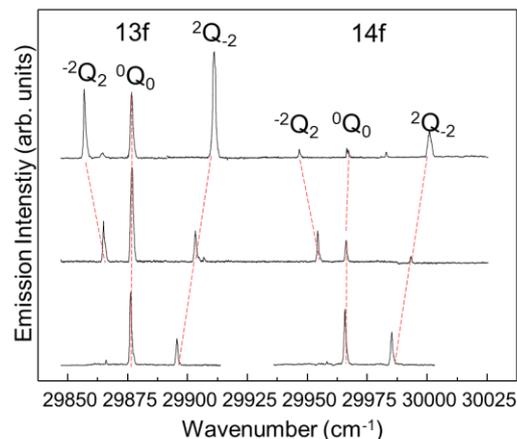


Fig. 1. $\text{Ry} \leftarrow A^2\Sigma^+ (\nu = 2)$ excitation spectra.

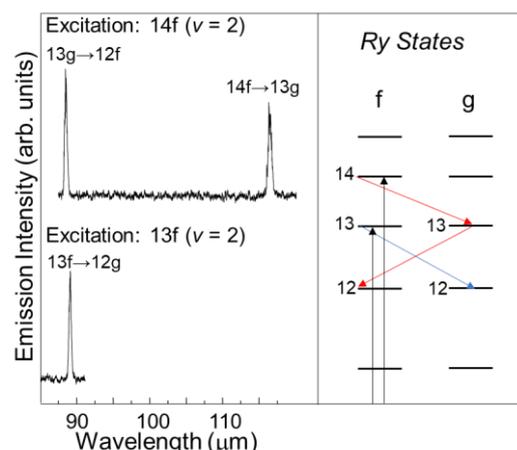


Fig. 2. Dispersed FIR spectra obtained by the excitation to the 13f ($\nu = 2$) and 14f ($\nu = 2$) Rydberg states.

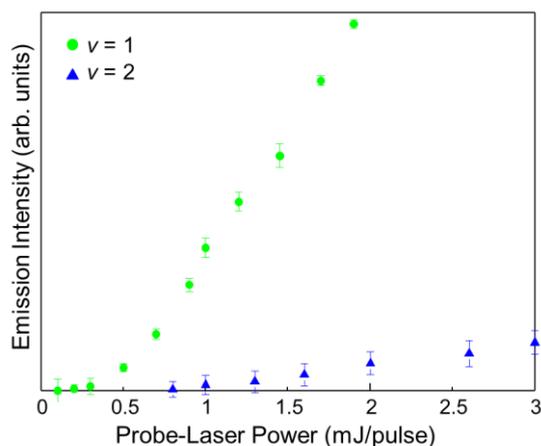


Fig. 3. Probe-laser power dependence of the intensity of FIR emission from the 13f Rydberg state.