

令和 2 年 9 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05763

研究課題名(和文)黒体放射の起源とする高励起状態間エネルギー緩和過程の研究

研究課題名(英文)Energy relaxation process in the excited states by black body radiation

研究代表者

築山 光一(Tsukiyama, Koichi)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：20188519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：(1)ヨウ素分子のイオンペア励起状態、特に $f' 0g+(1D2)$ および $E' 0g+(3P2)$ 状態について、これらの振動回転準位を多重共鳴レーザー分光法によって選択的に励起し、そこからの発光(自然放射増幅光(ASE)、蛍光等)の観測から、励起状態における放射緩和過程をstate-to-stateに解析し、イオンペア状態独特の励起状態ダイナミクスを解明した。

(2)ヨウ素分子の $f' 0g+(1D2)$ 状態のからのASEを観測した。さらにそのASEの下準位を別のレーザーによって励起することによって反転分布を一部阻害することにより、当該ASEを抑制することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、分子系における励起状態ダイナミクス、特に占有数の移動を伴うエネルギー失活過程に関する基礎研究であるが、これまで認知されてこなかった「黒体放射の係る光学遷移」の関与するダイナミクスを取り扱おうとする点が特徴的である。遠赤外放射の吸収が励起分子系においても起こりうる物理化学過程であることが検証されており、この事実は低い励起状態におけるエネルギー失活過程とは全く異なる光学過程が働くということであり、高励起状態ダイナミクスの研究に与えるインパクトは大きい。黒体放射遷移のメカニズムを解明することによって、初めて分子の高励起状態におけるエネルギー失活の全体像を把握する道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：(1)The intense infrared emission propagating in the direction of the incident laser beams was assigned to the ASE transition from the f' state to the F' state of iodine molecules. By Franck-Condon simulation of the cascading F' to bb emission, we could determine the population distribution in the F' state, which are consistent with the intensity profile of the mid-infrared ASE spectrum. Finally, employing these vibrational distributions, spectral parameters for the shallow ab state were derived.

(2)Suppression of laser induced amplified spontaneous emission process between the ion-pair excited states of iodine molecules was conducted by taking advantage of a unique feature that the amplification of radiation occurs above a certain threshold of the population inversion density. We demonstrated the notable reduction of the R(78) line intensity between f and D states, when the lower level of the transition was intentionally pre-populated through two photon excitation by a control laser.

研究分野：レーザー分光学・分子科学

キーワード：励起状態 自然放射増幅 レーザー分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

標準的な物理化学あるいは光化学の教科書において分子の励起状態におけるエネルギー失活過程に関する記述を参照してみると、大きく輻射過程と無輻射過程に分類されている。前者は発光(蛍光とりん光)過程であり、後者は項間交差、内部転換および反応過程(エネルギー移動、化学結合の切断、イオン化等)である。

自然放射増幅光(ASE: amplified spontaneous emission)は、反転分布を持つ媒質中において励起状態からの自然放射光が媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光である。当研究グループは、二原子分子においてこれまで蛍光が観測されていない高励起状態からのレーザー誘起自然放射増幅光(Laser Induced ASE: LIASE)を観測することに成功し、ASE 発振が弱い前期解離過程や自動イオン化過程と同じ時間スケールで起こっていることを示すことを通じて、分子の励起緩和過程において自然放射のみを輻射緩和過程としてきた従来の取り扱いが必ずしも正しくないことを提唱してきた。

指向性を有する中赤外/遠赤外光の発生機構は、原子系の場合(1)レーザー励起によって状態 B を状態選択的に生成する、(2)状態 B と状態 C の間に反転分布が生じる、(3)この時そのエネルギー差が可視光あるいは近赤外光に相当する場合には、BC 間に自然放射光が期待できるためそれが種光となり、円柱状に分布している方向に誘導放射過程が起こる。一方エネルギー差が中赤外/遠赤外領域に相当する場合には、自然放射光の代わりに黒体放射が作用しそれが増幅される、というものである。原子系においては、励起状態間の電子遷移が中赤外・遠赤外領域で起こる場合、黒体放射の吸収および誘導放射過程が主要な光学遷移となりうる。しかしながら分子系において黒体放射の関与する光学遷移を直接 state-to-state で同定している例はほとんど無く、分子特有の反応過程(前期解離等)との相関は全く不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、ハロゲン分子において高いイオン対励起状態を生成した場合に発生すると予想される中赤外から遠赤外領域の発光を state-to-state に検出し、これらのスペクトルを丁寧に解析することにより、downward のみならず upward なエネルギーフローのメカニズムおよび特異な選択則を明らかにすることが目的である。具体的には、1. 赤外領域の ASE の直接検出と ASE の特性の評価、2. 紫外・可視領域の発光スペクトルの解析から、競合する他の緩和過程の影響を定量的に評価、3. 発光の時間分解波形の測定から、緩和の時間スケールを評価し、広い波長領域と時間スケールの観点から直接的に励起状態ダイナミクスの全体像に迫る。

本研究は、分子系における励起状態ダイナミクス、特に占有数の移動を伴うエネルギー失活過程に関する基礎研究であるが、これまで認知されてこなかった「黒体放射の係る光学遷移」の関与するダイナミクスを取り扱おうとする点が特徴的である。遠赤外放射の吸収が励起分子系においてもユニバーサルな物理化学過程であることが state-to-state で検証されれば、低い励起状態におけるエネルギー失活過程とは全く異なる光学過程が働くということであり、高励起状態ダイナミクスの研究に与えるインパクトは大きい。黒体放射遷移のメカニズムを解明することによって、初めて分子の高励起状態におけるエネルギー失活の全体像が把握されるものと考えている。

3. 研究の方法

ハロゲン分子の高いイオン対励起状態は、基底状態から 1 光子で励起することはできない。したがって中間状態として $B\ 0_u^+$ 状態を経由するレーザー二重共鳴分光法を適用した。自然放射光の制御実験には 3 台のレーザーを用いた。まず 2 台のレーザー光 (pump, probe) の二重共鳴励起によって $B0_u^+$ 状態を経由して $f0_g^+$ 状態を選択的に生成する。3 台目の色素レーザーからの出力光 (control) を $D0_u^+ \rightarrow B0_u^+$ 遷移に固定する。この電子遷移は一光子遷移禁制であるので、レーザー光をレンズで集光することにより二光子励起を誘起する。まず pump と probe 光のみを用いて、 $f0_g^+(v=0, J=79)$ 準位を選択的に生成し、近赤外領域の ASE 分散スペクトルを観測する。この状態で control 光を導入し、ASE 過程の到達準位である $D0_u^+(v=0, J=78)$ を生成することによって反転分布の形成を阻害し、発光強度への影響を調査した。

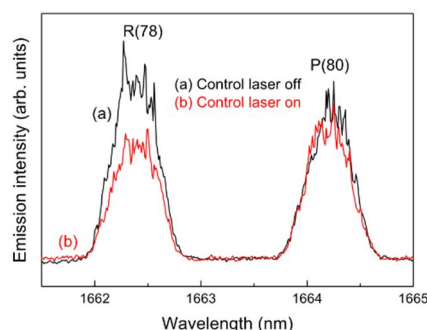
4. 研究成果

ヨウ素分子の $E0_g^+$ 状態: $E0_g^+$ 状態の振動量子数 $v=77$ と 78 の単一回転準位を励起した際、隣接する $D0_u^+$ 状態から $X^1\Sigma_g^+$ 状態への強い紫外領域の蛍光が観測された。 $D0_u^+$ 状態を占有している振動準位は、レーザー二重共鳴法によって生成した $E0_g^+(v=77, 78)$ よりエネルギー的に高い位置にあることが、蛍光スペクトルの解析より明らかとなった。また $D0_g^+$ 状態を占有している振動準位は、 $E0_g^+(v=77, 78)$ との間で比較的大きい Franck-Condon 因子を持つ遷移に限定されており、衝突によって誘起されるエネルギー分配ではなく、黒体放射の吸収によるものであることが示唆された。当研究室の過去の研究において、 $E0_g^+$ 状態の低振動準位 ($v=0-2$) では自然放射増

幅過程が主要なエネルギー失活過程であることが公表されているが、 $E 0_g^+$ 状態の高振動励起準位では全く異なるダイナミクスが働いていることがわかった。

ヨウ素分子の $f' 0_g^+$ 状態 : $f' 0_g^+$ 状態の単一振動回転準位を励起した際、 $f' 0_g^+$ 状態から $F' 0_u^+$ 状態への励起レーザービームに沿って伝搬する近赤外領域の発光を観測した。さらに $F' 0_u^+$ 状態から $0_g^+(bb)$ 状態および $0_g^+(ab)$ 状態への紫外発光を検出した。この $F' 0_u^+ \rightarrow 0_g^+(bb)$ の発光にみられる振動構造の強度分布と Franck-Condon 計算から予想される強度分布を比較することで、 $f' 0_g^+ \rightarrow F' 0_u^+$ の自然放射増幅によって生成する $F' 0_u^+$ 状態の振動分布を決定したところ、 $f' 0_g^+ \rightarrow F' 0_u^+$ ASE スペクトルにみられる中赤外発光の強度分布と一致することがわかった。さらに $F' 0_u^+$ 状態の振動分布より、浅いポテンシャルカーブを有する $0_g^+(ab)$ 状態の構造パラメーターを決定した。

自然放射増幅光(ASE)の制御 : 自然放射増幅光(ASE)は、レーザー光によって反転分布を形成した媒質からの自然放射が、媒質自身の誘導放射過程によって増幅された光であるので、電子状態間の反転分布を人為的に生成・解消することで ASE の効率を制御することが可能となる。この現象を検証するため、ヨウ素の $f 0_g^+$ 状態と $D 0_u^+$ 状態間の ASE を対象として、対象状態間の反転分布を解消することで、ASE の制御を試みた。観測された近赤外領域の ASE 分散スペクトルを図 1a に示す。観測された発光は、発光波長を $J = \pm 1$ の回転選択足により、 $f 0_g^+(v=0, J=79)$ $D 0_u^+(v=0)$ 遷移の R_{78} および P_{80} 回転遷移に帰属できる。図 2b は control 導入後の ASE 分散スペクトルである。Control の導入により、 R_{78} 回転線の積分強度が明らかに減少している。これは ASE の到達先である $D 0_u^+(v=0)$ 状態の振動回転準位が人為的に生成されたことにより、 $f 0_g^+(v=0) - D 0_u^+(v=0)$ 状態間の反転分布密度が低下し、ASE 発振が弱くなったと考えられる。同様に $f 0_g^+(v=1) - D 0_u^+(v=1)$ 間の反転分布解消に伴う ASE 強度の減少も観測された。以上のように、あらかじめ ASE 過程の到達準位を生成し、特定の振動回転準位間の反転分布を解消することで、ASE 緩和過程を制御することが可能である。この手法は、電子励起状態における化学反応制御法として発展することが期待される。



Dispersed near infrared-LIASE spectrum from the $f 0_g^+ (^3P_0)$ ($v_f = 0, J_f = 79$) to the $D 0_u^+ (^3P_2)$ ($v_D = 0$) states. Control laser off ((a) black trace) and on ((b) red trace).

一塩化ヨウ素分子の $f' 0^+$ イオン対状態 : ICl の $f' 0^+$ イオン対状態の回転構造まで含めた解析を行い、分光定数及びポテンシャル曲線を決定した。発生する紫外領域の蛍光を波長分散し、光電子増倍管で検出する。励起状態の振動準位のナンバリングについては、発光スペクトルの強度分布から帰属した。すなわちイオン対状態の平衡核間距離は基底状態と比べて長いので、基底状態の高振動準位への遷移のみが観測される。この場合 Franck-Condon 原理により、発光スペクトルの強度分布はイオン対状態の振動波動関数の 2 乗 (存在確率分布) に従って変調を受けるので、その輪郭を実測スペクトルと比較することで、振動量子数を曖昧さを排除して決定することができる。 $f' 0^+$ イオン対状態の種々の振動回転準位への励起を行い、 $2 \leq v \leq 17, 13 \leq J \leq 50$ の範囲で合計 442 本の遷移を観測し、得られた遷移波数から $f' 0^+$ イオン対状態のエネルギー項値を算出し、Dunham-type の分光定数を決定した。

イオン対-価電子状態間遷移における遷移双極子モーメント(TDM)関数は、価電子状態間遷移とは異なり分子の核間距離 R に強く依存することが示唆されている。一方近年重元素を含む電子励起状態に関する高精度な理論的取り扱いが可能となっており、蛍光寿命や TDM 関数といった電子状態固有の動的性質も量子化学計算から得られるようになってきている。本研究では ICl の $f' 0^+$ イオン対状態と電子基底状態間の遷移における、核間距離に対する TDM 関数を決定した。種々の圧力下における発光スペクトルの時間分解波形の取得を行い、 $f' 0^+$ イオン対状態の蛍光寿命を 3.61 ns、 $f' 0^+ - X$ 遷移の平衡核間距離における TDM を $M_c(R_c) = 3.6 D$ と決定した。さらに発光スペクトルの解析から TDM 関数の R 依存性の決定を行った。 $f' 0^+(v=7, J=35)$ からの実測の蛍光スペクトルにおいて、その強度分布を再現するように $M_c(R)^2$ を計算し、各核間距離での TDM 関数を求めることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Hoshino, R. Abe, O. Yamamoto and K. Tsukiyama	4. 巻 751
2. 論文標題 Suppression of amplified spontaneous emission between the $f\ 0g+$ (3P0) and $D\ 0u+$ (3P2) ion-pair states of I_2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CHEM PHYS LETT	6. 最初と最後の頁 1-3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137497	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Hoshino, Y. Muto, D. Nishimichi, H. Yamaoka and K. Tsukiyama	4. 巻 1209
2. 論文標題 Rotationally resolved optical-optical double resonance study of the $f\ 0+$ (1D2) ion-pair state of $I_3^{50}I$	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J MOL STRUCT	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2020.127913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Oyama, H. Ozaki, Y. Sumiyoshi, M. Araki, S. Takano, N. Kuze and K. Tsukiyama	4. 巻 39
2. 論文標題 Reevaluation of C4H abundance based on the revised dipole moment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ASTROPHYS J	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ab6a0a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Hoshino and K. Tsukiyama	4. 巻 124
2. 論文標題 Blackbody radiation induced population transfer dynamics from highly vibrational excited levels of the $E\ 0g+(3P2)$ ion-pair state of I_2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J PHYS CHEM A	6. 最初と最後の頁 492-497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b10147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Hoshino, T. Ishiwata, Y. Nakano, M. Fukushima, H. Fujiwara, M. Araki, and K. Tsukiyama	4. 巻 123
2. 論文標題 Mid-infrared amplified spontaneous emission from the f ' 0g+ (1D2) ion-pair state of I2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J PHYS CHEM A	6. 最初と最後の頁 7590-7596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b06451	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Araki, S. Takano, N. Sakai, S. Yamamoto, T. Oyama, N. Kuze and K. Tsukiyama	4. 巻 847
2. 論文標題 Long carbon chains in the warm-carbon-chain-chemistry source L1527: First detection of C7H	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Astrophys. J.	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/aa8637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 星野 翔麻, 安部 凜, 築山 光一
2. 発表標題 ヨウ素分子のイオン対状態間輻射緩和過程の制御
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西道大地, 安部 凜, 星野 翔麻, 中野 幸夫, 石渡 孝, 築山 光一
2. 発表標題 ハロゲン分子のイオン対状態における放射寿命と衝突緩和ダイナミクス
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 桜路, 西道 大地, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 ヨウ素分子のイオン対状態における衝突過程—希ガス原子との電子移動反応
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武藤 由樹, 星野 翔麻, 西道 大地, 山岡 広季, 築山 光
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子の $f' 0+$ (1D2)イオン対状態の光 - 光二重共鳴分光(1): 分光定数の決定
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井 健斗, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子の $f' 0+$ (1D2)イオン対状態の光 - 光二重共鳴分光(2): 遷移双極子モーメント関数の決定
3. 学会等名 第20回 分子分光研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武藤 由樹, 星野 翔麻, 西道 大地, 山岡 広季, 築山 光一
2. 発表標題 一塩化ヨウ素分子の $f' 0+$ (1D2)イオン対状態の高分解能分光
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西道 大地, 星野 翔麻, 安部 凜, 中野 幸夫, 石渡 孝, 築山 光一
2. 発表標題 ヨウ素分子のイオン対状態における衝突緩和ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 桜路, 西道 大地, 星野 翔麻, 築山 光一
2. 発表標題 ヨウ素分子のイオン対状態における希ガスとの電子移動反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 築山光一
2. 発表標題 一酸化窒素の遠赤外誘導放射
3. 学会等名 九重分子科学セミナー(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安部凜, 西村健人, 星野翔麻, 築山光一
2. 発表標題 一酸化窒素の超励起Rydberg状態からの遠赤外誘導放射
3. 学会等名 分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nishimura, K. Tsukiyama
2. 発表標題 Rydberg-Rydberg far infrared transition of NO
3. 学会等名 34th International Symposium on Free Radicals (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

築山研究室ホームページ https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/ 築山研究室ホームページ http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----