

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：32660  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2010 年 ～ 2012 年  
 課題番号：22550023  
 研究課題名（和文） 遠赤外誘導放射による状態占有数の操作  
 研究課題名（英文） Manipulation of population in the excited levels  
 by far infrared stimulated process  
 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

### 研究成果の概要（和文）：

気体二原子分子について、赤外領域に発生する指向性を有する発光の分光学的帰属を行った。NO においては、レーザーによって準備された単一振動回転準位よりもエネルギー的に高い Rydberg 状態からの遠赤外発光が観測され、これを黒体放射による吸収とそれに続く誘導放射過程であると決定した。I<sub>2</sub> においては、イオンペア状態間の誘導放射過程を初めて同定した。

### 研究成果の概要（英文）：

We investigated the simulated emission between highly electronically excited states of diatomic molecules in the gas phase. We identified the directional far infrared emission from the Rydberg state located energetically higher than the laser prepared single rovibronic level in NO, which is believed to be driven through absorption of black body radiation at room temperature. The stimulated emission process between ion pair states of I<sub>2</sub> was identified for the first time.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
23 年度	800,000	240,000	1,040,000
24 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：電子状態

キーワード：自然放射増幅光、励起状態

#### 1. 研究開始当初の背景

分子の高励起状態からの緩和過程には、大きく分けてイオン化、解離、衝突などによる無放射失活および発光の 4 つが存在する。一般に高励起状態からの発光による緩和過程として蛍光と燐光が認識されている。しかし、誘導放射光 (Stimulated Emission: SE) と呼ばれる緩和過程も存在する。この SE とは、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光が、媒質自身の誘導放射

過程によって増幅された光のことである。しかしながら、分子分光学や分子科学において、蛍光や燐光と比べると SE の認知度は極めて低い。気相孤立分子系において、励起状態緩和に由来する SE の報告がほとんどないことが主要な原因である。

当研究室では、一酸化窒素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 SE を観測することに成功し、SE 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してきた。

ヨウ素分子( $I_2$ )などの簡単な分子においても高励起状態におけるダイナミクスについては不明な部分が多く、分子分光学的にその解明は急がれている。 $I_2$ のイオン対状態は古くから数多くの分光学的研究の対象になってきた。しかし、イオン対状態間の緩和ダイナミクスについての研究は最近になってからのことである。特に、イオン対状態間の自然放射増幅光による輻射過程に関しては、様々な状況証拠からその存在は示唆されているものの、発光波長が近赤外から遠赤外領域にあるために、発光の直接検出は行われてこなかった。

## 2. 研究の目的

発振波長が紫外から近赤外領域である場合、前述の SE の発振機構は正しいものと考えられている。これは SE 発振を起こす準位間のエネルギー差  $\Delta\tilde{\nu}$  が大きいこと、トリガー光となる自然放射の確率 (アインシュタインの A 係数:  $\Delta\tilde{\nu}^3$  に比例) が十分に大きいためである。しかし、発振波長域が遠赤外領域になると、A 係数の値は小さくなり、SE のトリガー光となる自然放射の確率が著しく小さくなる。この場合、SE 発振のトリガー光は自然放射光よりも、周囲の黒体輻射光であると考え方が適切であることが示唆されている<sup>1</sup>。黒体輻射光の強度分布の極大は 300 K において、 $\sim 17 \mu\text{m}$  である。このとき、 $20 \mu\text{m}$  では極大の 97%、 $35 \mu\text{m}$  では 61% の強度を持つ。この波長領域における黒体輻射光は遠赤外放射のトリガー光に十分になり得ると考えられる。高リユードベリ状態にある原子系においては黒体輻射による吸収および誘導放射による占有数の移動に関する報告があるが<sup>2</sup>、分子系ではほとんどない。これは原子系においてはエネルギー緩和が放射過程や衝突過程だけであるのに対し、分子系ではその他に前期解離や自動イオン化などの速い緩和過程が存在するために光増幅のための占有数を維持できないことが要因であると思われる。しかしながら、分子系において前期解離や自動イオン化などの過程と誘導放射過程が同じ時間スケールで起こる場合、励起状態緩和過程には蛍光、燐光などの放射、前期解離、自動イオン化などの無放射遷移に加え黒体輻射による誘導放射と吸収を考慮しなければならない。

1 Ogi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **436**, 303 (2007)

2 Cooke *et al.*, *Phys. Rev. A*, **21**, 588 (1980)

## 3. 研究の方法

二台の YAG レーザー励起の色素レーザーを励起光源とする光-光二重共鳴法により  $I_2$  および NO の特定の励起状態を回転状態ま

で選別して励起する。このとき、中間状態は最終励起状態の対称性により選択する。この過程によりレーザー光軸上に発生した SE を、光学フィルターを用いてレーザー光と分離して赤外用回折格子を搭載した分光器に導入し、波長分散した後に赤外検出器を用いて検出する。また、レーザー光軸垂直方向に発生した紫外・可視域の蛍光をレンズで集光し、紫外・可視用回折格子を搭載した分光器に導入し、光電子増倍管によって検出する。

## 4. 研究成果

### 1) $f0_g^+$ 状態からの SE

$I_2$  に対し光-光二重共鳴法を用い、イオン対状態  $f0_g^+$  ( $v_f = 1-6$ ) から SE を直接観測した。このとき、中間状態には Valence 状態  $B0_u^+$  ( $v_B = 21$ ) を用いた。その発光は波長  $\sim 1660 \text{ nm}$  の近赤外光であることと P branch, R branch の 2 本の回転線を生じたことから、 $f0_g^+$  状態から  $D0_u^+$  状態への遷移であると帰属された。その発光の分散スペクトルには同一の振動準位間 ( $v_f = v_D$ ) の発光のみが観測された。Franck-Condon 因子 (FCFs) の計算から、 $f0_g^+$  状態と  $D0_u^+$  状態間の FCFs が同一の振動準位間のみで大きな値 ( $\approx 1$ ) を持つ事に起因することが確かめられた。また、観測された発光は発振立体角が  $0.5^\circ$  と強い指向性を持つことが確かめられた。また、SE はプローブレーザーのパワーが  $0.3 \text{ mJ/Pulse}$  以上で発振されることから発振の閾値が存在することが実験的に確かめられた。さらに、 $f0_g^+ \rightarrow D0_u^+$  SE の偏光特性を測定し、定式化されているレーザー誘起蛍光 (LIF) の偏光特性と比較を行ったところ、SE は LIF に比べ強く偏光していることが示唆された。これは上記の様な誘導放射増幅過程がより優勢的な偏光面を強く増幅したためである。

### 2) $f'0_g^+$ 状態からの SE

$I_2$  のイオン対状態である  $f'0_g^+$  状態からの赤外領域の発光を検出した。その発光の分散スペクトルには Franck-Condon 的に有利な遷移のみが観測されることを見出した。また、発光の Franck-Condon シミュレーションから発光によって生成する状態の振動分岐比を決定した。さらに、レーザー光軸上に発生した赤外領域の発光の特性 (指向性、発振閾値) を測定し、上記の発光が SE の直接検出であることを立証した。

### 3) $E0_g^+$ 状態からの誘導放射

$I_2$  のイオン対状態である  $E0_g^+$  状態と  $D0_u^+$  状態間の遠赤外領域の SE を直接検出することに成功した。SE は比較的 Franck-Condon 因子の大きい振動準位間で観測された。蛍光分散スペクトルの測定から、生成する  $D0_u^+$  状態の振動分岐比を決定した。蛍光分散スペ

クトルには SE によって生じた振動準位以外からの弱い発光が観測されていた。紫外発光の圧力依存性と得られた振動分岐比を用いて衝突緩和モデルによる検証を行ったところ、これらの弱い発光は衝突緩和によって生成した  $D\ 0_u^+$  状態からの発光であることが示唆された。イオン対状態間における遷移双極子モーメントの代表値を用いて計算された臨界反転分布密度からも SE 緩和過程と衝突緩和過程が存在することが明らかになった。

#### 4) NO 分子の 9s および 10s リュードベリ状態からの遠赤外発光

NO 分子のリュードベリ状態である 9s 及び 10s からの遠赤外発光を検出した。9s からは  $19\ \mu\text{m}$  と  $40\ \mu\text{m}$  の発光を確認し、 $40\ \mu\text{m}$  の発光は、 $9s \rightarrow 8p\sigma(0,0)$  遷移によるものと帰属できた。 $19\ \mu\text{m}$  の発光については、9s に励起した NO 分子が、常温における周囲からの黒体放射を吸収し、 $8f \leftarrow 9s(0,0)$  遷移 ( $126\ \mu\text{m}$ ) をし、その状態から  $8f \rightarrow 7g(0,0)$  遷移によって誘導放射光を発振したと考えた。また、10s からは  $19\ \mu\text{m}$ ,  $28\ \mu\text{m}$  及び  $60\ \mu\text{m}$  の発光を確認した。 $60\ \mu\text{m}$  の発光は  $10s \rightarrow 9p\sigma(0,0)$  遷移によるものと帰属した。 $19\ \mu\text{m}$ ,  $28\ \mu\text{m}$  の発光は、9s と同様に、黒体放射による  $9f \leftarrow 10s(0,0)$  遷移 ( $185\ \mu\text{m}$ ) の後、カスケード的な  $9f \rightarrow 8g \rightarrow 7f(0,0,0)$  遷移によって発振したと帰属した。

#### 5) NO の自動イオン化リュードベリ状態における FIR の検出

$A^2\Sigma^+(v=1)$  状態を経由することにより、 $v=0$  リュードベリ系列の極限である第一イオン化限界  $IP_0 = 74720\ \text{cm}^{-1}$  よりも高いエネルギーに位置する、自動イオン化 Rydberg 状態からの FIR-SE を検出することに成功した。得られた発光は  $9-13s\sigma$  ( $v=1$ )、 $8-12f$  ( $v=1$ )、 $12p$  ( $v=1$ ) リュードベリ状態からの発光と帰属された。 $9s\sigma$  及び  $12f$  の寿命は  $1\ \text{ns}$  以下であり、 $12p$  状態は近接の反発型ポテンシャルを有する  $A'$  状態により、その寿命は数 ps であると報告されている。検出した FIR の強度は飽和を起こすほど強く、応答時間が  $1\ \text{ns}$  以下及び ps オーダーであることから、FIR-SE 過程がイオン化・解離過程と十分に競合していることが示された。

今後の課題: 前述の  $I_2$  分子の  $E\ 0_g^+$  状態からの遠赤外領域の SE は  $20-27\ \mu\text{m}$  の波長帯にあり、そのトリガー光は黒体輻射光である可能性が高い。しかし、これまでの研究では SE の直接検出に主眼をおいていたために、その発振機構には注目してこなかった。この遠赤外発光が黒体輻射によるものであることを立証することが今後の課題である。

また、黒体輻射がトリガー光となる誘導放射光を検証する本研究は多くの分子の高

励起状態の計測法として汎用性を持ち得る。そこで、これまでに取り扱われなかった簡単な気相孤立分子系に本研究手法を適用し、その汎用性を評価することは極めて重要であると考えられる。 $I_2$  と同じハロゲン分子、特に  $Cl_2$  は真空紫外域に強い吸収帯を持ち、イオン対状態、リュードベリ状態および、価電子状態からの強い発光が観測されている。しかし、これら電子状態間の摂動は複雑を極め、その解析は手付かずである。イオン対状態間やリュードベリ状態間、あるいはイオン対-リュードベリ状態間の遠赤外領域の SE が観測できれば励起状態間の相互作用に関する詳細な分子分光学的情報を得ることができる。具体的には、真空紫外光を用いて  $Cl_2$  をリュードベリ状態に励起する。この際に発生する紫外・可視領域の発光および、赤外領域の SE を検出し、そのスペクトルの解析および理論計算との比較から電子状態間摂動についての知見を得る。真空紫外光は希ガス原子の非線形光学効果を利用して得る。そのため真空紫外光発生装置を構築する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) Laser induced amplified spontaneous emission from the  $f\ 0_g^+$  ( $^3P_0$ ) ion-pair state of  $I_2$  (査読あり)

Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, Hiroki Furukawa, Stephen C. Ross, and Koichi Tsukiyama

*J. Chem. Phys.*, 138, 104316 (2013)

(2) Far infrared stimulated emission from the ns and nf Rydberg states of NO

H. Furukawa, M. Araki, T. Umeki, and K. Tsukiyama

*J. Chem. Phys.*, in press (2013)

(3) Born-Oppenheimer breakdown and non-adiabatic lifetimes of rovibrational levels of  $D_2$  lying near the  $n=2$  dissociation limit,

S. C. Ross and K. Tsukiyama

*J. Mol. Spectrosc.* 265, 15 (2011).

[学会発表] (計 12 件)

(1) 星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一, ヨウ素分子の  $E\ 0_g^+$  ion-pair 状態からの遠赤外誘導放射および衝突過程, 第 7 回 分子科学討論会, 2013 年 9 月 京都テルサ【発表確定】

(2) Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, Koichi Tsukiyama, Far infrared stimulated emission from the  $E\ 0_g^+$  ion-pair state of  $I_2$ , The 32nd International Symposium on Free Radicals, 2013 年 7 月 Seminaris See Hotel (Potsdam, Germany)【発表確定】

(3) Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, Koichi Tsukiyama, Decay dynamics from the  $E 0_g^+$  ion-pair state of  $I_2$ , The 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2013年6月 東北大学 片平キャンパス 【発表確定】

(4) 星野 翔麻, 荒木 光典, 築山 光一, 福島勝, 藤原 久志, 石渡 孝,  $I_2$ のイオン対状態  $f' 0_g^+$  ( $^1D_2$ )からの自然放射増幅過程に関する研究, 第6回 分子科学討論会, 2012年9月 東京大学 本郷キャンパス

(5) 阿部 恭子, 古川 博基, 荒木 光典, 築山 光一, NOの高 Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射過程及び偏光度解析, 第6回 分子科学討論会, 2012年9月 東京大学 本郷キャンパス

(6) H. Furukawa, K. Abe, M. Araki, and K. Tsukiyama, Laser-Induced Far-Infrared Stimulated Emission from the High Rydberg States of Nitric Oxide, The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, 2012年9月 チェコ, プラハ

(7) 古川 博基, 阿部 恭子, 荒木 光典, 築山 光一, NOの自動イオン化 Rydberg 状態からの遠赤外発光及び偏光特性解析, 第12回 分子分光研究会, 2012年5月 上智大学

(8) 星野 翔麻, 古川 博基, 荒木 光典, Stephen C. Ross, 築山 光一,  $I_2$ のイオン対状態間誘導放射過程に関する研究, 第5回 分子科学討論会, 2011年9月 札幌コンベンションセンター

(9) 古川 博基, 星野 翔麻, 荒木 光典, Stephen C. Ross, 築山 光一,  $I_2$ のイオン対状態  $f 0_g^+$  ( $^3P_0$ )からの自然放射増幅光の直接検出, 第11回 分子分光研究会, 2011年5月 広島市立大学

(10) H. Furukawa, H. Umeki, K. Hayashi, M. Araki, K. Tsukiyama, Rydberg states dynamics of NO studied by the laser-induced far-infrared stimulated emission spectroscopy: The 9f, 10σ and 9σ Rydberg states, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月 ハワイ

(11) 古川 博基, 荒木 光典, 築山 光一, NO分子の Rydberg 状態 9s 及び 10s からの遠赤外発光, 第4回 分子科学討論会, 2010年9月 大阪大学

(12) 古川 博基, 梅木 博也, 林 恭平, 荒木 光典, 築山 光一, レーザー誘起遠赤外誘導放射による NO 分子の Rydberg 状態 9σ, 10σ, 9f の緩和過程の研究, 第10回 分子分光研究会, 2010年5月 東京工業大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/>

(1) 研究代表者  
築山光一 (Tsukiyama Koichi)  
研究者番号: 20188519

(2) 研究分担者  
荒木光典 (Araki Mitsunori)  
研究者番号: 90453604