

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2008 年度

課題番号：19550025

研究課題名（和文） テラヘルツ誘導放射によるリュードベリ状態間ダイナミクス

研究課題名（英文） Inter-Rydberg dynamics induced by THz stimulated emission

研究代表者 築山 光一 (TSUKIYAMA KOICHI)

東京理科大学・理学部第一部・教授

研究者番号：20188519

## 研究成果の概要：

THz領域の誘導放射(THz stimulated emission: THzSEと略記) 観測システムを構築した. 一酸化窒素を対象分子とし,  $A^2\Sigma^+$ 状態を経由する二段階励起法によって波数約  $60000\text{ cm}^{-1}$ 以上に存在するリュードベリ状態を励起したが, 主量子数 $n$ が 9 以上の強い前期解離性を有する $s$ および $p$  Rydberg状態からのTHzSEを観測することはできなかった. 一方、本法の高分解能分光計測への応用として, バレンス状態である $B^2\Pi$  ( $v = 14$ )状態の項値を小数点以下 2 桁で決定し, Rydberg-Valence間相互作用を解明した.

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
20 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
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：基礎化学・物理化学

キーワード：誘導放射, リュードベリ状態, 励起ダイナミクス

## 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, 大きく輻射過程を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.

誘導放射(Stimulated Emission: SE)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. SE と蛍光はどちらも状態占有数の移動を伴う光学過程であり輻射過程に属する. しかしながら分子科学において SE が蛍光と同等に取り扱われることは

なかった。気相孤立分子系において励起状態間遷移に由来する SE の報告が皆無に等しいことが主要な原因である。当研究グループは、二原子分子(NO)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誘導放射(Laser Induced SE: LISE)を観測することに成功し、SE 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。

## 2. 研究の目的

発振波長が紫外・可視・近赤外領域である場合、上記SEの発振機構は正しい。これは準位間のエネルギー差( $\Delta E$ )が大きい故に Einstein A係数( $\Delta E^3$ に比例)が十分大きく、したがって自然放射の速度が速いため自然放射光が種となり得るからである。実際に可視・近赤外SEに対応する遷移の多くは、蛍光によっても観測されている。一方 $\Delta E$ が小さい遷移、例えば高リユードベリ状態間遷移においては、A係数の値そのものが著しく小さくなる。この場合、いわゆる黒体放射(blackbody radiation)による誘導放射(および吸収)が重要かつ本質的な光学過程となる(T. F. Gallagher, Rydberg atoms, Cambridge University Press, 1994)。常温では黒体放射のピーク波長は 15 ~ 50  $\mu\text{m}$ である。高リユードベリ状態にある原子系においては、黒体放射による吸収および誘導放射による準位占有数の再配列に関する報告(例えば, Effects of blackbody radiation on highly excited atoms, W. E. Cooke and T. F. Gallagher, Phys. Rev. A 21, 588(1980))があるが、分子系ではほとんど無い。これは孤立系において原子のエネルギー失活が放射過程だけであるのに対し、分子系ではその他に自動イオン化、前期解離等の高速無放射過程が存在するため、光増幅のための状態占有数を維持できないことが主要な要因であろうと思われる。しかしながら、無放射緩和と黒体放射遷移が同じタイムスケールとなるような場合、準位間隔が遠赤外領域となる分子の Rydberg状態の寿命は蛍光(放射緩和)、前期解離・自動イオン化等の反応過程に加えて黒体

放射による誘導放射と吸収を考慮しなければならないことになる。

本研究は、分子系における Rydberg 状態ダイナミクス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”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において、これまでの多くの実験とは一線を画する。THzSE が分子系においてもユニバーサルな物理過程であることが検証されれば、Rydberg ダイナミクスの研究に与えるインパクトは大きい。なぜなら、Rydberg 状態は多かれ少なかれ前期解離しており、強制的な光学的占有数再分配によってこれら反応過程の速度を操作できる可能性が生じるからである。黒体放射遷移と無放射過程のダイナミクスおよびその競合を解明することによって、初めて分子の高リユードベリ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

THz 領域の誘導放射 (THz stimulated emission: THzSE と略記) 観測システムを構築する。このシステムは励起光源として二組の YAG レーザー励起色素レーザー、遠赤外用グレーティング分光器および検出部 (MCT 検出器あるいはボロメーター) より構成される。これらの機器類を使用した効果的な検出システム (例えば、液体ヘリウムの導入体制の確立、励起から検出機までは水蒸気を除去した環境で行うことが必要、ボロメーターの最適条件の設定、効率的な光検出を行うための窓材、フィルター等の選定および配置等) を構築する。この測定系を気相単純分子に適用し、THzSE を検出する。

## 4. 研究成果

一酸化窒素を対象分子とする THzSE の検出：一酸化窒素を対象分子とし、 $A^2\Sigma^+$ 状態を経由する二段階励起法によって波数約 60000  $\text{cm}^{-1}$ 以上に存在するリユードベリおよびバレンス状態を回転量子数まで選別して励起し、レーザー光同軸方向に発せられる誘導放射光を検出し、電子構造ならびにエネルギー緩和のダイナミクスを追跡した。一酸化窒素の 8s および 8f リユードベリ状態からの赤外誘導

放射光が当研究室ですでに検出されていることから、さらに高い9s, 10s, および9fを励起したところ、9sおよび10sからの遠赤外誘導放射は観測することができなかった。この理由として9s状態が強い前期解離性を有するため増幅を起こすだけの十分長い寿命を持っておらず、増幅に必要な占有数を保持できないこと、9s→8p遷移に基づく誘導放射が起こっていたとしても、8pリユードベリ状態が強い前期解離性を有し、それ以後のキャスケード的な放射緩和を継続することができない、等が原因として考えられる。実際 $A^2\Sigma^+$ 状態から直接8p状態を励起した場合でも誘導放射は観測されず、これは8p-X<sup>2</sup>Πの真空紫外吸収バンドの線幅が広がっていることと矛盾しない。

本法の高分解能分光計測への応用として、バレンス状態である $B^2\Pi$  ( $v = 14$ )からの赤外誘導放射光を検出しつつ励起レーザー光の波長を掃引し、この状態のエネルギー準位構造を調べた。その際波長標準としてヨウ素分子の蛍光励起スペクトルを同時測定することにより、項値を小数点以下2桁の精度で決定し、近傍のリユードベリ状態との相互作用を明らかにした。

今後の課題：黒体放射は常に存在し、したがってTHzSEを検出する本分光法は多くの分子の高Rydberg状態の計測法として汎用性を持ち得る。そこでNO以外の簡単な分子系へ本法を適用し、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。これまでに当研究室でSEが観測された分子としては、CO (Effect of externally injected radiation on amplified spontaneous emission in CO, A. Sakoda, H. Mutoh and K. Tsukiyama, *Appl. Phys. B* **72**, 411-415 (2001))およびND<sub>3</sub> (The C<sup>1</sup>A<sub>1</sub>' - A<sup>1</sup>A<sub>2</sub>' band of ND<sub>3</sub> studied by laser induced amplified spontaneous emission and transient gain spectroscopy, Y. Ogi and K. Tsukiyama, *Chem. Phys.* **303**, 271-278(2004))がある。いずれの分子もsharpな回転構造を有するRydberg状態が多く存在し、上記目的のために適当な分子である。ハロゲン分子、特にCl<sub>2</sub>, は真空紫外領域に強い吸収帯を持ち、高RydbergおよびValence状態より強い蛍光が観測されているが、電子励起状態間の摂動は複雑を極めそ

の解析は手付かずである。現有のレーザーで回転線まで分離した励起が可能であり、Rydberg間THzSEを検出できれば、励起状態間相互作用に関する詳細な分光学的情報を得ることができる。THzSEの観測は、黒体放射を背景光とする誘導放射の証であり、実際にRydberg準位間で占有数が移動していることを示している。一方、占有数移動、言い換えれば占有数の再分配、をもたらす別の要因として黒体放射の吸収がある。誘導放射と吸収のEinstein B 係数は同じであるから、ほぼ同程度の速度定数で黒体放射の吸収が起こり、隣接したより高いRydberg準位が励起されている可能性が高い。今後は隣接準位からのTHzSEを検出することにより、黒体放射の吸収が準位間占有数再分配に寄与している証拠を得ることを試みる。

#### 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7件)

(1) Infrared photodissociation spectroscopy and density-functional calculations of protonated methanol cluster ions: Solvation structures of an excess proton 査読有

K. Tono, Jer-Lai Kuo, M. Tada, K. Fukazawa, N. Fukushima, C. Kasai, and K. Tsukiyama  
*J. Chem. Phys.* **129**, 601831-1-8 (2008).

(2) Mechanistic insights in the reversal of enantioselectivity of chiral catalysts by achiral catalysts in asymmetric autocatalysis 査読有

F. Lutz, T. Igarashi, T. Kinoshita, M. Asahina, K. Tsukiyama, T. Kawasaki and K. Soai  
*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2956-2958(2008).

(3) 赤外自由電子レーザーの最近の動向 査読無

築山光一, 光技術コンタクト **46**, 149-155(2008).

(4) Far infrared stimulated emission from the 8s and 8f Rydberg states of NO 査読有

Y. Ogi, J. Ando, M. Nemoto, M. Fujii, K. Tono and K. Tsukiyama  
*Chem. Phys. Lett.* **436**, 303-307 (2007).

(5) Metastable rovibrational levels of the I<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>

state of HD and D<sub>2</sub>: experiment and theory 査読有

S. C. Ross, M. Fujii, J. Ando and K. Tsukiyama  
*Mol. Phys.* **105**, 1643-1651(2007).

(6) Infrared photodissociation spectroscopy of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3 and 4) by using free electron laser 査読有

K. Tono, K. Fukazawa, M. Tada, N. Fukusihma and K. Tsukiyama  
*Chem. Phys. Lett.* **442**, 206-211 (2007).

(7) 東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センターにおける分子科学研究の現状 査読有

登野健介, 今井貴之, 築山光一, しょうとつ  
**4**, 1-11(2007).

[学会発表] (計 12 件)

(1) 築山光一, 赤外自由電子レーザーによるクラスターイオンの分光研究 第 15 回FELとHigh-Power Radiation研究会 2009/03/05 産総研

(2) 多田匡徳, 登野健介, 今井貴之, 築山光二, プロトン付加メタノールクラスターイオン中の余剰プロトン溶媒和構造 第 2 回分子科学討論会 2008/9/25 福岡

(3) K. Tono, M. Tada, T. Imai, K. Tsukiyama, Infrared photodissociation spectroscopy of H<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> (n = 5-8): solvation structures of excess proton, 14th International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters 2008/9/7 Valladolid, Spain

(4) Kensuke Tono, Koichi Tsukiyama, Infrared photodissociation spectroscopy of protonated methanol cluster ions, OSU International symposium on molecular spectroscopy, 2008/06/18 Ohio State University

(5) 多田匡徳, 笠井千晴, 登野健介, 今井貴之, 築山光二, プロトン付加メタノールクラスターイオン中における水素正イオンの溶媒和構造—光解離分光法および密度汎関数法による検討— 第 24 回化学反応討論会 2008/6/3 札幌

(6) 登野健介, 多田匡徳, 笠井千晴, 今井貴之, 築山光二, 中赤外自由電子レーザーを用いたプロトン付加メタノールクラスターイオンの光解離分光 日本化学会第 88 春季年

会 2008/3/28 東京

(7) 築山光一, 赤外自由電子レーザーによる分子および分子集合体の分光研究 加速器量子ビーム実験室成果報告会 2008/03/13 大阪大学産業科学研究所

(8) 築山光一, 赤外自由電子レーザーによるクラスターイオンの分光研究 理研シンポジウム 2008/01/23 理化学研究所

(9) K. Tsukiyama et al, Infrared spectroscopy of ammonia cluster ions, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3 and 4) WIRMS2007 2007/09/27 Awaji Yumebutai International Conference Center

(10) K. Tsukiyama et al, Infrared spectroscopy of ammonia cluster ions II: Size evolution of infrared spectra and geometric structures of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 4 - 8) WIRMS2007 2007/09/27 Awaji Yumebutai International Conference Center

(11) 多田匡徳, 登野健介, 今井貴之, 築山光二, 赤外自由電子レーザーを用いた水素結合クラスター正イオンの赤外解離分光 第 1 回分子科学討論会 2007/ 9/23 仙台

(12) Stephen Ross, Koichi Tsukiyama, Metastable rovibrational f-symmetry levels of the I<sup>2</sup>Π<sub>g</sub> state of H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>, 第 7 回分子分光研究会 2007/05/25 東京理科大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

築山光一

東京理科大学・理学部第一部・教授

研究者番号: 20188519

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし