

# 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

(東京理科大院総合化学) ○古川博基・阿部恭子・荒木光典・築山光一

## Far-infrared emission from the autoionization Rydberg states of NO and its polarization properties

(Tokyo Univ. of Science) H. Furukawa, K. Abe, M. Araki and K. Tsukiyama

Laser-induced far-infrared emissions from the autoionization Rydberg states  $9-13s\sigma$  ( $\nu=1$ ),  $8-12f$  ( $\nu=1$ ) and  $12p$  ( $\nu=1$ ) of NO were observed. In spite of the short lifetime ( $< 1$  ns) of these states, the strong far-infrared emissions were detected. This fact indicates that the far-infrared emission can be a dominant decay process as well as autoionization and predissociation processes in the high Rydberg states. The polarization degrees of the far-infrared emission from the  $9s\sigma$  ( $\nu=0$ ) state were found to be the same as that of the amplified spontaneous emission.

【序】本研究室では、近年 NO の高 Rydberg 状態において、レーザー光軸上に高い指向性をもつ遠赤外光(FIR)が発振することを見出してきた [1,2]。FIR の分散発光スペクトルを測定した結果、カスケード的な Rydberg 状態間遷移による発光挙動を示した。このことから、FIR は誘導放射光であり、常温における黒体放射がそのトリガー光として考えられた。しかし、まだ FIR の発光特性については不明な部分が多い。

このような背景から、本研究では①自動イオン化 Rydberg 状態における FIR の検出と、②FIR の偏光度測定を行った。①では自動イオン化状態における FIR 放射経路の帰属、②では FIR と自然放射増幅光(ASE)の偏光度を比較し FIR の発光特性を求めることを目的とした。結果として、自動イオン化状態においても十分な強度の FIR を検出することに成功し、FIR の偏光度が ASE と定性的に一致することが明らかとなった。

【実験】 $A^2\Sigma^+(\nu=0, 1)$ 状態を経由した光 - 光二重共鳴法を用いることにより目的の Rydberg 状態を生成した。励起光源には Nd:YAG レーザーの第 2 高調波励起の色素レーザー 2 台を用いた。1 台目の色素レーザーからの出力光を 3 倍波 $\omega_1$ に変換し、 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ の励起光とし、A 状態における単一の振動回転状態を生成した。2 台目の色素レーザーからの出力光を第 2 高調波 $\omega_2$ に変換し、A 状態から目的の Rydberg 状態への励起光とした。それらを時間的・空間的に重ね合わせ、NO を $\sim 5$  Torr 封入したステンレスセルに導入し反転分布を生成した。この過程でレーザー光軸上に発生した遠赤外光をレーザー光と分離し、分光器で波長分散した後に MCT 及びボロメーターで検出した。

偏光度は $\omega_2$ の偏光面を基準にした際の検出光の平行及び垂直成分の強度を用いて求められた。ダブルフレネルロムを用い $\omega_2$ の偏光面を変え、セルと検出器の間に偏光子を設置することにより検出光の平行及び垂直成分のみを検出できるようにした。なお、偏光度の測定は分光器を用いずに行った。

## 【結果・考察】

### 自動イオン化 Rydberg 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、 $v=0$  Rydberg 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 を検出することに成功した。図 1 に測定した励起スペクトルの一部を示す。文献 [3] より、各スペクトルを  $9-13s\sigma$  ( $v=1$ )、 $8-12f$  ( $v=1$ )、 $12p$  ( $v=1$ ) Rydberg 状態と帰属した。

$9s\sigma$  及び  $12f$  の寿命は  $1 \text{ ns}$  以下であり [4,5]、 $12p$  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 [6,7]。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 発光過程がイオン化・解離過程と十分に競合していることが示された。このことから、NO に限らず他の分子系の高 Rydberg 状態において、イオン化・解離過程と共に FIR 放射を緩和過程の一つとして認識する必要があると考えられる。

$10s\sigma$  ( $v=1$ ) からの発光波長は約  $60 \mu\text{m}$  と予想されるが、 $15-30 \mu\text{m}$  の領域でも発光が検出された。これは  $10s\sigma$  ( $v=0$ ) と同様に、黒体放射による  $9f-10s\sigma(1,1)$  励起過程によって  $9f$  ( $v=1$ ) 状態に分布を形成し、 $9f-8g(1,1)$  遷移による約  $27 \mu\text{m}$  の FIR 放射を起こしたためと考えている。現在、測定された自動イオン化状態からの分散発光スペクトルを測定し、放射経路を求めている。

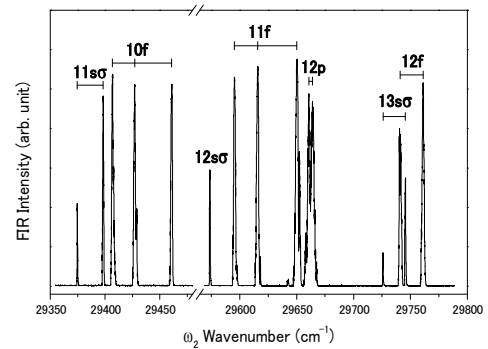


図 1. 観測された励起スペクトル

### 遠赤外偏光特性解析

偏光度の測定は、 $9s\sigma-8p\sigma(0,0)$  遷移による FIR (約  $40 \mu\text{m}$ ) 及び  $E-D(0,0)$  遷移による ASE (約  $1.3 \mu\text{m}$ ) を用いて行われた。図 2 は、 $\omega_1$  を  $A \leftarrow X(0,0)$  遷移の P 枝、 $\omega_2$  を  $9s\sigma \leftarrow A(0,0)$  遷移及び  $E \leftarrow A(0,0)$  遷移の R 枝にそれぞれ固定し、 $\omega_1$  と  $\omega_2$  の偏光面を垂直にした際に測定した FIR と ASE の偏光度  $P(\perp)$  及び LIF 理論値を、基底状態 X の各回転準位  $J_x$  に対してプロットしたものである。LIF 理論値は文献 [8] で定式化された理論式を用いて計算された。ASE と LIF 理論値とを比較すると、ASE の偏光度が LIF 理論値よりも大きな値をとっていることが分かる。これは、ASE の誘導放射過程による非線形な光増幅が、優勢な偏光成分をより強く増幅するためであると考えられているが [8]、FIR においても ASE と同様な偏光特性がみられた。

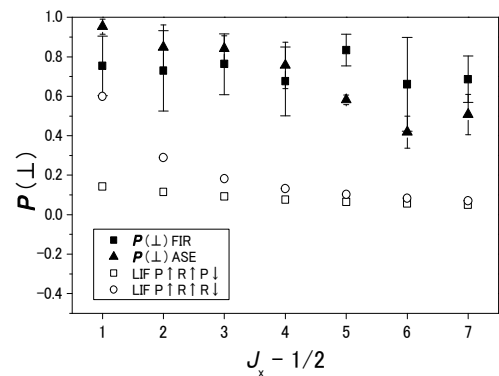


図 2. FIR 及び ASE の偏光度

[1]古川博基・荒木光典・築山光一、第 4 回分子科学討論会 **3P022** (2010). [2]古川博基、第 7 回先端的レーザー分光の若手シンポジウム (2011). [3]Anezaki *et al.*, *Chem. Phys.*, **97**, 153 (1985). [4]Nussenzweig and Eyler, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4617 (1994). [5]Biernacki, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2599 (1988). [6]Miescher, *Can. J. Phys.*, **54**, 2074 (1976). [7]Anezaki *et al.*, *Chem. Phys.*, **89**, 103 (1984). [8]Ogi *et al.*, *Chem. Phys.*, **271**, 215 (2001).