

固体水素の電子励起状態の探索

電子物性工学専攻 白田研究室 毛利 豪

【目的】

本研究の目的は固体水素の電子励起状態を分光学的に調べることである。固体水素は、気体と分子構造がほぼ同じである為、エネルギー準位の構造も気相とほぼ同じであると考えられている。しかし、固体水素の電子励起状態はほとんど調べられたことはない。中でも、B 状態は気相の状態よりも約 2300cm^{-1} 程度下方に shift しているということが 30 年前に一例報告されているが、詳細については全く不明である。

そこで、我々は気相の水素分子の電子構造と比較しながら実験を行った。E 状態については 100000cm^{-1} 上方にある為、1 光子で 50000cm^{-1} 波長に直すと 200nm であるので、これにより、二光子吸収を行った。さらに B 状態については 90000cm^{-1} 上方にあるので、1 光子で 30000cm^{-1} 波長に直して 330nm 三光子で励起する。そのための連続波長掃引可能な光源を開発した。そして、実験を行ったが、電子励起状態の吸収に起因する信号は得られなかった。さらに液体水素ドロップレットを用いた実験も行った。これは、高 Q 値である為、実効的に検出感度を上げることができる。しかし、電子励起状態の吸収に起因する信号は得ることはできなかった。副次的なものとして多くの SRS に起因する SRS 系列を観測することができた。

【200nm 領域波長可変パルスレーザーの開発】

通常コヒーレントな 200nm の光を出すのは困難であり、市販されているレーザーにはない。そこで我々は 200nm 領域単一縦モード波長可変レーザーを開発した。図 1 が 200nm 領域の光を出す実験装置である。

図 1 左下がすべての励起源である YAG レーザー、中央は 426nm から 2120nm までの任意の波長を発振できる Continuum 社製の Mirage500-OPO システムである。

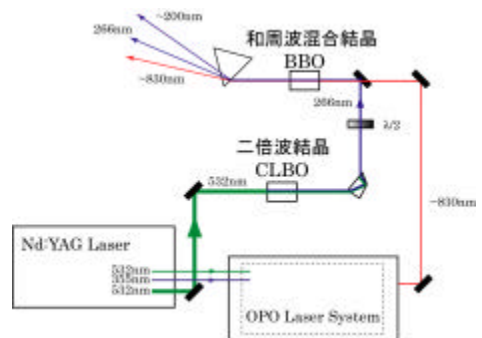


図 1

200nm 付近の光を出す為に、二倍波結晶 CLBO を用いて、YAG レーザーの 2 倍波をダブリングする事によって 4 倍波の 266nm の光を出している。

830nm の光と 266nm の光を BBO 結晶にて時間的、空間的にオーバーラップさせ、和周波混合過程により 200nm の光を出している。OPO Laser の波長を掃引する事で 200nm 領域の波長も掃引することができる。

【凝縮系水素の特徴】

ここで、媒質である凝縮系水素の特徴を説明する。水素分子は等角二原子分子である為、核スピンの対称性から回転量子数が偶数のパラ水素と、回転量子数が奇数のオルソ水素が存在する。両者の変換速度は非常に遅い為別分子として考えることができる。そこで、我々は金属触媒を用いパラ水素に変換し用いた。

パラ水素結晶についてまとめると

気相と同じように孤立分子とし振る舞う。

基底状態では、

振動状態のみでなく回転状態も量子化されている。

光学遷移のスペクトル線幅が狭い。

と言った特徴がある。しかし、電子励起状態に関しては不明である。

【2原子分子の振る舞い】

そこで、我々は固体水素も気相と同じような構造になっていると考え、気相のモデルで2原子分子の振る舞いを考えた。2原子分子の原子と原子は、原子間軸に垂直の方向にお互いの引力によって回転や振動をしている。これらの値は、離散的な値を取るの、それぞれ回転量子数 J 、振動量子数 v と呼ばれている。この2原子分子が光により励起されると、その光のエネルギーに従ってある状態へ遷移する。他の準位へは自由に遷移することが出来るのではなく、遷移選択則が存在し、選択則に従って遷移する。

回転量子数 J の遷移選択則は $J = \pm 1$ になる。これはある状態からの遷移は回転量子数 J が ± 1 の状態にしか遷移することができないことを意味している。振動量子数 v の場合も回転量子数 J の遷移選択則と同様である。

次に電子励起状態から基底状態への遷移を考えると、状態間の遷移の起こり易さは emission の強度を考えると分かる。この強度は、

Emission の強度 \propto (基底状態の波動関数 \times 電子励起状態の波動関数) 2

であり、基底状態の波動関数と電子励起状態の波動関数の積の積分の二乗に比例している。

この項のことを、各波動関数の重なり積分なので Overlap Integral といい、この計算値を Franck-Condon Factor と呼ぶ。まとめると、電子励起状態と基底状態間の遷移は回転量子数 J は $J = \pm 1$ に従い、振動量子数 v は Franck-Condon Factor に従うということになる。

【E 状態 Resonance 実験】

図5は気相の水素のエネルギースキームである。2光子で $J_e=0, v_e=1$ に励起し、B状態の $J'_b=1, v'_b=0$ へ放出する 880nm 領域の蛍光及びハイパーラマン過程の観測を行った。更に、その B 状態から基底状態 $J''_x=2, v''_x=4$ へ放出する 130nm 領域の真空紫外光の蛍光の観測も試みた。

図2が実験配置図である。このように 200nm 領域光を固体水素に入射し、入射光

の側面から出てくる光を集光して OMA を用い近赤外の蛍光を観測する。さらにもう片方の側面は真空にし、レンズで集光しフォトマルで真空紫外光の蛍光を観測する。

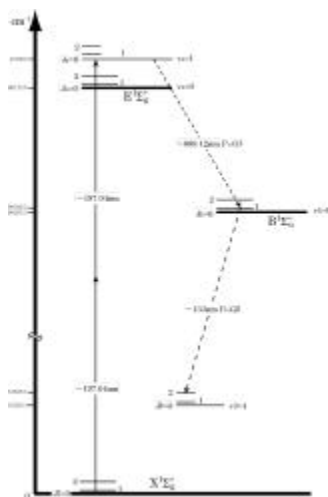


図 2

【固体水素の電子励起状態の探索のまとめ】

ここまでの実験をまとめると、固体水素の薄膜(85nm, 600nm)及びバルクで、2光子吸収・3光子吸収の実験を行ったが、何度か信号らしきものは見えたが、再現性がなく確証は得ることはできなかった。観測できなかった理由として、実験では入射光に対する散乱が非常に強いということが、実験を難しくしている要因である。そこで、散乱が弱いと思われる液体水素でも試みようとして、固体水素の温度を上げ液体水素を用意して実験を行ったが信号は得られなかった。

【液体水素ドロップレットを用いた実験】

検出感度をあげる為、液体水素ドロップレットを作成し実験を行った。液体水素ドロップレットは真空紫外まで透明でかつ低温の為、他の媒質のドロップレットと比較して不純物が少ないと言った特徴がある。可視光の領域で高 Q 値を持つ共振器としてのドロップレットは Whispering Gallery Mode を利用する事ができる。右図に示すようにこの WG モードは誘電体と外部との境界面における全反射を利用して光を閉じこめる事になる。これで高 Q 値を得ることができれば、弱い光学遷移でも検出可能になると考えられる。

【実験配置図】

この実験も図 4 に示すように 200nm 領域光、今回は 201.67nm の光を液体水素ドロップレットに入射させる。入射光の側面で OMA を用い観測します。片側は可視用 OMA で、もう片方は真空紫外用の OMA です。入射光の正面では紫外フィルターを通して CCD Camera でドロップレットの様子をモニターしている。

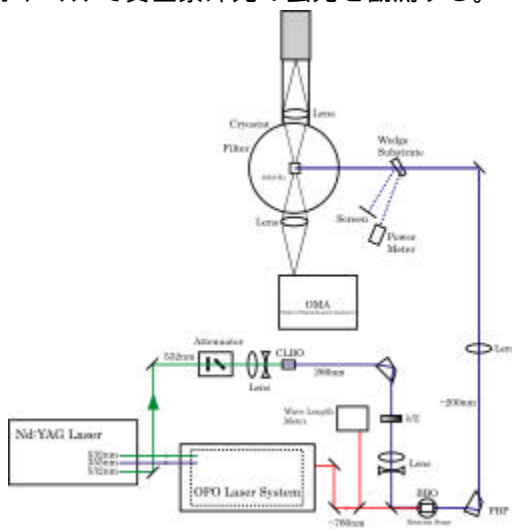


図 3

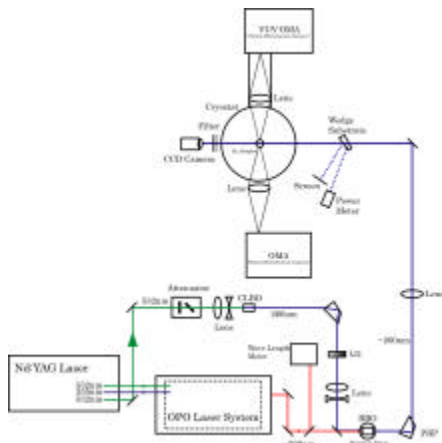


図 4

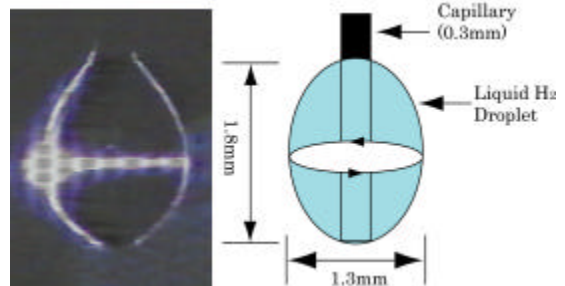


図 5

【ドロップレットの様子】

図 5 が、200nm 光をドロップレットの赤道の縁に入射している時の様子である。光っているのが散乱である。キャピラリー外径は 0.3mm なので、換算するとドロップレットは縦 1.8mm 横 1.3mm の楕円になっていることが分かる。

【時間波形】

弱い励起でラマン光が立ち上がる状態で時間的振る舞いを調べた。pump 光は YAG レーザーの第 4 高調波 266nm を用い、その時のスペクトルを図 6 に示す。Pump 光に対し、振動励起状態への遷移は Q1(0)の一次の Stokes 光のみが発生しており、この時のスレッシュホールドは 25.1μJ であった。

この状態で時間波形を観測したものを図 7 に示す。縦軸は強度、横軸は時間を表している。これが Pump 光の時間波形、黒線が 1 次 Stokes 光の時間波形である。これにフィッティングをかけ、強度が 1/e の時の時間は 41ns であり、Q 値は $Q = \omega t$ とし 2.6×10^8 として得ることができた。このような高 Q 値が得られる場であれば、強励起することで Hyper Raman の観測も可能になると考え、強励起を試みた。

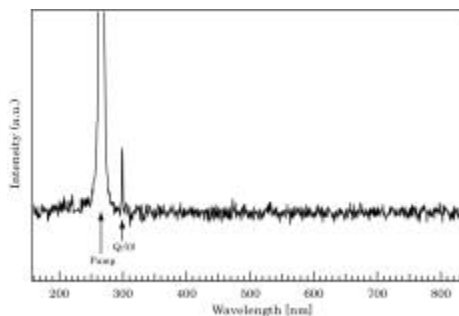


図 6

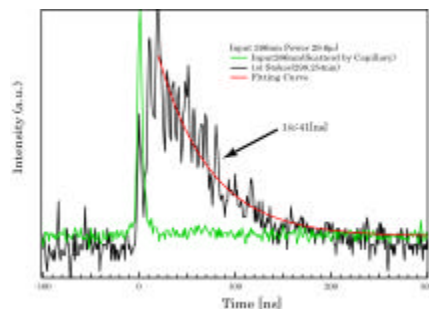


図 7

【誘導ラマン散乱のエネルギースキーム】

このようにドロップレットを波長 200nm で励起することで、高 Q 値を得ることができた為、誘導ラマン散乱の系列が多く出ると予測される。ここで、図 8 に SRS のエネルギースキームを示す。 $v=0, J=0$ から $v=1$ への遷移、振動励起状態 $Q_1(0)$ の Raman Shift は 4151.391cm^{-1} で、 $v=0, J=2$ への遷移、回転励起状態 $S_0(0)$ の Raman Shift は 353.3cm^{-1} である。

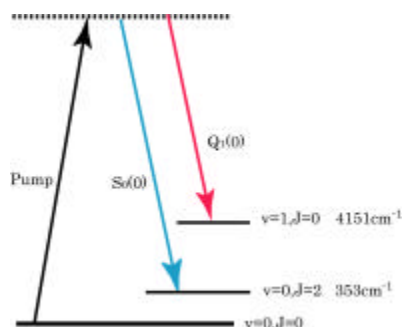


図 8 SRS エネルギースキーム

【スペクトル】

Pump 光の波長 201.67nm、パワーは $46.7\mu\text{J}$ で入射させたときのスペクトルを図 9 に示す。この時のスペクトルでは、UV ~ NIR まで数多くのスペクトルを観測することができた。これらの遷移は全て振動及び回転の SRS と分光器の Grating の 2 次として帰属を明らかにすることができた。しかし、E-B のレーズングと思われるものはなかった。さまざまな条件で観測を行ったが、全て SRS で説明することができた。

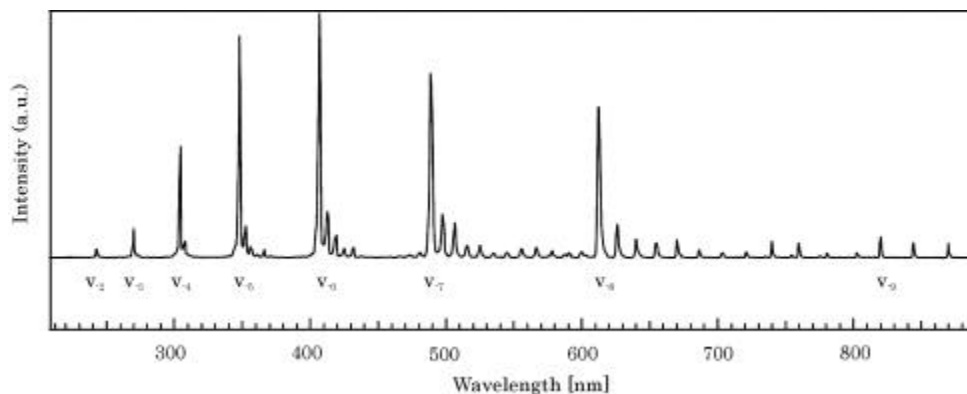


図 9

【 $Q_1(0)$ の Anti-stokes が見えているスペクトル】

同じ波長で励起した時のスペクトルを図 10 に示す。この場合、 $Q_1(0)$ の Stokes 側は 1 次から 9 次まで見えており、Anti-Stokes 側も非常に弱いですが、1 次まで見ることができる。このように VUV 領域についても見ることもできたが電子励起状態に関するものはなかった。

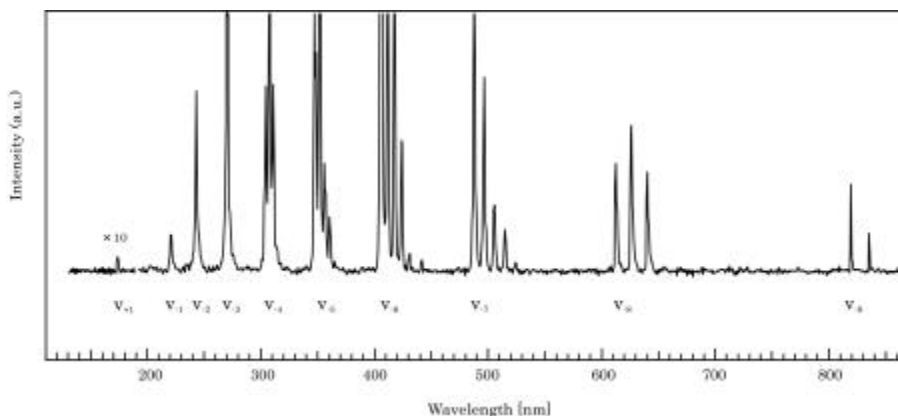


図 10

【スペクトル拡大図(一度スペクトル全体に戻る)】

図 11 のスペクトルを拡大したのが図 11 である。それぞれの $Q_1(0)$ の回りに回転励起状態への遷移 $S_0(0)$ の Stokes 光を見ることができる。振動の 8 次の Stokes 光の $S_0(0)$ の Stokes 光に関しては 11 次まで、振動の 9 次の Stokes 光の $S_0(0)$ の Anti-Stokes に関しては 5 次まで見ることができる。

このようにドロプレットにおいても電子励起状態に関する信号を得ることができなかった。しかし副次的にはあるが $200\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ にわたる広帯域・超密でコヒーレントな光を観測することができた。これほど、広帯域なものは、今までのドロプレットの SRS の結果にはないものである。

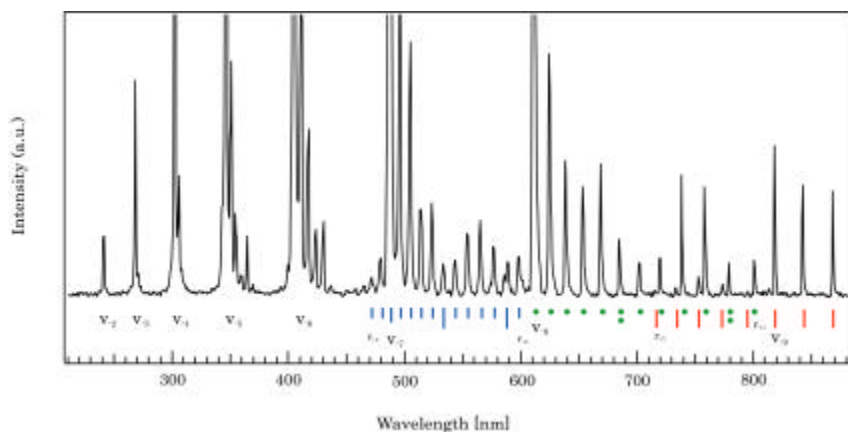


図 11

【まとめ】

- ・固体/液体水素の電子励起状態を発見することはできなかった。
- ・液体水素ドロプレットを用いた実験では

10^8 での高 Q 値の場合でも電子励起状態の吸収に起因する信号は得ることができなかった。しかし副次的に、入射波長 200nm のレーザー光で励起することにより VUV から NIR にわたる誘導ラマンサイドバンドを発生させることができた。