

多原子分子のパルス放電からの遠赤外レーザー発振

岡島 茂樹*

Far-Infrared Laser Oscillation from Pulse Discharge of Poly-Atomic Molecules

Shigeki OKAJIMA*

(Received October 3, 2011)

Far-Infrared (FIR) laser oscillation from pulse discharge of polyatomic molecules has been tried by using a large volume laser tube. We have obtained six laser lines at 102-, 119-, 122-, 125-, 159- and 170- μm in wavelength from H_2CO discharge, four laser lines at 164-, 171-, 184- and 190- μm from D_2CO discharge, and one laser line at 129- μm from HDCO discharge. The characteristics of these laser lines have been measured, and these lasing species have been discussed. The H_2CO laser lines have been observed also from $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (tri-oxy-methylene) discharge and $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ (tetra-oxy-methylene) discharge.

Keywords: far-infrared laser, molecular laser, H_2CO laser, D_2CO laser, HDCO laser

1. はじめに

遠赤外領域(サブミリ波領域、テラヘルツ領域)は長く「光と電波の谷間」と言われた未開拓な領域であった。1964年に H_2O (これ迄に25~220 μm に53本見つけられている)や HCN (これ迄に72~373 μm に24本見つけられている)からの放電励起遠赤外レーザーが発表されて以来^(1,2)、遠赤外領域のコヒーレントな高輝度光源が可能になり、各種研究が飛躍的に進歩した。その後、各分子の同位体からの発振も得られるようになり、レーザー線の本数が増えた。放電励起の遠赤外分子レーザーは電子基底状態の振動回転エネルギー準位間の遷移を利用するもので、新しい分子応用の道を開いた。更に、1970年に CO_2 レーザー励起の多原子分子からの遠赤外レーザーが発表され⁽³⁾、現在では100以上の分子から4000本以上の遠赤外レーザーが見つかっており⁽⁴⁾、発振線が離散的で、高出力の発振線の数に限られるが、遠赤外レーザーは物性研究、検知器や光学素子等の開発研究、計量標準や核融合プラズマ計測等の応用研究の分野でなくてはならない光源になった。しかし、広い遠赤外波長領域の光源を確立するためには更に多くのレーザー線の開発が重要である。

放電励起遠赤外分子レーザーは2原子分子や3原子分子からの発振が中心で4原子分子からは NH_3 の25~

32 μm 帯の発振のみであった。特に、100 μm を超えるレーザーはまったく報告されていなかった。 H_2O や HCN からのレーザー動作は、分子の電子基底状態の異なる振動モードの回転エネルギー準位間の共鳴相互作用(例えば、コリオリ摂動)が大きな役割を果たしており、その摂動準位を中心とした振動回転遷移で説明されている⁽⁵⁾。これを指導原理として、レーザー媒質を探索すると新しいレーザー発振の可能な分子を見つける事が出来る。多原子分子で新しいレーザー発振が実現すると、それまで吸収でしか調べられていなかった分子の振動回転準位に関する情報が誘導放出による放出光を通して得られる。また、レーザー発振周波数の高精度測定により、精密な分子定数の決定、即ち、分子構造の決定が可能になる。更に、多原子分子の放電中では中間生成物として励起状態のラジカル(不安定分子)も生成されやすく、新しい遠赤外レーザーの可能性もある。このように、放電励起の多原子分子からのレーザー発振は学術的にも興味深い。

ここでは、これまで放電励起では実現していなかった4原子以上で構成される分子(特に有機分子)放電からの遠赤外レーザー発振研究を紹介する。

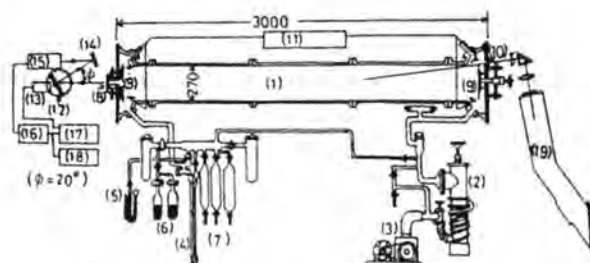
2. 実験装置

使用したレーザー管は内径27 cm、長さ約3 m、放電長約2.8 mの大容量放電管である(図1)。レーザー共振器は内部鏡型で、直径27 cmで曲率半径約11 mの金属

*工学基礎教室 (Department of Basic Engineering Education)

凹面鏡で構成されており、一方の鏡の中心に直径 3 cm の出力結合孔を備えている。出力取り出し窓は遠赤外領域全域にわたって透過率の高い厚さ約 1 mm のポリエチレンシートを用いた。励起は(柱上トランスを逆向きに利用して高圧を得て)コンデンサー充放電によるパルス放電で行った(図 2)。ここで用いたコンデンサーは $0.5 \sim 2 \mu\text{F}$ で、先頭電圧 $5 \sim 10 \text{ kV}$ 、パルス幅 $20 \sim 30 \mu\text{s}$ 、パルス繰り返し $1/30 \sim 10 \text{ Hz}$ 、尖頭電流 $700 \sim 1000 \text{ A}$ である。パルス電流波形の例を図 3 に示す。

遠赤外レーザー検知器には感度の高い水晶窓のゴーレイセル(波長 $40 \mu\text{m}$ 以上で使える)を、窓に可視光カットの黒ビニールシートを被せて、使用した。レーザー波長測定には、格子定数 $200 \mu\text{m}$ (ブレース波長 $163 \mu\text{m}$)、 $350 \mu\text{m}$ (同 $285 \mu\text{m}$)、 $600 \mu\text{m}$ (同 $488 \mu\text{m}$)、 $1000 \mu\text{m}$ (同 $813 \mu\text{m}$) のエシュレットタイプの回折格子を自作して、用いた。その波長校正は既知の H_2O レーザーで行った。



1: Laser Tube, 2: Diffusion Pump, 3: Rotary Pump, 4: Oil Manometer, 5: Macleod Gauge, 6: Formaldehyde, 7: Gas Reservoir, 8: Polyethylene Window, 9: Fabry-Perot Resonator, 10: Quartz Window, 11: Power Supply, 12: Grating, 13: Marker, 14: Condenser Mirror, 15: Golay Detector, 16: Amplifier, 17: Oscilloscope, 18: Recorder, 19: Spectrophotometer-Camera,

図1. 使用した大口径の遠赤外レーザー装置⁽⁶⁾

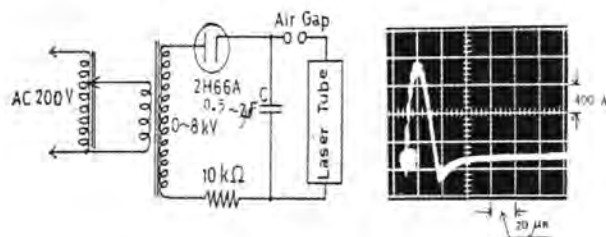


図2. 放電励起用電源

図3. 電流波形

3. 多原子分子放電からの H_2O レーザーや HCN レーザー

H_2+O_2 、 CH_3OH 、 HCOOH 分子をレーザー放電管に封入し、パルス放電を加えると、レーザー管内に H_2O

が多量に生成され、出力に大小はあるが、 H_2O レーザーでよく知られた 47- 、 78- 、 $118\text{-}\mu\text{m}$ 発振が観測される。また、 CH_4+NH_3 や CH_4+N_2 の放電では管内に HCN 分子が多量に作られ、 311- 、 337- 、 $373\text{-}\mu\text{m}$ 線等の HCN レーザーで知られた発振が観測される。これ等のレーザーは封じ切り動作でもかなり長時間発振を持続させることが可能である。例として HCOOH を 0.1 torr 封入して、先頭電圧 9.6 kV で繰り返しパルス放電した時の $78\text{-}\mu\text{m}$ 発振の様子を図 4 に示す。このレーザーでは H_2O レーザー線が長く持続して発振し、また、 H_2O レーザー以外の発振線は観測されなかった。したがって、 HCOOH 放電で最終的に H_2O と CO になり、 H_2O でレーザー発振したと考えられる。

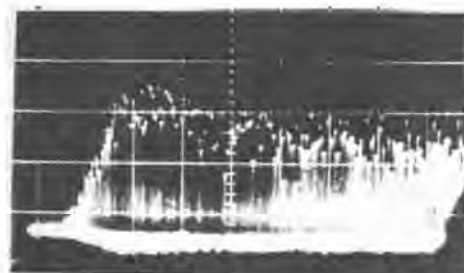


図4. HCOOH 放電からの $78\text{-}\mu\text{m}$ H_2O レーザー発振

4. H_2CO 放電からの遠赤外レーザー発振

パラホルムアルデヒド粉末の熱解重合で H_2CO モノマーを作り、レーザー管に封入して、パルス放電を加えると分子は解離し、管内圧力が増加するが、その過程で遠赤外レーザー発振が観測された(図 5)⁽⁶⁾。この時の解離は圧力変化から(1)のようなプロセスが考えられる。

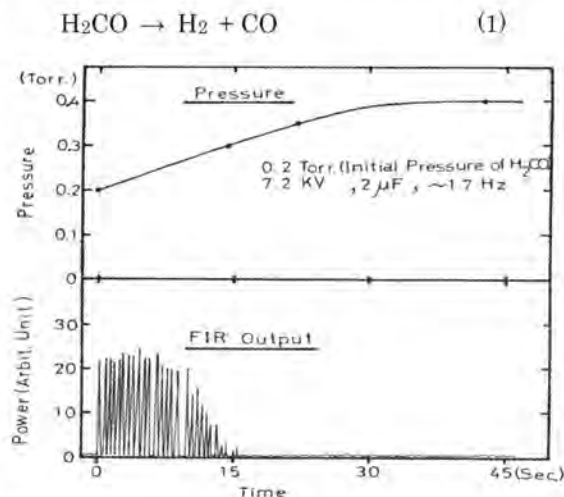


図5. H_2CO パルス放電からの遠赤外レーザー発振と管圧力変化⁽⁶⁾

このプロセスでは一旦解離した CO と H_2 は元の H_2CO には戻らないので、レーザー発振は分子の解離が終了すると終わってしまう。この遠赤外出力がレーザー発振であることは、共振器ミラーを傾ける(非共振状態にする)と観測されないことから確かめられた。このような短時間の発振では、発振線を回折格子分光やファブリ・ペロー干渉計を掃引する通常の測定方法では決定できない。ガスを連続的に流して発振を持続させる方法もあるが、短時間のラジカル(この場合は HCO)からの発振、放電初期の発振、中間での発振も考えられ、すべての発振線を捉えられない可能性があり得策ではない。そこで、回折格子分光器を用いて、回折格子の角度をある角度に固定し、一定圧力のガスを封入してパルス放電し、その角度で観測されるレーザー出力をメモリーオシロスコープに記録する。そして、発振が終わると排気して新しいガスを同じ圧力封入し、回折格子の角度を少し変えてその角度で観測される発振を記録する。この方法を繰り返して回折格子分光する事にした。 H_2CO の初期封入圧 0.2 torr と 0.15 torr の場合について、格子定数 200 μm と 350 μm の回折格子を用いて、回折格子の角度を 0.1 ~ 1.0 ° 間隔で 0 ~ 約 80 ° まで回転させて測定した。一例として、初期封入圧 0.15 torr、尖頭電圧 7.2 kV 放電で 200- μm 回折格子で測定した結果を図 6(データ点 363 点)に示す。

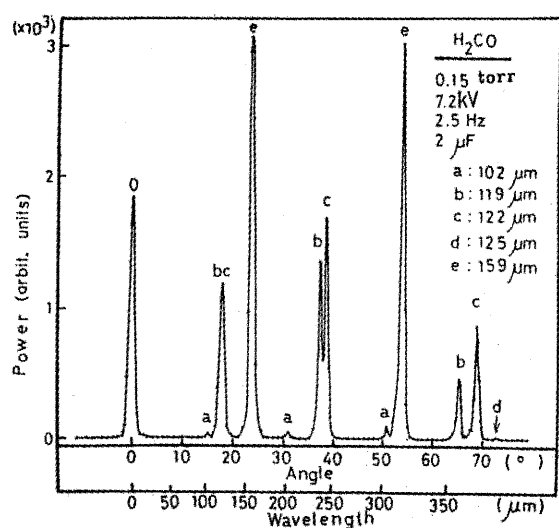


図 6. H_2CO のパルス放電から得られる遠赤外レーザーの 200 μm 回折格子による分光スペクトル⁽⁶⁾

この方法で、波長 102, 119, 122, 125, 159 μm に新しい遠赤外レーザー発振線を見つけた^(6,7)。このレーザー線の中で波長分離しやすい 102-, 119-, 122-, 159- μm 線について封入圧力に対する発振の様子を調べた。

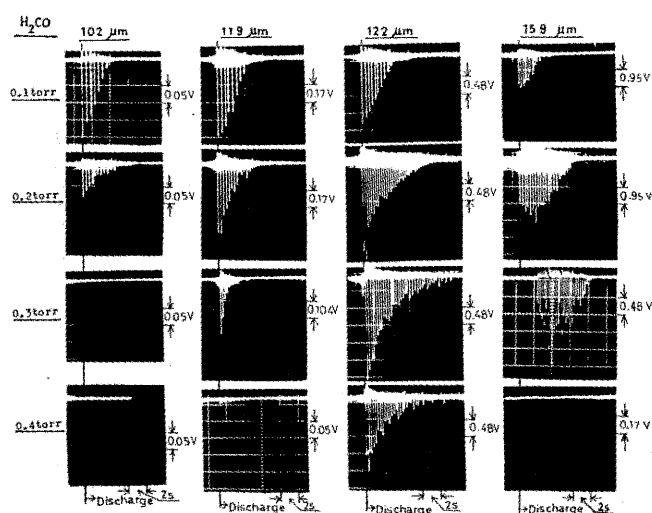


図 7. H_2CO のパルス放電から得られる遠赤外レーザー線の初期封入圧に対する発振の様子

その結果を図 7 に示す⁽⁷⁾。102- μm 線は低圧力側でのみ発振し、122- μm 線が一番広い圧力範囲で発振し、159- μm 線は放電開始の数パルス後に発振を開始して、次第に増大し、ピークに達して減衰する出力変化をして終わる独特の発振をした。これ等のレーザーは $\text{CO}+\text{H}_2$ 放電では観測されないし、 $\text{H}_2\text{CO}+\text{O}_2$ 放電では、放電開始直後の初期発振が終わってからしばらくして H_2O レーザー発振が出現することから、発振種としては、 H_2O ではなく、 H_2CO または HCO が考えられる。

5. D_2CO 放電からの遠赤外レーザー発振

パラホルムアルデヒド- d_2 から得られる D_2CO をレーザー管に封入し、放電を行ったところ、 H_2CO の場合と同様の遠赤外レーザー発振が観測された。このレーザー出力の波長測定を H_2CO の場合と同じ方法で行った。200- μm 回折格子による分光結果の例を図 8 に示す。この D_2CO 放電で、164-, 171-, 184-, 190- μm に新しい遠赤外レーザー線を見つけた⁽⁷⁾。これ等の発振線の封入圧力に対するパルス毎の発振の変化の様子を図 9 に示す。 D_2CO 放電からの 171- μm 線は H_2CO 放電から得られる 102- μm 線と、190- μm 線は H_2CO 放電からの 119- μm 線と、164- μm 、184- μm 線は H_2CO 放電の 122- μm 線と似た特性を示したが、 H_2CO 放電からの発振で得られた 159- μm 線のように放電毎に出力が増大し、ピークになり、その後次第に小さくなって発振を停止する様に変化するものはなかった。 D_2CO 放電からの遠赤外レーザーの発振種も D_2CO か DCO が考えられる。

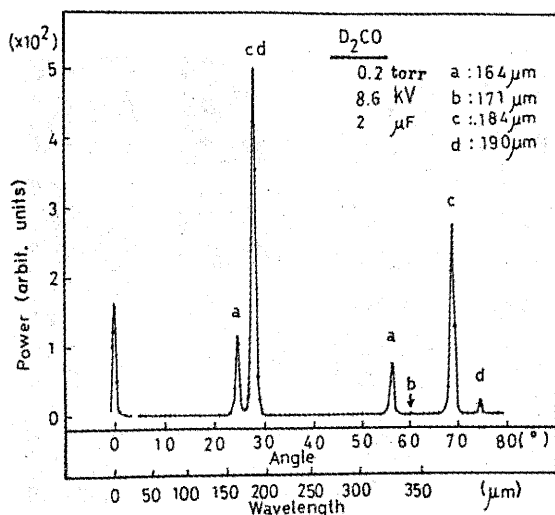


図8. D_2CO のパルス放電から得られる遠赤外レーザー発振の
200 μm 回折格子による分光スペクトル

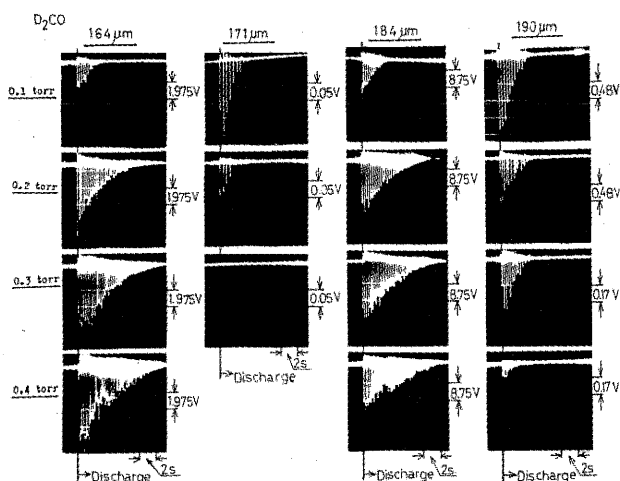


図9. D_2CO のパルス放電から得られる遠赤外レーザー線の
初期封入圧に対する発振の様子

6. HDCO、 H_2CO+D_2CO 放電からの遠赤外レーザー発振

H_2CO 放電や D_2CO 放電からの遠赤外レーザー発振種が何であるかはレーザー発振機構解明に重要である。発振種として H_2CO (D_2CO)、 HCO (DCO) が候補と考えられる。そこで、 $HDCO$ 放電から H_2CO 放電や D_2CO 放電で観測された発振線が観測されるか、また、 H_2CO+D_2CO 放電で同時発振するレーザー線があるか、もし、 $HDCO$ 放電から新しい発振線が得られた場合、それが H_2CO+D_2CO 放電でも得られるかを調べた。その結果、図 10 に示すように $HDCO$ 放電から 129 μm に新しい発振線が得られた。また、 H_2CO+D_2CO 放電、 D_2CO+H_2CO 放電実験では、波長別に 0.1 torr の

H_2CO 又は D_2CO に 0.05 torr、0.1 torr、0.15 torr の D_2CO または H_2CO を混入させて放電する方法で行った。これ等の結果をまとめると表 1 のようになった。

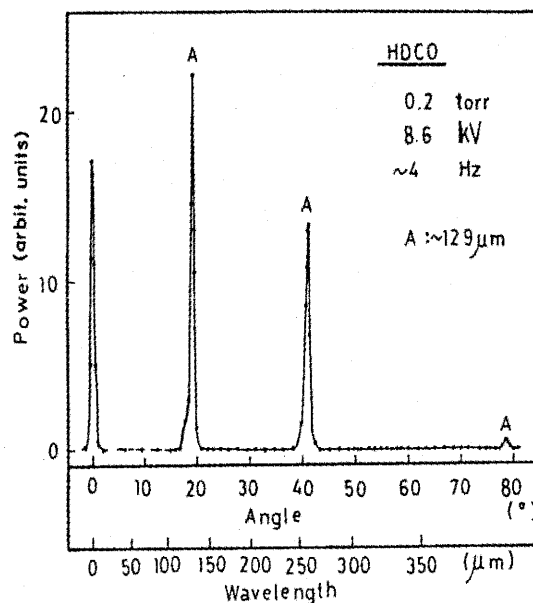


図10. $HDCO$ のパルス放電から得られる遠赤外レーザーの
200 μm 回折格子による分光スペクトル

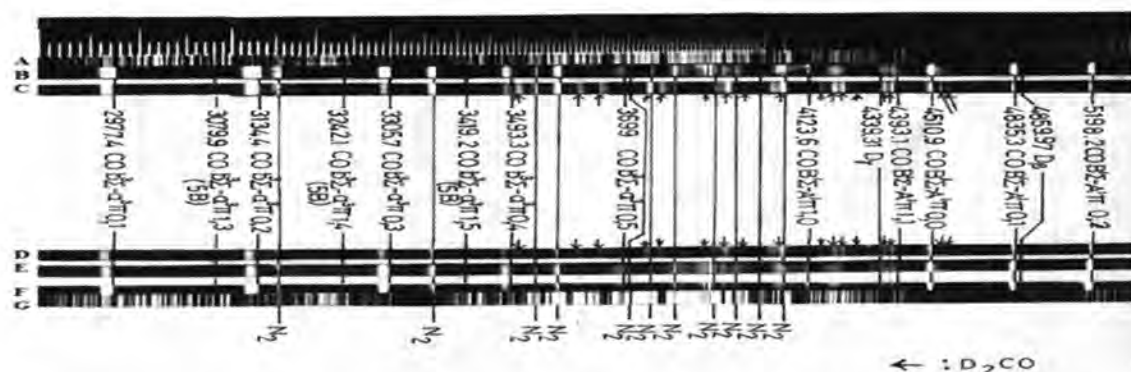
表1. H_2CO 、 D_2CO 、 H_2CO+D_2CO 、 $HDCO$ 放電によるレーザー発振

レーザー線 (μm)	ホルムアルデヒド封入圧 (初期封入圧: torr)			
	H_2CO (0.1)	D_2CO (0.1)	$H_2CO(0.1)+D_2CO(0.1)$	$HDCO$ (0.2)
H_2CO	102	○	×	○
	119	○	×	×
	122	○	×	×
	159	×	×	×
D_2CO	164	×	○	○
	171	×	○	×
	184	×	○	×
	190	×	○	×
$HDCO$	129	×	×	○

○ : レーザー発振
× : 非発振

これ等の結果から以下の事が分かる。

- (1) H_2CO (0.1 torr)+ D_2CO (0.1 torr)放電で、 H_2CO 放電からの 102-、122- μm 線、及び D_2CO 放電からの 164-、184- μm 線は同時発振する。
- (2) $HDCO$ 放電では H_2CO 、 D_2CO 放電で観測されるレーザー線は発振せず、129- μm 線で発振する。

図 11. D_2CO 放電からの自然放出光の可視・紫外分光スペクトル (290~540nm)

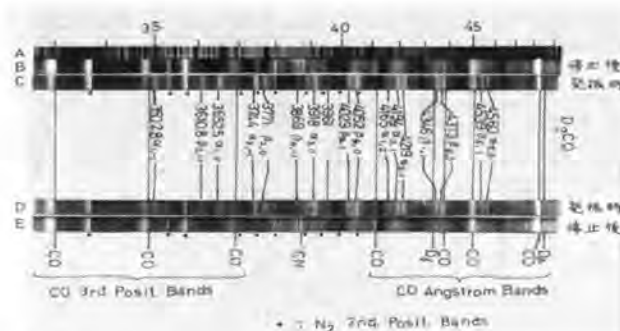
- A, G : Fe のアークスペクトル
 B, E, F : レーザー発振停止後のスペクトル
 C, D : 遠赤外レーザー発振時のスペクトル

- (3) HDCO 放電からの 129- μm 線は H_2CO 、 D_2CO 、 H_2CO+D_2CO 、 H_2+D_2CO 放電で発振しない。

以上から、 H_2CO+D_2CO 放電で同時発振する 102-、122- μm 線の発振種は H_2CO で、また、164-、184- μm 線の発振種は D_2CO であり、更に、129- μm 線の発振種は HDCO である可能性が極めて高い。しかし、なお同時発振したこれ等 H_2CO や D_2CO で観測された発振線の発振種が HCO や DCO であって、HDCO 放電で観測されなかったのは、放電初期には HDCO が管内の多数分子となり、これ等の波長の HDCO による吸収が強すぎるという考えも可能である。そこで、更に、同時発振する各発振線の HDCO 混在中での発振を確かめた。その結果、次の事が分かった。

- (4) H_2CO (0.1 torr) + HDCO (0.2 torr) 動作で 122- μm 線が、 D_2CO (0.1 torr) + HDCO (0.2 torr) で 164- μm 線が、また D_2CO (0.1 torr) + HDCO (0.15 torr) で 184- μm 線が、それぞれ HDCO の混入しない場合より小出力ながら発振した。

以上の事から、 H_2CO 放電から得られる 102-、122- μm 線及び D_2CO 放電から得られる 164-、184- μm 線の発振種は、HCO 及び DCO とは考え難く、それぞれ H_2CO 及び D_2CO であることが分かった。また、 H_2CO 放電からの 119- μm 線は 102-、122- μm 線と、 D_2CO 放電による 171-、190- μm 線は 164-、184- μm 線と封じ込め動作でよく似た発振特性を示すことから、119- μm 線に対して H_2CO が、また、171-、190- μm 線に対して D_2CO がそれぞれ発振種であると考えるのが妥当と思われる。

図 12. D_2CO 放電からの自然放出光の可視・紫外分光スペクトル (330~490nm)

- A. : Fe のアークスペクトル
 B, E : レーザー発振停止後のスペクトル
 C, D : 遠赤外レーザー発振時のスペクトル

7. D_2CO 放電からの可視・紫外自然放出光の観測

D_2CO をレーザー管に封入して、放電すると励起状態の D_2CO 以外に DCO、D、CO、 D_2 等の原子や分子が管内に生成される事が予想される。実際に遠赤外レーザー動作している時にレーザー管内にどのような分子が存在するかを知ることはレーザー種推定に対して重要である。そこで、封じ込め動作でのレーザー発振中と発振停止後の放電プラズマからの自然放出光の可視・紫外分光スペクトル 290 ~ 540 nm (2900 ~ 5400 Å) を水晶プリズム分光器とコダック II-F 乾板を用いて測定した。その結果の例を図 11 に示す。図 11 の C は D_2CO の初期封入圧が 0.2 torr で、先頭電圧 7.2 kV で放電した場合の放電開始から 20 ~ 30 パルスの間のレーザー発振時のみ分光器のシャッターを開いて露光する操作を 8 回(約 200 パルス分)重ねた時のスペクトル写真である。D は同じく先頭電圧 8.6 kV で放電開始からレーザー発振時のみ 13 回分(約 350 パルス分)を露光し

た時のスペクトル写真である。B は 7.2 kV の時の、E 及び F は 8.6 kV の時のそれぞれレーザー発振停止後のスペクトルである。なお、A と G は波長基準として同時に焼きこんだ Fe のアークスペクトルである。

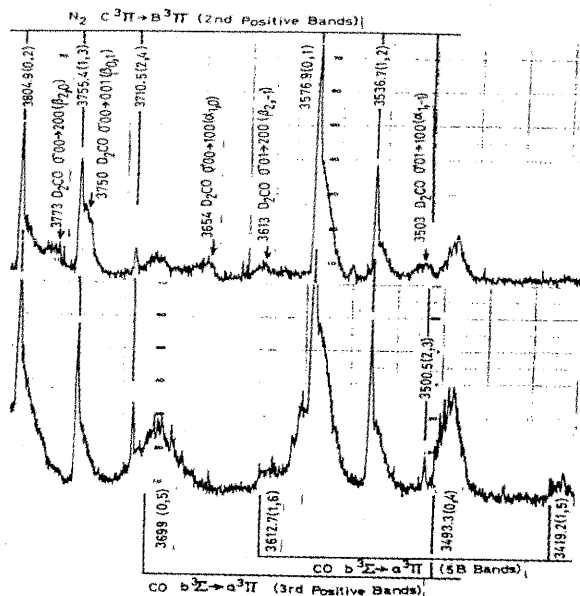


図 13 D₂CO 放電からの自然放出光のスペクトル強度分布
(341 ~ 381 nm) (3410 ~ 3810 Å)

上: 遠赤外レーザー発振時の管内分子の自然放出光

下: 遠赤外レーザー発振停止後の管内分子の自然放出光

レーザー発振時に D₂CO スペクトルの見られる 330 ~ 490 nm (3300 ~ 4900 Å) の波長範囲を拡大したスペクトル写真を図 12 に示す。分光写真の 341 ~ 381 nm (3410 ~ 3810 Å) 付近をマイクロフォトメーターでスキャンして得たスペクトルの強度分布を図 13 に示す。ここで、D₂CO スペクトルは J.C.Brand⁽⁸⁾ の記号および波長で示した。また、図 13 の D₂CO スペクトルは J.R.Hendersonn 等⁽⁹⁾ が H₂CO に対して用いた記号法と Brand の記号法で示し、波長は V.A.Job 等^(10,11) が吸収分光により求めたエネルギー値から計算した値で示した。

この測定結果から次の事が分かった。

- (1) 遠赤外レーザー発振時及び停止後のスペクトルに共通に CO の 3rd Positive Band 及び Angstrom Band が見られる。他にレーザー管のリークによると思われる N₂ の 2nd Positive Band が見られる。
- (2) レーザー発振中(C と D)には D₂CO の ¹A₂ → ¹A₁ 遷移によるスペクトルが多数見られ、レーザー発振時の放電管内には励起状態の D₂CO が存在する。こ

のスペクトルは ¹A₂ 状態から ¹A₁ 状態の v₂ (C=O 伸縮振動)、v₄ 面外屈曲振動の基本及び高調振動状態への遷移によるものである。

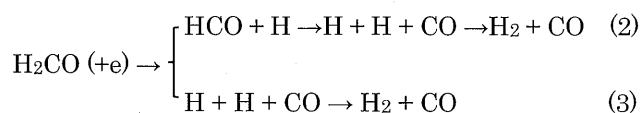
- (3) レーザー動作停止後のスペクトルには D₂CO からのスペクトルは無く、(1)以外に弱い CO の 5B band と CN の Violet Band と D_βが見られる。
- (4) DCO のスペクトルは見られない。

以上の結果から、遠赤外レーザーが発振しているプラズマ中には励起振動状態の D₂CO の存在が確認され、レーザー発振種として D₂CO が有力である裏付けができた。

8. 持続パルスレーザー発振

H₂CO や D₂CO の封じ込め動作では、放電初期の単パルスでは高出力が得られるが、新しい発振線を探査したり、発振線間の内部結合を調べたり、周波数の精密測定や光源としての応用を考えると、cw 発振できなくても、時間的に持続パルス発振する事が望まれる。その方法として、レーザー媒質の H₂CO や D₂CO を高速で連続的に流し、常にレーザー発振可能な分子数をレーザー管内に存在するようにする必要がある。そこで、各発振線に対するこの持続発振条件を求めることにした。

H₂CO 放電の場合、パルス放電により次のプロセスで H₂ と CO に解離すると考えられる。



封じ切り動作でのパルス毎の管内圧力の増加量はパルス毎の H₂CO の解離分子数、CO と H₂ の生成分子数を示している。従って、放電開始から各レーザー線の発振停止時までの管内圧力変化量からそのレーザー線の発振に必要な未分解 H₂CO 存在量、即ち、持続発振条件を求める事が出来る。この方法で求めた H₂CO パルス放電レーザーの 122-、159-μm 線に対する持続発振条件を図 14 に示す。図 14 の横軸の圧力は連続流し動作でパルス放電を行った場合の定常状態での全圧力を示し、縦軸は管内に存在する未分解の H₂CO 含有量を示している。

この条件を満たす方法として、レーザー管の光軸に対して横方向に高速排気する方法がある。そこで、図 15 のような、共振長約 50 cm、管径約 4 cm のレーザー管で、分子流、放電、光軸の 3 軸が直交した動作の可能なレーザー装置を試作して、持続発振を試みた。

の一方の鏡の連続掃引による同調曲線からレーザー波長が $122.7\ \mu\text{m}$ と一桁精度よく測定できた(図 16)⁽¹²⁾。

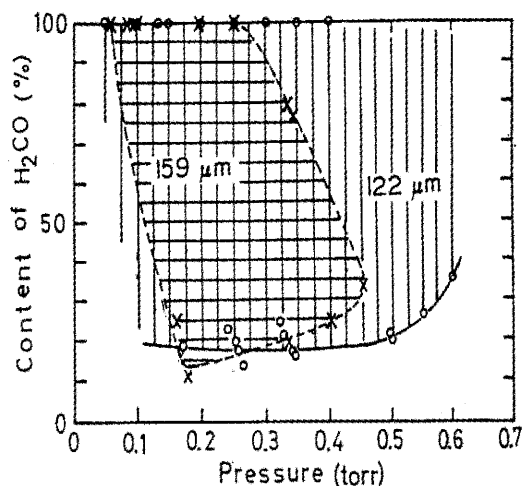


図 14 H_2CO 放電からの 122、159 μm レーザーの持続パルス発振条件
(管内圧力に対する未分解 H_2CO 存在量)

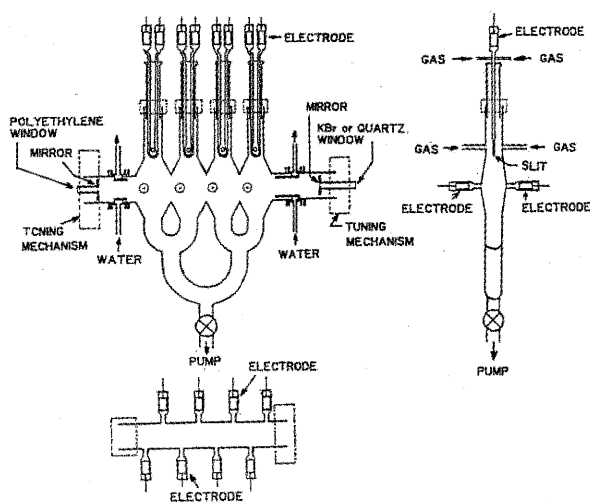


図 15. 2軸、3軸直交動作が可能で、レーザー媒質を横方向に流す方式のレーザー装置⁽¹²⁾

レーザー管を $600\ \text{l/min}$ の真空ポンプで排気して、管内圧力 $0.4 \sim 2.8\ \text{torr}$ の H_2CO を流して、尖頭電圧 $1.8 \sim 5.0\ \text{kV}$ のパルス放電により $122\text{-}\mu\text{m}$ 線が持続発振することが分かった⁽¹²⁾。この時の未分解 H_2CO 分子の管内存在量は約 48 %と見積もることが出来た。しかし、この装置ではレーザーの活性領域が少なく、共振器長も短いため他の発振線の持続発振は観測できなかった。しかし、持続発振が可能になったことで、レーザー共振器

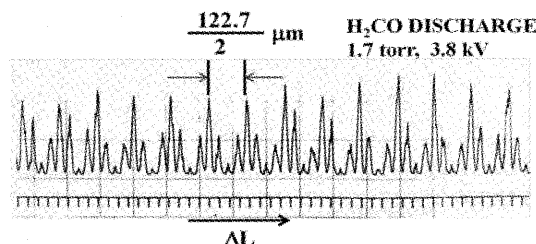


図 16. 横流し型レーザー装置による H_2CO パルス放電からの持続発振 $122.7\text{-}\mu\text{m}$ レーザーの同調曲線

本研究で主に使用した大口径のレーザー装置では、中間生成分子からのレーザー発振も観測できるように、レーザー管の容積を大きくした。しかし、備えている排気系が貧弱なため、高速流し動作は難しい。そこで、高速流し動作と等価になる方法として、ガスを低速で流しながら超低周波数の繰り返し ($0.2\ \text{Hz}$ 、 $0.1\ \text{Hz}$ 、 $0.033\ \text{Hz}$) パルス放電励起を行うことで持続パルス発振を試みた。

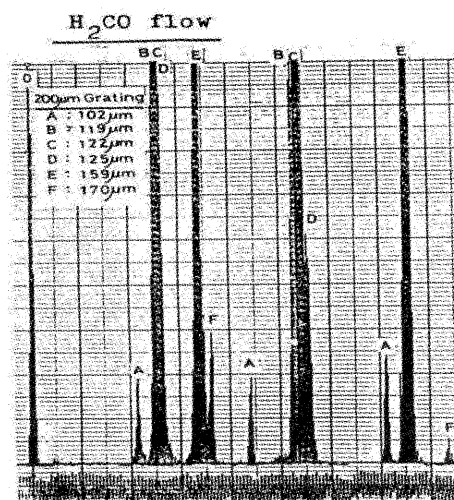


図 17. 持続発振状態での H_2CO 放電からの遠赤外レーザーの $200\text{-}\mu\text{m}$ 回折格子分光スペクトル

(管内圧力: $0.25\ \text{torr}$ 、尖頭電圧: $7.7\ \text{kV}$ 、パルス繰り返し: $0.033\ \text{Hz}$ 、 H_2CO 流量: 約 3.6×10^{20} 分子/min)

先頭電圧約 $7.2\ \text{kV}$ 、繰り返し $0.2\ \text{Hz}$ のパルス放電により、管内圧力約 $0.4\ \text{torr}$ 、 H_2CO 流量約 5.3×10^{20} 分子/min の動作(管内の未分解 H_2CO 存在量約 20 %)で $122\text{-}\mu\text{m}$ 、 $159\text{-}\mu\text{m}$ 線が持続発振した。 $0.1\ \text{Hz}$ 放電(先頭電圧約 8.6

kV、管内圧力 0.35 torr、 H_2CO 流量約 4.8×10^{20} 分子/min、未分解 H_2CO 存在量約 26 %)では 122-、159- μm 線に加えて 125-、170- μm 線が持続発振した。更に、0.033 Hz 放電(先頭電圧 7.7 kV、管内圧力 0.2~0.28 torr、 H_2CO 流量 $2.7 \times 10^{20} \sim 3.9 \times 10^{20}$ 分子/min、未分解 H_2CO 存在量 57 ~ 72 %)で 102-、119- μm 線の持続発振が加わり、見つかったすべての発振線で持続発振が可能になった。0.033 Hz 動作の時の 200- μm 回折分光例を図 17 に示す。この動作状態で回折格子分光して新しく 170- μm にレーザー線が見つかった。

次に、 H_2CO の場合と同じ方法で D_2CO 放電による 184-、190-、171- μm 線レーザー発振の持続発振条件を求めた。その結果を図 18 に示す。

図 18 を参考にして、先頭電圧 7.2 kV、管内圧力 0.5 torr、パルス繰り返し 0.2 Hz、 D_2CO 流量約 4×10^{20} 分子/min の動作を行い、164-、184- μm の 2 波長で持続発振できる事が分かった(図 19)。しかし、パラホルムアルデヒド- d_2 が高価なため、多量の試料を手でできず、連続流し・超低周波数繰り返しパルス放電による新しい発振線探索を目的としたレーザー発振実験はできなかった。

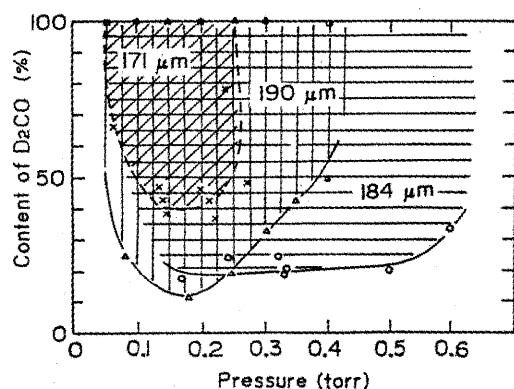


図 18 D_2CO 放電からの 171-、184-、190- μm レーザー に対する持続パルス発振条件(管内圧力に対する未分解の D_2CO 存在量)

9. トリオキサン及びテトラオキサン放電からの遠赤外レーザー発振

トリオキサン(1,3,5 トリオキシメチレン($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$))は H_2CO の環状 3 量体であるが、吸収セルに封入して 250 $^{\circ}\text{C}$ に熱しても H_2CO のスペクトルは観測されず(分解せず)、化学的に安定な分子である事が知られている⁽¹³⁾。

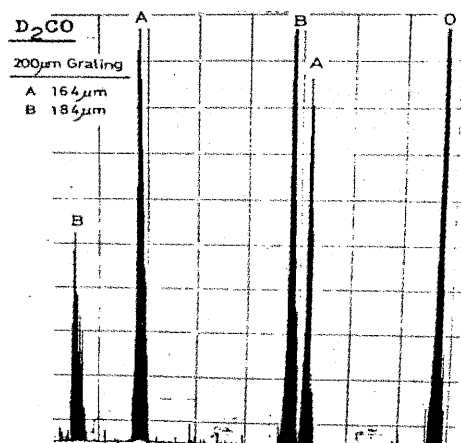


図 19 持続発振状態での D_2CO 放電からの遠赤外レーザーの 200- μm 回折格子分光スペクトル
(管内圧力 : 0.5 torr、先頭電圧 : 7.2 kV、パルス : 繰り返し : 0.2 Hz、 D_2CO 流量 : 約 4×10^{20} 分子/min)

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ を 0.05 ~ 0.1 torr 封入し、先頭電圧約 8.6 ~ 10 kV、繰り返し周波数 2 ~ 4 Hz でパルス放電すると、図 20 に示されるように放電開始後 2 ~ 4 パルス後からレーザー発振を開始し、放電とともに出力が増大して最大に達し、その後減少して、10 数 ~ 数 10 パルスの間発振して停止した。この間に管内圧力は放電回数と共に増加し、最終的に 6 倍に達した。レーザー発振はその圧力増加の途中で観測された。

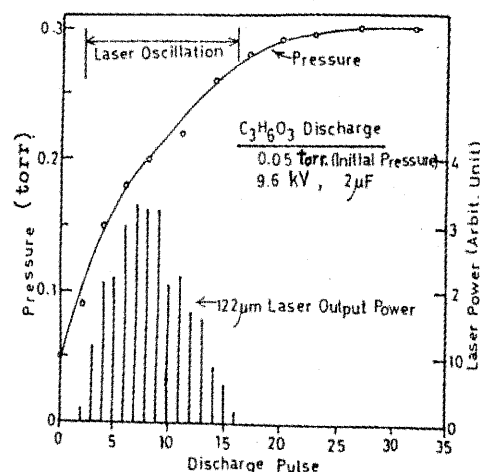


図 20 封じ込め $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ のパルス放電からの 122- μm レーザー発振出力と管内圧力変化

そのレーザー発振を H_2CO の場合と同じ方法で回折格子分光を行った結果、遠赤外レーザーの発振波長は H_2CO 放電から得られた 102-、119-、122-、125-、159- μm レーザー線であることが分かった(図 21)。

$C_3H_6O_3$ をレーザー管に 0.05 torr 封入し、尖頭電圧 9.6 kV でパルス放電した場合の 122- μm レーザー出力と管内圧力の変化を図 20 に示す。これは $C_3H_6O_3$ が放電解離により、中間生成分子として H_2CO がレーザー管内に生成され、それによりレーザー発振し、最終的には H_2+CO になった事を示している。 $C_3H_6O_3$ の封じ込め動作では、観測されたほとんどのレーザー発振に対する出力は H_2CO の放電で得られる出力より小さかったが、125- μm 発振出力のみ $C_3H_6O_3$ 放電からのレーザー出力の方が大きかった。この 125- μm レーザー発振について、 H_2CO を封入した場合との発振の様子の違いを図 22 に示した。また、 H_2CO 放電の場合より、高電圧放電が必要であった。 $C_3H_6O_3$ 放電からのレーザー発振についても連続流し動作を行った。その結果、0.1 Hz 放電で 122- μm 線の持続発振を、0.033 Hz 放電で 102-、122- μm 線の持続発振に成功した。

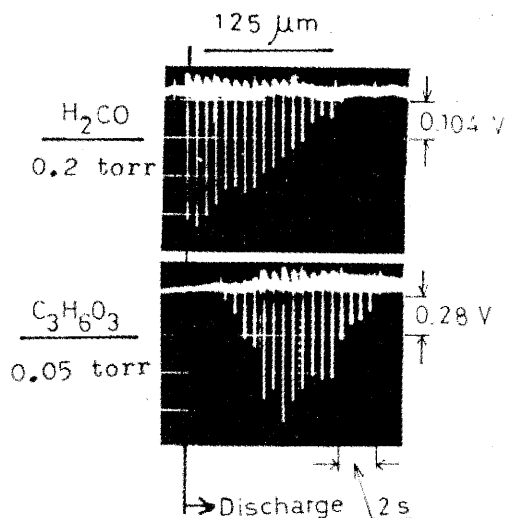


図 22 H_2CO 封入の場合と $C_3H_6O_3$ 封入の場合の 125 μm レーザー発振出力の時間経過の違い

更に、 H_2CO の環状 4 量体のテトラオキサン $C_4H_8O_4$ (1,3,5,7-テトラオキシメチレン)放電でも $C_3H_6O_3$ 放電の場合と同様に放電開始からの圧力増加の途中で遠赤外レーザー発振が観測された(図 23)。このレーザー出力も H_2CO 放電 から得られた 102-、119-、122-、159- μm レーザーであった。しかし、この場合、試料の蒸気圧が低く、ガスを得難いのとパルス毎の圧力変化が大きいため発振可能パルス数が少なく、しかも小出力で、レーザー媒質として良くない事が分かった。

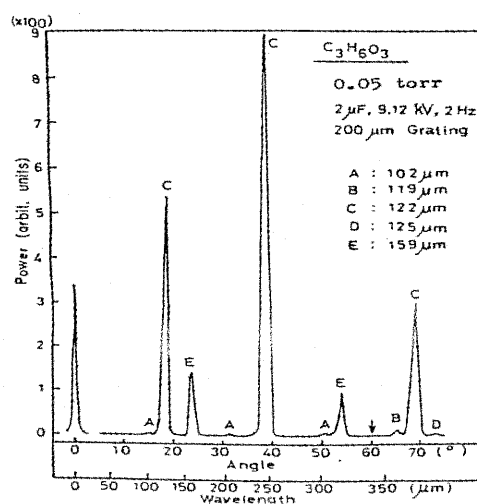


図 21 $C_3H_6O_3$ のパルス放電からの遠赤外レーザーの 200 μm 回折格子分光スペクトル

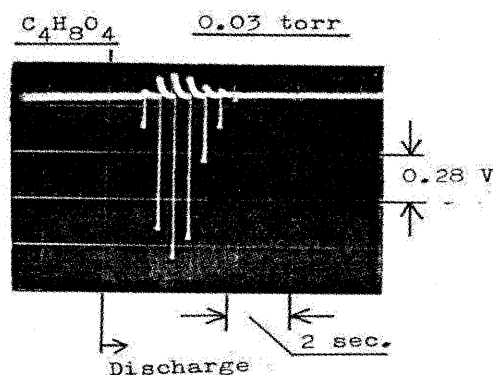


図 23 $C_4H_8O_4$ のパルス放電からの遠赤外レーザー発振

10. まとめ

レーザー放電管内に H、O (特に OH 基)を含む分子を入れてパルス放電を加えると管内で H_2O が生成され、 H_2O レーザーが発振し、H、C、N、を含む分子で放電すると HCN が生成され HCN レーザーが発振することが分かった。しかしこれ等はすべて 3 原子分子からの発振で 4 原子以上の多原子分子からの遠赤外レーザー発振は NH_4 以外には観測されていなかった。特に波長 100 μm 以上の放電励起 4 原子分子からの遠赤外レーザー発振はまったく知られていなかった。 H_2CO とその同位体に放電を加えることで、解離はするものの、新しいレーザー発振線が多く得られた。レーザー遷移の同定はできなかったものの分子の研究に新しい局面を提供したと考えている。レーザー遷移の同定にはレーザー線の内部結合状態の把握、レーザー周波数の精密測定、振動回転エネルギーの摂動準位の情報等が必要で

ある。これは今後に残された課題となった。 H_2O レーザーや HCN レーザーのような振動回転の摂動準位を介した遷移を考えると、3 原子分子では SO_2 や H_2S 、 H_2Se や H_2Te 、 OCS 、 HCP など可能性のある物質である。この中で $\text{SO}_2^{(14-16)}$ と $\text{H}_2\text{S}^{(16)}$ と $\text{OCS}^{(16)}$ は遠赤外レーザーが報告されている。4 原子以上の分子では H_2CO との類推で H_2CCO 、 COCl_2 等も興味ある分子である。現在、遠赤外レーザー実用の中心が CO_2 レーザー励起の遠赤外分子レーザーに移ってはいるが、放電励起の分子レーザーの研究は分子構造の精密な決定、分子の新しい利用、材料の基礎研究等につながる学術的意義があると考えている。

参考文献

- 1) A.Crocker, H.A.Gebbie, et.al., *Nature*, **201** (1964) 250.
- 2) H.A.Gebbie, N.W.B.Stone, et.al., *Nature*, **202** (1964) 685.
- 3) T.Y.Chan and T.J.Bridges, *Opt. Commun.*, **1** (1970), 423.
- 4) *An Introduction to Gas Lasers: Population inversion mechanisms* (Pergamon Press, Oxford, 1974) ed. by C.S.Willett, pp374-515.
- 5) W.S.Bennett, M.A.Pollack, et.al., *IEEE J. Quantum. Electron.*, **QE-5** (1969) 108.
- 6) S.Okajima and A.Murai, *IEEE J. Quantum. Electron.*, **QE-8** (1972) 677.
- 7) S.Okajima and A.Murai, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.*, **13** (1972) 153.
- 8) J.C.D.Brand, *J. Chem. Soc.*, (1956) 858.
- 9) J.R.Henderson and M.Muramoto, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 1215.
- 10) V.A.Job and V.Sethuraman, et.al., *J. Mol. Spectrosc.*, **30** (1969) 365.
- 11) V.Sethuraman and V.A.Job, et.al., *J. Mol. Spectrosc.*, **33** (1970) 189.
- 12) 明田、岡島 他、レーザー研究、**3** (1975) 47.
- 13) T.Oka, K.Tsuchiya, et.al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37** (1964) 4.
- 14) S.F.Dyubko, V.A.Svich, et.al., *JETP Letters*, **7** (1968) 320.
- 15) T.M.Hard, *Appl. Phys. Letters*, **14** (1969) 130.
- 16) J.C.Hassler and P.D.Coleman, *Appl. Phys. Letters*, **14** (1969) 135.