

2 波長分光法のための波長可変真空紫外レーザーシステムの開発

(東工大資源研¹, 東工大統合院²) ○渡邊裕一¹, 石内俊一¹, 藤井正明^{1,2}

【序】今日の気相レーザー分光では、波長可変レーザーと超音速分子線の組み合わせにより分子の様々な電子状態の構造とダイナミクスに関する詳細な研究が行われている。特に、2台の波長可変レーザーを同時に用いる2波長分光法は、二重共鳴による高励起状態の観測、電子励起状態やカチオンの赤外分光など伝統的な分光法では取得困難な様々な情報をもたらしている。一方、非線形結晶の進歩により第二高調波や差周波、和周波発生で波長可変レーザーから変換できる波長帯域は広がってきたが、紫外領域では200 nm程度が限界であり、必然的に測定できる分子に制約が生じてきた。これを打破し、200 nm以下の波長可変真空紫外(VUV)レーザー光を発生させる方法として、希ガスの原子線を利用した共鳴四波混合法が知られている。これは、二光子吸収により希ガスを励起状態へ共鳴励起し、同時に可視レーザーを入射して発生する真空紫外レーザーの波長を制御する方法である(図1)。この方法の問題点は、未変換の強力な紫外レーザー光(UV)と可視レーザー(Vis)のほぼ同軸上にVUVレーザーが発生する事である。二原子分子の様な単純な分子を除くと、これらの未変換の入力光がVUVレーザーによる測定の障害になるため、VUVレーザーのみを分離し、単色化する事が必要不可欠である。同時に、VUVレーザーを組み合わせた2波長分光法を実行するためには、適切な光軸のガイドを設置する事が必要不可欠である。

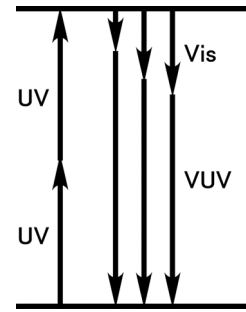


図1 共鳴四波混合過程

過去の研究では、VUV波長分離のために1個の分散プリズムを用いる方法、VUV分光器を用いる方法が用いられてきたが、いずれの方法もVUVの波長掃引に伴って分散素子を回転させる必要があり、出射方向を一定に保つのは非常に難しい。これは、2波長分光などの様に、他のレーザー光を併用する実験には大きな障害となり得る。また、後者の分離法では、強力な紫外光により回折格子が損傷を受けやすく、長焦点の大型の分光器が必要となる。

【装置開発】我々は、これらの問題を解決するために、4個の分散プリズムを用いたVUV波長分離装置を試作した(図2)。この装置では、プリズム①でVUV, UV, Visを空間的に分散させ、プリズム②~④で、VUV光が入射方向と同軸上に射出される様に補正する。VUVの波長掃引に伴って分散素子を移動する必要がないため、波長掃引に伴うビームシフトが起こらない。また、入力光と同軸にVUV光が発生することを利用し、プリズム②③を上下に平行移動する事により、UV光或いはVis光をVUV光と同軸上に取り出す事が可能であり、可視化の困難なVUV光の光軸ガイド光として利用できる為、2波長分光に有利である。

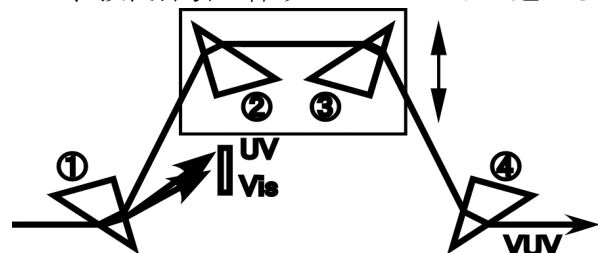


図2 波長分離の模式図

【実験】試作した波長分離機構の有用性の有無を検証するために超音速ジェット中の1-プロピルベンゼンのイオン化 threshold スペクトルを測定した (図 3)。波長可変 VUV レーザーは Kr の 2 光子吸収線に同調した UV 光 (216.599 nm) と色素レーザー (~450 nm) の共鳴四波混合によって得られた。測定したイオン化 threshold スペクトルでは、70243 cm^{-1} と 70384 cm^{-1} にイオン量の明瞭な階段構造が観測された。これらはそれぞれ 1-プロピルベンゼンの gauche-体と trans-体の断熱イオン化ポテンシャルに帰属される¹。以上より、試作した波長分離機構により、VUV の波長掃引が容易に行え、光学素子による VUV 光の強度損失が実験上問題ない事が実証された。

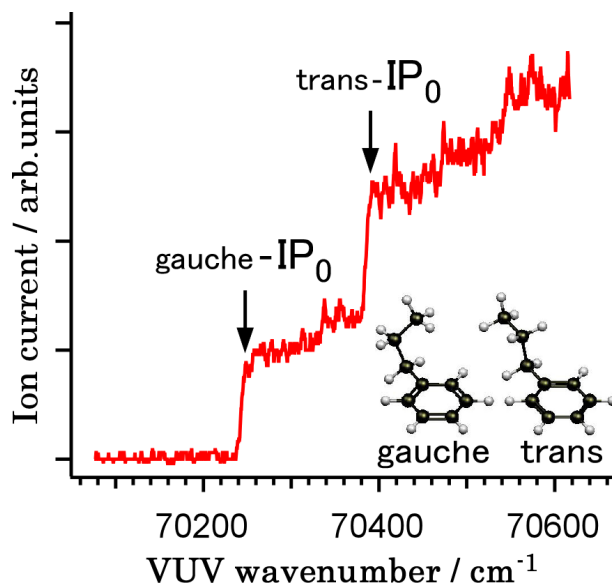


図 3 1-プロピルベンゼンのイオン化 threshold スペクトル

また、同様の方法でトリクロロエチレンのイオン化 threshold スペクトルを測定した結果を図 4 に示す。76431 cm^{-1} にイオン量の階段構造が観測された。これはトリクロロエチレンの断熱イオン化ポテンシャルと帰属される²。76570 cm^{-1} と 76740 cm^{-1} 付近のイオン量の減少は、非線形媒質である Kr の吸収による VUV 光強度の低下に由来する。77186 cm^{-1} に自動イオン化によるイオン化信号が観測された。イオン化連続帯との共鳴により、いわゆる Fano プロファイルを形成しており、急激なイオン量の増大が観測されている。波長可変 VUV 光を用いると、イオン化閾値の差により大まかな選択イオン化が可能であるが、このような鋭いピークに VUV 光の波長を固定することで、REMPI 法と同様に、特定の分子の選択イオン化が期待できる。現在この信号を利用した二重共鳴赤外分光法を模索している。講演ではこれについても論じる予定である。

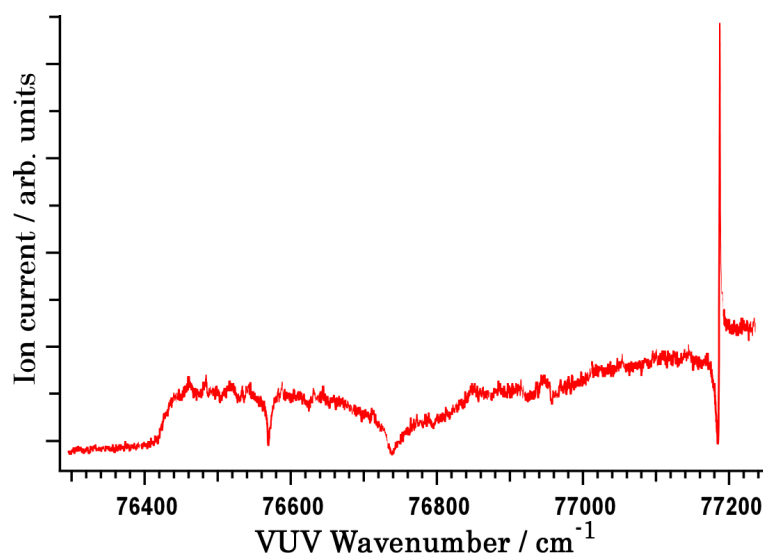


図 4 トリクロロエチレンのイオン化 threshold スペクトル

[1] M.Takahashi and K.Kimura . *J.Chem.Phys.***97**,2920(1992)

[2] H.K.Woo et al . *J.Chem.Phys.***119**,9333(2003)