

## 4P045 赤外自由電子レーザーによる気相アンモニア分子の振動励起過程

(東理大理) 小城吉寛, 川下雅史, 築山光一

【序】東京理科大学自由電子レーザー (FEL-SUT) は赤外領域の分光学・光化学研究への利用実験を目的として建設された赤外専用の FEL である。装置の建設が平成 11 年より始まり、12 年春の初発振を経て、13 年夏から本格的に光の供給・利用実験が行われている。FEL-SUT の発振領域は現在 4 ~ 15  $\mu\text{m}$  であり、最大出力はマクロパルス当たり 40 mJ に達する。以前、当研究室では FEL-SUT を利用した最初の実験として二原子分子 (NO, CO) の振動励起を行い、励起効率が 20 % にも達することを見いだした。今回、次の段階として多原子分子への拡張を試み、対象として小さな多原子分子の代表と言えるアンモニア  $\text{NH}_3$  ならびに同位体  $\text{ND}_3$  を選択した。FEL の波長選択性と高輝度性を利用して単一振動モードが励起した分子を高い数密度で生成させることと、多光子吸収による連続した多段階振動励起 (ladder climbing) の有無を確認することが第一の目的である。第二は、振動励起分子の共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルを解析し、FEL を利用した赤外 + 紫外二重共鳴法の有用性を評価することにある。電子基底状態  $\tilde{X}$  において振動励起し核配置を変化させることで、振動基底状態からは直接光励起することができなかつた振電状態へも到達できる可能性がある。

【実験】実験系は分子線源、アンモニアを振動励起するための FEL 光源とその導入光学系、振動励起分子を (2 + 1) REMPI 法によりイオン化するための、Nd:YAG レーザー励起色素レーザーより得る UV 光とその導入光学系、およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計 (TOF) と MCP 検出器からなる。サンプルは、 $\text{NH}_3$  ( $\text{ND}_3$ ) を Ar 中に 5% の濃度で希釈し、背圧約 1 atm から TOF チェンバーにパルス分子線として導入される。赤外光は FEL-SUT 装置からビームダクトを経て実験室へ供給され、最終的に TOF チェンバー内分子線に集光される。1 マクロパルスあたりの出力は 8 ~ 14 mJ (10.5  $\mu\text{m}$ )、繰り返し周波数 5 Hz である。色素レーザーの可視出力光の第二高調波、300 ~ 350 nm の紫外光を FEL 光と同軸反対方向から集光し、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{ND}_3$  の Rydberg 状態  $\tilde{B}$  を経由した (2 + 1) REMPI 法によりイオン化、質量選別後に検出する。

【結果・考察】 $\text{NH}_3$  の  $\nu_2$  モード (~950  $\text{cm}^{-1}$ , 10.5  $\mu\text{m}$  に相当) を振動励起した結果について述べる。図 1(a) は UV 二光子エネルギー 58300  $\text{cm}^{-1}$  付近で UV 光を波長掃引した際に得られた (2+1) REMPI スペクトルである。このエネルギー領域は  $\tilde{B} \quad \tilde{X} \ 2_0^0$  オリジンバンドよりも低いため、UV 光のみでは信号は現れない。よって (a) の全てのピークが FEL (952  $\text{cm}^{-1}$ ) と UV を同時照射すること初めて現れた、振動励起分子  $\text{NH}_3$  に由来する信号である。図 1(b) は遷移エネルギーと二光子遷移確率から計算されたスペクトルで、主なピークは下位準位を  $A_1'(s)$ ,  $\nu_2 = 1$  の (J, K) = (1, 0) および (2, 1) とする  $\tilde{B} \quad \tilde{X} \ 2_1^0$  遷移の回転線に帰属され、振動一量子数の励起が達成されたことが確認された。

図 2 は、UV 光を  $\tilde{B} \ (\nu_2 = 1, J = 1, K = 1)$  を検出する波長に固定し、FEL 光の波長を連続掃引

した際に得られた赤外 FEL 励起スペクトルである。基底状態 $\tilde{X}$ での振動遷移 $v_2 = 1 \rightarrow 0$ の回転線 ${}^qR_0(0)$ の遷移エネルギー ( $951.8 \text{ cm}^{-1}$ ) に FEL 光が共鳴したときに、REMPI 信号が観測されていると解釈して矛盾しない。スペクトル幅が  $30 \text{ cm}^{-1}$  程度と広いのは、FEL の線幅によるものである。これらの振動一量子数の励起効率を概算するために、FEL を未入射 / 入射したときの $\tilde{X}(v_2 = 0)$ からの REMPI スペクトル強度を比較したところ、FEL 入射時の強度は未入射時より約 30% 減少した。すなわち、およそ 30% の population が振動励起されたことを表している。

図 1(a)中のピークの内、(b)で帰属がされていないものは  $A_2''(a)$ ,  $v_2 = 2$  の  $(J, K) = (2, 1)$  を下位準位とする、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X} \ 2_2^1$  遷移の回転線 (図 1(c)) に帰属された。このことは、FEL 光の入射により  $\text{NH}_3$  が基底状態で  $(v_2, J, K) = (2, 2, 1) \rightarrow (1, 2, 1) \rightarrow (0, 1, 1)$  という多光子吸収が起こったことを意味する。アンモニア分子における連続的振動多段階励起, "ladder climbing" の観測は本研究が初である。もう一段階,  $v_2 = 3$  への遷移は、非調和性により遷移エネルギーが約  $500 \text{ cm}^{-1}$  とかなり離れることから可能性は極めて低いものと考えられる。

発表では  $\text{NH}_3$  および同位体  $\text{ND}_3$  の  $v_4$  モードを励起した際の結果についても報告する。

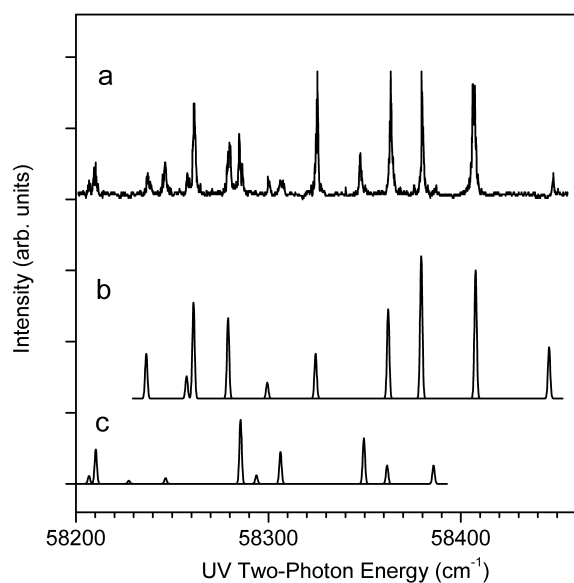


図 1 UV REMPI スペクトル

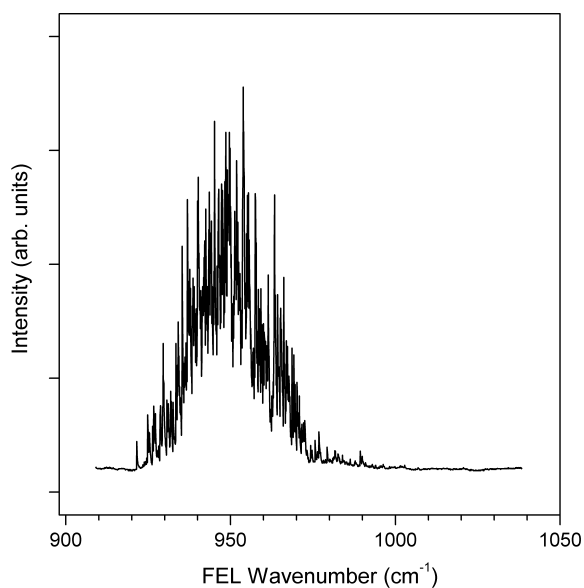


図 2 FEL 励起スペクトル