

赤外自由電子レーザーの分光学・分子科学への応用

築山光一

東京理科大学理学部第一部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター 〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

要旨

東京理科大学が所有する赤外自由電子レーザー (FEL-TUS) は、高出力ピコ秒パルス光を発振しかつ中赤外領域 (5~10 μm) で周波数可変という特徴を有している。このスペクトル領域は指紋領域とも称され、分子や分子集合体の振動励起エネルギー帯に対応する。FEL-TUS が有する高エネルギー分解能と波長可変性は、特定の分子のある特定の振動モードを選択的に励起することを可能にし、またその高い光子密度は赤外多光子吸収による分子の高振動励起状態の生成を通じた化学反応を駆動することができる。本稿では分子科学と分光学を中心にして、FEL-TUS の利用によって初めて達成することができた研究成果について概観する。

1. 赤外自由電子レーザーの特徴

自由電子レーザー (FEL; Free Electron Laser) は、相対論的電子ビームが電磁場中で生じる誘導放射により、コヒーレントな電磁波を発生させる装置の総称である。その基本的な原理は、加速された電子ビームがアンジュレータ (もしくはウイグラー) と呼ばれる周期的に磁場分布が変化する磁石列を通過する際に放出されるアンジュレータ放射光を光共振器内で往復させ、放射光と電子ビームとの共鳴的な相互作用により位相を揃えることでレーザー発振に至るものである。米国の Stanford 大学で光共振器を用いて赤外自由電子レーザー (IR-FEL) の発振に世界で初めて成功したのは1977年のことであり、すでに40年以上が経過したことになる。

東京理科大学野田キャンパスに設置されている赤外自由

電子レーザー (FEL-TUS: Free Electron Laser at Tokyo University of Science) を例にとり、その構造と光源としての性能・特徴等について概略を述べる。FEL-TUS は、科研費学術創成研究費による研究プロジェクト「赤外自由電子レーザーの高性能化とそれを用いた光科学」(1999-2003年度, 研究代表者: 黒田晴雄) の拠点として、1999年に設立された施設である。

中赤外 (MIR: Mid InfraRed) で発振する FEL-TUS は、電子線形加速器と光共振器を組み合わせ、発振波長はおおむね 5~10 μm である。発振領域を中赤外に限定することにより、発振に必要な電子ビームのエネルギーを数十 MeV 程度に抑えられ、一般的な放射光施設に比べかなり小型化が図られている。Fig. 1 に装置の概略を示す。装置は電子源、線形加速器、アンジュレータ、光共振器、補償光学系から成り立つ。電子源は熱陰極 (LaB₆ 単結晶) 高

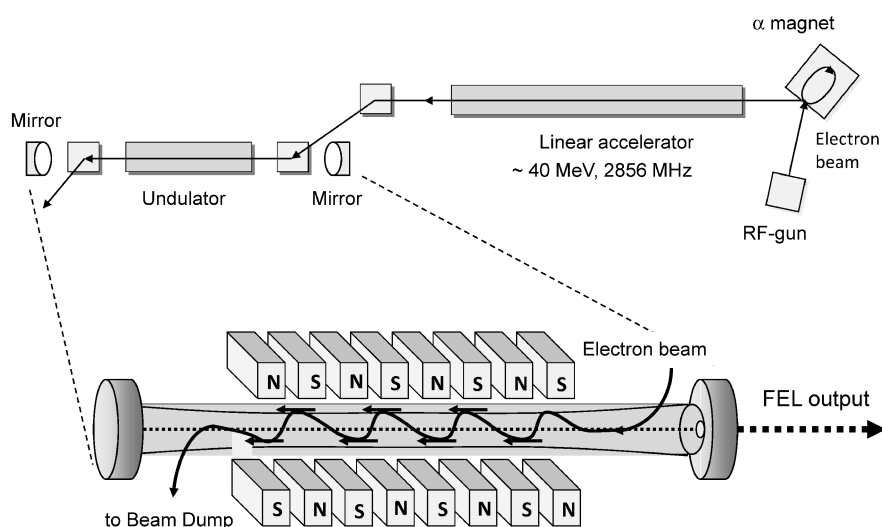


Fig. 1 Schematic diagram of Free Electron Laser at Tokyo University of Science (FEL-TUS).

周波電子銃である。これは高エネルギー加速器などで最近使われる光陰極タイプではないが、システムを簡便かつ小型化することができる。さらに、FELの場合発振に必要な十分長い電子ビームパルスが要求されるが、本電子銃では、一般的な電子加速器の数倍にあたる6 μsec 程度を実現している。また、電子銃空洞は二つの加速空洞間に結合空洞を持つ on-axis coupled structure (OCS) 型であることも特徴の一つである。熱陰極高周波電子銃の場合、印加された高周波の減速位相では、電子が進行方向とは逆に陰極面に向かって加速されてしまうので、陰極面の熱暴走を引き起こす現象（バックボンバードメント）が起り、パルス幅や繰返しの制限、またパルス内電流増加による不均一性をもたらす。そこでバックボンバードメント低減のため、第一加速空洞の電界強度を小さくすると同時に、カソード近傍に偏向磁石を設置し、逆方向に加速されて戻ってきた電子を偏向している。

生成された電子ビームは、 α 電磁石でバンチ長を圧縮されるとともに、挿入されたスリットによりエネルギー分布が調整される。その後、線形加速器（3 m S-band 加速管1本）で最大40 MeVまで加速される。高周波源としては、電子銃と加速管に同一のクライストロンを用い、1:4の分岐比で供給している。その後、電子ビームはビーム輸送系を経てアンジュレータに入射され、蛇行して通過した後90°下向きに偏向、ダンプされる。アンジュレータは、永久磁石（磁極：SmCo）を用いたHalbach型であり、光共振器は、アンジュレータ外側両端に設置された銅ベースの金コート凹面ミラーで構成され、上流側ミラーの直径1 mmのcoupling-holeからFEL光が出力する。

共振器より出力したFEL光を各実験室（最長約30 m）まで特性を維持して導光するために、補償光学系で平行光に変換し、真空中を自由空間モードで伝播させている。これは赤外光が直径1 mmのcoupling-holeから出力するため、伝播距離とともに急激にビームが広がるという回折効果によるビーム発散を抑えるためである。具体的には楕円面ミラーと放物面ミラーを用い、光源位置を出力ミラーのcoupling-holeとして楕円面ミラーを第一焦点に、放物面ミラーの焦点と楕円面ミラーの第二焦点を一致するよう放物面ミラーを配置している。

FELは、周期的磁場分布を持つアンジュレータを蛇行して通過する電子と、電子から発生する放射光の間に強い相互作用を起こさせ増幅させる。このとき、発生する光の波長は電子ビームのエネルギーや磁場周期、磁場強度に依存する。FEL-TUSでは、通常運転では電子ビームエネルギーを40 MeVとし、基本的にアンジュレータのギャップ変化だけで波長を調整する。

また、FEL光の時間構造には、生成される電子ビームバンチの時間構造が反映される。すなわち、電子源としてS-band (2856 MHz) 熱カソード高周波電子銃を用いているので、Fig. 2に示したように350 psec間隔のバンチ（ミ

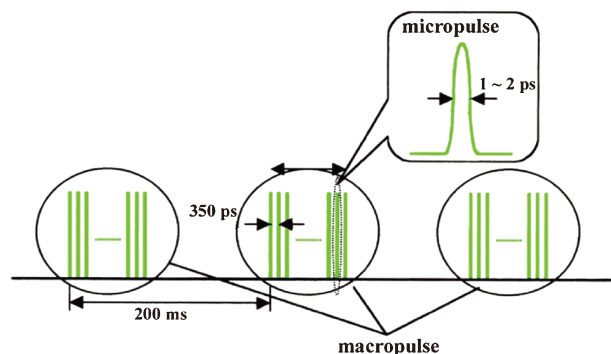


Fig. 2 (Color online) The repetition frequency of FEL-TUS is 5 Hz: Pulses oscillating every 200 ms are called macropulses. Each macropulse consists of a string of micropulses at 350 ps interval.

クロパルス：micropulse)が集まり、一つの大きなバンチ（マクロパルス：macropulse）を形成する構造となる。マクロパルスの繰返しは、電子銃でのバックボンバードメントによる電子ビームの不安定性がFEL運転上許容できる範囲に制限され、最大5 Hzとなっている。FEL出力は床下を通過して導波管によって三つの実験室に伝搬される。FEL装置室は放射線管理区域となっているが、各実験室は管理区域となっていない。また専従のオペレーターが常駐しているため、ユーザーはFEL-TUSの運転にタッチする必要は全くない。

2. 赤外自由電子レーザーによって開かれる研究領域

FEL-TUSの主な特徴として、まず5~10 μm (1,000~2,000 cm^{-1})において周波数可変であることが挙げられる。この波長領域は、分子内の結合様式の差異によって吸収スペクトルが顕著に異なる「指紋領域」と呼ばれる領域を含んでいる。またエネルギー分解能は約1% (2000 cm^{-1} において~20 cm^{-1})であり、FEL-TUSによってある特定の分子のある特定の振動モードを選択的に励起することができる。またFig. 2に示されるように、FEL-TUSはピコ秒パルスを発振する高輝度・高出力パルス光源である。分子に光を照射すると分子は通常一光子を吸収する。しかしながらFELのように先端出力が高い場合には、一度に複数の光子を吸収する励起過程が誘起され、これを赤外多光子吸収と呼ぶ。さらにFEL-TUSはほぼ完全な直線偏光性を有している。この特性は分子がランダムに配向している気相というよりは、むしろ分子が空間異方性をもって配列しているような材料表面の分光研究等に利用できそうである。

ほとんどすべての分子は中赤外領域に振動励起に基づく吸収帯を有するため、ほとんどすべての物質を照射対象として設定することができる。振動励起に後続する現象を様

々な分析法を通じて追跡することにより、FEL-TUS の応用範囲は分光学、分子科学、生命科学（本特集の川崎平康博士の記事を参照のこと）、材料科学^{1,2)}まで極めて多岐にわたるが、本稿では特に分子科学および分光学への応用を中心に記述する。

3. 分光学・分子科学への応用研究

3.1 赤外多光子励起による光化学反応

一般に化学結合のエネルギーは $30,000\text{ cm}^{-1}$ 程度であり、これは紫外光のエネルギーに相当する。したがって分子が中赤外領域の光子を一つ吸収しても（例えば波長 $5\text{ }\mu\text{m}$ の光子エネルギーは $2,000\text{ cm}^{-1}$ に過ぎない）、分子内に蓄積されたエネルギーは化学結合を切るには全く不十分である。しかし先端出力の極めて高い光源を用いると、一度に複数の赤外光子を吸収する光学現象が誘起され、これを赤外多光子励起（IRMPE: Infra-Red Multi-Photon Excitation）と称する³⁾。IRMPEの物理化学過程はFig. 3の様に三つの領域に分けて取り扱われる。(I) 離散領域：分子の低エネルギー領域において、振動準位の状態密度は低く離散的であるとみなせる領域。(II) 準連続領域：振動準位が高密度で存在する領域。(III) 連続領域：振動準位がほぼ連続的に存在するとみなせる領域。分子を構成する原子数にもよるが、多原子分子では赤外光子を3~4個吸収するだけで準連続領域に到達する場合がある。

分子振動は非調和性を有するので、一般には振動準位のエネルギー間隔はエネルギーが上がるにつれて狭くなっていく。したがって $v'=1 \leftarrow v''=0$ の振動遷移がレーザー光を共鳴していても、後続する $v=2 \leftarrow v'=1$ には共鳴せず、効率的な連続吸収が起こるとは考えにくい。多原子分子で

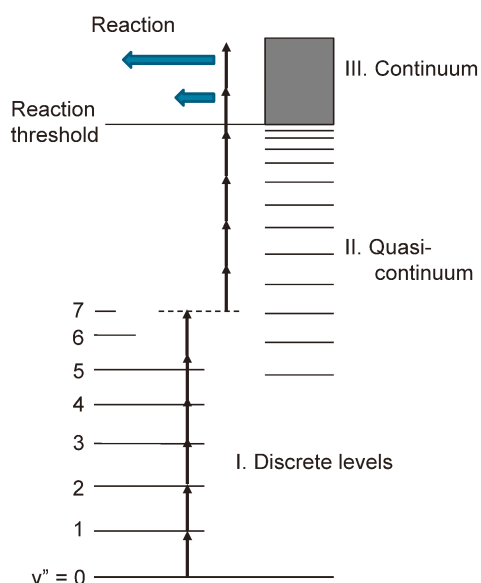


Fig. 3 Vibrational energy level regions of molecules. Reproduced from ref. 3.

比較的容易にIRMPEが起こるが、その理由は次のように説明される。すなわち赤外吸収の最初の窓口はレーザー光と共鳴する基準振動モードであるが、吸収された振動エネルギーは初期振動モードだけに蓄積されるのではなく、ピコ秒のオーダーで他の振動モードに瞬時に分配される。よって振動準位の密度が高い準連続領域では、レーザー光と共鳴する準位が必ず存在すると言ってよい。このようにIRMPEは分子が連続して赤外光を1光子ずつ吸収し、離散領域から準連続領域を経て連続領域に到達し高振動励起分子（これをhot moleculeと称する）を生成し、それから化学結合の開裂等が進行するものと解釈される。この励起過程が梯子を一段一段上っていく様子に似ているので、ladder climbingと呼ばれることがある。分子の多光子吸収に後続する分子の解離あるいは異性化というこのモデル自身、1980年ぐらいから CO_2 レーザー（ $\sim 10.6\text{ }\mu\text{m}$ ）を使って詳細に研究された。 CO_2 レーザーは波長が固定であるため拡張性には乏しいが、波長可変であるFEL-TUSを使えばいろいろな振動モードを選択的に励起でき、より多彩な分子を照射対象として選択できることになる^{4,5)}。

Fig. 4に分子の赤外多光子異性化反応の一例を示す⁴⁾。照射対象となる気体分子（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$: 2,3-dihydrofuran 以後2,3-DHF）はやや特殊なエーテルで、二重結合を含む五員環構造をしている。この分子および関連エーテル分子については過去に熱による反応がよく研究されていて、異性化反応生成物であるcyclopropanecarboxaldehyde (CPCA) およびcrotonaldehyde (CA)の他に、多くの熱反応生成物が確認されている。一方FEL-TUSを集光して分子に照射すると、分子は段階的に振動モードに沿って赤外光子を複数（何個の光子が吸収されるのかはわからない）吸収し、分子の高振動励起状態（hot molecule）を生成する（Fig. 4では*を付してある）。吸収された光エネルギーの合計が結合エネルギーを超えると、化学結合が切れ

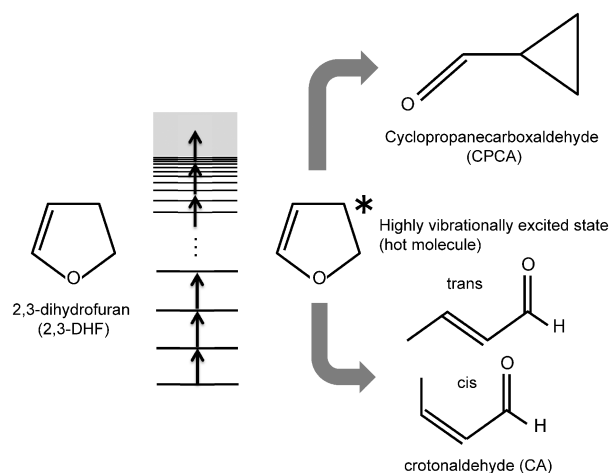


Fig. 4 Isomerization reaction of 2,3-dihydrofuran (2,3-DHF) driven by infrared multiphoton excitation.

る可能性が生じる。本研究の目的は、2,3-DHFをFEL-TUSで励起することで実際に化学反応が誘起できるのであろうか？ また反応が起こる場合、熱分解反応と光化学反応ではどのような違いがあるのだろうか、ということをも明らかにすることにある。

実験自体は極めてシンプルであり、分子にFEL-TUSを照射し、反応生成物を定量分析することによって行う。すなわち、ステンレス製のセルに2,3-DHFを封入し、FEL-TUSからの中赤外光をレンズによって集光照射する。一定時間の光照射後、セル内の化合物をガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)によって分析し生成物を同定したところ、親分子である2,3-DHFの他に光反応異性化生成物であるCPCAおよびCAを主生成物として確認することができた。また微量ではあるが、解離生成物であるプロピレンおよび2-プロペナルも生成していることも確認された。熱反応では反応生成物がさらに熱分解によって2次生成物を生じる為多種類の最終生成物が同定されており、出発物質がいわばバラバラになるというイメージであるが、光反応はそれに比較すると五月雨式には進行せずクリーンな結果を与えることがわかる。

Fig. 5はCPCAおよびCAの生成量をFEL-TUSの波数に対してプロットしたものである。図中実線は2,3-DHFのFT-IR吸収スペクトル(ピーク波長： $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$)であり、このバンドはC=C伸縮振動に対応している。CPCAおよびCAの生成量はそれと比較してピークが低波数側($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$)にシフトしていることが見て取れる。これは先に述べたように分子振動の非調和性に基づく赤外多光子過程に特有の現象である。

Fig. 5よりCPCAの生成率はCAの生成率の約3倍であることがわかる。FEL-TUSを2,3-DHFの環伸縮モードおよびCC-H変角モードが存在する $1000\sim 1200$

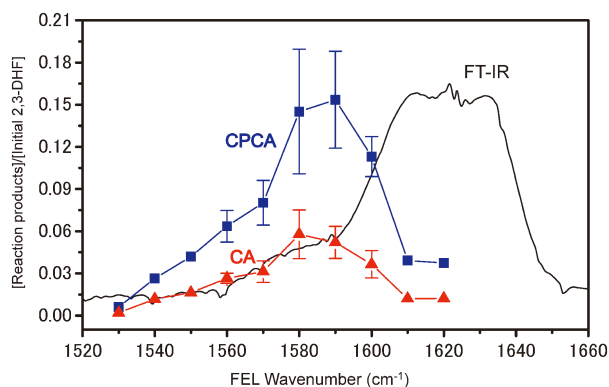


Fig. 5 (Color online) Action spectra for the isomerization products (square: CPCA, triangle: CA) and FT-IR spectrum (black line) of 2,3-DHF in the vicinity of the C=C stretching mode of 2,3-DHF. Horizontal axis corresponds to FEL wavenumber, while vertical axis to the ratio of partial pressure of the product to the initial pressure of 2,3-DHF. Reproduced from ref. 4.

cm^{-1} で励起した際にも同様の異性化反応が誘起され、やはりCPCAの生成量が多いことが確認されている。2,3-DHFからCPCAおよびCAが生成する化学反応の温度依存性は熱分解研究によって詳しく調べられているのでその結果を考慮し、CPCA:CA=3:1の収率を与える温度を計算してみると約 1400 K を得る。この値はFEL-TUSが集光され反応が起こっている微小空間の温度が実際に 1400 K であることではなくて、あくまで赤外多光子吸収によって生じている高振動励起状態にある2,3-DHFの統計的な振動温度を表しているものであるが、熱分解を行っている反応場の温度 $800\sim 1300\text{ K}$ と同程度であることは興味深い。

3.2 赤外多光子励起による同位体分離

レーザー光の単色性を利用してある特定の同位体について選択的な赤外多光子解離反応を誘起し、反応生成物あるいは未反応ガス中に欲しい同位体化合物のみを分離濃縮することができる。中赤外領域を広く掃引できるFEL-TUSを用いることで、様々な振動モードの選択励起過程の比較を通じて、同位体分離効率の向上が期待できる。

^{13}C の分離濃縮に関する研究をFig. 6に示す。照射対象となる気体分子(β -プロピオラクトン： $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)は特殊な分子で、エチレン(C_2H_4)と CO_2 が結合したような四員環構造をしている。この分子に 1850 cm^{-1} 近傍にあるC=O二重結合の振動数に相当するFEL-TUSを照射すると、赤外多光子吸収の結果エチレン(C_2H_4)と CO_2 に解離する。ここでFig. 6の様に二重結合部分(=C=O)に ^{13}C を含む化合物と ^{12}C を含む化合物では炭素の質量の違いにより、吸収する赤外波長が異なる。この波長のずれを利用して ^{13}C を含む化合物だけを選択的に壊し、 ^{13}C を二酸化炭素の中に濃縮することができる⁶⁾。

β -プロピオラクトンのFT-IR赤外吸収スペクトルにおいて、 1100 cm^{-1} 付近の吸収ピークは四員環に含まれる-C-O-の環伸縮振動モード(Fig. 7a)に、また 1800 cm^{-1} 付近の吸収ピークは=C=O伸縮振動モード(Fig. 7b)に対応している。 β -プロピオラクトンの基準振動モードについてはすでに詳細な解析が報告されており、例えば=C=O伸縮モードの吸収ピークの測定値は 1882 cm^{-1} で

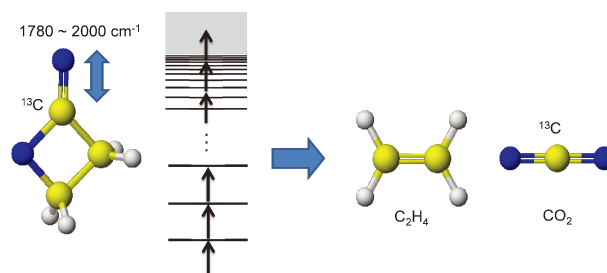


Fig. 6 (Color online) Infrared multiphoton dissociation of β -propiolactone.

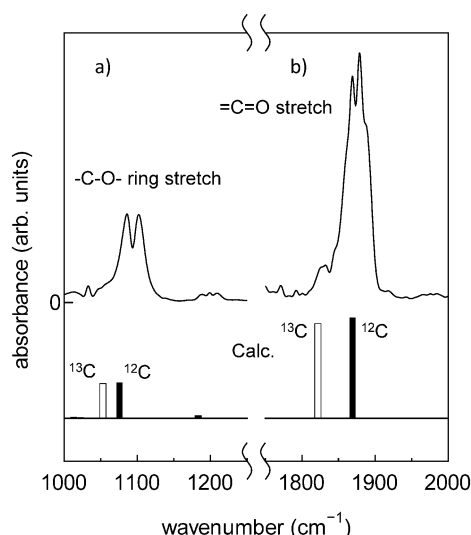


Fig. 7 Infrared absorption spectra of normal β -propiolactone. Calculated wavenumbers are indicated by black (^{12}C compound) and white sticks (^{13}C compound), respectively. Reproduced from ref. 6.

あるのに対して、 $=^{12}\text{C}=\text{O}$ および $=^{13}\text{C}=\text{O}$ の計算値はそれぞれ 1869 cm^{-1} (**Fig. 7b** の黒棒) および 1822 cm^{-1} (**Fig. 7b** の白棒) となっており、周波数差はおよそ 47 cm^{-1} である。一方 $-^{12}\text{C}-\text{O}$ -環伸縮モードの吸収ピークの測定値は 1093 cm^{-1} であるのに対して、 $-^{12}\text{C}-\text{O}$ -および $-^{13}\text{C}-\text{O}$ -の計算値はそれぞれ 1076 (**Fig. 7a** の黒棒) および 1053 cm^{-1} (**Fig. 7a** の白棒) となっており、周波数差はおよそ 23 cm^{-1} である。このように ^{13}C 化合物の各振動モードの吸収ピークはノーマル化合物よりも低波数側にシフトし、両者の吸収ピークは FEL-TUS の分解能を考慮すると完全に分離することはできないものの、ある程度の選択励起が可能であると考えられる。

ガラスセルの中に数 Torr の β -プロピオラクトンのみを封入し、FEL-TUS からの中赤外光を焦点距離 200 mm の BaF_2 レンズによってセル内に集光する。標準的なレーザー強度は 7.5 mJ/macropulse であり、焦点でのレーザービーム径から平均的なレーザーフルーエンスは $\sim 5.8\text{ J cm}^{-2}$ と見積もられる。標準的な照射時間は 5 分で、1500 発のマクロパルスが導入された後、生成物は四重極質量分析計あるいはガスクロマトグラム質量分析計によって定量される。

Fig. 8 (upper panel) は $^{13}\text{CO}_2$ (○) と $^{12}\text{CO}_2$ (●) 生成量の波長依存性を示しており、前者が低波数シフトしているのは **Fig. 7b** に示されている ^{13}C と ^{12}C 化合物の吸収ピークの相対位置を反映している。 ^{13}C の濃縮は次式で定義される ^{13}C の同位体分離率 β_{13} によって評価する。

$$\beta_{13} = \frac{[^{13}\text{CO}_2]_{\text{product}} / [^{12}\text{CO}_2]_{\text{product}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{natural}}}$$

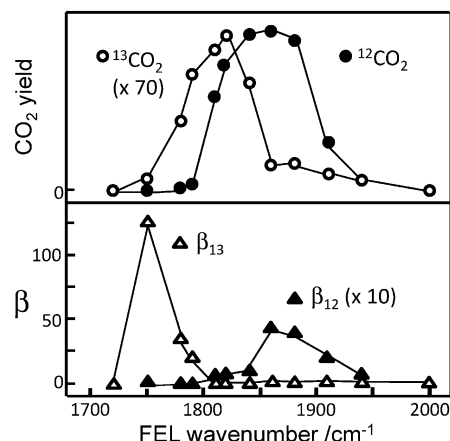


Fig. 8 Upper panel: Relative yields of $^{13}\text{CO}_2$ (open circle) and $^{12}\text{CO}_2$ (solid circle). Lower panel: Selectivity of β_{13} (open triangle) and β_{12} (solid triangle). Horizontal axis: FEL-TUS wavenumber. Reproduced from ref. 6.

ここで分母は自然界における ^{13}C と ^{12}C の存在比であり、その値は $0.011 (= 1.1/98.9)$ である。**Fig. 8** (lower panel) は $=\text{C}=\text{O}$ 吸収バンド近傍における β_{13} の値を示しており、 $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ ($=^{13}\text{C}=\text{O}$ 周波数の予想値である 1822 cm^{-1} より約 70 cm^{-1} 低波数側) で最大値約 130 を達成している。これは生成物である CO_2 の 59% が ^{13}C を含んでいること (濃縮率 59%) に対応している。また $-\text{C}-\text{O}$ -環伸縮モードに対応する吸収バンド付近については、 1030 cm^{-1} で最大値約 30 を得ており、これは濃縮率 25% に対応する。この相対的に低い同位体分離率は、 $-\text{C}-\text{O}$ -バンドにおける ^{13}C 化合物と ^{12}C 化合物の吸収ピークのエネルギー差が、 $=\text{C}=\text{O}$ バンドの半分程度 (**Fig. 7**) であることに起因する。なお次式で定義される β_{12}

$$\beta_{12} = \frac{[^{12}\text{CO}_2]_{\text{product}} / [^{13}\text{CO}_2]_{\text{product}}}{(^{12}\text{C}/^{13}\text{C})_{\text{natural}}}$$

は $\sim 1860\text{ cm}^{-1}$ で最大値を示し、 ^{13}C が未反応の β -プロピオラクトン中に濃縮されていることを示すものである。

この分子を親分子とする赤外 FEL 多光子解離反応は、大阪大学で稼働していた赤外自由電子レーザー (iFEL: 現在は稼働していない) を用いた実験が先例としてあり、濃縮率約 14% を達成できた、との報告がなされている。今回我々はそれよりかなり高い濃縮に成功したが、その理由は FEL-TUS の特殊なパルス時間構造によるものであると推論している。FEL-TUS のパルス構造では $1\sim 2\text{ ps}$ のパルス幅の光が約 350 ps の間隔で分子に照射されることになる。例えば最初のマイクロパルスを分子が 1 光子吸収し、次に来るマイクロパルスをまた 1 光子吸収するというスキームで、次から次へと続くパルスで、次から次に 1 光子ずつ吸収してついには解離に至るというモデルを考える。この場合 FEL-TUS のパルス間隔は 350 ps なので、

最初のマイクロパルスが来て次のマイクロパルスが来るまでに、本実験のような低圧力条件下では、振動励起分子が他の分子と衝突する時間的余裕はなく、したがって分子は振動エネルギーを損失することなしに次々と光子を吸収することができる。これが高効率な赤外多光子吸収を誘起し、高い¹³C濃度を達成できた理由であると考えられる。ちなみに、iFELのマイクロパルス間隔は、350 psではなくて約30 nsであり、30 ns後に次のマイクロパルスが来るまでには分子同士の衝突が起こり、直前のマイクロパルスで励起された分子は振動エネルギーを失うことになり、赤外多光子吸収の効率は低下してしまうだろう。FEL-TUSの発振パルス時間構造は赤外多光子吸収のために非常に有利に働いていると言えそうである。

3.3 クラスタイオンの構造決定

アンモニアイオンクラスターとは、中央にアンモニアに1個プロトンが付いたNH₄⁺(NH₄⁺はメタンCH₄と同じ構造をしている)があり、このNH₄⁺の周りに中性のアンモニアが水素結合によって複数付加している分子集合体のことである。例えばNH₄⁺-(NH₃)₅と表されるアンモニアイオンクラスターは、Fig. 9に示すように、真ん中のNH₄⁺を5個のアンモニア分子が取り囲んでいる。ただし、中性のアンモニアがどの位置に付加しているかについては多くの可能性があり、Fig. 9に示される構造はそのうちの一つの可能性を示しているに過ぎない。NH₄⁺に直接水素結合で付いているアンモニアの領域を第1溶媒和圏、第1溶媒和圏の外側を第2溶媒和圏と呼ぶ。Fig. 9では第1および第2溶媒和圏に属するアンモニアの数はそれぞれ4および1である。

分子構造を決定する際によく利用される方法は、その分子の赤外吸収スペクトル(通常はFT-IRスペクトル)を測定することである。この方法論は、アンモニアイオンクラスターの構造推定にも適用できる。しかしながら(1)光源がレーザーであるためパルス毎の強度変動が大き、(2)気相中に生成できるクラスターイオンの数密度が極めて小さい等の理由で、吸収による透過光の減少を観測することは事実上ほとんど不可能である。このような場合、励起スペクトルを測定することによって、吸収に相当するスペクトル

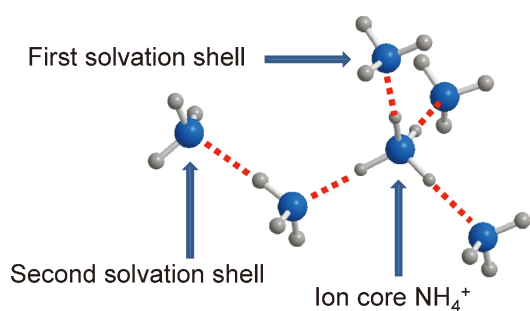
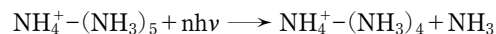


Fig. 9 (Color online) Structure of NH₄⁺-(NH₃)₅ in the gas phase.

ルを取得することができる。まずアンモニアが5個付いたアンモニアイオンクラスターNH₄⁺-(NH₃)₅を例として、その原理を説明する。NH₄⁺-(NH₃)₅に赤外自由電子レーザー光を照射する。もしこのクラスターが赤外光を吸収すれば、1個アンモニアが外れNH₄⁺-(NH₃)₄が生成する。赤外光子1個では水素結合を切ることはできないので、この過程には少なくとも数個の赤外光子が必要である。



アンモニアが5個付いたアンモニアイオンと、4個付いたアンモニアイオンでは質量が違うので、質量分析を行うことで親イオンNH₄⁺-(NH₃)₅と娘イオンNH₄⁺-(NH₃)₄を判別することは容易である。NH₄⁺-(NH₃)₄の質量をモニターしながら、赤外自由電子レーザーの波長を変える。娘クラスターイオンができるのは、親クラスターイオンが赤外光を吸収したときだけなので、娘イオンが生成するということは、親イオンが赤外光を吸収したということと同義であり、親イオンの吸収スペクトルに相当するアクションスペクトルの測定ができるということになる。

Fig. 10に実験装置を示す^{7,8)}。アンモニアを高圧でパルスジェットにして噴出(紙面上から下方向へ)すると、中性のアンモニアイオンが生成する。その直後電子銃でイオン化することによって、いろいろなサイズのアンモニアイオンが生成する。スキマーを通してクラスターイオンビームを切り出し、適切な電場によって紙面左から右方向へ飛ばす。クラスターイオンの飛行速度は質量によって異なるので、この部分は一次的な質量選別の役割を果たす。さらに質量ゲートを設けることによってNH₄⁺-(NH₃)₅だけを取り出し、NH₄⁺-(NH₃)₄をリフレクトロン型質量分析計を通した後MCPによって検出しながら、FEL-TUSの照射波長を順次変えていき励起スペクトルを取得する。

Fig. 11aは横軸がFEL-TUSの波数、縦軸が娘イオンNH₄⁺-(NH₃)₄のカウント数であり、NH₄⁺-(NH₃)₅の赤外吸収スペクトルに相当する。一点一点がその波数でのカウント数であり、実線は適切な線幅を仮定したガウスフィットの結果である。吸収波数1100 cm⁻¹近辺に3つの良く分離されたピークが見られるのが大きな特徴であり、これらはクラスターイオン内のNH₃の振動遷移によるものである。Fig. 11bのようにフリー(単体)のNH₃のアンブレラ振動モード(3つの水素原子がNH₃が作る平面の上下で行ったり来たりする振動モード)の吸収は~950 cm⁻¹付近に表れる。1100 cm⁻¹近辺のピークはこれが150 cm⁻¹程度高波数側にシフトしたものと解釈されるが、その理由はFig. 11cのようにクラスターイオン中のアンモニア分子はいずれも水素結合によって強く束縛されており、もはやフリーとはみなせないからである。Fig. 11aに見ら

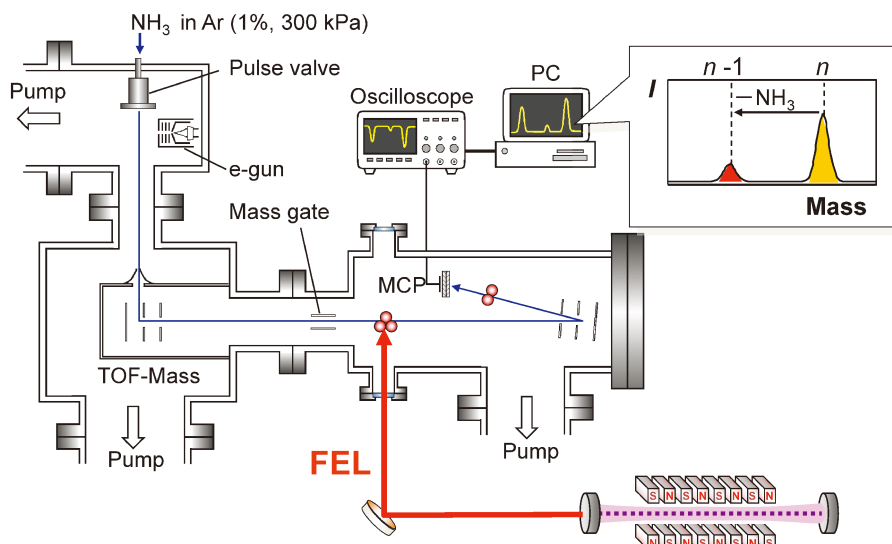
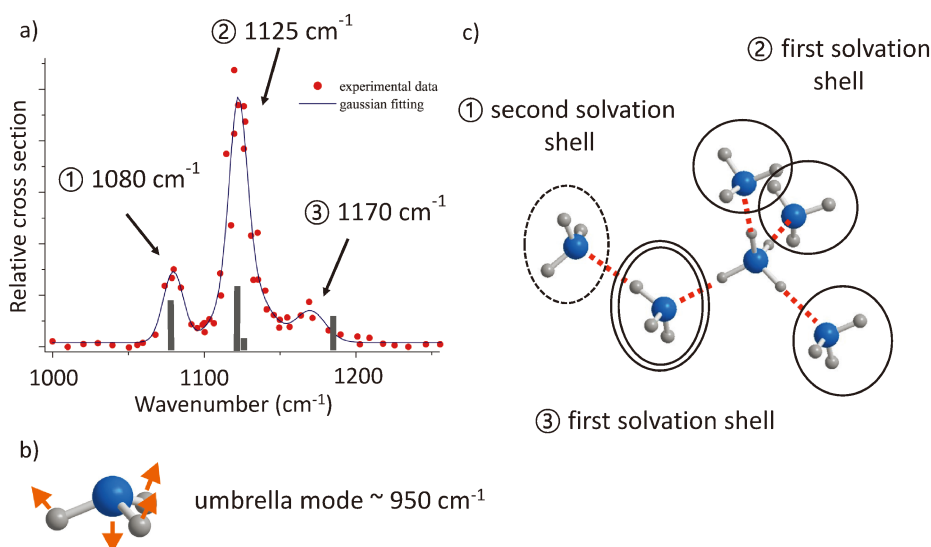


Fig. 10 (Color online) Schematic diagram of the experimental setup.


 Fig. 11 (Color online) a) Photoabsorption action spectrum of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$. Solid bars indicate calculated vibrational frequencies with relative photoabsorption intensities. b) Umbrella mode for free NH_3 . c) Three different environments for NH_3 .

れる3本の吸収ピークはイオンクラスター内に存在するアンモニア分子の環境の違いを明瞭に反映している。すなわち Fig. 11c において実線で囲んだ3つの NH_3 ②はいずれも第1溶媒和圏に所属し、直接イオンコア NH_4^+ と水素結合によって結合しており等価である。二重実線で囲んだ NH_3 ③は第1溶媒和圏に属するが、 NH_3 ①とも水素結合しているため、 NH_3 ②と NH_3 ③の存在環境は異なっている。第2溶媒和圏に属する NH_3 ① (点線) は直接イオンコアからの影響を受けず、 NH_3 ②と NH_3 ③とは大きく環境が異なることは明白であろう。イオンクラスター内部での相互作用が強ければ強いほど、フリーのスペクトルからのシフト量は大きいと考えられるので、 1080 cm^{-1} のピークはイオンコアからの影響を直接受けていない NH_3 ①に帰

属される。 NH_3 ③は2つの水素結合の影響を受けており、最もシフト量の多い 1170 cm^{-1} のピークに該当する。 1125 cm^{-1} は残りの NH_3 ②に帰属され、このピークの吸収断面積が大きいのは定性的には NH_3 ②が3個あるからだと説明できる。以上のような推論はDFT計算からも支持される。構造最適化後 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$ の振動数を Gaussian 03 (triple-zeta basis set 6-311++G(d,p), B3LYP, スケーリングファクター0.95) によって計算すると、 NH_3 ①, ②, ③に対してそれぞれ1083, (1119, 1120, 1124), 1187 cm^{-1} となる。 NH_3 ②については計算では3つの異なる振動数が計算されるが、FEL-TUSのエネルギー分解能ではこれらを分離して観測することはできない。Fig. 11a の黒棒は振動数を吸収強度の計算値と共に図示したもので

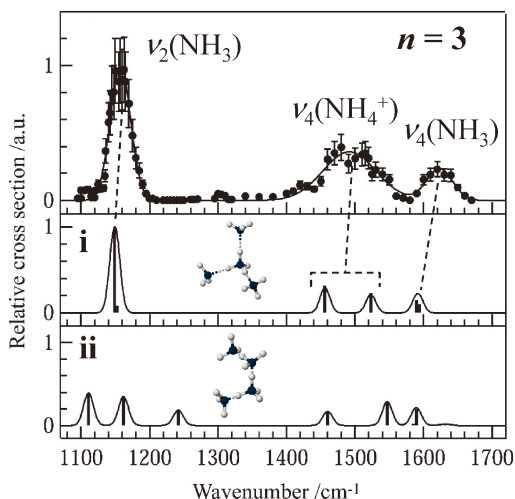


Fig. 12 Upper trace: Photoabsorption action spectrum of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$. Middle and lower traces: Calculated photoabsorption spectra of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$ assuming the molecular structures indicated, respectively. Reproduced from ref. 8.

あるが、 NH_3 ③について若干ずれが見られるものの、実測値と計算値の一致は極めて良好である。

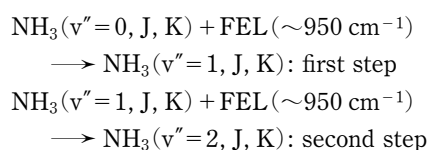
$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$ の場合の実測スペクトルと計算スペクトルを **Fig. 12** に示す。計算スペクトル i と ii はそれぞれ NH_3 が第 1 溶媒和圏に 3 個配置している構造と、直鎖状構造 (一つの NH_3 は第 2 溶媒和圏に属する) を仮定している。後者では 3 個の NH_3 はそれぞれ環境が異なるため、1100 ~ 1200 cm^{-1} に 3 つのピークが予想されるが、実測スペクトルではピークは 1 本であり isomer i とほぼ完全に合致する。以上の結果を総合すると、 NH_3 が中心の NH_4^+ に付加していく場合、まず第 1 溶媒和圏を埋めるように配置していくことがわかる。 $n=5$ 以上のクラスターのスペクトルを解析すると、第 1 溶媒和圏が 4 つの NH_3 で埋まった後、 NH_3 は第 2 溶媒和圏に順次配置していき、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_8$ となったところで第 2 溶媒和圏が全て埋まる、ということが明らかとなった。我々の研究室では、アンモニアクラスターイオンの他にもメタノールクラスターイオンについての分光研究を行っており、クラスターの構造やその振動スペクトルとの相関等が詳細に議論されている⁹⁾。

3.4 ポンプ・プローブ法による中間状態の計測

3.1 で記したように化学反応 (解離反応, イオン化反応, $\bullet\bullet$) は FEL の赤外多光子吸収が起こり、振動エネルギーが高度に励起されたホットな分子が生成することから始まる。しかし分子内にどのようにして振動エネルギーが蓄積されていくのか、言い換えればどのような振動モードが励起されていくのか、ということはまったく理解されていない。化学結合を切るために必要な最小限の赤外光子数は計算できるが、実際に分子が何個の光子を吸収しているのか、についても答えることは困難である。つまり出発物質

と生成物質を実験的に押えることはできるが、その途中である赤外多光子過程はブラックボックスの中にある。何とかしてそのブラックボックスの中を覗くことはできないであろうか? その一つの手がかりとして、ここではポンプ・プローブ法によるアンモニア分子の多光子励起過程とその中間量子状態の検出について記してみたい。

前節で記述した様に NH_3 は 950 cm^{-1} の赤外光を吸収し、umbrella モード (v_2 mode) が励起される (first step)。続いて NH_3 は 950 cm^{-1} の赤外光を吸収し、 $v''=2$ が生成することが期待される (second step)。



ここで J はアンモニア分子の回転によって生じる全角運動量の大きさを表す量子数である。一方量子数 K はアンモニア分子の回転対称軸周りの角運動量の大きさを表し、 $J \geq K$ である。中間準位 $\text{NH}_3(v''=1, J, K)$ および最終準位 $\text{NH}_3(v''=2, J, K)$ の量子状態を特定し、上記の振動励起過程の機構を理解しようというのが本実験の狙いである。

実験装置は **Fig. 10** に示した飛行時間型質量分析計を用いる^{10,11)}。 NH_3 を Ar 中にシードし 5 Hz のパルス分子線として噴出することによってアンモニア分子を供給する。これに v_2 mode の共鳴周波数 ($\sim 952 \text{ cm}^{-1}$; $\sim 10.5 \mu\text{m}$) に設定した FEL-TUS を集光照射する。 NH_3 の量子状態 v'', J, K の分布は、波長可変パルス UV レーザーによるアンモニア分子の電子励起 B 状態を経由する (2+1) 共鳴多光子イオン化法 (REMPI) によって調査する。FEL のマクロパルスと UV レーザーパルスの時間的同期は電気的に行われている。FEL-TUS のマクロパルスは数 μs のパルス幅を持ち、マイクロパルスの間隔は 350 ps である。従って UV レーザーパルス ($\sim 3 \text{ ns}$) がマクロパルスの中にあれば、UV レーザーパルス内に 10 本程度のマイクロパルスが含まれることが保証されている。

Fig. 13a は横軸が UV レーザーの二光子共鳴波数として表示されており、FEL を照射しないときの REMPI スペクトルである。* および ** を付したピークは、右側に示されるようにそれぞれ NH_3 の最低エネルギー準位 ($v_2''=0, J_K=0_0$) および回転励起準位 ($v_2''=0, J_K=1_1$) からの REMPI 信号である。前者が飛びぬけて強いのは、パルス分子線中での断熱膨張によって NH_3 の回転温度が 10 K 以下に冷やされており、最低エネルギー準位 ($v_2''=0, J_K=0_0$) の占有数が圧倒的に多いからである。**Fig. 13b** は波数 $\sim 952 \text{ cm}^{-1}$ の FEL-TUS を導入したときの REMPI スペクトルである。**Fig. 13c** は a と b の差スペクトルであり、これより FEL の照射によって 3 本の新しい REMPI 信号 (★) が現れ、かつ最低エネルギー準位からの信号が約 30

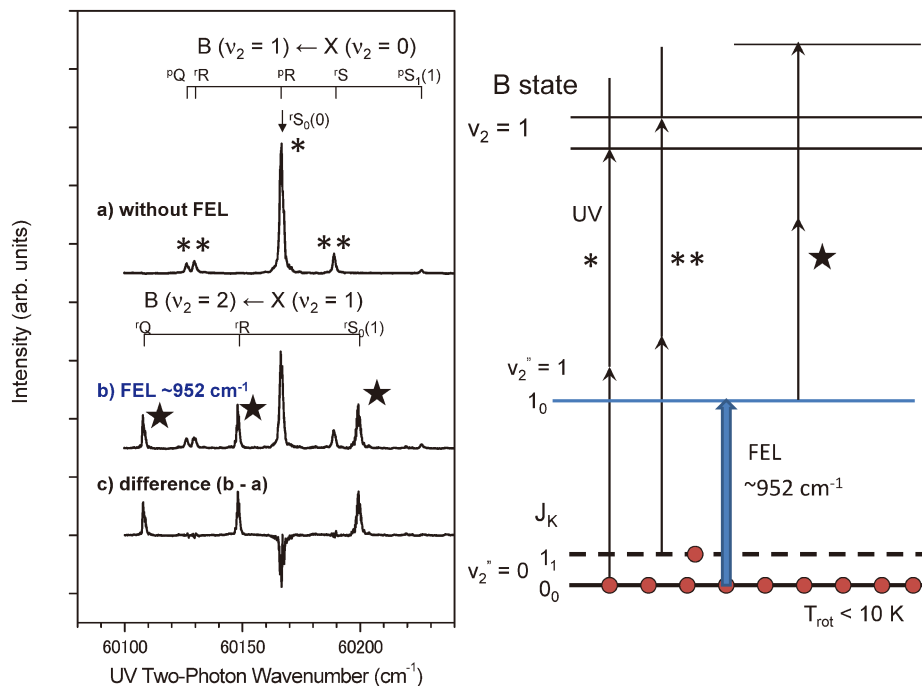


Fig. 13 (Color online) Left panel: REMPI spectra in the region of the $B(v_2=1) \leftarrow X(v_2=0)$ two-photon transition of free NH_3 . a) UV laser only, b) UV and IR-FEL (952 cm^{-1}), and c) difference spectra b)-a). Right panel: Schematic energy level diagram for REMPI spectra. Vertical axis is not scaled linearly. Reproduced from ref. 11.

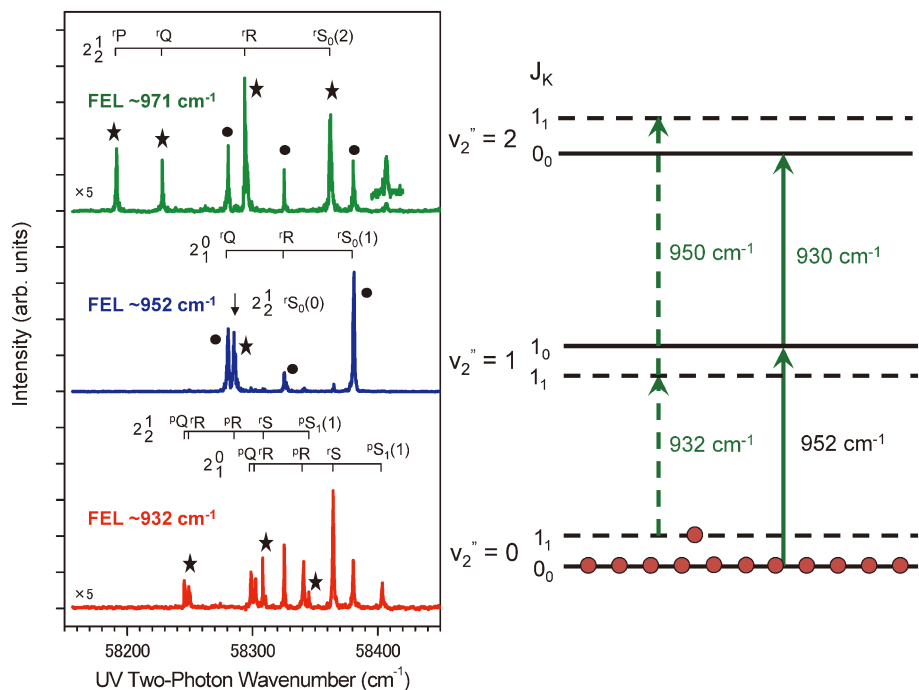


Fig. 14 (Color online) Left panel: REMPI spectra in the region of the $B(v_2=0) \leftarrow X(v_2=1)$ two-photon transition of free NH_3 with irradiation of IR-FEL at a) 971, b) 952 and c) 932 cm^{-1} . Right panel: Schematic energy level diagram for the two step excitation by FEL. Vertical axis is not scaled linearly. Reproduced from ref. 11.

%減少していることがわかる。 $\sim 952\text{ cm}^{-1}$ は右側に示されるように $v_2''=1, J_K=1_0 \leftarrow v_2''=0, J_K=0_0$ の振動回転遷移に共鳴する波数であるが、実際解析の結果3本の新しいピークは $v_2''=1, J_K=1_0$ からの REMPI 信号であるこ

とが確認された。また*ピークの減少は、最低エネルギー準位の占有数の減少に対応しており、FELによる振動励起効率は $\sim 30\%$ にも達することがわかった。以上のように比較的小さい分子であれば、ポンプ・プローブ法によ

てFELによって生成する振動励起状態の完全な帰属ができる。

Fig. 14中央のスペクトルは、Fig. 13と同じくFELを952 cm^{-1} に設定したときのものである。横軸の波数域（ $\sim 58300 \text{ cm}^{-1}$ ）はB状態の最低エネルギー準位より低いので、ここに見られるすべてのピークはFELによって生成した振動励起状態に起因する。そのうち●を付した3本のピークはFig. 13と同じく $v_2''=1$ からのREMPI信号と帰属されるが、一方★を付したピークは $v_2''=2$ からのREMPI信号であることが判明した。つまり二段階振動励起が実際に起こっていることになる。その励起経路であるが、詳細な解析の結果Fig. 14右側に実線矢印で示されるように、 $v_2''=2, J_K=0_0 \leftarrow v_2''=1, J_K=1_0 \leftarrow v_2''=0, J_K=0_0$ と同定することができた。ここで第一段及び第二段励起に必要なFEL波数はそれぞれ952および930 cm^{-1} である。

Fig. 14下段のスペクトルはFELを932 cm^{-1} に設定したときのものであり、★を付した複数のピークは $v_2''=2$ に起因する。その励起機構は右側に破線矢印で示されるように $v_2''=2, J_K=1_1 \leftarrow v_2''=1, J_K=1_1 \leftarrow v_2''=0, J_K=1_1$ と同定される。第一段及び第二段励起に必要なFEL波数はそれぞれ932および950 cm^{-1} である。いずれのケースもladder climbingに必要なエネルギー差はFEL-TUSのエネルギー分解能（ $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ）と同程度であり、その幅内に2本の振動回転遷移が収まっているからこそ多光子励起が起こるということである。本実験では $v_2''=3$ を検出することはできなかったが、これは $v_2''=3 \leftarrow v_2''=2$ の遷移波数が約500 cm^{-1} であり、 $v_2''=1 \leftarrow v_2''=1$ より約400 cm^{-1} も低波数側にシフトしているからである。本稿で紹介したようなポンプ・プローブ計測がブラックボックスを解き明かす一つの有力なアプローチとなることを期待したい。

4. 結び

FEL-TUSは中赤外領域で周波数可変な高輝度・高出力光源であるが、線形加速器を有することから安定的な光の供給には専門家の協力が必要不可欠である。一方近年、卓上の可視・近赤外パルスレーザーの非線形周波数混合によって中赤外光を発振させるコヒーレントOPO/OPA光源を用いた分光研究が報告されている¹²⁾。例えばAgGaSe₂という非線形結晶によって600~1900 cm^{-1} の赤外コヒーレント光を発振でき、実際に気相中の分子間水素結合に関連するスペクトルが極めて良いS/N比で計測されている。いまだOPO/OPA光源の出力は $\sim 100 \mu\text{J}/\text{pulse}$ と低く実用化には更なる改良を要するが、分光計測におけるプローブ光としての利用であれば必要十分な出力レベルである。また1994年に初めて発振に成功した量子カスケードレーザー（Quantum Cascade Laser; QCL）は現在3~20

μm において室温動作可能な唯一の実用的な半導体レーザーであり、環境計測をはじめとして様々な分野への応用が期待されている¹³⁾。このように中赤外領域における周波数可変光源の進歩は日進月歩である。現状では広汎な周波数可変領域と高輝度・高出力という点においてはなお赤外自由電子レーザーに一日の長があるが、今後はそれぞれの光源の特徴を生かした実験設計がより重要になってくるであろう。

FEL-TUSは冒頭にも記したように、設置からすでに20年が経過しておりハードウェアの老朽化は避けるべくもない。またコストの面からも適正な維持・管理を継続することが困難であると判断され、2021年3月末をもって活動を停止した。日本で現在利用研究を実施している赤外自由電子レーザーは本特集で取り上げられている様に、大阪大学産業科学研究所のTHz-FEL、京都大学エネルギー理工学研究所のKU-FEL、日本大学電子線利用研究施設のLEBRAである。自由電子レーザーそのものの自体の開発研究が重要であることは言うまでもないが、今後これらのIR-FEL施設の隆盛は、適正な数の利用者がいて多彩な研究分野で優れた研究成果を発信できるか否かにかかっているように思う。本特集号をご覧になった様々なバックグラウンドをお持ちの研究者の方々が赤外自由電子レーザーに興味を持ち、その特性を活用できるような魅力的な研究提案をしていただくことを期待したい。

謝辞

ここに記載した内容は、荒木光典博士（東京理科大学）、今井貴之博士（東京理科大学）、小城吉寛博士、小山貴裕博士（上智大学）、加藤吉康博士、登野健介博士（JASRI）、中島正和博士（東京大学）と多くの大学院生による共同研究の成果である。

当センターは文部科学省先端研究基盤共用事業、先端研究基盤共用プラットフォーム形成事業、光ビームプラットフォーム、高エネルギー加速器研究機構支援事業等の支援を受けてきた。ここに謹んで感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) M. Araki, T. Chiba, T. Oyama, T. Imai and K. Tsukiyama: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **405**, 11 (2017).
- 2) M. Toriumi, T. Kawasaki, M. Araki, T. Imai and K. Tsukiyama: J. Photopol. Sci. Tech. **32**, 189 (2019).
- 3) 荒井重義, 石川洋一, 大山俊之: レーザー研究 **13**, 46 (1985).
- 4) M. Matsubara, F. Osada, M. Nakajima, T. Imai, K. Nishimura, T. Oyama and K. Tsukiyama: J. Photochem. Photobiol. A **322**, 53 (2016).
- 5) T. Kanda, Y. Kato, T. Imai and K. Tsukiyama: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **269**, 1944 (2011).
- 6) Y. Miyamoto, T. Majima, S. Arai, H. Akagi, A. Maeda, H. Hata, K. Kuramochi, Y. Kato and K. Tsukiyama: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **269**, 180 (2011).
- 7) K. Tono, K. Bito, H. Kondoh, T. Ohta and K. Tsukiyama: J.

- Chem. Phys. **125**, 133205–1–24 (2006).
- 8) K. Tono, K. Fukazawa, M. Tada, N. Fukusihma and K. Tsukiyama: Chem. Phys. Lett. **442**, 206 (2007).
 - 9) K. Tono, Jer-Lai Kuo, M. Tada, K. Fukazawa, N. Fukushima, C. Kasai and K. Tsukiyama: J. Chem. Phys. **129**, 601831–1–8 (2008).
 - 10) Y. Ogi, T. Endo, K. Tsukiyama, H. Kondoh, K. Tono, Y. Ogawa, Y. Hamada, T. Ohta and H. Kuroda: J. Electron. Spectrosc. **128**, 67 (2003).
 - 11) Y. Ogi, M. Kawashita and K. Tsukiyama: Chem. Phys. Lett. **421**, 96 (2006).
 - 12) J. R. Roscioli, E. G. Diken and M. A. Johnson: J. Phys. Chem. A **110**, 4943 (2006).
 - 13) 山西正道, 枝村忠孝, 秋草直大: 光学 **40**, 142 (2011).

著者紹介



築山光一

東京理科大学理学部第一部化学科 教授

E-mail: tsuki@rs.tus.ac.jp

専門: レーザー分光学, 分子分光学

【略歴】

1979年東京工業大学理学部化学科卒業。
 1984年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了(理学博士)。1984年5月-1986年3月Columbia University化学科博士研究員, 1986年4月-1993年3月理化学研究所マイクロ波物理研究室研究員, 1993年4月-1995年3月同先任研究員, 1995年4月-2000年3月東京理科大学理学部第一部化学科助教授, 2000年4月~同教授, 2005年4月~同赤外自由電子レーザー研究センター長併任。

Application of infrared free electron laser to molecular spectroscopy and molecular science

Koichi TSUKIYAMA Department of Chemistry, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan
 Infrared Free Electron Laser Research Center, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

Abstract Infrared free electron laser at Tokyo University of Science (FEL-TUS) is a pulsed laser oscillating in the mid-infrared region (5~10 μm), which corresponds to the vibrational frequencies of molecules. The high photon density of FEL-TUS can drive an optical phenomenon called infrared multiphoton excitation, in which a number of photons are absorbed at a time. These characteristics enable us to excite specific vibrational modes in molecules, to generate highly vibrationally excited molecules, and to induce chemical reactions including dissociation and ionization of molecules. The current article describes the results of our experimental research toward molecular spectroscopy and molecular science that would not have been possible with conventional infrared light sources.