

アンモニア反転運動の実空間観測に向けて

(東工大理) ○上野一樹・水瀬賢太・大島康裕

Toward spatio-temporal observation of ammonia inversion motion
(Tokyo Institute of Technology) Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

【Abstract】

The inversion motion of ammonia is one of the most recognized large-amplitude molecular vibrations. We are developing a new experimental setup to track the spatio-temporal propagation of the ammonia inversion. Here, state-selected molecular samples will be interacted with microwave radiation resonant with the inversion doubling transition, to create a wave packet for inversion vibration. Then, time resolved Coulomb explosion ion-imaging will be adopted to probe real-space configuration of ammonia molecules. A Stark deflector will be implemented to realize state selection by an inhomogeneous electric field. We performed Monte Carlo simulation for trajectories of molecules in the inhomogeneous field to check the performance of the deflector.

【序論】

アンモニアの傘反転運動は、MASER にも利用されている重要な運動であり [1]、物理化学の標準的な教科書にも紹介されている [2]。しかしながら、反転振動を実空間で観測することは今のところ実現されていない。分子運動を実空間で測定する手法としてイオンイメージング法がある。クーロン爆発を利用した手法では、多価イオン化して生じるフラグメントイオンの空間分布を測定する。この空間分布にはイオン化する瞬間の対象分子の核配置が反映されており、もっぱら空間中での分子の配向や配列の観測に適用されてきた [3]。一方、クーロン爆発イメージングを分子振動の観測に適用した例は極めて限られている [4]。我々は、アンモニアの傘反転振動は分子の向きが反転するのでイオンイメージング観測が適用可能であることに着目し、反転振動の時空間観測に向け、実験装置の開発に取り組んでいる。ここではその概念を紹介する。

【理論】

図1は、アンモニアの反転振動に対するポテンシャルとエネルギー準位の模式図である。アンモニアの反転振動の固有状態は、対称な波動関数 $|+\rangle$ と反対称な波動関数 $|-\rangle$ がペアを作っている。対称・反対称の最低準位は 0.8 cm^{-1} のエネルギー差をもつ。共鳴するマイクロ波を照射することで、この2つの準位をコヒーレントに結合し、波束を生成することができる。振動波束は、時間発展に応じて左($|L\rangle$)と右($|R\rangle$)のどちらかを向く配置に対応する。ただし、極低温の条件下でも $|+\rangle$ と $|-\rangle$ はほぼ同程度存在しており、その混合状態にマイクロ波を照射しても $|L\rangle$ と $|R\rangle$ は同程度存在することになり、全体として $|L\rangle \approx |R\rangle$ の時間発展を観測することができない。よって、マイクロ波照射前に $|+\rangle$ もしくは $|-\rangle$ のどちらか一方の準位のみを選別しておく必要がある。

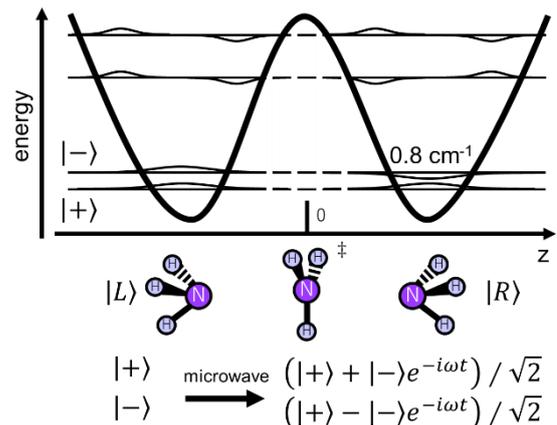


図1 アンモニア反転振動準位の模式図

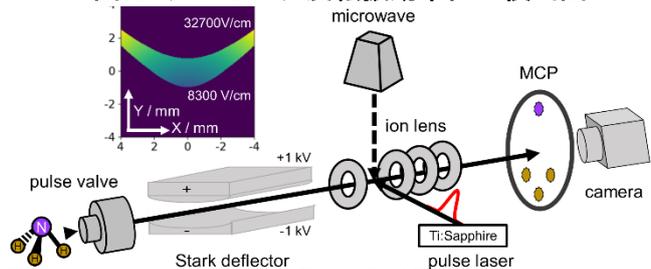


図2 本研究における実験の模式図

【実験計画】

図2は実験の模式図である。アンモニアは超音速ジェットにて振動・回転温度を冷却した分子線として導入する。極低温でも存在する反転振動状態のペアは、Stark deflector と呼ばれる電極を通過させることで選別する。図2左上に、電極の断面と電極間の電場を示す[5]。この不均一電場中を通過したアンモニアは、シュタルク効果により電場が強い部分に集まる量子状態と、弱い部分に集まる量子状態に空間的に分離される。

量子状態を分離したアンモニアに対して、ポンププローブ実験を行う予定である。励起光にはマイクロ波を用いて2つの状態をカップルし、反転振動波束を生成させる。観測光にはフェムト秒パルスレーザーを用いてクーロン爆発イオン化を起こし、生じたフラグメントイオンの空間分布を画像観測する。画像からクーロン爆発した際に生じる窒素や水素のフラグメントイオンの速度ベクトルを算出し、その時間変化を追跡することにより、反転振動の実空間イメージングを実現する。

【不均一電場による量子状態選別のシミュレーション】

不均一電場通過後、アンモニアの量子状態は双極子モーメントの向きに対応して空間的に分離する。電場方向に双極子が向いている量子状態は電場が強い空間に集まり、電場と逆向きに双極子が向いている量子状態は電場が弱い空間に集まる。

図3に、不均一電場をアンモニアが通過する際の飛行軌道に対するシミュレーションの結果を示す。deflector の長さは 15 cm、電圧は±1 kV とした。アンモニアは断熱冷却されるとして、回転の量子数 J が 1 以下の状態に対してシミュレーションを行った。分子の速度は 660 m/s とし、バルブから放出された後はスキマー1、スリット、deflector、スキマー2の順に通過して観測領域に至る。観測はバルブから 0.6 m 離れた部分で行うこととして、その際の断面図も示した。この結果から、数 kV の電場をかければ $|+\rangle$ と $|-\rangle$ の量子状態が十分に分離可能であると結論できる。

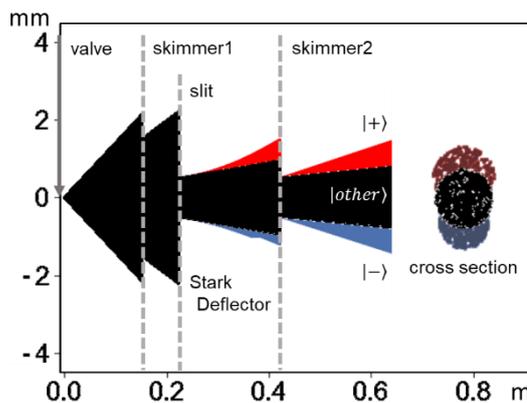


図3 Stark deflector 内でのアンモニアの飛行軌道シミュレーション

【マイクロ波電場の均一性についての考察】

アンモニアの反転振動に共鳴するマイクロ波を照射すると、マイクロ波の電場にしがたってアンモニアの双極子モーメントが揃う。マイクロ波の電場は、イオンイメージング用の電極で回折・反射され均一性が乱される可能性がある。現在、マイクロ波電場の均一性を見積もるための数値計算を行っている。

【結論】

アンモニアの傘反転振動の観測を達成するため、不均一電場中のアンモニアの量子状態選別についてシミュレーションを行い、分離可能であることが示された。今後、マイクロ波をどのように導入するかについて検討を行うとともに Stark deflector の制作と試験を行う。

【参考文献】

- [1] Gordon, J. P., Zeiger, H. J. & Townes, C. H. *Phys. Rev.* **99**, 1264 (1955).
- [2] R. P. Feynman, R. B. Leighton, & M. Sands, *Lectures on Physics. Volume 3, Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing (1965).
- [3] 上野 一樹、水瀬 賢太、大島 康裕：「イオンイメージング実験をもとにした分子回転波束の再構築」第11回 分子科学討論会 2A08 (2017).
- [4] Hansen, J. L. et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 1 (2012).
- [5] You, H. S. et al. *J. Phys. Chem. A* **122**, 1194 (2018).