

高強度短パルス光による NO-Ar クラスターの 分子間振動波束ダイナミクス

(分子研・総研大) ○長谷川宗良、大島康裕

【序】分子間相互作用により規定された分子の相対運動は、凝縮系や生体内での機能発現において重要な役割を果たす。孤立系である気相分子クラスターは、系の単純さゆえに分子間相互作用の本質を研究する格好の対象である。数多くのクラスターについて最安定構造および励起状態からの緩和過程について報告がなされている。しかし、分子間ポテンシャル曲面上での多次元ダイナミクスを実時間で調べた例は極めて限られている。我々は、非共鳴高強度短パルス光を用いた回転波束の生成とそのダイナミクスについて研究を行ってきたが [1]、この手法が振動波束の生成にも有効であることをベンゼンクラスターの例で示した [2]。しかし、運動の自由度が多いことと高精度の分子間ポテンシャルが提出されていないため、実験結果を解析することが困難であった。今回は、少数自由度で、かつ高精度の分子間ポテンシャルを利用できる NO-Ar クラスターを対象として、振動波束の生成を行ったので報告する。

【実験】クラスターに由来する微弱な信号を高い S/N 比で計測するために、実験系全体が 1 kHz で動作可能なシステムを新たに構築した。集光したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー（ポンプ光：820 nm, 2.5 mJ/pulse, 40 fs, 1 kHz）出力により NO-Ar を振動励起し、新規に導入した色素レーザー（プローブ光：226 nm, 10 μ J/pulse, $\Delta E = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, 1 kHz）光によって、NO-Ar の二光子共鳴多光子イオン化（RE2PI）スペクトルを測定した。イオン化を避けるために、ポンプ光は 475 fs に伸長させた。NO-Ar は、背圧 20 気圧の NO/Ar 5% 混合ガスを、パルスバルブを用いて真空チャンバーへ噴出することによって生成した。真空チャンバーは大型ターボ分子ポンプ（TMP：2400 l/s）を用いることで、実験中の圧力を 10^{-5} Torr 台に保っている。スキマーを用いて超音速分子線としたのちに、差動排気されたチャンバー（800 l/s の TMP で排気）を通し、飛行時間型質量分析器（TOF-MS）へ導いた。TOF-MS の実験中における圧力は 10^{-8} Torr 台であった。TOF-MS からの信号はオシロスコープに取り込まれ、シーケンスモードを用いてショット毎の質量スペクトルを保存した。1000 ショット程度データを蓄積した後に PC ヘデータ転送し、各ショットの質量スペクトルをリアルタイムで解析し、NO-Ar⁺の信号をカウンティングした。

【結果・考察】図 1 にポンプ光としてシングルパルスを用いた場合の RE2PI 励起スペクトルを示す。ポンプ光を照射しない場合 (a)、NO の A-X 遷移に相関する NO-Ar 特有の 3 本の強いピークが観測された。最も強いピークは、オリジンバンドに帰属される [2]。ポンプ光を照射した場合の励起スペクトル (b)

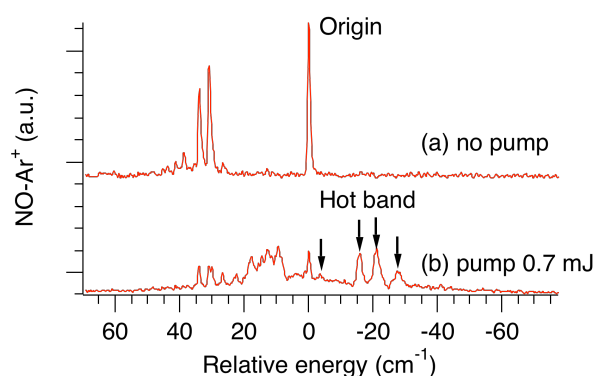


図 1 NO-Ar 励起スペクトル
(a) ポンプ光無し、(b) ポンプ光有り

では、新たな遷移が観測された。特に、オリジンバンドより低エネルギー側にあらわれたホットバンドは、ポンプ光によって分子間振動励起が誘起されたことを意味している。このホットバンドのレッドシフト量が、分子間振動状態のエネルギーに対応する。

観測されたホットバンドの帰属を行うため、近年報告された高精度の NO-Ar 分子間ポテンシャル[3]を用い、Schrödinger 方程式を解き固有値・固有関数を得た。計算においては、 (R, θ) の2自由度(図2)のみを考慮し、クラスター全体の回転は無視した。得られた固有値を図2に示す。実測された4本のホットバンド (-4cm^{-1} , -16 cm^{-1} , -21 cm^{-1} , -28 cm^{-1}) に対応する振動状態があることがわかる。 4 cm^{-1} および 16 cm^{-1} の状態は、NO ($\omega = \pm 0.5$) の $j = 1.5$ に相関し、錯体軸への角運動量の射影成分がそれぞれ $P = 1.5$, 0.5 の状態と帰属された。一方、 21 cm^{-1} , 28 cm^{-1} 付近は、複数の固有状態が存在するため、実測されたピークの帰属は困難である。そこで、時間依存の Schrödinger 方程式 (TDSE) を解き、振動励起のシミュレーションとの比較から帰属を行うことにした。回転励起の場合と同様に、分極率の異方性と高強度レーザー光の相互作用を考慮し、NO-Ar の分極率は NO 分子に由来するというモデルを用いた。

TDSE の結果を図2に示す。これは初期状態を振動基底状態とし、光との相互作用によるポピュレーションの時間変化を図示したものである。図中の A-F の状態と、エネルギー準位図中の A-F の状態がそれぞれ対応する。これによって実測された4本のピーク (-4cm^{-1} , -16 cm^{-1} , -21 cm^{-1} , -28 cm^{-1}) は、B、D、E、F と帰属できた。TDSE 計算の結果、 11 cm^{-1} の振動状態 (C) は強く励起されるが、観測されたスペクトル中にはあらわれていない。これは、RE2PI の中間状態が $P = 0.5$ であり、一光子遷移の選択則が $\Delta P = 0, \pm 1$ であるため、振動状態 C からの遷移は禁制となるためである。

次に、ポンプ光をダブルパルスとした実験を行った。プローブ波長を、オリジンバンド、 -4 cm^{-1} , -16 cm^{-1} , -21 cm^{-1} のピークそれぞれに固定し、ダブルパルスの遅延時間を掃引した。その結果、明瞭なビート信号が観測された。特にオリジンバンドをプローブした時は、 4 cm^{-1} , 11 cm^{-1} のビート信号が強くあらわれており、TDSE の結果と矛盾しない。これらの結果は、高強度レーザー光によって、NO-Ar クラスターの分子内振動波束が生成し、複数の振動準位がコヒーレントに励起されたことを示している。

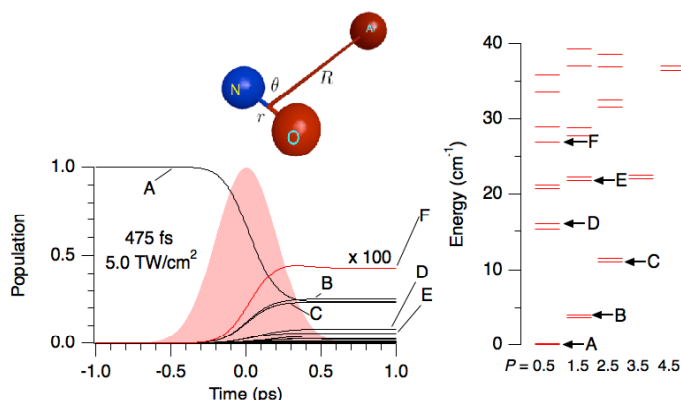


図2 NO-Arの座標系、エネルギー準位図およびTDSEの結果

【参考文献】

- [1] Y. Ohshima and H. Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem., in press.
- [2] 長谷川宗良、北野健太、大島康裕、第二回分子科学討論会 2B16.
- [3] J. Lozeille et al., J. Chem. Phys., **113**, 7224 (2000).
- [4] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, J. Chem. Phys., **127**, 184309 (2007).