

## 2A12

### 窒素分子二量体における振動回転コヒーレントダイナミクスの 実時間イメージング

(<sup>1</sup>東京工業大・理, <sup>2</sup>分子研) ○ 水瀬 賢太<sup>1</sup>, 大島 康裕<sup>1,2</sup>

### Real-time imaging study on coherent vibrational and rotational dynamics in the nitrogen dimer

(<sup>1</sup>Tokyo Tech, <sup>2</sup>IMS) ○ Kenta Mizuse<sup>1</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>1,2</sup>

【序】窒素分子は永久双極子モーメントがゼロの等核 2 原子分子であり、基本的にマイクロ波～赤外線領域における吸収帯をもたない。しかし、周囲の分子と相互作用することで誘起双極子による遷移が許容されうるため、窒素分子の関与する分子間相互作用は大気化学における重要性をもつ。地球大気の主成分は窒素であるので、窒素分子同士の相互作用を研究することが、地球の放射・吸収によるエネルギー収支を精査するうえでも重要な課題となっているが<sup>1</sup>、その直接的なモデルである窒素クラスターに関する研究例は、セル中の衝突誘起スペクトル測定<sup>2</sup>といったわずかなものに限られてきた。前述のような光学不活性さから、マイクロ波分光のような直接吸収遷移を捉える手法の適用も困難といえる。

我々は窒素分子間の相互作用を直接的に研究することを目的とし、窒素 2 量体に対して超短パルス非共鳴光を用いた時間領域実験を試みた。具体的には、インパルス誘導ラマン散乱による振動回転ダイナミクスの誘起と、クーロン爆発イメージングという瞬時的空間情報を引き出す手法を組み合わせたフェムト秒 pump-probe 実験により、窒素 2 量体の構造とダイナミクスについて検討を行った。

【実験】実験には我々が独自に開発した空間断層型イオン画像観測装置<sup>3</sup>、およびフェムト秒 pump-probe 光学系を用いた。超音速ジェット中に生成させた窒素 2 量体に対して pump 光(直線偏光, 820 nm, <1 ps, 0.1 mJ/pulse)を照射し、Raman 活性な振動・回転をコヒーレントに励起した。その後、遅延時間をおいてフェムト秒強レーザー probe 光(円偏光, 407 nm, ~80 fs, 0.3 mJ/pulse)を照射し、 $(\text{N}_2)_2^{2+}$ を経由したクーロン爆発過程によって  $\text{N}_2^+$ を放出させた。 $\text{N}_2^+$ の放出角度分布を 2 次元イオン画像として撮像することで、Pump 光誘起のダイナミクスを追跡した。なお、独自の断層画像観測を行うことで、あらゆる入射偏光に対して検出面が平行となり、空間分布の効率的かつ直接的な測定が可能となっている<sup>3</sup>。

【結果と考察】図 1 に probe 光のみの照射によって生じた  $\text{N}_2^+$ の空間分布(イオン画像)を示す。画像の中心付近(マスクした部分)には分子線中の窒素分子単

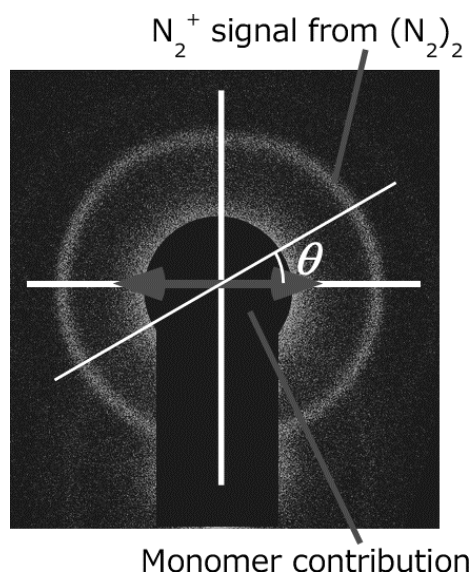


図 1 高強度超短 probe パルス照射で生じた  $\text{N}_2^+$ の 2 次元イオン画像。

体がイオン化された成分が極めて大きな強度で観測された。画像外側の同心円が、2量体のクーロン爆発で生じた  $N_2^+$  の信号に帰属される。一般的な飛行時間質量分析では、2量体由来の微弱なイオン信号は同時に検出される分子単体由来の強い信号に埋もれてしまう。本研究では、検出器の中心から外側方向に反跳されたイオンを位置敏感的に検出することで、クラスター種由来の信号のみを効率的に観測することができた。

図2に、Pump 光照射後の画像におけるイオン角度分布の時間変化を示す。ここでは pump 光の偏光方向に対して  $\theta$  を定義し (図1)、整列パラメータ  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  としてプロットしている。図2において、pump 光照射直後に極大 (分子間を結ぶ軸が偏光軸方向に揃う) が現れ、その後、周期およそ 230 ps の規則的なダイナミクスが観測された。

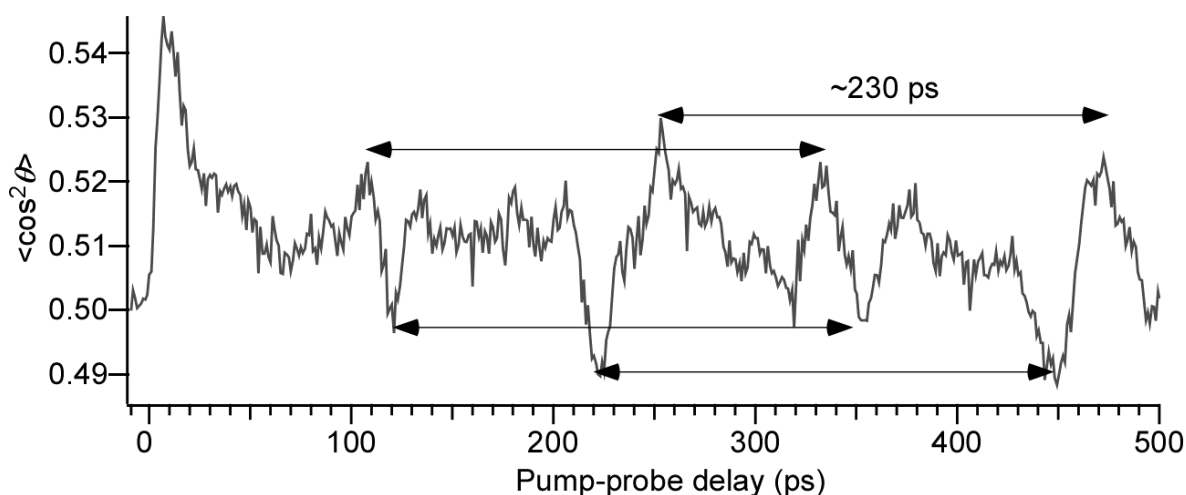


図2  $(N_2)_2$  由来のイオン画像から算出した整列パラメータ  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  の時間発展。

観測された周期的時間発展は、 $(N_2)_2$  の回転ダイナミクスに対応する。類似の時間トレースが観測される回転コヒーレンス分光法<sup>4</sup>と同様の考察から、観測された 230 ps の周期は、窒素 2 量体を偏長対称コマとみなした場合 (図3) の回転定数  $B(\sim C)$  を用いて  $(2B)^{-1}$  と表せる。得られた回転定数 2.17 GHz から、 $(N_2)_2$  における実効的な分子の重心間距離が 4.1 Å と見積もられた。このように、画像観測を利用した時間領域実験により、これまで分光学的に捉えることが困難だった窒素 2 量体に対する、初めての直接的な構造情報を得ることに成功した。

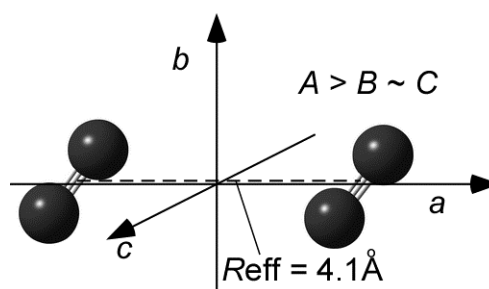


図3  $(N_2)_2$  における慣性主軸と実験から求めた実効的な分子間距離。

本研究におけるフェムト秒時間分解イメージングの実験では、過去の回転コヒーレンス分光のような回転定数の見積もりに加えて、分子間振動ダイナミクスの情報を得ることに成功している。講演では本手法と得られた結果の詳細を報告する。

1. W. S. Edward et al., *Astrophys. J.* **810**, 57 (2015).
2. C. A. Long, G. Henderson, G. E. Ewing, *Chem. Phys.* **2**, 485 (1973).
3. K. Mizuse et al., *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015); K. Mizuse et al., *J. Vis. Exp.* submitted.
4. P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **96**, 7844 (1992).