

固体アルゴン中に捕捉した塩素分子の超高速ダイナミクス

(ベルリン自由大) ○伏谷瑞穂・Matias Bargheer・Markus Gühr・
Nikolaus Schwentner

[はじめに]

超短パルスで電子励起された分子は電子励起状態に振動波束を形成する。この振動波束は周囲との分子間相互作用によるエネルギー緩和や振動・電子コヒーレンスの緩和により減衰していく。分子のエネルギー緩和や振動コヒーレンス緩和の研究はポンププローブ法や CARS 分光法などを用いて盛んに行われてきたが、一方、分子の電子コヒーレンスの緩和の研究はあまり行われていない。本研究では凝縮相中における分子の振動・電子コヒーレンスの緩和を調べるため、位相制御したフェムト秒パルスのポンププローブ実験を固体アルゴン中に捕捉した塩素分子の系に対して行った。

[実験]

再生増幅したチタンサファイアレーザー (CPA2001, Clark-MXR 社) の基本波 (775nm, 150fs, 1kHz, 100 μ J) をサファイア板 (d=1mm) および BBO 結晶 (d=1mm) に集光し、白色光および第二高調波を発生させた。これらの光を非同軸光パラメトリック増幅 (NOPA) 法を用いて波長可変の可視光 (460-720nm, 50fs, 10 μ J) に変換した。さらに、この可視光の第二高調波をとることにより、波長可変の紫外光 (240-360nm, 60fs, 200nJ) を得た。これらのパルス幅はチタンサファイアレーザーの第二高調波 (120fs, 387nm, 35 μ J) との交差相関を取ることで評価した。

濃度比 $\text{Cl}_2:\text{Ar}=1:500\sim 5000$ の混合気体を約 20K に冷却した CaF_2 板に吹き付けることにより、透明な結晶 (d $\sim$ 100 μ m) を作成した。この結晶にチタンサファイアレーザーの第二高調波または NOPA から生成した可視光をポンプ光として、240-360nm の紫外光をプローブ光として照射し、塩素分子の A' または D' 状態からの発光を光電子増倍管を用いて検出した。

[結果と考察]

1) エネルギー緩和

ポンプ光としてチタンサファイアレーザーの第二高調波 (387nm=3.2eV) を用い、塩素分子を $^1\Pi$ 状態に励起し、振動波束の $^3\Pi$ 状態へ緩和を観測した。塩素分子の解

離エネルギーは 2.47eV であるので、気相中では塩素分子は完全に解離してしまうが、固体中では「かご効果」によって分子の再結合が起きるため、解離極限以上の電子励起でも振動波束を観測できたと考えられる。また、プローブ波長を系統的に変化させることにより、振動波束のエネルギー緩和速度が振動準位に依存することを観測した。

2) 振動・電子コヒーレンス緩和

ポンプ光として可視光を用いた場合、塩素分子は束縛状態である $^3\Pi$ 状態に励起される。 $^3\Pi$ 状態の励起スペクトルはゼロフォノン線とフォノンバンドからなることが知られている⁽¹⁾。ポンプ光を Michelson 干渉計に導き、パルス対の位相を制御することで、図 1 に示すように塩素分子の振動準位に共鳴または非共鳴にして励起することが出来る。時間領域ではパルス対の一方によって形成された振動波束ともう一方によって形成された振動波束との間で強め合いまたは弱め合いの干渉がおきていることに対応する⁽²⁾。図 2 からわかるように、パルス対の時間差が約 250fs の時に塩素分子の振動波束の干渉を観測した。このことは固体中のような多電子系においても振動コヒーレンスのみならず電子コヒーレンスが保たれていることを示唆している。

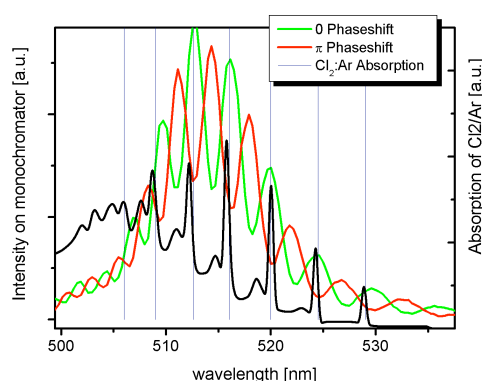


図 1 固体アルゴン中に捕捉した塩素分子の励起スペクトル⁽¹⁾ (黒線)
パルス対の位相 0 (緑線)
パルス対の位相 Π (赤線)

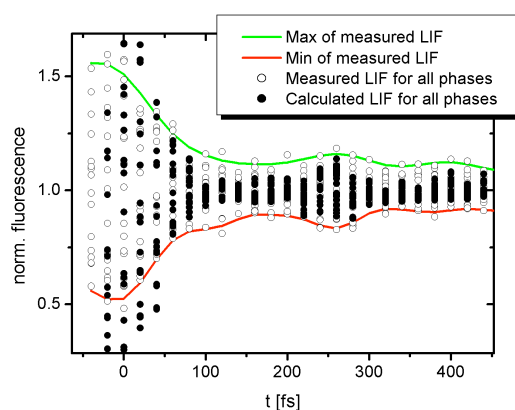


図 2 固体アルゴン中に捕捉した塩素分子の A' → X 遷移

[参考文献]

- (1) V. E. Bondybey and C. Fletcher, J. Chem. Phys., **64** 3615 (1976)
- (2) N. F. Scherer, *et al* , J. Chem. Phys. **95** 1487 (1991)