

窒素二量体における回転・振動波束の実時間イメージング  
(北里大院理<sup>a</sup>, 東工大理<sup>b</sup>, 北里大理<sup>c</sup>)  
○佐藤光<sup>a</sup>, 水瀬賢太<sup>b</sup>, 石川春樹<sup>c</sup>, 大島康裕<sup>b</sup>

Real-time imaging of rotational and vibrational wave packet  
in the nitrogen dimer  
(Kitasato U, Tokyo Institute of Technology)  
Hikaru Sato, Kenta Mizuse, Haruki Ishikawa, Yasuhiro Ohshima

Nitrogen is a main component in the air, and thus the interaction between nitrogen molecules is important in atmospheric chemistry. For example, greenhouse effect by intermolecular interaction between nitrogen is confirmed<sup>[1]</sup>. The research of gas-phase molecular cluster gives us detailed information on intermolecular interaction. In this work, we focused on the nitrogen dimer, which is the smallest cluster of nitrogen. Observation of nitrogen dimer by absorption is difficult for the reason that nitrogen hardly interacts with electromagnetic wave. Here we have analyzed the structure of nitrogen dimer from a new method by observing temporal evolution of the rotational and vibrational wave packet through pump-probe experiments using femtosecond laser. As the result, we determined the rotational constant  $B_0$  to be 2.196 GHz, the centrifugal distortion constant  $D_0$  to be 1.7 MHz and the intermolecular distance  $R_{\text{eff}}$  to be 405.4 pm.

【緒言】窒素分子  $\text{N}_2$  は、地球大気の主成分として我々にもなじみ深い分子の1つである。 $\text{N}_2$  に関する2体相互作用は、分子間力を理解する上での最も基本的なモデルであり、気体物性量測定や量子化学計算による研究例が多数報告されている。また、大気科学の分野においては、窒素間の相互作用により誘起される微弱な赤

外吸収が温室効果に寄与することが確認されている<sup>[1]</sup>。 $\text{N}_2$ - $\text{N}_2$  相互作用を研究する上で気相  $\text{N}_2$  二量体 (図1) は重要な対象であるが、無極性分子同士のクラスターであるために赤外もしくはマイクロ波遷移は極めて弱く、吸収法により詳細な分光学的情報を得ることは困難である。そこで、本研究ではフェムト秒レーザーによるポンプ/プローブ実験を行い、誘導ラマン過程で生成した分子の回転・振動波束の時間発展を実時間で観測するという新たな手法を用いて、 $\text{N}_2$  二量体の構造と振動ダイナミクスについて知見を得た。

【実験】本研究では、Ti:Sapphire のフェムト秒ポンプ/プローブ光学系を用いた。超音速ジェットで生成させた窒素二量体( $\text{N}_2$ )<sub>2</sub> にポンプ光をあてラ

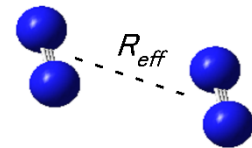


図1. 窒素二量体の構造

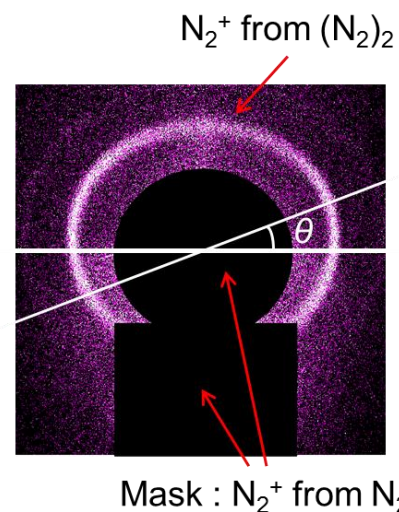


図2. 測定結果

マン遷移により回転を誘起した後、非常に強いプローブ光を照射し二価イオン( $\text{N}_2$ ) $_2^{2+}$ としてクーロン爆発を引き起こした。その後、クーロン爆発で生じた  $\text{N}_2^+$ イオンの空間分布を二次元的に観測した。ポンプ光の照射により窒素二量体は数 ps で偏光方向へと配向し、その後、生成した回転波束の時空間発展に対応した空間分布を示す。ポンプ光とプローブ光を照射するタイミングの差を変化させることで、観測される 2 次元画像の変化として窒素二量体の回転運動をとらえることが可能である。今回の実験では、Pump-probe delay ステージ上で光路を多重に往復させることにより、最大の遅延時間を 2.8 ns まで伸ばして観測することに成功した。また、より短い時間領域 (<10 ps) での時間発展も観測し、二量体の振動の解析を行った。

【結果・考察】得られた  $\text{N}_2^+$ イオンの二次元分布を図 2 に示す。ポンプ光とプローブ光の時間差の変化に対する角度分布の違いを明確に示すため、ポンプ光の偏光方向とのなす角を  $\theta$  として  $\cos^2\theta$  の平均をとり時間に対してプロットした (図 3)。平均値  $\langle \cos^2\theta \rangle$  は、二量体の分子間軸がポンプ光

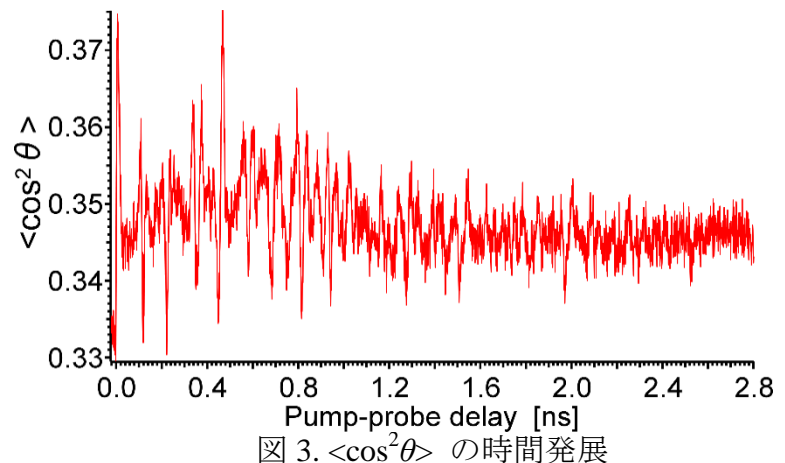


図 3.  $\langle \cos^2\theta \rangle$  の時間発展

の偏光方向に対して平行に揃った状態では値が大きくなり、垂直に揃った状態では値が小さくなる。このため、図 3 は窒素二量体の回転の時間発展を直接反映し、窒素二量体の回転についての周期性を確認することができた。この時間発展に対してフーリエ変換を行い、図 4 のスペクトルを得た。このフーリエ変換スペクトル中の強度の大きなピークの間隔は二量体を二原子分子として近似した場合の回転のラマン遷移のエネルギー差に対応しており、この結果から、回転定数  $B_0 \cong 2.196$  [GHz] と分子間結合長  $R_{eff} \cong 405.4$  [pm]、遠心歪定数  $D_0 \cong 1.7 \times 10^{-3}$  [GHz] を求めることに

成功した。本研究により、初めて窒素二量体の分子間相互作用について、定量的な情報を得ることに成功した。また、スペクトル中には強いピークの中に数本ピークの存在が確認でき、これらのピークはコリオリ相互作用によるエネルギー準位のシフトによるものであると考えられる。講演では、これらの考察の詳細についても報告する。

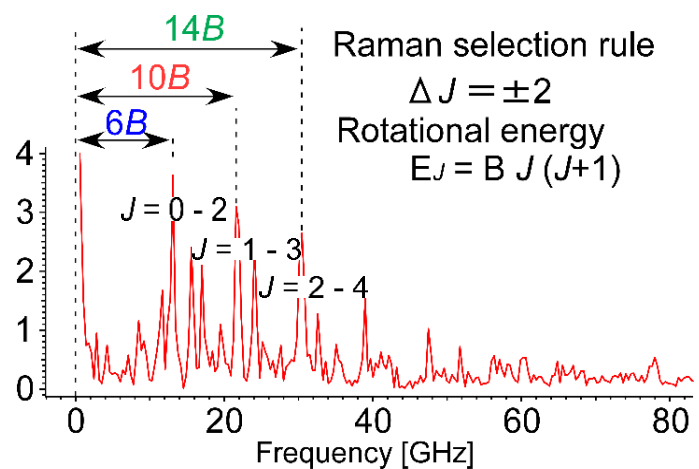


図 4.  $\langle \cos^2\theta \rangle$  の FFT