

波束イメージング分光法を用いたアルゴン二量体の分子間振動観測

(東工大^a, 北里大^b) ○村井友海^a・芳澤菜々穂^b・佐藤うらら^b・水瀬賢太^{ab}・大島康裕^a

Observation of intermolecular vibration in argon dimers by wave-packet imaging

(Tokyo Tech.^a, Kitasato Univ.^b) Tomomi Murai^a, Nanaho Yoshizawa^b, Urara Sato^b,

Kenta Mizuse^{ab}, Yasuhiro Ohshima^a

We applied wave-packet imaging spectroscopy, recently developed in our research group to record time-domain rotational Raman spectra of non-polar molecular clusters, to the first successful observation of ro-vibrational spectrum pertinent to the intermolecular mode. Here rotational and ro-vibrational wave packets (WPs) were created in Ar₂ by impulsive stimulated Raman excitation with an ultrashort pump pulse, and the resultant WP propagation was tracked by Coulomb-explosion imaging. The delay-dependent angular distribution of the images was Fourier-transformed to provide a frequency-domain spectrum with 300 MHz resolution. The band for $\nu = 1 - 0$ around 770 GHz was analyzed to give the vibrational energy interval as well as the rotational constant for $\nu = 1$ with much improved precision.

【序】我々は、新しい分子分光法として波束イメージング分光法を開発し、分子クラスターの回転スペクトルの観測に応用してきた^[1,2]。この手法は極短パルス光により生成した分子の回転波束の時間発展を、クーロン爆発イメージングを用いて画像化し、分子軸の空間配向分布の変化として観測するものである。波束生成はインパルスラマン過程によるものであり、pump 光の条件を適切に設定することで、回転のみでなく振動も励起することが可能であると期待される。実際、Ar₂において、放出イオンの動径方向の分布が分子間振動の振動数に対応して変調する様子が観測されている^[3]。しかし、変調が~10 ps で減衰するために、分子間振動数を精度良く決定するには至らなかった。今回、同様に Ar₂ を対象とした観測から、分子の配列度の時間変化においても分子間振動に由来する変調が現れることを見出し、対応する振動回転スペクトルを 300 MHz の分解能で測定することに成功した。

【実験】超音速ジェット法により生成した Ar₂ に対して、直線偏光の Pump 光を照射し、インパルスラマン過程により回転と分子間振動を励起した。Pump 光照射後遅延時間をつけて、円偏光の Probe 光を照射して Ar₂ のクーロン爆発を誘起し、生成した Ar⁺フラグメントの 2次元画像を観測した。観測画像からクーロン爆発直前における Ar₂ 分子軸の空間配向分布を算出し、得られた角度分布の時間変化にフーリエ変換を施すことによって周波数領域でのスペクトルを得た。スペクトルの帯域および分解能は、Pump 光の帯域および Pump 光と Probe 光の遅延時間で制限される。今回の実験では、回転状態を識別可能な分解能と、分子間振動をカバーする帯域を両立するため、遅延時間を 160 fs 刻みで 0 ns から 3 ns まで掃引し、分解能 300 MHz、帯域 3 THz を実現した。

【結果と考察】Fig. 1 に、観測された Ar⁺イオンの 2次元画像を示す。Ar₂ のクーロン爆発により反跳した Ar⁺イオンが、楕円形の分布で観測されている。Fig. 1 の信号を動径方向に積算することで角度分布を算出した。Fig. 2(a) に、角度分布から算出した分子軸の配列度($\cos^2\theta$)の時間変化を示す。Ar₂ の回転周期 (~290 ps) で配列度が大きく変化していることが確認できる。この配列度を拡大したものを Fig. 2(b) に示す。約 1.4 ps の周期で速く、小さく振動す

る成分が観測された。

Fig. 2 の配列度の時間変化にフーリエ変換を施したところ、Fig.3 のスペクトルが得られた。70 GHz までの領域 [(a)] に Ar₂ の $\nu = 0$ での回転に由来するピークが強く観測されるとともに、770 GHz 付近 [(b)] に $\nu = 1 - 0$ に対する振動回転遷移が観測された。各ピークを紫外分光による結果[4,5]をもとに帰属し、最小二乗法解析から、 $\nu = 1$ と 0 間の振動エネルギー差および $\nu = 1$ における回転定数を、それぞれ、770.693(13) GHz、1.5974(7) GHz と決定した。特に振動エネルギー差については、先行研究^[4,5]よりも精度が 1 桁以上向上している。以上の結果より、角度分布の時間変化からも Ar₂ の分子間振動のビートが高い分解能で得られることが示された。

さらに、配列度の時間変化に分子間振動の情報が含まれる理由について考察した。Pump 光により生成する Ar₂ の振動回転波束 $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ は、振動、回転の固有状態 $\psi_\nu(r)$, $\psi_{JM}(\theta, \phi)$ (その固有エネルギーを ω_ν, ω_J とする) の線形結合として以下のように記述される。ここで、 r は Ar 原子間の距離、 θ, ϕ は空間固定系におけるクラスター軸の角度、 C は展開係数である。

$$|\Psi(r, \theta, \phi, t)\rangle = \sum_{\nu, J, M} C_{\nu J M} \psi_\nu(r) \psi_{JM}(\theta, \phi) \exp[-i(\omega_\nu + \omega_J)t] \quad (1)$$

クーロン爆発において axial recoil 近似が成立するとして良いので、解離直前の座標が (r, θ, ϕ) であった Ar₂ からは角度 (θ, ϕ) 方向に解離イオンが放出される。(その際の反跳速度を V とする。) 従って、式(1)の波束に対してクーロン爆発イメージングを行うと、角度分布は $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ に対応するものと等しく、原子間距離 r の分布が反跳速度 V の分布に変換されたような 2 次元分布が、振動数 $(\omega_\nu + \omega_J)$ で振動する様子が観測されることになる。講演では、反跳速度 V 方向 (つまり画像の動径方向) を含む 2 次元フーリエ変換の結果についても議論する。

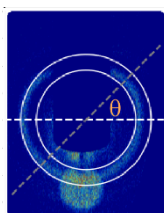


Fig. 1. Angular distribution of Ar⁺ fragments with probe pulse only. Signals between the 2 ellipses were analyzed.

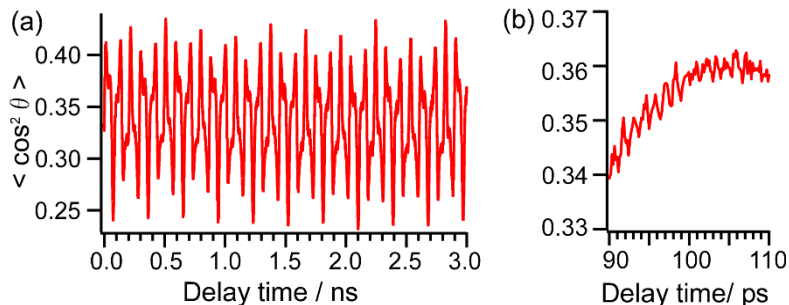


Fig. 2. (a) Time evolution of the alignment parameter of Ar₂. (b) Expanded view around 100 ps in (a).

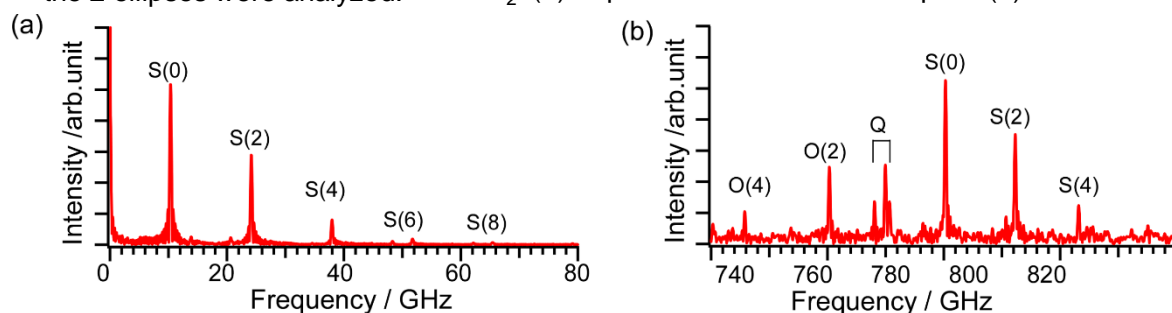


Fig. 3. The Fourier transformed spectrum of the alignment parameter given in Fig. 1. (a): Pure rotational transitions, (b): ro-vibrational transitions.

【参考文献】 [1] K. Mizuse et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 11014 (2022). [2] Y. Ohshima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **803**, 139850 (2022). [3] 佐藤ら, 第 15 回分子科学討論会, 4P007 (2021). [4] P. R. Herman et al., *J. Chem. Phys.*, **89**, 4535 (1988). [5] S. Boyes, *J. Chem. Phys. Lett.*, **221**, 467 (1994).