

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750029

研究課題名 (和文) 高強度レーザー場を用いた新しい振動分光法による孤立分子クラスター研究の新展開

研究課題名 (英文) Study on cluster dynamics by a newly developed vibrational spectroscopy using intense laser fields

研究代表者

長谷川 宗良 (HASEGAWA HIROKAZU)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：20373350

研究成果の概要 (和文)：本研究は「非共鳴高強度短パルス光を用いた新しい振動分光法を開発し、分子クラスターの分子間ポテンシャルの決定」を目的とした。具体的には、遅延時間を持つ2つの高強度レーザー場により分子振動を励起し、遅延時間に依存した振動状態分布変化を測定し得られたビート信号からエネルギー準位を決定できることを実証し、クラスターの分子間振動準位に関する情報を得ることを目指したものである。この手法を、ベンゼン2量体、3量体およびNO-Arに適用した。ベンゼンクラスターでは、報告されている分子間振動バンドに加え、新しい振動バンドを見いだすことができ、本研究で提案した振動分光法が機能することを示した。NO-Arの実験では、観測された振動準位は、分子間ポテンシャル (PES) の計算で得られた振動準位と良い一致を示したが、 20 cm^{-1} を超える領域では、良い一致は得られなかった。これは現在提出されているPESの修正を示唆し、さらなる解析によって実験と計算が一致するようなPESを与えることができる。本研究では、振動分光法の開発し、新しい振動準位を観測できた。

研究成果の概要 (英文)：The purposes of our research are development of a new vibrational spectroscopy using a nonresonant intense femtosecond pulse (pump pulse) and determining intermolecular potential energy surfaces (PES) of molecular clusters. In order to do this, dependence of vibrational population on delay time among a pair of double pump pulses is measured. We demonstrate that vibrational energy levels are determined by frequencies of the measured beat signals. Benzene dimer, trimer, and NO-Ar cluster are chosen as sample gases. For benzene clusters, new vibrational bands are found by this method. For NO-Ar cluster, observed vibrational bands have agreement with calculated ones. However, bands over 20 cm^{-1} are not agreement among experiment and calculation. The fact shows that the PES has to be modified. In summary, we succeeded in developing the new vibrational spectroscopy and observing the new vibrational bands.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子分光, 高強度レーザー場

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

分子クラスターは構造の多様性から、機能性分子あるいは生体分子のプロトタイプと考えられ活発に研究がなされている。分子クラスターの構造およびダイナミクスは、クラスター内の分子間ポテンシャルによって支配されるため、分子間ポテンシャルを精密に決定する試みがなされてきた。しかし、低振動数を持つ分子間振動モードの観測は難しく、ポテンシャルの精密決定を行うのは困難な状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、(1) 非共鳴高強度短パルスレーザー場を用いた新しい振動分光法を開発し、(2) 電子基底状態における孤立分子クラスターの分子間ポテンシャルを決定することを目的としたものである。特に、未観測である振動準位を、本研究で開発する非共鳴高強度短パルス光を用いた新しい振動分光法で観測し、そこから分子間ポテンシャルを決定することを目指したものである。

3. 研究の方法

非共鳴高強度レーザー場によって、分子間振動が励起することを確認し、レーザーの強度に対する振動励起依存性を調べた。具体的には、フェムト秒レーザー (ポンプ光: 30 fs, 830 nm, 2.5 mJ/pulse) からの出力光をマイケルソン干渉計を用いて、遅延時間 τ を持つダブルパルスとする。これをレンズで集光し 10^{13} W/cm² 程度の強レーザー場を生成し、クラスターと相互作用させる。第一のパルスによって、振動波束が生成し、第二のパルスによってこの波束が変調を受ける。クラスターは、超音速パルス分子線内に生成させ、相互作用領域に噴出する。生成した振動励起状態は、数ナノ秒後、エネルギー分解能の高いナノ秒レーザー光 (プローブ光) を照射し、多光子共鳴イオン化法によりプローブする。生成したイオンは飛行時間型質量分析器で質量を分けて検出される。そして、ダブルパルスの遅延時間に対する生成したイオンの収量を測定する。この測定によって、周期的なビート信号が得られるが、これは波束に関連している多数の固有状態間のエネルギー差に対応するため、フーリエ変換することで固有状態のエネルギー準位がわかる。また、振動励起に対するポンプ光強度依存性を調べ、有効的に段階的振動励起が起こる条件を見つける。多段階振動励起が観測された場合、従来の実験では観測されていない状態が見つかる可能性がある。

測定に際しては、ポンプ光と相互作用したクラスターのみをプローブする必要があり、この時に技術的な問題点として、ポンプ光と

プローブ光の空間的な重なりが挙げられる。この問題を解決するために、(1) 焦点位置でポンプ光のスポットサイズを充分大きくする、(2) 焦点位置でプローブ光のスポットサイズを充分小さくする、(3) ポンプ光とプローブ光のスポットサイズをリアルタイムでモニターする、ことを行なう。(1) に関しては、長焦点のレンズを使用し、(2) に関しては短焦点のレンズを用いることで解決できる。現有の真空チャンバーでは、ポンプ光に長焦点、プローブ光に短焦点のレンズで集光できないため、新規に真空チャンバーを設計する。

サンプルは、芳香族分子のプロトタイプとなるベンゼン 2 量体、3 量体および分子間振動について多くの研究例がある NO-Ar を用いた。

4. 研究成果

ベンゼンクラスターをサンプルとして用いた実験において、ポンプ光をシングルパルスとして光励起した場合、共鳴 2 光子イオン化 (RE2PI) 励起スペクトル中に過去に観測されたような分子間振動のホットバンドが観測された。これはポンプ光による振動励起を意味している。このホットバンドにプローブ光の波長を固定し、ダブルパルスとしたポンプ光の遅延時間を掃引したところ、複雑なビート信号が得られた。我々が開発した理論によって、このビート信号の周波数が振動準位間のエネルギー差に対応しているため、フーリエ変換することによって、複数の分子間振動エネルギー準位を特定することができた。また、3 量体においては、今まで見いだされていなかった 3 cm^{-1} という低波数の振動モードを見いだすことに成功した。これは、本手法が新しい振動分光法として、威力を発揮すること示している。ベンゼンクラスターは大自由度系であるため、さらなる詳細な解析が難しいため、次に 3 自由度系で解析の容易な NO-Ar クラスターをサンプルとして実験を行った。

ポンプ光としてシングルパルスを用いた場合の RE2PI スペクトルにおいてポンプ光を照射しない場合、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。ポンプ光を照射した場合の励起スペクトルでは、オリジンバンドより低エネルギー側に新たな遷移が観測された。これはホットバンドとして帰属され、これもポンプ光による分子間振動励起を意味する。ホットバンドのシフト量は分子間振動状態のエネルギーに対応しており、これから NO-Ar の分子内振動のエネルギー準位を得ることができた。

観測されたホットバンドの帰属は、近年報

告された高精度の NO-Ar 分子間ポテンシャルを用い、Schrödinger 方程式を解くことによって固有値・固有関数を得ることで行った。計算においては、NO-Ar の重心間距離 R 、および NO 軸と NO 重心と Ar のなす角 θ の 2 自由度のみを考慮した。また、クラスター全体の回転は無視した。得られた固有値から、実測された 4 本のホットバンド (-4cm^{-1} , -16cm^{-1} , -21cm^{-1} , -28cm^{-1}) に対応する振動状態を見いだした。4 cm^{-1} および 16 cm^{-1} の状態は、NO ($\omega = \pm 0.5$) の $j = 1.5$ に関連し、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 の結果から、実測された 4 本のピーク (-4cm^{-1} , -16cm^{-1} , -21cm^{-1} , -28cm^{-1}) はそれぞれ、 $(j, P) = (1.5, 1.5)$, $(1.5, 0.5)$, $(2.5, 1.5)$, $(3.5, 0.5)$ と帰属できた。TDSE 計算の結果、11 cm^{-1} の振動状態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、 $P = 2.5$ を持つ 11 cm^{-1} の振動状態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、 -4cm^{-1} , -16cm^{-1} , -21cm^{-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。

また、TDSE の計算と実験結果の良い一致から、計算に基づいた分子内振動波束の時間発展の計算を行った。これから、高強度レーザー光によって、NO-Ar の変角振動に対応する分子内振動が励起して波束を生成している様子が明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Daeyul Baek, Hirokazu Hasegawa, and Yasuhiro Ohshima, J. Chem. Phys., AIP,

査読有, 134(2011)224302.

- ② Y. Khodorkovsky, K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, and I. Averbukh, Phys. Rev. A, APS, 査読有, 83(2011)023423.
 ③ Yasuhiro Ohshima and Hirokazu Hasegawa, Int. Rev. Phys. Chem., Taylor&Francis, 査読有, 29(2010)619.
 ④ R. Itakura, H. Hasegawa, Y. Kurosaki, A. Yokoyama, and Y. Ohshima, J. Phys. Chem. A, ACS, 査読有, 114(2010)11202.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Hirokazu Hasegawa and Yasuhiro Ohshima, Ultrafast rotational/vibrational motion of NO and NO/Ar in the electronic ground state induced by intense femtosecond laser, PACIFICHEM2010, Hawaii, USA, 2010. 12. 15
 ② 長谷川宗良, 大島康裕, 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, 第 4 回分子科学討論会、大阪、2010. 9. 14
 ③ Hirokazu Hasegawa and Yasuhiro Ohshima, Coherent excitation of intermolecular vibration in NO-Ar by a nonresonant intense femtosecond laser pulse, Molecular & Ionic Cluster conference, Niigata, 2010. 9. 9

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川宗良 (HASEGAWA HIROKAZU)
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：20373350

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：