

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15500

研究課題名(和文) 強レーザー近赤外数サイクルパルスを用いたクラスターのフーリエ変換振動分光

研究課題名(英文) Fourier transform vibrational spectroscopy of cluster using intense near-IR few-cycle laser pulses

研究代表者

安藤 俊明(Ando, Toshiaki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40771598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年我々が開発した分光法(強レーザーFT分光法)のサンプルとして超高速分子線源を導入した。TOF計測と分子線の速度分布計測を行った結果、クラスターを対象とした分光計測が可能となったことと、分子の速度選択的な計測が可能となったことが確認できた。  
Ar原子とAr二量体の計測を行った。Arの計測の結果、Ar<sup>+</sup>のスピン起動分裂エネルギーを高精度で決定した。また、Ar二量体の計測では、Ar二量体の回転に帰属できるピークが観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年我々が開発した分光法の装置の改良を行い、数十ケルビンと低温の分子をサンプルとして導入することが可能となった。その例として、Arの二量体をサンプルとした計測が可能であることを示した。また、サンプルの速度選択的な計測が可能となり、本分光法の精度を制限していたドップラーシフトの影響を取り除くことが出来るようになったため、本分光手法の飛躍的な精度向上が見込まれる。  
また、本分光法が分子の振動・回転状態間のエネルギーを決定するだけでなく、電子状態間のエネルギーも高精度で決定できることを示した。

研究成果の概要(英文)：An experimental apparatus for strong-field Fourier transform spectroscopy, which was recently developed by our group, was improved to be able to introduce supersonic molecular gas jet as a sample. By measuring the TOF spectrum and velocity distribution of the supersonic molecular gas jet, it was confirmed that the cluster can be generated and that the velocity of the sample can be controlled.  
Strong-field FT spectroscopy of Ar atom and Ar dimer was conducted. In the case of Ar atom, the spin-orbit splitting energy of Ar<sup>+</sup> was obtained with high precision. In the FT spectrum of Ar dimer, the peaks assigned to the rotation of Ar dimer were identified.

研究分野：化学

キーワード：強光子場科学 フェムト秒科学 振動回転分光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高強度近赤外数サイクルレーザーパルスを分子に照射することによって、分子・分子イオンの回転振動波束が生成される。生成した回転振動波束をポンププローブ法によって実時間観測することによって、さまざまな分子ダイナミクスが明らかにされてきた。近年我々は、高強度近赤外数サイクルレーザーパルスを用いたポンププローブ計測によって得られる信号をフーリエ変換することによって、 $D_2^+$ 分子の回転・振動数を高精度で決定できることを示した。(Ando et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 263002 (2018).) この分光法(強レーザー-FT 分光法)によって無極性分子・分子イオンの回転・振動数を高精度で決定することが出来るため、強レーザー-FT 分光法の幅広い応用が期待されている。

### 2. 研究の目的

超音速分子線生成装置を開発し、強レーザー-FT 分光法のサンプルとして用いることを可能とする。これによって、実験によって得られる分子振動数における分子の並進速度の影響を取り除くことが出来るようになる。また、クラスター・クラスターイオンの回転・振動スペクトルを高精度で計測することが出来る。回転・振動スペクトルを高精度で得ることによって、原子間、分子間相互作用について明らかにすることが本研究の最終的な目的である。

### 3. 研究の方法

(1)超音速分子線生成装置の開発を行う。(2)超音速分子線の速度分布の確認と、(3)アルゴンクラスター生成を確認する。(4)強レーザー-FT 分光法によるアルゴン原子・アルゴンクラスターの計測を行う。

### 4. 研究成果

#### (1)超音速分子線生成装置の開発

図1に本研究において改良を行った実験装置図を示す。強レーザー-FT 分光法に用いる超高真空チャンバーにピエゾバルブを導入することによって、超音速分子線の発生を可能とした。高強度近赤外数サイクルレーザーパルスによってサンプルをイオン化し、生成したイオンのTOF-MS計測を行うことによって、クラスターの生成を確認できる。また、TOF-MS計測器の反対側に設置した位置敏感型計測器を用いてイオンの速度分布を計測できる。

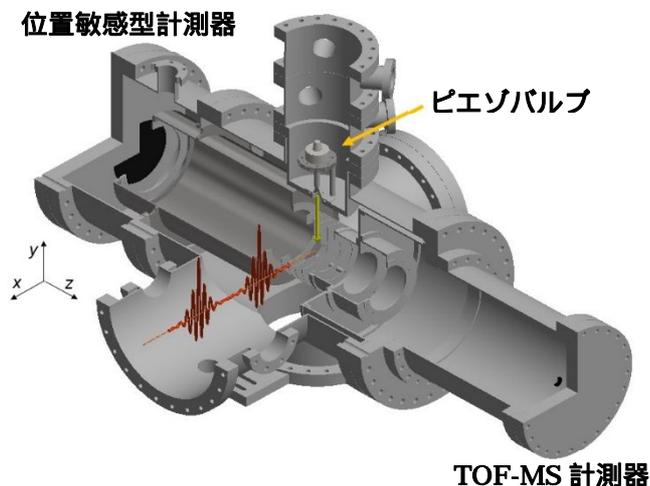


図1. 強レーザー-FT 分光法実験装置図

#### (2)分子線の速度分布計測

分子線の速度分布を変えながら分光計測を行うことは、ドップラーシフトを取り除く上で必要不可欠である。現状のドップラーシフトの相対的な大きさは $\Delta f/f = 5 \times 10^{-8}$ 程度であり、計測の精度を制限している要因のひとつである。

ピエゾバルブの開講時間を10 usに設定し、ピエゾバルブの開口からレーザー照射までの時間差を変化させることによって、分子線の速度を選択的にイオン化できることを確認した。図2に、位置敏感型計測器を用いて計測した分子線の速度分布の時間依存性を示す。時間差が500 usのときの分子線の速度は400 m/s程度である。これに対し、時間差を300 usに短くすると、分子線の速度は650 m/s程度に増加した。これは、ピエゾバルブと相互作用領域までの距離(200 mm)から考えて無矛盾な結果である。分子線の速度を変えて分光測定を行うことによって、ドップラーシフトの影響を取り除くことができる。

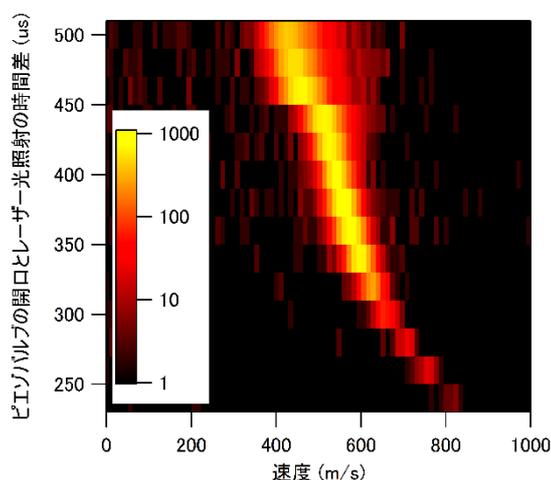


図2. 分子線の速度分布の時間依存性

### (3) アルゴンクラスター生成

図3にArをサンプルとし、背圧を1atmとした場合のTOFスペクトルを示す。 $M/Z = 40n$ にピークが観測され、これらのピークはアルゴンのクラスターイオン( $Ar_n^+$ )に帰属できる。アルゴンのクラスターイオンは最大11量体まで観測された。

次に、位置敏感型計測器を用いて  $Ar_2^+$  の速度分布の計測を行った。アルゴンをサンプルとした場合の速度分布を図4(a)に示す。 $(V_x, V_y) = (0 \text{ m/s}, 400 \text{ m/s})$ 付近に現れたピークは、 $Ar_2$  がレーザー光によってイオン化された親イオン由来の信号であるのに対し、 $-400 \text{ m/s} < V_x < 400 \text{ m/s}$ ,  $-0 \text{ m/s} < V_y < 800 \text{ m/s}$  の領域に広く分布した信号は、Ar 多量体イオンの解離( $Ar_n^+ \rightarrow Ar_2^+ + Ar_{n-2}$ )によって生成したフラグメントイオンだと考えられる。Ar 多量体の生成を抑制するために、Ar と He の混合ガスをサンプルとした計測を行った。図4(b)に示すように、 $(V_x, V_y) = (0 \text{ m/s}, 500 \text{ m/s})$ に強いピークが現れた。Ar と He の混合ガスをサンプルとすることによって、 $Ar_2$  のみの振動回転スペクトルを、 $Ar_2^+$  のイオン収量をフーリエ変換することによって得られるようになった。

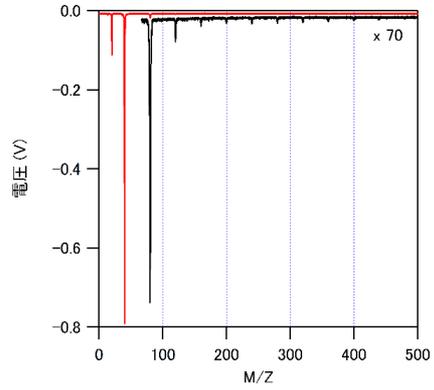


図3. TOF スペクトル

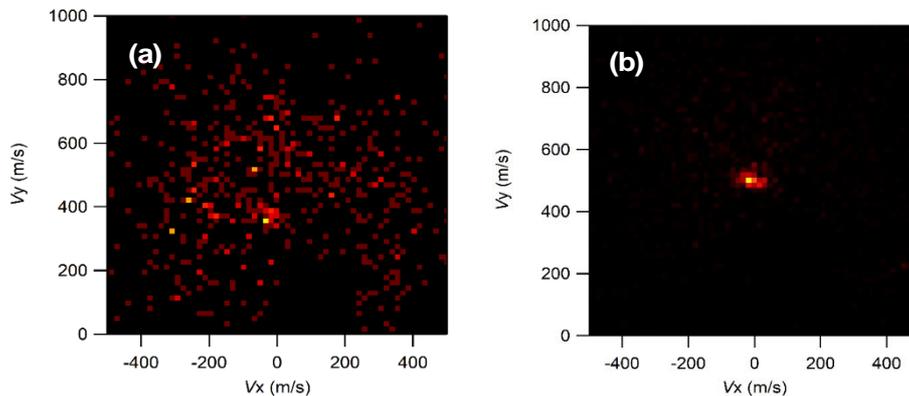


図4. (a)Ar をサンプルとした場合と(b)Ar と He の混合ガスをサンプルとした場合の  $Ar_2^+$  の速度分布

### (4) 強レーザーFT分光法によるアルゴン原子・アルゴンクラスターの計測

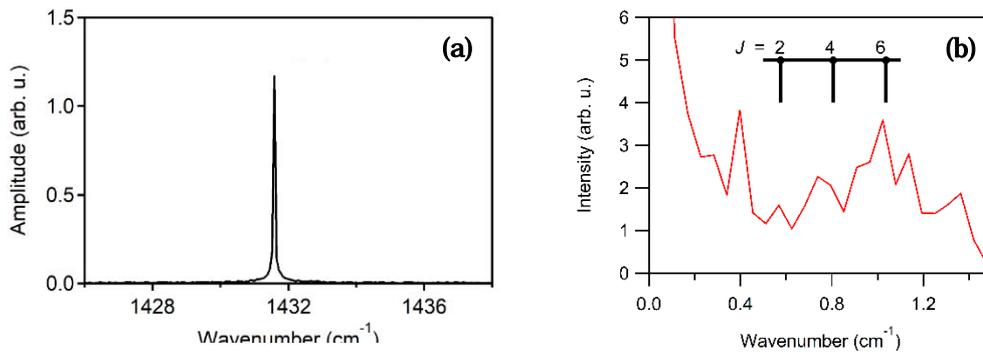


図5. 強レーザーFT分光法によって得られた(a) $Ar^+$ のスピ軌道分裂と(b) $Ar_2$ の回転

強レーザーFT分光法による Ar と  $Ar_2$  の計測を行った。図5(a)に、高強度近赤外数サイクルパルスを用いたポンププローブ計測によって得られた  $Ar_2^+$  のイオン収量のフーリエ変換スペクトルを示す。図5(a)に現れた強いピークは  $Ar^+$  のスピ起動分裂エネルギー ( $E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2})$ ) に相当する。このピークに最小二乗法によるフィッティングを行うことによって、スピ起動分裂エネルギーを  $1431.58333(12) \text{ cm}^{-1}$  と決定した。得られたスピ起動分裂エネルギーは先行研究と良く一致し、精度は先行研究よりも5倍高いものとなった。また、Kr についても同様の実験を行い、 $^{84}Kr^+$  のスピ起動分裂エネルギーを  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定した。するとともに、同位体効果を観測した。図5(b)に  $Ar_2^+$  のイオン収量のフーリエ変換によって得られた FT スペクトルを示す。 $Ar_2$  の回転 ( $J=2, 4, 6$ ) に相当する位置にピーク構造が現れたものの、回転定数を求めるには S/N 比が十分でない。回転定数を決定するためには、ポンプ光の強度やパルス幅を最適化することによって  $Ar_2$  の回転を強く誘起し、スペクトルの S/N 比を向上させる必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Toshiaki Ando, Alex Liu, Naoki Negishi, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Spin-orbit splitting of Ar <sup>+</sup> and Kr <sup>+</sup> determined by strong-field ultrahigh-resolution Fourier transform spectroscopy
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiaki Ando, Alex Liu, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of spin-orbit splitting of Kr <sup>(+)</sup> and Kr <sup>(2+)</sup> by ultrafast motion of the valence electrons
3. 学会等名 The 22nd International Conference of Ultrafast Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Strong field ultrahigh-resolution Fourier transform spectroscopy: Spin-orbit splitting of Ar <sup>(+)</sup> and Kr <sup>(+)</sup>
3. 学会等名 Symposium on Recent Development in Ultrafast Intense Laser Science 2 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------