

非共鳴高強度短パルス光による
ベンゼン2量体のコヒーレントダイナミクス
(分子研・総研大) 長谷川宗良、北野健太、○大島康裕

【序】分極率異方性を持つ分子と非共鳴高強度短パルスレーザー光の相互作用は、非断熱回転励起による回転波束の生成、すなわち非断熱分子配列を誘起する事が知られている [1]。従来の研究では、回転波束や分子配列を考える場合、分子を剛体とみなし分子構造が変化しないものとして取り扱って来た。しかし、このような近似をせず分極率異方性を振動座標依存性まで含めて取り扱えば、回転だけでなく振動励起が起こり、振動波束が生成すると考えられる。本研究では、非共鳴高強度短パルスレーザー光によって電子基底状態に振動波束を生成し、そのコヒーレントダイナミクスを観測することを目的とした。対象としては、分子間振動により大きな分極率異方性が誘起され、かつその振動数が短パルスレーザー光のバンド幅よりも充分小さい系であるベンゼン2量体を取り上げた。

【実験】サンプル ($C_6H_6(0^\circ C)/He$ 80 atm) はパルスバルブを用いて真空チャンバーへ噴出し、スキマーで超音速分子線としたのちに、飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) へ導入した。フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーからの出力 (ポンプ光: 820 nm, 2.5 mJ/pulse, 35 fs, 1 kHz) を焦点距離 300 mm のレンズを用いて集光し、ベンゼン2量体と相互作用させた。ポンプ光を2つ用いるダブルパルスの実験においては、マイケルソン干渉計によって遅延時間 τ を持つ2つのパルスを生成した。ポンプ光照射後約 100ns 後に、色素レーザーの2倍波 (プローブ光: 258 nm, 10 $\mu J/pulse$, $\Delta E = 0.5 \text{ cm}^{-1}$) を用いて、ベンゼンダイマーの共鳴イオン化 (REMPI) スペクトルを測定した。ポンプ光、プローブ光の偏光はともに TOF 軸に平行とした。

【結果・考察】図1に、パルス幅 150 fs、集光強度 8 TW/cm^2 のポンプ光の照射条件下で測定した励起スペクトルを、ポンプ光なしの場合とともに示す。ポンプ光を照射しない場合、過去に報告されているように [2]、2本の強いピークと、その高エネルギー側に分子間振動に由来するピーク (vdW mode) が観測された。低エネルギー側のシャープなピークは、ベンゼン3量体イオンのバンドであり、イオン化後に解離して2量体イオンチャンネルで観測されるものである。

2本のメインピークおよび分子間振動のピークは、ポンプ光照射によって信号強度の減少が観測された。つまり、非共鳴高強度短パルス光の励起により、冷えた状態のベンゼン2量体の分布数が減少することが明らかになった。この分布数減少の理由を明らかにするために、ポンプ光を遅延時間 τ のダブルパルスとした実験を行なった。

プローブ波長をメインピーク (①: 38564 cm^{-1})

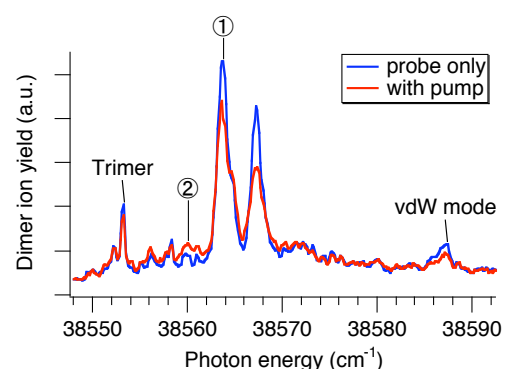


図1 ベンゼン2量体の REMPI スペクトル

に固定し、遅延時間 τ を変化させたときの、ベンゼン 2 量体イオンの収量変化を図 2 に示す。ここでは 3 つのポンプ光強度に対して測定を行なった。信号強度は、プローブ光のみで測定した場合を 1 として規格化してある。ポンプ光を入れると 10~30 % 程度の信号減少に加え、遅延時間 τ に依存したビートが観測された。このビートがどのような周波数を含んでいるか調べるため、図 2 の時間軸の信号をフーリエ変換した (図 3)。このパワースペクトルから明らかのように、図 2 中のビートには 3 つの低波数成分が寄与している。このうちの 2 つ (11 cm^{-1} および 51 cm^{-1}) は、イオン化検出誘導ラマン分光法 [3] により観測されている 2 つの分子間モードの振動数と良く一致する。以上の結果は、本実験において非共鳴高強度短パルス励起により、分子間振動量子波束生成を実現したことを意味する。

一方、 25 cm^{-1} の振動数に対応する振動は過去に観測されておらず、現在帰属はできていない。非共鳴高強度短パルス光による回転励起の場合は、段階的に回転状態が励起されてゆくことが観測されており [4]、 25 cm^{-1} のピークは、そのような段階的振動励起が起きている可能性がある。これは、ポンプ光強度の増加とともにピーク強度が増加していることから支持される。

一方、図 1 のメインピークの低エネルギー側 (②: $\sim 38560 \text{ cm}^{-1}$) をプローブした場合は、ポンプ光照射によって信号強度の増加が観測された。こちらにも同様に、プローブ波長を固定し、ポンプ光の遅延時間 τ を変化させてベンゼン 2 量体の収量の変化を測定した。結果を図 4 に示す。ここでも、 11 cm^{-1} のビートが明瞭に観測された。このビートは、プローブ波長をピーク ① に固定した場合と完全に逆位相であった。これから、図 1 の励起スペクトルの ② の位置は、 11 cm^{-1} のホットバンドが関与した遷移であり、ポンプ光によって分子間振動モードがコヒーレントに励起してホットバンドの強度増大が引き起こされたと結論できる。

【参考文献】

- [1] H. Hasegawa and Y. Ohshima, Phys. Rev. Lett., in press.; H. Stapelfeldt and T. Seideman, Rev. Mod. Phys. **75**, 543 (2003).
 [2] J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, J. Phys. Chem., **85**, 3739 (1981).
 [3] M. W. Schaeffer, P. M. Maxton, and P. M. Felker, Chem. Phys. Lett., **224**, 544 (1994).
 [4] H. Hasegawa and Y. Ohshima, Phys. Rev. A, **74**, 061401(R) (2006); Chem. Phys. Lett., **454**, 148 (2008).

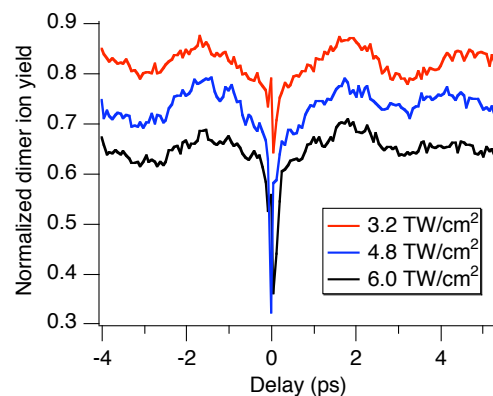


図 2 ダブルパルスの遅延時間 τ の変化に対する信号強度依存性。プローブ波長は図 1 で最も強いピーク (①: 38564 cm^{-1}) に固定した。

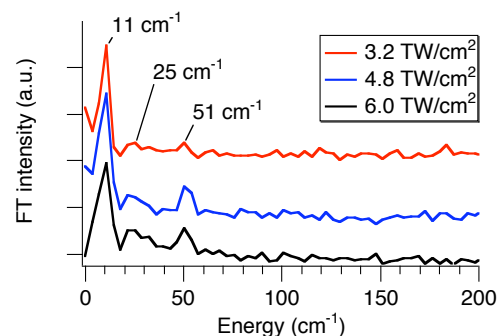


図 3 図 2 のフーリエ変換スペクトル

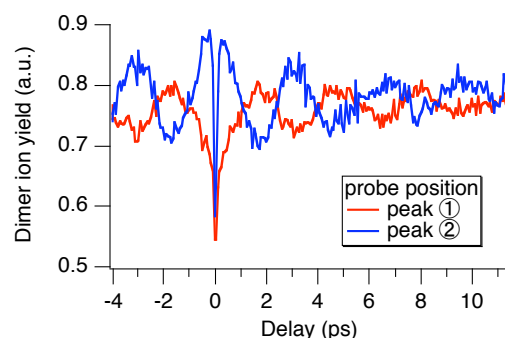


図 4 プローブをピーク ① および ② に固定した時の信号強度依存性