

フェムト秒レーザーによって誘起される ヨウ素分子のインパルスブラマン遷移とその競合過程

(原子力機構) ○松岡雷士 横山啓一 横山淳

【序】

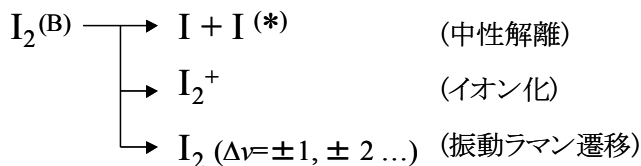
近年、波形整形フェムト秒レーザーによる分子振動の高速制御技術が注目されており、極低温分子[1]、レーザー同位体分離[2]などへの応用が期待されている。分子振動制御に有望な光誘起過程の一つとしてインパルスブラマン遷移が挙げられる。インパルスブラマン遷移は原理上、1パルス内での分子の多段階振動励起・脱励起が可能であるため、高速・高効率な分子振動制御の実現が期待できる。

我々はこのインパルスブラマン遷移過程の制御を実証するのに適した実験系として I_2 分子の B 状態を選択し、これまでにインパルスブラマン遷移による振動ポピュレーション分布変化の観測、及び競合する反応素過程についての考察を行ってきた[3]。今回は新たに ADK 理論に基づいたイオン化確率の評価を行い、高強度領域で観測される蛍光減少率の再増加とラマン遷移率の減少が分子のトンネルイオン化に起因するものであることを支持する結果が得られた。これまでの報告内容と合わせ、フェムト秒レーザーによって誘起されるヨウ素分子 B 状態のインパルスブラマン遷移とその競合過程について報告する。

【実験】

図 1 に I_2 分子のエネルギーダイアグラムを実験スキームと共に示す。Nd:YLF レーザーの SHG (パルス幅: < 250ns, 波長: 527 nm) によって常温セル中の I_2 分子(圧力: 1.0×10^{-2} Torr 以下)を B 状態に励起し、続いてフェムト秒レーザー(パルス幅: 30 fs, 波長: 780 nm)によってインパルスブラマン遷移を誘起した。ポピュレーション分布の変化は B 状態からの自然放出蛍光を分光器と ICCD カメラによって画像分光することによって観測した。

フェムト秒レーザーによって誘起される I_2 分子の反応素過程として、主に以下の 3 過程が想定される。



B 状態に励起された I_2 分子が、さらにフェムト秒レーザーを吸収して到達できるエネルギー領域の周辺に $^3\Sigma_g^-$ を

初めとした解離準位が複数存在することがわかっている[4]。このため解離準位への共鳴が存在し、解離準位を介した共鳴誘導ラマン遷移が発生することがわかっている。

【結果と考察】

蛍光の減少とラマン遷移の観測

図 2 (a) に I_2 分子からの分散蛍光スペクトルとフェムト秒レーザー照射によるその減少を示す。フェムト秒レーザーの入射によって B 状態のポピュレーションが減少し、蛍光ピークの減少となって現れている。図 2 (b) は (a) の下部を拡大したものである。振動ラマン遷移が発生した後の準位から放出される蛍光による新たなピークが出現している。

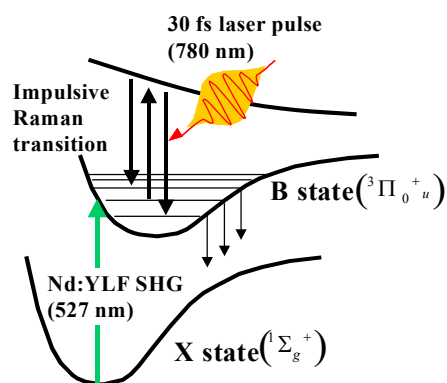


図 1. 実験スキーム

蛍光減少率とラマン遷移率の強度依存

図3に蛍光減少率、及びラマン遷移率のレーザー強度依存性を示す。蛍光減少率に現れる2カ所の屈曲点をそれぞれ縦線で示してある。最も左の領域に着目すると、減少率とラマン遷移率の傾きがそれぞれレーザー強度の1乗および2乗に比例していることがわかる。これらは減少とラマン遷移がそれぞれ1光子過程および2光子過程に由来していることを意味している。ここでの1光子過程は中性解離であり、この領域では多くのI₂が解離し、一方でごく一部のI₂がラマン遷移を起こしている。すなわち解離準位への共鳴を介したラマン遷移が誘起されていることを示している。

第一の屈曲点はフェムト秒レーザーによる誘導放出過程の増加により、遷移の飽和が現れたものであると考えられる。

イオン化の検証

図3の第二の屈曲点、及びその付近からのラマン遷移率の減少は、I₂分子B状態からのイオン化が支配的になることに起因すると予測される。既往の研究においてもこの強度領域でI₂分子のイオン化が報告されている[5]。

イオンの生成を確認するため、I₂のガス圧を上げることによりプラズマ発生を促進させたところ、およそ10 TW/cm²以上の強度領域でプラズマ由来のI⁺の発光が観測された。このことは、ラマン遷移率の下降領域でイオン化が実際に起きていることを明示している。

さらに比較のため、B状態からのトンネルイオン化確率をADK理論を用いて評価した。今回は最もシンプルなADK理論の評価式[eq.(7) in ref. 6]を用い、イオン化エネルギー

(IE)として基底状態のIEからNd:YLFレーザーの光子エネルギーを差し引いた値を代入して計算を行った。結果を図3に実線で示す。イオン化が顕在化すると思われる強度領域は蛍光減少率曲線の第二の屈曲点付近、及びラマン遷移率が下降を始める領域とほぼ重なっている。即ち、蛍光減少率の再上昇およびラマン遷移率の下降がイオン化に起因するという解釈をこの理論計算も支持している。ただし、計算されたイオン化確率の強度依存性は実測の蛍光減少率の依存性とは一致していない。原因として分子配向が律速となっている可能性、プラズマによるレーザー光の遮蔽効果、及び飽和による体積効果などが考えられる。

【参考文献】

- [1] Matthieu Viteau, *et al.*, *Science*, **321**, 232-234 (2008)
- [2] Yuki Yoshi Ohtsuki, Yuichi Fujimura, *Chemical Physics*, **338**, 285-290 (2007)
- [3] 松岡雷士, 横山啓一, 第24回化学反応討論会, 札幌 (2008)
- [4] W. A. de Jong, *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, **107**, 9046-9058 (1997)
- [5] P. Dietrich, D. T. Strickland, and P. B. Corkum, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, 2323-2334 (1993)
- [6] N. B. Delone and V. P. Krainov, *Physics-Uspekhi*, **41**, 469-485 (1998)

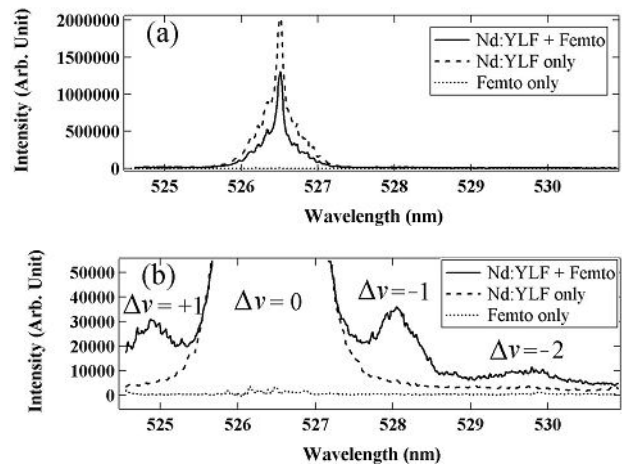


図2. (a) 蛍光の減少
(b) ラマン遷移による蛍光ピーク

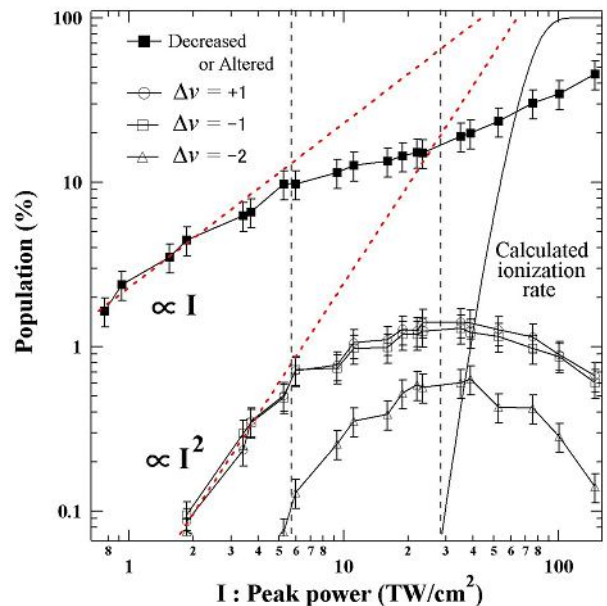


図3. 蛍光減少率、ラマン遷移率およびADK理論によるイオン化確率のレーザー強度依存性