

中赤外フェムト秒パルスの精密位相変調を利用した分子振動励起の制御 (農工大(工)) ○榎本 薫里, 芦原 聡

【背景・目的】

レーザー光によるコヒーレント制御は、光の波形制御により物質の量子状態を操作する技術である。この技術により、分子の解離現象や、構造異性化、イオン化などを可能にし、分子反応の誘導が期待できる。これまでに代表的な手法として、核波束の時間発展による反応経路選択と、波動関数同士の干渉を利用した励起効率制御が提唱され、電子遷移を利用してこれらが実証されてきた。このような制御を振動遷移においても実証できれば、低エネルギーフォトンによる電子的基底状態での反応制御という新しいツールになると考えられる[1,2]。

我々は赤外振動遷移を利用した分子のコヒーレント制御技術の開発を目指して研究を進めている[3]。ターゲットとする状態における波動関数の確率振幅は励起光パルスのスペクトル位相によって決まるため、実験に際しては励起光である中赤外光パルスの位相制御とその評価が必要である。今回、パルスシェイパーを利用した中赤外スペクトル位相の精密制御と、スペクトル干渉電場相互関係法による波形評価を行った。また、中赤外ポンプ・プローブ分光法を利用して、ターゲット分子の振動緩和ダイナミクスを測定した。

【スペクトル位相の精密制御とその計測】

回折格子により入射パルスを周波数ごとに分解し、フーリエ面に音響光学素子をおく(図1)。音響波により形成される透過型回折格子の回折光が出力パルスとなる。音響波の振幅・位相を制御することで、中赤外パルスのスペクトル振幅・位相変調を任意に操作できる。

図1に示す通り、中赤外光パルスをビームスプリッターで二つに分け、一つを参照光、もう一つはシェイパーに入力し被測定光とした。被測定光を波形が既知である参照光と重ね合わせ、そのスペクトル強度を測定した。参照光と被測定光の間には適度な遅延時間 τ をつけ、周波數位相に $\omega\tau$ の線形な成分を付加する。すると、被測定光の位相情報を反映したスペクトル干渉を測定することができる。これを解析することで被測定光の振幅・位相を決定した。

今回パルスシェイパーでフーリエ限界パルスを作成した上に、長波長側に π の位相ジャンプをかけた光と参照光とのスペクトル干渉電場相互関係をとり、解析した。この結果を図2に示す。これより、ほぼ狙った通りの位相ジャンプを付加できたことが分かった(誤差0.3 rad以下)。位相がずれる変化には約22 nm (8.7 cm^{-1})の波長幅を要しており、これを位相変調の分解能と評価した。

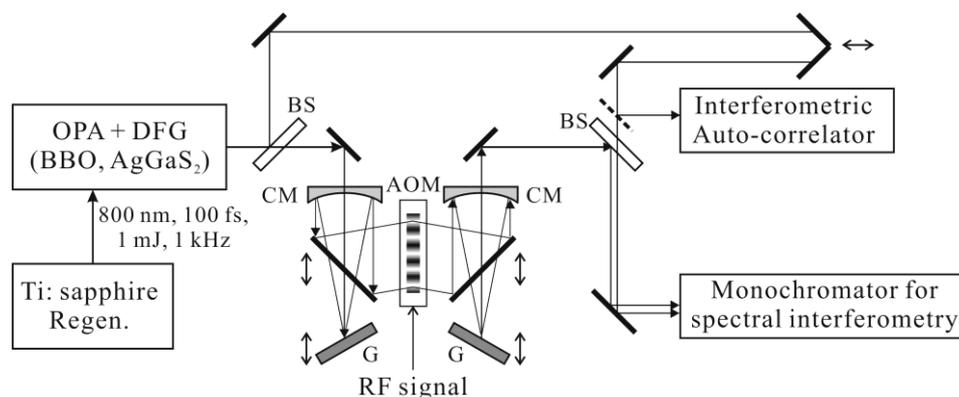


図1 パルスシェイパーを含む実験光学系の概念図

【ターゲット分子の振動緩和ダイナミクスの測定】

扱う分子は、金属カルボニル化合物 $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ (IDCと略す)で、溶媒にはHexaneを用いた。構造式とエネルギー準位図は図3の通りである。ここで、 $|01\rangle$ および $|10\rangle$ はそれぞれ、カルボニル基COの対称伸縮振動(S)、反対称伸縮振動(AS)の第一励起状態である。中心波長5 μm (2000 cm^{-1})、パルス幅約100 fsの赤外パルスを利用してポンプ・プローブ吸収変化を測定した。その遅延時間依存性を図4に示す。図3に示す遷移が、それぞれの遷移周波数において観測された。それぞれの過渡吸収信号を指数関数でフィッティングをしたところ、 $|10\rangle$ および $|01\rangle$ 状態の寿命は、約4 psであった。また、信号には周期480 fsの振動が見られた。この振動周期が対称・反対称モードのビート周波数に相当することから、これは $|01\rangle$ 状態と $|10\rangle$ 状態の重ね合わせに起因する量子ビートであるといえる。

【結論・展望】

スペクトル干渉電場相関測定による波形評価法を確立し、解析結果をフィードバックすることで、ほぼ狙い通りのスペクトル位相制御を実現にした。また、中赤外ポンプ・プローブ分光法により、ターゲット分子の振動緩和ダイナミクスを測定した。過渡吸収信号には $|01\rangle$ 状態と $|10\rangle$ 状態の重ね合わせに起因する量子ビートが現れた。例えば、それぞれの遷移周波数成分の位相を操作することで量子ビートの初期位相を操作できると考えられる。今後は、ポンプ光のスペクトル位相を制御することで、このようなコヒーレント制御を行う。

参考文献

- [1] T. Witte, J.S. Yeston, M. Motzkus, E.J. Heilweil, K.-L. Kompa, Chem. Phys. Lett. **392**, 156 (2004).
- [2] M. Artamonov, T.-S. Ho, H. Rabitz, Chem. Phys. **328**, 147 (2006).
- [3] S. Ashihara, Y. Hirasawa, K. Enomoto, 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO/EUROPE), CF.5.4 (Munich, 2011.05.23).

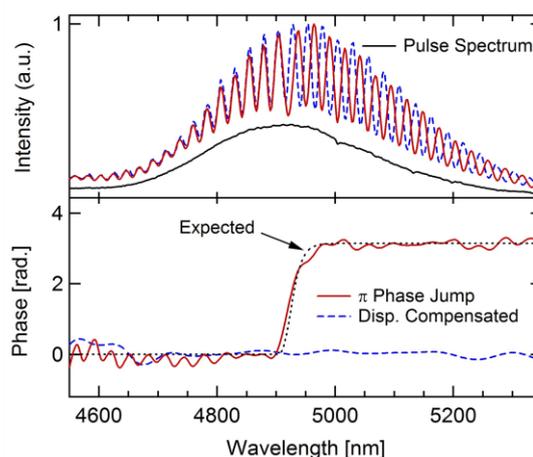


図2 スペクトル干渉（上段）と解析結果（下段）

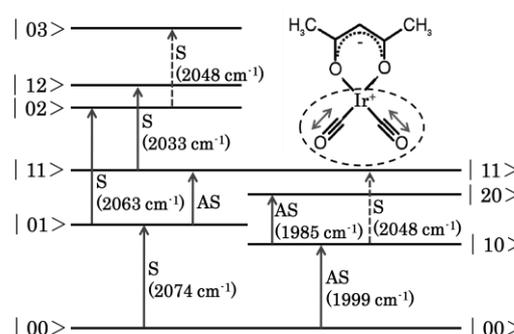


図3 分子の構造式と振動エネルギー準位図

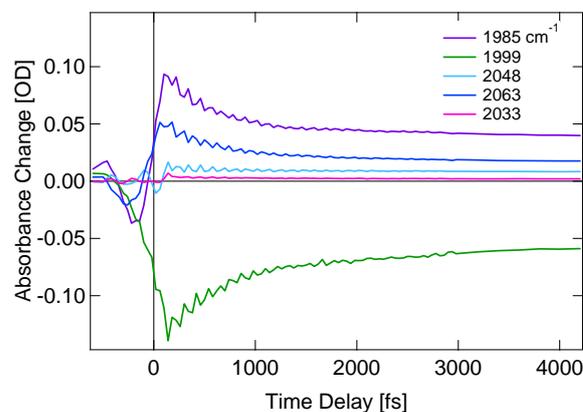


図4 ポンプ・プローブ吸収の遅延時間依存性