

波束干渉を用いた電子基底状態における NO 分子の回転状態分布制御

(東大院総合¹, 分子研・総研大²) ○長谷川宗良¹、大島康裕²

【序】気相孤立分子に高強度レーザー光（ポンプ光）を照射すると、非断熱回転励起（インパルシブラマン）によって、多数の回転状態がコヒーレントに励起され、回転波束が生成する [1]。生成した回転波束に対し、さらにポンプ光を照射すると、複数の回転準位間で干渉がおこる [2]。この量子干渉を用いて、分子軸分布を局在化（分子配列）させる研究が、実時間の実験によって数多く行われている [3]。我々は、以前より周波数領域の観点から回転波束についての研究をおこなってきたが、分子軸分布の制御は、周波数領域の観点でみると回転状態分布の制御に対応する。本研究では、2つのポンプ光を用いた NO の回転波束の干渉による回転状態分布の制御可能性を調べた。

【実験】背圧 20 気圧の NO/Ne 0.1% 混合ガスを、パルスバルブ（1 kHz）を用いて真空チャンバー（サンプルチャンバー）へ噴出し、2つのスキマーを用い超音速分子線としたのちに、差動排気された飛行時間型質量分析器（TOF-MS）へ導入した。フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーからのパルス光（820 nm, 2.5 mJ/pulse, 40 fs, 1 kHz）をマイケルソン干渉計に通し遅延時間 τ を持つ2つのパルス（ポンプ光）とし、焦点距離 600 mm のレンズを用いてサンプルガスに集光することで、NO の回転波束を生成した。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：226 nm, 10 μ J/pulse, $\Delta E = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, 1 kHz）を用い、二光子共鳴多光子イオン化（REMPI）法によって NO⁺ を生成した。ポンプ光とプローブ光の重なりを確実にするため、およびポンプ光強度の不均一性を小さくするために、相互作用領域においてポンプ光は 10 mm 程度焦点位置をずらし、プローブ光は、空間フィルターを用いてビームプロファイルを改善し、さらに短焦点レンズ（ $f = 170 \text{ mm}$ ）を用いて集光した。ポンプ光、プローブ光の偏光はともに TOF 軸に平行とした。全ての装置は 1 kHz で動作可能であるが、回転温度を十分に下げられるためパルスバルブの繰り返しは 250 Hz とした。 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ (0,0) バンドの REMPI スペクトルから、全ての分子の回転状態は $J = 0.5$ であることを確認した。

【結果・考察】図 1 に、プローブ波長を $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ (0,0) バンドの $R_{21}(0.5)$ 、 $P_{11}(1.5)$ 、 $P_{11}(2.5)$ 、 $P_{11}(3.5)$ 、 $P_{11}(4.5)$ 回転遷移に固定し、ポンプ光の遅延時間を掃引した時の NO⁺ の収量を示す。観測された NO⁺ イオンのビート信号は、各回転準位のポピュレーションに比例した量であるため、遅延時間を制御することで回転状態分布を変化させることができることを示している。

次に特定の遅延時間を持つポンプ光を照射した際の

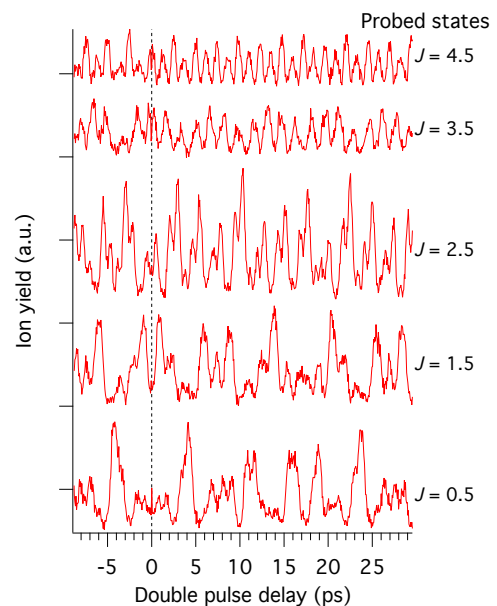


図 1 プローブ光の波長を固定して測定した NO⁺ 収量のポンプ光遅延時間依存性

回転状態分布を得るために、遅延時間を固定して $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ (0,0)バンドの REMPI スペクトルを測定した。結果を図 2 (a)に示す。図 2 (a)のスペクトルの強度パターンは遅延時間依存性を持ち、異なる遅延時間において回転状態分布が大きく異なっていることが見てとれる。

図 2 (b)に、図 2 (a)のスペクトルから得られた回転状態分布を示す。 $\tau=4.1$ ps, 14.1 ps, 10.5 ps においては、 $J = 0.5, 1.5, 2.5$ にそれぞれ 81 %, 58 %, 66 %の割合でポピュレーションが局在していることがわかる。 $\tau = 13.3$ ps, 17.4 ps においては、 $J = 3.5, 4.5$ へ、それぞれ 35 %, 37 %の割合でポピュレーションが移動している。

このポピュレーション移動を説明するために、二つのポンプ光による回転波束の干渉に基づいたモデルを考えた。このモデルでは、第 1 のポンプ光によって初期状態 $|J_i\rangle$ が、回転波束 $|\Psi(t)\rangle = \sum_{J'} A_{J',J_i} \exp(i\delta_{J',J_i}) \exp(-i\omega_{J',J_i}t) |J'\rangle$ となる。ここで、 A_{J',J_i} および δ_{J',J_i} は実数で、状態 $|J_i\rangle$ から $|J'\rangle$ への確率振幅と位相である。また、 $\hbar\omega_{J',J_i}$ は状態 $|J_i\rangle$ と状態 $|J'\rangle$ のエネルギー差であり、NO の回転定数 $B = 1.696$ cm^{-1} を用いて、 $\omega_{J',J_i} = 2\pi cB(J' - J_i)(J' + J_i + 1)$ と表される。ここへ、遅延時間 τ をおいて第 2 のポンプ光を照射すると、干渉の結果、別の回転波束 $|\Psi(t;\tau)\rangle = \sum_{J''} B_{J'',J_i}(\tau) \exp(-i\omega_{J'',J_i}\tau) |J''\rangle$ となり、2つのポンプ光を照射した後の、回転状態 $|J\rangle$ の存在確率は次式で与えられる [2]。

$$|B_{J,J_i}(\tau)|^2 = \sum_{J'} A_{J',J_i}^2 A_{J,J_i}^2 + 2 \sum_{J'' > J'} A_{J',J_i} A_{J'',J_i} A_{J,J''} A_{J,J_i} \cos(\omega_{J',J''}\tau + \delta_{J',J''} + \delta_{J'',J_i} - \delta_{J',J_i} - \delta_{J,J_i})$$

この式から、初期状態 $J_i = 0.5$ から、終状態 $J = 0.5$ への遷移確率は、

$$|B_{0.5,0.5}(\tau)|^2 = \sum_{J'} A_{J',0.5}^4 + 2 \sum_{J'' > J'} A_{J',0.5}^2 A_{J'',0.5}^2 \cos(\omega_{J',J''}\tau + 2\delta_{J'',0.5} - 2\delta_{J',0.5})$$

となる。 \cos 項が 1 であれば、 $|B_{0.5,0.5}(\tau)|^2 = 1$ となり初期状態から終状態へ 100 %状態移動がおきたことになる。位相項 $2\delta_{J'',0.5} - 2\delta_{J',0.5}$ を無視し、相互作用行列の大きさが $\Delta J = J' - J'' = 2$ が

$\Delta J = 1$ に比べて支配的であることを考慮すると、 $\tau = 1/4cB = 4.9$ ps において、 \cos 項は 1 となる。図 2 (b)より、 $\tau = 4.1$ ps において、 $J = 0.5$ のポピュレーションが 0.81 となっており実験と理論計算とは比較的よい一致を示す。理論とのずれは、位相項が無視できない事と、 $\Delta J = 1$ の寄与があるためと考えられる。他の状態も同様に、上式から説明でき、モデルの正しさを示している。

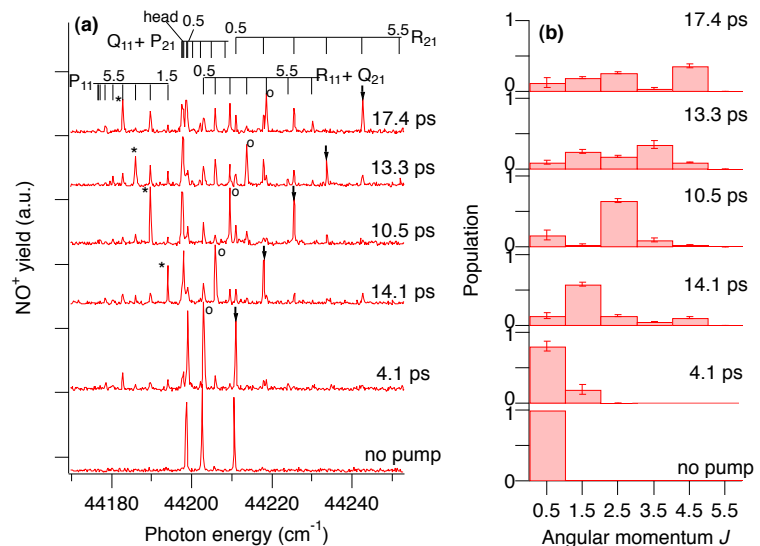


図 2 (a) ポンプ光遅延時間を固定した際の A-X(0,0)バンドの REMPI スペクトル (b) (a)から求めた回転状態分布

【参考文献】

- [1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, Rev. Mod. Phys., 75 (2003) 543.
- [2] H. Hasegawa and Y. Ohshima, Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 053002.; D. Baek, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, J. Chem. Phys., 134 (2011) 224302.
- [3] K. F. Lee et al., J. Phys. B, 37 (2004) L43.; K. F. Lee et al., Phys. Rev. A, 73 (2006) 033403.