

強レーザー場によって誘起される 分子振動・回転のコヒーレントダイナミクス

(分子科学研究所、総合研究大学院大学) 大島康裕

Coherent Rotational/Vibrational Dynamics of Gas-Phase Molecules Induced by Intense Ultrafast Laser Fields

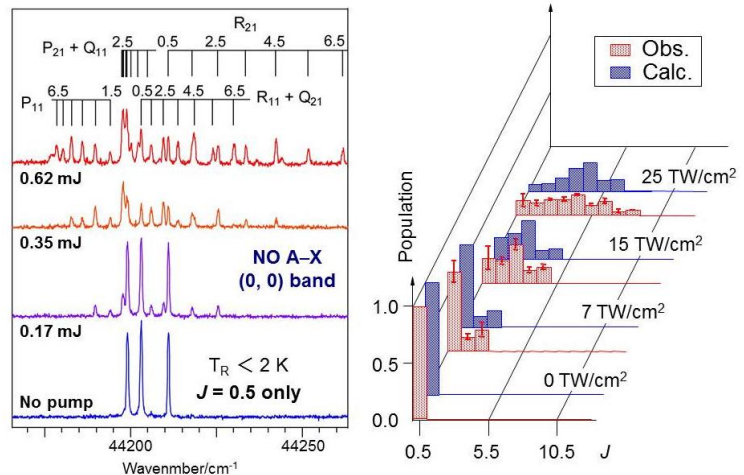
(Institute for Molecular Science & SOKENDAI) Yasuhiro Ohshima

1. はじめに

レーザーの極短パルス化・大出力化の急速な進展と平行して、近年、光との非摂動的な相互作用を利用した分子過程の操作に関する研究が活性化している。特に、通常はランダムである気相中の分子の向きを光によって能動的に制御すること [1] は、分子の「形」を反映した異方的な相互作用を理解し活用する手段を提供するものであり、立体反応動力学研究 [2]、電子状態イメージング [3]、アト秒パルス発生 [4]、量子情報操作 [5] など、広範に応用されている。分子の空間配向は回転運動の自由度によって記述されるから、配向制御とは分子回転制御と同値である。本研究グループは、光による回転状態制御という観点から、量子状態選択的な検出という独自のアプローチによって研究を進めてきている [6]。本講演では、これまでの成果と今後の展望を概説する。

2. 非断熱回転励起に関する分光学的検証

高強度のフェムト秒パルスを気相中の分子に照射すると、非共鳴な光であっても分極率異方性によって分子中に双極子モーメントが誘起され、その誘起双極子とパルス光電場との相互作用によって分子はトルクを受ける。そのため、回転運動はコヒーレントに励起される [1,6]。本研究グループは、このような非断熱回転励起を量子準位分布の変化として観測するための装置を製作し、NOを対象に実験を行なった [7]。ここでは、ポンプ光としてマルチパス増幅チタンサファイアレーザーの出力をNeシードの分子線に集光し、適当な遅延時間(< 100 ns)後にプローブ光として色素レーザーの倍波によってA-X(0,0)バンド経路で2光子共鳴イオン化を行なった。観測されたスペクトルならびに回転状態分布を図1に示す。ポンプ光を照射する前の回転分布は、断熱冷却によって最低準位($J=0.5$)のみに制限されている。ポンプ光の照射により $J>0.5$ の準位も観測されるようになり、光強度を増加させるとより高い J にも分布するようになる。非断熱励起後の分布は非Boltzman的であり、特に、 $J=2.5, 4.5, 6.5$ が相対的に大きい。この傾向は、時間依存Schrödinger方程式の数値解法によるモデル計算によってもよく再現される。非断熱な回転分布移動は、 $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ の選択則を持つラマン過程によって段階的に進行していくが、 $\Delta J = \pm 2$ の遷移確率の方が大きいため $J=2.5, 4.5, 6.5$ の分布数が多くなることが分かった [7]。同様な計測を対称コマ分子であるベンゼンに対しても行ない、分子軸周りの回転量子数 K に対して非断熱励起プロセスが顕著に依存することを実験的・理論的に示した [8,9]。



【図1】NOにおける非断熱回転励起

3. 非断熱励起により生成した回転量子波束の再構築

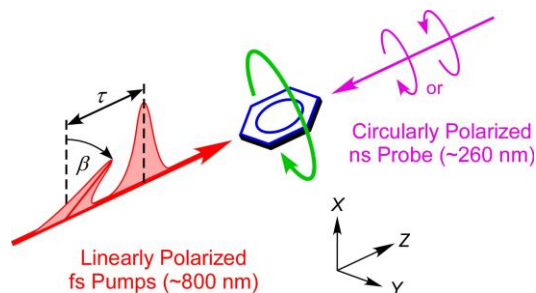
前項で述べた非断熱回転励起は、単なる固有状態間の分布移動ではなく、高強度極短パルス光が誘起する多段階のラマン過程によって回転固有状態のコヒーレントな重ね合わせ、つまり、回転量子波束が生成されている。量子波束のような波動関数は量子力学において最も基本的な実存であり、その実験的特定(波動関数の「再構築」と呼ばれる)は現代物理学において最重要課題の1つである。特に、非断熱励起による波束生成は極めて鋭敏に光強度に左右されるため、回転運動制御を今後さらに発展させる上で、実験的再構築法の確立は不可欠である。

本研究グループは、特定の量子固有状態を選択的にモニターしつつ同一形状の2つのパルスによって連続的に励起を行えば、パルス間の遅延時間に対する状態分布の変化から波束を構成する固有状態の複素確率振幅を決定できることを理論的に明らかにした。さらに、本再構築法を実証するためにベンゼンを対象として実験を行い、複素振幅を決定した [10]。得られた振幅・位相情報を用いれば、回転量子波束を任意の時刻で再構築することが可能であり、ベンゼンの空間配向に対する状態確率分布が時々刻々と時間発展する様子を追跡することができる。

4. 右回り・左回りの回転量子波束の生成

高強度極短パルス光による非断熱回転励起の発展として、右回り・左回りの回転方向を制御した回転量子波束の生成を検討した。量子力学的には、分子の回転方向は回転角運動量ベクトル J の空間固定軸への射影成分 M の正負で表現される。 M の正負の分布が偏った状態を実現するには、空間軸を含んだ鏡映面に対する対称性を破る必要があり、従来は、もっぱら円偏光が利用されてきた。

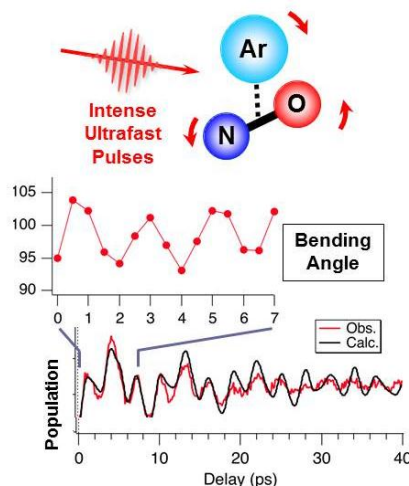
当研究グループは、直線偏光したパルス対を用いても、偏光面の向きと遅延間隔を適当に調整すれば、各パルスによって生成した回転波束間の量子干渉の結果、 M 分布に正負の偏りが生じることを理論的に明らかにした (図2)。さらに、ベンゼンを対象として実験を行ない、プローブの偏光の右・左回りによって各回転線の強度が有意の差を示すことから、 M 分布の偏りが実現されていることを実証した [11]。さらに、古典力学的解析が厳密な量子力学的記述を良く再現することを示した [12]。



【図2】回転方向を制御した量子波束生成

5. 非断熱振動励起の実現

分極効果は分子の構造にも依存するので、高強度極短パルス光との相互作用は、回転ばかりでなく振動もコヒーレントに誘起することが可能である。そこで、前述と同様な量子状態選択的なプローブを用いて、非断熱振動励起による量子波束の生成と検出を行った。ここでは、大振幅で低波数である分子間振動を有する気相クラスターを対象に取り上げた。ベンゼン多量体や NO-Ar に対する実験において、クラスターのコールドバンド強度の減少と分子間振動のホットバンド強度の増大が観測され、インパルスプラマン過程によって振動状態分布移動が引き起こされたことが確認できた。さらに、2つのフェムト秒パルスで励起を行い、振動基底状態および分子間振動励起状態の分布が、パルス間の遅延時間に対して周期的に変動することを見出した。この状態分布に現れるビートの周波数成分は固有状態間のエネルギー差に直接対応している。本時間領域の分光によって、これまで観測されていなかった分子間振動準位を新たに検出することができた。また、NO-Ar については、高精度量子化学計算による分子間ポテンシャル上での量子波束の時間発展を計算し、実験結果との比較を行った (図3)。



【図3】NO-Ar に対する分子間振動のコヒーレント励起

本手法では、状態選択性の高いナノ秒プローブを光イオン化質量分析と組み合わせしており、気相クラスターのように多成分が混在する系においても分子種を明確に分離して観測が行える。また、励起光に対してパルス整形技術を導入すること等により、大規模な構造変形をコヒーレントに誘起するなどの高度な振動量子波束制御が行えると期待される。

本研究は長谷川宗良博士 (現東大院総合文化)、D. Baek 博士 (現電通大レーザー新世代セ)、北野健太博士 (現東大物性研) と共同で実施されたものであり、深く感謝の意を示したい。本研究の一部は、MEXT/JSPS 科学研究費補助金、理研一分子研連携研究プログラム「エクストリーム・フォトニクス」、融合光新創生ネットワークからの支援を受けて行われた。

[1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003). [2] I. V. Litvinyuk, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233003 (2003). [3] J. Itatani, *et al.*, *Nature* **432**, 867 (2004). [4] W. Boutou, *et al.*, *Nature Phys.* **4**, 545 (2008). [5] K. F. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 233601 (2004). [6] Y. Ohshima and H. Hasegawa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619 (2010). [7] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **74**, 061401(R) (2006). [8] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148 (2008). [9] D. Baek, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *J. Chem. Phys.* **134**, 224302 (2011). [10] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (2008). [11] K. Kenta, H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223003 (2009). [12] Y. Khodorkovsky, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **83**, 023423 (2011).