

一酸化窒素分子における回転固有状態および回転波束の可視化

東工大理

○池田大, 水瀬賢太, 大島康裕

Visualization of rotational eigenstates and wave packets of nitric oxide

○Dai Ikeda, Kenta Mizuse, Yasuhiro Ohshima

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Rotational eigenfunctions play important role in the field of molecular science. For example, spatial distribution of molecular alignment and orientation is represented as linear combination of rotational eigenfunctions. Molecular rotation is described with the theory of angular momentum, which interprets consistently a lot of experimental results. So, clear visualization of rotational eigenfunctions in experiments is of great significance. To achieve this purpose, we visualized angular distribution of electronically excited molecules using both nanosecond and femtosecond laser combined with ion-imaging technique. We observed two angular distributions on single rotational level, $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$ and $(3/2, 1/2)$, of electronically excited nitric oxide ($A^2\Sigma^+, v = 0$). Because we used ultraviolet single photon resonance whose selection rule was $\Delta J = 0, \pm 1$, we could access only two rotational eigenstates just mentioned. To access other rotational levels, implementation of multiphoton excitation will be useful. Here we demonstrate the (2+2) excitation spectrum of the NO A–X band. We will show spatial distribution of the other rotational eigenstate.

【序】 近年の分子配列および配向の制御技術の発展に伴い、気相における高次高調波発生や分子衝突実験などにおいて、分子の異方性を反映させ得る高度な実験が可能になりつつある。配列や配向は分子の向きが異方的な分布を示す状態であり、回転固有関数を基底として記述できる。したがって、回転固有関数の実空間における形状は分子科学分野において重要な役割を果たす。量子力学的な回転運動は角運動量の理論により体系立てられており、理論的に与えられる固有関数はこれまでの数多くの実験結果をよく説明する。しかしながら、回転固有関数に注目してその形状を実験により直接的に規定した例はほとんどない。本研究グループでは、紫外ナノ秒レーザー光により単一回転準位に電子励起させた一酸化窒素分子を対象に、フェムト秒レーザー光と独自開発した断層イオンイメージング装置[1]を用いることで、回転固有関数を明瞭に反映した画像観測に成功している[2,3]。この時得られた測定結果は、全角運動量量子数 J とその空間軸への射影 M で表される、 $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$ および $(3/2, 1/2)$ のふたつのエネルギー固有状態に対する観測画像のみであった。そこで、本研究ではさらに異なる回転状態の観測を進めることを目的とした (Fig. 1)。

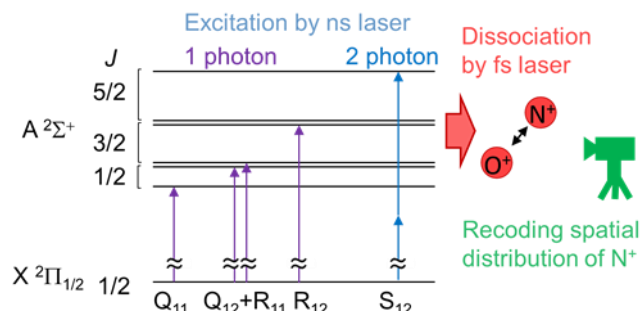


Fig. 1. Experimental Scheme

【実験】 直線偏光のナノ秒色素レーザー光を励起光として、円偏光のフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー光 (~500 μJ/pulse, 820 nm, < 100 fs) をイオン化光として利用し

た. 超音速ジェット中の NO 分子に励起光を集光し, 第一電子励起状態の単一振動回転準位に励起した. 続けて, イオン化光を集光することで解離性多価イオン NO^{n+} を生成させた. 二次元断層イオン検出器[1]によって NO^{2+} の解離により放出された N^+ フラグメントイオンの空間分布を画像観測した. 電子基底状態に比べ電子励起状態の方がイオン化しやすいことに注目し, イオン化光強度をフラグメントイオンが生成する閾値程度にした測定を行い, 励起光なしのバックグラウンド画像との差分を取ることによって, 基底状態と比べ少ない占有数の電子励起分子由来の信号抽出を実現した.

【結果・考察】 $|M|$ が異なると関数形も異なるため, 単一の固有関数の形状を確認するには単一の $|M|$ のみ励起する必要がある. したがって, 始状態としては回転基底状態である $(J, |M|) = (1/2, 1/2)$ が望ましい. これまでは紫外光 ($\sim 226 \text{ nm}$) の一光子吸収による A-X 電子遷移の $Q_{11}(1/2)$ 枝と $R_{12}(1/2)$ 枝を利用することで, NO の A 状態における $(1/2, 1/2)$ と $(3/2, 1/2)$ のふたつの回転固有状態 (Fig. 1 左) に対する観測を行った (Fig. 2). 角度分布は J が半整数値であることに起因して, 回転の固有関数としてよく知られた球面調和関数とは異なる, 特徴的な関数形を示す (Fig. 2. 右下).

多光子吸収では遷移の選択則が一光子吸収の場合と異なることに注目すれば, さらに異なる回転準位の測定が実現できると考えられる. Fig. 3 にナノ秒光による NO 分子の A-X 電子励起スペクトルを示す. 図中の上段は紫外光 ($\sim 226 \text{ nm}$) による $(1+1)$ REMPI スペクトル, 下段は可視光 ($\sim 452 \text{ nm}$) による $(2+2)$ REMPI スペクトルを, それぞれ 1 光子エネルギーおよび, 2 光子エネルギーに対してプロットした. $(2+2)$ REMPI スペクトルは $(1+1)$ REMPI スペクトルと比べ線幅が広がっているが, これはパワー広がりによると考えられる. 2 光子吸収においては 1 光子吸収では確認できない, $S_{12}(1/2)$ のピークが見られ, $(5/2, 1/2)$ の単一回転エネルギー準位への励起が確認された. $(5/2, 1/2)$ における N^+ フラグメントの放出角度分布は $(3/2, 1/2)$ に比べ励起光の偏光方向の分布が大きくなり, 節のような部分の増えた, より複雑な構造になることが期待される. 講演では, $S_{12}(1/2)$ 遷移を利用した $(5/2, 1/2)$ における角度分布を示し, 固有関数の J 依存性を報告する予定である.

非定常な状態を表す回転量子波束の角度分布についても, NO 分子においては半整数の J に特徴的な固有関数で記述される. 非共鳴フェムト秒レーザー光を用いて電子基底状態に生成した NO 分子の回転波束ダイナミクスについても, 観測と解析を進めている.

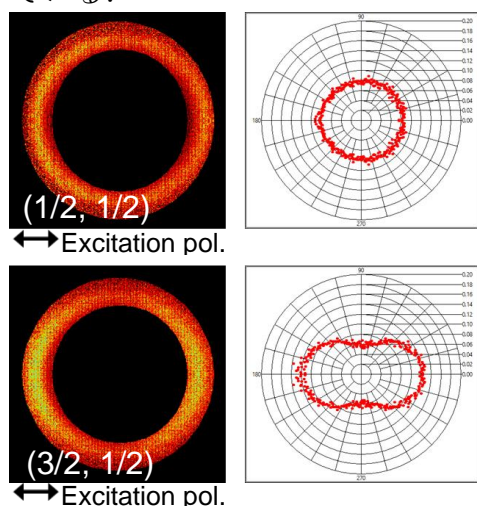


Fig. 2. Image of released N^+ fragments and their angular distribution.

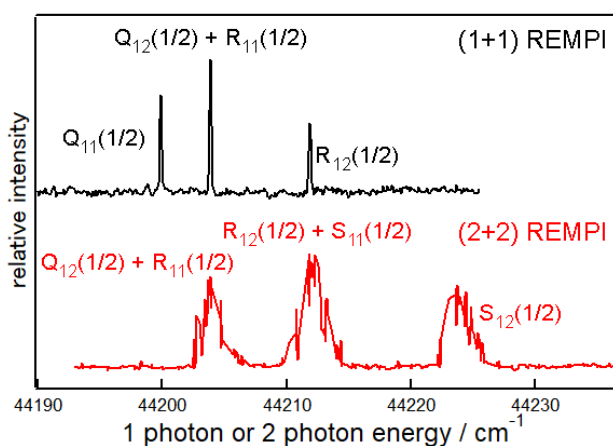


Fig. 3. $(1+1)$ and $(2+2)$ REMPI spectra of NO A-X ($v = 0-0$) band

【参考文献】

- [1] K. Mizuse *et al.* *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015). [2] K. Mizuse *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3303 (2018). [3] 池田, 水瀬, 大島, 第11回分子科学討論会, 2A09 (2017).