

ランダム位相干渉法によるジェット冷却多原子分子の波束ダイナミクスの観測

(分子研、京大院理[†])○宮崎充彦、春名敦之[†]、大島康裕

【序】近年の fs レーザー技術の発展により、複数の量子固有状態をコヒーレントに励起することによって量子波束を形成し、その時間発展を観測することが容易に行なえるようになってきている。これら量子波束の生成と観測は、励起状態ダイナミクスとの相関や、化学反応の量子制御などについての興味から盛んに研究されている。波束運動の観測法には、ポンプ - プローブ法と波束干渉法の二つが用いられる。ポンプ - プローブ法は二つのレーザーパルスにより生じる分布変化から波束の時間発展を観測する。一方の波束干渉法は、二つのパルスによる励起状態の干渉の結果を遅延時間に対して観測する。ポンプ - プローブ法は分布数変化を生じさせるため比較的強い光源が必要になる。一方、干渉法は弱い光を用いても観測が可能であり、パルス間の位相差に依存した精緻な情報を得られる利点がある。しかし、用いる干渉計の精度が十分に高くなければ、光パルス間の位相の揺らぎによって干渉が平均化され、情報が失われてしまう。

振動や回転のような比較的遅い核波束運動に注目する場合、光電場自身の位相差に依存した情報は必ずしも必要ではなく、そのインターフェログラムの輪郭が情報を与える。我々は遅い核運動を干渉法で効率よく検出するために、位相変化による干渉信号の揺らぎに注目する COIN (Coherence Observation by Interference Noise) [1] 法をジェット冷却した分子へ適用し、多原子分子の核波束運動の観測を試みた。

【原理】COIN では、干渉計に波長程度の揺らぎを与えた際のパルス間の位相変動による信号強度の変化を測定する。次式で与えられるように信号強度の統計分散から波束干渉の大きさが得られる。

$$\chi^2 \text{Hz} \backslash = 2 \left(\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \right) \sum_f A_{fi}^2 e^{-\tau \omega - \omega_{fi}^2 \tau^2} e^{i\omega_{fi} \tau} \quad (1)$$

ここで、 τ_p はパルス幅、 ω はパルス中心角周波数、 ω_{fi} は遷移角周波数、 A_{fi} は励起確率、 τ がパルス間の遅延時間である。COIN の特徴は、全蛍光強度の二乗を取ることから光パルスの高振動成分 ω がなくなること、関係する全ての遷移間のビートが現れることである。すなわち、異なる始状態からの遷移間のビートが現れる。このことは、始状態を共有する遷移間のビート信号のみが現れる干渉法やポンプ - プローブ法 (回転コヒーレンス分光など) との大きな違いであり、励起状態と基底状態両方の準位構造についての情報を同時に得ることができる。また光路長を人為的に揺らがせるため、干渉計の高度な安定化が不要であり、長時間にわたる観測に適した手法である。

【実験】本研究では、2-フルオロトルエンおよびベンゼンを対象に実験を行った。サンプルは寒剤を用いて約 -15°C に冷却し、He ($\sim 1.5 \text{ atm}$) に希釈して真空槽に連続超音速ジェット (ノズル径 $70 \mu\text{m}$) として噴出した。Ti:S レーザーを再生増幅した光パルス ($\sim 800 \text{ nm}$ 、 $\sim 130 \text{ fs}$ 、 $\sim 1 \text{ mJ/Pulse}$) を二つの BBO 結晶により 3 倍波に変換した後、マイケルソン干渉計に導入した。

この干渉計の片方の光路にドライヤーの熱風を送って光路長を揺らがすことで、パルス間の位相差がランダムな光パルス対を生成した (~ 200 fs、 $\sim 20 \mu\text{J}/\text{Pulse}$)。このパルス対を超音速ジェットに照射し、試料からの全蛍光強度を遅延時間に対し測定した。各遅延時間において 1000 ショットの測定をコンピューターに取り込み、それらの蛍光強度の分散を計算して COIN スペクトルを得た。また強度の平均から、one-color ポンププローブ蛍光ディップスペクトルを得た。

【結果】 図1にはベンゼンの 6^1_0 バンド励起の COIN スペクトルを示した。観測された信号は分子回転の量子波束の時間発展を反映したものであり、回転緩和により ~ 10 ps で一度減衰するが、その後部分的な回復が見られた。また、超音速ジェットの回転温度に依存して回復の周期に大きな変化が観測された。この現象は COIN には始状態が異なる全ての遷移間の干渉が現れるために生じる。実際にベンゼンの S_0 、 S_1 状態の分子定数を用いたシミュレーションにより実測スペクトルをよく再現することができた。

図2(a)に2-フルオロトルエンの S_1-S_0 励起による COIN スペクトルを示す。分散強度に現れるビートは、メチル基の内部回転運動の量子波束の時間発展を反映している。2-フルオロトルエンのエネルギー準位構造と吸収強度[2]を用いたシミュレーション(b)は、実測をよく再現する。信号全体の減衰は、分子回転の位相緩和による効果である。また、励起光の中心波長のわずかな変化に対して、スペクトル形状が大きく変化することがわかった。これは不規則な準位構造を持つメチル基の内部回転状態を、有限周波数幅のパルスで励起しているためである。始状態を共有する遷移間のビートだけが現れる蛍光ディップスペクトルを合わせて用いることで、基底および励起状態の準位構造を求めることが可能であり、現在解析を進めている。

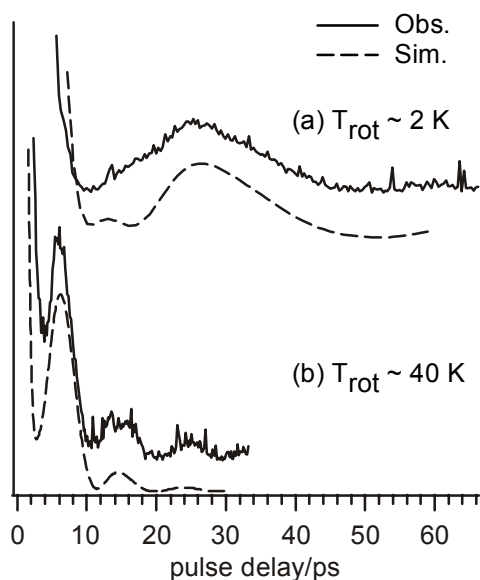


図1 ベンゼン 6^1_0 励起の COIN スペクトル

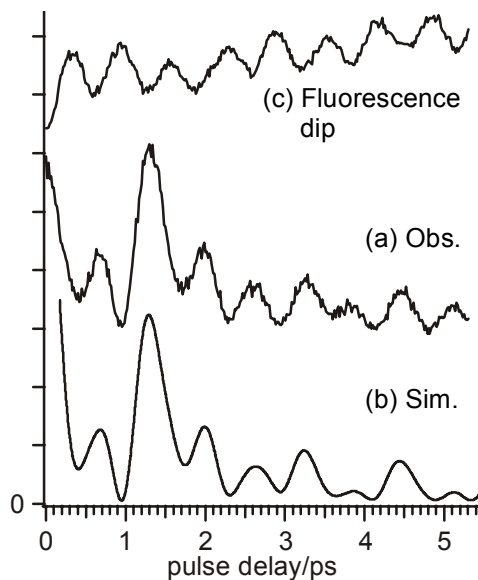


図2 2-フルオロトルエンの COIN スペクトル [(a) 実測、(b) シミュレーション (35770 cm^{-1} 励起、パルス幅 150 fs)] と one-color 蛍光ディップスペクトル (c)

[1] O. Kinrot, I. Sh. Averbukh, Y. Prior, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3822 (1995)

[2] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5617 (1985)