

4C13

フェムト秒ダブルパルスによるNO分子の非断熱回転励起過程の解明

(分子研・総研大) ○長谷川宗良、大島康裕

【序】分子の回転周期よりも短い時間幅を持つ非共鳴高強度レーザーを直線分子に照射すると、非断熱的に回転波束を生成して分子が空間的に配向し、光パルス消失後もコヒーレントに励起された複数の回転状態の時間発展に従って周期的な配向を繰り返すことが知られている [1]。従来の研究では、いかに分子配向させるか、という観点から波束の空間分布について実時間の測定が行われてきた。さらに、分子配向を制御するためにダブルパルスや整形パルスを用いた実験も行われている [2]。しかし、非断熱的な分子配向において生成した回転波束がどのような回転状態から構成されているかについては、理論による報告があるのみで [3]、実験的に回転状態分布を研究した例はなかった。本研究では、短パルス非共鳴高強度レーザーによる非断熱励起について生成した回転波束状態分布を分光学的に観測し、その励起過程を明らかにすることを目的とした。また、分子配向制御のアナロジーから、ダブルパルスを用いることによって回転状態分布の制御可能性を探った。

【実験】Ne で希釈した 0.5% NO をパルスバルブから噴出し、スキマーで切り出して超音速分子線とした後、差動排気した相互作用チャンバーに導入した。ポンプ光であるフェムト秒パルス (810 nm, 1 mJ, 150 fs) は、レンズ ($f = 300$ mm) を用いて相互作用領域に集光し、NO を非断熱的に回転励起させた。ポンプ光照射から約 100 ns の遅延時間においてナノ秒レーザー (~ 226 nm, 100 μ J, 分解能 0.4 cm^{-1}) を照射し、 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ 遷移経路の 2 光子共鳴イオン化により NO をイオン化した。生成したイオンは、飛行時間型質量分析器により検出した。プローブ光の波長を掃引することによって励起スペクトルを測定し、回転状態分布を決定した。ダブルパルスの実験では、マイケルソン干渉計によって作成した遅延時間 τ を持つダブルパルスをポンプ光として用いた。

【結果・考察】図 1 にポンプ光としてシングルパルスを用いた場合の励起スペクトルを示す。ポンプ光を照射しない場合、3 本のピークが観測され、分子線中の NO は充分冷えており回転状態が $J = 0.5$ に制限されていることが分かる。ポンプ光強度を上げると、新たな回転線が観測され、ポンプ光のエネルギーが 0.62 mJ の時は、 $J = 8.5$ まで回転状態が励起されていることが分かった。この回転励起が非断熱回転励起に由来することを確かめるために、時間依存 Schrodinger 方程式を解き、スペクトルのシミュレーションを行った。計算によるスペクトルは実測と良い一致を示しており、観測された回転励起は非断熱励起に起因することが裏付けられた。非断熱回転励起の選択則は、 $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ であるため、 $J = 8.5$

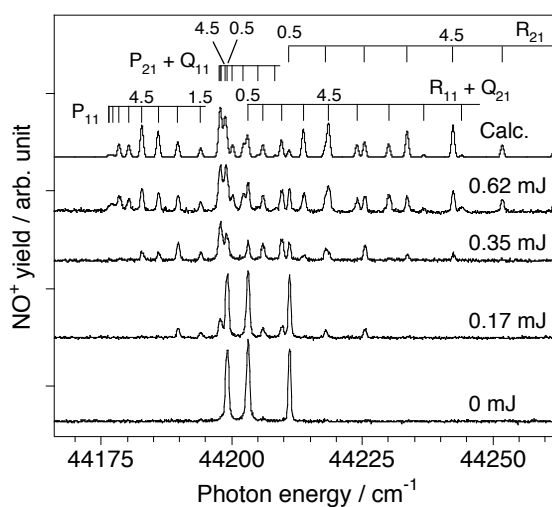


図 1 励起スペクトルのポンプ光強度依存性

の生成は段階的な回転励起によるものであると結論した。

次に、プローブ光の波長を $P_{11}(J)$ 遷移 ($J = 1.5 \sim 6.5$) に固定し、 τ を変化させたときの NO^+ の強度を図2に示す。信号には周期的な変動が観測された。これは、ダブルパルスの時間差に応じて回転状態分布を変化させることができることを意味している。計算とも良く一致しており、ダブルパルスを用いた非断熱励起による回転状態分布制御の可能性を示すものである。

図2の周期的な信号が、どのような周波数成分から構成されているかを図3に示す。回転準位のエネルギー差に相当する位置に、いくつかの明瞭なピークがあらわれた。特に $\Delta J = 2$ に相当するピークが強くなっている。また、プローブした回転状態が、 $J = 1.5, 3.5, 5.5$ の組および $J = 2.5, 4.5, 6.5$ の組では、それぞれ同じ位置にピークがあらわれている。この結果は、回転波束を構成する固有状態が、2つのグループ内で強く相互作用していることを意味し、相互作用行列の大きさが $\Delta J = 2$ の方が $\Delta J = 1$ よりも一桁程度大きいことに起因する。以上の結果から、非断熱回転励起によって回転波束が生成するプロセスは以下のように説明される。 $\Delta J = 1, 2$ の選択則にもとづき、高強度短パルスレーザーによって、初期状態 $J = 0.5$ から $J = 1.5$ および $J = 2.5$ へと励起される。それらが $\Delta J = 2$ の強い相互作用によって $J = 3.5$ および $J = 4.5$ 、さらに、 $J = 5.5$ および $J = 6.5$ へと励起されてゆくことによって回転波束が生成する。状態群 $J = \{1.5, 3.5, 5.5\}$ (group I) および $J = \{2.5, 4.5, 6.5\}$ (group II) は、 $\Delta J = 1$ の弱い相互作用を通じて結合している。Group I のポピュレーションは、初期状態 $J = 0.5$ が $\Delta J = 1$ の弱い相互作用を通じて $J = 1.5$ と結合するために、group II のポピュレーションに比べて小さくなる。例えば、図1のポンプ光 0.35 mJ のスペクトルにおいて $P_{11}(J)$ -枝に着目すると、強度交代が起こっていることが見て取れる。これは、上述した励起過程を反映したものであると考えられる。

参考文献

- [1] F. Rosca-Pruna and M.J.J. Vrakking, Phys. Rev. Lett., **87**, 153902 (2001); J. Chem. Phys., **116**, 6567 (2002); *ibid.*, **116**, 6579 (2002).
- [2] K.F. Lee, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, and E.A. Shapiro, Phys. Rev. Lett., **93**, 233601 (2004); K.F. Lee, E.A. Shapiro, D.M. Villeneuve, and P.B. Corkum, Phys. Rev. A, **73**, 033403 (2006).
- [3] M. Tsubouchi and T. Suzuki, Phys. Rev. A, **72**, 022512 (2005).

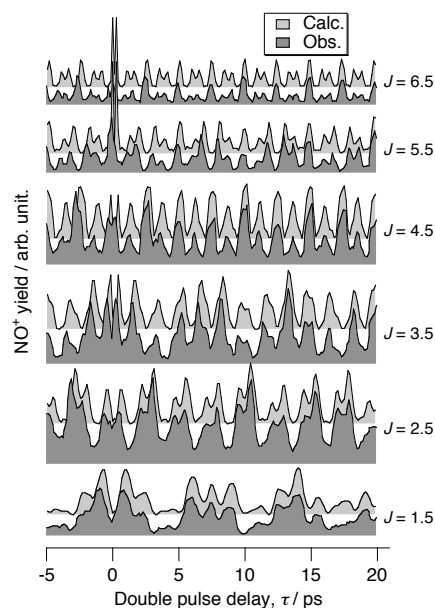


図2 ダブルパルスによる状態分布の遅延時間依存性

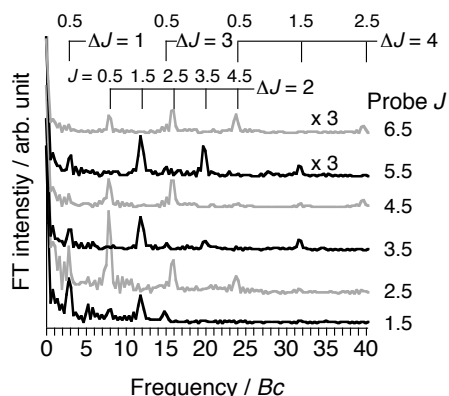


図3 図2のフーリエ変換スペクトル