

高強度パルス光による分子回転のコヒーレントダイナミクス

大島 康裕

光分子科学研究領域
光分子科学第一研究部門
教授

(併) 分子制御レーザー開発研究センター



おおしま やすひろ

1961年 東京都東村山市生まれ。

1986年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了、1988年 同博士課程中退後、同大学院総合文化研究科助手、京都大学大学院理学研究科助教授を経て、2004年9月 分子科学研究所電子構造研究系教授、2009年4月より現職、1989年 東京大学博士(理学)。レーザーを用いた分子構造とダイナミクス研究に従事する傍ら、電美ヶ丘公園で深夜に虫取り網を振ることもしばしば。

はじめに

分子は躍動する存在である。激しく運動する分子の姿を捉え、そのダイナミズムの起源を明らかにしたいという願いは、19世紀中葉の気体運動論を端緒として、分子を対象とした多種多様な研究に通奏している。さらに進んで、分子の運動を思いのままに御したいと願うことは人性の必然であり、実際、分子運動の能動的制御を志向した研究は、近年、急激に活性化している^[1]。特に、レーザーにおける極短パルス化・大出力化の急速な進展と平行して、光との相互作用を活用した制御が主力となりつつある。我々のグループは、制御そのものが分子過程の微視的理解の深化と概念構築へと繋がるとの信念のもと（希望通りに振舞ってもらうには相手の「気持ち」が大切であり、この機微に触れることで人は思索へと誘われる、という訳ですね）、ナノ～フェムト秒にわたる様々な相互作用時間スケールを持つコヒーレント光を用いて、分子運動制御に関する研究を進めてきた。ここでは、極短パルス光を利用した回転運動の制御について紹介する。

極短パルス光による非断熱回転励起

通常はランダムである気相中の分子の向きを制御することは、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。特に、極短パルス光によって分子の空間配向を制御する手法は、外場がない条件下で分子の向きを揃えることができることから、応用面を含めて高い意義を有する^[2,3]。その原理は次の通りである。高強度のパルス光を気相中の分子に照射すると、非共鳴の条件下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、分子軸が光電場と揃う方向にトルクが生じる。光のパルス幅が分子の回転周期よりも十分に短い場合は、回転の量子固有状態（ここでは $|r\rangle$ で表す）が非断熱的に混じり合っ、以下に示すようなコヒーレントな重ね合わせ状態（回転量子波束）となる^[4]。

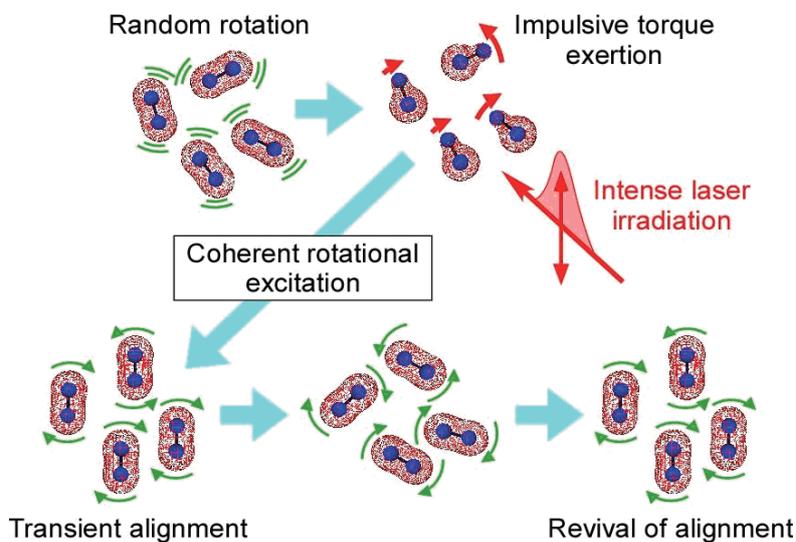


図1 非断熱回転励起の模式図

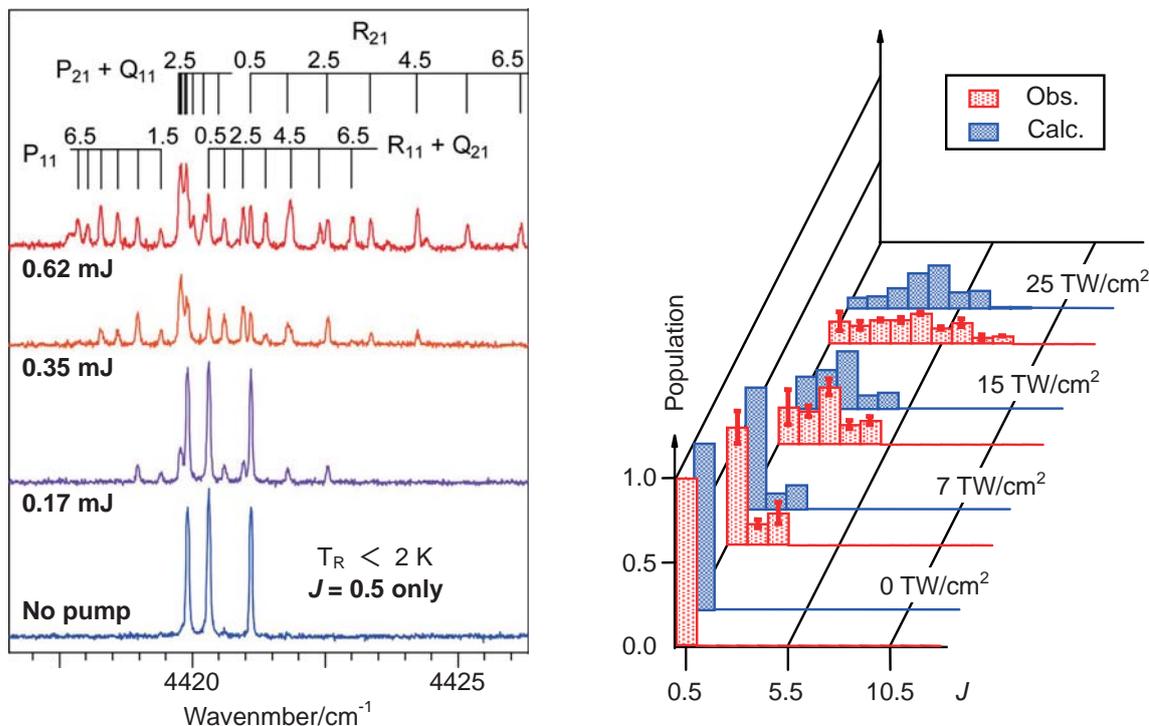


図2 NO分子の非断熱回転励起 (左) フェムト秒ポンプパルス照射後の $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}(0, 0)$ バンド共鳴2光子イオン化スペクトル。(右) 実測の回転状態分布と、対応する計算結果。

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_r A_r \exp(i\delta_r) \exp(-i\omega_r t) |r\rangle \quad (1)$$

ここで、 A_r , δ_r は各固有状態に対する振幅と位相であり、 ω_r は $|r\rangle$ の固有エネルギーを \hbar 単位で示したものである。パルス照射後も分子の空間配向分布は複雑な時間発展を示し、特定の時間間隔で周期的に分子軸が光電場方向に配列する現象が起こる (図1)。

これまでの研究では、もっぱら空間配向分布のみが議論の対象であったが、我々は、生成する回転量子波束と励起過程自体の実験的な検証を目指して、量子準位選択的な測定によってアプローチする方法を開発した。NO分子を対象とした実験結果の一例を図2に示す[5]。ここでは、断熱冷却したNO分

子にフェムト秒レーザーの出力 (ポンプ光) を集光した後に、ナノ秒色素レーザー (プローブ光) を用いた2光子共鳴イオン化によって励起スペクトルを測定した。スペクトルから得られる回転状態分布は、各 $|r\rangle$ に対する A_r^2 の値と直接対応する。非断熱励起前は最低準位 ($J = 0.5$) のみに集中しているのに対し、ポンプパルスの照射により励起準位が生成し、光強度の増加とともに分布はより高い J にシフトする。実測の状態分布は非Boltzmann的であり、時間依存Schrödinger方程式 (TDSE) の数値解法によるモデル計算でよく再現される。TDSE解析によれば、高強度パルスと相互作用している間に段階的に分布が移行していき、その際、 $J = (1.5, 2.5)$,

$(3.5, 4.5)$, $(5.5, 6.5)$ のペアが同一の時間挙動を示す (図3)。これは、励起の選択則と遷移確率を反映したものであり、 $J = 0.5 \rightarrow 1.5 \rightarrow 3.5 \rightarrow 5.5 \rightarrow \dots$ と $J = 0.5 \rightarrow 2.5 \rightarrow 4.5 \rightarrow 6.5 \rightarrow \dots$ という2つに分岐した経路によってコヒーレントな回転励起が進行することを意味する。

観測された回転励起が単なる状態間の分布移動ではなく、回転量子波束の生成であり、かつ、分岐した励起プロセスが関与していることは、ポンプパルスを2つに分けて適当な遅延時間をつけて照射することにより実証することができる[4]。プローブ光を各遷移に固定して分布をモニターしながら遅延時間を掃引すると、特徴的な周期変動

が観測される(図4)。フーリエ変換後のパワースペクトル(図5)で明らかのようにビート周波数は固有状態間のエネルギー差に相当しており、第1のパルスによって生成した量子波束が第2のパルスでコヒーレントに変調を受けたことを意味する。特に、赤と青で示した準位ではビート成分が互いに異なる位置に現れ、前述の2つの励起経路に属することが明確である[4]。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明らかにしている[6,7]。

2つのポンパルスを用いた実験結果(図4)は、遅延時間(ならびに光パルス強度)を適切に選択することによって、希望とする回転状態分布を実現しうる可能性を示している。実際に、比較的低い回転準位 ($J \leq 2.5$) であるならば、単一の固有状態に70~80%まで状態分布を集中させることができる[8]。状態分布移動の効率という面では、ナノ秒時間スケールの断熱的コヒーレント分布移動の方が有利であるが[9]、分子回転の時間スケール(~数十ピコ秒)以内に分布移動が完了し、かつ、遅延時間の制御だけで移動先を選択するという点では大きなメリットがある。

非断熱励起により生成した回転量子波束の再構築

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[10-12]。特に、非

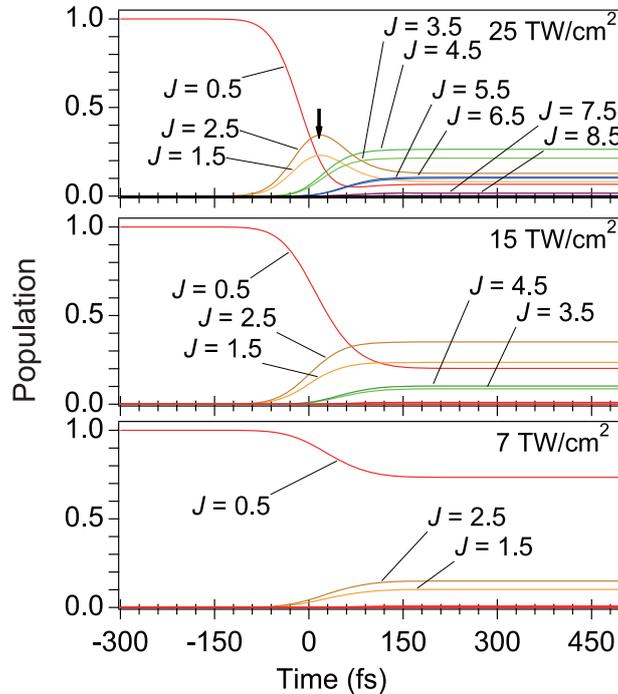


図3 NO分子の非断熱回転励起における状態分布変化 パルス幅は150 fsとして計算している。

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。我々は、前述したダブルパルス励起と状態選択的プローブとの組み合わせを利用すれば、量子波束を構成する固有状態の振幅ならびに位相が確定できることを理論的に明らかにした。今、純粋状態である $|r_i\rangle$ が始状態とすると、同一形状の2つのパルスによって励起された後に $|r_i\rangle$ が持つ分布量は以下のように示される。

$$|B(\tau)|^2 = \sum_r (A_r)^4 + 2 \sum_{r>r'} (A_r)^2 (A_{r'})^2 \cos[(\omega_r - \omega_{r'})\tau + 2(\delta_r - \delta_{r'})] \quad (2)$$

ここで、 τ はパルス間の遅延時間である。 $\omega_r, \omega_{r'}$ は既知であるので、 $|B(\tau)|^2$ の τ 依

存性を測定して(2)式にフィットすることにより、 A_r, δ_r の組すべてを決定することができる。実際に、ベンゼンを対象として実験を行い、 $|J, K\rangle = |0, 0\rangle$ を始状態とした回転量子波束について本再構築法の有用性を実証した[13]。結果として特徴的なのは、 J に対して位相がほぼ線形に変化することであり、 $J = 0 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow \dots$ という段階的励起によって波束生成が進行することの証左である。位相の変化量は $\Delta J = 2$ に対しほぼ $-\pi/2$ であり、非共鳴Raman過程として摂動的に取り扱った場合に一致している。ただし、 $J = 0 - 2$ ではわずかなずれが生じており、相互作用が非摂動領域に至っている兆候が現れている。実験的に確定した振幅・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

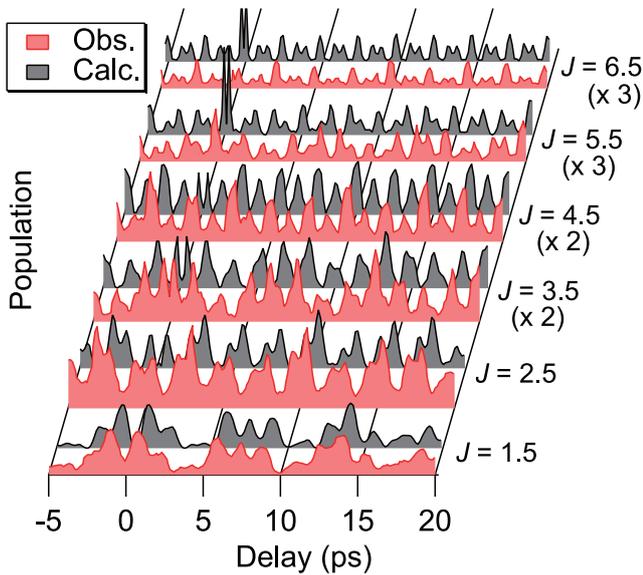


図4 NO分子の回転状態分布の時間変化 高強度フェムト秒パルス対間の遅延時間に対してプロットしたもの。

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 (図6)。

右回り・左回りの回転量子波束の生成

図6で示された回転量子波束の動きは、日常生活でお馴染みのコマや風車の回転とは全く異なった様相であり、何かが回っているようにはとても見えない。古典と量子では異なって当たり前と片付けてしまいそうであるが、実は波束の生成の仕方について検討する必要がある。そもそも、回転運動では回る方向が重要である。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。図6中の回転量子波束は、直線偏光による非断熱励起

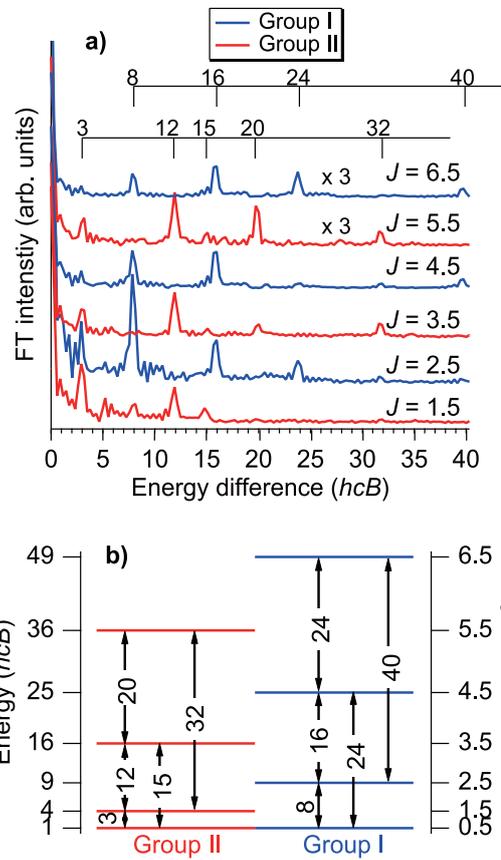


図5 NO分子の非断熱回転励起過程 (a) 図4の各回転状態分布の時間依存性をフーリエ変換して得たパワースペクトル。(b) NO ($X^2\Pi_{1/2}$) の回転エネルギーダイアグラムと $J = 0.5$ からの非断熱励起経路。

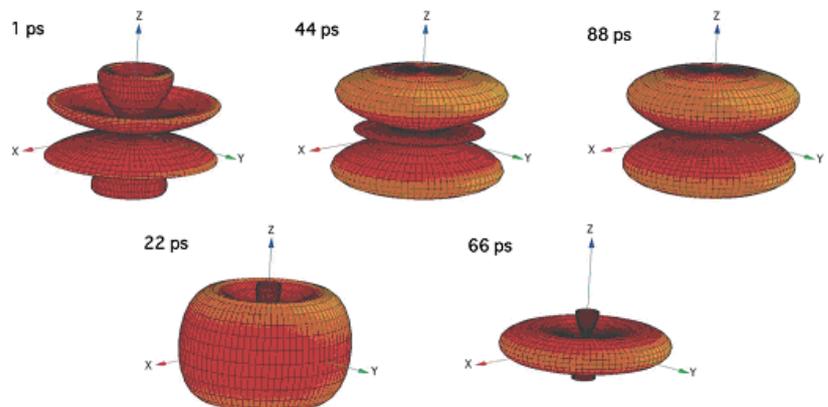


図6 ベンゼン分子の回転量子波束の再構築 $|J, K\rangle = |0, 0\rangle$ を始状態とした分子軸の空間配向分布。高強度フェムト秒パルス照射後の時刻を示してある。励起パルスの光電場はz軸と平行である。

によって生成したものであり、 $M=0$ の固有関数のみから構成されている。つまり、左右の回転に区別がなく、古典的には右回りと左回りが等しく混じった状態に対応する。

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、これまでもっぱら円偏光が利用されてきた^[14]。また、従来の研究では、光との相互作用時間は分子回転の時間スケールよりも十分長く断熱描像が成立する条件で行われてきており、最終的な分子の状態は時間発展を示さない量子固有状態もしくはそのアンサンブルのみであった。我々は、直線偏光したパルス対を用いても、偏光面を傾けて遅延間隔を適当に調整すれば(図7)、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。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顕著な差を示すこ

とから、 M 分布の偏りが実現されていることを実証した(図8)^[15]。TDSEによる計算との比較により、古典的極限(完全配向)の40%程度にのぼる配向度が実現されていることが分かった。また、相対偏光角やパルス間隔を変えるだけで、配向度を変化させ、さらに、回転方向を反転できることも確認された。本研究によって、右回り・左回りの古典的な回転に直接対応する量子力学的な運動状態を初めて実現できたことになる。また、回転運動の時間スケールで角運動量配向が完了することから、緩和過程が無視できない条件下でも適用できるメリットがある。さらに、今回の原理は分子の回転に限定されるものではなく、2次元もしくは3次的に等方な系での運動に広く応用可能である。

まとめと今後の展望

状態選択的なプローブというオーソドックスな分光学的手法を持ち込むことによって、分子の回転状態制御の研

究において、励起経路の詳細解明や量子波束の再構築までが実現できたことを紹介した。また、単一方向に回転する量子波束生成の試みについて説明した。向きが揃って回転する分子集団については、今後、配向の時間発展を直接3次的に視覚化することに取り組む予定である。

非断熱励起の次なる大きなターゲットは、分子運動の制御である。分極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。特に、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は絶好の対象である。実際に、NOと希ガスからなる分子錯体やベンゼン多量体について研究を開始しており、分子間振動励起状態の生成、さらに、既に振動量子波束の実時間発展の観測に既に成功している。状態選択的プローブを光イオン化質量分析と組み合わせることによって、気相クラスターのように多成分が混在する系に

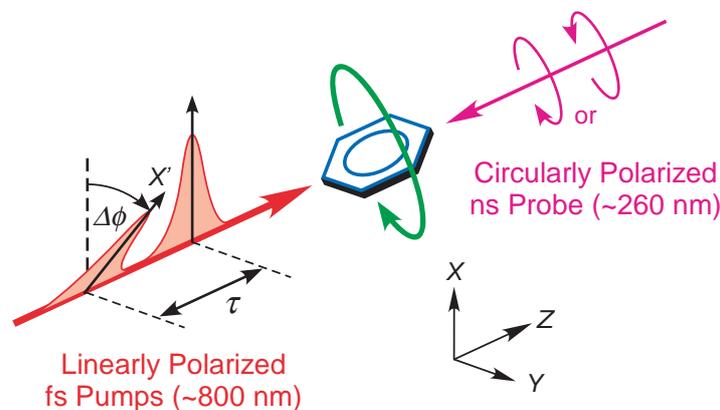


図7 右回り・左回りの回転量子波束の生成に対する実験スキーム

おいても分子種を明確に分離して観測が行えるのが特長である。今後は、パルス整形技術の導入などで断熱励起過程を最適化することによって、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を行ないたいと考えている。

ここで紹介した極短パルス光による運動制御の研究は、長谷川宗良助教（現東大院総合文化）がゼロから立ち上げたものである。また、ベンゼンの励起プロセスに関する研究はD. Baek博士（現電通大レーザー新世代センター）が行ない、単一方向に回転する量子波束生成は、総研大北野健太君（現東大物性研）の学位論文の内容である。ここに謝意を表す。

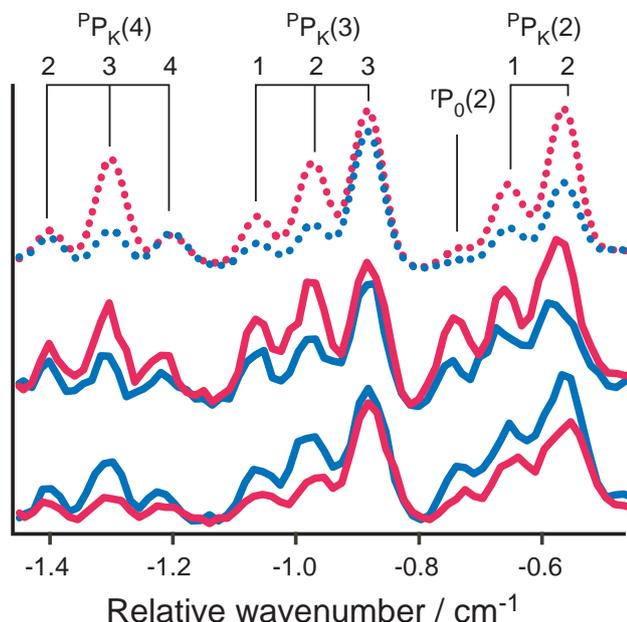


図8 M 分布の偏りに関する実験的検証 パルス対励起後に測定したベンゼンの $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 バンドの P ブランチ領域を示す。遅延時間は 7.3 ps。青線と赤線は、それぞれ、右および左偏光プローブに対応する。中段と下段のスペクトルは、それぞれ、 $\Delta\phi = -\pi/4$ と $\pi/4$ の実測であり、上段は $\Delta\phi = -\pi/4$ に対する計算結果。

参考文献

- 1) M. Dantus and V. V. Lozovoy, *Chem. Rev.* **104**, 1813 (2004).
- 2) H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
- 3) T. Seideman and E. Hamilton, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **52**, 289 (2005).
- 4) Y. Ohshima and H. Hasegawa, *Int. Rev. Phys. Chem.*, in press (2010).
- 5) H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **74**, 061401(R) (2006).
- 6) H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148 (2008).
- 7) D. Baek, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, to be submitted.
- 8) H. Hasegawa and Y. Ohshima, in preparation.
- 9) N. V. Vitanov, T. Halfmann, R. W. Shore, and K. Bergmann, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 763 (2001).
- 10) M. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **103**, 1748 (1995).
- 11) I. Sh. Averbukh, M. Shapiro, C. Leichtle, and W. P. Schleich, *Phys. Rev. A* **59**, 2163 (1999).
- 12) A. Zucchetti, W. Vogel, D.-G. Welsch, and I. A. Walmsley, *Phys. Rev. A* **60**, 2716 (1999).
- 13) H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (2008).
- 14) 例えば、W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 169 (1972).
- 15) K. Kitano, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223002 (2009).