

氏 名 北野 健太

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1314 号

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 分子の回転角運動量オリエンテーションに関する  
新手法の開拓

論文審査委員 主 査 教授 岡本 裕巳  
教授 大森 賢治  
准教授 菱川 明栄  
准教授 石川 春樹（神戸大学）

## 論文内容の要旨

レーザー技術の発展に伴い、原子、分子の定常分光、極短パルスによる超高速分光に関する研究が盛んに行われてきた。気相中でこれらの実験を行う場合、一般に観測量は様々な初期状態に分布した分子集団に対する平均となる。このため、極力単一に近い初期状態を生成させ、詳細な情報を得ることが求められる。さて量子力学における分子の回転エネルギーは古典力学同様、全角運動量とその分子固定系への射影成分で決まり、空間的にどの方向に回転しているかには依存しない。このことは、 $M$  (空間固定系  $Z$  軸射影成分) が異なる状態は全て縮退していることに対応している。その結果、分子集団がある回転エネルギー固有状態に分布している時、一般的には  $2J + 1$  個の  $M$  が異なる状態に等方的に分布している ( $J$ : 全角運動量子数)。  $M$  分布を制御することは、本来平均化される情報から異方的な情報を引き出すことに直結し、盛んに研究が行われてきた。特に、 $|M|$  が異なる状態間の分布が制御された状態は、それにより指向性を持った分子軸分布が実現されることから ‘分子軸アラインメント’、 $\pm|M|$  の分布が制御された状態は、回転方向の制御が実現されることから ‘角運動量オリエンテーション’ と言われている。前者に関しては、近年、様々な時間幅の直線偏光パルスを用いて断熱、非断熱過程を通じて達成する手法が既に確立されている。そこで申請者は、角運動量オリエンテーションを実現することを博士課程での研究テーマとした。

角運動量オリエンテーションを実現するための既存の手法としては、Optical Pumping (OP)、Stimulated Raman Pumping (SRP)、Optical Centrifuge (OC) が挙げられる。これらのうち、OP, SRP では共鳴遷移を利用するため分子種に固有の共鳴波長を必要とし、OC では直線偏光を分子の回転ダイナミクスに追従させて回すという高度な技術が必要とされる等の難点があった。申請者は、分子軸アラインメントの分野で威力を発揮している非断熱回転励起による手法を応用して、角運動量オリエンテーションを実現する手法を模索した。非断熱回転励起とは、分子の回転周期よりも十分に短いパルスを照射することで、分子に瞬間的なトルクを与え回転波束を生成させる手法であり、巨視的な量の分子を制御できる他、多くの特長を有する手法である。申請者は、まず最適な励起光の条件を求めるために、時間依存シュレディンガー方程式の数値解を求めるプログラムを作成し、広範なシミュレーションを行った。その結果、直線偏光のダブルパルスを用いた場合、それぞれの偏光方向の相対角度 (ねじれ角)、遅延時間に依存して、ダブルパルス通過後の分布量が  $+|M|, -|M|$  で大きく異なることを見出した。この結果を簡単な一次摂動近似のモデルで解析したところ、各パルスで生成した回転波束の量子干渉の結果として説明でき、最適な条件が解析的に求められた。それによると、ねじれ角は  $\pm 45^\circ$ 、遅延時

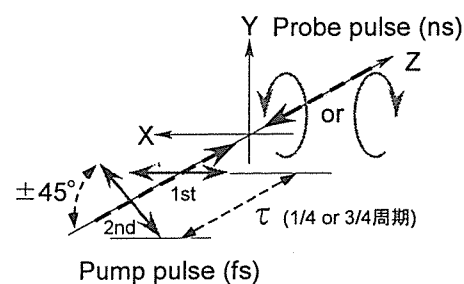


図1 ポンプ光、プローブ光の模式図

間は生成した回転波束の周期の  $1/4$ 、または  $3/4$  であった (図 1)。次に角運動量オリエンテーションを検出する手法について考察した。既に申請者の研究室では、生成した回転波束を各固有状態の分布量に射影して測定する手法が確立されており、これを利用することにした。また、プローブ光に円偏光を用いれば、偏光方向を反転させた時のスペクトルの差として角運動量オリエンテーションを検出できることが過去の研究により報告されていた。そこでこの手法を申請者が予定していた実験系に適用できるか、ベンゼン分子の電子遷移における回転線の強度を求めるプログラムを作成し、シミュレーションを行って確認した。その結果、実験で検出可能な程度にスペクトルに差が出ることを確認できたため、実験を行った。

実験設備は基本的に既存の設備を使用した。実験概略について述べる。サンプルにはベンゼン分子を用い、真空チャンバー中に超音速ジェットとして噴出させた。ポンプ光にはフェムト秒の上記のダブルパルスを用いて分子線路上に照射した。プローブ光には色素レーザーを用い、ポンプ光と対向して照射し(図 1)、2 光子共鳴イオン化 (R2PI) によってイオン化させ、生成したイオンを飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) により検出した。申請者が加えた改良点は、ポンプ、プローブ光の光路上の必要箇所に波長板を挿入し、それぞれの偏光状態を制御した点である。偏光の制御はこの実験の要であったため精密な計測を行った。実験は大きく分けて、周波数領域と時間領域で測定を行い、いずれにおいてもシミュレーションと良く一致する結果を得た。これらの結果に関して博士論文ではオリエンテーションパラメータ、 $\langle J_z \rangle / (\langle J^2 \rangle)^{0.5}$ 、を導入して定量的な解析を行った。

次にさらなるオリエンテーションの向上を目的として本手法の拡張を目指した。一次摂動近似の範囲内で計算を行ったところ、ねじれ角  $45^\circ$  のダブルパルスを照射した後に、遅延時間が制御された円偏光パルスを照射することでオリエンテーションを向上できることが分かった。また、ポンプ光のねじれ角に関しても、高い回転エネルギー準位まで励起される状況下では、必ずしも  $45^\circ$  が最適とは限らないことが分かった。これらの点を踏まえ、シミュレーションによる解析を行った。

以上、博士課程での研究成果として、角運動量オリエンテーションを実現するための新たな手法を提案し、実験的に実証した。既存の手法では円偏光を用いて光子の角運動量を直接分子に転写しているのに対して、本手法では時間的に分離されたフェムト秒の直線偏光パルス対のねじれ角を、各パルスで生成した回転波束間の量子干渉の位相に転写することによって、角運動量オリエンテーションを実現している。これは物理的に全く異なるアプローチで、量子制御の新たな可能性を示している。特に、生成した回転波束が示す高速の時空間発展は、右回りまたは左回りに回転する古典的な剛体の運動に直接対応しており、本手法により初めて実現された量子状態である。また、非断熱遷移を利用して、回転周期よりも短い時間スケールで、複数の回転状態に分布した分子集団全体として、角運動量オリエンテーションを実現できる。また、非共鳴

過程を利用しており汎用性も高いことから、今後広い分野への展開が期待される。

本論文は、分子の回転運動に関する量子状態の制御について、理論および実験の両面から研究したものである。特に、回転の角運動量が実験室系で特定の方向にそろった状態を作り出すことを主目的としている。このような角運動量の整列状態（オリエンテーション）は、アンサンブル平均においても分子の異方性の情報を与え、原子・分子物理学ならびに化学反応動力学において高い重要性を有する。従来の研究では、オリエンテーションの実現には、もっぱら円偏光が利用されてきた。出願者は、直線偏光の極短パルス対を用いても、パルス間隔と相対偏光角を適切に調節すれば、回転角運動量のオリエンテーションが実現できることを理論的に導いた。さらに、極低温に冷却された気体ベンゼン分子を試料として実験を行い、この新手法の有効性を実証した。この方法論は、分子の回転周期の時間内でオリエンテーションが実現できること、さらに、右回り・左回りの古典的剛体の回転に対応した量子波束を生成するものであることなど、数々の新しい特色があり、今後の幅広い応用が期待される。論文は第一章：序論、第二章：理論的考察、第三章：実験内容、第四章：実験結果および解析結果、第五章：今後の展開、第六章：総括、から構成されている。

申請者ははじめに、回転量子波束の生成法として活発に用いられてきた「非断熱回転励起」を応用して、角運動量オリエンテーションを実現する手法を理論的に探索した。非断熱回転励起とは、分子の回転周期よりも十分に短いパルスを照射して分子に瞬間的なトルクを与え回転波束を生成させる手法であり、巨視的な量の分子を制御できる他、多くの特長を有する。申請者はまず、偏光方向が異なる2発の直線偏光パルスを照射することにより、角運動量オリエンテーションに必要な空間対称性の破れを導入できることを述べている。さらに、一次摂動近似に基づいて解析を行い、各パルスで生成した回転波束の量子干渉により実際に角運動量の整列が実現されることを明らかにし、また、偏光の相対角度が $\pm 45^\circ$ 、パルス間の時間間隔としては波束回転周期の $1/4$ もしくは $3/4$ が最適条件であることを示した。その上で、時間依存シュレディンガー方程式の数値解を求めるプログラムを作成し、光強度が強い場合でのオリエンテーションの振る舞いを系統的に調べている。

以上の理論的考察の結果を検証するために、申請者は、ベンゼン分子を対象として実験を行った。具体的には、高圧パルスバルブを利用して分子線中で1 K以下に回転温度を冷却した上で、フェムト秒のダブルパルスを照射して非断熱回転励起を誘起した。プローブ光には色素レーザーを用い、ポンプ光と対向して照射し、2光子共鳴イオン化によってイオン化させ、生成したイオンを飛行時間型質量分析器により検出した。ここで、ポンプ、プローブ光の光路上の必要箇所に波長板を挿入し、それぞれの偏光状態を制御しており、特に、最も重要である偏光度の計測については、細心の注意を払っている。

プローブ光の波長を掃引して励起スペクトルを測定した結果、上述の条件で実際に角運動量オリエンテーションが実現されていることが明らかになった。さらに、プローブ波長は固定してパルス間隔を掃引した測定を行い、角運動量の整列度のパルス間隔依存性を実験的に求めている。その上で、シミュレーションと比較することにより、整列度に関する定量的な考察を行っている。

申請者は、理論的考察に基づき更なるオリエンテーションの向上を目指した提案も行っている。例えば、ねじれ角 $\pm 45^\circ$ のダブルパルスを照射した後に、遅延時間が制御された円偏光パルスを照射することで整列度を上げることが可能なことを示している。また、ポン

光の相対偏光角度に関しても、高い回転エネルギー準位まで励起される状況下では必ずしも $\pm 45^\circ$ が最適とは限らないことを明らかにしている。

以上の通り、本論文は分子の回転運動に関する量子状態を極短パルス光を用いて高度に制御した研究成果を報告したものであり、特に、角運動量オリエンテーションについて独創的な方法論を提案したことは高く評価される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認められる。