

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	超微細脱分極における分子軸配向分布の可視化およびコヒーレント分布移動法の開発
Title(English)	
著者(和文)	池田大
Author(English)	Dai Ikeda
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12505号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,石内 俊一,腰原 伸也,北島 昌史,山崎 優一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12505号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

超微細脱分極における分子軸配向分布の可視化  
およびコヒーレント分布移動法の開発

池田 大

2023年8月24日

# 目次

第1章 概要	5
1.1 背景	5
1.2 目的	5
1.3 本論文の構成	5
第I部 超短チャープパルス対による高効率回転励起手法の開発	6
第2章 研究背景	7
2.1 コヒーレント制御	7
2.2 気相分子科学におけるコヒーレント制御	8
2.3 断熱通過法	9
2.4 超高速コヒーレント制御法	10
2.5 従来法における課題	11
2.6 断熱通過法の適用が困難な実験系	12
2.6.1 緩和のある系	13
2.6.2 微細構造準位のある系	14
2.6.3 多段階励起	16
2.7 本研究の概要	17
第3章 超短パルスを用いた分布移動の理論	18
3.1 制御の指針	18
3.1.1 パルスパラメーター調節の実験的手法	19
3.1.2 群遅延分散と周波数チャープガウシアン関数形	19
3.2 波束生成の基本方程式	21
3.2.1 時間依存の Schrödinger 方程式 (TDSE)	21
3.2.2 時間非依存の Schrödinger 方程式と時間非依存ハミルトニアン に対する TDSE の一般解	22
3.2.3 時間依存ハミルトニアンと摂動論	22
3.2.4 時間発展演算子を用いた外場との相互作用の取り扱い	24
3.3 NO の固有状態と固有エネルギー	25
3.4 レーザーパルスとの相互作用	26
3.4.1 相互作用ハミルトニアン	26
3.4.2 光電場の表現	26

3.4.3	インパルシブラマン過程 . . . . .	27
3.4.4	非断熱回転励起 . . . . .	27
3.4.5	チャープパルス化による励起の制限 . . . . .	29
3.5	波束干渉 (WPI) 法 . . . . .	30
3.5.1	ダブルパルス WPI . . . . .	30
3.5.2	等価ダブルパルス WPI . . . . .	30
3.5.3	擬二準位系における時間発展演算子による取り扱い . . . . .	31
3.5.4	マルチパルス励起の表現 . . . . .	33
3.5.5	二重チャープパルス励起 (DCPE) 法 . . . . .	34
3.6	数値計算 . . . . .	35
3.7	スペクトルからの励起効率の算出方法 . . . . .	35
<b>第 4 章</b>	<b>実験</b>	<b>37</b>
4.1	概要 . . . . .	37
4.2	スペクトル測定 . . . . .	37
4.3	スポット径の測定 . . . . .	41
4.3.1	カメラによる NIR の測定 . . . . .	41
4.3.2	ナイフエッジ法による UV の測定 . . . . .	41
4.4	超短パルス光の波形計測 . . . . .	41
4.4.1	自己相関 (AC) 法 . . . . .	42
4.4.2	周波数分解光ゲート (FROG) 法 . . . . .	42
<b>第 5 章</b>	<b>結果</b>	<b>44</b>
5.1	パルスのキャラクタライゼーション . . . . .	44
5.1.1	レーザービームの集光径 . . . . .	44
5.1.2	自己相関 (AC) 法 . . . . .	46
5.1.3	SHG-FROG . . . . .	48
5.2	シングルパルス/ダブルパルス励起 . . . . .	55
5.2.1	シングルパルス励起 . . . . .	55
5.2.2	ダブルパルス実験 . . . . .	57
5.2.3	パルス間遅延時間依存性の測定 . . . . .	58
5.3	二重チャープパルス励起法 . . . . .	59
5.3.1	シミュレーションによる実験条件の検討 . . . . .	59
5.3.2	$J = 3/2$ への励起 . . . . .	64
5.3.3	$J = 5/2$ への励起 . . . . .	66
5.3.4	$J = 7/2, 9/2$ への励起 . . . . .	70
5.4	分布移動機構の考察 . . . . .	72
5.4.1	電場波形の包絡線による分布移動 . . . . .	72
5.4.2	ダブルチャープパルスの電場波形 . . . . .	73
5.4.3	ダブルチャープパルスのパルス列としての解釈 . . . . .	75
5.4.4	最適遅延時間 . . . . .	76

5.4.5	パルス幅と分布移動効率 . . . . .	86
5.4.6	マルチパルス励起との比較 . . . . .	88
5.4.7	分布移動スキームの一般化 . . . . .	92
5.4.8	分光法としての応用 . . . . .	94
<b>第 6 章</b>	<b>第 I 部の総括と展望</b>	<b>99</b>
6.1	総括 . . . . .	99
6.2	展望 . . . . .	99
<b>第 II 部 解離性イオン化イメージング法による励起分子における 超微細脱分極の実空間観測と量子波束描像に基づいた解析</b>		<b>101</b>
<b>第 7 章</b>	<b>研究背景</b>	<b>102</b>
<b>第 8 章</b>	<b>理論</b>	<b>104</b>
8.1	量子波束の定式化 . . . . .	104
8.1.1	$A^2\Sigma^+$ 状態の表現 . . . . .	104
8.1.2	量子波束 . . . . .	106
8.1.3	密度行列 . . . . .	107
8.1.4	分子軸角度分布 . . . . .	108
8.2	球テンソルへの変換 . . . . .	110
8.2.1	非結合基底 . . . . .	110
8.2.2	球テンソル表示 . . . . .	111
8.2.3	状態多極子モーメントと角度分布 . . . . .	113
<b>第 9 章</b>	<b>実験</b>	<b>114</b>
9.1	実験概要 . . . . .	114
9.2	実験条件の最適化 . . . . .	114
9.3	撮像系 . . . . .	115
9.4	画像の前処理 . . . . .	115
<b>第 10 章</b>	<b>結果と解析</b>	<b>116</b>
10.1	角度分布について . . . . .	116
10.2	各時刻 $t$ の状態多極子モーメント $\rho_0^{(k)}(J, t)$ . . . . .	118
10.3	密度行列 . . . . .	121
<b>第 11 章</b>	<b>第二部の総括</b>	<b>124</b>
<b>第 III 部</b>		<b>125</b>
<b>第 12 章</b>	<b>総括</b>	<b>126</b>

参考文献	126
謝辞 .....	138

# 第1章 概要

## 1.1 背景

技術の進歩により実験的に得られる情報は格段に増え、理論研究と直接比較した議論ができるようになってきており、理論と実験の協奏により分子科学分野は大きく発展してきた。実験技術のうち、特に超短パルスレーザーはこれまでにない強度や時間分解能、高コヒーレンスのレーザー場を供給することができ、今までにない実験手法の発明につながってきた。このような背景のもと、分子の運動状態を制御・観測することも部分的に達成されてきている。しかしながら、これらの手法は発展途上と言え、手法の確立や適用範囲の拡大が急務であった。

## 1.2 目的

そこで本研究では、制御手法である量子状態のコヒーレント制御において新規手法を開発すること、観測手法であるイオンイメージング法を新規対象に応用することのふたつを目標とした。コヒーレント制御では、状態分布の制御に主眼を置き、従来の量子波束制御を発展させた高効率な励起手法の開発を行った。イオンイメージングでは、分子軸分布の精密観測に利用し、基底状態から励起状態に対象を拡張し、励起分子の回転状態が核スピンによって影響を受けることを時空間的に観測にした。

## 1.3 本論文の構成

本論文はコヒーレント制御と回転イメージングの二部で構成する。第1章では本論文の概要をまとめた。第I部では、超短チャープパルス対を用いた高効率励起手法についてまとめる。第2章では研究背景、第3章では理論、数値計算、第4章では実験手法、第5章では結果と考察について議論し、第6章で総括する。第II部では、解離性イオン化を用いた超微細脱分極現象の実時空間観測についてまとめる。第7章では研究背景、第8章では理論、第9章では実験手法、第10章では結果と考察について議論し、第11章で総括する。最後に、第12章で本論文の総括をする。

## 第I部

# 超短チャープパルス対による高効率回 転励起手法の開発

## 第2章 研究背景

### 2.1 コヒーレント制御

コヒーレントコントロール [1,2] は、コヒーレント相互作用により物質の運動状態を対象に、量子性を顕著に保ちつつ制御する技術である。コヒーレント相互作用では、時間的および空間的なコヒーレンス（可干渉性）の高い電磁波、すなわち位置や時間の変動に対して位相ジャンプがなく波動性を保った電磁波を用いることで、コヒーレントな外場の性質を物質の運動状態に転写する。マイクロ波・ラジオ波領域での技術が先行して開発され、スピン状態のアップとダウンを等確率で占有させる  $\pi/2$  パルス励起などは、今日でも NMR に用いられる基幹技術といえる。光学領域において、コヒーレンスの高い光は単一縦モードレーザーや超短パルスレーザーといった、高コヒーレントレーザー光源の発展により実現されてきた。弱いレーザー場の領域では、分子集団のうち一部の確率分布を任意の状態へと制御する手法が試みられた。やや強いレーザー場の領域では、相互作用する分子集団全体を任意の状態へと、断熱的に制御する手法の実現が試みられてきた。断熱的な相互作用では、対象とする運動状態の時間スケールより長い時間をかけて物質の量子状態を制御する。一方、さらに強い、強光子場の領域ではいわば撃力的な非断熱相互作用により、相互作用領域の分子集団全体を任意の量子状態へと制御する。

コヒーレント制御では、その物理描像に関心が集まっているほか、ツールとして、量子情報 [3]、低温物理 [4]、分子科学 [1,2] において重要な役割を担っている。古典コンピューターにおいて、データの最小単位は0か1の二値であるビットで表現され、これに対して論理演算を行うことで計算を実行する。対して、量子情報分野ではデータの最小単位として量子ビット（キュービット）を用いるが、これは物理的には二準位系の状態ベクトルとしてあらわされる。したがって、量子コンピューターにおける論理演算は、ある状態ベクトルを別の状態ベクトルに変更する、準位1と準位2の間のコヒーレント状態制御といえる。例えば、本研究で着目する準位1から準位2への完全分布移動はビット反転演算に対応する。低温物理分野では、相対速度を減速した極低温の二原子を会合させて弱く結合した二原子分子を生成し、その内部エネルギーをコヒーレント制御により冷却することで、極低温分子の生成が行われている。すなわち、まず原子間距離の大きい領域でも引力的な電子励起状態に励起することで原子間距離のより小さい領域における確率密度を大きくし、自然放出により電子基底状態のポテンシャルへ遷移させることで振動回転励起した二原子分子を生成する。さらに、ポテンシャルの底へとコヒーレント制御による高効率分布移動を行うことで、全自由度が極低温に冷却された二原子分子を生成できる。

このように生成された極低温分子は、スピン状態に依存した反応性の違いの調査など、分子における量子力学的基本性質の理解のために利用されている。

## 2.2 気相分子科学におけるコヒーレント制御

気相の分子科学分野では、量子経路干渉による光解離と光イオン化の競合過程の制御 [5,6] (Brumer と Shapiro の考案した  $\omega - 3\omega$  スキーム [1,7]), 波束の時間発展を利用した競合する光反応における生成物比の制御 [8] (Tannor と Rice の考案した pump-dump スキーム [1,9]) のほか、高効率分布移動を利用した高感度分光法 [10] や単一量子状態の反応性調査 [11-13] などが行われている。Neusser のグループは、高分解能コヒーレントイオンディップ分光により、ベンゼンと小分子の van der Waals クラスタを中心に紫外領域の分光研究を行った [10]。Liu のグループは、赤外領域の高速断熱通過により、メタン置換体の単一振動回転準位に高効率励起し、交差分子線法と画像観測法と組み合わせることで単一量子状態の反応性散乱過程の調査を行っている [11,12]。Zare のグループは、非共鳴ラマン過程であるシュタルク断熱ラマン通過により、水素分子や重水素置換体における単一振動回転状態を生成し、分子線中のキャリアガスや別の水素分子などとの低温衝突過程の調査を行っている [13]。

状態制御法のうち状態分布に着目し、始状態から目的の量子状態へ最大 100% の効率で励起する手法は分布移動法として知られている。分布移動法は高コヒーレンスな電磁場との相互作用により達成され、相互作用時間と光強度の積が十分大きい必要があるため、並進運動しており相互作用時間が限定される気相分子においては、単一縦モードのナノ秒パルスレーザーを用いて、始状態と目的状態を結合する手法が主流である。量子数の大きい高励起状態を励起先とした場合、直接遷移の遷移振幅がない状態間を一段階の励起では結合できないため、多数の光源を用いた実験を行う必要があり実験的な難易度が高くなる。対して、超短パルス光による励起では、多数の量子状態を一度に混合することが可能であるが、完全分布移動 (励起効率 100%) には至っていない。

## 2.3 断熱通過法

狭帯域光を利用した分布移動法では、断熱通過法と呼ばれる手法が主流を担っている [14]. この手法は、各時刻において外場も含めたハミルトニアンを対角化する基底である断熱状態（ドレスト状態）を用いて説明される．また、外場のパラメーター（最も直感的な周波数など）を時間とともにゆっくりと変化させることで、断熱通過が成立する．ここでは、最も単純な二準位系における例（図 2.1）で考える．時刻  $t = \pm\infty$  においては外場の周波数が共鳴条件より十分に離調されているとすると、ハミルトニアンを透熱基底における相互作用項（非対角項）がゼロとなり、ドレスト状態はエネルギー固有状態（分子ハミルトニアンを対角化する基底）と光子数状態の基底の直積である透熱基底であらわされる． $t = -\infty$  より時刻を進めていき外場のパラメーターが徐々に変わっていくことで、相互作用項が値をもち始める．これにより、ある断熱状態を構成する透熱基底は単一ではなくなり、ふたつの透熱基底の結合した状態としてあらわされる． $t = 0$  において共鳴し、ふたつの透熱エネルギーは一致するが、断熱エネルギーは反発する．この時刻  $t = 0$  を境に透熱エネルギーの大小が入れ替わるのに対し、断熱エネルギーは入れ替わらないため、断熱エネルギー曲線上を移動した場合、 $t = -\infty$  の極限から  $t = \infty$  の極限への移動において透熱状態は入れ替わる．このような、相互作用を通してひとつの断熱状態を維持することで透熱基底間の移動を引き起こす手法を断熱通過法と呼ぶ．したがって、断熱状態間の非断熱遷移が生じない条件を満たさなければならず、ゆっくりとしたパラメーター変化を実現する長い相互作用時間が要求される．

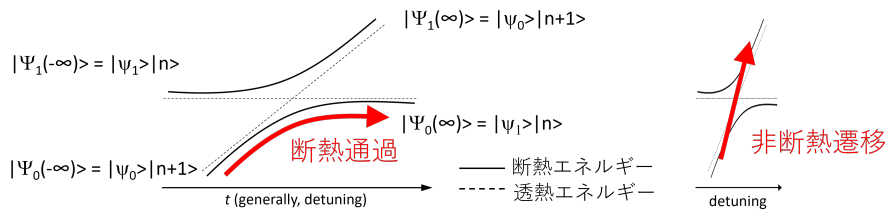


図 2.1: 断熱通過法のスキーム（左）と非断熱遷移（右）

## 2.4 超高速コヒーレント制御法

広帯域である超短パルス光を用いた多準位系への量子状態制御も盛んにおこなわれている。制御手法の一つは、光パルス整形と学習アルゴリズムなどの最適化を組み合わせた手法 [15,16] であり、ここでは状態分布や物理量の期待値などの目的パラメータを最大化するパルス形を探索する。別の制御手法は波束干渉 (WPI) 法 [17,18] であり、分子に複数パルスを照射することで、パルス1発による複数固有状態へのコヒーレント励起により生じた量子波束同士での干渉を引き起こす。パルス間の遅延時間を制御することで、建設的/破壊的な干渉を引き起こし目的固有状態の占有数の最大化が可能である。このような超短パルス光を用いた回転状態制御の実験的な報告では、波形形成を利用した NO 分子に対する 6 割程度の効率が最大であった [19].

## 2.5 従来法における課題

超短パルス光を用いた分布移動における課題として、励起効率が100%に満たないという問題が存在している。波形整形法においては、イオン化との競合により学習アルゴリズムにより求めた条件が実現できない点や、最適条件において高効率励起が生じる理由を説明する物理描像が不明瞭でブラックボックス化しており、効率的な条件探索が行えていない点が問題だと考えられる。結果として、目的状態以外の励起状態や始状態も混合した量子波束を生成してしまい、励起後の状態分布が複数の準位に分散してしまうという課題があった。

一方、断熱通過法に代表される狭帯域光源を用いた手法の課題として、相互作用が断熱追従の条件を満たす必要があるため、ラビ周波数の逆数と比べ十分に長い相互作用時間が必要となる点が挙げられる。経験的に断熱追従条件は次式で与えられる [14]。

$$\Omega_{\text{eff}} \Delta\tau > 10 \quad (2.1)$$

したがって、実効ラビ周波数を  $\Omega_{\text{eff}} = 1 \text{ GHz}$  程度 [20] とすると、条件を満たすパルス幅の概算値は 10 ns 以上となる。このように、典型的な高出力パルスレーザーを用いたラマン断熱通過法の実験では、ナノ秒以上の相互作用時間が必要である。この制限により、断熱通過法が適用困難な実験系が存在すると考えられるため、次節において考察する。

## 2.6 断熱通過法の適用が困難な実験系

断熱通過法は緩和の無視できる系において、単一状態間を結合することで分布移動を実現する。この際、遷移周波数にほぼ共鳴した光（あるいは光対）を使用し、(1) 緩和が無視できない場合、(2) 遷移周波数から大きくずれた光を用いた場合には、断熱通過法は利用できない。相互作用時間が一定値以上必要であるという制限は、光パルスの時間幅が一定値以上であるという制限と、フーリエ変換の観点から光パルスの周波数帯域幅が一定値以下であるという制限の表裏一体の二つの条件を与える。時間幅の観点から (1) の例を、帯域幅の観点から (2) の例を考察する。

## 2.6.1 緩和のある系

一般に、緩和がある場合、分子は外界と相互作用することによりコヒーレンスを失うため、分子の量子性を利用するコヒーレント分布移動法への緩和の影響について検討する必要がある。ここでは、相互作用のある系として本研究で用いた NO 分子を対象に大気圧の気体において、断熱通過法が適用できるか検討する。気相分子において単一エネルギー固有状態からの占有数の緩和および位相緩和を与える事象として、自然放出による放射緩和、項間交差や内部転換による異なる電子状態への無放射緩和、分子衝突による状態遷移および位相緩和が存在する。本研究では回転状態間の分布移動を対象としているため、回転励起状態からの放射緩和について考える。放射寿命は Einstein の A 係数によって記述される。

$$\tau = \frac{1}{A_{mn}} = \frac{3\epsilon_0\hbar c^3}{8\pi^2\nu_{mn}^3|\mu_{mn}|^2} \quad (2.2)$$

始状態  $m = J = 3/2$ 、終状態  $n = J = 1/2$  とすると、遷移周波数  $\nu_{mn} = 152.5$  GHz である。また、遷移モーメントは次式となる。

$$\begin{aligned} |\mu_{mn}| &= |\mu_0| \langle J = 3/2, \Omega = 1/2, M_J = 1/2 | D_{0,0}^{(1)*} | J = 1/2, \Omega = 1/2, M_J = 1/2 \rangle \\ &= |\mu_0| 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} 3/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 = \frac{\sqrt{2}}{3} |\mu_0| \end{aligned} \quad (2.3)$$

また、NO( $X^2\Pi_{1/2}, v = 0$ ) における永久双極子モーメントは  $|\mu_0| = 0.1574 \pm 0.0014$  [D] =  $5.250 \times 10^{-31}$  [C·m] である [21]。したがって、 $\tau = 4.4 \times 10^6$  [s] であり、放射寿命は無視できるほど十分大きい。また、振電基底状態を仮定しているため分子内の無放射緩和過程も存在しない。したがって、緩和過程については衝突過程による緩和についてのみ考慮すればよい。分子運動論より、熱平衡における気体分子の衝突頻度  $Z$  は次式になる [22]。

$$Z = \sigma p \sqrt{\frac{8}{\pi M k T}} \quad (2.4)$$

ここで、NO の衝突断面積は粘度  $\eta$  [23] より概算でき、 $\sigma = 5\sqrt{\pi M k T}/16\eta = 0.4 \times 10^{-18}$  [m<sup>2</sup>] である [24]。NO 分子の換算質量は  $M = 1.24 \times 10^{-26}$  [kg] であり、1 気圧において  $Z = 9 \times 10^9$  [s<sup>-1</sup>] となる。したがって、110 ps に一回衝突することになり、10 ns の相互作用時間の中に衝突緩和が生じてしまう。このように、外部環境との相互作用が小さいとされる気相においても 1 気圧付近ではコヒーレンス時間が十分に取れず断熱通過法は適用できない。したがって、液相や固相といった分子密度のより大きい系では、一般に、気相よりコヒーレンス時間が短くなるため、さらに適用困難となる。

## 2.6.2 微細構造準位のある系

本研究で用いた  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  は  $^{14}\text{N}$  原子が核スピン  $I = 1$  をもつため、超微細構造と呼ばれる回転準位の分裂が存在する。この分裂は典型的には数百 MHz 以下であり、分裂の上準位の占有数を 1% 以下にするには数 mK 程度にまで冷却しなければならず、超音速ジェット法における回転温度の冷却では非縮重の始状態が複数存在しうる。複数の始状態からの分布移動については報告 [25, 26] されており、帯域幅がスペクトルの分裂幅より小さい場合、副準位間の 1 光子共鳴条件は望ましくないなどの、いくつかの周波数条件を避けた特定の条件では分布移動を引き起こせることが示されている [25]。一方、帯域幅がスペクトルの分裂幅より大きい場合、特定の副準位からの遷移のみしか (2 光子) 共鳴条件を満たせず、他の副準位を占有している分子は分布移動できないことが報告されている [26]。ここでは本研究で観測した、 $\text{NO}(X^2\Pi_{1/2}, v = 0)$  の  $J = 5/2 \leftarrow 1/2$  の遷移について考察する。各  $J$  準位は  $\Lambda$ -型二重項により、パリティ固有状態  $\epsilon = \pm$  に分裂し、各エネルギーは  $E_J^\pm = E_J \pm (-1)^{J-1/2} \frac{1}{2} \Delta E_J^\epsilon$  となる [27]。  $\Delta E_J^\epsilon = p_v (J + \frac{1}{2})$  および、  $p_{v=0} = 350$  MHz [27] より、  $J = 1/2$  および  $5/2$  の  $\Lambda$ -型分裂エネルギーは 350 および 1050 MHz となる。さらに、超微細分裂により  $F$  準位に分裂し、そのエネルギーは次式で与えられる [28]。

$$E_{\epsilon=\pm, J, F} = \left[ D \pm d \left( J + \frac{1}{2} \right) \right] \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{4J(J+1)} \quad (2.5)$$

ここで、  $D = 92.6$  MHz,  $d = 112.6$  MHz である [28]。これにより、  $\nu_0 = \frac{E_{5/2} - E_{1/2}}{h}$  とした場合、分裂した準位のエネルギーシフト量 (表 2.1) を計算できる。

表 2.1:  $\text{NO}(X^2\Pi_{1/2}, v = 0)$  における各超微細構造準位のシフト量

$J$	$\epsilon$	$\mp \frac{1}{2} \Delta E_J^\epsilon / h$ /MHz	$F$	$E_{\epsilon, J, F} / h$ /MHz
1/2	+	-175	1/2	+13.3
			3/2	-6.7
	-	+175	1/2	-136.8
			3/2	+68.4
5/2	+	-525	3/2	+49.0
			5/2	+14.0
			7/2	-35.0
	-	+525	3/2	-86.1
			5/2	-24.6
			7/2	+61.4

ここで、ラマン遷移の選択則  $\Delta\epsilon = + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, \Delta F = 0, 1, 2$  より遷移周波数が導ける (図 2.2). 各超微細準位 ( $J, \epsilon, F$ ) を始状態とした遷移のうち、遷移周波数差が最小になるように遷移を選んだ場合の始状態の組み合わせで、遷移周波数差が最も小さい組が  $(1/2, +, 3/2) \rightarrow (5/2, +, 5/2)$  と  $(1/2, +, 1/2) \rightarrow (5/2, +, 3/2)$  における 15 MHz であり、最も大きい組が  $(1/2, +, 1/2) \rightarrow (5/2, +, 3/2)$  と  $(1/2, -, 1/2) \rightarrow (5/2, -, 3/2)$  における 767.5 MHz である. すなわち、全超微細準位から分布移動を引き起こすためには、帯域幅 770 MHz 程度が必要となり、フーリエ限界ガウシアンパルスの時間幅で 573 ps に相当する. したがって、10 ns 程度の相互作用時間を要する断熱通過法を用いた場合は帯域幅が 44 MHz 程度となるため特定の遷移周波数しかカバーできないため、すべての超微細準位からの分布移動を一度に完遂することは不可能である.

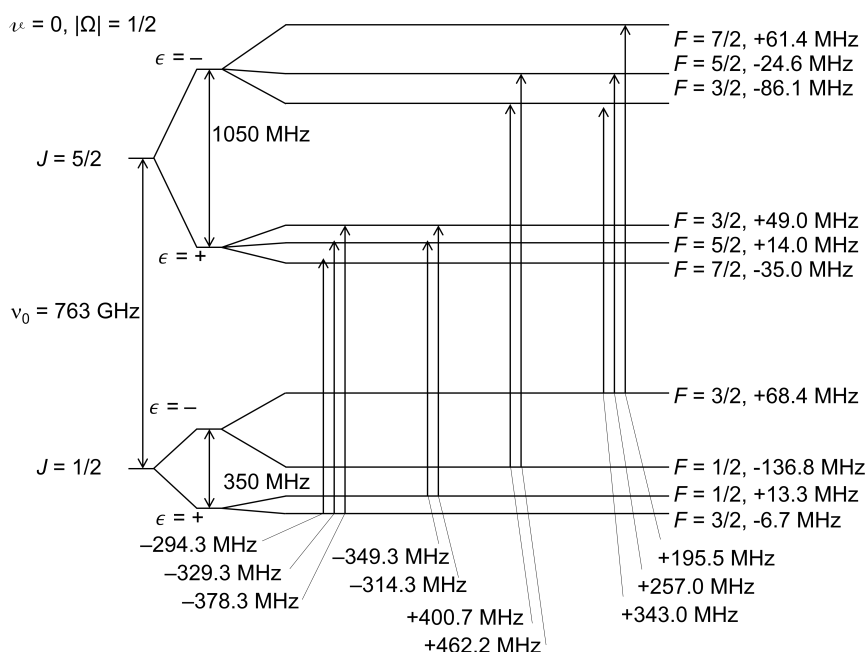


図 2.2: NO の  $J = 5/2 - 1/2$  における超微細状態間ラマン遷移のエネルギーダイアグラム

### 2.6.3 多段階励起

断熱通過法において、原理的には適用可能であるが、実験的には適用が困難となる場合として、複数回の手法適用による多段階的な励起が挙げられる。具体的には、始状態からの遷移強度がない、もしくは小さいような終状態への分布移動を実現するために、中間状態を経由した多段的な励起が必要となる。Perreault らは、二段階の分布移動を適用した報告をしているが、特に、遷移強度の小さい遷移を用いた場合には実効相互作用領域が小さくなり、複数のレーザー光を空間的に重ねることがより困難になる点に言及している [29]。したがって、励起段数が増えるほど実験難易度は跳ね上がる。また、コヒーレント光源を複数台準備しなければならない点も多段階分布移動を実現するうえで大きな障害となる。

## 2.7 本研究の概要

本研究では、断熱通過法の課題である長い相互作用時間と帯域幅の狭さ（および帯域幅の制御性の低さ）を克服した、新規コヒーレント分布移動法の開発を目的に、超短パルス光源を用いた一酸化窒素分子における高励起効率で状態選択的な回転励起を行った。超短パルス光による状態分布制御の課題であった状態分布の分散について、光パルスの帯域幅が過剰に大きく不要な状態への励起を併発してしまっていたためだと推測し、帯域幅を制御するという条件探索の指針を立てて手法の検討を行った。パルスエネルギーを維持しつつ励起準位数を抑制する方法として、光パルスに群速度分散を与えることでパルス幅の広がった周波数チャープパルスを生成し、瞬時帯域幅を制限することにより励起準位数を低減させる方針を採用した。従来法である波束干渉（WPI）法による最近接励起状態への完全分布移動および、新規手法である二重チャープパルス励起（DCPE）法による高励起状態への完全分布移動について、数値計算による条件探索および物理描像の考察と実験による検証を行った。DCPEは単一のラマン過程の選択則を超えて、高励起状態への分布移動を可能とすることも明らかにした。

第2章では、研究背景について概説した。第3章では本手法の理論面について、第4章では本手法の実験的手法について、第5章では数値計算と実験の結果と考察について、第6章では第I部の総括を記載する。

# 第3章 超短パルスを用いた分布移動の理論

## 3.1 制御の指針

ここでは、一般的な最適化について考える。入力値をインプットして出力値をアウトプットするシステムにおいて、出力値は系の応答関数に変数に入力値を代入したものと定義できる。一般に、システムの最適化を行うということは、対象とする出力値が最大化（あるいは最小化、基準値との差を最小化）するように応答関数を変化させることに対応する。一方で、システムは不変に保ち入力値を最適化することで望みの出力値を得るという場合も考えられる。光励起過程においては、光パルスを入力値、分子と光の相互作用ハミルトニアンをシステム、各量子状態の占有数や複素係数などの時間依存 Schrödinger 方程式の解を出力値と定義できる。物理法則にのっとりハミルトニアンを変化させるには追加の外場を加えることなどが考えられるが、制御性の観点から入力光電場波形を操作した入力値の最適化により、望みの出力値を得る方法が妥当といえる。

最適化問題を解く方法として、様々な理論や数値アルゴリズムが開発されており、これらを用いた制御は波形整形法として知られている [2]。原理上、時間範囲と強度範囲を十分に大きくとって探索すれば複数の最適条件を得られるはずであり、そのうちのいくつかは本論文で後述するような、対応する物理描像の存在するような、また、実験的に実現できるような条件を発見できるはずである。しかしながら、現状ではおそらく探索範囲が不十分であることや適当な後続条件を見いだせていないことに起因して、実験的に完全分布移動を達成できる条件の発見には至っていない [19]。例えば、入力値を時刻  $t$  における光強度  $I(t)$  として捉えて考えれば、 $t$  は時間依存 Schrödinger 方程式を解くうえで問題とならないほど細かい時間刻み  $\Delta t$  である必要があり<sup>1</sup>、 $t$  の範囲  $-T < t < T$  とすれば  $t$  のサンプル数  $X$  は  $X=2T/\Delta t$  個になる。ここで、各時刻  $t'$  において  $I(t')$  が任意の値をとれる完全非制約な条件で網羅的探索を行う場合、 $I(t')$  の値を  $Y$  通り試すとすると、 $I(t)$  は  $Y^X$  通りという膨大な数存在する。制約条件を設けたり、各種アルゴリズムにより効率的な探索が行われるが、元の探索範囲が広くなれば制約後の範囲も広くなり、広い時間範囲における探索は依然困難といえる。

上述の通りレーザー電場時間波形としては任意の形状が考えられるが、関数形を

<sup>1</sup>本論文で行ったような、分極率異方性  $\Delta\alpha = 0.1 \text{ \AA}^{-3}$  程度、光強度が数  $\text{TWcm}^{-2}$  程度の回転励起における TDSE のルンゲクッタ法を用いた数値的解法ではノルム（全占有数）が 1% 以上変動してしまわないような条件が約 1 fs 刻みであった。

仮定してそのパラメーターで入力値を記述すれば探索範囲の削減につながる。汎用的なパルス波形であるガウシアンパルスでは、そのパラメーターはピーク中心時刻  $t_0$ 、強度（振幅  $E$  の絶対値二乗）の時間幅  $\Delta\tau$  とピーク強度  $E_0$  の三つになる。

$$E_G(t) = E_0 \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau^2}\right) \quad (3.1)$$

なお、本論文ではチタンサファイアレーザーシステムの 800 nm 中心の光を用いた。そのため、複素電場における包絡線関数をガウシアンとして、基本的には搬送波周波数も含めた式 3.30 あるいは式 3.29 として扱う。単一のガウシアンパルスを照射する場合、パルス照射時刻は特に意味をなさないため、 $t_0 = 0$  として、ふたつのパラメーターのみ探索すればよい。

### 3.1.1 パルスパラメーター調節の実験的手法

ここでは、単一ガウシアンパルスにおけるふたつのパラメーター、特に時間幅の調節方法について議論する。実験的に光強度の調整は 1/2 波長板と偏光子によるアッテネーターを使えば任意の時間幅のレーザー光においても容易である。一方で、あらゆる時間幅のパルスレーザーに対して利用できる一般的な時間幅の調節方法は存在しない。時間幅を縮める場合、群遅延分散を取り除くことでフーリエ限界パルス幅を達成する方法や、周波数帯域を拡張したのち群遅延分散を除き元のパルスのフーリエ限界幅を超えた時間幅へと圧縮する方法が一般的である。反対に時間幅を伸ばす場合、群遅延分散を与える方法や周波数フィルタリングによるフーリエ限界幅を伸ばす方法などが存在する<sup>2</sup>。

### 3.1.2 群遅延分散と周波数チャープガウシアン関数形

群遅延分散を与えた時間幅伸展について議論する。屈折率に周波数（波長）依存性のある透明媒質や回折格子やプリズムを利用した光路長に周波数依存性のある（最終的には合流して同一光路上を通過する）光学系を光パルスが通過した場合について考える。すなわち、通過後のパルスは通過前のパルスが周波数ごとに異なる時間シフトを受けた関数形であるといえる。ここで、ある関数  $f(t)$  に時間領域で遅延  $t'$  を与える操作  $f(t) \rightarrow f(t - t')$  は周波数領域でその関数のフーリエ変換  $F(\omega)$  に対して  $\exp(-it'\omega)$  との積をとる操作  $F(\omega) \rightarrow F(\omega) \exp(-it'\omega)$  に対応する。代表して透明媒質の例で考えると、パルスに時間遅延を与える光路を  $L$  とすると遅延時間は  $t = nL/c$  と与えられる（ただし、 $c$  は光速）。ここで、屈折率に（角）周波数依存性がある場合、 $n(\omega)$  となるため  $t'$  にも  $\omega$  依存性が生じる。普通、光学系が与える位相変化をまとめて  $t'\omega \equiv \phi(\omega)$  と定義する。位相変化を中心角周波数  $\omega_0$  で Taylor 展開

<sup>2</sup>ただし、群遅延分散を与えて有意にパルス幅を調節できるのは周波数帯域幅の広い超短パルス光の特性といえ、狭帯域なパルスにおいてはその限りではない。

すると次式となる.

$$\begin{aligned}\phi(\omega) &= \left. \frac{d\phi}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\phi}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3\phi}{d\omega^3} \right|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0)^3 + \dots \\ &= \phi_0 + \dot{\phi}_0(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2!} \ddot{\phi}_0(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{3!} \dddot{\phi}_0(\omega - \omega_0)^3 + \dots\end{aligned}\quad (3.2)$$

このうち  $\phi_0$  は搬送波と包絡線の位相関係 (Carrier Envelope Phase; CEP) を与え,  $\dot{\phi}_0$  はパルス全体の時間遅延 (群遅延) を与える. 2 次以上の展開係数は周波数に依存した時間シフト, すなわち群遅延の周波数分散を与える. このうち最低次の 1 次分散  $\dot{\phi}_0$  の影響について考える.

入射パルス  $E_{\text{in}}(t)$  を 1 次分散を与える光学素子に入射して, 出射パルス  $E_{\text{out}}(t)$  を得たとする. 入射パルスの時間表示, 周波数表示それぞれを以下に示す.

$$E_{\text{in}}(t) = \sqrt{I_{\text{in}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau_{\text{in}}^2}\right) \exp(-i\omega_0 t) \quad (3.3)$$

$$E_{\text{in}}(\omega) = \sqrt{I_{\text{in}}} \exp\left(-\frac{\Delta\tau_{\text{in}}^2(\omega - \omega_0)^2}{8 \ln 2}\right) \quad (3.4)$$

したがって, 出射パルスの周波数表示は以下となる.

$$\begin{aligned}E_{\text{out}}(\omega) &= \sqrt{I_{\text{in}}} \frac{\Delta\tau_{\text{in}}}{\sqrt{4 \ln 2}} \exp\left(-\frac{\Delta\tau_{\text{in}}^2(\omega - \omega_0)^2}{8 \ln 2}\right) \exp\left[-\frac{1}{2} \ddot{\phi}_0(\omega - \omega_0)^2\right] \\ &\propto \exp[-X(\omega - \omega_0)^2] \exp[-iY(\omega - \omega_0)^2]\end{aligned}\quad (3.5)$$

ただし, 簡略化のために  $X = \Delta\tau_{\text{in}}^2/8 \ln 2$  および  $Y = \frac{1}{2} \ddot{\phi}_0$  とおいた. このうち関数形を規定する指数部分を数式処理システム (Wolfram, Mathematica 13.3) により, 逆フーリエ変換することで出力パルスの時間表示を得た.

$$E_{\text{out}}(t) \propto \exp\left(-\frac{X}{4(X^2 + Y^2)} t^2\right) \exp\left[i\left(\omega_0 t + \frac{Y}{4(X^2 + Y^2)} t^2 + \psi\right)\right] \quad (3.6)$$

ただし,  $\psi = \text{Arg}(X + iY)$  ( $\text{Arg}$  は複素数  $A \exp(i\theta)$  の位相角  $\theta$  を返す関数) は実数であり, 一定の時間位相を与える. 初めの指数項はガウス関数形を, 二つ目の指数項は時間依存する角周波数をもった単振動の複素表示を与えている. したがって, 出力パルスはガウシアン包絡線をもち周波数が時間依存するチャープ信号を搬送波にもつ関数として記述できる.

$$\begin{aligned}E_{\text{out}}(t) &= \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right) \exp[i\omega(t)t] \\ &= \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right) \exp\left[i\left\{\omega_0 t + \frac{1}{2} k t^2 + \psi\right\}\right]\end{aligned}\quad (3.7)$$

ただし, 周波数チャープは 1 次のみとし, チャープレート  $k$  を用いて表示した. 定義式  $X = \Delta\tau_{\text{in}}^2/8 \ln 2$  と式 3.6 および式 3.7 を用いることで,  $k$  を  $\Delta\tau_{\text{in}}$  と  $\Delta\tau_{\text{out}}$  であ

らわせる。

$$k = 4 \ln 2 \frac{\sqrt{\Delta\tau_{\text{out}}^2 - \Delta\tau_{\text{in}}^2}}{\Delta\tau_{\text{in}}\Delta\tau_{\text{out}}^2} \quad (3.8)$$

したがって、1次分散を与えられたガウシアンパルスは、時間幅が  $\Delta\tau_{\text{out}}$  に広がり、式 3.8 で与えられる様に入射パルスの時間幅  $\Delta\tau_{\text{in}}$  と出射パルスの時間幅  $\Delta\tau_{\text{out}}$  だけで決まるチャープレート  $k$  で線形チャープしたガウシアンパルスに変化する。

周波数フィルタリングを用いた狭帯域化によるパルス幅伸展と比べると、チャープパルスではすべての周波数成分を利用するため、原理的にはパルスエネルギーが維持されるのに対し、狭帯域化パルスでは特定の周波数成分以外は利用しないため、パルス時間幅を広げるほどパルスエネルギーが減少する。実際に、レーザーシステム内のパルスコンプレッサーの最適条件からの調節 [30] や群遅延分散の大きい材質のガラスブロックのパルスストレッチャーとしての利用 [31] により、パルスエネルギーを保ちつつピーク強度を低下させたパルス光による励起が行われている。本論文では、パルスエネルギーを効率よく利用できる点や周波数が時間変化する特有の特性を持つ点を有効活用できると期待して、超短パルス光に群遅延分散を与えて生成したチャープパルスを利用した励起スキームについて検討を行った。

## 3.2 波束生成の基本方程式

### 3.2.1 時間依存の Schrödinger 方程式 (TDSE)

本論文では、状態ベクトルが時間変化を記述する Schrödinger 描像で議論する。時間を  $t_0$  から  $t$  へと変換するユニタリー演算子を  $\hat{U}(t)$  として状態ベクトルに作用させると、 $|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(t_0)\rangle$  となる。ユニタリー演算子はエルミート演算子  $\hat{H}$  と比例係数  $1/\hbar$  を用いて、 $\hat{U} = \exp(-i\hat{H}/\hbar)$  とあらわせる。H は強微分可能であり、 $d \exp(iH)/dt = H \exp(iH)$  が成立する [32, 33]。したがって、 $|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(t_0)\rangle = \exp(i\hat{H}(t))|\Psi(t_0)\rangle$  両辺を時間  $t$  で偏微分することで、式 3.10 を得る。

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \frac{d\hat{U}(t)}{dt} |\Psi(t_0)\rangle \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle &= \frac{d\hat{U}(t)}{dt} |\Psi(t_0)\rangle = \frac{d e^{-i\frac{\hat{H}(t)}{\hbar}}}{dt} |\Psi(t_0)\rangle = \frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} e^{-i\frac{\hat{H}(t)}{\hbar}} |\Psi(t_0)\rangle \\ &= \frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} \hat{U}(t) |\Psi(t_0)\rangle \\ &= \frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} |\Psi(t)\rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

### 3.2.2 時間非依存の Schrödinger 方程式と時間非依存ハミルトニアンに対する TDSE の一般解

ハミルトニアン演算子  $\hat{H}$  が時間非依存の場合、明示的に  $\hat{H}_0$  として、その固有値と固有ベクトルを  $E_n$  と  $|\psi_n\rangle$  であらわす。

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (3.11)$$

この固有値方程式は、時間非依存の Schrödinger 方程式とよばれる。状態ベクトルをハミルトニアンの固有ベクトルで展開  $|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle$  して、これを TDSE に代入する。

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle = \frac{\hat{H}_0}{i\hbar} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \quad (3.12)$$

$\langle\psi_m|$  を左から掛けることで、係数  $c_m$  に関する微分方程式を得る。

$$\begin{aligned} \langle\psi_m| \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle &= \langle\psi_m| \frac{\hat{H}_0}{i\hbar} \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle \\ \delta_{mn} \frac{d}{dt} c_n(t) &= \sum_n c_n(t) \frac{\langle\psi_m| \hat{H}_0 |\psi_n\rangle}{i\hbar} \\ \frac{d}{dt} c_m(t) &= c_m(t) \frac{E_m}{i\hbar} \end{aligned} \quad (3.13)$$

変形して、係数  $c_m$  に関する微分方程式の特殊解を得る。

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_m} dc_m &= \frac{E_m}{i\hbar} dt \equiv -i\omega_m dt \\ \int \frac{1}{c_m} dc_m &= \int -i\omega_m dt \\ \ln c_m &= -i\omega_m t \\ c_m &= \exp(-i\omega_m t) \end{aligned} \quad (3.14)$$

したがって、式 (3.12) の TDSE の特殊解は  $|\Psi(t)\rangle = \exp(-i\omega_n t) |\psi_n\rangle$  となる。微分方程式の一般解は特殊解の線形結合であらわされるため、式 (3.12) の時間非依存ハミルトニアンに対する TDSE の一般解も求まる。

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) |\psi_n\rangle = \sum_n C_n(t) |\psi_n\rangle \quad (3.15)$$

### 3.2.3 時間依存ハミルトニアンと摂動論

外場との相互作用により振動や回転といった分子運動が誘起される状況を考える。時間非依存である、外場を除いた分子系のハミルトニアン  $H_0$  を無摂動のハミルトニ

アンとし、外場との相互作用を記述する摂動ハミルトニアン  $H'(t)$  が時間依存する。ここで、外場は古典場として取り扱う。全ハミルトニアンを無摂動ハミルトニアンと摂動ハミルトニアンの和であらわせる（つまりどんな条件？）とき、以下である。

$$H(t) = H_0 + H'(t) \quad (3.16)$$

式 (3.10) の TDSE において、ハミルトニアンを式 (3.16) とし、状態ベクトルを無摂動ハミルトニアンの固有ベクトルで展開（式 (3.15) を代入）する。左辺は式 (3.17) となる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) |\psi_n\rangle &= \sum_n \left( C_n \frac{d}{dt} \exp(-i\omega_n t) + \exp(-i\omega_n t) \frac{dC_n}{dt} \right) |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n \left( -i\omega_n C_n \exp(-i\omega_n t) + \exp(-i\omega_n t) \frac{dC_n}{dt} \right) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

右辺は式 (3.18) となる。

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}(t)}{i\hbar} \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) |\psi_n\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) \left( \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \right) |\psi_n\rangle \\ &= \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) \left( -i\omega_n + \frac{\hat{H}'(t)}{i\hbar} \right) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

式 (3.17) と式 (3.18) の第一項は打ち消し合うため、TDSE の両辺に左から  $\langle\psi_m|$  をかけると、式 (3.19) となる。

$$\begin{aligned} \langle\psi_m| \sum_n \exp(-i\omega_n t) \frac{dC_n}{dt} |\psi_n\rangle &= \langle\psi_m| \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) \frac{\hat{H}'(t)}{i\hbar} |\psi_n\rangle \\ \delta_{mn} \sum_n \exp(-i\omega_n t) \frac{dC_n}{dt} &= \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) \frac{\langle\psi_m| \hat{H}'(t) |\psi_n\rangle}{i\hbar} \\ \exp(-i\omega_m t) \frac{dC_m}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n \exp(-i\omega_n t) H'_{mn}(t) \\ \frac{dC_m}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n \exp(i(\omega_m - \omega_n)t) H'_{mn}(t) \\ &\equiv \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n \exp(i\omega_{mn}t) H'_{mn}(t) \end{aligned} \quad (3.19)$$

$\hat{H}'(t)$ （の表現行列）は非対角要素をもちうるため、係数  $C_n$  の時間微分は他の係数  $C_m$  ( $m \neq n$ ) の値にも依存する。これは、TISE と異なり  $C_n$  が時間依存しうることを示す。そこで、展開係数を  $C_n(t)$  と書き改めて再度表記すれば、係数に対する TDSE は式 (3.20) になる。

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n(t) H'_{mn}(t) \exp(i\omega_{mn}t) \quad (3.20)$$

一般に、式(3.20)であらわされる連立微分方程式に解析解は存在せず、電子計算機を用いた数値積分などの方法により解かれ、物理系の時間発展のシミュレーションが行われている。

### 3.2.4 時間発展演算子を用いた外場との相互作用の取り扱い

時刻  $t_0$  から時刻  $t_1$  の間に外場との相互作用がある状況を考える。分子系の状態ベクトルを、相互作用前  $|\Psi(t_0)\rangle$  から相互作用後  $|\Psi(t_1)\rangle$  に変換する時間発展演算子を  $\hat{U}(t_1, t_0) \equiv \hat{U}^{(int)}$  とする。すなわち、式(3.21)が成立する。

$$\begin{aligned}
 |\Psi(t_1)\rangle &= \hat{U}^{(int)} |\Psi(t_0)\rangle \\
 \begin{pmatrix} C_0(t_1) \\ C_1(t_1) \\ \vdots \\ C_n(t_1) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} U_{00}^{(int)} & U_{01}^{(int)} & \cdots & U_{0n}^{(int)} \\ U_{10}^{(int)} & U_{11}^{(int)} & \cdots & U_{1n}^{(int)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{n0}^{(int)} & U_{n1}^{(int)} & \cdots & U_{nn}^{(int)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0(t_0) \\ C_1(t_0) \\ \vdots \\ C_n(t_0) \end{pmatrix} \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

ここで、各固有状態に対して時間発展演算子を作用させると、時間発展演算子の行列要素を相互作用後の係数と対応付けることができる。すなわち、 $C_m(t_0) = 1$ ,  $C_{n \neq m}(t_0) = 0$  とすると、 $C_n(t_1) = \sum_k U_{nk}^{(int)} C_k(t_0) = U_{nm}^{(int)}$  となる。このような、始状態が  $C_m(t_0) = 1$  の固有状態のときの相互作用後の各係数を  $C_n^{(m)}(t_1)$  と書き改めれば、 $U_{nm}^{(int)} = C_n^{(m)}(t_1)$  となる。

### 3.3 NOの固有状態と固有エネルギー

NO分子は開殻二原子分子であり、電子基底状態では不対電子は $\pi$ 軌道を半占有しているため、非ゼロの(電子)スピン角運動量、軌道角運動量(および、 $^{14}\text{N}$ の核スピン)をもつ。したがって、回転角運動量はよい量子数ではなくなり、核スピンを除いた全角運動量 $J$ が(近似的に)よい量子数となる。全角運動量を構成する角運動量の結合様式は一意に決まらず、二原子分子においてはHundにより提案された結合順序を区別した極限的なcaseに分けて考えることで整理されている。NOの電子基底状態はスピン-軌道結合は大きい核(分子)の回転と電子運動との結合は小さいとした極限的な場合である、Hund's case (a)でよく記述される。case (a)の基底は以下である [34].

$$|\Lambda\rangle |S, \Sigma\rangle |J, \Omega, M_J\rangle \quad (3.22)$$

ここで、 $\Lambda, S, \Sigma, J, \Omega, M_J$ はそれぞれ、全軌道角運動量の分子軸射影、全スピン角運動量、 $S$ の分子軸射影、核スピンを除いた全角運動量、 $J$ の分子軸射影( $\Omega = \Lambda + \Sigma$ ) $J$ の空間固定 $Z$ 軸射影である。 $|\Omega| = 1/2$ における固有ベクトルは以下となる。

$$\begin{aligned} |X^2\Pi_{1/2}, J, M_J, p\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle |1/2, -1/2\rangle |J, 1/2, M_J\rangle \\ &+ p(-1)^{J-1/2} |-1\rangle |1/2, 1/2\rangle |J, -1/2, M_J\rangle] \end{aligned} \quad (3.23)$$

ただし、 $X^2\Pi_{1/2}$ は電子基底状態をあらわす項記号であり、 $p = \pm$ はパリティをあらわす。また、固有エネルギーは、次式となる [28].

$$\begin{aligned} E_{J,|\Omega|,p} &= B \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \right] + (|\Omega| - 1) \left[ 4B^2 \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + A\Lambda^2(A - 4B) \right]^{1/2} \\ &+ D_J^2(J+1)^2 + p\frac{1}{2}\Delta\nu_\Lambda \left( J + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

ここで、NO振電基底状態において、スピン軌道相互作用定数 $A = 123.14 \text{ cm}^{-1}$ 、回転定数 $B = 1.696 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Lambda$ 二重項分裂 $\Delta\nu_\Lambda = 350 \text{ MHz} = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ( $|\Omega| = 1/2$ )である。したがって、 $\Lambda$ -型二重項はほぼ縮重しているとみなし、 $|\Omega| = 1/2$ のエネルギー準位は以下に簡約できる。

$$E_J = B \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \left( \frac{1}{2}A - B \right) \frac{\Sigma\Lambda}{|\Sigma|} \quad (3.25)$$

なお、実際には $\Lambda$ -型二重項より小さいエネルギー分裂として超微細構造が存在するが、 $J = 1/2, p = -$ および $J = 1/2, p = +$ における分裂幅205, 20 MHzであるため無視している。

## 3.4 レーザパルスとの相互作用

### 3.4.1 相互作用ハミルトニアン

分子と光電場の相互作用ハミルトニアンは以下で書ける [35].

$$H_I = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (3.26)$$

ここで、分子の双極子モーメント  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  は電場  $\mathbf{E}$  のべき級数展開であらわせる。

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_0 + \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{E} + \frac{1}{6}\hat{\boldsymbol{\beta}}\mathbf{E}^2 + \dots \quad (3.27)$$

ここで、 $\hat{\boldsymbol{\mu}}_0$  は永久双極子モーメント、 $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$  は分極率テンソル、 $\hat{\boldsymbol{\beta}}$  は超分極率テンソルである。式 3.20 において、 $C_n(t)H'_{mn}(t) \equiv f_n(t)$  とおくと、畳み込み定理より以下が成り立つ。

$$f_n(t) \exp(i\omega_{mn}t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} \tilde{f}_n(\omega) \delta(\omega_{mn} - \omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (3.28)$$

ただし、 $x(t)$  のフーリエ変換  $\tilde{x}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \exp(-i\omega t) dt$  を利用した。通常、係数  $c_n(t)$  は遷移周波数  $\omega_{mn}$  に比べ低周波成分しか持たないため、 $\tilde{f}_n(\omega) = (\tilde{c}_n * \tilde{H}'_{mn})(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{c}_n(\Omega) \tilde{H}'_{mn}(\omega - \Omega) d\Omega$  は  $\omega - \Omega \approx \omega$  のときのみ値をもつ。したがって、 $\tilde{H}'_{mn}(\omega_{mn})$  が値をもつ場合のみ、3.28 が非ゼロとなり、式 3.20 右辺が値をもち、状態  $n \rightarrow m$  の遷移が進行する。

式 3.26 において、永久双極子が非ゼロであり電場  $\mathbf{E}$  が遷移周波数  $\omega_{mn}$  と共鳴した成分をもつ場合、式 3.27 の第一項が支配的になり、光吸収による電気双極子遷移に対応する。第一項が寄与しなく  $\mathbf{E}^2$  が遷移周波数  $\omega_{mn}$  成分をもつ場合、二光子過程による遷移が起こる。このうち、和周波成分による遷移は二光子吸収による遷移、差周波成分による遷移は誘導 Raman 散乱による遷移に分類される。

### 3.4.2 光電場の表現

時間  $t$  に依存して変動するレーザー光のある位置における振動電場の時間波形  $\epsilon(t)$  は、その複素表現  $E(t)$  を用いて式 3.29 であらわされる。

$$\epsilon(t) = E(t) + E^*(t) \quad (3.29)$$

複素電場  $E(t)$  は式 3.30 である。

$$E(t) = E_{\text{env}}(t) \exp(i\psi(t)) \exp(i\psi_0) \exp(-i\omega_0 t) \quad (3.30)$$

ここで、 $E_{\text{env}}(t)$  は包絡線（エンベロープ）波形、 $\psi(t)$  は時間依存の位相、 $\psi_0$  はキャリア-エンベロープ位相（Carrier Envelope Phase; CEP）、 $\omega_0$  は搬送波（キャリア）

周波数である。一方、周波数領域における電場の表現  $E(\omega)$  は、複素電場  $E(t)$  のフーリエ変換で与えられる。

$$E(\omega) = \tilde{E}_{\text{env}}(\omega - \omega_0) \exp(i\phi(\omega)) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (3.31)$$

ここで、 $\tilde{E}_{\text{env}}(\omega - \omega_0)$  は包絡線波形のフーリエ変換であるスペクトル強度、 $\phi(\omega)$  はスペクトル位相である。また、周波数領域における複素電場 3.31 を決定できれば、その逆フーリエ変換として時間領域の複素電場を得られる。

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} E(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (3.32)$$

式 3.30 で示した複素電場の位相の取り方は一意でないが、実電場のヒルベルト変換として複素電場を定義することで、 $E(\omega)$  を正の周波数成分のみをもつ信号として得られる。このような取り扱いは信号解析分野における時間-周波数解析では、解析信号として知られる。電場波形を知るためには、時間領域や周波数領域における電場強度だけでなく位相も決定しなければならない。そのため、観測量から位相を復元する位相回復問題を解くことができれば、実験的に電場波形を決定できる。

### 3.4.3 インパルシブラマン過程

簡単のため、3.30 において、位相を 0 とすると次式となる。

$$E(t) = |E(t)| \exp(-i\omega_0 t) \quad (3.33)$$

このとき、光強度は次式となる。

$$\begin{aligned} I(t) &= \varepsilon(t)^2 = 2|E(t)|^2 + |E(t)|^2 \exp(-i2\omega_0 t) + |E(t)|^2 \exp(i2\omega_0 t) \\ &= 2|E(t)|^2 + 2|E(t)|^2 \cos(2\omega_0 t) \end{aligned} \quad (3.34)$$

したがって、光強度の周波数成分は次式となる。

$$I(\omega) = 2|\tilde{E}_{\text{env}}(\omega)|^2 + |\tilde{E}(\omega - 2\omega_0)|^2 \quad (3.35)$$

これにより、 $\tilde{E}_{\text{env}}(\omega)$  が  $\omega_{mn}$  で値を持てば誘導ラマン遷移が生じうる。二色の光源による搬送波周波数差を  $\omega_{mn}$  にする通常の誘導ラマンに対し、上述の包絡線の周波数幅 (= 周波数帯域幅) が  $\omega_{mn}$  をカバーした誘導ラマンをインパルシブ (誘導) ラマンと呼ぶ。

### 3.4.4 非断熱回転励起

広帯域コヒーレント光源である超短パルスレーザーを用いることで、回転や大振幅振動の準位間でインパルシブラマン励起を起こすことができる。このうち、回転

については非断熱回転励起 (Nonadiabatic rotational excitation; NAREX) と命名されており, 分子配向の制御のために研究が行われている. 直線偏光による NAREX における相互作用ハミルトニアンは次式となる [36].

$$H'(t) = - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\alpha} + \frac{1}{3} D_{0,0}^{(2)*} \Delta\alpha \right\} [\varepsilon(t)]^2 \quad (3.36)$$

ただし,  $\bar{\alpha} \equiv \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$  は平均分極率,  $\Delta\alpha \equiv \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  は分極率異方性,  $D_{M,K}^{(J)}$  はウィグナーの D 行列である. 3j 記号  $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$  を用いて, ウィグナーの D 行列の行列要素をあらわすと次式となる.

$$\begin{aligned} & \langle J_2 \Omega_2 M_{J_2} | D_{p,q}^{(2)*} | J_1 \Omega_1 M_{J_1} \rangle \\ &= (-1)^{M_{J_2} - \Omega_2} \sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)} \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -\Omega_2 & q & \Omega_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -M_{J_2} & q & M_{J_1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.37)$$

したがって, 相互作用ハミルトニアンの行列要素は次式となる.

$$\begin{aligned} & \langle J_2 \Omega_2 M_{J_2} | H'(t) | J_1 \Omega_1 M_{J_1} \rangle \\ &= - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\alpha} \delta_{J_1, J_2} \delta_{\Omega_1, \Omega_2} \delta_{M_{J_1}, M_{J_2}} + \frac{1}{3} \langle J_2 \Omega_2 M_{J_2} | D_{0,0}^{(2)*} | J_1 \Omega_1 M_{J_1} \rangle \Delta\alpha \right\} [\varepsilon(t)]^2 \end{aligned} \quad (3.38)$$

これにより, 直線分子(および対称コマ分子)の NAREX において  $\Delta M_J = \Delta\Omega = 0$  の選択則が導かれる. 本研究においては断熱冷却された  $J = 1/2, |\Omega| = 1/2, M_J = \pm 1/2$  を始状態とするため, 以降断りのない限り  $|\Omega| = 1/2, |M_J| = 1/2$  を省略して  $J$  のみで状態を記す.  $|\Omega|$  が非ゼロである NO においては, 3j 記号が値をもち遷移の生じうる条件は  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$  となり,  $J$  に関する選択則が導かれる. なお, 閉殻二原子分子は  $\Omega = 0$  であるため, 3j 記号の三角条件を満たす  $\Delta J = \pm 1$  は存在しないため,  $\Delta J = 0, \pm 2$  となる.

式 (3.15) より, 始状態が  $J_i$  のとき ( $|\Psi(t \rightarrow -\infty)\rangle = |J_i\rangle$ ), 単一のパルスで励起した波束は次式であらわされる.

$$|\Psi_{J_i}(t)\rangle = \sum_J C_{J_i, J} \exp(-i\omega_J t) |J\rangle \quad (3.39)$$

ここで, 複素係数  $C_{J_i, J}$  を振幅  $A_{J_i, J}$  と位相  $\delta_{J_i, J}$  であらわす.

$$C_{J_i, J} = A_{J_i, J} \exp(i\delta_{J_i, J}) \quad (3.40)$$

なお,  $C_{J_i, J} = C_{J, J_i}$  より,  $A_{J_i, J} = A_{J, J_i}$  と  $\delta_{J_i, J} = \delta_{J, J_i}$  も成立する.

### 3.4.5 チャープパルス化による励起の制限

小節3.4.3の最後に示したように、簡単にはパルス包絡線の帯域幅が遷移周波数をカバーしている場合に、準位間の遷移が生じる。例えば、NOの遷移周波数は図3.1に示す通り、 $3B$ ,  $8B$ ,  $12B$ ,  $16B$ ,  $20B$ , ... 間隔であり、標的準位の量子数が大きいくほど遷移周波数も大きくなる。したがって、光パルスの帯域幅を小さくすれば高い準位への遷移は抑制されると期待される。したがって、節3.1で議論した、励起パルスの時間幅と強度の2変数をパラメーターとして網羅的な探索を行う方法は、励起先準位を制御するという物理的描像空の解釈と整合した条件検討を行えるといえる。

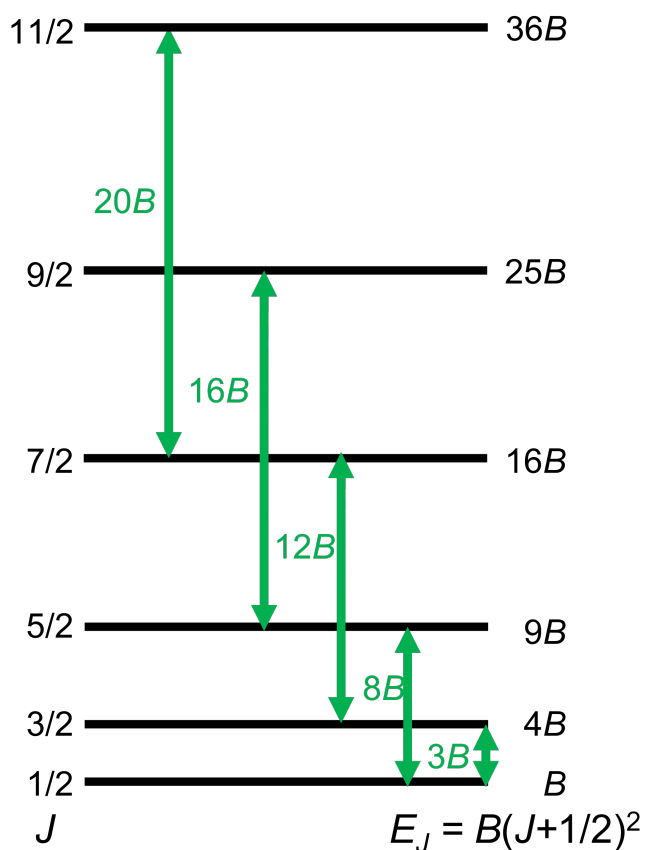


図 3.1: NO 分子における回転状態間の遷移エネルギー

### 3.5 波束干渉 (WPI) 法

1990年初めに Fleming らが実証 [37,38] した, ふたつのパルスを用いてそれぞれのパルスで生成した波束同士を建設的/破壊的に干渉させるスキームを波束干渉 (Wave Packet Interferometry; WPI) 法という. 当初は  $I_2$  分子の電子励起状態に生成した振動波束に対して, 時間遅延を設けたふたつ目の振動波束を干渉させることで, 電子励起状態における振動波束の制御を実証した. ここでは, 対象とする状態間のエネルギー差の逆数に対応する超高精度なパルス間位相制御が要求されることから, 基底状態と励起状態のコヒーレンスは考慮されておらず励起状態の振動波束同士の干渉にとどまっていた. 基底状態における振動や回転といった比較的低エネルギーの波束生成が実現したことで, 始状態も含めた波束の制御が実現され, 本研究で目指す完全分布移動への道が開かれたといえる.

#### 3.5.1 ダブルパルス WPI

励起パルスを2発にした場合, 生成した波束は次式であらわされる.

$$|\Psi_{J_i}(t)\rangle = \sum_J B_{J_i,J}(\tau) \exp(-i\omega_J t) |J\rangle \quad (3.41)$$

ここで,  $B_{J_i,J}(\tau)$  は始状態  $|J_i\rangle$  から状態  $|J\rangle$  への励起振幅,  $\tau$  はパルス間の遅延時間である.,  $B_{J_i,J}(\tau)$  は次式であらわされる.

$$\begin{aligned} B_{J_i,J}(\tau) &= \sum_{J'} C_{J_i,J'} C'_{J',J} \exp(-i\Delta\omega_{J',J}\tau) \\ &= \sum_{J'} A_{J_i,J'} A'_{J',J} \exp[-i(\Delta\omega_{J',J}\tau - \delta_{J_i,J'} - \delta'_{J',J})] \end{aligned} \quad (3.42)$$

ここで,  $C_{J_i,J}$ ,  $A_{J_i,J}$  および  $\delta_{J_i,J}$  のプライムは2発目のパルスに由来することをあらわす. ダブルパルスを等価な複製パルスとした場合, プライムは不要となり, 遷移確率は次式となる.

$$\begin{aligned} |B_{J_i,J}(\tau)|^2 &= \sum_{J'} (A_{J_i,J'})^2 (A_{J',J})^2 \\ &\quad + 2 \sum_{J' > J''} A_{J_i,J'} A_{J',J} A_{J_i,J''} A_{J'',J} \cos(\Delta\omega_{J',J''}\tau + \Delta_{J_i,J}^{J',J''}) \end{aligned} \quad (3.43)$$

#### 3.5.2 等価ダブルパルス WPI

式 (3.43) より, 等価なダブルパルス励起による  $J = 3/2 \leftarrow 1/2$  の遷移確率は以下となる.

$$\begin{aligned} B_{1/2,3/2}(\tau)^2 &= A_{1/2,1/2}^2 A_{1/2,3/2}^2 + A_{1/2,3/2}^2 A_{3/2,3/2}^2 \\ &\quad + 2A_{1/2,3/2} A_{3/2,3/2} A_{1/2,1/2} A_{1/2,3/2} \cos(\Delta\omega_{3/2,1/2}\tau + \Delta_{1/2,3/2}^{3/2,1/2}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

第一項はパルス A で遷移せずパルス B で遷移する経路 1 をあらわす成分の定常項, 第二項はパルス A で遷移してパルス B で遷移しない経路 2 をあらわす成分の定常項, 第三項は経路 1 と経路 2 それぞれの経路間の干渉項をあらわす (図 3.2). 式 3.44 において,  $A$  は 0 以上 1 以下の実数のため  $\cos$  項が 1 のときに干渉項が最大となる. 一般に,  $A_{J,J'} = A_{J',J}$  であり, ノルム  $\sum_{J'} A_{J,J'}^2 = 1$  なので,  $B_{1/2,3/2}^2 = 4A_{1/2,3/2}^2(1 - A_{1/2,3/2}^2)$  となる.  $A_{1/2,3/2}$  依存性を図 3.3 に示した通り,  $A_{1/2,3/2} = 1/\sqrt{2}$  で  $B_{1/2,3/2}^2$  は最大値 1 をとる. すなわち, 単独のパルスで始状態の 5 割を目的状態へと励起するパルス 2 発を,  $\Delta\omega_{3/2,1/2}\tau + \Delta_{1/2,3/2}^{3/2,1/2} = 2n\pi$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) となるようなパルス間遅延時間  $\tau$  で照射することで, 完全分布移動が実現できることがわかる. なお,  $\tau$  がパルス幅と同程度以下の場合では, 光パルス同士の重なり合いによる合成レーザー場による励起となるため, この節で示した解は成立しない.

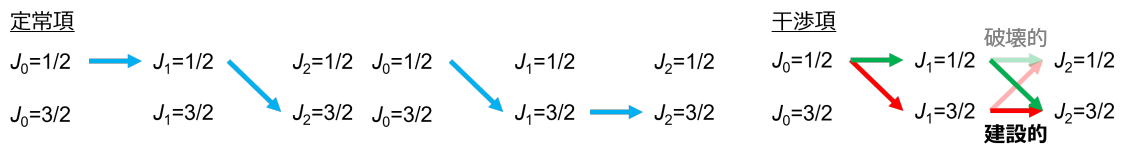


図 3.2: 励起経路の模式図

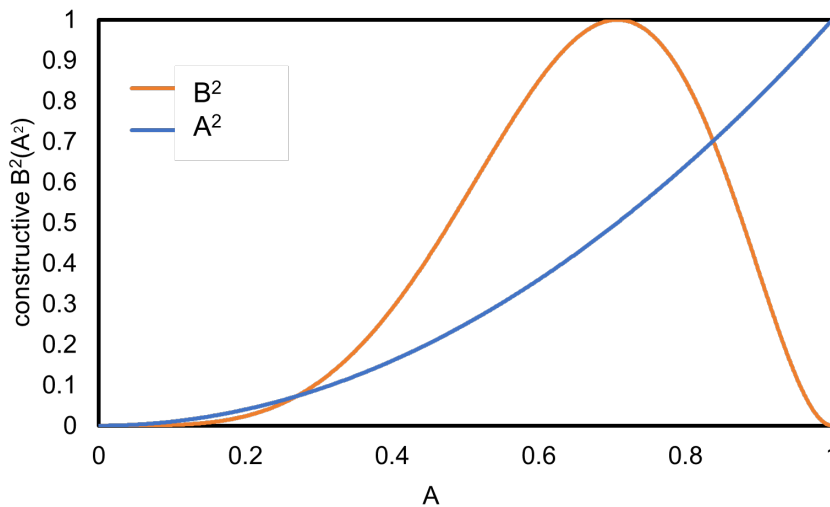


図 3.3: 建設的干渉における  $|B_{1/2,3/2}|^2$  の  $A_{1/2,3/2}$  依存性

### 3.5.3 擬二準位系における時間発展演算子による取り扱い

帯域幅が基底状態と第一励起状態の遷移周波数のみをカバーしている場合, 高励起状態との相互作用は無視できるため基底状態 (準位 0) と第一励起状態 (準位 1) の擬似的な二準位系として近似して考えられる. 時間発展演算子  $\hat{U}_{int}$  は, Hilbert 空

間内で状態ベクトルの長さを変えない変換なので，行列式の絶対値が1の $(2 \times 2)$ ユニタリー行列で表現できるため，時間発展演算子は $SU(2)$ 群を成す． $SU(2)$ においてRabi型の相互作用における時間発展演算子は，準位 $i(= 0 \text{ or } 1)$ のエネルギー固有状態 $|\psi_i\rangle$ を基底に式(3.45)とあらわせる[39]．

$$U_{int} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^* & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

ここで， $\alpha, \beta$ はCayley-Kleinパラメーターであり，式(3.46)であらわされる．

$$\begin{cases} \alpha = \cos \frac{\theta}{2} \exp \left\{ -i \frac{\phi + \psi}{2} \right\} \\ \beta = i \sin \frac{\theta}{2} \exp \left\{ -i \frac{\phi - \psi}{2} \right\} \end{cases} \quad (3.46)$$

一次摂動法によるインパルス極限の計算および，TDSEの数値計算結果[]より，式(3.46)の $\psi$ と $\phi$ は式(3.47)となる．

$$\begin{cases} \psi - \phi = \pi \\ \psi + \phi = 0 \end{cases} \quad (3.47)$$

ここで， $\hat{U}_{int}$ を対角化すると $D = P\hat{U}_{int}P^{-1}$ であり，逆を考えれば $\hat{U}_{int} = P^{-1}DP$ である．ただし， $D$ と $P$ および， $P^{-1}$ は式(3.48)である．

$$\begin{cases} D = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} - i \sin \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} + i \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \\ P = \begin{pmatrix} i & -i \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \\ P^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (3.48)$$

ここで， $P$ と $P^{-1}$ は $\theta$ の値によらず一定となる．一方，式(3.15)より，外場がない場合の時刻 $t_i \rightarrow t_j$ における時間発展演算子は式(3.49)になる．

$$\hat{U}(t_j, t_i) = \begin{pmatrix} e^{-i\omega_1(t_j-t_i)} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega_2(t_j-t_i)} \end{pmatrix} = e^{-i\omega_1(t_j-t_i)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i(\omega_2-\omega_1)(t_j-t_i)} \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

ここで，1発目と2発目のパルス間の遅延時間 $t_2 - t_1 = 2\pi/(\omega_2 - \omega_1)$ と仮定すると， $\hat{U}(t_2, t_1)$ は恒等行列と位相項の積となり，相対位相は変化させない演算子とな

る。したがって、パルス2発の励起による時間発展演算子は式(3.50)となる。

$$\begin{aligned}\hat{U}(t_3, t_0) &= \hat{U}_{int}(t_3, t_2)\hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}_{int}(t_1, t_0) = PDP^{-1}EPDP^{-1} = PD^2P^{-1} \\ &= P \begin{pmatrix} \exp\left(-i\frac{\theta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(i\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp\left(-i\frac{\theta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(i\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} P^{-1} \\ &= P \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix} P^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3.50)$$

この時、 $\theta = \pi/2$ となる条件を満たせば、式(3.50)は式(3.51)となる。

$$\hat{U}(t_3, t_0) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\quad (3.51)$$

したがって、式(3.52)のように完全分布移動が実現できる。

$$\hat{U}(t_3, t_0)|\Psi(t_0)\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = |\Psi(t_3)\rangle\quad (3.52)$$

### 3.5.4 マルチパルス励起の表現

$j$ 発目のパルスとの相互作用を含めた時間発展を ${}^{(j)}\hat{U}_{int}$ 、 $j$ 発目から $j+1$ 発目の間の時間発展を ${}^{(j)}\hat{U}$ とすると、合計 $N$ 発での励起における時間発展演算子 $\hat{U}^{(N)}$ は式(3.53)となる。

$$\hat{U}^{(N)} = {}^{(N)}\hat{U}_{int} {}^{(N-1)}\hat{U} {}^{(N-1)}\hat{U}_{int} \dots {}^{(1)}\hat{U} {}^{(1)}\hat{U}_{int}\quad (3.53)$$

ここで、 $j$ 発目と $j+1$ 発目のパルス間の遅延時間 $t_{j+1} - t_j = 2\pi/(\omega_2 - \omega_1)$ と仮定すると、 ${}^{(j)}\hat{U}$ は恒等行列と位相項の積となり、相対位相は変化させない演算子となる。したがって、パルス $N$ 発の励起による時間発展演算子は式(3.54)となる。

$$\hat{U}^{(N)} = {}^{(N)}\hat{U}_{int} {}^{(N-1)}\hat{U}_{int} \dots {}^{(1)}\hat{U}_{int} = \prod_{j=1}^N {}^{(j)}\hat{U}_{int} = \prod_{j=1}^N {}^{(j)}P {}^{(j)}D {}^{(j)}P^{-1}\quad (3.54)$$

ここで、 ${}^{(j)}P$ と ${}^{(j)}P^{-1}$ は $j$ によらず一定であるので、式(3.55)となる。

$$\begin{aligned}\hat{U}^{(N)} &= P \left( \prod_{j=1}^N {}^{(j)}D \right) P^{-1} = P \prod_{j=1}^N \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\theta_j}{2}} \end{pmatrix} P^{-1} \\ &= P \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\sum_{j=1}^N \theta_j}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\sum_{j=1}^N \theta_j}{2}} \end{pmatrix} P^{-1} \\ &= P \begin{pmatrix} e^{-i\Theta} & 0 \\ 0 & e^{i\Theta} \end{pmatrix} P^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\Theta & \sin\Theta \\ -\sin\Theta & \cos\Theta \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3.55)$$

ただし、 $\Theta = \sum_{j=1}^N \theta_j / 2$  と定義した。  $\Theta = \pi/2$  のとき、完全分布移動を実現する。

### 3.5.5 二重チャープパルス励起 (DCPE) 法

さらに、高エネルギーの励起状態への選択的な高効率励起を目指した。ここでは、パルス幅 10 ps まで伸展させることで、単独のパルスでは励起の生じない条件とし、遅延時間を設けたダブルパルスを照射することとした。遅延時間に対応した瞬時周波数差を制御することにより、基底状態に最近接でないエネルギー準位へ状態選択的高効率励起が実現できることが示される。

### 3.6 数値計算

TDSE をルンゲクッタ法により数値積分した。ここでは時間幅  $\tau_{in}$  のガウシアンパルスに線形チャープを印加して  $\tau_{out}$  の時間幅まで広げたパルスを仮定した (式)。 $J = 3/2$  への励起はインパルス誘導ラマンによる波束干渉により行った。(1発のパルスで  $J=3/2$  と  $1/2$  の割合が 1:1 の波束となるよう) 時間幅を 2.5 ps, 強度を 1.6 TWcm<sup>-2</sup> に設定し, 遅延時間を設けてふたつのパルスを照射する計算をした。DCPE では  $\tau_{out}$  は単一のパルスでインパルスラマンが生じないように, また, イオン化が少なくなるよう十分に長く, 実験条件に合わせて 9ps とした。ここでは既報の spectral focusing と同様に, 遅延時間を変えることでパルス間の瞬時周波数差も変化する。遅延時間とレーザー強度をパラメーターとし, 高効率励起の生じる条件を系統的に探索した。

### 3.7 スペクトルからの励起効率の算出方法

検出に用いた R2PI 過程の信号強度について議論する。図 3.4 に示した  $m+n$  REMPI のスキームにおいて, レート方程式は以下になる [40]。

$$\begin{aligned}\frac{dN_{\text{ground}}}{dt} &= -\alpha N_{\text{ground}} + (\alpha + k_0) N_{\text{excited}} \\ \frac{dN_{\text{excited}}}{dt} &= \alpha N_{\text{ground}} - (\alpha + k_0 + k_p + \beta) N_{\text{excited}} \\ \frac{dN_{\text{ionic}}}{dt} &= N_{\text{excited}}\end{aligned}\quad (3.56)$$

ただし,  $\alpha$  は  $n$  光子吸収 (誘導放出) 定数,  $\beta$  は  $m$  光子イオン化定数であり, 吸収断面積  $\delta$  と光束  $F$  を用いて次の関係にある。

$$\begin{aligned}\alpha &\equiv \delta_n^{(\text{resonant})} F^n \\ \beta &\equiv \delta_m^{(\text{ionize})} F^m\end{aligned}\quad (3.57)$$

今, 簡単のために基底準位の分子数  $N_{\text{ground}}$  と共鳴準位の分子数  $N_{\text{excited}}$  がレーザーとの相互作用の間一定であると仮定すると,  $dN_{\text{excited}}/dt = 0$  より, 次式が成り立つ。

$$N_{\text{excited}} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + k_0 + k_p} N_{\text{ground}}\quad (3.58)$$

共鳴状態の量子状態に依らず分母一定と近似して,  $N_{\text{excited}} \propto \alpha$ , また, NO の  $A^2\Sigma^+$  は Rydberg 状態であることから分子配向へのイオン化確率の依存度を無視すると, イオン化確率は回転状態に依らず一定となるため, 信号強度比は遷移強度比に比例することとなる。分布移動では平行直線偏光による誘導ラマン選択則  $\Delta M_J = 0$  なので, 電子遷移の各始状態は  $(J, M_J) = (J, 1/2)$  となる。本論文では, 他の遷移と

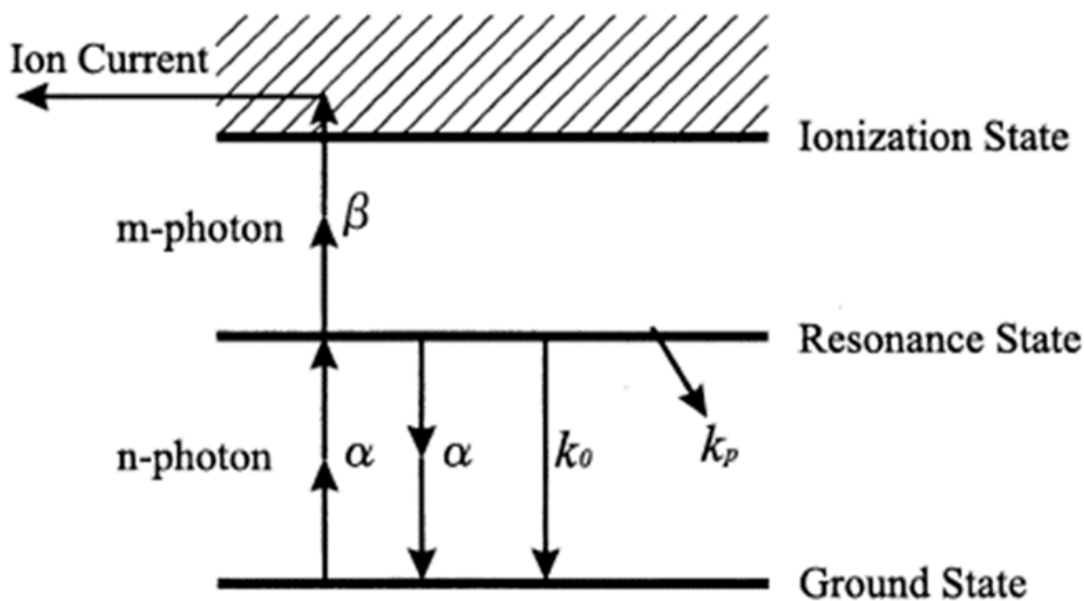


図 3.4: REMPI のエネルギーダイアグラム (文献 [40] より引用)

重ならず単一  $J$  準位からの遷移となる,  $R_{21}$  回転線を用いて分布移動効率を算出した.  $(J, 1/2)$  からの  $R_{21}$  回転線の遷移強度は以下の式であらわされる.

$$\begin{aligned}
 & |\langle J+1, 1/2, 1/2 | D_{00}^{(1)} | J, 1/2, 1/2 \rangle|^2 \\
 &= (2J+3)(2J+1) \begin{pmatrix} J+1 & 1 & J \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J+1 & 1 & J \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}^2 \quad (3.59)
 \end{aligned}$$

これにより各  $J$  準位からの遷移強度の比が求まったため, 表 3.1 にまとめる. 測定で得られた信号強度から, この小節で求めた遷移強度を除算することで, 状態分布を算出できる.

表 3.1: 各回転準位  $J$  ごとの励起確率

$J$	$ \langle J+1, 1/2, 1/2   D_{00}^{(1)}   J, 1/2, 1/2 \rangle ^2$
1/2	1
3/2	1.08
5/2	1.1020408
7/2	1.1111111
9/2	1.1157025

# 第4章 実験

## 4.1 概要

本研究の実験では、分布移動に対する本測定として励起効率を見積もるためのスペクトル測定を行った。実験スキームを図 4.1 に示す。そのほか、実験に使用したレーザー光の条件を見積もるために集光サイズの計測と時間波形に関する情報の測定を行った。

## 4.2 スペクトル測定

Even-Lavie バルブ (繰り返し: 250 Hz, 押し圧: 2 MPa, パルス幅: 約 20  $\mu\text{s}$ ) から真空チャンバー中に噴出した一酸化窒素分子 (ヘリウム中に 0.7% でシード) に対し、励起光と検出光を照射して、イオン信号を取得した。真空チャンバーは差動排気されており、分子線源部、イオン化部、検出部の 3 部屋に分かれている。それぞれターボ分子ポンプ (TGkine4200M-B, Osaka Vacuum,  $4200 \text{ Ls}^{-1}$ , nEXT400 ( $\times 2$  台), Edwards,  $400 \text{ Ls}^{-1}$ ) とバックアップポンプ (ロータリーポンプ (E2M80, Edwards,  $1300 \text{ Lmin}^{-1}$ ), スクロールポンプ (nXDS15i, Edwards,  $25 \text{ Lmin}^{-1}$ ), スクロールポンプ (XDS10, Edwards,  $150 \text{ Lmin}^{-1}$ )) で真空引きされており、非測定時の真空度はそれぞれ  $3 \times 10^{-8}$ ,  $9 \times 10^{-9}$ ,  $7 \times 10^{-8}$  Torr 程度であった。ガス導入時の真空度は、それぞれ  $7 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  Torr 程度であった。バルブから導入された超音速自由噴流は、円錐スキマー (穴径: 2.6, mm) により切り出され、分子線としてイオン化部に導入される。

励起光の発振器として、連続発振のダイオード励起 Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの第二高調波 (Millennia Pro, Spectra Physics, 3.2 W) で励起したカーレンズモードロックチタンサファイアフェムト秒レーザー (Griffin, KMLabs,  $\sim 240 \text{ mW}$ , 80 MHz) を利用した。このシード光の増幅器として、チタンサファイアマルチパスチャープパルス増幅器 (Quantronix, OdinII-HE, 1 kHz, 790 nm,  $\text{FWHM}_{\text{FT limit}} < 36\text{fs}$ , 170 or 375  $\mu\text{J}$ ) を利用し、増幅器内蔵のコンプレッサーを離調することにより、WPI に 2.2 ps または DCPE に 9 ps 程度まで時間幅を広げたチャープパルスを利用した。増幅器の励起光にはダイオード励起ナノ秒パルス Nd:YLF レーザー (Terra, Continuum, 527 nm, 200 nm (Typ.), 7.5 W for 8-pass pre amp., 11 W for 2-pass main amp.) を用いた。チャープパルス光はマイケルソン干渉計により複製され、片方の光路に直線自動ステージ ((KST(GS)-100,, シグマ光機) からなる delay line を設置してパルス対間に光学遅延を設けた。パルス間遅延時間は後述するシミュレーションから決定

し, 280, 580, 510 fsであった. チャープパルス光は  $f = 200$  mm の薄型片凸レンズで分子線に絞り込み, 焦点でのスポットサイズは  $25 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$  程度となった. 実験では 1 mm 程度デフォーカシングし, 実効スポットサイズは  $35 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  程度であった.

さらに, ダイオード励起ナノ秒 Nd:YAG レーザー (SpitLight EVO S-250, InnoLas) の第三高調波で励起したナノ秒色素レーザー (Sirah, Allegro, 250 Hz,  $\sim 452$  nm, FWHM $\sim 10$  ns, Coumarine460) の第二高調波である紫外光 ( $\sim 226$  nm,  $< 10$  nJ) を照射して検出光とし, 波長掃引して REMPI スペクトルを取得した. 紫外光は 1:5 のテレスコープでビーム径を広げ, 空間フィルターで空間モードを改善したのち  $f = 150$  mm の薄型片凸レンズで絞り込み,  $15 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  以下のスポットサイズとなった. DCPE 実験のうち高強度 ( $375 \mu\text{J}$ ) のときは NIR パルスのみでのイオン化が生じていた. しかし, delay を十分 detuning して分布移動をなくして取得した REMPI スペクトルは NIR なしのスペクトルとほぼ一致したことから, NIR によるイオン化は十分少ないか probe 領域の外でのイオン化と考えられ, NIR によるイオン化の影響は無視できると結論付けた. NIR と UV 光パルス間の delay はディレイジェネレーター (DG645, Stanford) で制御し, 200 ns 程度とした.

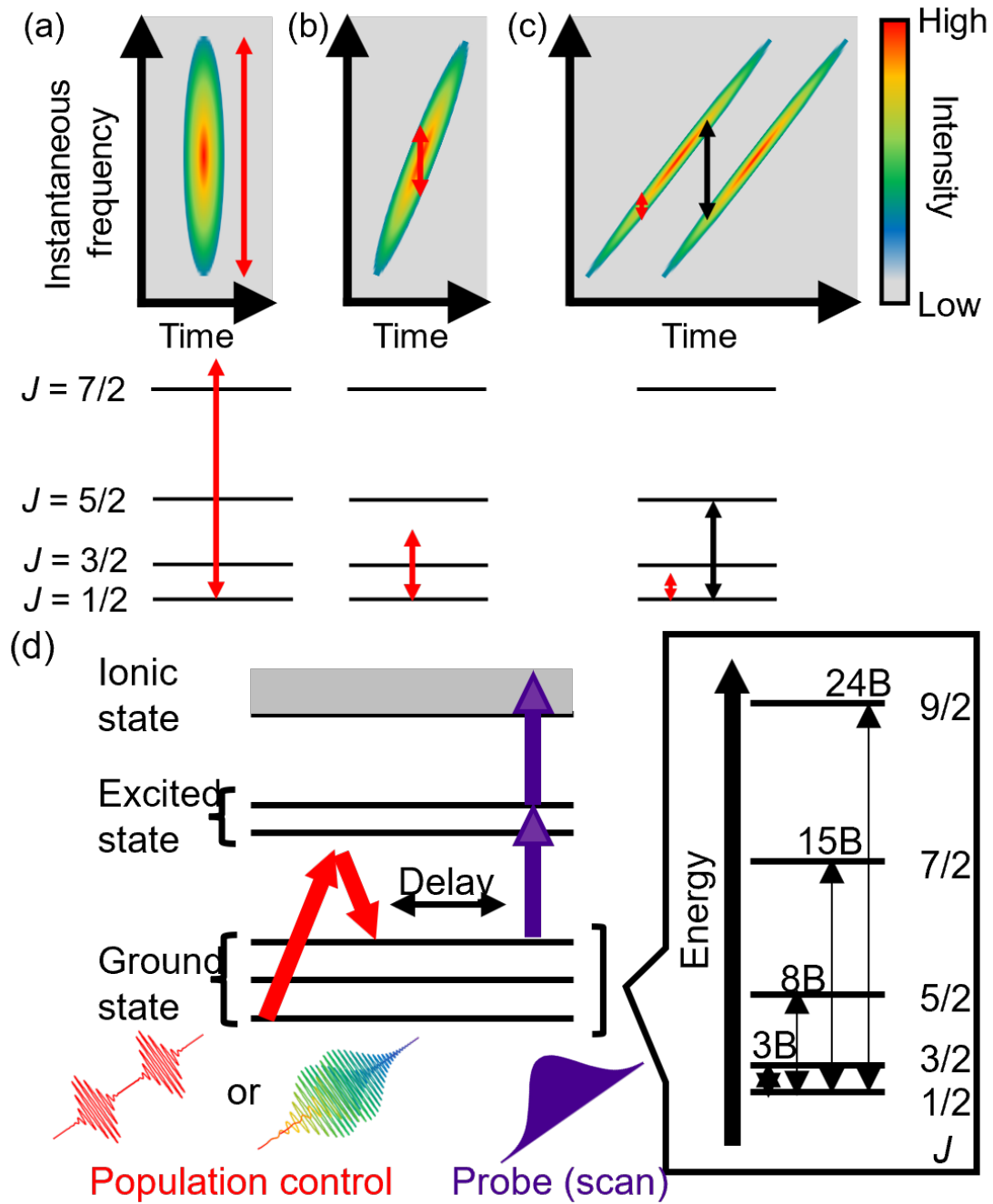


図 4.1: 本研究における実験スキーム

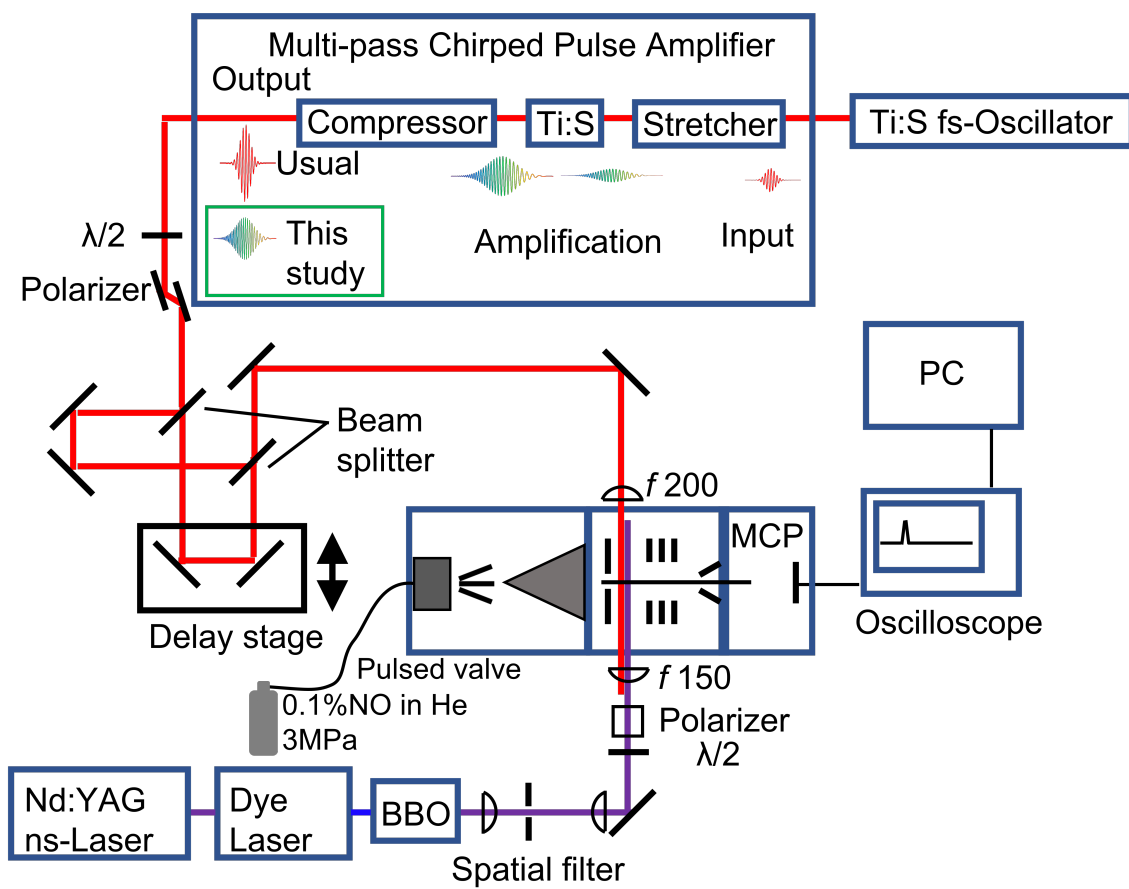


图 4.2: 光学系

## 4.3 スポット径の測定

### 4.3.1 カメラによる NIR の測定

レンズを取り除いた USB カメラ (BSWHD06M, BUFFARO) のセンサーに、超短パルス光を集光してビーム径を測定した。計測時には、1/2 波長板と 2 枚の反射型偏光子から成るアッテネーターを用いて限界まで光強度を低減させたのち、ND フィルターを多数用いてさらに強度を低下させた。小型ステージに設置したカメラをマイクロメーターにより移動させ、焦点位置とその近辺について伝播軸方向に観測位置を掃引しながら計測を行った。計測にはビームプロファイラプログラム (LaseView, 光響) を使用して、縦方向と横方向それぞれへの射影をガウス関数でフィッティングすることで半値全幅を得た。

### 4.3.2 ナイフエッジ法による UV の測定

226 nm の紫外光について USB カメラ (BSWHD06M, BUFFARO) を用いて計測したところ、予測より集光径が大きいこと、光学系を変更しても集光径の変化が少ないことなどの問題が顕在化した。その原因として、カメラのセンサーに蛍光塗料が塗布されていて集光径を過大に見積もっている可能性が考えられたため、代替手段としてナイフエッジ法による計測を行った。黒色塗料を塗布したアルミ片をマイクロメーター付き小型ステージに取り付けることで、可動片側ビームスリットとした。これを  $\phi 1$  インチ光学素子用の手動回転マウントにねじ止めし、任意の方向からスリットを掃引できるようにした。この可動スリット機構をさらにマイクロメーター付きステージに設置することで、レーザー伝播軸方向の位置調整も可能とした。焦点付近にスリット機構を設置したのち、レーザー光が入射するようにパワーメーター (Field Master, Coherent) に接続した可視光用半導体センサーを設置した。センサーの適用可能範囲は 400-1100 nm であったため、表示値が正しい保証はないが 226 nm の光でも計測することが可能であった。光強度の表示値は数十 nW 程度であったため、室内灯由来の光と同程度の信号強度であった。そこで、レーザー光以外の光を遮光するカバーを作成し、パワーメーターのバックグラウンド信号を除外して計測を行った。このような測定系を用いて、焦点近辺について伝播軸方向に掃引しながら、縦横それぞれの方向についてスリットを掃引しながら光強度の計測を行った。

## 4.4 超短パルス光の波形計測

OdinII-HE のスペクトル形状の測定には、市販の USB 分光器 (USB4000, Ocean) を用いて簡便に計測した。ストリークカメラやフォトダイオードといった検出器の時間分解能は、高速応答のものでも数ピコ秒程度なので、超短パルス光において波形の計測にはパルス光同士の相関を観測量とする手法がもちいられてきた [41, 42]。本節では計測原理と本研究における実験配置を概説する。

#### 4.4.1 自己相関 (AC) 法

パルスの時間幅を見積もる手法として自己相関 (Auto Correlation; AC) 関数を測定する手法がある [41]. 関数  $f(t)$  の AC 関数  $C(\tau)$  は式 4.1 で定義される.

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt C(t, t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f^*(t)f(t + \tau) \quad (4.1)$$

この時, 元の関数の形状が決まっていれば相関関数の時間幅である相関幅  $\tau_i$  と元の関数の時間幅  $\tau_p$  の関係を求めることができるため, 電場形状を仮定することで, 相関幅から時間幅を決定することができる. 例えば, 扱いやすい近似として電場波形をガウス関数 (式 4.2) と仮定すると, AC 関数もガウス関数 (式 4.3) となる.

$$f(t) = \exp\left(-\frac{4\ln 2 t^2}{\tau_p^2}\right) \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt f^*(t)f(t - \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(-\frac{4\ln 2 t^2}{\tau_p^2}\right) \exp\left(-\frac{4\ln 2 (t - \tau)^2}{\tau_p^2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\tau_p \pi}{4\ln 2}} \exp\left(-\frac{2\ln 2 \tau^2}{\tau_p^2}\right) = \sqrt{\frac{\tau_p \pi}{4\ln 2}} \exp\left(-\frac{4\ln 2 \tau^2}{\tau_i^2}\right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

したがって,  $\tau_p = \tau_i/\sqrt{2}$  となり, ガウス関数の時間波形を仮定した場合の時間幅が求まる.

AC 関数を得る簡便な手法として第二高調波発生 (Second-Harmonics Generation; SHG) を利用する方法が広く用いられている. マルチパス増幅器 (OdinII-HE) からの最短圧縮パルスや WPI および DCPE に用いたパルスのキャラクタライゼーションには SHG-AC 測定を行い, パルスの時間幅を見積もった. 最短圧縮パルスは市販のシングルショット自己相関計 (Single-Shot Autocorrelator; SSA, Positive Light, Coherent) と自作の (スペクトル測定に用いた) マイケルソン干渉計を利用した遅延時間掃引型自己相関 (Delay time Scanning Autocorrelation; DSA) 測定の双方を利用した. 一方, SSA の適用可能な時間幅範囲は 30 fs-300 fs なので, WPI や DCPE に利用するパルスを準備する際, DSA 測定を行ってパルス時間幅を見積もり, OdinII-HE のパルス圧縮機におけるステージ移動距離とパルス時間幅を対応付けて 5.7 から, ステージ距離の調節を行った.

#### 4.4.2 周波数分解光ゲート (FROG) 法

周波数分解光ゲート (Frequency resolved optical gating; FROG) 法 [43] は Kane らの報告した, いかなる仮定も必要とせずに超短パルスの複素電場振幅を再構築する測定法である. AC 測定を周波数分解した測定を行うことで, 次式に示すような遅延時間と周波数を変数にもつ信号を得る.

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t - \tau) \exp(i\omega t) dt \right|^2 \quad (4.4)$$

これを図に示すような反復アルゴリズムで位相問題を解くことにより、電場波形を得る。

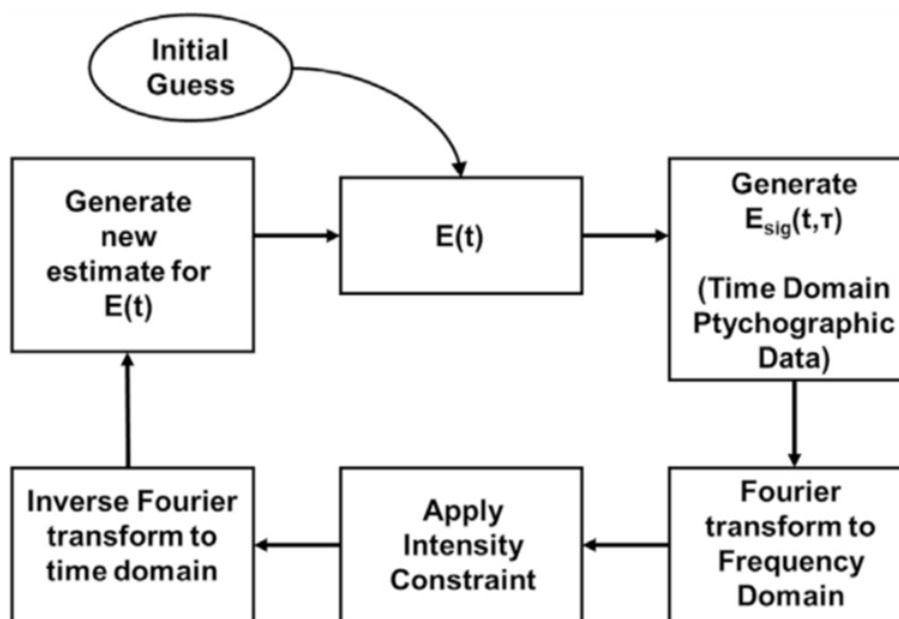


図 4.3: FROG における再構築アルゴリズムのスキーム

本研究では、チャープパルスの特性評価のために SHG-FROG 測定を行った。自作の光学遅延掃引型のマイケルソン型干渉計を利用し、レーザーパルスをほぼ共線的（僅かに軸ずらし）に非線形光学結晶に入射させ、第二高調波を発生させた。これを USB 分光器により周波数分解して測定した。遅延時間を掃引しながらスペクトル測定を行うことで、FROG トレースを取得した。完全に共線的に入射すると、パルス間で干渉してしまい、i-FROG 測定になってしまう。i-FROG では波長オーダーで波形の時間刻みを測定する必要があり、測定点が多くなりすぎるためピコ秒パルスの測定には不向きである。そこで、パルス間干渉の影響を取り除くべく、僅かに共線入射からずらすことで空間的な干渉フリンジは生じさせつつ、集光して全ビームエリアを検出することで空間的フリンジを平均化した。これにより、干渉パターンを取り除いた SHG-FROG 測定が実現した。

## 第5章 結果

### 5.1 パルスのキャラクタライゼーション

#### 5.1.1 レーザービームの集光径

紫外ナノ秒レーザーパルスの集光径について、ナイフエッジ法により測定した結果の一例を図5.1に示す。ビームの縦横 ( $y, x$ ) に関して、図5.1のように測定結果から20/80ナイフエッジ幅を求め、伝播軸方向の位置依存性について調べた(図5.2)。フェムト秒パルスについても、USBカメラを用いて測定したビーム径を図5.3に示す。

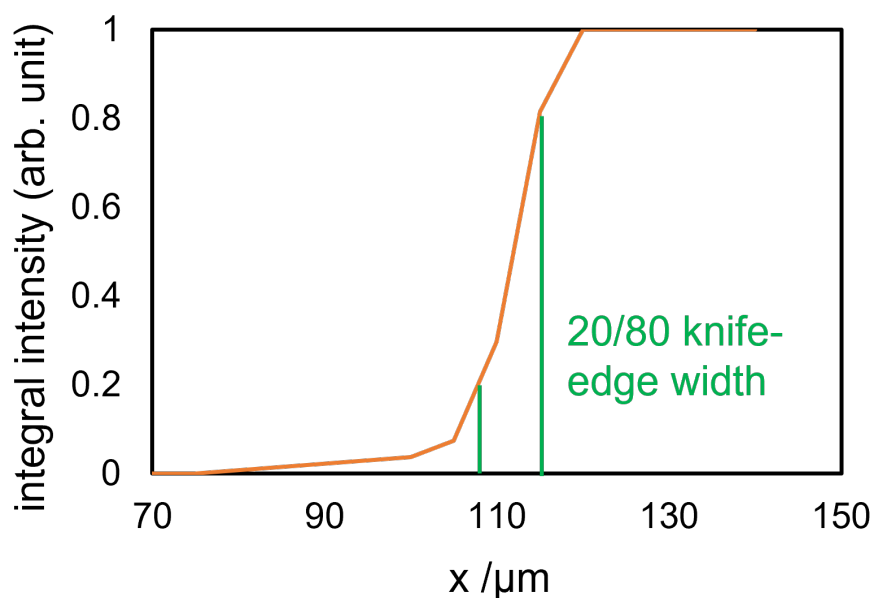


図 5.1: 焦点におけるナイフエッジ測定結果

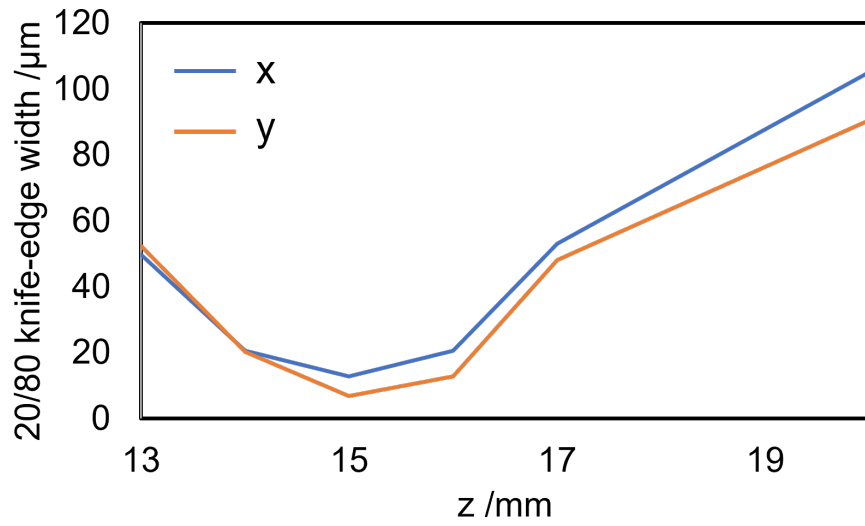


図 5.2: 20/80 ナイフエッジ幅の伝播軸方向位置依存性

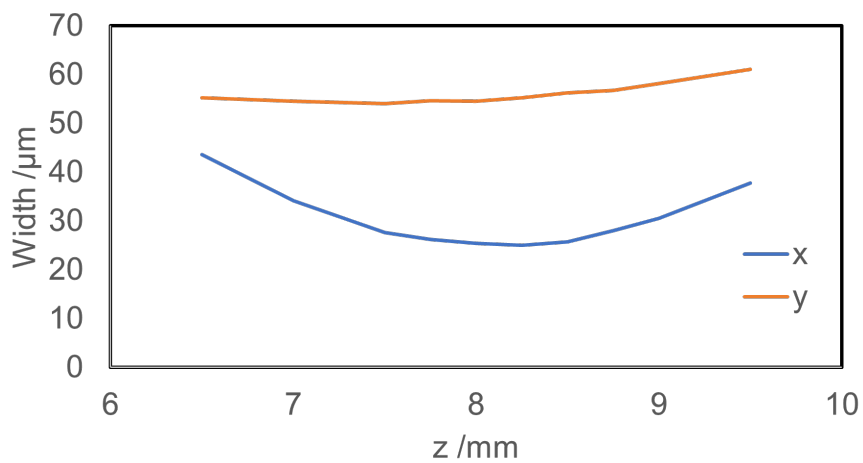


図 5.3:  $f_s$  パルスの焦点付近におけるビーム径

## 5.1.2 自己相関 (AC) 法

コンプレッサー位置を変えることで、時間幅を制御しながらそれぞれの時間幅における SHG-AC 測定を行った。ダブルパルス入射させた SHG 強度のパルス間遅延時間依存性について図 5.4-5.6 に示す。ガウス関数によるフィッティングで相関幅を求めそこから時間幅  $a$  を計算した。各コンプレッサー位置における時間幅を図 5.7 に示す。分布移動実験に利用した時間幅を表 5.1 にまとめる。WPI では時間幅 2.2 ps 付近である位置 22 mm に設定して、DCPE では増幅器内の別の光学系と干渉しない限界である位置 50 mm に設定して実験を行った。

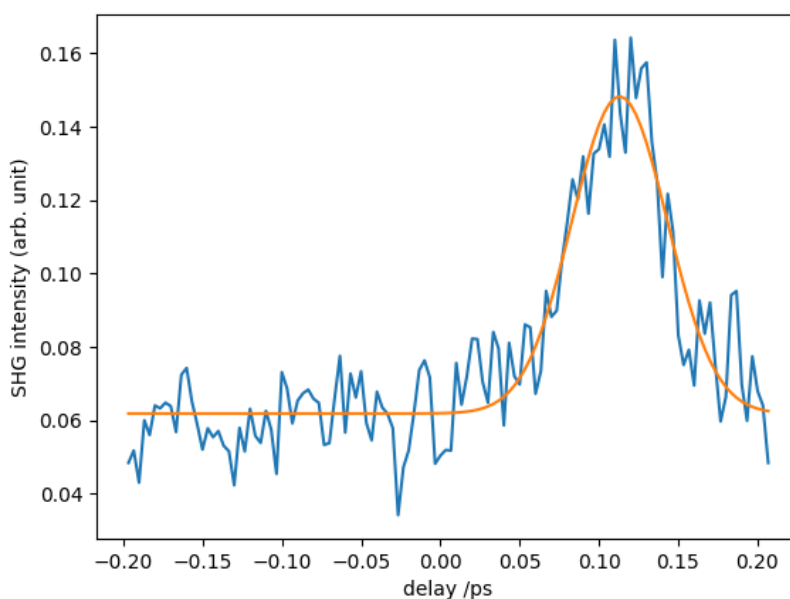


図 5.4: 最短時間幅におけるオートコリレーション

表 5.1: AC 法で求めた時間幅

Position of Compressor /mm	Width <sub>SSA</sub> /fs	Width <sub>DSA</sub> /fs
12.5	36	36
22	-	$2.4 \times 10^3$
45	-	$9 \times 10^3$

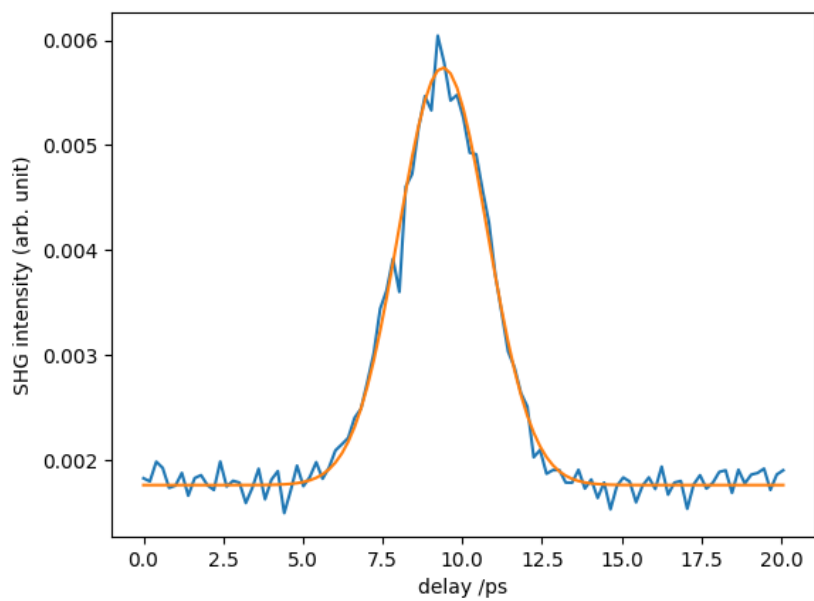


図 5.5: WPI に用いたパルスにおけるオートコリレーション

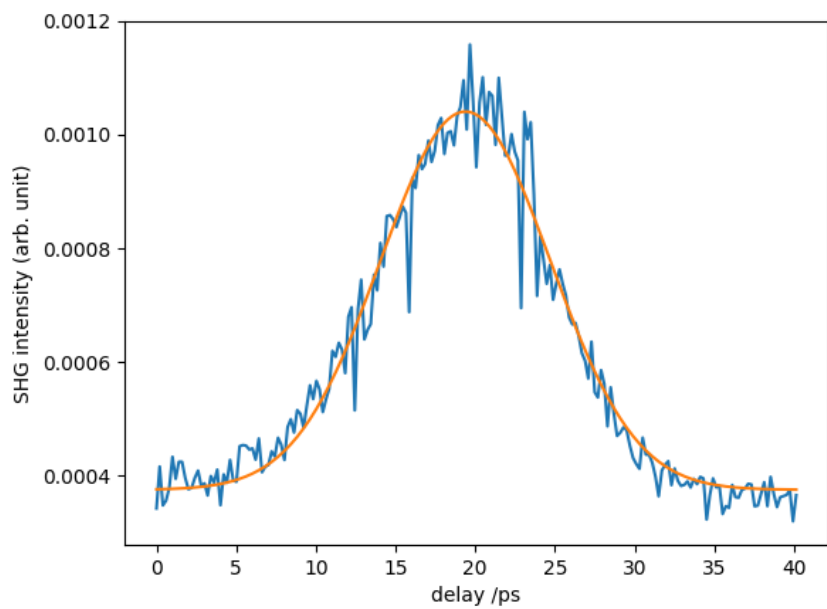


図 5.6: DCPE に用いたパルスにおけるオートコリレーション

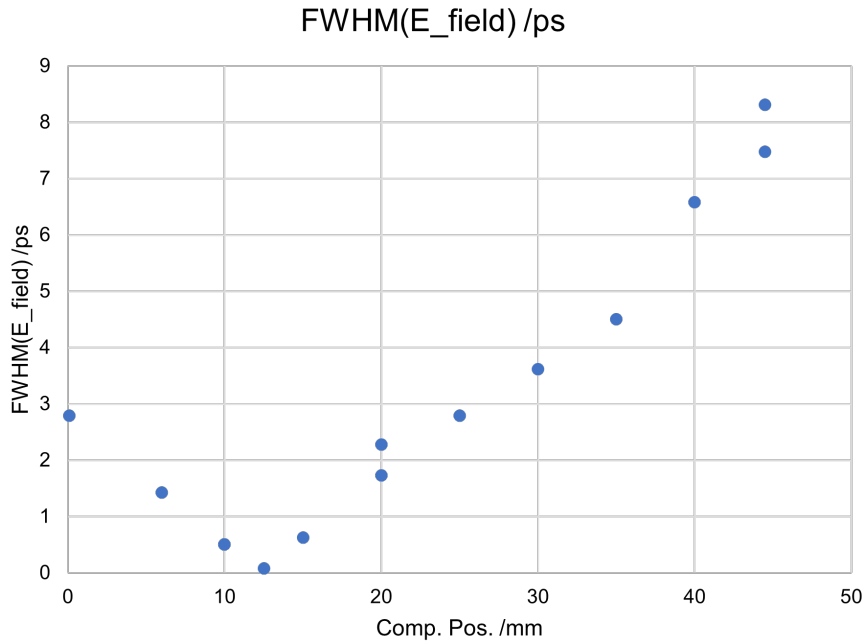


図 5.7: comp

### 5.1.3 SHG-FROG

DCPE に用いたパルスのキャラクタライゼーションには SHG-FROG 測定 [41, 42] を行い, 共通パルス回復アルゴリズム (common pulse retrieval algorithm; COPRA) [44] を用いて電場波形の回復をした. はじめに, 実験条件を最適化する前の結果と BBO 結晶の位相整合角を最適化して解析に用いた測定結果をそれぞれ図 5.8, 図 5.9 に示す. これらのトレースは, 最小値をゼロにシフトしたのち最大値を 1 に規格化した以外, 前処理を行っていない生データである. どちらのトレースも 390 nm 付近にピークをもって, 遅延時間によらず常に信号が存在している. これは, 単一パルスで発生した SHG 信号であってダブルパルスの相関信号ではないと考えられる. また, 図 5.8 には 400 nm 付近にも同様のピークが見られる. BBO 結晶の角度を変えるとピーク中心もシフトしたため, 位相整合条件を最も満たす波長のピークであると考えられる. 本来は 2 次の非線形感受率が波長に依存せず, 電場強度にのみ比例していることが理想的な条件であるが実現困難である. 本測定では, FROG トレースの周波数分布における中心波長での線対称性を維持するため, 中心波長 780 nm の成分が位相整合角を最も満たすように配置を調整した. 最もらしい再構築結果を得るために, 790 nm 中心の定常成分をトレースから取り除く必要が予測されるため, ダブルパルスの重なっていないと思われる -15 ps 付近の遅延時間 100 プロット分を平均し, ベースライン信号とした (図 5.10). 図 5.9 から図 5.10 を減算した測定結果の FROG トレースを図 5.11 に, 回復結果のトレースを図 5.12 に, それぞれ

の差トレースを図 5.13 に示す。図 5.11 と図 5.12 の形状を比較すると、定性的に類似な形状をしてるといえ、回復結果は現実のパルス形状に近いと考えられる。

回復結果のパワースペクトルと実測のスペクトルを図 5.14 に示す。概形は一致しているが、実測に比べ回復結果はやや狭帯域化している。この狭帯域化の要因として、FROG トレースからパルス電場への回復過程に起因する可能性と測定過程に起因する可能性のふたつが考えられる。前者については、差トレース（図 5.13）から検討できる。トレースの中心周波数より上下に離れた領域では負の値となっており、回復トレースは実測トレースと比べ帯域を過大評価している可能性がある。すなわち、回復アルゴリズムの精度を向上したパワースペクトルを取得できた場合、今回の回復トレースよりさらに狭帯域化することが考えられる。一方、測定過程に起因した回復スペクトルへの影響として、第二高調波発生効率の波長依存性が挙げられる。非線形光学結晶の 2 次の非線形感受率に波長依存性がないと仮定しても、位相整合角に波長依存性が存在するため入射角を固定した場合の第二高調波への変換効率は波長依存性をもつ。したがって、波長分解した第二高調波の発生効率は光強度の大きさに厳密には比例しない。つまり、位相整合条件に対する最適波長から離れるほど変換効率が低下するため、見かけの帯域が狭帯域化する。これは SHG-FROG の測定法自体に起因する課題点である。

より精密なパルス形状を実験的に得るためには、位相整合度の補正か別の測定法の検討を行う必要がある。本 FROG 測定の狭帯域化は位相整合角の波長依存性に起因しており、回復過程の精度に起因して狭帯域化の効果が相殺（パルス形状が現実近づいているとは限らない）されていると考えられる。パルスの半値全幅は  $\sim 9$  ps, チャープレートは  $k = 8.8 \times 10^{24} \text{ s}^{-2}$  程度と見積もられた。これは、 $\Delta\tau_{\text{in}} = 36 \text{ fs}$ ,  $\Delta\tau_{\text{out}} = 9 \text{ ps}$  としたときの線形チャープレート  $k = 8.56 \times 10^{24} \text{ s}^{-2}$  とかなり近い値であった。

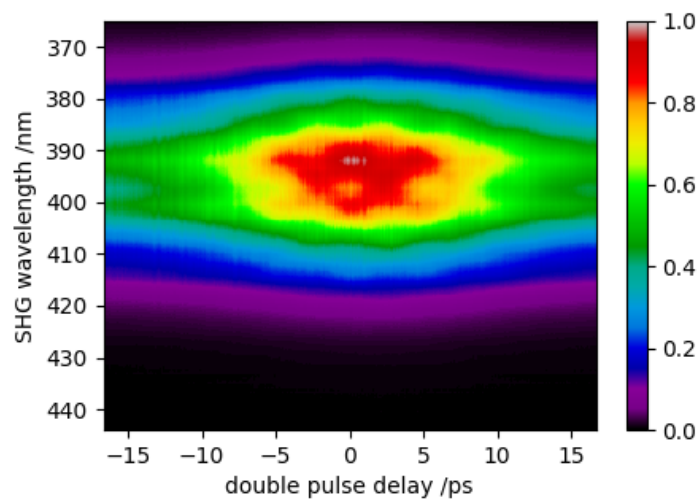


図 5.8: 最適化前の FROG トレース

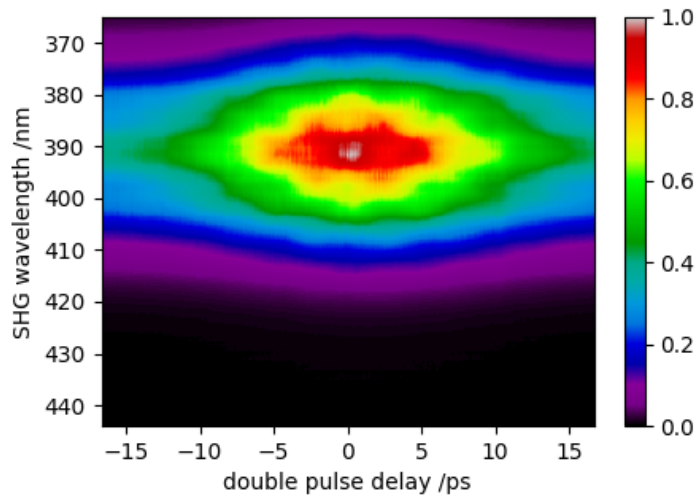


図 5.9: 前処理をする前の FROG トレース

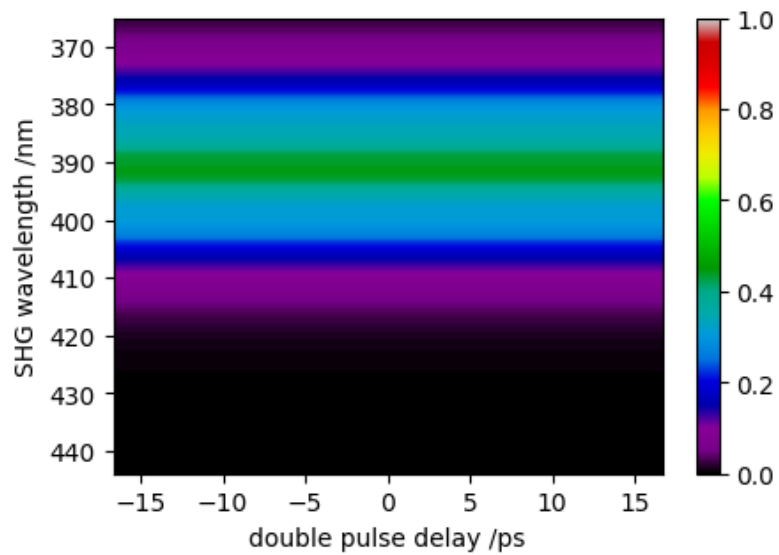


図 5.10: FROG のベースライン信号

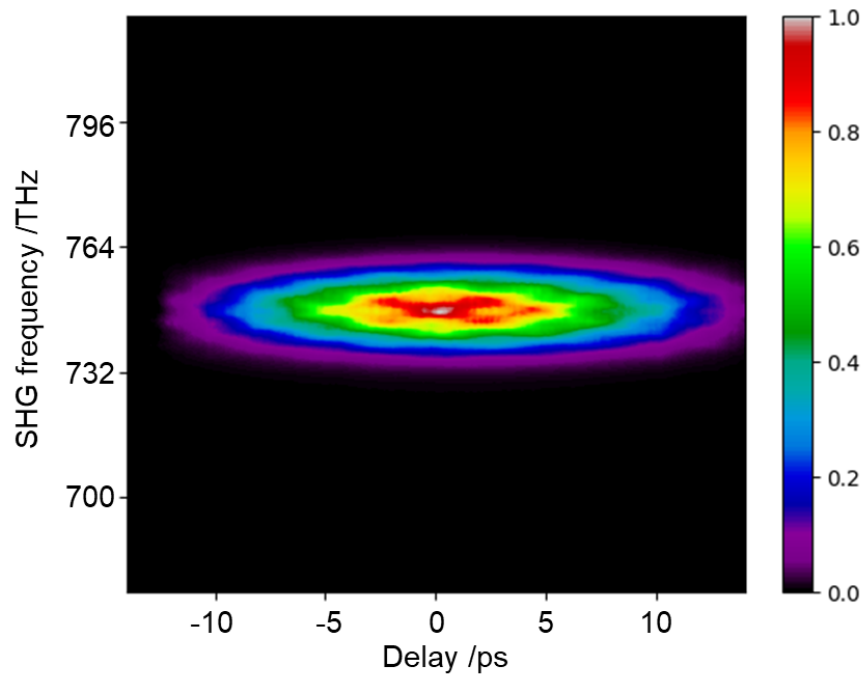


図 5.11: ベースライン信号を差し引いた FROG トレース

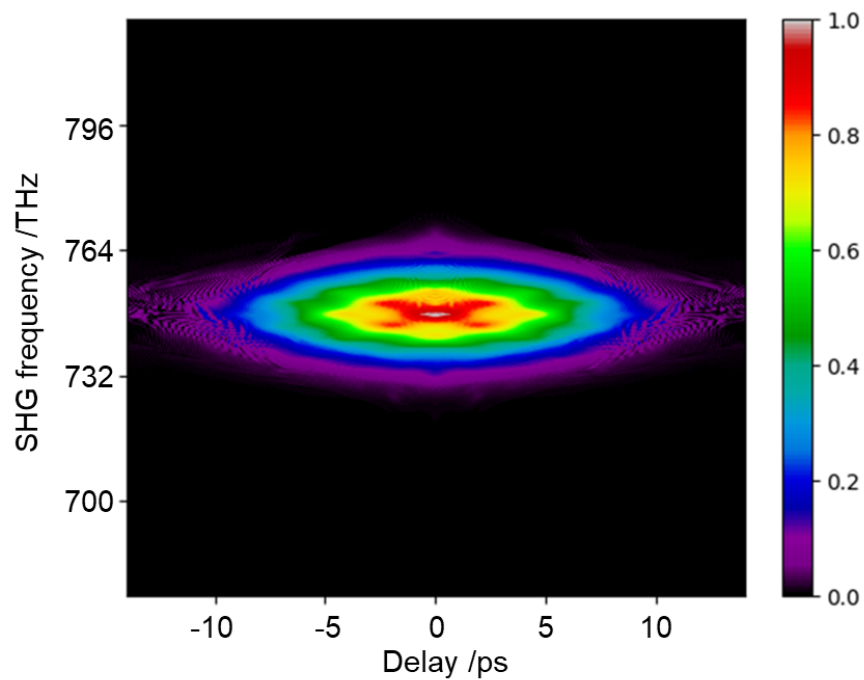


図 5.12: 再構築した FROG トレース

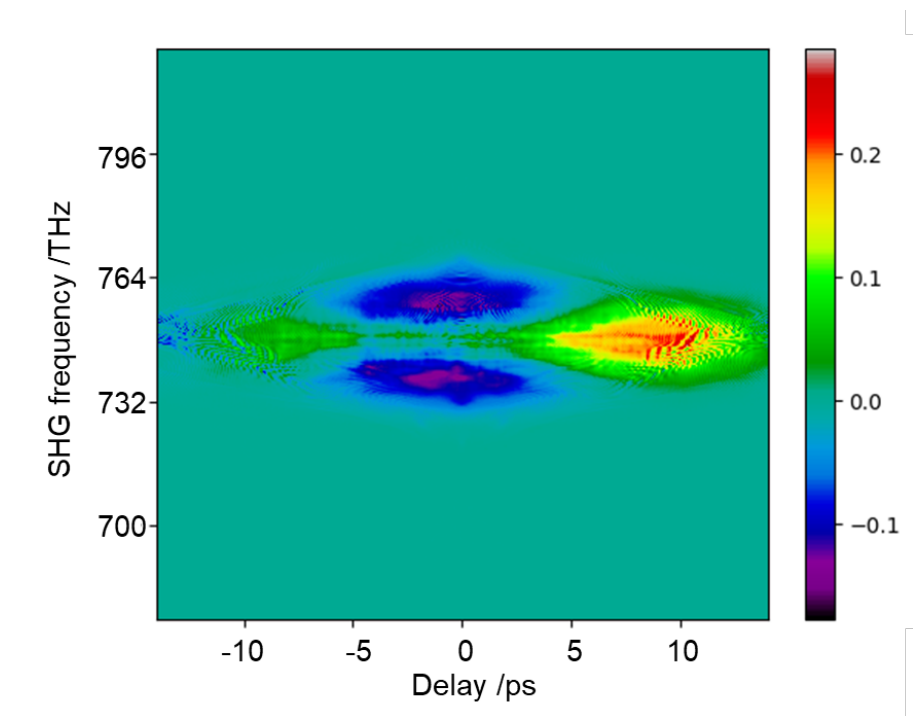


図 5.13: 測定結果と再構築結果の差トレース

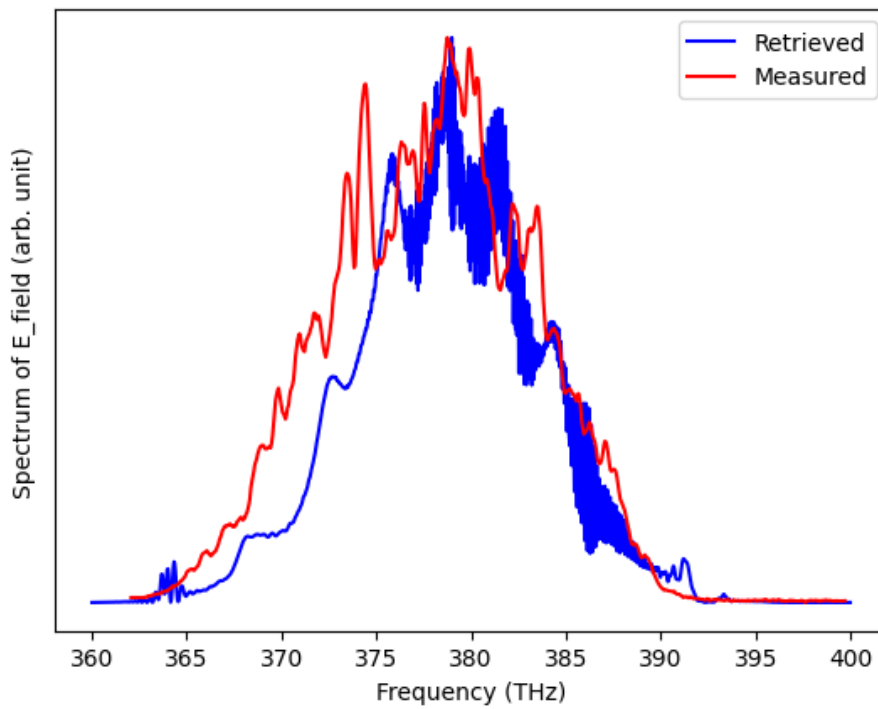


図 5.14: 再構築パルスのパワースペクトル (青) と実測のスペクトル (赤)

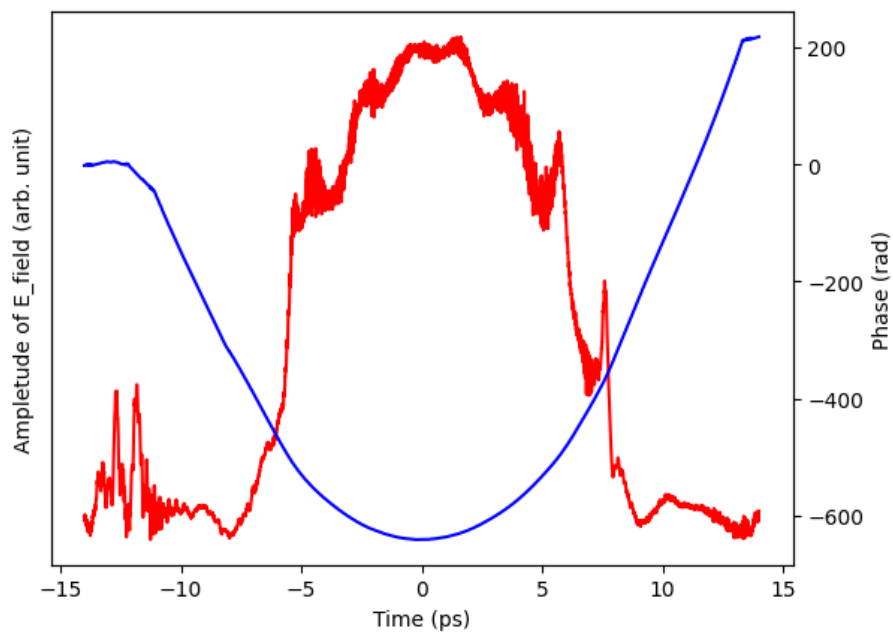


図 5.15: 時間領域における再構築パルスの振幅（赤）と位相（青）

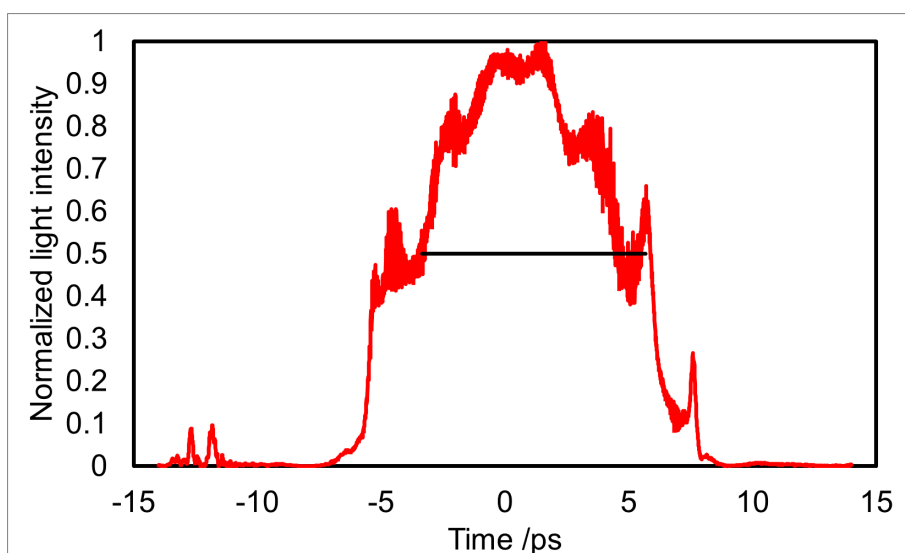


図 5.16: 時間領域における再構築パルスの光強度（赤線）と半値全幅（黒線）

## 5.2 シングルパルス/ダブルパルス励起

### 5.2.1 シングルパルス励起

パルス幅 2.2 ps, パルスエネルギー  $50 \text{ mJmm}^{-2}$  のシングルパルス励起を行ったスペクトルを図 5.17 中段 (水色線) に示す. 励起光なし (図 5.17 上段 (黒線)) のスペクトルでも見られた  $J'' = 1/2$  由来の 3 本のピークに加え, 新たに  $J'' = 3/2$  由来のピーク 4 本が追加された計 7 本のピークが観測された.  $R_{21}$  の  $J'' = 1/2, 3/2$  間の積分強度比は 35:65 であり,  $R_{21}(3/2)$  の相対遷移強度に対応する 1.08 を  $R_{21}(3/2)$  の積分強度から除算して, 分布移動後の占有率の比として改めて算出すると 37:63 となる. ここで, 数値計算による時間幅 2.2 ps のガウシアンパルスにおける回転励起のパルスエネルギー依存性を図 5.18 に示す.  $50 \text{ mJmm}^{-2}$  における励起先準位はほぼ  $J = 3/2$  のみでありその励起効率率は 60% 程度であることから, 計算と実験は整合している. また, 比較のため, パルス幅 850 fs, パルスエネルギー  $\sim 25 \text{ mJmm}^{-2}$  におけるスペクトルを図 5.17 下段 (緑線) に示す. このスペクトルでは  $44225 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $R_{21}(5/2)$  をはじめとした,  $J'' = 5/2$  由来のピークが顕著にみられるほか,  $44215 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $Q_{21}+R_{11}$  の  $J'' = 7/2$  にもわずかなピークがみられる. 時間幅 850 fs における数値計算の結果を図 5.19 に示す.  $25 \text{ mJmm}^{-2}$  の励起では,  $J = 3/2, 5/2, 7/2$  が混合していることがわかり, 実験結果と整合している. 以上のことより, パルス幅 2.2 ps 程度への伸長により励起先準位の制限が可能であることが示された. 一方で, 単一ガウシアンパルスを用いた励起では励起効率 60% 程度が上限となった.

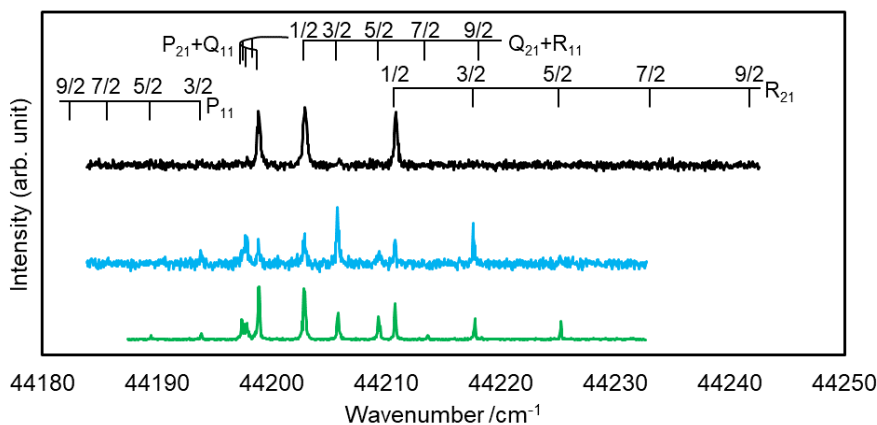


図 5.17: 励起光なしのスペクトル (黒) とシングルパルス励起のスペクトル (パルス幅 2.2 ps の場合 (水色) とパルス幅 850 fs の場合 (緑))

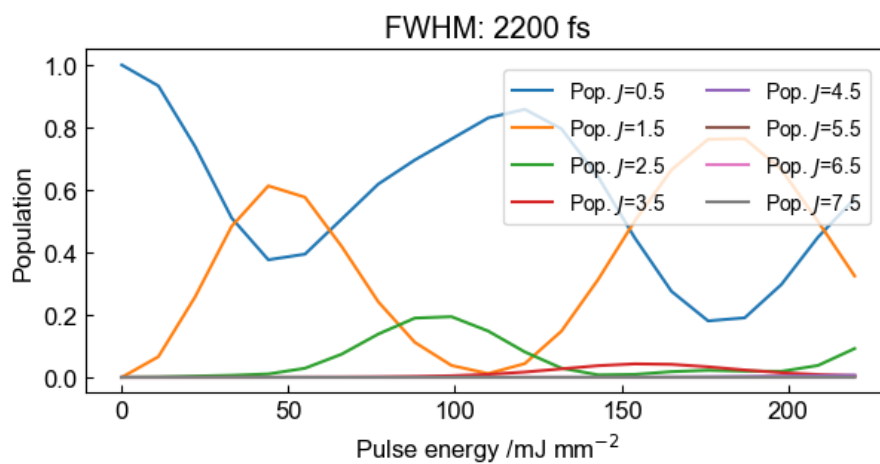


図 5.18: パルス幅 2.2 ps における励起効率パワー依存性のシミュレーション

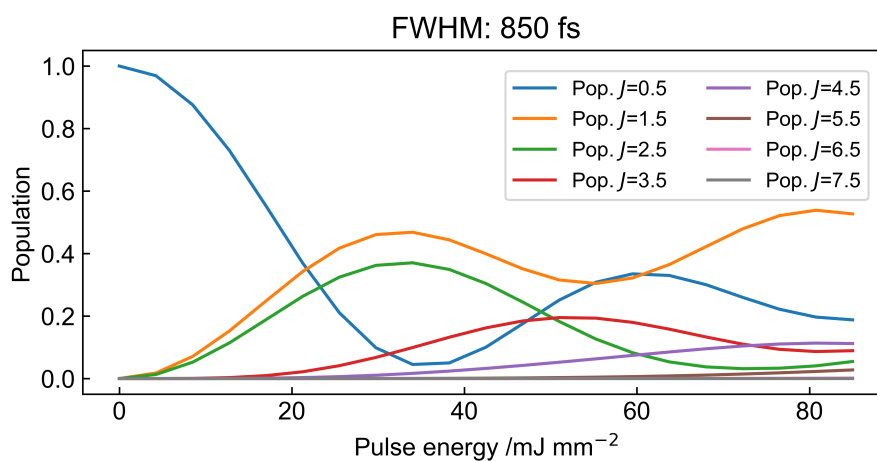


図 5.19: パルス幅 850 fs における励起効率パワー依存性のシミュレーション

## 5.2.2 ダブルパルス実験

パルス幅 2.2 ps, パルスエネルギーがそれぞれ, パルス A の  $50 \text{ mJmm}^{-2}$  およびパルス B の  $40 \text{ mJmm}^{-2}$  のシングルパルス励起を行ったスペクトルを図 5.21 二段目 (水色線) および三段目 (紫線) に, A と B のパルスを  $\sim 6 \text{ ps}$  の遅延時間をつけて照射したダブルパルス励起におけるスペクトルを四段目 (赤線) に示す. 5.2.1 と同様に励起効率を算出すると, パルス A とパルス B それぞれのシングルパルス励起に対し 63% と 45%, ダブルパルス励起については 80% と見積もられた. 励起光なし, シングルパルス励起, ダブルパルス励起それぞれで観測されたピークをエネルギーダイアグラム上で示すと図 5.22 となる.

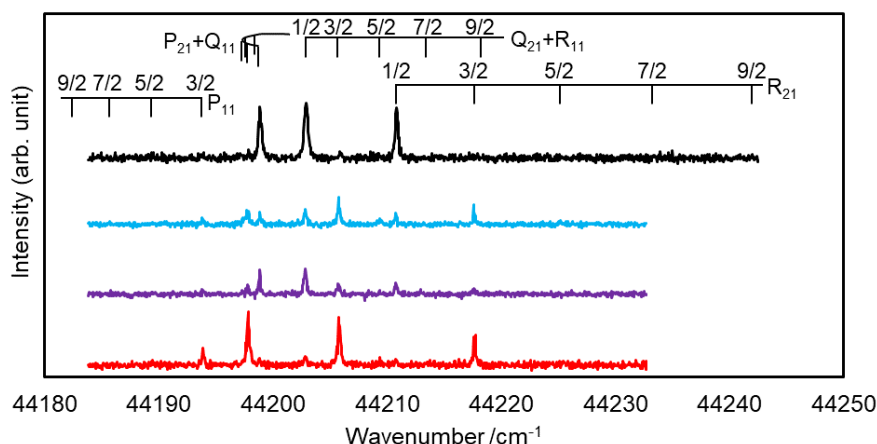


図 5.20: 励起光なしのスペクトル (黒) とシングルパルス励起のスペクトル ( $50 \text{ mJmm}^{-2}$  のパルス A の場合 (水色) と  $40 \text{ mJmm}^{-2}$  のパルス B の場合 (紫)) およびダブルパルス励起の建設的干渉におけるスペクトル (赤)

図 5.21: ダブルパルス

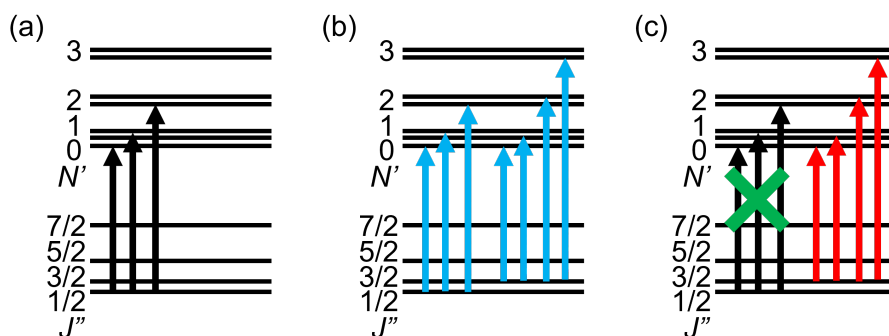


図 5.22: スペクトルのピークに対応する遷移 (a) 励起光なし (b) シングルポンプ (c) ダブルポンプ

### 5.2.3 パルス間遅延時間依存性の測定

ダブルパルス励起において、プローブ波長を  $R_{21}(3/2)$  に固定し、パルス A とパルス B の時間差を掃引して測定した、信号の遅延時間依存性を図 5.23 に示す。

WPI ではひとつのパルスで始状態と目的状態が半分ずつで構成される波束を生成し、同様の励起を 2 回行うことで波束同士を干渉させる。波束の相対位相が遅延時間に依存するため、目的状態に注目した際に建設的干渉や破壊的干渉を引き起こすことができる。遅延時間に対しそれぞれの干渉ピーク（ポピュレーションの極大や極小）は周期  $T = 1/\nu_{1/2-3/2} = 1/3B \approx 6.5$  ps 間隔で繰り返される。

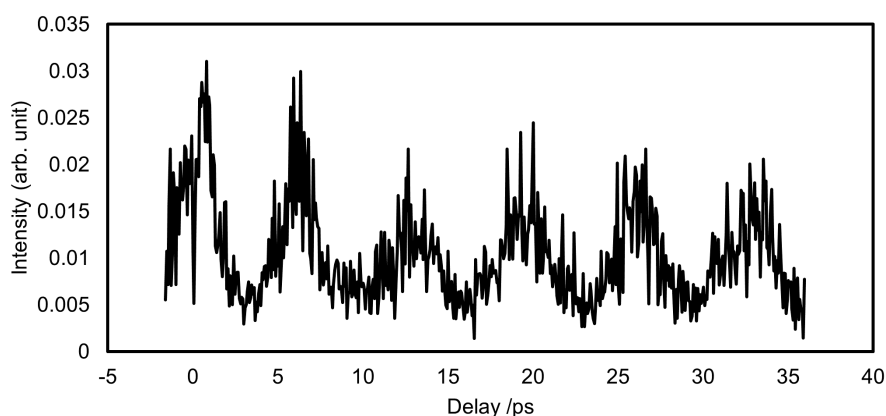


図 5.23: ダブルパルス遅延時間依存性の測定

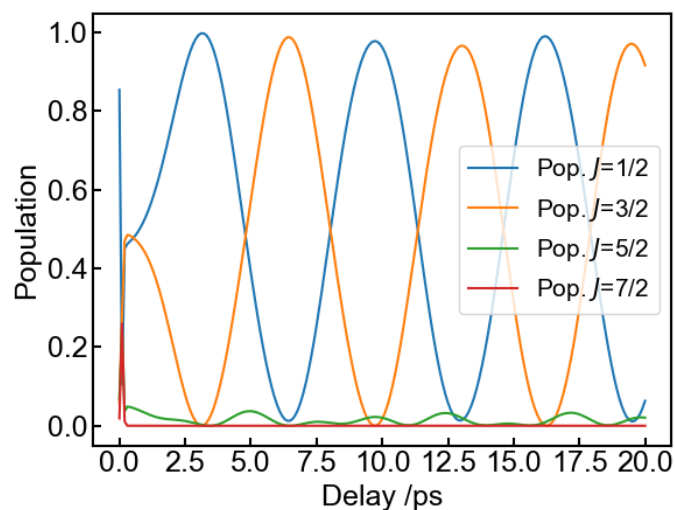


図 5.24: ダブルパルス遅延時間依存性の計算

## 5.3 二重チャープパルス励起法

### 5.3.1 シミュレーションによる実験条件の検討

DCPE について分布移動法としての利用可能性の検証のため、および実験条件の決定のため、まず初めに数値計算を行った。ここでは、ダブルチャープパルスの遅延時間とシングルパルスのピーク強度<sup>1</sup>を変数として網羅的に探索しながら TDSE を解き、光パルスとの相互作用後の状態分布を記録した。チャープパルスについては、36 fs のフーリエ限界ガウシアンパルスに 1 次の群遅延分散を与えてパルス幅を伸展させ、任意パルス幅のガウシアンチャープパルス (式 3.7) を得た。伸展後パルス幅 9 ps における、各  $J$  への励起後の状態分布を遅延時間とピーク強度に対する 2 次元カラーマップとして示した (図 5.25)。 $J = 1/2$  を除く各 2 次元マップでは、分布移動のあまり生じていない青い部分を基本とし、高効率分布移動の生じている赤い部分の島のような構造が観察される。ここで、NO 分子において通常の誘導 Raman 遷移の選択則から予測される  $\Delta J = 0, 1, 2$  を超えた、 $J = 7/2$  以上においても励起が起こりうる点は、直感的な理解に反する。このような分布移動の物理描像に関しては次節で議論する。

実験条件からの制約として、レーザー装置の出力限界やイオン化過程との競合により印加できるレーザー電場の上限が存在する。そこで、各 2 次元マップの島状ピークのうち、実験的に達成しやすい最下部のピークに着目し、遅延時間とピーク強度の刻み幅をより細かくした詳細な 2 次元マップを図 5.26, 5.31, 5.34–5.36 に示す。

刻み幅 1 fs,  $0.05 \text{ TWcm}^{-2}$  で計算した図 5.26 では、見かけ上きれいな島模様に見える、実験条件の変動に対して堅牢な (励起効率の変動が小さい) 様に見える。しかしながら、実験では安定した励起が実現できなかった。そこで、より刻み幅を細かく  $0.1 \text{ fs}$ ,  $0.05 \text{ TWcm}^{-2}$  に変更して計算した結果を図 5.27 に示す。ここでは遅延時間の変動に依存して励起効率が増減する振動構造が見られる。振動の周期はチャープレートの正負によらず約  $2.6 \text{ fs}$  であり、 $\sim 375 \text{ THz}$  ( $800 \text{ nm}$ ) の中心周波数 (波長) の逆数に対応しているため、ダブルパルス間の光の干渉効果が分布移動効率に影響を与えていると考えられる。より詳細を確認するために、強度  $0.45, 0.55, 0.65 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の各  $J$  における占有数の遅延時間依存性をそれぞれ図 5.28, 5.29, 5.30 に示す。これら結果の特徴として励起効率の振動のほかに、最大励起効率となるピーク中心の遅延時間が強度によってシフトしていることが挙げられる。

また、 $J > 3/2$  への励起においても同様の効果についての検証のため、 $J = 5/2$  における計算 (図 5.31) においても同様に刻み幅  $0.1 \text{ fs}$  のより詳細な 2 次元マップを得た (図 5.32)。図 5.32 においては励起効率の振動は確認できない。また、島構造が楕円に近い形状であり、ピーク中心の遅延時間が強度にほとんど依存しないことがわかる。強度  $0.40 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の各  $J$  における占有数の遅延時間依存性 (図 5.33) では、ピーク付近の  $10 \text{ fs}$  程度の範囲で励起効率 90% 以上が保たれて

<sup>1</sup>ここで規定しているのは搬送波の振動成分をサイクルアベレージした実効ピーク強度であり、搬送波振動を考慮した実際のシングルパルスピーク強度の  $1/2$  である。ふたつのパルスを合成した場合、強め合いの重ね合わせにより電場振幅で 2 倍、光強度で 4 倍となり、さらに搬送波振動も考慮すれば、実際のダブルパルスピーク強度はシングルパルス実効ピーク強度の約 8 倍となる。

いる. したがって,  $J = 5/2$  への励起は  $J = 3/2$  への励起と比べ, 光強度やパルス間遅延時間の変動に対してより堅牢である.

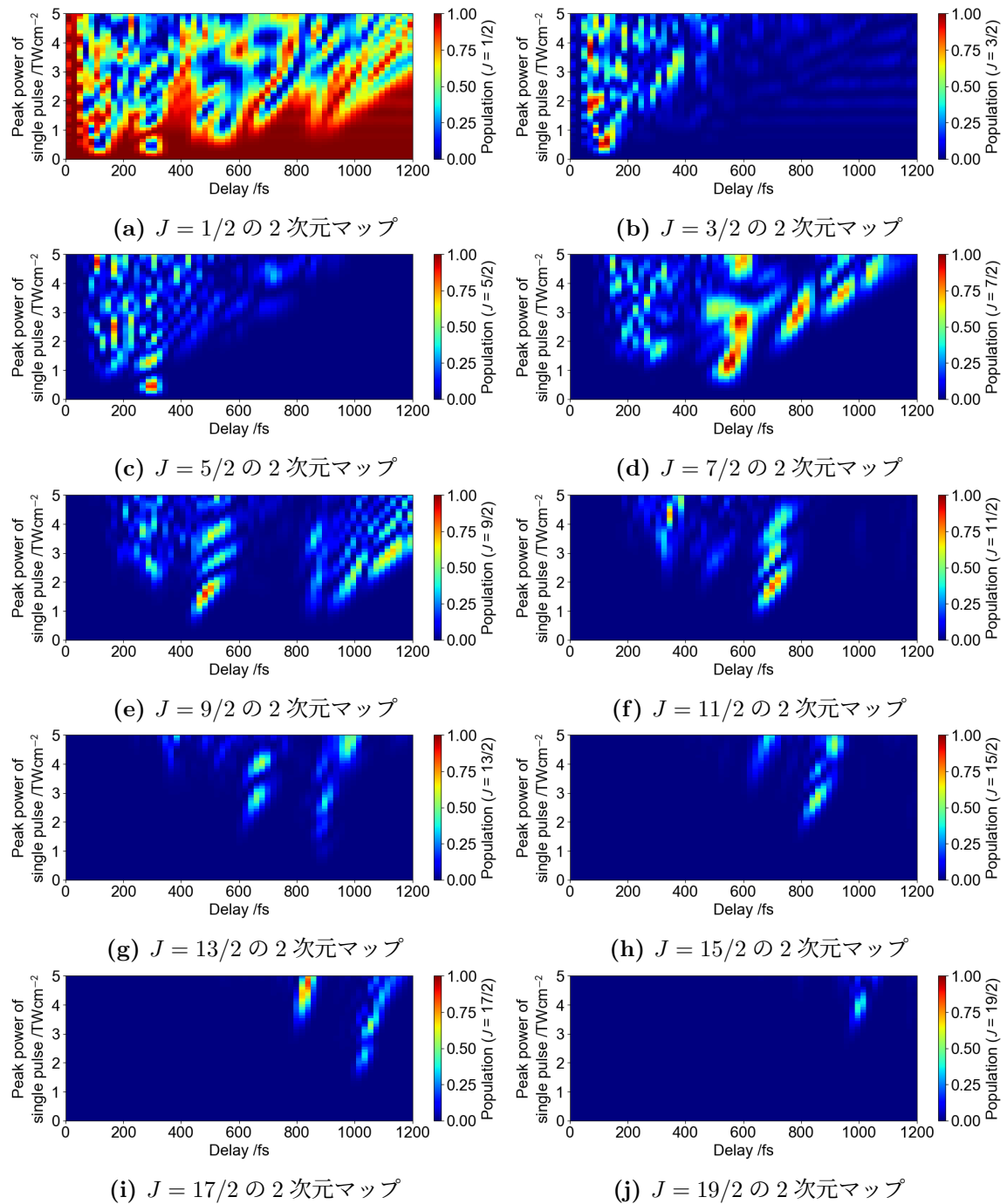


図 5.25: パルス幅 36 fs から 9 ps に伸展させたダブルチャープパルス励起における遅延時間と光強度への依存性のシミュレーション

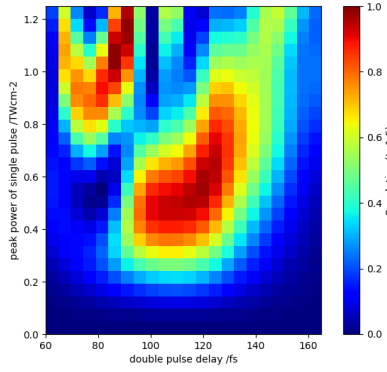


図 5.26:  $J = 3/2$  の 2 次元マップ

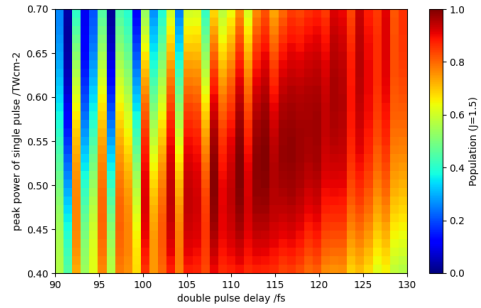


図 5.27:  $J = 3/2$  の 2 次元マップ詳細

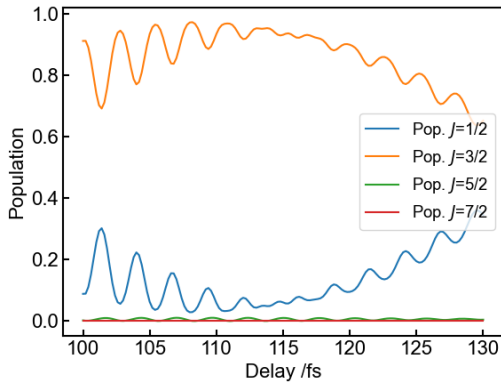


図 5.28:  $0.45 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の占有数の遅延時間依存性

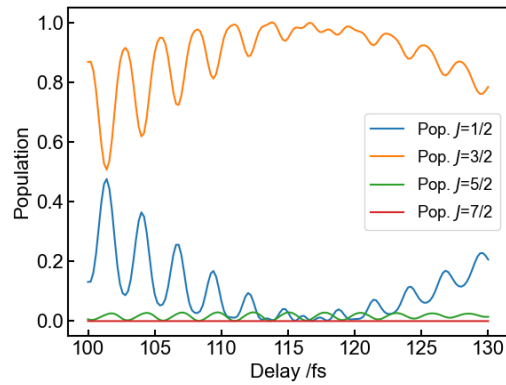


図 5.29:  $0.55 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の占有数の遅延時間依存性

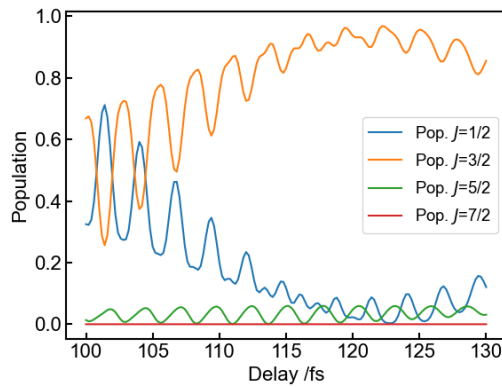


図 5.30:  $0.65 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の占有数の遅延時間依存性

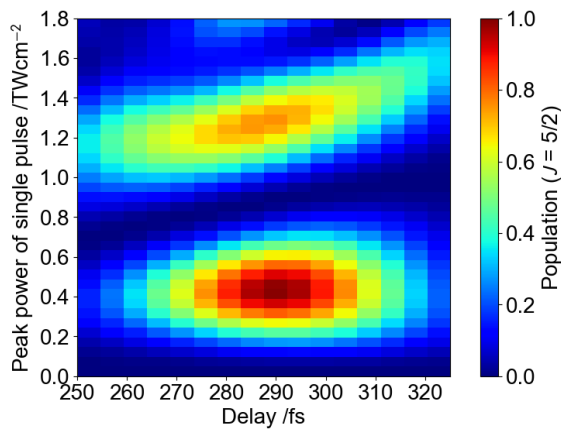


図 5.31:  $J = 5/2$  の 2 次元マップ

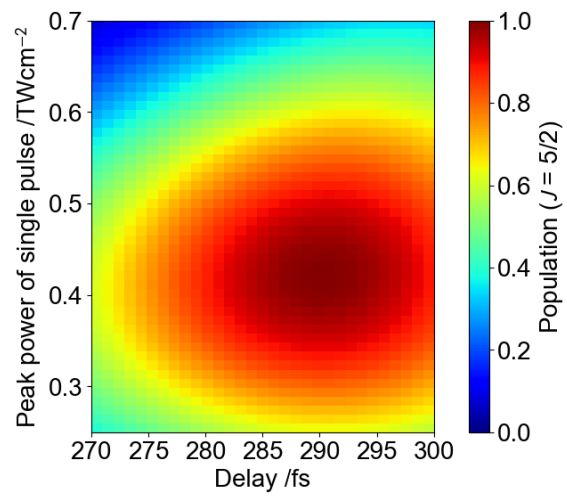


図 5.32:  $J = 5/2$  の 2 次元マップ詳細

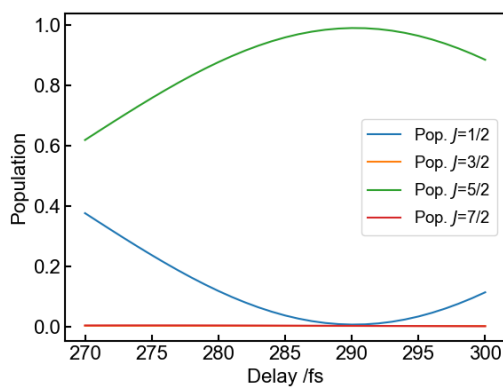


図 5.33:  $0.40 \text{ TWcm}^{-2}$  における励起後の占有数の遅延時間依存性

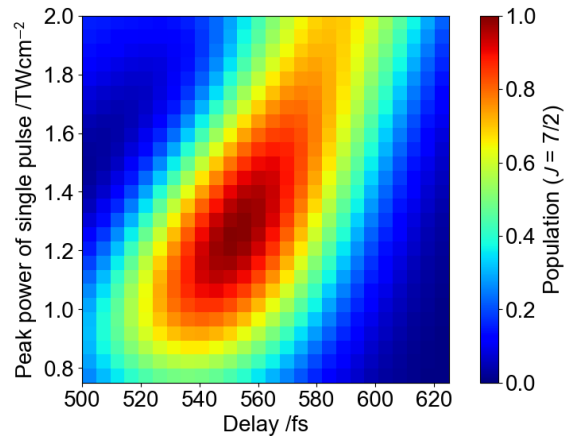


図 5.34:  $J = 7/2$  の 2 次元マップ詳細

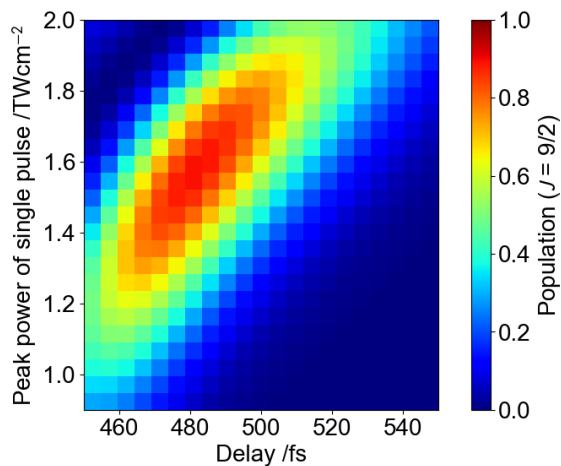


図 5.35:  $J = 9/2$  の 2 次元マップ詳細

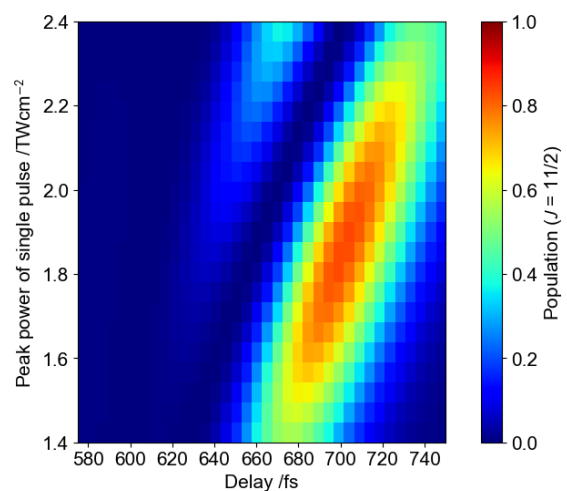


図 5.36:  $J = 11/2$  の 2 次元マップ詳細

### 5.3.2 $J = 3/2$ への励起

図 5.37 に、伸展後パルス幅  $\sim 10$  ps, 強度, パルス間遅延時間 100 fs において DCPE を行ったスペクトルを示す. 図 5.37 のスペクトル上で緑で示した範囲の  $R_{21}(1/2)$  ピークの積分強度と橙色で示した範囲の  $R_{21}(3/2)$  ピークの積分強度から, 励起効率は 67% と見積もられた. 実験に際しては, ショットごとのレーザー出力のふらつきが  $\pm 3$  割程度であったため, レーザー強度とパルス間遅延時間の最適実験条件を決定するのが困難であり, シミュレーションにおける最高励起効率である  $\sim 100\%$  より, 実験の励起効率 67% が大きく下回ったものと考えられる. 励起効率の大きいパルス間遅延時間 100.1 fs における TDSE 計算で算出した各状態の占有数の時間変化を図 5.38 上段に, その時の光強度の時間変化を下段に示す. また, 励起効率の小さいパルス間遅延時間 98.7 fs においても同様の結果を図 5.39 に示す. 光電場の形状に注目すると, 遅延時間が 1.4 fs 程度のごくわずかに変化しただけで, 占有数変化の大部分を担っているメインパルス数がふたつからひとつに変わっている. これは, 式 5.3 における大局的包絡線の半値全幅  $\tau_{\text{out}}$  と局所的包絡線の半値全幅  $\tau_{\text{loc}} = 1/4k\tau$  が近い値となり, 数サイクル構造となっているため, 局所包絡線の位相変化に依存して全体の形状が鋭敏に変化していると説明できる.

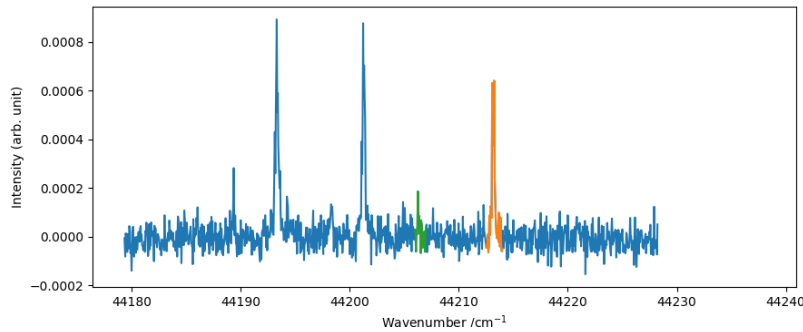


図 5.37:  $J = 3/2$  への DCPE における R2PI スペクトル

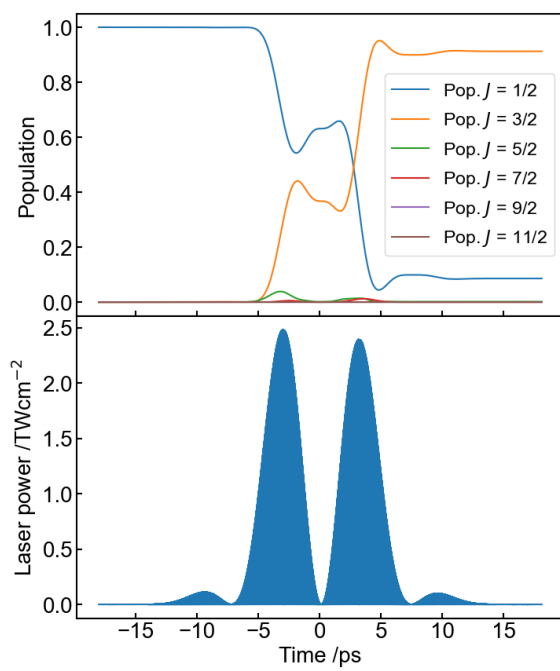


図 5.38:  $J = 3/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 100.1 fs)

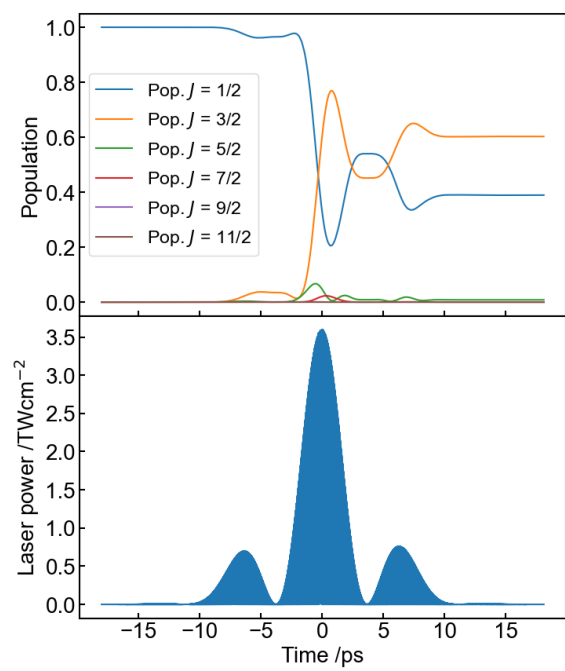


図 5.39:  $J = 3/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 98.7 fs)

### 5.3.3 $J = 5/2$ への励起

図 5.40 に、伸展後パルス幅  $\sim 10$  ps, 強度, パルス間遅延時間 290 fs において DCPE を行ったスペクトルを示す. 図 5.41 のスペクトル上で緑で示した範囲の  $R_{21}(1/2)$  ピークの積分強度と赤色で示した範囲の  $R_{21}(3/2)$  ピークの積分強度と橙色で示した範囲の  $R_{21}(5/2)$  ピークの積分強度から, 励起効率は 85% と見積もられた. 計算上の最大励起効率  $\sim 100\%$  からのずれは, レーザー強度のふらつきに起因するものと考えられる. パルス間遅延時間 290 fs における TDSE 計算で算出した各状態の占有数の時間変化を図 5.42 上段に, その時の光強度の時間変化を下段に示す. パルス間遅延時間 291 fs における結果も同様に図 5.43 に示す.  $J = 3/2$  への分布移動と異なり, 光波形のメインピークは 5 個以上となり, 局所包絡線の位相が変化しても全体の形状変化は小さく, 遅延時間 1 fs の変化に対して励起効率はほぼ変化しない.

実際の電場波形は小節 5.1.3 で示した通り, 線形チャープのガウシアン波形ではない. そこで, FROG の再構築結果をもとに TDSE 計算を行った. 遅延時間 290 fs, 強度  $0.55 \text{ TWcm}^{-2}$  において, ほぼ完全な分布移動を実現しうることが示された (図 5.44). 遅延時間や強度, 分布移動効率は, ガウシアンチャープパルスのシミュレーションや実験結果と無矛盾であり, 当初の仮定が妥当であることや FROG による電場波形の再構築結果がある程度信頼できるものであることを担保しているといえる.

次に, 分布移動効率の光強度とパルス間遅延への依存性を示す. 図 5.31 では,  $1.3 \text{ TWcm}^{-2}$  付近でも高効率励起が生じることが示されている. 分布移動効率は光強度に依存して振動構造を示しており, 2 番目のピーク  $1.3 \text{ TWcm}^{-2}$  は初めのピーク  $0.4 \text{ TWcm}^{-2}$  の  $3/2$  倍である. 強度依存性が振動構造を示す分布移動法として Rabi 振動が挙げられ, ふたつのピークは  $\pi/2$  パルスと  $3\pi/2$  パルスに相当すると示唆される. そこで, パルス間遅延 290 fs, ピーク強度  $1.3 \text{ TWcm}^{-2}$  における TDSE 計算を行った (図 5.45). 励起光強度の増大により混合する状態数も増加してしまいはっきりとした描像は確認しがたいが, 励起先準位の  $J = 5/2$  の占有数に着目すると光との相互作用中に一度増加したのち減少して再度増加しているように見える. 目的状態以外の混合の影響を軽減した考察を行うため, ピーク光強度の低減するより時間幅の大きいパルスでの計算を行った. フーリエ限界幅 36 fs から 30 ps に時間幅を広げた線形チャープガウシアンパルス 2 発を 980 fs の遅延時間でほぼ同時に照射した場合における TDSE の, 単一パルスのピーク強度が  $0.13 \text{ TWcm}^{-2}$  の結果を図 5.46 に,  $0.37 \text{ TWcm}^{-2}$  の結果を図 5.47 にそれぞれ示す. これらはほとんど  $J = 1/2$  と  $J = 5/2$  の間のみで分布移動が生じており,  $\pi/2$  と  $3\pi/2$  に対応した分布移動効率の増減が明瞭に見てとれる.

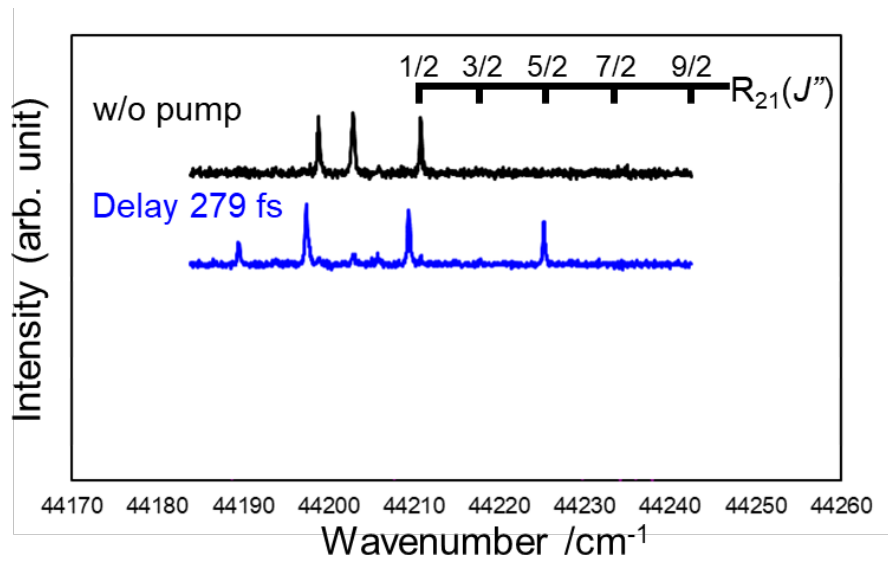


図 5.40: R2PI スペクトル (a) 励起光なし (b)  $J = 5/2$  への DCPE

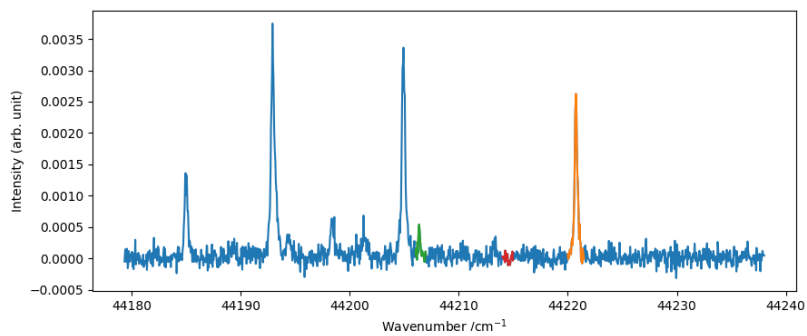


図 5.41:  $J = 5/2$  への DCPE における R2PI スペクトル

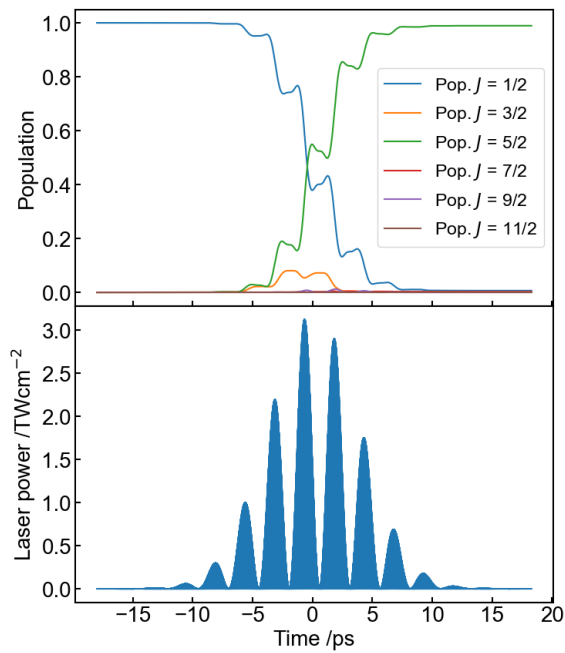


図 5.42:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 290 fs)

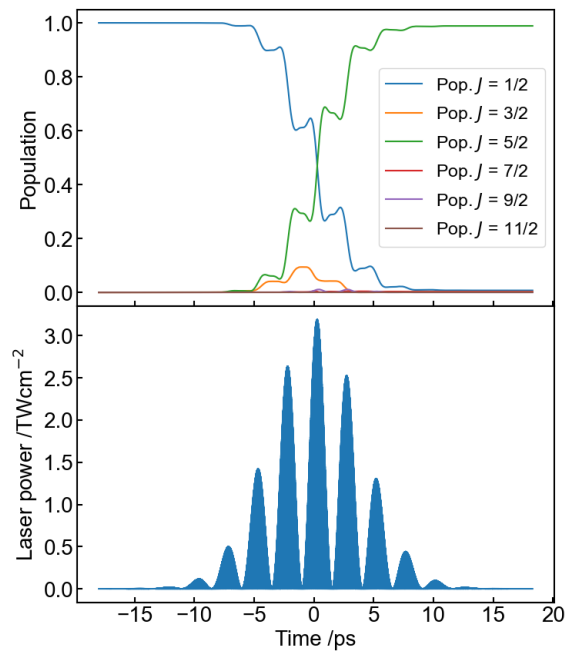


図 5.43:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 291 fs)

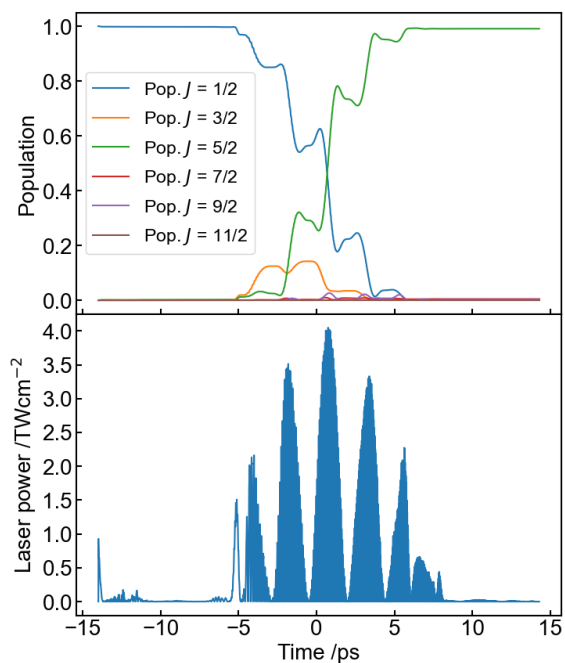


図 5.44:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 290 fs, 再構築パルス)

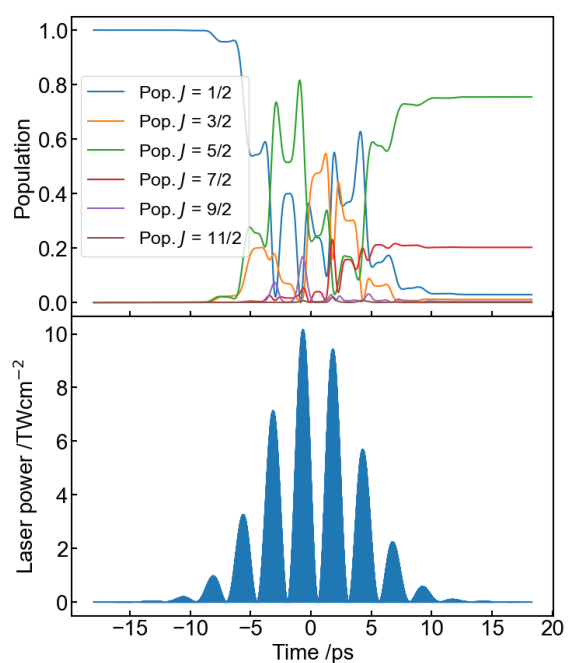


図 5.45:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 290 fs, 強度  $1.3\text{TWcm}^{-2}$ )

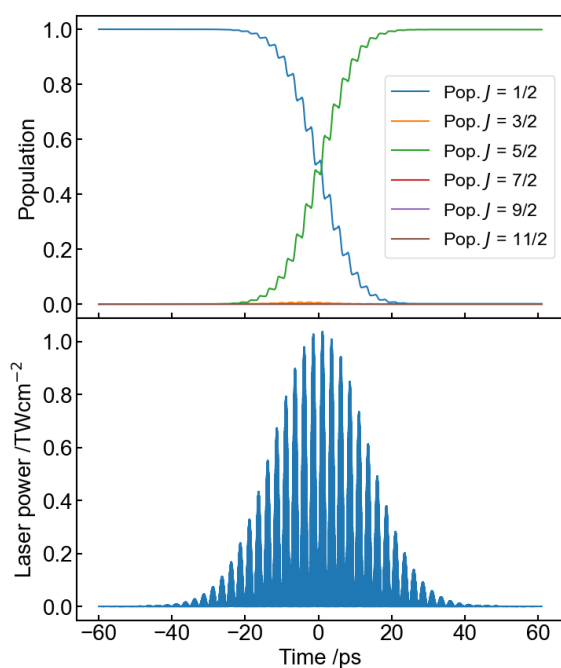


図 5.46:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 980 fs, パルス幅 30 ps, 強度  $0.13 \text{ TWcm}^{-2}$ )

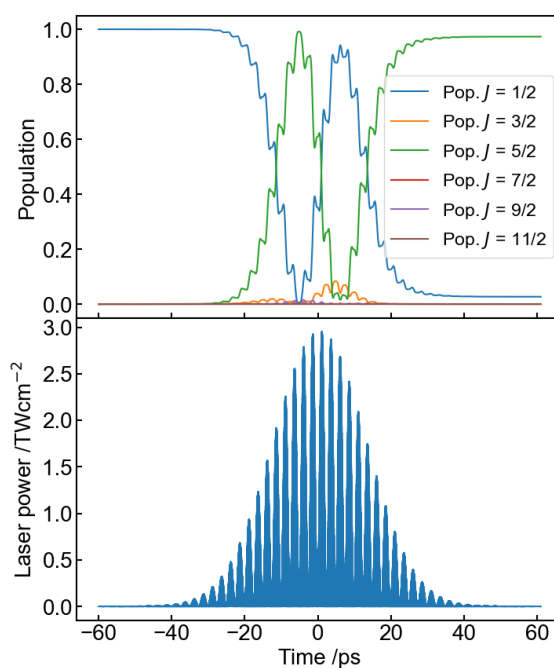


図 5.47:  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 980 fs, パルス幅 30 ps, 強度  $0.37 \text{ TWcm}^{-2}$ )

### 5.3.4 $J = 7/2, 9/2$ への励起

$J = 7/2$  と  $J = 9/2$  への DCPE のスペクトルを図 5.48 に示す。図 5.49 のスペクトル上で緑で示した範囲の  $R_{21}(1/2)$  ピークの積分強度と赤色で示した範囲の  $R_{21}(3/2)$  ピークの積分強度と橙色で示した範囲の  $R_{21}(5/2)$  ピークの積分強度と紫色で示した範囲の  $R_{21}(7/2)$  ピークの積分強度から、 $J = 7/2$  への励起効率は 70% と見積もられた。図 5.50 のスペクトル上で緑で示した範囲の  $R_{21}(1/2)$  ピークの積分強度と橙色で示した範囲の  $R_{21}(5/2)$  ピークの積分強度と赤色で示した範囲の  $R_{21}(7/2)$  ピークの積分強度と紫色で示した範囲の  $R_{21}(9/2)$  ピークの積分強度から、 $J = 9/2$  への励起効率は 15% と見積もられた。ただし、 $R_{21}(3/2)$  のピーク範囲は  $Q_{21}+R_{11}(9/2)$  のピークと被るため、占有数の計算から除いた。TDSE の結果を図 5.51 と図 5.52 に示す。

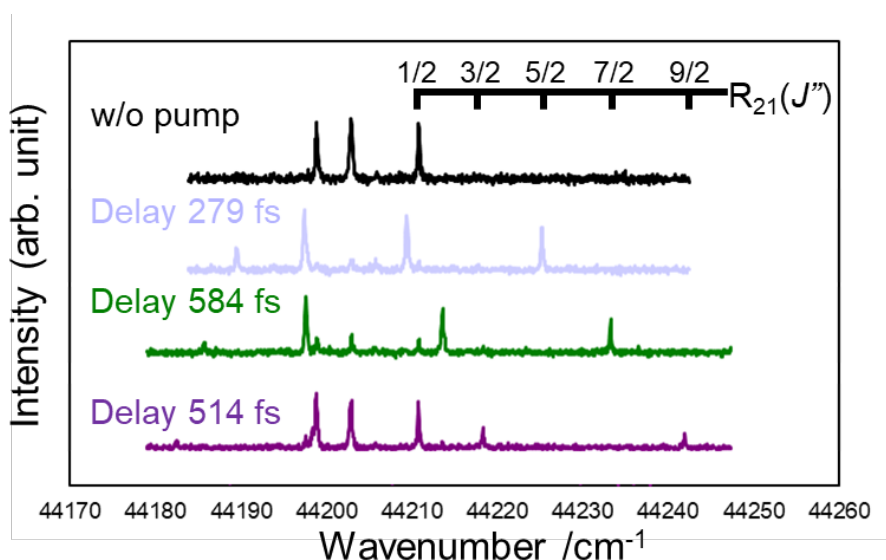


図 5.48: R2PI スペクトル (a) 励起光なし, (b)  $J = 7/2$  への DCPE, (c)  $J = 9/2$  への DCPE

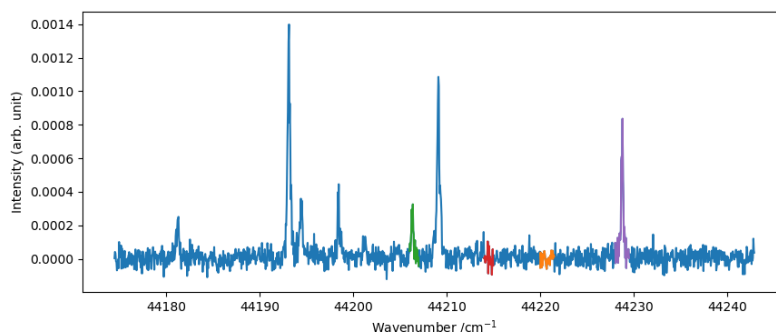


図 5.49:  $J = 7/2$  への DCPE における R2PI スペクトル

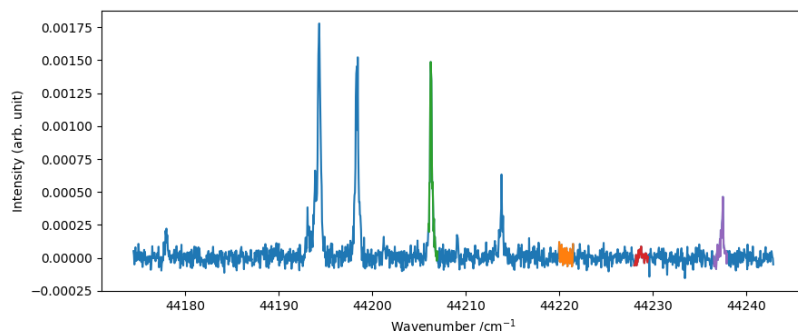


図 5.50:  $J = 9/2$  への DCPE における R2PI スペクトル

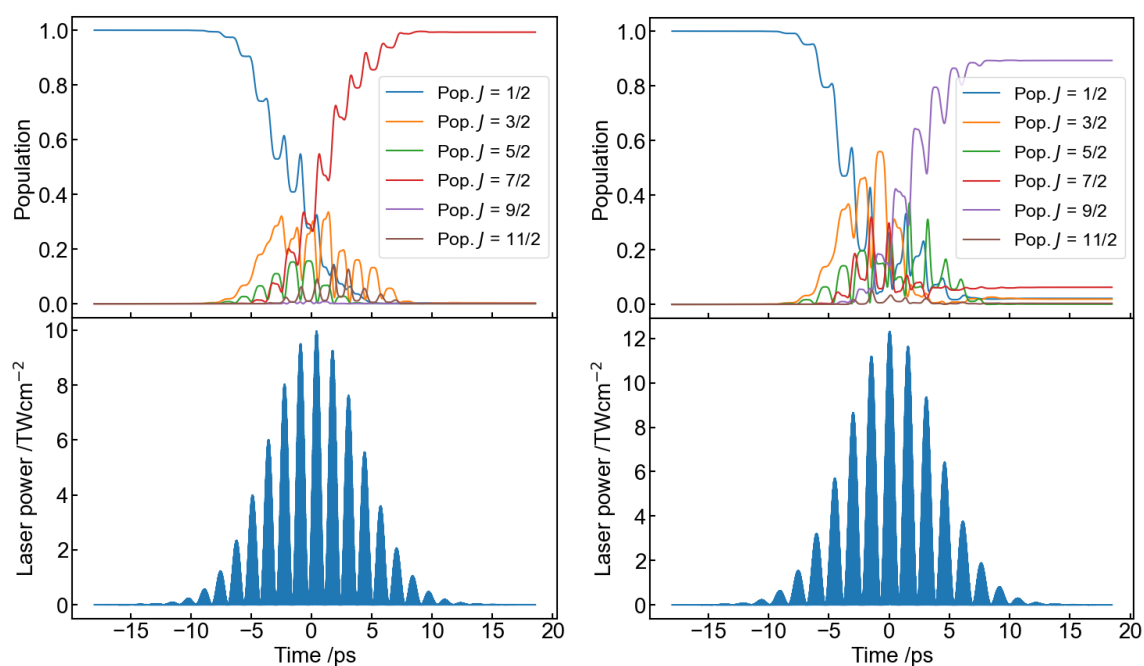


図 5.51:  $J = 7/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 550 fs)      図 5.52:  $J = 9/2$  への励起の TDSE 結果 (遅延時間 480 fs)

## 5.4 分布移動機構の考察

この節では、DCPEの分布移動機構、物理描像について議論する。

### 5.4.1 電場波形の包絡線による分布移動

DCPEがどのような気候で進行しているか考えるために、ダブルチャープパルスの電場波形を要素分解して考察を行う。まず初めに、800 nm 中心の搬送波周波数による影響と包絡線による影響とを分離するために、Hilbert 変換を用いた包絡線の抽出を行った。抽出した包絡線をサイクル平均を考慮して  $1/\sqrt{2}$  倍した電場による TDSE を図 5.53 に示す。搬送波の寄与がなくても完全分布移動が成立しており、パルス列様に見える包絡線の構造によって分布移動が実現していることがわかる。

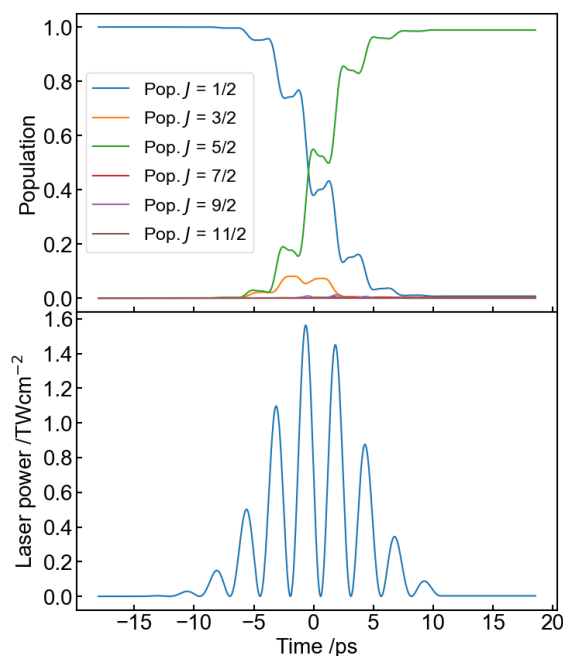


図 5.53: 包絡線による  $J = 5/2$  への分布移動

## 5.4.2 ダブルチャープパルスの電場波形

ここでは、パルス列様の包絡線についてさらに検討を進めるため、ダブルチャープパルス波形の解析解について議論する．単一のチャープパルスは、式 3.7 の関数形と式 3.8 のチャーププレートで与えられる．

$$E_{\text{out}}(t) = \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right) \exp\left[i\left\{\omega_0 t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi\right\}\right] \quad (3.7)$$

$$k = 4 \ln 2 \frac{\sqrt{\Delta\tau_{\text{out}}^2 - \Delta\tau_{\text{in}}^2}}{\Delta\tau_{\text{in}}\Delta\tau_{\text{out}}^2} \quad (3.8)$$

本節では、式変形の簡便化のため実電場波形  $\varepsilon_{\text{out}}(t) \equiv \frac{1}{2}E_{\text{out}}(t)^* + \frac{1}{2}E_{\text{out}}(t) = \text{Re } E_{\text{out}}(t)$  を用いる．時間差  $\tau_{\text{double}}$  をつけたふたつのチャープパルスを合成した、ダブルチャープパルス  $\varepsilon_{\text{double}}(t)$  は次式であらわせる．

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{double}}(t) &= \varepsilon_{\text{out}}(t) + \varepsilon_{\text{out}}(t - \tau_{\text{double}}) \\ &= \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right) \cos\left[\omega_0 t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi\right] \\ &\quad + \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{(t - \tau_{\text{double}})^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right) \cos\left[\omega_0(t - \tau_{\text{double}}) + \frac{1}{2}k(t - \tau_{\text{double}})^2 + \psi\right] \\ &= E_{\text{Gauss}}(t)E_{\text{cos}}(t) + E_{\text{Gauss}}(t - \tau_{\text{double}})E_{\text{cos}}(t - \tau_{\text{double}}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

ここで、 $\Delta\tau_{\text{out}} \gg \tau_{\text{double}}$  であれば、ふたつのガウス関数  $E_{\text{Gauss}}(t)$  と  $E_{\text{Gauss}}(t - \tau_{\text{double}})$  をほぼ同一のもの  $E_{\text{G}}(t) \equiv \sqrt{I_{\text{out}}} \exp\left(-2 \ln 2 \frac{(t - \frac{\tau_{\text{double}}}{2})^2}{\Delta\tau_{\text{out}}^2}\right)$  とみなせるため、次式となる．

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{double}}(t) &= E_{\text{G}}(t) \left[ \cos\left(\omega_0 t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi\right) + \cos\left(\omega_0(t - \tau_{\text{double}}) + \frac{1}{2}k(t - \tau_{\text{double}})^2 + \psi\right) \right] \\ &= 2E_{\text{G}}(t) \cos \frac{\left(\omega_0 t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi\right) + \left(\omega_0(t - \tau_{\text{double}}) + \frac{1}{2}k(t - \tau_{\text{double}})^2 + \psi\right)}{2} \\ &\quad \times \cos \frac{\left(\omega_0 t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi\right) - \left(\omega_0(t - \tau_{\text{double}}) + \frac{1}{2}k(t - \tau_{\text{double}})^2 + \psi\right)}{2} \\ &= 2E_{\text{G}}(t) \cos \left[ \left(\omega_0 - \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}\right)t + \frac{1}{2}kt^2 + \psi - \omega_0\tau_{\text{double}} + \frac{1}{4}k\tau_{\text{double}}^2 \right] \\ &\quad \times \cos \left[ \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}t + \omega_0\tau_{\text{double}} - \frac{1}{4}k\tau_{\text{double}}^2 \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

さらに、時間シフトをあらわす時間位相項を無視すると、次式となる．

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{double}}(t) &= 2E_{\text{G}}(t) \cos \left[ \left(\omega_0 - \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}\right)t \right] \cos \left( \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}t \right) \\ &= 2E_{\text{G}}(t)E_{\omega_0}(t)E_{\text{beat}}(t) \end{aligned} \quad (5.3)$$

ただし,

$$E_{\omega_0}(t) \equiv \cos \left[ \left( \omega_0 - \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}} \right) t \right] \quad (5.4)$$

は搬送波成分であり,

$$E_{\text{beat}}(t) \equiv \cos \left[ \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}t \right] \quad (5.5)$$

はチャープパルス間のうなり成分 (ビート) である. ビートの周波数は瞬時周波数差であり, チャープレート  $k$  とパルス間遅延  $\tau_{\text{double}}$  で決まる.

### 5.4.3 ダブルチャープパルスのパルス列としての解釈

ダブルチャープパルス (式 5.2) の強度  $\varepsilon_{\text{double}}(t)^2$  を図 5.54 に示す. 波形全体の大局的包絡線  $E_G(t)$  の中に, ビートに由来する振動構造が見られる. このパルス列様の構造の包絡線  $E_{\text{beat}}(t)$  を局所的包絡線と呼ぶこととする. 局所パルスの半値全幅を  $\Delta\tau_{\text{local}}$  と定義し, 隣接する局所パルス間の遅延時間を  $\tau_{\text{train}}$  と定義する.

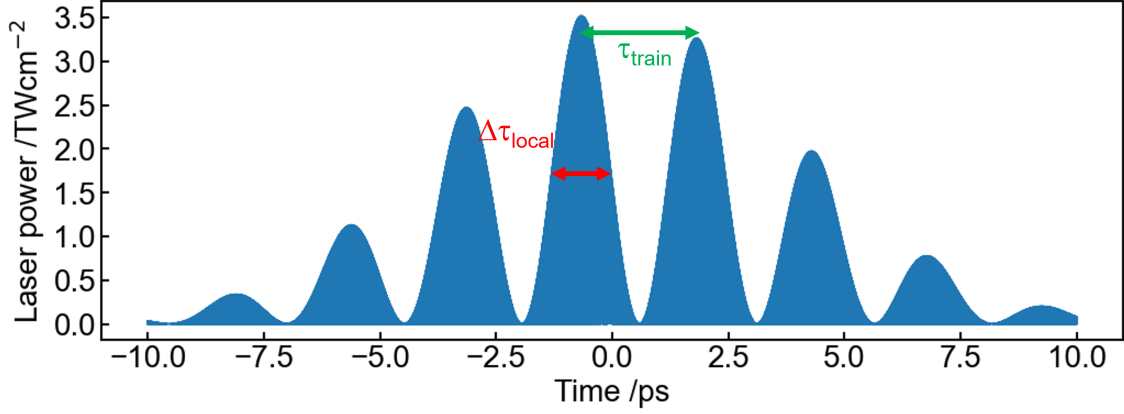


図 5.54: ダブルチャープパルスのレーザー強度形状

今, 式 5.5 の局所的包絡線において時間シフトを与える時間位相を無視すると,  $E_{\text{beat}}(t) = \cos\left(\frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}t\right)$  である. 定義より,  $E_{\text{beat}}(t)^2$  に  $\Delta\tau_{\text{local}}/2$  を代入すると  $1/2$  となるはずなので, 以下の式が成り立つ.

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}k\tau_{\text{double}}\Delta\tau_{\text{local}} &= \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{4}\pi \\ \Delta\tau_{\text{local}} &= \frac{\pi}{k\tau_{\text{double}}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

同様に, 以下が成り立つ.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}\tau_{\text{train}} &= \arccos(-1) = \pi \\ \tau_{\text{train}} &= \frac{2\pi}{k\tau_{\text{double}}} = 2\Delta\tau_{\text{local}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

また, 単一の局所パルスを取り出してフーリエ変換することで, 単一の局所パルスの周波数帯域幅を数値的に求めたところ, 局所パルス時間幅  $\Delta\tau_{\text{local}}$  の逆数であった.

$$\Delta\nu_{\text{local}} = \frac{1}{\Delta\tau_{\text{local}}} = \frac{k\tau_{\text{double}}}{\pi} \quad (5.8)$$

#### 5.4.4 最適遅延時間

シミュレーションで探索した各  $J$  への高効率分布移動の条件のうち、探索範囲において分布移動が生じる最も必要エネルギーの小さい遅延時間と、実験を行った遅延時間それぞれを表 5.2 にまとめる。遅延時間は励起先準位  $J$  が大きくなるにつれて基本的には増加しているが、 $7/2$  から  $9/2$  や  $13/2$  から  $15/2$ ,  $17/2$  から  $19/2$  などの一部では減少している。次に、遅延時間により決まるビート周波数  $\nu_{\text{beat}} = \omega_{\text{beat}}/2\pi = k\tau_{\text{double}}/4\pi$  の実験値と計算値を表 5.3 にまとめる。ただし、実験値では FROG の再構築結果から求めたチャープレート  $k = 8.8 \text{ ps}^{-2}$  を、理論値ではインプットパルスの時間幅  $36 \text{ fs}$  とアウトプットパルスの時間幅  $9 \text{ ps}$  あるいは  $30 \text{ ps}$  として、一次分散の仮定から算出 (式 3.8) したチャープレート  $k = 8.56 \text{ ps}^{-2}$  あるいは  $k = 2.57 \text{ ps}^{-2}$  を用いた。また、ビート周波数それぞれを波数  $\text{cm}^{-1}$  単位および回転定数  $B$  単位でも示す (表 5.4, 5.5)。また、目的状態と始状態との固有エネルギー差を回転定数  $B$  単位で表 5.6 にまとめる。表 5.5 と表 5.6 を見比べると、ビートエネルギー  $\tilde{E}_{\text{beat}}$  は固有エネルギー差  $\tilde{E}_{\text{target}}$  の約  $1/2n$  倍であることが分かる。なお、 $J = 7/2$  以下で  $n = 1$ ,  $J = 9/2, 11/2, 13/2$  で  $n = 2$ ,  $J = 15/2, 17/2$  で  $n = 3$ ,  $J = 19/2$  で  $n = 4$  である。

エネルギー差  $\tilde{E}_{\text{target}}$  のふたつの固有状態を含む波束において、目的状態への励起経路の建設的干渉を引き起こす励起タイミングは、状態間のコヒーレンス項の位相が  $2n\pi$  になる  $t = nh/E_{\text{target}} = n/\nu_{\text{target}}$  である。局所パルスの周期  $\tau_{\text{train}}$  は式 5.7 で与えられるため、建設的干渉を起こしうるダブルパルス間の遅延時間  $\tau_{\text{double}}$  には以下の関係式が成り立つ。

$$\tau_{\text{double}} = \frac{2\pi\nu_{\text{target}}}{nk} \quad (5.9)$$

また、ビート周波数  $\nu_{\text{beat}}$  を固有周波数差  $\nu_{\text{target}}$  で表せば、次式になる。

$$\nu_{\text{beat}} = \frac{\nu_{\text{target}}}{2n} \quad (5.10)$$

これにより、ビートエネルギー  $\tilde{E}_{\text{beat}}$  は固有エネルギー差  $\tilde{E}_{\text{target}}$  の約  $1/2n$  倍であることは、パルス列様電場によるマルチパルス波束干渉という解釈で説明できた。なお、電場振動周期  $1/\nu_{\text{beat}}$  が固有振動周期  $1/\nu_{\text{target}}$  の  $n$  倍でなく  $2n$  倍である理由は、ラマン過程が電場の二乗に比例した現象であることから  $\cos^2(2\pi\nu_{\text{beat}}t)$  に由来した  $2\nu_{\text{beat}}$  の周波数成分をもつと解釈するか、1 周期の中で  $2\pi\nu_{\text{beat}}t = 0, \pi$  となる 2 回のタイミングで電場の絶対値が最大になるため、1 周期の中に局所パルスがふたつ含まれているとも解釈できる。

表 5.2: チャープパルス間の遅延時間  $\tau_{\text{double}}$  の実験値と計算値

$J$	$\tau_{\text{double}}(\text{Exp.}) / \text{fs}$	$\tau_{\text{double}}(\text{Calc.}@9 \text{ ps}) / \text{fs}$
3/2	-	-
5/2	290	280
7/2	584	555
9/2	515	480
11/2	-	705
13/2	-	900
15/2	-	860
17/2	-	1060
19/2	-	1000

表 5.3: ダブルチャープパルスのビート周波数  $\nu_{\text{beat}}$  の実験値と計算値

$J$	$\nu_{\text{beat}}(\text{Exp.}) / \text{GHz}$	$\nu_{\text{beat}}(\text{Calc.}@9 \text{ ps}) / \text{GHz}$	$\nu_{\text{beat}}(\text{Calc.}@30 \text{ ps}) / \text{GHz}$
3/2	-	-	-
5/2	196	191	200
7/2	410	375	368
9/2	361	327	304
11/2	-	480	454
13/2	-	613	-
15/2	-	586	-
17/2	-	722	-
19/2	-	681	-

表 5.4: ダブルチャープパルスのビート波数  $\tilde{\nu}_{\text{beat}}$  の実験値と計算値

$J$	$\tilde{\nu}_{\text{beat}}(\text{Exp.}) / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{beat}}(\text{Calc.}@9 \text{ ps}) / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{beat}}(\text{Calc.}@30 \text{ ps}) / \text{cm}^{-1}$
3/2	-	-	-
5/2	6.5	6.4	6.7
7/2	13.7	12.5	12.3
9/2	12.0	10.9	10.2
11/2	-	16.0	15.1
13/2	-	20.4	-
15/2	-	19.5	-
17/2	-	24.1	-
19/2	-	22.7	-

表 5.5: ダブルチャープパルスのビートエネルギー  $\tilde{E}_{\text{beat}}$  ( $B$  単位) の実験値と計算値

$J$	$\tilde{E}_{\text{beat}}(\text{Exp.}) / B$	$\tilde{E}_{\text{beat}}(\text{Calc.}@9 \text{ ps}) / B$	$\tilde{E}_{\text{beat}}(\text{Calc.} @30 \text{ ps}) / B$
3/2	-	-	
5/2	3.85	3.8	3.9
7/2	8.05	7.4	7.2
9/2	7.09	6.4	6.0
11/2	-	9.4	8.9
13/2	-	12.1	-
15/2	-	11.5	-
17/2	-	14.2	-
19/2	-	13.4	-

表 5.6: 各  $J$  準位と  $J = 1/2$  の固有エネルギー差

$J$	$\tilde{E}_{\text{target}} \equiv \tilde{E}_J - \tilde{E}_{1/2} / B$
3/2	3
5/2	8
7/2	15
9/2	24
11/2	35
13/2	48
15/2	63
17/2	80
19/2	99

分布移動に最適な  $n$  の値を考えるため、以下では目的準位への励起経路における遷移エネルギーを考える。回転ラマンの遷移エネルギーは  $J$  が高いほど大きくなる。また、始状態  $J = 3/2$  以上のラマン遷移では、 $\Delta J = 1$  のラマンテンソルが相対的に小さな値となるため、 $\Delta J = 2$  の遷移が支配的になる。したがって、目的準位  $J'$  への励起経路のうち最も大きな遷移エネルギーとなる遷移は、 $J = J' \leftarrow J' - 2$  である。励起経路中の最大遷移エネルギーを各励起先  $J$  について表 5.7 にまとめる。

ここで、数値計算の結果求めた最適ダブルパルス間遅延時間を定数倍して算出した、各  $n$  に対応する（最適条件ではない）ダブルパルス間遅延時間  $\tau_{\text{double}}$  を表 5.8 にまとめる。表中の網掛けは最適（最低パルスエネルギーで分布移動の生じる）遅延時間を示す。各ダブルパルス間遅延時間  $\tau_{\text{double}}$  を用いて式 5.8 から局所パルスの帯域幅を求めて表 5.9 にまとめる。網掛けは表 5.8 と同様であり、赤字は表 5.7 で示した遷移波数より大きい帯域幅である。赤字で示した各  $n$  のうち、網掛けのときに最適である理由を考察するために、 $J = 7/2$  のときの  $n = 1$  の TDSE 結果を図 5.55 に、 $n = 2$  の結果を図 5.56 に示す。前者は最適条件であるのに対し、後者は最適ではなく目的準位  $J = 7/2$  への分布移動が効率よく起こっていない。この理由を考察するために、両条件において局所パルスひとつによる励起を考える。それぞれのダブルチャープ波形の包絡線をヒルベルト変換を用いて抽出し、その  $1/\sqrt{2}$  倍したサイクル平均を式 5.11 でフィッティングして、最大のピーク強度をもつ局所パルスひとつを単離した。

$$E(t) = E_G(t) \sum_j E_j f_j(t) \begin{cases} f_j(t) = 0 & (\omega_j(t - t_{0,j}) < -\pi, \omega_j(t - t_{0,j}) > \pi) \\ f_j(t) = \cos[\omega_j(t - t_{0,j})] & (\pi \geq \omega_j(t - t_{0,j}) \geq -\pi) \end{cases} \quad (5.11)$$

それぞれの  $n$  において、単離した最大局所パルス単独での励起について、TDSE 結果を図 5.55, 5.56 に示す。帯域幅が遷移周波数をカバーしている両条件のうち、より帯域幅が広い前者の方が目的準位である  $J = 7/2$  への遷移振幅が大きく、 $J = 7/2$  に関しては  $n = 1$  の方が適していることがわかる。また、 $n = 2$  のときのビートエネルギーが  $3.25B$  となり、 $J = 5/2$  の  $n = 1$  のときのビートエネルギー  $4B$  に近接しているため、 $J = 5/2$  への分布移動条件と十分に分離しにくい点も高効率励起を阻害する要因の一つと考えられる。

表 5.7: 各  $J'$  への  $J''$  からの遷移エネルギー

$J'$	$J''$	$\tilde{E}_{J',J''} / B$	$\tilde{\nu}_{J',J''} / \text{cm}^{-1}$
3/2	1/2	3	
5/2	1/2	8	13.568
7/2	3/2	12	20.352
9/2	5/2	16	27.136
11/2	7/2	20	33.920
13/2	9/2	24	40.704
15/2	11/2	28	47.488
17/2	13/2	32	54.272
19/2	15/2	36	61.056

表 5.8: パルス時間幅 36 fs  $\rightarrow$  9 ps での遅延時間  $\tau_{\text{double}}$  の  $n$  依存性

$J$	$\tau_{\text{double}} / \text{fs}$			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
3/2				
5/2	290	145	97	73
7/2	550	275	183	138
9/2	960	480	320	240
11/2	1410	705	470	353
13/2	1800	900	600	450
15/2	2580	1290	860	645
17/2	3180	1590	1060	795
19/2	4000	2000	1333	1000

表 5.9: パルス時間幅 36 fs  $\rightarrow$  9 ps での局所帯域幅  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{local}}$  の  $n$  依存性

$J$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{local}} / \text{cm}^{-1}$			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
3/2				
5/2	26.3	13.2	8.8	6.6
7/2	50.4	25.2	16.8	12.6
9/2	87.2	43.6	29.1	21.8
11/2	128	64.0	42.3	32.0
13/2	163	81.7	54.5	40.9
15/2	234	117	78.1	58.6
17/2	289	144	96.2	72.2
19/2	363	1182	121	90.8

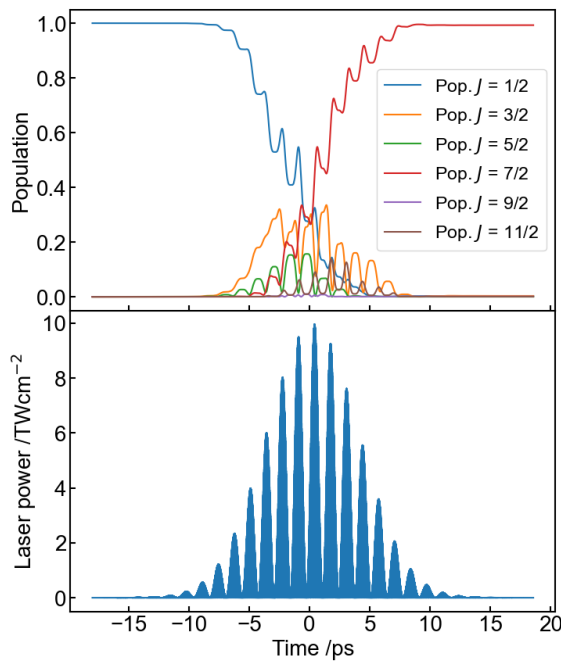


図 5.55:  $J = 7/2$  について  $n = 1$  のタイミングによる励起の TDSE 結果 (遅延時間 550 fs, 単一パルス強度  $1.25 \text{ TWcm}^{-2}$ )

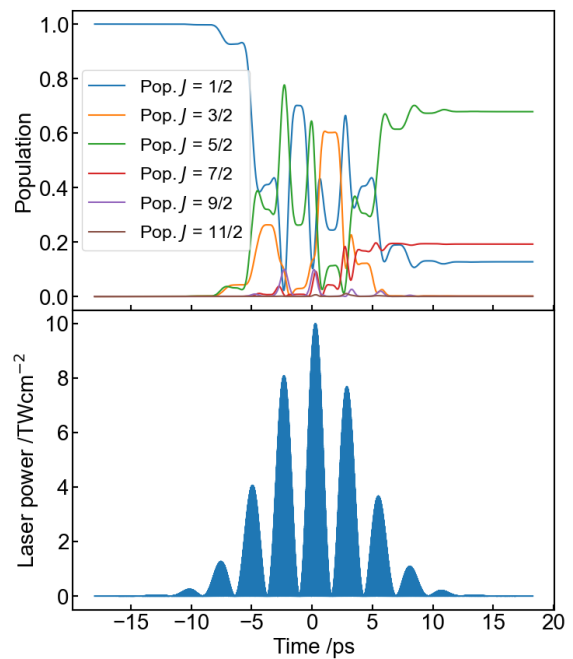


図 5.56:  $J = 7/2$  について  $n = 2$  のタイミングによる励起の TDSE 結果 (遅延時間 275 fs, 単一パルス強度  $1.25 \text{ TWcm}^{-2}$ )

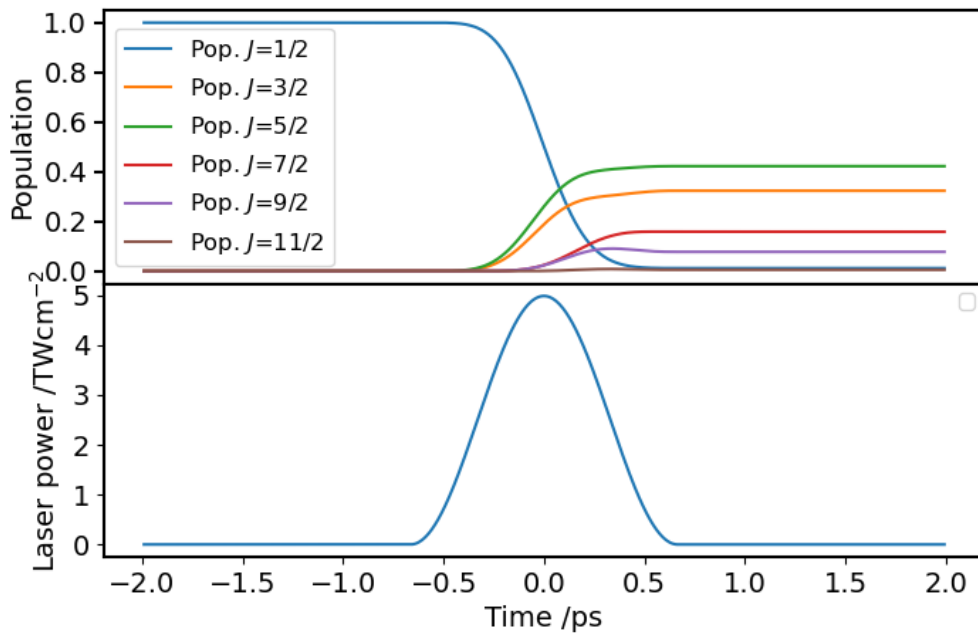


図 5.57:  $J = 7/2$  における  $n = 1$  の局所パルスでの励起

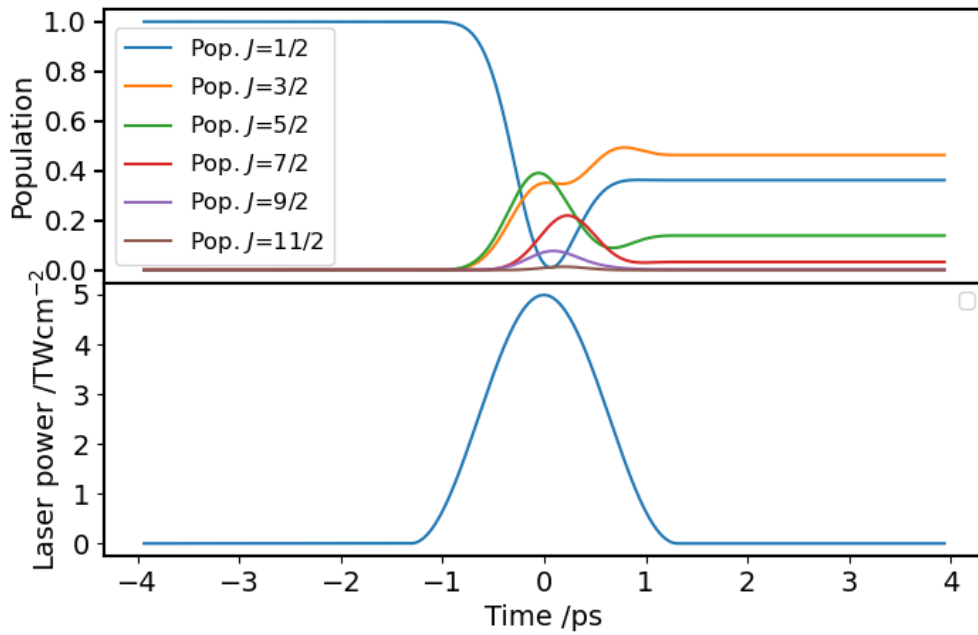


図 5.58:  $J = 7/2$  における  $n = 2$  の局所パルスでの励起



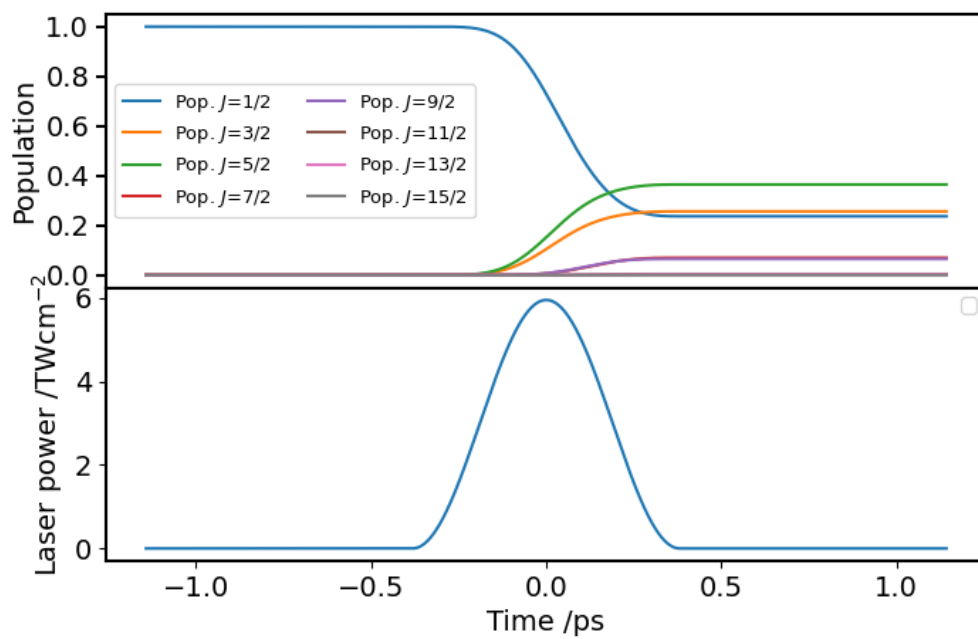


図 5.62:  $J = 9/2$  における  $n = 1$  の局所パルスでの励起

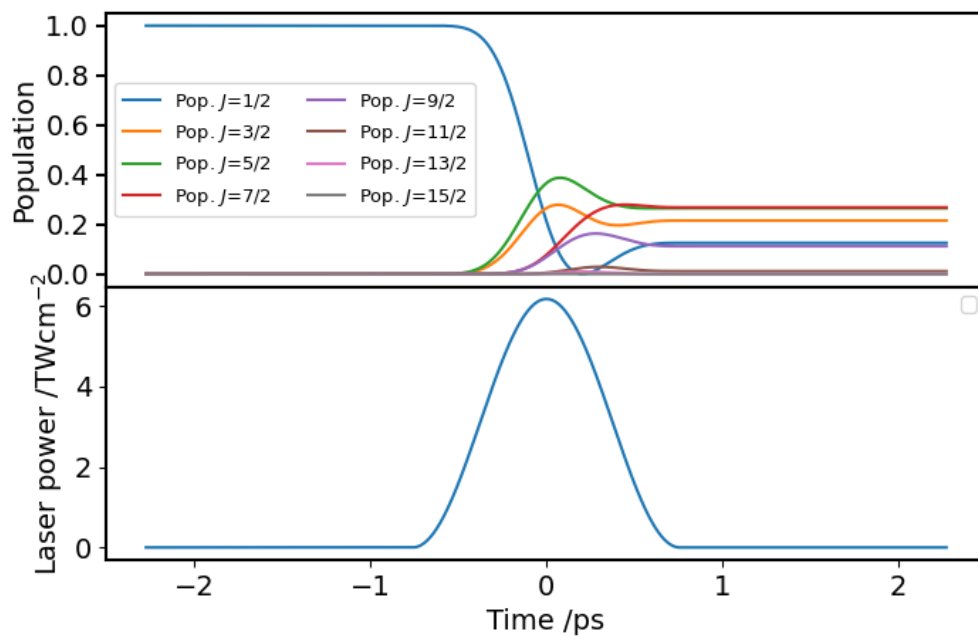


図 5.63:  $J = 9/2$  における  $n = 2$  の局所パルスでの励起

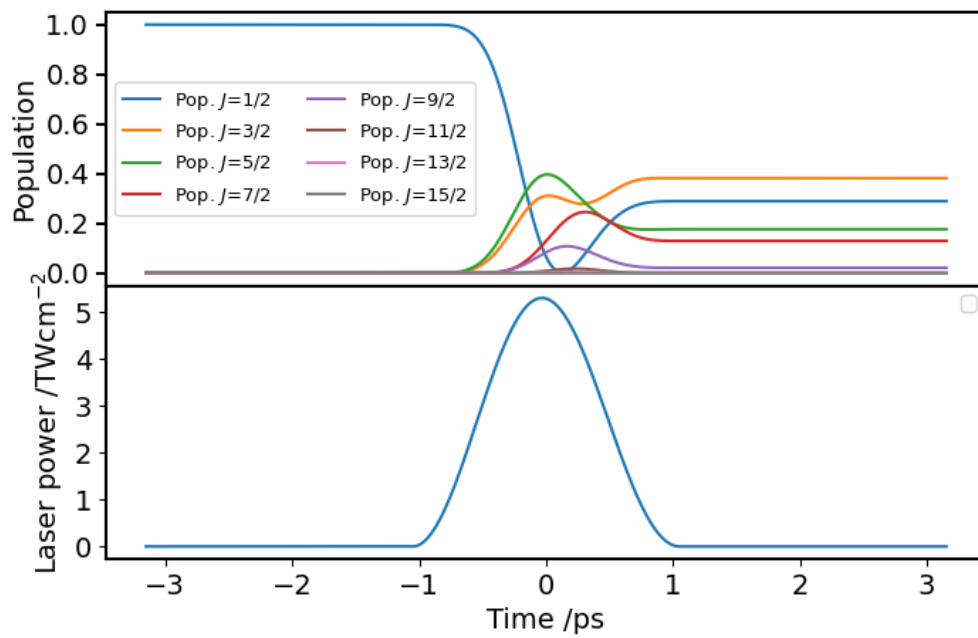


図 5.64:  $J = 9/2$  における  $n = 3$  の局所パルスでの励起

#### 5.4.5 パルス幅と分布移動効率

前節と同様に、2次元カラーマップにおける最低励起エネルギーの島に注目し、36 fs 幅のフーリエ限界ガウシアンパルスを経線形周波数チャープを施すことによりパルス幅伸展させた後のパルス幅を変数として、励起先状態の占有数を図 5.65, 必要パルスエネルギーを図 5.66, 光パルスのピーク強度を図 5.67, 最適パルス間遅延時間を図 5.68, 回転定数単位でのパルス間瞬時周波数差 5.69 にそれぞれ示す. 図 5.65 は伸展後のパルス幅が長いほど励起効率が高くなることを示している. 励起先準位が  $J = 5/2$  および  $J = 7/2$  の場合は, パルス幅 7 ps 以上において励起効率 90% を超えている. 励起先準位が  $J = 9/2$  と  $J = 11/2$  の場合においても, パルス幅 12 ps を超えると励起効率 90% 以上となる. 図 5.66 より, 分布移動に必要なパルスエネルギーは励起先準位が  $J = 5/2$  の場合はほぼ一定値であるのに対し,  $J = 7/2$  以上の準位の場合はパルス幅が長くなるにつれて増大する. 図 5.67 は, パルス幅が長くなるにつれて最適条件でのレーザーパルスのピーク強度が減少することを示している. 実験条件を検討するうえで, 励起効率の観点およびイオン化との競合の観点から, できるだけ伸展後のパルス幅が長いことが要求される. 一方で, 必要なパルスエネルギーも増大することから, 使用するレーザー出力のスペックから最適条件を達成できるパルス幅の上限も定まる. なお, 本研究ではパルス幅伸展にレーザー外部の機構を用いず, レーザー内部のパルス圧縮器を調節することでチャープパルスを生成した. したがって, パルス圧縮器内のステージ可動域によりパルス幅上限が 9 ps に制限された.

最適パルス間遅延時間は図 5.68 の通りほぼ線形に増加する. パルス間の瞬時周波数差はパルス幅増大につれて一定値に収束し, パルス幅 30 ps において励起先準位が  $J = 5/2$ ,  $J = 7/2$  の場合 7.875B, 14.465B であり, 遷移周波数の 8B, 15B とほぼ等しい.  $J = 9/2$  への遷移周波数は 24B であるが, パルス幅 30 ps における瞬時周波数差は 11.974B であり, 遷移周波数のほぼ半分である.  $J = 11/2$  への遷移周波数は 35B であるが, パルス幅 30 ps における瞬時周波数差は 17.84B であり,  $J = 9/2$  との類推から遷移周波数の半分の 17.5B へと漸近している可能性がある.

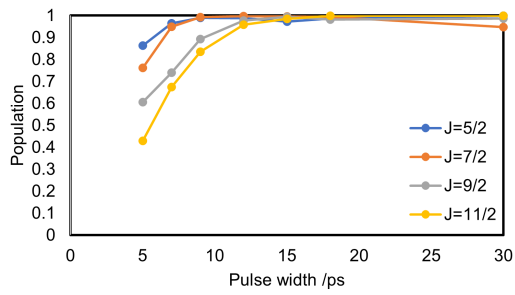


図 5.65: Population のパルス幅依存性

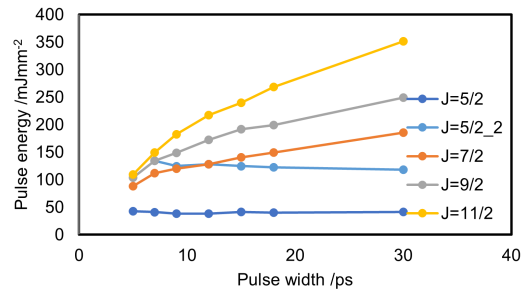


図 5.66: PulseEnergy のパルス幅依存性

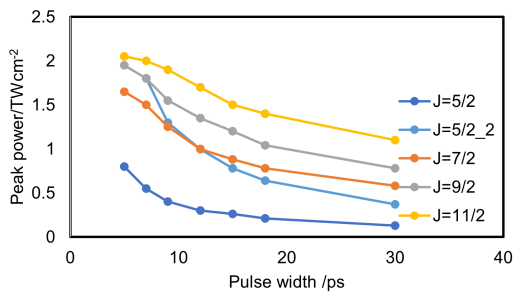


図 5.67: PeakIntensity のパルス幅依存性

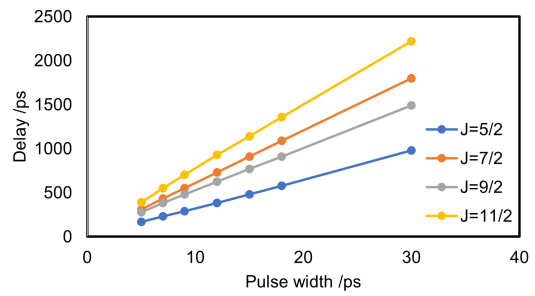


図 5.68: Delay のパルス幅依存性

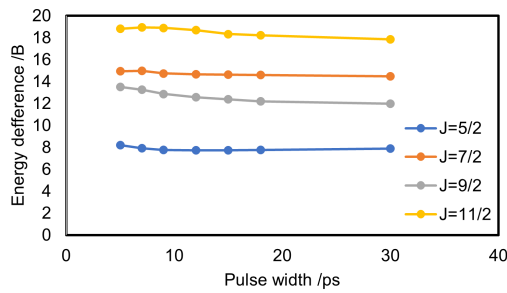


図 5.69: 瞬時周波数差 (B 単位) のパルス幅依存性

#### 5.4.6 マルチパルス励起との比較

パルス列によるコヒーレント回転励起では、パルス間遅延時間を回転のリバイバルタイムにすることで、広い範囲の  $J$  準位に状態分布が分散した、角運動量の期待値の大きな回転波束の生成が可能であり、量子キック回転子として理論モデルを実験的に検証できる系として研究が進められてきた [46,47]。また、二準位系における量子状態制御の研究では、コンポジットパルスと呼ばれる非同一の遅延時間を有するパルス列による励起は、 $\pi$ パルス励起より堅牢な分布移動法として利用されている [48]。しかしながら、回転準位間における分布移動法としてパルス列を用いる試みは行われていない。本論文において、DCPE では一定間隔の時間遅延をもつパルス列が高効率分布移動をもたらすことが明らかになった。そこで、本小節では複製マルチパルスによる分布移動についても簡単に検討を行う。

ここでは、同一の強度、同一のパルス間遅延であるマルチパルスで励起した場合と DCPE を比較する。マルチパルスの場合、入力光パルスのパラメーターとして、パルス数、パルス時間幅、パルス強度、パルス間遅延時間の4つが存在する。パルス数については4発、8発を対象にして、残りの3つのパラメーターは、(1) 遅延時間を固定して強度と時間幅を掃引して時間幅を決定したのち、(2) 時間幅を固定して強度と遅延時間を掃引して最適化する2段階の2次元探索を行った。パルス遅延のタイミングが1周期の4発パルスの結果を図5.70-5.72に、2周期の結果を図5.73-5.75に示す。双方とも最適条件での分布移動効率は88%であり、2準位系で緩和のない場合、分布移動効率は周期数に依らない。次に、8発パルスの1周期の結果を図5.76-5.78に示す。最適条件での分布移動効率は91%であった。時間幅9psのDCPEにおける実効的なパルス数と同程度であるが、分布移動効率は同一間隔の複製マルチパルス励起の方が低い結果となり、ダブルチャープパルスにおける大局的包絡線による局所パルス列の強度変調も高効率分布移動へ寄与していることが示唆される。

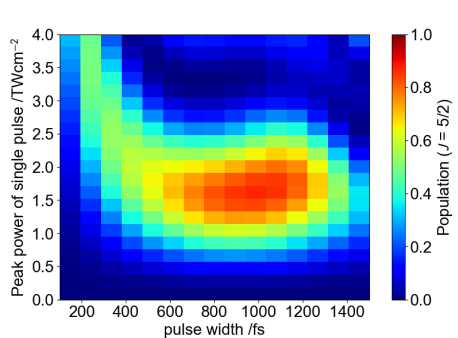


図 5.70: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-時間幅依存性 (ダブルパルス遅延 2458.5 fs)

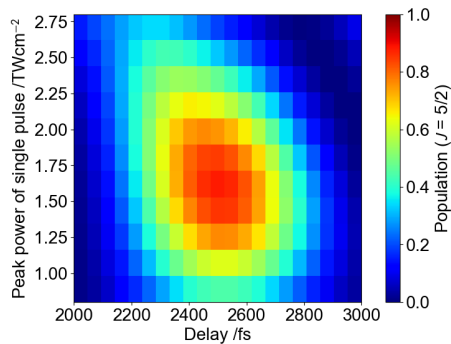


図 5.71: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-遅延時間依存性 (時間幅 1 ps)

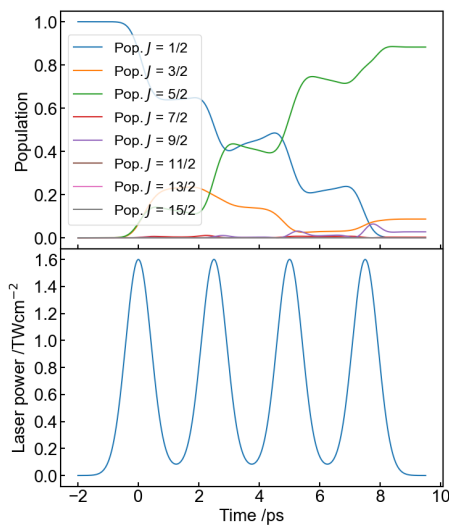


図 5.72: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (強度  $1.6 \text{ TWcm}^{-1}$ , 時間幅 1 ps, パルス間遅延 2.5 ps)

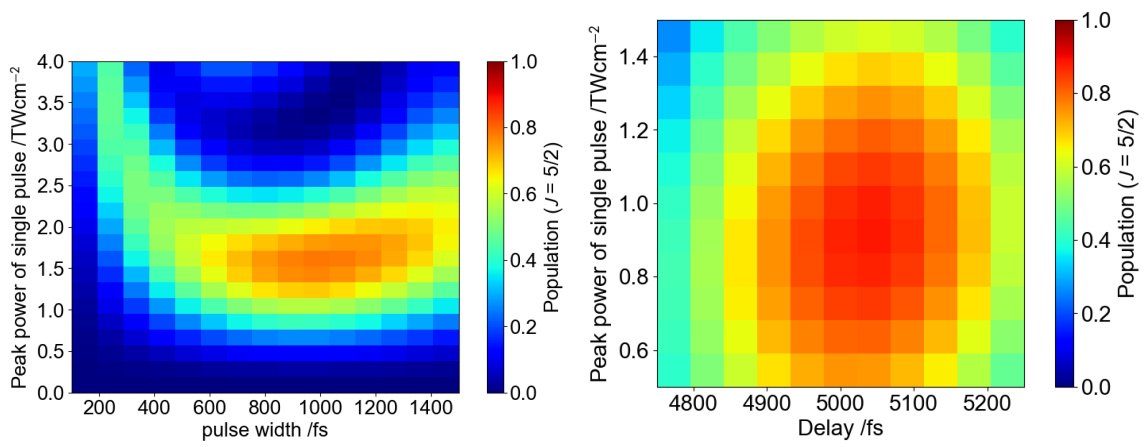


図 5.73: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-時間幅依存性 (ダブルパルス遅延 4916.9 fs) 図 5.74: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-遅延時間依存性 (時間幅 1 ps)

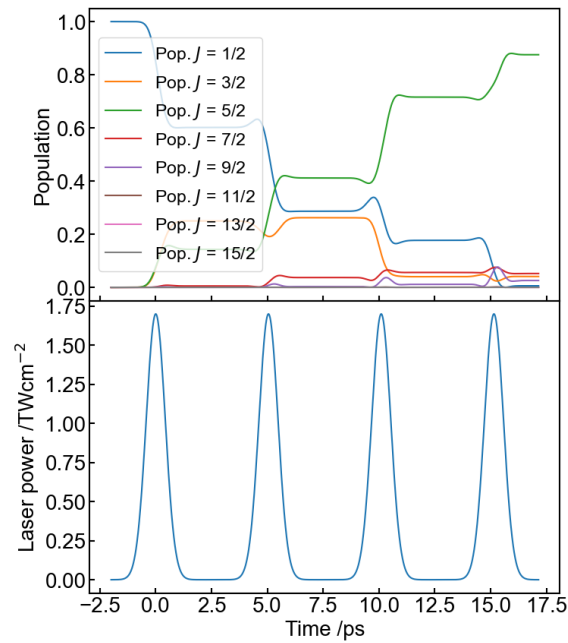


図 5.75: 4 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (強度  $1.7 \text{ TWcm}^{-1}$ , 時間幅 1 ps, パルス間遅延 5.05 ps)

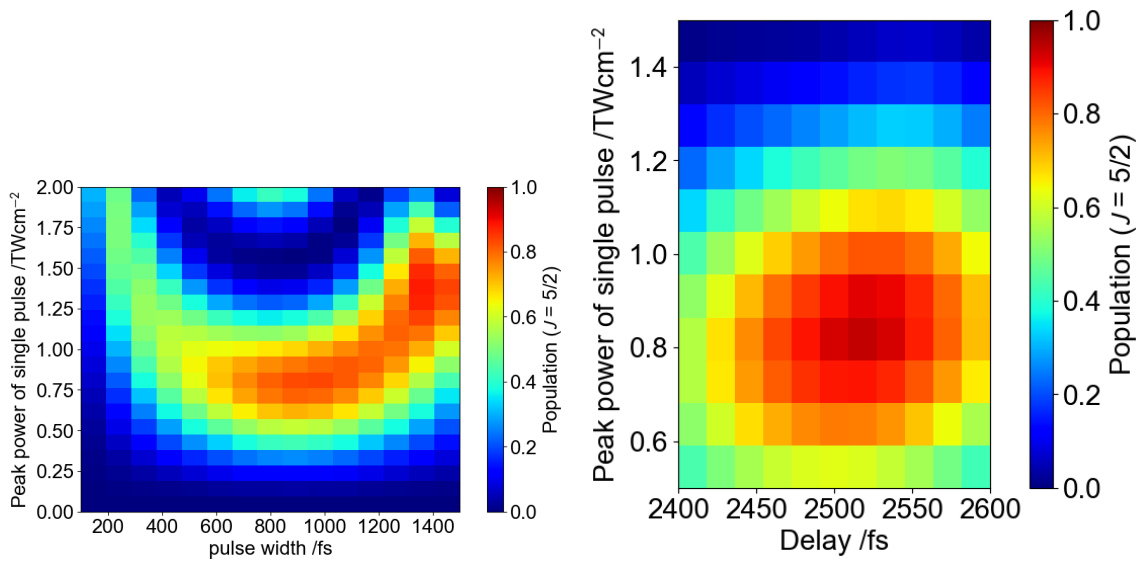


図 5.76: 8 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-時間幅依存性 (ダブルパルス遅延 2458.5 fs)
 図 5.77: 8 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の強度-遅延時間依存性 (時間幅 0.9 ps)

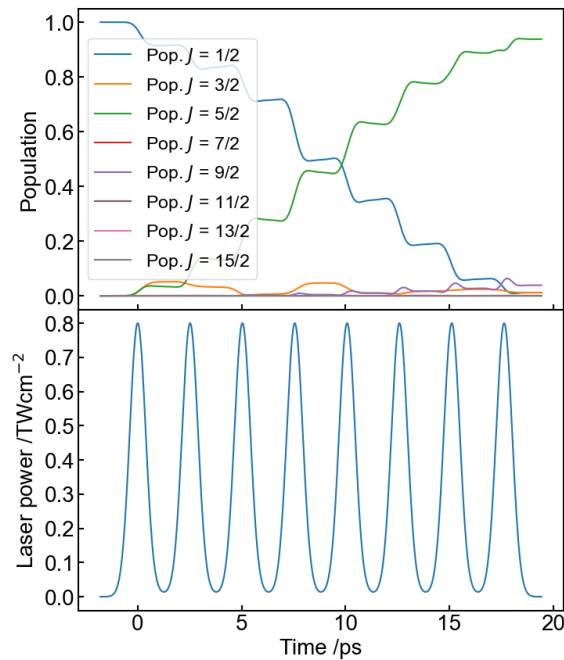


図 5.78: 8 発パルスによる  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (強度  $0.8 \text{ TWcm}^{-1}$ , 時間幅 0.9 ps, パルス間遅延 2.52 ps)

### 5.4.7 分布移動スキームの一般化

DCPEにおける多重回の波束干渉を引き起こすのは、ダブルチャープパルスの式5.3のように周波数 $\nu = E_{\text{target}}/2nh$ である $\cos$ 関数成分である $E_{\text{beat}}(t)$ 項の電場波形である。

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{double}}(t) &= 2E_G(t) \cos \left[ \left( \omega_0 - \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}} \right) t \right] \cos \left( \frac{1}{2}k\tau_{\text{double}}t \right) \\ &= 2E_G(t)E_{\omega_0}(t)E_{\text{beat}}(t)\end{aligned}\quad (5.3)$$

ここで、三角関数の合成により、周波数 $\nu$ の波と周波数 $\nu + \Delta\nu$ の波の合成波は周波数 $\Delta\nu/2$ のビート周波数をもつ。したがって、ビート周波数が $\nu = E_{\text{target}}/nh$ あるいは、搬送波周波数が $\nu = E_{\text{target}}/2nh$ である、二色の合成波や単色光でも分布移動の実現が期待される。そこで、 $J = 5/2$ の $n = 1$ に相当する、 $\nu = 0.2$  THzとなるような条件での分布移動を検討する。ふたつのパルスそれぞれの強度 $0.4 \text{ TWcm}^{-1}$ で波長 $800 \text{ nm}$ ( $374.7 \text{ THz}$ )と $800.9 \text{ nm}$ ( $374.3 \text{ THz}$ )の二色の合成波による分布移動のTDSE結果を図5.79に示す。また、強度 $0.8 \text{ TWcm}^{-2}$ 、波長 $1474 \mu\text{m}$  ( $\nu = 0.2 \text{ THz}$ )の仮想的なミリ波による分布移動のTDSE結果を図5.80に示す。次に、 $n = 2$ の例として、 $\nu = 0.305 \text{ THz}$ である $J = 9/2$ への分布移動についても確認した。ふたつのパルスそれぞれの強度 $1.55 \text{ TWcm}^{-1}$ で波長 $800 \text{ nm}$ ( $374.7 \text{ THz}$ )と $801.5 \text{ nm}$ ( $374.05 \text{ THz}$ )の二色の合成波による分布移動のTDSE結果を図5.81に示す。また、強度 $3.1 \text{ TWcm}^{-2}$ 、波長 $\lambda = 922 \mu\text{m}$  ( $\nu = 0.325 \text{ THz}$ )の仮想的なマイクロ波による分布移動のTDSE結果を図5.82に示す。どの条件でも、ほぼ完全な分布移動が実現しており、二色や単色の非チャープパルスにおいてもDCPEと同様の機構で分布移動が生じることが数値計算により確認された。

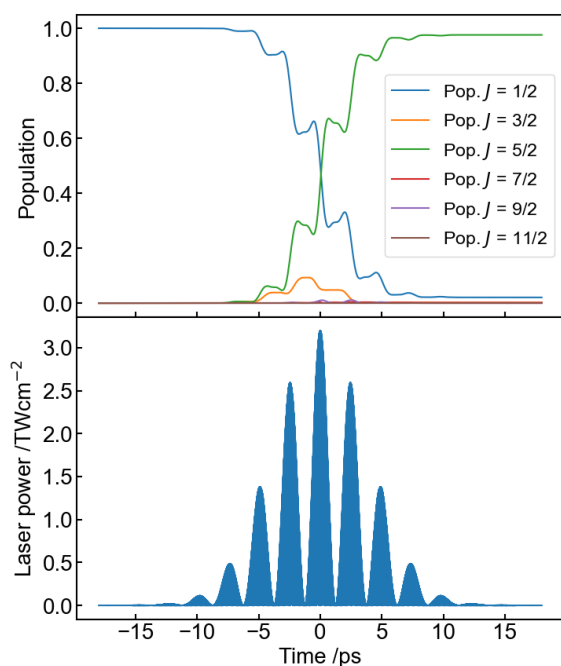


図 5.79: 2色のパルス対による  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $0.40 \text{ TWcm}^{-1}$ , 波長 800 nm, 800.9 nm)

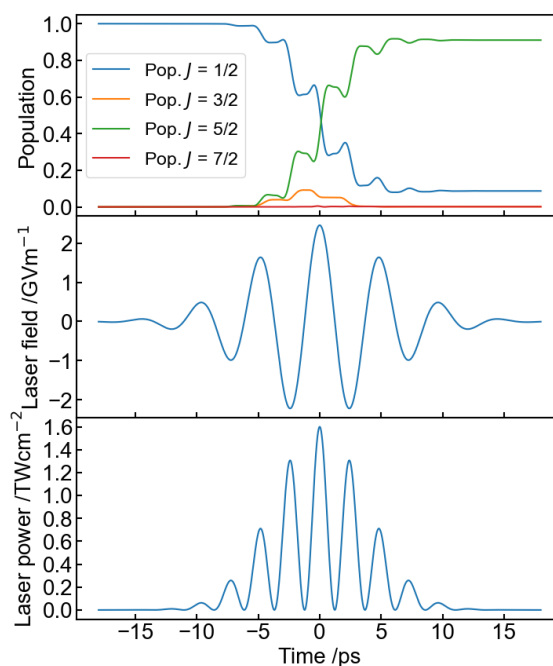


図 5.80: 単色のパルスによる  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $0.80 \text{ TWcm}^{-1}$ , 波長  $1474 \mu\text{m}$ )

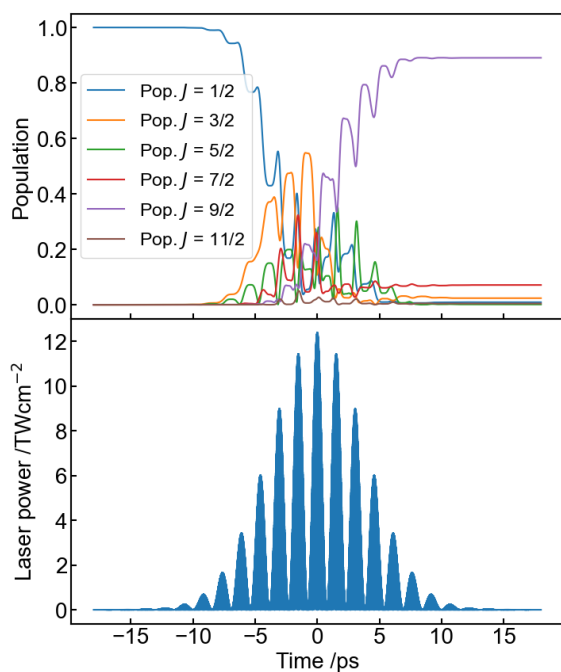


図 5.81: 2色のパルス対による  $J = 9/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $1.55 \text{ TWcm}^{-1}$ , 波長 800 nm, 801.5 nm)

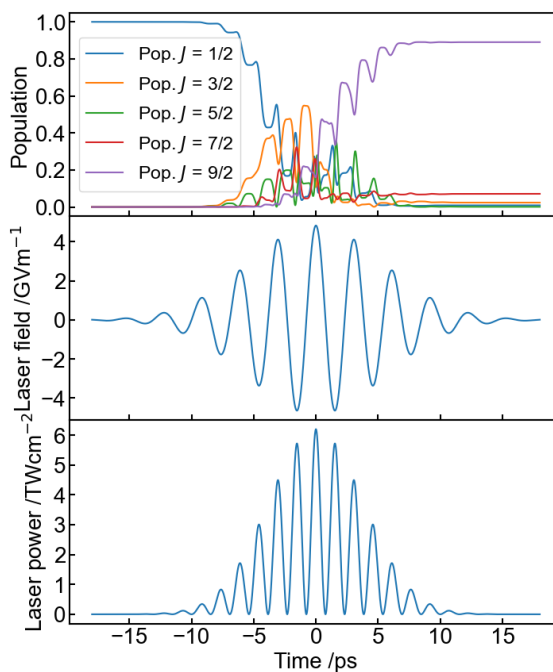


図 5.82: 単色のパルスによる  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $3.10 \text{ TWcm}^{-1}$ , 波長  $922 \mu\text{m}$ )

#### 5.4.8 分光法としての応用

DCPE の励起条件を完全分布移動が生じる条件より変更することで、始状態と目的状態を選択的に混合した波束を生成できる (図 5.83-5.87). これを波束生成パルスとみなして、WPI の要領でパルス対を 2 回照射し、その遅延時間を掃引することで時間領域分光として利用できる (図 5.88 -5.94). 時間幅 9 ps の場合、 $J = 9/2, 11/2$  では目的準位のみへの励起が実現できていない (図 5.93, 5.94) のに対し、30 ps まで時間幅を広げた場合、状態選択的な分布移動が実現できる (図 5.95, 5.96).

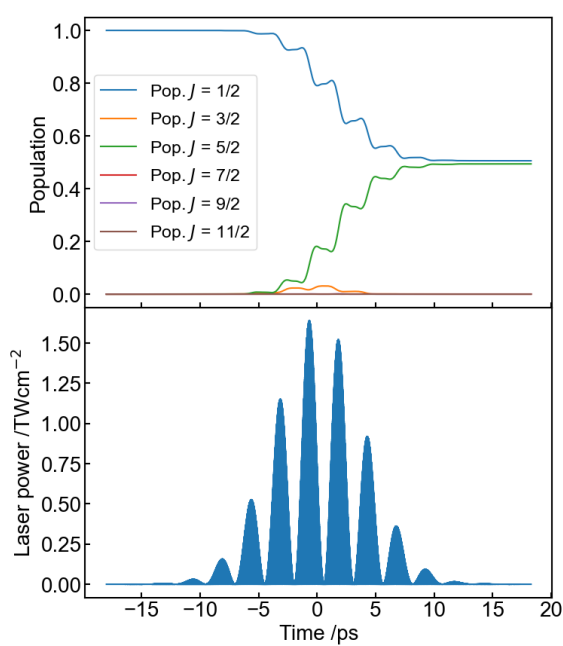


図 5.83:  $J = 5/2$  への半完全分布移動の TDSE (時間幅 9 ps, 強度  $0.21 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs)

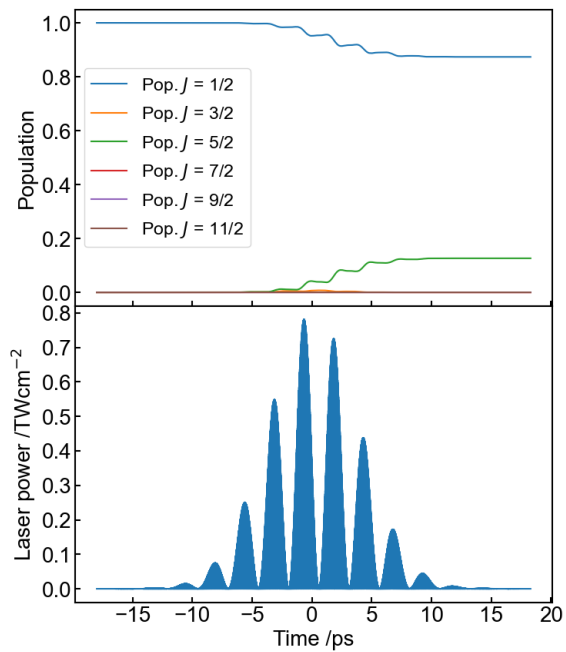


図 5.84: 低パルスエネルギーでの  $J = 5/2$  への選択的励起の TDSE (時間幅 9 ps, 強度  $0.10 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs)

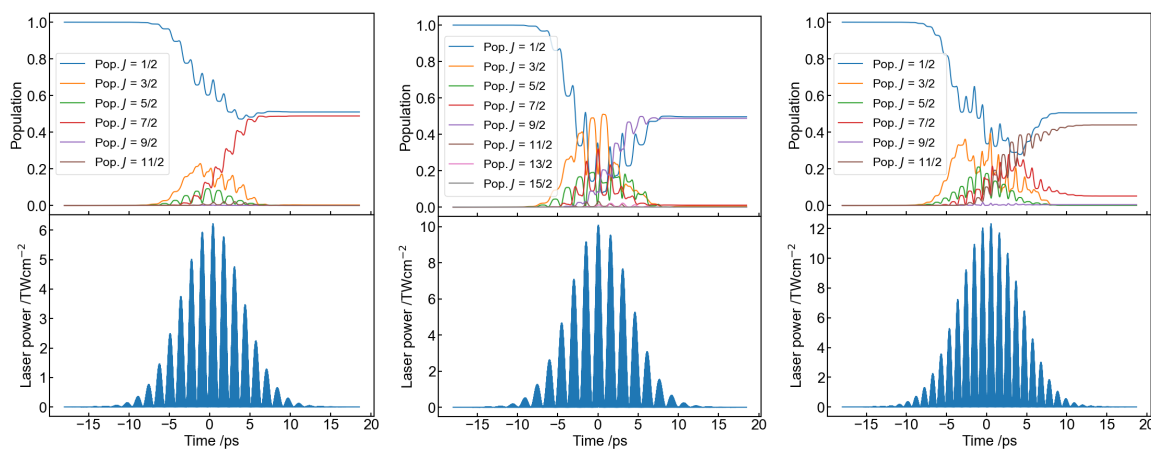


図 5.85:  $J = 7/2$  への半完全分布移動の TDSE (時間幅 9 ps, 強度  $0.78 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 550 fs)
 図 5.86:  $J = 9/2$  への半完全分布移動の TDSE (時間幅 9 ps, 強度  $1.27 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 480 fs)
 図 5.87:  $J = 11/2$  への半完全分布移動の TDSE (時間幅 9 ps, 強度  $1.55 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 705 fs)

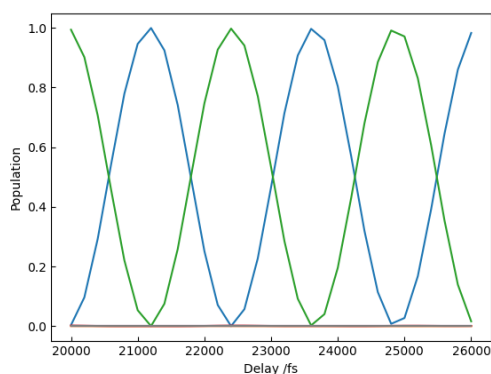


図 5.88: 2 組のチャープパルス対による  $J = 5/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 9 ps, 強度  $0.21 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs)

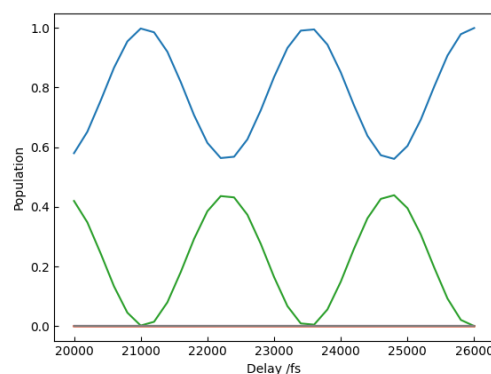


図 5.89: 低パルスエネルギーにおける 2 組のチャープパルス対による  $J = 5/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 9 ps, 強度  $0.10 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs)

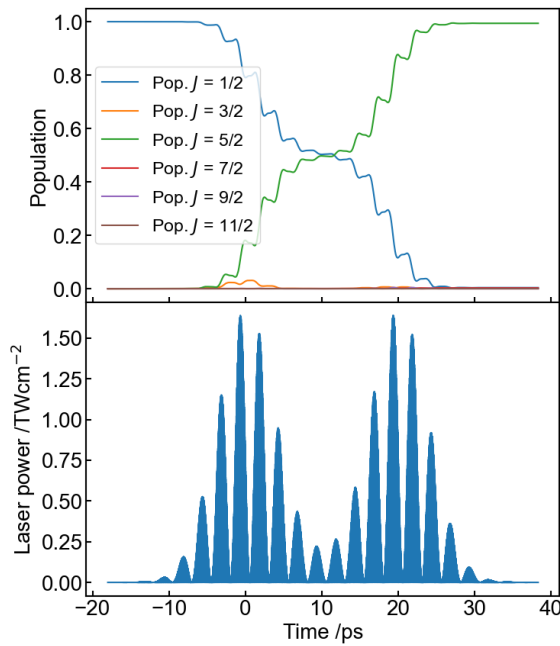


図 5.90: 2 組のチャープパルス対による  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $0.21 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs, パルス対間遅延時間 20 ps)

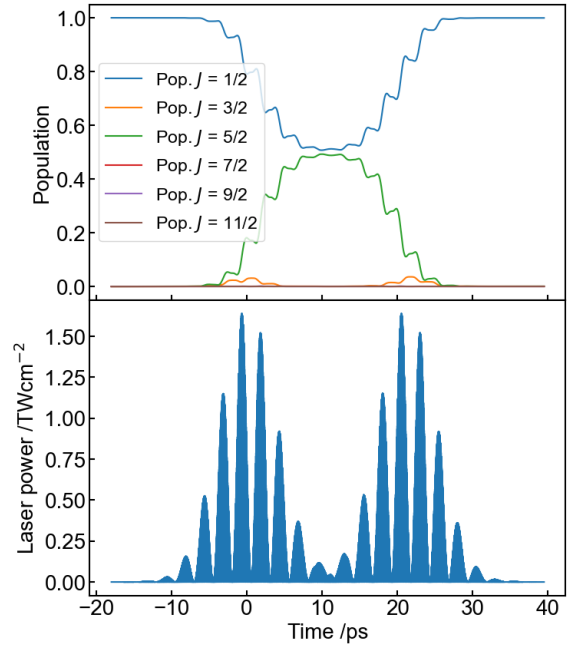


図 5.91: 2 組のチャープパルス対による  $J = 5/2$  への励起の TDSE 結果 (時間幅 9 ps, 強度  $0.21 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 290 fs, パルス対間遅延時間 20.12 ps)

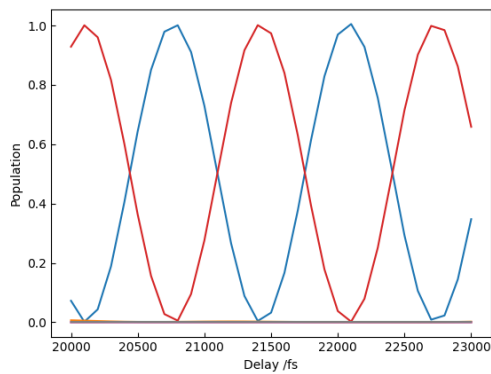


図 5.92: 2 組のチャープパルス対による  $J = 7/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 9 ps, 強度  $0.78 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 550 fs)

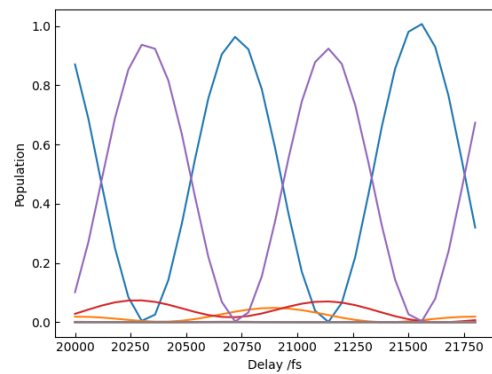


図 5.93: 2 組のチャープパルス対による  $J = 9/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 9 ps, 強度  $1.27 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 480 fs)

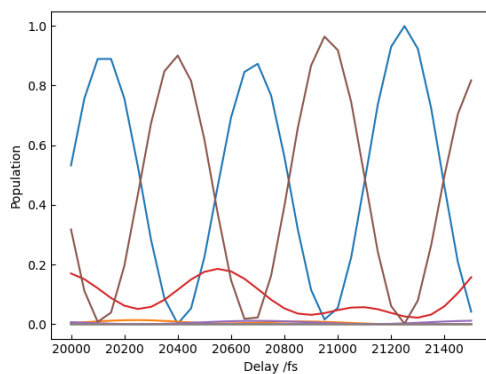


図 5.94: 2組のチャープパルス対による  $J = 11/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 9 ps, 強度  $1.55 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 705 fs)

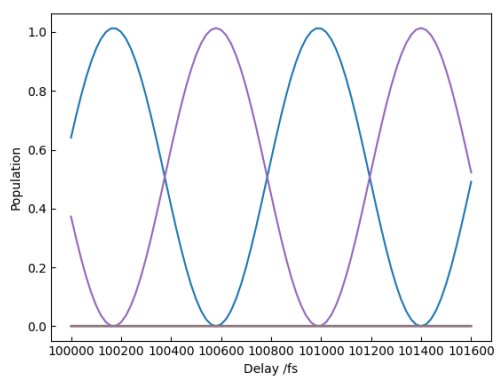


図 5.95: 2発のチャープパルス対による  $J = 9/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 30 ps, 強度  $0.60 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 1490 fs)

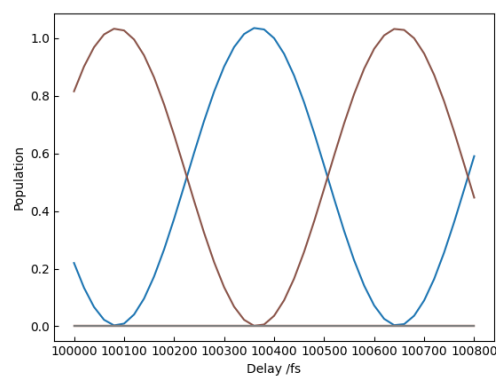


図 5.96: 2発のチャープパルス対による  $J = 11/2$  への励起の遅延時間依存性 (時間幅 30 ps, 強度  $0.95 \text{ TWcm}^{-1}$ , ダブルパルス遅延 2220 fs)

## 第6章 第I部の総括と展望

### 6.1 総括

第I部では、チャープ超短パルス対を用いたコヒーレント分布移動法についての研究をおこなった。ダブルパルスによる波束干渉(WPI)法では、光パルスの周波数帯域幅を制限することで、擬二準位系の相互作用においては1回の建設的干渉で完全分布移動を実現できることを示した。チャープパルス対を利用した新規手法であるダブルチャープパルス励起(DCPE)法では、より高いエネルギー準位への完全分布移動が実現可能であることを示した。ここでは、ふたつのチャープパルスの合成電場が、パルス間の遅延時間に応じた瞬時周波数差のうなりに起因したパルス列構造をもつことで、多数回の建設的干渉を引き起こし、目的準位のみへの状態分布の集中が実現可能であると解釈できた。

実験的に得られたスペクトルを図6.1にまとめる。(a)は励起光なしのスペクトルで、 $J'' = 1/2$ 由来の3つのピークしかほとんど観測されず、回転温度がかなり冷えていることがわかる。(b)はWPIで励起したのち測定したスペクトルであり、測定条件はダブルパルスエネルギー密度  $80 \text{ mJmm}^{-2}$  でダブルパルス間の遅延時間を  $6 \text{ ps}$  とした。始状態のピークはほぼ消失し、新たに  $J'' = 3/2$ 由来の4本のピークが観測された。ピークの積分強度比と遷移強度比から分布移動効率は90%と見積もられた。(c),(d),(e)はDCPEでそれぞれチャープパルス間遅延時間  $280, 580, 510 \text{ fs}$  のスペクトルである。また、それぞれのダブルパルスの非干渉合計エネルギー密度は、 $80, 180, 180 \text{ mJmm}^{-2}$  程度であった。それぞれ分布移動効率は85%, 70%, 17%と見積もられた。

### 6.2 展望

小節5.4.8で示したように、分光法としての応用が期待される。エネルギー準位構造が未知の分子に対してまず初めに、チャープパルス対を照射したサンプルの基底状態における占有数をモニターしながら、光強度とふたつのチャープパルス間の遅延時間を掃引することで2次元マップを作成し、いずれかの準位への分布移動が生じる条件を探索する。次に、各条件において僅かに光強度を低減させることで始状態と未知状態のみからなる量子波束を生成する。この量子波束生成パルス対を干渉計により複製して照射し、パルス対間の遅延時間を掃引することで未知状態に対するフーリエ変換分光が行える。

本研究で新規に考案した手法である DCPE は、従来法である断熱通過法と比べ、高速化が可能であり緩和のある系への応用が期待できる点、微細構造をもち複数の遷移が存在する系においてもまとめて分布移動可能な点、ひとつのプロセスでの多段励起が可能である点といった、分布移動法としてのアドバンテージを多数もつほか、分光法としても利用可能である点は従来法と一線を画した有用性の表れといえる。また、チャープパルス対での励起ではパルスのもつ周波数帯域により目的準位が比較的低エネルギーの領域に制限されるが、小節 5.4.7 で示したように、搬送波周波数やビート周波数として目的準位との固有周波数差の  $1/2n$  に対応する周波数をもった電場により分布移動が生じることから、本手法類似の機構で高エネルギー領域への分布移動も実現可能であることが期待される。

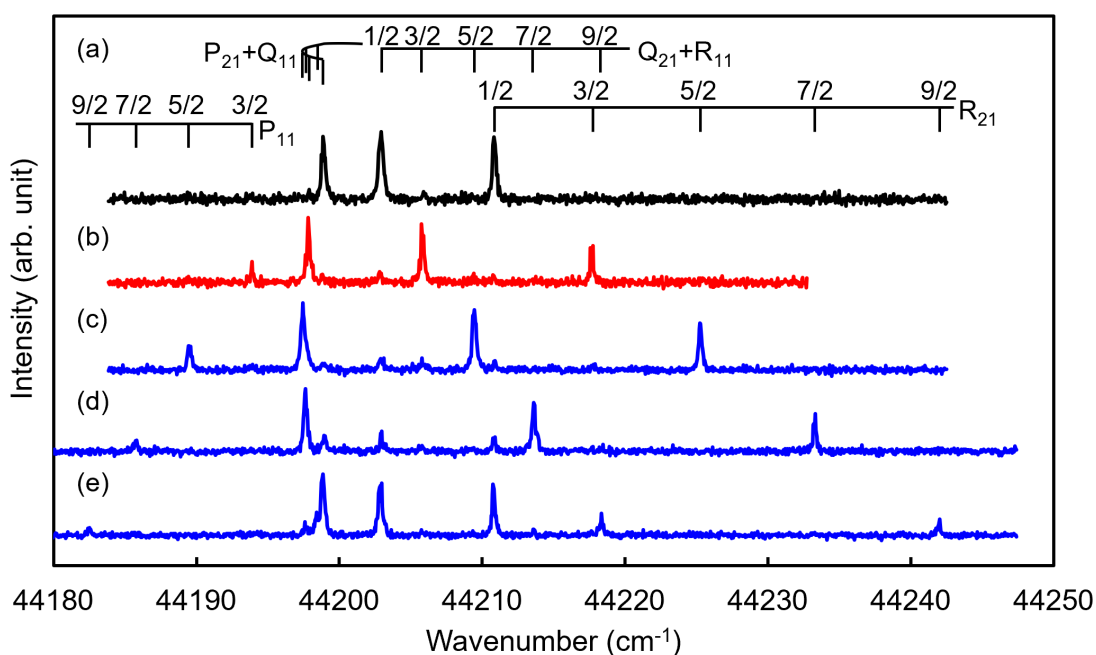


図 6.1: スペクトル

## 第II部

解離性イオン化イメージング法による  
励起分子における超微細脱分極の実空  
間観測と量子波束描像に基づいた解析

## 第7章 研究背景

電子や分子の空間分布に関係する角運動量ベクトルは、他の角運動量や外部環境との相互作用によって変調や減衰を受けることが多い。この効果は一般に「角運動量脱分極 (AMD)」と呼ばれている [49–51]。 (ゼロ磁場) 量子ビート分光に基づく最古の研究は、ほぼ半世紀前に遡る [52–57]。 原子の発光強度の振動が観測され、この実験的発見は、Hack と Huber [58] がレビューするように、コヒーレントに励起された微細状態 [52–55] や超微細状態 [56, 57] 間の干渉に起因するものであった。 Fano と Macek は AMD を扱うための理論的枠組みを開発した [49]。 ここでは、最初に異方的に準備された電子軌道角運動量の歳差運動が、電子スピンや核スピンの結合に関して解釈されていた。 超微細構造を探索するために、超微細量子ビート分光法が分子系にも適用された [59, 60]。 その後、偏光レーザー分光法 [61]、角度分解光電子分光法 [62]、光解離を伴う飛行時間型質量分析法 [63–65] などにより、分子回転に関連した AMD の報告が相次いだ。 実験的な研究とともに、AMD の理論的な考察も行われている [50, 51, 66, 67]。 特に Orr-Ewing と Zare による球面テンソル演算子形式 [50, 51] は、実験的に観測された時間変調信号を適切なパラメーターで再現するために適用されてきた。

分子の回転角運動量の分極は、空間的に整列/反整列した分子軸分布を与える。 回転角運動量の制御は様々な手法で広く研究されており [35, 36, 68–70]、近年の異方的分子集団を用いた先端的な実験、例えば超高速 X 線・電子回折 [71, 72]、表面や粒子による散乱 [73, 74]、分子座標系光電子分光 [75, 76] において必須の役割を果たすようになりつつある。 また、荷電粒子イメージング [77, 78] により、分子の配向分布に関する詳細な情報を捉えることができ、光解離 [79, 80] や光励起反応の実時間観測 [81, 82] など、汎用性の高いツールとして実証されている。 特に、レーザー誘起クーロン爆発を取り入れたイオンイメージングは、超短パルス強レーザーによって引き起こされる回転ダイナミクスの可視化に広く利用されている [83–88]。 一方、脱分極のダイナミクスに関するイメージング研究は、これまであまり行われてこなかった。 硫化水素ラジカルの光解離の速度マップイメージング (VMI) 研究では、解離前の励起状態での長い寿命の間に生成物の異方性が脱偏極することが示されている [89]。 塩化水素の振動を介した光解離の VMI 研究では、生成物の時間変調分布を同定し、球面テンソル演算子形式を採用して脱分極係数を算出している [90]。 最近、 $I_2$  分子の回転波束のクーロン爆発イメージング (CEI) 研究により、ヨウ素核の電気四重極モーメントによる超微細結合が長時間遅延での波束伝播にわずかに影響を与えることが示された [91]。 また、 $O_2$  のスピン-スピン結合とスピン-回転結合も長時間遅延時の分子配列に影響を与えることが理論的に明らかにされている [92]。

イオンイメージングの最大の利点は、分子の配向・配列に関連した空間分布を直接提供できることであるが、上記の先行研究 [89–91] のように、プローブ（イオン化など）プロセスの異方性により、実験的に撮影された画像に偏りが生じることが多いことに注意する必要がある。最近、本研究グループは、機械的なスリットを持つイメージング装置を開発し、3次元に膨張するイオン雲を2次元のシートにスライスすることに成功した [93,94]。得られたイオンシートは、パルス状の高電圧をかけることでさらに垂直方向に飛行し、2次元位置検出器 (PSD) 上に投影される。このような実験構成により、レーザーの伝搬方向に対して垂直な2次元のイオン像を撮影することができる。円偏光プローブ光を組み合わせることで、ポンプ光に誘起されたダイナミクス of 等方的なプローブを実現することができる。その有用性は、一方向に回転する窒素分子群の CEI 測定で実証された。ここでは、分子軸の角度分布を直接（つまり、アーベル逆変換のような数値的再構成手順を用いずに）、ポンプ-プローブ遅延を変化させて連続的に記録し、UDR 波束（より正確にはその絶対値の2乗）の「分子動画」を提供している [86,93,95,96]。

本研究では、電子励起された一酸化窒素 (NO) 分子の分子軸角度分布を、超微細脱分極によって時間的に変調して可視化した。一酸化窒素は、安定な開殻二原子分子であり、複数の異なる種類の角運動量の間で興味深い結合を示すため、分光学的なベンチマークとして広く研究されている [28,34,97–104]。第一電子励起状態 ( $A^2\Sigma^+$ ) における超微細分裂 (hfs) は、シュタルク量子ビート分光法 ( $v=0$  振動レベル) [97]、超微細量子ビート分光法 ( $v=0$ ) [98]、高分解能二光子分光法 ( $v=1$ ) [99]、光・高周波二重共鳴分光法 ( $v=3$ ) [100] など様々な実験手法を用いて繰り返し研究されてきた。観測された遷移周波数と決定された hfs パラメータは Brouard と共同研究者によりまとめられている [98]。マイクロ波分光法は、 $X^2\Pi_{1/2}$  電子基底状態における正確な hfs 定数を決定するために採用された [28]。 $A^2\Sigma^+$  状態については、状態選択的な寿命測定 [101] や微細（および部分的に超微細）構造分解分光法 [102] も報告されている。CEI は、 $X^2\Pi_{1/2}$  状態および  $A^2\Sigma^+$  状態における NO の半占有分子軌道を可視化するために利用された [103,104]。 $X^2\Pi_{1/2}$  における  $\Lambda$  型二重項からなる波束の生成は、数値計算によって検討された [34]。

最近、私たちは電子励起した NO 分子の回転波動関数をイメージングした結果を報告しました [105]。 $^{14}\text{N}$  核は非ゼロスピン ( $I=1$ ) であるため、以前の光電子研究 [14] で示されたように、分子回転は超微細分極の影響を受けるはずだが、以前の報告 [105] ではその効果は検討されていない。ここでは、ナノ秒レーザー励起と CEI を組み合わせることで、超微細脱分極が分子回転に与える影響を追跡することができた。直線偏光のナノ秒パルスは、NO の  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$  の  $R_{21}(1/2)$  遷移と共鳴するように設定し、励起分子の初期アライメントを作成することができた。その後、ポンプ-プローブイメージングにより、分子軸の角度分布の変化を捉えた。また、複数の超微細固有状態を構成する量子波束の時間依存の確率分布を理論的に考察し、実験結果と比較した。これらの結果は、Orr-Ewing と Zare によって検討された定式化 [50,51] と一致することも示している。

## 第8章 理論

本研究では、分子軸角度分布の時間変化の取得により超微細脱分極ダイナミクスの追跡を行った。したがって、まず分子軸の角度分布すなわち回転波動関数の二乗を理論的に導出する。この際、各超微細分裂準位へのコヒーレントな励起により生じる量子波束を定式化する。さらに、波動関数から密度行列による表現へと変換し、基底を非結合基底に変換し、最後に球テンソル表示に変換することで、先行研究 [50,51] による定式化と等価になりうることを示す。

### 8.1 量子波束の定式化

#### 8.1.1 $A^2\Sigma^+$ 状態の表現

一酸化窒素の  $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$  電子遷移のエネルギー準位を図 8.1 に示す。NO の  $A^2\Sigma^+$  状態は、Hund のケース ( $b_{\beta,J}$ ) でよく記述される [55] ため、その固有状態は、 $|A^2\Sigma^+, N A S J I F M_F\rangle$  のようにあらわされる。ここで、角運動量  $\mathbf{N}=(\mathbf{R}+\mathbf{\Lambda})$  はスピンを除いた全角運動量、 $\mathbf{R}$  は分子回転の角運動量、 $\mathbf{\Lambda}$  は軌道角運動量の分子軸射影、 $\mathbf{S}$  は電子スピン、 $\mathbf{J}=(\mathbf{N}+\mathbf{S})$  は核スピンを除いた全角運動量、 $\mathbf{I}$  は核スピン、 $\mathbf{F}(=\mathbf{J}+\mathbf{I})$  は全角運動量、 $M_F$  は  $\mathbf{F}$  の空間固定軸への射影である。 $R_{21}(1/2)$  遷移の超微細分裂は数百 MHz 以下なので、本研究のようにナノ秒レーザーを用いた励起ではピークの分離はできない。パルス幅は約 10 ナノ秒、コヒーレント周波数帯域は約 100MHz で、複数の hfs 固有状態を同時に励起してコヒーレントな重ね合わせ、すなわち量子波束を形成するのに十分な大きさであった。レーザーは複数の縦モードで動作するため、実際の周波数帯域はもっと広い ( $\sim 1$  GHz)。それでも、 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi_{1/2}$  遷移の 1 本の回転線 (今回の場合は  $R_{21}(1/2)$ ) を選択的に励起するには十分な狭帯域であった。まとめると、 $(N, J, M_J)=(2, 3/2, 1/2)$  の単一微細構造準位における  $F = 1/2, 3/2, 5/2$  の hfs 固有状態を構成する波束が本条件で考慮されるべきものであることがわかる。初期回転準位 ( $X^2\Pi_{1/2}, v = 0, J = 1/2, +$ パリティ) の hfs も非常に小さく (200 MHz) [28],  $F = 1/2, 3/2$  の 2 つの hfs 準位は断熱冷却した状態 (有効回転温度は 2 K) でもほぼ等量に存在していることが確認された。したがって、 $|F, M_F\rangle = |1/2, \pm 1/2\rangle, |3/2, \pm 1/2\rangle, |3/2, \pm 3/2\rangle$  の 6 つの初期状態が存在することになる。図 1 に示すように、直線偏光での 1 光子遷移の選択則によって、ある初期状態からアクセス可能な励起固有状態は  $\Delta F = 0, \pm 1, \Delta M_F = 0$  と制限される。

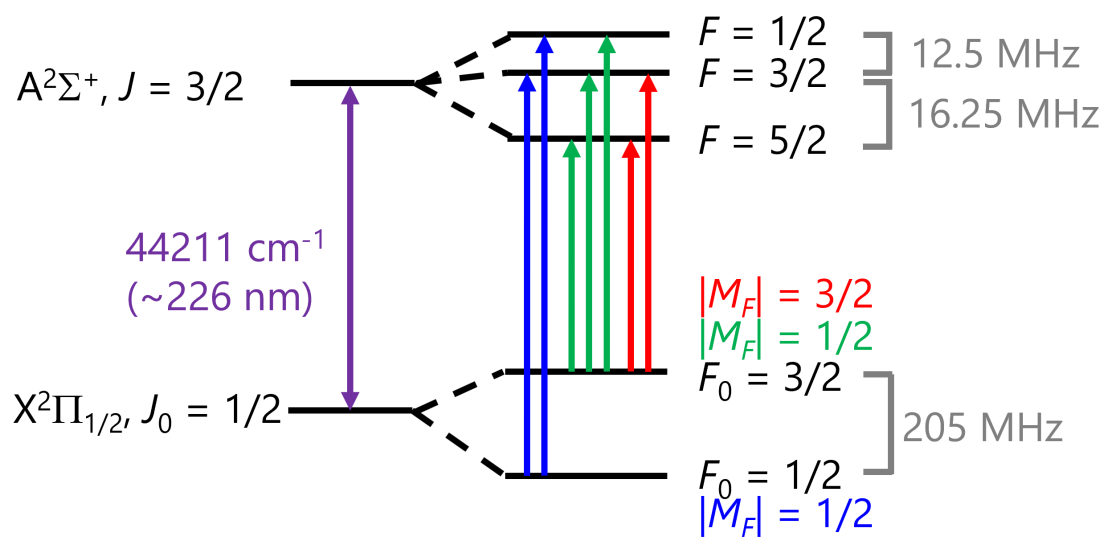


図 8.1: エネルギーダイアグラム

### 8.1.2 量子波束

初期状態  $|F_0, M_F\rangle$  から生成した量子波束は式 (8.1) になる.

$$|\Psi^{(F_0, M_F)}(t)\rangle = \sum_{F_1} C_{F_1}^{(F_0, M_F)} |A^2\Sigma^+, N\Lambda S J I F M_F\rangle e^{-i\omega t} \quad (8.1)$$

ここで, 量子数の下付き文字の 0,1 はそれぞれ基底, 励起電子状態を区別し,  $\omega_F = 28.75, 12.5, 0$  MHz は  $F = 1/2, 3/2, 5/2$  に対応する固有角周波数である [98].  $F_1$  の総和は  $|F_0 - 1|$  から  $F_0 + 1$  までをとる. 係数  $C_{F_1}^{(F_0, M_F)}$  は遷移強度に比例して, 式 (8.2) であらわされる.

$$\begin{aligned} C_{F_1}^{(F_0, M_F)} &= \frac{\langle A^2\Sigma^+, N_1\Lambda_1 S J_1 I F_1 M_F | \hat{H}' | X^2\Pi_{1/2}, S\Sigma\bar{\Omega} J_0 I F_0 M_F \epsilon \rangle}{\hbar\omega_{F_1} - \hbar\omega_{F_0}} \\ &= A\sqrt{(F_0 + 1)(2F_1 + 1)}(-1)^{F_0 + F_1 - M_F - S} \begin{Bmatrix} J_1 & F_1 & I \\ F_0 & J_0 & 1 \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} F_1 & 1 & F_0 \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.2)$$

ここで,  $|X^2\Pi_{1/2}, S\Sigma\bar{\Omega} J_0 I F_0 M_F \epsilon\rangle$  はパリティアアダプトした huncd ケース ( $a_\beta$ ) の固有関数である [106]. 光と物質の電気双極子相互作用は  $\hat{H}' = \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$  である. 係数 A は  $F_0, F_1, M_F$  に依存しない係数である (補遺参照). また,  $(\begin{smallmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{smallmatrix})$ ,  $\{\begin{smallmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{smallmatrix}\}$  は Wigner の 3- $j$  および 6- $j$  記号である.

### 8.1.3 密度行列

始状態  $|F_0, M_F\rangle$  から生成した単一の量子波束について、密度行列は式 (8.3) であらわされる。

$$\hat{\rho}^{(F_0, M_F)}(J) = |\Psi^{(F_0, M_F)}\rangle \langle \Psi^{(F_0, M_F)}| \quad (8.3)$$

ここで、 $J$  は不変であるため明示的に表記している。一般に、結合表現における密度行列要素は  $\rho_{F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}}$  のように4つの添え字を持つべきである。しかし、ここで考えている直線偏光での励起では  $M_{F_1} = M_{F_2} = M_F$  が成立するため、電子励起状態における  $|F, M_F\rangle$  空間において、時間に依存した行列要素は式 (8.4) で与えられる。

$$\begin{aligned} \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t) &\equiv \langle F_1, M_F | \hat{\rho}^{(F_0, M_F)}(J, t) | F_2, M_F \rangle \\ &= \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t = 0) e^{-i(\omega_{F_1} - \omega_{F_2})t} \end{aligned} \quad (8.4)$$

また、時刻  $t = 0$  の行列要素は、式 (8.1) より、式 (8.5) となる。

$$\rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t = 0) = C_{F_1}^{(F_0, M_F)} C_{F_2}^{(F_0, M_F)*} \quad (8.5)$$

ここで、 $F_2$  は  $F_1$  と同じく励起状態における全角運動量をあらわす。

### 8.1.4 分子軸角度分布

分子軸の角度分布は空間固定された Z 軸と分子軸の間の角度の座標の固有ベクトルを用いて、密度行列の行列要素として導出できる。ここで、電子スピンや核スピンは観測できないため、両スピン波動関数の平均として、式 (8.6) のように表現される。

$$\begin{aligned} P^{(F_0, M_F)}(\theta, t) &= \sum_{M_S, M_I} \langle SM_S | \langle I, M_I | \langle \theta | \hat{\rho}^{(F_0, M_F)}(J, t) | \theta \rangle | IM_I \rangle | SM_S \rangle \\ &= \sum_{F_1, F_2} \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t) f_{F_1, F_2, M_F}(\theta) \end{aligned} \quad (8.6)$$

ここで、角度依存項は式 (8.7) である。

$$\begin{aligned} f_{F_1, F_2, M_F}(\theta) &\equiv \sum_{M_S, M_I} \langle SM_S | \langle I, M_I | \langle \theta | N \Lambda S J I F_1 M_F \rangle \\ &\quad \times \langle N \Lambda S J I F_2 M_F | \theta \rangle | IM_I \rangle | SM_S \rangle \end{aligned} \quad (8.7)$$

ケース (b) の基底を置き換えることで、Wigner の d 関数を用いて式 (8.8) と表記できる。

$$\begin{aligned} f_{F_1, F_2, M_F}(\theta) &= \sum_{M_J, M_I} \langle JM_J, IM_I | F_1 M_F \rangle \langle JM_J, IM_I | F_2 M_F \rangle \\ &\quad \times \sum_{M_N, M_S} \langle NM_N, SM_S | JM_J \rangle^2 \frac{2N+1}{4\pi} [d_{M_N, \Lambda}^N(\theta)]^2 \end{aligned} \quad (8.8)$$

ここで、 $\langle \cdot | \cdot \rangle$  は Clebsch-Gordan 係数である。角度分布は時間非依存項と時間依存項の和として式 (8.9) あらわせる。

$$\begin{aligned} P^{(F_0, M_F)}(\theta, t) &= \sum_{F_1} \rho_{F_1, F_1}^{(F_0, M_F)}(J, t=0) f_{F_1, F_1, M_F}(\theta) \\ &\quad \times \sum_{F_1 > F_2} \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t=0) f_{F_1, F_2, M_F}(\theta) \cos[(\omega_{F_1} - \omega_{F_2})t] \end{aligned} \quad (8.9)$$

式 (8.9) の時間依存項は量子ビートと呼ばれ、エネルギーの違う固有状態間の干渉に由来する。

本研究の実験条件では、異なる  $|F_0, M_F\rangle$  の混合状態が初期状態となる。これらから生成した単一波束の重み付け総和が全系の密度行列、式 (8.10) となる。

$$\hat{\rho} = \sum_{F_0, M_F} W_{F_0} \hat{\rho}^{(F_0, M_F)} \quad (8.10)$$

ここで、 $W_0$  は初期状態  $F_0 = 1/2, 3/2$  に対する相対分布をあらわす。全系の密度行列が与えられたら分子系のすべての物理量が導ける。分子軸分布は式 (8.11) であらわされる。

$$\begin{aligned} P(\theta, t) &= \sum_{F_0, M_F} W_{F_0} P^{(F_0, M_F)}(\theta, t) \\ &= \sum_{F_1, F_2, M_F} \rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t) f_{F_1, F_2, M_F}(\theta) \end{aligned} \quad (8.11)$$

ここで、密度行列要素は式 (8.12) とした.

$$\rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t) = \sum_{F_0} W_{F_0} \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t) \quad (8.12)$$

密度行列要素の時間依存性は式 (8.4) と似た形で式 (8.13) であらわされる.

$$\rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t) = \rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t = 0) e^{-i(\omega_{F_1} - \omega_{F_2})t} \quad (8.13)$$

今回のケースでは、6つの始状態にほぼ等しく（2Kで差は1%のみ）存在するため、 $W_F = 1/6$ となる.

## 8.2 球テンソルへの変換

超微細脱分極は、核スピン  $I$  との結合によって角運動量  $J$  の空間的な向きが変化することで説明される。波束の表現を以前の定式化 [50, 51] と比較するため、 $|JM_J\rangle$  部分系における密度行列へと変換する。

### 8.2.1 非結合基底

まず、結合表現  $\rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}$  から非結合表現  $\rho_{M_{J_1}, M_{I_1}, M_{J_2}, M_{I_2}}$  へと式 (8.14) のように変換する。

$$\begin{aligned} \rho_{M_{J_1}, M_{I_1}, M_{J_2}, M_{I_2}}(J, t) &\equiv \langle JM_{J_1}IM_{I_1} | \hat{\rho} | JM_{J_2}IM_{I_2} \rangle \\ &= \sum_{F_1, F_2, M_F} \langle JM_{J_1}, IM_{I_1} | F_1 M_F \rangle \langle JM_{J_2}, IM_{I_2} | F_2 M_F \rangle \\ &\quad \times \rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t) \end{aligned} \quad (8.14)$$

$|JM_J\rangle$  部分空間における密度行列を得るために、 $\rho_{M_{J_1}, M_{I_1}, M_{J_2}, M_{I_2}}$  を  $|IM_I\rangle$  部分空間に対して総和をとり式 (8.15) を得る。

$$\rho_{M_{J_1}, M_{J_2}}(J, t) = \sum_{M_I} \rho_{M_{J_1}, M_I, M_{J_2}, M_I}(J, t) \quad (8.15)$$

ここで、 $M_{J_1} + M_I = M_{J_2} + M_I = M_F$  の関係が導かれ、非対角要素はゼロとなる。同様に、 $|IM_I\rangle$  部分空間における密度行列も対角となる。核スピンは時刻  $t=0$  で等方的に分布しているため、行列要素は式 (8.16) になる。

$$\rho_{M_{I_1}, M_{I_2}}(J, t = 0) = (2I + 1)^{-1} \delta_{M_{I_1} M_{I_2}} \quad (8.16)$$

## 8.2.2 球テンソル表示

次に、波束と球テンソル演算子の関係を導出する．演算子の  $k$  階  $q$  成分（しばしば状態多極子モーメントと呼ばれる）は密度行列要素から式 (8.17) のように導かれる [51, 107].

$$\rho_q^{(k)}(J, t) = \sqrt{2k+1} \sum_{M_{J_1}, M_{J_2}} (-1)^{J-M_{J_2}} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M_{J_1} & q & M_{J_2} \end{pmatrix} \times \rho_{M_{J_1}, M_{J_2}}(J, t) \quad (8.17)$$

また、逆変換は式 (8.18) となる．

$$\rho_{M_{J_1}, M_{J_2}}(J, t) = \sum_{k, q} (-1)^{J-M_{J_2}} \sqrt{2k+1} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M_{J_1} & q & M_{J_2} \end{pmatrix} \times \rho_q^{(k)}(J, t) \quad (8.18)$$

本研究では直線偏光励起を行っているため、 $q=0$  となり、式 (8.17) と (8.18) において、対角要素のみが関与することになる．ここで、式 (8.17) と (8.15), (8.17) により、結合表現と球テンソルの変換式 (8.19) を得る．

$$\begin{aligned} \rho_q^{(k)}(J, t) &= \sqrt{2k+1} \sum_{F_0, F_1, F_2, M_F} (-1)^{J+I-M_F} \sqrt{(2F_1+1)(2F_2+1)} \\ &\times W_{F_0} \rho_{F_1, F_2}^{(F_0, M_F)}(J, t) \sum_{M_J, M_I} (-1)^{F_1+F_2+I+k+M_F-M_J} \\ &\times \begin{pmatrix} F_2 & I & J \\ -M_F & M_I & M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J \\ M_J & q & -M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & J & F_1 \\ M_I & M_J & -M_F \end{pmatrix} \\ &= \sqrt{2k+1} \sum_{F_1, F_2, M_F} (-1)^{J+I-M_F} \sqrt{(2F_1+1)(2F_2+1)} \\ &\times \begin{Bmatrix} F_2 & I & J \\ J & k & F_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k & F_2 & F_1 \\ 0 & -M_F & M_F \end{pmatrix} \rho_{F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}}(J, t) \end{aligned} \quad (8.19)$$

また、式 (8.16) と式 (8.18) 時刻  $t=0$  のときの逆変換の式 (8.20) を得る．

$$\begin{aligned} \rho_{F_1, M_{F_1}, F_2, M_{F_2}}(J, t) &= \sum_{M_{J_1}, M_{J_2}, M_I} \langle JM_{J_1}, IM_I | F_1 M_F \rangle \\ &\times \langle JM_{J_2}, IM_I | F_2 M_F \rangle \rho_{M_{J_1}, M_I, M_{J_2}, M_I}(J, t=0) \\ &= \sum_{M_{J_1}, M_{J_2}, M_I} \langle JM_{J_1}, IM_I | F_1 M_F \rangle \\ &\times \langle JM_{J_2}, IM_I | F_2 M_F \rangle \rho_{M_{J_1}, M_{J_2}}(J, t=0) \rho_{M_I, M_I}(J, t=0) \\ &= \frac{\sqrt{(2F_1+1)(2F_2+1)}}{2I+1} \sum_k (-1)^{J+I-M_F} \sqrt{2k+1} \\ &\times \begin{Bmatrix} F_2 & I & J \\ J & k & F_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k & F_2 & F_1 \\ 0 & -M_F & M_F \end{pmatrix} \rho_q^{(k)}(J, t) \end{aligned} \quad (8.20)$$

次に、式 (8.13) を式 (8.19) に代入し、さらに式 (8.20) を代入することで、状態多極子モーメントの時間発展の式 (8.21) を得る。

$$\rho_0^{(k)}(J, t) = G^{(k)}(t) \rho_0^{(k)}(J, t = 0) \quad (8.21)$$

ここで、 $G^{(k)}(t)$  は脱分極係数であり、式 (8.22) であらわされる [50, 51].

$$G^{(k)}(t) \equiv \frac{(2F_1 + 1)(2F_2 + 1)}{2I + 1} \left\{ \begin{matrix} F_2 & I & J \\ J & k & F_1 \end{matrix} \right\}^2 e^{-i(\omega_{F_1} - \omega_{F_2})t} \quad (8.22)$$

量子波束の描像から出発した密度行列による表現は、Zare と Orr-Ewing の定式化と一致する事が示された。

### 8.2.3 状態多極子モーメントと角度分布

式 (8.20) を式 (8.11) に代入することで、時間依存の角度分布は状態多極子モーメントを使って式 (8.23) のようにあらわせる。

$$\begin{aligned} P(\theta, t) &= \sum_k \rho_0^{(k)}(J, t) f_0^{(k)}(\theta) \\ &= \sum_k \rho_0^{(k)}(J, t=0) G^{(k)}(t) f_0^{(k)}(\theta) \end{aligned} \quad (8.23)$$

ここで、状態多極子モーメントに対応した角度分布  $f_0^{(k)}(\theta)$  は、式 (8.24) である。

$$\begin{aligned} f_0^{(k)}(\theta) &= \sum_{M_J} (-1)^{J-M_J} \langle JM_J, J - M_J | k 0 \rangle \\ &\quad \times \langle NM_N, SM_S | JM_J \rangle^2 \frac{2N+1}{4\pi} [d_{M_N \Lambda}^N(\theta)]^2 \end{aligned} \quad (8.24)$$

さらに、いくつかの角運動量の代数を利用すると（補遺参照）角度分布はルジャンドル多項式に比例することが式 (8.25) のように示される。

$$\begin{aligned} f_0^{(k)}(\theta) &= (-1)^{J+S} \frac{(2N+1)(2J+1)\sqrt{2k+1}}{4\pi} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} N & S & J \\ J & k & N \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} k & N & N \\ 0 & -\Lambda & \Lambda \end{pmatrix} P_k(\cos \theta) \end{aligned} \quad (8.25)$$

式 (8.23) と式 (8.25) をもって、測定した角度分布から直接的に状態多極子モーメント  $\rho_0^{(k)}(J, t)$  を抽出することが可能となった。

# 第9章 実験

## 9.1 実験概要

Heで希釈したNOガス(～0.7%, 2 MPa)をEven-Lavieパルスバルブから真空チャンバー中に噴出させた。超音速分子噴流はふたつのスキマーにより中心部分のみが切り出され、分子線として光パルスとの相互作用領域に導入された。分子線はポンプとプローブの対向したふたつのレーザーパルスを垂直に照射された。ナノ秒UVポンプ光には、ダイオードレーザー励起Nd:YLFパルスレーザー(EdgeWave, IS6III-E, 250 Hz)の三倍波で励起した色素レーザー(Sirah, Allegro, Coumarin 450)の二倍波(226 nm, ～20 nJ, <10 ns, 線幅～1 GHz)を用いた。ポンプ光は、1/2波長板とglan laserプリズム偏光子を用いて直線偏光にされ、レンズ( $f = 250$  mm)を用いて分子線に集光された。フェムト秒NIRプローブ光には、Ti:Sapphireマルチパス増幅器(Quantronix, Odin II HE, 1 KHz)の基本波(～800 nm, ～200  $\mu$ J)を用いた。プローブ光は、1/2波長板と反射型偏光子ペアおよび1/4波長板を用いて円偏光にされ、レンズ( $f = 150$  mm)を用いてポンプ光を照射された分子に集光された。ポンプ-プローブ遅延時間は、ディレイジェネレータ(Stanford Research Systems, DG645)を用いて制御され、ポンプ光の照射タイミングは一サイクル前のプローブ光(自発発振している)に同期された。

## 9.2 実験条件の最適化

ふたつの光パルスの空間的オーバーラップは、それぞれパルス単独でNO<sup>+</sup>イオンがわずかに生成する光強度条件において、ポンプ光の集光位置を微調整することで達成した。(オーバーラップした場合、イオン信号が著しく増強する。)分子線が並進速度をもつため、ポンプ-プローブ遅延時間に依存してポンプ光とプローブ光のオーバーラップ位置は異なった。したがって、遅延時間の異なる測定毎にポンプ光の集光位置を最適化した。イメージング測定時には、ポンプ光強度は単独ではほとんどイオン化しない程度に最適化された。ポンプ光照射の有無に対応して、解離放出されたN<sup>+</sup>イオンのコントラストが最もよくなるようにプローブ光強度は最適化(～200  $\mu$ J)され、一連のポンプ-プローブ測定で維持された。

## 9.3 撮像系

生成したイオンの空間分布の測定は、空間的スライシングイメージング [94] により断層画像として得られる。イオンは電極に印加された定常電圧により加速され、スリットを抜けて検出部方向に導入される。スリットは偏光面と平行（レーザー伝搬軸と垂直）に配置されているため、解離により放出運動量を持っていた場合、偏光面内を飛行するフラグメントイオンのみが通過できる。スライスされたイオン集団は、断層面と垂直（レーザー伝搬軸と平行）にパルス高電圧を印加され、マイクロチャンネルプレート (MCP) に導入される。MCP で増幅された信号は蛍光スクリーンと CMOS カメラにより画像として PC に取り込まれ、重心位置の座標情報が記録される。

## 9.4 画像の前処理

解析には、ポンプ光有の画像からポンプ光無の画像を差し引いた差分画像を利用した。ここで、励起分子由来の信号が著しく大きいため、差分画像は十分な強度を保つ。定常電位による加速に起因してつぶれたニュートン球の断層像がリング状のフラグメントイオンの空間パターンとして得られる。励起分子由来のリングは基底状態のそれより内側（低い放出運動量）に観測された。これを楕円形として近似し、最小二乗フィットして算出したパラメータを用いて円形へと補正したのち、角度分布の算出を行った。光電場強度の時間平均が等方的である円偏光プローブのおかげでフラグメントの放出確率は空間軸と分子軸の角度に非依存となり、フラグメント放出角度分布は解離前の分子軸配向分布を直接反映した観測量となる。角度依存のない参照信号として probe 光 only の観測画像を用い、検出感度の補正を行った。残留ガスや他イオン種からの妨害を避けるため、空間分布における TOF 軸上方の半円のみを利用して角度分布を算出し、左右対称化処理を行った。系は pump 光偏光方向まわりに軸対称であるとして、角度分布を規格化した。

# 第10章 結果と解析

## 10.1 角度分布について

測定で得られた励起 NO 分子由来の  $N^+$  フラグメントイオン画像を図 10.1(a) に示す. 中心部と2つの同心円状部分の3つの速度の異なる成分が存在する. 先行研究 [108] より, 本研究の実験条件 ( $\sim 500 \text{ TW cm}^{-2}$ ) では, 解離性の一重, 二重, 三重イオン化由来の  $N^+$  イオンが同じオーダー程度存在する. また, 放出運動エネルギーに関する先行研究 [105, 108–111] も踏まえ, 中心部, 内側のリング, 外側のリングをそれぞれ解離性の一重, 二重, 三重イオン化により生じた  $N^+$  フラグメントイオンと帰属した. 本研究では, 図 10.1(a) の緑線で示した内側のリングを用いて角度分布を算出した. 各ポンプ・プローブ遅延時間における角度分布  $P(\theta, t)$  は, 極座標プロットに赤い点で示され (図 10.1(b)-(f)), 実験統計誤差は標準偏差の3倍 (赤棒) で示されている. 標準偏差が小さく, 角度分解能が高いことは, 我々のイオンイメージング装置によって実現された高い信号捕獲率の利点を表している [46, 47].

図 10.1(b)-(f) に示すように, 最初はポンプ偏光方向 (水平方向) に集中していた分子軸の角度分布が, 徐々に等方的な分布へと変わっていく. 角度分布  $P(\theta, t)$  の時間発展は, 式 (8.23) で与えられるように, 角度依存項  $f_0^{(k)}(\theta)$  と時間依存項  $\rho_0^{(k)}(J, t)$  の積の線形結合として表される. 後者は状態多極子モーメントと呼ばれ, さらに初期値  $\rho_0^{(k)}(J, t=0)$  と時間依存の脱分極係数  $G^{(k)}(t)$  の積として, 式 (8.22) のように表される.  $J = 3/2$  への励起では, 式 (8.17) の三角条件を満たすために, 状態多極子のランク  $k$  は  $k \leq 3$  である必要がある. また, 式 (8.25) の 3-j 記号が  $\Lambda = 0$  のため  $k$  が奇数のときゼロとなるため, 奇数の  $k$  は寄与しない. 従って, 本研究で観測された角度分布を記述するためには  $k = 0, 2$  のみを考慮すればよい.  $k = 0$  の場合, 式 (8.22) の 6-j 記号の三角条件は  $F_1 = F_2$  のみを許容し,  $G^{(0)}$  は定常項となる.  $k = 2$  の場合,  $|F_1 - F_2| \leq 2$  となり,  $G^{(2)}$  は時間発展を示す. 式 (8.25) の基底関数は, 本研究の場合,  $N = 2, S = 1/2, J = 3/2, \Lambda = 0$  なので,  $f_0^{(0)}(\theta) = 1/2\pi$  および  $f_0^{(2)}(\theta) = -P_2(\cos \theta)/2\pi$  である. これにより, 角度分布  $P(\theta, t)$  は,  $\rho_0^{(2)}(J, t)$  が負のときまたは正のときに, 水平または垂直方向に分布をもつ. また, 角運動量ベクトル  $\mathbf{J}$  は分子軸にほぼ垂直であり,  $\rho_0^{(2)}(J, t)$  が正の値ではレーザー偏光方向に対してアライメント, 負の値ではアンチアライメントを示すことが分かる.

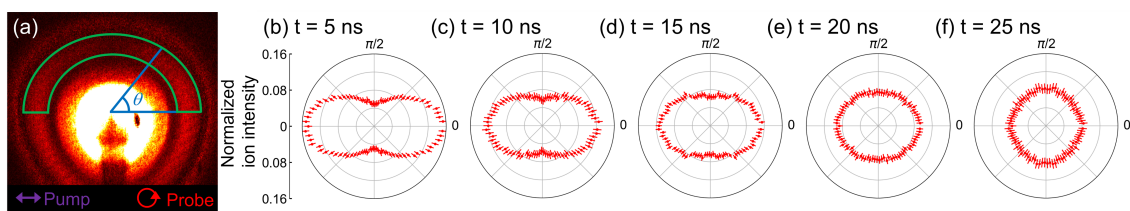


図 10.1: (a) 測定画像 (b)-(f) 各遅延時間における極座標プロット

## 10.2 各時刻 $t$ の状態多極子モーメント $\rho_0^{(k)}(J, t)$

各時刻の角度分布を, 遅延時間  $t$  ごとに  $\rho_0^{(0)}(J, t)$  と  $\rho_0^{(2)}(J, t)$  を変数として式 (8.24) に最小二乗フィッティングした結果を表 10.1 に, また, 図 10.2 にプロットした. 図 10.3 では, 実験的に得られた  $P(\theta, t)$  と決定された状態多極子から計算された  $P(\theta, t)$  を比較している.  $\rho_0^{(0)}(J, t)$  は一定 ( $\sim 0.5$ ) であるが,  $\rho_0^{(2)}(J, t)$  は遅延時間が大きくなると約-0.4 から 0 へと徐々に変化している. 次に, 求めた各遅延時間における状態多極子モーメントを, 式 (8.21) を用いてグローバルフィットを行い,  $k = 0$  と 2 における初期値を評価した. ここで,  $G^{(k)}(t)$  は先行研究 [98] で報告された超微細分裂周波数を使って計算された.  $t = 0$  における決定された状態多極子モーメントを表 10.2 に示す.  $k = 0$  の定常成分は統計的な不確かさが小さく ( $3\sigma$  は 0.1% 以下) 決定されている.  $k = 2$  成分はより大きな不確かさ ( $3\sigma$  はほぼ 20% に達する) を示すが, 図 10.3 に示すように, 各遅延時間におけるフィッティングカーブからの偏差は許容範囲内である.

表 10.1: 状態多極子モーメント

$t / \text{ns}$	$k = 0$	$k = 2$
5	0.499 (3)	-0.407 (6)
10	0.498 (4)	-0.249 (8)
15	0.499 (3)	-0.186 (6)
20	0.500 (4)	-0.068 (6)
25	0.500 (5)	0.016 (8)

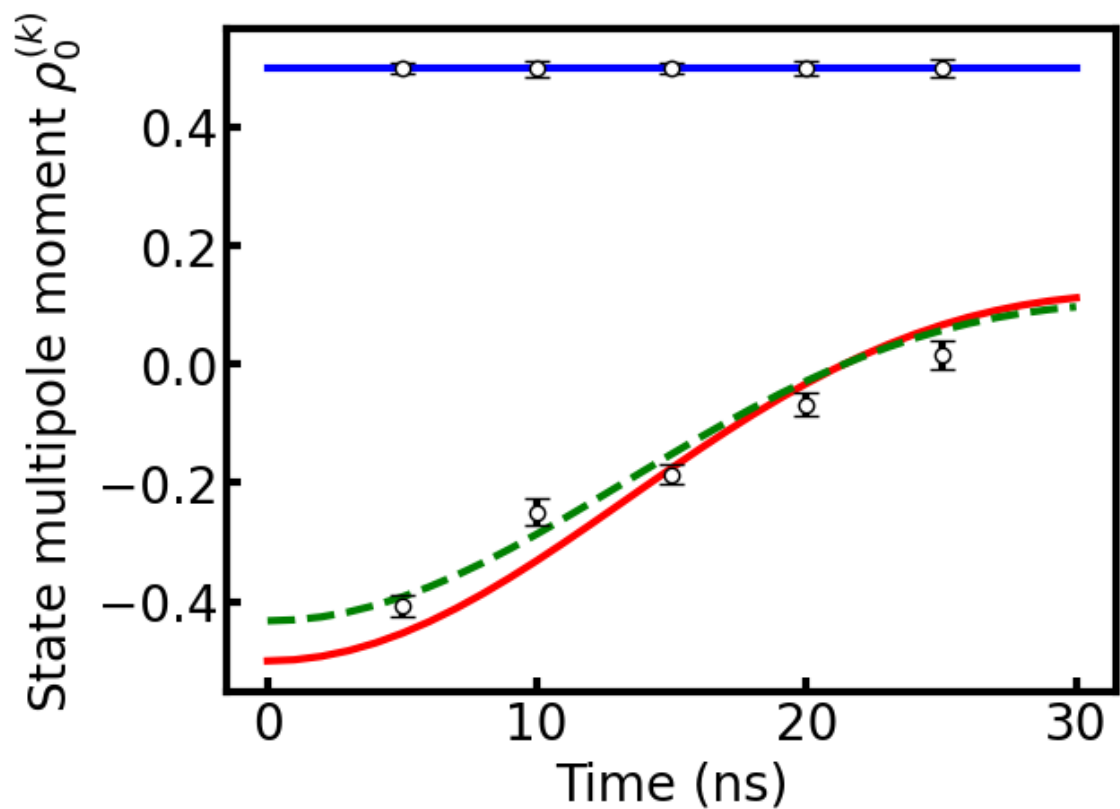


図 10.2: 状態多極子モーメント

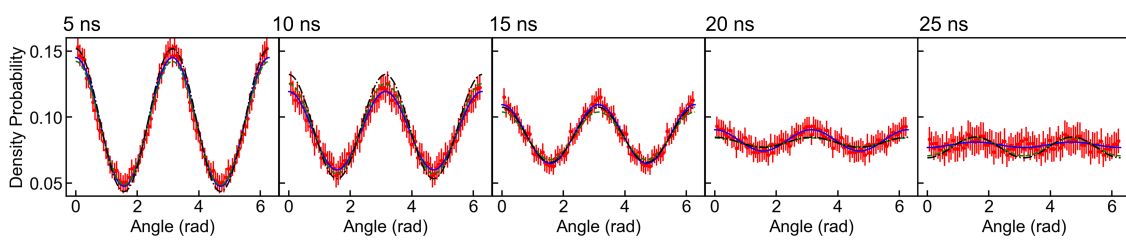


図 10.3: 角度分布と状態多極子から求めた理論値

表 10.2:  $t = 0$  における状態多極子モーメント

	Obs.	Calc.
$k = 0$	0.499 (1)	0.5
$k = 2$	-0.44 (9)	-0.5

### 10.3 密度行列

一度、 $t = 0$ における状態多極子モーメントを算出できれば、式(8.20)に従って、結合基底の密度行列 $\rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t = 0)$ を実験値から再構築できる。その統計的な不確かさは状態多極子モーメントの $3\sigma$ から計算された。結果を表10.3にまとめる。ノルムはほぼ1であり、この解析が妥当である証拠のひとつといえる。

8.1節で議論したように、電子励起が弱レーザー場の極限でよくあらわされるとき、始状態 $(F_0, M_F)$ に対する波束の展開係数 $C_{F_1}^{(F_0, M_F)}$ は遷移確率に比例する。従って、式(8.2)を用いて理論値を予測できる。 $t = 0$ における密度行列要素の理論値もまた、式(8.5)と式(8.12)を用いて係数 $C_{F_1}^{(F_0, M_F)}$ から計算できる。したがって、各始状態毎に分解した密度行列についても取得し、表10.4および図10.4にまとめる。

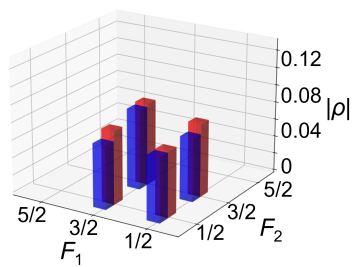
表 10.3: 結合表現による密度行列要素  $\rho_{F_1, M_F, F_2, M_F}(J, t = 0)$

$(F_1, F_2, M_F)$	Obs.	Theory	Obs. - Theory
$(1/2, 1/2, \pm 1/2)$	0.0832 (5)	0.0833	0.000
$(1/2, 3/2, \pm 1/2)$	$\mp 0.066$ (42)	0.0745	$\pm 0.009$
$(1/2, 5/2, \pm 1/2)$	-0.033 (21)	-0.0373	0.004
$(3/2, 3/2, \pm 1/2)$	0.098 (9)	0.1000	-0.004
$(3/2, 5/2, \pm 1/2)$	$\mp 0.029$ (18)	$\mp 0.0333$	$\pm 0.002$
$(5/2, 5/2, \pm 1/2)$	0.142 (38)	0.1500	-0.008
$(3/2, 3/2, \pm 3/2)$	0.069 (9)	0.0667	0.002
$(3/2, 5/2, \pm 3/2)$	$\mp 0.072$ (46)	$\mp 0.0816$	$\pm 0.010$
$(5/2, 5/2, \pm 3/2)$	0.098 (9)	0.1000	-0.002
Norm	0.998 (88)	1.0000	-0.002

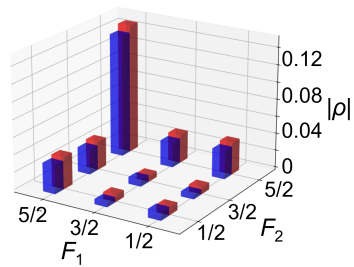
表 10.4: 始状態毎に分割した結合表現による密度行列要素  $\rho_{F_1, F_2, M_F}^{F_0, M_F}(J, t = 0)$

$(F_0, M_F)$	$(F_1, F_2)$	Obs.	Theory	Obs. - Theory
$(1/2, \pm 1/2)$	$(1/2, 1/2)$	0.0737 (2)	0.074	0.000
	$(1/2, 3/2)$	$\mp 0.072$ (13)	$\mp 0.083$	$\pm 0.011$
	$(3/2, 3/2)$	0.090 (3)	0.093	-0.003
	Norm	0.328 (6)	0.333	-0.005
$(3/2, \pm 1/2)$	$(1/2, 1/2)$	0.00979 (3)	0.009	0.001
	$(1/2, 3/2)$	$\pm 0.006$ (1)	$\pm 0.008$	$\mp 0.002$
	$(1/2, 5/2)$	-0.033 (7)	-0.037	0.004
	$(3/2, 3/2)$	0.0098 (3)	0.007	0.003
	$(3/2, 5/2)$	$\mp 0.030$ (6)	$\mp 0.033$	$\pm 0.003$
	$(5/2, 5/2)$	0.143 (13)	0.150	-0.007
	Norm	0.321 (26)	0.333	-0.012
$(3/2, \pm 3/2)$	$(3/2, 3/2)$	0.069 (3)	0.067	0.002
	$(3/2, 5/2)$	$\mp 0.073$ (15)	$\mp 0.082$	$\pm 0.009$
	$(5/2, 5/2)$	0.098 (3)	0.100	-0.002
	Norm	0.334 (12)	0.333	0.001

$(F_0, |M_F|) = (1/2, 1/2)$



$(F_0, |M_F|) = (3/2, 1/2)$



$(F_0, |M_F|) = (3/2, 3/2)$

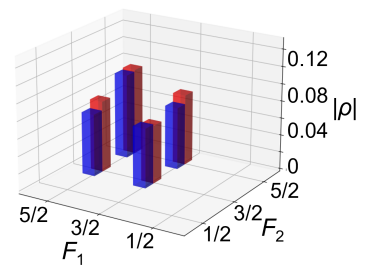


図 10.4: 始状態毎の密度行列要素  $\rho_{F_1, F_2, M_F}^{F_0, M_F}(J, t=0)$  の実験値 (青), 理論値 (赤)

## 第11章 第二部の総括

本研究では、一酸化窒素の第一励起状態に対して CEI を適用し、励起分子の分子軸配向分布の取得に成功した。 $^{14}\text{N}$  原子のもつ核スピン  $I = 1$  による超微細構造分裂に由来した配向分布の時間発展を追跡した。従来のモデルである状態多極子モーメントを用いた解析を配向分布に対して適用した。さらに、量子波束描像から立式したモデル式と組み合わせることで、超微細状態を基底とした密度行列の抽出に成功した。

## 第III部

## 第12章 総括

分子回転の制御と観測を目的に、超短パルスを用いた手法開発を行った。

第一部では、状態選択的な高効率励起手法について研究を行った。広帯域超短パルスレーザー光に周波数チャープを施すことにより、瞬時帯域幅を制御することで励起先の状態数を制限した。第一の手法として、擬二準位系に制限したダブルパルスによる波束干渉 (WPI) 法を計算・実験により実証し、第一励起状態にほぼ100%の効率での完全分布移動が可能であることを示した。第二の手法として、ほぼ同時に照射するダブルパルス間の瞬時周波数差を利用した二重チャープパルス励起 (DCPE) 法を計算・実験により実証し、第二励起状態にほぼ100%の効率での完全分布移動が可能であることを示した。励起効率は減少したが、より高いエネルギー準位へも状態選択的な高効率励起が可能であることも示した。

第二部では、電子励起分子に対するクーロン爆発イメージング (CEI) 法の研究を行い、核スピンの分子軸配向分布に与える影響について研究を行った。従来モデルに基づいた配向分布のフィッティングと、調子波束描像に基づいて立式したモデル式とを組み合わせることで、配向分布から超微細分裂した固有状態を基底とした密度行列の抽出に成功した。

## 参考文献

- [1] M. Shapiro and P Brumer. *Quantum Control of Molecular Processes*. John Wiley and Sons, Ltd, 2011.
- [2] Constantin Brif, Raj Chakrabarti, and Herschel Rabitz. Control of quantum phenomena: past, present and future. *NEW JOURNAL OF PHYSICS*, Vol. 12, , JUL 8 2010.
- [3] L. M. K. Vandersypen and I. L. Chuang. Nmr techniques for quantum control and computation. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 76, pp. 1037–1069, Jan 2005.
- [4] Goulven Quéméner and Paul S. Julienne. Ultracold molecules under control! *Chemical Reviews*, Vol. 112, No. 9, pp. 4949–5011, 2012.
- [5] Ce Chen, Yi-Yian Yin, and D. S. Elliott. Interference between optical transitions. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 64, pp. 507–510, Jan 1990.
- [6] Fritz Ehlötzky. Atomic phenomena in bichromatic laser fields. *Physics Reports*, Vol. 345, No. 4, pp. 175–264, 2001.
- [7] Moshe Shapiro, John W. Hepburn, and Paul Brumer. Simplified laser control of unimolecular reactions: Simultaneous ( $\omega_1, \omega_3$ ) excitation. *Chemical Physics Letters*, Vol. 149, No. 5, pp. 451–454, 1988.
- [8] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber. Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The  $\text{Na}_i/\text{mi}_i$  system. *Physical Review Letters*, Vol. 67, No. 27, pp. 3753–3756, dec 1991.
- [9] David J. Tannor and Stuart A. Rice. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 83, No. 10, pp. 5013–5018, 11 1985.
- [10] H J Neusser and H Krause. Binding Energy and Structure of van der Waals Complexes of Benzene. *Chemical Reviews*, Vol. 94, No. 7, pp. 1829–1843, nov 1994.

- [11] Shengzhe Pan, Chenxi Hu, Wenbin Zhang, Zhaohan Zhang, Lianrong Zhou, Chenxu Lu, Peifen Lu, Hongcheng Ni, Jian Wu, and Feng He. Rabi oscillations in a stretching molecule. *LIGHT-SCIENCE & APPLICATIONS*, Vol. 12, No. 1, FEB 2 2023.
- [12] Huilin Pan and Kopin Liu. State-to-State Dynamics in Mode-Specific Reactions of Cl + CH<sub>3</sub>D(v1-I, v1-II, and v4 = 1; —10?): Loss of Memory or Not. *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 14, No. 7, pp. 1769–1776, 2023.
- [13] Nandini Mukherjee. Quantum-Controlled Collisions of H<sub>2</sub> Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 127, No. 2, pp. 418–438, jan 2023.
- [14] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 70, No. 3, pp. 1003–1025, jul 1998.
- [15] Debabrata Goswami. Optical pulse shaping approaches to coherent control. *Physics Reports*, Vol. 374, No. 6, pp. 385–481, 2003.
- [16] Constantin Brif, Raj Chakrabarti, and Herschel Rabitz. Control of Quantum Phenomena. In *Advances in Chemical Physics*, Vol. 148, pp. 1–76. Wiley, nov 2011.
- [17] Kenji Ohmori. Wave-packet and coherent control dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 60, No. 1, pp. 487–511, 2009. PMID: 19335221.
- [18] Hiroyuki Katsuki and Kenji Ohmori. Toward Coherent Control Around the Quantum-Classical Boundary. In *Advances in Chemical Physics*, Vol. 159, pp. 283–312. Wiley, apr 2016.
- [19] Arnaud Rouzée, Omair Ghafur, Konstantin Vidma, Arjan Gijsbertsen, Ofer M. Shir, Thomas Bäck, Afric Meijer, Wim J. van der Zande, David Parker, and Marc J J Vrakking. Evolutionary optimization of rotational population transfer. *Physical Review A*, Vol. 84, No. 3, p. 033415, sep 2011.
- [20] Nandini Mukherjee, William E. Perreault, and Richard N. Zare. Stark-Induced Adiabatic Passage Processes to Selectively Prepare Vibrationally Excited Single and Superposition of Quantum States. In *Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy*, pp. 1–46. Elsevier, 2018.
- [21] A. R. Hoy, J. W. C. Johns, and A. R. W. McKellar. Stark spectroscopy with the co laser: Dipole moments, hyperfine structure, and level crossing effects in the fundamental band of no. *Canadian Journal of Physics*, Vol. 53, No. 19, pp. 2029–2039, 1975.

- [22] P. W. Atkins, Julio De Paula, and James Keeler. *Physical chemistry*. Physical chemistry. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 12th ed edition, 2023.
- [23] Marcia Huber and Allan Harvey. *Viscosity of Gases*. 92. CRC-Press, Boca Raton, FL, 2011-06-06 2011.
- [24] G. W. C. Kaye and T. H. Laby. *Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions*. Longman, London, United Kingdom, 15th ed edition, 1986.
- [25] J. Martin, B. W. Shore, and K. Bergmann. Coherent population transfer in multilevel systems with magnetic sublevels. III. Experimental results. *Physical Review A*, Vol. 54, No. 2, pp. 1556–1569, aug 1996.
- [26] A. Kuhn, S. Steuerwald, and K. Bergmann. Coherent population transfer in NO with pulsed lasers: the consequences of hyperfine structure, doppler broadening and electromagnetically induced absorption. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 1, No. 1, pp. 57–70, jan 1998.
- [27] Bryan J. Bichsel, Michael A. Morrison, Neil Shafer-Ray, and E. R. I. Abraham. Experimental and theoretical investigation of the stark effect for manipulating cold molecules: Application to nitric oxide. *Phys. Rev. A*, Vol. 75, p. 023410, Feb 2007.
- [28] J. J. Gallagher, F. D. Bedard, and C. M. Johnson. Microwave spectrum of  $n^{14}o^{16}$ . *Phys. Rev.*, Vol. 93, pp. 729–733, Feb 1954.
- [29] William E. Perreault, Haowen Zhou, Nandini Mukherjee, and Richard N. Zare. Coherent Preparation of Highly Vibrating and Rotating D<sub>2</sub> Molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 13, No. 21, pp. 4682–4687, jun 2022.
- [30] Makoto Nikaido, Kenta Mizuse, and Yasuhiro Ohshima. Torsional Wave-Packet Dynamics in 2-Fluorobiphenyl Investigated by State-Selective Ionization-Detected Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 127, No. 23, pp. 4964–4978, jun 2023.
- [31] Kenta Mizuse, Koyomi Takano, Eri Kakizaki, Yuya Tobata, and Yasuhiro Ohshima. Time-Domain Rotational Raman Spectroscopy of the Ethylene Dimer and Trimer by Coulomb Explosion Imaging of Rotational Wave Packets. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 127, No. 22, pp. 4848–4855, jun 2023.

- [32] 新井朝雄, 江沢洋. 朝倉物理学大系 量子力学の数学的構造 II. 朝倉書店, 1999.
- [33] 新井朝雄. ヒルベルト空間と量子力学 改訂増補版. 共立出版, 2014.
- [34] Kenta Nakamura, Shinichi Fukahori, and Hirokazu Hasegawa. Rotational dynamics and transitions between  $\Lambda$ -type doubling of no induced by an intense two-color laser field. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 155, No. 17, p. 174308, 2021.
- [35] Christiane P. Koch, Mikhail Lemeshko, and Dominique Sugny. Quantum control of molecular rotation. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 91, p. 035005, Sep 2019.
- [36] Yasuhiro Ohshima and Hirokazu Hasegawa. Coherent rotational excitation by intense nonresonant laser fields. *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 29, No. 4, pp. 619–663, 2010.
- [37] Norbert F. Scherer, Roger J. Carlson, Alexander Matro, Mei Du, Anthony J. Ruggiero, Victor Romero - Rochin, Jeffrey A. Cina, Graham R. Fleming, Stuart A. Rice. Fluorescence - detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase - locked pulses. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 95, No. 3, pp. 1487–1511, 08 1991.
- [38] N. F. Scherer, A. Matro, L. D. Ziegler, M. Du, R. J. Carlson, J. A. Cina, and G. R. Fleming. Fluorescence - detected wave packet interferometry. II. Role of rotations and determination of the susceptibility. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 96, No. 6, pp. 4180–4194, 03 1992.
- [39] G. Dattoli, M. Richetta, and A. Torre. The Cayley-Klein parameters and geometrical picture of the multilevel system evolution. *Il Nuovo Cimento B Series 11*, Vol. 104, No. 6, pp. 665–683, 1989.
- [40] David S. Zakheim and Philip M. Johnson. Rate equation modelling of molecular multiphoton ionization dynamics. *Chemical Physics*, Vol. 46, No. 3, pp. 263–272, 1980.
- [41] Ian A. Walmsley and Christophe Dorrer. Characterization of ultrashort electromagnetic pulses. *Advances in Optics and Photonics*, Vol. 1, No. 2, p. 308, apr 2009.
- [42] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber, and Béatrice Chatel. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 43, No. 10, 2010.

- [43] Daniel J. Kane and Rick Trebino. Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating. *Opt. Lett.*, Vol. 18, No. 10, pp. 823–825, May 1993.
- [44] Nils C. Geib, Matthias Zilk, Thomas Pertsch, and Falk Eilenberger. Common pulse retrieval algorithm: a fast and universal method to retrieve ultrashort pulses. *Optica*, Vol. 6, No. 4, p. 495, apr 2019.
- [45] Boyan T Torosov, Michael Drewsen, and Nikolay V Vitanov. Efficient and robust chiral resolution by composite pulses. *Physical Review A*, Vol. 101, No. 6, pp. 1–7, 2020.
- [46] M. Bitter and V. Milner. Experimental observation of dynamical localization in laser-kicked molecular rotors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 117, p. 144104, Sep 2016.
- [47] M. Bitter and V. Milner. Control of quantum localization and classical diffusion in laser-kicked molecular rotors. *Phys. Rev. A*, Vol. 95, p. 013401, Jan 2017.
- [48] Boyan T. Torosov and Nikolay V. Vitanov. Smooth composite pulses for high-fidelity quantum information processing. *Physical Review A*, Vol. 83, No. 5, p. 053420, may 2011.
- [49] U. Fano and Joseph H. Macek. Impact excitation and polarization of the emitted light. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 45, pp. 553–573, 1973.
- [50] Richard N. Zare. *Angular momentum Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley, 1990.
- [51] Andrew J. Orr-Ewing and Richard N. Zare. Orientation and alignment of reaction products. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 45, No. 1, pp. 315–366, 1994.
- [52] H. J. Andra. Zero-field quantum beats subsequent to beam-foil excitation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 25, pp. 325–327, Aug 1970.
- [53] D. J. Lynch, C. W. Drake, M. J. Alguard, and C. E. Fairchild. Zero-field quantum beats in lyman- $\beta$  radiation from beam-foil-excited hydrogen atoms. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 26, pp. 1211–1213, May 1971.
- [54] Donal J. Burns and Walter H. Hancock. Zero-field intensity oscillations following impulsive excitation of hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 27, pp. 370–373, Aug 1971.

- [55] H. G. Berry and J. L. Subtil. Fine-structure measurements by the beam-foil technique. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 27, pp. 1103–1104, Oct 1971.
- [56] H. G. Berry, J. L. Subtil, E. H. Pinnington, H. J. Andra, W. Wittmann, and A. Gaupp. Hyperfine structure of  $1snp^3p$  terms of  $^{6,7}\text{Li}$ . *Phys. Rev. A*, Vol. 7, pp. 1609–1615, May 1973.
- [57] J S Deech, R Luypaert, and G W Series. Determination of lifetimes and hyperfine structures of the 8, 9 and 10  $2d_{3/2}$  states of  $^{133}\text{Cs}$  by quantum-beat spectroscopy. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, Vol. 8, No. 9, p. 1406, jun 1975.
- [58] E. Hack and J. R. Huber. Quantum beat spectroscopy of molecules. *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 10, No. 3, pp. 287–317, 1991.
- [59] M. Dubs, J. Muhlbach, H. Bitto, P. Schmidt, and J. Robert Huber. Hyperfine quantum beats and zeeman spectroscopy in the polyatomic molecule propynal hcccho. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 83, No. 8, pp. 3755–3767, 1985.
- [60] M. Dubs, P. Schmidt, and J. Robert Huber. Measurement of hyperfine polarization quantum beats in a polyatomic molecule. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 85, No. 11, pp. 6335–6339, 1986.
- [61] Matthew L. Costen, Hilary J. Crichton, and Kenneth G. McKendrick. Measurement of orientation and alignment moment relaxation by polarization spectroscopy: Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 120, No. 17, pp. 7910–7926, 2004.
- [62] Katharine L. Reid, Simon P. Duxon, and Michael Towrie. Observation of time- and angle-resolved photoelectron flux from an optically prepared state of a molecule. hyperfine depolarization in  $\text{no} (a^2\sigma^+)$ . *Chemical Physics Letters*, Vol. 228, No. 4, pp. 351–356, 1994.
- [63] Nate C.-M. Bartlett, Daniel J. Miller, Richard N. Zare, Andrew J. Alexander, Dimitris Sofikitis, and T. Peter Rakitzis. Time-dependent depolarization of aligned  $\text{hd}$  molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 11, pp. 142–147, 2009.
- [64] Nate C.-M. Bartlett, Justinas Jankunas, Richard N. Zare, and John A. Harrison. Time-dependent depolarization of aligned  $\text{d}_2$  caused by hyperfine coupling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 12, pp. 15689–15694, 2010.
- [65] Dimitris Sofikitis, Luis Rubio-Lago, Marion R. Martin, Davida J. Ankeny Brown, Nathaniel C.-M. Bartlett, Andrew J. Alexander, Richard N. Zare, and T. Peter Rakitzis. Optical control of ground-state atomic orbital alignment:  $\text{Cl}(p^3\text{?}22)$  atoms from  $\text{hcl}(v=2, j=1)$  photodissociation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 14, p. 144307, 2007.

- [66] Katharine L. Reid. Effect of intermediate state depolarization on photoelectron angular distributions from molecules following  $(1+1')$  rempi. *Chemical Physics Letters*, Vol. 215, No. 1, pp. 25–30, 1993.
- [67] M Rutkowski and H Zacharias. Depolarisation of the spatial alignment of the rotational angular momentum vector by hyperfine interaction. *Chemical Physics*, Vol. 301, No. 2, pp. 189–196, 2004. Stereodynamics of Molecular Reactions.
- [68] Henrik Stapelfeldt and Tamar Seideman. Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 75, pp. 543–557, Apr 2003.
- [69] Kang Lin, Ilya Tutunnikov, Junyang Ma, Junjie Qiang, Lianrong Zhou, Olivier Faucher, Yehiam Prior, Ilya Sh. Averbukh, and Jian Wu. Spatiotemporal rotational dynamics of laser-driven molecules. *Advanced Photonics*, Vol. 2, No. 2, p. 024002, 2020.
- [70] Vijit V. Nautiyal, Sumana Devi, Ashish Tyagi, Bhavna Vidhani, Anjali Maan, and Vinod Prasad. Orientation and Alignment dynamics of polar molecule driven by shaped laser pulses. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 256, p. 119663, 2021.
- [71] Jochen Küpper, Stephan Stern, Lotte Holmegaard, Frank Filsinger, Arnaud Rouzée, Artem Rudenko, Per Johnsson, Andrew V. Martin, Marcus Adolph, Andrew Aquila, Saša Bajt, Anton Barty, Christoph Bostedt, John Bozek, Carl Caleman, Ryan Coffee, Nicola Coppola, Tjark Delmas, Sascha Epp, Benjamin Erk, Lutz Foucar, Tais Gorkhover, Lars Gumprecht, Andreas Hartmann, Robert Hartmann, Günter Hauser, Peter Holl, Andre Homke, Nils Kimmel, Faton Krasniqi, Kai-Uwe Kühnel, Jochen Maurer, Marc Messerschmidt, Robert Moshhammer, Christian Reich, Benedikt Rudek, Robin Santra, Ilme Schlichting, Carlo Schmidt, Sebastian Schorb, Joachim Schulz, Heike Soltau, John C. H. Spence, Dmitri Starodub, Lothar Strüder, Jan Thøgersen, Marc J. J. Vrakking, Georg Weidenspointner, Thomas A. White, Cornelia Wunderer, Gerard Meijer, Joachim Ullrich, Henrik Stapelfeldt, Daniel Rolles, and Henry N. Chapman. X-ray diffraction from isolated and strongly aligned gas-phase molecules with a free-electron laser. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, p. 083002, Feb 2014.
- [72] Jie Yang, Joshua Beck, Cornelis J. Uiterwaal, and Martin Centurion. Imaging of alignment and structural changes of carbon disulfide molecules using ultrafast electron diffraction. *Nat. Commun.*, Vol. 6, p. 8172, 2015.

- [73] Bruce L. Yoder, Regis Bisson, and Rainer D. Beck. Steric effects in the chemisorption of vibrationally excited methane on ni(100). *Science*, Vol. 329, No. 5991, pp. 553–556, 2010.
- [74] William E. Perreault, Nandini Mukherjee, and Richard N. Zare. Quantum control of molecular collisions at 1 kelvin. *Science*, Vol. 358, No. 6361, pp. 356–359, 2017.
- [75] Christer Z. Bisgaard, Owen J. Clarkin, Guorong Wu, Anthony M. D. Lee, Oliver Gesner, Carl C. Hayden, and Albert Stolow. Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space  $\text{C}_2\text{I}_2$  molecules. *Science*, Vol. 323, No. 5920, pp. 1464–1468, 2009.
- [76] Oliver Schalk and Andrey E. Boguslavskiy. Anisotropy in time-resolved photoelectron spectroscopy in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 121, No. 50, pp. 9612–9618, 2017. PMID: 29190096.
- [77] David W. Chandler and Paul L. Houston. Two - dimensional imaging of state - selected photodissociation products detected by multiphoton ionization. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 87, No. 2, pp. 1445–1447, 1987.
- [78] B. Whitaker, editor. *Imaging in Molecular Dynamics Technology and Applications*. Oxford Press, 2003.
- [79] Albert J. R. Heck and David W. Chandler. Imaging techniques for the study of chemical reaction dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 46, No. 1, pp. 335–372, 1995. PMID: 24329711.
- [80] Michael N. R. Ashfold, N. Hendrik Nahler, Andrew J. Orr-Ewing, Olivier P. J. Vieuxmaire, Rachel L. Toomes, Theofanis N. Kitsopoulos, Ivan Anton Garcia, Dmitri A. Chestakov, Shiou-Min Wu, and David H. Parker. Imaging the dynamics of gas phase reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 8, pp. 26–53, 2006.
- [81] Albert Stolow, Arthur E. Bragg, and Daniel M. Neumark. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 4, pp. 1719–1758, 2004. PMID: 15080710.
- [82] Toshinori Suzuki. Femtosecond time-resolved photoelectron imaging. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 57, No. 1, pp. 555–592, 2006. PMID: 16599821.
- [83] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $\text{I}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, p. 153902, Sep 2001.

- [84] F. Rosca-Pruna and M. J. J. Vrakking. Revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $\text{I}_2$  molecules. ii. numerical modeling. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 116, No. 15, pp. 6579–6588, 2002.
- [85] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, Vol. 68, p. 023406, Aug 2003.
- [86] Kenta Mizuse, Kenta Kitano, Hirokazu Hasegawa, and Yasuhiro Ohshima. Quantum unidirectional rotation directly imaged with molecules. *Science Advances*, Vol. 1, No. 6, p. e1400185, 2015.
- [87] Kang Lin, Qiyang Song, Xiaochun Gong, Qinying Ji, Haifeng Pan, Jingxin Ding, Heping Zeng, and Jian Wu. Visualizing molecular unidirectional rotation. *Phys. Rev. A*, Vol. 92, p. 013410, Jul 2015.
- [88] Evangelos T. Karamatskos, Sebastian Raabe, Terry Mullins, Andrea Trabattani, Philipp Stammer, Gildas Goldsztejn, Rasmus R. Johansen, Karol D?ugo?ecki, Henrik Stapelfeldt, Marc J. J. Vrakking, Sebastian Trippel, Arnaud Rouzee, and Jochen Kupper. Molecular movie of ultrafast coherent rotational dynamics of  $\text{OCS}$ . *Nat. Commun.*, Vol. 10, p. 3364, 2019.
- [89] R. A. Rose, A. J. Orr-Ewing, C.-H. Yang, K. Vidma, G. C. Groenenboom, and D. H. Parker. Photodissociation dynamics of the  $\text{a}^2\sigma^+$  state of  $\text{SH}$  and  $\text{SD}$  radicals. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, No. 3, p. 034307, 2009.
- [90] K. Grygoryeva, J. Rakovsky, O. Votava, and M. Farnik. Imaging of rotational wave-function in photodissociation of rovibrationally excited  $\text{HCl}$  molecules. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 147, No. 1, p. 013901, 2017.
- [91] Esben F. Thomas, Anders A. S?ndergaard, Benjamin Shepperson, Niels E. Henriksen, and Henrik Stapelfeldt. Hyperfine-structure-induced depolarization of impulsively aligned  $\text{I}_2$  molecules. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 120, p. 163202, Apr 2018.
- [92] Kotaro Sonoda, Shinichi Fukahori, and Hirokazu Hasegawa. Rotational dynamics of  $\text{O}_2$  in the electronic ground  $x^3\Sigma_g^-$  state induced by an intense femtosecond laser field. *Phys. Rev. A*, Vol. 103, p. 033118, Mar 2021.
- [93] Kenta Mizuse, Romu Fujimoto, Nobuo Mizutani, and Yasuhiro Ohshima. Direct imaging of laser-driven ultrafast molecular rotation. *JoVE*, Vol. 120, No. 120, p. e54917, Feb 2017.

- [94] Kenta Mizuse, Romu Fujimoto, and Yasuhiro Ohshima. Space-slice ion imaging: High slice resolution imaging in the polarization plane of arbitrarily polarized ionizing light. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 90, No. 10, p. 103107, 2019.
- [95] Kenta Mizuse, Naoya Sakamoto, Romu Fujimoto, and Yasuhiro Ohshima. Direct imaging of direction-controlled molecular rotational wave packets created by a polarization-skewed double-pulse. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 22, pp. 10853–10862, 2020.
- [96] Kazuki Ueno, Kenta Mizuse, and Yasuhiro Ohshima. Quantum-state reconstruction of unidirectional molecular rotations. *Phys. Rev. A*, Vol. 103, p. 053104, May 2021.
- [97] J. A. Gray, R. L. Farrow, J. L. Durant, and L. R. Thorne. The electric dipole moment of  $no\ a^2\sigma^+\ v'=0$  measured using stark quantum - beat spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 99, No. 6, pp. 4327–4333, 1993.
- [98] Mark Brouard, Helen Chadwick, Yuan-Pin Chang, Brian J. Howard, Sarantos Marinakis, Nicholas Screen, Scott A. Seamons, and Alessandra La Via. The hyperfine structure of  $no(a^2\sigma^+)$ . *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 282, pp. 42–49, 2012.
- [99] R. J. Miller, Wallace L. Glab, and B. A. Bushaw. Two - photon spectroscopy at ultrahigh resolution: Fine structure and hyperfine structure of the  $(3s\sigma)a^2\sigma^+(v=1,n=3)$  rydberg state of  $no$ . *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 91, No. 5, pp. 3277–3279, 1989.
- [100] T. Bergeman and R. N. Zare. Fine structure, hyperfine structure, and stark effect in the  $no\ a^2\sigma^+$  state by optical radio - frequency double resonance. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 61, No. 11, pp. 4500–4514, 1974.
- [101] E. M. Weinstock, R. N. Zare, and L. A. Melton. Lifetime determination of the  $no\ a^2\sigma^+$  state. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 56, No. 7, pp. 3456–3462, 1972.
- [102] A. Timmermann and R. Wallenstein. Doppler-free two-photon excitation of nitric oxide with frequency-stabilized cw dye laser radiation. *Optics Communications*, Vol. 39, No. 4, pp. 239–242, 1981.
- [103] Tomoyuki Endo, Akitaka Matsuda, Mizuho Fushitani, Tomokazu Yasuike, Oleg I. Tolstikhin, Toru Morishita, and Akiyoshi Hishikawa. Imaging electronic excitation of  $no$  by ultrafast laser tunneling ionization. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 116, p. 163002, Apr 2016.

- [104] Tomoyuki Endo, Hikaru Fujise, Hiroka Hasegawa, Akitaka Matsuda, Mizuho Fushitani, Oleg I. Tolstikhin, Toru Morishita, and Akiyoshi Hishikawa. Angle dependence of dissociative tunneling ionization of no in asymmetric two-color intense laser fields. *Phys. Rev. A*, Vol. 100, p. 053422, Nov 2019.
- [105] Kenta Mizuse, Nao Chizuwa, Dai Ikeda, Takashi Imajo, and Yasuhiro Ohshima. Visualizing rotational wave functions of electronically excited nitric oxide molecules by using an ion imaging technique. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, pp. 3303–3309, 2018.
- [106] J. J. Gallagher and C. M. Johnson. Uncoupling effects in the microwave spectrum of nitric oxide. *Phys. Rev.*, Vol. 103, pp. 1727–1737, Sep 1956.
- [107] Alain Omont. Irreducible components of the density matrix. application to optical pumping. *Progress in Quantum Electronics*, Vol. 5, pp. 69–138, 1977.
- [108] Atsushi Iwamae, Akiyoshi Hishikawa, and Kaoru Yamanouchi. Extraction of molecular dynamics in intense laser fields from mass-resolved momentum imaging maps: application to coulomb explosion of no. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 33, No. 2, p. 223, jan 2000.
- [109] Chunlei Guo and Kevin Wright. Channel competition between metastable and dissociated states of doubly ionized no in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, Vol. 71, p. 021404, Feb 2005.
- [110] Jian Wu, H Zeng, and Chunlei Guo. Non-sequential double ionization in slow charge fragmentation of doubly ionized no. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, Vol. 39, No. 18, p. 3849, sep 2006.
- [111] Bethany Jochim, M. Zohrabi, B. Gaire, Tereza Uhlikova, K. D. Carnes, E. Wells, B. D. Esry, and I. Ben-Itzhak. Importance of one- and two-photon transitions in the strong-field dissociation of no<sup>2+</sup>. *Phys. Rev. A*, Vol. 104, p. 053112, Nov 2021.

## 謝辞

本研究は東京工業大学 理学院 化学系 大島・山崎研究室において行われたものです。

指導教官の大島康裕教授には、自由な環境のもと、必要な時には過不足ないご助言やご指導をいただき、主体的に研究を進める後押しをしていただきました。研究内容に関する議論では数多くのご助言をしていただき、粗削りな理論を洗練させることができました。特に角運動量の理論やコヒーレント分布移動の量子力学的な取り扱いに関して、他に比肩することのない深い知識のもと議論していただきました。そのほか、気軽に議論していただいたり、資料作成における丁寧な添削をしていただく中で、研究を遂行・発表するうえで必要な基礎的な能力を磨くことができました。研究のみならず、私生活においても相談に乗っていただき、ご助言をいただいで精神面でも支えていただきました。山崎優一准教授には、本論文の副査を担当していただくとともに、グループミーティングや発表練習において議論していただきました。一歩別の視点からのご助言をいただいたことで、研究内容をより充実したものへとすることができました。北里大学の水瀬賢太講師には、前助教として本研究室在籍時には、研究生活のイロハのみならず、共同生活をする上での社会的な常識も教えていただき、研究に対する向き合い方の手本を示していただきました。また、北里大学に移られてからも気にかけていただき、励ましのお言葉をいただきました。中村雅明助教には、グループミーティングや発表練習だけでなく日々の議論をしていただいたほか、研究室で生活するうえで生じる数多くの用務を担っていただき、快適な研究生活を支えていただきました。また、夜遅くまで実験した際にもいやな顔一つせず監督していただき、十分な測定時間の確保ができました。秘書の山寺晶子さんには、多くの用務を担っていただき円滑な研究活動を支えていただいたほか、私生活についても気にかけていただきました。先輩、同期、後輩の学生諸氏には、研究に関する充実した議論から息抜きまで、多様な場面でお世話になりました。以上、研究室のみなさまに感謝いたします。

学部時代の指導教官である築山光一博士（当時、東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授）には、外部研究生として大島研究室に快く送り出していただき、その後も温かく見守っていただきました。東京理科大学の星野翔麻講師には、研究員として大島研究室に在籍していた当時、外部研究させていただききっかけを作ってください、研究室内でも議論していただきお世話になりました。築山研究室での先輩、同期の学生諸氏には、研究室を離れてからも仲良くしていただき精神的に支えていただきました。以上、東京理科大学在籍時の関係者のみなさまに感謝いたします。

東京工業大学 理学院 化学系の石内俊一教授、腰原伸也教授、北島昌史准教授には、本論文の副査を担当していただきました。審査いただいたほか、論文の構成や内容に関してご助言とご指摘をいただき、感謝いたします。

ほかにも記載しきれなかった関係者各位のおかげで数多の実験装置や深い議論のできる充実した研究環境を実現していただきました。また、研究費のもとである税金を納めていただいた日本国民に感謝いたします。

本研究を行った期間、苦難を共有し、息抜きに付き合ってください、精神面にお

いて支えていただいた友人諸氏に感謝いたします。私生活において、時に叱咤激励していただき、時に温かく見守っていただいた平井満智さんに感謝いたします。最後に、経済面および精神面で支えていただいた、両親、叔母、祖父母をはじめ、激励していただいた家族、親族のみなさんに感謝いたします。