

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	池田 大		審査員主査： Chief Examiner	大島 康裕	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

回転運動は分子配向を規定するため、気体分子の反応動力学を研究するうえで重要な役割を担う。分子回転の制御法として、複数のエネルギー固有状態がコヒーレントに結合した状態である、量子波束を生成する方法が広く用いられている。また、観測法としては、分子を多重イオン化・解離させ、断片イオンの放出方向を記録することで解離前の分子配向を読み出す、クーロン爆発イメージング (CEI) 法が普及している。回転波束生成と CEI を組み合わせた回転イメージング法により、ピコ秒オーダーで進行する電子基底状態の分子回転の観測が行われており、量子古典対応といった基礎科学的探究や、構造情報を取得する回転分光法として応用されつつある。一方、CEI を電子励起分子に適用した例は、一酸化窒素 (NO) における最高被占有分子軌道の可視化とヨウ化メタンの光解離ダイナミクス追跡の 2 例のみであり、励起分子への CEI 適用例の拡充が待たれている。

効率 100% の完全分布移動は、単一縦モードの狭帯域光を用いて始状態と目的状態を結合することで実現される。高励起状態を目的状態とした場合、通常は始状態と終状態を結びつける遷移確率が小さいために一段階の励起では状態間を結合できないため、多数の光源を用いる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り、単一光源での高励起状態へのアクセスが可能であるが、目的以外の状態も混合して状態分布が分散してしまうために、励起効率が 100% に満たないという課題があった。

本博士論文では NO 分子回転を対象とし、CEI の励起分子への拡張と状態制御法の開発を行った。CEI の拡張では、核スピンの分子軸配向分布に及ぼす影響を調査した。また、超短パルス光を用いた分布移動法として、ダブルパルスによる量子波束干渉 (WPI) 法、ならびに二重チャープパルス励起 (DCPE) 法と命名した新規手法により、特定の目的状態への選択的な高効率励起を実現した。

【ダブルパルス波束干渉(WPI)法による制御】

状態制御では、チャープパルス対により NO 分子に分布移動を施したのち、ナノ秒パルスにより 2 光子共鳴イオン化スペクトルを得た。ここで、非チャープパルスの場合、レーザー帯域幅-11 THz (360 cm^{-1}) に由来して多数の回転準位への励起が生じ、状態分布が分散してしまう。群遅延分散を与え瞬時帯域幅を $\sim 200 \text{ GHz}$ ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$) に制限したチャープパルスにすることにより、遷移周波数 5.1 cm^{-1} の $J=3/2 \leftarrow 1/2$ 励起は生じるのに対し、 13.6 cm^{-1} の $J=5/2 \leftarrow 1/2$ 以上の励起はほとんど生じない、擬準位系とみなせる条件を実現できる。単一のチャープパルスを用いた励起では、光強度を最適化することで励起効率 $\sim 60\%$ を達成した。励起効率向上のため、チャープパルスを約 6 ps の遅延時間を設けて 2 発照射した。パルス間の遅延時間を調整することで、励起経路の建設的/破壊的干渉の制御が可能となる。スペクトルから実験における励起効率は 90% と見積もられた。

【二重チャープパルス励起(DCPE)法による制御】

より高い J 準位への励起においては励起経路が複数となり、ダブルパルスによる波束干渉では特定の励起経路のみを増幅させた完全分布移動は困難であった。そこで、瞬時帯域幅を $\sim 40 \text{ GHz}$ ($\sim 1.3 \text{ cm}^{-1}$)程度に制限して単独パルスでの励起を抑制した、ふたつのチャープパルスをわずかな遅延時間を設けてほぼ同時に照射して分布移動を引き起こした。パルス間の瞬時周波数差を遷移周波数と一致させることで、状態選択的な高効率励起を実現した。 $J=5/2, 7/2, 9/2$ へ励起したときの励起効率は 85%, 70%, 15% と見積もられた。チャープパルス対の合成電場波形は周期的なパルス列構造となっており、その周期はダブルパルス間の瞬時周波数差の逆数となる。したがって、多数のパルスによる波束生成により、特定の遷移経路のみ建設的に多数回干渉させることで高効率励起が実現したと解釈できる。 $J=7/2, 9/2$ への励起について、数値計算上は 8 割以上の励起効率が示唆された。実験的にはレーザーの出力不足によりシミュレーションを下回る励起効率ではあったが、特定準位への選択的励起が実現された。

【超微細脱分極の可視化】

画像観測では、ナノ秒パルスにより 10% 程度の ^{14}NO 分子が第一電子励起状態 ($A^2\Sigma^+, v=0$) における角運動量量子数 $J=3/2$ の準位へと励起される。フェムト秒パルスにより ^{14}NO 分子は多重イオン化され、解離性多価イオンから放出された N^+ イオンのうち偏光面内に放出されたものの空間分布を 2 次元検出器により撮像した。

^{14}N のもつ核スピンを含めた全角運動量とその空間射影の量子数 F と M_F まで考慮すると、始状態は $(F, M_F) = (1/2, \pm 1/2), (3/2, \pm 1/2), (3/2, \pm 3/2)$ の 6 つとなり、観測される状態はそれぞれの始状態から生成される各量子波束の足し合わせとなる。観測された N^+ イオンの空間分布から角度分布を算出すると、励起直後は横方向に配向していた分子集団が、時間変化とともに異方性が失われたのち、25 ns 経過すると若干縦方向へ局在した配向分布に変化した。測定結果に対し、量子波束描像から導出したモデルを用いてフィッティングすることで、各量子波束の密度行列要素の実験的な決定に成功し、 ^{14}N のもつ核スピンの分子軸配向分布に及ぼす影響について量子波束描像による解釈を可能とした。

【総括】

本博士論文では、分子回転の観測と制御に取り組んだ。観測においては、ナノ秒パルス光で電子励起した ^{14}NO 分子の単一 J 準位において時間変化する分子軸配向分布を可視化・追跡した。制御においては、NO 分子の回転状態においてチャープ超短パルス対を用いたダブルパルス WPI と DCPE により、状態選択的・高効率励起が実証された。これらの成果は、回転制御に関する基礎的知見のみならず、他の運動自由度の量子状態制御へとつながる波及効果のある研究内容といえる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース :

化学

系

申請学位 (専攻分野) : 博士

(理学)

Department of, Graduate major in

化学

コース

Academic Degree Requested

Doctor of

学生氏名 :

池田 大

審査員主査 :

大島 康裕

Student's Name

Chief Examiner

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx. 300 English Words)

This thesis comprises two sections addressing molecular rotation. The first part focuses on population transfer utilizing a chirped pulse pair, while the second part delves into visualizing hyperfine depolarization dynamics of the molecular-axis orientation distribution.

In the first part, significant population transfer in rotational states of nitric oxide (NO) molecules is achieved using an ultrashort light source. Two distinct excitation strategies are employed. The first employs wave-packet interference for $J = 3/2 \leftarrow 1/2$, using a temporally expanded broadband chirped pulse to inhibit excitation to higher J states. A pulsed-pair irradiation creates constructive interference between wave packets, leading to concentrated population at $J = 3/2$. The second scheme involves a newly developed approach utilizing double chirped pulse excitation for $J = 5/2, 7/2$ and $9/2$ from $1/2$. Even though a single pulse is inadequate due to its longer duration, partial temporal overlap of two pulses enables excitation by adjusting the difference in instantaneous frequencies with the transition frequency. This highly efficient excitation relies on wave-packet interference through a pulse train generated by the beat between the chirped pulses. Estimated transfer efficiencies are 90% and 85%, 70%, 15% for each excitation into $J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$, respectively, based on recorded resonance-enhanced multiphoton ionization spectra.

The second part of the thesis explores hyperfine depolarization, a phenomenon in which the polarization of angular momentum J relaxes due to interaction with nuclear spin I . This effect has been extensively studied in atomic and molecular systems. In molecules, rotation, represented by J , contributes to molecular-axis alignment. The study visualizes the depolarization of electronically excited nitric oxide ($A^2\Sigma^+$) induced by coupling with the nuclear spin of ^{14}N . This is achieved through time-resolved Coulomb explosion imaging, utilizing nanosecond ultraviolet pump pulses and femtosecond intense probe pulses. Angular distributions are obtained from images of N^+ fragments. The analysis incorporates coherent excitation of multiple hyperfine levels and aligns with the spherical-tensor representation from prior research. Angular distribution is expressed through time-independent and dependent state-multipole moments, enabling reconstruction of the density matrix in the coupled representation (total angular momentum) basis $|F, M_F\rangle$ using experimental outcomes.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).