

レーザー誘起分子配向の最適制御シミュレーション：
 整列を経由する2段階の配向制御

(東北大院・理) 中嶋克宏, 阿部弘哉, 大槻幸義

Optimal Control Simulation of Laser-Induced Molecular Orientation:
 Two-Step Orientation Control via Alignment

(Tohoku Univ.) Katsuhiko Nakajima, Hiroya Abe, Yukiyoshi Ohtsuki

【序】 分子固定座標系で分子ダイナミクスを誘起・観測するためには, 分子を整列・配向させることが不可欠である. 電子基底状態において, 整列・配向に必要なトルクは双極子および誘起双極子相互作用を通して分子に加えらる. 分子の向きを考慮しない整列制御では, 非共鳴パルスによるインパルス・ラマン回転励起がしばしば使われる. レーザーパルス照射後, 回転波束の繰り返し運動(リバイバル)により, パルス電場が存在しない下での分子整列が実現できる. 現在, パルスの偏光条件を調整することで, 空間の任意の方向(3D)への整列制御も報告されている. 整列制御における中心課題は, 最適な制御法の探索や応用にシフトしているといえる [1].

非対称分子における分子固定系の実現には, 分子の向きまで揃える配向制御が必要である. 配向制御では, 整列制御と違い対称性を破る相互作用が必須である. その観点から, 従来の研究を2つのカテゴリーに分類できる. 1つ目は, 静電場やテラヘルツ・パルスを導入し双極子相互作用を利用する方法である. しかし, 高強度のテラヘルツ・パルス発生 of 技術的な困難さや, 静電場下では完全に外場ゼロといえないなど課題がある [2].

2つ目は位相ロックした2色のレーザーパルスを用い, 3次の分極相互作用を通して非対称な相互作用を導入する. いくつかの実験グループが有効性を報告しているものの, 限定的な成功に留まっている. 本研究では理論・シミュレーションの観点から, 波形整形したレーザー・パルスを用いることで, より低い強度で高い配向度合いを実現することを目指す. そのために, 我々が開発した, 非共鳴の最適制御シミュレーションを用いる [3]. 数値結果を解析することで, 整列を経由する2段階の配向制御が有効であることが分かったので報告する [4].

【理論】 位相ロックした2色(振動数 $\omega + 2\omega$)の直線偏光レーザーパルスを仮定する. 回転定数 B の剛体回転子で近似した CO(配向制御のプロトタイプ)を具体例に偏光方向に1次元配向させる.

$$E(t) = \varepsilon_{\omega}(t)\cos(\omega t) + \varepsilon_{2\omega}(t)\cos(2\omega t + \eta) \quad (1)$$

相対位相 η が相互作用の非対称性の度合いを決める. 例えば $\eta = 0.5\pi$ ではパルス電場は対称な形をとり, 分子を整列させることができない. ここでは, $\eta = 0$ を考える. 分子軸とパルスの偏光角とのなす角を θ とし, 相互作用に現れる分極率・超分極率成分を $\alpha(\theta)$, $\beta(\theta)$ と表す. 電場の振動数 ω に関してサイクル平均したハミルトニアンは以下で与えられる.

$$\bar{H}^t = B\hat{J}^2 - \frac{1}{4}\alpha(\theta)[\varepsilon_{\omega}^2(t) + \varepsilon_{2\omega}^2(t)] - \frac{1}{8}\beta(\theta)\varepsilon_{\omega}^2(t)\varepsilon_{2\omega}(t) \quad (2)$$

最適制御シミュレーションは、与えられた(モデル)ハミルトニアンの下で、目的を最大確率で実現するレーザーパルス形を求める第一原理法である。ここでは、与えられた回転状態において「 $\cos\theta$ の期待値(配向度合い)を最大にする状態 $|\chi\rangle$ 」の生成をターゲットに選ぶ。すなわち、「目的時刻 t_f における演算子 $W = |\chi\rangle\langle\chi|$ の期待値の最大化」として定式化する。最適化条件は

$$\text{Im}\left\{\langle\xi(t)|[2\alpha(\theta)\varepsilon_\omega(t) + \beta(\theta)\varepsilon_\omega(t)\varepsilon_{2\omega}(t)]|\psi(t)\rangle\right\} = 0 \quad (3)$$

および

$$\text{Im}\left\{\langle\xi(t)|[4\alpha(\theta)\varepsilon_{2\omega}(t) + \beta(\theta)\varepsilon_\omega^2(t)]|\psi(t)\rangle\right\} = 0 \quad (4)$$

である。ただし、ラグランジュ未定乗数 $|\xi(t)\rangle$ は運動方程式による拘束条件を表す。時間発展演算子 $U(t, 0)$ を用いれば、 $|\xi(t)\rangle = U(t, t_f)|\xi(t_f)\rangle = U(t, t_f)W|\psi(t_f)\rangle$ で与えられる。シミュレーションには我々が開発した単調収束保証の反復アルゴリズムを用いる [3]。

【結果】 下図に、最適制御シミュレーションから得られた (a) レーザー電場 (包絡線関数)、(b) 整列・配向度合いの時間変化、(c) 偶数 (波線)・奇数 (実線) の回転量子数をもった分布および回転量子数の平均値の時間発展を示す。なお、温度は $T=0\text{ K}$ を仮定した。

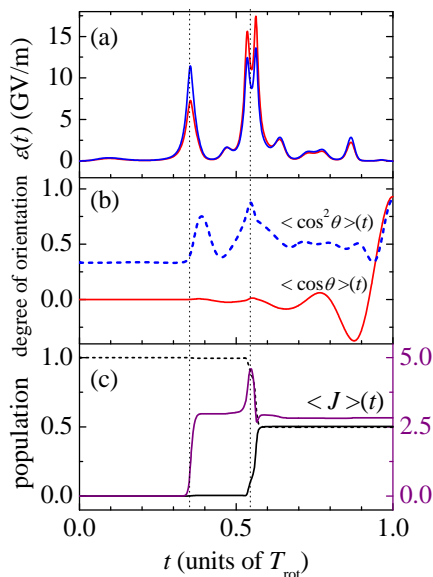


図 最適制御シミュレーションの結果説明はテキスト参照。

最適パルスは目的時刻で非常に高い配向度合い0.93を示す。細かい構造もあるが、それらを除いても達成度に殆ど影響はない。すなわち、配向制御は2つのサブパルスで実現されていることが分かる。サブパルスの照射タイミングと整列度合いの時間変化を比較すると、最初のサブパルスは整列制御にのみ寄与していることが分かる。2番目のサブパルスが配向を誘起しており、その照射タイミングは波束の整列度合いのピークと一致している。すなわち、整列を経由する2段階の配向制御機構を強く示唆する。

もしこれが有効であるなら、最適パルスの代わりにガウスパルスの組を用いても同様の結果が得られるはずである。そこで、ガウスパルスの強度および遅延時間を変えて、配向度合いを計算し、2次元マップに表示した。その結果、いくつかの領域(強度と遅延時間の組み合わせ)で高い配向度合いを実現できることが分かった[4]。

【参考文献】

- [1] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011); *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012)およびその中の参考文献.
- [2] O. Ghafur *et al.* *Nat. Phys.* **5**, 289 (2009); S. Fleischer *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **107**, 163603 (2011).
- [3] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008).
- [4] K. Nakajima, H. Abe, and Y. Ohtsuki, *J. Phys. Chem. A* (special issue) *in press*.

3A02

DFT-MD による臭素化芳香族分子のクーロン爆発

(京大院理¹、熊大院自然²) 大村訓史¹, 永谷清信¹, 下條冬樹², 八尾誠¹

DFT-MD studies of coulomb explosion of bromo-aromatic molecules

(Kyoto Univ.¹ Kumamoto Univ.²) Satoshi Ohmura¹, Kiyonobu Nagaya¹, Fuyuki Shimojo²,
Makoto Yao¹

【序】

芳香族分子に臭素を付加した臭素化芳香族分子に硬 X 線を照射すると、重元素である臭素の内殻電子が分子放出され、オージェカスケードによって臭素原子内に多数の正孔が生成される。正孔が価電子軌道に達すると、それらの正孔は分子全体へ分配され、クーロン斥力により、分子がクーロン爆発を起こす。近年、爆発後のイオンの運動量や電荷分布から、爆発直前の構造、臭素原子から分子全体への正孔分配過程を予測しようとする試みがなされており、理論的にクーロン爆発の詳細なプロセスを調べることは、それらを成功させるために必要不可欠なことである。

【計算】

上に述べた背景をもとに、硬 X 線照射後のクーロン爆発の詳細なプロセスを調べるため、我々は、臭化フェノール、臭化ナフトールのような臭素化芳香族分子に対し、分子動力学法 (MD) に基づく計算機シミュレーションを行った。分子動力学法は各ステップで電子状態を求める型の第一原理分子動力学法を用い、電子状態は一般化された密度勾配近似を用いた密度汎関数法 (DFT) に基づく Projected-augmented wave (PAW) 法で計算した。まず、通常分子動力学法を 3000step (約 1.5 ps) 行い、その後、その配置から分子全体を +6 ~ +8 に帯電させ、MD シミュレーションを行った。クーロン斥力によって小さなフラグメントに分かれていく様子を population 解析から得られる電荷分布の時間発展などと共に詳しく調べた。

【結果と考察】

臭化フェノールの計算から、分子全体を正に帯電させた後瞬時に原子一つ一つに解離するのではなく、いくつかのプロセスを経て分子が崩壊していくことが分かった。まず、第一のプロセスとして、10~20 fs で OH 基の H が解離していく。図 1 はその時のイオン配置と Mulliken 電荷の時間発展を示している。この図から、H 解離の過程において Br から OH 側へ正孔が移動しているのがわかる。

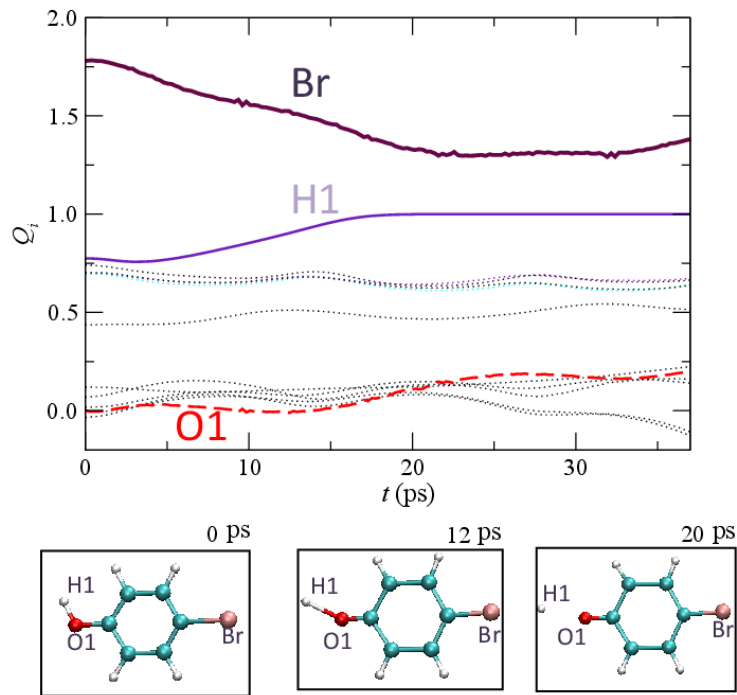


図 1、OH 基の H が解離する際のイオン配置と Gross 電荷の時間発展

さらに H が解離した後、リングが開き、フラグメントに分かれていく。その様子を図 2 に示す。

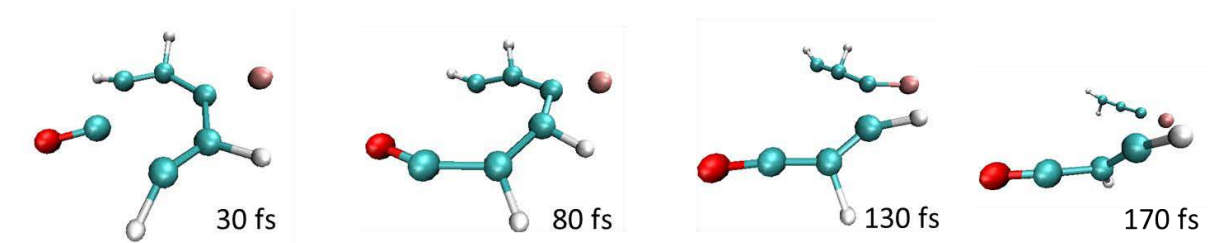


図 2、フラグメントに分かれていく分子

講演では、臭化フェノールの計算結果だけでなく、臭化ナフトールの計算結果も紹介し、この二つの分子のクーロン爆発メカニズムの違いについて議論する予定である。

超蛍光による脱励起過程の選択的制御

(理研・XFEL¹, 岡山大極限量子研究コア², 岡山大自然³, 原子力機構⁴, 分子研⁵)
 永園 充¹, 中嶋 享², 久間 晋^{1,2}, 宮本 祐樹^{1,3}, James R. Harries^{1,4}, 岩山 洋士^{1,5},
 石川 哲也¹, 笹尾 登^{1,2}, 繁政 英治^{1,5}

Selective control of decay channels utilizing superfluorescence

(RIKEN XFEL¹, Okayama Univ. XQW², Okayama Univ. Sci.³, JAEA⁴, IMS⁵)
 Mitsuru Nagasono¹, Ryo Nakajima², Susumu Kuma^{1,2}, Yuki Miyamoto^{1,3}, James R. Harries^{1,4},
 Hiroshi Iwayama^{1,5}, Tetsuya Ishikawa¹, Noboru Sasao^{1,2}, Eiji Shigemasa^{1,5}

【序】 我々は SCSS 試験加速器施設において、高強度な極端紫外領域 (EUV) の FEL 光をヘリウム原子 (気体) に照射し、量子光学効果の 1 つ「超蛍光」の観測に世界に先駆けて成功した [1]。「超蛍光」とは、励起状態にある原子が、協調的な自発放射 (蛍光放出) を起こす過程である。この現象は、励起原子間の距離が、放出する光 (蛍光) の波長よりも短い場合に起こる。「超蛍光」は、(1) 超蛍光パルスのピーク強度は励起原子数 (N) の 2 乗に比例、(2) 超蛍光のパルス幅は N に反比例、(3) 励起光から超蛍光パルスの発生までの遅延時間は N に反比例、という特徴を持ち、また、レーザー光のようにコヒーレント性と指向性を併せ持つ。これらの特徴は、自然放射強度や放射波長など遷移固有の性質、および励起原子密度や励起領域長などの実験条件に依存することが理論的に予測されている。本研究では、超蛍光の原理に基づいて、励起原子の密度を変化させることにより脱励起過程から任意の 1 つ (あるいは複数) の過程を選択制御することを試みた。

【実験】 SCSS 試験加速器からの EUV-FEL 光 (パルス幅 100fs、繰り返し周期 30 Hz) を用いて実験を行った。FEL 光の波長は、 $1s1s \rightarrow 1s3p$ 共鳴励起エネルギーに相当する 53.7 nm を用いた。水平偏光した FEL 光は、楕円筒鏡と円筒鏡で構成される前置集光系を用いて、ガスセル中 (セル長 4 mm、ビーム軸の両端に $\phi 2$ mm のアパーチャー) の高濃度 He ガスに照射される。その際に発生する可視領域の光について、光強度の時間発展を調べた。高濃度 He ガスを、パルスバルブを用いてガスセル中に導入し、ガス密度をパルスバルブの排圧と開閉時間により調整した。FEL 光強度 (W/cm^2) の調整は、集光ビーム軸上でのガスセルの位置を変えることにより行っ

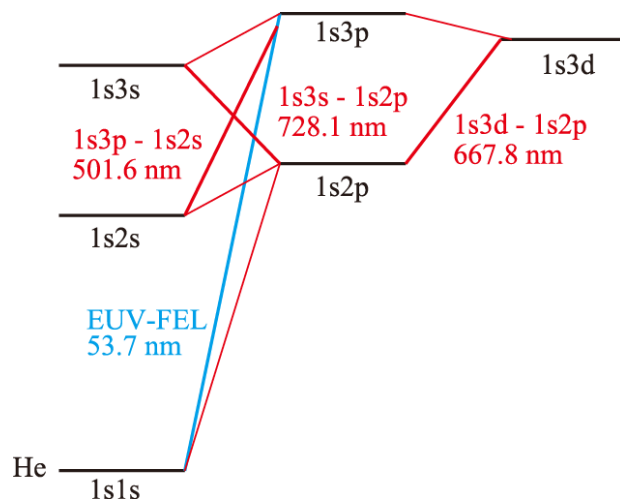


図1 He のエネルギーレベル

た。FEL 光の全光量及び He1s3p 共鳴波長の相対光量を、Ar イオン検出器と He 準安定状態検出器によりそれぞれ計測した。超蛍光は、ビームスプリッターとバンドパスフィルターにより 3つの波長領域を分光され、それぞれを高速 PD とオシロスコープ、あるいはストリークカメラを用いて shot 毎に計測した。ここで 3 波長は、He1s3p 励起後の脱励起過程の内、可視光領域に遷移波長がある 501.6 nm (1s3p→1s2s) , 728.1 nm (1s3s→1s2p) , 667.8 nm (1s3d→1s2p) であった。

【結果と考察】 分光した 3 波長領域全てについて、指向性のあるパルス発光が、通常の蛍光寿命よりも短い時間領域において観測された。これらの特徴は、超蛍光を示唆している。図 2 に、He ガス濃度一定の条件下において、3 波長の光強度成分比の入射 EUV-FEL 光強度依存性を示す。同一励起状態からの通常の蛍光過程においては、競合する脱励起過程の蛍光成分比は、蛍光寿命（緩和速度）の比率で決まる。しかし、超蛍光過程では、競合する蛍光成分比は、励起原子密度に依存することが予測される。すなわち、3 つの超蛍光の光強度比の変化は、入射光強度に依存して励起原子密度が変わり、超蛍光による脱励起速度が変化（脱励起過程の分岐比が変化）した結果であると考えられる。また、光強度一定の条件下においては、蛍光強度成分比の He ガス濃度依存性も観測された。この結果も、励起原子密度による脱励起速度の変化に帰結される。これらの結果は、超蛍光による脱励起過程が、光強度およびガス濃度を変えることによって制御できることを示唆している。

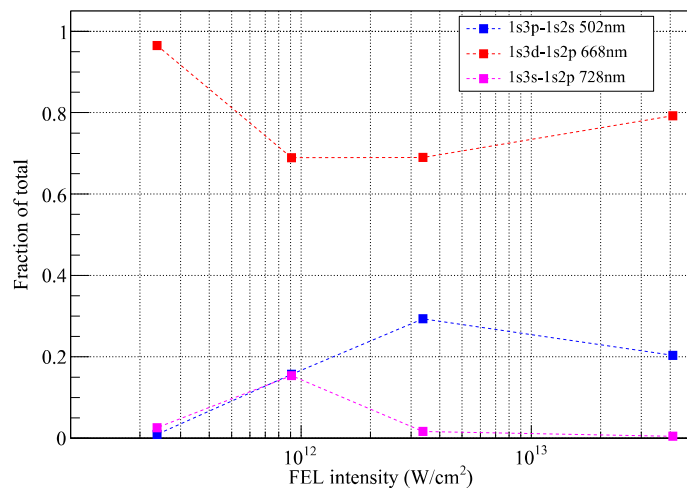


図 2 超蛍光成分比の FEL 光（励起光）強度依存性

【参考文献】

[1] M. Nagasono *et al.*, Phys. Rev. Lett. 107, 193603 (2011).

3A04

X線自由電子レーザーによる希ガス原子の多光子多重イオン化

(東北大・多元研¹, 理研・放射光科学総合研究センター², CFEL³,
Synchrotron SOLIEL⁴, Uppsala Univ.⁵, 京大・院理⁶, 広大・院理⁷,
Lund Univ.⁸, Imperial Univ.⁹, Univ. Turku¹⁰, ASG CFEL¹¹, JASRI¹²)
福澤 宏宣^{1,2}, Son Sang-Kil³, 本村 幸治¹, Mondal Subhendu¹, Liu XiaoJing⁴,
Feifel Raimund⁵, 永谷 清信^{2,6}, 和田 真一^{2,7}, 立花 徹也¹, 伊藤 雄太¹,
木村 美紅¹, 酒井 司⁶, 松波 健司⁶, 林下 弘憲⁷, 梶川 隼平⁷, Johnsson Per⁸,
Siano Marco⁹, Kukk Edwin¹⁰, Rudek Benedikt¹¹, Erk Benjamin¹¹, Foucar Lutz¹¹,
Robert Emmanuel⁴, Miron Catalin⁴, 登野 健介¹², 富樫 格¹², 犬伏 雄一²,
佐藤 堯洋², 片山 哲夫¹², 初井 宇記², 亀島 敬¹², 矢橋 牧名²,
八尾 誠⁶, Santra Robin³, 上田 潔^{1,2}

Multiphoton multiple ionization of rare-gas atoms by X-ray free-electron laser

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RSC², CFEL³, Synchrotron SOLIEL⁴,
Uppsala Univ.⁵, Kyoto Univ.⁶, Hiroshima Univ.⁷, Lund Univ.⁸,
Imperial Univ.⁹, Univ. Turku¹⁰, ASG CFEL¹¹, JASRI¹²)
Hironobu Fukuzawa^{1,2}, Sang-Kil Son³, Koji Motomura¹, Subhendu Mondal¹,
XiaoJing Liu⁴, Raimund Feifel⁵, Kiyonobu Nagaya^{2,6}, Shin-ichi Wada^{2,7},
Tetsuya Tachibana¹, Yuta Ito¹, Miku Kimura¹, Tsukasa Sakai⁶, Kenji Matsunami⁶,
Hironori Hayashita⁷, Jumpei Kajikawa⁷, Per Johnsson⁸, Marco Siano⁹, Edwin Kukk¹⁰,
Benedikt Rudek¹¹, Benjamin Erk¹¹, Lutz Foucar¹¹, Emmanuel Robert⁴, Catalin Miron⁴,
Kensuke Tono¹², Tadashi Togashi¹², Yuichi Inubushi², Takahiro Sato²,
Tetsuo Katayama¹², Takaki Hatsui², Takashi Kameshima¹², Makina Yabashi²,
Makoto Yao⁶, Robin Santra³, Kiyoshi Ueda^{1,2}

自己増幅自発放射 (SASE) 型の自由電子レーザー (FEL) の発展に伴い, 極短波長領域でのレーザー光を利用することが可能となり, その波長領域はついに X 線領域まで到達した. 日本にも X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA が建設され[1], 本年 3 月よりユーザー運転が開始されたばかりである. 本研究では SACLA から得られる X 線レーザーパルスを集光してアルゴン原子およびキセノン原子に照射し, 生成する多価イオンを飛行時間型イオン分光計により測定することで, X 線多光子過程の観測を試みた.

実験は SACLA のビームライン BL3, 実験ハッチ EH3 で行った. XFEL 光は EH3 に常設されている K-B ミラー集光システムにより集光して反応チャンバーに導入した. XFEL 光をパルス超音速分子線として導入された気体試料と集光点において交差させ, 生成するイオンを飛行時間型イオン分光計で観測した. このイオン分光計には位置敏感検出器が備えてあり, 飛行時間だけでなく検出位置の情報も用いることで分解能を向上させた. 反応領域を通過した XFEL 光はベリリウム窓を通して大気中に引き出し, PIN フォトダイオードで検出することで光強度データを各 XFEL パルスごとに得た. イオン収量の強度依存性を広範囲に取得する測定では, K-B ミラー集光システムの上流にアルミ箔を挿入することで XFEL 光の強度を減衰させた. 本研究で用いた光のエネルギーは 5.5 keV である.

標的をアルゴン原子とした実験では, 最大 10 価のイオンが検出された. このよう

な多価イオンは X 線 1 光子吸収では観測されていない [2, 3]. イオン収量の光強度依存性から, 1 光子吸収の寄与と 2 光子吸収の寄与との比を見積もり, 理論計算による予測と詳細に比較することによって, 光のフルエンスを決定した.

キセノン原子の場合, L 殻のイオン化しきい値が 5 keV 付近にあるため, 5.5 keV の光エネルギーでは光吸収断面積が大きく, アルゴン原子よりもさらに多くの光子を吸収することが予測される. 図 1 に得られたイオン飛行時間スペクトルを示す. 最大 26 価のキセノン原子イオンが観測された. これほどの多価イオンはやはり X 線 1 光子吸収では観測されていない[4]. イオン収量の光強度依存性から 4 光子吸収が起きていることが分かり, この結果は理論計算による結果とほどよく一致した.

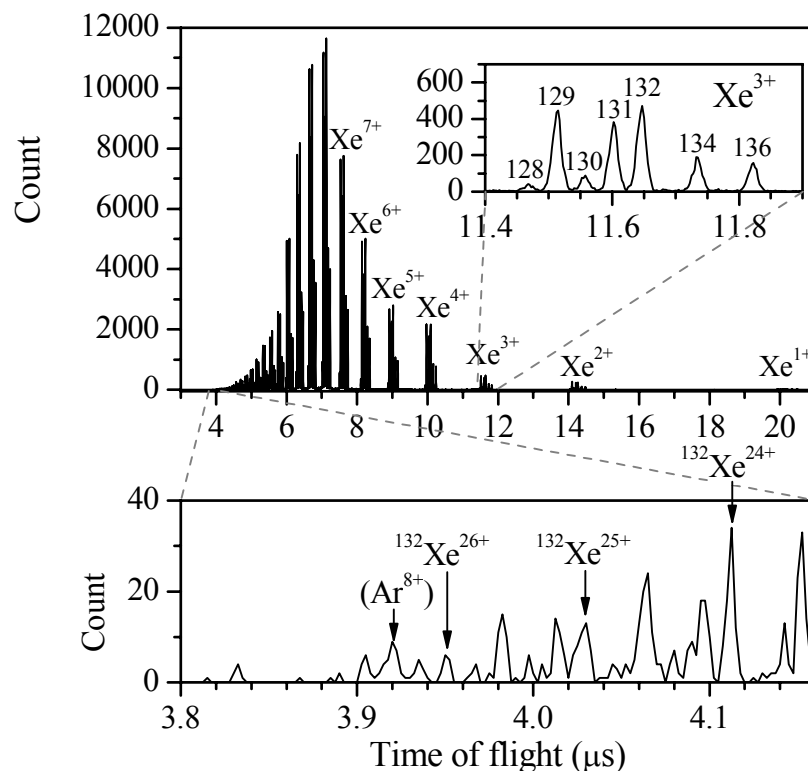


図 1. 5.5 keV の XFEL パルスをキセノン原子に照射した際のイオン飛行時間スペクトル

本研究は文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題および X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題, 理化学研究所の SACLA 利用装置提案課題として援助を受け行われました.

参考文献

- [1] T. Ishikawa *et al.*, Nature Photonics **6**, 540 (2012).
- [2] T. A. Carlson and M. O. Krause, Phys. Rev. **137**, A1655 (1965).
- [3] K. Ueda *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 605 (1991).
- [4] T. Mukoyama *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **20**, 4453 (1987).

3A05

強レーザー場中エタノールの解離性イオン化ダイナミクス： 光電子と解離イオンのエネルギー相関

(原子力機構¹、慶大理工²、東大院理³) 板倉隆二¹、生田朋也^{1,2}、穂坂綱一¹、赤木浩¹、
横山淳¹、山内薫^{1,3}、神成文彦²

Dissociative ionization dynamics of ethanol in intense laser fields: Energy correlation between photoelectron and fragment ion

(JAEA¹, Keio Univ.², Univ. of Tokyo³) Ryuji Itakura¹, Tomoya Ikuta^{1,2}, Kouichi Hosaka¹, Hiroshi Akagi¹, Atsushi Yokoyama¹, Kaoru Yamanouchi^{1,3}, Fumihiko Kannari²

【序】 強レーザーパルスを照射された分子は、光電子を放出し、分子内励起を起し、複数の反応経路へと進む。これまで、生成物イオンの生成比やそれらの3次元運動量分布を観測し、それらのレーザーの波長、強度、パルス幅、パルス波形に対する応答が調べられてきた。しかし、最終的な反応生成物に至る励起過程の詳細、つまり、イオン化およびイオン化後の電子・振動励起の機構については、まだよくわかっていない。強レーザー場によって誘起される化学反応を深く理解する上で、励起機構を明らかにすることは、極めて重要である。これまでに、我々は、エタノール (C₂H₅OH) を対象として、光電子分光によって、イオン化直後の状態を帰属するとともに、光電子と同時計測された生成イオン種から、最終的な電子状態についても分離して同定した。つまり、イオン化直後の電子状態と解離を引き起こす最終的な電子状態の相関について知見を得た[1, 2]。本研究では、さらに、解離生成イオンの運動エネルギーに着目し、光電子スペクトル上では隠れていた詳細を抽出する。解離フラグメントイオンの並進運動エネルギーの違いから、励起経路を明確にし、そのエネルギーの定量的な違いについて議論する。

【実験】 強レーザーパルスとして、チタン・サファイア再生増幅器からの出力パルス (783 nm, 35 fs (FWHM)) および、 β -BBO 結晶を用いた第2高調波 (400nm, 96 fs) を集光し、エタノール分子から生成した光電子とイオンを同時計測した。同時計測条件を満たすため、光電子・イオンの観測確率は約 0.3 イベント/レーザーショットとした。光電子と生成イオンは、複数枚の穴あき電極板により構成されたイオンレンズによって、超高真空チャンバー両端に設置された2組の高速位置敏感検出器に3次元収束された。到着時間および位置の3次元情報から電子・イオンの3次元運動量ベクトルを、1イベント毎に計測した。

【結果と考察】 レーザー波長 $\lambda = 400$ nm, ピーク強度 $I_0 = 1$ TW/cm² の時に得られた CH₂OH⁺ および C₂H₅OH⁺、C₂H₄OH⁺ と同時計測した光電子スペクトルを図 1a に示す。CH₂OH⁺ 生成チャンネルに関しては、0.5 eV 付近をピークに、幅の広いスペクトル構造を示し、4光子吸収による C₂H₅OH⁺ の電子励起状態へのイオン化と帰属される。C₂H₅OH⁺ と C₂H₄OH⁺ の生

成チャンネルについては、それぞれ、1.8 および 1.4 eV 付近にピークを示し、4 光子過程による $C_2H_5OH^+$ の電子基底状態へのイオン化と帰属される。この 2 つのピークのエネルギーの違いは振動準位の違いに相当する。

CH_2OH^+ 生成チャンネルに関して、さらに詳細を調べるため、 CH_2OH^+ の運動エネルギーと光電子エネルギーの相関図 (図 1b) を作成した。 CH_2OH^+ の運動エネルギー分布を、特定の光電子エネルギー E_{elec} で切り出して見てみると、光電子エネルギーに依らず、指数関数、つまり、ボルツマン分布でよく再現できることがわかった。これは、解離における分子内エネルギー再分布が統計的に進むことを示している。ボルツマン分布の指標となる kT は、図 1c に示すように、 E_{elec} に依存して変化する。 CH_2OH^+ に関連した光電子スペクトルは、幅広く構造がなく、2 つの成分を読み取ることは難しいが、 kT の E_{elec} 依存性を見ると $E_{elec} \sim 1.5$ eV を境に、2 つの成分の寄与がわかる。 $E_{elec} < 1.3$ eV の領域において、 kT は 60 ~ 80 meV の値を示すが、 $E_{elec} = 1.3$ eV 付近から増加し、1.8 eV において最大値、約 120 meV を示す。

$C_2H_5OH^+$ から CH_2OH^+ は、エネルギー的に $C_2H_5OH^+$ が電子励起しなければ生成できない。電子励起状態への経路として、経路(1)：イオン化の際に、電子励起状態へ、直接、遷移する経路と、経路(2)：まず、基底状態へイオン化した後、励起状態へとさらに光励起される段階的な経路の 2 つの経路を取りうる。 $C_2H_5OH^+$ 生成と関連した光電子スペクトルに現れる 4 光子イオン化のピーク位置 ($E_{elec} = 1.8$ eV) を考慮すると、 $E_{elec} > 1.5$ eV の領域では、基底状態から励起が起きる経路(2)の寄与と考えられる。光電子スペクトルでは幅広い 1 つのピークであっても、 kT の E_{elec} 依存性では、2 つ経路の存在が区別でき、イオンの基底状態経由の経路(2)の方が、 $C_2H_5OH^+$ が獲得する内部エネルギーが大きくなること明らかとなった。

レーザー強度を $I_0 = 18$ TW/cm² まで増やすと、経路(2) の分岐比が増えると同時に、 E_{elec} に依存した運動エネルギー kT は、経路(1), (2) ともに約 20 meV の増加が観測された。

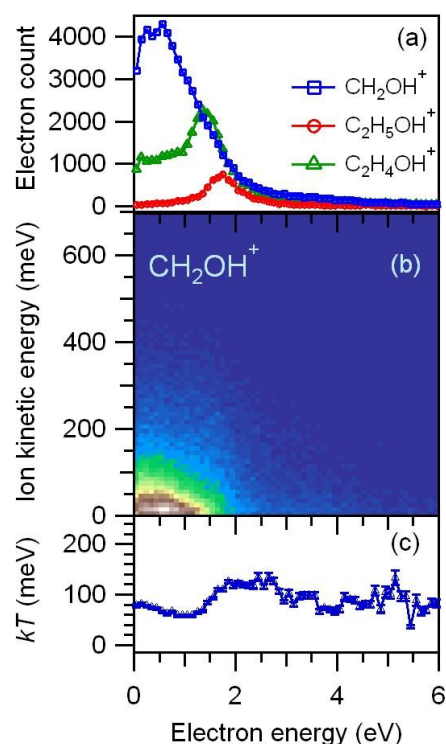


図 1. (a) CH_2OH^+ , $C_2H_5OH^+$, $C_2H_4OH^+$ 生成と同時計測した光電子スペクトル. (b) CH_2OH^+ 並進運動エネルギーと光電子エネルギーの相関マップ. (c) CH_2OH^+ の運動エネルギー分布として、ボルツマン分布を仮定した時、光電子エネルギーに依存した並進エネルギー kT .

【参考文献】

- [1] K. Hosaka, R. Itakura, K. Yokoyama, K. Yamanouchi, A. Yokoyama, *Chem. Phys. Lett.* **475** (2009) 19.
- [2] T. Ikuta, K. Hosaka, H. Akagi, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, F. Kannari, R. Itakura, *J. Phys. B* **44** (2011) 191002.

3A06

励起状態 NO の解離性イオン化過程におけるフラグメント空間異方性：
軌道対称性の効果

(名大院・理) 遠藤 友随、伏谷 瑞穂、松田 晃孝、菱川 明栄

Fragment anisotropy of dissociative ionization of electronically excited NO :
Effects of molecular orbital symmetry

(Nagoya Univ.) Tomoyuki Endo, Mizuho Fushitani, Akitaka Matsuda, Akiyoshi Hishikawa

【序】近年、反応過程における電子ダイナミクスを分子内の電子空間分布の変化として直接捉える試みとして、高次高調波発生 [1] やクーロン爆発 [2] などの強レーザー場中でのトンネルイオン化による現象を利用したアプローチが提案されている。トンネルイオン化の速度は、レーザー偏光方向に対する電子軌道の形状によって決定付けられるため、高調波のスペクトルや生成したフラグメントイオンの異方性から電子軌道の形状を復元することができる。これまでフラグメント異方性を利用した電子軌道の可視化は電子基底状態の分子を対象として進められ、最高被占有軌道 (HOMO) の情報が得られることが示されている[2, 3]。この手法を反応追跡に適用するためには、軌道対称性の変化がどのように空間異方性に反映されるかを明らかにすることが必要である。そこで本研究では、HOMO に π 対称性、最低空軌道 (LUMO) に σ 対称性を持つ NO 分子 (図 1(a)) に着目し、極短パルス強レーザー場 (8 fs, 1.5×10^{14} W/cm²) における解離性イオン化過程によって生成したフラグメントの異方性が電子励起によってどのように変化するかを調べた。

【実験】チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力を用いて、(1) NO A²Σ⁺-X²Π 遷移の (0,0) バンドを励起するためのフェムト秒 UV パルス (波長 226 nm), (2) 数サイクル強レーザーパルス (パルス幅 8 fs, 波長 800 nm) を発生させた。これら 2 つのレーザーを、それぞれポンプ光およびプローブ光として NO 分子に集光した。時間遅延は 150 ps とした。解離性イオン化過程, NO → NO⁺ + e⁻ → N⁺ + O + e⁻, によって生成した N⁺ フラグメントイオンの三次元運動量 $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ は位置敏感型粒子検出器で測定した。励起状態のみに由来する運動量画像を得るために、光学チョッパーを用いてポンプ光を 1 パルスおきにブロックし、その差分を積算した。また、MO-ADK 理論 [4] に基づいてトンネルイオン化レートを分子軸とレーザー偏光方向のなす角の関数として計算した。計算に必要な 2π, 6σ 軌道関数 (基底関数 6-31G*) は GAMESS パッケージによって求めた。

【結果と考察】レーザー場強度 1.5×10^{14} W/cm² によって生成した N⁺ フラグメントイオンの運動量画像を図 1(b) に示す。基底状態 (X²Π) からの解離性イオン化によって生成したフラグメントイオンは、2π 軌道の π 対称性を反映し、45° 方向に強い異方性を持つことがわかる。これに対して、励起状態 (A²Σ⁺) からの解離性イオン化では、平衡核間距離の変化を反映して、基底状態の場合とは異なる運動量分布が観測され、0° 方向に弱い異方性を示すことが明らかとなった。これは A²Σ⁺ 状態の最外殻軌道 (6σ) の σ 対称性を反映していると考え

えられ、実際に MO-ADK 理論に基づいて計算したトンネルイオン化レートの角度分布とよい一致を示している (図 1(c))。これらの結果から、NO 分子の電子軌道の対称性が、数サイクル強レーザーパルスによって生成するフラグメントイオンの空間異方性に反映されることが示された。

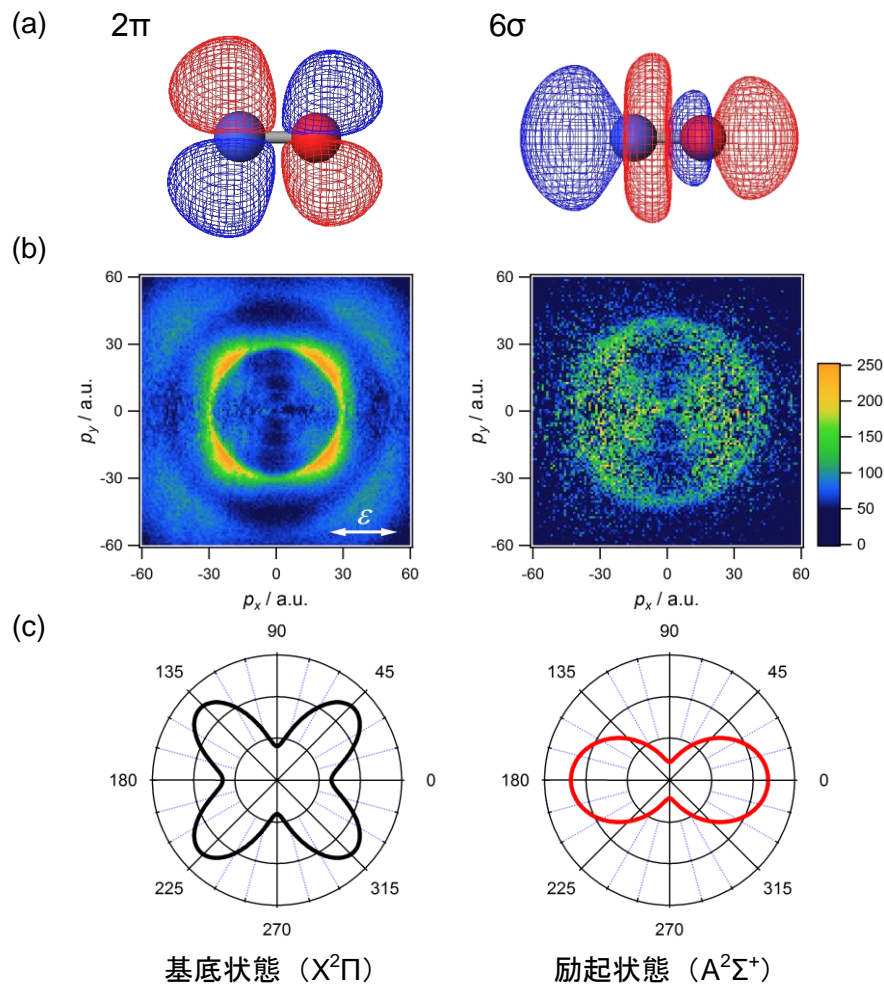


図 1. 基底状態 (左) および励起状態 (右) の NO の (a) 電子軌道形状, (b) 強レーザー場 ($1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 中、解離性イオン化によって生成した N^+ フラグメントイオンの運動量画像 (ϵ はレーザー偏光方向), (c) MO-ADK 理論によるトンネルイオン化レートの極表示。

【参考文献】

- [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [2] A. S. Alnaser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 113003 (2004).
- [3] 安池ら, 4P15, 第3回分子科学討論会 (2009).
- [4] X.M. Tong *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002).

3A07

数サイクルレーザーパルスによって誘起される C_2D_2 からの D^+ 放出過程の搬送波位相依存性

(東大院理¹、Institut fuer Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universitaet²、Photonics Institute, Vienna University of Technology³、Department of Physics, Politecnico di Milano, National Research Council of Italy, Institute of Photonics and Nanotechnologies⁴)
三浦 瞬¹、安藤 俊明¹、大高 一樹¹、岩崎 純史¹、Xu Huailiang¹、沖野 友哉¹、山内 薫¹、Hoff Diminik²、Rathje Tim²、Paulus Gerhad G.²、Kitzler Markus³、Baltuska Andrius³、Sanzone Giuseppe⁴、Nisoli Mauro⁴

Carrier-envelope phase dependence of D^+ emission from C_2D_2 induced by few-cycle laser pulses

(University of Tokyo, School of science¹、Institut fuer Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universitaet²、Photonics Institute, Vienna University of Technology³、Department of Physics, Politecnico di Milano, National Research Council of Italy, Institute of Photonics and Nanotechnologies⁴)

Shun Miura¹、Toshiaki Ando¹、Kazuki Ootaka¹、Atsushi Iwasaki¹、Huailiang Xu¹、Tomoya Okino¹、Kaoru Yamanouchi¹、Dominik Hoff²、Tim Rathje²、Gerhad G. Paulus²、Markus Kitzler³、Andrius Baltuska³、Giuseppe Sanzone⁴、Mauro Nisoli⁴

【序】レーザーを集光することによって生じる強光子場($\sim 10^{14}$ W/cm²)中において、分子はイオン化し、クーロン爆発することが知られている。中でも、パルス幅が 5 fs 以下の数サイクルパルスを用いた研究において、パルスの搬送波位相 (Carrier-envelope phase, CEP) によって、イオンの生成量が増加することや、放出されるフラグメントイオンの放出方向に非対称性が現れることが報告されている [1]。本研究では、重水素化アセチレン(C_2D_2)のクーロン爆発による重水素イオン放出の CEP 依存性を観測することにより、2つの C-D 結合の非対称な切断の CEP による選択性を調べた。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーからの出力 (5 kHz, 0.6 mJ, 800 nm) を Ar ガス(0.45 atm) を充填した中空ファイバー(内径 330 μ m, 長さ 1.5 m)に集光し、ウェッジ板とチャープミラーを用いて分散を補償することで数サイクルパルスを得た。得られた数サイクルパルスを 2 つに分割し、一方を位相メーター [2]に導入して、パルス幅と相対 CEP (ϕ_r) のシングルショット測定をおこなった。この時に得られたパラメトリック非対称プロットを図 1 に示す。この結果からパルス幅は 4.5 fs 程度と見積もられた。また、分割した数サイクルパルスのもう一方を、真空チャンバー中で集光ミラー($f = 150$ mm)

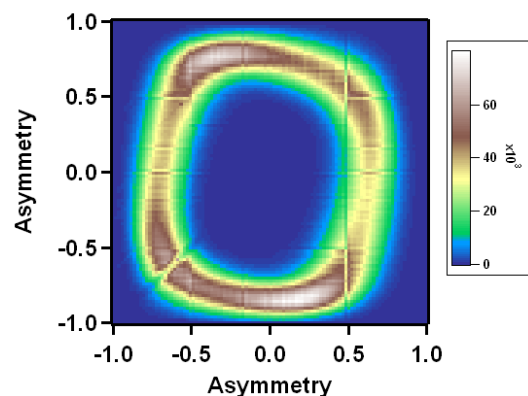


図 1: 今回の実験におけるパラメトリック非対称プロット

を用いて重水素化アセチレンを真空中に噴出し分子線とした試料に集光した。集光点におけるパルスエネルギーは $60 \mu\text{J}$ 、であり、集光強度は $0.2 \text{ PW}/\text{cm}^2$ となる。生成したイオンを電場によって引き出し、2次元位置敏感検出器によって検出することによって、放出運動量を決定した。この位相メータとイオンの放出運動量をレーザーショットごとに同期して計測することによって、各 CEP に対応するイオンの放出運動量を調べた。

【結果と考察】図 2 に、得られた重水素イオン (D^+) の運動量画像を示す。内側の運動量分布は 1 価の親イオン (C_2D_2^+) の解離に由来し、外側の 38 u m/s 付近のピークは 2 価の親イオンのクーロン爆発過程に由来する D^+ 放出である。外側のピークについて図中の黒線で囲まれた部分のシグナル強度をそれぞれ I_{upper} , I_{lower} とし、その放出方向の CEP 依存性を議論するため、放出の非対称性パラメータを、

$$P_{asym} = \frac{I_{upper} - I_{lower}}{I_{upper} + I_{lower}}$$

と定義すると、その CEP 依存性は図 3 のようになる。この図から、2~3 % 程度の非対称性が生じることが明らかになった。このとき、ウェッジ板を用いて、試料に集光するパルスの群遅延を変化させることで、位相メータとイオン検出器中のパルスの相対 CEP を変化させて測定を行った。その結果、このプロットはシフトし、この非対称性が CEP によるものであることが確かめられた。

今回の実験結果は、 D^+ 原子の放出方向の偏光軸方向に対する異方性が CEP によって依存することを示している。本実験条件では、トンネルイオン化によって放出された電子が親分子イオンに再散乱する過程を経て、2 価の親分子イオンが生成されると予想される [3]。したがって、観測された CEP 依存性は、レーザー電場によって分子内の電荷分布に偏りが生じ、その偏りによって非対称となった 2 つの C-D 結合の内の一つが選択的に切断されることを示している。

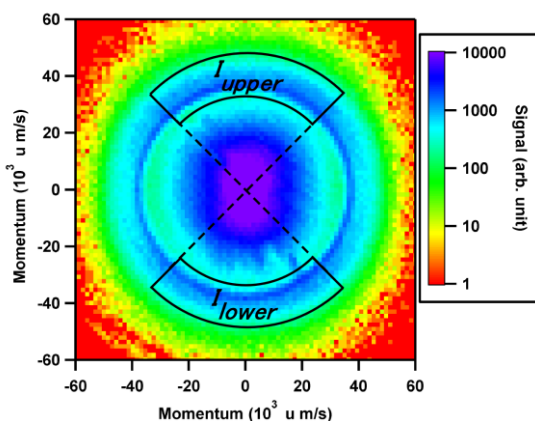


図 2: C_2D_2 から放出された重水素イオンの運動量画像 (4.5 fs , $0.2 \text{ PW}/\text{cm}^2$)

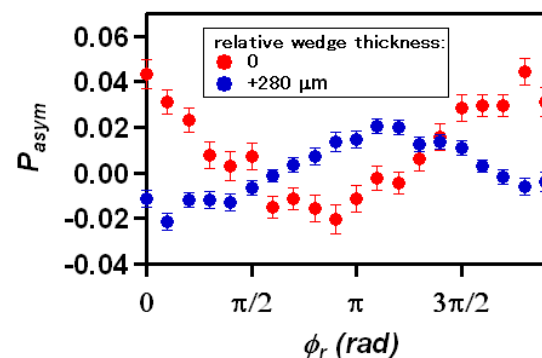


図 3: 異なるウェッジの厚みにおける D^+ 放出の非対称性の相対 CEP による変化

【参考文献】

- [1] M. F. Kling, *et al.* Science **312**, 246 (2006)
- [2] T. Wittmann, *et al.* Nature Physics **5**, 357 (2009)
- [3] S. Voss, *et al.* J. Phys. Chem. **37**, 4239 (2004)

強レーザー場によって誘起される 分子振動・回転のコヒーレントダイナミクス

(分子科学研究所、総合研究大学院大学) 大島康裕

Coherent Rotational/Vibrational Dynamics of Gas-Phase Molecules Induced by Intense Ultrafast Laser Fields

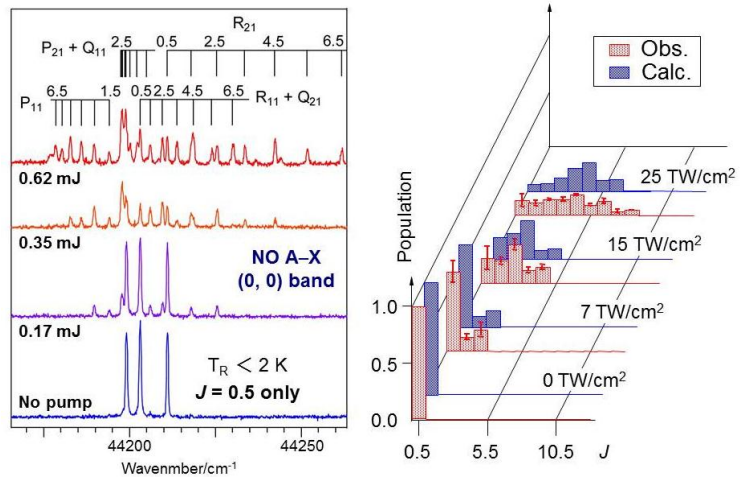
(Institute for Molecular Science & SOKENDAI) Yasuhiro Ohshima

1. はじめに

レーザーの極短パルス化・大出力化の急速な進展と平行して、近年、光との非摂動的な相互作用を利用した分子過程の操作に関する研究が活性化している。特に、通常はランダムである気相中の分子の向きを光によって能動的に制御すること [1] は、分子の「形」を反映した異方的な相互作用を理解し活用する手段を提供するものであり、立体反応動力学研究 [2]、電子状態イメージング [3]、アト秒パルス発生 [4]、量子情報操作 [5] など、広範に応用されている。分子の空間配向は回転運動の自由度によって記述されるから、配向制御とは分子回転制御と同値である。本研究グループは、光による回転状態制御という観点から、量子状態選択的な検出という独自のアプローチによって研究を進めてきている [6]。本講演では、これまでの成果と今後の展望を概説する。

2. 非断熱回転励起に関する分光学的検証

高強度のフェムト秒パルスを気相中の分子に照射すると、非共鳴な光であっても分極率異方性によって分子中に双極子モーメントが誘起され、その誘起双極子とパルス光電場との相互作用によって分子はトルクを受ける。そのため、回転運動はコヒーレントに励起される [1,6]。本研究グループは、このような非断熱回転励起を量子準位分布の変化として観測するための装置を製作し、NOを対象に実験を行なった [7]。ここでは、ポンプ光としてマルチパス増幅チタンサファイアレーザーの出力をNeシードの分子線に集光し、適当な遅延時間(< 100 ns)後にプローブ光として色素レーザーの倍波によってA-X(0,0)バンド経路で2光子共鳴イオン化を行なった。観測されたスペクトルならびに回転状態分布を図1に示す。ポンプ光を照射する前の回転分布は、断熱冷却によって最低準位($J=0.5$)のみに制限されている。ポンプ光の照射により $J>0.5$ の準位も観測されるようになり、光強度を増加させるとより高い J にも分布するようになる。非断熱励起後の分布は非Boltzman的であり、特に、 $J=2.5, 4.5, 6.5$ が相対的に大きい。この傾向は、時間依存Schrödinger方程式の数値解法によるモデル計算によってもよく再現される。非断熱な回転分布移動は、 $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ の選択則を持つラマン過程によって段階的に進行していくが、 $\Delta J = \pm 2$ の遷移確率の方が大きいため $J=2.5, 4.5, 6.5$ の分布数が多くなることが分かった [7]。同様な計測を対称コマ分子であるベンゼンに対しても行ない、分子軸周りの回転量子数 K に対して非断熱励起プロセスが顕著に依存することを実験的・理論的に示した [8,9]。



【図1】NOにおける非断熱回転励起

3. 非断熱励起により生成した回転量子波束の再構築

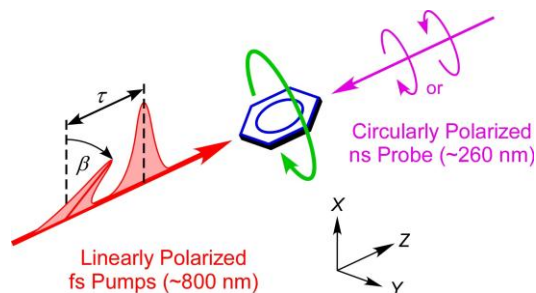
前項で述べた非断熱回転励起は、単なる固有状態間の分布移動ではなく、高強度極短パルス光が誘起する多段階のラマン過程によって回転固有状態のコヒーレントな重ね合わせ、つまり、回転量子波束が生成されている。量子波束のような波動関数は量子力学において最も基本的な実存であり、その実験的特定(波動関数の「再構築」と呼ばれる)は現代物理学において最重要課題の1つである。特に、非断熱励起による波束生成は極めて鋭敏に光強度に左右されるため、回転運動制御を今後さらに発展させる上で、実験的再構築法の確立は不可欠である。

本研究グループは、特定の量子固有状態を選択的にモニターしつつ同一形状の2つのパルスによって連続的に励起を行えば、パルス間の遅延時間に対する状態分布の変化から波束を構成する固有状態の複素確率振幅を決定できることを理論的に明らかにした。さらに、本再構築法を実証するためにベンゼンを対象として実験を行い、複素振幅を決定した [10]。得られた振幅・位相情報を用いれば、回転量子波束を任意の時刻で再構築することが可能であり、ベンゼンの空間配向に対する状態確率分布が時々刻々と時間発展する様子を追跡することができる。

4. 右回り・左回りの回転量子波束の生成

高強度極短パルス光による非断熱回転励起の発展として、右回り・左回りの回転方向を制御した回転量子波束の生成を検討した。量子力学的には、分子の回転方向は回転角運動量ベクトル J の空間固定軸への射影成分 M の正負で表現される。 M の正負の分布が偏った状態を実現するには、空間軸を含んだ鏡映面に対する対称性を破る必要があり、従来は、もっぱら円偏光が利用されてきた。

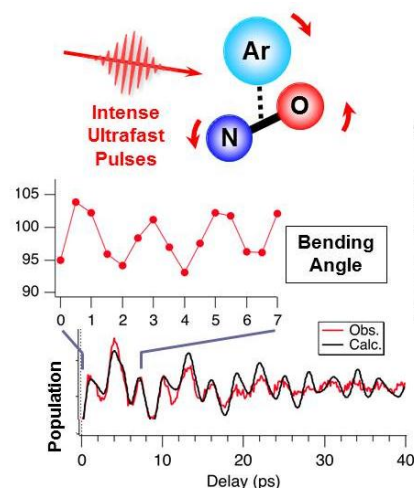
当研究グループは、直線偏光したパルス対を用いても、偏光面の向きと遅延間隔を適当に調整すれば、各パルスによって生成した回転波束間の量子干渉の結果、 M 分布に正負の偏りが生じることを理論的に明らかにした (図2)。さらに、ベンゼンを対象として実験を行ない、プローブの偏光の右・左回りによって各回転線の強度が有意の差を示すことから、 M 分布の偏りが実現されていることを実証した [11]。さらに、古典力学的解析が厳密な量子力学的記述を良く再現することを示した [12]。



【図2】回転方向を制御した量子波束生成

5. 非断熱振動励起の実現

分極効果は分子の構造にも依存するので、高強度極短パルス光との相互作用は、回転ばかりでなく振動もコヒーレントに誘起することが可能である。そこで、前述と同様な量子状態選択的なプローブを用いて、非断熱振動励起による量子波束の生成と検出を行った。ここでは、大振幅で低波数である分子間振動を有する気相クラスターを対象に取り上げた。ベンゼン多量体や NO-Ar に対する実験において、クラスターのコールドバンド強度の減少と分子間振動のホットバンド強度の増大が観測され、インパルスプラマン過程によって振動状態分布移動が引き起こされたことが確認できた。さらに、2つのフェムト秒パルスで励起を行い、振動基底状態および分子間振動励起状態の分布が、パルス間の遅延時間に対して周期的に変動することを見出した。この状態分布に現れるビートの周波数成分は固有状態間のエネルギー差に直接対応している。本時間領域の分光によって、これまで観測されていなかった分子間振動準位を新たに検出することができた。また、NO-Ar については、高精度量子化学計算による分子間ポテンシャル上での量子波束の時間発展を計算し、実験結果との比較を行った (図3)。



【図3】NO-Ar に対する分子間振動のコヒーレント励起

本手法では、状態選択性の高いナノ秒プローブを光イオン化質量分析と組み合わせしており、気相クラスターのように多成分が混在する系においても分子種を明確に分離して観測が行える。また、励起光に対してパルス整形技術を導入すること等により、大規模な構造変形をコヒーレントに誘起するなどの高度な振動量子波束制御が行えると期待される。

本研究は長谷川宗良博士(現東大院総合文化)、D. Baek 博士(現電通大レーザー新世代セ)、北野健太博士(現東大物性研)と共同で実施されたものであり、深く感謝の意を示したい。本研究の一部は、MEXT/JSPS 科学研究費補助金、理研一分子研連携研究プログラム「エクストリーム・フォトニクス」、融合光新創生ネットワークからの支援を受けて行われた。

[1] H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003). [2] I. V. Litvinyuk, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233003 (2003). [3] J. Itatani, *et al.*, *Nature* **432**, 867 (2004). [4] W. Boutou, *et al.*, *Nature Phys.* **4**, 545 (2008). [5] K. F. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 233601 (2004). [6] Y. Ohshima and H. Hasegawa, *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619 (2010). [7] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **74**, 061401(R) (2006). [8] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148 (2008). [9] D. Baek, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *J. Chem. Phys.* **134**, 224302 (2011). [10] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (2008). [11] K. Kenta, H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223003 (2009). [12] Y. Khodorkovsky, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **83**, 023423 (2011).