

分子トンネルイオン化の量子制御を利用した レーザー場フーリエ合成 2

(¹産総研 計測フロンティア研究部門、²電通大) 大村 英樹¹、齋藤 直昭¹、森下 亨²

【はじめに】

最近の高出力極短レーザーパルス発生技術の進展により、高次非線形光学効果を利用した分子のイオン化制御の研究が精力的に行われている。我々は波長の異なるフェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス（時間幅；130 フェムト秒，波長；400nm+800nm，光強度； $10^{12}\sim 10^{13}\text{W/cm}^2$ ）による気体分子の異方性光トンネルイオン化の量子制御と、その結果として起こる分子配向操作（配向選択分子イオン化）の研究を行ってきた[1-6]。気体分子の配向操作は、分光計測においてランダム配向による情報の平均化を除去できるため情報量が飛躍的に増大することから、非常に重要な分子操作技術である。

2色の制御を発展させて多色（ $\omega+2\omega+3\omega+\dots$ ）位相制御レーザーの各周波数成分の強度と相対位相を制御してフーリエ合成すれば、任意の光電場波形を合成することができる。制御された光電場波形のレーザーパルスを分子に照射すれば、振動的な電子励起の枠組みを超えて光の一周期以内であるアト秒領域での精密な電子運動制御が期待される。しかしながら光電場実波形（または各周波数間の相対位相）の計測や制御は、現在の超高速エレクトロニクスを用いても困難な課題である。そこで本研究の目的は、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用して、フーリエ合成されたレーザー光電場波形の計測や制御に対する新しい方法を開発することである。

前回、我々は干渉計フリーの方法によって3色（ $\omega+2\omega+3\omega$ ）位相制御レーザーパルスを発生させ、分子の異方性トンネルイオン化に関する実験結果を報告した。干渉計フリーの位相制御レーザーパルス発生方法は、簡便で非常に安定した位相制御が可能であるが、3つの周波数成分間の相対位相を独立に制御することができないという欠点がある。そこで今回は、干渉計を用いた実験結果とともに、3色から4色（ $\omega+2\omega+3\omega+4\omega$ ）位相制御レーザーパルスに発展させた実験結果についても報告する。

【実験方法】

励起光には、ナノ秒 Q-switch YAG 秒レーザー（強度： $10^{12}\sim 10^{13}\text{ W/cm}^2$ ，時間幅：10ns，繰り返し：10Hz）の基本波(1064nm)とその高調波(532nm, 355nm, 266nm)を用いた。高調波を非線形光学結晶によって発生させた後、光路に石英板（厚さ：10mm，入射角 45° ）を挿入することにより位相差を加え、石英板を回転させることによって基本波と各高調波間の相対位相を変化させた。ナノ秒多色位相制御レーザーパルスを、He で希釈した試料分子を含む超音速分子線に照射して光イオン化を起こし、光解離生成物イオンを飛行時間型質量分析装置にて測定した。

【結果および考察】

硫化カルボニル (OCS) を対象として実験を行った。強いナノ秒位相制御レーザーパルスによって引き起こされる解離性イオン化反応によって、親分子イオンと様々な光解離生成物イオンが観測された。光解離生成物である OC^+ と S^+ は、検出器方向に放出される成分 (前方放出成分) と検出器方向と反対側に放出された後、検出器に導かれる成分 (後方放出成分) の対として観測された。基本波と第二高調波による 2 色位相制御レーザーパルス ($\omega+2\omega$) の場合、相対位相差が 0 のときは、 OC^+ の前方放出成分が大きく観測され、 S^+ は後方放出成分が大きく観測された。2 色位相制御手レーザーパルスの基本波と第二高調波の相対位相差を変化させると、 OC^+ (図 (1) 黒丸) と S^+ (図 (1) 白丸) の前方放出成分/後方放出成分の比は、明瞭な 2π の周期の振動が観測され、 OC^+ と S^+ がお互いに逆位相で変化した。この結果より配向した OCS 分子が選択的にイオン化されて検出されていることがわかった。

さらに、3 色と 4 色位相制御レーザーパルス ($\omega+2\omega+3\omega$) でも同様の実験を行った (図 (2)、(3))。この実験では、基本波、第二高調波、第三高調波、第四高調波はお互いに分離せずに位相板を通過している。したがって、 $\omega-2\omega$ 間の相対位相だけでなく $\omega-3\omega$ 間、 $\omega-4\omega$ 間の相対位相も変化しているが、その相対位相が変化することによって周期の早い振動成分が加わっていることがわかる。この実験結果は、 ω 、 2ω 、 3ω 、 4ω のレーザーパルスが時間的空間的にコヒーレントに重ね合わせられ、 $\omega-2\omega$ 間、 $\omega-3\omega$ 間、 $\omega-4\omega$ 間の相対位相が制御されていることを示している。

講演では、多色の位相制御レーザーパルスの各周波数成分の相対位相を独立に制御できる多重マッハツェンダー干渉計による実験方法についても紹介し、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フーリエ合成について議論する予定である。

[1] H. Ohmura, T. Nakanaga, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **92**, 113002(2004).

[2] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **96**, 173001(2006).

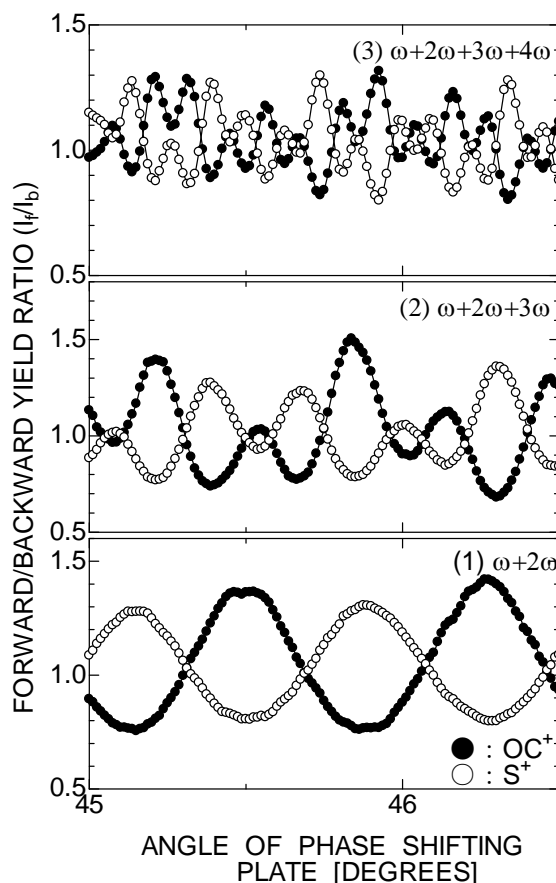
[3] H. Ohmura, F. Ito, and M. Tachiya, Phys. Rev. A **74**, 043410(2006).

[4] H. Ohmura and M. Tachiya, Phys. Rev. A **77**, 023408(2008).

[5] H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **77**, 053405(2008).

[6] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita, Phys. Rev. A **83**, 063407(2011).

[7] 最近の総説は、吉富大、応用物理 78、141 (2008) を参照。



光パルス列中での分子の回転遷移過程の数理モデル

(原子力機構*, 東北大院・情報科学**) ○松岡雷士*, 瀬川悦生**, 市原晃*, 横山啓一*

A mathematical model for rotational transition processes of molecules in a train of optical pulses

(JAEA*, Tohoku Univ.**)

○Leo Matsuoka*, Etsuo Segawa**, Akira Ichihara*, Keiichi Yokoyama*

【序】広帯域レーザーパルス中での分子の回転遷移過程は非断熱分子配列(Molecular alignment)及び非断熱分子配向 (Molecular orientation) の観点から盛んに研究が進められ、様々な応用に発展している。近年、分子の回転周期に同期した光パルス列の照射が配列度の向上に有効であることが示され、パルス列化による多光子過程抑制などの利点と合わせて応用への期待が高まっている[1,2]。一方で我々はパルス列照射による分子配列・配向のもう一つの側面である回転ポピュレーション分布の同位体選択的な集団移動に着目し、熱回転分布の存在する分子集団を一括して処理可能なレーザー同位体分離法を提案し、理論研究及び数値計算を進めてきた[3-5]。

パルス列照射による回転分布移動を利用した同位体選択においては、分子をどこまで回転励起できるかを条件ごとに評価することが重要となる。仮に照射パルスの帯域に制限が無かったとしても、分子の回転励起にはある上限が存在する。これは遠心力歪みの影響によって高回転励起準位間の遷移周波数が等間隔のコムからシフトし、光パルス列によって形成される光周波数コムの周波数ピークと徐々にズレが生じていくことによると解釈することができる。回転励起の上限は個々のケースを数値計算することによって求めることができるが、その上限は個々のパルス強度にも依存するため、パルス列のパラメータに対して一見してわかりにくい依存性を示している。

本研究は光パルス列による分子回転励起の上限を数値シミュレーションを行わずに評価する手法の確立を目的とした。時間依存シュレーディンガー方程式を数理モデルに簡略化し、いくつかの仮定の下で導出される数理モデルの解析解と数値計算結果との対応についての考察を行った。

【数理モデル】分子回転分布移動の時間依存シュレーディンガー方程式として以下を考える。

$$i \frac{d}{dt} C_J(t) = -\frac{\varepsilon(t) \cdot \mu_0}{2} [\exp\{(E_J - E_{J-1}) \cdot i \cdot t\} \cdot C_{J-1}(t) + \exp\{(E_J - E_{J+1}) \cdot i \cdot t\} \cdot C_{J+1}(t)],$$

$$E_J = 2\pi B_M J(J+1) - 2\pi D_v J^2(J+1)^2. \quad (1)$$

ここで $C_J(t)$ は回転量子数 J の準位の時間 t における複素振幅である。 $\hbar = 1$ とし、簡単のために双極子モーメントが J に依存せず全て $\mu_0/2$ であることを仮定している。パルス間隔 $T_r = 1/(2B_f)$ のテラヘルツ帯域のパルス列による電場を以下のように表現する。

$$\varepsilon(t) = \frac{\gamma}{\mu_0} \left[1 + 2 \sum_{j=0}^{J_{\max}-1} \cos\{2\pi \cdot 2B_f(j+1)t\} \right]. \quad (2)$$

式(2)を式(1)に代入し、まず $\Delta B = B_M - B_f$ が十分に小さいことを仮定して高次の振動項を無視する近似を行って簡易な数理モデルを構築した。この近似は光パルス列を光周波数コムとして考えたときに、コムの各周波数ピークが最も近接した周波数の回転遷移線のみに影響を及ぼすと仮定

することに対応している。さらに得られた三重対角行列を数学的にスペクトル分解し、時間順序が可換であると仮定して積分を実行すると、 $\mathbf{J} = \mathbf{r}$ から $\mathbf{J} = \mathbf{s}$ への時間発展に対して以下の無限級数形の解析表現を得ることが出来る。

$$C_{rs}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{N-1} \left(\frac{\gamma}{2\pi(\beta_s - \beta_r)} \right)^m \frac{1}{m!} (\exp\{2\pi i(\beta_s - \beta_r)t\} - 1)^m \cos^m((k+1)\pi/(N+1)) y_{sk} y_{kr},$$

$$\beta_J = \Delta B J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2, \quad y_{jk} = \sqrt{2/(N+1)} \sin((j+1)(k+1)\pi/(N+1)).$$
(3)

この解析表現において γ と t は可換ではないが、 $\Delta B, D_v \rightarrow 0$ の極限では γ と t が可換になる形に漸近する。この極限の形は遠心力歪みの無い理想的な分子に対応する数理モデルにおいて時間順序の可換性を仮定せずに得られる解析解と厳密に一致する。式(3)の解析表現において確率振幅の時間平均値に直接関連があると考えられるのは級数内の最初の項のみであるため、我々はパルス列による回転励起を特徴付ける統一的なパラメータとして $u = \gamma / |\beta_s - \beta_r|$ を採用した。

【数値解析と考察】パルス列による回転励起の上限を評価するため、パラメータ u とポピュレーション分布の時間平均との対応を数値計算によって評価した (図 1 a,b)。いくつかの条件についての計算結果から、分布は u が 10 程度から明らかな減少を開始し、 $u < 3$ となる条件では全く分布が存在しないという経験則を得た(図 1 c)。この結果から、各回転準位における u の値さえ計算すれば、経験則と照らし合わせて回転励起の上限が数値シミュレーションを行わずに評価できることが明らかになった。現モデルではテラヘルツ波による直接回転遷移を対象にしているが、非共鳴回転ラマン遷移による回転分布移動についても全く同様のモデル化が可能である。また本手法では ΔB と D_v が互いに打ち消し合って極値を形成する条件については予測結果と数値計算結果に若干のずれが生じており、理論的・数値的検証の余地が残っている。

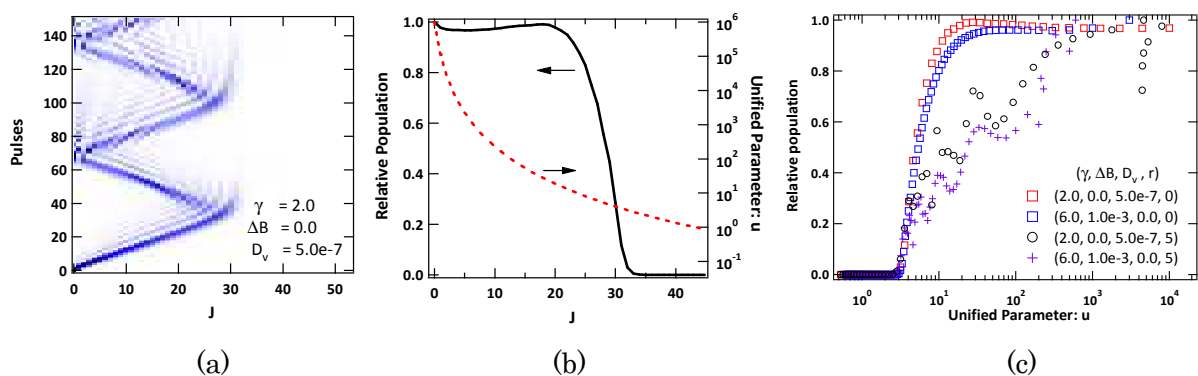


図 1. (a) パルス列照射による分子の回転ポピュレーション分布の時間発展の一例 (b) 同条件における回転ポピュレーション分布の時間平均値とパラメータ u (c) 様々なパルス照射条件と初期準位に対して計算された回転ポピュレーション分布の時間平均値とパラメータ u との関係

[1] J. P. Cryan, P. H. Bucksbaum, and R. N. Coffee, Phys. Rev. A, 80, 063412 (2009)
 [2] H. Abe, and Y. Ohtsuki, Phys. Rev. A, 83, 053410 (2011)
 [3] L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Hashimoto, and K. Yokoyama, J. Kor. Phys. Soc., 59, 2897 (2011).
 [4] L. Matsuoka, A. Ichihara, M. Hashimoto, and K. Yokoyama, Proceedings of 10th International Conference GLOBAL2011 Toward and Over the Fukushima Daiichi Accident, CD-ROM (2011).
 [5] A. Ichihara, L. Matsuoka, Y. Kurosaki, and K. Yokoyama, Chin. J. Phys., (Accepted).

高強度テラヘルツパルスによる分子配向の実証

(東大物性研) ○北野 健太, 石井 順久, 松本 由幸, 金井 輝人, 板谷 治郎

Experimental proof of molecular orientation by an intense THz pulse

(ISSP, the University of Tokyo) ○Kenta Kitano, Nobuhisa Ishii, Yoshiyuki Matsumoto,

Teruto Kanai, and Jiro Itatani

【序】異核二原子分子に代表される反転対称性を持たない分子の電子ダイナミクスを解明するためには、分子の回転運動を制御する必要がある。特に、空間のある特定の方向に分子軸を描える技術は分子配向 (orientation) と呼ばれ、盛んに研究されてきた。近年、静電場下で分子に高強度フェムト秒パルス照射することにより、高い配向度を実現する手法が確立されているが[1]、光電子を分子軸系で観測する際、静電場の影響を無視できない。そのため、静電場を用いることなく、かつ、レーザーパルスが照射された後のフィールドフリーの状態での分子配向を実現することが必要となる。その観点から、二波長の高強度レーザーを用いる手法[2]が提案されているが、実験的に実現されている配向度は低い。フィールドフリーで高い配向度を実現するための手法として、高強度テラヘルツ (THz) パルス適用することが有望視されており、近年、室温の分子を対象とした実験により初めて実証された[3]。

同手法をジェット冷却下された分子に適応することは、光電子を測定対象とした実験への展開には必要不可欠であり、また、精密なコヒーレント制御という観点からも重要である。今回、我々はジェット冷却下された HBr 分子に THz パルス照射することにより、分子配向を実現することに成功した。

【実験】HBr 分子の回転定数は、 $B = 8.3482 \text{ cm}^{-1}$ であり、回転量子数を J として、 $J=0,1$ 間のエネルギー差は約 0.5 THz ($1 \text{ THz} = 33.3 \text{ cm}^{-1}$) である。これは、パルス面傾斜法[4]により発生する THz パルスのスペクトルのピーク近傍に位置する。同分子を He に希釈しパルスバルブを通じて真空チャンバー中に噴出した。チタンサファイアレーザーからの出力 (Pulse energy: 2.8 mJ, FWHM: 60 fs) を二つのパルスに分割した。パルス対の一方 (Pulse energy: 1.5 mJ) を用いて、パルス面傾斜法により THz パルス生成させ、分子線上に集光させた。他方 (Pulse energy: 1.3 mJ) をプローブパルスとして用い、THz パルスに対する遅延時間を制御して分子線上に集光させた。プ

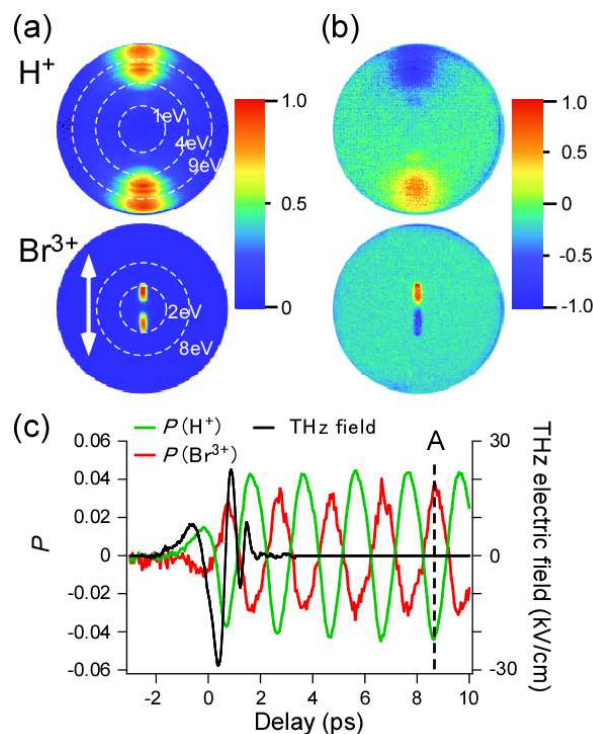


図 1

- (a) プローブパルスのみを照射した場合のフラグメントイオンの二次元運動量画像
 (b) 遅延時間 A におけるフラグメントイオンの二次元運動量画像。ただし、プローブパルスのみを照射した際の画像との差分を表示している。
 (c) P パラメータの THz-プローブパルス間の遅延時間依存性

ローブパルスが照射されることにより、クーロン爆発を介して HBr 分子から種々のフラグメントイオンが生成する。これらを運動量画像観測装置 (Velocity-Map Imaging Spectrometer) により運動量の二次元画像として観測した。検出器にかける電圧源としてパルス電源(時間幅: 100 ns)を用いることにより、フラグメントイオンを時間軸上で分離して観測した。THz パルスとプローブパルスとの遅延時間を掃引することにより、THz パルスにより誘起された HBr 分子の回転ダイナミクスに関する信号を得た。

【結果と考察】図 1(a)にプローブパルスのみを照射した場合のフラグメントイオンの観測結果を示す。THz、プローブパルスの偏光方向は平行とし、図中に白色の両矢印で示した。THz パルスを照射しない場合、上向きと下向きの分子がそれぞれ同量だけ存在しているため、両画像は上下に関して対称的となる。THz パルスを照射することによって上向きと下向きの分子の分布量に差が生じる。この異方性を定量的に評価するために、パラメータ、 $P = (I_{\text{up}} - I_{\text{down}}) / (I_{\text{up}} + I_{\text{down}})$ を導入する。ただし、 I_{up} 、 I_{down} はそれぞれ上下のイオン強度の合計とする。THz、プローブパルスの各遅延時間で二次元運動量画像を測定し、それを基に P パラメータを計算した結果を図 1(c)に示す。図中には、実測で得た THz パルスの時間波形を併記している。THz パルスが HBr 分子に照射されると、 P パラメータが変動し始め、THz パルス通過後には周期的に振動していることが分かる。これは、THz パルスによる回転励起に伴い、回転波束が生成され、フィールドフリーの状況下で上向きと下向きの HBr 分子の分布量に異方性が現れたことを示している。図 1(b)に遅延時間 Δ (図 1(c)中に表示)における各フラグメントイオンの配向画像を示す。

次に、サンプルガスの背圧条件を変えて H^+ イオンの P パラメータを測定した結果を図 2(a)に、それらのフーリエ変換によって得られたパワースペクトルを図 2(b)に示す。図中には、HBr 分子の回転エネルギー準位間のエネルギー差を併記している。背圧条件によって、 P パラメータの時間波形、パワースペクトルが大きく変わる。これらをシミュレーション結果と比較することにより、ジェット冷却下における HBr 分子の回転温度および THz パルスとの相互作用による回転励起過程に関して、精密な情報を得ることができる。当日は、この点を含めた解析を行う。

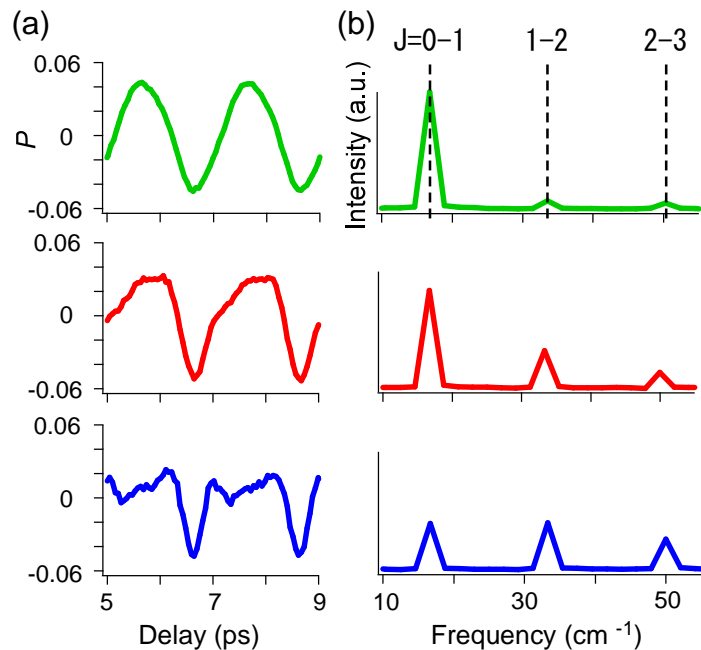


図 2

(a) P パラメータの時間変化の背圧依存性 (上段: 5.2 atm, 中段: 3.0 atm, 下段: 2.0 atm)。ただし、THz パルス照射時刻を時間原点とした。

(b) (a)のフーリエ変換により得られたパワースペクトル。上段の図中には、HBr 分子の各回転準位間のエネルギー差を併記した。

[1] L. Holmegaard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 023001 (2009); O. Ghafur *et al.*, Nature Phys. **5**, 289 (2009).

[2] S. De *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 153002 (2009); K. Oda, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 213901 (2010).

[3] S. Fleischer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 163603 (2011).

[4] H. Hirori *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011).

高調波パルス対を用いた時間分解ポンプ・プローブ法による 水素分子イオンの振動波束ダイナミクスの観測

(理研光量子工学*, 東大院理**) ○古川裕介*, 沖野友哉*, 鍋川康夫*,
アマニ・イランル*, 高橋栄治*, 山内薫**,*, 緑川克美*

Vibrational Wavepacket Dynamics in Molecular Hydrogen Ions Studied with Time-Resolved Pump-Probe Spectroscopy using High-Harmonic Pair

(RIKEN RAP*, Univ. Tokyo**) ○Yusuke Furukawa*, Tomoya Okino*, Yasuo Nabekawa*,
A. Amani Eilanlou*, Eiji J. Takahashi*, Kaoru Yamanouchi**,*, Katsumi Midorikawa*

【序】パルスレーザーの超短パルス化によって原子・分子の様々の超高速ダイナミクスを時間分解して測定することが可能となった。水素分子イオン(H_2^+)の核波束ダイナミクスを一例として、チタンサファイア赤外レーザーが超短パルス光源に広く用いられている[1]。一方、短波長領域の短パルスレーザーでは高次高調波発生あるいは自由電子レーザーが開発され、時間分解測定に利用されつつある。我々は、13 フェムト秒のチタンサファイアレーザーパルスを基本波とする高次高調波パルスをポンプ光およびプローブ光として用いることによって、重水素分子イオン(D_2^+)の核振動波束の時間発展を時間分解できることを報告した。[2]。高次高調波発生によって得た真空紫外光パルスのパルス時間幅が、 D_2^+ の 20 フェムト秒程度の振動周期を時間分解できるほど十分短いことを示している。

本研究では、核振動波束の時間発展から得られる周波数スペクトルについて、振動量子準位単位のスペクトル分解を試みた。ポンプ光とプローブ光の遅延の掃引範囲を 150 fs から 700 fs まで延長することによって周波数領域の分解能を向上させた。また、相対遅延 20 fs 以下の範囲で測定したフーリエ分光によって、フラグメント水素原子イオン(H^+)の運動エネルギーのポンプ光周波数依存性が観測された。

【実験】パルス時間幅 13 フェムト秒のチタンサファイアレーザーパルス($E_{\nu 1} = 1.54$ eV, $f_{\text{rep}} = 100$ Hz)を凹面ミラー($f = 5$ m)でキセノン(Xe)ガスセル中に集光し、3 次から 19 次にわたる高次高調波を発生させた [3]。この高調波パルスを 2 枚の Si 平面ミラーで構成された高調波ビームスプリッターを用いて相対遅延を制御した高調波パルス対とし、ポンプ光とプローブ光として用いた。SiC 凹面ミラー($f = 10$ cm)を用いて高調波パルス対を H_2 分子ビームに集光し、ポンプ光によって H_2 をイオン化し H_2^+ の核波束を生成させた。時間遅延を置いてプローブ光を照射して H_2^+ を解離ポテンシャルに励起し解離させた(図 1)。解離生成した H^+ の運動量をイオン運動量画像(Velocity map imaging)計測装置によって検出した。ポンプ光とプローブ光の相対遅延を 1 フェムト秒ステップで掃引して H^+ の運動量分布の遅延時間依存性を測定した。検出した H^+ の運動量から求めた H_2^+ の解離エネルギーの値はプローブ光によって励起された時点における水素分子イオンの核間距離と相関がある。つまり、遅延時間に依存した H^+ の運動エネルギースペクトルは H_2^+ の振動核波束の時間発展に対応している。

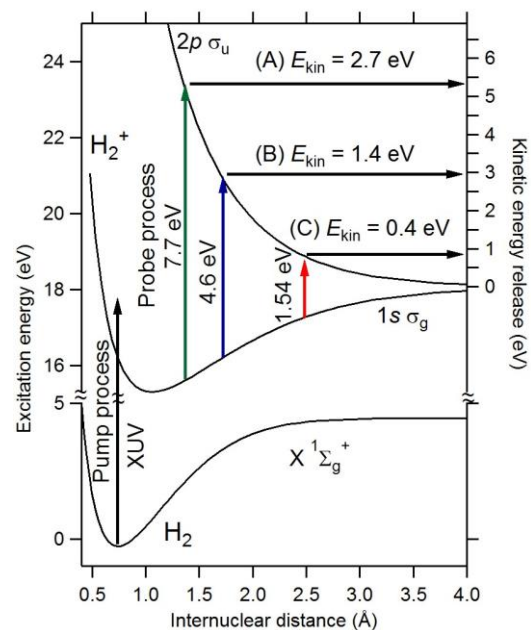


図 1. H_2^+ の振動核波束のポンプ・プローブ時間分解測定の励起スキーム。

【結果と考察】高次高調波パルス対のプローブ光のうち 5 次高調波($E_{v,5} = 7.7$ eV)、3 次高調波($E_{v,3} = 4.6$ eV)、基本波($E_{v,1} = 1.54$ eV)によって解離ポテンシャルに励起されて解離したフラグメントイオンは、それぞれ 2.7 eV、1.4 eV、0.4 eV の運動エネルギーピークとして観測された。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を掃引すると運動エネルギースペクトルのこれら 3 つのピークに周期的な変動が見られた。実験データから構築した時間分解運動エネルギースペクトルを図 2 に示す。1.4 eV のフラグメントイオン運動エネルギー成分は 19 フェムト秒間隔の周期構造を持ち、さらにその構造が 280 フェムト秒毎に明瞭に現れることが観測された。19 フェムト秒は H_2^+ の振動周期に対応する時間である。

これらの周期構造を詳細に解析するためにフーリエ変換によって運動エネルギー分解された周波数スペクトルを得た。図 2 と同じ運動エネルギー範囲の周波数スペクトルを図 3 に示す。3 つの運動エネルギーピークのうち 3 次高調波($E_{v,3} = 4.6$ eV)の励起によって解離したプローブ過程で生成した H^+ の運動エネルギー 1.4 eV 近傍に注目すると、図 3 横軸の周波数 55 THz と 52 THz に強い信号ピーク、そして 48 THz と 44 THz に弱い信号ピークが見られる。これらの周波数は、 H_2^+ の振動準位間のエネルギー差に対応するビート周波数である。振動準位の組み合わせ (3,4), (4, 5), (5, 6), (6, 7) のビート周波数がそれぞれ 55 THz, 52 THz,

48 THz, 44 THz であり、遅延時間の掃引範囲の拡大によって目標とした振動準位分解した周波数スペクトルの取得を達成できた。分解能の向上によって各周波数ピークとフラグメントイオンの運動エネルギーの関連性が得られた。図 3 縦軸の運動エネルギー軸について見ると、周波数ピークの出現する運動エネルギーは、55 THz ピークは 1.4 eV であるのに対し 44 THz ピークは 1.6 eV であり、+0.2 eV のピークシフトが見られた。このピークシフトは、プローブ光スペクトルの吸収による振電遷移の核間距離依存性によって説明できる。プローブ光に含まれる 5 次高調波($E_{v,5} = 7.7$ eV)、基本波($E_{v,1} = 1.54$ eV)によって解離したフラグメントイオンについても同様の解析を行い 3 次高調波の場合とは異なる振動準位の組み合わせのビート周波数が得られた。複数の次数から構成される広帯域な高次高調波スペクトルを用いたポンプ・プローブ時間分解測定によって、励起波長の掃引なく振動エネルギー 2 eV にわたる H_2^+ の $v=1$ から $v=10$ の振動準位から成る 8 組の組み合わせのビート周波数の観測に成功した。

【参考文献】

- [1] C.R. Calvert, W.A. Bryan, W.R. Newell, and I.D. Williams, *Phys. Rep.* **491** (2010) 1.
- [2] Y. Furukawa, Y. Nabekawa, T. Okino *et al.*, *Opt. Lett.* **37** (2012) 2922.
- [3] Y. Nabekawa, A.Amani Eilanlou, Y. Furukawa *et al.*, *Appl. Phys. B* **101** (2010) 523.

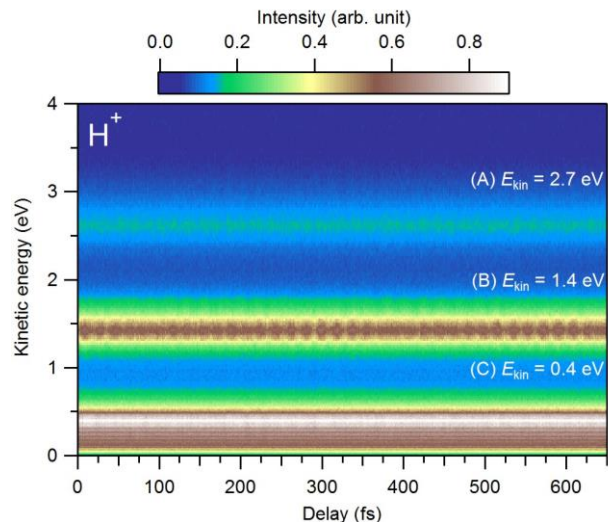


図 2. H_2^+ から解離生成した H^+ のポンプ・プローブ時間分解運動エネルギースペクトル。

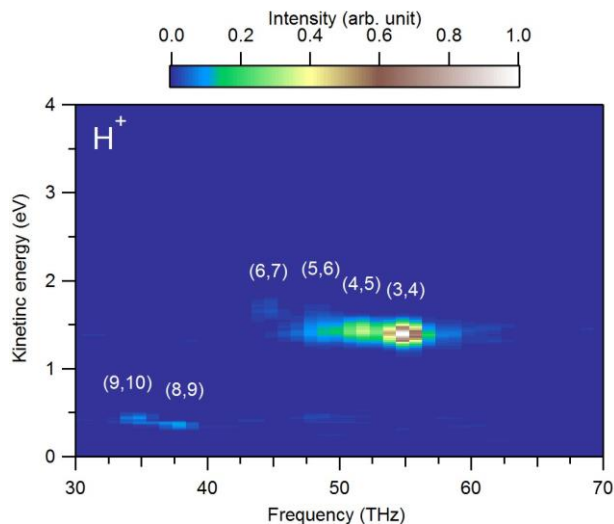


図 3. 運動エネルギー分解周波数スペクトル。振動準位 (v, v') 間のビート周波数として帰属される。

2A15

アト秒非線形フーリエ分光による窒素分子の解離性イオン化ダイナミクス
(理研光量子工学*, 東大院理**) ◦沖野 友哉*, 古川 裕介*, アamani イランル*, 鍋川 康夫*,
高橋 栄治*, 山内 薫**, 緑川 克美*

Dissociative ionization dynamics of nitrogen molecule with attosecond nonlinear Fourier spectroscopy
(RIKEN RAP*, Univ. Tokyo**) ◦Tomoya Okino*, Yusuke Furukawa*, A. Amani Eilanlou*,
Yasuo Nabekawa*, Eiji J Takahashi*, Kaoru Yamanouchi**, Katsumi Midorikawa*

【序】高強度アト秒パルスは、原子分子内の電子ダイナミクスのポンプ・プローブ計測を可能にする。多原子分子系における核・電子相関および多電子ダイナミクスの解明には、アト秒パルスの高度化（高強度化、高繰返し化、短パルス化）および新規アト秒非線形分光法の開発が不可欠である。これまで報告されているアト秒パルスを用いた分光研究は、微弱アト秒パルスと高強度近赤外パルスを用いる方法が主流であるが、アト秒パルスと比べパルス幅の長い高強度近赤外パルスによる電子分布の擾乱を避けることができない問題がある [1, 2]。本研究では、包絡線のパルス幅が分子振動周期よりも短い近赤外光の数サイクル（4 fs 以下）となる擬似単一アト秒パルスと呼べる高強度アト秒パルス列（APT）をサブ 15 フェムト秒近赤外光より発生した。そして、単一アト秒パルスを用いたポンプ・プローブへの適用を視野に入れたフラグメントイオンの角度分布を用いた新規アト秒非線形分光法の開発を行った。

【原理】フラグメントイオンの角度分布は、分子の波動関数および構造を反映する。始状態および終状態の電子状態によって、角度分布は異なることが期待される。角度分布計測により、従来のイオン信号強度プリング分解自己相関波形（I-IAC）（式(1)） [3] に加えて、フラグメントイオンの角度異方性を用いたプリング分解自己相関波形（A-IAC）（式(2)）の取得が可能である。

$$I_{\text{I-IAC}}(E, \Delta t) = \sum_i [c_i(E, \Delta t) - \langle c_i(E, \Delta t) \rangle] \quad (1)$$

$$I_{\text{A-IAC}}(E, \Delta t) = \sum_i [c_i(E, \Delta t) - \langle c_i(E, \Delta t) \rangle] \langle \cos^2 \theta \rangle (E)_i \quad (2)$$

上式においては、遅延時間 Δt に依存する相関信号のみを抽出するため、遅延時間平均信号からの変調量を算出している。角度異方性 IAC は、2 光子吸収過程ごとの角度異方性がイオン強度 IAC 波形に重みとして畳みこまれている。本研究では、2 光子吸収過程の角度分布の定量的評価は二次のモーメント $\langle \cos^2 \theta \rangle = \int I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta / \int I(\theta) \sin \theta d\theta$ で代表した。

【実験】フェムト秒レーザーシステムの出力（800 nm, 12 fs, 15 mJ/pulse, 100 Hz） [4] をキセノンガスセルに凹面鏡（ $f=5$ m）を用いて集光照射することによって高強度 APT の発生を行った。発生した APT は、2 枚の高面精度シリコン平面鏡によって空間分割し、シングルショット速度投影型イオン運動量画像計測装置に導入した。2 分割された APT を、SiC 凹面鏡（ $f=100$ mm）を用いて窒素分子線（ N_2 ）に集光照射し、生成した窒素原子イオン N^+ をマイクロチャンネルプレートおよびフォスファースクリーンから構成される 2 次元位置検出器を用いて、2 次元運動量画像として計測した。高速読み出しが可能な sCMOS カメラを用いて蛍光画像をレーザーパルスごとにデジタルデータとして取り込み、輝点の重心解析を行うことによって、信号雑音比を大幅に向上することに成功した。IAC 計測は、2 枚のシリコン平面鏡のうちの片側を 20 nm ステップで動かすことによって、2 つの APT の遅延時間 Δt を 36 as ステップで -7 fs から +7 fs まで走査した。

【結果と考察】窒素原子イオン N^+ の運動量画像を図 1 に示す。左半分は全ての遅延時間における運動量画像の総和画像、右半分は、左半分の運動量画像の Abel 変換後の運動量画像に対応する。ここで例えば、運動エネルギー $E = 0.5$ eV と 1.0 eV は、それぞれ一価イオン N_2^+ からの解離性イオン化過程 $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}^+(\text{^3P}) + \text{N}(\text{^2D})$ と $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}^+(\text{^1D}) + \text{N}(\text{^4S})$ および $\text{N}^+(\text{^1D}) + \text{N}(\text{^2D})$ と帰属できる。

図 2 に IAC 波形のフーリエ変換周波数スペクトルを示す。ここでは、4 つの運動エネルギー範

囲の周波数スペクトルを示した。奇数次のピークは、電場干渉フリンジに由来する。一方、偶数次のピークは、APTの包絡線に由来する。運動エネルギーによって異なる周波数スペクトルが得られており、これは、窒素分子 (N_2) の2光子吸収スペクトルを計測したことに対応する。

イオン強度 IAC、角度異方性 IAC とともに、運動エネルギーが大きくなるにつれ、11次由来の電場干渉フリンジの割合が大きくなる傾向がある。このことは、高い運動エネルギーを与える2光子解離性イオン化過程は、高い2光子モードを必要とすることを反映している。イオン強度 IAC の周波数スペクトルと角度異方性 IAC の周波数スペクトルは全てのエネルギー範囲で、大きく異なる。例えば、3次と5次の寄与については、イオン強度 IAC に比べて角度異方性 IAC で大きく現れる。同じ運動エネルギーを与える2光子過程が1種類に限られる場合には、式(1), (2)より明瞭であるように、イオン強度 IAC と角度異方性 IAC の周波数スペクトルは完全に一致する。しかし、実測で異なる周波数スペクトルが得られたことは、2個以上の同じ運動エネルギーのフラグメントイオンを与える2光子過程が共存していることを反映している。これは、3次および5次を含む2光子過程の角度異方性が大きいこと、すなわち、レーザー偏光方向に優位にフラグメントイオンが放出されることを示唆している。イオン強度 IAC より得られる周波数スペクトルには、分子の非線形周波数応答と実験条件 (APT の時間波形および干渉計の空間合わせの精度等) が畳み込まれている。イオン強度 IAC より、関与する2光子吸収の割合が決定できれば、角度異方性 IAC より得られる周波数スペクトルより、2光子吸収過程ごとの角度分布を抽出することが原理的には可能である。

一方、運動エネルギーが0.5 eVのときの角度異方性 IAC 波形に時間周波数解析を施すと図3が得られる。このアト秒時間周波数分光では、どの次数の高調波がどの時間領域で2光子吸収に寄与したかを可視化することができる。高次の高調波 (4 fs 程度) と比べてパルス幅の長い基本波 (12 fs) は、遅延時間が大きいところで寄与が大きい。遅延時間が小さいときは、協奏的2光子過程、遅延時間が大きいときは、段階的2光子吸収過程が誘起されていることを示唆しているものと思われる。

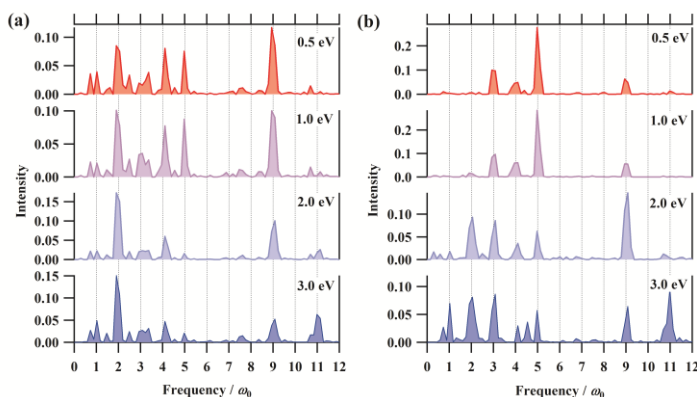


図2: 周波数スペクトル。(a) イオン強度、(b)角度異方性。

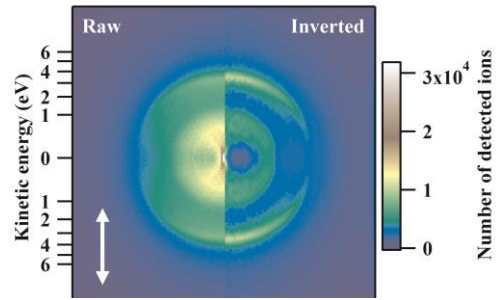


図1: 窒素原子イオンの運動量画像。
(左) 生データ。(右) Abel 変換後のデータ。
矢印は高次高調波の偏光方向を表す。

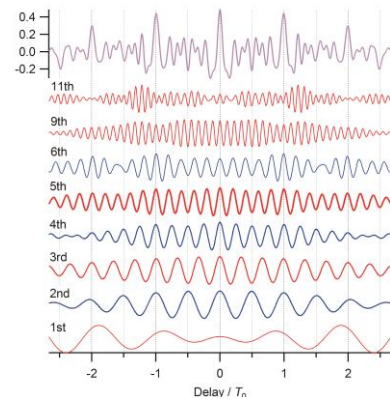


図3: 周波数分解自己相関波形

- [1] W. Siu *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 063412 (2011).
- [2] Ch. Neidel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 033001 (2013).
- [3] T. Okino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **129**, 161103 (2008).
- [4] Y. Nabekawa *et al.*, *Appl. Phys. B*, **101**, 523 (2010).

2A17

偏極 He 原子の強レーザー場イオン化におけるコヒーレント 2 光子共鳴過程の観測

(名大院理¹, 理研², 電通大³, JASRI⁴, 新潟大理⁵)

○伏谷 瑞穂^{1,2}, 松田 晃孝¹, 遠藤 友随¹, 樋田 裕斗¹, 森下 亨³, 永園 充²,
富樫 格⁴, 彦坂 泰正^{2,5}, 菱川 明栄^{1,2}

Observation of coherent two-photon resonant processes in intense
laser-field ionization of polarized He atoms

(Nagoya Univ.¹, RIKEN², UEC Tokyo³, JASRI⁴, Niigata Univ.⁵)

○Mizuho Fushitani^{1,2}, Akitaka Matsuda¹, Tomoyuki Endo¹, Yuto Toida¹,
Toru Morishita³, Mitsuru Nagasono², Tadashi Togashi⁴, Yasumasa Hikosaka^{2,5}, and
Akiyoshi Hishikawa^{1,2}

【序】イオン化は強レーザー場における原子分子の最も重要な過程の一つである。レーザー場強度が比較的小さい($\sim 10^{12}$ W/cm²)場合には、原子分子のイオン化過程は多光子吸収で理解することができる。多光子イオン化過程では、レーザー場との相互作用でエネルギーシフトしたリユードベリ状態が共鳴し (Freeman 共鳴), イオン化速度の増大が起こることが知られている。本研究では、従来研究が行われてきた基底状態の原子ではなく、偏極した励起原子を対象として研究を行った。偏極励起原子を用いることによって特定の磁気副準位に由来するイオン化経路を選択的に観測することができ、偏極 He(2¹P)原子における研究では多光子イオン化が複数のリユードベリ状態を経由して進行し、大きな偏光依存性を示すことが見出されている[1]。ここではこの多光子イオン化過程を様々なレーザー場強度について測定し、理論計算との比較を行うことで、共鳴過程におけるコヒーレント励起の効果を調べることを目的とした。

【実験】理研 SCSS 試験加速器からの極紫外 (EUV)域自由電子レーザー(FEL)パルス(58.4 nm, 水平偏光)を用いて偏極 He(2¹P)原子を生成し、これに FEL と同期した高強度近赤外(NIR)超短パルス(795 nm) をプローブ光源として照射した。NIR 光および EUV 光の集光径はそれぞれ 160 μ m, 25 μ m とし、NIR 光の集光点中心部だけをサンプルすることで強度空間変化 (体積効果) の影響を抑えて計測を行った。相互作用領域で発生した光電子は長さ 1.5 m の飛行管をもつ磁気ボトル型光電子分析器を用いて検出し、シングルショット毎に偏極 He(2¹P)原子の光電子スペクトルを計測した。EUV-FEL のパルス特性のゆらぎに起因する偏極 He(2¹P)原子の生成量をモニタ

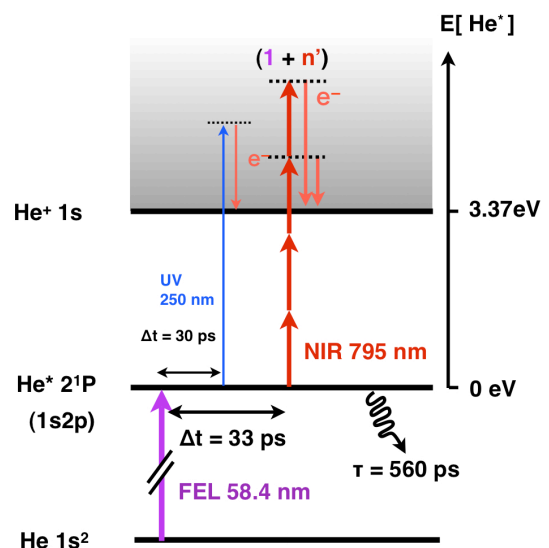


図 1: 偏極 He(2¹P)原子の強レーザー場イオン化の実験スキーム

一するため、FEL 同期の紫外(UV)超短パルス (250 nm) による 1 光子イオン化を行った (図 1)。光電子スペクトルのエネルギー校正は酸素原子の自動イオン化スペクトルおよび Xe 4d オージェ電子スペクトルを用いて行った。

【結果と考察】NIR および EUV 光の偏光を互いに直交させた場合に得られた光電子スペクトルを図 2 に示す。1 eV および 2.6 eV 付近に観測された光電子ピークは NIR パルスの 3 光子イオン化およびその超閾イオン化 (ATI) により生成した光電子に対応している。前者は 0.9 eV および 1.1 eV に明瞭な微細構造を示し、それぞれ 1s5l および 1s6l ($l=p, f$) のリユードベリ状態への Freeman 共鳴によって生成した光電子に帰属された。

これらの微細構造ピーク強度の NIR レーザー場強度依存性を図 3 に示す。1s6l 共鳴光電子のピーク強度はレーザー場強度が約 2 および 5 TW/cm² で極大をもつ周期的な変化を示した。一方、1s5l 共鳴光電子のピーク強度は約 2 TW/cm² から立ち上がり、5 TW/cm² で最初の極大を示す振動構造を示した。偏極状態を考慮した時間依存シュレディンガー方程式に基づく理論計算を行ったところ、この周期構造は強レーザー場によるリユードベリ準位のエネルギーシフトとそれに伴う 1s2p と 1snf ($n=5,6$) 準位間の 2 光子結合によるコヒーレント相互作用 (2 光子ラビ振動[2]) に由来することが明らかとなった。また、NIR 光の偏光方向が EUV 光と平行の場合、振動構造は直交させた場合に比べて短い周期で観測された。これは偏光方向によって 1s2p から 1s5f, 1s6f への 2 光子遷移の線強度が異なることに起因する。本研究は、Freeman 共鳴によって生成した高リユードベリ状態からのイオン化が、下準位との多光子コヒーレント相互作用によって抑制されうることを示している。

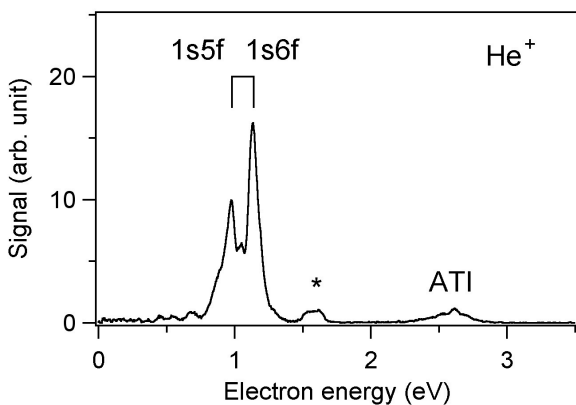


図 2 : NIR パルス (795 nm) 照射による偏極 He(2¹P) の光電子スペクトル (積算 2000 ショット)。FEL と NIR パルスの相対偏光は直交。* のピークは UV パルス(250nm)の 1 光子イオン化により生成した光電子に対応する。

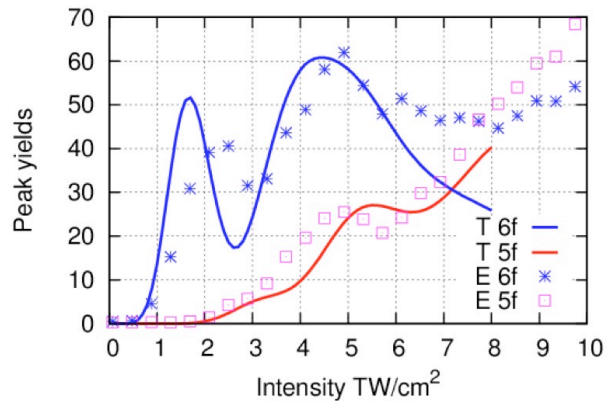


図 3 : 光電子ピーク (1s5f および 1s6f) の NIR 光のレーザー場強度依存性 (実験 □ × 理論 — —)

【参考文献】

- [1] 伏谷ら, 2012 年 第6回分子科学討論会 4P005.
- [2] Linskens et al. PRA **54**, 4854 (1996).

2A18

数サイクル強レーザーパルスに誘起されたメタノールの解離過程の ポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法による観測

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

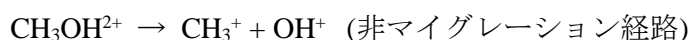
○安藤俊明, 三浦 瞬, 島本章弘, 岩崎純史, 大高一樹, Huailiang Xu, 山内 薫

Fragmentation of methanol induced by few-cycle intense laser pulses studied by pump-probe coincidence momentum imaging

(Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo)

○Toshiaki Ando, Shun Miura, Akihiro Shimamoto, Atsushi Iwasaki, Kazuki Ootaka, Huailiang Xu,
Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場において、炭化水素分子内の水素原子またはプロトンがフェムト秒の時間スケールで移動することが知られており、超高速水素マイグレーションとして関心を集めている。本研究室において、パルス幅が 38 fs のフェムト秒パルスを用いて行われたメタノール分子についての研究 [1] により、C-O 結合が切断される、クーロン爆発過程



において、レーザー場中 (~40 fs) で起こる、極めて速い水素マイグレーション過程とともに、レーザーパルスが過ぎ去った後に起こる、比較的遅い水素マイグレーション過程 (~150 fs) の存在が明らかとなった。

本研究では、更に短い数サイクルパルスによって誘起されるメタノール分子内の水素マイグレーション過程を明らかにするために、数サイクル強レーザーパルスを用いたポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法 (CMI) によって、上記 2 種類のクーロン爆発経路を観測した。

【実験】

図 1 に実験装置の概図を示す。フェムト秒レーザーパルス (800 nm, 5 kHz, 0.6 mJ, 30 fs) を Ar ガス (0.4 atm) を充填した中空ファイバー (内径 330 μm, 長さ 1.5 m) に集光し、スペクトル幅

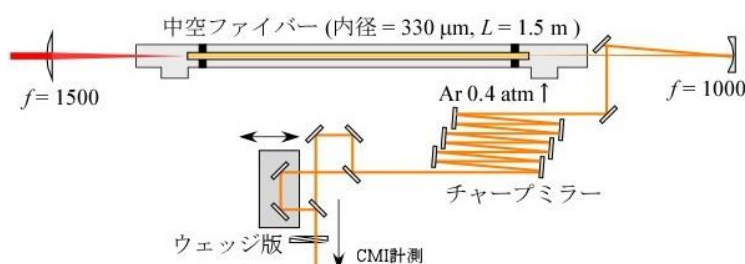


図 1. 実験装置

を広げた。スペクトル位相をチャープミラー (Ultrafast Innovations 製)、ウェッジ板を用いて補償し、数サイクルパルスを発生させた。スペクトル位相を 2DSI [2] を用いて測定した結果、パルス幅は 6 fs と求められた。マッハ・ツェンダー干渉計を用いてポンプパルス、プローブパルスを生成し、片側のアームのピエゾステージによって遅延時間 ($\tau = 10 \sim 500$ fs) を変化させた。ポンプパルス、プローブパルスを、CMI チャンバー内のメタノールの分子ビームに集光した ($I = 2.7 \times 10^{14}$ W/cm²)。遅延時間を 100 秒周期で連続的に変化させ、遅延時間をフラグメントイオンの運動量の情報とともに記録することによって、レーザーシステムの

長期不安定性によるポンプ・プローブ計測への影響を抑えた。

【結果と考察】

図2にクーロン爆発過程の運動エネルギー放出(KER)の遅延時間依存性、図3に遅延時間を430 fsに固定したときと、ポンプ光のみ、プローブ光のみの場合のKERスペクトルを示す。2つのクーロン爆発経路の両方において、遅延時間が増加するにつれてKERが減少する成分と、高いエネルギー放出を保つ成分が見られた。この傾向はパルス幅が38 fsの場合のポンプ・プローブ実験の結果と一致する[1]。

数サイクルパルスを用いた今回の計測では、水素マイグレーション過程において、周期的構造($T \sim 75$ fs)が見られた。これは、C-O振動に由来すると考えられる。

遅延時間に依存する成分は、ポンプ光によって生成したメタノールイオンのC-O核間距離が増加し、プローブ光によってさらにイオン化されクーロン爆発が起きたため、KERが減少したと考えられる。

遅延時間に依存しない高エネルギー成分(KER > 4 eV)は、図3から、非マイグレーション過程においては、ほぼ全て (98.5 ± 1.5 %) が単パルスから生成されるのに対し、マイグレーション過程の場合、高エネルギー成分(KER > 4.0 eV)の約半分 (47 ± 1.4 %) がポンプパルスとプローブパルスによって段階的にイオン化されたものであることが分かる。

KERが高く、段階的にイオン化した成分が水素マイグレーション経路にのみ現れることから、ポンプ光から430 fs後に存在しているメタノールイオンは、主に、C-O核間距離が伸びていないメタノールカチオンの最安定構造に近い、 $[\text{CH}_2\text{-OH}_2]^+$ 型の幾何学的構造を持っていると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S. L. Chin, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **133**, 071103 (2010).
- [2] J. R. Birge, R. Ell, and F. X. Kärtner, *Opt. Lett.*, **31**, 2063 (2006).

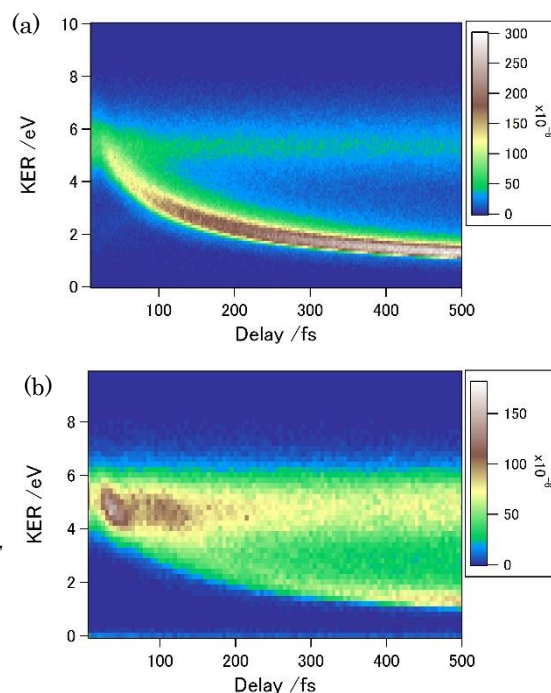


図2. KERの遅延時間依存性(a)非マイグレーション過程, (b)水素マイグレーション過程

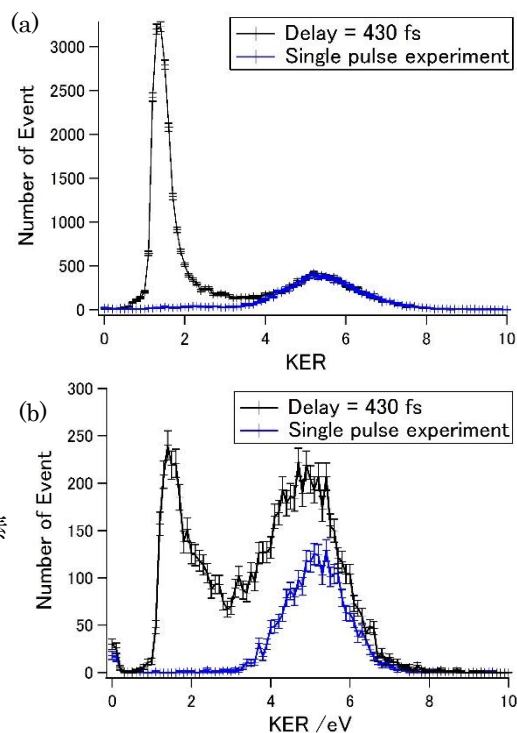


図3. ポンプ・プローブ計測($\tau = 430$ fs)と単パルス計測の比較(a)非マイグレーション過程, (b)水素マイグレーション過程

円偏光高強度レーザーによる Kr 原子のトンネルイオン化

光電子スペクトルに現れる極小構造

理研、○水野智也、金井恒人、東俊行

Spectral minimum in photoelectron spectra of Kr atoms by intense circular laser fields

RIKEN, OT. Mizuno, T. Kanai, T. Azuma

【序】強光子場中に原子分子が置かれるとトンネルイオン化や再衝突過程による高次高調波発生(HHG)など様々な非線形光学現象が容易に起こる。これらを記述するために、光の強度が 10^{14} W/cm² 以下の場合には ADK model [1] や strong field approximation など様々なモデルや近似が提案されてきた。更に光強度が上がり、直接トンネルイオン化の光電子の運動エネルギーが Cooper minimum まで到達するようになると、HHG 同様に極小が現れる事が理論的に示唆されている[2]。しかしながら光強度が 10^{14} W/cm² 後半から 10^{15} W/cm² 程度になると上述の手法が使えなくなる事から、Cooper minimum が光電子スペクトルに現れるかどうかは議論の余地がある。またそのような光強度になるとポテンシャル障壁が基底状態の準位以下になる事により起こる over-the-barrier ionization にメカニズムが変化する[3]。この場合、光電子スペクトルは ADK model によって記述されるトンネルイオン化の場合と大きく異なると予想される。静電場の下でのトンネルイオン化の理論的研究においても、光強度が 10^{15} W/cm² 程度になると光電子スペクトルが ADK model からずれた振る舞いをする事が森下等によって予想されている[4]。

本研究では 10^{15} W/cm 程度の強度の強レーザー電場を用いて光電離を引き起こし、光電子分光をすることによりトンネルイオン化過程及び over-the-barrier ionization を詳細に調べる事とした。

【実験】光電子スペクトルの測定を飛行時間型(TOF)光電子分光器を用いて行った。レーザーは基本波 800 nm、ピーク強度(10^{14} ~ 10^{15} W/cm²)、パルス幅 25 fs, 繰り返し 1 kHz であり、f=300 mm のレンズで集光し、超音速分子線と交差させイオン化させた。光の偏光は直線偏光、円偏光を用いて実験を行い、TOF 軸は直線偏光の場合は偏光ベクトルと平行な配置、円偏光の場合は光の進行方向と垂直な配置で測定を行った。標的はイオン化ポテンシャル I_p がほとんど等しい Kr と CO で行った ($I_p=14.0$ eV)。

【結果と考察】図 1 に光電子スペクトルの結果を示す。直線偏光の場合、ポンデロモーティブエネルギー Up の約 2 倍程度の運動エネルギーまで直接トンネルイオン化過程が支配的な領域で、収量は指数関数的に減少し、それ以上の運動エネルギーになると再衝突過程によるプラトー構造が現れ $10Up$ まで続く。これらの傾向は今回の実験結果においても過去の報告例と同様に観測されている。更に $2Up$ までの直接トンネルイオン化過程の光電子スペクトルは、光強度が 4.4×10^{14} W/cm² の場合、CO と Kr でよく一致している。この振る舞いは ADK model によるとトンネルイオン化過程はイオン化ポテンシャルのみに依存することで説明でき、既に比較的イオン化ポテンシャルの近い N_2 と Ar を標的に用いた実験により確認されている[5]。他方で再衝突過程に対応する $2Up$ から $10Up$ までの収量は標的依存性が表れ、後方散乱断面積に依存していることが明らかになっている。

光強度が 10^{15} W/cm² に達すると $2Up$ 以下の直接イオン化領域での収量にすら違いが現れている。これは弱電場の理論である ADK model が 10^{15} W/cm² 以上になるとトンネルイオン化過程をよく表すことができないことを意味する。ここで over-the-barrier ionization が起こる光強度の閾値 I_{BS} を単純にクーロンポテンシャルと電場の合成の極大値が I_p 以下になるときとして定義すると、

$I_p=14$ eV の場合は $I_{BS}\sim 1.5\times 10^{14}$ W/cm² となり、測定を行った全ての強度で over-the-barrier ionization が起こっていることになる。よって ADK model で説明できない振る舞いをするのは自然である。

次に Cooper minimum に対応する構造に話を移すと、直線偏光においてはそのような極小構造はスペクトル中に確認できない。理論計算においても直線偏光の場合、再衝突過程の寄与により極小構造が不明瞭になると予想されており、実験結果は妥当である[2]。

一方で再衝突過程が抑制される、円偏光を用いた結果について見てみると、強度が低い領域においては CO と Kr のスペクトルは殆ど一致しているが、光強度が増加するにつれ Kr の光電子スペクトルに窪みが見て取れるようになる。Kr の Cooper minimum は 80 eV 近辺に存在することが報告されており窪みの位置はよく一致する。一方で CO にそのような窪みは存在しない。Cooper minimum は波動関数の動径方向の節構造に由来するため HOMO の電子軌道の動径方向に節が存在しない CO で構造が現れないのは当然である。

理論的には多光子吸収イオン化の場合 Cooper minimum は現れるがトンネルイオン化や over-the-barrier ionization の場合、どのように波動関数の動径方向の節が光電子スペクトルに反映されるかは自明ではない。今後 Kr 標的のとき円偏光の光で現れる光電子スペクトルの構造が何に由来するか理論と比較検討しながら慎重に解析を進めていく必要がある。

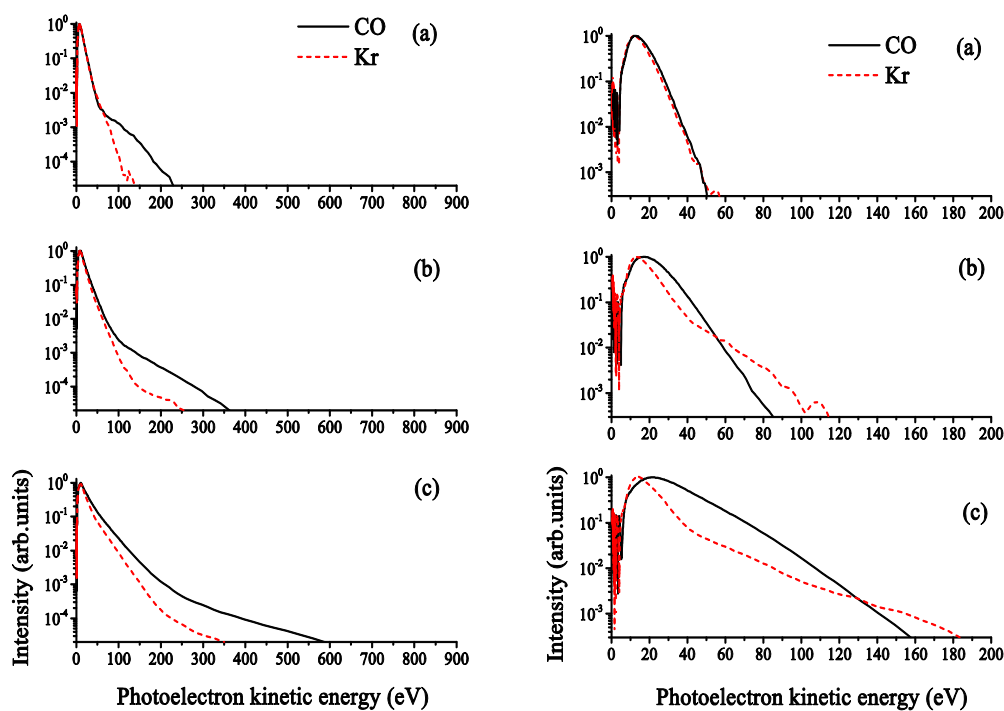


図 1 左: 直線偏光を用いて測定した光電子スペクトル 右: 円偏光を用いて測定した光電子スペクトル, 黒線; CO, 赤線; Kr,

(a) 強度 4.4×10^{14} W/cm² (b) 9.6×10^{14} W/cm², (c) 1.9×10^{15} W/cm²

参考文献

- [1]N. B. Delone and V. P. Krainov, J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) 1207.
- [2]J. Zhang and D. S. Guo, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 063002.
- [3]S. Augst *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B 8 (1991) 858.
- [4]P. A. Batishchev *et al.*, Phys. Rev. A 82 (2010) 023416.
- [5]F. Grasbon *et al.*, Phys. Rev. A 63 (2001) 041402.

Electron localization in laser-driven H_3^{2+}

(RIKEN Center for Advanced Photonics) ○Erik Lötstedt, Katsumi Midorikawa

[Introduction] It would be extremely useful if individual valence electrons could be moved in a controllable way from one place to another in a molecule. In this way, chemical bonds could be formed and/or broken at will. Intense, few-cycle laser pulses are a rather new tool which has the possibility to achieve this ambitious aim. Intense is here used to mean laser pulses with an intensity around 10^{14} W/cm² (peak electric field around 10 GV/m). At this high field strength, a large fraction of the valence electron density is influenced; it becomes possible to significantly displace (almost) the whole electron wave function. This is rather different compared to the situation when weak fields are used and only a perturbatively small part of the wave function is affected. Few-cycle implies that the laser-molecule interaction is sensitive to the detailed shape of the electric field such as the carrier-envelope phase (CEP).

In this contribution, we show theoretically that the intra-molecular motion of the bound electron in the molecular ion H_3^{2+} can be controlled by driving the dissociating molecule with a few-cycle, CEP stable intense laser pulse of circular polarization. By varying the value of the CEP, it is possible to select which one of the protons the electron finally binds to in the reaction $\text{H}_3^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{H}$. Our results extends direct electric field control of electron localization within a molecule to triatomic systems. This kind of control scheme was previously applied to diatomic molecules only [1,2].

[Theoretical model] Before the interaction with the laser pulse, the H_3^{2+} molecular ion is assumed to be in the electronic ground state, with the nuclear wave function given by the lowest vibrational state of H_3^+ . This situation can be achieved by ejecting one electron from the stable H_3^+ by (for example) an attosecond pulse. The vertical ionization potential is 34 eV. In order to simplify the situation, we furthermore assume that the D_{3h} (equilateral triangle) symmetry of H_3^+ is conserved during the interaction with the laser field. This means that the wave function depends on only one nuclear coordinate, R . Note that this assumption restricts the possible dissociation channels to $\text{H}_3^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{H}$. At each value of R , we include the three energetically lowest adiabatic electronic states $\psi_n(\mathbf{r}, R)$, $n = 1, 2, 3$. Field ionization is not included in the model. The total wave function is thus assumed to be written as

$$\Psi(\mathbf{r}, R, t) = \sum_{n=1}^3 \psi_n(\mathbf{r}, R) \chi_n(R, t). \quad (1)$$

By taking an appropriate superposition of the adiabatic eigenstates $\psi_n(\mathbf{r}, R)$, we obtain electronic states $\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, R)$ that are localized at either one of the three protons in the limit of large R .

A summary of the theoretical model is shown in Fig. 1.

[Results and discussion] Since the three states $\psi_n(\mathbf{r}, R)$ are repulsive [see Fig. 1(b)], H_3^{2+} necessarily dissociates. During the dissociation, we drive the molecule with a circularly polarized laser pulse of the form

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \sin^2(\pi t/\tau) [\hat{\mathbf{x}} \cos(\omega t + \varphi) + \hat{\mathbf{y}} \sin(\omega t + \varphi)], \quad (2)$$

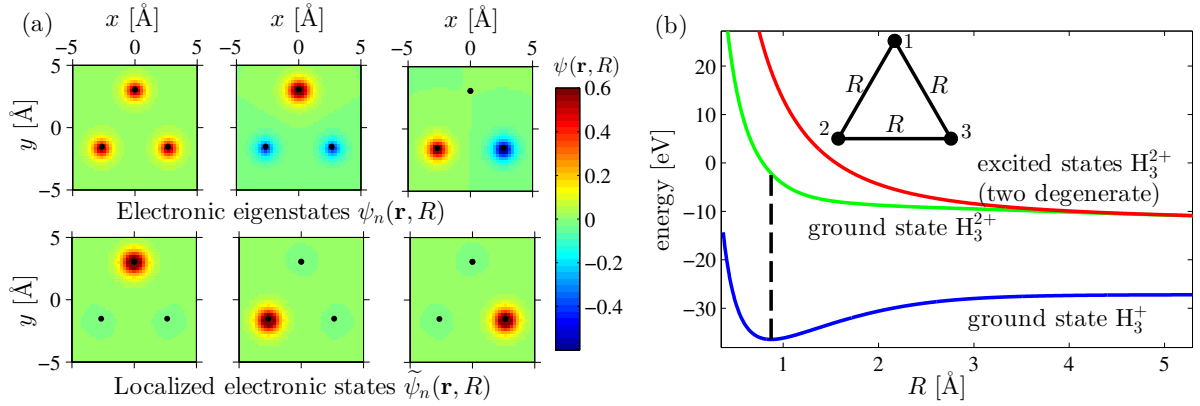


Figure 1: (a) Electronic states at $R = 5.3 \text{ \AA}$. The color scale refers to the value of the wave function in units of $\text{\AA}^{-3/2}$. (b) Potential energy curves of the adiabatic states ψ_n . Also shown is the electronic ground state of H_3^+ . The vertical ionization potential $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_3^{2+}$ is indicated with a broken, vertical line.

where φ is the CEP. The laser pulse is thus assumed to be polarized in the same plane as the orientation plane of the H_3^+ molecule. A laser wavelength of 800 nm and an intensity of around 10^{14} W/cm^2 are employed. The time-dependence of the wave function (1) is calculated by solving the Schrödinger equation for the nuclear wave functions $\chi_n(R, t)$, including the laser-induced dipole couplings. In the talk, it will be shown that by varying the value of φ , we can selectively populate the localized electronic states $\tilde{\psi}_n$. This means that after the interaction with the laser pulse, the probability for the ejection of an H atom in the positive y direction is different from the probability of ejection in the negative y , negative x direction or negative y , positive x direction. In order to quantify the asymmetry induced by the laser pulse, we introduce the asymmetry measure A , defined as

$$A = P_1 + e^{i2\pi/3} P_2 + e^{-i2\pi/3} P_3, \quad (3)$$

where P_n is the probability that the final electronic state is $\tilde{\psi}_n$ (the probability that the electron binds to proton n). $A = |A|e^{i\alpha}$ is a complex number, where the amplitude $|A|$ indicates the overall amount of localization: $|A| = 0$ signifies a completely delocalized electron [such as the ground state $\psi_1(\mathbf{r}, R)$, see Fig. 1 (a)], while $|A| = 1$ means that the electron is completely localized to one of the protons. The phase α tells us on which proton the electron is localized: $\alpha = 0$ indicates proton 1, $\alpha = 2\pi/3$ proton 2, $\alpha = -2\pi/3$ proton 3, and (for example) $\alpha = \pi/3$ signifies an electron distributed equally on proton 1 and 2.

As a main result of this investigation, we find that by changing the CEP, the asymmetry amplitude $|A|$ can be made to vary periodically with φ (period $2\pi/3$), with a maximum value of ~ 0.5 . The phase α changes with φ in a stepwise manner between the values $-2\pi/3$, 0 and $2\pi/3$. This result can be interpreted with a simple model: The proton to which the electron finally binds to is given by the direction of the laser force vector at a particular, critical instant t_c , when the coupling between the states ψ_n is most efficient.

[References]

- [1] M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking, *Science* **312**, 246 (2006).
- [2] I. Znakovskaya, P. von den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J. J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M. F. Kling, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 103002 (2009).

Theoretical/Numerical Study on Strong-Laser-Induced Quantum Interference

(Tohoku Univ.¹, IMS², JST-CREST³)○Yukiyoshi Ohtsuki¹, Haruka Goto², Hiroyuki Katsuki², Kenji Ohmori^{2,3}

【序】量子干渉分光法は量子干渉を直接捉えるため非常に高精度で測定を行える[1]。位相ロックしたダブルパルスを分子に照射し振電状態の干渉を測定した例では、ほぼ100%の明瞭度をもつシングルパルスがアト秒精度で得られている[2]。この実験法の応用として分子自由度を用いる情報処理も報告されている。即ち、ヨウ素分子の振動重ね合わせ状態を論理基底とみなし振動波束の時間発展を利用すれば、3ビットの離散フーリエ変換が145 fsで実行できる [3]。更に、分子による情報処理のアイデアを進め、レーザーパルスにより積極的に（量子）演算することも提案されている。しかし現在のところ理論・シミュレーション[4]が中心であり、実験による波束の能動操作が待望されている。

このような中、後藤ら[5]はヨウ素分子の電子励起B状態に振動波束を生成し、それに高強度の近赤外(NIR)レーザーパルスを照射することで「振動波束に含まれる位相情報が単一の振動固有状態にまとめられた」新たな量子干渉(強レーザー誘起量子干渉)を見出した。これは振動波束に含まれる各固有状態が強レーザーパルスにより再分配する過程を直接測定したものであり、波束の能動操作に向けた重要な前進である。本研究では、この新たな量子干渉の由来を理論的・数値的に解析し、シングルパルス生成の機構及び特徴を議論する。

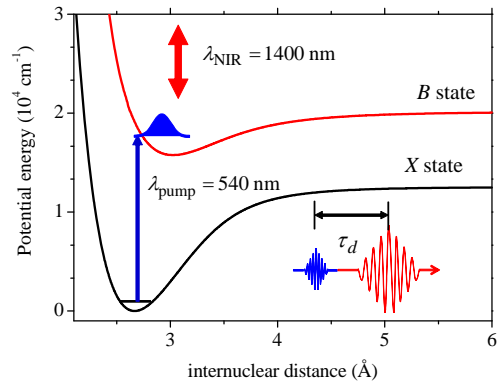


図1: I₂ のX, B状態のポテンシャル曲線と励起の概念図

【理論】ヨウ素分子を電子基底X, 励起B状態からなる2電子状態モデル化する。それぞれの電子状態での振動波束 $|\psi_X(t)\rangle$, $|\psi_B(t)\rangle$ は次の時間依存のシュレーディンガー方程式に従う。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_B(t) & -\mu(r)E(t) \\ -\mu(r)E(t) & H_X(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_B(t)\rangle \\ |\psi_X(t)\rangle \end{bmatrix} \quad (1)$$

全電場 $E(t) = E_{\text{pump}}(t) + E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)$ は波長540 nmのポンプパルス, 1400 nmのNIRパルスからなる。ここで τ_d は遅延時間を表す。 $\mu(r)$ は遷移双極子モーメント関数である。B状態の振電ハミルトニアンはNIRパルスによる分極相互作用を考慮して

$$H_B(t) = H_B^0 + V_B^\alpha(t) = H_B^0 - \frac{1}{2} \alpha_B(r) [E_{\text{NIR}}(t - \tau_d)]^2 \quad (2)$$

と表される。X状態についても同様である。初期状態をX状態の最低振動状態とし、 $|\psi_B(t)\rangle$ を遷移双極子相互作用の1次の摂動解として近似する。更に、 $|\psi_B(t)\rangle$ を分極相互作用に関して摂動展開すれば、各振動固有状態の分布をNIRパルス強度のべきとして表せる。これを、NIRパルスが

照射されないときの分布で規格化すると量子干渉シグナルが導かれる。量子数 v_B の振動状態（固有値 $\hbar\omega_{Bv}$ ）に着目すると、強度に比例するシグナル部分は次式で表される。

$$S_{Bv}^{(1)}(\tau_d) = \text{Re} \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{v'(\neq v)} \langle v_B | \alpha_B(r) | v'_B \rangle \frac{\langle v'_B | \tilde{\chi}_B \rangle}{\langle v_B | \tilde{\chi}_B \rangle} \tilde{I}_{Bv, Bv'} \exp[i(\omega_{Bv} - \omega_{Bv'})\tau_d] \right\} \quad (3)$$

$\tilde{I}_{Bv, Bv'}$ はシュタルクシフトを含むNIR強度のフーリエ積分、一般化したFranck-Condon波束は

$$| \tilde{\chi}_B \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{iH_B^0 t_1 / \hbar} E_{\text{pump}}(t_1) \mu_{BX} | \chi_0 \rangle = \tilde{E}_{\text{pump}} (H_B^0 / \hbar) \mu_{BX} | \chi_0 \rangle \quad (4)$$

で定義される。(3) 式から、量子干渉シグナルは遅延時間 τ_d に対し、着目している振動準位とその付近の準位とのエネルギー差で振動し、明瞭度はNIRパルス強度に比例する。これらは文献[5]の実験報告と一致している[6]。

【結果】定量的な議論のために、分子パラメータを探索しながら(1)式を数値的に解き、実験スペクトルの再現を目指した。

図2に示すように半定量的に再現することができた。なお、探索において、分極関数は平衡核間距離からのズレのべきで表した。その結果、1次と2次の寄与が支配的であった（展開係数はいずれも正）。

この時(3)式に現れる遷移行列要素の積 $\langle v_B | \alpha_B(r) | v'_B \rangle \langle v'_B | \mu(r) | v_X = 0 \rangle / \langle v_B | \mu(r) | v_X = 0 \rangle$ は常に負の値を取ることが分かる。まず、着目している振動の量子数から、波動関数は外側回帰点付近に大きな確率振幅をもつ。すなわち $\langle v_B | \alpha_B(r) | v'_B \rangle$ が正なら2つの波動関数は外側で同じ符号をもつ。一方、互いに直行していることから、内側回帰点では互いに逆符号を持つ。したがって、行列要素の積は負となる。 $\langle v_B | \alpha_B(r) | v'_B \rangle$ が負の値を持つ場合も同様である。

また、分極関数の形から、NIRパルス誘起のシュタルクシフトにおいて、振動量子数に対する依存性は小さい。以上の結果を(3)式に代入するとシグナルは分子に依存する正の実係数を用いて

$$S_{Bv}(\tau_d) \simeq 1 + \sum_{v'(\neq v)} A_{Bv, Bv'} \sin[(\omega_{Bv} - \omega_{Bv'})\tau_d] \quad (5)$$

と単純化できる [6]。ストークス遷移とアンチストークス遷移の間には π 位相のずれが生じる。両者の寄与が重要な $v=27$ シグナルでは、この π 位相のずれのために非調和振動が包絡線となり、特徴的な明瞭度の増加を示す（点線は(5)式によるフィッティング）。

【参考文献】

- [1] K. Ohmori, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487 (2009).
- [2] H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba, and K. Ohmori, *Phys. Rev. A* **76**, 013403 (2007).
- [3] K. Hosaka et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 180501 (2010); I. Walmsley, *Physics* **3**, 38 (2010).
- [4] Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 126 (2005); *New J. Phys.* **12**, 045002 (2010).
- [5] H. Goto, H. Katsuki, H. Ibrahim, H. Chiba, and K. Ohmori, *Nat. Phys.* **7**, 383 (2011)
- [6] Y. Ohtsuki, H. Goto, H. Katsuki, and K. Ohmori, *to be submitted*.

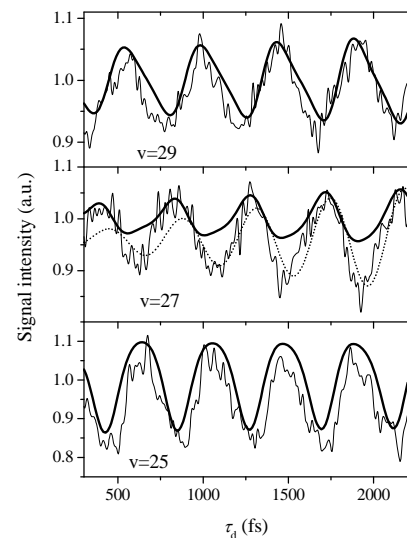


図2：量子数 $v=25, 27, 29$ の実験（細線）・理論（太線）シグナルの比較