

3A01

フェムト秒パルス列による分子整列を利用した N₂ 同位体選択的イオン化

(¹原子力機構・関西、²東大院・総合文化、³東工大院・理工) ○赤木 浩¹、笠嶋 辰也¹、
熊田 高之¹、板倉 隆二¹、横山 淳¹、長谷川宗良²、大島 康裕³

Isotope-selective ionization utilizing molecular alignment of N₂ isotopologues with a train of femtosecond laser pulses

(¹JAEA-KPSI, ²Univ. of Tokyo, ³ Tokyo Institute of Technology) ○Hiroshi Akagi¹,
Tatsuya Kasajima¹, Takayuki Kumada¹, Ryuji Itakura¹, Atsushi Yokoyama¹,
Hirokazu Hasegawa², Yasuhiro Ohshima³

[序] フェムト秒レーザーパルスによる分子整列[1]とイオン化の角度依存性[2, 3]を利用した同位体分離の研究を、窒素同位体分子 (¹⁴N₂ と ¹⁵N₂) の混合ガスに対して行っている。直線偏光したフェムト秒パルス(分子整列パルス)を照射すれば、非共鳴回転ラマン励起により、N₂ 同位体分子の回転コヒーレント状態が形成される。その結果、パルス照射直後には分子軸が偏光方向に揃った分子整列状態が形成され、さらに、整列状態と反整列状態(分子軸が偏光に対して垂直方向に揃った状態)を回転周期ごとに繰り返す[1]。等核 2 原子分子の回転周期は、剛体回転子近似の元では、次式に示すように同位体の原子質量数 i に比例する。

$$T_i^{\text{rev}} = i \times \frac{2\pi^2 m_u r^2}{h} \quad (1)$$

ここで m_u は原子質量定数、 r は核間距離、 h はプランク定数である。即ち、 T_i^{rev} は同位体分子ごとに異なるため、ある特定の時間後に、一方の同位体分子が整列し、もう一方が反整列した状態が形成される[4]。このタイミングで直線偏光したフェムト秒パルス(イオン化パルス)を照射し、非共鳴多光子イオン化する。そのイオン化確率は、分子軸がイオン化パルスの偏光に対して平行になる時に高くなるため[2]、同位体選択的なイオン化が実現する。1 つの分子整列パルスによる実験で、イオン化パルスまでの遅延時間 t_{delay} を変えることで、イオン収量比 $R [= I(^{15}\text{N}_2^+)/I(^{14}\text{N}_2^+)]$ を 0.85~1.22 の範囲で変化させられることを示した[5]。

両方の同位体分子の分子整列度をより高くすることが出来れば、より高い同位体選択性が得られる。本研究では、分子整列をフェムト秒レーザーパルス列で行うことで、より高い同位体選択性を実現することを目指す[6]。分子整列パルス列のパルス間隔 T_{interval} を、対象分子の回転周期に一致させて照射すれば、分子整列度が高くなることが報告されている[7]。

[実験方法] フェムト秒レーザーパルス(中心波長 795 nm、パルス幅 60 fs)を、ビームスプリッターを利用して分子整列パルスとイオン化パルスに分けた後、分子整列パルスを多段のマイケルソン干渉計[8]を通すことで、連続する 4 パルスを得た。真空チャンバー内に導入した ¹⁴N₂/¹⁵N₂/Ar/He 混合ガスジェット(混合比 ¹⁴N₂:¹⁵N₂:Ar=1:1:8:30、回転温度 ~10 K) に対し、分子整列パルス列とイオン化パルスをレンズで集光して照射した。集光点での分子整列およびイオン化パルスのレーザーピーク強度は、それぞれ 8×10^{12} および 3×10^{13} W/cm² であった。生成する ¹⁴N₂⁺ および ¹⁵N₂⁺ イオンを飛行時間型質量分析装置で選別した上で検出し、各同位体イオン収量 $I(i\text{N}_2^+)$ ($i=14$ または 15) とした。

[結果と考察] Fig. 1(a)はパルス間隔 T_{interval} を T_{14}^{rev} ($= 8.38$ ps)に合わせた場合の $I(^{14}\text{N}_2^+)$ と $I(^{15}\text{N}_2^+)$, Fig. 1(b)はその比 R の結果である。比較のため、1つの分子整列パルスでの結果を Fig. 1(e)と(f)に示す。

$T_{\text{interval}} = T_{14}^{\text{rev}}$ では、1パルス条件より $I(^{14}\text{N}_2^+)$ の振幅が大きく、逆に $I(^{15}\text{N}_2^+)$ の振幅が小さくなる[Fig. 1(a)]。これは、パルス間隔が回転周期と合う $^{14}\text{N}_2$ の分子整列度が高くなった反面、回転周期と合わない $^{15}\text{N}_2$ の分子整列度が低下したことを示している[9]。その結果、 R の振幅[Fig. 1(b)]は1パルス[Fig. 1(f)]とほとんど変わらない。

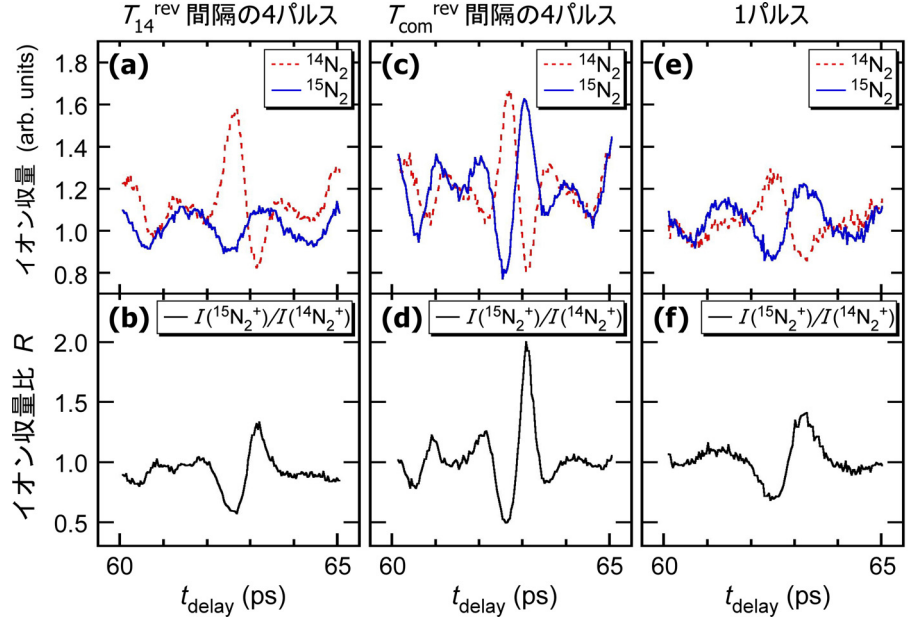


Fig. 1 (a) $T_{\text{interval}} = T_{14}^{\text{rev}}$ の場合の各同位体イオン収量と、(b) 収量比の遅延時間依存性。(c) $T_{\text{interval}} = T_{\text{com}}^{\text{rev}}$ の場合のイオン収量と、(d) 収量比。(e) 1つの分子整列パルスでのイオン収量と、(f) 収量比。

一方で、式(1)の関係から、 $^{14}\text{N}_2$ と $^{15}\text{N}_2$ は次式に示されるような共通の回転周期を持つ。

$$T_{\text{com}}^{\text{rev}} = 15T_{14}^{\text{rev}} = 14T_{15}^{\text{rev}} (= 125.7 \text{ ps}) \quad (2)$$

従って、 $T_{\text{interval}} = T_{\text{com}}^{\text{rev}}$ では、パルス間隔が両方の同位体分子の回転周期に一致するため、選択性が向上することが期待される。そのパルス間隔での実験結果が Fig. 1(c)と1(d)である。期待した通り、 $I(^{14}\text{N}_2^+)$ 、 $I(^{15}\text{N}_2^+)$ 共に振幅が大きくなり[Fig. 1(c)]、その結果、 R の振幅[Fig. 1(d)]が1パルス照射時[Fig. 1(f)]の約2倍になった。 R の変化範囲は0.49~2.00であった[6]。即ち、 $T_{\text{interval}} = T_{\text{com}}^{\text{rev}}$ のパルス列を用いることで高い選択性が実現した。

本研究では4つのパルスから成るパルス列を用いたが、さらにパルス数を増やせば、より高い選択性が期待できる。時間依存シュレーディンガー方程式に基づく理論計算により、 R の変化範囲のパルス数依存性を予測した。12パルスまで増やした場合、 R が0.31~3.0の範囲で変化し、より高い選択性が発現することが判った[6]。

[参考文献]

- [1] H. Hasegawa and Y. Ohshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (2008).
- [2] D. Pavičić, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007).
- [3] R. Itakura, H. Hasegawa, Y. Kurosaki, A. Yokoyama, and Y. Ohshima, *J. Phys. Chem. A* **114**, 11202 (2010).
- [4] H. Akagi, H. Ohba, K. Yokoyama, A. Yokoyama, K. Egashira, and Y. Fujimura, *Appl. Phys. B* **95**, 17 (2009).
- [5] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Appl. Phys. B* **109**, 75 (2012).
- [6] H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **91**, 063416 (2015).
- [7] J.P. Cryan, P.H. Bucksbaum, and R.N. Coffee, *Phys. Rev. A* **80**, 063412 (2009).
- [8] C.W. Siders, J.L.W. Siders, A.J. Taylor, S.-G. Park, and A.M. Weiner, *Appl. Opt.* **37**, 5302 (1998).
- [9] J. Floß and I.Sh. Averbukh, *Phys. Rev. A* **86**, 021401 (2012).

非縮重 π 電子状態から定常角運動量の生成

(台湾国立交通大学) 八巻昌弘、寺西慶昭、中村宏樹、林 聖賢、○藤村勇一

Generation of Stationary π -Electron Angular Momentum from Nondegenerate Electronic States

(National Chiao-Tung University) Masahiro Yamaki, Yoshiaki Teranishi, Hiroki Nakamura, Sheng H. Lin, and Yuichi Fujimura

[序] ベンゼンの様な対称性のよい π 環状分子では、縮重励起状態に円偏光レーザー照射することによって一定方向の π 電子回転が誘起され、定常角運動量が生成される。キラル芳香環分子は縮重状態をもっていないため、パルスレーザーによってコヒーレント（時間的に振動する）角運動量を得ることは可能であるが、定常的な角運動量は生成できない。本研究では、周波数の等しい 2 つの直交する定常レーザー照射によって、周波数と二つのレーザー電場強度の 3 つのレーザー変数がある条件を満たせば、非縮重状態をもっていない芳香環状分子でも定常角運動量を生成することができることを理論的及び最適量子制御シミュレーションにより示す。

[本論] 定常角運動量生成の基本原理は、レーザーと電子状態の非線形相互作用によって光ドレスト状態（photon-dressed state）をつくり、図 1 に示されているように、中心周波数（ ω ）をもつ 2 つの直線偏光電場 E_1 と E_2 を電子状態 1 と 2 に独立に非共鳴相互作用させて、この電子状態が等しい係数をもつような電場を設計することである。この条件下でレーザー電場中の電子系の運動方程式を

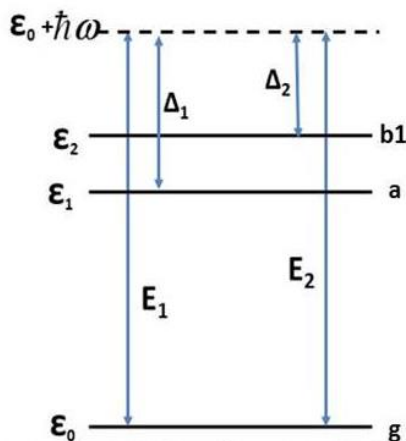


Fig.1. 3電子状態モデル. 1と2は対称性低下により縮重状態が解けた2つの π 電子状態. $E_1(E_2)$ は状態1(2)と独立に相互作用するレーザー電場. Δ はdetuning.

解き、定常回転角運動量を得る。全ハミルトニアン $\hat{H}(t)$ は電子ハミルトニアン $\hat{H}_0$ とレーザー電場と電子の相互作用 $\hat{V}(t)$ からなる。 $\hat{H}_0$ は $\hat{H}_0\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ を満たす。 ϕ_i は電子状態関数。相互作用項の行列要素は $V_{0i}(t) = -\mu_{0i} \cdot E_i(t)$ 、 μ_{0i} は遷移双極子モーメント、 $E_i(t) = e_i E_i \cos(\omega t + \delta_i)$ はレーザー電場。

まず、図 1. のモデル内で角運動量期待値に対する解析解と制御電場を求める。そのために、時間依存 Schrödinger 方程式 (1) を（解く）。

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\Phi(t) \quad (1)$$

ここで、 $\Phi(t)$ を次のように展開する。

$$\Phi(t) = c_0(t)\phi_0 \exp[-\frac{i\varepsilon_0 t}{\hbar}] + (c_1(t)\phi_1 + c_2(t)\phi_2) \exp[-\frac{i(\varepsilon_0 + \hbar\omega)t}{\hbar}] \quad (2)$$

回転波近似のもとで (1) を解いて、ドレスト状態 λ の係数を得る：

$$c_1^\lambda = \frac{f_1 e^{-i\delta_1}}{\lambda - \Delta_1} c_0^\lambda, \quad c_2^\lambda = \frac{f_2 e^{-i\delta_2}}{\lambda - \Delta_2} c_0^\lambda, \quad c_0^\lambda \text{ は規格化条件より求まる。}$$

$f_i = -\mu_{0i} \cdot \mathbf{e}_i E_i / 2$ 。状態 1 と 2 の係数は、それぞれ、電場、 E_1 、 E_2 に依存する。2 つの状態のコヒーレンスが最大にする条件の電場を得ることが出来る。この条件を用いて、ドレスト状態 λ の定常回転角運動量に対する式を得る。

$$L^\lambda = \langle \Phi_\lambda | \hat{\mathbf{L}} | \Phi_\lambda \rangle = \hbar L_{21} (1 - |c_0^\lambda|^2) \sin(\delta_1 - \delta_2). \quad (3)$$

最適電場条件 ($\mu_{01} E_2 + \mu_{02} E_1 = 0$) を課して、基底状態の存在確率は

$$|c_0|^2 = \frac{1}{1 + 2 \left| \frac{(\mu_{01}^2 + \mu_{02}^2) E_1}{\mu_{01}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right|^2} \text{ と求まる。存在確率を与えると電場が決まる。}$$

$$\text{電場のエネルギーは } \hbar\omega = -\frac{((\mu_{01})^4 - (\mu_{02})^4)}{4(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\mu_{01})^2} E_1^2 + \frac{(\mu_{01})^2 \varepsilon_2 + (\mu_{02})^2 \varepsilon_1}{(\mu_{01})^2 + (\mu_{02})^2} - \varepsilon_0.$$

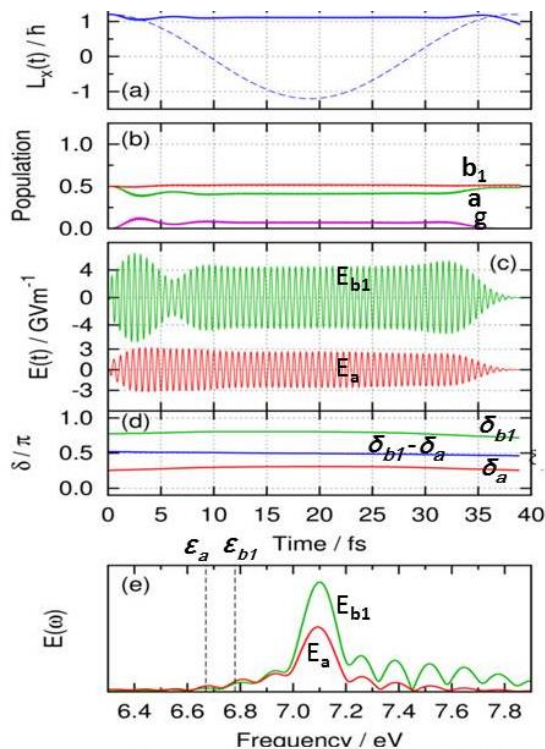


Fig. 2. (P)-2,2'-biphenol の定常角運動量量子最適制御結果.

これらの導出した式を使って、(P)-2,2'-biphenol の量子最適制御による定常角運動量結果 (図 2) を解析する。遷移モーメントの大きさ等の分子パラメーターは H. Mineo et al., JACS134, 14279 (2012) からとった。この分子の 2 つの電子励起状態 (a, b1) のエネルギー準位は図 2 の(e)に示されている。図 2 の(a)の実線が得られた角運動量期待値の時間依存性 (定常な値) を示す。比較のため、電場が無い場合の結果が破線で示されている。解析の結果、2 つの電場はエネルギー 7.2 eV を持ち、電場振幅 $|E_a| = -1.84$ GV/m と $|E_{b1}| = 4.5$ GV/m で、位相差は $\pi/2$ 、従って、楕円偏光電場である。詳細は当日述べる。

3A03

極紫外レーザー高次高調波による N_2 リュードベリ波束ダイナミクスの 実時間追跡

(名大院理¹, INRS-EMT²) ○伏谷瑞穂¹, 樋田裕斗¹, François Légaré², 菱川明栄¹

Real-time probing of N_2 Rydberg wavepacket dynamics by EUV laser high harmonics
(Nagoya Univ.¹, INRS-EMT²) ○Mizuho Fushitani¹, Yuto Toida¹, François Légaré², and
Akiyoshi Hishikawa¹

【序】近年のレーザー高次高調波発生技術の技術進歩により、極紫外(EUV)域における超短パルスの発生が可能となり、今までアルカリ金属原子などに限られていたリュードベリ状態電子波束ダイナミクスの実時間追跡を様々な原子・分子に対しても適用できるようになった[1,2]。有効主量子数 n が 5 ~ 20 程度のリュードベリ状態における周回周期はフェムト秒のオーダーであるため、リュードベリ分子における量子波束は電子波束だけではなく、核波束の運動が競合した複雑な振舞を示すことがわかってきた[3]。本研究では、異なるイオン化電子状態に収斂するリュードベリ状態における電子-核波束の実時間追跡を目指し、高励起 N_2 分子の時間分解光電子分光を行なった。

【実験】高強度近赤外フェムト秒レーザー (800 nm, 40 fs, 2 mJ/pulse, 1 kHz) の出力の一部 (1.8 mJ) を β -BBO 結晶に入射し、波長 400 nm のレーザーパルスを発生させた。この 400 nm のレーザーパルスを平凸レンズ ($f=500$ mm) を用いて高真空チャンバー内の高調波セル(媒質: Kr, ~15 Torr)中に集光し、高次高調波を発生させた。その際、光学窓やレンズなどによる 400nm 光のパルス幅広がり为了避免するため、紫外チャープミラー (-18 fs²/反射) による分散補償を行った。発生した高調波パルスから厚さ 0.1 μ m のインジウム薄膜フィルターを用いて第 5 次高調波のみを選択的に透過させ、波長 ~80 nm の EUV パルスを得た[4]。この単一次数 EUV パルスを凹面鏡 ($f=650$ mm) を用いて N_2 分子に集光し、 $X^2\Sigma_g^+$ 状態および $A^2\Pi_u$ 状態に収斂するリュードベリ状態に電子-核波束を生成した (図 1(a))。このリュードベリ波束のダイナミクスをプローブするため、近赤外フェムト秒レーザーの残りの出力をイオン化光源として用い、これによって生成した光電子を磁気ボトル型光電子分析器を用いて測定した。

【結果と考察】ポンプ・プローブ時間遅延が $\Delta t = 190$ fs のときの光電子スペクトルを図 1 (b) に示す。光電子スペクトルには、約 0.27 eV のエネルギー間隔をもつ光電子ピークが 5 本観測された。これらのピークは N_2^+ イオンの電子基底状態 ($X^2\Sigma_g^+$) における振動準位 ($v'' = 0 - 4$) に対応している [3]。EUV ポンプ光 (~80 nm) により励起される主なリュードベリ状態は N_2^+ の X 状態に収斂する $9p\pi$ ($v' = 0$), $6p\pi$ (1), $5p\pi$ (2), $4p\pi$ (4), $8f(0)$ および A 状態に収斂

する $3d\delta(1)$ 準位であり[5], これらリュドベリ状態から各イオン終状態へのフランク・コンドン因子を計算した結果(図 1(b)下段)は観測された光電子ピークの強度比と良い一致を示した。

ポンプ・プローブ時間遅延 Δt を変えながら, 観測された光電子ピーク強度の時間変化を計測したところ, 各光電子ピークは周期約 300 fs の明瞭なビート構造を示した。このうち, $v'' = 0-3$ の光電子ピークは $\Delta t = 0$ fs において最大値となるビート信号を示したが, $v'' = 4$ の光電子ピークは $\Delta t = 0$ fs において最小値となる, 逆位相の振舞いを示すことが明らかとなった(図 1 (c))。ポンプ光で励起された X 状態に収斂するリュドベリ状態のうち, $4p\pi(4)$ 準位は A 状態に収斂する $3d\delta(1)$ 準位と相互作用していることが示されており[6], $v'' = 4$ のビート信号の位相反転は $3d\delta(1)$ 準位との状態混合の結果を反映していることが示唆された。

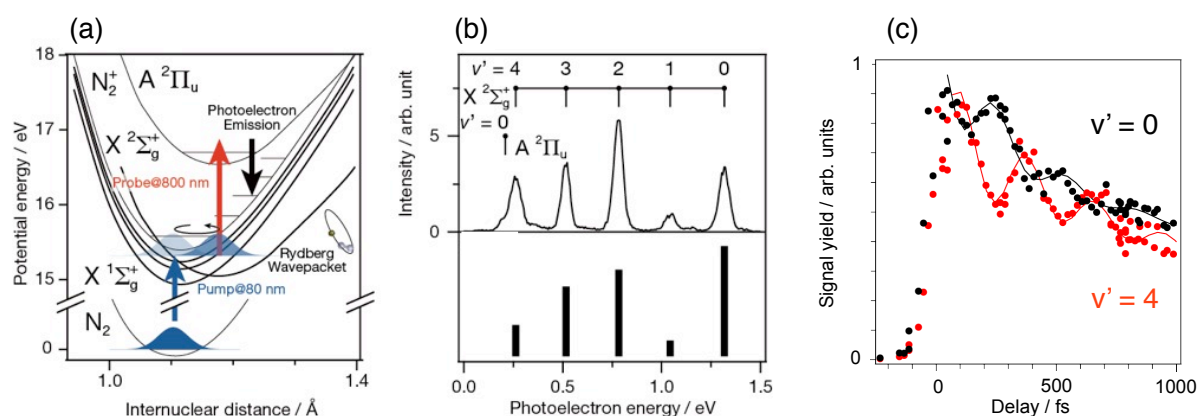


図 1 (a)極紫外(80 nm)ポンプ・近赤外(800 nm)プローブによる窒素分子の2色2光子イオン化の実験スキーム。青矢印はポンプ光, 赤矢印はプローブ光を表す。

(b)ポンプ・プローブ遅延時間 $\Delta t = 190$ fs における2色2光子光電子スペクトル (上図), ポンプ光により励起されたリュドベリ状態と各イオン終状態間のフランク・コンドン因子の計算結果(下図)

(c) $v'' = 0$ (黒)および $v'' = 4$ (赤)に対応する光電子ピークのポンプ・プローブ時間遅延依存性 (●: 実験値, —: フィッティング曲線)

【参考文献】

- [1] E. Gagnon, *et al.*, Science **317** 1374 (2007).
- [2] I. Lontos, *et al.*, Opt. Lett. **35** 832 (2010).
- [3] 樋田ら, 2013年 第7回分子科学討論会 2P019.
- [4] M. Fushitani, A. Matsuda and A. Hishikawa, Opt. Express **19** 9600 (2011).
- [5] K. P. Huber *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 084301 (2009).
- [6] Ch. Jungen *et al.*, J. Chem. Phys. **118**, 4517 (2003).

磁場・電場・電磁場による有機化合物の並進運動操作と捕捉
 (ブリティッシュ・コロンビア大学化学・物理・天文)
 百瀬孝昌

Taming organic molecules by magnetic, electric,
 and electromagnetic fields
 (The University of British Columbia) Takamasa Momose

レーザー光技術の発展で、原子分子集団の精密なコヒーレント操作が可能になりつつある。原子では数ナノケルビンまでの冷却が達成され、ボーズ凝縮やフェルミ縮退などの新しい物理が大きく発展した。一方、分子はまだその並進運動の制御には限界があり、分子のコヒーレント操作は超短パルスを用いた瞬間的な研究に限られている。分子を極低温まで冷却し、その並進運動を完全制御することは、真の分子コヒーレント操作をする上で、不可欠である。我々はこれまでに、分子の空間捕捉を目指した磁場・電場・電磁場による分子の減速、空間運動制御など、分子冷却技術の開発を進めてきた。その結果、最近ようやく分子を空間捕捉することが可能になってきた。ここでは、磁場・電場・電磁場による分子の空間運動制御の基礎原理および現在の分子冷却技術の現状をまとめ、これらが今後どのように分子科学の発展に寄与しうるか議論したい。

静電場による分子減速：周期静電場を用いたシュタルク分子減速器はG. Meijerのグループによって2000年頃に開発された[1]。永久双極子モーメントを持つ分子は、静電場によりシュタルク効果によるエネルギー準位のシフトを受ける。たとえば対称コマ分子はその回転準位 $|J, K, M\rangle$ が1次のシュタルク効果により

$$\Delta E_{Stark} = \mu E \frac{MK}{J(J+1)}$$

というシフトを受ける。ここで μ は分子の双極子モーメント、 E は与える静電場である。電場勾配がある中を極性分子が進むと、このシュタルクシフトにより電場勾配に比例した力が分子に与えられ、分子の運動エネルギーを増減させることができる。分子の並進方向に周期的に与えられた静電場を分子の位置に対応してうまく瞬間的に切り替えることにより、分子の運動エネルギーを連続的に取り除くことができる。これがシュタルク分子減速器の原理である。たとえば2 debyeの双極子モーメントをもつ分子に 10 MV m^{-1} の電場を与えると、およそ 3.4 cm^{-1} ($\sim 4.7 \text{ K}$)のエネルギーシフトを分子が受ける。この6割程度に対応するエネルギー($\sim 3 \text{ K}$)を運動エネルギーとして取り除くと、 300 K の並進エネルギーを持つ分子をおよそ100ステージの周期静電場によって空間的に静止させることができる。この手法によりこれまでに NH_3 や OH などの分子が 100 mK 程度の並進エネルギーに対応する速度まで減速され、静電場トラップの中に捕捉されている[2]。ごく最近、米国NIST(コロラド)のJ. Yeのグループは、 OH ラジカルをシュタルク分子減速器により減速し、静電場・静磁場を組み合わせたトラップの中で蒸発冷却を行うことに成功し、 10 mK 程度の温度まで OH ラジカルを冷却させている。

静磁場による分子減速：周期静磁場を用いたゼーマン減速器はスイスのF. Merktおよび米国のM. Raizenのグループによって、最初原子の減速用に開発された[4, 5]。原理はほとんどシュタルク分子減速器と同じであるが、ゼーマン減速器の場合は静磁場と磁気双極子モーメントとのゼーマン相互作用を応用している。最近カナダの我々のグループは、Raizenらのゼーマン減速器を改良することにより、永久磁気双極子を持つ分子の減速に成功した[6]。不対電子をもつフリーラジカルは不対電子の電子スピンによってその磁氣的性質がほぼ決まっている。したがって、ほとんどすべてのフリーラジカルはおよそボーア磁子程度の磁気双極子モーメントをもつ。したがってたとえば 5 T の磁場を与えることにより、およそ 4.6 cm^{-1} ($\sim 6.6 \text{ K}$) のゼーマンシフトが起こる。シュタルク分子減速器とゼーマン分子減速器の大きな違いは、シュタルクシフトが回転準位間の相互作用によって起こるために強電場環境下では低い回転準位はすべてエネルギーが下がってしまう（すなわち減速できない）のに対して、ゼーマンシフトが電子スピンのゼーマン効果によっておこるため、どのような回転準位でも減速できることにある。この方法を用いて最近我々は CH_3 ラジカルを 100 mK の並進エネルギー相当まで冷却し、永久磁石のトラップの中にラジカルを捕捉することに成功した。化学的に興味のある、反応性の高いフリーラジカル空間捕捉は低温化学研究を進める上で非常に重要な技術である。

電磁場による分子減速：強い電磁場を原子・分子に照射すると、そのエネルギー準位はACシュタルク効果によってシフトする。原子の光トラップはこの原理を応用したものである。我々は、分子の回転準位を強いマイクロ波によりシフトさせることにより、分子の減速、捕捉ができることを提案した[7]。この方法を用いた分子減速は最近G. Meijerらによって実現されている[8]。電磁場を用いる利点は静電場や静磁場よりも空間的に正確な周期ポテンシャルを作ることができるため、10 mK 以下の分子の正確な空間操作に適している点である。この手法はまだ開発段階であるが、静電場・静磁場を用いた分子の100 mK 程度までの予備冷却を行った上で電磁場による捕捉およびさらなる冷却を行う手法が今後確立されると期待される。

- [1] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer, “Decelerating Neutral Dipolar Molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1558 (1999).
- [2] S.Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, N. Vanhaecke, and G. Meijer, “Manipulation and Control of Molecular Beams”, *Chem. Rev.* **112**, 4828 (2012).
- [3] B. K. Stuhl, M. T. Hummon¹, M. Yeo, G. Quemener, J. L. Bohn, and J. Ye. “Evaporative cooling of the dipolar hydroxyl radical”, *Nature*, **492**, 396 (2012).
- [4] N. Vanhaecke, U. Meier, M. Andrist, B.H. Meier, and F. Merkt, “Multistage Zeeman deceleration of hydrogen atoms”, *Phys. Rev. A* **75**, 031402(R) (2007).
- [5] E. Narevicius, A. Libson, C. G. Parthey, I. Chavez, J. Narevicius, U. Even, and M. G. Raizen, “Stopping Supersonic Beams with a Series of Pulsed Electromagnetic Coils: An Atomic Coilgun”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 090303 (2008).
- [6] T. Momose, Y. Liu, S. Zhou, P. Djuricanin and D. Carty, “Manipulation of translational motion of methyl radicals by pulsed magnetic fields”, *PCCP* **15**, 1772 (2013).
- [7] Y. Liu et al. “Taming an organic molecule: Confinement of cold, quantum-state pure methyl radicals”, submitted.
- [8] K. Enomoto and T. Momose, “Microwave Stark decelerator for polar molecules”, *Phys. Rev. A* **72**, 061403 (R) (2005).
- [9] S. Merz, N. Vanhaecke, W. Jager, M. Schnell and G. Meijer, “Decelerating molecules with microwave fields”, *Phys. Rev. A* **85**, 063411 (2012).

連続外場で駆動された擬交差系からの発光と 波束の空間束縛の振動量子波束動力学計算による研究

(東大院総合¹, Univ. Heidelberg²)

○新崎 康樹¹, 水野 雄太¹, Simona Scheit², 高塚 和夫¹

A vibrational quantum wavepacket dynamics study of photoemission and wavepacket spatial confinement in a continuous field driven avoided crossing system

(Univ. of Tokyo¹, Univ. Heidelberg²)

○ Yasuki Arasaki¹, Yuta Mizuno¹, Simona Scheit², Kazuo Takatsuka¹

【序】 ハロゲン化アリカリ等に典型的に見られる双極子モーメントの性質が大きく異なる 2 つの透熱状態の相互作用による擬交差系において、連続外場での駆動により透熱状態間遷移が促進されて分子の双極子モーメントが時間的に振動し、その結果発光があることがわかった [1]。本研究では発光のピーク構造の波束動力学的な由来を検討するとともに、駆動外場による解離性分子の空間的束縛と、それによる発光に見られる振動スペクトルを考察する。

【理論】 透熱状態 1 と 2 とが相互作用しつつ、線形偏光外場 $F(t)$ 下で時間発展する系のハミルトニアン $\hat{H}$ を双極子近似で

$$\hat{H} = \hat{T}_N \mathbf{1} + \begin{pmatrix} V_{11}(R) & V_{12}(R) \\ V_{12}(R) & V_{22}(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} F(t), \quad F(t) = -E_d \sin(\omega_d t) - E_p f(t) \sin(\omega_p t) \quad (1)$$

と書く。ここで $\hat{T}_N$ が核の運動エネルギー演算子、 $V_{ij}(R)$ が核座標 R に依存した透熱ポテンシャル、 $\mu_{ij}(R)$ が偏光方向の双極子モーメント、 E_d が駆動外場振幅 (I_d が対応する駆動外場強度)、 $\hbar\omega_d$ が駆動外場エネルギー、 t が時刻である。駆動外場中での励起波束の動力学を調べるために、 $F(t)$ には振幅 E_p 、エネルギー $\hbar\omega_p$ 、包絡関数 $f(t)$ のポンプパルスも含まれる。 $V_{12}(R)$ を介して状態 1,2 のポンプ励起振動波束 $\chi_1(R, t)$ 、 $\chi_2(R, t)$ 間の遷移が生じ、 $\mu_{11}(R)$ と $\mu_{22}(R)$ とが大きく異なることによって、それが分子の双極子モーメント $\mu(t)$ に時間変化を与える。双極子モーメントの時間変化のフーリエ変換から発光が見積られる。

$$\mu(t) = \int \begin{pmatrix} \chi_1^*(R, t) & \chi_2^*(R, t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu_{11}(R) & \mu_{12}(R) \\ \mu_{12}(R) & \mu_{22}(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_2(R, t) \end{pmatrix} dR, \quad S(\omega) = \left| \int \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2)$$

【結果と考察】 図 1(a) に、駆動外場強度 $I_d = 1.07 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、駆動外場エネルギー $\hbar\omega_d = 2.053 \text{ eV}$ の連続外場下で、 $I_p = 4.80 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ 、 $\hbar\omega_p = 6.94 \text{ eV}$ 、半値全幅 20 fs のポンプ光で電子基底状態の振動基底状態から励起した後の時間発展からの発光スペクトルを示す。発光スペクトルは駆動外場周期の倍音 (図で点線で示す) を含む構造をとる。 $n\hbar\omega_d$ に現れる主ピーク群の列の他に、その前後にずれて 2 つのピーク群の列 (図で緑矢印、ピンク矢印で示す) が現れる。拡大すると、それぞれのピーク群は振動構造を持つ。

発光スペクトルのピーク群は図 1(b) に示す描像で解釈される。ここでは共有結合性の $V_2(R)$ は青破線で示したが、イオン結合性の透熱状態については駆動外場を光子数 n でかさ上げた dressed 状態、 $V_1(R) + n\hbar\omega_d$ (赤実線) で示してある。初期波動関数はポンプ光によりすべてが励起されるのではなく、一部が残り、励起波束の空間位置が初期波動関数の位置に戻ってくるタイミングでは駆動外場により両者に相互作用が起きる。励起波束と、ポンプ光で到達する励起エネルギー 6.998 eV よりも低い dressed 状態との間の遷移 [図

1(b)、緑] により図 1(a) で緑矢印で示したピーク群の列が生じる。励起エネルギーよりも高い dressed 状態からの励起波束への遷移 [図 1(b)、ピンク] によりピンク矢印で示したピーク群の列が生じる。また、励起波束の空間位置が初期波動関数から離れているタイミングでは dressed 状態間での遷移による主ピーク群の列が生じる。dressed 状態の光子数 n の最大値は駆動外場強度によって決り、 n が小さいほどポピュレーションは大きく、対応するピーク強度も大きくなる。

発光スペクトルの各ピーク群は振動構造を持つ。これは駆動外場がない場合の振動周期ではなく、駆動外場により生成された新たな振動運動を反映したものとなっている。図 1(c) に駆動外場による振動波束の空間束縛が生じる仕組みを示す。図 1(b) と同様の dressed 状態のポテンシャル曲線に重ねて、各透熱状態の振動波動関数の確率分布 $|\chi_j(R, t)|^2$ を $t = 44$ と 90 fs で描画した (赤: 状態 1、青: 状態 2)。ポンプ励起されなかった初期波動関数の成分は図から省いてある。ポンプ励起された波束のエネルギーを点線で示す。点線と各 dressed 状態が交わる点で各 dressed 状態上の振動運動の転回点で、短い赤の縦棒で示してある。また、各 dressed 状態と $V_2(R)$ との交差点をピンクの縦棒で示してある。ポンプ励起された波束は $V_2(R)$ 上を分子の解離方向に進んでいくが、dressed 状態との交差点で波束の一部が状態 1 に遷移する。 $t = 44$ fs では、 $n = 2$ 状態の交差点で遷移した成分が $n = 2$ の転回点に到達しているのが見える。それと同時に、 $n = 1$ の交差点では状態 1 への遷移が起きつつある。 $t = 90$ fs では、 $n = 1$ の交差点で遷移した成分が $n = 1$ の転回点に到達しているが、解離性の状態 2 にはほとんど成分が残っておらず、波束の全体が空間的に束縛されたことがわかる。このように、元々の系にあった擬交差を、より透熱状態間相互作用の強い空間位置に、それも複数回相互作用させるように配置する駆動外場によって新たな束縛状態を作り、それを発光スペクトルに反映させることができる。

【結語】本研究では LiF 分子系を対象とした振動量子波束計算によって、連続外場中の擬交差系における発光の各ピーク成分の振動動力学における由来を明かにした。また、解離性の強い元の系が駆動外場によって空間的に束縛される条件、そのことによる発光スペクトルの振動ピークの強調を見るとともに、強外場による新たな分子状態の創出に一つの示唆を得た。

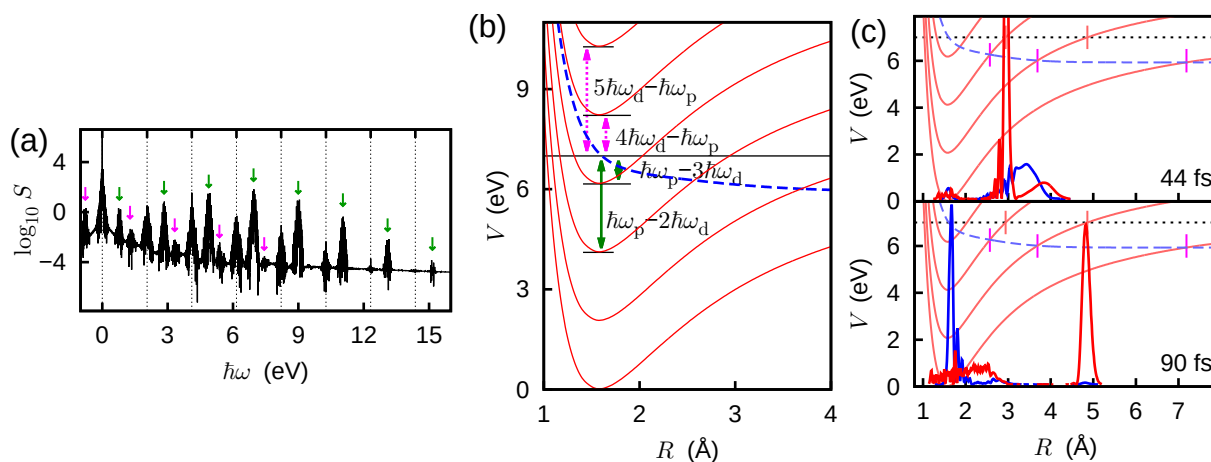


図 1: (a) $I_d = 1.07 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ 、 $\hbar\omega_d = 2.053 \text{ eV}$ の駆動外場下でのポンプ励起波束からの発光スペクトル。(b) dressed 状態描像による主ピークの右に出るピーク (緑) と左に出るピーク (ピンク) の由来。(c) dressed イオン性状態が共有結合性状態と複数回交差することによる波束の閉じ込め。

[1] Y. Arasaki, Y. Mizuno, S. Scheit, and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **141**, 234301 (2014).

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 3

(¹産総研、²電通大) ○大村 英樹¹、齋藤 直昭¹、森下 亨²

【はじめに】

高出力極短レーザーパルス発生技術の顕著な進歩により、高次非線形光学応答である分子のトンネルイオン化を容易に観測することが可能になった。トンネルイオン化はアト秒領域の電子運動が関与した光学現象であることから、アト秒光科学の中で最も基本的な現象の一つとして精力的に研究が行われている。我々はこれまでに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]。

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。波形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、単に振動させるだけの電子励起でなく、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[7]。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。

前回までに、我々は干渉計フリーの方法によって4色（ $\omega + 2\omega + 3\omega + 4\omega$ ）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、4つの周波数成分間の相対位相差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4色（ $\omega + 2\omega + 3\omega + 4\omega$ ）位相制御レーザーパルスによる実験を行い、結果の詳細について報告する。

【実験方法】

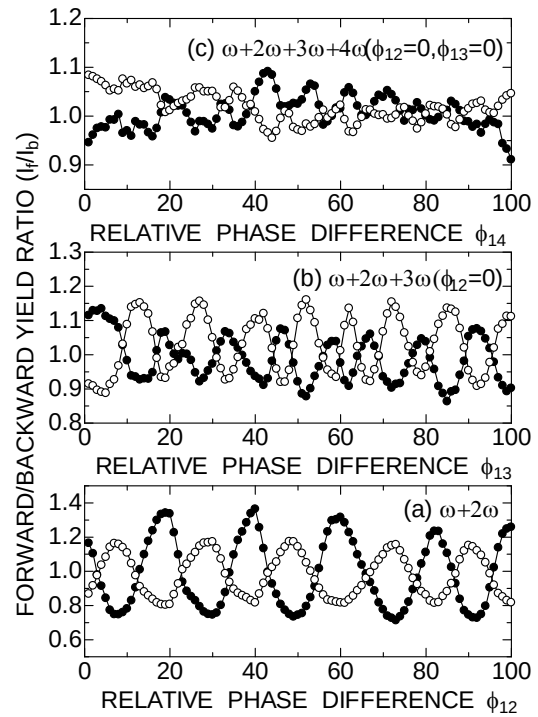
励起光には、ナノ秒 Q-switch YAG 秒レーザー（強度： $10^{12} \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ，時間幅：10ns，繰り返し：10Hz）の基本波（1064nm）とその高調波（532nm, 355nm, 266nm）を用いた。高調波を非線形光学結晶によって発生させた後、4周波数に対応したアームをもつ多色マッハツェンダー干渉計で基本波と各高調波間の相対位相差を変化させた。相対位相差の制御はピエゾステージで光路長を変化させることにより行った。ナノ秒4色位相制御レーザーパルスを、Heで希釈した試料分子を含む超音速分子線に照射して光イオン化を起こし、光解離生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 (a) 黒丸) と S^+ (図 (a) 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 ($\omega + 2\omega + 3\omega$; 図 (b)) と 4 色位相制御レーザーパルス ($\omega + 2\omega + 3\omega + 4\omega$; 図 (c)) でも同様の実験を行った。図 (b) では、 $\omega - 2\omega$ 間の相対位相差 ϕ_{12} を 0 に固定、図 (c) では、さらに $\omega - 3\omega$ 間の相対位相差 ϕ_{13} を 0 に固定した時の実験結果である、両方の実験で OC^+ (黒丸) と S^+ (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ており、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。これらの実験結果は、 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、 $\omega - 4\omega$ 間の相対位相差が制御されていることを示している。

講演では、多色マッハーツェンダー干渉計による実験方法の詳細について報告し、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用による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, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **77**, 053405(2008).
- [4] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita, Phys. Rev. A **83**, 063407(2011).
- [5] H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **89**, 013405(2014).
- [6] H. Ohmura, Review: Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy (Vol.21), Chapter 2 (p55-103), ISBN:978-981-4518-33-8 (2014)
- [7] 最近の総説は、吉富大、応用物理 78、141 (2008) を参照。

高強度アト秒パルス列を用いた窒素分子におけるアト秒電子波束の観測

(理研光量子工学*, 東大院理**) ○沖野 友哉*, 古川 裕介*, 鍋川 康夫, 宮部 俊吾,
アマニ イランル*, 高橋 栄治*, 山内 薫**, 緑川 克美*

Observation of attosecond electron wavepacket in a nitrogen molecule
with an intense attosecond pulse train

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

【序】広帯域の極短パルス光であるアト秒パルスもしくは高強度の近赤外フェムト秒パルスを分子に照射すると分子の複数の電子状態を同時に励起し、電子波束を生成することができる。例えば、高強度フェムト秒パルスを分子に照射すると、複数の電子軌道 (HOMO, HOMO-1, ...) から同時にトンネルイオン化を誘起することが可能であり、アト秒領域の電子波束を生成することが可能である[1]。アミノ酸分子にアト秒パルスを照射すると複数の一価イオンの電子状態を生成することが可能であり、数フェムト秒の電子波束が生成されることが報告されている[2]。電子波束を生成することによって、核の運動を伴わない電子相関によって駆動される電荷移動を誘起することが可能である[3]。

これまで、アト秒領域の分子における電子波束の時間発展の観測については、時間分解光電子スペクトルを観測する方法[4]と高次高調波スペクトルを観測する方法[5]が提案されてきたが、実験で直接的に観測された例は報告されていない。本研究では、ポンプ光およびプローブ光ともに、数サイクルアト秒パルス列 (APT) を用いることで、窒素分子におけるアト秒電子波束の観測を行った。

【電子波束の生成・観測スキーム】分子内の電子波束の時間発展を観測するにあたり、今回は窒素分子を用いた。窒素分子は、分子の中で最も大きいイオン化エネルギーを有する分子の一つであるため、本実験で用いる APT の波長分布では、1 光子吸収で 2 価イオンが生成することは無視できる。まず、アト秒パルスを照射することによって、窒素分子の中性および一価の束縛性電子状態に振動波束を生成する。このとき、全体でみると、複数の電子状態を同時に励起したことに相当するため、電子波束を生成したことに相当する。ポンプ光と遅延時間を置いてプローブ光を照射することによって、一価イオンの解離性電子状態に励起する。このとき、ポンプ光で励起された電子状態は 1 光子遷移の遷移選択則に従って、それぞれの解離性電子状態に励起され、解離性イオン化すなわちは、窒素原子イオンと中性窒素原子フラグメントを生成する解離過程が誘起される。同一の運動エネルギーを与える量子経路が複数存在する場合、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を走査した場合に、電子応答を反映した信号量の変調が観測される。これが、本研究における電子波束の観測スキームである。

【実験】フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 12 fs, 最大 40 mJ/pulse, 100 Hz) [6] 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、高強度の APT (包

絡線： ~ 4 fs, パルス幅： ~ 400 as) を発生させた。発生した APT は、2 枚のシリコン平面鏡によって空間分割し、速度投影型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) を用いてピエゾバルブを用いて導入された窒素分子線 (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 (MCP) および蛍光スクリーンから構成される 2 次元位置検出器を用いて、運動量画像として計測した。MCP にゲート電圧を印加することによって、 N^+ の運動量画像のみを抽出した。運動量画像は、科学計測用 CMOS カメラを用いて記録を行い、各フレームについてカウンティング解析を行った。

遅延時間の長時間安定性を保証するために、ピエゾステージの温度を、ペルチェユニットを用いて 0.001°C 精度で制御を行い、 10 as/hour 以下の遅延時間ドリフト安定性を実現した。また、電子波束の生成にかかわる電子状態の特定のため、振動波束の時間発展の計測を行った。なお、本計測で励起およびプローブ過程に関与する中性および一価の窒素分子の電子状態については、量子化学計算ソフトウェア Molpro [7] を用いて SA-CASSCF/MRCI 法 (cc-pVTZ 基底) で計算を行った [7]。

【結果と考察】遅延時間 Δt を 2 fs 毎走査することによって得られた窒素原子イオン N^+ の運動エネルギー分布の遅延時間依存性 $I(E, \Delta t)$ を図 1(a) に示す。運動エネルギーによって異なる信号量の変調が確認された。この信号量変調を定量的に評価するためにフーリエ変換を行い、図 1(b) に示す運動エネルギー分解周波数スペクトルを得た。振動周期が 15 - 20 fs に確認されたピークについては、窒素分子イオン (N_2^+) の電子状態 ($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$) に生成した振動波束として帰属される。振動周期が 55 fs 付近に確認されたピークについては、中性窒素分子の電子励起状態 ($b'^1\Sigma_u^+$) に生成した振動波束の量子ビート ($\Delta v = 1$) として帰属される。これより、中性電子励起状態 $b'^1\Sigma_u^+$ と一価イオンの 4 つの電子状態 $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $C^2\Sigma_u^+$ で振動波束が生成されていることが明らかとなった。

一方、遅延時間 Δt を 36 as 毎走査することによって得られた運動エネルギーが 0.2 eV の N^+ の信号量変化から、4 種類の電子応答 (500 as, 770 as, 1.4 fs, 3.5 fs) に帰属される信号量の変調が確認された。講演では、これらの電子応答の帰属を中心に報告する。

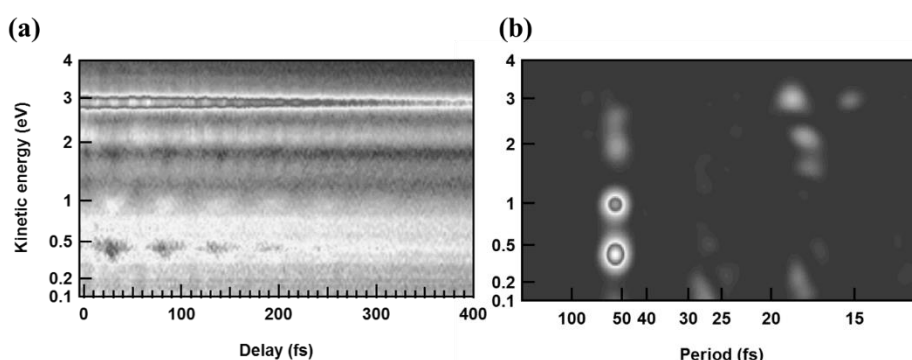


図 1: (a) 窒素原子イオン N^+ の運動エネルギー分布の遅延時間依存性 $I(E, \Delta t)$,
(b) (a) のフーリエ変換で得られる運動エネルギー分解周波数スペクトル

[1] S. Haessler *et al.*, *Nat. Phys.* **6**, 200 (2010)., [2] F. Calegari *et al.*, *Science* **346**, 336 (2014)., [3] L.S. Cederbaum *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 205 (1999)., [4] A. Perveaux *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 8773 (2014)., [5] S. Chelkowski *et al.*, *Phys. Rev. A* **85**, 033404 (2012)., [6] Y. Nabekawa *et al.*, *Appl. Phys. B*, **101**, 523 (2010)., [7] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, M. & others MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs 2012.

3A09

円偏光数サイクルレーザーパルスによる希ガスの角度分解光電子スペクトルに基づいた絶対 CEP の決定

(東大院理*, FSU Jena**) ○深堀 信一*, 安藤 俊明*, 三浦 瞬*, 歸家 令果*, 山内 薫*,

T. Rathje**, G.G. Paulus**

Determination of absolute CEP based on angle-resolved photoelectron spectra of rare gas atoms by circularly-polarized few-cycle pulses

(Univ. of Tokyo*, FSU Jena**) ○S. Fukahori*, T. Ando*, S. Miura*, R. Kanya*, K. Yamanouchi*,

T. Rathje**, G.G. Paulus**

【序】強レーザー場中における原子・分子の光イオン化過程や分子の光解離過程は、レーザーパルスの強度やパルス幅だけでなく、パルス電場の波形によって影響を受けることが知られている。近年、極めて短い時間幅を持ち包絡線内に数サイクルのみを含むレーザーパルスを使うことができるようになった。このような数サイクルレーザー場では包絡線の形状だけでなく、その搬送波包絡線位相 (Carrier-envelope phase, CEP) によって、電場波形が敏感に変化する。そのため、数サイクルレーザー場中における原子・分子の光イオン化過程や分子の光解離過程は、CEP の影響を受けて変化することが知られている^{1,2}。この CEP 依存性を調べる 1 つの手法として、光電子や光イオンと CEP の同時測定法である CEP タギング法が知られている。単一パルス計測が可能な位相メーター³ を用いれば、CEP を高い精度で測定することができる。しかし、光電子や光イオンの測定点と位相メーターの間に空気などの分散媒質が存在すると、相対的な CEP を決定することはできても、CEP の絶対値を決めることはできない。一方で、円偏光強レーザー場中において生成した光電子はポテンシャル障壁を越えた瞬間のレーザー電場方向に対して垂直の方向に放出されること、そして、円偏光パルス内において電場が最大となる時刻の電場の偏光面内角度は CEP と等しくなることを利用すれば、光電子の角度分布の測定から絶対 CEP を決定することができると期待される。本研究では、円偏光数サイクルパルスによる希ガスからの光電子放出を CEP タギング法によって計測し、絶対 CEP の決定が可能であることを示した。

【実験】チタンサファイアレーザーシステムから得た直線偏光フェムト秒レーザーパルスを、中空ファイバー (Ar:~50 kPa) に集光し、自己位相変調によりレーザースペクトルを広げた。チャープミラーを用い分散を補償した後、ビームスプリッターにより 2 つにレーザーパルスを分けた。一方は、位相メーターに導入し、相対 CEP の測定に用いた。他方のレーザーパルスは、四半波長板により右回り円偏光に変換した後、光電子分光器 (ARTOF-10k, VG Scienta 社) に導入した。それぞれの光路においてウェッジ板対により分散を最適化し、数サイクルレーザーパルス (746 nm、4.1 fs、5 kHz) を得た。光電子分光器では、レーザーパルスを Ar の漏れ出し原子線に集光し、放

出された光電子が距離 1 m を飛行するのに要する時間を測定し、運動エネルギーを算出した。このとき、捕集角は $\pm 1.2^\circ$ であり、集光点におけるレーザー強度は $3.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ であった。

【結果と考察】図 1 に、測定された光電子の生成量 $Y(E_{\text{kin}}, \phi)$ を示す。ここで、横軸 E_{kin} は光電子エネルギーを、縦軸 ϕ は CEP

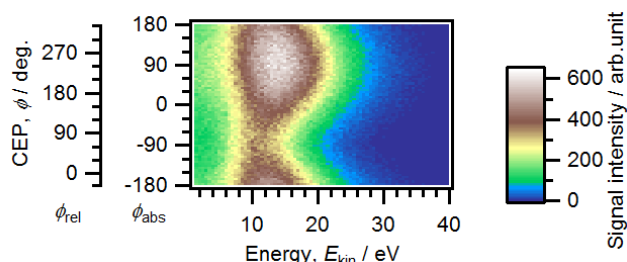


図 1 測定された CEP 分解光電子エネルギー Spektrum $Y(E_{\text{kin}}, \phi)$ 。

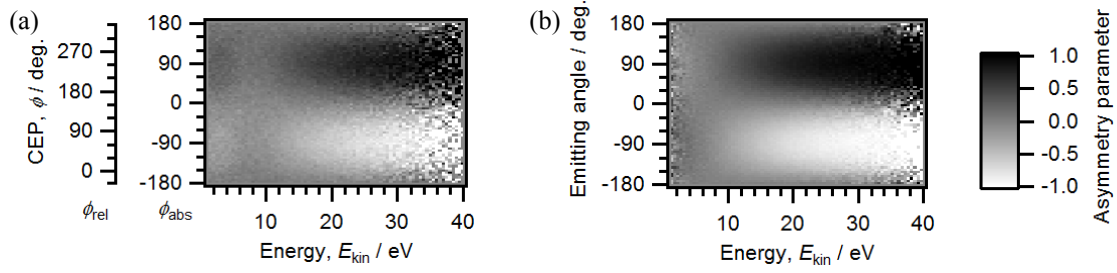


図 2 非対称性パラメータープロット $A(E_{\text{kin}}, \phi)$ 。(a) 実験結果。(b) 計算結果。ただし、絶対 CEP が 0 のときの光電子放出角度を縦軸にプロットした。

を表す。なお、CEP については位相メーターを用いて得られた相対値(ϕ_{rel})と、以後の議論に基づく絶対値(ϕ_{abs})の両方を用いて表した。図 2(a)では、

$$A(E_{\text{kin}}, \phi) = \frac{Y(E_{\text{kin}}, \phi) - Y(E_{\text{kin}}, \phi + 180^\circ)}{Y(E_{\text{kin}}, \phi) + Y(E_{\text{kin}}, \phi + 180^\circ)} \quad \text{eq. 1}$$

と定義される非対称性パラメーター $A(E_{\text{kin}}, \phi)$ をカラースケールで示した。縦軸と横軸は図 1 と同じであり、非対称性パラメーターが最大となったときのレーザーパルスの CEP は光電子エネルギーに依らずほぼ一定である。30 ~ 35 eV の領域において、非対称性パラメーターの CEP 依存性を相対 CEP の関数として表した余弦関数によって最小二乗解析をしたところ、非対称性パラメーターが最大となるときの相対 CEP は $\phi_{\text{rel}} = 243^\circ$ と求められた。

この実験結果を説明するために、古典軌道 Monte-Carlo 計算を行い、絶対 CEP が 0° のときの角度分解光電子スペクトルと非対称性パラメータープロットを求めた。放出角度は偏光面内の角度とし、レーザー電場が最も強い向きを 0° とした。円偏光レーザーパルスでは、CEP が変化した場合に偏光面内のレーザー電場の向きのみが変化するため、絶対 CEP が 0° の場合に計算された放出角度と、実験における絶対 CEP (ϕ_{abs}) は同一であるとみなすことができる。なお、イオン化確率については、イオン化過程をトンネルイオン化であると仮定し、ADK 理論により求めた。イオン化後の光電子のレーザー場中における運動は Newton の運動方程式を解くことによって求めた。

計算された非対称性パラメータープロット (図 2(b)) は、実験結果 (図 2(a)) を定性的に再現していることが示された。理論計算図 2(b) に示すように、 $E_{\text{kin}} > 10$ eV においては、非対称性パラメーターが最大であるときの CEP は一定値 $\phi_{\text{abs}} = 90^\circ$ を示した。位相メーターによって測定された $\phi_{\text{rel}} = 243^\circ$ は、 $\phi_{\text{abs}} = 90^\circ$ に対応することになるので、図 1 の縦軸のように絶対 CEP を決定した。本研究によって、円偏光数サイクルパルスによる希ガスの光電子放出角度を CEP タギング法によって測定すれば、絶対 CEP を決定できることが示された。

【参考文献】

- [1] P. Dietrich, F. Krausz, and P. B. Corkum. *Opt. Lett.* **25**, 16 (2000).
- [2] S. Miura, T. Ando, K. Ootaka, A. Iwasaki, H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, D. Hoff, T. Rathje, G. G. Paulus, M. Kitzler, A. Baltuška, G. Sansone, and M. Nisoli. *Chem. Phys. Lett.* **595–596**, 61 (2014).
- [3] T. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M. G. Schätzel, X. Gu, A. L. Cavalieri, G. G. Paulus, and R. Kienberger. *Nat. Phys.* **5**, 357 (2009).

3A10

2色位相制御強レーザー場における NO 分子の解離性イオン化過程

(名大院・理) ○遠藤友随, 石原采佳, 菱川明栄

Dissociative ionization of NO in phase-controlled two-color intense laser fields

(Nagoya Univ.) ○Tomoyuki Endo, Ayaka Ishihara, Akiyoshi Hishikawa

【序】近年の超高速分光法の発展に伴って、反応過程における電子ダイナミクスを分子座標系における電子分布の変化として捉える試みがなされ、分子座標系光電子角度分布 [1], 高次高調波発生を利用した分子トモグラフィー [2] をはじめとした手法が提案されている。なかでも強レーザー場中のトンネルイオン化過程を用いたアプローチ [3] は、イオン化レートがレーザー偏光方向に対する分子軌道形状に強く依存することを利用したものであり、解離フラグメントの空間異方性から分子軌道形状を複雑な解析を経ずに読み出すことができる。我々のグループではこの手法を用いて、NO 分子の光吸収による電子遷移 ($2\pi \rightarrow 3\sigma$) に伴う最外殻軌道形状変化の観測に成功している [4]。一方、通常のレーザー場は空間対称な電場振幅を有するため、分子の配向が区別されない。そのため、異核二原子分子である NO 分子の最外殻分子軌道の形状から予測される N 側と O 側のイオン化レートの違いを検出することができず、軌道情報の精密な読み出しが不可能であった。そこで本研究では、非対称な電場振幅を有する2色レーザー場、 $E = E_\omega \cos(\omega t) + E_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi)$, を用いて分子軌道の非対称性に関する情報をフラグメント分布から読み出すことを目的とした。2色位相制御強レーザー場中における NO の解離性イオン化過程、 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + e^- \rightarrow \text{N}^+ + \text{O} + e^-$, で生成するフラグメントイオンの空間異方性を3次元運動量画像計測法によって調べた。

【実験】チタンサファイアレーザー再生増幅器からの出力 (800 nm, 50 fs) を β -BBO 結晶に導入し、第二次高調波 (400 nm, 100 fs) を得た。複屈折結晶である α -BBO 結晶を用いて基本波パルスと第二次高調波パルス間の時間遅延を補償した。ゼロオーダー波長板 ($\lambda/2 @ 800 \text{ nm}$, $\lambda @ 400 \text{ nm}$) により基本波のみ偏光方向を回転させ、第二次高調波と偏光方向を一致させた。パルス間の相対位相 (φ) は一對のウェッジ板を用いて精密にフィードバック制御し、相対位相は Xe 原子の後方散乱電子のエネルギー分布 [5] を用いて校正した。得られた2色強レーザーパルスを超高真空チャンバー内に設置した凹面鏡 ($f = 300 \text{ mm}$) で集光し、分子線として導入した NO 分子とヘリウムの混合ガス (NO 5 %) に照射した。生成したフラグメントイオンは速度写像型配置の4枚の電極で加速し、位置敏感型粒子検出器 (PSD) を用いて検出した。PSD 上における位置 (x, y) と飛行時間 (t) からフラグメントイオンの3次元運動量 (p_x, p_y, p_z) を得た。

【結果・考察】強レーザー場中の NO 分子の解離性イオン化で生成した N^+ フラグメントイオンの運動量画像を図1に示す。単色レーザー場 (800 nm, $I_\omega = 4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) 中で生成したフラグメントイオンはレーザー偏光方向に対して 35° 方向に強い異方性を示した (図1 (a))。これは NO 分子の SOMO である 2π 軌道の形状を反映したものである。しかし、NO 分子は非対称な分子軌道を持つにも関わらず運動量分布が左右対称に観測されている。これは単色強レーザー場が左右対称な電場振幅を有するため、分子の配向が区別されずフラグメ

ントが左右対称に生じるからである。それに対し、2色位相制御強レーザー場 ($I_\omega = 4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $I_{2\omega} = 5.3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $E_{2\omega}/E_\omega = 0.35$) 中で生成したフラグメントイオンは 35° 方向に対して強い異方性を示しただけでなく、パルス間の相対位相に強く依存する明確な空間非対称性を示した (図1 (b))。この結果はフラグメント分布の非対称性が NO 分子の N 側と O 側で異なる分子軌道形状反映していることを示しており、非対称な電場振幅を持つ2色強レーザー場中で生成したフラグメントの空間異方性から分子軌道の非対称性が読み出せることを示している。

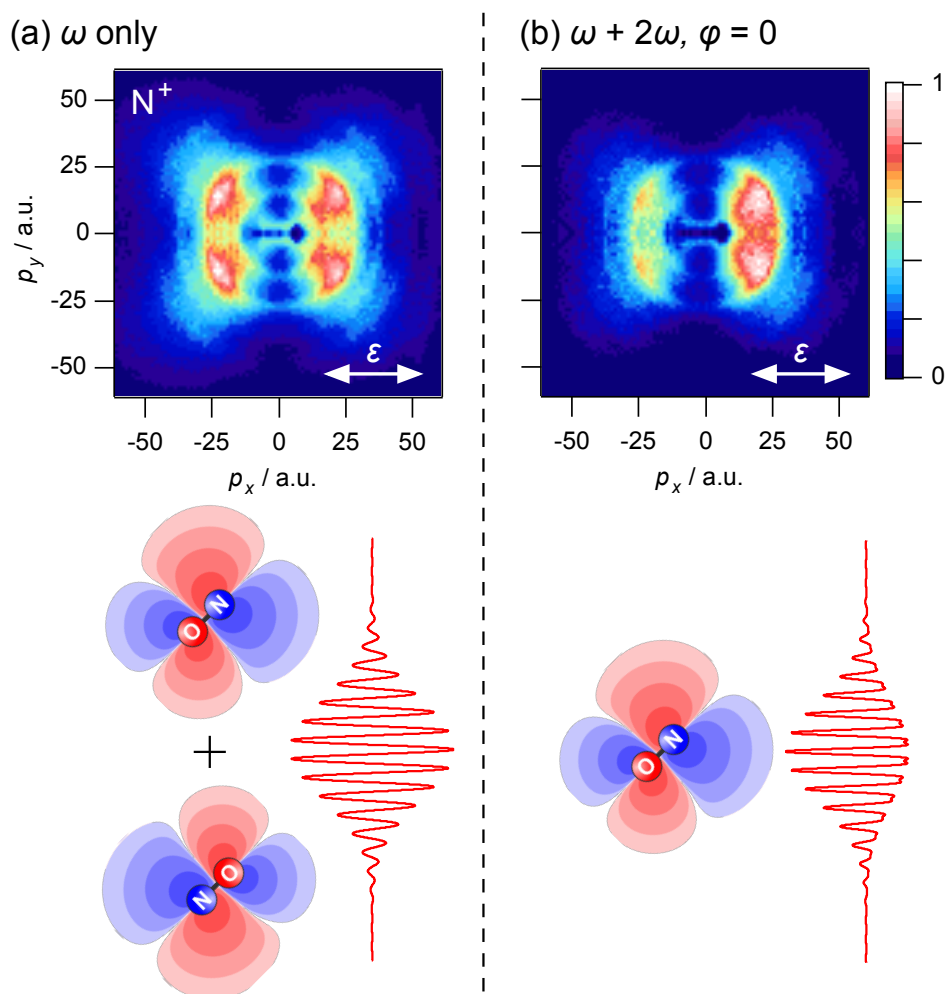


図1. (a) 単色強レーザー場 (800 nm, $I_\omega = 4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) および (b) 2色位相制御強レーザー場 ($I_\omega = 4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $I_{2\omega} = 5.3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $E_{2\omega}/E_\omega = 0.35$) 中で NO の解離性イオン化によって生成した N^+ フラグメントイオンの運動量画像。ε はレーザー偏光方向。

【参考文献】

- [1] C.Z. Bisgaard et al., Science **323**, 1464 (2009)
- [2] J. Itatani et al., Nature **432**, 867 (2004)
- [3] A.S. Alnaser et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 113003 (2004)
- [4] T. Endo et al., J. Phys.: Conf. Ser. **488**, 032025 (2014)
- [5] D. Ray et al., Phys. Rev. A **83**, 013410 (2011)