

令和 2 年 4 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05593

研究課題名(和文) 高強度レーザー光による分子のイオン化確率の角度依存性の計測法開発

研究課題名(英文) Angular dependence of ionization probabilities on the angle between molecular axis and laser polarization direction

研究代表者

長谷川 宗良 (Hasegawa, Hirokazu)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：20373350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高強度レーザー光による分子のイオン化確率の角度依存性の計測法開発を行い、この手法に基づいた高強度レーザー光の電場と分子軸のなす角度に依存したイオン化確率の決定を行った。この方法を用いて、高強度光によりNO分子の回転波束を生成し、分子軸分布を時間発展させ、遅延時間のうちに第二の高強度光を照射しNO分子をイオン化する。生成した1価および2価親イオンの収量の遅延時間依存性からNO分子のイオン化確率の角度依存性を取り出すことができることを示した。また、3次高調波を用いて分子軸分布を計測する簡易な手法をN<sub>2</sub>分子に対して示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高強度レーザー光による分子のイオン化確率の角度依存性の計測法開発を行い、この手法に基づいた高強度レーザー光の電場と分子軸のなす角度に依存したイオン化確率の決定を行った。この方法を用いることにより、分子の向きによりイオン化の確率の変化を明瞭に観測することができる。この成果は、強い光と物質の相互作用の起源を深く理解し、極限的な環境下での分子の振る舞いを明らかにしたものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new method to determine the dependence of the ionization probabilities on the angle between a laser polarization direction and a molecular axis was developed. We showed that the angular dependence of the ionization probabilities can be determined by using the developed method. Two intense laser pulses were used in this method. The first pulse made a rotational wave packet. After the irradiation of the first pulse, molecules were ionized by the second pulse. We can determine the angular dependence of the ionization probabilities by measuring the dependence of the ion yields on the delay. We applied this method to NO molecule and showed that this method is available for the determination of the angular dependence of the ionization probabilities. In addition, we developed a new apparatus to measure molecular axis distribution by observing third-order harmonics induced by a probe pulse.

研究分野：高強度光科学，分子分光學，物理化学

キーワード：高強度光 分子配列 イオン化 角度依存性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高強度光のイオン化過程において、原子については、トンネルイオン化モデルによるイオン収量の計算と実験に定量的な一致が得られているが、分子においては計算と合致していない。合致しない理由の一つは、分子の向きと光の偏光のなす角に対するイオン化確率の角度依存性が存在するためである。イオン化確率の角度依存性は、分子を空間に固定し、イオン化光の偏光の向きを変化させることによって直接的に観測することができるが、分子を空間に固定することは現在でも難しく、分子軸の分布を考えなければならない。このため、高強度光によるイオン化過程を理解するためには、イオン化確率の角度依存性を正確に測定することが求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、高強度光による分子のイオン化の角度依存性を計測する新しい手法を提案し、その原理実証を行い、イオン化確率の角度依存性を明らかにすることを目的とする。具体的には、高強度光により分子の回転波束を生成し、分子軸分布を時間発展させ、遅延時間ののちに第二の高強度光を照射し分子をイオン化する。この際、生成した1価親イオンの収量は、分子軸分布の変化を反映し、遅延時間に対してある依存性を持つ。つまり分子を空間に固定させるのではなく、積極的に分子の向きを変化させ、そこへ直線偏光の光を用いてイオン化させる。分子の向きが様々な方向へ変化し、その時々でのイオンの収量を測定することによって、イオン化確率の角度依存性を知ることができる。これが本研究のアイデアである。

この際に、時間とともに変化する分子軸の分布を知る必要があるが、本研究では時間に依存するシュレディンガー方程式を解くことによって、この分布を得て、実験データからこの分子軸分布を取り除くことによってイオン化確率の角度依存性を抽出することができる。

すなわち、親イオン収量の遅延時間依存性に、イオン化確率の角度依存性の情報が含まれており、ここからイオン化確率の角度依存性を決定することが本研究の狙いである。

### 3. 研究の方法

親イオンの観測にもとづく分子配列信号を得るために、次の方法を用いた。測定のために二つの高強度光を用いる。第一の光は分子配列を誘起する直線偏光のポンプ光、第二の光は分子をイオン化する直線偏光のプローブ光である。再生増幅フェムト秒レーザー(BM Industry社製 -10, 60 fs, 5 mJ/pulse, 10 Hz, 780 nm)からの光を、二枚のビームスプリッターを用いたマイケルソン干渉計を用いて二つの光に分け、ポンプ光とプローブ光を生成した。ポンプ光とプローブ光はともに直線偏光を持ち、平行とした。また、光路長をコンピューター制御し、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を調整できるようにした。干渉計全体をブースで覆い、空気の流れによる光路長のずれをできる限り小さくした。

ポンプ光によって回転波束を生成し、遅延時間ののちにプローブ光を照射し、1価および2価親イオンを生成する。親イオンの収量の遅延時間依存性を測定する。

生成したイオンはWiley-McLaren型の飛行時間型質量分析器(TOF)によって計測され、1ショット毎に光信号をフォトダイオードで検出するとともにイオン信号を測定することによって、光強度とイオン信号を同時計測し、後処理によって光強度の揺らぎを取り除いた。

サンプルガスは5%のNO/Heを用い、背圧5気圧程度で上記TOFを備えた真空チェンバーへ超音速分子線として噴出した。

### 4. 研究成果

高強度光(90 TW/cm<sup>2</sup>, 790 nm, 148 fs)をNO分子へ照射し回転波束を生成した後、遅延時間において第二の高強度光(200 TW/cm<sup>2</sup>, 790 nm, 148 fs)を照射してNO<sup>+</sup>とNO<sup>2+</sup>を生成した。これら親イオンの収量の遅延時間依存性を測定した。約10 ps毎に鋭いピークがあらわれ、これは分子回転周期(19.9 ps)の半分であることから、回転運動に由来する信号であることが確認された。このような回転運動に由来する信号、すなわち過渡的な分子配列信号は様々な分子で観測されている。

このため、時間依存のシュレディンガー方程式を解き分子軸分布の時間変化を計算し、cos<sup>2</sup>θの平均値の時間依存性を求めた。ここでθは、レーザー光(特にポンプ光)の偏光と分子軸のなす角である。

観測されたNO<sup>+</sup>の遅延時間依存性の信号と、計算によって求めたcos<sup>2</sup>θの平均値は完全に逆位相となっており、これは、分子軸と偏光が平行の時にNO<sup>+</sup>の収量が少なく、垂直の時に多いことを示している。すなわち、高強度光によるNOからNO<sup>+</sup>が生成する際に、分子軸と偏光が垂直の時にイオン化確率が高いことを示している。これは、NOのHOMOが2πであり、電子分布はNO分子軸に垂直に張り出した分布となっていることから説明でき、NO<sup>+</sup>の生成はHOMOから電子がイオン化することによって生成することが明らかとなった。さらに、このイオン化確率の角度依存性は、光強度を大きくすると、分子軸と偏光の角度に寄らなくなり、等方的になることも明らかとなった。これは、高強度光によって全てのNOがNO<sup>+</sup>に確率1でイオン化してしまうためと解釈される。

一方、光強度を大きくし  $\text{NO}^+$  のイオン化確率が等方的な状況において、 $\text{NO}^{2+}$  の遅延時間依存性の信号を測定した。 $\text{NO}^{2+}$  の測定結果と、計算によって求めた  $\cos^2\theta$  の平均値は、完全な一致は得られないが、同位相の信号があらわれており、これは、分子軸と偏光が平行の時に  $\text{NO}^{2+}$  の収量が多く、垂直の時に少ないことを示している。すなわち、高強度光による  $\text{NO}^+$  から  $\text{NO}^{2+}$  が生成する際に、分子軸と偏光が平行の時にイオン化確率が高いことを示している。この結果は、高強度光による  $\text{NO}^{2+}$  の生成が、 $\text{NO}^+$  の HOMO ( $5\sigma$ ) が分子軸に沿った電子分布を持っていることから、 $\text{NO}^+$  から  $\text{NO}^{2+}$  の生成は、 $5\sigma$  軌道からのイオン化に起因することを示している。

これらの  $\text{NO}$  のイオン化確率の角度依存性とイオン化メカニズムの解明に加えて、分子軸分布の計測を行うために 3 次高調波を利用する測定法の開発も同時に行った。この装置では、第一の高強度光（ポンプ光）によって回転波束を生成し、遅延時間の後に第二の高強度光（プローブ光）を照射して発生する 3 次高調波を測定する。3 次高調波の強度のポンプ光-プローブ光の遅延時間依存性から、分子軸の時間変化を知ることができる。 $\text{N}_2$  分子に対して、この手法を用い、3 次高調波の強度の遅延時間依存性の計測を行った。測定した 3 次高調波の信号と、計算した  $\cos^2\theta$  の平均値を比較すると良い一致が得られた。これは、 $\text{N}_2$  分子の分子軸の時間変化が、本手法によって容易に測定できることを示している。

本研究によって、高強度光によるイオン化確率の角度依存性を計測する道筋を確立できた。一方、本研究では直線分子である  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$  に対象を絞ったが、屈曲分子などへの展開が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Sonoda, A.Iwasaki, K.Yamanouchi, and H.Hasegawa	4. 巻 693
2. 論文標題 Field-free molecular orientation of nonadiabatically aligned OCS	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 114-120
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） j.cplett.2018.01.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K.Sonoda, A.Iwasaki, K.Yamanouchi, and H.Hasegawa	4. 巻 1906
2. 論文標題 Enhancement of field-free molecular orientation of OCS by intense laser fields	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 30026
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5012306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 赤木浩, 熊田高之, 乙部智仁, 板倉隆二, 長谷川宗良, 大島康裕
2. 発表標題 波形整形ナノ秒パルスによる分子整列制御を用いた IBr同位体選択的イオン化
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村井友海, 水瀬賢太, 長谷川宗良, 大島康裕
2. 発表標題 ベンゼンクラスターにおける分子間振動ダイナミクスの時間領域観測
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hirokazu Hasegawa
2. 発表標題 Enhancement of field-free molecular orientation of OCS by intense laser fields
3. 学会等名 3rd Computational Chemistry Symposium of International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hirokazu Hasegawa
2. 発表標題 Orientation Enhancement Of Aligned OCS In Field-Free Space
3. 学会等名 The 10th Asian Symposium on Intense Laser Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----