

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
研究期間：2007～2009  
課題番号：19685003  
研究課題名 (和文) 強レーザー場イオン化分子におけるサブ光周期コヒーレントダイナミクス  
研究課題名 (英文) Sub-Optical Cycle Coherent Dynamics of Ionized Molecules in Intense Laser Fields  
研究代表者  
板倉 隆二 (ITAKURA RYUJI)  
独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号：80334241

研究成果の概要 (和文)： 高強度レーザー場の中でイオン化 (電離) した分子の振る舞いを明らかにするため、(1) 単一分子(エタノール、酸素)から生成する光電子と光イオンの同時運動量測定、および (2) イオン化せずに残った中性分子 (一酸化窒素) の状態変化観測を行い、レーザーパルスの強度およびパルス幅に対する依存性を明らかにした。さらに、(3) 超高速で起こる分子の状態変化追跡に向けた広帯域真空紫外パルス光源を開発した。

研究成果の概要 (英文)： We have investigated coherent dynamics of molecules ionized in intense laser fields. (1) Photoelectron and photoion coincidence momentum imaging of ethanol and O<sub>2</sub> and (2) spectroscopic detection of rotational state distribution of neutral NO, which survive the ionization by an intense laser pulse, have been performed successfully and the dependence on the laser intensity and pulse width has been revealed. In addition, (3) a broad band vacuum ultraviolet pulse source has been constructed toward ultrafast reaction probing.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,600,000	4,380,000	18,980,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：強レーザー場、イオン化、コインシデンス計測、状態選別、真空紫外パルス

## 1. 研究開始当初の背景

従来の光化学反応研究では、光はエネルギー媒体の光子として働き、光の波動としての性質はあらわには出てこない。しかし、レーザー強度が上がってくると、波として振舞うレー

ザー電場によって分子内電子は大きく揺す振られる。そして、電子状態は時間に依存して大きく歪められ、ポテンシャル曲面が変化する。したがって、高強度レーザーパルスの波形を適切に整形すれば、ポテンシャル曲面を自在

に操り、化学反応を能動的に制御できる可能性が期待されてきた。

強レーザー場中では、ポテンシャルを自由に操作できる可能性を持つと同時に、トンネルイオン化もしくはオーバーバリア・イオン化が起こる。したがって、強レーザー場化学反応の制御における次の課題は、これまで独立に考えてきた二つの要素、イオン化過程と同一イオン価数内のダイナミクスを同時に取り扱い、イオン化を含めた分子内の回転・振動・電子波束を追跡・制御していくことにある。化学反応において、初期状態はポテンシャルと同様に重要な要素であり、分子イオンの強レーザー場誘起反応を議論するときには、レーザー電場イオン化によってどのような内部状態のイオンが用意されたのかという視点が重要となる。

このような状態のプロープには真空紫外以下の短波長パルス光源による光電子分光が有効であるが、可視・紫外とは異なり、真空紫外パルスの波形計測法も確立されておらず、分子波束の計測とともに、真空紫外パルスの波形計測自体も必要な開発要素である。

## 2. 研究の目的

本研究では、周期的な高強度レーザー電場によってイオン化する分子の内部状態分布について、どのように時間発展していくかを理論的、実験的に明らかにすることを目的とする。具体的には、以下のとおりである。

- (1) レーザー電場イオン化した分子の観測を行い、レーザー電場の強度・パルス幅・波長に対する依存性を実験から明らかにする。
- (2) 2原子分子におけるレーザー電場イオン化および電子・振動・回転波束の時間発展の様子を理論的に明らかにする。
- (3) 超高速ポンプ・プローブ光電子分光に向けて、広帯域真空紫外パルスの位相計測法を開発する。

## 3. 研究の方法

- (1) 光電子・光イオン同時運動量計測：イオン化の際に生じる光電子とイオンの状態を同時に計測し、それらの相関を明らかにする。2組のドレイライン型位置敏感多粒子検出器を用いて、光電子と生成イオンの3次元運動量を観測する。本研究では、エタノールと酸素について解離フラグメントイオンと光電子の観測を行った。
- (2) 分光学的手法による中性分子の状態分布計測：イオン化確率はレーザー偏光に対する分子配向角度や分子構造に大きく依存する。イオンとなる確率と中性のまま留まる割合が同程度になるレーザー強度では、中性として留まった分子にも、イオン化の影響が表われる。本研究では、強レーザーパルスを照射した後、中性として残ったNO分子の回転状

態分布を、ナノ秒高分解能レーザーを用いて共鳴(1+1)光子イオン化によって測定した。

(3) 時間依存シュレーディンガー方程式の数値計算：強レーザー場中の分子のダイナミクスにイオン化の寄与を取り入れるため、虚数ポテンシャルを導入して、時間依存シュレーディンガー方程式の時間発展計算を行った。 $H_0$  にイオン化の寄与として、複素項  $i\Gamma(\theta:I(t))/2$  を導入し、全ハミルトニアンを

$$H_{total} = H_0 - i\frac{\Gamma}{2}(\theta:I(t))$$

として、時間発展計算を行った。

イオン化の寄与は、HOMO軌道の形状を考慮に入れた半古典トンネルイオン化モデルであるMO-ADKモデルに基づいて求めた。分子配向角度およびレーザー電場振幅に依存してイオン化速度を逐次計算して時間発展計算を行った。また、MO-ADKとは別に、多光子イオン化を想定した  $I\cos^p\theta\sin^q\theta$  に比例したイオン化確率でも計算を行い、実験結果と比較を行った。ここで  $I$  はレーザー強度、 $\theta$  は分子配向軸とレーザー偏光の角度、 $n, p, q$  をパラメーターである。

(4) 広帯域真空紫外パルス光源の開発と位相計測：真空紫外領域の位相計測のための新しい方法論を考案し、数値実証を行った。

実際に、広帯域真空紫外パルスを高次高調波発生によって得た。LiF窓を使って真空チャンパーと分離したセルに封入した希ガスに基本波を集光し高次高調波発生させた。

## 4. 研究成果

- (1) 光電子・光イオン同時運動量計測装置を用いて、エタノールの解離性イオン化について調べ、解離チャンネルを分離してイオン化直後の電子状態を測定することに成功した。さらに、レーザーパルスの波形依存性（パルス幅、強度）を明らかにした。770 nm, 35 fs, 9 TW/cm<sup>2</sup> のレーザーパルスを用いると、イオン化の際に、電子励起状態のイオンが直接生成し、解離反応が起るが、パルスの強度を24 TW/cm<sup>2</sup> まで、またはパルス幅を800 fsまで大きくすると電子基底状態のイオンが生成した後、同じパルスの中で電子励起が起こり、解離へと進む経路の寄与が大きくなっていくことがわかった。さらに、円偏光や波長を紫外光にして実験を行い、直接電子励起状態へイオン化する経路と段階的に電子励起状態のイオンが生成する経路の分岐について、レーザー波形依存性を明らかにした。

酸素分子についても実験を行ったが、エタノールの場合とは異なり、レーザーパルスの強度を上げても、パルス幅を広げても段階的な励起状態生成に対応するイオン化は起こらないことがわかった。エタノールと酸素の違いは、イオンの電子励起状態と基底状態の

エネルギー差がエタノールの場合、1光子で届くが、酸素の場合は、少なくとも3光子必要であり、解離には、さらに必要となることが主な原因であると考えられる。

(2) イオン化の影響が 20~30 % 程度ある強レーザー場中において、中性 NO 分子の回転励起状態の分光計測に成功した。イオン化が起きない強度領域においては、最終的な回転状態分布は、パルスエネルギーによって決まる。しかし、イオン化の影響が大きくなると、同じパルスエネルギーでも、パルス幅、つまりピーク強度が異なるため、イオン化の寄与が異なり、回転状態分布に違いが出るのが明らかとなった。パルス幅が短くなると、ピーク強度も上がるため、中性分子として残る量も少なくなり、155 から 55 fs へとパルス幅を短くすると、中性の全体量が減るにも関わらず、低い J から高い J へと分布がシフトすることがわかった。

(3) 上記 4-(2) で行った中性 NO 分子の回転励起過程が、イオン化によってどのような影響をうけるかということについて時間依存シュレーディンガー方程式を数値的に解くことによって調べた。イオン化速度  $\Gamma(\theta; I(t))$  は、ルジャンドル多項式で簡単に表すことができないため、時間発展計算の各時間ステップで、ハミルトニアン<sup>の</sup>非対角要素を角度座標について積分計算して求める計算プログラムを組んだ。一つのパルス分の計算に数時間かかるものの、PC で計算ができる範囲であることが確認された。その結果、40 TW/cm<sup>2</sup> 程度のピーク強度のレーザー電場に置かれた NO 分子は、MO-ADK 理論で求められたイオン化角度分布とは大きく異なり、偏光方向と垂直方向に分子軸が向いたときにイオン化確率が大きくなることが明らかとなった。イオン化は、回転波束にホールを作ることに対応し、そのホールのでき方によって、最終的な回転状態分布が決定されることを示した。

方法論としては、振動や電子波束にもそのまま適用でき、また、中性分子ではなくイオン化した分子の場合にも、虚数ポテンシャルの符号を変えれば、波動関数の消滅から生成へと変えることになるので、対応可能である。ただし、イオンの場合は光電子の波動関数も合わせて時間発展する必要がある。

(4) 提案した真空紫外パルスの位相計測の方法は以下の通りである。まず、コヒーレントに励起された原子の 2 準位を用意し、そこに測定されるべき真空紫外パルスを照射し光電子スペクトルを測定する。スペクトル位相を測定するためには、異なる周波数成分の位相関係を測定する必要があり、コヒーレントに励起された 2 準位のエネルギー差が周波数のずれを生じさせることに対応し、光電子スペクトルとしては、周波数のずれたスペクト

ルの干渉が現れることになる。これは、結局のところ、可視・紫外領域のパルス波形計測に広く用いられている SPIDER (周波数干渉による直接的電場波形再構築法)と同じ原理になるが、従来の非線形結晶を用いた波長変換を用いる手法とは異なり、原子の 2 準位を中間状態とすることによって、周波数のずれを達成させるところに本提案の特徴がある。本研究では、1 電子近似が良い近似として成り立つアルカリ金属を用いて、計測スキームを考案し、光電子スペクトルの微分断面積を数値計算し、本手法の有効性を示した。アルカリ金属の第 1 励起状態のスピ軌道分裂 2 準位を用いた場合、実験手順の中に数値計算に頼る部分がなく、完全に実験だけから波形を決定することが可能である。

実験的にも、チタンサファイア再生増幅器による出力を、フィラメントを用いた自己位相変調によって広帯域化し、負分散ミラーを用いて分散補償した結果、< 15 fs の極端パルスを得た。広帯域基本波パルスを用いて、高次高調波による真空紫外パルス発生を行い、5 次高調波 ( $\lambda \sim 160$  nm) において 40 nm 以上のバンド幅をもつ広帯域パルスを得た。現在、波形計測およびポンプ・プローブ実験が進行中である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① J. Chen, R. Itakura, T. Nakajima, "Characterization of attosecond XUV pulses utilizing a broadband UV~VUV pumping", Opt. Exp. 査読有、**18** (2010) 2020-2035.
- ② H. Yazawa, T. Shioyama, H. Hashimoto, F. Kannari, R. Itakura, K. Yamanouchi, "Non-adiabatic transition in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup> on a light-dressed potential energy surface by ultrashort pump-and-probe laser pulses", Appl. Phys. B. 査読有、**98** (2010) 275-282.
- ③ K. Hosaka, R. Itakura, K. Yokoyama, K. Yamanouchi, A. Yokoyama, "Photoelectron-photoion coincidence momentum imaging for dissociative ionization of ethanol in intense laser fields", Chem. Phys. Lett. 査読有、**475** (2009) 19-23.
- ④ 板倉隆二、山内薫、「強レーザー場誘起化学反応ダイナミクス」、光化学、査読無、**39** (2008) 19-26.
- ⑤ R. Itakura, T. Tanaka, M. Kuwata, H. Suzuki, K. Yamanouchi, "Intense laser-induced decomposition of mass-selected 2-, 3-, and 4-methylaniline

cations”, Chem. Phys. Lett. 査読有、**462** (2008) 27-30.

⑥ R. Itakura, “Spectral phase measurement of attosecond pulses using the quantum beat between the  $P_{1/2}$  and  $P_{3/2}$  levels of alkali-metal atoms”, Phys. Rev. A 査読有、**76** (2007) 033810-1-8.

⑦ H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, K. Yamanouchi, “Controlling the dissociative ionization of ethanol with 800 and 400 nm two-color femtosecond laser pulses”, J. Chem. Phys. 査読有、**127** (2007) 124312-1-5.

⑧ R. Itakura, P. Liu, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, H. Nakano, “Two-Body Coulomb explosion and hydrogen migration in methanol induced by intense 7 and 21 fs laser pulses”, J. Chem. Phys. 査読有、**127** (2007) 104306-1-5.

[学会発表] (計 15 件)

① 板倉隆二、長谷川宗良、黒崎譲、横山淳、大島康裕、「分光学的アプローチによる強レーザー場中 NO の回転励起とイオン化の相関ダイナミクス」日本化学会春季年会 2010、近畿大学 (東大阪) 平成 22 年 3 月 26 日.

② R. Itakura, “Correlated dynamics of intramolecular excitation and ionization in intense laser fields”,(Invited) One day symposium on molecules in intense laser field and related phenomena, Univ. of Tokyo (Tokyo), 25th March 2010.

③ 板倉隆二、「光電子・光イオン同時運動量計測による強レーザー場解離性イオン化反応」(招待講演) レーザー学会第 30 回年次大会、千里ライフサイエンスセンター (大阪) H22 年 2 月 3 日.

④ R. Itakura, “Photoionization and dissociation dynamics of molecules in intense laser fields”,(Invited) Ultrafast Science Workshop 2010, Pohang, (Korea), 15th January 2010.

⑤ R. Itakura, “Dissociative ionization of ethanol in intense laser fields studied by photoelectron-photoion coincidence momentum imaging”,(Invited) 13th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Taipei, (Taiwan), 19th March 2009.

⑥ R. Itakura, “Chemical reaction in intense laser fields explored by photoelectron-photoion coincidence momentum imaging”, (Invited) International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 7, Kyoto, (Japan), 25th November 2008.

⑦ R. Itakura, “Photoionization dynamics of molecules in intense laser fields: Toward observation of electron dynamics”,(Invited) 12th East Asian Workshop on Chemical Reaction, Seoul, (Korea) 19th March 2008.

⑧ 板倉隆二、「アルカリ金属の  $P_{1/2}$ - $P_{3/2}$  準位間における量子ビートを用いたアト秒パルス位相計測」第 68 回応用物理学学会学術講演会、北海道工業大学 (札幌) 平成 19 年 9 月 6 日.

[図書] (計 1 件)

R. Itakura, K. Yamanouchi, and F. Kannari, “Selective bond breaking in dissociative ionization of ethanol induced by tailored intense laser fields”, in *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy* Vol.19, Eds. S.H.Lin, A.A.Villaey, and Y. Fujimura, World Scientific, in press (2010)(全 23 ページ).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等  
<http://www.apr.kansai.jaea.go.jp/aprc/app-unit/high-field/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板倉 隆二 (ITAKURA RYUJI)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号 : 80334241