

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685001

研究課題名(和文) 高強度レーザー場による光イオン化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Ionization of molecules irradiated by intense laser fields

研究代表者

長谷川 宗良 (Hasegawa, Hirokazu3)

東京大学・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) 22,900,000円、(間接経費) 6,870,000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過程について研究を行った。アセチレンのイオン化では、アセチレンの1価イオンおよび2価イオンの生成において、レーザー偏光方向と分子軸が垂直な時にイオン化が起こりやすい事が観測された。これは、アセチレンの電子分布とくに最高被占軌道(HOMO)の形状を反映している事があきらかとなり、レーザー電場により電子が直接駆動されイオン化していることが明らかとなった。また、酸素分子のイオン化過程においても、1価イオンの生成はHOMOの形状を反映していることが観測されたが、一方、2価イオンでは分子軌道の形状とは異なるイオン化確率の角度依存性となっている事が分かった。

研究成果の概要(英文)：We studied the ionization processes of molecules irradiated by intense laser fields. In the case of acetylene, the ion yield of singly charged and doubly charged acetylene ions is larger when molecular axis is perpendicular to laser polarization direction than parallel to that. We revealed that this behavior reflects the shape of the highest occupied molecular orbital (HOMO). As a result, electrons in acetylene are ionized by tunnel ionization or over barrier ionization of the laser electric fields. In addition, in the case of oxygen molecule, the ion yield of singly charged ion behaves like acetylene. On the other hand, we found that the ion yield of the doubly charged oxygen molecule is different from acetylene and singly charged oxygen molecule.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：高強度レーザー光 イオン化過程 分子配列

1. 研究開始当初の背景

強レーザー場と分子の相互作用は、新奇な現象、例えば、分子配列・配向、分子構造変形、(アト秒)高次高調波発生、多重イオン化、クーロン爆発などを生み、活発に研究がなされている。現在は、これらの現象をいかに制御するかという研究段階に入っているが、これらの現象のメカニズムが真に理解されているかという点、そうではない。強レーザー場は分子内電子と相互作用し、その結果、原子核の運動も誘起される。これらの運動は、互いに影響し合っており独立した運動として捉えることはできない。この電子・核相関運動の深い理解を得ることで、先にあげた多くの現象の有効的な制御法を見いだすことができる。

また、イオン化過程は、高強度レーザー場と分子内電子の相互作用を直接反映しており、高強度レーザー場によって誘起される様々な現象を深く理解する上で最も重要な役割を果たしている。

特に高強度レーザー光と分子の相互作用においては、分子が持つ立体的な広がりに対して、イオン化過程がどのように変化するか興味を持たれている。すなわち、分子の向きと光の偏光方向に対するイオン化過程の依存性が生じ、その起源を知ることが高強度光と分子の相互作用を理解するキーとなる。

電子・核運動相関を見る直接的な方法は、イオン化にともなう電子とイオンを同時計測することである。クーロン爆発を利用した同時測定の例はあるが、クーロン爆発にいたるまでに複雑な過程(多重イオン化)を経ること、イオンの運動エネルギーの測定に基づくため、回転・振動状態の分離は困難であり、イオン化に伴う核運動についての情報はほとんど得られていない。

現状のイオン化過程に関する理解は、光電子分光法によるところが大きく、越閾イオン化、トンネルイオン化といった強レーザー場に特有な現象を見いだしている。しかし、電子分光の分解能は低いため、核運動についての十分な情報は得られない。

私はこれまでに、フェムト秒および高分解能ナノ秒レーザーを組み合わせ、共鳴多光子イオン化法を用い、強レーザー場と相互作用した中性分子の回転状態分布を明らかにしてきた。この手法を、強レーザー場によって生成したイオンに適用し、イオンの振動・回転状態を測定することで、従来の方法とは相補的なイオン化にともなう核運動の詳細な情報が得られると着想した。

このような背景のもと、本研究は、高強度レーザー光と分子の相互作用によって生じるイオン化過程に関する研究を行うものである。

2. 研究の目的

本研究は、(1) 回転状態まで分離可能な新奇な高感度・高分解能イオン分光装置を開発

し、(2) 高強度レーザー場による光イオン化メカニズムを明らかにすることを目的としたものである。高強度レーザー場による光イオン化は、電子が関与するだけでなく、原子核の運動にも影響を与えることが知られている。現在の光イオン化に関する理解は、電子分光法にもとづいた電子の側面しか見ていない。私は、生成したイオンの振動・回転状態分布を詳細に測定することで、従来のイオン化の研究とは相補的な情報を得て、強レーザー場による光イオン化メカニズムの解明を試みたい。

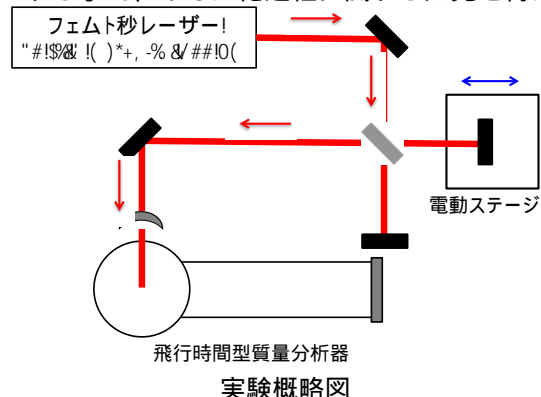
また、分子の回転運動を適切に制御することで、分子を空間にそろえ、そこに高強度レーザー光を照射しイオン化することによって、分子の向きとレーザー偏光方向に対するイオン化過程の依存性を知る事ができると期待される。これにより、高強度光によって分子がイオン化される際の立体的な効果を明らかにできると考えた。

以上のように、本研究ではさまざまな手法を用いて、分子と高強度光の相互作用によるイオン化過程を調べる事を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、通常はランダムに配向している気相分子を空間に固定し配列分子集団を作成し、この分子集団に高強度レーザー光を照射し、生成するイオン量の計測からイオン化過程の知見を得た。

具体的には、フェムト秒レーザーシステム(BM Industries, 10)からのフェムト秒パルス(60 fs, 2 mJ/pulse, 800 nm)をマイケルソン干渉計へ導入し、ポンプ光およびプローブ光を作成する。マイケルソン干渉計の片方の腕はコンピューター制御の電動ステージが設置されており、これを移動させる事でポンプ光とプローブ光の間の時間遅延を制御した(実験概略図参照)。飛行時間型質量分析器(TOF-MS)を備えた真空チャンバー内にサンプルガスを導入した。超音速分子線としたサンプルガスとポンプ光を相互作用させることによって、非断熱分子配列を誘起し回転波束を生成した。遅延時間の後、プローブ光を照射し、配列分子をイオン化し、TOF-MSによって生成したイオンを測定した。様々な遅延時間に対してイオン収量を測定する事で、イオン化過程に関する知見を得た。

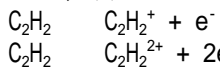


4. 研究成果

本研究によって明らかになった点は以下の通りである。

(1) アセチレン分子

高強度レーザー光による二原子分子のイオン化は、水素分子や窒素分子において知られているように、レーザー電場と分子軸が垂直な場合に比べ、平行な方がイオン化確率が大きい事が知られている。しかし、本研究で行ったアセチレン分子は、本質的には二原子分子と同様な直線分子であるにもかかわらず従来とは異なった振る舞いが観測された。すなわち、高強度レーザー光の電場と分子軸が平行な場合よりも、垂直な方がイオン化しやすいことが観測された。さらに詳細に調べると、次のイオン化過程



において、両者とも同様の振る舞いが観測された。

この振る舞いを明らかにするために、アセチレン分子の電子状態計算により分子軌道を求めた。電子基底状態におけるアセチレンの電子配置は $(1g)^2(1u)^2(2g)^2(2u)^2(3g)^2(1u)^4$ であり、最高被占軌道 (HOMO) は $1u$ 軌道である。HOMO 軌道は、それぞれの炭素原子の $2p_x$ および $2p_y$ 軌道の線形結合でできた縮重した軌道であり、分子軸に対して垂直方向に張り出している。このため、分子軸とレーザー電場が垂直な場合、電子が有効に相互作用を受け、その結果イオン化確率が大きくなる事が分かった。一方、分子軸と偏光方向が平行な場合は、HOMO 軌道が電子がレーザー電場によって影響を受けにくい形状をしているため、イオン化が抑制される事が明らかとなった。

この結果は、イオン化過程が多光子吸収によって起きているのではなく、電子がレーザー電場によって直接駆動されるトンネルイオン化もしくは越閾イオン化によるものと解釈できる。

さらに、2価イオン $\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$ の生成に関しても同様に考える事ができる。すなわち、電子基底状態にある1価イオン C_2H_2^+ の HOMO 軌道は、先ほどと同様に $1u$ 軌道である。このため、分子軌道の形状を反映したイオン化が起きている事が分かった。

(2) 酸素分子

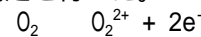
典型的な二原子分子である水素分子や窒素分子と異なり、酸素分子は電子基底状態 X^3g^- における電子配置が $(1g)^2(1u)^2(2g)^2(2u)^2(3g)^2(1u)^4(1g)^2$ である三重項の分子である。このため、高強度レーザー光によるイオン化過程が水素分子や窒素分子と異なる事が期待される。

$\text{O}_2 \quad \text{O}_2^+ + \text{e}^-$ のイオン化過程においては、

ポンプ光とプローブ光の遅延時間に対する O_2^+ イオン化収量の測定結果を再現するためには、分子軸に対してレーザー偏光方向が約 45 度の時にイオン化確率が大きくなっている事が必要である事が分かった。これを裏付けるために、トンネルイオン化確率を分子軌道 Ammosov-Delone-Krainov (MO-ADK) 理論を用いて計算したところ、実験結果を上手く再現する事ができた。MO-ADK 理論は HOMO の形状からイオン化確率を計算するものであり、実験と計算の一致は、酸素分子の HOMO である $1g$ の形状が分子軸に対して 45 度傾いている事と対応している。

これより酸素分子の1価イオンを生成する過程においては、アセチレンと同様に多光子吸収によって起きているのではなく、電子がレーザー電場によって直接駆動されるトンネルイオン化もしくは越閾イオン化によるものと解釈できる。

さらに、次の2価イオンを生成する過程についても測定を行った。



O_2^{2+} のイオン収量は、分子軸とレーザー偏光方向が垂直な場合に大きく、平行な場合は小さいことが観測された。酸素分子の電子配置を見ると分かるように、 O_2^+ の HOMO は O_2 と同様に $1g$ である。もしイオン化がレーザー電場によって誘起されているのであれば、 O_2^{2+} のイオン収量も O_2^+ のイオン収量も似たような振る舞いを示すはずであるが、観測結果はかなり異なった依存性を示した。

この O_2^{2+} 生成において分子軸とレーザー偏光方向の依存性を正しく解釈することはいまだできていないが、次のような可能性が考えられる。(i) HOMO だけでなく更に内側の軌道からイオン化する、(ii) O_2^{2+} 生成はイオン化ポテンシャルが大きくなるため、多光子イオン化の寄与がでてくる、(iii) $\text{O}_2 \quad \text{O}_2^+ + \text{e}^-$ および $\text{O}_2^+ \quad \text{O}_2^{2+} + \text{e}^-$ が段階的に起こり、 O_2^+ の中間状態において分子軸に関する情報変化している。これらは今後の実験によって明らかにする予定である。

本研究から得られた結果から分かることは、高強度レーザー光と分子の相互作用によって生じるイオン化過程は主にレーザー電場が直接電子に作用し、分子の HOMO の形状に即してイオン化してゆくことである。しかし、今回観測された酸素分子の2価イオンについては、分子軌道の形状を反映しておらずさらなる疑問を提起した形となった。

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 0 件)

[学会発表](計 7 件)

発表者：H. Hasegawa
発表課題：Molecular alignment in laser fields
学会名：International symposium on ultrafast intense laser science 13th
発表年月日：2014年10月5日～10月10日
発表場所：Taj Hari Hahal (Jodhpur, India)

発表者：H. Hasegawa and Y. Ohshima
発表課題：Reconstruction of a rotational wave packet created in the X2Pi1/2 state of the NO radical by a nonresonant intense ultrashort laser pulse
学会名：19th international conference on ultrafast phenomena
発表年月日：2014年7月7日～7月11日
発表場所：Okinawa convention center (Okinawa)

発表者：K. Sonoda, H. Hasegawa, T. Sato, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi
発表課題：Ionization of aligned O₂ by intense laser pulse
学会名：19th international conference on ultrafast phenomena
発表年月日：2014年7月7日～7月11日
発表場所：Okinawa convention center (Okinawa)

発表者：H. Hasegawa, Y. Ikeda, K. Sonoda, T. Sato, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi
発表課題：Intense field ionization of C₂H₂ and ¹²C¹³CH₂ aligned in field-free space
学会名：19th international conference on ultrafast phenomena
発表年月日：2014年7月7日～7月11日
発表場所：Okinawa convention center (Okinawa)

発表者：赤城 浩, 笠嶋 辰也, 熊田 高之, 板倉 隆二, 横山 淳, 長谷川 宗良, 大島 康裕
発表課題：フェムト秒レーザーの複数パルス瀟洒による同位体選択的回転励起
学会名：第7回分子科学討論会
発表年月日：2013年9月24日～9月27日
発表場所：京都テルサ(京都府)

発表者：横山 淳, 赤城 浩, 熊田 高之, 板倉 隆二, 長谷川 宗良, 大島 康裕
発表課題：窒素分子の回転波束への振動回転相互作用の影響
学会名：第7回分子科学討論会
発表年月日：2013年9月24日～9月27日
発表場所：京都テルサ(京都府)

発表者：長谷川 宗良, 大島 康裕
発表課題：波束干渉を用いた電子基底状態におけるNO分子の回転状態分布制御

学会名：第5回分子科学討論会
発表年月日：2011年9月23日
発表場所：札幌コンベンションセンター(北海道)

〔図書〕(計0件)

〔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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：