強光子場における超高速分子動力学

菱川 明栄・山内 薫

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113-0033)

(2000年 3 月 1 日 受付)

Ultrafast Molecular Dynamics in Intense Laser Fields

Akiyoshi HISHIKAWA and Kaoru YAMANOUCI

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received March 1, 2000)

1. はじめに

近年, チャープパルス増幅法や再生増幅器の開発に伴ってピコ・フェムト秒パルスレーザーの高出力化が進み, 光子場と分子との摂動領域を越えた強い相互作用の理解に向けての研究が実現可能となった. たとえばパルス幅100 fs, エネルギー10 mJ のレーザー光を半径10 μm に集光することによって, 平均光子場強度として32 PW/cm² (1 PW=1 $\times$ 10¹⁵ W) が得られるが, これは水素原子の1s軌道電子が原子核から感じる電場 (52 V/Å) に匹敵するほどの電場成分を持つ.

このような特異な環境下における原子分子は, 摂動領域に比べて質的に大きく異なったふるまいを示すことが明らかになりつつあり, そこで見いだされる「強光子場中原子分子ダイナミクス」は新しい研究分野として注目をあつめている¹⁻³⁾. とくに分子においては, 光子場, 電子, 核相互作用による複雑なダイナミクスが展開され, 光-物質相互作用の本質を知る上で重要である. 本稿ではまず, 強光子場における分子のふるまいを理解するにあたって有用な「ドレスト状態」描像を, 原子を例として概説し (2章), その後この描像によって強光子場中分子解離過程がいかに理解できるかについて述べる (3章). さらにイオン化過程 (4章), 解離性多重電離過程 (5, 6章), 配向過程 (7章) をとりあげ, 最新の研究成果について紹介する.

2. 定常レーザー場におけるドレスト状態アプローチ⁴⁾

一般に原子と光子場を含む系のハミルトニアンHは以

下のように表すことができる.

$$H = H_L + H_A + H_{AL} \quad (1)$$

ここで, H_L および H_A はそれぞれ光子場および原子のハミルトニアン, H_{AL} は光子場と原子の相互作用ハミルトニアンである. ここでは簡単のため, 2準位のみを持つ原子を考える. 光子場との相互作用がない場合 ($H_{AL}=0$) の原子の固有状態を $|a\rangle, |b\rangle$ で表し, そのエネルギーをそれぞれ $E_a=0, E_b=\hbar\omega_0$ とする (図1a). 量子化された光子場のハミルトニアンは

$$H_L = \hbar\omega_L a^\dagger a \quad (2)$$

と書くことができる. ここで $a^\dagger, a$ は光子の生成消滅演算子, ω_L はレーザー光周波数である. ハミルトニアン $H_A + H_L$ の固有状態は原子状態 i および光子数 N を用いて $|i, N\rangle$ と表すことができ, その固有値は

$$\langle i, N | H_A + H_L | i, N \rangle = E_i + \hbar N \omega_L \quad (3)$$

である. この状態を, 原子が光の衣をまとった状態, すなわちドレスト (dressed) 状態と呼ぶ.

電気双極子近似における相互作用ハミルトニアン H_{AL} は, 双極子遷移モーメントを $\mathbf{d}_{ab} = \langle a | \mathbf{d} | b \rangle$ とし,

$$V_{AL} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_\perp = g(|b\rangle\langle a| + |a\rangle\langle b|)(a^\dagger + a), \quad (4)$$

とかける. ただし,

$$g = -\sqrt{\frac{\hbar\omega_L}{2\epsilon_0 L^3}} \hat{\mathbf{e}}_L \cdot \mathbf{d}_{ab}. \quad (5)$$

図1 (a)モデル2準位原子のエネルギー準位構造。(b)2準位原子と光子場の状態を考慮したドレスト状態描像におけるエネルギー準位構造。ただし、 $H_{AL}=0$, $\omega_L \approx \omega_0$ とした。

ここで、 $\hat{\epsilon}_L$ は偏光方向の単位ベクトル、 L^3 は光子場境界条件を定める立方体の体積である。これから、 $|a, N+1\rangle$ と $|b, N\rangle$ 状態間の相互作用は

$$v_N = \langle b, N | V_{AL} | a, N+1 \rangle = g \sqrt{N+1}, \quad (6)$$

$$H = \begin{pmatrix} \ddots & 0 & 0 & \hbar\Omega/2 & 0 & 0 & \ddots \\ 0 & E_a + (N+1)\hbar\omega_L & \hbar\Omega/2 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & \hbar\Omega/2 & E_b + N\hbar\omega_L & 0 & 0 & 0 & \\ \hbar\Omega/2 & 0 & 0 & E_a + N\hbar\omega_L & \hbar\Omega/2 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \hbar\Omega/2 & E_b + (N-1)\hbar\omega_L & 0 & \\ 0 & 0 & \hbar\Omega/2 & 0 & 0 & E_a + (N-1)\hbar\omega_L & \hbar\Omega/2 \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar\Omega/2 & \ddots \end{pmatrix} \quad (10)$$

となり、例えば、状態 $|b, N\rangle$ は以下のような相互作用ネットワークを構成する。

$$\begin{aligned} & \dots \leftrightarrow |b, N+2\rangle \leftrightarrow |a, N+1\rangle \leftrightarrow |b, N\rangle \\ & \leftrightarrow |a, N-1\rangle \leftrightarrow |b, N-2\rangle \leftrightarrow \dots \end{aligned} \quad (11)$$

特に、レーザー光のエネルギー ω_L が原子の遷移エネルギーに近い場合 ($|\delta_L| \ll \omega_0$, $\delta_L = \omega_L - \omega_0$) には、零次近似で状態 $|a, N+1\rangle$ と $|b, N\rangle$ が非常に近いエネルギーを持つため、この2準位間の相互作用のみを考慮すればよい。その結果得られた固有状態 $|1(N)\rangle$, $|2(N)\rangle$

$$|1(N)\rangle = \sin \theta |a, N+1\rangle + \cos \theta |b, N\rangle, \quad (12)$$

$$|2(N)\rangle = \cos \theta |a, N+1\rangle - \sin \theta |b, N\rangle, \quad (13)$$

$$\tan 2\theta = -\Omega_0/\delta_L \quad (14)$$

の分裂の大きさ $\hbar\Omega$ は次のようになる (図2)。

$$\hbar\Omega = \hbar \sqrt{\delta_L^2 + \Omega_0^2} \quad (15)$$

となる。いま考えている光子場の平均光子数 $\langle N \rangle$ が1より十分大きいと仮定すると、上式は

$$v_N \approx g \sqrt{\langle N \rangle}, \quad (7)$$

と近似することができる。一方、「コヒーレント状態」にある光子場における電場成分の期待値は、 $\langle \mathbf{E}_\perp \rangle = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t$ とかくことができる。ここで、

$$E_0 = 2\hat{\epsilon}_L \sqrt{\frac{\hbar\omega_L}{2\epsilon_0 L^3}} \sqrt{\langle N \rangle} \quad (8)$$

であるから、結局、

$$v_N = -\frac{\mathbf{d}_{ab} \cdot \mathbf{E}_0}{2} = \hbar\Omega_0/2 \quad (9)$$

となる。ここで Ω_0 はラビ周波数である。ラビ周波数 Ω_0 はレーザー強度 I (W/cm^2)、遷移モーメント $\mathbf{d}_{ab}$ (au) を用いると、 $\Omega_0 (\text{cm}^{-1}) = 1.17 \times 10^{-3} \mathbf{d}_{ab} I^{1/2}$ となる³⁾。

式(3)および(9)を用いて、ハミルトニアンを行列の形で書くと、

これは光子場と原子の結合によって新しいエネルギー準位構造が生成していることを意味しており、実際に、近共鳴条件下で測定されたNa原子の高分解能発光スペクトル⁵⁻⁷⁾には、周波数 ω_L , $\omega_L + \Omega_0$, $\omega_L - \Omega_0$ をもつ3本のピーク (Mollowの3重線) が観測される⁸⁻¹⁰⁾ (図2)。レーザー場の強度が十分弱い場合 ($\Omega \ll 1$) には、分裂の大きさが測定分解能に比べて小さくなるため、1本のピークのみがスペクトルに観測される。一般に、光子場と原子との結合によって生じるエネルギー準位の変化はACシュタルクシフトと呼ばれる。

ドレスト状態は定常光子場条件下で定義されるため、定常レーザー場および立ち上がりが十分緩慢なパルスレーザー場における系の記述に適している。一方、上で見たようにこの描像を用いることによって、光子場と原子(分子)との結合による固有状態およびそのエネルギーの変化を直感的に理解することができるため、ピコ・フェムト秒レーザー場における原子(分子)のふるまいについての定性的

図2 原子・光子場の相互作用 ($H_{AL} \neq 0$) による、ドレスト状態単位構造の変化. エネルギーが近接している $|a, N+1\rangle$, $|b, N\rangle$ 状態間の相互作用だけを考慮すれば, 新しく生成したドレスト状態 $|1(N)\rangle$, $|2(N)\rangle$ の分裂の大きさは, $\hbar\Omega$ (式(15)) となる. 相互作用が無視できるとき ($H_{AL}=0$), $|a, N\rangle$, $|b, N\rangle$ 状態間のみが光学遷移が許容であるため, 発光スペクトルには1本のピークのみが観測される. 一方, 相互作用がある場合には ($H_{AL} \neq 0$), $|1(N)\rangle$, $|2(N)\rangle$ 状態と $|1(N-1)\rangle$, $|2(N-1)\rangle$ 状態間の遷移はすべて許容となるため, 3重線がスペクトルに観測される.

な解釈にしばしば用いられる.

3. 強光子場における分子解離過程

光の強度が十分小さい場合分子の光解離過程は, 光による摂動的状態間遷移として扱うことができ, 分子固有の核間ポテンシャルがその解離ダイナミクスを決定する. しかし, 光子場強度が十分大きく, ラビ周波数 Ω_0 が分子の振動周波数と同程度となると, このような摂動的描像が成り立たず, 「核と強光子場のもとで駆動された電子がつくるポテンシャル」が分子解離ダイナミクスを支配するようになる.

このような新しい核間ポテンシャルの生成は, 上で述べたドレスト状態描像を用いることによって理解できる^{2,3,11)}. 図3aに H_2^+ の $1s\sigma_g$ および $2p\sigma_u$ 状態に対するドレスト状態 $|1s\sigma_g, N\rangle$ および $|2p\sigma_u, N-1\rangle$ のポテンシャルを示す. 分子と光子場との相互作用は, ドレスト状態間の相互作用として扱われる. その結果, 有限の光子場強度において $|1s\sigma_g, N\rangle$ および $|2p\sigma_u, N-1\rangle$ ドレスト状態は断熱的に交差し, 光子場によって新たなポテンシャルが生成する. 光子場強度が大きくなるとポテンシャル反発交差の増加に伴って障壁が低くなるため, 分子結合が弱くなる. 強光子場 (100 TW/cm^2 , 100 ps , 532 nm) における H_2 から生成した H^+ の運動エネルギースペクトルに見いだされる3つのピークのうち (図3b)¹²⁾, もっとも低エネルギー側のピークはこの結合軟化 (bond softening)¹²⁾ に

図3 (a) H_2^+ $|1s\sigma_g, N\rangle$ および $|2p\sigma_u, N\rangle$ ドレスト状態ポテンシャル (レーザー波長532 nm). (b) 強光子場中 ($50, 100 \text{ TW/cm}^2$, $\sim 100 \text{ ps}$, 532 nm) H_2 から生成した H^+ の運動エネルギースペクトル. スペクトル中の3つのピークはエネルギーの低い方からそれぞれ, 結合軟化, 2光子ATD, 3光子ATDに帰属できる. また図中に示された H^+ 生成角度分布から, H^+ は主にレーザー偏光方向に生成する事がわかる.

よるものとされる¹¹⁾.

光子場強度が十分大きい場合には3光子過程も重要な解離経路となる. 図において1.5 eV および3.0 eV に観測されたピークは $|1s\sigma_g, N-2\rangle$ 状態と $|2p\sigma_u, N-3\rangle$ 状態との交差から, $|1s\sigma_g, N-2\rangle$ 状態と $|2p\sigma_u, N-3\rangle$ 状態の交差を断熱的および非断熱的に通過して, 解離に至る経路にそれぞれ対応している. この解離経路はイオン化における越閥イオン化 (above-threshold ionization; ATI) (次節参照) との類似性から越閥解離 (above-threshold dissociation; ATD) と呼ばれている¹³⁾. 光子場強度を増加させると, $|1s\sigma_g, N-2\rangle$ 状態と $|2p\sigma_u, N-3\rangle$ 状態の交差間隔が大きくなるため, 2光子ATDが3光子ATDよりも支配的な解離経路となる¹⁴⁾.

H_2^+ 以外の分子についても研究がなされ^{15,16)}, 複数の電子を持つ系においても強光子場によるポテンシャル変形効果が見いだされている. ここで見たような光子場による分子ポテンシャルの変形は, レーザーの強度, パルス幅, 波形をパラメータとした化学反応コントロールの可能性を示唆している.

一方, 超短パルス光子場における分子解離過程の厳密な理解をめざして, ドレスト状態描像によらない理論的アプローチが近年行われている¹⁷⁻¹⁹⁾. 時間依存シュレディンガー方程式に基づいた計算の結果, レーザーパルスの立ち上がりで H_2 からイオン化生成した H_2^+ の振動状態間のコヒーレンスが, 解離ダイナミクスに重要な役割を果たしていることが示された¹⁸⁾. また, 分子解離過程が後に述べるクーロン爆発ダイナミクスと密接な関係があることが見いだされ^{18,19)}, 中性分子からクーロン爆発へ至るまでの, 強光子場中の分子のふるまいについての総合的な理解が深まりつつある.

4. 強光子場におけるイオン化過程: 多光子イオン化からトンネルイオン化へ

強光子場におけるイオン化過程は, レーザー電場とイオンコアからのクーロン場によって生成した障壁 (図4) を電子がトンネルする速度 (ω_T) とレーザー周波数 (ω) の比である Keldysh パラメータ²⁰⁾ ($\gamma = \omega/\omega_T$) を用いて, 多光子イオン化過程とトンネルイオン化過程に大別することができる. 多光子過程が支配的な場合 ($\gamma \gg 1$) の光電子スペクトル²¹⁾ には光子エネルギーに対応する間隔を持った繰り返し構造が見られる. これは光子の過剰吸収による越閥イオン化 (ATI)²²⁾ を反映したものである.

ATI ピークにはそれぞれ微細な構造が観測されるが, これは AC シュタルク効果によってエネルギーシフトを受けたリュードベリ状態への共鳴イオン化のためである²³⁾. イオン化限界近くのリュードベリ状態においては, 電子に対するイオンコアからの束縛エネルギーはレーザー場との相互作用エネルギーに比べて十分小さいため, AC シュタ

図4 レーザー場中N原子(a)および N_2^+ 分子(b-d)のある時刻における電子ポテンシャルの概念図. レーザー電場の大きさは3 V/Å, 分子軸はレーザー偏光方向と平行とした. 窒素分子における電子エネルギー E_L は窒素原子のイオン化ポテンシャル $I_p(N)$ から, $E_L = -I_p(N) - 1/R$, を用いて算出した⁶¹⁾. ここでRは核間距離である. 核間距離 $R = 3.5$ Å において電子の局在化により, イオン化促進が起きる様子が分かる.

ルクシフトはボンデラモーティブポテンシャルで近似することができ²⁴⁾, レーザー場強度とともに増加する²⁵⁾. このため, レーザー強度に応じて, 異なったリュードベリ状態が多光子吸収によって共鳴し, イオン化が促進される. 分子においてもこのような共鳴が見いだされており^{26,27)}, 比較的弱い光子場 ($1-100$ TW/cm²; 1 TW = 1×10^{12} W) でのイオン化過程においては, 電子基底状態準位から電子励起状態準位への遷移が重要な役割を果たしている^{28,29)}.

このような光電子スペクトルにおける微細構造は, レーザーパルスが十分短い場合においてのみ見いだされる²³⁾. パルス幅が短い場合には, イオン化の後速やかにレーザー場が消失するため, 生じた電子はレーザー場からボンデラモーティブエネルギーを受け取ることができない. このため, 電子がイオン化に際して得た運動エネルギーが, 直接光電子スペクトルに反映されることになる.

レーザー電場の増大に伴って図4(a)のポテンシャル障壁が低くなり, 電子のトンネルイオン化速度が大きくなると ($\gamma < 1$), はっきりとしたATI構造が消失し光電子スペクトルは幅の広いなだらかな分布に変化する^{30,31)}. このような光子場強度においては, 2個の電子が同時にイオン化する「非段階的イオン化過程」が見いだされており³²⁾, 強光子場における電子相関の問題として興味深い.

5. 分子クーロン爆発過程

一般に 1 PW/cm² 程度の強光子場中においては, 分子から複数の電子が放出される. その結果として生成した多価分子イオンは, 原子間のクーロン反発による解離, すなわち「クーロン爆発」を起こす. 強光子場中における分子クーロン爆発過程は1987年に初めて観測された³³⁾. その後, 2原子分子を中心にいくつかのグループによって研究がなされてきた. 最近では C_{60} の様な大きな分子³⁴⁾あるいはクラスター^{35,36)}における実験も行われている. ここでは

図5 クーロン爆発による解離生成イオン運動量ベクトル測定概念図。強光子場 (0.9 PW/cm^2 , 100 fs , 795 nm) 中 N_2 分子からクーロン爆発 $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}^{p+} + \text{N}^{q+}$ ($z = p + q$) によって生成した, N^+ , N^{2+} , N^{3+} イオンの運動量スペクトルを図内に示した。レーザー偏光方向は TOF 質量分析器の軸と平行とした。イオン検出器に対して前方および後方に運動量を持って生成された成分の飛行時間差を Δt , イオン引きだし電場を F とすると生成イオンの持つ運動量 p は, $p = qF\Delta t/2$ とかける。ここで q はイオンの電荷数である。スペクトルにはそれぞれ異なった解離経路 (p, q) に対応するいくつかの成分が見られる。

N_2 分子を例として, このクーロン爆発過程を紹介する。

飛行時間 (TOF) 型質量分析器のイオン引きだし領域において, N_2^+ から解離生成した多価原子イオン (N^+ , N^{2+} , N^{3+}) はイオン検出器に対して前方および後方に初期運動量を持つ。このためその運動量スペクトルにはそれぞれ2つのピークが観測される (図6)^{37,38)}。これらのピークは複数の下部構造を持ち, それぞれのイオンがいくつかの異なった解離経路, $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}^{p+} + \text{N}^{q+}$ ($z = p + q$), によって生成していることがわかる。これらの解離経路は運動量保存則にもとづいて帰属できるため, 原子イオン間に働く力を純粋なクーロン力で近似することによって³⁹⁻⁴¹⁾, 測定された解放運動エネルギーから解離直前の核間距離を調べることができる。その結果, クーロン爆発直前における N_2^+ 分子の核間距離 (R) 分布は (i) その極大値が中性基底状態における核間距離 (R_e) の約2倍程度であること, (ii) $1 \text{ \AA}$ 程度の分布幅を持つことが明らかとなっ

図6 質量選別運動量画像 (MRMI) 法の概要^{37,38)}。

幾つかの異なった角度 α について運動量スペクトルを測定し, それらを2次元表示することによって運動量画像が得られる。

た^{33,37,38,42-45)}。このようなクーロン爆発直前における分子構造の伸張は他の2原子分子 (H_2 ^{18,46-51)}, CO ^{45,52)}, O_2 ^{45,53)}, NO ⁵⁴⁾, Cl_2 ⁵⁵⁾, I_2 ⁵⁶⁻⁵⁹⁾) においても見だされている。

このクーロン爆発直前の分子イオンの構造は, 核間距離 $R \sim 2R_e$ における多重電離過程速度の急激な増加によるとする「電場イオン化モデル」⁶⁰⁻⁶²⁾ によって説明できる。上で述べたように, 強い光子場におけるイオン化過程は電場イオン化によるものが支配的である。図4b-dに2つの原子イオンコアからのクーロン場とある瞬間のレーザー電場を考慮した最外殻電子のポテンシャルを示す。ここでレーザー偏光方向は分子軸方向である。核間距離が R_e 程度の場合 (図4b), イオン化過程は原子の場合 (図4a) と同様と見なすことができる。一方, 核間距離が $2R_e$ 程度になると (図4c), 中央のポテンシャル障壁が高くなり電子がそれぞれのポテンシャル井戸に局在化される。これによって2つの井戸において電子が持つエネルギーが電場によるシュタルクシフト⁶¹⁾を受ける。このとき, 左側の井戸におけるエネルギー準位は右側のポテンシャル障壁よりも高いため, 電子が幅の狭い中央ポテンシャル障壁を越えることによって, イオン化の速度が大きく増加する。さらに核間距離が大きくなると, イオン化過程は再び原子様となるためイオン化が抑制される (図4d)。その結果, $R \sim 2R_e$ を中心とした比較的狭い幅をもつ結合距離分布が観測されることになる。実際のレーザー場は交番電場であるため, 断熱近似においては常に低いポテンシャル側に電子が存在する。上で述べたイオン化促進機構が成立するためには, 非断熱遷移によって高エネルギー側の井戸に電子が存在する必要がある^{19,62)}。

この電子局在化によるイオン化促進は, 短レーザーパルスポンプ・プローブ法による実験によって確かめられている^{63,64)}。高出力短パルスレーザー光 (80 fs , 625 nm) を

用いた実験⁶³⁾において観測された I_2^+ イオンの運動エネルギースペクトルには解離経路 $I_2^+ \rightarrow I + I^+$; (0, 2) および $I_2^+ \rightarrow I + I^+$; (1, 2) に帰属される2つのピーク (~ 0.4 eV および 4.2 eV) が観測される. 偏光方向をそろえたポンプ (0.24 PW/cm²) およびプローブレザー光 (0.16 PW/cm²) 間の時間遅延を増加させると, (0, 2) 解離経路によって生成した I_2^+ イオンの生成量が減少し, (1, 2) 解離経路に対応するピークの低エネルギー側に新たなピークが現れる. さらに遅延時間を大きくすると, このピークの強度は減少し, 逆に (0, 2) 解離経路に対応するピーク強度が増加する. これらのことは, ポンプ光によって直ちに解離しはじめた I_2^+ がある核間距離において I_2^+ へ効率よく光イオン化されたことを意味している. 一方で, ポンプ・プローブレザー光の偏光方向を直交させた場合には, 遅延時間に依存したスペクトルの変化は見いだされない⁶³⁾. これは, プローブ光の偏光方向がポンプ光で配向された I_2^+ の分子軸に直交するため, 核間距離によらず光イオン化が原子様となるためと考えられる.

6. 強光子場における超高速分子構造変形

第5節で述べたように, 2原子分子イオンの構造は強光子場において大きく変化する. この結果を受けて, より大きな構造自由度を持つ多原子分子が強光子場においていかにふるまうかについての関心が高まり, いくつかの3原子分子のクーロン爆発過程が調べられるようになった ($H_2O^{65,66}$, CO_2^{67-71} , $N_2O^{72,73}$, NO_2^{74} , $SO_2^{37,75}$). クーロン爆発によって生成した原子・分子イオンの持つ運動量は, 爆発直前の親分子イオンの幾何学的構造によって決定されるため解離生成イオンの運動量ベクトル分布から, 強光子場中分子の構造変化に関する情報を得ることができる. このことに着目してイオン運動量画像測定法による研究が近年行われるようになり^{37,38,65,66,74)}, その結果, 3原子分子においては伸縮振動座標だけでなく変角振動座標方向にも構造変形が見いだされた.

図6にイオン運動量画像法の一つである質量選別運動量画像 (mass-resolved momentum imaging: MRMI) 法の原理を示す. TOF 質量分析器の軸方向に対するレーザー偏光方向のなす角度 (α) を変化させながら TOF スペクトルを測定し, それらを運動量平面に2次元 (図6) あるいは3次元 (図7) 表示することによってMRMI画像が得られる^{37,38)}. MRMI画像の解析手法については文献^{54,74)}に詳しく述べられている.

強光子場 (1.1 PW/cm²) 中の CO_2 分子からクーロン爆発解離 $CO_2^+ \rightarrow O^{p+} + C^{q+} + O^{r+}$ ($z=p+q+r$) によって生成した O^{p+} イオン ($p=1-3$) (図8) の質量選別運動量画像 (MRMI) 図⁷⁰⁾には, それぞれ一対の三日月状の分布が垂直軸方向に沿って見られ, 生成 O^{p+} イオンがおもにレーザー偏光方向に大きな運動量を持って射出されてい

図7 N_2 分子のクーロン爆発 $N_2^+ \rightarrow N^{2+} + N^{q+}$ ($z=2+q$) によって生成した, N^{2+} イオンの3次元MRMI図. ただし光子場強度 0.9 PW/cm² (100 fs, 795 nm) である.

ことがわかる. 一方で C^{q+} イオン ($q=1-3$) は主として運動量画像 (図9) の中央部に分布を持ち, 生成 C^{q+} イオンが比較的小さい運動量しか持たないことが見いだされた. これらの事実は, 強光子場において生成した親分子イオンは(i)分子軸がレーザー偏光方向に配向し, (ii)平均構造として直線構造を保つことを示唆している. 得られた運動量画像から, クーロン爆発直前の構造を見積もることができる. O_2^+ および C_2^+ に対して観測された解放運動量 300×10^3 amu m/s および 0 amu m/s を用いれば, 解離経路 $CO_2^+ \rightarrow O^{2+} + C^{2+} + O^{2+}$ を仮定して, C-O 間核間距離とし $R(C-O) = 2.5$ Å を得る (Cf. $R_e = 1.16$ Å⁷⁶⁾). この結果は, 2原子分子の場合と同様に, 親分子イオンがクーロン爆発直前において両方のC-O結合距離が2倍程度伸張した構造を持つことを意味している. 類似の結果は, 他の多原子分子においても見いだされている^{37,65,66,72-75,77,78)}.

直線構造において, C^{q+} イオンは隣接する O^{p+} および O^{r+} イオンのクーロン場がなす不安定平衡点にあるため,

図8 強光子場中クーロン爆発 $\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{O}^{p+} + \text{C}^{q+} + \text{O}^{r+}$ ($z = p + q + r$) によって生成した O^{p+} ($p=1-3$) の運動量画像 (MRMI 図)⁷⁰⁾. ただし光子場強度 1.1 PW/cm^2 , 100 fs , 795 nm . シミュレーションによって得られた結果が測定結果と良い一致を見ていることがわかる.

その運動量分布は分子の結合角分布を鋭敏に反映する. 実際 C^{q+} イオン ($q=1-3$) の運動量画像を注意深く見ると, 水平軸に沿って大きく広がった形状を持ち, 強光子場においてレーザーパルス幅 (100 fs) 以下のきわめて短い時間に, 変角方向への運動が誘起されたことを示唆している. このことは, 共分散相関図 (covariance mapping) 法⁷⁹⁾による CO_2 に関する実験結果⁶⁹⁾においても見いだされている.

図7に示したように MRMI 画像は角 α を変えて測定された複数の TOF スペクトルから構成される. この TOF 運動量スペクトル $I(p_{||})$ は, ルジャンドル関数 P_{2k} を用いて次のように表すことができる⁷⁴⁾.

図9 光子場強度 1.1 PW/cm^2 (100 fs , 795 nm) におけるクーロン爆発 $\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{O}^{p+} + \text{C}^{q+} + \text{O}^{r+}$ ($q=1-3$) の運動量画像 (MRMI 図)⁷⁰⁾. レーザー偏光に対して垂直方向に大きく広がった形状を示しており, 強光子場において, 変角方向の運動が誘起されたことを示している.

$$I(p_{||}) = \int_{|p_{||}|}^{p_{\max}} \frac{G(p_m, \theta_m^0)}{2p_m} \left[\sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} P_{2k}(\cos \theta_m^0) \times P_{2k}(\cos \alpha) P_{2k}\left(\frac{p_{||}}{p_m}\right) \right] dp_m \quad (16)$$

ここで $G(p_m, \theta_m^0)$ は解離生成イオンの運動量分布を表わし, 与えられた結合距離分布関数および結合角分布関数に基づいて計算される. ただし, p_m, θ_m^0 は分子座標系におけるイオンの運動量およびその射出方向を表す角度である. また, $p_{\max}$ は TOF 軸方向に運動量 $p_{||}$ を持ち, イオン検出器に到達しうる最大の運動量を示し, 検出器の直径を d , 飛行時間を T , イオン質量を m として, $p_{\max} = [p_{||}^2 + (md/2T)^2]^{1/2}$ と書ける. また, 係数 a_{2k} はレーザー偏光方向に対する分子軸の配向を表す配向関数 $F_\theta(\theta)$ のルジャンドル展開によって決まる定数であり, 以下のように表される.

$$a_{2k} = 4\pi^2 (4k+1) \int_0^\pi F_\theta(\theta) P_{2k}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (17)$$

次節で述べるように, 親分子イオンの配向には2つの異なる過程が関与し, 一般にそれらの寄与を明確にすることは困難である. そこでイオン運動量画像の解析においては, 実効的な配向分布関数を導入し, これによってイオン運動量画像から分子構造変形過程に関する情報を抽出する手法がとられている^{65,66,70,71,74)}.

CO_2 の MRMI 画像 (図8, 9) について式(16)に基づいた詳細な解析が行われ, クーロン爆発直前の親イオン CO_2^+ は (i) 直線構造を中心とした非常に大きな変角分布 $\sigma_\gamma \sim 40^\circ$ を持つこと, (ii) 結合距離 $R(\text{C-O})$ が $2R_e$ 程度であ

り、かつ親イオンの価数 (z) の関数として増加することが明らかにされた (図10)⁷⁰⁾。

始状態として屈曲構造を持つ NO_2 ⁷⁴⁾, H_2O ^{65,66)} 分子についても同様の手法で研究が行われている。強光子場におかれた NO_2 のクーロン爆発によって生成した N^{2+} の運動量ベクトル分布 (図11) はレーザー偏光方向に対して直交した方向に2つのピークを示し、高いイオン価数を持つ親イオンにおいても屈曲構造が保たれることを示している。しかし一方で、観測された運動量分布はこれらのピークから図の中央に向かって大きく広がった分布を持ち、強光子場において直線型の配置分布が増加したことが明らかとなった。この傾向はより強いレーザー場において生成したと考えられる N^{3+} イオンにおいてさらに顕著となり、レーザー場の強度に応じて NO_2 の核配置が屈曲型から直線型に大きく構造変化していることが明らかとなった。

強光子場中 CO_2 において観測された結合距離 $R(\text{C}-\text{O})$ の増加が2原子分子の場合と同様に、電場イオン化モデ

図10 クーロン爆発直前の CO_2^+ の構造⁶³⁾. (a) C-O 核間距離 $R(\text{C}-\text{O})$, (b) 変角座標方向平均振幅 σ_γ をイオン価数 z および $\bar{z}$ の関数としてプロットしたもの。ただし、ここで $\bar{z}$ は C^{q+} ($q=1-3$) イオンを生成する親分子イオンの平均イオン価数を意味する。2原子分子の場合と同様、核間距離が z とともに増加することがわかる。また変角座標方向には、直線構造を中心とした非常に大きな変角分布 $\sigma_\gamma=40^\circ-20^\circ$ を持つことが示されている。

図11 強光子場中 NO_2 のクーロン爆発によって生成した、 N^{2+} , N^{3+} のMRMI図。ただし光子場強度 1.0 PW/cm^2 (100 fs, 795 nm) である。

ル⁶¹⁾を用いて定性的に説明される⁷⁰⁾。しかし一方で、このモデルでは屈曲構造に比べて直線構造の方がわずかにイオン化しやすいことが明らかとなり、実験において観測された大きな変角分布の説明が困難であることがわかった。これまでのところ、この変角方向の運動はレーザーパルスの立ち上がりにおいて、屈曲平衡構造を持つ電子励起状態と結合によって生成したドレスト状態のポテンシャルの形状を反映していると推察されている⁷⁰⁾。また強光子場における NO_2 , H_2O の構造変化もドレスト状態描像を用いることによって説明できることが示されている^{66,74)}。このような変角座標に沿ったドレスト状態の生成は H_2O の光電子スペクトル⁸⁰⁾においても示唆されている。

7. 分子配向過程

電子の運動を分離して考えると、非共鳴レーザー光子場における直線分子の回転に関するハミルトニアンは、分子軸の主軸方向およびそれに直交した方向の分極率をそれぞれ $\alpha_{//}$, $\alpha_{\perp}$ として、 $H = B J^2 - \epsilon_0^2 / 4 [(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}]$ と書ける^{81,82)}。ここで、 θ は分子軸とレーザー偏光方向のなす角度であり、 ϵ_0 , B , J はそれぞれ電場振幅、分子回転定数および角運動量演算子である。直線分子においては、 $(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) > 0$ であるため第2項は $\theta=0, 180^\circ$ で極小、 $\theta=90, 270^\circ$ で極大となる周期的なポテンシャルとなる。

レーザー強度が大きくなりポテンシャルが十分深くなると振子状態 (pendular state)^{81,83} と呼ばれる束縛準位が形成され、偏光方向に対する分子配向がおこる。この非共鳴レーザー場における分子配向過程は、長いパルス幅を持つレーザー場 (1 TW/cm², 1064 nm, 3.5 ns) における I₂ 分子について観測され⁸⁴、分子の配向度が理論式⁸¹ に従うことが示された。このことを用いて、あらかじめレーザー配向させた標的 I₂ 分子に対して偏光した解離レーザー光を照射し、2 つの解離経路 (i) $I_2(X^1\Sigma_g^+) + \hbar\omega \rightarrow I_2(B^3\Pi_{0+u}) \rightarrow I + I(^2P_{1/2})$, (ii) $I_2(X^1\Sigma_g^+) + \hbar\omega \rightarrow I_2(^1\Pi_{1u}) \rightarrow I + I(^2P_{3/2})$ の分岐比を配向レーザーの強度によって制御する研究も行われている⁸⁵。

また、図 7, 8 に示したように、短パルス (<1 ps) 強光子場 (~1 PW/cm²) において解離生成した原子イオンは、レーザー偏光方向に対して強い異方性を持つ^{33,37,57,86}。これは、上で述べた分子配向過程に加えて、第 5 節でふれた分子軸・レーザー偏光方向がなす角度に対してイオン化速度が依存する効果^{87,88} を反映している。この 2 つの効果を分離して観測する試みがいくつかなされており⁸⁹⁻⁹¹、その結果、解離生成イオンの異方性は慣性モーメントの小さい分子 (H₂) においては分子配向の影響が大きいことがわかった。一方で、I₂ の様な重い分子においては分子配向効果が無視でき、生成イオンの異方性はイオン化速度の角度依存性のためであることが示された。これら両極限の間においては、分子配向・イオン化過程の相乗作用が予想される。

ここで紹介した筆者らの研究は科学技術振興事業団「戦略的基礎研究推進事業」により行われた。研究にあたって協力いただいた岩前敦氏、劉世林氏、星名賢之助氏、河野光彦氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) B. Piraux, A. L'Huillier, and K. Rzazewski Ed.: *Super-intense laser-atom physics in NATO ASI series*. (Plenum, New York, 1993).
- 2) B. Sheehy and L. F. DiMauro: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 463 (1996).
- 3) A. D. Bandrauk: *Molecules in intense laser fields*, (M. Dekker Pub., New York, 1993).
- 4) C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg: *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*, (Wiley, New York, 1998).
- 5) F. Y. Wu, R. E. Grove, and E. Ezekiel: *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1426 (1975).
- 6) F. Schuda, C. R. Stroud, and M. Hercher: *J. Phys. B* **7**, L198 (1974).
- 7) R. E. Grove, F. Y. Wu, and E. Ezekiel: *Phys. Rev. A* **15**, 227 (1977).
- 8) K. Shimoda, W. C. Wang, and C. H. Townes: *Phys. Rev.* **102**, 1308 (1956).
- 9) B. R. Mollow: *Phys. Rev.* **188**, 1969 (1969).
- 10) Y. R. Shen: *Principles of Nonlinear Optics*, (Wiley, 1984).
- 11) A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang: *J. Phys. B* **28**, 309 (1995).
- 12) P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1883 (1990).
- 13) A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F. H. Mies: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 515 (1990).
- 14) B. Yang, M. Saeed, L. F. DiMauro, A. Zavriyev, and P. H. Bucksbaum: *Phys. Rev. A* **44**, R1458 (1991).
- 15) C. Wunderlich, E. Kobler, H. Figger, and T. W. Hänsch: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2333 (1997).
- 16) A. Hishikawa, S. Liu, A. Iwasaki, and K. Yamanouchi: *unpublished*.
- 17) S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. D. Bandrauk: *Phys. Rev. A* **52**, 2977 (1995).
- 18) T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov, S. L. Chin, F. Chateau-neuf, T. T. Nguyen-Dang, S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, and O. Atabek: *Phys. Rev. A* **58**, 3922 (1998).
- 19) I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura: *J. Chem. Phys.* **110**, 11152 (1999).
- 20) L. V. Keldysh: *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- 21) H. Rottke, D. Feldman, B. Wolff-Rottke, and K. H. Welge: *J. Phys. B* **26**, L15 (1993).
- 22) P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman: *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127 (1979).
- 23) R. R. Freeman, P. H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher, and M. E. Geusic: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1092 (1987).
- 24) M. Dorr, D. Feldmann, R. M. Potvliege, H. Rottke, R. Shakeshaft, K. H. Welge, and B. Wolff-Rottke: *J. Phys. B* **25**, L275 (1992).
- 25) D. Feldmann, H. Rottke, K. H. Welge, and B. Wolff-Rottke: in *Super-intense laser-atom physics*. P. Piraux, A. L'Huillier, and K. Rzazewski, Eds. (Plenum, New York, 1993).
- 26) H. Helm, M. J. Dyer, and H. Bissantz: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1234 (1991).
- 27) G. N. Gibson, R. R. Freeman, and T. J. McIlrath: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1230 (1991).
- 28) M. P. de Boer, L. D. Noordam, and H. G. Muller: *Phys. Rev. A* **47**, R45 (1993).
- 29) J. G. Story, D. I. Duncan, and T. F. Gallagher: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3012 (1993).
- 30) E. Mevel, P. Breger, R. Trainham, G. Petite, P. Agostini, A. Migus, J.-P. Chambaret, and A. Antonetti: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 406 (1993).
- 31) M. J. DeWitt and R. J. Levis: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5101 (1998).
- 32) B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, and K. C. Kulander: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1227 (1994).
- 33) L. J. Frasinski, K. Codling, and P. Hatherly: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2424 (1987).
- 34) J. Kou, V. Zhakhovskii, S. Sakabe, K. Nishihara, S. Shimizu, S. Kawato, M. Hashida, S. Bulanov, Y. Izawa, Y. Kato, and N. Nakashima: *J. Chem. Phys.* **112**, 5012 (2000).
- 35) D. A. Card, D. E. Folmer, S. Sato, S. A. Buzza, and A. W. Castleman Jr.: *J. Phys. Chem.* **A101**, 3417 (1997).
- 36) M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 261 (1998).
- 37) A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi: *Chem. Phys. Lett.* **282**, 283 (1998).

- 38) A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi: *Chem. Phys.* **231**, 315 (1998).
- 39) J. S. Wright, G. A. DiLabio, D. R. Matusek, P. B. Corkum, M. Y. Ivanov, C. Ellert, R. J. Buenker, A. B. Alekseyev, and G. Hirsch: *Phys. Rev. A* **59**, 4512 (1999).
- 40) A. D. Bandrauk, D. G. Musaev, and K. Morokuma: *Phys. Rev. A* **59**, 4309 (1999).
- 41) W. T. I. Hill, J. Zhu, D. L. Hatten, Y. Cui, J. Goldhar, and S. Yang: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2646 (1992).
- 42) L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly: *Phys. Lett. A* **142**, 499 (1989).
- 43) K. Boyer, T. S. Luk, J. C. Solem, and C. K. Rhodes: *Phys. Rev. A* **39**, 1186 (1989).
- 44) C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec, and H. X. Liu: *Phys. Rev. A* **42**, 5464 (1990).
- 45) C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec, P. Agostini, J. P. Chambaret, and A. Antonetti: *Phys. Rev. A* **44**, 4499 (1991).
- 46) K. Codling, L. J. Frasinski, and P. A. Hatherly: *J. Phys. B* **21**, L433 (1988).
- 47) A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier, and F. Saline: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1077 (1993).
- 48) F. J. Frasinski, M. Stankiewicz, P. A. Hatherly, G. M. Cross, and K. Codling: *Phys. Rev. A* **46**, R6789 (1992).
- 49) M. R. Thompson, M. K. Thomas, P. F. Taday, J. H. Posthumus, A. J. Langley, L. J. Frasinski, and K. Codling: *J. Phys. B* **30**, 5755 (1997).
- 50) G. N. Gibson, M. Li, C. Guo, and J. Neira: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2022 (1997).
- 51) T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov, and S. L. Chin: *J. Phys. B* **30**, 2167 (1997).
- 52) J. Lavancier, D. Normand, C. Cornaggia, J. Morellec, and H. X. Liu: *Phys. Rev. A* **43**, 1461 (1991).
- 53) D. Normand, C. Cornaggia, J. Lavancier, J. Morellec, and H. X. Liu: *Phys. Rev. A* **44**, 475 (1991).
- 54) A. Iwamae, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi: *J. Phys. B* **33**, 223 (2000).
- 55) M. Schmidt, D. Normand, and C. Cornaggia: *Phys. Rev. A* **50**, 5037 (1994).
- 56) D. Normand and M. Schmidt: *Phys. Rev. A* **53**, R1958 (1996).
- 57) D. T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2755 (1992).
- 58) J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson, W. Shaikh, A. J. Langley, L. J. Frasinski, and K. Codling: *J. Phys. B* **29**, L525 (1996).
- 59) G. N. Gibson, M. Li, C. Guo, and J. P. Nibarger: *Phys. Rev. A* **58**, 4723 (1998).
- 60) K. Codling, L. J. Frasinski, and P. A. Hatherly: *J. Phys. B* **22**, L321 (1989).
- 61) J. H. Posthumus, L. J. Frasinski, A. J. Giles, and K. Codling: *J. Phys. B* **28**, L349 (1995).
- 62) T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2819 (1995).
- 63) E. Constant, H. Stapelfelt, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4140 (1996).
- 64) J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson, and K. Codling: *J. Phys. B* **29**, 5811 (1996).
- 65) J. H. Sanderson, A. El-Zein, W. A. Bryan, W. R. Newell, A. J. Langley, and P. F. Taday: *Phys. Rev. A* **59**, R2567 (1999).
- 66) S. Liu, A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi: *unpublished*.
- 67) L. J. Frasinski, P. A. Hatherly, K. Codling, M. Larsson, A. Persson, and C.-G. Wahlsröm: *J. Phys. B* **27**, L109 (1994).
- 68) C. Cornaggia, M. Schmidt, and D. Normand: *J. Phys. B* **27**, L123 (1994).
- 69) C. Cornaggia: *Phys. Rev. A* **54**, R2555 (1996).
- 70) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- 71) W. A. Bryan, J. H. Sanderson, A. El-Zein, W. R. Newell, P. F. Taday, and A. J. Langley: *J. Phys. B* **33**, 745 (2000).
- 72) L. J. Frasinski, P. A. Hatherly, and K. Codling: *Phys. Lett. A* **156**, 227 (1991).
- 73) A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi: *Res. Chem. Intermed.* **24**, 765 (1998).
- 74) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi: *J. Chem. Phys.* **111**, 8871 (1999).
- 75) C. Cornaggia, F. Salin, and C. Le Blanc: *J. Phys. B* **29**, L749 (1996).
- 76) G. Herzberg: *Molecular Spectra & Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold., 1966).
- 77) C. Cornaggia, M. Schimit, and D. Normand: *Phys. Rev. A* **51**, 1431 (1995).
- 78) C. Cornaggia: *Phys. Rev. A* **52**, R4328 (1995).
- 79) L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly: *Science* **46**, 1029 (1989).
- 80) H. Rottke, C. Trump, and W. Sandner: *J. Phys. B* **31**, 1083 (1998).
- 81) B. Friedrich and D. Herschbach: *J. Phys. Chem.* **99**, 15686 (1995).
- 82) T. Seideman: *J. Chem. Phys.* **106**, 2881 (1997).
- 83) W. Kim and P. M. Felker: *J. Chem. Phys.* **104**, 1147 (1996).
- 84) H. Sakai, C. P. Safvan, J. J. Larsen, K. M. Hilligsøe, K. Hald, and H. Stapelfeldt: *J. Chem. Phys.* **110**, 10235 (1999).
- 85) J. J. Larsen, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1123 (1999).
- 86) G. Ravindra Kumar, P. Gross, C. P. Safvan, F. A. Rajgara, and D. Mathur: *J. Phys. B* **29**, L95 (1996).
- 87) M. Plummer and J. F. McCann: *J. Phys. B* **30**, L401 (1997).
- 88) J. H. Posthumus, J. Plumridge, M. K. Thomas, K. Codling, L. J. Frasinski, A. J. Langley, and P. F. Taday: *J. Phys. B* **31**, L553 (1998).
- 89) D. Normand, L. A. Lompre, and C. Cornaggia: *J. Phys. B* **25**, L497 (1992).
- 90) C. Ellert and P. B. Corkum: *Phys. Rev. A* **59**, R3170 (1999).
- 91) J. H. Posthumus, J. Plumridge, L. J. Frasinski, K. Codling, A. J. Langley, and P. F. Taday: *J. Phys. B* **31**, L985 (1998).