時間依存偏光パルスを用いた I_2 分子中の多光子イオン化過程の最適制御

鈴木 隆行, 峰本 紳一郎, 酒井 広文

東京大学大学院 理学系研究科物理学専攻 (〒113-0033 文京区本郷7-3-1)

Optimal Control of Multiphoton Ionization Processes in I_2 Molecules
with Time-Dependent Polarization Pulses

Takayuki SUZUKI, Shinichirou MINEMOTO, and Hirofumi SAKAI

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

(Received June 4, 2003)

We have developed a closed-loop pulse shaping system with a spatial light modulator, where even a time-dependent polarization pulse can be generated and controlled. An outline of the developed pulse shaping system is described. We apply the developed pulse shaping system to the active control of multiphoton ionization processes in aligned I_2 molecules. We perform two kinds of control experiments. First, we show the ability to selectively produce specific multiply-charged molecular ions. Second, we investigate a correlation between a femtosecond time-dependent polarization pulse and the production efficiency of evenly- or oddly-charged molecular ions. We achieve much better controllability of the correlation with a time-dependent polarization pulse than with a pulse having a fixed ellipticity. The results suggest the existence of an unknown tunnel ionization mechanism which is characteristic of an elliptically polarized pulse. Our experiments point to new directions in optimal control studies with molecular systems.

Key Words: Optimal control, Genetic algorithm, Time-dependent polarization pulse, Multiphoton ionization, Alignment of molecules

1. はじめに

原子分子の励起効率やイオン化効率などを最適化すること,あるいは光解離生成物のうち特定の物質の生成効率を最適化すること,さらにはより一般的に原子分子内の特定の量子状態を最適化することは,現代物理・化学の最重要課題の一つである.近年の超短パルスレーザー技術とそれに伴うパルス整形技術の進歩は著しく,実験者の望むパルス波形や位相特性を持つ光パルスを比較的容易に発生させることが可能となって来た¹⁾.このような技術の進歩を背景として,超短パルスレーザー光と原子や分子との相互作用の詳細が未知の系に対しても,実験者の望む結果を実現するようにパルス整形器に最適化アルゴリズムを用いてフィードバックをかけ,原子分子内過程を最適化制御(量子制御)する研究²⁾が注目されている.この手法は,ハミルトニアンが未知の系に対する時間に依存するシュレーディンガー方程式を測定値と最適化アルゴリズムを用いて実験的に解くことに対応する.このような研究の意義は以下のようにまとめることができる.(1)最適化の結果得られたパルスを解析し,超短パルスレーザー光と原子や分子との相互作用を解明する.(2)仮説の検証に利用する.(3)特定のパラメータの最適化により新現象の探索を行う.(4)実験条件の最適化を行

う.また,(1)~(4)は互いに相補的である.

フィードバック型パルス整形器を用いた原子分子内過程の最適制御については,最初の提案²⁾以来,既に多くの研究が報告されている.分子系を対象とした研究については,有機分子や有機金属錯体の光解離生成物の分岐比の最適化³⁻⁸⁾,アルカリ金属クラスター中の波束ダイナミクスの制御^{9,10)},溶液中の色素分子からのレーザー誘起蛍光の最適化¹¹⁾,液体分子中の分子振動の制御¹²⁾や誘導ラマンモードの選択的励起¹³⁾,4光波混合における振動ダイナミクスの制御¹⁴⁾,2原子分子の光解離過程の制御^{12,15,16)}などが報告されている.しかしながら,気相分子を対象とした従来の研究では,試料分子の配向は規定されておらず,分子における垂直遷移や平行遷移あるいはenhanced ionization¹⁷⁻¹⁹⁾など分子の空間配向とレーザーの偏光に相關のある効果が平均されてしまうため,最適制御の実験における最も大きな制限要因の一つとなっている.

筆者らは従来の研究と一線を画し,今回配向した試料分子^{20,21)}を用いた実験を行った.配向した試料分子を用いることにより,初めて分子軸とレーザーの偏光方向に關係する効果を最適化し,議論することが可能となる.さらに配向した試料分子を対象として最適化制御を行った本研究では,分子の外部自由度(回転)と内部自由度(励起あるいはイオン化のダイナミクス)が初めて同時に制御さ

れていると言え、後述するように最適化制御については分子物理学実験における新しい方向性を示すものと確信している。

本論文の構成は以下のとおりである。2章で今回 偏光状態の時間変化も制御かつフィードバックできるようにしたパルス整形器の概要と特性評価の結果について述べる。3章では開発したパルス整形器を用いたヨウ素分子の多光子イオン化過程の最適化制御の実験について議論する。4章で本研究の意義と今後の課題についてまとめる。

2. 実験の概要とパルス整形器の開発

Fig. 1に実験系の概要を示す。実験系は大きく分けて3つの部分から構成される。すなわち、フェムト秒パルスの波形整形器、整形されたパルスと分子との相互作用領域、そして実験結果に基づいて最適化アルゴリズムを働かせ、パルス整形器に送るべき制御コードを生成する信号処理部分である。

2.1 4- f 配置パルス整形器による時間依存偏光パルスの生成

レーザー電場の時間領域の表現と周波数領域の表現が互いにフーリエ変換の関係にあることから、周波数領域で強度と位相を変調することにより、フェムト秒パルスの時間波形を任意に変調することができる¹⁾。

レーザーパルスを周波数領域で変調するために、回折格子とシリンドリカルレンズを用いて光学的に構成されたフーリエ平面上に液晶空間光変調器 (Spatial Light Modulator: SLM) を配置する。周波数領域で変調したパルスをレンズと回折格子で再合成することにより、任意の時間波形を持つレーザーパルスが得られる。Fig. 1に示すパルス整形器は、回折格子対、レンズ対、およびSLMが

レンズの焦点距離 f の間隔で配置されているため、4- f 配置パルス整形器と呼ばれる。ここで、通常SLMの出射側に配置されている偏光板を取り除けば、各周波数成分の偏光状態も任意に変調できるため、再合成されたパルスの偏光状態を時間と共に変化させることができる²²⁻²⁵⁾。各周波数成分の偏光状態を制御パラメータとすることにより、時間に依存する偏光パルスを用いた量子過程の制御 (最適化) の研究が可能となる。

今回の実験は、光源としてTi:sapphireレーザー増幅器の出力 (エネルギー 70 μ J/pulse, パルス幅 45-50 fs (FWHM), 中心波長 800 nm, バンド幅 25 nm (FWHM)) を用いた。SLMに入射するレーザー光のフルエンス 0.4 mJ/cm² は、液晶ピクセルのダメージしきい値約 130 mJ/cm²²⁶⁾ よりも十分低い。より高精度のパルス整形を行うには、光源のバンド幅全体 (760-840 nm) がSLMの液晶ピクセルの有効幅 (12.8 mm) と同程度に広がることが望ましい。簡単な幾何光学的考察に基づいて、1200 grooves/mmの回折格子と $f=100$ mmのレンズを採用した結果、バンド幅全体の広がり、ほぼ上記の有効幅と一致した。

2.2 遺伝的アルゴリズム

限られた回数の実験から適切なパルス波形を探索するためには優れた解探索アルゴリズムが必要であり、今回は遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm: GA)²⁷⁾ を採用した。GAは、広大な解空間から比較的優秀な解を効率的に探索でき、かつ汎用性の高いアルゴリズムとして知られている。

GAでは複数の解候補を生物学的な個体と見立て、生物の進化形態を模した進化操作により最適な個体を探索する。個々の解に対応する個体は、それぞれ独自の遺伝子を持つ。ここではSLMでパルス波形を決めるパラメータの列、すなわち、各周波数成分の強度、位相、および楕円偏光度を一行に並べた数列で遺伝子型を表現した。それぞれの個体の優劣を、実験結果 (フラグメントイオンの信号強度など) を用いて定義される適応度 (Fitness) に従って判断し、その適応度の大きさに応じた確率で選択された個体の遺伝子を次世代の個体の遺伝子に反映させることにより、優秀な遺伝子をより多く次世代に残す。今回用いたGAでは、1つの世代が30個の個体から構成され、世代を一つ更新するごとに10個の新しい個体を生成し、古い10個体を淘汰する。このような進化操作を繰り返すことにより、適応度の低い個体の遺伝子は徐々に淘汰され、適応度の高い個体の遺伝子が高い確率で次世代に残る。こうして、最適な解を効率的に探索できる。

2.3 第2高調波発生を用いた解探索能力の評価

開発したフィードバック型パルス整形器の解探索能力を評価するために、Ti:sapphireレーザー光をBBO (β -BaB₂O₄) 結晶に照射して発生する第2高調波 (Second Harmonic: SH) 強度の最適化を行った。SH光の強度は、レーザー強度の2乗に比例するため、入射パルスのエネルギーが一定の場合には、パルス幅が最短のフーリエ変換限界 (Transform Limited: TL) パルスが最適解となるはずである。すなわち、遺伝的アルゴリズムによって既知の最

Fig. 1 Experimental setup. A pulse shaper is used to generate tailored femtosecond pulses for closed-loop optimal quantum control. Experimental feedback signals are collected from time-of-flight (TOF) mass spectra that result from the interaction of the tailored femtosecond pulses with aligned molecules. These signals are processed in a computer to iteratively improve the applied pulse shape based on genetic algorithm until an optimal result is obtained.

適解(TLパルス)とほぼ同等の結果が得られるかどうかを確認した。この実験には直線偏光パルスを用い、周波数領域の位相を最適化した。

GAに用いる初期個体には、周波数領域の位相をランダムな値によって定義した“ランダム位相パルス”を用いた。ランダム位相パルスの典型的なパルス幅は数psであり、ランダム位相パルスを入射して発生するSH光強度は、TLパルスで得られるSH光強度と比べると2桁以上弱い。このランダム位相パルスを初期状態として、GAを用いてパルス波形を徐々に最適化した時のSH光強度の変化をFig. 2に示す。最初の数百世代で急速に良好な解を探索している様子が分かる。1500世代目に得られた最良の個体を自作のFROG(Frequency Resolved Optical Gating)²⁸⁾で解析した結果、周波数領域での位相が平坦で、TLパルスに近いものが得られていることが分かった。

この結果は、非常に微弱なSH光強度を初期値とした場合でも最適な解を探索できることを示している。開発したパルス整形器を位相マスクとして用いた場合、周波数領域で128分割されたパルスのそれぞれの成分の位相を100段階の分解能で制御しているため、整形可能なパルス波形のパターンは理論上 $100^{128}=10^{256}$ 個となる。遺伝的アルゴリズムを用いることにより、1500世代、すなわち15000種類のパルス波形を評価するだけで最適に近いパルス波形を探索することができた。

2.4 時間依存偏光パルスの発生とPOLLIWOGによる評価

2.1で述べたように、SLMで各周波数成分の偏光状態を変調すると、偏光状態が時間的に変化するパルスが生成される²²⁻²⁵⁾。50 fsのパルス幅を持つTi:sapphireレーザーの出力をパルス整形器に導入し、Fig. 3に示すように、そのスペクトル成分の中心波長付近のおよそ30%を水平偏光とし、残りの長波長側および短波長側を垂直偏光とした。2つの偏光成分を再合成して得られるパルスをPOLLIWOG(POLarization Labeled by Interference versus Wavelength of Only a Glint)²⁹⁾と呼ばれる手法を用いて解析し、偏光状態

Fig. 2 SHG signal intensity as a function of the generation of the genetic algorithm. The inset shows the intensity and phase profiles at the 1500th generation characterized by the homemade SHG-FROG. The resulting optimized pulse has a width of 47 fs (FWHM) and a virtually chirp-free phase, corresponding to a near transform-limited pulse.

Fig. 3 The spectra of x- and y-components of femtosecond pulses whose polarizations were modulated by the SLM. The spectral component near the central wavelength (about 30% of the whole spectrum) and the rest are set to be horizontal (x-axis) and vertical (y-axis) polarizations, respectively.

の時間変化を調べた。POLLIWOGは直交する2つの偏光成分に対し、FROG測定などで既に素性の良く分かった共通の参照パルスを用いたTADPOLE(Temporal Analysis by Dispersing a Pair Of Light *E* fields)測定³⁰⁾を行い、2つの成分に関する測定結果から時間と共に変化する偏光状態を評価する手法である。その測定結果をFig. 4に示す。スペクトル成分の偏光状態に対応して水平(x-axis)偏光成分は約150 fsの時間幅を持つ単一パルスであるが、垂直(y-axis)偏光成分は2つの連続するパルス列であり、90 fs程度の時間間隔でどちらのパルスも約50 fsの時間幅を持っていた(Fig. 4下部)。Fig. 4の上部には、このパルスの偏光状態の時間変化が示されている。楕円率 ϵ は楕円偏光の長軸に対する短軸の比で定義され、直線偏光の時に $\epsilon = 0$ 、円偏光の時

Fig. 4 A time-dependent polarization pulse characterized by the homemade POLLIWOG system (upper panel). In the upper panel, both ellipticity ϵ (solid curve, left ordinate) and the orientation angle θ (dashed curve, right ordinate) are presented. Ellipticity $\epsilon = E_{\text{minor}}/E_{\text{major}}$ and the orientation angle θ are illustrated in the inset. Intensity profiles of the x and y components are also shown in the lower panel.

に $\varepsilon=1$ となる。偏光状態は楕円偏光の楕円率 ε と長軸の水平軸(後述の実験ではTOF軸に対応)からの傾き角 θ によって規定される。垂直偏光成分の連続するパルスの間の部分では水平偏光成分が支配的であり、合成されたパルスはその近傍で水平方向の直線偏光(楕円率 $\varepsilon=0$)となっている。楕円率の符号は、楕円偏光の電場ベクトルの回転方向を示している。したがって、上述した直線偏光部分の前後では、互いに逆周りの楕円偏光であることが分かる。なお、このパルス整形器を使った場合、楕円率の時間変化を $d\varepsilon/dt > 0.01 \text{ fs}^{-1}$ の速さにすることができる。

2.5 飛行時間型イオン分析器を用いた配向した分子からのフラグメントイオンの観測

高強度レーザーパルス(強度 $\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$)を分子に照射すると、多光子イオン化により多価の分子イオンが生成される。多価の分子イオンは、構成原子間のクーロン反発力によって、クーロン爆裂(Coulomb explosion)³¹⁾と呼ばれる爆発的な解離を起こし、瞬時にフラグメントイオンとなって飛散する。後述する実験では、このフラグメントイオンを飛行時間型(Time-Of-Flight: TOF)イオン分析器を用いて検出した。TOFスペクトルからフラグメントイオンの質量/電荷の比や初期運動エネルギー分布に関する情報が得られる。Fig. 5に示すように、ヨウ素分子のような2原子分子を試料とし、高強度レーザーパルスの偏光方向をTOF軸と平行にした場合、enhanced ionization(分子軸がレーザーの偏光と平行の時にイオン化が促進される効果)¹⁷⁻¹⁹⁾のため、一般にforwardとbackwardと呼ばれる一対のイオン信号が観測される。これらはそれぞれクーロン爆裂時のイオンの初速度ベクトルが検出器方向とその反対方向のものに対応する。特にヨウ素分子を試料とした場合、同位体が存在しないことと質量が重く他の不純物イオンの信号と重ならないため、容易にフラグメントチャンネル(親イオンの価数)を同定できる。

さらに本研究では、「1. はじめに」で述べたように、高強度レーザー電場による分子の配向技術^{20,21)}を適用し、

Fig. 5 Typical TOF spectra obtained with (upper panel) and without (lower panel) YAG pulses. The symbol (m,n) stands for the fragmentation channel I_m^{n+} and I^{n+} produced from $I_2^{(m+n)+}$. As can be seen in the spectra, each fragmentation channel is much better isolated from neighboring channels with YAG pulses. Such isolated channels are much more suitable for feedback signals.

TOF軸と平行に配向したヨウ素分子を試料として実験を行った。分子の配向には、高強度レーザーによる非共鳴誘起双極子とレーザー電場との相互作用の結果、分子軸がレーザーの偏光方向に向くように働くトルクが利用されている。ここでは配向用のレーザーとしてナノ秒Nd:YAGレーザーの基本波(強度 $\sim 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$)を使用した。フェムト秒Ti:sapphireレーザー光は分子の配向度が最大の時、すなわちYAGレーザーのピーク強度付近で照射した。配向度は2次元イオン画像化法を用いて定量的に評価できる。今回の実験条件では、配向度 $\langle \cos^2 \theta \rangle \sim 0.7$ が得られている。ここで、 θ はレーザーの偏光方向と分子軸のなす角であり、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均を表す。ランダムに配向した分子集団の場合 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ であり、完全に配向すれば $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ となる。

多光子イオン化過程の最適化制御の実験では、フラグメントイオンの信号強度をパルス整形器にフィードバックを掛けるための指標としており、配向分子の利用が極めて有効であった。実際、Fig. 5に示されたTOFスペクトルを比較すると、配向分子の利用により各イオン信号が先鋭化し、他のチャンネルと良く分離していることが分かる。イオン信号の先鋭化は、ヨウ素分子の配向に伴って、フラグメントイオンの初速度ベクトルのTOF軸への射影成分の分布幅が狭まったことに対応する。イオン信号の先鋭化により、特定のフラグメントチャンネルに着目すべき実験をより高精度に行うことができる。

3. ヨウ素分子中の多光子イオン化過程の最適制御

開発したフィードバック型パルス整形器を用いて、ヨウ素分子中の多光子イオン化過程の最適制御を試みた。今回、直線偏光を用いた特定の価数を持つ多価イオンの生成効率の最適化と時間依存偏光パルスを用いた多価イオンの価数の偶奇性と偏光状態の相関の最適化を行った。

3.1 多光子イオン化による多価イオンの価数の最適制御

非摂動論的領域では、分子の多光子イオン化過程において特定の多価イオンの生成に必要なレーザー強度を正確に予想することは一般に困難である。特に対象とする分子がヨウ素のような重い原子から構成されている場合や、イオン化が純粋なトンネルイオン化^{32,33)}で記述できない場合にはなおさらである。さらに、現実のレーザーパルスは有限のパルス幅と空間的広がりを有するため、ピーク強度のみで必要なレーザー強度を議論することは不可能である。ここでは、フィードバック型パルス整形器を用いて、特定の価数の多価イオンを効率的に生成するレーザーパルスの特性を探索した。具体例として、配向したヨウ素分子の1価および2価イオンの生成効率を3価以上のイオンの生成効率よりも高くなるように周波数領域の位相を最適化した。

Fig. 5中に使われている記号(m, n)は、多光子イオン化により生成された $I_2^{(m+n)+}$ から、クーロン爆裂により解離した I_m^{n+} に由来する信号を表す。また、その対となるフラ

グメントイオン I^{m+} は、同様に記号 (n, m) と表す。実験では、TOFスペクトルのフラグメントチャンネル (m, n) を用いて適応度 F_1 を、

$$F_1 = 500a - b^2 \quad (1)$$

$$a = I(1,0) + I(1,1) + I(2,0) \quad (2)$$

$$b = I(2,1) + I(2,2) + I(2,3) \quad (3)$$

と定義した。ここで $I(m, n)$ はフラグメントチャンネル (m, n) の信号強度(積分値)である。ここでは、 F_1 が増大するようにGAを働かせることにより、2価以下のイオンの生成量(記号 a)を3価以上のイオンの生成量(記号 b)に対し増大するように最適化を行った。適応度の定義には任意性があるが、上で定義した F_1 は a と b の単純な比で定義した適応度 $F_1' = a/b$ と比較して次のような利点を持つ。 F_1 は $b=0$ の時発散するので、イオンカウントが小さい時、単なるノイズの最適化に終わる恐れがある。実際、初期状態としてランダムな位相変調を与えたパルスは ~ 1 ps程度までパルス幅が広がり、ピーク強度も非常に低い。このために、イオンのカウント数も少なくなり、結果として F_1 が発散する時を最適解としてしまう危険がある。一方、 F_1 は b の増大に対し敏感に反応し、かつ b のカウント数が極めて小さい時でも a を最大化できる形となっている。

GAを用いて F_1 を増大させた時の各世代における F_1 の最大値の推移をFig. 6に示す。SLMではレーザーパルスの位相のみを変調し、TOFスペクトルを1個体あたりおよそ2 Hzの取り込み周波数で100回ずつ積算しながらGAを働かせた。50世代目に最大の F_1 を与えるパルス(最適パルス)と無変調パルスを用いて得られたTOFスペクトルをFig. 7に示す。Fig. 7中の灰色で表した部分が2価以下のイオンに由来するフラグメントチャンネルであるが、無変調パルスと比べて最適パルスで得られた灰色部分の面積の和が著しく増大していることが分かる。逆に、3価以上のイオンに由来するフラグメントチャンネルの信号は、最適パルスを用いた方が無変調パルスの時よりも弱くなっていることが分かる。Fig. 7の2つのTOFスペクトルからフラグメントチャンネルの信号強度比 a/b を計算すると、無変調パルスの時1.09だったものが、最適パルスの時は3.42となり、3倍

Fig. 6 Evolution of the fitness F_1 defined by Eqs. (1)-(3) in the text as a function of the generation of the genetic algorithm.

Fig. 7 TOF spectra obtained with unmodulated pulses (upper panel) and optimized pulses at the 50th generation (lower panel). The fragmentation channels (1,0), (1,1), and (2,0) (the shaded area) are enhanced with optimized pulses.

以上にコントラストが向上した。最適パルスと無変調パルスをFROGで解析した結果をFig. 8に示す。無変調パルスのパルス幅は約53 fsであり、ピーク強度は 2.2×10^{14} W/cm²であった。これに対し、最適パルスのパルス幅は約90 fsで、ピーク強度は 8×10^{13} W/cm²であった。最適パルスの解析結果が示すように、多価イオンの価数を最適化する場合にはレーザーのピーク強度が本質的であり、チャープの効果はほとんど無いと考えられる。実際、チャープ特性を変化させても定義した適応度 F_1 にはほとんど影響を与えないことを予備実験でも確認している。

ここで示した多価イオンの価数の最適化技術は、特定の価数の分子イオンを初期試料とする実験研究に有効であろう。さらにデフォーダブルミラー³⁴⁾を用いたレーザーパルスの空間プロファイルの最適化を併用し、焦点でフラットトップに近い強度分布を実現できれば、さらに高いコントラストを期待できる。また、多光子イオン化は高次の非線形過程であり、一般に信号強度の揺らぎが大きい。ここでの結果は、信号強度の揺らぎが大きい実験条件下でもフィードバック制御が十分機能することも示している。

3.2 時間依存偏光パルスによる分子イオンの価数の偶奇性の制御

Fig. 8 The intensity profiles of the optimized pulse (solid curve) and an unmodulated pulse (dashed curve) characterized by the homemade SHG-FROG. They have widths of 90 fs and 53 fs (FWHM), respectively.

次に、生成される分子イオンの価数の偶奇性と時間に依存した偏光パルスとの相関について調べた。高強度レーザー電場による多光子イオン化過程には、「段階的イオン化(sequential ionization)」³⁵⁾と「非段階的イオン化(nonsequential ionization)」^{36,37)}の2種類が存在する(Fig. 9)。段階的イオン化は電子が一つずつ順に剥ぎ取られることにより、多価イオンが生成する過程である。これに対し、非段階的イオン化とは、トンネルイオン化した電子がレーザー電場により加速され、レーザーの1周期内に親イオンまで戻り、親イオン内の電子を叩き出すことにより2個の電子が一緒に剥ぎ取られる過程である。非段階的イオン化からの自然な推論として、 I_2^{2+} のような偶数価のイオンの生成には、 $(I_2^+ + e^-)I_2^{3+}$ のような奇数価のイオンの生成よりも非段階的イオン化の寄与が大きいと予測できる。一方、2つのイオン化過程とレーザー電場の偏光状態には密接な関係がある。段階的イオン化はレーザーの偏光状態に依存せずに起こるが、非段階的イオン化は電子が直線状に加速され親イオンまで戻る必要があるため、直線偏光あるいは楕円率の小さな楕円偏光が必要である。したがって、上記の推論は「分子イオンの価数の偶奇性とフェムト秒レーザー光の偏光状態との間には相関がある」と言い換えることができる。本研究では配向したヨウ素分子を試料とし、多光子イオン化過程で生成される I_2^{2+} の I_2^+ および I_2^{3+} に対する生成量の比とレーザー光の偏光状態との相関を調べた。

実験では、適応度 F_2 を多光子イオン化過程で生成される I_2^{2+} (フラグメントチャンネル(1, 1))と I_2^+ (フラグメントチャンネル(1, 0)) + I_2^{3+} (フラグメントチャンネル(1, 2)および(2, 1))の生成量の比、すなわち、

$$F_2 = \frac{I(1,1)}{I(1,0) + I(1,2) + I(2,1)} \quad (4)$$

と定義し、適応度 F_2 と偏光状態との相関を調べた。ここで注目した I_2^{2+} は非段階的イオン化で生成される最低価のイオンである。一般に高い価数のイオンほど、その生成により強いレーザー電場を必要とするが、本研究では対象とする2つのイオン化過程に対するレーザー電場の強度に関する効果を極力小さくするために、 I_2^{2+} よりも1価低い I_2^+ と1価高い I_2^{3+} の信号強度の和を I_2^{2+} の比較対象とした。まず、楕円偏光したレーザーパルスの楕円率 ϵ を波長板を

Fig. 9 Illustrations of sequential (left-hand side) and nonsequential (right-hand side) ionization processes. A linearly or slightly elliptically polarized pulse is necessary for nonsequential ionization to take place.

用いて変化させ、その楕円率と上記の適応度 F_2 との相関を調べた。この実験では、楕円偏光の長軸をTOF軸、すなわち配向した I_2 分子の分子軸と平行にした。このことが、適応度 F_2 に含める I_2^{2+} 由来のフラグメントチャンネルとして、(1, 1)のみを考慮し、(2, 0)を含めない根拠となっている。ここでは、 I_2^{2+} の生成に対する非段階的イオン化の寄与に関心があり、レーザーの偏光方向と分子軸が平行の時は、非段階的イオン化の結果得られるフラグメントチャンネルは(1, 1)が支配的であると予想されるためである。その理由は、以下のとおりである。enhanced ionization¹⁷⁻¹⁹⁾の機構で一方のI原子サイトから原子間のポテンシャルをトンネルした電子は、レーザー電場中で駆動され、電場の向きが反転した後、親イオンに戻る。この時、ポテンシャルの上下も逆転しているため、再衝突により叩き出されるのは、別のI原子サイトの電子である可能性が高い。この場合、得られるフラグメントチャンネルは(1, 1)である。一方、レーザーの偏光方向と分子軸が垂直の時は、最初にイオン化した電子が再衝突するのは同じI原子サイトの電子である可能性が高く、この場合は、フラグメントチャンネル(2, 0)が生成される。

実験ではパルス幅45 fsのTi:sapphireレーザーの出力を用い、真空チェンバー内でTOF軸と平行に配向させた I_2 分子に集光照射した。集光強度は約 $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ に達し、非共鳴的多光子イオン化過程により I_2 分子の多価イオンが生成される。トンネルイオン化した電子がレーザー電場で振動する際の平均運動エネルギー(ponderomotive energy U_p)は、 $U_p = 12 \text{ eV}$ に達し、電子がレーザー電場から得る最大運動エネルギーは、直線偏光の時 $3.17U_p = 38 \text{ eV}$ となる^{36,37)}。これは、 I_2^+ のイオン化エネルギー(約20 eV)より十分高く、非段階的イオン化による I_2^{2+} の生成に必要な条件は十分満たされている。2.4と同様に、楕円率 ϵ は、楕円偏光の長軸に対する短軸の比で定義され、直線偏光の時に $\epsilon = 0$ 、円偏光の時に $\epsilon = 1$ となる。各偏光状態に対してレーザーパルス2000発分のイオン信号を積算した結果、Fig. 10に示すような適応度 F_2 の楕円率依存性が得られた。直線偏光の時には0.215程度の適応度が得られ、円偏光に近くなるに従ってこの値は0.195程度まで減少した。これは上記の推論(仮説)と矛盾しない結果であり、直線偏光の時ほど I_2^{2+} の生成効率が相対的に高くなっていることを示している。また、Fig. 10の結果は、上述した同じ I_2^{2+} 由来のフラグメントチャンネル(1, 1)と(2, 0)の生成効率に関する考察の妥当性を裏付けている。

次に、今回開発したフィードバック型パルス整形器を用い、偏光状態のみを最適化して適応度 F_2 を最適化した。2.4で述べたように、偏光状態は楕円率 ϵ と長軸の傾き角 θ によって規定される。2 Hzの取り込み周波数で50回積算して得られるTOFスペクトルを用い、その中の各フラグメントチャンネルの積分値から計算される適応度 F_2 を用いてフィードバックを掛け、遺伝的アルゴリズムGAを用いて最適な偏光状態を持つレーザーパルスを実験的に探索した。この際、各周波数成分の楕円偏光の楕円率のみをGAのパラメータとすることにより、周波数領域での位相を一定に保った。GAに用いる初期パルスは、各周波数成分

Fig. 10 Ellipticity dependence of the fitness F_2 defined by Eq. (4) in the text. The contrast defined by (the maximum F_2)/(the minimum F_2) is ~ 1.1 .

の楕円偏光の楕円率をランダムな値で定義した“ランダム偏光パルス”とした。40世代に渡りGAを働かせ、適応度 F_2 を最大化した結果、ランダム偏光パルスよりも明らかに大きい $F_2 = 0.34$ を得た (Fig. 11)。また同様に適応度 F_2 を最小化するようにGAを働かせた場合には、ランダム偏光パルスよりも低い $F_2 = 0.14$ を得ることができた (Fig. 11)。最大化と最小化の結果得られた F_2 の比 ~ 2.5 は、偏光状態が時間的に一定なパルスを用いて得られる適応度 F_2 の最大値と最小値の比 ~ 1.1 を大きく上回っている。

最適パルスの偏光状態の時間変化はPOLLIWOGを用いて解析した。楕円偏光の楕円率と長軸の傾き角およびレーザー強度の時間変化をFig. 12に示す。 F_2 を最大化 (偶数個のイオンの生成効率を相対的に最適化) した場合、レーザーパルスのピーク強度付近で傾き角 $\theta \sim 0$ 、すなわち、TOF軸とはほぼ平行な直線偏光になっていることが分かった。この結果は、上で考察した I_2^{2+} 由来の2つのフラグメントチャネルのうち、(1, 1)のできやすい状況と良く対応しており、そのような状況が自動的に探索されたと解釈することができる。さらに、ピーク強度付近で $3.17U_p \sim 25$ eVとなり、非段階的イオン化による I_2^{2+} の生成が可能である。一方、 F_2 を最小化 (奇数個のイオンの生成効率を相対的に最適化) した場合には、ピーク強度付近で0.1程度の楕円率を持つ楕円偏光になっていることが分かった。また、長軸の傾き角は F_2 を最大化した時と同様に、ピーク

Fig. 11 The fitness F_2 defined by Eq. (4) in the text is maximized and minimized as a function of the generation of the genetic algorithm. The contrast defined by (the maximum F_2)/(the minimum F_2) is ~ 2.5 , which is much larger than that obtained with a fixed ellipticity as shown in Fig. 10.

Fig. 12 The time-dependent polarizations and the intensity profiles of the optimized pulses characterized by the homemade POLLIWOG system. In the upper panels, both ellipticity ε (solid curve, left ordinate) and the orientation angle θ (dashed curve, right ordinate) are presented. The left and right panels correspond to the optimized pulses which give the maximum and the minimum F_2 , respectively. Note that the pulses giving the maximum and the minimum F_2 become linear and elliptical ($\varepsilon \sim 0.1$) polarization at the peak intensities, respectively.

強度付近でゼロを通過しているものの、変化率は最大化した時よりも大きくなっていることが分かる。

フィードバックを利用した偏光状態の最適化の結果は、適応度 F_2 を最大化した時に直線偏光、最小化した時に楕円偏光となっており、Fig. 10の結果と定性的には一致している。しかし、 F_2 を最小化した際の最適パルスの楕円率は0.1程度に過ぎず、Fig. 10の結果と対応しない。一方、偏光状態の時間依存性も変化させることにより、一定の偏光状態を持つパルスを用いた場合に比べ、より大きな適応度 F_2 の比を得ることができた。このことは、多光子イオン化に用いるレーザー電場の偏光状態 (楕円率および長軸の傾き角) の時間変化が生成されるイオンの価数の偶奇性に重要な役割を果たしていることを示している。すなわち、最初に考えた電子のダイナミクスだけでなく、核間距離の増大に伴う分子 (イオン) のポテンシャルエネルギー面の時間変化が重要な役割を果たしていることを示唆している。

分子の多光子イオン化過程への偏光状態の時間依存性の効果のより深い理解には、適当なモデル系に対する計算機シミュレーション等による理論面からの補足が必要であるが、次のようなシナリオも考えられる。筆者らは適応度 F_2 を最適化 (最大化と最小化のいずれも) した際のパルスの前後に配向した I_2 分子の分子軸に垂直な偏光成分が含まれていることに注目している。特にパルスの前半の垂直な偏光成分で I_2 分子の $A^3\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ のような垂直遷移³⁸⁾が励起され、ある程度核間距離が大きくなった時に比較的小さな楕円率でもトンネルイオン化が促進される従来知られていないトンネルイオン化チャネルが開く可能性がある。このような新しいトンネルイオン化チャネルについて筆者らのグループで理論的研究を進めている。

4. まとめ

偏光状態の時間変化の制御も可能なフィードバック型パルス整形器を開発し、ヨウ素分子中の多光子イオン化

過程の最適制御に適用した。特に3.2で得られた結果は、「1. はじめに」で述べた4つの意義を全て具現化するものとなっている。実際、(1)楕円偏光に特有なトンネルイオン化過程の存在が認識され、その詳細の解明に着手した。すなわち、超短パルス高強度レーザー光と分子との相互作用の理解が深まりつつある。(2)推論(仮説)の検証が行われ、定性的に正しいことが示された。(3)偏光状態をパラメータとして分子イオンの価数の偶奇性と偏光パルスとの間に相関があることを初めて明らかにしたばかりでなく、偏光が一定のパルスを用いた時よりも時間に依存する偏光パルスを用いた時により大きな相関が観測された(新現象の発見)。(4)時間依存偏光パルスの最適化が実際に可能であることが示された(実験条件の最適化)。また、一般に信号の揺らぎの大きい、高次の非線形過程である多光子イオン化過程に対してもフィードバック制御は有効に機能した。

本研究は高強度レーザー電場と分子の相互作用の研究における新しい方向性を示すものである。(1)最適化制御の実験に配向した分子試料を初めて用いた。(2)その結果、分子イオンの価数の偶奇性と(時間に依存する)偏光パルスの相関を始め、分子の空間配向と偏光状態の相関に関する研究が初めて可能となった。(3)時間に依存する偏光パルスを、分子を対象としたフィードバック型最適化制御の実験に初めて適用した。(4)超短パルス高強度レーザー光と原子分子との相互作用の最適化実験に時間依存偏光パルスという新たな最適化のパラメータを導入した。

今回の一連の実験ではTi:sapphireレーザー増幅器からの出力を利用し、基本的に非共鳴過程を研究対象としたが、今後は、パルス整形の可能な波長域を拡大し、原子分子中の特定の励起状態の関与した最適化制御の実験を計画している。また、配向さらには配列^{39,40)}した分子と原子分子との反応ダイナミクスにおいて、配置効果も考慮された最適化制御などの極めて高度な実験研究も視野に入ってきたと言える。

謝 辞

研究室の金井 恒人氏との有益な議論により、3章に関する考察を深めることができた。記して謝意を表す。本研究は、財団法人松尾学術振興財団からの研究助成金(代表研究者：酒井 広文、研究題目「フィードバック型パルス整形技術を用いた原子分子内の量子過程の最適化制御」)および科学研究費補助金(特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」内の計画研究(研究代表者：酒井 広文、研究課題名「強光子場とパルス整形技術による分子操作と量子過程制御」、課題番号14077206))を受けて実施された。関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) A. M. Weiner: Rev. Sci. Instrum. **71** (2000) 1929.
- 2) R. S. Judson and H. Rabitz: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1500.

- 3) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber: Science **282** (1998) 919.
- 4) R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz: Science **292** (2001) 709.
- 5) T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber: Nature **414** (2001) 57.
- 6) C. Daniel, J. Full, L. González, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, J. Manz, S. Minemoto, M. Oettel, P. Rosendo-Francisco, S. Vajda, and L. Wöste: Chem. Phys. **267** (2001) 247.
- 7) S. Vajda, P. Rosendo-Francisco, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, and L. Wöste: Eur. Phys. J. D **16** (2001) 161.
- 8) C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, and L. Wöste: Science **299** (2003) 536.
- 9) S. Vajda, A. Bartelt, E.-C. Kaposta, T. Leisner, C. Lupulescu, S. Minemoto, P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste: Chem. Phys. **267** (2001) 231.
- 10) A. Bartelt, S. Minemoto, C. Lupulescu, S. Vajda, and L. Wöste: Eur. Phys. J. D **16** (2001) 127.
- 11) C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, and W. S. Warren: Chem. Phys. Lett. **280** (1997) 151.
- 12) B. J. Pearson, J. L. White, T. C. Weinacht, and P. H. Bucksbaum: Phys. Rev. A **63** (2001) 063412.
- 13) T. C. Weinacht, J. L. White, and P. H. Bucksbaum: J. Phys. Chem. A **103** (1999) 10166.
- 14) T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus: Chem. Phys. Lett. **326** (2000) 445.
- 15) A. Glaß, T. Rozgonyi, T. Feurer, R. Sauerbrey, and G. Szabó: Appl. Phys. B **71** (2000) 267.
- 16) T. Feurer, A. Glaß, T. Rozgonyi, R. Sauerbrey, and G. Szabó: Chem. Phys. **267** (2001) 223.
- 17) T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2819.
- 18) T. Zuo and A. D. Bandrauk: Phys. Rev. A **52** (1995) R2511.
- 19) E. Constant, H. Stapelfeldt, and P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4140.
- 20) H. Sakai, C. P. Safvan, J. J. Larsen, K. M. Hilligsøe, K. Hald, and H. Stapelfeldt: J. Chem. Phys. **110** (1999) 10235.
- 21) J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt: J. Chem. Phys. **111** (1999) 7774.
- 22) T. Brixner and G. Gerber: Opt. Lett. **26** (2001) 557.
- 23) T. Brixner, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber: Appl. Phys. B **74** [Suppl.] (2002) S133.
- 24) T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber: J. Mod. Opt. **50** (2003) 539.
- 25) T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber: J. Opt. Soc. Am. B **20** (2003) 878.
- 26) F. L. Légaré, J. M. Fraser, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum: Appl. Phys. B **74** [Suppl.] (2002) S279.
- 27) D. S. Weile and E. Michielssen: IEEE Trans. Ant. Prop. **45** (1997) 343.
- 28) Rick Trebino: *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses* (Kluwer Academic Pub., Boston, 2002) and references therein.
- 29) W. J. Walecki, D. N. Fittinghoff, A. L. Smirl, and R. Trebino: Opt. Lett. **22** (1997) 81.
- 30) D. N. Fittinghoff, J. L. Bowie, J. N. Sweetser, R. T. Jennings, M. A. Krumbügel, K. W. DeLong, R. Trebino, and I. A. Walmsley: Opt. Lett. **21** (1996) 884.
- 31) H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai, and P. B. Corkum: Phys. Rev. A **58** (1998) 426 and references therein.
- 32) L. V. Keldysh: J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **47** (1964) 1945 [Sov. Phys. JETP **20** (1965) 1307].
- 33) M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **91** (1986) 2008 [Sov. Phys. JETP **64** (1986) 1191].
- 34) A. Tuantranont and V. M. Bright: IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **8** (2002) 33.
- 35) P. Lambropoulos: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2141.
- 36) K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1599.
- 37) P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1994.
- 38) R. J. Oldman, R. K. Sander, and K. R. Wilson: J. Chem. Phys. **54** (1971) 4127.
- 39) H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki: Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 083001.
- 40) S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, T. Suzuki, and H. Sakai: J. Chem. Phys. **118** (2003) 4052.