位相制御レーザーパルスを用いた分子イオン化過程の量子制御

Quantum Control of Molecular Ionization Process by Phase-controlled Laser Fields

大村 英樹

Hideki Ohmura

Intense (10^{12} – 10^{13} W/cm²) phase-controlled laser fields consisting of a fundamental light and a second-harmonic light induce the directionally asymmetric tunneling ionization and the resultant orientation-selective molecular ionization. It is demonstrated that orientation-selective molecular ionization induced by phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields reflects the geometric structure of the highest occupied molecular orbital. This method was robust, being free of both laser wavelength and pulse-duration constraints, and thus can be applied to a wide range of molecules.

Keywords: Quantum control, coherent control, phase-controlled laser, tunneling ionization, orientation-selective molecular ionization

1. はじめに

分子科学にとってレーザーは不可欠な役割を果たしてきた。1960年のレーザーの発明以来、レーザー光の持つ様々なパラメータ（周波数、強度、時間幅、コヒーレンス etc）の可変域はこの50年で驚異的に拡大された。それに伴い光を周波数で分光して、光吸収、発光、光散乱などの光学応答から、光と物質との相互作用の特性を明らかにする分光計測は精密かつ多様化し、測定対象も気体、液体、固体、プラズマから生体まで非常に多岐にわたるようになった。レーザーによる分子分光学は、最も精密な物質科学の一つとして研究フロンティアを提供し続けて来た。

レーザー光利用による分子科学のもうひとつの方向性は、レーザーによる分子操作である。気体や液体の物性計測において、分子はランダムな速度、配向で飛び回っているため、測定結果は速度分布や配向分布の影響を伴うことは避けられない。分子の運動状態（並進、振動、回転）や電子状態を単一化できれば解析可能な情報量は飛躍的に増え、高度な計測が可能となる。反応制御や物質合成についても状況は類似しており、現行プロセスの低収率、低選択性の原因は分子の運動状態の分布によるところが多い。分子の運動状態や電子状態の単一化操作は、状態選択型のプロセス技術を用いた機能性材料の創生にとってのキーテクノロジーとなる。レーザーによる分子操作は、レーザーによって分子の量子状態量（並進、回転運動、振動運動、電子状態）の分布を制御することに他ならない。近年、レーザー光によって分子の量子状態や量子ダイナミクスをコヒーレントに制御することにより分子の運動状態、物性、反応速度や反応経路などを制御しようとする量子制御（ま

たはコヒーレント制御）と呼ばれる研究が精力的に行われている^{1,2}。分子の振動波束³や回転波束⁴の時間領域における量子ダイナミクス制御や量子干渉効果の制御など様々な要素技術が開発されている。最近では空間光変調器を用いたフィードバック制御のように広帯域のレーザー光の各スベクトル成分の強度や位相を精密に制御して、分子の多数の量子状態を同時に制御することも可能になってきた⁵。

光を照射することによって分子から電子が脱離する光イオン化過程は、レーザーによる分子操作の観点から比較的単純な過程の一つであり、我々に分子のミクロな状態に関する豊富な情報をもたらしてくれるだけでなく量子制御に対して格好の舞台を提供してくれる。放出された光電子のエネルギー分布や放出角度分布から、分子の電子状態や運動状態に関する情報を得ることができる。またイオンを質量分析することによって分子が同定できるだけでなく、その解離生成物は分子構造、分子の運動状態、化学反応過程に関する情報を与えてくれる。最近では極限計測手法として、フェムト秒パルスレーザーによる時間分解光電子画像観測によるフェムト秒領域における化学反応の実時間追跡⁶や、光電子とイオンの多重同時計測による配向選択された分子の光解離ダイナミクスの研究⁷などが精力的に行われている。

最近、我々は位相制御レーザーパルスを用いた分子イオン化過程の量子制御として、レーザー光の基本波と第二高調波から構成される強い（ 10^{12} – 10^{13} W/cm²）位相制御レーザーパルスによる非対称分子気体の配向を区別した配向選択分子イオン化に成功した^{8–16}。通常のレーザー光では困難であった非対称分子の配向を区別した分子操作が位相

制御レーザーパルスを用いることによって可能となり、分子の配向選択の方向を相対位相差 ϕ によって反転できることを明らかにした。あとで説明するように、分子の異方性トンネルイオン化を通して分子の波動関数の空間領域での選択が実現しており、この手法は光電場の非対称性という位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく空間領域での量子制御に位置づけられる。ランダムな配向である気体分子の集団から特定の配向方向の分子だけを選択イオン化する配向選択分子イオン化は、ランダム配向による物理情報の平均化を除去できるため重要な分子操作技術である。

2. $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光の特徴：非対称光電場

レーザー光の基本波（周波数： ω ）と第二高調波（周波数： 2ω ）を重ね合わせて、その相対位相差 ϕ を精密に制御した位相制御レーザー光 $E(t)$ （以下 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光） $E(t) = E_1 \cos(\omega t) + E_2 \cos(2\omega t + \phi)$ を考える。ここで E_1, E_2 はそれぞれ基本波と第二高調波の光電場振幅である。Figure 1(a) (b) に示されるように相対位相差 ϕ をゼロまたは π に固定して重ね合わせ場合、その光電場波形は正負の振幅が異なるために非対称な形状となる。 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は正負を区別できない通常の光電場とは異なり静電場的な方向性が生じる。この非対称性は、相対位相差 ϕ をゼロから π に変えたと反転する。このように $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は非対称光電場で特徴付けられ、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。非対称電場の振幅は、一周期の平均を取るとゼロとなるので、光電場と物質との線形な相互作用では正負の非対称性は現れない。しかし、光電場と物質の非線形相互作用を考慮すると正負の非対称性が現れることがあり、高次の非線形相互作用になるほど非対称性が顕在化する。 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光を用いた様々な物理過程の制御が報告されている¹⁷⁻³⁴。

最近、超極短レーザーパルス発生技術の進展に伴い、パルス幅が伝送波周波数の 2, 3 周期程度で、パルス包絡線と伝送波との位相差（carrier-envelope phase；CEP）が安定化された超極短レーザーパルス（CEP 安定化レーザーパルス）の研究が精力的に行われている³⁵。Figure 1(c) (d) に示されるように CEP 安定化レーザーパルスも非対称光電場で特徴づけられ、位相差をゼロから π に変えたと非対称性が反転する。このため CEP 安定化レーザーパルスと $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は類似の現象を示すことがある。スペクトル領域でも、CEP 安定化レーザーパルスの高周波数側のすその周波数が低周波数側のすその周波数の 2 倍以上となると光電場の非対称性が顕在化することを示すことができ、 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光と状況が類似している。

このような非対称電場で特徴付けられる強い $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスを用いて、気体分子の非共鳴イオン化の実験を行った。

Figure 1. Wave forms of phase-controlled two-color $\omega + 2\omega$ laser fields at a relative phase difference of (a) $\phi = 0$ and (b) $\phi = \pi$ ($E(t) = E_1 \cos(\omega t) + E_2 \cos(2\omega t + \phi)$, $E_2/E_1 = 1.0$). Wave forms of phase-stabilized few-cycle laser fields at a relative phase difference of (c) $\phi = 0$ and (d) $\phi = \pi$ ($E(t) = \exp(-4 \log^2(t/t_p)^2) \cos(\omega t + \phi)$, $t_p = 2.5$).

3. $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と分子配向操作

$(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる異方性光トンネルイオン化と非対称分子の配向選択効果の概念図を Figure 2 に示す。原子や分子が強いレーザー光によって励起された場合、イオン化ポテンシャルよりも十分小さい光子エネルギーでも非共鳴イオン化される。Keldysh の理論によるとレーザー強度を I 、イオン化ポテンシャルを I_p 、レーザー波長を λ 、光速を c とすると、Keldysh パラメータ $\gamma = 2\pi c/\lambda (2I_p/I)^{1/2}$ によってイオン化過程は 2 つの領域に分類される³⁶。 $\gamma > 1$ の領域では光学遷移の概念が有効であり、イオン化過程は分子が複数の光子を吸収する多光子イオン化によって記述できる (Figure 2(a))。レーザー強度が大きくなり $\gamma < 1$ の領域になると、光電場によって駆動される電子や分極のような古典力学的な描像の方が物理現象を理解しやすくなる。このレーザー強度領域では原子や分子はトンネルイオン化することが知られている。束縛電子のポテンシャルが光電場で歪むことによってその障壁が下がり、電子がポテンシャル障壁をトンネルすることによりイオン化する (Figure 2(b))。トンネルイオン化は高次非線形光学過程の典型例の一つとしてとして、精力的に研究が行われてきた³⁷⁻⁴⁰。最近、CEP 安定化レーザーによる光トンネルイオン化を対象とした時間領域での精密な実験が行われ、トンネルイオン化は光の 1 周期の中で光電場の最大付近の

Figure 2. Schematic diagrams of the ionization processes; (a) multiphoton ionization, (b) tunneling ionization.

アト秒領域で電子が引き抜かれていることが報告されている⁴¹。

分子のトンネルイオン化を記述する分子 Ammosov-Delone-Krainov (ADK) モデルによると、分子の最外殻軌道 (HOMO) から電子が引き抜かれイオン化が引き起こされるが、波動関数の振幅がより大きい所から電子が引き抜かれる確率が高くなる^{42,43}。その結果、トンネルイオン化確率は光電場ベクトルに対して分子配向依存性が生じる。トンネルイオン化の分子配向依存性を反映する光解離生成物の放出角度分布は HOMO の空間形状を反映したものになることが理論的に示されており^{42,43}、実験でも実際に観測されている^{44,45}。例えば、 σ 軌道の HOMO をもつ窒素分子では HOMO の形状を反映したダンベル型の放出角度分布が、 π 軌道の HOMO を持つ酸素分子では HOMO の空間形状を反映したバタフライ型の放出角度分布が観測されている^{44,45}。

Figure 3(a)に示される一酸化炭素 (CO) のような非対称な HOMO を持つ分子が対称光電場をもつ単色のレーザー光でトンネルイオン化された場合、正の配向方向の分子と負の配向方向の分子が、対称光電場の正負のピークでイオン化されるため、非対称な HOMO を反映した分子配向依存性にはならず非対称分子の配向を区別することができない。ところが非対称電場をもつ位相制御レーザーパルスを用いることによって、光トンネルイオン化に空間異方性が現れる。 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場が相互作用すると、非対称な波動関数において振幅の大きい場所から非対称光電場の最大の方向に異方的なトンネルイオン化が起こる確率が高くなる (Figure 3(a))。その結果、Figure 3(b)に示されるようにランダム配向の気体分子集団の中から非対称分子の配向を区別した配向選択イオン化が起こる。

量子制御は、(i) ある特定の量子状態を選択し、(ii) 熱運動などのランダムな相互作用によってかき消される前に、光と物質のコヒーレント相互作用を通して、選択した量子状態をコヒーレントに時間発展させ、(iii) 目標とする終状

Figure 3. (a) Molecular structure and isocontour of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of carbon monoxide (CO). (b) Schematic of the orientation-selective molecular ionization by phase-controlled $(\omega + 2\omega)$ laser field and the detection of the oriented molecular ions. We define the relative phase difference as $\phi = 0$ when the electric field maxima point toward the detector (forward direction) and as $\phi = \pi$ when the electric field maxima point away from the detector (backward direction).

態に到達させ物質を制御しようというものである。このような状況下では、量子状態間で干渉効果によって観測量が量子状態間の相対位相に依存するため、量子状態の位相関係を制御することが不可欠になる。具体的な例は、コヒーレントな分子振動である。レーザーによっていくつかの振動状態が周波数領域で選択され、コヒーレントに時間発展し干渉効果した結果、振動波束が形成される (周波数領域の制御と時間領域の制御はフーリエ変換でつながっているので、各周波数成分間の位相制御と時間領域での波形制御は同義となる)。

気体や液体での量子制御では、分子はランダムな配向であり、光と分子との相互作用の配向依存性のため均一な量子状態の選択が困難である場合が多い。そこで量子制御を実現するためには、空間領域でも適切な量子状態の選択が不可欠となる。本論文では、 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化によって同じ配向の HOMO が選択されており、空間領域での波動関数の選択が実現している。さらに単色のレーザー光では偏方向に対して対称に放出されていた光電子放出の方向が、基本波と第二高調波の同時励起による干渉効果により異方性のある光電子放出となる。

異方性光トンネルイオン化による非対称分子の配向選択効果は、ある意味で空間領域での量子制御の結果であると言える。

4. 実験装置

実験装置は、(1) レーザー光源、(2) $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルス発生器、(3) 質量分析用真空チェンバーから構成される。光源は再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spectra-Physics, Hurricane, 波長: 800 nm, 強度: $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, パルス幅: 130 fs) を使用した。その出力を

$(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルス発生器に入射する。我々は 2 つの方法で $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの発生と制御を行った。

第一の方法はマッハツェンダー干渉計を用いる方法である (Figure 4(a))⁹。光源からの出力の一部を非線形光学結晶 (BBO) で第 2 高調波に変換したあと、マッハツェンダー干渉計にて $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの制御を行う。基本波と第二高調波が分離されそれぞれ別の経路を通る。第二高調波の経路には相対位相差 ϕ を制御するための位相板が挿入されており、位相板を回転させ入射角を変化させることにより相対位相差 ϕ を精密に制御することができる (位相精度: 0.05π , 時間精度: 20 アト秒)。その後、基本波と第二高調波は再び重ね合わせられ、 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスとして質量分析用真空チェンバーに入射される。

第二の方法は基本波と第二高調波を同一経路に経由させる方法である¹³。マッハツェンダー干渉計に代表される 2 光束干渉計は、光を 2 つに分離してそれぞれの光を位相のレベルで操作することにより高精度計測が可能となる。しかしながら分離した 2 つの光はそれぞれ別々の外乱 (機械振動, 大気揺らぎ, 光学系の温度勾配など) を受けるために外乱に敏感であり、その外乱を遮断または補正することが必要となる。また、二つに分離した光を再び空間的に精密に重ね合わせなければならず熟練を要する。ところが $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は、2 光束の分離が空間領域ではなく周波数領域で実現している。したがって波長の異なる 2 光束は空間的には同一経路のまま位相制御すること

が可能である。その結果、それぞれの光は同じ外乱を受けることにより外乱が相殺するため、外乱の自己補償機能を有した光学系を構築することが可能である。さらに 2 光束を空間的に精密に重ね合わせる操作が省略できるため、微調整が不要となる。この性質を利用することにより、微調整の不要な外乱に非常に強い $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光の発生が可能となる。同一経路 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルス発生器の概略図を Figure 4(b) に示す。光源からの光の一部を非線形光学結晶で第二高調波に変換する。基本波とその第二高調波は同軸 2 光束となって伝搬し、まず位相制御用光学素子 PS を通過する。位相制御用光学素子 PS は、回転することにより入射角を変化させることの出来る合成石英の平行平板 (厚さ: 10 mm) で構成される。屈折率の角周波数依存性 (分散) によって基本波と第二高調波はそれぞれ異なる位相変化を受けるため、相対位相差 ϕ を制御することが出来る。その後、偏光子 P (グラン・レーザプリズム) で基本波と第二高調波の同一偏光成分だけが選択される。フェムト秒位相制御レーザーパルスの場合、分散による基本波と第二高調波の時間遅延を補正する必要があるので、時間遅延補正用ミラー M3 を経由させる。この素子は合成石英の平行平板 (厚さ: 0.5 mm) の表面に第二高調波をほぼ 100% 反射し基本波をほぼ 100% 透過する誘電体多層膜、裏面に基本波をほぼ 100% 反射して第二高調波をほぼ 100% 透過する誘電体多層膜が蒸着されている。 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御フェムト秒パルス光は時間遅延補正用ミラー M3 にほぼ垂直入射し反射される。その際、基本波が第二高調波に比べて光学素子の厚さの 2 倍だけ長い距離を伝搬するため、時間遅延補正用光学素子 M3 はいわゆる負分散特性を示す。フェムト秒 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスがこの時間遅延補正用光学素子 M3 を経由することによって、基本波と第二高調波を空間的に分離することなく同軸性をほぼ保ったまま、質量分析用真空チェンバーの光学窓を含むすべての光学素子で発生した分散による基本波と第二高調波の時間遅延を補正することができる。

He ガスで希釈した気体試料は、超音速分子線として質量分析用真空チェンバーに導入され、凹面鏡で集光された位相制御レーザーパルスが照射される。気体分子の分子配向の観測には、光解離反応を利用する。光強度が $10^{12} \sim 10^{13}$ W/cm² 程度に達すると、分子は非共鳴で光イオン化した後、分子の回転周期よりも十分短い時間で光解離反応を起こし、解離生成物イオンを生成する。生じた光解離生成物イオンを飛行時間型質量分析装置にて検出する。通常の気体分子はランダム配向であるので、その光解離生成物の放出方向もランダムである。しかし特定の配向方向の分子の光解離生成物を検出した場合、光解離生成物の放出角度分布は、配向方向を反映した特徴的なものとなる。Figure 3(b) に示されるように配向方向をイオン検出器の方向にとった場合、光解離生成物は飛行時間 (time of flight; TOF) の関数とし

Figure 4. Schematic diagrams of the optics set generating the femto-second phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields; (a) Mach-Zehnder interferometer. (b) robust $\omega + 2\omega$ laser field generator. The elements are labeled as follows: (BBO) second-harmonic generating crystal; (M1, M2) dielectric reflectors for the 2ω beam; (HW) half-wave plate; (PS) phase shifter (quartz plate); (TS) translation stage to control the coarse delay time between the ω and 2ω pulses; (P) polarizer; (M3) dielectric mirror for propagation delay compensation. The offset between the ω (solid line) and 2ω (dotted line) beams is shown for clarity only, as the two beams overlapped completely in the experiment. The horizontal polarization is shown as an arrow, and the vertical polarization is shown as closed circles.

てプロットすると (TOF スペクトル), イオン検出器に直接向かう成分 (前方放出成分; I_f) とイオン検出器から一度遠ざかった後, 引き出し電極によってイオン検出器に導かれる成分 (後方放出成分; I_b) のピークの対として観測される。非対称分子の配向を区別しない分子軸だけの整列の場合 (分子整列), I_f と I_b は等しくなるが非対称分子の配向を区別した分子配向の場合, I_f と I_b が異なりピーク対は非対称な形状となる。このピーク対の非対称性から, 気体分子の配向状態を計測することができる。

5. 実験結果と考察

5.1 実験結果

Figure 5 は一酸化炭素 (CO) に, 強いフェムト秒位相制御レーザーパルス (強度; $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (800 nm), $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (400 nm)), パルス幅; 130 fs) を照射した時の TOF スペクトルである。一価と二価の親分子イオン $\text{CO}^+(\text{CO}^{2+})$ と光解離生成物イオンである一価と二価の酸素イオン $\text{O}^+(\text{O}^{2+})$ と炭素イオン $\text{C}^+(\text{C}^{2+})$ が観測される。光解離生成物イオンは, Figure 3(b) で説明したよう前方放出成分 I_f と後方放出成分 I_b のピークの対として観測される。また解離生成物の運動エネルギーの異なる複数の解離経路が観測される。これらはクーロン爆発による価数の異なる解離経路 $\text{CO}^{+(p+q)} \rightarrow \text{C}^p + \text{O}^q$ (p, q は整数) によるものであることが報告されている⁴⁶。相対位相差 $\phi = 0$ の場合, $\text{O}^+(\text{O}^{2+})$ では I_f が, $\text{C}^+(\text{C}^{2+})$ では I_b が大きく観測される。一方, 相対位相差 $\phi = \pi$ の場合, それぞれのイオンにおいて, I_f と I_b の大小関係が完全に逆転していることわかる。Figure 6 は相対位相差 ϕ の関数としてプロットした光解離生成物イオンの前方放出成分と後方放出成分の比 (I_f/I_b) である。炭素イオン $\text{C}^+(\text{C}^{2+})$, 酸素イオン $\text{O}^+(\text{O}^{2+})$ はとも明瞭な 2π の振動をしており, 炭素イオンと酸素イオンはお互いに逆位相であることが分かる。この実験結果は, 非対称分子の配向を区別して CO 分子がイオン化, 検出されており, その配向方向が $\phi = 0$ と $\phi = \pi$ で反転していることを示している。また, 一価と二価の同種イオンはお互いに同位相で振動いることから, CO^+ と CO^{2+} は同一の配向方向でイオン化, 検出されていることがわかる。このように通常のレーザー光では困難であった非対称分子の配向を区別した分子操作が $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによって可能であり, 検出された分子の配向方向を相対位相差 ϕ によって反転させることがわかった。また基本波の強度を I_1 , 第二高調波の強度を I_2 とすると, 配向分子の検出は相対強度比 I_2/I_1 に敏感ではなく, 光電場の非対称度が最大である $I_2/I_1 = 0.25 (E_2/E_1 = 0.5)$ を中心に $0.09 < I_2/I_1 < 1 (0.3 < E_2/E_1 < 1)$ にわたる広範囲な条件で観測された。

5.2 異方性トンネルイオン化に関する議論

Figure 5, 6 より, 相対位相差 ϕ が 0 と π のときに検出さ

Figure 5. TOF spectra of the singly-charged and doubly-charged ions produced by dissociative ionization of CO molecules irradiated with phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields at the relative phase difference (1) $\phi = 0$ and (2) $\phi = \pi$. The solid lines indicate pairs of forward and backward peak.

Figure 6. Forward/backward yield ratio (I_f/I_b) of (a) singly charged and (b) doubly charged photofragment ions as a function of relative phase difference ϕ : (open circles) oxygen; (closed circles) carbon.

れる分子の配向方向は, 異方性トンネルイオン化において分子 ADK モデルで期待される配向方向 (Figure 3(a)) と一致していることが分かった。ここでレーザー強度の実験条件から異方性トンネルイオン化について考察する。レーザー強度と CO のイオン化ポテンシャルから, 多光子イオン化とトンネルイオン化の境界を評価する Keldysh パラメーターは $\gamma = 1.5 (I = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2, I_p = 14.0 \text{ eV})$ となる。したがって, 実験結果は境界領域ではあるが多光子イオン化 ($\gamma > 1$) に分類されることになり, トンネルイオン化の条件を満たしていない。しかしながら, Keldysh パラメーターで多光子イオン化に分類される場合でも, トンネルイオン化の描像が有効なケースが以下に列挙するようにいくつか報告されている。

- (1) アト秒真空紫外光パルスと CEP 安定化パルスを用いたポンププローブ型の実験による原子のトンネルイオン化の実時間測定が行われ, $\gamma \sim 3$ でもトンネルイオン化で説明が可能であることが報告されている⁴¹。
- (2) ベンゼンやナフタレンなどの分子の光電子分光の実験結果により, HOMO は分子を構成する原子にまたがって空間的に広がるためトンネルイオン化が起こりやすくなり, 実効的に γ は減少する。つまり多光子イオン

化の領域 ($\gamma > 1$) でもトンネルイオン化の性質がより顕著に現れることが指摘されている⁴⁷。

- (3) 多光子イオン化は、実験では離散的な光電子スペクトルの観測によって判断されることが多い。しかしながら、離散的なスペクトルは周期的な光電場振幅の最大でトンネルイオン化した光電子の時間領域でのパルス列のフーリエ変換としても説明できる。したがって、離散的なスペクトルは多光子イオン化の証拠にはならず、トンネルイオン化は、 $\gamma > 1$ の領域ですでに始まっていることが理論的に指摘されている⁴⁸。

$(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる配向選択分子イオン化も異方性トンネルイオン化によって直感的によく理解できる。

5.3 配向分子検出の他のメカニズム

異方性光トンネルイオン化による非対称分子の配向選択効果とは異なる配向分子検出のメカニズムとして、気体分子の動的分子配向（レーザー電場による断熱および非断熱分子配向）が考えられる⁴⁹。分子の分極と非共鳴の高強度レーザー光による光電場との相互作用によって分子にトルクがかかり、中性分子が光電場の最大方向に動的に配向するというものである。永久双極子と $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場との非線形相互作用^{30,31}、または3次の非線形分極と非対称電場との非線形相互作用³²によって、非対称分子の配向する可能性が指摘されている。ここで報告する実験結果にも、 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの時間幅内で分子が配向しイオン化されるという過程が含まれる可能性がある。最近、ポンププローブ型の実験によるフェムト秒 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスを用

いた非断熱分子配向³³やナノ秒 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスを用いた断熱分子配向³⁴が報告されているがその効果は比較的小さく、ここで報告した実験結果への影響は小さいと考えられる。

6. その他の実験結果

$(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と非対称分子の配向選択効果について系統的に調べるため、Figure 7 に示される様々な分子や $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスのパルス幅を変えた実験を行った⁸⁻¹³。ここではヨウ化ヘキサン ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$) の結果について紹介する¹³。

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ は Figure 7(b) に示されるように炭素を6個含む直線状の分子であり、その HOMO はヨウ素原子に振幅の偏った非対称な形状を示す。 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ 分子は永久双極子を持つが、この程度の大きさの分子では動的分子配向に数ピコ以上を要するため、フェムト秒 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの時間幅内で分子を動的配向させるのは困難であることが予想される。一方、ある程度大きな多原子分子でも2原子分子と同様に異方性トンネルイオン化によって配向選択分子イオン化が実現できるかは、応用上の観点から重要である。

Figure 8 は $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ に、強いフェムト秒位相制御レーザーパルス（波長：800 nm + 400 nm、強度： $1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 、パルス幅：130 fs）を照射した時の TOF スペクトルである。一価の親分子イオンと様々な光解離生成物イオンが観測される。ヨウ素イオンは前方放出成分 (I_f) と後方放出成分 (I_b) のピークの対として観測される。その他の光解離生成物イオンでは、光解離時の運動エネルギーが分解能以下で

Figure 7. Molecular structures and isocontours of the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) of investigated molecules determined by *ab initio* calculations using the Gaussian 03W software package. The shadings indicate the signs of the wave functions. The directions of the permanent dipoles are shown by the thick arrows.

Figure 8. TOF spectra of the $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}^+$ ion and its photofragments produced by irradiation of the phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields at relative phase differences (a) $\phi = 0$ and (b) $\phi = \pi$. The solid lines indicate the pairs of forward and backward peaks.

Figure 9. The forward to backward yield ratio (I_f/I_b) of photofragment ions produced from $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}^+$ as a function of ϕ , the relative phase difference between the ω and 2ω fields: open circles, carbon and hydrocarbon cations; filled circles, iodine and iodine-containing cations.

あり、ピークの対としてではなくブロードなピークとして観測された。相対位相差 $\phi = 0$ の場合、ヨウ素イオンでは I_b が大きく観測される。一方、相対位相差 $\phi = \pi$ の場合、 I_f が大きく観測される。その他の光解離生成物イオンでは、位相依存性は小さく TOF スペクトルでは判別できない。

Figure 9 は相対位相差 ϕ の関数としてプロットした解離生成物イオンの前方放出成分と後方放出成分の比 (I_f/I_b) である。 $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ を除くすべての光解離生成物イオンで 2π の振動をしており、炭素イオンおよび炭化水素カチオンとヨウ素イオンおよびヨウ素を含むカチオンで完全に逆位相の関係であることが分かった。この実験結果は、非対称分子の配向を区別して $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ 分子がイオン化、検出されていることを示している。さらに検出された分子の配向方向は、異方性トンネルイオン化において分子 ADK モデルで期待される配向方向と一致していることがわかった。したがって、配向分子検出のメカニズムは、異方性トンネルイオン化に

よる非対称分子の配向選択効果であると結論される。

動的な分子配向効果では大きく重い分子ほどトルクが必要になるため配向操作が困難になるが、配向選択分子イオン化は分子の大きさ、重さや極性の制約を受けない可能性があり分子操作技術の観点からも興味深い結果である。

その他に、フェムト秒 ($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスを用いて、極性の小さい非対称分子 ($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$) (Figure 8 (a)) を対象とした実験を行い、($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスは波動関数のレベルで極性の小さい非対称分子の配向を識別することが可能であることを示した¹⁰。

また波動関数 (HOMO) の非対称性が系統的に変わる分子系 (CH_3X ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Figure 8 (c)) を対象とした実験を行った¹¹。その結果、検出された配向分子の向きは永久双極子ではなく波動関数の非対称性に相関があることがわかった。永久双極子と波動関数の非対称性が共存するような系でも、($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスの異方性トンネルイオン化に基づく配向選択分子イオン化が主要な効果であることが明らかとなった。

さらに、($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスのパルス幅と波長を変えた実験として、ナノ秒 ($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスを用いた実験を行った (Figure 7 (d))¹²。ナノ秒パルスではパルスの時間幅内で動的分子配向を起こす時間が十分あるので動的分子配向効果の観測が期待されたが、ナノ秒パルスでも位相制御レーザーパルスの非対称光電場と非対称波動関数との相互作用によって引き起こされる異方性トンネルイオン化に基づく配向選択分子イオン化が主要な効果であることがわかった¹²。

7. まとめ

基本波と第二高調波を重ね合わせその相対位相を精密に制御した強い位相制御レーザーパルスによる気体分子の配向選択分子イオン化について述べた。この手法は分子の非対称波動関数と ($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスの非対称光電場との相互作用によって引き起こされる異方性光トンネルイオン化に基づく空間領域での分子操作技術であることが明らかとなった。その特徴は以下のとおりである。

- (1) 通常のレーザー光では困難であった非対称分子の配向を区別した分子操作が位相制御レーザーパルスによって可能であり、分子の配向選択の方向を相対位相差 ϕ の符号 ($0, \pi$) によって反転させることができる。
- (2) 共鳴遷移を必要としないため、光の波長を変える必要がなく分子の種類に依存しない。
- (3) 分子の極性や大きさの制約を受けない適応範囲の広い手法となる可能性がある。
- (4) 分子の回転温度にそれほど敏感でなく、回転温度の高い分子線に対しても、高い配向選択率が実現できる。

配向選択分子イオン化は分子と六極不均一電場との相互作用を利用した配向分子線発生法^{50,51} やレーザー電場によ

る断熱および非断熱分子配向制御⁴⁹とはメカニズムが異なるため、これらと組み合わせれば、3次元分子配向操作技術へ展開できることが期待される。例えば、六極不均一電場や強いレーザー電場によって生成した配向分子線に対して、配向方向とは異なる方向で位相制御レーザーパルスによる配向選択分子イオン化を行えば、配向度の高い3次元分子配向選択分子イオン化が実現できる可能性があるため、実効的に3次元分子配向依存性に基づく立体効果を計測することのできる手法への展開が期待される。

また分子はイオン化されるとその大部分はばらばらに分解されるが、配向選択された分子の解離生成物の飛び散り方は分子の立体構造を強く反映する。そこで質量分析計の中で位相制御光による配向選択分子イオン化を行えば、質量だけでなく分子構造の決定まで行うことのできる高機能な質量分析装置への展開が期待される。

8. 謝辞

共同研究者である産業技術総合研究所の立矢正典、中永泰介、伊藤文之、齋藤直昭、野中秀彦、一村信吾の各博士に感謝する。

この研究の一部は筆者が研究代表者として、文部科学省科学技術振興調整費（若手任期付プログラム）、住友財団、三菱財団、JST さきがけ、（独）日本学術振興会科学研究費補助金（若手A、若手B）の支援を受けた。

参考文献

- (1) Shapiro, M.; Brumer, P. *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*; John Wiley: New York, 2003.
- (2) Dantus, M.; Lozovoy, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1813–1859.
- (3) 大森賢治, 日本物理学会誌 **2004**, *59*, 615–618.
- (4) 酒井広文, 日本物理学会誌 **2006**, *61*, 263–267.
- (5) Assion, A.; Baumert, T.; Bergt, M.; Brixner, T.; Kiefer, B.; Seyfried, V.; Strehle, M.; Gerber, G. *Science* **1998**, *282*, 919–922.
- (6) 鈴木俊法, 日本物理学会誌 **2003**, *58*, 765–769.
- (7) 足立純一, 柳下明, 日本物理学会誌 **2010**, *65*, 416–424.
- (8) Ohmura, H.; Nakanaga, T.; Tachiya, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 113002.
- (9) Ohmura, H.; Nakanaga, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5176–5180.
- (10) Ohmura, H.; Saito, N.; Tachiya, M. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 173001.
- (11) Ohmura, H.; Ito, F.; Tachiya, M. *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 043410.
- (12) Ohmura, H.; Tachiya, M. *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 023408.
- (13) Ohmura, H.; Saito, N.; Nonaka, H.; Ichimura, S. *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 053405.
- (14) 大村英樹, レーザー研究 **2009**, *37*, 16–22.
- (15) 大村英樹, 光化学 **2009**, *40*, 2–8.
- (16) 大村英樹, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **2010**, *53*, 675–680.
- (17) Kurizki, G.; Shapiro, M.; Brumer, P. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 3435–3437.
- (18) Yin, Y. -Y.; Chen, C.; Elliott, D. S.; Smith, A. V. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2353–2356.
- (19) Wang, Z. -M.; Elliott, D. S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 173001.
- (20) Dupont, E.; Corkum, P. B.; Liu, H. C.; Buchanan, M.; Wasilewski, Z. R. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 3596–3599.
- (21) Hache, A.; Kostoulas, Y.; Atanasov, R.; Hughes, J. L. P.; Sipe, J. E.; van Driel, H. M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 306–309.
- (22) Schafer, K. J.; Kulander, K. *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 8026–8033.
- (23) Baranova, N. B.; Reiss, H. R.; Zel'dovich, B. Y. *Phys. Rev. A* **1993**, *48*, 1497–1505.
- (24) Schumacher, D. W.; Weihe, F.; Muller, H. G.; Bucksbaum, P. H. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1344–1347.
- (25) Charron, E.; Giusti-Suzor, A.; Mies, F. H. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2815–2817.
- (26) Sheehy, B.; Walker, B.; DiMauro, L. F. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4799–4802.
- (27) Thompson, M. R.; Thomas, M. K.; Taday, P. F.; Posthumus, J. H.; Langley, A. J.; Frasniski, L. J.; Codling, K. *J. Phys. B* **1997**, *30*, 5755–5772.
- (28) Bandrauk, A. D.; Chelkowski, S. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3562–3565.
- (29) Ray, D.; He, F.; De, S.; Cao, W.; Mashiko, H.; Ranitovic, P.; Singh, K. P.; Znakovskaya, I.; Thumm, U.; Paulus, G. G.; Kling, M. F.; Litvinyuk, I. V.; Cocke, C. L. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 223201.
- (30) Dion, C. M.; Bandrauk, A. D.; Atabek, O.; Keller, A.; Umeda, H.; Fujimura, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 215–223.
- (31) Guérin, S.; Yatsenko, L. P.; Jauslin, H. R.; Faucher, O.; Lavorel, B. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 233601.
- (32) Kanai, T.; Sakai, H. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5492–5497.
- (33) De, S.; Znakovskaya, I.; Ray, D.; Anis, F.; Johnson, N. G.; Bocharova, I. A.; Magrakvelidze, M.; Esry, B. D.; Cocke, C. L.; Litvinyuk, I. V.; Kling, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 153002.
- (34) Oda, K.; Hita, M.; Minemoto, S.; Sakai, H. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 213901.
- (35) Krausz, F.; Ivanov, M. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 163–234, and references therein.
- (36) Keldysh, L. V. *Sov. Phys. JETP* **1965**, *20*, 1307–1314.
- (37) Faisal, F. H. M. *J. Phys. B* **1973**, *6*, L89–L92.
- (38) Reiss, H. R. *Phys. Rev. A* **1980**, *22*, 1786–1813.
- (39) Perelomov, A. M.; Popov, V. S.; Terent'ev, M. V. *Sov. Phys. JETP* **1966**, *23*, 924–934.
- (40) Ammosov, M. V.; Delone, N. B.; Krainov, V. P. *Sov. Phys. JETP* **1986**, *64*, 1191–1194.
- (41) Uiberacker, M.; Uphues, T.; Schultze, M.; Verhoef, A. J.; Yakovlev, V.; Kling, M. F.; Raushenberger, J.; Kabachnik, N. M.; Schröder, H.; Lezius, M.; Kompa, K. L.; Muller, H. -G.; Vrakking, M. J. J.; Hendel, S.; Kleineberg, U.; Heinzmann, U.; Drescher, M.; Krausz, F. *Nature* **2007**, *446*, 627–632.
- (42) Tong, X. M.; Zhao, Z. X.; Lin, C. D. *Phys. Rev. A* **2002**, *66*, 033402.
- (43) Lin, C. D.; Tong, X. M. *J. Photochem. Photobio. A* **2006**, *182*, 213–219.
- (44) Alnaser, A. S.; Voss, S.; Tong, X. -M.; Maharjan, M. C.; Ranitovic,

- P.; Ulrich, B.; Osipov, T.; Shan, B.; Chang, Z.; Cocke, C. L. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 113003.
- (45) Alnaser, A. S.; Maharjan, C. M.; Tong, X. M.; Ulrich, B.; Ranitovic, P.; Shan, B.; Chang, Z.; Lin, C. D.; Cocke, C. L.; Litvinyuk, I. V. *Phys. Rev. A* **2005**, *71*, 031403.
- (46) Lavancier, J.; Normand, D.; Cornaggia, C.; Morellec, J.; Liu, H. X. *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 1461–1469.
- (47) DeWitt, M. J.; Levis, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5101-5104.
- (48) Reiss, H. R. *Phys. Rev. A* **2007**, *75*, 031404.
- (49) Stapelfeldt, H.; Seideman, T. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 543–557, and references therein.
- (50) 大山浩, 日本物理学会誌 **2007**, *62*, 360–364.
- (51) 岡田美智雄, 日本物理学会誌 **2008**, *63*, 205–209.

(受理日 2011 年 3 月 7 日)

大村 英樹 (おおむら ひでき)

所属：(独)産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

専門分野：光物理学, 光化学, 原子分子物理, 固体物理

連絡先：〒 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

電子メール：hideki-ohmura@aist.go.jp

研究室 URL：http://unit.aist.go.jp/riif/ci/index.html