

原子衝突研究協会誌 2004年第1巻第1号

# しよとつ

**Journal of Atomic Collision Research**

原子衝突研究協会 2004年11月15日発行  
<http://www.atomiccollision.jp/>

## 目次

原子衝突研究協会誌創刊にあたって (柳下 明)	... 3
協会誌「しょうとつ」創刊に寄せて (高柳和夫)	... 3
原稿執筆の勧め (市川行和)	... 4
「しょうとつ」創刊号に寄せて (籀野嘉彦)	... 5
「しょうとつ」創刊に思う (鶴淵誠二)	... 6
「しょうとつ」原稿募集	... 7
今月のユーザー名とパスワード	... 7
総説「再衝突電子を用いたアト秒の電子・分子動力学」(新倉弘倫)	... 8
2004 年度第 4 回運営委員会報告 庶務 (中村信行)	... 28
原子衝突研究協会役員選挙公示	... 28
会員異動	... 28
投稿規定	... 29
編集後記	... 30

## 原子衝突研究協会賛助会員

有限会社 オプティマ <http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

真空光学株式会社 <http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

株式会社 タツオカ <http://homepage3.nifty.com/TATSUOKA/>

株式会社 タツオカ

ツジ電子株式会社 <http://www.tsujicon.jp/>

TSUJICON  
ツジ電子株式会社

株式会社 東方書店 <http://www.toho-shoten.co.jp/>

Books on China  
【中国・本の情報館】 東方書店

株式会社 フジクラ [http://www.fujikura.co.jp/index\\_j.html](http://www.fujikura.co.jp/index_j.html)

株式会社 フジクラ

新しい時代へ 新しい技術へ・・・

株式会社トヤマ <http://www.toyama-jp.com/>

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド  
<http://www.iop.org/>

# 再衝突電子を用いたアト秒の電子・分子動力学

科学技術振興機構 さきがけ 研究員

カナダ国立研究機構

新倉弘倫

Hiromichi Niikura,

*PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST),*

*4-1-8 Honcho Kawaguchi, Saitama, Japan*

*National Research Council of Canada,*

*100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A0R6 Canada.*

Hiromichi.Niikura@nrc.ca

平成 16 年 10 月 18 日原稿受付

## 概要

近赤外の強レーザー光を分子に照射すると、束縛電子がトンネルイオン化によって連続状態に放出される。この電子は、レーザーの 1 サイクル以内に再びもとの分子に戻ってきて再衝突する。本研究では、この再衝突する電子（再衝突電子）が、アト秒・オングストローム精度での原子分子動力学過程の測定に使用できることを示した。まず、水素分子のトンネルイオン化によって生成する振動波束の運動を利用し、再衝突電子波束の同定を行った。次に、この再衝

突電子波束を用いて、重水素分子イオンの振動波束の運動を 200 アト秒、0.05 オングストロームの精度で測定した。さらに、再衝突電子波束のコヒーレントな性質を利用することで、分子内の束縛電子波束の運動がアト秒の精度で測定できることを示した。

キーワード:

アト秒・強レーザー電場・トンネルイオン化・再衝突電子波束・高次高調波・相関波束対・束縛電子波束・原子分子素過程

## I. 序言

より速い物体の運動を観測するためには、より短いパルスが必要である。1962 年にレーザーが発明されて以来、図 1 に示すようにレーザーのパルス幅は、約二十年間で数フェムト秒にまで短くなった。しかし、1986 年に 600nm, 6 fs に到達して以来 [1]、ほぼ十年間、その記録が破られることはなかった。これは、一パルスの中で電場が数回しか振動しないほど短いパルスである。そこで、フェムト秒のバリアを破りアト秒 ( $10^{-18}$  秒) 領域に到達するためには、新しい物理的概念に基づく新しい手法の開発が必要とさ

れてきた。

一方、フェムト秒レーザーの発達により、mJ の尖頭強度を持つレーザーパルスが卓上で生成できるようになった [2]。例えば、10 $\mu$ J、800nm、50fs のレーザーパルスを 30 $\mu$ m<sup>2</sup> まで集光すれば、その強度は

$$I[\text{W}/\text{cm}^2] = 10\mu\text{J}/(30\mu\text{m}^2 \times 50\text{fs}) \\ = 6.66 \times 10^{14} \text{W}/\text{cm}^2$$

になる。この強度をレーザー電場に換算すれば、

$$E[\text{V}/\text{cm}] = 27.46 \times \sqrt{I[\text{W}/\text{cm}^2]}$$

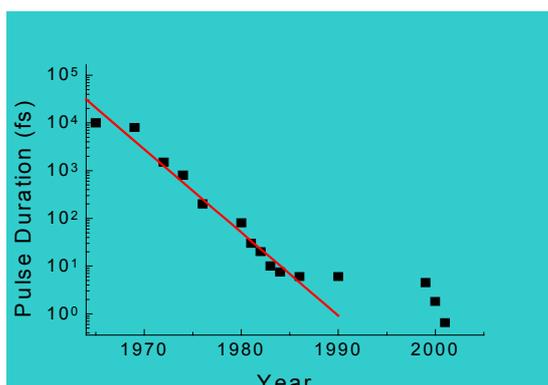


図 1. レーザーのパルス幅と達成された年代.

$$= 7 \times 10^8 [\text{V/cm}]$$

となり、原子または分子中の電子が感じるクーロン電場と同程度になる。

この非常に強いレーザー光を用いることで、アト秒光パルス及び電子パルスの生成が可能になった。まず、2001年にアト秒のパルス列を含む高次高調波の発生が確認された [3]。同年にオーストリア工科大学などで、単一のアト秒光パルス発生が確認され [4]、2003年にそれを用いて、オージェイオン化過程のダイナミクスが測定された [5]。一方、筆者等によって、2002年にアト秒電子パルスの発生が確認され [6]、2003年に、それを用いて、重水素分子の振動運動がアト秒の精度で測定された [7]。

アト秒光パルスと電子パルスの発生は、トンネルイオン化と電子再衝突という共通の物理現象を元に行っている [8,9]。 $\sim 10^{14} \text{W/cm}^2$  の近赤外レーザー光を気相の原子または分子に照射すると、電子の感じるクーロンポテンシャルがレーザー電場によって歪み、原子内（分子内）に束縛された電子波動関数の一部がレーザー電場とクーロンポテンシャルの作るバリアを抜けてイオン化する（トンネルイオン化）。イオン化した電子波束は未だレーザー電場の中にあるので、レーザー電場によって加速され、レーザー電場の周期が変わると、軌道を変

えて再びもとのイオン核に衝突する（再衝突）。このとき、輻射性再結合過程が起こると、アト秒の光パルスを含んだ軟X線領域の高次高調波が発生する（High harmonic generation）。本研究では、この再衝突する電子そのもの（再衝突電子波束）が、アト秒精度で分子の動力学測定に使用できることを示す。

本稿の構成は以下の通りである。II章では三段階モデルと呼ばれる古典的な取り扱いを用いて、原子のトンネルイオン化および電子再衝突過程について説明する。III章では再衝突電子波束の強度や空間的な広がりおよび時間構造を、水素分子の振動波束を用いた分子時計法(Molecular Clock)によって、実験的・理論的に求める。IV章では、III章で同定した再衝突電子波束を用いて、アト秒精度で重水素分子イオンの振動波束運動の測定を行った結果を示す。V章では、再衝突電子波束のコヒーレントな性質を用いて、分子内の束縛電子波束の運動を測定する方法を説明する。

## II. 三段階モデルによるトンネルイオン化と電子再衝突過程

強レーザー電場による電子のイオン化と再衝突過程は、電子波動関数の運動について時間依存の波動方程式を解くことで記述できる [8]。しかし本章では、その特徴をより直感的に理解するために、古典的な三段階モデルを用いて説明する [9]。このモデルでは、トンネルイオン化の確率をレーザー電場の強度の関数として計算し、次に、イオン化した電子のレーザー電場中の運動を古典的に扱う。

### II-1 トンネルイオン化過程

強レーザー電場中における電子の感じるポテンシャルは、クーロンポテンシャルとレーザー電場  $E(t) = f(t) \cos(\omega t)$  によるポ



図 2(a). 束縛電子が感じる、レーザー電場によって抑圧されたポテンシャル。束縛電子は、クーロンポテンシャルとレーザー電場がつくるバリアを抜けて、イオン化することが出来る (トンネルイオン化過程)。

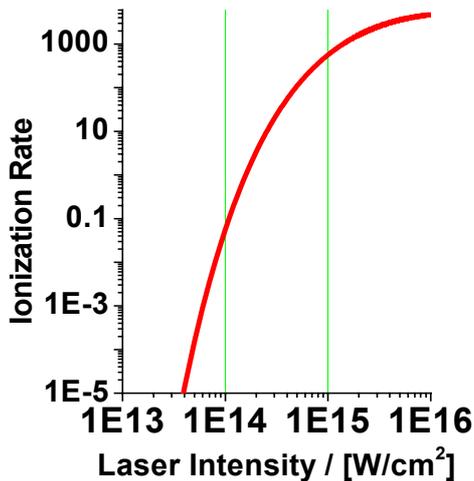


図 2(b). ADK モデルによって計算された原子のトンネルイオン化確率。

テンシャル ( $eE(t)x$ ) を合成したものになる。ここで  $f(t)$  はレーザー電場のエンベロープ関数、 $\omega$  は角振動数、 $e$  は電荷の単位、 $x$  は座標である。図 2(a) に、 $E = 10^9 \text{V/m}$  のときの、合成されたポテンシャルを示す。もし合成されたポテンシャルの作るバリアが電子の垂直イオン化エネルギー ( $I_p$ ) を下回ると、電子はイオン化連続状態に放出される (Barrier Suppression Ionization, BSI)。BSI が起こるレーザー電場の強度は原子単位を

用いて  $E_{BSI} = Ip^4 / 4$  と計算される [10]。しかし、電場がこの強度に達する前に、原子中の電子はクーロンポテンシャルとレーザー電場が作るバリアを通り抜けて、イオン化することが出来る (トンネルイオン化、tunnel ionization)。トンネルイオン化の確率を、ADK モデルを使って計算すると [11]、図 2(b) のようにレーザーの強度に対して非線形になる。

トンネルイオン化が起こるためには、電子がバリアを抜けてイオン化する速度にくらべて、十分にゆっくりとレーザー電場が振れる必要がある。電子がトンネルする時間とレーザー電場の周期の比をケルディッシュ因子 (Keldysh parameter) と呼び、原子単位で  $\gamma = \sqrt{Ip / 2Up}$  と定義される [12]。  $\gamma \ll 1$  の場合には、トンネルイオン化が優勢に起こり、  $\gamma \gg 1$  であれば、イオン化はより多光子的になる。ここで、 $Up$  はポンデラモーティブエネルギー (ponderomotive energy) と呼ばれ、  $Up = e^2 |E|^2 / 4m\omega^2$  で定義される。  $m$  は電子の質量である。  $Up$  を eV 単位で表すと、

$$Up[\text{eV}] = 9.34 \times I[10^{14} \text{W/cm}^2] \times \lambda^2[\mu\text{m}]^2$$

となり、  $800\text{nm}$ ,  $I = 10^{14} \text{W/cm}^2$  では  $Up \sim 6\text{eV}$  と計算される。一般に分子のトンネルイオン化過程は、同じイオン化ポテンシャルを持つ原子に比べて、抑制される傾向にある [13-14]。また、多原子分子について、多電子の影響を含めた取り扱いが提案されている [15]。

## II-2 レーザー電場中の電子の運動

トンネルイオン化はレーザー電場の強度に対して非線形なので、図 3 の中央図に示すように各レーザー周期のピーク付近のみ

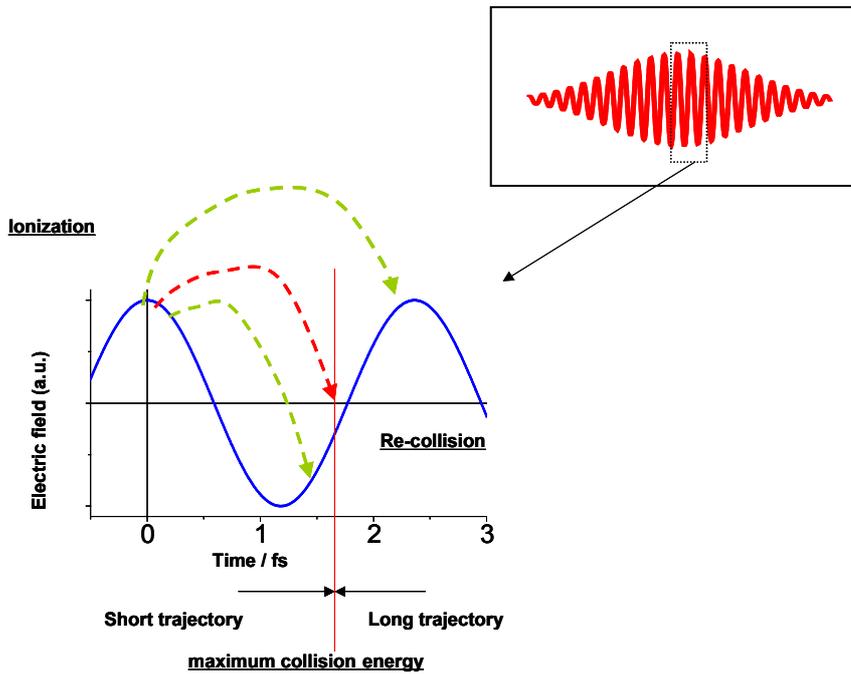


図3. トンネルイオン化の時間( $t_0$ )と、再衝突時間。再衝突する電子波束は、衝突エネルギーの低い成分から先に衝突し(short trajectory)、最大の衝突エネルギーを持つ成分が衝突した後、再び衝突エネルギーは時間とともに減少する(long trajectory)。レーザー電場(実線)のピークを少し超えたところで( $\omega \times t_0 \sim 17/180 \times \pi$ )イオン化した電子トラジェクトリが、最大の衝突エネルギーと最大の衝突確率を与える。

で大きな確率をもって生じる。1 レーザー周期につき 2 回電場強度は最大になる。ここでレーザーのパルス幅が十分に長いとしてレーザー電場の中のある特定の周期に注目し、 $f(t) = 1$ とおく。(同じことが別な周期でも起こるが、その場合には  $f(t)$  の値を変える)。

トンネルイオン化後、電子波束はレーザー電場とクーロンポテンシャルとが作る電場の中で運動する。三段階モデルでは、電子波束の代わりに、古典的な電子トラジェクトリの運動を考える。簡単のため、クーロン力に比べてレーザー電場の強度が大きいとする。 $t_0$  の時に電子がトンネルイオン化するとし、イオン化直後の電子の速度を 0 と仮定すると、 $t$  秒後の電子の位置は直線偏光のレーザー電場  $E = \cos(\omega t)$  に対して古典的なニュートン方程式を解いて

$$x(t) = e | E | / m \omega^2 \times [(\cos \omega t_0 - \cos \omega t) + \omega(t_0 - t)(\sin \omega t_0)] + x(0)$$

と表せる。

もしトンネルイオン化が電場強度のピーク前に起これば( $t_0 < 0$ )、電子はイオン核近傍には戻ってこない。電場のちょうどピークでイオン化が起これば( $t_0 = 0$ )、電子はレーザー電場の 1 周期後に速度 0 で戻ってくる。もし電子が電場のピークを越えてイオン化すると( $t_0 > 0$ )、電子はレーザー電場からエネルギーをもらい、加速されてイオン核に衝突する。 $0 < \omega \times t_0 < (\sim 17/180 \times \pi)$  のときには、衝突時のエネルギーは  $t_0$  の増加に応じて増大する(long trajectory)。レーザー電場の位相が 17 度付近でイオン化した電子は、最大の衝突エネルギー( $\sim 3.17 U_p$ )を得て、イオン化してからレーザー電場の約 2/3 周期の時間後に衝突する。あとで示

すように、衝突確率もこのときが最大になる。その後は、 $t_0$ が大きくなると、衝突エネルギーは減少する(short trajectory)。図 3 に、トンネルイオン化の時間とその再衝突の時間の関係を概念的に示す。実際には、電子はクーロン場の中を動くので、イオン核の近傍に電子が来たときに核の方に引き込まれ、衝突確率は高くなる(Coulomb focusing)[16]。また、最大の衝突エネルギーは若干高くなり $\sim 3.5 U_p$ になる。

$U_p$  はレーザーの強度に比例し、波長の自乗に比例するので、同じレーザー強度でも、波長が長くなると衝突エネルギーは増大する。例えば  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  のとき、800nm では最大の衝突エネルギーは $\sim 31 \text{ eV}$ であるが、2000nm では 193 eV になる。

楕円偏光・円偏光の場合には、イオン化した電子は  $x$  軸に垂直な方向にもレーザー電場によって加速される。Ellipticity が大きくなると、電子はイオン核から離れ、ついには再衝突しなくなる [17]。

### II-3 再衝突過程 [6]

イオン化した電子が分子に再衝突するとき、通常の電子線散乱過程と同様に、図 4 に示すように様々な過程が生じる。もしイオンと弾性的に衝突すれば、分子の構造を反映した散乱角で散乱される。また、もし衝突時に他の電子をたたき出したり励起したりすれば(非弾性衝突)、二重イオン化過程(double ionization)、2 電子励起過程、解離過程などが生じる。輻射性再結合過程が生じれば、衝突エネルギーに応じて軟 X 線領域の光パルス(高次高調波)が生成する。この古典的な三段階モデルは、量子力学的なモデル(Lewenstein model) [17]によって、妥当であることが確認されている。しかし、三段階モデルを用いて衝突確率を計算するためには、トンネルイオン化時の電子波束の初期速度を実験的に求める必要がある。

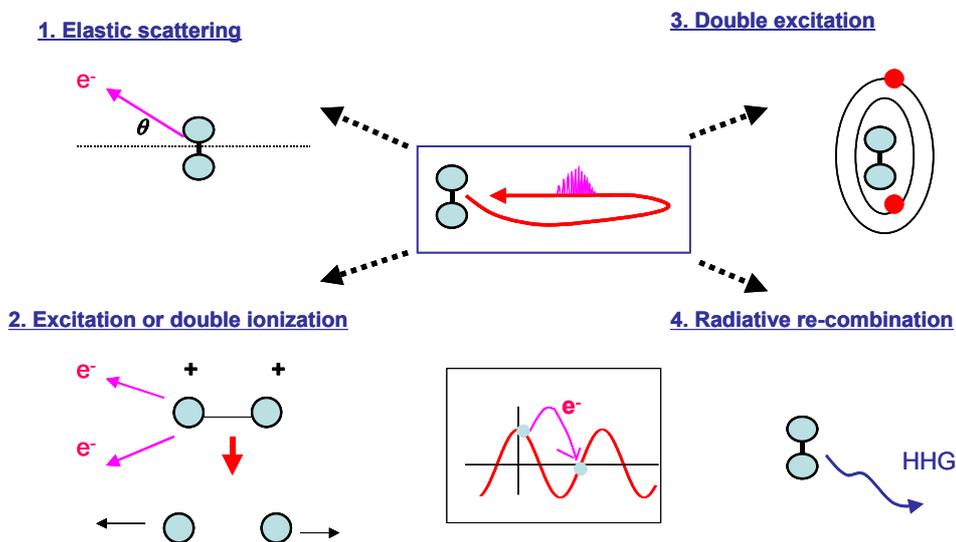


図 4. 電子の再衝突により、(1) 弾性散乱過程(elastic scattering) (2) 励起・二重イオン化過程(excitation or double ionization) (3) 2 電子励起過程(double ionization) (4) 輻射性再結合過程(radiative re-combination)(高次高調波発生)などの過程が生じる。電子はレーザー電場のピーク付近でイオン化してからレーザーの 1 サイクル以内に再衝突し、そのパルス幅は $< 1 \text{ fs}$ であるので、アト秒精度でこれらの現象が観測される。

### III. 再衝突電子波束の同定

本章では、水素分子のトンネルイオン化過程を用いて、再衝突電子波束の時間的・空間的な同定を行う。水素分子のイオン化により、互いに相関した波束対（電子波束と振動波束）が生成する。振動波束の運動を、再衝突電子波束の運動を測定するためのプローブとして用いる。

#### III-1. 水素分子のトンネルイオン化

図 5 に、水素分子とそのイオンの代表的なポテンシャル曲面を示す。近赤外レーザー電場の強度が $\sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の場合、トンネルイオン化はレーザー電場のピーク付近のみ起こるので、イオン化に際して水素分子の核は動かないと考えてよい。したがって、イオン化に伴う垂直遷移により、イオンの基底状態  $\text{H}_2^+(\text{X}\Sigma_g)$  に振動波束が生成する。 $\text{H}_2^+(\text{A}\Sigma_u)$  状態への垂直イオン化エネルギーは $\sim 35 \text{ eV}$  であるので、トンネルイオン化に際して A 状態に励起する確率は低い [19]。

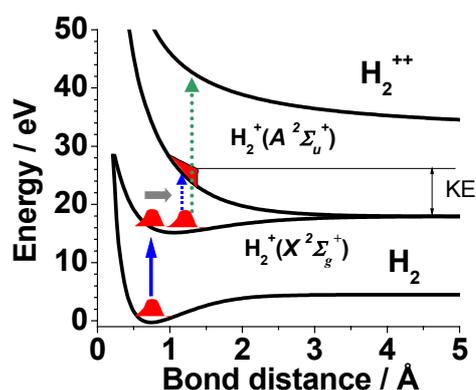


図 5. 水素分子とイオンの代表的なポテンシャル図。トンネルイオン化により、電子波束とともに、振動波束が  $\text{H}_2^+(\text{X}\Sigma_g)$  に生成する。この振動波束は、電子波束が再衝突するまでの間、X 状態上を運動する。再衝突が起こると、励起状態または  $\text{H}_2^{++}$  に励起され、解離する。解離種の運動エネルギーは、電子が再衝突したときの核間距離を表す。

イオン化後、振動波束はイオン化した電子波束が戻ってきて再衝突を行うまでの間、X 状態の上を動く。再衝突によって、振動波束は A 状態または他の励起状態や  $\text{H}_2^{++}$  状態に遷移する。これらのポテンシャルは解離性なので、解離種 H または  $\text{H}^+$  を生じる。解離種の運動エネルギースペクトルは、再衝突時の  $\text{H}_2^+ \text{ X}$  上の振動波束の位置に変換できるので、 $\text{H}_2^+ \text{ X}$  上の振動波束の運動から、いつ電子が衝突したのかがわかる。このように、トンネルイオン化によって同時に生成した振動波束の運動を時計として、電子波束の再衝突過程の測定に使う方法を分子時計法(Molecular Clock)と呼ぶ。

分子時計法において重要なことは、振動波束の運動が強レーザー電場によって影響を受けないことである。水素分子イオンの  $\text{X}\Sigma_g, \text{A}\Sigma_u$  状態のポテンシャル曲面は、分子がレーザー電場の偏光方向に平行に配列しているときに、最も大きなシュタルクシフトを受けるが、垂直方向の場合には影響されない。したがって、分子時計法を用いるときには、レーザーの偏光方向と垂直に配列している水素分子のみから生成した解離種の運動エネルギーを測定する必要がある。

#### III-2. 強レーザー電場中における水素分子の解離過程

水素分子の強レーザー電場による解離過程には、結合軟化過程 (Bond softening dissociation) [20]、イオン化促進過程 (Enhanced Ionization) [21]、および再衝突による解離過程 [6] の三つがある。まずトンネルイオン化過程により、 $\text{H}_2^+(\text{X}\Sigma_g)$  上に振動波束が生成する(図 6)。強レーザー電場が分子軸と平行な方向に存在していれば、X 状態と A 状態の電子波動関数が混合し、シュタルクシフトによって基底状態(X)のポテンシャルは押し下げられ、A 状態は押しあがる。そのときの強レーザー電場によって摂動を受けたポテンシャルは、

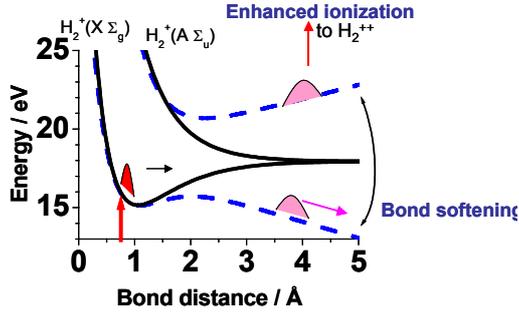


図 6. レーザー電場が無いとき(実線)と、レーザー電場が分子軸に平行に存在するとき(点線,  $I=2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ )の水素分子イオンのポテンシャル図。レーザー電場により、X 状態と A 状態が混合する。トンネルイオン化により X 上に生成した振動波束が、外側の古典的回帰点付近に来たときに(イオン化から  $\sim 7\text{fs}$  後)もしレーザー電場が存在していれば、ポテンシャルが開くので解離する(Bond softening dissociation)。また、さらに電場が存在し続ければ、もう一つの電子がはぎ取られ  $\text{H}_2^{++}$  に遷移し、解離する(Enhanced ionization)。これらの過程は、解離種  $\text{H}^+$  の運動エネルギースペクトルを測定することで区別できる。

$$E_{\pm} = (V_g + V_u)/2 \pm \sqrt{\Delta w^2 + \Omega^2}$$

と表される。ここで、 $V_g$ ,  $V_u$  はレーザー電場がないときの  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$  状態のポテンシャル、 $E_{\pm}$  はレーザー電場中の基底状態、 $E_+$  は励起状態のポテンシャル、 $\Omega \sim 0.5R|E(t)|$  ( $R$  は核間距離)、 $\Delta w = (V_u - V_g)/2$  である [22]。したがって、基底状態に働くシュタルクシフトの大きさは、

$$\begin{aligned} V(R, t) &= V_g - E_- \\ &= -\Delta w + \sqrt{(\Delta w)^2 + \Omega^2} \end{aligned}$$

となる [23]。電場強度がポテンシャル間隔に比べて弱い場合 ( $\Omega \ll \Delta w$ ) には、 $\alpha$  を分極率として  $V \sim 0.5\alpha E(t)^2$  と表されるが、強い場合 ( $\Omega \gg \Delta w$ ) には、 $V \sim 0.5R|E(t)|$  となり核間距離  $R$  に比例する

[23]。図 6 に、レーザー電場がないとき(実線)と、レーザー電場が分子軸に平行に存在するとき(点線,  $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ )の、ポテンシャル図を示す。また、レーザー電場によって誘起される力(laser induced dipole force,  $F = -\partial V/\partial R$ )はレーザーの電場強度程度の大きさになり、基底状態では正、励起状態では負の値を取る。核間距離  $R$  が  $1.5 \text{ \AA}$  でレーザーの強度が  $10^{14} \text{ W/cm}^2$  の時には、 $\sim 0.5\text{eV/\AA}$  になる。振動波束が外側の古典的回帰点に到達したときに、もしレーザー電場があれば、この力によって分子は解離する(Bond softening)。その後、ある特定の核間距離に到達すると、結合性電子がどちらかの原子に局在化し、さらにもう一つの電子のイオン化が促進され(Enhanced ionization)、 $\text{H}_2^{++}$  が生成し解離する。

これらの過程は、解離種  $\text{H}^+$  の運動エネルギーを測定することで区別できる。図 7(a) に、レーザー電場の偏光方向が分子軸と水平な場合の、 $\text{H}^+$  の測定された運動エネルギースペクトルを示す ( $40\text{fs}$ ,  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $800\text{nm}$ )。  $0.5\text{eV}$  と  $3\text{eV}$  付近のピークはそれぞれ、結合軟化・イオン化促進過程によるものである。再衝突による寄与は、これより高いエネルギー側に観測される(図 7(a)のスケールでは見えない)。レーザー電場が分子軸に垂直な場合は、X と A 状態がレーザー電場によって混合しないので、X 状態のポテンシャルは閉じたままであり、結合軟化やイオン化促進過程による分子の解離は生じず、再衝突過程のみから生成した解離種のみが観測される(図 7(b), ■)。

図 8 に、実験で用いたレーザーシステムの概略図を示す。手作りのチタンサファイア励起チャープパルス増幅レーザーシステムにより  $800\text{nm}$ ,  $40\text{fs}$ ,  $0.8\text{mJ}$  のレーザーパルスを生じさせた。実験の目的に応じて、このレーザーパルスを別々な光学系に導いた。

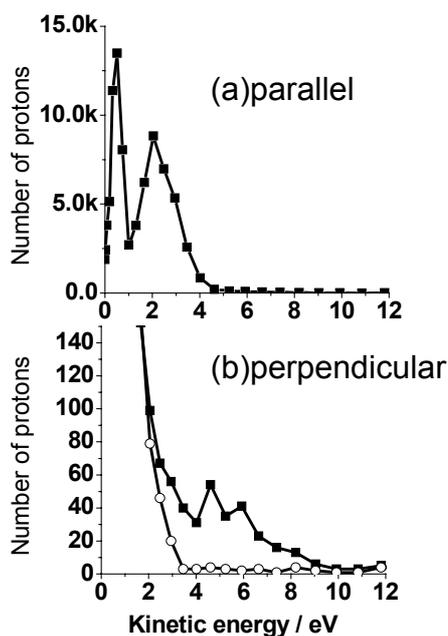


図 7 (a): レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 波長 800nm, レーザー電場の偏光方向が分子軸に水平なときの、 $\text{H}^+$ の運動エネルギースペクトル。レーザー電場の方向が分子軸に平行なときには、0.5 eV と ~3eV のピークにピークが見られる。これらは、それぞれ結合軟化過程、イオン化促進過程によるものである。再衝突によって生成した  $\text{H}^+$ の寄与は 4eV 以上に観測されるが、この図のスケールでは見えない。(b) : レーザー電場の偏光方向が分子軸に垂直なときの、 $\text{H}^+$ の運動エネルギースペクトル。レーザーの強度は(a)と同じである。このときには、結合軟化過程、イオン化促進過程による解離種は観測されない。直線偏光 (■)のときには、スペクトルは ~9 eV まで伸びているが、楕円偏光 (○,  $\epsilon = 0.3$ )にすると、高いエネルギー成分が観測されなくなる。この差を取ることで、電子再衝突によってのみ生成した  $\text{H}^+$ の運動エネルギースペクトルを得ることが出来る。

まず、800nm, 40fs のパルスが必要な場合には、レーザー電場の強度を適宜減少させ、真空チャンバーに導いた。波長を長波長側に変換したいときには、OPA (Optical parametric amplifier, TOPAS)に導き、その

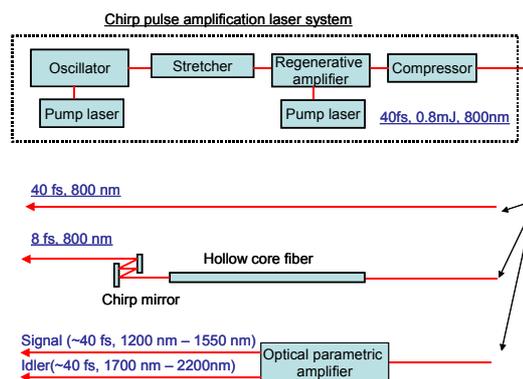


図 8. 実験に使用したレーザーシステムの概略図。チタンサファイア励起のチャープパルス増幅法により、800nm, 40fs, 0.8mJ のレーザーパルスを発生した。実験目的に応じて、このレーザーパルスをさらに別な光学系に導入した。アルゴンガスが充填された中空ファイバーとチャープミラーにより、パルス幅を 8fs に圧縮した。また、OPA (Optical parametric amplifier)を用いて、レーザー光を長波長側にシフトさせた。それぞれ、signal 光と idler 光を利用することにより、1200nm-1550nm, 1700nm-2200nm のレーザーパルスを得た。

signal 光と idler 光を利用した。また、希ガス充填された中空ファイバーとチャープミラーのシステムに導くことで、8fs, 800nm のレーザーパルスを作り出した。それぞれのレーザーパルスは、真空チャンバー内に設置された parabolic ミラーにより集光した。

解離種  $\text{H}^+$ の運動エネルギー分布は、イオン化領域を挟む二つの電極でイオンを加速し、飛行時間差型質量分析法 (Time-of-flight, TOF 法)を用いて測定した (図 9)。電極間 (3cm)に 1600V の電圧を印可し、イオンを MCP 側に加速した。加速方向の電極に直径 1mm の穴を開け、そこを通過するイオンのみが検出されるようにした。このとき、TOF 軸にたまたま平行に配列している水素分子から生成した解離種のみが、穴を通過し検出される。定量的には、8eV の  $\text{H}^+$ に対して、その検出角度は 8 度である。したがって、

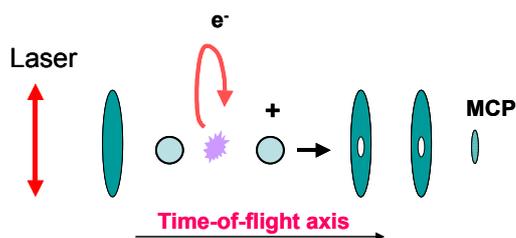


図 9. 飛行時間差型質量分析器(TOF)とレーザーの偏光方向の概略図。たまたま TOF 軸と水平な方向に配列している水素分子から解離した  $H^+$  のみが、電極の中央に開けられた 1mm の穴を通過し、MCP によって検出される。したがって、レーザーの偏光方向を TOF 軸と垂直にすれば(図の条件)、レーザーの偏光方向と垂直な方向に配列した分子から解離した  $H^+$  のみを検出できる。もしレーザーの偏光方向を TOF 軸と水平にすれば、レーザーの偏光方向と水平な方向に配列した分子から解離した  $H^+$  のみを検出できる。

レーザーの偏光方向を TOF 軸に対して垂直にすれば、分子軸が偏光方向と垂直になっている分子から生成した解離種だけを測定できる(図 9 の場合)。また、TOF 軸に対してレーザー電場の偏光方向を平行にすれば、分子軸が偏光方向と平行に配列している分子からの解離種だけを測定できる。

さらに、再衝突によって生成した解離種だけを選ぶため、直線偏光のレーザーで測定した解離種の運動エネルギーのスペクトル(図 7(b)■)から、楕円偏光で測定したスペクトル(図 7(b)○, ellipticity:  $\varepsilon=0.3$ )を差し引いた。Ellipticity が増大すると、電子波束は再衝突までの間にイオン核から逸れ、再衝突の確率は減少する。後述のように、 $\varepsilon=0.3$  になると、ほとんど衝突しなくなる。図 7(b)から、運動エネルギーが 4eV 以上の解離種は、再衝突によるものであることがわかる。このように、分子軸と垂直な方向にレーザー電場を照射し、直線偏光と楕円偏光で測定されたスペクトルを比較することで、再衝突によってのみ生成した  $H^+$  の運動エネルギースペクトルを選ぶことができ

る。

なお、強レーザー光を分子に照射することによって生じるレーザー誘起の力を利用して、分子の配列 [24]・配向 [25]・並進運動 [26]・振動運動 [23,27]を制御することが出来る。これらは分子光学(Molecular Optics)と呼ばれている。また、回転波束を生成し、その周期以内にレーザー誘起の力を与えることで、回転準位間の遷移を制御できることが示されている [28]。同様に振動波束を生成し、強レーザー光を振動の 1 周期以内の異なるタイミングで照射することにより、振動波束の解離過程の制御 [27]、振動波束の加速または停止を制御することができる [23]。例えば、振動波束が外側の古典的回帰点に到達したときにレーザー電場が存在していれば、分子は解離する( $\sim 1/2 T_v$ ,  $T_v$  は振動の 1 周期)。核間距離が伸びている時に( $\sim 1/4 T_v$ )にレーザー電場を与えると、分子内振動は加速される。他方で、核間距離が縮んでいく時( $\sim 3/4 T_v$ )にレーザー電場を与えると、振動波束は停止する。(振動の励起状態から基底状態に選択的に遷移する。)これらの現象は、 $\sim 8\text{fs}$  のレーザーを用いたポンプ (振動波束の  $H_2^+X$  上への生成)、コントロール (レーザー電場によって誘起された力の印可:ポテンシャル曲面の変形)、プローブ(クーロン爆発)というポンプ-コントロール-プローブ法によって測定されている [25]。

### III-3. 再衝突電子の空間分布

トンネルイオン化後の電子波束は、トンネルイオン化時の電子波束の持つ初期速度とレーザー電場によって、再衝突までの間に空間的に広がる。直線偏光の場合、レーザー電場の偏光方向に垂直な方向への広がり、全再衝突の確率を決める。垂直方向にはレーザー電場が作用しないので、空間的な広がりはこの方向へのトンネルイオン

化時の電子波束の初期速度 (Lateral initial velocity,  $dv_{\perp}$ ) のみによって決まる。もし再衝突までの間に電子波束が大きく広がれば、衝突の確率は低くなる。

電子波束の縦方向への空間的な広がり、再衝突確率のレーザー電場の ellipticity 依存性を測定することで、実験的に求めることが出来る [17]。図 10(a)に、その概略図を示す。この図では、分子軸がレーザー電場の主な偏光軸(x)と垂直に配列しているとしている。レーザー電場が直線偏光であれば、電子波束は電場方向(x)に運動をするが(赤)、もしその垂直方向(y)にレーザー電場が加われば、電子波束はその方向に押される(青)。最大の衝突エネルギーを持って衝突するときの、衝突時の電子波束の平均的なイオン核からの距離  $dy$  は、レーザーの ellipticity ( $\varepsilon = E_y/E_x$ )に比例し、

$$dy = 5.14\varepsilon E / m\omega^2$$

の関係にある。ここで、 $E_y$ ,  $E_x$  はそれぞれのレーザー電場の方向成分である。したがって、イオン化から再衝突までの時間を  $dt$  とすれば、縦方向の初期速度は  $dv_{\perp} = dy/dt$  から求めることが出来る。また、レーザー電場の主な成分が分子軸と水平に配列している場合、その偏光方向を  $y$  軸と平行とする。この場合はレーザー電場の ellipticity を  $\varepsilon = E_x/E_y$  と定義し、上の式で  $dy \rightarrow dx$  とする。

図 10 (b)に、再衝突によって生成した  $H^+$  の信号数を、レーザー電場の ellipticity の関数として示す。それぞれの ellipticity で  $H^+$  の運動エネルギースペクトルを測定し、4eV 以上の運動エネルギーを持つ  $H^+$  の信号を積分した。青●はレーザー電場の主な偏光方向が分子軸と水平な場合、赤▲は垂直な場合の測定された生成数を示す。それぞれ、直線偏光の時に最も衝突の確率が高く、

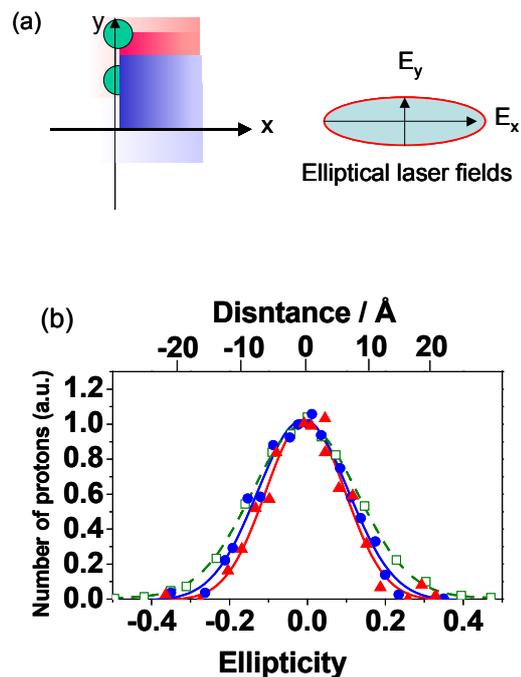


図 10. (a): レーザー電場が直線偏光のとき(赤)と、楕円偏光のとき(青)との、電子波束の広がりの概略図。レーザーが  $x$  方向に直線偏光している場合には、電子波束は  $x$  軸方向に運動し再衝突する。このとき、 $y$  方向の広がり、トンネルイオン化時の  $y$  方向への電子波束の初速度によって決定される。レーザー電場の  $y$  成分を徐々に増やしていくと(ellipticity を大きくすると)、電子波束は衝突の時間までに  $y$  方向に押され、衝突確率は低くなる。再衝突確率の ellipticity 依存性を実験で求めることにより、最大のエネルギーを持って衝突するときの、衝突時の電子波束の広がりを見積もることが出来る(本文参照)。(b): レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 波長 800nm のときの、 $H_2^+$  の再衝突確率のレーザー-ellipticity 依存性(レーザー電場と分子軸が垂直な場合(▲)、平行な場合(●))。比較のため、アルゴン(□)についての結果も同時に示す。レーザー電場の ellipticity が増大すると、電子波束がイオン核よりも逸れ、再衝突の確率が減少する。上軸に、ellipticity から変換した衝突時における平均の電子波束の、イオン核からの位置を表す(本文参照)。

ellipticity が大きくなるにつれ低下し、全体の形状は正規分布に従うことがわかった。この ellipticity 依存性から、 $1/e$  平均の電子

波束の空間的な広がりや縦方向の初期速度を求めると、分子軸と平行な場合には、それぞれ  $dx = 9\text{\AA}$ 、 $dv_{\perp} = 5.0\text{\AA}/\text{fs}$ 、垂直な場合には  $dy = 7.7\text{\AA}$ 、 $dv_{\perp} = 4.2\text{\AA}/\text{fs}$  となった。図 10(b)の上軸に、イオン核からの位置  $dy$  ( $dx$ ) を示す。このことから、再衝突時の電子波束は、その直径が  $\sim 15\text{\AA}$  のナノビームであるといえる。

比較のために、図 10(b)中に同じレーザー強度・パルス幅で測定したアルゴン原子の再衝突による二重イオン化過程の ellipticity 依存性を示す (□)。実験結果は正規分布でよくフィッティングでき、1/e 平均の初期速度は  $dv_{\perp} = 5.4\text{\AA}/\text{fs}$  と求められた。原子の場合には、初期速度の理論式が提案されており [10]、縦方向の速度は原子単位を用いて  $dv_{\perp} = (|E|/\sqrt{2Ip})^{1/2}$  で与えられる。この式から計算すると、 $dv_{\perp} = 5.6\text{\AA}/\text{fs}$  となり、実験で得られたアルゴンの縦方向の初期速度とほぼ同じになる。(なおレーザー電場と水平な方向の初期速度は  $dv_{\parallel} = |E|^{1/3}$  で与えられる)。水素分子とアルゴンはほぼ同じ第一イオン化エネルギー ( $Ip = 15.5\text{eV}$ ) を持つが、水素分子の実験値は原子についての理論式から得られるよりも低い。これは水素分子の電子軌道がアルゴンとは異なることに起因すると考えられる。分子のトンネルイオン化に関しては様々なモデルが提案されている [13-15] が、定性的には、より広がりを持つ電子軌道の方が、平均の初期速度が遅いと考えられる。

### III-4. 再衝突電子の時間構造

以上のように、トンネルイオン化時の電子波束の初期速度が実験的に得られたので、イオン核から見た再衝突電子波束の時間構造を三段階モデルを用いて計算する。電子波束を、それぞれ異なる初期速度・初期位置を持つ電子トラジェクトリの集合と見な

す。電子トラジェクトリのレーザー電場中およびクーロン場中での運動を、古典的なニュートン方程式を解いて求めた。全電子トラジェクトリの中で、単位時間 ( $\Delta t$ ) あたりに元のイオン核に戻ってきた電子トラジェクトリのみを衝突に寄与すると考え、換算電子密度 (Equivalent current density [ $\text{Amperes} / \text{cm}^2$ ] = Number of trajectories that collides with the ion core / total number of trajectories /  $1\text{\AA}^2 / \Delta t$ ) を計算した。水素分子イオンの核間距離は  $0.9\text{\AA}$  とし、衝突の断面積を  $1\text{\AA}^2$  と仮定している。また、衝突時に X-A 状態間のエネルギー差以上の運動エネルギーを持つ電子トラジェクトリのみを、解離種を生成する有効な電子トラジェクトリとした。

図 11(a) に、レーザー強度が  $1.5 \times 10^{14} \text{W}/\text{cm}^2$ ,  $800\text{nm}$ ,  $40\text{fs}$  のときの、計算された再衝突電子の換算電子密度の時間依存性を示す。この図から、再衝突電子波束はイオン化後、レーザー周期  $T$  の  $\sim 2/3$  ( $\sim 1.7\text{fs}$ ) に大きな確率を持ってイオン核に衝突し、その後  $\sim 5/4T$ ,  $\sim 7/4T$  秒後・・・に何回か衝突することがわかる。図 11(c)の上図に、その様子を概略的に示す。2回目以降の衝突確率の減少は、電子波束が空間的に広がることによるが、それ以降はクーロン場のために急激には衝突確率は減少しない。はじめのピークは全体の衝突確率の 50% を含み、その幅は  $< 1\text{fs}$  であるので、このピークを分子の動力学を測定するためのプローブとして使用することが出来る。

### III-5. 時間構造の実験的確認

計算で得られた再衝突電子波束の時間構造を、水素分子イオンの振動波束による分子時計を用いて実験的に確認した。始めに、図 11(a) の再衝突電子の時間構造を用いて、予測される解離種  $\text{H}^+$  の運動エネルギーを計算した。まず、 $\text{H}_2^+\text{X}$  上の振動波束の運動を時間依存のシュレーディンガー方程式を解

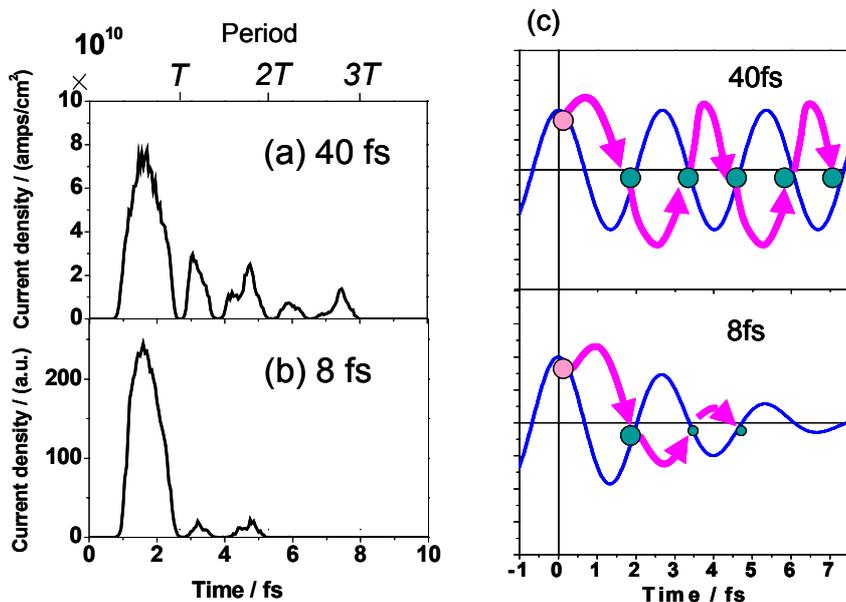


図 11: レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 波長 800nm、レーザーのパルス幅が(a) 40fs, (b) 8 fs のときの計算された再衝突電子の換算電子密度の時間依存性。(c)に、レーザー電場(青線)と再衝突の時間を概略的に示す。レーザーパルスの幅が 40fs の場合には、一回のトンネルイオン化につき多数回の衝突が起こるが、レーザーパルスの幅が 8fs になると、2回目以降の再衝突の確率は低く抑えることができる。

いて計算した。初期振動波束として  $\text{H}_2(\text{X})$  の振動波動関数にトンネルイオン化確率の核間距離依存性を補正したものを用了。(核間距離が異なると垂直イオン化エネルギーが異なるので、トンネルイオン化の確率も異なる。) この振動波束が、図 11(a)で得られた再衝突電子の時間構造に従って  $\text{H}_2^+\text{A}$  上に遷移するとして、解離種  $\text{H}^+$  の運動エネルギースペクトルを計算したものを図 12(a)に示す。図 12(a)の赤い点線は、図 11(a)の最初に戻ってくる ( $dt = 1.7\text{fs}$ ) 電子波束によってのみによって生成した解離種の運動エネルギースペクトル、青い点線は三番目のピークのみ、実線は五つすべてのピークの寄与を表す。最初と三つ目のピークは時間にして 2.7fs 離れているが、この差を運動エネルギー上で区別することが出来ることがわかる。図 11(a)の上軸に、解離種の運動エネルギーから変換した時間軸を示す。これは分子時計の時間軸を表し、イオン化

によって振動波束が生成した時刻を原点にとっている。

図 12(a)に、実験で得られた運動エネルギースペクトルを示す (■)。レーザーが直線偏光と楕円偏光 ( $\epsilon = 0.3$ ) のときの運動エネルギースペクトルを測定し、その差を取ることで再衝突によってのみ生成した解離種のスペクトルを得た。実験結果は計算結果とよく一致する。6.2eV に見られるピークは、もし解離がイオン化直後に起こったと仮定したときのエネルギー(8.2eV)と区別出来る。これらのことから、励起に寄与する再衝突電子波束は、空間的・時間的に局在化していることがわかった。

### III-6 孤立した単一アト秒電子パルスの発生 [32]

より短いレーザーパルスを使えば、一回のイオン化によって生ずる再衝突電子波束の多数回の衝突確率を減少させることがで

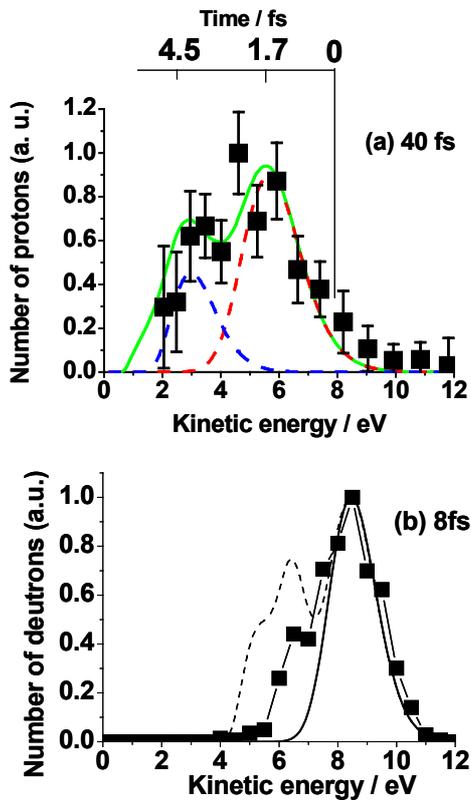


図 12. (a): レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 波長 800nm、レーザーのパルス幅が 40fs のときの、再衝突によって  $\text{H}_2$  から生成した  $\text{H}^+$  の観測された運動エネルギースペクトル(■)。図中のダッシュ線は、図 11(a)のはじめのピークのみからの寄与、点線は三番目のピークのみからの寄与、実線は五つすべてのピークからの寄与を表す。図中の上軸は、解離種が A 状態から解離したとしたときの、運動エネルギーから変換した時間軸。(b): レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 波長 800nm、レーザーのパルス幅が 8fs のときの、再衝突によって  $\text{D}_2$  から生成した  $\text{D}^+$  の運動エネルギースペクトル。解離種  $\text{D}^+$  のコインシデンス測定を行うことで、解離ポテンシャルを  $\text{D}_2^{++}$  に特定した。図中の実線は、図 11(b)のはじめのピークのみからの寄与を表し、点線は図 11(a)のすべてのピークからの寄与を表す。8fs のレーザーを用いることで、多数回の衝突を避けることが可能になることが示された。

きる(図 11(c))。図 11(b)に、レーザーのパルス幅が 8fs,  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  のときの、計算された再衝突電子波束の換算電子密度の時間

依存性を示す。レーザーパルスの中央付近でイオン化した電子は、2 回目の衝突時間 ( $dt = \sim 3.3\text{fs}$ )にはレーザー電場の強度が低下しているため、2 回目以降の衝突確率は低くなる。 $-1.3\text{fs}$  付近の電場ピークからイオン化した電子は、2 回目に衝突するときにはまだ電場の強度が高いが、イオン化の確率は低いので、全体の電子密度への寄与は少なくなる。

図 11(b)の計算結果を実験的に確かめた。まずチャープパルス増幅された 800nm, 0.4mJ のレーザーをアルゴンガスで充填された中空ファイバーの中に導き、自己位相変調によってスペクトル幅を 700nm-900nm 程度に広げた。ファイバーからのレーザー出力を四枚のチャープミラーに反射させることにより、パルスを圧縮した。このとき、反射回数を多めにしてチャープを余分に補正しておき、測定チャンバーまでの光路の間に異なる厚さの熔融石英板を挿入することにより、パルスの長さを調整した。

パルス幅は SPIDER 等の方法によって測定できるが [30]、水素分子をイオン化したときに生じる解離種の運動エネルギーから分子時計法を用いて見積もることが出来る。レーザーのパルス幅が短くなると、 $\sim 5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  のとき、1 レーザーパルスの中で連続的に二重イオン化が起こる [31]。レーザーパルスの立ち上がりで  $\text{H}_2^+$  が生成し、振動波束がいくらか動いたところで、再びイオン化され、 $\text{H}_2^{++}$  が生成する。このとき、はじめのイオン化から 2 回目のイオン化までの時間差は、レーザーパルスがどれだけ急峻に立ち上がるか、すなわちパルス幅に依存する。レーザーパルスが  $\sim 8\text{fs}$  のときには、解離種の運動エネルギーは 7-8eV にピークを持つ。12fs の時にはおよそ 5eV になる。この連続的二重イオン化過程によって生成した解離種は、レーザーと分子軸との偏光方向によらず等方的な分布を持つ。また、このイオン化過程が起こるためには、

$\sim 5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  の強度が必要なので、それ以下のレーザー強度にすればこの過程からの寄与を無くすことが出来る。

図 12(b) に、8fs,  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 800nm のレーザーで重水素分子( $\text{D}_2$ )をイオン化したときの、再衝突によってのみ生成した  $\text{D}^+$  の運動エネルギースペクトル(■)を示す。ここで、互いに同じ運動量の絶対値を持って反対方向に生成する  $\text{D}^+$  と  $\text{D}^+$  のコインシデンス測定を行い、解離種の生成チャンネルを  $\text{D}_2^{++}$  に特定した。図中の実線は、図 11(b) の換算電子密度の時間構造のはじめのピークのみから計算した  $\text{D}^+$  の運動エネルギーである。点線は、図 11(a) (パルス幅 40fs) のときの換算電子密度を用いた  $\text{D}^+$  の、 $\text{D}_2^{++}$  から解離したときの運動エネルギー分布である。実測されたスペクトルはその中間にあり、パルス幅が短くなると、2回目・3回目の衝突が抑制されることがわかる。このように、短いレーザーパルスを用いることで、一回のトンネルイオン化につき、ほぼ一回だけ衝突するような条件を作ることが出来る事が確認された。

なお、8fs のレーザーの強度は、気相原子のイオン化による反跳運動量を測定することで決定した。もしレーザーが円偏光の場合、強レーザー電場によるイオン化によって生成した電子の運動エネルギーは、 $2Up = 2 \times e^2 |E|^2 / 4m\omega^2$  を中心とした分布を持つ。トンネルイオン化時に、イオン核は電子の反跳を受け、わずかに加速される。もし水素分子流の運動量分布が十分に小さければ、この反跳運動量を測定できる。本研究では、分子ビーム法と画像観測法を組み合わせ、反跳運動量を測定した [33]。レーザー電場の偏光平面を、分子流と垂直に選び、イオン核の反跳運動量からイオン化された電子の運動量分布および  $Up$  を計算し、その値からレーザー電場の強度を決定した。

この章では以上のように、水素分子のトンネルイオン化過程を用いて、再衝突電子波束の時間構造と空間構造を決定した。次の章で、どのように再衝突電子波束を分子の振動波束の測定に用いるのかを記述する。

#### IV. 重水素分子イオンの振動波束運動の測定 [7]

本章では、前章で同定した再衝突電子波束を用いて、重水素イオン分子の振動波束の運動を測定した結果を示す。ここで、新たに「レーザー 1 サイクル以内で起こるポンププローブ動力学(Sub-laser-cycle pump-probe dynamics)」という概念を提出する。この方法は、従来のポンププローブ法になぞらえることが出来る。重水素のトンネルイオン化による  $\text{D}_2^+(X)$  上への振動波束(と電子波束)の生成がポンプ過程に、電子波束の再衝突による非弾性散乱過程がプローブ過程に相当する。トンネルイオン化過程はレーザー電場のピーク付近で起こり、再衝突はレーザー電場周期の 2/3 で大きな確率を持って起こるので、レーザーの波長を変えることでポンププローブの時間差をアト秒の精度で変化させることが出来る。本研究では、800nm, 1200nm, 1530nm, 1850nm の波長のレーザーを用いた。それぞれ、イオン化から再衝突までの時間は、1.7fs, 2.7fs, 3.4fs, 4.2 fs となる。それぞれの波長での振動波束の位置を、電子再衝突によって生成した解離種( $\text{D}^+$ )の運動エネルギー分布を測定することで求めた。

チャープ増幅された 800nm, 0.5mJ, 40fs のパルスを Optical Parametric Amplifier (OPA) に導入し、その波長を 1200nm から 1850nm までシフトさせた。1200nm, 1530nm については OPA 出力のシグナル光を、1850nm についてはアイドラー光を利用した。それぞれを III 章と同様に、TOF 軸と垂直に真空チャンバー内に挿入し、レーザーの偏光軸と垂直な方向に配列した分子のみから解

離した  $D^+$  の運動エネルギースペクトルを測定した。

図 13 に、四つの異なる波長で測定した  $D^+$  の運動エネルギースペクトルを示す。それぞれ、直線偏光と楕円偏光のレーザーで測定し、得られた  $D^+$  の信号数の差を取ること、再衝突のみによって生成した  $D^+$  の運動エネルギースペクトルを得た。図から、波長が長くなるにつれて、運動エネルギースペクトルは低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、イオン化から再衝突までの時間が長くなると、振動波束はより長い距離を進むという定性的な予測と一致する。

次に、再衝突によって励起される解離ポテンシャルを  $D_2^+(A)$  として、 $D^+$  の運動エネルギースペクトルから  $D_2^+(X)$  上の振動波束の運動を定量的に求めた。まず運動エネルギースペクトルを解離ポテンシャルに投影して、それを X-A 間の遷移断面積の核間距離依存性を考慮して X 上に投影する。投影されたスペクトルのピーク的位置を、それぞれの波長（再衝突の時間）での平均の振動波束の位置としてプロットした（図 14 の ■）。 $D_2^+$  の振動の 1 周期は  $\sim 24$  fs であるので、測定された時間の範囲 (1.5 fs – 4.5 fs) では、振動波束の運動はほぼ直線的である。図 14 中に、時間依存の波動方程式を解いて求めた  $D_2^+(X)$  上の振動波束の期待値の時間変化を実線で示す。振動波束の運動を 0.05 オングストローム以下、200 アト秒の精度で測定することが出来た。また、図 13 中のスペクトルにおいて、 $D_2^+(A)$  からの寄与を ▲ で記した。これより高エネルギー側は、 $D_2^{++}$  から解離した成分の寄与が、また低エネルギー側には、2 回目・3 回目の衝突の寄与と、他の解離チャンネルからの寄与が含まれると考えられる。

実際には約 40 fs のパルス幅を持つレーザーを用いて測定しているにもかかわらず、

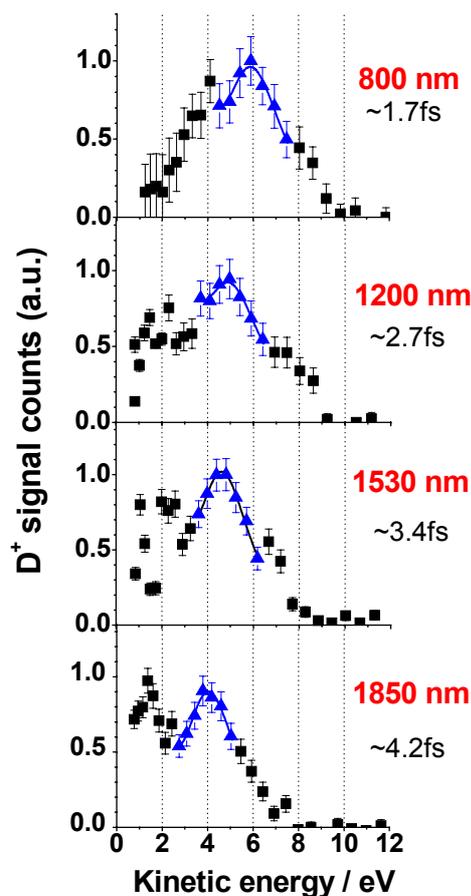


図 13. レーザーの強度  $I = 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、レーザーのパルス幅が  $\sim 40$  fs のときの、 $D_2$  から生成した  $D^+$  の運動エネルギースペクトルの波長依存性(上からそれぞれ 800 nm, 1200 nm, 1530 nm, 1850 nm)。対応する再衝突の時間は、図 11(a)中のはじめのピークをとって、それぞれ 1.7 fs, 2.7 fs, 3.4 fs, 4.2 fs となる。再衝突の時間が長くなると、スペクトルが低エネルギー側にシフトするが、これは振動波束が核間距離の大きな方向に動いていることに対応する。

アト秒の精度での測定が可能であることを示した。これは、トンネルイオン化に際して同時に生成する振動波束と電子波束が互いにエンタングルしていることに密接に関わりがある。トンネルイオン化はレーザー電場のピーク付近で起こるが、あるピークで生成した振動波束(または電子波束)と、別な電場サイクルのピークで生成した振動

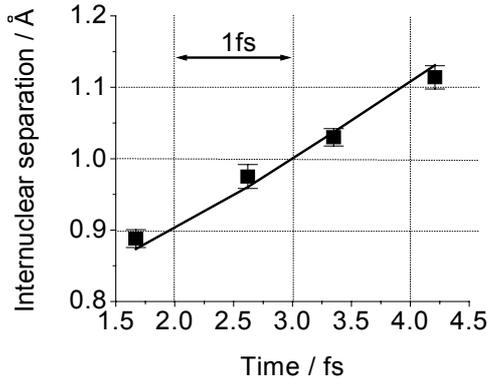


図 14. 測定された  $D_2^+(X)$  上の振動波束の位置の期待値の時間変化 (■)。図 13 中のスペクトルのピークを A 状態から解離したのものとして、運動エネルギーを再衝突時の核間距離に変換した。図中の直線は、計算された  $D_2^+(X)$  上の振動波束の位置の期待値の時間変化を表す。

波束（電子波束）とはコヒーレントに相互作用しない。これは、同時に生成した振動波束と電子波束の間で位相を共有しているからである。もしそうでないならば、別な電場サイクルのピークで生成した振動波束はコヒーレントに相互作用し、振動波束の形状はレーザーのパルス幅によって決まる帯域幅に依存することになる。エンタングルした波束対が生成するということが、レーザー 1 サイクルの中で起こるダイナミックスが成り立つことを保証している。

## V 分子内束縛電子波束の測定[34]

本章では、再衝突電子波束のコヒーレントな性質を利用して、どのように分子内の束縛電子波束の運動が測定できるのかを量子力学的計算により示す。

これまで、再衝突電子というあたかも一つの電子がイオン化して再衝突するかなのような表現を用いてきたが、実際には、トンネリオン化が起こるレーザー電場の強度領域では分子内の（束縛状態の）電子波動関数の一部が連続状態に時間発展する。連

続状態に放出された電子波束の一部が元の分子に戻って来て、束縛状態に残された電子波束とコヒーレントに相互作用すると、高次高調波が発生する。本章では、既に束縛状態に電子波束が生成していると、束縛状態の電子波束の時間発展が高次高調波のスペクトルに記述されることを示す。

本研究で示す方法では、再衝突電子波束の衝突エネルギーは時間に対してチャープしているという性質を利用する。言い換えれば、高次高調波のエネルギーは時間に変換できる。したがって、レーザー 1 パルスの中で一回しか再衝突が起こらないという条件を達成する必要がある。そこで、包絡線の中で位相が固定された (carrier-envelope phase fixed) レーザーを仮定する [35]。そのようなレーザー電場を

$$E(t) = \sin(\omega(t - t_0)) \times \exp(-(t - t_0)^2 / 2\sigma^2)$$

と表す。ここで、 $\sigma = 6 / \sqrt{8 \ln 2}$  fs,  $t_0 = 1.1$  fs, 1600 nm とした (図 15(a))。

簡単のために、2 中心 1 電子系の 1 次元モデルを用いた。初期電子波動関数は、レーザー電場がないとしたときの電子固有関数の基底状態  $\psi_0$  と励起状態  $\psi_1$  とのコヒーレントな重ね合わせで以下のように表した。

$$\Psi = \psi_0 + \psi_1 \exp(-i\Delta E t / \hbar + \phi)$$

ここで、 $\Delta E$  は基底状態と励起状態間のエネルギー差、 $\phi$  は初期位相である。電子波束の時間発展を時間に依存したシュレーディンガー波動方程式を解いて求め、同時に双極子モーメントの加速度 (dipole acceleration,  $\langle \ddot{d}(t) \rangle$ ) の時間発展を計算した。そのフーリエ変換を計算することで、高次高調波のスペクトルを得た。

図 15(b), (c) に、計算された高次高調波のスペクトルを示す。レーザー電場の強度は

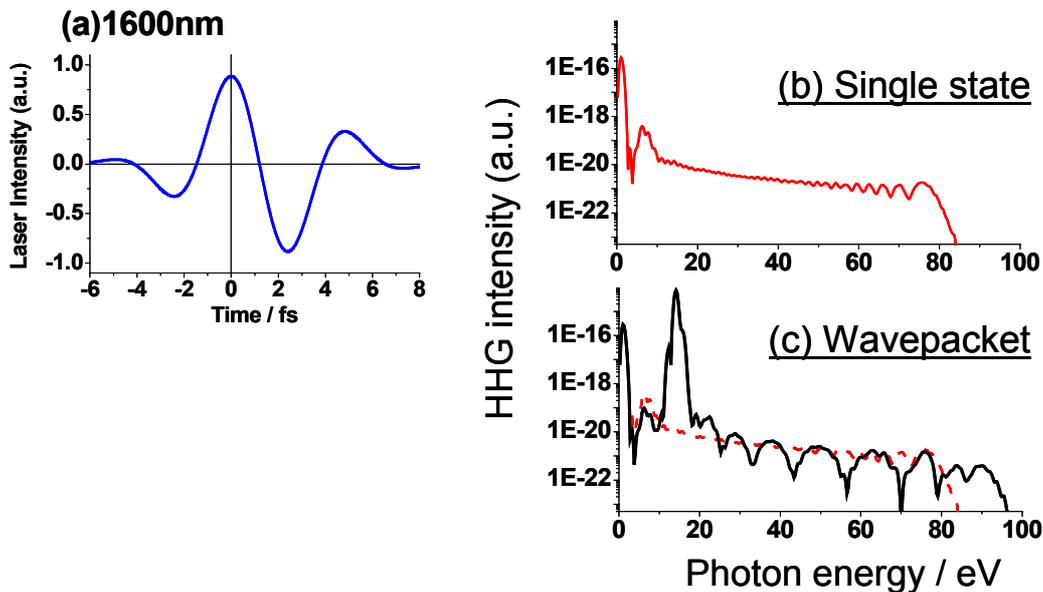


図 15. レーザーの強度  $I = 1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ 、レーザーのパルス幅が  $\sim 6 \text{fs}$ 、波長  $1600 \text{nm}$  のときの、計算された高次高調波のスペクトル。(a) にレーザー電場を示す。もしレーザー電場の位相が固定されれば、1 レーザーパルスに対して一回だけ再衝突が起こるといった条件が達成される。 $\sim 0 \text{fs}$  の電場ピークでイオン化した電子波束は、図中の太線の時間領域に再衝突する。この時間領域が、束縛電子波束の運動が高調波のスペクトルに記述される領域である。(b)電子波束が生成していない場合(第一電子励起状態のみに励起されている場合)、および(c)電子波束が生成している場合の、高調波の計算されたスペクトル。(b)では、高調波のスペクトルは連続になるが、(c)では、スペクトルは周期的なへこみを持つ。高調波のスペクトルはイオン化してからの時間と対応していることから、へこみは、再衝突電子波束が分子内の束縛電子波束と逆方向に動いているときに現れることがわかる。スペクトル上に束縛電子波束の運動が記述されることから、本方法をマッピング法と呼ぶ。

$10^{14} \text{W/cm}^2$  である。図 15(b)は初期波動関数が第一電子励起状態のみに存在するときの時のスペクトル、図 15(c)は電子波束があらかじめ生成しているときのスペクトルを示す ( $\Delta E = 14.2 \text{ eV}$ , 電子波束の周期は  $290 \text{ as}$ )。 (b)のスペクトルには、よく知られる高調波の構造が見られないが、これはパルスの中で電子が一回しか再衝突しないためである。他方で、(c)ではスペクトルが周期的なへこみを持つ。このへこみの間隔は、生成している束縛電子波束の周期と関係がある。異なるエネルギー準位間隔(周期)を持つ初期波束を生成し、高調波のスペクトルを計算したところ、束縛状態の電子波束の運動の

周期が遅くなれば、スペクトル上に現れるへこみの間隔は大きくなることがわかった。なお仮定したポテンシャルにおいて、励起状態の垂直イオン化エネルギーは  $18.6 \text{ eV}$  と大きいので、トンネルイオン化は励起状態のみから起こり、励起状態の電子波動関数の 1%のみが連続状態にイオン化される。

高次高調波のエネルギーは、イオン化してからの時間に換算できる。電子の再衝突エネルギーは時間に対して増大し(short trajectory)、レーザー電場の約  $2/3$  の周期のときに最大値( $\sim 3.5 U_p$ )に到達する。その後、衝突エネルギーは時間とともに減少する(long trajectory)。高次高調波は輻射性再結合

過程であるので、衝突エネルギーは高調波の波長（エネルギー）に変換される。このように、ある高調波のエネルギーを与える電子のトラジェクトリには二つあるが、実験的に *short trajectory* のみの寄与を選択することが出来るので [36]、高調波のスペクトルを時間と一対一に対応づけることが出来る。定量的には、高調波のスペクトルは  $\langle \ddot{d}(t) \rangle$  のフーリエ変換であるということから、時間領域を区切ってフーリエ変換することで、高調波のエネルギーと時間との関係を求めた。その結果を図 16 に示す。左図はレーザー電場の時間発展、下図は高調波のスペクトルである。中央図は、高調波のエネルギーと時間との関係を表す。

これらの解析により、分子内の束縛電子波束が再衝突する電子波束と逆方向に動いているときに、スペクトルはへこみを持つことがわかった。束縛状態の電子波束の運

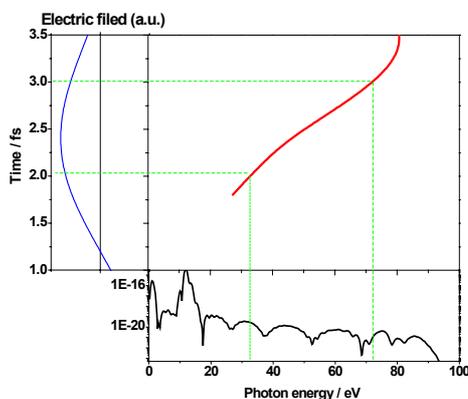


図 16. (左図)レーザー電場の時間発展 (下図)高調波のスペクトル (中央図)時間とエネルギーとの関係を表す図。再衝突時の電子のエネルギーは時間とともに増大し(*short trajectory*)、最大のエネルギーに到達した後、減少する(*long trajectory*)。レーザーのパルス幅が短いので、*short trajectory* の寄与のみが高調波のスペクトルに表れる。

動がスペクトル上に表れるので、この方法をマッピング法と呼ぶ。また、もし束縛状態の電子波束が、他の電子や振動運動などによりコヒーレンスを失い、次第に減衰していくような場合、図 15(c)中のへこみの振幅は小さくなってゆく。このことから、電子波束運動の減衰速度をも得ることが出来る。

実際の実験では、ポンププローブ法を用いるのが妥当であると考えられる。ポンプパルスで束縛状態の電子波束を生成し、プローブパルスでその運動を測定する。マッピング法では、ポンプとプローブの時間差を変える必要はなく、スペクトル上に時間発展が記述される。しかし、もし時間差を変えると、図 15(b)のへこみは全体的に横にシフトする。これはスペクトルのエネルギーと時間とが一対一の関係にあることから明らかである。図 17(a)に、800nm, 3fs,  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  のときの高調波のスペクトルの、ポンププローブの時間差依存性を示す。時間差が大きくなると、スペクトルは周期的にシフトする。スペクトル上のある波長に注目して、時間差を変えると、その強度は束縛状態の電子波束の周期で変動する(図 16(b))。この方法は、マッピングされる時間領域（高調波のエネルギー領域）に比べて束縛状態の電子波束がゆっくり動く場合に適用することが出来る。

## VI まとめ

強レーザー電場を分子に照射することによって生成する再衝突電子波束は、分子の構造変化や束縛電子の運動の測定に使用できることを示した。再衝突電子波束は、(1) パルス幅が <1fs、(2) 換算電子密度が  $10^{11} \text{ Amps/cm}^2$ 、(3) ビームサイズが  $50 \text{ \AA}^2$  であるという特徴を持つことが明らかになった。軟 X 線領域の原子分子ダイナミックスの研究には、従来、共鳴線・電子線・イオン線・

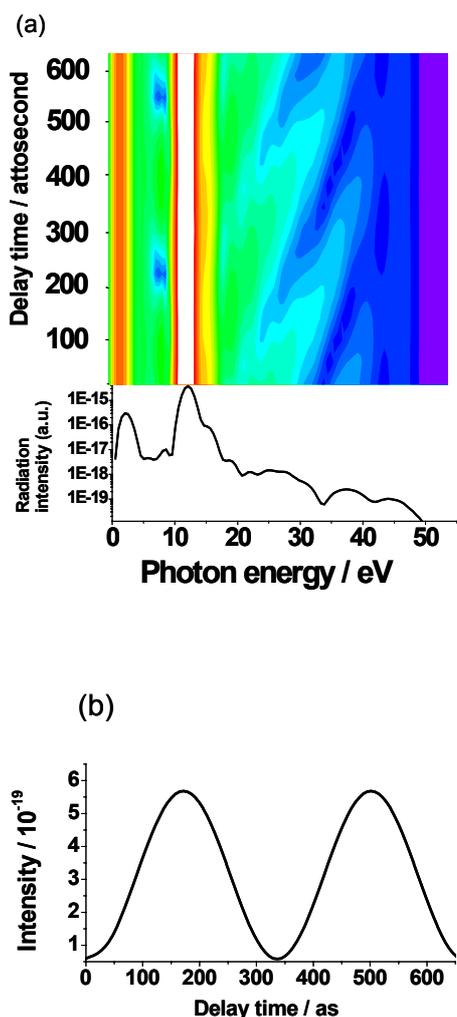


図 17. (a): レーザーの強度  $I=1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、レーザーのパルス幅が  $\sim 3\text{fs}$ 、波長  $800\text{nm}$  のときの、計算された高次高調波のスペクトルのポンププローブ時間差依存性。時間差を増やすと、スペクトルはシフトする。ある波長に(赤線)注目すると、(b)に示されるように高調波の強度は束縛電子波束の周期で振動する。束縛電子波束の運動がマッピングされる時間領域よりも長い場合に、この方法は適用できる。

放射光などが光源として用いられてきたが、今後は、高次高調波と同様に再衝突電子波束を光源として、アト秒精度での時間分解測定に使用されると考えられる。

また、IV章で示した「レーザー電場の1周期以内で起こるダイナミクス」は、他

の物理系にも応用できる。エンタングルした波束対は、トンネルイオン化過程のみならず分子の解離、二重イオン化、核分裂等、様々な物理過程で生じる。これら波束対の片方または両者の運動を強レーザー電場で制御することにより、レーザーのパルス幅によらずにアト秒精度でのダイナミクスの測定が可能になる[37]。特に、第四世代放射光などの波長が短くかつ電場強度が大きい光源を用いれば[38]、本研究で使用した赤外のレーザー電場に比べて、遙かに短い時間領域で現象を測定できると考えられる。

アト秒科学の次の目標は、分子内の束縛状態に電子波束を生成し、それを実時間で測定することだと言われている。本研究では、再衝突電子を用いて測定する方法を提案した。従来のフェムト秒科学では、分子の構造変化や核の変化を測定することが行われている。分子構造や化学反応の反応性・選択性は、分子内の電子構造やその変化と密接な関係がある。アト秒の時代には、分子内の電子軌道の時間変化や、電子波束の流れという観点から、化学反応を理解する試みが行われるであろうと考えられる。

## 謝辞

カナダ国立研究機構ステーシー分子科学研究所フェムト秒研究室の Paul Corkum 教授および David Villeneuve 教授に感謝を致します。また、日本学術振興会からの資金援助(海外特別研究員)に感謝を致します。

## References

- [1] R. L. Fork et al., *Opt. Lett.* **12** 483 (1987).
- [2] P. Maine et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 398 (1988).
- [3] P. M. Paul et al., *Science* **292**, 1989 (2001).
- [4] M. Hentschel et al., *Nature (London)* **414**, 509 (2001).
- [5] M. Drescher et al., *Nature (London)* **419**, 803 (2002).
- [6] H. Niikura et al., *Nature (London)* **417**, 917

- (2002).
- [7] H. Niikura *et al.*, Nature (London) **421**, 826 (2003).
- [8] K. Burnett, V. C. Reed, J. Cooper, and P. L. Knight, Phys. Rev. A **45**, 3347 (1992).
- [9] P.B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [10] S. Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, and S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. **B 8**, 858, 1991
- [11] A. V. Ammosov, N. D. Delone, and V. P. Krainov, Sov. Phys. JETP **64**, 1191 (1986).
- [12] L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965).
- [13] S. M. Hankin, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum and D. M. Rayner, Phys. Rev. A **64**, 013405 (2001).
- [14] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002).
- [15] M. Lezius, V. Blanchet, M. Y. Ivanov, and A. Stolow, J. Chem. Phys. **117**, 1575 (2002) ; M. J. Dewitt and R. J. Levis, J. Chem. Phys. **108**, 7739 (1998).
- [16] V. R. Bhardwaj *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3522 (2001).
- [17] P. Dietrich, N. H. Burnett, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. A **50**, R3585 (1994).
- [18] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
- [19] I. Litvinyuk, P. Dooley, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, *manuscript in preparation*.
- [20] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier, and F. Salin, Phys. Rev. Lett **70**, 1077 (1993).
- [21] T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **75**, 2819 (1995).
- [22] P. Dietrich, M. Yu. Ivanov, F. A. Ilkov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **77**, 4150 (1996).
- [23] H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **92**, 133002 (2004).
- [24] B. Freidrich and D. Herschbach, Phys. Rev. Lett. **74**, 4623 (1995).
- [25] H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. **90**, 083001 (2003).
- [26] H. Sakai, A. Tarasevitch, J. Danilov, H. Stapelfeldt, R. W. Vip, C. Ellert, E. Constant, and P. B. Corkum, Phys. Rev. A **57**, 2794 (1998).
- [27] H. Niikura, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, Phys. Rev. Lett. **90**, 203601 (2003).
- [28] M. Spanner, E. A. Shapiro, and M. Yu. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **92**, 093001 (2004).
- [29] H. Niikura *et al.*, in preparation.
- [30] C. Iaconis and I. A. Walmsley, Opt. Lett. **23**, 792 (1998).
- [31] F. Legare *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 093002 (2003).
- [32] H. Niikura *et al.*, J. Mod. Opt., *in press*.
- [33] P. Dooley *et al.*, Phys. Rev. A **68**, 023406 (2003).
- [34] H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *submitted*.
- [35] A. Baltuška *et al.*, Nature (London) **421**, 611 (2003)
- [36] Y. Mairesse *et al.*, Science **302**, 1540 (2003).
- [37] N. Milosevic, P. B. Corkum and T. Brabec, Phys. Rev. Lett. **92**, 013002 (2004).
- [38] K. Tiedtke, AIP Conf. Proc. **641**, 379 (2002).