

## 論文内容の要旨

### 論文題目 **Theory of molecular rotation in orientation, vibration, and ionization processes in intense laser fields**

〔強レーザー場中の分子の配向、振動、イオン化過程における分子回転の理論〕

氏名 竹本典生

## 1 序

強いレーザー光の中におかれた原子・分子は、超閾イオン化 (above-threshold ionization) や、高次高調波発生 (higher-harmonics generation) などの特徴的な振る舞いを示す。特に、分子の場合には、強レーザー場によって引き起こされるこれらの現象は、レーザーの偏光方向に対する分子の配向に大きく影響を受けることが知られている。空間における気体分子の配向もまた、レーザー場との強い相互作用によって、自由回転状態における等方的な分布から一定の方向に配列・配向された分布へと大きく変化することが報告されている。本論文においては、強レーザー場を用いた新たな分子配向法を提案するとともに、配向過程における分子振動、そしてイオン化の影響を明らかにすることを目的とし、分子の回転運動の自由度に焦点をあてた理論的研究を報告する。

強レーザー場を用いた分子配向・配列に関する理論的・実験的研究は、従来、直線分子や  $C_{2v}$  点群対称性分子などの比較的対称性の高い分子についてのみ行われてきた。これに対し、本研究においては、任意の対称性をもつ分子の配向を空間固定座標系に対して一意に固定することができる分子配向法を提案する。ここで提案する方法においては、相対位相のロックされた 2 色レーザー場を用いる。さらに、L-アラニン为例にとり、数値計算によってこの分子配向法の有効性を評価する。この方法は、 $C_1$  点群対称性分子に対する 3 次元配向制御を可能とする初めての制御法であり、キラル分子のラセミ混合物から二種類の光学異性体の一方を抽出する新たな光科学的手法の基礎を与えるものである。

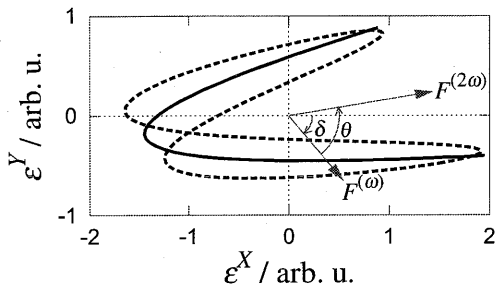


図1 2色レーザー電場の時間経過に沿った軌跡。相対位相  $\phi$  が0の場合(実線)と、 $\pi/4$ の場合(破線)。 $e = -1/2$ 、 $\theta = \pi/3$ 。

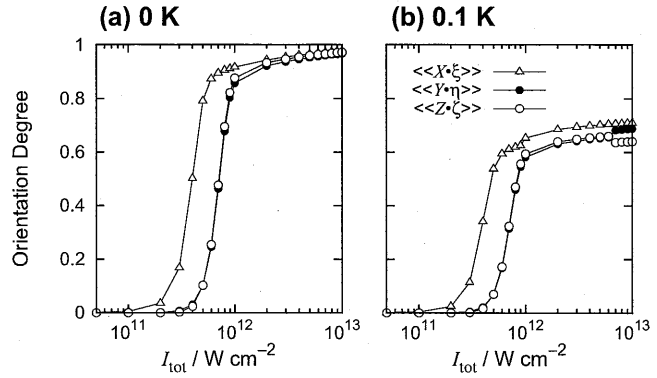


図2 2色レーザー光強度に対する配向度の依存性。初期回転温度0 Kの場合(a)と、0.1 Kの場合(b)。 $e = -1/2$ 、 $\theta = \pi/3$ 、 $\phi = 0$ 。

## 2 位相ロック2色レーザー場による3次元分子配向法

### 2.1 2色レーザー場

新しく提案する分子配向法においては、相対位相のロックされた  $(\omega, 2\omega)$ -2色の直線偏光レーザー光を、偏光方向が斜交するように重ね合わせて得られるレーザー電場を用いる。合成された電場ベクトルの成分は、

$$\epsilon^X(t) = F^{(\omega)} \cos \delta \cos(\omega t) + F^{(2\omega)} \cos(\delta + \theta) \cos(2\omega t + \phi) \quad (1)$$

$$\epsilon^Y(t) = F^{(\omega)} \sin \delta \cos(\omega t) + F^{(2\omega)} \sin(\delta + \theta) \cos(2\omega t + \phi) \quad (2)$$

$$\epsilon^Z(t) = 0 \quad (3)$$

のように表現される。ここで、 $XYZ$ は空間に固定されたデカルト座標系を表すとする。また、 $F^{(\omega)}$ および $F^{(2\omega)}$ はそれぞれ、 $\omega$ -、 $2\omega$ -成分の電場強度を表す。ここでは、この光電場を一意に特徴づけるために、2色レーザー光強度  $I_{\text{tot}} = \frac{c\epsilon_0}{2} ([F^{(\omega)}]^2 + [F^{(2\omega)}]^2)$ 、2色楕円度  $e = ([F^{(\omega)}]^2 - [F^{(2\omega)}]^2) / ([F^{(\omega)}]^2 + [F^{(2\omega)}]^2)$ 、偏光交差角  $\theta$ 、および相対位相  $\phi$  の4つのパラメータを導入する。2色レーザー光強度は、合成電場の大きさを表すスケールパラメータであり、残りの3つは、電場の異方性を表す無次元パラメータである。

この電場ベクトルが周期  $\tau = 2\pi/\omega$  の間に描く軌跡の例を図1に示す。これらの軌跡は、点群対称操作のうち、電場偏向面( $XY$ -平面)に関する鏡映操作についてのみ対称である。このような電場と  $C_1$  対称性分子との相互作用は、分子を電場に対して相対的に回転させる操作について対称性をもたない。よって、分子はあるひとつの配向においてポテンシャルエネルギー的に安定化されることになり、 $C_1$  対称性分子に対する3次元分子配向を達成することができる。

### 2.2 レーザー場中で生成される分子の配向状態

レーザー場の角周波数  $\omega$  および  $2\omega$  として、分子の電子状態遷移、振動状態遷移のいずれについても非共鳴であり、かつ、分子の回転遷移に対して十分に高周波数のものを用いる場合を考える。この場合、分子の回転運動は、剛体回転子が光電場から周期  $\tau$  に渡って平均された相互作用を受け、ハミルトニアン  $\hat{H} = T + \bar{V}^{(2)} + \bar{V}^{(3)}$  に従って運動するものとして近似的に記述できる。ここで、 $T = B_i^j J_i J_j$  は、回転の運動エネルギーであり、 $\bar{V}^{(2)} = (1/\tau) \int_0^\tau dt [-\frac{1}{2} \alpha_j^i \epsilon_i \epsilon^j]$ 、 $\bar{V}^{(3)} = (1/\tau) \int_0^\tau dt [-\frac{1}{6} \beta_{jk}^i \epsilon_i \epsilon^j \epsilon^k]$  は、それぞ

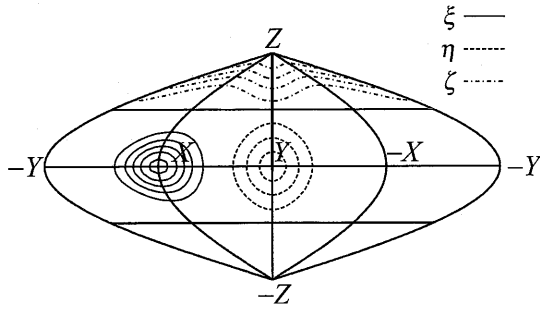


図3 分子の分極率主軸  $\xi, \eta, \zeta$  の空間固定座標系  $XYZ$  における角度分布。初期回転温度  $0.1\text{K}$ 。  $I_{\text{tot}} = 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $e = -1/2$ ,  $\theta = \pi/3$ ,  $\phi = 0$ 。

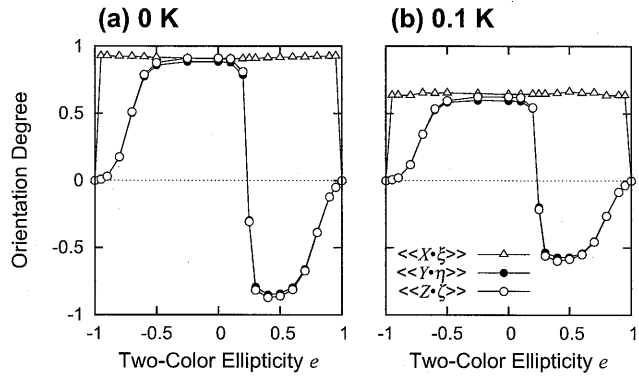


図4 2色楕円度に対する配向度の依存性。初期回転温度  $0\text{K}$  の場合 (a) と、  $0.1\text{K}$  の場合 (b)。  $I_{\text{tot}} = 1.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\theta = \pi/3$ ,  $\phi = 0$ 。

れ、分極率  $\alpha_j^i$ 、超分極率  $\beta_{jk}^i$  を通した電場に関して2次、および3次の時間平均相互作用である。電場に関して1次の相互作用は、時間平均の効果によって零となる。分子回転の時間スケールに比べて十分に長いレーザーパルスを希薄な気体分子集団に照射することによって、レーザー照射前の自由回転状態について温度  $T_i$  の熱平衡にあった統計分布を、 $\bar{H}$  の固有状態へと断熱的に移行させることができる。レーザー場中で生成される  $\bar{H}$  の固有状態は、剛体回転子の角運動量固有状態  $|JKM\rangle$  を基底として展開することによって求めた。このために、行列要素  $\langle J'K'M' | \bar{V}^{(n)} | JK M \rangle$  ( $n = 2, 3$ ) についての表式を導いた。

以下に示す具体例のように、相互作用ポテンシャル  $\bar{V}$  の極小点付近において、2次の相互作用に対する3次の相互作用の比  $|\bar{V}^{(3)}/\bar{V}^{(2)}|$  が十分小さい場合には、電場  $\epsilon(t)$  に対して、条件  $\int_0^t dt \epsilon_x \epsilon^y = 0$  および  $\int_0^t dt \epsilon_x \epsilon^x \geq \int_0^t dt \epsilon_y \epsilon^y$  が成り立つように空間固定座標系  $XYZ$  を定義することにより、分子の分極率主軸  $\xi, \eta, \zeta$  から構成される分子固定座標系  $\xi\eta\zeta$  が、 $XYZ, X(-Y)(-Z), (-X)Y(-Z)$ , または  $(-X)(-Y)Z$  のいずれかに、およそ一致することが示される。そこで、 $\hat{\xi}, \hat{\eta}, \hat{\zeta}$  基底の  $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$  基底に対する射影成分の分子集団に関する統計平均  $\{\langle\langle \hat{X} \cdot \hat{\xi} \rangle\rangle, \langle\langle \hat{Y} \cdot \hat{\eta} \rangle\rangle, \langle\langle \hat{Z} \cdot \hat{\zeta} \rangle\rangle\}$  によって、分子の配向度を定量化した。分子固定軸が空間固定軸に完全に配向している場合、これらの値は  $\pm 1$  をとり、全く配向していない場合には  $0$  をとる。

### 3 L-アラニンに対する数値計算

今回提案する分子配向法の有効性を評価するために、キラル分子のひとつ、L-アラニン ( $\text{NH}_2\text{-C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ ) について数値計算を行った。

図2に、2色レーザー光強度  $I_{\text{tot}}$  に対する配向度の依存性を示す。電場の異方性パラメータは、 $e = -1/2$ ,  $\theta = \pi/3$ ,  $\phi = 0$  に固定した。初期回転温度  $0\text{K}$  および  $0.1\text{K}$  の場合ともに、 $I_{\text{tot}}$  を増加させると、最も大きな分極率主値をもつ  $\xi$  軸については  $I_{\text{tot}} = 4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  付近で、また他の2つの主軸  $\eta, \zeta$  についても  $I_{\text{tot}} = 7 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  付近で急激に配向度が向上することがわかる。さらに  $I_{\text{tot}}$  を増加させると、初期回転温度が  $0\text{K}$  の場合、分子固定座標軸が空間固定座標軸に対して  $\xi \rightarrow X, \eta \rightarrow Y, \zeta \rightarrow Z$  へと完全に配向された状態に近づくことがわかる。初期回転温度が  $0.1\text{K}$  の場合には、 $\bar{H}$  の励起状態にも確率分布があるので、 $0\text{K}$  の理想的な分子集団に比べて達成される配向度は低くなる。

図3に、2色レーザー光強度  $I_{\text{tot}} = 1.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ 、異方性パラメータ  $e = -1/2$ ,  $\theta = \pi/3$ ,  $\phi = 0$

によって特徴づけられる 2 色レーザー光を、初期回転温度 0.1 K の L-アラニン分子集団に照射した場合について、空間固定 XYZ 座標系における分子固定軸  $\xi$ 、 $\eta$ 、 $\zeta$  の角度分布を示す。この図から、 $\xi$ 、 $\eta$ 、 $\zeta$  軸がそれぞれ、+X、+Y、+Z 軸方向に配向し、3 次元分子配向が達成されていることが確認できる。

図 4 に、2 色楕円度  $e$  に対する配向度の依存性を示す。その他のレーザーパラメータは、 $I_{\text{tot}} = 1.0 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>、 $\theta = \pi/3$ 、 $\phi = 0$  とした。2 色楕円度が  $-1 < e \leq 0.24$  の領域では、 $\xi \rightarrow X$ 、 $\eta \rightarrow Y$ 、 $\zeta \rightarrow Z$  へと配向した。そして、 $0.24 \leq e < 1$  の領域においては、 $\xi \rightarrow X$ 、 $\eta \rightarrow -Y$ 、 $\zeta \rightarrow -Z$  へと配向することがわかる。このことは、 $\omega$ -、 $2\omega$ -成分の電場強度を調節することによって、電場の異方性を変化させ、分子配向の方位を制御できることを示している。さらに、各分子固定軸の配向は広範囲の  $e$  の値にわたって達成されており、本研究で提案する方法が 2 色楕円度の変化に対して高い安定性をもつことが示された。

さらに、相対位相  $\phi$  に対する配向度の依存性も計算した。この結果、配向度は、最大値をとる  $\phi = 0$  および  $\pi$  付近においてゆるやかな  $\phi$  依存性をもつことがわかった。例として、 $T_i = 0.1$  K、 $I_{\text{tot}} = 1.0 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>、 $e = -1/2$ 、 $\theta = \pi/3$  において、 $\phi = 0.3\pi$  としたときの  $\langle \hat{X} \cdot \hat{\xi} \rangle$ 、 $\langle \hat{Y} \cdot \hat{\eta} \rangle$ 、および  $\langle \hat{Z} \cdot \hat{\zeta} \rangle$  の値は、 $\phi = 0$  としたときのこれらの値に対して、それぞれ 96%、95%、および 95% であった。このことは、本研究で提案する 2 色レーザー場を用いた配向法が、実験において予期される相対位相の変動に対して非常に安定であることを示唆している。

本研究で利用されたレーザー電場は、電場偏向面に対して鏡面对称性をもつ。このような電場においては、ひとつのキラル分子の L-体と D-体は、互いに鏡像関係にある配向に固定される。したがって、別々に配向された一对の光学異性体に対して、一方のみを効率良く解離またはイオン化させるように、別のレーザー光をさらに照射することにより、他方の光学異性体だけをラセミ体から抽出することが可能となる。

## 4 イオン化および振動運動との結合

以上に述べた、L-アラニンの 3 次元分子配向に関する数値計算においては、分子を剛体回転子として扱い、電場に対する応答を分極率テンソル、および超分極率テンソルによって表現したモデルを用いた。本研究ではさらに、分子配向・配列過程における振動自由度の影響を調べるために、X-Y-X 型屈曲 3 原子分子の変角振動と回転運動の自由度を取り出したモデルを考案し、剛体回転子モデルとの比較を行った。また、2 色レーザー場 (1)-(3) における L-アラニン分子のイオン化速度を計算し、分子配向過程におけるイオン化の影響を調べた。さらに、2 色レーザー場によって鏡映対称な配向に固定されたアラニン分子の一对の光学異性体に直線偏光レーザーパルス照射して、一方の異性体を選択的にイオン化させる可能性について考察した。