

論文の内容の要旨

論文題目: Photoelectron coincidence spectroscopy of multi-photon double ionization of rare gas atoms by ultrashort high-order harmonics
(超短高次高調波による希ガス原子の多光子二重イオン化過程の光電子コインシデンス分光)

氏名 山田 佳奈

I. 序論

原子を一光子一重イオン化すると、エネルギー的に許容な原子イオンの電子状態が、統計的重率に従って生成するが、二重イオン化過程においては、原子イオンの電子状態の生成比は統計的重率からずれることがあり、その仕組みは興味深い研究対象となっている。実際、一光子二電子同時放出過程においては、二価原子イオンの生成比は同時に放出される二電子間の相互作用に影響を受けることが報告されており、励起一価イオン状態を経由する三光子逐次二重イオン化過程においても、生成比は励起一価原子イオンの電子配置に影響されることが知られている。そのため、中性原子の電子励起状態を経由した共鳴二光子過程によって二電子同時放出が起こる場合、生成する二価原子イオンの電子状態の生成比は、二電子間の相互作用に加え、中性原子の共鳴状態の電子配置にも影響を受ける可能性がある。本論文においては、Ar と Kr に高次高調波を照射し、中性の共鳴励起状態を経由する二光子非逐次二重イオン化過程を誘起させた。それぞれの希ガス種について、得られた二価原子イオンの生成比に基づき、二重イオン化過程が起こる仕組みについて考察した。

また、二重イオン化は、内殻電子を光照射により放出させた後に、オージェ崩壊過程によってもう一電子が放出されることによっても起こる。近年、ポンプ-プローブ測定における Ar^{2+} の遅延時間依存性から、エネルギー的に禁制なオージェ崩壊過程であっても、さらに光を照射することにより、オージェ崩壊過程が許容になることが示唆された。しかしながら、レーザー場誘起オージェ崩壊過程(LEAD)と呼ばれるこの過程は、これまで観測されたことがなかった。本論文においては、高次高調波と近赤外(NIR)光を Ar に照

射し、ポンプ-プローブ計測を行うことによって LEAD 過程を観測し、その存在を示すことを目指した。

さらに本論文においては、数フェムト秒以内の時間スケールで進行する分子内超高速電荷移動過程などの高速過程を高い時間分解能で観測するための装置開発を行った。

II. 実験

Ar と Kr の二光子二重イオン化過程の研究では、チタンサファイアレーザーパルス光(~ 10 mJ, ~ 40 fs, 1 kHz, 795 nm)を、レンズ($f=2$ m)を用いて Ar ガスのセルに集光し、高次高調波を発生させた。その後、Si ミラー、SiC/Mg 多層膜ミラー、および Al フィルターを用いて、第 9 次から第 21 次にかけての高次高調波と第 27 次高調波の強度を、第 23 次と第 25 次の高調波の強度よりも二桁以上弱くした。この主として第 23 次と第 25 次から成る高次高調波を、SiC/Mg 多層膜凹ミラー($f=150$ mm)を用いて Ar または Kr に集光し、その際放出された光電子のコインシデンス計測を、磁気ボトル型光電子分光装置を用いて行った。

LEAD 過程の観測では、高次高調波と NIR 光を用いたポンプ-プローブ計測を行うために、レーザー光を反射率 95% のビームスプリッターを用いて分割した。反射したレーザー光は、上述のように高次高調波の発生に用い、透過したレーザー光は、遅延時間をつけた後、穴あきミラーを用いて高次高調波と混合した。混合された光を SiC/Mg 多層膜凹ミラーを用いて Ar に集光し、光電子のコインシデンス計測を行った。高次高調波の後に NIR 光を照射する場合を正の遅延時間とし、3 秒毎に遅延時間を -200 fs と $+50$ fs の間で交互に変化させた。

III. 希ガス原子における状態選択的二光子二重イオン化過程

同時に検出された二つの電子の内、低速電子のエネルギー(E_{slow})と高速電子のエネルギー(E_{fast})の相関スペクトルを図 1(a)に示す。傾き -1.0 の線状に観測される二本の構造は、二電子の合計エネルギー($E_{\text{slow}} + E_{\text{fast}}$)が一定値を取ることを示しており、その一定値が 4.48 eV および 7.42 eV であることが、図 1(b)の分布から分かる。図 1 では、第 23 次と第 25 次高調波の強度はどちらも同程度の強度を持つが、第 23 次高調波の強度を弱くしたところ、合計エネルギーが 4.48 eV である構造が現れなくなった。このことは、合計エネルギーが 4.48 eV である構造は第 23 次高調波により誘起された二重イオン化過程(過程 I)であり、 7.42 eV の構造は第 25 次高調波により誘起されたもの(過程 II)であることを示している。ただし、第 23 次と第 25 次の高調波の光子エネルギーでは Ar を二重イオン化できないため、観測された二重イオン化過程は多光子過程である。また、過程 I と II における二電子合計エネルギーの差は、第 23 次と第 25 次高調波の光子エネルギーの差に等しいため、これらの過程には別の次数を持つ共通の高調波が関わっている。さらに、用いた高調波の強度は非共鳴の多光子過程を起こす程

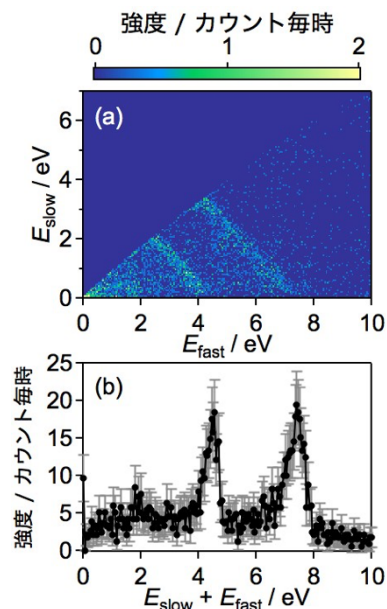
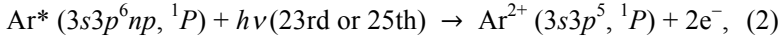
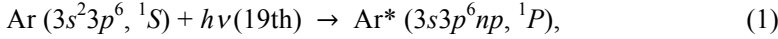


図 1 (a)Ar に高次高調波を照射した際に放出された二電子のエネルギーの相関スペクトルと、(b)同時に観測された二電子の合計エネルギーの分布。

は強くないため、その別の次数の高調波は Ar の励起状態に共鳴すると考えられる。

これらの条件に加えて、Ar の励起状態に共鳴する光子のエネルギーと第 23 次または第 25 次高調波のエネルギーの合計は、生成した Ar^{2+} のエネルギーと放出された二電子のエネルギーの合計に等しくなることから、観測された過程は図 2 に示したように、



という過程であることが導かれる。合計の光子エネルギーは、図 2 に示した他の Ar^{2+} 状態を生成するのに十分なエネルギーを持つにも関わらず、 $3s 3p^5, ^1P$ 状態のみが選択的に生成されたことになる。中間共鳴状態である $\text{Ar}^* (3s 3p^6 np)$ から、 $\text{Ar}^{2+} (3s^2 3p^4)$ ではなく $\text{Ar}^{2+} (3s^2 3p^5)$ が選択的に生成されたことは、電子配置の変化が少ないイオン化過程が好まれることを示唆している。また、全スピン角運動量が保存することを考慮すると、生成した Ar^{2+} が一重項状態であることから、放出される二電子ペアも一重項状態をとることが示唆される。この Ar において観測された過程と同様な状態選択的二光子二重イオン化過程は Kr においても観測された。このことは、本研究において観測された共鳴二重イオン化過程の選択性が、他の希ガス型の電子配置を持つ原子の共鳴二重イオン化においても見出される可能性があることを示している。

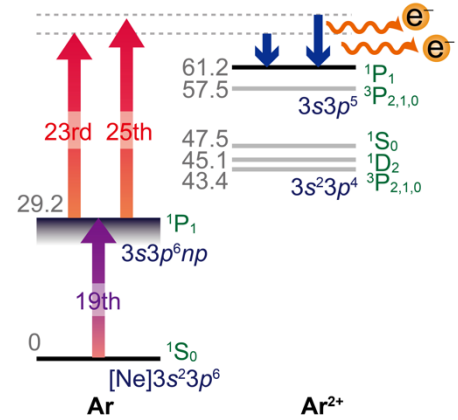


図 2 観測された Ar の二重イオン化過程。Ar は第 19 次高次高調波によりリュードベリ状態に共鳴的に励起され、さらに第 23 次または第 25 次高調波が二電子同時放出を誘起し、 $3s 3p^5, ^1P$ 状態の Ar^{2+} を選択的に生成する。

IV. Ar におけるレーザー場誘起オージェ崩壊過程

図 3(a)と 3(b)に、 E_{slow} と E_{fast} の相関スペクトルを示す。図 3(a)は遅延時間 -200 fs の場合に、図 3(b)は遅延時間 $+50$ fs の場合に観測された相関スペクトルである。図 3(a)と 3(b)のどちらにおいても観測されている傾き -1.0 の線状の構造は、第 III 節で述べた状態選択的二光子二重イオン化過程に帰属される。

図 3(c)に示した高速電子のエネルギー E_{fast} の分布において、第 23 次高調波による $\text{Ar}^+ (3s 3p^6)$ の生成に伴って放出された $3s$ 電子は 6.4 eV から 7.1 eV の間の領域

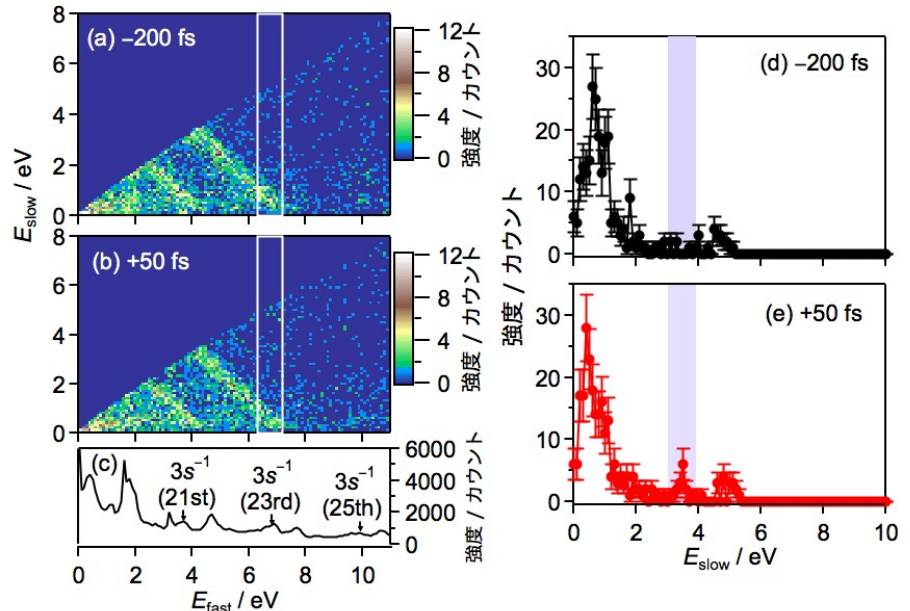


図 3 (a), (b)同時に検出された二電子のエネルギーの相関スペクトルと(c)高速電子のエネルギー分布。(d)と(e)は、(a)と(b)において白枠内で観測された低速電子のエネルギーの分布であり、第 23 次高次高調波により放出された $3s$ 電子と同時に検出された電子のエネルギー分布に対応する。(a)と(d)における遅延時間は -200 fs である。(b)と(e)における遅延時間は $+50$ fs である。

に観測された。そこで、この高速電子と共に生成した低速電子のエネルギー分布を調べるため、図 3(a)と 3(b)の白枠内で示した E_{fast} が 6.4~7.1 eV の領域において観測された低速電子のエネルギー E_{slow} の分布をプロットし、それぞれ図 3(d)と 3(e)を得た。遅延時間が+50 fs の場合にのみ、 3.5 ± 0.1 eV にピークが現れることが分かる。 $\text{Ar}^+ (3s3p^6)$ が 12 個の NIR 光子を吸収して、 $3s^23p^4, ^1D$ 状態の Ar^{2+} を生成する際に放出される $3p$ 電子のエネルギーは、 3.2 ± 0.1 eV と予想され、図 3(e)において観測されたピークのエネルギーに近いため、観測されたピークは、LEAD 過程によって放出された $3p$ 電子に由来する可能性が高い。観測されたピークのエネルギーと予想値に差がある要因としては、NIR 光子エネルギーに幅があることと、はじめに放出された光子がイオンの近くに存在することにより、二電子目の放出に要するエネルギーが減少し、 E_{slow} が増加するという遮蔽効果の二つが考えられる。

本実験において、12 個の NIR 光子によって誘起された、 $3s^23p^4, ^1D$ 状態の Ar^{2+} を生成する LEAD 過程のみが観測され、異なる数の NIR 光子を吸収して誘起される LEAD 過程や、 $3s^23p^4, ^1S$ 状態の Ar^{2+} を生成する LEAD 過程が観測されなかった理由としては、(i)これらの LEAD 過程に由来する信号が、二光子二重イオン化過程に由来する線状構造と重なったため分離して観測できなかったこと、そして、(ii) NIR 光の強度が、13 光子以上の吸収による LEAD 過程を誘起する程には強くなかったことが考えられる。

V. 超高速過程を高時間分解能で観測するための装置開発

分子内超高速電荷移動過程などの数フェムト秒で起こる過程を、高次高調波と近赤外光を用いたポンプ-プローブ測定により、アト秒の精度で観測するための装置開発を行った。