

## サブ10フェムト秒レーザー クーロン爆発イメージング

### 菱川 明栄

光分子科学研究領域

光分子科学第三研究部門

分子制御レーザー開発研究  
センター（併任） 准教授



ひしかわ・あきよし

1989年京都大学工学部物理工学科卒、1994年同大学大学院工学研究科博士課程修了。同年東京大学大学院総合文化研究科助手、1997年同大学院理学系研究科助手、1998年同講師、1999年同助教授を経て、2003年4月より現職。2005年10月～2009年3月さきがけ研究員兼務。工学博士。

### はじめに

時間幅100 fs、エネルギー1 mJ/pulseのレーザー光を半径10 μmのスポットに集光した場合、平均強度 $3.2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>のレーザー場が生じる。このレーザー場の電場の大きさは $1.5 \times 10^9$  V/cmに達し、水素原子の1s軌道の電子が原子核から感じる電場（ $5 \times 10^9$  V/cm）にほぼ匹敵する。このようなレーザー場からの強い擾乱によって生成した分子の多価イオンは、電荷間の強いクーロン反発によって速やかな解離＝「クーロン爆発」を起こす。こうして生成したフラグメントイオンの運動量は、爆発直前の分子構造を反映することが知られているが、これは夜空に輝く花火の姿が、尺玉の中に星（火薬玉）がどのように配置されていたかによって決まることに対応している。

分子の振動運動は通常10～100 fs程度の時間スケールでおこるため、これとほぼ同程度の時間幅を持つレーザーパルスを用いた場合、分子は強レーザー場と相互作用しながら構造を変え、その様子がクーロン爆発によって生成したフラグメントイオンの運動量に反映される。一方、レーザーのパルス幅を十分短くし（<10 fs）、多重イオン化を分子の振動周期に比べて十分速やかに起こすことが出来れば、フラグメントイオンの運動量はレーザーパルス照射時における分子構造によって決まるこ

とになる。これを利用すれば、励起光パルスに対してクーロン爆発のための強レーザーパルスを変えて照射することによって、光反応過程における分子ダイナミクスを幾何学的構造の変化として実時間で追跡することができる。

我々のグループでは、中空ファイバーによるサブ10フェムト秒領域の高強度極短パルスの発生（図1）とイオンコインシデンス運動量画像計測を行い、強レーザー場中分子過程の解明とその応用に関する研究を進めている。ここでは強レーザー場クーロン爆発過程に関連する最近のトピックスについて紹介する。

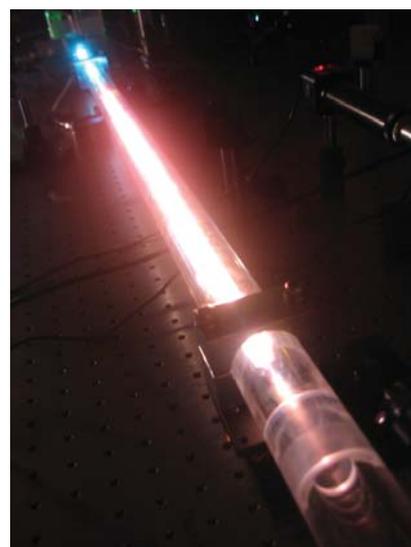


図1 サブ10フェムト秒領域の高強度極短パルスの発生に用いる中空ファイバーを高強度レーザーパルスが伝搬する様子。

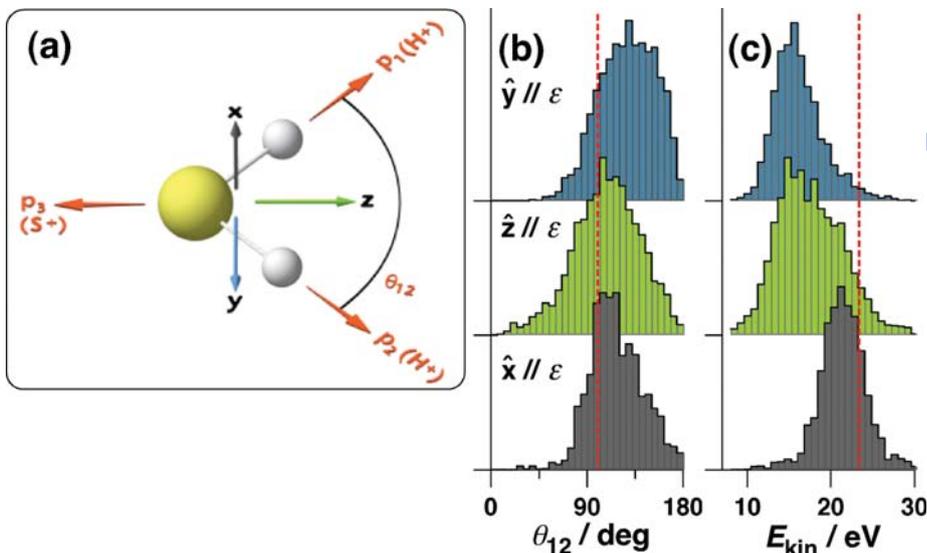
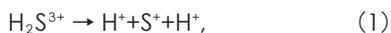


図2 (a)3体クーロン爆発過程、 $\text{H}_2\text{S}^{3+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^+ + \text{H}^+$ 、によって生成した $\text{H}^+$ の運動量 $\mathbf{p}_1(\text{H}^+)$ および $\mathbf{p}_2(\text{H}^+)$ を用いて定義した分子座標系. 極短パルス強レーザー場 ( $12 \text{ fs}$ ,  $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) 中 $\text{H}_2\text{S}$ に対する (b)運動量角 $\theta_{12}$ および (c)解放運動エネルギー $E_{\text{kin}}$ の分子配向依存性. 点線は構造変化が無い場合に予想される値 (本文参照).

## 配向による強レーザー場分子ダイナミクスの制御

一般に強レーザー場における分子は弱い光の場では見られない新奇な応答を示すことが知られているが、3次元構造を持つ多原子分子においては、分子座標系でのレーザー電場の方向 ( $\boldsymbol{\varepsilon}$ ) によってそのダイナミクスは異なるはずである。ここでは、強レーザー場 ( $12 \text{ fs}$ ,  $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) 中の $\text{H}_2\text{S}$ 分子においてその電子・核応答がレーザー偏光方向によってどのように変化するかを、クーロン爆発過程、



に着目して調べた結果について紹介する<sup>[1]</sup>。 $\text{H}_2\text{S}$ は中性基底状態において図2(a)に示すような屈曲構造を持ち、その回転定数からx、y、z軸周りの回転周期は室温においてそれぞれ $T_{\text{rot}} = 0.7, 0.5, 0.5 \text{ ps}$ と見積もることができる。また分極率がほぼ等方的である ( $\alpha_{xx} = 24.93 \text{ a.u.}$ ,  $\alpha_{yy} = 24.34 \text{ a.u.}$ ,  $\alpha_{zz} = 24.25 \text{ a.u.}$ ) ことから、分子回転

およびレーザー誘起分子配向の効果は無視でき、レーザーとの相互作用時間内において分子の配向は空間固定されていると考えてよい。このことから図2(a)に示すように (i) x軸を運動量 $\mathbf{p}_1(\text{H}^+)$ および $\mathbf{p}_2(\text{H}^+)$ の外積ベクトルの方向、(ii) z軸を $\mathbf{p}_1(\text{H}^+)$ および $\mathbf{p}_2(\text{H}^+)$ がなす角 $\theta_{12}$ を2等分する方向、(iii) y軸をx、z軸と直交座標系をなす方向、として定義することによって、分子座標系の向きをクーロン爆発事象毎に定めることができる。

3つの異なる電場の向き、 $x//\boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $y//\boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $z//\boldsymbol{\varepsilon}$  に対して、フラグメントイオン ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{S}^+$ ) の運動エネルギーの和 $E_{\text{kin}}$  (全解放運動エネルギー) および運動量角 $\theta_{12}$ の分布を示したのが図2(b)および(c)である。点線は、中性 $\text{H}_2\text{S}$ 基底状態における分子構造を初期状態として行ったクーロン爆発過程に対する古典シミュレーションの結果である。図から明らかなように $x//\boldsymbol{\varepsilon}$ に対する分布はこのシミュレーションと良い一致を示し、レーザー電場が分子平面に対して垂直である場合、レーザー場中で分子構造がほぼ変化しないことがわかる。

一方、 $y//\boldsymbol{\varepsilon}$ および $z//\boldsymbol{\varepsilon}$ の場合には、 $E_{\text{kin}}$ の分布が大きく低エネルギー側にシフトすることが見てとれるが、これはレーザー場においてS-H核間距離が増大し、 $\text{H}_2\text{S}^{3+}$ における反発クーロンポテンシャルが低下したためと考えることができる。

これら2つの方向の違いは $\theta_{12}$ 分布の差に表れ、 $y//\boldsymbol{\varepsilon}$ において分布平均が $\langle \theta_{12} \rangle = 128^\circ$ であるのに対し、 $z//\boldsymbol{\varepsilon}$ に対してはかなり小さい平均値 $\langle \theta_{12} \rangle = 108^\circ$ が観測された。運動量角 $\theta_{12}$ は単純な近似ではH-S-H結合角を反映することから、屈曲座標方向の運動が誘起されていることがこれらの結果からわかる。 $E_{\text{kin}}$ の分布から明らかになったように、これら2つの電場方向において、S-H結合が伸張することを考慮すると、レーザー場において分子はその構造がレーザー偏光方向にのびた構造をとることになる。このことは、分子座標系で「電子をどの方向に揺さぶるか」によって分子ダイナミクスの制御が可能であることを意味しており、時間依存偏光パルスなどを用いた分子制御に新たな指針を与えるものである。

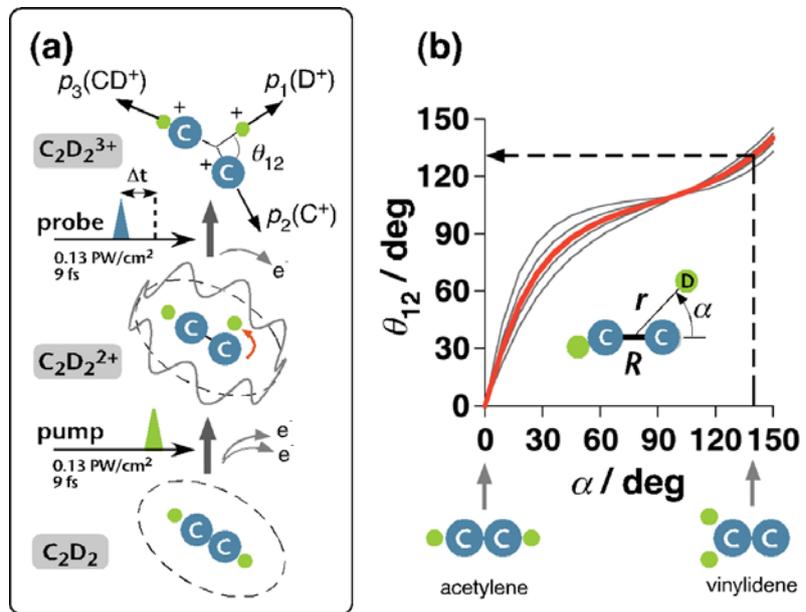


図3 (a)ポンプ・プローブクーロン爆発イメージングの概要。一対の高強度極短レーザーパルス (9 fs, 0.13 PW/cm<sup>2</sup>) をそれぞれポンプ光およびプローブ光として用いる。ポンプ光によってC<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>2+</sup>の生成および水素移動反応の誘起を行い、分子座標系における水素原子の位置をプローブ光によるC<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>3+</sup>からのクーロン爆発によって生成したD<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, CD<sup>+</sup>イオン運動量に基づいて決定する。(b)3体クーロン爆発過程 (式(2)) に対する古典シミュレーションによって得られた、水素原子位置方位角  $\alpha$  に対する運動量角  $\theta_{12}$  の依存性。

### 水素移動反応の実時間可視化

紫外線などの照射によって高い内部エネルギーを与えられた炭化水素分子では、水素原子が分子内の1つのサイトから他のサイトへシフトする、いわゆる『水素移動』反応がおこる。このような水素移動過程は、人や動物の皮膚におけるビタミンDの生成や、燃焼あるいは触媒反応など様々な反応過程に寄与することが古くから知られている。原子の中で最も小さい水素は他の原子に比べて約10倍以上軽い質量を持つため、その運動は極めて高速なものとなることから、光放出など競合する他の過程を抑制し、化学反応の経路を決定づける重要な役割を果たす。ここでは、この水素移動反応のプロトタイプ

の一つであるアセチレン-ビニリデン異性化反応を、アセチレン2価イオン状態において実時間追跡・可視化した研究<sup>[2]</sup>について紹介する。

マイケルソン干渉計を用いてサブ10 fsパルスを2つに分割し、得られた一対の高強度極短レーザーパルス (9 fs, 0.13 PW/cm<sup>2</sup>) をそれぞれポンプ光およびプローブ光として用いた。重水素化したアセチレン (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>) をターゲットとして用い、反応速度を抑えることによってその反応過程の詳細を捉えることを目的とした。ポンプ光との相互作用によって生成したC<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>2+</sup>における水素移動ダイナミクスは、時間遅延  $\Delta t$  をおいて導入したプローブ光によるC<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>3+</sup>へのイオン化、およびそれに伴うクーロン爆発過程：

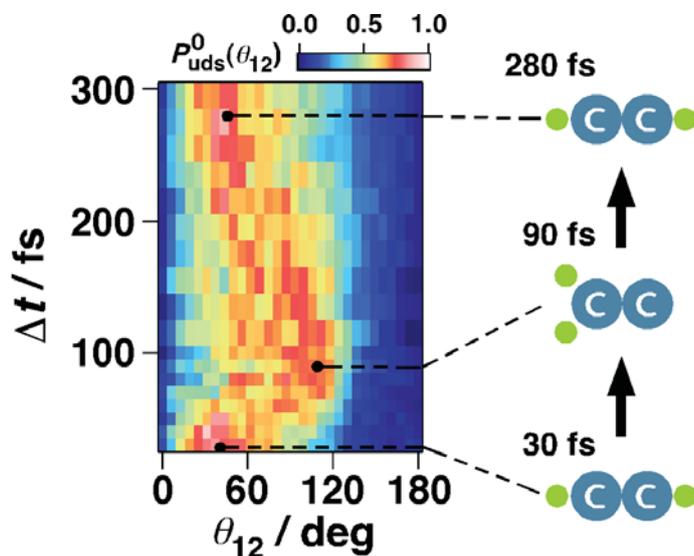
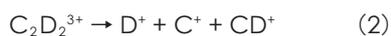


図4 運動量角 $\theta_{12}$ 分布の時間発展。 $\Delta t=30$  fsで $\theta_{12}=30^\circ$ に観測された分布ピークが、 $\Delta t=90$  fsでは $120^\circ$ 、 $280$  fsでは再び $30^\circ$ 付近に観測され、重水素原子が分子の中を回遊の様子がわかる。



をモニターすることによって調べた(図3(a))。特に、 $\text{D}^+$ および $\text{C}^+$ の運動量ベクトルのなす角 $\theta_{12}$ が分子内におけるD原子の位置を鋭敏に反映する(図3(b))ことに着目し、その時間発展から水素移動過程の様子を探った。

時間遅延 $\Delta t = 30$  fsにおいては、生成した $\text{C}_2\text{D}_2^{2+}$ のうち解離しない成分に対する運動量角 $\theta_{12}$ の分布 $P_{\text{uds}}^0(\theta_{12})$ は $\theta_{12} = 30^\circ$ にピークを示すことが見いだされ、時間遅延が十分小さい場合ポンプ光によって生成した $\text{C}_2\text{D}_2^{2+}$ はアセチレン構造を保っていることがわかった(図4)。その後 $P_{\text{uds}}^0(\theta_{12})$ は $\Delta t$ の増加に伴って大きな $\theta_{12}$ の方向にシフトし、 $\Delta t = 90$  fsで高角度側に急峻なエッジを持つピークが $\theta_{12} \sim 120^\circ$ に観測され

た。更に時間遅延 $\Delta t$ を大きくしたところ、 $P_{\text{uds}}^0(\theta_{12})$ はアセチレン構造に向けて移動し、 $\Delta t = 280$  fsで $\theta_{12} = 30^\circ$ にピークを持ち $\theta_{12} = 120^\circ$ まで裾を持つ広い分布が観測された。このことは、水素原子が片方の炭素サイトから他方へ極めて高速( $\sim 90$  fs)にシフトした後、元の炭素サイトへ再移動することを意味しており、強レーザーパルスによって生成したアセチレン2価イオンにおける水素移動反応が再帰的に起こることが明らかとなった。アセチレン2価イオンの3重項( $X^3\Sigma_g^-$ )および1重項( $a^1\Delta_g$ )最低電子状態はいずれも比較的高い異性化反応障壁( $\sim 2$  eV)を持つことから、その水素移動過程はピコ秒程度のゆっくりとした時間スケールで起こると予想される。一方、 $1^3\Pi_g$ などの電子励起状態においてはピニリデン構造がより安定であ

ることが知られているため、今回観測された極めて高速な水素移動反応は、強レーザーパルスとの相互作用によって生成した電子励起状態におけるダイナミクスを反映していると考えられる。

この研究で用いた実時間追跡手法は、反応を開始させる光の波長や強度をかえることによって、様々な分子の反応過程の追跡に応用が可能である。現在、(1)可視・紫外域光化学反応の追跡、および(2)強レーザー場における分子過程の「その場」観測、への展開を進めている。

ここで紹介した成果は当グループの高橋栄治博士(理研)、松田晃孝博士(ストックホルム大)、伏谷瑞穂博士との共同研究によるものである(カッコ内は現所属)。

## 参考文献

- [1] A. Hishikawa, E. J. Takahashi and A. Matsuda, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 243002 (4 pages).  
 [2] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani and E. J. Takahashi, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 258302 (4 pages).