

原子衝突研究協会誌 2006年第3巻第5号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



**The Society for
ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2006年9月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第3巻 第5号

目次

シリーズ；原子衝突実験の歩み —独断と偏見で選んだ10大(?)実験—	
第5回 電子衝突における共鳴効果 —Schulzの実験— (市川行和)	... 3
サブ10フェムト秒強レーザー場における分子過程 (菱川明栄)	...7
原子衝突研究協会第31回研究会報告(行事委員会)	...14
第7回若手奨励賞を岸本直樹氏に授与(第7回若手奨励賞選考委員会)	...16
2006年度第2回運営委員会報告(庶務)	...17
第33回総会報告(庶務)	...17
HCI参加報告 (中野祐司)	...17
HCI2006参加報告 (大橋隼人)	...18
国際会議参加報告 (井上洋子)	...18
お詫びと報告 2006年度役員選挙 (選挙管理委員会)	...19
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	...19
編集委員会からのお知らせ (編集委員会)	...20
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	...20
今月のユーザー名とパスワード	...20

シリーズ 原子衝突実験の歩み

—独断と偏見で選んだ10大(?) 実験—

第5回 電子衝突における共鳴効果

(Schulz の実験)

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

平成18年8月7日原稿受付

1. はじめに

本誌の読者の多くは図1をどこかで見たことがあるに違いない. George J. Schulz が原子衝突における共鳴現象を初めてはっきりと実験的に示した図である. 今回は共鳴効果を主題とする Schulz の二つの論文を取り上げる [1, 2]. 「共鳴」は現在でも原子衝突研究の大きなテーマであるが, その研究は Schulz に始まったといっても言い過ぎではないであろう [3].

George J. Schulz は1925年にモラビア(現在のチェコ)のブルノで生まれた. 戦争中は大変な苦勞をしたようであるが, 戦後アメリカに渡り, 1954年にマサチューセッツ工科大学で学位を得た. 博士論文は放電プラズマの診断に関するものである. その後ウェスチングスハウスの研究所へ移り, 電離真空計の開発などに携わる傍ら, 原子衝突の実験をはじめた. 今回紹介する共鳴の実験がなされたのはその時代である. やがてエール大学に移り, 共鳴を中心とした原子衝突の実験を精力的に行った. しかし残念なことに, 1976年51歳の若さでこの世を去ってしまった. 彼が1973年に発表した二つの総説[4, 5] は共鳴について研究する人が必ずお世話になるバイブルのような存在である.

2. 電子とヘリウムの衝突

図1はヘリウムによる電子の弾性散乱断面積である [1]. 散乱角72度における微分断面積の衝突エネルギーによる変化を表す. 測定に用いた装置は図2のようなものである. 127度形の静電

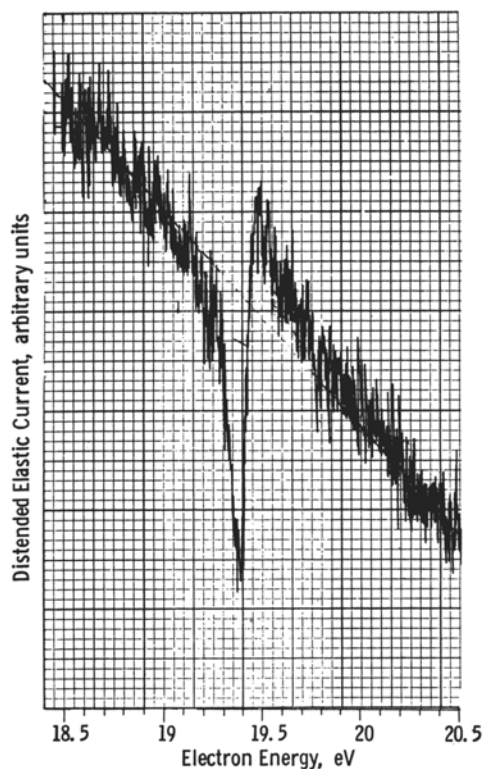
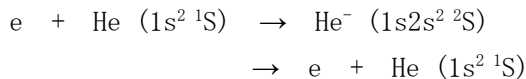


図1. ヘリウムによる電子の弾性散乱の微分断面積(散乱角72度). (文献 [1]より)

型エネルギー分析器2台をそれぞれ、入射ビーム用と散乱電子検出用に用いている。このようにすることで電子のエネルギー分解能を当時としては格段に上げることができ、そのおかげで共鳴効果の発見に成功した。得られた分解能は 60 meV であったが、それでも本当は十分ではなく、図にある凹みの幅は装置の分解能で決まってしまう。後年の研究によると、真の幅は 8 meV とのことである。

散乱における共鳴効果はすでに原子核の研究では良く知られたことであった。しかし、原子衝突でも起こるかどうかにについては自明のことではなく、起こらないと考える人もいたそうである。(このことについては後述する。) やがて理論家が共鳴の存在を具体的に示す計算を発表しだした。たとえば、Burke らは最も簡単な系である電子と水素原子の衝突について詳しい計算を行い、共鳴が現れることを示した。Schulz はそれらの研究に刺激されて実験を始めたのである。

図1の断面積に見られる構造は現在では Feshbach 共鳴 [3] として知られているもので、ヘリウムの負イオンが一時的にできる過程を経由する



によって生じることが分かっている。このことは Schulz の実験後 Fano らによって直ちに証明された。

実は、原子衝突にも共鳴があるのではないかと

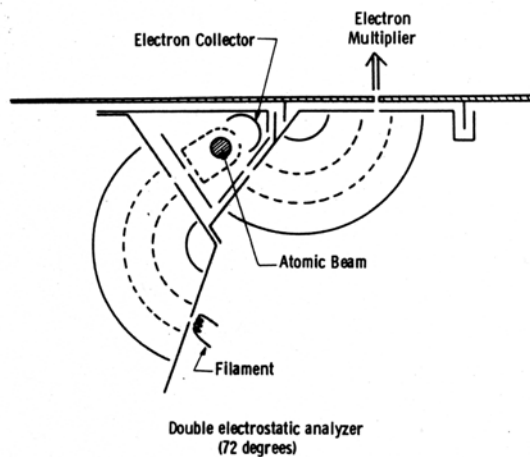


図 2. Schulz の電子衝突実験装置 [1]

気がついた人はいろいろいるようである。ここでは興味ある話を一つだけ紹介する。Schulz は図1の実験より6年ほど前に、He の準安定状態の励起断面積を測定した [6]。これは、電子衝突により生成された準安定ヘリウムが容器の壁に当たって2次電子を放出することを利用したものである。その結果として、しきい値のすぐ上にピークをもつ断面積が得られた。Schulz が居たウェスチングハウスの研究所はピッツバーグにあるが、ピッツバーグ大学に、もともと原子核理論の研究者であるが、原子衝突の分野でも活躍した Ed Gerjuoy が居た(今でも健在である!)。彼は Schulz 達の相談相手をしていたが、この He の準安定状態励起断面積を見て直ちに共鳴励起の際の Breit-Wigner 公式(BW公式)で説明できると気がついた。同僚で同じく核物理の研究者である Elizabeth Baranger といっしょにその旨の論文を書いた。当時、原子核で共鳴が起こるには核力の作用範囲が有限であることが重要であると考えられていた。しかし Gerjuoy は、遠距離力(クーロン力)が支配的ではあるが原子衝突でも共鳴が起こって悪いことはないのではないかと考えた。彼は悪い理由を一生懸命考えたが思いつかなかったといっている。それでも自信がなかったので、Wigner 本人に意見を聞いてみた。Wigner はほんのちよつと考えて、悪いことはないんじゃないのと言ったそうである。そこで Gerjuoy は論文を投稿した [7]。つまり、原子衝突にも共鳴があり、BW公式が適用できることを(筆者の知る限りでは)始めて指摘したのは Baranger と Gerjuoy なのである。

3. 電子と窒素分子の衝突

図1とならんで、共鳴の話が出ると必ず引き合いに出されるのが図3である。これは電子衝突による窒素分子の振動励起断面積である [2]。やはり散乱角72度での微分断面積であるが、振動量子数(v)が1から8までの振動状態を励起する過程の断面積をならべて示してある。これも図2の装置で測定された。実は、彼は2年前にも同様の結果

を発表している [8]. ただしそれは散乱角0度での測定であった. その場合には入射ビームの内で散乱されないものも弾性散乱ピークに混じるためそのピークの幅が広がってしまい, $v=1$ への励起に相当するピークが隠されてしまった. すなわち, $v=1$ の断面積を得ることができなかったのである. 共鳴のことを書いた教科書には図3の代わりに $v=1$ のピークが欠けているものが載っていることがあるが, それがそうである.

さて言うまでもないが, 図3は窒素分子に電子が

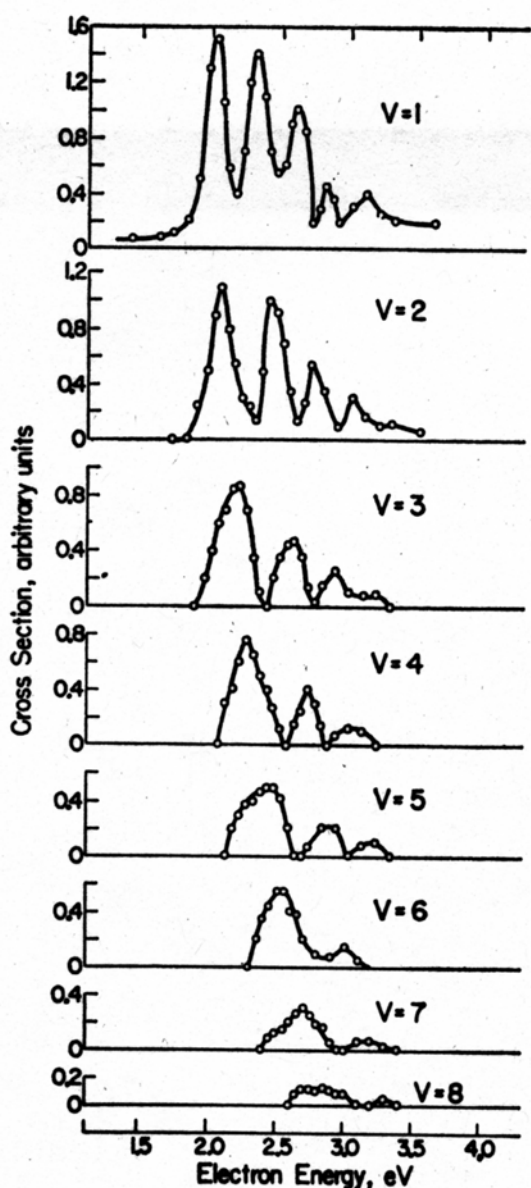


図 3. 電子衝突による窒素分子の振動励起 [2]. 散乱角72度に対する微分断面積. v は励起後の振動状態を表す.

一時的につかまることで起こるいわゆる「形状共鳴」である. そもそも窒素分子による電子の散乱断面積が 2 eV のあたりにピークを持つことは1930年代から知られていた. 本シリーズ第3回に紹介したビーム透過法による全散乱断面積の測定は窒素分子についても行われており, このようなピークがはっきりと認められていた. ただ Schulz の実験の画期的なことは, 電子のエネルギー分解能を上げるとそのピークがいくつもの細いピークに分かれることを見つけたことである. 図3のもう一つの特徴は, 共鳴効果によりかなり高い振動状態まで励起が起こることである. これらのことを理解するには, 電子の運動と原子核の運動の相関を正しく理解する必要があり, 理論家に対して大変魅力的な問題を提供した.

Schulz の論文 [2] は断面積の絶対値についてははっきりしたことを書いていない. また微分断面積ではなく積分断面積(応用上はこちらの方が重要である)ではどうなるのかも不明である. 実は, 図3のピーク的位置や高さは散乱角によってかなり変化するので, これらの問題に答えを出すことはそれほど容易ではない. 図4に現在のベストな答えを示す. これは積分断面積の絶対値を示しているが, 最新のビーム実験の結果も踏まえてスウォーム法で決めたものである. 詳細は文献 [9] を見てほしい.

4. 蛇足

図3(あるいは図4)から分かることの一つは, 共鳴励起の起こる範囲をはずれると断面積が急激に小さくなることである. たとえば, 1 eV での $v=0-1$ 励起の断面積は共鳴励起のピークに比べて100分の1以下である. このことから Schulz は共鳴に依らなければ振動励起は事実上起こらないと考えた. 電子衝突による分子の振動励起については古くから研究がある [10]. それによれば, 赤外活性の振動モードは電子衝突によって比較的容易に励起されると考えられてきた. 赤外光を強く吸収するということは外から加えた電磁場と分子の振動運動が強く結びつくことが可能であると

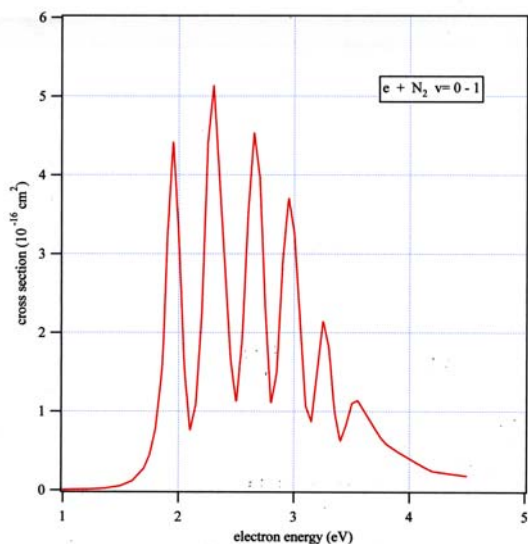


図 4. 電子衝突による窒素分子の振動励起 $v=0-1$ の断面積. 散乱角について積分したもの. (本文参照)

いうことである. 電子衝突も外から電場をかけることに相当するので, 赤外活性のモードは励起し易いと思われる. 筆者はこのことを示すために CO_2 について電子衝突による振動励起の断面積を計算してみた [11]. その結果, 共鳴を仮定しなくても比較的大きな励起断面積が得られることが分かった. Schulz もやがてこのことに気がつき, 1976年に彼が書いた振動励起についての総説では, 直接励起についても節を設けて述べている.

筆者は残念ながら Schulz に会ったことがない. 当時筆者は共鳴についてはあまり興味がなかった. そもそも共鳴が何かの役にたつとは思えなかった. N_2 の場合は別として, He の場合は, ごく狭い範囲のエネルギーで起こり, しかも断面積の変化はわずか(図1では10%程度)である. 物理としては面白いが計算は大変で, 実験を定量的に説明するのは至難の技と思われた. そこで機会がなかったわけではないが, 是非 Schulz に会ってみたいとは思わなかった. しかし彼は優れた実験家であるとともに, 理論についても深い理解を示す人であったようである. いろいろ話を聞いておけばよかったと今となっては思われる.

終わりに, 本稿を書くに当たって井口道生氏および Ed Gerjuoy 氏にお世話になったことを記しておく.

参考文献

- [1] G. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **10**, 104 (1963).
- [2] G. J. Schulz, Phys. Rev. **135**, A988 (1964).
- [3] 共鳴については, 例えば, 島村 勲, しょうとつ **2**, 3 (2005).
- [4] G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys. **45**, 378 (1973).
- [5] G. J. Schulz, Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- [6] G. J. Schulz and R. E. Fox, Phys. Rev. **106**, 1179 (1957).
- [7] E. Baranger and E. Gerjuoy, Phys. Rev. **106**, 1182 (1957).
- [8] G. J. Schulz, Phys. Rev. **125**, 229 (1962).
- [9] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **35**, 31 (2006).
- [10] Y. Itikawa, J. Phys. B **37**, R1 (2004).
- [11] Y. Itikawa, Phys. Rev. A **3**, 831 (1971).

サブ10フェムト秒強レーザー場における分子過程

菱川 明栄 hishi@ims.ac.jp

自然科学研究機構 分子科学研究所

総合研究大学院大学 物理科学研究科

科学技術振興機構さきがけ

平成 18 年 8 月 29 日原稿受付

1. 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 $3.2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ 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 $1.5 \times 10^9 \text{ V/cm}$ 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 ($5 \times 10^9 \text{ V/cm}$) にほぼ匹敵する. このように強いレーザー場において, 分子は摂動領域の弱い光の場とは本質的に大きく異なったふるまいを示す[1, 2]. 特に, 光子場と分子が強く結合した「光をまとった状態(光ドレスト状態)」においては, ポテンシャル曲面の形状が光電場の変化に応じて刻一刻と変化することが見いだされ, ポテンシャル面の操作による化学反応制御[3-5]が現実のものとなりつつある.

強いレーザー場 ($\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$) におかれた分子は, 一般に, 多重イオン化によるクーロン爆発・解離を起こす. クーロン爆発で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およびダイナミクスを鋭敏に反映するため, イオンの運動量計測から強レーザー場中における分子の構造変形や異性化過程が明らかになった[6]. 図1は強レーザー場における分子過程を模式的に示したものである. レーザー場からの強い擾乱にまず電子が応答し, これに伴う核間ポテンシャルの変化によって構造変形がおこり, 遅れてレーザー偏光方向への分子軸の配列(alignment)[7-9]が誘起される. 分子軸がレーザー偏光方向に平行な分子では核間距離が平衡位置の2倍程度に伸張したところで, イオン化促進(enhanced ionization)過程によ

る多重イオン化とクーロン爆発に到る.

一方, レーザーのパルス幅が分子の振動周期と同程度である場合, 比較的遅い時間スケールで起こる分子配列やイオン化促進過程が抑制される. このためフラグメントの持つ運動量から, レーザー場と分子の相互作用や電子・核ダイナミクスについてより詳細な情報を得ることができる. 近年, このような極短パルス強レーザー場においては, イオン化された電子がレーザー場によって加速された後にイオンコアに再衝突する過程[10]が多価分子イオンの生成に重要であることが示された[11-13]. N_2 , O_2 のなどの2原子分子[14]や CO_2 などの多原子分子[15]については, フラグメントイオンの空間異方性が標的分子の最高被占分子軌道(HOMO)の形状を反映することが見いだされ注目を集めている.

レーザーパルス幅がさらに短くなり, 核の動きに比べて十分速やかに多重イオン化を起こせば, フラグメントイオンの運動量にレーザーパルス照射時における分子構造が直接反映されるため, 化学反応過程を分子構造の変化として実時間追跡

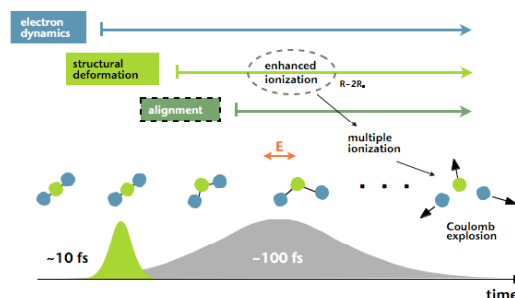


図1: 強レーザー場 ($\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$) における分子過程

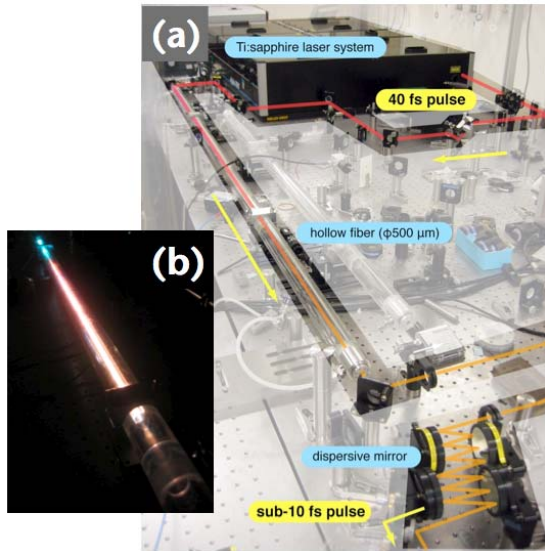


図2: (a)サブ10フェムト秒領域レーザーパルス発生装置. (b)Ar を封入した中空ファイバー内をレーザーパルスが伝搬する様子.

できる. 本解説では, このような極めて短いパルスを用いることで明らかになった強レーザー場中の分子の姿を最新の研究成果を交えて紹介する.

2. サブ10フェムト秒領域の高強度レーザーパルス発生

サブ10フェムト秒領域の高強度レーザーパルス発生にはパラメトリック発振を用いるものなどいくつかの方法がある[16]. ここでは我々のグループで行っている中空ファイバーを用いた極短パルス発生について紹介する(図2). フェムト秒レーザー再生増幅器からの出力(中心波長 $\lambda_0 = 800$ nm, エネルギー1 mJ/pulse, パルス幅 35 fs)を希ガス(Ar)を満たした中空ファイバー(コア径 500 μm)に導入する[17, 18]. ファイバー内における媒質との非線形相互作用によるレーザーパルスの周波数シフト $\delta\omega(t)$ は, 位相シフト $\varphi_{nl}(t)$, 非線形屈折率 n_2 , 媒質長を L , パルス強度 $I(t)$ (強度ピークを時刻 $t=0$ とする)を用いて,

$$\delta\omega(t) = -\partial\varphi_{nl}(t)/\partial t = -(2\pi/\lambda_0) n_2 L \partial I(t)/\partial t \quad (1)$$

と表される. この式からわかるように, レーザー周

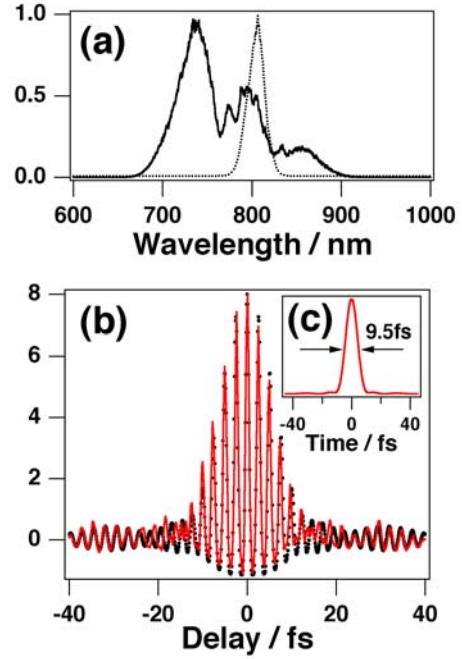


図3: (a)フェムト秒再生増幅器(点線)および中空ファイバー(実線)から出力されたレーザーのスペクトル. (b)観測された干渉自己相関(IAC)波形(実線). 光位相が波長に対して一定であると仮定してスペクトルのフーリエ変換から得られた結果(黒丸)と良い一致を示している. (c)再構築されたパルス波形(パルス幅 9.5fs)

波数はパルス前半 ($\partial I(t)/\partial t > 0$) で減少, 後半 ($\partial I(t)/\partial t < 0$) で増加するため, 中空ファイバー内の伝播によってレーザー光の周波数帯域が広がる(図3(a))とともに正の周波数チャープ(変調)が生じる. この周波数チャープはエネルギーが集中するパルス中心部ではほぼ線形であるため, 負の周波数分散を持つ鏡(チャープミラー)に複数回反射させてこれを補償しパルス圧縮する[17, 18].

得られたレーザーパルスは干渉自己相関(IAC)計測法を用いて評価した. サブ10フェムト秒領域のパルスは, IAC 計測に用いる干渉計のビームスプリッター, 実験を行う真空チャンバーの窓材, あるいは空気中の伝播による分散で形状変化するので, その評価には注意が必要である. 図3(b)に真空チャンバー内の分子—レーザー場相互作用領域に相当する位置で計測された IAC 波形を示

す。得られた波形は、周波数に対して位相が一定であると仮定してフーリエ変換した結果とよく一致し、分散がうまく補償されていることがわかる。この場合圧縮後のレーザーパルス幅は 9.5 fs で、プレパルスおよびポストパルスが少ないきれいなレーザーパルスが得られている(図3(c))。サブ10フェムト秒領域のレーザーパルスは媒質分散の影響を受けやすく、また色収差が問題になるため、レンズの代わりに真空チャンバー内に設置した凹面ミラーを用いて集光し強レーザー場を発生させる。圧縮後のエネルギーは 0.4 mJ/pulse であり、 10^{16} W/cm² をこえるレーザー場を生成することが可能である。

3. フラグメントイオン運動量計測

一般に強レーザー場において生成した多価分子イオンは複数の解離経路に沿ってクーロン爆発する。例えば、強レーザー場(1.1×10^{15} W/cm²)において生成した CO₂²⁺ は3体解離経路, CO₂²⁺ → O^{p+}+C^{q+}+O^{r+} ($z = p+q+r$), あるいは2体解離経路, CO₂²⁺ → CO^{m+}+Oⁿ⁺ ($z = m+n$) によってクーロン爆発を起こすため、例えば生成した O²⁺ の運動量には、2体解離経路(1,2)の他に5種類の3体解離経路(1,1,2),(1,2,2),(2,2,2), (2,2,3),(2,3,3) からの寄与が重畳して観測される[19]。フラグメントイオンの運動量に基づいて強レーザー場における分子過程を理解するためには、解離経路を特定し、それぞれのイオンの持つ運動量を計測する必要がある[6]。

これを実現する実験手法として「コインシデンス運動量画像法」[20]が 2001 年に導入され、その後多くの研究がこの手法を用いて行われるようになった。高速位置敏感型検出器(PSD)による単一粒子検出に基づくこの手法は、(1)単一の親分子イオンから生成するすべてのフラグメントイオンを同時検出し、さらに(2)それぞれのイオンについてその運動量を3次元ベクトルとしてクーロン爆発事象毎に決定することができる。これによって、生成した親分子イオンの価数および解離経路を指定した上で、各フラグメントイオンの運動量間の相関

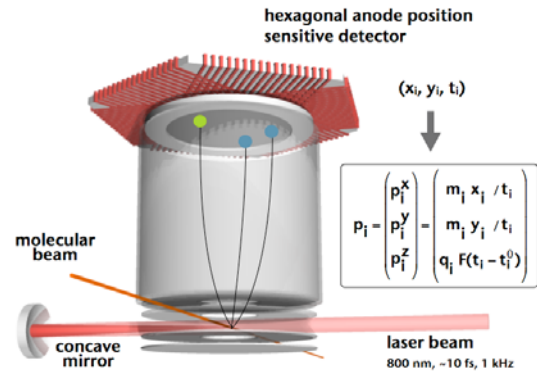


図4: コインシデンス運動量画像計測装置。極短パルスレーザー光は真空内に設置した凹面鏡で分子ビームに集光される。レーザー偏光方向は x 軸方向。

に基づいて強レーザー場における分子過程を調べることが可能となる。

図4に我々のグループで用いている実験装置の概要を示す。分子とレーザー場との相互作用によって生成したフラグメントイオンは、速度写像型電場[21]によって PSD(Roentdek HEX80)に導かれる。PSD に到着したイオン毎にその位置(x_i, y_i)および飛行時間(t_i)が記録され、式(2)に従ってその運動量 \mathbf{p}_i が3次元ベクトルとして決定される[6, 20, 22]。

$$\mathbf{p}_i = \begin{pmatrix} p_i^x \\ p_i^y \\ p_i^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_x m_i \Delta x / t_i \\ \alpha_y m_i \Delta y / t_i \\ \alpha_z q_i F \Delta t \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta x, \Delta y, \Delta t$ はそれぞれ $p_x = p_y = p_z = 0$ であるイオンが到着する位置 (x_i^0, y_i^0) および時刻 t_i^0 からの差、 F は引き出し電極への印加電圧から計算した見かけ上の電場、 $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ は速度写像型電場の非均一性を考慮するための補正定数 ($\alpha_x = \alpha_y \sim 0.9, \alpha_z \sim 1.0$), m_i および q_i はイオンの質量および電荷である。

解離経路の特定は、その経路に対応するすべてのイオンが同時検出されたクーロン爆発事象を抽出して行う。単一の親分子からのコインシデンス事象を捉えるためには、レーザーパルスあたりのクーロン爆発過程頻度が1よりも十分に小さくなくてはならない。このためには標的分子の数密度を十分下げる必要がある、このため実験は通常

1×10^{-8} Pa 程度の高真空条件下で行う。

4. 強レーザー場中分子ダイナミクスの配向依存性

3次元構造を持つ多原子分子においては、分子座標系におけるレーザー電場の方向 ($\boldsymbol{\varepsilon}$) によって応答は異なるはずであり、強レーザー場中での分子ダイナミクスの理解と高精度な反応コントロールの実現のためには、電子・核ダイナミクスがレーザー偏光方向に対する分子の配向によってどのように変化するかを明らかにしなければならない。この配向依存性を調べるための最も直接的な方法は、あらかじめ空間に対して配向した標的分子を用いるものである[23]。一方で下に示すように、極短パルス強レーザー場において生成したフラグメントの運動量を測定することによって、ランダムな配向を持つ標的における分子の向きをクーロン爆発事象毎に決定することができる。

ここでは、極短パルス強レーザー場 (12 fs,

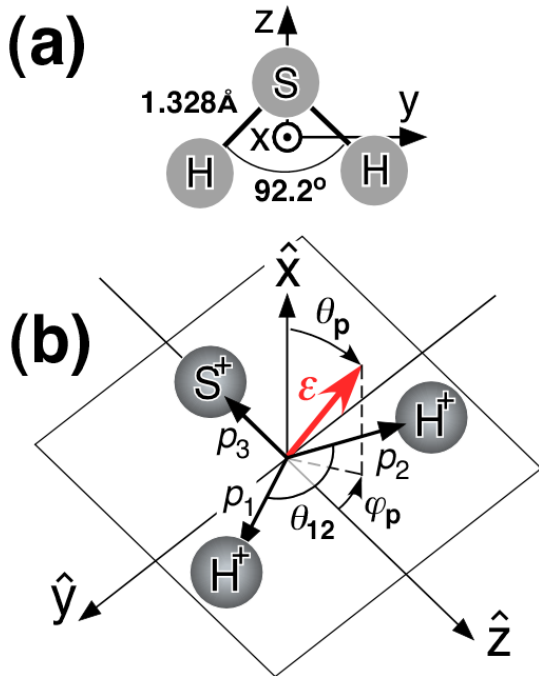
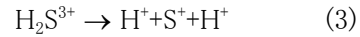


図5: (a) H_2S 分子の幾何構造と分子軸. (b) 3体クーロン爆発過程, $\text{H}_2\text{S}^{3+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^+ + \text{H}^+$ によって生成した H^+ の運動量 $\boldsymbol{p}_1(\text{H}^+)$ および $\boldsymbol{p}_2(\text{H}^+)$ を用いて定義した分子座標系.

2×10^{14} W/cm²) における H_2S 分子のクーロン爆発過程,



についての研究結果[24]を紹介する. H_2S は図5 (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 $T_{\text{rot}} = 0.7, 0.5, 0.5$ 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 ($\alpha_{xx} = 24.93$ a.u., $\alpha_{yy} = 24.34$ a.u., $\alpha_{zz} = 24.25$ a.u.) (a.u.: 原子単位系) 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向きは空間固定されていると考えてよい。

図6(a)に、3体クーロン爆発過程(3)に対応するすべてのコインシデンス事象を p_1 - p_2 平面にプロットした結果を示す. ここで、 p_1, p_2 は生成した H^+ イオンの運動量の絶対値、 $p_1 = |\boldsymbol{p}_1(\text{H}^+)|$, $p_2 = |\boldsymbol{p}_2(\text{H}^+)|$ 、である (図5(b)). 観測されたコインシデンス事象は p_1 - p_2 平面の対角線上に強い分布を示し、2つの S-H 結合が協奏的に伸張する[25]ことがわかる. このことから図5(b)に示すように (i) x 軸を $\boldsymbol{p}_1(\text{H}^+)$ および $\boldsymbol{p}_2(\text{H}^+)$ の外積ベクトルの方向、(ii) z 軸を $\boldsymbol{p}_1(\text{H}^+)$ および $\boldsymbol{p}_2(\text{H}^+)$ がなす角 θ_2 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、実験室座標系における分子座標系の向きを、2つのベクトル $\boldsymbol{p}_1(\text{H}^+)$ および $\boldsymbol{p}_2(\text{H}^+)$ を用いてクーロン爆発事象毎に定めることができる[24].

ここでは H_2S の核ダイナミクスが分子座標におけるレーザー電場の向きに対してどのように依存するかを調べる. 先に示した図6(a)を詳しく見ると、実は対角線上に表れた分布には $p_1 = p_2 = 37$ a.u. および 31 a.u. に2つのピークが存在することがわかる. 得られたコインシデンス事象のうち、電場方向が分子平面に対して垂直 ($x // \boldsymbol{\varepsilon}$) および平行 ($x \perp \boldsymbol{\varepsilon}$) であるものを選別してプロットしてみると、これら2つのピークがきれいに分離して観測され (図6(b), (c)), 核の運動がレーザー電場の向きによって異なることがわかる. より詳細な議論のために、

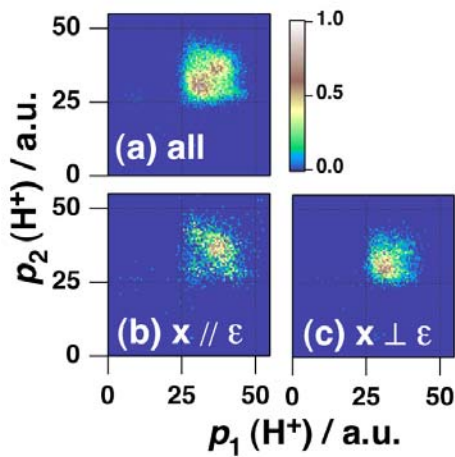


図6: クーロン爆発過程 $\text{H}_2\text{S}^{3+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^+ + \text{H}^+$ に対する p_1 - p_2 運動相関図. (a)全コインシデンス事象, (b) $x//\epsilon$, (c) $x \perp \epsilon$.

3つの異なる電場の向き, $x//\epsilon$, $y//\epsilon$, $z//\epsilon$ に対して, フラグメントイオン (H^+ , H^+ , S^+) の運動エネルギーの和 E_{kin} (解放運動エネルギー) および運動量角 θ_{12} の分布を示したのが図7である. 点線は, 非経験的分子軌道計算によって得られた H_2S^{3+} のポテンシャル曲面を用い, 中性 H_2S 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 $x//\epsilon$ に対する分布はこのシミュレーションの結果と良い一致を示し, 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, $y//\epsilon$ および $z//\epsilon$ の場合には, E_{kin} の分布が大きく低エネルギー側にシフトすることがわかるが, これはレーザー場において S-H 核間距離が増大し, H_2S^{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 θ_{12} 分布の差に表れ, $y//\epsilon$ において分布平均が $\langle \theta_{12} \rangle = 128^\circ$ であるのに対し, $z//\epsilon$ に対してはかなり小さい平均値 $\langle \theta_{12} \rangle = 108^\circ$ が得られた. 運動量角 θ_{12} は単純な近似では H-S-H 結合角を反映することから, $y//\epsilon$ および $z//\epsilon$ において結合角が大きくなる方向あるいは小さくなる方向に屈曲座標方向の運動が誘起されていることがわかる. E_{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-

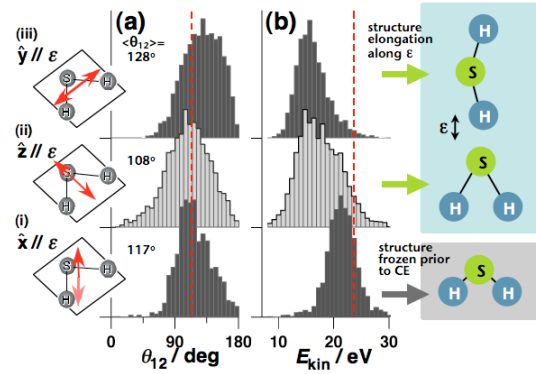


図7: 極短パルス強レーザー場 (12 fs , $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 中 H_2S に対する (a) 運動量角 θ_{12} および (b) 解放運動エネルギー E_{kin} の分子配向依存性.

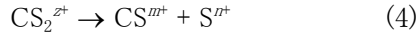
H 結合が伸張することを考慮すると, レーザー場において分子はその構造がレーザー偏光方向にのびた構造をとることがわかる (図7). このことは, 分子座標系で「電子をどの方向に揺さぶるか」によって分子ダイナミクスが制御が可能であることを意味しており, 時間依存偏光パルス [26, 27] などを用いた分子制御に新たな指針を与えるものである.

5. クーロン爆発イメージングによる分子構造の決定

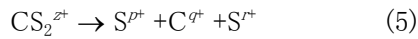
クーロン爆発解離は分子 (イオン) と多価原子イオン [28] や薄膜 [29] の衝突においても観測され, 核ダイナミクスに比べて十分に相互作用時間が短い場合には生成したフラグメントイオンの持つ運動量ベクトルから標的分子の構造を再構築することができる. 近年, 極短パルス強レーザー場によるクーロン爆発を利用することによって, 化学反応過程を分子構造の変化として直接捉えるための取り組みが始められている [30-32].

このレーザークーロン爆発による反応イメージングの実現のためには, まず生成したフラグメントの運動量がどのように標的分子の構造を反映するかを知っておく必要がある. ここでは我々のグループで行われた8フェムト秒強レーザー場 ($5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$) における CS_2 のクーロン爆発過程の研究結果について紹介する.

上で述べた実験装置を用いて得られた飛行時間質量スペクトルには7つの解離イオン種, CS^+ , S^+ , S^{2+} , S^{3+} , S^{4+} , C^+ , C^{2+} , に由来するピークが観測された. コインシデンス計測によってクーロン爆発過程には二つの異なる2体爆発経路 $(m, n) = (1, 1)$, $(1, 2)$,



の他に, 6種類の対称な3体クーロン爆発過程 $(p, q, r) = (1, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$, $(2, 1, 2)$, $(2, 2, 2)$, $(3, 2, 3)$, $(4, 2, 4)$,



が観測された. 図8に, 得られた S^{p+} および C^{q+} フラグメントイオンの分子座標系における運動量分布を示す. 比較のために CS_2 基底状態の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をプロットした. シミュレーションにおいては, CS_2 基底状態における零点振動による構造分布を考慮し, また簡単のためにポテンシャル曲面は各フラグメントイオン間の

クーロン反発のみで決まるとした.

図8(a)からわかるように, クーロン爆発経路 $(1, 1, 1)$ に対して得られた運動量は中性 CS_2 の基底状態からの予想に比べて小さな値を持ち, 2つの S^+ イオンが持つ運動量 $p_1(S^+)$ および $p_2(S^+)$ がなす角 θ_{12} が狭い ($\theta_{12} \sim 150^\circ$). 一方, クーロン爆発経路 $(4, 2, 4)$ に対して観測された運動量分布はほぼ予想と一致する(図8(b)). このことは, ポテンシャル曲面の形状がクーロンポテンシャルで十分に記述できる CS_2^{10+} から生成したフラグメントイオンの運動量分布から分子構造の決定が可能であることを示している. 同様の結論が屈曲構造を持つ D_2O および SO_2 についても得られている[31]. この結果を踏まえて, 強レーザー場において生成した多価分子イオンにおける核ダイナミクスの実時間追跡が行われ[33, 34], 例えば 8 fs , $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ の強レーザー場において生成した CS_2^{4+} 多価分子イオンにおいては, C-S 核間距離の増加と並行して, 極めて早い時間スケール ($\sim 90 \text{ fs}$) で分子が大きく屈曲することが見いだされている[34].

6. おわりに

ここでは, サブ10フェムト秒領域の強レーザー場における分子過程を我々のグループの研究成果を中心に紹介した. 近年のレーザー技術の発展に伴って, このような極めて短い時間幅を持つ近赤外領域のレーザーパルスが比較的たやすく利用できるようになり, 新たな研究を進める原動力となっている. 本稿ではふれなかったが, ここで用いたような光学周期の数倍程度のパルス幅を持つ, いわゆる「数繰り返し (few cycle)」パルスにおいては, 電場(carrier)とパルス包絡線(envelop)の相対位相(carrier-envelop phase: CEP)によって, 光イオン化[35], 高次高調波発生[36], 分子解離[37]が制御できることが近年明らかになれつつあり, 新たな研究分野として発展を遂げつつある.

ここで紹介した我々のグループでの研究成果は, 高橋栄治博士(現 理化学研究所)および松田晃孝博士との共同研究によるものである.

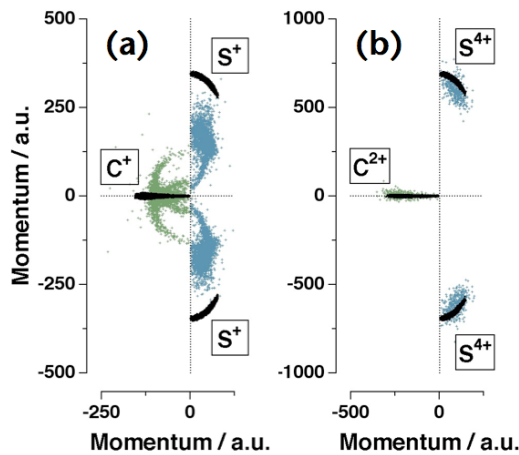


図8: 極短パルス強レーザー場 (8 fs , $5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$) における CS_2 のクーロン爆発過程 $CS_2^{2+} \rightarrow S^{p+} + C^{q+} + S^{r+}$; (p, q, r) によって生成したフラグメントイオンの分子座標系における運動量分布: (a) $(1, 1, 1)$ 経路, (b) $(4, 2, 4)$ 経路. それぞれ青および緑の点の実験結果を示す. 黒点は, クーロンポテンシャルを仮定して行ったシミュレーションの結果.

参考文献

- [1] K. Yamanouchi *et al.*, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science* (Springer, Heidelberg, 2006).
- [2] J. H. Posthumus, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 623 (2004).
- [3] R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001).
- [4] H. Yazawa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 204314 (2006).
- [5] H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **73**, 021402 (2006).
- [6] A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science II*, edited by K. Yamanouchi *et al.* (Springer, Heidelberg, 2006), *in press*.
- [7] H. Sakai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 10235 (1999).
- [8] F. Rosca-Pruna, and M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 153902 (2001).
- [9] X. M. Tong *et al.*, *J. Phys. B* **38**, 333 (2005).
- [10] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [11] F. Legare *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 093002 (2003).
- [12] A. S. Alnaser *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 183202 (2004).
- [13] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 233203 (2003).
- [14] A. S. Alnaser *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 113003 (2004).
- [15] A. S. Alnaser *et al.*, *Phys. Rev. A* **71**, 031403(R) (2005).
- [16] F. X. Kartner, *Few-Cycle Laser Pulse Generation and Its Applications* (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004).
- [17] M. Nisoli *et al.*, *Opt Lett* **22**, 522 (1997).
- [18] S. Sartania *et al.*, *Opt. Lett.* **22**, 1562 (1997).
- [19] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- [20] H. Hasegawa, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 57 (2001).
- [21] A. T. J. B. Eppink, and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [22] J. Ullrich *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).
- [23] I. V. Litvinyuk *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 233003 (2003).
- [24] A. Hishikawa, E. J. Takahashi, and A. Matsuda, submitted to *Phys.Rev.Lett.* (2006).
- [25] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 245 (2002).
- [26] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 133005 (2004).
- [27] T. Brixner *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 208301 (2004).
- [28] F. A. Rajgara *et al.*, *Phys. Rev. A* **64**, 032712 (2001).
- [29] Z. Vager, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 203 (2001).
- [30] A. Hishikawa, M. Ueyama, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **122**, 151104 (2005).
- [31] F. Legare *et al.*, *Phys. Rev. A* **71**, 013415 (2005).
- [32] E. Baldit, S. Saugout, and C. Cornaggia, *Phys. Rev. A* **71**, 021403 (2005).
- [33] F. Legare *et al.*, *Phys. Rev. A* **72**, 052717 (2005).
- [34] A. Hishikawa, E. J. Takahashi, and A. Matsuda, unpublished.
- [35] G. G. Paulus *et al.*, *Nature* **414**, 182 (2001).
- [36] A. Baltuska *et al.*, *Nature* **421**, 611 (2003).
- [37] M. F. Kling *et al.*, *Science* **312**, 246 (2006).