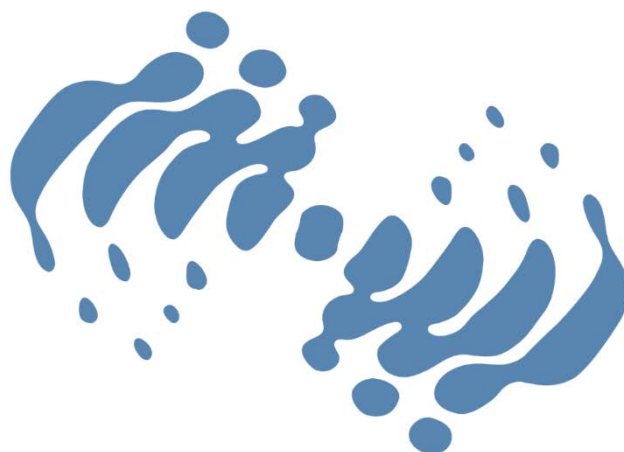


原子衝突学会誌

しょうとつ

第 12 巻
第 3 号
2015 年

解 説 フェムト秒レーザーパルスによるレーザーアシステッド
 電子散乱 歸家令果
キーワード 分子内座標における redundancy 山北佳宏



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* **Physics**

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago[™]

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

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

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社

 THORLABS

<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社

 TSUJICON
ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社東和計測

 Touwa
Keisoku

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>

株式会社トヤマ

 TOYAMA
サイエンスをかたちにするテクノロジー

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社パルスパワー技術研究所



<http://www.mypj.com>

丸善株式会社



<http://kw.maruzen.co.jp/>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

MARUBISHI CORPORATION

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>

しょうとつ

第 12 卷 第 3 号



THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN

目 次

解説		
フェムト秒レーザーパルスによるレーザーアシステッド電子散乱	歸家令果	...64
原子衝突のキーワード 分子内座標の redundancy	山北佳宏	...86
第 22 回原子衝突セミナー報告	行事委員会委員長	...87
第 22 回原子衝突セミナー参加報告	清水恵理奈	...88
第 22 回原子衝突セミナー参加報告	山下琢磨	...89
2015 年度 第 1 回運営委員会(文書持回)報告	庶務委員会委員長	...90
2015 年度 第 2 回運営委員会(新旧合同)報告	庶務委員会委員長	...90
第 40 回原子衝突学会年会のお知らせ	行事委員会委員長	...90
第 16 回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ	顕彰委員会委員長	...91
原子衝突学会優秀ポスター賞の実施方法の改訂について	顕彰委員会委員長	...92
広報渉外委員会からのお知らせ	広報渉外委員会委員長	...93
編集委員会からのお知らせ	編集委員会委員長	...93
学会協賛学会会合のご案内	庶務委員会	
■9th International Conference on Reactive Plasmas		
/ 68th Gaseous Electronics Conference		
/ 33rd Symposium on Plasma Processing のご案内		...94
■第 55 回(2015 年度)真空夏季大学のご案内		...94
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局	...95
ユーザー名とパスワード		...95

フェムト秒レーザーパルスによるレーザーアシステッド電子散乱

歸家令果

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

kanya@chem.s.u-tokyo.ac.jp

平成 27 年 3 月 19 日原稿受付

フェムト秒レーザーによって誘起されるレーザーアシステッド電子散乱 (laser-assisted electron scattering; LAES) 過程の観測実験の最近の展開を解説する. はじめに, LAES 過程の機構とその基盤となる理論を解説する. 次に, 連続レーザー光源やマイクロ秒レーザーパルスを用いた従来の LAES 観測実験を紹介し, 超短パルスレーザーを用いて LAES 過程を観測する際の問題点と, それを解決するための実験装置, および, フェムト秒 LAES 過程の観測結果を紹介する. さらに, LAES 過程を応用した気体電子回折法の原理とその実験例を紹介し, LAES 観測実験の将来展望について議論する.

1. 序

入射運動エネルギー E_i の電子が, 原子や分子内のポテンシャルによってレーザー場中で散乱されると, 散乱電子の運動エネルギー E_f が,

$$E_f = E_i + n\hbar\omega \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1)$$

のように光子エネルギー ($\hbar\omega$) の整数倍だけ増減するレーザーアシステッド電子散乱 (laser-assisted electron scattering; LAES) と呼ばれる現象が起こる (図 1 参照). この現象は一種の自由-自由遷移 (free-free transition) 過程であり, 散乱電子のエネルギーが増加する過程 ($n > 0$) は逆制動放射 (inverse bremsstrahlung), 減少する過程 ($n < 0$) は誘導制動放射 (stimulated bremsstrahlung) とも呼ばれる. $n = 0$ の場合には正味のエネルギー変化は起こらないが, その微分散乱断面積はレーザー場が無い状況下での弾性散乱の微分散乱断面積とは異なる.

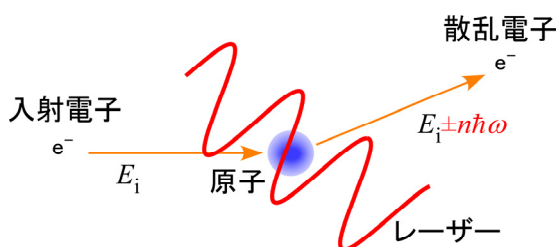


図 1: レーザーアシステッド電子散乱過程の概略

この LAES 過程は, 電磁場中での電子-原子衝突過程における最も基本的な素過程であるとともに, 電子線・原子線・レーザー光線という, 性質の全く異なった三種類のビームを互いに衝突させた異種三体衝突過程と見なすことができる. したがって, LAES 過程には, 電子-原子相互作用, 電子-光子相互作用, 原子-光子相互作用という三種類の相互作用が寄与する. 結果として, 散乱電子の散乱角度分布やエネルギー分布には, 三種の相互作用の効果が複雑に絡み合っ て現れることになり, 電子散乱物理の研究対象としても LAES 過程は興味深い現象であると考えられる. また, 近年のレーザー技術の著しい発展により, レーザー光の偏光特性や時間波形, 空間プロファイル, 強度などを高度に制御することができるようになった. これらの最先端レーザー技術を導入することによって, 電子衝突物理学と先端光工学との融合が進み, LAES 過程の様々な応用が展開されていくであろう.

本解説では, はじめに LAES 過程の理論的な枠組みと LAES 観測実験の歴史的経緯を紹介した後, 超短パルスレーザーによる LAES 過程を観測するための実験手法とその実験結果について解説する. さらに, LAES 観測実験が, 超高速時間分解気体電子回折法や強光子場中の原子や分子の光ドレスト状態の研究などに応用できる

ことを示し, 超短パルスレーザー場中での LAES 観測実験が拓く新たな研究領域について議論する.

2. LAES 過程の理論

本節では, LAES 過程の基礎理論を紹介する. はじめに, LAES 過程を直感的に理解するために, 古典力学モデルを用いて LAES 過程の機構を解説する. 続いて, LAES 過程を量子力学的に取り扱った基礎理論である, Bunkin-Fedorov 理論[1]と Kroll-Watson 理論[2]を紹介する. 最後に, 標的原子がレーザー場と相互作用している場合の LAES 過程の理論的取り扱いについて紹介する. より詳細な理論的取り扱いには, Faisal [3], Mittleman [4], Fedorov [5], Joachain ら[6]の教科書を参照されたい. また, Ehloltzky らの総説[7]では LAES 過程の理論研究について詳しく解説されている.

2.1 古典力学による LAES 過程

本節では, LAES 過程によって散乱電子の運動エネルギーが変化する機構について, 最も簡単な古典力学モデル[2]を用いて解説する. 電子線がレーザー場を通過する場合を考え, 電子を古典粒子, レーザー電場 $\mathbf{E}(t)$ を古典場とし, 双極子近似が成立すると仮定すると,

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \sin \omega t \quad (2)$$

と表すことができる. ここで, ω はレーザー光の角周波数である. 振幅ベクトル \mathbf{E}_0 は $t \rightarrow \pm\infty$ で $|\mathbf{E}_0| \rightarrow 0$ となるが, レーザー周期よりも十分にゆっくりと変化すると仮定する. このとき良い近似として, \mathbf{E}_0 を時間に依存しないベクトルとして取り扱うことができる[5]. すると, 初期運動量 \mathbf{p}_i で入射した自由電子の時刻 t での速度 $\mathbf{v}(t)$ は, レーザー場中において,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{p}_i}{m_e} + \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e\omega} \cos \omega t \quad (3)$$

となる. ここで, e は素電荷, m_e は電子質量である. もし, 標的原子が存在せず, レーザー場と自由電子のみの場合は, $t \rightarrow +\infty$ で $m_e\mathbf{v}(t) \rightarrow \mathbf{p}_i$ となり, 正味のエネルギー変化は起こらないことになる. 一方, 入射電子がレーザー場中で標的原子

によって弾性散乱される場合は, 正味のエネルギー変化が許される. 電子が原子ポテンシャルの影響を受ける時間がレーザー周期よりも十分に短いと仮定すると, 衝突時刻 $t = t_1$ において電子の速度ベクトルは弾性散乱によって瞬間的に $\mathbf{v}(t_1)$ から $\mathbf{v}'(t_1)$ に変化し,

$$|\mathbf{v}(t_1)| = |\mathbf{v}'(t_1)| \equiv v_1 \quad (4)$$

が成立する. 一方, $t \rightarrow +\infty$ での散乱電子の運動量を \mathbf{p}_f とすると, 散乱後の速度ベクトル $\mathbf{v}'(t)$ は

$$\mathbf{v}'(t) = \frac{\mathbf{p}_f}{m_e} + \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e\omega} \cos \omega t \quad (5)$$

と表せるため, 式(3), (5)から任意の時刻において,

$$m_e\mathbf{v}(t) - m_e\mathbf{v}'(t) = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f \quad (6)$$

が成立することが分かる. また, 散乱電子のエネルギー変化量 ΔE は,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{|\mathbf{p}_f|^2}{2m_e} - \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_e} \\ &= \frac{m_e}{2} \left| \mathbf{v}'(t_1) - \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e\omega} \cos \omega t_1 \right|^2 \\ &\quad - \frac{m_e}{2} \left| \mathbf{v}(t_1) - \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e\omega} \cos \omega t_1 \right|^2 \quad (7) \\ &= (\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\alpha}_0) \hbar \omega \cos \omega t_1 \\ &= \xi_s \hbar \omega \cos \omega t_1 \end{aligned}$$

で与えられる. ただし,

$$\mathbf{s} \equiv \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f}{\hbar} \quad (8)$$

は, 波数表示の運動量移行ベクトルで図2のように散乱角 θ によって決定される. また, $\boldsymbol{\alpha}_0$ は,

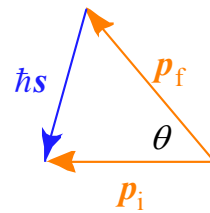


図2: 運動量移行 \mathbf{s} と散乱角 θ の関係.

$$\alpha_0 \equiv \frac{eE_0}{m_e \omega^2} \quad (9)$$

と定義されており, $|\alpha_0|$ はレーザー場による電子の quiver radius に相当する. ξ_s は

$$\xi_s \equiv \mathbf{s} \cdot \alpha_0 \quad (10)$$

のように定義され, LAES 過程の特性を決定する重要な無次元パラメーターとなっている. この古典力学モデルで示されるように, LAES 過程による散乱電子のエネルギー変化は, レーザー場中の弾性散乱を通じて電子の速度ベクトルが偏向されることによって誘起され, その変化量は $\xi_s \cos \omega t_1 \times \hbar \omega$ となることが分かる. なお, この古典力学モデルでは, エネルギー変化量は散乱の時刻 $t = t_1$ に依存して連続的な値をとる. エネルギー変化量 ΔE を光子エネルギーで規格化した量 n_{cl} を

$$n_{cl} \equiv \frac{\Delta E}{\hbar \omega} \quad (11)$$

と定義すると, $|\cos \omega t_1| \leq 1$ であるから,

$$|n_{cl}| \leq |\xi_s| \quad (12)$$

が成立する. つまり, 古典力学の範囲では, $|\xi_s| \hbar \omega$ よりも大きなエネルギー変化は許されないことになる. これまでの議論では t_1 は $\cos \omega t_1$ の形でしか現れないため, $0 \leq t_1 \leq \pi/\omega$ として一般性を失わない. このとき, 式(7)より,

$$t_1 = \frac{1}{\omega} \arccos \left(\frac{n_{cl}}{\xi_s} \right) \quad (13)$$

が成立するため, 式(3), (5), (9), (13)を用いると, $\mathbf{v}(t_1)$, $\mathbf{v}'(t_1)$ はそれぞれ

$$\mathbf{v}(t_1) = \frac{\mathbf{p}_i}{m_e} + \frac{n_{cl} \omega}{\xi_s} \alpha_0, \quad (14)$$

$$\mathbf{v}'(t_1) = \frac{\mathbf{p}_f}{m_e} + \frac{n_{cl} \omega}{\xi_s} \alpha_0 \quad (15)$$

と表すことができる.

図 3(a) に電子トラジェクトリーの一例を示す. 電子は図 3(a) の左端から運動量 \mathbf{p}_i で入射し, y

軸と平行なレーザー電場によって揺すられながら原点の標的原子に近づく. 散乱後にはレーザーの 1 周期の間に進む距離が大きくなっていることから, 散乱電子の運動エネルギーが大きくなっていることが分かる. 図 3(b) は, 図 3(a) 中の破線領域の拡大図である. 緑矢印は各時刻における $\mathbf{v}(t)$ と $\mathbf{v}'(t)$ を表す. 時刻 $t = t_1$ に標的原子によって散乱角 60° で弾性散乱した後に, レーザー電場によって揺さぶられた結果, 運動エネルギーが増加している.

原子による古典力学的電子散乱過程の微分散乱断面積が $d\sigma_{cl}/d\Omega$ で与えられるとき, 古典力学モデルによる LAES 過程の微分散乱断面積 $d\sigma_{cl}^{LAES}/d\Omega dn_{cl}$ はどのように与えられるだろうか. 図 3(b) に示したように $t = t_1$ での電子散乱過程は標的原子による $\mathbf{v}(t_1)$ から $\mathbf{v}'(t_1)$ への弾性散乱過程であり, その運動エネルギー E_1 と運動量移行 \mathbf{s}_1 は,

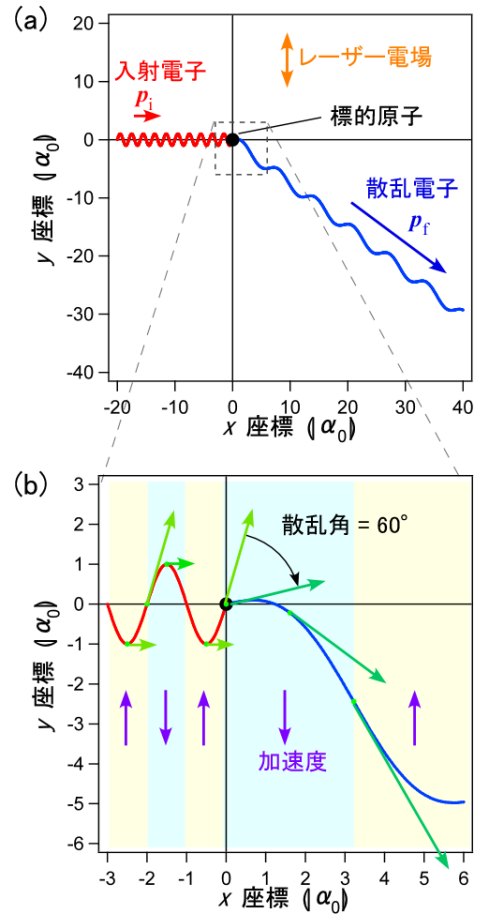


図 3: (a) 古典力学での LAES 散乱における電子トラジェクトリーの一例. (b) 破線領域の拡大図.

$$E_1 = \frac{m_e}{2} |\mathbf{v}(t_1)|^2 = \frac{m_e}{2} |\mathbf{v}'(t_1)|^2, \quad (16)$$

$$\mathbf{s}_1 = m_e \mathbf{v}(t_1) - m_e \mathbf{v}'(t_1) = \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f}{\hbar} = \mathbf{s} \quad (17)$$

で与えられる。したがって、LAES 過程の断面積 $\sigma_{\text{cl}}^{\text{LAES}}$ のうち、散乱時刻が $t_1 \leq t \leq t_1 + dt_1$ の範囲内で、立体角 $d\Omega$ に散乱される寄与は、

$$d\sigma_{\text{cl}}^{\text{LAES}} = \frac{p_f}{p_i} \frac{d\sigma_{\text{cl}}(E_1; \mathbf{s})}{d\Omega} d\Omega \frac{\omega}{\pi} dt_1 \quad (18)$$

で与えられる。ここで、 $d\sigma_{\text{cl}}(E_1; \mathbf{s})/d\Omega$ はレーザー場無しでの運動エネルギー E_1 、運動量移行 \mathbf{s} の散乱断面積を表し、 $p_i \equiv |\mathbf{p}_i|$ 、 $p_f \equiv |\mathbf{p}_f|$ とした。ここで、式(13)を用いると、式(18)は、

$$d\sigma_{\text{cl}} = \frac{p_f}{p_i} \frac{d\sigma_{\text{cl}}(E_1; \mathbf{s})}{d\Omega_1} \frac{d\Omega dn_{\text{cl}}}{\pi \sqrt{\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2}} \quad (19)$$

となる[2]。

式(19)に現れる $\pi^{-1}(\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2)^{-1/2}$ という特徴的な因子を $n_{\text{cl}} = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ についてプロットしたものを図 4 に示す。この因子は $|\xi_s| > |n_{\text{cl}}|$ のみ定義され、 $|\xi_s| \rightarrow |n_{\text{cl}}| \rightarrow 0^+$ で発散する。また、 $|\xi_s| \gg |n_{\text{cl}}|$ を満たす場合には、エネルギーシフト量 n_{cl} にほとんど依存せず、 $(\pi |\xi_s|)^{-1}$ に漸近する。

2.2 Bunkin-Fedorov 理論

本節ではレーザー場中でのポテンシャル散乱を量子力学的に取り扱い、ポテンシャルによる効

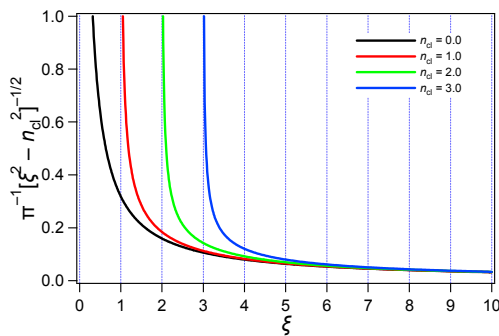


図 4: $\pi^{-1}[\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2]^{-1/2}$ の ξ_s 依存性. 黒実線: $n_{\text{cl}} = 0.0$. 赤実線: $n_{\text{cl}} = 1.0$. 緑実線: $n_{\text{cl}} = 2.0$. 青実線: $n_{\text{cl}} = 3.0$.

果を一次摂動の範囲で取り扱うことによって、Bunkin-Fedorov の理論式[1]を導出する。

原子によるポテンシャル散乱でのハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_A(\mathbf{r}) \quad (20)$$

で表わされる。ここで、 \mathbf{r} は電子の位置ベクトル、 \hat{H}_0 はレーザー場中の自由電子のハミルトニアンで、

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \omega(\hat{\mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\alpha}_0) \cos \omega t \quad (21)$$

のように表される。 $V_A(\mathbf{r})$ は標的原子によるクーロンポテンシャルで、

$$V_A(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (22)$$

である。ただし、 Z は核電荷、 $\rho_e(\mathbf{r})$ は原子内電子の密度関数である。 \hat{H}_0 のみの Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_p(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_0 \chi_p(\mathbf{r}, t) \quad (23)$$

の解は、Gordon-Volkov 波動関数[8,9]として知られ、

$$\begin{aligned} \chi_p(\mathbf{r}, t) &= C \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \{ E_p t - \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \boldsymbol{\alpha}_0 \sin \omega t) \} \right] \\ &= C \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}_0 / \hbar) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \{ (E_p + n\hbar\omega) t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

で表わされる。ただし、 \mathbf{p} は電子の正準運動量、 $C \equiv (2\pi\hbar)^{-3/2}$ は規格化定数、 $J_n(x)$ は第一種ベッセル関数で、 $E_p \equiv |\mathbf{p}|^2 / (2m_e)$ は $t \rightarrow \pm\infty$ での運動エネルギーである。

$\chi_p(\mathbf{r}, t)$ を基底としてポテンシャル $V_A(\mathbf{r})$ による散乱を第一次 Born 近似で取り扱くと $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_f$ への LAES 過程の T 行列は、

$$T_{\mathbf{p}_f, \mathbf{p}_i}^{\text{BI}} = \int dt \int d\mathbf{r} \chi_{\mathbf{p}_f}^*(\mathbf{r}, t) V_A(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{p}_i}(\mathbf{r}, t) \quad (25)$$

で与えられる。式(24)を式(25)に代入し、ベッセル関数の加法定理

$$J_n(x-y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_{n+m}(x)J_m(y) \quad (26)$$

を用いると,

$$T_{p_f, p_i}^{\text{BI}} = 2\pi\hbar \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(E_{p_f} - E_{p_i} - n\hbar\omega) T_{p_f, p_i}^{\text{BI}(n)}, \quad (27)$$

$$T_{p_f, p_i}^{\text{BI}(n)} = J_n(\xi_s) T_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) \quad (28)$$

が得られる。ここで,

$$T_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) = \int d\mathbf{r} C^2 V_A(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} \quad (29)$$

はレーザー場無しでの弾性散乱についての第一次 Born 近似での T 行列である。したがって、散乱電子エネルギーが n 光子分変化する $p_i \rightarrow p_f$ への LAES 過程についての Bunkin-Fedorov 理論における微分散乱断面積の式は,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{\text{BF}}^{(n)}(\mathbf{s})}{d\Omega} &= \frac{p_f}{p_i} \left| -4\pi^2 \hbar m_e T_{p_f, p_i}^{(n)} \right|^2 \\ &= \frac{p_f}{p_i} J_n^2(\xi_s) \left| f_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) \right|^2 \\ &= \frac{p_f}{p_i} J_n^2(\xi_s) \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})}{d\Omega} \end{aligned} \quad (30)$$

となる[1]。ただし、レーザー場無しでの第一次ボルン近似での散乱振幅 $f_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})$ と微分散乱断面積 $d\sigma_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})/d\Omega$ が,

$$f_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) = -4\pi^2 \hbar m_e T_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}), \quad (31)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})}{d\Omega} = \left| f_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) \right|^2 \quad (32)$$

で表されることを用いた。

Bunkin-Fedorov の理論式(式(30))と古典力学モデルでの式(式(19))を比較してみる。まず、 $d\sigma_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})/d\Omega$ が $d\sigma_{\text{el}}(E_i; \mathbf{s})/d\Omega$ に対応していることが分かる。第一次 Born 近似の範囲内では、 $d\sigma_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s})/d\Omega$ は入射電子エネルギーに依存しないから、これは古典力学での微分散乱断面積を単に第一次 Born 近似での微分散乱断面積に置き換えた表式になっている。一方、 n は n_{cl} に、 $J_n^2(\xi_s)$ は $\pi^{-1}(\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2)^{-1/2}$ に対応していることが

分かる。 $J_n^2(\xi_s)$ を $n=0, 1, 2, 3$ についてプロットしたものを図 5 の実線で示し、対応する $\pi^{-1}(\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2)^{-1/2}$ を破線で再示した。 $J_n(x)$ の $|x| \rightarrow \infty$ における漸近形より、 $|\xi_s| \rightarrow \infty$ において

$$J_n^2(\xi_s) \rightarrow \frac{1}{\pi|\xi_s|} \left(1 - (-1)^n \sin 2|\xi_s| \right) \quad (33)$$

が成立する。つまり、正弦関数で振動する部分を平均化してしまえば、古典力学モデルにおける $|\xi_s| \gg |n_{\text{cl}}|$ での漸近形と一致することになる。一方、図 5 に示すように、 $|\xi_s| \approx |n|$ では両者の違いが顕著となり、 $J_n^2(\xi_s)$ は $|\xi_s| = |n|$ で発散せず、 $|\xi_s| < |n|$ でも定義されている。つまり、古典力学的には許されないエネルギーシフトを与える $|\xi_s| < |n|$ の状況であっても $J_n^2(\xi_s) > 0$ であり、LAES 過程の微分散乱断面積はゼロにはならない。ただし、 $|\xi_s|$ が $|n|$ より小さくなると $J_n^2(\xi_s)$ は急激にゼロに近づくため、 $|n| \gg |\xi_s|$ となるような極端に大きなエネルギーシフトの可能性は限りなくゼロに近い。 $J_n(x)$ を多項式展開すると、 $J_n^2(\xi_s)$ は $|\xi_s| \rightarrow 0$ において

$$J_n^2(\xi_s) \rightarrow \frac{|\xi_s|^{2|n|}}{2^{2|n|} (|n|!)^2} \quad (34)$$

のように振舞うことが分かる。

Bunkin-Fedorov の理論は第一次 Born 近似に基づいているため、軽元素による高エネルギー電子散乱に対して良い近似になっている。このとき、 $p_f \sim p_i$ であるから、

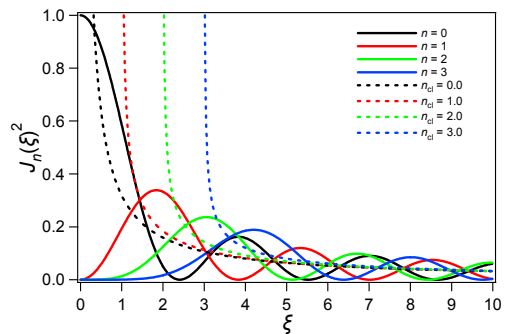


図5: $J_n(\xi_s)^2$ の ξ_s 依存性。黒実線: $n=0$ 。赤実線: $n=1$ 。緑実線: $n=2$ 。青実線: $n=3$ 。図4の実線を破線として再表示している。

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{d\sigma_{\text{BF}}^{(n)}(\mathbf{s})}{d\Omega} \quad (35)$$

$$\approx \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Bl}}(\mathbf{s})}{d\Omega} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2(\xi_s) = \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{Bl}}(\mathbf{s})}{d\Omega}$$

が成立する。つまり、LAES 過程の微分散乱断面積の n についての総和は、レーザー場無しでの微分散乱断面にはほぼ一致する。

2.3 Kroll-Watson 理論

Bunkin-Fedorov の理論式(式(30))は第一次 Born 近似を用いて導出されており、低速電子散乱や重原子による散乱のように、 $V(\mathbf{r})$ の影響を一次摂動的に取り扱うことができない場合には、新たな理論が必要になる。Kroll と Watson は、電子と原子の相互作用が非摂動的な場合でも成立する微分散乱断面積を定式化し、以下のような理論式を得た[2].

$$\frac{d\sigma_{\text{KW}}^{(n)}}{d\Omega} = \frac{p_f}{p_i} J_n^2(\xi_s) \frac{d\sigma_{\text{el}}(E^*; \mathbf{s})}{d\Omega} \quad (36)$$

ここで、 $d\sigma_{\text{el}}(E^*; \mathbf{s})/d\Omega$ は電子の運動エネルギー E^* 、運動量移行 \mathbf{s} でのレーザー場無しでの弾性散乱の微分散乱断面積である。 E^* は、

$$E^* = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}_i^*|^2 = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}_f^*|^2 \quad (37)$$

と定義されている。ただし、 \mathbf{p}_i^* と \mathbf{p}_f^* は、

$$\mathbf{p}_i^* = \mathbf{p}_i + \frac{nm_e\omega}{\xi_s} \mathbf{a}_0, \quad (38)$$

$$\mathbf{p}_f^* = \mathbf{p}_f + \frac{nm_e\omega}{\xi_s} \mathbf{a}_0 \quad (39)$$

としている。なお、Kroll-Watson の理論式は、(i) 電子の運動エネルギーはレーザーの光子エネルギーよりも十分に大きい (soft photon approximation), (ii) レーザー場無しでの散乱断面積は入射電子エネルギー $E = E^*$ の近傍において、 E に対して緩やかに変化する(共鳴散乱が起こらない), (iii) $|\xi_s| > |n|$ が成立する (LAES 過程が古典力学的に許容である), という三つの条件を全て満たすと仮定して導出されている。本稿

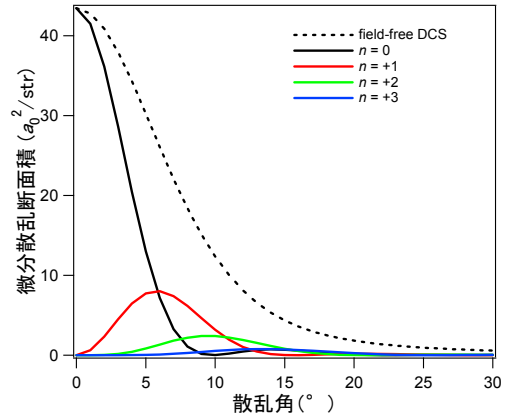


図 6: Ar 原子による LAES 過程の微分散乱断面積。

では理論式の導出は割愛するが、Kroll-Watson の理論式は様々な方法での証明が提案されている[2,10-13].

Kroll-Watson の理論式(式(36))は、Bunkin-Fedorov の理論式(式(30))とほとんど同じに見えるが、 $V(\mathbf{r})$ の影響を摂動的に取り扱えない場合にも適用できる汎用性の高い理論式になっている。その一方で、Kroll-Watson 理論での仮定(iii)は、Bunkin-Fedorov 理論では必要なかった前提条件であり、 $|\xi_s| < |n|$ での取り扱いに注意が必要である。ただ、 $|\xi_s| < |n|$ の領域では、式(36)の $J_n^2(\xi_s)$ が小さい値を取るため、LAES 過程の微分散乱断面積自体が小さくなり、厳密解とのずれが存在したとしてもあまり重要ではないことが多い。また、Kylstra と Joachain による湯川型モデルポテンシャルを用いた計算では、Kroll-Watson の理論式は $|\xi_s| < |n|$ においても厳密解と結果的に良い一致を示していることが報告されている[14].

Kroll-Watson の理論式(式(36))と古典力学モデルでの理論式(式(19))を比較すると極めて明かな対応関係が存在することが分かる。Kroll-Watson の理論式での n は古典力学モデルでの n_{cl} に対応するため、式(14), (15), (16)と式(37), (38), (39)を比較すると、 $E^* \sim E_1$, $\mathbf{p}_i^* \sim m_e \mathbf{v}(t_1)$, $\mathbf{p}_f^* \sim m_e \mathbf{v}'(t_1)$ という形で対応していることが分かる。結果的に、Kroll-Watson 理論は、古典力学モデルでの実数 n_{cl} を整数 n に置き換え、 $\pi^{-1}(\xi_s^2 - n_{\text{cl}}^2)^{-1/2}$ の因子を $J_n^2(\xi_s)$ に置き換えただけの表式になっている。

図6の破線は1 keV電子のAr原子による散乱過程についてのレーザー場無しでの微分散乱断面積を示す。波長 $\lambda = 800$ nm, 強度 $I = 1.0 \times 10^{12}$ W/cm²のレーザー光を照射したときのLAES微分散乱断面積を式(36)に従って計算すると, 図6の実線のようになる。黒線, 赤線, 緑線, 青線はそれぞれ $n = 0, +1, +2, +3$ のLAES信号に対応する。

Bunkin-Fedorov理論やKroll-Watson理論では, 非常に簡単な式で微分散乱断面積が表されており, 実験結果を解析する上で非常に有用である。特に, Kroll-Watson理論は条件(i)を満たす限り低速電子散乱にも適用可能で, 実際にこれまで得られた殆ど全ての実験結果の再現に成功している[15,16]。しかしその反面, 式(30)や式(36)の右辺で標的原子に依存する部分は, レーザー場無しでの微分散乱断面積のみであることから, LAES過程の観測実験から得られる標的原子についての情報は, レーザー場無しでの通常の電子散乱実験で得られる情報と変わらない。つまり, Bunkin-Fedorov理論やKroll-Watson理論が成立する限りは, LAES観測実験で得られる散乱電子のエネルギー分布や散乱角度分布は, 既知の情報のみで全て説明できてしまい, 新たな情報は得られないということになる。

2.4 光ドレスト原子によるLAES過程の理論

これまで紹介した理論は, 標的原子とレーザー場との相互作用を無視し, 散乱ポテンシャルが時間に依存しないとしてきた。一方, レーザー場と原子の相互作用が無視できないとき, 原子内の電子分布がレーザー電場によって揺すられ, 光ドレスト原子が生成する。その結果, 原子内電子の分布関数の時間発展に応じて散乱ポテンシャルが時間発展し, LAES信号のエネルギー分布と散乱角度分布に光ドレスト原子生成の効果が現れる。本節では, 光ドレスト原子生成の効果がLAES信号にどのように現れるのか議論する。

LAES過程の光ドレスト効果を最初に議論したのはGerstenとMittlemanである。1976年に彼らは, 水素原子を標的原子とし, 時間依存緊密結合法と時間依存光学ポテンシャル法を用いてLAES過程の光ドレスト効果の理論的定式化を

行った[17]。Zonは, 原子の光ドレスト効果を時間依存摂動法で取り入れ, 電子散乱過程を第一次Born近似で取り扱うことによって, 光ドレスト原子によるLAES過程の微分散乱断面積を定式化した[18]。さらにZonは, 微分散乱断面積の簡略化された理論式を原子の分極率を用いて提示している[18]。本稿では, ByronとJoachainの議論[19]にならって, Zonの理論を紹介する。

式(2)の電場を仮定し, レーザーの光子エネルギーが原子の電子基底状態と電子励起状態とのエネルギー差よりも十分に小さい状況を考える。レーザー場中の原子のハミルトニアンをlengthゲージで考え, レーザー場との相互作用項を一次摂動まで取り込むと, 原子内電子の基底状態波動関数 $\Phi_0^L(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ は, レーザー場無しでの原子の電子状態波動関数 $\phi_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ とその固有エネルギー E_l を用いて,

$$\Phi_0^L(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \approx e^{-iE_0 t/\hbar} \left[\phi_0 + \sin \omega t \sum_{l \neq 0} \frac{\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{M}_{l,0}}{E_l - E_0} \phi_l \right] \quad (40)$$

で表わされる。ただし, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ は原子内電子の位置ベクトルであり, 原子の電子基底状態を $l = 0$ と表記し, $E_l - E_0 \gg \hbar\omega$ を用いた。また,

$$\mathbf{M}_{l,l'} \equiv \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \phi_l^* \left(\sum_{i=1}^N (-e\mathbf{r}_i) \right) \phi_{l'} \quad (41)$$

は状態 l' から状態 l への遷移双極子である。式(40)の波動関数をvelocityゲージでの波動関数 $\Phi_0^V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ に変換すると,

$$\begin{aligned} \Phi_0^V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N \frac{e}{\omega c} \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_i \cos \omega t \right] \\ &\times \exp \left[\frac{ie^2 |\mathbf{E}_0|^2}{4\hbar m_e \omega^2} \left(t + \frac{\sin 2\omega t}{2\omega} \right) \right] \Phi_0^L(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \end{aligned} \quad (42)$$

が得られる。このとき, 散乱ポテンシャル $V(\mathbf{r}, t)$ は,

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{r}, t) &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N \frac{e^2 |\Phi_0^V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \\
&= V_A(\mathbf{r}) + V_D(\mathbf{r}, t)
\end{aligned} \tag{43}$$

のように、式(22)で定義された光ドレスト効果が無い散乱ポテンシャル $V_A(\mathbf{r})$ と光ドレスト効果によるポテンシャル $V_D(\mathbf{r}, t)$ の和で表される。ここで、 $V_A(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned}
V_A(\mathbf{r}) &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N \frac{e^2 |\phi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \\
&= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}_1 \frac{e^2 \rho_e(\mathbf{r}_1)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}
\end{aligned} \tag{44}$$

となり、式(22)の $V_A(\mathbf{r})$ と一致する。また、 \mathbf{E}_0 の一次項まで考慮すると、 $V_D(\mathbf{r}, t)$ は、

$$\begin{aligned}
V_D(\mathbf{r}, t) &\approx \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} \\
&\quad \times \sum_{l \neq 0} \frac{\phi_0^* \phi_l \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{M}_{l,0} + \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{M}_{0,l} \phi_l^* \phi_0}{E_l - E_0} \sin \omega t
\end{aligned} \tag{45}$$

で与えられる。この $V_D(\mathbf{r}, t)$ を用いて 2.2 節と同様に、散乱電子エネルギーが n 光子分変化する散乱振幅 $f_{\text{BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ を第一次 Born 近似で求めると、

$$f_{\text{BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) = f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) + f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) \tag{46}$$

のように、 $V_A(\mathbf{r})$ 由来の散乱振幅 $f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ と $V_D(\mathbf{r}, t)$ 由来の散乱振幅 $f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ の和で与えられる。ただし、 $f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ は、

$$f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) \equiv J_n(\xi_s) f_{\text{el}}^{\text{BI}}(\mathbf{s}), \tag{47}$$

$f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ は、

$$\begin{aligned}
f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) &\equiv \frac{i}{2} (J_{n-1}(\xi_s) - J_{n+1}(\xi_s)) \\
&\quad \times \sum_{l \neq 0} \mathbf{E}_0 \cdot \frac{f_{0,l}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) \mathbf{M}_{l,0} + \mathbf{M}_{0,l} f_{l,0}^{\text{BI}}(\mathbf{s})}{E_l - E_0}
\end{aligned} \tag{48}$$

で与えられる。なお、 $f_{l,l'}^{\text{BI}}(\mathbf{s})$ はレーザー場が無

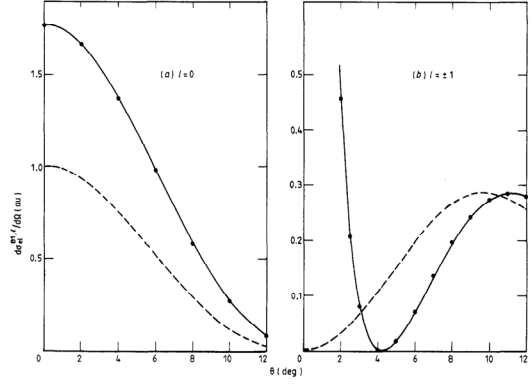


図7: 水素原子による LAES 過程の微分散乱断面積. 実線: 光ドレスト原子での計算, 破線: 非ドレスト原子での計算. (a) $n = 0$. (b) $n = \pm 1$. 文献 [19]より Institute of Physics の許可を得て転載.

い状況下での電子状態 l から電子状態 $l' (l \neq l')$ への非弾性散乱に対する第一次 Born 近似での散乱振幅で、

$$\begin{aligned}
f_{l,l'}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) &\equiv -4\pi^2 \hbar m_e \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N C^2 \sum_{i=1}^N \frac{e^2 \phi_l^* \phi_{l'}}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|} e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}
\end{aligned} \tag{49}$$

である。結果として、微分散乱断面積は式(46)より、

$$\frac{d\sigma_{\text{BI}}^{(n)}}{d\Omega} = \frac{p_f}{p_i} \left| f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) + f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s}) \right|^2 \tag{50}$$

となる。

Byron と Joachain は、実際に式(50)を用いて、 $\hbar\omega = 2 \text{ eV}$, $I = 1.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ における水素原子の微分散乱断面積の計算を $n = 0, \pm 1$ について行った[19]。その結果を図7の実線で示す。破線は $V_D(\mathbf{r}, t)$ を無視した計算結果である。 $n = \pm 1$ の LAES 信号の小角部分に、光ドレスト効果による巨大なピーク構造が現れているのが分かる。このピーク構造出現の機構は以下のように説明することができる。水素原子の電子状態 $l = 0$ は(1s)状態だから、式(41)で定義される $\mathbf{M}_{l,0} = \mathbf{M}_{0,l}^*$ がゼロにならない電子状態 l は(np)状態のみである。また、電子状態 l が(np)状態のとき、 $f_{0,l}^{\text{BI}}(\mathbf{s})$ は純虚数で $f_{0,l}^{\text{BI}}(\mathbf{s}) = f_{l,0}^{\text{BI}}(\mathbf{s})$ を満たすため、 $f_{\text{D,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ は実関数となり、同じく実関数である $f_{\text{A,BI}}^{(n)}(\mathbf{s})$ と干渉した結果、微分散乱断面積が得られること

になる. ここで, (1s)状態から(np)状態へは光学遷移許容だから, $|f_{0,l}^{BI}(\mathbf{s})|$ は $|\mathbf{s}|$ が小さいとき非常に大きな値をとる. 同時に, $J_0(\xi_s)$ は $|\mathbf{s}| \rightarrow 0$ で $J_0(\xi_s) \rightarrow 1$ となるから, $f_{D,BI}^{(\pm)}(\mathbf{s})$ は $|\mathbf{s}|$ が小さいとき非常に大きな値をとることになる. 一方, $J_{\pm 1}(\xi_s)$ は $|\mathbf{s}| \rightarrow 0$ で $J_{\pm 1}(\xi_s) \rightarrow 0$ となるから, $|\mathbf{s}|$ が小さいとき $f_{A,BI}^{(\pm)}(\mathbf{s})$ の寄与は小さくなる. 結果として, $|\mathbf{s}|$ が小さいところで光ドレスト効果による巨大なピーク信号が現れるのである.

次に, これまでの議論をより簡略化して, Zon の誘起双極子モデル[18]を導出する. 式(45)の $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^{-1}$ を双極子項までの多極子展開

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \approx \frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r}|^3} \quad (51)$$

で近似すると, $V_D(\mathbf{r}, t)$ は,

$$\begin{aligned} V_D(\mathbf{r}, t) &\approx -\sum_{i=1}^N \frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|^3} \sum_{l \neq 0} \frac{2(\mathbf{r} \cdot \mathbf{M}_{0,l})(\mathbf{M}_{l,0} \cdot \mathbf{E}_0)}{E_l - E_0} \sin \omega t \\ &= -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|^3} \mathbf{r} \cdot \tilde{\alpha} \cdot \mathbf{E}_0 \sin \omega t \end{aligned} \quad (52)$$

となる. ただし, $\tilde{\alpha}$ は静的双極子分極率テンソルで,

$$\mathbf{a} \cdot \tilde{\alpha} \cdot \mathbf{b} \equiv \sum_{l \neq 0} \frac{2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{0,l})(\mathbf{M}_{l,0} \cdot \mathbf{b})}{E_l - E_0} \quad (53)$$

で定義される. 原子は回転対称性をもつため,

$$\bar{\alpha} \equiv \tilde{\alpha}_{xx} = \tilde{\alpha}_{yy} = \tilde{\alpha}_{zz} \quad (54)$$

と表すことにより,

$$V_D(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|^3} \mathbf{r} \cdot (\bar{\alpha} \mathbf{E}_0 \sin \omega t) \quad (55)$$

と書くことが出来る. つまり, 光ドレスト状態生成の効果は, 入射電子と標的原子のレーザー誘起双極子($\bar{\alpha} \mathbf{E}_0 \sin \omega t$)との間の電荷-双極子相互作用項として散乱ポテンシャルに現れる. Zon は, この誘起双極子モデルでの $V_D(\mathbf{r}, t)$ による散乱振幅 $f_{D,Zon}^{(n)}(\mathbf{s})$ を第一次 Born 近似で導出し,

$$f_{D,Zon}^{(n)}(\mathbf{s}) = -\frac{\bar{\alpha} m_e^2 \omega^2 \xi_s}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 |\mathbf{s}|^2} (J_{n-1}(\xi_s) - J_{n+1}(\xi_s)) \quad (56)$$

を得ている. したがって, Zon の誘起双極子モデルでの LAES 過程の微分散乱断面積は,

$$\frac{d\sigma_{BI}^{(n)}}{d\Omega} = \frac{p_f}{p_i} \left| f_{A,BI}^{(n)}(\mathbf{s}) + f_{D,Zon}^{(n)}(\mathbf{s}) \right|^2 \quad (57)$$

となる. なお, 図7と同じ条件で, 式(57)を用いて計算された微分散乱断面積は, 式(50)を用いた図7の実線とほぼ一致する.

これまでの議論では, 原子とレーザー場との相互作用を摂動的に取り扱ってきたが, Floquet 法を用いて原子-レーザー場相互作用を非摂動的に取り込んだ Born-Floquet 法[3,20]も提案されている. さらに, 原子-電子相互作用も非摂動的に取り込んだ R-matrix Floquet 法[21]など, 光ドレスト原子による LAES 過程の理論研究がこれまでに数多く報告されている[7]. 電子散乱の散乱振幅は近似的に散乱ポテンシャルのフーリエ変換に比例するため, 実空間上に広く分布する外殻電子の微小な変化が, 図7に示されたように運動量空間上では狭い領域の大きな変化として現れる. したがって, LAES 過程の観測実験は強光子場中の光ドレスト原子の電子ダイナミクスをプローブするための有力な手法となり得ると考えられる.

3. CO₂ レーザーを用いた LAES 観測実験

3.1 連続光源による LAES 観測

LAES 過程の初めての観測実験は, Andrick と Langhans によって 1976 年に報告された[22]. 彼らは, 出力 50 W の連続 CO₂ レーザー ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) を用いて, $I = 6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ のレーザー場強度において, $E_i = 11.55 \text{ eV}$ の電子と Ar 原子を衝突させ, $\theta = 160^\circ$ に散乱された電子のエネルギー分析を行った. 散乱電子のエネルギースペクトルを図8に示す. 図8で200倍に拡大されたスペクトルのうち, 上側のスペクトルがレーザー有り, 下側のスペクトルがレーザー無しの結果である. レーザー有りのエネルギースペクトルには, $E_f = E_i \pm \hbar\omega$ ($\hbar\omega = 117 \text{ meV}$) に (図8の矢印位置), 微弱な LAES 信号が観測されている. 観測された LAES 信号強度は弾性散乱の信号強度の 4×10^{-4} 程度である. その後, LAES 過程の入射エ

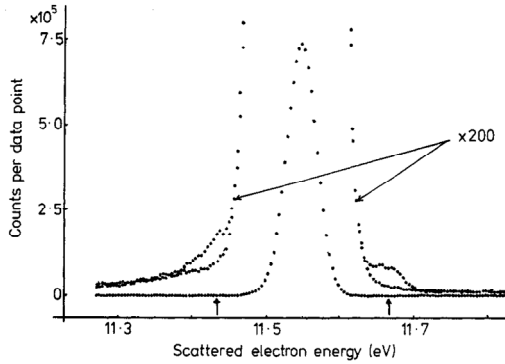


図8: アルゴン原子によるLAES過程における散乱電子のエネルギースペクトル. 文献[22]より Institute of Physics の許可を得て転載.

エネルギー依存性の研究[23]や、連続 CO レーザー ($\lambda = 5.3 \mu\text{m}$) による LAES 過程の観測[24], 共鳴散乱に付随する LAES 過程の観測[25-27]などが報告されているが、これらの連続光源による LAES 観測実験は全てドイツの Kaiserslautern 大学のグループによるものである. 現在までのところ、他の研究グループによる実験報告は、Curryらが XIIIth ICPEACにおいて文献[23]の追試実験を報告した1件のみである[28].

3.2 パルス光源による LAES 観測

多光子遷移を伴う LAES 過程 ($|n| > 1$) の観測は、Andrick と Langhans による LAES 初観測の翌年に、Weingartshofer らによって報告された[29]. 彼らは、パルス幅 $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ のパルス CO₂ レーザーを用いて、 $I = 1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ 程度のレーザー場中で LAES 過程の観測を行った. $E_i = 11 \text{ eV}$ の電子を Ar 原子に衝突させたときの $\theta = 153^\circ$ の散乱電子のエネルギースペクトルを図9に示す. 図9(a)はレーザー無しでのスペクトル、図9(b)はレーザー有りでのスペクトルである. レーザー光照射によって LAES 過程が誘起され、 $n = \pm 3$ までの多光子遷移 LAES 過程が観測されていることが確認できる. 1983 年には、Weingartshofer らによって更に高次の多光子遷移 LAES 過程が報告されている[30]. 図10は、 $I = 7.0 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ のレーザー場中で $E_i = 9.923 \text{ eV}$ の電子を Ar 原子に衝突させたときの、 $\theta = 155^\circ$ の散乱電子のエネルギースペクトルである. 散乱電子のエネルギースペクトル上には $n = \pm 11$

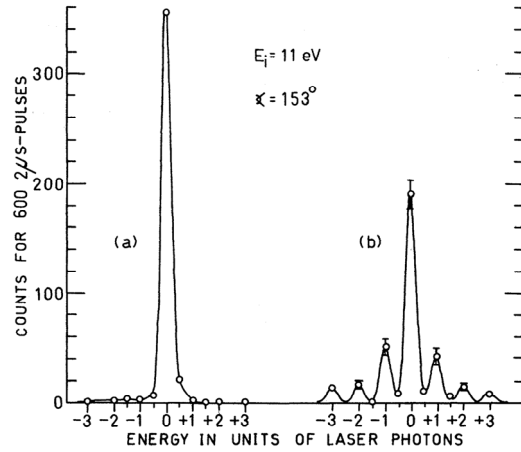


図9: アルゴン原子によるLAES過程における散乱電子のエネルギースペクトル. (a) レーザー無しでのエネルギースペクトル. (b) レーザー有りでのエネルギースペクトル. 文献[29]より American Physical Society の許可を得て転載.

までの多光子遷移 LAES 過程の信号が確認できる. このように、多くの次数 n の過程が同じオーダーの信号強度で現れていることから、レーザー場と電子との相互作用が明らかに非摂動的であることが分かる. なお、これらの実験で使用された光源はマルチモードのパルス CO₂ レーザーであるため、実験結果を2節で紹介した理論と直接定量的に比較することは難しいが、仮に $I = 7.0 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ のレーザー場が時空間的に均一だとすると、図9の観測条件では $|\xi_s| \sim 11$ に相当す

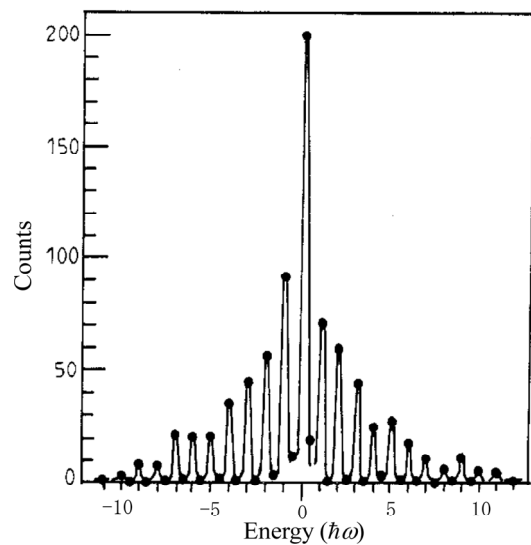


図10: アルゴン原子によるLAES過程における散乱電子のエネルギースペクトル. 文献[30]より Institute of Physics の許可を得て転載.

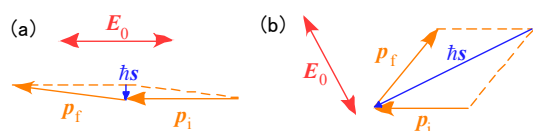


図 11: $|\xi_s| \sim 0$ となる実験配置. (a) $p_i \parallel E_0$ かつ前方散乱. (b) $(p_i - p_f) \perp E_0$.

る.

なお、これまでにパルス CO₂ レーザーによる LAES 過程の観測に成功したのはカナダの St. Francis Xavier 大学のグループのみである。彼らは数多くの実験を報告しており[15,16]、それらの実験結果の大半は Kroll-Watson 理論と矛盾していない。しかし、Wallbank と Holmes は、図 11 に示すような $|\xi_s|$ が十分に小さい値をとる実験配置で LAES 観測実験を行ったところ、 $n \neq 0$ の LAES 過程について Kroll-Watson 理論の予測よりも数桁大きな LAES 信号を観測した[31-33]。彼らは、この Kroll-Watson 理論との差異は標的原子の光ドレスト効果に由来すると考えた。この報告は大きな議論を呼び、数多くの理論研究が行われた。その結果、彼らの実験条件では標的原子の光ドレスト効果は無視できるほどに小さいことが理論的に結論付けられ[34-37]、この差異の原因として多重散乱の寄与が提案された[38-40]。しかし、Wallbank と Holmes は、多重散乱の影響を否定しており[41]、2010 年には Musa らが CO₂ 分子を標的として実験を行い、同様の差異を報告している[42]。結局のところ、Kroll-Watson 理論との差異に関しては、最終的な原因究明には至っていない。この点についての経緯は、文献[7]に詳しくまとめられている。

4. フェムト秒 LAES 過程の観測

4.1 LAES 観測における実験的困難

LAES 過程の理論的研究は数多くの研究者によって多様な研究が行われてきたのに対し[7]、実験による LAES 過程の研究を実施できたのは、1976 年から 34 年もの間、実質的に 2 つの研究グループのみに限られていた。

この第一の原因としては、LAES 過程の信号が極めて微弱であり、その観測が困難であることが挙げられる。連続 CO₂ レーザーによる LAES 観測では、図 8 のエネルギースペクトルに示した

ように、LAES 信号の近傍には、その 2,500 倍もの強度の弾性散乱信号が現れるため、信号の識別には高いエネルギー分解能と高い S/N 比が必要となる。パルス CO₂ レーザーを用いた場合には、レーザー照射時に散乱された電子数自体が少ないため、図 9 や図 10 の測定ではデータ 1 点あたり約 30 分の積算時間を要している。さらに、LAES 観測実験には、電子散乱、電子分析、レーザー光源に関する高度な実験技術が要求されるとともに、電子線、原子線、レーザー光線を一点で衝突させる必要があり、実験的に多くの困難を伴う。

第二の原因として考えられるのが、多くの実験研究者が LAES 観測実験に高い意義を見出せなかったという点である。2.3 節で述べたように、Kroll-Watson 理論が成立する限りは、LAES 観測実験から通常の電子散乱実験で得られる以上の情報を得ることはできない。CO₂ レーザーによるレーザー場 ($I < 10^9$ W/cm²) では、LAES 信号に現れる光ドレスト状態生成の効果は無視できるほど小さいと理論的に見積もられており[34-37]、仮に多くの実験的困難を克服して LAES 観測実験に成功できたとしても、Kroll-Watson 理論の成立が再度確認されるだけで、先行研究の追実験以上の成果が得られない可能性が高かったのである。このような事情も、新規グループが LAES 観測実験への参入を躊躇する要因になったと考えられる。

一方、近年の高強度超短パルスレーザーを用いれば、 $I > 10^{12}$ W/cm² のレーザー場強度は容易に実現されており、光ドレスト状態の生成による Kroll-Watson 理論の破れが顕著になると予想される。実際にそのような強光子場中で誘起される様々な原子・分子過程の機構は、光ドレスト状態の概念を用いて理解されてきたが[3-6,43,44]、超短パルスレーザー場の存在下でのみ存在する光ドレスト原子・分子の電子密度分布とその時間発展を測定することは極めて困難であった。2.4 節で議論したように、高強度超短パルスレーザー場中での LAES 過程を観測すれば、光ドレスト状態にある原子や分子の電子密度分布とその時間発展を実験的に観測することが可能となり、強光子場中の原子・分子過程の本質を実験

から明らかにできると考えられる。

しかし、超短パルスレーザーによる LAES 過程を観測することは極めて難しい。式(9), (10), (34), (36)を用いると、 n 光子遷移の LAES 過程についてのレーザーパルスあたりの信号強度 $S_{\text{LAES}}^{(n)}$ は、

$$S_{\text{LAES}}^{(n)} \propto \Delta t (I \lambda^4)^{|n|} \quad (58)$$

という関係式を満たすことが分かる。例えば、 $\lambda = 800 \text{ nm}$, $I = 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $\Delta t = 200 \text{ fs}$ の Ti:Sapphire レーザー場での $S_{\text{LAES}}^{(\pm 1)}$ は、 $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $I = 1 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, $\Delta t = 2 \mu\text{s}$ の CO₂ レーザー場での $S_{\text{LAES}}^{(\pm 1)}$ の 3×10^{-9} 程度と見積もられる。仮に、図 8 や図 9 のスペクトル測定と単純に同じ計測を行うとすると、フェムト秒レーザーによる LAES 過程の観測にはデータ 1 点あたり 2 万年程度の積算時間が必要という計算になる。さらに、レーザー場が無い瞬間に散乱された通常の弾性散乱による散乱電子が、LAES 信号に対する巨大な背景信号として観測されてしまうことになる。したがって、微弱な LAES 信号を仮に観測できたとしても、得られるエネルギースペクトルは図 8 のような状態になり、信号を識別するにはスペクトルの S/N 比が十分に高くなければならない。フェムト秒 LAES 過程の観測が如何に困難であるかは容易に予測できるであろう。2010 年に我々は、フェムト秒レーザーによる LAES 過程の観測に初めて成功したが[45]、他の研究グループによるフェムト秒 LAES の観測例は今のところ報告されていない。

4.2 フェムト秒 LAES 観測装置

我々が開発したフェムト秒 LAES 観測装置[46]の概略図を図 12 に示す。装置は主に、高強度高繰り返しフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーシステム($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Delta t_{\text{min}} = 40 \text{ fs}$, 繰り返し周波数 5 kHz, パルスエネルギー 1.6 mJ/pulse), 光陰極型パルス電子銃, 散乱チャンバー, トロイダル型電子エネルギー分析器, 二次元検出器で構成される。散乱点において、電子線・レーザー光線・試料原子線が互いに垂直に交差し、散乱された電子はトロイダル型電子エネルギー分析器によってそのエネルギーと散乱角度が分析され、二次元検出器によって検出される。

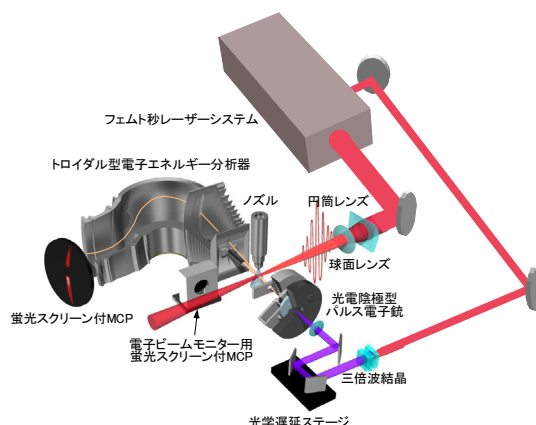


図 12: フェムト秒 LAES 観測装置の概略図。

LAES 過程を誘起するレーザーパルスは正チャープさせることによって $\Delta t = 200 \text{ fs}$ とし、LAES 信号強度の増強を図った。また、散乱点での三つのビームの空間的な重なりを向上させるために、円筒レンズ ($f = 10 \text{ m}$) と球面レンズ ($f = 400 \text{ mm}$) を組み合わせ、散乱点でのビーム形状が楕円形となるようにしている。水平方向の軸長は 1.0 mm (FWHM), 縦方向の軸長は 0.52 mm (FWHM) であり、散乱点でのピーク強度は $1.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ である。

試料ガスはオリフィス径 0.5 mm のノズルから漏れ出し原子線として連続的に導入される。ノズルの先端から 30 mm 下流には、直径 0.1 mm の銀ワイヤーが設置されている(図 13)。この銀ワイヤーは、三つのビームの時空間的なアライメントの際に利用する。ノズルとワイヤーのユニットは、xyz ステージに設置されており、一体となって動かすことができる。ノズルの位置をレーザー光軸に沿って動かし、弾性散乱信号のノズル位置依存性を測定した結果、ノズル先端から 0.8 mm 下

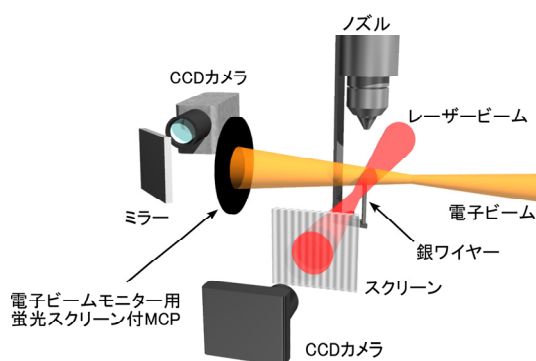


図 13: 電子線, レーザー光線, 原子線のアライメント手法の概略図。

流の散乱点での試料ガスビームの直径は 1.3 mm (FWHM) であることが判明している。

レーザーパルスと同期した電子線パルスは、光陰極型パルス電子銃によって生成される。レーザーシステム内の増幅器によって生成したチャープしたレーザー光 ($\Delta t \sim 200$ ps) の一部をパルス圧縮器の手前で取り出し、厚さ 8 mm の非線形結晶を用いて三倍波発生することにより、位相整合条件を満たす波長成分を持つ時間領域だけ紫外光パルス ($\lambda = 267$ nm) を発生させる。この方法により発生した紫外光パルスの時間幅は、基本波との相互相関法によって $\Delta t = 3$ ps と実測されている。光陰極型パルス電子銃の光陰極には、片面が Ag で蒸着された石英基板 (膜厚 ~ 50 nm) を用い、蒸着面の裏側から紫外光を導入する。また、光陰極の蒸着面には -1 kV の高電圧が印加されており、接地された陽極との距離は 0.3 mm である。紫外光パルスを光陰極に入射することによって生成した光電子は、陰極-陽極間の電場によって直ちに 1 keV まで加速され、陽極に空けた $\phi 0.5$ mm のピンホールを通過する。電子線パルスは、更に $\phi 0.5$ mm のピンホールで切り出され、電磁レンズによってコリメートされた後に、散乱点に照射される。電子線のビームプロファイルは、可動ステージ上に設置された電子ビームモニター用の蛍光スクリーン付 microchannel plate (MCP) によって測定することができる。電子線パルスのトラジェクトリー計算の結果より、散乱点に到達するまでの間に電子線パルスの時間幅はほぼ一定であることが分かっている。したがって、散乱点での電子線パルスの時間幅は、紫外光パルスの時間幅とほぼ同じ 3 ps 程度である。また、散乱点における電子ビーム径は 0.23 ± 0.01 mm である。レーザー光パルスに対する電子線パルスの遅延時間 (τ_d) は、電子パルス発生用の紫外光パルスの光路に設置した光学遅延ステージによって調節する。

散乱点で散乱された電子のうち、入射電子線の軸と試料ガスビームの軸を含む面内に前方散乱された電子のみが幅 0.8 mm のスリットによって切り出され、トロイダル型電子エネルギー分析器に導入される。分析器の入射レンズによって約 30 eV まで減速された散乱電子は、一對のトロイ

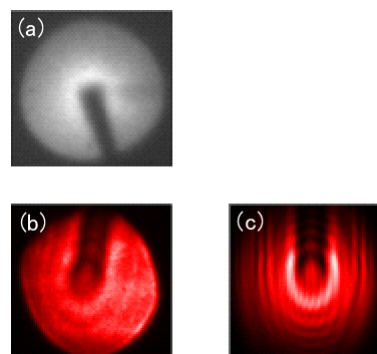


図 14: (a) 電子線によるワイヤーの影絵. (b) レーザー光線によるワイヤーの影絵. (c) レーザー光線によるワイヤーの影絵の数値シミュレーション.

ダル電極の間を通過することによって、運動エネルギーに応じてその軌道が偏向され、出射レンズで再加速された後に、直径 80 mm の蛍光スクリーン付 MCP によって検出される。検出された電子による蛍光スクリーン上の輝点を冷却 CCD カメラで計数法測定し、散乱電子のエネルギーと角度の二次元分布のヒストグラムを得る。トロイダル型電子エネルギー分析器を構成する入射レンズ、トロイダル電極、出射レンズは、散乱点を含むレーザー光路を対称軸とした円筒対称性を持っており、分析器を通過する散乱電子の散乱角度は保持される。したがって、単一エネルギーの弾性散乱電子の信号は図 12 に示すように二次元検出器上で弧状の信号分布を与える。検出可能なエネルギー範囲は $|\Delta E| < 4$ eV である。また、入射レンズの手前に設置したファラデーカップによって、非散乱電子と小角散乱電子は分析器の手前で阻止されるため、測定可能な散乱角度範囲は、 $2^\circ < \theta < 14^\circ$ である。レーザー場無しでの Xe 原子による弾性散乱測定によって評価した装置全体としてのエネルギー分解能は 0.7 eV (FWHM) であり、 $\hbar\omega = 1.55$ eV のエネルギー差を十分に識別できる。なお、フェムト秒レーザーのスペクトル幅は 0.045 eV (FWHM) であり、装置全体のエネルギー分解能と比較すると、ほぼ単色のレーザー光と見なすことができる。

LAES 信号の観測には、レーザー光パルス、電子線パルス、試料ガスビームを時空間的に重ね合わせなければならない。まず、レーザー光と電子線の空間的な重なりを確保するために、ノズ

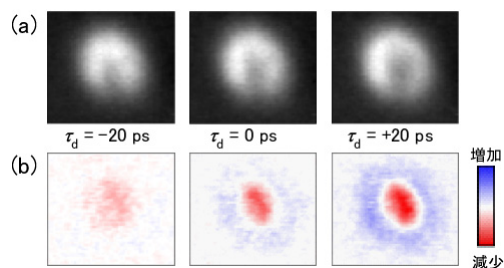


図 15: (a) 電子線像の τ_d 依存性. (b) $\tau_d = -40$ ps を基準とした電子線像の変化の τ_d 依存性.

ルユニットを xyz ステージで移動させ、銀ワイヤーの先端を散乱点に配置する。図 13 に示すように、レーザー光の像を CCD カメラで観察し、電子線の像を電子ビームモニター用の蛍光スクリーン付 MCP で観察する。電子線像中の銀ワイヤー先端の影絵を図 14(a)に、レーザー光線像中のワイヤーの影絵を図 14(b)に示す。これらの像を同時に観測しながら、両ビームの中心がワイヤーの先端を通るように調節することによって、散乱点において電子線とレーザー光線を $100 \mu\text{m}$ 以下の精度で空間的に重ねることができる。レーザー光線については回折の効果が大きいため、回折を考慮したシミュレーション(図 14(c))との比較を行うことによって、より精密な重なりを保證することができる。図 15(a)に示すように電子線像は、散乱点における τ_d に依存して変化する。これはレーザー照射によって銀ワイヤー表面に生成した電子雲による空間電荷効果によって電子線が偏向されるためである[47]。この偏向効果による電子線像の形状変化量(図 15(b))を到着時間差の関数として測定することによって、 $\tau_d = 0$ ps となる条件を ± 1 ps 以内の精度で決定する[46]。次に、ノズルユニットを動かして、ノズルの先端を散乱点付近に配置し、レーザー光線像と電子線像に現れるノズル先端の影絵を観測しながらノズルの位置を散乱点に調節する。最後に、ノズルを散乱点から 0.8 mm 引き上げることによって、全てのビームの時間的・空間的重なりが確保される。

本装置の大きな特徴として、(i) 5 kHz の高繰り返し測定、(ii) エネルギー・散乱角度分布の二次元測定、(iii) 高輝度超短パルス電子線の利用、の三点が挙げられる。従来の LAES 観測実験で用いられたパルス CO_2 レーザーの繰り返し

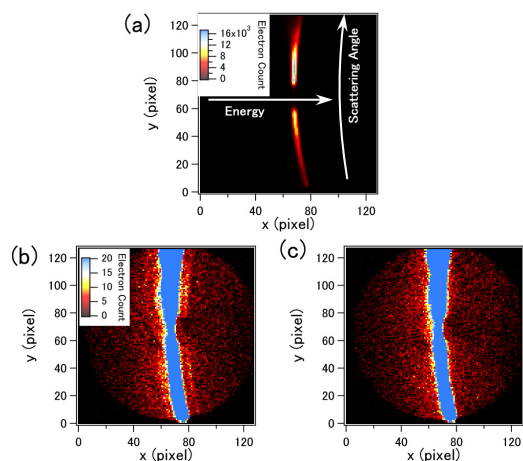


図 16: 散乱電子画像. (a) 縦偏光のレーザー照射下での散乱電子画像. (b) (a)の強度スケール拡大図. (c) 背景信号画像.

周波数は $< 4 \text{ Hz}$ であるのに対して、本装置では 5 kHz の高繰り返しレーザーシステムを用いており、時間あたりの信号検出効率が 10^3 倍以上向上している。また、従来の装置では、エネルギーと散乱角度の両方を特定して散乱電子信号を観測しており、エネルギースペクトルや散乱角度分布を測定するためには、検出エネルギーや検出散乱角度を掃引しなければならなかった。本装置では、トロイダル型電子エネルギー分析器と二次元検出器を組み合わせた非掃引型の $(\Delta E, \theta)$ 二次元検出によって、LAES 信号の検出効率の大幅な向上を実現している。さらに、この非掃引二次元検出は、エネルギースペクトルや散乱角度分布の測定において、電子線強度の長期的な変化やショット揺らぎの影響を完全に打ち消す効果も持ち合わせている。また、本装置では光陰極型超短パルス電子銃を電子源としている。この電子銃を用いることによって、電子分析器を通過させることなく $E_i = 1 \text{ keV}$ の単色電子線を発生できるとともに、電子パルス発生源から散乱点までの距離を短縮することができる。その結果、従来の装置では連続電子線の強度が 10 nA 程度であったのに対して、本装置では電子線パルスのピーク強度として $\sim 1 \mu\text{A}$ が実現されている。また同時に、電子線の超短パルス化によって、レーザー場が存在しない時間帯の弾性散乱に由来する背景信号が大幅に抑制されている。

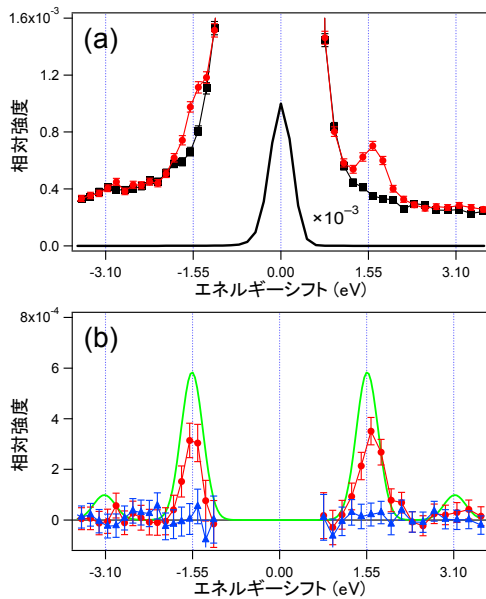


図 17: (a) 散乱電子のエネルギースペクトル. 赤●印: 縦偏光のレーザー照射下での散乱電子のエネルギースペクトル. 黒■印: 背景信号のエネルギースペクトル. 黒実線: 赤丸のスペクトルの 10^{-3} 倍. (b) 背景信号スペクトルとの差スペクトル. 赤●印: 縦偏光のレーザー照射下での散乱電子の差スペクトル. 青▲印: 横偏光のレーザー照射下での散乱電子の差スペクトル. 緑実線: 縦偏光のレーザー照射下での LAES 信号の数値シミュレーション.

4.3 Xe 原子によるフェムト秒 LAES 観測

前節で紹介した装置を用いて実施したフェムト秒レーザーによる LAES 過程の観測実験を紹介する[45]. 図 16(a)は, $\tau_d = 0$ ps で高強度フェムト秒レーザー ($\Delta t = 200$ fs, $\lambda = 800$ nm, $I = 1.8 \times 10^{12}$ W/cm²) を照射したときの Xe 原子による散乱電子の画像である. レーザーの偏光方向は原子線と平行(縦偏光)で, CCD カメラの総露光時間は 83 時間である. 散乱電子の検出頻度は 10 cps 程度, 検出電子の総数は約 3×10^6 個である. 図 16(a)の中央部分には, $\Delta E = 0$ eV の弾性散乱信号が弧状の強い信号として確認できる. 図 16(b)は図 16(a)の強度スケールを 800 倍拡大した図である. 一方, 図 16(c)は, 図 16(b)の背景信号に対応する散乱電子画像で, $\tau_d = 100$ ps に設定することによって, レーザー場が存在しない状況下で電子パルスを Xe 原子に衝突させている. 総露光時間は同じく 83 時間である. 図 16 の(b)と(c)を比較すると, 図 16(b)には $\Delta E = 0$ eV の弧状の信号の両脇に弧状の弱い構造が存在していることが

確認できる.

図 16 の散乱電子信号を散乱角について積分することによって得られたエネルギースペクトルを図 17(a)に示す. 赤●印は $\tau_d = 0$ ps のスペクトル, 黒■印は $\tau_d = 100$ ps の背景信号スペクトルである. 信号強度は $\Delta E = 0$ eV のピーク強度によって規格化されている. 黒実線は赤●印のスペクトルを 10^{-3} 倍してスペクトル全体を確認できるようにしたものである. $\tau_d = 0$ ps での散乱信号は, $\Delta E = \pm \hbar\omega$ ($= \pm 1.55$ eV) において僅かに信号強度が増加していることが分かる. 図 17(b)の赤●印は $\tau_d = 0$ ps での散乱信号から背景信号を差し引いたスペクトルである. $\Delta E = \pm \hbar\omega$ において明確なピーク構造が現れており, 観測された信号は $n = \pm 1$ 遷移の LAES 過程に帰属することができる. 得られた LAES 信号ピークの弾性散乱信号に対する相対強度は約 3×10^{-4} 程度であり, LAES 信号の検出頻度としては露光時間 1 時間あたり 11 カウント程度に相当する.

LAES 信号強度に対する Kroll-Watson 近似に基づく数値シミュレーションの結果を図 17(b)の緑実線で表す. 数値シミュレーションでは, 今回の実験条件における電子線, レーザー光線, 原子線の時空間的な重なりを考慮して LAES 信号の強度を計算している. 図 17(b)に示すように, 数値シミュレーションによる相対信号強度(緑実線)は, 実験値(赤●印)を良く再現している. また, 2 節で議論したように, LAES 過程の微分散乱断面面積は ξ_s を通じて顕著なレーザー偏光依存性をもつ. すなわち, 図 11(a)に示したようにレーザーの偏光方向が入射電子線の進行方向と平行(横偏光)なとき, $|\xi_s| \sim 0$ となり, LAES 信号が大幅に抑制されると予測される. 図 17(b)の青▲印は, 横偏光照射時の散乱信号の差スペクトルである. 縦偏光の場合とは対照的に, 横偏光照射時のスペクトルにはピーク構造が現れていない. この顕著な偏光依存性からも, 観測された信号が LAES 信号であることが確認できる. なお, 2011 年には $\Delta t = 50$ fs のレーザーパルスを用いて LAES 信号の観測に成功している[46].

LAES 信号の $n = \pm 1$ 遷移の散乱角度分布を図 18 の赤●印($n = +1$), 黒■印($n = -1$)で示す. 図 18 の緑実線は Kroll-Watson 近似をもとにした

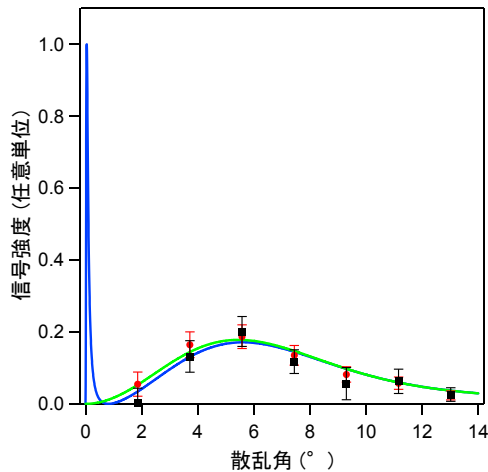


図 18: $n = \pm 1$ 遷移 LAES 信号の散乱角度分布。赤●印: $n = +1$. 黒■印: $n = -1$. 緑実線: Kroll-Watson 理論に基づく数値シミュレーション. 青実線: 誘起双極子モデルに基づく数値シミュレーション.

数値シミュレーションの結果である。散乱角度分布についても、実験結果と数値計算の結果は良好一致を示している。なお、この実験でのレーザー場強度は $I = 1.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ であり、Xe 原子はレーザー場との相互作用によって光ドレスト状態を形成していると考えられる。本実験では、 $\theta < 2^\circ$ の LAES 信号は検出できていないが、2.3 節で議論したように LAES 信号の小角散乱領域には光ドレスト状態形成に由来するピーク信号が現れると考えられる。そこで、今回の実験条件での光ドレスト原子の効果を Zon の誘起双極子モデルをもとにして取り入れた LAES 信号強度の数値シミュレーション[48]の結果を図 18 の青実線で示している。 $0^\circ < \theta < 0.5^\circ$ の小角散乱領域に明確なピーク構造が現れていることが確認できる。また、小角散乱信号のピーク強度は、実測の散乱角度分布の極大点 ($\theta \sim 6^\circ$) の信号強度よりも十分大きく、小角散乱信号を検出できるように装置を改良すれば、光ドレスト原子形成に起因する小角ピーク構造の観測も十分に可能であると考えられる。

5. レーザーアシステッド電子回折

本節では超短パルスレーザーによる LAES 過程の応用例として、新たな時間分解電子回折法の開発について議論する。はじめに従来の手法

における時間分解能の限界について解説し、新たに提案した時間分解電子回折法の原理とそれを実現した研究を紹介する。

5.1 時間分解気体電子回折法の時間分解能

気体分子試料に高速電子線を照射すると、散乱電子の角度分布には分子内の核間距離に応じた振動構造を持つ干渉パターンが現れる。この干渉パターンから分子構造を決定する気体電子回折法は、孤立分子に対する高感度かつ高精度の分子構造測定法として古くから知られ、これまでに多くの孤立分子の幾何学的構造の精密な決定に利用されてきた。1980 年代に入ると、超短パルス電子線を用いた気体パルス電子回折法が行われるようになり、超短レーザーパルスによって励起された分子種に超短パルス電子線を照射することによって、動的過程にある分子種の過渡的な構造をピコ秒オーダーの時間分解能で時間分解測定できるようになった[49]。パルス電子回折法の時間分解能 Δt_{res} は、

$$\Delta t_{\text{res}} = \sqrt{\Delta t_L^2 + \Delta t_E^2 + \Delta t_{\text{VM}}^2} \quad (59)$$

で与えられる。ここで、 Δt_L , Δt_E はそれぞれレーザーパルスと電子パルスの時間幅で、 Δt_{VM} は電子パルスとレーザーパルスの速度不整合に由来する時間広がりである。この速度不整合の効果は、薄膜試料に対するパルス電子回折法の場合は数 fs 程度であり問題とはならないが、気体パルス電子回折法では重要な要素となる。通常の気体パルス電子回折法では、分子線、レーザー光線、電子線は互いに直交し、電子線の速さは光速の 1/3 程度である ($E \sim 30 \text{ keV}$ に相当)。このとき、試料ガスビームの中心部で超短レーザーパルスと超短電子パルスが交差する様子を時系列順に図 19(a), (b), (c) で示す。緑色の円は試料ガスビームの断面を示す。破線の四角で囲まれた領域では、レーザーパルスの到達時刻 (t_L) と電子線パルスの到達時刻 (t_E) がほぼ一致するが、その領域の左下側はレーザーパルスが先に、右上側は電子線パルスが先に到達する。得られる

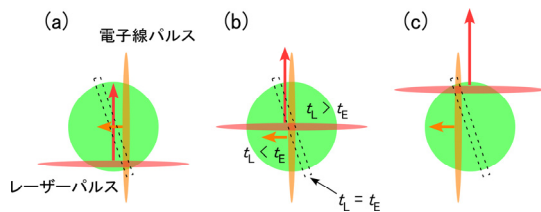


図 19: 速度不整合効果の原理.

信号は試料ガスビーム全域の平均となるため、時間分解能が大幅に低下するのである。Williamson と Zewail は、現実的な実験条件では $\Delta t_{VM} > 1$ ps となると報告している[50]. つまり、無限に短いレーザーパルスと電子パルスを用いたとしても、気体パルス電子回折法の時間分解能は 1 ps 程度に制限されることになる。分子内の核運動の時間スケールは 100 fs のオーダーか、それより短いため、気体パルス電子回折法の時間分解能では反応過程にある分子の瞬間的な構造を捉えることは難しい。この速度不整合の問題を解決する手段として、相対論的エネルギーを持つ電子線をレーザー光と同軸に入射させる手法[51]やレーザー光のパルス面を傾斜させる手法[52]が提案されているが、実際の気体パルス電子回折法にこれらの手法を適用して、フェムト秒の時間分解能を達成した報告例は無い。

5.2 LAED 法の原理

我々は、気体電子回折法の時間分解能における“ピコ秒の壁”を大きく打ち破る新たな手法と

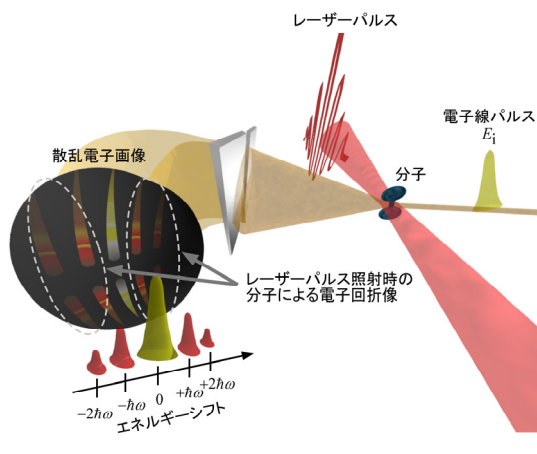


図 20: LAED 法の概念図.

して、フェムト秒レーザーによる LAES 過程を利用したレーザーアシステッド電子回折 (laser-assisted electron diffraction; LAED) 法を提案した[45]. LAED 法の概念図を図 20 に示す。式(36)の Kroll-Watson 理論からも明らかのように、気体分子試料に対する LAES 過程の微分散乱断面積には、 $d\sigma_{el}/d\Omega$ に由来する電子回折パターンが現れる。一方、LAES 過程は、レーザー場が存在する間に電子が散乱された場合にのみ引き起こされる現象であるから、LAES 過程によってエネルギーシフトした散乱電子の回折パターンを解析して得られた分子構造は、レーザー場が照射された瞬間の構造である。つまり、レーザーパルスの時間幅と同じ時間分解能で分子の構造を決定できるのである。したがって、強度の弱い紫外レーザー光で分子を励起し、光学遅延をおいた後に高強度近赤外レーザー光を同軸で照射して LAES 過程を引き起こせば、時々刻々変化する分子の構造を観測することができる。LAED 法では、ポンプ光とプローブ光を同軸で入射するため速度不整合の問題が存在せず、数フェムト秒のレーザーパルスを用いれば、原理的には数フェムト秒の時間分解能が達成される。LAED 法は原理的に連続電子線を用いても高い時間分解能を獲得できるという点で、電子線をパルス化することによって時間分解能を獲得してきた従来の時間分解電子回折法とは、その測定原理において一線を画している。非線形光学の言葉を借れば、LAES 過程を用いて偽連続的な電子回折信号に光ゲートを印加し、プローブ光照射時の電子回折像のみを抽出していると考えることができる。

この手法の有用性を検証するために、核間距離 (R) の異なる Cl_2 分子を対象としたモデルシミュレーションの結果[45]を紹介する。図 21(a)は $n = +1$ 遷移に対する LAES 散乱角度分布の数値シミュレーション結果である。なお、散乱角 θ と $s = |\mathbf{s}|$ との関係は、図 2 の通りである。赤実線、緑実線、青実線は、それぞれ $R = 2.0 \text{ \AA}$, 3.0 \AA , 4.0 \AA としたときの LAES 散乱角度分布である。レーザー場条件等は、4.3 節での実験条件と同じとし、 R

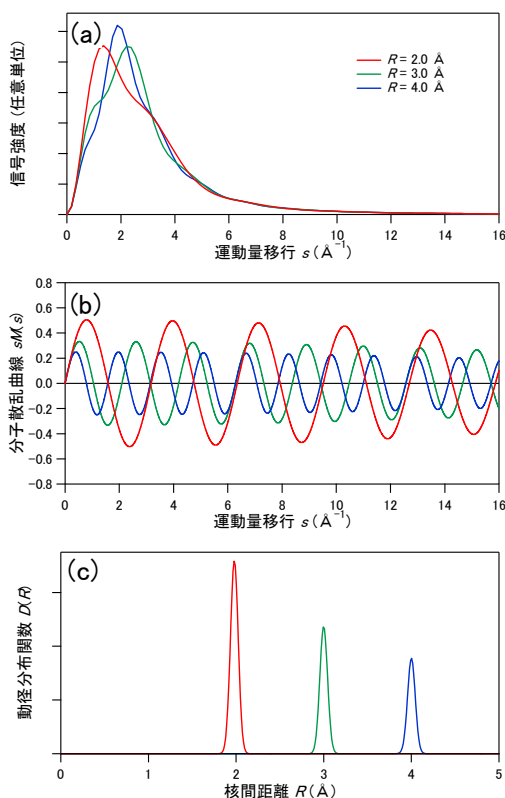


図 21: Cl_2 分子に対する LAED 法の数値シミュレーション. 赤実線: $R = 2.0 \text{ \AA}$, 緑実線: $R = 3.0 \text{ \AA}$, 青実線: $R = 4.0 \text{ \AA}$. (a) 散乱角度分布. (b) 分子散乱曲線. (c) 核間距離の動径分布関数.

の平均振幅は 0.044 \AA (室温時) としている. 図 21(a)には, 散乱角度分布に Cl_2 の核間距離に対応する干渉パターンが現れている. 一度, 図 21(a)の散乱角度分布が得られれば, それから分子構造を決定する方法は従来の気体電子回折法と全く同様である. すなわち, 散乱角度分布から干渉パターンを抽出することによって, 図 21(b)の分子散乱曲線 ($sM(s)$) が得られる. これらの $sM(s)$ をフーリエ変換することにより, 図 21(c)に示される核間距離に関する動径分布関数 ($D(R)$) が得られる. なお, 従来の気体電子回折法と同様に, $D(R) \propto R^{-1}$ の関係[53]が確認できる. 一連の解析で前提とした独立原子モデル[53]と Kroll-Watson 理論[2]は, 高エネルギー電子散乱では十分に良い近似であり, 従来の気体電子回折法と同程度の精度 (10^{-2} \AA) で分子の幾何学的構造を決定できると考えられる. つまり, LAED 法は, 10 fs を切る時間分解能と 0.01

\AA の空間分解能を同時に獲得できる手法であり, 時間分解分子構造決定法としては究極ともいえる特性を持つ.

5.3 CCl_4 による LAED 法の実現

最近我々は, 4.2 節で紹介したフェムト秒 LAES 観測装置を改良し, 室温で熱平衡状態にある CCl_4 分子を標的分子として LAES 観測実験を実施することによって LAED 法を実現した[54]. フェムト秒 LAES 観測装置には様々な改良を施したが, 主な改良点は, (i) 電子銃の光電陰極材料を金に変更して電子線パルスの単色性を向上させた点, (ii) 電子銃の光電面を $\sim 370 \text{ K}$ に加熱して光電面への CCl_4 の吸着を抑制し, 吸着による光電子生成効率の低下を防いだ点, (iii) 電子線のパルス幅を $15 \pm 2 \text{ ps}$ とし, パルスあたりの電子数と散乱点でのビーム重なりを向上を図った点, (iv) 二次元検出器をディレイライン型位置敏感検出器に変更して検出効率の向上と背景ノイズ信号の抑制を達成した点, の四点である. これらの改良によって, 散乱電子信号の検出頻度が約 1 桁向上するとともに, LAES 信号の S/N 比が 1 桁以上改善されている.

改良された装置を用いて, $E_i = 1 \text{ keV}$ の電子線パルスをレーザー場中 ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $I \sim 6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, $\Delta t = 520 \text{ fs}$) で CCl_4 分子衝突させたときの散乱電子のエネルギースペクトルを図 22 に示す. 赤●印は $\tau_d = 0 \text{ ps}$ での散乱電子信号 (積算時間 24 時間), 黒■印は対応する背景信号で, $\tau_d = +70 \text{ ps}$ での散乱電子信号 (積算時間 12 時間) と $\tau_d = -70 \text{ ps}$ での散乱電子信号 (積算時間 12 時間) の和スペクトルである. なお, $\tau_d = +70 \text{ ps}$ と $\tau_d = -70 \text{ ps}$ の散乱電子信号の間には, エネルギー分布や散乱角度分布に有意な差は見られず, レーザー光によるイオン化や電子励起, 振動励起の効果は無視できるほど小さいことが確認されている. 図 22 の赤●印のスペクトルでは $\Delta E = \pm 1.55 \text{ eV}$, $\pm 3.10 \text{ eV}$ で信号強度の増加が見られ, $n = \pm 1, \pm 2$ の LAES 信号が観測されていることが分かる. また, 装置のエネルギー分解能は 0.4 eV に向上しており, 図 17(a)のスペ

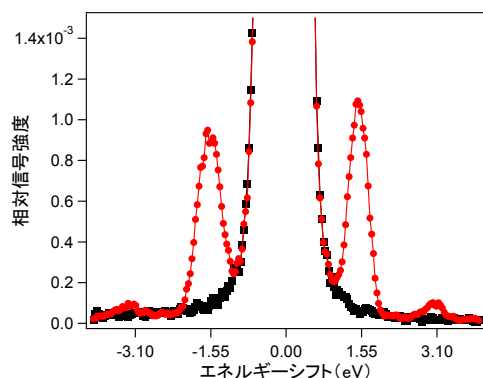


図 22: CCl_4 からの LAES 信号のエネルギースペクトル. 赤●印:縦偏光のレーザー照射下での散乱電子のエネルギースペクトル. 黒■印:背景信号のエネルギースペクトル.

クトルと比較しても $\Delta E = \pm 1.55$ eV の LAES 信号が $\Delta E = 0$ eV の信号からより明確に分離できている。

図 23 に $n = \pm 1$ の LAES 信号の散乱角度分布を示す. 赤●印は $n = +1$, 黒■印は $n = -1$ の LAES 信号で, 背景信号 ($\tau_d = \pm 70$ ps) の寄与は差し引いてある. $n = \pm 1$ の LAES 信号の散乱角度分布は, 測定誤差の範囲内で互いに一致しており, とともに散乱角度 6° 付近で極小値, 9° 付近で極大値を取る振動構造をもっている. この干渉縞が CCl_4 分子の幾何学的構造に由来する LAED パターンであることを検証するために, Kroll-Watson 理論(式(36))に基づく数値シミュレーションを行った. Kroll-Watson 理論で必要となるレーザー場が無い状況下での CCl_4 分子の微分散断面積は, 通常的气体電子回折法と同様に独立原子モデル[53]に化学結合の効果の補正[55,56]を加えて評価した. また, C 原子と Cl 原子からの散乱振幅は ELSEPA コード[57]を用いて計算し, 气体電子回折法で決定された CCl_4 分子の構造パラメーター[58]を採用してシミュレーションを行った. 数値シミュレーションの詳細については文献[54]を参照されたい. 得られた数値シミュレーションの結果を図 23 の緑実線で示す. 実験で得られた干渉縞の構造は計算結果によって良く再現されており, LAED 法が実現されたことを示している. また, 従来の气体電子回折法と同様の解析方法で, 実験結果を再現できた

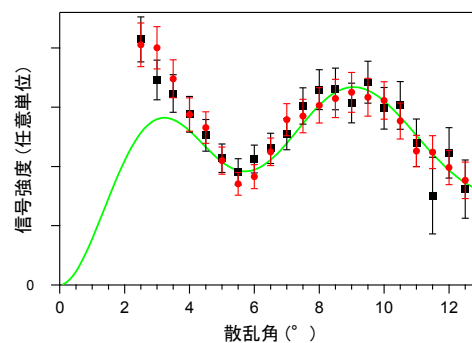


図 23: CCl_4 からの $n = \pm 1$ の LAES 信号の散乱角度分布. 赤●印: $n = +1$, 黒■印: $n = -1$, 緑実線:数値シミュレーション.

ことは, LAED 法によって分子の瞬間的な幾何学的構造を決定できることを示している。

6. 展望

従来の LAES 過程の実験研究は, 長らく定常的な実験に限られていたが, フェムト秒レーザーによる LAES 観測の実現によって, LAES 観測実験に超高速時間分解という新たな可能性が加えられた. さらに, レーザー光の超短パルス化は, レーザー場の高強度化に繋がり, 電子, 原子, 光子の全てが互いに相互作用しながら衝突する異種三体衝突実験も実現できるようになった. 我々のフェムト秒 LAES 初観測[45]の翌年には deHarak らがナノ秒 Nd:YAG レーザーによる LAES 観測実験を開始しており[59,60], LAES 過程の実験研究は短パルス・超短パルスレーザーによる LAES 観測という新たなステージに入ったと言える。

我々は, フェムト秒 LAES 観測装置の改良を継続的に進めており, 高次の多光子遷移 LAES 過程の観測や LAES 小角散乱観測による光ドレスト原子の観測については近い将来に報告できると考えている. また, LAES 信号の検出効率をさらに 1 桁以上向上させるべく, 新たな LAES 観測装置の開発を進めている. この装置が完成すれば, ポンプ-プローブ法による時間分解 LAED 法も実現できるであろう. さらに, 入射電子エネルギーを 10 keV まで増加させることによって, 従来の气体電子回折法と同等の 0.01 \AA の空間分

解能を達成したい。また、電子衝撃原子励起や電子衝撃原子イオン化に付随するフェムト秒 LAES 過程の観測も計画しており、超短パルスレーザー場中での電子衝突の物理学を実験研究の面からさらに発展させていきたい。

LAED 法において LAES 過程を電子回折信号に対する光ゲートとして利用したように、LAES 過程は、超短レーザー電場の時間コヒーレンスを電子散乱波に転写する一種の非線形過程と考えることができる。近年の超短レーザー光学の研究分野では、様々な時間領域干渉技術によってレーザーパルスの時間波形が精密に測定されている。それらの手法と同様に、超短レーザーパルスによる LAES 過程を介して電子散乱波を時間領域で干渉させれば、電子散乱波の時空間波形の測定、ひいては、標的原子・分子内の電荷分布時間発展の測定も将来的には不可能ではないと考えている。LAES 過程の研究を通して、電子衝突物理学と先端光工学とが融合された新たな研究領域を開拓していき、アト秒・フェムト秒領域における物質の超高速過程の解明に繋がっていききたい。

7. 謝辞

本解説で紹介した自らの研究成果は、東京大学大学院理学系研究科化学専攻の山内 薫教授、同大学院生であった森本裕也博士（現在は、MPQ-LMU Laboratory for Attosecond and High-Field Physics(ドイツ)にて日本学術振興会海外特別研究員）、および、同大学院生の石田角太氏とともに行った。また、それらの研究は、JSPS 科研費 19002006, 19750003, 24245003, 24750011, 26288004, 24-4164, および、グローバル COE プログラム、科学技術振興調整費の助成を受けたものである。

参考文献

[1] F. V. Bunkin, M. V. Fedorov, *Sov. Phys. JETP* **22**, 844 (1966).
 [2] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).

[3] F. H. M. Faisal, “*Theory of multiphoton processes*,” (Plenum Press, 1987).
 [4] M. H. Mittleman, “*Introduction of the theory of laser-atom interactions (2nd ed.)*,” (Plenum Press, 1993).
 [5] M. V. Fedorov, “*Atomic and free electrons in a strong light field*,” (World Scientific Publishing, 1997).
 [6] C. J. Joachain, N. J. Kylstra, and R. M. Potvliege, “*Atoms in intense laser fields*,” (Cambridge University Press, 2012).
 [7] F. Ehlötzky, A. Jaroń, and J. Z. Kamiński, *Phys. Rep.* **297**, 63 (1998).
 [8] W. Gordon, *Z. Phys.* **40**, 117 (1926).
 [9] D. M. Volkov, *Z. Phys.* **94**, 250 (1935).
 [10] H. Krüger and C. Jung, *Phys. Rev. A* **17**, 1706 (1978).
 [11] M. H. Mittleman, *Phys. Rev. A* **19**, 134 (1979).
 [12] P. S. Krstić and D. B. Milosević, *J. Phys. B* **20**, 3487 (1987).
 [13] N. J. Kylstra and C. J. Joachain, *Phys. Rev. A* **60**, 2255 (1999).
 [14] N. J. Kylstra and C. J. Joachain, *Phys. Rev. A* **58**, R26 (1998).
 [15] A. Weingartshofer and C. Jung, in “*Multiphoton ionization of atoms*,” Chap. 7 (Academic Press, 1984).
 [16] N. J. Mason, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1275 (1993).
 [17] J. I. Gersten and M. H. Mittleman, *J. Phys. B* **9**, 2561 (1976).
 [18] B. A. Zon, *Sov. Phys. JETP* **46**, 65 (1977).
 [19] F. W. Byron Jr and C. J. Joachain, *J. Phys. B* **17**, L295 (1984).
 [20] M. Dörr and C. J. Joachain, *Phys. Rev. A* **49**, 4852 (1994).
 [21] K. M. Dunseath and M. T. Dunseath, *J. Phys. B* **37**, 1305 (2004).
 [22] D. Andrick and L. Langhans, *J. Phys. B* **9**, L459 (1976).

- [23] D. Andrick and L. Langhans, *J. Phys. B* **11**, 2355 (1978).
- [24] H. Bader, *J. Phys. B* **18**, L235 (1985).
- [25] L. Langhans, *J. Phys. B* **11**, 2361 (1978).
- [26] D. Andrick and H. Bader, *J. Phys. B* **17**, 4549 (1984).
- [27] H. Bader, *J. Phys. B* **19**, 2177 (1986).
- [28] P. J. Curry, W. R. Newell, and A. C. H. Smith, *XIIIth ICPEAC Berlin*, abstracts p682 (1983).
- [29] A. Weingartshofer, J. K. Holmes, G. Caudle, and E. M. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 269 (1977).
- [30] A. Weingartshofer, J. K. Holmes, J. Sabbagh, and S. L. Chin, *J. Phys. B* **16**, 1805 (1983).
- [31] B. Wallbank and J. K. Holmes, *Phys. Rev. A* **48**, R2515 (1993).
- [32] B. Wallbank and J. K. Holmes, *J. Phys. B* **27**, 1221 (1994).
- [33] B. Wallbank and J. K. Holmes, *J. Phys. B* **27**, 5405 (1994).
- [34] I. Rabadán, L. Méndez, and A. S. Dickinson, *J. Phys. B* **27**, L535 (1994).
- [35] S. Geltman, *Phys. Rev. A*, **51**, R34 (1995).
- [36] S. Varró and F. Ehlötzky, *Phys. Lett. A* **203**, 203 (1995).
- [37] C. T. Chen and F. Robicheaux, *J. Phys. B* **29**, 345 (1996).
- [38] I. Rabadán, L. Méndez, and A. S. Dickinson, *J. Phys. B* **29**, L801 (1996).
- [39] D. B. Milošević and F. Ehlötzky, *J. Phys. B* **30**, 2999 (1997).
- [40] K. M. Dunseath and M. Terao-Dunseath, *J. Phys. B* **37**, 1305 (2004).
- [41] B. Wallbank and J. K. Holmes, *Can. J. Phys.* **79**, 1237 (2001).
- [42] M. O. Musa, A. MacDonald, L. Tidswell, J. Holmes, and B. Wallbank, *J. Phys. B* **43**, 175201 (2010).
- [43] M. Gavrilá, editor, “*Atoms in intense laser fields*,” (Academic Press, 1992).
- [44] J. Posthumus, editor, “*Molecules and clusters in intense laser fields*,” (Cambridge University Press, 2001).
- [45] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [46] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [47] H. Park, Z. Hao, X. Wang, S. Nie, R. Clinite, and J. Cao, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083905 (2005).
- [48] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science X*, edited by K. Yamanouchi, G. G. Paulus, and D. Mathur (Springer Series in Chemical Physics 106, Springer International Publishing, Switzerland, 2014) Chap. 1, p. 1.
- [49] R. Srinivasan, V. A. Lobastov, C. Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Helv. Chim. Acta* **86**, 1761, (2003).
- [50] J. C. Williamson and A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 10 (1993).
- [51] J. B. Hastings, F.M. Rudakov, D. H. Dowell, J. F. Schmerge, J. D. Cardoza, J. M. Castro, S. M. Gierman, H. Loos, and P. M. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 184109 (2006).
- [52] P. Baum and A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 16105 (2006).
- [53] K. Yamanouchi, “*Quantum Mechanics of Molecular Structures*,” (Springer-Verlag, Heidelberg, 2012).
- [54] Y. Morimoto, R. Kanya, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014).
- [55] R. A. Bonham and M. Fink, “*High Energy Electron Scattering*,” (Van Nostrand, Princeton, 1974).
- [56] M. Nagashima, S. Konaka, and M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 28 (1982).
- [57] F. Salvat, A. Jablonski, and C. J. Powell, *Comput. Phys. Commun.* **165**, 157 (2005).
- [58] Y. Morino, Y. Nakamura, and T. Iijima, J.

- Chem. Phys. **32**, 643 (1960).
- [59] B. A. deHarak, L. Ladino, K. B. MacAdam,
and N. L. S. Martin, Phys. Rev. A **83**, 022706
(2011).
- [60] B. A. deHarak, B. Nosarzewski, M.
Siavashpouri, N. L. S. Martin, Phys. Rev. A
90, 032709 (2014).

「原子衝突のキーワード」

分子内座標における redundancy (Redundancy in internal coordinates)

分子の形や化学反応経路を表現する座標のひとつに分子内座標がある。分子を構成する N 個の原子の位置を表現するとき、数学的に最も自然な直交座標を用いると、自由度は $3N$ 個になる。この自由度は重心の並進運動とそのまわりの回転と振動の自由度を含んでいる。問題は、分子の構造や反応経路をどのような座標で表現するかである。直交座標のままでは、例えばどこの結合が弱く切れやすいかを表現しにくい。分子は究極的には陽子・中性子・電子で構成されるから、クーロン力による2体力に支配されている。しかし、分子の構造や反応経路の本質は原子の間に働く力であり、これは2体力とはいえない。結合長や結合角の変化などは互いに複雑に相互作用しているからである。これが天体の運動や荷電粒子の力学と異なる点である。

そこで化学結合に働く力を表現するために、分子内座標(内部座標)を使う。もともとは、電子計算機が使われる前から、分子の固有振動(基準振動)を調和近似で求めるために用いられてきた。結合長 r や結合角 α を座標とし、分子の変形を Hooke のばね定数の考え $\Delta E = -k\Delta r$ で近似する方法である。

図 1(a)のようにエチレンの結合長と結合角すべてについて分子内座標をとると、自由度より多い座標が定義されてしまう。現に面内の振動の自由度 9 を超えた 11 個の座標になっている。これは、例えば、左側の炭素のまわりでは $\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 = 2\pi$ という関係が成り立つことから、このうち 1 つが従属変数になることに由来している。このような状

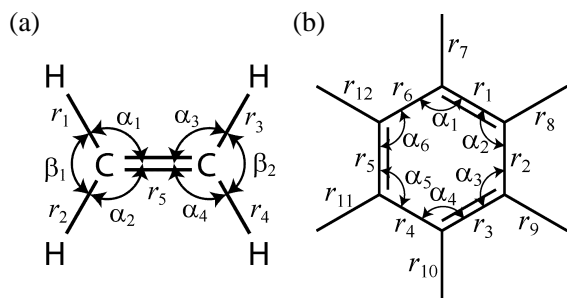


図 1: (a)エチレン, および(b)ベンゼンの内部座標.

況を redundancy という。この問題を解決するために、一般的には次のように直交変換をして、 S_3 を redundant coordinate (余分な座標)として除外することにより自由度を減らす。実際は、 S_1 (横ゆれ振動)と S_2 (はさみ振動)のように、最初から余分な座標を除去して定義し、 S_3 (余分な座標)は使わないばかりか明記しないことが多い。このように工夫して分子内座標を使えば、結合長や結合角がどのような力で変形しうるかを表現することができる。

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{5}} & -\frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{\sqrt{5}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\alpha_1 \\ \Delta\alpha_2 \\ \Delta\beta_1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

図 1(b)のような環を有する分子には、さらなる redundancy が生じる。多角形の内角の和は一定だから、変角座標に redundancy がある。さらに、図 1(b)の r_6 がなくても構造が一意に定義できるから分かるように、伸縮座標に redundancy がある。しかし、 $r_1 \sim r_5$ だけを使おうとする研究者は少ないだろう。そこで結合長についても、前項のような作為的な直交行列で余分な座標を除去する[1,2]。

重要な問題は、このような分子内座標で分子変形が唯一に表現できるかである。式(1)の係数の行列を U として、 $S = UR$ のように書くことができるが、 U が直交行列である限り転置行列 U^T が逆行列となるから、 R から S への写像は唯一である。難しいのは、直交座標 $X = {}^t(\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots, \Delta x_N, \Delta y_N, \Delta z_N)$ から分子内座標群 $R = {}^t(\Delta r_1, \Delta r_2, \dots, \Delta\alpha_1, \Delta\alpha_2, \dots)$ への変換行列 B が、直交行列ではないばかりか、正方行列でもないことである。したがって、変換 $R = BX$ の逆変換 $X = B^{-1}R$ を一意に定義するには工夫が必要であり[3]、解析力学における一般化座標や線形代数における直交補空間の考え方が役立つ。

(電気通信大学・山北佳宏)

- [1] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, 'Molecular Vibrations', Dover, 1955.
- [2] 水島三一郎, 島内武彦, "赤外吸収とラマン効果" 共立出版 (1955).
- [3] Y. Yamakita and M. Tasumi, J. Phys. Chem. **99**, 8524 (1995).

2015 年度 役員・委員会

会長

高橋正彦 (東北大学)

幹事

城丸春夫 (首都大学東京) [副会長]

加藤太治 (核融合科学研究所)

中井陽一 (理化学研究所)

渡邊 昇 (東北大学)

運営委員

市村 淳 (宇宙科学研究所)

鵜飼正敏 (東京農工大学)

加藤太治 (核融合科学研究所)

北島昌史 (東京工業大学)

田沼 肇 (首都大学東京)

長嶋泰之 (東京理科大学)

中井陽一 (理化学研究所)

渡邊 昇 (東北大学)

石井邦和 (奈良女子大学)

金井保之 (理化学研究所)

木野康志 (東北大学)

高口博志 (広島大学)

河内宣之 (東京工業大学)

酒井康弘 (東邦大学)

城丸春夫 (首都大学東京)

常置委員会

庶務委員会

委員長：渡邊 昇 (東北大学)

編集委員会

委員長：中井陽一 (理化学研究所)

行事委員会

委員長：加藤太治 (核融合科学研究所)

広報渉外委員会

委員長：城丸春夫 (首都大学東京)

顕彰委員会

委員長：鵜飼正敏 (東京農工大学)

編集委員 岸本直樹, 北島昌史, 富田成夫, 中井陽一,
彦坂泰正, 日高宏, 間嶋拓也, 森林健悟



しょうとつ 第12巻 第3号 (通巻64号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2015

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2015年5月15日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>