

論文内容の要旨

論文題目 Coincidence imaging of molecular dynamics of CS₂ in intense laser fields
(コインシデンス画像法による CS₂ の強光子場におけるダイナミクス)

氏名 長谷川宗良

I. 序

近年、フェムト秒レーザー光によって強光子場 ($>10^{12} \text{W/cm}^2$) を発生させることができるようになり、摂動領域を越えた、強い光と分子の相互作用に興味を持たれるようになった。近年の研究から、強光子場にさらされた分子は、分子軸の配向、多重イオン化、分子構造変形そして、クーロン爆発を起こすことが明らかにされている。2原子分子の場合、強光子場中で核間距離が増加し、臨界距離 $r_c \sim 2r_e$ (r_e は平衡核間距離) でイオン化確率が增大した結果、その構造からクーロン爆発することが知られている。一方、3原子分子の場合、強光子場において核間距離の変化だけでなく、結合角についても大きな構造変化が起こることが明らかとなった。これらの分子構造変形については、クーロン爆発により生成したフラグメントの角度分布を測定することによって調べられてきた。しかしながら、3原子分子では、クーロン爆発の経路が多数存在するため、それらの1つ1つを分離して観測することは不可能であった。

一方、コインシデンス法によれば、原子・分子の光イオン化や光解離によって、電子や原子・分子イオンなど2つ以上の粒子が同時に発生するとき、この「粒子の同時生成」という単一のイベントを観測することができる。この方法を2次元位置敏感型検出器 (Position sensitive detector : PSD) による荷電粒子検出に適用すれば、単一イベントで発生した複数の粒子のそれぞれが持つ運動量ベクトルを決定することが可能となる。

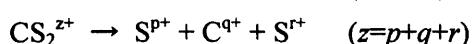
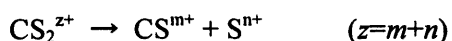
本研究では、2次元 PSD を用いたコインシデンス画像法を、強光子場における多原子分子のクーロン爆発過程の検出に初めて適用し、単一親分子からの信号を測定できるこの方法が、分子のクーロン爆発過程の特徴を明らかにするための有効な手段であることを示し、強光子場中での分子のクーロン爆発過程を明らかにすることを試みた。

II. コインシデンス画像法

強光子場中の分子に対するコインシデンス測定はいくつかの困難がともなう。第1に、通常のコインシデンス法では、レーザー強度を弱くすることによってレーザー1パルス当たりのイベント数を1以下に抑えて真のコインシデンス信号を測定することが出来るが、強光子場を用いる場合はレーザー強度を弱く出来ない。また、真空チャンパー内のH₂Oや炭化水素などの残留ガスに由来する信号によって真のコインシデンス信号が減少してしまう。これらの問題は、真空チャンパー内の圧力を低くすることで解決することが出来る。そのために、超高真空チャンパーを作成した。このチャンパーはサンプル領域、相互作用領域の2つに分かれており、差動排気されている。チャンパーを80°C程度で2日間焼き出すことにより、相互作用領域での圧力は $\sim 7.8 \times 10^{-11}$ torrまで下げることができた。第2に、測定されたデータから真のコインシデンスイベントをどのように選び出すかという問題がある。これに対しては、PSDを用いたコインシデンス画像法ではフラグメントイオンの運動量ベクトルを測定することが出来るので、単一の親分子に由来するフラグメントイオンの運動量の和は保存されるという条件を用いることで解決できる。すなわち、親分子の初期運動量がゼロであるとすると、その親分子から生成した全フラグメントイオンの運動量の和もまたゼロであるようなイベントのみを選び出すことで単一親分子に由来する事象を測定できる。

実験は以下のように行われた。モードロック Ti:Sapphire フェムト秒レーザーの出力を、再生増幅器(1kHz)により増幅し、パルス幅 60 fs、パルスエネルギー 0.18 mJ/pulse のレーザーパルスを得た。焦点距離 200 mm のレンズを用い超高真空チャンパー中に集光することによって、光子場強度 0.36 PW/cm^2 を得た。

CS₂ ガスを背圧 6.5×10^{-2} Torr で導入し強光子場と相互作用させた。この時のチャンパー内の圧力は、 4.0×10^{-10} Torr と十分に低く、レーザー1パルス当たりの PSD による検出イベント数を 0.7 に抑えた。単一の親分子からクーロン爆発により生成したフラグメントイオンは、画像の歪みをおさえるために速度マッピング型飛行時間 (Time of flight : TOF) 質量分析器を用いて PSD に導かれ、コインシデンス画像法によって、PSD 上の検出位置および TOF を測定し、フラグメントイオンの3次元運動量ベクトルを決定した。測定された運動量ベクトルの組に対して、運動量保則の条件を課すことによって単一親分子からの測定を確実のものとした。観測された TOF スペクトル中には CS₂ の解離によって生成した CS⁺, S⁺, S²⁺, C⁺ のピークがあり、これらは、2体型解離(*m,n*)、および3体型解離(*p,q,r*)、



によって生成したものである。

図1に解離経路 (1,1), (1,1,1), (1,1,2) から生成した S⁺ の画像を示す。従来のフラグメントイオンを積算する方法では、これらの信号は重なりあって分離できないが、コインシデンス画像法を用いることによって解離経路を分離した画像を観測することが可能となった。

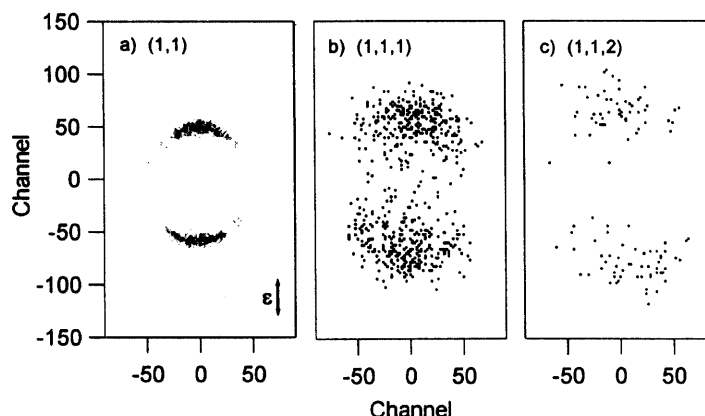


図1 解離経路を分離したS⁺のコインシデンス画像
矢印は電場ベクトルのPSD面への射影成分を示す

III. 強光子場中におけるCS₂分子の2体解離

測定された単一親分子イオンから生成したフラグメントイオンの運動量ベクトルの組 $\{p_i\}$ から、クーロン爆発に伴う運動エネルギー $E_{\text{kin}} = \sum p_i^2 / 2m_i$ を求めることができる。(1,1) 経路, (1,2) 経路についてのエネルギー分布を図2に示す。それぞれの解離経路の E_{kin} の平均値は, $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 4.5, 9$ eV であった。クーロン爆発による解離がクーロンポテンシャル $U_{\text{Coul}} \propto mn/r_{\text{cc}}$ 上で起こるとして電荷の中心間距離 r_{cc} を求めると (1,1) 経路, (1,2) 経路のそれぞれについて, $r_{\text{cc}} = 3.2(6), 3.2(7)$ Å と求められた。このことは, 親イオン $\text{CS}_2^{2+}, \text{CS}_2^{3+}$ の r_{cc} が, ほぼ同じであることを示している。エネルギー分布の幅はそれぞれ, (1,1) 経路では, 0.9 eV であったが, (1,2) 経路では約2倍の 2 eV であった。これは (1,1) 経路, (1,2) 経路におけるクーロンポテンシャルの反発部分の傾斜の違いが反映されたものと考えられる。

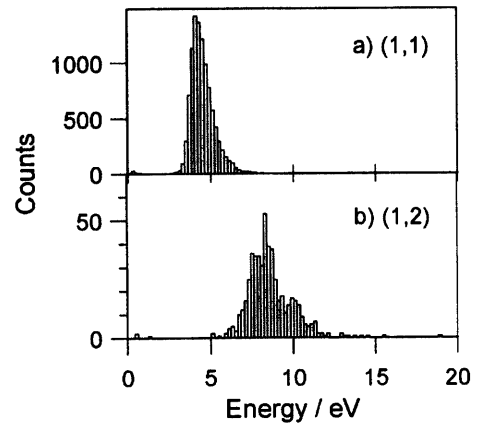


図2 クーロン爆発による放出運動エネルギー分布

IV. 強光子場中における CS_2 分子の3体解離

3体解離 (1,1,1), (1,1,2) において, 同一親分子から生成したフラグメントイオンの運動量ベクトル $p_1(\text{S}^+), p(\text{C}^+), p_2(\text{S}^{++})$, ($r=1, 2$) は平面内の運動に制限される。この平面上での運動量ベクトル分布を図3に示す。横軸は, $p_1(\text{S}^+)$ と $p_2(\text{S}^{++})$ の成す角, $\theta_p(\text{S}, \text{S})$ の2等分線と一致させた。(1,1,1) 経路では, 横軸に対して上下が対称的であり, (1,1,2) 経路では非対称であるが, これは電荷分布の非対称性を反映したものである。 CS_2 電子基底状態の構造を初期構造として, CS 核間距離 $r(\text{C}-\text{S}) = 1.555$ Å, 結合角 $\gamma = \angle \text{SCS} = 180^\circ$ とし, 平均振幅を考慮してクーロン爆発過程の古典計算を行った。ただし, フラグメントイオン間に働く力はクーロン力であると仮定した。計算で得られた運動量ベクトル $p(\text{S}^+), p(\text{C}^+), p(\text{S}^{++})$ および $\theta_p(\text{S}, \text{S})$ を図3(黒丸)および表1に示す。この基底状態における構造から計算した S^{++} イオンの運動量および $\theta_p(\text{S}, \text{S})$ は, 観測された値と比べて小さくなっている。これは, $r(\text{C}-\text{S})$ が基底状態に比べ伸びていることと, 分子構造が直線ではなく屈曲構造になっていることを意味する。このことは, 計算による C^+ イオンの運動量が, 実測値と比べて小さくなっていることにも反映されている。

強光子場中における分子構造の定量的評価のため, 初期構造パラメータ $r(\text{C}-\text{S}), \gamma$ を変化させ, 運動量ベクトルの古典力学計算を行った。その結果, 強光子場中において, 3体解離を起こす親イオン $\text{CS}_2^{3+}, \text{CS}_2^{4+}$ は基底状態の構造と比べて, (i) $r(\text{C}-\text{S})$ が 1.7 ~ 1.9 倍増加し, 結合角が $\gamma \sim 147^\circ$ となっていること, (ii) $\text{CS}_2^{3+}, \text{CS}_2^{4+}$ の構造がほぼ同じであることが明らかとなった。 $\text{CS}_2^{3+}, \text{CS}_2^{4+}$ の幾何学的構造の類似性は強光子場中における分子構造

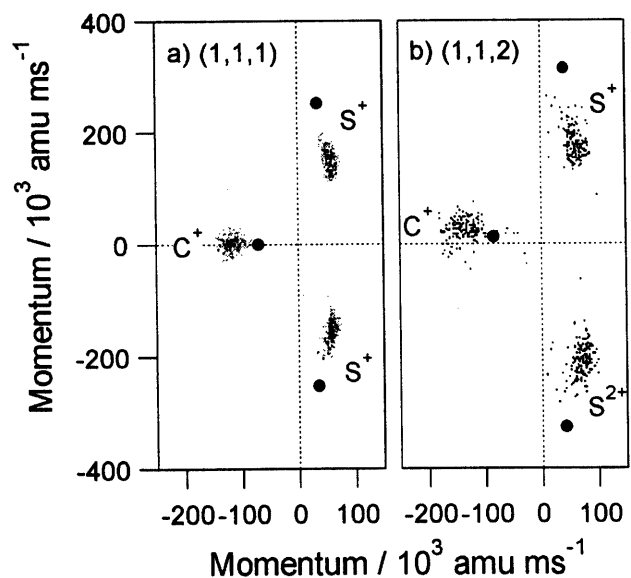


図3 三体解離の運動量ベクトル分布 ●は, 基底状態の構造から解裂したときの運動量を示している。

表1 三体解離経路 (1,1,1), (1,1,2) から生成した運動量 (10^3 amu m/s) と角度 $\theta_p(\text{S,S})$ およびその計算値^{a)}

	(1,1,1)		(1,1,2)	
	実験値	計算値	実験値	計算値
$\theta_p(\text{S,S})$	139(4)°	167°	142(5)°	167°
$p(\text{S}^+)$	163(4)	258	192(4)	321
$p(\text{C}^+)$	114(3)	59	135(3)	73
$p(\text{S}^{\text{P}^+})$	161(4)	258	219(7)	333

a) 計算値は基底状態($r(\text{c-s})=1.555 \text{ \AA}$, $\langle\gamma\rangle=174.0^\circ$)から求めた値
 $\langle\gamma\rangle$ は分子軸を極軸とした方位角について平均した値で、変角分布関数を $P(\gamma)$ として $\langle\gamma\rangle = \int_0^\pi P(\gamma)\gamma \sin\gamma d\gamma / \int_0^\pi P(\gamma)\sin\gamma d\gamma$ で定義される。

点振動での $\Delta r = 0 \sim 0.2 \text{ \AA}$ に比べて強光子場中においては、逆対称伸縮振動 Δr について幅広い分布を持っていることが明らかとなった。この広い Δr の分布は、強光子場により形成されたドレストポテンシャルの形状を反映していると考えられる。さらに、 $\Delta r > 2.0 \text{ \AA}$ であるような領域も存在するが、このような大きな非対称性は物理的に考えにくく、強光子場中における分子構造の静的描像の破綻を示しているものであると考えることができる。

(1,1,1) 経路についてさらに詳細なダイナミクスを明らかにするため、 $p(\text{S}^+)$ と $\theta_p(\text{S,S})$ の相関について調べた(図4)。クーロン爆発直前の構造 $r(\text{C-S})$, γ と $p(\text{S}^+)$, $\theta_p(\text{S,S})$ の間の対応を知るために、古典力学計算を行い、その結果を図中に示した。点線は、構造パラメータ γ ($=90^\circ \sim 170^\circ$)を一定とし $r(\text{C-S})$ を変化させた時、対応する $p(\text{S}^+)$ と $\theta_p(\text{S,S})$ を示しており、一方破線は $r(\text{C-S})$ ($=1.5 \sim 4.2 \text{ \AA}$)を固定し γ について変化させた場合を示している。太い破線は実測値をフィットした結果であるが、これは $\theta_p(\text{S,S})$ の増加とともに、 $p(\text{S}^+)$ が増加すること、すなわち $r(\text{C-S})$ が減少することを示している。すなわち、強光子場中における分子の構造変形において、結合角が狭まる運動と同時に、核間距離が増大するという相関の存在が明らかとなった。

本研究では、はじめて強光子場中の分子に対してコインシデンス画像を用いて測定がおこなわれ、多数のクーロン爆発経路を分離して観測することに成功した。それによって、強光子場中 CS_2 のダイナミクスの詳細が明らかにされた。また、強光子場中での分子ダイナミクスを調べる上でコインシデンス画像法が有効な手法であることを示した。

変形過程が CS_2^{3+} にイオン化する前の CS_2 , CS_2^+ , CS_2^{2+} のいずれかの段階で決定づけられていることを示すものである。

図3の (1,1,1) 経路の $p(\text{C}^+)$ 分布を見ると、縦軸方向にも分布が広がっており、 CS_2^{3+} の2つのCS核間距離が非対称な位置から解離が起こること示している。このような非対称性から来る分布を再現するように2つのCS核間距離の差 Δr を求めた。その結果、 $\Delta r = 0 \sim 2.0 \text{ \AA}$ となり、電子基底状態の振動基底状態におけるゼロ

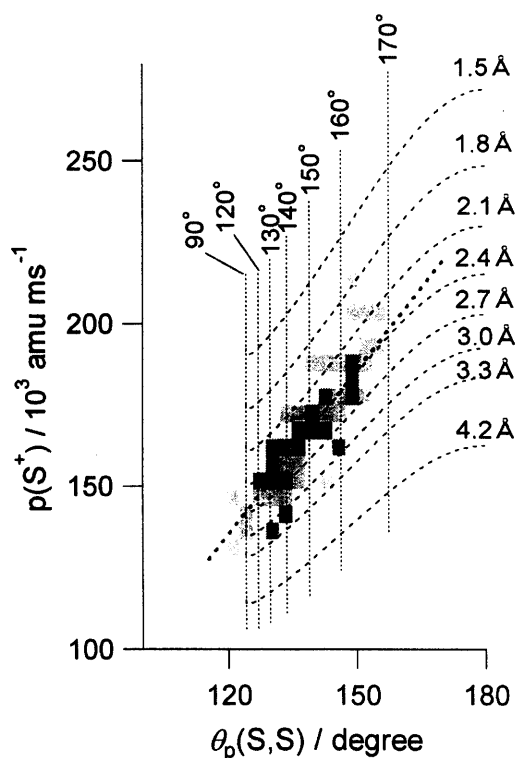


図4 $p(\text{S}^+)$ - $\theta_p(\text{S,S})$ 相関図