

論文の内容の要旨

論文題目 Ultrafast hydrogen dynamics of hydrocarbon molecules and attosecond molecular spectroscopy in intense laser fields

(強光子場における炭化水素分子の超高速水素ダイナミクスとアト秒パルス分子分光に関する研究)

氏名 沖野 友哉

【序】

強レーザーを集光することによって生成することが可能である強光子場中においては、分子の電子状態が混ざり合うことによって分子の構造が大きく変化することから新奇の反応が誘起されることが知られている。また強光子場を、レーザーパルス波形をデザインすることによって、化学結合の選択的切断が可能になりつつあり、強光子場は化学反応制御を可能にしつつある。しかし、一般には、どのようなパルス波形が新奇の反応誘起および化学結合の選択的切断に適しているのかに関して理解することは難しい。特に、水素原子を含む炭化水素分子においては、核と電子の運動が完全には分離できないために、そのダイナミクスを調べることはことさら困難である。このような、強光子場中での分子内の水素ダイナミクスを調べるためには、解離フラグメントイオンの運動量相関を測定することが適している。そこで、本研究では、コインシデンス運動量画像法を用いて強光子場中における炭化水素分子の解離ダイナミクスを調べた。また、非常に高速に動く水素原子の運動を追跡するためには、フェムト秒の時間分解能では不十分であることから、並行して高強度のアト秒パルスを発生させ、分子との相互作用を調べた。実際に、アト秒パルスの分子相互作用領域におけるパルス幅を分子のクーロン爆発を用いた自己相関計測を行うことによって決定した。

【実験手法：コインシデンス運動量画像法】

メタノール分子を超高真空下で分子線として導入し、フェムト秒レーザー光を分子線に集光した (800 nm, 60 fs, 0.2 PW/cm²)。生成した解離フラグメントイオンを、位置敏感型検出器で検出し、検出器上の到達場所と到達時間から解離チャンネルごとのフラグメントイオンの運動量ベクトルを求めた。

【新奇反応の誘起：水素分子イオン (H₂⁺, H₃⁺) の発生】

メタノール二価イオン CH₃OH²⁺ からの二体解離経路より、水素原子イオン H⁺ 及び水素分子イオン H₂⁺、H₃⁺の生成、CH₃OH²⁺ → H_n⁺ + CH_(3-n)OH⁺ (n = 1, 2, 3) (図 1) が確認された。解離フラグメントイオンの角度分布の異方性 <cos²θ> = 0.54 (H⁺)、0.50 (H₂⁺)、0.40 (H₃⁺) より、水素原子イオンの生成が 70 – 290 fs、水素分子イオンの生成がそれぞれ、110 – 550 fs (H₂⁺)、1.4 ps 以上(H₃⁺) で起こることが明らかとなった。このことから、強光子場中におけるメタノール分子からの水素分子イオン生成は、光子場中で前駆体イオンが準安定な状態に生成することによって起こるものと考えられる。

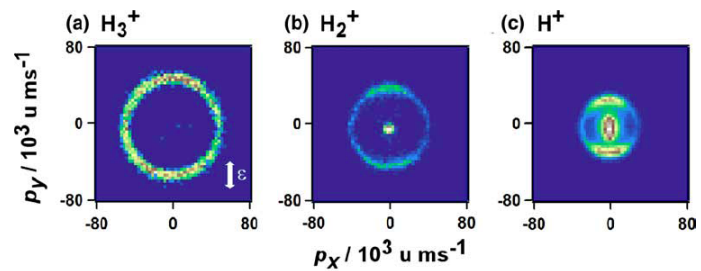


図 1: 強光子場中(0.2 PW/cm²)メタノール分子の C-H 結合解離過程のコインシデンス運動量画像(p_y 方向がレーザー偏光方向)

(a) H₃⁺ (n = 3) (b) H₂⁺ (n = 2) (c) H⁺ (n = 1)

【分子内超高速水素マイグレーション】

本実験条件下では、メタノール二価イオン CH₃OH²⁺からの二体解離経路と、三価イオン CH₃OH³⁺からの三体解離経路から、水素原子が炭素原子側から酸素原子側に移動する「水素マイグレーション」過程が確認された。二体解離経路からは、C-O 結合の解離を伴う解離経路、CH₃OH²⁺ → CH_(3-m)OH_(1+m)²⁺ → CH_(3-m)⁺ + OH_(1+m)⁺ (m = 0, 1, 2) において水素マイグレーションが確認された (図 2)。具体的には、水素原子が炭素原子側から酸素原子側に 1 個もしくは 2 個移動する過程 (m = 1, 2) がコインシデンス運動量画像として確認された。解離フラグメントイオンの角度分布の異方性 <cos²θ> は、0.72 (m = 0)、0.72 (m = 1)、0.74 (m = 2) であり、水素原子移動の有無によらずほぼ一定の値をとることがわかった。このことは、強光子場中においてメタノール分子の水素原子移動が非常に高速に進行し、前駆体イオン CH_(3-m)OH_(1+m)²⁺ (m = 0, 1, 2) の生成がレーザーのパルス幅の中で起こることが明らかとなった。また、フラグメントの生成比より解離過程の割合は 1 : 0.5 : 0.04 であり、水素原子移動が段階的に進行するのではなく協同的に進行することがわかった。さらに、同位体メタノール (CD₃OH,

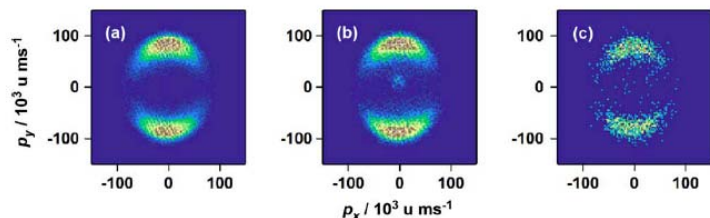


図 2: 強光子場中(0.2 PW/cm²)メタノール分子の C-O 結合解離過程のコインシデンス運動量画像(p_y 方向がレーザー偏光方向)

(a) CH₃⁺ (m = 0) (b) CH₂⁺ (m = 1) (c) CH⁺ (m = 2)

さらに、同位体メタノール (CD₃OH,

CH₃OD) 分子を用いた測定結果からも同様に水素移動を伴う二体解離過程が確認され、CH₃OH の場合と同様に、解離フラグメントの角度分布の異方性は水素移動の有無によらずほぼ一定の値をとることがわかった。しかし、解離フラグメントの生成比に関しては 1 : 0.2 : 0.002 (CD₃OH)、1 : 0.4 : 0.08 (CH₃OD) であり水素移動過程に関して同位体効果が表れることがわかった。

一方、図 3 に示すように三体解離経路からは、C-H 結合と C-O 結合の解離を伴う解離過程 (a) (CH₃OH³⁺ → H⁺ + CH₂⁺ + OH⁺) に加えて、水素マイグレーションを伴う解離過程 (b) (CH₃OH³⁺ → CH₂OH₂³⁺ → H⁺ + CH⁺ + OH₂⁺) が確認された。二体解離経路同様に、フラグメントイオンの異方性に変化が無いことから、強光子場中で非常に高速に水素マイグレーションが誘起されていることが明らかとなった。また、解離過程 (a) について、コインシデンス運動量画像から得られる運動量相関図の解析結果から、強光子場中で水素原子は非常に広く分布し、擬段階的な解離過程が誘起されることが明らかとなった。

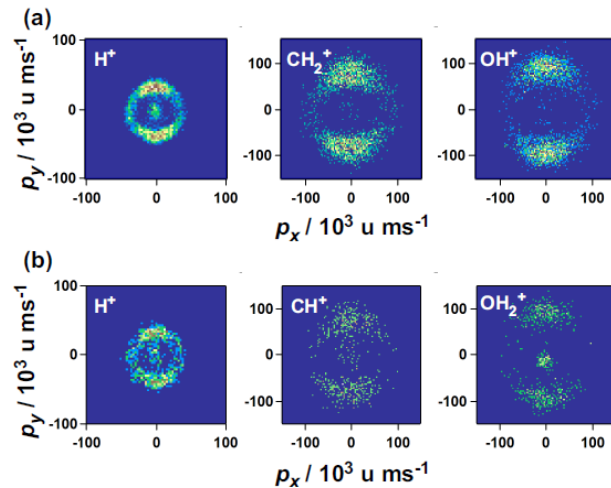
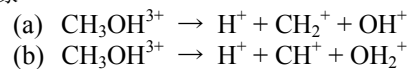


図 3: 強光子場中メタノール分子の三体解離過程で生じるフラグメントイオンのコインシデンス運動量画像



【アト秒パルス発生とパルス幅計測】

分子内での核および電子の超高速過程を追跡するためには、アト秒の時間分解能が必要である。近年の高次高調波の発生技術の進歩によって、真空紫外領域 (VUV) ~ 極端紫外領域 (XUV) における複数本の高次高調波をコヒーレントに重ねあわせることによって、アト秒パルスは発生可能となっている。しかし、アト秒パルスを分子科学に応用するためには、分子との相互作用領域におけるパルス幅計測を行う必要があるが、自己相関計測のための非線形過程の観測が困難であったため、これまでは実現がなされていなかった。本研究では、高強度のアト秒パルスを発生させるとともに、原子と比べて非線形過程が一般的に高効率な分子を用いて、その 2 光子クーロン爆発過程を観測することによってアト秒パルスの自己相関測定を行い、相互作用領域でのパルス幅計測を行った。

【アト秒クーロン爆発】

フェムト秒レーザー (10 mJ, 40 fs, 10 Hz) をガスセル中の Xe ターゲットに集光することによって高次高調波を発生させ、2 枚の Si 平行平板基板で構成されるビームスプリッターでビームを 2 本に分割した後、パルスバルブより分子線として導入した窒素分子試料に集光照射し (集光強度: 10¹⁴ W/cm²)、生成した窒素原子フラグメントイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。一方の Si 基板を微動させ、2 本のビームに 170 アト秒ごとの遅延時間を設けることで自己相関を測定した。図 4 にアト秒パルスレインの自己相関測定の結果を示す。窒素分子からのフラグメントパ

ターンを、遅延時間を変えて測定した結果が図 4(a)である。その結果、基本波の光学サイクル(2.7 fs)おきに表れるフリンジ(d)と異なり、クーロン爆発 ($N_2^{2+} \rightarrow N^+ + N^+$) で生成したサイドピーク(b)および解離性イオン化 ($N_2^+ \rightarrow N^+ + N$) で生成したセンターピーク(c)からは、光学サイクルの半周期(1.33 fs)でのシグナルの変調が観測された。半周期ごとのシグナルの変調は、アト秒パルスが発生していることの直接的な証拠となっている。また、極端紫外領域における 2 光子クーロン爆発の観測は世界初である。この自己相関の測定結果より、アト秒パルストレインのパルス幅が 300 アト秒以下であることが明らかとなった。

【まとめ】

コインシデンス運動量画像法を用いることによって、強光子場中における炭化水素分子の水素原子の特徴的な振る舞いを調べることに成功した。その結果として、水素分子イオンが生成する新奇な反応が誘起されること、および非常に高速に分子内で水素原子が移動することが明らかとなった。特に、分子内での水素原子移動過程に関しては、本研究から少なくとも 60fs よりも短い時間に誘起されることが明らかとなり、より短いパルス幅を持つレーザーを用いた追跡が必要となった。そこで、高次高調波を用いたアト秒パルスを発生させ、その時間幅が 300 アト秒よりも短いことを分子の 2 光子クーロン爆発過程を観測することによって明らかとした。今後は、レーザー波形整形によりデザインされた強光子場において誘起される炭化水素分子の分子内水素移動過程を、アト秒パルスを用いて追跡することが可能になると期待される。

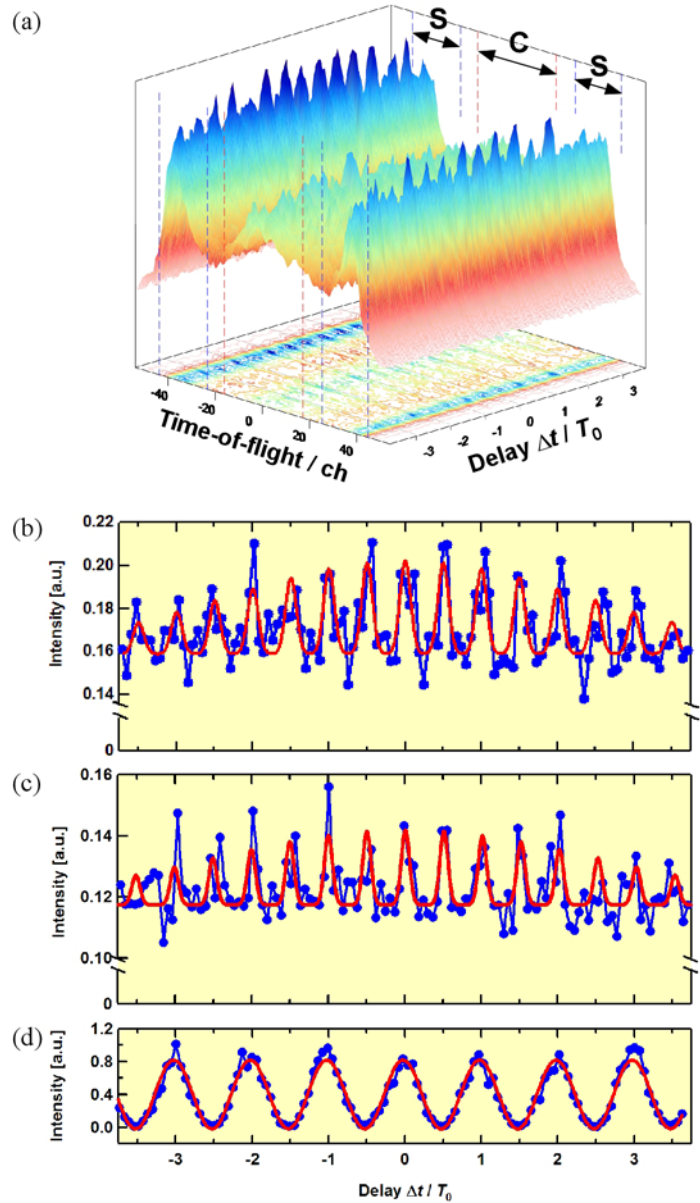


図 4: アト秒パルストレインの自己相関測定結果

(a) 3次元自己相関画像, (b)サイドピークの自己相関, (c) センターピークの自己相関, (d) 基本波の自己相関, 青線が実測, 赤線がフィッティング結果