

1P019

CCl₄ のフェムト秒レーザーアシステッド電子回折像の観測と 瞬時的分子構造の決定

(東京大学) ○森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫

Observation of femtosecond laser-assisted electron diffraction of CCl₄ and determination of its instantaneous geometrical structure

(The University of Tokyo) ○Yuya Morimoto, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

【序】 高強度レーザー場中での入射電子と原子や分子の衝突により、電子の運動エネルギーは、散乱前に比べて光子エネルギー ($\hbar\omega$) の整数倍だけ変化する。この散乱過程は、レーザーアシステッド電子散乱 (Laser-assisted electron scattering, 以下 LAES と省略) 過程と呼ばれる。我々は、LAES 過程を応用した超高速気体電子回折法であるレーザーアシステッド電子回折 (Laser-assisted electron diffraction, 以下 LAED と省略) 法を提案し、その実現に向け取り組んできた [1,2]。LAES 過程はレーザー場存在下でのみ起こるため、LAED 法により、レーザーパルスの時間幅だけの瞬時的な分子構造が明らかになると期待されている。本研究では、フェムト秒レーザーパルスを用いた、CCl₄ による LAED パターンの観測結果を示すと共に、その回折パターンが室温における CCl₄ の構造パラメーターを用いたシミュレーションによって再現されることを報告する。

【実験】 図 1 に実験装置の概略を示す。チタン・サファイアレーザーの第三次高調波 ($\lambda = 267$ nm, $\tau = 15 \pm 2$ ps) を利用した光電陰極型電子銃で、単色電子パルス ($E = 1000$ eV) を生成する。電子パルスと CCl₄ 漏れ出し分子線 (室温), 高強度レーザーパルス ($\lambda = 800$ nm, $\hbar\omega = 1.55$ eV, $\tau = 520 \pm 50$ fs, $I_{\text{peak}} = 6 \times 10^{11}$ W/cm², 直線偏光) は散乱点で互いに直交する。電子パルスと高強度レーザーパルス間の遅延時間 (Δt) は、第三次高調波の光路に設置した遅延ステージによって調整され、 $\Delta t = 0$ は遅延時間を掃引しながら、LAES 信号強度を測定することにより決定した。散乱電子は分析器入口のスリットで切り出された後、トロイダル型電子エネルギー分析器にて、運動エネルギー分布および散乱角度分布が分析され、位置敏感型検出器により計数法検出される。

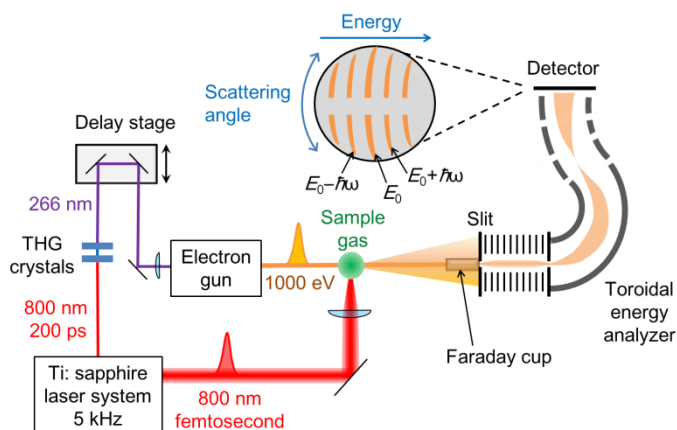


図 1. 装置概略図。検出可能なエネルギー変化の範囲は -4 から $+4$ eV, 散乱角度の範囲は 2.5° から 12.5° , エネルギーと散乱角度の分解能はそれぞれ 0.4 eV と 1° である。

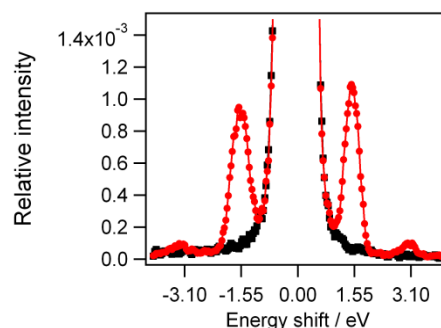


図 2. 散乱電子のエネルギースペクトル。赤丸が $\Delta t = 0$ ps, 黒四角が $\Delta t = +70$ ps の場合である。横軸は入射電子のエネルギー $E = 1000$ eV からの変化量である。信号強度は弾性散乱信号 ($\Delta E = 0$ eV) のピーク強度によって規格化されている。

【実験結果】運動エネルギーごとに散乱角度分布を積分して得た、散乱電子のエネルギースペクトルを図2に示す。赤丸と黒四角はそれぞれ、電子パルスとレーザーパルスの重なりが最大の場合 ($\Delta t = 0$ ps) と、無視できるほど小さい場合 ($\Delta t = +70$ ps) の散乱電子信号を表している。比較のために、信号強度は弾性散乱 ($\Delta E = 0$ eV) のピーク強度で規格化されている。 $\Delta t = 0$ ps のエネルギースペクトルには、 $E = \pm \hbar\omega$ および $\Delta E = \pm 2\hbar\omega$ に LAES 過程由来の信号が観測された。一方で $\Delta t = +70$ ps のエネルギースペクトルには LAES 信号は観測されず、LAES 過程がレーザー場存在下でのみ起こることを示している。

図3(a)に $\Delta E = +\hbar\omega$, (b)に $\Delta E = -\hbar\omega$ における散乱角度分布を赤丸で示す。 $\Delta E = +\hbar\omega$, $\Delta E = -\hbar\omega$ とともに、散乱角度 5.5° 付近で極小値, 9.0° 付近で極大値を取る明確な干渉縞を観測した。この極小, 極大値を取る散乱角度は、異なる条件 ($I_{\text{peak}} = 1.7 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$) で行った前回の結果 [3]と一致しており、干渉縞が分子の幾何学的構造に由来すると考えられる。

【シミュレーション】 CCl_4 の LAES 散乱角度分布に現れた干渉縞が、分子の幾何学的構造に由来することを裏付けるために、シミュレーションとの比較を行った。シミュレーションには、LAES 散乱角度分布を与える Kroll-Watson 近似 [4]と、気体電子回折法で回折パターンの計算に用いられる独立原子モデルを用いた。ただし、本研究で観測するような小角散乱領域では、独立原子モデルは定量的に良いモデルではなく、実験値とのずれが存在することが知られているため [5]、その主な原因である入射電子による偏極の効果と、化学結合による分子内電子密度分布の変化の効果を補正として加えた。図3青線で計算の結果を示す。なお、室温における CCl_4 分子の構造パラメーターには、文献 [6]の値を用いた。シミュレーションの結果は、実験で観測された極小, 極大の位置を再現するだけでなく、定量的にも良い一致を示した。

【結論】 CCl_4 の構造パラメーターを用いたシミュレーションにより、実測の LAED パターンを再現することに成功した。このことは、LAED をプローブとして用いれば、気体分子の幾何学的構造が変化する過程を、フェムト秒の時間分解能で時々刻々追跡できることを示している。

【参考文献】

- [1] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [2] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [3] 森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫, 第6回分子科学討論会, 口頭発表, 講演番号 3A12.
- [4] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).
- [5] M. Fink, K. Jost, and D. Herrmann, *J. Chem. Phys.* **63**, 1985 (1975).
- [6] Y. Morino, Y. Nakamura, and T. Iijima, *J. Chem. Phys.* **32**, 643 (1960).

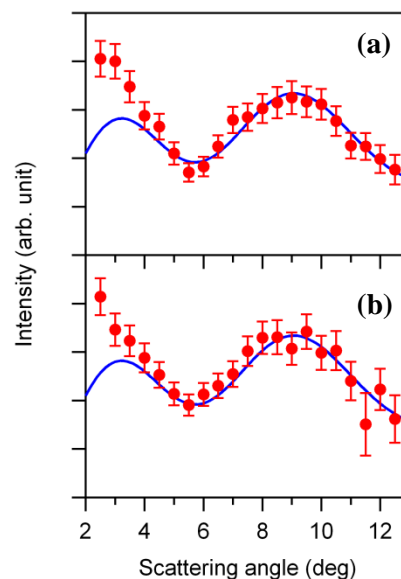


図3. CCl_4 による LAES 電子の散乱角度分布. 赤丸は実験値, 青色実線は室温における CCl_4 の構造パラメーターを用いたシミュレーション結果. (a), (b)はそれぞれ $\Delta E = +\hbar\omega$, $\Delta E = -\hbar\omega$ の場合を表している.