

3A09

強レーザーパルスによる超高速反応イメージング

(名大 RCMS, 名大院理) 菱川明栄

Imaging ultrafast chemical reactions by intense laser pulses

(RCMS & Dep. Chem., Nagoya Univ.) Akiyoshi Hishikawa

【序】 反応過程において刻一刻と変化する分子の姿を捉えることは、化学反応を理解するために最も基本的かつ重要な課題である。超短パルスレーザーを用いた超高速分光法はこの目的に対して極めて有力であり、ポンプパルスで生成した分子波束をプローブパルスで他の電子状態に射影することで、超高速ダイナミクスが追跡できる。近年、光学領域のレーザーパルスの代わりに、プローブとして電子線や X 線パルスを利用したアプローチが進められ、フェムト秒領域の超高速ダイナミクスを分子構造の変化として直接観測することが可能となった[1]。一方、強レーザー場における原子や分子は弱い光の場では見られない特異な振る舞いを示し、線形相互作用を利用した他の手法にはないユニークな分子ダイナミクス追跡法を提供する。ここでは我々のグループで進めてきたイオン画像計測に基づく研究[2-6]を中心に、強レーザーパルスによる超高速反応イメージング法の現状と今後の展開について紹介する。

【クーロン爆発イメージング】 サブ 10 フェムト秒強レーザーパルス ($\sim 10^{15}$ W/cm²) を分子に集光照射すると、多重イオン化によって多価分子イオンが生成し、分子内の強いクーロン反発による速やかな解離 (= 「クーロン爆発」) がおこる。解離生成したフラグメントイオンの運動量ベクトルは爆発直前の分子構造によって決まるため、レーザー照射時における分子構造のスナップショットが得られる。これをポンプ-プローブ計測と組み合わせれば、反応過程における分子ダイナミクスを構造の変化として捉えることができる。この「クーロン爆発イメージング」を用いて重水素化アセチレン 2 価イオン (C₂D₂²⁺) におけるアセチレン-ビニリデン異性化反応の実時間追跡を行ったところ (図 1), 分子内水素移動反応が分子構造の変化として捉えられること、この異性化反応が 300 fs 程度の極めて短い時間スケールで再起的なふるまいを示すこと、2 つの水素原子が相関して運動することなどが明らかとなった [2,3]。この結果は電子線や X 線回折で捉えることが難しい軽元素の運動を高い時間分解能で追跡する手法としてクーロン爆発イメージングが有用であることを示している。

【トンネルイオン化イメージング】 強レーザーパルスを用いて、反応を駆動する電子を可視化しその動きを捉える試みの一つとして、電子遷移に伴う分子軌道変化の観測を行った。NO 分子を標的とし、UV パルスによって誘起された A²Σ⁺-X²Π 遷移前後に強レーザーパルスを照射しところ、解離性イオン化 NO → NO⁺ + e⁻ → N⁺ + O + e⁻ によって生成した N⁺ イオンの空間異方性が大きく変化することが見いだされた (図 2)。これは強レーザー場中のトンネルイオン化レートが分子軌道の形状によって決定付けられることを反映しており、X²Π 状態から A²Σ⁺ 状態への遷移に伴う最外殻分子軌道 (2π → 3sσ) の形状変化を考慮した理論計算ともよい一致を示した [5]。この結果は分子ダイナミクスを電子分布の変化として捉える手法として、レーザートンネルイオン化イメージングが有力なアプローチのひとつであることを示すものである。

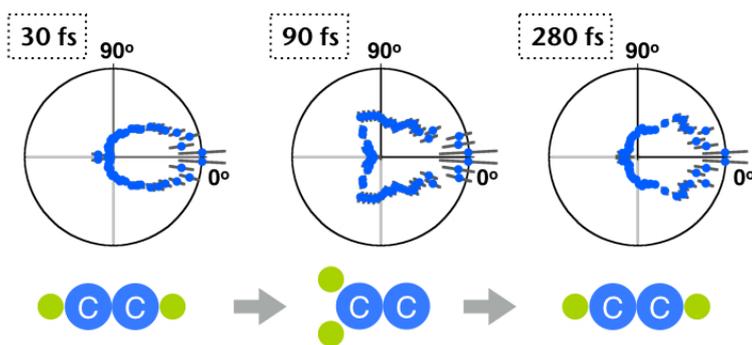


図1：数サイクル強レーザーパルス対（9 fs, 1.3×10^{14} W/cm²）を用いた水素化アセチレン 2 価イオン(C₂D₂²⁺)異性化反応のクーロン爆発イメージング

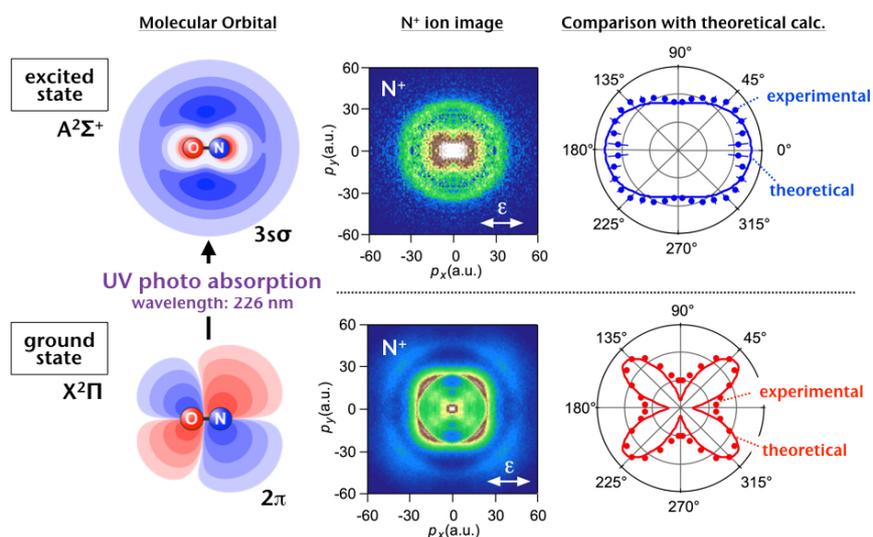


図2：紫外光(226 nm)吸収による電子分布形状の変化と、数サイクル強レーザーパルス（8 fs, 1.1×10^{14} W/cm²）を用いたトンネルイオン化イメージング

【謝辞】ここで紹介した成果は森下亨（電通大），安池智一（放送大），Oleg Tolstikhin (MIPT, Russia) , 高橋栄治（理研），伏谷瑞穂，松田晃孝，遠藤友随（名大）との共同研究によるものである。

【参考文献】

- [1] for example, M. Yabashi *et al.*, J. Phys. B **46**, 164001 (2013).
- [2] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **99**, 258302 (2007).
- [3] A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa, PCCP **13**, 8697 (2011).
- [4] A. Matsuda, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 327 (2014).
- [5] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, Phys. Rev. Lett. **116**, 163002 (2016).
- [6] T. Endo, H. Fujise, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono, and A. Hishikawa, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **207**, 50 (2016).