

強光子場中 CS₂ の超高速分子構造変形： ピコ秒パルス電子回折法による実時間追跡

(東大院理) ○沖野友哉, 星名賢之助, 山内 薫

【序】 分子を強光子場にさらすと、分子配向、構造変形、多重イオン化、クーロン爆発などのさまざまな特徴的な過程が引き起こされる [1]. パルス電子回折法を用いれば、光子場によって誘起される分子の幾何学的構造の変化を、電子パルスの時間幅に対応する時間分解能で、回折像として直接観測することができる. すでにナノ秒電子パルスを用いた最近の研究から、パルス電子回折法が強光子場中での分子配向の観測に有効な手段であることが示されている [2]. 強光子場中でのより速い分子のダイナミクスを実時間観測するためには、電子線の超短パルス化が必要となる. 超短パルス電子線を発生させるためには、空間電荷効果による電子パルスの広がりを抑える必要がある. そのためには、パルス当たりの電子数をできるだけ少なくすること要請され [3], 結果として、検出システムの感度を向上させる必要が生じる. 本研究では、検出システムの高感度化を行い、フェムト秒紫外レーザーによって 10 ps の時間幅を持つ電子パルスを生成し、ナノ秒非共鳴強光子場における CS₂ の超高速構造変形過程を実時間で追跡した.

【実験】 フェムト秒レーザーの第 3 高調波(～266 nm, ～100 fs, ～20 μJ / pulse)をタンタル陰極に照射し、光電効果により生じた電子パルスを、25 keV まで加速した. このとき、パルスあたりの電子数は～10⁵ 個であり、電子パルスの時間幅はシミュレーション結果より～10 ps と推定される. このピコ秒電子パルスをナノ秒 YAG 非共鳴強光子場(直線偏光, 1064 nm, ～7 ns, 光子場強度: ～1 TW / cm²)中の CS₂ に照射した. 「ピコ秒電子パルス」と「ナノ秒強レーザーパルス」の遅延時間 Δt を -10, -5, 0, 5, 10 ns と変化させたときの電子回折像を、図 1 の高感度検出システムによって測定した. 中心軸からはずして MCP/けい光スクリーン検出器を設置し、広角散乱領域の観測を可能とした. なお CS₂ の回転温度は、同一条件下で生成された分子線中の CS₂ についてのレーザー誘起蛍光スペクトルの測定結果から、～200 K と推定された. このとき分子配向度の時間空間平均は、等方分布の場合の値 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.33$ にほぼ一致した. 本研究においては、分子配向の効果は無視できるものと考えられる.

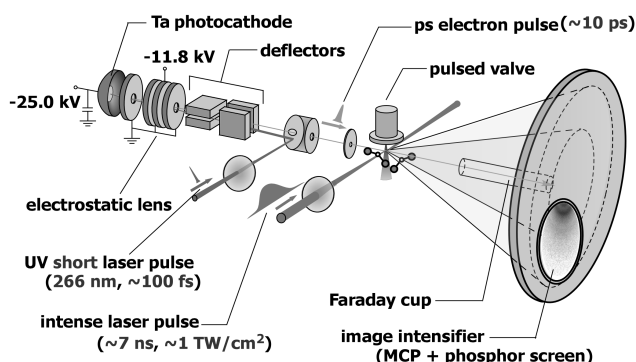


図 1: ピコ秒パルス電子回折装置概念図

【結果と考察】 各遅延時間 Δt において得られた二次元電子回折像から分子散乱曲線 $sM(s; \Delta t)$ を求めた。分子散乱曲線からは分子の幾何学的情報に加え、核間距離の分布に関する情報が得られる。従って、分子散乱曲線 $sM(s; \Delta t)$ はその時刻における分子のスナップショットに相当する。本研究では、核間距離 C-S の分布関数を平衡核間距離まわりでのキュムラント展開とし [4], さらに、結合角 $\angle S-C-S$ の分布をガウシアンとし、各遅延時間 Δt において得られた分子散乱曲線 $sM(s; \Delta t)$ を最小二乗法によって解析した。その結果、顕著な現象として、図 2 に示すように CS_2 の結合角 $\angle S-C-S$ の分布幅 $\Delta\phi$ がナノ秒レーザーの光子場強度の変化に追従した形で増減することが明らかとなった。これは、強光子場中において CS_2 の電子基底状態 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+(r_e=1.55 \text{ \AA})$ と変角型の電子励起状態 $\tilde{B}^1B_2(r_e=1.64 \text{ \AA}, \theta_e=131.9^\circ, T_0=28259.6 \text{ cm}^{-1})$ [5] が 3 光子結合 ($3h\nu=28195.5 \text{ cm}^{-1}$) した結果、光ドレスト状態のポテンシャルが形成され、変角方向に沿った振動が大きく誘起されたことを示している。本研究により、強光子場と相互作用しているまさにその瞬間の分子の構造変形過程がピコ秒パルス電子回折法によって明瞭に観測できることが示された。

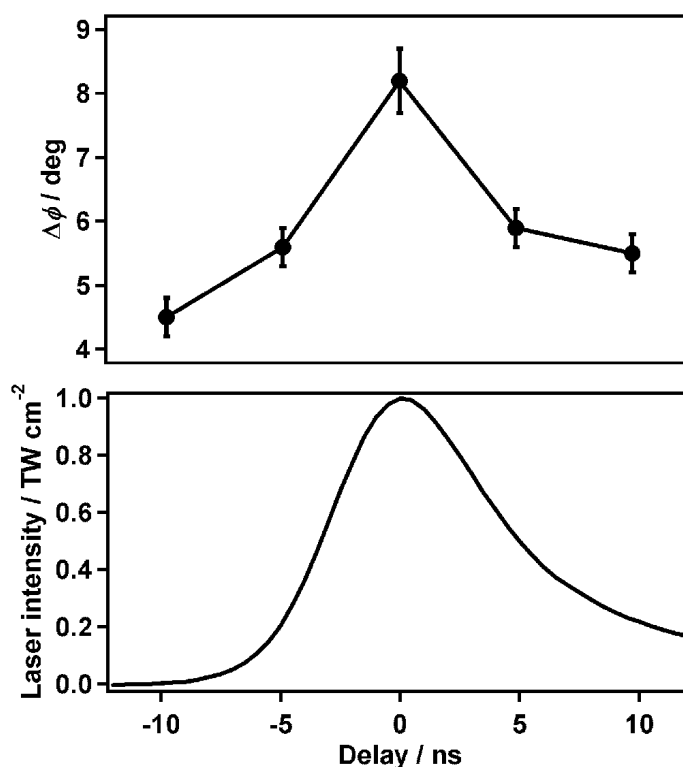


図 2: 光子場強度変化に伴う分布幅の変化

【参考文献】

- [1] K. Yamanouchi, *Science*, **295**, 1659 (2002).
- [2] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 27 (2002), *ibid.* **353**, 33 (2002).
- [3] K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6211 (2003).
- [4] A. A. Ischenko, V. A. Lobastov, L. Schafer and J. D. Ewbanks, *J. Mol. Struct.*, **377**, 261 (1996).
- [5] G. Brasen, M. Leidecker, W. Demtroder, T. Shimamoto and H. Kato, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2779 (1998).