

## サブ 10 fs レーザー光照射下の水分子の超高速ダイナミクス

## —振動波束計算による解明—

(東北大院理<sup>1</sup>、東大院理<sup>2</sup>、NTT 物性研<sup>3</sup>) ○廣瀬剛史<sup>1</sup>、佐藤幸男<sup>1</sup>、河野裕彦<sup>1</sup>、藤村勇一<sup>1</sup>、古川裕介<sup>2</sup>、山内薫<sup>2</sup>、中野秀俊<sup>3</sup>

[序] パルス幅数 10 fs 程度の高強度レーザーパルスと相互作用する分子は、ポテンシャルエネルギー曲面(PES) が電場によって歪められるため、構造変化を伴いながらイオン化する。多価カチオンになった段階で、Coulomb 爆発を起こすことが知られている。近年、パルス幅が数 fs の高強度極短レーザー光の発生が可能になり、Coulomb 爆発に至る前に、どの程度分子が変形するかに興味を持たれている。最近、東大と NTT 物性研のグループは、8 fs 程度のレーザーパルスを用いて、水分子のクーロン爆発に関する実験を行い、フラグメント(プロトン)の運動量分布を TOF で観測した。実験で得られたプロトンの運動エネルギースペクトルには、5.6 eV 付近の sharp なピーク(Peak A)と 4.0 eV 付近の broad なピーク(Peak B)が現れている。

これまで、我々は水分子の断熱電子状態を量子化学計算によって求め、観測されたプロトンの運動エネルギーを評価することで、これらの爆発過程の帰属を行ってきた。今回、レーザー電場中での超高速ダイナミクスの定量的な評価のために、断熱 PES 上で振動波束計算を行ったので報告する。

[結果] 中性水分子は、強い光と相互作用すると、大きな構造変形をすることなくイオン化し、まず 1 価カチオンとなる。H<sup>+</sup>と OH<sup>+</sup>に分かれる Coulomb 爆発が起こる前にどの程度分子が変形するかを調べるために、1 価カチオンにおける分子振動の波束ダイナミクスに着目した。図 1 に水分子 1 価カチオン(H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>)にレーザー電場をかけた時の振動波束計算の結果を示す。電場の偏光方向を、水分子の一つの OH 結合と平行にした上で、偏光方向の OH 結合の長さや結合角を変化させ、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を作った。初期波束は、中性水分子の安定構造から 1 価カチオンへの垂直イオン化を仮定して、中性水分子の基底振動波動関数を用いた。レーザーパルスは、図 1 の左上に示されているような、半値全幅が 8 fs、ピーク強度が 1.6 PW/cm<sup>2</sup> のものを用いた。

レーザーの電場強度がピークを迎える前は、波束はほとんど移動しない。しかし、10.9 fs になると、波束の一部が OH 結合の伸びる方向へ移動を始める(図 1 b)。その後、波束の主成分も徐々に OH 結合の伸びる方向に移動を始め、14.5 fs では主成分の OH 結合は 1.5 Å まで伸びている(図 1 c)。一方、結合長の長い成分は、3.2 Å 付近まで伸びている。

ここで、垂直イオン化によって 2 価カチオンになったと仮定し、図 1 c の波束を 2 価カチオンの PES に重ねると図 2 のようになる。図 2 において、1.5 Å 付近の領域 P に存在する波束の主成分と、解離極限(H<sup>+</sup> + OH<sup>+</sup>)とのエネルギーの差は 6.0 eV で

あり、 $H^+$ の運動エネルギーとしては5.6 eVとなる。さらに、主成分はエネルギーが一定の領域Pの上に存在しているため、この領域からCoulomb爆発する $H^+$ が獲得する運動エネルギーは、ほぼ等しい値をもつと考えられる。以上のことから、Peak Aは波束の主成分からのCoulomb爆発の成分と考えられる。

一方、3.2 Å近くの長い結合長の領域と解離極限とのエネルギーの差は、4.0 eVであり、同様に $H^+$ の運動エネルギーを考えると、3.8 eVとなる。この場合は、エネルギーの値がOH結合長によって変化するために、 $H^+$ のエネルギーが広い分布をもつと考えられる。したがって、Peak Bは結合長の長い領域からCoulomb爆発した成分と考えられる。この結果は、8 fsのような極短パルス中でも、水分子の構造が大きく変わりうることを示している。

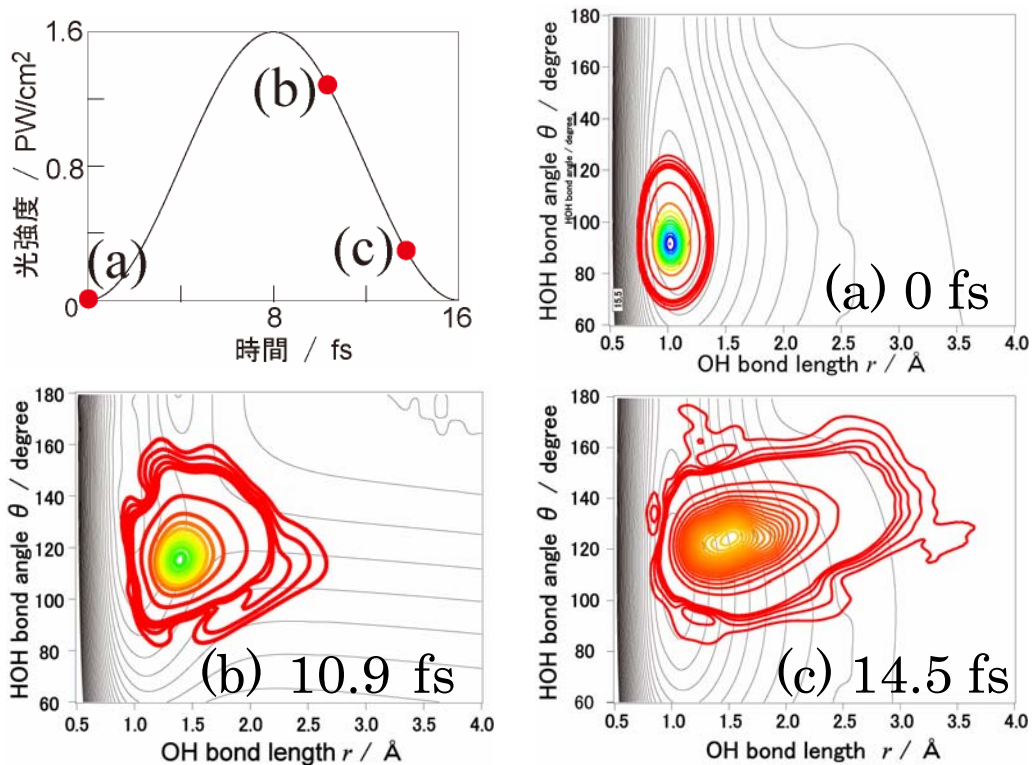


図1. 水分子1価カチオンPES上での波束計算の結果

図(a)から(c)は、それぞれ、時刻(a)  $t = 0$ , (b)  $t = 10.9$  fs, (c)  $t = 14.5$  fsにおける、波束の存在確率(太線)と、PESの等高線(細線)を図示したものである。左上の図は、照射レーザーパルスの光強度を示したものであり、時刻a, b, cに対応する光強度を●で示している。

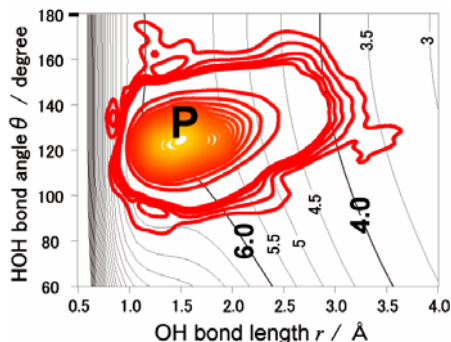


図2. 2価カチオンPES(細線)上の振動波束の分布(太線)

図中の数値は、解離極限( $H^+ + OH^+$ )からの相対エネルギー(eV)を表している。