

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750014

研究課題名 (和文) 強光子場クーロン爆発による実時間分子軌道イメージング

研究課題名 (英文) Real-time Coulomb explosion imaging of molecular orbitals with intense laser fields

研究代表者

伏谷 瑞穂 (FUSHITANI MIZUHO)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50446259

研究成果の概要：

分子クーロン爆発による分子軌道イメージング法の開発と確立を行った。光源開発として、時間幅 35 フェムト秒のレーザーパルスから自己フィラメンテーションまたは中空ファイバーによるスペクトルの広域化を行い、時間幅サブ 7 フェムト秒をもつ高強度超短パルスの発生に成功した。この超短パルスをプローブ光源として用い、一酸化窒素分子の解離性イオン化で生じた  $N^+$  の運動量画像を調べたところ、電子基底状態 X の分子軌道を反映した、レーザー偏光方向に 45 度にピークをもつ運動量分布が得られた。また、電子励起状態 A からの解離性イオン化では円環状の  $N^+$  の運動量画像が得られ、電子励起状態の分子軌道イメージングに初めて成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	0	2,700,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	210,000	3,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：強光子場・クーロン爆発・分子軌道イメージング

## 1. 研究開始当初の背景

分子の外殻電子は化学反応における結合の切断・生成を担う本質的な役割を果たしている。この外殻電子の密度すなわち分子軌道を知ること、核波束がどのような断熱ポテンシャル面上でどのように運動するかを予測で

き、さらには核波束の運動をも制御することが可能になると期待される。

反応過程における電子状態の情報は主に終状態がイオン化状態である光電子分光法などが用いられて来た。特にプローブ光源としてフェムト秒レーザーを用いた超高速光電子分光法の発展により、吸収や発光計測では観測

困難である系間交差などの超高速ダイナミクスを電子状態変化として直接的に実時間観測できるようになった。しかしながら、この手法では光イオン化で放出された光電子の速度角度分布を観測しているため、電子状態の変化を追跡することは可能であるが、分子軌道の形状自体を可視化することは困難であった。

一方、近年、高強度極短パルスレーザーを用いて直接的に分子内の電子軌道を画像化する「分子軌道トモグラフィ」の技術が開発された。この手法はすぐさま窒素分子や二酸化炭素分子の最高占有分子軌道(HOMO)の可視化に応用され、詳細な解析からレーザー場との相互作用によるトンネルイオン化過程においてHOMOのみならずHOMO-1などの下準位軌道からの影響があることが示唆された。しかし、この手法を用いて分子軌道の可視化を行うためには予め分子の向きを揃えておく必要がある。この制約のために、「分子軌道トモグラフィ」の手法を用いて、化学反応において構造を刻一刻と変化させていく分子に応用して分子軌道を可視化することは困難であった。

本課題では上記した問題点を克服するため、分子のクーロン爆発を利用した分子軌道イメージングを提案する。この手法の特徴としては、分子構造変化に伴う電子ダイナミクスの変化、すなわち反応過程にある分子の分子軌道変化を実時間で追跡することが可能となることである。

レーザー技術の進歩により数百マイクロジュールオーダーのエネルギーを持ち、かつ時間幅がサブ10フェムト秒に達する超短パルスを発生できるようになってきたが、このような超短パルスを分子に集光すると、レーザーの光子場強度は $\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>にも達し、ほぼ分子内の原子が感じるクーロン電場(10<sup>9</sup> V/cm)に匹敵するほどになる。このような強光子場中にさらされた分子からはレーザー場との強

い相互作用により複数の電子が放出される。生成した多価分子イオンは原子間のクーロン反発による解離、すなわち「クーロン爆発」を起こす。このクーロン爆発によって生成した解離イオンの運動量は爆発直前の分子構造を反映することが知られているため、生成した解離イオンの持つ運動量ベクトルに基づき、レーザー照射時の標的分子の構造を分子固定系で再構築することが可能となる。さらに、イオン化の確率が電子密度に依存する場合、解離イオンの運動量分布には爆発前の分子軌道の形状が直接反映される。このことは、分子の配列を必要とせずに分子固定系での分子軌道のイメージングを行うことができることを意味している。

## 2. 研究の目的

本研究では超高速に変化する分子の核波束と分子軌道との相互ダイナミクスの詳細な知見を得るため、サブ10フェムト秒パルスとクーロン爆発イメージングとを組み合わせた新規手法を提案し、その実現を目指した。

核波束のダイナミクスは断熱ポテンシャル上の運動でほぼ記述できるが、系間交差などの非断熱遷移によって別の断熱ポテンシャルに移動すると、核は元とは異なる運動を始め、解離や異性化などの分子構造の変化を引き起こしうる。このことは逆に、分子構造の変形は分子軌道の形状変化を伴うことを意味している。分子の大振幅運動や異性化などの原子配置が大きく変化する過程においては、核波束のダイナミクスは電子状態の変化と密接に関わっているため、この分子軌道の変化を直接観測することの重要性は高い。さらに、サブ10フェムト秒という高い時間分解能でダイナミクスの追跡を行えば、分子内水素の超高速移動のような従来間接的にしか得られなかった現象も実時間で観測可能となると考えられる。また、光電子画像法などの従来の手法

と異なり、本手法では予め分子配列を行わずとも、分子固定系における分子構造と分子軌道の両方のダイナミクスを関連づけて理解できるようにすると期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では反応過程にある分子ダイナミクスの実時間追跡を行うため、(1)ポンププローブ用の超短パルス光源開発および(2)位置敏感型検出器を用いた反応イメージングシステムの構築を行う。

#### (1)「ポンププローブ用の超短パルス光源開発」

クーロン爆発分子軌道イメージング法を電子基底状態のみならず励起状態においても適用し、また様々な分子に対して時間分解測定にも応用可能とすることを踏まえると、励起光パルスとしては、高い時間分解能および広い波長可変領域を持つレーザーパルスが必要となる。この要求を満たすため、光パラメトリック増幅(OPA)法を用いた波長可変装置を構築し、現有のチタンサファイアの基本光( $\lambda = 800\text{nm}$ ,  $\Delta\tau = 35\text{fs}$ ,  $1\text{kHz}$ )から、100フェムト秒以下の波長可変パルスを新紫外から近赤外領域において発生させる。

また、クーロン爆発分子軌道イメージング法においては、生成した解離イオンの運動量分布からクーロン爆発前の分子軌道の形状を高精度で観測するために、核運動による電子状態変化を最小限に抑えるための十分高い時間分解能を有する高強度超短パルス光源でイオン化を起こす必要がある。この目的のため、希ガスを非線形媒質とした自己フィラメンテーションや中空ファイバーを用いたスペクトルの広帯域化を行い、2次および3次の分散を補償するチャープミラーによるパルス圧縮を行い、高強度サブ10フェムト秒レーザーパルスを安定に発生させる。

#### (2)「位置敏感型検出器を用いた反応イメージング」

高強度サブ10フェムト秒レーザーパルスとの相互作用により生成した解離イオンは速度写像型電場によって高速位置敏感型検出器に導かれ、単一粒子検出される。解離イオンの位置敏感型検出器における位置(x, y)および飛行時間(t)から、解離イオンの運動量を3次元ベクトルとしてイオン化事象毎に決定する。

一般に、強光子場との相互作用によって生成した多価イオン分子は複数の解離経路によりクーロン爆発を起こす。単一親分子イオンからの解離経路を特定するために、イオン化事象はレーザーパルスあたり1より十分小さい必要がある。この条件を満たすためには、試料分子の数密度を低く保つ必要があり、実験は超高真空下( $<10^{-8}$  Pa)で行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 高強度サブ10フェムト秒レーザーパルス発生

アルゴンガスを0.07MPa封入した中空ファイバーまたは自己フィラメンテーションによるスペクトルの広帯域化を行った。広帯域化直後のパルスは正の分散を持つ。この他に

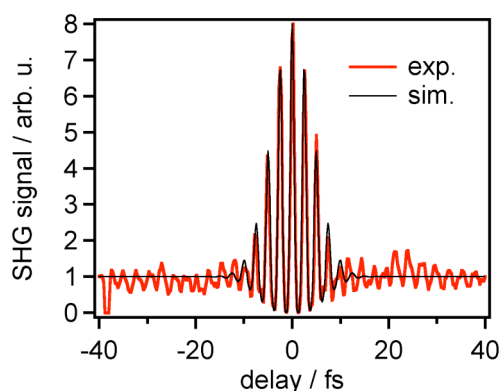


図1 フリンジ分解自己相関計測スペクトル。赤線は実験で得られたスペクトル、黒線はガウシアンパルス(半値全幅 6.5 fs)を用いたシミュレーションにより得られたスペクトルを表す。

実験チャンバーの窓材や空气中を伝搬する際に生じる分散なども考慮して、これらを補償する負の分散を与えるチャープミラーを用いてパルス圧縮を行った。パルス評価はフリンジ分解自己相関計測法を用いて行った。その結果、35 フェムト秒の時間幅を持つレーザーパルスからビーム品質のよい、時間幅 9.5 フェムト秒、出力  $500 \mu\text{J}/\text{pulse}$  のレーザーパルスを得た。さらに、パルスの高次分散補償を改善するためのチャープミラーの開発・設計を行い、3 次までの分散を考慮したところ、図 1 に示すように、ほぼフーリエ限界であるパルス幅サブ 7 fs のパルスを発生させることができた。

## (2) 分子軌道イメージング計測

一酸化窒素分子 ( $\text{NO}$ ) に  $1 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$  の高強度サブ 10 フェムト秒レーザーパルスを照射し、解離性イオン化、 $\text{NO}^+ \rightarrow \text{N}^+ + \text{O}$ 、によって生じた  $\text{N}^+$  イオンを計測したところ、図 2(a) に示したように  $\text{N}^+$  イオンの運動量分布はレーザー偏光方向に対して 45 度方向にピークをもつ  $\times$  型の形状となった。 $\text{NO}$  分子の半占有分子軌道は分子軸に対して 45 度に広がった電子密度分布を示すことから、図 2(a) で得られた  $\text{N}^+$  イオンの運動量画像は  $\text{NO}$  分子の電子基底状態の分子軌道を反映していると考えられる。

$\text{NO}$  分子の電子励起状態 A にポンプするために、226 nm の深紫外光を新たに構築した波長可変システムより発生させ、出力  $1 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 、フーリエ限界で 66 fs の超短パルスを得た。 $\text{NO}$  分子を 226 nm の紫外光で A 状態に励起した後、時間遅延を約 5 ns おいて高強度サブ 10 フェムト秒レーザーパルスを標的分子に照射した。図 2(b) に  $\text{NO}$  の電子励起状態 A からの解離性イオン化によって生じた  $\text{N}^+$  イオンの運動量分布を示す。図 2(b) の

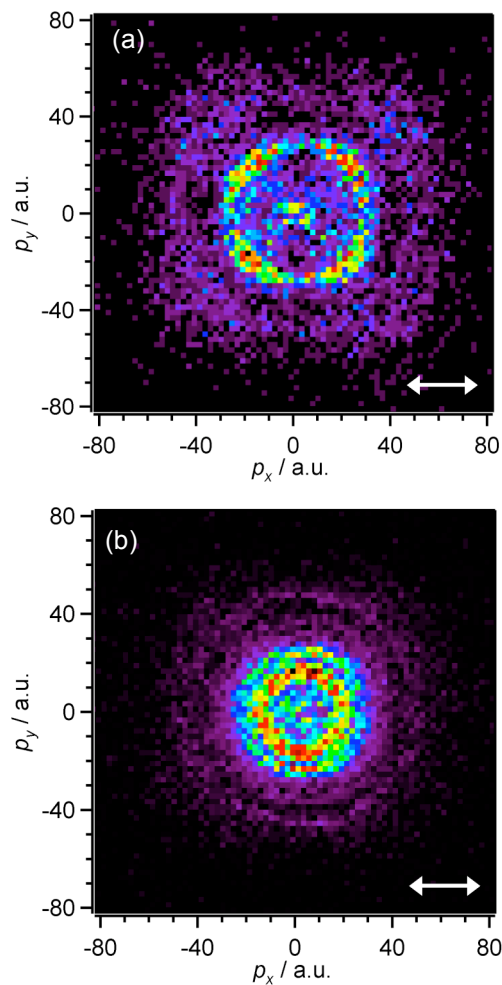


図 2 (a) 電子基底状態および (b) 電子励起状態 A からの  $\text{NO}$  の解離性イオン化における  $\text{N}^+$  の運動量分布。矢印はプローブパルスの偏光方向を示す。

$\text{N}^+$  イオンの運動量画像は図 2(a) のものと異なり、等方的な円環状の分布を示した。このことは、電子が空間的に広がった  $\text{NO}$  分子の A 状態の形状が  $\text{N}^+$  イオンの運動量分布に反映していることを示唆している。

本手法を用いて、分子の電子基底状態のみならず、電子励起状態の分子軌道イメージングが可能であることを初めて実験的に示すことができたことは大きな成果だといえる。このように研究期間内で非時間依存分子軌道イメージング法はほぼ確立できたが、分子軌道変化の実時間計測まで実施するには至らなかった。しかしながら、現在、実時間計測のための調整実験を行っているところで

あり、その一環として、臭素分子の解離性電子励起C状態における核ダイナミクス実時間測定を行った。400 nmの紫外光を用いてC状態に励起した後、このポテンシャル上で核波束は約50フェムト秒の時間スケールで解離を起こすことがわかった。現在、この単分子反応の分子軌道の実時間計測を試みているところである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Mizuho Fushitani, "Applications of pump-probe spectroscopy", Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 104, 272-297, 2008, 査読無
- ② Akiyoshi Hishikawa, Akitaka Matsuda, Eiji j. Takahashi, and Mizuho Fushitani, "Acetylene-vinylidene isomerization in ultrashort intense laser fields studied by triple ion-coincidence momentum imaging", J. Chem. Phys., 128, 084302, 2008, 査読有

[その他]

ホームページ等

[http://groups.ims.ac.jp/organization/hishikawa\\_g/Welcome.html](http://groups.ims.ac.jp/organization/hishikawa_g/Welcome.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

伏谷 瑞穂 (FUSHITANI MIZUHO)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50446259