

博士論文の要約

Ion-momentum imaging study of visualization and manipulation of unimolecular reactions by ultrashort intense laser pulses

(超短強レーザーパルスによる単分子反応の可視化と制御に関するイオン運動量画像計測)

遠藤 友随

化学反応を駆動する主体である電子の超高速ダイナミクスの実時間追跡および制御は、化学反応を深く理解し、新しい反応経路の開拓を進める上で極めて重要な課題の一つである。近年のレーザー技術の発展に伴ってパルスレーザーの短パルス化および高出力化が飛躍的に進み、分子内のクーロン電場に匹敵する強度の強レーザー場 ($\sim 10^{15}$ W/cm²) の発生が可能となった。強レーザー場中では分子と光の相互作用が非線形になり、弱い光の場ではみられない特徴的な分子ダイナミクスが観測されてきた。現在、これを利用した新しい超高速分光法や化学反応のコヒーレント制御の開拓が進められている。特に強レーザー場におけるトンネルイオン化は分子軌道の形状を鋭敏に反映することから新たな超高速電子ダイナミクス可視化へのアプローチとして期待されている。一方で、これまでその適用範囲は電子基底状態の分子に限定されており、反応追跡で重要である電子励起状態への応用については未だ限定的である。これをふまえて本論文は解離生成イオンの運動量画像計測に基づいた電子励起状態の最外殻分子軌道形状の観測に取り組み、強レーザー場中で生成イオンの空間異方性から分子座標系における電子空間分布の読み出しが可能であることを示した。また、このアプローチでは困難であった分子軌道の非対称性の検出については非対称な電場振幅を有する2色位相制御強レーザーパルスの導入によって解決できることを示した。さらに、2色位相制御による波形整形強レーザーパルスのコヒーレント反応制御に応用し、分子内の等価な結合の選択的な切断とその制御を実現した。

本論文は序論・実験および本論3章により構成される。

第1章では、強レーザー場中の分子ダイナミクスについて概観し、特に強レーザー場中でのイオン化過程について、その研究背景を述べている。また、強レーザー場を利用した超高速ダイナミクスの可視化やコヒーレント反応制御へのアプローチを紹介し、現状の課題とその解決策が示されている。

第2章では、本論文で用いた3次元運動量画像計測装置、2色位相制御レーザーパルス発生装置および超短レーザーパルスの評価方法について述べている。

第3章では、数サイクル強レーザーパルス中で分子解離によって生成したフラグメントの空間異方性から遠方での分子軌道の形状を読み出せることに着目し、軌道可視化法の電子励起状態分子への適用について報告している。数サイクル強レーザー場における NO 分子の解離性イオン化過程 $\text{NO}^+ \rightarrow \text{N}^+ + \text{O}$ によって生成するフラグメントイオンの運動量画像計測をおこない、深紫外光（波長 226 nm）吸収による電子遷移に伴う最外殻分子軌道形状の変化 ($2\pi \rightarrow 3s\sigma$) がフラグメントの異方性に反映されることを明らかにした。また、楕円偏光レーザーパルスを用いてフラグメントの生成過程について詳細な検討をおこない、トンネルイオン化で生成した電子の再衝突過程によって分子解離が誘起されていることを明らかにした。実験結果は弱電場漸近理論に基づくトンネルイオン化レートの分子配向依存性、およびレーザー場断熱理論に基づいた再衝突電子による励起確率を取り入れた楕円偏光度依存性の計算結果とよい一致を示した。本研究は光遷移に伴う最外殻分子軌道の変化が、複雑な解析を経ることなく分子座標系におけるイオン化速度の計測によって読み出せることを示している。ここで対象とした光吸収による電子遷移は化学反応における電子ダイナミクスモデルの一つとして捉えることができ、レーザートンネルイオン化による軌道可視化へのアプローチが反応過程で変化する軌道形状の実時間追跡に適用可能であることを明らかとした。

第4章では、基本波と第2次高調波をコヒーレントに重ね合わせることで得られる2色位相制御強レーザーパルスを用いた非対称分子軌道の可視化について報告している。希ガス原子の後方弾性散乱電子のエネルギー分布を利用して、2色位相制御レーザーパルスの形状を精密に決定した上で、2色強レーザー場中で NO の解離性イオン化によって生成したフラグメントイオンの空間分布を調べた。その結果、NO 分子の N 原子側と O 原子側で異なる分子軌道の形状がイオン運動量画像に反映されることが明らかとなった。また、フラグメントの空間非対称性のレーザー波形依存性を測定し、レーザー電場が N 原子側から O 原子側に最大となる場合にトンネルイオン化レートが最も大きくなることを見出した。以上の結果は、永久双極子の効果を取り入れた弱電場漸近理論に基づいた計算結果ともよく一致し、非対称軌道の形状が2色位相制御強レーザー場中の解離性イオン化で生成するフラグメントの空間分布から読み出せることを示している。

第5章では、強レーザーパルスを用いたコヒーレント制御を等価な結合をもつ分子へと適用し、その物理機構について論じている。非対称な電場振幅を有する2色位相制御強レーザー場における二酸化炭素のクーロン爆発過程 $\text{CO}_2^{2+} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}^+$ についてコインシデンス運動量画像計測をおこない、解離経路を選別した上で生成したフラグメントイオンの運動量分布を調べた。その結果、生成した O^+ イオンの

空間分布が2色レーザー場の相対位相によって変化することが示され、二酸化炭素の等価な2つのC-O結合の空間選択的な切断が2色レーザーパルスの形状によって制御可能であることを明らかとした。結合選択性は、レーザー電場の非対称性が最大となったときに最も顕著となることを見出された。この結果は時間依存断熱ポテンシャルを用いた理論予測とよい一致を示し、レーザー電場による CO_2^{2+} のポテンシャル曲面の変形が非対称解離過程の主な物理機構であることが明らかとなった。一方で、結合選択性および最適波形形状がレーザー場強度に依存することが示された。2色レーザー場中におけるトンネルイオン化で生成した電子の再衝突エネルギーと CO_2^+ のイオン化エネルギーとの比較から、レーザー場強度が低い場合には段階的にイオン化が進行することが見出され、比較的低いレーザー場強度では異なる制御機構で非対称解離が進行することが示唆された。

以上、本論文ではイオン運動量画像計測に基づいて、超短強レーザーパルスを用いた単分子反応の観測とその制御について研究をおこなった。得られた成果は、強レーザー場中における単分子反応の観測と制御に新たなアプローチを提供し、化学反応を理解し新しい反応経路を開拓する上で重要となる超高速電子ダイナミクスの観測および制御へ貢献するものである。