

S4-24

「分子の花火」～クーロン爆発による超高速反応イメージング “Molecular Firework” – Ultrafast Reaction Imaging using Coulomb Explosion

菱川明栄¹Akiyoshi Hishikawa¹

Abstract: Molecules exposed to few-cycle intense laser fields ($>10^{14}$ W/cm²) undergo a rapid bond breaking process called Coulomb explosion. Since the momenta of the resultant fragment ions reflect the geometrical structure of the target molecule just like a “firework” in the night sky, Coulomb explosion provides a direct access to the instantaneous structure of molecules during chemical reaction. Combined with the pump-probe scheme in ultrafast spectroscopy, Coulomb explosion imaging can serve as a unique means to probe ultrafast molecular reaction processes in real time. Here we introduce this novel approach in ultrafast spectroscopy, with illustrative applications to ultrafast isomerization of deuterated acetylene dication ($C_2D_2^{2+}$).

1. はじめに

強いレーザーパルス ($\sim 10^{14}$ W/cm²) を照射すると、分子から複数の電子が速やかにはぎ取られ、大きな電荷を持つイオンが生成する。この多価分子イオンは電荷間の強い静電反発によって極めて速やかな解離＝「クーロン爆発」を起こす。爆発で粉々になった分子のかげら、すなわちフラグメントイオンの持つ運動量は爆発直前の分子構造を鋭敏に反映するため、これを精密に計測することによって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 (図 1)。これは夜空に輝く「花火」の形が、尺玉の中の星 (火薬玉) の配置によって決まることに対応している。この分子クーロン爆発イメージングは、超高速分光計測で用いられるポンプ-プローブ法と組み合わせることによって、化学反応過程において刻一刻と変化する分子の姿を実時間で捉え、反応過程をより深く理解するための新しいアプローチとして注目を集めている。

2. レーザークーロン爆発イメージングによる実時間反応追跡

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、化学反応を理解し、更にそれを制御するために最も基本的かつ重要な課題である。フェムト秒領域の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、ポンプ光で生成した分子の核波束を波長チューニングしたプローブ光で他の電子状態に射影することで、超高速で進行する分子ダイナミクスが追跡できる。一方、ここでの観測量はプローブ光の吸収強度の時間変化にすぎず、どのように分子の形が変化しているかを観測データから理解するためには、複数の電子状態のポテンシャル曲面について詳細な知見が必要である。

これに対して、クーロン爆発のための強レーザーパルスをプローブパルスとして用いれば、反応過程における分子ダイナミクスを幾何学的構造の変化として直接実時間で追跡することができる。これまでに、このアプローチを用いて 2 原子分子や 3 原子分子の解離ダイナミクスについての研究がいくつか報告されている。化学結合の組み替えによる「異性化反応」についての結果^[1-3]を紹介する。

我々の身の回りに存在する物質は様々な分子から構成されている。通常、原子はある特定の原子と結合し、そのため分子はある定まった幾何学的構造を持つ。これに対して、反応途中の分子は高いエネルギーを持ち、その構造は極めて短時間で大きくその姿を変える。特に、原子の中で最も小さい水素の運動は他の原子に比べて極めて高速である。このため分子内での水素移動過程は、光放出過程など競合す他の過程を抑制し、化学反応の経路を決定づける

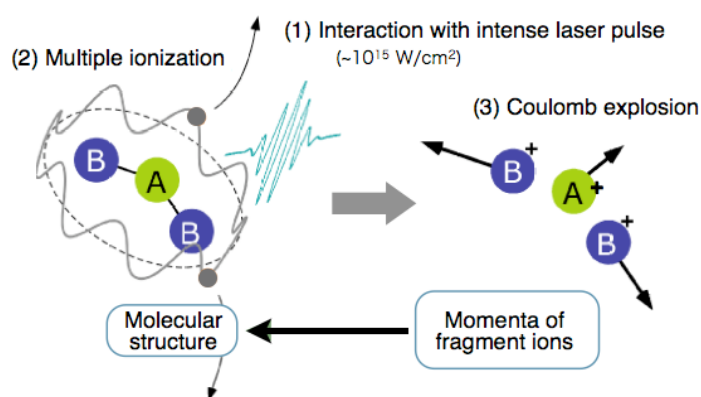


Figure 1. Principle of laser Coulomb explosion imaging. The structure of the target molecule can be reconstructed from the momenta of resultant fragment ions.

1 : 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系)

重要な役割を果たすことがしばしばある。

我々のグループは、重水素化したアセチレン 2 価分子イオン($C_2D_2^{2+}$)における水素移動反応のクーロン爆発イメージングを行った。マイケルソン干渉計を用いてサブ 10 fs パルスを 2 つに分割し、得られた高強度極短レーザーパルス対 (9 fs, 0.13 PW/cm^2) をそれぞれポンプ光およびプローブ光として用いる。生成した $C_2D_2^{2+}$ における水素移動過程は、ポンプ光との相互作用によって時間遅延 Δt をおいて導入したプローブ光による $C_2D_2^{3+}$ からのクーロン爆発過程：



によってモニターした (図 2 (a))。特に D^+ および C^+ の運動量ベクトルのなす角 θ_{12} が分子内における重水素原子の位置を鋭敏に反映することに着目し、その時間発展から水素移動過程の様子を調べた。

図 2 (b) に得られた結果を示す。時間遅延 $\Delta t = 30 \text{ fs}$ においては運動量角 θ_{12} の分布 $\theta_{12} = 30^\circ$ にピークをもつことがわかる。これは時間遅延が十分小さい場合、ポンプ光によって生成した $C_2D_2^{2+}$ はアセチレン構造を保ったままであることを示している。その後分布は Δt の増加に伴って変化し、 $\Delta t = 90 \text{ fs}$ でピークが $\theta_{12} \sim 120^\circ$ に観測された。更に時間がたつと分布は再びアセチレン構造に向けて移動し、 $\Delta t = 280 \text{ fs}$ で $\theta_{12} = 30^\circ$ にピークが観測された。このことは、水素原子が片方の炭素サイトから他方へ極めて高速 ($\sim 90 \text{ fs}$) にシフトした後、元の炭素サイトへ再移動することを意味しており、強レーザーパルスによって生成したアセチレン 2 価イオンにおける水素移動反応が「再帰的」に起こることが明らかとなった^[1,3]。

3. 今後の展望

今回の研究で用いた手法は、反応を開始させる光の波長や強度を変えることによって、様々な分子の反応過程の追跡に応用が可能である。極限的な時間分解能を持つアト秒パルスは主として極紫外あるいは軟 X 線領域で得られるため、クーロン爆発を誘起させるプローブとして有効に用いることができる。レーザークーロン爆発イメージングは 5 原子分子などのより大きな分子への展開が進められており、反応過程のより深い理解と高精度な反応制御に向けた新たな指針が得られると期待される。

4. 参考文献

- [1] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani and E. J. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 258302.
 [2] A. Hishikawa, A. Matsuda, E. J. Takahashi and M. Fushitani: J. Chem. Phys. **128** (2008) 084302.
 [3] A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi and A. Hishikawa: Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 8697.

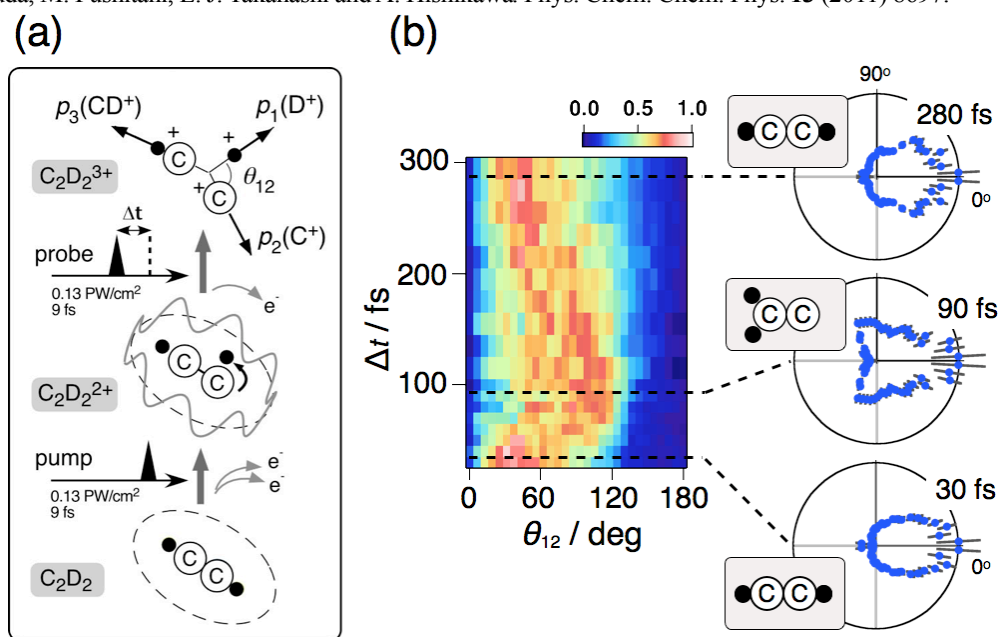


Figure 2. (a) Experimental scheme for the pump-probe Coulomb explosion imaging for the intramolecular hydrogen migration in $C_2D_2^{2+}$. (b) Observed evolution of momentum angle θ_{12} distribution as a function of the time delay (Δt) between the pump and probe pulses. The polar plots show the recurrent migration of hydrogen (deuterium) between two carbon sites.