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

菱川 明栄

名古屋大学大学院 理学研究科物質理学専攻(化学系)(〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町)

Real-Time Reaction Probing by Laser Coulomb Explosion Imaging

Akiyoshi HISHIKAWA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, Aichi 464-8602

(Received June 15, 2012)

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, 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 serves as a unique means to probe ultrafast molecular reaction processes in real time. Here we review this novel approach in ultrafast spectroscopy, with the applications to ultrafast isomerization of deuterated acetylene dication ($C_2D_2^{2+}$).

Key Words: Laser Coulomb explosion, Intense laser fields, Few-cycle laser pulse, Ultrafast spectroscopy, Hydrogen migration

1. はじめに

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¹⁾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。この手法はこれまでに簡単な2原子分子のみならず、生体関連物質などの大規模な分子に適用され、大きな成果を挙げてきた。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であり、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、核波束が発展する電子状態、およびそれを射影する電子状態のポテンシャル曲面についての詳細な知見が必要である。特に異性化反応のように大きな分子構造を伴うダイナミクスの追跡のためには、多次元ポテンシャルの地形を広い範囲にわたって知っておく必要がある。

反応過程を分子構造変化として直接観測する手法として、電子線やX線パルスを利用したアプローチが進められ成功を収めている²⁻⁴⁾。これに対して、高強度極短レーザーパルスによるクーロン爆発を利用した実時間反応イメージングは、電子線やX線回折で捉えることが難しい軽元素の運動を高い時間分解能で追跡可能な手法と

して注目されている。この手法では、サブ10フェムト秒領域の極短強レーザーパルス($\sim 10^{14}$ W/cm²)を照射することによって生成した多価分子イオンからの強いクーロン反発による速やかな解離=「クーロン爆発」を利用する。クーロン爆発によって生成したフラグメントイオンの運動量ベクトルは爆発直前の分子構造によって決まるため、イオン運動量を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。これをポンプ-プローブ計測と組み合わせることによって、反応過程における分子ダイナミクスを構造の変化として捉えることができる。

2. クーロン爆発イメージング

2.1 原理

強いレーザーパルスを分子に照射すると複数の電子が速やかにはぎ取られ、大きな電荷を持つ多価分子イオンが生成する。この分子は電荷間の強いクーロン反発によって解離を起こす⁵⁻⁷⁾。これが「クーロン爆発」と呼ばれる現象である。クーロン爆発で生成した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およびダイナミクスを鋭敏に反映することが知られている(Fig. 1)。これは夜空に輝く花火の形が、星(火薬玉)がどのように尺玉の中に配置されていたかによって決まることに対応している。

こうしたクーロン爆発過程は強レーザーパルスとの相

Fig. 1 Coulomb explosion in intense laser fields: (1) interaction with an intense laser pulse, (2) multiple ionization, leading to (3) rapid dissociation from multiply charged states, called Coulomb explosion. Momenta of fragment ions reflect the geometry of the molecule just before Coulomb explosion.

相互作用だけでなく、分子と多価原子イオンとの衝突や、加速器を用いて得たMeV領域分子イオンビームと炭素などの薄膜(フォイル)との衝突等でも観測される。すべてのフラグメントのイオン価数が十分大きければ、それぞれのフラグメントイオンが最終的に持つ速度ベクトル(あるいは運動量)を、元の分子構造から古典軌道近似によって計算することができる。一つの分子から生成するすべてのフラグメントイオンを同時に検出し、それぞれの持つ運動量を決定すれば、元の分子構造を3次元で再構築できる。対象とする分子のアンサンブルについて計測を行うことによって、分子構造の分布関数が得られ、どの方向に相関を持って分子構造が揺らいでいるかを調べることができる。

分子構造を決定する手法として、クーロン爆発イメージングによるアプローチは直接的でモデルに対する依存性が比較的少ない。ただし、精密な構造決定にはいくつか考慮すべき点がある。前述したようにクーロン爆発は多価分子イオンからおこるが、元の分子構造を保ったまま多価分子イオンを生成するためには、多重イオン化過程は分子の運動時間スケールに対して十分速やかでなければならない。フォイルを用いた多重イオン化では、分子ビームがフォイルを通過する時間が数10アト秒程度と極めて短いため、この条件が良い近似で満たされている。構造を再構築する際に、フラグメントイオン間のポテンシャルは完全なクーロンポテンシャルであると仮定され、化学結合がクーロン力に比べて無視できなければならない。このためには、大きな分子ほどより多価の分子イオンの生成が必要である。また一般に、フラグメントの運動量から分子構造を一意に決定することはできない。このため再構築によって得られた構造の中から意味のある解を選び出す必要がある。

2.2 強レーザー場におけるクーロン爆発

時間幅100 fs, エネルギー1 mJ/pulseのレーザー光を半径10 μm のスポットに集光した場合、焦点での平均強度として $1 \text{ mJ}/[\pi (10 \mu\text{m})^2 \times 100 \text{ fs}] = 3.2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ が得られる。このレーザー場の電場の大きさは $1.6 \times 10^9 \text{ V/cm}$

に達し、水素原子の1s軌道の電子が原子核から感じる電場 ($5 \times 10^9 \text{ V/cm}$) にほぼ匹敵する。このように強いレーザー場において、分子は摂動領域の弱い光の場とは本質的に大きく異なったふるまいを示す。レーザー場中の分子では、まず電子がレーザー場から強い擾乱を受け、これに伴う核間ポテンシャルの変化によって構造変形がおこる。条件によっては、レーザー偏光方向への分子軸の配列が誘起されることもある。多重イオン化はこれらの過程と平行して進行する。イオン化の速度(レート)は核間距離によって変化し、平衡位置の2倍程度に伸張したところで最大となることがこれまでの研究で明らかになっている。これは核間距離が大きくなることによって、最外軌道の電子が原子に局在化することに起因している⁸⁻¹⁰⁾。このため、どの価数の多価イオンが生成するかはレーザーパルスの強度だけでなく、パルスが照射されている間にどの程度、分子の核間距離が変化するかに依存する。言い換えれば、このようにして生成した多価イオンからのクーロン爆発過程は、強いレーザー場の中でどのように分子の構造が変形したかを反映することになる。

通常、核運動の時間スケールはフェムト秒からピコ秒領域なので、レーザーのパルス幅が十分短く ($< 10 \text{ fs}$)、速やかに多重イオン化を起こすことができればレーザーパルス照射時における分子構造のイメージングが行える。これをポンプ-プローブ計測と組み合わせれば、光反応過程を開始させる励起光パルス(ポンプパルス)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時刻を変えて分子に照射することによって、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実時間で追跡できる。こうしたアイデアはクーロン爆発過程の研究において早くから提案されてきたが、反応を開始させる励起光との同期が難しいため、多価イオンやフォイルを用いたクーロン爆発では実現が困難であった。レーザー技術の発展によって、高強度でかつ極めて短いパルス幅を持つレーザーパルス発生が可能となり、化学反応実時間追跡に向けたこの新しいアプローチが実現したと言える。

3. レーザークーロン爆発イメージング

レーザーによるクーロン爆発イメージングには、サブ10フェムト秒領域の高強度極短レーザーパルスが必要である。我々のグループでは、中空ファイバとチャープミラーからなるパルス圧縮器を用いて実験を行っている(Fig. 2)。フェムト秒レーザー再生増幅器からの出力(中心波長800 nm, エネルギー1 mJ/pulse, パルス幅35 fs)は希ガス(Ar, $\sim 0.07 \text{ MPa}$)を満たした中空ファイバ(コア径500 μm)に導入され、ファイバ内における媒質との非線形相互作用によって周波数帯域が広がる。同時に正の周波数チャープ(変調)が生じるが、この周波数チャープはエネルギーが集中するパルス中心部ではほぼ線形であるため、負の周波数分散を持つ鏡(チャープミラー)に複数回反射させてこれを補償しパルス圧縮する^{11,12)}。圧縮後

Fig. 2 Laser setup for time-resolved laser Coulomb explosion imaging. CC: concave mirror, BS: beam splitter, DM: dispersive mirror (chirp mirror), W: vacuum-tight window, PD: photodiode, PR: prism, TMP: turbo-molecular pump. Coincidence ion momentum imaging apparatus. The momentum $\vec{p}_i$ of the i -th fragment ion is calculated from the position of the ion at the detector $(\Delta x_i, \Delta y_i)$ and from the arrival time t_i . The ion-extraction electric field is denoted as F , and m_i and q_i are the mass and charge of the fragment ion, respectively.

のエネルギーは0.4 mJ/pulseであり、適切な光学系を用いることによって 10^{16} W/cm²をこえるレーザー場を生成することが可能である。

強レーザー場において生成した多価分子イオンからはさまざまな経路に沿ってクーロン爆発がおこる。フラグメントイオンの運動量に基づいて分子構造を理解するためには、解離経路を特定し、それぞれのイオンの持つ運動量を計測する必要がある。この目的のために、ここでは「コインシデンス運動量画像法」¹³⁾を用いた。この手法は高速位置敏感型検出器 (PSD) を使い、(i) 単一の親分子イオンから生成するすべてのフラグメントイオンを同時検出し、(ii) それぞれのイオンについてその運動量を3次元ベクトルとしてクーロン爆発事象毎に決定する。これによって、生成した親分子イオンの価数および解離経路を指定した上で、各フラグメントイオンの運動量間の相関に基づいて強レーザー場における分子過程を調べることが可能となる。

Fig. 2に実験装置の概要を示す。分子とレーザー場との相互作用によって生成したフラグメントイオンは、速度写像型電場¹⁴⁾によってPSD (Roentdek GmbH社, HEX80) に導かれる。PSDに到着したイオン毎にその位置(x_i, y_i)および飛行時間(t_i)が記録され、これからその運動量 $\vec{p}_i$ が3次元ベクトルとして決定される^{7,13,15)}。

解離経路の特定は、その経路に対応するすべてのイオンが同時検出されたクーロン爆発事象を抽出して行う。単一の親分子からのコインシデンス事象を捉えるために

は、標的分子の数密度を下げ、レーザーパルスあたりのクーロン爆発事象の確率を1よりも十分に小さく抑える必要がある。このため実験は通常 1×10^{-8} Pa程度の高真空条件下で行う。

こうしたサブ10 fs領域の超短パルスレーザーとコインシデンス運動量計測法を組み合わせた研究は2003年頃から精力的に行われるようになった。特にクーロン爆発イメージングに関する研究としては、これまでにN₂, O₂^{16,17)}, D₂O, SO₂¹⁸⁾, H₂S¹⁹⁾, CS₂²⁰⁾, O₃²¹⁾, C₂H₂²²⁻²⁴⁾, CH₃OH²⁵⁾について報告がなされている。ここでは、超短パルス強レーザー場 (9 fs, 5×10^{15} W/cm²) におけるCS₂のクーロン爆発イメージングについて紹介する。この条件下でのCS₂の飛行時間質量スペクトルには7つの解離イオン種, CS⁺, S⁺, S²⁺, S³⁺, S⁴⁺, C⁺, C²⁺, が観測された²⁰⁾。コインシデンス計測を行ったところ、クーロン爆発過程には2つの異なる2体爆発経路(m, n) = (1, 1), (1, 2),

の他に、6種類の対称な3体クーロン爆発過程(p, q, r) = (1, 1, 1), (1, 2, 1), (2, 1, 2), (2, 2, 2), (3, 2, 3), (4, 2, 4),

が観測された。Fig. 3にクーロン爆発過程, CS₂¹⁰⁺ → S⁴⁺ + C²⁺ + S⁴⁺, によって生成したフラグメントイオンの分子座標系における運動量分布を示す。各点はクーロン爆発事象ひとつずつに対応し、それぞれの運動量は原点からの距離で表されている。比較のためにCS₂基底状態の分子構造を初期状態として行った古典シミュレーションの結果をプロットした。シミュレーションにおいては、

Fig. 3 Coulomb explosion of a “linear” molecule CS₂, CS₂¹⁰⁺ → S⁴⁺ + C²⁺ + S⁴⁺, in intense laser fields (9 fs, 5×10^{15} W/cm²). Observed (gray) and simulated (black) fragment moments are expressed in the molecular frame. The deviation reflects nuclear dynamics during the ionization and non-Coulombic potentials (see text).

CS₂基底状態における零点振動による構造分布を考慮し、また簡単のためにポテンシャル曲面は各フラグメントイオン間のクーロン反発のみで決まるとした。観測された運動量分布はシミュレーションによる予想とよい一致を示し、クーロン爆発に分子構造がその零点分布を含めて反映されていることがわかる。シミュレーションとのずれは主として動径方向に見られるが、これはレーザーパルス内で多重イオン化する間に結合距離が伸びていることに加えて、CS₂¹⁰⁺のポテンシャル曲面が単純なクーロンポテンシャルからずれているためだと考えられる。後者はより低いイオン価数状態からのクーロン爆発において顕著である。そのためクーロン爆発経路(1, 1, 1)に対して観測された運動量の大きさは単純なクーロンポテンシャルと考えた場合と比べて50%程度に過ぎない。また、実験結果はシミュレーションに比べて広い分布幅を持つが、同様の傾向は多価イオン衝突によるクーロン爆発過程においても観測されている。これは、クーロン爆発には多価イオン分子の複数の電子状態が寄与し、電子状態によってクーロンポテンシャルからのずれがわずかに異なるためだと理解できる。低いイオン価数からのクーロン爆発を用いたイメージングは、精密な構造決定には不向きであるが、後述するように大きな構造変化を伴う反応過程の追跡には十分な精度を持っている場合が多い。

4. 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

ポンプ-プローブ計測におい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実時間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。ここではクーロン爆発イメージングを用いて、化学結合の組み替えによる「異性化反応」を実時間追跡した結果について紹介する。

4.1 分子内水素移動反応

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る他の過程を抑制し、化学反応の経路を決定づける重要な役割を果たすことがしばしばある。実際、水素移動過程は、燃焼あるいは触媒反応など様々な反応過程に寄与することが知られており、反応過程を理解する上で重要である²⁶⁾。

2つの水素原子と2つの炭素原子からなるアセチレン分子(C₂H₂)におけるアセチレン型(HCCH)からビニリデン

型(CCH₂)への異性化反応は、水素移動反応のプロトタイプとして知られている。この異性化の時間スケールは中性C₂H₂について40–200 fs程度²⁷⁾、2価イオンC₂H₂²⁺では60 fs以下²⁸⁾であることがこれまでの分光計測で示唆されている。この異性化反応がどのようにクーロン爆発過程に反映されるかを調べるために、まずプローブパルスのみを用いた実験を行った。Fig. 4 (a), (b)に異なるパルス幅を持つ強レーザーパルスを用いて観測した3体クーロン爆発過程(Fig. 5 (a)):

についての結果を示す。横軸はフラグメントイオンが持つ運動エネルギーの総和 $E_{\text{kin}} = \sum (p_i^2 / 2m_i)$ であり、核間距離の変化を反映する。ここで、 p_i および m_i は各フラグメントイオンの運動量と質量である。縦軸はH⁺とCH⁺の運動量 p_1 (H⁺)と p_2 (C⁺)のなす角 θ_{12} である。Fig. 4 (c)はこの運動量角 θ_{12} が分子座標系における水素原子の位置によってどのように変化するかを古典シミュレーションによって調べた結果を示す。これから分子がアセチレン構造(HCCH)を保ったままクーロン爆発を起こした場合、運動量角は $\theta_{12} = 0^\circ$ 付近の値をとるのに対して、ビニリデン構造(CCH₂)では $\theta_{12} \sim 120^\circ$ となることがわかる。9 fsレーザーパルスを用いて得られた実験結果(Fig. 4(a))は、運動量角が $\theta_{12} \sim 30^\circ$ でピークを持つ分布を持つことを示している。この分布はアセチレン基底状態の零点振動を考慮したシミュレーションによって再現することができ、こうした短いレーザーパルスを用いた場合はクーロン爆発まで核運動がほぼ凍結されていることがわかる。一方、パルス幅を35 fsとした場合、運動量角は大きな θ_{12} に向けて大きく広がった分布を示す。これは、レーザー場においてビニリデン型への異性化反応が起き

Fig. 4 Dependence of θ_{12} - E_{kin} distribution on the laser pulse duration (a) 9 fs, (b) 35 fs ($8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$). (c) Momentum angle θ_{12} plotted against the angular position of hydrogen atom in the molecular frame α , calculated by a classical simulation on the three-body explosion in Eq.(3). The C-C distance is fixed to $R = 1.20 \text{ \AA}$.²²⁾

ていることを意味しており、レーザーパルス幅程度の短い時間スケールでの水素原子の移動を示唆している。

4.2 アセチレン異性化反応の実時間追跡

水素移動は様々な反応過程において重要な役割を果たすことが知られているが、実際に水素原子がどのように分子内を動き回っているかを分子構造の変化として捉えることは簡単ではない。これは(i)水素運動の時間スケールが100フェムト秒以下と極めて短いこと、(ii)水素原子の散乱能が小さく十分な散乱強度が得られないことの2点から分子構造を決定するための標準的手法として用いられてきた(時間分解)X線回折や電子線回折の適用が困難であったためである。

ここでは、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について紹介する。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、得られた一対の高強度極短レーザーパルス(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。ポンプ光との相互作用によって生成した $C_2D_2^{2+}$ における水素移動過程は、時間遅延 Δt に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：

をモニターすることによって調べた(Fig. 5(b))。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(Fig. 4参照)、その時間発展から水素移動過程の様子を調べた。

Fig. 5 (a) Three-body Coulomb explosion of C_2H_2 , $C_2H_2^{3+} \rightarrow H^+ + C^+ + CH^+$. (b) Pump-probe laser Coulomb explosion for hydrogen migration in acetylene dication. A pump pulse doubly ionizes C_2D_2 and triggers the migration of hydrogen. The structural change associated with the migration is monitored by a probe pulse, by three-body Coulomb explosion, $C_2D_2^{3+} \rightarrow D^+ + C^+ + CD^+$.

Fig. 6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 $\theta_{12} = 0^\circ$ 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いることを示している。その後分布 Δt の増加に伴って変化し、 $\Delta t = 90 \text{ fs}$ で新しいピークが $\theta_{12} \sim 120^\circ$ に観測された。更に時間がたつと分子アセチレン構造に向けて移動し、 $\Delta t = 280 \text{ fs}$ で再び $\theta_{12} = 0^\circ$ にピークを示した。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。

4.3 アセチレン異性化反応における水素原子運動相関
複数の水素原子を含む分子において、水素原子はそれぞれ独立に動くのではなく、ある相関を持つことが予想される。例えばアセチレン異性化反応において、一方の水素原子が炭素原子間を移動すると、それに応じて他方の水素原子もその位置を変え、ビニリデン型の配置をとると考えられる。この運動相関を明らかにするために、プローブ光によって誘起された4体クーロン爆発過程

に着目した実験を行った²⁴⁾。分子座標系における2つの重水素原子の位置を独立に調べるために、2つの炭素イオンの運動量ベクトル(p_3' , p_4')の差, $p_{34}' = p_3' - p_4'$, を用いてC-C結合の方向を近似的に求めた(Fig. 7)。分子座標系における重水素原子の位置は、それぞれの運動量ベクトルと p_{34}' のなす角 θ_1' および θ_2' に反映される。3体過程の場合と同様、運動量ベクトルはクーロン爆発事象毎に決定し、単一の分子についてこれらの運動量角(θ_1' , θ_2')を計算した。

時間遅延 $\Delta t = 30, 60$ および 90 fs において得られた2つの重水素原子の運動量角 θ_1' および θ_2' の相関をFig. 8に示す。短い時間遅延($\Delta t = 30 \text{ fs}$)においては、(θ_1' , θ_2') = (0° , 180°)および(180° , 0°)近傍に強い分布が観測され、C-C結合の向きに沿ってお互いに反対方向に重水素

Fig. 6 Hydrogen migration in $C_2D_2^{2+}$. The momentum angle θ_{12} distribution peaked at $\theta_{12} \sim 0^\circ$ at 30 fs exhibits a new peak at $\theta_{12} \sim 120^\circ$ at 90 fs , and then shifts back to $\theta_{12} \sim 0^\circ$, showing that the deuterium atom rapidly migrates from one carbon site to the other within 90 fs and then migrates back to the acetylene configuration in 280 fs .

Fig. 7 Definition of (a) the momentum angle θ_{12}' and (b) the polar (θ_1' , θ_2') and azimuthal (ϕ_{12}') angles. Here p_{34}' is defined as the difference between p_3' and p_4' , i.e., $p_{34}' = p_3' - p_4'$.

イオンが放出されることがわかる。このことは、2つの重水素原子が元の炭素原子近傍に存在し、アセチレン構造がほぼ保たれていることを示している。一方、 $\Delta t = 90$ fsにおいては $\theta_1' = \theta_2' = 90^\circ$ 近傍に新しい成分が観測され、重水素原子が元の炭素原子から他方の炭素原子へと移動していることがわかる。この際、図には対角線上に強い分布が見られ、 θ_1' の 0° からの増加に伴って θ_2' が $\theta_2' = 180^\circ - \theta_1'$ を満たすように減少することがわかる。これは2つの水素原子が分子内で強い相関を持って運動していることを示している²⁴⁾。

5. おわりに

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

Fig. 8 Two-dimensional correlation map between the polar angles θ_1' and θ_2' obtained at $\Delta t = 30$ fs, 90 fs, and 280 fs, showing correlated dynamics of two hydrogen atoms in $C_2D_2^+$.

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²⁹⁻³²⁾、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 CH_2Cl_2 ³³⁾の様な比較的大きな分子への展開が進められており、反応過程における分子の構造変化について新たな研究が進むことによって、反応機構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。本稿で紹介したクーロン爆発イメージングによる水素移動反応の実時間追跡は、名古屋大学松田 晃孝助教、伏谷 瑞穂助教、理研高橋 栄治先任研究員との共同研究による成果である。

参考文献

- 1) A. H. Zewail: Angew. Chem. Int. Ed. **39** (2000) 2586.
- 2) H. Ihee, V. A. Lobastov, U. M. Gomez, B. M. Goodson, R. Srinivasan, C.-Y. Ruan, and A. H. Zewail: Science **291** (2001) 458.
- 3) B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller: Science **302** (2003) 1382.
- 4) H. Ihee, M. Lorenc, K. T. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos, and M. Wulff: Science **309** (2005) 1223.
- 5) L. J. Frasinski, K. Codling, and P. Hatherly: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2424.
- 6) J. H. Posthumus: Rep. Prog. Phys. **67** (2004) 623.
- 7) A. Hishikawa and K. Yamanouchi: in Progress in Ultrafast Intense Laser Science II, ed. K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante (Springer, Heidelberg, 2006) p.1.
- 8) T. Zuo and A. D. Bandrauk: Phys. Rev. A **52** (1995) R2511.
- 9) T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2819.
- 10) K. Codling and L. J. Frasinski: J. Phys. B **26** (1993) 783.
- 11) M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipocs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz: Opt. Lett. **22** (1997) 522.
- 12) S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, C. Spielmann, F. Krausz, and K. Ferencz: Opt. Lett. **22** (1997) 1562.
- 13) H. Hasegawa, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi: Chem. Phys. Lett. **349** (2001) 57.
- 14) A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker: Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477.
- 15) J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking: Rep. Prog. Phys. **66** (2003) 1463.
- 16) E. Baldit, S. Saugout, and C. Cornaggia: Phys. Rev. A **71** (2005) 021403.
- 17) C. Cornaggia: Laser Phys. **19** (2009) 1660.
- 18) F. Legare, K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, S. S. Wesolowski, P. R. Bunker, P. Dombi, F. Krausz, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum: Phys. Rev. A **71** (2005) 013415.
- 19) A. Hishikawa, E. J. Takahashi, and A. Matsuda: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 243002.
- 20) A. Matsuda, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa: unpublished.
- 21) A. Matsuda, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa: J. Chem. Phys. **127** (2007) 114318.
- 22) A. Hishikawa, A. Matsuda, E. J. Takahashi, and M. Fushitani: J. Chem. Phys. **128** (2008) 084302.
- 23) A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 258302.
- 24) A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi, and A. Hishikawa: Chem. Phys. Phys. Chem. **13** (2011) 8697.
- 25) R. Itakura, P. Liu, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, and H. Nakano: J. Chem. Phys. **127** (2007) 104306.
- 26) H. F. Schaefer III: Acc. Chem. Res. **12** (1979) 288.
- 27) K. M. Ervin, J. Ho, and W. C. Lineberger: J. Chem. Phys. **91** (1989) 5974.
- 28) T. Osipov, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Landers, T. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner: Phys.

- Rev. Lett. **90** (2003) 233002.
 29) P. B. Corkum and F. Krausz: Nat. Phys. **3** (2007) 381.
 30) P. H. Bucksbaum: Science **317** (2007) 766.
 31) E. Goulielmakis, V. S. Yakovlev, A. L. Cavalieri, M. Uiberacker, V. Pervak, A. Apolonski, R. Kienberger, U. Kleineberg, and F. Krausz: Science **317** (2007) 769.
 32) H. Kapteyn, O. Cohen, I. Christov, and M. Murnane: Science **317** (2007) 775.
 33) J. Gagnon, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and V. R. Bhardwaj: J. Phys. B **41** (2008) 215104.

レーザーワード

クーロン爆発イメージング(laser Coulomb explosion imaging)

強レーザーパルス照射や多価イオン衝突によって生成した多価分子イオンからの強いクーロン反発による速やかな解離＝「クーロン爆発」を利用した分子構造の可視化法。クーロン爆発によって生成したフラグメントイオンの運動量ベクトルは爆発直前の分子構造によって決ま

るため、イオン運動量を計測することによって分子構造のスナップショットが得られる。ポンププローブ計測と組み合わせることによって、反応過程における分子ダイナミクスを構造の変化として捉えることができる。

(菱川 明栄)