

博士論文

高強度レーザーによる光電子再散乱現象と分子の幾何構造の実験的抽出

伊藤 雄太

平成 28 年

目次

- 第 1 章 序論
- 第 2 章 高強度レーザーによる光電子再散乱現象の概要
- 第 3 章 実験
- 第 4 章 ベンゼン分子での独立原子モデルを用いての結合長の決定
- 第 5 章 エチレン分子での分子イオンポテンシャル散乱計算による微分散乱断面積の取り扱い
- 第 6 章 一酸化窒素分子での異核二原子分子の取り扱い
- 第 7 章 二酸化炭素分子とエタン分子での縮退した軌道の取り扱いの検討

第 1 章

序論

人は物体の空間的な形状や色あるいはその時間変化を見る、つまり視覚として捉えることで多くの有用な情報を得ている。あらゆる物体あるいは物質は原子や分子が集合してできており、人間が見ている物体や物質の性質は、それを構成している原子や分子の性質を見ているのだとも言える。例えば、物質の色を見るということは光を見るということであるが、光を波長ごとに分けて観測する分光研究により、紫外・可視域の光吸収による色は原子や分子の電子状態と対応するものであると知られるようになった。原子や分子の電子状態を捉えることは物質を理解する上で重要な観点だと考えられており、光吸収や発光、光電子放出などの光を利用した分光学的手法は物質研究のための手段として広く用いられている。学術研究の場においても光を使って物質を見るということは非常に重要であると捉えられており、人間の日常の見るという行為と根源的につながっているとも言える。人が日常生活で視覚を頼りにして物体を捉えているように、原子や分子の形を直接見ることが物質を理解する大きな助けになることは想像に難くない。分子結合の長さはオングストローム (100 pm) オーダーであり、分子の幾何構造を直接見るためには、オングストロームあるいはサブオングストロームの空間スケールにおける核配置を捉えることが必要である。肉眼では見えないような小さなものを見ようとしたときに思いつく方法として、虫眼鏡や顕微鏡で拡大して見るといった方法がある。この方法では光の回折限界のために可視光の波長域である数百 nm オーダーより小さなものはいくら拡大しても見えず、原子や分子の形は捉えられない。これは用いる波長を小さくすることで解決でき、原子・分子スケールまで小さくすることで分子内の空間的な核配置を捉えることが可能となる。光を用いた場合は、その波長は X 線領域に相当し、X 線回折・散乱 (X-ray diffraction/scattering) [1] といった手法にあたる。電子の波動性を用いた場合は、数百 eV - 数十 keV 程度のエネルギーの電子線に相当し、電子線回折・散乱 (electron diffraction/scattering) [2] といった手法にあたる。これらの分子イメージング手法もまた、物質研究のための重要な手段として広く用いられている。

光を用いた技術や研究における重要な光源の 1 つがレーザー (laser; light amplification by stimulated emission of radiation) [3] である。一般に、誘導放出や非線形なパラメトリック過程などを利用した利得媒質とそれを合わせ鏡で挟んだ光共振器で構成され、そのために高いコヒーレンスを持つ光を通常の光源と比べて大きな強度で得られるのが特徴である。空間的なコヒーレンスにより高い指向性や回折限界近くのスポートサイズが容易に得られ、時間的なコヒーレンスにより高い単色性や Fourier 限界近くのパルス幅が容易に得られる。これにより、光のエネルギーを特定の時空間あるいはスペクトル領域に集中させ、光強度をさらに高めることも可能である。近年では超高速レーザー技術の発達[4,5]により、数十~数百 fs 程度のパルス幅を持つ、いわゆるフェムト秒レーザー光が mJ オーダーのパルスエネルギーで比較的容易に得られるようになった。これには、利得媒質としての Ti:Sapphire 結晶の登場とそれをモードロッカーとしても用いた Kerr レンズモード同期 (mode-locking) 技術、またチャープパルス増幅 (chirped pulse amplification; CPA) 技術の寄与するところが大きい。さらに、自己位相変調あるいは noncollinear optical parametric amplification (NOPA) /optical parametric chirped pulse amplification (OPCPA) と分散補償を組み合わせた手法により、深紫外から中赤外域にかけて 10 fs 以下あるいは数サイクル程度ま

でパルスを圧縮することも行われている。このようなレーザー光はフェムト秒オーダーの高速性を持つと同時に GW オーダーの大きなピークパワーを持ち、ミラーやレンズで集光することでピーク値で 100 TW/cm^2 オーダーの光強度を容易に得ることができる。この高速性と高強度という大きく 2 つの特徴を利用した研究が数多く行われている。

フェムト秒レーザーの高速性を応用した研究としては、超短パルス光源として分光学的手法に応用した超高速時間分解分光研究が行われている[6]。フェムト秒はちょうど分子の振動運動の時間スケールに相当し、化学反応における化学結合の開裂や生成といった原子の運動もこの時間スケールで起こる。化学反応の機構の解明は物質研究の重要な目標であり、定常状態だけでなく化学反応途中の電子状態や核配置といった分子構造の時間変化をリアルタイムに捉えることはそのための非常に有効な手段であると考えられている。ここではいわゆるポンプ・プローブ法の原理が専ら用いられる。ポンプ・プローブ法は、試料にそれぞれポンプ光、プローブ光と呼ばれる 2 つの光パルスを遅延時間をつけて照射し、ポンプ光で光励起された状態をプローブ光で観測するというものである。遅延時間を変化させながら繰り返し測定することで、リアルタイムに状態の変化を追うことができる。ポンプ光に紫外・可視光を用いて電子励起状態を生成したり、高強度レーザーを用いてイオン状態を生成し、それらに引き続く輻射緩和あるいは結合の解離や異性化反応、エネルギー移動などを含む無輻射緩和を誘起する。プローブ光に白色光を用いて光吸収を観測すれば過渡吸収分光、励起状態からの光放出をプローブ光をゲート光として用いて観測すれば時間分解発光分光、プローブ光に真空紫外光や X 線あるいは高強度レーザーを用いてイオン化を誘起し、生成したイオンを観測すれば時間分解イオン分光、光電子を観測すれば時間分解光電子分光といったようになる。フェムト秒レーザーを光源とした場合には、1 つのレーザーパルスをビームスプリッターで 2 つに分け、光路差を制御して再び合流させることで 2 つのレーザーパルスの遅延時間を制御する。光速はおよそ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ であるので、1 ps では 0.3 mm、1 fs では 0.3 μm 進むことになる。言い換えれば、0.3 μm の光路差により 1 fs の遅延時間ができる。光路差をマイクロメートルオーダーで制御することは現実的に可能であるので、電気信号を用いた同期を行った場合にあるようなジッターの影響を受けずに高い同期精度を得ることができ、フェムト秒オーダーで 2 つのパルスの遅延時間を制御することが可能である。実際に光励起あるいは光イオン化された物質の状態変化が時間分解分光手法により 10 fs を切るような時間分解能でリアルタイムに観測されている[7]。

また、ポンプ・プローブ法を応用し、プローブ光にパルス X 線やパルス電子線を用いて回折像を得る、時間分解 X 線回折や時間分解電子線回折によるリアルタイムイメージングも行われている。パルス X 線やパルス電子線の発生方法の 1 つとして、光励起型の X 線管や電子銃が用いられる。光電効果によって放出された光電子を電場により加速することで電子線が得られ、この電子線をターゲットに衝突させることで X 線が発生する。光電効果を誘起する光にパルス光を用いることでパルス X 線やパルス電子線が得られる。パルス電子線を用いた電子線回折・散乱 (ultrafast electron diffraction; UED) により結晶や気相分子の幾何構造の変化をリアルタイムに

サブオングストロームの空間分解能で直接的に観測されている[8-10]。しかし、電子間の反発(space charge effect)により超短パルス電子線を大きな強度で得るのは難しく、時間分解能はピコ秒からサブピコ秒程度にとどまっている。最近では、高度な分散制御を行うことにより、数十 fs オーダーの幅のパルス電子線が得られたとの報告がある[11]。パルス X 線の発生には別の方法としてレーザープラズマ X 線が用いられており、サブピコ秒の時間分解能で結晶の回折パターンが観測されている[12]。また、近年供用の始まった X 線自由電子レーザー (X-ray free-electron laser; XFEL) [13,14]は 10 - 100 fs 程度のパルス幅を持つと言われており、リアルタイム分子イメージングを実現するための有力な光源と期待されている。XFEL をプローブ光として用いた X 線回折により結晶や希ガスクラスターの幾何構造の変化をフェムト秒の時間スケールで観測した研究がすでに報告されている[15,16]。時間分解測定ではないが、気相分子の幾何構造の観測も行われている[17]。Table 1.1 に時間分解分光および時間分解イメージング手法ごとの対象試料と時間分解能を示す。X 線は電子線に比べて散乱断面積が 6 - 8 桁程度小さいため、気相分子の回折実験には専ら電子線が用いられる。現状では、気相分子の電子状態の時間変化は時間分解分光手法によりフェムト秒の時間分解能で捉えられており、幾何構造の時間変化は時間分解電子線回折・散乱によりピコ秒からサブピコ秒の時間分解能で捉えられている。フェムト秒の時間スケールでの幾何構造の変化については電子状態の変化の観測結果から間接的に推測されている状況であり、直接的に捉えられてはいない。そのため、フェムト秒の時間分解能を持つ、新たな気相分子イメージング手法の確立が望まれている。

フェムト秒レーザーの高強度を応用した研究としては、高強度の光と物質の相互作用に関する研究が行われている。高強度の光照射下では、物質が光子 1 個のみと相互作用するのではなく、複数の光子と同時に相互作用する非線形現象が起こる[18]。光照射による原子や分子の電子励起には、通常は紫外・可視域あるいはそれよりも短波長域に相当する 1 光子のエネルギーが必要となる。しかし、 MW/cm^2 や GW/cm^2 オーダーの強度の近赤外域のレーザー照射によっても同時に複数の光子を吸収する 2 光子吸収あるいは多光子吸収により電子励起が可能となる。また、光イオン化にはイオン化エネルギーを超える真空紫外あるいは極端紫外、X 線領域の光照射が必要となるが、 GW/cm^2 や TW/cm^2 オーダーの強度のレーザー照射によっても多光子吸収によってイオン化エネルギーを超える多光子イオン化 (multi photon ionization; MPI) が起こる[19]。一般に多光子吸収および多光子イオン化は摂動論の枠組みにおいて非線形光学効果として取り扱われ、 n 個の光子を吸収する確率は光のピーク強度の n 乗に比例するが、 n が大きくなるに従ってその確率は急激に減少する。数 - 数十 TW/cm^2 ほどの光強度では、イオン化に必要な最小の光子数よりもさらに多くの光子を吸収する超閾イオン化 (above threshold ionization; ATI) が起こる[20,21]。光電子スペクトルに 1 光子のエネルギーに相当する間隔でピークが並ぶ構造が見られる。光強度がさらに大きくなり $100 \text{ TW}/\text{cm}^2$ 程度にせまると、光電場によるポテンシャルが原子や分子中の電子が感じるクーロンポテンシャルに匹敵する大きさととなり、トンネルイオン化 (tunneling ionization) や barrier suppression ionization (BSI; over barrier ionization) といった電場イオン化 (field ionization) が起こる[22]。ATI で現れる構造に関して当初は摂動論的な多光子吸収による説

明がなされたが、後に長波長高強度の極限では light dressed state への遷移によるサイドバンド構造あるいはトンネルイオン化した電子波束の干渉構造としても説明されている。

近赤外あるいは中赤外域の高強度レーザー光 ($\sim 100 \text{ TW/cm}^2$) によるトンネルイオン化においては、光電子スペクトルに摂動論的には説明し難い高次の非線形光吸収に相当する高エネルギー電子が観測されることが知られている[23,24]。Fig. 1.1 はこのときに観測される光電子のスペクトルを模式的に表したものである。スペクトルは初め、低エネルギー側の領域で生成電子数が減少した後、高エネルギー側の領域でプラトーとカットオフが見られるような形をしており、低エネルギー側と比べて数桁程度微弱な信号として観測される。また、同じような強度のレーザー照射により、摂動論的な非線形光学効果では説明が難しい高次高調波発生 (high harmonic generation; HHG) が起こることが知られている[25]。これらの高エネルギー電子生成や高次高調波発生といった現象に対しては 3 ステップモデルによる説明が提唱された[26]。光電子スペクトルにおける低エネルギー側の電子はトンネルイオン化によって直接放出されたもので、高エネルギー側の電子はトンネルイオン化に引き続く光電子の後方再散乱 (rescattering) 過程によるものであるとされている[27,28]。Niikura らによりこの再散乱モデルの妥当性を支持する実験結果がいくつか報告されている[29,30]。高エネルギー再散乱電子は親イオンとの再衝突 (recollision) と弾性散乱を経て生成することから、再散乱電子の運動量分布は親イオンの核配置を反映した干渉構造を持っていると考えられており、気体分子の電子線散乱に相当する状況である。また、再衝突電子はアト秒電子波束であり、電子の再散乱過程はレーザー電場の 1 周期 (近赤外域で数フェムト秒オーダー) 以内で起こる超高速過程である。そのため、laser induced electron diffraction (LIED) との呼び名とともに、再散乱電子を用いたフェムト秒の時間分解能での気相分子イメージングの実現が期待されてきた[31-34]。Meckel らにより、整列した N_2 分子と O_2 分子を試料として cold target recoil ion momentum spectroscopy (COLTRIMS; reaction microscope; ReMi) による再散乱電子とイオンの 3 次元運動量同時計測実験が行われ、分子の幾何構造を求める試みもなされた[35]。しかし、ここでは波長 800 nm のレーザー光を用いていたため再散乱電子の波長を十分に小さくできなかったことと、再散乱電子の運動量分布を取り扱う理論が十分に確立されていなかったことから、分子の結合長を具体的に求めるには至らなかった。高次高調波発生についても真空紫外 (vacuum ultraviolet; VUV) や極端紫外 (extreme ultraviolet; EUV)、軟 X 線 (soft X-ray) 域のフェムト秒パルス光源や分子イメージング、アト秒科学といった観点から盛んに研究されてきた。

2008 年に Morishita らにより、H 原子と希ガス原子についての time-dependent Schrödinger equation (TDSE) 計算により、角度分解再散乱電子スペクトルのカットオフ近傍から自由電子・イオン微分散乱断面積 (differential cross section; DCS) を抽出する方法が理論的に提案された[36]。続いて、Chen らにより quantitative rescattering (QRS) theory が提示され、カットオフより小さな運動量の領域においても同様に微分散乱断面積を抽出できることが示された[37]。これに対し、Okunishi ら[38]および Ray ら[39]により、波長 800 nm のレーザー光を用いて希ガス原子 (Ne,

Ar, Kr, Xe) を試料として実証実験が行われ、提案された抽出手法を用いて実験結果から抽出された微分散乱断面積と理論的に計算された微分散乱断面積の角度分布が良く一致することから、提案された抽出手法の有効性が確かめられた。2011年には Okunishi らにより O_2 分子と CO_2 分子 [40]、2012年には Wang らにより C_2H_4 分子 [41] を試料として同様に実証実験が行われ、提案された抽出手法が分子においても有効であることが確かめられた。2012年には Blaga らにより、 N_2 分子と O_2 分子を試料としてより長波長の 1.7 - 2.3 μm の赤外レーザー光を用いた実験が行われ、微分散乱断面積の角度分布からこれらの分子の結合長がサブオングストロームの精度で初めて求められた [42]。これら Okunishi、Ray、Wang、Blaga らの実験では、field-free の飛行時間型電子分光器を用いてレーザー光の偏光方向を変えながら測定することで再散乱電子の 2 次元運動量分布を測定していた。2015年には Pullen らにより、整列した C_2H_2 分子を試料として COLTRIMS による再散乱電子・イオン同時計測実験が OPCPA を光源とした繰り返し周波数 160 kHz、波長 3.1 μm のレーザー光を用いて行われ、 $C_2H_2^+$ と同時計測した再散乱電子スペクトルから得られた微分散乱断面積の角度分布から、 $C\equiv C$ 結合と $C-H$ 結合のそれぞれについて結合長が求められた [43]。2016年には Wolter らにより、同様の実験において C_2H^+ と H^+ の解離イオン対と同時計測した再散乱電子スペクトルから得られた微分散乱断面積の角度分布から、 $C\equiv C$ 結合長と $C-H$ 結合長、解離途中にある $C-H$ 間距離の 3 つそれぞれが求められた [44,45]。Blaga、Pullen、Wolter らの LIED の研究例では、いずれも微分散乱断面積の角度分布から分子の結合長が求められている。一方で、fixed-angle broadband laser-driven electron scattering (FABLES) や FT-LIED と呼ばれる、角度を固定して微分散乱断面積の運動量分布によって分子の結合長を求める手法も提案されている。2014年に Xu らにより、 N_2 分子を試料として field-free の飛行時間型電子分光器を用いてレーザー光の偏光方向を検出器方向に固定して再散乱電子の 1 次元運動量 (エネルギー) 分布を測定する実験が行われ、再散乱角 180 deg. における微分散乱断面積の運動量分布から結合長が求められた [46]。2016年には Pullen らにより、 O_2 分子と C_2H_2 分子を試料として COLTRIMS により再散乱電子・イオン同時計測実験が行われ、1 価の親イオンと同時計測した再散乱角 180 deg. の電子の運動量分布から結合長が求められた [47]。

再散乱電子を用いた手法の他に現在研究が進められている新たなフェムト秒気相分子イメージング手法として、laser-assisted electron diffraction/scattering (LAED/LAES) [48] や X 線光電子回折 [49]、クーロン爆発イメージング (Coulomb explosion imaging; CEI) [50] などがあげられる。LAED/LAES は通常の電子線回折・散乱と同様に電子線を気体試料に照射したところに同時にレーザー光を照射し、散乱電子のエネルギーがシフトすることを利用してゲートをかける手法である。レーザー光にフェムト秒パルスレーザーを用いることで、フェムト秒の時間分解能を得ることができる。また、電子線のエネルギーやパルス幅といったパラメータは独立に設定されるので、設定次第でサブオングストロームの空間分解能を得ることもできる。 CCl_4 分子を試料として実験が行われ、LAES の信号から分子の幾何構造に由来する干渉構造が観測されている [51]。X 線光電子回折は X 線吸収による内殻光イオン化における分子座標系での光電子角度分布 (molecular frame photoelectron angular distribution; MFPAD) から分子の幾何構造を求める手法であ

る。光電子が放出される際に分子内の近隣原子による散乱により角度分布に干渉構造が現れる。X線光源としてフェムト秒パルス光であるXFELを用いることでフェムト秒の時間分解能を得ることができる。整列した I_2 分子を試料としてXFELを用いて実験が行われ、I-I結合長をサブオングストロームの精度で求められている[52]。CEIは分子の多重イオン化に引き続くクーロン爆発で生成する解離イオンの運動量を測定し、それがクーロンの法則に従うとして元の分子の幾何構造を求める手法である。多重イオン化の誘起に高強度フェムト秒レーザー光を用いることでフェムト秒の時間分解能が得られる。 C_2H_2 分子を試料として解離イオンの3次元運動量多重同時計測実験が行われ、 $C_2H_2^+$ 状態のプロトン移動異性化反応における幾何構造の時間変化が数十fsの時間分解能で観測されている[53]。

本研究では、再散乱電子を利用した新たな気相分子イメージング手法の確立を目指した実験的研究を行う。 C_6H_6 分子(ベンゼン分子)や C_2H_4 分子(エチレン分子)といったより大きく複雑な非直線分子やNO分子(一酸化窒素分子)といった異核二原子分子を試料として高強度赤外レーザー光を用いて再散乱電子の2次元運動量分布測定実験を行い、実験結果から得られる微分散乱断面積から分子の幾何構造の情報の抽出を試み、再散乱電子を用いた分子イメージング手法の適用範囲をより複雑な分子へと広げることが目標とした。第2章では、高強度レーザーによる光電子再散乱現象の概要を述べる。第3章では、実験装置および方法について述べる。第4章では、非直線で対称性の良い平面分子である C_6H_6 分子(ベンゼン分子)を試料として用いて角度分解再散乱電子スペクトルを測定し、微分散乱断面積を抽出し、独立原子モデル(independent atom model; IAM)に基づいた微分散乱断面積の取り扱いにより、実験結果から結合長を求めた。第5章では、 C_2H_4 分子(エチレン分子)を試料として用いて同様に実験を行い、独立原子モデルだけでなく分子イオンポテンシャルによる散乱計算によるより正確な微分散乱断面積の取り扱いにより、独立原子モデルからの違いを実験的にも観測すると同時に結合長も求めた。第6章では、NO分子(一酸化窒素分子)を試料として用いて実験を行い、異核二原子分子における微分散乱断面積の取り扱いと同時にイオン化ダイナミクスの検討を試みた。第7章では、 CO_2 (二酸化炭素分子)と C_2H_6 分子(エタン分子)の縮退した軌道からのトンネルイオン化と光電子再散乱における微分散乱断面積の取り扱いの理論的検討を行った。

Table 1.1 時間分解分光および時間分解イメージング手法の比較

手法	対象試料	時間分解能
時間分解分光	気相、液相、固相	10 - 100 fs
X線回折・散乱	結晶、粉末、溶液	sub-ps
電子線回折・散乱	気相分子、固体表面	sub-ps - ps

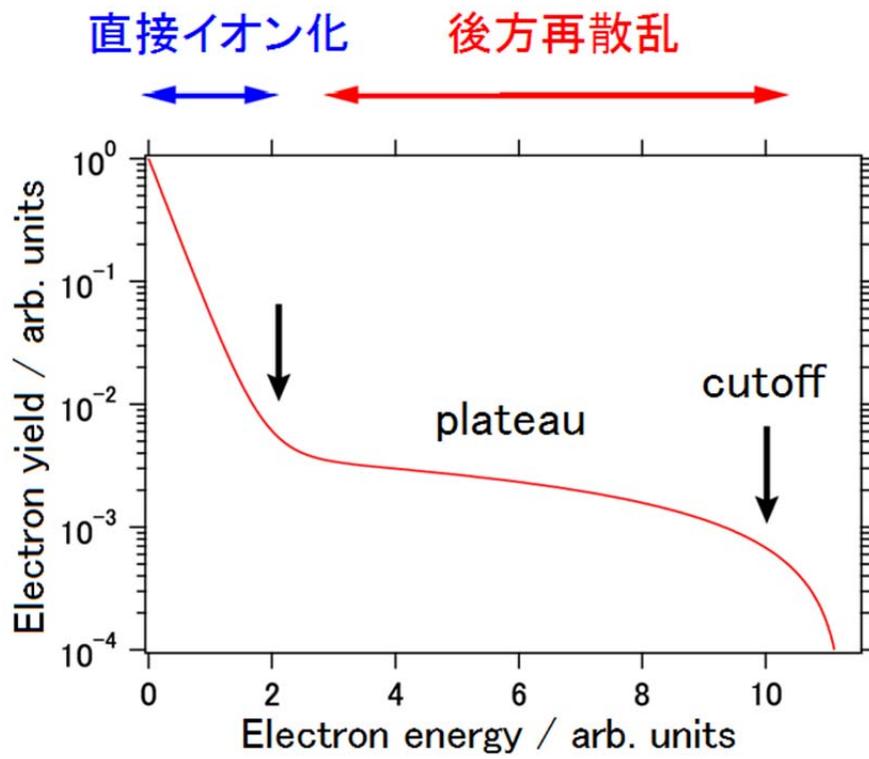


Fig. 1.1 強レーザー場において観測される光電子スペクトル
 (直線偏光, $\sim 100 \text{ TW/cm}^2$, レーザー光の偏光方向に飛んでくる電子を観測)

参考文献

- [1] E. Wollan, Rev. Mod. Phys. **4**, 205 (1932).
- [2] L. Brockway, Rev. Mod. Phys. **8**, 231 (1936).
- [3] A. Yariv *et al.*, Proc. IEEE **51**, 4 (1963).
- [4] G. Steinmeyer *et al.*, Science **286**, 1507 (1999).
- [5] G. Mourou, Appl. Phys. B **65**, 205 (1997).
- [6] A. H. Zewail, Science **242**, 1645 (1988).
- [7] A. S. Alnaser *et al.*, Phys. Rev. A **72**, 030702 (2005).
- [8] H. Ihee *et al.*, Science **291**, 458 (2001).
- [9] B. J. Siwick *et al.*, Science **302**, 1382 (2003).
- [10] C. J. Hensley *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 133202 (2012).
- [11] A. Gliserin *et al.*, Nat. Commun. **6**, 8723 (2015).
- [12] K. G. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 061905 (2008).
- [13] P. Emma *et al.*, Nat. Photonics **4**, 641 (2010).
- [14] T. Ishikawa *et al.*, Nat. Photonics **6**, 540 (2012).
- [15] T. R. M. Barends *et al.*, Science **350**, 445 (2015).
- [16] K. R. Ferguson *et al.*, Sci. Adv. **2**, e1500837 (2016).
- [17] J. Küpper *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 083002 (2014).
- [18] P. A. Franken *et al.*, Rev. Mod. Phys. **35**, 23 (1963).
- [19] G. Mainfray *et al.*, Rep. Prog. Phys. **54**, 1333 (1991).
- [20] J. H. Eberly *et al.*, Phys. Rep. **204**, 331 (1991).
- [21] W. Becker *et al.*, Adv. At. Mol. Opt. Phys. **48**, 35 (2002).
- [22] S. Augst *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 858 (1991).
- [23] B. Yang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 3770 (1993).
- [24] G. G. Paulus *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2851 (1994).
- [25] J. Eden, Prog. Quantum Electron. **28**, 197 (2004).
- [26] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [27] W. Becker *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, L325 (1994).
- [28] G. G. Paulus *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, L703 (1994).
- [29] H. Niikura *et al.*, Nature **417**, 917 (2002).
- [30] H. Niikura *et al.*, Nature **421**, 826 (2003).
- [31] T. Zuo *et al.*, Chem. Phys. Lett. **259**, 313 (1996).
- [32] M. Lein, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, R135 (2007).
- [33] T. Morishita *et al.*, New J. Phys. **10**, 025011 (2008).
- [34] C. D. Lin *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 122001 (2010).
- [35] M. Meckel *et al.*, Science **320**, 1478 (2008).
- [36] T. Morishita *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 013903 (2008).

- [37] Z. Chen *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 061001 (2009).
- [38] M. Okunishi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 143001 (2008).
- [39] D. Ray *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 143002 (2008).
- [40] M. Okunishi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 063001 (2011).
- [41] C. Wang *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **45**, 131001 (2012).
- [42] C. I. Blaga *et al.*, Nature **483**, 194 (2012).
- [43] M. G. Pullen *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7262 (2015).
- [44] B. Wolter *et al.*, Science **354**, 308 (2016).
- [45] C.-Y. Ruan, Science **354**, 283 (2016).
- [46] X. J. *et al.*, Nat. Commun. **5**, 4635 (2014).
- [47] M. G. Pullen *et al.*, Nat. Commun. **7**, 11922 (2016).
- [48] R. Kanya *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 123202 (2010).
- [49] R. Boll *et al.*, Phys. Rev. A **88**, 061402 (2013).
- [50] C. S. Slater *et al.*, Phys. Rev. A **91**, 053424 (2015).
- [51] Y. Morimoto *et al.*, J. Chem. Phys. **140**, 064201 (2014).
- [52] S. Minemoto *et al.*, Sci. Rep. **6**, 38654 (2016).
- [53] H. Ibrahim *et al.*, Nat. Commun. **5**, 4422 (2014).

第 2 章

高強度レーザーによる光電子再散乱現象の概要

光電子再散乱や高次高調波発生などの高強度レーザーによる光電子再衝突が関係する現象の多くは3ステップモデルにより定性的に説明され[1,2]、QRS theoryにより定量的に説明される[3]。Fig. 2.1に3ステップモデルとそれに対応するレーザー電場の時間変化の模式図を示す。それぞれのステップは次のようになっている。

- 1 トンネルイオン化によりほぼゼロエネルギーの電子が生成する
- 2 レーザー電場中を電子が運動し、一部の電子は親イオンに戻ってくる
- 3 親イオンと再衝突する

電子の再散乱の場合はさらに第4のステップが存在する。

- 4 レーザー電場中を再散乱電子が引き続き運動する

以下ではそれぞれのステップについて具体的に考えていく。

1 トンネルイオン化

原子や分子に 10^{14} W/cm^2 (100 TW/cm^2) 程度の強度の光を照射すると、このときの光電場の大きさは $3 \times 10^{10} \text{ V/m}$ 程度であり、そのポテンシャルは原子核のクーロンポテンシャルに近い大きさとなり、原子や分子中の電子が感じる静電ポテンシャルを歪ませる。このとき束縛状態にある電子がポテンシャルバリアをトンネル効果によりある確率で抜けて連続状態へ移ることがあり、このような過程によるイオン化をトンネルイオン化と呼ぶ。高強度レーザー照射によるイオン化においてトンネルイオン化と競合する機構として多光子イオン化がある。Fig. 2.2にこれらのイオン化のモデル図を示す。

トンネルイオン化について最初は希ガス原子を対象として研究が行われ、Keldysh-Faisal-Reiss (KFR) theory[4-6]や Ammosov-Delone-Krainov (ADK) theory[7]が提唱された。多光子イオン化とトンネルイオン化のどちらが優勢に起きるかを示すパラメータとして Keldysh パラメータがあり、次の式で表される。

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}$$

I_p はイオン化エネルギー、 U_p は ponderomotive energy で振動電場中での電子の平均運動エネルギーである。 U_p は下の式で表され、振動電場としてレーザー電場を考えた場合、レーザー光のピーク強度 I の1乗と波長 λ の2乗に比例する。

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} \propto I \lambda^2$$

e : 電子の電荷

E_0 : 電場の振幅

m_e : 電子の質量

ω : 振動電場の角振動数

特に、 U_p の単位を eV、 I の単位を TW/cm^2 、 λ の単位を nm で表した場合には以下の関係となる。

$$U_p = 9.33729I\lambda^2 \times 10^{-8}$$

γ が 1 より小さい場合はトンネルイオン化が優勢とされ、1 より大きい場合は多光子イオン化が優勢とされる。トンネルイオン化を優位に起こすにはレーザー光のピーク強度と波長を大きくすることが有効である。

分子のトンネルイオン化では球対称な原子と違い、分子軌道の空間的な広がりや形状の影響のためにレーザー電場に対する分子の配向によってイオン化確率が異なる。一般に、レーザー電場の方向が分子軌道のローブの方向とそろったときにその分子軌道からのイオン化確率が大きくなり、分子軌道の節の方向とそろったときに小さくなる。通常は I_p の最も小さい HOMO からのイオン化が支配的である。HOMO が σ 軌道の対称性を持つ N_2 分子などではレーザー電場の向きが分子軸と平行のときにイオン化確率が大きくなり、 π 軌道の対称性を持つ C_2H_4 分子などでは垂直のとき、 π^* 軌道の対称性を持つ O_2 分子や CO_2 分子などでは 45 deg. のときにイオン化確率が大きくなると予想される。分子のトンネルイオン化確率に関しては、adiabatic approximation のもとでの静電場中のトンネルイオン化確率をもとにした MO-ADK theory[8]や weak field asymptotic theory (WFAT)[9,10]が提唱されている。また別の方法として strong field approximation (SFA) のもとでの TDSE をもとにした手法[11]が提唱されている。

weak field asymptotic theory では、直線分子のトンネルイオン化確率 Γ は次の式で表される。

$$\Gamma(\beta) \approx \left[|G_{00}(\beta)|^2 + \frac{E_0}{2\kappa^2} |G_{01}(\beta)|^2 \right] W_{00}(E_0)$$

$$\kappa = \sqrt{2I_p}$$

$$W_{00}(E_0) = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{4\kappa^2}{E_0} \right)^{\frac{2}{\kappa}-1} \exp\left(-\frac{2\kappa^3}{3E_0} \right)$$

β は分子軸とレーザー電場のなす角 (極角) で、 G_{00} および G_{01} は β の関数で構造因子と呼ばれ、トンネルイオン化確率の分子配向依存性に寄与している。Fig. 2.3 のように空間座標の Z 軸をレーザー電場方向、分子座標の z 軸を分子軸方向にとると、分子の配向は 3 つのオイラー角 α, β, γ で表される。非直線分子では極角 β だけでなく方位角 γ も用いて、トンネルイオン化確率は $\Gamma(\beta, \gamma)$ と表される。トンネルイオン化確率はレーザー電場の大きさおよびイオン化エネルギーに対して非線形であり、振動するレーザー電場のうち専ら極大 (あるいは極小) 付近で HOMO からのイオン化が起こる。

高強度レーザーによるイオン化の理論では single active electron (SAE) approximation のもとでのイオン化確率が考えられてきたが、近年では多電子の影響についても示唆されるようになってきている[12-15]。

2 レーザー電場中での電子の運動

トンネルイオン化はポテンシャルバリア近傍で起こるため、バリアを抜けた直後の電子のエネルギーをゼロと近似する。バリアを抜けた電子はレーザー電場を感じながら運動する。電子はレーザー電場によって加速され、1度親イオンから遠ざかった後、レーザー電場の折り返しとともに進行方向が反転し、親イオンに向かって進行する。その一部は親イオンと衝突して散乱される。それぞれ再衝突、再散乱と呼ぶ。ここで、この運動における変位が原子や分子の大きさのスケールより十分に大きいことから、原子や分子の静電ポテンシャルは無視してレーザー電場から受ける力のみを考え、電子の運動を古典力学的な運動方程式に従うものと近似する。レーザー光は3次元空間の直交座標にて Z 軸に平行な直線偏光であるとし、イオン化から再衝突まではレーザー電場 (Z 軸) 方向の1次元の運動のみを考える。再衝突はレーザー電場の1周期以内で起こるため、レーザー電場 $E(t)$ の時間変化を次のように余弦波であると近似する。

$$E(t) = E_0 \cos \omega t$$

t : 時刻

また、電子の負電荷を考慮して、ここではベクトルポテンシャル $A(t)$ を次のように定める。

$$-\frac{\partial}{\partial t} A(t) = -E(t)$$

$$A(t) = A_0 \sin \omega t$$

と、電子の従う運動方程式は次のようになる。

$$m_e \frac{d^2}{dt^2} Z(t) = eE_0 \cos \omega t$$

$Z(t)$: 時刻 t における電子の変位

この方程式を解くと以下のような結果となる。

$$m_e \frac{d}{dt} Z(t) = p(t) = \frac{eE_0}{\omega} (\sin \omega t - \sin \omega t_0)$$

$$Z(t) = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} [-\cos \omega t + \cos \omega t_0 - (\sin \omega t_0)(\omega t - \omega t_0)]$$

$p(t)$: 時刻 t における電子の運動量

t_0 : イオン化時刻

イオン化時刻 $t = t_0$ にバリアを抜けて運動を開始するとし、 $t \geq t_0$ における運動のみを考え、 $p(t_0) = 0, Z(t_0) = 0$ を初期条件とする。

Fig. 2.4 に上式の値をプロットしたものを示す。イオン化時刻 t_0 によって電子の軌跡 (trajectory) が決まり、異なる一意の軌跡をとることが分かる。イオン化時刻がレーザー電場のちょうどピークである場合 ($t_0 = 0$)、電子はレーザー電場の1周期後にゼロエネルギーで親イオンに到達する。イオン化時刻がレーザー電場のピークより前である場合 ($t_0 < 0$)、 $Z(t)$ が再び0になることはなく、これは親イオンとの再衝突が起こらないことを意味している。この電子は直接イオン化で生成した電子として観測される。イオン化時刻がレーザー電場のピークより後である場合 ($t_0 > 0$)、 $Z(t)$ が再び0となる、つまり $Z(t_r) = 0$ となるような時刻 $t_r (> t_0)$ が存在し、この時刻 $t = t_r$ にある運動量で親イオンとの再衝突が起こることを意味している。 t_r を再衝突時刻とする。そのときの

運動量 $p(t_r)$ の大きさが再衝突運動量 (recollision momentum) p_r となり、そのときのベクトルポテンシャル $A(t_r)$ の大きさがドリフト運動量 A_r (後述) となる。

$$p_r = |p(t_r)|$$

$$A_r = |A(t_r)|$$

Fig. 2.5 に異なるイオン化時刻における再衝突運動量 p_r をプロットしたものを示す。再衝突運動量が最大となるのはイオン化時刻 $\omega t_0/2\pi \approx 0.05$ でイオン化したときであり、このときの再衝突運動量は $1.26 \times \sqrt{2} U_p$ で、再衝突エネルギーは $3.17 U_p$ となる。これよりも小さな再衝突運動量については、同じ再衝突運動量を与える異なる 2 つの軌跡が存在し、イオン化時刻 t_0 の小さな方を long trajectory と呼び、イオン化時刻 t_0 の大きな方を short trajectory と呼ぶ。long trajectory つまり t_0 の小さな方がレーザー電場のピークに近くイオン化確率が大きいため、再散乱への寄与が大きいと考えられる。short trajectory を無視し、再散乱電子は long trajectory をとるものと仮定する。

再衝突電子のド・ブROI波長 λ_{el} は再衝突運動量 p_r によって決まり、次の式のようになる。

$$\lambda_{el} = \frac{h}{p_r}$$

h : Planck 定数

再衝突電子により分子の幾何構造を観測するにはド・ブROI波長が結合長程度かそれ以下である必要がある。したがって、再衝突運動量をできるだけ大きくする必要があり、そのためには U_p を大きくする必要がある。レーザー光のピーク強度の増大による方法ではイオン化の飽和とサンプルの depletion により限界があるので、レーザー光の長波長化による方法が有効である。

3 再衝突

再衝突時刻 $t = t_r$ で電子が親イオンに戻って衝突する。電子の再結合と光放出が起これば高次高調波発生、非弾性散乱からのイオン化が起これば nonsequential double ionization (NSDI)、原子・分子イオンポテンシャルによる弾性散乱が起これば電子の再散乱過程となる。再衝突時刻 $t = t_r$ でのレーザー電場の大きさはゼロに近いので、再衝突過程では自由電子とイオンの相互作用を考える。高次高調波発生は光イオン化の逆過程と考えられるので、再結合微分断面積 (photorecombination DCS) あるいは光イオン化微分断面積 (photoionization DCS) に従って光放出が起こる[16]。NSDI では電子衝撃イオン化/励起 (electron impact ionization/excitation) による非弾性散乱微分断面積 (inelastic scattering DCS) に従って電子の散乱および二重イオン化が起こる[17]。再散乱過程では電子とイオンの微分弾性散乱断面積 (elastic scattering DCS) に従った分布で電子が散乱される[18]。この微分弾性散乱断面積は核配置を反映した干渉構造、つまり分子の幾何構造の情報を含んでいる。トンネルイオン化から再散乱までの一連の過程はレーザー電場の

1 周期 (波長 800 nm の光で約 2.7 fs) 以内で起こるため、原子・分子の超高速ダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で観測できることが期待される。

3.1 運動量移行

散乱問題を考える上で重要な量の 1 つである運動量移行 (momentum transfer) \mathbf{q} は入射波の運動量ベクトル \mathbf{p}_{in} と散乱波の運動量ベクトル \mathbf{p}_{out} の差で表される。Fig. 2.6 にその概略図を示す。

$$\mathbf{q} = \mathbf{p}_{\text{out}} - \mathbf{p}_{\text{in}}$$

運動量移行の大きさ q は下の式ようになる。

$$q = |\mathbf{q}| = 2p \sin\left(\frac{\theta_r}{2}\right)$$

θ_r は散乱角 (再散乱過程では再散乱角 (rescattering angle) と呼んでいる) であり、 \mathbf{p}_{in} と \mathbf{p}_{out} のなす角である。再散乱過程において \mathbf{p}_{in} の向きはレーザー電場と平行であるので、 θ_r は Z 軸 (レーザー電場方向) に対する \mathbf{p}_{out} の極角である。それに対して、方位角を ϕ_r とする。また、弾性散乱を考えているので以下の関係が成り立っている。

$$p_r = |\mathbf{p}_{\text{in}}| = |\mathbf{p}_{\text{out}}|$$

p_r : 衝突運動量 (再散乱過程では再衝突運動量と呼んでいる)

波数ベクトル \mathbf{k} と運動量 \mathbf{p} の関係は $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ であるので以下の関係が成り立つ。

$$\mathbf{p}_{\text{in}} = \hbar\mathbf{k}_{\text{in}}$$

$$\mathbf{p}_{\text{out}} = \hbar\mathbf{k}_{\text{out}}$$

$$k = |\mathbf{k}_{\text{in}}| = |\mathbf{k}_{\text{out}}|$$

$$p_r = \hbar k$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{p}_{\text{out}} - \mathbf{p}_{\text{in}} = \hbar\mathbf{k}_{\text{out}} - \hbar\mathbf{k}_{\text{in}} = \hbar\mathbf{s}$$

\mathbf{s} は散乱ベクトル (scattering vector) と呼ばれる。原子単位 (atomic units) では Planck 定数 $\hbar = 1$ であるので運動量 \mathbf{p} と波数ベクトル \mathbf{k} は等しくなり、運動量移行 \mathbf{q} と散乱ベクトル \mathbf{s} は等しくなる。X 線回折では散乱ベクトルを用いた表式が多く用いられ、電子の散乱問題では運動量移行を用いた表式が多く用いられているようである。

Table 2.1 に X 線散乱や電子線散乱における典型的なパラメータの値を示す。再散乱過程では衝突エネルギーが他の手法に比べて 2 桁以上小さいが、散乱角の大きな後方散乱を観測することで他の手法に匹敵する運動量移行を得ることができる。

3.2 原子や分子がつくる静電ポテンシャルによる電子の弾性散乱

エネルギー $E_r = p_r^2/2m_e$ の電子がポテンシャル $V(\mathbf{r})$ によって弾性散乱される問題は次の Schrödinger 方程式によって記述される。

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - V(\mathbf{r}) + E_r \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0$$

∇^2 : Laplace 演算子

\mathbf{r} : 位置ベクトル

散乱電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は十分遠方で入射平面波と外向き球面波の和となるような境界条件をみたすものとされる。

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow C \left[\exp(ikZ) + f(\mathbf{k}_{\text{out}}) \frac{\exp(ikr)}{r} \right]$$

$(r \rightarrow \infty)$

C : 規格化定数

k : 電子の波数

r : 原点からの距離 ($r = |\mathbf{r}|$)

$f(\mathbf{k}_{\text{out}})$ は散乱振幅 (scattering amplitude) と呼ばれ、その大きさの 2 乗が微分散乱断面積 $\sigma(\mathbf{k}_{\text{out}})$ となる。それぞれ $f(k, \theta_r, \phi_r)$, $\sigma(k, \theta_r, \phi_r)$ と書くこともできる。

$$\sigma(\mathbf{k}_{\text{out}}) = \frac{d\sigma_T}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}_{\text{out}})|^2$$

σ_T : 全散乱断面積

Ω : 立体角, $d\Omega = \sin\theta_r d\theta_r d\phi_r$

Green 関数を用いて $\Psi(\mathbf{r})$ を表すと十分遠方での漸近解は次のようになる。

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow C \left[\exp(ikZ) - \frac{m_e}{2\pi\hbar^2 C} \int \exp(-i\mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \frac{\exp(ikr)}{r} \right]$$

$(r \rightarrow \infty)$

なお、積分は全空間についての積分である。Green 関数を用いると Ψ は積分方程式の形で表され、左辺と右辺の両方に Ψ が現れるのでそれを逐次代入することで級数展開される。

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow C \left[\exp(ikZ) - \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int \exp(-i\mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \exp(ikZ') d\mathbf{r}' \frac{\exp(ikr)}{r} \right. \\ \left. + \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int d\mathbf{r}' \int \dots d\mathbf{r}'' \left(\frac{\exp(ikr)}{r} \right)^2 + \dots \right]$$

$(r \rightarrow \infty)$

ここで右辺を第 2 項で打ち切ると第 1Born 近似 (first-order Born approximation) となり、散乱振幅の積分に出てくる散乱波の波動関数を入射平面波で近似したことに相当する。

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx C \left[\exp(ikZ) - \frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int \exp(-i\mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \exp(ikZ') d\mathbf{r}' \frac{\exp(ikr)}{r} \right]$$

$kZ' = \mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r}'$, $\mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}} = \mathbf{s}$ であるので、境界条件の式と比較して散乱振幅は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{k}_{\text{out}}) &= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int \exp(-i\mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{k}Z') d\mathbf{r}' \\
&= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

第1Born近似のもとでは微分散乱断面積は散乱ベクトル \mathbf{s} あるいは運動量移行 $\mathbf{q} (= \hbar\mathbf{s})$ に依存し、ポテンシャルの Fourier 変換の形で表されることが分かる。

3.3 Rutherford 散乱

電子の1価イオンによる散乱の最も単純な系は電子の陽子 ($Z = 1$) による弾性散乱であり、 $V(\mathbf{r}) = e/4\pi\epsilon_0 r$ のクーロンポテンシャルによる散乱に相当する。これは Rutherford 散乱あるいは Coulomb 散乱と呼ばれ、微分散乱断面積は次の式で表される。

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = \left(\frac{Zm_e e^2}{8\pi\epsilon_0 p_r^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta_r}{2}} = \left(\frac{Zm_e e^2}{2\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{q^4}$$

Z : 原子番号

ϵ_0 : 真空の誘電率

Rutherford 散乱の微分散乱断面積を Fig. 2.7 に示す。散乱角に対して微分散乱断面積が単調減少し、構造がない。また、散乱角が 0 deg. に近づくにつれて微分散乱断面積が大きくなり発散することが分かる。これは長距離で作用するクーロンポテンシャルの特徴である。

3.4 原子による電子の散乱

原子による電子の散乱問題においては、Born 近似を用いずに Schrödinger 方程式を解くことで高い精度で散乱振幅や微分散乱断面積が計算されている。原子のような球対称なポテンシャルの場合は部分波展開 (partial wave expansion) による表式ができ、 l の値ごとの位相シフトで散乱振幅が表される。原子による電子の散乱における散乱振幅を特に原子散乱因子と呼ぶ。用いるポテンシャルは、実験値や Hartree-Fock 計算で得られるパラメータに合わせて Thomas-Fermi モデルなどによりポテンシャルを作る方法や、Hartree-Fock 計算から得られる電子密度から直接的にポテンシャルを作る方法などがよく用いられている。相対論的な効果を考慮した Dirac 方程式により散乱問題を取り扱ったり、Dirac-Hartree-Fock 計算によりポテンシャルを決めることも行われている。また、原子の静電ポテンシャルだけでなく、入射電子との間に働く電子交換の効果や分極の効果を取りこんだ exchange potential や correlation-polarization potential を含めることもある。一部の重元素を除くほぼすべての原子について幅広い衝突エネルギーで原子散乱因子の計算が行われており、その結果はデータベースとして利用できるようになっている[19-21]。

陽子に1つ電子が加わった系、つまり水素原子と自由電子との散乱における微分散乱断面積を Fig. 2.7 に合わせて示す。1つの電子が加わるだけでも電子相関の影響が現れ、高角度側の微分散乱断面積が大きくなっている。また、クーロンポテンシャルのような長距離での相互作用がなくなるので、 0 deg. にかけての発散もなくなっている。

Fig. 2.8 に異なる衝突運動量での H 原子と C 原子の微分散乱断面積の比較を示す。C 原子で衝突運動量の小さな方がより複雑な構造をしており、電子相関の影響が大きいと考えられる。衝突運動量 $p_r = 4.0$ a.u. (220 eV) では H 原子と C 原子の微分散乱断面積の大きさは 1 桁ほど差があるが、衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. (54 eV) では特に 80 deg. 付近において差が小さくなっており、通常の X 線散乱や電子線散乱では観測が難しい H 原子の寄与も低エネルギーの散乱では観測できることが期待される。Fig. 2.9 に示した希ガス原子の微分散乱断面積では、原子番号が大きくなるほど複雑な構造が見られることが分かる。

3.5 独立原子モデル (Independent Atom Model; IAM) における分子による電子の散乱

分子のポテンシャルがそれぞれの位置 \mathbf{r}_n に置かれた構成原子のポテンシャルの和で表されると近似する。

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$$

第 1Born 近似の式に代入すると、分子全体の散乱振幅 $f(\mathbf{k}_{\text{out}})$ はそれぞれの原子散乱因子 $f_n(\mathbf{k}_{\text{out}})$ と位相差の和で表される。

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}_{\text{out}}) &= -\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \int \sum_n V_n(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_n) \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \sum_n f_n(\mathbf{k}_{\text{out}}) \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n) \end{aligned}$$

微分散乱断面積は散乱振幅の 2 乗であるので次のように展開される。

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{k}_{\text{out}}) &= \frac{d\sigma_T}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}_{\text{out}})|^2 = \left| \sum_n f_n(\mathbf{k}_{\text{out}}) \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n) \right|^2 \\ &= \sum_n |f_n(\mathbf{k}_{\text{out}})|^2 + \sum_{i \neq j} f_i^*(\mathbf{k}_{\text{out}}) f_j(\mathbf{k}_{\text{out}}) \exp[-i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \\ \sigma(\mathbf{k}_{\text{out}}) &\equiv \text{Molecular DCS} \\ \sum_n |f_n(\mathbf{k}_{\text{out}})|^2 &\equiv \text{Atomic DCS} \end{aligned}$$

最終的な結果の前半の項はすべての構成原子の微分散乱断面積の和 (incoherent sum) であり、微分散乱断面積の原子成分 (Atomic DCS) と呼ぶことにする。後半の項は干渉項で、散乱ベクトル \mathbf{s} あるいは運動量移行 $\mathbf{q} (= \hbar\mathbf{s})$ と核間距離 $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ についての振動が含まれており、これが核配置つまり分子の幾何構造を反映している。また、この干渉構造は核配置が一定であれば運動量移行 \mathbf{q} のみで決まることが分かる。原子散乱因子の値はデータベースから得られるので、これらの計算は比較的容易に行うことができる。Molecular Contrast Factor (MCF) を式のように定義することで、干渉構造を微分散乱断面積から抽出することができる。

$$\text{MCF} \equiv \frac{\text{Molecular DCS} - \text{Atomic DCS}}{\text{Atomic DCS}}$$

独立原子モデルは電子相関の影響が小さく原子核の近くまで入射電子が到達するような高エネルギーの散乱で有効なモデルである。その有効性については理論的検討が行われており[22]、再散乱過程においては 50 - 100 eV 程度の衝突エネルギーが必要である。

Fig. 2.10 に独立原子モデルにより理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積を示す。分子全体の Molecular DCS とその原子成分 Atomic DCS の両方を示している。Molecular DCS は Atomic DCS に対してわずかに振動している様子が見られる。これは NO 分子の核間距離を反映した干渉構造である。同じく Fig. 2.10 に独立原子モデルにより理論的に求めた NO 分子の MCF を運動量移行に対してプロットしたものを示す。干渉構造がよりはっきりと見られる。また、結合長を反映して振動の周期が変わることが分かる。

3.6 原子・分子イオンポテンシャルによる電子の散乱

原子あるいは独立原子モデルでの分子の取り扱いでは中性原子あるいはその集合を考えている。再散乱過程でのターゲットはイオンであるので、それらを再散乱に当てはめようとするとき +1 の電荷を持っていることや電子相関の変化を無視することになる。また、分子については化学結合による電子の分極や多重散乱、共鳴散乱などの影響も考慮されない。微分散乱断面積をより正確に取り扱うには原子・分子イオンのポテンシャルにおける散乱問題を解くことが必要であると考えられる。原子・分子イオンにおいても中性原子の場合と同様に実験値や Hartree-Fock 計算の結果からモデルポテンシャルあるいは直接的にポテンシャルを作り、そこでの散乱問題を解くということができる。Lucchese らにより ePolyScat と呼ばれる散乱計算プログラムスイートがまとめられており、散乱や光イオン化の計算などに用いられている[23-25]。

Fig. 2.11 に Xe 原子と Xe 原子イオンの微分散乱断面積の比較を示す。高角度の方では両者とも似た傾向を示しているが、低角度の方では Xe 原子イオンの方は +1 価の電荷により Rutherford 散乱に漸近していくのが分かる。実際に再散乱で観測できる再散乱角は最小で 40 deg. 程度であるので、大部分の領域ではクーロンポテンシャルの寄与は無視できるほど小さいと言える。しかしながら、それ以外にも低角度の領域では中性原子とイオンとは違いが見られており、原子イオンポテンシャルをきちんと考慮しなければならないことが示唆される。

Fig. 2.12 に独立原子モデルから求めた NO 分子の微分散乱断面積と分子イオンポテンシャル散乱計算から求めた NO 分子イオンの微分散乱断面積の比較を示す。Xe 原子の場合と同様に、分子イオンの方は高角度側では中性分子と似た傾向を示し、低角度側では Rutherford 散乱に漸近する。再散乱で観測される範囲の角度ではクーロンポテンシャルの寄与はほとんどないものの、中性分子とイオンとは違いが見られる。

4 散乱電子の更なる運動

再散乱後にも引き続き電子はレーザー電場中に存在するため、レーザー電場から力を受けて運動する。運動方程式ではレーザー電場を連続波と考えたが、実験ではパルスレーザーを用いるため、Fig. 2.1 に示したように有限の時間内でレーザー電場の大きさはゼロに漸近し、ベクトルポ

テンシャルも一定値 (ここではゼロ) に漸近する。レーザー電場が消失して最終的に観測される電子の運動量ベクトル \mathbf{p}_{obs} は、再衝突の直後の運動量ベクトル $\mathbf{p}_r (= \mathbf{p}_{\text{out}})$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_r = A(t_r)\mathbf{e}_z$ を足し合わせたものになる。 \mathbf{e}_z は Z 方向の単位ベクトルである。すなわち、再散乱電子は再衝突運動量に加え、再衝突時刻 $t = t_r$ でのベクトルポテンシャル $A(t_r)$ の大きさに等しいドリフト運動量 A_r を最終的に受け取ることになる。これらのベクトルの関係は以下のようになり、その概略図を Fig. 2.13 に示す。

$$\mathbf{p}_{\text{obs}} = \mathbf{p}_r + \mathbf{A}_r$$

$$p_x \equiv \mathbf{p}_{\text{obs}} \cdot \mathbf{e}_x = \mathbf{p}_r \cdot \mathbf{e}_x = p_r \sin \theta_r \cos \phi_r$$

$$p_y \equiv \mathbf{p}_{\text{obs}} \cdot \mathbf{e}_y = \mathbf{p}_r \cdot \mathbf{e}_y = p_r \sin \theta_r \sin \phi_r$$

$$p_z \equiv \mathbf{p}_{\text{obs}} \cdot \mathbf{e}_z = \mathbf{p}_r \cdot \mathbf{e}_z + A(t_r) = p_r \cos \theta_r - A_r$$

$\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$: X, Y 方向の単位ベクトル

ドリフト運動量により、前方散乱された電子は減速され、後方散乱された電子は加速される。特に $\theta_r = 180 \text{ deg.}$ で散乱された電子 ($\mathbf{p}_{\text{obs}} = -(p_r + A_r)\mathbf{e}_z$) は最大の運動量で $2.24 \times 2\sqrt{U_p}$ 、エネルギーで $10U_p$ の高エネルギーの電子として観測され、光電子スペクトルにカットオフを作る。このカットオフに現れる電子には $p_r/A_r = 1.26$ の関係が成立する ($\mathbf{p}_{\text{obs}} = -2.26/1.26 p_r \mathbf{e}_z$)。その他の運動量の電子についても p_r/A_r の比を求め、 p_r あるいは $p_r + A_r$ に対してプロットしたものを Fig. 2.14 に示す。ある値の p_r あるいは $p_r + A_r$ に対して p_r/A_r の比の値は 2 つ存在し、小さい方が long trajectory、大きい方が short trajectory に対応する。先述のように long trajectory をとる方がイオン化時刻がレーザー電場のピークに近くイオン化確率が大きいため、short trajectory は無視して long trajectory のみを考えることで p_r と A_r の関係が一意に決まる。

以上ではそれぞれのステップを詳しく見てきた。空間に固定された分子を考えた場合、QRS theory では最終的に観測される電子の運動量分布 S は次のように表される。

$$S(\mathbf{p}_{\text{obs}}) = W(p_r) \sigma(\mathbf{p}_r)$$

$W(p_r)$ は wave packet と呼ばれ、再衝突電子の運動量分布である。微分散乱断面積 σ は今まで $\sigma(\mathbf{k}_{\text{out}})$ と表してきたが、 $\mathbf{p}_r = \hbar \mathbf{k}_{\text{out}}$ であるので $\sigma(\mathbf{p}_r)$ と表している。実験では分子の配向はランダムであるので、微分散乱断面積はとり得るすべての配向で平均化する必要がある。ただし、トンネルイオン化確率が分子の配向によって異なるので、分子の配向は完全にランダムではなく見かけ上の分子配向効果 (geometric alignment) が出てくる。したがって、トンネルイオン化確率と微分散乱断面積の分子配向依存をオイラー角を用いて表し、それらを掛け合わせてすべてのオイラー角について積分する。

$$\bar{\sigma}(p_r, \theta_r, \phi_r) = \frac{\iiint \Gamma(\beta, \gamma) \sigma(p_r, \theta_r, \phi_r - \alpha, \beta, \gamma) d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma}{\iiint \Gamma(\beta, \gamma) d\alpha \sin \beta d\beta d\gamma}$$

微分散乱断面積がトンネルイオン化確率により重み付け平均されている。 α についての積分により、系はレーザー電場に対して円筒対称となる。したがって、 ϕ_r については任意の値をとれば良いのでここでは $\phi_r = 0$ とする。実験で観測される運動量分布は次のようになる。

$$\bar{S}(p_{obs}, \theta_{obs}) = \bar{W}(p_r) \bar{\sigma}(p_r, \theta_r)$$

ここで、 $p_{obs} = |\mathbf{p}_{obs}|$ は実験で観測される電子の運動量の大きさに対応し、 θ_{obs} は空間座標における \mathbf{p}_{obs} の極角であり実験で観測される電子の偏光方向に対する検出角度に対応する。実験で測定した電子の運動量の大きさ (エネルギー) と角度から微分散乱断面積の角度分布が抽出できる。微分散乱断面積の運動量分布に関しては $\bar{W}(p_r)$ があるために独立に決められるとは限らない。

当研究室ではこれまで、任意の p_r について最大の再衝突運動量における関係 $p_r/A_r = 1.26$ を用いて A_r を決定し、 (p_{obs}, θ_{obs}) と (p_r, θ_r) の変換を行い微分散乱断面積を抽出していた。本研究では、Fig. 2.14 に示した古典軌道の計算結果をもとに p_r/A_r の値を変化させて A_r を決定し微分散乱断面積を抽出することを試みる。これは最近の先行研究においても報告されていたやり方である [26,27]。ただし、古典軌道計算はレーザー電場の大きさ E_0 が一定であるとして計算したものであるが、実験ではレーザーの集光点では光強度は一定ではなく空間的な強度分布があるので、集光点の体積の効果 (reaction volume effect, focal volume effect) を考慮しなければならない。Fig. 2.14 に示したように、 p_r/A_r の値はカットオフ近傍では比較的大きく変化するが、それよりも小さな運動量では大きくは変わらずほぼ一定と見なせる。したがって、古典軌道の計算結果はカットオフよりも十分小さな運動量の領域で有効であると考えられる。

Fig. 2.15 に再散乱電子を角度分解測定したスペクトルから得た2次元運動量分布の一例を示す。図の横方向は p_z でレーザー電場方向に平行な運動量成分、縦方向は p_x でレーザー電場に垂直な運動量成分である。中心がドリフト運動量 A_r だけシフトした半径 p_r (再衝突運動量) の円上に再散乱電子が観測されるため、角度分解スペクトルは図のような形をしている。レーザー電場は数サイクルパルス (few-cycle pulse) や2色混合 ($\omega-2\omega$) などでない限り正負対称に振動するので、運動量分布の p_z が正と負の領域は対称になる。ここでは片方のみを式で表して考えていたが、もう片方も同様に考えれば良い。運動量の小さい領域では、直接イオン化 ($t_0 < 0$) や前方再散乱 ($\theta_r \approx 0$) による電子の寄与が重なって生成量が数桁程度大きくなっている。また、それらの電子のいくつかの異なる軌跡が重なることで電子波の干渉構造が見られる [28]。赤の円は後方再散乱を含む領域において p_r が一定となるように引いたものである。この円上の電子のカウント数が微分散乱断面積に比例する量である。

Fig. 2.16 は Fig. 2.15 の赤の円上の電子の生成量を再散乱角 θ_r に対してプロットしたものであり、自由電子と親イオンの微分弾性散乱断面積に相当する。Fig. 2.14 に示した関係から p_r と A_r の組み合わせを求め、複数の円をスペクトルに描くことで、異なる再衝突運動量における微分散乱断面積を抽出することができる。

ごく最近の研究においては、再散乱角 θ_r に依存しないと仮定していた wave packet $W(p_r)$ がスペクトルのカットオフ近傍において再散乱角を含めて定式化されることが報告された [29]。つまり

$W(p_r)$ は $W(p_r, \theta_r)$ となる。これは水素原子と希ガスにおける TDSE 計算と再散乱モデルの比較[30]で見られていたずれに相当するものであるとのことである。

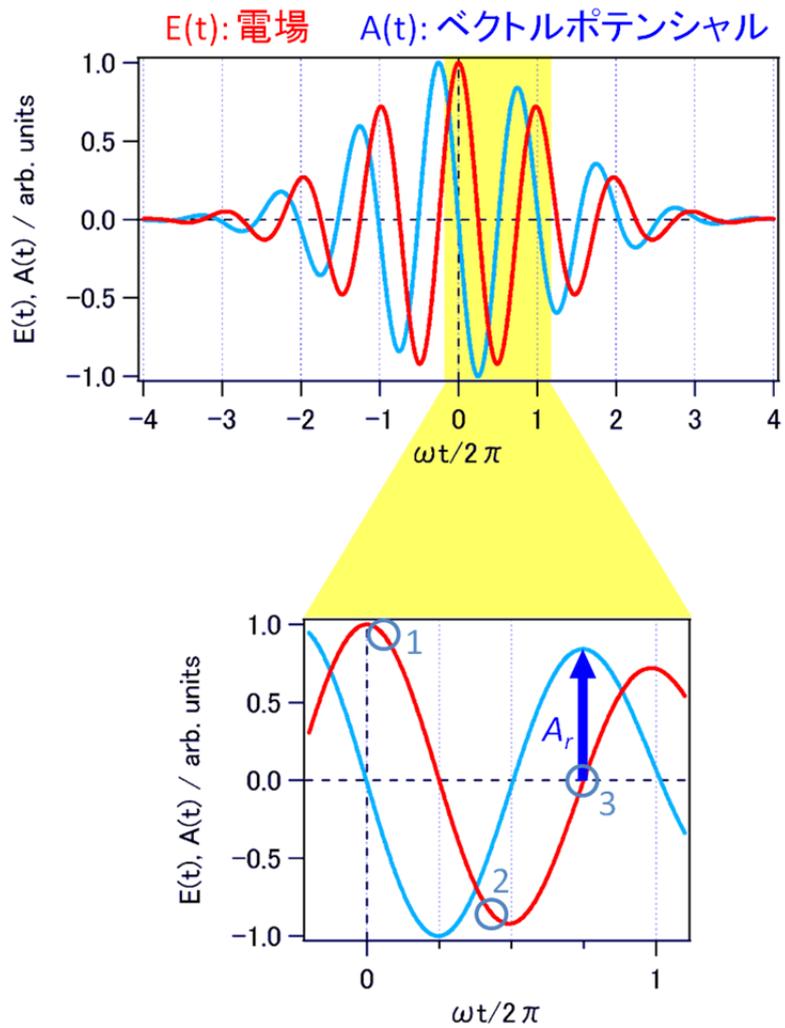
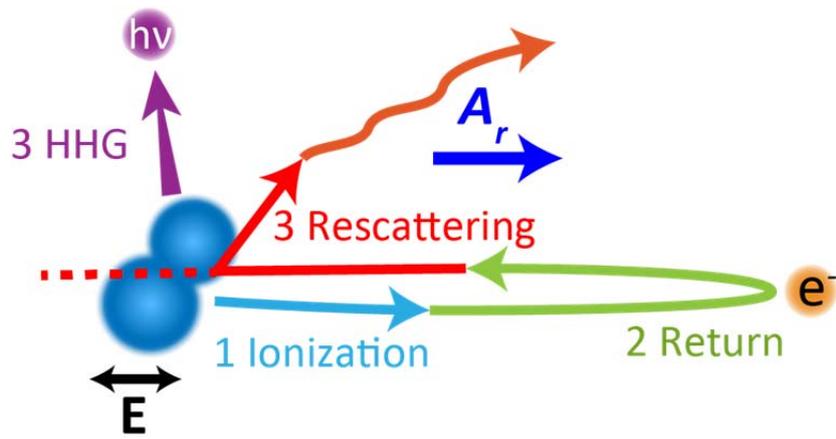


Fig. 2.1 (上) 電子の再散乱過程の3ステップモデル
 (下) 対応するレーザー電場の時間変化

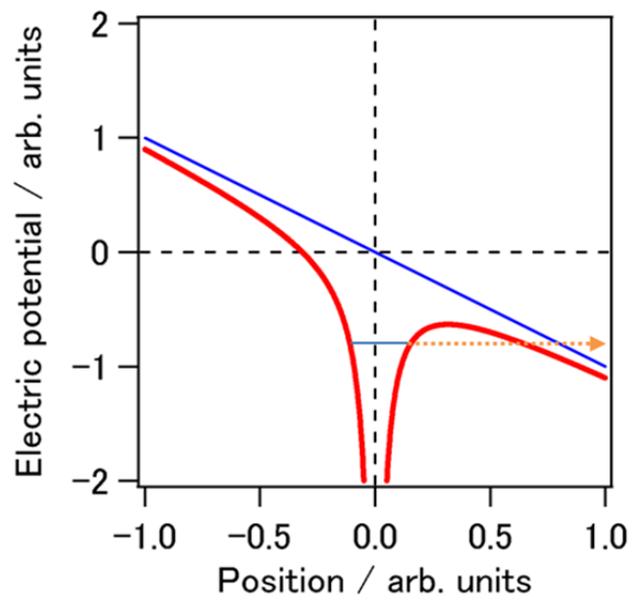
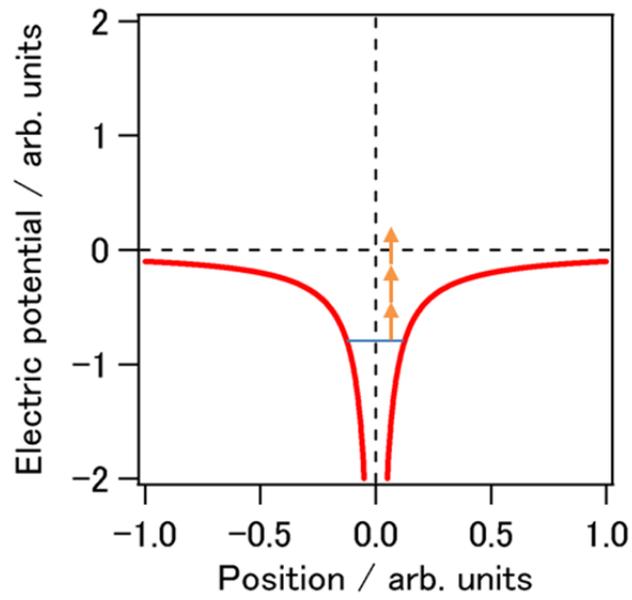


Fig. 2.2 (上) 多光子イオン化のモデル図 (3 光子でイオン化エネルギーを超える場合)
 (下) トンネルイオン化のモデル図 (レーザー電場によるポテンシャル (青線) が加わり、静電ポテンシャルのバリアを抜ける場合)

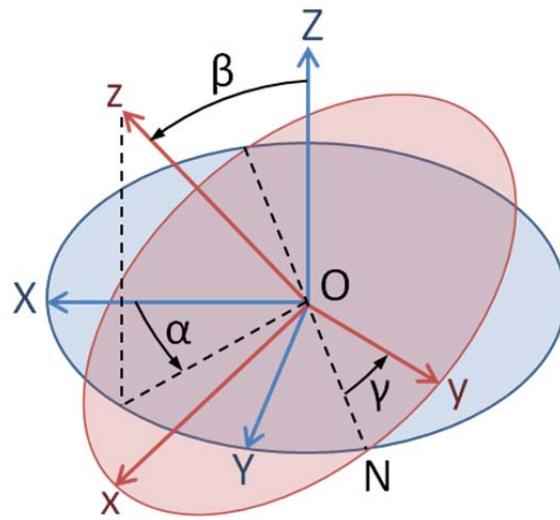


Fig. 2.3 空間座標 (X, Y, Z) における分子の配向を表すオイラー角

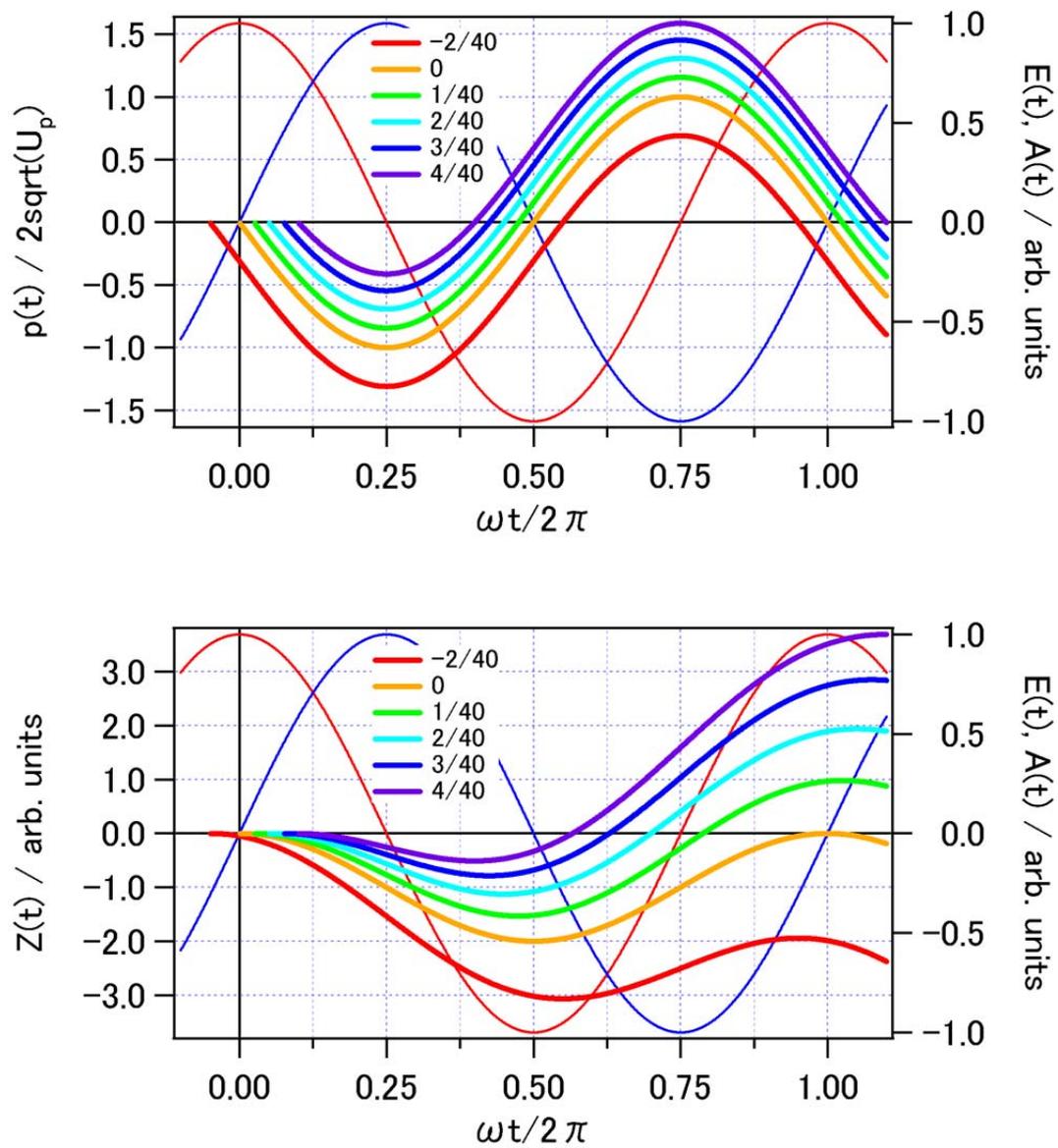


Fig. 2.4 異なるイオン化時刻 ($\omega t_0/2\pi$) におけるレーザー電場中での電子の運動

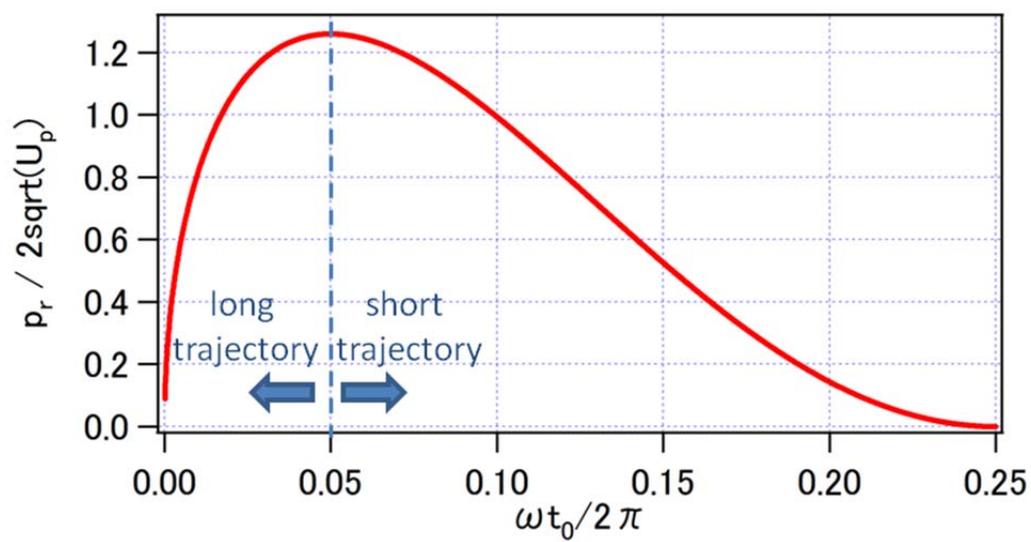


Fig. 2.5 異なるイオン化時刻 ($\omega t_0/2\pi$) における再衝突運動量 p_r

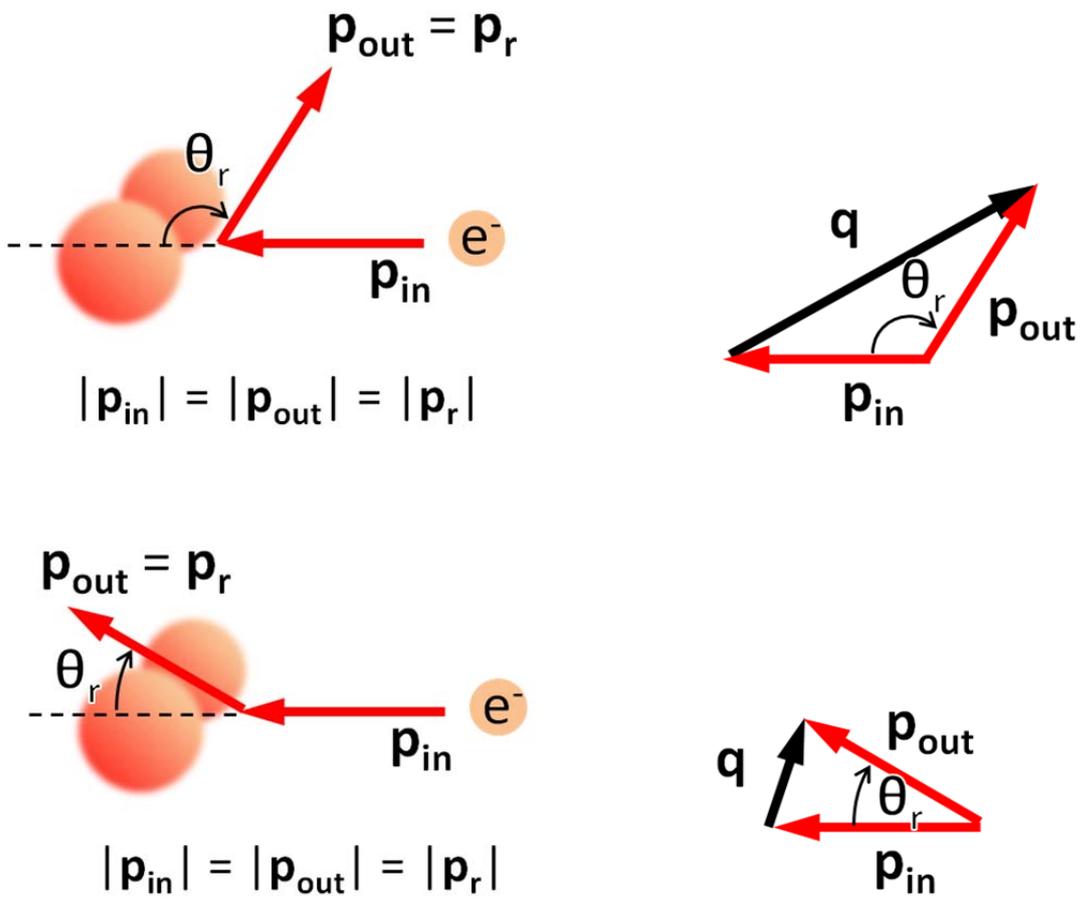


Fig. 2.6 弾性散乱における散乱角/再散乱角 θ_r と運動量移行 \mathbf{q}
 (上) 後方散乱、(下) 前方散乱

Table 2.1 X線散乱や電子線散乱における典型的なパラメータの値

手法	入射粒子のエネルギー / keV	散乱角 / deg.	運動量移行 / \AA^{-1}
X線散乱	8	90	6
電子線散乱	30	4	6
光電子再散乱	0.05	110	6

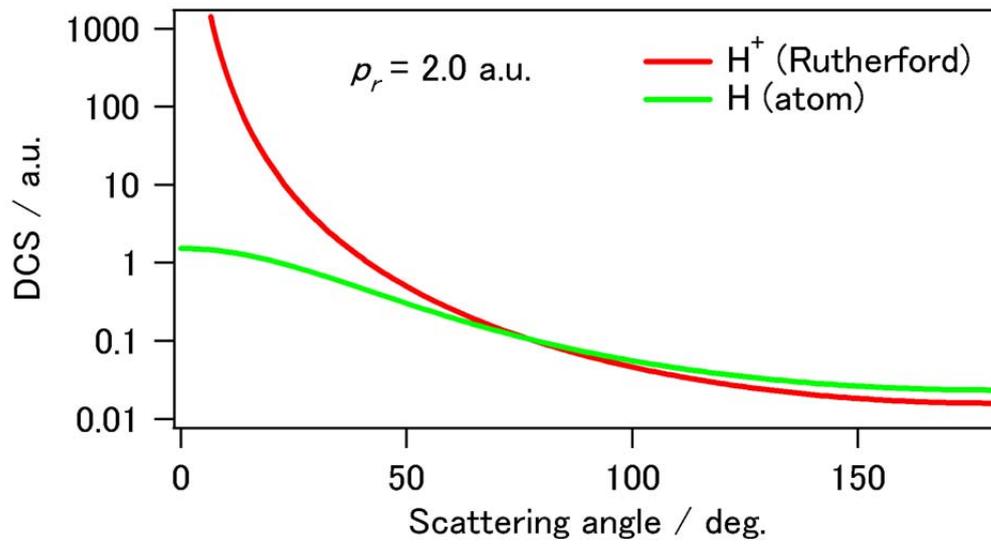


Fig. 2.7 陽子 (H^+) と水素原子 (H) の微分散乱断面積の比較

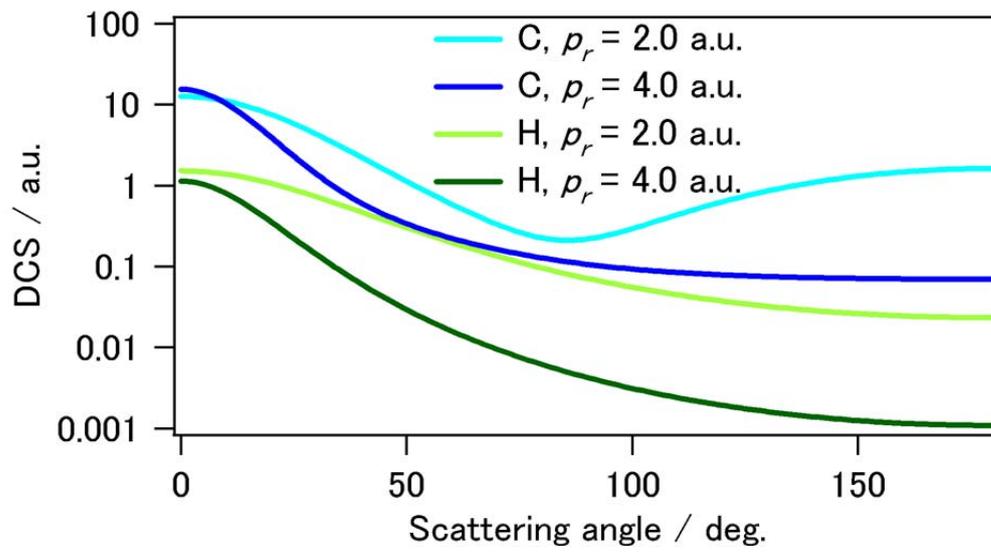


Fig. 2.8 異なる衝突運動量 p での H 原子と C 原子の微分散乱断面積の比較

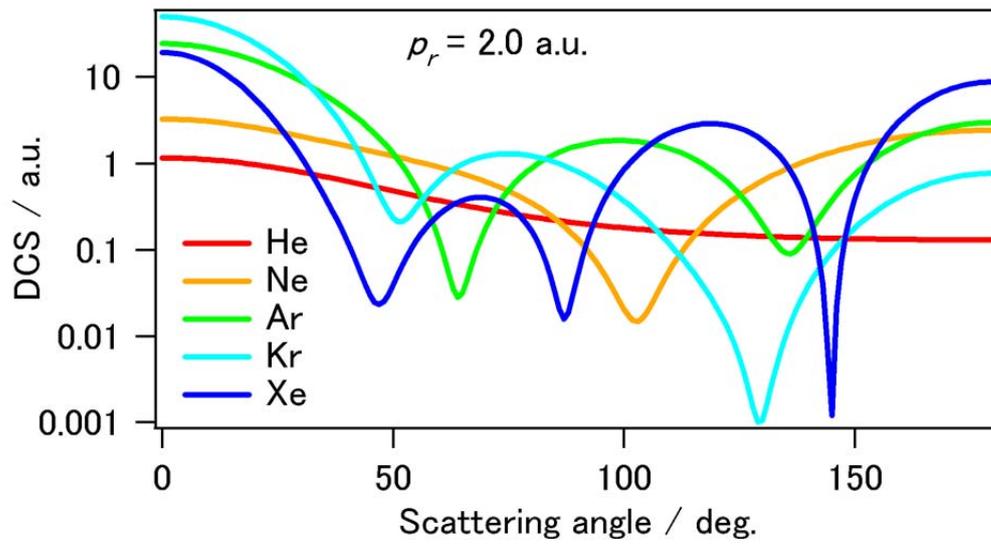


Fig. 2.9 希ガス原子の微分散乱断面積の比較

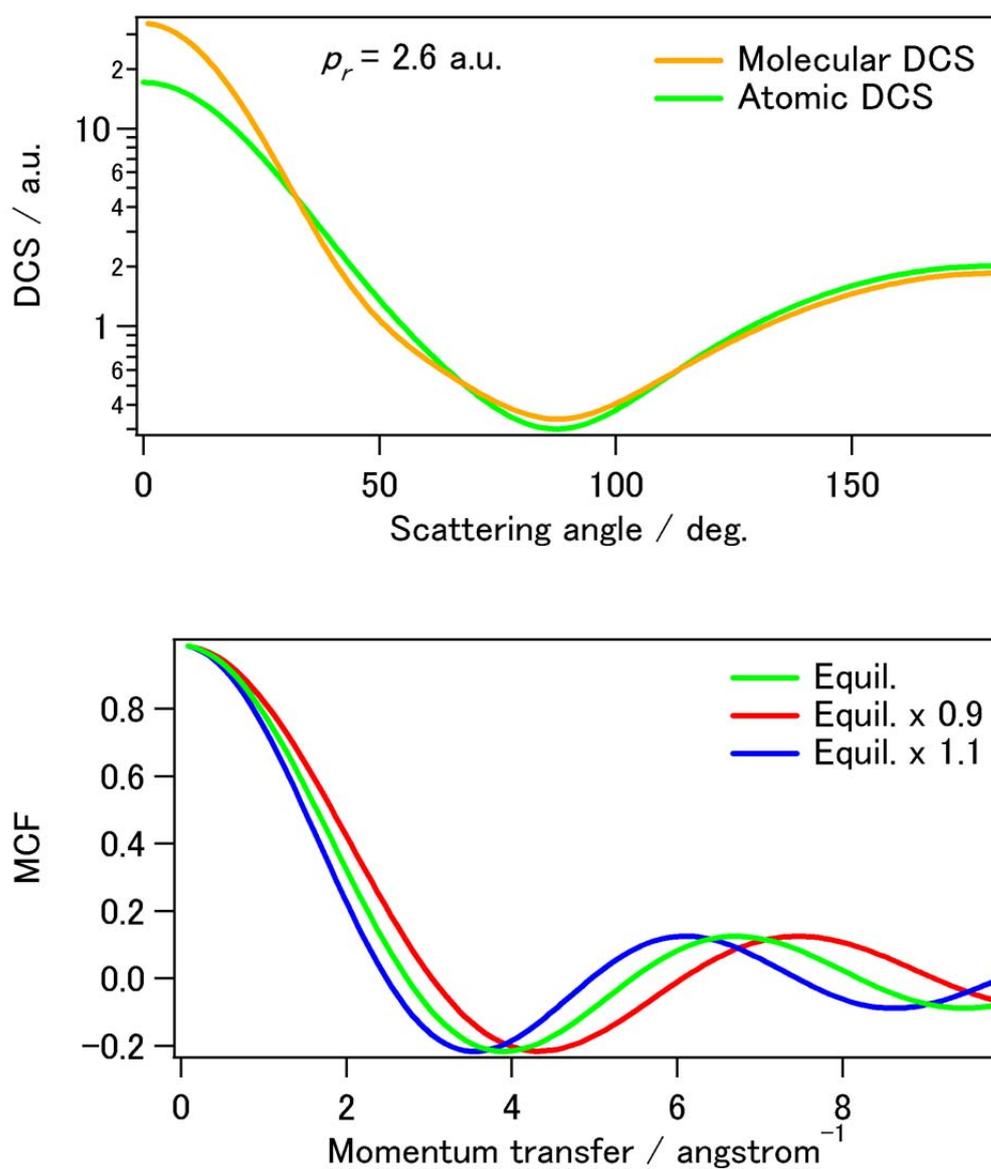


Fig. 2.10 (上) 独立原子モデルにより理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積
 (下) 独立原子モデルにより理論的に求めた NO 分子の MCF

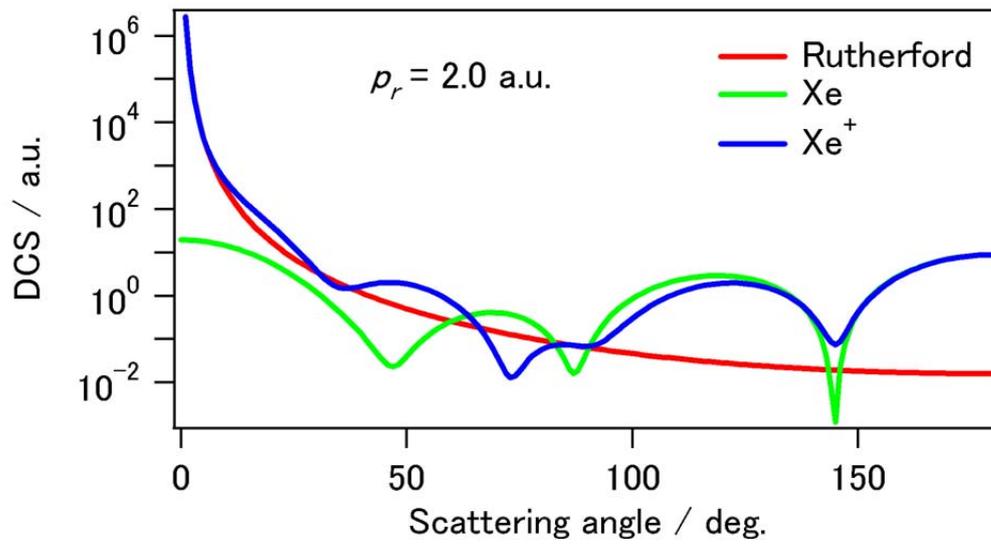


Fig. 2.11 Xe 原子と Xe 原子イオンの微分散乱断面積の比較

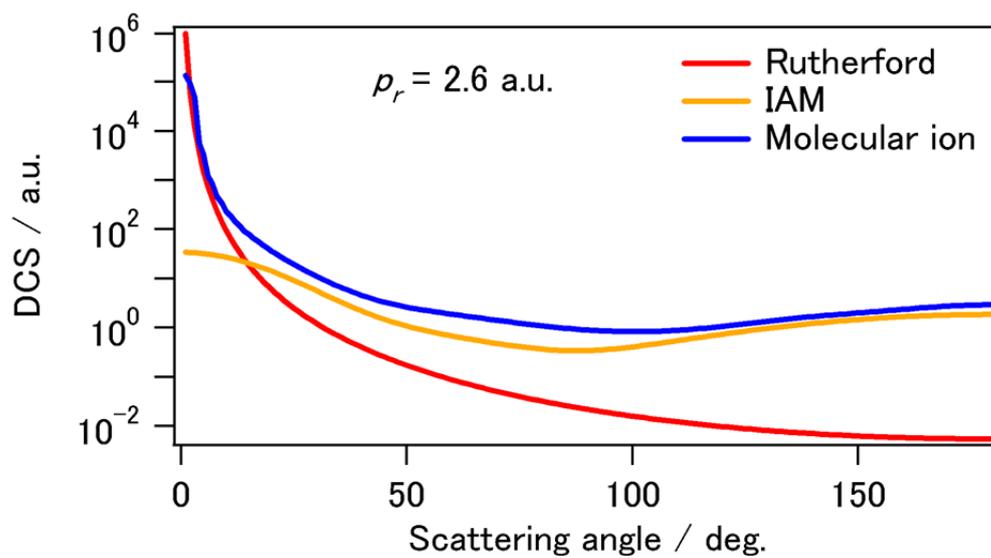


Fig. 2.12 独立原子モデルと分子イオンポテンシャルの計算から求めた NO 分子の微分散乱断面積の比較

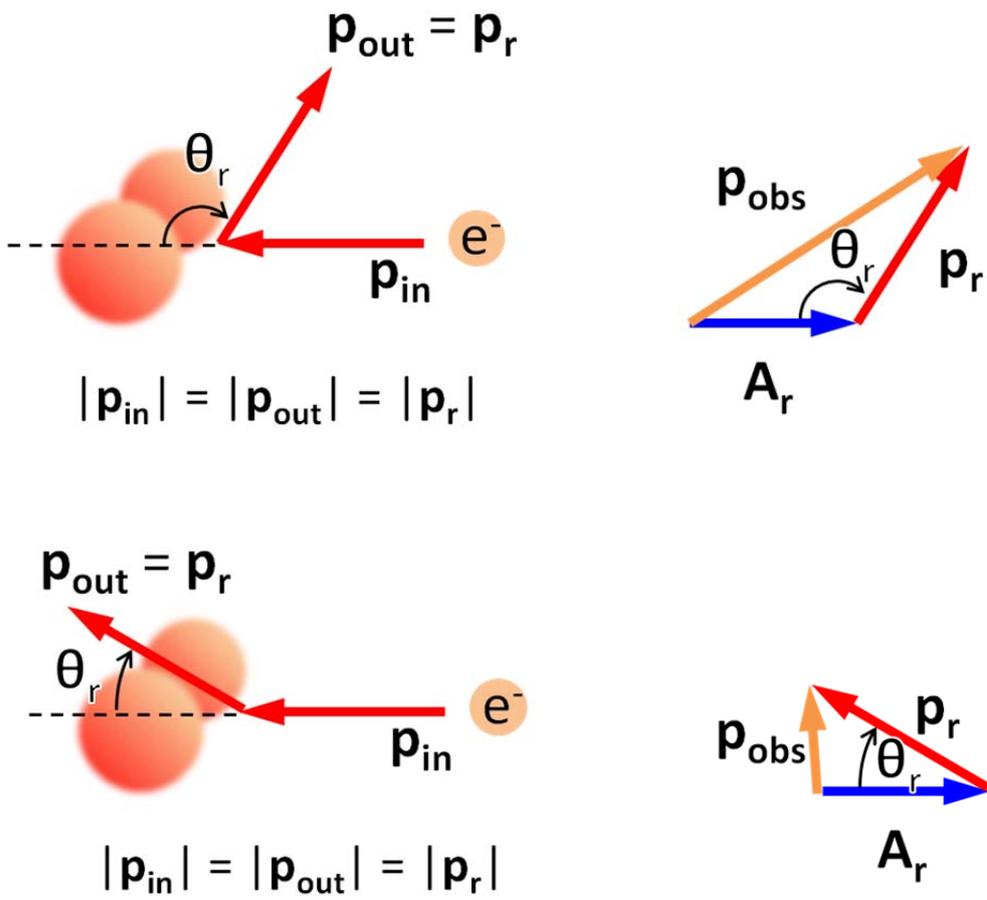


Fig. 2.13 再衝突の直後の運動量ベクトル \mathbf{p}_r とベクトルポテンシャル \mathbf{A}_r の関係
 (上) 後方散乱、(下) 前方散乱

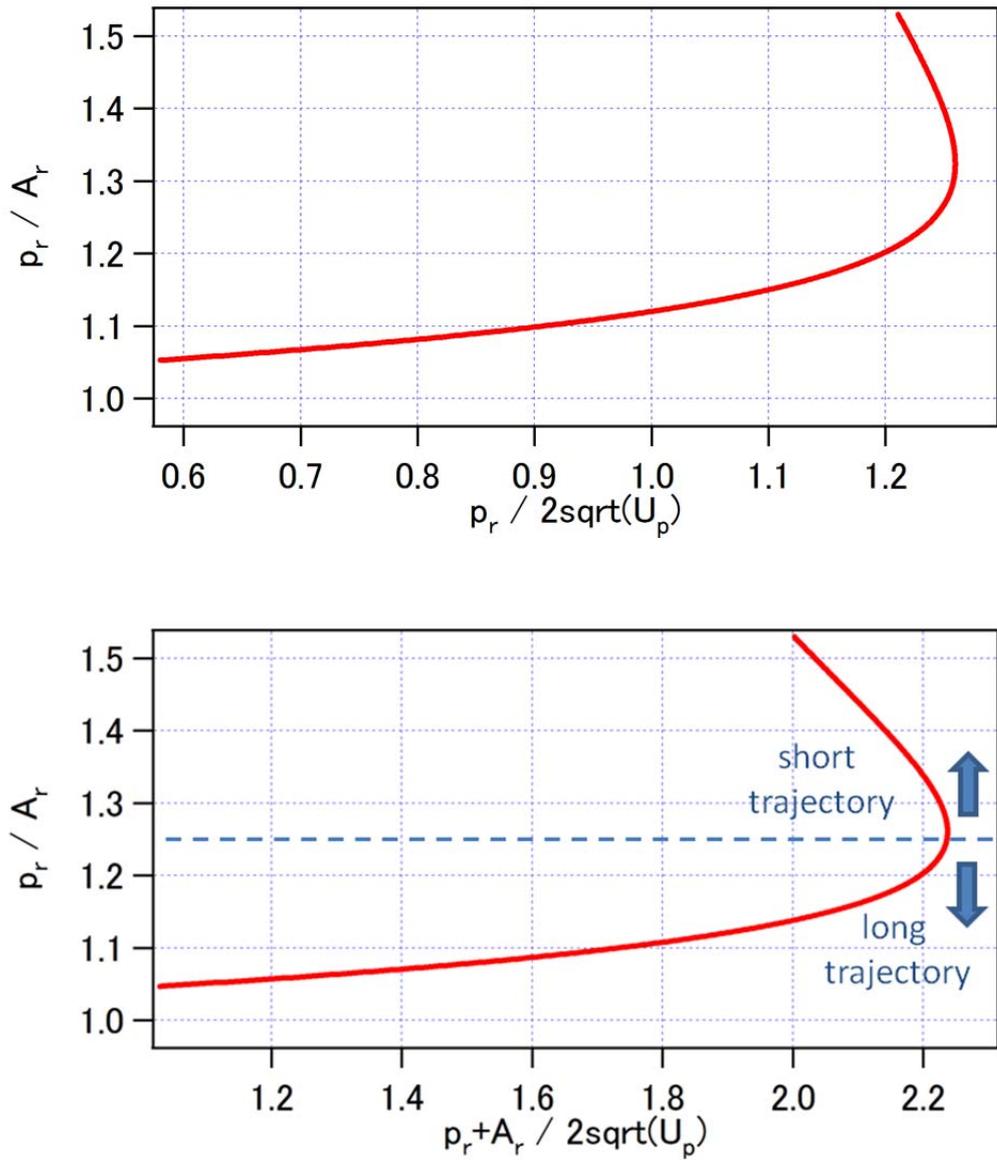


Fig. 2.14 p_r/A_r の比の値

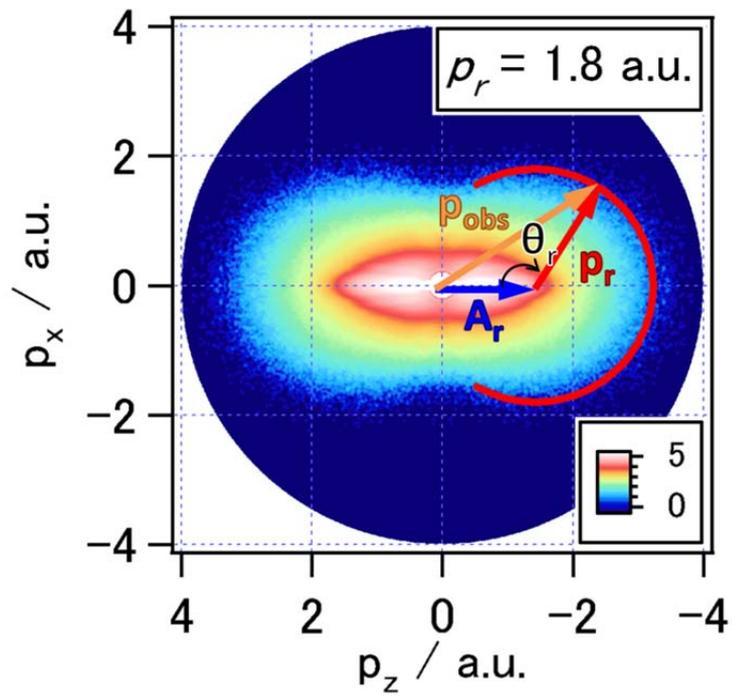


Fig. 2.15 角度分解再散乱電子スペクトルの例

(p_z : レーザー電場と平行な向きの運動量成分, p_x : レーザー電場と垂直な向きの運動量成分, p_r : 再衝突運動量, θ_r : 再散乱角, A_r : ドリフト運動量, p_{obs} : 実験で直接測定される運動量, 運動量の単位は原子単位)

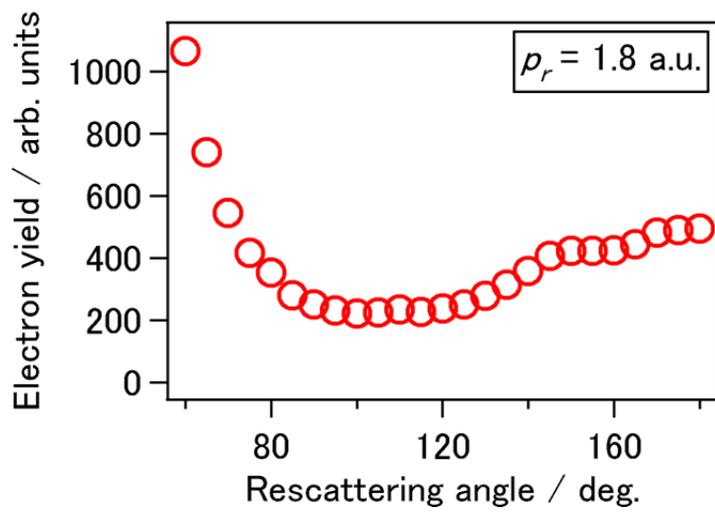


Fig. 2.16 角度分解再散乱電子スペクトル (Fig. 2.15) から抽出した微分散乱断面積

参考文献

- [1] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [2] G. G. Paulus *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, L703 (1994).
- [3] Z. Chen *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 061001 (2009).
- [4] L. V. Keldysh, Sov. Phys. JEPT **20**, 1307 (1965).
- [5] F. H. M. Faisal, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **6**, L89 (1973).
- [6] H. R. Reiss, Phys. Rev. A **22**, 1786 (1980).
- [7] M. V. Ammosov *et al.*, Sov. Phys. JEPT **64**, 1191 (1986).
- [8] X. M. Tong *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002).
- [9] O. I. Tolstikhin *et al.*, Phys. Rev. A **84**, 053423 (2011).
- [10] L. B. Madsen *et al.*, Phys. Rev. A **85**, 053404 (2012).
- [11] T. K. Kjeldsen *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 2033 (2004).
- [12] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. A **88**, 023402 (2013).
- [13] S. Ohmura *et al.*, J. Chem. Phys. **141**, 114105 (2014).
- [14] O. I. Tolstikhin *et al.*, Phys. Rev. A **89**, 013421 (2014).
- [15] I. Y. Tolstikhina *et al.*, Phys. Rev. A **90**, 053413 (2014).
- [16] A. T. Le *et al.*, Phys. Rev. A **80**, 013401 (2009).
- [17] S. Micheau *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 013417 (2009).
- [18] Z. Chen *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 033409 (2009).
- [19] NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database, <https://www.nist.gov/srd/database-64-32>
- [20] A. Jablonski *et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data **33**, 409 (2004).
- [21] F. Salvat *et al.*, Comput. Phys. Commun. **165**, 1571 (2005).
- [22] J. Xu *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 033403 (2010).
- [23] ePolyScat, <http://www.chem.tamu.edu/rgroup/lucchese/ePolyScat.E2.manual/manual.html>
- [24] F. A. Gianturco *et al.*, J. Chem. Phys. **102**, 5743 (1995).
- [25] F. A. Gianturco *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 6144 (1998).
- [26] C. I. Blaga *et al.*, Nature **483**, 194 (2012).
- [27] M. G. Pullen *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7262 (2015).
- [28] Y. Huismans *et al.*, Science **331**, 61 (2011).
- [29] H. Geiseler *et al.*, Phys. Rev. A **94**, 033417 (2016).
- [30] T. Morishita *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 013903 (2008).

第3章

実験

光源

試料原子・分子のトンネルイオン化とそれに引き続く光電子の再散乱を誘起するレーザー光源として、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーシステム (Quantronix 社製 Integra) および光パラメトリック増幅器 (optical parametric amplifier; OPA; Light Conversion 社製 TOPAS) を用いた。

システムは、モード同期 Ti:Sapphire レーザーの出力 (800 nm, 100 fs, 250 mW, 80 MHz; Coherent 社製 Vitesse) を Nd:YLF レーザーの第 2 高調波 (527 nm, 100 ns, 10 W, 1 kHz; Quantronix 社製 Darwin) で励起した 2 つの Ti:Sapphire 結晶で構成される再生増幅器 (regenerative amplifier; RGA) とマルチパス増幅器 (multi pass amplifier; MPA) によりチャープパルス増幅 (chirped pulse amplification; CPA) する構成となっている。中心波長 800 nm, パルス幅 100 fs, 平均出力 1.5 W, 繰り返し周波数 1 kHz の最終出力が得られる。

OPA では signal 光として 1200 - 1600 nm 程度、idler 光として 1600 - 2400 nm 程度の範囲の波長に変換され、合わせて 300 - 500 mW 程度の平均出力が得られる。1200 - 1600 nm 高反射のセパレータで signal 光と idler 光を分割し、必要な方を実験で用いた。いずれのレーザー光源においても直線偏光が得られる。

真空槽

気相中の孤立原子・分子から生成するイオンおよび、放出される電子を検出するため、実験は真空中で行われる。排気速度 1000 L/s と 60 L/s のターボ分子ポンプ (turbo molecular pump; TMP) を直列に接続して真空排気を行い、残留ガスのイオン化の影響を抑えるために 10^{-10} Torr オーダーの真空度を維持している。

試料はレーザー光の集光点近傍に設置された銅製のノズルから漏れ出し分子線 (effusive gas beam) として真空槽内に供給される。供給量はノズル内の試料の圧力を調整することで行い、後述の MCP 検出器の動作真空度の上限である 10^{-6} Torr 程度を上限として真空槽内の真空度が一定に維持されるように調整した。液体試料に関しては、試料の入った容器を真空配管に接続して凍結脱気を行い、ニードルバルブの開閉量により試料蒸気の供給量を調整した。

光学系

レーザーシステムからの出力には主に誘電体多層膜ミラー、OPA からの出力には主に銀コートミラーを用いて光路を作っている。レーザーシステム直後の誘電体多層膜ミラーからの透過光を高速フォトダイオードで検出し、その信号を後述の時間計測の基準として用いている。連続可変 ND (neutral density) フィルターを用いてレーザー光のパルスエネルギーを調整している。1/2 波長板を用いて偏光方向を変化させている。レーザー光は石英製の $f = +700$ mm の球面平凸レンズで予備的に集光しつつ、石英窓を通して真空槽内に入り、銀コートされた $f = +75$ mm の球面凹面鏡で集光される。凹面鏡から集光点までの距離は 60 mm である。大きな光強度を要しない場合は、集光前のレーザー光のビーム径を光路上のアイリスにより小さくして集光を緩くすることで focal volume effect が小さくなるようにした。

イオン・電子計測系

真空槽内に飛行時間 (time of flight; TOF) 型イオン分光器と飛行時間型電子分光器が、レーザー光の集光点を共有するように向かい合わせに設置されている。地磁気や装置からの磁場の影響を抑えるために、真空槽の周りには3組のヘルムホルツコイルを設置しており、電子の drift tube 近傍での磁場の大きさが最小となるようにコイルの電流値を設定した。これにより磁場の大きさは地磁気の1/10程度になっている。レーザー光照射によって生成するイオンは80 mm径のMCP (micro channel plate) とDLD (delay line detector; RoentDek社製Hex80)によって検出され、電子は40 mm径のMCPによって検出される。電子の drift tube は長さ264 mmであり、field-freeの条件で測定を行った。このときの電子の検出立体角は $0.0014 \times 4\pi$ srである。MCPおよびDLDからのパルス信号はDC成分とデカップルされた後、前置増幅器 (preamp) とCFD (constant fraction discriminator) を通り、TDC (time-to-digital converter; RoentDek社製TDC8PCI2) へ入力される。TDCのスタートトリガーには、前述のレーザー光をフォトダイオードで検出して得られた信号を前置増幅器とCFDを通して入力している。TDCではスタートトリガーの信号とMCPからの信号の時間差が記録され、イオンおよび電子の飛行時間にオフセットを足したものが計測される。TDCは1つのevent (1回のトリガーつまりレーザーパルス1発に対応する) で最大で4 hitsの時刻を記録することができる設定にしている。つまり、1つのeventで最大で4つのイオンまたは電子を検出できる。また、TDCの時間のbinの大きさは1つあたり0.5 nsに設定している。

イオンの質量の校正

イオンの測定では、加速電場により一定の運動エネルギーがイオンに与えられ一定の距離を飛行すると仮定すると、質量電荷比と飛行時間の関係は以下のように表される。

$$\frac{m_i}{q_i} = C_i (t_i - t_{i0})^2$$
$$t_i = t_{i0} + C'_i \sqrt{\frac{m_i}{q_i}}$$

m_i : イオンの質量

q_i : イオンの電荷

C_i, C'_i : 比例定数

t_i : TDCでのイオンの検出時刻

t_{i0} : 飛行時間の原点 (オフセット)

キセノン原子の同位体シリーズや酸素分子、水分子などの質量が既知のイオン種のうち2つの飛行時間を測定し、その結果から比例定数と時間原点を求めることで飛行時間を質量電荷比に変換した。Fig. 3.2に実際に測定したイオンの飛行時間スペクトルと校正により得られた質量スペクトルを示す。

電子のエネルギーの校正

電子の測定では、ある運動エネルギーを持った電子が一定の距離を等速運動すると仮定すると、エネルギーと飛行時間の関係は以下のように表される。

$$E_e = \frac{C_e}{(t_e - t_{e0})^2}$$

$$t_e = t_{e0} + \frac{C'_e}{\sqrt{E_e}}$$

E_e : 電子の運動エネルギー

C_e, C'_e : 比例定数

t_e : TDC での電子の検出時刻

t_{e0} : 飛行時間の原点 (オフセット)

波長 400 nm のレーザー光を用い、キセノン原子の ATI によって生成した電子の飛行時間を測定しエネルギーの校正を行った。ATI で生成する電子のエネルギーは次のように表される。

$$E_e = nh\nu - I_p - U_p$$

n : 吸収光子数

h : Planck 定数

ν : レーザー電場の振動数

I_p : イオン化エネルギー

U_p : ponderomotive energy

1 光子のエネルギーに相当する間隔のピークが並ぶ。スピン軌道相互作用により異なる 2 つのイオン化エネルギーが存在し、そのエネルギー間隔のピークも並ぶ。また、イオン化エネルギーは ponderomotive shift により変化するので、 U_p を変えながら、つまりいくつかの異なる光強度で測定を行った。飛行時間の時間原点は、イオン測定用の加速電場を与えたときの電子の運動エネルギーと飛行時間の関係から独立に求めた。これらの測定で得られたデータをいくつかのパラメータで global fit することで飛行時間をエネルギーおよび運動量に変換した。

レーザー光強度

再散乱電子スペクトルのカットオフ付近のエネルギーが $10U_p$ となることから実効的なレーザー光強度を見積もった。 U_p の単位を eV、レーザー光のピーク強度 I の単位を TW/cm^2 、波長 λ の単位を nm で表した場合には以下の関係となる。

$$U_p = 9.33729I\lambda^2 \times 10^{-8}$$

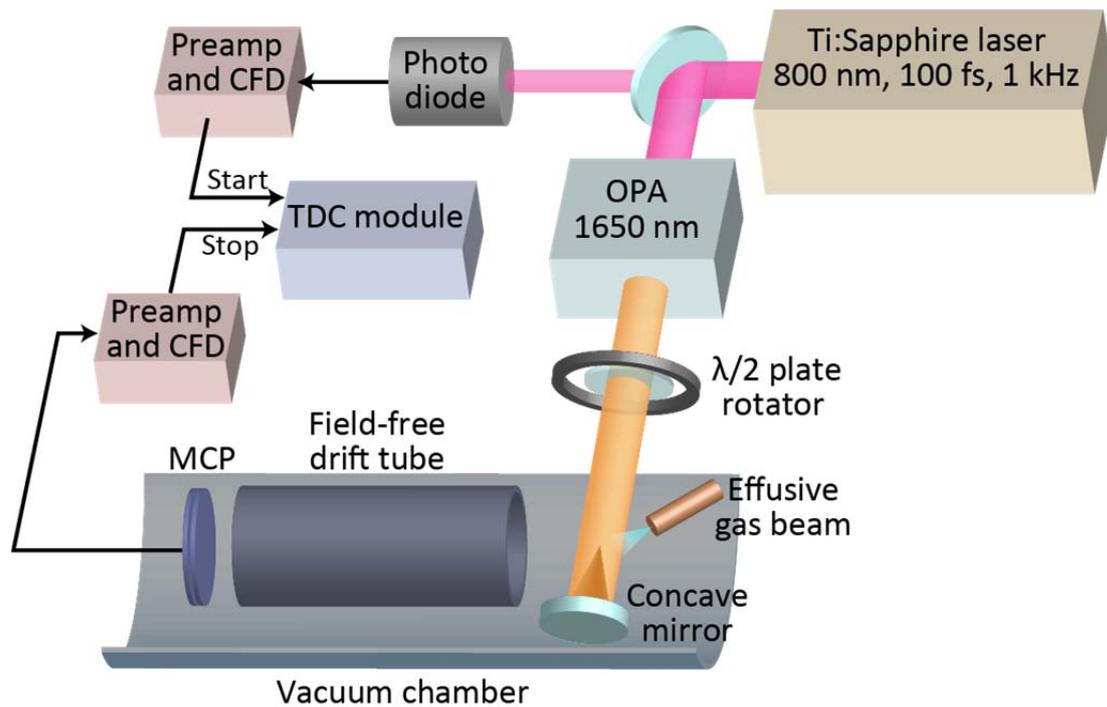


Fig. 3.1 実験装置

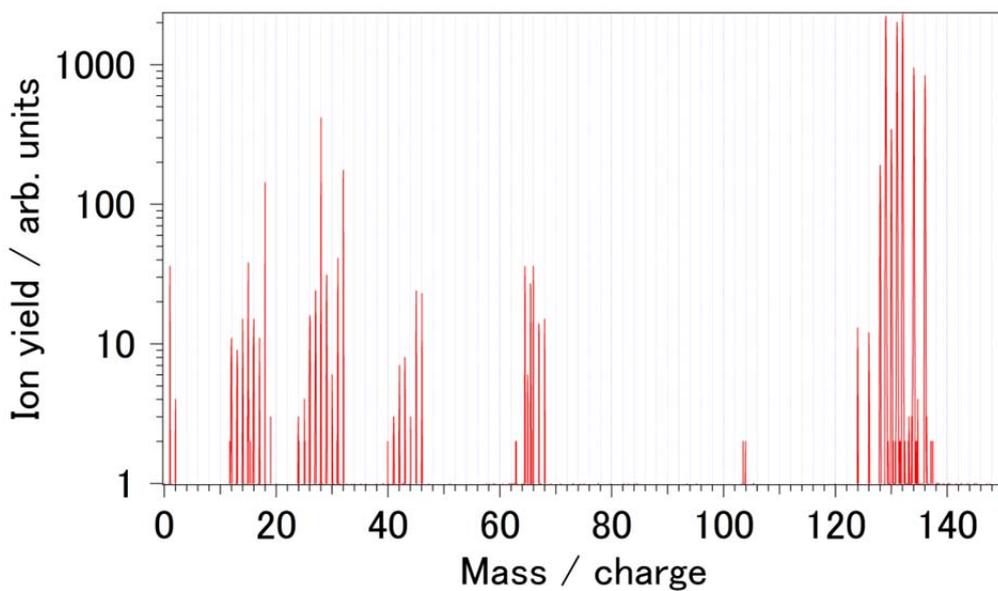
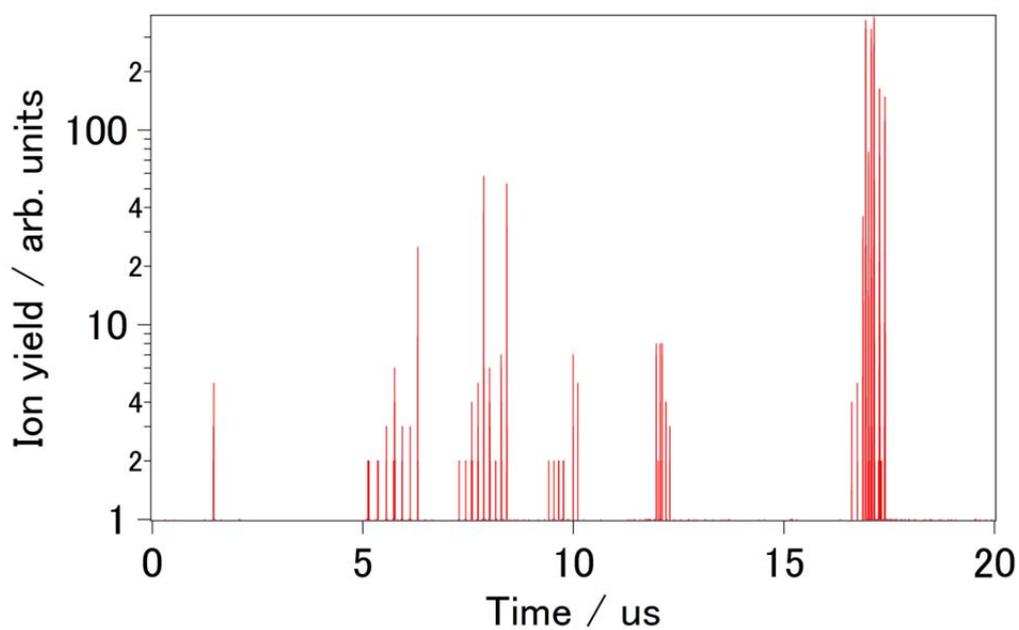


Fig. 3.2 (上): Xe 原子を試料として波長 400 nm のレーザー光を用いて測定したイオンの飛行時間スペクトル (飛行時間は TDC の検出時刻の値であり、オフセットを含んでいる。)
 (下): 上の結果をもとに校正を行って横軸を質量電荷比に直したもの

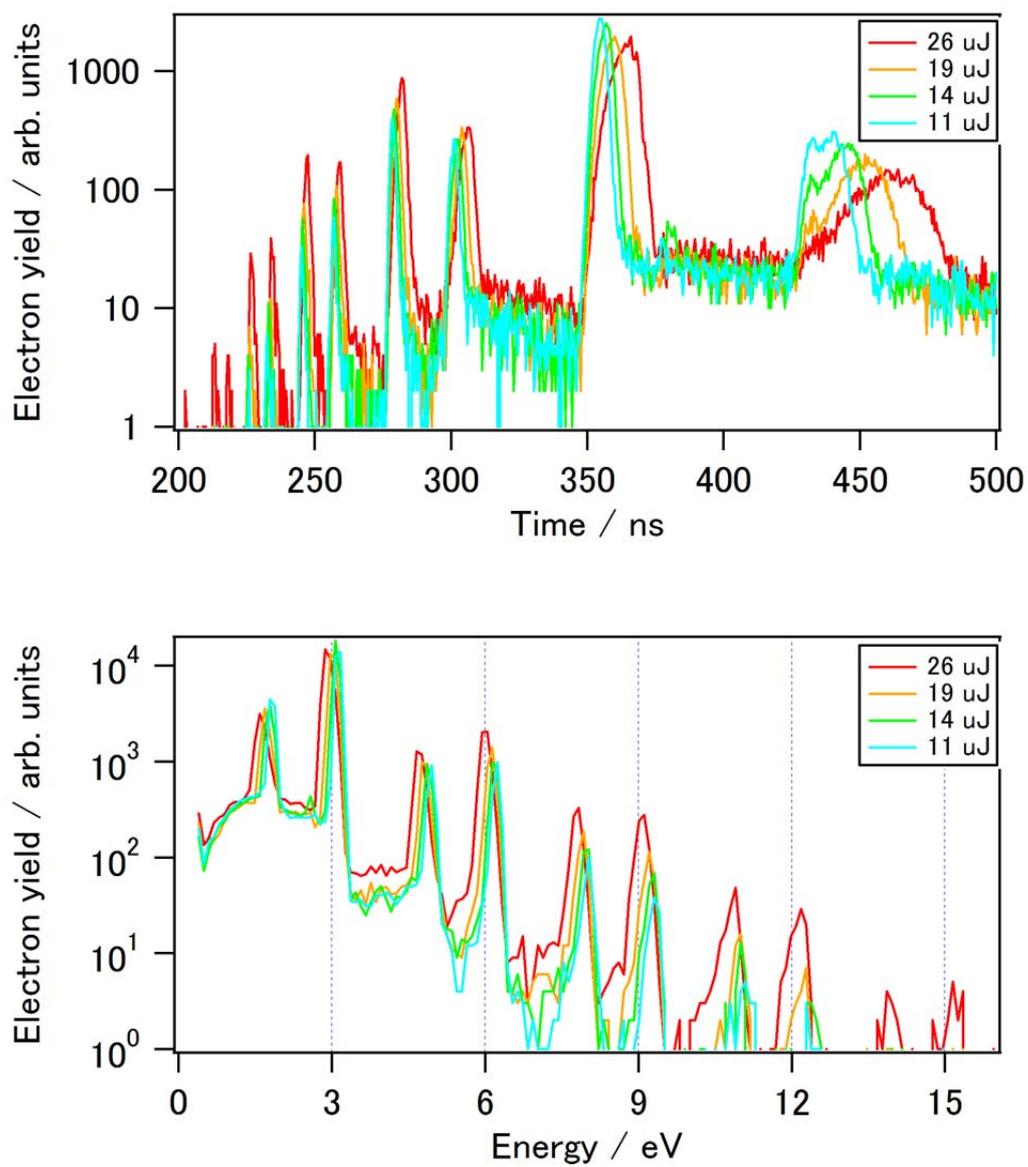


Fig. 3.3 (上): Xe 原子を試料として波長 400 nm のレーザー光を用いて強度を変えて測定した電子の飛行時間スペクトル (飛行時間は TDC の検出時刻の値であり、オフセットを含んでいる。)
 (下): 上の結果をもとに校正を行って横軸をエネルギーに直したもの

第 4 章

ベンゼン分子での独立原子モデルを用いての結合長の決定

これまでに実験されてきた分子より大きく複雑である分子で実験を行い、結合長を求めることを目指す。そのような分子としてまず、対称性が良い平面分子である C_6H_6 (ベンゼン) 分子を用いて実験を行う。 C_6H_6 分子は結合が C-C と C-H の 2 種類のみであるため幾何構造のパラメータ化が比較的容易である。また、対称性の良さは電子波による干渉に寄与する原子のペアが増すことを意味し、明瞭な干渉構造を捉えることができるのではないかと期待される。また、有機化学をはじめとする化学一般から見ても、二原子分子などと比べてベンゼン環を持つ化合物の反応性や幾何構造的な特徴、物理化学的性質には大きな興味を持たれ、非常に重要な物質であると言える。 C_6H_6 分子での実験は、再散乱電子による分子イメージングを多様な化合物へと展開していく重要な一歩となると考えられる。

Fig. 4.1 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて測定した質量スペクトルを示す。 C_6H_6 分子 1 価イオンが主に観測されている。残留ガスや多価イオン化などの影響はここでは 1 桁以上小さい。

Fig. 4.2 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C_6H_6 分子の再散乱電子スペクトルおよびカットオフのエネルギーをレーザー光のパルスエネルギーに対してプロットしたものを示す。スペクトルは偏光方向を検出器方向 (水平方向) に固定して測定した。エネルギー軸方向に対して 20 eV の幅の矩形窓でスムージングをしている。光強度を大きくするに従って観測される電子のエネルギーも大きくなっていくのが分かる。それぞれの光強度でのスペクトルにおいて、生成電子数がプラトーから 2 桁減少したときのエネルギーをカットオフエネルギーとし、以下の式により直線を当てはめることで係数を $a = 0.93498$, $b = 0.81718$ と決定し、レーザー光のパルスエネルギーとの関係を求めた。

$$\log(\text{electron cutoff energy / eV}) = a + b \log(\text{laser pulse energy / } \mu\text{J})$$

カットオフエネルギーを $10U_p$ とするとレーザー光のピーク強度は第 3 章に示した関係によって求められる。

Fig. 4.3 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C_6H_6 分子の角度分解再散乱電子スペクトルを示す。2 つの運動量 (p_x, p_y) 軸方向に対して 0.1 a.u. の幅の矩形窓でスムージングをしている。レーザー光のパルスエネルギーはそれぞれ 120 μJ , 180 μJ であるので、上の結果からピーク強度はそれぞれ 170 TW/cm^2 , 240 TW/cm^2 と求められた。ピーク強度 170 TW/cm^2 では再衝突運動量 p_r が最大で 3.1 a.u. 程度の電子が観測されている。エネルギーに直すと 130 eV 程度、ド・ブロイ波長では 1.1 \AA であり、 C_6H_6 分子の C-C 結合長 (1.39 \AA) あるいは C-H 結合長 (1.09 \AA) と同じ程度になっていることが分かる。

Fig. 4.4 に MO-ADK によって理論的に求めた C_6H_6 分子のトンネルイオン化確率の角度分布を配向角 β , γ に対して示す。 C_6H_6 分子は 2 つの HOMO が縮退しており、一方の HOMO からのイオン化確率はもう片方のイオン化確率の γ を 90 deg. 回転させたものになる。これら 2 つの HOMO の寄与を平均したイオン化確率もあわせて示す。微分散乱断面積はこの 2 つの HOMO に関して平均したイオン化確率によって平均化される。

Fig. 4.5 と Fig. 4.6 に Fig. 4.3 に示したピーク強度 170 TW/cm^2 で測定したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積とその原子成分を示す。実験結果は再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、再散乱角 (θ_r) 軸方向に対

して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。ドリフト運動量 A_r を古典的な運動方程式から求めて抽出した結果 (long trajectory) と $p_r/A_r = 1.26$ の一定の関係となるようにして抽出した結果を比較している。古典計算を用いた結果の方が特に再散乱角 180 deg. 付近で理論的に求めた微分散乱断面積あるいはその原子成分との一致が良く、ドリフト運動量の見積もりがより適切にできていると考えられる。以降の解析では、古典的にドリフト運動量を見積もって微分散乱断面積を抽出する。

Fig. 4.7 と Fig. 4.8 に Fig. 4.3 に示したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積とその原子成分を示す。実験結果は同様に再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、再散乱角 (θ_r) 軸方向に対して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。 p_r が変化するにつれて角度分布が変化する様子が見られる。また、いずれの光強度でも実験結果と原子成分がよく似た傾向を示しており、レーザー光の条件が異なるデータ同士もほぼ似通った結果となっている。このことから、分子の性質に由来する信号を捉えられていると考えられる。実験結果から抽出した微分散乱断面積は原子成分に対して明らかに振動している様子が見られ、理論的に求めた分子の微分散乱断面積とも傾向が似ている。結合長の情報を含んだ干渉構造が見えていると期待される。

Fig. 4.9 に Fig. 4.7 あるいは Fig. 4.8 に示した実験結果から求めた MCF と独立原子モデルから理論的に求めた MCF を示す。再衝突運動量 p_r が小さな領域では、実験と理論ともに運動量移行 $q = 5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に大きなピークを持つ振動構造がはっきりと見られる。一方で、再衝突運動量 p_r が大きな領域では、振動構造が不明瞭になっていくのが分かる。これは、 p_r が大きくなってカットオフに近づくにつれて古典的に求めた p_r と A_r の関係が大きく変化していき、 A_r の異なる再散乱電子の寄与が混合して分離するのが難しくなっていくことが理由の 1 つとして考えられる。以降は再衝突運動量 p_r が 1.9, 2.0, 2.1 a.u. の結果に注目する。

Fig. 4.10 に再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. において結合長を変えながら独立原子モデルから理論的に MCF を求め、実験結果との残差の 2 乗和を求めた結果とカイ 2 乗値を求めた結果を比較して示す。残差の 2 乗和およびカイ 2 乗値は結合長の変化に対して明瞭に極小を持っている。この極小値をとるときの結合長を実験的に導かれる結合長とする。残差の 2 乗和では C-C 結合が 1.52 Å、C-H 結合が 1.10 Å と求められ、カイ 2 乗値では C-C 結合が 1.54 Å、C-H 結合が 1.06 Å と求められた。中性の C_6H_6 分子の平衡構造では C-C 結合が 1.39 Å、C-H 結合が 1.09 Å であるので、残差の 2 乗和を用いた結果の方がより平衡構造に近い値を与える。図に示したのは $p_r = 2.0$ a.u. における結果のみであるが、他の再衝突運動量においても同様の傾向が見られる。残差の 2 乗和とカイ 2 乗値の違いは残差を統計的な誤差で規格化するかどうかの違いである。今回の実験結果では、統計的な誤差は比較的小さいものの系統的な誤差が大きいため、統計的な誤差を評価する量であるカイ 2 乗値の概念に適合しにくいと考えられる。

Fig. 4.11 に異なる再衝突運動量 p_r において結合長を変えながら独立原子モデルから理論的に MCF を求め、実験結果との残差の 2 乗和を求めた結果を示す。それぞれの再衝突運動量において明瞭に極小が見られ、その位置から結合長を求めた。 $p_r = 1.9$ a.u. では C-C 結合が 1.54 Å、C-H 結合が 1.16 Å、 $p_r = 2.0$ a.u. では C-C 結合が 1.52 Å、C-H 結合が 1.10 Å、 $p_r = 2.1$ a.u. では C-C 結合

が 1.46 Å、C-H 結合が 1.20 Å と求められた。得られた結合長の値をまとめて Table 4.1 に示す。いずれも平衡構造よりもやや大きな値であるが、その違いは 10 %程度である。異なる再衝突運動量、つまり異なる電子波の波長においてもほぼ同じ結合長が得られたことから、観測された微分散乱断面積の振動構造あるいは MCF が分子の幾何構造による電子波の干渉由来であると考えられる。

Fig. 4.12 に実験結果から求めた MCF と理論的に求めた平衡構造および Fig. 4.11 の結果から得られた最適構造における MCF との比較を示す。実験結果と最適構造での MCF はともに傾向がよく似ており、残差の 2 乗和の極小探索による結合長の決定手順が妥当であると言える。また、それらが平衡構造での MCF とも大幅には変わらないことから、平衡構造に近い結合長を導き出せていると考えられる。

再散乱電子によって観測されるのは、厳密にはイオン時刻から数フェムト秒 ($t_r - t_0$) 後の再衝突時刻での分子の構造である。ここでの構造変化はほとんどないと仮定して中性分子の平衡構造との比較をしてきた。中性状態とイオン状態での分子の振動数や結合長の情報をまとめたものを Table 4.2 に示す。C₆H₆ 分子はイオン状態では Jahn-Teller 歪みにより対称性が崩れるとされているが[1]、振動数や結合長の変化はそれほど大きくないと見られる。N₂ 分子、O₂ 分子での先行研究では、イオン状態への Frank-Condon 遷移からの核波束の時間発展のシミュレーションが行われている[2]。その結果では、中性状態とイオン状態で結合長に 10 %程度以上の差がある場合には再衝突時刻までにその程度核が動き得るとされている。また、wave packet にも 10 %程度の幅があり、それよりも小さな構造変化を捉えることは難しいとされている。C₂H₂ 分子での先行研究では、得られた結合長の精度についておよそ 10 %程度と見積もられている[3]。これらのことを踏まえると、C₆H₆ 分子では中性状態とイオン状態での結合長に 10 %もの差はないと考えられるため、今回の実験ではイオン状態への遷移に伴う構造変化は捉えられておらず、中性状態に近い構造を見ていたものであると考えられる。また、得られた結合長の精度も 10 %程度であり、先行研究と矛盾するような結果ではなく妥当な値であると言える。

以上の結果から、再散乱電子を利用した分子イメージング手法がより大きく複雑な分子である C₆H₆ 分子でも有効であり、結合長の情報を引き出せることが分かった。しかしながら、実験から得られた MCF と理論的に得られた MCF は完全に一致しているわけではなく、独立原子モデルが必ずしも実験結果を再現するわけではないようである。このことについては、次章での検討事項の 1 つとする。

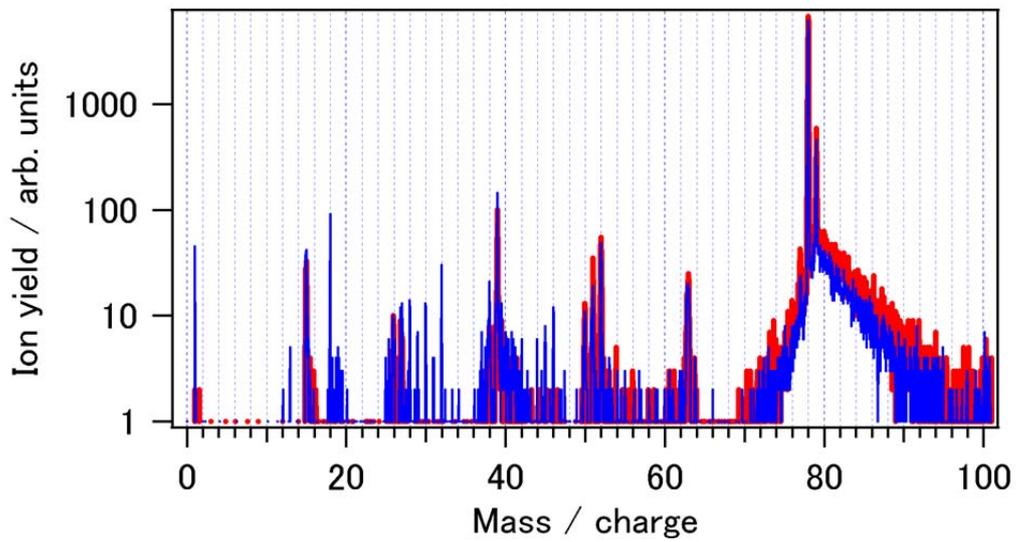
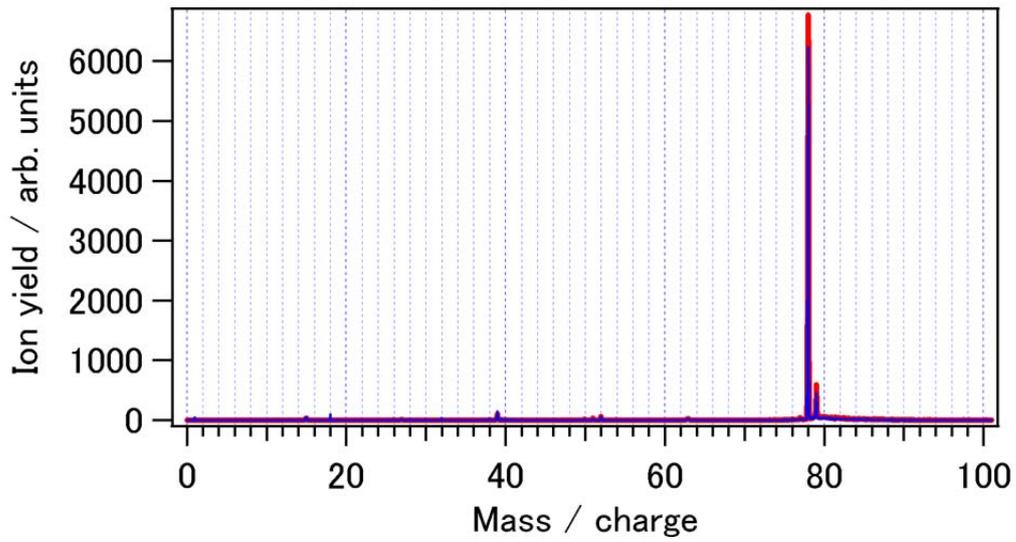


Fig. 4.1 波長 1650 nm のレーザー光を用いて測定した C_6H_6 分子の質量スペクトル (上: 線形表示, 下: 対数表示; —: 36 TW/cm^2 , —: 70 TW/cm^2)

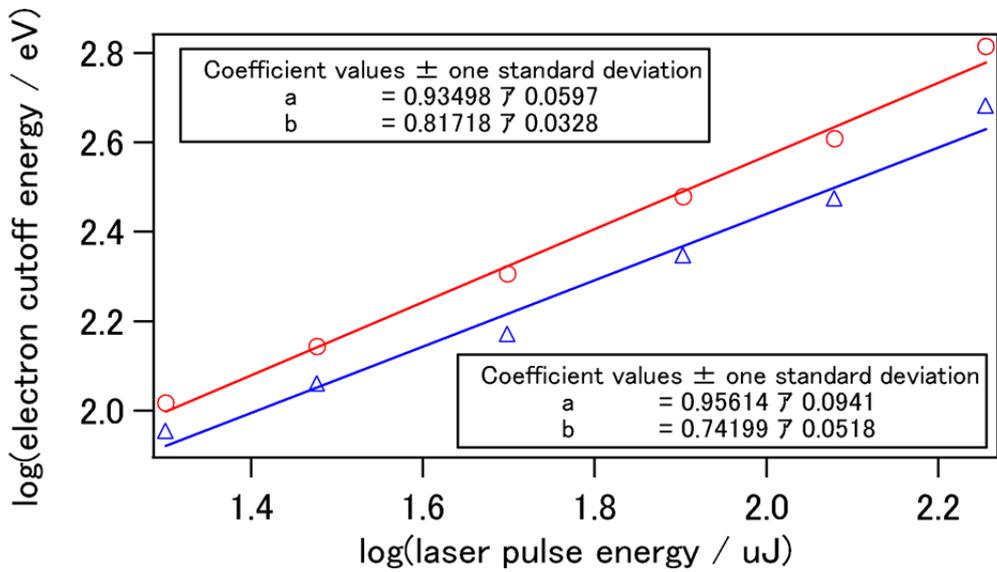
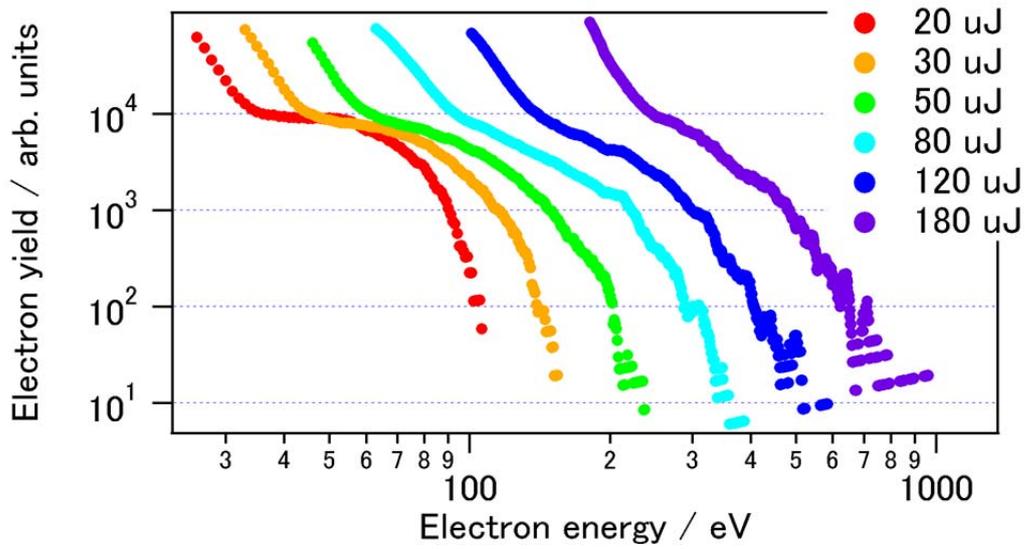


Fig. 4.2 (上) 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C_6H_6 分子の 1 次元再散乱電子スペクトル

(下) カットオフエネルギーとレーザー光強度の関係 (○: プラトーから 2 桁落ちたところをカットオフとした値, △: プラトーから 1 桁落ちたところをカットオフとした値)

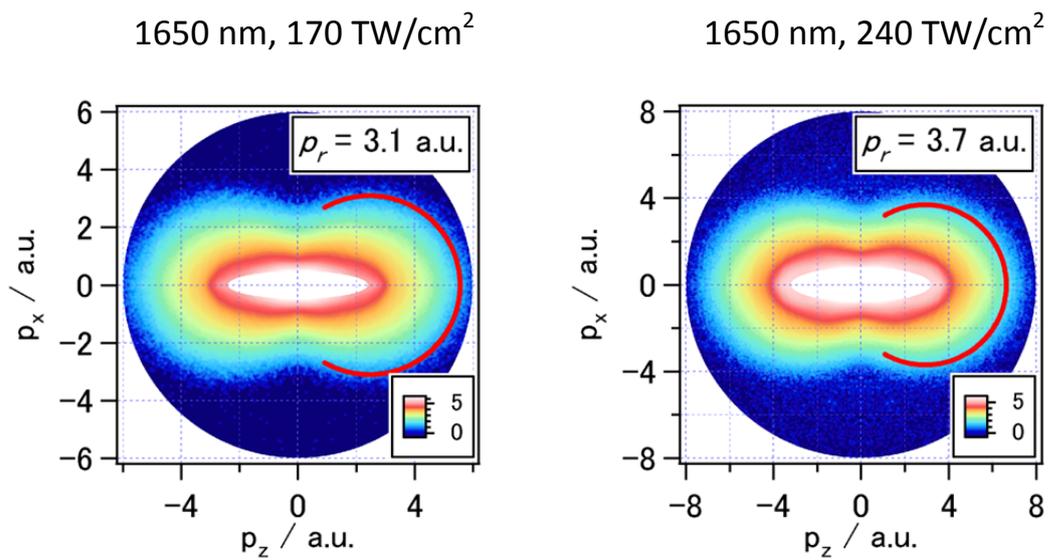


Fig. 4.3 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C₆H₆ 分子の角度分解再散乱電子スペクトル

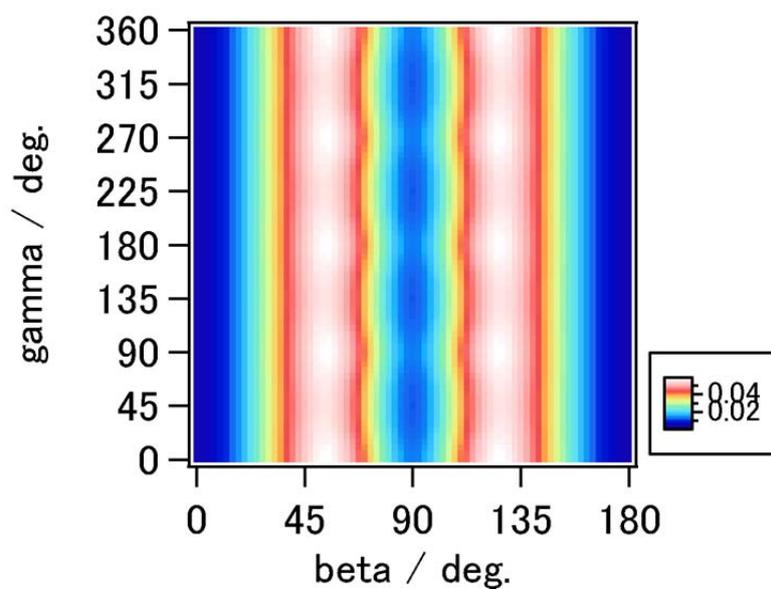
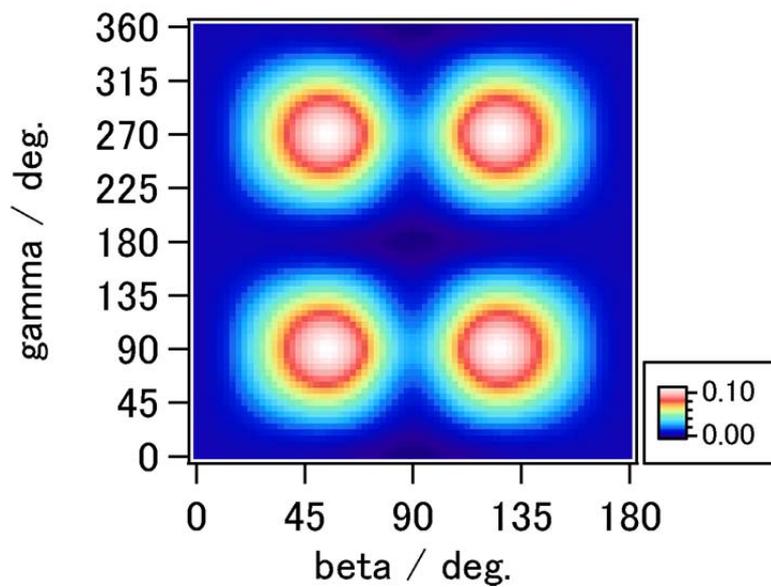


Fig. 4.4 MO-ADK により理論的に求めた C_6H_6 分子のトンネルイオン化確率

(上): 片方の HOMO の寄与のみを示したもの

(下): 2 つの HOMO の寄与を平均したもの

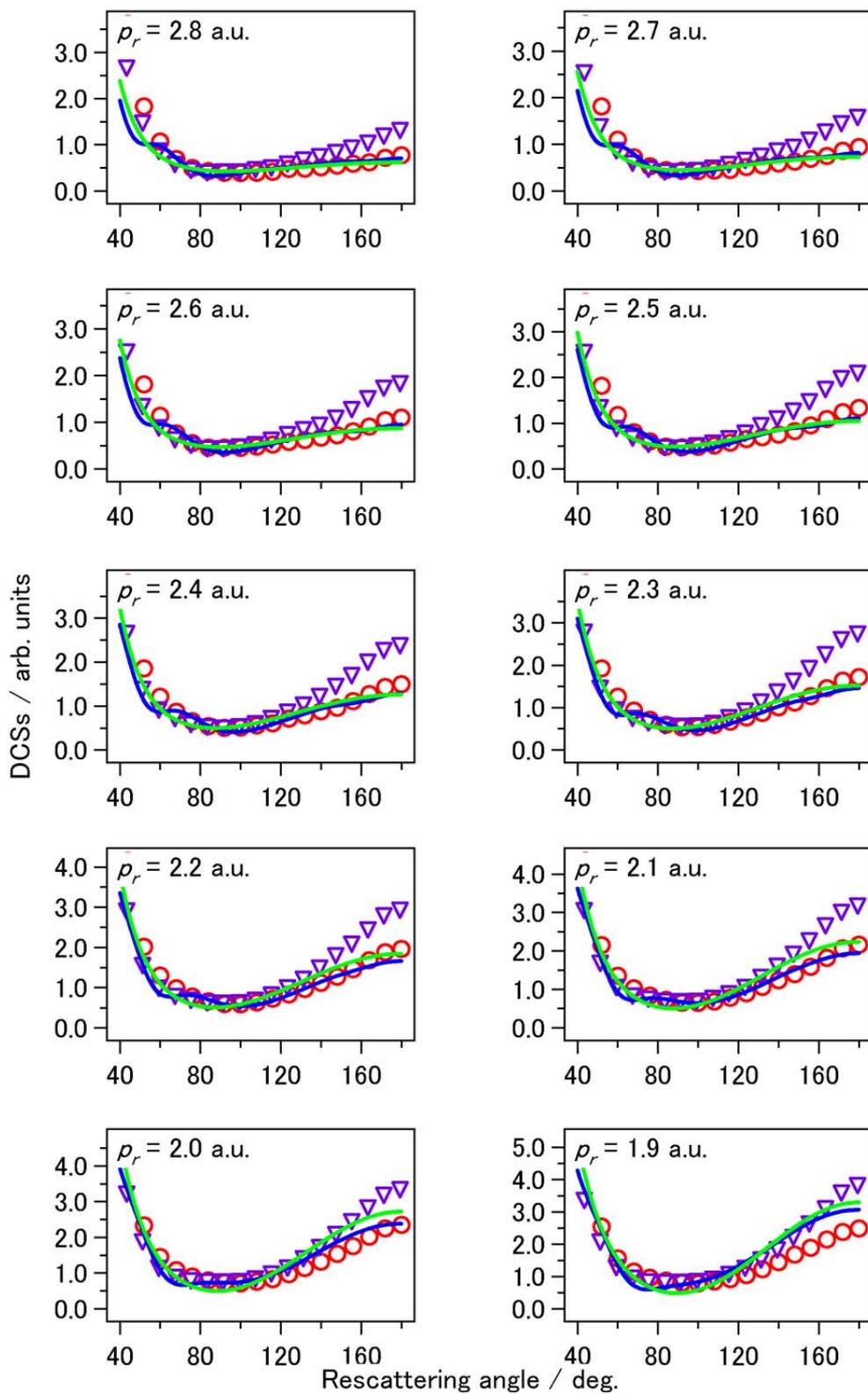


Fig. 4.5 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ∇ : $p_r/A_r = 1.26$, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

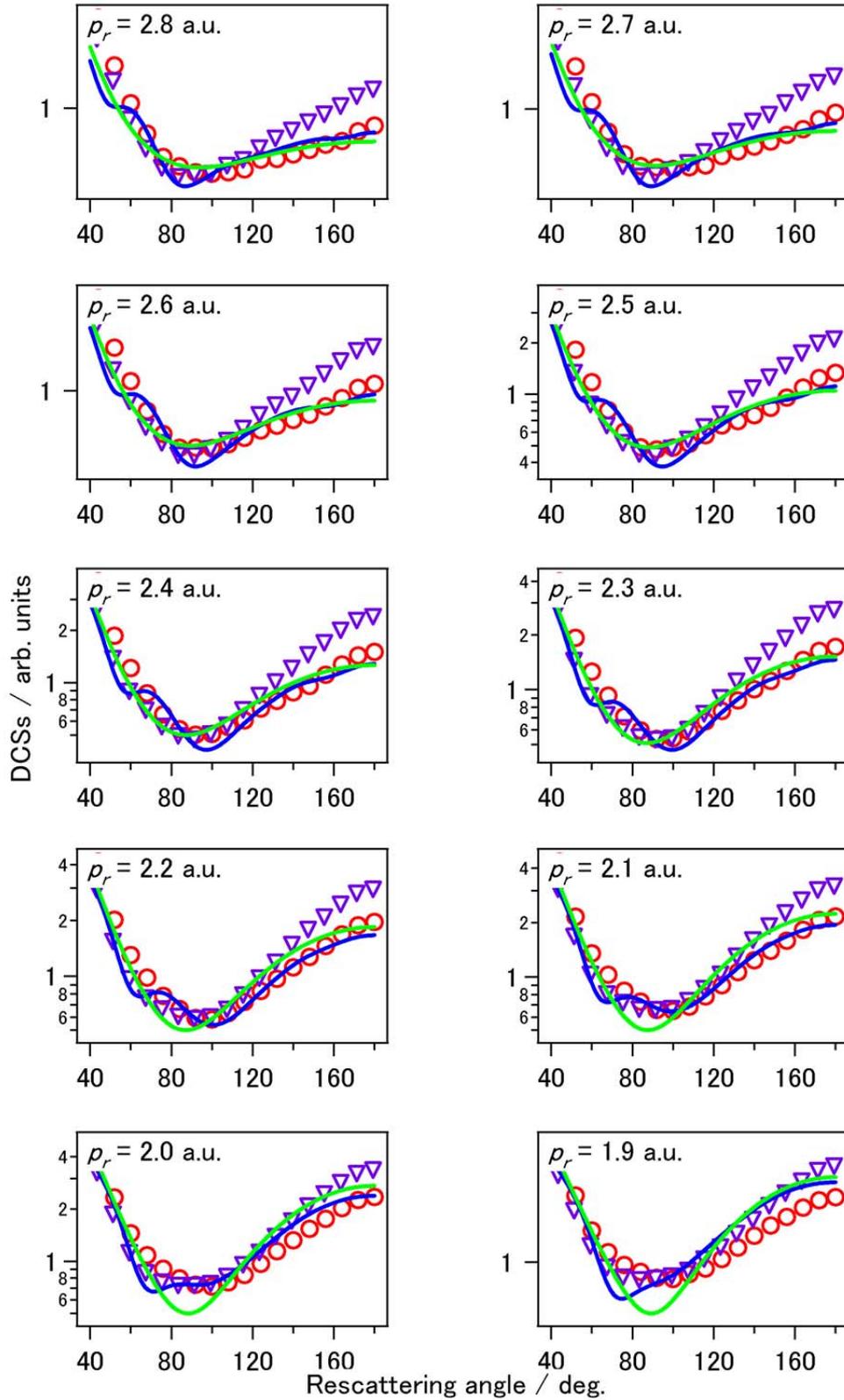


Fig. 4.6 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ∇ : $p_r/A_r = 1.26$, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

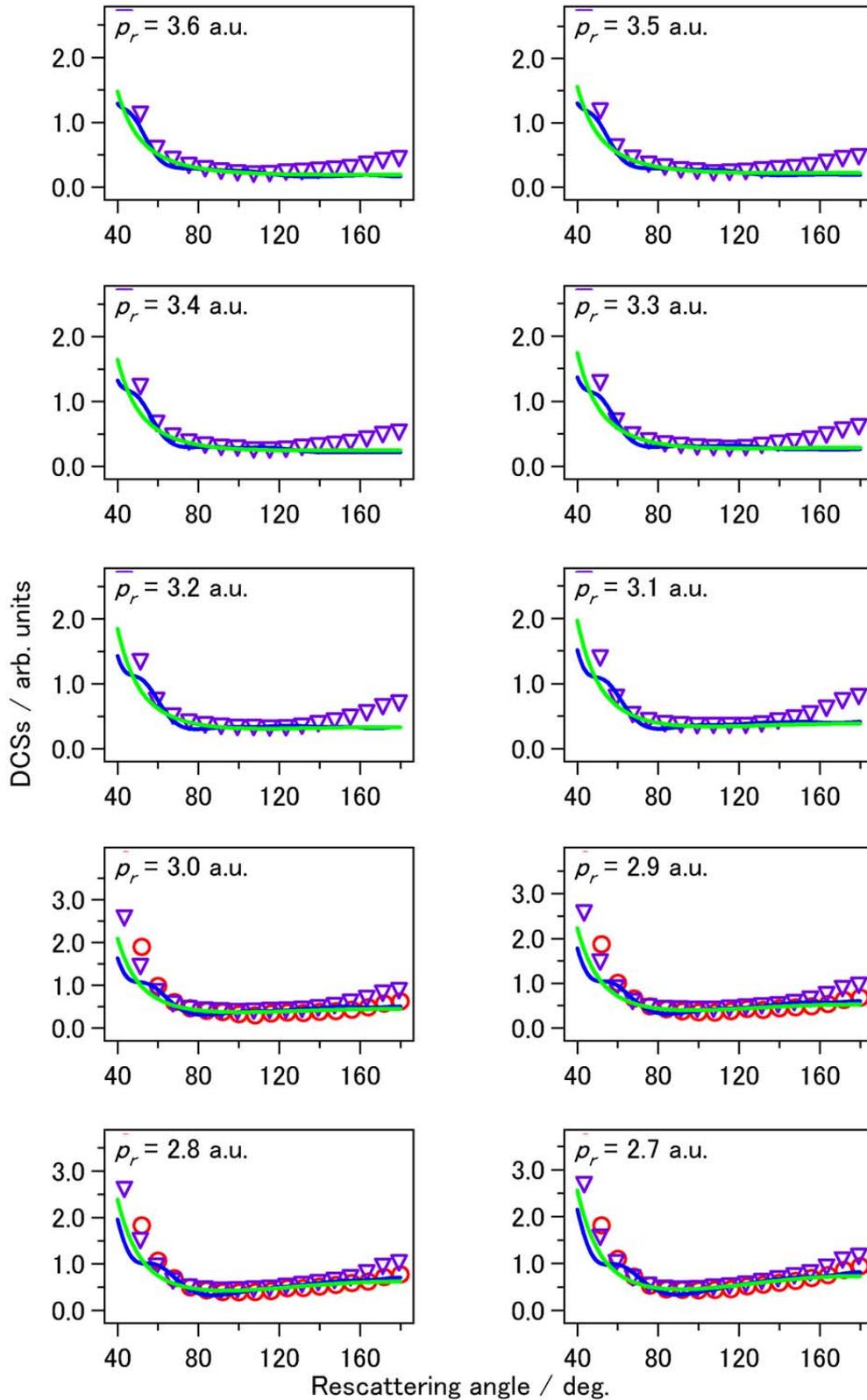


Fig. 4.7a 実験および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (線形表示)
 (○: 170 TW/cm^2 での実験, ▽: 240 TW/cm^2 での実験, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

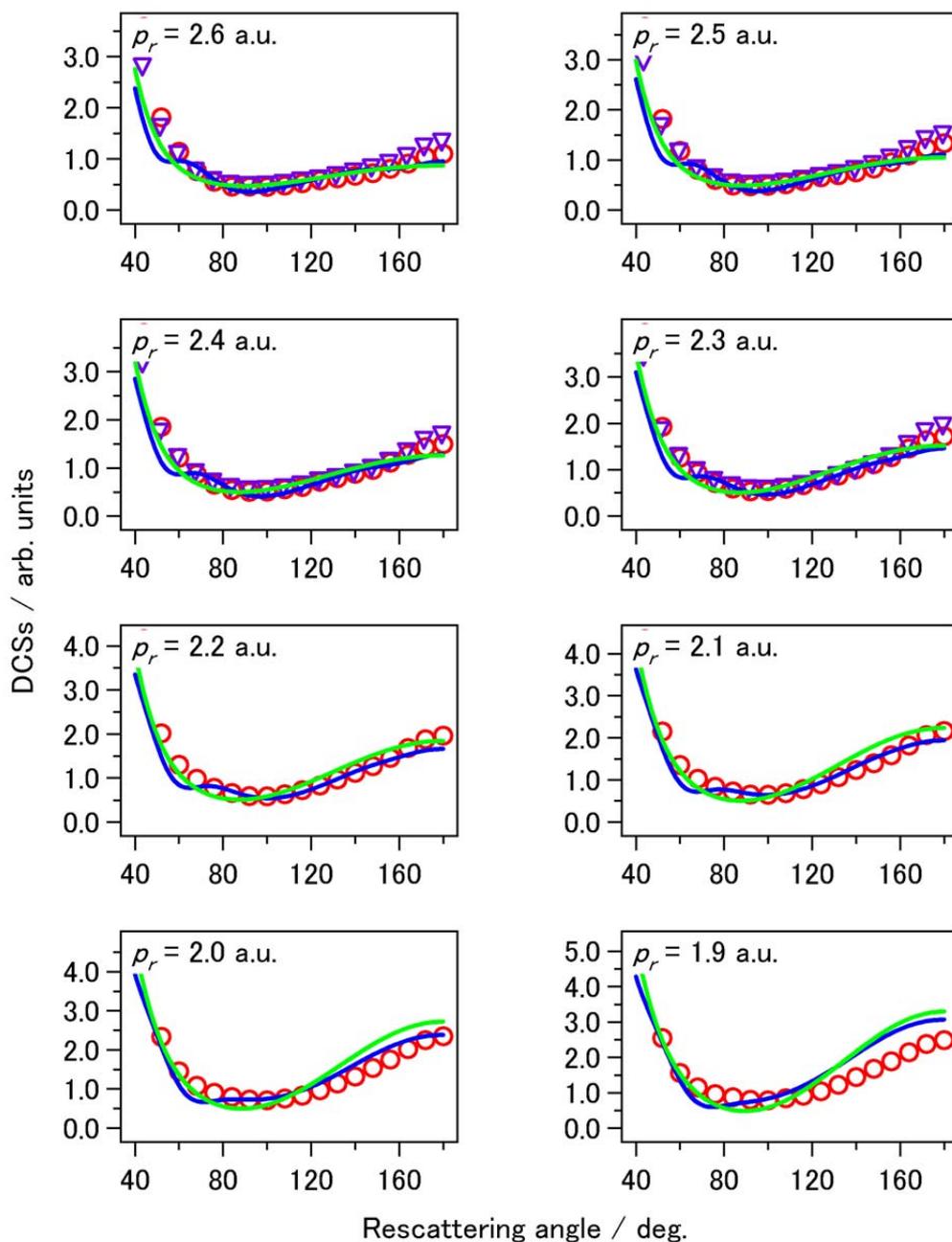


Fig. 4.7b 実験および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (線形表示)
 (○: 170 TW/cm^2 での実験, ▽: 240 TW/cm^2 での実験, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

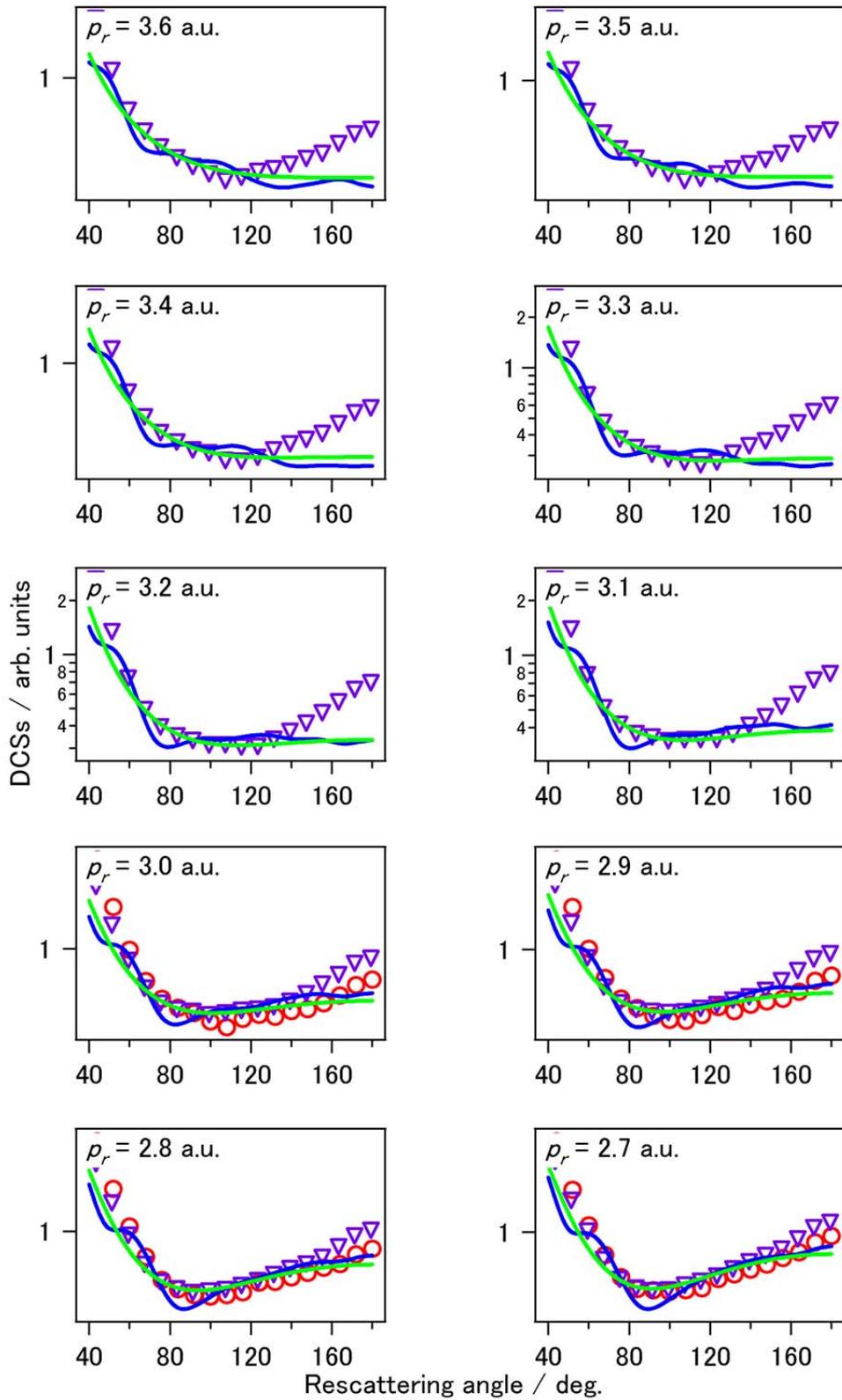


Fig. 4.8a 実験および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (対数表示)
 (○: 170 TW/cm^2 での実験, ▽: 240 TW/cm^2 での実験, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

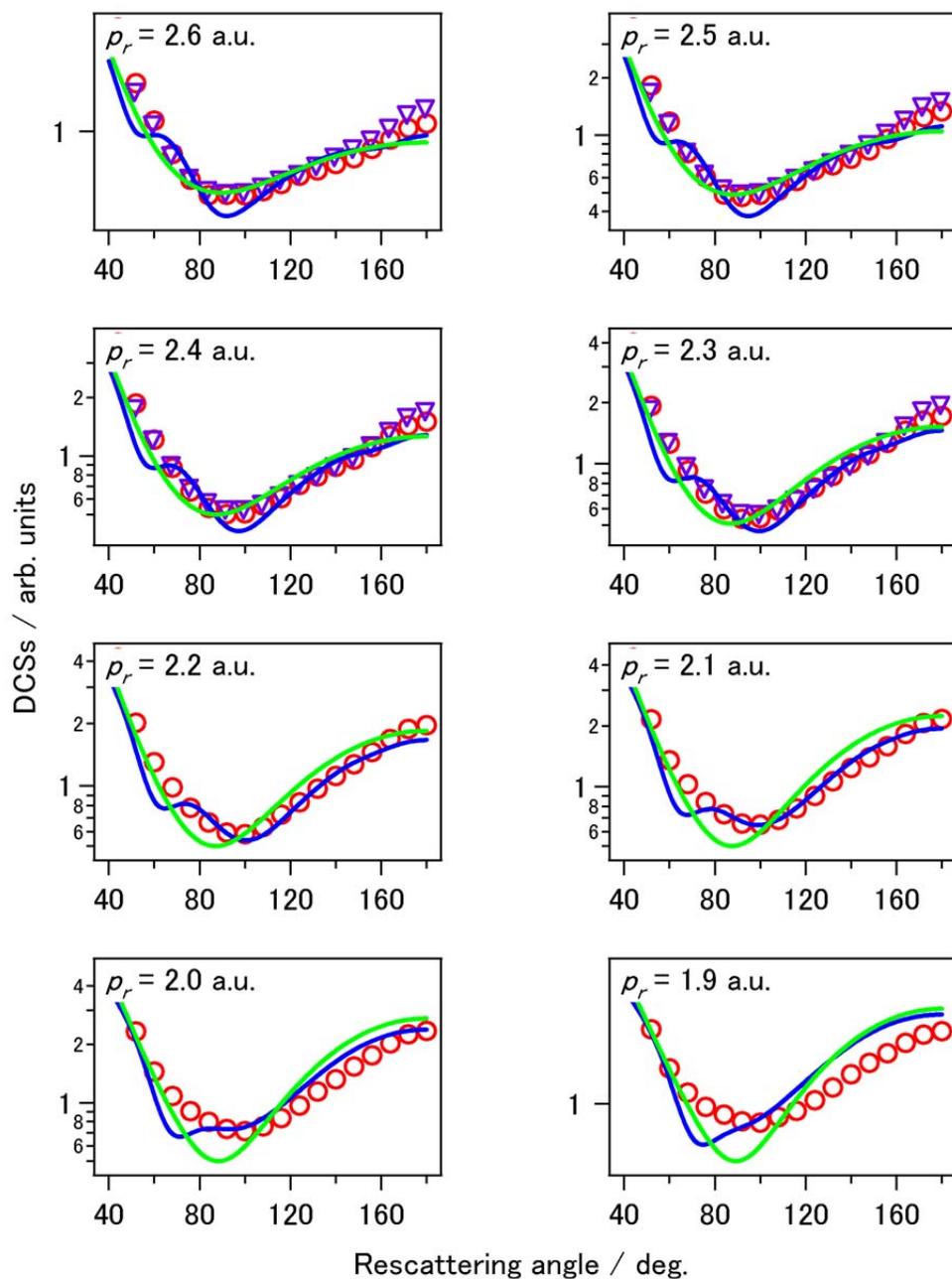


Fig. 4.8b 実験および理論から求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積 (対数表示)
 (○: 170 TW/cm^2 での実験, ▽: 240 TW/cm^2 での実験, —: 独立原子モデルから理論的に求めた C_6H_6 分子の微分散乱断面積, —: 理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

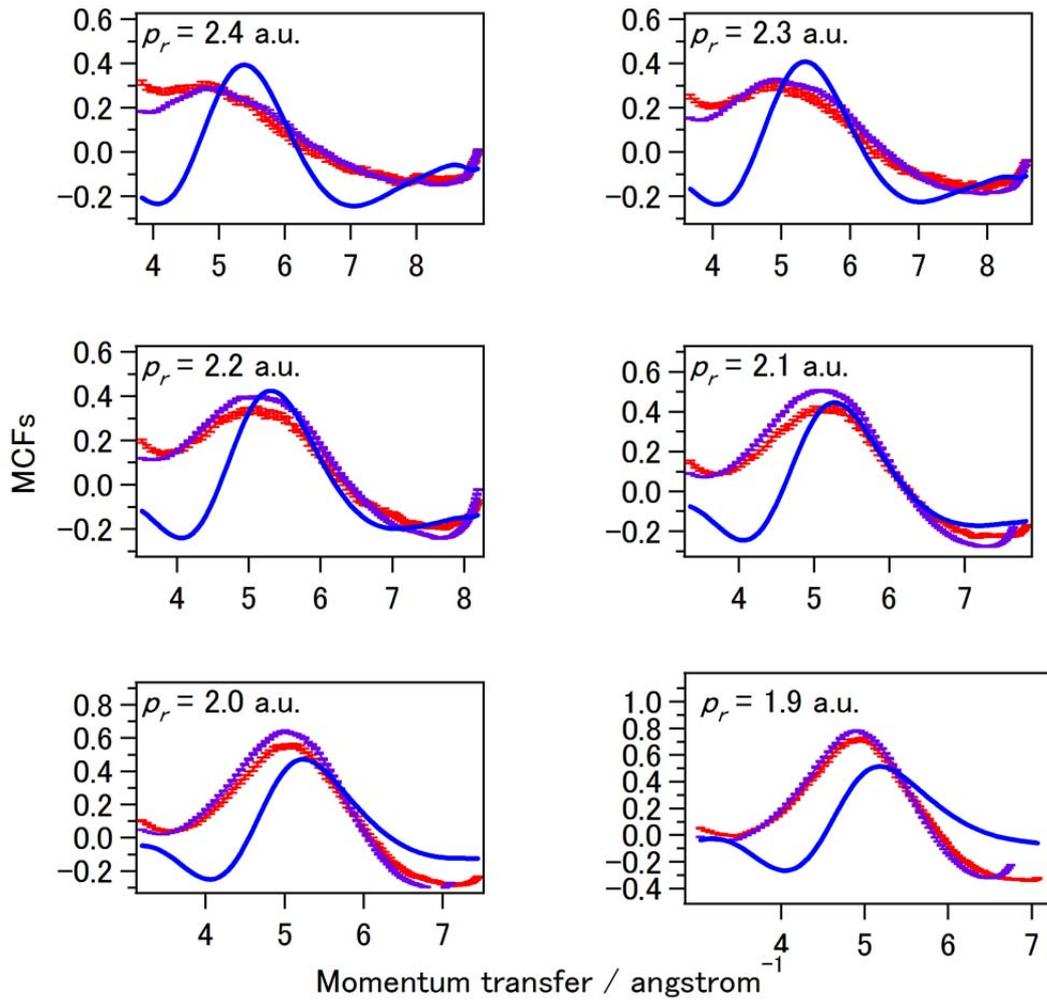
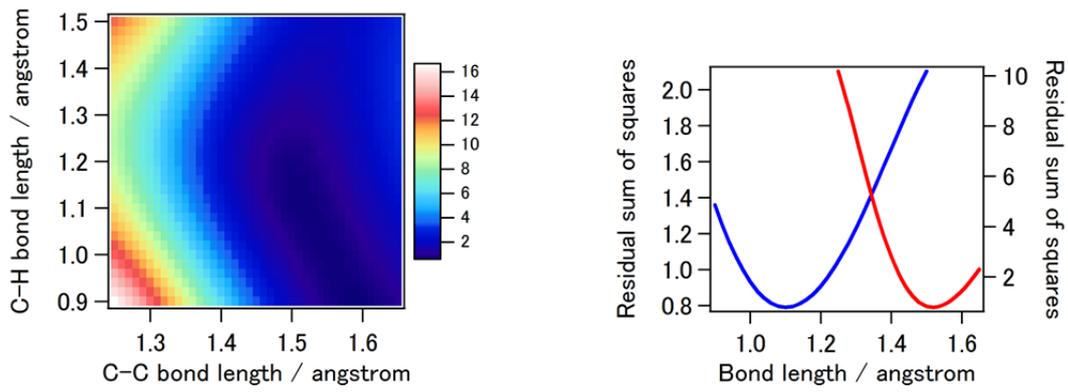


Fig. 4.9 実験および理論から求めた C₆H₆ 分子の MCF

(●: ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果から求めた MCF, ●: ピーク強度 240 TW/cm^2 の実験結果から求めた MCF, —: 独立原子モデルから理論的に求めた MCF)

Residual sum of squares



Chi-square

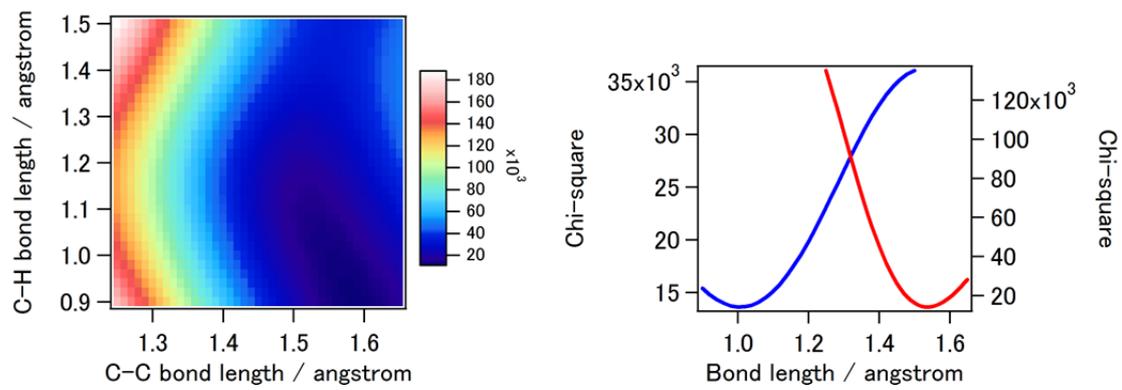


Fig. 4.10 ピーク強度 170 TW/cm^2 、再衝突運動量 $p_r = 2.0 \text{ a.u.}$ の実験結果から求めた MCF と理論的に結合長を変えて求めた MCF の残差の 2 乗和 (上) とカイ 2 乗値 (下) の比較 (左: 2 次元表示, 右: 1 次元表示; ー: C-C 結合, ー: C-H 結合)

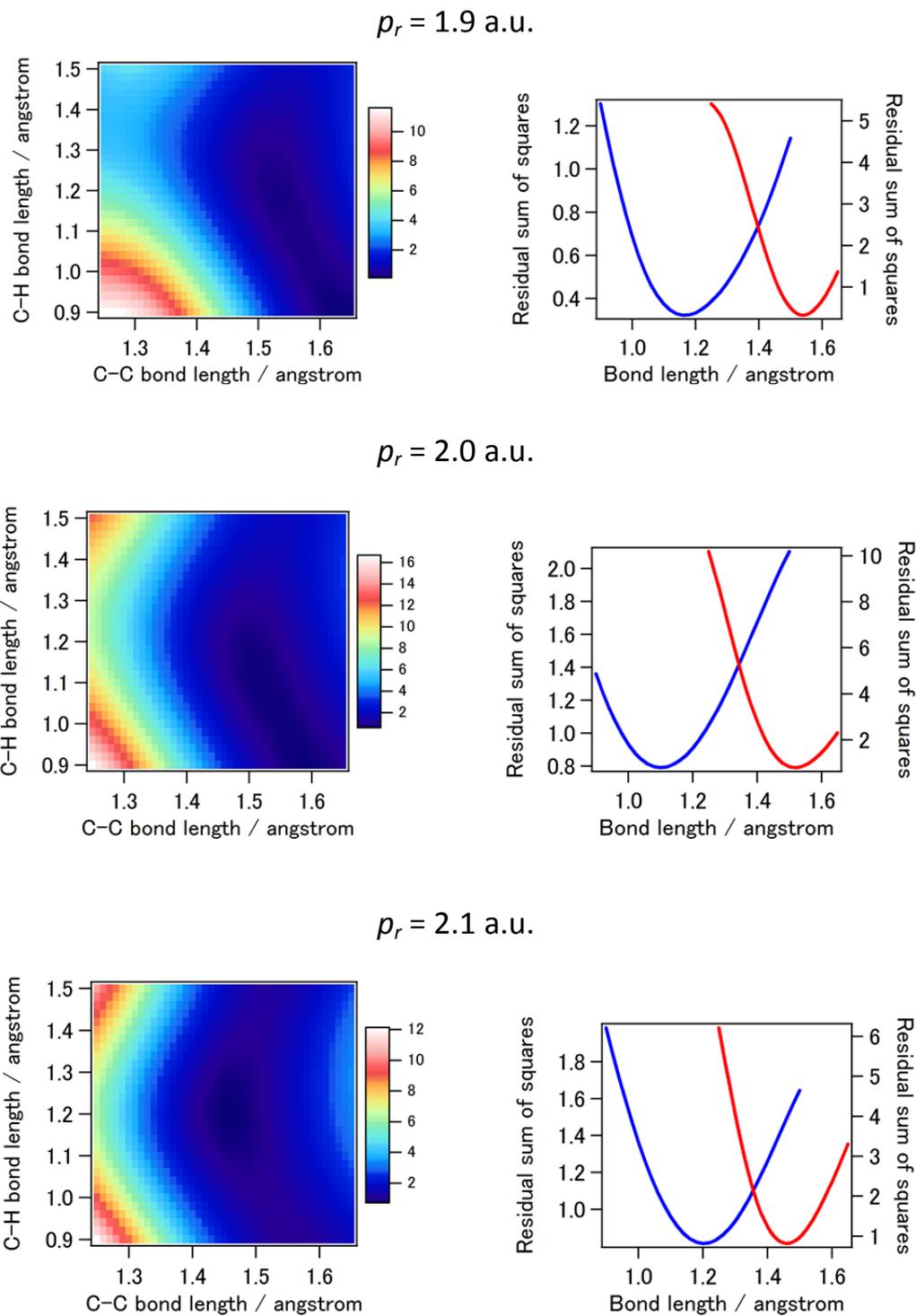


Fig. 4.11 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果から異なる再衝突運動量 p_r において求めた MCF と理論的に結合長を変えて求めた MCF の残差の 2 乗和
(左: 2 次元表示, 右: 1 次元表示; —: C-C 結合, —: C-H 結合)

Table 4.1 実験結果から求められた C_6H_6 分子の結合長と中性平衡構造での文献値

p_r / a.u.	C-C / Å	C-H / Å
1.9	1.54	1.16
2.0	1.52	1.10
2.1	1.46	1.20
equilibrium (neutral)	1.39	1.09

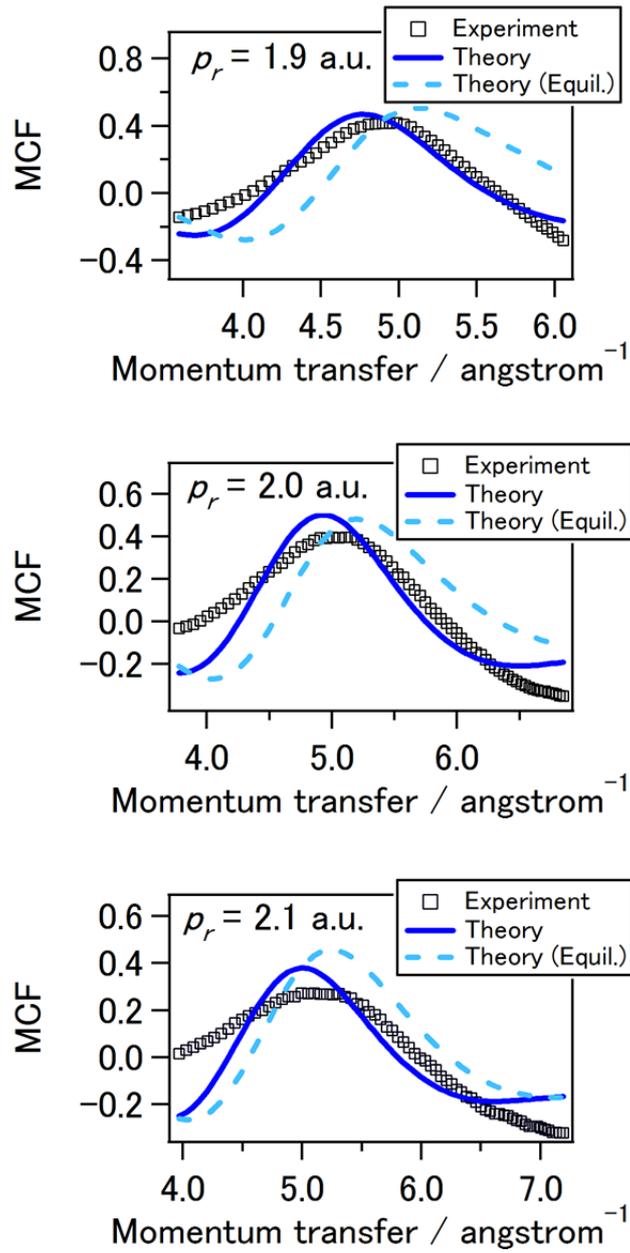


Fig. 4.12 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_6H_6 分子の MCF
 (□: 実験結果から求めた MCF, —: 実験値を最も良く再現する構造での独立原子モデルから理論的に求めた MCF, - -: 中性状態の平衡構造での独立原子モデルから理論的に求めた MCF)

Table 4.2 C₆H₆分子の中性状態とイオン状態での振動数と結合長の文献値

Mode	Experiment[4,5]			Theory[1]
	ν / cm^{-1}	T / fs	$r / \text{Å}$	$r / \text{Å}$ (UHF/6-31G*)
C-C (neutral)	992	33.6	1.39	
C-H (neutral)	3062	10.9	1.09	
C-C (ion)	967	34.5		1.42, 1.35
C-H (ion)	3082	10.8		1.07

参考文献

- [1] M. B. Huang *et al.*, J. Chem. Phys. **92**, 6081 (1990).
- [2] C. I. Blaga *et al.*, Nature **483**, 194 (2012).
- [3] M. G. Pullen *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7262 (2015).
- [4] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, <http://cccbdb.nist.gov/>

第 5 章

エチレン分子での分子イオンポテンシャル散乱計算による
微分散乱断面積の取り扱い

C₆H₆分子よりも単純な分子であるC₂H₄分子を用いて実験を行い、独立原子モデルだけでなく、分子イオンポテンシャル散乱計算から求めた微分散乱断面積との比較も行う。C₆H₆分子と同様に結合長を決定することを目指す一方で、微分散乱断面積をより精密に取り扱うことで、独立原子モデルと分子イオンによる散乱の違いを探る。

Fig. 5.1 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定したC₂H₄分子の再散乱電子スペクトルおよびカットオフのエネルギーをレーザー光のパルスエネルギーに対してプロットしたものを示す。スペクトルは偏光方向を検出器方向 (水平方向) に固定して測定した。エネルギー軸方向に対して 20 eV の幅の矩形窓でスムージングをしている。光強度を大きくするに従って観測される電子のエネルギーも大きくなっていくのが分かる。それぞれの光強度でのスペクトルにおいて、生成電子数がプラトーから 2 桁減少したときのエネルギーをカットオフエネルギーとし、以下の式により直線を当てはめることで係数を $a = 1.0946$, $b = 0.72988$ と決定し、レーザー光のパルスエネルギーとの関係を求めた。

$$\log(\text{electron cutoff energy} / \text{eV}) = a + b \log(\text{laser pulse energy} / \mu\text{J})$$

カットオフエネルギーを $10U_p$ とするとレーザー光のピーク強度は第 3 章に示した関係によって求められる。

Fig. 5.2 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定したC₂H₄分子の角度分解再散乱電子スペクトルを示す。2 つの運動量 (p_z, p_x) 軸方向に対して 0.1 a.u. の幅の矩形窓でスムージングをしている。レーザー光のピーク強度はそれぞれ 130 TW/cm², 170 TW/cm², 230 TW/cm² と求められた。ピーク強度 230 TW/cm² では再衝突運動量 p_r が最大で 3.6 a.u. 程度の電子が観測されている。エネルギーに直すと 180 eV 程度、ド・ブロイ波長では 0.9 Å であり、C₂H₄ 分子の C=C 結合長 (1.34 Å) あるいは C-H 結合長 (1.09 Å) より小さくなっていることが分かる。

Fig. 5.3 に weak field asymptotic theory によって理論的に求めたC₂H₄分子のトンネルイオン化確率の角度分布を配向角 β, γ に対して示す。微分散乱断面積はこのイオン化確率によって平均化される。

Fig. 5.4 と Fig. 5.5 に Fig. 5.2 に示したピーク強度 170 TW/cm² で測定したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた微分散乱断面積と独立原子モデルから求めた微分散乱断面積の原子成分を示す。実験結果は再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、再散乱角 (θ_r) 軸方向に対して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。ドリフト運動量 A_r を古典的な運動方程式から求めて抽出した結果 (long trajectory) と $p_r/A_r = 1.26$ の一定の関係となるようにして抽出した結果を比較している。古典計算を用いた結果の方が特に再散乱角の高角度側で理論的に求めた微分散乱断面積あるいは原子成分との一致が良く、ドリフト運動量の見積もりがより適切にできていると考えられる。以降の解析では、古典的にドリフト運動量を見積もって微分散乱断面積を抽出した結果を用いる。

Fig. 5.6 と Fig. 5.7 に Fig. 5.2 に示したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた微分散乱断面積と独立原子モデルから求めた原子成分を示す。実験結果は同様に再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、再散乱角 (θ_r) 軸方向に対して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。 p_r が変化するにつれて角度分布

が変化の様子が見られる。また、いずれの光強度でも実験結果と原子成分がよく似た傾向を示しており、レーザー光の条件が異なるデータ同士もほぼ似通った結果となっている。

Fig. 5.8 に Fig. 5.6 あるいは Fig. 5.7 に示した実験結果から求めた MCF と分子イオンポテンシャル散乱計算および独立原子モデルから理論的に求めた MCF を示す。再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. 付近では C_6H_6 分子の結果と同様に、実験と理論ともに運動量移行 $q = 5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に大きなピークを持つ振動構造がはっきりと見られる。一方で、再衝突運動量 p_r が大きな領域では実験結果に現れる振動構造が不明瞭になっていき、分子イオンポテンシャル散乱計算の結果が実験結果を良く再現しているのに対し、独立原子モデルではずれが大きくなっていくのが分かる。

Fig. 5.9 と Fig. 5.10 に理論的に求めた MCF どうしの比較を示す。Fig. 5.9 は再衝突運動量と再散乱角に対してプロットしたもので、Fig. 5.10 は再衝突運動量と運動量移行に対してプロットしたものである。独立原子モデルから求めた MCF では分子の幾何構造のみを反映した比較的単純な振動構造が見られる。特に、Fig. 5.10 において、MCF がほぼ運動量移行の大きさのみで決まることはそのことをよく表している。一方で、分子イオンポテンシャル散乱計算から求めた MCF では、再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. 付近では独立原子モデルと似たように運動量移行 $q = 5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に大きなピークを持つが、再衝突運動量が大きくなるにつれて運動量移行だけでは決まらないような複雑な構造がみられ、独立原子モデルとは様子が異なることが見て取れる。

Fig. 5.11 に Fig. 5.9 での比較に加えて実験から求めた MCF もあわせて比較した結果を示す。再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. 付近では独立原子モデルも分子イオンポテンシャル散乱計算も実験結果を良く再現しているのに対し、再衝突運動量の大きな領域では分子イオンポテンシャル散乱計算で見られた独立原子モデルとの違いが実験でも観測されている様子が分かる。

Fig. 5.12 に結合長を変えて独立原子モデルから理論的に MCF を求めた結果を示す。C=C 結合と C-H 結合の変化に対してそれぞれ異なる変化を示すことが分かる。したがって、C=C 結合と C-H 結合のそれぞれの長さを決定できると期待される。

Fig. 5.13 に再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. において結合長を変えながら独立原子モデルから理論的に MCF を求め、実験結果とのカイ 2 乗値を求めた結果を示す。カイ 2 乗値は結合長の変化に対して明瞭に極小を持っている。この極小値をとるときの結合長を実験的に導かれる結合長とする。C=C 結合が 1.28 \AA 、C-H 結合が 1.09 \AA と求められた。中性の C_2H_4 分子の平衡構造では C=C 結合が 1.34 \AA 、C-H 結合が 1.09 \AA であるので、平衡構造に近い値を得られている。

Fig. 5.14 に結合長を変えて分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に MCF を求めた結果を示す。独立原子モデルでの実験結果の再現が難しい再衝突運動量 $p_r = 2.5$ a.u. においても C=C 結合と C-H 結合の変化に対してそれぞれ異なる変化を示すことが分かる。分子イオンポテンシャル散乱計算を用いれば、この再衝突運動量においても C=C 結合と C-H 結合のそれぞれの長さを決定できることが期待される。

Fig. 5.15 に再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. と 2.5 a.u. において結合長を変えながら分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に MCF を求め、実験結果との残差の 2 乗和を求めた結果を示す。残差の 2 乗和は結合長の変化に対して明瞭に極小を持っている。極小値をとるときの結合長から、再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. では C=C 結合が 1.28 \AA 、C-H 結合が 1.15 \AA 、再衝突運動量 $p_r = 2.5$ a.u.

では C=C 結合が 1.32 Å、C-H 結合が 1.04 Å と求められた。こちらの結果でも平衡構造 (C=C 結合が 1.34 Å、C-H 結合が 1.09 Å) に近い値を得られている。

Fig. 5.16 に実験結果から求めた MCF と理論的に求めた平衡構造および Fig. 5.15 の結果から得られた最適構造における MCF との比較を示す。実験結果と最適構造での MCF はともに傾向がよく似ており、残差の 2 乗和の極小探索による結合長の決定手順が妥当であると言える。また、それらが平衡構造での MCF とも大幅には変わらないことから、平衡構造に近い結合長を導き出せていると考えられる。

以上の結果より、分子イオンポテンシャル散乱計算では独立原子モデルよりも実験結果との良い一致が見られ、散乱問題を正確に取り扱えていると考えられる。また、結合長の変化に対する干渉構造の変化も分子イオンポテンシャル散乱計算には現れており、結合長をより正確に決定することもできた。再散乱電子を利用した分子イメージング手法を例えば励起状態にある分子に適用し、幾何構造の変化を観測しようとした場合、独立原子モデルがよく成立するような再衝突運動量の確保が難しくなることが予想される。そのような場合でも、微分散乱断面積をより正確に取り扱うことで幾何構造の情報を引き出せる可能性が今回の結果で示された。今後この手法を様々な系へと展開していく上で重要な指針の 1 つを示したと考えている。

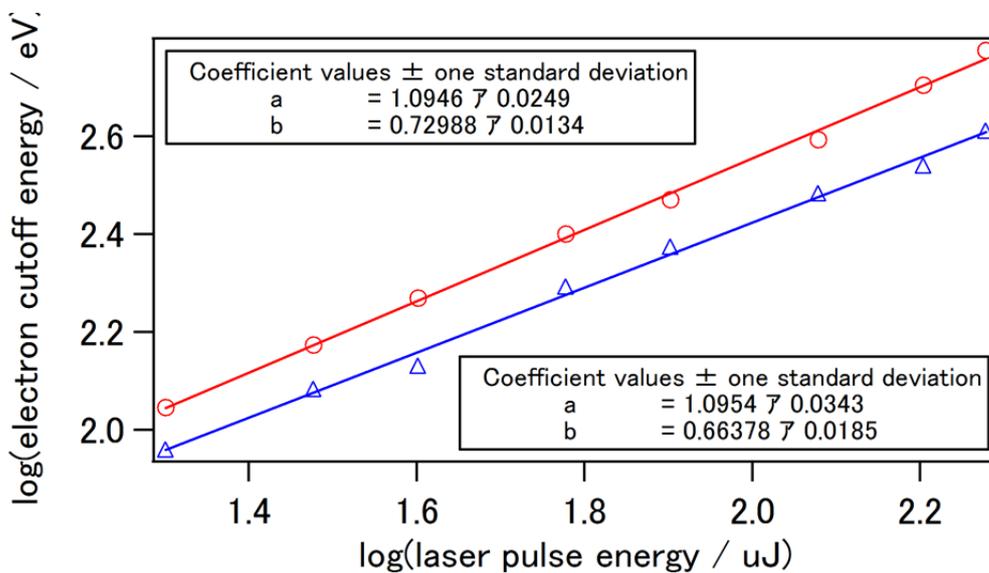
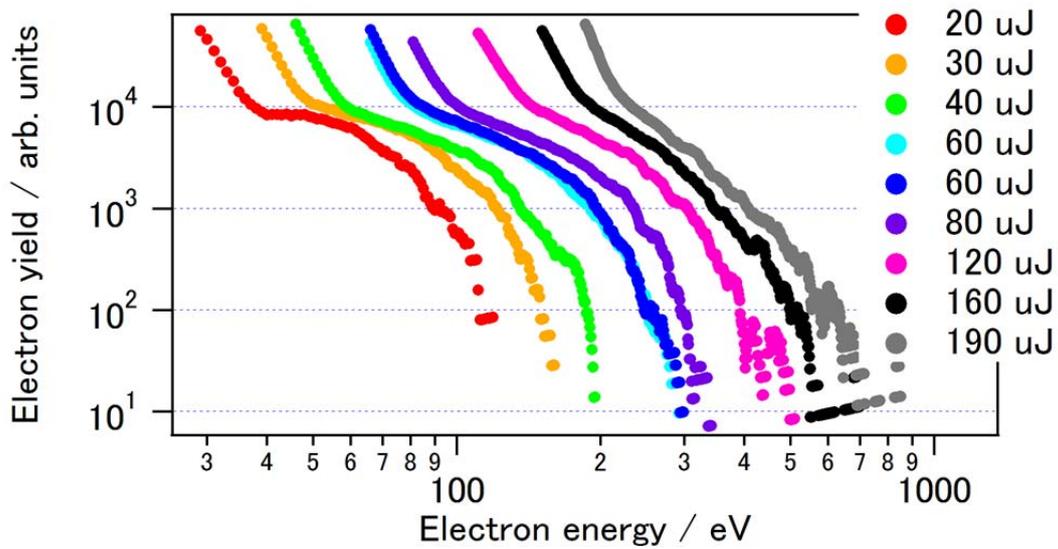


Fig. 5.1 (上) 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C_2H_4 分子の 1 次元再散乱電子スペクトル

(下) カットオフエネルギーとレーザー光強度の関係 (○: プラトーから 2 桁落ちたところをカットオフとした値, △: プラトーから 1 桁落ちたところをカットオフとした値)

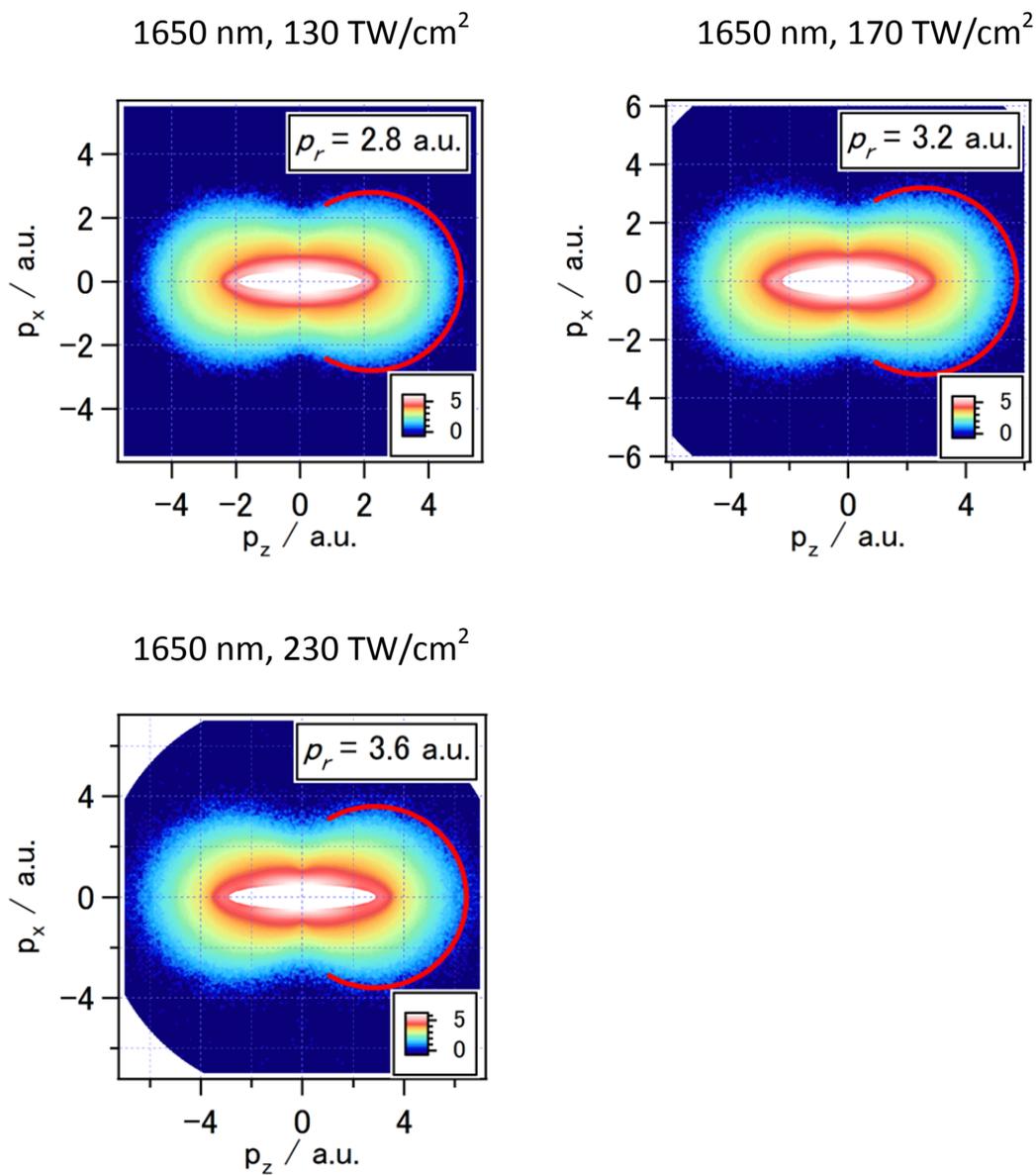


Fig. 5.2 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した C₂H₄ 分子の角度分解再散乱電子スペクトル

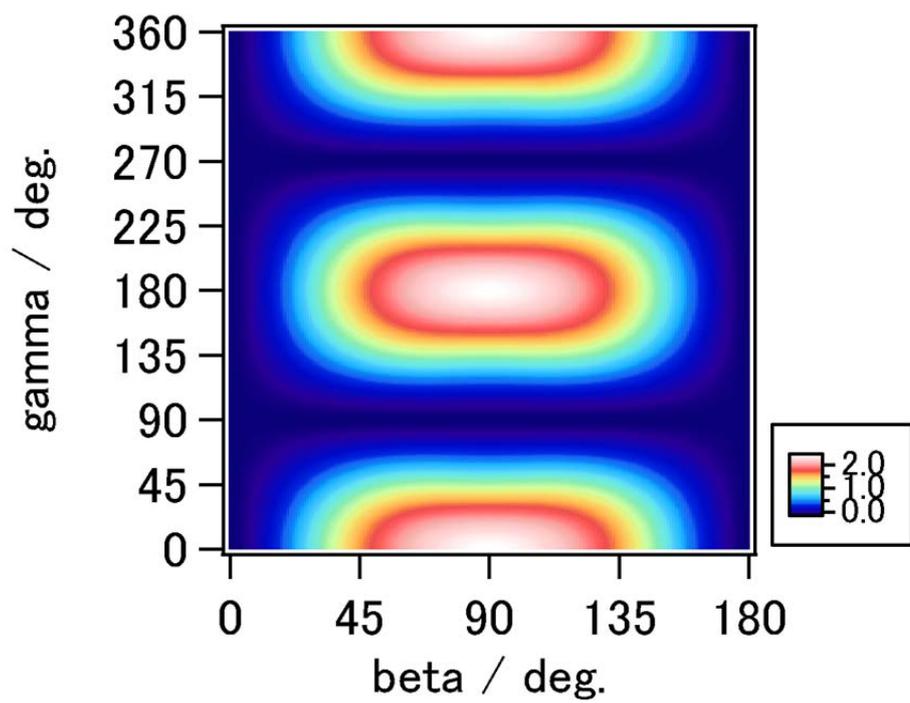


Fig. 5.3 weak field asymptotic theory により理論的に求めた C₂H₄ 分子のトンネルイオン化確率

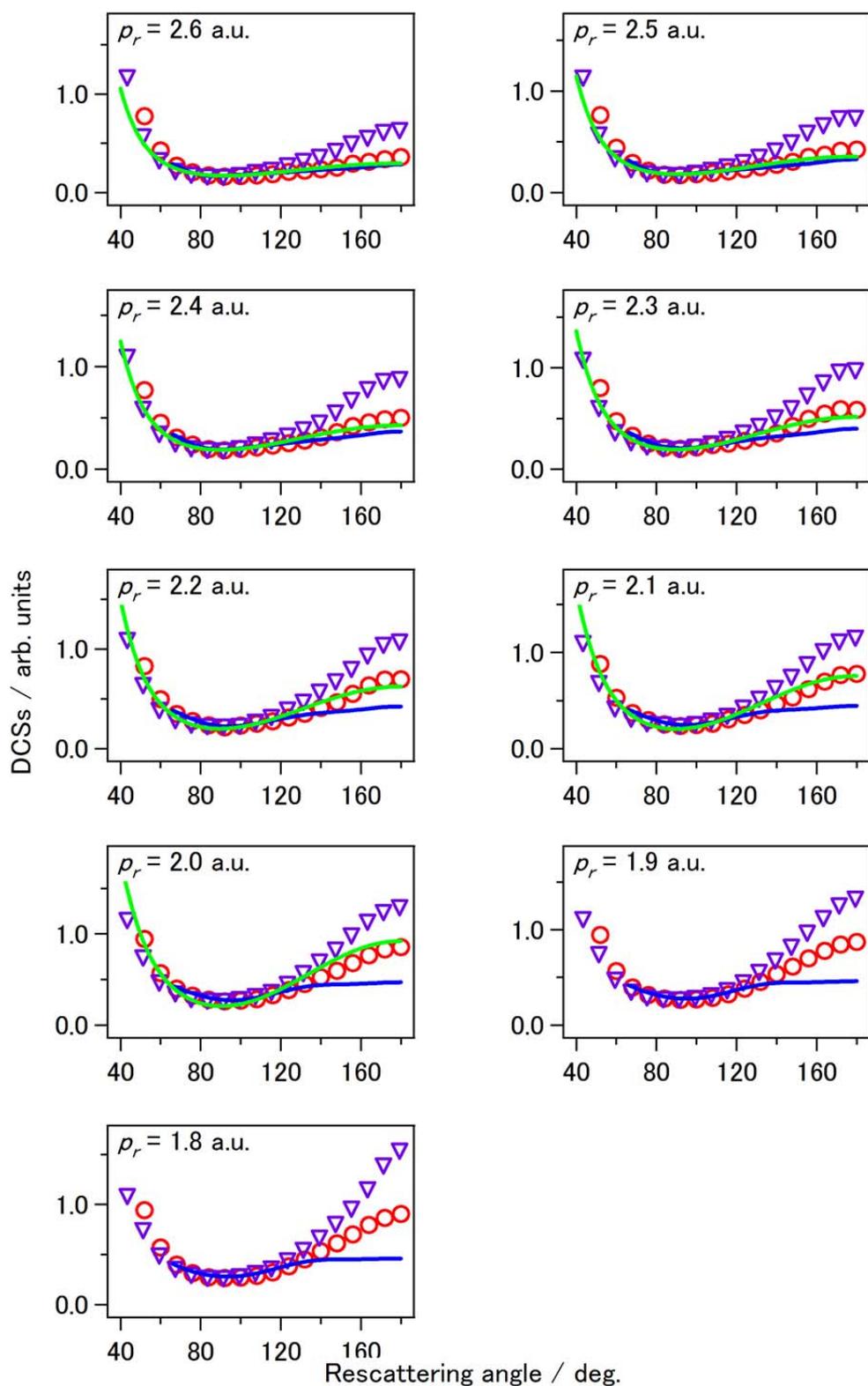


Fig. 5.4 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ▽: $p_r/A_r = 1.26$, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

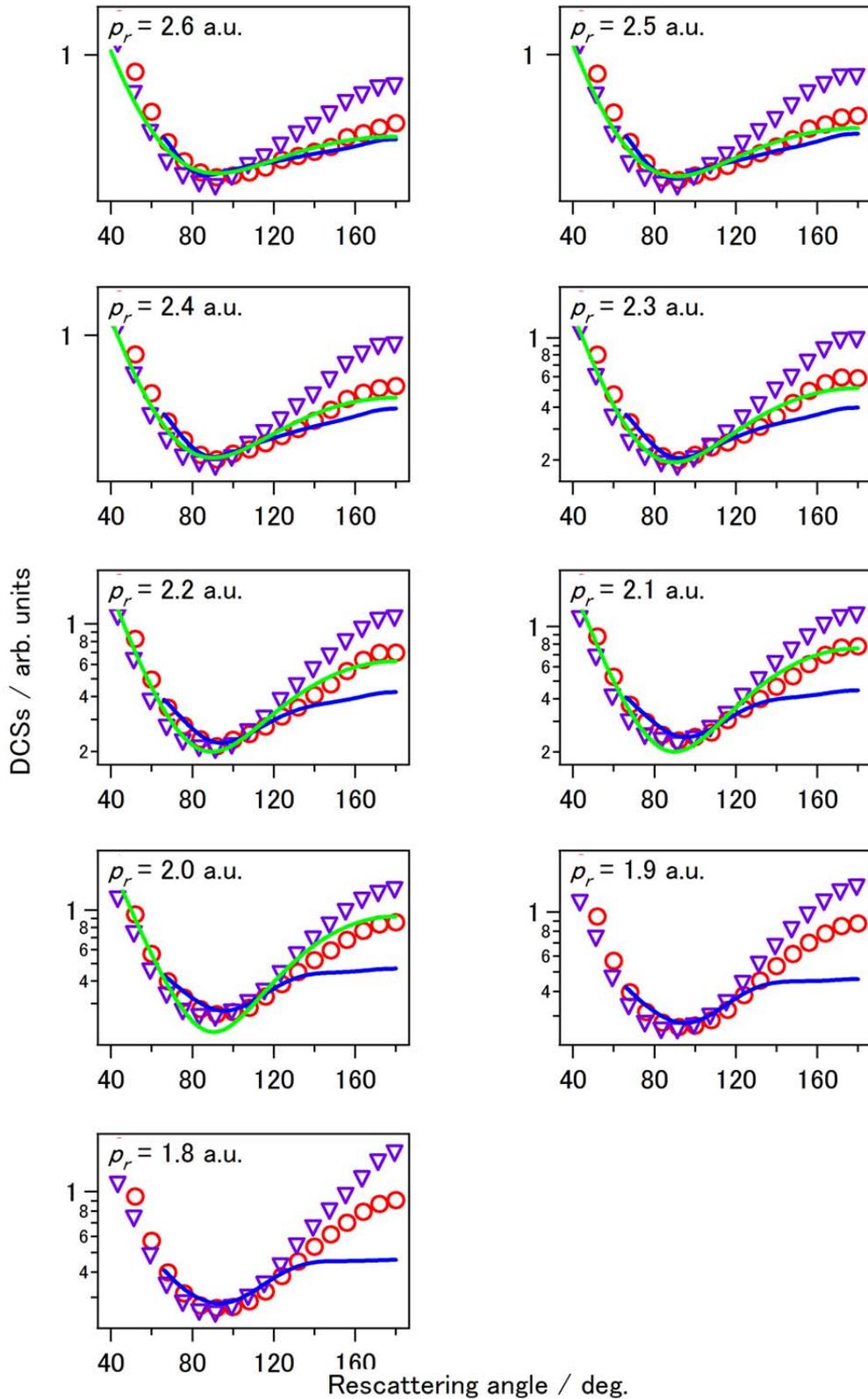


Fig. 5.5 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ∇ : $p_r/A_r = 1.26$, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

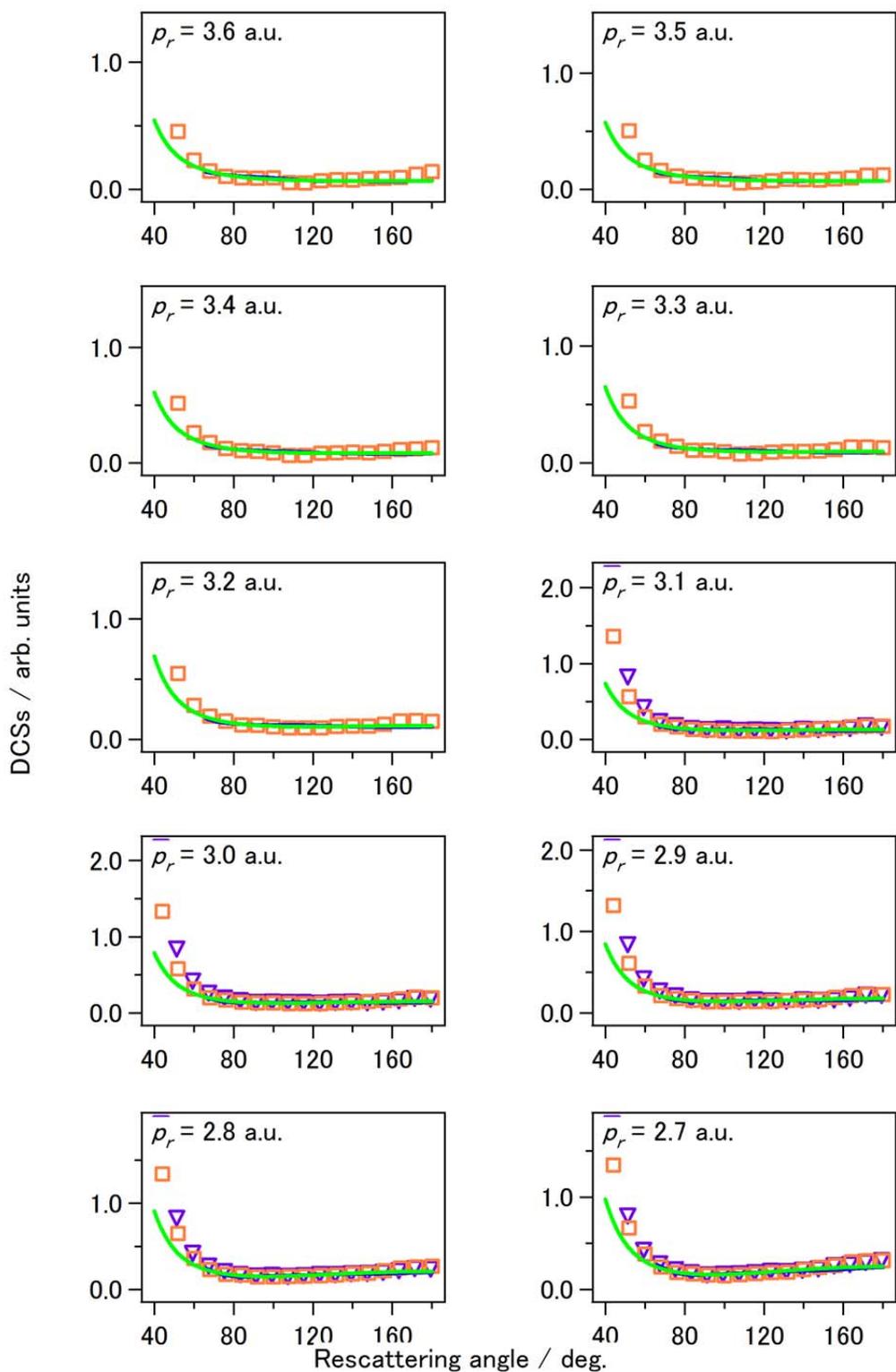


Fig. 5.6a 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (線形表示)

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, $-$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, $-$: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

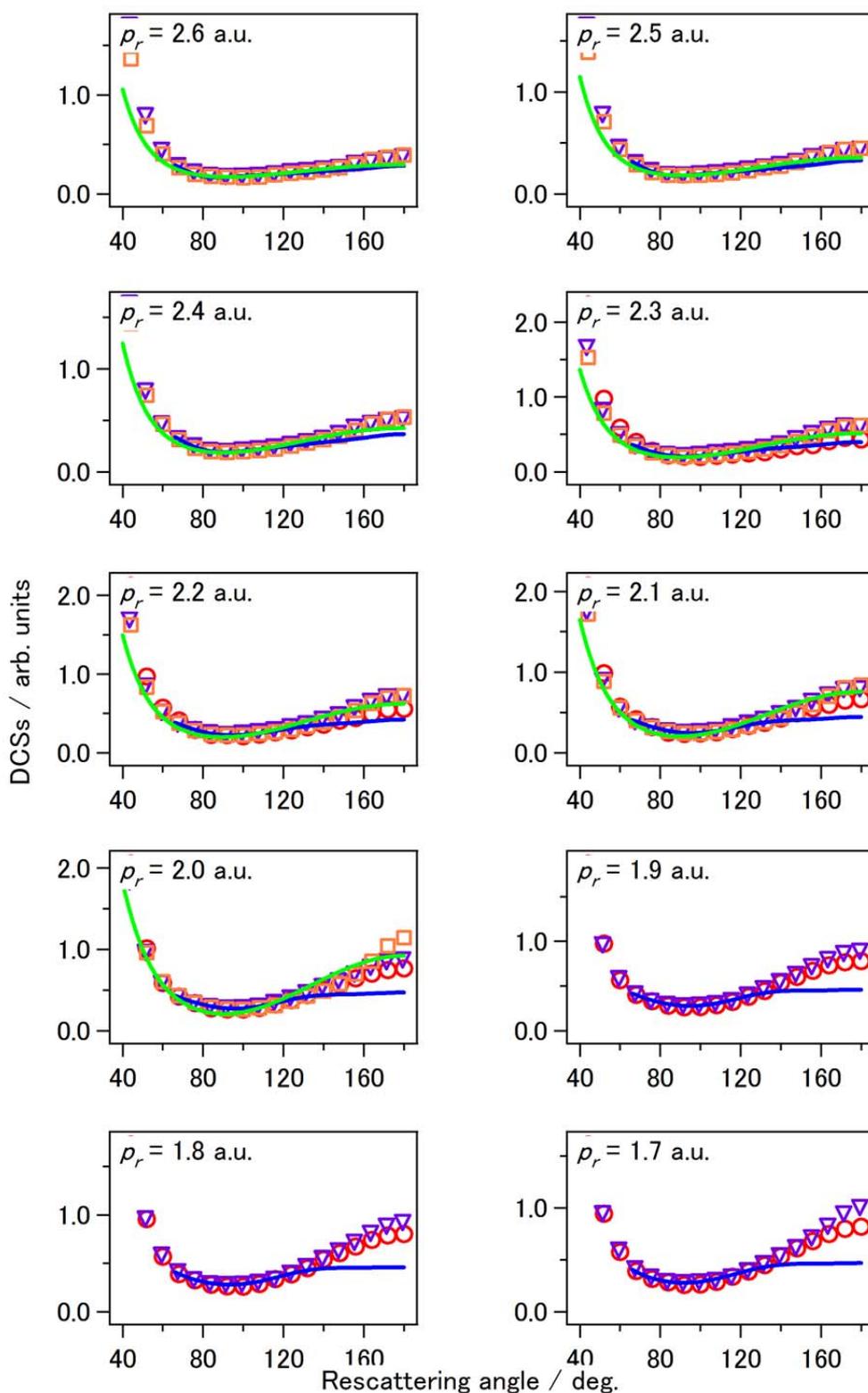


Fig. 5.6b 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (線形表示)

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, $—$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, $—$: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

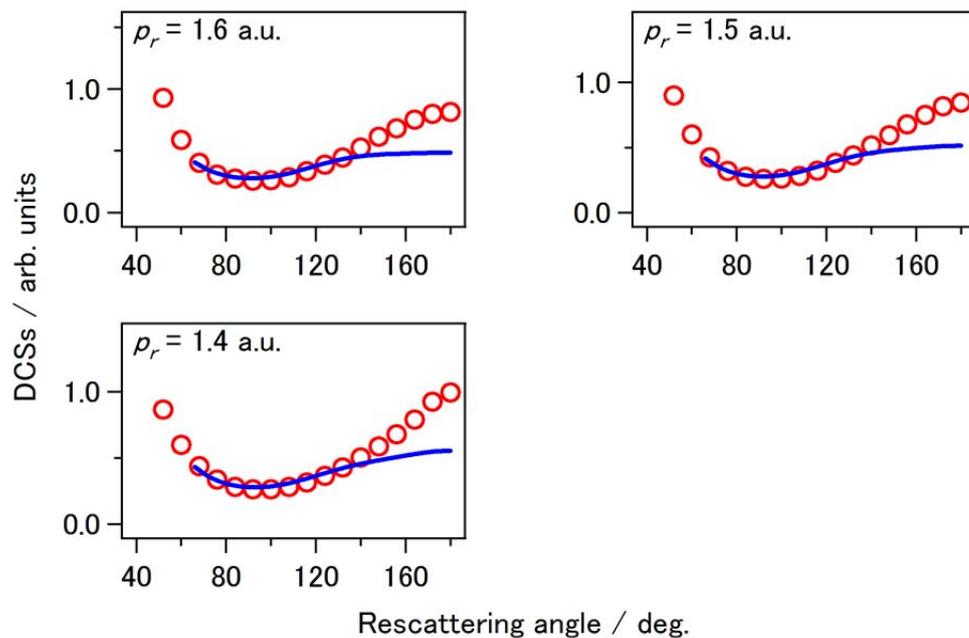


Fig. 5.6c 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (線形表示)

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

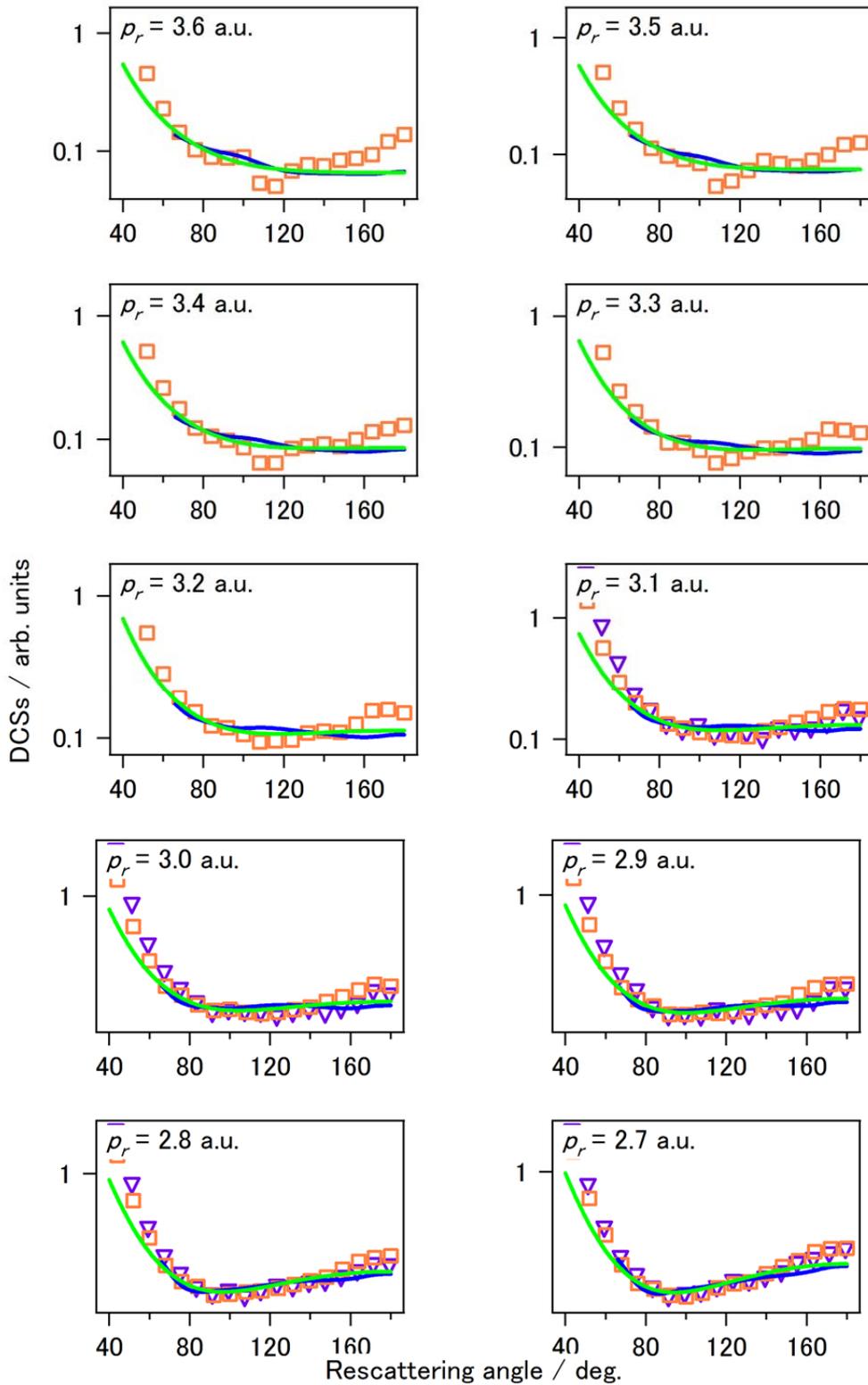


Fig. 5.7a 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (対数表示)

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, $-$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, $-$: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

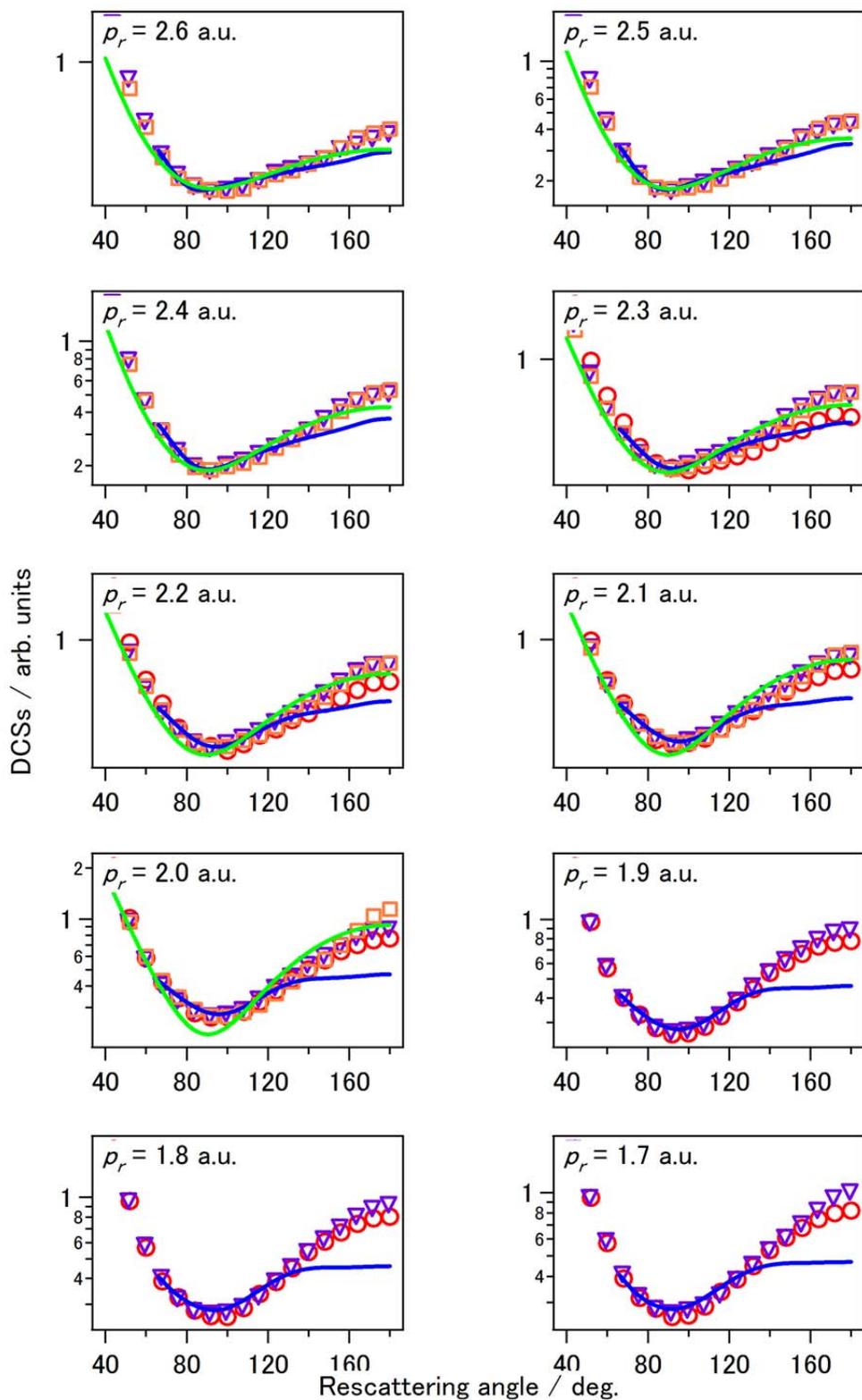


Fig. 5.7b 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (対数表示)

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, $—$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, $—$: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

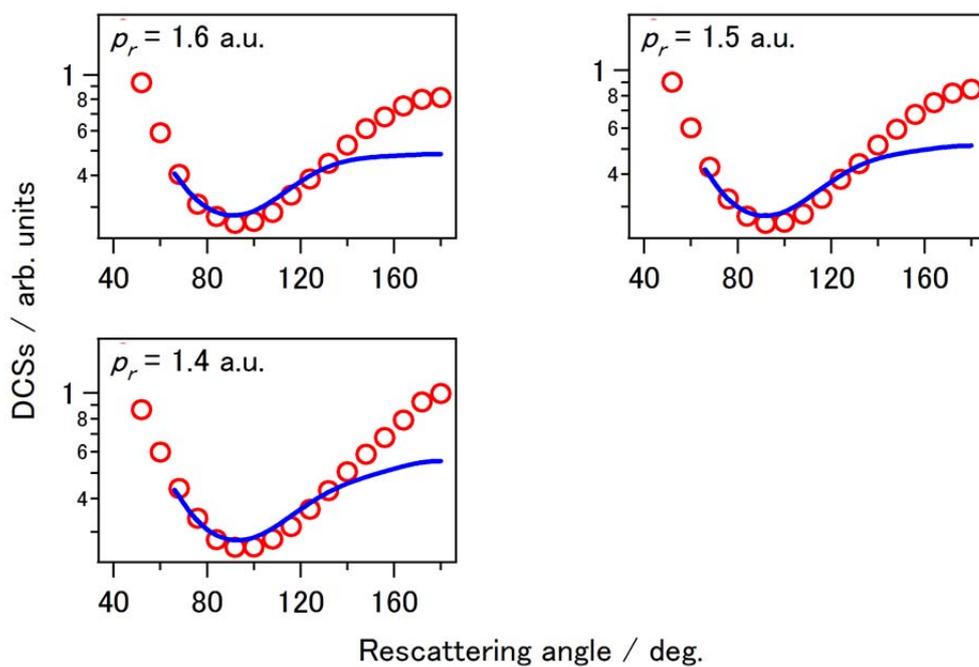


Fig. 5.7c 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積 (対数表示)

(\circ : 130 TW/cm² での実験, ∇ : 170 TW/cm² での実験, \square : 230 TW/cm² での実験, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

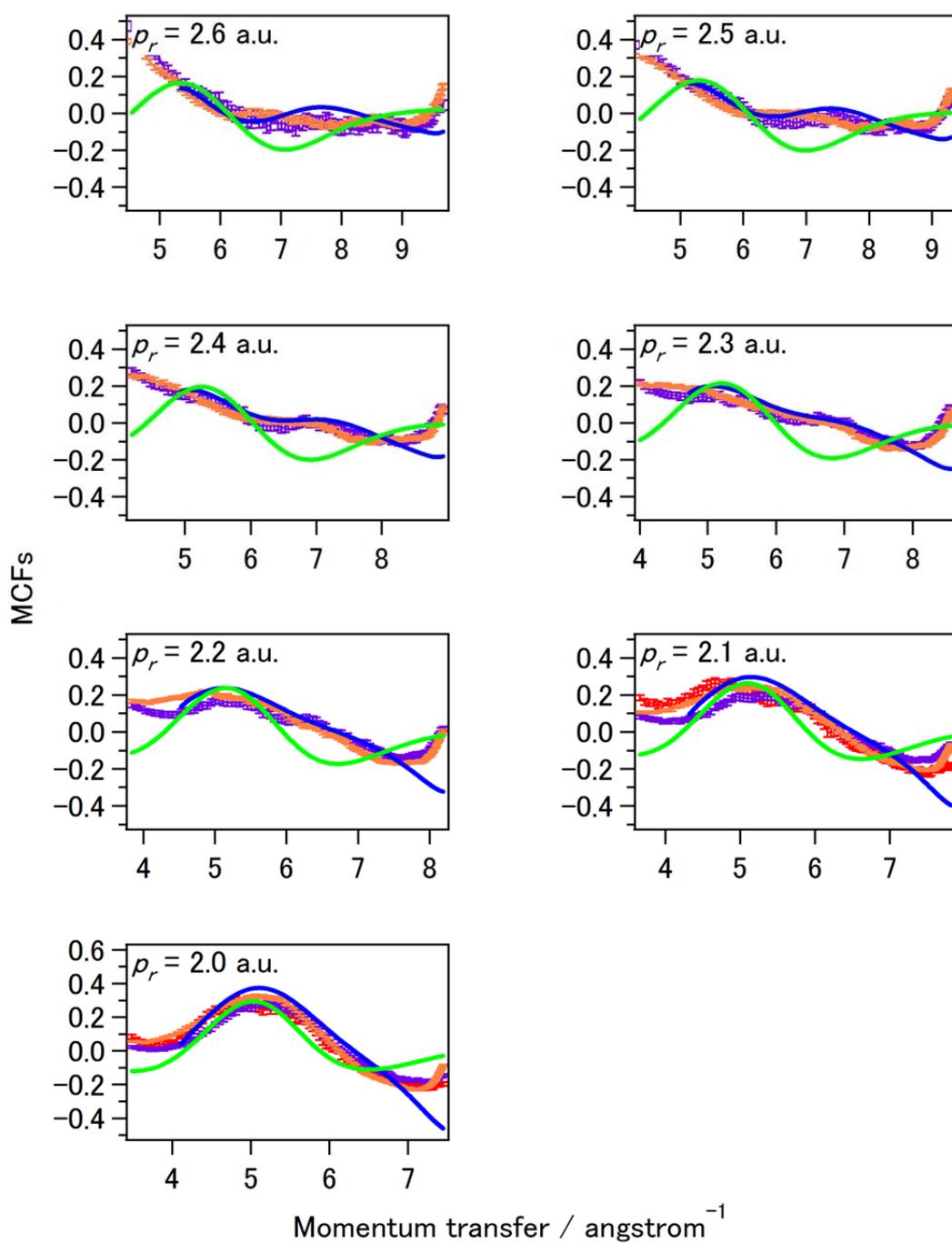


Fig. 5.8 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の MCF

(\circ : 130 TW/cm^2 での実験, ∇ : 170 TW/cm^2 での実験, \square : 230 TW/cm^2 での実験, $—$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた MCF, $—$: 独立原子モデルから理論的に求めた MCF)

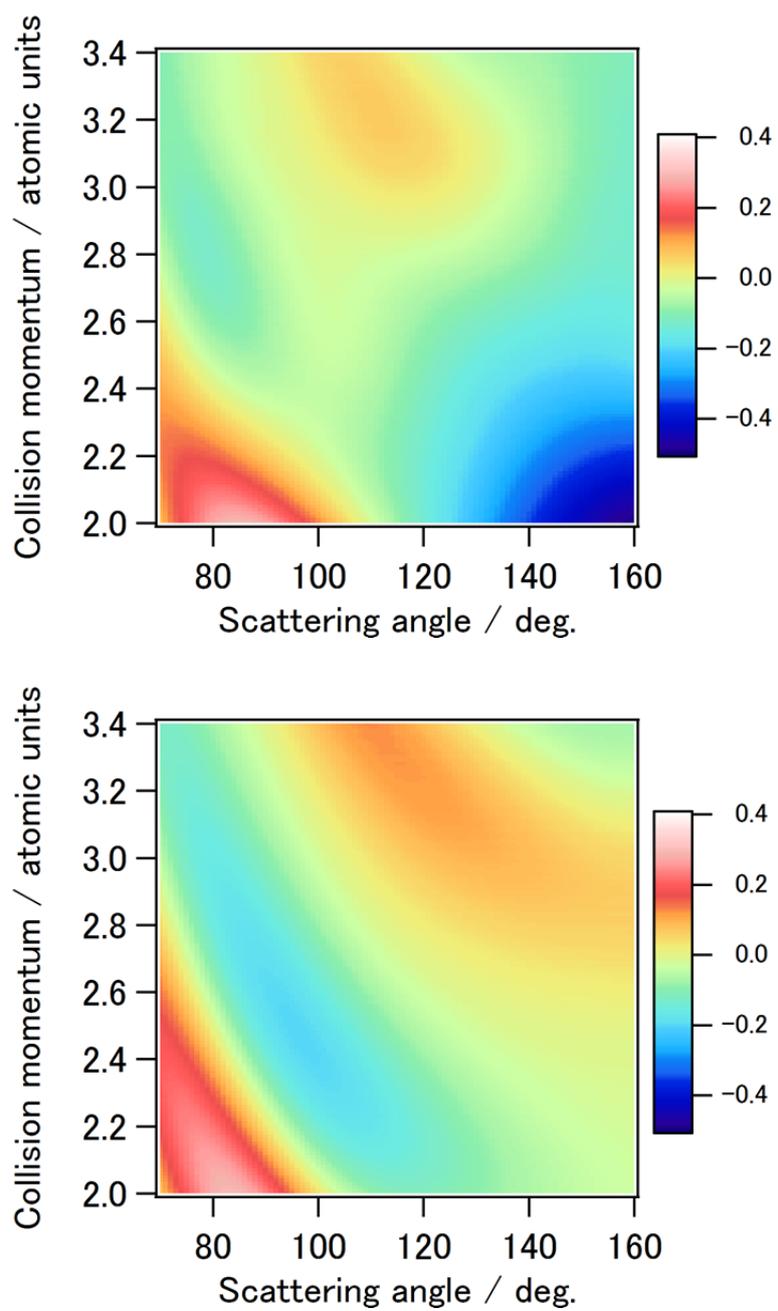


Fig. 5.9 理論的に求めた C_2H_4 分子の MCS を再衝突運動量と再散乱角に対してプロットした比較
 (上): 分子イオンポテンシャル散乱計算,
 (下): 独立原子モデル

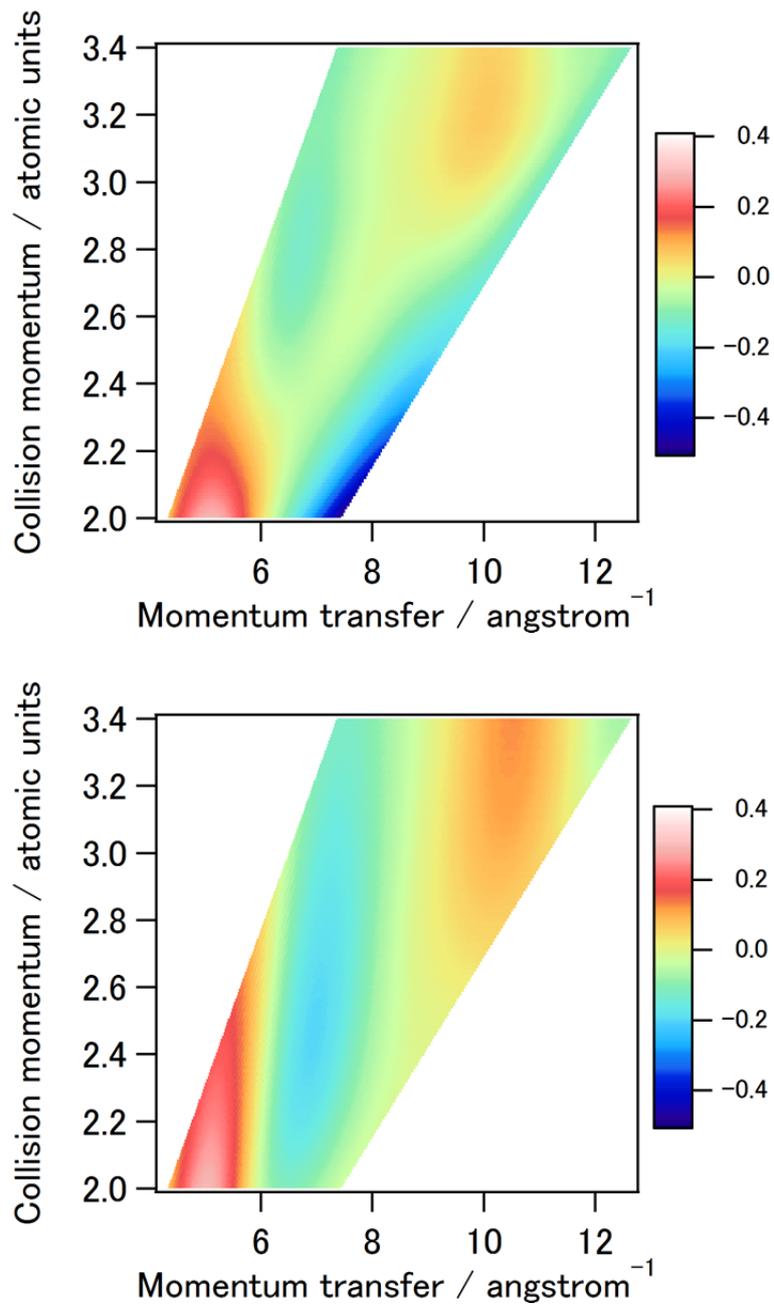


Fig. 5.10 理論的に求めた C_2H_4 分子の MCF を再衝突運動量と運動量移行に対してプロットした比較

(上): 分子イオンポテンシャル散乱計算

(下): 独立原子モデル

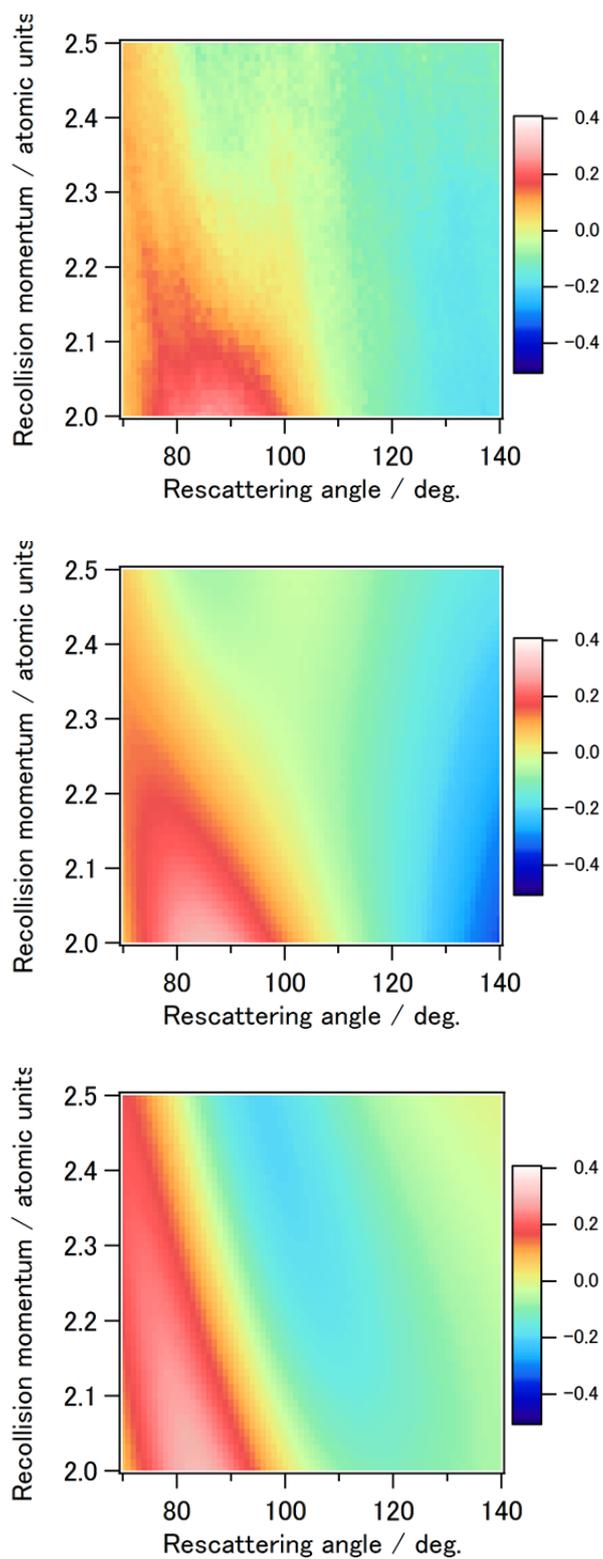


Fig. 5.11 実験および理論から求めた C_2H_4 分子の MCF を散乱角に対してプロットした比較
 (上): 実験
 (中): 分子イオンポテンシャル散乱計算
 (下): 独立原子モデル

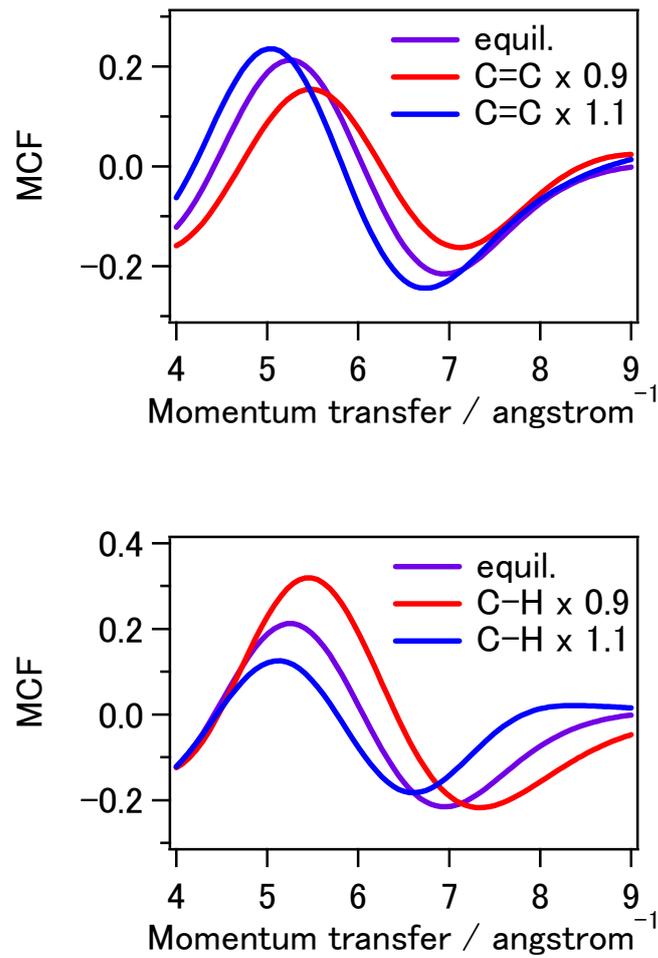


Fig. 5.12 再衝突運動量 $p_r = 2.5$ a.u.において結合長を変えて独立原子モデルから理論的に求めた C_2H_4 分子の MCF

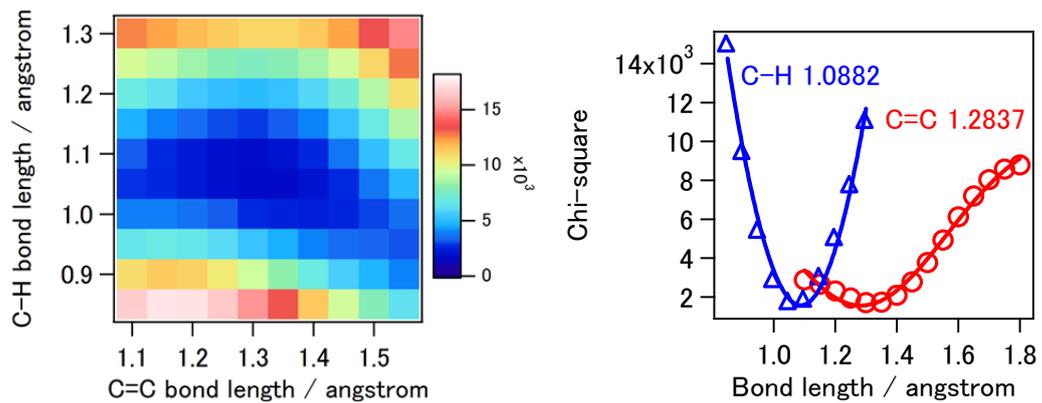


Fig. 5.13 ピーク強度 170 TW/cm^2 、再衝突運動量 $p_r = 2.0 \text{ a.u.}$ の実験結果から求めた MCF と独立原子モデルで理論的に結合長を変えて求めた MCF のカイ 2 乗値
(左: 2次元表示, 右: 1次元表示; —: C=C 結合, —: C-H 結合)

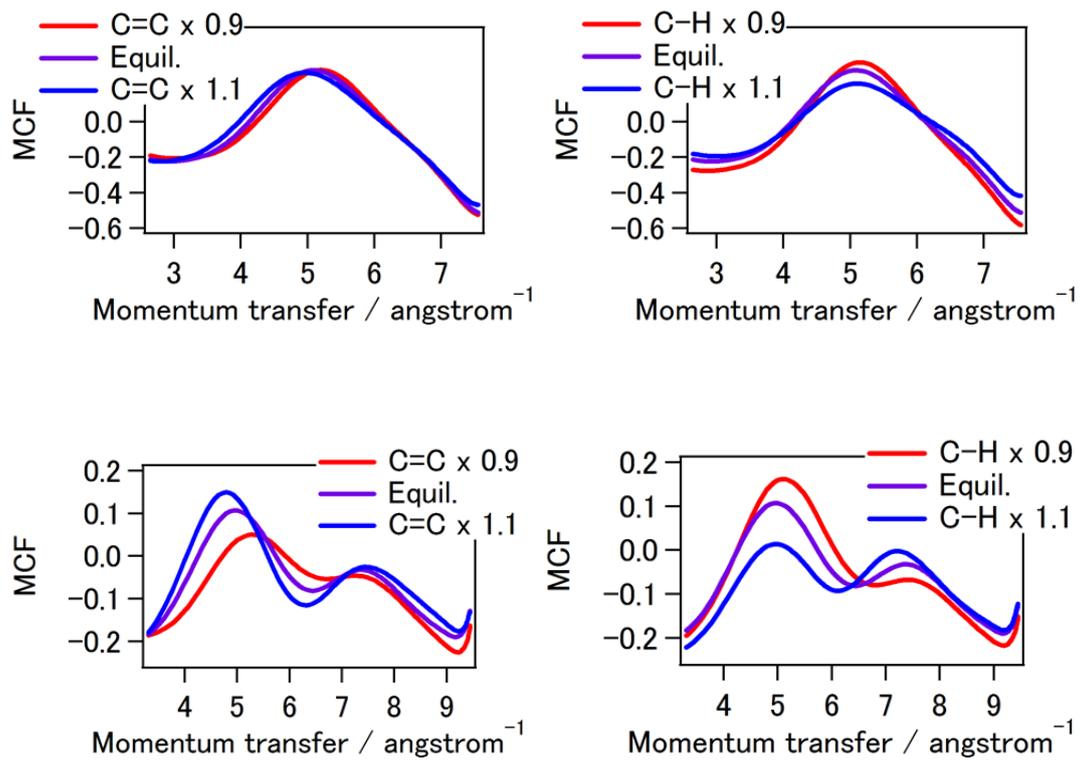


Fig. 5.14 結合長を変えて分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた C_2H_4 分子の MCF

(上): 再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u.

(下): 再衝突運動量 $p_r = 2.5$ a.u.

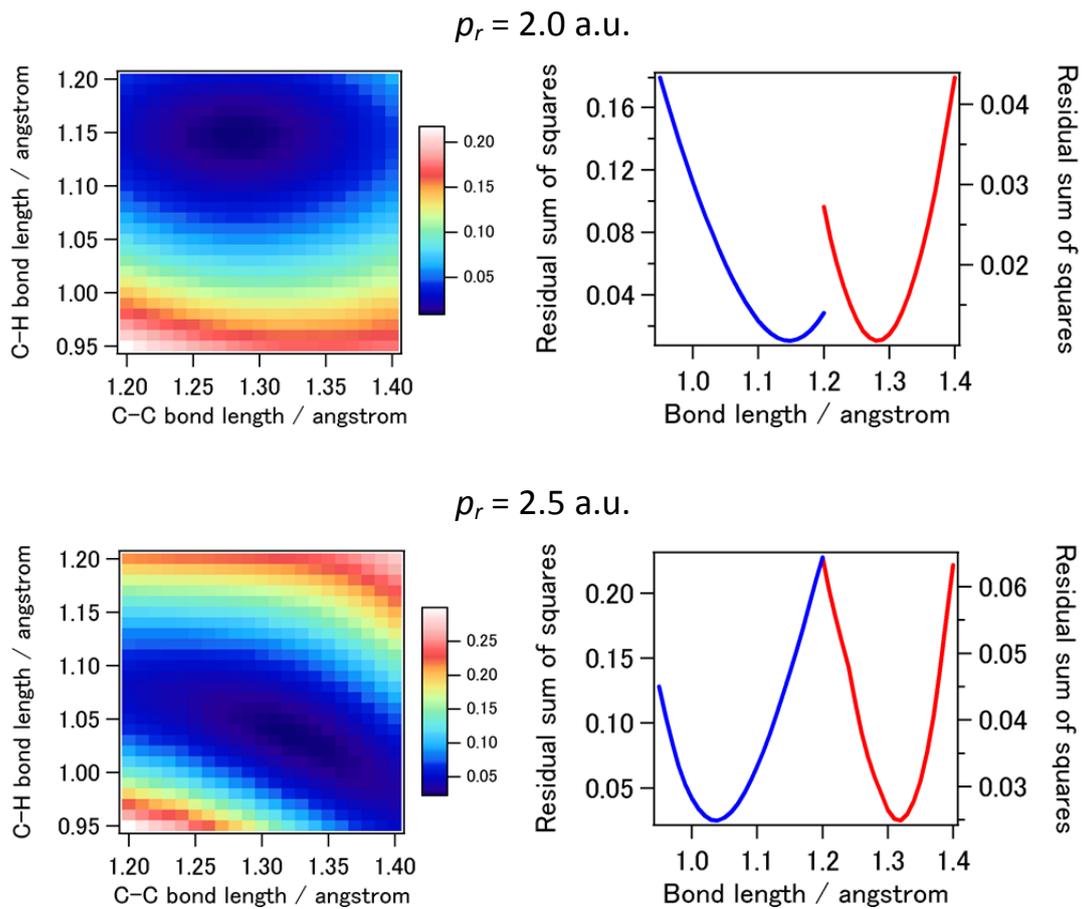


Fig. 5.15 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果から求めた MCF と分子イオンポテンシャル散乱計算で理論的に結合長を変えて求めた MCF の残差の 2 乗和
(左: 2 次元表示, 右: 1 次元表示; —: C=C 結合, —: C-H 結合)

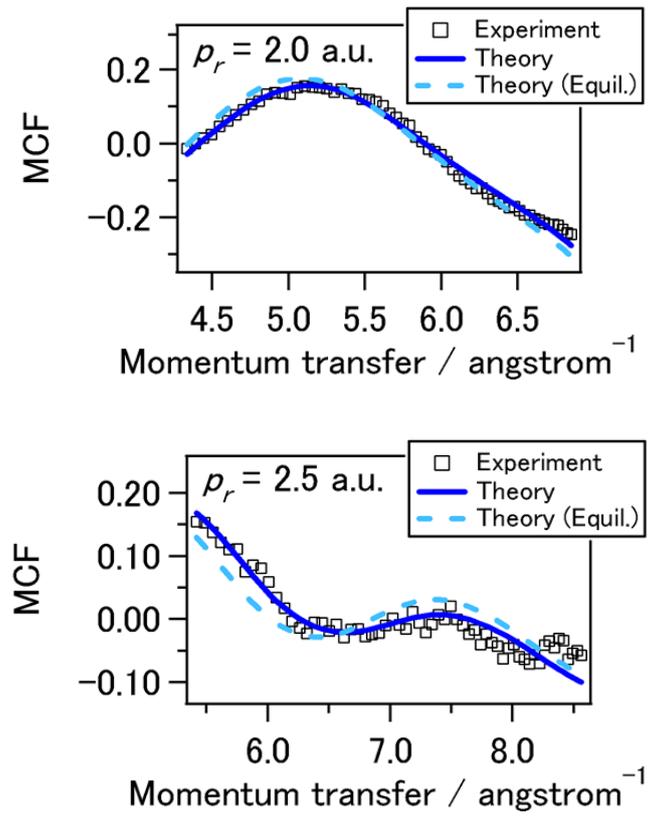


Fig. 5.16 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた C_2H_4 分子の MCF

(□: 実験結果から求めた MCF, —: 実験値を最も良く再現する構造での分子イオンポテンシャル散乱計算で理論的に求めた MCF, - -: 中性状態の平衡構造での分子イオンポテンシャル散乱計算で理論的に求めた MCF)

第 6 章

一酸化窒素分子での異核二原子分子の取り扱い

NO 分子は異核二原子分子であり、HOMO の形状が非対称であることから、強レーザー場におけるトンネルイオン化確率の角度分布も非対称となっており、N 原子側と O 原子側のどちらからのイオン化が優性なのかを実験的に捉えることにも興味を持たれる。電子と分子の散乱においては、その干渉構造は分子の配向の影響を受けることから、光電子再散乱における微分散乱断面積を測定することで、イオン化が起こったときの分子の配向の情報、つまりどの配向のときにイオン化がよく起きたかという情報が得られることが期待される。

Fig. 6.1 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて測定した質量スペクトルを示す。NO 分子 1 価イオンが主に観測されている。残留ガスや多価イオン化などの影響はここでは 1 桁以上小さい。

Fig. 6.2 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した NO 分子の再散乱電子スペクトルおよびカットオフのエネルギーをレーザー光のパルスエネルギーに対してプロットしたものを示す。スペクトルは偏光方向を検出器方向 (水平方向) に固定して測定した。エネルギー軸方向に対して 20 eV の幅の矩形窓でスムージングをしている。光強度を大きくするに従って観測される電子のエネルギーも大きくなっていくのが分かる。それぞれの光強度でのスペクトルにおいて、生成電子数がプラトーから 2 桁減少したときのエネルギーをカットオフエネルギーとし、以下の式により直線を当てはめることで係数を $a = 1.087$, $b = 0.71497$ と決定し、レーザー光のパルスエネルギーとの関係を求めた。

$$\log(\text{electron cutoff energy} / \text{eV}) = a + b \log(\text{laser pulse energy} / \mu\text{J})$$

カットオフエネルギーを $10U_p$ とするとレーザー光のピーク強度は第 3 章に示した関係によって求められる。

Fig. 6.3 に波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した NO 分子の角度分解再散乱電子スペクトルを示す。2 つの運動量 (p_z, p_x) 軸方向に対して 0.1 a.u. の幅の矩形窓でスムージングをしている。レーザー光のピーク強度はそれぞれ 100 TW/cm², 150 TW/cm², 200 TW/cm² と求められた。

Fig. 6.4 に weak field asymptotic theory により理論的に求めた NO 分子のトンネルイオン化確率の角度分布を配向角 β に対して示す。HOMO の非対称を反映してイオン化確率も非対称であることが分かる。微分散乱断面積はこのイオン化確率によって平均化される。

Fig. 6.5 と Fig. 6.6 に Fig. 6.3 に示したピーク強度 150 TW/cm² で測定したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた微分散乱断面積と独立原子モデルから求めた微分散乱断面積の原子成分を示す。実験結果は再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、再散乱角 (θ_r) 軸方向に対して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。ドリフト運動量 A_r を古典的な運動方程式から求めて抽出した結果 (long trajectory) と $p_r/A_r = 1.26$ の一定の関係となるようにして抽出した結果を比較している。古典計算を用いた結果の方が分子イオンポテンシャル散乱計算で理論的に求めた微分散乱断面積との一致が良い。以降の解析では、古典的にドリフト運動量を見積もって抽出した微分散乱断面積を用いる。

Fig. 6.7 と Fig. 6.8 に Fig. 6.3 に示したスペクトルから抽出した微分散乱断面積および分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた微分散乱断面積と独立原子モデルから求めた微分散乱断面積の原子成分を示す。実験結果は同様に再衝突運動量 (p_r) 軸方向に対して 0.5 a.u. の幅、

再散乱角 (θ_r) 軸方向に対して 12 deg. の幅の矩形窓でスムージングをしている。 p_r が変化するにつれて角度分布が変化する様子が見られる。また、いずれの光強度でも実験結果と原子成分がよく似た傾向を示しており、レーザー光の条件が異なるデータ同士もほぼ似通った結果となっている。このことから、分子の性質に由来する信号を捉えられていると考えられる。実験結果から抽出した微分散乱断面積は原子成分に対して明らかに振動している様子が見られ、理論的に求めた分子の微分散乱断面積と良く一致している。

Fig. 6.9 に Fig. 6.7 あるいは Fig. 6.8 に示した実験結果から求めた MCF と分子イオンポテンシャル散乱計算と独立原子モデルから理論的に求めた MCF を示す。再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. 付近では、実験と理論ともに運動量移行 $q = 6 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に大きなピークを持つ振動構造が見られる。分子イオンポテンシャル散乱計算ではそのコントラストの大きさが良く再現されている一方で、独立原子モデルではほとんど再現できていない。再衝突運動量が 2.0 a.u. より小さい領域では原子成分のデータがないため MCF を求めることができないが、参考として、再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. での原子成分を MCF の式に当てはめて求めた結果を示している。物理量としての意味は持たないが、実験結果と分子イオンポテンシャル散乱計算の結果の一致の度合いを見るのには使える。

Fig. 6.10 に理論的に求めた微分散乱断面積どうしの比較を示す。独立原子モデルから求めた微分散乱断面積の原子成分は分子イオンポテンシャル散乱計算で求めた微分散乱断面積とは大きく異なっており、独立原子モデルにおいて干渉項も含めた分子全体の微分散乱断面積と比較してもなお大きな違いが見られる。

Fig. 6.11 に理論的に求めた MCF どうしの比較を示す。Fig. 6.10 での比較でも明らかのように、独立原子モデルの干渉項だけでは微分散乱断面積の違いを説明できないことが分かる。

Fig. 6.12 に異なる分子配向分布でのイオン化を考えたときの独立原子モデルでの微分散乱断面積から得られる MCF の比較を示す。独立原子モデルでの予測では、再衝突運動量が小さいところで分子配向の影響が顕著に見られ、再衝突運動量が大きくなるにつれて差が小さくなっていく。

Fig. 6.13 に理論的に求めた MCF を再衝突運動量と運動量移行に対してプロットした比較を示す。独立原子モデルから求めた MCF では分子の幾何構造のみを反映した単純な振動構造が見られる。特に、等方的な分子配向を仮定したときは、MCF が完全に運動量移行の大きさのみで決まることが分かる。分子イオンポテンシャル散乱計算から求めた MCF では、運動量移行 $q = 6 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークの位置に関しては独立原子モデルでも似た傾向を示しているが、コントラストが大きく異なることが見て取れる。その他にも複雑な構造がいくつも見て取れる。

分子配向の情報について現状では独立原子モデルでその影響を見積もっている状況であるが、分子イオンポテンシャル散乱計算でも同様のことを行い、実験結果から情報を引き出すことを検討している。例えば、再衝突運動量 $p_r = 2.0$ a.u. 付近での実験と理論から得られた MCF の比較では、実験結果は分子イオンポテンシャル散乱計算の結果と非常に良く一致している。この精度があれば、独立原子モデルで予想される差を観測し、イオン化が起きるときの分子の配向について議論することは十分に可能であると考えている。

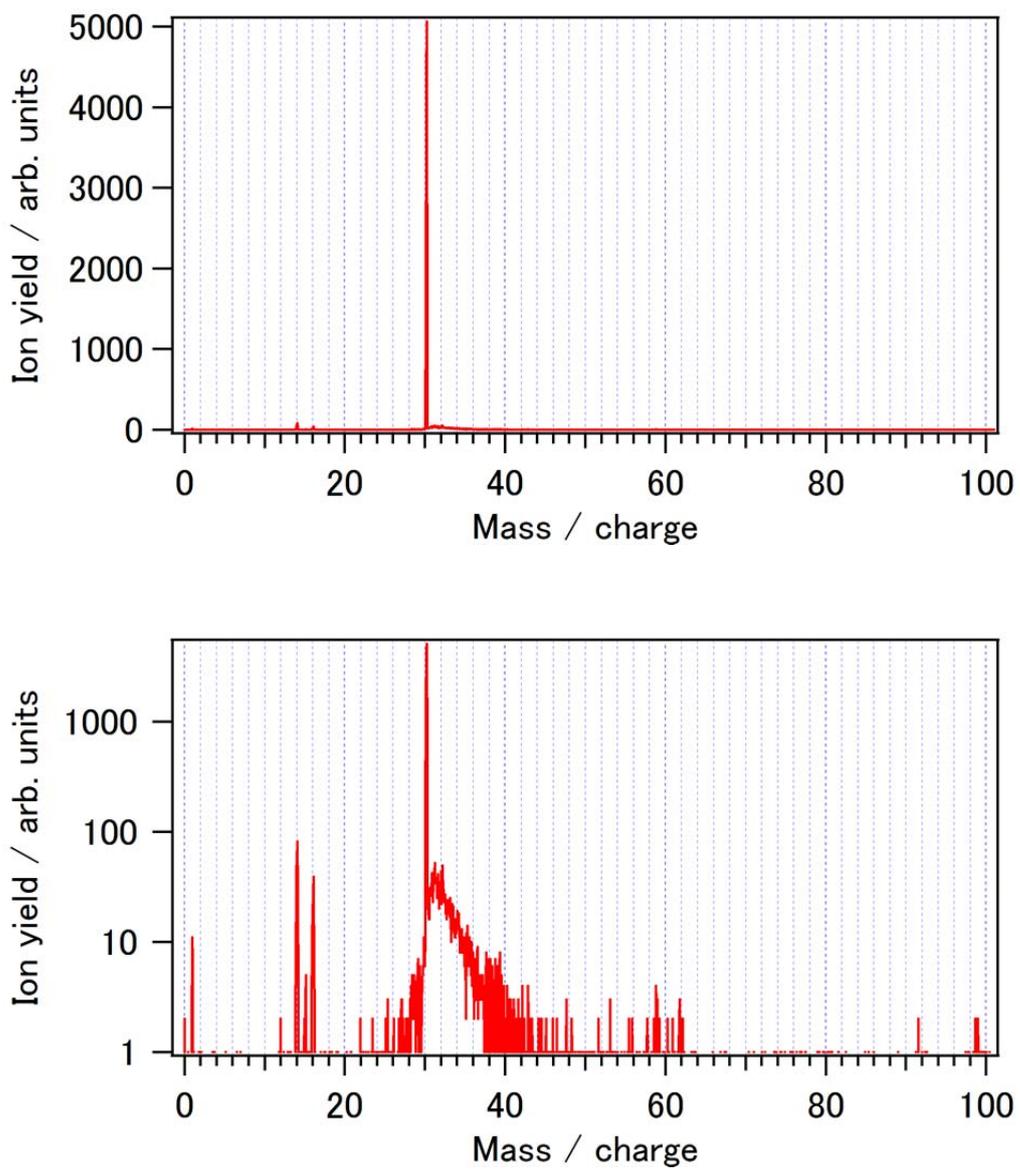


Fig. 6.1 波長 1650 nm のレーザー光を用いて測定した NO 分子の質量スペクトル (上: 線形表示, 下: 対数表示)

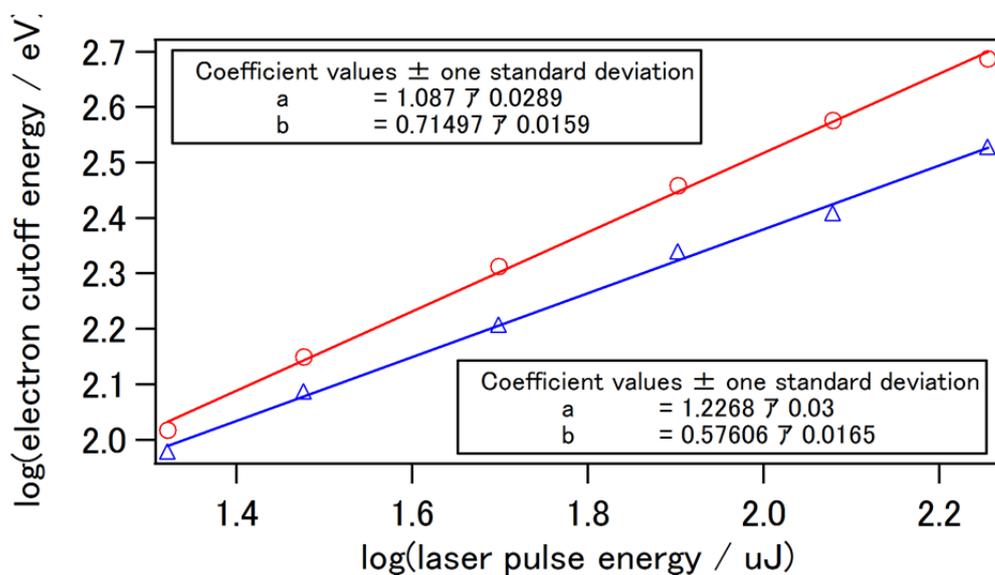
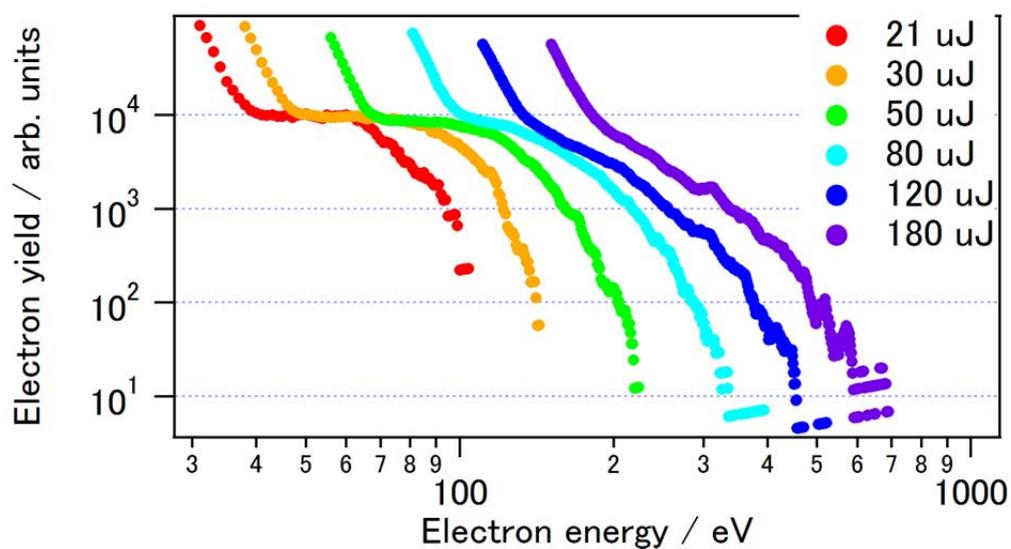


Fig. 6.2 (上) 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した NO 分子の 1 次元再散乱電子スペクトル

(下) カットオフエネルギーとレーザー光強度の関係 (○: プラトーから 2 桁落ちたところをカットオフとした値, △: プラトーから 1 桁落ちたところをカットオフとした値)

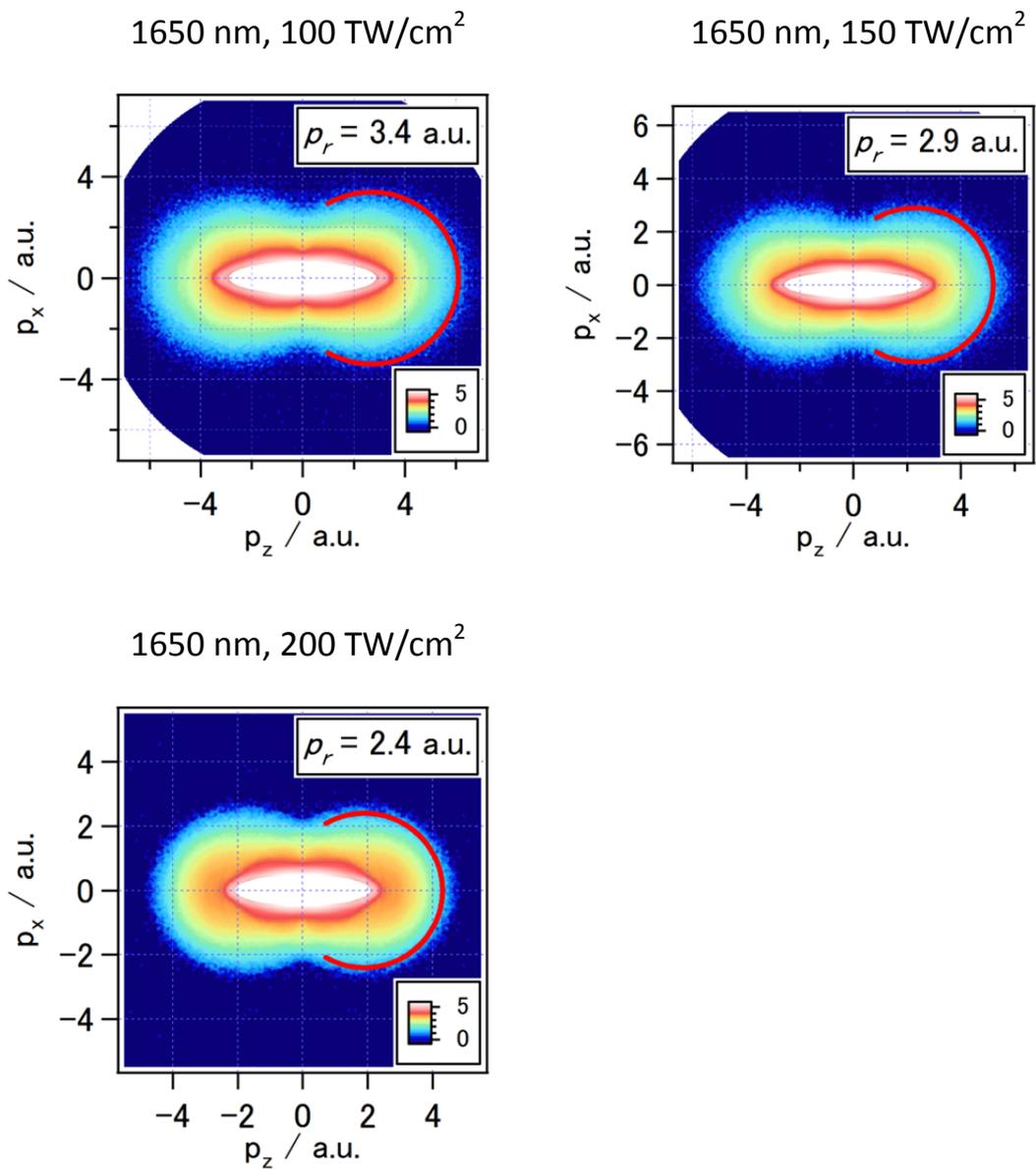


Fig. 6.3 波長 1650 nm のレーザー光を用いて光強度を変えて測定した NO 分子の角度分解再散乱電子スペクトル

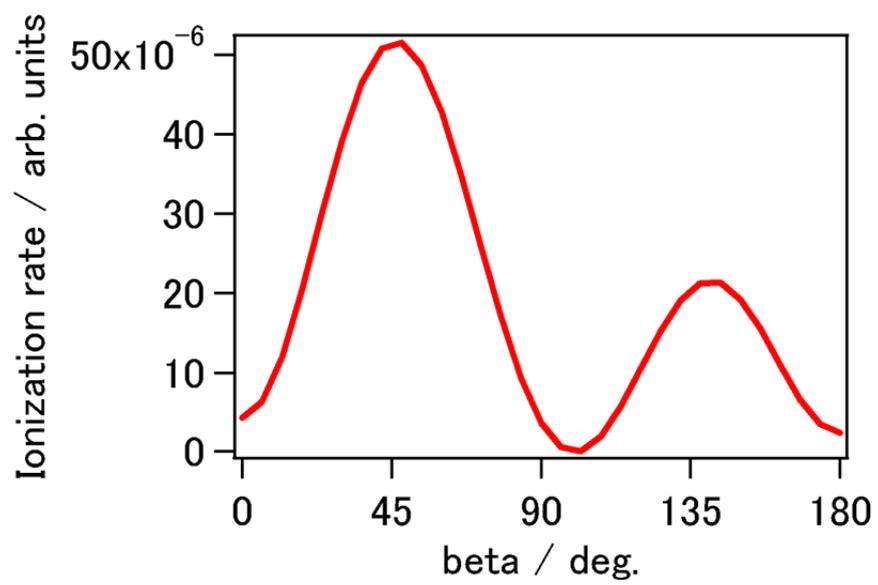


Fig. 6.4 weak field asymptotic theory によって理論的に求めた NO 分子のトンネルイオン化確率

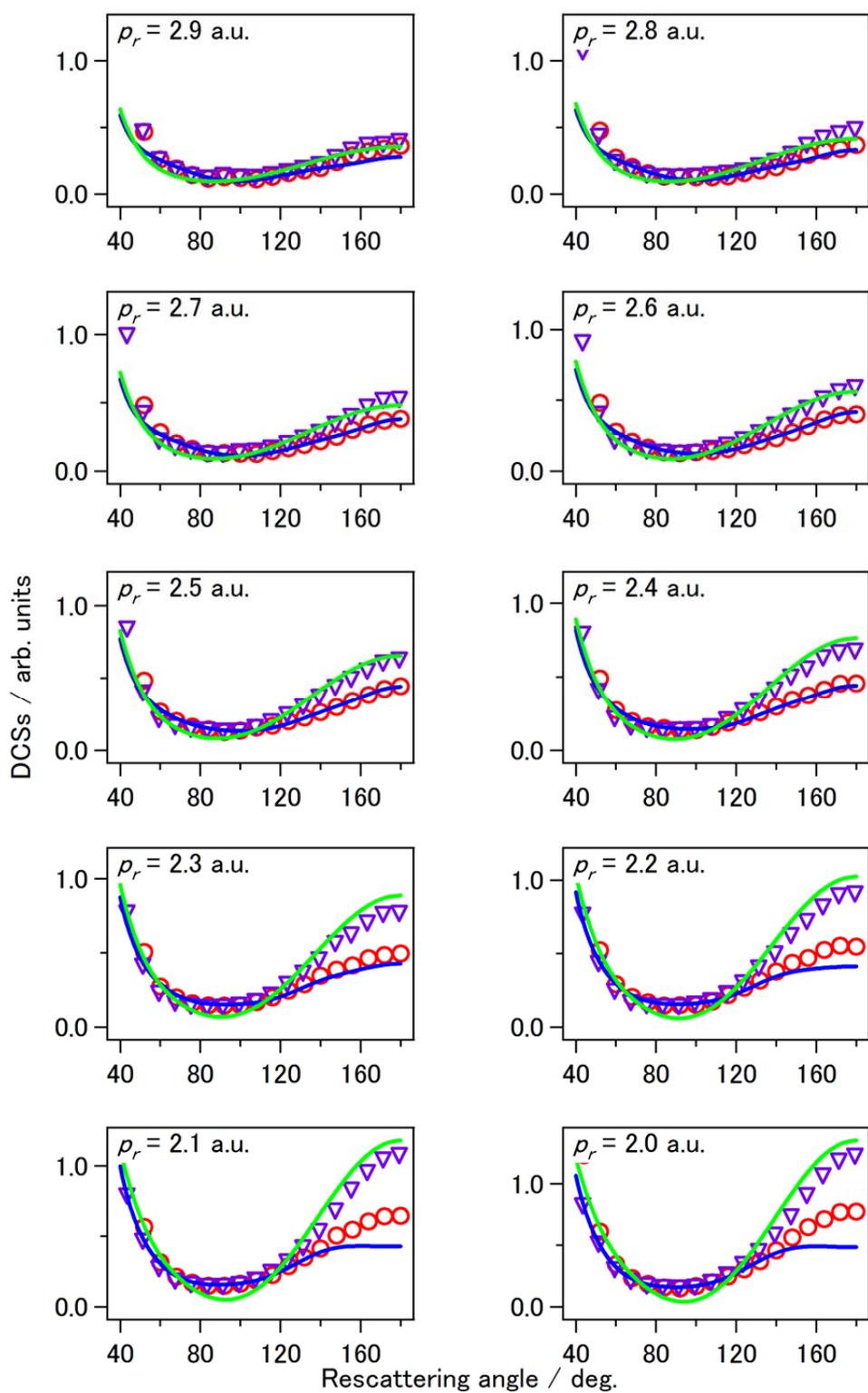


Fig. 6.5 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ▽: $p_r/A_r = 1.26$, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

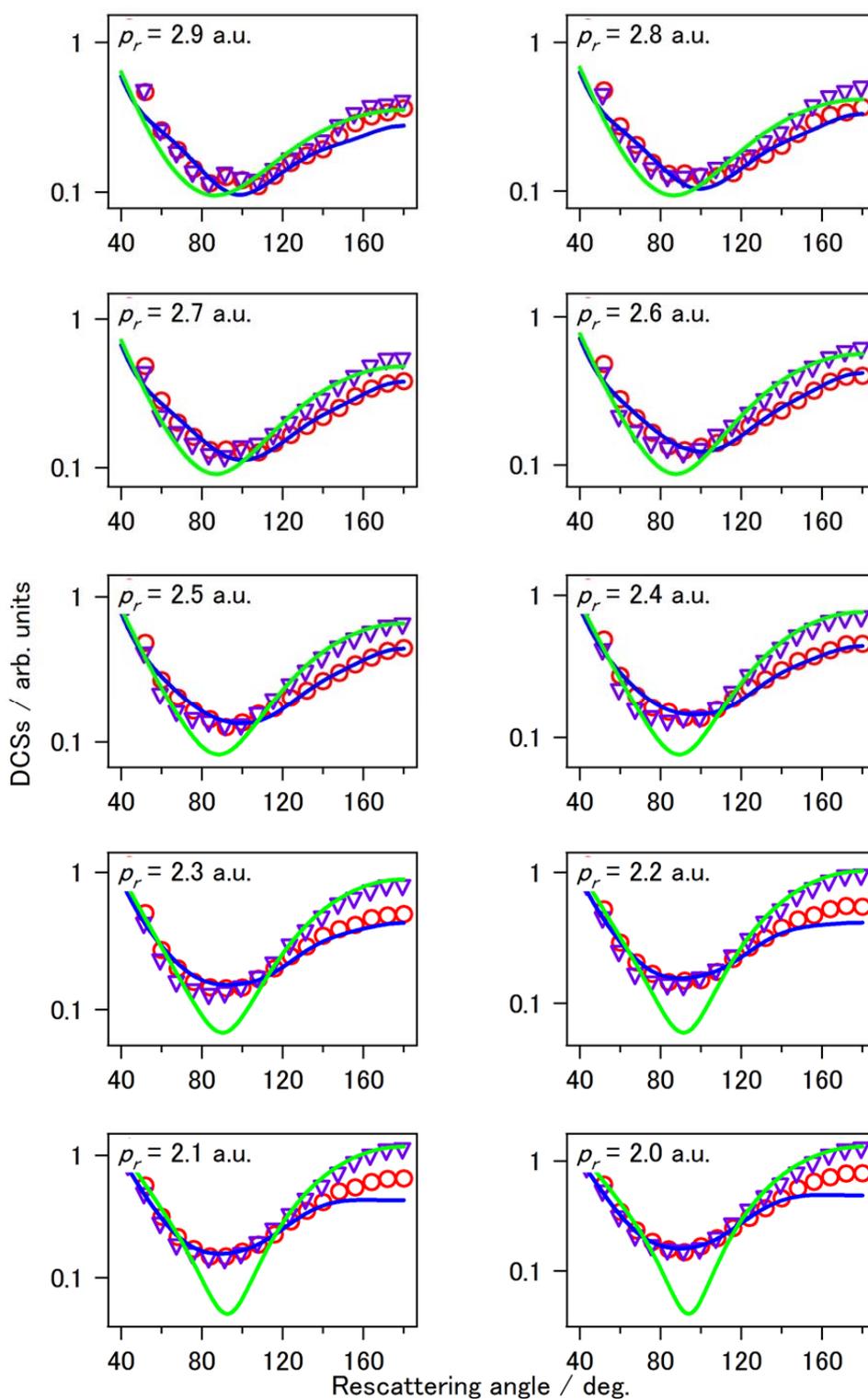


Fig. 6.6 ピーク強度 170 TW/cm^2 の実験結果および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (○: Long trajectory, ▽: $p_r/A_r = 1.26$, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

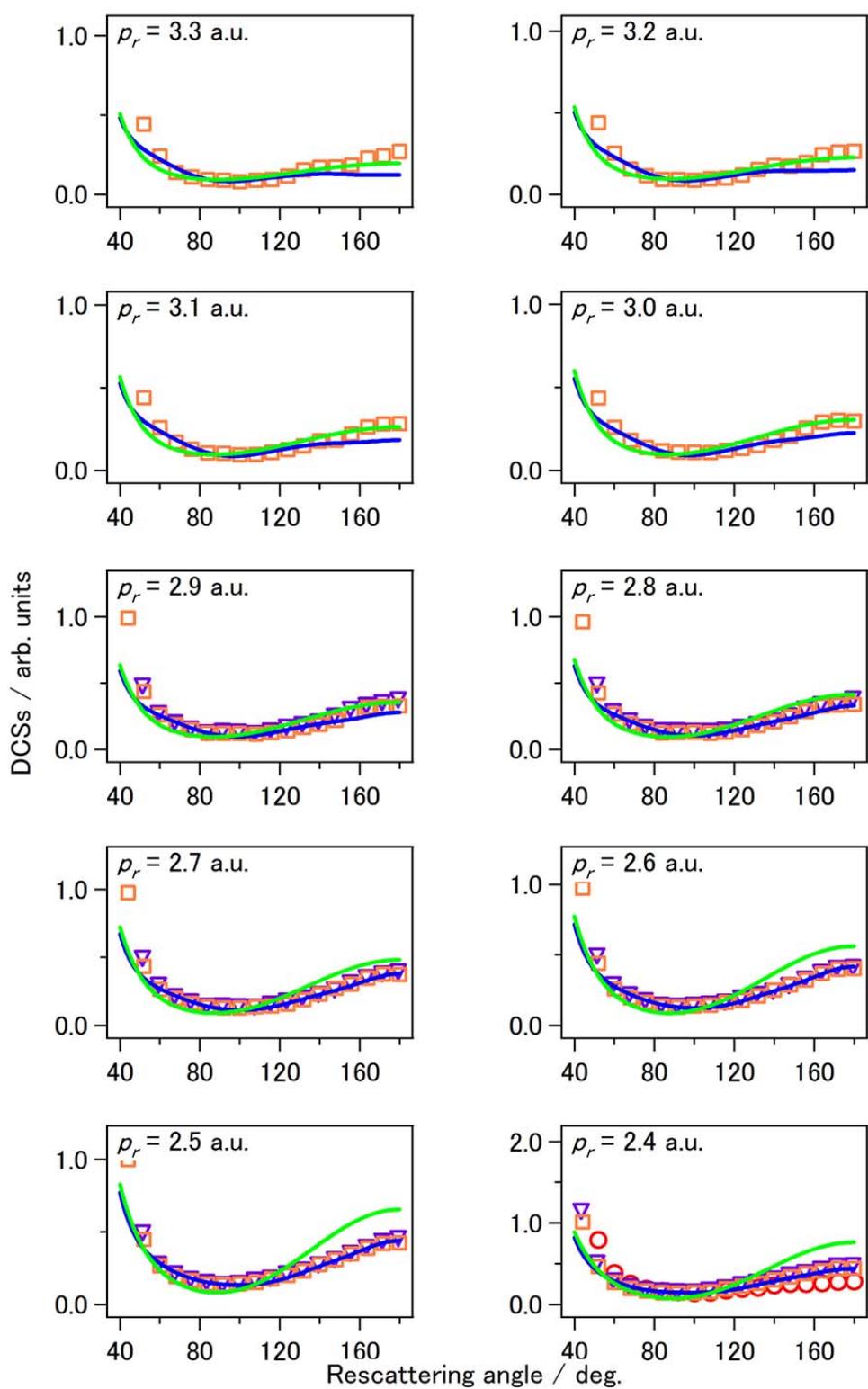


Fig. 6.7a 実験および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (線形表示)

(○: 100 TW/cm²での実験, ▼: 150 TW/cm²での実験, □: 200 TW/cm²での実験, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

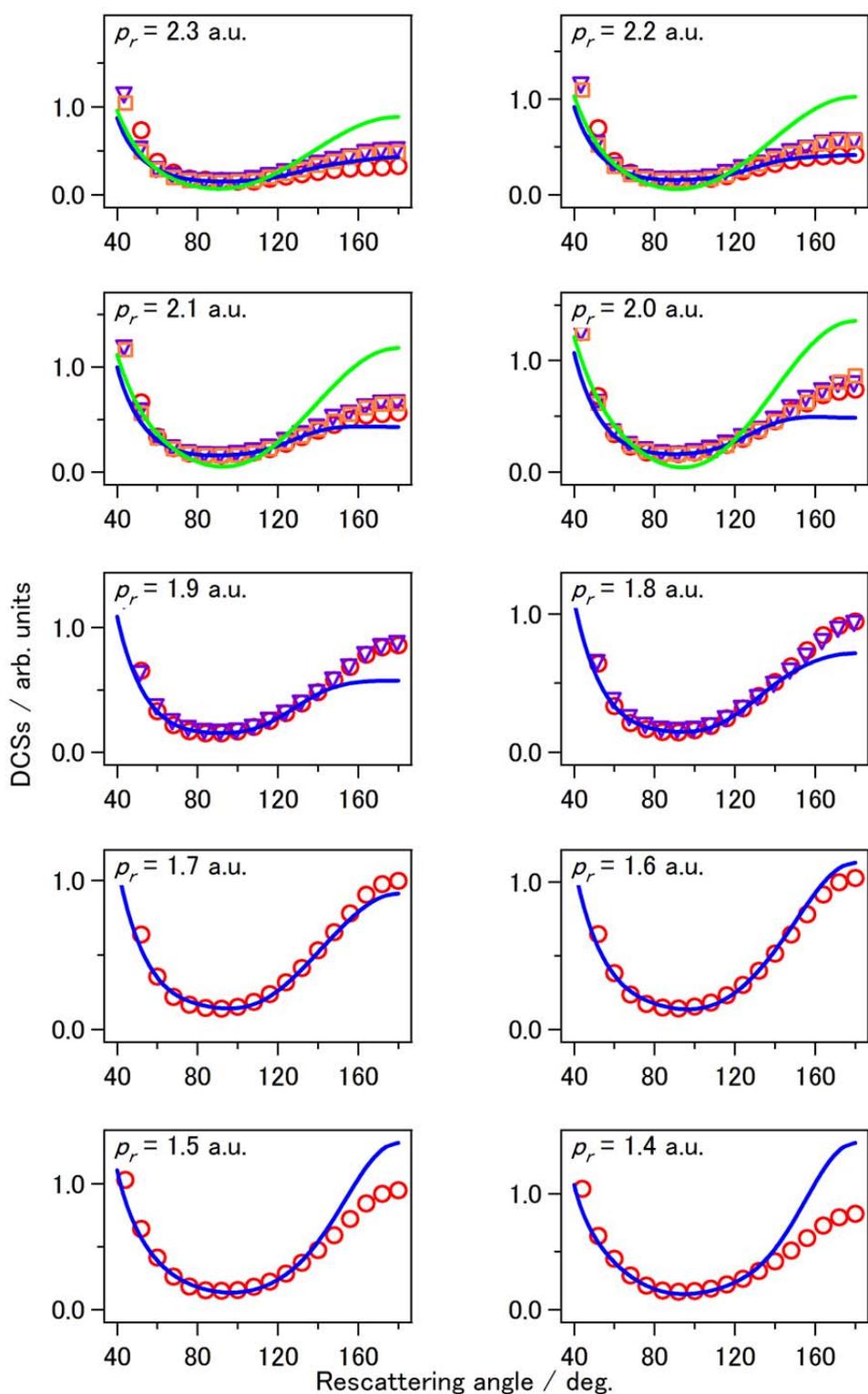


Fig. 6.7b 実験および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (線形表示)

(\circ : 100 TW/cm^2 での実験, ∇ : 150 TW/cm^2 での実験, \square : 200 TW/cm^2 での実験, $—$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, $—$: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

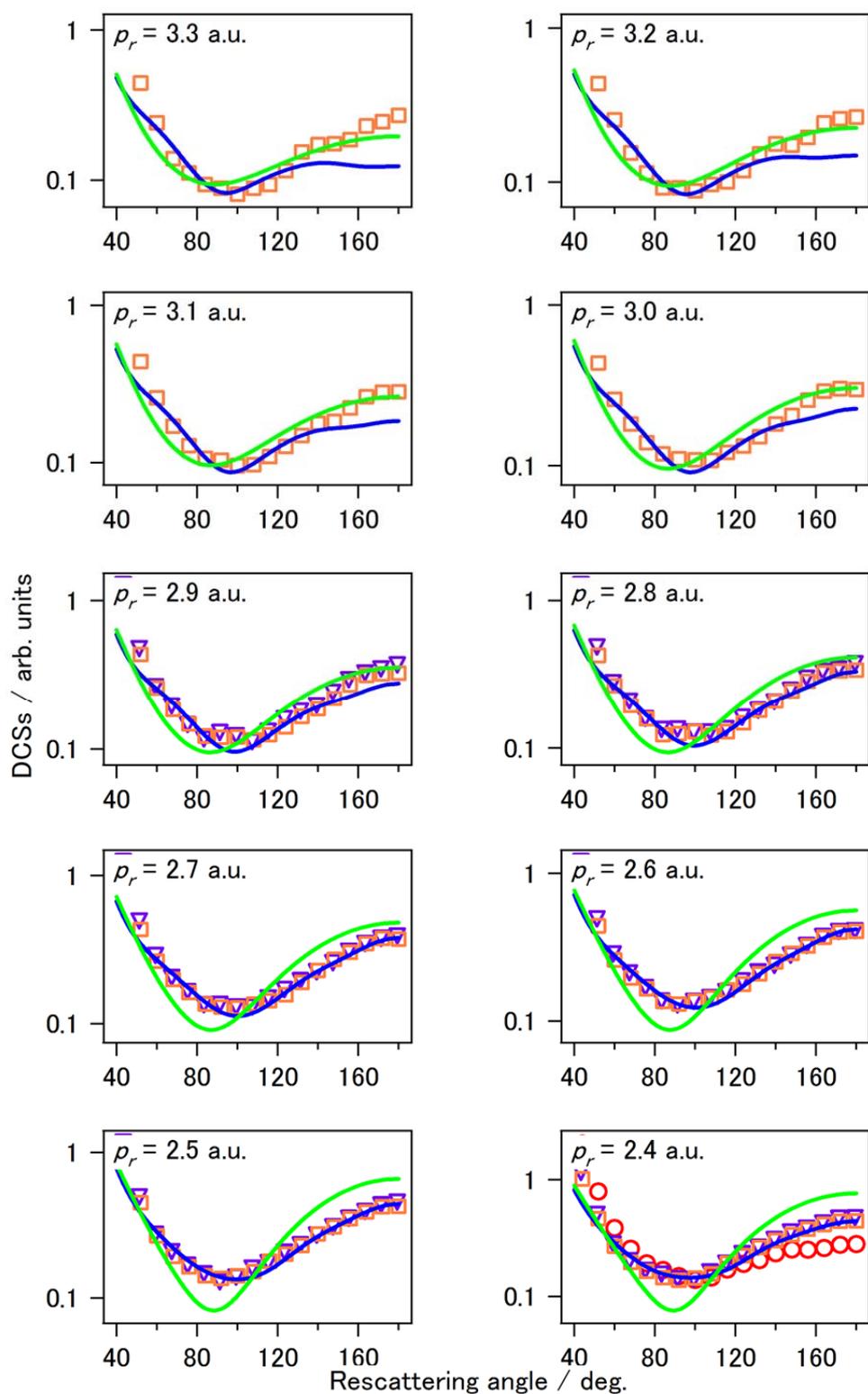


Fig. 6.8a 実験および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (対数表示)

(○: 100 TW/cm²での実験, ▽: 150 TW/cm²での実験, □: 200 TW/cm²での実験, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

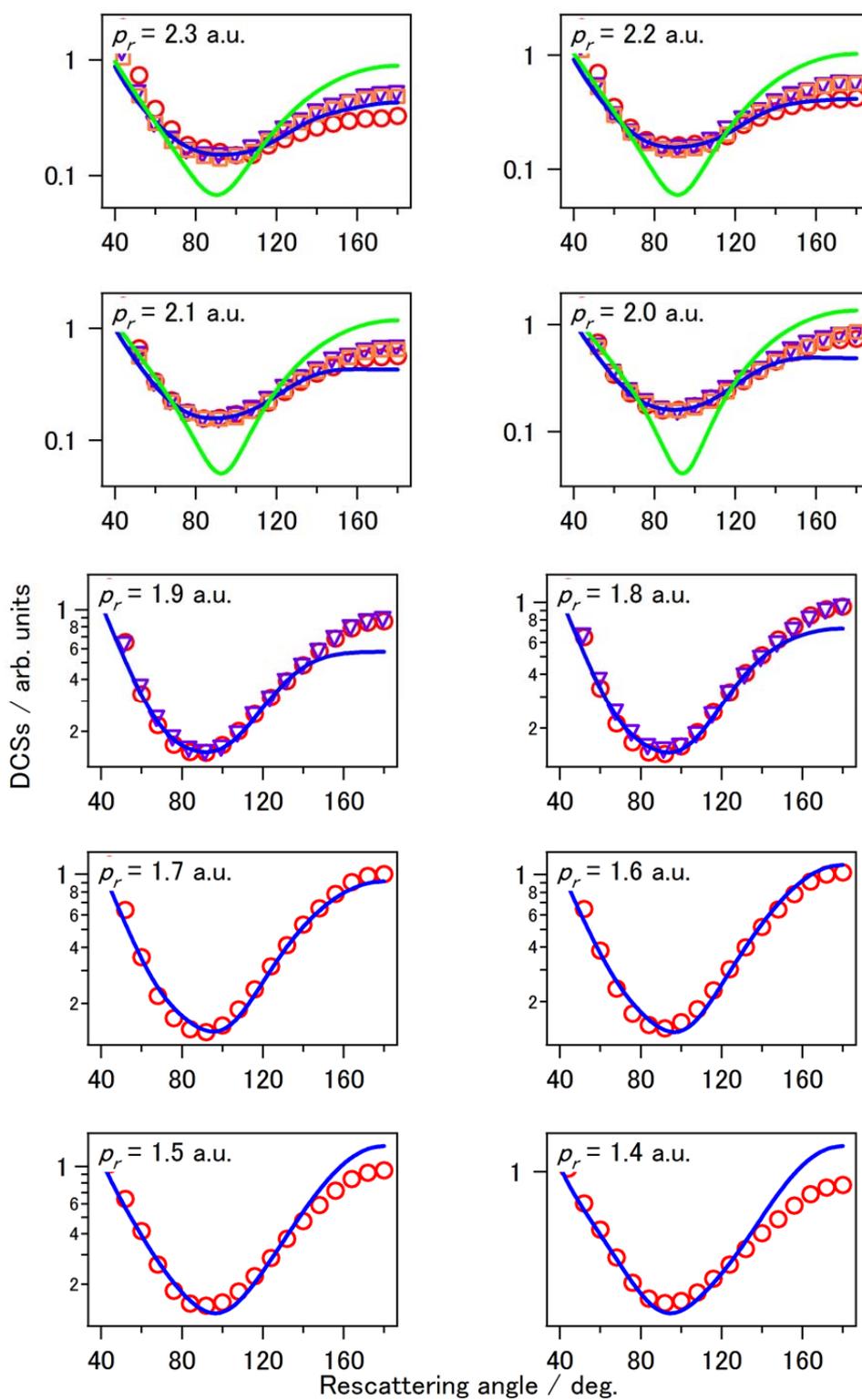


Fig. 8.8b 実験および理論から求めた NO 分子の微分散乱断面積 (対数表示)

(\circ : 100 TW/cm²での実験, ∇ : 150 TW/cm²での実験, \square : 200 TW/cm²での実験, —: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた NO 分子の微分散乱断面積, —: 独立原子モデルから理論的に求めた微分散乱断面積の原子成分)

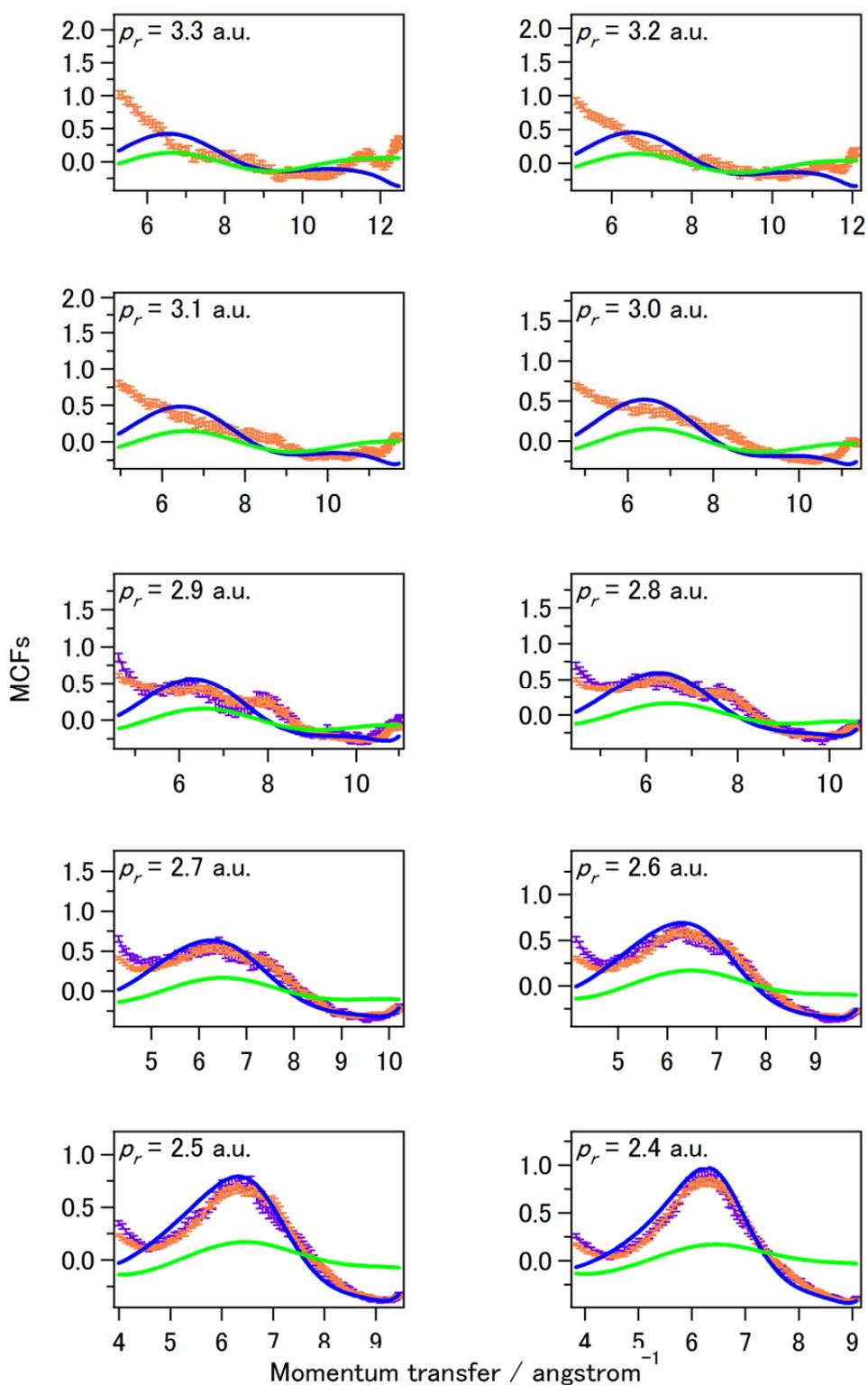


Fig. 6.9a 実験および理論から求めた NO 分子の MCF

(\circ : 100 TW/cm^2 での実験, ∇ : 150 TW/cm^2 での実験, \square : 200 TW/cm^2 での実験, — : 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた MCF, — : 独立原子モデルから理論的に求めた MCF)

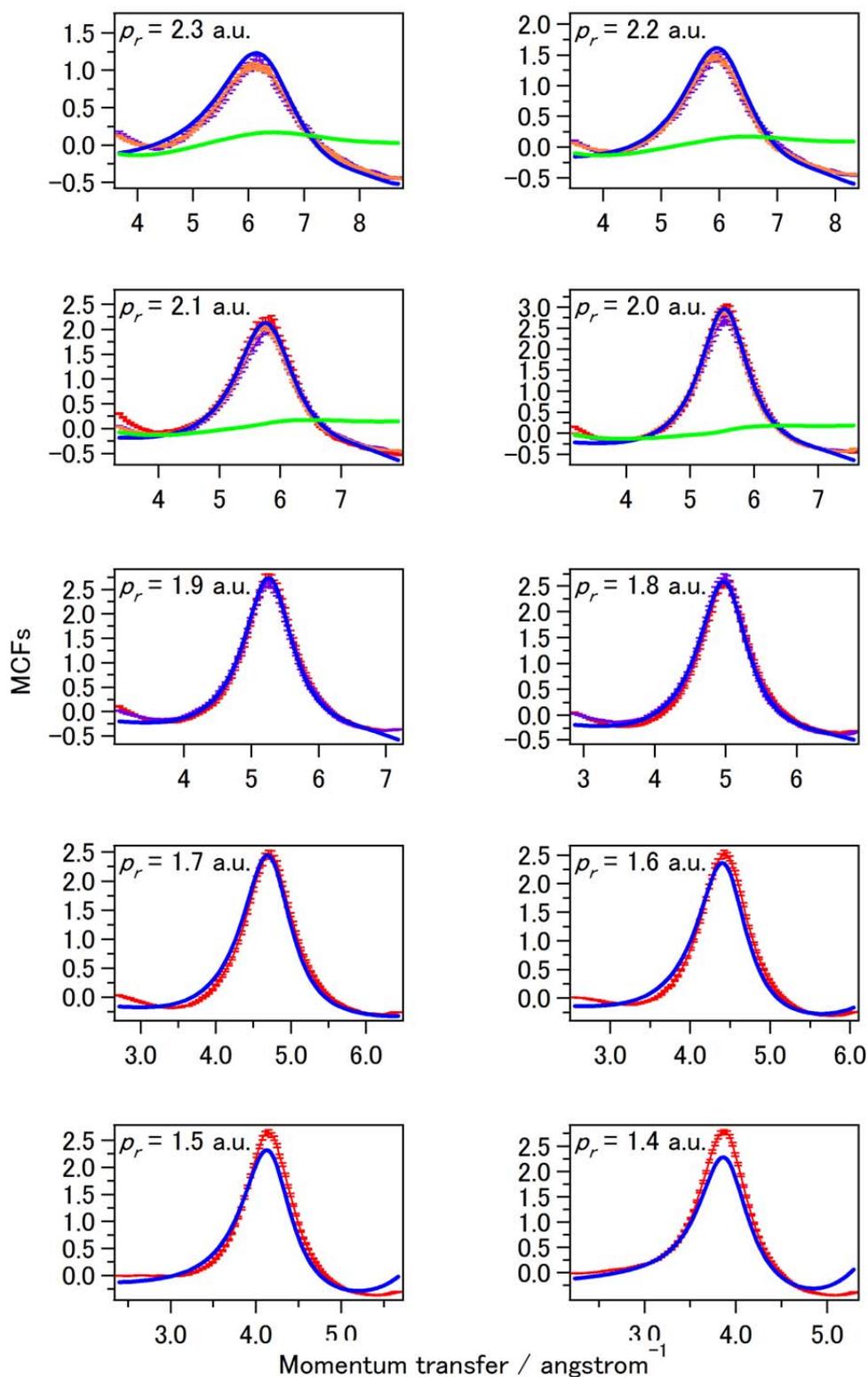


Fig. 6.9b 実験および理論から求めた NO 分子の MCF

(\circ : 100 TW/cm^2 での実験, ∇ : 150 TW/cm^2 での実験, \square : 200 TW/cm^2 での実験, $—$: 分子イオンポテンシャル散乱計算から理論的に求めた MCF, $—$: 独立原子モデルから理論的に求めた MCF)

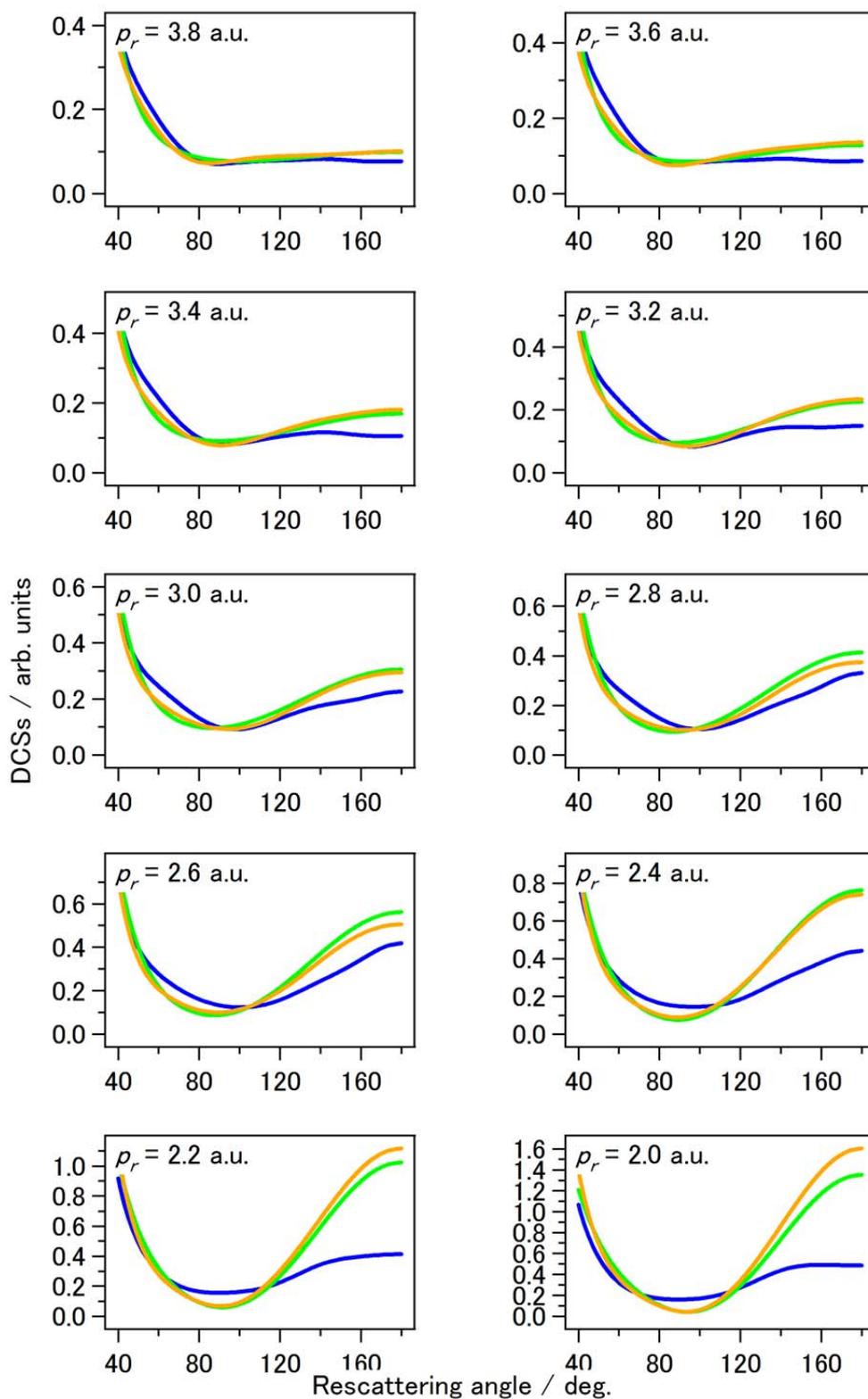


Fig. 6.10 理論的に求めた微分散乱断面積の比較

(—: 分子イオンポテンシャル散乱計算, —: 独立原子モデル, —: 独立原子モデルから求めた微分散乱断面積の原子成分)

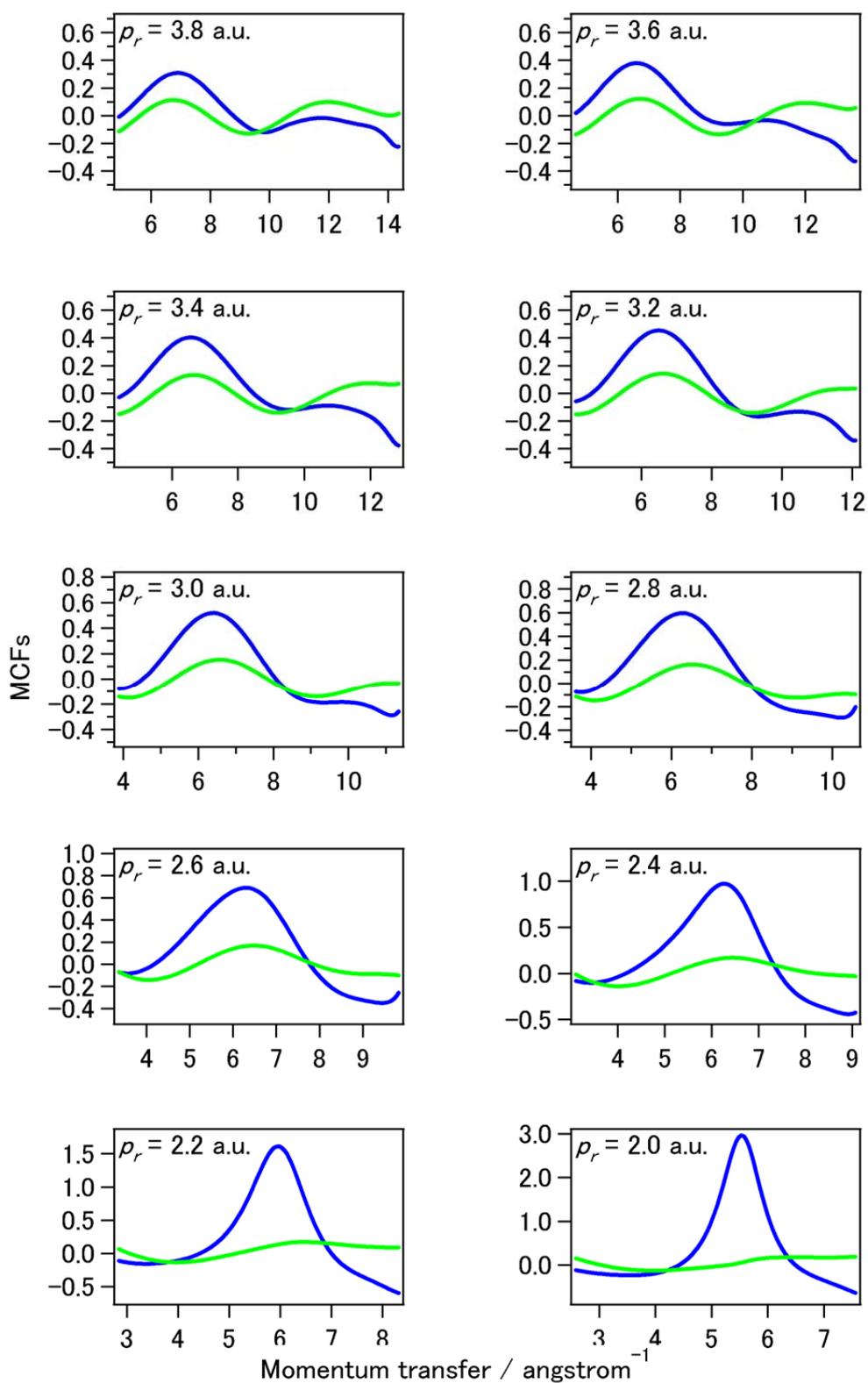


Fig. 6.11 理論的に求めた MCF の比較

(—: 分子イオンポテンシャル散乱計算, —: 独立原子モデル)

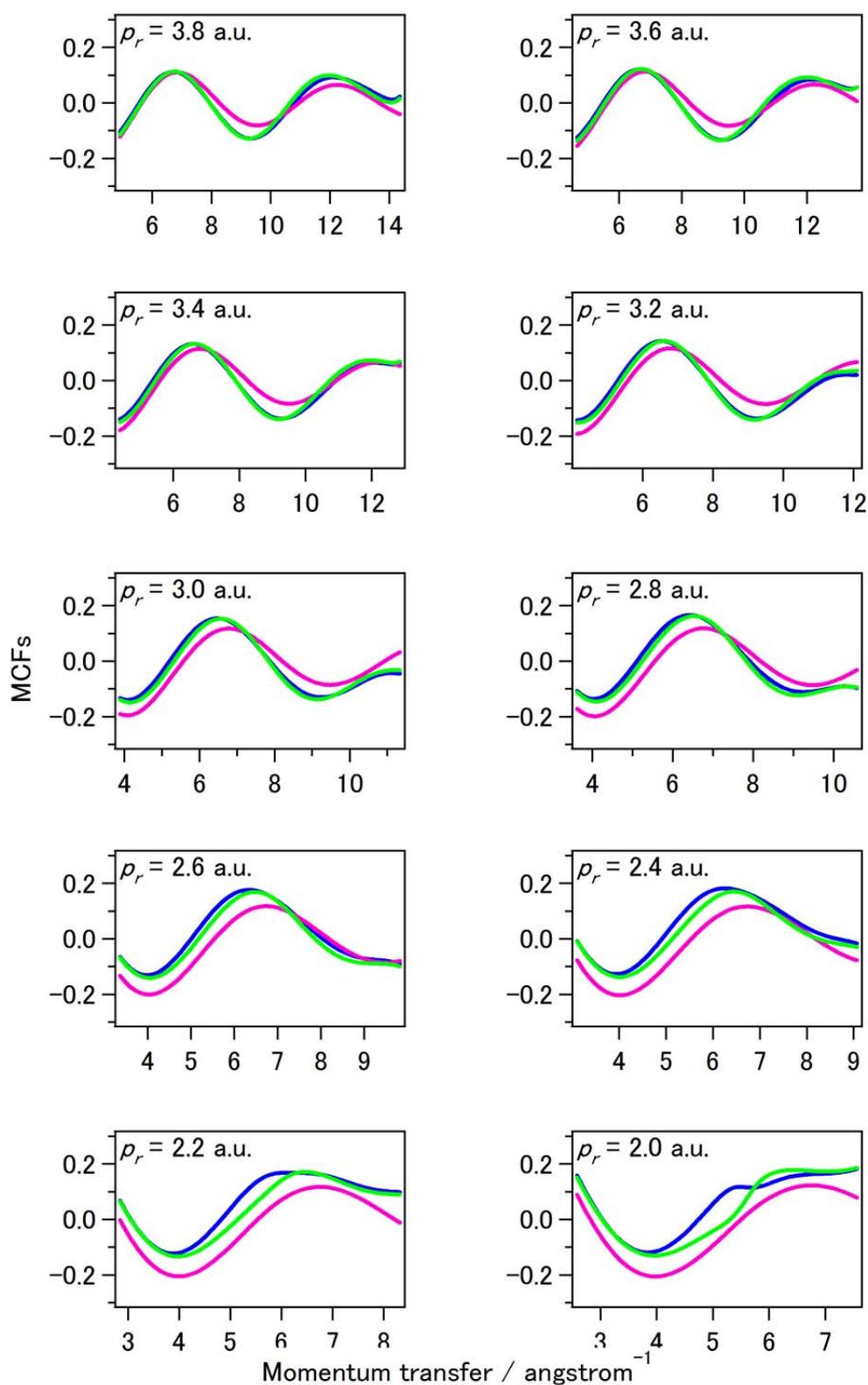


Fig. 6.12 独立原子モデルから理論的に求めた MCF の比較

(—: NO 分子のイオン化確率の角度分布を考慮した場合, —: イオン化確率の角度分布が等方的
 だとした場合, —: イオン化確率の角度分布を反転させた場合)

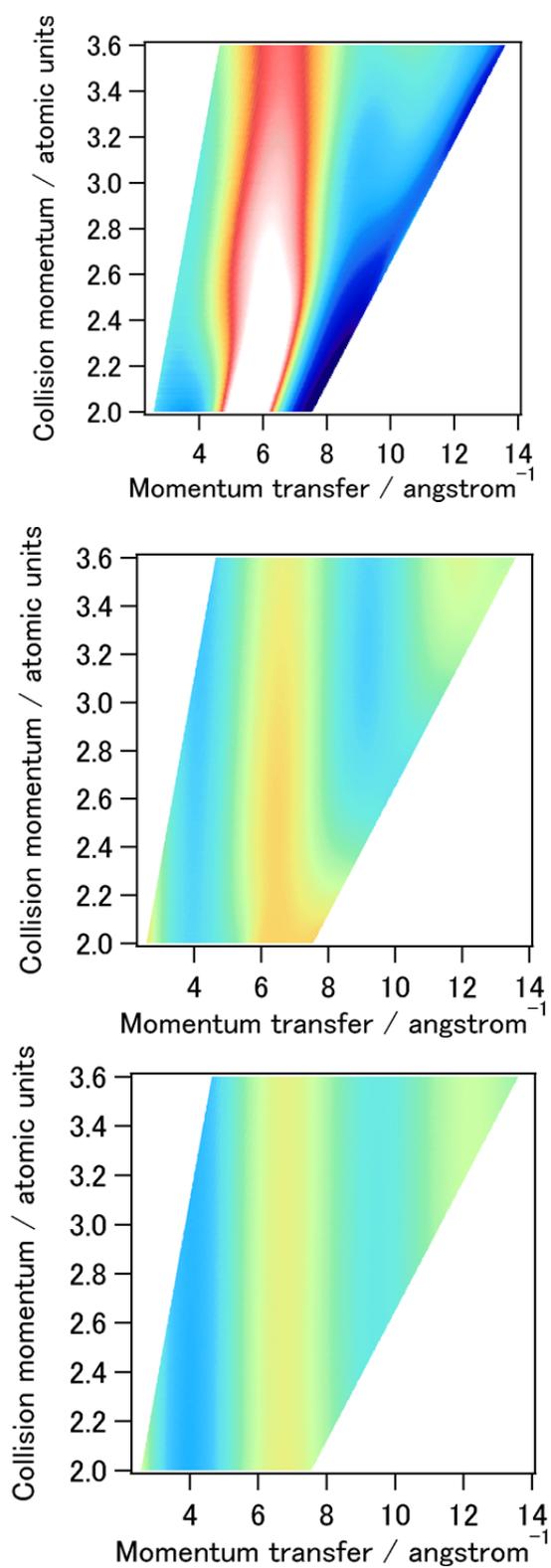


Fig. 6.13 理論的に求めたNO分子のMCFを再衝突運動量と運動量移行に対してプロットした比較

(上: 分子イオンポテンシャル散乱計算, 中: 独立原子モデル, 下: 独立原子モデルでイオン化確率の角度分布を等方的だとした場合)

第7章

二酸化炭素分子とエタン分子での縮退した軌道の取り扱い の検討

Fig. 7.1 に示すように座標系を設定する。空間座標系 (あるいは実験室座標系, laboratory frame; LF) での位置を直交座標で (X, Y, Z) および極座標で (r, Θ, Φ) と表し、分子座標系 (molecular frame; MF) での位置を直交座標で (x, y, z) および極座標で (r, θ, ϕ) と表す。直交座標と極座標の関係を下のようにする。

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cos \Phi \sin \Theta \\ r \sin \Phi \sin \Theta \\ r \cos \Theta \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cos \phi \sin \theta \\ r \sin \phi \sin \theta \\ r \cos \theta \end{pmatrix}$$

空間座標系における Z 軸をレーザーの偏光方向に平行、つまり入射電子の向きにとり、分子座標系における z 軸を分子軸にとる。空間座標系と分子座標系の関係は 3 つのオイラー角 α, β, γ で表される。これは、空間座標系における分子の配向に対応する。空間座標系と分子座標系の相互の変換は、Fig. 7.2 に示すようにオイラー角を用いた回転操作で行われる。この回転操作を行列で表現すると以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \end{aligned}$$

上の関係における直交座標を極座標で表現し、式を整理すると以下の関係が得られる。

$$\begin{cases} \tan(\Phi - \alpha) = \frac{\sin \theta \sin(\gamma + \phi)}{\cos \beta \sin \theta \cos(\gamma + \phi) + \sin \beta \cos \theta} \\ \cos \Theta = -\sin \beta \sin \theta \cos(\gamma + \phi) + \cos \beta \cos \theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} \tan(\gamma + \phi) = \frac{\sin \Theta \sin(\Phi - \alpha)}{\cos \beta \sin \Theta \cos(\Phi - \alpha) - \sin \beta \cos \Theta} \\ \cos \theta = \sin \beta \sin \Theta \cos(\Phi - \alpha) + \cos \beta \cos \Theta \end{cases}$$

これにより、2つの座標系での角度が関係付けられる。特に、 Φ と α は等価であり、 ϕ と γ も等価であることが分かる。特に $\Theta = 0$ のときは以下のような関係になる。

$$\begin{cases} \theta = \beta \\ \phi = \pi - \gamma \end{cases}, \quad \begin{cases} \theta = -\beta \\ \phi = -\gamma \end{cases}$$

ここでは前者の関係を用いることにする。

電子・分子イオンの微分散乱断面積は分子座標系において入射波の極角 θ_{in} 、入射波の方位角 ϕ_{in} 、散乱波の極角 θ_{out} 、散乱波の方位角 ϕ_{out} の4つの角度 $(\theta_{in}, \phi_{in}, \theta_{out}, \phi_{out})$ をパラメータとする。空間座標でも同様に入射波と散乱波の極角と方位角をそれぞれ $(\Theta_{in}, \Phi_{in}, \Theta_{out}, \Phi_{out})$ と定める。散乱波の極角 Θ_{out} が再散乱角 θ_r である。 $\Theta_{in} = 0$ であるから、以下の関係が成立する。

$$\begin{cases} \theta_{in} = \beta \\ \phi_{in} = \pi - \gamma \end{cases}$$

θ_{out}, ϕ_{out} についても Θ_{out}, Φ_{out} とオイラー角 α, β, γ を用いて表すことができる。したがって、分子座標系で表した微分散乱断面積 σ^{MF} は空間座標系では5つの角度で表現される。

$$\sigma^{MF}(\theta_{in}, \phi_{in}, \theta_{out}, \phi_{out}) \rightarrow \sigma^{LF}(\beta, \gamma, \Theta_{out}, \Phi_{out} - \alpha)$$

分子のトンネルイオン化確率は分子座標系において電場の向きの極角 θ_{tunnel} と方位角 ϕ_{tunnel} の2つの角度 $(\theta_{tunnel}, \phi_{tunnel})$ をパラメータとする。トンネルイオン化で電子が放出される方向と再衝突で電子が入射する方向はちょうど反対であるので、 $\Theta_{tunnel} = \pi$ であり、以下のような関係となる。

$$\begin{cases} \theta_{itunnel} = \pi - \theta_{in} = \pi - \beta \\ \phi_{itunnel} = \pi + \phi_{in} = 2\pi - \gamma \end{cases}$$

したがって、分子座標系で表したトンネルイオン化確率 Γ^{MF} は空間座標系では2つのオイラー角で表現される。

$$\Gamma^{MF}(\theta_{in}, \phi_{in}) \rightarrow \Gamma^{LF}(\beta, \gamma)$$

実験では分子の配向はランダムであるが、配向によってイオン化確率が異なるため、配向に見かけ上の異方性 (geometric alignment) がある。したがって、実験で測定される微分散乱断面積は

トンネルイオン化確率と微分散乱断面積をかけ合わせ、すべての配向で平均化つまり全オイラー角で積分したものになる。

$$\bar{\sigma}(\Theta_{out}, \Phi_{out}) = \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int d\gamma \Gamma^{LF}(\beta, \gamma) \sigma^{LF}(\beta, \gamma, \Theta_{out}, \Phi_{out} - \alpha)$$

レーザー電場は円筒対称であることから、 Φ_{out} に対して等方的な分布をしている。したがって、 Φ_{out} については任意の角度をとれば良く、最終的に $\Theta_{out} = \theta_r$ のみに依存することになる。

$$\bar{\sigma}(\Theta_{out}, \Phi_{out}) \rightarrow \bar{\sigma}(\Theta_{out}) = \bar{\sigma}(\theta_r)$$

これが実験結果で観測される微分散乱断面積である。

CO_2^+ 分子イオンの微分散乱断面積を考える。2つの縮退した π 軌道 (HOMO) のうち yz 面に節を持つ π_x 軌道と xz 面に節を持つ π_y 軌道が寄与する微分散乱断面積はそれぞれ次のように表せる。

$$\sigma^x(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma') = C_0 + D_0 + \sqrt{C_2^2 + D_2^2} \cos(2\gamma' + \delta_2'')$$

$$\sigma^y(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma') = C_0 + D_0 - \sqrt{C_2^2 + D_2^2} \cos(2\gamma' + \delta_2'')$$

$$\gamma' = \phi_{in}, \Delta\phi = \phi_{out} - \phi_{in}$$

$C_0, D_0, C_2, D_2, \delta_2''$ は $\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi$ に依存する量である。全体の微分散乱断面積、つまり2つの HOMO の寄与を平均したものはそれらの和である。

$$\begin{aligned} \sigma(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi) &= \frac{1}{2} [\sigma^x(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma') + \sigma^y(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma')] \\ &= C_0 + D_0 \end{aligned}$$

微分散乱断面積のみを考えると、 γ には依存せず等方的となる。

CO_2^+ 分子イオンのトンネルイオン化確率についても同様にそれぞれの HOMO について考える。トンネルイオン化確率は β に依存する部分と γ に依存する部分を分離して次のように表される。

$$\Gamma^x(\beta, \gamma) = \Gamma'(\beta) \cos^2 \gamma$$

$$\Gamma^y(\beta, \gamma) = \Gamma'(\beta) \cos^2 \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right) = \Gamma'(\beta) \sin^2 \gamma$$

2つの HOMO の寄与を平均すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \Gamma(\beta) &= \frac{1}{2} [\Gamma^x(\beta, \gamma) + \Gamma^y(\beta, \gamma)] \\ &= \frac{1}{2} \Gamma'(\beta) \end{aligned}$$

トンネルイオン化確率のみを考えると、 γ には依存せず等方的となる。

実験で観測されるのは、それぞれの軌道が寄与する微分散乱断面積とトンネルイオン化確率をかけ合わせて配向に関して平均化したものである。

$$\begin{aligned}
\bar{\sigma}^x(\Theta_{out}, \Phi_{out}) &= \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} \Gamma^x(\beta, \gamma) \sigma^x(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma') d\gamma \\
&= \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int_0^{-2\pi} \Gamma'(\beta) \cos^2(-\gamma') \sigma^x(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi, \gamma') (-d\gamma') \\
&= \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int_{-2\pi}^0 \Gamma'(\beta) \cos^2 \gamma' \left[C_0 + D_0 + \sqrt{C_2^2 + D_2^2} \cos(2\gamma' + \delta_2'') \right] d\gamma' \\
&= \pi \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \Gamma'(\beta) \left(C_0 + D_0 + \sqrt{C_2^2 + D_2^2} \frac{\cos \delta_2''}{2} \right)
\end{aligned}$$

σ^y についても同様に考えることができ以下のようなになる。

$$\bar{\sigma}^x(\Theta_{out}, \Phi_{out}) = \bar{\sigma}^y(\Theta_{out}, \Phi_{out})$$

したがって、2つの HOMO に寄与を平均すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
\bar{\sigma}(\Theta_{out}, \Phi_{out}) &= \frac{1}{2} [\bar{\sigma}^x(\Theta_{out}, \Phi_{out}) + \bar{\sigma}^y(\Theta_{out}, \Phi_{out})] \\
&= \bar{\sigma}^x(\Theta_{out}, \Phi_{out}) \\
&= \pi \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \Gamma'(\beta) \left(C_0 + D_0 + \sqrt{C_2^2 + D_2^2} \frac{\cos \delta_2''}{2} \right)
\end{aligned}$$

一方で、先に2つの HOMO の寄与を平均してからトンネルイオン化確率と微分散乱断面積をかけ合わせてすべての配向について平均化したものは次のように表される。

$$\begin{aligned}
\bar{\sigma}'(\Theta_{out}, \Phi_{out}) &= \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \int_0^{2\pi} \Gamma(\beta) \sigma(\theta_{in}, \theta_{out}, \Delta\phi) d\gamma \\
&= \pi \int d\alpha \int \sin \beta d\beta \Gamma(\beta) (C_0 + D_0)
\end{aligned}$$

両者を比較すると、 C_2, D_2, δ_2'' を含む項が残ることが分かる。この項を次のようにおく。

$$\sqrt{C_2^2 + D_2^2} \frac{\cos \delta_2''}{2} = \chi$$

Fig. 7.3 および Fig. 7.4 にそれぞれ再衝突運動量 $p_r = 1$ a.u., 2 a.u. において $(C_0 + D_0)$ と χ を比較した結果を示す。 χ は $(C_0 + D_0)$ に比べて 1 桁から 2 桁程度小さいため、最終的な微分散乱断面積への影響は小さいと考えられるが、再散乱角や分子の配向角によっても差は一定ではないので、詳細な構造を議論する際には注意が必要になる可能性がある。縮退した軌道における微分散乱断面積の正確な取り扱いのためには、縮退した軌道について平均した微分散乱断面積とイオン化確率を掛け合わせるのではなく、縮退した軌道ごとにトンネルイオン化確率と微分散乱断面積を掛け合わせてから平均化する必要があることが分かった。

CO_2 分子の場合は 2 つの縮退した HOMO に回転対称性があるため簡単な式で書くことができた。形の異なる 2 つの縮退した HOMO を持つ C_2H_6 分子については、それらの線形結合のイオン化と散乱への寄与を考え、任意の線形結合に関して平均化する必要があると考えており、その表式を検証しているところである。

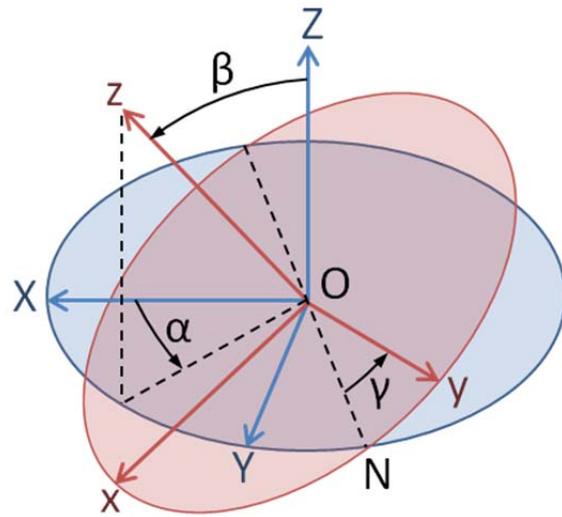


Fig. 7.1 分子座標系と空間座標系とその間のオイラー角の定義

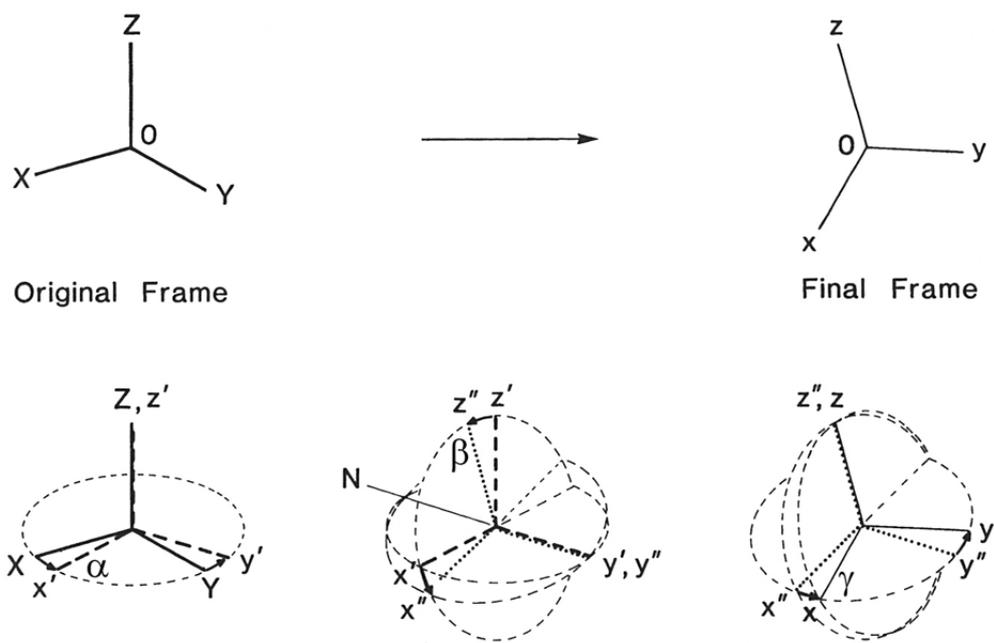
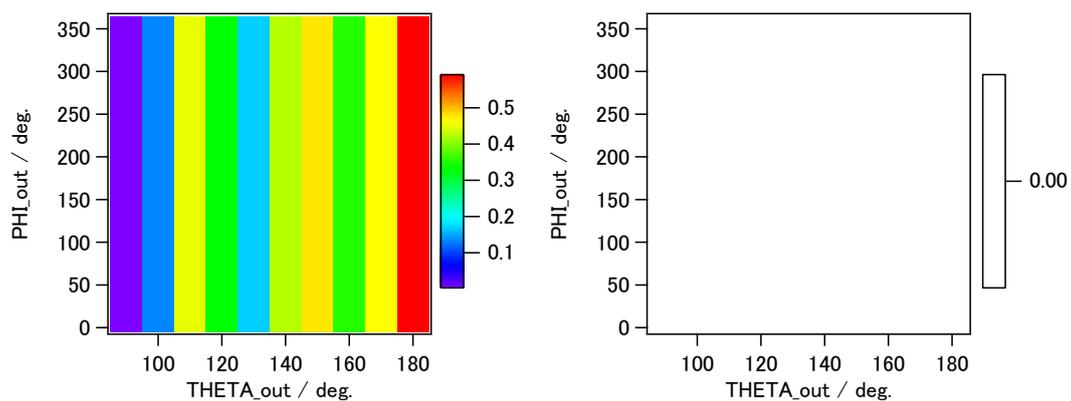
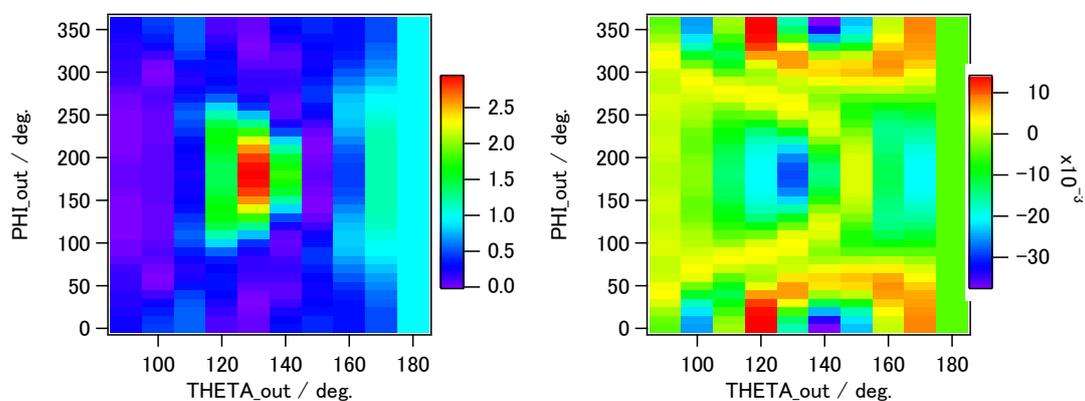


Fig. 7.2 空間座標系から分子座標系への回転

$\beta = 0$ deg.



$\beta = 20$ deg.



$\beta = 40$ deg.

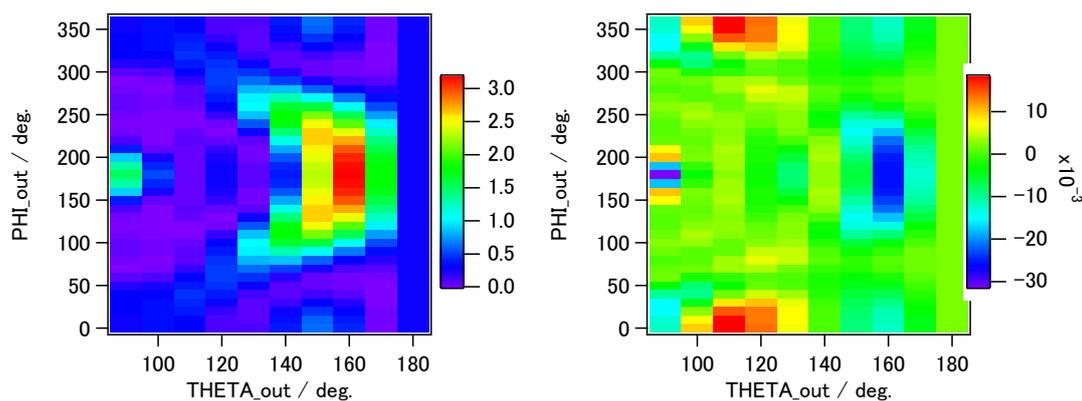
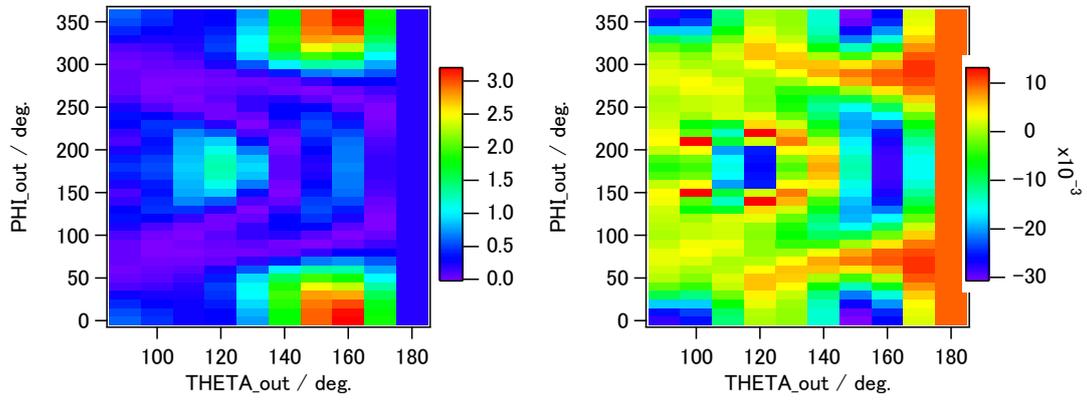
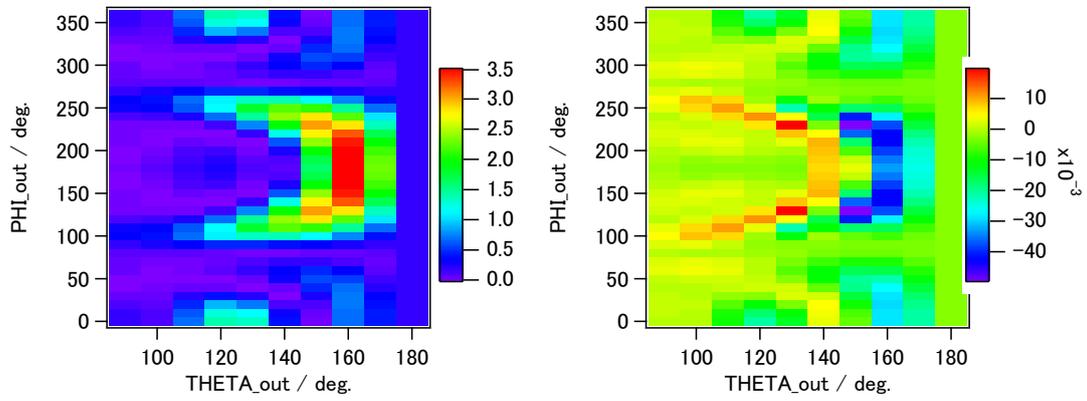


Fig. 7.3a CO₂ 分子の微分散乱断面積における $(C_0 + D_0)$ (左) と χ (右) の比較

$\beta = 60 \text{ deg.}$



$\beta = 80 \text{ deg.}$



$\beta = 100 \text{ deg.}$

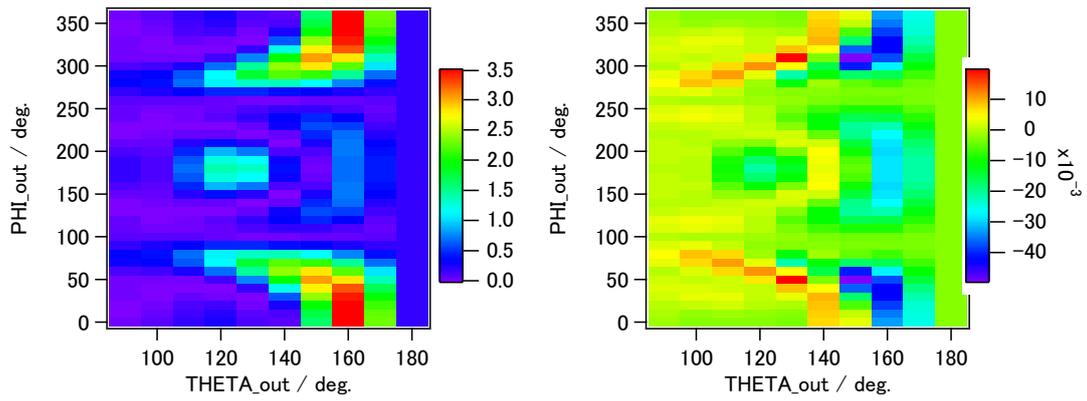
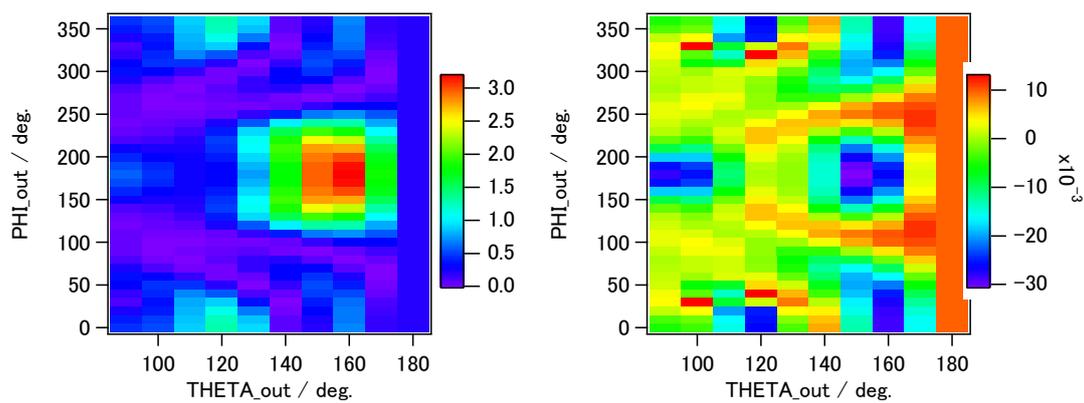
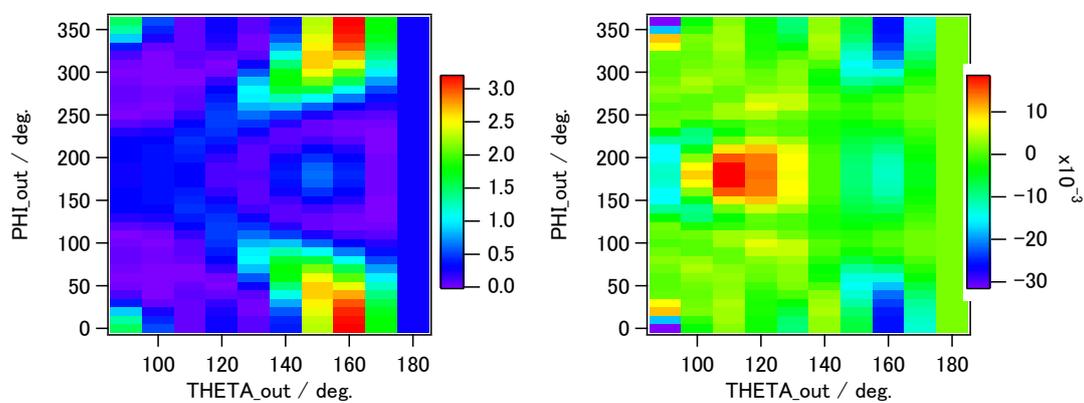


Fig. 7.3b CO₂ 分子の微分散乱断面積における(C_0+D_0) (左) と χ (右) の比較

$\beta = 120$ deg.



$\beta = 140$ deg.



$\beta = 160$ deg.

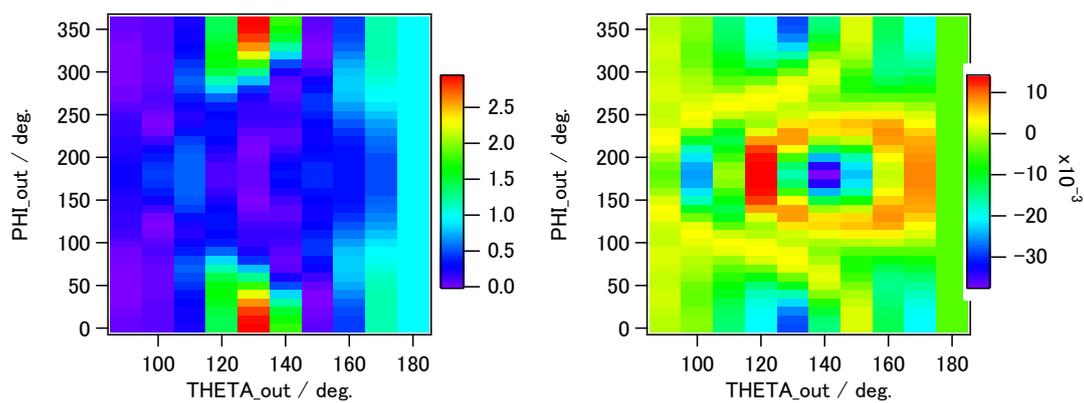


Fig. 7.3c CO₂ 分子の微分散乱断面積における (C_0+D_0) (左) と χ (右) の比較

$\beta = 180 \text{ deg.}$

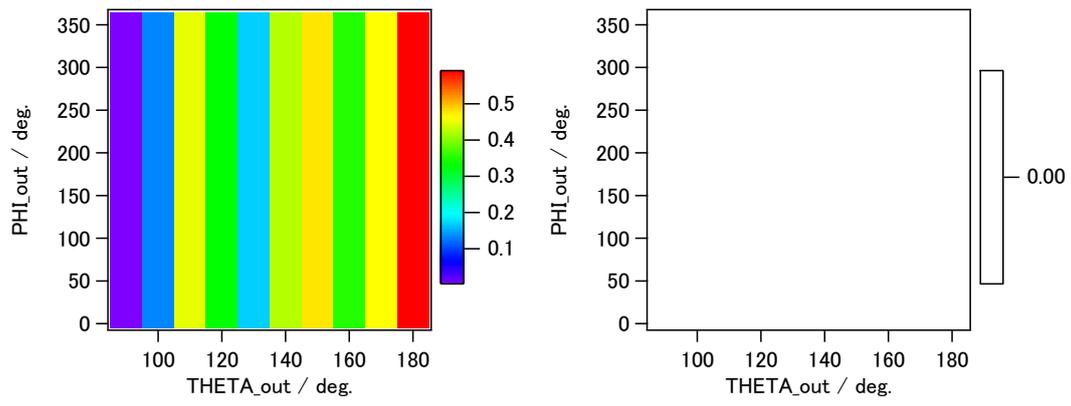
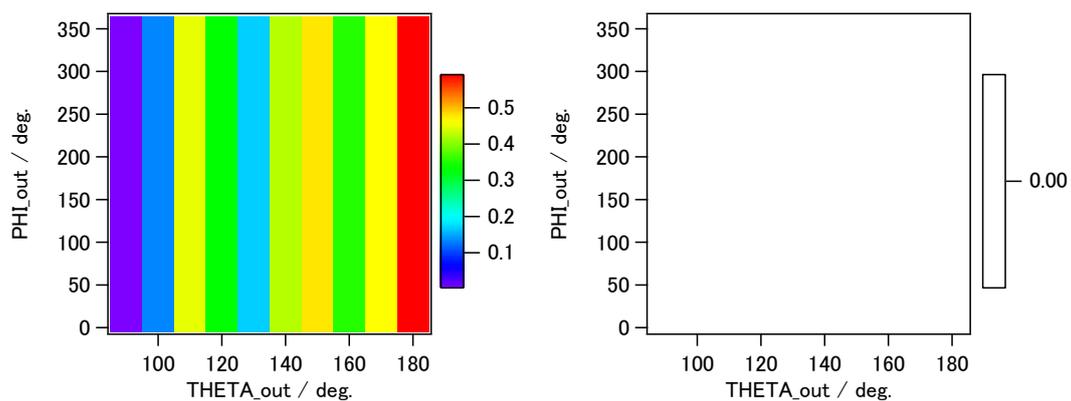
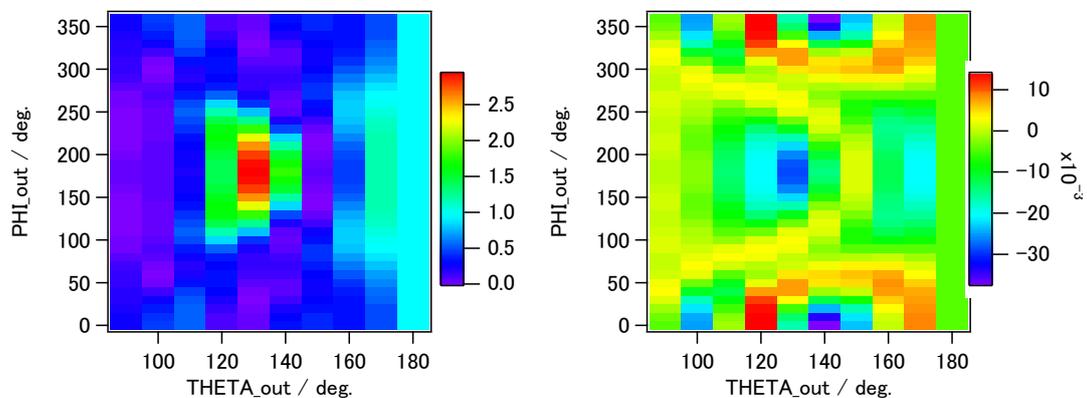


Fig. 7.3d CO₂ 分子の微分散乱断面積における $(C_0 + D_0)$ (左) と χ (右) の比較

$\beta = 0$ deg.



$\beta = 20$ deg.



$\beta = 40$ deg.

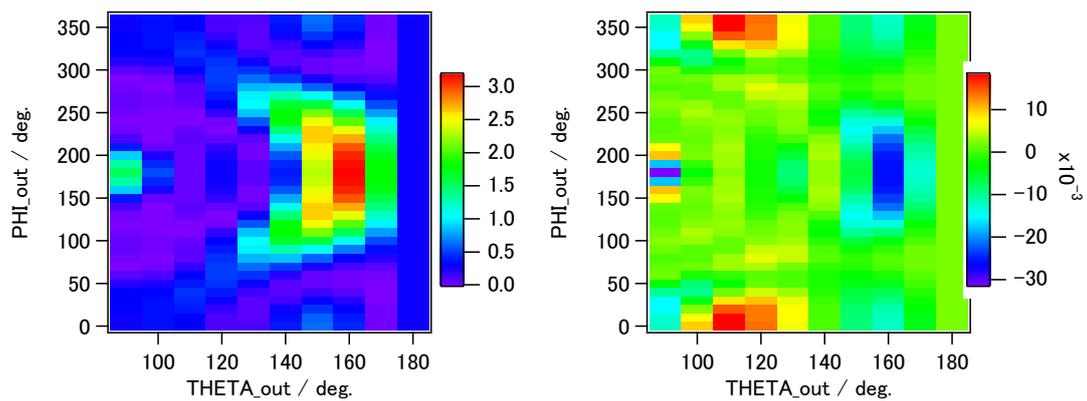
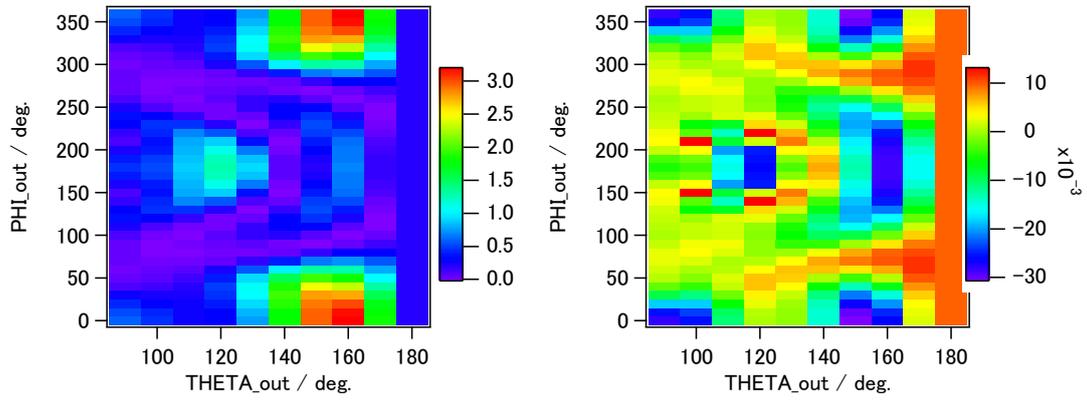
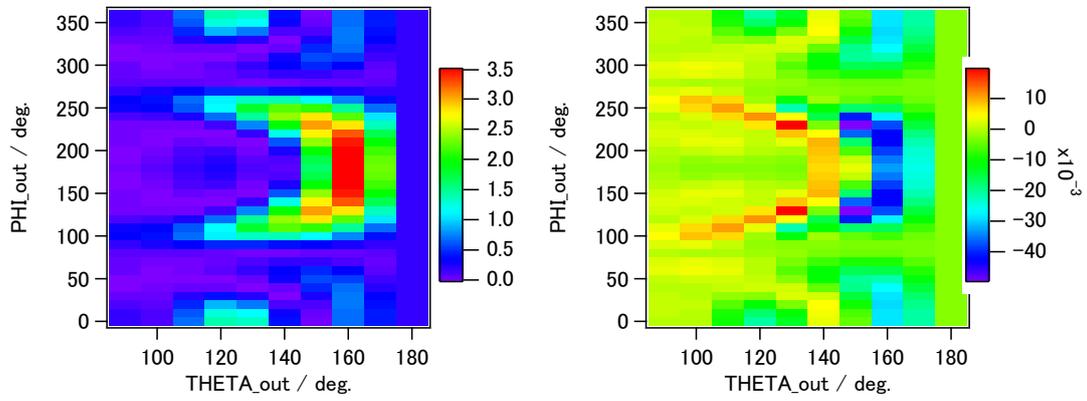


Fig. 7.4a CO_2 分子の微分散乱断面積における $(C_0 + D_0)$ (左) と χ (右) の比較

$\beta = 60 \text{ deg.}$



$\beta = 80 \text{ deg.}$



$\beta = 100 \text{ deg.}$

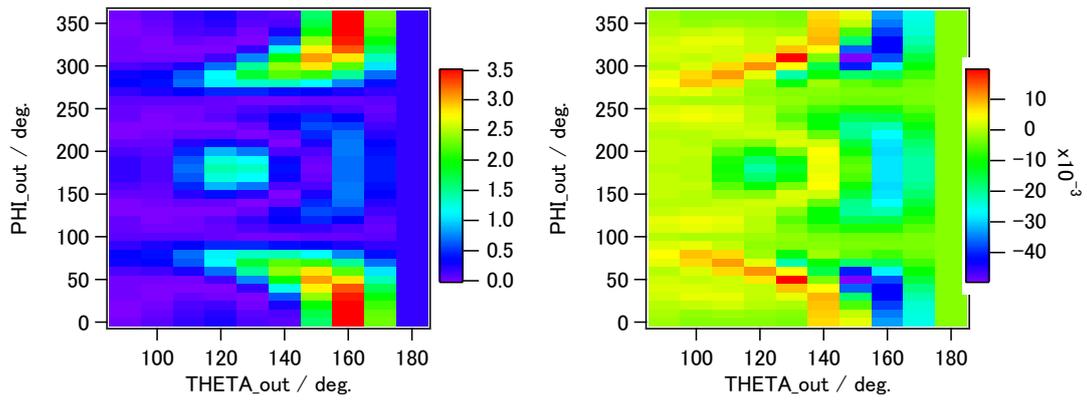
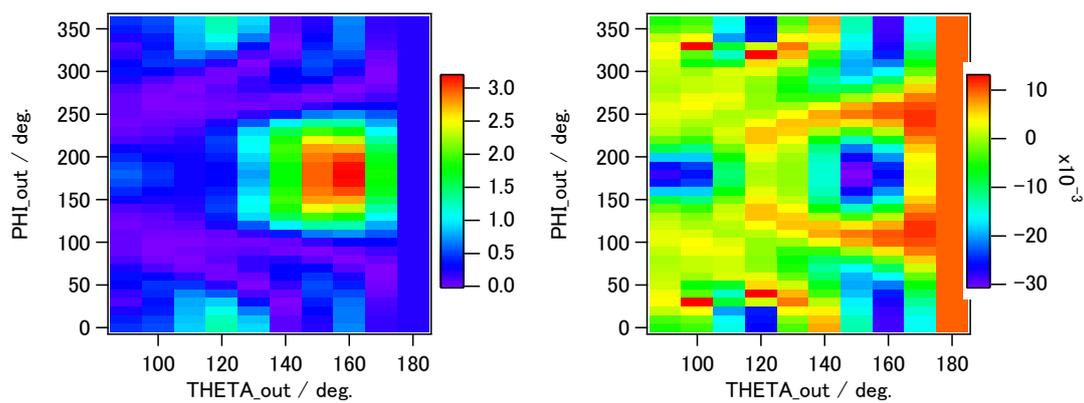
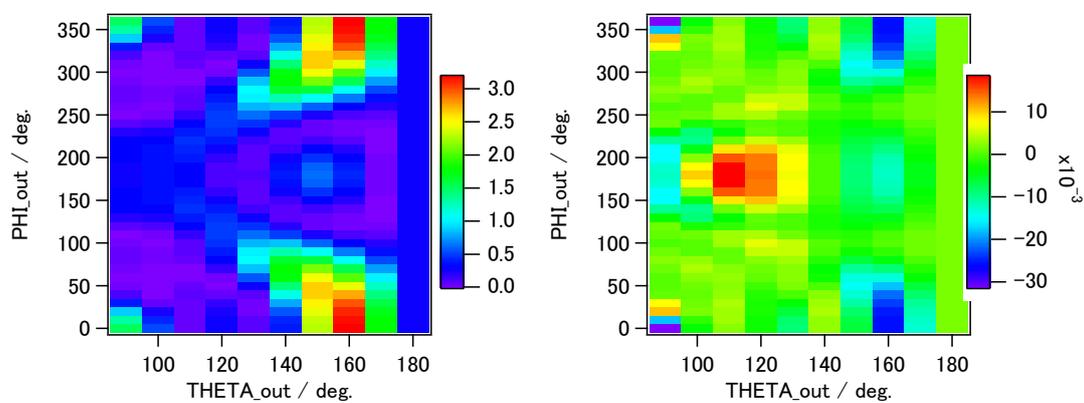


Fig. 7.4b CO₂ 分子の微分散乱断面積における(C_0+D_0) (左) と χ (右) の比較

$\beta = 120$ deg.



$\beta = 140$ deg.



$\beta = 160$ deg.

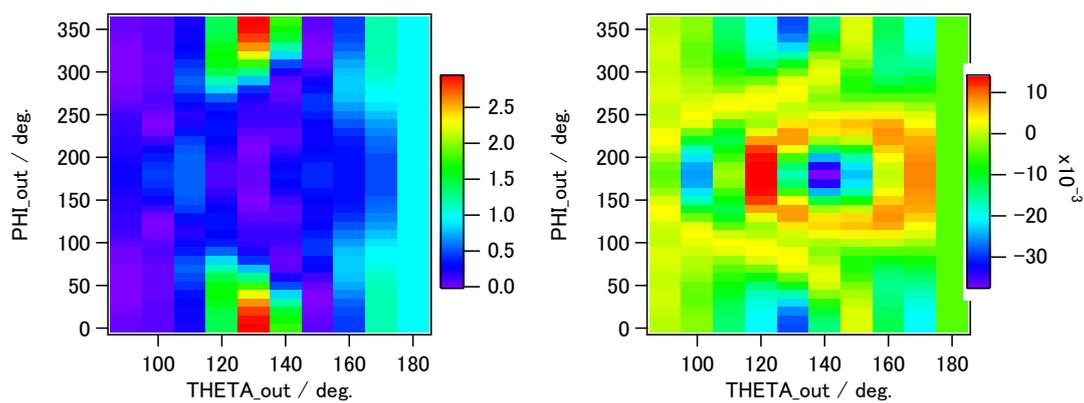


Fig. 7.4c CO₂ 分子の微分散乱断面積における (C_0+D_0) (左) と χ (右) の比較

$\beta = 180 \text{ deg.}$

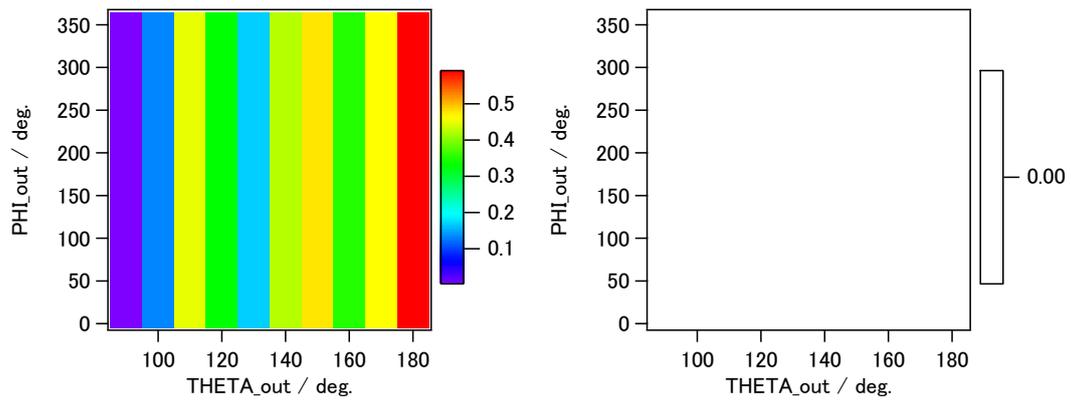


Fig. 7.4d CO₂ 分子の微分散乱断面積における $(C_0 + D_0)$ (左) と χ (右) の比較

謝辞

本研究は博士後期課程の平成 26 年より 3 年間、前期課程を含めると平成 24 年より 5 年間、東北大学大学院理学研究科化学専攻ならびに東北大学多元物質科学研究所において行われたものです。研究を行うにあたり、多くの方々にご協力いただきました。深く御礼申し上げます。

研究を行うにあたりご指導いただきました所属研究室の上田潔教授に感謝申し上げます。

実験と研究を行うにあたり直接ご指導、ご相談いただきました奥西みさき助教に感謝申し上げます。

理論的に微分散乱断面積を求めるにあたりご協力いただきました電気通信大学の森下亨准教授と Texas A&M University の Robert R. Lucchese 教授、Kansas State University の C. D. Lin 教授と Anh-Thu Le 博士、また関係される方々に感謝申し上げます。

SACLA や SPring-8 などの学外での実験をはじめ、研究室でも多くのご指導やお世話をいただきました福澤宏宣助教と本村幸治助教に感謝申し上げます。

研究室でお世話になりました秘書の生井淳子さん、博士研究員、学生の皆様に感謝申し上げます。

学部生のときに所属していた、福村裕史教授率いる有機物理化学研究室でお世話になった皆様に感謝申し上げます。

平成 29 年 2 月

伊藤 雄太