

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月23日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02132

研究課題名(和文)超高速光電子回折法による分子光化学反応の基礎研究

研究課題名(英文)Basic studies on molecular photochemical reactions due to ultrafast photoelectron diffraction

研究代表者

柳下 明 (Yagishita, Akira)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・その他部局等・名誉教授

研究者番号：80157966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,700,000円

研究成果の概要(和文)：自由電子レーザー(EUV-FEL)パルスと近赤外レーザーパルスの同時照射実験により得られた、EUV-FEL由来のAr 3p光電子のサイドバンドの測定結果から、これらのパルスの到達時間差をフェムト秒のオーダーで決定した。近赤外レーザーの短パルスのラマン散乱により、42.7ピコ秒周期で回転するCO<sub>2</sub>分子を生成し、EUV-FELパルスを照射して回転しているCO<sub>2</sub>分子からの光電子を近赤外レーザーパルスとEUV-FELパルスの時間差の関数として測定することに成功した。これらの成果により、軟X線のFELパルス光源が供給されれば、超高速光電子回折法による分子光化学反応実験が実現できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応、すなわち原子の組み合わせを決める化学空間というもの、スーパーコンピューターをもってしても、系統的な探索を寄せ付けない途方もない膨大な空間である。よって、身の回りで起こっている興味深い分子光化学反応においても、そのダイナミクスが化学物理の基本原理由って解明されていない。

特に、超高速で進行する分子光化学反応の実験では、超短パルスのプローブ光が必要とされるために、その開発研究は近年に始まったばかりである。したがって、分子光化学反応を可視化する超高速光電子回折法の実現に着実に近づいた本研究の学術的および社会的な意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in measuring Ar 3p photoelectron sideband spectra due to two-color XUV + NIR laser fields. In our calculations of the first-order time-dependent perturbation model, the sideband spectra are well reproduced by considering the timing jitters between the XUV and the NIR pulses. The present approach can be used as a method to evaluate the timing jitters inevitable in FEL experiments.

We performed time-resolved photoelectron spectroscopy of valence orbitals of aligned CO<sub>2</sub> molecules using the femtosecond SX-FEL and the synchronized NIR, and then obtained the photoelectron angular distributions of the CO<sub>2</sub> molecules aligned in the laboratory frame. We also calculated such angular distributions by considering the degree of alignment. From this, the simulation of the experimental results suggests that, when the degree of alignment can be increased up to 0.8, the molecular geometries during ultrafast photochemical reactions can be extracted from the experimental.

研究分野：化学物理 軟X線分光

キーワード：光電子回折法 配列分子 X線自由電子レーザー 分子光化学反応 分子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた、近年の超高速光化学反応研究の動向を鑑みて、申請代表者は単分子の光化学反応の超高速分子イメージングを実現するために、XFELを利用した超高速光電子回折法の開発研究をおこなってきた：平成22-24年度基盤研究(A)「気相配向分子の光電子回折法の開発」および、平成25-27年度基盤研究(A)「超高速光電子回折法の開発」これらの基盤研究(A)で挙げた、開発研究の成果をベースとして、本研究では、いよいよ超高速分子イメージングにより光化学反応の基礎研究に挑戦することとなった。

### 2. 研究の目的

超高速で進行する化学反応途中の動的分子構造をポンプ用のレーザーパルスとプローブ用のXFELパルスの遅延時間をパラメータとした、動的分子のX線光電子回折像のストロボ測定により決定する。このスキームで、代表的な光化学反応である結合開裂反応および異性化反応の可視化実験をおこない、定性的な描像に留まっている、その反応メカニズムを明らかにする。分光学的データに基づく、光化学反応の定性的な説明は、光化学のテキストなどで尽くされてはいるが、そのメカニズムが解明されているわけではない。実際、広く応用されているアゾベンゼンの超高速光異性化反応においても、そのメカニズムの解明はいまだに最先端研究の課題となっている。本研究では、結合開裂反応および異性化反応の基本的な光化学反応に的を絞り、分光学的手法とは全く異なる発想で、その超高速分子光化学反応を可視化する。すなわち、反応を実際に見ることによって、そのメカニズムを真に知るレベルに深化させる。

### 3. 研究の方法

平成22-24年度基盤研究(A)「気相配向分子の光電子回折法の開発」、さらには平成25-27年度基盤研究(A)「超高速光電子回折法の開発」で整備してきた Velocity Map Imaging spectrometer (VMI)を心臓部とする光電子回折計の概略を図1に示す。図の上部の計測系は光電子の二次元運動量画像を測定するものであり、下部の計測系は解離イオンの二次元運動量画像を測定するものである。本研究の超高速光電子回折法のスキームでは、YAGレーザーとフェムト秒レーザーそしてXFELの三つのレーザーをサンプル位置において時空間で一致させて、ポンプ光のフェムト秒レーザーパルスとプローブ光のXFELパルスの遅延時間毎に(図1の右図参照)配列したサンプル分子のX線光電子回折像を測定し、超高速光化学反応の実時間・実空間イメージングをおこなう。

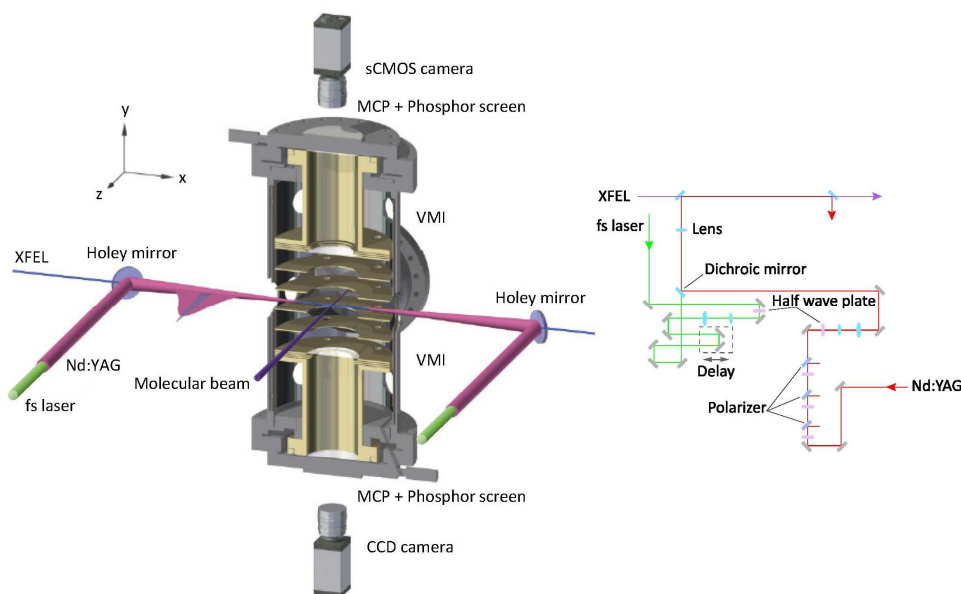


図1 光電子回折計の概念図(左)とポンプ-プローブ実験用の光学系(右)

## 4 . 研究成果

### ( 1 ) ポンプ光とプローブ光の到達時間差決定法の確立

ポンプ - プローブ実験においては、ポンプ光パルスとプローブ光パルスの精度の高い時間差測定が重要な要素となる。そこで、SACLA の EUV 領域の自由電子レーザー(EUV-FEL)を利用して、2色(EUV - FEL と 800nm の近赤外 NIR)のパルス・レーザー場による、Ar 原子の 3p 光電子の両側に現れるサイドバンド・スペクトルの測定をおこなった( 図 2 参照 )。

図 2 Ar 3p 光電子の 2 次元運動量画像

(a) EUV-FEL pulses

(b) EUV-FEL + NIR pulses

The peak intensity of NIR pulses is  $4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. The photon energy of EUV is 33 eV.

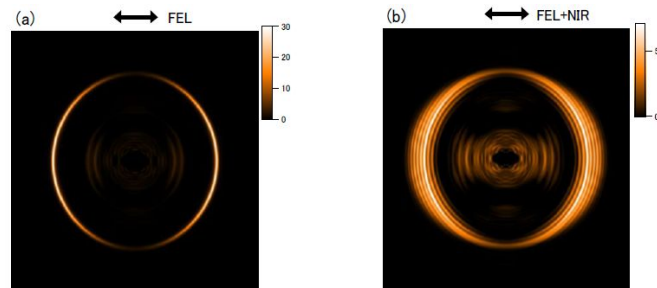


図 2 の(b)は、EUV - FEL と NIR パルスの時間差がゼロの場合のサイドバンドのスペクトルである。パルスの時間差を変えてサイドバンドのスペクトルの測定をおこない、それらの測定結果を strong field theory に基づく理論でシミュレーションにより再現することに成功した。そして、パルス間の timing jitter を 100 fs 以下の精度で決めることが出来ることを明らかにした。また、SACLA の EUV 領域の同期システムには、 $\sim 1$ ps もの timing jitter があることを実証した。

### ( 2 ) 超高速光電子回折の理論計算

ハロゲン分子(Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, IBr)の超高速光解離過程を X 線光電子回折で観測した場合の理論計算をおこなった。孤立分子の光解離過程の特徴は、核間距離が平衡核間距離から無限大まで広がっていることにある。しかし、そのような広範囲の核間距離を一つの理論モデルでカバーすることはできない。そこで、我々は $\sim 25$ au の内側では TDDFT の量子化学計算で X 線光電子回折像をシミュレーションし、 $\sim 25$ au の外側では MSXPD の分子内原子散乱計算で X 線光電子回折像をシミュレーションする方法を開発した。我々が開発した方法論により、核間距離が平衡核間距離から無限大まで広がる光解離過程の X 線光電子回折像の解析が初めて可能になった。

### ( 3 ) 時間分解光電子画像測定

SACLA では、残念ながら本研究課題の期間中に超高速光電子回折に必須な軟 X 線領域(200 ~ 1000eV)の自由電子レーザーが供給されないことが明らかになってきた。それで、やむをえず超高速光電子回折法のシミュレーションとしてフェムト秒オーダーの時間分解光電子画像測定に方向を転換した。

フェムト秒の NIR(800nm)パルスによるラマン散乱で、回転周期 42.7ps の CO<sub>2</sub> 分子の回転波束を立てて、回転途中の CO<sub>2</sub> 分子からフェムト秒の EUV - FEL パルスによりバレンス・ボンドから放出される光電子画像を測定した。CO<sub>2</sub> 分子の回転波束の運動はよくわかっているので、NIR(800nm)パルスと EUV - FEL パルスの時間差は分子軸の方向が異なる CO<sub>2</sub> 分子を抽出していることになる。図 3 にバレンス光電子の角度分布の一例を示す。図 3 の(a)が実験結果で、分子軸は EUV - FEL の偏光ベクトルと平行。この実験では、解離イオンの角度分布から分子の配列度は  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.54$  であることを決めた。この角度分布の実験結果を分子が完全に配列した場合の計算結果(図 3 の(c))と比べると、干渉効果に特徴的な強度の強弱が分子配列

でなまされ消えていることが分かる。配列度  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.84$  の計算結果(図 3 の(b))では、干渉効果による構造が残っている。我々が提案している、超高速光電子回折法の根本原理は光電子の角度分布に現れる干渉構造から核間距離を決定するのであるから、サンプルの分子の配列度は少なくとも  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.8$  でなければならないことが、本実験結果により明らかにされた。

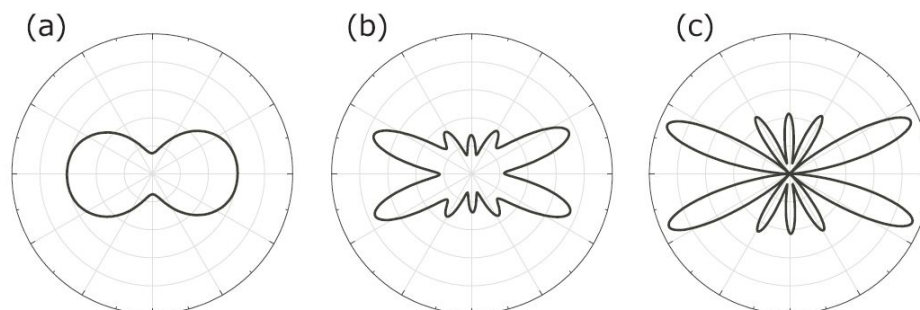


図 3 CO<sub>2</sub> 分子の 1π<sub>g</sub>(HOMO)光電子の角度分布

(a) 実験結果;  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.54$ . (b) 理論計算;  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.84$ . (c) 理論計算; 完全配列  
FEL の電気ベクトルは水平方向、エネルギーは 55.4eV.  $\theta$  は電気ベクトルと分子軸との角度.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

- H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Mizuno, S. Miyake, S. Minemoto, H. Sakai, T. Majima, S. Owada, T. Togashi, M. Yabashi, and A. Yagishita, Two- and three-photon double ionization of helium by soft x-ray free-electron laser pulses, *J. Phys. B* **52**, 2019, 065602; 1-8, DOI: 10.1088/1361-6455/ab0580 査読有
- S. Minemoto, H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Majima, S. Miyake, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, M. Yabashi, P. Decleva, M. Stener, S. Tsuru and A. Yagishita, Time-resolved photoelectron angular distributions from nonadiabatically aligned CO<sub>2</sub> molecules with SX-FEL at SACLA, *J. Phys. Communications* **2**, 2018, 115015; 1-8, DOI: 10.1088/2399-6528/aaedd3 査読有
- H. Shimada, S. Minemoto, K. Komatsu, W. Komatsubara, S. Yoshida, T. Majima, T. Mizuno, H. Sakai, S. Owada, T. Togashi, M. Yabashi and A. Yagishita, Photoelectron spectroscopy of Rydberg excited states in singly charged molecular ions CS<sub>2</sub><sup>+</sup> by NIR laser pulses, *J. Phys. B* **51**, 2018, 225601; 1-8, DOI: 10.1088/1361-6455/aae578 査読有
- S. Minemoto, H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Majima, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, S. Yoshida, M. Yabashi and A. Yagishita, Ar 3p photoelectron sideband spectra in two-color XUV + NIR laser fields, *J. Phys. B* **51**, 2018, 075601; 1-8, DOI: 10.1088/1361-6455/aab257 査読有
- S. Tsuru, T. Fujikawa, M. Stener, P. Decleva and A. Yagishita, Theoretical study of ultrafast x-ray photoelectron diffraction from molecules undergoing photodissociation, *J. Chem. Phys.* **148**, 2018, 124101; 1-10, DOI: 10.1063/1.5019878 査読有
- 柳下 明, 強レーザー場中の分子構造を観測, *パリテイ* **32**, 2017, 32-34 査読無
- S. Tsuru, T. Sako, T. Fujikawa and A. Yagishita, Theory of time-resolved photoelectron diffraction from transient conformational molecules, *Phys. Rev. A* **95**, 2017, 043404; 1-9, DOI: 10.1103/PhysRevA.95.043404 査読有
- S. Minemoto, T. Teramoto, H. Akagi, T. Fujikawa, T. Majima, K. Nakajima, K. Niki, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, K. Tono, S. Tsuru, K. Wada, M. Yabashi, S. Yoshida and A. Yagishita, Structure determination of molecules in an alignment laser field by femtosecond photoelectron diffraction using a X-ray free-electron laser, *Sci. Rep.* **6**, 2016, 38654; 1-9, DOI: 10.1038/srep38654 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

S. Tsuru, Theoretical study of ultrafast x-ray photoelectron diffraction from molecules undergoing photodissociation, The Fourteenth International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-14), 2018.

S. Minemoto, Two-color above threshold ionization of atoms by using femtosecond XUV free electron laser and NIR laser pulses, XXI International Conference on Ultrafast Phenomena, 2018.

S. Minemoto, Time-resolved photoelectron imaging of nonadiabatically aligned CO<sub>2</sub> molecules, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018.

S. Minemoto, Time-resolved photoelectron spectroscopy of atoms and molecules using EUV-FEL and ultrashort laser pulses, International workshop on theory for attosecond quantum dynamics 2018.

S. Minemoto, Structure determination of molecules in an alignment laser field by femtosecond photoelectron diffraction using a X-ray free-electron laser, (e, 2e), Double Photo-ionization & Related Topics Polarization and Correlation in Electronic & Atomic Collisions, 2017.

S. Tsuru, Theory of ultrafast X-ray photoelectron diffraction from molecules undergoing an ultrafast photochemical reaction, (e, 2e), Double Photo-ionization & Related Topics Polarization and Correlation in Electronic & Atomic Collisions, 2017.

S. Tsuru, Theory of ultrafast X-ray photoelectron diffraction based on nuclear wave packet description, 12th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP12), 2016.

〔その他〕

ホームページ等

<http://molecule.kek.jp>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：峰本 紳一郎

ローマ字氏名：(MINEMOTO, shinichrou)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院理学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁)：90323493

研究分担者氏名：二木 かおり

ローマ字氏名：(NIKI, kaori)

所属研究機関名：千葉大学

部局名：大学院融合科学研究科

職名：助教

研究者番号(8桁)：10548100