

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245003

研究課題名(和文)超高速気体電子回折法および気体X線回折法による分子構造の決定

研究課題名(英文) Determination of geometrical structures of molecules by ultrafast gas electron diffraction and gas X ray diffraction

研究代表者

山内 薫 (Yamanouchi, Kaoru)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40182597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円

研究成果の概要(和文)：分子の幾何学的構造をフェムト秒の時間分解能で決定できるレーザーアシステッド電子回折(LAED)法を開発するとともに、光ドレスト原子形成の効果がLAED信号の角度分布に顕著に現れることを初めて実験的に示した。時間分解気相X線回折計測を目的として、X線回折計測装置を開発し、SPRING-8の放射光を用いて広い散乱角にわたる気体分子試料のX線回折像を観測した。これにより、XFELによる時間分解X線回折計測が可能となった。また、LAED信号やX線回折信号に現れる電子核相関運動の効果を解析するために、拡張時間依存多配置波動関数理論に基づく時間依存有効ポテンシャル法を開発し、水素分子モデルに適用した。

研究成果の概要(英文)：We developed laser-assisted electron diffraction (LAED) method by which geometrical structures of molecules can be determined with femtosecond temporal resolution. In addition, by recording the diffraction patterns, we demonstrated for the first time that the effect of the creation of light-dressed atoms appears in the scattering angle distributions of the LAED signals. We developed a time-resolved X-ray diffraction (XRD) apparatus for time resolved measurements of geometrical structure of molecules in the gas phase using the XFEL light source, and confirmed that XRD patterns of molecules can be recorded in the wide scattering angle range by using synchrotron radiation of SPRING-8. Furthermore, in order to analyze the effect of the electron-nucleus correlation appearing in the LAED and XRD signals, we developed the time-dependent effective potential method based on the extended time-dependent multi-configuration theory, and applied it to the hydrogen molecular model.

研究分野：化学

キーワード：分子構造 電子回折 X線回折 量子動力学計算 時間分解

1. 研究開始当初の背景

1930年代から始まった気体電子回折法は精密な分子構造決定の学問として発展してきた。短パルスレーザーが化学に応用され始めると、1982年の光陰極型超短パルス電子銃の導入が契機となって、分子構造の時間変化を電子回折法で追跡しようとする試みが行われ始めた。ところが、気体試料に対するパルス電子回折法では、電子パルスとレーザーパルスの速度不整合のために、時間分解能が大きく制限され、2001年に約1 psの時間分解能が達成されて以来10年間、その時間分解能は向上していなかった。分子の振動の周期が100 fs程度かそれ以下であることから、1 psを切る時間分解能を達成することは、時間分解気体電子回折法に課せられた未解決の問題であった。

一方、気相分子のX線回折は、Debyeらが1929年にCCl₄等の分子の回折像の観測に成功しているが、X線の散乱強度が電子線回折に比較して極端に小さい(6桁小さい)ことから、同時期に急速に発展した気体電子線回折法に取って代われ、現在は気相分子の構造を決定する方法としては用いられていない。近年の高強度超短パルスX線光源発生技術によって、1~0.6 Åの高輝度超短パルスX線の発生が可能となった。例えば、X線自由電子レーザー-SACLAの場合には、時間幅は10 fsであり、そのパルス当たりの光子数は10¹¹個に達する。このX線光源と、フェムト秒のレーザー光を組み合わせることによって、分子の動的構造変化のスナップショットを観測することが現実のものとなりつつある。このパルスX線を用いれば、フェムト秒気体X線回折実験が可能となる。

2. 研究の目的

時々刻々変化する分子内の核配置の相対変化を「回折法」によって実時間追跡する。そのために、100 fs以下の時間分解能を達成することができる新しい回折法として、「レーザーアシステッド気体電子回折法」と「気体X線回折法」を開発する。そして、「光と分子の相互作用を含めた電子状態の理論計算法」を確立し、分子構造の時間変化と比較することによって、「光の場による分子の励起機構」と「光解離過程における非断熱結合」に関する理解を深める。

(1) レーザーアシステッド気体電子回折法

本研究の目的の一つは、近年我々が観測に成功したフェムト秒レーザーパルスによる「レーザーアシステッド電子散乱」を発展させ、分子に適用することによって「レーザーアシステッド気体電子回折(LAED)法」を開発することである。そして、LAED信号から分子の瞬間的な幾何学的構造を導き出す解析手法を確立し、ポンププローブ測定による時間分解LAED法によって、化学反応過程にある分子構造変化を追跡する。

(2)XFEL 気体X線回折法

本研究では、これまで気体試料の回折実験には極めて不利であると考えられてきたX線回折法を、「X線自由電子レーザー」を光源として用いることによって、気体分子の分子構造の実時間計測手法を確立する。

(3)時間依存分子波動関数の構築と解析

動的過程にある分子種からのLAED像やX線回折像には、電子核相関運動の効果が顕著に現れると予想されるため、電子の運動と核の運動の相関を理論的に解析する手法を開発する。時間に依存する電子状態と核波束を一つの分子波動関数として表すことができる「拡張された時間依存多配置波動関数理論」を用いることによって、核波動関数を決定付ける有効ポテンシャル関数を理論的に求め、分子波動関数の時間変化を解析し、分子内の電子と核の運動の相関が回折像に如何に現れるかを解明する。

3. 研究の方法

(1) レーザーアシステッド電子回折法

レーザーアシステッド電子回折法の実現

トロイダル型LAED観測装置を用いて、CCl₄分子を試料としたLAED信号を観測することによってLAED法の実現を目指す。得られたLAED信号に現れる回折パターンを解析することによって、分子の瞬間的な幾何学的構造が決定されることを示す。

レーザーアシステッド電子回折像における光ドレスト効果の解明

標的原子・分子の光ドレスト電子状態形成の効果は、LAED信号の小角散乱領域に現れると理論的に予測されており、本研究ではこの現象の観測を試みる。観測されたLAED信号の散乱角度分布から光ドレスト電子状態の特性を解明する。

TOF型レーザーアシステッド電子回折装置の開発

TOF型LAED観測装置を開発することによって、LAED信号の検出効率を大幅に向上させ、時間分解LAED法を実現する。開発した装置を用いて、希ガス試料に対する弾性散乱実験を行い、装置性能を評価する。CF₃I分子を試料として、ポンププローブ法による時間分解LAED観測実験を行い、CF₃I分子の光解離反応における核波束の時間発展を直接観測する。

レーザーアシステッド電子衝撃イオン化観測装置の開発

原子・分子の光ドレスト電子状態の特性を各電子が占有している原子・分子軌道ごとに理解することを目的として、「レーザーアシステッド電子衝撃イオン化観測装置」を開発する。電子トラジェクトリー計算によって、最適な電子分析器の構造を求め、装置全体の設計を行う。装置を組み上げた後に、Heガス試料を用いた弾性散乱実験、および、電子衝撃イオン化実験を行い、装置性能を評価する。

He ガスを試料としてレーザーアシステッド電子衝撃イオン化過程の観測を目指す。

(2) XFEL 光による時間分解 X 線回折

広角 X 線散乱計測装置の開発と気相試料の散乱 X 線計測

X 線回折計測の場合には観測に用いる X 線の波長がおよそ 1 Å 程度と比較的長い。従って、X 線回折計測によって高空間分解能で分子の動的構造を追跡するためには、小角から広角にわたる散乱 X 線を計測する必要がある。2 次元検出器のサイズは有限であるため、一度に広角計測を実現するためには、カメラ長を短くする必要がある。そこで、XFEL 計測用の「短作動距離型 2 次元 X 線検出器」を組み合わせるための広角 X 線散乱計測装置を開発し、気相試料を用いた散乱 X 線計測を行う。

超高速 X 線タイミング計測装置の開発

本研究では、核の配置が光励起によってフェムト秒領域で変化する様子を時間分解回折計測によって明らかにする。そのためには、数 10 フェムト秒の時間分解能が必要である。ポンプ・プローブ計測の場合には、超パルスレーザー光と計測用 X 線パルスのパルス幅と同期精度がその時間分解能を決める。しかし、超短レーザー光と XFEL 光には数 100 フェムト秒程度の同期時間ゆらぎ（ジッター）が存在するため、時間分解能はジッターの幅で制限されている。そこで、(1)光励起パルスと X 線パルスの照射タイミングを単一ショットごとに計測し、(2)得られた X 線回折像データを照射タイミングの時間によってソートした。そして、これらを組み合わせたポストプロセス解析を導入することによって、実効的な時間分解能を向上させる手法を確立する。

(3) 時間依存有効ポテンシャルの定式化

「拡張された時間依存多配置波動関数理論」に基づいて時間依存有効ポテンシャル法を開発し、分子内の核の運動をポテンシャル曲線の利用して議論する。まず、核波束の運動を支配する運動方程式を分析することによって、核波束の運動を決定する有効ポテンシャル関数を求め、有効ポテンシャルの形状の時間変化を「有効断熱電子状態の電子分布の時間変化」と対応付ける。そして、電子の運動と核の運動の相関が実測の時間分解回折像に如何に現れるかを調べる。

4. 研究成果

(1) レーザーアシステッド電子回折法

レーザーアシステッド電子回折法の実現

トロイダル型 LAED 観測装置における電子パルス発生用紫外レーザー光のパルス幅を最適化することによって、LAED 信号の検出効率を 10 倍程度向上させた。改良された観測装置を用いて、 CCl_4 分子を試料とした LAED 信号の角度分布の測定を行い、LAED 干渉パターンの観測に初めて成功した（図 1）。従来の

気体電子回折法で確立している解析手法を適用することによって、実測の LAED 干渉パターンの解析から分子の幾何学的構造を導出できることを実証した。

レーザーアシステッド電子回折法による電子・核分布測定

改良されたトロイダル型 LAED 観測装置を用いて、Xe 原子や CCl_4 分子を試料とした LAED 信号の角度分布の測定を行った結果、散乱角度領域 2.3~5.0 度の範囲に、従来の理論モデルでは説明できない LAED 信号が得られ、レーザー電場による電子雲の歪みが複雑な内部構造を持っている可能性が示唆された。さらに、検出可能な散乱角度領域を 2.3~12.0 度から 0.1~12.0 度に拡大した改良型装置を用いて、Xe 原子を試料とした LAED 観測実験を行った。その結果、散乱角度 0.1~0.5 度の領域に明らかなピーク構造を観測した。この観測結果は LAED 過程に現れる原子の光ドレスト状態の効果が初めて観測されたことを示している。これらの成果は、LAED 信号が分子内の核配置の時間発展だけでなく、電子分布の時間発展の情報も含んでいることを示している。

TOF 型レーザーアシステッド電子回折装置の開発

時間分解 LAED 法を実現するために、LAED 信号の検出効率を大幅に向上させた TOF 型レーザーアシステッド電子回折装置を開発した。Xe 原子を試料とした弾性散乱信号の観測から、開発した装置の信号検出効率は従来のトロイダル型装置から 40 倍程度向上し、時間分解 LAED 法の実現に十分な性能を達成していることが確認された。

レーザーアシステッド電子衝撃イオン化観測装置の開発

レーザー電場中での原子・分子の電子状態特性を観測するために、レーザーアシステッド電子衝撃イオン化観測装置の開発を進めた。装置設計と装置の組み上げ、真空テスト等を完了し、超短パルス電子線の生成に成功した。

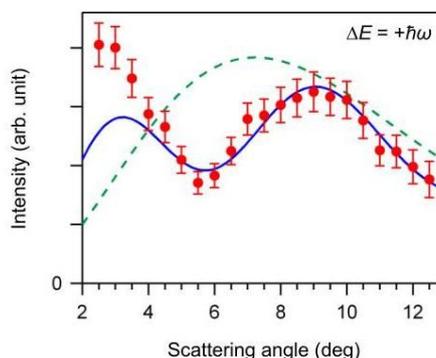


図 1. 一光子分エネルギー増加した CCl_4 分子からの LAED 信号の散乱角度分布。赤印：実験値、青実線： CCl_4 の構造パラメータを用いた数値シミュレーション、緑破線：干渉項を無視した数値シミュレーション。

(2) XFEL 光による時間分解 X 線回折 広角 X 線散乱計測チャンパーの開発と気 相試料からの散乱 X 線計測

短作動距離の X 線回折実験の場合には、迷光 X 線の強度を減少させることが必須である。そのため、長筒状のタングステン製のビームストッパーをチャンパー後部に導入し、SPring-8 のビームラインを用いて迷光強度を評価した。ビームストッパーを設置し、その位置を調整することによって、小角から広角にわたるバックグラウンド X 線信号強度は約 2 桁減少させた。このバックグラウンドレベルは、計算によって想定される気相試料からの散乱 X 線信号の強度と比較して、十分に小さいレベルとなっていることが示された。さらに Xe ガスの散乱信号は、バックグラウンド信号に対して十分な強度を持つことを確認した。

超高速 X 線タイミング計測の開発

X 線回折チャンパーの上流に設置した SiN 薄膜に XFEL 光を直線状に集光するとともにフェムト秒レーザー光を照射した。XFEL 光とフェムト秒レーザー光のタイミングが一致したときのみ、フェムト秒レーザー光の透過率が減少することを確認した。この透過率の減少を観測することによって、XFEL 光のタイミングを計測することが可能であることが示された。薄膜を透過した XFEL 光は X 線回折計測用チャンパーに導入されるため、X 線タイミング計測と並行して、X 線回折像の観測を行うことが可能となった。

気相試料からの広角 X 線回折計測

気相試料の X 線回折像を計測するため、SPring-8 のビームラインにおいて、X 線回折チャンパー内に設置したノズルより CCl_4 を導入し、気相試料からの散乱 X 線信号の検出を試みた。X 線検出器の位置をスキャンし、各点において 10 秒間の積算を行い、小角から広角の角度方向および散乱角方向の 2 次元領域にわたって散乱 X 線信号を観測した。試料を導入した場合と導入しない場合の比較から、気相試料から散乱した X 線が、迷光 X 線や寄生散乱 X 線に対して、十分な強度を持

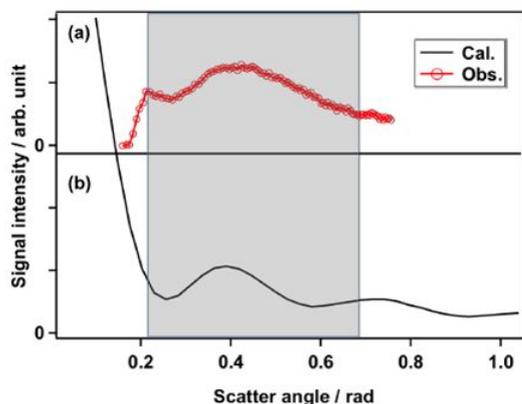


図 2. 波長 1 の X 線 (SPring-8 BL19LXU 各点 10 秒積算) の照射によって得られた気相試料 (CCl_4) の X 線回折信号。赤印: 実験値、黒実線: CCl_4 の構造パラメーターを用いた理論計算値。灰色部分は計測範囲

つことが明らかとなった。また、 CCl_4 の原子間距離を反映した X 線回折信号の検出に成功した (図 2)。この結果は、SACLA のビームタイム内で十分な S/N 比の信号取得が可能であることを示している。

(3) 時間依存有効ポテンシャルの有効性

時間依存有効ポテンシャル法の有効性を示す簡単なモデルとして 1 次元水素分子を選び、「拡張時間依存多配置波動関数理論」を用いて分子の基底状態波動関数を計算した。得られた分子波動関数から原子核の運動を決定する有効ポテンシャル関数を導出し、得られた有効ポテンシャル曲線と従来の断熱ポテンシャル曲線との対応関係を調べた。その結果、有効ポテンシャル曲線が、核波束の重心位置付近において、「BO 近似の下での電子基底状態の断熱ポテンシャル曲線」を良く再現していることが明らかとなった (図 3)。

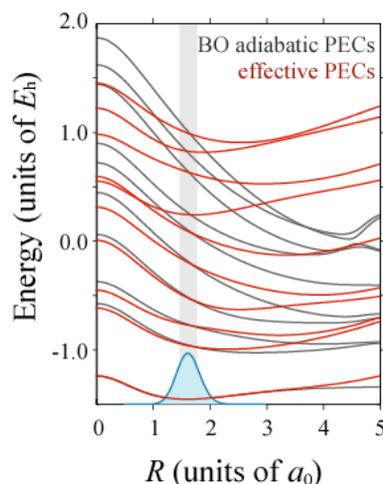


図 3. 1 次元水素分子モデルの基底状態波動関数を使って計算された有効ポテンシャル (赤) と BO 断熱ポテンシャル (灰色)。核波動関数の存在確率密度関数を青色で示した。厳密な分子基底状態の全エネルギーは $-1.446 E_h$ である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 4 件)

歸家令果, 山内 薫, “超高速レーザーアシステッド電子回折,” レーザー研究 **43**, 159-163 (2015). 査読有

DOI: 無, URL: 無

Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, “Laser-assisted electron diffraction for probing femtosecond nuclear dynamics of gas phase molecules,” Ultrafast Phenomena XIX, Springer Proceedings in Physics **162**, 188-191 (2015). 査読無

DOI: 10.1007/978-3-319-13242-6_45

Y. Ide, T. Kato, K. Yamanouchi, "Non-Born-Oppenheimer molecular wave functions of H₂ by extended multi-configuration time-dependent Hartree-Fock method," *Chem. Phys. Lett.* **595-596C**, 180-184 (2014). 査読有

DOI: 10.1016/j.cplett.2014.01.055

Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, "Laser-assisted electron diffraction for femtosecond molecular imaging," *J. Chem. Phys.* **140**, 064201 (2014). 査読有

DOI: 10.1063/1.4863985

R. Kanya, Y. Morimoto, K. Yamanouchi, "Laser-assisted electron scattering and diffraction in ultrashort intense laser fields," *Progress in Ultrafast Intense Laser Science* **10**, 1-16 (2014). 査読有

DOI: 10.1007/978-3-319-00521-8_1

他 29 件

〔学会発表〕(計 7 0 件)

K. Yamanouchi, "Dynamical structural studies on ultrafast processes of molecules," 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学, 千葉県・船橋市.

K. Yamanouchi, "Ultrafast structural deformation of molecules by coincidence momentum imaging and laser assisted electron diffraction," The 13th International Conference on Multiphoton Processes, Dec. 7-10, 2014, Shanghai, China.

K. Yamanouchi, "Determination of instantaneous geometrical structure of small molecules by laser assisted electron diffraction and coincidence momentum imaging," The 8th Asian Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, Nov. 25-28, 2014, Taipei, Taiwan.

K. Yamanouchi, "Ultrafast structural deformation of molecules by coincidence momentum imaging and laser assisted electron diffraction," The 8th International Conference on Photonics and Applications, Aug. 12-16, 2014, Da Nang, Vietnam.

Y. Morimoto, R. Kanya, K. Yamanouchi, "Ultrafast molecular imaging by laser-assisted electron scattering," The 5th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, May 21-24, 2014, フェニックス・シーガイア・リゾート, 宮崎県・宮崎市.

K. Yamanouchi, "Ultrafast probing of

molecules by pump-probe coincidence momentum imaging and laser assisted electron diffraction," The 3rd Advanced Lasers and Photon Sources Conference, Apr. 22-24, 2014, パシフィコ横浜, 神奈川県・横浜市.

K. Yamanouchi, "Ultrafast probing of molecules by pump-probe coincidence momentum imaging and laser assisted electron diffraction," 28th ISMAS Symposium cum Workshop on Mass Spectrometry, Mar. 9-13, 2014, Parwanoo, India.

Y. Morimoto, K. Ishida, R. Kanya, K. Yamanouchi, "Laser-assisted electron diffraction for ultrafast molecular imaging," The 4th Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, May 8-10, 2013, Shanghai, China.

歸家令果, 森本裕也, 石田角太, 山内薫, "高強度超短パルスレーザー場でのレーザーアシステッド電子散乱過程の観測," レーザー学会核術講演会第 33 回年次大会, 2013 年 1 月 29 日, イーグレ姫路, 兵庫県・姫路市.

K. Yamanouchi, "Ultrafast dynamics of molecules in intense laser fields," The One-day IUPAC Division I Symposium, Jun. 8, 2012, 東京都・文京区.

T. Kato, Y. Ide, K. Yamanouchi, "Construction of electro-protonic wave functions by multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock theory," The 3rd Shanghai-Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, May 16-19, 2012, ヒルトン小田原リゾート&スパ, 神奈川県・小田原市.

他 59 件

〔図書〕(計 8 件)

栗原和枝, 河野裕彦, 福村裕史, 山内薫 編, 化学同人, "CSJ カレントレビュー 18 強光子場の科学," 2015, 188 pages (1-28, 65-70, 98-102).

K. Yamanouchi, Springer-Verlag (Germany), "Quantum Mechanics of Molecular Structures," 2012, 267 pages.

他 6 件

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ：

<http://www.yamanouchi-lab.org/index.htm>

l

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 薫 (YAMANOUCHI, Kaoru)

東京大学・理学系研究科・教授

研究者番号： 40182597

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

加藤 毅 (KATO, Tsuyoshi)

東京大学・理学系研究科・准教授

研究者番号： 10321986

岩崎 純史 (IWASAKI, Atsushi)

東京大学・理学系研究科・准教授

研究者番号： 30447073

歸家 令果 (KANYA, Reika)

東京大学・理学系研究科・助教

研究者番号： 10401168

佐藤 堯洋 (SATO, Takahiro)

東京大学・理学系研究科・助教

研究者番号： 30599113

(平成 25 年度より連携研究者)