

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25246041

研究課題名(和文)超高速光電子回折法の開発

研究課題名(英文)Development of 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) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：Nd:YAGレーザー・パルスで配列させたヨウ素分子に、フェムト秒のX線自由電子レーザー(XFEL)パルスを照射して、配列ヨウ素分子からのI2p光電子回折の画像および解離ヨウ素原子イオンの画像を測定した。解離ヨウ素原子イオンの分布からヨウ素分子の配列度を決定したうえで、この光電子回折像に、柳下らが開発した分子構造決定法を適用して、Nd:YAGレーザー場中のヨウ素分子の核間距離を決定した。その結果、レーザー場中では平衡構造の核間距離よりも約0.3 伸びていることを発見した。

研究成果の概要(英文)：We have measured deep inner-shell 2p X-ray photoelectron diffraction (XPD) profiles from laser-aligned I2 molecules using X-ray free-electron laser (XFEL) pulses. By applying our molecular structure determination methodology to the XPD profiles, which were measured for I2 molecular ensembles with high degree of alignment, we have succeeded in determining the inter-nuclear distance of the I2 molecules in the electric field of Nd:YAG laser for the alignment. Thus, it was revealed that the inter-nuclear distance in the laser field is elongated by ca. 0.3 , compared to that of the equilibrium geometry of the ground state.

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 分子構造

1. 研究開始当初の背景

表面吸着分子の構造を決定するのに有用な手法であり、表面科学分野で広く普及している光電子回折法は、超高速測定法に発展していない。その理由は、大強度の量子ビームを表面吸着分子に照射すると、光電子回折像を測定する前にサンプルが蒸発してしまうからである。サンプルの蒸発が問題にならない気相の分子においては、予め分子を配向させておかないと、光電子回折像は分子配向で平均化されてしまい、それから分子構造の情報が得られないからである。このような背景を踏まえて、超高速光電子回折法の開発を目的として、柳下らが世界に先駆けて開発した配向分子からの光電子の角度分布測定を基本とした基礎研究を推進している。

柳下らは、放射光軟 X 線を光源として、解離イオンと最内殻 1s 光電子の同時計測法により、さまざまな分子について系統的に配向分子からの 1s 光電子の角度分布 (光電子回折像) を測定し、運動エネルギーが ~100eV 以上の光電子回折像の測定結果は、多重散乱光電子回折理論 (MS-PhD) の計算結果で精度良く再現できることを発見した。この結果は、分子構造決定の新たな方法論の開拓を可能にした。すなわち、分子構造 (結合距離と結合角) をパラメータとした MS-PhD 計算でランダムに複数の光電子回折像を計算し、その中から実験結果を最も良く再現するパラメータを探索する新たな分子構造決定法を開発した。これらの基礎研究の成果を土台として、X 線自由電子レーザー (XFEL) のシングル・ショットで単一配向分子の光電子回折像を測定する超高速光電子回折法を開発するという着想に至った。

2. 研究の目的

予め配列させた分子に、フェムト秒 XFEL パルスを照射して、配列分子の光電子回折像を測定すること。この光電子回折像に柳下らが構築した分子構造決定法を適用して平衡分子構造が決定できることを確認すること。そのうえで、配列分子を光励起状態にポンプして、XFEL 光でプローブすることより、超高速で遷移状態を経由して生成物を生じる光化学反応過程における分子構造変化の追跡を可能とする、新たな超高速光電子回折法の開発をおこなう。

3. 研究の方法

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。この光電子回折計を理化学研究所播磨研究所の X 線自由電子レーザー (SACLA) 施設に持ち込み、実験をおこなった。

SACLA を利用した最初の実験としては、断熱的な配列制御が容易な I_2 分子をサン

プルに選び、配向 I_2 分子からの 1 2p 光電子の二次元運動量画像の測定をおこなった。次のステップとして、予め配列させた I_2 分子にフェムト秒紫外線パルス・レーザーを照射して、光化学反応を誘起し、その高速反応を超高速光電子回折法で追跡する、ポンプ - XFEL プローブ実験に挑戦した。

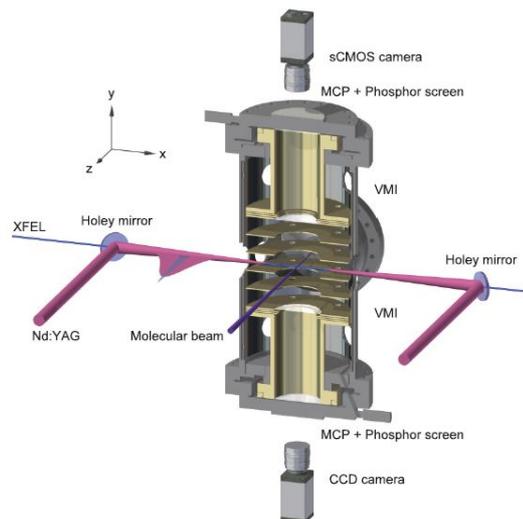


図 1 . 超高速光電子回折計の概念図

Nd:YAG レーザーにより、サンプルの I_2 分子を断熱的に配列させる。XFEL で生じた光電子は上部の VMI で、解離イオンは下部の VMI で測定する。ポンプ - プローブ実験の場合は、Nd:YAG レーザーの方向から、紫外線レーザーを導入する。

4. 研究成果

(1) XFEL によるレーザーで配列させた分子からの光電子回折像の測定 :

本プロジェクトで開発している超高速光電子回折法は、軽元素からなる比較的小さな分子の超高速光化学反応過程の分子イメージングに威力を発揮するので、軟 X 線 (<1keV) 領域の FEL を使うのがベストである。しかしながら、現時点では SACLA は軟 X 線 FEL を供給することが出来ないため、止むを得ず 4700eV の XFEL を利用することにした。そして、 I_2 分子の 1 2p 光電子の回折像を測定することに成功した。

図 2 にその一例を示す。VMI の検出器面は図の xz 面に平行。1st 解離イオンの二次元画像の図 e から、 I_2 分子は Nd:YAG レーザーの偏光方向に配列していることがよくわかる。一方で、Nd:YAG レーザーが無い場合、 I_2 分子はランダムに配列している (図 d)。図 e と同時に測定した図 b は、世界で初めて測定に成功した、Nd:YAG レーザーで配列させた I_2 分子からの 1 2p 光電子の回折像である。これで、超高速光電子回折法の実現に向けて大きく前進した。

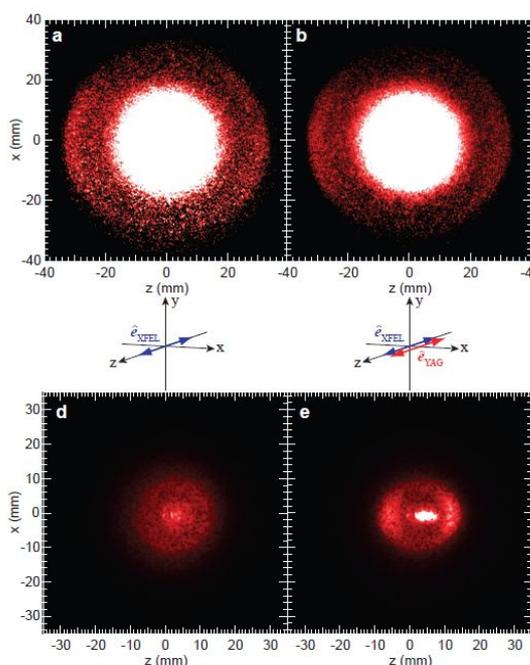


図2 . 1 2p 光電子の二次元画像 (上)

解離イオンの I^m の二次元画像 (下)

左の上下図(a & d)はNd:YAG レーザーなし、右の上下図(b & e)はNd:YAG レーザーあり。140eV の I^m 光電子は上の左右図(a & b)の外周のリング部。中心の明るい部分は、オージェ・シェイクオフによる低エネルギー電子。

(2) 配列Nd:YAG レーザー場中の分子構造の決定:

図2に示した、 I_2 分子の I^m 光電子の回折像は、分子配列の度合いが良くはなかった: $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.61$ 。そのため、この光電子回折データに柳下らの新たな分子構造決定法を適用して、分子構造(核間距離)を決定することは出来なかった。そこで、分子配列度を高めて($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.73$)再度 I^m 光電子の回折像の測定をおこなった。この実験の解析結果の一例として、そこで得られた回折像の測定値と MS-PhD 計算値との残差を図3に示す。

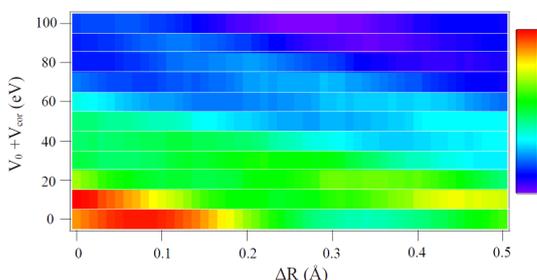


図3 . 測定値と計算値の残差

MS-PhD 計算では、 I_2 分子の平衡核間距離からの伸び(横軸)と光電子のエネルギーの補正值(縦軸)をパラメータとしている。

図3の二次元カラー図からわかるよう

に、強度 $\sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ の配列用の Nd:YAG レーザー場中では、 I_2 分子の核間距離は平衡核間距離に比べて $\sim 0.3 \text{ \AA}$ 伸びている。これは世界初の発見であり、プレリナリーな成果は、国際会議などですでに発表しているが、最終結果は現在論文執筆中。

超高速で進行する光化学反応による分子構造変化をフェムト秒の XFEL パルスを利用した超高速光電子回折法で追跡する、ポンプ-プローブ実験を研究期間内に実現するには至らなかったが、ここで得られた本研究成果はその一手手前まで来たことを実証するものとなった。今後の更なる発展が楽しみになってきた。

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8件)

K. Nakajima, T. Teramoto, H. Akagi, T. Fujikawa, T. Majima, S. Minemoto, K. Ogawa, H. Sakai, T. Togashi, K. Tono, S. Tsuru, K. Wada, M. Yabashi and A. Yagishita, Photoelectron diffraction from laser-aligned molecules with X-ray free-electron laser pulses, *Sci. Rep.* **5**, 14065-1 - 14065-11 (2015).

査読有

DOI:10.1038/srep14065

A. Yagishita, Photoelectron angular distributions from single oriented molecules: Past, present and future, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **200**, 247-256 (2015)

査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2015.04.016>

柳下 明、分子座標系で観測する光電子放出の物理: 基礎と応用、分光研究、64巻、331 - 345 (2015).

査読有

S. Tsuru, M. Kazama, T. Fujikawa, J. Adachi, T. Mizuno and A. Yagishita, Site-specific fragmentation probabilities deduced from $O^+ - CO^+$ molecular frame photoelectron angular distributions from CO_2 , *Chem. Phys. Lett.* **608**, 152 - 156 (2014).

査読有

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.086>

S. Tsuru, M. Kazama, T. Fujikawa, J. Adachi and A. Yagishita, Geometric effect on the issue of asymmetric C 1s photoelectron angular distributions detected in coincidence with the fragment ion pairs of $CO^+ - O^+$ for CO_2 molecules, *J. Phys. B* **47**, 071002-1 - 071002-5 (2014).

査読有

DOI:10.1088/0953-4075/47/7/071002

M. Stener, P. Decleva, T. Mizuno, H. Yoshida and A. Yagishita,

Off-resonance photoemission dynamics studied by recoil frame F1s and C1s photoelectron angular distributions of CH₃F, J. Chem. Phys. **140**, 044305-1 - 044305-14 (2014).

査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4862267>

M. Yamazaki, J. Adachi, T. Teramoto and A. Yagishita,

Interatomic resonant Auger effects in core-level photoemission from NO and CS₂ molecules, J. Phys. B **46**, 115101-1 - 115101-10 (2013).

査読有

DOI:10.1088/0953-4075/46/11/115101

M. Kazama, T. Fujikawa, N. Kishimoto, T. Mizuno, J. Adachi and A. Yagishita,

Photoelectron diffraction from single oriented molecules: Towards ultrafast structure determination of molecules using x-ray free-electron lasers, Phys. Rev. A **87**, 063417-1 - 063417-15 (2013).

査読有

DOI:10.1103/PhysRev.87.063417

[学会発表](計 18 件)

S. Minemoto *et al*, Ultrafast structure determination of a molecule in an intense laser field by photoelectron diffraction imaging using XFEL (poster), International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES2015), 2015 年 9 月 28 日 - 10 月 2 日, Stony Brook University, New York, USA.

K. Nakajima, Photoelectron diffraction from laser-aligned molecules using an x-ray free-electron laser (invited talk), ICPEAC satellites, International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization and Related Topics, 2015 年 7 月 30 - 8 月 1 日, San Sebastian, Spain.

K. Nakajima, Photoelectron diffraction from laser-aligned molecules with an x-ray free-electron laser (invited talk), 11th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP 11), 2014 年 10 月 6-10 日, Tohoku Univ., Sendai, Miyagi.

A. Yagishita, Photoelectron Diffraction from Single Oriented Molecules, CC3DMR 2013 (invited talk), 2013 年 6 月 24-28 日, Jeju Island, South Korea.

A. Yagishita, Interatomic resonance Auger in core-level photoemission from

small molecules, 50 Years of Atomic Physics with Synchrotron Radiation (invited talk), 2013 年 6 月 18 日, NIST, Gaithersburg, MD, USA.

A. Yagishita, Physics on photoemission from oriented molecules: past, present, and future, 第 29 回化学反応討論会(招待講演), 2013 年 6 月 5-7 日, 東北大学, 仙台, 宮城

[その他]

ホームページ等 : <http://molecule.kek.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳下 明 (YAGISHITA AKIRA)

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

(2) 研究分担者

藤川 高志 (FUJIKAWA TAKASHI)

千葉大学

融合科学研究科

名誉教授

研究者番号 : 30114987

(3) 研究分担者

寺本 高啓 (TERAMOTO TAKAHIRO)

立命館大学

理工学部

助教

研究者番号 : 40467056

(4) 研究分担者

岸本 直樹 (KISHIMOTO NAOKI)

東北大学

理学系研究科

准教授

研究者番号 : 60302080