

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790049

研究課題名(和文)超高速時間分解電子回折法における原子散乱因子の再検討

研究課題名(英文)Reconsideration of atomic scattering factor for ultrafast electron diffraction

研究代表者

成瀬 延康(Naruse, Nobuyasu)

北海道大学・高等教育推進機構・特任助教

研究者番号：30350408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：物質に強度の強いレーザー光が照射されると融解する。近年まで、レーザー光の照射で物質が融解するのは、レーザー光の吸収により物質が熱くなる影響であると考えられてきた。ところが、半導体の場合には熱的な影響と考えられるよりも早く融解することがあるとの報告が出てきた。この理由は、光により物質の電子が励起されて物質の原子の結合が弱くなり溶融が促進されると考えられている。この仮説が正しければ、光照射後に、原子の電荷の空間分布が時々刻々と変化していることを意味する。本研究は、これを代表的金属である金の溶融過程を実験的に100フェムト秒オーダーで観察し、理論面からこの仮説が金属にも適用できることを見つけた。

研究成果の概要(英文)：When a strong laser light is concentrated to matters, a melting occurs. The melting has been considered to be the effect of heat by the laser absorption (thermal melting). Recently, some papers have reported that the melting in the case of semiconductors occurs much earlier than believed thermal melting. The reason is explained below: the melting is promoted by the excited electrons, in the material atoms, which led to the weakened binding with atoms (non-thermal melting). It means that the spatial distribution of charge in the atoms is changing momentarily following the laser irradiation. We have experimentally observed ultrafast melting process (femto-second order) for gold, a representative metal. Thus, the non-thermal melting mechanism is applicable to the metal from the theoretical study.

研究分野：光物性、表面、透過電子顕微鏡

キーワード：超高速時間分解電子顕微鏡 光励起物性 貴金属 溶融過程 相対論的電子パルス 原子間ポテンシャル 原子散乱因子 レーザー光

1. 研究開始当初の背景

従来、超短パルス光励起が原因となってフェムト秒 (fs) オーダーで非平衡に進行する構造変化に関する知見は、主に時間分解の光学スペクトルの解析を通じて得られてきた。ところが、こうした光学的手法で獲得された構造的知見は、解析時に用いる様々な仮定や近似に大きく依存しており、得た構造的知見の曖昧さや任意性が避けられない。そこで、原子レベルの構造を直接解明するのに中心的役割を果たすと期待されている手法が、超高速時間分解型の回折法である。2004年の国際会議を皮切りに、主に米独を中心として、この手法開発と付随する超高速構造科学の研究は急速に発展しつつある。特に、電子パルスを用いる超高速時間分解電子回折法は、X線パルスを用いる時間分解回折法に比べて数多くの利点を有している。ただし現状では、本手法自体に内在する限界や課題に対して検証・検討が不十分な点が多く、電子回折に精通していない研究者が結果の物理解釈を誤る例も散見される。本研究もそれらの課題の一つであり、最近、我々が開発したフェムト秒オーダーの時間分解能を有する電子回折装置を用いて初めて議論が可能となる。

従来の電子回折法では、原子のポテンシャル分布は変化しない、つまり、原子散乱因子(散乱能)は変わらないとして扱う。何らかの擾乱があったとしても観測時間(数ミリ秒)内に時間平均されてしまうからである。結晶構造が変わらなければ回折強度は変わらないことを利用して構造解析する。ところが、フェムト秒幅の可視光で高密度励起した物質を扱う「超高速時間分解型回折法」では、試料の占有状態の電子が非占有状態に励起されるため、構造が変化しなくても回折強度が変わりうる。これは、電子励起により原子のポテンシャルの空間分布が変化する、つまり、電子に対す

る散乱能が変化しうるからである。プローブの散乱能を固定して解析出来ないことは、電子回折法という手法において本質的であり、光励起後の原子万ポテンシャルの時間発展の知見は今後の発展において避けては通れない知見となるはずである。

2. 研究の目的

本研究は、物質の超短パルス光励起により発生する非平衡の電子状態が、回折法における原子散乱因子、ひいては電子回折強度に与える影響を透過型フェムト秒時間分解電子回折法により実験・計算両面から定量評価することを通し、高密度励起下での時間分解電子回折法の標準解析手法確立をねらう。以上より、励起にともなう回折強度への(原子間)ポテンシャル変化の影響、さらには溶融過程の格子系動力学の解明へと向かう。

3. 研究の方法

本研究では、フェムト秒時間分解電子回折実験・および計算両面から研究目的を遂行する。

実験: 光誘起構造相転移研究における格子系动力学を直接追跡するため、我々は s バンドフォトカソード RF 電子銃を備えたフェムト秒時間分解透過型電子回折装置を開発してきた。この装置の特徴は、現在世界で主流の直流型(数十 keV)のパルス電子銃に比べ、パルスあたり千倍の電子数 (10^6 e/pulse) と数倍の時間分解能(~ 100 fs) が両立できる点にある。独自開発した電子検出系により 1 電子パルスで十分な回折強度を有する回折図形を取得できるため、可逆・非可逆双方の構造変化過程の研究にも対応可能な点が最大の利点である。また、回折図形を拡大するレンズ群や電子パルス整形用の絞りを備えている点も大きな特徴の一つとなっている。本研究では、試料内

の多重散乱効果を抑えた実験が可能な相対論的電子パルス(3MeV)を用いて、Auの単結晶(11-30nm厚)を対象にした時間分解電子回折法(時間分解能200fs、ポンプ光385nm)によるシングルショット測定を行った。

計算: 1)二温度モデルと分子動力学法を組み合わせた理論計算から励起後の原子位置を計算し実験で得た回折強度と計算でのそれとを比較した。

4. 研究成果

図1に、Au単結晶試料からシングルショットで得た200Bragg回折強度の励起密度依存性(27、41、108mJ/cm²)の時間分解データを000透過回折強度(27mJ/cm²)と共に示す。まず、000透過回折強度は遅延時間が推移してもほとんど変化していないこと見てとれる。このことから、想定通りに多重回折効果を抑えた実験条件が達成されており、Bragg回折強度を一回散乱近似のもとで解釈できることがわかる。一方、27、41、108mJ/cm²の励起密度で得た200Bragg回折強度の減衰は大きく異なっていることがわかる。TMMに基づいた分子動力学計算と第一原理計算とを組み合わせ

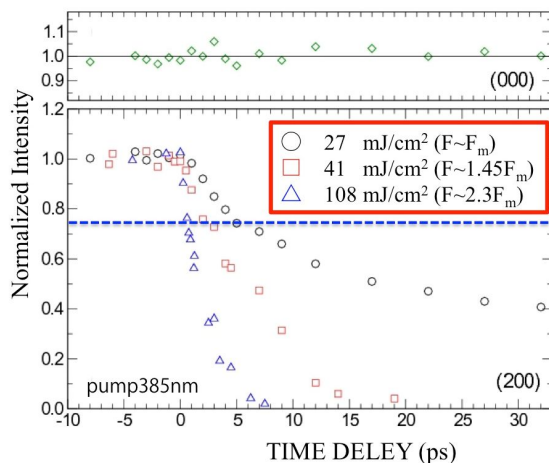


図1: 000透過強度の照射後(27mJ/cm²)の時間変化と200Bragg回折斑点の時間変化の励起強度依存性

た理論計算を行いこの実験データの再現を試みた。その結果41mJ/cm²までの励起強度では、1)電子-格子相互作用の電子温度依存性、および、2)薄いAu試料の光吸収率がバルクのそれに比べ小さい、ことを考慮すれば、実験で得たBragg回折強度の変化を理論計算でも統一的に再現できることがわかった。

図2は27mJ/cm²での200、220回折強度の実験と理論計算の比較であり、良い一致を示していることがわかる。このような低励起密度では、Auは光照射後、表面から溶融してゆき、その溶融フロントが結晶内部へと伝搬することで最終的に液体へと至ることが分子動力学計算から明らかとなった。

このような溶融は、従来から知られているheterogeneous meltingであり、電子格子相互作用を唯一のエネルギー緩和過程と仮定する、いわゆる「熱的溶融」モデルで説明できる。一方、108mJ/cm²の高励起密度の場合には、熱的溶融モデルでは理論計算で再現できなかった。このような高励起密度では、高い励起電子密度により、原子

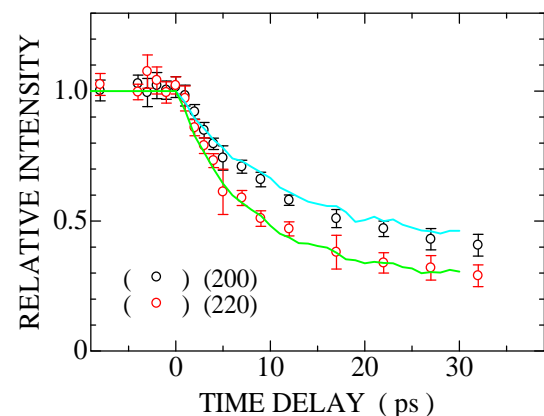
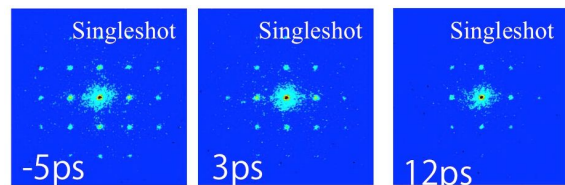


図2: 光励起(27 mJ/cm²)前後の回折パターンと200および220Bragg回折斑点の時間変化(プロット:実験、実線:理論計算)

核の静電遮蔽効果が減少し、原子間ポテンシャルが増大する。これに伴って格子間のクーロン斥力が増大することで急速に膨張し溶融へと至る「非熱的溶融(non-thermal melting)」モデルを理論計算に組み入れると、実験結果を再現できることがわかった。このように、従来の DW 因子では記述出来ない現象を理論計算と組み合わせることで初めて溶融現象を統一的に理解することができた。興味深いことに格子系の動力学研究を行ったにもかかわらず、電子系の動力学が明らかになって初めて格子系動力学が明らかになったと言えることは、両者が極めて密接に関わっていることを示している。

以上の結果から、高密度励起下では、原子間ポテンシャルに大きな影響が現れており、電子に対する原子散乱因子が大きな Au のような物質に対しては、原子散乱因子に影響を与えていることが強く示唆された。同時に、光励起後すぐに電子系が準平衡状態にならない(電子系の温度が定義できない)半導体に対しては本手法を含め適用出来ない点も今後の研究課題といえる。

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 1 件)

成瀬延康、Yvelin Giret, 楊金峰、谷村克己、
相対論的超短電子パルスによる超高速固体
構造動力学の研究、レーザー研究、査読有、
43 巻、2015、p.144-148

[学会発表](計 1 件)

成瀬延康、フェムト秒時間分解 MeV 電子
回折法による光誘起構造動力学研究、励起
ナノプロセス研究会、招待講演、北海道二
セコ、2014 年 9 月 20-22 日

6 . 研究組織

(1)研究代表者

成瀬 延康 (NARUSE Nobuyasu)

北海道大学・高等教育推進機構・特任助教

研究者番号：30350408