

令和元年6月24日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04029

研究課題名(和文) レーザートンネルイオン化の理解に立脚した電子ダイナミクス可視化法の開拓

研究課題名(英文) Development of electron dynamics imaging technique based on understanding of laser tunneling ionization process

研究代表者

菱川 明栄 (HISHIKAWA, Akiyoshi)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授

研究者番号：50262100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子ダイナミクス可視化手法の開拓を目指して、超短パルス強レーザー場における分子のトンネルイオン化過程についての研究を行った。レーザートンネルイオン化を特徴付ける2つの観測量、(1)トンネルイオン化レートおよび(2)垂直運動量分布(TMD)に着目し、実験結果と理論計算との比較検証を行った。その結果、(1)波形整形した強レーザーパルスを用いることで一酸化窒素の非対称最高被占有分子軌道(HOMO)の形状が読み出せること、(2)重水素分子においてTMDが分子座標系トーラスの断面として計測できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応を駆動する主体は電子であり、反応性に富む弱く束縛された電子のダイナミクスの解明は反応過程の理解に不可欠である。本研究は強レーザー場におけるトンネルイオン化を用いた分子内電子分布の可視化について実験と理論に基づく検証を行い、その有用性を明らかにしたものである。今後、電子ダイナミクスを電子分布形状の変化として実時間追跡する新しい反応イメージング法の基盤として、化学反応を捉えるこれまでにない視点を与え、その深い理解と精密な制御へ貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：We studied laser tunneling ionization of molecules in ultrashort intense laser fields to develop an electron dynamics imaging technique. Two observables of tunneling ionization, (1) ionization rates and (2) electron transversal momentum distributions (TMDs), were measured to compare with predictions by tunneling ionization theories. It was demonstrated that one can (1) read out the asymmetric 2nd highest occupied molecular orbital (HOMO) of nitric oxide by using shaped intense laser pulses and (2) obtain the TMDs of deuterium molecule from the cross sections of a photoelectron torus in the molecular frame.

研究分野：光物理化学

キーワード：強レーザー場 トンネルイオン化 電子ダイナミクス 分子軌道

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒領域の強レーザーパルスを分子に集光照射すると、レーザー電場によって束縛ポテンシャルが歪み、生じた障壁を電子がトンネル透過することでイオン化が起こる（図1）。この「トンネルイオン化」は光電場強度に対して非線形な過程であり、電場ピーク近傍での極短電子パルスの発生、およびイオンコアへの再衝突過程を介して、レーザー高次高調波によるアト秒光パルスの発生や、レーザー誘起電子回折、クーロン爆発など、強レーザー場原子分子過程を決定づける基礎的な物理過程である。申請者らは最近、強レーザー場における解離性イオン化過程を用いてトンネルイオン化レートの分子配向依存性を観測し、ランダムに配向した分子から複雑な解析を介さずに、光学遷移に伴う分子軌道の変化が読み出せることを見出した[1]。これはトンネルイオン化を利用することで、化学反応過程に伴う電子ダイナミクスが電子分布形状の変化として可視化できることを示すものである。一方で、レーザー強度やパルス幅によって配向依存性が大きく変化することも見出され、永久双極子の寄与や、複数の分子軌道からのイオン化などの多電子効果、レーザー場による非断熱電子励起など、レーザー場におけるトンネルイオン化過程の正確な取扱いに向けた取り組みが不可欠であることも明らかとなった。

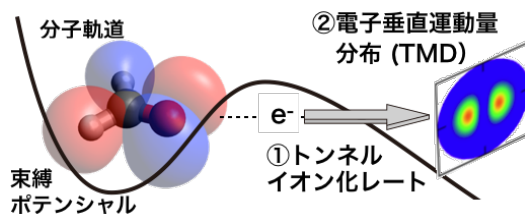


図1：レーザートンネルイオン化と観測の概念図

2. 研究の目的

これまで研究が進められてきた(1)イオン化レート（イオン化収量）に加えて、もう一つの重要な観測量である(2)トンネル電子の垂直運動量分布（TMD）に着目し、レーザートンネルイオン化過程について厳密な理解を獲得する。これによって電子の様子を複雑な解析を介さずに定量的に可視化する計測手法の構築に向けた基盤の確立を目指す。

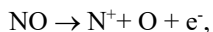
3. 研究の方法

(1)トンネルイオン化レート計測

強レーザー場における解離性イオン化過程を用いてトンネルイオン化レートの分子配向依存性を観測する。これまで研究を進めてきたNO分子を対象とし、N原子側とO原子側で異なる 2π 最高占有分子軌道（HOMO）の形状を読み出すために非対称電場振幅をもつ2色強レーザー場を用いる。2色レーザー電場波形は次のように表される。

$$F(t) = F_{\omega}(t) \cos(\omega t) + F_{2\omega}(t) \cos(2\omega t + \varphi),$$

ここで、 $F_{\omega}(t)$ 、 $F_{2\omega}(t)$ はフェムト秒チタンサファイアレーザー基本波（波長：800 nm）および第2次高調波（波長：400 nm）のパルス包絡線、 ω はレーザー角周波数、 φ は相対位相である。これを超高真空チャンバー内で集光してNO分子と相互作用させ、解離性イオン化過程



で生成した N^+ フラグメントの3次元イオン運動量画像計測を行う。レーザー偏光方向に対するフラグメントイオンの空間分布、およびその相対位相 φ に対する変化を捉え、HOMOの形状を取り入れたトンネルイオン化理論[2,3]の計算結果と比較検証する。

(2)トンネル電子垂直運動量分布（TMD）計測

垂直運動量分布計測のために分子座標系におけるトンネル電子運動量の3次元観測を行う。この目的のために、ディレイラインアノード位置敏感検出器（PSD）を備えた電子—イオンコインシデンス計測系を現有のシステムの改良によって構築する。これまでに円偏光を用いて分子座標系における光電子角度分布の測定が行われている D_2 に着目し研究を進める。円偏光強レーザーパルス（800 nm, 40 fs, $\sim 10^{14}$ W/cm²）をランダムに配向した D_2 に照射し、(1)トンネルイオン化で生成した電子と、(2) D_2^+ の解離過程（ $\text{D}_2^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{D}$ ）によって生じたフラグメント D^+ とのコインシデンス運動量計測を行う。先行研究で観測された電子収量の異方性分布の検証を行い、これを踏まえてTMDに着目したデータ解析を行う。レーザー場の強度を系統的に変化させて計測を行い、トンネルイオン化される D_2 の $1\sigma_g$ 軌道の運動量空間波動関数とTMDの対応

をトンネルイオン化理論[2,3]との比較に基づいて明らかにする。

4. 研究成果

(1) トンネルイオン化レート計測

相対位相を $\varphi = 1.1\pi$ に固定した2色強レーザー場 (45 fs , $1 \times 10^{14}\text{ W/cm}^2$) において得られた N^+ フラグメントイオンの運動量画像を図2(a)に示す。画像から N^+ フラグメントはレーザー偏光方向(ϵ)に対して 45° 方向に強い異方性を示すことが見て取れる。同様の分布は、基本波のみを用いた単色強レーザー場においても観測されており、 NO のHOMOである 2π 軌道の対称性を反映したものであることがわかる [1]。これに加えて、2色強レーザー場では、偏光方向に沿って画像に大きな非対称性が見られており、電場振幅が大きい側 ($p_x < 0$ 方向) とは逆方向に強いフラグメントイオンの分布が見出された。これは、 O 原子側に対して大きな電子密度をもつ N 原子側からトンネルイオン化する際にイオン化レートが大きくなることを意味し、分子軌道の非対称性が直接トンネルイオン化レートに反映されることを示している。得られた結果はHOMOの形状を取り入れた弱電場漸近理論(WFAT) [2,3]に基づくトンネルイオン化レートの計算結果とよく一致し(図2(a)), レーザートンネルイオン化によって非対称形状をもつ分子軌道の読み出しが可能であることが示された。

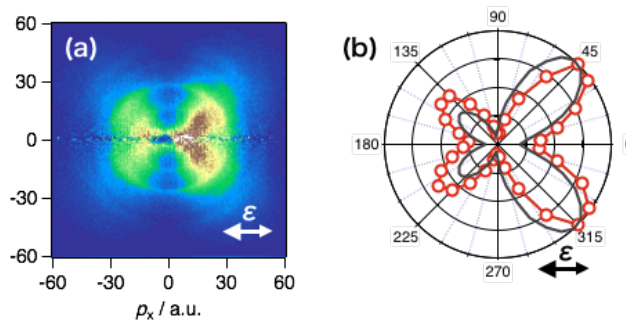
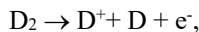


図2: (a) 位相固定2色強レーザー場 ($I = I_\omega + I_{2\omega} = 1 \times 10^{14}\text{ W/cm}^2$, $I_{2\omega}/I_\omega = 0.04$, $\varphi = 1.1\pi$) における NO の解離性イオン化によって生成した N^+ イオンの運動量画像。矢印はレーザー偏光方向を示し、レーザー電場振幅が大きい側が $p_x < 0$ 方向に対応する。(b) 総解離運動エネルギー(KER) $> 1.2\text{ eV}$ のフラグメントイオン分布に対する極座標プロット(赤丸)。弱電場漸近理論(WFAT)で得られたトンネルイオン化レートに基づいて計算されたイオン化収量(黒実線)。

(2) トンネル電子垂直運動量分布(TMD)計測

【静電場型電子—イオンコインシデンス計測系の構築】一対のディレイラインアノード位置敏感検出器(PSD)を備えた電子—イオンコインシデンス計測システムを設計、構築した。多段電極スタックによる一様な静電場と高速時間—デジタル変換器(TDC)の採用によって、電子とイオンの両方について、全立体角にわたって歪みの少ない運動量計測を実現した。また、単一分子から生成したイオン—電子対をコインシデンス計測することで分子座標系における電子運動量分布の3次元計測を実現した。

【垂直運動量分布の観測】電子—イオンコインシデンス計測システムを用いて、円偏光フェムト秒強レーザー場 (45 fs , 800 nm , 10^{14} W/cm^2) における重水素(D_2)分子のトンネルイオン化過程の観測を行った。解離性イオン化



によって、単一分子から生成したトンネル電子と D^+ イオンを同時に検出し、それぞれの運動量を決定した。 D^+ イオンの運動量に基づいて分子軸の向きを解離イベントごとに決定し、これに対する電子の運動量から、分子座標系におけるトンネル電子の3次元運動量分布を得た。レーザー場強度 $4 \times 10^{14}\text{ W/cm}^2$ において得られた電子運動量分布(図3)は、レーザー場の対称性を反映してトーラス形状を示すことが見出された。トーラスの断面から計測された垂直運動量分布(TMD)は D_2 分子の最高被占有分子軌道(HOMO)である $1s\sigma_g$ 軌道から予想されるガウス関数形状をもつことがわかった。TMD分布トンネルイオン化を決定づけるレーザーパラメータのうちレーザー場強度を変化させて計測を行ったところ、レーザー場強度の増加に伴ってTMD分布の幅が増加することが見出され、トンネルイオン化理論による計算結果と良い一致を示すことが明らかになった。これは本計測手法が電子ダイナミクス可視化の実現に対して有用であることを示す成果である。理論グループは、強レーザー照射の実験に近い条件において光電子運動量分布とTMDの対応について詳細に検討した [4]。

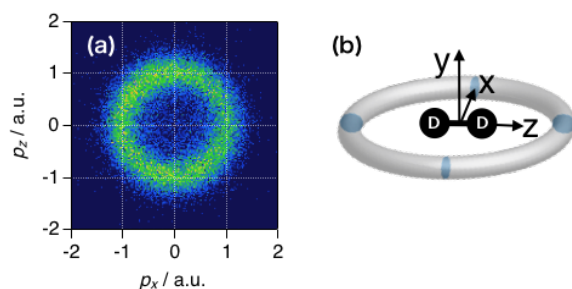


図 3: (a) 円偏光強レーザー場において生成したレーザートンネル電子の 3 次元分子座標系運動量分布 (x - z 平面) (b) 対応する光電子運動量トーラス。円偏光レーザー電場ベクトルは x - z 平面内。

<引用文献>

- [1] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita and A. Hishikawa, Phys. Rev. Lett. 116 163002 (2016).
 [2] O. I. Tolstikhin, T. Morishita and L. B. Madsen, Phys. Rev. A 84 053423 (2011).
 [3] L. B. Madsen, O. I. Tolstikhin and T. Morishita, Phys. Rev. A 85 053404 (2012).
 [4] V. N. T. Pham, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Phys. Rev. A 99, 013428 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- [1] V. N. T. Pham, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, "Images of molecular orbitals in strong-field photoelectron momentum distributions generated by circularly polarized pulses", Phys. Rev. A 99, 013428 (2019) (15 pages), DOI: 10.1103/PhysRevA.99.013428, 査読有
- [2] C.-M. Tseng, M. Fushitani, A. Matsuda and A. Hishikawa, "Coincidence momentum imaging of four- and three-body Coulomb explosion of formaldehyde in ultrashort intense laser fields" J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 228 (2018) 25-30, DOI: 10.1016/j.elspec.2018.07.001, 査読有
- [3] T. Endo, H. Fujise, Y. Kawachi, A. Ishihara, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono, and A. Hishikawa, "Selective bond breaking of CO₂ in phase-locked two-color intense laser fields: Laser field intensity dependence Selective bond breaking of CO₂ in phase-locked two-color intense laser fields: Laser field intensity dependence", Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 3550-3556, DOI: 10.1039/C6CP07471E, 査読有
- [4] O. I. Tolstikhin and T. Morishita, "Weak-field versus Born-Oppenheimer asymptotics in the theory of tunneling ionization of molecules", Phys. Rev. A 95, 033410 (2017) (9 pages), DOI: 10.1103/PhysRevA.95.033410, 査読有
- [5] V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, "First-order correction terms in the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron systems" J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 49, 195603 (2016) (10 pages), DOI: 10.1088/0953-4075/49/19/195603, 査読有

〔学会発表〕 (計 8 件)

- [1] A. Hishikawa, "Laser tunneling imaging of molecular photoexcitation", International symposium on ultrafast electronic and structural dynamics, Tohoku University, Sendai, March 7, 2019 [招待講演]
- [2] A. Hishikawa, "Laser tunneling ionization imaging of D₂ in circularly polarized intense laser fields", The 10th Asian photochemistry conference (APC 2018), Taipei, Taiwan, December 17, 2018 [招待講演]
- [3] A. Hishikawa, "Laser tunneling imaging of molecular photoexcitation", Ultrafast dynamic imaging of matter (UFDIM2018) & High intensity coherent nonlinear optics school (HICONO), Crete, Greece, October 1, 2018 [招待講演]
- [4] A. Hishikawa, "Photoelectron transversal momentum distribution from D₂ in circularly polarized intense laser fields", International on many particle spectroscopy of atoms, molecules, clusters and surfaces (MPS 2018), Budapest, Hungary, August 22, 2018 [招待講演]

[5] A. Hishikawa, "Visualizing photoabsorption of NO by ultrafast laser tunneling ionization", Physical chemistry colloquium 2017@Sendai, Sendai, Japan, September 19-20, 2017 [招待講演]

[6] T. Endo, A. Matsuda, M. Fushitani, T. Yasuike, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, A. Hishikawa, "Tunneling ionization imaging of photoexcitation of NO by ultrafast laser pulses", XXX international conference on photonic, electronic and atomic collisions (ICPEAC 2017), Cairns, Australia, July 25-August 2, 2017 [招待講演]

[7] A. Hishikawa "Imaging photoabsorption of NO by ultrafast laser tunneling ionization", The 9th Asian photochemistry conference (APC 2016), Nanyang, Singapore, December 4-8, 2016 [招待講演]

[8] 菱川 明栄 「強レーザーパルスによる超高速反応イメージング」, 第 10 回分子科学討論会 2016, 神戸ファッションマート, 神戸, 2016 年 9 月 13-15 日 [招待講演]

[その他]

ホームページ等

<http://photon.chem.nagoya-u.ac.jp/Home.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：森下 亨

ローマ字氏名：MORISHITA, Toru

所属研究機関名：電気通信大学

部局名：量子科学研究センター

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：20313405

(2)研究協力者

研究協力者氏名：伏谷瑞穂

ローマ字氏名：FUSHITANI, Mizuho

研究協力者氏名：松田晃孝

ローマ字氏名：MATSUDA, Akitaka

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。