

令和元年6月4日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05496

研究課題名(和文) 気相分子の実時間光電子分光法の開発

研究課題名(英文) Time domain photoelectron spectroscopy of gas-phase molecules

研究代表者

峰本 紳一郎 (Minemoto, Shinichirou)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：90323493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、時間分解光電子分光法を開発することを目的にし、自由電子レーザーFELを用いた超高速光電子回折法の技術開発を行った。特に、同期技術の確立に主眼を置いて開発研究を行った。

例えば、Ar原子からの光電子において、光学レーザーとEUV-FELの時間が一致したときにのみ現れるサイドバンドの観測に成功した。理論計算によってこのサイドバンドを再現し、時間ジッターの評価を行った。また、光学レーザーによって配列した二酸化炭素分子の光電子角度分布を測定した。この角度分布は理論シミュレーションとよく一致しており、私たちの方法論が正しいことを示している。時間分解光電子ホログラフィの観測は目前に迫っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超短パルスレーザーを用いた超高速に進行する現象のダイナミクス研究によって、化学反応の本質を理解できるため、多くの研究者が興味を持って研究を続けている。特に、化学反応とは、分子の中で原子の位置が変化することを表す現象であり、構造の変化を観測することが、化学反応の本質に迫る直接的な手段である。光電子回折法はその有力な手段の一つであり、本研究によって光電子回折の実現直前まで迫ることが可能になった。

研究成果の概要(英文)：The present study aims to observe the structural dynamics during ultrafast photochemical reactions by the photoelectron diffraction using the free electron laser (FEL), in the extreme ultraviolet (EUV) regions. I focused on developing the time-resolved photoelectron spectroscopy by synchronizing the optical laser and EUV-FEL pulses.

One example is the sideband spectra of Ar 3p photoelectrons by the optical laser and EUV-FEL pulses, which appear only when the two pulses are temporally overlapped. The observed intensities and the angular distributions of sidebands are reasonably reproduced by theoretical simulations by considering the timing jitter between the two pulses.

Another examples are the photoelectron angular distributions of CO₂ molecules nonadiabatically aligned by optical laser pulses. The observed alignment dependence of the angular distributions is well reproduced by theoretical simulations, which ensures the validity of our time-resolved measurement methodology.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：光電子分光 自由電子レーザー 高次高調波発生 配列分子 時間分解分光

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

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザー技術の進展に伴い、超高速に進行する光化学反応の研究が精力的に行われているが、これまでは多くが電子状態変化の観測に限られていた。近年、X線・極紫外領域の超短パルスである自由電子レーザー (FEL) が出現し、光化学反応における「分子構造の変化」を直接観測することができるようになりつつある。本研究代表者らはこれまで、X線回折と電子線回折の弱点を補う手法として、気相分子版の光電子ホログラフィである「光電子回折法」に着目し、日本のX線 FEL (XFEL) 施設 SACLA にて光電子回折実験を行い、XFEL によって気相分子の構造決定が可能であることを示してきた (参考文献[1])。

2. 研究の目的

本研究では、超短パルス X 線パルスと可視・紫外のレーザー光を組み合わせ、光電子回折法を用いて、超高速分子化学反応を可視化することを目的としている。特に、光電子回折法が最も得意とする光異性化反応に着目し、超高速に進行する光化学反応の可視化、すなわち「分子ムービー」を撮影するためのプロトコルを確立する。

3. 研究の方法

超高速光電子回折法を実現するためには、試料分子を空間的によく揃える (分子配列) こと、比較的短時間でデータを取得できること、FEL と光学レーザーの遅延時間を信頼性良く制御すること、の3点が重要である。そのため、イオン化断面積の大きい極端紫外の FEL (EUV-FEL) を用い、光学レーザーとの同期実験を行った。遅延時間を変えながら試料分子から生成する光電子の角度分布を測定し、時間依存性の大きな現象を探索した。

4. 研究成果

(1) 超短パルス EUV-FEL と光学レーザーによる 2 色超閾イオン化信号の観測 (論文[4])

高強度レーザー電場中に存在する原子や分子を EUV 領域の光子でイオン化した際、レーザー電場の光子エネルギー分だけ光電子がエネルギーを獲得・放出したようなサイドバンドピークがみられる。この 2 色超閾イオン化信号は、高強度レーザーと EUV 光とが時間的に一致しているときのみ観測できることから、サイドバンドの強度や次数分布を調べることによって、光学レーザーと EUV-FEL との時間的重なりやパルス幅などを評価することができる。このような動機から、Ar 原子などに対して、サイドバンドの観測を行った。

実験では、EUV-FEL (33 eV、数百 fs) と光学レーザーの出力 (1.55 eV、~500 fs) を同時に Ar 試料に集光照射した。その結果得られた光電子の 2 次元イメージを逆アーベル変換することによって 3 次元分布が得られる (図 1)。EUV-FEL のみを照射した場合 (a)、Ar⁺ の終状態に対応する Ar 3p 光電子リングが観測された。ここに、ピーク強度 4×10^{13} W/cm² の Ti:sapphire レーザーを併せて照射すると (b)、光電子のメインリングから Ti:Sapphire レーザーの光子エネルギー分離した間隔で複数のサイドバンドが観測された。

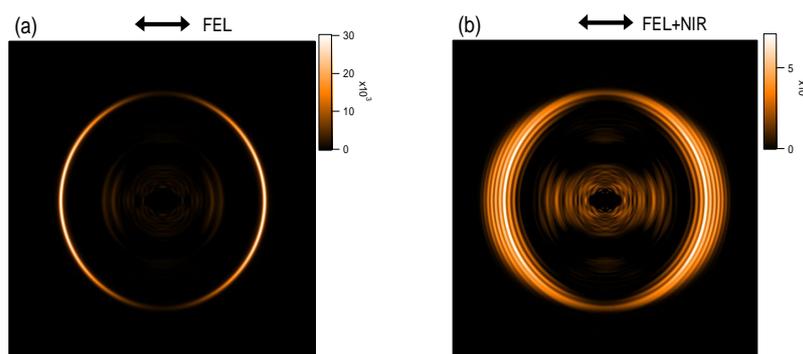


図 1: 逆アーベル変換によって得られた Ar 原子の光電子の 3 次元運動量分布。(a) FEL のみを照射した場合。(b) FEL と同時にピーク強度 4×10^{13} W/cm² の Ti:sapphire レーザーを併せて照射した場合。Ti:sapphire レーザーの光子分離した間隔でサイドバンドが観測される。

ここで、サイドバンドの Ti:sapphire レーザー強度への依存性は、光電子の波動関数を Volkov-state で記述することによって解釈できる。さらに、EUV-FEL と Ti:sapphire レーザーとの時間ジッター約 1 ps を考慮することにより、サイドバンドの相対強度や角度分布をも定量的に再現できた。すなわち、サイドバンドの強度や角度分布から時間ジッターを評価できることが分かった。

(2) 配列した分子からの時間分解光電子スペクトルの観測 (論文[2])

比較的強度の強い超短パルス光学レーザーを分子に照射すると、コヒーレントに回転波束が励起され、時々刻々分子の向きが変化する。この非断熱的配列過程を利用し配列した二酸化炭素分子を試料とし、EUV-FEL によって生成する光電子角度分布の配列依存性を調べた。ここで、上述したように、EUV-FEL パルスと光学レーザーとの遅延時間には 1 ps ほどの時間ジッターが必然的に伴っている。そこで、光電子のイメージと同時にフラグメントイオンの 2 次元イメージを測定し、フラグメントイオンの分

布を基にしてショットごとにイメージを並べ替えることによって、より精密に光電子角度分布の配列依存性を得た。

図 2 上にフラグメントイオン (CO^+) から評価した CO_2 分子の向きの遅延時間 (Δt) 依存性を示す。分子の向きを表す指標として、 $\langle \cos^2\theta \rangle$ (θ はフラグメントイオンの検出された角度) の平均値を用いており、ランダム配列では $1/3$ 、完全配列では 1 となる。ポンプ光照射後、 $\langle \cos^2\theta \rangle$ が時々刻々変化する様子が分かる。図 2 下にはランダム配列 ($\Delta t = -0.4$ ps)、偏光方向に直交 ($\Delta t = 22.0$ ps)、平行 ($\Delta t = 43.6$ ps) のときに、HOMO から放出される光電子の角度分布を示す。特に分子の向きが EUV-FEL の偏光と平行な時、ランダム配列のときとは光電子の角度分布が大きく異なることが分かる。これは分子軸方向による双極子モーメントの違いを反映しており、理論計算ともよく一致している。

このように、時間分解光電子分光もスムーズに進められることが分かり、最終目標である時間分解光電子ホログラフィは目前に迫っている。

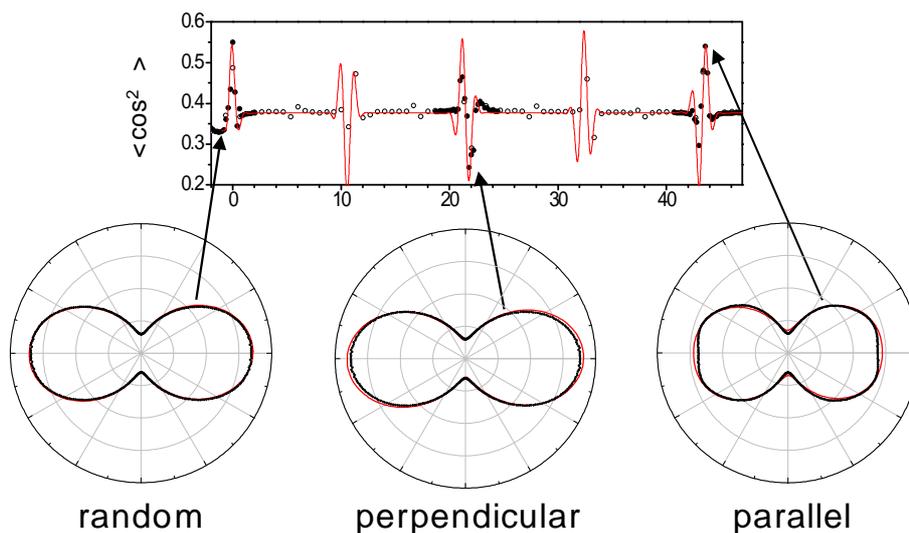


図 2: (上) CO_2 分子の向きを表す指標 $\langle \cos^2\theta \rangle$ の遅延時間依存性。(下) 遅延時間 -0.4 ps (ランダム)、 22.0 ps (偏光に直交)、 43.6 ps (偏光に平行) なときに HOMO から放出される光電子の角度分布。

【参考文献】

[1] K. Nakajima *et al.*, *Sci. Rep.* **5** 14065 (2015).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

[1] (査読あり、DOI:10.1088/1361-6455/ab0580) 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: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **52** 065602 (2019).

[2] (査読あり、DOI:10.1088/2399-6528/aaedd3) S. Minemoto, H. Shimada, K. Komatsu, W. Komatsubara, T. Majima, S. Miyake, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, M. Yabashi, P. Declava, M. Stener, S. Tsuru, and A. Yagishita, “Time-resolved photoelectron angular distributions from nonadiabatically aligned CO_2 molecules with SX-FEL at SACLA,” *J. Phys. Commun.* **2** 115015 (2018).

[3] (査読あり、DOI:10.1088/1361-6455/aae578) H. Shimada, S. Minemoto, K. Komatsu, W. Komatsubara, S. Yoshida, T. Majima, T. Mizuno, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, M. Yabashi, and A. Yagishita, “Photoelectron spectroscopy of Rydberg excited states in singly charged molecular ions CS_2^+ by NIR laser pulses,” *J. Phys. B: Atomic, Molecular, and Optical Physics* **51** 225601 (2018).

[4] (査読あり、DOI:10.1088/1361-6455/aab257) 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: Atomic, Molecular, and Optical Physics* **51** 075601 (2018).

[5] (査読あり、DOI:10.1103/PhysRevA.98.023416) W. Komatsubara, S. Minemoto, and H. Sakai, “Electron-wave-packet dynamics extracted from the ellipticity dependence of high-order harmonic generation in benzene molecules,” *Physical Review A* **98** 023406 (2018).

[6] (査読あり、DOI:10.1038/srep38654) S. Minemoto, T. Teramoto, H. Akagi, T. Fujikawa, T. Majima, K. Nakajima, K. Niki, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, K. Tono, S. Turu, K. Wada, M. Yabashi, S. Yoshida, and A. Yagishita, “Structure determination of molecules in an intense laser field by femtosecond photoelectron diffraction using an X-ray free-electron laser,” *Sci. Rep.* **6** 38654 (2016).

〔学会発表〕(計 27 件)

[1] (International, invited) S. Minemoto, “Time-resolved photoelectron spectroscopy of atoms and molecules using EUV-FEL and ultrashort laser pulse,” International workshop on theory for attosecond quantum dynamics, Chofu, June 2018.

[2] (International) Shinichirou Minemoto, Hiroyuki Shimada, Kazma Komatsu, Wataru Komatsubara, Takuya Majima, Tomoya Mizuno, Shigeki Owada, Hirofumi Sakai, Tadashi Togashi, Shintaro Yoshida, Makina Yabashi, and Akira Yagishita, “Two-color above threshold ionization of atoms by using femtosecond XUV free electron laser and NIR laser pulses,” XXI International Conference on Ultrafast Phenomena, Germany, July 2018.

[3] (International, invited) S. Minemoto, “Femtosecond structure determination of molecules in an alignment laser by photoelectron diffraction with a XFEL,” International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics & 19th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, Australia, Aug. 2017.

[4] (招待講演) 峰本紳一郎, 「SACLA を用いた光電子回折による構造可視化: 超高速化学反応の時間発展可視化に向けて」, 第3回放射光連携ワークショップ、東京都千代田区、2016年9月

[5] (International) S. Minemoto, T. Teramoto, H. Akagi, T. Fujikawa, T. Majima, K. Nakajima, K. Niki, S. Owada, H. Sakai, T. Togashi, K. Tono, S. Tsuru, S. Yoshida, K. Wada, M. Yabashi, and A. Yagishita, “Femtosecond structure determination of molecules in an alignment laser by photoelectron diffraction with an XFEL,” The 16th International Conference on X-ray Lasers, Nara, May 24 2016.

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：島田 紘行

ローマ字氏名：Shimada, Hiroyuki

研究協力者氏名：柳下 明

ローマ字氏名：Yagishita, Akira

研究協力者氏名：水野 智也

ローマ字氏名：Mizuno, Tomoya

研究協力者氏名：間嶋 拓也

ローマ字氏名：Majima, Takuya

研究協力者氏名：水流 翔太

ローマ字氏名：Tsuru, Shota

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。