

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05739

研究課題名(和文) 光励起分子の赤外強光子場誘起トンネルイオン化過程の研究

研究課題名(英文) Tunnel ionization of photo-excited molecules by infrared intense laser pulses

研究代表者

奥西 みさき (OKUNISHI, MISAKI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80224161

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：光励起した電子励起状態にある分子の赤外フェムト秒レーザーパルス照射による強光子場誘起トンネルイオン化過程についての研究を行った。本研究では二酸化窒素分子の波長400nmの紫外光励起により生成した電子励起状態からのトンネルイオン化を観測することで、電子励起状態およびその緩和過程についての知見が得られることを確認した。このことは本手法が分子の光励起状態の励起状態の動的過程をフェムト秒の時間スケールで研究する新しい手法としての可能性を開くものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の光励起状態でのエネルギー移動や解離過程などの動的過程を、高強度フェムト秒レーザーパルスによる励起分子のトンネルイオン化とそれに引き続き起こる電子再散乱過程により観測することは、励起分子の分子軌道や分子構造の変化をフェムト秒のオーダーで直接観測できる点で非常に有用である。本研究はそのため必要となる様々な実験要素を確認することを目的として実験を行った。その結果確かに光励起分子からのトンネルイオン化による信号が確認され、今後の展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have carried out experimental study of tunnel ionization of photo-excited molecules using infrared femtosecond laser pulses. In this study, we observed the tunnel ionization of excited nitrogen dioxide molecule by 400 nm femtosecond laser pulses and obtained some information of the dynamics of the photo-excited molecules. It shows that this method can be used to study the dynamics of excited molecules on the femtosecond timescale.

研究分野：化学

キーワード：強レーザー場 トンネルイオン化

1. 研究開始当初の背景

光励起分子の超高速ダイナミクスを理解するためには、光励起した分子の分子構造の時間変化と電子構造の時間変化の両方の情報を得ることが必要である。我々は、高強度赤外フェムト秒レーザーを用いた過渡分子のトンネルイオン化とそれに続く再散乱過程で生成する電子およびイオンの測定から、分子構造や電子構造の時間変化を追跡できるのではないかと考え、そのために必要な基盤技術の開発を行ってきた。高強度フェムト秒レーザー光を集光することで、ピーク強度が $10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ を超えるレーザーパルスが得られる。このような高強度光子場中では、原子・分子内の電子が光電場から受ける力が、分子内の価電子が受けるクーロン力と同程度以上となり、分子内のクーロンポテンシャルに歪みが生じ、電子がトンネル効果により歪んだクーロンポテンシャルから浸みだして放出されるトンネルイオン化が支配的となる。トンネルイオン化確率の電場偏光角依存性は、トンネル電子を放出する外殻分子軌道の空間的広がり依存しており、分子軌道のローブの広がった方向に確率が高く、節のある方向では確率が急激に減少することが知られている。従って、励起分子のトンネルイオン化確率の偏光角依存性の測定から、励起分子軌道の形状についての情報を得ることが可能となる。また、強光子場により放出されたトンネル電子の一部は、振動する光電場による親分子への再衝突・再散乱過程を経て、高エネルギー再散乱電子として放出される。電子の再散乱過程は第一段階のトンネル電子放出過程と後続過程としての電子・イオン衝突過程からなり、後者の電子・イオン微分散乱断面積は分子構造の情報を含むことから、光励起分子の角度分解再散乱電子スペクトルに観測される再散乱電子回折から、分子構造の時間変化の情報を得ることが可能となる。我々はこれまで、基底状態にある原子・分子の角度分解再散乱電子スペクトルの実験を行い、再散乱電子の空間運動量分布がトンネルイオン化確率と電子・イオン微分散乱断面積の積で表せることを初めて実験的に証明し、電子運動量分布から分子構造の情報が抽出できることを理論計算との比較から示してきた[1]。そこで次の段階として、光励起分子のトンネルイオン化確率の偏光依存性の測定から光励起分子の励起分子軌道の形状に関する情報を得る手法を確立することが必要となっていた。

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は光励起分子のトンネルイオン化過程が、フェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ・プローブ実験で実際に観測できるか確かめることにある。一般に光励起状態のイオン化ポテンシャルは電子基底状態に比べて小さいのでトンネルイオン化実験で通常用いられる波長 800 nm 付近の近赤外パルスではトンネルイオン化より低い強度で起きる多光子イオン化が主に起こっていると考えられる。そこで本研究ではイオン化確率が低い長波長の高強度赤外フェムト秒パルスを用いて光励起分子のトンネルイオン化が観測できるか確かめる。さらに基底状態にある大量の分子からの強光子場によるイオン化が十分抑制された状態で、励起分子からのイオン化だけが観測される条件を探る。なぜなら、バックグラウンド信号となる基底状態からのイオン化が観測されないことは、信号強度の弱い励起状態からの再散乱電子を測定するのに重要な条件となるからである。第二の目的は、光励起分子が励起光の偏光方向と平行な方向に分子の遷移双極子モーメントが整列されていることから、励起光の偏光方向に整列した分子のトンネルイオン化確率がイオン化レーザーの偏光方向に対して変化していく様子が実際に観測できるか確認し、それがどのように励起分子の分子軌道の形状を反映するか調べることである。さらに、トンネルイオン化で放出された電子の親イオンによる再散乱電子が観測可能か確認し、将来の光励起分子の再散乱電子分光による電子回折実験の可能性を探る。

3. 研究の方法

実験はフェムト秒レーザーパルスによるレーザーポンプ・プローブ法で行った。パルス幅 100fs・繰返周波数 1kHz・最大出力 1.2-1.5mJ/pulse の再生増幅チタンサファイアレーザーの出力(波長 805 nm)を 1:9 で分割し、前者の第二高調波(波長 402.5 nm)をポンプ光としてターゲット分子である二酸化窒素分子に照射励起する。後者の光を光パラメトリック増幅器(OPA)で波長変換

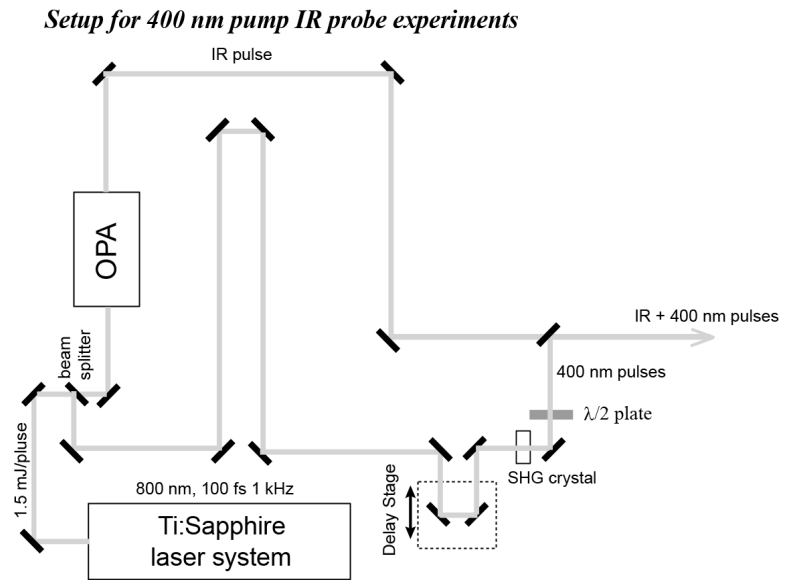


図 1 実験光学配置概念図

し赤外フェムト秒パルスを生じ、イオン化のためのプローブ光とし、ポンプ光同軸上に入射し、ポンプ光により励起された励起分子に集光しイオン化を引き起こす。(図 1)イオン化により生成したイオンおよび電子を飛行時間型質量分析器および飛行時間型電子分光器で検出する。イオン化に対するポンプ光とプローブ光の遅延時間依存性を、光学遅延ステージで遅延時間を変化させながらイオンを検出することで測定した。またポンプ光とプローブ光の偏光角依存性は $\lambda/2$ 波長板でポンプ光の偏光角を回転させることで測定した。

4. 研究成果

本研究では二酸化窒素分子の波長 400nm 付近の紫外光励起過程をターゲットとし、赤外フェムト秒強レーザーパルスのイオン化で生成したイオンを観測するポンプ・プローブ実験を行った。図 2 に波長 1750 nm のピーク強度 $1.5 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ の赤外レーザーパルスのイオン化により生成したイオン収量のポンプ光とプローブ光の遅延時間 (Δt) 依存性を示す。全イオン収量がピークとなる時刻を時間原点にとってある。イオン収量は励起直後に強いピーク構造を示し、レーザーパルス幅(約 100fs)に近い速度で急速に緩和する。ただし信号は完全にゼロにはならずその後は非常にゆっくりと(少なくとも数十 ps 以上の時間スケールで)緩和していく。これは、二酸化窒素分子は 400nm 光励起後、この電子励起状態 ($\tilde{A} \ ^2B_2$) から速やかに(数十から数百 fs で)電子基底状態 ($\tilde{X} \ ^2A_1$) の高振動励起状態へと緩和するとい

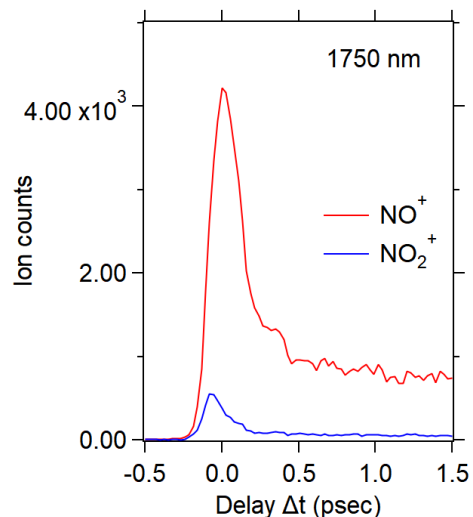


図 2 親イオン NO_2^+ とフラグメントイオン NO^+ のイオン収量のポンプ・プローブ光遅延時間依存性

う従来の知見を支持するものである。すなわち励起直後のピークは電子励起状態からのイオン化に対応し、その後の緩やかに緩和する成分は電子基底状態の高振動励起状態からのイオン化

と考えられる。

また、イオン化により生成した親イオン NO_2^+ とフラグメントイオン NO^+ がそれぞれ観測されている。我々がポンプ光として利用した紫外光の波長は正確には 402.5 nm でありこれは NO_2 分子の解離限界に対応する 398 nm より十分高いので光励起状態からの解離はない。従って、解離生成 NO^+ イオンはイオン化に用いたプローブ光赤外パルスにより生成する。測定結果では、まず親イオンの収量にピークをつけた後で数十フェムト秒の遅れでフラグメントイオンのピークが現れている。これは、赤外パルスによりまず親イオンが生成され、その後 100 フェムト秒のレーザーパルス内でさらにイオンの励起状態への多光子解離が起こっていることを示唆している。最小にポンプ光とプローブ光の時間的な重なりは小さい場合、プローブ光パルスの実効強度が低いため赤外の多光子解離が起こり難いことと、光励起直後ではフランクコンドンの生成するイオンの基底状態が多光子解離しにくい条件にあるため親イオンが観測されると考えられる。その後分子の形状の変化などにより多光子解離がしやすい状態へと移り、フラグメントイオンが観測されるようになる。

この測定のレーザー強度での自由電子が電場から受けるエネルギーの平均値であるポンデロモティブエネルギー (U_p) は 4.3 eV であった。二酸化窒素分子の光励起状態からの断熱イオン化エネルギー (IP) は約 7 eV 弱であり、トンネルイオン化の目安である $2U_p > \text{IP}$ の条件をこのレーザーパルスは満たしていることから、トンネルイオン化が主に起こっていると考えられる。

同様の実験を 1450 nm, 1550 nm, 1650 nm でも行い、ほぼ類似の時間依存性の結果を得ている。ただし、ピーク付近のイオン化強度とゆっくりと緩和する遅い成分における強度の比がレーザー光の波長と光強度により変化することがわかった。これは電子励起状態からのトンネルイオン化強度と電子基底状態の高振動励起状態からのイオン化強度が波長や光強度により変化していることを示している。特に短波長で強度が強くなるほどイオン化における飽和に対応する集光領域にある励起分子数の減少が顕著に観測され、強度の弱い遅い成分からのイオン化によるイオン収量の割合が相対的に増加する。

次に図2と同じ条件で測定した全イオン収量のポンプ光とプローブ光の偏光方向に対する依存性を図3に示す。上図の励起直後の強いピーク位置では、ポンプ光とイオン化光が平行な場合に強くイオン化信号が観測される依存性を示すのに対し、下図の遅い緩和成分位置での依存性は非常に小さいことがわかる。トンネルイオン化確率は、電子を放出する分子軌道の性質に強く依存することから、この実験結果は異なる形状の電子状態からのイオン化を観測しているためであると推測される。

この光励起の遷移双極子モーメントは二酸化窒素分子の 0-0 方向を向いているので、従来のトンネルイオン化の考え方からいけば、電子を放出する分子軌道が 0-0 方向を向いておりそれに垂直方向に節を持つ形

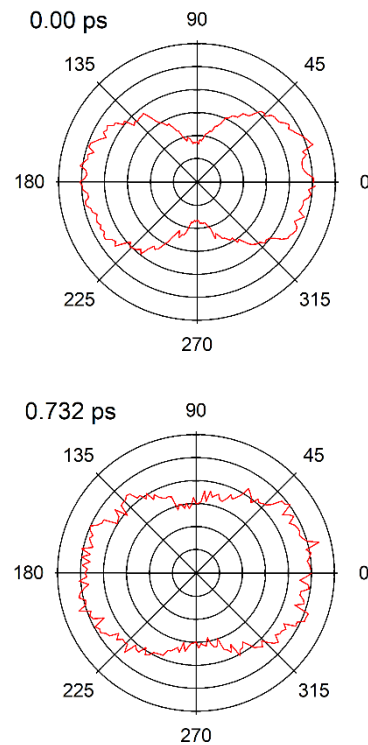


図 3 全イオン収量のポンプ光とプローブ光の偏光方向依存性。横軸方向は両者が平行で、縦軸方向は垂直な場合に相当する。

状をしているのではないかと考えられる。一電子分子軌道表示ではこの光励起は基底電子状態 $(\dots)(b_2)^2(a_1)$ から励起電子状態 $(\dots)(b_2)(a_1)^2$ への遷移とされている。従って両者とも最もエネルギーの最も高い分子軌道は a_1 であり、同じ軌道からのトンネルイオン化の偏光方向依存性に差はないはずであり、実験結果と矛盾する。この矛盾は以下のように考えることで解消される。光励起状態の電子配置は $(\dots)(b_2)(a_1)^2$ が最も主要な成分であるが実際には同じ B_2 対称性を持つ様々な電子配置が混ざっている。さらに (a_1) 軌道からのイオン化では励起状態のイオンが生成してしまうことから IP は 7eV ではなく電子基底状態と同じ約 10eV 程度になる。トンネルイオン化確率は IP に強く依存し、IP が小さいほど急激に増加する。従ってこの電子励起状態からのトンネルイオン化に寄与している分子軌道はイオンの基底状態へのイオン化を伴う $(\dots)(b_2)^2(nb_2)$ の電子配置成分における (nb_2) 軌道であると考えられる。ここで (nb_2) 軌道は b_2 対称性を持つ非占有軌道の中で最もエネルギーの低いものを指している。この軌道は b_2 対称性で 0-0 方向に垂直方向に節を持つことから実験結果と矛盾しない。一方基底状態からのトンネルイオン化では全対称な (a_1) 軌道からのイオン化により基底状態のイオンが生成することから、強い偏光方向依存性は期待されない。

さらに光励起分子からのトンネルイオン化により生成した光電子のエネルギースペクトルも測定した。その結果、確かに再散乱電子によるプラトー構造が電子スペクトルに観測され、このレーザー強度に対応する電子スペクトルのカットオフが測定されることも確認した。これによりレーザー強度を実験的に決定した。ただし、この時の再散乱電子の衝突エネルギーはせいぜい 15-30eV 程度であり、励起分子の構造決定を再散乱電子スペクトルから行うためには、より長波長での高エネルギー衝突条件下での測定が必要となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuta Ito, Misaki Okunishi, Toru Morishita, Oleg I. Tolstikhin, Kiyoshi Ueda1	4. 巻 97
2. 論文標題 Rescattering photoelectron spectroscopy of heterodiatom molecules with an analytical returning photoelectron wave packet	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 053411-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.97.053411	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuta Ito, Richard Carranza, Misaki Okunishi, Robert R. Lucchese, and Kiyoshi Ueda	4. 巻 96
2. 論文標題 Extraction of geometrical structure of ethylene molecules by laser-induced electron diffraction combined with ab initio scattering calculations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 53414
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.96.053414	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Misaki Okunishi, Yuta Ito, Vandana Sharma, Shejuty Aktar, Kiyoshi Ueda, Robert R. Lucchese, Andrey I. Dnestryan, Oleg I. Tolstikhin, Shunsuke Inoue, Hirokazu Matsui, and Toru Morishita	4. 巻 100
2. 論文標題 Rescattering photoelectron spectroscopy of the CO ₂ molecule: Progress towards experimental discrimination between theoretical target-structure models	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 053404-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevA.100.053404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Misaki Okunishi
2. 発表標題 Angle-resolved photoelectron momentum distributions of rescattering electrons from small molecules in intense laser fields
3. 学会等名 Mini-Symposium on “Electronic and Structural Dynamics”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤 雄太, 奥西みさき, 森下亨, Oleg I. Tolstikhin, 上田潔
2. 発表標題 NOおよびCO分子の再散乱電子分光と再散乱電子波束を用いた解析
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Ito, Richard Carranza, Misaki Okunishi, Robert R. Lucchese, Kiyoshi Ueda
2. 発表標題 Rescattering Electron Spectroscopy And Geometric Structure Retrieval On C2H4 Molecule
3. 学会等名 International Workshop on Photoionization & Resonant Inelastic X-ray Scattering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta Ito, Richard Carranza, Misaki Okunishi, Robert R. Lucchese, Kiyoshi Ueda
2. 発表標題 Structural retrieval of C2H4 molecules by laser induced rescattering photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Aktar Shejuty, Ito Yuta, Okunishi Misaki, Lucchese Robert R., Morishita Toru, Ueda Kiyoshi
2. 発表標題 Extraction of electron-ion differential scattering cross sections for C2H6 by laser-induced rescattering photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Aktar Shejuty, 奥西みさき、上田潔
2. 発表標題 光励起二酸化窒素分子の赤外トンネルイオン化過程
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考