

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14431

研究課題名(和文) レーザーアシステッド電子衝突イオン化による分子内電子波動関数の超高速測定

研究課題名(英文) Ultrafast measurement of molecular electronic wavefunction by laser-assisted electron impact ionization

研究代表者

廣井 卓思 (Hiroi, Takashi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：20754964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒の時間分解能での分子の幾何学的構造及び分子の電子波動関数の測定のために、二つの独立した飛行時間型分析器を用いた電子衝撃イオン化観測装置を自作し、超短パルスレーザー存在下における、希ガス及び水素分子からの電子散乱及び電子衝撃イオン化の測定を行った。当初の目標の一つであった弾性散乱電子の一光子吸収の測定に成功した他、電子衝撃励起に続く多光子イオン化過程の測定にも成功し、本装置が分子の高励起振電状態や前期解離のダイナミクスの研究へ応用できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で製作した電子衝撃イオン化の観測装置は、パルス電子線を用いた装置としては世界最高の検出効率を達成しており、電子衝撃イオン化を時間分解測定へ応用する上で学術的に重要な研究であると考えている。また、本研究では気相の原子や分子に対する電子散乱過程の時間分解能の限界として考えられていたピコ秒の壁を破る一つの方法を提案した。本研究を進めることによって、フェムト秒の時間スケールで起こる化学反応について、分子の幾何学的な構造のみならず電子状態も含めて時間領域で観測することが可能になると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to observe the geometrical structure and the electronic wavefunction of a molecule, we developed an apparatus with the two types of time-of-flight analyzers for the measurement of electron impact ionization processes, and measured the electron scattering and electron impact ionization from rare gases and hydrogen molecules in an intense laser field. By using the apparatus, we successfully measured the one-photon absorption of elastically scattered electrons in a laser field. In addition, we also measured electron impact excitation processes followed by multiphoton ionization. This result shows that the dynamics of highly excited molecules and predissociation can be investigated by using our apparatus.

研究分野：物理化学

キーワード：電子状態 電子衝突イオン化 強光子場科学 電子衝撃励起

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

1. 研究開始当初の背景

(1) 分子の構造決定は、ジクロロエタンのゴーシュ型の発見などに始まり、近年では金属内包フラーレンやタンパク質など、様々な分子種に対して行われている。これは、分子の構造が機能や反応に直結する重要な情報であることを示している。分子の幾何学的構造(原子核の位置)は、電子線回折などの手法を用いることによって決定されてきた。しかし、分子内電子の波動関数(電子の位置)についての実験は非常に限られている。その中で最も用いられている手法が電子衝撃イオン化である。電子衝撃イオン化では、まず対象分子に電子を照射することによってイオン化を引き起こす。そして、散乱電子とイオン化により放出される電子を同時測定する。衝突過程で運動量とエネルギーが保存されることを利用すると、測定結果を分子内の電子の運動量分布に変換でき、これは波動関数に変換できる。この手法は、異なる準位の電子波動関数を分けて観測できるという特徴を持つ。

(2) 静的な構造が明らかになるにつれて、分子構造解析の主要な課題は動的な構造に移っていった。1990年代にフェムト秒レーザーが普及し始めたことによって、化学反応中の分子の構造変化をフェムト秒の時間スケールで追跡する研究が盛んに行われている。しかし、気相分子の幾何学的構造をフェムト秒の時間スケールで直接測定した例はなかった。それにも増して、電子の波動関数についての時間分解測定は皆無であった。その理由は、電子線散乱の測定の時間分解能に原理的な限界があるためである。化学種の構造変化の追跡は、パルス電子線を用いることで実現可能である。しかし、気相において電子散乱実験を行う際には、試料の広がりを見逃さず、電子線散乱の時間分解能はピコ秒が原理的に限界であった。そのため、例えば分子の解離や化学反応など、通常フェムト秒の時間スケールで起こる現象を追跡することは困難であった。

(3) 近年、このピコ秒の壁を破る新しい実験手法が本研究室で開発された。それが、レーザーアシステッド電子回折(LAED)と呼ばれる手法である。LAEDは、幾何学的構造の決定に用いられる電子線回折実験をレーザー場下で行う実験である。この実験では、レーザー場の存在下で起きた電子線回折のみを観測することが可能である。本研究室ではLAEDをフェムト秒パルスレーザーを用いて観測することに世界で初めて成功し、従来の手法では原理的に不可能であった200 fsの時間分解能での電子線散乱実験を達成した[Phys. Rev. Lett., 105, 123202 (2010)]。この手法により、分子の幾何学的構造についてはフェムト秒の時間スケールの測定が可能となった。そして、この手法を電子衝撃イオン化に応用することによって、電子の波動関数もフェムト秒の時間分解能で決めることが可能であると考え、本研究計画を策定した。

2. 研究の目的

(1) 分子の幾何学的構造の実験的観測には、電子線散乱が用いられる。しかし、気相の電子線散乱の場合には、電子の速度が光に対して有意に小さい点と、試料ガスの広がりとに起因する速度不整合と呼ばれる現象のため、ピコ秒以下の時間分解能での測定が原理的に不可能である。そのため、核間距離の変化などフェムト秒の時間スケールで進行する現象に対しては適用できなかった。この問題を解決するために近年開発されたレーザーアシステッド電子回折は、フェムト秒の時間分解能での分子の幾何学的構造の決定を可能にした。本研究では、この手法を応用して分子内の電子の波動関数をフェムト秒の時間分解能で測定することを目的とする。

(2) フェムト秒の時間分解能での分子内電子波動関数測定を達成するために用いる実験手法が、レーザーアシステッド電子衝撃イオン化(LAEII)である。LAEIIでは、電子衝撃イオン化をレーザー場下で行う。通常の電子衝撃イオン化では、散乱電子(E_s)と放出電子(E_e)のエネルギーの和は一定である。それに対してLAEIIの場合は、このエネルギーの和が光子エネルギーシフトする。

$$E_i (\text{入射電子のエネルギー}) = E_s + E_e + \text{IP} (\text{イオン化ポテンシャル}) + nh\nu (\text{光子エネルギー})$$

つまり、エネルギーシフトを起こしたイベントのみを抽出することによって、レーザー場下で起きた電子衝撃イオン化のみを観測することが実験的に可能になる。この実験では、時間分解能がパルスレーザーの時間幅のみで決まるため、フェムト秒の時間分解能が達成できる。

3. 研究の方法

(1) 製作した装置の概略を図1に示す。自作の電子銃から発生させたパルス状の電子線(パルス幅30 ps、エネルギー1000 eV)を試料ガスに照射する。そして、電子衝撃イオン化によって生じた散乱電子・放出電子それぞれを、独立した角度時間分解型検出器で測定する。電子衝撃イオン化の検出効率は1 count/sと見積もっている。さらに、電子の散乱点にパルスレーザー(パルス幅600 fs、中心波長800 nm、集光強度 10^{12} W/cm²)を照射することによって、レーザー場存在下での電子衝撃イオン化の観測を行う。本装置の特徴は、散乱電子と放出電子を非対称な配置で測定することである。従来の装置は、二つの電子を対称的な配置で測定していた。しかし、対称配置では著しく検出効率が低い。その理由は、多く(9割以上)の散乱電子が小角領域に散乱されるからである。本装置では、小角領域に特化して散乱電子を検出することで、従来の装置の100倍以上の捕集効率を達成する。

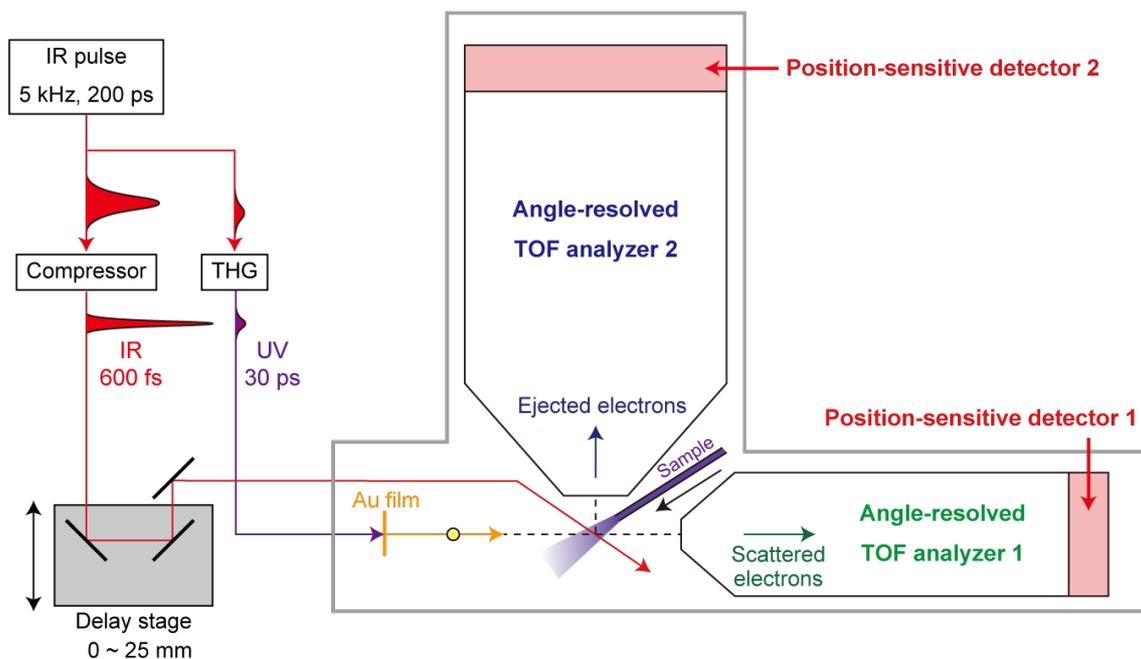


図 1. 製作したレーザーアシスト電子衝撃イオン化観測装置の概略

(2) 希ガス試料を用いて、レーザー場が存在しない条件下での電子衝撃イオン化を測定する。これは、二つの検出器を同期させ、一つの電子線パルスから同時に発生した高速電子と低速電子をコインシデンス測定することによって達成される。加えて、レーザー場下でエネルギーシフトを観測するために必要なエネルギー分解能 ($h\nu = 1.6 \text{ eV}$) を有していることを示す。

(3) パルス電子・パルスレーザー・ガスを時間的・空間的に同期させ、レーザー場下で希ガスに対して電子衝撃イオン化の測定を行う。そして、コインシデンス検出された高速電子と低速電子のエネルギーの和のスペクトルにおいて、一光子吸収・一光子放出に対応するサイドバンドとして現れる LAEII 過程の観測を行う。この際、弾性散乱の信号も同時に測定することによって、LAEII よりも二桁ほど高い検出効率で観測されると見積もられるレーザーアシスト弾性電子散乱 (LAES) についても観測を行い、光の場の中における電子線散乱の観測が適切に行われているかを確認する。

4. 研究成果

(1) 電子衝撃イオン化により生じる散乱電子と放出電子を、レーザーからの一光子吸収に相当する 1.6 eV 以下のエネルギー分解能でコインシデンス測定する装置を完成させた。まず、散乱電子用の飛行時間型分析器について、電子銃から発生させた $960 \sim 1000 \text{ eV}$ の直射電子の飛行時間を測定することによってエネルギー校正を行った。得られた飛行時間と電子のエネルギーの関係は、シミュレーションによって得られた値と良い一致を示し、 1 eV 以下のエネルギー分解能で散乱電子の検出が可能であることが示された。次に、低速電子用の飛行時間型分析器について、散乱点において高強度フェムト秒レーザーを集光することによって生じさせた希ガスの超閾電離 (ATI) を利用してエネルギー校正を行った。この時点での低速電子のエネルギー分解能は 1 eV 程度と見積もられた。

(2) 二つの飛行時間型分析器を(1)に記した方法によって独立に校正した後、それぞれの分析器に取り付けたディレーライン型検出器を同期させることによって、コインシデンス測定を行った。ヘリウム・ネオン・アルゴンを試料とした実験を行ったところ、生じた高速の散乱電子と低速の放出電子のエネルギーの和が、原子のイオン化ポテンシャルから計算される値と良い一致を示し、本装置によって電子衝撃イオン化過程を観測できることが明らかとなった。電子衝撃イオン化由来のコインシデンス信号は 1 秒当たり 1 カウント程度で観測され、当初の見積もり通りであった。また、アルゴンに関しては、 $3p$ 電子と $3s$ 電子それぞれの電子衝撃イオン化を同時に測定できることが示された。さらに、得られた電子衝撃イオン化のエネルギースペクトルを利用することによって、低速電子用の飛行時間型分析器のエネルギー校正をより精密に行った。その結果、生じた二つの電子のエネルギーの和を 1 eV 以下のエネルギー分解能で観測することが可能となった。高速電子と低速電子それぞれの飛行時間型分析器の先端にスキマーを導入することによって、入射電子パルスがビームダンパーに衝突した際に発生する二次電子由来のノイズを減らし、電子衝撃イオン化のコインシデンス信号に対するバックグラウンド信号を 10^{-3} 程度にまで抑えた。

(3) 製作した装置にフェムト秒レーザーを導入することによって、強レーザー場中での電子散乱及び電子衝撃イオン化の観測を行った。レーザーパルスと電子パルスの時間的・空間的動機は、金ワイヤーを用いた影絵法を用いて行った (Rev. Sci. Instrum., 82, 123105 (2011))。得られた弾性散乱の信号は、1光子のエネルギー (1.6 eV) だけエネルギーシフトした部分で有意に信号強度が強くなっており、これは LAES 信号に対応している。LAES 由来の信号の検出確率は、1 秒当たり 0.01 カウント程度であった。なお、今回達成した飛行時間型電子分析器を用いた LAES の観測は、世界的に見ても我々の研究グループでしか達成していない。

(4) (3)の実験では、電子パルスとレーザーパルスを同時に照射する実験であったが、電子パルスを照射してから適切な遅延時間の後にレーザーパルスを照射する実験を行った結果、電子衝撃励起に続く多光子イオン化過程を観測することができた。アルゴンを試料として実験を行った結果、電子衝撃励起によって生成した励起状態のアルゴン $(3p)^5(ns)^1$ ($n = 4 \sim 7$) からの多光子イオン化及び超閾電離を、散乱電子と光電子のエネルギー相関図上で異なるスポットとして観測できることが明らかとなった。また、光学禁制である $(3p)^5(4p)^1$ への遷移も観測され、本手法が光吸収では生成できない励起状態に対しても適用可能であることが示された。また、電子パルスとレーザーパルスの間の時間差を変化させることによって、各励起状態の緩和を実時間で観測できることも示し、本手法が高励起状態の寿命測定に応用できることが分かった。これは実験当初に計画していなかったことであり、電子衝撃励起に続く多光子イオン化過程の実験的観測はすでに報告があったものの (Phys. Rev. Lett., 94, 153201 (2005)) コインシデンス測定により様々な励起状態を区別して同時に観測することを示した点が新しい成果である。

(5) 試料として水素分子を用いることによって、(4)で示した実験を分子に対して行った。その結果として、水素分子の電子励起状態である $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$, $D^1\Pi_u$, $D'^1\Pi_u$ 状態からの多光子イオン化過程がそれぞれ区別して観測された。 C , D , D' 状態については、ポテンシャル曲線が H_2^+ の基底電子状態のポテンシャル曲線に近いことを反映して、イオン化過程において振動量子数が変化しないことが光電子のエネルギー分布から明らかとなった。また、 D 状態の $v > 2$ の振動状態に励起された水素分子については、 B' の連続状態を経由した前期解離によって $H(1s) + H(2l)$ を生成することが知られているが (J. Chem. Phys., 41, 2141 (1964)) この前期解離過程についても、 $H(2l)$ の三光子イオン化によって観測された。 D 状態からの前期解離過程は 1 ps 程度の寿命であることが知られており、今回の実験における電子パルスとレーザーパルスの間の時間差 (67 ps) においては完全に解離が終わっているものと考えられる。今後、より電子パルス及び遅延時間を短くすることによって、本手法が前期解離過程の実時間観測に応用できるものと考えている。

(6) LAEII 過程に関しては、レーザー場存在下における微分散乱断面積のわずかな上昇は見られたものの、より長時間の積算により明確な違いを観測する必要があると考えている。この点については、高繰り返しパルスレーザーや差動排気システムの導入によって解決されるものと考えている。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 10 件)

Takashi Hiroi 他、Electron impact excitation spectroscopy of excited H2 molecule、第 35 回化学反応討論会 (2019)

Takashi Hiroi 他、Electron impact excitation spectroscopy of Highly excited H2、The 4th STEPS Symposium on Photon Science (2019)

Takashi Hiroi 他、Photoionization of excited states of rare gas atoms prepared by electron impact excitation、日本化学会 第 99 春季年会 (2019)

Takashi Hiroi 他、Development of an apparatus for femtosecond laser-assisted (e,2e) experiments、International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2018 (2018)

Takashi Hiroi 他、Development of an apparatus for femtosecond laser-assisted (e,2e) experiments、XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (2018)

Takashi Hiroi 他、Laser-assisted electron impact ionization、The Third STEPS Symposium on Photon Science (2018)

Takashi Hiroi 他、Development of an apparatus for electron impact ionization in an intense laser field、International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2017 (2017)

廣井卓思 他、レーザーアシステッド電子衝突イオン化観測装置の開発、第 11 回分子科学討論会 (2017)

廣井卓思 他、レーザーアシステッド電子衝突イオン化の観測装置の開発、原子衝突学会第 42 回年会 (2017)

廣井卓思 他、レーザーアシステッド電子衝突イオン化の観測のための装置開発、第 14 回 AMO 討論会 (2017)

6 . 研究組織

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。