

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05549

研究課題名(和文) 高強度XFELを用いたサイト選択的化学分析法の開発

研究課題名(英文) Development of a site-specific chemical analysis method by using intense XFEL

研究代表者

伏谷 瑞穂 (Fushitani, Mizuho)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50446259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：内殻二重空孔状態を利用した新たな分子内サイト選択的化学分析法の基盤技術の開発および確立を目指し、イオン捕集機構をもつ磁気ボトル型光電子分光器装置を用いた電子・イオンコインシデンス計測システムの開発を行った。真のコインシデンス事象の割合を高めるため、電子およびイオンの検出効率の向上を図った。開発した装置を様々な原子分子に応用し、極紫外光の2光子吸収によって生成した内殻二重空孔状態に関する情報を、電子・イオンコインシデンスマップに基づいて明らかにすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、非線形イオン化で生じた多数の電子に加えてイオンも同時に検出するという、これまででない新規なアプローチを実現することで、内殻二重正孔状態の関与する原子分子の非線形光学応答の基本的現象を明らかにした。本手法では分子を構成する各原子に深く束縛されている内殻電子状態をプローブするため、分子全体に大きく広がった分子軌道を形成する価電子帯の電子を観測することでは得られない元素選択的かつ局所的な情報が得られると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed an electron-ion coincidence system using a magnetic bottle-type photoelectron spectrometer with an ion-collection scheme with the aim of developing and establishing a new type of site-specific chemical analysis method using properties of double-core-hole states. In order to increase true coincidence events, we improved detection efficiencies of electrons as well as ions. By applying the developed device to various atoms and molecules, we succeeded in obtaining information on double-core-hole states formed by two-photon absorption of EUV-FEL light based on electron-ion coincidence maps.

研究分野：物理化学

キーワード：非線形光学応答 電子イオンコインシデンス 極紫外・X線自由電子レーザー 内殻二重空孔 局所化学分析

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

1986年に Cerderbaum らの研究グループによって、内殻軌道に二つ空孔を生成した状態(内殻二重空孔状態)は分子内における元素周りの化学環境(結合状態)を鋭敏に反映することが理論的に提唱された[1]。このことは、分子を構成する各原子に深く束縛されている内殻電子状態をプローブすることにより、分子全体に大きく広がった分子軌道を形成する価電子帯の電子を観測することでは得られない、元素選択的かつ局所的な情報がもたらされることを意味した。実験的には、内殻準位をプローブできる放射光を用いた研究が進められた[2]。放射光による光イオン化によって内殻二重空孔状態の性質が調べられたものの、放射光を用いた場合には1光子吸収による線形過程が主要な過程であるため、内殻二重空孔状態のように二つの電子を同時にイオン化させる過程を効率的に引き起こすことは容易ではないことがわかってきた。これに対して、近年では、極紫外やX線領域における高強度自由電子レーザー(FEL)光を用いて、2光子吸収によって内殻二重空孔状態を生成するアプローチが有効であることが示された[3]。しかしながら、内殻電子の関与する多光子吸収過程では多数の電子ピークが幅広く重畳することが避けられないため、従来の簡便な電子分光計測では、微弱な非線形成分の電子信号を精度よく検出することは容易ではなかった。そこで、本研究では、各イオン化過程で生じる多価イオンを放出電子とともに同時に検出し、イオン種でラベル付けした光電子スペクトルを抽出・解析することにより、線形過程の電子信号に埋もれた微弱な非線形信号を精度良く取り出すことが可能になると考え、新たな計測手法の開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

光吸収によって分子内の異なる原子サイトに形成された2つの内殻空孔状態は吸収した原子サイトの周囲環境を鋭敏に反映した緩和過程を示す。本研究では、この内殻二重空孔状態を利用した新たな分子内サイト選択的化学分析法の基盤技術の開発および確立を目指し、極紫外・X線領域強レーザー場で誘起された内殻電子が関与する非線形光学現象の基礎過程を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

孤立系の原子分子を対象とし、極紫外域の高強度FEL光の2光子吸収過程によって生じた内殻二重空孔状態の緩和過程を精度よく検出できる、電子・イオンコインシデンス計測装置を開発する。電子計測には磁気ボトル型光電子分光器を使用する。この装置は永久磁石とソレノイドによる磁気ミラー効果を利用することにより、観測領域で生成した電子をほぼ全立体角にわたって捕集することができるため、高い捕集効率が要求されるコインシデンス計測において極めて有用である[4]。一方、イオン検出については、イオン捕集機構を磁気ボトル型光電子分光器に導入することで達成する。ここでは、静電レンズを2枚の電極板で構成し、生成イオンを検出器上に収束させるアプローチを採用する。その際、検出器の蛍光面上でイオンおよび電子の信号位置を確認しながら、イオンの観測領域が電子の観測領域と一致するように調整する。これにより、コインシデンス計測における偽事象の発生を著しく抑制することが可能となる。さらに、真のコインシデンス事象の割合を高めるため、大きな開口率(90%)をもつマイクロチャンネルプレート(MCP)検出器を導入して、電子およびイオンの検出効率の向上を図る。この装置を用いて、極紫外における電子イオンコインシデンス事象が正しく抽出できる測定条件を確立した後、内殻二重空孔に関する原子・分子の基礎的性質の解明に着手する。実験は理化学研究所のX線自由電子レーザー(FEL)施設SACLA(BL1)にて実施する。

4. 研究成果

(1) 真のコインシデンス事象の割合を改善するために、通常(60%)よりも大きな開口率(90%)をもつマイクロチャンネルプレート検出器の組立と装置への導入を行った。Xe原子の4d内殻イオン化で生じる電子とイオンとのコインシデンス計測から、電子およびイオンの検出効率が1.4倍以上向上したことを確認した。

(2) 先行研究において、2光子吸収過程によるXe原子の4dDCH状態の生成が予想よりも効率的に進行することが見出されており、その高効率な生成過程は4d-4p内殻軌道間における共鳴吸収に起因していることが示唆された[5]。そこで、この新奇な非線形応答現象の詳細を明らかにするために、Xe原子の場合よりも内殻軌道間共鳴遷移後のAuger過程を識別しやすいKr原子を標的とした実験を実施した。FELの光子エネルギーをKr3p-3d内殻状態間のエネルギーである120eV近辺に設定し、その中心波長および光強度を変化させ、Krの非線形イオン化で生じる

光電子を計測したところ、1光子過程では生成し得ない Kr 内殻 3p 準位のオージェ崩壊によって生じる光電子ピークが観測された(図 1)。この電子信号は光子エネルギーが 120 eV の時に最大収量を示し、FEL の光強度に対して 2 次の依存性を示したことから、Kr 原子の 3p 内殻空孔状態は Kr の内殻 3d 準位のイオン化の後、2光子目の光吸収により 3p-3d 内殻状態間における共鳴遷移によって生じていることが明らかとなった[6]。このような内殻軌道間遷移が関与した非線形光学応答の観測はこれまで例がなく、内殻空孔崩壊過程と競合しうる、極紫外域の高強度超短 FEL パルスを用いて初めて観測することに成功したといえる。この結果は効率的な内殻二重空孔状態生成を行う上で、内殻軌道間共鳴遷移の利用が有効な手段の一つであることを示している。

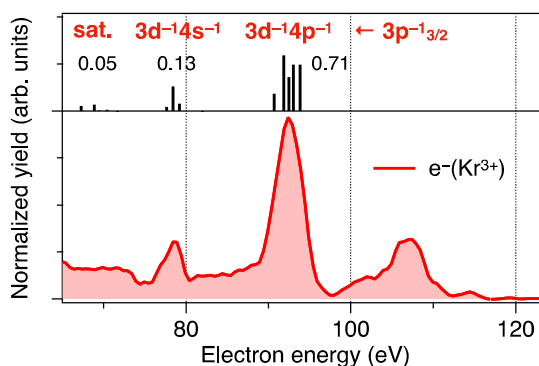


図 1 FEL(120 eV)照射で生じた Kr^{3+} イオンとの同時計測によって得られた電子スペクトル(下)および Kr^{3+} 3p_{3/2} オージェ電子のスティックススペクトル(上)

(3) 極紫外光や X 線の 2 光子吸収によって生成した様々な解離イオン種でラベル付けした光電子信号を抽出できることを実証するため、ヨウ素原子を 2 個含むジヨードメタン分子を対象として電子・イオンコインシデンス計測を行った。電子・イオンコインシデンスにおける偽のコインシデンス事象を抑制するため、イベントレートが ~ 0.20 counts/sec となる実験条件で測定を行う必要があった。極紫外 FEL 光(光子エネルギー 90eV)をジヨードメタンに照射することにより、ジヨードメタンの親分子イオンとともにヨウ素原子や炭化水素などの複数の解離生成イオンが検出された。このうち、3 つの解離イオンと電子一つとが同時に検出される 4 体コインシデンス事象を調べたところ、4 価および 5 価のジヨードメタンイオンの生成を示唆する光電子スペクトルが得られた。今回用いた光子エネルギーではこれらの価数をもつジヨードメタンイオンは 1 光子吸収では生じないため、2 光子吸収以上の非線形過程が起きていることが示唆された。本研究で導入したイオン捕集機構によって、解離イオン種を効率的に検出し、これを標識として用いることで、非線形過程に由来する光電子信号を抽出できることが確認された。

(4) FEL 同期レーザーを用いたポンプ・プローブ計測のシステム構築およびその光電子計測への応用を実施した。FEL 同期赤外レーザーパルス(1.58 eV)を用いた Xe 原子の 5p 光電子サイドバンド計測により FEL のパルス幅を評価したところ、およそ 30fs のパルス幅をもつことを確認した。さらに、FEL 同期レーザーを用いて、Xe の 2 重イオン化における Xe^+ 自動イオン化状態の崩壊過程の直接観測を行った[7]。ポンプ・プローブの時間遅延がゼロより大きくなると、0.3~1.7 eV のエネルギー領域に新たな電子ピークが複数観測された(図 2(a))。これらのピーク強度の時間依存性を調べたところ、1 ns 以上続く一定信号に加えて、 ~ 100 fs および ~ 300 ps の時定数をもつ二重指数関数的な減衰を示すことが明らかとなった(図 2(b))。観測されたスペクトル分布から、1 ns 以上の時定数をもつ遅い光電子信号は、 $Xe^{2+}(^3P_2)$ 状態に収斂する Xe^+ng リュードベリ状態 ($n \geq 7$) からイオン化して生じた光電子に帰属された。一方、フェムト秒およびピコ秒の時定数をもつ速い光電子は、Xe の 2 重イオン化過程で生じる ($Xe^{2+}(^1D)nd$ および ($Xe^{2+}(^1S)nd$ リュードベリ状態)に由来していることが示唆された。この結果は、FEL 同期レーザーを使用した時間分解シングルショット光電子計測が超高速電子放出過程を調べるための強力な手段となりうることを示している。

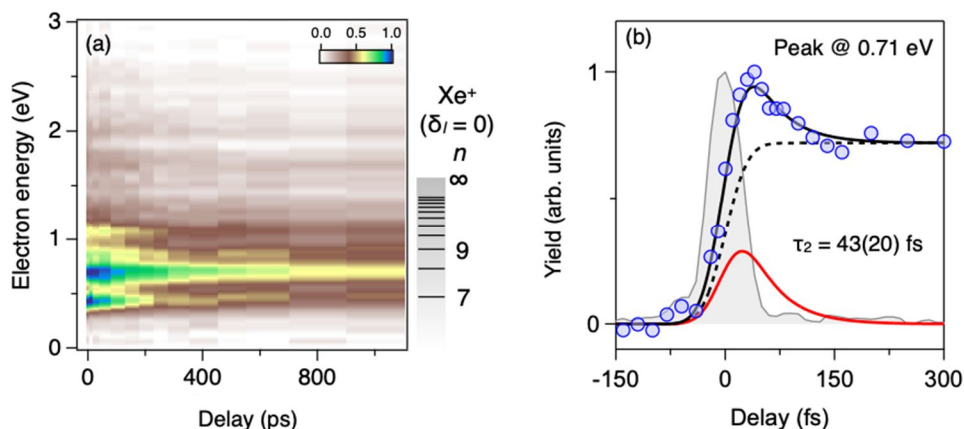


図 2 極紫外 FEL ポンプ光(40.8 eV, 30 fs)および FEL 同期赤外プローブ光(1.58 eV)による Xe の光電子スペクトルの 0-1000 ps における時間変化(a)および 0.71eV の光電子ピークの -150 ~ 300 fs における時間変化(b)

(5) 以上より、本研究では、磁気ボトル型電子イオンコインシデンス分光器を開発し、高強度 FEL を用いた非線形過程に関する研究に応用することに成功したと言える。本研究により、どのピークが内殻二重空孔由来のイオン種と相関しているのかを電子・イオンコインシデンスマップに基づき明らかにすることが可能となった。さらに、FEL の光強度および波長を掃引し、吸収経路の増大に伴う非線形過程の変化を捉えることによって、内殻電子の関与する非線形光学応答の基礎過程を明らかにすることが可能となった。また、FEL 同期レーザーを用いた時間分解計測が複数の内殻電子が関わる超高速緩和過程を追跡できる有用な計測手法であることが示された。今後、電子・イオンコインシデンスと時間分解計測を組み合わせた測定手法の開発に取り組んでいく予定である。

参考文献

- [1] L.S. Cerderbaum et al., J. Chem. Phys. **85**, 6513 (1986).
- [2] F. Penent et al, J. Electron Spectrosc.Relat. Phenomem. **204**, 303 (2015).
- [3] N. Berrah et al, PNAS, **108**, 16912 (2011).
- [4] Y. Hikosaka et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 113005 (2011).
- [5] M. Fushitani et al., Phys. Rev. Lett. **124**, 193201 (2020).
- [6] M. Fushitani et al., Phys. Rev. A (Letter) **107**, L021101 (2023).
- [7] M. Fushitani et al., Phys. Rev. A **104**, 023102 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fushitani Mizuho, Kawabe Yoshitaka, Fujise Hikaru, Yamada Makoto, Hasegawa Hiroka, Owada Shigeki, Togashi Tadashi, Nakajima Kyo, Yabashi Makina, Matsuda Akitaka, Hikosaka Yasumasa, Hishikawa Akiyoshi	4. 巻 104
2. 論文標題 Time-resolved shot-by-shot photoelectron spectroscopy of autoionizing Xe+ states by EUV-free-electron-laser and near-IR laser pulses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 23102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.104.023102	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 -

1. 著者名 伏谷瑞穂, 松田晃孝, 彦坂泰正, 菱川明栄	4. 巻 25
2. 論文標題 極紫外レーザー場におけるXe 原子の多電子-イオンコインシデンス分光: 非線形DCH状態生成過程の観測	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA利用者情報	6. 最初と最後の頁 272-277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Fushitani Mizuho, Yamada Makoto, Fujise Hikaru, Owada Shigeki, Togashi Tadashi, Nakajima Kyo, Yabashi Makina, Matsuda Akitaka, Hikosaka Yasumasa, Hishikawa Akiyoshi	4. 巻 107
2. 論文標題 Capturing transient core-to-core resonances in Kr in intense extreme-ultraviolet laser fields by electron-ion coincidence spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 L021101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.107.L021101	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 -

1. 著者名 M. Fushitani, Y. Hikosaka and A. Hishikawa	4. 巻 2020
2. 論文標題 Formation of Xe 4d double-core-hole states in intense EUV-FEL fields studied by multielectron-ion coincidence spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2020	6. 最初と最後の頁 78-79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 17件 / うち国際学会 13件）

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Nonlinear atomic processes in intense EUV-FEL fields studied by multielectron-ion coincidence spectroscopy
3. 学会等名 6th International Symposium on Intense Field, Short Wavelength Atomic and Molecular Processes (ISWAMP2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Multielectron-ion coincidence spectroscopy of atoms in intense EUV-FEL fields
3. 学会等名 The Great Scientific Exchange (SciX 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伏谷瑞穂
2. 発表標題 極紫外レーザーによる反応追跡と制御
3. 学会等名 GTRリトリート2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Nonlinear ionization of Xe 4d double-core-hole states by EUV-FEL fields
3. 学会等名 Frontiers of higher energy UV spectroscopy (#408), The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Electron-electron-ion coincidence experiments on nonlinear ionization of Xe atoms with intense EUV laser pulses
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 24 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伏谷 瑞穂, 小泉 舜矢, 田口 直人, 山田 誠, 藤瀬 光香, 大和田 成起, 富樫 格, 中嶋 享, 矢橋 牧名, 松田 晃孝, 彦坂 泰正, 菱川 明栄
2. 発表標題 電子-イオンコインシデンス計測によるKr原子の極紫外非線形内殻イオン化過程の観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伏谷瑞穂
2. 発表標題 極紫外自由電子レーザー場中Xe原子の多電子-イオンコインシデンス分光
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第41回年次大会 シンポジウム「高輝度短波長光源」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Ultrafast photoelectron spectroscopy of Rydberg Xe+ by using EUV-FEL and synchronized NIR laser pulses
3. 学会等名 SACLA Users' Meeting 2021, Breakout Sessions A1: Synchronized Optical Lasers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伏谷瑞穂
2. 発表標題 極紫外自由電子レーザーを用いた超高速非線形原子過程の光電子計測
3. 学会等名 第27回 FELとHigh-Power Radiation 研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Nonlinear ionization of Xe 4d double-core-hole states by EUV-FEL fields
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Electron-electron-ion coincidence experiments on nonlinear ionization of Xe atoms with intense EUV laser pulses
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 24 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Multielectron-ion Coincidence Spectroscopy of Nonlinear Atomic Processes in XUV
3. 学会等名 The 20th Gordon Research Conference on Multiphoton Processes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Observation of resonant core-to-core transitions of Kr in intense EUV-FEL fields
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 25 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Application of EUV free-electron-laser to ultrafast photoelectron spectroscopy of nonlinear atomic and molecular processes
3. 学会等名 11th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Multielectron-ion coincidence spectroscopy of nonlinear ionization of atoms by intense EUV-FEL pulses
3. 学会等名 International Workshop on Photoionization(IWP) Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伏谷瑞穂
2. 発表標題 極紫外自由電子レーザーで観る超高速現象
3. 学会等名 2022近畿大学化学コースセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Time-Resolved Electron-Ion Coincidence Spectroscopy of Iodomethane by Using EUV-FEL Pulses
3. 学会等名 SACLA Users' Meeting 2023, Breakout Sessions A: Experimental Capabilities with Synchronized Laser System (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Mizuho Fushitani
2. 発表標題 Ultrafast Photoelectron Spectroscopy of Doubly Excited States of He in Strong NIR Laser Fields
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 27 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伏谷 瑞穂, 小泉 舜矢, 田口 直人, 山田 誠, 藤瀬 光香, 大和田 成起, 富樫 格, 中嶋 享, 矢橋 牧名, 松田 晃孝, 彦坂 泰正, 菱川 明栄
2. 発表標題 電子-イオンコインシデンス計測によるKr原子の極紫外非線形内殻イオン化過程の観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伏谷瑞穂, 山田誠, 藤瀬光香, 大和田成起, 富樫格, 中嶋享, 矢橋牧名, 松田晃孝, 彦坂泰正, 菱川明栄
2. 発表標題 電子・イオンコインシデンス計測によるKr原子の極紫外内殻軌道間遷移の観測
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伏谷瑞穂, 山田誠, 藤瀬光香, 大和田成起, 富樫格, 中嶋享, 矢橋牧名, 松田晃孝, 彦坂泰正, 菱川明栄
2. 発表標題 極紫外自由電子レーザー場中 Kr 原子の共鳴内殻軌道間遷移の観測
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第43回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伏谷瑞穂, 河辺佳喬, 橋ヶ谷かすみ, 大和田成起, 富樫格, 中嶋享, 矢橋牧名, 松田晃孝, 彦坂泰正, 菱川明栄
2. 発表標題 FEL同期レーザーを用いたXe+自動イオン化状態の極紫外超高速光電子分光
3. 学会等名 第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2023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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Stanford Linear Accelerator Centre	Kansas State University	Stony Brook University	
ドイツ	DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron)			
英国	University of Oxford	University of Southampton	University of Bristol	
フィンランド	University of Turku			