

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350006

研究課題名(和文) 強レーザー反応場中分子の「その場」観測：超高速光電子分光法によるアプローチ

研究課題名(英文) In-situ observation of molecules in intense laser fields by ultrafast photoelectron spectroscopy

研究代表者

菱川 明栄 (HISHIKAWA, Akiyoshi)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50262100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：極紫外領域のレーザー高次高調波を用いた超高速光電子分光システムを構築し、分子における電子波束ダイナミクスの特徴的なフェムト秒ポンプ-プローブ追跡を実現した。また、強レーザー場分子ダイナミクスにおける電子励起の効果を紫外励起した分子の解離性イオン化過程の運動量画像計測から明らかにした。これに基づいて反応過程における電子ダイナミクスを可視化追跡する新しい手法を提案した。強レーザー場相互作用前後の分子に対して光電子分光計測を行い、レーザー場によって特定の電子状態が選択的に励起されていることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：A system for ultrafast photoelectron spectroscopy was constructed using laser high-order harmonics in extreme ultraviolet, which was successfully applied to femtosecond pump-probe real-time tracking of ultrafast electron wavepacket dynamics. The effect of electronic excitation in molecular dynamics in intense laser fields was studied by momentum imaging of dissociative ionization of UV-excited molecules. Based on the finding, a novel method to visualize electron dynamics in molecules in real time was proposed. Photoelectron spectroscopy of molecules before and after the irradiation of an intense laser pulse was performed, revealing selective excitation of specific electronic states in the laser field.

研究分野：光物理化学

キーワード：強レーザー場科学 超高速分光 光電子分光 分子ダイナミクス 電子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

フェムト秒領域のコヒーレントレーザー光を集光して得られる強レーザー場 (10^{12} - 10^{14} W/cm²) は、分子内のクーロン場に匹敵する強度を有し、「触媒」として反応を自在に操るための新たなアプローチを提供する。実際、申請者らによっても、(i) 2つの等価な結合が同時に解裂する反応がおこること、(ii) 分子が常にレーザー電場方向に伸長した構造をとることなど、強レーザー場における分子の特徴的なふるまいが見いだされている。これは強いレーザー場が新たな反応経路をひらく動的な反応場として機能することを示唆しており、光の大きな自由度を利用することによって、高効率かつ高精度な化学反応の制御が期待できる。フィードバックループを援用した光波形整形技術の導入は、目的とする反応経路に最適な光パルス波形の探索を容易にし、Pd 固体表面における2分子反応への応用など、この研究分野に大きな発展をもたらした。一方、最もシンプルな孤立分子の単分子反応においても、反応率が高々2-3倍程度しか向上しないことも明らかとなり、高効率かつ高精度反応制御の実現には、強レーザー場における分子過程についての深い理解に立脚した新たなブレークスルーが必要である。

強レーザー場での分子過程は、強い非共鳴レーザーパルスによって揺さぶられた電子のふるまいがその鍵を握る。申請者らはフラグメントイオンの空間異方性がレーザー強度によって大きく変化することを見だし、反応に関与する電子状態が「スイッチ」するためであると考えた。これは電子の非線形ダイナミクスが強レーザー場における反応過程を決定づける上で極めて重要であることを示している。強いレーザー場において揺さぶられた電子が、どのようなタイミングで、どの電子状態に移るかを明らかにすることは、レーザー場における反応過程の理解およびその制御に向けて新たな展開をもたらすと期待される。

2. 研究の目的

上記をふまえて本研究では、強レーザー反応場 (10^{12} - 10^{14} W/cm²) から強い相互作用をうけている分子の様子を直接観測するための計測手法の開発とその応用を行う。特に極紫外(EUV)領域のフェムト秒レーザーパルスを用いて、(a) レーザー反応場における分子過程を電子状態の変化として捉え、(b) 反応場パラメータ(波長、強度)や、分子の違いによる反応経路の変化を調べる。これによって強レーザー場における反応機構とその特徴を明らかにし、レーザー波形整形による高精度・高効率反応制御と新しい反応ルートの開拓に指針を与えることを目指す。

3. 研究の方法

(1) レーザーシステムの高出力化によってレーザー高調波をプローブとした光電子分光計測系を構築する。高調波発生に用いた基本波をプローブとした時間分解計測を行う。特に従来の光源では励起が困難な高エネルギー状態を標的とする。これによって計測系の評価を行うとともに、強レーザー場で励起が予想される高励起分子の超高速ダイナミクスを明らかにする。

(2) パラメトリック増幅によって発生させた紫外レーザーパルスを用いて、電子励起分子を標的とした強レーザー場中分子ダイナミクスの研究を行う。特に既に研究が進められているNO分子の解離性イオン化に着目する。生成した解離フラグメントの空間異方性に基いて電子状態変化が強レーザー場ダイナミクスにどのように反映されるのかを明らかにする。

(3) 強レーザー場パルスを用いたポンプ光、レーザー高調波をプローブ光とした超高速光電子分光計測を行う。レーザー反応場における分子過程を電子状態の変化として捉え、強レーザー場における反応メカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) ポンプ用 YLF レーザーを新たに導入し、2パスアンプからなる増幅段の構築を行った。チタンサファイア結晶冷却マウント、集光光学系等を検討し、フェムト秒レーザーシステムの出力として従来の2倍以上の出力(3.5W以上)が得られるようになった。

このシステムを用いて、波長 80 nm の単一次数高調波を用いた N₂ 分子の時間分解光電子分光を行った。Ti:Sapphire レーザー再生増幅器からの出力の第 2 次高調波(400nm)のパルスを超高真空チャンバー内に設置した高調波セル(媒質:Kr, 15Torr)に集光し、高次高調波を発生させた。In 薄膜(厚さ 100nm)を用いて高次高調波から第 5 次高調波のみを選択的に透過させ、波長 80nm の単一次数 EUV パルスを得た。これを残りの強レーザーパルス(800nm, 10^{13} W/cm²)とともに N₂ 分子に集光し、生成した光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型光電子分析器を用いて計測した。

光電子スペクトルには、主として N₂⁺ イオンの電子基底状態(X)における振動準位($v = 0-4$)を終状態とする光電子が観測された。ポンプ・プローブ時間遅延 Δt を変化させてこれらの光電子ピーク強度の時間変化を調べたところ、信号の立ち上がりは 84(18)fs であり、相互相関計測の結果とよい一致を示した。また Δt 0.1ps では、どの光電子ピークも時定数が 0.3ps および 3ps をもつ 2 重指数関数で特徴付けられる減衰曲線を示すことが見出された。より詳細な計測を行ったところ、この減衰曲線には明瞭な量子ビートが観測され、X および A 状態に収斂するリユードベリ波束の電子および核波束ダイナミクスが光電子スペクトルから読み出せることが明らかとなっ

た。

(2)電子励起分子からの解離性イオン化過程の観測:従来の強レーザー場中分子の研究は電子基底状態を対象に進められており、強いレーザー場との相互作用による電子ダイナミクスを理解するには、電子状態変化がどのようにイオン化過程に反映されるかを明らかにする必要がある。ここでは最高単専有分子軌道 (SOMO) が π 対称性、最低空分子軌道 (LUMO) が σ 対称性である NO 分子に着目し、数サイクル強レーザー場 (8 fs, 1.1×10^{14} W/cm²) における解離性イオン化過程によって生成した N⁺フラグメントの異方性が電子遷移によりどのように変化するかを3次元運動量画像法を用いて調べた。

強レーザー場解離性イオン化過程 NO → NO⁺+e⁻ → N⁺+O+e⁻で生成した N⁺イオンの運動量画像において、基底状態 (X²Π) からの解離性イオン化によって生成した N⁺イオンは、プローブレーザー偏光方向に対し 45°方向に強い異方性を示した。

一方、励起状態 (A²Σ⁺) からの解離性イオン化では、平衡核間距離の違い ($R_e(X) = 1.15$ Å, $R_e(A) = 1.06$ Å) による解離運動エネルギーの増加に加えて、0°方向への異方性の変化が観測された。この異方性の変化は X²Π 状態から A²Σ⁺状態への遷移に伴う最外殻分子軌道 (2π→3sσ) の形状変化を反映していると考えられる。

定量的な評価のために断熱理論に基づいて、トンネルイオン化レートをプローブレーザー偏光方向に対する分子軸の角度の関数として調べた。計算によって得られた分子軸配向分布は基底状態、励起状態とも実験とよい一致を示し、NO 分子の最外殻分子軌道の形状が数サイクル強レーザー場中で生成する N⁺イオンの空間異方性に反映されることが明らかとなった。

本研究で用いた光吸収過程による電子遷移は化学反応における電子状態変化をシミュレートしたものと捉えることができ、実時間追跡への適用によって反応過程における電子ダイナミクスの可視化が実現すると期待される。

(2)強レーザー場による電子励起過程の観測 NO 分子の解離性イオン化過程によって生成した N⁺フラグメントは、レーザー場強度を2倍程度 (2×10^{14} W/cm²) とした際に、その異方性が 45°から 0°方向に大きく変化する。これは解離性イオン化において基底状態からの直接トンネルイオン化だけではなく、電子励起状態を経由した経路が存在することを示唆している。ここでは、強レーザー場におけるイオン化ダイナミクスがレーザー場強度によってどのように変化するかを明らかにするために、ポンプ-プローブ光電子分光計測を高強度近赤外レーザー場における NO 分子に適用し、電子状態の変化を調べた。レ-

ザーシステムからの出力を2つのビームに分割し、一方を強レーザー場を発生させるポンプ光とし、また他方を第2次高調波に変換し、これをプローブ光とした。ポンプ光とプローブ光を同軸で NO 分子に集光し、磁気ボトル型光電子分光器を用いて光電子スペクトルを計測した。

ポンプ-プローブ時間遅延を 150 fs とした際に観測された光電子スペクトルには NO⁺イオンの電子基底状態における振動準位の違いに対応する複数の光電子ピークが観測された。プローブ光強度に対する信号強度は2次の依存性を示し、プローブパルスの2光子吸収によって光電子が生成したことがわかった。観測されたエネルギーから、これらの光電子は中性 NO 分子の B²Π 状態に由来することが明らかになり、強レーザー場によって比較的高いエネルギー (~6 eV) をもつ電子励起状態が効率よく生成していることが明らかとなった。また、光電子スペクトルのより詳細な解析から、B²Π 状態における特定の振動状態 (振動量子数: $v=5$) だけが選択的に励起されていることが見いだされた。これは、この準位が強レーザー場イオン化における共鳴的な中間状態となっていることを示している。この結果は、本研究で構築した時間分解光電子分光計測系によって強レーザー場中分子における電子状態変化が精度よく読みだせることを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

[1] T. Endo, M. Fushitani, A. Matsuda and A. Hishikawa, Dissociative ionization of NO in few-cycle intense laser fields: Effects of $\pi - \sigma$ electronic transition, Journal of Physics Conference Series 488(3) 032025.

DOI: 10.1088/1742-6596/488/3/032025 査読有

[2] A. Matsuda, E. J. Takahashi and A. Hishikawa, Time-resolved laser Coulomb explosion imaging using few-cycle intense laser pulses: Application to exploding CS₂ in highly charged states, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 195 (2014) 327-33.

DOI:10.1016/j.elspec.2013.12.011 査読有

[3] M. Fushitani, Y. Hikosaka, A. Matsuda, T. Endo, E. Shigemasa, M. Nagasono, T. Sato, T. Togashi, M. Yabashi, T. Ishikawa and A. Hishikawa, Non-resonant EUV-UV two-color two-photon ionization of He studied by single-shot photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. A 88 (2013) 063422 (6 pages).

DOI: 10.1103/PhysRevA.88.063422, 査読有

[4] A. Matsuda, M. Fushitani, E. J. Takahashi, A.

Hishikawa, Time-resolved four-body coulomb explosion imaging of correlated dynamics of hydrogen atoms in acetylene dication, EPJ Web of Conferences 41, (2013) 02013, DOI: 10.1051/epjconf/20134102013 査読有

[5] 伏谷瑞穂, 松田晃孝, 菱川明栄, 次数選択した EUV 領域レーザー高次高調波による超高速分光, 分光研究 61 (2012) 98-100 査読有

[6] 菱川明栄, レーザークーロン爆発イメージングによる実時間反応追跡, レーザー研究 40 (2012) 745-751 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

[1] M. Fushitani, Ion-Coincidence Momentum Imaging of Three-Body Coulomb Explosion of Formaldehyde in Ultrashort Intense Laser Fields The 11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2015), Athens, Greece, March 20-23, 2015.

[2] A. Hishikawa, Visualizing ultrafast chemical reactions by few-cycle intense laser pulses, Indo-Japan Joint Workshop on “Frontiers in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications to Material and Biology”, Nara, Japan, Nov 25-28, 2014.

[3] A. Hishikawa, Visualizing ultrafast chemical reactions by few-cycle intense laser pulses, P. N. Lebedev Physical Institute, Moscow, Russia, September 25, 2014.

[4] 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 1 回森野ディスカッション, 東京大学, 東京・文京区, 2014 年 8 月 29 日.

[5] A. Hishikawa, Anisotropic dissociative ionization of electronically excited NO in few-cycle intense laser fields, International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 10, Chofu, Japan, February 7-8, 2014.

[6] 菱川明栄, 強レーザー場における NO 分子の解離性イオン化: - 軌道遷移の効果, 「新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」研究会, 東北大学, 宮城・仙台, 2013 年 10 月 15 日-16 日

[7] 菱川明栄, 数サイクル強レーザーパルスによる超高速反応イメージング, 第 4 回統合物質シンポジウム, 北海道大学, 北海道・札幌, 2013 年 10 月 31 日-11 月 1 日

[8] A. Hishikawa, Non-linear atomic ionization of He in EUV and NIR intense laser fields,

International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science (ISUILS12), Salamanca, Spain, October 6-11, 2013.

[9] 菱川明栄, 数サイクル強レーザーパルスによる超高速反応イメージング, 分子研シンポジウム 2013, 岡崎コンファレンスセンター, 愛知・岡崎, 2013 年 6 月 1 日.

[10] 菱川明栄, 極短レーザーパルスによる超高速反応イメージング, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, ホテル阪急エキスポパーク, 大阪・吹田, 2013 年 5 月 20 日.

[11] A. Hishikawa, Ultrafast dissociative ionization of molecules in few-cycle intense laser fields, Workshop on "Fundamentals and applications of laser filaments" Okazaki, Japan, April 4-6, 2013.

[12] 伏谷瑞穂, 単一次数レーザー高次高調波による実時間光電子分光, 日本分光学会平成 24 年度中部支部東海・信州ブロック分子科学研究所講演会, 分子科学研究所, 愛知・岡崎, 2013 年 3 月 21 日.

[13] 菱川明栄, 「分子の花火」~クーロン爆発による超高速反応イメージング, 第 56 回日本大学理工学部学術講演会 特別セッション「光と物質の相互作用の最先端」, 日本大学, 東京・千代田区, 2012 年 11 月 28 日.

[14] M. Fushitani, Photoelectron spectroscopy of atoms and molecules by using FEL and laser high-order harmonics, The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-12), Saint-Malo, France, September 16-21, 2012.

〔その他〕

名古屋大学理学研究科物質理学専攻(化学系)光物理化学研究室ホームページ:
<http://photon.chem.nagoya-u.ac.jp/HOME/HOME.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菱川明栄 (HISHIKAWA, Akiyoshi)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 50262100

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

伏谷瑞穂 (FUSHITANI, Mizuho)
名古屋大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 50446259

安池智一 (YASUIKE, Tomokazu)
放送大学・准教授
研究者番号：10419856