

研究課題別評価書

1. 研究課題名

光電子ホログラフィーによるレーザー場反応追跡

2. 氏名

菱川明栄

3. 研究のねらい

反応において刻一刻と変化する分子の挙動を捉え、その過程を理解することは化学における重要なテーマの一つである。光反応過程における超高速分子ダイナミクスの追跡は、ポンプ・プローブ法を用いた超高速レーザー分光が大きな成果を収めた。しかし、この手法によって観測されるものは、ポンプ・プローブ遅延時間に対する遷移強度の変化であり、分子内の核配置の情報を得るためにはプローブ光によって核波束が射影される終状態について先験的な知識が必要とされる。そこで本研究では、構造の変化として分子ダイナミクスを直接観測するために、分子内の特定のサイトから放出された電子波が、分子内で散乱された後、元の電子波と干渉することによって形成される光電子ホログラフィーを利用した新規手法を提案し、その実現に取り組むことを目的とした。

4. 研究成果

レーザー場における超高速反応過程を光電子ホログラムを用いて追跡するための要素技術として、(i)サブ 10 フェムト秒領域の高強度極短パルスレーザー光源、(ii)レーザー高次高調波を用いた深紫外・軟 X 線光源系、(iii)電子-イオンコインシデンス運動量画像計測系の開発を行い、その性能評価と応用研究を行った。

I. 高強度極短レーザーパルス発生と応用

希ガス非線形媒質のイオン化を抑制し、軟 X 線領域のレーザー高次高調波の高効率な発生を目指して、サブ 10 フェムト秒領域の極短パルス光源を構築した。チタンサファイアレーザー増幅器システムからの出力(パルス幅 35 fs)を、アルゴンガスを封入した中空ファイバーと分散補償ミラーからなるパルス圧縮器に導入し、9 fs レーザーパルス(0.4 mJ/pulse)の発生を行った。また、レーザー自己収束によるフィラメンテーションを利用することによってより高強度なパルス(1.5 mJ, 12 fs)を得ることができた。

こうした極短レーザーパルスを集光して得られた強レーザー場との相互作用によって生成した分子の多価イオンは、電荷間の強いクーロン反発によって速やかな解離=「クーロン爆発」を起こす。生成したフラグメントイオンの運動量が、爆発直前の分子構造を反映することを利用して、重水素化アセチレン2価イオンにおける異性化反応の追跡を行った。マイケルソン干渉計を用いて得た一対の高強度極短レーザーパルス(9 fs, 0.13 PW/cm²)をそれぞれポンプ光およびプローブ光として用いた。ポンプ光との相互作用によって生成したC₂D₂³⁺における水素移動ダイナミクスは、時間遅延 Δt をおいて導入したプローブ光によるC₂D₂³⁺へのイオン化、およびそれに伴うクーロン爆発過程:C₂D₂³⁺ → D⁺ + C⁺ + CD⁺をモニターすることによって調べた。計測には後述する

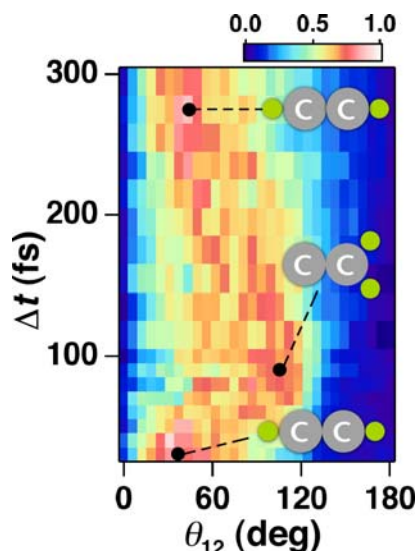


図1:水素移動反応の実時間可視化。重水素原子が分子内を回遊する様子がみとれる。

電子-イオンコインシデンス運動量画像計測系のイオン計測部を用いた。特に、 D^+ および C^+ の運動量ベクトルのなす角 θ_{12} が分子内における重水素原子の位置を鋭敏に反映することに着目し、その時間発展から水素移動過程の様子を探った(図1)。その結果、水素原子が片方の炭素サイトから他方へ極めて高速にシフトした後(～90 fs)、元の炭素サイトへ再移動することを見だし、これまで困難であった水素移動反応を可視化することに初めて成功した。

II. レーザー高次高調波を用いた深紫外・軟X線光源の構築と実時間反応追跡

超高速分子ダイナミクス追跡に必要な超短パルス深紫外・軟X線の発生を行うために、(i)レーザー高次高調波発生部、(ii)単一次数高調波を選別し集光するための誘電多層膜ミラーおよびポンプ・プローブ時間遅延部を備えたビームライン、(iii)発生した高調波評価を行う軟X線イメージング分光器からなる超短パルス深紫外・軟X線光源システムの構築(図2)を行った。希ガス非線形媒質圧、セル長、レーザー集光強度等を制御変数として最適化を行った結果、例えば基本波長790nmの第59次高調波(13.4nm = 92.5eV)として、光子フラックス 約 1×10^9 photon/sの高強度パルス軟X線を得ることが出来た。この光源の評価のために、磁気ボトル型電子分光器を用いた孤立原子・分子のイオン化過程の観測を行った。波長13.4nm(第59次)パルス軟X線を用いて得られたXeの光電子スペクトル(図3)には、内殻4d軌道からのイオン化による光電子およびこれに伴うオージェ電子が明瞭に観測された。隣接する他の高調波次数(第57および61次)からの寄与は無視できるほど小さく、単一次数の高調波が選別できていることが示された。基本波レーザー光を高調波と同時照射することで誘起される光電子スペクトルのサイドバンドを利用した相関計測を行い、得られた軟X線が光電子スペクトル幅から予想された10fs程度の極めて短いパルス幅を持つことがわかった。また、フィラメンテーションによって発生させた12fsレーザーパルスを用い、アト秒領域(～900as)に達する極めて広いスペクトル幅(2.2eV)を持つシングルパルス軟X線(13nm)の発生を行った。

Arを非線形媒質として発生させた第27次高調波(～30nm)をプローブとし、400nmフェムト秒レーザーパルスで励起した Br_2 $C^1 \Pi_u$ 状態における解離ダイナミクスの実時間追跡を行った。その結果解離生成物 $Br(^2P_{3/2})$ の収率が約100fsの時間スケールで立ち上がることが見いだされ、従来の手法に比べて高い時間分解能(～10fs)で反応追跡が可能であることが示された。

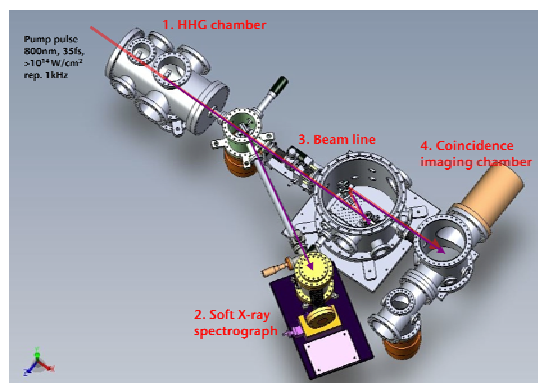


図2: レーザー高次高調波を用いた深紫外・軟X線光源システムの概要。

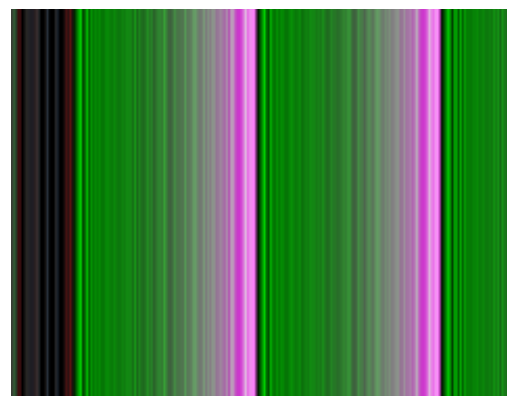


図3: 波長13.4nm(第59次)パルス軟X線を用いて得られたXeの光電子スペクトル。

III. 電子-イオンコインシデンス運動量画像法による分子座標系光電子散乱分布の観測

気相分子における光電子ホログラムの観測には、分子座標系における光電子散乱分布の計測が必要である。この目的のために、深紫外・軟X線パルスの照射によって単一分子から生成した光電子とイオンを同時に検出した上で、それぞれの持つ運動量を計測するコインシデンス運動量画像装置の開発を行った。この装置では、相互作用領域で生成した電子およびイオンを4枚の静電極板によってお互いに反対方向に引き出した後、位置敏感型粒子検出器(PSD)を

用いて検出した。イオンおよび電子のPSDにおける位置(x,y)および飛行時間(t)をもとに、イオンの運動量を3次元ベクトルとして、電子の運動量を2次元ベクトルとしてイオン化事象ごとに決定する。この装置を用いて超短パルス強レーザー場におけるCS₂の解離性イオン化過程を、生成イオン種を区別して光電子スペクトルの変化を観測した。解離を伴わないイオン化過程においては越閾イオン化過程を反映したピークが複数観測された。一方、解離性イオン化過程においては幅の広い分布が観測され、強レーザー場におけるCS₂分子のイオン化ダイナミクスの違いが光電子スペクトルに反映されることを示すことができた。また、H₂分子については、分子座標系における光電子散乱分布の測定を行い、分子軸に対するレーザー偏光方向のなす角に応じて角度分布に見られる節の数が増えることを初めて見いだすことに成功し、強レーザー場における分子のイオン化ダイナミクスが光電子散乱分布に反映されることを示した。

5. 自己評価

本研究で目指したゴールは、超高速で進行する孤立分子の反応ダイナミクスを追跡するために、従来の超高速分光法の枠を超えた新しい手法を開発し、その理解にもとづいて高精度反応制御への指針を与えることにあった。このために光電子ホログラムを用いた超高速実時間反応追跡手法を提案し、その実現を目指した。3年間の研究期間の間に、3つの要素技術、高強度極短パルスレーザー光源、レーザー高次高調波を用いた超短パルス深紫外・軟 X 線光源、電子-イオンコインシデンス計測系を構築し、分子座標系における光電子散乱分布の観測、および時間分解光電子分光を用いた光解離ダイナミクスの観測を行った。特に後者において、吸収断面積の極めて小さい深紫外光パルスをプローブとして、これまでに無い高い時間分解能での反応追跡を実現したことは大きな成果だといえる。また、研究開始よりゼロから立ち上げた超短パルス高次高調波光源は、グループメンバー全員の知力と体力の限りを尽くした数々の試行錯誤を経て、高時間分解能を有する世界的に見てもユニークな光源になったと自負している。また、クーロン爆発イメージングを用いた異性化反応の追跡によって水素移動過程を構造変化として可視化することが出来た。これは本研究の目的から派生したテーマであったが、当初の予想を超えた非常に大きな成果となった。一方で、本さがけ研究領域から多くのサポートを受けて研究を進めてきたにもかかわらず、最終目的である光電子ホログラムの時間分解計測は現時点で未だ実現できていないことは明らかな事実である。各要素技術の確立をステップを踏んで進めることに重心を置きすぎたこと、実験上の困難や装置のトラブルに際して適切な舵取りが十分でなかったことが、研究進捗に遅延をもたらした原因と反省している。しかし、立ちはだかったいくつかの問題を解決することによってすべての要素が整い、現在最終ゴールに向けてサポートをかけているところである。近い将来に、反応過程において姿を変える分子を高時間分解能および高空間精度で捉えるという夢を実現できると信じている。

6. 研究総括の見解

研究者独自の「光電子ホログラムを用いた超高速実時間反応追跡手法」を提案し、分子内の核配置の情報を得ることを目指した。主たる成果は次の3点である。

- ①高強度極短レーザーパルス発生を実現し、この装置を応用し、これまで困難であった水素移動反応を可視化することに初めて成功した。
- ②レーザー高次高調波を用いた深紫外・軟 X 線光源の構築と実時間反応追跡にて、高い時間分解能(~10fs)で反応追跡が可能であることを示した。
- ③本手法の一部である「電子-イオンコインシデンス運動量画像法」による分子座標系光電子散乱分布の観測により、強レーザー場における分子のイオン化ダイナミクスが光電子散乱分布に反映されることを示した。

クーロン爆発イメージングを用いた異性化反応の追跡によって、水素移動過程を構造変化として可視化することが出来たことは大きな成果だといえる。

研究成果は、6編の原著論文、15件の招待講演に纏められているが、論文掲載に先立つプレス発表も1件行っている。

今後、最終目的である「光電子ホログラムの時間分解計測」が実現できることを望む。更に、近い将来に、反応過程において姿を変える分子を高時間分解能および高空間精度で捉えられることを期待する。

7. 主な論文等

(A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

論文(国際)

- A. Hishikawa, E. J. Takahashi, and A. Matsuda, “Electronic and nuclear responses of fixed-in-space H_2S to ultrashort intense laser fields”, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 243002 (4 pages).
- A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi, “Visualizing recurrently migrating hydrogen in acetylene dication by intense ultrashort laser pulses”, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 258302 (4 pages).
- A. Hishikawa, A. Matsuda, E. J. Takahashi, and M. Fushitani, “Acetylene-vinylidene isomerization in ultrashort intense laser fields studied by triple-ion coincidence momentum imaging”, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 084302 (5 pages).
- A. Matsuda, M. Fushitani and A. Hishikawa, “Electron-ion coincidence momentum imaging of molecular dissociative ionization in intense laser fields: Application to CS_2 ”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 169 (2009) 97-101.
- M. Fushitani, A. Matsuda, E. J. Takanashi, and A. Hishikawa, “Time-resolved reaction imaging by intense few-cycle laser pulses and laser high-order harmonics”, *J. Phys. Conf. Ser.*, submitted.

(2) 著書・解説

- 菱川明栄, “アト秒ダイナミクス”, *パリティ* 2008年1月号
- 菱川明栄, 松田晃孝, 伏谷瑞穂, 高橋栄治, “クーロン爆発イメージングによる分子内水素移動反応の実時間可視化”, *レーザー加工学会誌*, 15 (2008) 46

(3) 招待講演(国際学会)

- A. Hishikawa, “Molecules in Sub-10fs Intense Laser Fields”, *International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 5*, Lijiang, China, Nov 2006
- A. Hishikawa, “Real-time reaction imaging by ultrashort intense laser pulses and high-order harmonics”, *International Symposium on Spectroscopy, Reaction Dynamics and Manipulation of Atoms and Molecule*, Sendai, Japan, Feb 2007
- A. Hishikawa, “Visualizing Recurrently Migrating Hydrogen in Acetylene Dication by Ultrashort Intense Laser Pulses”, *XXV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (XXV ICPEAC)*, Freiburg, Germany, Jul 2007
- A. Hishikawa, “Visualizing Molecular Dynamics by Ultrashort Intense Laser Pulses”, 29th

International Symposium on Free Radicals, Montana, USA, Aug 2007

- ・A. Hishikawa, "Visualizing Chemical Reactions by Few-cycle Intense Laser Pulses", 11th International Conference on Multiphoton Processes (ICOMP11), Heidelberg, Germany, Sep 2008

(4) プレスリリース

- ・菱川明栄, 松田晃孝, 伏谷瑞穂, 高橋栄治, "『分子の花火』を用いて超高速で回遊する水素の可視化に成功", 2007年12月21日 (愛知東海新聞, 日刊工業新聞, 日経産業新聞他に掲載)

(5) 表彰

- ・2007年8月 公益信託分子科学研究奨励森野基金
「クーロン爆発イメージングによる強レーザー場中分子過程」

(B) その他の主な成果

なし