

研 究 報 告 書

研究課題名：「軟X線レーザーによる時間分解分子軌道イメージング」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研 究 者：新倉 弘倫

1. 研究のねらい

物質の構造変化やその要因を探るためには、物質の変化速度に応じた時間分解能を持つ測定手法の開発が必要になる。1960年代にレーザーが開発されて以来、レーザー光は原子分子から生態系まで、様々な物質の性質や構造を測定するための検出光源として使用されてきた。2000年代からはレーザーのパルス幅および測定の分解能は1フェムト秒($=10^{-15}$ 秒)を下回り、アト秒(1アト秒 $=10^{-18}$ 秒)の時間領域が達成されている。一般に、分子振動は数十フェムト秒の時間領域で起こるが、アト秒領域の時間分解能が得られれば、分子振動に影響されることなく、分子内の電子波動関数の空間構造を測定することが可能になる。

分子内の電子波動関数は特に分子軌道と表現される。化学反応は、分子構造の変化や解離、分子を構成する原子の組み替えを伴う。化学反応の進行に際して、どのように分子構造が変化していくのかはフェムト秒レーザーパルスを用いて測定されている。しかし、化学反応の選択性や反応速度などは、フロンティア軌道理論等により示されるように、分子軌道の対称性や広がり、位相によって決まる。そこで本研究では、軟X線高次高調波を利用して、分子軌道の形状変化をアト秒～フェムト秒の時間分解能で測定する方法論を開発することをねらいとする。

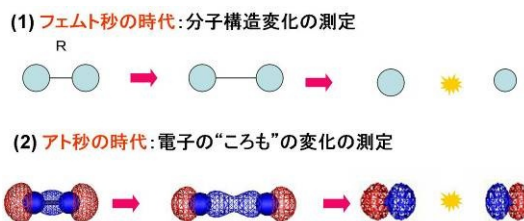


図1 研究のねらい

2. 研究成果

軟X線高次高調波(レーザー)は、 $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の尖頭強度を持つ、赤外の高強度レーザーパルスを気相の原子や分子に照射することによって発生する。高強度レーザー電場中に分子が置かれると、分子中の電子の感じるポテンシャルがレーザー電場によりゆがみ、束縛された電子波動関数の一部が連続状態にイオン化する。この過程はトンネルイオン化と呼ばれる。トンネルイオン化した電子波動関数の一部は、レーザー電場の1周期以内の時間に元の分子に加速されて戻り、再衝突する。再衝突時に電子の衝突エネルギーが光のエネルギーに変換されると、高次高調波と呼ばれる極端紫外～軟X線領域の光が発生する。ここでは軟X線高次高調波発生過程を用いて、分子軌道の時間変化を測定する方法「アト秒時間分解分子軌道コヒーレンス法」を新たに開発した。以下に、関連する具体的な研究成果を記す。

(1) 二波長のレーザーを用いた新たな分子軌道対称性測定法の開発

従来の分子軌道の空間広がりを測定する方法(分子軌道トモグラフィー法)は、トンネルイオン化確率が分子軸からの角度に大きく依存しない σ 対称性を持つ軌道に対して用いられたが、一方で π 軌道のように、分子軸とそれに垂直な方向に顕著な波動関数の節を持つ分子軌道の場合には、トンネルイオン化確率の角度依存性のため従来の方法をそのまま適用することは困難だった。多くの分子は、最高占有軌道(HOMO)に π_g 対称性を持つため、この方法の適用には限界があった。

本研究では、分子軌道トモグラフィー法における直線偏光のレーザーパルスと分子配向制御を用いる方法に代わり、アト秒精度で変化する時間依存偏光高強度レーザーパルスを用いることで、 π_g 軌道のように波動関数に節がある分子軌道に対しても、対称性と広がりの測定が可能

であることを実験的・理論的に示した。具体的には、波長の異なるフェムト秒レーザーパルスを、それぞれの偏光軸が垂直になるように重ね合わせ、測定対象となる分子に照射する。分子から発生した高次高調波のスペクトル強度とその相対的な偏光方向を、二つのレーザーパルスの位相差の関数として測定する。その高次高調波の偏光方向二次元図(高調波のエネルギーと、元のレーザーの位相差の二つの変数の関数)から、分子軌道の対称性と広がりを読み取る。元のレーザーの位相差を変えると、分子軸に対する電子のトンネルイオン化および電子再衝突角度が0～最大90度まで変わる。

この方法を用いて、重水素分子(D_2)・窒素分子(N_2)・二酸化炭素(CO_2)・亜酸化窒素(N_2O)等に対して高次高調波偏光二次元図を測定した(図2)。その結果、水素分子および窒素分子と二酸化炭素・亜酸化窒素とは、高次高調波の偏光方向が大きく異なることが観測された。例えば、水素分子と窒素分子では、高次高調波の偏光方向は電子が再衝突する方向に沿うが、二酸化炭素と亜酸化窒素では、分子軸に水平な方向に電子が再衝突した場合、それと垂直な方向の偏光を持つ高次高調波が発生することがわかった。

この違いは、分子軌道の対称性による。すなわち水素・窒素分子では最高占有軌道が σ_g 軌道であるのにたいして、二酸化炭素・亜酸化窒素の場合は最高占有軌道が π_g (または擬 π_g)対称性を持つことに起因する。半古典的な計算を用いて、実験結果とモデル計算が一致することを明らかにした。

実験結果は、分子軌道の対称性や広がりを顕著に反映し、新たな分子軌道測定法を提示したものである。本研究成果は、アメリカ物理学会誌に掲載され、日経産業新聞等で報道された。

(2) 分子軌道時間分解測定法の開発

次に時間の経過と共に分子軌道(電子波動関数)の空間広がり変化していく様子を測定する方法を開発した。この方法では、測定対象となる分子から放出される高次高調波の偏光方向の時間変化に注目する。高次高調波の偏光方向は、分子の電子波動関数(分子軌道)の対称性・空間広がりや位相が変化すると、それに応じて変化するので、偏光方向の時間変化を追跡することで、分子軌道の変化を測定することが出来る。高次高調波のエネルギーはトンネルイオン化してからの時間に対応し、本研究の実験条件では800アト秒～1400アト秒が測定範囲になる。それぞれの時刻における分子軌道の形状は、(1)で示したように異なる波長を持つレーザーを重ね合わせ、それを分子に照射し高次高調波のスペクトルをレーザーの位相差の関数として測定するという方法で同定する。

図3(a)にエタン分子から、(b)に水素分子から発生した高次高調波の偏光方向二次元図を示す。縦軸に二波長の位相差、横軸に高次高調波のエネルギーと、それから変換したトンネルイオン化してからの時間を表す。トンネルイオン化してから0.8fs付近では、(a)の偏光方向の分布は(b)と同様の二波長位相差で観測されるが、1.2fs付近では(a)の偏光方向は(b)のそれとは大きく異なる。(b)の水素分子の場合には、分子軌道が時間変化しないので、観測結果はエタン分

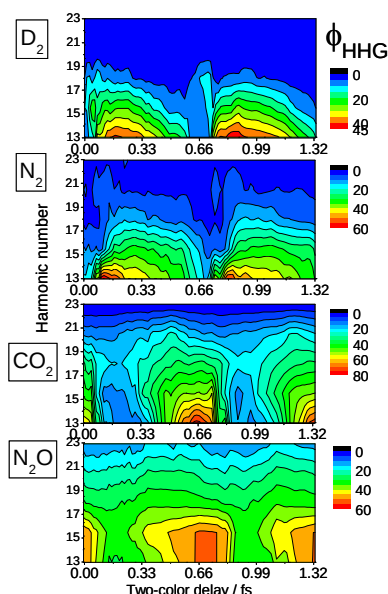


図2 分子から発生した軟X線高次高調波の相対的な偏光度(カラスケール、度)。横軸は二つのレーザーの位相差、縦軸は高次高調波の次数(一次=1.55eV)を表す。分子による偏光度分布の違いは、分子軌道の対称性の違いに起因する。

子内の分子軌道の空間分布が変化していることを意味する。

観測された分子軌道の変化は、トンネルイオン化時に複数の電子状態 (分子軌道) から電子が放出されることによって生じる。このとき、複数の分子軌道間、本研究の場合には最高占有軌道 (HOMO) とそれよりもひとつ垂直イオン化エネルギーが大きな軌道 (HOMO-1) との間に、ある位相差 $\phi(0)$ が決まる。この位相差は、二つの軌道間のエネルギー差 ΔE を用いて $\phi(t) = \Delta E \cdot t / \hbar + \phi(0)$ と表される式により時間発展し、それぞれの時刻 t での分子軌道は二つの軌道をその位相差およびある分配比でコヒーレントに重ね合わせたものになる。トンネルイオン化時が変化のスタート時になり、時刻 t が経るにつれて、分子軌道の形状が変化していく。

本研究では、HOMO と HOMO-1 のエネルギー差 ΔE を光電子分光法などによって得られる既知のものとして、初期位相差 $\phi(0)$ 等をパラメーターとして高次高調波の二次元偏光図を計算した。計算結果と実験で得られた図との比較により、初期位相差 $\phi(0)$ 等を同定した。得られた各時刻での分子軌道を図3下に示す。800 アト秒～1200 アト秒の400 アト秒の間の変化が、測定された二次元図上では大きな偏光方向の違いとなって観測されていることがわかり、この方法は分子軌道変化を敏感に反映することがわかる。この研究結果は、初めて分子の電子波動関数の変化をアト秒で測定したものである。本研究結果はアメリカ物理学会誌に掲載され、朝日新聞等で報道された。

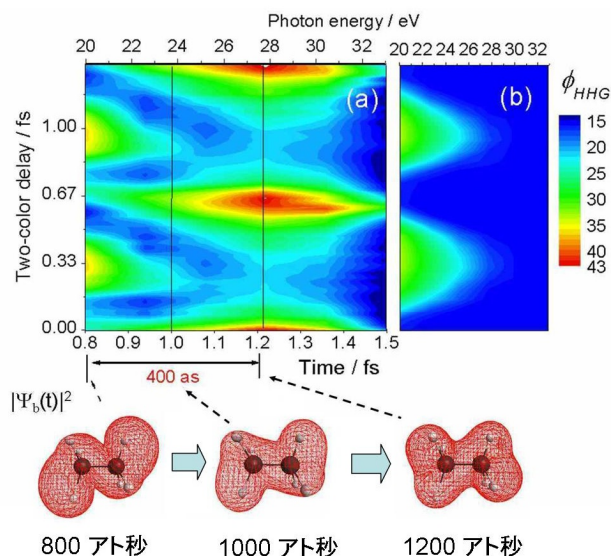


図3 (a)エタノール分子、(b)水素分子から発生した高次高調波の偏光二次元図。下図は得られたエタノール分子の分子軌道が変化の様子を示す。

(3)高次高調波スペクトルと一光子イオン化過程の関係の同定

軟X線高次高調波のスペクトルから、原子のイオン化に関する情報を得る方法を開発した。アルゴン原子から発生した高次高調波スペクトルは、約 52eV に強度のへこみを持ち、このへこみが現れるエネルギーは高次高調波を発生させるレーザーパルスの強度に依らないことを観測した。このへこみは、アルゴン原子を極端紫外光で励起したときに観測される、クーパー極小と呼ばれるスペクトルの強度へこみに対応する。このへこみが現れるエネルギーは、連続状態の電子波動関数を平面波で近似した場合には実験値と計算値は一致しない。一方、アルゴンの 3p 軌道から s および d 対称性を持つ連続状態の電子波動関数を用いると、実験値と一致する。すなわち、高次高調波は、一光子光イオン化過程の逆過程になっており、高次高調波のスペクトルはそのエネルギー領域での光イオン化の断面積に対応することを明らかにした。このことにより、軟X線領域の放射光のような連続波長可変な光源を用いることなく、分子のイオン化断面積を高次高調波から得ることが出来るということを示した。本研究結果はアメリカ物理学会誌に掲載された。

(4) アト秒電子非弾性散乱法による部分散乱断面積の測定

軟X線高次高調波は、気相の原子・分子をトンネルイオン化したときに分子から離れる電子が、レーザー電場によって再衝突する際に生じる。再衝突の際に、高次高調波を発生する過程

だけでなく、電子が分子のポテンシャルにより散乱される過程が生じる。散乱された電子の運動量(運動エネルギーと分子軸からの角度)を測定することで、分子軸からの角度とエネルギーの関数として、分子イオンと電子との部分散乱断面積が正確に得られることを示した。分子はレーザー電場中にあるにも関わらず、部分散乱断面積にはその影響は無視できることがわかった。この測定は、従来のイオン-電子衝突法では測定が困難な、分子軸からの角度に依存した散乱断面積を実測できるという優れた利点を有するものである。本研究結果はアメリカ物理学会誌に掲載された。

3. 今後の展開

本研究の意義として、アト秒時間分解能で分子の電子波動関数(分子軌道)の形状変化を測定することに成功したこと、すなわち化学反応動力学における新たな分子軌道測定法を開発したことがあげられる。これらの成果は、時間分解分光の最先端にあるのみならず、電子衝突や化学反応研究、また将来の超高速量子コンピューティング等への展開が期待される。

測定した分子軌道の時間変化は、前述のように「高強度レーザー電場中におけるトンネルイオン化過程」により生じ、アト秒の時間領域で変化する分子軌道である。一方、この方法はフェムト秒以上の時間スケールで起こる化学反応研究にも応用可能である。常温~100 度程度で気化する分子であれば本方法を適用できるので、ポンププローブ法を併用することで、さらに大きな(炭素数が7程度以上の)分子の光反応に際する分子軌道変化を追跡することが可能である。また、高強度レーザー照射による構造変化を測定する方法と組み合わせることで、振動波動関数と電子波動関数との双方の変化を同時に追跡する方法の開発などを展開する。このことにより、フロンティア軌道理論の実験的検証を含む、より一般的な超高速反応測定法を確立する。

また、本研究では高強度レーザー電場中で分子をトンネルイオン化したときに、複数の分子軌道がコヒーレントに相互作用し、電子運動(分子軌道の変化)が生じることを実験的に明らかにした。エタン分子の場合、二つの分子軌道の間の位相差が 0.4π になることがわかった。この位相差はトンネルイオン化過程が生じる100アト秒以内に起こる。この観測結果は、このような100アト秒以下で起こるイオン化ダイナミックスの詳細を明らかにすること、および複数の波動関数の初期位相はどのように決まるのかという新たな問題を提示した。これらの問いは、さらなるアト秒時間分解測定法の開発を促すものであり、アト秒パルスを用いた測定に展開させる。

観測した分子軌道変化は、分子の振動運動(CC振動運動)よりも速い時間で生じる。すなわち分子振動に擾乱されることなく、純粋に電子だけがスイッチングする過程と見なすことが出来る。そのスイッチング過程は、例えば図3(a)の800アト秒と1200アト秒の間で見られるように、軟X線高次高調波の偏光方向として読み出される。これらの基礎過程を用いることで、超高速情報への展開を考える。

4. 自己評価

研究成果の項目に記した中で、特に(2)が当初目標に合致する研究内容といえる。本研究では、(1)新しい時間分解分光法を提案し、それを実験と計算の双方から測定できることを示したこと、(2)その結果として、分子軌道の時間変化をアト秒精度で測定することに初めて成功した。これらは分子軌道を時間分解で測定できるようにしたものであり、かつアト秒科学の大きな目標の一つを達成したものとして、論文として成果を発表できたことは非常に意義のあることと考える。特に、観測のどこに注目して、実験結果からどのような情報を得て、それをどのように解析するかという方法を開発することも重要な要点であった。

これまで、化学反応途中の電子状態の情報を得る方法として、フェムト秒時間分解光電子分光法や、アト秒軟X線パルスを用いた時間分解光電子分光法が試みられていた。しかし、光電子分光法で得られる分布は中性分子とイオン状態との両方の情報を含み、その解析は複雑な分子であるほど困難になる。特に、分子の電子波動関数の空間広がりとその位相を直接測定することは

難しい。また近年、軟X線領域での時間分解吸収分光法を用いて、Kr原子内の電子運動を測定した例があるが、複雑なエネルギー準位を持つ分子についての適用は難しく、また測定できた場合でも、波動関数の形状や位相に関する情報を得ることは困難であると考えられる。

本研究で開発した方法は、これらの方法に比べると極めて容易に様々な分子の分子軌道の対称性と広がりやその変化を得ることが出来る、より一般的なものである。一方、この方法を用いて、フロンティア軌道理論などの実験的な直接検証を行うことを計画したが、研究期間内にはそこまでは進展しなかった。今後、大きな分子を用いて、さらに研究を進展させ、アト秒時間分解分光法と反応動力学の双方ともにインパクトのある研究を展開したい。

5. 研究総括の見解

空間と時間に関する高分解能化は、あらゆる研究分野における永遠のテーマである。時間に関しては、Ultrafast Phenomena という国際会議があるように、科学者は常に計測の時間分解能向上を図ることにより、様々な自然現象を明らかにしてきた。新倉研究者は、2000年初頭より、高強度レーザーパルス光を気相の分子に照射して生じる、軟X線高次高調波発生過程などを利用したアト秒測定法の開発に取り組んできた。本さがけ研究では、これまでに開発してきた手法をさらに発展させ、化学反応途中の分子における電子準位や分子軌道の空間分布の変化を実時間測定することを目指した。その成果の一つとして、400アト秒の間にエタン分子の分子軌道の空間分布が変化する様子を捕らえることに成功した。この成果は世界初の快挙であり、物理・化学現象を電荷分布の変化としてではなく、電子の波動関数の変化として理解する道を開いたことになる。新倉研究者のこの研究成果はさがけ研究の好例として高く評価される。

6. 主な成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

1. “*Observation of Electronic Structure Minima in High-Harmonic Generation*”, Hans Jakob Wörner, Hiromichi Niikura, J. Bertrand, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, **Physical Review Letters** **102**, 103901 (2009).
2. “*Frequency resolved high-harmonic wavefront characterization*”, Eugene Frumker, G. Paulus, H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, **Optics Letters** **34**, 3026 (2009).
3. “*Mapping Molecular Orbital Symmetry on High-Order Harmonic Generation Spectrum Using Two-Color Laser Fields*”, Hiromichi Niikura, Nirit Dudovich, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, **Physical Review Letters** **105**, 053003 (2010).
4. “*Probing the Spatial Structure of a Molecular Attosecond Electron Wave Packet Using Shaped Recollision Trajectories*”, Hiromichi Niikura, Hans Jakob Wörner, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, **Physical Review Letters** **107**, 093004 (2011).

(2) 特許無し

(3) 国際学会発表数: 8回 (内1回招待講演)

(4) プレスリリース 2件: 以下の様な新聞で取り上げられた。

- 「分子の電子雲 直接観測」日経産業新聞 2010年9月1日
- 「電子の空間運動 アト秒スケールで観測」化学工業日報 2011年9月1日
- 「分子の電子雲、動き補足」日経産業新聞 2011年10月07日
- 「電子の一瞬 切り取る光」朝日新聞 2011年10月10日
- 「最先端研究、未来開く」日経産業新聞 2011年10月21日