

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17487

研究課題名(和文)短波長自由電子レーザーを用いた光解離性分子の時間分解分光

研究課題名(英文)Time-resolved spectroscopy on photo-dissociative molecules using short-wavelength free-electron lasers

研究代表者

福澤 宏宣 (Fukuzawa, Hironobu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40541834

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)：X線自由電子レーザー施設SACLAが供給する自由電子レーザーと光学レーザーを用いたポンプ・プローブ計測により、X線を気相の孤立した多原子分子に照射してから数10フェムト秒(1フェムト秒は千兆分の1秒)で完結する超高速反応を観測することに成功した。また、観測した超高速反応の中にも、メカニズムが異なる反応が存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線を気相分子照射して起こる反応の初期段階を、フェムト秒スケールで観測した例はこれまでになかった。X線を生体分子に照射すると放射線損傷と呼ばれる分子の破壊が起こるが、そのメカニズムは解明されていない。放射線損傷を制御できれば、例えば放射線を用いたがん治療を正確に効率よく実施することが可能となる。今回の研究成果を引き金として、放射線損傷機構解明に向けた大きな発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：Ultrafast reactions in femtosecond order were revealed by pump-probe measurements using free-electron laser and optical laser at X-ray free-electron laser facility, SACLA. In the observed ultrafast reactions, different reaction mechanisms were revealed.

研究分野：物理化学

キーワード：自由電子レーザー ポンプ・プローブ計測

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

### 1. 研究開始当初の背景

自由電子レーザーの発達により、フェムト秒スケールでおこる超高速反応を X 線プローブにより捉えることが原理的に可能となった。光学レーザーと組み合わせたポンプ・プローブ法による時間分解計測では、2 つのレーザーパルスの照射タイミングに生じるジッターのために、時間分解能が 1 ピコ秒程度に制限されていた。このタイミングジッターを計測する手法が確立されつつあり、フェムト秒オーダーの時間分解能の持つ時間分解計測が現実となりつつある状況であった。

### 2. 研究の目的

自由電子レーザーという大強度短波長光源を用いて、反応中の分子の姿を捉えることを目的とした。具体的には、自由電子レーザーと光学レーザーを組み合わせたフェムト秒オーダーのポンプ・プローブ法を確立し、気相分子への光照射で誘起される超高速反応中の分子から放出される電子やイオンを計測し、それらの相関を観測することで、分子形状の変化と電子状態の変化を捉えることを目的とした。

### 3. 研究の方法

イオン運動量多重同時計測分光計を備えた反応真空層に、試料分子を超音速分子線として導入し、集光した X 線自由電子レーザーパルスを照射し、試料分子の光イオン化およびその後の後続過程により多重にイオン化した分子から放出される多数のイオンの収量と運動量を計測した。試料分子には、自由電子レーザーを局所的に効率よく吸収する部位をもつ分子や光学レーザー照射によって解離が起こる分子、あるいは、自由電子レーザーを効率よく吸収する元素により構成されるクラスターを選んだ。自由電子レーザー照射とほぼ同時に、近赤外レーザーパルスを照射し、わずかな照射時間のずれによるイオンの収量と運動量の変化を測定した。実験は日本の自由電子レーザー施設 SACLA で実施した。

自由電子レーザー利用実験と並行して、放射光を用いた電子・イオン運動量多重同時計測実験を実施し、自由電子レーザー実験で用いる試料分子・クラスターの調査を実施した。

### 4. 研究成果

分子を標的とする X 線励起実験では、単一の分子から放出される複数のイオンが運動量保存則を満たすことを用い、X 線自由電子レーザーを 1 回照射したときに放出される大量のイオンの中から、単一の分子から放出されてきたイオンの組を同定し、運動量相関解析から、X 線照射から極めて短時間に分子内での電荷の分配が起こることが明らかになった。また、理論計算との比較から、分子全体の価数は、10 フェムト秒の時定数で増加することも分かった。

さらに、分子を標的とする X 線自由電子レーザーと近赤外レーザーを用いた時間分解計測により、X 線照射後に数 10 フェムト秒の間に完結する超高速反応を捉えることに成功した。この超高速反応の中に、20 フェムト秒程度以下の反応機構と、100 フェムト秒程度の反応機構といった異なる反応機構が関与していることが明らかになった。

クラスターを標的とする X 線自由電子レーザーと近赤外レーザーを用いた時間分解計測では、1 価イオンと 2 価イオンの収量の時間依存性に顕著な違いが現れた。2 価イオンの収量は、クラスターに X 線自由電子レーザーを照射することで生成するナノプラズマの膨張する時間に対応して比較的ゆっくり収量が増大する。これに対し 1 価イオンでは、X 線自由電子レーザー照射後 10 フェムト秒程度の時定数で、急激に収量が増加することが分かった。これは急激な増加は、X 線自由電子レーザーパルスを照射している間に生成した電子がまだ中性である原子と衝突し、近赤外レーザーを吸収する励起原子を生成していることを示している。この励起原子は、原子間クーロン緩和過程によって消失することも分かった。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文](計 9 件)

K. Toyota, Z. Jurek, S.-K. Son, H. Fukuzawa, K. Ueda, N. Berrah, B. Rudek, D. Rolles, A. Rudenko, R. Santra, xcalib: a focal spot calibrator for intense X-ray free-electron laser pulses based on the charge state distributions of light atoms, Journal of Synchrotron Radiation, 査読有, Vol. 26, No. 4, 2019, 頁未定, DOI: 10.1107/S1600577519003564

H. Fukuzawa, T. Takanashi, E. Kukkk, K. Motomura, S.-i. Wada, K. Nagaya, Y. Ito, T. Nishiyama, C. Nicolas, Y. Kumagai, D. Iablonskyi, S. Mondal, T. Tachibana, D. You, S. Yamada, Y. Sakakibara, K. Asa, Y. Sato, T. Sakai, K. Matsunami, T. Uemoto, K. Kariyazono, S. Kajimoto, H. Sotome, P. Johnsson, M. S. Schöffler, G. Kastirke, K. Kooser, X.-J. Liu, T. Asavei, L. Neagu, S. Molodtsov, K. Ochiai, M. Kanno, K. Yamazaki, S. Owada, K. Ogawa, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, A. Ghosh, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, H. Fukumura, N. Kishimoto, A. Rudenko, C. Miron, H. Kono, K. Ueda, Real-time observation of X-ray-induced intramolecular and interatomic electronic

decay in CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Nature Communications, 査読有、Vol.10、2019、2186、  
DOI: 10.1038/s41467-019-10060-z

H. Fukuzawa, R. Lucchese, X.-J. Liu, K. Sakai, H. Iwayama, K. Nagaya, K. Kreidi, M. S. Schöffler, J. Harries, Y. Tamenori, Y. Morishita, I. H. Suzuki, N. Saito, K. Ueda, Probing molecular bond-length using molecular-frame photoelectron angular distributions, The Journal of Chemical Physics, 査読有、Vol. 150、No. 17、2019、174306、  
DOI: 10.1063/1.5091946

H. Fukuzawa, Y. Li, D. You, Y. Sakakibara, S. Yamada, Y. Ito, T. Takanashi, M. Oura, N. Saito, K. Ueda, Low-energy-electron production after 2p ionization of argon clusters, Physical Review A, 査読有、Vol. 99、No. 4、2019、042505、  
DOI: 10.1103/PhysRevA.99.042505

H. Fukuzawa, K. Nagaya, K. Ueda, Advances in instrumentation for gas-phase spectroscopy and diffraction with short-wavelength free electron lasers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 査読有、Vol. 907、2018、pp. 116-131、  
DOI: 10.1016/j.nima.2018.03.017

⑥ Y. Kumagai, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, Y. Ito, T. Takanashi, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, E. Kukk, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. S. Schöffler, G. Kastirke, X.-j. Liu, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, N. V. Golubev, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, K. Ueda, Following the birth of a nanoplasma produced by an ultrashort hard-X-ray laser in xenon clusters, Physical Review X, 査読有、Vol. 8、No. 3、2018、031034、  
DOI: 10.1103/PhysRevX.8.031034

Y. Kumagai, Z. Jurek, W. Xu, H. Fukuzawa, K. Motomura, D. Iablonskyi, K. Nagaya, S. Wada, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, T. Sakai, K. Matsunami, T. Nishiyama, T. Umemoto, C. Nicolas, C. Miron, T. Togashi, K. Ogawa, S. Owada, K. Tono, M. Yabashi, S.-K. Son, B. Ziaja, R. Santra, K. Ueda, Radiation-induced chemical dynamics in Ar clusters exposed to strong X-ray pulses, Physical Review Letters, 査読有、Vol. 120、No. 22、2018、223201、  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.223201

T. Takanashi, K. Nakamura, E. Kukk, K. Motomura, H. Fukuzawa, K. Nagaya, S. Wada, Y. Kumagai, D. Iablonskyi, Y. Ito, Y. Sakakibara, D. You, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, T. Umemoto, K. Kariyazono, K. Ochiai, M. Kanno, K. Yamazaki, K. Kooser, C. Nicolas, C. Miron, T. Asavei, L. Neagu, M. Schöffler, G. Kastirke, X.-J. Liu, A. Rudenko, S. Owada, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, H. Kono, K. Ueda, Ultrafast Coulomb explosion of a diiodomethane molecule induced by an X-ray free-electron laser pulse, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有、Vol. 19、No. 30、2017、pp. 19707-19721、  
DOI: 10.1039/c7cp01669g

D. You, H. Fukuzawa, Y. Sakakibara, T. Takanashi, Y. Ito, G. G. Maliyar, K. Motomura, K. Nagaya, T. Nishiyama, K. Asa, Y. Sato, M. Saito, M. Oura, M. Schöffler, G. Kastirke, U. Hergenbahn, V. Stumpf, K. Gokhberg, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, K. Ueda, Charge transfer to ground-state ions produces free electrons, Nature Communications, 査読有、Vol. 8、2017、14277、  
DOI: 10.1038/ncomms14277

[学会発表](計 13 件)

H. Fukuzawa, Ultrafast dynamics induced by FEL or optical laser in atoms, molecules, and clusters, SACLA User's Meeting 2018、2018

H. Fukuzawa, Molecular dynamics revealed by X-ray free-electron laser at SACLA, Intense field- Short Wavelength Atomic and Molecular Processes (ISWAMP)、2017

[図書](計 1 件)

福澤 宏宣、上田 潔、アグネ技術センター、放射光利用の手引き、2019、pp. 310-314

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0143928/>

## 6．研究組織

### (1)研究分担者

なし

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：上田 潔

ローマ字氏名：UEDA, Kiyoshi

研究協力者氏名：永谷 清信

ローマ字氏名：NAGAYA, Kiyonobu

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。