



## 高輝度 EUV-FEL 光を用いた分子の非線形光学過程

佐藤堯洋, 岩崎純史, 沖野友哉, 山内 薫

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

**要 旨** 高強度 EUV-FEL 光を窒素分子 ( $N_2$ ) およびメタノール ( $CH_3OH$ ,  $CD_3OH$ ), エタノール ( $C_2H_5OH$ ) に照射したところ, 多光子イオン化とともに様々な解離機構が誘起されることが明らかとなった。

### 1. 高強度極短波長光源による分子科学

極端紫外 (EUV) に波長域をもつ自由電子レーザー EUV-FEL の登場によって<sup>1,2)</sup>, 原子, 分子, クラスターについて, EUV 領域の非線形現象の観測が報告されるようになってきた<sup>3-6)</sup>。分子に高輝度短波長光を照射すると, 分子がイオン化するだけでなく, 分子内の振動運動の励起や, それに伴う化学結合の解離や組み換えが誘起される。また, 2 光子以上の吸収に伴い, 多価イオン生成も可能となり, クーロン爆発を伴った結合解離が誘起される。例えば, 窒素分子 ( $N_2$ ) の場合, 50~60 nm の波長領域では, 1 光子吸収によるイオン化反応断面積が大きい上に, 2 光子過程によって  $N_2^{2+}$ , 3 光子過程で  $N^{2+}$  のイオン化閾値に到達するため, 多光子吸収によるイオン化過程やそれに伴う解離過程の研究として適した対象である。また, メタノールやエタノールなどの炭化水素分子の場合には, その多くは, そのイオン化ポテンシャルが 10 eV 程度であり, 軟 X 線領域の光照射によって, 励起状態を経由した種々の解離性イオン化が確認されている。その様なイオン化やイオン化に伴う解離反応に関する研究が行なわれてきたものの<sup>7,8)</sup>, それらの研究は, いずれも 1 光子吸収に伴う線形現象についてのものである。

我々は, SCSS を光源として, 高強度の EUV 光 (50~61 nm, 20~25 eV) による, 窒素分子, メタノールおよびエタノールの光イオン化, および, それに引き続く解離過程を観測することを試みた<sup>5,9)</sup>。

### 2. $N_2$ 分子の多光子多重イオン化と解離過程

波長 50.3 nm の EUV 光を  $N_2$  分子に照射した場合に得られた飛行時間型質量 (TOF) スペクトルを Fig. 1(a) に示す。図中の  $m/z=14$  に  $N^+$  がサイドピークを伴って観測された。これは, 解離過程において, TOF 軸に沿って検出器方向および, それとは反対方向の運動量をもってフラグメントイオンが生成したことを示している。TOF スペク

トルの  $m/z=14$  付近の拡大図を Fig. 1(b) に示した。サイドピークとして検出された  $N^+$  は, 二重イオン化された  $N_2$  のクーロン爆発によって生じたものである。一方,  $m/z=14$  の中央に位置するピークおよび, 放出運動量エネルギーの小さなピークは,  $N_2^{2+}$  および  $N_2^+ \rightarrow N + N^+$  の解離過程に由来するものである。波長 50.3 nm の光を用いた場

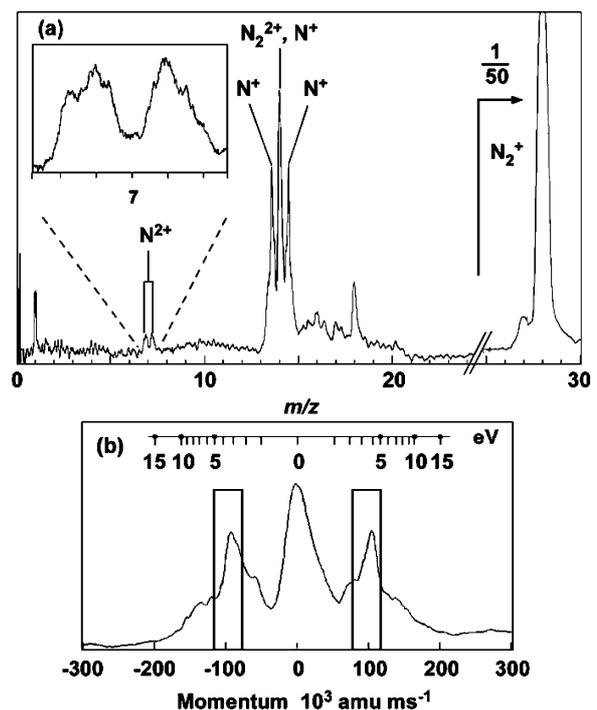


Fig. 1. (a) The TOF mass spectrum of ion species generated from  $N_2$  after the irradiation of EUV-FEL light at 50.3 nm. (b) The momentum scaled TOF mass spectrum of  $N^+$  in the region around  $m/z=14$  in (a). The  $N_2$  sample gas was introduced into the vacuum chamber through a pulsed valve, and skimmed by a skimmer (0.5 mm $\phi$ ) to form a molecular beam. The EUV light was focused onto the molecular beam by a SiC concave mirror. The light field intensity at the focal point was estimated to be  $3 \times 10^{14}$  W/cm $^2$  by assuming that the pulse duration and the focal spot diameter were 100 fs and 4  $\mu$ m, respectively.

合、 $N_2^+$  および  $N_2^{2+}$  が生成するためには、2光子以上の吸収が必要となる。また、 $N_2^+ \rightarrow N + N^+$  の解離過程は1光子吸収によってもエネルギー的には可能である。Fig. 1(b)の四角の枠内に示したサイドピーク（運動量 $75\text{--}110 \times 10^3$  amu m/s）のイオンシグナルの量を  $N_2^+$  のシグナルの量で割った値を、 $N_2^+$  のシグナルの量を横軸としてプロットしたところ、二次的非線形性を示した。 $N_2^+$  のシグナルは1光子で生成することから、サイドピークは、EUV-FEL光の2光子吸収に伴って生成したものであることが示された。

また、Fig. 1(a)中の  $m/z=7$  における  $N_2^+$  のピークも2本の分裂したピークとして観測されている。これは、 $N_2^{2+}$  が、 $N_2^{2+} \rightarrow N_2^+ + N$  あるいは  $N_2^{2+} \rightarrow N^+ + N^+$  のクーロン爆発の過程で生成したものであることを示している。これらの過程が起こるためには、波長50.3 nmの光が3光子以上吸収される必要があることから、 $N_2$  分子がEUV光を3光子以上吸収したことが確認された。

### 3. メタノールのイオン化に伴う分子内水素マイグレーションと解離反応

#### 3.1 水素マイグレーションの観測

波長51 nmのFEL光によってメタノールをイオン化したところ、 $CH_nO^+$  ( $n=0\text{--}4$ )、 $H_nO^+$  ( $n=0\text{--}3$ )、 $CH_n^+$  ( $n=2, 3$ )、 $H^+$  がTOFスペクトル中に観測された。Fig. 2に、 $m/z=10\text{--}22$ の領域のTOFスペクトルを示した。図中に、 $H_2O^+$ 、 $H_3O^+$  が  $m/z=18, 19$  に観測されている。このことは  $CH_3OH$  のメチル基側のH原子のうち1個あるいは2個がOH基側に移動した後に、C-O結合が切断されたことを示している。 $CD_3OH$  の場合、 $HOD^+$  および  $HOD_2^+$  のピークが  $m/z=19, 21$  にそれぞれ観測された。この結果はメチル基側のDのうち1個あるいは2個がOH基側に移動した後にC-O結合が切断したことを示している。近赤外域の強レーザー場において、炭化水素分子内の水素が超高速でマイグレーション過程についてはすでに報告例<sup>11)</sup>があるが、これは、EUV-FEL光によって誘起された水素マイグレーション過程の初めての観測例である。

#### 3.2 2価イオンの観測

Fig. 2(a)中の  $m/z=15.5$  には2価イオン  $CH_2OH^{2+}$  ( $m=31$ ) が観測された。また、 $CD_3OH$  では、 $m/z=15.5$  および  $m/z=16.5$  に、 $CD_3OH$  からDが1および2個脱離した2価イオンのピークが観測された。また、メチル基からHが1個脱離した2価イオン ( $CH_2OH^{2+}$ ) が安定であることが理論計算<sup>12)</sup>から予測され、その出現エネルギーは電子衝突実験<sup>12)</sup>から32.9 eVと求められている。FEL光のエネルギーは24.3 eVであるので、 $CH_2OH^{2+}$  は2光子吸収とそれに伴うH原子の放出の結果として生成されたものである。波長61 nmの場合に  $CH_2OH^{2+}$  ( $CD_2OH^{2+}$ )

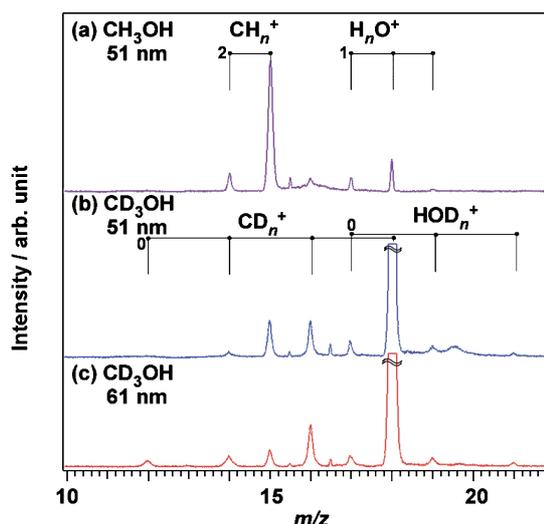


Fig. 2. The TOF mass spectra of ion species generated from (a)  $CH_3OH$  and (b)  $CD_3OH$  after irradiation of EUV-FEL light at 51 nm, and from (c)  $CD_3OH$  at 61 nm. The light field intensities at the focal point were estimated to be  $\sim 5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> at 51 nm and  $\sim 1.0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> at 61 nm by assuming that the pulse duration and the focal spot diameter were 100 fs and 6  $\mu$ m, respectively.

の収量の光強度依存性を調べたところ、その次数は  $2.1 \pm 0.2$  となった。このことから、 $CH_2OH^{2+}$  ( $CD_2OH^{2+}$ ) が2光子吸収に伴って生成したものであることが確認された。

#### 3.3 CO結合の切断にともなって生成したイオン種

Fig. 2(c)には、複数のC-H結合が切断された  $CD^+$  ( $m/z=14$ )、 $C^+$  ( $m/z=12$ ) が観測されている。過去の実験から、イオン化とC-O結合解離を伴う  $CH_3^+$ 、 $CH_2^+$  の出現エネルギーはともに13.5 eVであり、 $CH^+$ 、 $C^+$  の出現エネルギーはそれぞれ27 eV、29 eV程度と報告されている<sup>13)</sup>。波長51 nm、および61 nmの1光子のエネルギーでは、 $CH^+$ 、 $C^+$  の出現エネルギーに達することはできないことから、1光子吸収に伴う解離反応の結果として、 $CH_3^+$ 、 $CH_2^+$  が生成し、その後、同じパルス内でもう1光子を吸収して  $CH_3^{2+}$ 、 $CH_2^{2+}$  が生成した後にクーロン爆発によって生成、あるいは、 $CH_2^{2+}$ 、 $CH_3^+$  の電子励起状態が生成した後、Hの段階的な脱離によって  $CH^+$ 、 $C^+$  が生成したと考えられる。

波長61 nmの場合に  $C^+$  の収量の光強度依存性を調べたところ、次数が  $1.9 \pm 0.7$  となった。一方、 $CH_3^+$  ( $CD_3^+$ ) の次数は  $0.9 \pm 0.2$  次となった。ことから、 $C^+$  は2光子過程によって、また、 $CH^+$  は1光子過程によって生成されたことが、光強度依存性からも確認された。

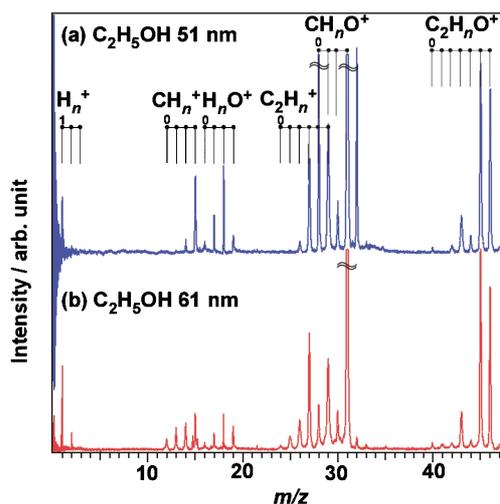


Fig. 3. The TOF mass spectra of ion species generated from  $C_2H_5OH$  obtained after the irradiation of EUV-FEL light at (a) 51 nm and (b) 61 nm.

#### 4. エタノールの 2 価イオン化と解離性イオン化ダイナミクス

Fig. 3(a), (b)に51 nm (24.3 eV) および, 61 nm (20.3 eV) の EUV 光を照射して得られた TOF 質量スペクトルを示す。波長61 nm の場合の質量スペクトル中には,  $C_2H_nO^+$  ( $n=0\sim6$ ),  $CH_nO^+$  ( $n=0\sim4$ ),  $C_2H_n^+$  ( $n=0\sim5$ ),  $H_n^+$  ( $n=0\sim3$ ),  $CH_n^+$  ( $n=0\sim3$ ),  $H_n^+$  ( $n=1\sim3$ ) が観測された。

質量スペクトル中に見出されるように,  $C_2H_2OH^{2+}$  ( $m/z=21.5$ ) が観測されている。理論計算<sup>12)</sup>からも  $C_2H_2OH^{2+}$  は 2 価でも安定構造を持つと報告されている。 $C_2H_2OH^{2+}$  の出現エネルギーは電子衝突実験<sup>12)</sup>によれば33.3 eV と報告されている。従って,  $C_2H_2OH^{2+}$  の生成には振動励起状態を経由した段階的な 2 光子 2 重イオン化, または, 2 光子吸収による直接 2 重イオン化によるものと考えられる。

Fig. 3(b)では  $CH_2^+$  ( $m/z=14$ ),  $CH_3^+$  ( $m/z=15$ ),  $OH_n^+$ ,  $C_nH_m^+$ ,  $CH_nO^+$  のピークにおいてサイドピークが観測され

た。これは 2 光子吸収の後に生成した  $C_2H_nOH^{2+}$  が, クーロン爆発を起こした結果として生成したものである。

#### 5. まとめ

EUV-FEL (SCSS 試験加速器) による高強度 EUV 光を窒素分子 ( $N_2$ ) およびメタノール ( $CH_3OH$ ,  $CD_3OH$ ), エタノール ( $C_2H_5OH$ ) に照射し, 多光子吸収に伴い, 多価分子イオンが生成するとともに様々な解離過程が誘起されることを明らかにした。

#### 謝辞

本研究は文部科学省 X 線自由電子レーザー利用推進研究によって遂行されたものであり, 理研 X 線自由電子レーザー計画合同推進本部利用グループとの共同研究として行われたものである。本実験の遂行にあたり, 利用推進研究課題の共同研究としてご協力を頂いた柳下明先生 (KEK), 神成文彦先生 (慶大), 山川考一先生, 青山誠博士 (JAEA), 緑川克美先生, 鍋川康夫博士, 高橋栄治博士 (理研), 中野秀俊先生 (NTT), 理化学研究所 XFEL 計画合同推進本部の研究員, 運転員, スタッフの皆様にごこの場をお借りして感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) W. Ackermann, *et al.*: Nature Photonics **1**, 336 (2007).
- 2) T. Shintake, *et al.*: Nature Photonics **2**, 555 (2008).
- 3) 例えば, H. Wabnitz, *et al.*: Nature **420**, 482 (2002).
- 4) A. A. Sorokin, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99**, 213002 (2007).
- 5) T. Sato, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **96**, 154103 (2008).
- 6) H. Fukuzawa, *et al.*: Phys. Rev. A **79**, 031201 (2009).
- 7) F. Dong, *et al.*: J. Chem. Phys. **124**, 224319 (2006).
- 8) J. H. D. Eland and B. J. Treves-Brown: Int. J. Mass. Spectrom. **113**, 167 (1992).
- 9) T. Sato, *et al.*: Rev. Laser Eng. **37**, 905 (2009).
- 10) A. S. Mullin, *et al.*: J. Chem. Phys. **96**, 3636 (1992).
- 11) T. Okino, *et al.*: Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006).
- 12) L. A. Teleshfsky, *et al.*: Org. Mass. Spectrom. **17**, 281 (1982).
- 13) G. R. Burton, *et al.*: Chem. Phys. **167**, 349 (1992).

● 著者紹介 ●



**佐藤 亮洋**

東京大学大学院理学系研究科化学専攻産学官連携研究員

E-mail: tsato@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：レーザー工学，強光子場科学

**【略歴】**

2004年大阪大学工学部電子情報エネルギー工学科卒，2006年同大学院工学研究科原子力工学専攻博士前期課程修了，2006年同大学院工学研究科電気電子情報工学専攻博士後期課程中退，2007年より現職。

高強度極短波長 FEL 光中における分子ダイナミクスに関する研究に従事。



**岩崎 純史**

東京大学大学院理学系研究科特任助教

E-mail: aiwasaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：物理化学，レーザー分光

**【略歴】**

1995年東北大学理学部化学科卒，2001年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程単位取得退学。博士（理学），2000年-2001年日本学術振興会特別研究員，2001年カナダケベック州 Laval 大学博士研究員等を経て，2007年より現職。

光科学分野の産学間連携教育および原子

・分子光科学の研究に従事。



**沖野 友哉**

東京大学大学院理学系研究科化学専攻助教

E-mail: tokino@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：物理化学，強光子場科学

**【略歴】**

2002年東京大学理学部化学科卒，2004年同大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了，2006年同博士課程中退，同年東京大学大学院理学系研究科化学専攻助手，2007年より現職。博士（理学）。

強レーザー場中における分子ダイナミクスに関する研究に従事。



**山内 薫**

東京大学大学院理学系研究科化学専攻教授

E-mail: kaoru@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：物理化学，強光子場科学

**【略歴】**

1981年東京大学理学部化学科卒業，1986年同大学理学博士，1985年東京大学教養学部基礎科学科第一助手，その後，同大学院総合文化研究科広域科学専攻助教授を経て，1997年より現職。

物理化学，強光子場科学に関する研究に従事。

## Non-linear optical processes of molecules induced by intense EUV-FEL light

Takahiro SATO, Atsushi IWASAKI, Tomoya OKINO, Kaoru YAMANOUCHI

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-0033, Japan

**Abstract** By irradiating nitrogen ( $N_2$ ), methanol ( $CH_3OH$ ,  $CD_3OH$ ) and ethanol ( $C_2H_5OH$ ) molecules with intense EUV-FEL light, we confirmed that a variety of dissociation processes are induced associated with the formation of multiphoton ionization.