

1A02

X線自由電子レーザーを用いたジヨードメタンにおける光誘起分子過程の時間分解測定

(東北大多元研¹, RSC², 京大院理³, 広大院理⁴, 東北大院理⁵, トゥルク大⁶, SOLEIL⁷, ELI-NP⁸, フランクフルト大⁹, ルンド大¹⁰, 北京航空航天大学¹¹, European XFEL¹², JASRI¹³, カンザス州立大¹⁴)

○高梨司¹, 福澤宏宣^{1,2}, 本村幸治¹, 永谷清信^{2,3}, 和田真一^{2,4}, 熊谷嘉晃¹, Iablonskyi Denys¹, Mondal Subhendu¹, 伊藤雄太¹, 立花徹也¹, 山田周平¹, 榊原悠太¹, You Daehyun¹, 西山俊幸³, 松波健司³, 酒井司³, 浅和貴³, 佐藤由比呂³, 梅本嵩之⁴, 仮屋藺寛悟⁴, 梶本真司⁵, 五月女光⁵, Kukk Edwin⁶, Kooser Kuno⁶, Nicolas Christophe⁷, Miron Catalin^{7,8}, Schöffler Markus⁹, Kastirke Gregor⁹, Johnsson Per¹⁰, Asavei Theodor⁸, Neagu Liviu⁸, Liu Xiao-Jing¹¹, Molodtsov Serguei¹², 富樫格¹³, 小川奏², 大和田成起², 片山哲夫¹³, 登野健介¹³, 矢橋牧名², Rudenko Artem¹⁴, 福村裕史⁵, 八尾誠³, 上田潔^{1,2}

Time-resolved measurement for photo-induced molecular dynamics of diiodomethane using X-ray free-electron laser

(IMRAM, Tohoku Univ.¹, RSC², Kyoto Univ.³, Hiroshima Univ.⁴, Dept. of Chem. Tohoku Univ.⁵, Univ. of Turku⁶, SOLEIL⁷, ELI-NP⁸, Johann Wolfgang Goethe Univ. Frankfurt⁹, Lund Univ.¹⁰, Beihang Univ.¹¹, European XFEL¹², JASRI¹³, Kansas State Univ.¹⁴)

○T. Takanashi¹, H. Fukuzawa^{1,2}, K. Motomura¹, K. Nagaya^{2,3}, S. Wada^{2,4}, Y. Kumagai¹, D. Iablonskyi¹, S. Mondal¹, Y. Ito¹, T. Tachibana¹, S. Yamada¹, Y. Sakakibara¹, D. You¹, T. Nishiyama³, K. Matsunami³, T. Sakai³, K. Asa³, Y. Sato³, T. Umemoto⁴, K. Kariyazono⁴, S. Kajimoto⁵, H. Sotome⁵, E. Kukk⁶, K. Kooser⁶, C. Nicolas⁷, C. Miron^{7,8}, M. Schöffler⁹, G. Kastirke⁹, P. Johnsson¹⁰, T. Asavei⁸, L. Neagu⁸, X. -J. Liu¹¹, S. Molodtsov¹², T. Togashi¹³, K. Ogawa², S. Owada², T. Katayama¹³, K. Tono¹³, M. Yabashi², A. Rudenko¹⁴, H. Fukumura⁵, M. Yao³, K. Ueda^{1,2}

【序】分子における電荷の生成と移動過程及び付随する構造変化は、最も本質的な物質変化であり、その実時間観測で得られる知見は光合成や材料創製過程を理解する基礎を与える[1]。日本でも、X線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLAの共用が2012年より開始された。SACLAでは、パルス幅10フェムト秒を切る大強度・超短X線パルスの使用が可能となり、X線照射によって分子内に局所的に励起された電荷の生成・移動過程を観測する道が拓けた。我々の研究グループは、X線吸収中心となるヨウ素(I)を含有した有機分子を対象に、XFELに誘起された電荷移動の観測を目指した研究を行ってきた[2-4]。これらの研究から、ヨウ素含有有機分子へのXFEL照射により、高々10フェムト秒の間にヨウ素原子のイオン化と、カスケードオージェ過程による電荷の生成及び分子内電荷分配過程が、クーロン爆発と競合することを見出した。そこで本研究では、ヨウ素原子を2つ持つジヨードメタン(CH₂I₂)分子を対象に、SACLAのXFELパルス照射で生成したイオンの運動量多重同時測定を、近赤外(NIR)レーザーパルスを用いた時間分解測定へと拡張した。本測定により、XFEL照射で分

子に誘起された電荷の移動と、付随する分子解離過程の実時間観測を試みた。

【実験】測定は SACLA の BL3 EH4 で行った。SACLA の 5.5 keV XFEL パルスをポンプ光とし、 CH_2I_2 分子に照射することで、ヨウ素原子の 2p 光イオン化に続くオージェカスケードによる多重イオン化でヨウ素サイトに局所電荷を誘起した。さらに、生成した電荷は分子全体へと分配され、分子はクーロン爆発によりフラグメントイオンへと解離する。生成した各フラグメントイオンの 3 次元運動量を、プローブ光である NIR レーザーパルス（波長 800 nm）の XFEL パルスに対する遅延時間を変えて測定することで、 CH_2I_2 分子における電荷生成とその移動及び電荷分配によって引き起こされる分子解離過程の実時間観測を行った。

【結果と考察】図 1 に I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性を示す。図中の青線と赤線は、計測された I^{4+} イオンの運動エネルギー (KE) 分布における低 KE (<47 eV) 成分及び高 KE (>47 eV) 成分にそれぞれ対応している。これより、 I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性は、KE の高低によりステップ状及びピーク状 2 つの時間構造に分割できることが見て取れる。青線で表される低 KE 成分は、XFEL パルスと NIR レーザーパルスの遅延時間ゼロ近傍で収量がステップ状に増加し、遅延時間が正の領域 (XFEL ポンプ-NIR プローブ) で XFEL のみ (緑の点線) に比較して収量の増大が観測された。この構造は、クーロン爆発による分子解離で生成した、より価数の低い原子イオンが NIR レーザーによりイオン化され、 I^{4+} イオンを生成する過程を反映している。一方、赤線で表されている高 KE 成分は遅延時間ゼロ近傍から立ち上がり、正の方向へと短い裾を引くピーク構造を持つ。このピークからは、分子状態におけるオージェカスケードによる緩和過程に寄与する中間電子状態を、NIR レーザーによるイオン化でプローブしていることが示唆される。これより、イオンの KE 分布に基づいて、分子状態における超高速電子緩和過程と、分子解離過程のそれぞれを実時間観測した結果が得られた。

【謝辞】本研究は X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題などの援助を受け行われました。

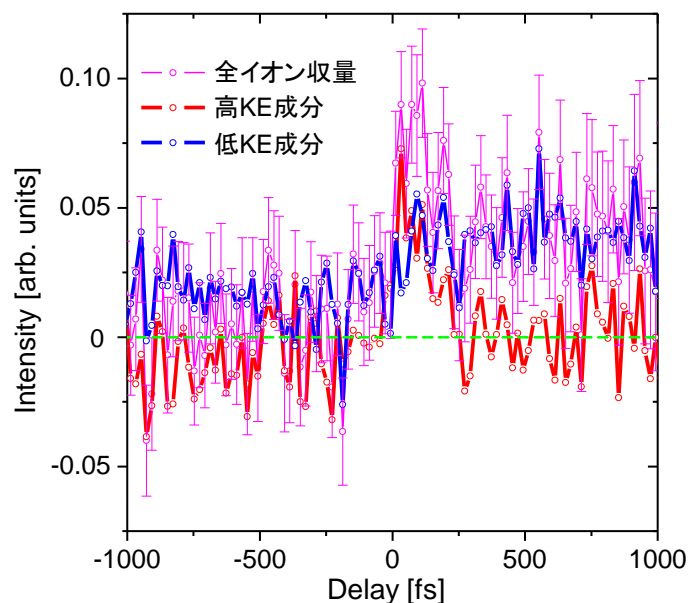


図 1. I^{4+} イオン収量の XFEL に対する NIR レーザー遅延時間依存性 (緑点線は XFEL のみの強度を表し、各時間依存曲線のゼロ点はこの強度に取っている)

References

- [1] G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **240**, 440 (1988).
- [2] K. Motomura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2944 (2015).
- [3] K. Nagaya *et al.*, *Phys. Rev. X* **6**, 021035 (2016).
- [4] K. Nagaya *et al.*, *Faraday Discuss.* (2016) *in press*.