

平成23年12月5日

国立大学法人名古屋大学

国立大学法人新潟大学

国立大学法人電気通信大学

大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所

独立行政法人理化学研究所

財団法人高輝度光科学研究センター

独立行政法人科学技術振興機構(JST)

## 2つの電子が拓く極紫外域の新しい光吸収経路の解明 —SACLAなどの高強度な極短波長光源を用いた応用研究への礎—

名古屋大学・菱川明栄教授、新潟大学・彦坂泰正准教授、電気通信大学・森下亨助教、分子科学研究所・繁政英治准教授、理化学研究所と高輝度光科学研究センター（JASRI）の共同研究グループは、台湾 Fu-Jen Catholic 大学と共同で、極紫外（EUV）光領域の強い光を受けた物質における新しい光吸収メカニズム（新しい光吸収経路の存在）を初めて明らかにしました。

近年の自由電子レーザー（FEL）技術の発展によって、来年3月供用開始のSACLA（※1）に代表される自由電子レーザー施設で、極紫外（EUV）やX線領域で極めて強い光を発生できるようになりました。これによって、例えば微細な物質の形状を原子レベルで直接観測し、構造を決定することが可能になると期待されています。ところが、こうした極短波長の強い光を受けた物質のふるまいは、これまで研究が進められてきた可視や赤外領域の場合とは大きく異なると推測され、精密な物質構造決定の妨げとなる光吸収がどのように起こるのかという基礎的なことさえ十分に解明されていませんでした。

今回、研究グループは、極紫外FEL光の「ゆらぎ（※2）」を利用した精密計測と理論計算を行い、2つの電子が同時に励起されることによって複数の光子が同時に吸収される「多光子吸収過程」の効率が飛躍的に増大することを明らかにしました。強い光を受けた物質において新しい光吸収過程を解明した本成果は、高強度EUV光やX線を利用する研究に重要な知見を与えるものです。今後、SACLAによるたんぱく質やDNAなどの分子サイズの物質の構造決定や、薬が働く機構の原子レベルでの解明、さらには新たな光吸収経路の活用による材料の微細加工など、応用分野の可能性を大きく広げるものと期待されます。

本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）として行われ、米国物理学会誌『Physical Review Letters』のオンライン版に近く掲載されます。

第3期科学技術基本計画で国家基幹技術の一つとして指定されたX線自由電子レーザー施設 SACLA(※1)は今年6月にレーザー発振が確認され、X線領域での極めて強いパルス光を利用した研究に向けて現在準備が進められています。従来の光源では、結晶状の比較的大きな試料が必要だったのに対し、高強度できれいな波形をもった超短パルスX線が得られる SACLA では、さまざまな物質の原子レベルの構造とその極めて高速な動きを捉えることが可能となるため、ナノメートルサイズの微粒子や、それより小さいタンパク質のような分子1個の形状(構造)を決定できるようになります。これによって、例えば、薬がどのように働くかを原子レベルで明らかにすることができると期待されています。

一方、分子サンプルからの信号を十分な強度で得るには、X線をナノメートルサイズまで集光する必要があります。この場合、極めて小さい空間に大きな光エネルギーが集まるため、分子のふるまいは単純に光の強さに比例しなくなります。これは、焦点では光の粒(=光子)(※3)が多く集まってくるため、多数の光子が一つの分子に同時に衝突するようになるためと考えれば理解することができます。これは「多光子吸収過程」(※4)と呼ばれる現象で、分子が吸収する光エネルギーが光強度によって大きく変化するため、極めて重要です。多光子吸収過程はこれまで可視や近赤外の光を用いて詳細な研究が進められてきましたが、X線やより波長の長い極紫外光領域では SACLA や試験加速器施設 SCSS(※5)のような自由電子レーザー(FEL)光源の誕生ではじめて詳細な研究が可能となりました。

#### 研究の成果：

研究グループは多光子吸収がどのようにおこるのか、そのメカニズムを理解するために、SCSSからの高強度極紫外FEL光(波長51nm)を用いて実験を行いました。光の吸収は原子や分子に含まれる電子の状態変化に対応するため、研究対象を2つの電子を持つヘリウム原子とし、光吸収によって飛び出した電子のエネルギーを磁気ボトル型光電子分光器(図1右)(※6)を用いて精密に測定しました。その結果、放出された電子エネルギーの分布を表すスペクトルには、2つの光子の吸収および3つの光子の吸収によるピークが明瞭に観測されました。これらのピークを比べてみると、3光子吸収のピークが2光子吸収によるものより20倍以上も大きいことがわかりました(図1左)。3光子が同時にヘリウム原子に衝突する頻度は、2光子が原子に衝突する場合に比べて小さいにも関わらず、3光子を使った光吸収の方がずっと起こりやすいことを今回の結果は示しています。

予想に反したこの現象を理解するために研究グループは、FEL光の「ゆらぎ」を利用したシングルショット光電子分光計測(2010年9月24日プレスリリース <http://www.ims.ac.jp/topics/2010/100924.html>)と詳細な理論計算を行いました。その結果、この3光子過程が2つの電子の状態が同時に変化した「2電子励起状態」への遷移に由来することを突き止めました(図2)。通常、原子に含まれる多くの電子のうちの1つだけが光によって状態を変えられ、放出されるのに対して、この場合は2つの電子が動くことによって3つの光子を同時に吸収する過程を効率よく起こしていることとなります。

研究グループは、3つの光子が2つの電子の状態変化にどのように使われているのかについても明らかにするため、更に研究を進めました。その結果、3つの光子のうち、まず1つめの光子で、1s軌道にある2つの電子のうち1つが原子核から遠い準位(リユードベリ準位(主量子数 $n \approx 5$ ))に移動し、次に原子核と強く結びついている残りの電子が2つの光子を使って主量子数 $N=3$ の準位に移動していることがわかりました(図3)。

#### 今後の展開：

今回の研究で、極紫外域での多光子吸収では、これまで想定されてきたような1つの電子の状態が変化する経路だけではなく、複数の電子が変化する経路も重要であることがわかりました。同様の多光子吸収の経路は、原子や分子のような単純な物質系に限らず、さまざまな物質においても同様に起こりうると推測され、来年3月から供用開始のX線自由電子レーザー施設 SACLA を利用した物質構造決定などの応用研究においても、重要な要素となり得る可能性を示しています。

今回、高強度の極短波長光を受けた物質の新しい光吸収過程のメカニズムが解明されたことによって、今後 SACLA を用いたナノ微粒子や、それより小さいタンパク質のような分子サイズの物質の構造決定や、葉の働く機構の原子レベルでの解明、さらには多光子吸収過程を積極的に利用することで、材料の微細加工などの応用分野の可能性を大きく広げるなど、多方面への発展につながることを期待されます。

#### 用語解説：

##### ※1 X線自由電子レーザー施設 SACLA (さくら)

SACLA は「SPring-8 Angstrom Compact free electron Laser」の略。日本唯一のX線自由電子レーザー施設。2011年6月に世界最短波長のX線レーザー発振に成功。

##### ※2 「ゆらぎ」

SCSS (※5) などの自己増幅自発放射(SASE)型自由電子レーザーは、自発的に発生した微小な光を増幅してレーザー発振するため、出力されたレーザー光の強度および波長がレーザーパルス毎に大きく変化する。

##### ※3 光子

粒子性を表す光の呼称。光子1個のもつエネルギーは、光の周波数を $\nu$ 、プランク定数を $h$ として $h\nu$ と表される。

##### ※4 多光子吸収過程

通常の光吸収過程においては、光子1個のみが吸収されるが、レーザーのように強い光を用いると複数の光子が吸収されることがある。これを多光子吸収と呼ぶ。可視や赤外領域のレーザーを用いた多光子吸収過程は応用研究が進み、回折限界を超える解像と3次元分解能を得るための技術として、顕微鏡やナノ加工などに盛んに利用されている。

##### ※5 SCSS (エス シー エス エス) 試験加速器

「SPring-8 Compact SASE Source」の略。SASEは自己増幅自発放射(Self Amplified Spontaneous Emission)を意味し、反射鏡を使わずに光を増幅してレーザー発振を得る方法を指す。2005年に日本のX線自由電子レーザー施設 SACLA (※1)のプロトタイプ機として建設。SACLAの32分の1の加速エネルギーを持ち、極紫外域の自由電子レーザー光を発生する。

##### ※6 磁気ボトル型光電子分光器

磁気ミラー効果を利用した超高効率の光電子分析技術(図1)。強力な永久磁石とそれに対向するソレノイドコイルによって発生させた不均一磁場を用い、放出された全ての電子を捕集しソレノイドコイルの終端部に配置した検出器で検出する。

#### 論文情報：

掲載誌：Physical Review Letters

(米国物理学会誌：フィジカル・レビュー・レターズ)

#### 論文タイトル：

Enhanced non-linear double excitation of He in intense EUV laser fields  
(極紫外強レーザー場におけるヘリウムの増強非線形2電子励起)

**著者：**

菱川 明栄、伏谷 瑞穂、彦坂 泰正、松田 晃孝、LIU Chien-Nan、森下 亨、繁政 英治、永園 充、登野 健介、富樫 格、大橋 治彦、木村 洋昭、仙波 泰徳、矢橋 牧名、石川 哲也

**研究サポート：**

本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）「光の創成・操作と展開」研究領域（研究総括：伊藤 弘昌 科学技術振興機構 イノベーションプラザ宮城 館長）における研究 {研究者：森下 亨（研究期間：2007年～ 2010 年度）・菱川 明栄（研究期間：2005年～ 2008 年度）} として行われました。

**本件に対する問い合わせ先：**

菱川 明栄（ひしかわ あきよし）  
名古屋大学・大学院理学研究科・物質理学専攻（化学系） 教授  
TEL: 052-789-2494 E-mail: hishi@chem.nagoya-u.ac.jp

彦坂 泰正（ひこさか やすまさ）  
新潟大学・理学部・自然環境科学科 准教授  
TEL: 025-262-6147 E-mail: hikosaka@env.sc.niigata-u.ac.jp

森下 亨（もりした とおる）  
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・先進理工学専攻 助教  
TEL: 0424-43-5458 E-mail: toru@pc.uec.ac.jp

繁政 英治（しげまさ えいじ）  
自然科学研究機構・分子科学研究所・光化学測定器開発研究部門 准教授  
TEL: 0564-55-7400 E-mail: sigemasa@ims.ac.jp

永園 充（ながその みつる）  
独立行政法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・XFEL 研究開発部門・利用連携チーム チームリーダー  
TEL:0791-58-0802 (PHS 7824) E-mail: nagasono@spring8.or.jp

大橋 治彦（おおはし はるひこ）  
財団法人高輝度光科学研究センター 副主席研究員  
TEL:0791-58-0831 E-mail: hohashi@spring8.or.jp

**JSTの事業に関すること：**

原口 亮治（ハラグチ リョウジ）・千田 篤史（センダ アツシ）  
科学技術振興機構 イノベーション推進本部 研究推進部（研究推進担当）  
〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町  
Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2063  
E-mail : presto@jst.go.jp

**報道対応：**

名古屋大学広報室 TEL:052-789-2016 FAX:052-788-6272

E-mail : kouho@post.jimu.nagoya-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報ポータル部 TEL:03-5214-8404 FAX:03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

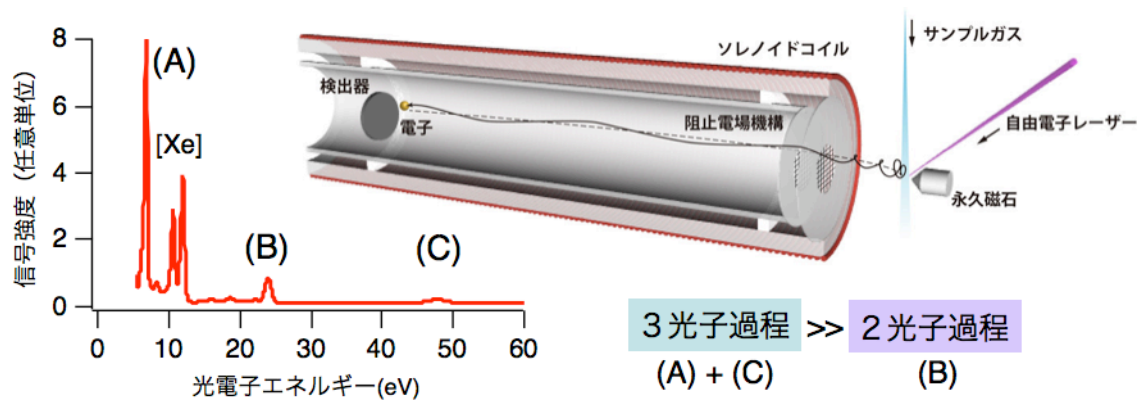


図 1 : 光電子エネルギーの計測に用いた磁気ボトル型光電子分光器 (右) とヘリウムに極紫外 (波長 51 nm) 強レーザーパルス照射したときの光電子エネルギースペクトル (左)

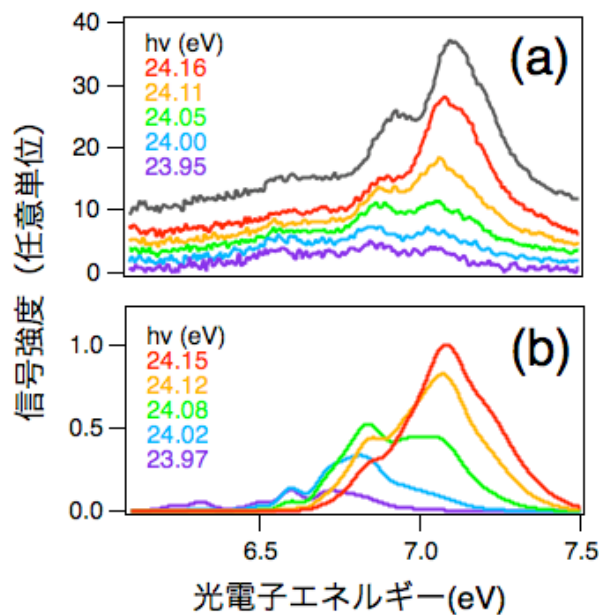


図 2 : ピーク (A) の拡大図。いくつかの小さいピークが見られる (黒線)。光の「ゆらぎ」を利用した実験計測 (a) と理論計算 (b) からこれらのサブピークは 2 電子励起状態に由来することがわかる。

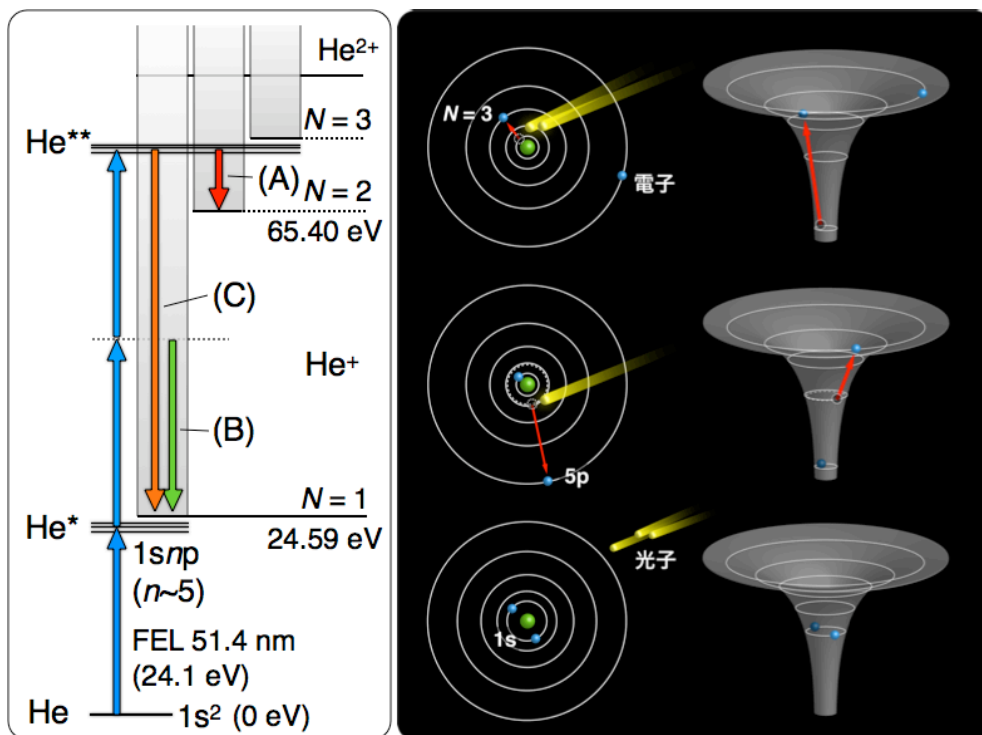


図 3 : 3 光子吸収によるヘリウム 2 電子励起の概念図