

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15460

研究課題名（和文）時間分解高次高調波分光法の高度化：超高速光化学反応の完全解明に向けて

研究課題名（英文）Improvement of time-resolved high harmonic spectroscopy

研究代表者

金島 圭佑 (Kaneshima, Keisuke)

兵庫県立大学・理学研究科・助教

研究者番号：30804025

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）：高強度超短パルスレーザー技術の発展によって可能となった「時間分解高次高調波分光法」は、高い時間分解能と空間分解能を併せ持つ強力な分光手法である。本研究の目的は、時間分解高次高調波分光法の更なる高度化を図り、超高速光化学反応を解明するための汎用な手法として成熟させることであった。

本研究の主な成果は次の2点である：時間分解高次高調波分光法により、環状有機分子1,3-cyclohexadieneの光開環ダイナミクスを観測し、その過程を明らかにした。2種類の異なる希ガスを混合した媒質を用いた円偏光高次高調波発生を通じて、円偏光高次高調波の位相特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、分子の電子励起状態の緩和ダイナミクスを、高次高調波の位相変化を通じて観測することができた。光異性化反応の解明にあたって、分子が変形する以前の電子励起状態の観測は極めて重要である。光励起直後の電子励起状態から、分子が振動・変形していく様子を時間分解高次高調波分光で捉えられたことは、超高速光化学反応の解明における重要な一歩となった。

また、円偏光高次高調波発生は、紫外～軟X線領域において円偏光アト秒パルス光の発生を可能とする技術であり、スピン・磁性の時間分解分光研究において今後重要な役割を果たすと考えられる。本研究で円偏光高次高調波の位相特性を明らかにできたことは意義深い。

研究成果の概要（英文）：Time-resolved high harmonic spectroscopy, enabled by the recent development of intense ultrafast laser technology, is a powerful spectroscopic technique that has both high temporal and spatial resolution. The purpose of this research project is to further develop the method and to elucidate ultrafast photochemical reactions in terms of electron dynamics.

The main outcomes of this project is the following two: 1. We revealed the ultrafast photoisomerization dynamics of 1,3-cyclohexadiene via time-resolved high harmonic spectroscopy. 2. We revealed the phase properties of circularly polarized high harmonics by generating them using two different noble gases at the same time.

研究分野：超高速光科学

キーワード：高強度場物理 アト秒光科学 超高速分光 光異性化 高次高調波

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高強度超短パルスレーザー技術の発展によって可能となった時間分解高次高調波分光法は、高い時間分解能と空間分解能を併せ持つ強力な分光手法である。我々は時間分解高次高調波分光法による分子の光異性化反応の観測を通じて、時間分解高次高調波分光法が電子と原子核のダイナミクスを同時に観測することのできる強力な手法であることを示した [1]。

2. 研究の目的

本研究の目的は、価電子と原子核のダイナミクスを同時に観測できる強力な手法である時間分解高次高調波分光法の更なる高度化を通じて、分子の光反応ダイナミクスに関する理解を深めることである。上述のように、気相の2原子分子等を対象としていた高調波分光法を、複雑な化学反応ダイナミクスの解明へと応用しようとする方向性は、世界を見渡しても本研究にユニークなものといえる。本研究では、時間分解高次高調波分光による分子の光異性化過程測定の実験的デモンストレーション、および更に高度な応用へ向けに必要な基礎特性の解明を目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 時間分解高次高調波分光により、光異性化反応を示す有機環状分子 1,3-cyclohexadiene (CHD) の光開環過程[図 1(a)]を測定した。申請者らは、これまでに、波長 400 nm のパルス光を用いた 2 光子励起後の光開環過程を高次高調波分光によって観測している。本研究では、波長 267 nm のパルス光を用いた 1 光子励起後の光開環過程を観測し、2 光子励起の場合との比較をおこなった [1]。本手法では、対象とした分子のうち、励起された分子から発生した高調波と、励起されなかった分子から発生した高調波の収率および位相の差を検出している [図 1(b)]。すなわち、励起されなかった分子からの高調波を参照光とするホモダイン検出となっている。

(2) 近年、極紫外・軟 X 線領域における円偏光超短パルス光源として注目されつつある、円偏光高次高調波の位相特性の測定を試みた。位相特性が明らかとなれば、その逆分散を与えることによってパルス時間幅の圧縮が可能となる。また、円偏光高次高調波がもつ位相情報の測定手法を確立することで、発生した高調波の位相情報を利用した、あらたな高次高調波分光の展開につながる可能性もある。高次高調波の位相は、その発生媒質となる原子・分子のイオン化ポテンシャルに依存する。本研究では、2 種類の異なる希ガスを混合した媒質によって高次高調波発生を行い、2 つの媒質のイオン化ポテンシャルの差に起因する位相差を検出する手法 [2] を、円偏光高次高調波発生の場合に応用することで、その位相特性の測定を試みた。

4. 研究成果

(1) 研究方法(1)に関する成果

1 光子励起された CHD から的高調波信号の時間変化を観測することに成功した [図 1(3)]。観測された信号は励起直後の大きな変化とその後の細かい振動とに区別され、それぞれ電子励起状態、および分子振動に由来する信号と考えられる。

分子振動の様子から、1 光子励起された CHD が開環するまでに必要な時間を推定することができた。その時間は約 650 フェムト秒であり、2 光子励起された場合 (約 400 フェムト秒) [1] よりも時間が必要であることが明らかとなった。

電子励起状態に由来する信号を解析し、高次高調波発生の理論モデルと比較することで、光励起直後から、励起された電子のイオン化ポテンシャルがどのように変化して、基底状態に至るかを明らかにした。

(2) 研究方法(2)に関する成果

異なる希ガスを混合した場合の収率を単体の場合と比較することで、高調波の干渉を用いた位相の測定に成功した。円偏光高次高調波発生のモデル計算 [4] と比較することで、理論モデルが実験的に測定された位相をよく再現することが確かめられた。

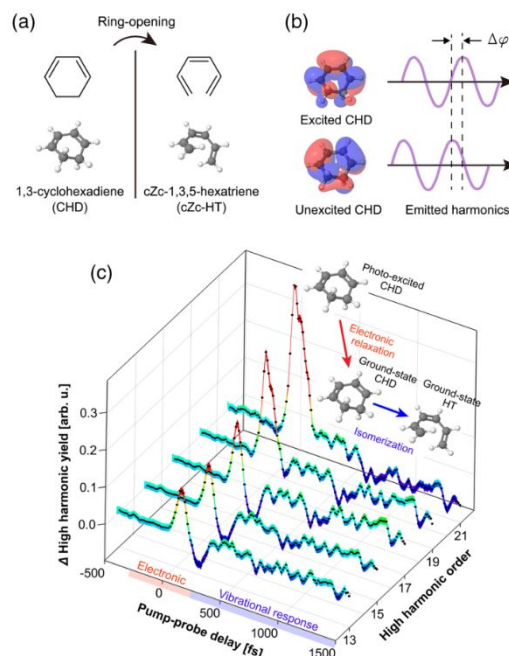


図 1. (a) 1,3-cyclohexadiene (CHD) の光開環, (b) 高調波のホモダイン検出, (c) 高調波信号の時間変化. [3]より引用

<引用文献>

- [1] K. Kaneshima et al., Opt. Express **26**, 31039 (2018).
- [2] T. Kanai et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 153904 (2007).
- [3] K. Kaneshima et al., J. Opt. Soc. Am. B **38**, 441 (2021).
- [4] D. B. Milosevic et al., Phys. Rev. A **61**, 15 (2000).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kaneshima Keisuke, Ninota Yuki, Sekikawa Taro	4. 巻 38
2. 論文標題 Dynamic interference of the high harmonics from photoisomerizing 1,3-cyclohexadiene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Optical Society of America B	6. 最初と最後の頁 441 ~ 441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/josab.404251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 金島 圭佑, 関川 太郎	4. 巻 48
2. 論文標題 真空紫外高調波発生と超高速光電子分光・高次高調波分光への応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 367, 373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 関川 太郎, 金島 圭佑
2. 発表標題 高次高調波分光による化学反応ダイナミクスの観測
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第40回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金島 圭佑, 二ノ田 有輝, 関川 太郎
2. 発表標題 時間分解高次高調波分光による1,3cyclohexadieneの電子励起ダイナミクスの観測
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Kaneshima, Yuki Ninota, and Taro Sekikawa
2. 発表標題 Ultrafast Ring-Opening Dynamics of 1,3-cyclohexadiene Probed via Time-Resolved High-Harmonic Spectroscopy
3. 学会等名 CLEO 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Kaneshima, Yuki Ninota, and Taro Sekikawa
2. 発表標題 Ultrafast Ring-Opening Dynamics of 1,3-cyclohexadiene probed via time-resolved high-harmonic spectroscopy
3. 学会等名 7th International Conference on Attosecond Science and Technology (ATT02019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Kaneshima, Takuto Ando, Taro Sekikawa
2. 発表標題 High Harmonic Spectroscopy of Circularly Polarized High Harmonic Generation Process
3. 学会等名 CLEO 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------