

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14301
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2011～2012
課題番号：23750012
研究課題名（和文）波長可変深紫外極短パルスを用いた高速光化学反応の時間分解光電子イメージング
研究課題名（英文）Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast photo-chemical reactions using tunable DUV ultrashort pulses
研究代表者
堀尾 琢哉（HORIO TAKUYA）
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：40443022

研究成果の概要（和文）：深紫外および真空紫外領域の極短光パルスを用いたポンプ-プローブ実験に成功した。開発した光源を時間分解光電子イメージングに適用し、気相孤立分子の高速光化学反応を実時間で解明する研究を推進することができた。

研究成果の概要（英文）：Pump-probe experiments using deep UV (DUV) and vacuum UV (VUV) short pulses have been demonstrated. The pulses have been successfully applied to time-resolved photoelectron imaging to investigate ultrafast photo-chemical reactions of isolated molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：反応動力学、超高速分光

1. 研究開始当初の背景

電子励起状態における分子の超高速無輻射遷移の背景にはポテンシャルエネルギー曲面の円錐交差（Conical intersection: CI）が深く関与しており、励起状態動力学の核心部分と言っても過言では無い。遺伝情報を担う核酸が有害な紫外線を含む太陽光に対し

て耐性を持つ理由は、発色団である核酸塩基が CI を経由した超高速の無輻射遷移を起こして直ちに基底状態に戻るためと考えられており、光化学研究におけるホットトピックとなっている。

近年フェムト秒パルスを用いたポンプ-プローブ光電子分光を用いることで、CI 経由の

高速分子ダイナミクスをリアルタイムに追跡しようとする試みが世界中で展開されている。反応を開始させるポンプ光、および反応を検出するプローブ光として、ほとんどの場合、紫外～深紫外域のフェムト秒パルスが用いられる。通常、チタンサファイアレーザー増幅器からの基本波出力を非線形光学結晶により周波数変換することで、同波長域の光を比較的簡便に発生させることができる。しかしながら、結晶自身の深紫外光吸収により出力が制限され、また位相整合条件の制約もあり、50 fs 以下の高出力パルスを得ることは一般的に困難である。CI を経由した超高速の無輻射遷移は、早いもので分子振動の1周期以内(おおよそ 10 - 30 fs)で起こる超高速過程であるため、従来までの時間分解光電子分光では、核波束ダイナミクスや電子状態変化を実時間で追跡することが不可能であった。その中で、2007年に研究代表者らは、フィラメンテーション四光波混合を利用したサブ 20fs の深紫外極短パルス(波長 260 および 200 nm、パルス幅はそれぞれ 14 および 17 fs)を発生させることに成功した。これにより CI 経由の超高速無輻射遷移の教科書的なモデル分子であるピラジン($C_4H_4N_2$)の $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換を、時間分解能 22 fs で観測することに成功した。しかしながら、上記光源が固定波長光源であったため、 S_2 吸収帯のオリジン近傍しか励起できず、内部転換速度や核波束ダイナミクスが励起波長にどのように依存するかといった、反応動力学的に興味深い問題を明らかにすることができなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の通りである。

- I. 深紫外領域(200 - 300 nm)において、波長可変性を有する極短パルス光源を開発する。
- II. 開発した光源をポンプ-プローブ光電子イメージング法におけるポンプ光として、利

用する。

III. CI 経由の超高速無輻射遷移において、初期内部エネルギー依存性や励起される基準振動モードの変化に伴い、内部転換速度や多次元の核波束がどのように変化するか、また新たな反応経路が存在し得るのかを明らかにする。

3. 研究の方法

光源開発は、所属研究室に既存のチタンサファイアレーザー増幅器(790 nm, 25 fs, 1 kHz)をベースとして行った。まず、フィラメンテーションを利用して基本波出力のパルス幅を時間圧縮するための光学系、およびその圧縮パルスから広帯域の自己位相変調光を発生させるための光学系の設計を行った。

初年度(平成23年度)に波長可変光源の R&Dを行っている中で、既存の深紫外フィラメンテーション極短パルス光源から中心波長 157 nm(光子エネルギー = 7.9 eV)の真空紫外(Vacuum UV: VUV)光が発生していることを確認した。プローブ(イオン化)光として、当初計画していた 200 nm(光子エネルギー = 6.2 eV)に比べて、光子エネルギーが約 1.7 eV も大きい VUV 光を用いることができれば、励起-イオン化状態間のフランク-コンドン因子をより広いエネルギー範囲で観測することが可能となる。さらに VUV 領域の極短パルス光を波長可変光源と組み合わせることで、当初計画よりも本研究が飛躍的に発展すると考えられたため、本研究ではこの VUV 光を積極的に利用することを試みた。

大気による吸収を避けるため、発生した VUV 光は真空中を伝搬する必要があり、かつ極短パルスであるから、レンズなどの透過型光学素子は使用できない。そこで、フィラメンテーション光源から標的試料(超音速分子線)までを既存の真空チャンバーおよび配管で接続した差動排気システムを構築した。また同軸で出射される DUV および VUV ビームを

穴あきのアルミミラーにより空間的に二つに分け、それぞれポンプ光およびプローブ光とする光学システムを構築した。

4. 研究成果

本研究の成果は以下の通りである。

I. キセノンの非共鳴二波長二光子イオン化信号を用いて、深紫外光(260 nm)および真空紫外光(157 nm)の相互相関関数(Cross-correlation function)を測定することができた。

II. 観測された相互相関関数は単一のガウシアンで表され、その半値全幅の値から、本実験の実質的な時間分解能がサブ 30 fs であることが分かった。

III. 深紫外光(260 nm)および真空紫外光(157 nm)によるピラジン(C₄H₄N₂)のポンプ-プローブ光電子イメージングに成功した。真空紫外極短光パルスの発生により、励起-イオン化状態間のフランク-コンドン因子を従来よりも広いエネルギー範囲で観測することが可能となった。

IV. 真空紫外域における Rydberg 状態の超高速分光が可能となった。

以上より、時間分解光電子イメージングを用いて気相孤立分子の高速光化学反応を実時間追跡する研究を大きく推進することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

(1). P. Zuo, T. Fuji, T. Horio, S. Adachi, and T. Suzuki, "Simultaneous generation of ultrashort pulses at 158 and 198 nm in a single filamentation cell by cascaded four-wave mixing in Ar", Appl. Phys., B, 108, 815-819 (2012). 査読有
DOI: 10.1007/s00340-012-5146-y

(2). S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, "Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser", Opt. Lett., 37, 2118-2120 (2012). 査読有

DOI: 10.1364/OL.37.002118

(3). T. Horio, H. Shen, S. Adachi, and T. Suzuki, "Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol", Chem. Phys. Lett., 535, 12-16 (2012). 査読有

DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.051

(4). H. Shen, S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, "Two-color deep-ultraviolet 40-fs pulses based on parametric amplification at 100 kHz", Opt. Exp. 19, 22637-22642 (2011). 査読有

DOI: 10.1364/OE.19.022637

(5). T. Fuji, Y. Suzuki, T. Horio, and T. Suzuki, "Excited-State Dynamics of CS₂ Studied by Photoelectron Imaging with a Time Resolution of 22fs" Chem. Asian J., 6, 3028-3034 (2011). 査読有

DOI: 10.1002/asia.201100458

(6). Y. Suzuki, T. Horio, T. Fuji, and T. Suzuki, "Time-resolved photoelectron imaging of S₂ → S₁ internal conversion in benzene and toluene", J. Chem. Phys. 134, 184313-(8 pages) (2011). 査読有

DOI: 10.1063/1.3586809

(7). K. Nishizawa, N. Kurahashi, K. Sekiguchi, T. Mizuno, Y. Ogi, T. Horio, M. Oura, N. Kosugi, and T. Suzuki, "High-resolution soft X-ray photoelectron spectroscopy of liquid water", Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 413-417 (2011). 査読有

DOI: 10.1039/C0CP01636E

[その他]

ホームページ等:

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀尾 琢哉 (Horio Takuya)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：40443022