

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月31日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06607

研究課題名(和文) 高次高調波を用いた、光誘起分子内超高速電荷移動過程とその後の化学反応の研究

研究課題名(英文) Photo-induced ultrafast intramolecular charge migration process and its following chemical reactions investigated by using high-order harmonics

研究代表者

山田 佳奈 (Yamada, Kana)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：50802120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子に光照射した際に数フェムト秒から数百フェムト秒の時間スケールで起こる光化学反応過程を実時間計測するために、単一アト秒高次高調波と数サイクル赤外光を用いたポンプ-プローブ計測装置を開発した。本装置に、遅延時間の変動をモニターする機構を導入し、1フェムト秒以下の高時間分解能でのポンプ-プローブ計測を可能とした。

さらに、光化学反応過程を観測する装置として、平面結像型極端紫外分光装置を導入すると共に、光電子-光イオン同時計測装置の設計・開発を行った。開発した装置とポンプ-プローブ計測装置を用い、高励起状態の窒素分子イオンの解離過程が、反応初期状態に依存して大きく変化する様子が実時間観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発したポンプ-プローブ計測装置によって、高時間分解能での光化学反応の追跡が可能となった。さらに、開発した装置を用いて光化学反応経路が反応初期状態によって大きく左右されることが実験的に示された。今回観測した高励起状態の窒素分子イオンの解離過程は、大気上層部の電離層において頻繁に起こる過程であり、電離層における反応を理解する重要な知見が得られた。今後、開発した装置を用いて反応初期過程も含めて実時間追跡すれば、光化学反応をより深く理解できる。光化学反応は、自然界において広く起こる現象であり、本装置を用いた研究は、分子科学に限らない幅広い分野に影響を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed a pump-probe experimental setup with single attosecond high-order harmonics and few-cycle near-infrared light beamlines for the real-time probing of photo-chemical reactions, which occurs in the few-femtosecond to the few-hundred-femtosecond time scales. We installed a time-delay monitoring system to the pump-probe setup and realized pump-probe experiments with a high-temporal resolution of less than one femtosecond. We installed a flat-field type extreme ultraviolet spectrometer, and we also designed and developed a photoelectron photoion coincidence spectrometer to observe photo-chemical reactions. By using the installed spectrometers and the pump-probe setup, we succeeded in real-time probing the dissociation dynamics of electronically highly-excited states of nitrogen molecular ions, which largely depend on the initial state of the created molecular ion.

研究分野：物理化学

キーワード：時間分解 高次高調波 高励起状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子に光を照射すると、数フェムト秒 (1フェムト秒 =  $10^{-15}$  秒) の周期で高速に電荷分布が変動し、その数十から数百フェムト秒後に、化学結合の切断や組み換えなどが起こる。反応初期の高速な電荷分布変動は、分子への光照射時に生成する対称性の異なる複数の電子状態の時間発展に由来することは理論的に示されており、この超高速過程は、アト秒 (1アト秒 =  $10^{-18}$  秒) のパルス幅を持つ光である高次高調波を用いた様々な手法によって観測が試みられてきた。

一方、光照射から数十から数百フェムト秒の時間が経過して起こる、分子内の原子核結合組み替え過程については、これまでフェムト秒パルスを用いたポンプ-プローブ計測によって多くの研究がなされてきた。これらの反応は、反応初期の電荷分布変動過程の影響を受けると考えられるが、この影響についてはいまだに明らかにされていない。この影響の解明は、分子の光化学反応の理解を深めるだけでなく、反応制御のための情報を得るためにも重要である。

### 2. 研究の目的

短パルス幅の赤外光と単一アト秒パルスの高次高調波を用いたポンプ-プローブ計測により、光を分子に照射してイオン化した直後の反応初期過程から、数十フェムト秒から数百フェムト秒で起こる、原子核位置再配置を伴う過程までを実時間計測する。これにより、反応初期過程が後に起こる原子核の動きを伴った化学反応過程に与える影響についての理解を深める。

これらの過程を観測するために、短パルス幅赤外光および単一パルス高次高調波を発生させ、さらにこれらの間の遅延時間を1フェムト秒以下の高時間分解能で変化させることが可能なポンプ-プローブ計測機構を開発する。さらに、分子の超高速過程の観測のために、平面結像型極端紫外分光器を導入し、これを用いた吸収分光法により、化学反応過程の実時間計測を行う。吸収分光法から得られる信号強度は微弱であり、観測される過程の解釈をこの信号のみから行うことが困難であることも予想されるため、これに加えて平面結像型極端紫外分光装置の上流に光電子分光装置を導入し、必要に応じて光電子スペクトルと合わせた相補的なスペクトルの解釈を行い、反応初期過程が後の反応に与える影響に着目して、光化学反応の理解を深める。

### 3. 研究の方法

当初の研究方法として、以下の4項目を計画した。

#### (1)短パルス幅赤外光および単一パルス高次高調波の発生

光照射により誘起された分子の超高速過程を、ポンプ-プローブ計測法を用いて観測するために必要な、短パルス幅赤外光と単一アト秒パルスの高次高調波を発生させる。単一アト秒パルスの高次高調波を用いることにより、分子の超高速過程の最中に複数の高調波パルスが照射されることを避けられるため、高時間分解能での反応追跡が可能となる。高調波の発生には短パルス幅赤外光を用いることにより、高調波が発生可能な光学サイクル数を赤外光一パルスにつき一つに制限し、高調波を単一パルスとして得る。この発生方法を用いて単一パルス高次高調波を安定して得るためには、赤外光パルスの崩落線内で振動する光搬送波電界の位相を常に一定にする必要がある。これを実現するため、短パルス幅赤外光の光搬送波電界の位相を安定化するフィードバック機構を導入する。

#### (2)高時間分解能のポンプ-プローブ計測機構の構築

(1)において発生させた短パルス幅赤外光と単一パルス高次高調波を、中央に穴の空いた平面ミラーを用いて混合し、これらを試料との相互作用領域に集光する光学系を構築する。この際、高次高調波に対する赤外光の遅延時間を変化させるための機構を導入し、ポンプ-プローブ計測を可能とする。さらに、数フェムト秒の時間スケールで起こる超高速な過程も観測可能とするために、遅延時間の安定に悪影響を及ぼす恐れのある振動を抑えられる構造を持つ装置の設計や、遅延時間の変動をモニターする機構の導入を行い、数百アト秒精度でのポンプ-プローブ測定を実現する。

#### (3)分子の超高速過程観測のための装置の導入

光照射後の分子の超高速過程を観測するために必要な装置を導入する。まずは吸収分光法を用いた超高速過程の観測を目指すため、高調波スペクトルを計測する平面結像型極端紫外分光装置を導入する。本装置は、対象試料に照射された後の高次高調波を回析格子によって波長ごとに空間的に分離し、これらを蛍光板付きマイクロチャンネルプレート上に結像し、結像された高調波スペクトルをCCDカメラによって測定する装置である。吸収スペクトル測定時に、高調波と共に遅延時間をつけた赤外光を照射した場合と赤外光を照射しない場合のスペクトルの差分を取ることで、超高速過程由来の信号が観測できる。この計測により得られる信号強度は非常に微弱であり、吸収スペクトルのみによる超高速過程に由来する信号の解析は困難であることも予想されるため、平面結像型極端紫外分光装置の上流に光電子分光装置を導入し、光電子スペクトルも合わせた相補的な解釈が行えるようにする。

#### (4)分子における超高速過程の観測

(3)までで導入した装置を用い、分子の超高速光化学反応過程の実時間追跡を行う。吸収分光を行う際には、赤外光照射により生成させた一価イオンに数百アト秒刻みの遅延時間をつけた高次高調波を照射し、平面結像型極端紫外分光装置によって観測される高調波の吸収量が遅延時間に依存して変動する様子を観測することにより、分子の超高速な光誘起過程を追跡する。さらに光電子分光を行う際には、光電子ピークのエネルギーが遅延時間に依存して変動する様子を観測し、超高速光化学反応の追跡を行う。

### 4. 研究成果

#### (1)短パルス幅赤外光および単一パルス高次高調波の発生

超高速な分子の光化学反応過程をポンプ-プローブ計測法を用いて観測するために必要な、短パルス幅赤外光と単一パルス高次高調波を発生させた。短パルス幅赤外光は、数十フェムト秒のパルス幅を持つ波長 800 nm の光を中空ファイバーに通して自己位相変調を起こさせ、スペクトルの広帯域化を行なった後に、ウェッジ板とチャープミラーを用いて分散補償することにより発生させた。この光の一部をアルゴンなどの希ガスやエチレン分子のガス媒質に集光することにより、高次高調波を発生させた。さらに、短パルス幅赤外光の包絡線内で振動する光搬送波電界の位相を安定化するフィードバック機構を導入することにより、安定して単一パルスの高次高調波を発生させた。

#### (2)高時間分解能のポンプ-プローブ計測機構の構築

(1)において発生させた短パルス幅赤外光と単一パルス高次高調波を穴あきミラーを用いて混合し、これらの光を試料との相互作用領域に集光する光学系を構築した。高次高調波に対する赤外光の遅延時間は、赤外光の光路中に導入したリトロリフレクターの位置をピエゾステージを用いて動かすことにより調整可能とした。本ビームラインを構成する光学系設置部分に真空ポンプの振動などが伝わることによる、意図しない遅延時間の変動を抑えるために、光学系設置部分を真空ポンプが接続された真空チャンバー外壁から分離した。さらに、He-Ne レーザー光を赤外光および高調波の光軸と同軸に通し、これらの He-Ne レーザー光を混合した際の干渉縞の変化をモニターする機構を導入した。観測された干渉縞の変化から遅延時間の変動が計算できるため、この機構を用いて、除去しきれなかった意図しない遅延時間の変動を常時モニターすることが可能である。この機構を用いて計測された遅延時間の変動の一例を、図1に示す。リトロリフレクター位置を動かして、意図的に遅延時間を 60 フェムト秒程度変化させている間に、わずかに残る装置の振動などにより、遅延時間が 1 フェムト秒程度の幅で変動している様子が計測できている。

導入したポンプ-プローブ計測機構の動作確認のため、構築したビームラインに磁気ボトル型光電子分光装置を接続し、高次高調波と赤外光をキセノンガス試料に照射した際の光電子スペクトルの遅延時間依存性を計測したところ、高次高調波によって放出された電子のエネルギーが赤外光による変調を受け、数フェムト秒の周期で変動する様子が観測された。この計測により、導入した装置を用いれば、数フェムト秒の時間スケールの高速な光化学反応を観測可能であることが確認された。

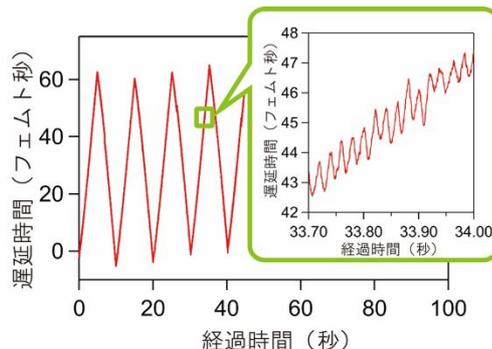


図1: He-Ne 干渉計から見積もられた遅延時間の変動。

#### (3)分子の超高速過程観測のための装置の導入

光照射によって誘起される分子の超高速過程を観測するための装置を導入した。まずは吸収分光法を用いた超高速過程の観測のため、平面結像型極端紫外分光装置を導入した。さらに、図2に示した光電子-光イオン同時計測装置を設計・開発し、平面結像型極端紫外分光装置の上流に導入した。当初は吸収スペクトルに加えて光電子スペクトルを計測することにより、相補的にスペクトルの解釈を行う計画をしており、磁気ボトル型光電子分光装置を導入する予定であったが、数十から数百フェムト秒で起こる原子核の運動を伴う光化学反応過程を観測する際に、光電子だけではなく生成されるイオンの運動エネルギーや放出方向の計測ができ

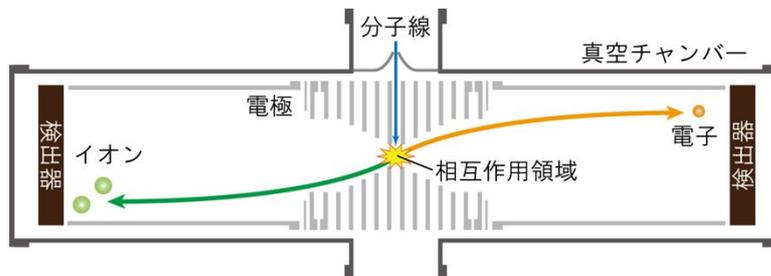


図2: 開発した光電子-光イオン同時計測装置の概略図。

れば、より詳細な反応過程の解釈が可能となると期待されたため、光電子に加えて光イオンを同時計測できる、光電子-光イオン同時計測装置を導入した。本装置を用いて、光電子と光イオンをそれぞれ独立に計測可能であるところまでの確認ができており、現在同時計測に向けて準備を進めている。

#### (4)分子における超高速過程の観測

平面結像型極端紫外分光装置を用いて、ヘリウム原子を対象試料としたポンプ-プローブ吸収分光を行なったところ、ヘリウムガス試料の圧力に依存して、吸収ピークの形状が大きく変化する様子が観測された。観測された圧力依存性の仕組みについては現在検討を行なっている。想定していなかった吸収ピーク形状の圧力依存性は観測されたが、この実験を通して、分子の超高速光誘起過程を観測するためには、対象ガス試料を高い圧力で一定に保つ必要があり、さらに、ある遅延時間に対する吸収スペクトルを十分な信号対雑音比で観測するためには数分の積算が必要であることがわかった。そのため、遅延時間依存性を本手法によって観測するにはガス圧を保った長時間積算が必要であることが予想された。そこで、吸収分光法に加えて、(3)において導入した光電子-光イオン同時計測装置を用いて光化学反応の実時間追跡を行い、観測されるスペクトルの解釈を相補的に行うことにした。

まずはポンプ-プローブ実験において生成するイオンフラグメントの運動エネルギー分布を計測し、光化学反応の実時間追跡を試みた。対象試料は窒素分子とし、高次高調波を用いて生成させた高励起電子状態の窒素分子イオンの解離過程を、高時間分解能のポンプ-プローブ計測により観測したところ、C状態に生成した窒素分子イオンが数十フェムト秒の内に解離していく様子が実時間観測された。また、高次高調波の波長を適切に調整すると、シェイクアップ過程によって高励起状態の窒素分子イオンを生成できるが、この窒素分子イオンが数百フェムト秒の時間をかけて解離していく間に赤外光を照射すると、さらにイオン化が起こり、分子がクーロン爆発する様子が実時間観測された。これらの観測結果は、膨大にある窒素分子イオンの高励起状態のうち、どの状態にイオンが生成されるかによって、その後の反応過程が大きく変化することを示しており、反応初期状態が、生成から数十から数百フェムト秒までの時間スケールで起こる化学反応過程までも決定することが実験的に明らかになった。

本研究期間中に、反応初期に数フェムト秒の時間スケールで起こる超高速な電荷移動過程は観測できなかったが、光照射後に数十フェムト秒の時間スケールで原子核の運動を伴って起こる反応過程は実時間観測され、それらの過程が反応初期状態を変化させた際に変化することを実験的に示すことが出来た。この実験を通して、反応初期過程がその後の化学反応に大きな影響を与えることが明らかになった。また、当初は吸収分光法と光電子分光法を用いた超高速過程の観測を行う予定であったが、これに加えてイオンも同時計測可能な装置を導入できたため、本装置と、本研究において開発した1フェムト秒以下の高時間分解能でポンプ-プローブ計測が可能なシステムを組み合わせれば、数フェムト秒の時間スケールで起こる反応初期過程も、当初の計画よりもより詳細に観測と解釈が可能であると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) Kana Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi, "Real-time probing of ultrafast dissociation dynamics of electronically excited  $N_2^+$  created by high-order harmonics of near-IR femtosecond laser pulses", 第35回化学反応討論会 (2019).
- (2) Kana Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi, "Real-time probing of ultrafast dissociation dynamics of electronically excited  $N_2^+$  created by high-order harmonics of near-IR femtosecond laser pulses", *The 4<sup>th</sup> STEPS symposium* (invited, 2019).
- (3) Kana Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi, "Ultrafast vibrational dynamics of  $N_2^+$  investigated by pump-probe measurement using near-IR few-cycle and XUV high-order harmonics pulses", 日本化学会 第99春季年会 (2019).
- (4) Kana Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi, "Femtosecond and attosecond pump-probe setup combined with coincidence detections for investigation of ultrafast processes of molecules, *International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2018* (2018).

## 6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。