

平成30年 4月16日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05388

研究課題名(和文) 光異性化反応の超高速光電子イメージング

研究課題名(英文) Ultrafast Photoelectron Imaging of Photoisomerization Reaction

研究代表者

堀尾 琢哉 (HORIO, TAKUYA)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：40443022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：超高速光電子イメージングにより光異性化反応をリアルタイムに観測し、その全貌を明らかにするためには、電子励起状態にある分子(反応物)からの光イオン化信号を明確に帰属することが必要不可欠である。本研究では、真空紫外極短パルスにより電子励起状態にある分子を一光子イオン化した場合、これまで考慮されてこなかった“隠れた”イオン化終状態が光電子スペクトルに現れることを突き止めた。本研究は、超高速光電子イメージングにおける同イオン化終状態の一般的重要性を示した初めての例である。

研究成果の概要(英文)：When one applies ultrafast photoelectron imaging (UPI) to photoisomerization reaction, one needs to unambiguously assign photoionization signals from a molecule in an electronic excited state. In this study, we have found that "hidden" cationic states, which have not been taken into account in UPI, are clearly observed in a photoelectron spectrum of an excited-state molecule when using vacuum ultraviolet probe pulses. We presented their general importance in UPI for the first time.

研究分野：反応動力学

キーワード：超高速分光 励起状態ダイナミクス 光電子分光 真空紫外極短パルス イメージング

## 1. 研究開始当初の背景

フェムト秒時間分解光電子イメージングは、孤立分子内で起こる超高速の無輻射過程（内部転換や項間交差）を明らかにする強力な実験手法である。プローブ過程に“光イオン化”を用いているため、非発光性の電子状態を含め、原理的にはあらゆる電子状態を光イオン化して検出することが可能である。しかし、実際のところプローブ光の光子エネルギーが小さいという技術的な問題が存在し、特に光解離や光異性化反応など分子内の原子配置がダイナミックに変化する過程では、反応物（始状態）の“減衰”信号は観測できても、イオン化エネルギーの不足により、生成物（終状態）の“増加”信号を検出できなかった。この問題は、筆者らが本研究課題前年度までに開発した中心波長 159 (7.8 eV) および 133 nm (9.3 eV) の極短真空紫外パルス [T. Horio et al., Opt. Express, **21**, 22423 (2013) および T. Horio et al., Opt. Lett., **39**, 6021 (2014)] をプローブ光に用いることで解決できると考え、本研究計画を開始した。

## 2. 研究の目的

上述の通り、本研究計画の目的は、光解離反応や光異性化反応にフェムト秒時間分解光電子イメージング法を適用し、反応物（始状態）の“減衰”信号のみならず、生成物（終状態）の“増加”信号までもを検出し、反応過程の全体像を捉えることである。研究計画当初、具体的な系としてスチルベンStilbeneの光異性化反応を想定した。同分子のシス体は、深紫外領域 (240–300 nm) の光を吸収して  $S_1$  状態へと遷移した後、トランス体へ異性化することが知られている。この異性化反応のタイムスケールは、分子の周囲環境にも依存するが、1 ps 以下で進行するいわゆる超高速光異性化反応の代表例である。同系において、その反応過程の全貌を捉えることができれば当該分野において大きなブレイクスルーになると期待した。

## 3. 研究の方法

スチルベンなど難揮発性試料に対する分子線実験では、実験に必要な数の密度を得るため試料の蒸気圧を上げる必要がある。そのために、まず温度制御可能な分子線ノズルを製作した。続いて、既存の光電子画像観測装置の改良を行った。既存装置の問題点は、超音速分子線の速度（流速）ベクトルと光電子画像の加速（射影）方向が平行であるという点であった。この場合、分子線流が光電子画像観測用の二次元電子検出器（マイクロチャンネルプレート: MCP）に直接当たる。特に難揮発性試料の場合は、MCP のチャンネル内壁を汚染することで、MCP の検出感度が大きく低下してしまう。これを避けるため、超音速分子線が MCP に直接当たらないよう、超音速分子線と光電子画像の加速方向が垂直になるよう（これを縦打ち方式と呼ぶ）新たな光電子加速電極を製作した。また、それと併用する磁気シールドも製作した。製作した光電子加速電極と磁気シールドは一体型であり、既存の光電子画像観測装置に加え、別の光電子画像観測装置にも組み込めるよう工夫をした。後述するように、既存の光電子画像観測装置および極短真空紫外パルス光源を用いた研究も推進しており、改良した光電子加速電極と磁気シールド一式は別の光電子画像観測装置に組み込み、そこで性能評価を行った。

## 4. 研究成果

性能評価には、波長 358 nm の紫外フェムト秒パルスによるキセノンXenonの一波長四光子イオン化を用いた。磁気遮蔽ならびに光電子加速電圧の最適化を注意深く行うことで、歪みの無いシャープな光電子リングの観測に成功した。これにより、縦打ち方式においても解析可能な光電子画像を得ることができ、難揮発性試料に対しても超高速光電子イメージングを適用することが可能になった。同じく新たに製作した温度制御可能な分子線ノズルも問題無く動作することを確認した。

以上の装置開発と並行する形で、既存の光電子画像観測装置と極短真空紫外パルスを用いた研究も推進した。その理由は、2015年当時、同波長域の極短パルスを超高速光電子分光または超高速光電子イメージングに応用する試みが世界中で加熱しており、そのイニシアティブを取るため必要不可欠であった。MCPの感度低下を招かない試料であれば、既存の光電子画像観測装置が適用可能であり、当時既に、ピラジンの $S_2(\pi\pi^*)$ 状態から起こる超高速無輻射過程を、133 nmの極短真空紫外パルスによる一光子イオン化でプローブした実験結果を得ていた。しかしながら、得られた実験結果において帰属のできないイオン化信号(=イオン化終状態)が複数存在し、論文として纏められない状況にあった。2016年によやくその未帰属のイオン化信号がピラジン $S_2(\pi\pi^*)$ 状態の電子波動関数における配置間相互作用に起因すること、さらにこれまで考慮されてこなかったイオン化終状態に由来することを突き止めた。後者のイオン化終状態は、中性の電子基底状態から一光子イオン化では観測されず、中性の励起電子状態を介することで初めて観測にかかる“隠れた”イオン化終状態である。以上の帰属から、 $S_2(\pi\pi^*)$ 状態が22 fsの時定数で $S_1(n\pi^*)$ 状態へと内部転換し、その後 $S_1(n\pi^*)$ 状態は寿命14.8 psで $T_1(n\pi^*)$ および $S_0$ へとカスケード的に無輻射失活する全体像が明らかとなった。本実験結果は、電子励起状態にある多原子分子が無輻射失活により $S_0$ の高振動励起状態へと回帰する様子を世界で初めて捉えた結果である。本実験、および159 nmの極短真空紫外パルスを用いてピラジンの高位電子励起状態からの電子緩和過程を明らかにした実験を、米国物理学協会の化学物理系専門誌J. Chem. Phys.にBack-to-Backとして誌上発表した。(5. 主な発表論文等における[雑誌論文]の2)および3)。3)は、2016年の同雑誌におけるEditor's Choiceに選出された)。その後、二硫化炭素( $CS_2$ )の $S_3(^1B_2)$ 状態からの

光解離反応 $CS_2 + h\nu \rightarrow CS_2(S_3) \rightarrow CS(X) + S(^3P/^1D)$ についての研究を行った。本研究も既に予備的な実験結果が得られており、国際競争の観点から、いち早く論文に纏める必要性があった。また分子内において化学結合がダイナミックに変化するという観点から光解離と光異性化は類似しており、本実験手法の有用性を光解離反応について示すことは、本課題研究を遂行する上で重要であると考えた。ここでは、133 nmの真空紫外極短パルスを用いた光イオン化により、同光解離反応のリアルタイム観測を試み、解離生成物の一つである $S(^1D)$ が生じるダイナミクスを追跡することに成功した。正確には、133 nmの真空紫外光が $S(^1D)$ の自動イオン化状態に共鳴しており、その自動イオン化で生じた電子の信号強度の時間発展を詳細に調べた。その結果、 $S_3(^1B_2)$ 状態生成後、約400 fs後に $S(^1D)$ 原子が生成し始めるという実験事実を突き止めた。 $S_3(^1B_2)$ 状態における $CS_2$ の反対称伸縮振動の周期が21 fsであり、その時間スケールに比べ、 $CS$ 結合解離の時間(400 fs)は非常に長い。このことは、 $S(^1D)$ 原子が $S_3(^1B_2)$ 状態から直接生成するのでは無く、 $S_3(^1B_2)$ 状態が他の電子状態へ内部転換し、その状態から $S(^1D)$ 原子が生じるという電子的前期解離が起こっていることを示唆している。以上の研究成果を、J. Chem. Phys.にて誌上発表した(5. 主な発表論文等における[雑誌論文]の1))。その後、さらに研究を推し進め、 $S_3(^1B_2)$ 状態生成直後における核波束運動のリアルタイム観測に挑戦した。ここでは、133 nmによる光イオン化で $CS_2$ の三つのイオン化終状態が観測され、得られた光電子スペクトルの時間変化は前例の無いほど複雑なものであり、現在、論文投稿へ向けさらなる解析を進めている。

以上の通り、本研究課題の期間中に当初の目的であった光異性化反応の超高速光電子イメージングの実現には至らなかった。しかし、従来考慮されてこなかった“隠れた”イオン化終状態は、真空紫外光を用いた超高速光電子分光およびイメージングにおいて極

めて重要な発見であった。本研究課題内にその重要性を見い出せた意義は大きく、今後同実験手法を光異性化反応に応用する上において、得られる実験結果の解釈に大いに役立つと言える。

#### 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 4 件)

1. T. Horio, R. Spesyvtsev, Y. Furumido, and T. Suzuki, "Real-time detection of  $S(^1D_2)$  photofragments produced from the  $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$  state of  $CS_2$  by vacuum ultraviolet photoelectron imaging using 133 nm probe pulses", *J. Chem. Phys.* **147**, 013932(1-6), (2017). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4982219
2. T. Horio, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, "Ultrafast photodynamics of pyrazine in the vacuum ultraviolet region studied by time-resolved photoelectron imaging using 7.8-eV pulses.", *J. Chem. Phys.* **145**, 044307(1-8), (2016). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4955298
3. T. Horio, R. Spesyvtsev, K. Nagashima, R. A. Ingle, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, "Full observation of ultrafast cascaded radiationless transitions from  $S_2(\pi\pi^*)$  state of pyrazine using vacuum ultraviolet photoelectron imaging.", *J. Chem. Phys.* **145**, 044306(1-10), (2016). 査読有  
DOI: 10.1063/1.4955296
4. T. Kobayashi, T. Horio, and T. Suzuki, "Ultrafast deactivation of the  $\pi\pi^*(V)$  state of ethylene studied using sub-20 fs time-resolved photoelectron imaging.", *J. Phys. Chem. A* **119**, 9518-9523, (2015). 査読有  
DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06094

[学会発表](計 11 件)

1. 堀尾 琢哉, 鈴木 俊法, "二硫化炭素  $S_2(^1B_2)$  状態からの高速前期解離過程の研究", 第 11 回分子科学討論会, 東北大学川内キャンパス, 2017 年 9 月
2. T. Horio and T. Suzuki, "Full observation of cascaded radiationless transitions from  $S_2(\pi\pi^*)$  state of pyrazine by ultrafast VUV photoelectron imaging", The 34th International Symposium on Free Radicals, Shonan-Village Center, Hayama, August, 2017 (Hot topic talk)
3. T. Horio and T. Suzuki, "Ultrafast VUV photoionization imaging spectroscopy of the dissociation dynamics of  $CS_2$  from  $C(^1B_2)$

state", The 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Nagoya University, June, 2017

4. 堀尾 琢哉, "真空紫外光を用いた超高速光電子画像観測", 日本分光学会中国四国支部 H28 年度年次講演会、広島大学東広島キャンパス、2017 年 1 月 (招待講演)
5. 堀尾 琢哉, スペシブツェフ ロマン、鈴木 喜一、鈴木 俊法, "真空紫外光電子イメージング法によるピラジン  $S_2(\pi\pi^*)$  状態からの超高速カスケード無輻射遷移の完全観測", 第 10 回分子科学討論会、神戸フアッションマート、2016 年 9 月
6. T. Horio, "Comprehensive study of cascaded radiationless transitions in pyrazine using ultrafast VUV photoelectron imaging", The 20th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, Taiwan, June, 2016 (Invited talk)
7. T. Horio, R. Spesyvtsev, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, "Complete observation of cascaded radiationless transitions by VUV photoelectron imaging", The 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Omiya Sonic City, Saitama, June, 2016
8. T. Horio and T. Suzuki, "Ultrafast photoelectron imaging of photodissociation dynamics of  $CS_2$ ", International Symposium on Molecular Science –Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry- (Asian International Symposium in the 96th CSJ Annual Meeting, Doshisha University, March, 2016 (Invited talk)
9. T. Horio, "Ultrafast intramolecular dynamics of polyatomic molecules in the VUV region probed by time-resolved photoelectron imaging", The 19th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Kurrawa Surf Club, Broadbeach, Australia, October, 2015 (Invited talk)
10. T. Horio and T. Suzuki, "Excited-state dynamics of polyatomic molecules studied by sub-20 fs time-resolved photoelectron imaging", IUPAC2015, BEXCO, Busan, Korea, August, 2015 (Invited talk)
11. T. Kobayashi, T. Horio, and T. Suzuki, "Probing nuclear wave packet dynamics in the  $\pi-\pi^*(V)$  state of ethylene using sub-20 fs time-resolved photoelectron imaging", The 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Hokkaido University, Sapporo, June, 2015

〔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化学専攻

物理化学研究室 助教

研究者番号：40443022