

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17528

研究課題名（和文）生体試料をターゲットとした真空紫外レーザーによる時間分解光電子分光法の開拓

研究課題名（英文）Time-resolved photoelectron spectroscopy of biomolecules using vacuum-UV laser

研究代表者

足立 俊輔 (Adachi, Shunsuke)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90431874

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）：フィラメント中でのパルスの自己圧縮現象を世界で初めて深紫外域において実現し、パルス幅15fsの深紫外超短パルスをガスセルから直接得ることに成功した。真空紫外レーザーを用いた時間分解光電子分光により、フランの超高速無輻射緩和ダイナミクス、ニトロメタンの解離反応、ベンゼンの非断熱ダイナミクスにおけるメチル化の影響、二酸化炭素の真空紫外域光反応ダイナミクス、等の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた15fsというパルス幅は、これまで実現されたサブmJ深紫外パルスの中で最も短いものである。本課題が研究対象とした超高速非断熱遷移は、紫外線による光損傷、光合成、視覚の制御を司るレチナルの異性化等、様々な光化学反応において見られる普遍的な現象である。

研究成果の概要（英文）：Time-resolved photoelectron spectroscopy (TRPES) can serve as a powerful tool for investigating non-radiative dynamics and photochemistry. Recently we developed a laser system to generate single-order vacuum-VUV radiation at 90 nm ($h\nu = 14$ eV), and integrated it with a TRPES apparatus.

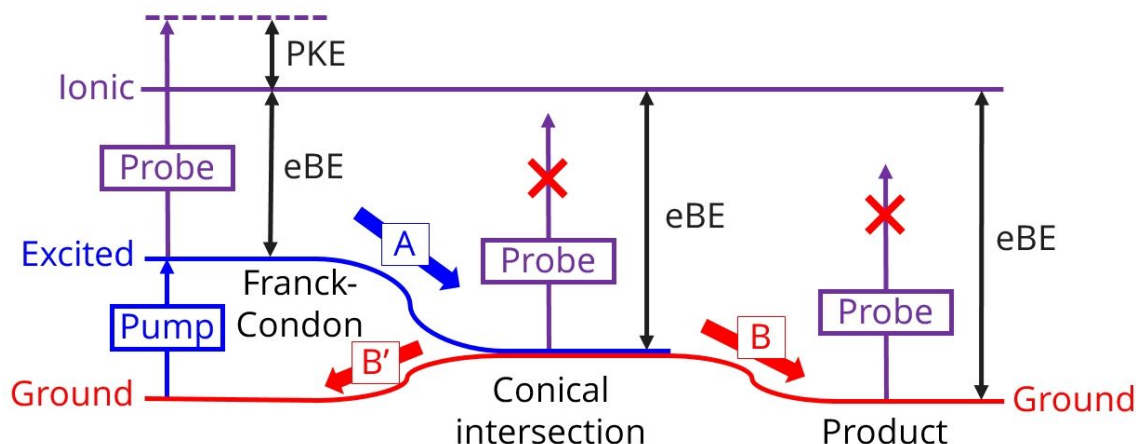
研究分野：超高速分光

キーワード：超高速分光 超短光パルス

1. 研究開始当初の背景

時間分解光電子分光(**TRPES**)は、反応ダイナミクス研究における有力な手法の一つである。**TRPES**では、反応途上にある分子をプローブ光によりイオン化し、発生した光電子の運動エネルギー(**PKE**)をポンプ・プローブ遅延時間の関数として測定する(下図)。このとき分子の束縛エネルギー(**eBE**)は、プローブ光の光子エネルギーと**PKE**との差として与えられる。反応が進行して、電子励起状態に生成した核波束がフランクコンドン領域から円錐交差領域へと運動したとき(下図の矢印**A**)、(多くの場合)**eBE**は増加する。更に反応が進んで、プロダクトもしくは親分子の電子基底状態(下図の矢印**B**もしくは**B'**)へと波束が到達すると、**eBE**は更に増加することになる。

従来の**TRPES**実験では、非線形結晶を用いて容易に得られる深紫外($h\nu \leq 6 \text{ eV}$)光がプローブとして用いられてきたが、円錐交差領域や、同領域通過後に生成するプロダクトを観測するには光子エネルギーが足りなかった(大抵の有機分子の**eBE**は**10 eV**前後)。研究代表者は、光子エネルギーのより大きい真空紫外光をプローブとして用いることで、上記の反応ダイナミクスの全容の観測が実現することを示した。



2. 研究の目的

生体分子を含め、様々な分子を試料とした真空紫外レーザーによる時間分解光電子分光の方法論を確立することを目的とする。また、深紫外域をカバーする**10fs**パルス、新たな試料導入器を要素技術として開発する。

3. 研究の方法

フィラメンテーション現象を利用して、生体試料を励起するための深紫外超短パルス光源の開発を行う。開発した試料導入器を、磁気ボトル型光電子分光装置の中央付近に設置する。ノズル穴の直近に相互作用領域を設定し、そこへ向かって90nm真空紫外パルスを照射する。同領域内で発生した光電子は、磁気ボトルの磁場により全立体角にわたって捕捉され、分析管の自由飛行領域を通過後、マイクロチャンネルプレートにより検出される。その飛行時間から光電子の**PKE**スペクトルが得られ、ポンプ・プローブ遅延時間を掃引しながらの同スペクトルの取得を繰り返す。

4. 研究成果

フィラメンテーションガスセルの圧力およびフィラメント長の最適化により、フィラメント中でのパルスの自己圧縮現象を世界で初めて深紫外域において実現し、深紫外超短パルスをガスセルから直接得ることに成功した。得られた15fsというパルス幅は、これまで実現されたサブmJ深紫外パルスの中で最も短いものである。

真空紫外レーザーを用いた時間分解光電子分光により、フランの超高速無輻射緩和ダイナミクスの解明を行った。フランもDNA核酸塩基も同じくヘテロ環状分子であり、反応に関与する円錐交差の構造(パッカリングと開環)にも共通性がある。実験の結果、励起後90fs経ってからパッカリング円錐交差に到達することが分かった。ヴュルツブルク大学との共同研究により、同円錐交差を通過する際の時間分解光電子スペクトルがシミュレーションによりほぼ再現された。同円錐交差を通過後、90%以上の分子は元のフランの電子基底状態へと150ないし260fsの時定数で内部転換する一方、残りの約10%の分子は後続反応により異性化することも分かった。

真空紫外レーザーを用いた時間分解光電子分光により、ニトロメタン(CH_3NO_2)の解離反応ダイナミクスの解明を行った。励起後、ニトロメタンは超高速の解離反応を起こす($\text{CH}_3\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NO}_2$)ことが知られている。ニトロメタンの電子状態と、解離生成物 NO_2 の電子状態とが相関していることが理論的に予測されているため、 NO_2 の電子状態分布が測定できれば解離反応のメカニズムが議論できる。実験の結果、ニトロメタンの S_3 、 S_2 、 S_1 の内部転換がまず24fs以内で起こることが分かった。 NO_2 の電子状態分布については、 $\text{NO}_2(\text{A})$ と $\text{NO}_2(\text{X})$ とが同程度生成していた。解離反応は主として S_1 ポテンシャル曲面上で<50fsの時定数で進行することも明らか

かになった。

真空紫外レーザーを用いた時間分解光電子分光により、ベンゼン及びそのメチル誘導体(トルエン、*o*-キシレン)の超高速無輻射緩和過程の解明を行った。 S_2 電子状態を光励起した後の反応ダイナミクスに関して、先行研究の *ab initio* 計算で予測された経路の通りに反応が進行すること、予測された反応時間が正しいことが実験的に確認された。また、メチル化により S_1 ポテンシャル曲面上の波束運動に要する時間が延びたことから、 S_2/S_1 、 S_1/S_0 の二つの円錐交差の間の幾何的相違がメチル化により大きくなったと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Adachi Shunsuke, Suzuki Toshinori	4. 巻 22
2. 論文標題 Methyl substitution effects on the non-adiabatic dynamics of benzene: lifting three-state quasi-degeneracy at conical intersections	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2814 ~ 2818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06164A	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 Adachi Shunsuke, Schatteburg Tom, Humeniuk Alexander, Mitri? Roland, Suzuki Toshinori	4. 巻 21
2. 論文標題 Probing ultrafast dynamics during and after passing through conical intersections	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13902 ~ 13905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP04426K	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 該当する
1. 著者名 Miyamoto T., Matsui Y., Terashige T., Morimoto T., Sono N., Yada H., Ishihara S., Watanabe Y., Adachi S., Ito T., Oka K., Sawa A., Okamoto H.	4. 巻 9
2. 論文標題 Probing ultrafast spin-relaxation and precession dynamics in a cuprate Mott insulator with seven-femtosecond optical pulses	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3948
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06312-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Adachi Shunsuke, Suzuki Toshinori	4. 巻 8
2. 論文標題 UV-Driven Harmonic Generation for Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Polyatomic Molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1784 ~ 1784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app8101784	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Adachi Shunsuke, Kohguchi Hiroshi, Suzuki Toshinori	4. 巻 9
2. 論文標題 Unravelling the Electronic State of NO ₂ Product in Ultrafast Photodissociation of Nitromethane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 270 ~ 273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.7b03032	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 Motoki Sato, Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki	4. 巻 120
2. 論文標題 Photoisomerization of vibrationally hot tetramethylethylene produced by ultrafast internal conversion	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5099 - 5102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.6b00410	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 Shunsuke Adachi, Motoki Sato, Toshinori Suzuki, Sergy Yu. Grebenshchikov	4. 巻 95
2. 論文標題 Unexpectedly broad photoelectron spectrum as a signature of ultrafast electronic relaxation of Rydberg states of carbon dioxide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 33422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.95.033422	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 該当する

1. 著者名 Shunsuke Adachi, Yuya Watanabe, Yuki Sudo, Toshinori Suzuki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Few-cycle pulse generation from noncollinear optical parametric amplifier with static dispersion compensation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2017.04.001	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 Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Self-compression of femtosecond deep-ultraviolet pulses by filamentation in krypton	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 印刷中
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 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 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 S. Adachi, T. Schatteburg, A. Humeniuk, R. Mitric, T. Suzuki
2. 発表標題 Probing conical intersection dynamics of furan by VUV time-resolved photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Adachi, T. Schatteburg, T. Suzuki
2. 発表標題 Probing Conical Intersection Dynamics Facilitating Photostability and Photodamage in Heterocyclic Molecule
3. 学会等名 XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立俊輔, Tom Schatteburg, Alexander Humeniuk, Roland Mitric, 鈴木俊法
2. 発表標題 円錐交差の通過中および通過後の反応ダイナミクスを探る
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立 俊輔, 鈴木 拓弥, 鈴木 俊法
2. 発表標題 円錐交差通過後の反応ダイナミクスを探る：ベンゼンの反応分岐
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立 俊輔
2. 発表標題 円錐交差の通過中および通過後の反応ダイナミクスを探る
3. 学会等名 原子衝突学会第43回年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立 俊輔, 鈴木 拓弥, 工藤 章太郎, 鈴木 俊法
2. 発表標題 ベンゼンの励起状態ダイナミクス：メチル基付与の影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Adachi
2. 発表標題 Probing ultrafast dynamics during and after passing through conical intersections
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Science, the 99th CSJ Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Self-compression of sub-mJ, 14 fs pulses in a deep ultraviolet filament
3. 学会等名 The 6th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shunsuke Adachi, Motoki Sato, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 UV-driven harmonic generation for time-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules
3. 学会等名 The 6th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shunsuke Adachi, Hiroshi Kohguchi, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Ultrafast photodissociation of nitromethane and subsequent reactions of dissociative fragments
3. 学会等名 34th International Symposium on Free Radicals (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 足立俊輔、高口博志、鈴木 俊法
2. 発表標題 ニトロメタンの光解離および解離フラグメントの後続反応の観測
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 足立俊輔
2. 発表標題 紫外ドライブ高調波：ポンププローブ光電子分光への応用
3. 学会等名 第3回超高速光エレクトロニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 足立俊輔、高口博志、鈴木 俊法
2. 発表標題 ニトロメタンの超高速光解離に伴うカスケード反応の時間分解光電子分光
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第38回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立 俊輔、Tom Schatteburg、鈴木俊法
2. 発表標題 ヘテロ環式化合物の光安定性を評価する：フランの超高速無輻射緩和過程の観測
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第38回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立 俊輔、Tom Schatteburg、鈴木俊法
2. 発表標題 環状分子の光安定性と光損傷に関する二種類の円錐交差ダイナミクス
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 足立俊輔
2. 発表標題 真空紫外高調波光パルスによる分子の反応ダイナミクスの研究
3. 学会等名 シンポジウム：化学反応経路探索のニューフロンティア2016（招待講演）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤 元樹、足立 俊輔、鈴木 俊法
2. 発表標題 内部転換により生じたホットなテトラメチルエチレン分子の異性化反応
3. 学会等名 第77回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 足立 俊輔，鈴木俊法
2. 発表標題 深紫外フィラメントによる自己圧縮：サブmJ、10fs深紫外パルスの発生
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第37回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 足立俊輔，S. Grebenshchikov，佐藤元樹，鈴木俊法
2. 発表標題 ポンブプローブ光電子分光によるCO2分子の真空紫外光解離ダイナミクス
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第37回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 足立 俊輔, 鈴木俊法
2. 発表標題 深紫外フィラメント中の自己圧縮によるサブmJ、14fsパルスの発生
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科化学専攻 物理化学研究室 http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/index.html

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