

# 学位論文の要約

題目 90 nm 真空紫外超短パルス光源を駆使した時間分解光電子分光法による

超高速光反応ダイナミクスの研究

氏名 佐藤 元樹

**【第1章. 序論】** 化学反応原理の研究手法は、集団統計的に扱う速度論的立場と原子の動きや相互作用を詳細に議論する動力的立場がある。後者はフェムト秒パルスレーザー光源の発達を背景に、ポンププローブ検出機構を動作原理とする時間分解分光法により振動核波束や電子状態間の非断熱遷移の性質を詳らかにしてきた。時間分解光電子分光法は、光反応過程上のあらゆる電子状態の連続検出を実現し、電子束縛エネルギースペクトルとベクトル相関量(光電子角度異方性)のような多元的な物理量を提供する実績ある時間分解分光の一手法として広く用いられている。しかし、検出にはイオン化状態への一光子励起が原理的に不可欠である。多くの重要な分子では、終状態である電子基底状態の時間分解観測に真空紫外(< 200 nm)領域の高い光子エネルギーの極短パルス検出光が必要になるため、同領域の光発生技術的困難と相まって観測上の制限となっていた。こうした背景から、時間分解光電子分光法と真空紫外パルス光源を組み合わせる試みは、同分野における最先端研究領域として認知される。本論文では、研究グループで開発した 91 nm 真空紫外フェムト秒パルス光源<sup>1</sup>を組み合わせた気相時間分解光電子分光法を動力学研究上重要な3つの化学系に適用した。高光子エネルギー光源を組み合わせた時間分解光電子分光法の技術的確立を目指すとともに、その分光学的利点を明示・提案するのが本論文の主たる目的である。

**【第2章. 観測と解析にかかる基礎概念】** 本章では、後続章で示す実験結果の解釈に必要な、光電子分光法の測定原理、量子波束の理論表現、非断熱遷移の基礎を扱った。本要約では真空紫外パルス光の発生原理のみ扱う。真空紫外・極端紫外領域の短パルス光発生には、長波長可視・近赤外光を使った高次高調波発生法(HHG)が確立技術として知られるが、本研究のように光電子角度分布測定を伴う多元時間分光の場合イベントレートを稼ぐためよりパルス出力の高い光源が望ましい。ガス性非線形光学媒質には、その変換効率が短波長基本波ほど高く、発生波長が摂動領域(媒質のイオン化エネルギー以下)にある場合指数的に低下するという光学特性がある。これを鑑み、目的波長を 91 nm に設定の上、摂動領域で運用できる希ガス Kr (IP: 14.0 eV, 88.6 nm)を媒質として選択し、810 nm Ti:Sa 光源の三倍波 273 nm パルスを基本波とした変換効率  $10^{-5}$  (単色化含む)の三倍波過程[ $3\omega \times 3\omega = 9\omega$ ]で得た<sup>1</sup>。

**【第3章. 観測原理および実験装置】** 光電子の検出には、研究グループで開発した光電子イメージング装置<sup>2</sup>と磁気ボトル飛行時間型光電子分光装置<sup>3</sup>を観測目的により使い分けた。励起光と検出光の組み合わせは実験により異なるが、繰り返し周波数 1 kHz の 810 nm Ti:Sa パルス光源システムの出力を元に発生させた、91 nm 真空紫外光 (200 nJ/pulse)、273 nm および 205 nm 深紫外光である<sup>1</sup>。91 nm 光は 273 nm パルス光(1.5 mJ/pulse)を  $f=2000$  mm の球面鏡を用いて真空中に設置した Kr ガスセル中に絞り込み発生させた。単色化は SiC 板の反射率差を利用した。NO あるいは Ar の共鳴・非共鳴イオン化の光電子収量を検出媒体とした時間相関関数測定により、本実験の全時間分解能を[91+273 nm]と[205+91 nm]の組み合わせで各々 80 fs と 150 fs と見積もった。励起光と検出光の直線偏光が互いに平行であるとき、発生する光電子角度分布は円筒対称性を有する。

$$I(t, \epsilon, \theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2(t, \epsilon)P_2(\cos \theta) + \beta_4(t, \epsilon)P_4(\cos \theta)]$$

$\beta$  は光電子異方性因子であり角度分布を表現する。 $P$  は Legendre 関数である。

**【第4章. Kr Rydberg 電子波束の光電子角度異方性観測と理論解析<sup>4)</sup>】** パルス光源の光学特性である高い時間コヒーレンスは、光励起された準位の量子位相に引き継がれるため、複数の状態を分光学的に同時観測すると時間次元で量子干渉が起こる。単純な電子構造をもつ気相希ガス原子の Rydberg 準位は、イオン化動力学研究の中心的対象となってきた。だが、閉殻構造に由来する高い安定性からコヒーレント励起には真空・極端紫外パルス光が必要になる。代替手段として、これまで深紫外光ベースの多光子励起法による観測例が報告されたが、強励起場では状態変性(stark シフト)を伴うため、純粋な動力学パラメーターを抽出するには観測摂動を受けない一光子励起過程による Rydberg 波束の発生が望ましく技術的確立が求められる。

波束化された Rydberg 原子は電子状態を周期的に変化させる。本研究では 91 nm 光源で  ${}^2P_{3/2}9s[3/2]_1$  と  ${}^2P_{3/2}7d[3/2]_1$  からなる Rydberg 電子波束:

$$\Psi(t) = C_1 \exp(-i\Delta\omega t) |{}^2P_{3/2}9s[3/2]_1\rangle + C_2 |{}^2P_{3/2}7d[3/2]_1\rangle$$

を発生させ、時間発展を時間分解光電子イメージング法で逐次観測した。光電子分光法の観測量である光電子角度分布は試料の電子状態を鋭敏に反映することから、電子波束の状態変化が光電子異方性因子に量子振動として検出された。この時間挙動は多チャンネル量子欠損理論による状態混合性を取り込んだ単純な角運動量代数モデルで説明された。本研究では、波束化検出することでイオン化動力学因子の一つである光電子位相シフト量を符号情報とともに決定できる可能性も指摘した。

**【第5章. テトラメチルエチレン(TME)の熱的構造異性化反応の追跡<sup>5)</sup>】** C=C 二重結合は cis-trans 構造異性化反応を起こす有機分子の重要な基本骨格である。動力学の基礎原理は巨大分子に移行しても最小単位構造であるエチレン誘導体に還元できることが多く、時間分解分光の重要な研究対象と認識される。一般に光励起後分子が無輻射遷移により電子基底状態を再生した場合、吸収した光子エネルギーは全て振動・回転といった力学エネルギーに変換され、熱的駆動力により構造異性化やフラグメント化といった後続反応を起こし得る。TME でも光励起後構造異性体の生成が確認されていたが、反応が電子励起状態からの直接経路により起こるのか、電子基底状態を再生した後に熱的後続過程で起こるのか実験的結論が出ていなかった。本研究では 205 nm パルス光で 3s Rydberg 状態と  $\pi\pi^*$  Valence 状態の境界領域へ光励起し、反応ダイナミクスを 91 nm 真空紫外パルスを検出光とした時間分解光電子分光法により観測した。およそ 2.6 ps の脱励起過程に伴う電子基底状態のブリーチ信号の回復と励起状態信号の指数関数的崩壊に続き、数 100 ps 以上の長時間スケールで基底状態のポピュレーションが再減衰する挙動が見られた。これと同期して発生する正スペクトルは、発生が予測される構造異性体の持つスペクトルとよく一致し、あらゆるスペクトル要素の時間推移は連続反応モデルによる一次速度式で矛盾なく説明された。結果、TME の光励起による構造異性化が、振動活性電子基底状態から熱的に起こることを明らかにした。

**【第6章. 1,3-シクロヘキサジエン(CHD)分子の深紫外光開環反応の観測<sup>6)</sup>】** 深紫外光吸光による CHD の光開環反応は、Woodward-Hoffmann 則に従う電子環状反応の教科書的事例として認知され、これまで多くの時間分解分光研究や理論研究の対象となってきた。高い時間分解能の超高速分光法の発展とより精密な理論計算モデルの発達により励起状態の脱励起過程が比較的詳らかになった一方、環状 CHD の再生経路と鎖状 hexatriene (HT) の生成経路の量子分岐比には未だ議論の余地がある。特に液相反応で開環収率 6:4 である一方、気相では 0:10 であると報告した実験報告は、溶媒効果という動力学研究上重大因子の関与をほのめかす以上、両分子を同時検出できるより直接的な分光手法でこれを明らかにする必要がある。本研究では、273 nm 励起光で駆動した光開環反応を 91 nm 真空紫外パルスを検出光とした時間分解光電子イメージング法で観測した。約 150 fs の寿命をもつ 1B, 2A 電子励起状態の脱励起に続き、電子基底状態のブリーチ信号の回復と鎖状 HT 信号の生

成が観測された。両信号の時間推移は開始と終息時間が一致した。これは同一状態から二つの状態に分岐し同時生成するような反応過程の特徴である。両状態のスペクトル形状を元にブリーチ信号の傾向を解析した結果分岐比は 7:3 と決定され、液相と気相で反応過程上量子収率に大きな差はないことが明らかとなった。

**【第 7 章. 総括と展望】** 現在の光電子分光法における検出限界とは主に使用光源にまつわるものであり、1) 検出光子エネルギーと 2) 時間分解能に大別できる。本論文で扱った一連の研究は、前者の観点から手法改良を行う取り組みであり、反応動力学研究における分光学的利点を明らかにした。励起光として、吸収エネルギーの高い Rydberg 準位のコヒーレント励起実験を行い、電子波束の運動を光電子角度異方性の量子振動として検出するとともに、波束化することで初めて検出が可能になる光電子動力学因子の可能性を指摘した。また、高光子エネルギーの真空紫外検出光を組み合わせた時間分解光電子分光法が、光励起反応の終状態である電子基底状態を直接観測することを実現し、その再生過程や熱的後続反応、生成分岐比といった物理量が検出できることを示した。100 nm 程度の光子エネルギーがあれば、たいいてい分子の光反応研究に有効である。今後、空間電荷効果抑制を狙った低パルス出力高繰り返し周波数と時間分解能をもつ光源開発により、化学的興味もたれる as-fs 境界領域の高速ダイナミクスをより高品質に検出できるようになるであろう。

**【謝辞】** 博士後期課程在学中、筆者を指導学生として受け入れて頂いた京都大学大学院理学研究科化学専攻の足立俊輔准教授に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

1. Adachi, S., Horio, T. & Suzuki, T. Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser. *Opt. Lett.* **37**, 2118 (2012).
2. Liu, S.-Y. *et al.* He I Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Benzene and Pyridine in Supersonic Molecular Beams Using Photoelectron Imaging. *J. Phys. Chem. A* **115**, 2953–2965 (2011).
3. Horio, T., Shen, H., Adachi, S. & Suzuki, T. Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol. *Chem. Phys. Lett.* **535**, 12–16 (2012).
4. Sato, M., Suzuki, Y., Suzuki, T. & Adachi, S. Pump–probe photoelectron spectroscopy by a high-power 90 nm vacuum-ultraviolet laser. *Appl. Phys. Express* **9**, 022401 (2016).
5. Sato, M., Shunsuke, A. & Toshinori, S. Photoisomerization of vibrationally hot tetramethylethylene produced by ultrafast internal conversion from the excited state. *J. Phys. Chem. A* 投稿済み (2016).
6. Adachi, S., Sato, M. & Suzuki, T. Direct Observation of Ground-State Product Formation in a 1,3-Cyclohexadiene Ring-Opening Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 343–346 (2015).