

鈴木俊法

京都大学大学院理学研究科・教授

「真空紫外・深紫外フィラメンテーション超短パルス光源による
超高速光電子分光」

§1. 研究実施の概要

気相・液相における化学反応の詳細、特に化学反応を駆動する電子状態の変化をリアルタイムに観測する方法論を確立する。そして、基本的分子の光化学反応やエネルギー緩和が孤立分子状態でどう進行するか、また水溶液中での水分子との相互作用によってどう変化するかを明らかにする。さらに、放射線化学、放射線生物学の基礎過程として、水中での電子の挙動と化学反応を追跡する。このような実験を実現するために、本研究では高強度のレーザーパルスを用いたフィラメンテーションによって深紫外・真空紫外域の極短パルス光を発生し、時間分解光電子分光を行う。

平成 22 年度は次のような研究を行った。

(1) 既に開発した深紫外フィラメンテーション光源を用いたピラジンやフランの光電子分光と、Molecular dynamics on the fly 法を用いた分子動力学シミュレーションの詳細な比較を行った。その結果、過去に報告されていたフランの光化学反応の理論予測は誤りであり、基底電子状態に緩和する反応が主であることが明らかにされた。この研究により、時間分解光電子スペクトルを計算する理論的枠組みが確立できた。ピラジンの深紫外時間分解光電子分光は、Journal of Chemical Physics の 2010 年 5 月のダウンロード数トップ 10、さらに 2010 年全体のブレイクスルーとして Editor's choice に選定された。さらに、(2)真空紫外フィラメンテーション光源の開発を三つの方向から行った。一つは、400 nm と近赤外光パラメトリック増幅器の出力を用いて 160nm を発生する方法である。この方法では、新たに光位相の制御を行うことに成功した。真空紫外光の出力は数十 nJ 程度であった。二つ目は 260 nm と 400 nm の四光波混合で 160nm を得る方法で、500 nJ の出力が得られた。最後に、400 nm と 800nm を用いた四光波混合を用いて 160nm を発生する方法で、1 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ の出力が得られた。以上のことから、最後の方法論が最も有望と判断し分光システムの構築を進めている。(3)水溶液の光電子分光実験に取り組み、 H_2O 、 D_2O 、メタノール、エタノール中で溶媒和された電子の束縛エネルギーの直接測定に初めて成功した。

さらに、水溶液中のヨウ素負イオンから水への電子移動反応を実時間追跡すると共に、溶媒の重水素化が反応速度に及ぼす効果を初めて実測し、電子移動機構を明らかにした。さらに、新しい超短パルスレーザーシステムと光電子分光器の開発を行った。

§2. 研究実施体制

(1)「光電子分光」グループ

① 研究分担グループ長:鈴木俊法(京都大学理学研究科、教授)

② 研究項目

- 深紫外・真空紫外光源の開発
- pump-probe 実験
- 液体の光電子分光

(2)「光源開発」グループ

① 研究分担グループ長:藤貴夫(理化学研究所、専任研究員)

② 研究項目

- 真空紫外フィラメンテーション光源の開発
- 真空紫外フィラメンテーション光源開発のための近赤外 OPA の開発

§3. 研究実施内容

(文中の引用番号等は(4-1)に対応する)

(1) 深紫外フィラメンテーション光源による超高速光電子分光

深紫外フィラメンテーション光源を用いたフラン分子のポンププローブ光電子分光実験について Molecular Dynamics on the fly 法を用いて検討した。この方法は、分子内の電子運動を時間依存密度汎関数法で計算し、各原子に作用する力を時々刻々と求めながら核の運動を古典力学的に計算するものである。そのため、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を求める操作が不要であり、多原子分子や溶液の化学反応まで研究を展開することができる。(PES を構築する従来の方法では、分子内のあらゆる自由度に対してしらみつぶしに電子エネルギーを計算し、ポテンシャル勾配から原子核に作用する力を計算していた。そのような手法は、反応解析には余り重要でない原子核配置についても計算を行うため、計算量が膨大であった。)研究の結果、過去に 2 例報告されていたフランの動力学の理論予測は誤りであり、主たる電子状態変化は基底状態への内部転換であることが明確になった。理論計算の中では、光電子が発生する際の電子散乱状態の記述と遷移双極子モーメントの計算に工夫が必要であり、今回の理論と実験の比較によって最適な方法論を確立することができた。論文は Journal of Chemical Physics に発表された。

(2) 真空紫外フィラメンテーション光源の開発

a. 近赤外光パラメトリック増幅器および波長可変真空紫外光源の開発

我々は、これまでチタンサファイアレーザーの基本波(ω)と二倍波(2ω)を混合し、 $2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$ の過程によって 260 nm を、さらに $3\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 4\omega$ の過程によって 200 nm の超短光パルスが発生させた。真空紫外光を発生させる一つのアイデアは、基本波のかわりに近赤外光パラメトリック増幅器(OPA)の出力を用いて、 $3\omega + 2\omega - \omega \text{ NIR} \rightarrow \omega \text{ VUV}$ によって 160-170 nm の超短光パルスが発生させることである。そのために、光源開発グループは昨年度の研究で近赤外OPAを開発した。Type2 のBBO結晶を用いた二段増幅を行い、1.5 mJの励起光に対して0.2 mJの出力を得ることができ、スペクトルも1.1-1.4 μm の幅が得られた。今年度は、このOPA出力を二倍波(0.4mJ)と共にネオンガスに集光し、160 nm光を発生させる実験を行った。また、SF10のプリズム対を用いてOPAの出力光を圧縮する際に位相変調を行い、四光波混合によって発生する深紫外光に位相変調が転写できることを実証した。この開発によって、深紫外や真空紫外光に負のチャープをかけ、窓材を通過した後に試料上でtransform-limitのパルスを得ることが原理的に可能になった。論文はOptics Expressに発表された。

b. フィラメンテーションによる Ti:Sapphire レーザーの 5 倍波発生

上記の方法で 160 nm の光は得られたが、出力は数十 nJ と予想よりも低い値であった。その原因は、近赤外光のモードが完全でないことにあると推定される。そこで、これに代わる方法として、光源開発グループはチタンサファイアレーザーの二倍波(2ω)と三倍波(3ω)による $3\omega + 3\omega - 2\omega$

→ 4ω および $4\omega+3\omega-2\omega \rightarrow 5\omega$ 四光波混合のスキームを試みた。励起光源はチタンサファイア再生増幅器で時間幅は 80-100 fs であった。また、光電子分光グループも、従来使用してきたチタンサファイアレーザー(時間幅 25-30 fs)の基本波(ω)と二倍波(2ω)を混合し、 $2\omega+2\omega-\omega \rightarrow 3\omega$ の過程によって 260 nm を、さらに $3\omega+2\omega-\omega \rightarrow 4\omega$ の過程によって 200 nm を、そして最終的に $4\omega+2\omega-\omega \rightarrow 5\omega$ を発生する方法を試験した。

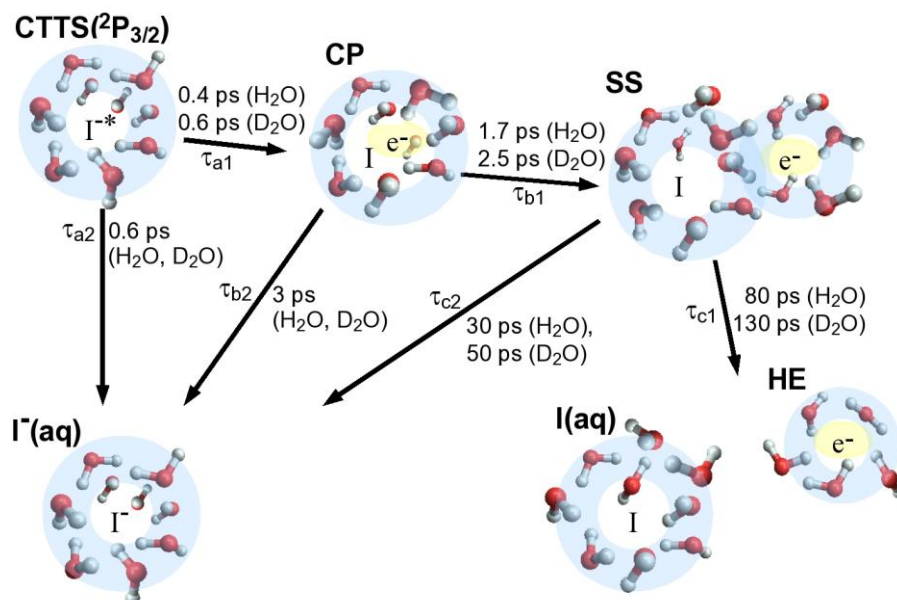
今後、深紫外光と真空紫外光の分離、divergence の補償、パルスの評価、分光実験の準備を順次進めていきたい。

(3) 液体ビームの時間分解光電子分光

本CREST研究では、液体の時間分解光電子分光を重要なテーマの一つに掲げて、研究開発を行ってきた。その結果、試料溶液を液体ビームとして高真空装置に導入し、フェムト秒の時間分解光電子分光によって溶液内の超高速電子状態変化を追跡することに成功した。本研究では最も基本的な反応として、ヨウ素原子負イオンから水への電荷移動(charge transfer to solvent: CTTS)反応を対象とした。内径25 ミクロンの熔融石英のキャピラリーから試料溶液(0.14 M NaI 水溶液)をReynolds 数500 程度で真空中に射出すると、液体は滑らかな流れ(層流)となる。これにノズル下流1mm においてフェムト秒pump (243 or 226 nm) および probe(260 or 274 nm)光を照射した。光電子の運動エネルギー(3eV 以下)を水のバンドギャップ (6.9 eV) 以下に抑え、電子的非弾性散乱を抑制して液体内部で発生した電子の観測が可能となった。

水溶液中のI⁻を紫外域のフェムト秒パルスでCTTS バンドと呼ばれる吸収帯に励起すると、中性ヨウ素原子と水和電子が弱く結合した中間体を経由して電子が水中に溶解する(水和電子とは電子を水分子6個程度が取り囲んだ負電荷を持つ集合状態である)。そこで、遅延時間を変えながら紫外フェムト秒パルス(260-270 nm)で電子を水の伝導帯に励起し、液体表面から真空中に射出される電子の信号強度やエネルギー分布を観測した。その結果、明瞭な光電子信号の時間変化が観測された。この反応機構を明らかにするためには、電子運動と結合する原子運動を明らかにする必要がある。電子は再近接にある第一水和圏の水分子、特に正の部分電荷を持つ水素原子と強く相互作用すると考えられるため、軽水中と重水中の実験データを詳細に解析した。その結果、反応が二つの中間体を経て進行することを結論した。すなわち、光励起された後、ヨウ素原子の励起状態は0.2 ps 以内に最初の中間体である接触対(contact pair)状態に変化する。この状態では一つの水和殻の中に電子とヨウ素原子が隣り合わせに囲まれているが、水分子の配向状態が光励起直後とは異なっている。ヨウ素の励起状態から接触対状態に変化するためには、水の運動を伴わなければならないが、この運動は重水素化効果で減速される。そのために、第一中間体に変化する過程とヨウ素の励起状態が基底状態に電子緩和する過程が拮抗し、重水中では中間体の収率が落ちる。さらに接触対状態は約0.8 ps程度で水和電子とヨウ素原子が錯合した第二中間体である溶媒分離(solvent-separated)状態になる。この過程でも重水中の方が第二中間体の収率が低くなる。しかし、第二中間体からヨウ素原子と水和電子に分離する収率は重水中の方が高

いことが分かった。生成した溶媒分離状態からの電子とヨウ素原子の再結合は重水中の方が遅いからである。この原因は重水のゼロ点振動エネルギーが軽水よりも小さいために、再結合に関するエネルギー障壁が高くなるためと考えられる。以上の研究によってCTTS反応の詳細が実験的に明らかになった。図を下に示す。



さらに、クラスター科学の分野で長年論争となってきた水和電子の垂直電子束縛エネルギーを 3.27eV(H₂O), 3.20eV(D₂O)と決定することができた。さらに、プロトン性溶媒であるメタノール、エタノール中での溶媒和電子の研究も行い、電子束縛エネルギーを3.1eV と決定した。これらの成果は、Physical Chemistry Chemical Physics, Chemistry Letters, Chemical Physics Letters, Chemical Scienceに発表された。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. “Time-resolved photoelectron spectroscopy of bulk liquids at ultra-low kinetic energy”, Ying Tang, Yoshi-Ichi Suzuki, Huan Shen, Kentarou Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Kiyoshi Nishizawa, Peng Zuo, and Toshinori Suzuki, Chemical Physics Letters, 494, 111-116 (2010), DOI: 10.1016/j.cplett.2010.05.084.
2. “Direct measurement of vertical electron binding energies of solvated electrons in

- methanol and ethanol”, Huan Shen, Naoya Kurahashi, Takuya Horio, Kentaro Sekiguchi and Toshinori Suzuki, *Chemistry Letters*, 39, 668-690 (2010), DOI:10.1246/cl.2010.668.
3. “Spectral phase transfer to ultrashort UV pulses through four-wave mixing”, Peng Zuo, Takao Fuji, and Toshinori Suzuki, *Optics Express*, 18 (15), 16183-16192 (2010), DOI:10.1364/OE.18.016183.
 4. “Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast S₂→S₁ internal conversion through conical intersection in pyrazine”, Yoshi-Ichi Suzuki, Takao Fuji, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, *Journal of Chemical Physics*, 132, 174302 (2010), DOI:10.1063/1.3395206.
 5. “High-resolution soft X-Ray photoelectron spectroscopy of liquid water”, Kiyoshi Nishizawa, Naoya Kurahashi, Kentarou Sekiguchi, Tomoya Mizuno, Yoshihiro Ogi, Takuya Horio, Masaki Oura, Nobuhiro Kosugi and Toshinori Suzuki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 413-417 (2010), DOI:10.1039/c0cp01636e.
 6. “Ultrafast photodynamics of furan”, Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, Roland Mitrić, Ute Werner, and Vlasta Bonačić-Koutecký, *Journal of Chemical Physics*, 133, 234303 (2010), DOI:10.1063/1.3518441.
 7. “Isotope Effect on Ultrafast Charge-Transfer-to-Solvent Reaction from I⁻ to Water in Aqueous NaI Solution”, Yoshi-Ichi Suzuki, Huan Shen, Ying Tang, Naoya Kurahashi, Kentaro Sekiguchi, Tomoya Mizuno, and Toshinori Suzuki, *Chemical Science*, DOI:10.1039/C0SC00650E (2011).
 8. “Photoelectron Imaging Spectroscopy of S₁(1B_{2u} π,π*) Benzene via 611n (n = 0–3) Levels”, Dongmei Niu, Yoshihiro Ogi, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 (11), 2096-2102 (2011). DOI: 10.1021/jp110557n.
 9. “He(I) ultraviolet photoelectron spectroscopy of benzene and pyridine in supersonic molecular beams using photoelectron imaging”, Suet Yi Liu, Koutayba Alnana, Jun Matsumoto, Kiyoshi Nishizawa, Hiroshi Kohguchi, Yuan-Pern Lee, and Toshinori Suzuki, *Journal of Physical Chemistry A*, 115 (14), 2953–2965 (2011), DOI:10.1021/jp1098574.

(4-2) 特許出願

- ① 平成 22 年度特許出願内訳(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)