

1P077

高次高調波分光による超高速光異性化反応の解明

北大院工

○二ノ田有輝, 金島圭佑, 関川太郎

Ultrafast Photo-Isomerization Probed via High Harmonic Spectroscopy

○Yuki Ninota, Keisuke Kaneshima, Taro Sekikawa

Division of Applied Physics, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We report, to the best of our knowledge, the first time-resolved high-harmonic spectroscopy (TR-HHS) study of a chemical bond rearrangement. We investigate the transient change of the high-harmonic signal from 1,3-cyclohexadiene (CHD), which undergoes ring-opening and isomerizes to 1,3,5-hexatriene (HT) upon photoexcitation. By associating the variation in the harmonic yield to the changes in the molecular vibrational modes due to isomerization, we find that the electronic excited state of CHD created via two-photon absorption of 3.1 eV photons relaxes almost completely within 100 fs to the electronic ground state of CHD with vibrational excitation. Subsequently, the molecule isomerizes to HT, i.e., ring-opening occurs, around 400 fs after the excitation. The present results demonstrate that TR-HHS is a powerful tool for studying ultrafast photochemical reactions.

【序】 高次高調波発生 (HHG) は、高強度レーザーパルスと物質との非摂動論的な相互作用により、入射光の奇数倍の周波数を持つ光が発生する非線形光学現象である。HHG の発生機構は、強いレーザー電場による原子・分子のトンネルイオン化と、親イオンとの再結合によって説明される。これらの過程は、原子・分子の電子状態に敏感であるため、HHG を通じてその発生源である原子・分子の状態を探ることができる。このような手法は高次高調波分光 (HHS) と呼ばれている[1]。また、高調波の収率は分子振動にも敏感であることが知られている[2]。このように、HHS では、分子の電子状態・振動状態の双方を同時に観測できる可能性があるため、超高速化学反応を明らかにするための有用な手法にとり期待できる。しかし、従来の HHS の適用は、臭素の光解離反応や四酸化二窒素の分子振動ダイナミクス of 解明といった、常温で気相にある小分子に限定された[3,4]。つまり HHS は、より複雑な構造を持つ分子及びその光化学反応に対して未だ有用な適用はされていない。これは、有機分子のような常温で液相にある分子の蒸気圧が低いので、高次高調波を発生させるための十分な試料密度が得られないためである。そこで我々は、上記の HHS の現状を打破すべく、常温で液相の有機分子であるため高調波測定が難しい 1,3-cyclohexadiene (CHD) の光異性化反応の時間分解 HHS (TR-HHS) による測定を行った。CHD は、光照射によって開環反応を起こし、1,3,5-hexatriene (HT) へと異性化することが知られている (Fig 1, inset) [5,6]。本実験では、3.1 eV の光子による CHD の 2 光子励起を用いて測定を行った。本講演では、その結果について報告する。

【実験】 TR-HHS 測定に用いた実験系を Figure 1 に示す。試料である CHD は He をキャリアガスとするバブリングにより、気化した状態で内径 100 μm のガスジェットから導入した。この際、He からの HHG は観測されないことを確認した。励起光源としてチタンサファイアレーザーの二倍波 (3.1 eV, 10 μJ) を使用し、遅延を付けた基本波 (1.55 eV, 730 μJ , 30 fs) によって高次高調波を発生させることで、高調波収率の時間変化を測定した。

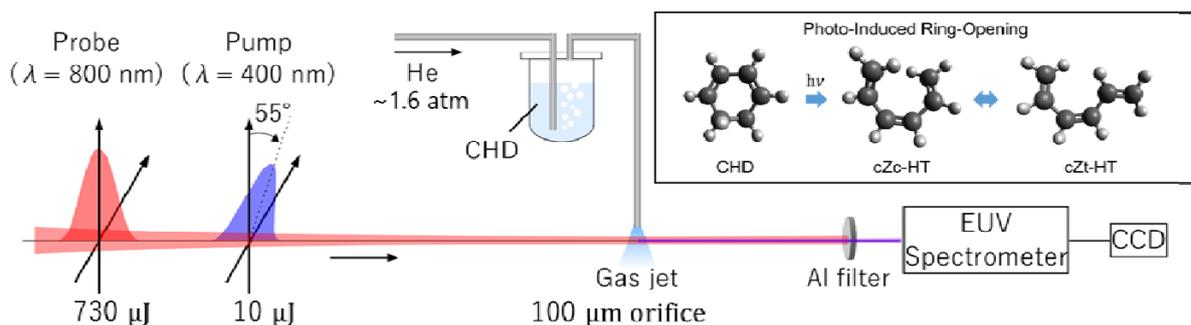


Fig. 1. Experimental setup and photo-induced ring opening of 1,3-cyclohexadiene (CHD) (inset).

【結果・考察】 Figure 2 に測定した CHD の HHG スペクトルを示す。Figure 3 は、19 次高調波収率 (H19) の時間変化を示しており、赤の実線は、各時間領域で平均した高調波収率である。高調波収率の平均の変化は、異性化による分子の電子状態の変化を示唆している。そこで我々は、励起後に見られる高調波信号の変調周波数と、CHD 及びその異性体の分子振動モードとを関連付けることにより、CHD の光異性化ダイナミクスの解明を試みた。その結果、CHD の電子励起状態はまず CHD の基底状態へと緩和した後、励起後 400 fs 程度経過してから、cZc-HT に異性化することが明らかとなった (Fig. 3)。さらに、励起後 1000 fs 程度経過すると、反応が進み cZt-HT に異性化することも明らかとなった。本実験で得られた時間スケールは、我々のグループによる時間分解光電子分光を用いた先行研究の結果[7]と良く一致している。

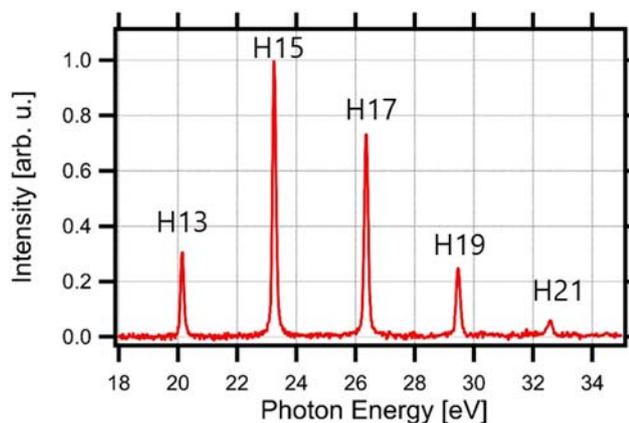


Fig. 2. High harmonic spectrum of CHD.

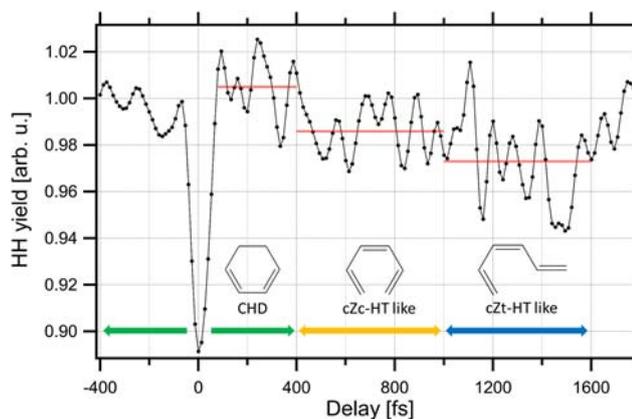


Fig. 3. Time-dependent yield of the 19th harmonic.

【参考文献】

- [1] J. Itatani *et al.*, Nature **432**, 867 (2004).
- [2] N. L. Wagner *et al.*, PNAS **103**, 13279 (2006)
- [3] H.J.Wörner *et al.*, Nature **466**, 604 (2010).
- [4] W. Li. *et al.* Science **322**, 1207 (2008).
- [5] S. Deb *et al.*, Annu. Rev. Phys. Chem. **62**, 19 (2011).
- [6] B. C. Arruda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 4439(2014).
- [7] R. Iikubo *et al.*, Farad. Discuss. **194**, 147 (2016).