

高次高調波分光による超高速光異性化反応の観測 II

Ultrafast Photo-Isomerization Probed via High Harmonic Spectroscopy II

北大工 ° 金島 圭佑, ニノ田 有輝, 関川 太郎

Hokkaido Univ., ° Keisuke Kaneshima, Yuki Ninota, and Taro Sekikawa

E-mail: kaneshima@eng.hokudai.ac.jp

背景 高次高調波分光法(HHS)は、強レーザー場によるトンネルイオン化過程に由来する強い非線形性のために、分子の最高被占軌道(HOMO)の電子状態に極めて敏感な手法である[1]. また、分子振動による HOMO の状態変化を通じて、分子の振動状態を観測することもできる[2]. 電子状態と振動状態の双方に敏感であることから、HHS は超高速化学反応を解明するための強力な手法になると期待できる. しかしながら、その適用対象は常温で気相にある小分子にとどまっている. これは、常温で凝縮相にある分子からの高調波信号の観測が難しいためである[3].

これまでの研究において、我々は上記HHSの限界を打破することに挑戦し、常温で液相にある有機分子 1,3-cyclohexadiene (CHD, C_6H_8) の光異性化ダイナミクス測定に成功している[4]. CHD は光開環反応(Fig. 1a, inset)を示すことで知られており、現在でもその光誘起ダイナミクスについて活発な研究が行われている分子である. 特に紫外光(~ 4.6 eV)による 1 光子励起に伴う CHD の光開環反応については多くの研究報告が存在する[5,6]. 一方で、我々は 3.1 eV

の光子による 2 光子励起を利用して HHS 測定を行った. この実験で得られた結果は、1 光子励起の場合に報告されている結果とは異なるものであった.

そこで、1 光子励起および 2 光子励起に伴うダイナミクスの違いに関する知見を得るため、HHS による CHD の 1 光子励起に伴う光開環反応の測定を試みた. 本講演では、その結果について報告する.

実験 Figure 1(a)に実験セットアップを示した. チタンサファイアレーザーの 3 倍波 (波長 267 nm, 4.6 eV) を用いて CHD を励起し、その後、基本波によって CHD から高次高調波を発生させた.

Figure 1(b)に 21 次高調波の収率の時間変化を示した. 時間原点近傍では、CHD の電子励起状態に由来すると考えられるピークが観測された. また、500 fs 近傍では CHD の最低振動モード(~ 200 cm^{-1})に由来すると考えられる変調が観測された. この測定結果は、励起後 600 fs 程度までは異性化せず CHD の状態を保っていることを示唆している.

