

パルスレーザー光を利用した反応開発および機構解析

岩倉 いずみ* 赤井 昭二** 簗下 篤史*** 岡村 幸太郎**** 織作 恵子****

Development and Analysis of Chemical Reaction Triggered by Ultrashort Laser Pulse

Izumi IWAKURA* Shoji AKAI** Atsushi Yabushita*** Kotarou Okamura**** Keiko Orisaku****

1. 緒言

人の目でみる事が不可能な高速現象は、ストロボ写真を連続的に撮影することで可視化できる。同様に、分子が振動する周期よりも閃光時間が短いパルスレーザー光をストロボ光として用いれば、化学反応に伴い化学結合が解離・生成するようすを可視化できる。有機化合物の 1000 から 2000 波数に現れる官能基由来の分子振動は 33 から 17 フェムト秒周期の振動である。そのため、化学反応を可視化するためには、閃光時間が 10 フェムト秒よりも短いパルス光が必要である。これまで、可視サブ 10 フェムト秒パルスレーザー光を用いて、化学反応過程を可視化してきた。しかし、可視光照射により駆動される光反応は限定されるため、新たに近紫外領域のサブ 10 フェムト秒パルスレーザー光を発生させることにした。

2. 近紫外サブ 10 フェムト秒パルスレーザー光の発生 (図 1)⁽¹⁾

チタン:サファイア再生増幅器 (Legend-USP-HP, Coherent Inc.) から発振されるパルスレーザー光 (800 nm, 2.5 mJ, 35 fs, 1 kHz, 水平偏光) を非線形結晶 (β -BBO 結晶) により第二高調波 (400 nm) に変換した。発生させた 400-nm パルスレーザー光を誘電体多層膜鏡により反射し、変換されずに残った 800-nm パルスレーザー光を除いた。この 400-nm パルスレーザー光をアルゴンガス (1.4 気圧) を満たしたホローファイバーに集光し、スペクトル幅を広げ、広帯域な近紫外パルスレーザー光 (350~450 nm) とした。

この広帯域近紫外パルスレーザー光は、波長ごとの屈折率変化から群遅延が生じるため、群遅延補償鏡を用いて線形分散を補正した。次に、高次分散を補正するために、反射型回折格子と可変形鏡を用いてパルス時間幅圧縮系を構築した。高次分散はパソコン制御により可変形鏡を微調整し補正した。パルス時間幅を SD-FROG 法 (Self Diffraction-Frequency Resolved Optical Gating) により評価したところ、6.5 フェムト秒であった。

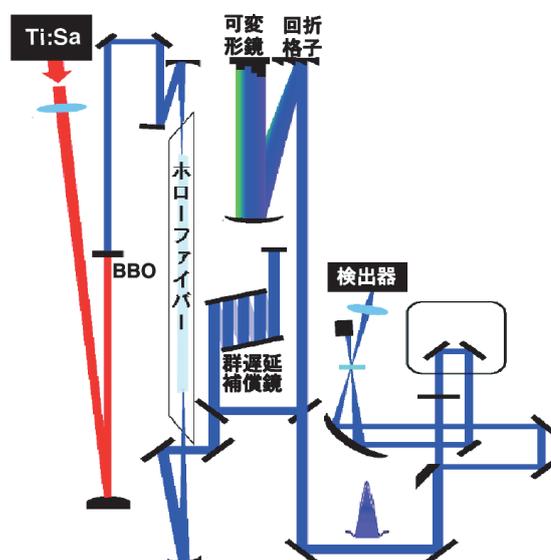


図 1. 近紫外サブ 10 フェムト秒パルスレーザー光発生装置

3. ビアントラセンのポンプ・プローブ測定⁽¹⁾

発生させた広帯域近紫外サブ 10 フェムト秒パルスレーザー光を用いて、光化学反応に伴う分子構造変化を計測した。励起状態において分子構造が大きく変化するビアントラセンを試料として用いた。基底状態ではアントラセン環平面同士が直交した構造が安定であるが、電子励起状態においては、二つのアントラセン環平面同士が平行に近づいた構造が安定である。この光励起状態における分子構造変化をポンプ・プローブ測定により解析した結果、約 500 フェムト秒周期で二つのアントラセン環同士がねじれる様子が可視化できた。

4. 結論

以上、本年度は近紫外領域のサブ 10 フェムト秒パルスレーザー光を発生させ、ポンプ・プローブ測定装置を構築した。今後は、新たに構築した装置を用いて様々な反応遷移過程を可視化していく予定である。

(1) S. Hashimoto, A. Yabushita, T. Kobayashi, K. Okamura and I. Iwakura, Direct observation of the change in transient molecular structure of 9,9'-bianthryl using a 10 fs pulse UV laser, *Chemical Physics*, available online (doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.12.016).

*准教授 化学教室

Associate Professor, Dept. of Chemistry

**准教授 物質生命化学科

Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

***客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

****客員研究員 工学研究所

Guest Researcher, Research Institute for Engineering