

「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」
平成 20 年度採択研究代表者

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

核酸塩基を含む芳香族化合物など基本的分子の光物理や光化学には、円錐交差などの特徴的なポテンシャルエネルギー曲面の地形と、これを介した超高速非断熱動力学が深く関与している。分子機能にも関わるこれらのダイナミクスを明らかにする目的で、我々は深紫外あるいは真空紫外極短パルスを用いた時間分解光電子分光、特に 2 次元光電子イメージングを展開する。平成 20 年度は、深紫外光を用いた光電子分光を 20 fs 程度の時間分解能で実現するために、フィラメンテーション非線形過程により、紫外(260 nm)、深紫外(200 nm)の二つのパルスを同時発生し、pump-probe 実験を実現した。その結果、ピラジン、ベンゼン、トルエンなど基本的芳香族分子の励起電子状態からの分子変形や高速内部転換がリアルタイムに観測された。本研究は、時間分解光電子分光として最も時間分解能の高い実験の一つであると同時に、特に光電子角度分布の変化を運動エネルギーや時間の関数として詳細に観測した最初の例である。

本 CREST 研究では、フィラメンテーションを用いた紫外、真空紫外光源の開発により、分子の励起状態動力学を光電子分光で明らかにすることを目的としており、平成 20 年度の成果は、プロジェクトの初年度にして、既に pump-probe 実験を成功させた画期的なものである。その科学的成果を確実にするためには、先端的な理論計算を行う海外の研究者と共同し、実験結果を正確に解釈する必要があり、その部分は平成 21 年度に譲らなければならないが、まずは実験技術が少しずつ確立されつつあることに自信を深めている。また、平成 21 年度からの真空紫外フィラメンテーション光源の開発に先立ち、現有の再生増幅器の性能を精査し、必要な機器のスペックを明確にしたことで、平成 21 年度の入札・機器購入から光源開発が円滑に進められると考えている。総じて、初年度は満足のいく結果が得られている。

2. 研究実施内容

チタンサファイアレーザー(25 fs, 1kHz)から基本波(800 nm, 25 fs, 0.5 mJ/pulse)および二倍波(400 nm, 30 fs, 0.5 mJ/pulse)を発生し、これらを Ne 気体セル(610 Torr)中に緩やかに集

光した。明るいオレンジ色の発光が約 15 cm 程度に渡って観測され、ファイラメンテーションの発生が確認された。ファイラメンテーションでは、レーザー光が集光された状態で媒質と長い相互作用長を持つため、非線形光学過程が効率的に起こる。本研究では、このファイラメンテーション中で非縮退四光波混合を行い、三倍波(264 nm, 16 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)および四倍波(198 nm, 4 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を発生し、回折格子を利用した圧縮器を用いて短パルス化した。これらのパルスの時間幅やスペクトルを TG-FROG (過渡回折格子周波数分解光ゲート) 法によって解析した結果、時間幅は 14 fs(264 nm)および 17 fs(198 nm)であった。さらに、超音速分子線チャンバーに導入し、メタノール分子の光イオン化信号から交差相関(cross-correlation)を測定した結果、22 fsであった。この結果は TG-FROG から予測された交差相関と一致した。

実験では、ピラジン、ベンゼン、トルエン、フランなどの基本的芳香族化合物を対象として、(1+1')時間分解光電子分光を行った。いずれの場合も励起光によって、分子を一重項第二励起状態(S_2)に励起し、観測光で励起状態から光イオン化し、発生する光電子の速度角度分布を観測した。測定には 2 次元光電子イメージング法を用い、光イオン化によって 3 次元的に放出された光電子の分布を静電場によって加速し、マイクロチャンネルプレートと CCD カメラで構成される 2 次元検出器に投影し、この投影像を p-BASEX 法によって 3 次元分布に逆変換した。ピラジンの研究では、励起光を三倍波、イオン化光を四倍波とし、その他の分子では四倍波を励起光、三倍波をイオン化光として実験した。レーザー光強度は、それぞれのレーザー光による多光子過程の発生や吸収の飽和を避けるために、1 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 以下に抑制した。

ピラジンは、 $S_2[{}^1B_{2u}(\pi, \pi^*)]$ 状態と $S_1[{}^1B_{3u}(n, \pi^*)]$ 状態のポテンシャル曲面の間に円錐交差が存在することが良く知られている分子であり、1990 年代から理論的な解析が数多く行われている。光吸収スペクトルの理論的シミュレーションは、実験結果を良く再現するまでに至っているが、超高速動力学の理論予測を検証するような実験は未だ行われていなかった。そこで、本研究では、新たに開発した超高速光電子イメージング装置を用いて、実時間観測を試みた。図1に、観測された光電子信号強度の時間発展を示す。

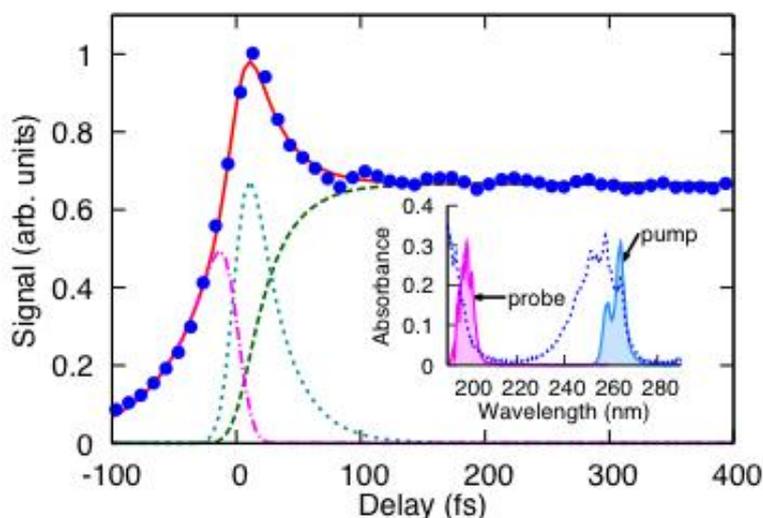


図1 pump-probe 光電子信号の時間発展。挿入図は、レーザーパルスとピラジンの吸収スペクトルの比較。

観測光が偶然 S_3 への遷移と共鳴しているために、負の時間領域には、 S_3 状態からの減衰信号が現れている。正の時間領域は、 S_2 からの減衰と S_1 の生成によって解釈できる。これら 3 成分を考慮した最小二乗フィット(赤の実線)は実験結果を良く再現する。この結果から、 S_2 状態の寿命は 24 fs と見積もられた。100 fs 以降の時間領域には、僅かに周期的な信号の変調が見られるが、6a 振動(全対称)モードの量子ビートである。

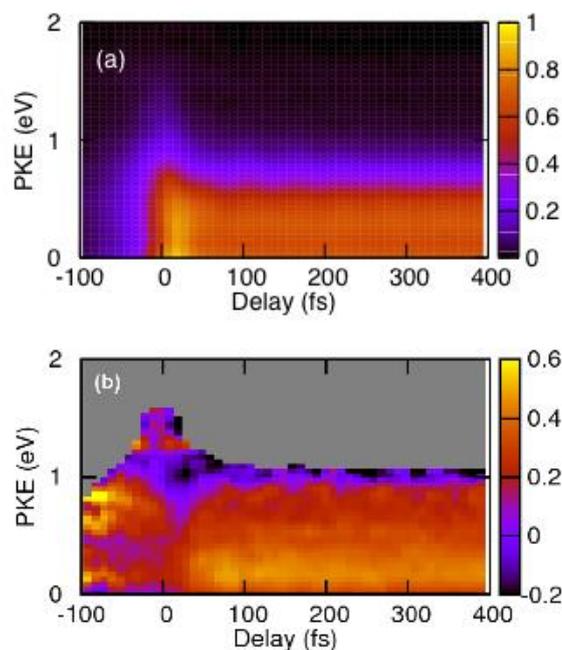


図2 ピラジンの光イオン化における(a)光電子エネルギー分布および(b)角度異方性の時間変化

図 2(a)に遅延時間の関数として観測された、光電子エネルギースペクトルの 2 次元プロットを示す。図 1 から分かるように、24 fs 以内に S_2 から S_1 への高速な内部転換が起こっているにもかかわらず、光電子エネルギースペクトルはさほど大きな変化を示さない。これは、 S_2 および S_1 からの光イオン化が、それぞれ $D_1(\pi^1)$ および $D_0(n^1)$ に Koopmans の定理に従ったイオン化を起こしていることを意味している。図 2(b)に、光電子角度分布の異方性を表現する異方性因子のエネルギーおよび時間依存性を示す。この図において、20 fs、光電子エネルギー 1 eV 付近に大きな負の信号が観測される。これは、 S 状態からの光イオン化において、電子が観測光の偏光に対して垂直な方向により多く放出されているためである。この成分は、 S_2 から S_1 への電子状態の変化と共に消失し、電子状態変化の追跡に、光電子角度分布の測定が有効であることを証明している。

ベンゼン、トルエン、フランの場合には、光電子エネルギー分布は時間と共に高速にそのエネルギーを変化させ、 S_2 状態上で大きな分子変形が起こっていることを示している。これまでの量子化学計算との比較から、この変形は、ベンゼンとトルエンの場合には面外方向への変形、フランの場合には面内の変形と解釈された。

さらに平成 21 年度開発着手予定の真空紫外フィラメンテーション光源の準備として、近赤外光

パラメトリック装置の予備実験を行った。その結果、予想していたこととして、現有の再生増幅器では光パルスの位相が乱れており十分な性能が得られないことが確認された。そこで、既に検討の通り、平成 21 年度予算で光位相の乱れの無い再生増幅器を新規購入することとし、その仕様を決定した。入札手続きを開始した。

3. 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、教授)

②研究項目

- 光源開発グループと連携し、深紫外 pump-probe 実験を実行
- 光イオン化の理論研究
- 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 ((独) 理化学研究所、専任研究員)

②研究項目

- 深紫外フィラメンテーション光源の開発・安定化
- 光電子分光グループと連携し、深紫外 pump-probe 実験を実行
- 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 の準備

4. 研究成果の発表等

特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)