

「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」
平成 24 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告

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. 研究実施体制

(1)「光電子分光」グループ

① 研究代表者: 鈴木俊法 (京都大学大学院理学研究科、教授)

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を用いた光電子分光
- 高繰り返し深紫外光源の開発
- 液体の光電子分光装置の開発

§2. 研究実施内容

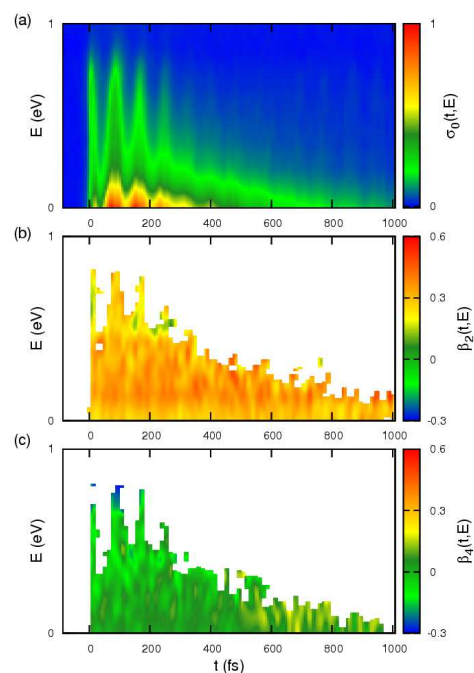
(文中の引用番号等は(3-1)に対応する)

光励起された多原子分子の超高速光化学反応や太陽エネルギー変換における電子移動反応は、ライフイノベーションやグリーンイノベーションなどの科学技術の戦略目標に密接に関連する。これらの動的過程の本質である、円錐交差などのポテンシャル曲面形状や非断熱動力学を明らかにするために、我々はフィラメンテーション非線形光学を基軸に深紫外・真空紫外域の極短パルスを発生し時間分解光電子分光を展開している。

平成 23 年度は、(1)深紫外フィラメンテーション光源を用いた CS₂ の光電子分光において、振動波束運動と光電子角度分布の関係を明らかにした。(2) 260 nm と 400 nm の四光波混合で発生した 160nm パルスについて交差相関を得る装置を構築した。(3)100kHz のチタンサファイアレーザーシステムから、225nm と 260nm の光パルスを発生するシステムを構築し、水溶液の光電子分光実験に取り組み、H₂O, D₂O, 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決定精度を向上すると共に、そのスペクトル形状を決定した。東日本大震災の影響で理化学研究所における実験研究は多大の障害を受けたが、京都大学のグループを中心に精力的に研究を進めた。

(1) 深紫外フィラメンテーション光源による CS₂ の超高速光電子分光

深紫外フィラメンテーション光源を用いた CS₂ 分子のポンププローブ光電子分光実験を行った。CS₂ の 200 nm 領域の吸収スペクトルは ¹B₂(¹S_u⁺)状態への電子遷移に対応し、対称伸縮(ν_1' , 392 cm⁻¹)および変角振動(ν_2' , 426 cm⁻¹) の明確な振動構造を示す。過去に2グループが行った実験では、時間分解能の制約のために、二つのモードの差に対応するゆっくりとした振動しか観測できなかった。今回の実験では、時間分解能が 22 fs と飛躍的に向上しているため、積分断面[図 a]に超高速振動量子ビートが観測されている。これらの量子ビートは変角および対称伸縮振動に帰属され、周波数領域の情報と良く一致する。各周期の量子ビートの初期位相を調べると、両モードともにゼロもしくは π という結果を得た。これは、一枚の調和ポテンシャル面で波束が振動する場合に期待されるものと一致する。また、倍音に対応するモードの初期位相は、エネルギーに依存し、光電子運動エネルギーが 0.5 eV で反転(0 \rightarrow π)した。これも、調和振動子モデルの予想と合致している。一方、光電子角度分布を表現する異方性因子[図 b,c]には大きな時間変化はなく、分子振動に伴う電子状態の性質の変化が小さいことを示唆している。(図では、信号が弱く誤



差の大きいところは白抜きにしてある。)論文は *Chemistry an Asian Journal*⁴に発表された。

(2)真空紫外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

平成 22 年度の研究で、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 $3\omega+3\omega-2\omega \rightarrow 4\omega$ および $4\omega+3\omega-2\omega \rightarrow 5\omega$ 四光波混合のスキームを試験し、前者は 5 mJ、後者は 500 nJ と十分な出力強度が得られていたが、本年度はこれらをできる限り損失無く分離し、そのスペクトルを純化した上で、pump-probe 実験を開始するシステムを構築する目標を立てた。しかし、東日本大震災の影響により理化学研究所設置の真空紫外レーザーシステムが 5 月末まで復旧できず、その後もポッケルスセルや冷却システムなどに不具合が発生し、年間を通じて数ヶ月程度しかレーザー発振できない困難に見舞われた。平成 24 年 3 月半ばによくシステムが再稼働できたため、平成 24 年度の研究には影響がないことを願っている。測定が遅れていた交差相関時間の精密な計測などの作業を進め、原著論文を 3 月に *Applied Physics Letters* に投稿した。

(3)液体ビームの深紫外時間分解光電子分光

液体の超高速光電子分光装置の性能を飛躍的に高めるために新型装置の開発を行った。まず、これまで使用してきた 1kHz の直線型光パラメトリック増幅器に代わって、100kHz の非直線型光パラメトリック増幅器を開発した。新型光源は、225 nm と 260 nm の光パルスを交差相関時間 60 fs で発生することができ時間分解能が 5 倍以上高まった他、ビームの空間モードが向上した。現在、100kHz の光源としては世界的にも最短波長を発生している光源となっている。原書論文は *Optics Express*²に発表された。平成 23 年度の後半からは、100kHz の深紫外 pump-probe 分光を発展させるために、新たに可視光の極短パルスの開発を開始し、深紫外—可視—深紫外の 3 パルス実験の準備を開始した。このシステムは平成 24 年度に稼働できると考えている。

次に、光電子分光装置に関しては、これまでの半球型電子エネルギー分析器に代わって、飛行時間型光電子分光装置を開発した。この新型装置は平成 22 年度の研究でほぼ完成していたが、本年度は磁場遮蔽精度の向上や、直線型飛行時間法と磁気ボトル法の詳細な比較検討、プリアンプやシグナルアベレージャーの変更などを行いながら装置の性能を徐々に高めた。直線型及び磁気ボトル型の差は、前者では検出立体角は制限されるが電子と残留ガスの非弾性散乱の影響を最小にでき、後者は圧倒的な電子捕集効率を提供する。新光源と新分析器を結合した装置は、光電子の信号強度を 3 桁以上改善した。

また、液体の光電子分光で問題となる流動帯電現象の解決を図り、液体噴出に用いる熔融石英キャピラリーを流れる流動電流の計測システムを開発し、光電子分光の最中に自由に溶液の濃度や溶媒を変化させることのできる試料送液システムを構築した。流動帯電による液体表面の電位測定法も新たに考案し、真空チャンバー内に流れる液体表面近傍で気体分子をイオン化して、その運動エネルギーの文献値からのずれを元に、液体表面の電位を計算する方式を採用した。このような改善により、NaI を水、メタノール、エタノールなどに溶解した際の液体の電位に 0.1 eV 以上の差があることを明確にした。

上記の方法論を総動員し、溶媒和電子の電子束縛エネルギーを再測定した。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經由して電子が脱離し、溶媒和電子と中性ヨウ素原子となる。遅延時間を変えながら紫外フェムト秒パルス(260 nm)で電子を脱離・放出させ、液体表面から真空に射出される光電子のエネルギー分布を観測した。平成22年に報告した原著論文では、pump-probeの遅延時間が400 psで測定を行ったが、溶媒和電子がヨウ素から十分離れた場所まで拡散した後に測定するよう、遅延時間を2nsにした。実験の結果、前回の論文に示したデータよりもはるかにS/N比の高い光電子スペクトルが得られ、電子束縛エネルギーは流動帯電現象の再解析などの結果最大で0.2eV程度変化した。決定精度は過去のどの研究をも上回る数十meV程度を実現した。これで、長年論争となってきた溶媒和電子の垂直電子束縛エネルギーは確定したと考えている。原書論文はChemical Physics Letters⁽¹⁾に発表した。真空中に射出された液体の温度を変化させるために、液体ノズルを加熱して実験を行った他、液体の温度を正確に評価するためにRaman分光システムを新たに開発した。また、液体の流動帯電に対してより柔軟に対応できる光電子エネルギー分析器を新たに設計製作し、これまで気体の研究にのみ利用してきた真空紫外フィラメンテーション光源を液体の光電子分光に適用できるように研究体勢を拡充した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. "Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol", Takuya Horio, Huan Shen, Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki, Chemical Physics Letters. (in press), (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.051)
2. "Two-color deep-ultraviolet 40-fs pulses based on parametric amplification at 100 kHz", Huan Shen, Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, Optics Express, 19, 22637-22642 (2011). (DOI: 10.1364/OE.19.022637)
3. "Time-Energy Mapping of Photoelectron Angular Distribution: Application to Photoionization Setereodynamics of Nitric Oxide", Yoshi-Ichi Suzuki, Ying Tang, and Toshinori Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys.. (accepted)

4. “Excited-State Dynamics of CS₂ Studied by Photoelectron Imaging with a time Resolution of 22fs”, Takao Fuji, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, Chem. Asian J., 6, 3028-3034(2011). (DOI: 10.1002/asia.201100458)
5. “Time-resolved photoelectron imaging of S₂ → S₁ internal conversion in benzene and toluene”, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, Takao Fuji, and Toshinori Suzuki, J. Chem. Phys., 134, 184313(2011). (DOI: 10.1063/1.3586809)
6. “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, Chem. Sci., 2, 1094-1102 (2011). (DOI: 10.1039/C0SC00650E)
7. “He(I) Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Benzene and Pyridine in Supersonic Molecular Beams Using Photoelectron Imaging”, Suet Yi Liu, Koutayba Alnama, Jun Matsumoto, Kiyoshi Nishizawa, Hiroshi Kohguchi, Yuan-Pern Lee, and Toshinori Suzuki, J. Phys. Chem. A, 115, 2953-2965 (2011). (DOI: 10.1021/jp1098574)
8. “Photoelectron Imaging Spectroscopy of S₁(1B_{2u} ππ*) Benzene via 6¹1ⁿ (n=0-3) Levels”, Dongmei Niu, Yoshihiro Ogi, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki, J. Phys. Chem. A, 115, 2096-2102 (2011). (DOI: 10.1021/jp110557n)

(3-4) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)