

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時間分解光電子分光
- ・液体の時間分解光電子分光の開拓

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

*真空紫外フィラメンテーション光源を利用した超高速光電子分光

平成 23 年度の研究で、異なる入力波長と非線形媒質を用いた2つの四光波混合法を比較し、パルス幅や空間モードが最善になる方法論を選択した。具体的には、25 fs のパルス幅を持つチタンサファイアレーザーの基本波(ω)と倍波(2ω)を Ne ガスに入力し、カスケード的な四光波混合で 3ω , 4ω , 5ω を発生した。 5ω のパルスエネルギーは 500 nJ を越え、超高速光電子分光に必要な十分な性能を有する真空紫外光源となった。平成 24 年度の研究では、発生した真空紫外光を真空ビームラインを通じて光電子イメージング装置まで導き、超高速光電子分光を行った。 3ω と 5ω を用いた Xe の非共鳴2光子イオン化を使って、cross-correlation を 27 fs と求めた。次に、超音速分子線中のピラジン分子を 3ω (264 nm) の深紫外光で励起し、 5ω (157 nm) の真空紫外光でイオン化する時間分解光電子イメージングを行った。 3ω , 5ω ともに分子の光吸収スペクトルに重なっているため、正負両方の pump-probe 遅延時間に対して信号が観測された。正の遅延時間では、 3ω で励起された S_2 状態の $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換が観測され、負の時間では、真空紫外領域の連続的な吸収スペクトルの中に埋もれた価電子励起状態と3つの Rydberg 状態 ($3s$, $3p_z$, $3p_y$) が顕著に観測された。 $3s$ Rydberg 状態の寿命は 100 fs と求められた。 $3p_y$ 状態は明らかに寿命が短く、56 fs と概算された。次に、ベンゼンについて、 5ω (157 nm) の真空紫外光で励起し、 3ω (264 nm) の深紫外光でイオン化する実験によって、高励起状態の寿命が 61 fs と求められた。

液体の深紫外光電子分光の開発

平成 23 年度の研究で、100 kHz のチタンサファイアレーザーを励起源にした非直線型光パラメトリック増幅器を構築した。その可視出力の二倍波ならびに 800nm との非線形混合によって二色の深紫外光 (225 nm と 260 nm) を発生し、時間分解能 60 fs のシステムが完成した。平成 24 年度の研究では、さらにもう 1 台の非直線型光パラメトリック増幅器を増設し、3 パルス実験を開始した。225 nm の紫外光でヨウ素イオンから電子を脱離させて水和電子を発生した後、720 nm のパルスで水和電子を電子励起状態 (水中で電子が p 軌道をとる状態) に励起し、その失活過程を 360 nm のパルスを用いた光電子分光で追跡することを試みた。しかし、225 nm のパルスが無くても背景信号が観測され実験が困難であったため、励起波長を 225 nm から 4 倍波 (200 nm) に変更し、対象を臭素イオンに変更して実験を進めている。

一方、平成 23 年度末に納入された磁気ボトル型分析器の 2 号機を、平成 24 年度前期に立ち上げ、後期から本格的な分光実験を開始した。2 号機の最も大きな特徴は、飛行管の電位が自在に変化できる点にある。実際にフェノール水溶液から光電子を発生させ、飛行管の電位を変化させた所、光電子エネルギー分布が設計通り変移する様子が観測された。これにより、1eV 以下の低エネルギー電子の観測が可能になると共に、レーザーの散乱光

で発生する背景電子信号を容易に差し引くことができるようになった。この光電子分光装置を上記の 100 kHz のレーザーシステムと組み合わせて、DABCO (ジアザビスクロオクタン) 分子の光電子スペクトルを明瞭に観測した。特に、直線飛行時間測定モードを採用し、レーザー偏光を観測軸に対して回転させることで光電子の角度分布を測定することに成功した。この成功を受けて、平成 22 年度に製作した磁気ボトル型光電子エネルギー分析器 1 号機の架台を改造し、2 号機と同じように飛行時間軸を水平に変更した。

電子相関を考慮した光電子角度分布の理論計算

光イオン化過程は、束縛状態から連続状態への光学遷移である。多くの場合は、分子軌道法を利用し、独立粒子モデルで近似的に取り扱うことができる。一方 264 nm 励起 198 nm イオン化で観測したピラジン分子の場合、短寿命(22 fs)の S_2 状態から D_0 状態へのイオン化は独立粒子モデルでは説明できない。そこで、電子間の相互作用を考慮した理論計算手法を開拓した。束縛状態の計算には多参照配置間相互作用法(MRCI)を利用した。光イオン化の積分断面積に限れば、束縛状態の波動関数だけからでも、定性的な予測が可能である。しかし、光電子角度分布(微分断面積)の計算には、連続状態の波動関数が必須である。今回、連続状態の波動関数は多重散乱法(CMSX \square)を使った。多重散乱法を使うことで、形状共鳴の影響を評価することも狙った。実際、光電子運動エネルギーが 3.5 から 4 eV となる領域に形状共鳴があり、低エネルギー(< 1 eV)領域でもある程度影響があることがわかった。ピラジンの S_2 状態は、円錐交差を介して S_1 状態へ非断熱遷移する。それにとまなう光電子角度分布の変化を本手法で再現することに成功した。解析の結果、 S_2 および D_0 両方の状態の電子相関が重要であることが分かった。²

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Takuya Horio, Huan Shen, Shunsuke Adachi, Toshinori Suzuki, "Photoelectron Spectra of Solvated Electrons in Bulk Water, Methanol, and Ethanol", Chemical Physics Letters, Volume 535, pp. 12-16, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.03.051)
2. Yoshi-Ichi Suzuki, Ying Tang, and Toshinori Suzuki, "Time-Energy Mapping of Photoelectron Angular Distribution: Application to Photoionization Setereodynamics of Nitric Oxide", Physical Chemistry Chemical Physics, Volume 14, Issue 20, pp. 7309-7320, 2012 (DOI: 10.1039/C2CP40308K)

3. Peng Zuo, Takao Fuji, Takuya Horio, Shunsuke Adachi, and Toshinori Suzuki, “Simultaneous Generation of Ultrashort Pulses at 158 and 198 nm in a Single Filamentation Cell by Cascaded Four-wave Mixing in Ar”, *Applied Physics B*, Volume 108, Issue 4, pp 815-819, 2012 (DOI: 10.1007/s00340-012-5146-y)
4. Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, “Effect of Electron Correlation and Shape Resonance on Photoionization from the S_1 and S_2 States of Pyrazine”, *Journal of Chemical Physics*, Volume 137, Issue 19, 194314, 2012 (DOI: 10.1063/1.4765374)
5. Shunsuke Adachi, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, “Generation of Intense Single-order Harmonic Pulse in the Vacuum Ultraviolet Region using a Deep Ultraviolet Driving Laser”, *Optics Letters*, Volume 37, Issue 11, pp. 2118-2120, 2012 (DOI: 10.1364/OL.37.002118)