

「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極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、円錐交差などのポテンシャルエネルギー曲面の特徴的な地形と、これを介した超高速非断熱動力学が深く関与している。生体分子の機能にも関わるこれらの重要なダイナミクスを明らかにする目的で、我々は深紫外および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 21 年度は、(1) フィラメンテーション中の非線形光学過程を理論計算することで、フィラメンテーションに重要な複数の非線形過程とその干渉効果を明らかにした。また、(2) 深紫外フィラメンテーション光源を用いた光電子分光実験の結果について、分子内の電子運動を密度汎関数法で計算し、核の運動を古典力学で計算する Molecular Dynamics on the fly 法で再現した。さらに、真空紫外フィラメンテーション光源の構築に向かって、二つの方向から開発研究を行った。一つは、(3) 近赤外光パラメトリック増幅器を新たに製作し、現状の 200 nm の深紫外光を 160-170 nm まで波長可変性を持たせて短波長化する方法である。他方は、(4) 現状の深紫外光源で発生した 200 nm の光から、さらにもう一段階の四光波混合を行わせて、160 nm の光を発生する方法である。また、これらの真空紫外光源を用いた分光研究を行うための試験的な研究展開として、(5) 真空紫外自由電子レーザーを用いた pump-probe 光電子イメージング実験、および(6) 水溶液の光電子分光実験に取り組み、世界で初めて成功した。総じて、平成 21 年度は深紫外から真空紫外フィラメンテーション光源の研究展開に大きな意味を持つ重要なブレイクスルーを幾つも達成した。

§ 2. 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

- 波長可変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 の開発

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する。)

(1) 深紫外フィラメンテーションの理論解析(モスクワ州立大学との共同研究)

フィラメンテーション中の四光波混合には様々な波長の組み合わせがあり得るため、具体的にどの過程が重要か、また複数の過程が量子干渉しているか否かを明らかにする必要があります。そこで、モスクワ州立大学の研究者と共同研究を行い、シミュレーションを行った。キャピラリー中での四光波混合のシミュレーションに利用される1次元モデルはフィラメンテーションの再現には不十分であったが、3次元モデルによって実験的に観測された深紫外光発生の媒質(Neガス)圧力依存性やスペクトルをほぼ完全に再現することができた。その結果、3倍波発生はほぼ一つの光学過程の寄与で起こっているが、4倍波発生には2つの光学過程が破壊的量子干渉を起こしている事を明らかにした。

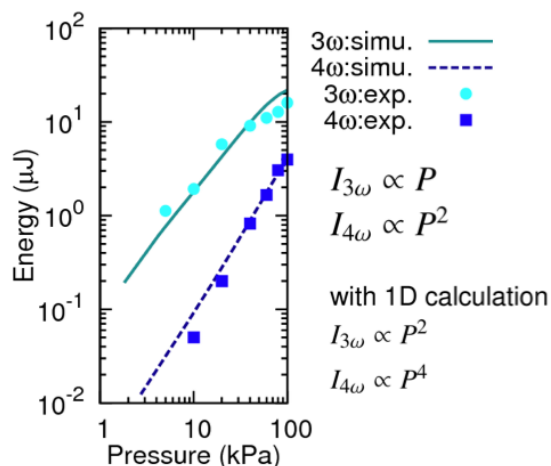


図1 フィラメンテーションによる3倍波と4倍波の発生出力と媒質(Ne)気体の圧力の相関関係。記号が実験値で、線が計算結果。良い一致を示している。なお、伝搬方向だけを考慮した1次元モデルでは圧力依存性を再現することはできない。3次元モデルの採用は本質的である。

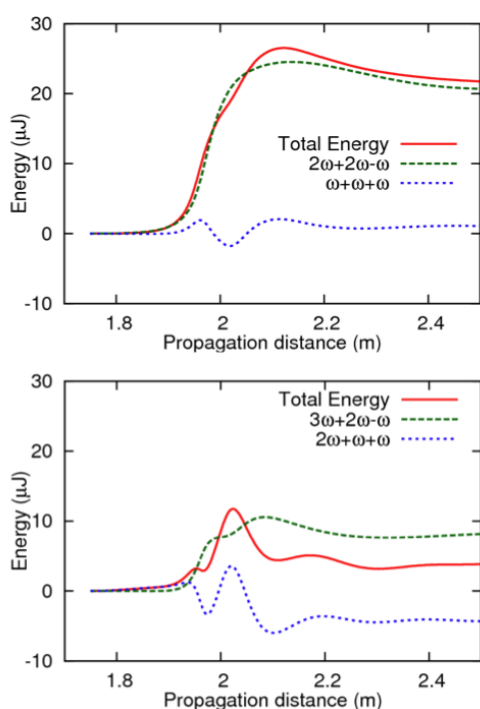


図2 フィラメンテーションで発生する3倍波(上)および4倍波(下)の強度と伝搬距離の計算値。寄与する光学素過程を分離して示した。3倍波発生はほぼ一つの光学過程の寄与で起こっているが、4倍波発生には2つの光学過程が破壊的量子干渉を起こしている事が分かる。

(2) 深紫外フィラメンテーションを利用した光電子イメージング分光の理論解析

ピラジン分子の深紫外ポンププローブ実験で観測した光電子エネルギー分布の時間発展パターンを理論解析した。Molecular dynamics on the fly法を用いて、時々刻々と変わる分子の構造変化を(古典力学的に)全て考慮し、各構造における電子状態と力を時間依存密度汎関数法で計算した。その結果、実験で観測されたビート信号や各電子状態から発生する光電子エネルギー分布をほぼ満足できるレベルで再現することに成功した。ピラジン分子の超高速動力学とその超高速光電子分光の理論シミュレーションは過去にも報告されているが、実験結果と合致する計算は存在しなかった。今回の新しい理論計算は、過去の理論計算の失敗の理由が、分子の振動自由度を全て考慮しなかった点にあることを示唆する。すなわち、分子の励起電子状態における核の運動を量子波束によって計算する場合、ピラジンの持つ24個の振動モード全てを考慮して計算することはできない。また、励起状態の短時間動力学は、一部の振動自由度に限定されるため、一見すると理論的に考慮するモード数を制約しても理論シミュレーションが成立するように思える。しかし、光電子分光(あるいは、あらゆる電子遷移)では全ての振動モードに関するFranck-Condon因子が電子エネルギーを決定するため、振動自由度の限定を行うことは不正確な予測を与える危険性が高い。特に、イオン化においてポテンシャル変形の大きな振動モードには注意が必要である。本研究は、振動自由度を古典力学で近似しつつ全自由度を考慮する計算、また、時間依存密度汎関数法による電子状態の計算が、時間分解光電子分光の理論解析に有効であることを証明した。

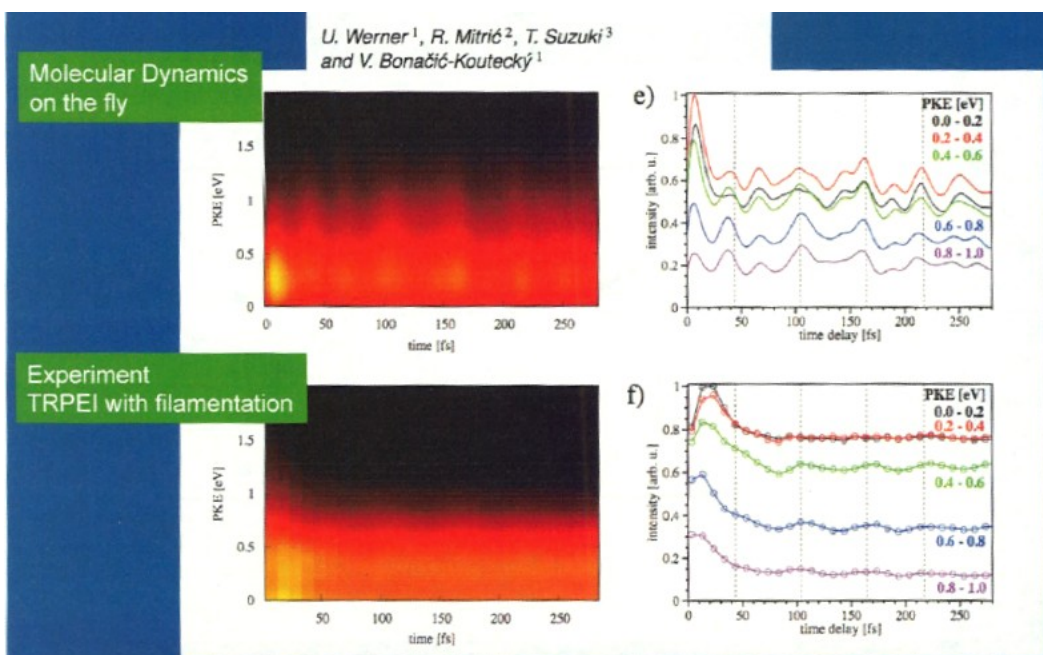


図3 光電子エネルギー分布についての実験結果(下)と理論計算(上)(MD on the fly)の比較

(3)近赤外光パラメトリック増幅器および波長可変深紫外光源の開発(理研)

これまで、チタンサファイア増幅器の基本波(ω)と二倍波(2ω)を混合し、 $2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$ の過程によって260 nmを、さらに $3\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 4\omega$ の過程によって200 nmの超短光パルスが発生させてきた。そこで、基本波のかわりに近赤外光パラメトリック増幅器(NIR-OPA)の出力を用い、 $3\omega + 2\omega - \omega_{\text{NIR}} \rightarrow \omega_{\text{VUV}}$ によって、160-170 nmの超短光パルスが発生する計画を立てた。真空紫外光を短パルス化するためには、OPAで広帯域スペクトルを発生させる必要がある。文献では、周期分極反転素子であるPPSLTを使うことによって、近赤外領域で最も短いパルス(8.5 fs)が達成されているが、出力が非常に低い欠点がある。そこで、Type2のBBO結晶を用いた非直線型光パラメトリック増幅を採用した。計算では、1.1-1.4 μm の増幅幅が得られ、スペクトル幅から計算されるフーリエ限界パルス幅は20 fsであった。

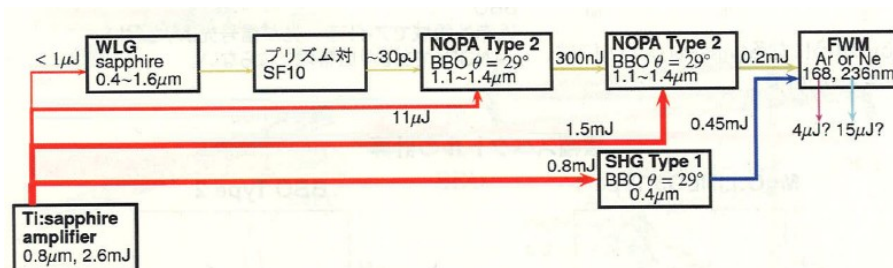


図4 平成21年度に構築された真空紫外、深紫外パルス発生装置

種光として励起光の一部をサファイア基板に集光して発生した白色光を圧縮して用いた。0.1 mJ以上のOPA出力を得るために、二段増幅を行い最終的な出力は、1.5 mJの励起光に対して0.3

mJであった。効率は20%程度であり、フェムト秒パルス励起による非同軸OPAとしては最高レベルの効率である。スペクトルも、ほぼ計算どおり1.1-1.4 μm の幅が得られた。このOPA出力をSF10のプリズム対を用いてパルス幅25fsまで圧縮した。圧縮した近赤外光パルスと光源の二倍波(400nm)をネオンガス中に集光(f=1m)し、深紫外(237nm)、真空紫外光(168nm)を同時に発生させることに成功した。発生したスペクトルを図5に示す。このスペクトルのバンド幅は、それぞれ24fs、16fsのパルス幅に対応する。ただし、出力はまだ十分なレベルに達していないため、さらなる研究が必要である。

この四光波混合過程では、近赤外光のチャープは、発生する深紫外、真空紫外光パルスでは逆方向に転写される。この性質を利用して、プリズム対や回折格子対といった圧縮器を使わずに、紫外光パルスのチャープ制御を行った。近赤外光パルスのチャープをプリズム対によって制御し、出力の深紫外光パルスのチャープをFROGによって測定した。真空紫外光の測定も視野に入れ、パルス幅測定装置をすべて真空チャンバー内に設置できるようにした。

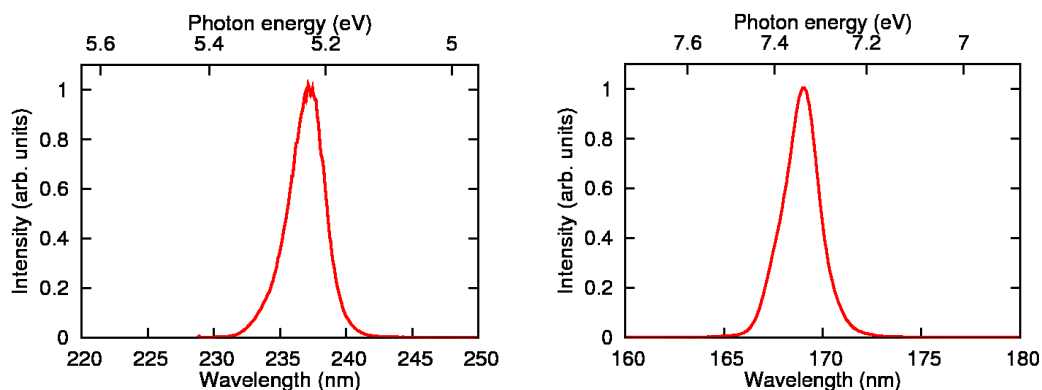


図5 (a)深紫外光パルス および (b)真空紫外光パルスのスペクトル

(4)ファイラメンテーションによる Ti:Sapphire レーザーの 5 倍波発生

上記の方法は、 $\omega_2 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_3$ および $\omega_2 + \omega_3 - \omega_1 \rightarrow \omega_4$ において、 ω_1 を 800 nm よりも長波長にすることで ω_4 の波長を減じ真空紫外域(160-170 nm)の光子とするものである。深紫外域での発生と同じ次数のカスケード過程を利用するため、ほぼ同等の出力が得られると期待される。一方、より早期に真空紫外光実験を開始する方策として $\omega_2 + \omega_4 - \omega_1 \rightarrow \omega_5$ の過程を利用して真空紫外光を発生した。100 nJ 程度の出力が得られた。今後条件を最適化して分光実験の準備を進める予定である。

(5)真空紫外自由電子レーザーを用いたpump-probe光電子イメージング実験

ファイラメンテーション非線形光学を利用した本研究は、真空紫外自由電子レーザー(VUV-FEL)による実験と競合する可能性がある。既にヨーロッパ連合において FLASH と呼ばれる VUV-FEL が稼働し、今後我々と興味を共有する実験が展開される可能性もある。一方、日本でもヨーロッパに遅れて理研播磨に VUV-FEL が建設され、平成 21 年 7 月からフェムト秒レーザーとの同期システムも構築され始めている。そこで、本研究では、本研究で行う真空紫外光電子イメージング装置の

試験を兼ねて、VUV-FELによる時間分解光電子イメージングを行った。実験では、分子線中のピラジン分子を260 nmあるいは324 nmの紫外光で、それぞれ S_2 あるいは S_1 状態に励起し、その後161 nmの真空紫外光でイオン化して、光電子速度角度分布を測定した。VUV-FELは繰り返し周波数が20 Hzであり信号積算時間が長いことと、実験時間が4日程度に限定されたために、多くの実験はできなかったが、世界で初めてピコ秒の時間分解能でVUV-FELを使った時間分解光電子イメージングに成功した。

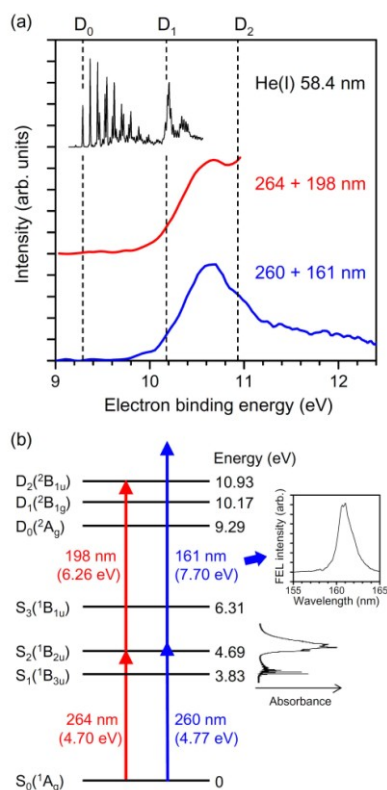


図6 ピラジン分子の真空紫外自由電子レーザーを使った実験と深紫外フィラメンテーション光源を用いた実験の比較。(a) 黒:基底状態からの一光子イオン化、赤:264 nm pump + 198 nm probe による励起状態からの光イオン化信号、青:260 nm pump + 161 nm probe による励起状態からの光イオン化信号。(b)(a)の赤と青のイオン化に対応するエネルギースキーム図。深紫外光を用いた実験では、全光子エネルギーが11eVに満たないため、励起状態からのイオン化信号が途中で切れてしまっているが、真空紫外光を利用した場合には、エネルギースペクトルの全貌が観測されることが分かる。光電子分光における真空紫外光の優位性が明らかである。

(6) 液体ビームの深紫外時間分解光電子分光

本研究では、平成23年度に真空紫外フィラメンテーション光源を液体の時間分解光電子分光に適用することを計画しているが、液体の時間分解光電子分光については深紫外域ですら全く報告例がない。そこで、本年度は深紫外域での光電子分光に挑戦した。NaIの水溶液中では、ヨウ素原子は負イオンとして完全にイオン解離しており、紫外光によって励起するとヨウ素負イオンから水への電子移動CTTS(Charge transfer to solvent)が起こる。水和した電子は、6個の水分子のOH結合が前後左右上下から6配位するKevan構造をとる。しかし、水和した電子が真空中の電子に対して、どれだけ安定化しているかは測定されていなかった。実験では、226 nmあるいは243 nmの紫外光で水溶液中のヨウ素原子負イオンを励起し、CTTS反応から100 ps以上経過した時点で270-300 nmの紫外光を照射し、ヨウ素原子から自由になった水和電子から電子を放出させ、光電子エネルギーを測定することに成功した。その結果、水和電子の垂直電子脱離エネルギーを世界で初めて観測することに成功した。本成果は、溶液の時間分解光電子分光の世界最初の例として

も、最も基本的な液体と電子の相互作用を明らかにしたという点でも画期的成果である。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1 "Probing Ultrafast Internal Conversion through Conical Intersection via Time-Energy Map of Photoelectron Angular Anisotropy" Takuya Horio, Takao Fuji, Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 10392-10393 (2009). [DOI 10.1021/ja904780b]

2 "Experimental and theoretical investigation of a multicolor filament" Takao Fuji, Toshinori Suzuki, Evgenii E. Serebryannikov, and Aleksei Zheltikov *Phys. Rev. A*, 80, 063822 (2009). [DOI 10.1103/PhysRevA.80.063822]

3 "Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron" Ying Tang, Huan Shen, Kentaro Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Tomoya Mizuno, Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 3653-3655 (2010). [DOI 10.1039/b925741a]

4 "Molecular Frame Image Restoration and Partial Wave Analysis of Photoionization Dynamics of NO by Time-Energy Mapping of Photoelectron Angular Distribution" Ying Tang, Yoshi-Ichi Suzuki, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 073002 (2010). [DOI 10.1103/PhysRevLett.104.073002]

5 "Time-resolved photoelectron imaging using a femtosecond UV laser and a VUV free-electron laser", S. Y. Liu, Y. Ogi, T. Fuji, K. Nishizawa, T. Horio, T. Mizuno, H. Kohguchi, M. Nagasono, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, Y. Senba, H. Ohashi, H. Kimura, T. Ishikawa, and T. Suzuki, *Phys. Rev. A* 81, 031403 (2010). [DOI 10.1103/PhysRevA.81.031403]