

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620012

研究課題名（和文）深紫外・真空紫外極短光パルスを用いた極限的時間分解光電子分光法の開発

研究課題名（英文）Development of time-resolved photoelectron spectroscopy using ultrashort deep and vacuum ultraviolet pulses

研究代表者

堀尾 琢哉 (Horio, Takuya)

京都大学・理学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：40443022

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、既存のチタンサファイア増幅器とフィラメンテーション非線形光学を利用することで、中心波長が264, 198, 159, および133 nmという四つのフェムト秒パルスの同時発生に成功した。実測スペクトルより見積もられたフーリエ変換限界に相当するパルス幅は10 fs以下であり、実際、198と159 nm、および198 と133 nmの相互相関波形を計測したところ、その半値全幅は18 fsであった。サブ20 fsという同波長域では前例の無い時間分解能を達成し、実際に同光源を時間分解光電子イメージングに適用することで、二硫化炭素の高速光解離反応をリアルタイムに明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：Using a Ti:Sa amplifier and filamentation non-linear optics, we have succeeded in simultaneous generation of ultrashort pulses at the center wavelengths of 264, 198, 159, and 133 nm. Transform-limited pulse widths estimated from the observed spectra are found to be less than 10 fs. We measured cross-correlation traces between 198 and 159 nm, and 198 and 133 nm, and found that the observed traces exhibit a Gaussian distribution with a full width at half maximum of 18 fs. The sub-20 fs time-resolution is unprecedented in the corresponding wavelength regions. We have successfully applied this light source to time-resolved photoelectron imaging and observed ultrafast photodissociation reaction of carbon disulfide in real time.

研究分野：反応動力学

キーワード：超高速分光 励起状態ダイナミクス 光電子分光 真空紫外極短パルス イメージング

1. 研究開始当初の背景

非線形光学の発展により、赤外から軟 X 線までの非常に広い波長範囲において極短パルスの発生が実現されている。近赤外～紫外域については、非同軸方式の光パラメトリック増幅を用いることでサブ 100 fs の極短フェムト秒パルスが、さらには高次高調波を利用することで軟 X 線領域のアト秒パルスを得ることが可能になってきた。同波長域の極短パルスは、既に超高速分光にも応用され、極限的な時間分解能を有する分光法が確立されつつある。一方、100 - 300 nm の深紫外から真空紫外領域に目を向けると、同波長域は極短光パルス発生における未踏領域と位置付けられており、発生技術ならびに極限的な時間分解分光への応用は極めて限定的である。

波長が 200 - 300 nm に限って言えば、固体の非線形光学素子を用いることにより、パルス幅 100 fs 前後のフェムト秒パルスは容易に発生させることができる。それらは既に製品化された光源装置として市場に出回っており、当然ながら時間分解光電子分光にも適用されている。したがって、実験は既にルーティン化されている。このような状況から、当該分野では新たな技術革新が望まれており、その一つが時間分解能の更なる向上である。

以上の背景から、この波長域における極短光パルスを発生させ、応募者がこれまで行ってきた時間分解 (ポンプ-プローブ) 光電子イメージング [*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009), *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (2010), *J. Chem. Phys.* **134**, 184313 (2011) など] に適用することで、当該分野におけるブレークスルーを達成するという着想に至った。

2. 研究の目的

繰り返し周波数 1 kHz において、パルス幅 10 fs 以下、パルスエネルギー 100 nJ 以上の極短光パルスを深紫外～真空紫外領域で発生させる。光源開発という観点からは、本研究は非常にチャレンジ性が高く、また世界中の研究

者が凌ぎを削っている競争性の高い分野である。

本研究の最終目標は、発生させた極短パルスをポンプ-プローブ光電子分光に適用し、極限的な時間分解能で孤立分子の分子内反応をリアルタイムに明らかにすることである。基本的な分子のほとんどは、深紫外領域に価電子励起状態を有し、その励起状態からは、内部転換、項間交差、異性化、解離など多彩な分子内反応が起こる。既存研究と比較して、一桁以上時間分解能を向上させた実験を行うことで、これまで観測できなかった核波束運動や電子状態の高速変化という点にまで掘り下げて、超高速分子内反応を理解することが目的である。

ポンプ-プローブ光電子分光において、深紫外領域の極短パルスは、この分子内反応を開始させるトリガー、すなわちポンプ光として有用である。また真空紫外領域の光は、光子エネルギーが分子のイオン化エネルギーを超えるため、基底状態に電子緩和した分子までもイオン化して検出できるポテンシャルを有している。したがって、真空紫外領域の極短パルスは、超高速分子内反応の全貌を明らかにするための理想的なプローブ光源となり得る。

3. 研究の方法

光源開発は、所属研究室に既存のチタンサファイア増幅器 (770 nm, 1.5 mJ/pulse, 25 fs, 1 kHz) を駆動光源として行った。

チタンサファイア増幅器からの近赤外パルスを真空紫外光へと周波数変換する場合、その非線形媒質としては一般的に希ガスが用いられる。しかしながら、希ガスは非線形係数が小さく、効率の良い周波数変換を行うには、長い相互作用長が必要となる。そこで本研究では、フィラメンテーションと呼ばれる非線形光学効果を用いた。フィラメンテーションとは、高強度の超短光パルスを気体に集光すると、光カー効果による屈折率の増加とプラズマ発生による屈折率の減少が釣りあい、レイリー長以上の距離を光

が集光したまま伝搬する現象である。本研究では、三次の非線形光学効果の一つである四光波混合をこのフィラメンテーション中で起こすことで、効率の良い周波数変換を試みた。

チタンサファイア増幅器からの基本波出力 ω （ここで ω は角周波数を表す）を、70:30のビームスプリッターにて分割し、70%の出力で第二高調波 2ω (0.4 mJ)を発生させた。その 2ω パルス、ならびに残りの30%(0.4 mJ)の基本波出力 ω を、ネオンガス(100 – 400 Torr)中に緩やかに集光することで、フィラメンテーション四光波混合を起こした。両ビームの集光には、曲率半径 2,000 mm の凹面鏡を用いた。極短パルスの分散を最小限に抑えるため、周波数変換後には窓材など透過型光学素子を一切用いず、多段の差動排気チャンバーを用いることで、同光源部分と既存の真空紫外用分光器、ならびに既存の光電子イメージング装置を結合させ、出力パルスの特性評価およびポンプ-プローブ光電子イメージングを行った。

4. 研究成果

初年度（平成 25 年度）に、上記光源からチタンサファイアレーザの第三、四、および五高調波（それぞれ 3ω , 4ω , および 5ω と表される。）が同時に発生することを確認し、波長スペクトル、出力のガス圧依存性や、パルス幅の評価などを重点的に行った。波長スペクトルの測定から、出力パルス 3ω , 4ω , および 5ω の各々の中心波長が、それぞれ 264, 198, および 159 nm であることが分かった。実測のスペクトルより、フーリエ変換限界のパルス幅を見積もったところ、 3ω , 4ω , および 5ω について、それぞれ 9, 7, および 6 fs と見積もられた。1 パルス当たりの最大エネルギーを測定したところ、パルス発生時(四光波混合直後)において、 3ω , 4ω , および 5ω 各々について、10 μ J, 1 μ J, および 0.2 μ J であった。実際の分光実験においては、多段差動排気系の初段に設けられたピンホール(0.1 – 0.3 mm ϕ)

による損失(最大 50 %)があるものの、摂動領域の分光実験を行うには十分な出力である。続いて、キセノンの(1+1')非共鳴多光子イオン化を用いて 4ω と 5ω パルスの相互相関関数を測定した。得られた波形は半値全幅 18 fs を持つガウス波形であった。この時点で既にサブ 20 fs という時間分解能が達成できたことから、いち早く同光源の有用性を示す必要があると考えた。そこで、 4ω と 5ω パルスを用いた二硫化炭素分子(CS_2)のポンプ-プローブ光電子イメージングを行った。まず CS_2 分子の超音速分子線を発生させ、 4ω パルス(198 nm)により $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態へと一光子励起し、引き続き起こる前期解離過程を、 5ω パルス(159 nm)による一光子イオン化でプローブした。 5ω パルスの光子エネルギーは 7.8 eV であり、 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ 状態からのイオン化遷移におけるフランク-コンドン因子を広い範囲にわたって観測できると期待した。実際、この 5ω プローブパルスにより、 $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ ポテンシャル面上における対称伸縮振動($\nu_1 = 392 \text{ cm}^{-1}$)と変角振動($\nu_2 = 426 \text{ cm}^{-1}$)の核波束運動の全貌を明らかにすることができた。本研究は、ポンプ-プローブ光電子イメージングにおける真空紫外極短パルスの有用性を実証しており、電子励起後、サブピコ秒の時間スケールで $\text{CS} + \text{S}$ へと解離していく様子を世界で初めてリアルタイムに捉えた実験である。以上の光源開発、出力パルスの特性評価、および CS_2 分子について得られた予備的な結果を投稿論文 (5. 主な発表論文等における[雑誌論文]の 5) として発表した。

次年度（平成 26 年度）の前半には、真空紫外用の誘電体多層膜ミラーを用いることで、上記光源から第六高調波 6ω (中心波長 133 nm) を取り出すことに成功した。パルスエネルギーは 10 nJ であり、 4ω と 6ω の相互相関関数は 18 fs のガウス波形であった。この成果を直ちに取り纏め、速報誌 (5. 主な発表論文等における[雑誌論文]の 2) として発表した。後半では、上述した 4ω と 5ω パルスを用いた二硫化炭素分子(CS_2)のポンプ-プローブ

光電子イメージングを徹底的に行い、前期解離過程における核波束運動のみならず超高速の電子状態変化を明らかにすることができた。さらに実測の光電子運動エネルギー分布の時間発展を速度論モデルにより詳細に解析することで、解離メカニズムに関する考察を行った。この成果を投稿論文として発表した。(5. 主な発表論文等における[雑誌論文]の1)

以上、本研究では既存のチタンサファイア増幅器の出力に対しフィラメンテーション非線形光学を用いることで、中心波長が 264, 198, 159, および 133 nm の四つのパルスと同時に発生させることに成功した。計画当初のサブ 10 fs という極限的な時間分解能の達成には至らなかったが、サブ 20 fs という同波長域では前例の無い時間分解能を得た。特筆すべきは、本光源では分散補償光学系を一切用いていない点である。これにより光学系全体が非常にシンプルとなり、計四色の光から二色を選んで実験することで、多彩な(計 12 通り)スキームのポンプ-プローブ分光が可能となった。本光源の有用性は、上述した CS₂ のポンプ-プローブ光電子イメージングで実証済みであり、計画当初の目的は、おおよそ達成することができたと言える。今後は同光源をポンプ-プローブ光電子分光に積極的に応用することで、分子内で起こる超高速反応を明らかにしていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. R. Spesyvtsev, T. Horio, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, “Observation of the wavepacket dynamics on the $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ state of CS₂ by sub-20 fs photoelectron imaging using 159 nm probe pulses.”, J. Chem. Phys. **142**, 074308(1-7), (2015). 査読あり
DOI: 10.1063/1.4907749
2. T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, “Generation of sub-17 fs vacuum ultraviolet pulses at 133 nm using cascaded four-wave mixing through filamentation in Ne”, Opt. Lett.

39, 6021-6024, (2014). 査読あり
DOI: 10.1364/OL.39.006021

3. Y. Yamamoto, Y.-I. Suzuki, G. Tomasello, T. Horio, S. Karashima, R. Mitric, and T. Suzuki, “Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of hydrated electrons near a liquid water surface”, Phys. Rev. Lett. **112**, 187603(1-4). (2014). 査読あり
DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.187603
4. N. Kurahashi, S. Karashima, Y. Tang, T. Horio, B. Abulimti, Y.-I. Suzuki, Y. Ogi, M. Oura, and T. Suzuki, “Photoelectron spectroscopy of aqueous solutions: Streaming potentials of NaX (X = Cl, Br, I) solutions and electron binding energies of liquid water and X”, J. Chem. Phys. **140**, 174506(1-9), (2014). 査読あり
DOI: 10.1063/1.4871877
5. T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, “Simultaneous generation of sub-20 fs deep and vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging”, Opt. Express **21**, 22423-22428, (2013). 査読あり
DOI: 10.1364/OE.21.022423

[学会発表] (計 9 件)

1. 堀尾 琢哉, 鈴木 俊法, “フィラメンテーション四光波混合による深紫外・真空紫外極短パルスの同時発生と超高速光電子イメージングへの応用”, レーザー学会学術講演会第 35 回年次大会, 東海大学高輪校舎, 2015 年 1 月 11 日-1 月 12 日(招待講演)
2. 堀尾 琢哉, スペシブツェフ ロマン, 鈴木 俊法, “130 nm 極短パルスを用いたピラジンの励起状態ダイナミクスの研究”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学東広島キャンパス, 2014 年 9 月 21 日-9 月 24 日
3. スペシブツェフ ロマン, 堀尾 琢哉, 鈴木 俊法, “サブ 20 fs 時間分解光電子イメージングによる二硫化炭素の励起状態ダイナミクスの研究”, 第 8 回分子科学討論会, 広島大学, 2014 年 9 月 21 日-9 月 24 日
4. R. Spesyvtsev, T. Horio, and T. Suzuki, “Coherent nuclear wavepacket motions of CS₂ in the 1B_2 state probed by sub-17 fs VUV short pulses”, The 30th. Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Egret Himeji, Himeji, 2014 年 6 月 4 日-6 月 6 日
5. T. Horio, “Excited-stated dynamics of isolated molecules studied by ultrafast photoelectron imaging with sub-20 fs deep and vacuum UV

pulses”, The 18th. East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Busan, Korea, 2014 年 5 月 19 日－5 月 21 日(招待講演)

6. T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, “Time-resolved photoelectron imaging of polyatomic molecules using sub-15 fs deep and vacuum ultraviolet pulses”, Gordon Research Conference, “Photoionization & Photodetachment”, Galveston, TX, USA, 2014 年 2 月 23 日－2 月 28 日
7. 堀尾 琢哉, スペシブツェフ ロマン, 鈴木 俊法, “フィラメンテーション四光波混合を用いた深紫外・真空紫外極短パルス同時発生と時間分解光電子イメージング”, 第 7 回分子科学討論会, 京都テルサ, 2013 年 9 月 24 日－9 月 27 日
8. T. Horio, R. Spesyvtsev, T. Kobayashi, and T. Suzuki, “Ultrafast pump-probe photoelectron imaging with DUV and VUV pulses”, The 32rd. International Symposium on Free Radicals, Potsdam, Germany, 2013 年 7 月 21 日－7 月 26 日
9. T. Horio, T. Kobayashi, and T. Suzuki, “Time-resolved photoelectron imaging with DUV and VUV ultrashort pulses”, The 29th. Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Katahira Campus, Tohoku University, 2013 年 6 月 5 日－6 月 7 日

[その他]

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀尾 琢哉 (Horio Takuya)

京都大学大学院理学研究科化学専攻

物理化学研究室 助教

研究者番号 : 40443022