

平成21年 5月24日現在

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2007～2008年度
 課題番号：19686008
 研究課題名(和文)
 光電子イメージング分光のための10フェムト秒深紫外光パルス発生
 研究課題名(英文)
 Generation of 10 fs deep-ultraviolet pulses for photoelectron imaging spectroscopy
 研究代表者
 藤 貴夫 (FUJI TAKAO)
 独立行政法人理化学研究所・鈴木化学反応研究室・専任研究員
 研究者番号：20313207

研究成果の概要：

光化学反応過程を直接的に測定する強力な手法である光電子イメージング分光に適した深紫外超短光パルス発生装置を開発した。超短光パルスが気体中を集光されたまま伝播するフィラメンテーションという現象を使って、パルス幅を短く保ったまま、近赤外から深紫外へ効率の高い波長変換を行うことに成功した。発生された10fs程度のパルスを使って、これまでの多原子分子の光電子分光の時間分解能を一桁向上させることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2008年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
年度			
年度			
年度			
総計	19,900,000	5,970,000	25,870,000

研究分野：応用光学・量子光学

科研費の分科・細目：応用物理学・光学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：超短光パルス、深紫外光、光電子分光、フィラメンテーション、四光波混合非線形光学現象、物理化学、分子

1. 研究開始当初の背景

化学反応を微視的なレベルで自在に制御できるようになれば、様々な機能をもった新しい分子を生成することができるようになる。そのような化学反応の制御を可能とするためには、分子内で原子が結合、解離する様子をリアルタイムに観測し、化学反応の本質についての研究を進めていく必要がある。化学反応途上における分子の状態を実時間で観測するためには、フェムト秒の時間分解能が

必要である。超高速に変化する分子の状態を直接的に観測する有効な手段のひとつとして、時間分解光電子分光がある。ポンプ光パルスによって光励起された分子を、プローブ光パルスによって光イオン化し、放出される光電子のスペクトルを測定するという手法である。光電子スペクトルは、分子の電子配置を反映しているため、ポンプ光によって引き起こされる電子配置の時間変化を、この手法によって、直接的に知ることができる。さ

らに、申請者の所属する研究室では、光電子のエネルギー分布だけでなく、その角度分布の情報も得ることができる光電子イメージング分光を行っている。光電子の角度分布は、電子の軌道形状が反映されており、光電子スペクトルには表れない変化も、この方法によって、測定することができる。これまで、当研究室では、ピラジンや一酸化窒素などについて、100fs の時間分解能で光電子イメージング分光を行い、それによって、数々の重要な結果が得られている。ただし、多くの興味深い化学反応過程は、100fs 以下の時間スケールで起こっている。時間分解能が 10fs になれば、水素以外のすべての分子の動きをとらえることができるようになるので、時間分解能をもう一桁向上させることは、化学反応ダイナミクスの研究において極めて重要なことである。

光電子を発生させるプローブ光パルスとして、深紫外(200~300nm)領域の光が必要となってくるが、その波長領域において、100fs 以下のパルスを発生した報告は非常に少ない。その理由としては、深紫外領域では、ほとんどすべての非線型結晶において、分散(屈折率の波長依存性)が大きくなり、フェムト秒パルス発生に必要な広帯域な波長変換を行うことが難しいということである。また、深紫外領域では空気の分散もかなり大きくなるので、パルスが空気中を数十 cm 伝搬するだけで、パルス幅が広がり、それを補償するのが難しいということもある。深紫外領域での 10fs パルス発生でもっとも成功している方法は、気体を媒質して使い、波長変換を行う方法である。気体は、非線型係数は小さいが、強い光パルスに対しても破壊されず、分散も固体と比べると非常に小さいので、広帯域な波長変換における作用長を簡単に長くすることができる。希ガスをを用いれば、100nm 以下まで透明である。もし小さい非線型効果を補償できるだけ強い励起光パルスと長い作用長が達成できれば、気体を用いた波長変換は、深紫外光パルス発生に向いていると言える。希ガスをを用いた深紫外フェムト秒パルス発生では、267nm において、1μ

J, 8fs のパルスを発生させたという報告がある。方法としては、中空ファイバに 400nm(ω_2) と 800nm(ω_1) の超短光パルスを入射して、 $\omega_2 + \omega_2 - \omega_1$ の波長変換過程によって、267nm(ω_3) のパルスを発生させるということである。さらに、発生した 267nm のパルスによって、 $\omega_3 + \omega_2 - \omega_1$ という波長変換過程も同時に起こっており、200nm(ω_4) のパルスも同時に発生できることが報告されているが、そのパルスを圧縮した報告はない。

このファイバを用いた方法の欠点としては、ファイバ自身の光線に対する曲がりなどが、透過効率を著しく下げってしまうため、調整が難しいことや、微妙な入射光のずれによって、ファイバの端面が損傷するため、より強いパルスを入射することができないということである。よって、この方法による深紫外光パルスのエネルギーは 10μJ 程度でほぼ限界であり、特に、200nm のパルスについては、圧縮装置を通したあとで、分光に使用することは難しい強度のレベルとなっている。

2. 研究の目的

この研究の目的は、深紫外超短光パルスの発生技術を新しく開拓し、10fs 程度の深紫外光パルスを発生させる新しい手法を開発することである。特に、高ピーク強度のパルスを気体に集光すると、ファイバがなくとも、集光された状態で長い距離を伝播するフィラメンテーションという効果を利用し、高い効率での波長変換をめざす。また、パルスを発生させるだけでなく、発生したパルスの詳細な評価、さらに、光電子イメージング分光に使用可能であることを示すことも目標とする。

3. 研究の方法

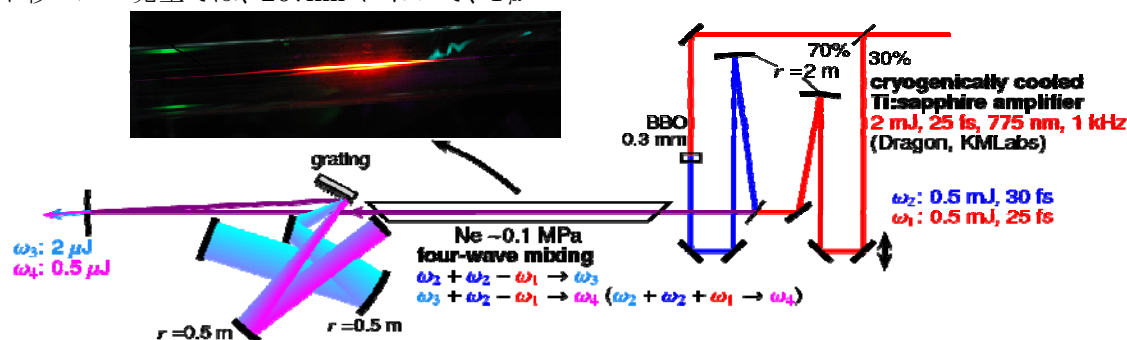


図 1. 実験装置図

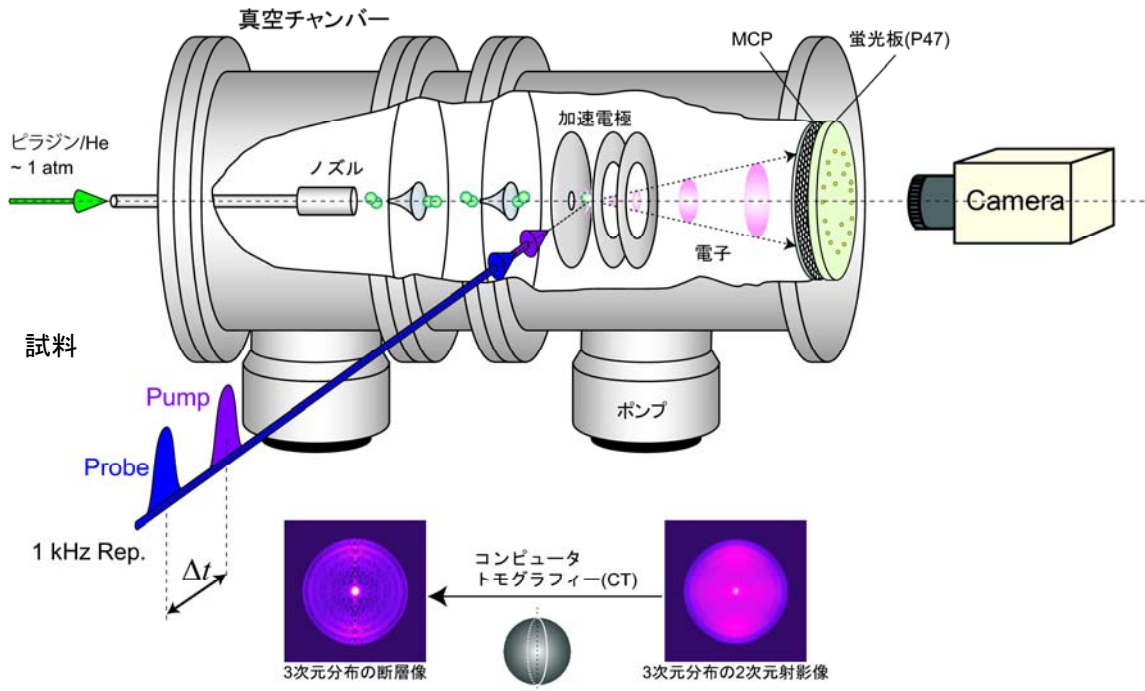


図 2 光電子イメージング分光実験装置図

実験図を図 1 に示す。光源としては、ヘリウム冷却のチタンサファイア増幅器(Dragon、KMLabs)を用いた。パルス幅 25fs、エネルギー 2.0mJ のパルスを 1kHz の繰り返し周波数で発生する装置である。その基本波(ω_1 , 0.5mJ)と第二高調波(ω_2 , 0.5mJ)を重ね合わせ、凹面鏡($r = 2m$)によって、ゆるやかにネオンガスの充填されたステンレス管(0.1MPa)に集光した。窓材は 1mm 厚のフッ化カルシウム結晶であり、ブリュスター角で光が入射するようになっている。パルスが集光されたところで橙色のフィラメントが発生(図 1 中写真)し、そこで四光波混合($\omega_2 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_3$)とカスケード過程($\omega_3 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_4$)により 260nm(ω_3)と 200nm(ω_4)付近に中心波長をもった光パルスが発生する。

発生した光パルスに対して、空気中の伝搬と窓材の通過による分散を補償し、パルス圧縮を行う。プリズム対を用いたパルス圧縮では、ガラスの分散が大きすぎ、補償できないほどの非線形分散が生じる。深紫外領域において、10fs 程度まで圧縮できる手法は、回折格子を用いたものだけであると考えられる。そこで、回折格子(2400lines/mm、ブレイズ波長 250nm)、凹面円筒鏡、リトロリフレクタからなる圧縮器を構成した。260nm と 200nm の成分を単一の回折格子によって分離した後、それぞれ独立に分散補償し、パルス圧縮した。

圧縮されたパルスについて、過渡回折格子周

波数ゲート法(TG-FROG)を用いて評価を行った。過渡回折格子は、差周波混合など他の非線形光学過程と比べて、位相整合のバンド幅が広く、短波長のパルスの評価するのに適している。また、参照光パルスを必要としないことや、測定結果から即座にチャープの方向について情報が得られることは、この実験において大きな利点である。非線形媒質としては、0.2mm 厚のフッ化カルシウム結晶を用いた。

さらに、実際に分光に応用できるかどうかを調べるために、図 2 のような光電子イメージング分光装置を準備し、装置関数の測定と、時間分解光電子イメージング分光を行った。

4. 研究の成果

光源からのパルスの基本波と二倍波のパルスが集光されたところでのフィラメントの長さは約 15cm で、これが作用長と考えられる。四光波混合とカスケード過程により 260nm(ω_3)と 200nm(ω_4)付近に中心波長をもった光パルスが観測された。このスペクトルから見積もられるフーリエ限界パルスの幅はそれぞれ 10fs 程度である。発生された深紫外光パルスのエネルギーは 260nm で 16 μ J、200nm では 4 μ J である。これらの値は、ファイバの実験で得られたパルスエネルギーの 4 倍以上である。また、パルスごとのエネルギー揺らぎは 2.5% 以下であり、分光実験などに応用するには十分な安定性が得られた。

圧縮器通過後のパルスエネルギーは 260nm で $2\mu\text{J}$ 程度、200nm で 500nJ 程度であった。これらのエネルギーは、パルスの評価、光電子分光への応用についても十分である。

を計算した。3次元の方程式を解いているので、フィラメンテーションによる自己位相変調やプラズマ効果なども考慮された結果となる。その計算結果を図4の直線で示す。この計算結果は、実験結果の圧力依存性だけで

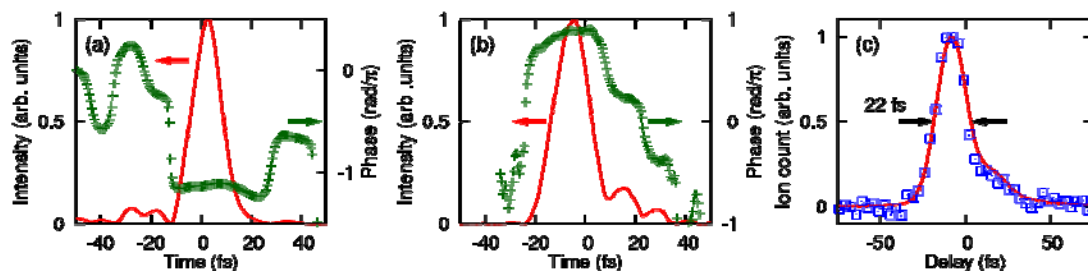


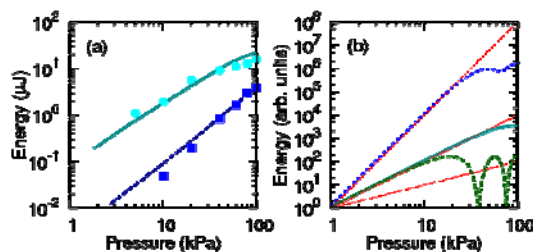
図3 TG-FROG によって測定された(a)260nm、(b)200nm のパルスの時間波形。(c) エタノール分子の(1+1') 非共鳴イオン化過程によって測定した 260nm と 200nm のパルスの相互相関(c) 実線は(a)、(b) の時間波形より求めた相互相関。

圧縮したパルスについて FROG で測定した結果を図3に示す。260nm の成分は 14fs、200nm の成分は 16.5fs と見積もられた。FROG により再現されたパルスと測定された FROG との誤差は、 256×256 のトレースにおいて、ともに 0.5% 程度であり、非常に信頼性の高い結果である。特に、200nm のパルスについては、この波長領域で以前発生された最短のパルスが 100fs 程度であり、それから一桁パルス幅を狭くすることができた。これらの成果は国内外で高く評価されており、2008年4月に大阪大学近藤賞を受賞し、2009年には1件の国内招待講演を行い、さらに2件の国際会議の招待講演が予定されている。

なく、出力のパルスエネルギーも非常によく再現されており、この理論によるモデルが実験状況によくあっていることがわかる。今後、この計算手法を用いることによって、さらに高次の非線形過程や、異なる波長の励起レーザーによる波長変換について、実験を行う前に見通しをたてることができるようになった。この成果は現在 Phys. Rev. A (Rapid Communication) に投稿中である。

さらに、このフィラメンテーションにおける四光波混合過程について、基礎的な研究を進めた。非線形媒質であるネオンガスの圧力に対する四光波混合の発生効率を実験によって測定した結果を図4(a)に示す。この結果では、 ω_3 の成分は圧力に比例し、 ω_4 の成分は圧力の二乗に比例することがわかった。いわゆる摂動論から導かれる四光波混合過程の圧力依存性(図4(b))によれば、 ω_3 の発生効率は圧力の二乗に比例し、 ω_4 の発生効率は圧力の四乗に比例するが、これから大きく異なる結果となり、フィラメントによる非線形効果が、発生効率に大きく影響していることがわかった。

これら二つのパルスを図2の真空チャンバーに導入し、気相分子を対象としたポンプ・プローブ光電子イメージング分光を行うが、装置における時間分解能を正確に知るために、分光実験と同じ条件での装置関数の測定を行うことは重要である。理想的には、試料の代わりに希ガスを導入し、非共鳴の多光子イオン化で発生する光電子スペクトルの遅延時間依存性を測定し、FROG と同等の情報を得ることが望ましい。しかし、希ガスの吸収線、イオン化エネルギー、入射光の光子エネルギーとの兼ね合いが悪く、非共鳴多光子イオン



この圧力依存性について、非線形光学の理論が専門分野であるロシア、モスクワ大学の Zheltikov 教授と協力して、理論的な検証を行った。具体的には、200nm の発生過程までの非線形項を考慮した3次元マクスウェル方程式を数値的に解き、 ω_3 、 ω_4 のパルスエネルギーについて、非線形媒質の密度依存性

図4 発生された深紫外光パルスエネルギーの圧力依存性(a) 実験で測定された 260nm のパルス(●)と 200nm のパルス(■)のエネルギーと数値計算によって求められた 260nm のパルス(実線)と 200nm のパルス(破線)のエネルギー。(b) 摂動論による深紫外光パルスの発生効率。それぞれ、 $\omega_2 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_3$ (実線)、 $\omega_2 + \omega_1 + \omega_1 \rightarrow \omega_4$ (破線)、 $\omega_3 + \omega_2 - \omega_1 \rightarrow \omega_4$ (点線)の過程による波長変換効率。細い点線は、それぞれ、線形、二乗、四乗の圧力依存性を示す。

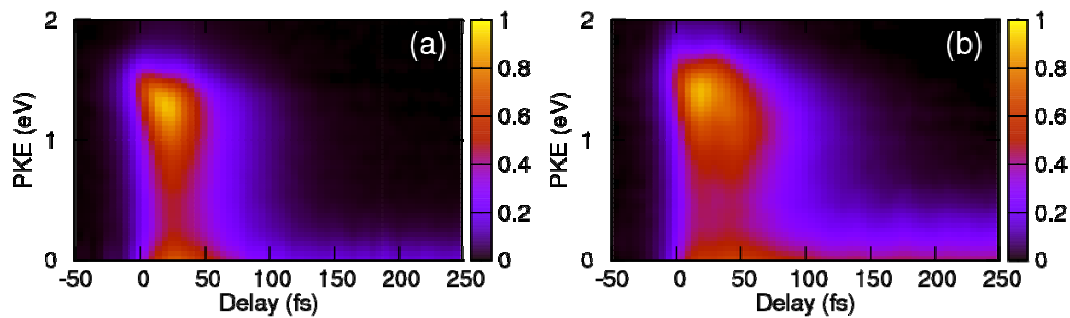


図4 発生されたパルスを用いた光電子イメージング分光の測定結果。(a)ベンゼン分子(b)トルエン分子。横軸はポンプ光パルス(200nm)とプローブ光パルス(260nm)との遅延時間、縦軸は光電子エネルギーである。カラーコードは強度を示す。

化の光電子スペクトルを測定することが困難であった。そこで、希ガス原子を使用することをあきらめ、260nm、200nmの光に対して吸収のないエタノール分子を用いた。CW超音速分子線のエタノール(アルゴン希釈)について、(1+1')非共鳴イオン化信号を測定した結果を図3(c)に示す。この信号が、真空チャンバーの外で測定したTG-FROGの結果から期待される相互相関とほぼ一致しているため、TG-FROGで測定された時間波形のパルスが分光に使われると考えてよい。相互相関の半値全幅は22fsであり、これがこの装置の時間分解能を表す。また、100fsの実験では、光源から発生するパルスを最初に二分し、2台の光パラメトリック増幅器で独立に波長変換して、二色の紫外光パルスを発生させる方法がよく行われていた。この方法では、二つのパルス間の安定性が典型的に25fs程度であり、たとえ10fs程度のパルスを発生させても、高い時間分解能を得ることは困難である。フィラメントによる方法では、同一のフィラメントから二色のパルスが発生しており、パルス間の遅延時間は安定していると期待できる。この相互相関測定を何度も繰り返すことにより、数時間で2~3fsしかピーク値がずれないことを確認しており、時間原点についても高い精度が得られていることが確認できている。

200nmに遷移のある多原子分子について、ポンプ・プローブ光電子イメージング分光を行い、遷移状態からの超高速ダイナミクスの観測を行った。ここでは、ベンゼン分子とトルエン分子について行った結果を示す。CW超音速分子線中の試料分子を200nmのパルスで一重項第二励起状態(S2)に励起し、260nmのパルスでイオン化した。信号が飽和することや、多光子過程による解離を避けるために、ポンプ光パルスのエネルギーは50nJ、プローブ光パルスのエネルギーは350nJまで小さくした。2001年に、150fsのパルスを用いて、同じ試料について時間分解分光が行われ

た結果があるが、それより一桁高い時間分解能で実験を行うことができた。光電子イメージング分光によって、光電子画像を観測し、電子エネルギー分布を抽出した。その遅延時間依存性を図4に示す。10fs程度の時間スケールで光電子スペクトルが変化する様子が測定され、最終的に、光電子エネルギーが0の近傍でピークをもった形となる。これは、S2に励起された分子が内部転換によって、S1(一重項第一励起状態)に移ったことを示している。ベンゼンとトルエンと比べると、トルエンのほうが、S1状態の成分が大きい。これは、トルエンがベンゼンと比べて対称性が悪く、S2からS1への内部転換が起こりやすいことを示している。さらに、信号が最大となった時間から50fs程度で光電子スペクトルが若干低エネルギー側にシフトし、それから減衰していく様子もわかる。このスペクトル変化は、S2において高速な分子内振動再分配が起こってから、S1への内部転換が起こるというダイナミクスによるものと説明できる。ベンゼンよりもトルエンのほうが、このスペクトルシフトが大きいことが確認された。この装置の時間分解能は25fsと見積もられており、分子を対象とした光電子分光としては、これまでで最も時間分解能の高い測定を行うことができた。現在、ベンゼン、トルエン以外のいくつかの試料について測定を行っており、数々の興味深い信号が測定されている。これらの結果について、いくつかの論文を投稿準備中である。

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2件)

- ① Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, "Generation of 12 fs deep-ultraviolet pulses by four-wave mixing through filamentation in neon gas," *Optics Letters*, **32**, 2481-2483, (2007), 査読有

- ② Takao Fuji, Toshinori Suzuki, ``Generation of sub-two-cycle mid-infrared pulses by four-wave mixing through filamentation in air,`` *Optics Letters*, **32**, 3330-3332, (2007), 査読有

[会議抄録] (計 1 件)

- ① Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Generation of sub-20-fs, two-color deep-ultraviolet pulses by four-wave mixing through filamentation in gases,`` *Ultrafast Phenomena XVI*、*Proceedings of the 16th International Conference Series*, **92**, 掲載予定(2009), 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Intense deep-ultraviolet 10-fs pulses generated through filamentation in gases,`` *CLEO/Europe*, 2007/6/17, Muenchen
- ② Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Generation of intense deep-ultraviolet 10-fs pulses by four-wave mixing through filamentation in gases,`` *CLEO2007*, 2007/5/6, Baltimore
- ③ 藤貴夫、堀尾琢哉、鈴木俊法、10fs 深紫外光パルスを用いた光電子イメージング分光装置の開発、分子科学会、2007/9/20、仙台
- ④ Takao Fuji, Toshinori Suzuki, ``Generation of sub-two-cycle pulses in mid-infrared region by four-wave rectification in air,`` *CLEO2008*, 2008/5/9, SanJose
- ⑤ Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Generation of sub-20-fs, two-color deep-ultraviolet pulses by four-wave mixing through filamentation in gases,`` *Ultrafast Phenomena XVI*, 2008/6/25, Streasa, Italy
- ⑥ 藤貴夫、堀尾琢哉、鈴木俊法、フィラメンテーションを用いた高効率四光波混合による超短深紫外光パルス発生、レーザー学会、2009/1/11、招待講演、徳島
- ⑦ Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Frequency conversion of ultrashort pulses through filamentation in gases,`` *CLEO/Europe*, 2009/6/18, 招待講演, Muenchen
- ⑧ Takao Fuji, Takuya Horio, Toshinori Suzuki, ``Photoelectron spectroscopy for polyatomic molecules with 22-fs time resolution,`` *CLEO/Europe*, 2009/6/17, Muenchen
- ⑨ T. Fuji, E. E. Serebryannikov, A. Zheltikov,

T. Horio, and T. Suzuki, ``Generation of ultrashort deep-UV pulses through multi-color filamentation,`` *CLEO/Pacific Rim*, 招待講演 上海

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤 貴夫 (FUJI TAKAO)

独立行政法人理化学研究所・鈴木化学反応研究室・専任研究員

研究者番号：20313207