

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600107

研究課題名(和文) 時間遅延補償分光器の限界への挑戦

研究課題名(英文) Ultimate limit of the compressed pulse duration from a time-delay compensated monochromator

研究代表者

関川 太郎 (Sekikawa, Taro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90282607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、我々が開発した時間遅延補償分光器から1フェムト秒(fs)高次高調波パルスが発生し計測することと、光源を利用した光化学反応の時間分解光電子分光による研究を目的とした。

1 fs パルス発生のため、中空ファイバーを用いて10 fsのレーザーパルスが発生した。ビーム方向をフィードバック制御し、5時間以上安定に動作した。しかし、中空ファイバーによるエネルギー損失が多くパルスエネルギーが少なかったため、高調波のパルス幅計測に至らなかった。

しかし、光学系の分散補償の最適化により、現有光源において時間分解能を55fsまで改善することができた。それを用いて光化学反応ダイナミクスを研究した。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are the generation and the characterization of 1-fs high harmonic pulses from the time-delay compensated monochromator and the study of photochemical reactions by time-resolved photoelectron spectroscopy. 10-fs laser pulses were produced by the hollow-fiber technique to produce 1-fs high harmonic pulses. The beam coupling to the hollow fiber was highly stabilized and was stable for more than 5 hours. However the energy loss during the pulse compression was so large that the characterization of the high harmonic pulses was not done. The optimization of the optical dispersion of the system improved the temporal resolution of the system to 55 fs. The dynamics of photochemical reactions were investigated.

研究分野：レーザー物理

キーワード：高次高調波 光電子分光 パルス圧縮 分子軌道

1. 研究開始当初の背景

分子の電子状態は分子軌道のエネルギーである束縛エネルギーにより特徴づけられる。光電子分光により束縛エネルギーを測定することができる。パルス光で励起後の分子の束縛エネルギーを超短パルス極端紫外 (XUV) 光でプローブすることにより、分子軌道の移り変わりを実時間で観測することができる。究極の時間分解能をもつ光パルスとして、高次高調波発生によるアト秒パルスの応用が企図されている。

申請者もアト秒パルスを用いた分光を目指している。しかし、実際に時間遅延補償分光器により切り分けた単一次数高調波を用いて、ブタジエン分子の光化学反応を時間分解光電子分光により研究すると (2013 年 CLEO, IQEC で口頭発表), アト秒パルスが必ずしも適さない場合があることが分かってきた。電子状態を特徴付ける分子軌道を分離して観測するには、あまりにもアト秒パルスのスペクトルが広すぎるからである。特に、生体関連分子のような大きい分子系では、分子軌道間のエネルギー差は最大でも数 eV である。よって、アト秒パルスで分子軌道を分離して観測することはできない。むしろ、時間遅延補償分光器を用いスペクトルを観測することにより新しい知見が得られるのではないだろうか?そこで高調波のパルス幅 (現在は 11fs) を向上しつつ、分子軌道を分離して観測できる限界のパルス幅と思われる 1 フェムト秒高次高調波パルスの発生を着想した。これまでのアト秒物理の発想に一石を投じる研究である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1)時間遅延補償分光器により選択された単一次数高次高調波パルスの時間幅の限界を探ること、2)時間遅延補償分光器を光源とした時間分解光電子分光の応用例を増やし、新たに得られる知見を蓄積することである。

3. 研究の方法

研究を開始するに当たり、次のような手順で研究を行うことを計画した。1) 現有のチタンサファイアレーザーシステムから得られる基本波のパルス幅を 10fs 程度にパルス圧縮する。2) 10fs パルスをガスジェットに集光して高次高調波発生を行い、スペクトル幅が 1 フェムト秒パルスに相当することを確認する。3) 時間遅延補償分光器を通して単一次数にし、そのパルス幅を測定する。次数は 19 次もしくは 21 次高調波を選ぶ。その測定は 10fs の基本波との交差相関法によって測定する。しかし、実際に計画通りに実行したのは 1)の段階のみであった。レーザーのパルス

エネルギーが足りなかったためである。そのため、以下に 1)についての詳細を記す。

現有のレーザーシステムからの出力は、パルスエネルギーは 1.1mJ、パルス幅は 30fs である。パルス幅を 10fs に圧縮するために、自己位相変調によるスペクトルの広帯域化とパルス圧縮の手法を採用する。スペクトルを希ガス充填セル中のフィラメンテーション、もしくは中空ファイバー中の自己位相変調によりスペクトルを広げる。申請者はこれまで、実験室の温度変化による中空ファイバーへの結合条件の変化に悩まされてきた。そこで、温度変化にも強いセル中のフィラメンテーションを優先して採用する。スペクトル幅が足りない場合、中空ファイバーを利用する。また、ビーム安定化装置を導入して位相変調を行う光学系への入射条件の一層の安定化を図る。光路の末端までの距離は 4m ほどあるので、ビームの伝搬方向の安定化は重要な課題である。パルス幅の圧縮は、スペクトル幅がそれほど広くないので市販のチャープ鏡を組み合わせて行う。同じ型番でもロットにより個性があるので、必要枚数より多く購入して最適なものを選ぶ。

4. 研究成果

(1)フィラメンテーション

エネルギーの変換効率が良いと期待してフィラメンテーションによるスペクトルの広帯域化を試みた。しかし、ビーム断面内でスペクトルが大きく異なる結果となった。これは、ビーム強度の大きい部分はスペクトルが広がるが、強度の弱い周辺部では広がらないためである。そこで、広がった部分をアパーチャーで空間的に選択することを検討した。しかし、空間的に選択するとエネルギー損失が大きく、僅かなビームの伝播方向の変化によりスペクトルが変化する。そのため、ビーム伝搬方向に敏感でないという利点が失われてしまい、実用耐えないと結論した。そこで、中空ファイバーを用いた方式に変更した。

(2)中空ファイバーを用いたスペクトルの広帯域化

図 1 に中空ファイバーへの入射光強度と出射光強度の時間依存性を示す。入射光強度はそれほど大きく変化しないが、出射光強度は時間とともに揺らいでいることがわかる。これは、実験室の温度変化にともなうビーム伝搬方向の変化により生ずると考えている。実験室の温度は ±1 度程度に制御されているが、それでも不十分である。そこで、レーザービームの伝搬方向を安定化するための装置を光学系に組み込み、出射光強度安定性を調べた。図 2 にその結果を示す。1 時間程度の間では、安定化されたことがわかる。そこで、5 時間、安定性を計測したのが図 3 である。入力強度の応じて若干の強度減少が観測さ

れたが、安定化装置非使用時よりかなり改善された。図4にパルス圧縮された10 fsのフリンジ分解自己相関波形を示す。

パルス圧縮後の出力光強度は、500 mW程度であった。高次高調波を発生するには十分であるが、交差相関法により測定するには強度が不十分であった。

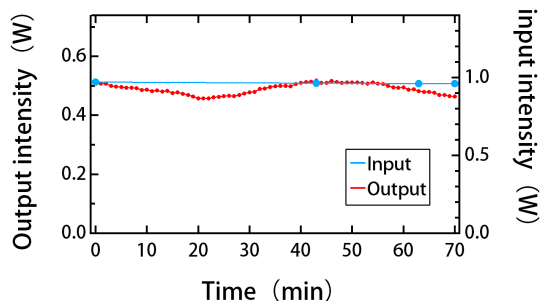


図1：ビーム安定化装置非使用時のレーザー強度の時間変化

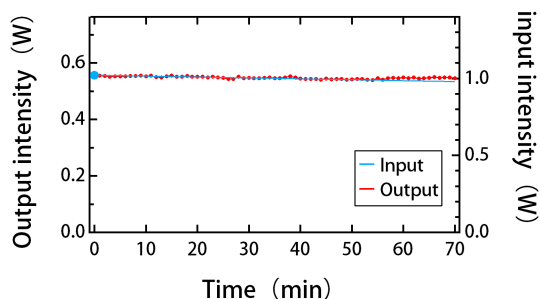


図2：ビーム安定化装置使用時のレーザー強度の時間変化

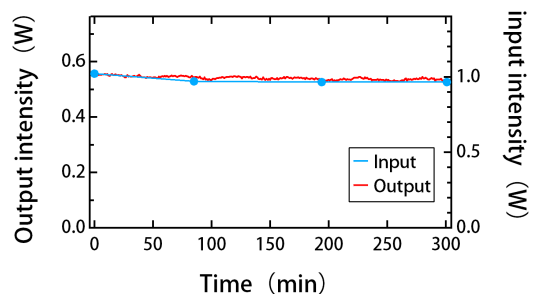


図3：ビーム安定化装置使用時の5時間にわたるレーザー強度の時間変化

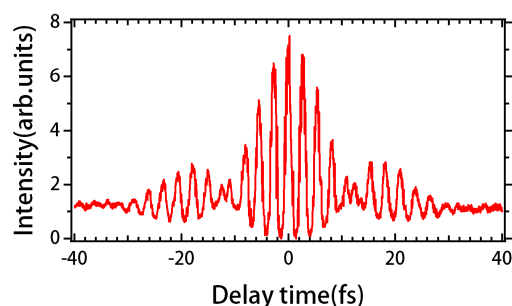


図4：フリンジ分解自己相関波形

(3) 計測系における位相補償の最適化

そこで、システムとして時間分解能を向上するため、測定系において、真空槽への入射窓による位相の補償を行った。その結果、時間分解能を120 fsから55 fsまで向上することができた。図5に400 nm光と19次高調波による1,4-シクロヘキサジエンの二光子イオン化信号の時間依存性をしめす。その時間幅は55 fsであり、以前の120 fsに較べ大幅に時間分解能を向上することができた。

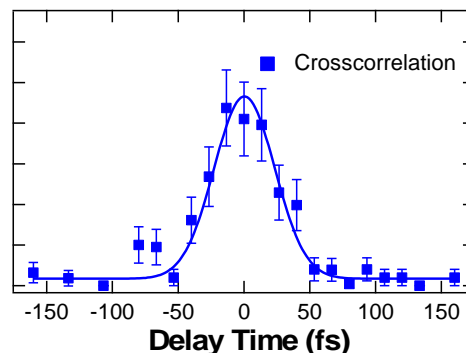


図5：400 nmと19次高調波の交差相関関数

(5) 今後の見通し

使用しているレーザーシステムの出力が弱いため、予定した研究計画どおりには進まなかった。しかし、今後、より高出力のレーザーシステムを導入すれば、10 fsパルスを安定に出し続けることができる目処がついた。

(6) 時間分解光電子分光への応用

研究期間中に1,2-ブタジエンの超高速緩和過程の観測と光解離を観測した。光電子量の振動を観測した。励起状態の寿命は 37 ± 15 fsで高速に基底状態へ緩和する。励起状態と基底状態の構造の安定点の違いから誘起される振動と考えている。このような現象は、紫外光を用いた光電子分光や時間分解質量分析法では観測できなかった現象である。今後、さらに多くの系に適用することにより新現象の発見が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

G. Wu, S. P. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. N. R. Ashfold, G. A. Worth, and A. Stolow, "Excited State Non-Adiabatic Dynamics of N-Methylpyrrole: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Quantum Dynamics Study", *Journal of Chemical Physics*, **144**, 014309 (2016). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938423>

関川太郎, 飯窪亮, 原測祐, 佐藤壮太, 武次徹也, 萱沼洋輔

「単一次数高調波光源による気相分子の時間分解光電子分光」
レーザー研究 43 巻 833-837 (2015)
査読有

R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma
“Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Dissociating 1,2-Butadiene Molecules by High Harmonic Pulses”, *Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 2463-2468, (2015). DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b00943 査読有

G. Wu, S. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. Ashfold, G. Worth, and A. Stolow
“Excited State Non-Adiabatic Dynamics of Pyrrole: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Quantum Dynamics Study”, *Journal of Chemical Physics* **142**, 074302-1-12, (2015). 査読有
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907529>.

A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,
“Ultrafast Relaxation Dynamics in trans-1,3-Butadiene Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy with High Harmonic Pulses”, *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1760-1765 (2014). DOI: 10.1021/jz5003567 査読有

[学会発表](計 17 件)

荒木孝太郎, 天宅建晴, 跡部龍之介, 関川太郎, 原淵祐, 佐藤 壮太, 武次 徹也
「1,4-シクロヘキサジエンにおける水素原子の脱離ダイナミクス」
21a-S622-10 第63回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区) 2016年3月21日)

関川太郎
「時間分解分子軌道分光による光化学反応ダイナミクスの観測」
光量子科学研究センター・レーザーアライアンス・フォトンサイエンス研究機構合同シンポジウム / 第29回 先端光量子科学アライアンスセミナー / アト秒反応ダイナミクスコントローラーの創生キックオフ講演会(東京大学本郷キャンパス(東京都文京区) 2015年12月18日) 招待講演

飯窪亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原淵祐, 佐藤壮太, 武次徹也, 萱沼洋輔
「時間分解光電子分光による1,2-ブタジエンの光化学反応ダイナミクスの研究」

4A14 第9回分子科学討論会 (東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
2015年9月19日)

天宅建晴, 荒木孝太郎, 関川太郎
「共役系ジエンにおける超高速光励起緩和ダイナミクスの研究」
13a-2G-6 第76回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場(愛知県名古屋市), 2015年9月13日)

T. Sekikawa, R. Iikubo, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,
“Ring-opening dynamics of 1,3-cyclohexadiene studied by time-resolved molecular orbital spectroscopy”
HT-01, The Hamburg Conference on Femtochemistry (DESY, Hamburg (Germany), July 15, 2015)

R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma,
“Photodissociation of 1,2-Butadiene Studied by Time-Resolved Molecular Orbital Spectroscopy Using Single-Order High Harmonic Pulses”
EE-P.18 SUN, Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics (ICM Congress Centre, Munich (Germany), June 21, 2015)

R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma,
“Photodissociation of 1,2-Butadiene Studied by Time-Resolved Molecular Orbital Spectroscopy Using Single-Order High Harmonic Pulses”,
ALPS4-4, The 4th Advanced Lasers and Photon Sources Conference ALPS'15 (Pacifico Yokohama (Kanagawa, Yokohama) April 23, 2015).

飯窪 亮, 藤原 丈久, 関川 太郎, 原淵 祐, 武次 徹也, 萱沼 洋輔
「1,2-ブタジエンにおける超高速緩和ダイナミクスの研究」
13p-A15-2 第62回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)2015年3月13日)

T. Sekikawa, R. Iikubo, T. Fujiwara, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
“Time-resolved molecular orbital spectroscopy using single-order high harmonic pulses”,
Ultrafast Dynamic Imaging of Matter 2015(Hotel Sunstar, Grindelwald(Switzerland), March 11, 2015).

飯窪 亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原淵 祐,

武次徹也

「時間分解分子軌道分光による 1,2-ブタジエンの光解離の研究」

12pIII-2 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 (東京都港区)) 2015 年 1 月 12 日)

飯窪 亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原渕 祐,
武次徹也

「時間分解分子軌道分光による 1,3-シクロヘキサジエンの光化学反応ダイナミクスの研究」

12pIII-3 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 (東京都港区)) 2015 年 1 月 12 日)

飯窪 亮, 藤原 丈久, 関川 太郎, 原渕 祐,
武次 徹也

「時間分解光電子分光による 1,3-シクロヘキサジエンの光開環反応の研究」

4P010 第 8 回分子科学討論会 (広島大学
(広島県東広島市) 2014 年 9 月 24 日)

飯窪亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原渕祐, 武次徹也

「1,3-シクロヘキサジエンの開環反応の観測」

19a-C2-1 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学 (北海道札幌市), 2014 年 9 月 19 日)

飯窪亮, 藤原丈久, 関川太郎, 原渕祐, 武次徹也

「1,2-butadiene における化学結合切断の実時間観測」

18p-PA4-2 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学 (北海道札幌市), 2014 年 9 月 18 日)

A. Makida, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,

“Ultrafast Relaxation and Photodissociation Dynamics of 1,3-Butadiene Studied by Probing Molecular Orbitals”,

08.Tue.P2.14, 19th International Conference on Ultrafast Phenomena (Okinawa Convention Center, Ginowan(Okinawa) July 8, 2014).

R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu,

“Ultrafast and Photodissociation Dynamics of 1,2-Butadiene Studied by Photoelectron Spectroscopy”,

07.Mon.P1.17, 19th International Conference on Ultrafast Phenomena (Okinawa Convention Center, Ginowan(Okinawa) July 7, 2014).

A. Makida, T. Fujiwara, Y. Harabuchi, T.

Taketsugu, and Taro Sekikawa,

“Ultrafast Relaxation and Photodissociation Dynamics of 1,3-Butadiene Studied by Probing Molecular Orbitals”,
FM2B.7, Conference on Lasers and Electro-Optics, (San Jose Convention Center, San Jose(USA), June 9, 2014).

〔図書〕(計 3 件)

A. Makida, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y.

Harabuchi, and T. Taketsugu,

“Ultrafast Relaxation and Photodissociation Dynamics of 1,3-Butadiene Studied by Probing Molecular Orbitals”,

Page 40-43.” Ultrafast Phenomena XIX”

Proceedings of the 19th International Conference, Springer Proceedings in Physics,

edited by K. Yamanouchi, S. Cundiff, R. de Vivie-Riedle, M. Kuwata-Gonokami, and L. DiMauro, Springer 2015.

R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y.

Harabuchi, and T. Taketsugu,

“Ultrafast and Photodissociation Dynamics of 1,2-Butadiene Studied by Photoelectron Spectroscopy”,

Page 44-47.” Ultrafast Phenomena XIX”

Proceedings of the 19th International Conference, Springer Proceedings in Physics,

edited by K. Yamanouchi, S. Cundiff, R. de Vivie-Riedle, M. Kuwata-Gonokami, and L. DiMauro, Springer 2015.

T. Sekikawa,

Page 175-193, “Gratings for Ultrashort Coherent Pulses in the Extreme Ultraviolet”

in “Optical Technologies for Extreme-Ultraviolet and Soft X-ray

Coherent Sources” in Springer Series in Optical Sciences 197, edited by F. Canova

and L. Poletto, Springer 2015.

ISBN 978-3-662-47442-6

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.facebook.com/SEKIKAWA.lab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関川 太郎 (SEKIKAWA Taro)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90282607

(2)研究協力者

五十嵐 裕紀 (IGARASHI Hironori)

槇田 歩 (MAKIDA Ayumu)

藤原 丈久 (FUJIWARA Takehisa)

飯窪 亮 (IKUBO Ryo)