

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

(理化学研究所、鈴木化学反応研究室) 藤 貴夫、堀尾 琢哉、鈴木 俊法

基礎的な化学反応ダイナミクスの研究において、フェムト秒光パルスを用いたポンプ・プローブ光電子イメージング分光は非常に有効な方法である。ポンプ光パルスで分子を励起し、プローブ光パルスによって励起状態にある分子をイオン化する。発生する光電子を電子検出器 MCP によって検出するが、この手法では、光電子のエネルギーだけでなく、その角度分布も同時に測定する。これまで 100fs 程度のパルス幅を持つ深紫外光パルスを用いて、電子緩和や化学反応ダイナミクスに関する興味深い知見が得られている¹。

これより一桁短いパルス、つまり 10fs 程度のパルスを使うことによって、水素以外のすべての原子についての運動を追跡することが可能となる。例えば内部転換などの超高速過程を、電子の軌道変化も含めて実時間的に観測することができる。化学反応の根本的な研究では小さい分子を試料とするため、深紫外光を用いることが重要であるが、10fs の深紫外光パルス発生は、有効なレーザー媒質がないことや、波長変換の難しさなどから、報告例は数えるほどしかない。

この発表では、最近本研究室において開発された新しい 10fs 深紫外光パルス発生方法を紹介し、それを用いた光電子イメージング分光装置について説明する。

これまで、最も成功している深紫外超短光パルス発生方法の一つとして、希ガスを非線形媒質として用い、波長変換を行う方法がある。例えば、基本波 (ω) と第二高調波 (2ω) とを非縮退四光波混合過程 ($2\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 3\omega$) によって混合し、 3ω の光を発生させることができる。中空ファイバ(径 $\sim 0.1\text{mm}$ 、長さ数十 cm) を用いて作用長を確保し、数 μJ 程度で、10fs 以下の深紫外光パルスを発生させることに成功した報告がある²。ただし、わずかな調整のずれなどで効率が大きく落ちたり、ファイバの先端が損傷したりするといった、実用的な面で問題があった。

最近、本研究室において、希ガスをを用いた深紫外光パルス発生に、超短光パルスの自己束縛現象(フィラメンテーション)を利用することで、長い作用長を確保し、より高強度のパルスを入射することのできる方法を開発した³。フィラメンテーションを使った高効率四光波混合による可視光超短光パルス発生については、最近報告がある⁴が、その方法を深紫外領域まで拡張したのは、この研究がはじめてである。

実験装置を図 1 に示す。光源としては、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。光源からのパルスを二つにわけ、片側は、 β -ホウ酸バリウム (BBO) 結晶 ($\theta = 29^\circ$, $t = 0.3\text{ mm}$) によって、第二高調波を発生させた。基本波、第二高調波のパルスエネルギーはそれぞれ 0.5mJ 程度であり、パルス幅はそれぞれ 30fs 程度である。それぞれのパルスは、凹面鏡 ($r = 2\text{m}$) によって、ゆるやかにガス管に集光される。ガス管の窓材は厚み 1mm の CaF_2 であり、ガス管は、長さ 1.5m のステンレス管でできている。基本波と第二高調波を空間的、

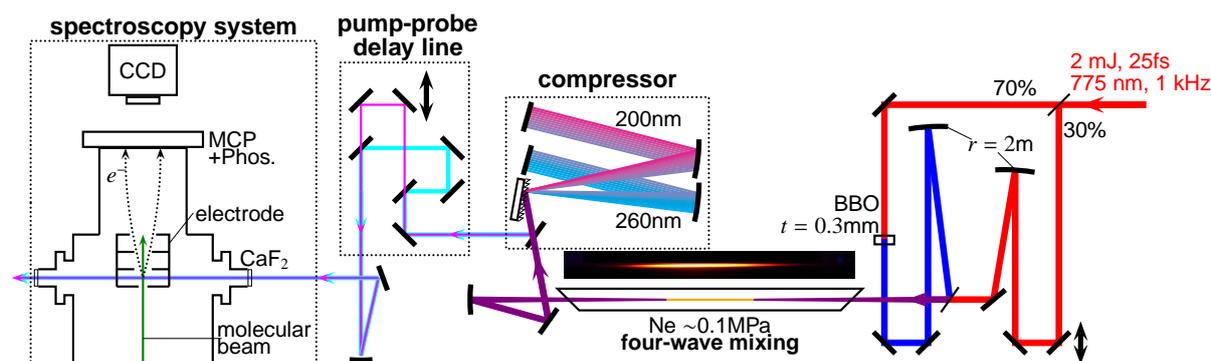


図 1 実験装置図。图中的写真はネオン中に発生したフィラメント。

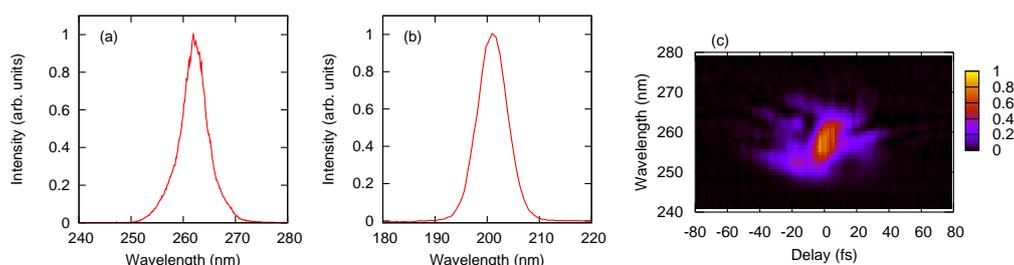


図2 ネオンを媒質とした四光波混合によって発生したスペクトル。(a)3 ω 成分。(b)4 ω 成分。(c)3 ω 成分について測定したTG-FROGトレース。

時間的に重ね合わせることによって、ガス中にフィラメントが観測される。いくつか異なる気体で試した結果、ネオンを約0.1MPaで封入したときに最も高い出力が260nm付近に得られた。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。四光波混合により発生した深紫外光パルスのスペクトルを図2(a)に示す。このスペクトル幅をもったパルスを完全に圧縮することができれば、10fsのパルスが得られる。この深紫外光パルスのエネルギーは20 μ Jであった。これは第二高調波のエネルギーから計算して、約4%の変換効率である。このパルスエネルギーは10fs程度の深紫外光パルスとしては、最高のレベルであり、気相の分光においても十分すぎるほどである。

さらに、260nmのパルスの他に、200nmのパルスも発生していることがわかった。これは、発生した260nmのパルスを含めて起こる四光波混合過程 $3\omega + 2\omega - \omega \rightarrow 4\omega$ で発生していると考えられる。このエネルギーは2 μ J程度であり、これでも分光に使用可能なレベルである。スペクトルは図2(b)に示してある。このバンド幅も、完全な圧縮によって、10fsパルスの発生が可能である。

パルスが発生した後、窓材や空気など分散媒質を通過することによってパルス幅が広がってしまうが、その分散を補償するための圧縮器を作成した。圧縮器は、回折格子(2400lines/mm、ブレイズ波長250nm、約65%の効率)、凹面鏡、反射鏡からなっている。圧縮器を通過した260nmのパルスについては、パルス幅の評価を行った。10fs程度のパルスについては、自己相関関数だけでなく、その群遅延分散についても情報を得ることが重要である。ここでの評価方法としては、過渡回折格子周波数ゲート法(TG-FROG)⁵を用いた。非線形媒質としては、0.2mm厚のCaF₂結晶を用いた。測定したFROGトレースを図2(c)に示す。このトレースから求められるパルス幅は約12fsであり、理論限界の10fsに近い値が得られている。

圧縮器によって、予備圧縮された光パルスは、光電子イメージング分光のための三段差動排気(分子線発生室/圧力緩衝室/光電子画像観測室)を備えた真空装置に導入される。分散を最小限にするため、窓材は、厚さ1.0mmのCaF₂窓(有効径10mm、プリユスター角に設定)を用いている。真空装置に入射した光パルスは、速度収束型加速電極の内部において、目的試料の超音速分子線(ビーム径約2.0mm)と交差する。イオン化で発生した光電子を、電子検出器MCPに向けて加速し、蛍光板(Phosphor)とCCDカメラを用いて、その二次元射影像を撮影する。厚さ1.0mmの磁気シールド材(パーマロイ)を用いて、光電子発生領域からMCPまでの空間を囲い、地磁気の影響を抑えている。撮影された二次元射影像を数値解析することにより、光電子のエネルギー分布および放出角度分布を得ることが可能である。

講演においては、このシステムの装置関数の評価についても示す予定である。

参考文献

1. T. Suzuki, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57** 555 (2006).
2. C. G. Durfee III, S. Backus, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Opt. Lett.* **24** 697 (1999).
3. T. Fujii, T. Horio, and T. Suzuki, *Opt. Lett.* accepted.
4. F. Théberge, N. Aközbek, W. Liu, A. Becker, and S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* **97** 023904 (2006).
5. M. Li, J. P. Nibarger, C. Guo, and G. N. Gibson, *Appl. Opt.* **38** 5250 (1999).