

## 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

(京大院理, JST/CREST) ○堀尾 琢哉, Spesyvtsev Roman, 鈴木 俊法

Simultaneous generation of DUV and VUV ultrashort pulses by filamentation  
four-wave mixing and its application to time-resolved photoelectron imaging

(Kyoto Univ., JST/CREST) ○Horio Takuya, Spesyvtsev Roman, and Suzuki Toshinori

【序】我々は、先に Ne 気体中におけるフィラメンテーション四光波混合によって、20 fs 以下の極短時間幅を持つ深紫外光パルス(264 nm & 198 nm)を同時発生させ[1]、時間分解能 22 fs の時間分解光電子イメージングを実現した[2]。しかし、Franck-Condon 領域から遠く離れた(大きく変化した)分子構造や、内部転換および項間交差によって生成する低エネルギーの電子状態を光イオン化光電子分光で観測するためには、短波長の probe 光が望まれる。そこで、本研究では、装置を改造してチタンサファイアレーザーの基本波と二倍波の四光波混合から、三倍波(264)、四倍波(198)、五倍波(159 nm)を同時発生し、深紫外光と真空紫外光を利用した光電子イメージングを実現した[3]。

【実験】装置の概略図を図 1(a)に示す。繰り返し周波数 1 kHz のチタンサファイアレーザー(1.5 mJ, 770 nm, 25 fs)の基本波( $\omega$ )と二倍波( $2\omega$ )を Ne 気体( $\sim 370$  Torr)に緩やかに集光し、フィラメンテーション四光波混合で  $3\omega$  (259 – 268 nm)、 $4\omega$  (194 – 203 nm)、さらに  $5\omega$  (157 – 162 nm)を発生した。新型装置では、真空紫外光を用いるために Ne 気体セル後の光路を真空にすると共に、発生した光パルスの分散を最小限に抑えるために、Ne 気体セルの射出窓や光電子分光装置の入射窓から窓材を取り払った。Ne 気体セルの出口には、直径約  $\phi 100$   $\mu\text{m}$  のピンホールを設置して Ne 気体の光路への流入を最小限にすると共に、多段階の差動排気を行い、高真空領域( $\sim 10^{-6}$  Torr)を維持している。図 1(b)に、波長変換後に設けた多段差動排気系の概略図を示す。フィラメンテーション後の出力は全て同軸に伝搬するため、同軸に伝搬する五色の光パルス( $\omega \sim 5\omega$ )から実験に必要な二色を取り出す必要がある。本研究では、中心に貫通孔( $\phi 3$  mm)の空いたアルミミラーを用いて出力光を空間的に二つに分割し、透過光(中央部)から  $5\omega$ を、反射光(外周部)から  $3\omega$ もしくは  $4\omega$ を誘電体多層膜ミラーで取り出した。Ne 気体セル直後の  $3\omega$ ,  $4\omega$ および  $5\omega$ のパルスエネルギーは、それぞれ 9.3, 1.1, および 0.24  $\mu\text{J}$ であった。この新型装置では分散補償のための圧縮器が不要のため、光学レイアウトは極めて単純である。

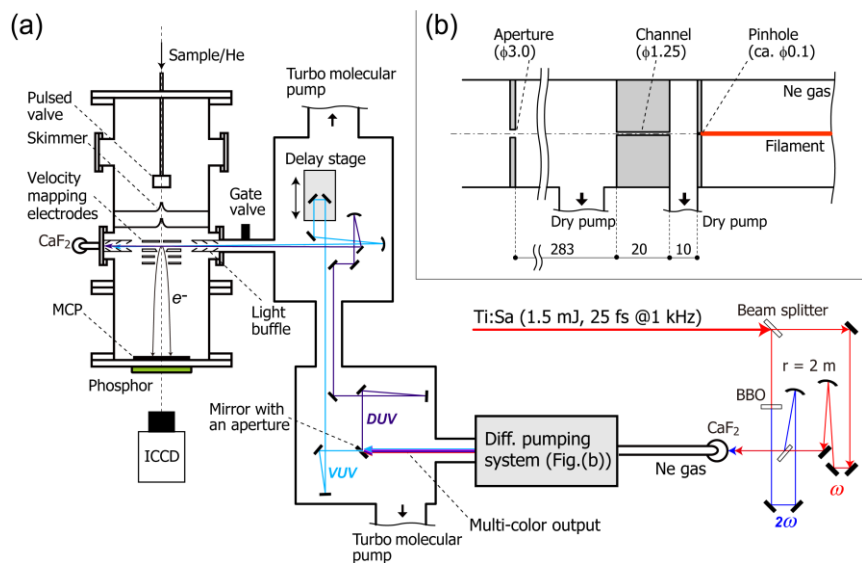


図 1. (a)深紫外-真空紫外極短パルスによる時間分解光電子イメージング装置の概略図。(b)差動排気系の概略図。図中数字の単位は mm。

【結果と考察】 図 2 に、キセノン(Xe)原子の非共鳴二光子イオン化を用いて測定した  $4\omega$  と  $5\omega$  の相互相関関数を示す。実測波形は半値全幅  $18 \pm 2$  fs のガウス関数で表され、この値が本実験の時間分解能である。この値は既報[1]の二色深紫外極短パルス光源での値 22 fs よりも更に短い。その原因は、以前の装置では気体セルの出射窓や光電子分光装置の入射窓、さらに伝搬経路の空気による分散が起こり、かつ高次の分散が回折格子を用いた圧縮器では補償できなかったためである。新型装置での  $3\omega$  と  $4\omega$  の相互相関時間は未測定だが、以前より短くなっているはずである。

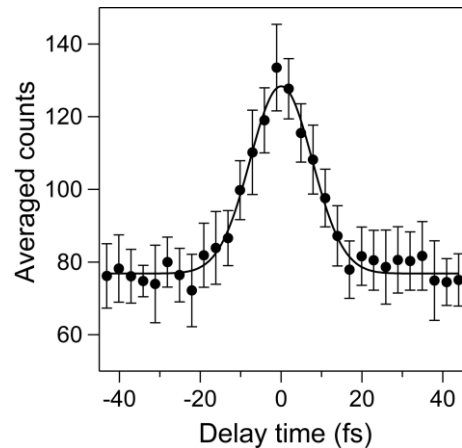


図 2. キセノン原子の非共鳴二光子イオン化信号を用いて測定した  $4\omega$ - $5\omega$  の相互相関関数。  
●: 実測, —: ガウスフィット

本光源の応用例の一つとして、二硫化炭素( $\text{CS}_2$ )の励起状態ダイナミクスを示す。直線分子である  $\text{CS}_2(^1\Sigma_g^+)$  は、深紫外領域(192 - 208 nm)に強い吸収を示し[4]、電子励起状態は  $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$  と表される。励起状態において分子は折れ曲がった平衡構造( $\text{C}_{2v}$ )を持つ(結合角  $155^\circ$ )。そのため吸収スペクトルは変角振動( $\nu_2' = 426 \text{ cm}^{-1}$ )のプログレッションを示すと共に、対称伸縮振動( $\nu_1' = 392 \text{ cm}^{-1}$ )の励起も起こることが知られている[4]。  $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$  状態は、サブ ps のオーダーで  $\text{CS}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D})$  および  $\text{CS}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$  へと前期解離を起こす[5]。我々は 2011 年に  $4\omega$  pump- $3\omega$  probe 実験[6]を報告していた。その結果を図 3(a)に示す。観測された光電子運動エネルギーの時間変化は  $^1\text{B}_2$  ポテンシャル面上の振動波束運動を明確に示すが、明らかに光電子エネルギー分布が運動エネルギーゼロの線で打ち切られている。図 3(b)に示す本研究の結果では、光電子エネルギー分布が全体的に 3.1eV 高エネルギー側にシフトした結果、直線型から運動を始めた振動波束が、屈曲構造にある古典転回点で折り返してくる運動の全体が明瞭に観測されている。光電子信号は次第に減衰し、前期解離による分布数の減少を示している。この分布数の減少は、結合角が減少した屈曲構造において円錐交差による非断熱遷移が起こるためである。現在、その解析を進めているが、本研究結果は、時間分解光電子イメージングにおける真空紫外極短パルスの必要性を明瞭に示したものと結論できる[3]。

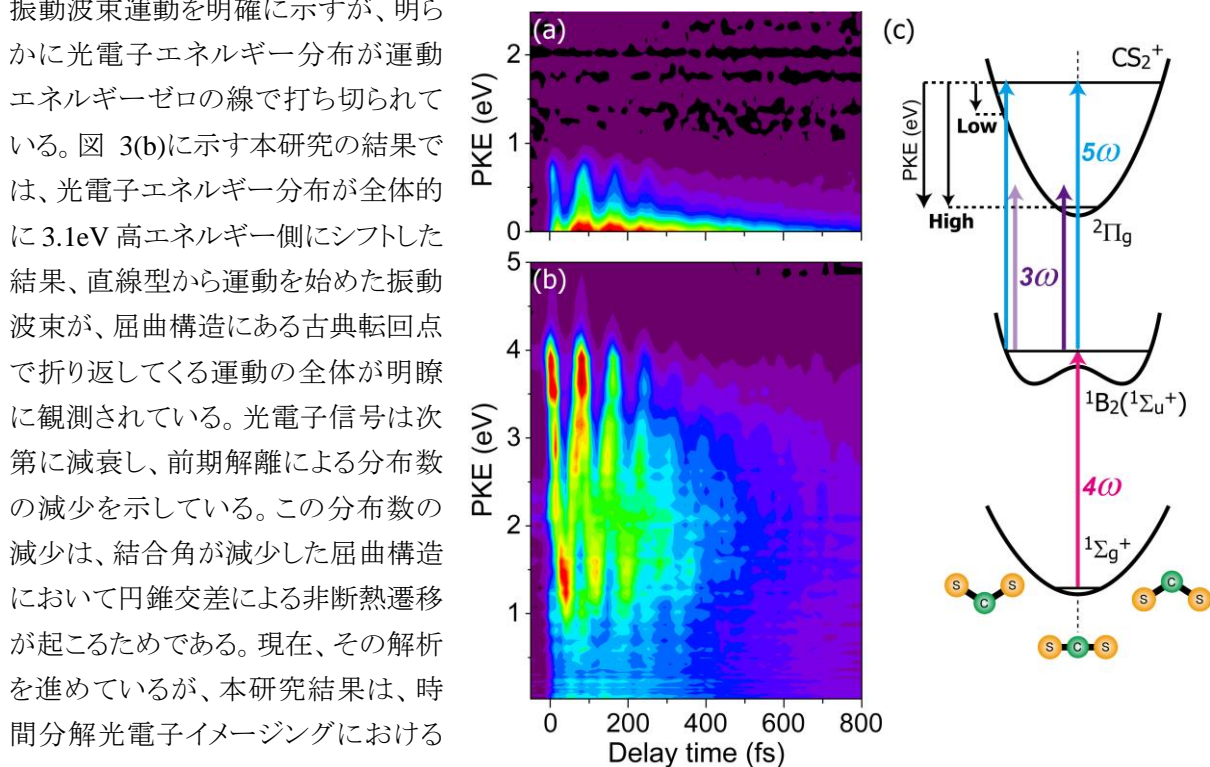


図 3. 光電子運動エネルギー分布(Photoelectron kinetic energy (PKE) distribution)の時間発展 (a):  $4\omega$ ポンプ- $3\omega$ プローブ[6] (b):  $4\omega$ ポンプ- $5\omega$ プローブ(本研究), (c)ポテンシャルエネルギーダイアグラム

#### 参考文献

- [1] T. Fuji et al., *Phys. Rev. A* **80**, 063822 (2009). [2] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 265 (2012). [3] T. Horio et al., *submitted*. [4] R. Hemley et al., *J. Chem. Phys.* **79**, 5219 (1983). [5] P. Farmanara et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 5338 (1999). [6] T. Fuji et al., *Chem. Asian J.* **6**, 3028 (2011).