

## 真空紫外超短パルスの発生と光電子分光への応用

### Generation of vacuum-UV ultrashort pulse and its application to photoelectron spectroscopy

足立俊輔

京都大学大学院理学研究科, JST さきがけ

S. Adachi

Graduate School of Science, Kyoto University, JST PRESTO

Intense deep-UV (270 nm) laser pulse is loosely focused onto a krypton-filled gas cell, and its third-harmonic pulse in a vacuum-UV region (90 nm), which is an ideal light source for photoelectron spectroscopy, is generated through a high-harmonic generation process.

#### 1. はじめに

フェムト秒の時間領域で起こる化学結合の生成, 解離及び組み替えを, 時々刻々とリアルタイムで追跡することができれば, まさに化学反応の核心部分に迫ることが可能となる[1]. 中でも, 「反応途上における電子状態・電子構造の変化」を追跡することが, その核心部分を明らかにするうえで本質的に重要となる. なぜならば, 化学結合を担っているのは電子であり, 結合の生成や解離といった核の運動は, それよりも圧倒的に高速な電子運動の変化により引き起こされるためである. この, 反応途上における電子状態変化の追跡には, 光電子分光が有力な手段の1つである. 分子の価電子領域からの一光子イオン化では, 一電子過程が支配的であり, 放出される光電子の運動エネルギー分布 (光電子スペクトル) は分子の電子配置 (分子軌道) を反映したものとなる. 従って, 時間分解光電子分光における光電子スペクトルは, ポンプ光により反応が開始され, 任意の遅延時間後照射されるプローブによって撮影される, 光電子配置のスナップショットと見なすことができる.

光電子分光を行うためには, プローブ光による試料分子のイオン化が原理的に必要であるが, 分子種によっては, 特に, より安定な中間状態へと分子が緩和してしまった場合, 光電子分光に通常用いられる近紫外もしくは深紫外 (200 - 400 nm) 光源ではイオン化できない (イオン化に必要なエネルギーを光子エネルギーが下回ってしまう) という事態にしばしば直面し, その結果, それ以降の緩和ダイナミクスが観測できなくなることが問題になっている. 理想的には, 更に短波長である真空紫外域 (< 200 nm) の超短パルスをプローブ光として用いるのが望ましいが, 現在の所, 真空紫外域の超短パルス発生は, 技術的な困難性により最も進展が遅れている分野の1つである. この真空紫外超短パルスを, 高次高調波発生と呼ばれる現象を用いて発生させるのが, 本研究の目的である.

高次高調波発生とは, 高強度のフェムト秒レーザーパルスを希ガス等のターゲットに集光することにより, 元のレーザーパルス (基本波と呼ばれる) の奇数倍の周波数のパルスが発生するという, 非線形光学過程の一種である. この高調波発生過程そのものについては, 国内外において幅広く研究されており, 目下, 技術的にチャレンジングな方向として, ①発生する高調波の短波長化 (=高エネルギー

ギー化) ② (同じく発生する高調波の) 超短パルス化の2つが挙げられる。①については、近赤外 (波長  $2\mu\text{m}$ ) の基本波を用いた水の窓領域 ( $2\sim 4\text{ nm}$ ) 高調波の発生, ②については、最も短いもので  $80\text{ アト秒}$  (アト秒 =  $10^{-18}$  秒) の超短パルス発生[2]が報告されている。ところが一方, ③高調波発生過程が非常に高次の非線形過程であるため, 高調波の発生効率が一般に非常に低いこと (典型的には  $10^{-6}$  程度), ④高調波が多数のピークからなる楯状のスペクトル構造をしており (図1), 単一次数の高調波を選び出して用いるのが困難なこと, などが高調波の応用上の欠点として挙げられる。④については, 高次高調波の多数のピークから回折格子対を用いて単一次数の高調波を選び出し, 光電子分光のプローブ光に用いたという報告[4]もあるが, ただでさえ低い高調波の強度が, 回折格子対により更に大きく低下する ( $10^{-2}$  ないし  $10^{-3}$ ) ことを考えると, 実用的とは言い難い。時間分解光電子分光のプローブ光に用いる等, 各種の分光応用を行う上で, ③④の問題は是非とも解決する必要がある。そのための手段が, 本研究で行う「短波長光源を用いた」高調波発生である。

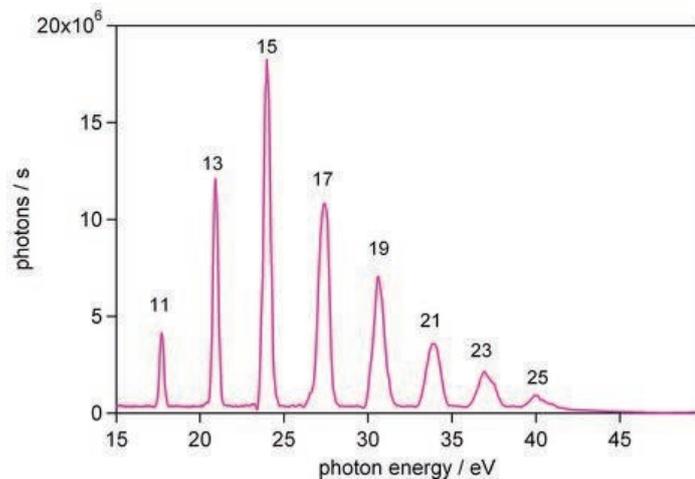


図1 典型的な高調波スペクトル[3]. 数字は高調波の次数.

図2に, 真空紫外超短パルスの発生システムを示す。図上部は, 高出力のレーザーパルスを得るためのチタンサファイア増幅システムである。チタンサファイア共振器 (Ti:Sa oscillator) から発生する超短パルスを, 回折格子対により  $100\text{ ps}$  程度にまで時間的に引き伸ばし (grating stretcher), その上で同じくチタンサファイアを用いた増幅器を何段も通過させる。その後, 再び回折格子対により時間的に圧縮する (grating compressor) ことで, 最終的に波長  $810\text{ nm}$ , パルスエネルギー  $12\text{ mJ}$ , パルス幅  $35\text{ fs}$  の出力を,  $1\text{ kHz}$  の繰り返し周波数で得ている。更に, 非線形光学結晶 ( $\beta\text{-BBO}$ )・二波長石英波長

## 2. 真空紫外パルスの発生

図2に, 真空紫外超短パルスの発生システムを示す。図上部は, 高出力のレーザーパルスを得るためのチタンサファイア増幅システムである。チタンサファイア共振器 (Ti:Sa oscillator) から発生する超短パルスを, 回折格子対により  $100\text{ ps}$  程度にまで時間的に引き伸ばし (grating stretcher), その上で同じくチタンサファイアを用いた増幅器を何段も通過させる。その後, 再び回折格子対により時間的に圧縮する (grating compressor) ことで, 最終的に波長  $810\text{ nm}$ , パルスエネルギー  $12\text{ mJ}$ , パルス幅  $35\text{ fs}$  の出力を,  $1\text{ kHz}$  の繰り返し周波数で得ている。更に, 非線形光学結晶 ( $\beta\text{-BBO}$ )・二波長石英波長

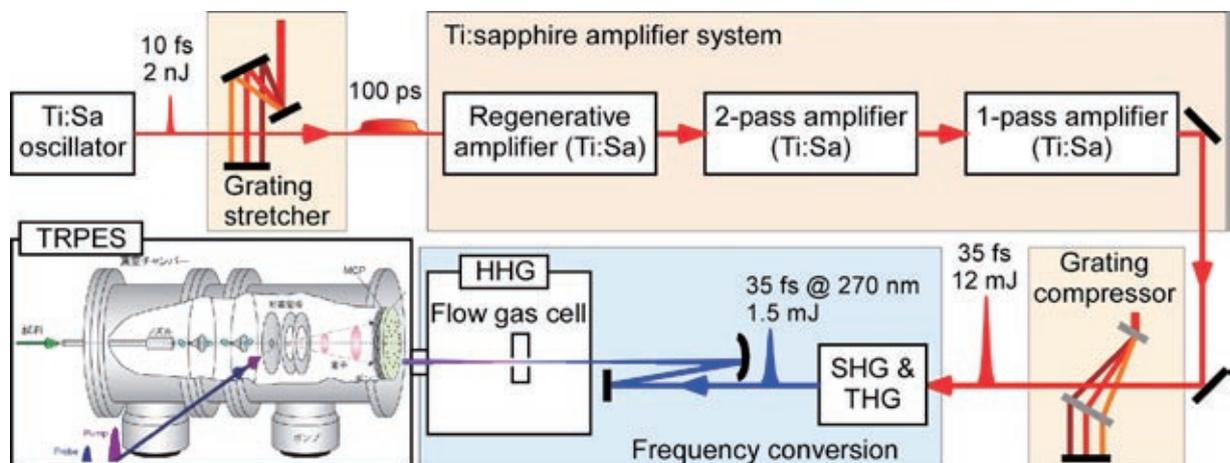


図2 真空紫外超短パルス発生システム

板・遅延制御板 ( $\alpha$ -BBO) から構成される高効率三倍波発生系 (THG) に導入することで、波長 270 nm, パルスエネルギー 1.5 mJ, パルス幅 35 fs の高強度深紫外パルスを発生させ、これを基本波として高調波発生 (HHG) を行った。高調波発生ターゲットガスには、非線形感受率の大きさや位相整合条件等を考慮してクリプトンを用いた。発生させた高調波は基本波と分離する必要があるが、基本波に対してブリュースター角入射になるように SiC 基板を配置する (入射角=71.7°) ことで、高調波のみを反射させて取り出すことがで

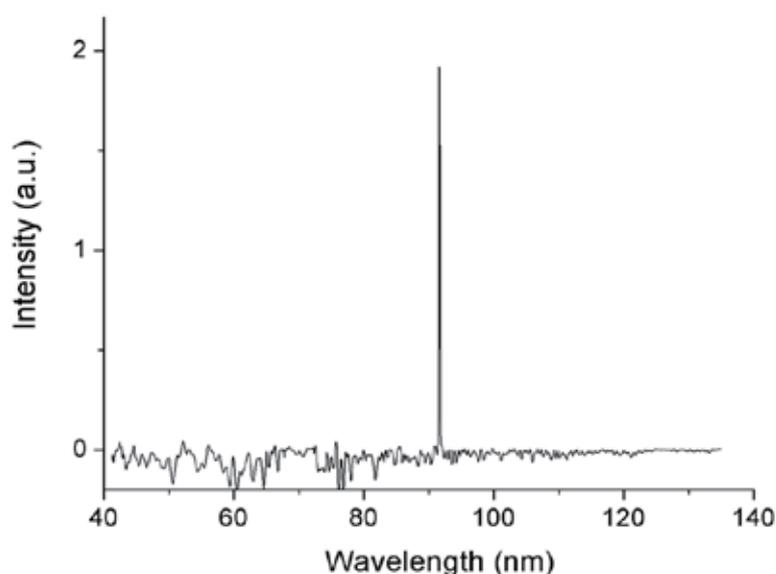


図3 今回発生させた真空紫外光のスペクトル

きる。(基本波 (270 nm), 三次高調波 (90 nm) に対する反射率はそれぞれ < 0.1%, ~40%) これにより、三次高調波のみを取り出すことができた (図3)。図1と比較すると、その違いが際立つであろう。ここで強調したいのは、基本波が短波長 (270nm) であることが本質的に重要ということである。最も広く行われている、チタンサファイアレーザー (基本波 800 nm) を用いた高次高調波発生では、各次数に対応したピークの間隔が密であるため、同様の手法により特定の次数の高調波を取り出すことは不可能である。高調波の各次数の間隔は基本波の周波数の2倍に相当することから、短波長のレーザーを用いて高調波発生を行うことで、各次数の間隔を大きくでき、結果として単一次数の高調波を取り出せるわけである。また、分離後の三次高調波のパルスエネルギーは、約 50 nJ (平均出力で 50  $\mu$ W) であった。これは、時間分解光電子分光 (TRPES) 実験を行うのに十分な出力である。また、SiC 基板での三次高調波の反射率が約 40%であることを考慮すると、高調波発生時点では約 300 nJ が得られていると考えられるが、これは基本波からの変換効率に直すと  $10^{-3}$  ないし  $10^{-4}$  という非常に高い値に相当する。三次高調波のパルス幅については、基本波のパルス幅 (35 fs) と同等か、それよりやや短いことが予想される。チタンサファイアレーザーの二倍波 (405 nm) と共にアルゴンに集光することで(1+1') 二色イオン化が起こるので、これを利用して相互相関測定を行い、三次高調波のパルス幅を決定する予定である。

### 3. 光電子分光測定

次に、光電子分光測定について説明する。実験はステンレス製の真空容器 (チャンバー) を用いて、無衝突条件下 (真空度は約  $10^{-8}$  Torr) で行われる。図4に示す通り、チャンバーは主に3つの部分 (左よりソース, バッファ, メイン) から構成され、それぞれターボ分子ポンプにより差動排気されている。ソースチャンバーにはピンホールノズルが設置されており、そのノズルを通して希ガスに希釈した試料を真空中に噴出することで、連続的な超音速分子線を発生させる。更にその下流にスキマーと呼ばれる円錐状の部品を2個設置することで、並進方向の分布の揃った極低温の分子線がメインチャンバーに導入される。フェムト秒パルスは分子線に対し直行する方向から入射され、まずポンプ光により反応を開始させた後、遅延時間が制御されたプローブ光により、反応途上で分子から電子を放出

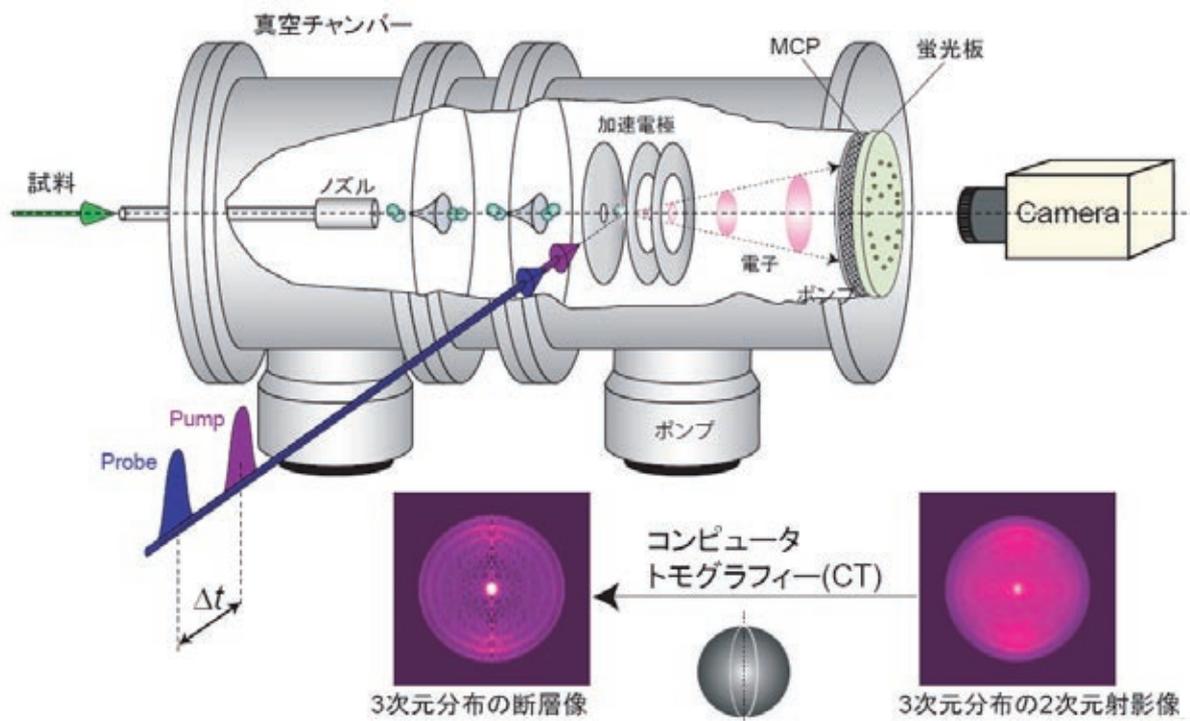


図4 光電子分光測地の概略図

させる。本研究で発生させた真空紫外域（90 nm，約 14 eV に相当する）の高調波パルスであれば，緩和途上分子のどんな中間状態からでもイオン化が可能である。実際，ごく一部の非常に単純な分子（H<sub>2</sub>等）を除けば，「どんな分子でも」「基底状態から」「一光子で」イオン化することができる。放出された全ての光電子は静電場により加速され，マイクロチャンネルプレート（MCP）と蛍光板から成る二次元位置敏感型検出器に投影される。蛍光板上の輝点（光電子が到達した位置）を CCD カメラなどにより撮像及び積算する。ここで加速電場として二次元位置収束効果を持つ静電場を採用することにより，同じ速度ベクトルを持った光電子を，その発生位置に依らず二次元検出器上において同一の位置に収束させることができる（速度マッピング法[5]）。この方法により，分子線とレーザーパルスとが交差するイオン化領域の空間的なサイズ（長さ 1 ないし 2 mm，直径 100 μm の円柱）が二次元検出器上における「にじみ」として反映されることがなくなり，典型的な速度分解能として 2%程度が達成される。また，メインチャンバーの内壁は高透磁率材 PC パーマロイ（厚さ 1 mm）で覆われており，光電子加速領域及び飛行領域は地磁気の影響から遮断されている。

#### 4. まとめと展望

深紫外（270 nm）高強度レーザーパルスを用いた高次高調波発生を行うことで，真空紫外（90 nm）超短パルスを発生させることに成功した。この新光源を用いて今後，光電子分光測定を行う予定である。近年，大型放射光施設（例えば理研の SCSS 等）において，高強度真空紫外パルスの発生が可能になり，光電子分光等への応用も徐々に行われている。このような大規模光源との比較をすることはおこがましいこととは思われるが，敢えて本研究の方式の利点を挙げるとすると，パルス毎の強度安定性・パルス幅安定性，高い繰り返し周波数，そして何より，小回りのきくテーブルトップのシステムである点になる。それに加えて，「真空紫外フェムト秒パルス」という，これまでになかった新奇な光

源であることから、以下のような応用も想定される。

〔微細加工への応用〕 従来、可視光領域で透明な誘電体（石英ガラス等）材料の表面加工を行うには、①短波長レーザー（深紫外もしくは真空紫外のナノ秒エキシマーレーザー）を用いる方法、②短パルスレーザー（近赤外フェムト秒レーザー）の多光子過程を用いる方法、の2通りがある。本研究で発生させる真空紫外フェムト秒レーザーは上記①②の特徴を併せ持っている新光源であり、これまで以上に精密微細な表面加工の実現が期待できる。

〔質量分析への応用〕 対流圏に存在する大気汚染物質等、混合物質の分析を行う方法として、レーザーを用いた光イオン化飛行時間型質量分析がある。この方法では、試料分子のフラグメンテーションを抑えた、いわゆるソフトイオン化が求められるが、それには①短波長レーザーによる直接（＝一光子）イオン化、②短パルスレーザーによる多光子イオン化、のどちらかの方法を採用。本研究で発生させる真空紫外フェムト秒レーザーは上記①②の特徴を併せ持っていることから、よりフラグメントイオンの発生を抑えた質量分析が可能になることが期待される。

### 参 考 文 献

- [1] A. Zewail, J. Phys. Chem. A 104, 5660 (2000).
- [2] Goulielmakis et al., Science 320, 1614 (2008).
- [3] <http://www.mbi-berlin.de/de/research/projects/4-1/subprojects/UP3/main.htm>
- [4] Wernet *et al.*, Phys Rev. Lett. **103**, 013001 (2009)
- [5] A. Eppink and D. Parker, Rev. Sci. Instrum. 68, 3477 (1997).

### 著者略歴



足立 俊輔 (Shunsuke ADACHI)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

2000年 東京大学理学部物理学科 卒業

2005年 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻(博士課程)修了  
博士(理学)

2005年 日本学術振興会特別研究員(PD)

2006年 東京大学物性研究所 助手(2007年より助教)

2009年～ JST さきがけ研究者(兼任)

2010年～ 京都大学大学院理学研究科 准教授(現職)