

研究報告書

「真空紫外域の低次数高調波による超高速分光」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 足立 俊輔

1. 研究のねらい

高次高調波発生技術の進展により、レーザーによってアクセスできる波長領域は既に軟X線領域(波長 1-10nm)にまで及び、発生する光パルスの時間幅はアト秒(10^{-18} 秒)の領域に入っている。レーザー研究にはベンチマーキング的な側面があり、より短い波長領域で、より短いアト秒パルスを用いて発生させるかを、世界中のレーザー研究グループが競い合っている。一方、近紫外から真空紫外領域(100-400nm)の超短光パルスは分光研究者にとって非常に有用である。多くの有機・生体分子は、最外殻電子の励起に必要なエネルギーが近紫外～真空紫外領域に対応している。ところが技術的ハードルの高さから、分光研究者にとってはこのような紫外域超短パルスを用いて測定を行うことは困難であった。

可視域では、5fsパルスが超高速分光におけるマイルストーンとなった。ポンププローブ測定においては、ポンプとプローブどちらかパルス幅の長い方によって測定の時間分解能が決まることを考えれば、近紫外～真空紫外領域においても同じく 5fs パルスを得て、それらを自在に組み合わせることで、多彩な系に対して極限的な時間分解能での分光測定を行いたいと考えるのは自然である。そこで本さきがけ研究では、可視域に加えて近紫外～真空紫外領域においても5ないし10fs程度のパルス幅を実現することを目標として研究を行った。可視～真空紫外領域の3オクターブ以上に渡り、フェムト秒化学が対象にする波長領域をほぼ全て、極限的な時間分解能の下でカバーしようという、世界にも類を見ない試みである。とりわけ真空紫外領域は、波長変換のための非線形光学結晶が存在せず、技術的なハードルが一段と高い。そこで、まず非線形光学結晶を用いて近赤外光を深紫外光に波長変換し、その深紫外光を基本波として低次数の高調波を発生させることで高効率に真空紫外光を得るといふ、2段階アプローチを採った。

2. 研究成果

(1) 概要

高強度深紫外パルスを基本波とした高調波発生を行い、90nm 真空紫外高調波パルスを得た。更に、同パルスを用いた時間分解光電子分光測定への足がかりとして、基底状態にある分子を1光子遷移によりイオン化し、発生した光電子の運動量分布イメージングを行った。可視 5fs パルスレーザーを開発し、その二倍波を非線形光学結晶により発生させることで、深紫外 10fs パルスを得た。可視 5fs パルスレーザーはそれ自体で非常に有用であり、それを光源として過渡吸収測定を行った。

(2) 詳細

研究テーマA「真空紫外高調波パルスの発生と、時間分解光電子分光測定への応用」

おおむね30-200nmの波長領域が真空紫外と呼ばれる。なかでも160nm以下の短波長領域では、波長変換に用いることのできる非線形光学結晶がないため、光パルスの発生手段は非常に限られる。1つは、大型加速器施設による自由電子レーザー(FEL)であり、もう1つは、本さがけ研究で開発を行ったような、パルスレーザーを基本波とした高調波光源である。両者それぞれに長所・短所があるが、FELはその高いパルスエネルギーを生かして、シングルショットのコヒーレントイメージングや、多光子イオン化等の非線形光学現象の解明に寄与している。一方、レーザー高調波光源は扱いやすいテーブルトップのシステムであり、また繰返し周波数が高い点を生かして、超高速分光や分子反応ダイナミクスの解明への寄与が期待される。また、FELは放射光と異なり線形加速器を利用するため、同時に利用できるユーザー数に制限がある。従って、真空紫外域から軟X線領域の超高速分光には、今後も(レーザーベースのテーブルトップ光源を含め)様々な光源開発が必要である。レーザー高調波のスペクトルは多数の奇数次高調波成分から成り、分光に用いるには特定の波長成分のみを何らかの形で取り出す必要がある。この単色化の過程で、ただでさえ非常に弱い高調波パルスの強度は更に大きく低下する。私は、深紫外光を基本波として低次数の高調波を発生させることで高効率に単一次数真空紫外光を得られるという着想を得、それを実現した。

真空紫外高調波パルス発生系を図1に示す。チタンサファイア(Ti:Sa)レーザー(波長810nm)の出力パルスを高効率三倍波発生系に導入することで、波長270nmの高強度深紫外パルスを発生させ、このパルスを基本波として高調波発生を行った。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(Kr)を用いた。発生させた高調波は、基本波に対してブリュースター角入射になるように配置したSiC基板により分離した。分光器によって測定された高調波スペクトルを図2に示す。Ti:Saレーザーの9次高調波に対応する90nmのスペクトル成分のみが得られた。パルスエネルギーはターゲットガスの圧力に依存し、最適条件下で0.2μJ(平均出力に直すと0.2mW)であった[3]。90nmパルスと基本波270nmパルスとを真空チャンバー中のKr原子に同時に照射し、両者の遅延時間を掃引しながらKrイオンの信号強度を測定することにより、相互相関測定を行った。その結果、90nmパルスのパルス幅は約50fs程度と見積もられた。

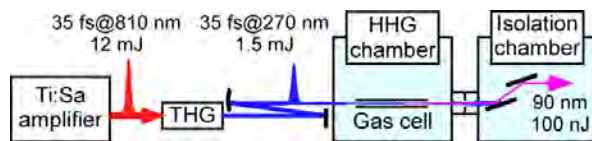


図 1

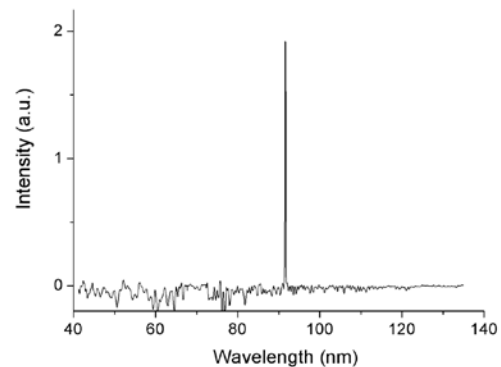


図 2

90nmパルスを対象試料(超音速分子線として真空チャンバー内に導入される)に集光し、基底状態にある分子(もしくは原子)を1光子遷移により基底状態からイオン化させた。その際に発生する光電子は、イオン化点の周囲に配置された複数の電極が作る静電場によって加速され、光電子の運動量に応じて二次元検出器上に投影される。それをCCDカメラによって撮影した。図3はそれぞれ(a)キセノン原子、(b)ベンゼン分子を試料とした場合の光電子の運動量分布を示すイメージである。例えばキセノン原子のイメージの場合、外側・内側のリングがそれぞれ

れ 1.7eV、0.3eV の光電子エネルギーに対応している。先行するポンプパルスにより分子を励起した上で、遅延時間を掃引した 90nm プローブパルスにより分子をイオン化し、同様の光電子イメージングを行うことで、光化学反応途上における電子状態の変化を実時間で追跡することができる。

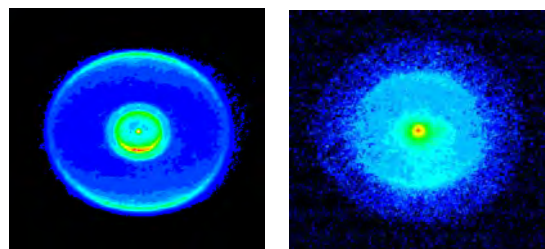


図 3 (a) (b)

研究テーマB「可視 5fsパルスレーザーによる深紫外 10fsパルスの発生と、過渡吸収分光への応用」

従来、可視域で極限的に短い 5fs パルスを実現するためには、プリズム対やグレーティング対、更には空間位相変調器等による最適化制御を駆使した、複雑なパルス圧縮法を用いる必要があった。本さきがけ研究では、負分散素子としてチャープ鏡のみを使用した、従来よりも大幅にシンプルな可視 5fs パルスレーザーを新たに開発した。

Ti:Saレーザーの二倍波をポンプ光、基本波をサファイア板に集光することで発生させた白色光をシード光として非線形光学結晶に入射し、520～760 nm の広帯域非同軸パラメトリック増幅(NOPA)を行った。過渡吸収測定での試料位置においてパルス幅が最短になるように、チャープ鏡での反射回数を調整した。この可視 5fs レーザーパルスを非常に薄い非線形光学結晶に集光することで、深紫外域の二倍波スペクトルを得た(260～380nm の波長範囲で可変)。二倍波への変換効率とそのスペクトル幅とは互いにトレードオフの関係にあるが、厚さ 50 μ m のシングルプレートBBO結晶を用いることで、分光応用に十分な 10nJ のパルスエネルギーと、10fs に相当するスペクトル幅とを両立させることができた。

開発した可視 5fs レーザーを用いて過渡吸収測定を行った。ラピッドスキャン法によるオンザフライ高速データ取得と、ロックインアンプによる同期検波とを併用することで、高い信号雑音比を実現した。岡本博教授(東京大学大学院 新領域創成科学研究科)との共同研究により、銅化合物試料の光励起後、数 fs～数 10fs の時間スケールで起こる、光誘起相転移初期過程のダイナミクスを観測することに成功した。また、須藤雄気准教授(名古屋大学大学院 理学研究科)との共同研究により、生体分子試料(センサーロドプシン)の光励起後の光異性化に伴う構造変化を、分子振動の瞬時周波数の変化を通して実時間で観測した。

3. 今後の展開

可視～真空紫外領域の、フェムト秒化学が対象にする波長領域のほぼ全てを、極限的な時間分解能の下でシームレスにカバーする。

(A)可視・近赤外領域(500–800nm): 受動素子のみによる簡便な可視 5fsパルス (開発済)

(B)深紫外領域(250–350nm): 深紫外 10fsパルス(可視 5fsパルスの二倍波) (開発済)

(C)近紫外領域(350–500nm): Ti:Sa三倍波ポンプNOPAによる近紫外 5fsパルス (開発中)

予備実験により、三倍波ポンプ光のNOPAにより350–500nmの波長領域において5fsに相当する広帯域増幅スペクトルを確認している。

(D)真空紫外領域(30–200nm): 波長可変の真空紫外 5fsパルス (構想中)



本さがけ研究においては、発生波長は 90nmに限られ、パルス幅も 50fs程度であったが、NOPAで得られる可視もしくは近紫外短パルスを基本波とした高調波発生により、波長可変の真空紫外 5fsパルス発生を目指したい。また、この波長領域の有用性を示す好例として実験を進めている、有機分子の時間分解光電子分光を引き続き行う。ベンゼン分子の S_2 励起状態を生成し、内部転換後にできる S_0 **状態(高振動励起の基底状態)からの異性化過程を実時間で観測することが、当面の目標である。

4. 自己評価

研究開始時に目標としていた波長領域(100-400nm)を越えて、可視域(520~760nm)、真空紫外域(90nm)といった幅広い波長領域でも光源開発を行った。一部の光源は既に、多くの分光研究グループとの共同研究に利用されており、レーザー研究と分光研究とをつなぐ、という大目標には沿って研究を行えたのではないかと自負している。今後の展開でも述べたが、さがけ研究期間中には着手できなかった近紫外域での光源開発を今後行いたい。また、90nm 真空紫外光源の有用性の実証、分光需要の掘り起こしにも力を入れていきたい。

5. 研究総括の見解

足立研究者は、これまでのレーザー開発経験を活かし、波長 810nm のレーザー光を基本波とし、結晶による 3 次波、さらにクリプトンガスによる 3 次高調波、と基本波の 9 次高調波に相当する波長 90nm のみを、50fs パルス巾で、しかも高効率で発生させることに成功した。また、可視 5fs レーザーパルスを厚さ 50mm のシングルプレート BBO 結晶を用いることで、深紫外域 (260~380nm の波長範囲で可変) の 10fs パルスの発生にも成功し、この光源を用い一期生の須藤研究者他との共同研究を開始した。しかしながら、波長 90nm の光源は、実際に分光に使用できる段階まで辿り付いたところで研究期間が終了となった。開発した光源は化学反応の分光学的研究に大いに貢献できると思うので、ぜひ実証してもらいたい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. S. Adachi, N. Ishii, Y. Kobayashi, Y. Nomura, J. Itatani, T. Kanai, and S. Watanabe, "Carrier-envelope phase control of few-cycle parametric chirped-pulse amplifier", Japanese Journal of Applied Physics 49, 032703 (2010)
2. S. Adachi, N. Ishii, Y. Nomura, Y. Kobayashi, J. Itatani, T. Kanai, and S. Watanabe, "1.2-mJ, sub-4-fs source at 1 kHz from an ionizing gas", Optics Letters 35, 980-982 (2010)
3. S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki, "Generation of intense single-order harmonic pulse in the vacuum ultraviolet region using a deep ultraviolet driving laser", Optics Letters 37, 2118-2120 (2012)
4. N. Ishii, S. Adachi, Y. Nomura, A. Kosuge, Y. Kobayashi, T. Kanai, J. Itatani, and S. Watanabe, "Generation of soft x-ray and water window harmonics using a few-cycle, phase-locked, optical parametric chirped-pulse amplifier", Optics Letters 37, 97-99 (2012)

(2)特許出願

該当なし。

(3)その他の成果

受賞

1. 第35回レーザー学会賞(奨励賞)、パラメトリックチャープパルス増幅による 2 サイクル・マルチミリジュール・搬送波位相制御光源の開発、2011 年 5 月

招待講演

1. S. Adachi, "Few-cycle parametric chirped-pulse amplifier", Symposium on the development of ultrashort pulse lasers and ultrafast spectroscopy, Chofu, Japan, 2010 年 9 月
2. S. Adachi, "Few-cycle parametric chirped-pulse amplifier for attosecond pulse generation", Workshop of Consortium for Photon Science and Technology, Okazaki, Japan, 2010 年 10 月
3. S. Adachi, "Vacuum-UV single-order harmonic pulses for molecular science", 5th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation, Kashiwa 2012 年 6 月