レーザー高次高調波による分子ダイナミクスの超高速光電子分光

伏谷 瑞穂¹, 菱川 明栄^{1,2}

¹名古屋大学大学院 理学研究科 物質物理学専攻(化学系) (〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町)

²名古屋大学 物質科学国際研究センター (〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町)

Ultrafast Photoelectron Spectroscopy of Molecular Wavepacket Dynamics by Laser High-Order Harmonics

Mizuho FUSHITANI¹ and Akiyoshi HISHIKAWA^{1,2}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8602

²Research Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8602

(Received September 28, 2015)

Laser high-order harmonics in the extreme ultraviolet (EUV) and soft X-ray region serve as a unique tool to study ultrafast molecular dynamics associated with valence or inner-shell electron excitations. The harmonics are often obtained as a train of pulses, which result in a spectrum with a comb consisting of the odd harmonic orders. However, it is often the case that isolated pulses rather than pulse trains are preferred in the conventional pump-probe spectroscopy, to avoid signal overlaps associated with different harmonic orders. Here we review our approach for the single-order harmonics generation in EUV by using dielectric multilayer mirrors and metal foils, and the application to photoelectron spectroscopy on wavepacket dynamics of simple molecules such as Br₂, I₂ and N₂.

Key Words: Single-order high harmonics, Photoelectron spectroscopy, Wavepacket dynamics

1. はじめに

シンクロトロン放射やレーザー誘起プラズマを利用した光源技術の発展は極紫外(EUV)・X線域における時間分解分光の分解能を飛躍的に向上させ、これらを利用したサブピコ秒領域の超高速ダイナミクスに関する研究が気体や溶液、固体表面などにおいて進められるようになった¹⁻³⁾。これに対して1990年代に入り、高強度超短パルスレーザーを希ガスなどの非線形媒質に集光することで、極紫外から軟X線に達する高次高調波を発生できることが明らかとなった⁴⁾。この高次高調波はコヒーレンスの良い光源であり、そのパルス幅はアト秒の時間スケールに達するため、既存の光源では観測が困難であった、内殻正孔緩和⁵⁾や分子内電荷移動⁶⁾などの超高速過程の実時間計測が行われている。また、高次高調波は水溶液中の生体分子を実時間イメージングするコヒーレント光源としても注目を集めており、近年、特に「水の窓」と呼ばれる2-4 nmの波長域における高次高調波発生およびその高出力化が推し進められている^{7,8)}。

一方これらと平行して、真空紫外・極紫外域(波長: 10-200 nm)の高調波を利用した実時間計測の開拓が進められている。特に摂動領域の非線形過程で発生する高調波を利用することによって、計測に十分な光子フラッ

クスを容易に得ることができる^{9,10)}。また、多くの分子が価電子吸収による大きな吸収断面積をもつことから、この波長域の高次高調波はリユードベリ状態など高励起状態の生成や、価電子励起に伴うコヒーレントな核波束運動、あるいは分子反応過程などの光電子計測におけるプローブ光として際立った特徴をもつ光源として利用されている。一方、高次高調波は一般に複数の次数を伴って発生するため、計測に必要な次数の高調波を選択的に取り出すための工夫が必要である⁹⁻¹⁴⁾。本稿では、筆者らが進めてきた極紫外域における単一次数高調波光源の開発とその超高速光電子分光への応用について紹介する。

2. 単一次数高調波の発生

レーザー高調波の発生は3次や5次などの比較的低い次数の場合には摂動展開した非線形分極によって理解される。一方、高次高調波発生は非摂動論的な「3ステップモデル」¹⁵⁾で理解される。後者では(1)トンネルイオン化による電子放出、(2)レーザー電場による電子加速、(3)イオンコアとの再結合による光放出、によって極紫外から軟X線領域に至る超短パルス光が得られる。この光放出過程は基本波の搬送周期の半周期毎に起こるため、高次

Fig. 1 Schematics of single pulse generation by using spectral filtering of laser high order harmonics.

高調波は単一パルスではなくパルス列として発生する。周波数領域では高次高調波は奇数次の高調波からなる周波数コムとして観測される (Fig. 1)。このため、例えば高次高調波を光電子分光に用いた場合には、イオン化しきい値を越える光子エネルギーをもつ様々な次数の高調波によって光電子が生じ、スペクトルにはこれらの寄与が互いに重畳した形で観測される。このため特に実時間計測への応用においては、異なった電子状態におけるダイナミクスがポンプ・プローブ信号に反映されることになる。このような問題を避けるためには、高調波のうち必要な次数だけを計測に使用することが望ましい。高調波の特定の次数のみを発生することは困難なため、回折格子¹¹⁻¹³⁾や誘電体多層膜ミラー¹⁴⁾などの光学素子を用いた周波数選別によって次数選択が行われる。単一次数高調波のフーリエ限界における時間幅は次数選択された際のスペクトルの帯域幅に依存する。

3. 実験装置

Fig. 2に筆者らが使用している実験装置の概略図を示す。再生増幅チタンサファイアレーザシステムからの出力 (~ 800 nm, < 40 fs, 1 kHz) の一部を平凸レンズにより高真空チャンバー内に設置した高調波セル (希ガス, 10 – 100 Torr) に集光する。発生した高次高調波は光学素子により単一次数の高調波パルスに変換された後、凹面鏡を用いて相互作用領域中の気体試料に集光される。この高調波パルスに対して遅延時間をおいたフェムト秒レーザーパルスを導入する。ポンプ光およびプローブ光照射によって相互作用領域に生成した光電子を磁気ボトル型光電子分光器を用いて検出する。

単一次数高調波の次数選択には必要とする波長域に応じて、金属薄膜 (透過) や誘電体多層膜ミラー (反射) などを使用する。基本波 800 nm の 27 次高調波 ($h\nu = 42$ eV) を単一パルスとして発生させる場合は、SiC/Mg をコートした誘電体多層膜ミラーを使用する。Fig. 3 (a) に示したように、このミラーの反射率は 27 次のエネルギー位置で最大、それ以外の次数の位置では一桁以上小さくなる

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set up for time-resolved photoelectron spectroscopy using single-order harmonics in EUV. F: Metal filter, M1, M2: Dielectric multilayer mirrors.

Fig. 3 (a) Reflectance of SiC/Mg multilayer mirror in the region of $h\nu = 35$ – 50 eV. The reflectance is optimized for the 27 th order harmonics of the driving laser pulse at 800 nm. (b) Transmittance of Indium (In) filter ($0.1 \mu\text{m}$) in the region of $h\nu = 7$ – 25 eV. Energy positions of high harmonics of the fundamental UV pulse at 400 nm are indicated as sticks. (c) Photoelectron spectra of I_2 molecules by using laser high order harmonics with and without the In filter.

ように設計されている。基本波や低い次数の高調波を除去するため、アルミ薄膜フィルターを併用する。

金属薄膜フィルターを用いた手法は簡便であるが、透過可能な波長域や帯域幅は物質固有の性質に依存している。例えば、インジウム薄膜はFig. 3 (b) に示すように光子エネルギーが 13 – 16 eV の極紫外光に対して高い透過率を持つような幅広い帯域幅を示す。 800 nm の基本波を用いて高次高調波を発生させた場合には、この帯域幅内に複数の次数の高調波が含まれる。このような場合、単一次数の高調波を得るためには、周波数コムのエネルギー間隔を広げ、透過帯域に含まれる高次高調波を限定する必要がある。筆者らは基本波の波長を 400 nm とすることで、 5 次高調波 (15.5 eV) のみを選択的に透過さ

せ、単一次数高調波の発生を行っている。近赤外域に比べて紫外域ではレンズ、光学窓や空気などによる分散が顕著になるため、基本波のパルス幅が最短となるように、チャープミラーを用いて分散補償する。

Fig. 3 (c)に5次の単一次数パルスを用いたヨウ素分子の光電子スペクトル計測の結果を示す。次数選択を行わない場合には、5次高調波の成分に加えて、3次および7次高調波、さらにこれらと基本波の和周波に起因する成分が光電子スペクトル上に現れている。一方、インジウム薄膜(～0.1 μm)を挿入した場合には、5次高調波に由来する光電子ピークのみが観測され、インジウム薄膜フィルターを利用することにより単一次数高調波が得られることがわかる。

4. 超高速光電子分光への応用

終状態からの発光を信号とするポンプ・プローブ計測では、ポンプ光により振動波束が生成した電子状態と、プローブ光により遷移する束縛終状態との間で大きな遷移確率をもつフランクコンドン窓を利用して核波束の追跡を行う。この場合、プローブ光の波長は観測する分子座標領域にあわせて設定する必要がある。これに対して、イオン化による光電子を観測した場合、核間距離に依存して励起状態および終状態間のポテンシャルエネルギー差が変化し、この違いが光電子運動エネルギーに反映されるため、単一の波長で核波束運動を分子座標の広い範囲にわたって追跡できる。光電子分光を用いて実時間追跡を行うには、束縛状態間遷移に用いられる可視・紫外光よりも高い光子エネルギーをもつ真空紫外・極紫外域における超短パルスが必要であるが、高次高調波はこれに適した光源の一つである。

4.1 Br₂分子の超高速解離ダイナミクス

SiC/Mg多層膜ミラーにより次数選択した27次高調波($h\nu = 42$ eV)をプローブ光源として応用した例として、臭素(Br₂)分子のC¹Π_u状態における超高速解離過程について紹介する。Fig. 4 (a)に示したように、この解離過程ではポンプ光(波長400 nm, $h\nu = 3.1$ eV, ～80 fs)によってC¹Π_u状態に励起されたBr₂分子から基底状態のBr(²P_{3/2})原子が生成する。Fig. 4 (b)にBr原子の信号強度のポンプ・プローブ遅延時間依存性を示す¹⁴⁾。Br原子の信号強度は $\Delta t > 0$ fsで現れ、約80 fsの立ち上がりの後、一定の値を示した。

この信号強度の時間変化を調べるため、C¹Π_u状態におけるBr₂分子の振動波束計算を行った。中性Br₂のC¹Π_u状態とBr₂⁺イオンのX²Π_g状態のポテンシャルエネルギー差を考慮したところ、Br₂分子の光電子エネルギーは核間距離 R が6.2 au以上において、Br原子に対応する光電子エネルギー(～30 eV)とほぼ一致することがわかった。そこで、C¹Π_u状態におけるBr₂分子の振動波束のうち $R = 6.2$ au以上に広がった成分をBr原子の光電子信号としてその時間依存性を計算したところ、実験結果をよく再現することがわかった(Fig. 4(b)実線)。観測結

Fig. 4 (a) Relevant potential curves for Br₂ and Br₂⁺. (b) Temporal behavior of integrated intensities of the Br(³P_{0,1,2}) peak (●). The zero time-delay ($\Delta t = 0$) is determined by using the sideband intensity profile (■) of the X²Π_g peak.

果は同じC¹Π_u状態において以前に観測された信号(500 fs¹²⁾, 150 fs¹³⁾)に比べて速やかな立ち上がり時間を示しており、我々の計測系が回折格子を用いた従来の計測系に比べ、高い時間分解能を有することを示している。これは主として、誘電体多層膜ミラーを用いることによって超短パルス高調波(～30 fs)が得られることを反映している。

4.2 I₂分子の振動波束ダイナミクス

Fig. 5 (a)にヨウ素(I₂)分子とI₂⁺イオンのポテンシャルおよびポンプ・プローブ計測の概略図を示す。B³Π_{0u}⁺状態の解離極限を越える可視域ポンプ光(波長490 nm, $h\nu = 2.53$ eV, ～50 fs)によりI₂分子を励起すると、振動波束がB³Π_{0u}⁺状態およびB³Π_{1u}⁺状態に生成する。生成した振動波束は異なるポテンシャル上を運動し、B³Π_{0u}⁺状態ではI₂→I(²P_{3/2}) + I*(²P_{1/2})、B³Π_{1u}⁺状態ではI₂→I(²P_{3/2}) + I(²P_{3/2})へと解離する。この解離したヨウ素原子を極紫外超短パルス(波長80 nm, $h\nu = 15.5$ eV)によりプローブすることで、単一波長で励起された異なる電子状態における振動波束ダイナミクスを同時に追跡できる。

ポンプ・プローブ遅延時間が $\Delta t = 640$ fsのときのI₂分子の光電子スペクトルをFig. 5 (b)に示す。プローブ光の光子エネルギー($h\nu = 15.5$ eV)はI₂分子のイオン化しきい値(9.3 eV)を越えるため、ポンプ光の有無に関わら

Fig. 5 (a) Part of potential curves of I_2 and I_2^+ molecules. Sequence of the visible pump and EUV probe pulses is also shown. (b) Photoelectron spectrum of I_2 by the pump ($h\nu = 2.53$ eV) and probe ($h\nu = 15.5$ eV) pulses at $\Delta t = 640$ fs (top) and spectrum by the probe pulse only (middle). The net photoelectron spectrum (bottom) is obtained by subtracting the middle trace from the top one. (c) Integrated intensities of the 3P_2 peak of I atoms as a function of the pump-probe time delay. Simulated curves of the 3P_2 peak of I atoms: $B^3\Pi_{0u}^+$ (dotted), $B''^1\Pi_{1u}$ (broken), and both (solid) states.

ず、 I_2 分子の光電子ピークが観測される。一方、プローブ光とともにポンプ光を照射したスペクトルには4.3および5.1 eVに新たなピークが現れている。エネルギー保存則から、これらのピークは解離生成物である $I(^2P_{3/2})$ 原子からの光電子信号に帰属される¹⁰⁾。

光電子エネルギー5.1 eVにおける $I(^2P_{3/2})$ 原子の信号強度をポンプ・プローブ遅延時間の関数としてプロットした図をFig. 5 (c)に示す。 $I(^2P_{3/2})$ 原子の光電子信号は I_2 分子の解離過程を反映して、遅延時間とともに単調増加し、約300 fsで最大値を示し、その後は一定の値となる振舞いを示した。この時間依存性を調べるため、 $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態または $B''^1\Pi_{1u}$ 状態における振動波束計算を行った。ただし、この波束計算では I_2 分子の核間距離が8.1 au以上にある波束部分が5.1 eVの光電子ピーク(幅0.24 eV)に対応しているため、これを $I(^2P_{3/2})$ 原子の信号とした。 $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態または $B''^1\Pi_{1u}$ 状態のみを考慮した場合、波束計算の結果(Fig. 5 (c)点線および破線)は実験結果を再現することができなかった。一方、 $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態と $B''^1\Pi_{1u}$ 状態の $h\nu = 2.53$ eVにおける吸収断面積および各解離過程における $I(^2P_{3/2})$ 原子の生成比を考量し、Bおよび B'' 状態における理論曲線を0.63対0.37の割合で足し合わせて得られた計算結果(実線)は実験結果と良い一致を示した¹⁰⁾。これは異なる電子状態における解離過程を同時に実時間追跡できることを意味している。

一方、ポンプ光の光子エネルギーを $h\nu = 2.25$ eV(波長550 nm)とした場合には、 $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態の振動準位 $v = 23$ を中心として振動波束が生成され、この振動波束は束縛ポテンシャル上で周期的な運動を行う。この振動波束運動を実時間で追跡するため、単一次数高調波パルス($h\nu = 15.5$ eV)をプローブ光として光電子分光を行った。Fig. 6 (a)にプローブ光のみによる信号を除去した I_2 分子の光電子スペクトルの時間変化を示す。遅延時間

$\Delta t = 0$ fsにおいて7.7および8.4 eVに観測された光電子ピークはエネルギー保存則より、それぞれ I_2^+ イオンの $X^2\Pi_{1/2g}$ および $X^3\Pi_{3/2g}$ 状態を終状態として放出された光電子信号(およびそのサイドバンド)に対応している。これらの光電子ピークは $\Delta t = 100$ fsには消失するものの、7.7 eVの光電子ピークは $\Delta t \sim 400$ fsに再び現れ、その後約400 fsの周期で信号強度が繰り返して回復していることがわかる。この周期は $v = 23$ の古典振動周期(380 fs)と良い一致を示していることから、この成分は $B^3\Pi_{0u}^+$ 状態における振動波束運動に帰属することができる。

観測された振動波束ダイナミクスを詳しく調べるため、終状態を I_2^+ イオンの $X^2\Pi_{1/2g}$ 状態とした波束計算を行ったところ、Fig. 6 (b)に示す光電子スペクトルの時間変化が得られた。7.7 eVの光電子ピークは束縛ポテンシャルの内側の転回点、6.0 eVの光電子ピークは外側の転回点にそれぞれ対応している。実験では6 eV付近の光

Fig. 6 (a) Photoelectron spectra of vibrational wave packet of I_2 in the $B^3\Pi_{0u}^+$ state as a function of time delay between pump ($h\nu = 2.25$ eV) and probe ($h\nu = 15.5$ eV) pulses. The dark vertical area at the electron energy of 6.2 eV represents the suppression of the molecular photoelectron signal from $X^2\Pi_{3/2g}$ (see Fig. 5 (b)). (b) Simulated photoelectron spectra of I_2 in the $B^3\Pi_{0u}^+$ state.

電子ピークは I_2 分子の光電子ピークと重畳しているため、信号として観測されていないが、理論計算は実験結果をよく再現している。この結果は、極紫外の単一次数高調波を光電子計測のプロブ光源として用いることで、 I_2 分子の振動波束運動を振動変位のほぼ全域で追跡できることを示している。

4.3 N_2 分子のリュードベリ波束ダイナミクス

極紫外域の超短パルスを用いることで、高励起状態の電子波束ダイナミクスを実時間で追跡できる。ここでは、単一次数高調波パルス($h\nu \sim 15.5$ eV)をポンプ光源として利用した窒素(N_2)分子のリュードベリ波束ダイナミクスの超高速光電子分光計測について述べる。

Fig. 7 (a)に極紫外ポンプおよび近赤外プロブによる2色2光子光電子分光の概略図を示す。単一次数高調波パルス($h\nu = 15.5$ eV)により N_2^+ イオンの電子基底状態($X^2\Sigma_g^+$)および励起状態($A^2\Pi_u$)に収斂するリュードベリ状態に波束を生成する。近赤外光($h\nu = 1.55$ eV)照射により、この高励起 N_2 分子をイオン化し、リュードベリ波束の時間発展を実時間追跡する。

ポンプ・プロブ遅延時間が $\Delta t > 0$ fsのときの光電子スペクトルには5本の光電子ピークが観測され、それぞれのピークエネルギー位置から、これら5本の光電子ピークは N_2^+ イオン $X^2\Sigma_g^+$ 状態における振動単位($v'' = 0-4$)に対応していることが明らかとなった。ポンプ・プロブ遅延時間を変えながらこれらの光電子ピーク強度の時間変化を計測したところ、 $v'' = 0$ の光電子ピークが0-800 fsの領域において周期287(5) fsの明瞭なビート構造を示した(Fig. 7 (b))。

ポンプ光により励起される主なリュードベリ状態は N_2^+ の $X^2\Sigma_g^+$ 状態に収斂する $9p\pi$ ($v_x = 0$)および $A^2\Pi_u$ 状態に収斂する $3d\delta$ ($v_A = 1$)に帰属される¹⁶⁾。この状態間のエネルギー差(約100 cm^{-1})から見積もった振動周期は約300 fsであり、実験結果とよく一致する。このことは、

Fig. 7 (a) Schematics of EUV-pump ($h\nu \sim 15.5$ eV) and NIR-probe ($h\nu = 1.55$ eV) photoelectron spectroscopy of N_2 molecules. (b) Temporal behavior of integrated intensity of photoelectron peak assigned to $v'' = 0$ in the $X^2\Sigma_g^+$ state of N_2^+ ion.

このビート構造がリュードベリ電子($9p\pi$, $3d\delta$), イオンコア電子($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$), 核振動($v_x = 0$, $v_A = 1$)からなる多自由度の波束ダイナミクスを反映していることを示している。

5. おわりに

本稿では、金属薄膜などの光学素子を用いた極紫外域の単一次数高調波発生と、これを光電子分光に応用した、超高速分子過程や高励起リュードベリ電子波束の実時間計測について紹介した。こうした極紫外域のコヒーレント光源は分子の反応過程、電子・振動波束運動のみならず、円偏光高次高調波によるキラル分子の光電子円二色性¹⁷⁾や表面磁性体の磁気円二色性¹⁸⁾など、今後さまざまな分子ダイナミクスの実時間計測への応用が期待される。

謝 辞

ここで紹介した研究は松田 晃孝博士(名古屋大学)およびF. Légaré博士(INRS-EMT, Canada)との共同研究による成果である。本研究の一部は科学研究費補助金、JST さきがけ、(財)東レ科学振興財団、(財)松尾学術振興財団および(財)伊藤忠兵衛基金からの支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) J. Bokor: Science **246** (1989) 1130.
- 2) C. Bressler and M. Chergui: Chem. Rev. **104** (2004) 1781.
- 3) L. X. Chen: Ann. Rev. Phys. Chem. **56** (2004) 221.
- 4) T. Brabec and F. Krausz: Rev. Mod. Phys. **72** (2000) 545.
- 5) M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz: Nature **419** (2002) 803.
- 6) F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattori, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, et al.: Science **346** (2014) 336.
- 7) E. J. Takahashi, T. Kanai, K. L. Ishikawa, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 253901.
- 8) N. Ishii, K. Kaneshima, K. Kitano, T. Kanai, S. Watanabe, and J. Itatani: Nat. Commun. **5** (2014) 3331.
- 9) S. Adachi, T. Horio, and T. Suzuki: Opt. Lett. **37** (2012) 2118.
- 10) M. Fushitani, A. Matsuda, and A. Hishikawa: Opt. Express **19** (2011) 9600.
- 11) H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa: Opt. Express **20** (2012) 3725.
- 12) L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, A. M. Mulhisen, E. R. Grant, X. Yang, V. M. Bierbaum, and S. R. Leone: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 193002.
- 13) P. Wernet, M. Odelius, K. Godehusen, J. Gaudin, O. Schwarzkopf, and W. Eberhardt: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 013001.
- 14) M. Fushitani, A. Matsuda, and A. Hishikawa: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **184** (2012) 561.
- 15) P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1994.
- 16) C. Jungen, K. P. Huber, M. Jungen, and G. Stark: J. Chem. Phys. **118** (2003) 4517.
- 17) A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, et al.: Nat. Photon. **9** (2015) 93.
- 18) D. D. Hickstein, F. J. Dollar, P. Grychtol, J. L. Ellis, R. Knut, C. Hernández-García, D. Zusin, C. Gentry, J. M. Shaw, T. Fan, et al.: Nat. Photon. **9** (2015) 743.