

トピックス

# 放射光とレーザーの併用による分子の イオン化と解離の研究

見附 孝一郎, 水谷 雅一

分子科学研究所 極端紫外光科学研究系\*

## Synchrotron Radiation-Laser Combination Studies of Molecular Ionization and Dissociation

Koichiro MITSUKE and Masakazu MIZUTANI

Department of Vacuum UV Photoscience, Institute for Molecular Science

A mode-locked Ti:sapphire laser is made to oscillate at the frequency of the UVSOR storage ring, 90.115 MHz, in a multibunch operation mode. The third harmonic of the laser is available in the wavelength range of 243 to 280 nm. The synchrotron radiation (SR) from an undulator is monochromatized by a grazing-incidence monochromator and introduced coaxially with the laser. The temporal profile of the photon pulses is monitored *in situ* by a luminescing substance/photomultiplier combination. The delay timing between SR and the laser can be changed from 0 to 11 ns by adjusting an electronic module which provides phase-locked loop stabilization of the laser pulse. The reliability and feasibility of this SR-laser combination technique are demonstrated by applying pump-probe experiments to the following two physical systems: (1) Two-photon ionization of helium atoms studied as the prototype of the time-resolved experiment. The He<sup>+</sup> signal counts as a function of the SR-laser delay are enhanced in a narrow time window, which can be interpreted in terms of a short lifetime of the resonant state, He\* (1s2p<sup>1P</sup>), produced by the primary SR excitation. (2) Fluorescence excitation spectroscopy of N<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) ions produced by SR photoionization of N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O. Laser induced fluorescence excitation spectra of the (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, v'=0) ← (X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v''=0) transition have been obtained as a function of the laser wavelength. In the near future, SR-laser pump-probe techniques will be widely available in the study of photodissociation dynamics of gaseous molecules in the VUV and soft X-ray regions.

### 1. 研究の背景

#### 1.1 はじめに

放射光とレーザーを組み合わせた実験は多くの研究者に興味を持たれているが、まだ世界的に見

てもほとんど未開拓の領域である。1990年代に入り草分け的な仕事が世界各地の放射光施設で始まっている。おそらく、次世紀には真空紫外・軟X線域（合わせて極端紫外域と呼ぶ）での標準

\* 分子科学研究所極端紫外光科学研究系 〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中38  
TEL 0564-55-7445 FAX 0564-53-7327 e-mail mitsuke@ims.ac.jp

的な研究手法として確立されるであろう。なぜなら、分解能や輝度に関する放射光の弱点を、レーザーを併用することによって補ってやれば、広い波長範囲で光励起ダイナミクスの詳細な研究が可能となり、まだ知識が不足している極端紫外域の動的過程（イオン化、解離、脱離、振動緩和など）について精密な情報が得られるからである。我々は、分子科学研究所において、放射光と正確に同期が取れる可視・紫外モードロックレーザーのシステムを開発してきた。現在、多バンチ運転モードで、放射光パルスとレーザーパルスとを1対1で安定に重ねることが可能となっている。本稿では、まずこの装置の内容と特色、問題点とその解決策について詳しく解説する。続いて、併用実験の実行可能性と信頼性の検査を兼ねて行った、原子の時間分解ポンプ・プローブ分光と分子イオンのレーザー誘起蛍光分光の結果を紹介する。

## 1.2 併用実験の意義

放射光とレーザーを併用することで、分子科学のさまざまな分野で新しい研究領域が発展することが期待される<sup>1)</sup>。例えば、レーザー励起された物質に放射光を照射して、X線構造解析、X線光電子分光、遠赤外振動分光などからその物質の構造変化、相転移、欠陥生成について研究するといった基本的かつ重要なテーマが考えられる<sup>2)</sup>。ただし、本稿では筆者らが主に携わっている極端紫外域に限り、電子励起状態の分光と動力学に焦点を絞って併用実験の意義を議論したい。最初に、研究対象となる励起状態をどのように生成し観測するかという視点から、併用実験を大きく2つに分類わけする。どちらの分光法も、可視・紫外域の電子励起状態や高振動準位の研究では、すでに常套手段となっている。

(1) ポンプ・プローブ分光：放射光で分子を励起（＝ポンプ）し、レーザーで励起状態の様子を探查（＝プローブ）するという手法である。典型例として、放射光照射で生成した励起状態の寿命

や振動回転分布の測定とか、励起状態を経由して解離または脱離した中性分子の同定などがあげられる。励起状態や解離分子の寿命の長さによって、放射光とレーザーの同期が必要か否かが決まる。また、レーザーと放射光の順番が逆でも構わない。紫外レーザーで分子解離を起こし、解離分子の振動励起の様子を放射光を用いた光電子分光法で観測するといった研究もいくつか報告されている（6.1節参照）。

(2) 2光子励起分光（＝2重共鳴分光）：分野によって呼びかたと語義が少し異なるが、本稿では同義として扱う。この分光法では、放射光とレーザーの2光子を吸収して生成する励起状態が研究対象となる。併用実験の先駆けとなったアルカリ金属原子の2電子励起状態の研究がよく知られている。2光子同時吸収による内殻励起子の生成と緩和、赤外レーザーで振動励起された分子の極端紫外光励起ダイナミクスなどの研究もこの範疇に入るが、興味深い問題にもかかわらずほとんど手付かずの状況である。また、内殻電子と原子価電子を同時に励起することで、反応サイトを限定した光解離を誘起するといった化学反応制御への応用も考えられる。なお、ポンプ・プローブ法の場合と同様に、中間状態の寿命が短いときには2つのパルス光の同期が必要となる。

## 1.3 光励起の様式

2種類の分光法をよりよく理解していただくために、**図1**に光励起過程の様式を示した。ここで、(a), (b)は気相孤立原子のポテンシャルエネルギー図で、(c), (d)は凝縮系のエネルギーバンド図で表している。また、(a), (c)はポンプ・プローブ分光に、(b), (d)は2重共鳴分光に対応している。

(1) ポンプ・プローブ分光 [**図1(a)**]：最初に放射光で励起原子  $A^*$  へポンプし、それをレーザー光イオン化でプローブしている。イオン  $A^+$  の信号を放射光とレーザーの時間差の関数として測

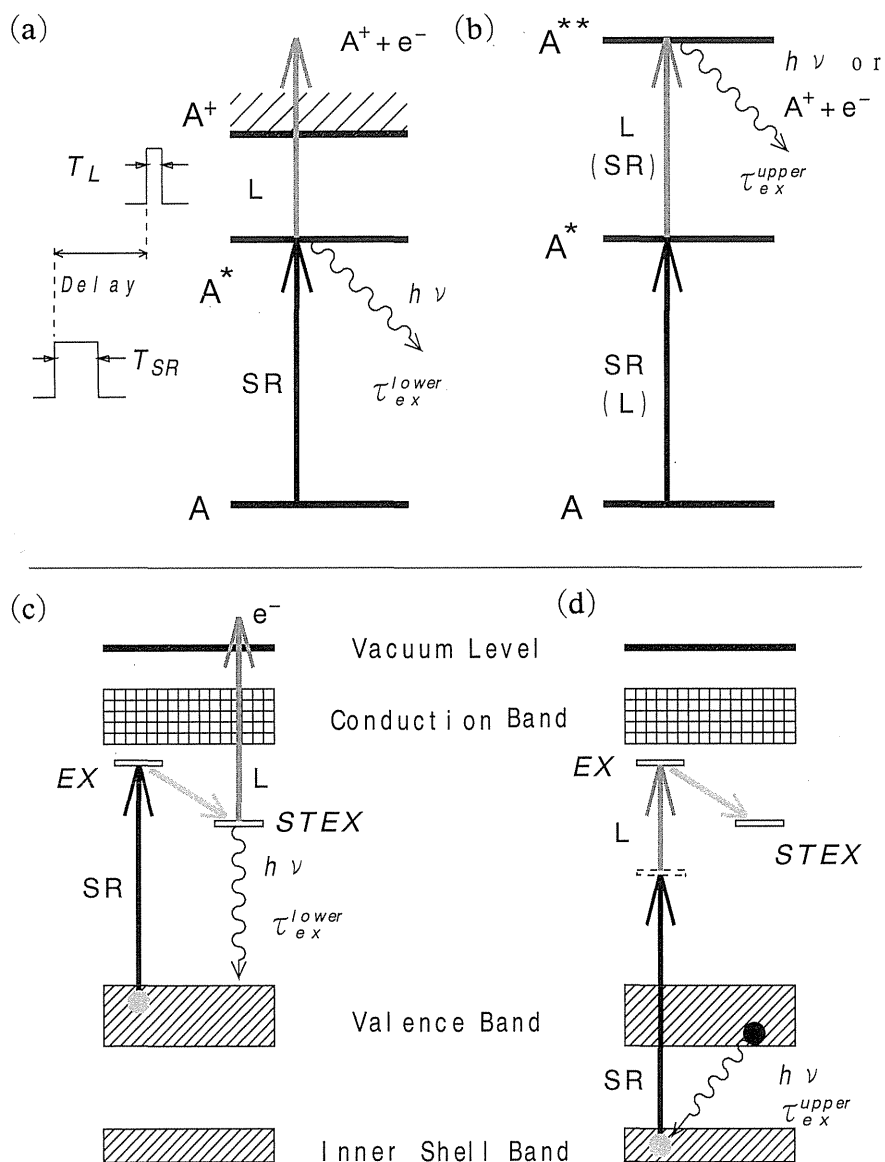


Figure 1. Different excitation schemes for synchrotron radiation-laser combination studies: (a) and (c) pump-probe spectroscopy, (b) and (d) optical double-resonance spectroscopy. Panels (a) and (b) represent energy level diagrams of isolated atoms, while (c) and (d) energy band diagrams of condensed matter. (SR) synchrotron radiation; (L) laser; (EX) exciton; (STEX) self-trapped exciton; ( $\tau_{ex}$ ) lifetime of an excited state with respect to radiation or autoionization.

定すれば、 $A^*$ の発光寿命が反映された減衰曲線が得られる。または、光電子 $e^-$ を観測しても構わない。光電子スペクトルからは、 $A^*$ の寿命だけでなく偏向した励起原子の光電子放出角度分布を決定することができるし、もし $A$ が分子であるとすれば、 $A^*$ 状態の平衡構造や緩和ダイナミクスも議論できる。

(2) 2重共鳴分光 [図1(b)]：放射光（またはレーザー）で中間状態 $A^*$ に励起し、次にレーザー（または放射光）で最終励起状態 $A^{**}$ に到達

させる。もし $A^{**}$ が発光性だとすれば、蛍光励起スペクトルからそれを検出することができる。 $A$ が分子の場合、蛍光を分光器で分散して蛍光スペクトルを得ることで、 $A^{**}$ の分子内緩和過程（振動再分配や内部転換）の研究へ発展するであろう。あるいは、もし、 $A^{**}$ がエネルギー的に低いイオンへと自動イオン化するならば、電子の信号を見ながら2段目の光の波長を掃引することによって $A^{**}$ を検出することが可能である。さらに、光電子角度分布は $A^{**}$ の全角運動量に関す

る情報を含んでいる。

凝縮系での光励起の様式(c), (d)については2.1.1節で具体的な例を引きながら解説する。

## 2. 併用実験の現状と本研究の目的

### 2.1 諸外国の研究の変遷

#### 2.1.1 非同期または低繰返し同期実験

放射光とレーザーの併用実験に携わっている研究グループは、計画中のものを除けば、意外なことにそれほど多くない。4.1.1節で述べるように、第2世代の放射光リングで遂行しようとする、光強度、バンチ安定性などに関する重大な問題点を克服しなければならず、したがって、計画段階で留まったり予備の実験だけで打ち切ったような研究課題がかなりあったのだろうと想像される。本節では、新しい方法論もしくは物理的概念の誕生と成長に直接的に寄与した先駆的研究を、いくつか選んで紹介する。凝縮系の分野で、言及すべき業績にもかかわらず、抜け落ちているものがあるかもしれない。それは筆者の知識不足の所為であり、ご容赦願いたい。

最初の併用実験は1980年に初めて Saile らによって行われた<sup>3)</sup>。放射光リング DORIS に同期した窒素レーザーを用いて固体 Kr 中のエキシトンの寿命を測定したものである(図1(c)参照)。イタリアの ADONE の Casalboni らは、アルカリハライド固体の2光子吸収で、偶パリティの励起子の観測やイオン化連続状態の決定に成功している<sup>4)</sup>。この手法を、BaF<sub>2</sub>に適用し、吸収ではなくオージェフリー発光を検出しようという同期実験が UVSOR で始められ、最近、2光子遷移に起因すると思われる信号を捉えることに成功した(図1(d)参照)<sup>5)</sup>。一方、孤立原子については、1980年代半ば、フランスの Wuilleumier ら、ドイツの Sonntag らが同時期に開始したアルカリ金属原子の2光子励起状態に関する研究が発端となった。それ以降、レーザー励起された原子 A\*の内殻電子の直接イオン化、もしくは、A\*の

共鳴励起と後続の自動イオン化について極めて多数の論文が報告されている<sup>6,7)</sup>。物質構造科学研究所の東らによる、偶パリティの3重励起中空リチウムの研究も大きな耳目を集めている<sup>8)</sup>。対照的に、放射光とレーザーの併用実験を2原子または多原子分子に適用した例はあまり多くない。ヨウ素分子 I<sub>2</sub> をレーザー照射して生成したヨウ素原子の光電子分光に関する一連のポンプ・プローブ測定は、それらの中でも特筆すべき成果であるといえよう<sup>9)</sup>。

#### 2.1.2 モードロックレーザーによる同期実験

上記の研究は、レーザーと放射光の同期をとらないか、または同期させたとしても100 Hz 以下の低繰返し発振のレーザーを利用したものに限られていた。しかし、近年のモードロックレーザーの急速な進歩に伴い、放射光とレーザーの同期実験に新たな展開がもたらされた。モードロックレーザーは原理的に50 MHz から100 MHz 近辺の周波数でパルス発振しており(3.2節参照)、複数バンチ運転モードの放射光パルスとの同期がさほど困難ではない。さらに、モードロックレーザーのパルス幅はピコ秒以下なので、高性能の第3世代放射光リングから供給しうるであろうピコ秒パルスと組み合わせた超高速の時間分解分光も夢ではない。

モードロックレーザーと放射光との併用同期は、1988年、UVSOR において三谷らによって初めて試みられた<sup>10)</sup>。彼らは図2に示す90 MHz の放射光パルスと同期したモードロック Nd:YAG レーザーシステムを開発し、それを用いてローダミン6 G 水溶液のレーザー励起状態の可視域過渡吸収スペクトルを測定した。放射光の立ち上がり時間、レーザーのパルス幅(70 ps)、およびレーザーパルスのタイミングジッタから、最高時間分解能は100 ps 程度と推定される。その後、1992年には、Ederer らもモードロック Nd:YAG レーザーと NSLS の放射光とを53 MHz で

同期させて、 $Al_2O_3$  の内殻励起子のイオン化や超伝導物質の遠赤外光吸収の研究を行っている<sup>11)</sup>。気相原子の時間分解実験は、フランスの Super-ACO の Nahon らによって1994年に初めて実現された<sup>12)</sup>。彼らは、8.32 MHz の2バンチ運転モードの下で、図3に示す放射光とモードロック Ar イオンレーザーを組み合わせた時間分解ポンプ・プローブ分光装置を開発し、 $He^*(1s3p^1P)$  状態の寿命を測定した (図1(a)参照)。1995年には、BESSY の Sonntag らが、モードロック・チタンサファイアレーザーの第2高調波に単バンチ運転のアンジュレータ光を同期させて、 $Ca^*(3p^6 4s4p^1P)$  の寿命測定を行っている<sup>13)</sup>。

2.2 併用実験の諸問題

放射光とレーザーの併用照射による分光実験、とりわけモードロックレーザーを用いた時間分解分光は、ここ数年間で急速に手法が開発され確立されつつある印象が強い。たとえば、Nahon らや Sonntag らの気相の研究成果は<sup>12,13)</sup>、分子科学の多くの関連分野に対して重要なブレークスルーを与えたということは確かである。ただし、放射光とレーザーの併用 (同期) 技術が多数の放射

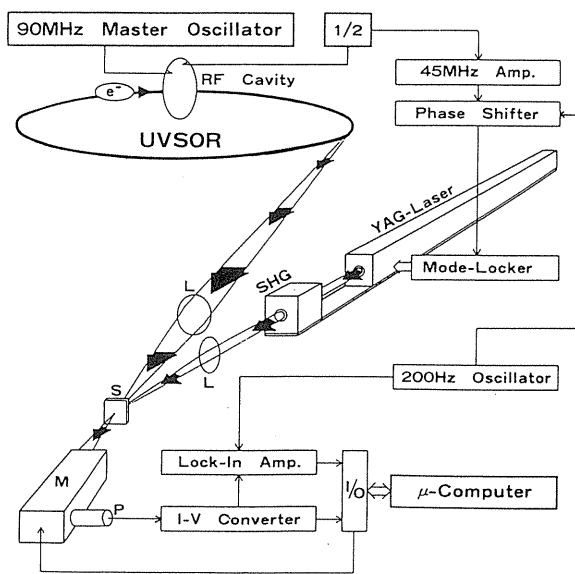


Figure 2. Schematic diagram of the experimental setup for the transient synchrotron radiation absorption measurements. [From Ref. 10, with permission.]

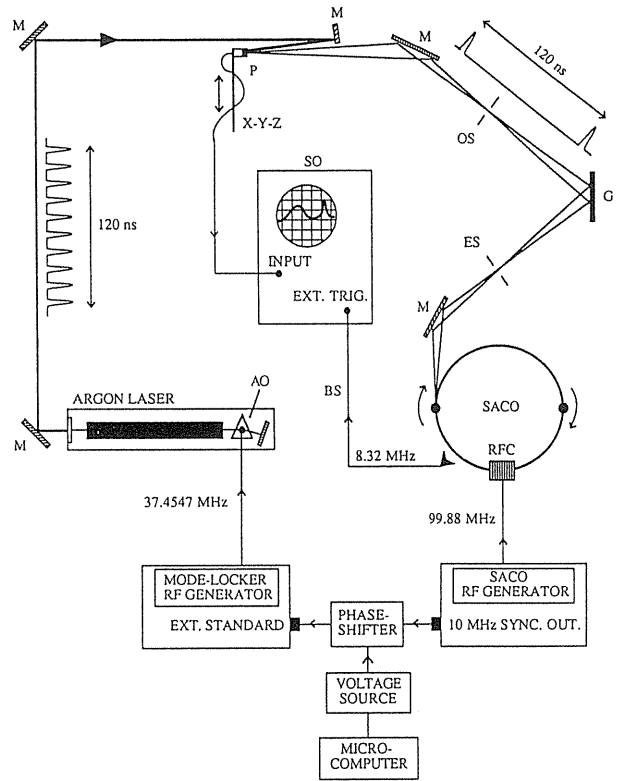


Figure 3. The synchronization technique and the method for verifying the synchronization and measuring the delay between the laser and synchrotron radiation pulses. (AO) acousto-optic modulator; (BS) bunch signal; (ES) entrance slit; (OS) output slit; (G) grating; (M) Mirror; (P) photodiode; (RFC) radio frequency cavity; (SO) sampling oscilloscope; (SACO) Super-ACO storage ring. [From Ref. 12, with permission.]

光施設で一般ユーザー向けに実用化されるようになるためには、まだ処置しなければならない問題点が残っている。

まず、同期または非同期にかかわらず、これまでの研究では400 nm から700 nm の可視域のレーザーを利用しているので、実験対象になりうる気相分子や固体の種類が限られている。一例を挙げると、比較的小さな分子の電子励起状態を経由した2重共鳴分光を行おうと考えた場合、紫外レーザーがどうしても必要となる。しかし、アルカリ金属原子の2光子励起のようなタイプの実験を除いて、放射光と組み合わせるには数W級の高出力レーザーの起用が大前提と考えられてきた。したがって、色素レーザーの第2高調波を代表格とする波長可変の紫外レーザーはこれまで併用実験に用いられていない<sup>14)</sup>。とくに同期実

験の場合、放射光パルスの周波数と同程度の繰返しで発振する安定な紫外レーザーを手に入れることは容易ではなかった。

第2点として、前節で概説した気相の併用同期実験からわかるように、多くの放射光施設の多バンチ運転では、放射光パルスの周波数がモードロックレーザーパルスのそれよりも高すぎるので、同期を取るために単バンチまたは2バンチ運転を選択する必要がある。これらの運転モードは放射光輝度を犠牲にするので、他のユーザーとの関係上、そう頻繁にマシンタイムを要求することができない。

第3点として、併用同期実験の時間分解能に関わる問題が挙げられる。図1(a)に示した放射光とピコ秒モードロックレーザーを同期させたポンプ・プローブ分光では、 $A^*$ の寿命測定が許容な時間領域は何で決まるのだろうか？放射光パルスからレーザーパルスまでの遅延時間を変えながら電子、イオンまたは蛍光の強度変化を測定する訳だから(1.3節参照)、次の放射光パルスより前にレーザーパルスを照射しないと信号が重なってしまう。すなわち、時間領域の上限は、連続した2つの放射光パルスの間隔(リングの電子バンチの間隔)にはほぼ等しい。時間領域の下限(=時間分解能)は放射光パルスの時間幅 $T_{SR}$ (通常は数百ps)で決まる。もし、得られた信号強度の変化曲線を放射光パルスの時間波形を用いてデコンボリューションすることができるのなら、時間分解能はさらに改善されるであろう。しかし、UVSORの三谷らの報告<sup>10)</sup>を除いてこれまでの併用同期実験での時間分解能は800psから1nsと見積もられており、 $T_{SR}$ から期待される分解能よりもむしろ悪くなっている。これは放射光パルスのジッタや、同期を取るために必要な位相検出器のジッタの影響が大きいからである。

### 2.3 本研究の目的

前節で述べた問題点の解決に向けて、分子科学

研究所の気相研究グループは、1995年度から放射光とレーザーの新しい併用同期実験システムの開発に取り組んでいる<sup>15)</sup>。とくに、多バンチ運転モードでの時間分解ポンプ・プローブ分光の実現を目標としている。このため、光パルスのその場観察、位相固定ループによる安定同期、変調同期計測などの技術を導入した。また、これまでの併用実験では手が届かなかった電子励起状態に、紫外波長可変レーザーを用いてアプローチしようと試みている。強調したい点は、市販のモードロックレーザーに若干の変更を加えるだけで、放射光との併用同期実験に必要な出力、発振周波数、安定性、操作性を備えるものが手に入るようになったということである。10年程前には量子エレクトロニクス専門家しかさわられなかった高性能の超短パルスレーザーが、技術革新のおかげで我々のような他分野の研究者でも容易に取り扱えるようになった。ごく近い将来、外来の放射光ユーザーが、数週間のマシンタイムの中でレーザーを持ち込んだ併用実験を立案・実行できるようになるであろうことは想像に難くない。

## 3. UVSOR 施設の併用実験装置の性能と特色

### 3.1 装置の概要

本節以降、分子科学研究所の軌道放射光施設(UVSOR)で行われている放射光とレーザーの併用実験の内容を紹介する。図4がアンジュレータビームラインBL3A2に設置されたレーザーシステムである。核となるピコ秒モードロック・チタンサファイアレーザーは、リングの高周波加速空洞用の主発振器に同期して発振する。レーザー光は、アンジュレータ光と反対向き同軸上に、光イオン化用真空槽の内部に導入される。アンジュレータ光の基本波は前もって定偏角斜入射分光器で分光されている。位相検出器を用いて、レーザーパルスと放射光パルスとを±100psの精度で同期させることが可能である(周波数90.115

MHz, レーザーのジッタ 3 ps, 3.4節参照)。実際には, レーザーと放射光を蛍光体表面に照射し, 高速の光電子増倍管で2つのパルス波形を同時に観測しながら, それらが希望の時間差に固定されるように位相をずらす。

試料はマルチチャンネルキャピラリアレイから分子線状に光イオン化室に導入する。分子線は図5に示すように2本の光軸に垂直に交差する。併用照射で生成した光イオンは, 光軸と分子線軸の両方に垂直に置かれた四重極マスフィルターで質量分析され検出される。試料導入中の真空槽の圧力は  $2 \times 10^{-6}$  Torr であった。

### 3.2 モードロックレーザー

モードロックレーザーの原理は以下のとおりである。固体レーザーの共振器内に音響光学変調素子 (AOM) を挿入し, 密着したトランスデューサに高周波電圧を印加して, AOM に弾性定在波を立てる。AOM に与える周波数を, レーザーの共振器モードの間隔の周波数に等しくしておけ

ば, 複数のモードの発振位相を同期させることができる。従って, レーザーの利得幅が増加することになり, その結果, 周期  $T_{\text{mode}} = 2L/c$  で, 時間幅  $T_L \approx T_{\text{mode}}/N_{\text{mode}}$  のパルス発振が起こることになる (モード同期発振)。ここで  $L$  は共振器長,  $c$  は光速,  $N_{\text{mode}}$  は AOM によって位相が同期して発振しているモードの数である。

本研究で用いたレーザーは米国スペクトラフィジックス社のチタンサファイアレーザー (愛称 Tsunami) で<sup>16)</sup>, 周波数を標準の 82 MHz から 90.115 MHz に変更してある。励起レーザーは出力が 8.5 W から 10 W の Ar イオンレーザーである。チタンサファイアレーザーの基本波 (720–860 nm) を LBO および BBO 結晶で高調波に変換する。現在, 第2高調波 (360–430 nm) で 160 mW, 第3高調波 (240–285 nm) で 20–80 mW の出力が得られている。長時間安定にモードロック動作が持続するという条件付きで, 第3高調波のパルスエネルギーは 250–270 nm で 0.6 nJ であり, これはおよそ  $8 \times 10^8$  photons

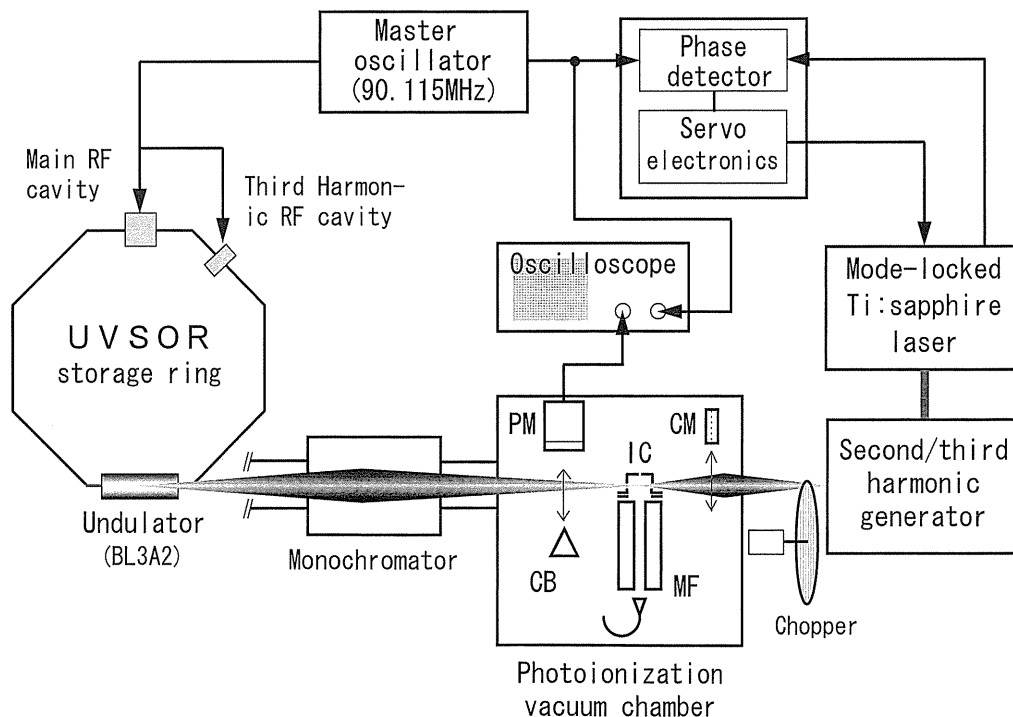


Figure 4. Schematic diagram of the apparatus for synchrotron radiation-laser synchronization experiment. (PM) photomultiplier; (CM) gold-mesh current monitor; (IC) ionization cell; (CB) copper block; (MF) quadrupole mass filter.

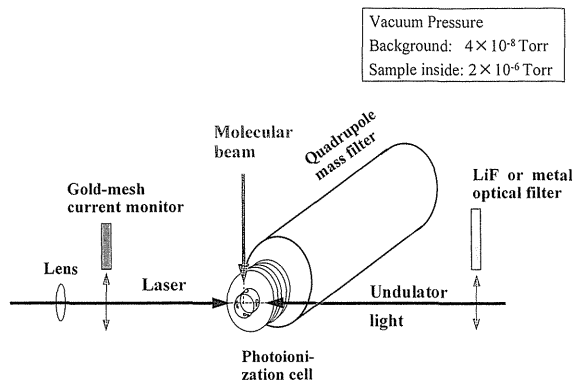


Figure 5. Central part of the photoionization vacuum chamber. The harmonic of a mode-locked Ti:sapphire laser is introduced so as to counterpropagate the fundamental light of the undulator radiation.

pulse<sup>-1</sup>の光子数に相当する。これらの高調波をダイクロミックミラーで分離・光路変更し、焦点距離約500 mmの平凸レンズで光イオン化室に集光した。

### 3.3 アンジュレータ光と分光器

UVSOR リングの直線部に位置する平面アンジュレータは、周期数24、周期長80 mmで、8 eVから52 eVの範囲の基本波を供給する<sup>17)</sup>。今回のすべての実験は基本波を用いているが、積極的に除去しない限り10%以上の高調波の混入が見られた。アンジュレータ光は2.2 m定偏角斜入射分光器で分光される<sup>18)</sup>。3種類の回折光子を交換することで、13 eVから125 eVの範囲の極端紫外光が1次光として取り出せる。波長掃引は回折格子の回転と移動を組み合わせた機構に基づいている。1次光は平面鏡で入射光と平行な方向に反射され、出射スリットを通過したのちに後置鏡で光イオン化室に集光される。必要に応じて、後置鏡と光イオン化室の間に金属薄膜フィルターを挿入して高次光を取り除いた(図5参照)。平均光子束は可動式の金メッシュ製電流検出器を用いて測定した。

アンジュレータ光パルスの時間波形は半値全幅(FWHM)が $T_{SR} \approx 400$  psのガウス関数で表される。また、連続した2つの光パルス間のジッ

タは10 ps以下であることが、2軸掃引ストリークカメラの画像から実証されている。この値は他の同規模の第2世代放射光リングと比較して、かなり小さいと言えよう。これは、UVSORの場合、第3高調波加速空洞を利用してランダウ減衰を導入しているため、縦方向バンチ結合型ビーム不安定性が大幅に抑制され、電子ビームの安定な周回が実現されているからである<sup>19)</sup>。

### 3.4 リング主発振器とレーザーの同期

図4のチタンサファイアレーザーは、リング主発振器からの90.115 MHzの外部基準信号(正弦波)に同期して発振している。ここで、中心的な役割を果たしているのが、位相シフター、位相検出器、サーボ回路等を含む制御電源(スペクトラフィジックス社製、Lok-to-Clock)である<sup>16)</sup>。同期法としては、いわゆる位相固定ループ(Phase-locked loop)方式が採用されている。よく知られているように、位相固定ループは、入力に加えた信号の周波数と同一でかつ位相まで同期した出力信号が得られる電子回路の総称であるが、この場合は、電子回路とレーザーが合わさって全体で位相固定ループが構成されている。まず、レーザーの出力を光ダイオードで検知し、その出力を位相シフターに送り、希望する遅延時間に対応した位相差を加えておく。続いて、位相検出器で遅延時間分ずれたレーザーパルス列の位相と外部基準信号の位相とを比較し、もし差があれば誤差電圧に変換する。この誤差電圧が、チタンサファイアレーザーの共振器内の反射鏡に密着したピエゾ素子を駆動するため、レーザーの共振器長が伸縮し、その結果レーザーの周波数と位相が変化する。この動作は、レーザーパルスと外部基準信号がちょうど遅延時間分ずれた位相差になるまで続けられる。ひとたび同期が取れば、共振器長は固定される。同期発振時のレーザーのジッタは、主に位相検出器の安定性で決まり、公称値は3 ps以下となっている<sup>16)</sup>。



さて、上記の方法でリング主発振器とレーザーの同期が取れることは理解していただけたであろう。しかし最終的に要求されるのは、放射光とレーザーの2つのパルスをイオン化室で遅延時間分ずらして同期させることである。主発振器から高周波加速空洞へのRF信号と放射光パルスとの間には何らかの時間相関があるはずだが、両者の位相差の正確な予測は不可能であり、したがって実験のたびに直接に調べるしかない。具体的には、真空槽内で放射光とレーザーのパルス列を観測しながら位相シフターを調整し、2つのパルス列の位相差を制御する必要がある。この問題をどう処理したかについては4.2節で詳しく解説する。

#### 4. 装置開発上の問題点と解決策

現在、図4のシステムは細部まで調整され、我々の要求する性能をほぼ満たすに至っている。しかし、開発段階では吟味して解決しなければならない様々な事態に直面した。4.1と4.2節で代表的な問題について議論する。

##### 4.1 信号計数率とバックグラウンド

###### 4.1.1 信号計数率の見積り

複数の低繰返しレーザー光を用いた多光子イオン化や多重共鳴励起などと比較すると、放射光とレーザーの併用照射実験の信号計数率は本質的に低い。これは、1 mW 級のレーザーに比べて偏向磁石からの放射光の光子強度が5桁程度弱いことが一つの理由である。この差は、共鳴遷移のドップラー幅が狭い場合にはさらに拡大する。なぜなら、放射光のスペクトル幅(分解能)がドップラー幅より広いので、有効に使える放射光強度が減少するからである(5節参照)。2番目に、100 MHz 近い高繰返しの放射光ではほとんど連続的に励起された気相分子は、熱運動のためにイオン化領域内に数マイクロ秒以下しか滞在しえないという要因がある。つまり、たとえモードロックレーザーを放射光に同期させたとしても、あるレーザ

ーパルスがプローブできる励起分子は長くても数  $\mu\text{s}$  前にポンプされたものまでである。これに対して、2台の低繰返しレーザーを数 ns の時間内で同期させる場合には、ポンプレーザーパルスで生成した励起分子すべてがプローブレーザーパルスの照射を受けるので、信号計数率にして6桁以上も得をすることがわかる。この点をもう少し丁寧に説明しよう。

ポンプ・プローブ分光、2重共鳴分光にかかわらず、毎秒当たりの信号計数率の表式中には必ず二つの光子強度の積  $I_1 \times I_2$  が含まれる。ここで、光子強度  $I_j$  は毎秒  $1 \text{ cm}^2$  を通過する光子の数と定義しておく。1 Hz のナノ秒レーザー2台を同期させた場合には信号計数率の計算には  $I_1 \times I_2$  をそのまま使えばよい。しかし仮に両者100 MHz の放射光とモードロックレーザーとを同期させた場合、もし、放射光で生成した分子の脱励起寿命が10 ns 以下だったと想定すると、ある放射光パルスで励起された分子はちょうどそれに同期しているレーザーパルスしか吸収することができない。したがって、レーザー1パルス当たりの信号数は  $(I_1/100 \text{ MHz}) \times (I_2/100 \text{ MHz})$  に比例するので、信号計数率(毎秒当たり)の計算には  $I_1 \times I_2/100 \text{ MHz}$  を  $I_1 \times I_2$  の代わりに用いる必要がある。また、もし、放射光で生成した分子の寿命が十分に長いと想定すると、イオン化領域内の平均滞在時間で制限される。この時間を  $1 \mu\text{s}$  と仮定すると、あるレーザーパルスは過去100個の放射光パルスで励起された分子をプローブすることができるので、レーザー1パルス当たりの信号数は  $(100 \times I_1/100 \text{ MHz}) \times (I_2/100 \text{ MHz})$  に比例し、信号計数率の計算式には  $I_1 \times I_2/1 \text{ MHz}$  が含まれることになる<sup>20)</sup>。

以上を要約すると、偏向磁石からの放射光とレーザーの併用照射実験では2台の低繰返しレーザーを用いたものに比べて、11桁も低い信号計数率しか期待できないことがわかる。この差はアンジュレータ光を利用することで最低2桁は縮

められる。将来、第3世代の放射光リングの少数バンチ運転モードで、1パルスに光子を集中することができるようになれば大幅に改善されるであろう。

#### 4.1.2 バックグラウンドの除去

このような低信号計数率で意味のあるデータを収集するためには、バックグラウンドを極力減らす努力をしなければならない。本研究の場合、バックグラウンドの主要因はアンジュレータの高調波成分が分光器の高次光として混入することによる。高調波を除くには、3.3節で触れたように、金属薄膜をイオン化室の上流に挿入してその吸収端で透過率が階段状に大きく変化する性質を利用する方法と、イオン化部分断面積のような物理量を測定することで実質的に基本波の寄与のみ抽出する方法が考えられる。また、強いバックグラウンドに埋もれた放射光とレーザーの2光子吸収信号を感知するには、それぞれの光を導入したとき(=オン)としない時(=オフ)の差を取ることが大事である。したがって、放射光の減衰を常時モニターして光子束で規格化すること(図5の電流検出器を使用)と、試料の有効濃度の変動を抑制することが要求される。レーザーについては、100 Hzの光チョップで変調をかけ(図4参照)、それに同期した2チャンネルのゲート付き光カウンターで信号を積算しオンとオフの差を取った。この変調同期計測方式の採用で、実験条件の短期的変動や長期的特性変化が補償され、信頼性の高いデータが得られるようになった。

#### 4.2 光パルス検出器

リング主発振器を外部基準とした位相固定ループを働かせて、放射光パルスとレーザーパルスの時間同期を取る方法を3.4節で述べた。本節では、実際の時間分解実験に当たって、二つのパルスをイオン化室で時間的に一致させる(=タイミングを合わせる)方法を説明する。そのためには、真

空槽内で放射光とレーザーのパルスの時間波形を応答時間1 ns以下の光検出器で観測しながら位相シフターを調整し、2つのパルスの立ち上がりを重ねるようにすればよい。過去の併用同期実験では主に可視光レーザーを用いていたので(2.1.2節参照)<sup>10-12)</sup>、市販の高帯域光ダイオードなどをそのまま光検出器として利用することができた。しかし、本研究に際して260 nm付近の紫外レーザーに感度がある適当な高帯域光ダイオードを入手できなかったため、我々はシンチレータと光電子増倍管を組み合わせて、真の光パルスはある程度忠実に再現できるような検出器を製作した<sup>15)</sup>。

図6に光パルス検出器の概念図を示す。イオン化室と金属薄膜フィルターの途中に、プリズム型をした銅のブロックを光軸を遮るように挿入する<sup>21)</sup>。銅ブロックは直線導入機構に接続されており、光軸への挿入操作が真空外から容易に行える。銅ブロックの片面には $p$ -terphenylという色素が塗布されており、そこにレーザー光が照たると約340 nmの蛍光が輻射される<sup>22)</sup>。反対面にはフッ化バリウム BaF<sub>2</sub>の結晶が接着されており、20 eV付近の放射光を吸収して約220 nmのオージェフリー発光を起こす<sup>23)</sup>。2つの化合物のみかけの発光寿命は約900 psであることが知られている。これらの発光を、光軸と垂直方向に置かれたメタルパッケージ型光電子増倍管で検出し、その出力電流をプリアンプで増幅した後に1.5ギガサンプリングのデジタルオシロスコープで観測した。メタルパッケージ型光電子増倍管は、立ち上がりが0.65 nsと高速で、しかも周波数帯域が広いので90 MHzの繰返しに十分に追従できる。

オシロスコープ上の光電子増倍管の出力波形を、異なる2つの遅延時間(=位相差)を選んで図7に示した。イオン化室で放射光パルスとレーザーパルスの到着時間がずれているときには、(a)のように、間隔11 nsの2組のパルス列が分離して観測される。ここで、位相シフターを用い

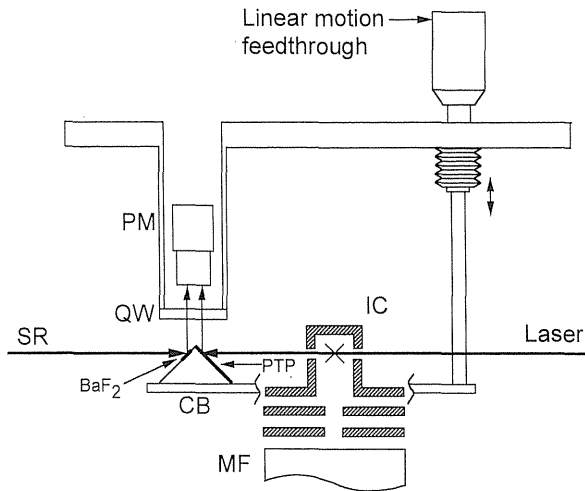


Figure 6. Schematic diagram of the detector of the photon pulse. The luminescence emitted from the surface of a copper block (CB) passes through a vacuum-sealed quartz window (QW) and is admitted to a photomultiplier tube (PM). The adopted luminescing substances are *p*-terphenyl (PTP) and BaF<sub>2</sub> for the laser and synchrotron radiation, respectively. All materials except for an ionization cell (IC) and a quadrupole mass filter (MF) are mounted on a vacuum flange of 8" diameter.

て、2組のパルス列のタイミングを合わせた結果が(b)である。厳密には、(c)に示すように2種類の光を交互に遮りながら、放射光パルスがレーザーパルスに比べて0.3 ns 早く銅ブロックに到着するように位相シフターを調整する。銅ブロックとイオン化室は44 mm 離れているので、イオン化室では、2つのパルスは±100 ns の精度で(立ち上がり)重なっている。同様の手順で、放射光パルスとレーザーパルスの遅延時間を0 ns から11 ns までの任意の値に設定することができる。一旦、遅延時間が固定されれば再調整なしに2-3 時間は安定に保持される。

## 5. 時間分解分光 — 同期実験の例

### 5.1 ヘリウム原子の2光子イオン化

放射光とレーザーを90.115 MHz の周波数で正確に同期させられることを確認するために、ヘリウム原子の時間分解ポンプ・プローブ分光を行った。すなわち、図8(b)に示すエネルギー準位図に基づき、放射光で He\*(1s2p<sup>1</sup>P) 状態に励起し

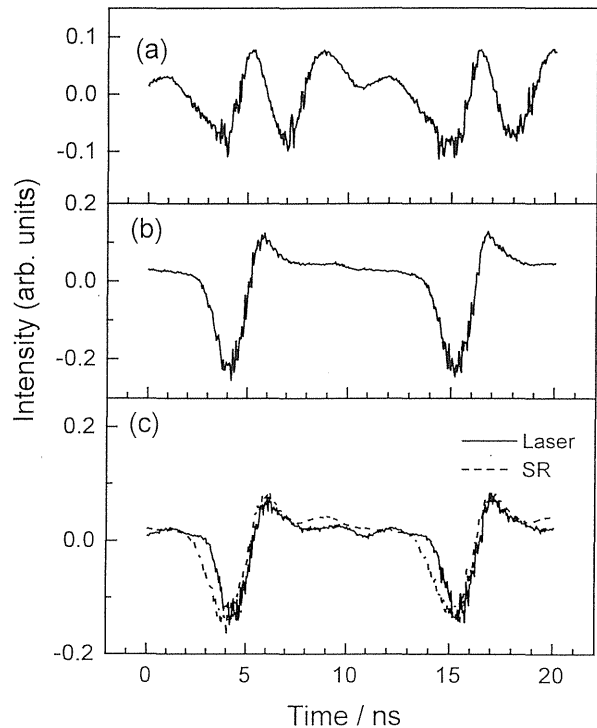


Figure 7. Traces of the photomultiplier signal on a digital oscilloscope for two different cases of the timing between synchrotron radiation and the laser. The delay of the laser pulse at the copper block with respect to the synchrotron radiation pulse is 3.4 ns in (a) and 0.3 ns in (b) and (c). At the 0.3 ns delay, the two photon pulses are considered to be definitely overlapped in time at the ionization cell. They are monitored either simultaneously in (a) and (b) or individually in (c).

たのち、レーザー光照射で生成する He<sup>+</sup> イオンの信号を測定する。1.3節によれば、この方法で励起状態の輻射寿命が求められる(図1(a)参照)。以前から、基底状態と He\*(1s2p<sup>1</sup>P) 状態間の双極子遷移の振動子強度と輻射寿命が、それぞれおよそ0.276と560 ps であることは多くの研究で知られている<sup>24)</sup>。最近では、チタンサファイアレーザーの第13高調波と Nd:YAG レーザーの第3高調波を組み合わせた2光子イオン化で、50 ps の時間分解能の条件で寿命測定を行った例もある<sup>25)</sup>。本実験の目的は、過去の豊富なデータに対して問題提起をしようとするものではなく、あくまでも我々のレーザーシステムの実用性と信頼性を立証することにある。

測定に当たって、3.1-3.4節で説明した装置の基本構成に、4.1.2節で述べた金属薄膜フィルタ

ー (アンチモン製, 1000 Å 厚) とレーザー光変調用チョップなどを追加した。アンジュレータ光の光子エネルギーは  $\text{He}^*(1s2p\ ^1P)$  状態の励起エネルギー 21.218 eV に合わせ, そのスペクトル幅 (分解能) を約 15 meV とした。4.2節の方法に従い, 光パルス検出器を用いて, 放射光パルスからレーザーパルスまでの時間差を調整した。この方法で, 放射光パルスの時間幅  $T_{\text{SR}} \approx 400$  ps (FWHM) に等しいか, またはそれ以内の時間分解能が達成された。

## 5.2 2光子イオン化信号の遅延時間依存性

図 8(a) に, 放射光パルスから測ったレーザーパルスの遅延時間に対して, イオン信号計数率のレーザーオンでの値とオフでの値との比をプロットした結果を示す<sup>15)</sup>。1 ns 以上の遅れでは, 信号計数率の比は一定で約 0.95 であった。したがって, この値がバックグラウンドの水準に相当する

と考えられる。遅延時間が  $-100$  ps から  $+400$  ps の狭い時間範囲で, 信号計数率の比が 0.95 よりも明らかに増えており, この事実から,  $\text{He}^*(1s2p\ ^1P)$  状態を経由した 2 光子イオン化が起きていることの証拠が得られた。励起状態の輻射寿命と  $T_{\text{SR}} \approx 400$  ps から判断すると, 遅延時間が  $+500$  ps 以上でもポンプ・プローブ信号は観測されるはずであるが, マシンタイムが限られていたために  $+500$  ps から  $+900$  ps の範囲では信頼に足るデータがまだ得られていない。

バックグラウンドを差し引いた真のポンプ・プローブ信号の計数率は, 遅延時間が  $+100$  ps のときに毎秒  $(2-4) \times 10^{-1}$  カウントであった。この値を, 測定条件から算出される計数率と比較してみよう。計数率の見積りの手順は以下のとおりである。まず, He 原子の濃度 ( $3.3 \times 10^{11}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$ ), 励起断面積 ( $2.16 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2$ ), 有効に使える放射光の光子強度 ( $2 \times 10^9$  photons  $\text{s}^{-1}$

## Time-Resolved Pump-Probe Experiment

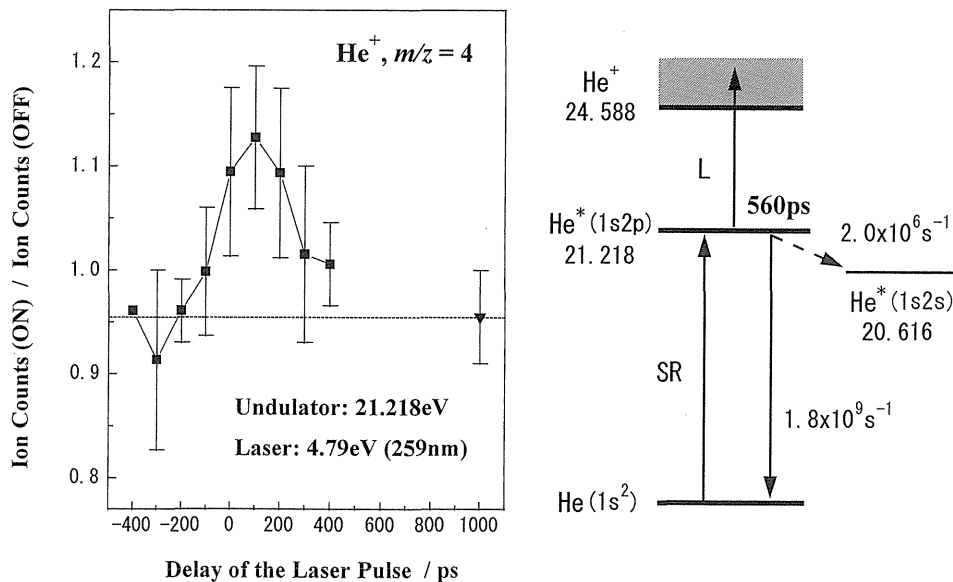


Figure 8. (a) Time dependent signal of  $\text{He}^+$  produced by two-photon ionization of He. The ratio between the ion counts with and without the laser is plotted as a function of the delay of the laser pulse with respect to the undulator pulse. The dashed line represents the background level which is determined from the ratio at 1 ns or longer delays. A broad peak centered around 100 ps results from the pump-probe signal counts due to the two-step transition: the synchrotron radiation excitation from  $\text{He}(1s^2\ ^1S)$  to  $\text{He}^*(1s2p\ ^1P)$  followed by the laser photoionization. The spectral resolution of the synchrotron radiation is set to about 15 meV. (b) Energy level diagram of He. All energies are in eV and measured with respect to  $\text{He}(1s^2\ ^1S)$ . Radiative decay rates for the  $1s2p\ ^1P \rightarrow 1s^2\ ^1S$  and  $1s2p\ ^1P \rightarrow 1s2s\ ^1S$  transitions are given.

cm<sup>-2</sup>) の積を求め、その値を放射光パルスの周波数で割れば放射光1パルス当たりで生成する He\*(1s2p<sup>1</sup>P) 状態の瞬間的な濃度  $\Delta n_{\text{He}^*}$  が計算できる。結果として、 $\Delta n_{\text{He}^*} = 1.6 \text{ atoms pulse}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  が得られる。ここで、アンジュレータ光の有効光子強度は、アンチモンフィルターの吸収のために約2桁分、スペクトル幅と遷移のドップラー幅の比のために2桁分(4.1.1節参照)、合計で4桁分ほど生の光子強度に比べて低下する。最終的な He<sup>+</sup> の計数率は、 $\Delta n_{\text{He}^*}$  に He\*(1s2p<sup>1</sup>P) 状態のイオン化断面積 (10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> と仮定)、レーザー光子強度 (9 × 10<sup>18</sup> photons s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)、イオン化の有効体積 (2 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>) を乗ずることで、毎秒 3 × 10<sup>-1</sup> カウントと求められる。この値は、実験値と指数部が合っており、上記の見積りの妥当性を裏付けている。

## 6. N<sub>2</sub><sup>+</sup> のレーザー誘起蛍光分光 — 分子への適用

### 6.1 分子を対象とした併用実験

2.1.1節に述べたように、放射光とレーザーの併用実験を2原子分子以上に適用した例は限られている。しかも、既存の研究では、高出力レーザーを分子の光分解に用いており<sup>9,15,26)</sup>、光子密度が高いこと以外のレーザーの特長である優れた単色性、偏光特性、パルス特性などをあまり活かしていない。レーザーは比較的狭いエネルギー範囲内での精密な分光研究に最も威力を発揮し、その利用は高電子励起状態や高振動状態の構造やエネルギー緩和、状態選択した分子の反応、遷移状態分光などの高度な研究領域まで拡大している。こういった観点から、放射光とレーザーの併用実験を図る際に、極端紫外域の高エネルギー状態を放射光で生成し、それをレーザーで検出・分析するといった方向を目指すことの重要性は極めて高い。レーザーをプローブに用いることで、可視・紫外域で蓄積されてきた豊富な分光学の知識、レーザー技術および光検出技術などを最大限に活用

することができるといった利点もある。

具体例をあげよう。極端紫外光を分子が吸収すると解離イオンが生成するが、現状では質量分析と運動エネルギー分析が主な検出手段であり、分子イオンの内部状態 (= 振動回転分布) についてはほとんど不明である。また、解離断片が中性の場合は、その内部状態はもちろんのこと、発光や自動イオン化を伴わない場合は何が生成したのか判別できないことすらある<sup>27,28)</sup>。レーザー誘起蛍光励起法やレーザー多光子イオン化法でこれらの解離生成物を観測することができれば、振動回転分布の解析から解離機構および関与するポテンシャルエネルギー曲面の詳細を調べることが可能となろう。

もう一つの有力な分光法は、放射光とレーザーの2光子励起で生成した単一振電準位 (single vibronic level, SVL) からの蛍光分散スペクトルの測定である。これをSVL蛍光分光法と呼び、1光子遷移が禁制の励起状態の平衡構造や分子内振動再分配 (Intramolecular vibrational redistribution, IVR) の解明に役立つと予想される。あるいは、放射光照射で生成したイオンを始状態として、イオンの電子励起状態の構造や緩和過程をSVL蛍光分光法で研究するというテーマも考えられる。

次節では、このような多方面への発展を念頭に置いて、我々がごく最近行った放射光励起で生成した N<sub>2</sub><sup>+</sup> イオンのレーザー誘起蛍光分光の成果を紹介する<sup>29)</sup>。

### 6.2 発光測定装置と実験方法

図9に示す実験装置は3.1-3.3節で説明したものと同様である。ただし、放射光パルスの間隔 11 ns よりもイオン化領域内の N<sub>2</sub><sup>+</sup> の平均滞在時間の方が長いので、放射光とレーザーを厳密に同期させなくても構わない。したがって、3.4節の位相固定ループ関連の制御電源や、4.2節の光パルス検出器は不要である。その代わり、蛍光測定

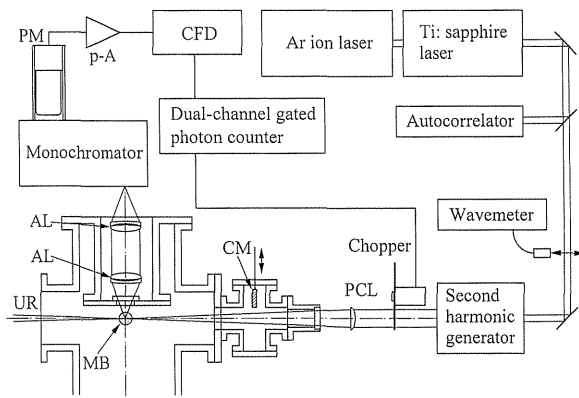


Figure 9. Schematic arrangement of the experimental setup for laser induced fluorescence excitation spectroscopy of ions produced by synchrotron radiation photoionization. (PM) photomultiplier; (p-A) pre-amplifier; (CFD) constant fraction discriminator; (AL) spherical achromatic lenses; (UR) monochromatized undulator radiation; (MB) cross section of a molecular beam expanded from a nozzle; (CM) gold-mesh current monitor; (PCL) spherical plano-convex lens.

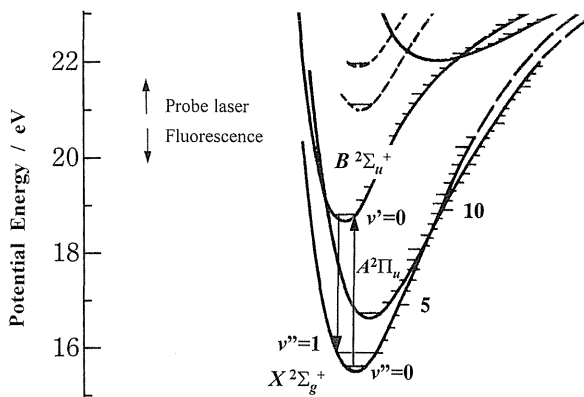


Figure 10. Potential energy curves of  $N_2^+$  relevant to fluorescence excitation spectroscopy. The laser wavelength is tuned at the  $(B^2\Sigma_u^+, v''=0) \leftarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition. The dispersed fluorescence of the  $(B^2\Sigma_u^+, v''=0) \rightarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=1)$  transition is detected.

のための入力光学系, 分光器, 光電子増倍管などを新たに設置した。斜入射分光器で単色化されたアンジュレータ光基本波と, モードロック・チタンサファイアレーザーの第2高調波とを同軸に真空槽に入射した。試料ガスの  $N_2$  または  $N_2O$  をアンジュレータ光でイオン化して  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  を生成し, 389から392 nm のレーザーで  $B^2\Sigma_u^+, v''=0$  状態に励起した。図10に  $N_2^+$  のポテンシャルエネルギー曲線ならびに光吸収および発光の遷移を示した。 $(B^2\Sigma_u^+, v''=0) \rightarrow (X^2\Sigma_g^+, v''$

$=1)$  の遷移で放出される蛍光をブレイズ波長300 nm の回折格子分光器で分散して光電子増倍管で検出した。レーザーの迷光を除くために, 光チョップに同期した2チャンネルゲート付き光カウンタで信号を積算し, レーザーオン時の値とオフ時の値の差を取った。アンジュレータ光の光子強度と分解能はそれぞれ  $7.8 \times 10^{14} \text{ photons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  と30 meV (FWHM) であった。チタンサファイアレーザーの第2高調波のパルスエネルギーは  $1.1 \text{ nJ} (=2.2 \times 10^9 \text{ photons pulse}^{-1})$ , 理論上のエネルギー分解能は  $9.2 \text{ cm}^{-1}$  と見積られた。 $(B^2\Sigma_u^+, v''=0) \leftarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  の回転準位間遷移のドップラー幅は  $0.06 \text{ cm}^{-1}$  しかないので, 有効に使えるレーザーの光子強度は  $1.3 \times 10^{17} \text{ photons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  程度である。

### 6.3 レーザー誘起蛍光励起スペクトル

図11(a)と(b)に, それぞれ  $N_2$  と  $N_2O$  から生成した  $N_2^+$  の  $(B^2\Sigma_u^+, v''=0) \leftarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  遷移のレーザー誘起蛍光励起スペクトルを示す<sup>29)</sup>。アンジュレータ光基本波のエネルギーはそれぞれ18.0および18.6 eVである。後者の値は,  $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$  に収斂する  $3d\pi$  リュドベリ状態への励起エネルギーに等しくなるように選んだ。したがって, 大部分の  $N_2^+$  イオンは, このリュドベリ状態の自動イオン化と引き続いて起こる解離によって生成したと考えられる。

$N_2$  から生成する  $N_2^+$  のスペクトルでは, レーザーの分解能 ( $>9.2 \text{ cm}^{-1}$ ) が十分でないため,  $(B^2\Sigma_u^+, v''=0, N') \leftarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=0, N'')$  遷移の回転線は分離されないが, P枝とR枝に由来するピークが明確に見られる。ここで  $N'$  と  $N''$  はレーザー励起過程の終状態と始状態の回転量子数をそれぞれ表す。回転線の理論強度分布<sup>30)</sup>

$$I(N'') \propto (N' + N'' + 1) \xi(N'') \times \exp \{-B'' N'' (N'' + 1) / kT\} \quad (1)$$

をレーザーのエネルギー幅でコンボリューション

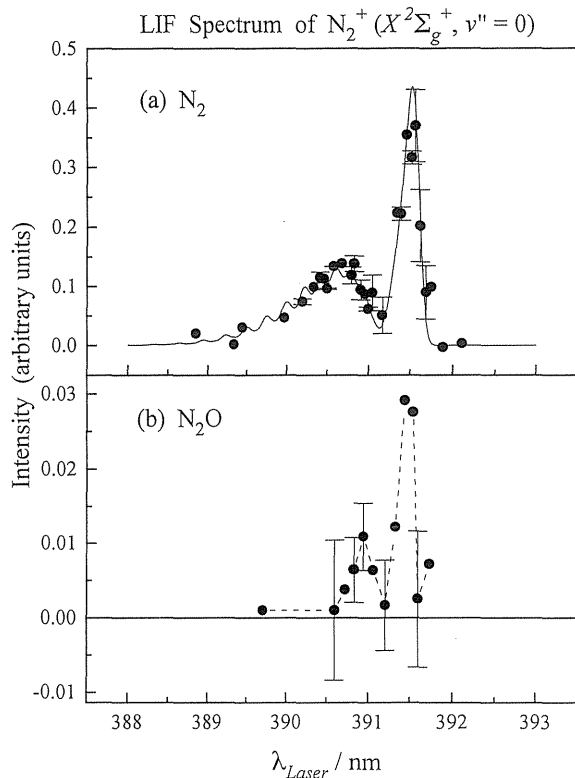


Figure 11. Laser induced fluorescence excitation spectra of the  $(B^2\Sigma_u^+, v'=0) \leftarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=0)$  transition of  $N_2^+$  which is prepared (a) by photoionization of  $N_2$  at  $E_{SR} = 18.0$  eV and (b) by that of  $N_2O$  at  $E_{SR} = 18.6$  eV. Here,  $E_{SR}$  denotes the undulator photon energy. The monitored fluorescence at  $427 \pm 4$  nm is ascribed to the  $(B^2\Sigma_u^+, v'=0) \rightarrow (X^2\Sigma_g^+, v''=1)$  transition. The solid line in (a) represents a spectrum at  $T = 300$  K calculated by using the theoretical intensity distribution of rotation bands [see eqs. (1)–(3)] convoluted with the laser spectral width of  $9.2$   $\text{cm}^{-1}$ . The dashed line in (b) is to guide the reader's eye.

したものを、R 枝および P 枝の遷移振動数

$$v = v_{00} + (B' + B'')(N'' + 1) + (B' - B'') \times (N'' + 1)^2 \quad [\text{R 枝}] \quad (2)$$

$$v = v_{00} - (B' + B'')N'' + (B' - B'')N''^2 \quad [\text{P 枝}] \quad (3)$$

に対して計算した。ここで、 $B'$  と  $B''$  はそれぞれ終状態と始状態の回転定数、 $\xi(N'')$  は  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  の全核スピンの統計重率、 $v_{00}$  は回転線バンド原点を表す。シミュレーションにより、始状態の回転温度  $T$  を推定した。得られた値はおよそ 250 から 300 K であり、 $N_2$  のイオン化の際に顕著な回転励起は起きていないと結論される。

$N_2O$  の解離性イオン化により生成した  $N_2^+$  の

レーザー誘起蛍光励起スペクトル図 11(b) では、アンジュレータ光の高調波に由来するバックグラウンドが高いため、回転温度を推定することはできない。Berkowitz と Eland は、 $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$  に収斂するリュドベリ状態の自動イオン化で  $N_2O^+(B^2\Pi)$  状態が生成し、それが反発性の状態に移り、 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P_e)$  に前期解離すると主張している<sup>31)</sup>。もしこの生成機構を認めるとすれば、 $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  の回転励起の度合は、 $N_2O^+(B^2\Pi)$  から反発性状態への無輻射遷移の速度および結合角座標に関する反発性状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状に強く依存するはずである。今後、光学系の改善とナノ秒レーザーの導入を予定しており、信号計数効率とエネルギー分解能を向上させて、解離生成イオンの回転状態分布を綿密に調べるつもりである。

## 7. まとめと今後の展望

我々が開発してきたレーザーシステムは、

- ① 高繰返して高安定なので、放射光の多バンド運転と厳密に同期できる、
- ② 極短パルス (1~2 ps) なので、将来、高い時間分解能の実験ができる、
- ③ 紫外域で波長が可変なので分子の種々の励起状態を選択できる、

といった特長を持つ。したがって、真空紫外光から硬 X 線にわたる広いエネルギー域の放射光と組み合わせて、気相・凝縮相・表面を問わず、ポンプ・プローブ分光や 2 重共鳴分光に供することが可能である。

本レーザーシステムの実用性と信頼性を立証する目的で、気相の原子・分子を対象とした以下の併用実験を行った。

(1) 時間分解ポンプ・プローブ法で励起原子の輻射寿命を測定した。アンジュレータ光パルスで励起原子を生成し、任意の遅延時間ののちに紫外レーザーパルスでイオン化し、イオンを質量分析法で観測した。今後は光電子分光法を組み合わせ

ることで、アンジュレータ光の高調波の影響を取り除いてバックグラウンドを減らすことが課題である。

(2) 分子をアンジュレータ光でイオン化し、レーザー誘起蛍光励起法でイオンの回転分布の測定を行った。ピコ秒レーザーのエネルギー分解能の制約から回転線は分離されないが、P枝とR枝に由来する極大を観測し、回転線の理論強度分布を用いたシミュレーションに基づき回転温度を推定した。レーザーの特長を活かしたこの種のポンプ・プローブ分光法は、極端紫外域の光解離や光脱離のダイナミクスの研究に幅広く用いられるようになると思われる。

## 8. 謝辞

ここで紹介した研究は、九州大学の渡慶次 学博士（現在、東京大学）、広島大学の平谷篤也教授、総合研究大学院大学の新倉弘倫氏（分子科学研究所在籍）との共同研究により行われました。以上の方々に心から感謝します。また、分子科学研究所のスタッフの皆様にお世話になりました。とくに、アンジュレータ分光ラインの維持を一手に引き受けてくださった中村永研氏（現在、北陸先端科技大）、実験環境への心遣いと本研究にとって鍵となる議論をしてくださった鎌田雅夫助教授、木下豊彦助教授、彦坂泰正博士と服部秀男博士、アンジュレータ光とレーザーの同期に関して技術的援助をしてくださった濱 広幸助教授と光源グループの方々、モードロックレーザーの選定・立ち上げ・メンテナンスなどの際に有益なご助言と技術的援助をしてくださった浅香修治博士と猿倉信彦助教授、以上の方々に厚くお礼を申し上げます。また、この3年間いろいろご協力をいただいたスペクトラフィジックス社大阪支社の担当者の方々と、フェロシップの助成をご認いただいた井上科学振興財団に感謝します。最後に、小杉信博施設長と伊藤光男所長には、本研究の立案当初から常に暖かい励ましを賜りました。

ここに深謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 「放射光とレーザーを併用した分子科学の展望」研究会報告書（分子科学研究所，1997年）。
- 2) 末元 徹：第1回ユーザーズミーティング報告書（VSX 高輝度光源利用者懇談会，1996年）p. 109。
- 3) V. Saile: *Applied Optics* **19**, 4115 (1980)。
- 4) M. Casalboni, C. Cianci, R. Francini, U. M. Grasso, M. Piacentini and N. Zema: *Phys. Rev. B* **44**, 6504 (1991)。
- 5) T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, S. Fujiwara, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka and M. Kamada: *UVSOR Activity Report 1996*, **24**, 52 (1997)。
- 6) J. M. Bizau, F. Wuilleumier, D. L. Ederer, J. C. Keller, J. L. LeGouët, J. L. Picqué, B. Carré and P. M. Koch: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1281 (1985)。
- 7) M. Meyer, B. Müller, A. Nunnemann, Th. Prescher, E. v. Raven, M. Richter, M. Schmidt, B. Sonntag and P. Zimmermann: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2963 (1987)。および Th. Dohrmann and B. Sonntag: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **79**, 263 (1996)。
- 8) Y. Azuma, S. Hasegawa, F. Koike, G. Kutluk, T. Nagata, E. Shigemasa, A. Yagishita and I. A. Sellin: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3768 (1995)。
- 9) L. Nahon, L. Duffy, P. Morin, F. Combet-Farnoux, J. Tremblay and M. Larzillière: *Phys. Rev. A* **41**, 4879 (1990)。および L. Nahon, A. Svensson and P. Morin: *Phys. Rev. A* **43**, 2328 (1991)。
- 10) T. Mitani, H. Okamoto, Y. Takagi, M. Watanabe, K. Fukui, S. Koshihara and C. Ito: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1569 (1989)。
- 11) D. L. Ederer, J. E. Rubensson, D. R. Mueller, R. Shuker, W. L. O'Brien, J. Jai, Q. Y. Dong, T. A. Callcott, G. L. Carr, G. P. Williams, C. J. Hirschmugl, S. Etemad, A. Inam and D. B. Tanner: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **319**, 250 (1992)。
- 12) J. Lacoursière, M. Meyer, L. Nahon, P. Morin, and M. Larzillière: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **351**, 545 (1994)。および M. Meyer, L. Nahon, J. Lacoursière, M. Gisselbrecht, P. Morin and M. Larzillière: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **79**, 343 (1996)。
- 13) J. Gatzke, R. Bellmann, I. Hertel, M. Wedowski, K. Godehusen, P. Zimmermann, Th. Dohrmann, A. v. d. Borne and B. Sonntag: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **365**, 603 (1995)。
- 14) 最近、池滝らはフォトンファクトリーで色素レーザーの第2高調波とアンジュレータ光を組み合わせたNOの2重共鳴分光を試みている。Y. Iketaki, A. Yagishita and T. Watanabe: *Atomic Collision Research in Japan, Progress Report*, **22**, 104 (1996)。



- 15) M. Mizutani, M. Tokeshi, A. Hiraya and K. Mitsuke: *J. Synchrotron Radiation* **4**, 6 (1997).
- 16) User's Manual of Tsunami Mode-Locked Ti:Sapphire Laser (Spectra Physics Lasers, 1330 Terra Bella Avenue, PO Box 7013, Mountain View, CA 94039-7013, USA, 1994) Chap. 8.
- 17) H. Yonehara, T. Kasuga, O. Matsudo, T. Kinoshita, M. Hasumoto, J. Yamazaki, T. Katc and T. Yamakawa: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **32**, 3412 (1985).
- 18) E. Ishiguro, M. Suzui, J. Yamazaki, E. Nakamura, K. Sakai, O. Matsudo, N. Mizutani, K. Fukui and M. Watanabe: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2105 (1989).
- 19) H. Hama: Proceedings of the fourth international conference on synchrotron radiation sources and second Asian forum on synchrotron radiation, edited by M. Yoon and S. H. Nam (Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang, KyungBuk, Korea, 1996) p. 46.
- 20) ここでは、両者の繰返しが100 MHzの放射光とモードロックレーザーを併用した場合について言及した。しかし、たとえば、100 MHzの放射光と1 Hzのレーザーを併用したとしても、毎秒当たりの信号計数率の計算式には、やはり  $I_1 \times I_2 / 1 \text{ MHz}$  の項が生ずることを示すことができる。すなわち、2台の1 Hzのレーザーによる同期実験に比べて、片側に放射光を使用するかぎり、信号計数率が6桁落ちるという状況は変わらない。
- 21) 図5中では光パルス検出器が省略されている。
- 22) *Lambdachrome Laser Dyes*, edited by U. Brackmann (Lambda Physik GmbH, D-37079 Göttingen, Germany, 1994) p. 33.
- 23) M. Itoh, S. Hashimoto, S. Sakuragi and S. Kubota: *Solid State Commun.* **65**, 523 (1988).
- 24) A. A. Radzig and B. M. Smirnov: *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 31 (Springer-Verlag, Berlin, 1985) Chaps. 7.3 and 7.4.
- 25) J. Larsson, E. Mevel, R. Zerne, A. L'Huillier, C.-G. Wahlström and S. Svanberg: *J. Phys. B* **28**, L53 (1995).
- 26) L. Nahon, P. Morin, M. Larzillière and I. Nenner: *J. Chem. Phys.* **96**, 3628 (1992).
- 27) M. Ukai, K. Kameta, S. Machida, N. Kouchi, Y. Hatano and K. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **101**, 5743 (1994).
- 28) Y. Hikosaka, H. Hattori, T. Hikida and K. Mitsuke: *J. Chem. Phys.* **107**, 2950 (1997).
- 29) M. Mizutani, H. Niikura, A. Hiraya and K. Mitsuke: *J. Synchrotron Radiation*, submitted.
- 30) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966) p. 126.
- 31) J. Berkowitz and J. H. D. Eland: *J. Chem. Phys.* **67**, 2740 (1977).

## きいワード

### チタンサファイアレーザー

代表的な波長可変固体レーザー。媒質のチタンサファイア結晶は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の中に微量の  $\text{Ti}^{3+}$  イオンをドーブしたものである。励起と発振には  $\text{Ti}^{3+}$  の電子基底状態  ${}^2T_{2g}$  と電子励起状態  ${}^2E_g$  が関与する。これらの状態はヤーン・テラー効果（振電相互作用）によって原子核の熱振動モードと結合し、多くのいわゆるバイブロンック状態 (vibronic state) を形成する。光吸収で  ${}^2T_{2g}$  状態の低い振動準位帯から  ${}^2E_g$  状態の高い振動準位帯に遷移し、フォノン緩和により  ${}^2E_g$  状態の低い振動準位帯に蓄積される。ここから約  $3.2 \mu\text{s}$  の寿命で蛍光を発し、 ${}^2T_{2g}$  状態の高い振動準位帯に遷移するが、速やかにフォノン緩和するので反転分布が実現されレーザー発振が起こる。励起波長は  $450 \sim 580 \text{ nm}$  であり、発振波長は  $670 \sim 1080 \text{ nm}$  と近赤外の広い範囲に及ぶ。利得バンド幅が広いのでフェムト秒からピコ秒のパルスを発生することが可能。色素レーザーに代わる標準的な超短パルスレーザー光源としてさまざまな分野で利用されている。

### レーザー誘起蛍光分光

レーザー光で物質を特定の量子準位に励起し、放射される蛍光を検出することを原理とする分光法の総称。蛍光励起法と蛍光分光法に分けられる。蛍光励起法はレーザー光よりも長波長の蛍光の全強度またはその一部をレーザー波長の関数として測定する方法である。得られる蛍光励起スペクトルは吸収スペクトルに対応するが、蛍光励起法は通常の吸収法に比べて格段に高感度であり、電子基底状態の初期振動回転分布の解析や電子励起状態の振電準位の研究に用いられる。一方、蛍光分光法は特定の励起準位からの蛍光を分光器で分散して蛍光強度の波長分布を測定する方法で、得られる蛍光スペクトルから電子励起状態の分子構造の精密決定や電子基底状態の高振動状態の解析が可能となるばかりでなく、電子励起状態の分子内エネルギー緩和の情報を導き出すことができる。