



EUV-FEL と紫外フェムト秒レーザーを用いた光励起分子の超高速電子ダイナミクスの研究

小城吉寛 理化学研究所基幹研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1
鈴木俊法 理化学研究所基幹研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1
京都大学大学院理学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

要旨 SCSS とフェムト秒レーザーを同期させたポンプ-プローブ実験を紹介する。ピラジン分子の励起状態からピコ秒の時間スケールで起こる内部転換および項間交差を、時間分解光電子イメージング法により実時間観測した。

1. はじめに

時間分解光電子イメージング (Time-Resolved Photo-Electron Imaging; TRPEI) は、光励起された分子内部に起こる超高速電子ダイナミクスを観測する実験手法である¹⁾。第一のレーザーパルス (ポンプ光) で分子を光励起し、遅延時間を経た後に第二のレーザーパルス (プローブ光) で分子をイオン化し、放出される電子 (光電子) の3次元分布から分子の電子・振動状態を決定する。現在、紫外レーザーを用いた TRPEI の最高時間分解能は20 fs 程度に達している。TRPEI は希薄な気体試料 (分子線) を対象とするため、100 nJ/pulse 以上のパルスエネルギーが必要であり、このエネルギーが容易に得られる紫外 (UV) から深紫外域 (<200 nm) までの超短パルスレーザーが実験に用いられてきた。この波長領域の光は分子の光化学を研究するためのポンプ光として申し分ないが、プローブ光としては必ずしも十分でない。なぜなら、紫外域のプローブ光では基底電子状態まで緩和した分子を一光子でイオン化するには光子エネルギーが足りないからである。そこで、光化学の全容を解明するためには、真空紫外 (VUV) から極端紫外 (EUV) 域の超短パルスレーザーをプローブ光に用いた実験が望まれる。SCSS は10 μ J/pulse 以上の VUV・EUV 光を発生する有望な光源であり、我々はその TRPEI への応用を試みた。

ところで、SCSS の繰り返し周波数は最大60 Hz であり、現在主流となっている1 kHz の超高速レーザーと比べて2桁低い。したがって、SCSS の能力を最大限引き出すために、少ないレーザーショット数でも実験できる検出効率の高い装置が求められる。TRPEI 法は光イオン化で発生する電子を100%捕集する極限的な検出感度を持つ光電子分光法であり、この点で SCSS に適している。フェムト秒レーザーと FEL の同期実験については、既にヨー

ロッパ連合の自由電子レーザー (FEL) 施設 FLASH において、800 または400 nm のレーザーパルスと EUV FEL パルスを同期した実験が行われている。しかし、これらの固定波長の光だけでは、分子の光化学を研究することは難しい。我々は(1)波長可変紫外レーザーと FEL を同期し、(2)ピコ秒領域の光化学に焦点を合わせた、新しい研究領域を開く戦略を立てた²⁾。

2. 実験方法

SCSS は、通常電子ビームエネルギー250 MeV で運転され、51~61 nm の波長を発生する。この波長は、基底状態の分子までも簡単にイオン化することができ、例えば核酸塩基が UV 光を吸収した後に電子エネルギーを振動エネルギー (熱) に変換する過程の観測にも役立つ³⁾。しかし、51~61 nm の EUV 光を用いた場合、UV ポンプ光を入射しなくても、常に試料気体の分子がイオン化されることになるため、ポンプ-プローブ光電子信号を探すのが困難になる。そこで最初の実験として、160 MeV の電子エネルギーで SCSS を運転し161 nm を発生させた。161 nm (7.7 eV) の VUV 光は試料分子ピラジンのイオン化エネルギー (9.3 eV) に満たないため、ポンプ光とプローブ光の両方を吸収した分子しかイオン化されない。

UV フェムト秒レーザー光源は、チタンサファイア発振器、再生増幅器、光パラメトリック増幅器 (OPA) から構成される。発振器は FEL のマスタークロック (238 MHz) を分周した周波数79.3 MHz で発振し、その出力を1 kHz の再生増幅器で増幅し、最後に OPA で紫外域の波長まで変換する。1 kHz の出力パルスは、SCSS の発振周波数に同期させる目的で20 Hz に間引かれる。多くのパルスが無駄になるが、最も安定でかつ出力が高い唯一の選択肢として1 kHz の再生増幅器が採用されている。UV レー

ザーと SCSS のパルスタイミングは、SCSS が採用している SASE (Self-Amplification of Spontaneous Emission) 方式に特有な揺らぎに影響されるが、それでも約 1 ps 程度で安定している。

Fig. 1 に TRPEI 実験装置の概略図を示す。研究対象となったのはベンゼンによく似た分子ピラジンで、この蒸気を He ガスで希釈した混合気体をパルス分子線として装置に導入した。試料気体は真空への断熱膨張過程によって極低温 (回転温度は 10 K 程度、振動温度は振動モードにより異なるが数十 K と考えて良い) に冷却される。分子線に対して、UV (ポンプ) 光と VUV (プローブ) 光パルスを同期させて照射した。UV 光は真空ライン直前のレンズ ($f=1$ m) で緩やかに集光され、真空内の Al ミラーで反射された後、分子線に照射される。UV 光の波長は 324 nm または 260 nm を採用し、それぞれピラジンを S_1 または S_2 電子状態の振動基底準位付近に励起するのに用いた。遅延時間をおいた VUV 光により、これら光励起された励起状態または緩和後の電子状態にある分子をイオン化し、その際に放出された電子の 3 次元分布を静電場により加速し 2 次元検出器に投影した。検出器は直径 10 ミクロンの電子増倍管が集合したマイクロチャンネルプレート (MCP) と蛍光スクリーン、さらに CCD カメラで構成されている。

SCSS は SASE 方式であるため、エネルギーやスペクトルがパルスごとに揺らぐが、揺らぎに対して統計平均した 161 nm パルスのスペクトル半値全幅は約 0.1 eV であり TRPEI には問題とならなかった。一方、パルスエネル

ギーの揺らぎは条件によっては 20–50% に達し、励起状態の寿命を測定するために SCSS のビーム強度を観測してデータを補正する必要があった。SCSS の通常の出力では本実験には強度が高すぎるため、空気を媒質としたガスフィルターで $1 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 以下に減光し、さらにスリットで空間的に切ることで出力とビームサイズを調整した。UV 光と VUV 光の交差角度は約 1 度で、それらの直線偏光はいずれも検出器面に平行である。VUV 光は分子線上に正確に集光される必要があるが、その光軸は事実上固定されている。そこで、VUV 光に対して真空装置全体を XYZ 方向に微調整できるように工夫した。

3. 結果と考察

ポンプ光 324 nm でピラジンは一重項励起状態 S_1 の振動基底状態に励起される。**Fig. 2a** は、本研究で UV 光と VUV 光の遅延時間 Δt を変化させて測定されたピラジンイオン信号の時間プロファイルである。遅延時間ゼロで立ち上がり、時定数 $\tau=114$ ps の一次指数減衰の後、一定値を示している。この変化は、 S_1 状態がスピン状態を変化させて三重項状態 T_1 になる「項間交差」であり、 τ は過去の報告値 $110 \text{ ps}^{4,5)}$ と良く一致した。また、この信号の立ち上がり時間から UV 光と VUV 光の cross-correlation を概算すると 5 ps 以下との結論が得られた。**Fig. 2b** は、 $\Delta t=8, 58, 408$ ps で測定した光電子イメージである。励起直後 (8 ps) は、外周部に幾重かの輪が明瞭に現れているが、時間の経過とともに薄くなり 408 ps ではほぼ消失して

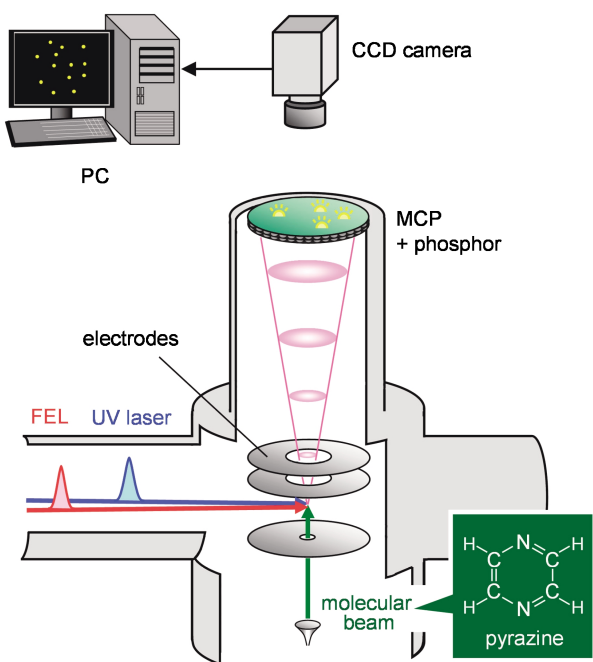


Fig. 1 Schematic experimental setup of time-resolved photoelectron imaging experiment.

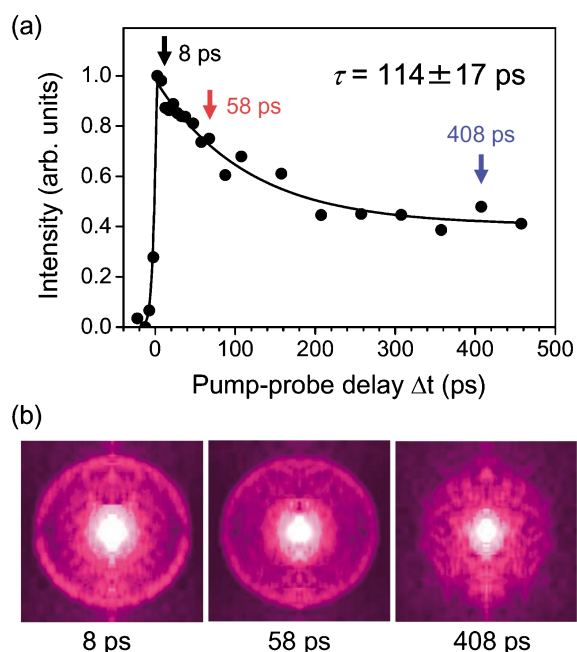


Fig. 2 (a) Time profile of the pyrazine ion signal. (b) Photoelectron images observed at different UV-pump - VUV-probe delay time.

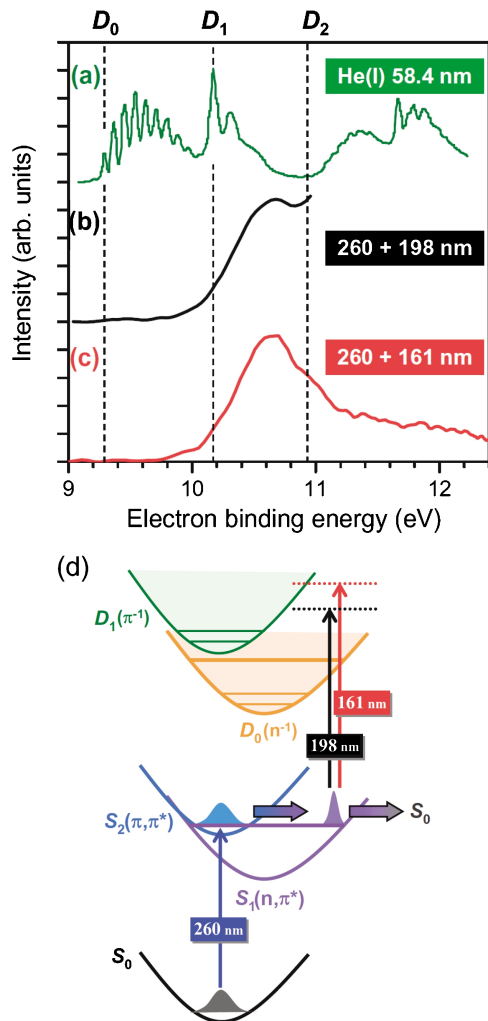


Fig. 3 Photoelectron kinetic energy distribution in (a) He(I) photoelectron spectroscopy of the ground-state pyrazine⁹⁾, (b) 260-nm UV pump and 198-nm DUV probe experiment⁶⁾, and (c) 260 nm UV pump and 161 nm VUV probe (this study)²⁾. (d) Schematic energy diagram of ionization process.

いる。これら画像の中心からの半径は光電子の速度に対応しており、輪は量子化されたピラジンカチオンの各振動状態への遷移を表す。この明瞭な輪は S_1 状態についてのみ現れる。

ポンプ光の波長260 nm ではピラジンは S_2 の振動基底状態付近に励起される。 S_2 は約23 fs で S_1 に内部転換し⁶⁾、次に S_1 は約22 ps で S_0 へ緩和する^{7,8)}。このポンプ光波長と161 nm のVUV光で測定された時間プロファイルは、この2段目に相当する $\tau = 20 \pm 3$ ps の一次指数減衰を示した。**Fig. 3c** は、 $\Delta t \approx 5$ ps で測定した光電子スペクトルで、横軸は電子結合エネルギー (Electron Binding Energy: EBE) である。**Fig. 3a** は、58.4 nm の真空紫外光源で測定された、基底状態からの一光子イオン化光電子スペクトルであり⁹⁾、各破線は、カチオンの3つの電子状態

D_0, D_1, D_2 が始まるエネルギーを示している。198 nm の深紫外レーザー光を用いた TRPEI 実験⁶⁾ のスペクトル (**Fig. 3b**) と今回のスペクトル (**Fig. 3c**) を比較すると、プローブ光を短波長にした利点が明らかである。198 nm では $EBE = 10.8$ eV でスペクトルが途切れてしまっているが、161 nm ではバンド構造全体が観測されている。 $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換で生じた S_1 分子は、電子エネルギーが低下した分の0.86 eV を振動エネルギーに変換して保存する。この高振動励起された S_1 分子は、Franck-Condon 原理に基づきカチオンの高振動励起状態にイオン化される。このため、 $D_0 \leftarrow S_1$ のイオン化が起こる場合であっても、そのスペクトルピークは同程度以上シフトする。その観点から今回のスペクトルを見てみると、観測されている分布は $D_0 \leftarrow S_1$ に由来することが明確に分かる。また198 nm 実験では明らかでなかったが、 D_1, D_2 へのイオン化遷移は D_0 に比べて殆ど無視できることが分かった。

本研究は、波長可変フェムト秒レーザーと FEL の同期実験によりピコ秒光化学反応研究が可能であることを明確に示している。我々は、今年度中に本来の目的である60 nm の EUV 光を用いた TRPEI を行い、電子励起状態から基底状態への電子緩和を含むダイナミクスの解明に挑戦したい考えである。なお、時間分解能に関しては、各 FEL パルス毎にジッターを決定し、測定データをソートするか¹⁰⁾、SCSS にフェムト秒レーザーを入射してシードすれば¹¹⁾ 高めることができる。ただし、XFEL ではシードが難しいため、SASE 方式の揺らぎの補正方法あるいは揺らぎに影響されない実験手法の開発が重要になると思われる。

謝辞

本研究は、XFEL 計画合同推進本部利用グループとの共同研究として行われました。また、SCSS 試験加速器運転グループの協力に感謝致します。

参考文献

- 1) T. Suzuki: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).
- 2) S. Y. Liu et al.: *Phys. Rev. A* **81**, 031403 (2010).
- 3) C. E. Crespo-Hernandez, et al.: *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).
- 4) D. B. McDonald, G. R. Fleming and S. A. Rice: *Chem. Phys.* **60**, 335 (1981).
- 5) M. Tsubouchi, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4500 (2001).
- 6) T. Horio et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10392 (2009).
- 7) I. Yamazaki, et al.: *Faraday Discuss.* **75**, 395 (1983).
- 8) L. Wang, H. Kohguchi and T. Suzuki: *Faraday Discuss.* **113**, 37 (1999).
- 9) C. Fridh: *Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.* **8** (1972) 101.
- 10) P. Johnsson et al.: *J. Phys. B* **42**, 134017 (2009).
- 11) G. Lambert et al.: *Nature Phys.* **4**, 296 (2008).

● 著者紹介 ●



小城吉寛

理化学研究所鈴木化学反応研究室協力研究員

E-mail: ogi@riken.jp

専門：化学反応動力学，レーザー分光学

【略歴】

1996年東京理科大学理学部卒業，2001年東京理科大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学），同年東京理科大学理学部助手，2006年理化学研究所基礎科学特別研究員，2009年より現職。



鈴木俊法

理化学研究所鈴木化学反応研究室主任研究員，京都大学大学院理学研究科教授

E-mail: t-suzuki@riken.jp,

suzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

専門：気相，液相の反応動力学

【略歴】

1984年東北大学理学部卒業，1988年東北大学大学院理学研究科博士課程修了，理学博士，2002年理化学研究所主任研究員（現職），2006年東京理科大学赤外自由電子レーザー研究センター客員教授（現職），2006年台湾国立交通大学客員教授（現職），2009年京都大学大学院理学研究科教授（現職）。

Study on ultrafast electronic dynamics of photo-excited molecules using EUV-FEL and UV femtosecond laser

Yoshihiro OGI

RIKEN Advanced Science Institute, 2-1 Hirosawa, Wako 351-0198, Japan

Toshinori SUZUKI

RIKEN Advanced Science Institute, 2-1 Hirosawa, Wako 351-0198, Japan
Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

Abstract Time-resolved photoelectron imaging using a femtosecond ultraviolet laser and the SCSS free electron laser is presented. Ultrafast internal conversion and intersystem crossing in pyrazine in a supersonic molecular beam were clearly observed in the time profiles of photoionization intensity and time-dependent photoelectron images.