

# 高次高調波を用いた時間分解光電子分光による分子ダイナミクス

関川太郎

北海道大学・大学院工学研究院・応用物理学部門

光電子分光は、光電効果により分子や固体の電子状態を調べる実験方法である。イオン化光源が超短パルスであれば電子状態のスナップショット（時間変化）を撮ることができ、時間分解光電子分光と呼ばれる。研究対象を分子にすると分子軌道の時間変化を観測することにより、光化学反応のダイナミクスがわかる。我々は、時間分解光電子分光用光源として高次高調波を利用する研究を行っている。高次高調波発生によりアト秒パルスを発生することも可能であり、電子状態の変化をこれまで以上の時間分解能でとらえることが可能となる。

我々は、時間分解光電子分光用光源として、高次高調波の単一次数と取り出す遅延時間補償分光器（図1）を開発し評価した[1,2]。高次高調波を分光実験に応用する場合、同軸に伝搬する強力な基本波や多数の高調波の分離が必要である。遅延時間補償分光器はパルス幅を伸ばさずに高次高調波の単一次数を選択する光学系であり、光電子分光に適した光学系である。我々の遅延時間補償分光器では、33 eVにおいて最短パルス幅は11 fsである。1秒間あたりの光量は、試料上で $7 \times 10^9$ 光子（繰り返し1 kHz）であり、小型シンクロトロン放射光に匹敵する光量である。

本講演では、高次高調波と遅延時間補償分光器を組み合わせて用いた場合に初めて得ることができる知見を中心に紹介する。その特徴は、1) 適度なスペクトル分解能をいかした超高速分光と2) 高光子エネルギーによる深い分子軌道へのアクセスである。1) については、高次高調波はアト秒分光の観点から注目を集めている。しかし、100 asパルスのスペクトル幅は18 eVにも及び、多原子分子の分子軌道を観測するのに適切かどうかは自明ではない。大きな分子では異なる分子軌道のエネルギー間隔はせいぜい数 eV である。むしろスペクトル幅を制限し、スペクトル情報から化学反応ダイナミクスへのアプローチもあるのではないだろうか。2) については、これまで紫外光をもちいて時間分解光電子分光の研究は行われてきた。分子が対象の場合、紫外光では励起状態にある電子のみイオン化される。一方、高エネルギーの光子をもちいると深い分子軌道の電子を観測することが可能となる。分子軌道のなかでも空間的に局在した軌道を観測すると、化学反応を起こした部位の知見を得ることができることが分かってきた。応用例として、共役ポリエン系である1,3-ブタジエン、その異性体である1,2-ブタジエン、シクロヘキサジエンの光化学反応ダイナミクスについて紹介する。

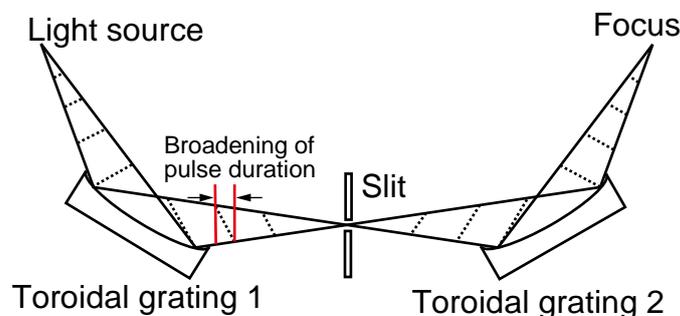


図1 時間遅延補償分光器

[1] M. Ito, Y. Kataoka, T. Okamoto, M. Yamashita, and T. Sekikawa, *Opt. Express* **18**, 6071 (2010).

[2] H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa, *Opt. Express* **20**, 3725 (2012).