

# 研 究 報 告 書

## 「高次高調波のコヒーレンスを利用した分子動画観測」

研究期間：平成20年3月～平成23年3月

研究者：板谷 治郎

### 1. 研究のねらい

高強度超短パルスレーザーを用いて発生される高次高調波は、真空紫外から軟 X 線にわたる短波長域での超短パルス光である。高次高調波は時空間コヒーレンスという他の短波長光源にない性質をもっているが、その起源は、発生過程における強レーザー場中での光電子波束のコヒーレントな運動にある。この光電子波束は物質波としてオングストロームスケールの波長を持っているため、強レーザー場中での光と電子のコヒーレンスを利用することによって、原子分子などの微小な系に対して超高速イメージング(分子動画)を実現出来る可能性がある。本研究の目的は、高次高調波の軟 X 線スペクトルの精密測定によって、分子内の電子構造に関する知見を得る実験手法を確立するための知見を得ることである。

### 2. 研究成果

高次高調波の発生機構は、(i)強レーザー場による原子分子のトンネルイオン化、(ii)光電子のレーザー電場による加速、そして(iii)原子分子への衝突、という一連の過程を段階的に取り込んだ「スリーステップモデル」によって広く理解されている。「強レーザー場近似(Strong Field Approximation)」に基づいている最も単純なスリーステップモデルは、高調波スペクトルの大局的な構造についての説明を与えることに成功しており、強レーザー場中の原子分子のイオン化過程や高次高調波発生を考えるうえでの標準的な枠組みとなっている。また、近年のいくつかの実験における解釈において、この近似モデルを利用した議論が行われた結果、高次高調波のスペクトルは、発生源である原子分子の外殻電子の空間構造あるいはダイナミクスを反映していることが示されている。

しかしこのモデルでは、多電子相関やクーロンポテンシャルによる電子波束の変形などの影響が無視されているため、高調波スペクトルから電子構造を再構築する一般的な手法は確立したとは言い難い状況である。このような状況を踏まえ、以下のような装置開発と実験的研究を行った。

- 高次高調波発生用ビームラインの建設
- 時間依存密度汎関数法による高次高調波発生のシミュレーション
- 赤外域における高強度極短パルスレーザー光源の開発

#### 【高次高調波発生用ビームラインの建設】

高次高調波を発生し、そのスペクトル強度と位相の精密計測を実現するために、大型真空チャンバー群からなる軟 X 線ビームラインを開発した。軟 X 線領域での位相計測を実現するためには、真空中に干渉計を配置する必要があり、光路長を 10nm 以下のオーダーで安定化する必要がある。その際に真空ポンプの振動が大きな問題となることを見出し、ポンプなどによって生じる振動が光路長に影響を与えないような構造をもつ真空装置を開発した。粗排気用スクロールポンプに対する振動対策としては、スクロールポンプを真空チャンバーの遠方に設置し、中間に大重量の振動ダンパーをおく構成とした。また、ターボ分子ポンプに対する振動対策として、真空チャンバーにベロースを介して接続する構造を考案した。さらに、真空チャンバー内の光学素子は、チャンバー外から支えられたブレッドボードに固定できる構造として、軟 X 線領域の干渉実験が可能な無振動真空プラットフォームを構築した。高次高調波の発生源としては、ピエゾ素子駆動によって繰り返し 1kHz 動作が可能なパルスバルブを開発し、良好な動作結果を得た。

高次高調波のスペクトル測定のためには、軟 X 線 CGD カメラを用いた軟 X 線分光器を開

発した。この分光器の特徴は、二次元検出器を用いることによって空間分解された軟 X 線スペクトルを測定できることである。これによって、二つの高調波ビームを同時に発生したときに得られる軟 X 線干渉を、空間軸上に現れるフリンジとして検出することが可能であり、高調波の相対位相測定が可能となる。図2に得られた高次高調波スペクトルの例を示す。検出器上での高調波のビームサイズは約 5mm(半値全幅)であり、CCD のピクセル数としては 500 ピクセルに相当する。そのため、干渉縞を計測するために十分な空間分解能があることが確認できた。

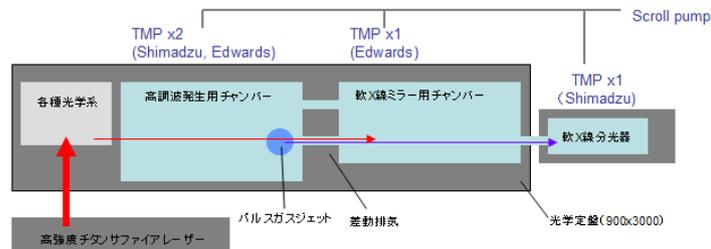


図1(左): 高次高調波発生用ビームライン(全長4m)の模式図。大型真空チャンバー二台が架台で支持され、光学素子を設置するために内部におかれた定盤は、真空チャンバー下の光学定盤によって支持されて、振動の影響を受けない構造となっている。

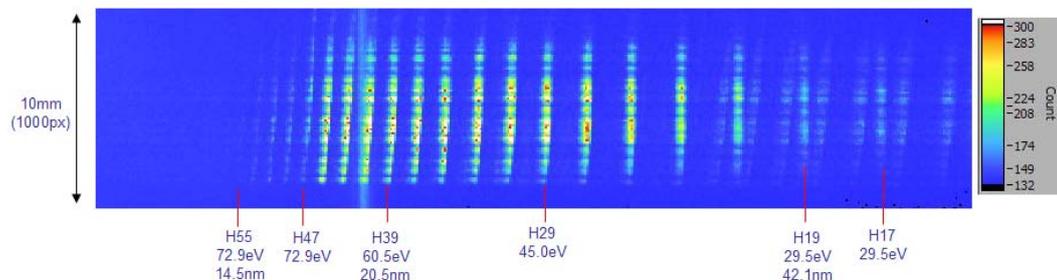


図2: 観測された高次高調波の軟 X 線スペクトル(Neon, 3atm)。横軸は光子エネルギーで、縦軸は空間に相当する。光子エネルギー73 eV までの高調波を確認できた。

### 【時間依存密度汎関数法による高次高調波発生シミュレーション】

高次高調波の軟X線スペクトルから、発生源である分子の電子構造についての知見を得るためには、高調波を定量的に理解するためのモデルを構築する必要がある。特に、分子軌道をつじつまのあった形で導入して、一電子近似やクーロンポテンシャルの無視といった実際の系には適用しがたい単純化をさけるためには、多電子相関をとりいれた時間発展シミュレーションを行うことが望ましい。このような観点から、多電子相関を比較的高い精度で再現できる密度汎関数法に基づいたシミュレーションコードを開発し、配向分子からの高次高調波発生過程についての計算を行った。本シミュレーションによって、基底状態に関しては高い精度で分子軌道のイオン化ポテンシャルを再現出来た(図3)。これらの分子軌道を初期状態としてシミュレーションを実施することにより、分子軌道の形状を考慮しながら self-consistentな時間発展を計算することが初めて可能となった。また、シミュレーションで得られた高調波スペクトルは、プラトーとカットオフと呼ばれる構造をよく再現していることと、 $N_2$  分子の配向方向に依存したスペクトル形状の変化が確認できた(図4)。

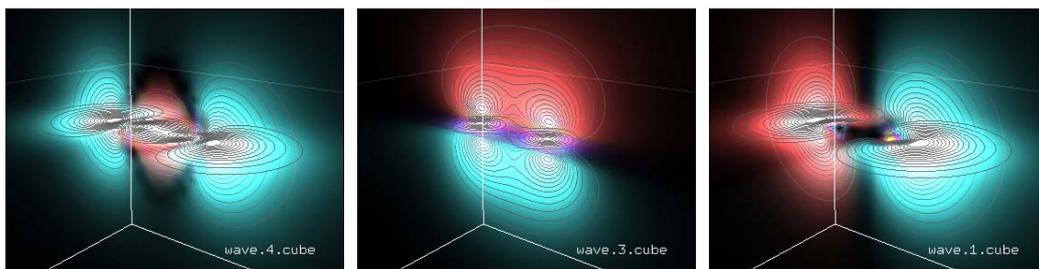


図3: シミュレーションで得られた $N_2$ 分子の基底状態における軌道波動関数。(左)最外殻電

子軌道(HOMO,  $I_p=10.70$  eV), (中)最外殻の一つ下の分子軌道(HOMO-1y,  $I_p=12.28$ eV), (右)最外殻の二つ下の分子軌道(HOMO-2,  $I_p=12.75$ eV).

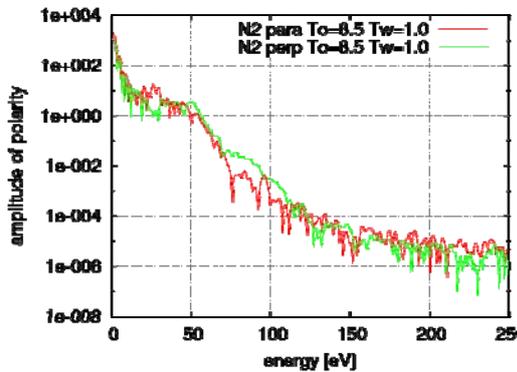


図4:シミュレーションで得られた N2 分子から発生する高次高調波の双極子スペクトル. 赤線は分子が電場に平行方向に配向した場合で, 緑線は垂直方向に配向した場合に相当する. 光子エネルギー60~100eV 付近のプラトー領域において, 顕著は配向依存性が見られる.

### 【赤外域における高強度極短パルスレーザー光源の開発】

中心波長 800nm のチタンサファイアレーザーによって配向分子からの高次高調波を発生する場合, 二つの問題がある. 一つは, 高調波のカットオフに相当する光子エネルギーが 100eV 以下であるため, 再衝突する電子のドブロイ波長が 0.1nm 以上となり, サブオングストロームスケールの電子構造に関する情報を得ることができない. また, パルス幅が通常30fs前後であるため, トンネルイオン化によって誘起される分子振動が, 高調波スペクトルに含まれる構造情報を平均化してしまう恐れがある. 800nm より長波長における極短パルス(パルス幅<10fs)で, 搬送波法絡線位相(CEP)の安定化した高強度超短パルスレーザーを実現出来れば, 高調波のカットオフ光子エネルギーはレーザー波長の二乗に比例して増大することから, 大きなブレークスルーにつながることを期待出来る.

以上の観点から, 赤外域における光パラメトリック増幅レーザー(OPCPA)の可能性を検討した結果, BIBO 結晶を非線形媒質とすることによって赤外域で1オクターブを越える超広帯域増幅が可能であることを見出した. 本手法の新規な点は, 通常の光パラメトリック増幅では広帯域化のために非平行配置をとるのに対して, ポンプ光とシグナル光・アイドラー光がほぼ平行な配置として, ポンプ光の波長を, シグナル光の群速度分散がゼロとなるよう条件にしたことである. この結果, 位相不整合は周波数の三次まで打ち消し合うため, 1オクターブを超える非常に広帯域なパラメトリック増幅が可能となる.

このような知見にもとづき, 本手法の原理実証の実験を行った. まず, チタンサファイア再生増幅器からの出力を希ガス充填されたセルに導入し, ファイラメンテーションによって広帯域の可視~近赤外光を発生した. この出力をチャープミラーで分散補償し, BBO 結晶中で差周波発生を行うことによって, 赤外域の白色光を発生した. このシード光を, チタンサファイア増幅器からの 800nm パルス光をポンプ光として, BIBO 結晶中でパラメトリック増幅した.

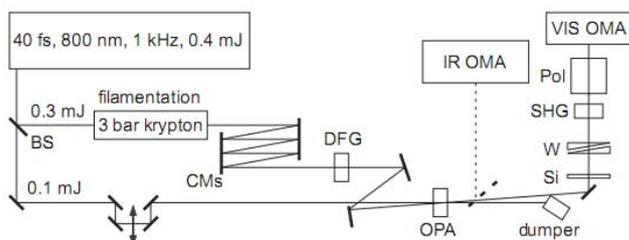


図5: BIBO 結晶を用いたオクターブ・光パラメトリック増幅実験の配置図. CM: チャープ補償ミラー, DFG: 差周波発生, OPA: BIBO 結晶による超広帯域パラメトリック増幅. 図右端は f-to-2f 干渉計であり, Si 窓で赤外光を選択した後, SHF をとり, 分光器で短波長側を測定する.

その結果, 波長域 1.1~2.2  $\mu$ m をカバーしながら, パルスエネルギー 10  $\mu$ J まで増幅することに成功した. この出力光は, 差周波発生を起源としているため, CEP が受動的に安定化している. それを確認するために被増幅光を f-to-2f 干渉計に導入し, 干渉光のスペクトルを測定した. f-to-2f 干渉計は, 広帯域スペクトルの長波長側で二倍波発生を行い, 短波長側の基本波と干渉させることによって, その干渉縞から CEP を測定するものである. 図6に

示したように、フィードバックのない状態で200秒以上にわたって安定した CEP での増幅が実現していることが確認できた。また、得られた被増幅パルスのスペクトルに対してフーリエ限界を仮定するとパルス幅としては6.8 fsとなるが、これは中心波長1.5  $\mu\text{m}$ の1.2サイクルに相当する。また、一般的な f-to-2f 干渉計では、被測定パルスを一旦広帯域化してから二倍波発生を行うため、強度揺らぎが位相揺らぎにつながるという問題があった。本手法では、1オクターブを越える超広帯域増幅を実現出来たため、広帯域化せずに CEP を測定できるため、今後より精密な CEP 制御が可能になると考えられる。

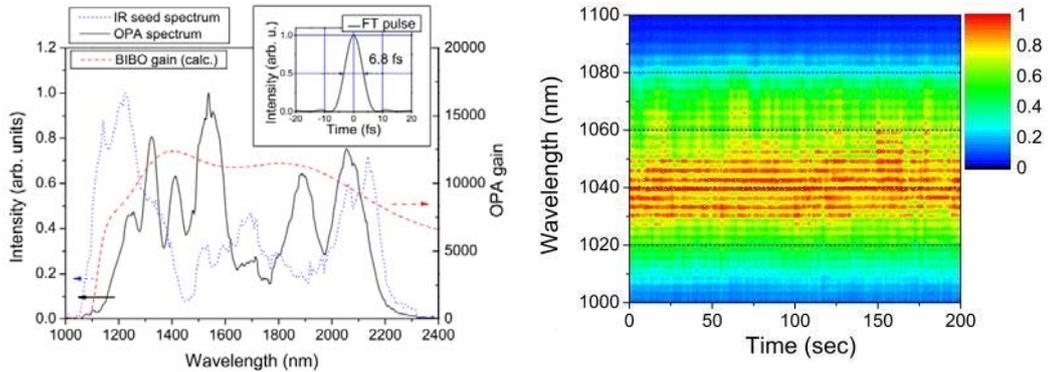


図6: (左)BIBO 結晶による OPA で得られた被増幅パルスのスペクトル(黒線), シード光のスペクトル(青点線), 計算によるパラメトリックゲイン(赤破線)。挿入図は、被増幅パルスのスペクトルから計算される最短パルスの強度波形。(右)200sec にわたって測定した f-to-2f 干渉計のスペクトログラム。フリーランでフリッジ位置が一定であることから、CEP が受動的に安定化していることがわかる。

### 3. 今後の展開

まず、高強度レーザー光を二分割して配向分子からの高次高調波の干渉実験を行い、高調波のスペクトル位相が分子配向と強レーザー場の電場強度にどのように依存するかを系統的に観測する。得られたスペクトル強度と位相を、密度汎関数法によるシミュレーションと比較することにより、分子軌道の形状、あるいは、異なる分子軌道からの高調波の寄与に関する情報がどの程度得られるかを詳細に検討する。シミュレーションに関しては、これまではすべての電子相関を含めた計算を行っていたが、電子相関を計算機上で ON/OFF することによって電子相関が高調波スペクトルにどのような影響を与えるかを検討して、実験の指針としたい。赤外 OPA に関しては、既存レーザーをベースにしながら開発をすすめ、高い光子エネルギー領域(>100 eV)での高次高調波発生実験を行い、分子軌道のサブオングストロームスケールの電子構造に関する知見を得ることを目指す。

### 4. 自己評価

高次高調波を発生し観測するビームラインを建設するという大目標はある程度達成できたと考えている。本研究の目標は、高強度レーザーをベースとして「分子動画」という新技術に挑戦することであり、そのためには実験結果と理論を比較することが不可欠である。この点に関しても、現時点でもっとも現実的と考えられる時間依存密度汎関数法によるシミュレーションを開発し、配向分子からの高調波のスペクトルを計算する目処が付いた。軟 X 線ビームラインという大きな装置を設計段階から一人で立ち上げる作業は、予想以上に困難であり、想定以上に時間がかかってしまったが、その分、柔軟に実験できるプラットフォームを構築することができた。赤外域における新型光源の開発は当初の計画には入っていなかったが、研究途中において必要性を痛感して着手した結果、予想以上に良い結果を得ることが出来た。

### 5. 研究総括の見解

高次高調波の軟 X 線スペクトルの精密測定によって、多電子相関やクーロンポテンシャルによる電子波束の変形などの影響を考慮した分子内の電子構造に関する知見を得る実験手

法を確立することを目指した。本研究では赤外域における高強度極短パルスレーザー光源の開発を行い、時間依存密度汎関数法による高次高調波発生シミュレーションを可能にした。

主たる成果は次の3点である。

- 1) 高次高調波発生用ビームラインの建設: 高次高調波のスペクトル強度と相対位相を精密に測定可能な、大型真空チャンバー群からなる軟X線ビームラインの開発に成功した。
- 2) 赤外域における高強度極短パルスレーザー光源の開発: 光パラメトリック増幅レーザーにてBIBO結晶を非線形媒質とすることによって赤外域で1オクターブを越える超広帯域増幅を実現し、波長域1.1~2.2  $\mu\text{m}$ をカバーしながら、パルスエネルギー10  $\mu\text{J}$ まで増幅することに成功した。
- 3) 時間依存密度汎関数法による高次高調波発生シミュレーション手法の開発: 多電子相関をとりいれた時間発展シミュレーション手法を開発し、基底状態に関して高い精度で分子軌道のイオン化ポテンシャル再現が可能となった。

開発した装置では、1オクターブを越える超広帯域増幅を実現出来たため、広帯域化せずに搬送波法絡線位相(CEP)を測定でき、精密な CEP 制御が可能になる。また、シミュレーションでは分子軌道の形状を考慮しながら self-consistent な時間発展を計算することが初めて可能となっている。実験結果で得られるスペクトル強度、位相と、時間依存密度汎関数法シミュレーションとにより、実験結果と理論と合致した分子軌道の形状、あるいは、異なる分子軌道からの高調波の寄与に関する情報取得に目処をつけたのは大きな成果である。

今後、より高い光子エネルギー領域(>100 eV)での高次高調波発生、電子相関の高調波スペクトルへの影響解析などを実現し、分子軌道のサブオングストロームスケールの電子構造解析まで発展することを期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	板谷治郎, 「高強度場近似と高次高調波」, レーザー研究, 36(1), p.332 (2008).
2.	板谷治郎, 沖本洋一, 腰原伸也, 「海外における超高速光誘起相転移研究の現状と観測装置」, レーザー研究, 36(6), p.332 (2008).
3.	板谷治郎, 「高次高調波による分子軌道イメージング」, 応用物理, 78(2), p.118 (2009).
4.	N. Ishii, K. Kitano, T. Kanai, S. Watanabe, and J. Itatani, "Carrier-envelope-phase-preserving, octave-spanning optical parametric amplification in the infrared based on BiB3O6 pumped by 800-nm femtosecond laser pulses," accepted in Applied Physics Express (2010/12).

### (2) その他(主要な学会発表, 受賞, 著作物等)

#### 【主要な学会発表】

[1] "Ultrafast Gifantic Photo-Response in Charge-Ordered Organic Salt (EDO-TTF)2PF6 on 10-fs time scales", J. Itatani, M. Rini, A. Cavalleri, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, X. Shao, H. Yamochi, G. Saito, R. W. Schoenlein, XVI Conference on Ultrafast Phenomena, Stresa, Italy (June 2008).

[2] 「高次高調波を用いたナノスケールイメージング」, 板谷治郎, 第5回超高速エレクトロニクス研究会, 千歳(2008年8月)(招待講演).

[3] 「コヒーレント分子動画のための高次高調波ビームラインの開発」, 板谷治郎, 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学(2009年3月).

[4] 「10フェムト秒分光で探る強相関物質(EDO-TTF)2PF6の超高速光誘起相転移」, 板谷治郎, レーザー学会第29回年次大会, 愛媛大学(2009年3月)(招待講演)

[5] "Molecular orbital imaging using lasers", J. Itatani, 第4回日仏先端科学シンポジウム,

Poitier, France(2010年1月)(招待講演).

[6] 「コヒーレント分子動画のための高次高調波ビームラインの開発(II)」, 板谷治郎, 第57回応用物理学関係連合講演会, 東海大学(2010年3月).

[7] “Generation of ultrashort-pulse soft x-ray by high intensity laser and its applications”, 板谷治郎, 日本物理学会 2009年秋季大会, 岡山大学(2010年3月)(招待講演).

[8] 「超短パルス光による赤外差周波光発生と赤外広帯域パラメトリック蛍光の観測」, 石井順久, 北野健太, 金井輝人, 渡部俊太郎, 板谷治郎, 長崎大学(2010年9月).

#### 【著作物等】

[1] 「光誘起相転移に有用な超高速分光実験手法の開発」板谷治郎, 「動的構造解析技術と非平衡物質開発の最前線」腰原伸也編(シーエムシー出版, 2009年).

[2] 「高次高調波を用いた分子イメージング実験手法の現状と展望」板谷治郎, 「光科学研究の最前線」(強光子場科学懇談会, 2009年).