

高次高調波とアト秒科学

緑川克美

理化学研究所 基幹研究所エクストリームフォトリクスグループ

最初の報告から 20 年が過ぎて高次高調波の研究は、その物理的機構の解明から、軟 X 線領域のコヒーレント光源の開発、そしてアト秒科学へと進展してきた。高調波の発生は、光電場の 1 サイクルの中で起こる電子のトンネル電離とそれに引き続く電子加速そして輻射再結合過程を原理としており、アト秒オーダーの時間スケール内で生じる光と電子の相互作用に関して極めて興味深い様々な物理現象を具現化してくれる。その発生は、紫外から軟 X 線領域の超広帯域にわたってコヒーレントな光を発生するという極めて魅力的な光源を提供するのみならず、その発生過程を用いて原子や分子内の量子ダイナミクスをアト秒精度で観測する手段をも提供するユニークな現象でもある。本講義では、高次高調波によるアト秒パルスの発生とそれを利用した原子・分子のアト秒量子ダイナミクスの観測に関して、発生の基礎から著者らによる最近の成果まで解説する。

1. はじめに

高次高調波は、極端紫外から軟X線（以下 XUV）領域において非線形光学現象を引き起こすことができるような強力なアト秒パルスを生じ可能な唯一の光源であるばかりでなく^{1,2)}、高次高調波の発生自体が原子・分子内で起こるアト秒領域の超高速現象の観測を可能とする非常にユニークな物理現象でもある。

高次高調波の研究は、その発生の報告がなされた当初は、主に発生の物理的機構を解明する研究が主流であったが、その後 XUV 領域のコヒーレント光源としての開発³⁾、そして近年はアト秒科学へと発展してきた^{4,5)}。アト秒パルスの発生は、言い換えれば光電場中での電子の量子軌道を制御することであり、励起レーザーの強度、位相、偏光あるいは波長を精密に制御する技術が必要とされ、チャープミラーや励起レーザー光の絶対位相制御等のフェムト秒レーザーの制御技術を技術的基盤として進展してきた。その結果、最近では 80 as のパルス発生も報告されている。これと平行して、高調波の発生過程の主役をなしている再結合電子に注目して、これを直接的に利用して高調波発生媒質である原子・分子の量子ダイナミクスをアト秒の精度で観測しようとする研究も盛んで、アト秒科学の大きな領域をなしている。一方、高次高調波を波長変換法としてみれば、一段の変換で紫外から軟 X 線にもわたる超広帯域のコヒーレント光が発生できることは驚異的であり、このことがアト秒パルスやパルス列の発生を可能にしているが、高調波のもう一つの特徴であるこの超広帯域性やアト秒パルス列の利用に関しては、時間領域での単一アト秒パルスの応用に比べて、一般にはあまり注目されていない。しかし、これらを積極的に用いることにより XUV 領域の新しい量子制御法や分光法も開拓されつつある。

2. 高次高調波

2.1 高調波発生の原理

原子や分子にレーザー光を照射すると、電子は光電場により励振される。この時、電子のもつ振動運動のエネルギー、すなわちポンドロモティブエネルギー U_p は光強度に比例し、周波数の 2 乗に反比例する。レーザー強度があまり大きくない場合は、電子の振動のエネルギーは光電場に戻されるが、レーザー強度が大きくなり 10^{13} W/cm^2 を上回るようになると、多数の光子を同時に吸収して電離する多光子電離⁶⁾が起こる。さらにレーザー強度が大きくなり $U_p > I_p$ （イオン化エネルギー）となると、光電場によりクーロンポテンシャルが大きく歪められ、トンネル電離と呼ばれる現象がおこる。

このときレーザー強度を適当に調整すると、トンネル電離で生成された自由電子は、光電場に捕

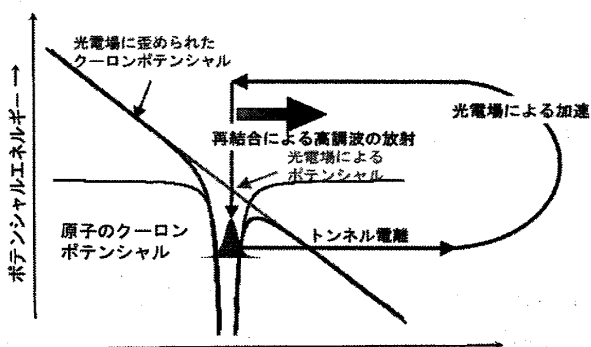


図1 高次高調波の原理：3段階モデル。

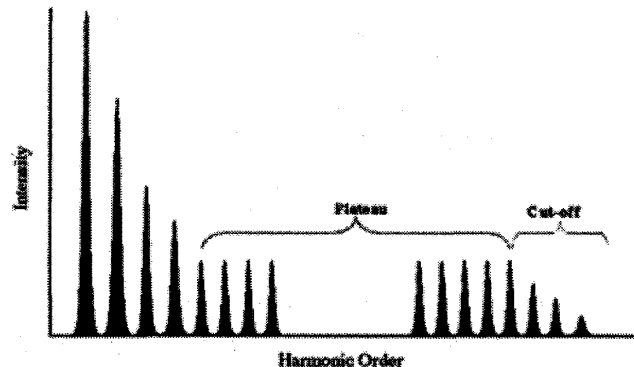


図2 高次高調波のスペクトル分布

らえられ加速されるが、光電場は正弦波なので半周期後には、その電場の向きが逆になり、電子は向きを変えて元の原子核の方向に加速され戻ってくる。そして、ある確率で元の原子と再結合し、光電場から得た運動エネルギーとイオン化エネルギーの和にほぼ等しいエネルギーを高調波として放出する。この半古典的な描像は、3ステップモデル⁶⁾といわれ1992年にP. Corkumによって提唱された。このモデルを図1に示す。

典型的な高調波のスペクトル分布を図2に示す。高調波強度は、初めの数次においては指数関数的に減少するが、媒質のイオン化エネルギーに対応する波長付近から、いわゆるカットオフ波長近傍までは、次数の増加にもかかわらずあまり減少しない。この領域はプラトーと呼ばれ、このプラトーの形成が高次高調波の最も重要な特徴であり、従来の摂動論的解釈では説明できない。

カットオフ波長、すなわち放射される高調波の最大エネルギー $E_{\max}$ は次式で表される。

$$E_{\max} = I_p + 3.2U_p \quad (1)$$

ここで、 I_p は媒質のイオン化エネルギーで、 U_p [eV]は前述のポンデロモータイプエネルギーである。 U_p [eV]は、次式で表されるように振動電場中での電子の平均運動エネルギーであり、レーザー強度 I [W/cm²]に比例し、波長 λ [μ m]の自乗に比例する。

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2} = 9.3 \times 10^{-14} I \lambda^2 \quad [\text{eV}] \quad (2)$$

ここで、 e と m はそれぞれ電子の素電荷と質量で、 E_0 と ω はレーザー光の電場と周波数である。

例えば、He原子中に波長800 nmのレーザー光を、約 10^{15} W/cm²に集光すると、再結合時のエネルギーは約210 eVになり、6 nmまでのコヒーレント軟X線が得られる。

量子論的には、時間依存のシュレジンガー方程式(TDSE: Time dependent Schrödinger Equation)を数値的に解くことにより基本的な性質は解明できるが、実験値と比較するには媒質中での伝搬を含めたマクロスコピックな効果を取り入れる必要があり、膨大な計算機のパワーを必要とする。そこで、TDSEを解析的に解くにあたって、Lewensteinらはつぎのような仮定を設けた：(i) 最外殻の一電子のみが高調波発生に関与する (SAE: single active electron 近似)、(ii) 基底状態と連続状態のみの2準位系とする、(iii)イオン化による基底状態の枯渇を無視する、(iv)連続状態では電子波束はクーロンポテンシャルの影響を受けない。この結果、(3)式のように明快な形式で時間依存の双極子モーメントが記述でき、これをフーリエ変換したものが高次高調波スペクトルとなる。

$$x(t) = i \int_0^\infty d\tau \left(\frac{\pi}{\varepsilon + i\tau/2} \right)^{3/2} d_x^*(p_{st}(t, \tau) - A_x(t)) E(t - \tau) \exp[-iS_{st}(t, \tau)] \\ \times d_x(p_{st}(t, \tau) - A_x(t - \tau)) + c.c. \quad (3)$$

ここで第1項は、量子波束の拡がりの効果で、第2項以降はそれぞれ(右から)基底状態から連続状態への遷移双極子要素(d^*)、連続状態での自由電子の運動(S_{st})、そして連続状態から基底状態への遷移双極子要素(d)をあらわしており、これは3ステップモデル(three-step model)そのもので

あることが理解できる。なお、 $A(t)$ はレーザー電場 $E(t)$ のベクトルポテンシャルである。これがいわゆる Lewenstein による強電場近似(SFA: strong field approximation)モデル⁷⁾である。第1項は、トンネル電離した電子が再結合するまでの基本波レーザー電場中での軌道運動時間 τ に依存しており、基本波波長が長くなると波束の拡がりも大きくなり発生効率が減少する。

2.2 発生方法

実験的には、真空容器内に設置されたガスジェットあるいはガスセル中に、フェムト秒の励起レーザーをイオン化限界程度の強度で集光照射することにより、励起レーザーと同軸方向に高次高調波が放射される。高次高調波の発生は、非線形波長変換に基づくため、一般には、そのコヒーレンスは励起光のそれを受け継いでいるものと考えられている。しかし、非線形結晶等を利用した低次の非線形変換とは異なり、高次高調波の発生過程では、その原子非線形分極の位相は、(3)式の連続状態での電子波束の運動に依存し、次式で表せる。

$$\Phi_q = -S_{st} \sim -\alpha_q I_0 \quad (4)$$

このため励起光強度が大きく変化する焦点近傍では、長い相互作用長にわたって位相整合を満たすことは困難となり、結果的にコヒーレンスが劣化する。

非線形波長変換を効率良く行うためには、位相整合条件を満たすことが不可欠である。高次高調波の場合は、位相整合を満たすために考慮すべき要因は、媒質による位相不整合量 Δk_{med} 、励起光の集光あるいは伝搬に伴う幾何学的位相不整合量 Δk_{geo} 、それと高次高調波に特有な励起光強度に依存する原子双極子位相 (atomic phase) 不整合量 Δk_{dip} および自由電子による位相不整合量 Δk_{fe} である。Tight Focusing の条件下では、焦点近傍で特に Δk_{geo} と Δk_{dip} が大きく変化する。このため Tight Focusing の条件下では、光軸方向にそって長く位相整合を満たすことは困難である。

これに対して高強度フェムト秒レーザーを中空ファイバーやセルフチャネリングによりガイドングすることにより、位相整合条件を長い相互作用長に互って満足する状態を作り出せることが提案され、変換効率が大幅に改善された。その結果、位相整合により高調波のビーム品質や空間コヒーレンスも大きく改善されることが明らかになった。図3に中空ファイバーとセルフチャネリングによって得られた高調波スペクトルを示す。通常の高次高調波のスペクトル分布とは大きく異

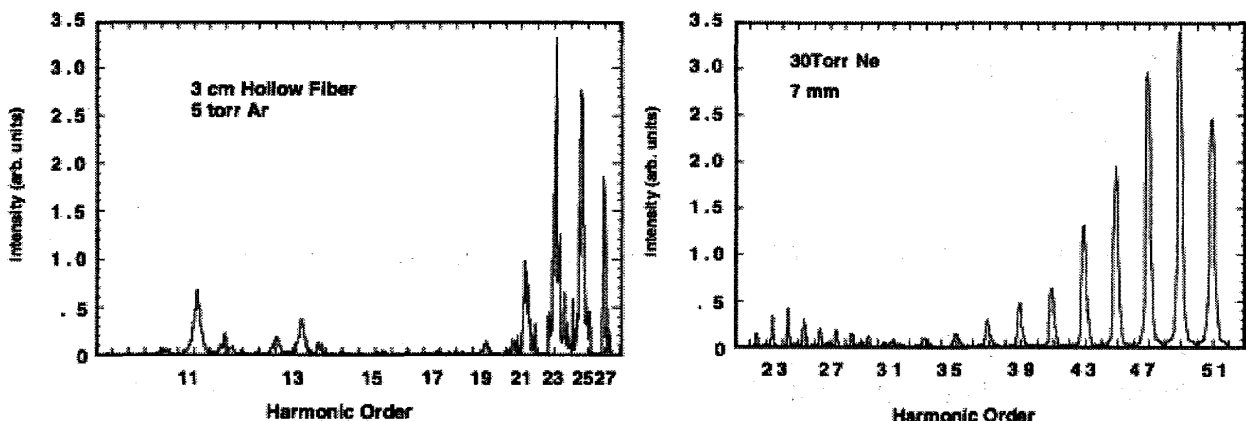


図3 中空ファイバー(左)と自己チャネリング(右)を用いて得られた高調波分布。

なり、位相整合条件が満たされた波長領域のスペクトルが大きく増加していることがわかる。

2.3 高出力化

位相整合の研究により、高次高調波の発生効率は大幅に増大したが、それらの実験では、もともとの励起レーザーエネルギーが数mJ程度であるため、出力エネルギーはせいぜいnJ程度であった。高調波のエネルギーをさらに増大させるためには、励起エネルギーを十分投入可能な光学配置と希ガス媒質の供給法において更なる工夫が必要であった。確かに、中空ファイバーは、波長による伝搬速度の差と媒質の分散を相殺し、位相整合条件を満たすことはできるが、現実的には入射端におけるファイバーの損傷により5 mJを上回るような大きな励起エネルギーを注入することはできない。そこで、長焦点のレンズで励起光を緩やかに集光することにより、位相整合を満たしつつ励起体積を増加する方式が考案された。

中空ファイバーや Loose Focusing の場合、相互作用領域での基本波強度はほぼ一定とみなせるので、原子双極子モーメント D_q も光軸方向では一定であると仮定できる。したがって自己吸収のある場合、吸収長およびコヒーレント長、相互作用長をそれぞれ L_{abs} 、 L_{coh} 、 L とおくと、高調波出力 E_q は、(5) 式で表せる。

$$E_q = \frac{AN_0^2 |D_q|^2}{(1/2L_{abs})^2 + (\pi/L_{coh})^2} [1 + \exp(-L/L_{abs}) - 2\cos(\pi L/L_{coh})\exp(-L/2L_{abs})] \quad (5)$$

ここで A は、発生部の断面積である。上式から巨視的な媒質の最適条件として $L > 3L_{abs}$ 、 $L_{coh} > 5L_{abs}$ が導かれる。

位相整合条件下 ($\Delta k = 0$) では、自己吸収を無視すると高調波の出力 E_q は (5) 式より、 $E_q = (A : \text{断面積}) \times (P : \text{圧力})^2 \times (L : \text{相互作用長})^2$ と書けることがわかる。しかし、実際には、希ガス媒質による自己吸収があるので PL 積は、前に述べたように吸収長の数倍程度に最適値が存在する。したがって、出力を増大させるためには断面積を増加しなければならない。すなわち、焦点におけるスポットサイズを大きくしなければならないことがわかる。一般に、レーザー光の空間形状はガウス型をしているので、スポットサイズ w_0 を大きくするとレーリー長 $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ が増加し、焦点近傍における波面の位相 (Gouy Phase) 変化は小さくなる。このため q 次高調波の幾何学的位相不整合量も次式にしたがって減少する。

$$\Delta k_{gom} = q \frac{1}{z_R \left(1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right)} \quad (6)$$

ここでは、励起レーザー光の波面の位相変化に比べて高次高調波の位相変化は小さいので無視している。

本方式では、励起光の集光に伴う正の幾何学的位相不整合量とガス媒質の分散による負の位相不整合量を相殺して位相整合条件を満たすようにしているので、Gouy Phase が小さくなると媒質の圧力 P を減らさなければならない。この圧力減少による高調波出力の減少を補うためには、圧力に

反比例して相互作用長を大きくする必要がある。結果的には PL 積は一定値となり、励起断面積に比例して注入エネルギーを増加することが可能になる。

圧力を下げて相互作用長を増加させることは、工学的にも2つの大きな利点を含んでいる。まず一つには、相互作用長が長いほど高調波のビーム広がり小さくなり輝度が向上することである。二つ目は、ガスセルのピンホールからのガス排出量が少なくなり排気ポンプの負担が減少することにある。自己吸収の大きな高次高調波では、実際に、励起レーザーの繰り返し速度を増加させ、平均出力を上げようとすると残留ガスによる吸収が非常に大きな問題になってくるが、本方式では定常ガスセルを用いているので、この問題を回避できる。

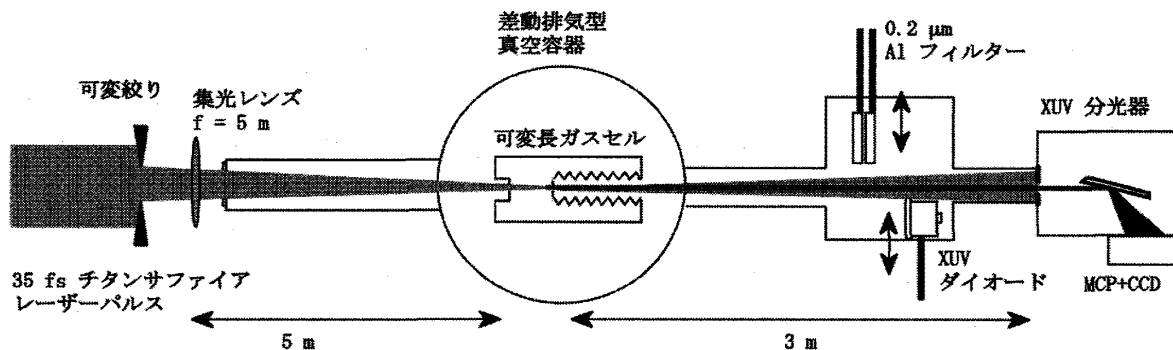


図4 Loose focus を用いた高出力高次高調波発生装置

以上のような高出力化の指針にそって開発された装置が図4である。実験では、エネルギー20 mJ、パルス幅 35 fs のチタンサファイアレーザー光 (800 nm) を基本波として、2 Torr の Ar を封入した相互作用長 10 cm のガスセルに入射している。集光レンズの焦点距離は 5 m で、ガスセルの入射側ピンホールの近傍に集光する。出射側ピンホールの位置を変化させることにより相互作用長を数ミリから 150 ミリ程度まで変えることができる。残留ガスによる吸収損失を避けるためピンホールの外側はターボ分子ポンプで差動排気され、約 10^{-4} Torr 以下に保たれる。高調波信号は、ガスセルから約 3 m 離れた位置に設置された斜入射分光器で分光し、マイクロチャネルプレートと組み合わせた蛍光スクリーンの画像を CCD カメラで撮影することにより検出される。

図5に観測された2次元スペクトルと27次高調波の空間形状を示す。位相整合と自己吸収の相乗効果により、27次を中心に5本程度の輝度の高い高調波のみが観測されており、通常の高調波分布とは大きく異なっている。また、2次元の空間形状もほぼ理想的なガウス型になっていることから、空間的な位相整合が満足されていることがわかる。このとき27次高調波 (波長 29.6 nm) のエネルギーは最大で 330 nJ であり、変換効率は 1.5×10^{-5} に達している。

これまで Ar を媒質とした場合について議論してきたが、媒質を変えることにより高調波の波長域は異なってくる。Xe は Ar に比べて原子双極子モーメントが大きいので変換効率は増加するが、

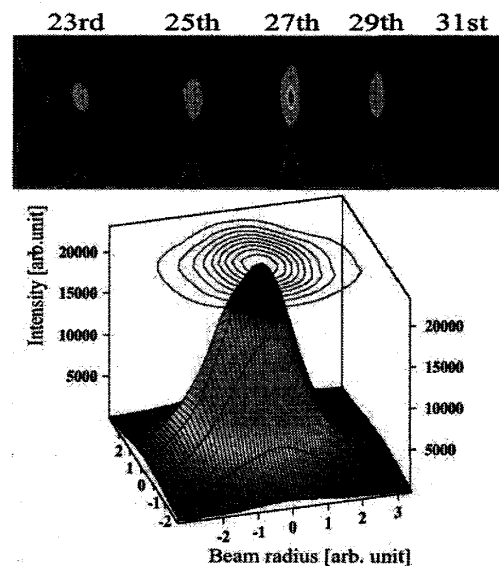


図5 Loose Focus 法によって得られた高調波スペクトルとその2次元空間分布。

イオン化エネルギーが小さいので励起光強度の注入が制限されるため、カットオフエネルギーは小さくなる。前述の装置を用いた実験では、圧力 0.6 torr、相互作用長 14 cm において 16 mJ の入力エネルギーに対して、11 次 (73 nm) で 6 μ J、13 次 (62 nm) で 4 μ J のエネルギーが、 10^{-4} を越える効率で得られている。一方、Ne の場合は、イオン化エネルギーが大きいため、よりカットオフエネルギーが大きくなり、より短い波長の高調波を発生することができる。実験では、50 mJ の入力エネルギーに対して、波長 13.5 nm (59 次) において 40 nJ が得られている。なお、この 13.5 nm という波長は、Mo/Si 多層膜鏡において 70% 近い反射率が得られるため次世代の半導体リソグラフィ光源として注目されている波長である。

2.4 輝度と集光特性

Loose Focus 方式の優れている点は、出力エネルギーの拡大則が成り立つことの他に、ビーム品質が良い点が挙げられる。実際に相互作用長の増加とともにビーム広がり角は $(1/L_{\text{med}})^{1/2}$ に比例して減少し、10 cm において約 0.7 mrad が得られている。特筆すべき点は、最適条件では何れの点においてもほぼ完全なガウス型形状のビームが得られている点にある。パルス幅が励起レーザー光と同じであると仮定して発生部での平均輝度を算出すると 10^{14} photon/sec/mm²/mrad²/1%bw となり、10 Hz という低い繰り返し速度にもかかわらず、放射光のそれに匹敵する。さらにピーク輝度でみると 10^{27} photon/sec/mm²/mrad²/1%bw となり、放射光を約 10 桁越えることになる。しかし、このような輝度の表現は、専ら放射光の特性を表す時に用いられ、必ずしもレーザー光の強度を表すのに適してはいない。

非線形光学現象の観測への応用においては出力のみならず、その集光特性も重要である。図 6(a) に Ar を媒質として発生した 27 次高調波 (波長 29.6 nm) の集光特性を示す。この測定では、焦点距離 60 mm の軸外 Mg/SiC 多層膜を用いて 27 次高調波のみを選択し、Ce:YAG シンチレーターに集光し可視光に変換された像を拡大イメージリレーで CCD へ転送し観測している。図に示されるように最小スポットサイズは約 1 mm と測定され、理論曲線とのフィッティングから、 M^2 値として 1.4 が得られている。さらに、シンチレーターの位置に金薄膜鏡を置き、そのアブレーションパターンを原子間力顕微鏡で観測した結果が、図 6(b) に示されている。シンチレーターでの計測を裏付ける直径約 2 mm のアブレーション穴が観測されている。これらの結果と測定された高調波のエネルギーから、パルス幅が励起光と同じと仮定すると、集光強度は約 1×10^{14} W/cm² に達しており、この値は、波長 30 nm 域においても非線形光学過程を観測するに十分な強度である。

3. アト秒パルス

3.1 アト秒パルスの発生

高次高調波は、トンネル電離によって原子から放出された電子が、基本波の光電場により加速され、その約 1 サイクル後に元の原子と再結合するときに放射される。この過程は、基本波の半サイクル毎に繰り返されるため、高次高調波はサブフェム

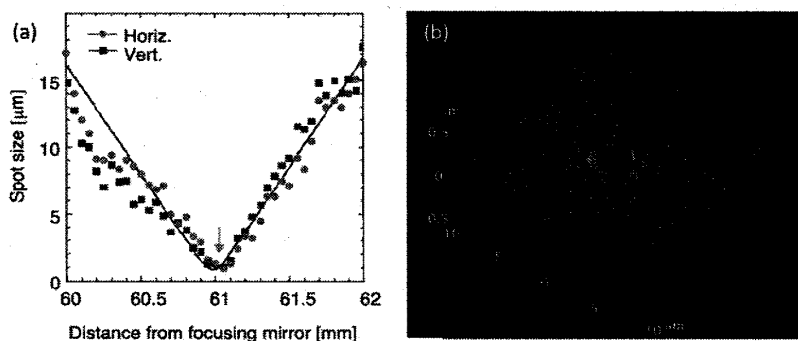


図 6 27 次高調波の集光特性(a)と金薄膜のアブレーションパターン(b).

ト秒からアト秒のパルスから成るパルス列として現れる。周波数領域で考えると、高次高調波は正確に基本波の2倍の周波数間隔で、奇数次の多数のスペクトルが発生する。これは、モード同期レーザーと同等に見なせ、フーリエ変換すれば時間領域では等間隔のパルス列となる。このときパルス列を構成するアト秒パルスのパルス幅は、分散がないとすれば発生する高調波全体の帯域できまり、含まれる高調波の本数が多いほどパルス幅は短くなる。これに対して図7に示すよ

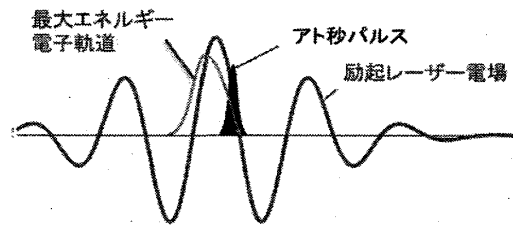


図7 5フェムト秒パルスによる単一アト秒パルスの発生。

うに励起レーザーパルスが約5フェムト（2サイクル）程度まで短くなると、単一のアト秒パルスの発生が可能になる。

このような励起レーザー短パルス化への制限を回避する一つの方法として偏光ゲート法が提案された。これは、互いに逆周りの2つの円偏光パルスに遅延をつけて合成することにより、重なり合った部分で高調波発生に有効な直線偏光のパルスを作り出す方法である。励起光が円あるいは楕円偏光の場合には、トンネル電離した電子は螺旋的軌道を描き親イオンの位置に戻らないため再結合が起こらず高調波は発生しない。この偏光ゲート法を用いて130 asのパルスの発生が報告されているが、偏光ゲート法ではパルス幅が長くなると、その立ち上がり部分での媒質のイオン化が問題となるため、実際には、やはり2サイクル程度の短パルスが必要とされている。

そこで、2つの波長を重ね合わせて、擬似的に5フェムト秒パルスと同等な励起光電場を発生する2波長励起法が提案された。図8は、2波長を組み合わせた場合の光電場の例を示す。上から、基本波とその第2高調波電場そしてそれらの合成電場とその自乗となっている。基本波と第2高調波のパルス幅は、実験値からそれぞれ9fsと35fsとした。合成された電場（自乗）をみると、2波長の干渉の結果、中心のピークは増大するのに対して直近の強度は大きく減少しており、中心近傍の3つのピークの包絡線は5fsパルスにほぼ匹敵する。この時の合成に用いられた第2高調波の強度は、電場の大きさで基本波の10%である。最近、この2波長法と偏光ゲート法を組み合わせたダブルゲート法も報告されている。

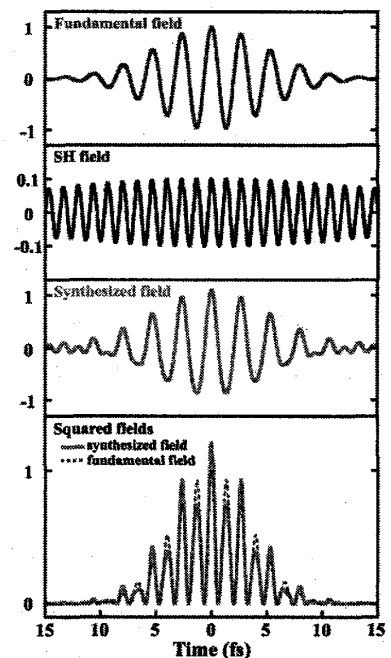


図8 2波長合成による擬似5フェムト秒パルスの生成

3.2 アト秒パルスの計測

(1) 単一アト秒パルスの計測

アト秒パルスの測定法に関しては、いくつかの提案がなされているが、ここではもっとも標準的に使われている基本波レーザーの光電場を利用したアト秒ストリーク法について述べる。この方法の概念は、基本的にはストリークカメラと同様で、被測定パルスにより光電媒質から発生した光電子を光電場で走引し、2次元検出器で空間情報として得るものである。ここで、従来のストリークカメラと大きく異なるのは、走引する電場が基本波レーザー光の光電場であるところである。実際の測定では、発生したアト秒パルスを多層膜鏡に集光し第2の希ガスジェットターゲットに照射す

る。このとき発生した光電子のエネルギーを、同軸上に集光された基本波レーザー光の遅延時間を走引しながら測定する。光電場中で変化する光電子の持つ運動量は次式で記述され、最終的には図9に示すような値をとる。この測定された光電子エネルギースペクトルからパルス幅を決定する。

$$\Delta p = e \int_{-\infty}^{\infty} E_L dt = eA_L \quad (8)$$

ここで、 A はベクトルポテンシャルである。

アト秒パルス列の測定については RABITT

(Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transition)⁸⁾がよく知られている。これは本質的には高次高調波間の相対位相を決める手段であり、得られるデータに直接パルス波形が見える訳ではない。また相対位相を正確に決めるためには、原子に固有の遷移振幅に起因する位相因子を数値計算から求めておく必要がある。一方、自己相関は、非線形媒質が非共鳴的な瞬時応答をしてくれている限り、単一パルスでもパルス列でもパルス光の時間波形を直接反映した信号が得られるという点で、最も信頼できる時間波形測定の方法である。しかしながら、アト秒パルス列を自己相関で測定しようとするとき幾つかの大きな問題がある。

まず、高調波の波長領域であるXUVの光のみで生ずる非線形相互作用を観測するのが容易ではない。通常、赤外～可視光のフェムト秒レーザーの自己相関では非線形結晶で発生する2倍波を相関信号に用いるが、これに必要なレーザー強度は MW/cm^2 程度であり、 $\sim \text{pJ}$ 程度のエネルギーしかないモード同期発振器出力でも十分測定可能である。これに対し(XUV領域で用いる事のできる非線形結晶は無いので)、XUV光で2光子イオン化、あるいは2光子超閾イオン化(Above Threshold Ionization, ATI)等を観測するためには TW/cm^2 以上の強度が要求されており、実に 10^6 倍もの違いがある。なぜならば、これら非共鳴の2光子イオン化の断面積は、波長の6乗に比例するからである。

また、「自己」相関なので、測定されるアト秒パルスを2つに分けた後、遅延をつけて再び重ね合わせる必要がある。赤外～可視光の自己相関測定の場合は、部分反射ミラーを用いた干渉計の構造がこの目的のために使用できるが、XUVの波長領域では部分反射ミラーはおろか、この波長が透過するミラー基板すら存在しない。これらの問題を解決するために、(i) 高調波のパルスエネルギーの増大、(ii) 分割ミラーによる自己相関計の開発が必要とされたが、(i)に関しては、すでに2.3章で述べた方法で解決されたので、(ii)の自己相関計について次にその解決法を示す。

(2) 全反射型XUV自己相関計

フェムト秒からアト秒時間領域での高調波の時間特性を直接的に調べるには、自己相関計測が必要となるが、これをXUV領域で行うには光学素子の問題を解決しなければならない。位相整合条件を満たしても、高次高調波の変換効率は、せいぜい $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度であるため、これを利用するには同軸で伝搬する強力な励起光を取り除かなければならない。通常は、金属の薄膜フィルターを用いるが、励起光の強度が高い場合は使用できない。そこで、励起光の波長域で大きな屈折率を有するSiおよびSiC基板を、基本波に対してブルースタ角に配置してビームスプリッターとして用いる

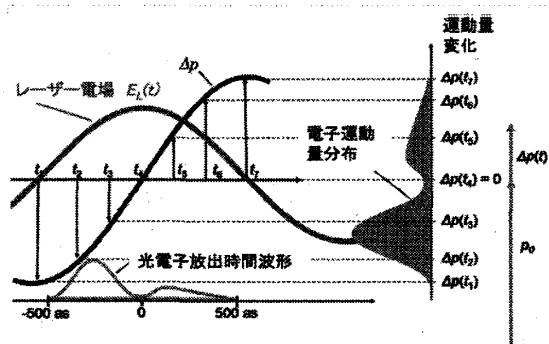


図9 光電場によるアト秒光電子ストリーク法の概念図¹⁾

ことにより、この問題が解決された。XUV 領域においては、ほとんどの材料が直入射では大きな吸収を示すが、20 nm 以上の波長では 20 度程度以下の斜入射角に対しては、大きな反射率を示す物質が多い。そこで、励起光波長である 800 nm において屈折率が大きな材料、すなわち 800 nm 光に対してブルースタ角に配置した場合、斜入射角が 20 度以下になるような材料を選定すると、XUV 領域では屈折率はほぼ 1 なので高調波波長に対して高い反射率を示し大きな選択比が得られる。実際に材料を決定する際には、反射率が大きく十分な面精度・面粗さが達成できることならびに大気中での安定性等も考慮され、最終的に Si と SiC が用いられている。

さらに、この高調波分離鏡を 2 枚に分割して用いることにより、全反射型の自己相関計が構築できる。この近接した 2 枚の基板の中心に高調波ビームを入射することにより、励起光の分離と同時に高調波自身も空間的に 2 分割される。さらに、一方の SiC 基板をピエゾ駆動の可動ステージに置くことによって時間遅延を与え、全反射型のビーム分割遅延光学系が構築される。この装置が非常に優れている点は、わずか 1 対の平面基板のみでビームの分割と遅延を行い、最小限の光学素子数、すなわち最小限の光学損失で自己相関計が構成できるところにある。

4. 2 光子 2 重電離の観測と自己相関計測

4.1 XUV 領域の非線形光学

XUV 領域では同じレーザー強度でも可視や赤外光に比べてポンデロモータイブエネルギーが非常に小さくなるため、可視や近赤外光による強レーザー場中では見られない物理過程の発現が期待される。しかし、一般には、非線形相互作用断面積は、レーザー波長に大きく依存し、波長が短くなるとともに、急速に減少する。このため、可視や近赤外に比べて非常に大きな光強度が必要になる。また、XUV 領域の非線形光学過程では、1 光子吸収によるイオン化が避けられないため、それに打ち勝って 2 光子過程等を観測するためには、必然的にフェムト秒からアト秒領域の超短パルスが必要となる。通常、可視域等で多光子過程や非線形波長変換の研究をする場合には 1 光子過程が起きにくい、すなわち、その波長で透明な材料を選ぶのが常識である。これに対して、XUV 領域では 1 光子のエネルギーがほとんどの中性媒質のイオン化エネルギーより大きいので、非常に大きな 1 光子吸収の影響を避けることはできない。これが XUV 領域での非線形過程の観測を非常に困難なものにしている。

XUV 領域に特徴的な非線形光学現象として、He 原子の 2 光子 2 重電離がある。図 10 は、様々な光と原子の相互作用による 2 電子同時電離の概念図である。右下の極限は、放射光からの高エネルギー光子により観測される 1 光子 2 重電離であり、1 光子のエネルギーが非常に大きな場合にポテンシャルが急減に変化するためにおこる現象で、“Shake-off” 過程として理解されている。一方、左上の極限は、高強度の超短パルスレーザーを用いて観測される多光子 2 重電離である。この場合は、1 光子のエネルギーが十分に電離エネルギーより小さいレーザー光を集光して得られる強レーザー場によりトンネル電離した電子が、光電場の半サイクル後に親イオンのところに戻り、再衝突により 2 次電子が生成する過程で、“rescattering” というモデルで説明できる。これら 2 つの極限の間で起こるのが XUV 光による 2 光

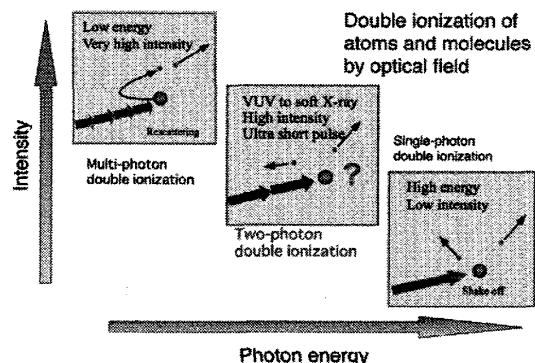


図 10 光電場による原子分子の 2 重電離

子2重電離である。この現象が起こることは、20年近く前から理論的には予測されてきたが、XUV領域で 10^{12} W/cm² を越えるような観測に必要な強度が得られる光源が存在しなかったため実験的に実現することは不可能であった。特に、He 原子における2光子2重電離は、電子相関を含んだ3体問題の基本的なモデルとなるため多くの理論研究があるが、理論的に予測した断面積には1桁以上の違いがあり、その測定が待たれていた。

4.2 He 原子の2光子2重電離

He の2光子2重電離に関する実験は、2004年に27次の高次高調波を用いて初めておこなわれた。実験では、パルス幅約 30 fs、中心波長 800 nm のチタンサファイアレーザーを焦点距離 5 m のレンズで Ar ガスセルに集光し、高次高調波を発生した。発生した高調波は、SiC ビームスプリッターで励起光から分離された後、曲率半径 100 mm の SiC/Mg 多層膜鏡で27次高調波のみが選択され He ガスジェット中に集光された。この時の集光強度は、約 10^{13} W/cm² である。発生したイオン質量スペクトルが飛行時間型のイオン分光装置を用いて分析された。

図 11(a) は、このとき観測されたイオンのスペクトルである。真空容器内に残留している水からの水素分子の1価イオンと He の2価イオンの信号を明確に区別するため ³He を用いている。これにより、図に示されるように質量数 1.5 の位置に明らかな2価イオンに起因するピークを見いだすことができる。He 原子の第1イオン化エネルギーは 24.6 eV で、第2イオン化エネルギーは 54.4 eV であるので、42 eV の光子エネルギーを持つ27次高調波の場合、2光子吸収により初めて2価イオンの生成が可能となる。しかし、2価イオンの生成にはいくつかの異なる経路があるので、2価イオンの観測だけでは2光子過程であるとは断言できない。そこで、高調波の強度に対する2価イオンの生成量の依存性を調べるために、1価イオンと2価イオンの生成量の関係が調べられた。1価イオンは、27次高調波の1光子で生成されるので、飽和が起こらない限りこの量は高調波強度に比例すると考えられる。得られた結果が図 11(b) に示されている。両対数プロット（黒丸）の実験値を直線でフィッティングすると（実線）その傾きは2となり、2価イオンの生成量は高調波強度の2乗に比例していることがわかる。これにより2光子2重電離過程が起こっていることが確認できる。

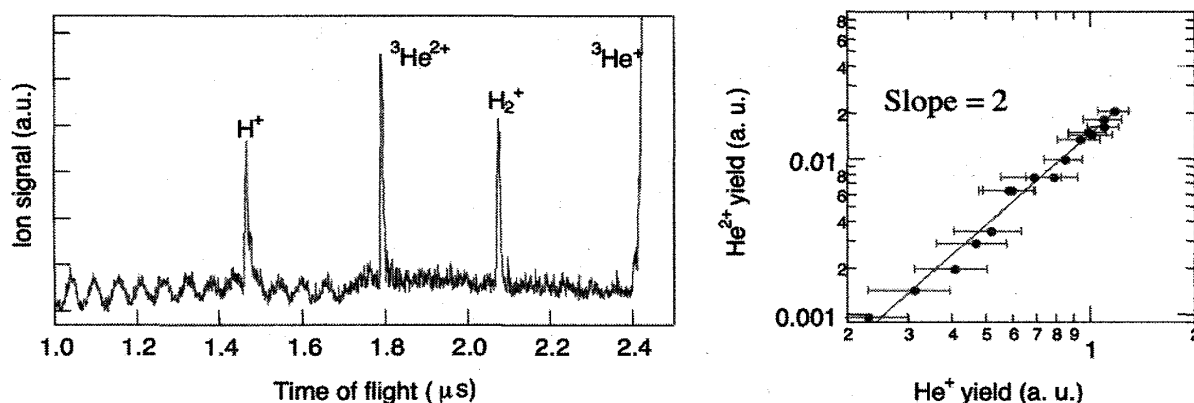


図 11 観測された飛行時間イオンスペクトル(a)と He²⁺イオンのレーザー強度依存性(b).

4.3 XUV パルスの自己相関計測

27 次高調波で2光子過程の信号が得られたので、前述の全反射型自己相関計と組み合わせるこ

とによって、自己相関法によるパルス波形の計測が可能になる。 ${}^3\text{He}^{2+}$ の収量を遅延時間に対してプロットして得られた自己相関波形が図 12 である。観測された中央のピークにガウス型を仮定して得られた自己相関幅は 11 fs である。この値から実際の 27 次高調波の時間幅は、8 fs と見積もられる。この測定では、Mg/SiC 多層膜鏡で単一次数の高調波を選択しているため、パルス幅は 27 次高調波の帯域で制限される。

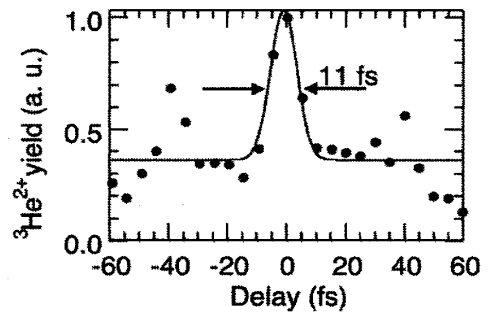


図 12 27 次高調波の自己相関波形

5. 超閾イオン化を用いたアト秒パルス列の計測

2 光子 2 重電離の測定では単一次数の高調波を取り出して用いたが、高次高調波のスペクトルは、基本波周波数の 2 倍の周波数間隔で並んでおり、各スペクトル成分を同位相で足し合わせるとアト秒領域のパルス列が形成される。ここでは、2 光子超閾イオン化によるアト秒パルス列の自己相関計測について述べる。超閾イオン化は、イオン化に最低限必要な光子数以上の光子を吸収してイオン化が起こる現象で、強レーザー場と原子・分子の間の特徴的な非線形相互作用である。実験装

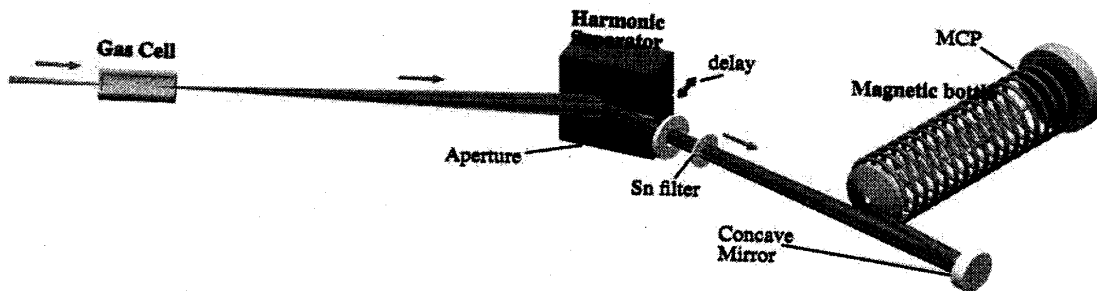


図 13 超閾イオン化を用いたアト秒パルス列の計測実験の配置図

置は図 13 に示すとおりである。測定結果から得られる位相データの解析を容易にするため 11 次、13 次、15 次の 3 本の高調波のみを Sn フィルターで選択した後、SiC 鏡で Ar ガス中に照射する。3 本の異なる高調波間の位相情報を得るためにイオンに代わって光電子を自己相関信号として用いている。3 本の高調波を Ar 原子に照射した場合、Ar 原子のイオン化エネルギーは 15.8 eV であるのに対して、11 次高調波の光子エネルギーは 17.05 eV であるので、2 光子超閾イオン化で観測される電子エネルギースペクトルは、等価的に 22 次～30 次に対応する 5 つのピークが観測されると考えられる。

図 14 は観測された電子エネルギースペクトルである。24 次相当から 30 次相当まで 4 本の 2 光子超閾イオン化によるピークが観測されているが、22 次相当のピークは、1 光子イオン化で発生する電子に隠れている。これらの信号の強度は励起強度の変化に対して 2 乗で変化するため、いずれも 2 光子過程である。そこで、2 光子超閾イオン化による光電子を信号として自己相関計測を行った結果が図 15(a) である。4 本のスペクトルが基本波の半周期 1.33 fs 毎に強度のピークを示しており、これからアト秒のパルス列が形成されていることが直接的に見て取れる。紙面の都合上、詳細な解析は示さないが、26 次に対応

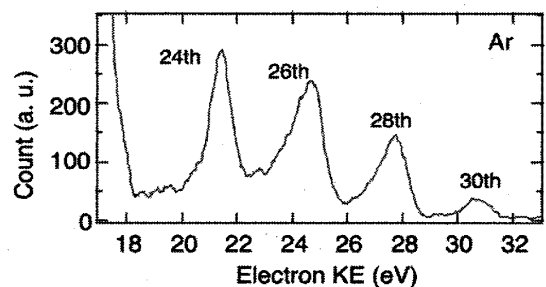


図 14 Ar の超閾イオン化による光電子エネルギースペクトル

する電子スペクトルは、3 本の高調波の合成によって形成されており、これから高調波間の位相情報が得られ、13 次高調波の群遅延分散量が $1.3 \times 10^{-32} \text{ s}^2$ と見積もられる。それもとに再構築した波形が図 15(b)であるこの非共鳴 2 光子イオン化の電子エネルギー分光を利用したアト秒高調波パルスの計測手法は PANTHER (Photoelectron Analysis of Non-resonant Two-photon ionization for Harmonic Electric-field Reconstruction) と呼ばれている。

6. アト秒クーロン爆発

6.1 高次高調波による N_2 分子のクーロン爆発

2 光子 2 重電離が分子で起こると、イオン化に伴い電子が瞬間的に飛び出した後、イオンは静的なクーロン電場により反発し合い爆発的に解離する。これはクーロン爆発と呼ばれる。フェムト秒レーザーを強く分子に集光すると、電子はトンネル電離し多価イオンが生成されるが、イオンは電子に比べて十分重いので、電子が瞬間的にはがされて

もその位置に留まり、その後イオン同士のクーロン反発によりクーロンポテンシャルエネルギーがイオンの運動エネルギーとなって開放され、爆発的解離が起こる。このイオンのエネルギーと運動量を 2 次元検出器を用いて検出すると、爆発前の分子の形態が再現できる。レーザー化学の分野では、フェムト秒レーザーによる分子のクーロン爆発が分子の過渡的な構造変化やポテンシャルエネルギーの変化の観測に利用されてきた。XUV のアト秒パルスを用いると、より高速に多価イオンが生成されるばかりでなく、ポンデロモータイプ力が波長の自乗に半比例するので理想的な状態でのクーロン爆発の実現が期待される。しかし、従来の XUV 光源では、そのような多価イオンを生成できるほど強力なアト秒パルスは発生できなかった。強力な高次高調波光源の出現によりアト秒パルス列を用いたアト秒クーロン爆発の観測が初めて可能になった。

高次高調波によるクーロン爆発に実験においては、まず N_2 分子がターゲットとして用いられた。実験装置の配置は、2 光子超閾イオン化に用いられた装置とほぼ同様であるが、今回は Sn フィルターを取り除き、すべての高調波を用いている。また、信号としてクーロン爆発により生成したイオンを計測するため、電子分光器に変えて飛行時間型イオンエネルギー分析を用いている。

2 原子分子の場合、クーロン爆発が起こると光電場に対して平行な方向に、2 つのイオンが分かれるため、イオン検出器を光電場の方向に設置すると検出器の方向に飛び出したイオンが時間的に先に、反対方向に飛び出したイオンが遅れて検出されるため飛行時間スペクトルに 2 つのピークが現われる。逆に言えば、イオンの質量スペクトルが 2 つに分裂している場合は、クーロン爆発が起こっていると見なせる。

6.2 クーロン爆発を用いたアト秒パルス列の自己相関計測

観測された結果が図 16(a)である。飛行時間軸方向に 2 つのピークが現われており、 N_2^{2+} イオンのポテンシャルエネルギー曲線から換算される飛行時間の差を考慮すると、 N_2^{2+} が 2 つの N^+ イオンに分離したものと同定できる。一方、中央のピークは、2 光子超閾イオン化後の解離過程、

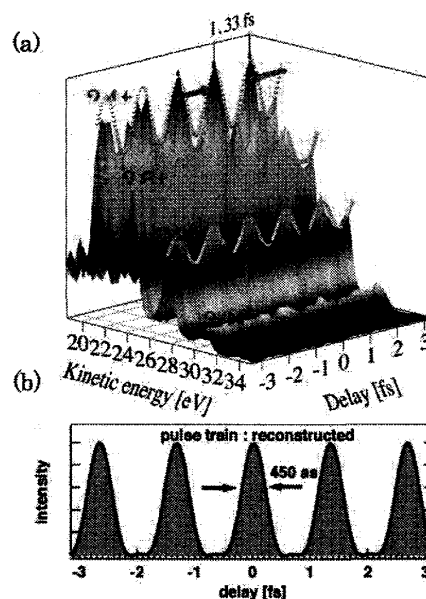


図15 エネルギー分解されたATI電子の時間変化(a)と再構築されたアト秒パルス列(b).

すなわち、1 価の解離性イオンによって生じたものである。次に、一方の XUV パルスの時間遅延を変えながらこの信号の変化を測定したのが図 16(b)である。測定の時間ステップは 170 as である。基本波の半周期にあたる 1.33 fs 毎にピークが現われているのがわかる。これを解析するために図 16(b)の S および C 部分の強度の時間変化をプロットしたのが図 17(a)と(b)である。図 17(c)は、時間軸の校正のために、基本波による多光子イオン化で得られた信号であり、比較すると 17(a)と(b)の信号強度は基本波周期に 2 倍になっていることがわかる。

アト秒パルス列を構成する個々のパルスの時間幅を得るため、ガウス型を仮定してフィッティングした理論曲線が実線で示されている。その結果、クーロン爆発に伴って生成された S および S' 部分におけるパルス幅は半値全幅で 320 ± 40 as、C 部分では 240 ± 30 as という値が得られている。このパルス幅の違いは、それぞれのイオン化過程に関与する高調波次数の違いを考慮すると理解できる。すなわち、より高いエネルギーが必要とされる 2 電子電離状態の生成に関与できる高調波は、11 次から 19 次までの 5 本であるのに対して、1 価の解離性電離状態の生成では 9 次から 19 次までの 6 本の高調波が関与していると考えられる。実際に測定された高調波の強度分布からフーリエ変換によって得られるパルスのパルス幅は、それぞれ 270 as および 300 as なり、実験結果と良く一致している。一方、アト秒パルス列の包絡線幅は、 11 ± 2 fs と決定された。これは、高調波が基本波強度の約 6 乗に比例する仮定すると、 $40 \text{ fs} \times 1/\sqrt{6} = 16 \text{ fs}$ となり近似の範囲内で納得できる値である。

6.3 アト秒パルス列のフリンジ分解自己相関計測

図 17(a)および(b)を注意深く見ると基本波で得られた結果に比べて実験で得られたプロットは、ある規則をもって理論曲線から逸脱していると思われる。これは、170as という遅延時間の刻みがパルス形状の測定精度を制限しているためである。ここで用いた全反射型の自己相関計は、原理的には電場干渉によるフリンジまで観測することが可能である。そこで引き続く実験では、時間刻みの精度を 27 as にまであげた計測が行われた。遅延を変えながらこのスペクトルを記録して行くと図 18 の様になる。基本波の半周期にあたる 1.33fs 毎に強度が強くなっているのはアト秒パルス列が形成されている証拠である。また、これよりさらに細かいフリンジがイオンスペクトル全体に渡って現れている事がはっきりと分かる。フリンジの様子を詳しく見るために 2 重電離による部分を平均したプロファイルを図 19(a) に示す。この図から確かにフリンジがある事が分かるが、本当に電場干渉によるものであるかどうか確認するために、これを Fourier 変換した。図 19(b) の青線がその結果である。横軸を基本波の周波数で規格

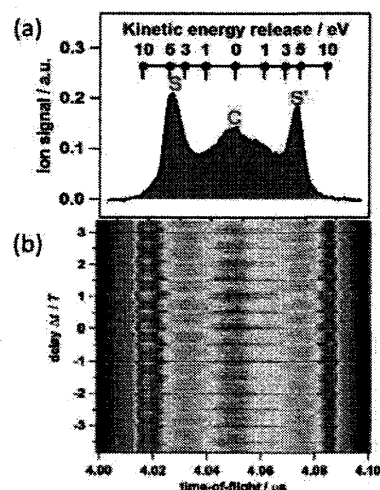


図 16 N_2 分子のクーロン爆発による N^+ イオンのエネルギースペクトル(a)とその時間変化(b)

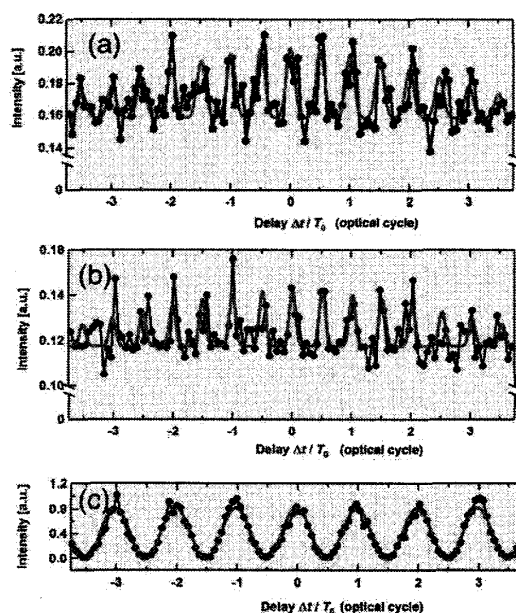


図 17 N^+ イオン信号によるアト秒パルス列(a)および(b)と基本波レーザーの自己相関波形(c)

化してやると、9、11、13、の所にピークが立つので、これらが9次、11次、13次高調波の電場干渉によるものである事が明らかになった。また、2、4、にあるピークは電場包絡線を形作る差周波成分であり、アト秒パルス列の形成がこれらによっても確かめられる。

図19(a)に戻って、その形を詳しく見ると、明らかに2種類の対称性を持つフリンジがある事が分かる。1つは強度プロファイルの中心にフリンジのピークがあるものと、強度プロファイルの中心に凹みがあるものである。前者は、同じ形の電場同士が重なり合っているため、強度中心で強め合う干渉が起きている事を示しており、後者は逆向きの形の電場が重なり合っているため、強度中心で弱め合う干渉が起きている事を示している。この事から、少なくとも測定の範囲内では目立った位相のスリップは起きず(すなわち位相が固定され)、異なるパルスの間でもきちんと干渉が起きる事が実験的に直接証明された。ここで示したアト秒パルスによるクーロン爆発の自己相関計測実験は、アト秒ポンプアト秒プローブ実験の一形式であり、フェムト秒化学からアト秒化学への第一歩とも言える。

フリンジ分解自己相関から直接的に正確なアト秒パルスのパルス波形を得ることは難しいが、およそそのパルス幅を知る事はできる。空間分割によるフリンジ分解自己相関波形を数値計算で求めると図19(a)の様になる。この時、前述のPANTHERで得られた2次分散を仮定している。この計算値をFourier変換すると、図19(b)が得られる。強度相関部分を表す2次の位置のピークと、電場干渉の度合いを示す11次の位置のピークとの比は実験値とほぼ一致している。同様な計算をFourier限界パルスと2次分散を大きくした場合で行うと、2次分散を大きくした場合は相関波形の強度プロファイル部分のピーク値が下がり、強度時間波形包絡線としては、パルス幅が320アト秒となる。キャリア周波数が高調波スペクトルの重心(10.5次相当)であるとする、これは僅か1.3周期分の時間に相当する。

なお、アト秒パルス列の電場の対称性は高調波発生モデルとも関連づけられる。Corkumによる3ステップモデルでは、高調波の発生は基本波レーザーの半周期毎に起こるので、基本波レーザーの電場の向きが反転する事に対応して高調波の電場の向きも反転するという説明が可能である。従って、この実験で得られた干渉フリンジの1つ置きの反転は、高調波発生モデルの正当性を示す新たな証拠である。

7. 高次高調波の短波長化

高次高調波は、1987年にその発生が観測されて以来、様々な手法で短波長化の試みがなされてきており、すでにkeVにまで達している。しかし、光源として実際に利用できる程度の強度が得られる波長領域は100eV程度までである。高次高調波のカットオフエネルギーは $E_{max} = P_i + 3U_p$ で表され、 U_p は $I\lambda^2$ に比例するので E_p を大きくするには、励起強度 I を増大させる必要がある。しかし、

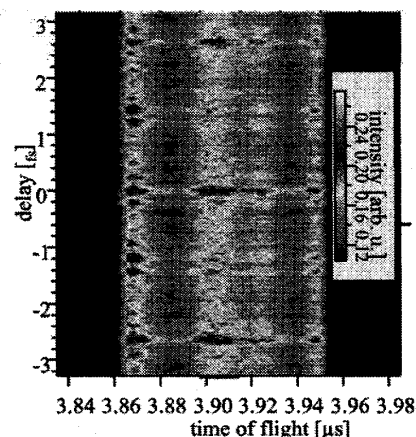


図18 30asの時間ステップで得られた自己相関波形。

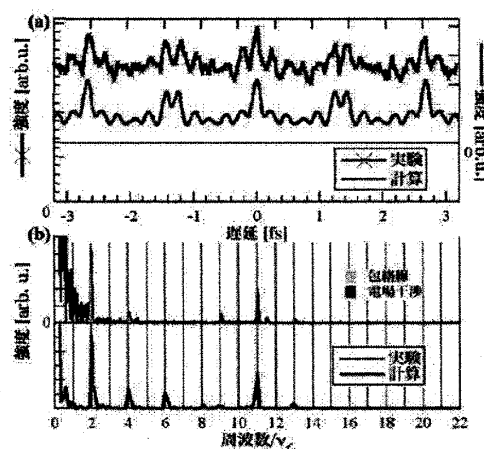


図19 アト秒パルス列のフリンジ分解自己相関波形(a)とそのフーリエ周波数成分(b)。

100eV 付近を越えてくると必要な励起レーザー強度の増大に伴う媒質のイオン化が顕著になる。イオン化が生じるとそれに伴い媒質である中性原子が枯渇するとともに自由電子による位相不整合および励起レーザーのデフォーカシング等の問題が生じる。これを回避あるいは補償するために、励起レーザーの短パルス化や疑似位相整合等の試みが成されてきたが、本質的な解決には至っていない。

そこで、基本波の波長を長くする、すなわち λ を大きくすることにより U_p を増大する長波長励起方式が考えられた。TDSE を用いた計算によれば基本波の波長を $1.6\mu\text{m}$ とすれば、Ne を媒質とした場合でもイオン化を避けて、300eV 程度までカットオフを伸張することが可能である。問題は (3) 式の第一項に含まれる量子拡散による電子波束の広がりである。この効果は励起波長の 3 乗に比例する。さらに高調波次数が増加することおよびカットオフが伸びる影響等を考慮すると、発生効率は励起波長の 5~6 乗に反比例すると予測されている。しかし、中性原子が利用できることができれば、我々の開拓したルーズフォーカスによるエネルギースケールが適用できことおよび短波長領域では媒質による吸収が減少すること等により実用的なレベルまで出力を増加することができると予測される。

実験には $1.6\mu\text{m}$ 付近で動作する高出力光パラメトリック増幅 (OPA) が用いられた。OPA は、波長 $1.2\sim 2.1\mu\text{m}$ において波長可変であり、パルス幅は約 40 fs、最大出力エネルギー 約 7 mJ/pulse である。これを基本波として Ar に集光した時に観測されたスペクトルが図 20 に示されている。比較のために赤線で示されているのが中心波長 800nm のチタンサファイアレーザーで得られたスペクトルである。予測された様に $1.4\mu\text{m}$ 励起の場合、カットオフが 100eV まで約 2 倍に拡張されているが、高調波の絶対強度は約 2 桁小さい。さらに、媒質を Ne に変えるとともに励起波長を $1.55\mu\text{m}$ として観測されたスペクトルが図 21 である。図中の赤線は Ne ガスによる吸収を示しており、観測されたスペクトルおよびその空間形状等から位相整合条件を満たしつつ吸収限界条件下で“水の窓”に達する高調波発生が発生している。なお、この実験において強度は減少するが、媒質として He を用いた場合は、カットオフは約 500eV に達している。これらの結果から、“水の窓”領域の高調波発生に関して長波長励起の有効性であることが明らかされた。

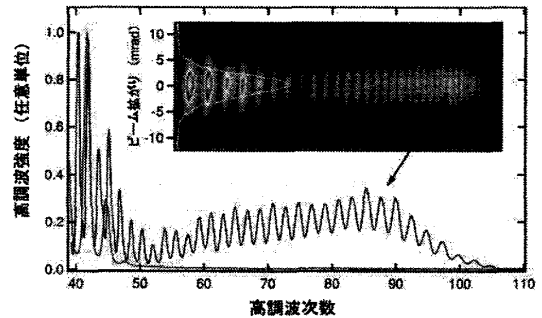


図 20 励起レーザー波長を 800 nm (赤線) と 1400 nm の場合の Ar ガスからの高調波スペクトル

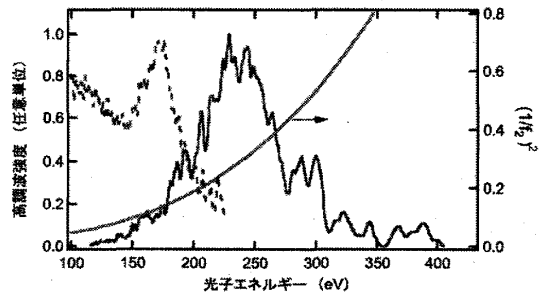


図 21 励起レーザー波長を 1550 nm とした場合の Ne ガスからの高調波スペクトル。

8. 高次高調波を用いたアト秒原子・分子ダイナミクスの研究

8.1 アト秒パルス列による CO_2 分子の XUV 非線形フーリエ分光

すでに述べたように、パルス列にしる単一パルスにしるアト秒パルスの発生法はある程度確立されつつあり、それらを利用したポンププローブ法等による原子や分子の超高速過程の研究が盛んに行われている。しかし、アト秒パルス列の有するもう一つの大きな特徴である超広帯域性については、その利用法がほとんど開拓されていない。ここではアト秒パルス列の利用の例として、最近、

この特徴に注目して開発された XUV 領域の非線形フーリエ分光 について紹介する。

高次高調波からのアト秒パルス列を N_2 分子に照射すると、2 光子二重電離によるクーロン爆発からの N^+ イオン信号を用いてアト秒パルスのフリンジ分解自己相関が可能であることはすでに述べた。ここでは、その実験系を CO_2 分子に適用している。基本的には N_2 分子の場合と同様で、Xe ガスを媒質として発生した高調波ビームを、分割された Si 基板を介して空間的に 2 分割し時間遅延をつけた後 SiC 凹面鏡により CO_2 分子に集光し、その時生成されたイオンおよび解離フラグメントを、2 つの高調波パルスの時間遅延を変化させながら飛行時間型質量分析器で測定するというものである。観測された各種イオンのスペクトルのフリンジ分解自己相関波形を図 22(a) に示す。

CO_2^{2+} イオンを除いて基本波の半周期にあたる約 1.33fs ごとに顕著なピークが現われており、アト秒パルス列を形成する高調波の非線形吸収によりこれらのイオンが生成されていることが予測される。これら時間領域で得られたデータを説明するために、そのフーリエ変換を行い得られた周波数スペクトルを図 22(b) に示す。図を見ると CO_2^{2+} イオンのみに基本波の大きな信号が現われており、その生成には基本波が大きく関与していることがわかるが、 CO_2^{2+} イオンの生成エネルギーは 38.88 eV であり、分光器で観測された最高次の 21 次高調波でも 1 光子では到達できない。したがって、その生成には 2 光子以上の関与が考えられる。まず 13 次に大きなピークが現われるのは、38.8 から 41.3eV の間に存在する準安定状態のためであり、そのエネルギーは 13 次光の 2 光子に対応する。この場合、11 次と 15 次の組み合わせでも到達エネルギーは同じであるため 11 次と 15 次の組み合わせによる吸収を示す小さなピークが現われている。一方、基本波の関与は (11+13+1) 次あるいは (13+15-1) 次のような 3 光子過程の寄与を考えると、時間領域の波形において半周期ごとのピークが顕著には現われないことについても説明がつく。これに対して 2 次および 4 次という高調波間の差周波が顕著に現われている C^+ 、 O^+ 、および CO^+ イオンは、主に高調波の 2 光子過程により生成されているのがわかる。例えば、 C^+ イオンの場合は 9+11 次、9+13 次、および 11+13 次の組み合わせが考えられる。このように高強度のアト秒パルス列を利用することにより広帯域にわたって、分子の非線形吸収による解離イオン化過程を解明する事が可能である事が初めて示された。ここでは基本波として波長 800nm のチタンサファイアレーザーを用いているので高調波のエネルギー間隔は 3.1eV と大きいですが、例えばパラメトリック発振/増幅器を用いて 2.4 μm 光に変換すれば高調波のエネルギー間隔は約 1eV となり、より詳細な機構の解明が可能になる。このような非線形吸収による解離過程が解明されれば、逆に照射する高調波の次数等を制御することにより特定の解離チャネルのみを選択的に励起し、解離生成物の割合を制御することも可能になるものと考えられる。

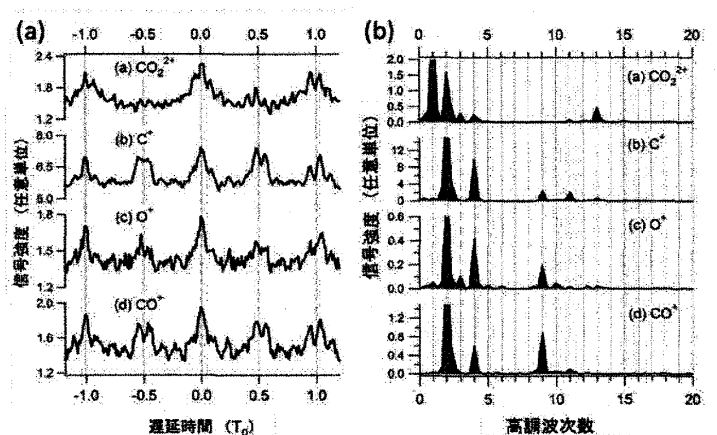


図 22 CO_2 分子の解離生成物によるフリンジ分解自己相関波形(a)とそのフーリエ変換スペクトル(b).

8.2 再結合電子による原子・分子のアト秒ダイナミクス

(1) 再衝突電子と高次高調波

先に述べた 3 ステップモデルが示すように高次高調波の発生は、それ自体が基本波レーザーの 1 サイクル(2.7 フェムト秒)内で起こる超高速現象であり、光電場中で運動する電子波束はアト秒の精度で親原子イオンあるいは分子イオンと相互作用する。この時、高調波スペクトルには再結合時の瞬間的な原子・分子の量子状態が反映される。逆に言えば、高調波の発生自体を通して、発生媒質である原子・分子の超高速な量子状態の変化をアト秒精度で観測することが可能である。さらには、再衝突電子自体の散乱過程を直接的に観測することにより、フェムト秒からサブフェムト秒の時間スケールでの原子分子のダイナミクスを計測することも可能である。Corkum は、この再衝突電子波束による波動関数の干渉を光干渉計にたとえて説明している。それによれば、第一ステップのトンネル電離は、波動関数のビームスプリッターの役割を果たしており、分割された電子波束は光電場中で自由電子のように振る舞い、親イオンと再衝突し、親イオンに局在した電子とトンネル電子の 2 つの波動関数が干渉した結果として高調波が発生する。

この再衝突電子を用いて原子・分子の構造やダイナミクスを調べる手法は、通常的外部電子線を用いた散乱過程と同様に次の 3 つに分類される過程を利用している。

- 1) 弾性散乱
- 2) イオン化や解離を伴う非弾性散乱
- 3) 再結合による高調波発生

それぞれ、一長一短があり、また観測する系も適不適があるが、詳しくは解説論文⁹⁾を参照されたい。1) は通常的外部電子源からの電子線散乱と類似しており、その散乱角に原子・分子の構造が反映される。Niikura らは、トンネル電離による再衝突電子によるアト秒電子ビームの発生を確認し、その電流密度およびビーム断面積からアト秒パルスを用いなくとも通常のパルスレーザーでアト秒精度で分子ダイナミクスを調べることが可能であることを示した。また、最近、Morishita らは再衝突電子の後方散乱を使うことにより、従来の方法に比べて精度よく衝突断面積が測定できることを提案し注目されている。2) に関しては、Niikura らが基本波レーザーの波長をかえて電子波束の軌道運動時間を変化させることにより重水素分子イオンの振動核波束を 200 as の精度で測定するという先駆的な実験を報告している。3) の輻射性再結合によって発生した高調波のスペクトルから原子・分子の構造の情報を得る方法では、Itatani らは高調波スペクトルから分子軌道の 3 次元形状を再構築する「分子軌道トモグラフィー」と呼ばれる手法を考案し、配向した N_2 分子を用いてその最外殻電子軌道の形状を再現した。また、Kanai らは、再衝突する電子のド・ブロイ波長と分子内原子の核間距離に依存して高調波スペクトル中にあらわれる量子干渉から、 CO_2 分子の構造に関する情報を得ている。

(2) 混合ガスによる電子波束のアト秒計測

上述の先駆的な研究により、高次高調波はアト秒パルスの光源という地位からさらにもう一步発展し、原子や分子の構造やそのダイナミクスをアト秒の精度で直接的に観測する手法としての地位を得た。しかし、これら高調波を利用する研究においては実験的に得られた高調波のスペクトル強度の情報のみを議論しており、もう一つの重要な情報であるスペクトル位相については測定されておらず仮定が必要であった。そこで高次高調波発生において混合ガスを用いることにより、発生する高調波のスペクトルの干渉を利用して高調波の位相が測定できることが提案され、そこから電子波束の運動をアト秒精度で計測できることが実証された。

高次高調波の発生において2種の気体を混合して用いた場合、その効果は(i)一方の媒質で発生した高調波強度が基本波に比べて無視できないくらい強く、もう一方の媒質からの高調波の発生に影響を及ぼす場合と(ii)発生した高調波強度が弱く、他方からの高調波発生過程に影響しない場合に分けられる。(i)がDramatic Enhance効果と呼ばれる場合であるが、詳細は省略する。ここでは、(ii)の状況、すなわちそれぞれの媒質から発生する高調波は、基本波に対する単原子応答で記述できる場合について議論する。このとき、発生する高調波の強度は次式で表される。

$$I_{gen}(\omega_q) = \rho_1^2 |d_1(\omega_q)|^2 + \rho_2^2 |d_2(\omega_q)|^2 + 2\rho_1\rho_2 |d_1(\omega_q)| |d_2(\omega_q)| \cos \Delta\Theta(\omega_q) \quad (9)$$

ここで、 $\Delta\Theta$ は、気体1および2から発生した高調波の相対位相である。 ρ_j , $d_j(\omega_q)$ はそれぞれ、気体jの密度とq次高調波における双極子モーメントである。

実験では、フェムト秒チタンサファイアレーザーからの基本波パルスを用いてHeとNeを混合したガスセル中に集光し、発生した高次高調波を斜入射分光器で分光しマイクロチャンネルプレートとCCDカメラを用いて観測している。ターゲットにガスセルを用いることで精密に媒質の状態を制御でき、実験結果を定量的に解析することが可能なる。図23に、13 TorrのHe、1.5 TorrのNeおよび両方の混合ガス15 Torrから観測された高調波スペクトルが示されている。ここで23次から35次のスペクトルの両側にあらわれているピークは、45次から75次高調波の2次回折光である。HeおよびNe単体からのスペクトルは、その絶対強度は異なるものの、全体的な構造は通常の高調波スペクトル分布を反映したものになっている。これに対して、混合ガスの場合は、49次近傍では高調波の増大が見られるのに対して29次近傍ではその発生はほとんど観測されない。これは、式(9)のcos成分の寄与によるもので、混合ガスの条件を制御することにより、図中に見られるように、各媒質からの高調波の破壊的干渉(DI: destructive interference)により特定の次数の高調波の発生を完全に抑制することができる。一方、49次近傍では建設的干渉(CI: constructive interference)が起こっている。

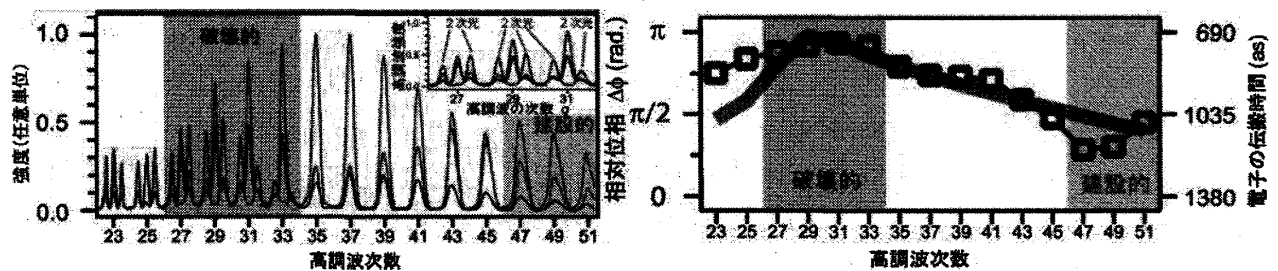


図23 He, Ne および He/Ne 混合ガスからの高調波スペクトル (左) と干渉スペクトルから得られた高次高調波の相対位相 (右)。

観測されたCIおよびDIの物理的起源を明らかにするため、高調波発生の量子論的モデルであるSFA論⁷⁾と発生した高調波のマクロスコピックな挙動を記述する伝搬方程式を組み合わせ、混合ガス中での高調波発生の理論解析モデルを構築した。このモデルを用いて、図23の観測結果から単原子応答における高調波の位相差を求めることができる。単原子(分子)応答における各媒質からの高調波の位相 $\Phi_j(\omega_q)$ は、(3)式における電子波束の連続状態における挙動 S_{st} が重要な役割を果たす。

$$S_{st} = \tau_s I_p + \left[\tau_s - 2(1 - \cos \tau_s) / \tau_s - C(\tau_s) \cos(2t_s - \tau_s) U_p \right] \quad (10)$$

ここで、 τ_s は電子波束の連続状態における軌道運動時間(excursion time)で、 t_s はその再結合時刻である。式(10)において U_p は基本波レーザー強度に比例するので、第2項はいわゆる intensity dependent phase とよばれ、高次高調波発生の一つの大きな特徴である。一方、(10)式には I_p に比例する第1項もあるが、これに対してはほとんど議論されてこなかったが、この第1項に注目して、これを利用することにより高調波の発生を制御できる。すなわち、He と Ne 原子のようにイオン化ポテンシャルの差が僅かである場合には、(10)式から高調波の位相差 $\Delta\theta$ は、

$$\Delta\theta \approx \tau \Delta I_p \quad (11)$$

でよく表される。結局、観測されたCIおよびDIは電子波束の軌道運動時間 t と混合ガスを構成する原子や分子のイオン化ポテンシャルの差 ΔI_p の積で表されることがわかる。このとき、イオン化ポテンシャルは媒質固有の値であるから観測された位相差から各次数に寄与する電子波束の軌道運動時間が得られ(図23)、例えば29次の発生に寄与する電子の場合では690asと決定される。

先に述べたように、単一媒質による高調波の発生過程は、電子波束の干渉計という捉え方ができる。そのような表現を用いれば、我々の考案した混合ガスによる方式は、電子波束のヘテロダイン干渉計とも言える。通常、このような強レーザー光電場中での電子の動きを計測しようとする、レーザー光ならびに媒質の不安定性等による電子軌道運動の変化が問題となるが、本手法では自動的に軌道は固定されており、媒質固有の値であるイオン化ポテンシャルの差だけを用いているため、他の手法に比べて計測が容易でありかつ精度が高いと言える。

(3) ヘテロダイン干渉法による水素分子の振動核波束の観測

3ステップモデルによれば、高調波の位相は電子の軌道運動時間で決まるため、分子を媒質とした場合、それがフェムト秒からアト秒の時間領域にあれば分子の振動や回転などの内部運動が影響を与えると考えられる。そこで、 H_2 と D_2 あるいは CO_2 とKr等イオン化ポテンシャルのほぼ等しい様々な組み合わせの混合ガスを用いて、発生する高調波の干渉計測から分子の内部運動に関する情報を引き出すことが試みられた。

H_2 や D_2 のような非常に軽い元素からなる分子では、振動核波束は高調波発生の1サイクル内で大きく変化することが報告されている。 D_2 分子において高

調波発生の第一ステップであるトンネルイオン化がおこると、それをスタートとして一価イオンの平衡核間距離に向かって振動運動が始まる。この分子内原子の振動運動をヘテロダイン干渉法を用いて観測された。

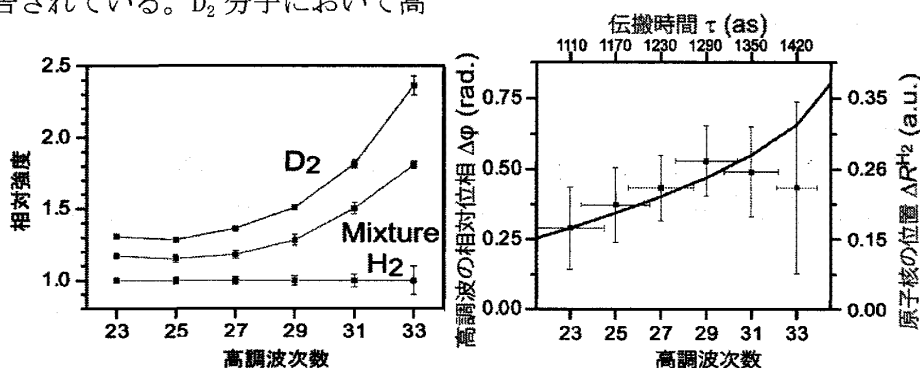


図24 H_2 、 D_2 および H_2/D_2 混合ガスからの高調波の相対強度。

図25 H_2/D_2 混合ガスからの高調波の相対位相と得られた電子波束の伝搬時間と原子核位置の変位。

実験では、前述の He-Ne 混合ガスの場合とほぼ同様に、 H_2 と D_2 を封入したガスセルが用いられている。図 24 にそれぞれ 10 Torr の H_2 と D_2 ガスおよび H_2 - D_2 混合ガスにより発生した高次高調波のスペクトルを示す。一見して、 D_2 からの高調波の強度が H_2 ガスに比べて大きいことがわかる。 H_2 分子と D_2 分子のイオン化ポテンシャルはほぼ同じであることを考慮すると、その差は原子核の慣性質量に起因する原子核のダイナミクス、すなわち、振動核波束の動きが単分子応答と伝搬効果に影響を与えていると考えられる。ガス圧を変える等で伝搬条件を変えて測定することにより、従来同じと思われていた D_2 と H_2 ではその伝搬効果が異なることが明らかになった。そこで、単分子応答について議論するために、この伝搬効果に補正をくわえ、単分子応答による位相差を求め、その次数依存性を得た。その結果と先に測定された電子の軌道運動時間を用いて作成されたのが図 25 である。ヘテロダイン干渉法を用いることにより、分子内の原子核のダイナミクスが 100 アト秒の精度で観測されている。

ここで紹介した以外にもいくつかの組み合わせの混合ガスを用いて分子構造やそのダイナミクスに関する研究結果が報告されている。

9. おわりに

慣性核融合の研究に用いられるような大型レーザーを用いなければ短波長レーザーの研究が困難な時代にあつて、テーブルトップサイズのレーザーをガスジェットに集光することによってコヒーレントな XUV 光が得られる高次高調波の発生は、非常に新鮮な驚きであつた。それから 20 年を経て、現象自体に対する物理的関心は高かつたものの変化効率も低く実用的光源にはならないであろうという多くの研究者の当初の予測を覆し、高次高調波は、今や XUV 領域の高出力なコヒーレント光源ならびに唯一のアト秒光源としての地位を築いている。アト秒パルスの発生においては、従来の光科学ではほとんど問題とされなかった励起レーザー光の搬送波位相 (carrier-envelope phase: レーザー電場の包絡線のピークに対する搬送波ピークの相対的位相) の制御や光電場の 1 サイクル内での電子運動の制御といった極限的光波制御技術が要求され、それが励起レーザーにフィードバックされフェムト秒レーザー自体の進化も促してきた。一方、その計測や利用においても従来の光科学研究とは異なり光電子分光等や荷電粒子のイメージング技術が重要な位置をしめており、従来の超高速光科学の枠組みには収まらない展開を見せている。アト秒パルスの出現により、超高速光科学の新たな地平が切り開かれたと言っても過言ではない。今後の展開と若い研究者の参入に期待したい。

謝辞

本稿を執筆するにあたり研究にご協力いただいた東京大学大学院の石川顕一、沖野友哉、山内薫博士ならびに理化学研究所の鍋川康夫、高橋栄治、金井恒人士に感謝する。

参考文献

- 1) F. Krausz and M. Ivanov: *Rev. Mod. Phys.* 81, 163 (2009).
- 2) P. B. Corkum and F. Krausz: *Nature Phys.* 3, 381 (2007).
- 3) 緑川克美、須田 亮、高橋栄治、鍋川康夫：応用物理 73, 167 (2004).
- 4) 緑川克美、清水俊彦、沖野友哉、山内薫、鍋川康夫：レーザー研究 35, 697 (2007).
- 5) 緑川克美：応用物理 78, 107 (2009).
- 6) P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.* 71, 1994 (1993).
- 7) M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. A* 49, 2117 (1994).
- 8) P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, P. Agostini: *Science* 292, 168 (2001).
- 9) M. Lein: *J. Phys. B* 40, R135 (2007).