

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

再衝突電子を用いたアト秒分子内電子波束の測定

### 2. 氏名

新倉弘倫

### 3. 研究のねらい

近年、測定の時間分解能は1フェムト秒( $10^{-15}$ 秒, fs)から数百アト秒(1アト秒= $10^{-18}$ 秒, as)にまで向上している。フェムト秒の時間領域では、主に分子の振動運動やその構造変化などが測定の対象であったが、アト秒の領域では、原子や分子の内部を動く電子の運動を直接観測することが目標となる。本研究では、高強度のレーザーパルスを気相の原子または分子に照射したときに生成する「再衝突電子波束」を用いて、分子内の電子運動をアト秒の時間分解能で測定することを目標とする。具体的な研究プロセスは、(a) 数サイクルしか振動しない短いレーザーパルス(few-cycle laser pulses)のキャリアエンベロープ位相(CEP)の長時間安定化 (b) 連続したスペクトルを持つ高次高調波(アト秒軟X線光パルス)の発生(c)そのスペクトル上にマッピングされる分子内に発生した電子運動の観測である。本研究を通じて、超高速レーザー技術の進展およびアト秒領域での新たな計測法の開発をねらいとする。

### 4. 研究成果

#### (1) 再衝突電子によるアト秒分子内束縛電子波束運動の測定法の理論的な提案[1]

測定対象の分子(原子)に強い( $\sim 10^{14}$ W/cm<sup>2</sup>)レーザーパルス照射すると、分子の電子波動関数の一部がイオン化する(トンネルイオン化過程)。イオン化された電子波動関数の一部は、一旦分子から離れるが、レーザー電場の符号が変わると元の分子の方向に加速されて戻り衝突する。この過程を再衝突過程とよぶ。この再衝突してくる電子(再衝突電子)はレーザー電場の一周以内のパルス幅を持つ電子パルスと見なすことができ、これを用いて元の分子の振動運動等を数百アト秒の時間分解能で測定することが可能である[2]。もし再衝突してくる電子が、分子内に残された電子波動関数(分子軌道)とコヒーレントに相互作用すると、双極子が誘起され高次高調波と呼ばれる軟X線が発生する。この軟X線のスペクトルから、電子波動関数(分子軌道)の情報を得ることができる[3]。

本研究では、もし分子中に電子の動き(電子波束)が生成していれば、高次高調波のスペクトルにその電子波束の動きに応じた強度変化が生じることを計算によって示した。図1に、その測定原理を示す。まず高強度( $\sim 0.5$ mJ/pulse)の、数サイクルしか振動しないキャリアエンベロープ位相が制御されたレーザーパルスを用意する。ここで、キャリアエンベロープ位相は、電子の再衝突が一回だけ起こるような条件に設定する。このレーザーパルスを真空チャンバー中に噴出された試料分子(原子)に集光し、電子の再衝突過程によって高次高調波を発生させる。そのスペクトル

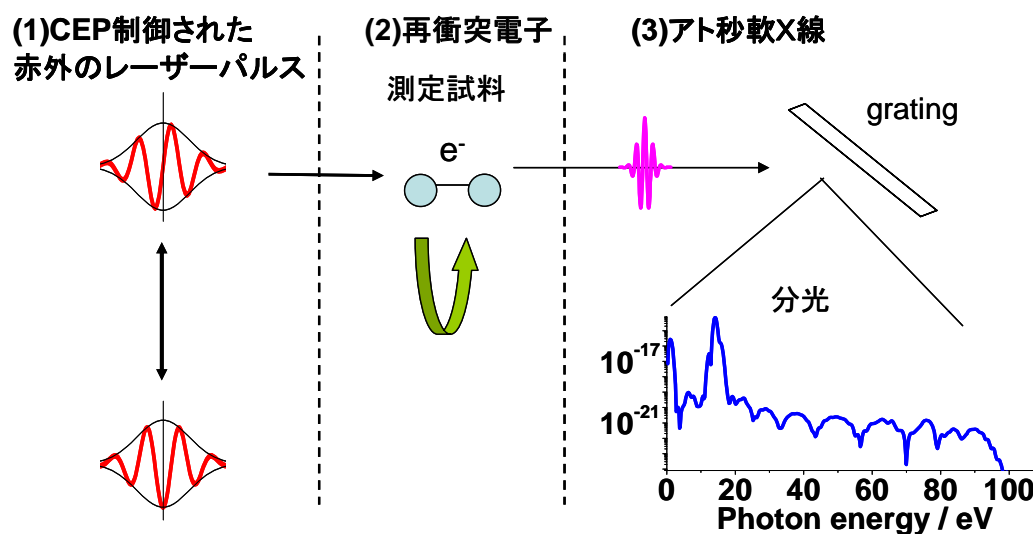


図1 アト秒の時間分解能での電子(波束)運動測定の実験原理図。

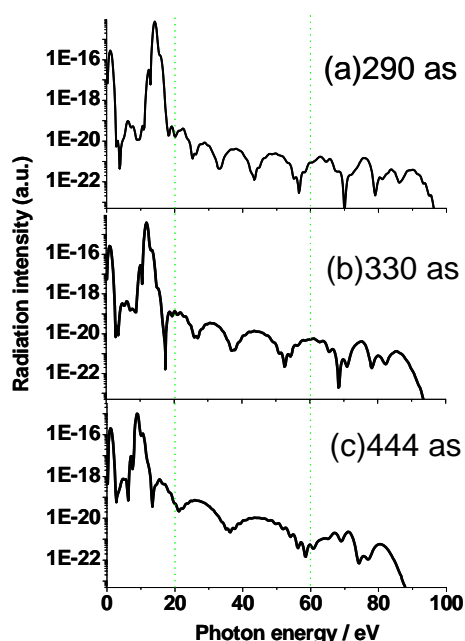


図2 原子内に生成している電子波束の一周期が(1)290as (b)330as (c) 444as のときの、計算された高次高調波(アト秒軟X線)のスペクトル。

を測定することで、測定試料内に生じている電子運動の情報を得る。

電子波束が生成している場合に予測される高次高調波のスペクトルを、時間依存のシュレーディンガー方程式を解くことで計算した。まず、分子の束縛状態にその周期が(a)290as, (b)330as, (c)444asの電子波束がそれぞれ生成している状態を(計算上で)作りだした。これは基底状態と第一電子励起状態の電子波動関数をコヒーレントに重ね合わせることで生成できる。次にパルス幅 8fs, 中心波長 1600nm, 強度  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  のレーザーパルスが分子に照射されたとする。この条件下で計算された高次高調波のスペクトルを図2に示す。電子波束が生成していない場合はスペクトルは連続になるが、電子波束が生成し

ている場合には、図に示すようにスペクトル上にへこみが観測されることがわかった。このへこみの周期は、電子波束の運動の周期が長くなると長くなる。高次高調波のエネルギーは再衝突までの時間に変換することができ、20eVから 90eVまでがおおよそ 2fsの間に相当する。その期間内に、分子内を動く電子波束が再衝突電子の進入方向と逆向きに動いているときに、へこみ(干渉)が生じることがわかった。すなわち分子内の電子波束運動が、高次高調波のスペクトル上にマッピングされることになる。

## (2)8fs のレーザーパルスによる分子振動波束の測定と制御[4]

強度が  $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$  程度のレーザーパルスを分子に照射したとき、分子にシュタルクシフトが生じる。シュタルクシフトの大きさが分子座標(位置座標や回転座標)に依存する場合、分子にはレーザー誘起の力(Laser induced dipole force)が生じる。このレーザー誘起の力を利用して分子の並進運動や回転運動を制御することが出来る。この方法は分子光学(Molecular Optics)と呼ばれている。本研究では、分子の振動周期よりも短いレーザーパルスを用いて、分子中の電子を操作することで、分子の振動運動が制御できることを重水素分子を用いて実験的・理論的に示した。重水素分子イオン( $\text{D}_2^+$ )に、高強度レーザーパルス( $\sim 10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ )をその偏光軸が分子軸と平行になるように照射すると、シュタルクシフトにより電子基底状態と第一電子励起状態がそれぞれ押し下げ・押し上げられる。これは、電子基底状態においては、 $\text{D}_2^+$ の二つの原子を結びつけている結合電子がレーザー電場によって揺らされ、基底状態でその結合が弱くなることに相当している。またシュタルクシフトの大きさは結合距離が長いほど大きいが、これは基底状態では結合距離が短いときに比べて長いときの方が、基底状態ではより分子結合が弱くなる(解離しやすくなる)ことに対応している。すなわち、振動波束がその振動の外側の古典的回帰点に到達したときに(分子振動が伸びたときに)レーザー電場を与えると分子は解離しやすくなる。一方、結合距離が短い場合には、シュタルクシフトの大きさは小さいので、振動波束が内側の古典的回帰点に来たときにレーザー電場を与えても分子は解離しにくい。すなわち振動波束の運動の周期に応じて、異なるタイミングで制御用高強度レーザー電場を与えることで、分子の解離過程が制御できることになる。このことを $\text{D}_2^+$ の振動波束を用いて実験的に示した。まずパルス幅約 40fs のレーザーパルスを 8fs に圧縮し、光学系を用いて時間的に三つに分離した。それぞれ(1) 重水素分子イオンの振動波束の生

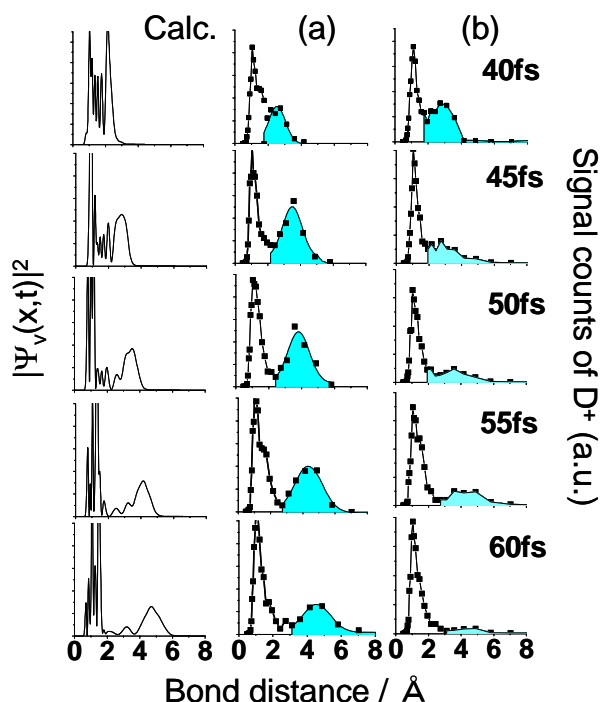


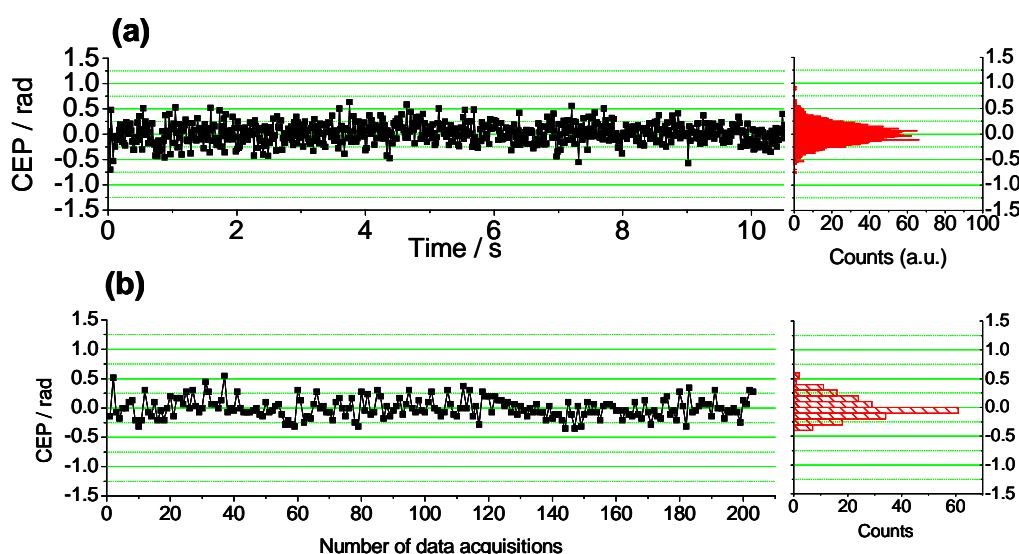
図3  $\text{D}_2^+$ の振動波束が分裂する様子。制御パルスを波束生成後(a)35fs, (b)25 fs 後にかけた場合。左のコラムは計算結果。

成(ポンプ)(2)振動波束の制御(制御)(3)振動波束の検出用に用いた。ポンプパルスにより、 $\text{D}_2$ 分子はイオン化され、 $\text{D}_2^+$ の電子基底状態に振動波束が生成する。その後時間差をおいて、制御パルスを用いて分子中の電子を動かし解離させる。最後に、プローブパルスにより重水素分子イオンをさらに $\text{D}_2^{++}$ にイオン化し、解離生成した $\text{D}^+$ の運動エネルギー分布を測定した。その運動エネルギーを $\text{D}_2^{++}$ のポテンシャルに投影することにより、プローブ時の核間距離に変換した。図 3 に、制御パルスを(a)35fs秒のとき (b)25fsのときにそれぞれ与えたときに観測された振動波束の時間変化を示す。プローブパルスの、ポンプパルスからの経過時間を 5fsおきに 40fsから 60fsまで変えることで、振動波束の時間変

化を測定した。図の縦軸は、 $D_2^+$ から解離して生成した $D^+$ の信号数、横軸は核間距離を表す。プローブ時間が 40fs のとき(一番上の図)には、振動波束は 1-4 Å に局在化しているが、プローブ時間が長くなるにつれて、核間距離が短い領域(解離しない成分)と、核間距離が長い領域(解離する成分)との二つに分離していくことがわかる。ここで、制御パルスを 25fs に与えたときに比べて、35fs に与えたときには解離する成分の比率が高い。 $D_2^+$ 振動の一周期は約 25fs であり、このことは、もし分子振動のその外側の古典的回帰点に制御パルスを与えたときには解離は促進され、内側の回帰点に来たときには抑制されるという直感的な描像と一致する。左側のコラムに制御パルスを 35fs に与えたとしたときの、計算された振動波束 $|\Psi_v(x,t)|^2$ の時間変化を示すが、実験と良く一致していることがわかる。レーザー電場を用いて、分子の結合を自在に切断し、またそのときの振動波動関数の変化の様子を直接測定することは化学反応動力学の研究に置いて重要な目的の一つであるが、本研究では振動波束が運動するにつれてシュタルクシフトによりポテンシャル曲面を歪めることでその行き先を制御し、また波動関数の変化の測定という観点から化学反応(解離)が起こる様子を直接観測したものである。

### (3)高強度レーザーパルスのキャリアエンベロープ位相安定化

アト秒科学・レーザー科学の基盤技術の一つに、高強度(数 mJ / pulse)でレーザーパルスのキャリアエンベロープ位相(CEP)を安定化させることがある。物理現象の測定に十分な精度(位相ノイズ)で測定が可能な、mJ / pulse に近い強度のレーザーパルスで CEP が安定化された成功例に、2003 年のプリズム対および分散補正鏡を用いたパルス増幅レーザーシステムがよく知られている。しかし、その装置はレーザー強度が 0.8 mJ / pulse までであり、時間分解測定を含む幅広い研究に用いるには、数 mJ / pulse 以上の強度で CEP を充分安定化させる装置の開発が重要とされてきた。本研究では、グレーティング対によるパルス増幅器を備えた汎用のチャープパルス増幅チタンサファイアレーザーシステム(KM 社, Dragon)と、CEP 位相安定化装置(Menlo-systems 社, XPS-800, APS800)を組み合わせることにより、~2.1 mJ / pulse のパルス強度で CEP の安定化を達成した。本装置は、(1) f-to-2f 光学干渉計による CEP の測定(2)オシレーター部の CEP をキャビティ長を調整することによる CEP 安定化(3)グレーティング対によるマルチパスパルス増幅(4)増幅用チタンサファイア結晶の冷却に、クライオポンプを用いる(5)アンプ通過後の CEP のドリフトを、パルス圧縮のためのグレーティングの位置を動かすことで補正する、という特徴を備えている。本装置系の導入時には、結晶を冷却するためのクライオポンプからの振動等により CEP がほとんど安定しなかったが、振動除去装置および新型のクライオポンプに換装することで、最終的に位相ノイズの標準偏差 $\Delta\phi(\text{std.}) = 0.19$  radian (シングルショット測定、10 パルス平均では 0.15 radian)まで減少させることに成功した。レーザーの強度は 2.1 mJ/pulse、パルス幅は 35fs で中心波長は 800nm である。図 4(a)にシングルショットで測定された測定された CEP の時間変化を示す。次に、このレーザーパルス(パルス幅 35fs)の一部(1.0 mJ / pulse)を、アルゴンガスを封入した中空ファイバーに導入し、自己位相変調によりパルス幅を広げ、分散補償鏡でその分散を補正することにより~6fs のパルス幅に圧縮した。このパルスを、真空チャンバー内に噴出した原子(アルゴンガス)または分子(二酸化炭素、窒素など)に照射し、そこから発生した高次高調波のスペクトルを測定した。



(a) f-to-2f 光学干渉計を用いてシングルショットで測定されたCEP.

(b) 高次高調波のスペクトルから算定されたCEP.

パルス幅が充分に短く、数回しか再衝突過程を含まない場合には、高次高調波のスペクトルは元のレーザーパルスの CEP に依存する。本研究では、二酸化炭素から生成した高次高調波のスペクトルを用いて CEP を測定した。パルス圧縮後、高調波発生に使用したパルス強度は  $0.35\text{mJ/pulse}$  である。二酸化炭素の高次高調波のスペクトルは、レーザーのパルス幅が短い場合、もとのレーザーの CEP の  $\pi$  を一周期として変化する。そこで、もとのレーザーの CEP をある値に設定し、そのときの高次高調波のスペクトルの変化から、CEP のゆらぎ(ノイズ)を測定した。その結果を図 4(b)に示す。ここで、縦軸は高次高調波のスペクトルから読み取った CEP、横軸は測定数である。この分布の標準偏差を見積もると、位相ノイズ  $\Delta\phi(\text{std.}) = 0.17 \text{ radian}$  であった。従来の光学系を用いた測定では、積算時間を長くすればそれだけ見かけ上安定化しているのに対して、本研究では f-to-2f 光学系によるシングルショットでの測定に加え、実際に物理現象(高次高調波)を測定してその安定度を確認した。この位相ノイズで、装置系に手を触れずに五時間以上の安定化が可能である。グレーティング対を用いた  $2\text{mJ/pulse}$  以上の出力のレーザー増幅システムで、CEP が物理現象を測定するのに有用な精度で安定化できることを示した。

[1] H. Niikura et al., Phys. Rev. Lett. 94, 083003 (2005).

[2] H. Niikura and P.B. Corkum, Advances in atomic, molecular and optical physics 54, 511 (2006)

[3] J. Itatani et al., Nature 432, 867-871 (2004).

[4] H. Niikura et al., Phys. Rev. A 73, 021402(R) (2006).

## 5. 自己評価

電子波束運動をアト秒の精度で測定するために、本研究では当初 (a)高強度( $>2\text{mJ/pulse}$ )で CEP 制御されたパルスの発生(b)それをパルス圧縮し、連続した高次高調波の発生(c)第2高調波発生を組み合わせることによる電子波束の測定というプロセスを経ることを計画していた。成果(1)



は、本研究の基礎となる測定概念を理論的に示したものである。また成果(2)については圧縮されたパルスを用いて、分子中の電子運動をレーザー電場で制御し、分子解離において振動波束が変化(分裂)する時々刻々の様子を測定した結果である。成果(3)はレーザーパルスの CEP 制御が達成されたことを示した。すなわち、当初の予定の(a)は完全に遂行されたことになる。(b)の連続した高次高調波の発生については、少なくとも二回再衝突が起こるところまで、連続した高次高調波(一回だけ再衝突が起こる)の少し手前までは行うことが出来た(未発表)。(c)については第2高調波を発生して、基本波との位相差を $<30\text{as}$ 以下の精度で制御し、電子波束運動または電子波動関数の形状を反映すると思われる測定結果を得た(未発表)。当初の計画では、完全に一回しか再衝突が起こらない条件下で電子波束運動を測定することを計画していたが、これはその前段階として、数回以上電子再衝突が起こる場合についてである。その場合でも、電子波束運動が測定できる(出来ている)可能性があり、それは今後データ解析を行うことによって明らかにされうると期待される。全体として、高強度でレーザーパルスの CEP 安定化という基盤的な技術問題が解決され、電子波束運動を測定できるところまで期間内に到達することが出来たと考えられる。

## 6. 研究総括の見解

分子の構造や反応性と密接な関係のある分子や原子の中を動く電子の運動を直接観測することを目的とする先端的な課題に挑戦した。強い短パルスレーザー電場を測定対象に照射することにより生成させた再衝突電子によって生成する高次高調波スペクトルを観測、解析することにより電子波動関数(分子軌道)に関する情報を得ようとする独創的な手法の実現を図った。そのためにキャリアエンベロープ位相を制御したレーザーパルス調整を行った。主たる成果は次の2点である。

①再衝突電子により生じる高次高調波スペクトルを計算により明らかとし、この測定に必要なキャリアエンベロープ位相のノイズ低減に取り組み、二酸化炭素を対象にした実測で実証に必要な位相ノイズ  $0.17\text{radian}$  を安定的に得ることを達成した。

②キャリアエンベロープ位相制御されたパルスにより再衝突回数2回を実現し、連続した高次高調波発生に近づいた。

また、分子中の電子運動をレーザーで制御して分子振動波束の制御にも挑戦し、波動関数の変化の測定から化学反応過程の解析の可能性を示している。

これらの研究成果は 4 篇の原著論文、5 件の学会招待講演にまとめられている。また、この研究成果により平成 16 年度に“SIMS NRC, annual awards for scientific breakthrough”を受賞している。

分子の中の電子の挙動という従来観測不可能であったものを見えるようにすることが本研究により実現に近づいている。キャリアエンベロープ位相安定化のために光学的要素を一つ一つチェックしていく地道な作業により、制御系を高度化した努力は高く評価できる。この研究により明らかとなる電子波束の研究が、原子物理から化学反応の基礎的な研究に画期的な情報をもたらすと強く期待する。

## 7. 主な論文等

## (A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

## (1) 論文(原著論文)発表

## 論文(国際)

- ・ H. Niikura and P. B. Corkum, “Attosecond and Angstrom Science”, Advances in atomic, molecular and optical physics 54, 511–548 (2006)
- ・ H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, ”Mapping attosecond electron wave packet motion”, Phys. Rev. Lett. 94, 083003 (2005).
- ・ H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum, “Controlling vibrational wave packets with intense, few-cycle laser pulses” Phys. Rev. A 73, 021402(R) (2006).

## (2) 特許出願      なし

## (B) その他の主な成果

## (1) 論文(原著論文)発表

## 論文(国際)

- ・ J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, “Tomographic Imaging of Molecular Orbitals” Nature 432, 867–871 (2004).

## (2) 特許出願      なし