

研究終了報告書

「アト秒軟 X 線光源による水の光励起ダイナミクスの解明」

研究期間：2020年10月～2024年3月

研究者：石井 順久

1. 研究のねらい

軟 X 線スペクトル領域は、軽元素の K 吸収端 (光子エネルギーが 280～540 eV の水の窓領域が著名である) と遷移金属元素の L 吸収端を含み、化学や物質科学、生命科学など広い学術分野で重要である。軟 X 線が発生可能な光源として、これまでは大型の放射光施設 (放射光リングや XFEL) が独占的な地位を占めていた。繰り返しが低く、大掛かりな装置が必要な X 線レーザーを除き、直接極紫外～軟 X 線のレーザー光源を実現することは極めて困難である。

一方で、高強度極短レーザーパルス光源の技術的進展により、物質との極端な非線形相互作用の結果として生じる光の周波数上方変換 (高次高調波発生) を用いることで、レーザーをベースとした極紫外～軟 X 線光パルス発生が可能となった。例えば、波長 800 nm のチタン・サファイアレーザーでは 150. eV 程度の極紫外光パルスが発生可能であり、吸収分光や光電子分光、イメージング等の研究に広く用いられている。波長 1600 nm のドライブレザーでは、284 eV の炭素 K 吸収端を優に超え、400 eV の窒素 K 吸収端に到達する軟 X 線光源が発生可能である (高次高調波における発生可能な最高光子エネルギーはドライブレザーの波長の 2 乗に比例することが実証されている)。

本研究の第一のねらいは、波長 2000 nm のドライブレザーを開発し、これまで分光計測が実現されていない 540 eV の酸素 K 吸収端を超える領域でレーザーベースのアト秒軟 X 光源を開発することである。第二のねらいとして、アト秒軟 X 線光源を用いて、水の光励起の極初期のダイナミクスを解明する。水の光励起は、紫外線による電子励起を始まりとして、水和電子やラジカル、イオンの生成と緩和と反応が進行するが、これらのダイナミクスは数十フェムト秒程度で起こると考えられているが、実験的には未解決であり、本研究で解明を試みる。

本研究の最後のねらいとして、軽元素 K 吸収端から遷移金属元素 L 吸収端をカバーするアト秒軟 X 線光源を広い科学分野 (物質科学、化学、生物学) に展開する。アト秒の時間分解能と元素選択性を生かし、異なる元素間の電荷移動ダイナミクスを解明することで、光合成システムにおける効率的な電荷移動などエネルギー問題の解決につながる研究に展開していきたい。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の最終目的である「アト秒軟 X 線光源による水の光励起ダイナミクスの解明」には、酸素 K 吸収端を超える軟 X 線高次高調波発生をおこなうための波長 2000 nm の高強度極短赤外光源が必要である。波長 2000 nm の高強度極短赤外光源を直接レーザーから発生させることは困難であるため、波長 1030 nm のイッテルビウム系レーザーを励起光源とした縮退光パラメトリック増幅器として開発を行った。また軟 X 線高次高調波発生とそのスペクトル計測のための真空ビームラインを開発した。同ビームライン内にて水の時間分解吸収分光計測 (ポ

ンプ・プローブ実験)をおこなう。必要な研究開発項目は

- ① 高出力 Yb:YAG 薄ディスクレーザー開発(波長 2000 nm の赤外光パラメトリック増幅器用励起光源)
- ② 光パラメトリック増幅を用いた波長 2000 nm 高強度極短赤外光源開発
- ③ 軟 X 線高次高調波発生ならびにその分光計測
- ④ アト秒軟 X 線光源を用いた水の時間分解吸収分光計測

であり、研究期間内に実施した①～③の各項目について、詳細を下記にて記述する。

(2) 詳細

① 高出力 Yb:YAG 薄ディスクレーザー開発(波長 2000 nm の赤外光パラメトリック増幅器用励起光源)

本研究開発項目では、波長 2000 nm の赤外光パラメトリック増幅器の励起光源を、イッテルビウム系レーザーを用いて開発した。オシレーターとして Yb ファイバー発振器、ストレッチャーとしてチャープファイバーブラックグレーティング(CFBG)、前段増幅器として Yb 添加タングステン酸カリウムガドリニウム(Yb:KGW)再生増幅器、主増幅器として Yb:YAG 薄ディスク増幅器、パルス圧縮器として透過型回折格子を用いた圧縮器を用いた。

このレーザーシステムの出力特性は、パルスエネルギーが 20 mJ、パルス幅が 1 ps、繰り返しが 5 kHz(合計出力 100 W)であった。軟 X 線高次高調波のためにはミリジュール級のパルスエネルギーが必要であるが、赤外 OPA の変換効率を 10%とすると、OPA 出力は 2 mJ 程度が予想され、軟 X 線高次高調波発生には十分な励起パルスエネルギーが得られた。

図 1 に装置全景、出力特性、出力データをまとめた。

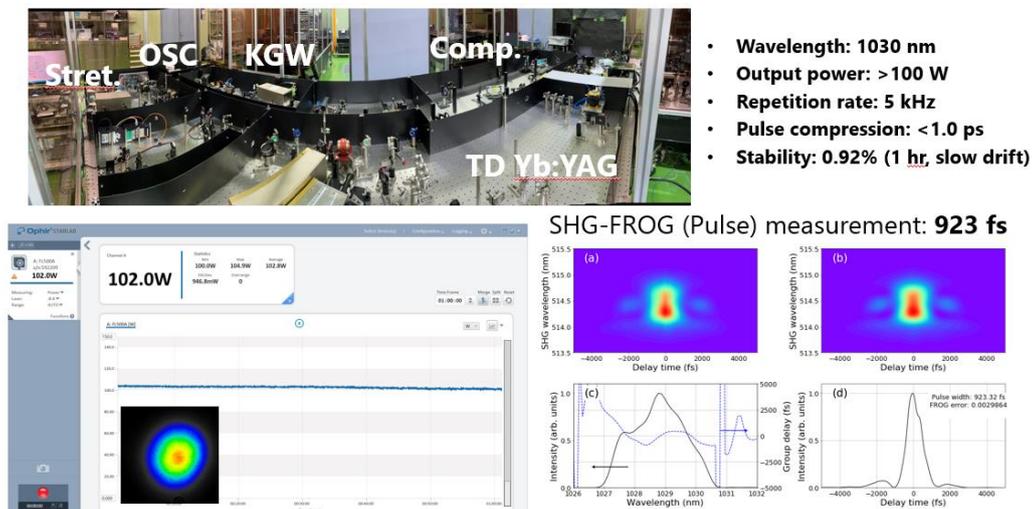


図 1: 高出力 Yb:YAG 薄ディスクレーザー装置まとめ。装置全景(左上)、出力特性(右上)、出力ログ(左下)、パルス計測結果データならびに解析結果(右下)。OSC: Yb fiber oscillator; Stret.: ストレッチャー(チャープファイバーブラックグレーティング); KGW: Yb 添加タングステン酸カリウムガドリニウム(Yb:KGW)再生増幅器; TD Yb:YAG: Yb:YAG 薄ディスク増幅器; Comp.: パルス圧縮器。

② 光パラメトリック増幅を用いた波長 2000 nm 高強度極短赤外光源開発

①で開発した高出力 Yb:YAG 薄ディスクレーザ（出力パワー：100 W、パルスエネルギー：20 mJ、パルス幅：1 ps、繰り返し周期：5 kHz）を励起光源として用いて、波長 2000 nm 高強度極短赤外光源を開発した(図 2)。

励起光源からの出力を 4 ビームに分け、その一つを搬送波包絡線位相が安定化された種光発生に用いた。波長 2000 nm の種光を、負の 3 次分散を主に与える特注チャープミラー上で 18 回反射した後、15 mm 厚分の ZnSe 窓に通した。これにより、種光の時間幅を約 1 ps 程度まで伸長し励起光源の時間幅と同程度にし、で効率的な光パラメトリック増幅を行った。

伸長した種光を、3 段の光パラメトリック増幅器(ニオブ酸リチウム結晶)で増幅し、最終的に、1.68 mJ(出力パワー:8.4 W、繰り返し周期:5 kHz、スペクトル帯域:1700 - 2500 nm)の出力を得た。増幅後の光パルスを、負の 2 次分散が支配的なチャープミラーに 4 回反射させ、その後、水の吸収がない石英ガラス窓と石英ウェッジ対に通し圧縮した。3 次高調波発生周波数分解光ゲート法を用いて、圧縮後の光パルスの時間幅 (19.5 fs) を計測した。

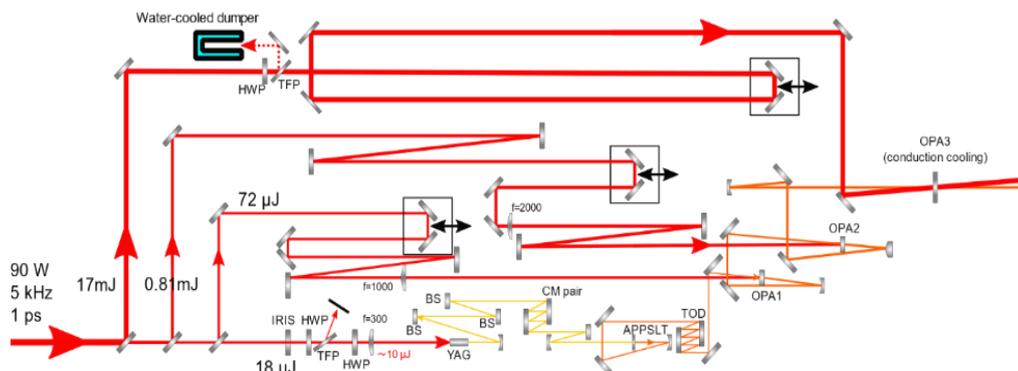


図 2：波長 2000 nm 高強度極短赤外光源の概要図。励起光源として高出力 Yb:YAG 薄ディスクレーザ（波長：1030 nm、パルスエネルギー：20 mJ、パルス幅：1 ps、繰り返し周期：5 kHz）を用いた（図外）。

③ 軟 X 線高次高調波発生ならびにその分光計測、

②で開発した波長 2000 nm の高強度極短赤外光源を用いて、軟 X 線高次高調波発生とそのスペクトル計測を行った。本実験に先立ち、高次高調波発生ならびにスペクトル計測を行うための真空ビームラインを開発した(図 3)。本ビームラインでは、差動排気付き高圧ガスセルや発生後空間的に発散する軟 X 線を再集光するためのトロイダルミラーを設置し、移動機構付き金属フィルターの挿入ならびに軟 X 線分光器を設置した。

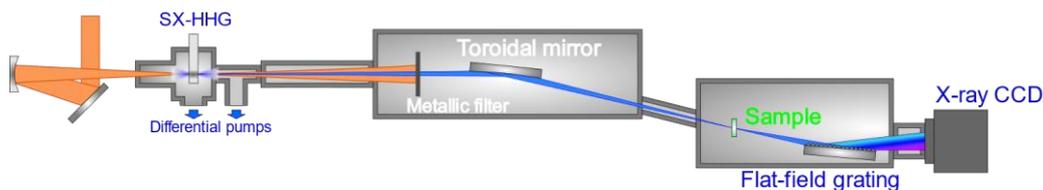


図 3：軟 X 線高次高調波発生実験のための真空ビームライン概略図。アト秒軟 X 線光源を用いた水の時間分解吸収分光実験に必要なサンプルへの励起光源導入が可能になっている（本概略図では省略）。

②で開発した波長 2000 nm 高強度極短赤外光源を真空内に設置したガスセルに導入した。差動排気機構の動作とトロイダルミラーの集光チェック、軟 X 線分光器のキャリブレーションを行った後に、ネオンならびにヘリウムを用いて軟 X 線高次高調波発生を行った。ネオンを用いた高次高調波発生では錫フィルターによって赤外光を除去し、除去後の軟 X 線スペクトルを図 4 上図に示す。軟 X 線スペクトルは炭素 K 吸収端 (280 eV) を優に超える領域に達している。赤外光源の搬送波包絡線位相を変化させ位相が π 違う状況において、軟 X 線スペクトルを計測した (図 4 上図の黒線と赤線)。搬送波包絡線位相を π 変化させることにより、高次高調波発生におけるハーフサイクルカットオフから生じるピーク構造が逆位相を持つことが確認できた。この実験は軟 X 線光パルスが赤外光源と位相関係を持つことを示し、当該スペクトル領域においてアト秒パルスが発生可能であることを示している。

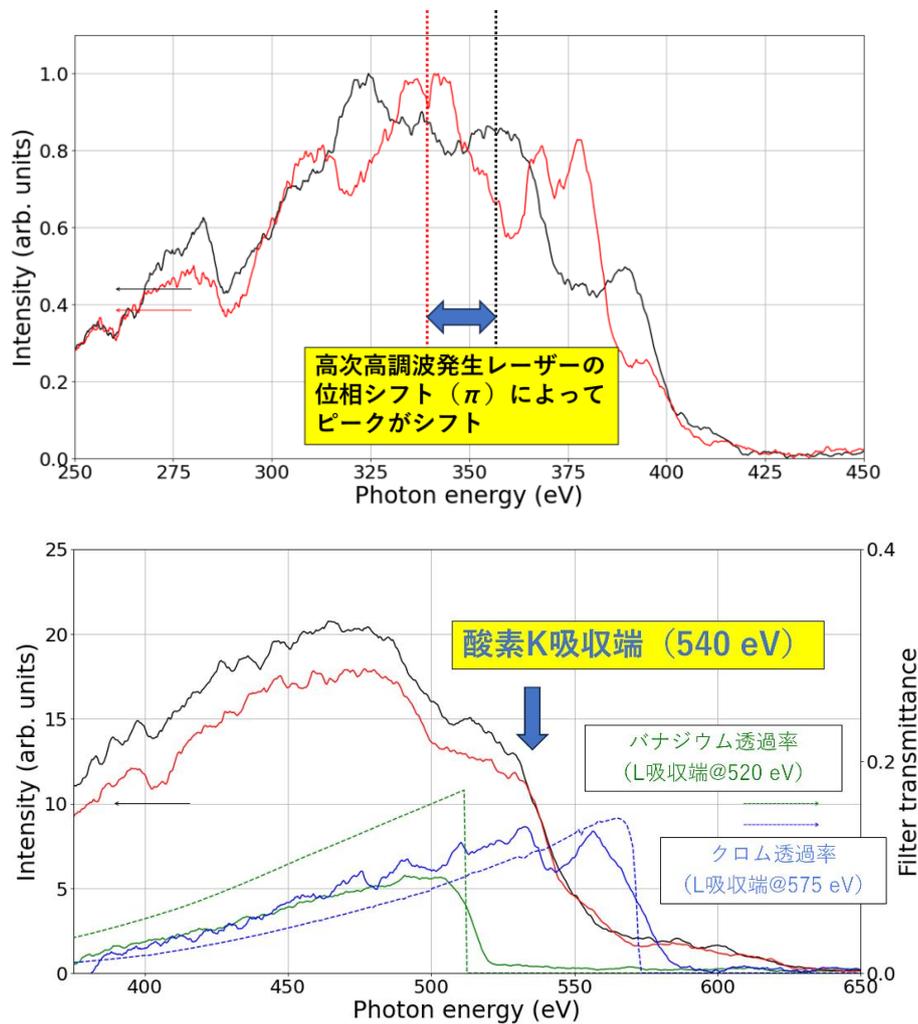


図 4: 貴ガスを用いた軟 X 線高次高調波発生とそのスペクトル。上図: ネオンを用いた高次高調波発生スペクトル (錫フィルターを使用)。赤外光源の搬送波包絡線位相を変化させることにより、黒線と赤線のスペクトルにおけるピーク構造が逆位相にシフトする。下図: ヘリウムからの酸素 K 吸収端 (540 eV) を超える高次高調波スペクトル (黒線、赤線、アルミフィルターを使用)。遷移金属元素のバナジウム (緑線) とクロム (青線) の L 吸収端 (それぞれ 520、575 eV) が計測可能になった。

さらにカットオフエネルギーを伸長するため、ヘリウムを用いて高次高調波発生を行った。アルミフィルターを用いて赤外光を除去した後の軟 X 線スペクトルを図 4 下図に示す。スペクトルは酸素 K 吸収端(540 eV)を優に超え、本研究における重要なマイルストーンを達成した。遷移金属元素のバナジウム(緑線)とクロム(青線)のフィルターを挿入し、各金属の L 吸収端(それぞれ 520、575 eV)が計測可能であること確かめ(図 4 下図)、固体における吸収分光が可能であることを実証した。

3. 今後の展開

本研究の重要なマイルストーンである酸素 K 吸収端を超える軟 X 線発生に成功し、赤外光源の搬送波包絡線位相に依存する軟 X 線高次高調波発生を観測することで、アト秒の時間幅を持つ軟 X 線高次高調波発生を実証した。今後の展開として、アト秒軟 X 線を用いた超高速分光計測を確立し、「アト秒軟 X 線光源を用いた気体や液体(水や金属錯体)、固体の時間分解吸収分光計測」を進める。

本研究の将来展望として、軽元素 K 吸収端から遷移金属元素 L 吸収端をカバーするアト秒軟 X 線光源を広い科学分野(物質科学、化学、生物学)に展開していきたいと考えている。一例として、アト秒の時間分解能と元素選択性を生かし、異なる元素間の電荷移動ダイナミクスを解明することで、光合成システムにおける効率的な電荷移動などエネルギー問題の解決につながる研究に展開していきたい。

4. 自己評価

さきがけの研究期間を通し、日本にこれまでなかった高平均出力(100 W 超)、高強度レーザー(10 mJ 超)を一から導入する経験ができたことは非常に有意義であったと思う。高平均出力高強度レーザーの開発やオペレーションを通し、同種のレーザーにおける知見を蓄え、問題点への気づきは何事にも代えがたい。チタン・サファイアレーザーの技術的進展が遅くなった今、イッテルビウム系レーザーが主流となっていく未来は想像に難くない。このような状況下で最先端のレーザーを用いた研究に携われたことはこれからの研究において重要な意味を持つと感じる。

高出力レーザーを開発し、それを励起光源とした光パラメトリック増幅器を構築できたことは、本研究の一番重要なマイルストーンであった。またヘリウムを用いた高次高調波発生により、酸素 K 吸収端を超えるスペクトルの計測に成功した。赤外光源の搬送波包絡線位相に依存する高次高調波発生により、当該のスペクトル領域でのアト秒パルス発生を実証した。

最終的な研究目標である「アト秒軟 X 線光源による水の光励起ダイナミクスの解明」は達成することができなかったが、今後アト秒軟 X 線を用いた超高速分光計測を確立し、「アト秒軟 X 線光源を用いた気体や液体(水や金属錯体)、固体の時間分解吸収分光計測」を進めていく

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:2件

1. **N. Ishii**, M. Maruyama, K. Nagashima, Y. Ochi, and R. Itakura, “Generation and compression of an intense infrared white light continuum in YAG irradiated by picosecond pulses,” Optics

Express 29, 17069-17076 (2021).

本論文では、水の窓領域を超える軟 X 線高次高調波発生に用いる赤外光パラメトリック増幅器のための種光発生とその光パラメトリック増幅における特性を評価した。種光を発生させる際に必要となる白色光発生における結晶の長さ依存性やその長波長への伸長を研究した。この研究によって、アト秒軟 X 線発生のために必須の搬送波包絡線位相がロックされた種光を発生させる際の重要な知見を得ることができた。

2. **石井 順久**、圓山 桃子、永島 圭介、越智 義浩、板倉 隆二、「水の窓領域を超える軟 X 線高次高調波発生用赤外光パラメトリック増幅器を励起するための高出力イッテルビウムレーザー開発」レーザー研究, 受領済 (2023).

本論文では、水の窓領域を超える軟 X 線高次高調波発生に用いる赤外光パラメトリック増幅器のための励起光源の開発を発表した。開発した励起光源は、自作のイッテルビウム添加タングステン酸カリウムガドリニウム前段増幅器とイッテルビウム添加イットリウムアルミニウムガーネット薄ディスク主増幅器を主な構成としており、世界で初めてのハイブリッド型高出力イッテルビウム増幅器である。その特徴として、高度に安定化した出力特性や増幅に伴うスペクトル狭帯域化の回避などが挙げられる。

(2)特許出願

研究期間全出願件数：0 件(特許公開前のもも含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 【国際学会招待講演】 **Nobuhisa Ishii**, “High-power, few-cycle infrared light source centered at 2000 nm for high harmonic generation beyond the water window region,” OPTICS & PHOTONICS International Congress, 21 April 2023, Yokohama, Japan.
2. 【国際学会招待講演】 **Nobuhisa Ishii**, “Development of a high-power infrared light source for soft x-ray generation beyond the oxygen K edge,” 12th Asian Symposium on Intense Laser Science (ASILS12), 7 December 2022, Singapore.
3. 【国際学会招待講演】 **Nobuhisa Ishii**, “Development of a high-power, high-repetition-rate infrared light source centered at 2000 nm for ultrafast soft x-ray spectroscopy beyond the water window,” OPTICS & PHOTONICS International Congress, 22 April 2022, Yokohama, Japan.