

## 高次高調波による分子科学

(理研<sup>1</sup>、東大理<sup>2</sup>) 古川祐介<sup>1</sup>、鍋川康夫<sup>1</sup>、沖野友哉<sup>1,2</sup>、山内薫<sup>1,2</sup>、緑川克美<sup>1</sup>

【序】通常の可視光のレーザー光ではその光学周期以下である数フェムト秒以下のパルス幅を実現する事は難しいが、高次高調波では真空紫外から軟X線領域の高いキャリア周波数の光が超広帯域に渡ってほぼ同じ強度で発生しているため、その合成電場の包絡線幅は優に1フェムト秒を切ることができる。我々は、これまでに高次高調波によって生成した高強度のアト秒パルス列を用いて原子・分子に誘起される2光子電離過程などの非線形効果を利用した自己相関法によるアト秒パルスの計測[1, 2]やXUV領域の非線形フーリエ分光(Nonlinear Fourier Transform Spectroscopy:NFTS) [3]を実現してきた。今回、このNFTS法を用いて周期22fsというD<sub>2</sub><sup>+</sup>分子の超高速振動波束運動を幾つかの振動エネルギー毎にエネルギー分解して捉えることに成功した[4]。これは我々の知る限りD<sub>2</sub><sup>+</sup>分子の振動波束をサブ10fsのXUV光で励起し、VUV(真空紫外)、DUV(深紫外)、NIR(近赤外)のプローブパルスで時間・エネルギーの両方向に対して分解測定した最初の例である。

【実験】実験配置は図1に示す通りである。波長800nmのチタンサファイアレーザーパルス(15 fs, 100 Hz)を凹面ミラー( $f = 5$  m)でXeガスセル中に集光することによって発生した高次高調波は自己相関計(我々はこれを「アト相関計」と呼んでいる)のに入った真空チェンバーに導かれる。アト相関計により高次高調波を2つに分割し、一方に時間遅延を与える。入射角75度(基本波に対するBrewster角)でのビームセパレータ

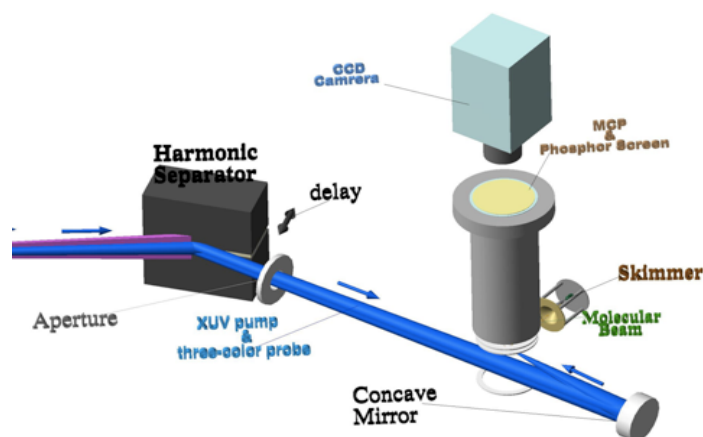


図1: D<sub>2</sub> 分子のポンプ・プローブ実験の配置

ミラーのXUV高次高調波に対する反射率は約50%で、基本波、3倍波、5倍波、に対する反射率はそれぞれ、約0.01%、~40%、~60%である。反射された高次高調波は励起光として作用し、弱められた基本波と3倍波、5倍波の重ね合わせ光がプローブパルスとして働く。基本波以外のパルス幅は10fs以下である。アト相関計で反射された光は、3mm径のアパーチャーを通った後VMIチェンバーに入る。VMIチェンバー内にはSiC製の凹面鏡(曲率半径200mm)が設置され、これにより集光を行う。D<sub>2</sub>分子ビームはスキマーを通して導入され、発生したイオンはVMI分光器で検出された後、解析された。

【結果】測定された開放運動エネルギー(KER)スペクトルは図2(a)に示す3つのピーク(A, B, C)を持ち、それらは各々D<sub>2</sub><sup>+</sup>分子の基底束縛状態1sσ<sub>g</sub>から励起解離状態2pσ<sub>u</sub>へのVUV,

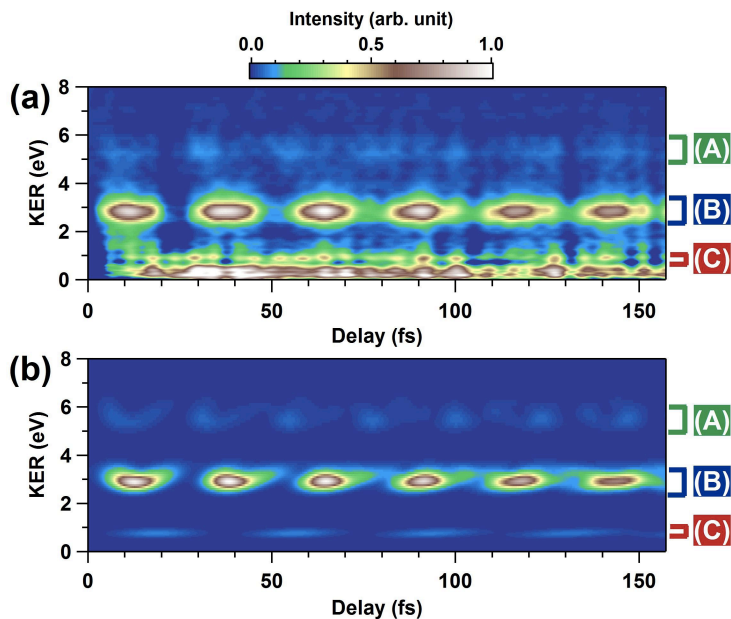


図2: (a)  $D^+$ イオンの遅延時間-開放運動エネルギー2次元データ。(b) 計算による  $D^+$ イオンの遅延時間-開放運動エネルギー2次元データ。

クが45THzにあり、これは図3(a)最上部の図のトレースの振動周期が22fsである事を示す。プローブ光の光子エネルギーが下がるにつれて振動周期が長くなるのは、プローブされる振動波束成分が異なっている事実を反映しており、時間方向だけではなくエネルギー方向にも波束が分解されている証拠である。この様な時間-エネルギーに分解された2次元の信号は光パルスの測定に用いられる周波数分解光学ゲート法(FROG)で得られる信号と非常に良く似ており、FROGと同様のアルゴリズムによって、量子力学的な振動波束の再構築が行える可能性を示唆している。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Nabekawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. 96, 083901 (2006).
- [2] Y. Nabekawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. 97, 153904 (2006).
- [3] Y. Furukawa *et al.*, Phys. Rev. A 82, 013412 (2010).
- [4] Y. Furukawa *et al.*, Opt. Lett. 37, 2922 (2012).

DUV, NIR光子の1光子遷移に起因するものである。図2(a)はこのスペクトルを遅延掃引しながら記録したものを、振動成分が見やすくなる様に処理した結果である。さらにA, B, Cの領域の平均トレースを図3(a)に示した。図2(a)で既にB領域でのKER強度に振動が見られるが、図3(a)ではさらにA, Cに於いても振動がある事が分かる。ただし、振動の周期は各領域で異なっており、この事実は各トレースをフーリエ変換することで顕著に見える(図3(b))。図3(b)最上部の図では周波数のピー

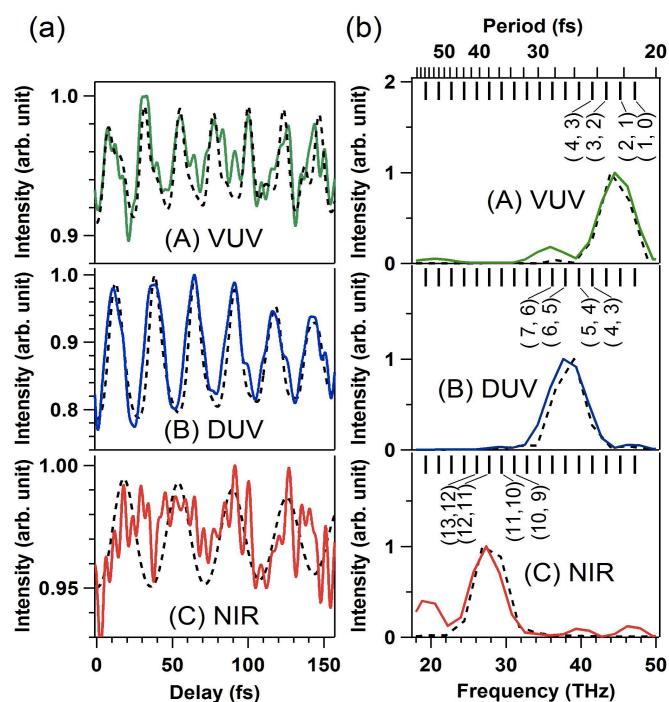


図3: 図2(a)に於ける各KER領域のエリアプロファイル。(b) (a)のフーリエ変換強度。

### 3A12

## フェムト秒レーザー場中でのレーザーアシステッド電子回折の観測

(東京大学) 森本 裕也, 歸家 令果, 山内 薫

## Observation of Laser-Assisted Electron Diffraction in Femtosecond Laser Fields

(The University of Tokyo) Yuya Morimoto, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

【序】気体電子回折法は、気体分子によって散乱された高速電子の散乱角度分布に現れる干渉縞から、分子の幾何学的構造を決定できる有用な手法である。近年、反応途中にある分子種の幾何学的構造を追跡するために、超短電子パルスを用いたパルス電子回折法が行われているが、気体試料における時間分解能はピコ秒が限度であると考えられている [1].

我々は、フェムト秒以下の時間分解能と  $0.1 \text{ \AA}$  以下の空間分解能を共に達成する手法として、レーザーアシステッド電子散乱過程を利用した新たな電子回折法を提案した [2]. レーザーアシステッド電子散乱過程とは、レーザー場中での原子・分子 - 電子散乱により、散乱電子のエネルギーが光子エネルギー ( $h\nu$ ) の整数倍だけ変化する散乱過程である。レーザーアシステッド電子散乱過程を用いた電子回折法における時間分解能は、用いるレーザーのパルス幅でのみ決定されるため、フェムト秒以下の時間分解能の達成が可能である。また、用いる電子線の運動エネルギーは任意であるため、空間分解能に対する原理上の制限がなく、 $0.1 \text{ \AA}$  以下の空間分解能が達成可能である。我々はこれまでに、Xe 原子を用いて、フェムト秒レーザーによるレーザーアシステッド電子散乱過程の初観測に成功した [2]. 本研究では、四塩化炭素  $\text{CCl}_4$  を標的に用いることによって、レーザーアシステッド散乱電子の散乱角度分布に現れる、分子の幾何学的構造に由来する干渉縞を初めて観測した。

【実験】実験装置の概要を図 1 に示す。単色電子パルス ( $E = 1000 \text{ eV}$ ,  $\tau = 50 \text{ ps}$ ) は、チタン・サファイアレーザーの第三次高調波 ( $\lambda = 267 \text{ nm}$ ,  $\tau = 50 \text{ ps}$ ) を利用した光電陰極型電子銃により生成され、散乱点にて  $\text{CCl}_4$  の漏れ出し分子線、高強度レーザーパルス ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $h\nu = 1.55 \text{ eV}$ ,  $\tau = 500 \text{ fs}$ ,  $I = 1.7 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ) と直交する。電子パルスと高強度レーザーパルス間の遅延時間 ( $\Delta t$ ) は、第三次高調波の光路に設置した遅延ステージによって調整され、パルス間の同期は約  $1 \text{ ps}$  の精度にて保証されている [3]. 散乱電子はスリットで切り出された後、トロイダル型電子エネルギー分析器にて運動エネルギー分布および散乱角度分布が分析され、位置敏感型検出器により計数法検出される。本装置のエネルギー分解能は  $0.4 \text{ eV}$ 、散乱角度分解能は  $1^\circ$  である。検出可能な散乱角度範囲は  $2^\circ$  から  $13^\circ$  である。

【結果と考察】運動エネルギーごとに散乱角度分布を積分して得た、散乱電子の運動エネルギースペクトルを図 2(a) に示す。赤丸はレーザー場中で散乱した散乱電子信号 ( $\Delta t = 0 \text{ ps}$ )、黒丸は背景信号 ( $\Delta t =$

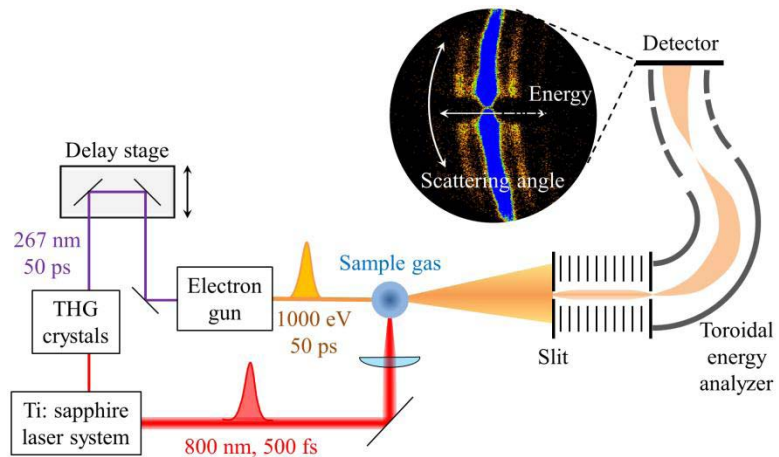


図 1. 実験装置の概略図

$\pm 87$  ps) である. なお, 信号強度は弾性散乱 ( $\Delta E = 0$  eV) のピーク強度によって規格化されている.  $\Delta t = 0$  ps の運動エネルギースペクトルでは,  $\Delta E = \pm hv$  および  $\Delta E = \pm 2hv$  に, 明確なピーク構造が観測された. これらピークの帰属を確認するために, 背景信号を差し引き (図 2(b)赤丸), レーザーアシステッド電子散乱過程の微分散乱断面積を与える Kroll-Watson の式 [4]に基づいた数値シミュレーション結果 (図 2(b)青線) との比較を行った. 実験値とシミュレーション結果は良い一致を示し,  $\Delta E = \pm hv$  および  $\Delta E = \pm 2hv$  に現れたピーク構造がレーザーアシステッド電子散乱過程由来の信号であることが確認された.

図 3(a)に  $\Delta E = +hv$ , (b)に  $\Delta E = -hv$  のエネルギーシフトにおける散乱角度分布を赤丸で示す.  $\Delta E = +hv$ ,  $\Delta E = -hv$  ともに, 散乱角度  $6^\circ$  付近で極小値,  $9^\circ$  付近で極大値を取る干涉縞が現れている. このような干涉縞は Xe 原子を用いた場合の散乱角度分布には観測されていないので [2], 分子の幾何学的構造に由来する干涉縞であると考えられる. 図 3 黒線で Kroll-Watson の式 [4]に基づいた数値シミュレーション結果を示す. 実験で得られた干涉縞の構造はシミュレーション結果によって良く再現されており, レーザーアシステッド電子回折が観測されたことを示している.

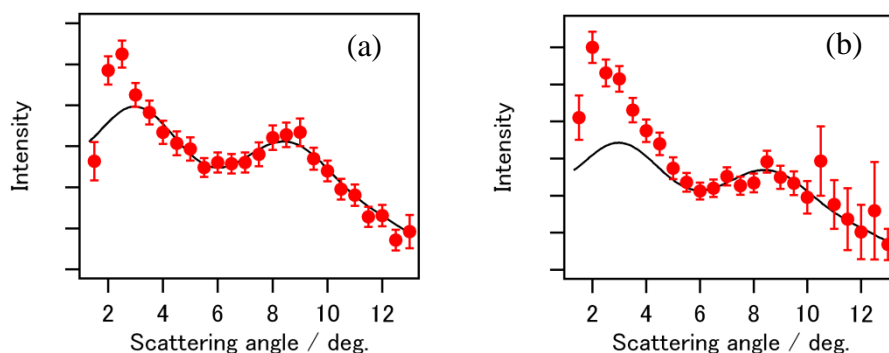


図 3.  $\text{CCl}_4$  によるレーザーアシステッド散乱電子の散乱角度分布. 赤丸は実験値, 黒色実線は Kroll-Watson の式に基づいたシミュレーション結果. (a), (b)はそれぞれ  $\Delta E = +hv$ ,  $\Delta E = -hv$  の場合を表している. シミュレーションにおける弾性散乱の角度分布には, 実験で得られた  $\text{CCl}_4$  による弾性散乱 ( $\Delta E = 0$  eV) の散乱角度分布を用いた.

#### 【参考文献】

- [1] R. Srinivasan, *et. al.*, *Helv. Chim. Acta* **86**, 1761 (2003).
- [2] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 123202 (2010).
- [3] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 123105 (2011).
- [4] N. M. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A* **8**, 804 (1973).

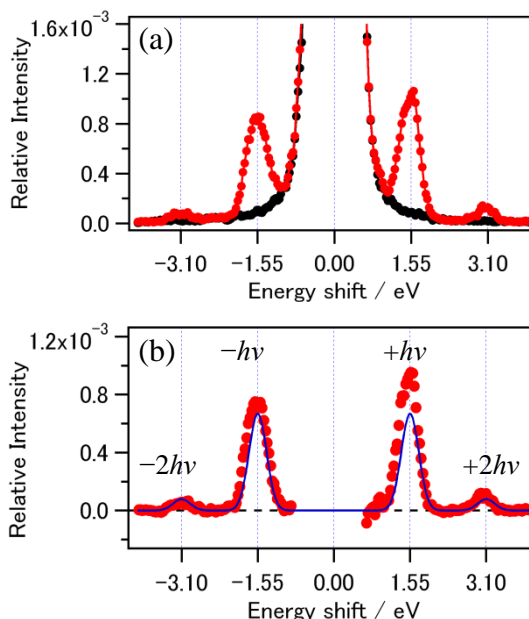


図 2. (a)  $\text{CCl}_4$  による散乱電子の運動エネルギースペクトル. 赤丸が  $\Delta t = 0$  ps, 黒丸が  $\Delta t = \pm 87$  ps の場合である. 横軸は入射電子のエネルギー  $E = 1000$  eV からの変化量である. 信号強度は弾性散乱信号 ( $\Delta E = 0$  eV) のピーク強度によって規格化している. (b)  $\Delta t = 0$  ps のときの運動エネルギースペクトルと  $\Delta t = \pm 87$  ps のときの運動エネルギースペクトルの差スペクトル. 赤丸は実験値, 青色実線はシミュレーションによって得られた結果を表す.

図 2. (a)  $\text{CCl}_4$  による散乱電子の運動エネルギースペクトル. 赤丸が  $\Delta t = 0$  ps, 黒丸が  $\Delta t = \pm 87$  ps の場合である. 横軸は入射電子のエネルギー  $E = 1000$  eV からの変化量である. 信号強度は弾性散乱信号 ( $\Delta E = 0$  eV) のピーク強度によって規格化している. (b)  $\Delta t = 0$  ps のときの運動エネルギースペクトルと  $\Delta t = \pm 87$  ps のときの運動エネルギースペクトルの差スペクトル. 赤丸は実験値, 青色実線はシミュレーションによって得られた結果を表す.

フェムト秒レーザー誘起空気中フィラメントにおける  
 $N_2$  の  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  遷移の後方蛍光の増幅

大和田 成起<sup>1</sup>, Ali Azarm<sup>2</sup>, Sima Hosseini<sup>2</sup>, 岩崎純史<sup>1</sup>, See Leang Chin<sup>2</sup>, 山内 薫<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> Department of Physics, Engineering Physics and Optics & Center for Optics, Photonics and Laser, Laval University)

**Amplification of backward fluorescence from  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  transition of  $N_2$  through filament induced by femtosecond laser in air**

Shigeki Owada<sup>1</sup>, Ali Azarm<sup>2</sup>, Sima Hosseini<sup>2</sup>, Atsushi Iwasaki<sup>1</sup>, See Leang Chin<sup>2</sup>, Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup> Department of Physics, Engineering Physics and Optics & Center for Optics, Photonics and Laser, Laval University)

【序】 フェムト秒レーザーを空気中で集光すると、フィラメントが生じることが知られている。このフィラメントは、光 Kerr 効果によるビームの自己収束と、レーザーにより大気中の分子がイオン化されて生じたプラズマによるビームの発散が釣り合いによって生じる。高い強度を保ちながらレーザーが伝搬する状態であり、ビームを集光した場合の Rayleigh 長よりも長い距離を伝搬するのが特徴である。フィラメント中で生じる現象として、自己位相変調によるパルスの広帯域化とパルス圧縮 [1] や、フィラメント内でのビームの集光強度が一定に保たれる強度クランピング [2] などの現象が広く知られている。

我々の研究グループでは、フィラメント中に生成した電子励起状態の窒素分子( $N_2$ ) からの発光の増幅過程を調べた。フィラメント中の窒素分子は、フィラメント中の高いレーザー強度による分子の電子の電離によって発生した電子との衝突により  $C^3\Pi_u$  状態に励起される。過去の研究では、フィラメント後方から観測した蛍光強度がフィラメント長に対して指数関数的に増加することが報告されていた [3, 4]。蛍光強度の増加の要因とされている自然放射光増幅の他に、フィラメントの伸長に伴う体積効果による蛍光強度の増加が考えられる。本研究では、フィラメント側面、および後方に放出される蛍光強度を測定し、フィラメント長に対するそれぞれの蛍光強度の変化を比較することによって、フィラメント後方からの蛍光が自然放射光増幅過程により増幅されていることを確認した。

【実験】 チタンサファイアレーザーシステムからのフェムト秒パルス(中心波長: 810 nm、パルス幅: 47 fs)を、大気中で  $f=1000$  mm のレンズで集光しフィラメントを形成した (Fig. 1)。Czerny - Turner 型分光器と ICCD カメラを使用して 337 nm 付近の蛍光のみを観測することによって、 $N_2$  の  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  遷移による蛍光をフィラメントの後方及び側面から検出した。フィラメント長の測定には、分光器の 0 次回折光を

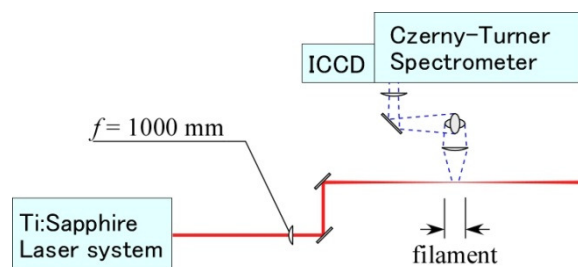


Figure 1 The experiment setup for measurement of the side scattered fluorescence.

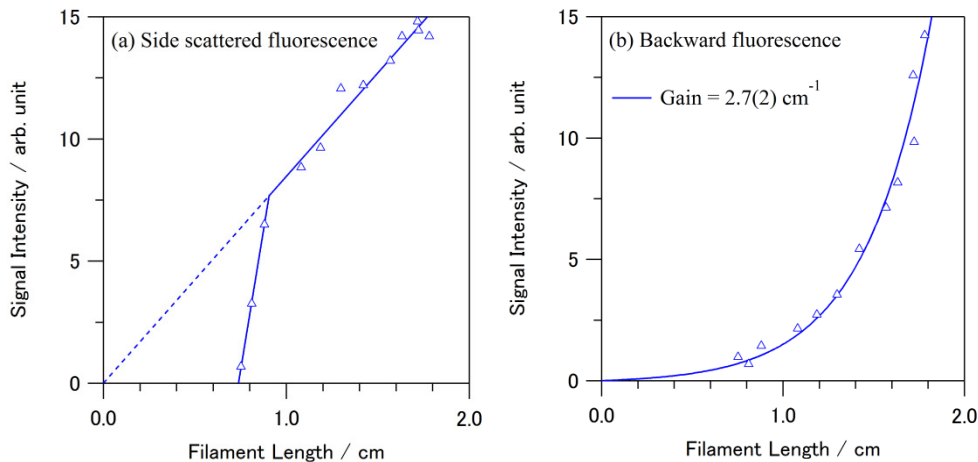
CCD 画像として取得し使用した。パルスエネルギーが 0.5–6 mJ の範囲でフィラメント長とともに側面蛍光強度と後方蛍光強度を測定し、フィラメント長と蛍光強度の相関を調べた。

【結果と考察】 側面蛍光強度のフィラメント長に対するプロットを Fig. 2 に示す。側面蛍光強度はフィラメント長 0.8 cm 付近に変曲点を持つ。変曲点でフィラメント内の集光強度がクランピング強度と同程度に達したと考えれば、集光強度がクランピング強度以下の領域では、集光強度の増加とフィラメント長の増加により側面蛍光強度が急激に増加するが、集光強度がクランピング強度に達すると、フィラメント中のレーザーピーク強度が一定となるため、フィラメントの長さに比例した側面蛍光の増加を示すと考えられる。

Figure 2.(b)には、フィラメント長に対する後方からの蛍光強度プロットを示す。フィラメント長に比例した側面蛍光強度とは異なり、後方蛍光強度はフィラメント長に対して指数関数的な増加を示した。フィラメント中に発生するプラズマを、レーザー進行方向に沿って  $C^3\Pi_u$  状態の蓄積された棒状のレーザー媒質と考えれば、 $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  遷移からの発光強度はフィラメント長に対して指数関数的に増加する自然放射光増幅となると考えられる。自然放射光増幅の利得は式(1)のように表すことができる [5]。

$$I(L) = P_s(e^{gL} - 1)/g \quad (1)$$

ここで、 $I(L)$ : 蛍光強度、 $P_s$ : 単位長さあたりの自然放射光強度、 $g$ : 自然放射光増幅による利得、 $L$ : フィラメント長である。フィラメント内の集光強度が一定と考えられるフィラメント長が 0.8 cm から 1.8 cm の領域を使用して、式(1)による利得を計算すると、 $g = 2.7(2) \text{ cm}^{-1}$  と求められ、フィラメント後方から観測した蛍光強度が自然放射光増幅によって増幅されていることが確認された。



**Figure 2** The intensities of the side fluorescence (a) and the backward fluorescence (b) with respect to the filament length.

【参考文献】

- [1] C. P. Hauri, *et al.*, *Appl. Phys. B* **79**, 673(2004).
- [2] A. Becker *et al.*, *Appl. Phys. B* **73**, 287(2001).
- [3] Q. Luo *et al.*, *Appl. Phys. B* **76**, 337(2003).
- [4] Q. Luo *et al.*, *Optics & Photonics News*, September (2004).
- [5] K. L. Shaklee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475(1971).

## 分子トンネルイオン化の量子制御を利用した レーザー場フーリエ合成

(<sup>1</sup>産総研 計測フロンティア研究部門、<sup>2</sup>電通大) 大村 英樹<sup>1</sup>、齋藤 直昭<sup>1</sup>、森下 亨<sup>2</sup>

### 【はじめに】

最近の高出力極短レーザーパルス発生技術の進展により、高次非線形光学効果を利用した分子のイオン化制御の研究が精力的に行われている。我々は波長の異なるフェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス（時間幅；130 フェムト秒，波長；400nm+800nm，光強度； $10^{12}\sim 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ ）による気体分子の異方性光トンネルイオン化の量子制御と、その結果として起こる分子配向操作（配向選択分子イオン化）の研究を行ってきた[1-6]。気体分子の配向操作は、分光計測においてランダム配向による情報の平均化を除去できるため情報量が飛躍的に増大することから、非常に重要な分子操作技術である。

我々がこれまでに発展させてきた2色の位相制御レーザーパルスによる分子の異方性トンネルイオン化は、光位相に非常に強く依存することがわかっている。この現象を利用し発展させれば、従来計測技術では困難であった課題に対していくつかの新しい方法論を提示できる可能性がある。その一つは、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フーリエ合成への展開である。

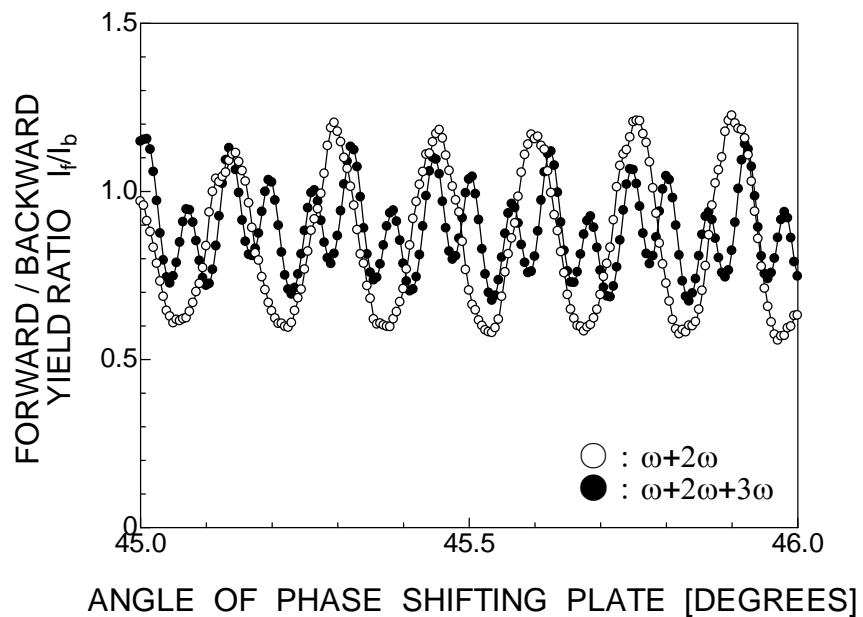
2色の制御を発展させて多色（ $\omega+2\omega+3\omega+\dots$ ）位相制御レーザーの各周波数成分の強度と相対位相を制御してフーリエ合成すれば、任意の光電場波形を合成することができる。多色位相制御レーザーパルスを分子に照射することにより、振動的な電子励起の枠組みを超えて光の一周期以内であるアト秒領域での精密な電子運動制御が期待される。しかしながら光電場実波形（または各周波数間の相対位相）の計測や制御は、現在の超高速エレクトロニクスを用いても困難な課題である。そこで本研究では、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フーリエ合成によって、レーザー光電場波形の計測や制御に対する新しい方法を開発する。

### 【実験方法】

励起光には、ナノ秒 Q-switch YAG 秒レーザー（強度： $10^{12}\sim 10^{13}\text{ W}/\text{cm}^2$ ，時間幅：10ns，繰り返し：10Hz）の基本波(1064nm)とその高調波(532nm, 355nm, 266nm)を用いた。高調波を非線形光学結晶によって発生させた後、光路に石英板（厚さ：10mm，入射角  $45^\circ$ ）を挿入することにより位相差を加え、石英板を回転させることによって基本波と各高調波間の相対位相を変化させた。ナノ秒多色位相制御レーザーパルスを、He で希釈した試料分子を含む超音速分子線に照射して光イオン化を起こし、光解離生成物イオンを飛行時間型質量分析装置に測定した。

【結果および考察】 硫化カルボニル（OCS）を対象として実験を行った。強いナノ秒位相制御レーザーパルスによって引き起こされる解離性イオン化反応によって、親分子イオンと

様々な光解離生成物イオンが観測された。光解離生成物である  $\text{OC}^+$  と  $\text{S}^+$  は、検出器方向に放出される成分（前方放出成分）と検出器方向と反対側に放出された後、検出器に導かれる成分（後方放出成分）の対として観測された。基本波と第二高調波による 2 色位相制御レーザーパルス ( $\omega+2\omega$ ) の場合、相対位相差が 0



のときは、 $\text{OC}^+$  の前方放出成分が大きく観測され、 $\text{S}^+$  は後方放出成分が大きく観測された。位相差を  $\pi$  にすると、それぞれのイオンの前方放出成分と後方方向放出成分の大きさの関係が反転した。2 色位相制御手レーザーパルスの基本波と第二高調波の相対位相差を変化させると、 $\text{OC}^+$  と  $\text{S}^+$  の前方放出成分/後方放出成分の比は、明瞭な  $2\pi$  の周期の振動が観測され（図の白丸は  $\text{S}^+$  の結果）、 $\text{OC}^+$  と  $\text{S}^+$  がお互いに逆位相で変化した。この結果より配向した  $\text{OCS}$  分子が選択的にイオン化されて検出されていることがわかった。

さらに、3 色位相制御レーザーパルス ( $\omega+2\omega+3\omega$ ) でも同様の実験を行った。図の黒丸は、 $\text{S}^+$  の前方/後方放出成分の比を位相板の入射角の関数としてプロットしたものである。この実験では、基本波、第二高調波、第三高調波はお互いに分離せずに位相板を通過している。したがって、 $\omega-2\omega$  間の相対位相だけでなく  $\omega-3\omega$  間の相対位相も変化しているが、第 3 高調波を重ね合わせその相対位相が変化することによって、周期の早い成分が加わっていることがわかる。この実験結果は、 $\omega$ 、 $2\omega$ 、 $3\omega$  のレーザーパルスが時間的空間的にコヒーレントに重ね合わせられ、 $\omega-2\omega$  間、 $\omega-3\omega$  間の相対位相が制御されていることを示している。

講演では、多色の位相制御レーザーパルスの各周波数成分の相対位相を独立に制御できる多重マッハツェンダー干渉計による実験方法について紹介し、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フーリエ合成について議論する予定である。

[1] H. Ohmura, T. Nakanaga, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **92**, 113002(2004).

[2] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **96**, 173001(2006).

[3] H. Ohmura, F. Ito, and M. Tachiya, Phys. Rev. A **74**, 043410(2006).

[4] H. Ohmura and M. Tachiya, Phys. Rev. A **77**, 023408(2008).

[5] H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka, and S. Ichimura, Phys. Rev. A **77**, 053405(2008).

[6] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita, Phys. Rev. A **83**, 063407(2011).

[7] 最近の総説は、吉富大、応用物理 78、141 (2008) を参照。