

## レーザー高調波の特徴と利用研究

石井順久<sup>1</sup>, 水野智也<sup>2</sup>, 栗原貴之<sup>2</sup>, 板谷治郎<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 量子科学技術研究開発機構 関西光量子科学研究所

<sup>2</sup> 東京大学 物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター

ガス媒質に高強度レーザーを集光して発生する高次高調波（高調波レーザー）は、1988 年の発見以降、レーザー技術の進歩に支えられて、極端紫外と軟 X 線をカバーする極短パルス光源へと進化した。2001 年にはアト秒パルス（1 アト秒 =  $10^{-18}$  秒）の発生と計測が実現し、その後のアト秒科学の進展の契機となった。また、2023 年のノーベル物理学賞はこれらの先駆的な実験を行った三人の研究者に授与されることとなった。本稿では、アト秒科学の中核となるガス媒質を用いたレーザー高調波の特徴と利用研究について概説する。

### 1. 高調波レーザーの発生原理

図 1 に、高次高調波の発生原理を示す。光強度が  $10^{14-15}$  W/cm<sup>2</sup> では、光電場が原子・分子の最外殻

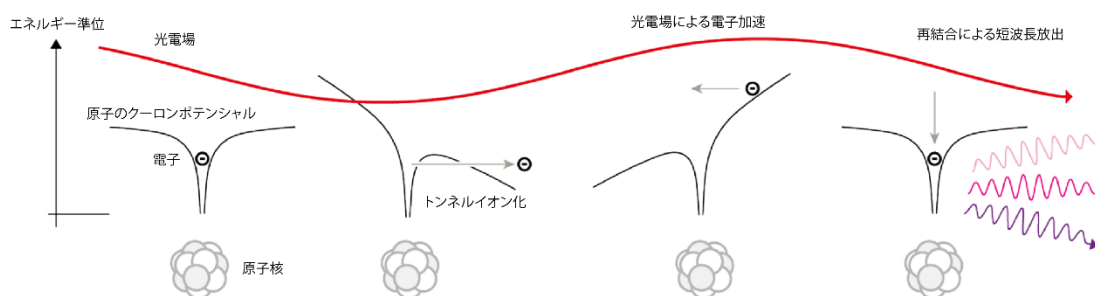


図 1: 高次高調波の発生メカニズム。([1]より改変)

電子の感じる原子核のクーロン電場と同程度になるため、トンネルイオン化が起こる。トンネルイオン化によって放出された電子は光電場で加速される。レーザー電場が直線偏光の場合、電子はイオンに衝突し、再結合によって光子を放出する。この三つのステップによる説明は「スリーステップモデル」と呼ばれており、光電場で加速された電子の運動エネルギーが「再結合」という量子力学的な過程で光子に変換されることを示している。スリーステップモデルによって示される高次高調波のスペクトルの特徴は、ほぼ一定の強度で高調波がつづく「プラトー」と呼ばれる波長領域と、最大次数の「カットオフ」の存在である。実際の高次高調波発生では、図 2 に示されるように、高強度レーザーの出射方向に、くし形のスペクトルで、入射レーザーよりもダイバージェンスの小さい短波長光として観測される。

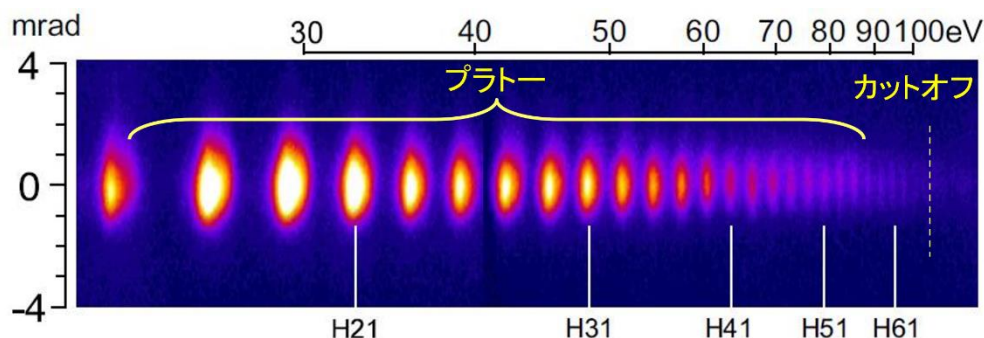


図2: イメージング型分光器で観測した高次高調波. H の後の添字は, 高調波の次数を表す.

ここでもう一度, スリーステップモデル (図1) に戻って考えてみよう. レーザー電場のピーク付近でトンネルイオン化が起こるため, 高次高調波発生 of の三つのステップはレーザー電場の半周期ごとに発生することがわかる. その結果, マルチサイクルの高強度レーザーで発生した高次高調波は, レーザー電場の半周期間隔で並ぶアト秒パルス列となっている. この時間構造をフーリエ変換すると, 高次高調波のスペクトルは, レーザーの二光子分の間隔で並ぶくし形の周期的構造をもつことになる. また, 時間的に隣りあったアト秒パルスは, 偏光方向について電場波形が反転している (つまり, 位相が $\pi$ シフトしている). これを周波数コムとして考えてみると, レーザー電場の周波数を $f_L$ とすると, アト秒パルス列の繰り返し周波数は $2f_L$ となる. この繰り返し周波数がアト秒パルスの周波数コムの間隔となる. 隣り合うアト秒パルスの電場波形が反転していることから, コムのオフセット周波数 $f_0$ はコムの間隔の半分, すなわち $f_0 = f_L$ となる. このように考えると, 高次高調波のスペクトルはレーザー周波数の奇数倍の周波数にピークをもつことになる. 現象論的には, 反転対称性のある媒質での非線形光学過程であるため, 偶数次の高調波は発生できないと考えてもよい.

それでは, 単一の孤立パルスを発生するにはどうしたらよいだろうか? これには, 大きく分けて二つのアプローチが考えられる. 一つ目は, マルチサイクルの高強度レーザーパルスでくし形のスペクトルを持つ高次高調波を発生し, そのうちの一つの次数を多層膜ミラーなどで選択する. それにより, 元のレーザーパルスより若干短い時間幅を持つ孤立したフェムト秒パルスを得ることができる. ただし, 一つの「くし」の線幅は1 eV 以下であるため, アト秒パルスにはならない.

二つ目の手法は, レーザーパルスの時間幅の中で再結合を一回だけしか起こさないよう, 高強度レーザーパルスを制御するというものである. 例えば, 高強度レーザーの時間幅を光電場の数周期まで短くし, 光パルスの電場包絡線の中の搬送波の位相 (キャリア・エンベロープ位相) を $\cos$  的になるように位相制御する (図3). そうすることによって, 包絡線の最大値で顕著にトンネルイオン化が起こると同時に電子加速も強く働くため, カットオフ近傍の高次高調波は孤立アト秒パルスとなる. 他には, 異なる円偏光を持つ二つのパルスの干渉や, 多波長の光電場を重ね合わせた光周波数シンセサイザーなどの手法が実証されており, いずれも高調波の発生機構に対してサブサイクルの時間的なゲートをかけるものと理解できる.

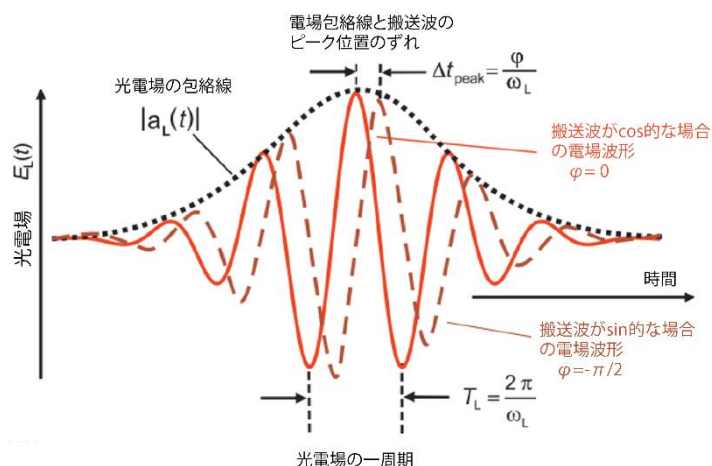


図 3: 約二周期の光電場で構成される極短パルスの例. 二つのキャリア・エンベロープ位相での電場波形を示す. ([2]より改変)

高次高調波発生では、二つの重要なスケーリング則が存在する<sup>1)</sup>. 一つ目は、カットオフの光子エネルギー（最短波長）についてのものであり、次式で与えられる.

$$\hbar\omega_{\max} = 3.2U_p + I_p$$

$U_p$  はポンデロモータイブポテンシャル(振動する電場中での電子の平均運動エネルギー)で,  $U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m\omega^2}$

である. この式から、カットオフの光子エネルギーは光波長の二乗に比例することがわかる. つまり、より長波長の高強度レーザーを用いることにより、高次高調波の短波長化が可能となる. 実際に、波長 3.9  $\mu\text{m}$  の高強度レーザーによって、カットオフの光子エネルギーが 1.6 keV に達する高次高調波が観測されている[3].

もう一つの重要なスケーリング則は、高強度レーザーから高次高調波（一つの次数）への変換効率に関するものであり、次式で与えられる[4].

$$\eta \sim \lambda^{-|x|}, |x| = 5 \sim 6$$

長波長の高強度レーザーを用いると「カットオフ則」より高次高調波の短波長化は可能だが、変換効率が劇的に低下する. これを克服するためには、高強度レーザーの高平均出力化が重要となる. 高強度レーザーパルス（波長 790 nm）から高次高調波の一つの次数へのエネルギー変換効率の典型的な値は、Ar ガスを用いた場合、 $10^{-6}$ 程度（光子エネルギー40 eV 付近）、Ne ガスを用いて $10^{-8}$ 程度（光子エネルギー30~100 eV）である[5].

実際の高次高調波発生では、高強度レーザーパルスの波面と、放出された高調波レーザーの光電場が等速で伝搬することによって、多数の原子から放出された光子が強め合って干渉することにより（位相整合）、観測可能で指向性の高い高調波レーザーとなる. この位相整合条件を決めるのは、レーザー

<sup>1)</sup> ここでは一原子応答におけるスケーリング則を示す. 実際のスケーリング則では位相整合などの巨視的な応答も考慮する必要がある.

光の位相速度（中性ガス媒質の分散，イオン化によって発生したプラズマの分散，集光による Gouy 位相）と，スリーステップモデルでの電子加速に起因する遅延である．実験的には，ガスセルの圧力を調整することによって，過渡的に位相整合条件を満たすことが広く行われている．

## 2. 高調波レーザーの利用研究

ここでは，高次高調波のスペクトル帯域を多層膜ミラーの使える極端紫外域（20～200 eV）と，斜入射光学系が必要な軟 X 線領域（200～500 eV）に分けて，概観する<sup>2</sup>．

### 2. 1. 極端紫外域（20～200 eV）での利用研究

高強度チタンサファイアレーザーを用いることにより，光子エネルギーが 100 eV 程度までの高次高調波は比較的容易に発生できる．高強度レーザーのパルスエネルギーを 1 mJ，ある次数を選択したときの変換効率を  $10^{-8}$ ，途中の光学素子のスループットを 10%とすると，オンターゲットでの高次高調波のパルスエネルギーは 1 pJ 程度となる．この値は非常に小さくみえるが，一パルス当たりのフォトン数は  $6 \times 10^4$  ph/pulse（光子エネルギーを 100 eV と仮定），繰り返し 1 kHz でのフォトンフラックスは  $6 \times 10^7$  ph/sec となり，過渡吸収分光や光電子分光への応用は十分可能である．これらの分光応用に加え，波長 13 nm における半導体リソグラフィ光源と波長域が重なるコヒーレント光源であることから，極端紫外域は高次高調波の利用研究では最も重要な波長域といえる．

マルチサイクルの高強度レーザーでくし形のスペクトルを持つ高次高調波を発生させる場合を考えてみよう．多層膜ミラーで一つの次数を選択した場合，0.1 eV 程度のスペクトル幅を持つフェムト秒極端紫外パルスを発生できる．このような次数選択された高次高調波は，ある程度の単色性と短パルス性をもつため，固体の角度分解光電子分光や気相分子の光電子分光に用いられることが多い[6,7]．

アト秒科学ならではの測定手法としては，Reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transition（RABBIT）と呼ばれる二光子イオン化における量子干渉を利用した気相の光電子分光がある[8]．アト秒パルス列とレーザーパルスを同時にガス媒質に集光すると，光電子スペクトルには高次高調波の一光子イオン化に相当するくし形の構造に加えて，さらにレーザーの一光子を吸収または放出することによるサイドバンドが現れる．レーザーパルスのアト秒パルス列に対する遅延を掃引することによって，このサイドバンドは周期的な強度変調を示し，その変調の位相からアト秒パルス列の中のアト秒パルスの平均的な時間波形や，イオン化に伴うアト秒遅延過程が測定されている．

高強度レーザーのパルス幅をさらに短縮して数サイクルにすることにより，アト秒パルス列ではなく，連続的なスペクトルをもつ孤立アト秒パルスを発生できる．一つの利用方法は，過渡吸収分光である．アト秒パルスに同期した位相安定なレーザーパルスでサンプルを励起し，孤立アト秒パルスでプローブし，サンプル透過後に分光する．この場合，可視域で広く行われている過渡吸収分光と同様に，高いスペクトル分解能と時間分解能を両立することができる．特に，位相安定なポンプパルスを用いることによってアト秒精度での実験が可能である[9]．

<sup>2</sup> 通常，極端紫外と軟 X 線の境界は 100 eV とされていることが多いが，ボロンの K 吸収端（188 eV）を利用した多層膜ミラーが存在するため，便宜的に 200 eV で分けて考える．

アト秒パルス列を用いた RABBIT に対応する実験手法として、アト秒ストリーク法[10], あるいは, Frequency-resolved optical gating for complete characterization of attosecond bursts (FROG-CRAB)[11]と呼ばれる二波長イオン化を利用した光電子分光手法がある. この手法では, アト秒パルスによる一光子イオン化で発生した光電子を高強度レーザーの光電場で加速して, 光電子スペクトルに位相変調を加える. この手法により, 孤立アト秒パルスの時間波形の完全計測 (強度だけでなく, 位相の情報も得る) が実現している[12].

## 2. 2. 「水の窓」の軟 X 線領域 (282~533 eV) での利用研究

非線形光学結晶を用いた光パラメトリック増幅過程を用いることにより, チタンサファイアレーザー (波長  $0.8\ \mu\text{m}$ ) よりも長波長域 (近赤外~中赤外) で高強度極短パルスを発生できる[13]. このような高強度赤外光源によって, 分光応用可能な高次高調波のスペクトル帯域は, 「水の窓」の軟 X 線 (光子エネルギー 282~533 eV) をほぼカバーできるようになっている. 特に, パルス幅を 2 サイクル程度 (時間幅としては 10 フェムト秒程度) まで短縮し, 位相を安定化することにより, 連続的なスペクトルを持つ孤立アト秒パルスを発生できる. ただし, 前述したように長波長レーザーでの高次高調波発生では変換効率が劇的に低下するため, 繰り返し 1 kHz, 平均出力 1W 程度の高強度赤外光源で得られる「水の窓」領域のフォトンフラックスは, 典型的には  $\sim 10^6$  photon/sec/1% bandwidth である[14]. 「水の窓」をカバーする孤立アト秒パルスのエネルギーとしては, このフォトンフラックスは約 2 pJ に相当する. この軟 X 線アト秒パルスの最も現実的な利用法は, 内殻励起による過渡吸収分光であろう. 極端紫外域の過渡吸収分光では軽元素の L 殻からの遷移を利用するのに対して, 「水の窓」の軟 X 線では軽元素の K 殻 (1s 軌道) からの遷移を用いるため, 吸収スペクトルの解釈が明確になる. 図 4 に, 高強度レーザーパルスでイオン化する一酸化窒素分子 (NO) の過渡吸収分光の例を示す[15]. レーザーパルスによるシュタルクシフトやイオン化による  $\text{NO}^+$  イオンの吸収線の出現などの電子状態の変化だけでなく, NO 分子や  $\text{NO}^+$  イオンの分子振動, 分子の回転といった階層的な量子ダイナミクスが同一配置で測定された.

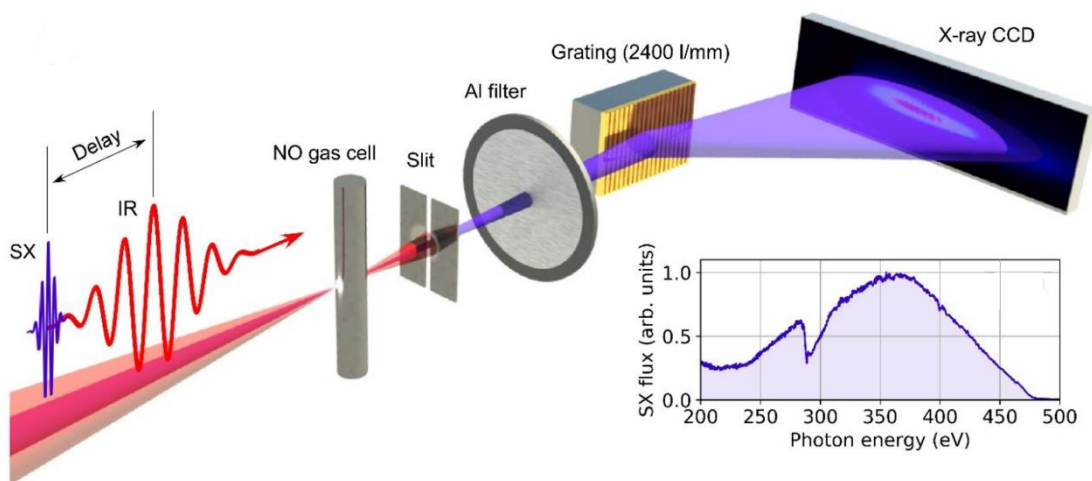


図 4: 軟 X 線アト秒パルスを用いた一酸化窒素分子の過渡吸収分光 [15].

## 2. 3. 利用研究のまとめ

表 1 に、ここまでに説明した高次高調波の利用法についてまとめる。フェムト秒領域の高次高調波を用いた過渡吸収分光や光電子分光は定常的な分光手法の拡張であるため、広い測定対象に適用可能な一般的な実験手法になりつつある。その一方で、アト秒領域の高次高調波ではスペクトル幅が数 eV 以上となるため、光電子を用いた測定ではエネルギー分解能と時間分解能のトレードオフが現れる。この問題を回避するためには、高調波パルスと位相安定なレーザーパルスの二波長イオン化を利用した RABBIT やアト秒ストリークといった手法が存在し、アト秒精度の測定が可能であるが、その対象は主に気相の原子・分子となる<sup>3</sup>。その一方で、過渡吸収分光はエネルギー分解能と時間分解能のトレードオフがなく、また、photon-in/photon-out の計測であるため光電子分光のようなスペースチャージの問題がなく、外場のかかった条件でも測定できるという利点がある。さらに、波長が軟 X 線領域になると、軽元素の K 吸収端や遷移金属元素の L 吸収端を利用した元素選択性をもつ分光も可能となる。現在は内殻から空準位への遷移に伴う X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) の観測が主流だが、より長波長で高平均出力のドライブレザーにより高次高調波の短波長化が進めば、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS) による原子構造の短距離秩序の観測も広く行われるようになるものと思われる[16]。

波長域	光学系	時間分解能	分光手法
極端紫外	・多層膜で単一次数を選択 (孤立フェムト秒パルス) ・レーザーポンプ・高調波プローブ	フェムト秒	・過渡吸収分光 ・(角度分解) 光電子分光
	・次数選択しない (アト秒パルス列) ・高強度レーザーの同時照射	アト秒	・ RABBIT
	・多層膜で帯域を選択 (孤立アト秒パルス) ・レーザーポンプ・高調波プローブ	アト秒	・過渡吸収分光 ・光電子分光
	・多層膜で帯域を選択 (孤立アト秒パルス) ・高強度レーザーの同時照射	アト秒	・アト秒ストリーク法 ・ FROG-CRAB
軟 X 線 (水の窓)	・斜入射・非球面ミラー ・レーザーポンプ・高調波プローブ	アト秒	・過渡吸収分光 (XANES, EXAFS)

図 1：高次高調波を用いた一般的な時間分解測定手法。

<sup>3</sup> RABBIT やアト秒ストリークを固体や溶液系に適用した例はあるが、非常に難しい実験であり、測定対象は限られる。



### 3. 将来展望

本稿では高次高調波の物質科学への応用という観点から利用研究の紹介をした。そのため、高次高調波の高強度性を利用した研究については触れなかった。低繰り返し（～10 Hz）で動作する高強度・高エネルギーレーザーで発生する高次高調波は極端紫外域で  $\mu\text{J}$  オーダーのパルスエネルギーとなる[17]。このような高エネルギー高調波レーザーを用いて、分子の二光子吸収を利用した非線形分光が実証されている[18]。高エネルギー・高強度という特徴を持った極端紫外域のアト秒パルスを用いた今後の課題としては、単一ショットでのコヒーレントイメージング、アト秒ポンプ・アト秒プローブによる時間分解分光、X線自由電子レーザーで行われている固体における非線形分光[19]が挙げられる。

超高速分光手法のツールとしての高次高調波として重要な特徴は、高強度レーザーの波長変換によって、紫外・可視域からテラヘルツまでをカバーする位相安定な超短パルスをアト秒パルスと光学的に同期して発生できる点である。これらの光パルスはアクティブなフィードバックにより 50 アト秒を切る精度が達成されている。このことは、物質中のすべての自由度をアト秒精度で制御しながら軟X線アト秒パルスで量子ダイナミクスを追跡できることを意味している。

放射光との比較としては、ガス媒質での高次高調波の波長域は極端紫外から軟X線にとどまり、フォトンフラックスは極めて低い。しかし、時間的・空間的に完全にコヒーレンスであることと、極短パルス性・高強度性についてアドバンテージがある。一方、第三世代放射光は軟X線から硬X線までをカバーし、散乱・回折・発光分光を可能とする高いフォトンフラックスをもち、基底状態の物質の測定では圧倒的に優れている。X線自由電子レーザー（XFEL）と比べると、XFEL はフェムト秒からアト秒領域での時間分解実験が原理的に可能であるが、低繰り返しで破壊的な測定になる傾向が強い。それに対して、高調波レーザーは高い繰り返しでの非破壊的な精密計測に向いている。ただし、LCLS-II のように高い繰り返しで動作する X 線自由電子レーザーの登場により、今後は放射光とレーザー高調波のカバーする範囲は次第にオーバーラップしていくことになる。それでも、大学の実験室規模の装置で多様なアト秒精度の計測ができる点で、高調波レーザーと放射光は補完的な短波長光源と考えるべきであろう。また、放射光では挿入光源技術の進歩と空間コヒーレンスの向上によって光渦やベクトルビームの発生が可能となっているのに対し、高次高調波では直線偏向に加え、円偏向が出来つつあるのが現状である。

現在、第三世代放射光や XFEL が着実に進展する一方で、高次高調波発生に用いられる高強度レーザーについても高出力化や多波長化などに関して大きな技術革新が進みつつある。軟X線を用いた光・物質科学は加速器光源とレーザー光源を用いた特徴ある光源群によって今後二十年にわたり大きく発展することは確実であり、加速器光源とレーザー光源および利用技術の協奏的な開発研究が進むことが望まれる。

### 4. 参考文献

- [1] 2023 年ノーベル物理学賞プレスリリース（Scientific background: “For experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter”）  
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2023/press-release/>
- [2] F. Krausz and M. Ivanov, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).

- [3] T. Popmintchev *et al.*, Science **336**, 1287 (2012).
- [4] J. Tate *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 01901 (2007).
- [5] M. Schnürer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 722 (1999).
- [6] K. Ishizaka *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 081104(R) (2011).
- [7] A. Makida *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1760 (2014).
- [8] P. M. Paul *et al.*, Nature **292**, 1689 (2001).
- [9] E. Goulielmakis *et al.*, Nature **466**, 739 (2010).
- [10] J. Itatani *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002).
- [11] Y. Mairesse and F. Quéré, Phys. Rev. A **71**, 011401(R) (2005).
- [12] E. Goulielmakis *et al.*, Science **320**, 1614 (2008).
- [13] Z. Chang *et al.*, Adv. Opt. Photonics **14**, 652 (2022).
- [14] 斎藤成之, 博士論文 (東京大学) 2019 年 12 月.
- [15] N. Saito *et al.*, Optica **6**, 1542 (2019).
- [16] D. Popmintchev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 093002 (2018).
- [17] E. J. Takahashi *et al.*, Nature Commun. **4**, 2691 (2013).
- [18] Y. Furukawa *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 013421 (2010).
- [19] Sh. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 223902 (2018).