

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26247065

研究課題名(和文) 配向した分子中から発生する高次高調波の物理過程の解明

研究課題名(英文) Underlying physics of high-order harmonic generation from oriented molecules

研究代表者

酒井 広文 (Sakai, Hirofumi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：20322034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒2波長レーザーパルスでCO分子の回転波束を励起し、CO分子の回転周期近傍で偶数次高調波が発生する条件として、2波長間の相対位相とポンプ光を照射後の遅延時間を最適化した。同じポンプ光を用いてクーロン爆裂イメージング法でCO分子の配向度を評価したところ、CO分子のマクロな配向は事実上実現していないことを明らかにした。このことは、偶数次高調波の観測が試料分子がマクロに配向していることを示す必要条件ではあるが十分条件ではないことを示している。また、今回の実験条件で偶数次高調波が観測されたことは、Born-Oppenheimer近似を越えた特異な量子現象と位置づけられる。

研究成果の概要(英文)：With an intense femtosecond two-color pulse optimized for the generation of even-order harmonics from CO molecules, we directly measure the actual degrees of orientation by utilizing the Coulomb explosion imaging technique with appropriate probe polarization. We find that the macroscopic orientation of CO molecules is negligible even when significant even-order harmonics are observed. This finding shows that the generation of even-order harmonics cannot be ascribed to the macroscopic orientation of CO molecules. The rotational wave packet of CO molecules created with an intense femtosecond two-color pulse is thought to be in an uninvestigated quantum state, which is beyond the Born-Oppenheimer approximation, without inversion symmetry at any of the three steps of high-order harmonic generation, leading to the generation of even-order harmonics.

研究分野：原子分子物理学実験

 キーワード：原子・分子物理 気体分子の配列・配向制御 高次高調波発生 超閾イオン化 分子軌道イメージング  
 プラズマシャッター 分子偏向器 六極集束器

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) フェムト秒 2 波長レーザーパルスで励起された CO 分子の回転波束から発生する偶数次高調波の発生機序

近年、フェムト秒 2 波長レーザーパルスで CO 分子などの非対称な分子の回転波束を励起し、プローブ光の照射により発生する偶数次を含む高次高調波を観測して非対称な分子の分子軌道イメージングに応用する研究が注目されている。しかし、この研究課題を巡っては、コミュニティーで大きな混乱が起こっている。まず、カナダ NRC を中心とするグループが配向した CO 分子中から発生する高次高調波を観測したとする論文を発表した①( 記載事項 4 の後に掲出した引用文献の番号。以下、同様。)。その後、この実験に参加していた Wörner が、自国のスイス ETH にポジションを得て同様の実験を行い、配向した OCS 分子中から発生する高次高調波を観測したとする論文を発表した。彼らが試料分子が配向しているとする根拠は、一般に反転対称性の破れた系から発生すると考えられる偶数次高調波の観測である。また、彼らは配向分子が生成されるメカニズムについて、高強度フェムト秒 2 波長レーザー光で特定の方向を向いた分子のイオン化が選択的に起こり、残った中性分子が実質的に配向しているため高次高調波の発生に寄与したと説明し、偶数次と奇数次の高調波強度の比から配向度  $\langle \cos\theta \rangle \sim 0.20$  程度が達成されていると見積もった。しかし、配向度  $\langle \cos\theta \rangle \sim 0.20$  程度を達成するためには最低でも 20% 以上の分子をイオン化する必要があるが、それほど高い medium depletion が起こった系から高調波が効率的に発生するという報告は聞いたことがなく、彼らの説明は説得力に欠ける。一方、Wörner らはその後、prealignment パルスも併用した実験を行い、CO 分子の配向メカニズムを酒井らが提案した 2 波長レーザー電場と超分極率の異方性によるものと解釈を変更した。しかし、彼らが見積もる配向度  $\langle \cos\theta \rangle \sim 0.38$  は、prealignment パルスを用いたとしても(高調波実験では実現困難な回転温度を仮定しない限り)量子力学計算が予言する値として高過ぎると考えられ、依然としてには納得しがたい状況であった。

### (2) ナノ秒非共鳴 2 波長レーザーパルスのみを用いた全光学的分子配向制御技術の高度化

酒井グループでは、レーザー光を用いた気体分子の配向制御技術の開発と配列あるいは配向した分子試料を用いた応用実験を進めている。始めに、分子の配列と配向の意味を定義する。分子の頭と尻尾を区別せずに分

子軸や分子面を揃えることを配列 (alignment) と呼び、頭と尻尾を区別して揃えることを配向 (orientation) と呼ぶ。また、実験室座標系で分子の向きを規定する三つのオイラー角のうち、一つを制御することを 1 次元的制御と呼び、三つとも制御することを 3 次元的制御と呼ぶ。分子の配向制御については、静電場とレーザー電場の併用により、先に 1 次元のおよび 3 次元の分子の配向が可能であることの原理実証実験に成功した。これらの実験は、分子の回転周期に比べてレーザー光のパルス幅が十分長い、いわゆる断熱領域で行われたものである。静電場とレーザー電場の併用による手法が断熱領域で有効なことに着目し、分子の回転周期  $T_{rot}$  に比べて立ち上がりのゆっくりしたパルスをピーク強度付近で急峻に遮断することにより、断熱領域での配向度と同等の配向度を高強度レーザー電場が存在しない状況下で実現する全く新しい手法を提案した。この手法を実現すべく、ピーク強度付近で急峻に遮断されるパルスをプラズマシャッターと呼ばれる手法を用いて整形する技術を開発し、レーザー電場の存在しない条件下で分子配向を実現することに初めて成功した。その後、初期回転量子状態を選別した非対称コマ分子 ( $C_6H_5I$ ) を試料とし、静電場とレーザー電場を併用する手法を用いて世界最高水準の高い配向度を達成することに成功した。さらに、プラズマシャッター技術を導入し、初期回転量子状態を選別した分子のレーザー電場の存在しない条件下での 1 次元的配向制御に世界で初めて成功した。さらに、静電場と楕円偏光したレーザー電場の併用により、レーザー電場の遮断直後にレーザー電場の存在しない条件下での 3 次元的な配向制御の実現にも世界で初めて成功した。

一方、酒井グループでは先に、分子の回転周期よりも十分長いパルス幅をもつ高強度非共鳴 2 波長レーザー電場を用いて断熱的に分子配向を実現する手法を提案していた。この手法では、使用するレーザーの周波数がパルス幅の逆数よりも十分大きな場合には、分子の永久双極子モーメントとレーザー電場との相互作用はパルス幅にわたって平均するとゼロとなる。したがって、分子の配向に寄与するのは分子の超分極率の異方性とレーザー電場の 3 乗の積に比例する相互作用、すなわち、それによって形成されるポテンシャルの非対称性である。この手法に基づいて、2 波長レーザー電場を用いて OCS 分子を配向制御することにも初めて成功した。さらに、 $C_6H_5I$  分子を用い、本手法の汎用性の実証も行った。

以下の記載事項 2 ~ 4 中の (1) と (2) は、それぞれ上記の研究課題 (1) と (2)

の内容に対応するものである。

## 2. 研究の目的

(1) そこで、本研究ではフェムト秒 2 波長レーザーパルスで CO 分子の回転波束を励起し、CO 分子の回転周期近傍 (8.85 ps) で偶数次高調波の信号強度を最大化する様にポンプ光の条件を最適化し、その同じポンプ光を用いて実際に CO 分子がどれだけ配向しているかを速度マップ型のイオンイメージング装置を用い、クーロン爆裂イメージング法で明らかにする研究を行った。この場合、プローブ光の偏光方向を検出器面に垂直にすることにより、配向度を正しく評価することが重要である。観測結果に基づいて、CO 分子の回転波束から発生する偶数次高調波の発生メカニズムについて考察することを目的とする。

(2) 上述したナノ秒非共鳴 2 波長レーザー電場を用いる全光学的な配向制御手法にプラズマシャッター技術を適用することにより、静電場も存在しない完全にフィールドフリーな条件下での配向制御技術の開発を目的として研究を進める。直線偏光した 2 波長レーザー電場の偏光方向を平行にすれば 1 次元的な配向制御が可能であり、偏光方向を交差させることにより 3 次元的な配向制御が可能である。さらに、2 波長レーザーパルスにプラズマシャッター技術を適用すれば、静電場も存在しない完全にフィールドフリーな条件下での配向制御が可能となる。

## 3. 研究の方法

(1) CO 分子の回転波束励起用の 2 波長レーザーパルスには、フェムト秒 Ti:sapphire レーザーの出力 (中心波長  $\lambda \sim 800$  nm) と  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶で発生させた第 2 高調波を用いた。方解石 (CaCO<sub>3</sub>) を用いて 2 波長間の群遅延を補償するとともに、その回転により 2 波長間の相対位相差を制御した。試料の CO 分子は Even-Lavieバルブを用いて背圧 8 気圧で供給した。高次高調波の観測は、平面結像型斜入射分光器と X 線 CCD カメラを用いて行った。その結果、ポンプ光を照射後に CO 分子が配列していると考えられる遅延時間付近 (8.8 ps と 9.3 ps) で偶数次高調波の観測に成功した。ただし、奇数次高調波が 30 次程度まで観測されるのに対し、偶数次高調波は 20 次程度でその強度が急速に減衰することを見出した。高次高調波発生の基本モデルとして知られている 3 ステップモデルでは、今回観測された奇数次と偶数次でカットオフが有意に異なる理由を説明できない。このことは、奇数次高調波と偶数次高調波の発生メカニズムにおける本質的な相違を反映している可能性がある。偶数次高調波の発生がフェムト秒 2 波長レーザーパルスによって

CO 分子のマクロな配向が実現したためと「仮定」して、偶数次高調波と奇数次高調波の強度比から配向度  $\langle \cos\theta \rangle$  を見積もると  $\sim 0.04$  程度となる。

そこで、偶数次高調波の発生に最適化されたポンプ光を用い、CO 分子が実際にどの程度配向しているかを速度マップ型のイオンイメージング装置を用い、クーロン爆裂イメージング法で明らかにした。まず、ポンプ光とプローブ光の偏光方向を互いに平行にし、かつ検出器面に平行な配置で CO<sup>2+</sup> から解離した O<sup>+</sup> の信号の角度分布を測定したところ、偶数次高調波が観測されたのとほぼ同じ遅延時間で  $\langle \cos\theta_{2D} \rangle$  の値に配向を示唆する信号が観測されたが、その値は最大でも  $\pm 0.02$  以下程度であった。ただし、このプローブ光の偏光配置では、プローブ光の偏光方向と平行な向きを向いた分子ほど多価イオン化しやすい傾向があるため、 $\langle \cos\theta_{2D} \rangle$  の値は確実に過大評価されていること、さらに、分子試料のマクロな配向を観測しているのではなく、単に解離過程の異方性を観測しているに過ぎない可能性があることに注意する必要がある。これらの懸念を払拭し、クーロン爆裂イメージング法を用いた  $\langle \cos\theta_{2D} \rangle$  の評価を適切に行うため、プローブ光の偏光方向を検出器面に垂直にして観測したところ、 $\langle \cos\theta_{2D} \rangle$  の値は偶数次高調波が観測された遅延時間付近でも揺らぎの範囲に止まっており、実質的に  $\langle \cos\theta_{2D} \rangle \sim 0$ 、即ち、マクロな分子配向は殆ど実現していないと結論せざるを得ないことが明らかになった。

(2) 2 波長レーザー電場を用いた全光学的な配向制御の実験は、静電場とレーザー電場を併用する手法と比べると、光学系の構成は複雑となる。2 波長レーザー電場としては、ナノ秒 Nd:YAG レーザーの基本波 (波長  $\lambda = 1064$  nm) とその第 2 高調波 ( $\lambda = 532$  nm) を使用する。2 波長レーザーパルスとプローブパルスの空間的重なりをよくするための調整などを地道に行った結果、当初の目標であった配向度  $\langle \cos\theta \rangle > 0.1$  を達成できる目処をつけることに成功した。一方、ナノ秒 Nd:YAG レーザーの基本波とその第 2 高調波を利用した分子配向制御においては、基本波のパルス幅よりも第 2 高調波のパルス幅の方が短いため、基本波が先に立ち上がり始めることが配向度の効率的な向上を妨げている根本原因であることを明らかにした。これは、基本波パルスのみが先に立ち上がると対称な 2 重井戸ポテンシャルが形成されて分子配列のみが進行し、遅れて第 2 高調波パルスが立ち上がり非対称ポテンシャルの形成が始まっても断熱的に配向を制御するメリットを生かすことができないためである。この困難を克

服し、理想的な条件で全光学的な分子配向制御を実現する手法を開発するために、干渉計型の光路を導入して2波長間の立ち上がりのタイミングを合わせることにした。

#### 4. 研究成果

(1) 高次高調波発生実験では、Even-Lavieバルブの直下にレーザー光を集光するため、試料分子の回転温度は数十 K と予想されるが、速度マップ型のイオンイメージング装置を用いたクーロン爆裂イメージング法の実験では、Even-Lavieバルブから数十センチ下流でレーザー光と相互作用することから回転温度は10 K程度以下になっていると予想される。したがって、本当にマクロな分子配向が実現しているのであれば、偶数次高調波と奇数次高調波の強度比から見積もられた配向度 $\langle \cos\theta \rangle \sim 0.04$ を上回る値が得られるはずであるが、結果は全く逆であり、高次高調波発生実験では偶数次高調波が観測されるものの、試料分子のマクロな配向は殆ど実現していないと考えるのが今回の一連の実験の論理的帰結である。

量子力学計算の予言を信じる立場からは、一般にフェムト秒2波長レーザーパルスで分子の回転波束を励起しても $\langle \cos\theta \rangle > 0.1$ を実現することは困難であると予想される。すなわち、試料分子のマクロな配向度 $\langle \cos\theta \rangle$ が低くても偶数次高調波が発生するメカニズムが存在すると考えるのが妥当である。偶数次高調波が発生するためには、例えば高調波発生第1ステップであるトンネルイオン化に非対称性があればよい。一般に気体分子の配列・配向制御の理論計算ではBorn-Oppenheimer近似に基づいた剛体回転子モデルが仮定されるが、比較的高強度( $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> オーダー)のフェムト秒2波長レーザーパルスで励起された場合には、Born-Oppenheimer近似を越えた現象が起こっている可能性がある。

本研究で得られた知見は、偶数次高調波が発生するのはフェムト秒2波長パルスによって分子がマクロに配向しているためであると始めから決めてかかっているコミュニティーに一石を投じる重要な内容である。今後、クーロン爆裂を用いた分子配向度の測定は、検出器に垂直に偏光したプローブ光を用いて正しく行うことが重要である。また、分子の回転波束やそれから発生する高次高調波に対し、Born-Oppenheimer近似を越えた理論計算の発展が期待される。

(2) 実際に干渉計型の光路を導入し、まず2波長パルスのアライメントを進めた。干渉計型の光路の導入により、一般に2波長間の相対位相が揺らぐことは避けられない。そこ

で、BBO結晶を用いてNd:YAGレーザーの基本波の第2高調波を発生させ、元から発生している第2高調波との干渉信号を観測し、PID制御の手法を用いて安定化する技術の開発を進めた。その結果、2波長間の相対位相を長時間にわたって一定に保つことは現実的には困難なため、干渉信号の計測結果を保存して分子配向度の観測後に相対位相が一定範囲に保たれているデータを採用する事後解析で対応することにした。また、PID制御による2波長間の相対位相の安定化は、相対位相を制御するための熔融石英板の微小回転で行うことにした。2波長間の相対位相を干渉信号で検出するとき、ビームスプリッターを用いてポンプ光の一部を利用して行うのは困難であり、より高いパルスエネルギーが必要である。このため、試料分子と相互作用して真空チェンバーから抜けて来たポンプ光をそのまま2波長間の相対位相の観測に利用できるようにさらに光学系を修正した。

以上の一連の努力の結果、高い配向度の実現が目前に迫っている。近い将来、高い配向度を実現し、さらにプラズマシャッター技術を適用すれば、完全にフィールドフリーな条件下で分子を配向制御する技術が実現する。静電場とレーザー電場を用いた手法と同様に、非共鳴2波長レーザー電場のみを用いる全光学的な手法を用いた分子配向制御でも他の追従を許さぬ状況を実現できる。今後は、配列・配向した分子試料を用いた「分子内電子の立体ダイナミクス」の研究や「分子ムービー」の実現を始めとする様々な応用研究の発展が期待される。特に、「分子ムービー」への応用については、下記〔その他〕中の(1)及びのプレスリリースを参照されたい。

#### <引用文献>

- E. Frumker, C. T. Hebeisen, N. Kajumba, J. B. Bertrand, H. J. Wörner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, A. Naumov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 113901 (2012).
- P. M. Kraus, A. Rupenyan, and H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 233903 (2012).
- P. M. Kraus, D. Baykusheva, and H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 023001 (2014).
- H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 083001 (2003).
- H. Tanji, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. A* **72**, 063401 (2005).
- Y. Sugawara, A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. A* **77**, 031403(R) (2008).
- A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 013001 (2008).

J. H. Mun, D. Takei, S. Minemoto, and H. Sakai, Phys. Rev. A **89**, 051402(R) (2014).  
D. Takei, J. H. Mun, S. Minemoto, and H. Sakai, Phys. Rev. A **94**, 013401 (2016).  
T. Kanai and H. Sakai, J. Chem. Phys. **115**, 5492 (2001).  
K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai, Phys. Rev. Lett. **104**, 213901 (2010).  
M. Muramatsu, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai, Phys. Rev. A **79**, 011403(R) (2008).

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### [雑誌論文](計5件)

Daisuke Takei, Je Hoi Mun, Shinichirou Minemoto, and Hirofumi Sakai, “Laser-field-free three-dimensional molecular orientation,” Phys. Rev. A **94**, 013401 (2016), 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevA.94.013401

Shinichirou Minemoto, Takahiro Teramoto, Hiroshi Akagi, Takashi Fujikawa, Takuya Majima, Kyo Nakajima, Kaori Niki, Shigeki Owada, Hirofumi Sakai, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Shota Tsuru, Ken Wada, Makina Yabashi, Shintaro Yoshida, and Akira Yagishita, “Structure determination of molecules in an alignment laser field by femtosecond photoelectron diffraction using an X-ray free-electron laser,” Sci. Rep. **6**, 38654 (2016), 査読有.

DOI: 10.1038/srep38654

Kyo Nakajima, Takahiro Teramoto, Hiroshi Akagi, Takashi Fujikawa, Takuya Majima, Shinichirou Minemoto, Kanade Ogawa, Hirofumi Sakai, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Shota Tsuru, Ken Wada, Makina Yabashi, and Akira Yagishita, “Photoelectron diffraction from laser-aligned molecules with X-ray free-electron laser pulses,” Sci. Rep. **5**, 14065 (2015), 査読有.

DOI: 10.1038/srep14065

Je Hoi Mun, Daisuke Takei, Shinichirou Minemoto, and Hirofumi Sakai, “Laser-field-free orientation of state-selected asymmetric top molecules,” Phys. Rev. A **89**, 051402(R) (2014), 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevA.89.051402

Kosaku Kato, Shinichirou Minemoto, Yusuke Sakemi, and Hirofumi Sakai, “Phase differences of near-threshold high-order harmonics generated in atoms and molecules,” Phys. Rev. A **90**, 063403 (2014), 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevA.90.063403

### [学会発表](計34件)

(国際会議招待講演3件、国際会議一般講演9件、国内会議招待講演1件、国内会議一般講演21件)

(招待講演) Hirofumi Sakai, “Orientation dependence in multi-channel dissociative ionization of carbonyl sulfide (OCS) molecules,” EMN Meeting on Ultrafast 2016, October 11, 2016, Melbourne (Australia).

(招待講演) Hirofumi Sakai, “Laser-field-free three-dimensional molecular orientation,” Stereodynamics 2014, August 18, 2014, St. Petersburg, (Russia).

Shinichirou Minemoto, Wataru Komatsubara, and Hirofumi Sakai, “Verification of nonadiabatic orientation of CO molecules with a femtosecond two-color laser pulse studied by high-order harmonic generation and Coulomb explosion imaging,” International Conference on Ultrafast Phenomena 2016, July 21, 2016, Santa Fe, New Mexico, (USA).

### [その他]

#### (1)ホームページ等

酒井広文研究室のホームページ

<http://www.amo-phys-s-u-tokyo.jp/>

プレスリリース「フェムト秒X線光電子回折法により強レーザー電場中の分子の構造を決定」

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/5180/>

プレスリリース「レーザー電場のない条件下での気体分子の完全配向制御に成功！」

<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/4929/>

プレスリリース「超高速光化学反応を可視化する「分子ムービー」の原理を実証」  
<http://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2015/39.html>

研究紹介

Hirofumi Sakai, “Manipulation of molecular quantum states,” Scientia, March 2016.

<http://www.scientiapublications.com/hirofumi-sakai-science-diffusion/>

#### (2)アウトリーチ活動

酒井広文、公益財団法人平成基礎科学財団、「楽しむ科学教室」第95回、「光について知り、考えよう～基礎的性質から最先端レーザー技術まで～」、2015年12月5日、鳥取県立生涯学習センター県民ふれあい会館講義室(鳥取県・鳥取市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 広文 (SAKAI, Hirofumi)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：20322034

### (2) 連携研究者

峰本 紳一郎 (MINEMOTO, Shinichirou)  
東京大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号：90323493

### (3) 研究協力者

加藤 康作 (KATO, Kosaku)  
酒見 悠介 (SAKEMI, Yusuke)  
文 堤會 (MUN, Je Hoi)  
武井 大祐 (TAKEI, Daisuke)  
中川 桂 (NAKAGAWA, Kei)