

博士論文
Doctoral Dissertation

高強度中赤外光源による固体における高次高調波発生に関する研究
(High harmonic generation in solids using intense mid-infrared sources)

令和元年12月博士（理学）申請
A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

December 2019

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
Department of Physics, Graduate School of Science, The University of Tokyo

夏 沛宇
Xia Peiyu

Abstract

物質に強電場を印加することによって引き起こされる非線形現象は、古くからトンネル効果などを始めとして盛んに研究されてきた。その結果、オームの法則に基づいた線形デバイスとしての抵抗素子、コンデンサー、コイルだけでなく、非線形デバイスであるオペアンプを始めとするトランジスタ技術が発明された。これらのエレクトロニクス技術は現在のデジタル社会において欠かせないものとなっている。さらに 1960 年頃からのレーザー光技術の進歩によって、電波よりも 3 桁以上高速なコヒーレント光を応用した超高速エレクトロニクスが、未来を担う技術として注目されている。これを実現する基礎研究として、レーザー電場に対する固体媒質の非線形応答の理解が重要となる。

kV/cm 程度の電場強度に対する応答は古くから研究されているが、MV/cm 程度の高強度光電界を固体媒質に非破壊的に印加した際の研究が近年になってようやく研究されるようになった。MV/cm スケールの強電界では固体中の電子の束縛ポテンシャルが電場によって大きく歪められ、電子系が崩れる限界まで駆動される。そして近年、ガス相でしか観測されていなかった高次高調波発生が固体媒質中において 2010 年頃に観測され、その発生機構の研究が盛んに行われている。またこのような MV/cm の極端な電界駆動によって発現する極端非線形現象は、固体を非破壊的かつ瞬間的に励起できるレーザーの超短パルスならではの物理現象である。そして極端非線形現象を理解し制御していくことができれば、従来のエレクトロニクスを高速化できるだけでなく、高次高調波による非線形光周波数変換といった、コヒーレント光によって新たな機能を付与した光エレクトロニクスの道も拓けていくと考えられる。

本論文では固体における高次高調波発生を中心に、中赤外レーザー電場に対する固体の非線形応答を研究対象とした。本研究の成果は、レーザー電場によって誘起される固体中の微視的なキャリアダイナミクスを実験的に探る上での基礎となる、レーザー光源開発およびバルクサンプルにおける高次高調波計測の実験的再現性を評価したことである。

第 1 に中赤外レーザー光源のコンパクトなパルス圧縮法を開発した。2000 年頃より発展してきた高強度中赤外レーザーは多くの半導体や絶縁体のバンドギャップより十分低い光子エネルギーを持つため、固体を非破壊的に励起する上で欠かせない波長帯域である。しかし中赤外領域において超短パルスを得るためのパルス圧縮技術が発展途上であり、課題となっていた。本研究ではマルチプレート法という固体プレート中での非線形光学伝搬を複数段階用いた中赤外レーザー用のパルス圧縮法を開発し、21 fs に至る極短パルス発生を実現した。本手法の長所は数 10 cm の空間的スペースで実現できるコンパクトで堅牢な手法であることであり、ポンプ・プローブ測定の実験的安定性やレーザー電場の位相敏感な測定などにおいて有用であると考えられる。

第 2 に中赤外レーザーをポンプ光源とした、最短 5 fs の時間分解能でのポンプ・プローブ分光測定系を開発した。物質中の強電場現象を高次高調波分光というスペクトルや光子エネルギーの情報によって研究するだけでなく、時間軸上における電子ダイナミクスをプローブすることも有用な計測法だと考えられる。一方でコヒーレントな強電場現象をプローブする上では光電場の一周期 (本光源では 11.5 fs) 以内のサブサイクル時間分解能が必要となる。本研究では従来の手法を工夫した高圧ガスセル中フィラメンテーションによってコンパクトな系で 5 fs の可視プローブ光を発生させた。また波長 3 – 4 μm 帯という赤外光源の中では最短波側の帯域で電気光学サンプリングによる中赤外波形の検出に成功し、ポンプ・プローブ分光の原理実証を行うことができた。ポンプ・プローブ分光法の欠点はコヒーレントな現象だけでなく、キャリア散乱過程といったインコヒーレントな成分も同時に捉えてしまうことであるが、本測定系の 21 fs ポンプ光と 5 fs プローブ光を用いた非常に短い時間スケールでの時間分解測定によってより鮮明にコヒーレントな

強電場現象を捉えられると考えられる。

最後に固体中の高次高調波発生における伝搬効果の影響を調べ、サンプル厚みに対する高次高調波計測の再現性を調べた。高調波発生の微視的メカニズムに対する統一的な理解は重要である一方、これまでサンプル厚みの影響は十分小さいとして無視される研究が多かった。そこで実験では厚みを持った固体バルクサンプルにおける高次高調波発生を行い、厚み依存性や、透過高調波を反射高調波と比較した。その結果、結晶対称性などの物性の異なる GaSe 結晶と GaAs 結晶の双方において、数 10 μm の厚みの違いであっても、高調波プロファイルが有意に変化することが分かった。またその原因は、基本波のレーザー電場を非常に強く照射しているため、基本波に対する非線形光学効果が劇的に生じ、自己誘起された非線形吸収や非線形複屈折によって数 10 μm のオーダーの伝搬で基本波のプロファイルが変化してしまうことが分かった。本成果はバルクサンプルにおける高次高調波発生の研究において、非常に薄いサンプルを用いる重要性や反射配置高調波発生の有用性を示すものである。

目次

第 1 章	物質中の強電場現象	7
1.1	摂動論的に解釈される現象	7
1.1.1	2 次及び 3 次の非線形光学効果	7
1.1.2	フィラメンテーション	10
1.2	ガス相における超閾電離 (ATI) および高次高調波発生 (HHG)	11
1.2.1	2 準位モデル	11
1.2.2	3 ステップモデル	13
1.3	本論文の構成と目的	14
第 2 章	固体分光のための中赤外レーザー光源と分光測定系の開発	15
2.1	KTA 結晶による波長 3.5 μm への光パラメトリック増幅器をベースとした超短パルス開発	15
2.1.1	光パラメトリック増幅器と主なプロファイル	16
2.1.2	パルス圧縮に関する先行研究	18
2.1.3	固体プレートを用いたスペクトル拡大とパルス圧縮の実験的検証	19
2.1.4	マルチプレート法によるスペクトル拡大の解析的検証	21
2.1.5	マルチプレートパルス圧縮によるサブ 2 サイクル極短パルス発生	26
2.2	サブサイクル分光測定系の開発	31
2.2.1	高圧 Kr ガスセル中フィラメンテーションによる 5 fs 可視パルス光発生	33
2.2.2	中赤外電場波形の電気光学サンプリング	35
2.2.3	電気光学サンプリングの性能評価	40
2.3	結論	43
第 3 章	固体の高次高調波発生における非線形伝搬効果の評価	45
3.1	研究背景と目的	45
3.2	GaSe 結晶の高次高調波プロファイルの厚み依存性	45
3.2.1	実験方法	45
3.2.2	実験結果	47
3.3	GaAs 結晶の高次高調波プロファイルの厚み依存性	50
3.3.1	実験方法	51
3.3.2	実験結果	52
3.4	基本波の非線形伝搬効果が与える高調波プロファイルへの影響	56
3.5	反射および透過配置での高調波の励起強度依存性に関する考察	58
3.6	高調波の方位角依存性による非線形感受率の異方性の評価	59
3.7	偶数次高調波のカスケード的発生過程に関する解析と議論	61

3.8 結論	64
第4章 まとめと展望	65
付録1 結晶対称性を反映した高次高調波発生摂動論的解釈	67
参考文献	71
出版論文	75
謝辞 (Acknowledgement)	77

第 1 章

物質中の強電場現象

電磁波と物質の相互作用によって、物質中に分極や電流が生じ、その結果として屈折、反射、吸収またはオームの法則に基づいた導電現象が現れる。これらの現象は分極や電流が、誘電率や電気伝導率を係数として電場に比例することから導かれる。一方で電場を強くしていくと、電場に比例しない成分に起因した非線形現象が表れるようになる。レーザー科学において非線形現象は、基本波の光子エネルギーの 2 倍の光が発生する 2 次高調波発生が 1960 年代に発見されて以降 [1]、現代に至るまで広く研究・応用されるようになった。強電場現象の理論には分極を電場に対する冪級数展開式を用いる摂動論と、電場に対する物質中の電子応答として量子論的に記述するアプローチがあり、特に摂動論が破綻する状況では後者のアプローチが重要となる。ただし非摂動性の判断には、摂動展開できるかどうか、高次の項が絡むかどうか、実験的に電場に対するスケール則が変化しているかどうか [2]、といった様々な立場がある。本章では本論文で扱う摂動論及び量子論的に解釈される現象を紹介する。

1.1 摂動論的に解釈される現象

1 次元系を想定して、物質中に電場 E_1, E_2, E_3, \dots が同時に印可された時に誘起される非線形分極を考える。分極を摂動論的に冪級数展開した式は次のようにかける [3]。

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E_1(t) + \chi^{(2)} E_1(t) E_2(t) + \chi^{(3)} E_1(t) E_2(t) E_3(t) + \chi^{(4)} E_1(t) E_2(t) E_3(t) E_4(t) + \dots \right). \quad (1.1)$$

ε_0 は真空の誘電率、 $\chi^{(n)}$ は n 次の非線形感受率である。入射電場の基本波が一つの時は重複する過程 ($E_1 = E_2 = E_3 = \dots$) が非線形効果になる。特に系に反転対称性がある場合は偶数次の非線形感受率が全て 0 になるので、2 次の非線形過程は発生しないことに注意する。

1.1.1 2 次及び 3 次の非線形光学効果

電気光学効果 (Pockels 効果)

電気光学効果は広義では様々な電場応答の総称であるが、ここでは長波長レーザー光源の波形測定に広く応用されている Pockels 効果を紹介する。レーザー電場 $E(t)$ と定常電場 E_{dc} によって誘起される 2 次までの時間依存する非線形分極を考えると、

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t) E_{dc} \right) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E_{dc} \right) E(t). \quad (1.2)$$

が導かれる。すなわち反転対称性のない物質に定常電場を印可すると、誘電率をわずかに変化させることができる。 E_{dc} が時間的にゆっくりと変化する波形 $E_{dc}(t)$ の場合、電場 $E(t)$ が十分時間幅の短いパルス型の電場波形であれば、同様の DC 電場近似が成り立つ。レーザー実験ではテラヘルツ波といった 1 周期の長い光源をサンプリング電場 $E_{dc}(t)$ 、主に近赤外領域のフェムト秒パルスを探プローブ電場 $E(t)$ として、超高速な電場波形検出 (電気光学サンプリン

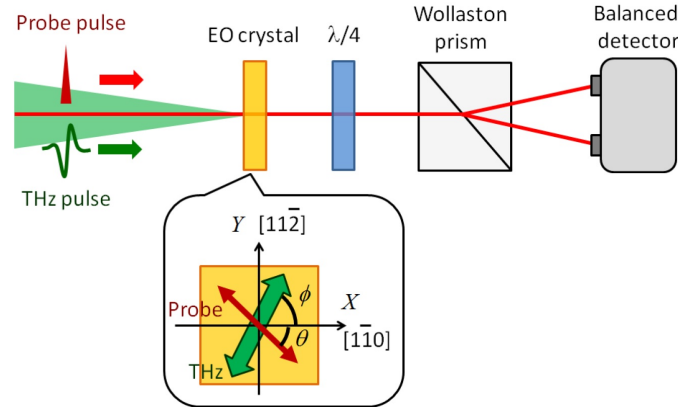


図 1.1 Zincblend 結晶を用いた電気光学サンプリングの模式図 (文献 [4] より引用)。

グ) に広く応用されている。

ただし式 1.1 は 1 次元系を想定した分極であり、光学軸を持つ結晶などは結晶方位に依存して、入射電場とは異なる方向に分極が生じ得る (図 1.1 や付録 1 参照)。電気光学サンプリングでは Pockels 効果によって実効的に複屈折を引き起こし、プローブ電場の偏光を回転させ、 $\chi^{(2)} E_{dc}(t)$ に比例する偏光回転角度を高感度に検出する。

自己位相変調 (Self phase modulation, SPM)

自己位相変調は基本波が自身に誘起する屈折率変調である。2 次の非線形過程では自身に誘起することはできないので ($\omega \pm \omega = 0, 2\omega$)、3 次の非線形過程 ($\omega + \omega - \omega = \omega$) が主に寄与する。レーザー電場 $E(t) = E_0 \cos \omega t$ によって誘起される 1 次と 3 次の非線形分極を考えると、

$$P(t) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(3)} E(t)^3 \right) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3\chi^{(3)}}{4} E_0^2 \right) E(t) + \frac{\varepsilon_0 \chi^{(3)}}{4} E_0^3 \cos 3\omega t. \quad (1.3)$$

と整理できる。 $\cos 3\omega t$ を含む項は 3 倍波発生に寄与する。レーザー電場の光子エネルギーが物質のバンドギャップより十分低い場合、電気感受率はほぼ実部のみである。線形屈折率 $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ 、強度との対応関係 $I = \varepsilon_0 c n_0 E_0^2 / 2$ を用いて、レーザー電場下における実効的な屈折率を求めると次のようになる。

$$n_{NL} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3\chi^{(3)}}{4} E_0^2} \simeq n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} E_0^2 \equiv n_0 + n_2 I, \quad (1.4)$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2}.$$

n_2 は非線形屈折率と呼ばれ、Z-scan 法などを用いて様々な物質で計測されている。 E_0 に電場の振動に対して十分ゆっくり変化する包絡線電場 $F(t)$ を代入すると、強度に依存する屈折率変調を行いながら物質中を z だけ伝搬した波形は次のようにかかる。

$$E(t) = F(t) \cos [\omega t - k_0 z - n_2 I(t) \omega z / c]. \quad (1.5)$$

$k_0 = n_0 \omega / c$ は波数、 $I(t) = \varepsilon_0 c n_0 F(t)^2 / 2$ は瞬時電場強度である。位相部だけが時間的に変調され、包絡線電場は $F(t)$ のままピーク強度を含めて変化しないことに注意する。図 1.2 に示すように、最大の自己位相変調量 $B = n_2 I(0) \omega z / c$ が π 以上になるとき、レーザーのスペクトルは顕著に拡大される。

多光子吸収

入射電場の光子エネルギーのおよそ n 倍が物質のバンドギャップを超える時、基本波に対する n 光子分の多光子吸収が生じる。 $[\text{Im } \chi^{(1)}] E(t)$ の項が線形吸収過程を表すのと同様に、摂動論上では $(n + 1)$ 次の非線形感受率の虚部

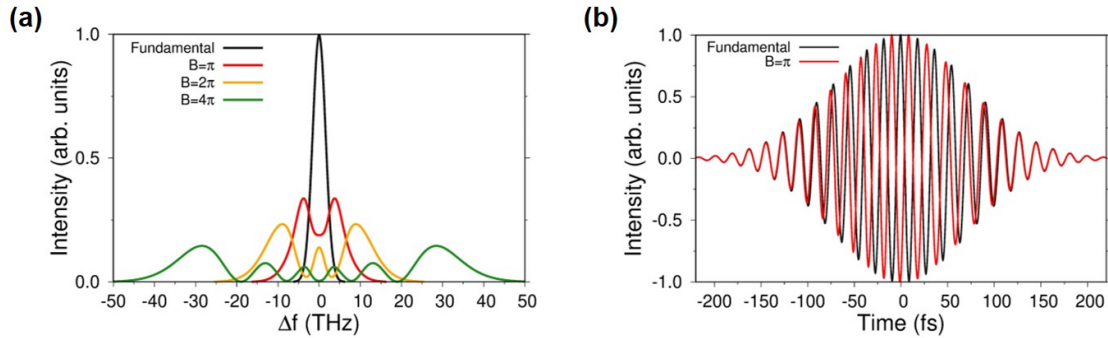


図 1.2 ガウシアン包絡線電場波形の自己位相変調。(a) 中心周波数を基準としたスペクトル拡大。(b) 時間波形の変化。

$[\text{Im } \chi^{(2n+1)} E(t)^{2n}] E(t)$ が n 光子吸収に対応する項となる。また GaSe 結晶などの複屈折性を持つ媒質は線形吸収に異方性があることが知られている [5]。同様に付録 1 や次節で紹介するように、非線形感受率に結晶方位角に依存する項が存在する場合、虚部に対応する非線形吸収も異方的になることが Z-scan 測定で確かめられている [6]。 $\chi^{(2n+1)}$ の虚部に比例する n 光子吸収係数を α_n とおく。多光子吸収過程を表す伝搬方程式は以下ようになる [7]。

$$\frac{dI(z, r, t)}{dz} = -\alpha_n I(z, r, t)^n. \quad (1.6)$$

$I(z, r, t)$ は伝搬距離 z における空間上および時間軸上のレーザー強度分布である。非線形過程はレーザー強度のピーク近傍で顕著に引き起こされる一方、強度の弱い部分ではほとんど線形過程しか起こらない。上式に解析解は存在するが、強度分布を踏まえた実験的解析は複雑なものとなりやすい。一方でガウシアン強度分布を仮定し、 $I(z, r, t)/I(0, r, t) \simeq 1$ であるような弱強度領域では、次のような単純な近似解が得られる。

$$\frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{out}}} - 1 = \frac{1}{n^{3/2}} \alpha_n I_{\text{in}}^{n-1} z \quad (1.7)$$

ただし I_{in} 、 I_{out} は $I(0, r, t)$ 、 $I(z, r, t)$ を空間および時間軸上で積分した、入力および出力パルスエネルギーに比例する量である。以上から弱励起領域で実験することで、(強度-透過率変化の両対数グラフ上で) 直線的なフィッティングに基づいた吸収係数の測定や、直線の傾きから多光子吸収の次数 n を見積もることができる。

非線形複屈折と直交偏光波 (cross-polarized wave, XPW) 発生

1 次の線形感受率が異方性を持たない (複屈折性を持たない) 場合にも、高次の非線形感受率の異方性によって強電場下では複屈折性が誘起されることがある。古くから光ファイバー伝搬中における偏波回転が観測され、モード同期法などに応用されている [9]。固体中では特に立方晶や Zincblend 結晶といった 4 回対称性を持つ物質に見られ、これは

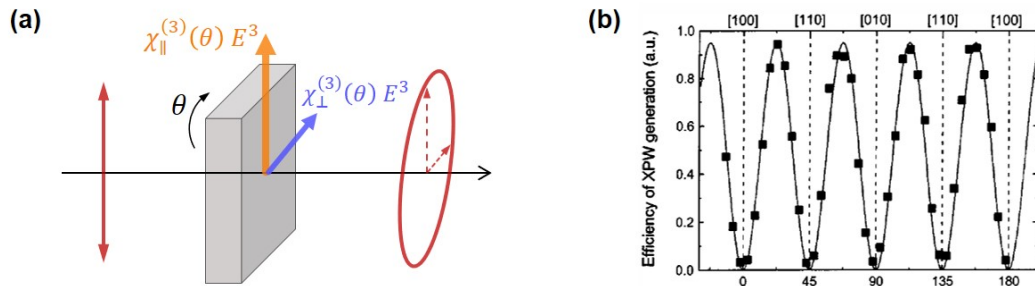


図 1.3 (a) 3 次非線形感受率の異方性によって誘起される非線形複屈折の模式図。(b) 4 回対称系における直交偏光波発生効率の結晶方位角依存性 (文献 [8] より引用)。

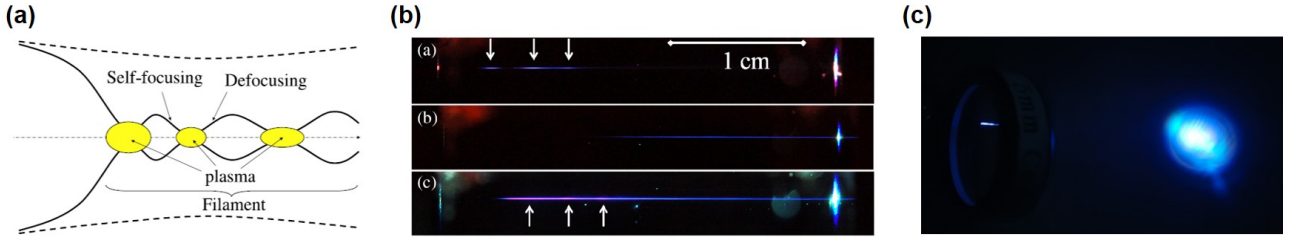


図 1.4 (a) フィラメンテーションによる非線形伝搬の模式図 (文献 [12] より引用)。 (b) 透明な固体媒質におけるフィラメンテーション伝搬 (文献 [13] より引用)。 (c) 本論文の波長 $3.5 \mu\text{m}$ 光源による 5 mm CaF_2 中フィラメンテーションによる紫外領域へのスペクトル拡大。

(001) 面に次のような異方的な 3 次非線形感受率を持つためである [8, 10]。

$$\begin{pmatrix} \chi_{\parallel}^{(3)}(\theta) \\ \chi_{\perp}^{(3)}(\theta) \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} 1 - \sigma/2 \cdot \sin^2 2\theta \\ -\sigma/4 \cdot \sin 4\theta \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

異方性に寄与する σ パラメータは GaAs 結晶の場合、0.2 程度であるが有意に存在する [7]。式 1.8、図 1.3(b) に見られるように直交成分は結晶対称性のおよそ 2 倍の周期で振動し、鏡映方向 $[100](0^\circ)$ と $[110](45^\circ)$ の中間で最大の発生効率が得られることが特徴である。直交方向の非線形分極によって発生する光波は直交偏光波 (XPW) と呼ばれ、入射電場のピーク近傍で効率的に発生することから時間的に高コントラストなレーザーを得ることに応用されている [11]。

1.1.2 フィラメンテーション

媒質中で非線形効果を引き起こしながらレーザー光を長く伝搬させると、時間波形だけでなく空間的な伝搬方法も非線形効果の影響を受ける。フィラメンテーションは、自己集束やプラズマ拡散といった空間的な非線形効果の相互作用および時間波形変化との混合過程によって、ビームが回折せずに長い距離を非線形伝搬する現象として知られている。その結果、例えばスペクトル拡大のための非線形伝搬の相互作用長を、導波路の使用や集光を繰り返すことなく簡単に稼ぐことができる。非線形屈折率やプラズマ化による媒質の屈折率変化は、ビーム強度の空間的分布も考慮して次のように書かれる [12]。

$$n_{NL}(r, t) \simeq n_0 + n_2 I(r, t) - \frac{\rho(r, t)}{2\rho_c} \quad (1.9)$$

空間波形はスポットサイズ w を持つガウシアンモード $I(r, t) = 2P(t)/\pi w^2 \cdot \exp(-2r^2/w^2)$ が良く用いられる。非線形屈折率 n_2 の符号は正であることが多く、第 2 項は凸レンズと似た役割を果たすので、ビームは十分強ければ集束するようになる (自己集束)。 $\rho(r, t)$ はプラズマ中の電子密度分布、 $\rho_c = \varepsilon_0 m_e \omega^2 / e^2$ は critical plasma density と呼ばれる。プラズマ化は自己集束によって集光強度が急激に増加する箇所を引き起こされやすく、プラズマが十分濃ければ基本波に対する誘電率は負になるので、第 2 項のプラズマ化は凹レンズのようにビームを拡散させる効果となる。そしてプラズマ化は高次の非線形過程であり、集光強度が高い時しか起こり得ないので、ビームは自己集束とプラズマ拡散を繰り返し、プラズマ発光を伴う特有の伝搬過程を示す。図 1.4 では模式図と実際に透明な固体媒質で観測される伝搬過程を示した。また波長 $3.5 \mu\text{m}$ から出発して紫外までのスペクトル拡大を行えることを実験的に確認したが、多光子吸収やプラズマ吸収による出力強度の低下、ビームプロファイルの劣化が伴うことが分かった。このような性質は近赤外レーザーで励起されたサファイアなどの様々な誘電媒質中においても共通して観測されており [14]、フィラメンテーションは簡便ではあるが出力効率との両立は難しいと考えられる。

フィラメンテーションはスペクトル拡大だけでなく、大気や宇宙といった自由空間における長距離レーザー伝送技術 (light bullets) としても研究されている。ビームの拡散とつり合わせながら自己集束させるための最適なレーザーパワー (W) は $\propto \lambda^2$ のスケール則がある [15]。そこで近赤外波長よりも一層高いパワーを伝送できる中赤外波長の

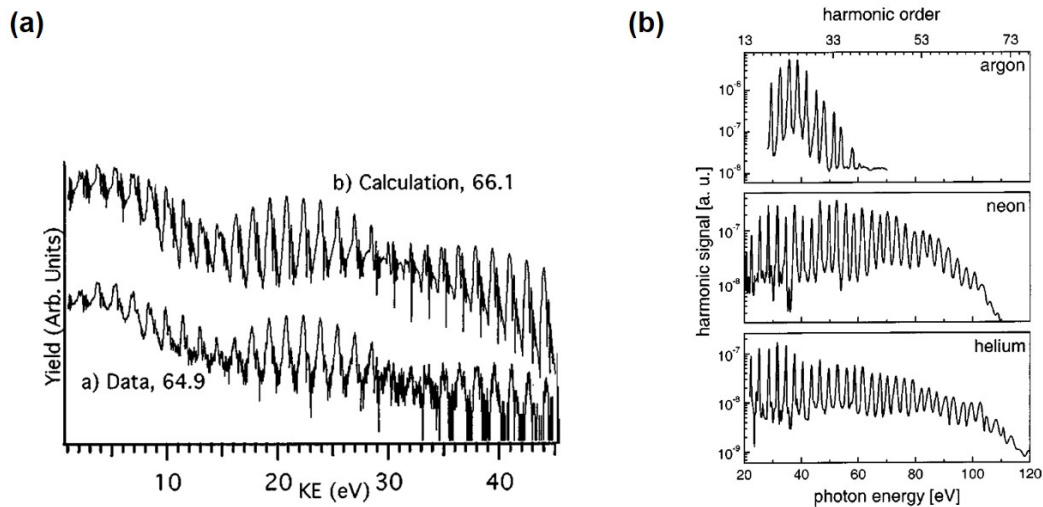


図 1.5 (a) Ar ガス中からの光電子放出スペクトル (文献 [19] より引用)。 (b) Ar, Ne, He の希ガスにおける高次高調波スペクトル (文献 [20] より引用)。

レーザーパルスによる大気中フィラメンテーションの研究も盛んである [16, 17]。

1.2 ガス相における超閾電離 (ATI) および高次高調波発生 (HHG)

超閾電離 (Above-threshold ionization) や高次高調波発生 (High harmonic generation) は、高強度レーザーの黎明期から原子分子を中心に研究されてきた代表的な極端非線形現象である。超閾電離は原子分子中の束縛電子が強電場による多光子吸収またはトンネル効果で真空中に飛び出す現象であり、その結果、物質のイオン化エネルギーを超えた光電子を観測することができる。高次高調波発生は、超閾電離した電子がレーザー電場に加速されて元の原子分子と再結合した場合に生じる光子放出のことである。実験的に得られた希ガス媒質における光電子スペクトルや高次高調波スペクトルを図 1.5 に紹介する。レーザーは交流電場であり、パルス幅が十分長ければ電場の 1 周期ごとに超閾電離が引き起こされるため、得られるスペクトルはレーザー電場の周波数の 2 倍の間隔で楕円の構造が現れやすい。また約 100 TW/cm² 以上のレーザー電場をガス相に印加すると、得られる光電子や光子の最大エネルギーは基本波の光子エネルギーの数 10 倍になることから、極端非線形現象だと考えられている。

強電場による物質のイオン化過程の基礎理論は Keldysh によって 1960 年台に確立されている [18]。一方で、観測された光電子スペクトルや高次高調波スペクトルを含めて解釈するための基礎理論は、1990 年代に Corkum が提案した 3 step モデルによる半古典的な描像に至るまで、様々な理論的な解釈が試みられた。理論的に得られるスペクトルを予想することができれば、例えばレーザー駆動によりコヒーレントな X 線を得る応用技術にとって欠かせないものとなる。本節では、2 準位モデルによる量子論的描像と 3 ステップモデルによる半古典的描像を紹介する。

1.2.1 2 準位モデル

原子分子系における束縛電子は、水素分子を代表として離散的なエネルギー状態しか持たないことが知られている。原子分子にレーザー光が入射すると、特定のエネルギー準位への電子励起とグラウンド状態への電子正孔再結合による光子放出が起こるが、そのエネルギーは不等間隔でイオン化エネルギーに満たないものしか現れないはずである。そのため、図 1.5 に挙げたような等間隔で楕円の広帯域なスペクトル構造を説明することができない。また量子論的な理解を得るためには、束縛電子系におけるクーロン相互作用と電場によるクーロンポテンシャルを同時に含むシュレーディンガー方程式は厳密に解けないため、例えば摂動論的アプローチが必要となる。

本節で紹介する 2 準位系に基づいた描像では、光によるエネルギー準位間の電子励起 (相互作用ハミルトニアン の非対角項) と束縛系の基底状態の変化 (相互作用ハミルトニアン の対角項) を同時に取り入れることによって定性的な理解を試みている [21, 22]。まず密度行列法に基づいた、エネルギー E_1, E_2 を持つ 2 準位系 a_1, a_2 の間の電子励起過程を記述する。

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \left[\begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{pmatrix} F_0 \cos \omega t \right] \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

電場の関数形は $E(t) = F_0 \cos \omega t$ 、 $d_{ij} = \langle i|d|j \rangle$ は光学遷移行列の電場に対する比例定数とした。一般的に電場によって生じる物質中の電気双極子モーメントは、電場のない基底状態に対する摂動とみなされるため、パリティ選択則を前提として、対角項は無視されることが多い ($d_{11} = d_{22} = 0$) [3]。そして基本的な光学プロッホ方程式や、節 1.1 の摂動論的描像における非線形感受率にあたる定数も量子論的に導くことができる。しかし強電場下では電子の波動関数が電場の方向に大きく崩され、基底状態の変化を意味する相互作用ハミルトニアン の対角項も重要となる。例えば Keldysh の強電場によるイオン化の理論では、電子の基底状態に光電場をまとった関数である Volkov 波動関数 (後述) を採用するアプローチを取っている [18]。以下では対角項を取り入れた単純な 2 準位系で超閾電離や高次高調波発生の解釈を試みる。まず第 1 エネルギー状態に電子が占有されているとして、第 2 エネルギー状態の電子占有確率に着目して式変形を行うと以下ようになる。

$$\dot{a}_2 = \frac{i}{\hbar} \int_0^t d_{21} F_0 \cos \omega t' a_1(t') g(t, t') dt' \quad (1.11)$$

$$g(t, t') = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_2(t-t') - \frac{d_{22} F_0}{\omega} (\sin \omega t - \sin \omega t') \right) \right] \quad (1.12)$$

d_{22} を含む項の効果は、 $g(t, t')$ に現れていることに注意する。Jacobi-Anger 展開式を用いると $g(t, t')$ は次のように展開される。

$$g(t, t') = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{d_{22} F_0}{\hbar \omega} \right) \exp \left[-i \frac{E_2 - n\hbar\omega}{\hbar} (t-t') \right] \quad (1.13)$$

ただし $J_n(x)$ は n 次の第一種ベッセル関数である。もし励起電場強度が十分弱く $d_{22} F_0 \ll \hbar\omega$ の状況下では、 $J_0 \simeq 1, J_{n \neq 0} \simeq 0$ であるため、式は $d_{22} = 0$ の時と同等になる。一方で励起電場強度が $\hbar\omega \simeq d_{22} F_0$ となる程度に大きくなっていくと、高次のベッセル関数が有意な値を持つようになる ($x < 1$ において $J_n(x) \simeq x^n / (2^n n!)$)。これは強電場下において、エネルギー E_2 を持つ基底状態がエネルギー $E_2 \pm m\hbar\omega$ (m は自然数) を持つ複数のサブバンドに分裂し、次式に従う様々なエネルギー準位間の電子励起過程に発展していくことを意味する。

$$i\hbar \dot{a}_2 = (E_2 - n\hbar\omega) a_2 - d_{21} F_0 \cos \omega t \cdot a_1 \quad (1.14)$$

任意の x に対して $\sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) = 1$ であるので、サブバンドに分裂しても電子数は保存されることに注意する。本描像を図示すると図 1.6(a) のようになる。サブバンドの間隔は基本波の光子エネルギー $\hbar\omega$ (空間反転対称性がある場合は $2\hbar\omega$) となるため、離散的なエネルギー状態を持つ原子分子系において、超閾電離や高次高調波のスペクトルに等間隔な広い楕状の構造が現れることを説明することができる。また同様の議論からエネルギー E_1 を持つ第 1 準位 a_1 も d_{11} を含む項に従うサブバンド分裂が起きることに注意する。

d_{11} や d_{22} を含む具体的な式は電子系に依存するが、例えば光電場をまとった自由電子や束縛電子の波動関数として導かれる以下の Volkov 波動関数と繋がりがあがる [18, 21]。

$$\psi_s(\mathbf{r}, t) = \psi_s(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(E_s t - \frac{eF_0 \sigma_s}{\omega} \sin \omega t \right) \right] \quad (1.15)$$

この式はエネルギー E_s を持つ束縛電子の光電場をまとった波動関数であり、 ωt の振動に追従する項が追加される。 σ_s は DC 電場を印可した際の一次の DC シュタルクシフトに対する比例定数である。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_s(\mathbf{r}, t) = (E_s - eF_0 \sigma_s \cos \omega t) \psi_s(\mathbf{r}, t) \quad (1.16)$$

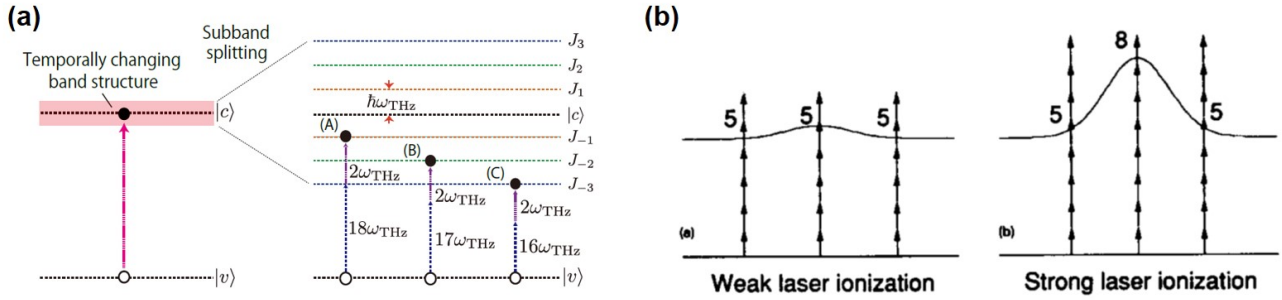


図 1.6 (a) 光電場をまとった 2 準位系のサブバンド分裂 (文献 [23] より引用)。 (b) 光電場をまとった真空準位のポンデロモーティブエネルギーシフト。数字は多光子遷移の光子数を表す (文献 [21] より引用)。

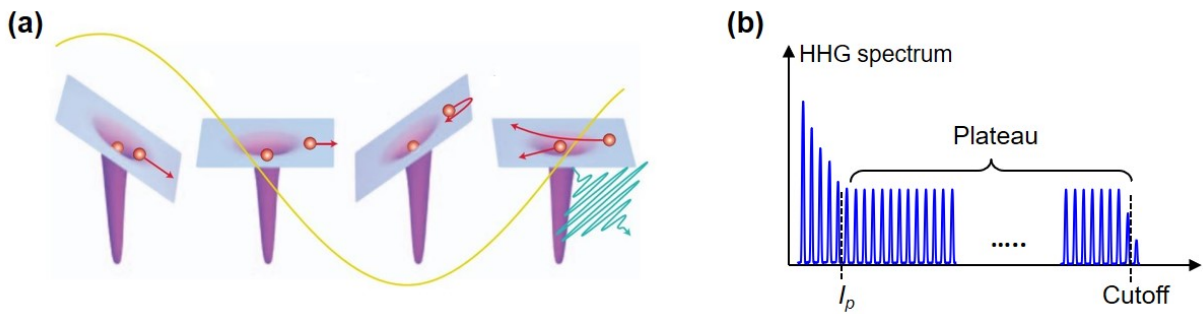


図 1.7 (a) \cos 電場のピークでトンネルイオン化する場合の 3 ステップモデルによる電子ダイナミクス (文献 [24] より引用)。 (b) 3 ステップモデルによる高調波スペクトルの特徴付け。

であることから、 $d_{ss} = e\sigma_s$ とすると、光電場によるエネルギー固有値の変化量が式 1.10 と対応付けられる。

また電子が束縛準位 (イオン化エネルギー) を超えて真空準位に励起されるとき、真空中の運動量 \mathbf{p} を持つ自由電子の波動関数は次のように表される。

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{F}}{\omega} \sin \omega t \right) \mathbf{r} - \int_0^t \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{F}}{\omega} \sin \omega \tau \right)^2 d\tau \right] \right\}, \\ &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{F}}{\omega} \sin \omega t \right) \mathbf{r} - \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{e^2 \mathbf{F}^2}{4m\omega^2} \right) t - \frac{e\mathbf{p} \cdot \mathbf{F}}{m\omega^2} (1 - \cos \omega t) + \frac{e^2 \mathbf{F}^2}{8m\omega^3} \sin 2\omega t \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.17)$$

ただし電場方向の単位ベクトル \mathbf{e} に対して、 $\mathbf{F} = F_0 \mathbf{e}$ とおいた。光電場をまとった自由電子も光電場の振動 ωt に追従して高速に振動する項が波動関数に入る。一方で束縛電子との大きな違いは、光電場の振動 ωt に追従して高速に振動する項を無視すると、正味の固有エネルギーの変化 $U_p = e^2 \mathbf{F}^2 / 4m\omega^2$ を生じることである。この量はポンデロモーティブエネルギー (ponderomotive energy) と呼ばれ、超閾電離や高次高調波発生において得られる最大のエネルギーを評価する上で重要なパラメータである。図 1.6(b) に示すように、仮に束縛電子状態から真空中の自由電子状態間の 2 準位系における励起過程を考えると、レーザーパルスの包絡線電場に追従して 2 準位間のエネルギーが最大 U_p だけシフトしながら電子励起が行われる。その結果、原子分子のイオン化エネルギーを大きく超える光電子や高次高調波が実験的に観測されることが考えられている。

1.2.2 3 ステップモデル

3 ステップモデルは高次高調波発生スペクトルの特徴を説明する半古典的なモデルであり [25]、次のような電子励起から再結合過程を 3 つの過程に分離して議論することで、非常に単純化した解析を行うことができる。1. 電子の束縛ポテンシャルが強電場によって大きく歪められ、真空中へトンネルイオン化する。2. 自由電子の真空中のレーザー電

場によって加速されつつ半古典的に運動する 3. イオン化した原子に再結合し、光子を放出する。

2 ステップ目の過程における電子運動が特に重要であり、1 ステップ目で生成された真空中自由電子が、トンネルイオン化する瞬間に運動量がほぼ 0 であると想定し、次の AC 電場に駆動された半古典的な運動を考える。

$$m\ddot{r} = -eF_0 \cos \omega t, \quad \dot{r}(t_0) = 0, \quad r(t_0) = r(t_1) = 0. \quad (1.18)$$

t_0 はトンネルイオン化時間、 t_1 は元の原子への再衝突時間である。再衝突時に放出される光子エネルギーは時間 t_1 における電子の運動エネルギーとイオン化エネルギーの和になる。

$$E^{HHG} = \frac{m\dot{r}(t_1)^2}{2} + I_p. \quad (1.19)$$

以上の式を連立して E^{HHG} の最大値を数値的に求めると、最も低い光子エネルギーは I_p 、最も高い光子エネルギーは $E_{max}^{HHG} = I_p + 3.17U_p(\omega t_0 = 18^\circ, \omega t_1 = 252^\circ, U_p = e^2 F_0^2 / 4m\omega^2)$ となることが知られている [25]。実際にはトンネルイオン確率は $|\cos \omega t_0|$ が 1 に近づくほど高くなるが、ある程度一様だと仮定すれば図 1.7(b) のようなプラトー構造が現れる。

次に再結合せずに 2 ステップ目において無限遠に飛ぶ光電子を検知している ATI スペクトルのカットオフエネルギーを評価する。理想的な AC 電場によって光電子が永久に振動運動しないよう、光電場の 1 周期より十分長い時間後には 0 に収束するような現実的な電場波形を考える (サブサイクル分光等を用いない限り、通常の測定は遅い時間スケールで行われる)。

$$E(t) = F(t) \cos \omega t, \quad F_0(+\infty) = 0, \quad F(t) \simeq F_0 (|\omega t| < 2\pi). \quad (1.20)$$

再結合条件が不要なため、古典的な電子運動の解は次のように簡単に解かれる。

$$m\ddot{r} = -eF(t) \cos \omega t, \quad \dot{r}(t_0) = 0 \Rightarrow \dot{r}(t) \simeq \frac{eF(t)}{m\omega} \sin \omega t - \frac{eF_0}{m\omega} \sin \omega t_0. \quad (1.21)$$

$$E^{ATI} = \frac{m\dot{r}(+\infty)^2}{2} \simeq \frac{e^2 F_0^2}{2m\omega^2} \sin^2 \omega t_0. \quad (1.22)$$

ATI のカットオフエネルギーは $\sin^2 \omega t_0 = 1$ の時、すなわち $E_{max}^{ATI} = 2U_p$ となる。

以上から 3 ステップモデルは真空中へ励起される電子ダイナミクスを議論する上で、非常に単純化されつつも定量的な評価ができるモデルとなっている。

1.3 本論文の構成と目的

まず固体に対して非破壊的に強電場を印可し、極端非線形な物理現象を観測するためには、長波長の高強度光源かつ約 100 fs 以下の超短パルス光が必要である。また中赤外領域での光学技術が未成熟である等の理由で、波長 3 - 5 μm 程度の領域では 1 - 2 サイクル程度为数サイクル高強度極短パルス光を得る手段は限られていることが課題となっていた。そこで 2 章では波長 3.5 μm の 10 サイクルの中赤外パルス光源から出発し、数サイクルの時間幅を目標とした簡便なパルス圧縮法を確立することを目的とした。さらに固体中の強電場現象を時間分解分光するために、章 2.2 ではパルス圧縮した中赤外光源に基づいたポンプ・プローブ分光測定系を開発した。3 章では固体中の基本波や発生した高調波の伝搬、その間の相互作用などの伝搬過程の研究を行った。このような伝搬効果は 2 倍波や 3 倍波発生を含めた高調波発生において、発生効率の改善や波形制御を行う上で最も重要な過程の一つである。しかし固体のバンドギャップを超える程度の高次高調波発生における伝搬効果の議論は、位相整合や線形吸収に基づいた理解しかされていなかった。3 章では固体からバンドギャップ以上の高次高調波が発生する際に、位相整合や線形吸収の枠を超えた伝搬効果が働いていないか、およびその伝搬効果が果たす役割を深く理解することを目的とした。4 章では 2 章と 3 章で得られた研究成果をまとめ、今後の展望を述べる。

第 2 章

固体分光のための中赤外レーザー光源と分光測定系の開発

近年の固体中の極端非線形現象の研究において、 10 MV/cm ($= 0.1 \text{ V/\AA}$) という電場強度が典型的な指針となっている [2, 26, 27]。結晶性の固体の格子定数が $1 - 10 \text{ \AA}$ 程度であることを考慮すると、仮に非束縛電子が原子間を動いた場合に $0.1 - 1 \text{ eV}$ のクーロンエネルギーを 10 MV/cm の DC 電場から得ることになる。このエネルギーは用いられる赤外レーザーの光子エネルギーが $0.1 - 1 \text{ eV}$ 程度であることと同等である。ここでレーザー電場は通常 AC 電場であるが、AC 電場のピーク近傍で $\text{kV} - \text{MV/cm}$ 程度となる強電場下では、トンネル効果などの DC 電場効果が有意に引き起こされることに注意する。そして 10 MV/cm の最大振幅を持つ AC 電場下では、固体の DC 電場に対する応答が、多光子吸収などの AC 電場に対する応答に匹敵するスケールであると評価できる。

固体を破壊しない範囲でこのような強電場を印加し、電場に対する非線形応答を見るには光子エネルギーが 1 eV を下回るような長波長の超短パルスレーザーが重要となる。もしバンドギャップを有する半導体や絶縁体に電氣的に定常電場をかけた場合、ツェナー・トンネリング効果により価電子帯の電子が伝導帯に遷移することで電流が生じる絶縁破壊の閾値は、典型的には 100 kV/cm から 1 MV/cm である。そして絶縁破壊閾値よりも高電場を印加して大電流を流し続けると、物質中に熱が蓄積されて破壊されてしまう。そこで熱の発生と蓄積を抑制するために、典型的な半導体や絶縁体のバンドギャップより光子エネルギーの十分小さい赤外波長で、さらに短い時間幅を持つ超短パルスレーザーが必要となる。熱は励起された電子と物質の格子系との相互作用として発生し、その時間スケールは $100 \text{ fs} - 1 \text{ ps}$ 程度であるため、 100 fs より短い時間幅のレーザーパルスを得ることが理想的である。別の破壊現象として、非熱加工として注目されているフェムト秒パルスによるレーザーアブレーションが挙げられる。フェムト秒レーザーアブレーションによる破壊閾値は、単位面積あたりに照射されるレーザー強度 (W/cm^2) ではなく、フルエンス (J/cm^2) で与えられることが知られている [28, 29]。すなわち破壊の閾値は (時間幅) \times (ピーク強度) におよそ比例する量で与えられるので、アブレーションの観点においても時間幅が短いほど、より強電場を非破壊的かつ瞬間的に物質に印加できることに繋がる。

2.1 KTA 結晶による波長 $3.5 \mu\text{m}$ への光パラメトリック増幅器をベースとした超短パルス開発

本節では波長 $3.5 \mu\text{m}$ の中赤外フェムト秒パルス光源から出発し、時間幅を短くするパルス圧縮法を実践することを目的とした。近年では本光源を含め波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ の帯域において、光パラメトリック増幅法に基づいた高強度なレーザーパルスを得られるようになり、次世代のアト秒科学のための高強度レーザーとしても注目されている。しかし用いられる波長変換結晶の帯域不足 [30] や中赤外領域での光学技術が発展途上ということもあり、 $1 - 2$ サイクルの極短パルス光が得られないことが課題となっていた。最近の進展では 2018 年頃に中赤外レーザー用の中空ファイバーが開発

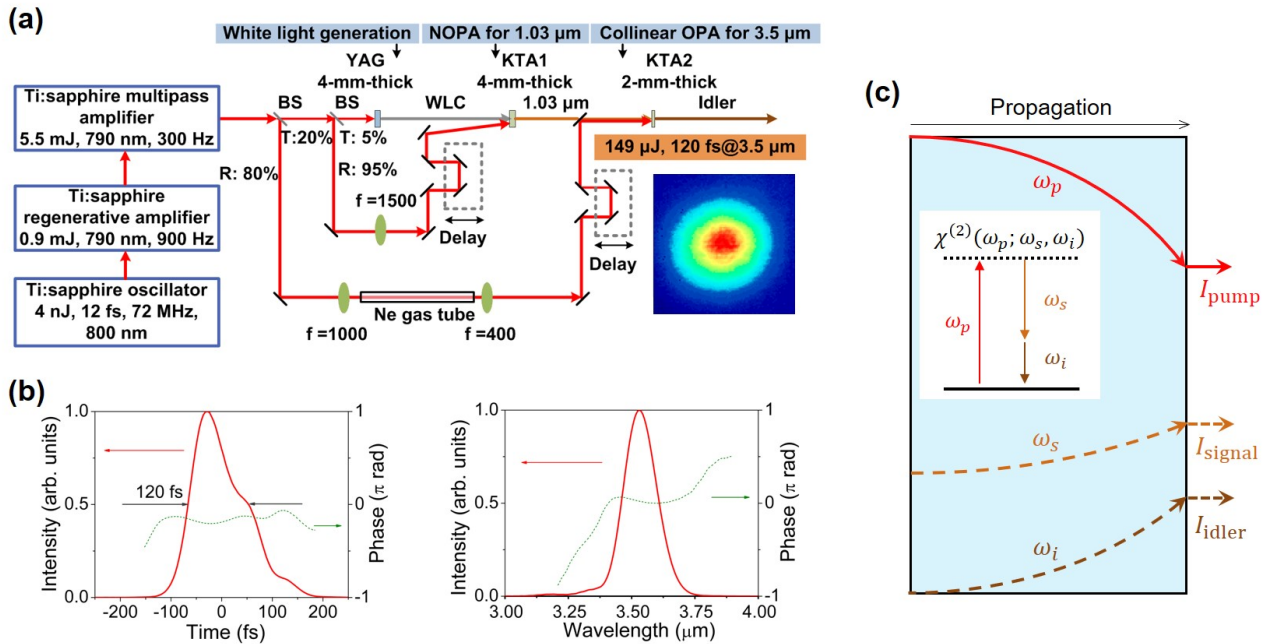


図 2.1 (a) チタンサファイア再生およびマルチパス増幅器を励起光源に用いた、KTA 結晶による光パラメトリック増幅器の模式図。inset は典型的なビームプロファイルを示した (文献 [36] より引用)。 (b) SHG-FROG による時間プロファイルとスペクトルの測定結果 (文献 [36] より引用)。 (c) 2 段階 KTA 結晶中の 3 光波混合による signal 光および idler 光の増幅過程の模式図。縦軸は伝搬中の強度変化を表している。

され、波長 3 - 4 μm 帯でガス封入中空ファイバーを用いた高効率パルス圧縮が立て続けに報告されている [31-33]。また同時期に、1 μm 励起光源と疑似位相整合を用いた光パラメトリック増幅によって波長 2.5 μm で 1.7 周期の出力パルス光が報告され、600 eV に至る軟 X 線高調波発生が実証された [34, 35]。しかし装置の規模が大きい等の原因で光電場の位相であるキャリアエンベロープ位相 (CEP) が安定していないものが多く、コヒーレントな非線形現象を制御・応用する上で課題となる。本研究ではマルチプレート法という近年発明された手法を初めて 3 - 4 μm 帯の中赤外波長に応用し、比較的高効率、高安定でコンパクトなパルス圧縮法を開発した [36]。

2.1.1 光パラメトリック増幅器と主なプロファイル

図 2.1 にチタンサファイア励起光源と光パラメトリック増幅器の模式図と出力光のプロファイルを示す。このレーザー装置は本研究室の金井技術職員、Lu 研究員、松本氏 (元修士学生) が中心となって立ち上げたものである。ポンプ光源はチタンサファイア結晶中でのチャープパルス再生増幅 (CPA) とマルチパルス増幅によって得られた 7.5 mJ、中心波長 790 nm、繰り返し 300 Hz の出力をグレーティング圧縮器によってチャープ補償した 70 fs, 5.5 mJ の高強度パルス光源を用いた。5.5 mJ は 3 つの出力に分け、YAG 結晶中でのフィラメンテーションによるシード光を作る (790 nm \rightarrow 1020 nm) ための 50 μJ 、シード光を 1 つ目の 4 mm 厚の KTA 結晶中で光パラメトリック増幅 (pump: 790 nm \rightarrow signal: 1020 nm + idler: 3500 nm) を行うための 0.9 mJ、2 つ目の KTA 結晶中で Idler 光 (3500 nm) を光パラメトリック増幅するために 4.3 mJ を用いた。最後の 4.3 mJ は望遠鏡を用いてビーム径を調整する際に集光点で空気のプラズマ化を引き起こしてしまうため、希ガスである Ne を 1 気圧近く詰めたガスセルを挟んである。1 段階目の KTA 結晶で 1020 nm の signal 光を 10 μJ まで増幅し、2 段階目の KTA 結晶中で signal 光をさらに増幅すると共に差周波である Idler 光を取り出した。そのために 2 段階目の出力光は、ポンプ光とシード光を含む近赤外波長を透過し、3000 - 3500 nm 近傍の中赤外波長を反射するダイクロイックミラーを用いて 2 回反射した。得られた Idler 光のパルスエネルギーは中心波長 3.5 μm において 149 μJ であった。非同軸な光パラメトリック増幅を行えばダイクロイック

ミラーは必要なくなるが、ビームの中心波長が空間的に非一様になり、後段のパルス圧縮を行う上で問題となる可能性があった。また KTA 結晶の位相整合角度を微調整すれば中心波長を 3000 nm 近くまで短波長化することもできるが、長波長側の方が固体分光を行う上で、物質中の多光子吸収の抑制やより多くの高次高調波が見えることから 3500 nm を選定した。またポンプレーザーのキャリアエンベロープ位相 (CEP) は安定化していないが、idler 光はポンプ光と signal 光の間の差周波発生であるため、原理的には CEP 安定となっている。

得られた出力光は焦電式ビームプロファイラー (Pyrocam III, Ophir) による空間プロファイル測定や、40 μm 厚の GaSe 結晶を用いて SHG-FROG [37] による時間プロファイル測定を行った。図 2.1(b)(c) に示すようにパルス幅 120 fs (10 サイクル)、ハンド幅 150 nm (FWHM) であった。フーリエ限界パルスは計算上 115 fs であり、ほぼチャープフリーな出力光が得られていることが分かった。また中赤外分光器 (FPAS2-6416, Infrared Systems Development) を用いて測定したスペクトル幅も分解能 25 nm の精度では一致していた。

図 2.1(c) におけるポンプ強度 I_{pump} の減衰は十分小さく、結晶内で増幅率が一定だと過程した場合、結晶中での 2 次非線形伝搬による signal 光強度 I_s と idler 光強度 I_i の光パラメトリック増幅過程は次のような式で書ける [38]。

$$\begin{aligned} I_s(z) &= I_s(0) \cosh^2 gz, \\ I_i(z) &= \frac{\omega_i}{\omega_s} I_s(0) \sinh^2 gz. \end{aligned} \quad (2.1)$$

ω_s, ω_i はそれぞれ signal 光と idler 光の周波数、 z は結晶面からの伝搬距離である。 g は位相整合を加味した増幅係数であり次のような形を取る。

$$\begin{aligned} g(\omega_i) &= \sqrt{g_0^2 - \left(\frac{\Delta k}{2}\right)^2}, \\ \Delta k &= (n_i \omega_i + n_s \omega_s - n_p \omega_p)/c. \end{aligned} \quad (2.2)$$

g_0 は位相不整合がない時の増幅係数、 n_s, n_i, n_p はそれぞれ結晶中での signal 光と idler 光とポンプ光の屈折率である。実験では KTA 結晶の Type II の位相整合角に合わせ、3 光波の中心波長において (790 nm, 1020 nm, 3500 nm)、 $\Delta k = 0$ となるように屈折率 n_s, n_i, n_p を最適化している。また実験では 2 mm の伝搬において 10 μJ の $I_s(0)$ から 149 μJ の $I_i(z = 2 \text{ mm})$ が得られたことから増幅係数は $g_0 = 1.33 \text{ mm}^{-1}$ 程度だと見積もられる。次に帯域幅を持っている光パルスを想定し、位相不整合を考慮した増幅率を求める。Idler 光が波長 3500 nm を中心とした帯域幅を持っている場合、 $\Delta k = 0$ とならない周波数成分がある。signal 光の帯域は十分広いと仮定し、 $\Delta \omega = \omega - \omega_i = \omega_s - \omega$ とおくと

$$\Delta k(\omega) \simeq (n_{g,i} - n_{g,s}) \Delta \omega / c. \quad (2.3)$$

と一次近似される。ただし $n_{g,s}, n_{g,i}$ は結晶内における signal 光と idler 光の中心波長における群屈折率であり、 $n_g = n + dn/d\omega$ で与えられる。本光源の KTA 結晶の位相整合角において $n_{g,s} = 1.854, n_{g,i} = 1.820$ である。最後に本装置において得られる出力光の帯域の全値全幅 ($2\Delta\omega$) を理論的に見積もると、

$$2g_0 z - \ln 2 = 2z \sqrt{g_0^2 - \left(\frac{\Delta k}{2}\right)^2} \Rightarrow \Delta k z = 2.63 \Rightarrow 2\Delta\omega = 2\pi \times 3.7 [\text{THz}]. \quad (2.4)$$

となる。ただし $g_0 = 1.33 \text{ mm}^{-1}, \sinh^2 gz \simeq e^{2gz}/2, z = 2 \text{ mm}$ とした。

計算で求める 3.7 THz のバンド幅は 3500 nm (85.7 THz) を中心波長とした 150 nm のバンド幅に相当し、実験的に得られたバンド幅とよく一致している。もしポンプレーザーの減衰による増幅係数の低下や signal 光の帯域幅の不足が有意にあれば、実験的に得られるバンド幅は本計算結果よりさらに狭くなる。以上から実験的に得られた出力光のバンド幅は、KTA 結晶の位相不整合 $\Delta k z$ が支配的に制限していると考えられる。薄い結晶を採用することも検討したが、出力のパルスエネルギーが劇的に低下してしまったため、2 mm の厚みを採用した。

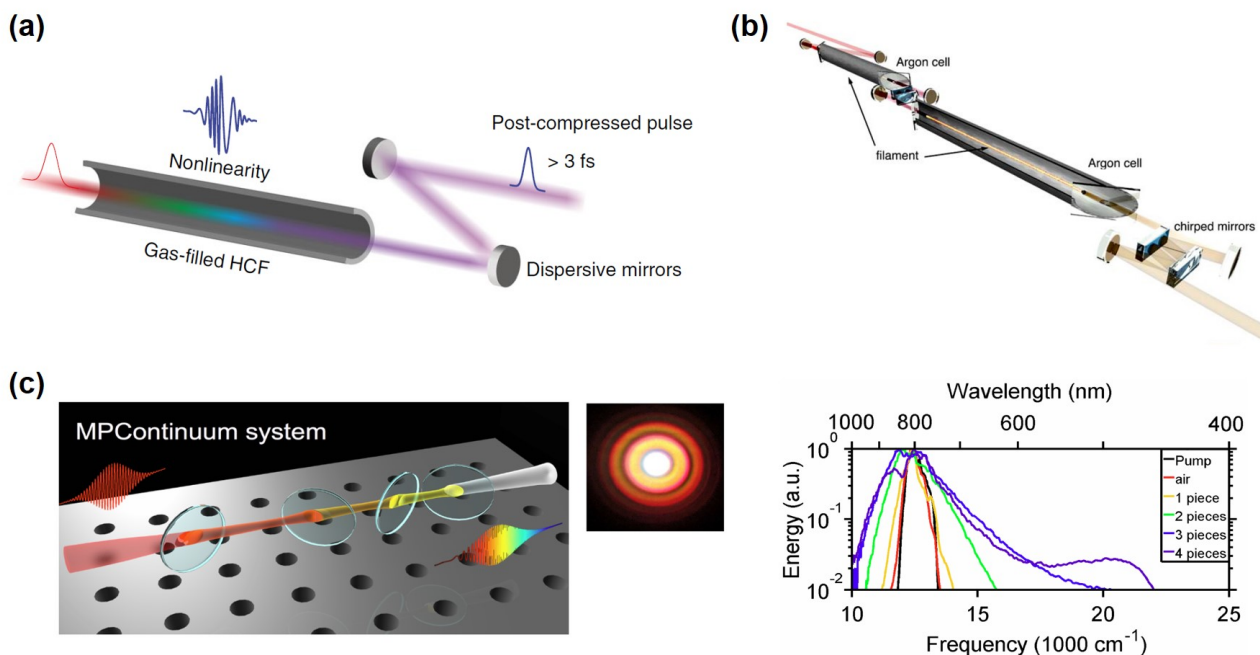


図 2.2 パルス圧縮のための様々な非線形スペクトル拡大法。(a) ガス封入中空ファイバー (文献 [39] より引用)。(b) ガス封入セル (文献 [40] より引用)。(c) マルチプレート法によるスペクトル拡大と、特徴的なリング構造を持った出力光のプロファイル、プレート枚数ごとのスペクトル拡大の結果 (文献 [41] より引用)。

2.1.2 パルス圧縮に関する先行研究

高強度レーザー光源はチタンサファイア結晶を用いた波長 800 nm のレーザー発振器を始めとして発展してきたため、800 nm 近くの可視から近赤外領域におけるパルス圧縮技術が発達してきた。パルス圧縮において重要なのは、非線形光学効果を用いたスペクトル拡大を行う手段である。図 2.2 に典型的なパルス圧縮技術を挙げた。非線形光学効果を引き起こすためにはレーザーを強く集光する必要があるが、一旦集光したレーザーはすぐに回折・拡散するため、非線形伝搬の相互作用長があまり稼げない。そこでガス封入中空ファイバー法 [42, 43] では、導波路として光ファイバーを用いることによって、レーザーパルスを数 m のスケールで長く非線形伝搬させ、大きな自己位相変調 (章 1.1.1 参照) を引き起こすことができる。ガス封入セル [40, 44, 45] ではレーザーをガスを封入した自由空間に伝搬させているが、空間的な非線形光学効果を兼ねたフィラメンテーション伝搬 (章 1.1.2) を引き起こすことによって比較的長い相互作用長を稼ぐことができる。スペクトル拡大率やエネルギー効率はガス封入中空ファイバー法の方が優れていることが多いが、レーザーの空間モードをファイバーの導波路モードにカップリングさせるための最適化が長期的に不安定になりやすく、空間的な制約も大きい。一方でガス封入セルは自由空間を伝搬させるよりコンパクトな手法である。さらにコンパクトな手法として近年、図 2.2(c) の固体の薄いプレートを多数用いたマルチプレート法が開発された。固体におけるスペクトル拡大は、ガス媒質と比べてプラズマ化や自己集束によってレーザーの空間モードが乱されやすく、ダメージも入りやすいためあまり効率が良くなかった [12, 41]。一方でマルチプレート法は、空間モードが乱されないよう薄いプレートを採用し、かつ多数並べることによって非線形伝搬の相互作用長を稼ぐことができ、かつ空間的な一様性も高くなる [46] これはガス媒質と比べて最もコンパクトで、比較的高効率なパルス圧縮を実現できるので、近年注目を浴びている。

非線形光学伝搬過程を離散的に何度も引き起こすという発想は、ガスや薄い固体プレートを封入した空間中にビームを往復させるマルチパスセル [47, 48] の発明や、これまで紹介した手法を複数組み合わせたハイブリッドなパルス圧縮法 [49, 50] に繋がった。これらの新しいパルス圧縮技術は特に 1 μm 帯の Yb 添加 thin-disk レーザーの出力の超短パ

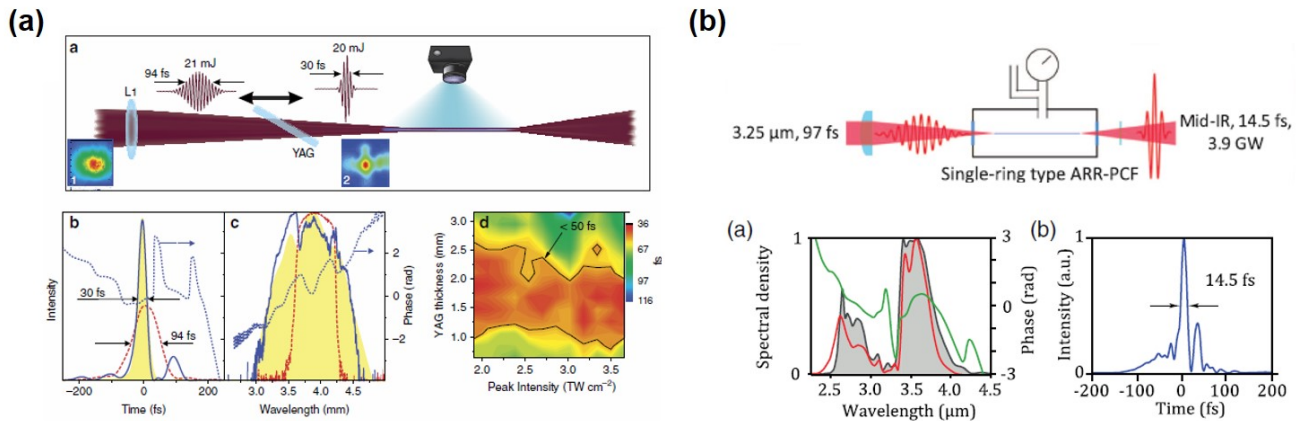


図 2.3 高強度中赤外レーザーのための非線形スペクトル拡大法。(a) YAG プレート中でのスペクトル拡大と時間波形及びスペクトルプロファイル (文献 [51] より引用)。(b) ガス封入中空ファイバー中でのスペクトル拡大と時間波形及びスペクトルプロファイル (文献 [32] より引用)。

ルス化に大きく貢献している。

中赤外パルス圧縮

チタンサファイアレーザー光源をもとにした可視や近赤外領域でのパルス圧縮技術に比べ、中赤外領域では媒質中に混入する水分やフォノン等の吸収が原因で非線形伝搬の相互作用長を長くすることが難しかった。そこで固体中でのフィラメンテーションを利用する方法 [13, 52, 53] や、図 2.3(a) に示すような物質の負分散を利用したソリトン伝搬によるパルス圧縮 [51, 54–56] といった独特のアプローチが展開されてきた。これらの主に固体を用いたスペクトル拡大法はコンパクトではあるが、あまり高効率ではなく、3 サイクル程度の時間幅への圧縮しか達成されていなかった。一方でここ数年の間に中赤外用の中空ファイバーが開発され、図 2.3(b) に示すように最短 1.35 サイクル程度への中空ファイバーによるパルス圧縮が実現された [31–33]。

2.1.3 固体プレートを用いたスペクトル拡大とパルス圧縮の実験的検証

高調波発生を始めとする固体中のコヒーレントなダイナミクスを調べる上で、熱的なキャリアダイナミクスの抑制や測定中のサンプルへのダメージを抑制するために、光パラメトリック増幅器から得られた 120 fs (10 サイクル) の出力光のさらなる時間幅の圧縮を目指した。パルス幅 Δt (FWHM) とバンド幅 Δf (FWHM) には不確定性関係があり、ガウシアン関数で表される包絡線波形とスペクトルを持つ光パルスでは次の関係式が満たされる。

$$\Delta t \cdot \Delta f \geq 0.441 \quad (2.5)$$

等号が成り立つ場合の光パルスのことをフーリエ限界パルスと呼ぶ。光パラメトリック増幅器の出力光のバンド幅 3.7 THz に当てはめて計算すると、 $\Delta t = 119$ fs となる。よって本光源は既にフーリエ限界パルスに近い出力を得られており、パルス圧縮を実現するには Δf のスペクトル拡大を行う必要がある。

本実験では、固体高調波発生を行う上で高調波 1 本 1 本が明確に区別できるような 5 サイクル (60 fs) 程度の中赤外光を得るために、1 枚の固体プレートを用いたスペクトル拡大を検証した。図 2.4 に様々な固体媒質中でのスペクトル拡大を行った実験結果を示す。まず光パラメトリック増幅器の出力である 120 μJ 、120 fs を固体プレート中に集光し、その透過光のスペクトルとパルスエネルギーを測定した。レイリー長 (集光スポット径が $\sqrt{2}$ 倍になる距離) は 0.5 mm であり、集光点からのプレートへの距離を変えることで励起強度を 0.4 - 1000 GW/cm^2 の範囲で調整した。検証した

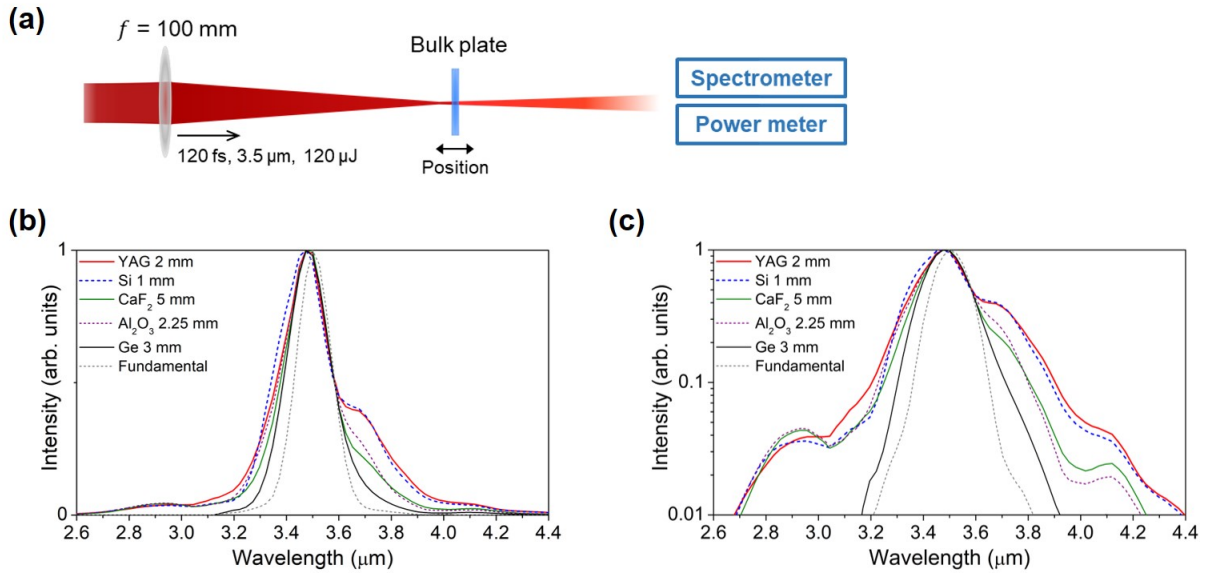


図 2.4 (a) 1 枚の数 mm 厚の固体プレートを用いたスペクトル拡大の実験配置。(b)(c) 様々な固体媒質でスペクトル拡大を行った結果 (リニアスケール及び対数スケール)。点線は入射している基本波のスペクトルを示した。(一部主要論文より再掲載)

媒質や実験条件について以下にまとめる。

	YAG	Si	Ge	Al ₂ O ₃	CaF ₂
Bandgap energy (eV)	6.5	1.1	0.66	9.0	9.4
Nonlinear refractive index ($10^{-15}\text{cm}^2/\text{W}$)	0.5	30	600	0.3	0.2
Thickness (mm)	2	1	3	2.25	5
Estimated laser intensity (GW/cm^2)	1000	25	0.4	1000	1000
Transmittance (%)	~ 100	~ 100	88	~ 100	~ 100
Estimated B-integral (π rad)	~ 0.6	~ 0.4	~ 0.4	~ 0.4	~ 0.6

波長 $3.5 \mu\text{m}$ 近傍における非線形屈折率について、Si と Ge と YAG は実験的に定められた文献値 [51, 54, 57, 58]、Al₂O₃ と CaF₂ は近赤外波長で典型的に使われている値を記載した。一般にバンドギャップの低い物質ほど非線形屈折率が高い傾向があり、実験的にも低い励起強度で非線形スペクトル拡大を行えることが分かった。しかし多光子吸収やプラズマ吸収 (透明な物質では章 1.1.2 に挙げたプラズマ発光が見える) といった非線形吸収も同時に低い励起強度で引き起こされてしまい、スペクトル拡大が飽和してしまう励起強度があることが分かった。そこでエネルギー効率を重視し、非線形吸収を抑えきれなかった Ge 媒質を除き、出力エネルギーの低下が 1% に満たない範囲で、全ての固体媒質におけるスペクトル拡大の最大化を行った結果を図 2.4(b)(c) に示した。ただし励起強度が十分低い時には中赤外の光子エネルギーは 0.35 eV であるため線形吸収はほとんどなく、フレネル反射による損失だけであることに注意する。また自己位相変調の大きさの尺度として B-integral を導入し、非線形屈折率 n_2 、媒質中におけるレーザー強度 $I(z)$ に対して次式で与えられる量を計算した。

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \int n_2 I(z) dz \quad (2.6)$$

全ての媒質について B-integral は 0.1π rad 程度の違いはあるが、同等の非線形位相変調が起きていると見積もられた。しかし図 2.4(b)(c) の実験結果に見られるように、スペクトルピーク近傍の広がり方は同等であるものの、スペクトルの裾まで見ると媒質に依存した顕著な違いが表れていることが分かった。特に Si と YAG は裾まで含めて良く広がることが分かった。これは B-integral の見積りでは無視されている分散や非線形感受率の波長依存性といった媒質固有の特性が、スペクトル拡大に有意に影響しているためだと考えられる。

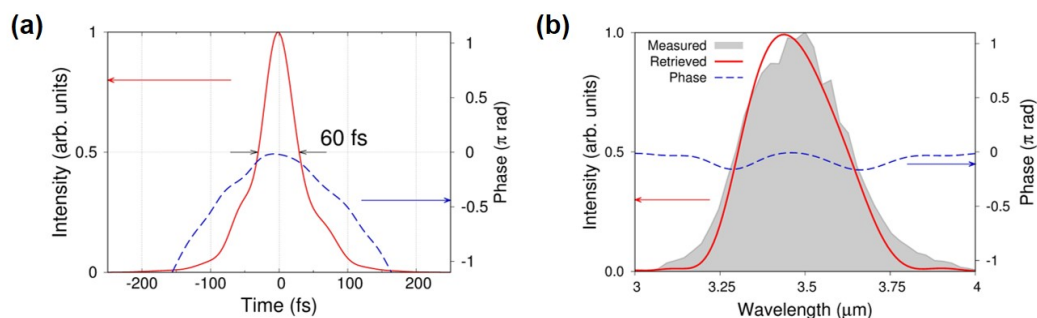


図 2.5 Ge プレート中でのスペクトル拡大。(a) 分散補償によって得られた中赤外パルス波形、及び (b) スペクトルプロファイルの SHG-FROG による測定結果。影付きのグレー領域は実測したスペクトルを示した。

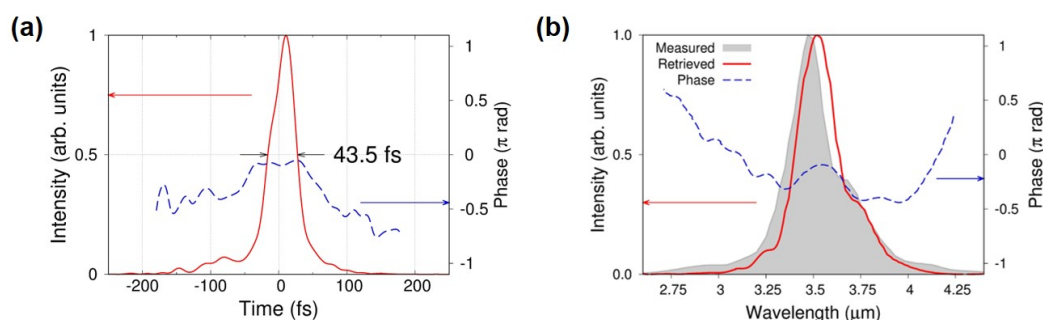


図 2.6 YAG プレート中でのスペクトル拡大。(a) 自己圧縮効果により得られた中赤外パルス波形、及び (b) スペクトルプロファイルの SHG-FROG による測定結果。影付きのグレー領域は実測したスペクトルを示した。

最もスペクトル拡大の小さかった Ge プレートと大きかった YAG プレートにおいて、適当な分散補償を通じてパルス圧縮を行った結果を図 2.5 と図 2.6 に示す。Ge プレートは反射防止膜コーティング付きの 5 mm 厚のプレートを用いており、 $+7000 \text{ fs}^2$ 程度の線形な正分散が見積もられる。そこで SHG-FROG によって時間波形を参照しながら分散補償を行い、最終的に 5.7 mm の fused silica (-6000 fs^2) と 2.25 mm の sapphire (-2200 fs^2) に出力光を透過させた。余分に補償した 1200 fs^2 程度の分散は、Ge プレート中での自己位相変調によって生じたものだと考えられる。一方で YAG プレートでは分散補償がほとんど必要がなく、先行研究の図 2.3(a) と同様にソリトン伝搬による自己圧縮効果が働いていると考えられる(非線形伝搬ダイナミクスは次節で議論する)。Ge プレートでは 60 fs の、スペクトルと時間波形ともにガウシアン状の滑らかなプロファイルが得られた。YAG プレートでは 3.7 サイクルに対応する 43.5 fs のパルス光が得られ、入力パルス幅が 120 fsであることを考慮するとおよそ図 2.3(a) の先行研究と同等の圧縮率が得られた。

60 fs のパルス光はスペクトルが比較的狭帯域であり、固体高調波の偏光測定などにおいて光学素子の分散の影響が小さいため、本論文における固体高調波発生の研究では主体的に用いた。パルス圧縮していない基本波の 120 fs を用いて GaSe 結晶や GaAs 結晶を励起すると 10 MV/cm に到達しない励起強度でダメージが入る傾向があったが、60 fs を用いると 10 MV/cm 近傍の励起をしたまま長期的に安定した測定が行えるようになった。YAG プレートを用いた 43.5 fs のパルス光に関しては、さらなる圧縮が可能かどうか検証し、マルチプレートパルス圧縮の手法へと発展させた。

2.1.4 マルチプレート法によるスペクトル拡大の解析的検証

前節の実験結果から中赤外パルスに対してバンドギャップの低い半導体を適用すれば数 10 GW/cm^2 の励起で、ワイドバンドギャップ材料と同等のスペクトル拡大を行うことができることが分かった。また中赤外領域におけるワイド

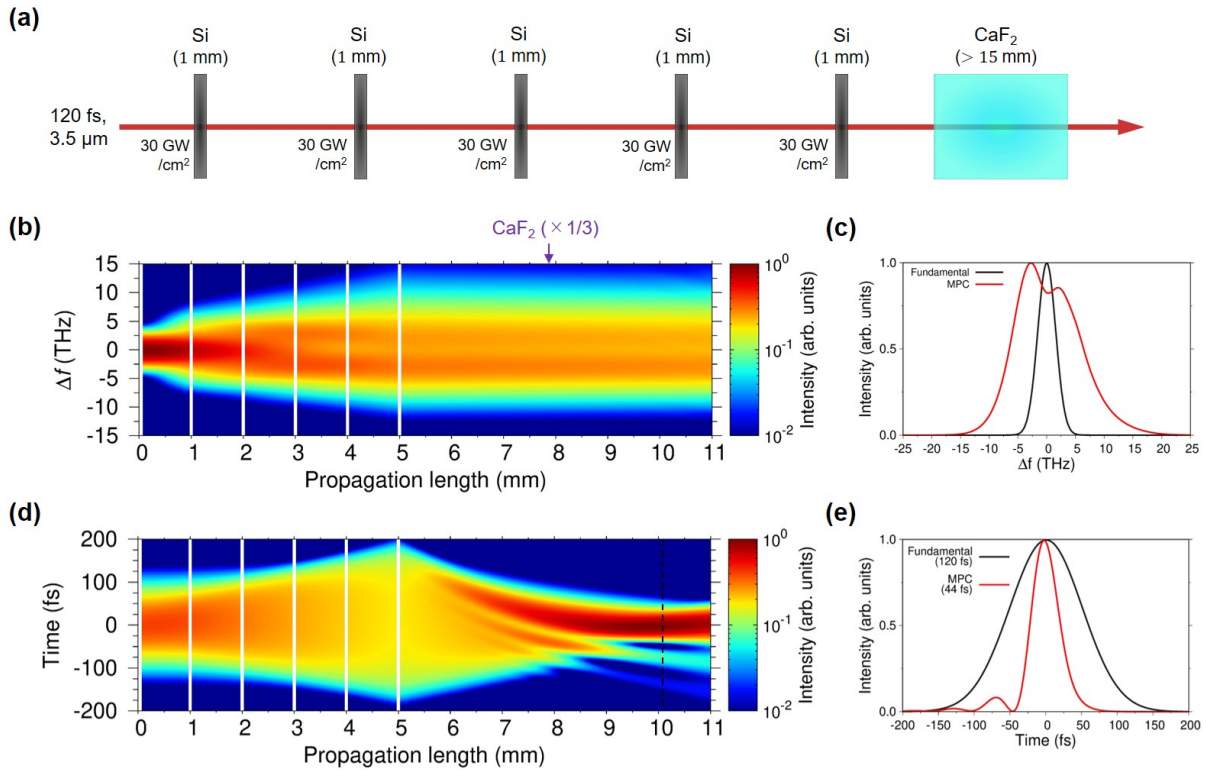


図 2.7 (a) マルチプレートの配置の模式図。(b) 各プレート中伝搬におけるスペクトルプロファイルおよび (d) 時間波形の発展。点線は最適な分散補償の位置を示した。(c) マルチプレート透過後のスペクトル。(e) 得られた最短の時間波形。パルス幅は凡例に示した。

バンドギャップ材料の負分散性を活かし、自己位相変調と分散補償を両立したソリトニックな自己圧縮を実験的に確認することができた。マルチプレート法が多く実践されている波長 800 nm や 1 μm 帯では、負分散性の光学窓材がなく、また半導体に対しては 1 光子や 2 光子吸収損失が起きてしまうため、上記のアプローチは難しい。一方で中赤外領域ではチャープミラーが発展途上であり、自在な分散補償ができないという欠点がある。そのため中赤外スペクトルの拡大を行った後に分散補償ができず、時間波形の短パルス化ができない可能性がある。そこで本節では中赤外領域において分散補償に用いられる典型的な材料である CaF_2 を負分散補償プレートに採用し、Si プレートにおける自己位相変調や YAG プレートにおける自己圧縮を組み合わせた場合の最適なマルチプレート法を検証した。他の材料に関しては、例えば Ge はバンドギャップが低く 2 光子吸収が起きてしまうため採用しなかった。ただし GaAs は Ge と Si の中間程度の非線形屈折率 ($10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$) と直接遷移バンドギャップ (1.4 eV) を持っており、もう一つの適材であると考えている [59]。またワイドバンドギャップ材料の中では YAG は比較的高い負分散量と非線形感受率を兼ね備えているために採用した。

解析では定性的な理解を得るためにビームが平面波的に伝搬していると仮定し、ビームの回折効果を無視した次の 1 次元非線形シュレディンガー方程式を採用した [3]。

$$\frac{\partial A(\tau, z)}{\partial z} = -\frac{i\beta_2}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial \tau^2} + \frac{\beta_3}{6} \frac{\partial^3 A}{\partial \tau^3} - \alpha A + i\gamma \left[|A|^2 A + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial (|A|^2 A)}{\partial \tau} - T_R \frac{\partial (|A|^2)}{\partial \tau} A \right] \quad (2.7)$$

群速度 v_g で動く電場と同時進行する相対座標系 $z = z$, $\tau = t - z/v_g$ を設定し、 $A(\tau, z)$ は電場の包絡線を表す (群速度が一定であれば電場の包絡線のピーク位置は相対時間 $\tau = 0$ に対応する)。 α は伝搬による吸収損失であるが、本実験では吸収損失は無視できる程度であったため $\alpha = 0$ とした。 T_R はフォノンによるラマン散乱を表す項であるが、ファイバーなどの導波路中で 1 m 以上長く伝搬する際に効く項なので $T_R = 0$ とした。 β_2, β_3 は物質の 2 次と 3 次非

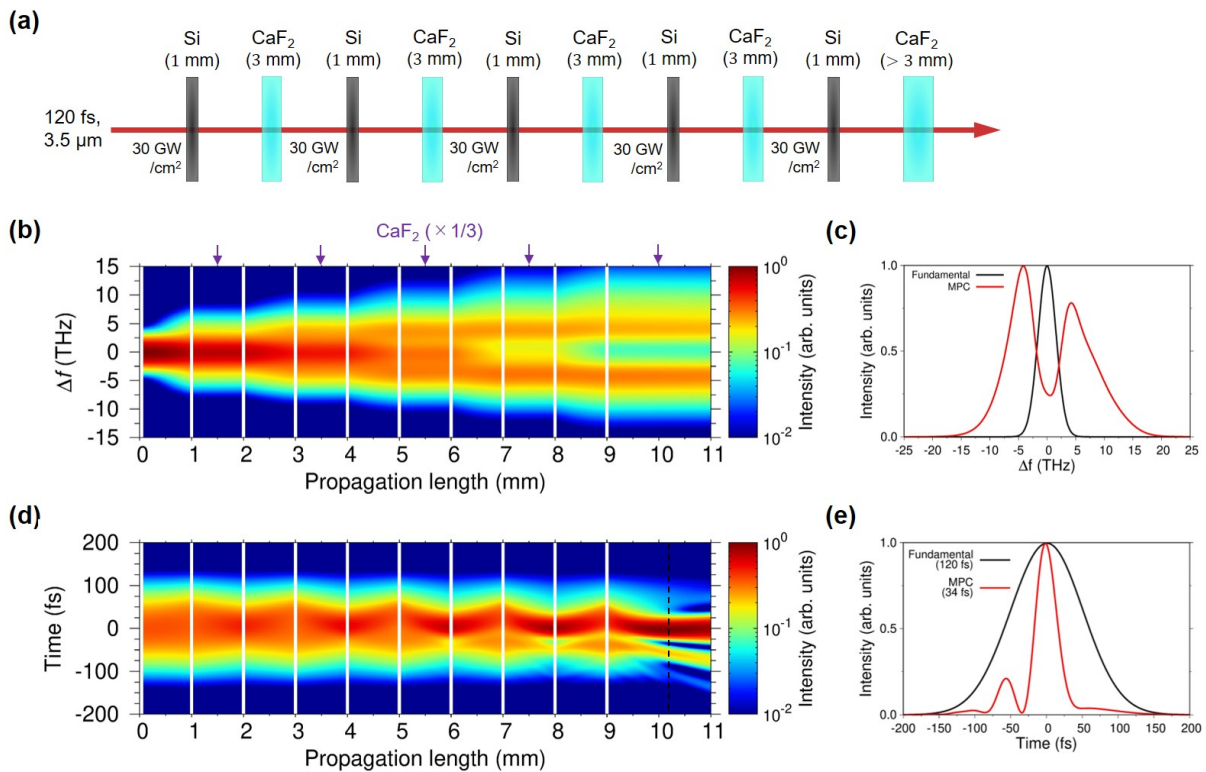


図 2.8 (a) マルチプレートの配置の模式図。(b) 各プレート中伝搬におけるスペクトルプロファイルおよび (d) 時間波形の発展。点線は最適な分散補償の位置を示した。(c) マルチプレート透過後のスペクトル。(e) 得られた最短の時間波形。パルス幅は凡例に示した。

散である。 γ は基本波に対する 3 次の非線形感受率で、非線形屈折率 n_2 と $\gamma = \epsilon_0 c n_0 n_2 / 2$ の関係式がある。 $i\gamma|A|^2 A$ を含む項が自己位相変調を表し、スペクトル拡大に寄与する項である。 $\frac{i}{\omega_0}$ を含む項は self-steeping と呼ばれ、非線形屈折率の分散による群速度の変化

$$\frac{1}{v_{g,NL}} = \frac{1}{v_g} + \frac{d}{d\omega} \gamma(\omega)|_{\omega=\omega_0} \simeq \frac{1}{v_g} + \frac{\gamma(\omega_0)}{\omega_0}, \quad (2.8)$$

を取り入れたものである。self-steeping や 3 次分散は電場時間波形の非対称性などをもたらし、電場波形のパルス幅が短くなるほど寄与は顕著になる。数値計算にあたっては時間軸発展と周波数軸発展を交互に計算する Split-Step 法を用いた。計算に用いた中心周波数 ω_0 (波長 3.5 μm) における物質固有のパラメータは屈折率のセルマイヤーの式の文献値から計算し、以下にまとめた。ただし CaF_2 は分散補償が目的であるため、励起強度の十分弱い時にもみ伝搬することを想定して非線形屈折率は 0.0 と近似した。

	Si	YAG	CaF_2
$\beta_2(\text{fs}^2/\text{mm})$	+445	-646	-181
$\beta_3(\text{fs}^3/\text{mm})$	+853	+4550	+1104
Nonlinear refractive index ($10^{-15}\text{cm}^2/\text{W}$)	+30	+0.5	0.0

チャープ量の蓄積のスペクトル拡大への影響

図 2.7 ではまず 5 枚の Si プレートに一樣な励起を行えると想定した場合のマルチプレート法の解析結果を示す。各 Si プレートには、波長 3.5 μm , 120 fs のガウシアン型中赤外パルス波形によるピーク強度 30 GW/cm^2 の励起を行い、非線形屈折率から見積もられる B-integral(非線形位相変化量) は総じて 2.5π 程度になる。5 枚の Si プレートの出力光を CaF_2 プレートに通して分散補償を行った結果、約 15 mm の伝搬で最適な分散補償を行えることが分かり、得られ

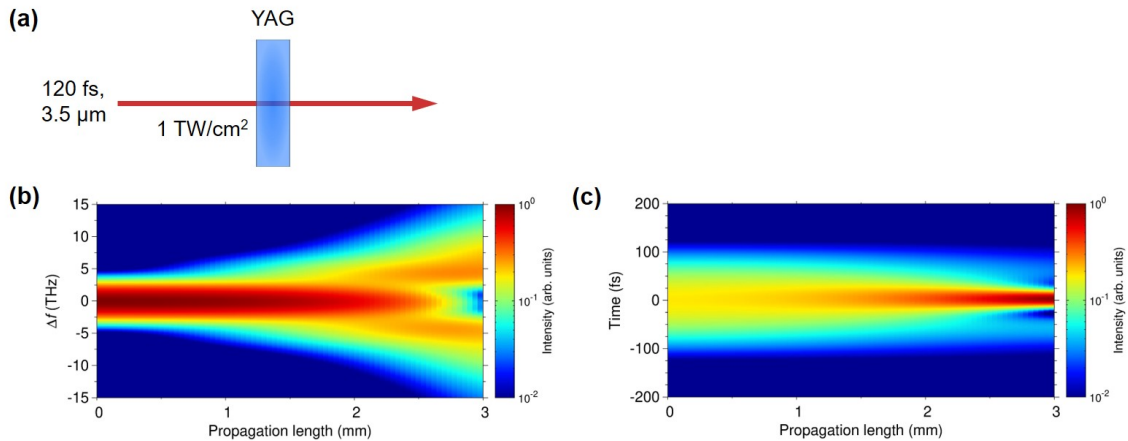


図 2.9 YAG プレート中における自己圧縮。(a) スペクトル拡大の模式図。(b) 各プレート中伝搬におけるスペクトルプロファイルの発展。(c) 各プレート中伝搬における時間波形の発展。

た最も短いパルス幅は 44 fs であった。しかしながら本マルチプレート配置の懸念は、図 2.7(d) に示すように、伝搬するほど時間波形が広がってしまうことである。これは Si プレート自身の正分散や、自己位相変調により非線形に生じた正分散の蓄積によって時間波形がチャープしていくためである。

そこで図 2.8 に示すように、最終段で分散補償するのではなく、約 15 mm の CaF_2 プレートを 5 枚に分けて時間波形の拡散を周期的に補償した。このような波長配置は 800 nm や $1 \mu\text{m}$ 帯では、負分散性の光学窓材がないためマルチプレート法では実現できないが、負分散性のチャープミラーの間でビームを往復させるマルチパスセル法 [47, 48] のアプローチであれば実現される。各 Si プレートにはピーク強度 $30 \text{ GW}/\text{cm}^2$ の励起を行うという同様の条件で解析を行った。その結果ピーク強度に対して見積もった B-integral は同等 (2.5π) であるにも関わらず、図 2.7(b)(c) に比べて、図 2.8(b)(c) に示すようにスペクトル拡大に差が生じることが分かった。出力光を CaF_2 プレートに通して最適な分散補償を行って得られた最も短いパルス幅は 34 fs であり、より高いパルス圧縮率が得られた。以上のマルチプレートの配置の解析的比較から、時間波形はなるべくチャープさせずに伝搬させることが、効率的なスペクトル拡大やパルス圧縮に繋がることが分かった。

自己圧縮 (self compression) と、自己位相変調させたチャープパルスによる自己圧縮の促進

前節においてマルチプレート法において、時間波形はなるべくチャープさせないことが重要であることが分かった。そこでワイドバンドギャップ材料の負分散性を活かした自己圧縮効果をマルチプレート法に取り組みないか検証した。図 2.9 に示すように、自己圧縮は時間波形を拡散させずスペクトル拡大を行えるため、前節で得られた効率化の知見に適合している。しかし解析では 1 次元の平面波を仮定した数値解析を行っているのに対し、現実ではレーザー電場は固体プレート中において 3 次元的な伝搬を行っていることが問題となる。それは 3 次元の空間ソリトン波は不安定解である (系に揺らぎが生じた後に元の状態に収束しない) ことが知られているためである [60]。ただし、ソリトンとは自己位相変調と負分散性を釣り合わせながら伝搬するパルス波の定常解のことである。そのため 1 次元の解析から得られる自己圧縮では、伝搬距離を長くするほど短い圧縮率が得られるが、現実ではレーザーが空間的に不安定になり、打ち止めになる励起強度や伝搬距離が存在する。例えば前節の YAG プレートにおける自己圧縮の実験では、 $1 \text{ TW}/\text{cm}^2$ より強く励起するとビームの空間モードの歪みや分裂が観測された。

そこで YAG プレートにおける自己圧縮に関して、実験と同一の伝搬距離と励起強度の範疇 (2 mm 以内、 $1 \text{ TW}/\text{cm}^2$ 以内) であれば、十分安定な自己圧縮が実験的に達成できると想定した。本条件における YAG 単体におけるパルス圧縮の解析の結果は 48 fs (図 2.10(c) 参照) であり、図 2.6 の 43.5 fs の実験結果と比較的近い値が得られた。次に YAG の手前に 1 枚プレートを置く配置を検証したところ、YAG プレートへの入射パルスに少し自己位相変調が加わると、

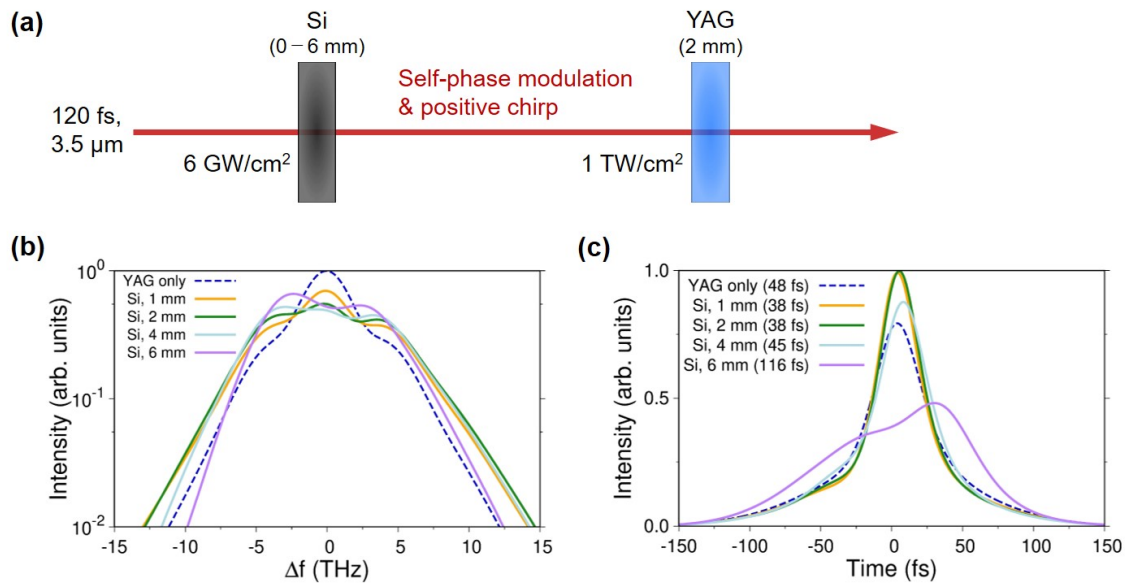


図 2.10 Si プレートによる YAG プレート中の自己圧縮効果の促進。(a) スペクトル拡大の模式図。(b) マルチプレート透過後のスペクトルプロファイルの比較 (対数スケール)。全てのスペクトルはパルスエネルギー (積分面積) に対して規格化してある。(c) マルチプレート透過後の時間波形の比較。全ての波形はパルスエネルギー (積分面積) に対して規格化してある。パルス幅は凡例に示した。

YAG プレートにおける自己圧縮が促進されることが分かった。入射パルスに自己位相変調だけが加わる場合は、包絡線波形を変化させないので、励起強度は実験的律速条件の 1 TW/cm^2 以下を保つことに注意する (節 1.1.1 参照)。図 2.10(a) に、自己位相変調を事前に加えるために、Si プレートを YAG プレートの手前に置く配置における解析結果を示す。Si への励起強度は 6 GW/cm^2 として、伝搬距離 1 mm あたり 0.1π の B-integral を加えられるよう定めた。図 2.10(b) に示すように YAG プレート透過後の出力光スペクトルは、Si プレートを挿入すると YAG 単体の時よりもスペクトル拡大率が高くなり、 1 mm や 2 mm で最もよく広がることが分かった。仮に Si への励起強度を 0 GW/cm^2 として同様の解析を行うと、逆に YAG プレート単体の時よりもスペクトル拡大率が低下した。これは Si プレートの正分散自体はスペクトルの拡大を促進させず、 $0.1 - 0.2\pi$ 程度の自己位相変調が促進させていると考えられる。図 2.10(c) に示すように 1 mm または 2 mm の Si プレートを採用した場合に、YAG プレート単体 (48 fs) の解析結果よりもさらに 10 fs 短い 38 fs のパルス幅が得られることが分かった。Si と YAG プレートの 2 枚で得られた今回のパルス幅は、Si プレート 5 枚を経て得られた図 2.8 の解析結果 (34 fs) と同等であり、自己圧縮は高効率で魅力的な現象であると言える。ただし Si プレートには最適な厚さがあり、 4 mm と 6 mm の Si プレートではスペクトル拡大率が落ち、パルス幅も長くなっている。Si の分散は 1 mm あたり $+445 \text{ fs}^2$ 、YAG の分散は 1 mm あたり -646 fs^2 であるため、Si を 4 mm 以上にすると 2 mm の YAG プレートでは追加された正分散によるチャープを補償することに手一杯になり、自己圧縮効果が低下していくためだと考えられる。同様に仮に分散のない理想的な媒質を用いたとしても、自己位相変調が大きすぎると非線形に加わった正分散を YAG プレート単体で補償し切れなくなってしまうと考えられる。

以上のマルチプレート法の解析的検証結果から、

- 正分散プレートと負分散プレートを交互に置き、チャープを抑制する
- 負分散プレートにおいて自己圧縮を起こす際は、手前で少量の自己位相変調をさせた光パルスを入射する

の 2 点がスペクトル拡大とパルス圧縮を効率化することが分かった。本解析結果に則り、マルチプレート法の実験では

- 1 枚目：分散の小さい媒質を用いた少量の自己位相変調
- 2 枚目：負分散媒質を用いた自己圧縮

- 3 枚目：正分散媒質を用いた自己位相変調
- 4 枚目：負分散媒質を用いた自己圧縮/励起強度が不足する場合はチャープ補償のみ
- 5 枚目：正分散媒質を用いた自己位相変調
- 6 枚目以降：4 枚目と 5 枚目の繰り返し

という方針に基づいて最適化した。ただし実験ではビームは 3 次元空間を伝搬するため、後述するレイリー長や出力ビームプロファイルの非一様性等の問題も発生することが分かった。

2.1.5 マルチプレートパルス圧縮によるサブ 2 サイクル極短パルス発生

1 枚の固体プレートを用いた実験では、励起強度を上げていくと非線形吸収・プラズマ化といった高非線形な過程によってスペクトル拡大率は飽和し、また出力効率・空間プロファイルの劣化にも繋がってしまった。そこでさらなるスペクトル拡大を目指すために、前節にて解析したマルチプレート法を実験的に検証した。マルチプレート方式は、非線形光学伝搬過程を離散的に引き起こしていくため、各プレート中での自己位相変調の大きさはできる限り一様であることが理想的である [46]。790 nm や 1 μm 近傍の 100 μJ 程度の近赤外光パルスを用いた先行研究では、集光点におけるレイリー長を 10 cm 程度に長く取ることでビームの拡散を防止し、プレート間の励起強度が一樣となるよう調節している [41]。前節の解析においても同じ媒質のプレートに対して同一の励起強度を達成できることを前提としている。一方で本研究の中赤外光源は YAG や Al_2O_3 といったワイドバンドギャップ材料を複数並べようと思うと、同等の励起強度を達成するため集光条件が満たせないことが分かった。まず集光条件下におけるレイリー長 z_R は波長と集光径 ω_0 に依存し、次のように書かれる。

$$z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (2.9)$$

本研究の対象である波長 3.5 μm の中赤外領域ではパルスエネルギーが同等であっても、800 nm や 1 μm 領域の先行研究と同等の励起強度を達成するためのレイリー長は 1/3 以下になる。また一般に波長が長いほど得られるパルス幅も長いため、同一の励起強度を得るためのレイリー長の波長スケールは λ^{-2} 程度になる。

そこで本研究ではワイドバンドギャップ材料を用いながらシングルパスによって非線形過程を複数段に渡って引き起こすために、非線形感受率を大きく異なる媒質を同時に用いるアプローチを取った。これにより集光点から離れたビー

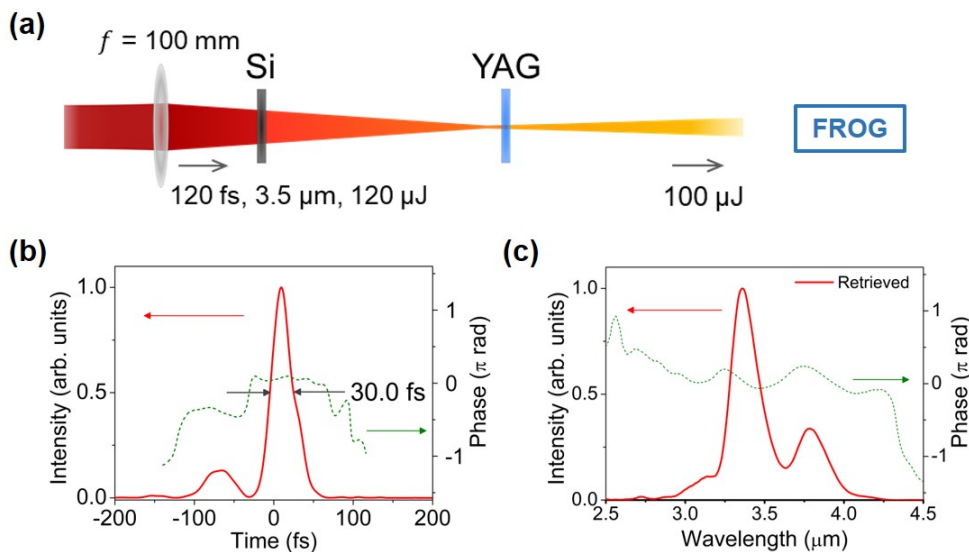


図 2.11 (a) 2 mm の Si、2 mm の YAG プレートによるパルス圧縮の配置図。(b) 出力光の SHG-FROG 計測による時間波形と、(c) スペクトルプロファイルの測定結果。

μm 位置においても、媒質を使い分けることで非線形光学効果を引き起こせると考えた。もう一つのアプローチは図 2.8 に示したような、数 10 GW/cm^2 のルーズな集光条件下で Si プレートに多数並べる方針である。本研究では自己圧縮を活用することを優先し、ワイドバンドギャップ材料を用いる前者のアプローチを採用した。同時に、前節で理論検証した正分散媒質と負分散媒質を交互に置く方針を採用した。そのために、図 2.4 において比較的スペクトル拡大率の大きかった、正分散性の Si プレートと負分散性の YAG プレートを採用した。実験では Si プレートは 1 mm 刻みで厚さ 1 mm から 5 mm まで、YAG プレートは厚さ 0.5 mm、1 mm、2 mm、4 mm を用意し、パルス圧縮の最適化を行った。Si 結晶は屈折率が高いため、広帯域反射防止膜付きのプレートを用意した。実験的に最適な非線形伝搬距離と励起強度を見積る必要があるのは、前節の計算では自己集束やそれに伴う非線形吸収・プラズマ化といった高非線形な過程を無視しているためである。またこれらの高非線形な過程を記述するための物理定数は先行研究ごとに数値誤差が大きく、また使用する光源の波長、ビームプロファイル、集光条件、パルス幅、ピークパワーに依存するため、理論的に正確な評価は厳しいと判断した。図 2.4 と同様の実験系で、非線形吸収損失のない励起強度の範囲において、スペクトルと時間プロファイルの測定を行った結果、YAG プレート単体を用いた場合は 2 mm または 4 mm の時に、自己圧縮による最も短いパルス幅が得られた。また 4 mm は 2 mm に比べて必要な励起強度が低下することが分かった。これは自己集束によって媒質中で励起強度が増加していることを示しており、このような空間的非線形過程を抑えるために 2 mm 厚を採用した。次に YAG プレートの手前に Si プレートを挿入し、得られるスペクトル拡大と自己圧縮効果の最適化を行った。その結果最も効率的に行えたのは 1 mm または 2 mm 厚であり、2 mm 厚の時は図 2.11 に示すように 30 fs のパルス幅を得ることができた。CaF₂ による分散補償を行っていないため、YAG における自己圧縮効果だけで得られたパルス幅となっている。これは YAG 単体で得られた図 2.6 の 43.5 fs よりも一層短いパルス幅であることから、前節の解析で得られた Si プレート中の少量の自己位相変調による自己圧縮効果の促進が働いていると考えられる。一方で 3 mm 以上の Si プレートではスペクトル拡大効率が落ちてしまう。これは 3 mm 以上の正分散量 (+1350 fs² 以上) を YAG プレートで補償し切れなくなるためだと考えられる。またほとんどの物質は正の 3 次分散を持っているため、用いるプレートを厚くしていくほど、チャープミラー無しでは補償できない高次分散が蓄積していくことにも注意する。最終的に 2 mm 厚の Si プレートを採用したが、これは分散の影響の無視できる範囲で、前節の解析のように YAG プレートの自己圧縮効果を促進する最適な伝搬距離だったと考えられる。最後に YAG プレートの後段に Si プレートを挿入し、得られるスペクトル拡大の最適化を行った。その結果、1 mm から 5 mm の厚さに依存せず同様の拡大したスペクトルが得られた。このことは後段の Si プレート中の非線形伝搬は、プレートの表面近傍でしか効率的に起きていないことを示唆している。そこで分散の影響をできる限り小さくするために最も薄い 1 mm 厚を採用した。

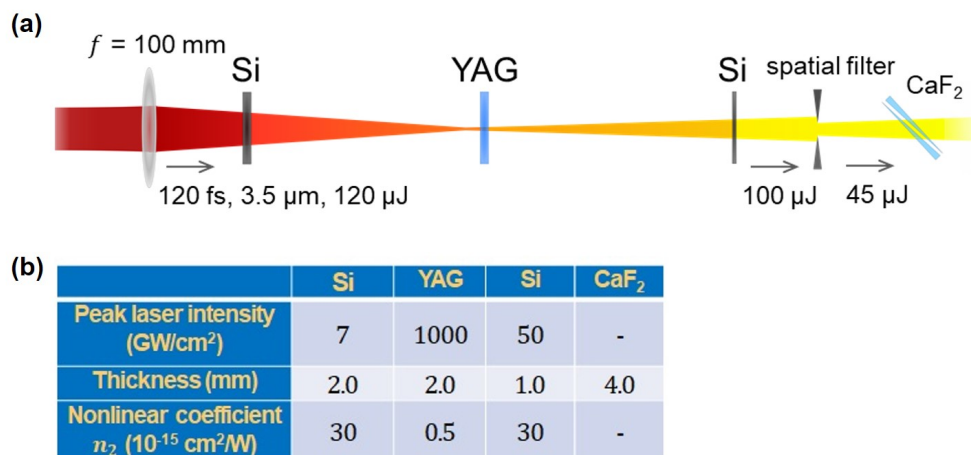


図 2.12 (a) マルチプレートパルス圧縮の配置図。(b) 各プレートの厚み、非線形屈折率と見積もられた励起強度。(一部主要論文より再掲載)

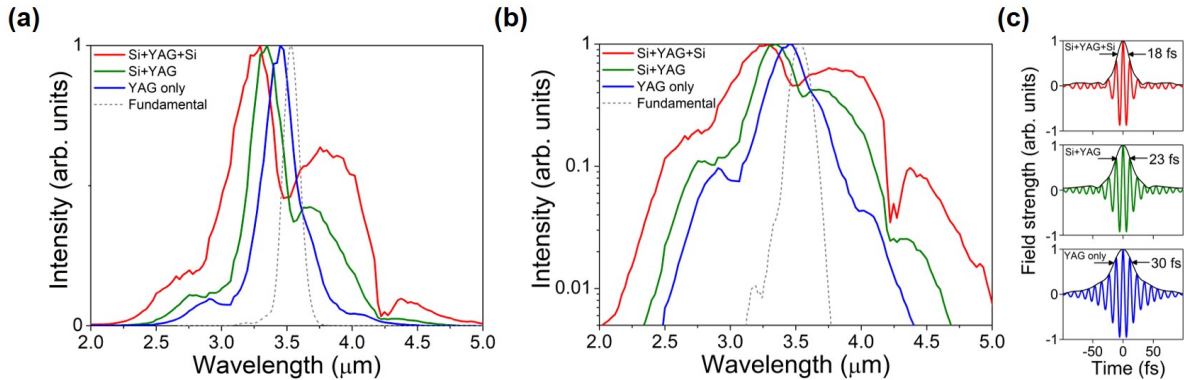


図 2.13 (a)(b) 各プレート配置ごとのスペクトル拡大の結果（リニアスケール及び対数スケール）。点線は入射している基本波のスペクトルを示した。(c) 各スペクトルから計算される \cos 型フーリエ限界波形。（一部主要論文より再掲載）

以上の実験的にマルチプレートによるスペクトル拡大の最適化を行った結果を図 2.12、2.13 に示す。2 mm の Si、2 mm の YAG、1 mm の Si プレートはそれぞれ集光点から -73 mm、 $+5$ mm、 $+87$ mm の位置に置き、実験的に見積もられたプレート表面で励起強度は図 2.12(b) のようになった。2 枚目の Si プレートでの励起強度は、自己集束によるビーム拡散角 (NA) の低下や、YAG プレート中での自己圧縮効果によるパルス圧縮 (図 2.6) を踏まえて見積もった。図 2.13 に示すように、YAG プレート一枚の時と比べて、Si プレートを両側に置くことで 1 オクターブ以上のさらなるスペクトル拡大に成功した。4.25 μm 近傍の dip は大気中の CO_2 の吸収による損失である。Si の非線形屈折率は YAG よりも 60 倍程度大きいので、集光点近くに置かなくても十分な自己位相変調を引き起こす励起強度を達成できる。このような材料の非線形屈折率の大きな違いを利用するアプローチは、バンドギャップの低い半導体媒質を採用できる中赤外領域だからこそ実現できたと考えられる。エネルギー効率は 120 μJ の入力に対し出力側では 100 μJ と測定され、反射防止膜コーティングをしていない YAG 結晶面でのフレネル反射損失 (14.5%, 17.5 μJ) が大半を占めることが分かった。この結果は各プレート中で非線形吸収やプラズマ化といった高非線形な過程が生じていないことを示唆している。しかし後述するように、出力されたビームにはリング状の空間的に非一様な部位がある。一様性を高めるためにアイリスで切り出したビームの中央部では 45 μJ となった。図 2.13(c) では各スペクトルに対するフーリエ限界パルス波形を示しており、原理的には 18 fs (1.5 サイクル) のパルス幅が得られることが分かった。しかし現状では中赤外領域用の広帯域な分散補償ミラーは容易に手に入らないため、負分散を持つ CaF_2 のプレートで大まかな分散補償を行った。

ビームプロファイルの空間フィルタリング

図 2.14(a) では 3 枚のマルチプレートから出力されたビームの空間プロファイルの特徴を示した。目や通常のカメラでは見えないため、焦電式ビームプロファイラを用いて測定した結果、図 2.14(c)(d) に示す基本ガウシアンモードに近いビームの中心部に加え、外側にリング状の薄く広がったラゲール・ガウシアンモードに近い構造を合わせたプロファイルを示していることが分かった。図 2.14(b) に示すようにビームの中心部はスペクトル拡大されている一方、ビームの外側のリング状の部位はあまりスペクトルが拡大されていないことが分かった。このような傾向は近赤外レーザーの先行研究でも現れており (図 2.2(c), inset)、ビームがガウシアン状の空間的な強度分布を持っているため、ビームの外側より中心部の方が非線形光学効果が大きく生じるためである。リング状の構造は集光点の near-field での波面の位相分布が、far-field における干渉フリンジとして現れていると考えられる。本セットアップでは中心部と外側の強度の比率は 45%:55% であり、先行研究 [41] が 80% 程度であることに比べて比較的効率が悪い。YAG 結晶でのフレネル反射損失と合わせると、最終的には入力パルスエネルギーの 37.5% に対してのパルス圧縮となった。ただしビームの中心部は集光性が良く、 $f/11$ の NA で集光して $60 \times 64 \mu\text{m}$ (回折限界は 49 μm) のビーム径が得られ、空気中に

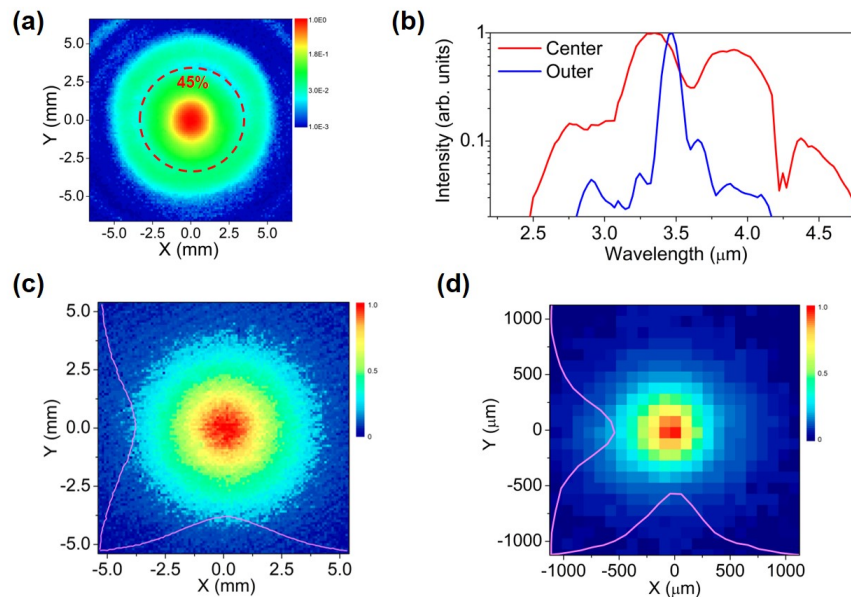


図 2.14 (a) マルチプレート出力直後のビームプロファイル (対数カラースケール)。(b) ビームの一部を切り出して測定した、赤点線内部および外部の典型的なスペクトルの比較。(c)(d) ビームの中央部を切り出した後の、far-field および near-field の空間プロファイル。

おける 282 MV/cm の電場強度に対応するので、固体を強励起する上では十分である。

マルチプレート方式では枚数を増やすことによって自由空間伝搬によって外側と中心部が混合し、空間的な一様性が改善することが理論的に示されており [46]、本研究では 3 枚しか用いていないことが非一様性の劣化に繋がっていると考えられる。またマルチプレートに限らずガスセルや中空ファイバーを含むパルス圧縮法において、レーザーの帯域をオクターブ近く拡大させると、ビーム中心と外側は非一様になることが実験的かつ理論的に示されている (ガスセル [43, 45, 61]、中空ファイバー [43]、マルチプレート [46, 62])。空間モードを制限する導路になっている中空ファイバー法や、実質的に数十枚のマルチプレートを用いた方式に対応するマルチパスセル法 [47, 48] が、現状では最も一様性が高い手法となっている。

時間波形計測

マルチプレート中でスペクトル拡大し、空間フィルタリングを行った出力に対して 4 mm の CaF_2 プレートによる分散補償を行い、40 μm の GaSe 結晶を用いた SHG-FROG 計測を行った結果を図 2.15 に示す。実験的に得られた包絡線としての時間波形のパルス幅は 21 fs であり、スペクトルの重心としての中心波長は 3.45 μm と求めたため、1.8 サイクルに対応する時間幅が得られた。図 2.13(c) のフーリエ限界パルス幅 18 fs よりも長いのは、補償しきれていない高次分散や大気中の CO_2 や H_2O の異常分散 (節 2.2.2 参照) の影響が挙げられる。大気の吸収を抑え、さらなるスペクトル拡大とパルス圧縮を目指すためには、実験系を N_2 パージするなどの対処が必要となる [63]。

非線形伝搬ダイナミクスの理解とさらなる圧縮に向けての改善案

実験的に得られたパラメータから各プレート中でどのような線形および非線形伝搬過程が起こされているかを解析した。定性的な理解を得るためにビームが平面波的に伝搬をしていると仮定し、ビームの回折効果を見捨てた次の 1 次元非線形シュレディンガー方程式を採用した。図 2.16 に、実験のマルチプレートの配置である図 2.12 を参照し、各プレートでの励起強度を大まかに合わせた計算結果を示した。実験では自己集束などの空間的な効果が起きているので励起強度の誤差は見積られるが、実験と同傾向のスペクトル拡大、丁度 4 mm の厚さの CaF_2 を伝搬させることで最適な分散補償、得られた圧縮パルスの時間幅は 24 fs となり、定性的に良い一致が見られた。まず YAG プレート中で

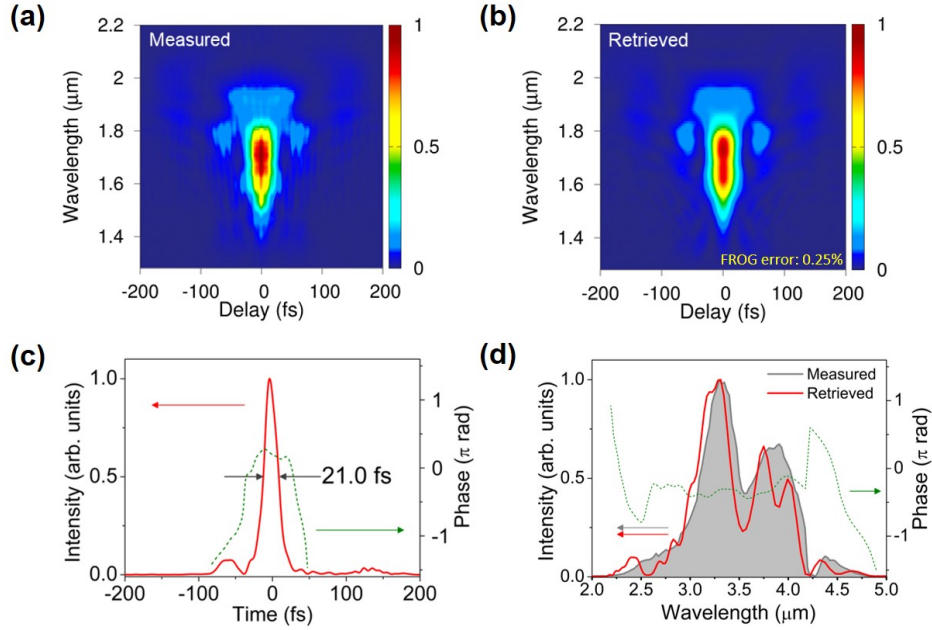


図 2.15 マルチプレート圧縮によって得られた中赤外波形の SHG-FROG による (a) 測定結果と (b) フィッティングされたスペクトログラム。(c) 得られた時間波形と (d) スペクトルプロファイル。影付きのグレー領域は分光器で実測したスペクトルを示した。4.25 μm での急激な位相変化は CO_2 の異常分散によるものである。(一部主要論文より再掲載)

は負分散を持っているため、図 2.16(b)(d) に示すようにスペクトル拡大しつつ、時間波形の短パルス化が進み、負分散と正の自己位相変調が両立する際の安定な伝搬解であるソリトンパルスへの自己圧縮効果が働いていると考えられる [64]。最後の Si プレート中で劇的なスペクトル拡大が進み、スペクトルがダブルピーク化するが、図 2.16(b) に示すように伝搬の前半部 ($\approx 0.4 \text{ mm}$) でスペクトル拡大がほぼ飽和していることが分かった。これは図 2.16(d) の時間波形を見ると、伝搬の後半部では時間波形が $\tau = 0$ から大きく分散し、励起強度が低下していることが原因である。 $\tau = 0$ から大きく分散する原因は群速度の非線形シフトに対応する self-steeping が主な原因である。

そこで時間波形の分散を抑えるために、最後の Si プレート中でのスペクトル拡大をより最適化する改善案を図 2.17 に示した。1 mm の Si プレートを 0.4 mm と 0.5 mm に分割し、間に負分散性の CaF_2 プレートを挟み、分散した時間波形を途中で再圧縮することで 4 枚目の Si プレートでも効率的なスペクトル拡大が可能となる。本論文の時点では実験的に検証していないが、本改善案で得られるパルス幅の理論値は 17 fs (1.4 サイクル) となり、先行研究の中空ファイバー法で得られた最短パルス幅 (図 2.3(b)) に匹敵する圧縮率となる。このように段階的に非線形光学伝搬と分散補償を行えるマルチプレート法は、時間波形を人為的に制御しやすいこともメリットだと考えられる。

キャリアエンベロープ位相 (CEP) 安定性の計測

CEP (ϕ_{CEP}) は電場波形の包絡線に追従する相対座標系 $z = z$, $\tau = t - z/v_g$ における相対位相変化である。パルス電場 $E(t, z)$ が位相速度 $v_p = \omega/k$ で伝搬する際、

$$E(t, z) = \frac{1}{2} A(t, z) \exp[i\omega(z/v_p - t)] + c.c. = \frac{1}{2} A(\tau, z) \exp[-i(\omega\tau + \Delta\phi_{\text{CEP}})] + c.c. \quad (2.10)$$

$$\Delta\phi_{\text{CEP}} \equiv (1/v_g - 1/v_p)\omega z.$$

となり、CEP (ϕ_{CEP}) は物質伝搬中の屈折率と群屈折率の差に敏感に依存して変化する。また非線形光学効果やレーザー光学系の擾乱にも依存して不安定化しやすい。

そこでマルチプレート法の安定性と、次節のサブサイクル分光系へ発展できるか確認するために、圧縮した中赤外パ

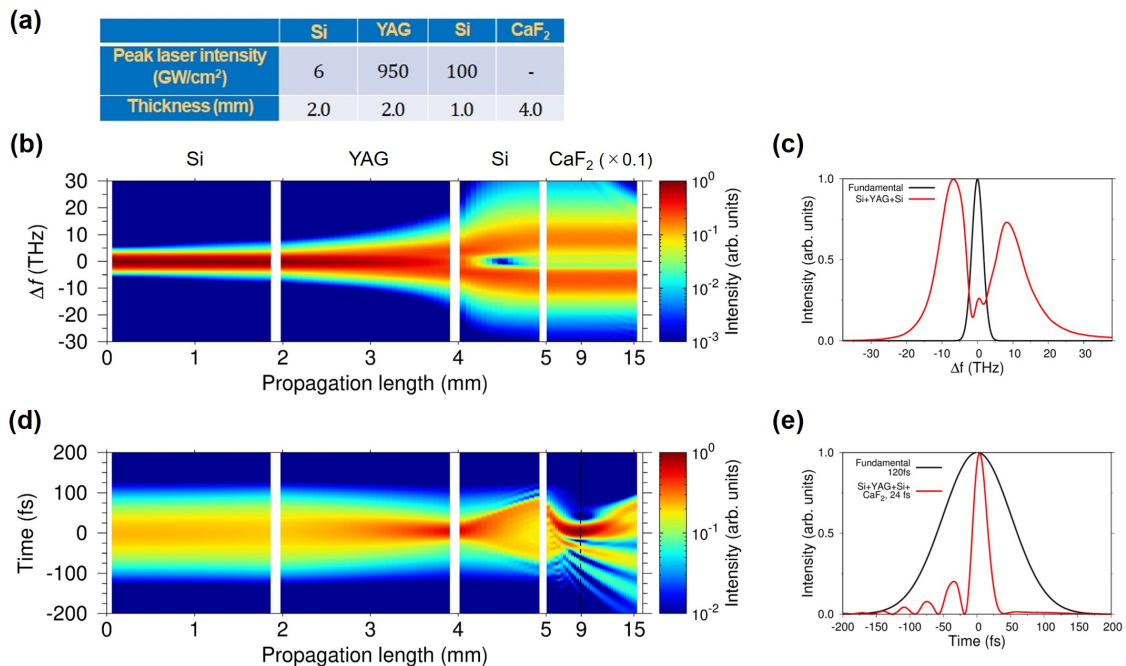


図 2.16 (a) 計算に用いた励起強度などの最適化パラメータ。(b) 各プレート中伝搬におけるスペクトルプロファイルの発展。(c) 入射する基本波と 3 枚のプレート透過後のスペクトルプロファイル。(d) 各プレート中伝搬における時間波形の発展。点線は最適な分散補償の位置を示した。(e) 基本波とパルス圧縮させた時間波形。

ルスの CEP 安定性を f-to-2f 干渉計を用いて測定した。図 2.18 に f-to-2f 干渉計で測定した single-shot のスペクトログラムと、フーリエフリンジ解析 [65] により抽出した相対 CEP に対応する位相を示した。マルチプレートによって得られた中赤外パルスのスペクトルは 1 オクターブ以上になっているため、さらなるスペクトル拡大は不要であり、AGS 結晶中で 2 倍波発生を行い、基本波と干渉させた。図 2.18(b) に示すように長期的に 300 mrad ($\approx 0.1\pi$) 程度の CEP 揺らぎが観測され、 0.5π より十分小さく安定していることが分かった。このことはマルチプレートの各媒質中での非線形伝搬が安定し、光学定盤の振動などの擾乱にも強いことを示しており、マルチプレート法は強固な光学セットアップであると考えられる。同様に近赤外レーザーに対してもマルチプレート法が CEP 安定性を保つことが報告されている [66]。

パルス幅を変えた GaAs における高次高調波発生と比較

最後に Ge プレートを用いて得られた 5 サイクルのパルスと、マルチプレート法によって得られたサブ 2 サイクルのパルスで固体高調波発生を行った結果を図 2.19 に示す。実験は章 3.12 に挙げる反射配置を用い、GaAs (011) 面の [100] 方向 (鏡映方向) に電場の偏光を合わせて測定した。その結果 5 サイクルのパルスでは 12 MV/cm まで励起でき、さらに強い励起ではサンプル表面が破壊されてしまった一方、サブ 2 サイクルパルスでは 16 MV/cm まで印加することができた。またサブ 2 サイクルパルスでは 5 次から 9 次高調波にかけて同等の高調波収量を持ったプラトー構造が見えることから、より強励起していることが裏付けられる。以上からフェムト秒の時間スケールであっても短いパルス幅を用いた方が、固体中のより高非線形な現象を研究できることを示している。

2.2 サブサイクル分光測定系の開発

本節では物質中の強電場現象を高次高調波分光によって調べるだけでなく、光電場の一周期 (11.5 fs) 以内のサブサイクル時間分解能でのポンプ・プローブ分光系 (サブサイクル分光) を確立することを目的とした。図 2.20 に示すよう

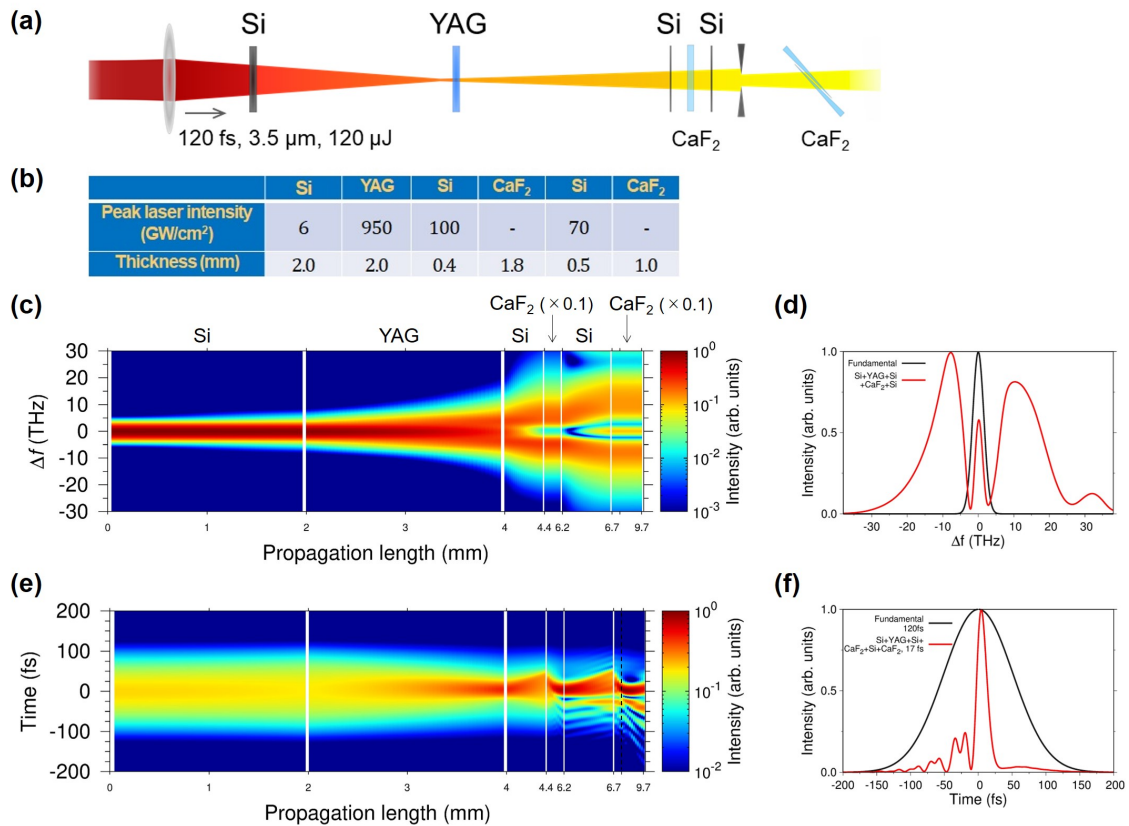


図 2.17 (a) マルチプレート圧縮の改善案。(b)-(f) 数値計算で得られたスペクトルプロファイル及び時間波形の伝搬による発展の結果。

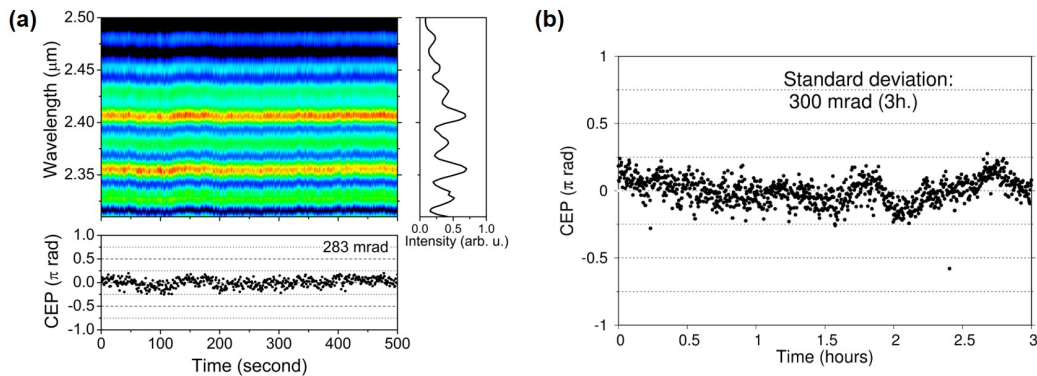


図 2.18 (a) マルチプレートの出力光の f-to-2f 干渉のスペクトログラム。(b) 長期的な CEP 揺らぎの測定結果。(一部主要論文より再掲載)

に、サブサイクル分光では典型的なポンププローブ分光と大きく時間スケールが異なる。特にポンプ電場が過ぎてからのキャリアの緩和ダイナミクスをプローブするのではなく、キャリアダイナミクスがレーザー電場の一周ごとに変化する比較的高コヒーレントなダイナミクスをプローブすることを目的としている。高調波発生もコヒーレントなダイナミクスであり、サブサイクル分光は重要なアプローチであると考えられる。緩和ダイナミクスを測定するためには、ポンプ光とプローブ光の時間幅は緩和の時間スケールより十分短ければよい。一方でコヒーレントなダイナミクスを鮮明に測定するには、熱的な緩和過程より十分短いパルス幅のポンプ光と、ポンプ光の 1 周期よりも短いパルス幅のプローブ光を用意する必要がある。そこで長波長のポンプ光源を採用した方がプローブ光のパルス幅の必要条件が緩いため、テ

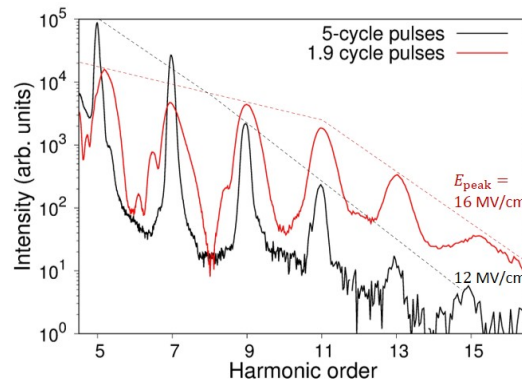


図 2.19 異なるパルス幅を用いて、破壊直前の電場強度で GaAs の高次高調波発生を行った結果。点線は大まかな次数ごとの強度比を示している。

ラヘルツ帯 [67,68] や波長 $10 \mu\text{m}$ 帯付近 [69,70] で開発されることが多い。

本研究では前節のマルチプレートで得られた波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ 帯のポンプ光源を用いたサブサイクル分光系を始めて開発した。20 fs 程度の位相安定な中赤外パルス光源は 1 周期や時間幅の点において、物質中の散乱過程の時間スケール (キャリア散乱:10-100 fs、フォノン散乱:0.1-10 ps) と比べて十分短いため、コヒーレントな過程を重視した研究に有利だと考えられる。開発の上では、光電場の半周期 (6 fs) 以下程度のプローブ光と、励起電場波形を測定と同時に参照する、典型的には電気光学サンプリングのセットアップが要求される。10 fs 以下のプローブ光を作るためには、非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) による広帯域な位相整合を利用した可視 - 近赤外パルス発生、オシレータの出力光の非線形ファイバー圧縮、さらに 2 つのフェムト秒パルス間のコヒーレントな位相同期による重ね合わせが先行研究に挙げられる [71-73]。しかし装置の巨大化やビームポインティングの揺らぎによる不安定性が問題になりやすいと考えられる。そこで本研究室卒業生の金島研究員が開発された 1 m ガスセル中フィラメンテーション [74] による 6.5 fs 可視パルス光発生を踏まえ、コンパクトな光学系を開発した。また本光源用の、非線形結晶を用いた電気光学サンプリングの工夫を行った。

2.2.1 高圧 Kr ガスセル中フィラメンテーションによる 5 fs 可視パルス光発生

チタンサファイア増幅器出力光のスペクトル拡大の検証

本中赤外レーザーのポンプ光源は 70 fs, 5.5 mJ のチタンサファイアレーザー (図 2.1(a)) であり、出力の一部をプローブ発生用に分けてコンパクトな光学系でスペクトル拡大を行うことを考えた。特にプローブ光は強度があまり必要とされないため、スペクトルピークから 5 桁程度下の裾まで含めた中でのスペクトル拡大帯域の最適化を目指した。図 2.21 にマルチプレート方式及びガス封入セルでのフィラメンテーションを検証した結果を示す。入射レーザー強度は波長板と偏光子を用いて調整した。マルチプレート方式では先行研究 (図 2.3(c)) と同等の $170 \mu\text{J}$ の入力に対して、可

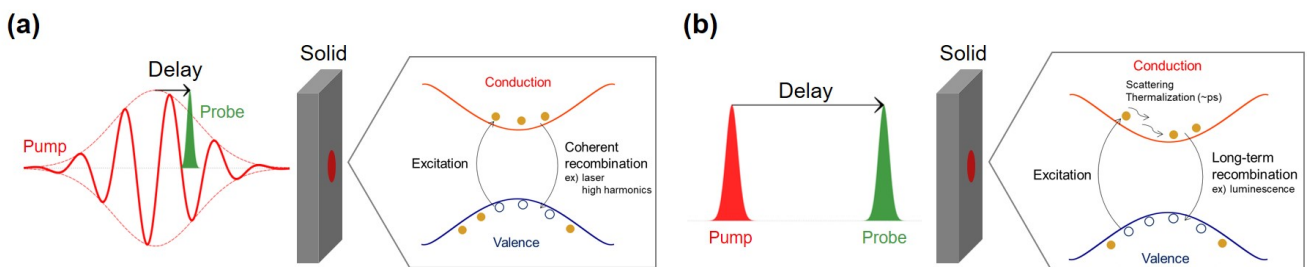


図 2.20 (a) サブサイクル分光と (b) 典型的なポンププローブ分光、およびプローブされる主なキャリアダイナミクスの模式図。

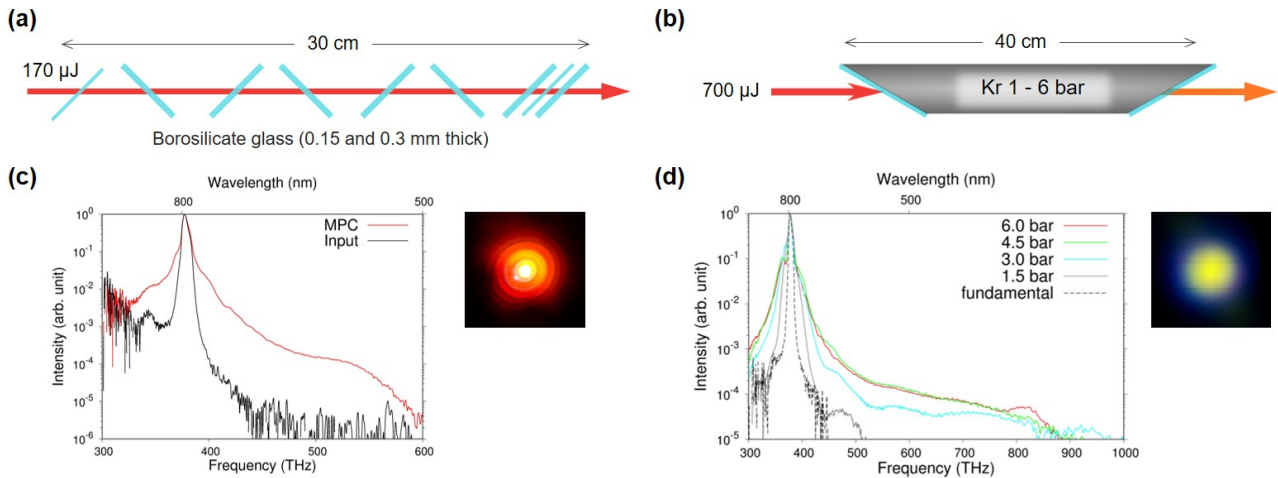


図 2.21 790 nm 近赤外パルスの (a) マルチプレートによるスペクトル拡大と、(b) ガスセル中フィラメンテーションによるスペクトル拡大の模式図。(c) 基本波 (黒線) に対して得られたマルチプレート出力光のスペクトル (赤線)、及び (d) フィラメンテーション出力光のスペクトルの Kr ガス圧依存性。inset には出力光のプロファイルを示した ((d) の暗線はカメラのシャッターによる欠けによるもの)。

視帯域の 500 nm に至るスペクトル拡大を行うことが出来た。顕微鏡用の薄ガラスプレートを用い、フレネル反射損失や色分散を抑えるため、出来る限り交互にプリズム角に配置した。ガス封入セルでのフィラメンテーションでは、図 2.3(b) に示したような 1 m 以上のセルに 1 bar 程度の気圧の希ガスを封入する設計が一般的であるが、マルチプレート法と比べると非常に空間的なスペースを消耗することになる。そこで数 10 cm のセルに気圧より高压の希ガスを封入することでフィラメンテーションを引き起こすことを検証した。図 2.21(b) に 40 cm のガスセルに最大 6 bar の希ガスを封入してフィラメンテーション後の光スペクトルを計測した結果を示す。希ガスは Ne, Ar, Kr を検証し、Kr が最も弱励起でスペクトル拡大できる傾向があった。これは Kr が最もイオン化ポテンシャルが低く、レーザー電場によるプラズマ化と自己集束のつり合いによって長い相互作用長を確保できるためだと考えられる (章 1.1.2 参照)。実験では 700 μJ の入力に対して 3 bar 以上封入すれば 400 nm に至るスペクトル拡大が行えることが分かった。また 6 bar にすれば 300 μJ の入力でも同等のスペクトル拡大ができるため、可視領域でより広帯域になる高压 Kr ガスセルを採用した。

高压 Kr ガスセル中でのフィラメンテーションとパルス圧縮

フィラメンテーションで得られた広帯域なスペクトルによるパルス圧縮の配置は図 2.22(a) のようになった。フィラメンテーションの効率はビーム拡散角 (NA) にも依存するため、入射側で凸レンズと凹レンズの距離を調整して最適化した。300 μJ を 6 bar の Kr ガス中で 40 cm 伝搬させた出力光は、バンドストップミラーによって 800 nm 近傍のスペクトルピークを除去し、主に 750 nm 以下のスペクトル成分を切り出した。レーザー強度の大半は 800 nm 近傍のスペクトル成分が占めるため、この切り出しによって出力光は数 μJ に低下する。最後に市販の可視赤外用チャープミラー (Layertec, 111346) と、 CaF_2 のウェッジ対を用いて分散補償の最適化を行った。特に空気中の伝搬によって 1 m あたり +28 fs^2 (630 nm) の無視できない正分散が付くので、レーザー分光用の光路長に合わせてウェッジ対で分散を微調整した (ガウシアン包絡線波形の場合、5 fs のフーリエ限界パルスは 10 fs^2 の分散で 7.5 fs まで伸びる)。得られた出力光の典型的なパルスエネルギーは 1.5 μJ であり、プローブ光の強度としては nJ あればよいので十分である。また Swagelok の継手における長期的なガス漏れがあったが、真空用接着剤 (Torr Seal) をネジ部に施すことで、少なくとも半年間ガス圧を維持できるようになった。

図 2.22(b)-(e) に 5 μm 厚の BBO 結晶を用いた SHG-FROG による波形測定結果を示す。実験的に得られた包絡線

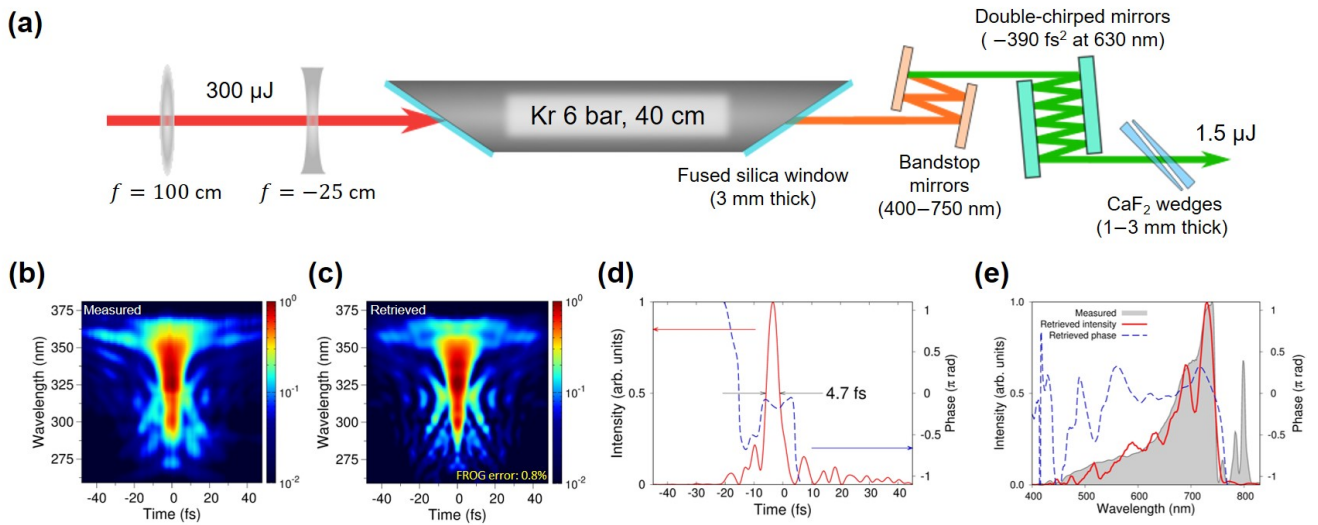


図 2.22 (a) 高圧 Kr ガスセル中でのフィラメンテーションのスペクトル切り出しと分散補償の模式図。(b) SHG-FROG 測定結果と (c) フィッティングされたスペクトログラム。(d) 得られた時間波形と (e) スペクトルプロファイル。影付きのグレー領域は分光器で実測したスペクトルを示した。

としての時間波形のパルス幅は 4.7 fs であり、2.3 サイクル程度の可視パルス光が得られた。スペクトルから計算されるフーリエ限界パルス幅 (4.0 fs) より少し伸びており、図 2.22(e) に示す波長 550 nm 以下におけるチャープミラーによって補償しきれていない位相の分散が原因だと考えられる。以上から本研究室で以前開発された 1 m ガスセル中フィラメンテーションによる 6.5 fs 可視パルス発生 [74] を踏まえ、ガスセル長が 40 cm にしたことで光学系がコンパクトになり、また帯域の切り出しを 530 - 700 nm より拡大して分散補償を行ったことでさらなる短パルス化に成功した。

2.2.2 中赤外電場波形の電気光学サンプリング

電気光学 (EO) サンプリングによる波形検出は近年の短パルス化技術の進展により、2 μm 波長帯 [75] およびさらなる短波側まで報告されている。しかしプローブ光は 800 nm 近傍の可視・近赤外パルスがよく用いられるため、サンプリング光との波長が近いために AC 電場と DC 電場の相互作用による Pockels 効果を利用する描像 (章 1.1 参照) が不適切となる。そのため特にサンプリング光の波長が近赤外領域から 7 μm 以下程度の中赤外領域にある時は、和周波発生や差周波発生といった AC 電場同士の電気光学効果を考え、どのような信号が得られるかを応答関数として評価することが重要となる [75, 76]。

波形検出原理と EO 結晶及び応答関数の最適化

サンプリング光の周波数を Ω として、まずサンプリングする電場をフーリエ成分の足し合わせとして表す。

$$E(t) = \int_0^{\infty} d\Omega A_{\text{IR}}(\Omega) \exp(-i\Omega t) + c.c. \quad (2.11)$$

電気光学サンプリングによって検出される偏光回転角度としての出力信号を $S(t)$ とし、真の波形に対する周波数応答関数を $H(\Omega)$ とおく。

$$S(t) = \int_0^{\infty} d\Omega R(\Omega) A_{\text{IR}}(\Omega) \exp(-i\Omega t) + c.c. \quad (2.12)$$

$R(\Omega)$ が定数となることが理想的であるが、EO 結晶の屈折率分散、サンプリング電場やプローブ電場が有限のスペクトル帯域を持つことが真の波形から検出信号を歪ませる原因になる。また検出側の周波数応答も通常は一定ではない

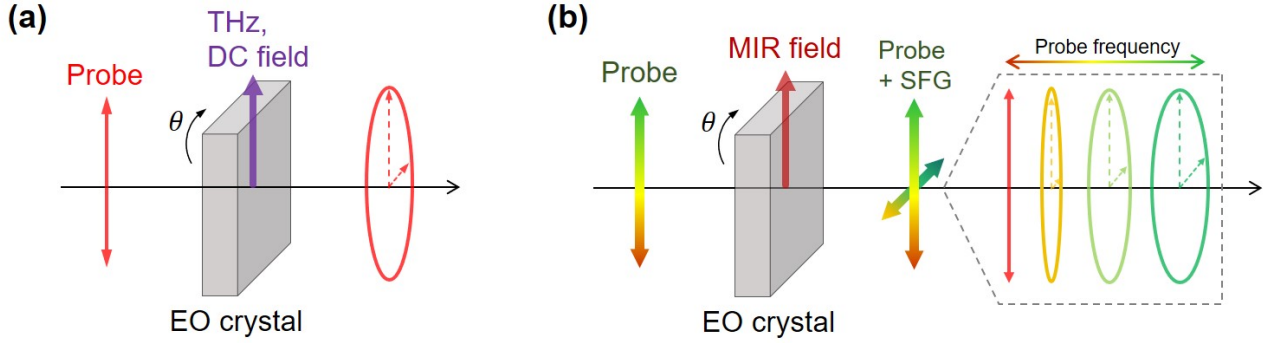


図 2.23 電気光学効果によって誘発される偏光回転の模式図。(a) サンプリング電場の波長がプローブ電場より十分小さい場合。(b) サンプリング電場の波長がプローブ電場に近く、プローブ電場の帯域も広い場合。SFG は和周波を意味する。プローブ電場の帯域が狭ければフーリエ限界パルス幅を十分短くできないことに注意する。

(例えばフォトダイオードの量子効率には周波数依存性がある)。これらの効果を含めた $H(\Omega)$ は次のような表式になる [77]。

$$R(\Omega) \propto \int_0^L dz \int_0^\infty d\omega T(\omega) \omega^2 v_g(\omega) \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega; \Omega, \omega - \Omega) A_p^*(\omega) A_p(\omega - \Omega) \exp[i\Delta k(\omega, \Omega)z]. \quad (2.13)$$

$T(\omega)$ は検出側での周波数応答関数、 L は EO 結晶長、 v_g は EO 結晶中での群速度、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ はサンプリング電場とプローブ電場に対する 2 次の非線形感受率、 A_p はプローブ電場のフーリエ成分を表す。 $\Delta k(\omega, \Omega)$ は式 2.2 に挙げるようなサンプリング電場とプローブ電場の位相不整合を表している。特に EO 結晶が十分薄い時や複屈折を利用した位相速度整合が満たされている時は、近似式 2.3 と同様に

$$\Delta k(\omega, \Omega) \simeq [v_g(\Omega_0)^{-1} - v_g(\omega_0)^{-1}] (\Omega - \Omega_0) \equiv \Delta v_g^{-1} (\Omega - \Omega_0). \quad (2.14)$$

と近似され、中心周波数 Ω_0 のサンプリング電場と中心周波数 ω_0 のプローブ電場の間の群速度分散が重要となる。特に位相不整合が $R(\Omega)$ に位相定数項以外の影響を与えないようにする条件は下記のようなになる。

$$\Delta v_g^{-1} L \Omega \ll 2\pi \Rightarrow \Delta v_g^{-1} L \ll T. \quad (2.15)$$

T はサンプリング電場の各波長成分の 1 周期であり、媒質伝搬中のプローブ電場のサンプリング電場に対する群遅延時間差を 1 周期 (波長 3 - 4 μm では 10 - 13.3 fs) 以内に収める必要があることを意味する。この条件は群遅延時間を最小のサンプリング時間分解能と捉えれば、ナイキストの標準化定理とよく似ている。式 2.13 の位相不整合 Δk 以外の関数はプローブ光帯域が十分狭く ($\omega - \Omega \simeq \omega_0$)、サンプリング光の波長が十分遠赤外であれば ($\Omega \ll \omega$)、 Ω に依存しない定数であるので無視してよい。しかし本論文の中赤外光源では図 2.23(b) に示すような近似が破綻する状況になっており、プローブ電場の周波数帯域に依存して偏光回転角度が変わる。その結果、出力信号は検出側の周波数応答 $T(\omega)$ に強く依存するようになる。そこで検出側に周波数フィルターを入れることで、 $R(\Omega)$ を制御するアプローチが取られている [75]。

本研究では狭帯域なバンドパスフィルターを検出側に用いることを検証した。検出側の周波数応答をデルタ関数 ($T(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_f)$) とし、式 2.15 が満たされているとすると、式 2.13 は次のように簡略化できる。

$$R(\Omega) \propto \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega; \Omega, \omega - \Omega) A_p^*(\omega) A_p(\omega - \Omega) \quad (2.16)$$

この式はプローブ電場と EO 結晶中で発生した和周波電場の干渉の大きさを示している。 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ の周波数分散は媒質のバンドギャップがレーザーの光子エネルギーより数倍高ければ、一般的に無視できる程度である [78, 79]。そして図 2.22(e) の実験的に測定したプローブ電場のフーリエ成分を用いて、応答関数の実部と位相部を評価した。パルス圧縮

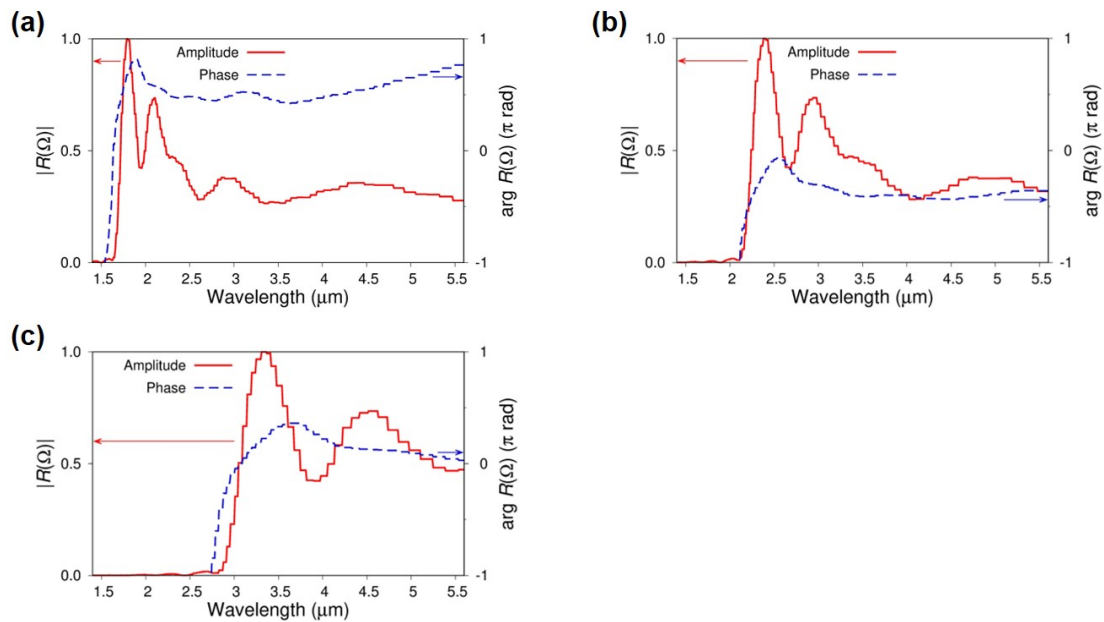


図 2.24 電気光学サンプリングにおける応答関数の最適化。(a) 520 nm (b) 560 nm (c) 600 nm のプローブ波長を検出した際の応答関数の実部および位相部を示した。

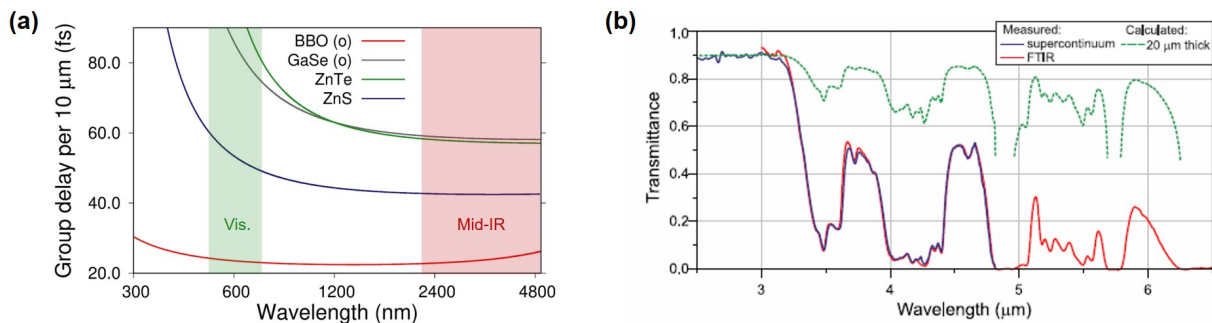


図 2.25 (a) 様々な EO 結晶における、可視から中赤外領域における 10 μm あたりの群遅延時間の評価。 $n(o)$ は通常光の屈折率を表す。機械研磨により入手可能な結晶厚の限度は 10 μm 程度であることに注意する。(b) 中赤外領域における BBO 結晶の 20 μm 厚および 200 μm 厚あたりの透過率 (文献 [80] より引用)。

によって得られたサブ 2 サイクル中赤外パルスは、主なスペクトル帯域は 2.5 - 4.5 μm (図 2.13 参照) であるので、この帯域で比較的フラットな応答を示すことが望ましい。図 2.24 に示すように、検出するプローブ周波数を短波側にするほど検出できる中赤外パルスの帯域も短波側に伸びることが分かった。一方でプローブ光の中心波長に近い 600 nm の帯域を検出すると、非一様で長波側にシフトした応答を示していることから、得られる電気光学サンプリングの信号は真の波形に対するパルス幅の伸び、チャープやスペクトルの狭帯域化が見込まれる。以上から検出する周波数を最適化することは正確な時間波形検出を行うために重要であり、実験では比較的一様な応答となっている図 2.24(a) を実現するように 520 nm 近傍での狭帯域バンドパスフィルタを採用した。

最後に EO 結晶の選定を行った。本研究では中心波長 630 nm の可視パルスと 3.5 μm の中赤外パルスの双方に対して透明な媒質、かつ式 2.15 の群速度整合条件を満たす EO 結晶が必要となる。テラヘルツ帯では GaSe や ZnTe 結晶といった半導体がよく使われ、可視領域では透明でない媒質が多い。一方で紫外領域にバンドギャップを持つような絶縁体は、中赤外領域においてフォノン等の吸収のために不透明であることが多い。そこで 2018 年に紫外領域の 188 nm から中赤外領域の 5.2 μm 帯まで非線形媒質として使用できることが実証された BBO 結晶 [80] を、中赤外用の

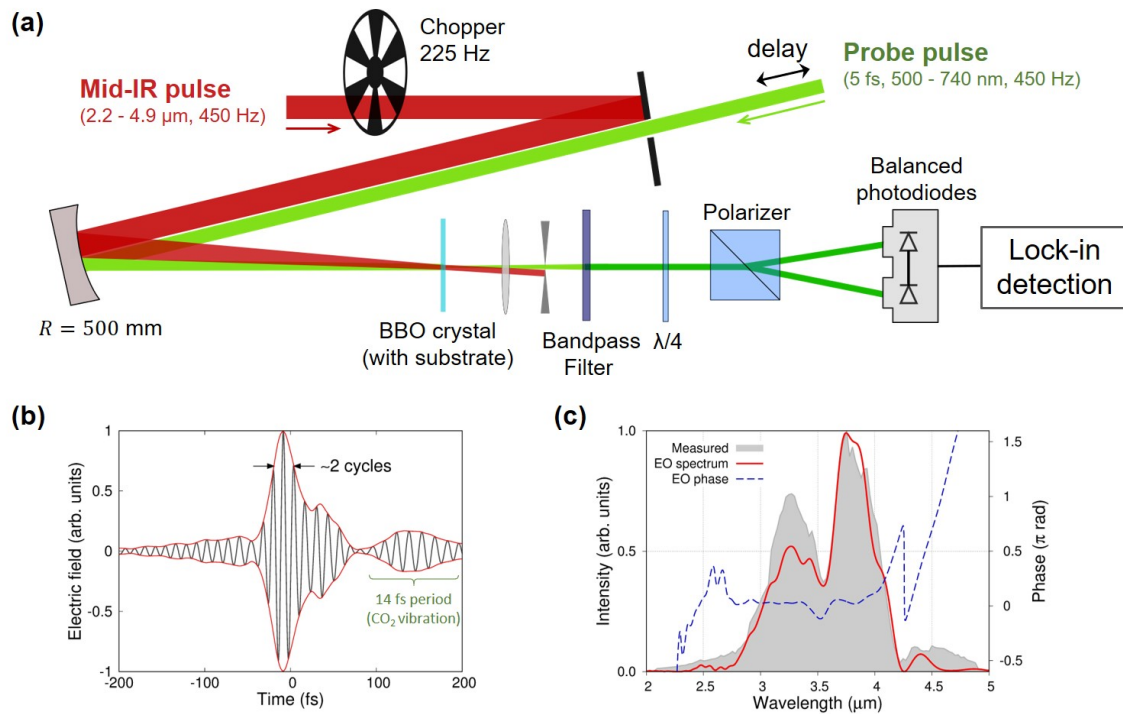


図 2.26 (a) 電気光学サンプリングの実験配置図。(b) 測定された時間波形 (EO 結晶基板による低周波成分はフーリエフィルタ除去している)、および (c) スペクトルプロファイル。4.25 μm での急激な位相変化は CO_2 の異常分散によるものである。影付きのグレー領域は分光器で実測したスペクトルを示した。

EO 結晶として採用できるか検証した。図 2.25(a) に電気光学サンプリングに使われる典型的な結晶と BBO 結晶に関して、10 μm 厚あたりの群遅延時間を示した。解析は屈折率のセルマイヤーの式の文献値に基づいて行った。式 2.15 に示されるようにサンプリング電場の波長が短いほど、群速度整合条件は厳しくなる。ZnS 結晶を用いれば 20 fs 程度の群遅延時間の差になり、およそ波長 10 μm (1 周期 33 fs) より上であれば採用できる。しかし波長 3 - 4 μm 帯の本光源では不適切であり、可視パルスと中赤外パルスの間で 5 fs 以下の群遅延時間差を実現できる BBO 結晶が理想的な媒質であると判断した。図 2.25(b) の先行研究で測定された BBO 結晶の吸収スペクトルから、吸収係数は波長 2.5 - 4.5 μm 範囲で最大 15 mm^{-1} であり、侵入長に換算すると最小 70 μm である。侵入長に対して 10 μm 厚の BBO 結晶を採用すれば、線形吸収の影響は十分無視できる。また図 2.24(a) の応答関数を採用すれば、中赤外パルスの帯域 2.2 - 4.9 μm (スペクトルピークから 10^{-2}) における十分フラットな応答を確保できる。完全にフラットな応答を仮定した場合、電気光学サンプリングの時間分解能は、主にポンプ光とプローブ光の 10 μm 厚の BBO 結晶中伝搬における群速度分散によって制限される。図 2.25(a) において、プローブ光の中心波長に対する中赤外全域における群遅延の標準偏差を群速度分散として評価すると、時間分解能は 1 fs 程度だと推定される。

実験と典型的な計測結果

実験ではマルチプレートにより圧縮した中赤外パルス波形を、高圧 Kr 封入ガスセルにより圧縮した 5 fs の可視パルス光を用いて電気光学サンプリングを行った。図 2.26(a) に実験配置図を示す。ただし本研究時点で光源は 450 Hz への高繰り返し化を行っている。中赤外レーザーの光学路にチョッパーを挟み、機械的に 225 Hz の低繰り返し化することで、225 Hz ごとに得られる電気光学応答信号のロックイン検出を行った。中赤外パルスと可視パルスは穴空きミラーでわずかに非同軸にして光学遅延を合わせ、凹面ミラーを用いて BBO 結晶に集光した。斜入射の角度は 5° 程度であり、集光点 (プローブ光は半径 90 μm) での波面のずれは無視できる程度だと考えられる。2 次非線形効果を飽和させないために EO 結晶を強励起し過ぎないように、中赤外パルスは 20 - 40 μJ の出力をアイリスを用いて空間的に

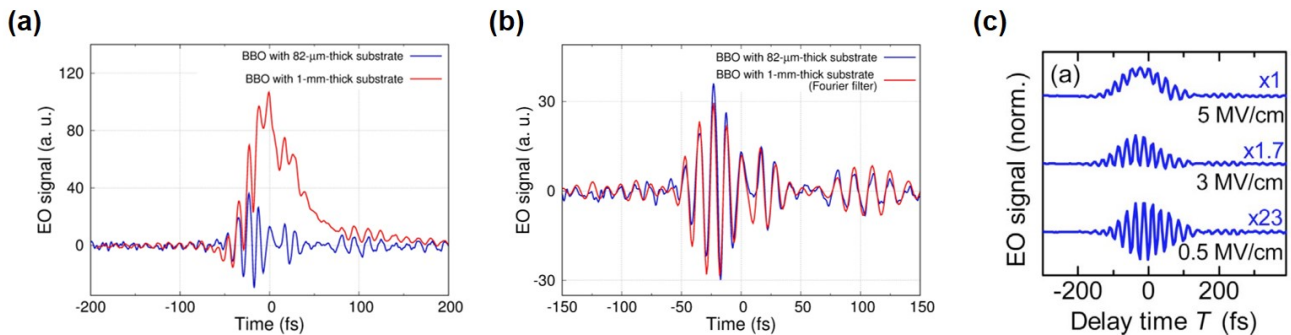


図 2.27 (a) 電気光学サンプリング信号の EO 結晶基板厚に対する依存性。1 mm 基板厚の赤線の信号は AC 成分のみをフーリエフィルタリングし、青線と重ねて (b) に示した。若干のずれは 82 μm 基板厚の青線も基板からオフセット信号が微かに混ざっていることに起因すると考えられる。(c) 90 μm 厚の GaSe 結晶を用いた電気光学サンプリングに見られるオフセット成分 (文献 [69] より引用)。

5 μJ 以下まで削り、可視パルスは 1.5 μJ を用いた。BBO 結晶は市販品の fused silica 基板付きの 10 μm 厚のものを用いた。BBO 結晶の位相整合角度は先行研究の屈折率データ [80] から、 $\theta = 23^\circ$ (MIR(o)+Vis.(o) \rightarrow SFG(e) または MIR(e)+Vis.(o) \rightarrow SFG(e)) と計算された。出力光のうちプローブ光の一部を空間的にアイリスを用いて抜き出し、バンドパスフィルタを透過させた後は一般的な電気光学サンプリングのセットアップ (図 1.1 参照) を組み、偏光回転角の差分検出を行った。検出側では自作のバランス検知器を使用し、ショートパスフィルタによるパルス型の電気信号の平滑化と、500 k Ω を用いたオペアンプによる電流電圧変換した信号をロックインアップ (Signal Recovery, Model7265) に出力した。低ノイズな差分電気信号を得る上で、フォトダイオードの逆バイアス等に用いる電源電圧の安定化も行った。最後に検出信号を参照しながら、500 nm(± 5 nm) から 700 nm(± 5 nm) の狭帯域バンドパスフィルタの最適化を行った。理論的に図 2.24 に示した最適なフィルタを議論したが、実験的にも 520 nm や 530 nm のバンドパスフィルタを用いることで、最も短いパルス波形を検出することができ、かつスペクトル帯域も分光器での測定値とよく合う結果が得られた。ただし分光器での測定されたスペクトルは far-field かつインコヒーレントな全ての信号を捉えており、分光器の周波数応答も不均一である可能性がある一方、サンプリングされる集光点の電場は near-field かつ限られた時間領域におけるコヒーレントな信号を捉えているので、ある程度の違いは生じ得ることに注意する。

図 2.26(b)(c) では分散補償を最適化した上で測定された中赤外電場波形とフーリエ変換により得られたスペクトルプロファイルを示した。ただし後述する基板からの信号は解析的に除去している。電気光学サンプリングの測定時間はスキャンステップ 1 fs、スキャン範囲 500 fs あたり約 5 分であった。包絡線フィットにより得られたパルス幅 (電場単位ではピークから $1/\sqrt{2}$ における全幅) は 1.9 サイクルであり、SHG-FROG により得られた図 2.13 の 1.8 サイクルの結果と同等であった。また時間波形の後方に 14 fs (波長 4.25 μm における 1 周期) の振動成分が観測され、これは大気中の CO_2 の分子振動に対応する。この成分は図 2.26(c) のスペクトルプロファイルの波長 4.25 μm 近傍における急激な位相変化にも表れ、図 2.13 の結果にも表れている。最後に検出された波形の正確かどうかについて、SHG-FROG や大気の吸収を参照して評価した。

透過配置における EO 結晶基板の影響

図 2.27(a) の赤線に示すように、BBO 結晶の fused silica 基板の厚さを変えると顕著に電気光学サンプリングで得られる信号が変化する。基板の厚さを光学技研に依頼し、82 μm 厚まで研磨したところ、ゆっくりと変化するオフセット信号が小さくなった。フリースタンディングの BBO 結晶は市販品で 100 μm より薄いものではなく、サンプルが脆いために実現が難しいと考えられる。このようなオフセット信号は図 2.27(c) に挙げる先行研究でも見られており、3 次の非線形効果が原因だと言われている。fused silica は反転対称性があるため $\chi^{(2)} = 0$ だが、 $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \Omega, -\Omega)$ の縮退 4 光波混合過程によって、中赤外電場の包絡線に依存するゆっくりと変化する信号は生じると考えられる。例えば

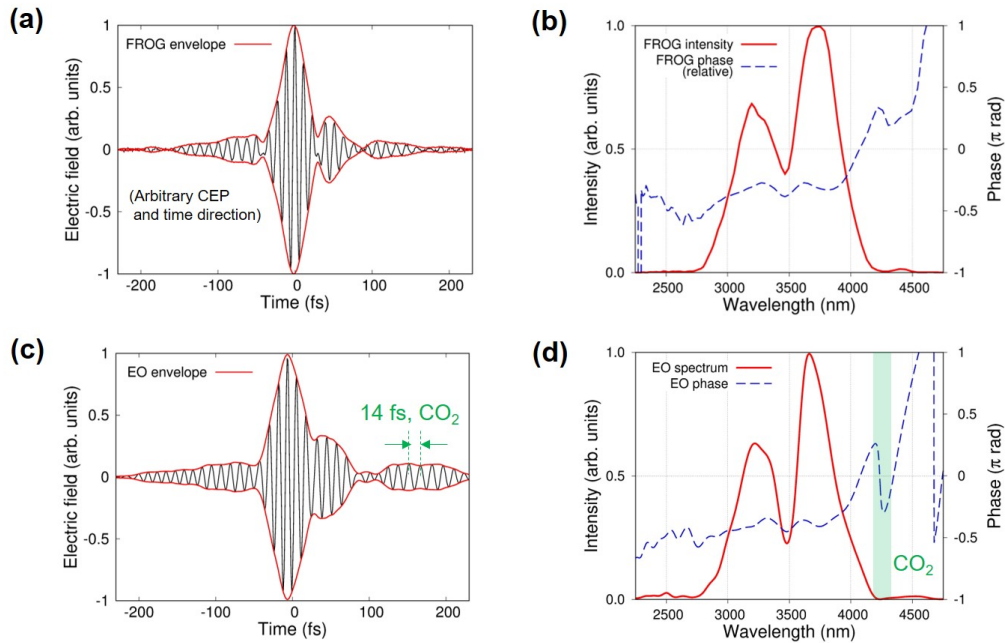


図 2.28 中赤外パルス波形の SHG-FROG による (a) 時間波形、(b) スペクトルプロファイルの計測結果。SHG-FROG のフィッティングエラーは 0.2% であった。(c) 電気光学サンプリングの計測結果 (EO 結晶基板による低周波成分はフーリエフィルタ除去している)、および (d) スペクトルプロファイル。

THG-FROG といった $\chi^{(3)}$ 過程を用いた包絡線電場検出手法はよく使われている。基板がある EO 結晶を用いる場合でも検出信号のうちサンプリング電場の帯域 (最大 1.5 - 5.5 μm 程度) の AC 成分を抽出するフーリエバンドパスフィルタリングを行うことで、図 2.27(b) に示すようにオフセット信号を解析的に除去することができ、基板厚に依存しない電気光学効果による信号を得ることができる。また $\chi^{(2)}$ よりも $\chi^{(3)}$ 過程の方が励起強度に対する立ち上がりが急峻なため、EO 結晶への励起強度を可能な限り弱くすることで、実験的に基板からの信号を相対的に小さくすることができた。

2.2.3 電気光学サンプリングの性能評価

SHG-FROG 測定結果との比較による正確さの評価

図 2.28 では、40 μm の GaSe 結晶を用いた SHG-FROG 計測によって得られる包絡線電場波形と電気光学サンプリングによって得られた波形を比較し、双方の測定手法で得られた信号が妥当かどうかを評価した。測定のスキャン範囲はどちらも 500 fs とし、またスペクトル位相を比較するためにサンプリング電場である中赤外波形を少しチャープさせてある。ただし SHG-FROG では自己相関信号を測定しており、スペクトル位相の絶対値や符号、すなわち時間波形のキャリアエンベロープ位相 (CEP) や時間軸の方向の情報は得られないことに注意する。これらの 2 パラメータは電気光学サンプリングの測定結果を参照してフィッティングした。

時間波形やスペクトル形状は比較的近いことが分かった。一方で時間波形やスペクトルの裾を見ると、SHG-FROG で得られた波形は電気光学サンプリングと比べて裾があまり膨らんでいない。特に大気中 CO₂ の吸収により生じ得る時間領域の振動と、スペクトルプロファイルに見られる 4.25 μm 近傍の位相の劇的な変化は、SHG-FROG 測定結果では霞んでいる。これは SHG-FROG 測定される自己相関のスペクトログラムはノイズが混じりやすいため、ピーク近傍の電場波形は精度良く計測できるが、微弱な成分の計測は不得意であると考えられる。しかし例えば固体を 10 MV/cm のピーク電場強度で励起する際、1 MV/cm 程度の電場波形の裾における励起も無視できない。以上からサブサイクル分光にあたって、電気光学サンプリングされた正確な波形を参照することが望ましいと考えられる。

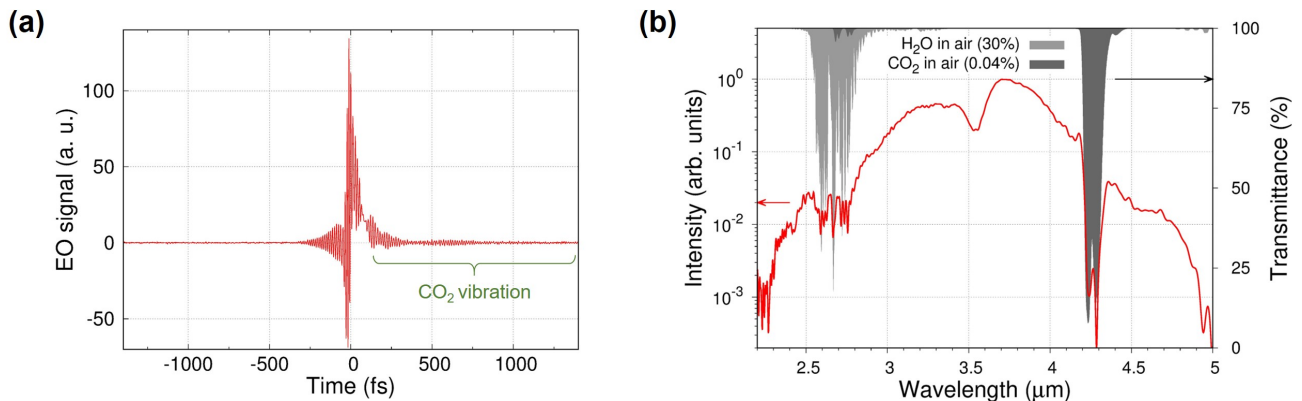


図 2.29 (a) スキャン範囲を拡大した電気光学サンプリングの結果と (b) 対応するスペクトル強度 (対数スケール)。大気中の透過率は HITRAN データベースの CO_2 および H_2O の吸収係数を 4 nm の分解能に畳み込みを行った上で、典型的な大気中含有率における 1 m あたりの透過率に換算した。

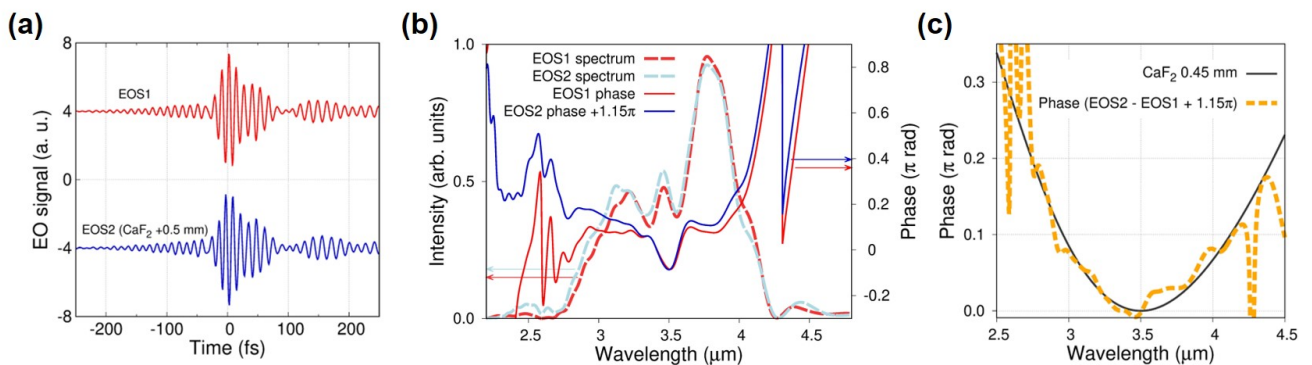


図 2.30 (a) CaF_2 プレート伝搬距離のみを約 0.5 mm 変化させた 2 セットの電気光学サンプリングの測定結果 (EO 結晶基板による低周波成分はフーリエフィルター除去している)。(b) 500 fs 時間範囲でフーリエ変換したスペクトルプロファイル。比較のため、EOS2 の位相は $+1.15\pi$ のオフセットを付けた。(c) 波長 $3.5 \mu\text{m}$ を中心として抽出した位相差分の波長依存性と、 CaF_2 の群速度分散から求まる位相差分の理論値の比較。ただし絶対位相の変化分 ($\Delta\text{CEP} = 1.15\pi + 2n\pi$) の比較はしていない。符号は下に凸な場合を負分散と定めた。

大気吸収の測定による帯域の評価

電気光学サンプリングの時間範囲を 2.8 ps (波長 $3.5 \mu\text{m}$ における分解能 13 nm に相当) まで拡大し、大気吸収ピークが見れるか及び異常分散による時間波形に対する影響を確認した。使用している中赤外分光器の分解能は 25 nm であり、大気吸収ピークを見るには少し不十分であった。図 2.29(a) の電気光学サンプリングの信号を見ると、微かに電場のピークから 1000 fs 後方にも振動成分が続いていることが分かった。マルチプレートによる中赤外レーザーのスペクトル拡大からサンプリング位置までの距離は 2 m 程度であった。図 2.29(b) のスペクトルプロファイルを見ると、波長 $4.2 - 4.3 \mu\text{m}$ に明確な dip とダブルピークを捉えられた。このピークは大気の中赤外領域における透過率の dip とよく一致していた。また $2.5 - 2.8 \mu\text{m}$ に見られるマルチピークも大気中の H_2O の吸収ピークとよく一致していた。以上の結果から、電気光学サンプリングにおいて少なくとも $2.5 - 4.3 \mu\text{m}$ の広帯域な応答が得られていることを実験的に確認した。また今後さらなる中赤外パルススペクトル拡大とパルス圧縮を目指す上では $2.8 \mu\text{m}$ や $4.2 \mu\text{m}$ に及ぶ大気中の CO_2 や H_2O の吸収を抑える必要性を確認した。

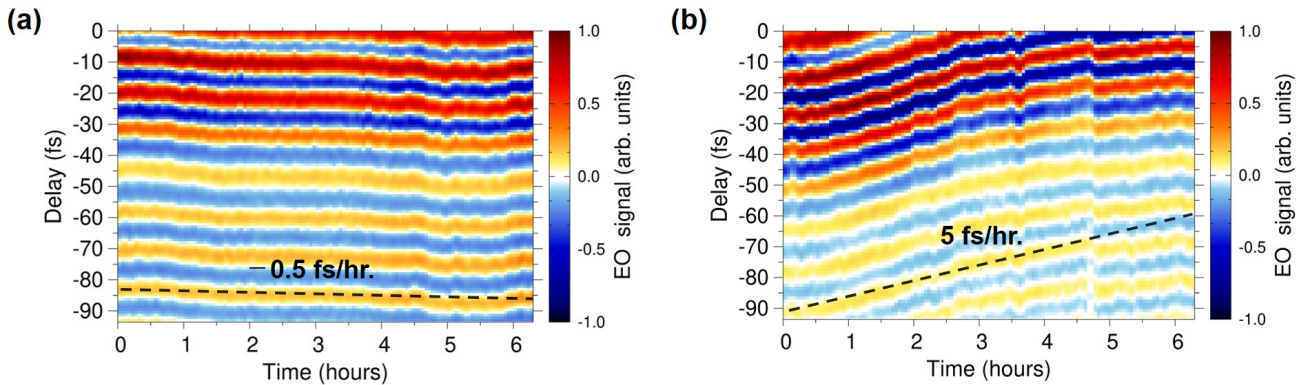


図 2.31 電気光学サンプリングの長期的な測定結果。1 データあたり 3 分おきに記録している。(a) プローブ光発生に用いる Kr ガスセル圧力が安定している現在 (2019.7)、及び (b) ガス漏れが生じていた時の測定結果。

電気光学サンプリングにおける位相精度の評価

中赤外パルスの分散補償に用いている CaF_2 ウェッジプレートにおける伝搬距離を変化させて所得した 2 つの電気光学サンプリングの測定結果の比較により、測定された位相の妥当性を評価した。図 2.30(a) では伝搬する CaF_2 ウェッジプレート厚に約 0.5 mm の差をつけて 500 fs の時間範囲で測定した結果を示した。時間波形は約 0.5 mm 分だけ余分に伝搬させた青線の測定結果の方がパルス幅が 2 fs 程度伸びている。またスペクトルプロファイルを求める際の、フーリエ変換の時間原点は恣意的に設定した。図 2.30(b) において波長 $3.5 \mu\text{m}$ において位相が重なるようにして比較すると、約 0.5 mm だけ余分に伝搬した場合に測定された位相が有意に変化することが分かった。両者のスペクトル形状は波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ においては良く合っているが、スペクトルの裾側の大気の影響がある範囲では不一致が見られた。これは電気光学サンプリングのスキャン範囲が足りず、大気の影響を強く反映する時間領域を区切って測定しまっているためだと考えられる。図 2.30(c) ではオフセット付きで位相差分を抽出し、セルマイヤーの方程式から求まる CaF_2 の 0.45 mm あたりの屈折率分散と比較した。波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ の外側の帯域には、大気吸収の影響で位相誤差が大きいが、波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ の範囲では理論値からの標準偏差は $0.01\pi \text{ rad}$ であった。絶対位相のシフト量 (CEP) は CaF_2 0.45 mm あたり約 7.3π となり、位相が 2π 以上変化してしまうために定量的な比較は行わなかった。

サブサイクル分光測定の長期安定性の評価

電気光学サンプリングの測定を 6 時間程度繰り返し、光学遅延や CEP のドリフトを含めた長期安定性を評価した。分解能 10 nm、繰り返し位置決め精度 20 nm (0.07 fs) の Delay ステージ (FS-1020PX, SIGMA TECH) を用いており、繰り返し測定の機械的再現性は問題ないと考えられる。中赤外電場に追従する現象を積算測定する場合、波形の位相が π (=6 fs) ずれてしまうと、サブサイクル信号が打ち消し合ってしまうため、測定時間中に $\pi/2$ (=3 fs) 以内の安定性を保持していることが望ましい。図 2.31(a) に示すように、電気光学サンプリング信号の時間的ドリフトは 6 時間で 3 fs 程度だと見積もられた。ドリフトの原因は、ポンプ光の光学路およびプローブ光の光学路の間の温度勾配が原因に挙げられる。本サブサイクル分光のセットアップはポンプ光とプローブ光を分けてから、電気光学サンプリングの光学系に合流させるまでに 5 m ほどそれぞれ独立に伝搬させている。空気の群屈折率 ($n_g = 1.00027$) を踏まえた 5 m あたりの群遅延は 4500 fs である。そこで例えばポンプ光とプローブ光の光学路において 0.1 度の温度勾配が生じると、 $(0.1\text{K}/300\text{K}) \times 4500 \text{ fs} = 1.5 \text{ fs}$ の遅延時間差が付くと見積もられる。計算では理想気体の 0.1 度あたりの温度変化による熱膨張の関係率 $\Delta n/n = -\Delta T/T$ (n はガス密度で、 $(n_g - 1) \propto n$ を仮定) を想定した。

気体媒質由来の遅延時間のドリフトは図 2.31(b) に示すように、Kr ガス圧の変動によって生じ得ることが例として実験的に観測された。本測定時はプローブ光発生に用いた Kr ガスセルの圧力が 1 時間に 0.01 bar 程度、継

続的に漏れていた。Kr の 1 bar における群屈折率 ($n_g = 1.00044$) と理想気体の関係式 $\Delta P/P = \Delta n/n$ (n はガス密度) から、用いている $L = 40$ cm のガスセルにおける 0.01 bar の圧力変動による光学遅延を評価すると、 $(n_g - 1)L/c \times 0.01 \text{ bar}/1 \text{ bar} = 5.9 \text{ fs}$ と見積もられる。見積もられたドリフト時間は図 2.31(b) の測定結果とよく合っている。以上からアト秒精度の安定性を達成するには、実験室の大気環境を一定に維持することや、光学干渉計を用いた光学遅延の能動的制御が必要になると考えられる。

2.3 結論

本章の装置開発の成果をまとめると、まず波長 $3.5 \mu\text{m}$, 120 fs (10 サイクル) の中赤外パルス光源から出発して、固体媒質のみを用いたシングルプレートおよびマルチプレートによるパルス圧縮を実践した。これによりコンパクトなセットアップで 21 fs (1.8 サイクル) に至る極短パルスを得ることに成功した。この結果は固体への非破壊的な強励起を可能にするものである。特に波長 $3.5 \mu\text{m}$ は典型的な半導体のバンドギャップより十分離れており、かつ物質中の散乱時間のスケールと比べて 1 周期が比較的短いため、コヒーレントな強電場現象をより鮮明に捉えやすいと考えられる。サブサイクル分光測定系の開発では、ガスセルや電気光学サンプリングといった簡便で古典的手法を採用した。ガスセルの高圧化によってコンパクトなセットアップで 5 fs の可視プローブ光源を実現し、さらに EO 結晶の最適化等により、波長 2.2 - $4.9 \mu\text{m}$ 帯の広帯域サブ 2 サイクル中赤外パルス波形の電気光学サンプリングに成功した。これにより固体中の高電場現象をサブサイクル時間スケールのポンププローブ測定によって研究するアプローチも可能になった。

この数年は世界的に長波長光源の高強度化が進んでおり、3 - $4 \mu\text{m}$ 帯において 10 mJ クラスの高強度フェムト秒パルス発生が実現されるようになってきている [31, 51, 81]。本研究において波長 $3.5 \mu\text{m}$ 帯の中赤外パルスに対する簡便でコンパクトな短パルス化の手法と、電気光学サンプリングを実現したことによるサブサイクル分光技術を確立したことは、ガス相や固体等の凝縮系において新たな強光子場の研究領域を切り開くきっかけになると考えられる。しかしながら本光源は現状ではパルスエネルギーが $50 \mu\text{J}$ 程度しかなく、近年の波長 5 - $15 \mu\text{m}$ 帯の中赤外光源を用いたサブサイクル分光の研究 [70, 82-84] と競合する強度領域となってしまっている。今後固体の分光に発展させていく上では、波長 $3.5 \mu\text{m}$ 帯やプローブ光の可視帯域という独自のプラットフォームを活かした研究に繋げていくべきだと考えられる。

第 3 章

固体の高次高調波発生における非線形伝搬効果の評価

3.1 研究背景と目的

固体からの高次高調波を調べることは、高調波発生メカニズムの解明だけでなく、固体中のコヒーレントで極端非線形な物理解明への新たなアプローチとして期待されている。しかし微視的な理論描像では媒質の各原子層で独立に高調波が発生するとして、電場の印加されている面内の k 空間上で電子ダイナミクスを議論することが主流である。一方で実験では電場の進行方向に μm から mm オーダーの厚みを持ったバルク材料が採用されることが一般的で、実際には媒質中を基本波や高調波電場が伝搬して、媒質の裏面から放出された高調波を見ている。光の屈折率を考慮した位相整合や線形吸収については先行研究にて理論的に議論されており [85]、実験の研究において一般的に生じ得る伝搬効果として注意されてきた。しかし近年、媒質の裏面からではなく表面から高調波発生を行う反射配置 [86] の手法によって伝搬効果の理解が不足していることが示された。

図 3.1 と 3.2 に先行研究の反射配置高調波発生セットアップと実験結果を示す [86,87]。図 3.1(b)(c) では 2 色電場による $200\ \mu\text{m}$ 厚の MgO 結晶における高次高調波発生のスペクトログラムを比較しており、反射配置と透過配置で大きく性質の異なる結果が得られている。例えば透過配置の方が各高調波の線幅が狭いことが挙げられる。図 3.2 では単一レーザー電場によって発生した高調波スペクトルの空間プロファイルと比較しており、透過配置の方がより広がったプロファイルとなっている。以上の先行研究では、基本波である励起レーザーが媒質中で 3 次の非線形光学効果である自己位相変調 (章 1.1.1) や自己収束 (章 1.1.2) の影響を強く受けていると主張している。

本研究では高調波発生における伝搬効果をより深く理解することを目的とし、反射配置との比較だけでなく媒質の厚みも振るというアプローチで実験的研究を行った。特に固体中の非線形物理を反映する重要な手がかりとされる、高調波スペクトル、高調波強度の結晶方位角依存性や励起強度依存性、高調波の偏光特性を比較し、これらのプロファイルへ伝搬効果が与える影響を議論した。サンプルは高調波発生の研究でよく用いられている GaSe 結晶と、典型的な半導体材料である GaAs 結晶の 2 つを用意した。 GaAs に関する実験結果 (章 3.3) は、東京大学物性研究所の秋山研究室の秋山先生および金研究員にサンプル作成の依頼や議論を通じて共同研究を行った成果である [88]。

3.2 GaSe 結晶の高次高調波プロファイルの厚み依存性

3.2.1 実験方法

図 3.3 に GaSe 結晶を用いた実験配置図を示す。中赤外パルスは章 2.4 で得られた Ge 固体プレートでスペクトル拡大と分散補償で得られた $60\ \text{fs}$ のパルス光を用いた。実験的に測定したサンプルの破壊閾値は $27\ \mu\text{J}$ (最大電場強度 14

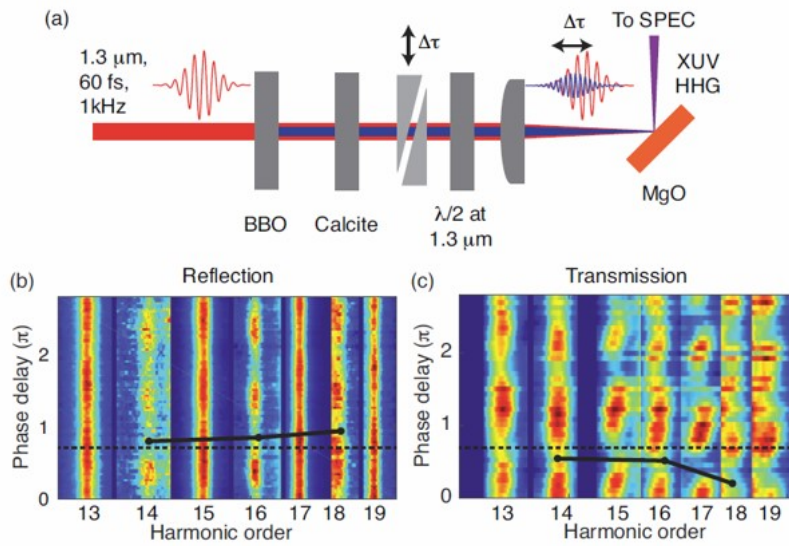


図 3.1 (a)(b) 200 μm 厚 MgO 結晶からの反射配置での高調波発生。(c) 透過配置での高調波発生。(文献 [87] より引用)

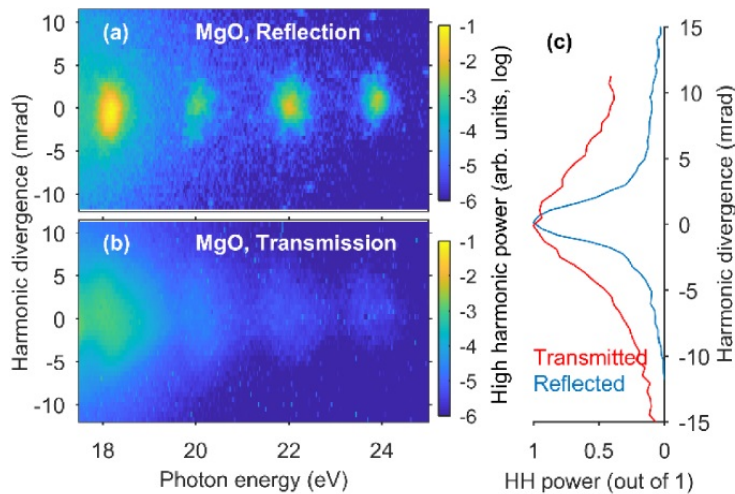


図 3.2 (a)(b) 200 μm 厚 MgO 結晶サンプルからの反射配置および透過配置での高調波を 2 次元 CCD において測定した結果の比較。(文献 [86] より引用)

MV/cm) であったので、全ての実験はこの電場強度以下で行った。また高調波の偏光特性を調べるために、出力側に広帯域ワイヤーグリッド偏光子を挟み、励起電場の偏光に対して平行な成分 (parallel) と垂直成分 (perpendicular) に分けて実験を行った。特に電場をかけている GaSe 結晶面 (図 3.3(b)) は x 軸方向に反転対称性が欠如しているため、偶数次高調波が発生し、その偏光状態は摂動論上も結晶方位に強く左右される (付録 1 参照)。

サンプルは 6 回対称性 (点群は $\bar{6}m2$) を有する 1 軸性の ϵ -GaSe 結晶で、常温でのバンドギャップは 2.00 ± 0.03 eV である [5]。市販品の 10 μm から 110 μm の厚みのサンプルを用意し、透過配置で測定された高調波プロファイルを比較した。市販品は表記された厚みの誤差が大きかったため、各サンプルは光学干渉計を用いて 10% 以内の精度で厚みを実測した。また励起レーザーのガウシアンビーム状の線形伝搬を想定したレイリー長 (焦点でのスポット径が $\sqrt{2}$ になる距離) は 1 cm であり、伝搬するサンプルの厚さに比べて十分長いので、ビーム拡散による励起強度の変化は十分無視できる。

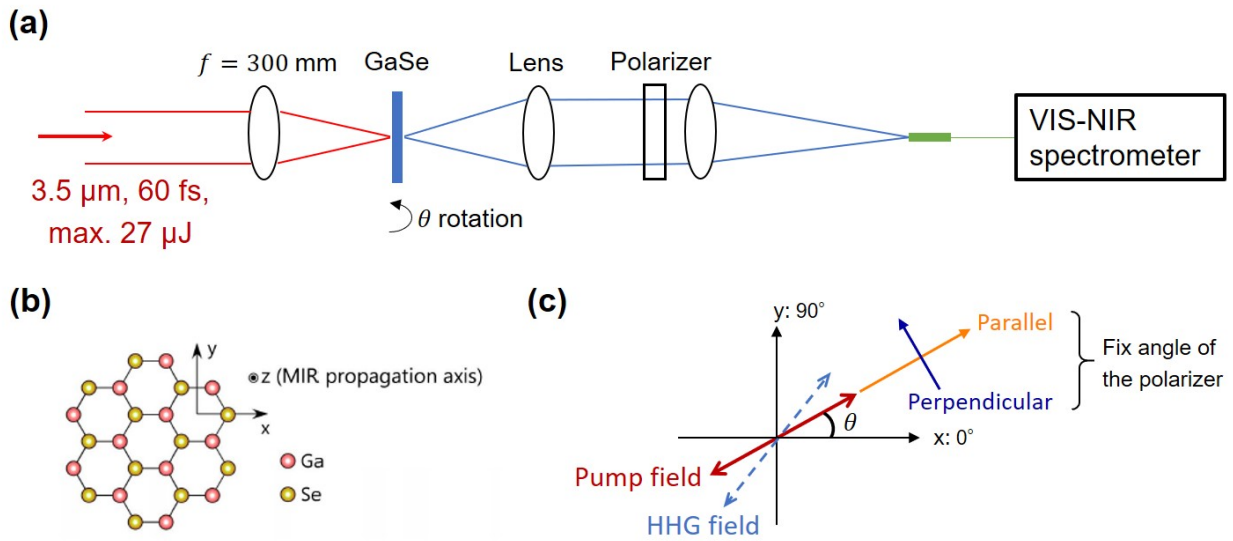


図 3.3 (a) 高調波発生と高調波偏光分解プロファイル測定の様式図。GaSe サンプルはレーザーが面垂直に入射するように回転させた。透過した高調波は可視から赤外帯域のファイバー分光器に入射して測定した。(b) 電場が印加される面内における GaSe の 1 原子層あたりの原子構造。(c) 高調波の結晶方位角依存性の測定と偏光分解測定における結晶方位角および偏光子角度の定義。

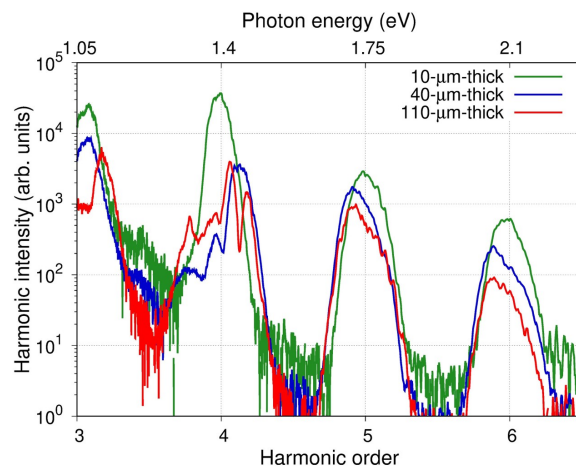


図 3.4 同一励起強度・結晶方位角にて得られた 10 μm/40 μm/110 μm の厚みの GaSe サンプルの高次高調波スペクトルの比較。分光器の帯域制限のため、3 次高調波は一部欠けている。

3.2.2 実験結果

まず異なる厚みのサンプルごとに得られた 3 次から 6 次までの高調波スペクトルを図 3.4 に示す。中赤外パルスの強度は $19 \mu\text{J}$ (最大 11.5 MV/cm)、結晶方位は x 軸方向 (Ga 原子と Se 原子が交互に並ぶ方位) に統一した。各スペクトル同士の定量的な比較ができるよう、縦軸は単位時間・単位面積あたりに得られるスペクトル強度に比例する量となるように校正した。各高調波のピークを比較すると、全ての次数について、最も薄い $10 \mu\text{m}$ の GaSe にてもっとも高い高調波収量が得られた。位相整合や線形吸収を考慮すると、3 次から 5 次の高調波は基本波との屈折率の差が 0.06 以上あるため、実効的な相互作用長は $\pi/\Delta k = 10 \mu\text{m}$ 以下である。6 次高調波は GaSe のバンドギャップ (2.0 eV) よりも高い光子エネルギーを持つためサンプル自身に吸収されながら発生しており、さらに相互作用長は短い。以上から

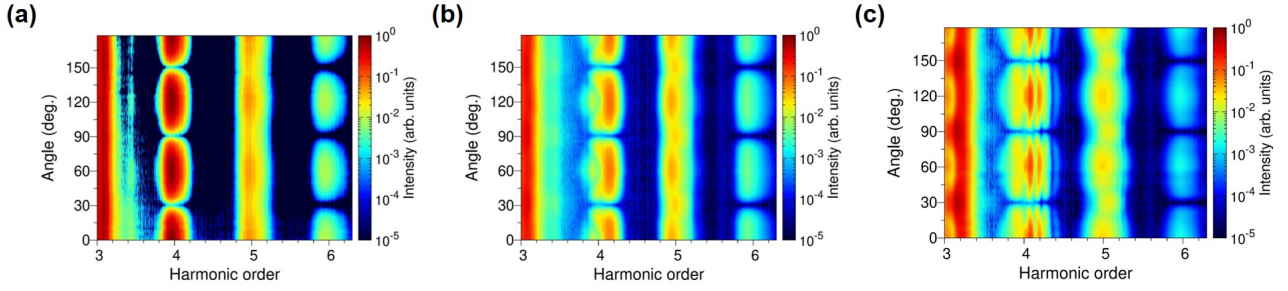


図 3.5 同一励起強度にて得られた (a) 10 μm (b) 40 μm (c) 110 μm の厚みの GaSe サンプルの高次高調波スペクトル方位角依存性の比較 (平行成分)。

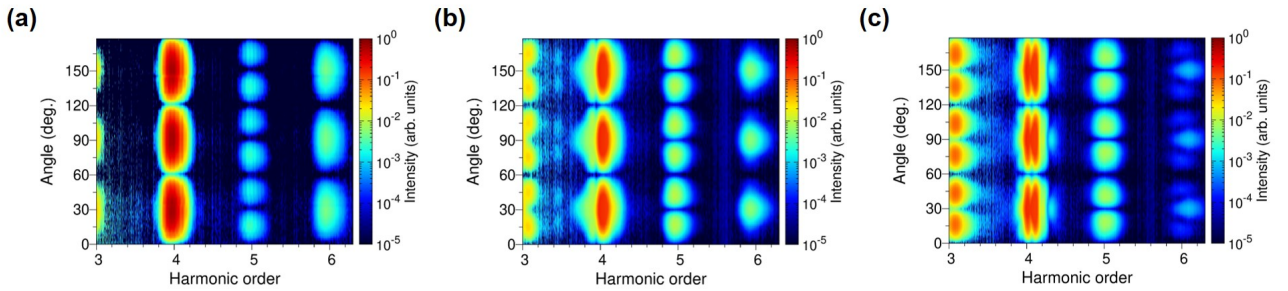


図 3.6 同一励起強度にて得られた (a) 10 μm (b) 40 μm (c) 110 μm の厚みの GaSe サンプルの高次高調波スペクトル方位角依存性の比較 (垂直成分)。

10 μm より厚いサンプルに関しても、裏面近傍での 10 μm 以下の伝搬中に発生した、同等の収量の高調波が発生するはずであるが、実験では有意に収量に違いが出ている。また高調波スペクトルの形状を比較すると、10 μm 厚ではどの次数も比較的ガウシアン状のプロファイルを持っているが、40 μm 厚や 110 μm 厚では線幅が太くなったり、高調波の中心エネルギーが少し長波長や短波長シフトしたりするのが見て取れる。このようなスペクトル形状の歪み方は後述するように結晶方位角にも大きく依存している。

結晶方位角依存性

次に異なる厚みのサンプルごとに得られた 3 次から 6 次までの高調波スペクトルに関して、結晶方位角を図 3.3(c) に従って回転させながら所得したスペクトログラムを図 3.5(入射電場と平行な成分) と 3.6(入射電場と垂直な成分) に示す。中赤外パルスの励起強度は同様に 19 μJ (最大 11.5 MV/cm) に統一した。全ての厚みの実験結果について、GaSe 結晶の 3 回対称性を反映した 60° 周期の結晶方位角依存性が見える。また、5 次高調波の垂直成分に関しては 30° 周期に近い依存性が見えている。しかし厚みを増すほど、4 次高調波を始めとして高調波の線幅の広がりや、スペクトログラムがより複雑な模様を示していることが見て取れる。そこで方位角依存性の厚み依存性を評価する上で 5 次と 6 次高調波に着目し、スペクトルを横方向に積分し、高調波収量に直して比較を行った。付録 1 で議論した摂動論的な方位角依存性を想定すると、6 次までの偶数次および奇数次の非線形分極の大きさの方位角依存性は次のような式でかける (式 4.8 及び 4.10 参照)。

$$\left(\begin{array}{c} |P_{\parallel}^{(odd)}|^2 \\ |P_{\perp}^{(odd)}|^2 \end{array} \right) \propto \left(\begin{array}{c} (A_0 + A_1 \cos 6\theta)^2 \\ B_0^2 \sin^2 6\theta \end{array} \right). \quad (3.1)$$

$$\left(\begin{array}{c} |P_{\parallel}^{(even)}|^2 \\ |P_{\perp}^{(even)}|^2 \end{array} \right) \propto \left(\begin{array}{c} A^2 \cos^2 3\theta \\ B^2 \sin^2 3\theta \end{array} \right). \quad (3.2)$$

A_0, A_1, B_0, A, B は 6 次までの非線形テンソル成分の線形結合の和で表される定数である。まず平行成分に関して理論式を計算した結果を図 3.7(d), 図 3.8(d) に示した。理論式は角度に対する定数および 1 次の三角関数の 2 乗で表記され

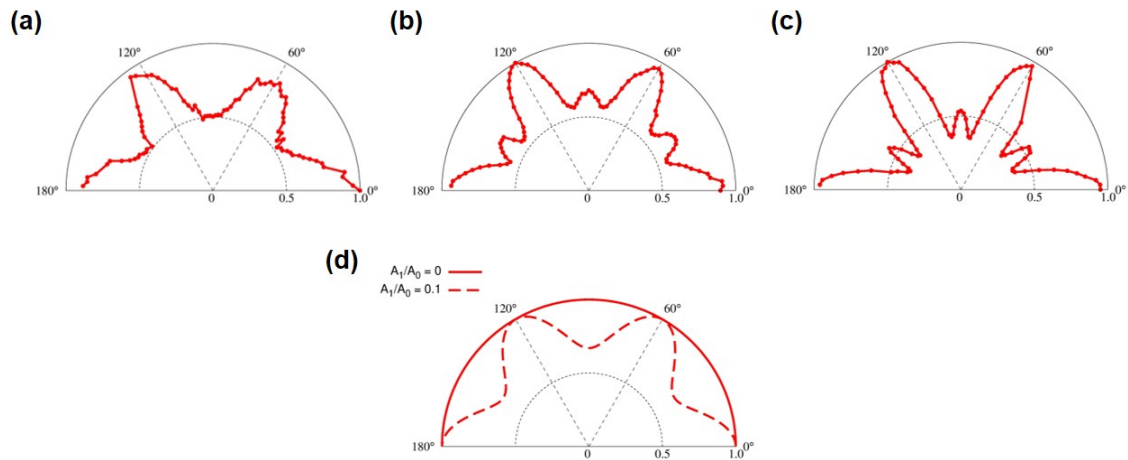


図 3.7 規格化した 5 次高調波収量の平行成分の方位角依存性。(a) 10 μm 厚 (b) 40 μm 厚 (c) 110 μm 厚サンプルでの実験結果と、(d) 摂動論的高調波発生を仮定した理論値。

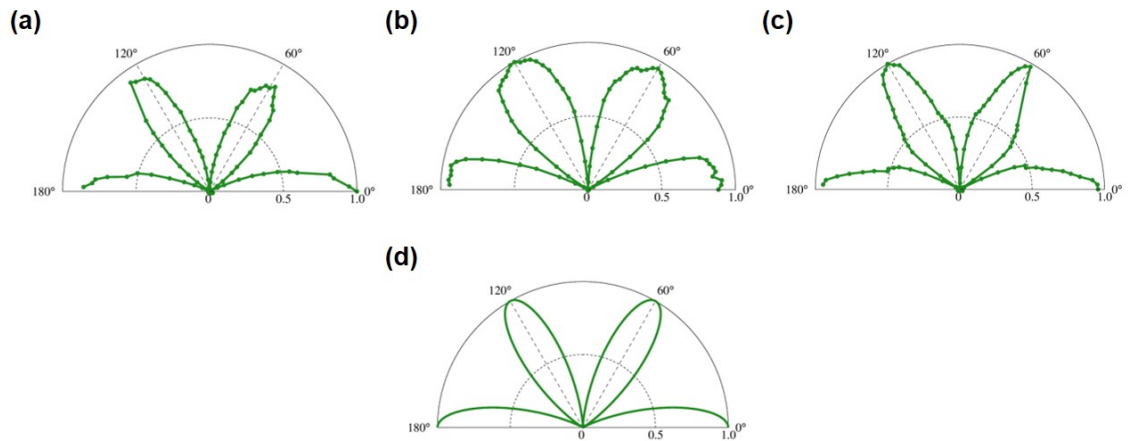


図 3.8 規格化した 6 次高調波収量の平行成分の方位角依存性。(a) 10 μm 厚 (b) 40 μm 厚 (c) 110 μm 厚サンプルでの実験結果と、(d) 摂動論的高調波発生を仮定した理論値。

るため、凹凸の少ない滑らかな曲線となる。一方で実験的に得られた高調波の収量は 5 次、6 次それぞれ図 3.7(a)-(c)、図 3.8(a)-(c) となった。ただし理論式、実験値ともに、ピークの収量を 1 として規格化している。5 次高調波の実験値を見ると 40 μm 以上の厚みにおいてのみ 60° 周期の中間において鋭いピークが現れることが分かった。このような鋭いピークは式 3.1 の表式ではどのようなパラメータを用いても現れない。6 次高調波の実験値では、各厚みにおいて特徴は似ているものの、40 μm の厚みではピーク近傍で凹型に歪んだ形状が見られ、110 μm の厚みではピーク近傍で凸型に歪んだ形状が見られた。また最も薄い 10 μm の厚みでは厳密に 60° 周期にならないような全体的にデータのばらつきがある。これは測定サンプルの GaSe がへき開によって作成されたものであるため、サンプルの厚さが非一様であるためだと考えられる。光干渉計による厚みの実測を行った際も、最大 1.5 μm のばらつきが生じていた。図 3.9(a)-(d)、図 3.10(a)-(d) では 5 次、6 次の垂直成分の高調波の収量を比較した。まず 5 次高調波の垂直成分の方位角依存性は、どの厚さでも理論値と同等の 30° 周期を示すことが分かった。10 μm の厚みでデータのばらつきがあるのは、上記したサンプル厚さの非一様性が原因であると考えられる。一方で 6 次高調波の垂直成分の方位角依存性は、厚みを増すほど鋭くなり 110 μm 厚では鋭いサイドピークが 30° 周期に現れている。垂直成分は入射電場に対する高調波電場の偏光回転を表しているので、高調波の偏光状態が媒質の厚さに強く影響されることを示している。

そこで図 3.11 に示すように 30° 周期のピークの一つにサンプルの結晶方位角を固定し、各次数の高調波の偏光状態

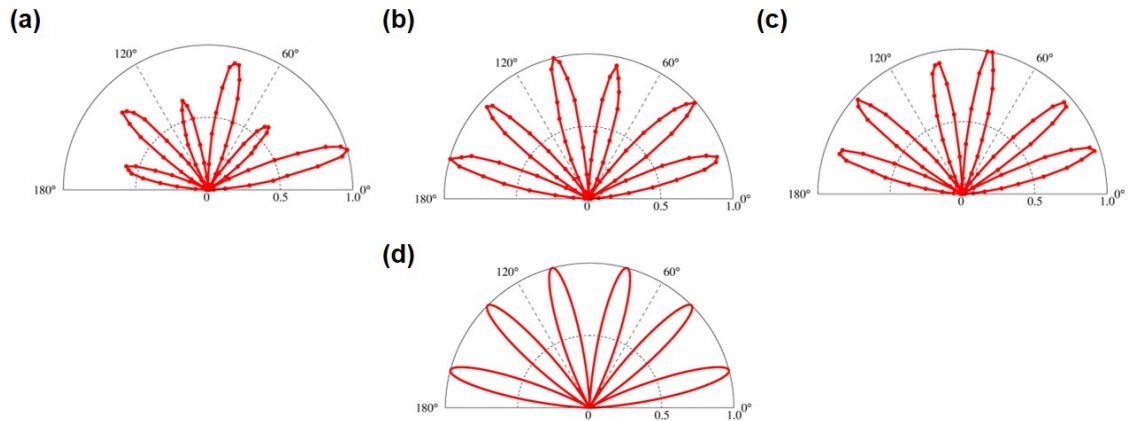


図 3.9 規格化した 5 次高調波収量の垂直成分の方位角依存性。(a) 10 μm 厚 (b) 40 μm 厚 (c) 110 μm 厚サンプルでの実験結果と、(d) 摂動論的高調波発生を仮定した理論値。

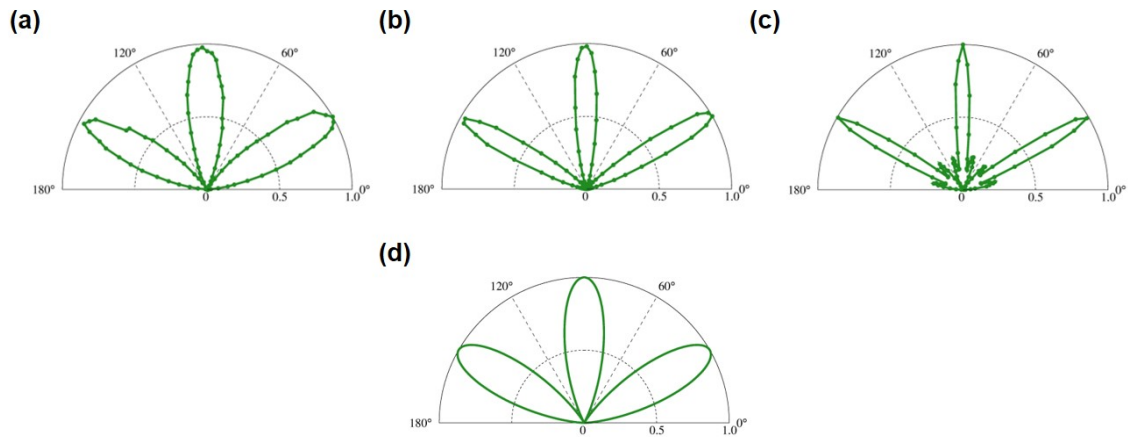


図 3.10 規格化した 6 次高調波収量の垂直成分の方位角依存性。(a) 10 μm 厚 (b) 40 μm 厚 (c) 110 μm 厚サンプルでの実験結果と、(d) 摂動論的高調波発生を仮定した理論値。

を調べた。励起強度は 27 μJ (最大 14 MV/cm) に統一した。その結果、低次側の高調波を中心として全ての次数について厚みに依存した偏光軸の回転と偏光状態の楕円化を観測した。特に 3・4・5 次に着目すると、サンプルが厚くなるほど、縦方向の入射電場の偏光から離れる方向に偏光軸が回転している傾向がある。これは GaSe からの高調波の偏光回転が、サンプルの厚さ方向への基本波や高調波電場の伝搬によって支配的に生じていることを示すものである。

以上から GaSe 結晶の透過配置の高調波発生を行い、高調波プロファイルのサンプル厚さに対する依存性を調べた。位相整合や線形吸収の伝搬過程は、GaSe の光学軸に直交した面では屈折率や吸収係数は一樣なので [5]、結晶方位角に依存しない。またこれらの効果は高調波の電場振幅にしか作用しない効果なので、高調波スペクトルには寄与する可能性があるが、高調波電場の位相が重要となる偏光回転には寄与しない。本実験結果はこれまで認識されていなかった新たな伝搬効果の存在を示唆するものである。

3.3 GaAs 結晶の高次高調波プロファイルの厚み依存性

本章では反射配置と透過配置における高調波発生と比較に主眼点を当て、バンドギャップが比較的小さい (1.42 eV) 物質である GaAs 結晶における伝搬効果を評価した。反射配置では結晶自体を回すとビームポインティングが揺れてしまうため、励起レーザーの偏光を波長板を用いて回した。そのため GaSe の実験では偏光分解測定を行ったが、本章

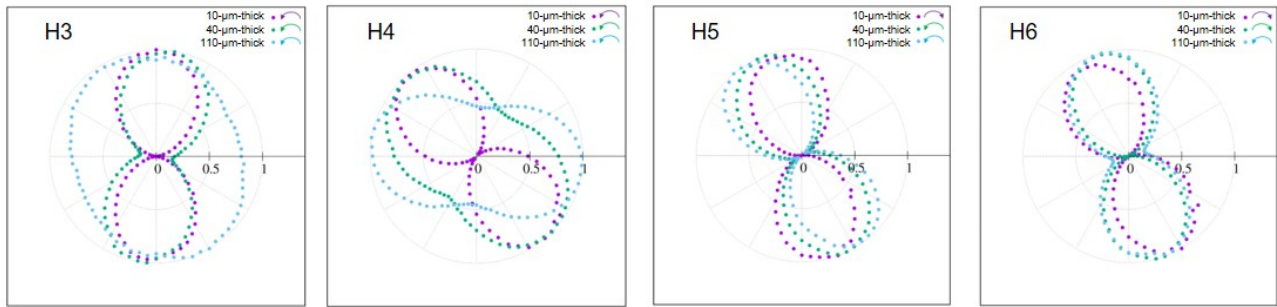


図 3.11 サンプルの厚さに依存した 3 次から 6 次高調波の偏光状態の変化。入射電場は縦方向 (90°) の直線偏光に固定し、図 3.3 における polarizer を回しながら透過強度を測定した。また楕円偏光 (透過強度の最低値がゼロにならない) 時は $\lambda/4$ 波長板を用いて回転方向を確かめ凡例に記載した。

の GaAs の実験では行っていない。

3.3.1 実験方法

図 3.12 に GaAs 結晶の高次高調波発生の実験配置を示す。励起レーザーは前章と同様に中心波長 $3.5 \mu\text{m}$ (0.35 eV)、 60 fs の中赤外パルスを用いた。反射光を測るために 5° 程度の入射角度をつけてサンプルを少し傾けている。この傾きによる入射偏光に依存した透過率の差は最大 0.25% (p 偏光と s 偏光の差) なので、励起強度を揃えた定量的な測定を行う上でほとんど問題はない。また GaAs は波長 $3.5 \mu\text{m}$ での屈折率が 3.31 であることを考慮すると屈折後のサンプル内部での出射角は 1.5° 程度であり、図 3.12(b) の (001) 面内に十分電場を印加できていると考えられる。

GaAs は光学軸のない結晶で、常温での直接遷移バンドギャップは 1.42 eV である [89, 90]。特に図 3.13(a) に示すように GaAs はバンドギャップ以降から $10^4 \text{ cm}^{-1} = 1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上の高い吸収係数を持っているため、バンドギャッ

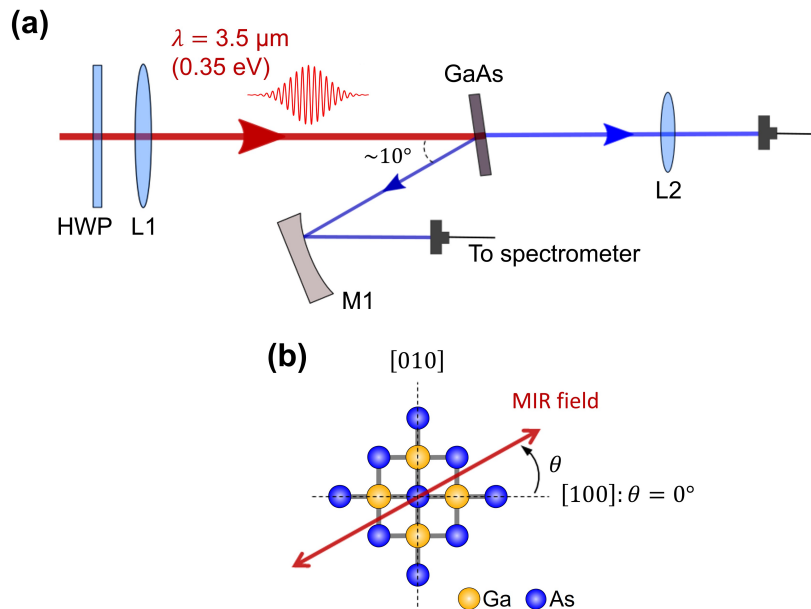


図 3.12 (a) GaAs (001) 面における反射配置および透過配置高次高調波発生。 $\lambda/2$ 波長板 (HWP) を用いて励起電場の偏光を操作し、焦点距離 300 mm の CaF_2 レンズ (L1) を用いてサンプルに集光した後、反射光は焦点距離 50 mm の凹面アルミミラー (M1)、透過光は焦点距離 50 mm の CaF_2 レンズ (L2) でファイバー分光器に再集光した。(b) GaAs (001) 面の構造と結晶方位角の定義。(主要論文より再掲載)

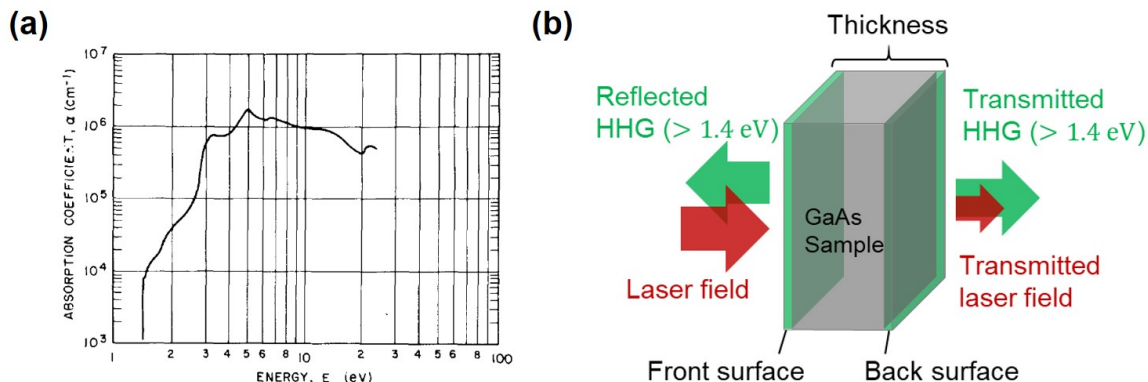


図 3.13 (a) GaAs の線形吸収係数 (文献 [89] より引用)。 (b) 反射高調波と透過高調波の発生箇所の模式図。

プ以上の高調波は発生して即座に媒質自身に吸収されてしまうと考えられる。このことから図 3.13(b) に示すように、反射高調波は入射した表面近傍の基本波によって励起されている一方、透過高調波はサンプルの厚さ分だけ伝搬した裏面近傍の基本波によって励起されて発生すると考えられる。実験用サンプルは秋山研究室の金研究員にドープされていない (001) 面の GaAs ウェハの化学機械研磨を行ってもらい、両面研磨された $45\ \mu\text{m}$ から $650\ \mu\text{m}$ の厚みのものを用意した。結晶構造は Zincblend 型 (点群は 43m) で、(001) 面は 4 回対称性を持っており、空間反転対称性から偶数次高調波は発生しない。

3.3.2 実験結果

まず異なる厚みのサンプルごとに得られたバンドギャップ以上の高調波スペクトルを図 3.14 に示す。ただしバンドギャップ付近では GaAs の発光ピークが混じっており、これは伝導帯に実励起された電子が熱的に緩和し、価電子帯へ再結合する際に発生するインコヒーレントな放光光である (そのため、線幅が高調波より鋭い)。各スペクトル同士の定量的な比較ができるよう、縦軸は絶対的なパワースペクトル密度となるように校正した。励起強度はサンプル位置で $600\ \text{GW}/\text{cm}^2$ ($21\ \text{MV}/\text{cm}$ 、空気中)、サンプル中の吸収がない場合はサンプル内部で最大 $430\ \text{GW}/\text{cm}^2$ ($10\ \text{MV}/\text{cm}$) となるよう統一した。結晶方位は $[110]$ 方向 (図 3.12(b) における $\theta = (45 + 90 \times n)^\circ$) に統一した。本光源における GaAs サンプルのダメージ閾値は $12\ \text{MV}/\text{cm}$ であり、測定中にサンプルの劣化は見られなかった。反射配置

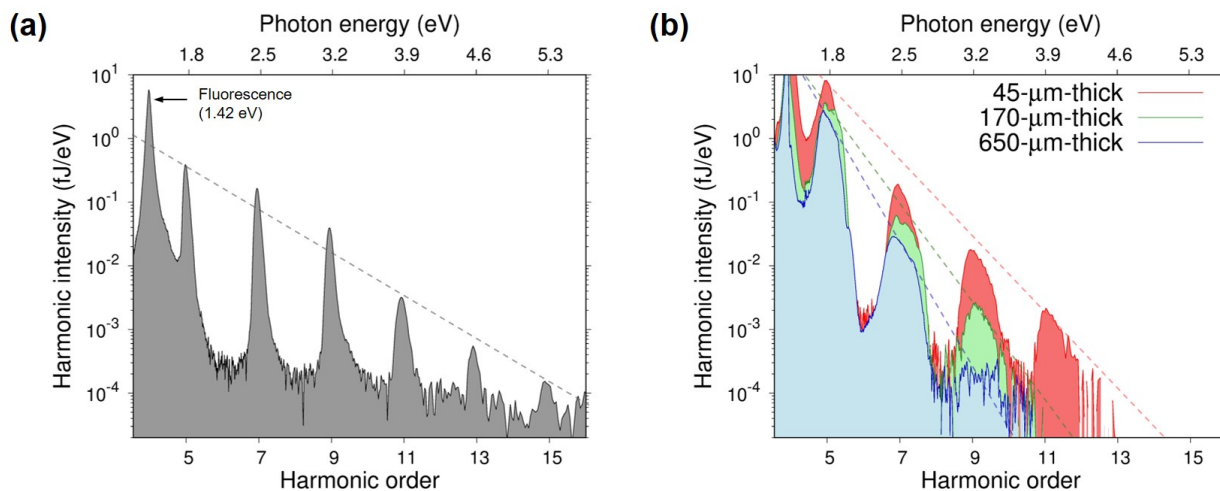


図 3.14 (a) 反射配置と (b) 透過配置における高調波スペクトルの比較。各スペクトルにおける次数ごとの強度比を示すための eye guide として点線を図示した。

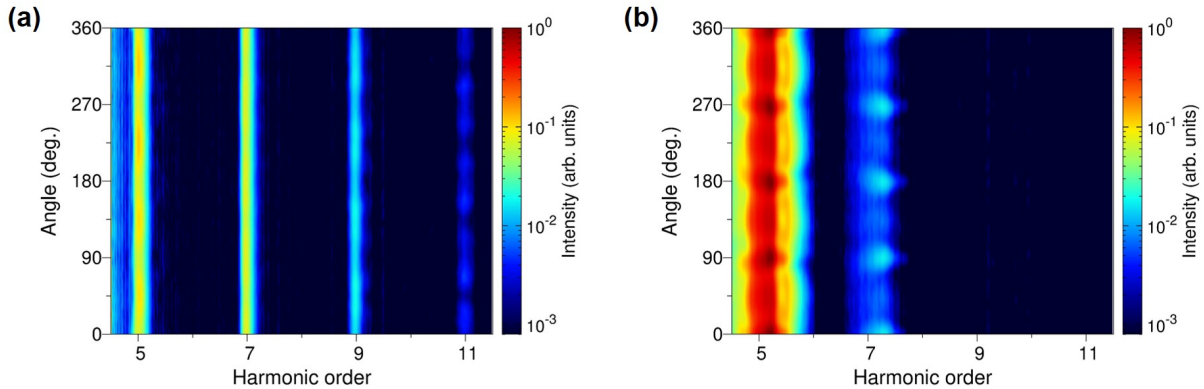


図 3.15 (a) 反射配置および (b) 650 μm 厚のサンプルを用いた透過配置での高次高調波発生における 5 次から 11 次高調波スペクトルの方位角依存性。偏光分解は行っていない。

は特に表面敏感であり、ダメージが入ると透過配置よりも急峻に高調波信号が減衰した。

まず反射配置と透過配置の高調波スペクトルを比較すると、大きくスペクトルの線幅や次数ごとの強度比が異なることがわかる。透過配置ではサンプルを厚くしていくと高調波が出づらくなっており、GaSe の実験結果 (図 3.4) と同様の傾向が見られている。スペクトルの線幅の違いについては先行研究 [86] で指摘されていた、結晶伝搬中の基本波の自己位相変調 (章 1.1.1) が起きているためだと考えられる。GaAs は 3 次の非線形感受率が高く、自己位相変調を引き起こしやすいことが知られている [7, 59]。しかし自己位相変調は電場の位相成分にのみ寄与し、電場振幅は変化させない。そのため励起強度を統一しているのにも関わらず、次数ごとの強度比が異なり、さらに 13 次以降の高次側の高調波は反射配置でしか観測できなかったことは説明できない。後に説明するが、これは結晶伝搬中に基本波の励起強度が大きく減衰しているためであった。

結晶方位角依存性

図 3.15 では、波長板を用いて励起電場の直線偏光の角度を回転させ、方位角依存性を測定した結果を示す。反射配置と透過配置の両方で測定を行い、励起強度はサンプル位置で 630 GW/cm^2 (21 MV/cm 、空気中) に統一した。反射配置では観測されたエネルギー範囲でカットオフ近傍にあたる 11 次高調波は、積分収量に関して 50% 以上の顕著な方位角依存性が見られたが、より低次の 5 から 9 次の高調波は方位角に対して最大で 25% 程度の変分であった。11 次高調波に関しては光子エネルギーが 3.8 eV であり、GaAs のバンドギャップ (1.42 eV) を大きく超えているため、 Γ 点近傍だけでなく X-valley や L-valley おける光学遷移の異方性が影響していると考えられる。一方で透過配置で測定された 5 次、7 次の高調波に対しては、どちらも 90 度周期で 50% 以上の顕著な方位角依存性が見られた。

より定量的に比較するために、反射配置と透過配置どちらでも観測されている 7 次高調波について、積分した収量の結晶方位角依存性を図 3.16 に示した。透過配置ではサンプルの厚みを 45, 170, 650 μm に変えつつ測定した。また励起強度はサンプル位置で 630 GW/cm^2 (21 MV/cm 、空気中) に統一した。全ての測定結果において (001) 面を反映した 4 回対称性が見られ、Ga 原子と As 原子が交互に並ぶ方位で最大収量が得られている。しかく反射配置では結晶方位角依存性が非常に小さい一方、透過配置では厚いサンプルほど大きく異方的な方位角依存性が見られた。650 μm 厚の結果に表れるサイドピークは、図 3.7 の GaSe の測定結果でも現れている。付録 1 で議論した摂動論的な方位角依存性を想定すると、7 次の非線形分極の大きさの方位角依存性は次のような式でかける。

$$\left(\begin{array}{c} |P_{\parallel}^{(7)}|^2 \\ |P_{\perp}^{(7)}|^2 \end{array} \right) \propto \left(\begin{array}{c} (A_0 + A_1 \cos 4\theta + A_2 \cos 8\theta)^2 \\ (B_1 \sin 4\theta + B_2 \sin 8\theta)^2 \end{array} \right). \quad (3.3)$$

A_0, A_1, A_2, B_1, B_2 は 7 次の非線形テンソル成分の線形結合の和で表される定数である。本測定では偏光分解を行っていないため、平行成分と垂直成分の和を測定している。結晶方位角依存性が非常に小さいことは、 A_1, A_2, B_1, B_2 を

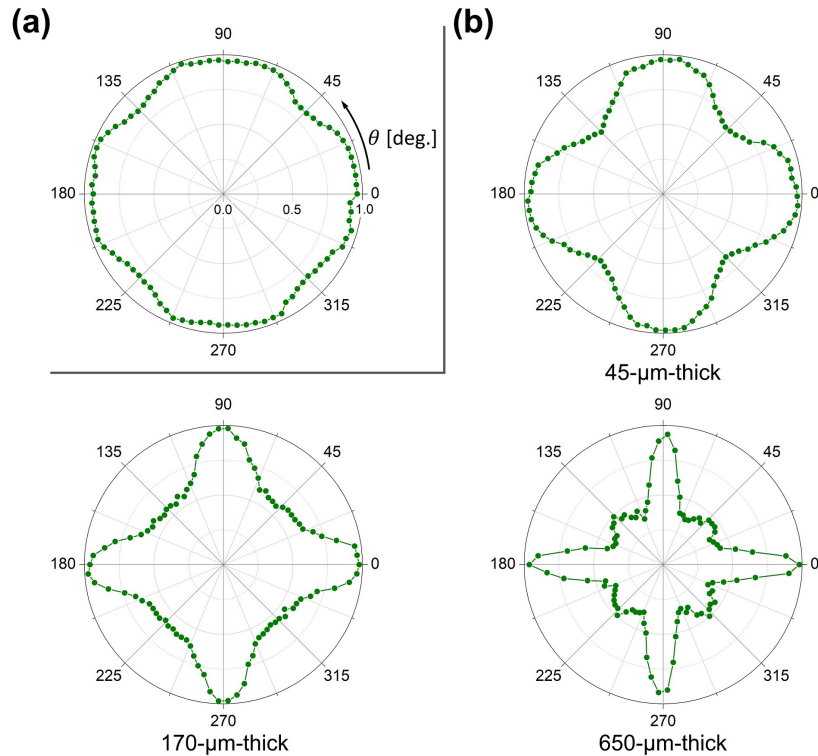


図 3.16 (a) 反射配置の 7 次高調波取量の方角角依存性。(b) 透過配置での 45, 170, 650 μm 厚のサンプルからの 7 次高調波取量の方角角依存性。各データは取量の最大値を 1 として規格化してある。(主要論文より再掲載)

含む項の寄与が無視できる程度に A_0 が大きいことを示している。一方で方位角依存性が大きな異方性を示すことは、 A_1, A_2, B_1, B_2 が A_0 と同等の量であることを示している。高次高調波発生によってこのような物質の高次の非線形性や異方性を表す物理定数の測定する手法は実践されているが [91]、本測定結果は用いるサンプルの厚さに大きく依存してしまう可能性を示唆している。次にサンプルの厚さ依存性が生じる原因を探るために、サンプルを励起している基本波である中赤外パルス光の透過光のプロファイル調べた。

透過した中赤外パルス光のプロファイル測定

まず中赤外パルスがサンプル中を線形伝搬している場合には、サンプルを励起する強度はサンプルの厚さに依存しないと考えられる。それは GaAs は励起波長の $3.5 \mu\text{m}$ (0.35 eV) においてフォノンの吸収もない透明な領域に相当し、 1 mm 以下の厚さであれば自由キャリア吸収も十分無視できるからである [89]。しかし図 3.17 に示すように透過している中赤外パルス光のプロファイルの測定すると、高次高調波が発生するような励起強度では、劇的な非線形伝搬効果を引き起こしていることが分かった。まず図 3.17(b) に示すように、入射励起強度に従って透過率が最大で 30% 低下することが分かった。これはサンプル面でのフレネル損失だけでなくサンプル内部を伝搬中に、パルスエネルギーが多光子吸収やトンネル吸収といった非線形吸収によって失われている証拠である。同波長帯で $350 \mu\text{m}$ 厚の GaAs の多光子吸収を調べた先行研究では 100 GW/cm^2 程度の励起強度で 5-10% の非線形吸収を観察しており [7]、数 100 GW/cm^2 のオーダーで励起している本研究ではさらに顕著に起きていると考えられる。また GaAs の 2 光子吸収係数 ($2.5 \pm 0.2 \text{ cm/GW}$) や 3 光子吸収係数 ($0.35 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{GW}^2$) は結晶対称性を反映した異方性を持つことが調べられている [7, 92]。そこで図 3.17(c) に示すように結晶を回してみると、相対変化 5% 程度ではあるが同様に 4 回対称に近い異方的な非線形吸収を示すことが分かった。ただし本研究の場合は基本波の中心波長 $3.5 \mu\text{m}$ (0.354 eV) に対し、GaAs の常温バンドギャップが 1.42 eV なので、4 光子吸収以上の非線形吸収が引き起こされていると考えられる。そ

ここで実験結果に対し、基本波がガウシアン空間時間波形を仮定し、GaAs サンプル内部における励起強度に対して式 1.7 に基づいた 4 光子吸収係数のフィッティングを行った。図 3.17(b) に示すように、3 光子吸収係数よりも 3 桁落ち程度の値を取ることが分かった。また非線形吸収が顕著に見られる 100 GW/cm^2 を超える励起強度では、伝導帯に実励起された電子による自由キャリア吸収も発生し得る。非線形吸収が大きい方位角ほど電子密度が高くなると考えられるので、自由キャリア吸収の異方性は図 3.17(c) と同様に $(45 + n \times 90)^\circ$ において最も強いと考えられる。

次に透過する中赤外パルスの結晶方位角に対する異方性を詳しく調べると、偏光状態が変化していることが分かった。図 3.17(d) の青線では、入射電場の偏光方向に対して垂直する偏光成分の透過光強度を偏光子を用いて測定した。その結果 $\theta = (22.5 + n \times 45)^\circ$ の方位において平行成分の 10% 程度ではあるが直交方向への偏光回転が見られた。垂直成分が最大となる方位角の一つにおいて偏光解析を行ったところ、図 3.17(e) に示すように、入射時は直線偏光であるにも関わらず、出射側では楕円偏光となっていることが分かった。この偏光回転は章 1.1.1 に紹介した、3 次の非線形光学効果の異方性による直交偏光波発生 (XPW) による非線形複屈折現象だと考えられる [8]。他に線形光学応答と

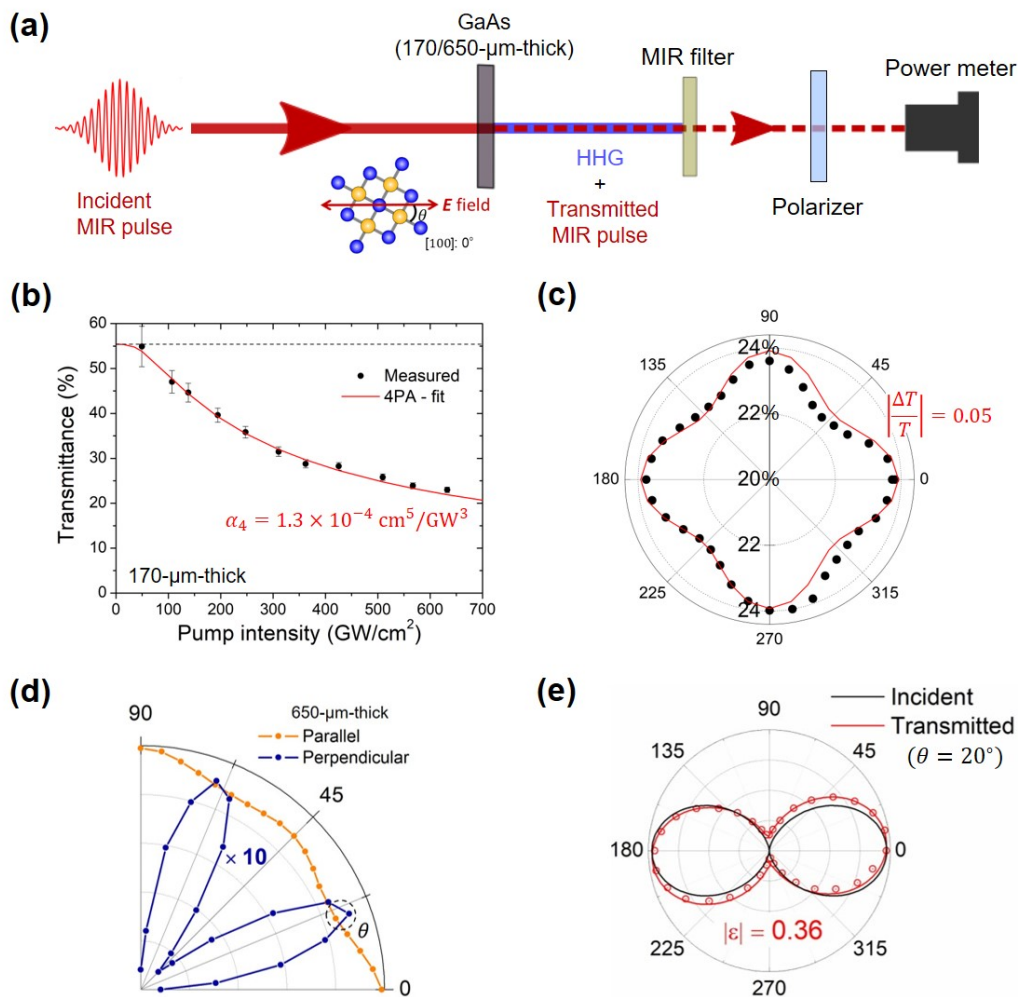


図 3.17 (a) 基本波の透過光プロファイル測定装置の配置図。(b) 透過率の入射強度依存性。点線は両面反射損失のみを考慮したフレネル透過率を示した。赤線は 4 光子吸収を仮定した場合の 4 光子吸収係数のフィッティング結果を示した。(c) 入射強度 630 GW/cm^2 における透過率の結晶方位角依存性。動径方向は原点を 20% から始めている。赤線は $T + \frac{1}{2}\Delta T \cos 4\theta$ によるフィッティング結果を示した。(d) 偏光子角度を入射電場偏光に対して平行 (橙線)、垂直 (青線) 方向に合わせた場合の透過光強度の結晶方位角依存性。平行成分の最大強度を 1 と規格化してある。(e) 結晶方位角 20° における偏光状態の偏光子を用いた測定結果 (赤点)。赤線は楕円偏光を想定したフィッティング結果、黒線は入射電場の偏光状態を示している。(一部主要論文より再掲載)

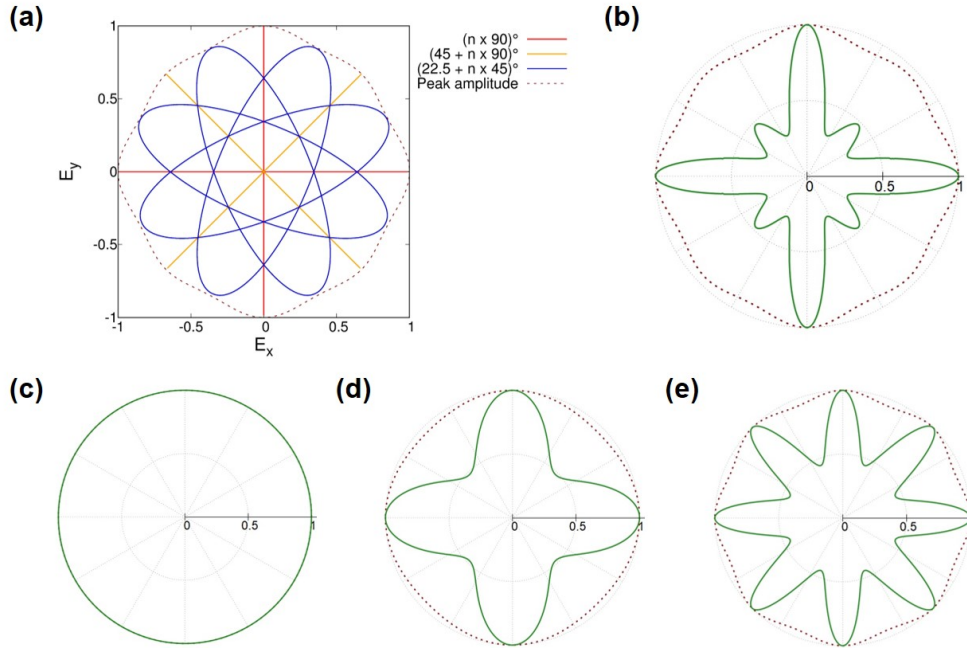


図 3.18 (a) モデルにした基本波の電場波形の 4 回対称系における異方的な変形と、(b) 変形された電場によって駆動された 7 次高調波収量の結晶方位角依存性。 (c) 変形がない場合、(d) 非線形吸収のみ、(e) 非線形複屈折のみを考慮した結晶方位角依存性。

して複屈折や、2 次の非線形光学効果である電気光学効果・カスケード非線形光学効果 [93] が挙げられるが、GaAs は等方的な屈折率を持ち、(001) 面の反転対称性から 2 次の非線形性を持たないことに注意する。次章 3.4 では、このような伝搬による基本波の変形が高次高調波発生に与える影響について議論し、実験でこれまで観測された高調波プロファイルの厚さ依存性を定性的に解釈する。

3.4 基本波の非線形伝搬効果を与える高調波プロファイルへの影響

前章の 170/650 μm 厚の GaAs サンプルを透過した中赤外パルス光のプロファイル測定結果から、サンプル中での基本波の非線形伝搬に伴い、非線形吸収による強度の低下、非線形な複屈折性による偏光状態の楕円化を生じ得ることが分かった。非線形吸収や楕円化によるピーク電場強度の低下は、励起強度に急峻に依存する高次高調波発生において発生効率を大きく落とすことになる。収量は伝搬が長くなるほど増えることから、定性的ではあるが図 3.4 や 3.14 における高調波スペクトル収量の違いが生まれると説明できる。

次に励起電場の異方的な変形が結晶方位角依存性に与える影響を評価した。まず図 3.17 の実験結果に見られる GaAs の結晶対称性を反映した異方的な変形は次式のように表す。入射電場が

$$\mathbf{E}_i = E_0 \cos \omega t \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

のとき、透過した楕円偏光の出射電場を

$$\mathbf{E}_t = E_0 \sqrt{\frac{T(4\theta)}{1 + \epsilon(4\theta)^2}} \left[\cos \omega t \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} + \epsilon(4\theta) \sin \omega t \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \right]. \quad (3.5)$$

とおく。4 θ は 4 回対称性を考慮した。そして非線形吸収による透過率の異方性 $T(4\theta)$ と偏光回転 $\epsilon(4\theta)$ を、実験結果から類推して次式のように与える。

$$T(4\theta) = T_0 \left(1 + \frac{\Delta T}{2T} \cos 4\theta \right), \quad \epsilon(4\theta) = \epsilon \sin 4\theta. \quad (3.6)$$

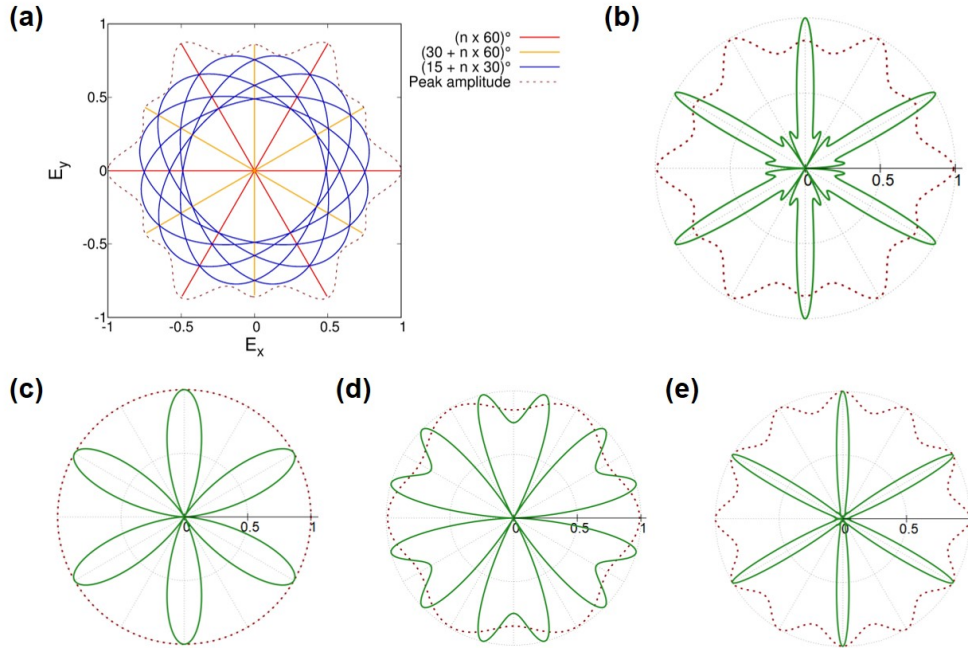


図 3.19 (a) モデルにした基本波の電場波形の 3 回対称系における異方的な変形と、(b) 変形された電場によって駆動された 6 次高調波収量の垂直成分の結晶方位角依存性。 (c) 変形がない場合、(d) 非線形吸収のみ、(e) 非線形複屈折のみを考慮した垂直成分の結晶方位角依存性

すると透過率は $\theta = (n \times 90)^\circ$ にピークを持ち、直交成分 ($\propto \epsilon(4\theta)^2$) は $\theta = (22.5 + n \times 45)^\circ$ にピークを持つ楕円偏光になるような図 3.17(c)(d)(e) の傾向を再現する。図 3.17(d) の $650 \mu\text{m}$ 厚の GaAs サンプルの実験結果は $\Delta T/T = 0.1$ 、 $\epsilon = 0.35$ とすると良く再現できる。このパラメータでの出射側の電場波形の変形は図 3.18(a) になる。そして出射側の電場波形によって 7 次高調波が摂動論的に、 $\langle \rangle$ を時間平均として $\propto \langle E_t^{14} \rangle$ のスケールリング則に従って等方的に発生すると仮定すると、結晶方位角依存性は図 3.18(b) のようになる。これは図 3.16(d) の $650 \mu\text{m}$ 厚の測定結果とよく似ていることから、実験結果は 7 次などの高次非線形性の異方性を捉えているのではなく、基本波の非線形伝搬効果の異方性を強く反映していると考えられる。図 3.18(c)-(e) に示すように非線形吸収の異方性は 4 回対称性をより強く反映し、非線形複屈折は電場の方向に対して結晶面に鏡映対称性のない 22.5° といった方位に対して強く影響する。

最後に励起電場の異方的な変形が高調波の偏光回転、すなわち垂直成分の発生に対する影響を 3 回対称系からの偶数次高調波発生に基づいて評価した。4 回対称性な系における非線形伝搬効果の類推から、3 回対称系では式 3.6 の 4θ を 6θ に置き換えたような、異方的な基本波の変形が想定される。基本波を含む奇数の非線形感受率において、3 回対称系では 3θ (120° 周期) は許容されないことに注意する (式 4.10 参照)。出射側の電場波形によって 6 次高調波が摂動論的に $\propto |E_t|^{12}$ のスケールリング則と式 3.2 に従った偏光回転を行いながら発生すると仮定する。

$$I_{\perp}^{(6\text{th})}(\theta) \propto \langle E_t(T(6\theta), \epsilon(6\theta))^{12} \rangle \sin^2 3\theta \quad (3.7)$$

以上の摂動論上の表式に従った交成分の結晶方位角依存性は図 3.19(b) のようになる。ただし $110 \mu\text{m}$ 厚サンプルの実験結果の図 3.10(c) と似た傾向を再現するように、 $\Delta T/T = 0.15$ 、 $\epsilon = 0.6$ とフィッティングした。摂動論的な高調波の方位角依存性 (図 3.19(c)) と比較すると、 60° ごとの偏光回転がより鋭くなり、パラメータ次第では実験結果の図 3.10(c) に現れるサイドピークも再現される。

以上から数十 μm 厚のサンプルを透過した高調波のプロファイルを調べることは、極端非線形現象ではなく、低次の非線形伝搬効果による基本波の変形を主体的に捉えてしまう恐れがある。一方で結晶対称性や伝搬効果自体を調べる上では、厚めのサンプルを用いた高調波分光は高感度な測定手法となりえる。

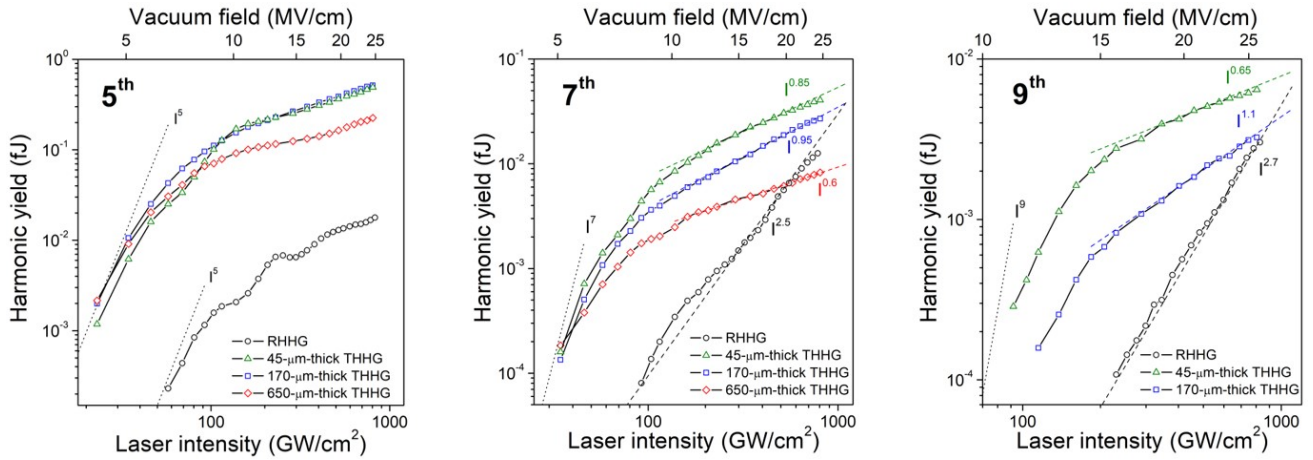


図 3.20 5 次から 9 次高調波に関する反射 (RHHG) および透過高調波 (THHG) の入射光による励起強度依存性の測定結果。結晶方位は [100] または [010] に統一した。

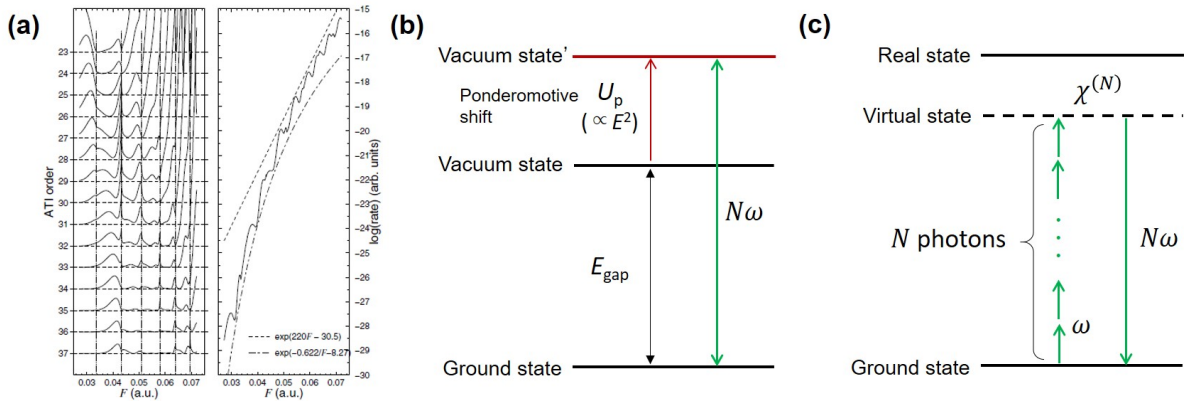


図 3.21 (a) 真空準位への超閾電離による光電子放出量の励起強度依存性の理論計算 (文献 [94] より引用)。(b) 強電場による電子励起における多光子共鳴過程の模式図。(c) 仮想準位を用いた非共鳴的な高調波発生の模式図。

3.5 反射および透過配置での高調波の励起強度依存性に関する考察

図 3.20 では 5 次から 9 次高調波の励起強度依存性を調べた。結晶方位は図 3.12(b) における [100] 方向に統一した。非摂動的な強電場現象であるかどうかを判断する上で、 n 次高調波が I^n の摂動的なスケールリング則を満たす領域は判断材料として用いられることが多い。しかし 100 GW/cm^2 以上の領域では透過配置の高調波のスケールリング則は反射配置と比べて小さいことが分かった。これは透過配置で励起強度の一部が非線形吸収によって減衰する効果が、高調波収量が飽和するふるまいとして観測されていると考えられる。ただし反射配置における高調波のスケールリング則も 100 GW/cm^2 付近から I^n のスケールリング則を外れているので、微視的な非線形応答の飽和も起きていると考えられる。また少なくとも 5 次と 7 次高調波は単調に飽和するのではなく、振動構造を示していることが見て取れる。

励起強度依存性の非単調な振動構造はガス相においても、比較的低次の高調波発生および超域電離した光電子収量 [21, 95] に見られている。ガス相では 2 準位間のエネルギー差が入射レーザーの光子エネルギーを大きく上回る場合も、多光子共鳴といった共鳴過程が重要になることがある。ガス相における高次高調波発生や光電子放出では、式 1.17 の Volkov 波動関数に現れる光電場によってポンデロモーティブシフトした真空準位との間に多光子共鳴過程が見られることがある。

$$I_p + U_p = N\hbar\omega. \quad (3.8)$$

I_p はイオン化ポテンシャル、 $U_p = e^2 \langle \mathbf{E}(t)^2 \rangle / 2m\omega^2$ 、 N は自然数である。特定の励起強度 (特定の U_p) に対して特定の次数が増強されることで、図 3.21(a) に示すように励起強度依存性に非単調な構造を作ることがある。この現象は Channel-closing による共鳴的干渉効果として解釈されている [94, 96]。

一方で摂動論に基づいた非線形光学の量子描像では、図 3.21(c) に示すように、 N 個の光子があるエネルギー準位に仮想遷移し (virtual transition)、それと同時に $N\omega$ の 1 光子を放出する過程で N 次の高調波が発生すると説明される [3]。このような電子遷移は仮想準位 (virtual level) を仮定しているため、物質の実際のエネルギー準位への電子の実励起を伴わず、普遍的に起こり得る過程である。古くから発見されていた固体における 2 倍波発生や 3 倍波発生は、一般に非線形結晶のバンドギャップより下の高調波であるため、電子の仮想遷移を反映した摂動論的な高調波が発生していると解釈できる。一方で近年発見された固体における高次高調波発生では、バンドギャップを超えても発生することが注目されている [2]。これはバンドギャップを超えた高調波は、仮想遷移のみならず、固体中の多様なエネルギーバンドへの電子の実励起を踏まえた性質を持つことが示唆されるからである。図 3.20(a) に示した反射配置で得られた 5 次高調波の収量は、励起強度に対して単調に飽和してだけでなく、図 3.21(a) のガス相の場合にも見られる振動構造を示している。5 次高調波は GaAs のバンドギャップ (1.42 eV) 直上に位置するので、この振動構造は伝導帯に実励起された電子の運動を反映していることが示唆される。

3.6 高調波の方位角依存性による非線形感受率の異方性の評価

バンドギャップを超える高次高調波発生が初めて観測された ZnO 結晶を始めとして [2]、これまで様々な固体媒質において高調波が結晶対称性を反映した異方性を示すことが実験的に観測されている。これは光と物質の相互作用の 2 次元的な分光測定という点において重要な手がかりになると考えられる。例えば 3 次の非線形感受率の異方性の測定は、Z-scan 測定法によって古くから評価されている [6, 10, 92]。3 次の非線形感受率の異方性を知らなければ、節 1.1.1 に紹介した直交偏光波発生のような、物質の非線形複屈折を利用した光の偏光制御に役立つ物理定数になる。多光子吸収の異方性を測定し、有効質量の異方性との繋がりを研究した例もある [97]。またガス相では配列分子からの高次高調波の偏光分解測定を行うことで、遷移双極子モーメントの異方性の評価できる [98, 99]。このように物質の異方性の非線形分光は、物質の電子構造や光との相互作用を 2 次元的に理解する上で重要な研究手法となる。そこで本節では GaAs における高次高調波の異方性から摂動論を想定した 5 次以上の非線形感受率の異方性の評価を試みた。GaAs の zincblende 結晶構造を持つため、屈折率および線形吸収係数に異方性はない。一方で k-p 摂動法による Γ 点近傍の解析により、GaAs の電子バンド構造は伝導帯は Γ 点を中心に等方的な放物面バンドであるものの、価電子帯は 4 回対称な異方性を持つことが分かっている [100]。このような異方性を反映した光学応答が、高次の非線形感受率の異方性

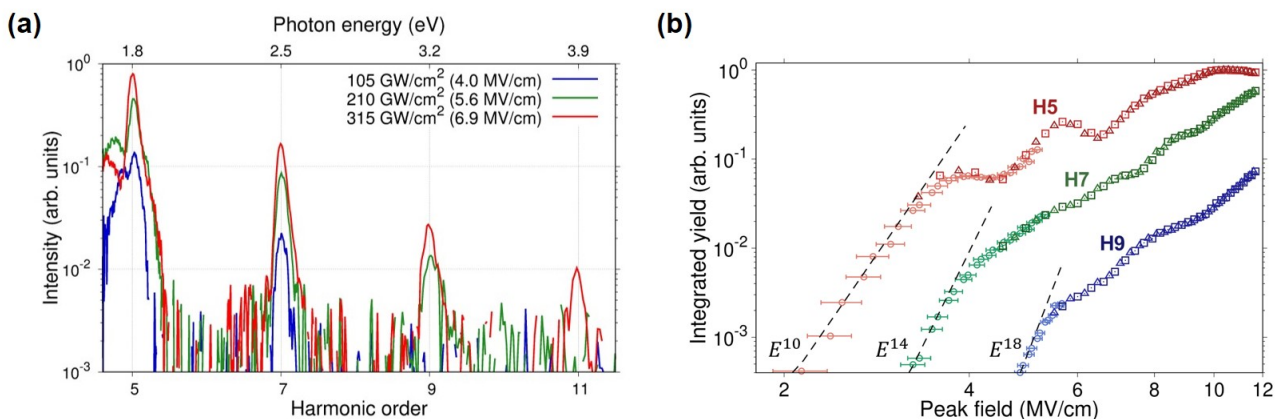


図 3.22 (a) GaAs の結晶方位 [100] における反射配置での高次高調波スペクトルの励起強度依存性 (凡例の括弧内は GaAs 内部でのピーク電場強度)、及び (b) 積分した高調波収量の典型的な励起強度依存性。

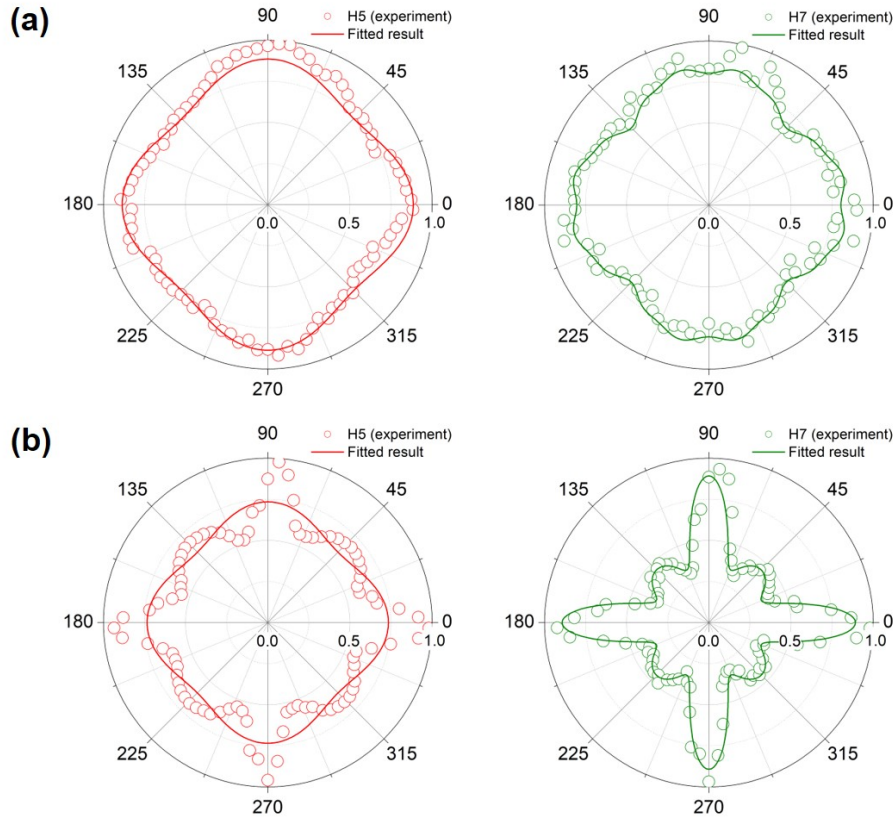


図 3.23 (a) 650 μm 厚 GaAs サンプルに対する 4 MV/cm の励起強度における反射配置での、5 次高調波 (赤) および 7 次高調波 (緑) の方位角依存性を測定結果と、非線形感受率のフィッティング結果。(b) 同一励起条件下での透過配置における 5 次高調波 (赤) および 7 次高調波 (緑) の方位角依存性の測定結果と、非線形感受率のフィッティング結果。

として現れれば、固体の電子バンド構造の理解へと貢献する物理定数となる。以上に加えて、反射配置と透過配置における測定結果を比較し、非線形伝搬効果が与え得る非線形感受率の見積り誤差も評価した。

摂動論的な非線形感受率テンソルによる実験結果のフィッティング

実験ではまず、図 3.22 では、摂動論的領域にあたる励起強度を評価した。その結果 5 次や 7 次高調波は 105 GW/cm² (GaAs 内部で 4 MV/cm) より手前程度の励起強度が、摂動論的スケール則 $\propto E^{2n}$ に従うことが分かった。しかし摂動論的スケール則に正確に励起強度では測定誤差や、長期的な励起強度の揺らぎに敏感なため、飽和が見られ始める 4 MV/cm において、方位角依存性を測定することにした。

次に 2 次元的な非線形感受率テンソルの表式を、付録 1 で導出した摂動論的な方位角依存性の対称性による簡略化を用いて書き下す。5 次非線形分極に対する実効的な非線形感受率 $\chi_{\text{eff}}^{(5)}(\theta) : (P_{\parallel}^{(5)}, P_{\perp}^{(5)}) = \epsilon_0 \chi_{\text{eff}}^{(5)}(\theta) E^5$ は、結晶対称性を反映した 5 + 1 = 6 までの 4 の倍数のフーリエ成分の総和、[100] 方位に関する鏡映対称性、電場の空間反転対称性によって次のように簡略化して表すことができる。

$$\chi_{\text{eff}}^{(5)}(\theta) = \begin{pmatrix} A_0^{(5)} + A_1^{(5)} \cos 4\theta \\ B_1^{(5)} \sin 4\theta \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

また 7 次の非線形感受率は 8 θ に関するフーリエ成分が追加され、次のように表される。

$$\chi_{\text{eff}}^{(7)}(\theta) = \begin{pmatrix} A_0^{(7)} + A_1^{(7)} \cos 4\theta + A_2^{(7)} \cos 8\theta \\ B_1^{(7)} \sin 4\theta + B_2^{(7)} \sin 8\theta \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

解析では反射配置を用いて比較的弱励起で所得した5次、7次高調波の方位角依存性を採用して、 $|\chi_{\text{eff}}^{(n)}|^2$ の関数形に対して非線形最小自乗法によるフィッティングを行った。異方性を表すフィッティングパラメータは $A_1^{(n)}, A_2^{(n)}, B_1^{(n)}, B_2^{(n)}$ であることに注意する。また実験値は全て規格化してあるので、等方性を表す $A_0^{(n)}$ に対する比を以下のフィッティング結果に示した。

	H5 (reflection)	H5 (transmission)
$A_1^{(5)}/A_0^{(5)}$	0.045 ± 0.005 (10%)	0.048 ± 0.01 (23%)
$B_1^{(5)}/A_0^{(5)}$	0.01 ± 1.0 ($10^4\%$)	0.002 ± 13 ($8 \times 10^5\%$)

異方性に寄与する5次の非線形感受率 $A_1^{(5)}$ は、反射配置、透過配置共に等方パラメータ $A_0^{(5)}$ に対して0.05程度の比率だと見積もられた。 $B_1^{(5)}$ はフィッティングによる有意な値が得られなかった。ただし、図3.23(b)の5次高調波のフィッティングは合っていない。そのため各配置の $A_0^{(5)}$ のフィッティング結果を比較すると、反射配置に比べて約2倍の23%の相対誤差が生じている。

	H7 (reflection)	H7 (transmission)
$A_1^{(7)}/A_0^{(7)}$	0.046 ± 0.007 (16%)	0.21 ± 0.01 (7.1%)
$A_2^{(7)}/A_0^{(7)}$	-0.016 ± 0.005 (32%)	0.23 ± 0.05 (22%)
$B_1^{(7)}/A_0^{(7)}$	0.007 ± 0.05 (760%)	-0.45 ± 0.17 (37%)
$B_2^{(7)}/A_0^{(7)}$	0.19 ± 0.05 (28%)	0.15 ± 0.06 (42%)

異方性に寄与する7次の非線形感受率は、反射配置では $A_1^{(7)}$ と $B_2^{(7)}$ のフィッティング結果に有意な値が得られた。特に $A_1^{(7)}$ は $A_1^{(5)}$ のフィッティング結果と同等の値であった一方、 $B_2^{(7)}$ は比率約0.2の比較的大きな異方性を示している。 $B_2^{(7)} \sin 8\theta$ は $(\pm 11.25 + n \times 90)^\circ$ に異方性のピークを示す非線形感受率である。この 11.25° における非線形応答のピークは、zinblend構造における Γ -X 方位 $[1,0,0](0^\circ)$ と、 Γ -W 方位 $[1, \frac{1}{2}, 0](26.5^\circ)$ の中間に位置するような電子の光学応答をプローブしている可能性が考えられる。一方で透過配置では $A_1^{(7)}$ から $B_2^{(7)}$ の4つのパラメータ全てにおいて有意な値がフィッティングされた。少なくとも反射配置ではほぼ0である $A_2^{(7)}$ や $B_1^{(7)}$ が有意な値としてフィッティングされることは、基本波の非線形伝搬効果の異方性が原因であると考えられる。

以上から反射配置高調波の方位角依存性を採用した高次の非線形感受率の異方性の評価を実践し、測定結果から部分的に有意な値を得ることができた。これらのパラメータはGaAsにおける非線形光学応答の理論計算との比較等により、 Γ 点近傍の有効質量の異方性などの、GaAsの電子構造に対する知見に繋がる可能性がある。一方で透過配置の測定データは、反射配置と類似した値を示すこともあるが、基本波の非線形伝搬効果に影響され得ることが分かった。

3.7 偶数次高調波のカスケード的発生過程に関する解析と議論

図3.24ではGaAs(011)面とGaSeのc軸直交面において、反射配置と透過配置で測定した高調波スペクトルを比較した。結晶面の反転対称性の破れにより偶数次高調波が発生する。その結果、どちらのサンプルも反射配置では偶数次が奇数次と比べて強度が全体的に低い一方、透過配置では左右の奇数次と強度が並ぶ程度になっている。類似した先行研究としてGaSeから2倍波発生は、サンプルが厚い方が(厚さの2乗に比例せずに)劇的に2倍波強度が高くなることが報告されている[101, 102]。またGaSeのバンドギャップ(2.0 eV)以下の高次高調波発生の半導体ブロッホ方程式による理論計算では、偶数次は奇数次の5桁落ち以下の強度であることが示されている[103]。

原因として理論計算ではGaSe結晶の数原子層あたりの高次高調波を求めている一方で、実験ではバルクサンプルを用いているため伝搬効果に関与していると考えられる。反転対称性が欠如している系では最低次の非線形感受率である $\chi^{(2)}$ が存在するので、物質中を伝搬する基本波や高調波の相互作用が起きやすい。そこで図3.25(b)に示すような、偶数次高調波、隣り合う奇数次高調波、基本波のカスケード的な3光混合過程が要因だと考えた。そのために以下の結合

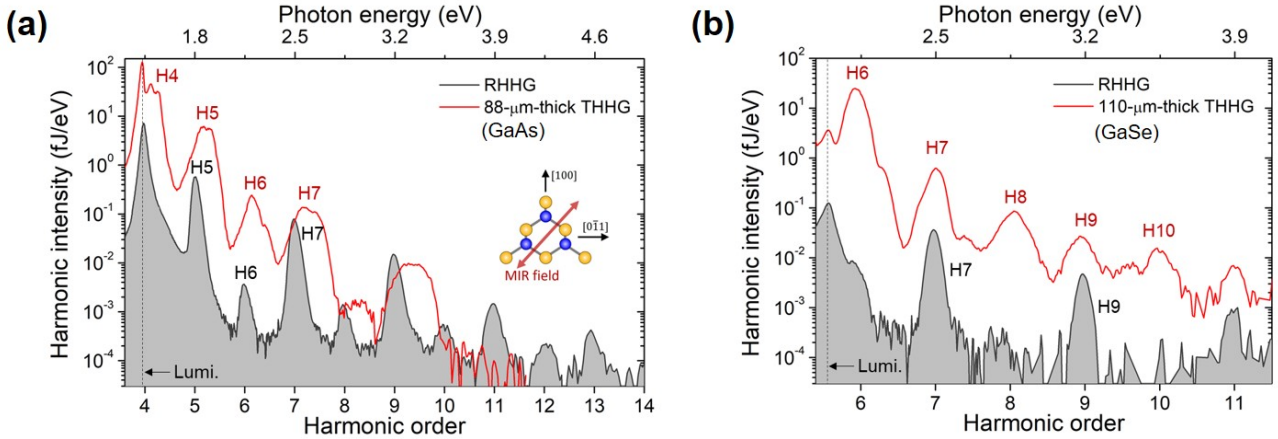


図 3.24 反射配置 (グレー) と透過配置 (赤線) における偶数次高調波の比較。点線 (Lumi.) は発光スペクトル成分を表す。(a) 88 μm 厚の GaAs (011) 面、及び (b) 110 μm 厚の GaSe の c 軸直交面における高次高調波スペクトル。励起強度はそれぞれ $570 \text{ GW}/\text{cm}^2$ (GaAs 内部で $9.7 \text{ MV}/\text{cm}$)、 $430 \text{ GW}/\text{cm}^2$ (GaSe 内部で $9.6 \text{ MV}/\text{cm}$) とした。GaSe の結晶方位は全ての高調波の偏光が平行となる方位とした。

波方程式を用いて伝搬による定量的な評価を試みた [3]。

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} A_{2N-1}(z) \\ A_{2N}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_{2N-1}/2 & iK_{2N-1} \\ iK_{2N} & -\alpha_{2N}/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{2N-1}(z) \\ A_{2N}(z) \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

A_{2N-1}, A_{2N} は隣り合う奇数次および偶数次の高調波の電場振幅、 $\alpha_{2N-1}, \alpha_{2N}$ は各高調波に対する線形吸収係数である。 K_{2N-1}, K_{2N} は基本波との 3 光波混合過程による実効的に生じる非線形分極に対する比例係数であり、以下の表式で書かれる。

$$K_{2N-1} = \frac{\omega_{2N-1}^2 \chi_{\text{eff}}^{(2)}}{c^2 k_{2N-1}} A_1^* e^{-i\Delta k z}, \quad K_{2N} = \frac{\omega_{2N}^2 \chi_{\text{eff}}^{(2)}}{c^2 k_{2N}} A_1 e^{i\Delta k z}. \quad (3.12)$$

A_1 は基本波の電場振幅、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ は実効的な 2 次非線形感受率、 k_1, k_{2N-1}, k_{2N} は基本波および各高調波の物質中における波数、 $\Delta k = k_1 + k_{2N-1} - k_{2N}$ は位相不整合を表す。GaAs および GaSe のバンドギャップ以上の高調波を対象としているので、線形吸収によって伝搬のスケールは十分短い状況を想定し (10 μm 以下程度)、位相不整合の寄与は小さく ($\Delta k = 0$)、基本波の減衰も無視できると仮定する ($A_1(z) = A_1(0)$)。また反射配置での実験結果を参照して、初期値では偶数次は奇数次と比べて十分小さいとする ($A_{2N-1}(0) \gg A_{2N}(0) = 0$)。本モデルは $(2N-1)$ 次高調波の $\chi^{(2N-1)}$ 等による発生過程を含めていないため、厳密には線形吸収による飽和強度を初期値 $A_{2N-1}(0)$ とおいていることに注意する。上記の仮定から式 3.11 中の行列要素は定数なので、対角化により以下のような解が求まる。

$$\begin{pmatrix} A_{2N-1}(z) \\ A_{2N}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & (-\alpha_{2N-1} + \alpha_{2N})/4g \\ 0 & iK_{2N}/g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos gz \\ \sin gz \end{pmatrix} A_{2N-1}(0) e^{-(\alpha_{2N-1} + \alpha_{2N})z/4}. \quad (3.13)$$

g は基本波との非線形相互作用による増幅係数を表し、以下の関数形となる。

$$g = \sqrt{K_{2N-1}K_{2N} - \left(\frac{-\alpha_{2N-1} + \alpha_{2N}}{4} \right)^2}. \quad (3.14)$$

以上の解析式を用いて、GaAs における基本波、5 次高調波、6 次高調波と、GaSe における基本波、7 次高調波、8 次高調波の $\chi^{(2)}$ 混合過程による伝搬過程を上記の解析式に基づいて計算した。計算に必要な物理定数は全て文献値を用い、GaAs における 5 次、6 次高調波 (1.75 eV、2.1 eV) は $\alpha_5 = 2 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\alpha_6 = 4 \mu\text{m}^{-1}$ であり [89]、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ は基本波長 2.1 μm に対する 2 倍波発生では 350 pm/V であると評価されている [104]。また、GaSe の c 軸直交面におけるバンドギャップ以上の 7 次、8 次高調波 (2.45 eV、2.7 eV) は $\alpha_7 = 0.3 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\alpha_8 = 0.6 \mu\text{m}^{-1}$ であり [5]、 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ は基

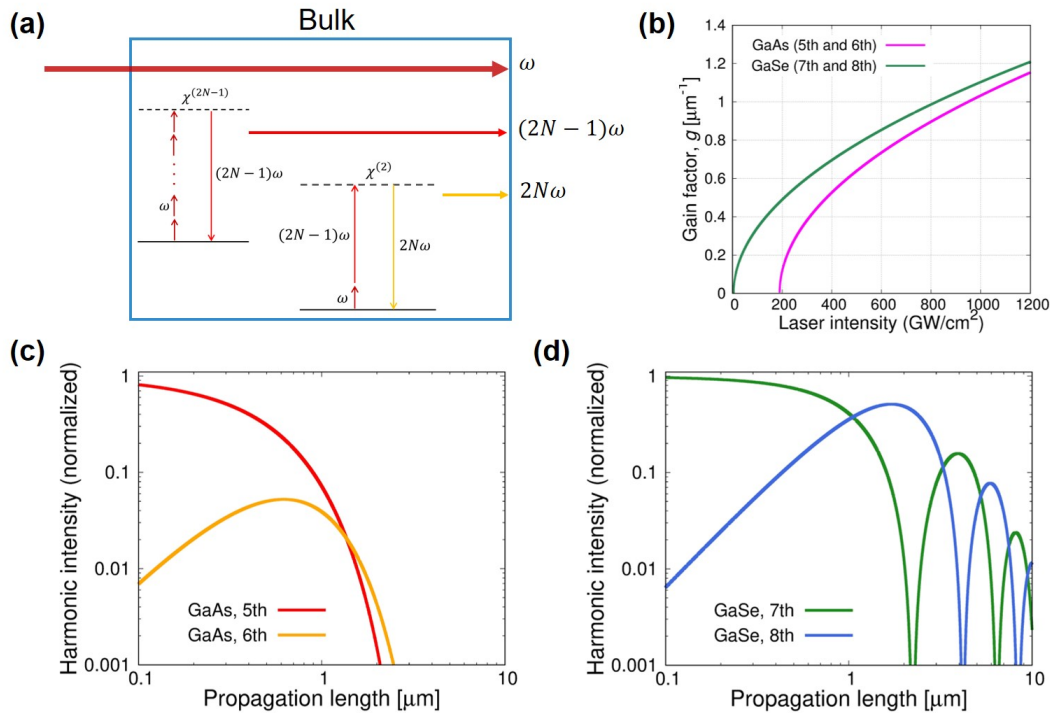


図 3.25 (a) 2 次の非線形伝搬効果による偶数次のカスケード的発生過程の模式図。(b) GaAs における 5 次と 6 次高調波の $\chi^{(2)}$ 混合過程、及び GaSe における 7 次と 8 次高調波の $\chi^{(2)}$ 混合過程における増幅係数の励起電場強度依存性。(c) $\chi^{(2)}$ 混合過程による GaAs における 5 次と 6 次高調波強度、(d) GaSe における 7 次と 8 次高調波の伝搬距離依存性の計算結果。基本波の電場振幅は $10 \text{ MV}/\text{cm}$ (GaAs において $600 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 、GaSe において $460 \text{ GW}/\text{cm}^2$) に定めた。

本波長 $1.6 \mu\text{m}$ に対する 2 倍発生では $170 \text{ pm}/\text{V}$ であると評価されている [105]。以上に加えて屈折率の文献値を計算に用い、非線形感受率の分散は無視した。まず図 3.25(b) に示す増幅係数 g の励起強度依存性の計算結果を見ると、高調波発生典型的な励起強度である数 $100 \text{ GW}/\text{cm}^2$ において、 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 前後の値を取ることが分かった。この値は GaAs におけるバンドギャップ直上の吸収係数と比べても、非常に高い増幅率である。そのため、吸収長により相互作用長が制限されるバンドギャップ以上の高調波に対しても、 $\chi^{(2)}$ 混合過程は無視できないと考えられる。

図 3.25(c) に示す式 3.13 に従う各高調波の伝搬による計算の結果、GaAs の 6 次高調波は $1 \mu\text{m}$ 以内の伝搬によって、隣り合う 5 次高調波強度の $1/30$ 程度まで増幅されることが分かった。一方で奇数次の 5 次は線形吸収によって一様に減衰し続け、 $\chi^{(2)}$ 混合過程による利得は得られないことが分かった。解析的に評価した最大 $1/30$ の強度比は、実験結果の図 3.24(a) の透過配置 (赤線) における 5 次と 6 次高調波の強度比とオーダーとしてよく合っている。以上の解析結果と実験との比較から、厚さ $1 \mu\text{m}$ 以上のサンプルを用いた透過配置では、5 次高調波は $\chi^{(2)}$ 混合過程に左右されず、裏面近傍において $\chi^{(5)}$ 等による発生した光電場が主に観測されていると考えられる。一方で 6 次高調波は $\chi^{(6)}$ ではなく、裏面近傍における $1 \mu\text{m}$ 以内の $\chi^{(2)}$ 混合過程による非線形伝搬によって 5 次高調波の $1/30$ 程度に成長した光電場が主に観測されていると考えられる。また図 3.24(a) の反射配置の実験結果では、6 次高調波は 5 次高調波の $1/200$ 程度である。この実験結果を図 3.25(c) に基づいたカスケード過程の相互作用長を評価すると、5 次と 6 次高調波に対して 100 nm 以内であることを示している。図 3.25(d) に示す GaSe の場合も同様に偶数次に限り、増幅過程が観測された。GaSe の場合は比較的吸収長が長いため、8 次高調波が 7 次高調波の $1/2$ 程度まで大きな増幅がなされ、7 次高調波との周期的なエネルギー交換による振動構造も見られる。図 3.24(a)(b) の透過配置の実験結果を比較して、GaAs より GaSe の方が偶数次が奇数次と近いのは、吸収長の違いに起因するものだと考えられる。

最後にカスケード過程のスケールを評価するために、高調波間における吸収係数の差や屈折率の差は十分小さいと近

似し ($-\alpha_{2N-1} + \alpha_{2N} \ll g$, $K_{2N-1} \simeq K_{2N}$)、式 3.13 の近似解を求める。すると奇数次に対する偶数次高調波の強度比は以下の右式に従って増えていくこと分かる。

$$\left| \frac{A_{2N}(z)}{A_{2N-1}(0)} \right|^2 = \sin^2 gz \cdot \exp(-\alpha_{2N} z) \quad (3.15)$$

本式は 2 次非線形光学過程による増幅係数と吸収係数の比 g/α_{2N} が 1 を超える程度であれば、カスケード過程により発生する偶数次が無視できなくなることを意味する。逆にバンドギャップを大きく超える高調波であれば、吸収長が短いためにカスケード過程は起こりづらくなると評価できる。

3.8 結論

固体の高次高調波発生における伝搬効果の影響を解明するために、様々な厚みのサンプルからの高調波発生や透過および反射配置で高調波発生を行い、比較検証を行った。GaSe や GaAs サンプルからの高調波発生において、高調波スペクトルや結晶方位角依存性がサンプルでの伝搬効果に左右されることが分かった。また GaSe サンプルでは高調波の偏光回転のプロファイル、GaAs サンプルでは反射配置での測定も行い、これらの結果も伝搬効果の影響を示していた。この伝搬効果の正体は、GaAs サンプルを透過した基本波のプロファイル測定の結果から、基本波の自己位相変調だけでなく [86]、サンプル中を伝搬する際非線形吸収や非線形複屈折による変形によるものと定性的に説明できた。これは摂動論を用いた単純な解析から、基本波に与えられる非線形伝搬効果が微小なものであっても、摂動論なスケールリング則に従って発生する高調波にとっては有意となり得るためである。以上から高調波分光によってバルクサンプル中の極端非線形現象を追う上で、 μm オーダーの厚みであっても十分薄いとは言えず、ほとんど基本波の伝搬していない表面近傍からの反射高調波発生を採用すべきである。一方で低次の非線形光学効果を測定する上では、高次高調波は基本波を調べるよりも高感度であり、例えば 3 次の非線形感受率の測定によく用いられる Z-scan 法に代わる手法として期待される。

第 4 章

まとめと展望

本研究では、波長 $3.5 \mu\text{m}$, 120 fs, 最大 $149 \mu\text{J}$ の高強度中赤外フェムト秒パルス光源^{*1}およびプローブ光製作のための 790 nm , 70 fs, 最大 5.5 mJ のチタンサイファイア励起光源^{*1}から出発し、数サイクルパルス幅に至るパルス圧縮法の開発、サブサイクル時間幅の可視プローブ光発生、及びこれらの極短パルス光源をベースとするポンプ・プローブ分光系の開発を行った。またバルクサンプル中での伝搬効果に着目した高次高調波の発生過程を調べた。

章 2.1 では、中赤外光源の固体プレートを用いたパルス圧縮の実験と解析、および出力光の時間プロファイル、スペクトル、出力効率、CEP 安定性といった詳細な評価を行った。そして最適化の結果、YAG 結晶と Si 結晶プレートを同時に活用したマルチプレート法によってサブ 2 サイクルの極短中赤外パルス (21 fs , $45 \mu\text{J}$, $3.5 \mu\text{m}$, 300 Hz) を得ることに成功した。また CEP 安定性も 3 時間程度保たれていることを実験に確認することができた。得られたパルス圧縮比やパルス幅は、2017 年頃から実現され始めている中空ファイバー法による高強度中赤外パルス圧縮に並ぶものであり、さらに非線形伝搬シミュレーションによりシングルサイクルに至るパルス圧縮を行える可能性を示した。本マルチプレート法は中赤外領域におけるパルス圧縮法に新たな選択肢を投じるものである。

今後は得られた数サイクルパルス幅を活かし、高調波発生に限らない固体の強電場過程の研究に繋げることが重要と考えている。例えば中赤外領域にバンドギャップが存在する黒リンといった半金属を共鳴的に強励起することで、ラビ振動などの共鳴的キャリアダイナミクスを探ることが挙げられる。特に数サイクルパルス幅であればキャリアエンベロープ位相に依存した現象を探ることで、時間的ダイナミクスに関する知見も得られると考えられる。そして GaAs などの近赤外にバンドギャップのある物質系と比較することで、半導体から金属に至る物質系の電場応答の違いと共通点を、実験的に解明していけるのではないかと考えている。

章 2.2 では、サブサイクル分光測定系を確立するためのプローブ光開発と電気光学サンプリングによる中赤外波形検出および最適化を行った。プローブ光製作では、チタンサイファイア励起光源の出力の一部の Kr 封入高圧ガスセル中フィラメンテーションによって 5 fs の可視プローブ光を実験的に得ることができた。電気光学サンプリングでは、得られる電気光学信号を解析的に検証し、事前に電気光学結晶や光学フィルターを最適化することによって、サブ 2 サイクル極短中赤外パルスの波形検出に成功した。波長 $10 \mu\text{m}$ 帯やさらに長波長側でのサブサイクル分光が現状主流である一方、波長 $3 - 4 \mu\text{m}$ の本光源でサブサイクル分光測定の原理実証を行えたことは、短い周期とパルス幅を活かして鮮明にコヒーレントな超高速現象を捉えられると考えられる。

時間領域において強電場下における固体中のキャリアダイナミクスを探れるようになったことは、固体高調波発生の起源に迫る重要な手法になると考えられる。これまでに固体高調波が結晶構造の対称性を反映することが明らかになっているが、他にどのような物性が高調波発生に関連しているかについて仮説が多い。例えば近年、固体高調波は次数間の位相差が非常に小さいことが実験的に示唆されている。これはガス相における高次高調波のアトチャープに対応する物理量である。3 ステップモデルの解釈では、アトチャープは電場による電子輸送の結果として生じる物理量であり、

^{*1} 同光源は東京大学物性研究所金井輝人博士、Lu Faming 博士によって開発されたものを用いた

電子輸送を反映した高次高調波が発生している証拠でもある。そこで固体中における電子輸送に着目してサブサイクルの時間分解分光を実践することにより、輸送現象の有無や、固体高調波にあまりチャープが生じない原因を探っていけると考えられる。他に、中赤外領域は固体中の格子振動（フォノン）や分子の指紋領域に対応する帯域であり、線形および非線形な格子振動や分子振動のダイナミクスの研究にも結び付けられると考えられる。

3章では、GaSe 結晶や GaAs 結晶の高次高調波発生における厚みの影響を調べ、伝搬効果の詳細を明らかにした。実験では高次高調波スペクトル、結晶方位角依存性、高調波の偏光状態といったプロファイルを比較し、さらに透過高調波を反射高調波の比較も行った。さらに励起電場である基本波がサンプル中を伝搬する際に、自己位相変調、非線形吸収、非線形複屈折の2次や3次程度の非線形光学効果によって大きく変化していることが分かった。そして高次高調波の結晶方位角依存性の厚みに対する依存性は、基本波の異方的な変形を考慮し、摂動論的高調波発生を想定すると定性的に説明できることが分かった。

3章の成果はバルクサンプルにおける高次高調波発生の研究において、非常に薄いサンプルを用いる重要性や、反射配置を用いた高調波発生の有用性を指し示したことである。今後、固体高調波の分光によってその微視的起源に関する理解へと繋げるためには、伝搬効果の影響を十分無視できる薄いサンプルまたは反射配置を用いて高次高調波の実験を行い、固体の電子構造と光電場との相互作用を取り入れたシュレディンガー方程式の解析などの理論との比較研究を行うことが重要と考えている。

付録 1 結晶対称性を反映した高次高調波発生 の摂動論的解釈

ここでは高次の非線形テンソルによって非線形分極を記述することで、結晶中の高次高調波発生における結晶対称性の役割を議論する。3次元系における摂動論では非線形分極は次のようなテンソル和で表される [106]。

$$P_i = P_{0i} + \varepsilon_0(\chi_{ij}^{(1)}E_j + \chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k + \chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l + \chi_{ijklm}^{(4)}E_jE_kE_lE_m + \chi_{ijklmn}^{(5)}E_jE_kE_lE_mE_n + \dots) \quad (4.1)$$

ただし本式に限り + はテンソルの和を意味している。次に和周波発生といった異なる光子エネルギーを持つ電場同士の混合過程やカスケード過程は対象とせず、基本波電場の重複によって作られる非線形分極のみを考え、式 4.1 の括弧内第 n 項に対応する n 次分極 $P_i^{(n)}$ の寄与を考える。実際には i, j, k, \dots には x, y, z の 3 つの引数しか含まれていないので、含まれる x, y, z の数の組み合わせの総数を $N = {}_3H_n$ 、各組み合わせ $p(x \cdots x, y \cdots y, z \cdots z)$ でのテンソル係数の平均値を d_{ip} として

$$\begin{pmatrix} P_x^{(n)} \\ P_y^{(n)} \\ P_z^{(n)} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & \cdots & d_{1N} \\ d_{21} & \cdots & d_{2N} \\ d_{31} & \cdots & d_{3N} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} E_x^n \\ E_y^n \\ E_z^n \\ nE_yE_z^{n-1} \\ \vdots \\ n(n-1)E_x^{n-2}E_yE_z \\ nE_x^{n-1}E_y \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

とかける。

直線偏光

結晶が均一な媒質で z 軸に対して鏡映対称性を持ち、結晶中を z 軸に直線偏光の電場が直進するような座標系を考える。またカイラリティがなく、 xz 面が鏡映面となるように結晶を固定する (大抵の場合、最も近い原子同士が並ぶ方向である)。単一周波数の AC 電場を想定し、 xy 平面内で ϕ の角度で偏光が傾いているとする。

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} (\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} + c.c.), \quad \mathbf{E}_0 = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

この電場を代入した式 4.2 の xy 平面に対する鏡映操作から z 方向には分極は生じないことがすぐに分かる ($P_z = 0$)。次に xy 平面内で電場に平行な ϕ 方向の分極 P_{\parallel} と垂直な分極 P_{\perp} を考える。式 4.2 に代入した際の n 次の高調波成分

$e^{\pm in\omega t}$ を持つ分極は次のようにかける。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(n)} \\ P_{\perp}^{(n)} \end{pmatrix}_{n\omega} &= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_x^{(n)} \\ P_y^{(n)} \end{pmatrix} \\ &= \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{11} & \cdots & d_{1N} \\ d_{21} & \cdots & d_{2N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^n \\ E_y^n \\ nE_x E_y^{n-1} \\ \vdots \\ nE_x^{n-1} E_y \end{pmatrix} e^{in\omega t} + c.c. \end{aligned} \quad (4.4)$$

ただしここでの N は x, y の組み合わせの総数 $N = {}_2H_n$ とする。特に ϕ に対して項の整理を行った場合、式 4.4 は回転操作の項を入れた $(n+1)$ 個の $\cos \phi$ もしくは $\sin \phi$ の積の足し合わせとなるので、次のように整理できる。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(n)} \\ P_{\perp}^{(n)} \end{pmatrix}_{n\omega} &= \varepsilon_0 E_0^n e^{in\omega t} \sum_{k=0}^{n+1} \begin{pmatrix} d_{\parallel,k} \cos^k \phi \cdot \sin^{n+1-k} \phi \\ d_{\perp,k} \cos^k \phi \cdot \sin^{n+1-k} \phi \end{pmatrix} + c.c. \\ &= \varepsilon_0 E_0^n e^{in\omega t} \sum_{k=0}^{n+1} \begin{pmatrix} A_k \cos k\phi + A'_k \sin k\phi \\ B_k \sin k\phi + B'_k \cos k\phi \end{pmatrix} + c.c. \end{aligned} \quad (4.5)$$

$d_{\parallel,k}, d_{\perp,k}$ は各項に対応するテンソル係数の和であるが、具体的な表式は省く。第 2 式は第 1 式の ϕ に対するフーリエ変換を行った。特に、 $(n+1)$ 個の三角関数の積のフーリエ変換なので最も高次のフーリエ成分は $\cos(n+1)\phi$ もしくは $\sin(n+1)\phi$ であることに注意する。

最後に、式 4.5 に対して対称操作により残る項を考える。まず xz 面が鏡映面とする仮定から、

$$\begin{aligned} P_{\parallel}^{(n)}(\phi) &= P_{\parallel}^{(n)}(-\phi) \Rightarrow A'_k = 0, \\ P_{\perp}^{(n)}(\phi) &= -P_{\perp}^{(n)}(-\phi) \Rightarrow B'_k = 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

を満たす必要がある。垂直成分に -1 の補正があるのは、相対座標系における \parallel 軸から \perp 軸への回り方 (外積 $\mathbf{e}_{\parallel} \times \mathbf{e}_{\perp}$) は、鏡映対称操作によって反転するためである。

さらに結晶が M 回対称性を持つ時、対称操作から $k = 0, M, 2M, 3M, \dots$ といった M の倍数以外は残らない。この n 次の非線形性に対して k は高々 $(n+1)$ であることから、結晶対称性によって $(M-1)$ 次以下の係数は大きく削ることができる。

加えて十分長い時間幅で見れば空間反転対称性を持つ AC 電場を扱っているので、空間反転操作を加えることもできる (反転対称性のある系から偶数次が出ないことと同等である)。

$$\begin{aligned} P_{\parallel}^{(n)}(\phi, -E) &= P_{\parallel}^{(n)}(\phi + \pi, E) \Rightarrow \text{if } (-1)^{n+k} = 1, \text{ then } A_k = 0. \\ P_{\perp}^{(n)}(\phi, -E) &= P_{\perp}^{(n)}(\phi + \pi, E) \Rightarrow \text{if } (-1)^{n+k} = 1, \text{ then } B_k = 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

が得られる。空間反転操作では回転の向きは変わらないので、ここでは垂直成分に -1 の補正はない。 n が偶数次か奇数次かで k が奇数または偶数の成分を消すことができる。例えば $(n, k) = (0, 0)$ の場合は許容されないが、もし許容されるとすると、誘電分極が一旦できるとその後電場がなくなっても定常的な分極が存在するような強誘電性を持つ物質応答になり、前提とする系の対称性が崩れる。

3 回対称な結晶構造の場合、 $n = 2, 4, 6$ に対して 6 以下の 3 の倍数の中で $k = 3$ のみ許容されるので

$$\begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(n)} \\ P_{\perp}^{(n)} \end{pmatrix}_{n\omega} = \varepsilon_0 E_0^n e^{in\omega t} \begin{pmatrix} A^{(n)} \cos 3\phi \\ B^{(n)} \sin 3\phi \end{pmatrix} + c.c. \quad (4.8)$$

とかける。奇数次の $n = 3$ に対しては、

$$\begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(3)} \\ P_{\perp}^{(3)} \end{pmatrix}_{3\omega} = \varepsilon_0 E_0^3 e^{i3\omega t} \begin{pmatrix} A^{(3)} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

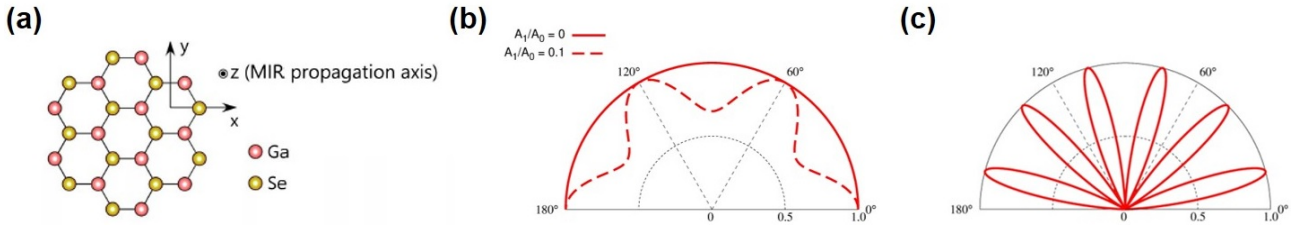


図 4.1 3 回対称系 (a) における 5 次非線形分極の (b) 平行成分 $|P_{\parallel}^{(5)}(\phi)|^2$ および (c) 垂直成分 $|P_{\perp}^{(5)}(\phi)|^2$ の方位角依存性。

となり、摂動論的な 3 次高調波発生は結晶方位角依存性を持たないことがわかる。 $n = 5, 7, 9$ に対しては 10 以下の 3 の倍数かつ偶数の k のみ許容されるので

$$\begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(n)} \\ P_{\perp}^{(n)} \end{pmatrix}_{n\omega} = \varepsilon_0 E_0^n e^{in\omega t} \begin{pmatrix} A_0^{(n)} + A_1^{(n)} \cos 6\phi \\ B^{(n)} \sin 6\phi \end{pmatrix} + c.c. \quad (4.10)$$

となり、9 次といった高次高調波発生に関して摂動論的な領域においては、結晶方位角依存性は単純な表式で表せることが分かる。 $n = 5, 7, 9$ に共通する高調波強度の方位角依存性を図 4.1 に示した。

円偏光

円偏光電場に対する非線形テンソルの導入はすでに先行研究 [107] やフロッケ理論に基づいた量子論的な扱い [108, 109] もあるので、ここでは 3 回対称性を想定した円偏光の非線形分極を求める。 xy 平面で反時計回りの円偏光 AC 電場は次のように記述できる。

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} (\mathbf{E}_0(t) + c.c.), \quad \mathbf{E}_0 = E_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t + \psi) \\ \sin(\omega t + \psi) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.11)$$

電場の位相も ψ に押し込んでいるので、 $+c.c.$ や $1/2$ は今回は不要なファクターであるが直線偏光の表式との類似として入れている。直線偏光によって作られる非線形分極 4.5 に $\omega = 0$ 、 $\phi = \omega t + \psi$ と置き換えて計算すれば円偏光が作る非線形分極が求まる。3 回対称系の場合、十分高次までの非線形感受率を合わせると次のように整理できる。

$$\begin{pmatrix} P_{\parallel}^{(n)}(t) \\ P_{\perp}^{(n)}(t) \end{pmatrix} = 2\varepsilon_0 E_0^n \sum_{k=0}^{n+1} \begin{pmatrix} A_k \cos 3k(\omega t + \psi) \\ B_k \sin 3k(\omega t + \psi) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

ただし、これは電場の方向に追従して回転する座標系で見た分極であることに注意する。式 4.4 の逆操作を行い、 $(\omega t + \psi)$ だけ座標系を回転させたものが固定された xy 座標系なので

$$\begin{pmatrix} P_x^{(n)}(t) \\ P_y^{(n)}(t) \end{pmatrix} = \varepsilon_0 E_0^n \sum_{k=0}^{n+1} (A_k - B_k) \begin{pmatrix} \cos(3k-1)(\omega t + \psi) \\ -\sin(3k-1)(\omega t + \psi) \end{pmatrix} \\ + \sum_{k=0}^{n+1} (A_k + B_k) \begin{pmatrix} \cos(3k+1)(\omega t + \psi) \\ \sin(3k+1)(\omega t + \psi) \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

とかける。この表式からどの次数の非線形分極によっても、生じうる高調波成分は $3k-1$ もしくは $3k+1$ ($2, 4, 5, 7, 8, 10, \dots$) となる。同様の計算から、 M 回対称性系を円偏光で励起した場合には (M の倍数 ± 1) 次の高調波しか発生しないという選択則が帰結される。この円偏光選択則は実験的にも、図 4.2 に示すように GaSe 結晶からの高次高調波発生において確認することができた [110]。

最後に、逆に結晶対称性を反映しない高調波発生が起こり得るかについて、円偏光選択則の破れという観点で議論する。本章や先行研究における摂動論な導出 [107] や、またフロッケ理論に基づいた量子論的な導出 [108, 109] も、非摂

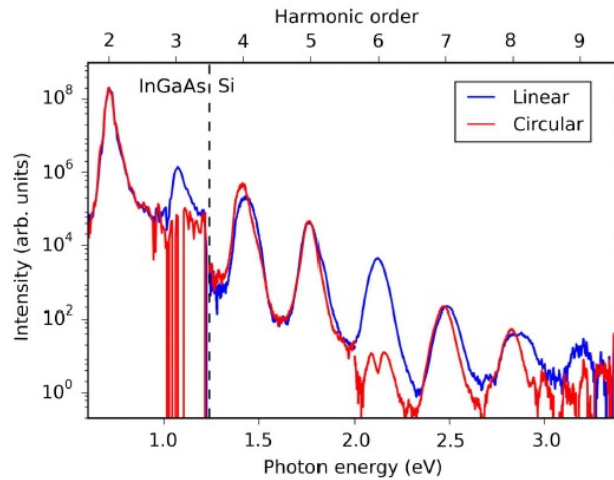


図 4.2 3 回対称な系での GaSe 結晶における直線偏光と円偏光高次高調波発生と比較。3 の倍数次の高調波だけは円偏光励起 (赤線) で大きく減衰する。(共著論文 [110] より再掲載)

動論な強度領域において普遍的に成り立つものとは限らない。例えば最も極端な例では、電場を強くし続けると物質は必ず破壊され、対称性は崩されてしまうと考えられる。またレーザー電場によって結晶中のバンド構造や電子波束が劇的に揺さぶられ、電子ダイナミクスが AC 電場の 1 周期毎に反復すると見なせない強度領域では、基底状態の結晶対称性に基づいた議論が破綻することが想定される。例えば最も単純な 2 準位系モデルにおける高次高調波発生でさえ、1 周期ごとの電子励起 (主にラビ振動) が非常に大きくなると、系の反転対称性により許容されないはずの偶数次高調波が発生し得ることが示されている [111]。これは強い AC 電場が照射されている状況では、系の対称性が電場の方向に大きく崩されるためだと考えられる。円偏光励起についても検証し、仮に空間的に 6 回対称な 2 準位系を持つ分子が 60 度周期に並んでいるモデルを解析したところ、図 4.3 に示すように励起強度によっては選択則は通用しなくなることが分かった。

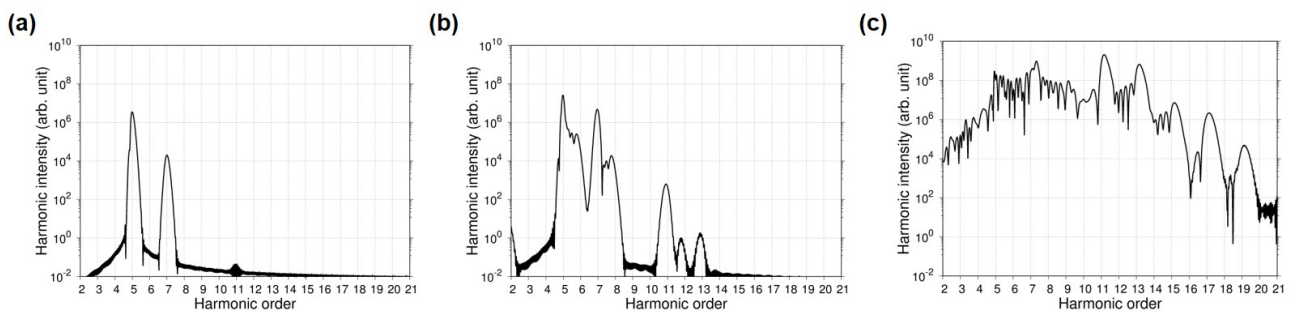


図 4.3 文献 [111] の 2 準位モデルを 6 回対称な系で計算した円偏光励起の高次高調波。電場は 5 サイクルのガウシアン包絡線パルス、バンドギャップは基本波の 5 倍に設定した。(a) Ω_R/ω_0 (max.) = 1.2。選択則通りの $(6 \times n \pm 1)$ 次のピークが見えている。(b) Ω_R/ω_0 (max.) = 2.4。許容されない $(6 \times n)$ 次の近くにスペクトルピークが現れる。(c) Ω_R/ω_0 (max.) = 6。プラトール構造に近い広帯域なスペクトル成分や選択則に依存しない 15 次などの高調波が現れる。ただし $\Omega_R = dE_0/\hbar$ は電場振幅に比例するラビ振動数を表す。

参考文献

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [2] S. Ghimire *et al.*, *Nat. Phys.* **7**, 138 (2011).
- [3] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, Third Edition*, 3rd ed. (Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2008).
- [4] N. Nemoto, T. Higuchi, N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami, *Opt. Express* **22**, 17915 (2014).
- [5] N. Ferneliuss, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **28**, 275 (1994).
- [6] R. DeSalvo, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland, *Opt. Lett.* **18**, 194 (1993).
- [7] W. C. Hurlbut and Y.-S. Lee, *Opt. Lett.* **32**, 668 (2007).
- [8] N. Minkovski, G. I. Petrov, S. M. Saltiel, O. Albert, and J. Etchepare, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 1659 (2004).
- [9] K. Tamura, H. A. Haus, and E. P. Ippen, *Electron. Lett.* **28**, 2226 (1992).
- [10] W. A. Schroeder *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 401 (1995).
- [11] A. Jullien *et al.*, *Opt. Lett.* **30**, 920 (2005).
- [12] A. Couairon and A. Mysyrowicz, *Phys. Rep.* **441**, 47 (2007).
- [13] M. Durand *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 115003 (2013).
- [14] M. Bradler, P. Baum, and E. Riedle, *Appl. Phys. B* **97**, 561 (2009).
- [15] G. Fibich and A. L. Gaeta, *Opt. Lett.* **25**, 335 (2000).
- [16] P. Panagiotopoulos, P. Whalen, M. Kolesik, and J. V. Moloney, *Nat. Photon.* **9**, 543 (2015).
- [17] A. V. Mitrofanov *et al.*, *Scientific Reports* **5**, 8368 (2015).
- [18] L. V. Keldysh, *JETP* **20**, 1307 (1965).
- [19] M. J. Nandor, M. A. Walker, L. D. Van Woerkom, and H. G. Muller, *Phys. Rev. A* **60**, R1771 (1999).
- [20] G. Tsilimis, C. Benesch, J. Kutzner, and H. Zacharias, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 246 (2003).
- [21] J. Eberly, J. Javanainen, and K. Rzazewski, *Physics Reports* **204**, 331 (1991).
- [22] A. Duličić, *Phys. Rev. A* **35**, 1673 (1987).
- [23] T. Tamaya and T. Kato, *Phys. Rev. B* **100**, 081203 (2019).
- [24] K. Midorikawa, *Nat. Photon.* **5**, 640 (2011).
- [25] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [26] C. Schmidt *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, 2890 (2018).
- [27] S. Ghimire and D. A. Reis, *Nat. Phys.* **15**, 10 (2019).
- [28] J. V. Vehten, R. Tsu, F. Saris, and D. Hoonhout, *Phys. Lett.* **74A**, 422 (1979).
- [29] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, *Applied Physics A* **74**, 19 (2002).
- [30] M. Baudisch, M. Hemmer, H. Pires, and J. Biegert, *Opt. Lett.* **39**, 5802 (2014).
- [31] G. Fan *et al.*, *Optica* **3**, 1308 (2016).
- [32] U. Elu *et al.*, *Optica* **4**, 1024 (2017).
- [33] P. Wang *et al.*, *Opt. Lett.* **43**, 2197 (2018).

- [34] N. Bigler *et al.*, Opt. Express **26**, 26750 (2018).
- [35] J. Pupeikis *et al.*, arXiv (2019), 1910.03236.
- [36] F. Lu *et al.*, Opt. Lett. **43**, 2720 (2018).
- [37] R. Trebino *et al.*, Review of Scientific Instruments **68**, 3277 (1997).
- [38] S. Witte and K. S. E. Eikema, IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electron. **18**, 296 (2012).
- [39] J. C. Travers, T. F. Grigorova, C. Brahms, and F. Belli, Nat. Photon. **13**, 547 (2019).
- [40] C. Hauri *et al.*, Applied Physics B **79**, 673 (2004).
- [41] C.-H. Lu *et al.*, Optica **1**, 400 (2014).
- [42] M. Nisoli, S. De Silvestri, and O. Svelto, Applied Physics Letters **68**, 2793 (1996).
- [43] L. Gallmann *et al.*, Applied Physics B **86**, 561 (2007).
- [44] A. Guandalini *et al.*, J. Phys. B **39**, S257 (2006).
- [45] A. Zaïr *et al.*, Opt. Express **15**, 5394 (2007).
- [46] M. Seidel, G. Arisholm, J. Brons, V. Pervak, and O. Pronin, Opt. Express **24**, 9412 (2016).
- [47] J. Schulte, T. Sartorius, J. Weitenberg, A. Vernaleken, and P. Russbuedt, Opt. Lett. **41**, 4511 (2016).
- [48] J. Weitenberg, T. Saule, J. Schulte, and P. Russbuedt, IEEE J. Quantum Electron. **53**, 1 (2017).
- [49] S. I. Hwang *et al.*, Scientific Reports **9**, 1613 (2019).
- [50] L. Lavenu *et al.*, Opt. Express **27**, 1958 (2019).
- [51] V. Shumakova *et al.*, Nat. Commun. **7**, 12877 (2016).
- [52] E. A. Stepanov, A. A. Lanin, A. A. Voronin, A. B. Fedotov, and A. M. Zheltikov, Phys. Rev. Lett. **117**, 043901 (2016).
- [53] A. Marcinkevičiūtė *et al.*, Opt. Lett. **44**, 1343 (2019).
- [54] M. Hemmer, M. Baudisch, A. Thai, A. Couairon, and J. Biegert, Opt. Express **21**, 28095 (2013).
- [55] A. Marcinkevičiūtė, N. Garejev, R. Šuminas, G. Tamošauskas, and A. Dubietis, J. Opt. **19**, 105505 (2017).
- [56] A. V. Mitrofanov *et al.*, Optica **4**, 1405 (2017).
- [57] X. Gai *et al.*, Laser Photonics Rev. **7**, 1054 (2013).
- [58] F. De Leonardis, B. Troia, R. Soref, and V. Passaro, Scientific Reports **6**, 32622 (2016).
- [59] S. Ashihara and Y. Kawahara, Opt. Lett. **34**, 3839 (2009).
- [60] W. Królikowski *et al.*, J. Opt. B: Quantum Semiclass. **6**, S288 (2004).
- [61] A. Mysyrowicz, A. Couairon, and U. Keller, New Journal of Physics **10**, 025023 (2008).
- [62] Y.-C. Cheng, C.-H. Lu, Y.-Y. Lin, and A. H. Kung, Opt. Express **24**, 7224 (2016).
- [63] P. Krogen *et al.*, Nat. Photon. **11**, 222 (2017).
- [64] G. P. Agrawal, Nonlinear fiber optics, in *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*, edited by P. L. Christiansen, M. P. Sørensen, and A. C. Scott, pp. 195–211, Berlin, Heidelberg, 2000, Springer Berlin Heidelberg.
- [65] M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, J. Opt. Soc. Am. **72**, 156 (1982).
- [66] R. Budriūnas, D. Kučinskas, and A. Varanavičius, Appl. Phys. B **123**, 212 (2017).
- [67] H. Hirori *et al.*, Nat. Commun. **2**, 594 (2011).
- [68] R. Matsunaga *et al.*, Science **345**, 1145 (2014).
- [69] A. Sell, A. Leitenstorfer, and R. Huber, Opt. Lett. **33**, 2767 (2008).
- [70] A. Grupp *et al.*, J. Opt. **20**, 014005 (2017).
- [71] A. Sell, G. Krauss, R. Scheu, R. Huber, and A. Leitenstorfer, Opt. Express **17**, 1070 (2009).
- [72] M. Emons *et al.*, Opt. Express **18**, 1191 (2010).

-
- [73] G. Krauss *et al.*, Nat. Photon. **4**, 33 (2010).
- [74] K. Kaneshima, K. Takeuchi, N. Ishii, and J. Itatani, High Power Laser Sci. and Eng. **4**, e17 (2016).
- [75] S. Keiber *et al.*, Nat. Photon. **10**, 159 (2016).
- [76] C. Riek *et al.*, Science **350**, 420 (2015).
- [77] G. Gallot and D. Grischkowsky, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1204 (1999).
- [78] F. Bassani and S. Scandolo, Phys. Rev. B **44**, 8446 (1991).
- [79] H. P. Wagner, M. Kühnelt, W. Langbein, and J. M. Hvam, Phys. Rev. B **58**, 10494 (1998).
- [80] G. Tamošauskas, G. Beresnevičius, D. Gadonas, and A. Dubietis, Opt. Mater. Express **8**, 1410 (2018).
- [81] Y. Fu, B. Xue, K. Midorikawa, and E. J. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **112**, 241105 (2018).
- [82] K. Kaneshima, N. Ishii, K. Takeuchi, and J. Itatani, Opt. Express **24**, 8660 (2016).
- [83] T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, Appl. Phys. Express **10**, 122701 (2017).
- [84] Y. Bai *et al.*, Opt. Lett. **43**, 667 (2018).
- [85] S. Ghimire *et al.*, Phys. Rev. A **85**, 043836 (2012).
- [86] G. Vampa and Y. S. You and H. Liu and S. Ghimire and D. A. Reis, Opt. Express **26**, 12210 (2018).
- [87] J. Lu, Y. S. You, D. A. Reis, and S. Ghimire, Emission phase of extreme ultraviolet high harmonics from bulk crystals, in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, p. FM3F.5, Optical Society of America, 2018.
- [88] P. Xia *et al.*, Opt. Express **26**, 29393 (2018).
- [89] H. C. Casey Jr., D. D. Sell, and K. W. Wecht, Journal of Applied Physics **46**, 250 (1975).
- [90] D. D. Sell, H. C. Casey, and K. W. Wecht, Journal of Applied Physics **45**, 2650 (1974).
- [91] S. Han *et al.*, Nat. Commun. **10**, 3272 (2019).
- [92] M. D. Dvorak, W. A. Schroeder, D. R. Andersen, A. L. Smirl, and B. S. Wherrett, IEEE J. of Quantum Electron. **30**, 256 (1994).
- [93] X. Liu, F. O. Ilday, K. Beckwitt, and F. W. Wise, Opt. Lett. **25**, 1394 (2000).
- [94] R. Kopold, W. Becker, M. Kleber, and G. G. Paulus, J. Phys. B **35**, 217 (2002).
- [95] E. S. Toma, P. Antoine, A. de Bohan, and H. G. Muller, J. Phys. B **32**, 5843 (1999).
- [96] S. V. Popruzhenko, P. A. Korneev, S. P. Goreslavski, and W. Becker, Phys. Rev. Lett. **89**, 023001 (2002).
- [97] M. Gertsvolf *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 243001 (2008).
- [98] X. Zhou *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 073902 (2009).
- [99] A.-T. Le, R. R. Lucchese, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **82**, 023814 (2010).
- [100] M. C. Peter and Y. Yu, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, New York, 2010).
- [101] W. Jie *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **54**, 1185 (2015).
- [102] L. Karvonen *et al.*, Scientific Reports **5**, 10334 (2015).
- [103] K. Kaneshima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 243903 (2018).
- [104] M. M. Choy and R. L. Byer, Phys. Rev. B **14**, 1693 (1976).
- [105] K. R. Allakhverdiev, M. Ö. Yetis, S. Özbek, T. K. Baykara, and E. Y. Salaev, Laser Physics **19**, 1092 (2009).
- [106] V. I. Zavelishko, V. A. Martynov, S. M. Saltiel, and V. G. Tunkin, Kvant. Elektron. (Mosc.) **2**, 2541 (1975).
- [107] C. I. Tang and H. Rabin, Phys. Rev. B **3**, 4025 (1971).
- [108] O. E. Alon, V. Averbukh, and N. Moiseyev, Phys. Rev. Lett. **80**, 3743 (1998).
- [109] O. Neufeld, D. Podolsky, and O. Cohen, Nat. Commun. **10**, 405 (2019).
- [110] N. Saito *et al.*, Optica **4**, 1333 (2017).
- [111] T. Tritschler, O. D. Mücke, and M. Wegener, Phys. Rev. A **68**, 033404 (2003).

出版論文

主要共著論文

Faming Lu, Peiyu Xia, Yoshiyuki Matsumoto, Teruto Kanai, Nobuhisa Ishii, and Jiro Itatani, “Generation of sub-two-cycle CEP-stable optical pulses at 3.5 μm from a KTA-based optical parametric amplifier with multiple-plate compression,” *Opt. Lett.* **43**, 2720-2723 (2018).

Peiyu Xia, Changsu Kim, Faming Lu, Teruto Kanai, Hidefumi Akiyama, Jiro Itatani, and Nobuhisa Ishii, “Non-linear propagation effects in high harmonic generation in reflection and transmission from gallium arsenide,” *Opt. Express* **26**, 29393-29400 (2018).

共著論文

Nariyuki Saito, Peiyu Xia, Faming Lu, Teruto Kanai, Jiro Itatani, and Nobuhisa Ishii, “Observation of selection rules for circularly polarized fields in high-harmonic generation from a crystalline solid,” *Optica* **4**, 1333-1336 (2017).

Hideki Hirori, Peiyu Xia, Yasushi Shinohara, Tomohito Otobe, Yasuyuki Sanari, Hirokazu Tahara, Nobuhisa Ishii, Jiro Itatani, Kenichi L. Ishikawa, Tomoko Aharen, Masashi Ozaki, Atsushi Wakamiya, and Yoshihiko Kanemitsu, “High-order harmonic generation from hybrid organic-inorganic perovskite thin films,” *APL Mater.* **7**, 041107 (2019).

共著論文 (投稿中および準備中)

Peiyu Xia, Makoto Kuwata-Gonokami, and Kosuke Yoshioka, “Geometrical analysis of Kerr-lens mode-locking for high-peak-power ultrafast oscillators,” in preparation. arXiv preprint arXiv:1910.02250

Bing Cheng, Natsuki Kanda, Tatsuhiko N. Ikeda, Takuya Matsuda, Peiyu Xia, Timo Schumann, Susanne Stemmer, Jiro Itatani, NP Armitage, and Ryusuke Matsunaga, “Efficient Terahertz Harmonic Generation with Coherent Acceleration of Electrons in the Dirac Semimetal Cd_3As_2 ,” under review. arXiv preprint arXiv:1908.07164

Yasuyuki Sanari, Hideki Hirori, Tomoko Aharen, Hirokazu Tahara, Yasushi Shinohara, Kenichi L. Ishikawa, Tomohito Otobe, Peiyu Xia, Nobuhisa Ishii, Jiro Itatani, Shunsuke A. Sato, and Yoshihiko Kanemitsu, “Role of Nonlinear Virtual Population for High Harmonic Generation in Solids,” under review.

謝辞 (Acknowledgement)

本研究は2017年度に博士後期課程過程への進学を受諾して下さった板谷治郎准教授のご指導の下、多くの方からご指導やご協力を頂きました。修士過程の頃も五神・湯本・吉岡研究室にて光学の研究を志していたので、新しい経験を積みつつ同分野で活動できたことは、技術力をさらに磨き視野を広げる非常に貴重な機会だったと思います。

板谷治郎准教授には、ミーティングでのディスカッションを中心に様々な場でご指導を頂きました。光源開発を中心とした様々な視点からアドバイスや、多くの共同研究の場を与えてくださり、深く感謝申し上げます。石井順久元助教には固体高次高調波の研究において手厚いサポートを頂きました。研究室加入当初から研究テーマを勉強するための論文を教えて頂いたおかげで、円滑に博士課程後期課程の研究に着手することができ、深く感謝申し上げます。金井輝人専門技術職員には、Lu 研究員と長年開発されていたチタンサイファイア励起光源と中赤外光源を使わせていただき、楽しく多彩な実験を経験することができました。またレーザーの故障が相次いだ際は、いつも迅速に対処して下さり、心折れずに研究を続けていく上でとても心強く感じております。ここに改めて心から感謝申し上げます。Faming Lu 元研究員には、半年ほどの時間でしたが一緒に光源開発や高調波発生の実験を行い、基礎的な実験技術を含めて多大な技術と実験経験を学ばせていただきました。上海に異動される直前にも関わらず夜更けまで実験を繰り返し、無事研究成果が論文になったことはとても思い出深いです。ここに改めて深く感謝申し上げます。水野智也特任助教とは、時々共同研究したり、研究生活においてもよく様子を見に来てくださったりして親身に接して下さいました。水野様の人望を通じて色々な方と愉快なお話ができ、深く感謝申し上げます。五十嵐朋子秘書、今野奈穂子技術補助員にはいつも研究生活を影で支えてくださいました。ここに心から感謝させていただきます。同年代である同期の齋藤成之氏、後輩の竹内健悟氏、三戸宏樹氏、楊添淇氏とは元気に研究していく上で賑やかな日々を共に過ごさせていただきました。日々のディスカッションが新たな研究のアイデアにも繋がりました。ここに改めて感謝させていただきます。I would like to thank Mr. Chen Wei-Lin, Ms. Dagar Ritika, and Mr. Das Apurba for having a good time with me on both research and some excursions.

物性研の秋山英文教授、金昌秀研究員には度々共同研究や研究内容の相談をさせて頂き、いつも親身に対応して下さいました。また GaAs 半導体を中心とした光物性の知見のおかげで、固体高調波の共同研究を一段と進めることができました。サンプル製作を依頼させて頂いただけでなく、サンプル作成の技術知識や GaAs の物性等の私の質問をいつも快く対応して下さいました。お忙しい中何度も時間を割いて頂き、深く感謝申し上げます。

物性研の加藤岳生准教授、玉谷研究員にも共同研究や研究内容の相談をさせて頂き、自分では思い付かない様々なアイデアを勉強させていただきました。博士3年になっても既存の理論モデルでは説明のつかない実験データが、別のアプローチで大きく研究が進められたことは、視野を広げることの重要性を再認識させられました。共同研究を通じて光物性の知見も広げることができ、深く感謝申し上げます。

物性研の松永隆佑准教授のご提案で、Bing Cheng 客員研究員と行った共同研究では貴重な経験をさせて頂きました。非平衡なキャリアダイナミクスを鮮明に捉えた実験データが得られるなど、テラヘルツ領域における光物性研究に触れられました。松永隆佑准教授、神田夏輝助教、松田拓也研究員、共同研究者の常次研究室池田達彦助教に深く感謝申し上げます。I would like to thank Mr. Cheng Bing for the collaborative experiments, fruitful discussions, and treating me to dinner many times.

また5年間ALPSリーディング大学を経験させていただき、研究に集中する上でとても多大なサポートを頂きました。スタッフの皆様から心から感謝しております。副指導教員の緑川克美先生には、同じ中赤外光源開発を行っている研究グループからアドバイスを頂けたことは研究する上で励みになりました。改めて心から感謝申し上げます。共同研究者の廣理英基准教授のご紹介の元、京都大学の金光研究室にALPSのインターンさせて頂いたことはとても貴重な経験でした。研究室全体が非常に活発で、光物性研究という視点でレーザー物理を追求している研究者を垣間見ることができました。また低温や強磁場を用いたレーザー実験を初めて経験することもでき、深く感謝しております。

審査員を務めてくださった島野亮教授、杉野修教授、湯本潤司教授、井手口拓郎准教授、芦原聡准教授には多くの貴重なご意見を頂き、本論文の改善にあたって非常に参考にさせて頂きました。また貴重なお時間を頂いて審査をして頂き、誠に感謝申し上げます。この他にもお世話になった皆様に、改めて深く御礼申し上げます。