

機関番号：82626

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20685003

研究課題名（和文） 位相制御レーザーによる固体表面粒子放出現象の量子制御

研究課題名（英文） Quantum control of fragment emission from solid surfaces
by phase-controlled laser fields

研究代表者

大村 英樹 (OOMURA HIDEKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：60356665

研究成果の概要（和文）：

位相制御レーザーパルスによって引き起こされる固体表面粒子放出現象を観察し、位相制御レーザーパルスと固体表面および固体表面に担持された分子との相互作用によって引き起こされる量子効果の探索を行った。具体的には以下のとおりである。(1) 固体表面に担持された分子に対して異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択効果を観測する。(2) フェムト秒光パルスによるレーザーアブレーションがレーザーによる急速加熱効果か強い光電場による電界蒸發現象であるかどうか、位相制御光によって直接的な検証を行う。

研究成果の概要（英文）：

We have explored the phase-sensitive effect induced by phase-controlled two-color laser fields consisting of a fundamental light and a second-harmonic light in the photofragment emission from solid surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2009年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	17,000,000	5,100,000	22,100,000

研究分野：化学

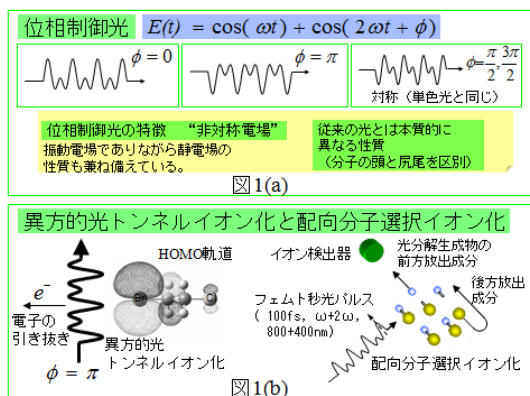
科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：量子制御、コヒーレント制御

1. 研究開始当初の背景

レーザー光によって物質の量子状態および量子ダイナミクスを直接操作し、物性や機能をコントロールしようとする量子制御（またはコヒーレント制御）に関する研究が近年精力的に行われるようになってきた。ランダムな熱運動によってかき消される前のコヒーレント状態にレーザーを作用させ、光と物質のコヒーレント相互作用を通して物質を制御しようというものである。

申請者はこれまでにフェムト秒位相制御光による量子的分子操作技術の研究に従事し、気体分子を対象とした位相制御光 (100fs , $\omega+2\omega$; $400\text{nm}+800\text{nm}$, $10^{12}\sim 10^{13}\text{W/cm}^2$) による異方的光トンネルイオン化の量子制御とその結果として起こる分子配向操作（配向分子選択イオン化）を世界に先駆けて実現した【申請者ら, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 113002(2004), 申請者ら, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 173001 (2006)】。



以下に位相制御光による異方的光トンネルイオン化の量子制御の概略を述べる。レーザー光の基本波（周波数： ω ）とその第二高調波（周波数： 2ω ）の相対位相を精密に制御し重ね合わせたレーザー光を考える。レーザー光の基本波とその第二高調波の相対位相をゼロまたは π に固定して重ね合わせれば、その光電場波形は正負に対して非対称となり、その非対称性は位相差 0 と π で反転する（図1(a)）。位相制御光は正負を区別できない通常の光電場とは異なり静電場的な方向性が生じるため、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。このような非対称な光電場を持つ位相制御光と非対称分子の波動関数（HOMO 軌道）との相互作用によって光トンネルイオン化が起こる場合、電子のトンネル確率は光電場の大きさとその方向に依存するため、イオン化確率が位相制御光の位相に強く依存し、その結果として特定の配向分子が選択的にイオン化される（図1(b)）。これまでにこの手法は（1）共鳴遷移を必要としないため光の波長を変える必要がなく物質の種類に依存しないこと（2）多原子分子や複雑な形状の分子でも分子配向操作が可能であり、したがって適応範囲の広い汎用的な手法であることを実証してきた【申請者ら, *J. Chem. Phys.* **120**, 5176(2004), 申請者ら, *Phys. Rev.* **A74**, 043410(2006)】。

申請者がこれまでに発展させてきた位相制御光による気体分子操作は、非対称分子（対称性の低い分子）との相互作用が非常に強く、位相に強く依存する現象が発現することがわかっている。そこで、さらに他の物質形態で位相に依存する量子効果を探索することは学術的のみならず応用の観点からも大きな意義を持つ。固体表面は自然界で最もありふれた非対称な物質形態であり、非対称な電場を持つ位相制御光と強く相互作用した位相に依存する多彩な現象を示すことが予想される。

特にフェムト秒レーザーによる固体表面からの原子放出過程は急速加熱効果を含むいくつかの過程が複雑に絡み合っており十分に解明されていない。ごく最近、レーザー加工など産業上重要であるにもかかわらずメ

カニズムの未解明なフェムト秒レーザーによるアブレーションにおいて重要な発見があった。放出原子の方向が光電場方向に強く依存していることが観測され、フェムト秒光パルスの強い光電場による電界蒸発現象が関与していることが指摘されている[A. Plenchら, *Nature Physics* **2**, 44(2006), または A. Vellaら, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 046103(2007)]。固定表面からの原子放出がエネルギーの散逸を伴う熱によるものではなく強い光電場に起因するアブレーションであれば、申請者がこれまでに発展させてきた強い非対称電場を伴う位相制御光によるレーザーアブレーションの量子制御が可能であり、量子制御を通してフェムト秒レーザーアブレーションのメカニズムに関する指針を得ることが期待される。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、位相制御光と物質との相互作用による量子現象の探索をこれまでの気相分子から固体表面に展開することである。位相制御光と固体表面および固体表面に担持された分子との相互作用によって引き起こされる量子効果を系統的に探索・分類し、総合的な理解をする。具体的には以下のとおりである。

- (1) 固体表面に担持された分子に対して異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択効果を観測することである。
- (2) フェムト秒光パルスによるレーザーアブレーションが強い光電場による電界蒸発現象であるかどうか、位相制御光によって直接的な検証を行う。

3. 研究の方法

(1) 位相制御光と固体表面および固体表面に担持された分子との相互作用によって引き起こされる量子効果の探索とその解明

光パルス照射下における固体表面からの放出イオンの運動量および放出角度分布の測定を行うことのできる固体表面反応制御

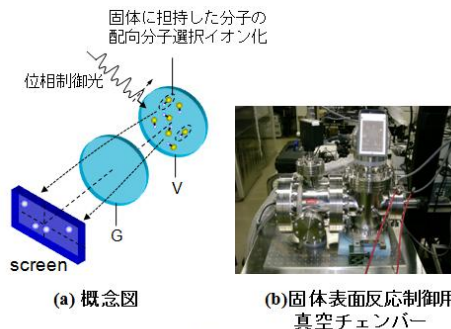


図2

用真空チェンバーの作製した(図2(a)(b))。固体表面に担持した分子から発生したイオンやレーザーアブレーションによって発生したイオンを、引き出し電極で加速しその放出角度分布を2次元画像イオン検出器で測定する。平板上の固体表面からの放出イオンの質量スペクトルを飛行時間の関数としてプロットしたり、イオンの放出角度分布を2次元画像として測定することが可能となった。

(2) 位相制御レーザー支援電界イオン顕微鏡の開発

位相制御光が導入できる電界イオン顕微鏡の試作を行った。電界イオン顕微鏡は図3(a)に示されるように、低温に冷却された針状試料に高電圧を印加することにより試料表面から電界蒸発によって生ずるイオンの放射パターンを二次元イオン検出器で測定するものであり、針状試料の先端の原子配列を観測することができる。その構造は、高電圧をかけることのできる冷却装置を備えた針状試料の保持部分と、二次元イオン検出器のみからなる非常に単純な構造である。これに位相制御光が導入できるように窓を備えた位相制御レーザー支援電界イオン顕微鏡の試作を行った(図3(b))。

4. 研究成果

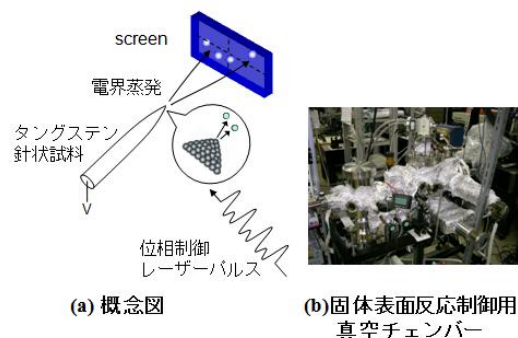


図3

(1) 固体表面に担持された分子を対象とした異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択効果の観測

石英基板上に有機分子をスピコートなどで塗布した試料を作製し、位相制御光(100fs, $\omega+2\omega$; 400nm+800nm, $<10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$)による異方的光トンネルイオン化による配向分子選択効果の観測を試みた。

図4は石英基板上 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ から放出されたイオンの質量スペクトルである。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ の光解離生成物である分子量が70以下の炭化水素カチオンとヨウ素イオンが観測された。

次に、固体表面からの放出イオンの運動量および放出角度分布の測定を行った。しかしながら等方的な放出パターンが観測され、配

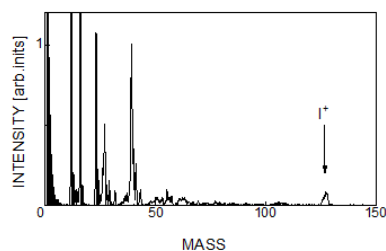


図4 石英基板上の $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ から放出されたイオンの質量スペクトル

向分子選択イオン化を示唆する特徴的な放出角度分布は観測されなかった。また位相制御レーザーパルスの位相に依存する現象を見出すことができなかった。

固体表面に担持された分子を対象とした異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択効果が観測されなかった理由は、現在のところ次のように考えられる。スピコートで塗布した場合、可能な限り薄く塗布した場合でも、分子はある程度凝集した状態であることが予想される。気相分子では、イオン化の際に生ずる解離生成物の放出角度分布から分子配向に関する情報を得ることができる。しかしながら分子が凝集した状態では、解離生成物の運動が周りの分子に影響されるため、解離生成物の放出角度分布は分子配向の情報を反映していないことが考えられる。

(2) 位相制御レーザーパルスによるレーザーアブレーションの量子制御

位相制御光(100fs, $\omega+2\omega$; 400nm+800nm, $<10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$)によってレーザーアブレーションを起こし、金属などの固体表面から放出されたイオンを固体表面反応制御用真空チェンバーにて観測した。

図5は金の平板から放出されたイオンの質量スペクトルである。位相制御レーザーパルスの照射によって、金の単量体、2量体、3量体のイオンの放出が明瞭に観測された。さらに、固体表面からの放出イオンの運動量お

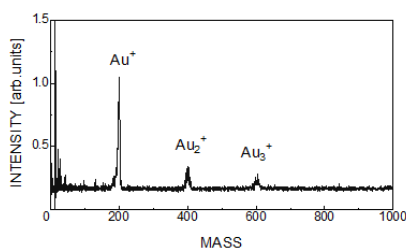


図5 金の平板から放出されたイオンの質量スペクトル

よび放出角度分布の測定を行った。しかしながら等方的な放出パターンが観測され、レーザーの光電場に寄って引き起こされることを示唆する特徴的な放出角度分布は観測されなかった。また位相制御レーザーパルスの位相に依存する現象を見出すことができなかった。

レーザーアブレーションによる固体表面からイオン放出が光電場の効果であれば、放出イオンの角度分布は、位相制御レーザーパルスの偏向方向と相対位相差に依存することが期待された。したがって行った実験条件では、レーザーアブレーションは光電場ではなくレーザーによる局所過熱効果であることが示唆された。

今後の展開として、光電場の効果を強制的に発現させ、位相制御レーザーパルスによる制御を行うためには、100 フェムト秒以下のパルス幅で実験を行えば、急速加熱の効果を抑制させることができると考えられる。

(3) 位相制御レーザーによる電界イオン顕微鏡の制御

電界イオン顕微鏡において、タングステン針状試料に位相制御光 (100fs , $\omega+2\omega$; $400\text{nm}+800\text{nm}$, $<10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$) を照射して、レーザー誘起電界蒸発現象を観測した。

図6は50Kに冷却されたタングステン針状試料に5kVの高電圧を印加した場合の、試料表面から電界蒸発によって生ずるイオンの放射パターン(FIM像)を二次元イオン検出器で測定した結果である。針状試料の先端の原子配列を明瞭に反映した2次元画像が観測された。さらに位相制御レーザーパルスを照射すると、固体表面が1原子層ずつはがれていく様子がリアルタイムで観測された。

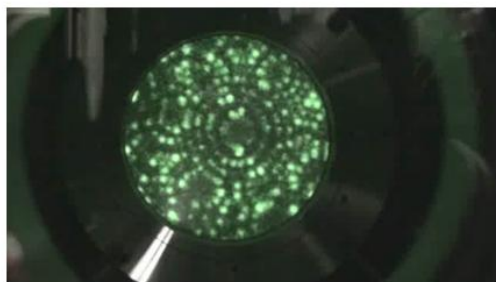


図6 タングステン針状試料(温度: 50K)からの原子配列を反映したFIM像

しかしながら、位相制御レーザーパルスによる顕著な位相効果は観測されず、実験を行った条件では、レーザー誘起電界蒸発現象は光電場ではなくレーザーによる局所過熱効果であることが示唆された。

今後の展開として、光電場の効果を強制的に発現させ、位相制御レーザーパルスによるレーザー誘起電界蒸発現象の制御を行うための考察を行う。

第一に、100 フェムト秒よりも十分短いパルスを分子に照射すれば、熱の効果を排除して光電場によるレーザーアブレーションの効果を強制的に発現させることが期待できる。

第二に、光電場による効果を強制的に発現させるその鍵は、物質表面での波動関数の染み出しと位相制御レーザーパルスによる非対称光電界との相互作用によって引き起こされるトンネル効果を理想的な条件で起こすことである。トンネルイオン化またはトンネルによる光電子放出を起こす条件は、ケルディッシュの式

$$\gamma = 2\pi c / \lambda (2I_p / I)^{1/2}$$

で決定される。ここで、 γ はケルディッシュパラメーター、 c は光速、 λ はレーザー波長、 I_p はイオン化エネルギー(凝縮系の場合は仕事関数)、 I はレーザーのピーク強度である。 $\gamma > 1$ のときは、多光子イオン化、 $\gamma < 1$ のときは、トンネルイオン化が支配的となる。光電場によるトンネル現象を強制的に起こさせるためには、レーザーのピーク強度が大きいだけでなく、レーザー波長が長いほうが有利となる。現在の実験条件では、タングステンの仕事関数は4.5eV、位相制御レーザーパルスの第二高調波は3.1eVであるので、2光子過程で光電子放出が起こる条件である。したがって、さらに波長の長い位相制御レーザーパルスを発生させれば、トンネルイオン化の起こる条件に近づけることができる可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① H. Ohmura, N. Saito, T. Morishita, Quantum control of molecular tunneling ionization in the spatiotemporal domain, Physical Review A, 査読有、in press, 2011
- ② H. Ohmura, Directionally asymmetric tunneling ionization and control of molecular orientation by phase-controlled laser fields, Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011)、査読有、in press, 2011
- ③ 大村英樹, 位相制御レーザーパルスを用いた分子イオン化過程の量子制御、Molecular Science, 査読有、in press, 2011
- ④ 大村英樹, 位相制御レーザーパルスによる

配向分子選択イオン化、真空、査読有、Vol. 53、2011、675-680

⑤大村英樹、位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と分子配向操作、光化学、査読有、Vol. 40、2011、2-8

⑥大村英樹、位相制御レーザーパルスによる量子的分子操作、レーザー研究、査読有、Vol. 37、2009、16-22

〔学会発表〕(計 11 件)

①大村英樹(招待講演)、位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と分子配向操作、2011 年春季 58 回応用物理学関係連合講演会(発表扱い; 2011 年 3 月 24 日神奈川工科大学(東北関東大震災のため中止))

②H. Ohmura、Directionally asymmetric tunneling ionization by phase-controlled laser fields and control of molecular orientation、The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) (December 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii, USA)

③大村英樹、斎藤直昭、位相制御レーザーパルスによる光トンネルイオン化の量子制御 2、第 4 回分子科学討論会(2010 年 9 月 14 日大阪大学豊中キャンパス)

④大村英樹(招待講演)、位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と分子配向操作、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会(2010 年 3 月 17 日東海大学)

⑤大村英樹(招待講演)、位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と分子配向操作、レーザー学会第 30 回年次大会(2010 年 2 月 2 日、千里ライフサイエンスセンター(大阪府豊中市))

⑥H. Ohmura(招待講演)、Quantum control of molecular tunneling ionization in the space domain by phase-controlled two-color laser fields、International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 8(ISUIL8) (October 3-7, 2009, Elounda BayPalace, Crete, Greece)

⑦大村英樹、斎藤直昭、位相制御レーザーパルスによる光トンネルイオン化の量子制御 第 3 回分子科学討論会(2009 年 9 月 21 日名古屋大学)

⑧H. Ohmura(招待講演)、Quantum control of molecular process by using phase-controlled lights and its application to instrumentation frontier、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会(2009 年 4 月 1 日筑波大学)

⑨H. Ohmura and N. Saito、Quantum control of molecular tunneling ionization in the space domain by phase-controlled two-color laser fields、International

Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 7(ISUL7) (November 24-28, 2008, Kyoto Garden Palace, Japan)

⑩大村英樹、斎藤直昭、位相制御光パルスを用いた配向分子選択イオン化、第 2 回分子科学討論会(2008 年 9 月 27 日福岡国際会議場)

⑪大村英樹、斎藤直昭、位相制御光パルスによる配向分子選択イオン化、第 24 回化学反応討論会(2008 年 6 月 3 日北海道大学学術交流会館)

〔産業財産権〕

○取得状況(計 1 件)

名称: 配向分子質量分析法

発明者: 大村英樹

権利者: (独) 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特許第 4423388 号

取得年月日: 平成 21 年 12 月 18 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

平成 22 年度(2010 年)

第 4 回分子科学会奨励賞

「位相制御レーザーパルスを用いた分子イオン化過程の量子制御」(2010. 9. 15)

平成 22 年度(2010 年)

文部科学大臣表彰・若手科学者賞

「位相制御レーザーパルスを用いた分子操作技術の研究」(2010. 4. 05)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大村 英樹 (OHMURA HIDEKI)

(独) 産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号: 60356665

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: