

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686013

研究課題名(和文) 中赤外波形整形を利用した分子のコヒーレント制御

研究課題名(英文) Coherent control of molecules by using pulse shaping in the mid-infrared

研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10302621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,200,000円、(間接経費) 6,360,000円

研究成果の概要(和文)：赤外光は分子振動運動を共鳴的かつ選択的に駆動するツールとして優れる。本研究では、中赤外超短パルスとその波形整形技術を利用して分子の運動そして反応を駆動する技術の開発を目指した。その結果、(1)中赤外光の波形整形によって分子振動の大振幅化が可能であることを理論・実験両面から明らかにし、(2)大振幅振動を実現する最適波形を理論的に設計し、さらに(3)振動遷移における量子力学的な経路間干渉の操作に成功した。

研究成果の概要(英文)：The mid-infrared light serves as a powerful tool to drive molecular vibrational motions with high selectivity. In this project, we experimentally demonstrate that the vibrational ladder climbing efficiency is highly enhanced by the phase-shaping of the exciting mid-infrared pulses. In addition, we theoretically study the optimum waveform that gives higher efficiencies. We also demonstrate that it is possible to control the excitations of multiple vibrational modes in a coherent manner: the multipath interferences, which form the basis for any coherent control schemes, were manipulated for coupled oscillator system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎/応用光学・量子光工学

キーワード：量子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

赤外波長域には、分子振動モードの共鳴線が豊富に存在する。そのため、赤外分光法は分子の同定や構造解析に活用される。超短パルス技術の進展と相まって赤外域の非線形分光法も発展し、分子のダイナミクスや構造に関するより詳細な情報が得られるようになってきた。

赤外光は一光子過程で分子振動の共鳴遷移を起こすため、波形整形された赤外パルスを用いることによって、振動遷移を選択的かつコヒーレントに起こすことができる。これは、核波束の運動をポテンシャル曲面上で自由に操る可能性を示し、これまでの可視光による電子遷移を利用したコヒーレント制御とは一線を画す、新しい分子制御法として期待できる。

その実験研究を実施するためには赤外域波形整形システムおよび波形評価システムが必要である。我々は本研究開始時までにそのシステムを構築し、赤外コヒーレント制御の実験研究の準備を整えた。

2. 研究の目的

研究の狙いは、赤外域の波形整形技術を利用して核波束の運動をコヒーレントに駆動する技術を開発し、分子反応制御やポテンシャル形状計測に役立てることである。

電子的基底状態において分子反応を誘起するためには、反応座標に沿った分子振動モードを大振幅に駆動する必要がある。これは、振動準位を段階的に駆け上がる振動ラダークライミングに対応する。そこで、以下の具体的な目標を設定した。

- (1) 中赤外波形整形技術を利用した1振動自由度系の多段階励起の高効率化。
- (2) 数値解析による多段階振動励起を高効率に起こす波形の設計
- (3) 2振動自由度系の振動ラダークライミング(多段階励起と量子干渉の制御)

3. 研究の方法

(1) 当グループでこれまでに構築した赤外波形整形システムを利用し、波形整形パルスを励起光とするポンプ・プローブ分光計測を行った。これにより、励起波形に応じた分子の応答(各準位のポピュレーションの分布)を時間分解観察した。

(2) 実験結果を理論的に予測し、また背景にある物理を明らかにするため、赤外パルスによる分子振動励起過程の理論解析を行なった。具体的には、ポピュレーション緩和およびコヒーレンス緩和の効果を取り込んだ密度行列を時間積分することにより、振動のポピュレーションとコヒーレンスの時間発展を計算した。

4. 研究成果

(1) 中赤外線形チャープパルスによる1振動自由度系の多段階励起

我々は $W(CO)_6$ 分子の CO 逆対称伸縮モードを対象として1振動自由度系の多段階励起実験を行った(図1)。分子の振動ポテンシャルには非調和性があるため、上準位になるほどエネルギー準位間の間隔が狭くなる。このため、隣接準位間に共鳴する周波数は上準位になるにつれて小さくなる。ポピュレーションが上準位に移行するには有限の時間がかかるため、多段階励起効率を向上するためには、これらの隣接準位間の共鳴周波数成分の光が時間差をもって分子に入射する必要がある。

励起パルスの2次分散を操作することにより、周波数が時間とともに線形に変化するパルス(線形チャープパルス)を生成できる。実験と数値計算の両面から多段階励起効率の2次分散依存性について調べた結果、 $0 \text{ fs}^2 \sim -50000 \text{ fs}^2$ の範囲内では、負の2次分散量を付加するにつれて多段階の励起効率が向上することが分かった。量子数5の準位(基底状態からの励起エネルギー約 $9,700 \text{ cm}^{-1}$) に注目すると、2次分散量が -50000 fs^2 のとき、フーリエ限界の場合と比較して、励起効率は少なくとも40倍以上に向上した。

多段階励起効率の2次分散依存性について数値計算を行った。コヒーレンス緩和が無い場合、負の2次分散量を付加するにつれて励起効率が向上する。また、フーリエ限界パルス時と比べてポピュレーションは 3.0×10^6 倍程度向上する。ところが、コヒーレンス緩和により、ある値以上の2次分散量を付加すると励起効率が下がる。その理由は、2次分散量の付加によって励起に寄与する各々の光波束にもチャープが生じて時間幅が伸びるため、隣接準位間でポピュレーションが移行する時間が長くなり、コヒーレンス緩和の影響を受けるためと考えられる。以上の通り、励起効率はポピュレーション移動時間とコヒーレンス緩和時間によって変化するため、最大のポピュレーションを与える最適2次分散量が存在することが分かった。

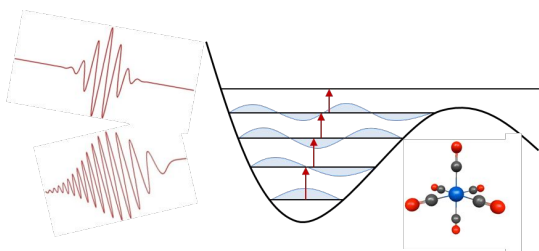


図1 波形整形中赤外パルスによる1振動自由度の多段階振動励起の概念図

(2) 1振動自由度系の多段階励起効率を最大化する光パルスの設計

線形チャープパルスよりも高い励起効率を得られるような光パルスの設計を数値計

算により行った．まず，各々の共鳴遷移に寄与している周波数の範囲においてスペクトル位相を直線状に保つこととした．これにより，励起に寄与する各々の光波束の時間幅が最小となる．また，励起に寄与する各々の光波束の群遅延は直線上位相の傾きで決まるため，この傾きを独立に操作した．最終的に得られたパルスの時間波形および各準位のポピュレーションの時間発展を図 2 に示す．準位の励起効率は最適 2 次分散量を付加した場合の結果と比較して 1.8 倍向上した．この方法では，ポピュレーション移行時間が短くなり，それに伴って隣接準位間の共鳴周波数成分が入射するタイミングを独立に制御している．このため，コヒーレンス緩和の影響を低減して励起効率が向上すると考えられる．

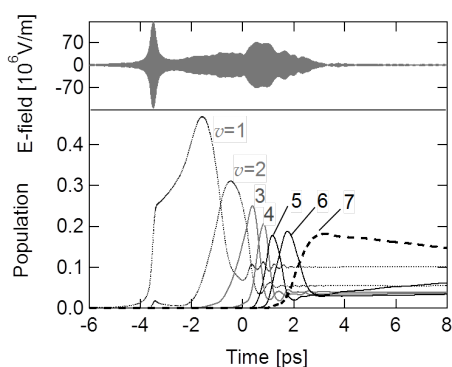


図 2 非線形なチャープを有するパルスの時間波形とポピュレーションの時間発展

(3) 2 振動自由度系の励起効率制御

分子の反応座標は一般に複数の振動モードで表現されるため，反応へと導くためには多次元の振動ポテンシャル面上での核波束の運動を制御できることが望ましい．ここでは，異なる振動励起の重ね合わせや，複数の励起経路から生成される波動関数同士の干渉を制御する必要がある．

我々は $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ 分子のもつ二つの CO 伸縮モード（対称および反対称）の結合音をターゲット準位とし，経路間干渉の制御を試みた．励起赤外パルスのスペクトル位相を変化させたところ，その位相変化に伴って予測通りの周期でポピュレーション信号が変動した（図 3）．これは，励起パルスの位相制御によって，経路間干渉を制御し，振動励起効率を操作したことを意味する．

これは，赤外振動遷移におけるダブルスリット実験であり，振動ラダークライミングと並んで重要な，振動コヒーレント制御の基本ツールと位置づけられる．その基本ツールが理想的に働くことを，凝縮相分子を対象として実証できた意義は大きいと考える．

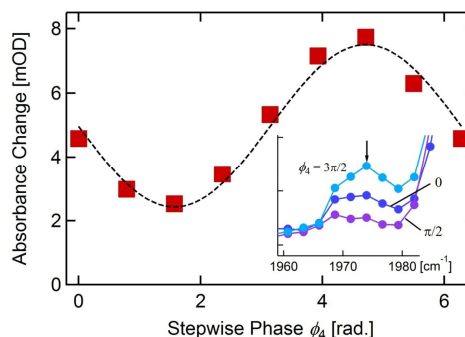


図 3 位相制御による量子干渉の操作．

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

英文原著論文 (以下全て査読有)

1. S. Ashihara, J. Tayama, K. Enomoto, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal carbonyls," *Ultrafast Phenomena XVIII (The European Physical Journal)*, Vol. 41, 05024 (2013).
2. S. Enomoto and S. Ashihara, "Comparative study on light-induced absorption between $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ and $\text{MgO}:\text{LiTaO}_3$," *J. Appl. Phys.* 110, 063111 (2011).
3. S. Ashihara, K. Shibuya, and S. Fujioka "Temperature dependence of vibrational relaxation of the OH bending mode in liquid water," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 502, pp.57-62 (2011).

和文解説論文 (以下全て査読あり)

4. 芦原 聡, "赤外非線形分光法で観る水の振動・構造ダイナミクス" *Electrochemistry*, Vol. 81 No. 9 (2014).
5. 芦原 聡, "赤外ポンプ・プローブ分光法によってわかってきた水の振動緩和ダイナミクス," *J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology*, Vol. 22, No. 1, pp.66-74 (2012).
6. 芦原 聡, "水分子の高速ダイナミクスを追跡する ~ 中赤外フェムト秒パルスによる非線形分光計測 ~," *応用物理*, Vol. 80, No. 10, pp.0894-0897 (2011).
7. 芦原 聡, "中赤外非線形分光法による水分子ダイナミクスの時間分解観察," *日本光学会誌「光学」* 極短パルスレーザーを用いた分光生体計測, Vol. 40, No. 8, 409-414 (2011).

[学会発表](計 52 件)

国際会議

1. J. Tayama, N. Wakabayashi, S. Ashihara, "Controlling Excitations of Coupled Vibrations by Shaped Mid-Infrared Pulses" International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 11.Fri.A.5 (Naha, 2014.07.08).
 2. F. Kusa, K. Echterkamp, G. Herink, C. Ropers, S. Ashihara, "Photoelectron Emission from Resonant Nanoantennas Driven by Femtosecond Mid-infrared Pulses" International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 08.Tue.B.4 (Naha, 2014.07.08).
 3. K. E. Echterkamp, F. Kusa, G. Herink, S. V. Yalunin, S. Ashihara, and C. Ropers, "Electron Tunneling and Acceleration at Gold Nanostructures Driven by Ultrashort Mid-Infrared Pulses," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2014, FM2J.7 (San Jose, 2014.06.09).
 4. S. Usui, F. Kusa, K. Kohmura, S. Ashihara., "Mid-IR imaging of the localized plasmonic mode by the scanning near-field optical microscopy" 1st Optical Manipulation Conference in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2014.04.25).
 5. J. Hamazaki, H. Mogi, N. Sekine, S. Ashihara, I. Hosako, "Parabolic Pulse Amplification using Double-clad Yb-doped Fiber Toward High-power THz Generations" 3rd Advanced Laser & Photon Sources in OPTICS & PHOTONICS International Congress (Yokohama, 2014.04.24).
 6. F. Kusa, S. Ashihara, "Electric-field enhancement of mid-infrared light by using Au nano-rod structures," 2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific-Rim (CLEO/PacificRim), ThB1-3 (Kyoto, 2013.07.04).
 7. S. Ashihara, J. Tayama, "Control of multipath interference in vibrational excitations for anharmonically coupled oscillator systems," The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2013), CT-37 (Beppu, 2013.05.24).
 8. (招待講演) S. Ashihara, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal carbonyls," The 72nd Okazaki Conference on "Ultimate Control of Coherence" (IMS at Okazaki, 2013.01.10).
 9. (招待講演) S. Ashihara, "Coherent Control of Vibrational Excitations with Shaped Mid-IR Pulses," 10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, FA4 (Taipei, 2012. 10.26).
 10. S. Ashihara, K. Enomoto, J. Tayama, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal di-carbonyls," VIth International conference on Coherent Multi-dimensional Spectroscopy, P5 (Berlin, 2012. 07.16).
 11. S. Ashihara, K. Enomoto, J. Tayama, "Controlling quantum interferences in IR vibrational excitations in metal di-carbonyls," XVIIIth International conference on Ultrafast Phenomena, MON4A.4 (Lausanne, 2012. 07.08).
 12. S. Ashihara, T. Arakaki, K. Enomoto, "Control over Two-dimensional Vibrational Trajectory," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) 2012, JW2A.12 (San Jose, 2012.05.09).
 13. (招待講演) S. Ashihara, "Spectral broadening and phase shaping of mid-IR pulses," 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific-Rim, (Sydney, 2011.08.30).
 14. S. Ashihara, S. Fujioka, "Temperature dependence of vibrational relaxation of the OH bending excitations in liquid H₂O," Time-resolved vibrational spectroscopy XV, (Ascona, 2011.06.21).
 15. S. Ashihara, Y. Hirasawa, K. Enomoto, "Precise phase shaping and characterization of mid-infrared femtosecond pulses," 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, CF.5.4 (Munich, 2011.05.23).
 16. S. Ashihara, S. Enomoto, "Pulsed-light-induced absorption in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals with MgO-doping," 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, EF.P.13 (Munich, 2011.05.25).
- 招待講演・シンポジウム講演(国内会議)
17. 芦原 聡, "中赤外波形整形と分子制御" 日本物理学会 第 69 回年次大会春季大会 「領域 5, 領域 4, 領域 6 合同シンポジウム 主題: 限界駆動の物質光科学新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」(東海大学, 2014.3.29).
 18. 芦原 聡, "赤外強光子場の生成と応用展開" 「新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」(東北大学, 2013.10.15).
 19. 芦原 聡, "赤外振動励起の高効率化へ向けた取り組み" 「相変化ダイナミクス」ワークショップ(筑波大学, 2013.03.18).
 20. 芦原 聡, "赤外超短パルスを利用した凝縮相分子のダイナミクス観測と制御" 京都大学エネルギー理工学研究所 第 27 回光ナノサイエンスインフォーマルセミナー (京都大学, 2013.03.08).

21. 芦原聡, “赤外振動遷移における量子干渉の操作” 分子研研究会「新しい光の創成と物質科学 精密計測と操作への展開」(分子科学研究所, 2012.10.11).
22. 芦原聡, “中赤外パルスの波形整形を利用した分子のコヒーレント制御” 原子衝突学会第37回年会 シンポジウム「光・周期場による原子分子制御への挑戦」(電気通信大学, 2012.07.28).
24. 芦原聡, “中赤外領域の波形整形を利用した分子振動波束の制御” 応用物理学会量子エレクトロニクス研究会「非線形光学50年 その基礎と材料・デバイスおよび応用」(軽井沢, 2011.12.10).
25. 芦原聡, “中赤外超短パルスで見る水の高速ダイナミクス,” 放射光学会第3回若手研究会 (姫路, 2011.08.18).

国内会議一般講演

26. 浜崎淳一, 関根徳彦, 寶迫巖, 茂木芳成, 芦原聡, “高強度 THz コムに向けたダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルス増幅器開発 - 高強度 THz コム発生用励起光源に向けて - ” 電気学会 光・量子デバイス研究会 OQD-14-019 (東工大, 2014.6.30).
27. 浜崎淳一, 茂木芳成, 関根徳彦, 芦原聡, 寶迫巖, “高出力 THz 波発生のためのダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルス増幅器開発” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 18pA7 (青山学院大学, 2014.3.18).
28. 白井信悟, 幸村健介, 芦原聡, “赤外光を用いた散乱型近接場光学顕微鏡の開発” 第61回応用物理学会春季学術講演会, 18pF10 (青山学院大学, 2014.3.18).
29. 茂木芳成, 浜崎淳一, 関根徳彦, 芦原聡, 寶迫巖, “ダブルクラッド Yb 添加ファイバーを用いたチャープパルス増幅システムの開発 ~ 高出力広帯域 THz 波発生に向けて ~ ” 電子情報通信学会マイクロ波・ミリ波フォトニクス研究会, (同志社大学, 2014.1.23-24).
30. 浜崎淳一, 茂木芳成, 関根徳彦, 芦原聡, 寶迫巖, “高出力 THz 波発生のためのダブルクラッド Yb 添加ファイバーを使ったフェムト秒パルスのチャープパルス増幅器開発” レーザー学会「ファイバレーザー技術専門委員会」公開研究会, (名古屋, 2013.11.22).
31. 白井信悟, 幸村健介, 芦原聡, “赤外光を用いた散乱型近接場顕微鏡の開発” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2013, 12pE3 (奈良県新公会堂, 2013.11.12).
32. 山崎直樹, 山中紀幸, 芦原聡, “ダブルクラッドファイバーを用いた全正常分散型ファイバレーザーの開発” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2013, 12pP3 (奈良県新公会堂, 2013.11.12).
33. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中

- 赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御 II” 第7回分子科学討論会, 1D07 (京都テルサ, 2013.09.24).
34. 平山 喜隆, 田山純平, 芦原聡, “中赤外光パルスを用いた W(CO)₆ 分子における振動ラダークライミングの効率化” 第7回分子科学討論会, 1D08 (京都テルサ, 2013.09.24).
35. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御 II” 第74回応用物理学学術講演会, 20a-A3-8 (同志社大学, 2013.09.20).
36. 草史野, 芦原聡, “金属ナノ構造を用いた中赤外超短パルス電磁場の増強” 第74回応用物理学学術講演会, 18a-C14-4 (同志社大学, 2013.09.18).
37. 白井信悟, 芦原聡, “赤外光を用いた散乱型近接場光学顕微鏡の開発” 第74回応用物理学学術講演会, 17a-P12-1 (同志社大学, 2013.09.17).
38. 三代川佳広, 山崎直樹, 芦原聡, “全正常分散型モード同期 Yb ファイバレーザーの開発” 第60回応用物理学関係連合講演会, 28p-PA5-3 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
39. 新垣寿弥, 芦原聡, “自己参照型スペクトル干渉を用いた中赤外光パルスの波形評価” 第60回応用物理学関係連合講演会, 28p-D2-2 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
40. 平山喜隆, 田山純平, 芦原聡, “中赤外光パルスを用いた分子の多光子解離反応制御” 第60回応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学, 2013.03.28).
41. 山崎直樹, 三代川佳広, 芦原聡, “全正常分散型モード同期 Yb ファイバレーザーの開発” 第9回東京農工大学・電気通信大学合同シンポジウム「コヒーレント光科学とナノ未来材料」合同シンポジウム (電気通信大学, 2012.12.15).
42. 新垣寿弥, 榎本薫里, 芦原聡, “可視域のスペクトルシアリング干渉による中赤外光パルスの波形評価” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2012, 23pE3 (船堀タワーホテル, 2012.10.23).
43. 三代川佳広, 山崎直樹, 芦原聡, “非線形偏光発展を利用したモード同期 Yb ファイバレーザーの開発” 日本光学会年次学術講演会 OPJ2012, 23aE5 (船堀タワーホテル, 2012.10.23).
44. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御” 第6回分子科学討論会, 1D19 (東京大学, 2012.09.18).
45. 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, “整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御” 第73回応用物理学学術講演会, 14a-B2-3 (愛媛大学, 2012.09.13).
46. 草史野, 芦原聡, “Au ロッド二量体を利

用した中赤外域での電場増強”第73回応用物理学学術講演会, 13p-F8-5 (愛媛大学, 2012.09.13).

47. 草史野, 磯川裕介, 芦原聡, “Au ロッドを用いた中赤外光電場増強の検討” 第8回東京農工大学・電通大合同シンポジウム、T-14 (東京農工大学, 2011.12.10).
48. 榎本薫里, 芦原聡, “中赤外パルスの波形整形を利用したカルボニル化合物のコヒーレント制御,” 第8回東京農工大学・電通大合同シンポジウム、T-14 (東京農工大学, 2011.12.10).
49. 榎本聖, 芦原聡, “MgO を添加した LiNbO₃ と LiTaO₃ の光誘起吸収特性” 日本光学会年次学術講演会 0PJ2011, 29G3 (大阪大学, 2011.10.29).
50. 榎本薫里, 芦原聡, “中赤外フェムト秒パルスの精密位相変調を利用した分子振動励起の制御,” 第5回分子科学討論会, 2p021 (札幌コンベンションセンター, 2011.09.21).
51. 新垣寿弥, 榎本薫里, 芦原聡, “可視域のスペクトルシアリング干渉による中赤外光波形評価,” 第72回応用物理学学術講演会, 30p-ZH-8 (山形大学, 2011.08.30).
52. 榎本薫里, 平澤雄太, 芦原聡, “中赤外フェムト秒パルスの精密位相制御とその評価,” 第72回応用物理学学術講演会, 30p-ZH-7 (山形大学, 2011.08.30).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芦原 聡 (ASHIHARA, Satoshi)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 10302621

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし