

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340097

研究課題名(和文)分子トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フーリエ合成

研究課題名(英文)Laser-field Fourier synthesis by quantum control of molecular tunneling ionization

研究代表者

大村 英樹(Ohmura, 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：レーザー光電場をフーリエ合成すれば、任意の光電場波形を合成することができる。制御された光電場波形のレーザーパルスを分子に照射すれば、光の一周期以内であるアト秒領域での精密な電子運動制御が期待される。そこで本研究の目的は、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用して、フーリエ合成されたレーザー光電場波形の計測や制御に対する新しい方法を開発することである。

2種類の方法(1)干渉計フリーの方法(2)マッハツェンダー型、によって4色(+2 +3 +4)位相制御レーザーパルスを発生させ、波形制御したレーザー場による分子の異方性トンネルイオン化に関する実験結果と理論研究に結果について報告する。

研究成果の概要(英文)：We have investigated intense phase-controlled two-color laser fields consisting of a fundamental light and a second harmonic light to achieve quantum control of molecular tunneling ionization (TI) in the space domain and the resultant orientation-selective molecular TI (OSMTI) in simple molecules.

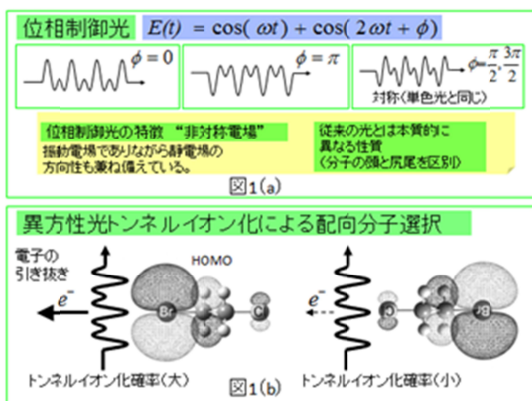
Here, we have extended the quantum control of molecular tunneling ionization by using four-color Fourier-synthesized laser fields. The directionally asymmetric molecular TI induced by intense (~ 10 W/cm²) Fourier-synthesized laser fields consisting of fundamental, second-, third-, and fourth-harmonic light achieves the OSMTI. We show that the OSMTI is very effective for measurement of the relative phase differences between the fundamental and each harmonic light. Our results promise not only lightwave engineering but also the control of matter, triggering the creation and establishment of usage of Fourier-synthesized laser fields.

研究分野：原子、分子、量子エレクトロニクス

キーワード：量子制御 コヒーレント制御 トンネルイオン化 フーリエ合成

1. 研究開始当初の背景

我々は、波長の異なる2色の高強度フェムト秒光パルスを重ね合わせその相対位相を精密に制御した位相制御レーザーパルス(時間幅; 130 フェムト秒, 波長; 400nm+800nm, 光強度; $10^{12} \sim 10^{13} \text{W/cm}^2$)による気体分子の異方性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(配向選択分子イオン化)を世界に先駆けて実現した【大村ら, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 113002(2004), *Phys. Rev. Lett.* **96**, 173001 (2006)】。気体分子の配向操作は、分光計測においてランダム配向による情報の平均化を除去できるため情報量が飛躍的に増大することから、非常に重要な分子操作技術である。



以下に2色の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の量子制御と配向選択分子イオン化の概略を述べる。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(図1(a))。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で光電場振幅の大きさが異なるために非対称な形状となり、その非対称性を位相差 0 から π にすると反転させることができる。($\omega+2\omega$ 位相制御レーザーパルス)は正負を区別できない通常のレーザー光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。

このような非対称光電場で特徴づけられる強い位相制御レーザーパルスで気体分子を非共鳴イオン化すると、分子はトンネルイオン化する。分子のトンネルイオン化記述する理論によると、(1)トンネルイオン化確率は、トンネルイオン化する瞬間の光電場振幅が大きいほど高くなる。(2)最外殻軌道波動関数(HOMO)の波動関数振幅の大きい場所ほどポテンシャル障壁からの染み出しが大きくなるためトンネルイオン化確率が高くなる、ことが指摘されている。非対称なHOMOと $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場が相互作用すると、波動関数の振幅が大きい場所から非対称光電場の最大

の方向に異方的なトンネルイオン化が起こる確率が高くなるため、トンネルイオン化確率に配向依存性が生じる(図1(b))。

その結果、ランダム配向の気体分子集団の中から(頭と尻尾を区別した)配向分子だけが選択的にイオン化される。申請者は、非対称な光電場を持つ位相制御レーザーパルスを非対称分子に照射すると、高次非線形光学過程である異方性光トンネルイオン化が起こり、通常のレーザー光では困難であった頭と尻尾を区別した配向選択的分子イオン化が起こることを、独自に論理的に推論し実験で証明した。これまでに、分子の波動関数(HOMO軌道)を系統的に変化させた実験や位相制御レーザーパルスの波長とパルス幅を変化させた実験から、異方性トンネルイオン化による配向分子選択イオン化が広範囲な条件で起こることを明らかにしてきた。【大村ら, *Phys. Rev. A* **74**, 043410(2006), *Phys. Rev. A* **77**, 023408(2008), *Phys. Rev. A* **77**, 053405(2008), *Molecular Science* **5**, A0039(2011)】。

この現象を利用し発展させれば、従来計測技術では困難であった課題に対していくつかの新しい方法論を提示できる可能性がある。その一つは、分子の異方性トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー光電場波形の精密計測とその制御への展開である。2色の制御を発展させて、多色($+2 +3 + \dots$)位相制御レーザーの各周波数成分をフーリエ合成すれば任意の光電場を合成することができる。これを分子に照射することにより、振動させるだけの電子励起の枠組みを超えて光の一周期以内であるアト秒領域でのほぼ完全な電子運動制御が期待される。しかしながら、光の周波数領域での電場実波形(または各周波数成分の相対位相)の計測や制御は、現在の超高速エレクトロニクス技術を用いても困難である。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、我々がこれまでに培ってきた2色の位相制御レーザーパルスによる気体分子の異方性トンネルイオン化の量子制御技術を多色の位相制御レーザーに発展させ、従来技術では困難であった課題に対して、計測手法の質的転換を目指した新しい方法論を提示することである。具体的には以下のとおりである。

- (1)多色位相制御レーザーパルスにおいて各周波数成分の相対位相の計測と制御が可能で、レーザー場フーリエ合成装置の作製。(2)フーリエ合成された多色位相制御レーザーパルスによって駆動された光電子の運動を追跡するイオン-光電子同時検出装置の高性能化。(3)強いレーザー場による分子トンネルイオン化の精密な理論の構築と実験との詳細な比較検討。

3. 研究の方法

我々がこれまでに発展させてきた位相制御レーザーパルスによる配向選択分子イオン化は、図1で示したように非対称光電場中での非対称分子軌道 HOMO からの異方性トンネルイオン化によって説明できることが分かっている。2色 ($\omega + 2\omega$) 位相制御レーザーパルスから多色 ($\omega + 2\omega + 3\omega + 4\omega + \dots$) 位相制御レーザーパルスとすることによって光電場の異方性 A ($A = |E_{\max}(t)/E_{\min}(t)|$) が増大することが知られている (図2)。したがって、多色位相制御レーザーパルスで配向選択分子イオン化を行った場合、(1)分子の配向選択性の増大、(2)配向選択分子イオン化の相対位相差依存性から、各周波数間の相対位相差の決定 (例えば、4色の位相制御レーザーパルスにおいて配向選択率最大の時、 $\phi_{12} = 0$ 、 $\phi_{13} = 0$ 、 $\phi_{14} = 0$ 、(図2)が可能となる。

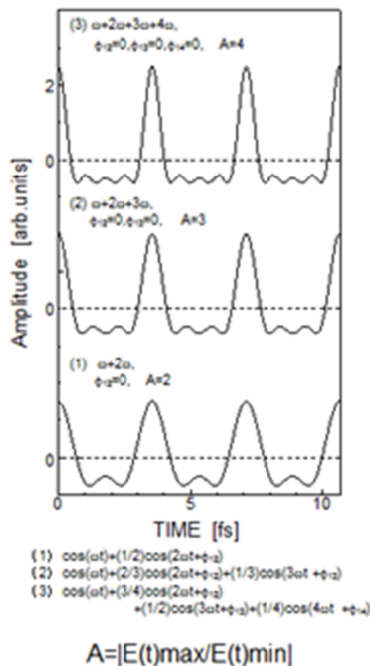
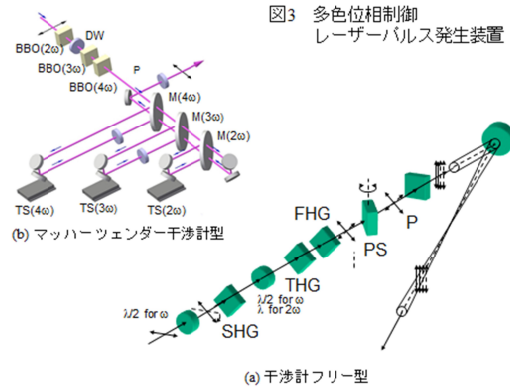


図2 位相制御レーザー光の電場波形

さらに配向選択分子イオン化をモニターしながら各周波数成分の相対位相差を制御すれば、多色位相制御レーザーパルスをフリエ合成ができる。そこで多色位相制御レーザーパルスの各周波数の相対位相の計測と制御が可能な2種類の多色光位相制御レーザー発生装置装置 (a) 干渉計フリー型多 (b) マッハーツェンダー型干渉計、の作製をおこなった。

干渉計フリー多色位相制御レーザーパルス発生装置の概要図を図3(a)に示す。非線形光学結晶で発生した第二、第三、第四高調波は、それぞれを分離されることなく同一経路を通過する。各周波数成分は回転させることのできる位相板 (PS) を通過するが、屈折率



の波長分散によりそれぞれ異なる位相差が与えられるため位相制御を行うことができる。最後に偏向子Pで同一直線偏光が選択される。各周波数成分が同一経路を通ることにより同じ外乱を受けるために外乱が相殺される。この装置の長所は、外乱の影響を受けないため干渉計に必要な安定性は不要である所である。しかしながら各周波数成分の相対位相差を独立に制御できない。またフェムト秒パルスの場合、伝搬遅延の補正が必要となる。

図3(b)はマッハーツェンダー型多色位相制御レーザーパルス発生装置の概要図である。非線形光学結晶で発生した第二、第三、第四高調波はそれぞれを分離されて、光路長変化により位相制御可能な経路に導かれ、再び時間的空間的に重ね合される。各周波数成分の相対位相差と強度を独立に制御することが可能である。しかしながら、光学系は複雑でしかも外乱に強い安定性が必要である。さらに各周波数成分を一度分離すると、再び時間的空間的に精密に重ね合わせるといった熟練を要する作業が必要となる。

また、非対称分子のトンネルイオン化についての理論研究は、これまでに孤立原子を対象とした、「シーガート法」と呼ばれる方法により、強いレーザー場中のトンネルイオン化の厳密な数値計算手法の開発を行ってきた [Batishchev et al, Phys. Rev. A 82, 023416 (2010)]. そして Madsen 博士 (海外連携研究者) と共に、この「シーガート法」を発展させて、分子 ADK 理論の不備を全て解決し、非対称分子の異方性トンネルイオン化についても数学的に整合性のとれた「シーガート弱電場漸近理論」という新しい解析的理論の構築に成功した。 [Tolstikhin, Madsen, Morishita, Phys. Rev. A, 053423 (2011)] この新しい「シーガート弱電場漸近理論」により、実験結果を効率よく解析すると共に、レーザー強度や分子の選択といった、レーザー場フリエ合成装置の開発に有益な情報を提供する。

4. 研究成果

本研究課題では、伝搬遅延が無視できるナノ秒パルスでの実験を主に行った。最初に干渉計フリーの方法で発生させた2色(+ 2)位相制御レーザーパルスによる硫化カルボニル(OCS)を対象とした実験結果を示す。図4はナノ秒YAGレーザーによる位相制御レーザーパルス(時間幅; 10 ナノ秒, 波長; 532nm+1064nm, 光強度; $5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$)を照射したときの飛行時間(time of flight, TOF)の関数としてプロットしたスペクトル(TOFスペクトル)である。光解離生成物であるOCイオンとSイオンは検出器の向かってに放出される成分(前方放出成分)と、検出器の後方に放出される成分(後方放出成分)の2つのピークの対として観測される。位相差がゼロの時は、OCイオンの前方放出成分が、Sイオンの後方放出成分が大きく観測される。位相差をゼロからパイに変えると、前方/後方放出成分の強度関係が完全に逆転することがわかる。

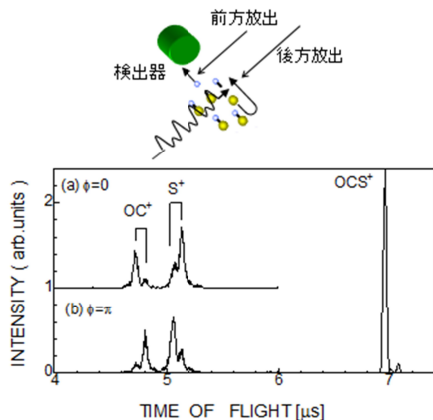


図4 硫化カルボニル(OCS)のTOFスペクトル

図5(1)はそれぞれのフラグメント前方放出成分と後方放出成分の比をレーザー光の位相板への入射角の関数としてプロットしたものである。OCイオンとSイオンは2の周期に相当する明瞭な振動が観測され、お互いに逆位相であることがわかる。この結果は、配向分子がイオン化されて検出されていることを示している。

さらに、3色または4色位相制御レーザーパルスでも同様の実験を行った(図5(2)(3))。この実験では、干渉計フリー多色位相制御レーザーパルス発生装置を使用しているため、各周波数成分が分離されずに位相板を通過しており、-2間だけでなく-3間、-4間、の相対位相差も変化している。その結果、位相依存性は複雑であるが、第三高調波、第四高調波が重ね合わせられることによって、周期の早い振動成分が加わっていることがわかる。この結果は、2、3、4の4色がコヒーレントに重ね合わせられ波形制御されていることを示している。またOC+とS+はお互いに逆位相であることから3色、4色の場合でも配向選択分子イオン化が引き起こされていることがわかる。

さらにマッハツェンダー型多色位相制御レーザーパルス発生器による実験も行っ

た。図6は、干渉計フリーの方法と同様OCイオンとSイオンの前方/後方放出成分の比を相対位相差の関数としてプロットしたものである。第三高調波、第四高調波がコヒーレントに重ね合わせることによって、波形制御による振動的な振る舞いをしている。またOC+とS+はお互いに逆位相であることから3色、4色の場合でも配向選択分子イオン化が引き起こされていることがわかる。4色位相制御レーザーパルスによる位相に依存する配向選択分子イオン化の挙動から、以下のよ

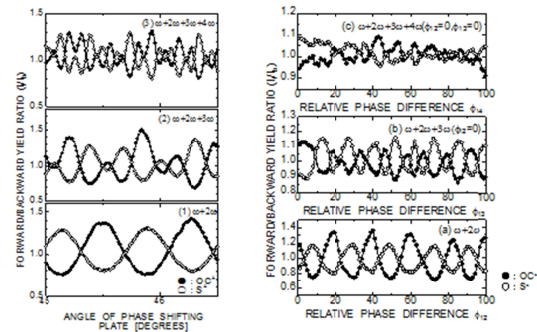


図5 前方/後方放出成分比(I_f/I_b)の相対位相差依存性(干渉計フリー多色位相制御レーザーパルス発生器)

図6 前方/後方放出成分比(I_f/I_b)の相対位相差依存性(マッハツェンダー型多色位相制御レーザーパルス発生器)

うに多色位相制御レーザーパルスの各周波数間の相対位相差を決定することができる。

(1) マッハツェンダー型多色位相制御レーザーパルス発生器において、第3高調波、第4高調波を、シャッターなど相対位相差の変化が生じない方法で遮断して、(+ 2)位相制御レーザーパルスにて配向選択分子イオン化の実験を行い、図6(1)に示される I_f/I_b の $_{12}$ の相対位相差依存性を測定する。OC+において I_f/I_b が最大の所が $_{12}=0$ である。 $_{12}=0$ の位置に調整する。

(2) 次に第3高調波を重ね合わせて(+ 2 + 3)位相制御レーザーパルスを合成し、配向選択分子イオン化の実験を行う。相対位相差 $_{12}=0$ に固定しながら、図6(2)に示される I_f/I_b の $_{13}$ の相対位相差依存性を測定する。OC+において I_f/I_b が最大の所が $_{12}=0$ かつ $_{13}=0$ である。 $_{13}=0$ の位置に調整する。

(3) 最後に第4高調波を重ね合わせて(+ 2 + 3 + 4)位相制御レーザーパルスを合成し、配向選択分子イオン化の実験を行う。相対位相差 $_{12}=0$ 、 $_{13}=0$ に固定しながら、図6(3)に示される I_f/I_b の $_{14}$ の相対位相差依存性を測定する。 I_f/I_b が最大の所が $_{12}=0$ かつ $_{13}=0$ かつ $_{14}=0$ である。 $_{14}=0$ の位置に調整する。

図6において、 I_f/I_b は、各周波数間の相対位相差 $_{12}=0$ 、 $_{13}=0$ 、 $_{14}=0$ に対して2の周期で変化しているため、目盛の役割を果たすことになる。したがって、各周波数間の相対位相差のゼロ点と目盛が確定し、任意の相対位相差に調整することができる。すはなち、4つの周波数の範囲において実現できる任意の光電場波形が可能である。

理論研究では、非対称分子のトンネルイオ

ン化についての新しい理論である「シーガート弱電場漸近理論」をもとに、さまざまな2原子分子の基礎データを作成した。これは、今後の理論および実験的研究のベンチマークの役割を担うものと期待される。また、多電子の効果を取り入れた理論も展開し、最も基礎的な2電子系について詳細を調べた。得られた結果を学術論文および国際会議において発表した。さらに、関連する高強度レーザー場中の原子・分子ダイナミクス、とくに、トンネルイオン化の際の電場に垂直な運動量分布に関する理論的研究を行った。

実験グループと連携して、非対称分子の典型例の1つである、OCS分子の実験結果と理論結果を比較し、詳細な考察を行った。

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11件)

L. B. Madsen, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Application of the weak-field asymptotic theory to the analysis of tunneling ionization of linear molecules, *Physical Review A* 85, 053404 (2012)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.85.053404>

O. I. Tolstikhin and T. Morishita, Adiabatic theory of ionization by intense laser pulses: Finite-range potentials, *Physical Review A* 86, 043107 (2012)、査読有、DOI : [10.1103/PhysRevA.87.041401](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.041401)

L. B. Madsen, F. Jensen, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Structure factors for tunneling ionization rates of molecules, *Physical Review A* 87, 013406 (2013)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.013406>

O. I. Tolstikhin, H. J. Wörner, and T. Morishita, Effect of nuclear motion on tunneling ionization rates of molecules, *Physical Review A* 87, 041401(R) (2013)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.041401>

V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and T. Morishita, First-order correction terms in the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization, *Physical Review A* 87, 043426 (2013)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA>

.87.043426

T. Morishita and C. D. Lin, Photoelectron spectra and high Rydberg states of lithium generated by intense lasers in the over-the-barrier ionization regime, *Physical Review A* 87, 063405 (2013)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.87.063405>

O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, and T. Morishita, Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron atomic and molecular systems, *Physical Review A* 89, 013421 (2014)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.013421>

V. N. T. Pham, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Molecular Siegert states in an electric field. II. Transverse momentum distribution of the ionized electrons, *Physical Review A* 89, 033426 (2014)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.033426>

H. Ohmura, N. Saito, T. Morishita, Molecular tunneling ionization of the carbonyl sulfide molecule by double-frequency phase-controlled laser fields, *Physical Review A* 89, 013405(2014)、査読有、DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.013405>

H. Ohmura, Orientation-Selective Molecular Tunneling Ionization by Phase-Controlled Laser Fields, *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy (Volume 21)*, chapter 2, (p55-103)、査読有

H. Ohmura, N. Saito, Molecular tunneling ionization of allyl halides induced by phase-controlled two-color laser fields, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 47 (2014)、査読有、<http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/47/20/204007>

[学会発表](計13件)

大村英樹(招待講演) 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、第5回分子科学討論会(2011年9月23日札幌コンベンションセンター)
大村英樹(招待講演) 位相制御レーザーパルスによる分子トンネルイオン化の量

子制御、東北大学 多元物質科学研究所
量子電子科学研究分野 高橋研(高橋正彦教授)2011年11月25日

Hideki Ohmura (Invited)、Quantum control of molecular tunneling ionization by phase-controlled laser fields、Extreme Photonics Seminar No. 11 理化学研究所 緑川レーザー物理工学研究室 2012年1月26日

大村英樹(招待講演)、位相制御レーザーパルスによる分子トンネルイオン化の量子制御、原子衝突学会第37回年回(2012年7月28日、電気通信大学)

大村英樹、齋藤直明、森下亨、分子トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フリーエ合成、2012年(平成24年)第6回分子科学討論会(2012年9月20日東京大学本郷キャンパス)

T. Morishita、Two-electron dynamics in nonlinear double excitation of He by intense ultrashort EUV pulses、Workshop on Intense Fields and Attosecond Science, Sep 6, 2012, Aarhus, Denmark

大村英樹(招待講演:講師)、強いレーザー場による分子配向制御、東北大学多元物質科学研究所 量子電子科学研究分野 高橋研(高橋正彦教授)2013年1月24日

H. Ohmura(招待講演)、Molecular tunneling ionization by multi-color phase-controlled laser field、International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 9, 電気通信大学, 2013年6月20日

大村英樹、齋藤直明、森下亨、分子トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フリーエ合成 2、2013年(平成25年)第7回分子科学討論会(2013年9月25日京都テルサ)

T. Morishita、Atomic and molecular ionization in a static electric field: From tunneling to over-the-barrier regimes、The workshop on Strong Laser Physics, Shang-tou university, May 5, 2013, Shang-tou, China.

大村英樹、齋藤直昭、森下亨、分子トンネルイオン化の量子制御を利用したレーザー場フリーエ合成、2013年「新しい光科学の創成とナノ情報デバイスへの展開」研究会(さきがけ懇話会)、東北大学、2013年10月12日

大村英樹(招待講演:講師)、位相制御レーザーパルスによる分子トンネルイオン化の量子制御、2013年鳩山サイエンスフォーラム第42回講演会、東京電機

大学理工学部物理学教室、2013年11月28日

T. Morihita(招待講演)、Atomic and Molecular Ionization by Intense Laser Fields: From Tunneling to Over-the-Barrier Regimes、Gordon Research Conference, Photoionization & Photodetachment, Probing Electronic and Nuclear Dynamics、February 23-28, 2014, Hotel Galvez, Galveston, TX

〔図書〕(計2件)

大村英樹、位相制御レーザーパルスによる配向選択分子トンネルイオン化、CSJ カレントレビュー 強光子場の化学 18 Part II 第二章 p38-p44、化学同人 (ISBN:978-4-7598-1378-4)

森下亨、強光子場中での分子内電子の再散乱過程の理論、同上、第八章 p77-p84

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称:レーザー光フリーエ合成法及び装置

発明者:大村英樹、齋藤直明

権利者:(独)産業技術総合研究所

種類:特許

番号:特願2013-196982

出願年月日:平成25年9月24日

国内外の別:国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/riif/ja/group/iocum.html>

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

齋藤 直昭(SAITO NAOAKI)

(独)産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・副研究部門長

研究者番号:90357070

森下 亨(MORISHITA TORU)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・准教授

研究者番号:2013405

(3) 連携研究者

L. B. Madsen

Aarhus University, デンマーク・教授