

令和元年6月13日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04103

研究課題名(和文) サブ10フェムト秒位相制御光による非熱的原子レベルレーザーカービング技術の開発

研究課題名(英文) A Study of non-thermal laser ablation by using sub-10 fs phase-controlled laser pulses

研究代表者

大村 英樹 (Ohmura, Hideki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：パルス幅サブ10フェムト秒の光電界の操作された超極短レーザーパルスによって、原子レベルで固体材料を切削・造形する非熱的レーザーカービング技術を開拓した。まず非熱的レーザーアブレーション観測のための固体表面粒子放出現象計測装置の開発を行った。(+2)位相制御とサブ10フェムト秒に至る極短パルス化を併用することによって、レーザー固体表面粒子放出現象における急速加熱効果低減の実験的検証を行った。理論研究では、時間依存密度汎関数理論を用いた第一原理電子・格子ダイナミクスのシミュレーションと、トンネルイオン化の解析理論(シーガート漸近理論)による意味づけを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高強度位相制御レーザーパルスによって、固体中電子のトンネルイオン化や再衝突過程などのアト秒(10-18秒)時間領域の電子運動を自在に操作することができれば、超高速加熱効果や電荷反発効果等を自在に制御し、熱影響や熱によるエネルギーロスの少ない原子レベルで物質を切削、加工する次世代高精度高効率レーザー加工技術につながる研究成果であり社会的意義は大きい。また学術的にも、摂動論的光学遷移やボルンオープンハイマー近似が破綻した極短時間領域における従来の電子格子相互作用に基づく熱平衡理論の枠組みを超えた高エネルギー密度領域における非平衡、開放系、多体系の高次非線形量子ダイナミクスの新展開につながる。

研究成果の概要(英文)：We have explored a non-thermal laser ablation technique to connect the next-generation laser processing by using sub-10 fs phase-controlled laser pulses. First of all, we have confirmed an experimental apparatus to detect emitted ions from solid surfaces to differentiate the non-thermal laser ablation from thermal laser ablation. Second, we have developed a sub-10-femtosecond laser source and produced phase-controlled laser pulses consisting of a fundamental light and its second harmonics. Furthermore, we have investigated Ab initio simulations of laser ablation by performing real-time electron-ion dynamics based on time-dependent density functional theory (TDDFT) in the presence of intense fs-laser fields. A theory for molecular tunneling ionization that considers the Stark effect, called the weak-field asymptotic theory (WFAT) based on the Siegert states in a static electric field, has been developed within the single-active-electron approximation.

研究分野：光物理学、固体物理学

キーワード：量子制御 コヒーレント制御 レーザーアブレーション 位相制御レーザーパルス

1. 研究開始当初の背景

近年、フェムト秒レーザーを用いたレーザーアブレーションによる微細加工技術が急速に普及しつつある。従来、レーザーによる材料の加熱効果が微細加工の障害となっていた。フェムト秒パルスを用いたレーザー加工は、熱が周囲に伝わるよりも短い時間でレーザーが照射されるため、1) 周囲に熱変成のない加工が可能、2) 多光子吸収により透明媒質の加工が可能、3) 多光子吸収の非線形光学応答によりレーザー波長以下の加工が可能、などの優れた特徴を有している。

レーザーアブレーションの次の発展段階として、原子レベルでのレーザー微細加工は可能か? という課題がターゲットとなってくる。産業応用上重要であるにもかかわらず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。最近、フェムト秒レーザーによるアブレーションにおいて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)]。固体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ものであれば、高度に制御された光電場による原子レベルでのレーザーアブレーションに展開できる可能性がある。

申請者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分子操作技術をレーザーアブレーションに応用すれば、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だけでなく、量子力学的な物質操作に基づいた原子レベルでのレーザーアブレーションに展開できる可能性がある。申請者はこれまでに固体表面反応制御用真空チャンバーと電界イオン顕微鏡を試作して、100 フェムト秒程度の位相制御レーザーパルスによってレーザーアブレーションの研究を行ってきた。しかしながら光位相による粒子放出や電界蒸発の増強や抑制などの効果は微妙で顕著な光位相依存性は観測されず、レーザー光電場の効果について明確な結論を出すに至っていない。凝縮系では急速加熱効果は 100 フェムト秒より十分早く起こり、熱の効果を排除して光電場の効果を顕在化させるためには、10 フェムト秒以下の超極短位相制御レーザーパルスが必要となることが予想される[N. Sanner ら, Appl. Phys. Lett. 96, 071111(2010)]。

2. 研究の目的

本研究提案の目的は、パルス幅サブ 10 フェムト秒の光電界の操作された超極短レーザーパルスによって、原子レベルで固体材料を切削・造形する非熱的レーザーカービング技術を開発することである。物質表面での電子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光電場との相互作用によって引き起こされるトンネル効果や電界蒸発を巧みに利用することにより物質を切削する技術を開発する。研究期間内での目標は具体的には以下のとおりである。(1) 非熱的レーザーアブレーション観測のための固体表面粒子放出現象計測装置の開発。(2) $(\omega+2\omega)$ 位相制御とサブ 10 フェムト秒に至る極短パルス化を併用することによって、レーザー固体表面粒子放出現象における急速加熱効果低減の実験的検証と、非熱的レーザーカービングの基本概念を確認。(3) 時間依存密度汎関数理論を用いた第一原理電子・格子ダイナミクスのシミュレーションによる非熱的 熱的レーザーアブレーションのクロスオーバーの検証と、トンネルイオン化の解析理論(シーガート漸近理論)による意味づけ。

3. 研究の方法

(1) レーザー固体表面粒子放出現象における急速加熱効果低減の実験的検証、非熱的レーザーカービングの基本概念の確認を目指し、最も有望と考える検証方針であるレーザー固体表面反応制御用真空チャンバーと電界イオン顕微鏡の作製と改良を行った。固体表面から発生した分子イオンを引き出し電極で加速しその運動エネルギー分布を 2 次元画像イオン検出器で測定した。2 次元画像イオン検出器は蛍光板付マイクロチャンネルプレートを使用した。

(2) サブ 10 フェムト秒に至る $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルス発生装置の作製と評価および照射実験への適合を行った。現有装置の利得狭窄補償したフェムト秒レーザーシステム(波長:800nm, 最短パルス幅:12 フェムト秒, エネルギー:50 μ J/pulse 以上, 繰り返し:1kHz)を光源として、 2ω 変換によるサブ 10 フェムト秒極短パルス発生、及び $(\omega+2\omega)$ 加算の技術を開発し、極短パルス $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルス発生装置を作製した。

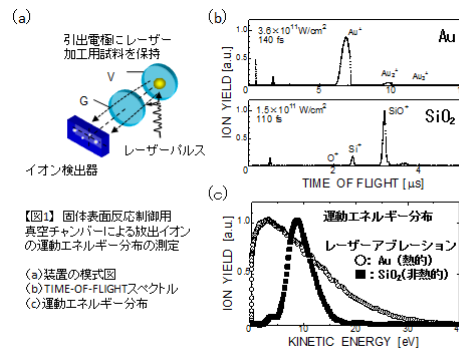
(3) 大阪大学サイバーメディアセンター(或いは東北大学サイバーサイエンスセンタ)大型計算機(CPUあたり(Coreあたり)数百 GFLOPS 以上)を使用して、時間依存密度汎関数理論による第一原理電子・格子ダイナミクスのシミュレーションを行い、非熱的 熱的レーザーアブレーションのクロスオーバーを検証するとともに、トンネルイオン化の解析理論(シーガート漸近理論)によって意味づけを行った。

4. 研究成果

非熱的レーザーアブレーション観測のための固体表面粒子放出現象計測装置の開発

レーザーアブレーションにおける平板固体表面からの放出イオンの運動エネルギーの測定を行うことのできる固体表面反応制御用真空チャンバーの高性能を行った(図1(a, b))。

パルス幅可変レーザー光源(100フェムト秒から1ピコ秒)を用いて、10種類以上の典型的な金属、半導体、絶縁体固体材料を対象とした放出イオンの運動エネルギー分布を測定した。得られたデータからレーザーアブレーションのメカニズムの同定を行った。金属、半導体では、連続的な運動エネルギー分布が得られ、その分布形状もボルツマン分布による熱統計的なモデルに近いことから、測定したレーザーアブレーションの閾値近傍の強度領域、パルス幅の範囲内で、熱的なレーザーアブレーションであると考えられる。一方、石英ガラスやサファイアは、特定の運動エネルギーに集中した分布となり、非熱的なメカニズムでレーザーアブレーションが起きていることが示唆された(図1(c))。このように、レーザーアブレーションのメカニズムを区別することのできる固体表面反応制御用真空チャンバーの作製に成功し、数々の固体材料とレーザーパラメーターについて系統的に比較することが可能となった。



【図1】 固体表面反応制御用真空チャンバーによる放出イオンの運動エネルギー分布の測定
(a)装置の模式図
(b)TIME-OF-FLIGHTスペクトル
(c)運動エネルギー分布

測定したレーザーアブレーションの閾値近傍の強度領域、パルス幅の範囲内で、熱的なレーザーアブレーションであると考えられる。一方、石英ガラスやサファイアは、特定の運動エネルギーに集中した分布となり、非熱的なメカニズムでレーザーアブレーションが起きていることが示唆された(図1(c))。このように、レーザーアブレーションのメカニズムを区別することのできる固体表面反応制御用真空チャンバーの作製に成功し、数々の固体材料とレーザーパラメーターについて系統的に比較することが可能となった。

サブ10fsに至る($\omega + 2\omega$)位相制御レーザーパルス発生装置の開発とその評価

再生増幅用ポンプレーザーのモードの品質の問題で、安定な極短パルス($\omega + 2\omega$)位相制御レーザーパルス発生に問題があるため、現時点では、サブ10フェムト位相制御レーザーパルスによる非熱的熱的レーザーアブレーションのクロスオーバーの検証中という状況である。また、金属において熱的熱的レーザーアブレーションのクロスオーバーができると期待した電解イオン顕微鏡におけるレーザー支援電界蒸発についても、現時点では位相に依存する振る舞いが認められなかった。今後、極短パルス($\omega + 2\omega$)位相制御レーザーパルスによるレーザー支援電界蒸発について、非熱的なプロセスが存在するのかが実験が進行中である。

サブ10フェムト秒領域における高強度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の理論的研究

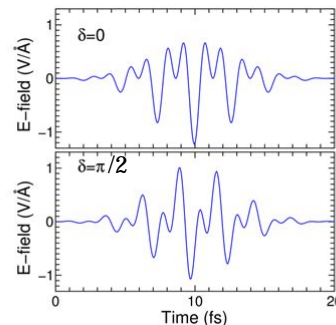
時間依存密度汎関数理論を用いた第一原理電子・格子ダイナミクスシミュレーションでは、基本波とその第二高調波2の重ね合わせにより構成されるパルス幅の極短位相制御レーザーパルスの電場波形を

$$E(t) = E_0 \exp[-2 \log_2(t/\tau)^2] [\cos(\omega t) + \cos(2\omega t + \delta)]$$

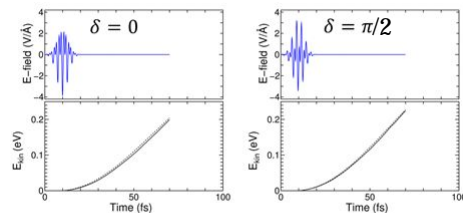
とし(図2)誘起される固体表面原子放出のダイナミクスを計算した。非対称なレーザー電場波形によって、スラブ表面および裏面からの放出粒子の運動エネルギーに差異が生じるかを検証した。

まず固体金属のモデルとして金(111)を表面とするスラブモデルを検証した。1パルス当たりのフル・エンス1.0J/cm²、パルス幅5fs、波長800nmと400nmの条件で、スラブの表(裏)に放出されたAu原子の運動エネルギーを時間の関数としてプロットしたのが図3である。レーザー電場波形が非対称($\delta=0$)でも対称($\delta=\pi$)でも、スラブの表面と裏面において、Au原子の運動エネルギーに大きな差異は見られないことが分かった。

次に、絶縁体のモデルとしてクォーツのc-軸方向が表面となるスラブモデルを検証した。表面構造の安定化のためOH基で終端されている構造を採用した。スラブの表面と裏面のSi原子、酸素原子それぞれの運動エネルギーを時間の関数でプロットしたのが図4である。非対称なレーザー電場波形の場合($\delta=0$)、表面と裏面における酸素原子並びにSi原子の運動エネルギーに差が現れ、対称なレーザー電場波形の場合($\delta=\pi$)、その差が小さくなることがわかった。

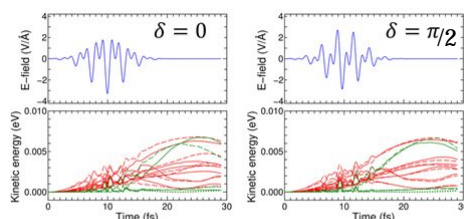


【図2】 極短位相制御レーザーパルスの電場波形(τ パルス幅=5fs)



【図3】 固体表面(Au)からの放出原子(Au)の運動エネルギーの時間変化。(実線)表側の原子、(点線)裏側の原子

以上の結果から、金属からの粒子放出では、レーザー電場波形の影響は認められなかったが、絶縁体では、レーザー電場波形の影響があることが分かった。この原因は、現時点では明らかではないが、フェムト秒レーザーパルスによる金属のレーザーアブレーションは熱的、ワイドギャップの絶縁体では非熱的であることが指摘されており、レーザーアブレーションによる粒子放出のメカニズムにおける金属と絶縁体の差異に起因している可能性がある。



【図4】 固体表面(α クォーツ)からの放出原子(赤:酸素原子、緑:Si原子)の運動エネルギーの時間変化。(実線)表側の原子、(点線)裏側の原子

トンネルイオン化の解析理論(シーガート漸近理論)では、固体から原子(またはイオン)がはぎ取られる解離過程をミクロな視点で理解することが重要である。一方、これまでの分子トンネルイオン化の研究は、分子内の原子核の位置を平衡配置で固定した近似がほとんどであり、核の位置が変化したり、核間距離が大きくなった場合についての議論がほとんどなされていなかった。本研究では、シーガート状態法という、強電場中の分子に対する基礎方程式の解を分析する方法によって、トンネルイオン化について精密な解析を行った。

まず、シーガート状態について、電場強度 $F = 0$ に対する弱電場漸近理論を使って、核振動を厳密に取り扱う理論を構築して水素分子の同位体効果を調べた。分子物理学で頻繁に使われるボルン・オッペンハイマー近似が、弱電場領域では破綻することを明らかにした。そして、弱電場で正しいイオン化レートを与える弱電場漸近理論とボルン・オッペンハイマー近似が共によく成り立つ電場強度が存在することを示した。

次に、2原子分子について、電場中の複素固有エネルギーを核間距離と電場強度の2変数としてみたとき、例外点と呼ばれる特異的な物理構造が現れることを見出した。そして、レーザーパルスの波形や強度を調節することによって、分子のイオン化に伴う解離過程を制御する可能性を指摘し、数値計算によって定量的に確かめた。さらに、分子の核間距離が大きい場合についての新しい理論的枠組みを構築した。イオン化は、電子が親分子イオンから十分に離れた距離にある漸近状態として記述される。核間距離が大きい場合に有効な漸近系を構築し、イオン化レートの簡便な表式を示した。

以上により、核の運動を取り入れた分子のトンネルイオン化について理論的研究を行い、解離状態を含めた新たな知見を得た。これにより、今後のレーザーカービングの微視的物理機構のさらなる理解にもつながるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計16件)

(1) [Ohmura Hideki](#), Yoshida Tsuyoshi, Saito Naoaki, Four-mode multi-selection in the dual phase control of a molecular ionization induced by Fourier-synthesized laser fields, Applied Physics Letters, 査読有, 114, 2019, 054101-1~5, doi:10.1063/1.5082578

(2) Chen Zhangjin, Zhang Lina, Wang Yali, Zatsarinny Oleg, Bartschat Klaus, [Morishita Toru](#), Lin C.D., Pulse-duration dependence of the double-to-single ionization ratio of Ne by intense 780-nm and 800-nm laser fields: Comparison of simulations with experiments, Phys. Rev. A, 査読有, 99, 2019, 043408-1~7, doi:10.1103/PhysRevA.99.043408

(3) Pham Vinh N. T., Tolstikhin Oleg I., [Morishita Toru](#), Images of molecular orbitals in strong-field photoelectron momentum distributions generated by circularly polarized pulses, Phys. Rev. A, 査読有, 99, 2019, 013428-1~15, doi:10.1103/PhysRevA.99.013428

(4) [Miyamoto Yoshiyuki](#), Zhang Hong, Cheng Xinlu, Rubio Angel, Ab initio simulation of laser-induced water decomposition close to carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 査読有, 99, 2019, 165424-1~5, DOI:10.1103/PhysRevB.99.165424

(5) Samygin Pavel K., [Morishita Toru](#), Tolstikhin Oleg I., Weak-field asymptotic theory of tunneling ionization from nearly degenerate states, Phys. Rev. A, 査読有, 98, 2018, 033401-1~15, doi:10.1103/PhysRevA.98.033401

(6) Yoshida Tsuyoshi, Saito Naoaki, [Ohmura Hideki](#), Robust generation of Fourier-synthesized laser fields and their estimation of the optical phase by using quantum control of molecular tunneling ionization, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 51, 2018, 査読有, 06501-1~8, DOI:10.1088/1361-6455/aaac20

(7) Ito Yuta, Okunishi Misaki, Morishita Toru, Tolstikhin Oleg I., Ueda Kiyoshi, Rescattering photoelectron spectroscopy of heterodiatomic molecules with an analytical returning photoelectron wave packet, Phys. Rev. A, 査読有、97、2018、053411-1~9、doi:10.1103/PhysRevA.97.053411

(8) Miyamoto Yoshiyuki, Electron dynamics on gold surfaces driven by short laser pulses, The European Physical Journal B, 査読有、91、2018、228-1~7、DOI:10.1140/epjb/e2018-90091-y

(9) Hideki Ohmura, Naoaki Saito, Interferometer-free Fourier-synthesized laser field generator estimated by molecular tunnelling ionization, Journal of Physics: Conference Series, 査読有、869、2017、pp. 012005-1~4 DOI: 10.1088/1742-6596/869/1/012005

(10) O. I. Tolstikhin and T. Morishita, Weak-field versus Born-Oppenheimer asymptotics in the theory of tunneling ionization of molecules, Phys. Rev. A, 査読有、95、2017、33410-1~9、DOI:10.1103/PhysRevA.95.033410

(11) Morishita Toru, Tolstikhin Oleg I., Adiabatic theory of strong-field photoelectron momentum distributions near a backward rescattering caustic, Phys. Rev. A, 査読有、96、2017、pp.053416-1~15、DOI:10.1103/PhysRevA.96.053416

(12) Huang Cheng, Tolstikhin Oleg I., Morishita Toru, Strong-field subcycle control of dissociation dynamics via exceptional points of molecules in an electric field, Phys. Rev. A, 査読有、95、2017、063416-1~8、doi:10.1103/PhysRevA.95.063416

(13) Ohgoda Shun, Tolstikhin Oleg I., Morishita Toru, Photoionization of hydrogen in a strong static electric field, Phys. Rev. A, 査読有、95、2017、043417-1~13、DOI:10.1103/PhysRevA.95.043417

(14) Miyamoto Yoshiyuki, Zhang Hong, Cheng Xinlu, Rubio Angel, Modeling of laser-pulse induced water decomposition on two-dimensional materials by simulations based on time-dependent density functional theory, Phys. Rev. B, 査読有、96、2017、115451-1~7、10.1103/PhysRevB.96.115451

(15) Zhang Hong, Miyamoto Yoshiyuki, Cheng Xinlu, Detection of coherent electron dynamics in benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons by two antiphase pulses: An ab initio study, Applied Physics Letters, 査読有、111、2017、253301-1~5、DOI:10.1063/1.4998634

(16) V. H. Trinh, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, First-order correction terms in the weak-field asymptotic theory of tunneling ionization in many-electron systems, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 査読有、49、2016、pp.19563-1~10、DOI:10.1088/0953-4075/49/19/195603

〔学会発表〕(計16件) (うち10件を記載)

(1) Hideki Ohmura, Orientation-selective molecular tunneling ionization by four-color Fourier-synthesized laser fields, The World Quantum Physics Congress(WQPC 2018) (招待講演)(国際学会) 2018年12月10~13日、スウェーデン

(2) 大村英樹, 位相制御レーザー場による物質の量子制御、第3回環境・生体の関わる物理・化学の研究会、2018年12月1日琉球大学、沖縄

(3) 大村英樹, 吉田 剛、齋藤 直昭、分子トンネルイオン化の量子制御を利用したフェムト秒レーザー場フーリエ合成、第12回分子科学討論会、2018年9月11日福岡国際会議場、福岡

(4) 松井大和, Oleg I. Tolstikhin, 森下亨, 一様複素静電場中の水素原子のシーガート状態、日本物理学会 第73回年次大会、2018

(5) 吉田 剛、齋藤 直昭、森下亨、大村英樹、フーリエ合成レーザー場による分子トンネルイオン化の4状態量子制御、第11回分子科学討論会、2017年9月15日東北大学、宮城

(6) 大村英樹, Orientation-selective molecular tunneling ionization by four-color Fourier-synthesized laser fields, The 30th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXX) (国際学会) 2017、オーストラリア

(7) Toru Morishita、Atomic and Molecular Siegert States in a strong electric field、RESONANCE AND NON-HERMITIAN QUANTUM MECHANICS 2016 (国際学会)、2016年08月03日~08月05日、大阪大学、大阪

(8) 鳥塚健二、超短パルスレーザーの開発と物質プロセッシングへの応用、第64回応用物理学会春季学術講演会(招待講演)、2017年03月14日~03月17日、パシフィコ横浜、神奈川

(3) Hideki Ohmura、Orientation-selective molecular tunneling ionization by four-color Fourier-synthesized laser fields、Frontiers in Theoretical and applied Physics (FTAP 2017) (国際学会)、2017年02月22日~2017年02月25日、ドバイ、アラブ首長国

(9) 大村英樹、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、日本大学工学部生命応用化学科セミナー(招待講演)、2017年02月22日~02月25日、日本大学、福島

(10) 大村英樹、斎藤直明、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ーリエ合成 4、第10回分子科学討論会、2016年09月13日、神戸ファッションマート、神戸

[その他]

ホームページ等

URL: <https://staff.aist.go.jp/hideki-ohmura/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 鳥塚 健二

ローマ字氏名: Kenji Torizuka

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 電子光技術研究部門

職名: 招聘研究員

研究者番号(8桁): 30357587

研究分担者氏名: 高田 英行

ローマ字氏名: Hideyuki Takada

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 電子光技術研究部門

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 50357357

研究分担者氏名: 宮本 良之

ローマ字氏名: Yoshiyuki Miyamoto

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 機能材料コンピュータシミュレーションデザイン研究センター

職名: 主任研究員

研究者番号(8桁): 70500784

研究分担者氏名: 森下 亨

ローマ字氏名: Toru Morishita

所属研究機関名: 電気通信大学

部局名: 量子科学研究センター

職名: 教授

研究者番号(8桁): 20313405

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。