

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655023

研究課題名(和文)位相制御レーザーパルスによる液相中分子の量子制御と物質濃縮への応用

研究課題名(英文)Quantum control of liquid-phase molecular process by phase-controlled laser fields and its application to chemical concentration

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) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：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液相中の分子に展開することである。具体的には以下のとおりである。(1)位相制御光と液相中の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する実験手法を確立し、総合的な理解をする。(2)位相制御光を用いた新しい方法論に基づく物質操作法として、位相制御レーザーパルスによる液相中分子の特定分子の選択イオン化による破壊とそれに基づく化学物質の濃縮への指針を得る。

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 liquid-phase molecules.

研究分野：化学

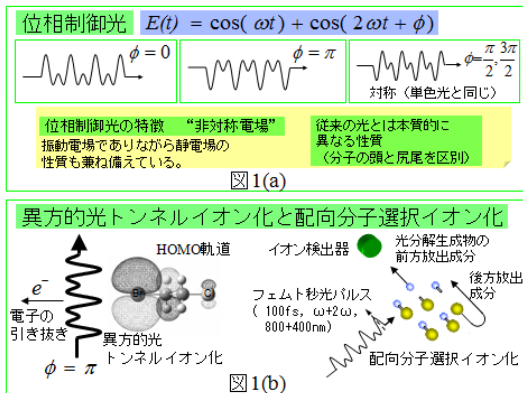
科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

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。

我々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, +2 ; 400nm+800nm, 1012 ~ 1013W/cm²)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[H. Ohmura et al., Phys. Rev. Lett. 92, 113002(2004), Phys. Rev. Lett. 96, 173001(2006)].



以下に位相制御レーザーパルスによる異方性光トンネルイオン化の量子制御と配向分子選択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、その非対称性は位相差 0 から π にすると反転させることができる。基本波とその第二高調波から構成される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(分子 ADK モデル)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、波動関数振幅の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。候補者は、非対称な光電場を持つ位相制御レーザーパルスと非対称分子の HOMO との高次非線形相互作用によって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分子選択的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 HOMO 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。[H. Ohmura et al., Physical Review A 74, 043410(2006), Physical Review A 77, 023408(2008), Physical Review A 77, 053405(2008), レーザー研究 37,16(2009); 光化学 40, 2(2009)].

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分子選択イオン化は、強い位相制御レーザーパルスの非対称光電場と非対称分子と強い非線形相互作用に基づく、レーザー光のパルス幅(100fs)よりも十分短い時間領域で起こる超高速現象である。そのため、原理的には、分子が凝集して運動に影響を及ぼしあう液体でも実現できることが期待される。分子の一般的な存在形態である溶媒中の分子などの凝縮系でも同様なことが実現できれば、レーザーによる実用的な分子操作の観点からも非常に興味深い。しかしながら液相中の分子では、強いレーザーが作用すると、イオン化による副次反応や溶媒のランダムな熱運動による複雑な多体効果のため、その観測が困難であることが予想される。このような状況の中で、液相中分子での実験方法を確立し、強い位相制御レーザーパルスによって引き起こされる量子現象を液相中分子で広く探索することは、学術的のみならず応用の観点からも大きな意義を持つ。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、位相制御レーザーパルス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液相中の分子に展開することであり、具体的には以下のとおりである。(1) 位相制御レーザーパルスと液相中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するため、

フェムト秒過渡吸収二色性測定装置を構築し、液相中分子の異方性トンネルイオン化の観測を行う。(2)位相制御光を用いた新しい方法論に基づく物質操作法として、位相制御レーザーパルスによる液相中の特定分子の破壊とその結果として起こる化学物質の濃縮を試みる。旋光度など測定によって、その原理検証を行う。

3. 研究の方法

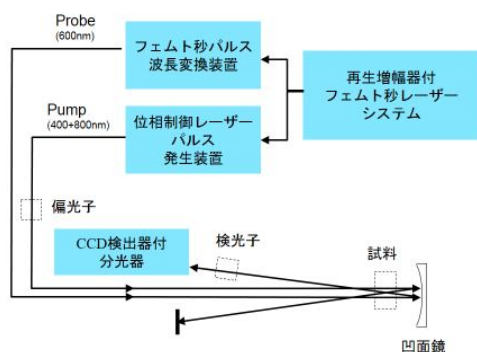


図2(a) フェムト秒過渡吸収二色性測定装置の概略図

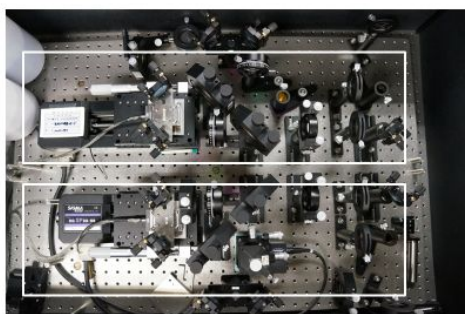


図2(b) 位相制御レーザーパルス発生装置(上)とプローブ光時間遅延制御装置(下)

液体分子に対しても異方性トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化が起こることが予想される。問題はその観測方法である。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。しかしながら液相中の分子では、分子が凝集して運動に影響を及ぼしあうために、気体のように解離生成物の放出角度分布を測定することは困難である。また、周りの分子運動の影響により、配向分子選択イオン化されたカチオンの配向メモリーはフェムト秒の時間領域で消失することが予想される。

配向メモリーの消失過程は配向選択されたカチオンが蛍光を発するならば、偏向解消の測定から検出することができる。また配向分子選択イオン化されたカチオンが蛍光を示さない場合でも、配向メモリーは偏光方向に依存した過渡吸収強度の異方性(過渡吸収二色性)として検出することができる。

そこで過渡吸収二色性を測定するための

フェムト秒過渡吸収分光装置の作製を行った。図2(a)に示されるように実験装置は、(1)フェムト秒レーザー光源、(2)フェムト秒パルス波長変換装置、(3)位相制御レーザーパルス発生装置、(4)過渡吸収二色性測定用光学系、(5)CCD検出器付分光器、から構成される。本研究課題では、(1)-(3)、(5)は現有装置を利用して、(4)の構築を行った。図2(b)は、(3)と(4)の一部であるプローブ光時間遅延制御装置の写真である。

装置の工夫点は、これまで我々が構築してきた気体分子測定用真空チャンバーで同時測定を行うことによって位相制御レーザーパルスの評価および位相の校正を行うことができる点である。

4. 研究成果

ヨウ化メチルの液体を用いて位相制御レーザーパルス(130fs, +2; 400nm+800nm, 10^{11}W/cm²)による異方的光トンネルイオン化による配向分子選択イオン化の観測を試みた。プローブ光には、フェムト秒波長変換装置を経由せずに、フェムト秒レーザー光源からの波長800nm、パルス幅130fsの弱いフェムト秒パルスを用いた。位相制御レーザーパルスを水平偏光とし、プローブ光の偏光方向は、位相制御レーザーパルスに対して45度の角度をとった。

$$R = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp})$$

を過渡吸収二色性の信号とした。

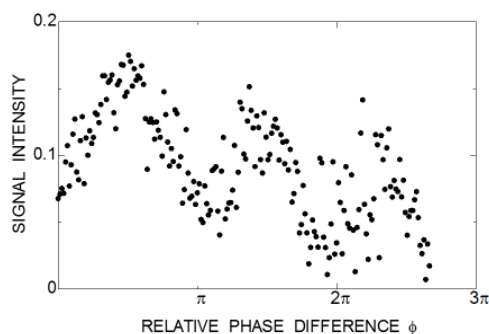


図4 位相制御レーザーパルス照射によるヨウ化メチル液体の過渡吸収二色性の信号

図4は位相制御レーザーの相対位相差の関数としてプロットした過渡吸収二色性の信号である。位相制御レーザーパルスの相対位相差に対して振動的な振る舞いをする過渡吸収二色性信号の観測に成功した。

これまで我々が構築してきた気体分子測定用真空チャンバーによる参照分子(ヨウ化メチルの気体分子)での相対位相差の校正を行ったところ、過渡吸収二色性信号に現れた振動的振る舞いの周期は π であることが明らかとなった。

液体分子に対しても異方性トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化に伴う信号が観測されたと仮定した場合、図1で説

明したように位相依存性の周期は 2π であることが予想された。したがって、観測された位相に依存する信号は、異方性トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化に基づくものとは異なることが示唆される。

そこで、透過光強度そのものを相対位相差の関数としてプロットしたところ、同じように周期 π の振動が観測された。これらの事実より、過渡吸収二色性信号に現れた振動的振る舞いは、位相制御レーザーパルスによって生じたカチオンの収量が相対位相差によって変化しており、カチオンの過渡吸収をプローブ光の吸収によってモニターしている可能性が高い。

カチオンの収量に位相依存性が現れるメカニズムは、図5で示した光学遷移の干渉が考えられる。

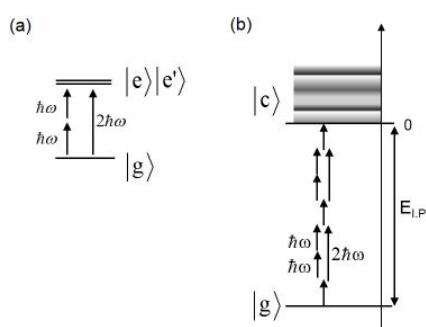


図5 (a)2つ光学遷移による干渉。(b)イオン化過程において光学遷移の干渉が含まれる場合の具体例(干渉経路を2つ含む場合。)

基本波の2光子遷移と第二高調波による1光子遷移が同時におこり両者の間で干渉効果が現れるというものである(図5(a))。多光子イオン化の場合は、図5(a)の過程が少なくとも一回、または複数回含まれていれば、遷移経路が複数となり、イオン化収量に干渉効果が現れる。

このように、想定とは別の位相に依存する現象が現れるため、配向分子選択イオン化の向きを分光的手法でとらえるには、その解釈には注意を要することがわかった。

その他、配向分子選択イオン化で生じた分子の向きに関する情報を、空間的手法でとらえる手法を模索するため、レーザー焦点付近に形成されるレーザープラズマの空間形状の光学顕微鏡による観測を行った。凹面鏡の焦点距離100mmの照射条件において、直径約10 μ mのほぼ球状のレーザープラズマによる発光が観測されたが、空間形状に相対位相差に依存する形状変化は観測することができなかった。

液相に強い位相制御レーザーパルス照射することによって、配向分子選択イオン化の観測を疎外する様々な副次的な現象も引き起こされることが明らかになった。(1)まず、液体中に強いレーザーパルスを照射 1×10^{11} W/cm² するため、レーザー照射による熱の発生によって引き起こされる対流の効果である。レーザー照射によって対流が生じてい

るため信号の安定性が極めて悪く、分光的手法による観測が妨げられることが分かった。

(2)強い位相制御レーザーパルスの照射によって、液体の屈折率変化現れ、プローブ光の空間パターンが大きく変形を受けることがわかった。

(3)強いレーザー照射によって親分子はフラグメンテーションを起こし、光解離生成物が生じていると考えられるが、特にヨウ素化合物の場合、光解離生成物であるヨウ素ラジカルによる吸収が現れる、これが位相に依存する信号観測の妨げになることが分かった。

位相制御レーザーパルスによる配向分子選択イオン化は、強い位相制御レーザーパルスの非対称光電場と非対称分子と強い非線形相互作用に基づく、レーザー光のパルス幅(100fs)よりも十分短い時間領域で起こる超高速現象であることから、原理的には、分子が凝集して運動に影響を及ぼしあう液体でも実現できることが期待された。しかしながら、想定外の相対位相差に依存する現象や、液相への強いレーザー照射による副次反応、熱の効果が複雑に絡み合うため、分光的手法ではその分離が困難である。今後、強い位相制御レーザーパルスによって引き起こされる量子現象を液相中分子で広く探索するためには、分光的手法以外の方法の開拓が必須となる。

(特記事項)

H23年4月の研究開始後、現有装置であるフェムト秒レーザー光源において、東日本大震災が原因と考えられる動作不良(不安定動作)が発生した。一時的な応急処置により実験を遂行することができたが、数時間以上の安定性を持続させるための根本的なフェムト秒レーザー光源の復旧は、H25年度になされたフェムト秒レーザー光源に内蔵された励起レーザーの交換によりようやく解決した。このため、安定したフェムト秒レーザーによる今後の実験による進展が待たれる。

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3件)

H. Ohmura, N. Saito, T. Morishita, Molecular tunneling ionization of the carbonyl sulfide molecule by double-frequency phase-controlled laser fields, Physical Review A89, 013405(2014)、査読有、
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

〔学会発表〕(計 14 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、2011年(平成23年)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(緑川克己主任研究員)2012年1月26日

Hideki Ohmura、Quantum control of molecular tunneling ionization by phase-controlled laser fields、International workshop on theory for attosecond quantum dynamics (IWTAQD) 4, 電気通信大学, 2012年2月3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ーリエ合成、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)

大村英樹、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、2012年(平成24年)分子研研究会(2012年10月12日分子科学研究所)

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ーリエ合成 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)

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ーリエ合成、2013年(平成25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、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ーリエ合成、2013年(平成25年)「Optics & Photonics Japan 2013 (OPJ2013)」、奈良新公会堂, 2013年11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

大村英樹(招待講演:講師) 強いレーザー場によって引き起こされる分子トンネルイオン化における最近の動向、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)2014年1月23日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: レーザー光フーリエ合成法及び装置

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

該当なし

(3)連携研究者

該当なし