

研究課題別評価書

1. 研究課題名

位相制御光による量子的分子操作と極限計測技術への展開

2. 氏名

大村英樹

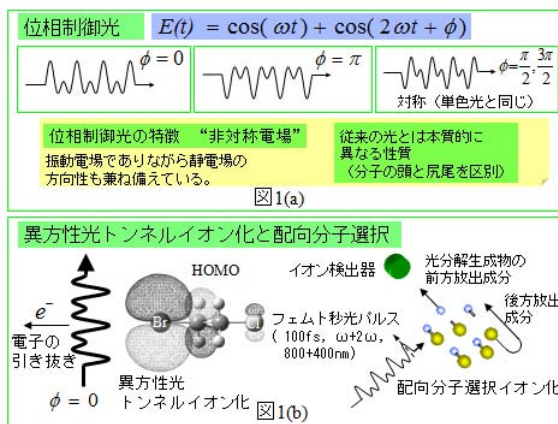
3. 研究のねらい

レーザー光を用いて物質の量子状態を直接操作し、物性や機能を制御しようとする量子制御に関する研究が近年精力的に行われている。研究提案者は波長の異なる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光による分子配向に関する量子制御技術を世界に先駆けて実現し、位相制御光と分子との相互作用は位相に強く依存する多彩な量子現象を示すことを明らかにした。位相制御光は従来の光とは本質的に異なった性質を持っているため、光の位相に関わる新しい量子現象の観測、さらに位相制御光を用いた物質制御の新しい方法論を提示できる可能性がある。

本研究提案の目的は、(1)位相制御光と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こと、(2)位相制御光を用いた新しい方法論に基づく極限計測手法として、位相制御光により配向分子をイオン化して検出することにより、分子の質量と立体構造を同時に決定できる配向分子質量分析装置の開発を行うことである。光による高度な分子操作技術の基礎研究から計測装置の開発まで連続的な研究を行い、日本発の革新的な計測装置の開発を目指す。

4. 研究成果

レーザー光の基本波とその第二高調波の相対位相差 ϕ をゼロまたは π に固定して重ね合わせの場合(以下、 $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザー光)、その光電場波形は正負に対して非対称な形状となる(図 1(a))。 $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザー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。この非対称性は、相対位相差 ϕ をゼロから π に変えると反転する。このように $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザー光は非対称光電場で特徴付けられ、振動電場でありながら静電場的な性質も兼ね備えており、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。例えば非対称構造を持つ分子の頭と尻尾を区別するといった通常のレーザー光では困難な分子操作技術が可能なる。研究提案者は、強い $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルス(10^{12} – 10^{13} W/cm²)を用いた気体分子の非共鳴イオン化の実験において、頭と尻尾を区別して配向した分子がイオン化、検出されていることを見出した。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分子操作が $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザー光によって可能であり、配向分子の向きを相対位相差 ϕ によって反転できることを明らかにした。そこで本研究課題の第一の目的は、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の基礎過程を理解することである。



強い $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる気体分子の非共鳴光イオン化において頭と尻尾を区別した配向分子が検出されるという実験結果に対して2つのメカニズムが検討された。

第一のメカニズムは配向分子選択イオン化である(図 1(b))。ランダム配向である気体分子集団の中で、ある特定の方向の分子だけが選択的にイオン化されるというものである。 10^{13} W/cm²程

度の光強度で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ことが知られている。束縛電子のポテンシャルが光電場で歪むことによってその障壁が下がり、電子がポテンシャル障壁をトンネルすることによりイオン化する。分子のトンネルイオン化を記述する分子 Ammosov-Delone-Krainov(ADK)モデルによると、分子の最外殻軌道(HOMO)から電子が引き抜かれイオン化が起こるが、波動関数の空間的に広がったところから電場に沿って電子が引き抜かれる確率が高くなる。その結果、イオン化確率において分子と光電場との角度依存性が生じるため、光解離生成物の放出角度分布はHOMOの空間形状を反映したものになることが理論的に示されており、実験でも実際に観測されている。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、非対称な波動関数において空間的に広がった方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、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ことが期待される(図 1(b))。

第二のメカニズムは気体分子の動的分子配向(より正確な表現は、レーザー電場による断熱および非断熱分子配向)である。分子の分極と非共鳴の高強度レーザー光による光電場との相互作用によって分子にトルクがかかり、分子が光電場の最大の方向に動的に配向するというものである。永久双極子と $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場との非線形相互作用によって、分子が頭と尻尾を区別して配向することが、いくつかの理論研究によって指摘されている。(永久双極子と位相制御光の異方的光電場との線形の相互作用は、1周期の平均をとるとゼロとなるため動的配向効果は現れないが、非線形の相互作用まで考えると動的配向効果が現れる。)

上記の2つのメカニズムのどちらが主要な効果であるかを決定するため、研究提案者は次の4つの実験を行った。

1. 無極性分子 1-ブromo-2-クロロエタン($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$)

1-ブromo-2-クロロエタン($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$)は、エタン骨格の両側に電気陰性度の大きいハロゲン原子が位置しており、これらがお互いに打ち消し合うため永久双極子モーメントは非常に小さい(計算値; 0.0057D)。したがって、動的配向効果は無視できることが期待される。一方、HOMOは臭素の方に振幅が偏った非常に強い非対称性を示す(図 2(1))。 $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ 分子に $(\omega+2\omega)$ 位相制御フェムト秒光パルス照射すると解離性イオン化反応によって、TOFスペクトルには親分子イオン、臭素イオン、塩素イオン、親分子からそれぞれのハロゲン原子が取れたカチオンが観測される。それぞれの光解離生成物の I_f/I_b を相対位相差 ϕ の関数としてプロットすると、解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示し、塩素イオンとその反対側に位置するカチオン、臭素イオンとその反対側に位置するカチオンがお互いに逆位相の関係にあることから、配向分子が検出されることがわかった(相対位相差の変化による信号挙動の例については図3を参照)。さらに塩素イオンと臭素イオンの間でも I_f/I_b はお互いに逆位相であることから、 $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ 分子の構造をほぼ反映したフラグメンテーションが起こることがわかった。 $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ 分子は永久双極子モーメントがほぼゼロなので、実験結果は純粋に配向分子選択イオン化の効果であると言える。このように $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスは波動関数のレベルで無極性分子の頭と尻尾を識別することが可能である(文献1)。

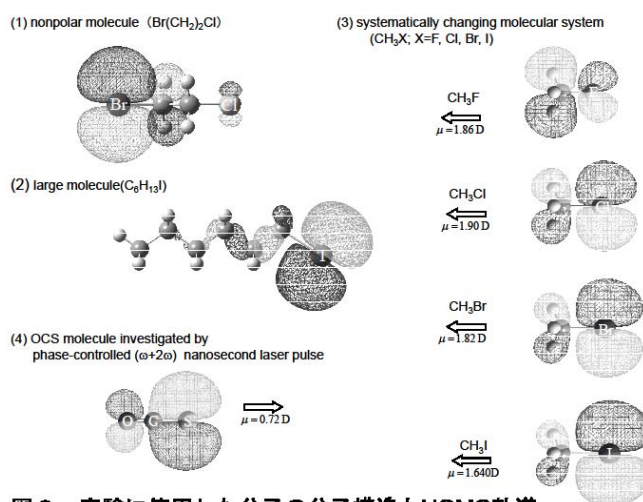


図2 実験に使用した分子の分子構造とHOMO軌道

2. 大きい分子ヨウ化ヘキサン(C₆H₁₃I)

ヨウ化ヘキサン(C₆H₁₃I)は図 2(2)に示されるように炭素を6個含む直線状の分子であり、そのHOMOはヨウ素原子に振幅の偏った非対称な形状を示す。C₆H₁₃I分子は永久双極子を持つが、このような大きさの分子では動的分子配向に数ピコ以上を要するため、($\omega+2\omega$)位相制御フェムト秒光パルスでは、パルスの時間幅内で分子を動的配向させるのは困難であることが予想される。 $(\omega+2\omega)$ 位相制御フェムト秒光パルスでC₆H₁₃I分子を非共鳴イオン化すると、TOFスペクトルには親分子イオンとさまざまな光解離生成物イオンが観測される。それぞれの光解離生成物の I_f/I_0 を相対位相差 ϕ の関数としてプロットすると、解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示し、炭素イオンおよび炭化水素カチオンと、ヨウ素イオンおよびヨウ素を含むカチオンの間で完全に逆位相の関係であることがわかった(相対位相差の変化による信号挙動の例については図3を参照)。この結果は、動的配向が困難であろうと予測された比較的大きな分子でも配向分子の振る舞いが明瞭に観測されることから、配向分子検出のメカニズムは配向分子選択イオン化であり、さらに分子の構造情報をほぼ保ったまま解離性イオン化反応が起こることを示している。動的な分子配向効果では大きく重い分子ほどトルクが必要になるため配向操作が困難になるが、配向分子選択イオン化は分子の大きさ、重さや極性の制約を受けない可能性があり分子操作技術の観点からも興味深い結果である(文献4)。

3. 波動関数の非対称性と永久双極子が共存する分子系ハロゲン化メチル(CH₃X;X=F,Cl,Br,I)

四つのハロゲン化メチル(CH₃X;X=F,Cl,Br,I)は図 2(3)に示されるように、すべての分子において、永久双極子はハロゲン原子からメチル基のほうに向いており、おおよそ同じ大きさを示す。一方、HOMOはCH₃I, CH₃Br, CH₃Clではハロゲン側の振幅が大きい、CH₃Fのみメチル基側の振幅が大きい。図 2(3)に示されるようにこの分子系はCH₃IからCH₃FへHOMOの非対称性が系統的に移り変わるといふ特徴を持つ。4つのCH₃X分子で($\omega+2\omega$)位相制御フェムト秒光パルスによる非共鳴イオン化の実験を行った。光解離生成物の I_f/I_0 を相対位相差 ϕ の関数としてプロットすると、解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示し、ハロゲンイオンとメチルカチオンの間でお互いに逆位相の関係を示すことから、4つの分子で配向分子が検出されていることがわかった。さらに、これらの分子の配向方向を決めるために、混合気体による測定を行った。CH₃Iを基準とした混合気体の測定を行い、4つ分子の位相関係を確定する実験を行った。その結果、CH₃Br/CH₃I混合気体では、ヨウ素イオンと臭素イオンの I_f/I_0 は同位相の挙動を示した。この実験結果は、CH₃IとCH₃Brは同じ配向方向であることを示している。CH₃Cl/CH₃I混合気体を用いた実験でも同様の結果が得られた。他方、CH₃F/CH₃I混合気体の実験では、ヨウ素イオンとフッ素イオンの I_f/I_0 はお互いに逆位相であることがわかった。以上のCH₃X混合気体を用いた実験から4つのCH₃X分子の中でCH₃Fのみ逆方向の配向方向の分子が検出されていることが明らかとなった。これらの実験結果は検出された配向分子の向きは永久双極子ではなく波動関数の非対称性に相関があることを示しており、永久双極子と波動関数の非対称性が共存するような系でも、($\omega+2\omega$)位相制御レーザーパルスの異方性光トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化が主要な効果であるということが明らかとなった。

ここでひとつ注意したいのは、分子のトンネルイオン化を記述する分子ADKモデルによると、光解離生成物の放出角度分布はHOMOの空間形状を反映したものになるため、ハロゲン化メチルの系のようにHOMOが π 軌道の場合、その空間形状を反映したバタフライ型の放出角度分布が予想されることである。実際に酸素分子でバタフライ型の光解離生成物の放出角度分布が8フェムト秒の極短光パルスを使用することによって観測されている。さらに35フェムト秒以上の時間幅の光パルスでは、強い光電場とそれによって誘起された分子分極との相互作用によって生じた動的な整列(分子の頭と尻尾を区別しない分子軸だけの整列)効果によって、HOMOの空間形状を反映した光解離生成物放出角度分布から分子軸に偏った光解離生成物放出角度分布へ移行変わることが報告されている。今回の筆者の行った実験は、光解離生成物の前方放出成分と後方放出成分しか区別していないため放出角度分布に関する情報は得られないが、使用したフェムト秒パルスは130fsであることから動的な分子整列効果も含んでいると考えられる。したがって、本研究で得られた結果は、ランダム配向の気体分子における配向分子選択イオン化というよりは、

レーザー電場により動的に整列した気体分子における配向分子選択イオン化である可能性が高い(文献 2)。

4. ナノ秒位相制御レーザーパルスを用いた実験

$(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる動的分子配向は、分子の種類に依存するが数ピコ秒以上の時間を要することが理論的に指摘されており、フェムト秒パルスのパルス幅内で動的に分子を配向させるのは困難であることが予想される。ナノ秒パルスでは動的分子配向を起こす時間が十分あるので動的分子配向効果の観測が期待される。そこで図 2(4)で示されるOCS(硫化カルボニル)を対象としてナノ秒Nd:YAGレーザーを用いた実験を行った。 $(\omega+2\omega)$ 位相制御ナノ秒光パルス

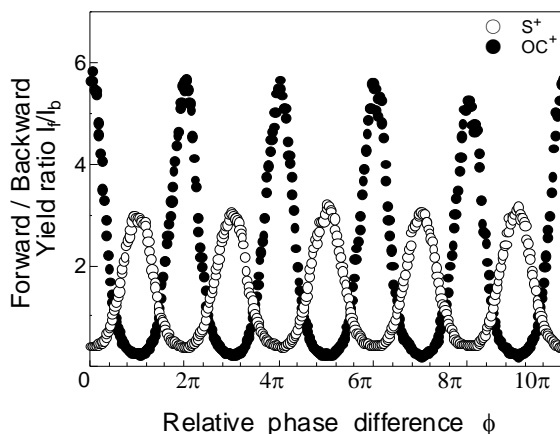


図3 OCS分子における量子制御(前方放出成分と後方放出成分の比を位相差の関数としてプロット)

でOCS分子を非共鳴イオン化すると、TOFスペクトルには親分子イオンとさまざまな光解離生成物イオンが観測される。それぞれの光解離生成物の I_f/I_b を相対位相差 ϕ の関数としてプロットすると、解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示し、OCイオンとSイオンの間で完全に逆位相の関係を示すことから、配向分子が検出されていることがわかった(図3)。さらに CH_3X 分子の場合と同様に、OCS/ CH_3Br 混合ガスを用いて検出された配向分子が永久双極子モーメントの向きに相関があるか、HOMOの非対称性に相関があるかを決定する実験を行った。実験結果は永久双極子の向きではなくHOMOの非対称性に相関があり、動的配向効果が十分期待されるナノ秒パルスでさえも、位相制御レーザーパルスの非対称光電場と非対称波動関数との相互作用によって引き起こされる異方的トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化が主要な効果であることが明らかになった(文献 3)。

まとめ

$(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる気体分子の非共鳴イオン化によって引き起こされる量子現象を系統的に探索・分類し理解すること目標とした。具体的には、強い $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる気体分子の非共鳴光イオン化において頭と尻尾を区別した配向分子が検出されるという実験結果に対して2つのメカニズム;(1)動的分子配向(2)異方性光トンネルイオン化による配向分子選択効果、この2つの現象の寄与を明らかにすることを目標とした。

フェムト秒 $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスを用いた無極性分子($\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$)、重い分子($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$)、波動関数(HOMO)が系統的に変わる分子系(CH_3X ; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)を対象とした実験、ナノ秒 $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスを使用した実験を行い、位相制御レーザーパルスの非対称光電場と非対称波動関数との相互作用によって引き起こされる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主要な効果であり、(1) $(\omega+2\omega)$ 位相制御レーザーパルスのパルス幅に依存しない。(2)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分子の種類に依存しない。(3)分子の極性や大きさの制約を受けない適応範囲の広い汎用的な手法となる可能性があることを明らかにした。

この手法は、分子の異方性光トンネルイオン化を通して分子の波動関数の空間領域での選択が実現しており、光電場の非対称性という位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく空間領域での量子制御に位置づけられる。ランダムな配向である気体分子の集団から特定の配向方向の分子だけを選択イオン化する配向分子選択イオン化は、ランダム配向による物理情報の平均化を除去できるため重要な分子操作技術である(文献 5)。

5. 自己評価

目標達成度については、おおむね達成された。第一の目標である基礎過程の理解については、当初の研究計画に基づいて系統的な研究を行うことができた。また第二の目標である計測装置への応用に関してはまだ中途段階であるものの、計画当初に予想しなかったアイデアに結びついた。それを元に新しい研究提案に結びつけることができ、ある部分では目標以上のことが達成された。

研究成果の科学的・技術的価値については、高度に制御された光による分子操作技術を開発することができた。その結果は国際的に見ても最先端であり、Physical Review Lettersなどの国際誌に論文発表することができた。開発した分子操作技術は分子の異方性光トンネルイオン化を通して分子の波動関数の空間領域での選択が実現しており、この手法は光電場の非対称性という位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく空間領域での量子制御に位置づけられる。ランダムな配向である気体分子の集団から特定の配向方向の分子だけを選択イオン化する配向分子選択イオン化は、ランダム配向による物理情報の平均化を除去できるため重要な分子操作技術であり、実用技術への展開の観点からも大きな指針となりうる。

研究成果の社会的・経済的波及効果については、今回開発した技術は高度に制御された光による最先端の分子操作技術であることに特徴がある。反応制御にとどまらずナノテクノロジーなどの分野での横断的、融合的な技術展開が可能であり、社会的経済的波及効果をもつ。

研究計画については、研究項目毎に適切な予算配分を行うことができた。また、装置の作製とその評価において問題点を的確に把握し、十分な修正を行うことができた。

研究者の自立性について、計画、実験装置の立ち上げ、実験、論文発表等を含むすべての過程において本人が行い、十分自立的な研究が行われた。また、この手法に成功しているのは研究提案者のみで独自性の高い手法である。

6. 研究総括の見解

位相制御光と分子との相互作用によって引き起こされる量子効果を、新しい方法論に基づく配向分子質量分析装置を開発し探索することを目的とした。主たる成果は次の2点である。

①波長の異なる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光による分子配向に関する量子制御技術を世界に先駆けて実現した。

②位相制御光と分子との相互作用は、位相に強く依存する多彩な量子現象を示すことを明らかにした。

開発した手法は、光電場の非対称性という位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく空間領域での量子制御に位置づけられ、位相制御光を用いた物質制御の新しい方法論を提示できるものと高く評価できる。

研究成果は、5編の原著論文、2件の招待講演に纏められている。この研究結果に基づく特許1件を出願している。

今回開発した技術は、高度に制御された光による最先端の分子操作技術であることに特徴があり、反応制御にとどまらずナノテクノロジーなどの分野での横断的、融合的な技術展開が可能で、社会的経済的波及効果をもつ。位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく物質の量子制御の更なる発展のためには、実用的な技術創出の可能性を示すことが重要である。従来困難であった制御が、位相制御レーザー光による量子制御によって実現可能となる新技術の開発を期待する。

7. 主な論文等

(A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

- (1) 論文(原著論文)発表
論文(国際)

- Hideki Ohmura, Naoaki Saito, and M. Tachiya
Selective ionization of oriented nonpolar molecules with asymmetric structure by phase-controlled two-color laser fields
Physical Review Letters **96**, 173001 (2006)
- Hideki Ohmura, Fumiyuki Ito, M. Tachiya
Phase-sensitive molecular ionization induced by a phase-controlled two-color laser field in methyl halides
Physical Review **A74**, 043410(2006)
- Hideki Ohmura and M. Tachiya
Robust quantum control of molecular tunneling ionization in the space domain by phase-controlled laser fields
Physical Review **A77**, 023408(2008)
- Hideki Ohmura, Naoaki Saito, Hidehiko Nonaka, and Shingo Ichimura
Dissociative ionization of a large molecule studied by intense phase-controlled laser fields
Physical Review **A77**, 053405(2008)

論文(国内)

- 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 **37**,16(2009).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件
国内特許: 1件(未公開)

(3)招待講演

- 大村 英樹
二次元イオン検出器と光による配向制御を用いた分子構造解析
第 55 回質量分析総合討論会 2007 年 05 月 17 日(広島国際会議場)(予稿集 3A-S7-1400)
- 大村英樹
非線形光過程による分子操作
強光子場科学研究懇談会 平成 19 年度第 1 回懇談会(2008 年 2 月 8 日、産業技術総合研究所)

(4)学会発表

- H.Ohmura
COHERENT CONTROL OF DISSOCIATIVE IONIZATION PROCESS BY USING PHASE-CONTROLLED TWO-COLOR LASER FIELDS
PCPM2003(The 7th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials), 2006.1.17-19, Tsukuba, (Abstract, p80 (A-13))
- 大村英樹、齋藤直昭
位相制御レーザーパルスを用いた無極性非対称分子の配向分子選択イオン化
分子構造総合討論会 2006 年 9 月 20 日(静岡県コンベンションアーツセンター、静岡市)
- Hideki Ohmura
Quantum control of molecular tunneling ionization in the space domain by phase-controlled two-color laser fields
Gordon Research Conferences

QUANTUM CONTROL OF LIGHT AND MATTER (August 12–17 2007, Salve Regina University, Newport RI)

・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)(予稿集4C05)

・Hideki Ohmura and Naoaki 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)

(B) その他の主な成果

なし