「強レーザー場による分子制御」特集号によせて — 強光子場科学研究の現状と将来展望 —

山内 薫

東京大学大学院 理学系研究科化学専攻 (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

Preface to Special Issue on Control of Molecules in Intense Laser Fields — Current Research Scene of Intense Laser Science and its Future —

Kaoru YAMANOUCHI

Department of Chemistry, School of Science, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received August 28, 2007)

Recent development of high-power ultrashort-pulsed laser technologies has made it possible to increase the light field intensity as high as the magnitude of a Coulombic field within atoms and molecules, and afforded the basis of the birth of the new interdisciplinary research field called “Intense Laser Science.” It has become possible to control molecular processes by intense laser fields, and a new research area of “Attochemistry” is about to emerge.

Key Words: Intense laser fields, Control of molecular processes, Ultrafast hydrogen migration, High-order harmonics, Attosecond chemistry

1. はじめに

原子や分子は、光を吸収することによって励起状態となる。このときの光の役割は、物質を「物質のある量子状態」から「物質の別のある量子状態」に変えることである。このとき、重要なことは、「物質が持っている性質」に対して、光は何の影響も与えていないということである。当たり前のことのようにであるが、光がもっと強くなるとは、状況は異質なものとなる。光は電磁波であり、その電場は時間と共に振動する。この振動する電場の大きさが、原子や分子のなかで電子が置かれている静的なクーロン場の大きさと同じくらいにまで大きくなると、電子は光によって揺さられるようになる。このときの「物質が持っている状態」を光から切り離して考えることはできない。このような強光子場においては、物質は光が存在している間、「光と物質が混ざり合った状態」にあると考えることができる。

超短パルスレーザー技術の進歩は、フェムト秒領域の極めて短い時間であれば、原子、分子内のクーロン場の大きさを凌駕する強光子場を生成することを可能とした。このことが意味することは、そのパルス状の光が存在する時間は、分子は「光と物質が混ざり合った状態」にある。したがって、パルスの形状や強度を変化させることが出来れば、物質の動的な挙動を制御することが可能となる。分子の場合、化学結合を形作る電子が光電場によって揺さられるため、化学結合の切断や生成を光に

よってコントロールするというシナリオが成り立つ。

レーザー光の出現以来、レーザー光を用いた化学反応は、化学の分野における一つの目標であった。しかし、分子内で極めて速く進行する分子内エネルギー再分配過程などの緩和過程のために、選択的な化学結合の切断は困難であった。弱い光では分子の支配から逃れることが困難であった。つまり、強光子場下において、光による化学反応の能動的な制御がはじめて可能になったと言えることができる。

Fig. 1に、強光子場科学の分野における研究対象についての概観を示した。この図において、 1 PW/cm^2 ($1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$)の強度を中心として、その上下の3桁程度の間はクーロン領域と呼ばれる。この領域では、分子内のクーロン場の大きさと、分子がその領域においてさまざまな特異なダイナミクスを示すことが明らかとなっている。例えば、比較的レーザー場の低い領域($1 \text{ TW/cm}^2 = 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$)において分子はレーザー電場の方向に向きを揃える配向や配列という現象がおこり、レーザー場が大きくなり 1 PW/cm^2 に近づくと分子の構造が光子場の下で大きく変形するようになる。さらに、光電場によるトンネルイオン化現象が進み、分子系は多価イオンとなり、クーロン爆発と呼ばれる現象が起こることが知られている。このようなダイナミクスは、光子場によって分子の持っていた分子内のポテンシャルが大きく歪むことによって説明できる。

このように、強光子場中では、原子や分子は光によっ

Fig. 1 Variety of phenomena occurring in ultrashort intense laser fields.¹⁾

てその性質を大きく変化させ、光と物質が混合した状態が形成される。光が存在している間は、「光が存在しないときの物質とは全く異なった性質をもつ状態」が形成されることになる。これは、概念的に、これまでは無いカテゴリーの研究領域がそこに開けたことを意味している。強光子場科学は、弱い光を扱う科学とは質の異なるものを対象とした、新しい学術領域なのである。

レーザー電場がさらに大きい 1 EW/cm^2 (10^{18} W/cm^2)を超える領域は相対論領域と呼ばれている。この領域では、光電場によって加速された電子が、光速に近く加速されローレンツ力によって大きく影響を受けるようになる。クラスターや固体ターゲットにレーザー光を照射し相対論領域の強光子場を生成すると、高速($\text{keV} \sim \text{MeV}$)の電子やプロトンが発生することが知られている。また、ピコ秒領域の短パルスのX線を発生させることができる。このように高エネルギー荷電粒子や高エネルギーの光子の発生は総じて量子放出と呼ばれている。これらの量子放出現象が、ピコ秒オーダーの時間幅で起こるために、量子放出を利用して、物質の時間変化を超高速度で追跡することも可能となっている。例えば、量子放出として得られたX線を超短パルス光源として、X線回折を時間分解で行い固体内のダイナミクスを追跡などの研究が行われている。また、重水分子からなるクラスターからは中性子の発生が確認されるなど、相対論領域では、光子場による核反応の誘起が可能となる。

本稿では、クーロン領域における研究展開、特に、強光子場下における分子の特異な振る舞いについて焦点を当てて、最新の強光子場科学の一端を紹介する。

2. 強光子場における3原子分子系の大規模構造変化

私の研究グループでは、強光子場下においてイオン化を経てクーロン爆発にいたる分子のダイナミクスを、独自の実験手法を導入することによって研究してきた。例えば、イオン検出法として位置敏感型検出器を用いたコインシデンス運動量画像(CMI; Coincidence Momentum Imaging)法を導入し、それまで見ることでできなかった一

つ一つの多価イオンがどのように分裂するかを明らかにできるようになった。コインシデンス運動量画像法を、強光子場中の分子のダイナミクスを研究するために用い、強光子場によってクーロン爆発を起こす CS_2 や N_2O などの分子のコインシデンス運動量画像の観測を成功させた。その結果、強光子場下でおこる大規模な分子の構造変形過程が明らかになった。

Fig. 2は、CMI法によって得られた CS_2^{3+} のCMI図である。この場合、二つの S^+ イオンの運動量ベクトルを p_1 , p_2 とし、中心の C^+ のそれを p_3 とすると、横軸を p_1 と p_2 の成す角とし、縦軸を $p_{12} = |p_2 - p_1|$ としている。この図から、直線型で解離する場合に相当する $p_{12} = 0$ の場合、変角方向に広い分布があることがわかる。この $p_{12} = 0$ を中心とする分布は、二つのC-S結合がともに広がり、2つの結合の解離にいたるダイナミクスであり「協奏的」過程である。さらに、CMI図には特徴的な「腕」の構造を見出すことができる。これは、 CS_2^{3+} が一度、 C^+ と CS_2^+ に解離し、その後、2原子分子イオンが回転運動をはじめ、その後に $\text{C}^+ + \text{S}^+$ に解離するという、「段階的」解離を表している。

量子力学の支配する分子系のダイナミクスを巨視的な画像上の一点一点に対応させるというこのCMI法の出現によって、強光子場下での分子ダイナミクスへの理解は、一段と深まることとなった。例えば、最近の例では、CMI法によるアセトニトリル(CH_3CN)やメタノール(CH_3OH)の研究から、強光子場下で分子内の水素が高速でマイグレーションすることが示された。さらに、ポンププローブ法によって、 CS_2 の構造変化が強光子場においてどのように進行するかについての明瞭な知見が得られている。また、メタノール分子からの H_3^+ の生成についてもCMI計測が行われ、確かに、 H_3^+ と COH^+ が対となって生成

Fig. 2 Three-dimensional momentum distribution map of the atomic fragment ions ejected through the three-body Coulomb explosion of CS_2^{3+} ; $\text{CS}_2^{3+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}^+ + \text{S}^+$, in ultrashort intense laser fields (0.2 PW/cm^2 , 60 fs).²⁾

することが示されるなど、超高速水素移動を伴うダイナミクスについての理解がCMI法によって格段に高められている。この H_3^+ の生成は、強光子場下での化学結合の組み換え反応の例として注目されている。すなわち、メタノールの持つメチル基3つのC-H結合が切断され、 H_3^+ の3つのH-H結合が生成されたのである。

3原子分子など、小さな分子の幾何学的な構造が強光子場下で大きく変化することは、すなわち、直線型の分子が屈曲型に、また、屈曲方の分子が直線型になるということは、変角方向へのポテンシャルのうち、直線状態に最小値をもつポテンシャルと、屈曲位置に最小値を持つ2重井戸型のポテンシャルが、強光子場によってドレスト状態を生成して混合しあった結果であると解釈された。この解釈が正しいことは、東北大学の河野 裕彦教授と藤村 勇一教授の研究グループが、独自に開発した時間依存断熱状態法によって、 CO_2 分子について、その強光子場における分子形状の変化を理論的に追跡することによって確かめられている。

3. 炭化水素分子における超高速水素分子ダイナミクス

炭化水素分子の場合には、強光子場中において、分子内の水素原子が、極めて高速にマイグレーションすること、そして、それと同時に、水素原子の3量体イオンが効率よく発生することなど、新奇な現象の存在が、我々の研究から明らかとなった。その後、一連の炭化水素分子について研究を進めたところ、メチル基の無い炭化水素分子であっても、水素の数が十分にあれば、強光子場との相互作用の結果、水素原子3量体のイオンが効率よく生成する場合が多いことが明らかとなった。これは、分子内を水素が極めて自由に動き回ることを示すものであった。

そして、コインシデンス運動量画像法によって、メタノール分子において強レーザー場が存在する60 fsよりも短い時間において分子内の水素原子が炭素原子や酸素原子のまわりを駆け巡ることを示した(Fig. 3)ことは、断熱近似によって記述されてきた分子の描像では、その現象を記述することができないことを示している。それはすなわち、水素原子、あるいはプロトンが、強光子場において動き回るため、その状態を記述する場合、水素原子の位置を止めた上で想定する通常の断熱ポテンシャルが全く意味を持たなくなるためである。電子だけでなく、プロトンについても別格に扱う新しい電子状態の記述方法、あるいは、断熱近似を超えた新しい理論を構築することの必要性が明らかになった。

さらに、メタノールの3体解離反応においては、メチル基の水素原子が、分子の骨格を移動しOH基に向かっていく様子を、コインシデンス画像のスナップショットの形で捉えられることに成功した。このように、強光子場下における水素原子あるいはプロトンの超高速ダイナミクスの存在は、プロトンの移動を強光子場で制御し、それを骨格の化学結合の切断にいざなうことが可能であることを示しており、これからの新しい反応制御技術の基礎を与えると考えられる。

Fig. 3 Ultrafast hydrogen migration processes occurring within a methanol molecule. It was revealed from the CMI measurements that hydrogen atoms migrate extensively within the ultrashort time duration shorter than 60 fs.³⁾

4. 反応制御の実現

強光子場下において、分子はイオン化の後、その化学結合が切断される。その際、どの結合を切断するかを制御できるかどうかは、強光子場科学における一つの課題であった。レーザー電場が弱いとき、分子は光を吸収し電子励起状態に励起される。もし、その状態のエネルギーが結合エネルギーよりも高ければ、その化学結合が切断されるが、どの化学結合が切断されるかは、基本的には最初に準備される量子状態が決めることになり、光パルスデザインするかどうかには、その結果は依存しない。すなわち、分子内で高速に起こるエネルギー再分配過程が、反応を支配する。しかし、強光子場の場合には、分子の電子基底状態のポテンシャルと解離性の電子励起状態のポテンシャルが、光の電場を通じて混ざり合い、光電場の振幅の大きさ、あるいは、光の強度の時間変化に依存して、そのポテンシャルの実効的な形状が変化する。したがって、光パルスの強度や形状、パルス内の周波数分布や位相によって、その光ドレスト状態のポテンシャルの形状は大きく変化する。すなわち、光によって化学結合の切断をコントロールすることが可能となる。これは、弱い光では成しえなかったことである。

我々は、慶応大学の神成 文彦教授の研究室と共同実験を行い、エタノールを強光子場にさらし、1価のカチオンの状態におけるC-C結合の解離と、C-O結合の解離の分岐比を、強光子場をデザインすることによって制御することを試みた。フーリエ限界パルスにおいては、C-C結合の解離が支配的であったが、超短パルスレーザー光をチャープさせて、そのパルス幅を約1 psまで広げたところ、C-O結合の解離の分岐比が数倍も増加することが示された(Fig. 4)。この顕著な現象についての報告は、最も基本的な反応制御の実験例として、広く知られている。この結果は、強光子場によって、光ドレスト状態のポテンシャルが生成し、そ

の形状がC-O結合の方向に核の波束をガイドするためであると解釈された。そして、それをさらに確認するために、2重パルス、3重パルス、4重パルスの実験が行なわれ、連続して長い時間強光子場にさらされる程、C-O結合の解離の分岐比が大きくなることが示された。

この結果を受けて、東北大学の河野・藤村グループが時間依存理論計算を行い、1価のカチオンにおいて、エタノールの電子基底状態のポテンシャルと解離性の電子励起状態の幾つかのポテンシャルが混ざり合うこと、そして、C-O結合の解離が起こるためには、C-C結合の解離を起こすよりも長い時間強光子場に分子をさらすことが必要となることを示し、実験による推測が正しいものであることが理論的に明らかとなった。

我々はこの理論研究を受けて、波長依存性についての研究を行い、紫外域の波長領域(400 nm)においては、その反応制御性がより高くなることが明らかとなった。このような、理論と実験の相互の連携は、強光子場科学の分野のフロンティア開拓には極めて役立つものである。

5. サブ10フェムト秒への挑戦

超短パルスのレーザー幅が30 - 100 fsであれば、この時間内に分子は核の位置を十分に变化させることができる。実際、骨格の構造が大きく変化することや、分子内の水素原子が光の場の中で動き回ることなどがそのことを示している。このとき、超短パルスレーザー光のパルス幅をさらに短くした場合、分子系がどのように応答するかは、未知の領域であった。

我々は、チタンサファイア増幅器からのレーザー出力(800 nm)を、Neガスが封入された中空ファイバへ導入し、自己位相変調により広帯域化し、その後、チャープ

Fig. 4 Selective chemical-bond breaking in ethanol (C_2H_5OH) in ultrashort intense laser fields. The temporal duration of the laser pulses needs to be stretched to as much as 760 fs in order to maximize the yield ratio of the C-O bond breaking with respect to the C-C bond breaking.⁴⁾

ミラーを用いて分散補償した後、6 fs (FWHM)までパルス圧縮し分子線に集光し、飛行時間型質量分析法、および、コインシデンス運動量画像法によってそのダイナミクスを明らかにした。このような極超短パルス光においては、周期的に変化する光電場が2-3サイクルしか含まれないために、few-cycleパルスと呼ばれている。我々は、分子系として、 H_2O およびエタノールを選んで、その解離過程を追跡したところ、この極超短パルス領域では、パルス幅の変化とともに分子の解離ダイナミクスが鋭敏に変化することが明らかとなった。

水分子の場合には、フラグメントイオンの運動エネルギー分布のパルス幅依存性から、超短時間(6 - 22 fs)内に構造変形と電荷分離過程が協奏的に起こることが明らかとなった。また、エタノールの場合には分子内の水素移動が解離フラグメントの異方性に影響を与えることが示されるなど、極超短パルス光と分子系の相互作用は、30 - 100 fs程度の比較的長いパルス光の場合と質的に異なるものであることが示された。この研究は、NTT物性科学基礎研究所の中野 秀俊グループリーダーの研究室との共同研究として行なわれたものである。

6. アト秒領域への挑戦

究極の長さの光と分子の相互作用を解き明そうするとき、光の波長そのものを短くする必要がある。なぜならば、たとえfew-cycleパルスを作ったとしても、光の波長が800 nmであれば、そのサイクルは2.7 fsであることから、5 - 7 fsが限界の長さである。もし、波長を真空紫外や軟X線領域とすれば、アト秒領域のパルスを生成することが可能となる。それ程までに短くした光パルスと分子の相互作用はどのようなものとなるだろうか。また、そのようなアト秒パルスを用いれば、分子内の電子の運動に伴う現象を追跡することも可能となると期待される。

我々は、理化学研究所の緑川 克美主任研究員のグループとの共同研究として、分子とアト秒パルスストレインの相互作用に関する基礎的な研究を開始した。フェムト秒レーザーをガスセル中のXeターゲットに集光することによって高次高調波を発生させた。2枚のSi平行平板基板で構成されるビームスプリッターで高調波ビームを2本に分割した後、パルスバルブより分子線として導入した分子線に集光照射し、生成した原子フラグメントイオンを飛行時間型質量分析器で検出した。窒素分子の場合、一方のSi基板をピエゾを用いて微動させ、2本のビームに遅延時間を設けることによって、窒素原子イオンのシグナルの変化を追跡したところ、アト秒パルスストレインの自己相関測定が測定された。その結果、アト秒パルスストレインのパルス幅が300アト秒以下であることが明らかとなった。分子そのものがアト秒パルスストレインのキャラクタリゼーションのための極めて有効な媒質であることがはじめて明らかとなった。

7. これからの展開

我々は、この10年程の間に、強光子場科学の分野の研究を進めてきたが、上記の他に、パルス電子回折法による強光子場下にあるCS₂分子の電子回折像の測定その他、固体二酸化炭素への強レーザー照射に伴う高エネルギーイオンの量子放出現象の観測などの実験を行ってきた。また、タンデム型質量分析装置を用いて、サイズ選別されたアニリン・アンモニアクラスターイオンを強光子場下にさらすことによって、クラスターサイズによって、特異な化学反応が進行することを見出すなど、新しいクラスター内反応を見出した。また、デバイ遮蔽モデルに基づいたレーザープラズマ中の多電子原子の電子状態についての理論計算や、強光子場の偏光特性を利用した多原子分子の空間配向の制御などの理論研究を進めてきた。

強光子場分子科学に関する研究は、先端超短パルスレーザー光源の発達とともに飛躍的に豊富化した。しかし、短波長領域において強光子場を実現することは困難である。例えば、60 nm付近の場合、高次高調波によって達成できるレーザー電場の世界記録は、緑川研究室において達成されている10¹⁴ W/cm²である。しかし、その波長領域での強光子場とみなされるレーザー場の強度は10¹⁶ W/cm²以上である。現時点のレーザー技術では、それを達成することはできない。ところが、理研が播磨に建設したX線自由電子レーザーを用いれば、その強光子場を60 nmにおいて発生することが可能となる。短波長領域における強光子場科学は、先端レーザー光源ばかりでなく、XFEL装置を活用することによって、さらに飛躍的に発展するものと思われる。我々は、文部科学省「平成18年度X線自由電子レーザー利用推進研究課題」として、「XFEL光による分子・クラスターの構造とダイナミクス」に関する研究を先端レーザー開発の研究グループと連携の下に進めている。今後、短波長領域の強光子場科学は新しいフロンティアになると期待される。

日本では、強光子場科学の持つ新しい可能性に注目した研究者が集まり、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」を平成14年秋に発足させた。物理、化学、レーザー工学の領域の40を超える研究グループが、学際的な取り組みを、4年間にわたり展開し、強光子場科学が大きく発展した。また、強光子場科学分野の国際的な規模での振興に寄与することを目的として、平成15年に、産学連携の懇談会「強光子場科学研究懇談会」(JILS: Japan Intense Light Field Science Society) www.jsps.jpが設立され、学際的な研究交流を行っている。また、日本の強光子場科学を支える研究者とJILSが中心となって、毎年、主に海外にて、“International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science” www.isuils.jpを開催している。

強光子場科学の近年の研究展開については、文献5)のIII-3節に当時までの研究の最前線が簡潔にまとめられている。強光子場科学の全般については、文献6)に分かりやすい紹介がまとめられている。一方、平成18年から、“Progress in Ultrafast Intense Laser Science” (文献7), 8))の

刊行が開始され、日本、欧米、アジアにおける強光子場科学の第一線での研究展開が紹介されている。

本特集では、強光子場科学の分野の第一線で活躍する日本を代表する研究者の方々に、研究領域の最前線を紹介するとともに、これからの展開について紹介していただいた。強光子場科学は、ここに紹介したように、新しい学際的な研究分野である。従来の学問の枠を超えて研究を展開する意欲のある若手研究者の参加によって、この分野のフロンティアはますます広がっていくと思われる。

謝 辞

ここで紹介した研究は、主に文部科学省特定領域研究「強レーザー光子場における分子制御」(平成14~17年度)の期間およびそれ以降に行われたものである。その間に我々の研究プロジェクトに携わった若手研究者には、研究室を離れ、それぞれ独自の方向で研究を開始している者も多い。菱川 明栄(分子研)、佐甲 徳栄(日大)、星名 賢之助(新潟薬科大学)、板倉 隆二(原研)は、研究室スタッフとして、Peng Liu (SIOM, China)は博士研究員として研究を推進してくれた。また、長谷川 宗良(分子研)、加藤 景子(物材研究機構)、古川 裕介(大阪大学)、寺本 高啓(電気通信大学)は大学院学生として研究を推進してくれた。また、現スタッフの帰家 令果、沖野 友哉、加藤 毅、大学院生の竹本 典生も研究推進に尽力してくれた。これらの研究室の旧メンバー、現メンバーに感謝する。そして、河野 裕彦(東北大学)、神成 文彦(慶応義塾大学)、中野 秀俊(NTT物性科学基礎研究所)、緑川 克美(理化学研究所)、柳下 明(高エネルギー加速器研究機構)の先生方には、共同研究を通じて特にお世話になり多くを学ばせていただいた。ここに先生方の御支援と御協力に感謝する。

最後に、お忙しい中この特集号に寄稿してくださった、中島 信昭先生、河野 裕彦先生、緑川 克美先生、中村 一隆先生、神成 文彦先生に、そして、本特集号の企画をしてくださった中野 秀俊先生に感謝する。この強光子場科学の発展を支えてくださった、特定領域研究のメンバーに、厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) K. Yamanouchi: *Science* **295**, (2002) 2659.
- 2) A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi: *Chem. Phys. Lett.* **388**, (2004) 1.
- 3) T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano: *Chem. Phys. Lett.* **423**, (2006) 220.
- 4) R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, F. Kannari: *J. Chem. Phys.*, **119**, (2003) 4179.
- 5) 強光子場科学研究懇談会「光科学研究の最前線」, (2005).
- 6) 強光子場科学研究懇談会「強光子場科学の最前線1」, (2005).
- 7) K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante: *Progress in Ultrafast Intense Laser Science I*, Eds., Springer Verlag (2006).
- 8) K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante: *Progress in Ultrafast Intense Laser Science II*, Eds., Springer Verlag (2007).