レーザー光化学の基礎 III： 量子制御とレーザーマニピュレーション

朝日 剛

大阪大学大学院 工学研究科応用物理学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

Fundamentals of Laser Chemistry III: Quantum Control and Laser Manipulation

Tsuyoshi ASahi

Department of Applied Physics, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received June 14, 2000)

1. はじめに

前回は光子密度の高い光である短パルスレーザー光と分子集合系との相互作用およびそれによって誘起される化学反応の基礎を説明した。今回はレーザー光のコヒーレンスと運動量(波数ベクトル)に着目し、それらの性質を利用したレーザー光化学について述べる。ひとつは、反応の量子制御を取り上げる。これは、分子のコヒーレントな運動状態をレーザー光によって制御し化学反応をコントロールしようというものである。レーザー光の高いコヒーレンスはレーザー分光測定において重要な性質であり、その意味でレーザー光化学の分野においても以前から利用されてきた。しかし、この性質を化学反応や物質の状態を変化させる目的で積極的に使われ始めたのは比較的最近のことである。もう一つは、光が物体に散乱された時の運動量変化に由来する光の放射圧の化学反応への応用について説明する。光のエネルギーではなく「力」を利用することは、従来の光化学にはない、新しい発想の光化学とも言えるであろう。

2. 化学反応の量子制御

分子の反応を自由にコントロールし、目的とする化合物を自在につくり出すことは化学の大きな夢のひとつである。レーザー光化学の分野でも、化学反応の制御は魅力的なテーマとして、気相孤立状態の2原子、3原子分子の光解離反応を中心に、理論、実験の両面から詳細な研究が行われてきた^{1,2)}。その基本的なアプローチは以下のとおりである。気相孤立状態にある分子の光反応では、光吸収によって生成した電子励起状態あるいは振動励起状態によって、反応収率や反応生成物が変わる例が少ない。そのような分子を線幅の狭いレーザー光を使って、特定の電子(振動)励起状態に遷移させ、選択的な反応が可能

と考えられる。これは状態選択反応と呼ばれ、基本的には分子(互いに相互作用のない分子の集団)状態の分布に着目したものである。その反応をコントロールするレーザーのパラメータとしては波長(光子エネルギー)と強度である。これに対して、レーザー光のもつコヒーレンスを利用した、量子制御とよばれる新しい化学反応のレーザー制御法が最近注目されている³⁻⁵⁾。これはレーザー光と分子(集団)のコヒーレントな相互作用に着目し、分子系の非定常量子状態を取り出し、このコヒーレント状態にある分子のポテンシャル面上でのダイナミクスを光により直接制御する方法である。量子制御は、光と分子との相互作用の基礎を考える上でも興味深い点が多く、理論的取り扱いの研究も数多い^{4,6)}。また実験よりも理論設計に関する研究が先行しているのが現状である。それらについては参考文献を参照して頂きたい。量子制御には、フェムト秒レーザーを使った核波束の生成と運動の制御と、2つの定常レーザービームの位相差を変化させることにより分子の光遷移確率を制御するものがある。ここでは、前者について原理の簡単な説明と実験例を紹介する。

2.1 ポンプ・ダンプ法

本講の第1回で述べたように、分子中の核運動は断熱ポテンシャルエネルギー面上の運動として記述される。この核運動の1周期より短い時間幅のパルス光で分子を電子励起すると、基底状態の安定な各配置のまま電子状態が変化し、励起状態の断熱ポテンシャル面上に局在した核波束(コヒーレント状態)がつくられる。(核運動の1周期より短い時間幅の光としてフェムト秒レーザーが必要となる。)この核波束の運動を利用して反応をコントロールする最も単純なモデルがポンプ・ダンプ法である⁷⁾。折れ曲がった構造をもつ3原子分子が、始状態A(XYZ)からある電子励起状態C(XYZ)を経由して終状態B(XZY)へ変化する反応を例に、その概略をFig.1に示す。時刻 $t=0$ で、始状態Aから

ポンプパルスによって電子励起状態Cに核波束をつくり、それがポテンシャル面上を運動し終状態Bの核配置に到達したとき($t = T/2$; T は核運動の周期)にダンプパルスで終状態Bに光学遷移させる。

これがなぜ反応を制御していることになるかを説明するために、ダンプパルスを照射しないときの分子の緩和過程、核波束の時間発展について少し考えてみよう。時間幅の狭いポンプパルスで生成したコヒーレントな運動状態である核波束は、時間の経過とともに位相緩和やエネルギー緩和によってランダム化し、励起状態における安定核位置での核の存在確率が一番大きい状態へと変化していく。こうした振動緩和過程に引き続いて、あるいは競合して電子状態の輻射および無輻射遷移が起きる。電子遷移の確率が核位置によって大きく変わらないとすると、Fig.1のような励起状態と基底状態のポテンシャル曲面の関係では、始状態と終状態がほぼ等しい割合で生成すると予想される。これと比較すると、ダンプパルスを $t = T/2$ で照射することにより終状態Bの収率が高くなることがわかる。また、 $t = T$ の時間でダンプパルスを照射すれば、元の始状態Aに選択的に戻ることができる。すなわち、ポンプパルスとダンプパルスの時間間隔で反応の収率を制御していることになる。

核運動の位相緩和やエネルギー緩和が起きる要因には、

Fig.1 Model for a pump-dump pulse scheme for a coherent control of chemical reaction.

希薄気相状態では分子同士の衝突、溶液などの凝縮系では溶媒の衝突がある。また大きな分子の場合には分子内振動再分配がこれらの緩和過程の原因となる。ポンプーダンプ法に限らず、レーザー光によって誘起された分子系(核運動)のコヒーレンス状態を利用する量子制御では、振動緩和過程とその速度が一番の問題である。溶液のような凝縮相では分子の振動位相緩和の時間は10~100fsときわめて速く、各振動の周期とはほぼ同じ時間スケールで起こるため、反応の量子制御はきわめて困難であると予測される。また、振動モードの数の多い多原子分子においてもそのことは同様である。一方、理論的にも溶液中や大きな分子の波束の生成と時間発展を厳密に解くことは非常に難しい。そのため、これまでに研究されている対象は、実験、理論とも孤立分子状態(希薄気相状態)の比較的小さな分子の反応に限られている。化学反応の量子制御を凝縮系や複雑な分子へと広げるためには位相緩和やエネルギー緩和の制御が大きな課題であるが、この問題を解決する有効な手段は見つかっていないのが現状である。

遅延をつけた2つのパルス光による反応制御の実験は、NaI分子の光解離反応⁸⁾、XeとI₂分子の反応⁹⁾、I₂分子の光イオン化¹⁰⁾などについて報告されている。本講の第1回で紹介したNaI分子のフェムト秒分光の実験は¹¹⁾、ポンプーダンプ法のプロトタイプとも解釈できるものである。これは、ポンプパルス(λ_1)で生成した励起状態をさらに高い励起状態へプローブパルス(λ_2)で励起し、そこから生成する励起状態のNa原子からの発光強度を調べることによって励起状態における核波束ダイナミクスの時間発展を直接観測したものである。これを反応式で表すと次のようになる。

プローブパルスを反応制御パルス(ダンプパルスに相当する)と考える。最終的な終状態はともにNa原子とI原子であるが、プローブパルスによって高い励起状態、 $[\text{Na}\cdots\text{I}]^{\#\#}$ を経る別の解離反応のチャンネルが開かれていることがわかる。ポンプパルスとプローブパルスの遅延時間によってこの反応経路が核波束の1周期ごとに開閉することが実験的に確かめられている⁸⁾。

2.2 パルスシェーピング技術

上で述べたポンプーダンプ法では遅延をつけた2つのフェムト秒パルスで反応制御するものであるが、それが必ずしも最適のレーザーパルス波形とは限らない。また、実際に応用する場合には、反応に最も適したパルス波形を作り出す必要がある。そうした技術にパルスシェーピング法がある¹²⁾。多数のピクセルからなる液晶位相変調器(LCM)を使ったパルスシェーピング装置の概略をFig.2に示す。フェムト秒パルスを反射型グレーティングにより波長ごとに空間的に広げる。この分散光をLCMを通し波長ごとに異なった位相変調を与えたのち再びグレーティ

Fig.2 Schematic illustration of a pulse shaper with liquid crystal spatial light modulator (LCM).

ングで集光することによってパルスを整形する。Gerberらはコンピュータ制御されたパルス整形装置を用いて気相中鉄カルボニル錯体の光分解反応制御を行った¹³⁾。鉄カルボニル錯体はフェムト秒レーザーの多光子励起によって6種類の分解生成物を与える¹⁴⁾。

彼らは、質量分析装置で分解生成物を観測しながら、各ピクセルの位相変調を遺伝的アルゴリズムに基づいたフィードバック制御により変化させ、特定の分解物の量が最大となる最適波形を短時間で、自動制御可能であることを示した。

3. 光圧を用いた反応制御

レーザーの化学への応用では、分子(物質)による光吸収、発光など、光エネルギー($h\nu$)のやり取りに基礎をおいているものがほとんどである。この場合、本講でもこれまでに述べてきたように、レーザー光の強度、振動数(光子エネルギー)照射時間が応用を考える上での基本的なパラメータになる。これに対して、光の波動としての重要な性質である波数ベクトルと空間特性についてはほとんど利用されてこなかった。レーザー光は顕微鏡の対物レンズなどを使って波長程度の大きさのスポットに集光することができる。この性質は、高い空間分解能での分光計測やレーザー微細加工などに応用されている。一方、小さなスポットに集光したレーザービームを用いると、微粒子を捕まえ操作することができる。これは、レーザートラッピング(レーザー捕捉)と呼ばれており、光の放射圧(光圧)によるものである。その化学への応用について2,3の例を紹介する。

3.1 レーザートラッピング

光が物体によって反射、屈折、散乱する現象はよく知られている。これらはいずれも光の進行方向すなわち波数ベクトルが変化している。光を粒子で考えればこれは光子の運動量変化を意味し、その保存則から物体には放射圧と呼ばれる応力が働くことになる。光の放射圧の存在自身はMaxwellの電磁理論により示され古くから知られてきた。しかし、その力が非常に弱いためその応用が検討されたのは新しく、1970年のAshkinによる2本の対向させた高出力レーザービームを用いた微粒子の捕捉実験からである¹⁵⁾。同じくAshkinが1986年に初めて行った、一本の集光レーザービームによる水中の単一微粒子の捕捉¹⁶⁾は微小物体の捕捉・操作技術として幅広い分野で応用されている。

Fig.3にマイクロメートルサイズの微粒子が捕捉される原理を示す。周り屈折率の異なる微粒子に入射したレーザー光は屈折によりその進行方向(波数ベクトル)が変化する。微粒子の中を通過し、微粒子から出射するときにもう一度屈折し方向を変える。この2度の屈折および反射により変化した光の運動量は微粒子に受けわたされ、結果として、微粒子はレーザーの集光位置の方向へ向かう力を光から受ける。レーザー捕捉・操作の詳細については参考文献^{17,18)}に譲るが、集光レーザービームによって溶液中のマイクロメートルサイズ微粒子を1粒毎選出し、そのブラウン運動を止めて、三次元空間においてその位置を自由に操作することができる。光の反射・屈折に由来する光圧によるレーザー捕捉法では、試料に吸収のない赤外レーザーが広く用いられている。赤外レーザービームをNA(レンズの開口数)の大きな顕微鏡対物レンズで集光し、その焦点位置付近に微粒子を捕捉する。

3.2 一微粒子のレーザー操作化学

レーザー捕捉・操作の技術と顕微分光法や電気化学法を組み合わせることによって、水中に分散した単一液滴ごとの反応を直接測定し、単一油滴/水界面での物質移動や電

Fig.3 Principle of laser trapping.

子移動反応を調べる研究が喜多村らによって行われている¹⁹⁻²¹⁾。ここでは、油滴/水界面におけるフェロセン(FeCp)とFe(III)錯体の電子移動反応の研究²⁰⁾を紹介する。Fe(II)錯体水溶液中において、レーザー操作によりFeCpを含有する単一油滴をマイクロ電極近傍に配置させる。電極表面においてFe(II)の電解酸化により生成したFe(III)は拡散により油滴/水界面に到達し、界面電子移動反応によって油滴中のFeCpを酸化する。一方、Fe(III)は還元されFe(II)になり再び電極表面でFe(III)となる。このサイクルが繰り返されることによって、液滴中のFeCpは消費され時間の経過とともにその濃度が減少する。彼らは、FeCpの消費量をあらかじめ油滴中に混在させておいた9, 10-ジシアノアントラセンの蛍光のFeCpによる消光反応を利用することによって求め、それに基づいて界面電子移動の反応速度を評価した。直径が数~40 μm の液滴について単一液滴ごとの反応速度を調べ、油滴のサイズが小さいほど電子移動反応が速くなることを明らかにした。この電子移動のサイズ依存性は油滴の比表面積の違いでよく説明され、液滴が小さいほど界面の占める割合が増加し界面電子移動反応が効率よく起こることを示している。また、電解質濃度と電子移動速度の関係を調べることで、電子移動反応に対する界面電位の効果についても議論されている。

このようなレーザー操作化学法^{18,19)}により液滴あるいは微粒子1粒毎の反応を調べ議論する意義は非常に大きいと考えられる。マイクロメートルサイズの微粒子では表面や界面の相対的な寄与が大きくなるなど、バルクとは異なる化学的性質や反応性が期待され、それ自身ミクロな反応場として興味深い対象である。また、微粒子には塗料や顔料、化粧品、薬、食品など我々の生活に重要なものも多く、微粒子の化学的重要性は古くから認識されてきた。しかし、従来の研究では微粒子をその集合体として測定するものであり、微粒子1粒ごとの性質の違いを議論することはできなかった。微粒子のサイズはその化学的性質を大きく左右する重要なものであるが、様々なサイズの微粒子からなる集合体の測定では平均的な情報しか得られない。光の放射圧を利用した微粒子のレーザー捕捉・操作は、光化学、電気化学、分析化学などの化学の様々な分野への応用が期待される¹⁸⁾。

Fig.4 Schematic diagram of nano-particle aggregation in water by photon pressure.

3.3 光圧による高分子の凝集

水中に分散した10nmオーダーの微粒子も、集光レーザービームによって捕捉することができる。レーザー光の波長に比べ十分小さい微粒子のレーザー捕捉はレイリーの光散乱理論から導かれる勾配力と呼ばれる力(式(3))で説明される。

$$F = (1/2)\alpha\nabla E^2 \quad (3)$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon r^3 \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 - 1 \right] / \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 + 2 \right]$$

ここで E は光電場密度、 n_1 は微粒子の屈折率、 n_2 は媒体の屈折率、 r は微粒子の半径、 ϵ は誘電率である。 $n_1 > n_2$ のとき、電場強度の強い方向へ微粒子を引き寄せる力として働く。集光レーザービームではその焦点に微粒子が引き寄せられる。レーザーの集光スポットの大きさは1 μm と微粒子に比べ大きいので、非常に多数の微粒子がビームの集光位置に集まってくる(Fig.4)。

このナノメートルサイズの微粒子に働く光圧を用いて溶液中の高分子を集め、マイクロメートルサイズの高分子凝集体を形成し、捕捉できることが増原らによって報告されている²²⁻²⁵⁾。例えばポリ(Nビニルカルバゾール)の溶液の場合、CW-YAGレーザーの基本波を集光することにより、レーザー光の照射から10分程度で光学顕微鏡を用いて確認できる大きさの凝集体(直径約1 μm)が成長する²³⁾。レーザーが照射されている間は焦点位置に保持されているが、レーザー光を切ると速やかに溶解し消失する。生成した高分子凝集体の状態についてはまだ良くわかっていないが、この現象は光圧によって局所的に高濃度条件をつくり、高分子を析出させたものとも解釈できる。

ここまで、光圧の効果のみを考え、試料によるレーザー光の吸収は無視してきた。YAGレーザーの基本波の波長(1064nm)付近には、水分子のOH伸縮振動の倍音による吸収バンドがある。その吸収係数は約0.06 cm^{-1} と小さいので通常は光吸収による水の温度上昇は無視できるが、レーザー捕捉条件ではビームの集光位置における光強度は非常に高い(~MW/ cm^2)ため、その近傍ではかなりの温度が予測される。この集光レーザービームによる水溶液の局所的な加熱と光圧が同時に作用し微粒子が生成する例として、熱相転移を示すポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の水溶液が報告されている^{24,25)}。この高分子水溶液は、温度上昇によって透明な溶液から白濁した溶液へと可逆的な相転移を示すことが知られている。すなわち、水の光吸収によりYAGレーザーの集光位置の温度が上昇し、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の水溶液の相転移温度以上となるとゲルが析出する。これが光圧により集まり成長し、集光位置に微粒子の生成が生成すると考えられている。大きさ10 μm 以上の微粒子が生成することが特徴である。

従来のレーザー光化学では、光エネルギーを分子(物質)が吸収し、それによって反応や状態の変化を起こさせるものである。これに対し、光圧によって物質に作用する力は物質とのエネルギーの授受をとまなわないことが大きな特徴である。また、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の場合、生成したゲルのミクロ構造が単純な熱相転移の場合と集光レーザービームによる微粒子では異なること

が、蛍光プローブを用いた測定で明らかになっている^{24,25)}。これは新しい分子集合構造を光圧によって作り出せることを示唆している。このように光圧を利用して分子を凝集させる手法は、従来のレーザー光化学とはまったく異なった、新しい物質の状態の制御方法として興味深いものである。

参考文献

- 1) 片山 幹郎：化学選書 レーザー化学(II) (裳華房, 1986)。
- 2) 日本化学会編：化学総説 No.26 (1980)。
- 3) J. Manz and L. Woste (ed): *Femtosecond Chemistry*, vol. 1, 2 (VCH Publisher, Inc., New York, 1995)。
- 4) 川崎 昌博, 杉田 明宏：レーザー研究 **27** (1999) 399; G. Xing, X. Wang, X. Huang, R. Bersohn, and B. Katz: J. Chem. Phys. **104** (1996) 826; M. Shapiro and P. Brumer: Chem. Phys. Lett. **126** (1986) 541。
- 5) 藤村 勇一：レーザー研究 **27** (1999) 393; 藤村 勇一, 大槻 幸義：季刊化学総説 No.44 (学会出版センター, 2000) 221。
- 6) H. Kawashima, M. M. Welers, and K. A. Nelson: Ann. Rev. Phys. Chem. **46** (1995) 627。
- 7) D. J. Tannor and S. A. Rice: Adv. Chem. Phys. **70** (1988) 441。
- 8) J. L. Herek, A. Materny, and A. H. Zewail: Chem. Phys. Lett. **228** (1994) 15。
- 9) E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A. H. Zewail: Nature **355** (1992) 68。
- 10) E. Constant, H. Stapelfelt, and P. B. Corkum: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4140。
- 11) A. Mokhtari, P. Cong, J. L. Herik, and A. H. Zewail: Nature **348** (1990) 225; T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail: J. Chem. Phys. **91** (1989) 7415。
- 12) A. M. Weiner, D. E. Leaird, S. J. Patel, and J. R. Wullert: IEEE J. Quantum. Electron. **28** (1992) 908; W. Yang, D. Keusters, D. Goswami, and W. S. Warren: Opt. Lett. **23** (1998) 1843。
- 13) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Keifer, V. Seyfield, M. Strehle, and G. Gerber: Science **282** (1998) 919。
- 14) L. Banares, Baumert, M. Bergt, B. Keifer, and G. Gerber: J. Chem. Phys. **108** (1998) 5799。
- 15) A. Ashikin: Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 156。
- 16) A. Ashikin: Opt. Lett. **11** (1986) 288。
- 17) A. Ashikin: Science **210** (1980) 1081。
- 18) 増原極微変換プロジェクト編：マイクロ化学—微小空間の反応を操る, 化学同人(1993)。
- 19) 喜多村 昇, 中谷 清治：レーザー研究 **24** (1996) 80。
- 20) K. Nakatani, K. Chikama, H.-B. Kim, and N. Kitamura: Chem. Phys. Lett. **237** (1995) 133。
- 21) N. Kitamura, K. Nakatani, and H.-B. Kim: Pure Appl. Chem. **67** (1995) 79。
- 22) 堀田 純一, 笹木 敬司, 増原 宏：レーザー研究 **25** (1997) 760。
- 23) P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara: J. Phys. Chem. **B101** (1997) 5900。
- 24) J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara: Langmuir **13** (1997) 414。
- 25) J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, T. Taniguchi, and T. Miyashita: J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 2741。