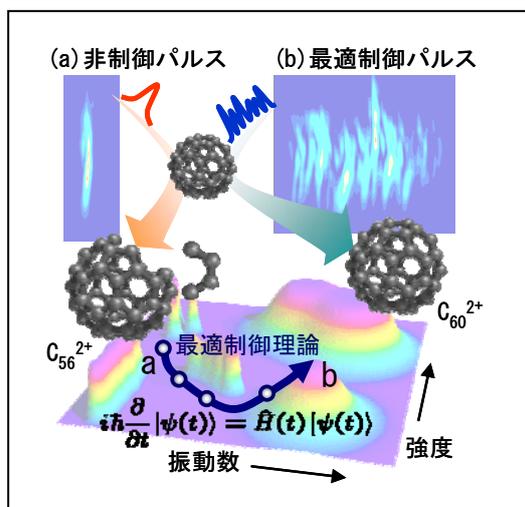


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-5. 強光子場分子科学
小項目	1-5-3. 反応制御理論

概要（200字以内）

望みの物質を高い収率で得ることは化学者の夢であるが、レーザー光の持つ位相コヒーレンスやその高い光強度を利用して分子や反応系を効率よく制御する実験が1990年代に始まった。このような量子制御実験の原理検証や新しい光反応制御スキームを提案する役割を担っているのが反応制御理論である。最近では光のスペクトル幅などの実験条件をより良く反映した最適制御理論も開発され、第一原理計算との融合も進んでいる。



現状と最前線

レーザー光の特性（電磁波の波面の位相が明確なことや高い光強度）を利用して化学反応の制御を目指す「量子制御」と呼ばれる研究分野が1980年代後半に誕生した。これは1986年のBrumerとShapiroの理論的提案から始まった<sup>1,2)</sup>。基本波と三倍波の相対位相を変えることによって状態選別を行うその制御スキームは、後に、二原子分子の解離とイオン化の分岐比制御の実験に適用され、一応の成功を収めた。物理的直感から得られた多くの制御スキームが提案される中、最も革新的な出来事は、系のシュレディンガー方程式を満たしながら目的生成物の収率を最大にするレーザー電場（最適制御パルス）を“非経験的に”設計する汎用性の高い最適制御理論が登場したことである<sup>2)</sup>。最近では、利用できるレーザーの能力（たとえば、スペクトル幅）を拘束条件として最適制御理論に反映することもできるようになった。

実際の制御実験においては、波長分解したレーザー光を別々の液晶に導入し、印加電圧を遺伝的アルゴリズム（Genetic Algorithm, GA）<sup>3)</sup>に従ってサンプリングし、最適制御パルスを探る。現在、以下のような過程を制御する実験が行われている<sup>2,3)</sup>。

i) 分子の選択的結合解離 ii) 高次高調波発生を増強 iii) 光合成アンテナ系における電子移動制御 iv) 超高速半導体光スイッチ v) 分子配列・配向制御とその応用  
光強度  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> 以上の高強度チタンサファイアレーザーによる制御実験も多く報告されている。例えば、Levisらは、アセトフェノンのなどの分解反応の各種解離生成物の収率や分岐比

を GA に基づいた波形整形技術を用いて大きく変えることに成功した<sup>4)</sup>。

以上の GA を用いた実験方法は汎用的であるが、制御機構を解明することは一般的には難しい。さらに、選択性を上げるためにはどのような光が最も有効かなど多くの基本的な問題に答える必要があり、理論とのフィードバック作業が不可欠な状況となっている。最適制御理論の適用範囲はまだ簡単なモデル系にとどまっていることが多いが、最近、多自由度系に対応するために、最適制御理論と密度汎関数法などに基づく第一原理動力学計算を融合する試みが始まっている。また、凝縮系の緩和現象や溶媒との相互作用を取り込んだ最適制御理論の構築も進んでいる。高強度レーザー場中の分子ダイナミクスを記述する方法としては、レーザー電場の変化に追従する時間依存断熱電子状態（電場と電子との双極子相互作用も含めた瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数）を使う時間依存断熱状態が開発されている<sup>5)</sup>。しかしながら、この方法の枠組みに最適制御理論を適用することは、最近、Rabitz らによって始められたばかりである。光による化学反応制御は、極短時間・局所空間制御が可能で触媒が要らないなどユニークな点が多く、その挑戦は 21 世紀の新しい化学の創設につながるものと期待されている。

1. M. Shapiro, P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, Wiley (2003).
2. A. D. Bandrauk, Y. Fujimura, and R.J. Gordon eds., *Laser Control and Manipulation of Molecules*, American Chemical Society (2002).
3. W.S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh, *Science* 259, 1581 (1993).
4. R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz, *Science* 292, 712 (2001).
5. H. Kono, Y. Sato, M. Kanno, K. Nakai, and T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 196 (2006).

#### 将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題  
最適制御理論と密度汎関数法などに基づく第一原理動力学計算との融合  
高強度アト秒 ( $10^{-18}$  s) パルスと分子との相互作用の解明とその電子運動制御への応用  
クーロン爆発などを利用した解離反応制御のシミュレーション  
反応制御理論のキラル分子ダイナミクス制御への応用
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
C60 などの多電子系非断熱電子ダイナミクスの解明とそのシミュレーション法の確立  
電子運動の制御を目指した電子波束制御理論の確立  
反応制御理論の分析化学的応用（イオン化と分解過程の競合を制御する実験法の提案）  
高強度レーザー光による凝縮系反応制御に関する理論の展開と応用

#### キーワード

時間依存断熱状態法、非断熱電子ダイナミクス、選択的結合解離、キラル分子制御  
第一原理動力学計算

(執筆者: 河野 裕彦、中井 克典)