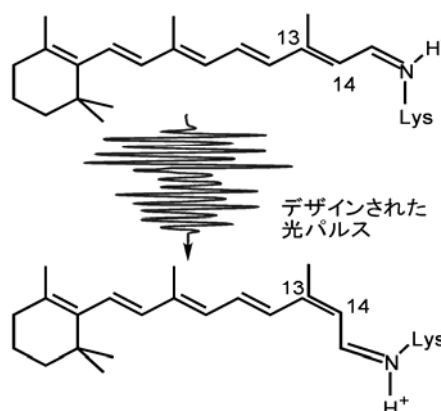


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	1-5-5. レーザー誘起光化学反応

概要（200字以内）

この分野は二つの方向に分類できる。一つはデザインされたパルスを用いた反応制御であり、レーザー発明以来の化学者の夢である。もう一つは多光子吸収およびイオン化であり、微量分析、多光子三次元ナノ加工を支える。両者ともフェムト秒レーザーパルスを光源としており、装置の大幅なコストダウンとコンパクト化が達成されると基礎応用両面で爆発的に発展するであろう。右図は最近達成されたレチナールの異性化の反応収量制御。



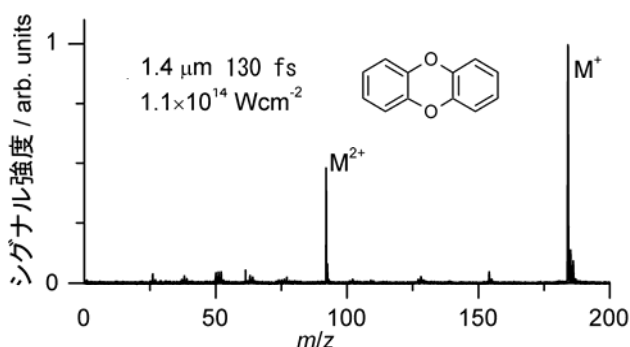
現状と最前線

レーザーによる反応制御はここ数十年来、レーザー化学の中で最もチャレンジャブルな目標であったが、強光子場分子中でのレーザー誘起光化学反応により明確な成果と方向が示された。<sup>1, 2)</sup> デザインされたパルスを用いた反応制御の考え方は1980年代に始まり、成果は積み重ねられてきている。気相のイオン化における反応生成物分布の制御、同位体選択的イオン化などに応用された。溶液系への展開が始まっており、光合成系のエネルギー移動、視覚の初期過程で重要なシトランス異性化反応の制御の報告がある。(概要の図) この例では反応収量を±20%変動させることに成功している。量子力学によれば、すべての分子は固有の原子、電子波を持っている。この振動と光の波を同期させることにより、導きたい反応経路で強め合い(干渉)を起こさせればそれが希望の生成物へとつながり、反応を制御したことになる。両者のタイミングは自明ではないので試行錯誤的アプローチが必要となる。生物進化の過程を応用した遺伝的アルゴリズムを用いた「適応学習制御」で複雑な最適光パルス波形がデザインされる。複雑な光パルスと反応経路の関係は必ずしも自明ではないので、理論的予測とフェムト秒レーザー装置、制御技術の発展が車の両輪となって理解が深められているところである。尚、レーザー強度は概要の図の例では17 nJ/pulse、 $5 \times 10^9$  Wcm<sup>2</sup>であった。

多光子吸収は1960年代から研究は始まり、最近では2光子顕微鏡、2光子三次元ナノ加工へと発展し、フォトリソグラフィ結晶の作成は成果の一つである。分子のイオン化ではフェムト秒レーザーを用いると分子を壊さずにイオン化できるという際立った特徴がある。<sup>2, 3)</sup> この現象は

ノーベル賞のMALDI法と共通する特徴であり、微量計測への応用が期待できる。ダイオキシンのフェムト秒レーザーによるマスペクトルの例を以下の図に示した。

照射レーザー光強度が高くなると、気相分子はクーロン爆発おこし、また、溶液はプラズマ化する。光化学反応ではレーザーの照射強度はそれら以下の領域ということになる。上限は気相では $5 \times 10^{14}$  Wcm<sup>-2</sup>、液相、固相では $10^{13}$  Wcm<sup>-2</sup>が目安となる。気相では光の電場によりイオン化（トンネル、障壁越え）が起こり、レ



ーザー強度を上げると多価イオンを生じ、ついにはクーロン爆発に至る。溶液系ではレーザー光による媒質の破壊が上限であろう。入射光が媒質の非線形屈折率 ( $n_2$ ) により自己収束を起こす強度でもある。この現象は超短パルス白色光の発生で知られるように、波長変換、超短寿命中間体の検出に役立っている。自己収束に伴うレーザービームのフィラメント化は活発に研究されている。この時、多光子吸収 (2-8 々)、それに続くイオン化がおきる。更に強度が上がれば、媒質の破壊 (プラズマ) に至るが、これはレーザー加工に利用されている。<sup>3)</sup>

本項目の反応制御、多光子吸収、イオン化ではフェムト秒レーザーパルス励起が中心である。研究は極めて活発であるので、装置自身の発展、つまり、レーザーの大幅なコストダウンとコンパクト化が進めば、この分野は爆発的な研究の発展と応用への展開が期待できる。

#### 引用文献

- 『分子科学者がいどむ12の謎』, 分子科学研究所 編 化学同人(2005).
- 『フェムト秒テクノロジー—基礎と応用』, 平尾一之・邸建栄 編 化学同人(2006).
- 『レーザープロセッシング応用便覧』増原 宏 編, エヌジーティー(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

多光子顕微鏡、三次元ナノ加工は益々盛んで医療への展開

気相における有機分子のイオン化の制御が完成し、質量分析への応用の道筋が完成

レーザー脱離イオン化の現象と応用、光合成、レチナールの反応制御

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

レーザーによる反応制御は気相のみならず溶液、固相(相転移)で実現

核廃棄物へのフェムト秒レーザー応用

溶液中の同位体分離の原理実証

#### キーワード

反応制御、光合成、異性化反応、多光子吸収、トンネルイオン化、質量分析

(執筆者: 中島 信昭 )