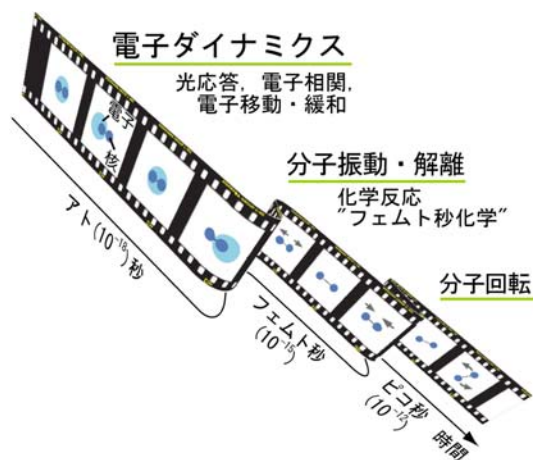


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-2. 反応動力学
小項目	2-2-3. アト秒反応ダイナミクス

概要（200字以内）

反応過程において刻一刻と変化する分子の姿をリアルタイムで追跡し、その全貌を明らかにすることは化学における最重要課題の一つである。近年のレーザー技術の発展に伴って、アト (10^{-18}) 秒領域の極めて高い時間分解能を持つ光パルスの発生が行われるようになり、これをプローブとして用いることによって、これまで困難であった超高速反応の追跡はもとより、分子内での電子の動きの実時間計測が現実のものとなりつつある。



現状と最前線

反応過程における分子ダイナミクスの実時間観測には、観測対象とする分子運動の時間スケールに比べて十分高い時間分解能を持つプローブが必要とされる。1960年代のレーザー誕生以降その短パルス化は著しい発展を遂げ、現在までに可視波長領域で5フェムト (10^{-15}) 秒以下の極めて短いレーザーパルスの発生が実現されている。これによって分子の回転運動はもとより、0.1から1ピコ (10^{-12}) 秒程度の短い時間スケールで進行する振動運動や解離過程の実時間追跡が行われ分子内で動く原子を実時間で「見る」ことが可能となった。一方、水素原子などの質量の軽い原子は、分子内で数10フェムト秒程度の超高速ダイナミクスを呈することが知られており、その理解にはより高時間分解能の計測が要求される。

また分子内の電子ダイナミクスは、光応答あるいは電子移動過程等を介して反応を決定づけているが、電子は原子に対しておよそ 10^4 倍軽い質量を持つため、その実時間追跡には極めて短い時間幅を持つパルス光が必要である。例えば水素原子の電子基底状態 (主量子数 $n = 1$) および第一励起状態 ($n = 2$) のエネルギー準位差 (~ 10 eV) から見積もられる電子運動の時間スケールは約 400×10^{-18} 秒となる。このようなアト (10^{-18}) 秒領域の光パルス発生的手法としては、相対位相をロックした異なる周波数をもつ複数のコヒーレント光のフーリエ合成によってアト秒光パルス列を得る方法が1990年代に提案され、レーザー高次高調波、カスケード誘導ラマン散乱、パラメトリック発振などを用いた研究が進められている。なかでも、高強

度超短パルスレーザーを希ガスなどの非線形媒質中に集光して得られる高次高調波は、広い周波数帯域が得られることからアト秒光パルスの発生に適している。これまでに、異なる次数の高調波間の位相差がロックされていることが実証され、国内外のいくつかのグループによって130 - 780 アト秒パルス列の発生が報告されている。

一方、ポンプ・プローブ計測に求められるような単一のアト秒パルスの発生は、隣り合う高調波次数のスペクトル間隔によって帯域が制限されるためより困難である。これを克服するために、光電場と包絡線の位相（キャリア・エンベロープ位相）を制御した高強度超短レーザーパルスを用いた実験が行われ、パルスの中で最も大きい光電場をもつサイクルから発生した高エネルギー高調波成分を取り出すことによって、アト秒領域の単一パルスが得られている。この他に、偏光状態の制御によってレーザーパルス内の限られた時間領域だけで高調波を発生させる試みが行われており、最短で130 アト秒パルスの発生が報告されている。

アト秒光パルスの発生は科学の広い領域にわたって大きなインパクトを与え、現在までに近赤外レーザー光の光電場可視化などへの応用が行われている。また、原子の内殻励起状態はオージェ過程によって数フェムト秒程度の極めて短い時間で緩和することが吸収スペクトルの線幅から示唆されるが、近年アト秒光パルスを用いた実時間観測が行われその空孔緩和寿命の計測が実現されている。分子内での電子ダイナミクス実時間計測に向けた方法論について理論的な検討がおこなわれている。また最近では、高調波パルスの高強度化が進んだことから、多光子吸収過程や分子クーロン爆発を観測することも可能になり、このような非線形過程を用いた新たな展開が進められつつある。

高次高調波は、強いレーザー場（ $\sim 10^{14}$ W/cm²）における原子・分子のイオン化によって生成した電子が、レーザー場による加速を受けイオンコアに再衝突することによって発生する。再衝突する電子波束はレーザー周期に比べて短い時間幅を持つことからこれを直接プローブとして用いることによって、イオン化から再衝突までのアト秒時間スケールで進行する分子構造変化を捉える試みがなされている。

参考文献：

1) P. Agostini and L. F. DiMauro, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 813 (2004)

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：
高強度高安定単一アト秒パルス発生手法の開発、超高速核ダイナミクスの実時間追跡・可視化、凝縮相・固体・表面などでの電子緩和過程の実時間観測
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：
電子ダイナミクスの実時間追跡・可視化、波形整形による電子ダイナミクス制御。

キーワード

反応追跡、電子ダイナミクス、アト秒パルス、レーザー高次高調波、強レーザー場

(執筆者： 菱川 明栄)