

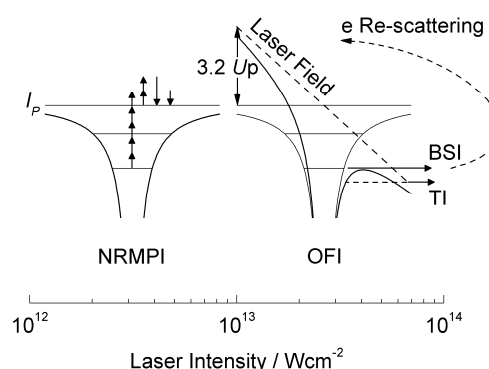
ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-5. レーザー光化学
小項目	1-5-2. 高強度レーザー化学

概要（200字以内）

フェムト秒、アト秒レーザー光化学の分野である。^{1,2)} 右図には諸現象を説明する模式図を示し、以下に内容を箇条書きした。

1. 多光子吸収とイオン化,
2. デザインされたパルスを用いた光反応制御,
3. 光電場によるイオン化,
4. 多電子電離とクーロン爆発,
5. 電子再衝突による高次高調波発生, 電子波動関数のトモグラフィー,
6. レーザービームの自己収束とこれに伴う光化学諸現象.



現状と最前線

$10^{10}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ のレーザーの強度領域と諸現象をとの関係を示す。尚、水素原子の 1 s 軌道の電子が受ける電場 $5.1 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$ であり、これに相当するレーザー強度は $3.5 \times 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ である。ここではこれ以下を高強度とし、これ以上を超強度と分類した。

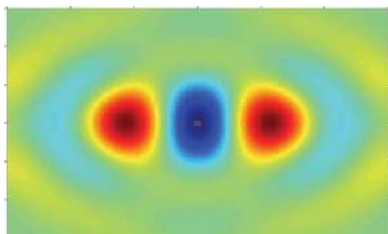
1. **多光子吸収とそれにつづく蛍光, イオン化**; $10^{10}-10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$; 概要の図で NRMPI (非共鳴多光子イオン化) の領域に相当する。量子力学的な 2 光子あるいは 3-8 光吸収が起き、時にはイオン化に至ることもある。多光子顕微鏡, 多光子励起とそれに続く反応, 多光子三次元ナノ加工 (マイクロマシーン, フォトニック結晶の作成) につながっている。水溶液では $10^{11-12} \text{ Wcm}^{-2}$ でイオン化が起き溶媒和電子が観測されている。

2. **デザインされたパルスを用いた光反応制御¹⁾**; $10^9-10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$; レーザーによる反応制御はここ数十年、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、強強度レーザーによる光化学反応により明確な成果と方向が示された。気相のイオン化における反応生成物分布の制御に応用された。溶液系では光合成系のエネルギー移動, 視覚の初期過程で重要なシストランス異性化反応の制御の報告がある。試行錯誤的アプローチが必要で、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する。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く、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。

3. 光電場によるイオン化²⁾; $10^{13}-10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$; 概要の図で OFI (光電場によるイオン化) に相当する. 光電場により原子・分子のイオン化エネルギー近くあるいはそれ以下までポテンシャル曲線が歪められると, トンネルイオン化 (TI), 障壁越えイオン化 (BSI) が起きる. イオン化エネルギーが 10 eV (多くの有機分子) の場合, $0.4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ 以上で BSI が起き, 分子は 100%イオン化される. パルス幅が数フェムト秒以下になると分子の分解が押さえられ, そのままイオン化される場合が多くなる. 質量分析への応用が期待できる.

4. 多電子電離とそれに続くクーロン爆発; $10^{14}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$; 多価イオンが生成され, クーロン反発により小片のイオンに分解される. 核の動きと爆発との関係が詳しく調べられている.

5. 電子再衝突による高次高調波発生, 電子波動関数のトムグラフィー; 10^{15} Wcm^{-2} ; 概要の図に示した e Re-scattering に伴う現象である. μb は動重力エネルギーと呼ばれ, 800 nm, 10^{15} Wcm^{-2} の場合, 60 eV である. 衝突最大エネルギー ($3.2 \mu\text{b}$) = 190 eV となり, 200 eV 程度までの



高調波に, 確率は低いが, 変換される. これは分子の波動関数と相互作用 (干渉) を起こすためであり, 波動関数を反映し高次高調波に変換される. 逆変換すればもとの波動関数が三次元的に構築できる. 左図には窒素分子の HOMO を示した. 中心と外側では位相が異なるが, この位相も含めて実験的に求められた.

6. レーザービームの自己収束とこれに伴う光化学諸現象; $10^{11}-10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$; レーザー照射では媒質の屈折率が増大する. 増大分は光強度 I , 非線形屈折率 n_2 として $n_2 I$ で表される. カーレンズモード同期, 超短パルス白色光の発生, レーザービームのフィラメント化の原因であり. 波長変換, 超短寿命中間体の検出に利用され, 多光子吸収 (2-8 々), イオン化が起きる.

引用文献

1. 『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).
2. 『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).

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, 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, 電子波動関数のトムグラフィーの進展

・ 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, 励起状態, および, 大型分子の電子波動関数のトムグラフィー

キーワード

反応制御, 多光子吸収, トンネルイオン化, 電子再衝突, 電子波動関数のトムグラフィー

(執筆者: 中島信昭)