

強レーザー場による分子内電子移動と化学反応制御

東北大院理 河野裕彦

【序】高強度レーザーは、原子・分子科学や高エネルギー宇宙物理などの基礎科学に新たな展開をもたらすのみならず、エネルギー変換や物質加工への応用面も有し、きわめて学際的・総合的な科学を構築する手段として認識されつつある¹⁾。その出現は光と分子の相互作用の研究を非共鳴領域へと一気に拡大させた。電子的に非共鳴な低振動数(~800nm)の強い光は無極性分子を偏光方向に配列させるなど新たなテクノロジーの手段としても注目を集めている。クーロン力と拮抗する強度領域に達すると ($I > 10^{13} \text{ W/cm}^2$), 分子の電子波動関数は光の半周期 ($\approx 1\text{fs}$) 以内でも劇的に変化し、トンネル型イオン化など数々の非摂動論的現象が起きる。クーロン爆発時の分子構造の同定が可能になってきた現在²⁾、紫外域高強度光源による極短時間イオン化による化学反応の実空間追跡も視野に入ってきた。分子は強レーザー場中で様々な様相のダイナミクスを呈し、それ故、このような研究は、いわゆるレーザーを使った「化学反応の量子制御」³⁾と表裏一体の関係にある。我々は、「分子の中をレーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ によって電子がどのように動くか」を知ることが不可欠であり、レーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ と相互作用するクーロンポテンシャル系の波束計算を高速・高精度で行える Dual Transformation 法の開発に携わってきた。現在、 H_2 のような小さな分子では電子と核の全系に対する時間依存 Schrödinger 方程式を厳密に解くことが可能になってきた⁴⁾。以下に、解明できた電子・核ダイナミクスを列挙する⁵⁾。

A) 電子ダイナミクス 強レーザー場中では、局所励起よりも、大域的な核間の電子移動が起こる。例えば、 H_2 では、局在イオン結合性状態 H^+H^- と H^-H^+ が電場の周期に応じて交互に生成する。生成した不安定な H^+H^- と H^-H^+ からイオン化が起こる。電子的に非共鳴な低振動数領域では、電子の動き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とそれらの間の非断熱遷移の考えによって説明でき、一般に、結合が伸びてからイオン化が起こる。電子的共鳴振動数領域では、偏光方向の電子座標 $z \times \mathcal{E}(t)$ で表される双極子相互作用エネルギーの高い原子核に電子対が局在する新奇な現象が現れ、イオン化が抑制される。このような電子の動きは電子相関とレーザー場との協同効果として直感的に理解できる。

B) 反応 多原子分子の強光子場中で特異な反応ダイナミクスを示す。例えば、800nm の光と相互作用する CO_2 では、2価カチオンの段階で、屈曲しながら2つの C-O 結合が同時に伸びることが起きる⁶⁾。強度を上げると、一つの C-O 結合だけが切れる確率は減少する。パルスの波形を位相変調器³⁾によって変えるだけで、これらの収率を大きく変化させることができる。

C) 制御 位相制御された2パルスの時間差を変えると、分子内電子移動ダイナミクスやイオン化を精密に制御できる。強レーザー場で誘起された電子運動によって核が動き出す。このような電子-核相関を光で“調整”することによって反応を制御することができる。化学反応の極短時間・局所空間制御も夢ではない。

1) K. Yamanouchi, *Science* **295**, 1659 (2002); 2) H. Hasegawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 57(2001); 3) R. J. Levis *et al.*, *Science* **292**, 712 (2001). 4) I. Kawata, *J. Chem. Phys.* **111**, 9498 (1999); K. Harumiya *et al.*, *Phys. Rev. A* **66**, 043403 (2002); 5) 河野, 河田, 季刊化学総説, **44**, 244 (2000); 物性研究, **76**, 779 (2001); 6) Kono *et al.*, *J. Phys. Chem.* **105**, 5627 (2001).