

レーザー化学における光波シンセシス

— 化学反応の量子制御 —

藤 村 勇 一

Light Wave Synthesis in Laser Chemistry: Quantum Control of Chemical Reactions

Yuichi FUJIMURA

Scenarios of quantum control of molecular reactions by pulsed light waves are reviewed. The quantum control utilizes coherent interactions between molecules and pulsed light waves for driving nuclear wave packets to the target of the reaction under investigation. The pulsed light waves are designed on the basis of the optimal control theory. Two types of optimization methods, global and local ones are derived from the optimal control theory. An experimental apparatus of pulsed light wave synthesis is briefly presented. Optimal control methods developed by our group are applied to ring puckering isomerization and multi-photon IR-induced dissociation of HF (hydrogen fluoride). Finally, the future prospect of quantum control of chemical reactions and the influence to other research fields such as nanoscale functional material designs and Bose-Einstein condensation are described.

Key words: quantum control, coherent control, laser chemistry, pulse shaping, light wave synthesis

1. はじめに

量子制御（または、コヒーレント制御）という新しい制御概念に基づいたレーザー化学の領域が芽生え、花開こうとしている¹⁻³⁾。この量子制御は、レーザーのコヒーレンス性を利用して反応系の量子状態の時間発展を直接操作し、望みの反応物を得ようとする方法である。これに対して、通常の化学反応制御（インコヒーレント制御）では、温度、圧力等の熱力学変数の大きさを変えて反応の平衡を移動させて生成物の収量を増やしたり、適切な触媒を用いることにより目的の物質を合成する。

量子状態の制御ということで、現在のところ理論的研究が先行しているが、パルス光波シンセシス技法の進歩にもなって、実験的研究も米国、ドイツを中心として本格的に行われるようになった。

ここでは、まず、化学反応の量子制御とはどのようなもの

のかを述べたのちに、パルス光波を用いた化学反応ダイナミクス制御の基礎理論である最適制御理論の骨子を述べる。次に、パルス光波シンセシスの実験の装置の概略と筆者らが行った量子制御理論の化学反応への応用例を紹介する。最後に、量子制御の将来の展望についてふれる。

1.1 インコヒーレント制御とコヒーレント制御

1960年にレーザーが発明されて以来、高出力や短パルス化等のレーザー技法の発達とともに、分子分光学はもちろんのこと、化学反応の研究は質的發展を遂げた。70年代には高出力レーザーを用いる同位体分離が重要な研究のターゲットであった。一例として、赤外光波領域の高出力炭酸ガスレーザーパルスを用いて多光子イオン化・解離を利用するウランの同位体 (²³⁵Uと²³⁸U) 濃縮があげられる⁴⁾。これもレーザーによる反応の制御のひとつであるが、これから取り上げるコヒーレント制御法と区別して、インコヒー

東北大学大学院理学研究科化学専攻数理化研究室 (〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉) E-mail: fujimura@mcl.chem.tohoku.ac.jp

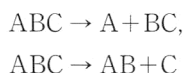
[†] 同位体分子 (例えば、²³⁵UF₆, ²³⁸UF₆) では分子振動数の違い (同位体シフト) があることに着目する。²³⁵UF₆の振動状態に共鳴する周波数のレーザーを照射することによって多光子イオン化・解離を起こさせ、核分裂能をもつ²³⁵Uを濃縮・分離しようとするものである。

レント制御とよばれるべきものである。それはレーザーと共鳴する単一の量子状態（分布）のみが濃縮過程に本質的にかかわっているからである。これに対して、量子制御ではレーザーのコヒーレンスを分子の量子状態のコヒーレンスに直接移し換えて反応を制御する。

1.2 フェムト秒化学から量子制御へ

1980年代にフェムト秒パルスレーザーの出現により、化学反応が起こっている途中（遷移状態）を実時間で観測することが可能になった⁴⁾。それ以前は、この遷移状態は化学反応理論がつくった仮想の状態であった。この研究領域はレーザー化学の一大領域となり、現在、「フェムト秒化学」とよばれている^{5)†}。フェムト秒化学では、分子の核運動の1周期が数十から百 fs であり、これより短い時間幅のレーザーを分子に照射すると、反応ポテンシャルエネルギー面上に核波束（核のコヒーレント状態（固有関数の重ね合わせ））がつくられることを利用する。遷移状態の探索にはポンプ・プローブパルス法が用いられる。始めに、ポンプパルスによって、電子励起状態に核波束をつくり、次に、プローブパルスでこの波束の時間発展のスナップ写真を撮るものである。

このポンプ・プローブパルス法からヒントを得た反応の量子制御法（ポンプ-ダンプ法）が提案された⁶⁾。図1に示されているように、次のような2つの反応チャンネルがある分子 ABC において、



後者の反応を起こさせたい場合を考える。まず、可視または紫外部の波長をもつポンプパルスを用いて基底状態からある電子励起状態に核波束を生成させる。この核波束が励起状態のポテンシャル上を運動して望みの生成物が得られる核配置に到達したときにダンプパルスを照射して、生成物 AB と C を得る。

ここでは、パルスによる核波束運動の制御を取り上げるが、この他、定常レーザービームを利用する位相制御法があることを述べておく^{7,8)}。それは、2つの定常レーザービームの相対的位相を調節することによって、同一分子内の2つの光学遷移（例えば、1光子遷移、3光子遷移）間の干渉の大きさを変え、解離やイオン化確率を制御しようとするものである。定常レーザービームといっても反応の時間スケール（ピコ～フェムト秒）と比べて長いナノ時間パルスレーザーが用いられる。

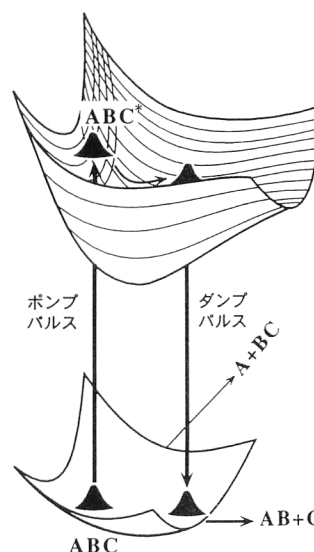


図1 ポンプ-ダンプ反応制御モデル。

2. 量子制御理論

2.1 最適化制御法^{9,10)}

よく知られているように、物質の量子状態の時間発展は時間依存シュレーディンガー方程式に従い、光の場はマクスウェルの方程式に従う。原理的には、これらの2つの方程式をカップルさせて解き、最適なパルス光波形を得る。しかし、反応物の大きさが光の波長より小さい場合には、マクスウェルの方程式を直接解く必要はない。分子は同じパルス光波を感じるとしてよい（長波長近似）。さらに、自然放出が無視できるほどに強い光波を扱う場合には、光波を古典的な波とみなし分子運動のみを量子論的に扱うという半古典論内で最適パルス光波を導出する。

時刻 $t=0$ において、分子にパルス照射して、時刻 t_f に核を目的的位置（ターゲット）に移動させるとする。反応の始状態と終状態の分子の核の波動関数は（例えば、ガウス型と）定まっている。

レーザー場と相互作用をしている分子の量子状態は、次の時間依存のシュレーディンガー方程式を満足する。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

ここで、 $H(t)$ はレーザー場中の分子のハミルトニアンであり、次式で表される。

$$H(t) = H_0 - \mu \cdot E(t) \quad (2)$$

式(2)の右辺の第1項 H_0 はレーザーがない場合の分子のハミルトニアンであり、第2項は双極子近似のもとでのレーザーと分子の相互作用を表す。 μ は分子の双極子モーメ

†「フェムト秒化学」のパイオニアである Zewail (カリフォルニア工科大学) は 1999 年のノーベル化学賞を受賞した。

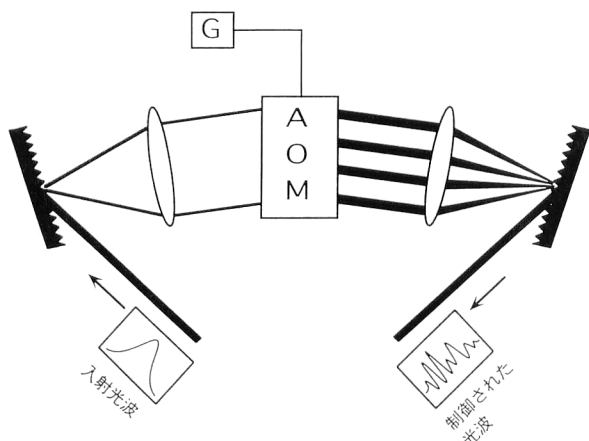


図2 音響位相モジュレーター (AOM) を用いたパルスシェーピング実験装置の概略図。

ントであり、 $E(t)$ はこれから最適化しようとするレーザー場である。

最も効率のよい制御 (最適制御) が行われるためには、次の2つの条件が満たされなければならない。

(a) 時刻 t_f において W の期待値が極大値をとる

(b) レーザー場 $E(t)$ のエネルギーはできるだけ小さい
この2つの条件を満たした最適制御レーザー場を得るために、次の評価指数 J を定義する。

$$J = \hbar \langle W(t_f) \rangle - \frac{1}{2} \int_0^{t_f} \frac{dt}{A(t)} |E(t)|^2 + 2\text{Re} \left\{ i \int_0^{t_f} dt \langle \xi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) | \psi(t) \rangle \right\} \quad (3)$$

ここで、右辺第1項の $\langle W(t_f) \rangle (= \langle \psi(t_f) | W | \psi(t_f) \rangle)$ は終時刻における W の期待値である。第2項はレーザー場のエネルギーであり、 $A(t)$ はレーザー場の振幅を補正する項である。第3項は、変分に対して分子状態が満足すべき補助条件である。 $\xi(t)$ は変分法でおなじみのラグランジュ未定係数である。ここでは、 $\xi(t)$ は時間に依存することに注意したい。

この評価指数のレーザー場と波動関数に対する1次変分 $J + \delta J$ を計算し、変分が $\delta J = 0$ になるような $E(t)$ は次式で表される。

$$E(t) = -2A(t) \text{Im} \langle \xi(t) | \mu | \psi(t) \rangle \quad (4)$$

ここで、 $\xi(t)$ は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \xi(t) \rangle = H(t) | \xi(t) \rangle \quad (5)$$

を満たす。式(5)は式(1)と同じ形であるが、次の終条件 ($t = t_f$)

$$| \xi(t_f) \rangle = W | \psi(t_f) \rangle \quad (6)$$

を満足しなければならない。

ここで述べた制御の扱いは大域的最適化法のひとつで、一般性のある制御法である。

2.2 局所最適化法^{11,12)}

大域的最適化法を実際の反応に適用した場合、収束性の問題等が生じることが多い。これは、 $\psi(t)$ を得るために系の前進時間発展と $\xi(t)$ を得るために逆進時間発展とを交互に評価しなければならないことに由来する。この困難さを避ける方法がある。それは初期時刻から終時刻の間をごく短い時間ステップに区切り、逐次最適化を積み重ねる方法である。すなわち、ある時刻におけるターゲット演算子を初期時刻からほんのわずか離れた時刻に設定して、みかけのターゲットとし、最適化を行う。そのターゲットを真のターゲットの方向に向かってわずかに移動させ、最適化を行う。これを繰り返す、ターゲット演算子を終時刻まで移動させる。この方法では始(終)状態から終(始)状態への一方向の前進(逆進)時間発展で解を得ることができる。形式的には、式(6)が終時刻 (t_f) ばかりではなく、任意の時刻に対して成立するとして、式(4)の最適パルス形は次のように表される。

$$E(t) = -2A(t) \text{Im} \langle \psi(t) | W \mu | \psi(t) \rangle \quad (7)$$

この式から各時刻のレーザー場はその時刻における系の状態からのフィードバックとして求められることがわかる。すなわち、時間について局所的な最適化を行っている。この意味で、式(7)を用いる方法は局所最適化とよばれる。

3. 光波パルスシンセシス実験技法¹³⁾

理論的に設計されたパルスのシンセシス技法として、液晶位相モジュレーター (LCM: liquid crystal modulator) あるいは音響位相モジュレーター (AOM: acoustic-optic modulator) を用いる方法がある。これらは本質的には同じである。AOMを用いた場合、1台のAOM装置を用いてレーザー場の振幅と位相が同時に制御できる。

図2はAOMを用いるパルスシンセシスの概略図である。入射フェムト秒パルスが第1のグレーティングミラーにより分散される。この分散光はレンズを通して平行にAOMに入り、目的の反応物を得るために周波数成分ごとに異なった振幅・位相をもつ光波として整形される。この光波は第2のグレーティングミラーにより集光される。このモジュレーターではGのRFパルス信号を変えることによって振幅・位相を制御する。マスキングされなかった分散光はこの光波制御系から除かれる。

シンセシスされたパルスは、通常、1パルス当たりナノジュールのエネルギーしかない。化学反応には1パルス当たり数十～数百 μJ のエネルギーが必要になる。

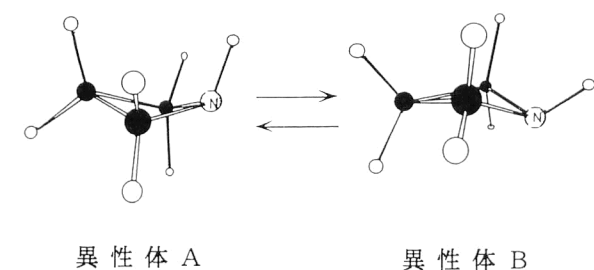
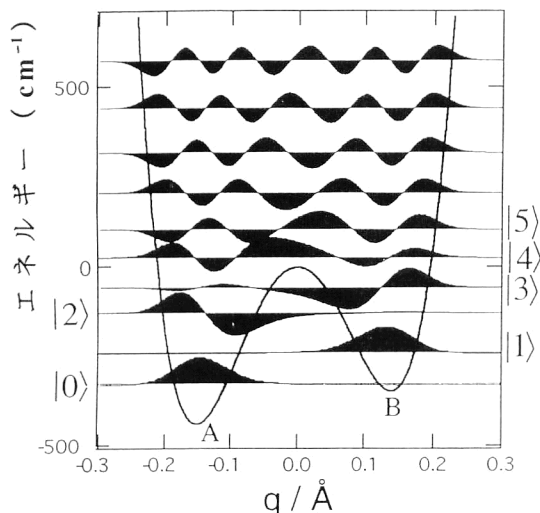


図3 トリメチレンイミンの分子内パッカリング異性化の1次元ポテンシャルモデルと分子固有状態。

このようなパルスを得るために、再生増幅回路を図2に加える。この増幅回路のひとつとして、CPA (chirped pulse amplification) を利用するものがある。

最近、Gerber グループは上で紹介したパルスシンセシス技法に遺伝アルゴリズム (GA: genetic algorithm) を組み込んだ制御実験法を公表した¹⁴⁾。この方法は、多原子分子のように量子状態の情報が分光法や理論的に得られない系に適用できる。800 nm のフェムト秒パルスを整形して得られた可視領域光波によるシクロペンタジエニル錯体 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ の分解反応を取り上げた。ここでは、パルスエネルギーを一定に保ち、 CpFeCOCl^+ と FeCl^+ を生成する2つの反応チャネルの分岐比 $\text{CpFeCOCl}^+/\text{FeCl}^+$ を最大または最小になるように制御した。GAにおける適合度は生成したイオンを質量分析装置で測定することによって評価した。彼らは、位相制御を行わなかった場合と比較して、分岐比の最大値制御では約2倍の、最小値制御では約半分の分岐比を報告している。

4. 量子制御理論の応用

ここでは、誌面の都合上、赤外パルスによる反応制御理論の応用例として、分子内パッカリング異性化反応と HF

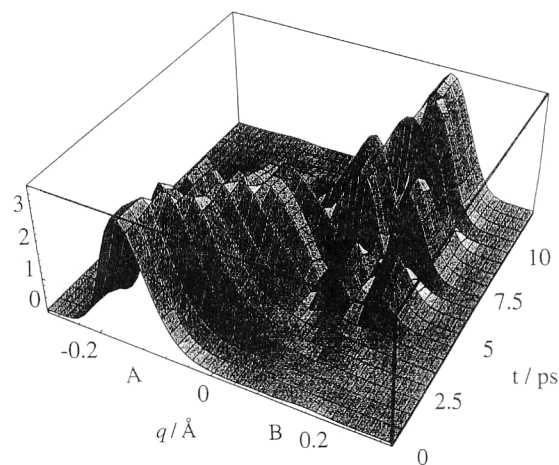


図4 異性化反応の時間発展 (縦軸は存在確率密度)。

(フッ化水素)分子の多光子解離生成物の運動エネルギーの制御のみを取り上げる。

4.1 分子内パッカリング異性化反応制御¹⁵⁾

図3には、トリメチレンイミン ($\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$) の分子内パッカリング異性化反応のポテンシャルと分子固有値と固有状態が示されている。ここでは、2つの異性体 (isomer) A と B を考え、異性化反応を A から B への分布の移動ととらえる。反応座標 q は3つの炭素原子 (黒丸) がつくる平面に窒素原子 (N) から垂直に下ろした距離である。異性体 A は B より約 100 cm^{-1} 安定である。A が振動量子数 $v=0$ 、B が $v=1$ で指定される。約 450 cm^{-1} の活性化エネルギー障壁があり、熱反応では異性化は起こらない。また、0 と 1 の量子状態間に共鳴する赤外レーザーを照射しても、これらの2つの振動波動関数の重なりがないので単純なレーザー誘起異性化は起こらない。そこで、2章2節で述べた局所制御法をこの系に適用する。

図4は最適レーザー場中で起こっているパッカリング異性化過程を存在確率密度の座標と時間の関数としてみたものである。A から B へ 10 ps 以内にほぼ 100% 近くの収率で反応が起こっていることがわかる。

図5はこの反応を起こさせるパルス光波の振幅を示している。この非定常場は中心周波数 ω_i がガウス型に近い包絡関数をもつ4つのパルス光波の線形重ね合わせから成り立っている。異性化反応は赤外領域の π パルス光波の組み合わせによって起こっていることが解析よりわかる。これらのパルス強度はテラワット/平方センチメートルのオーダーである。中心周波数は量子状態間遷移 0-2, 2-4, 4-3 および 3-1 の遷移振動数に等しい。このレーザー場は最適制御によってはじめて得られたもので、レーザー場の形に対してどんな仮定もしていないことを強調したい。

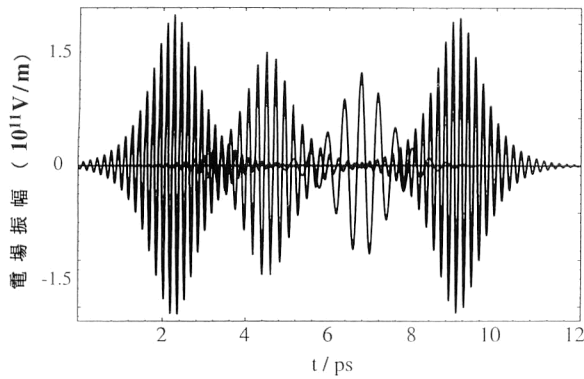


図5 制御パルス光波形.

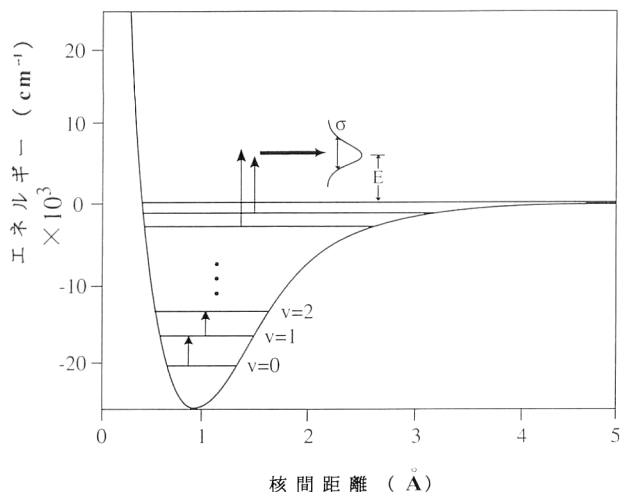


図6 HFの解離生成物の運動エネルギー制御モデル.

4.2 多光子解離生成物の運動エネルギー制御

できる限り運動エネルギー幅の小さい原子・分子ビームを得ることは、分子衝突反応研究をすすめる上で重要である。ここでは、HFの光解離を取り上げる。紫外光波の1光子を用いる直接の解離は、始状態と解離終状態の振動波動関数の重なりがほぼゼロであるので、起こらない。この分子のポテンシャル $V(x)$ は次のモースポテンシャルで与えられる(図6)。運動エネルギー分布を指定する次式で与えられるターゲット演算子を導入する。

$$W = \exp[-(H_0 - E)^2 / 2\sigma^2] \quad (8)$$

ここで、 E は解離エネルギー分布の中心で、また、 σ はその分布の広がりを表す。モデル計算では、ターゲットとして $E = 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sigma = 1 \text{ cm}^{-1}$ の連続状態を選んだ。図6にはいくつかの固有状態も一緒に示されている。

図7(a)は最適制御レーザー場を、また、図7(b)はこのレーザー場の時間分解パワースペクトルを表す。初期の時間(低エネルギー)領域では分布が振動状態 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots$ 段階的に解離限界へ進んでいくことを示している。これから $0 \sim 10 \text{ ps}$ までは、主に2つのパルス列からなること

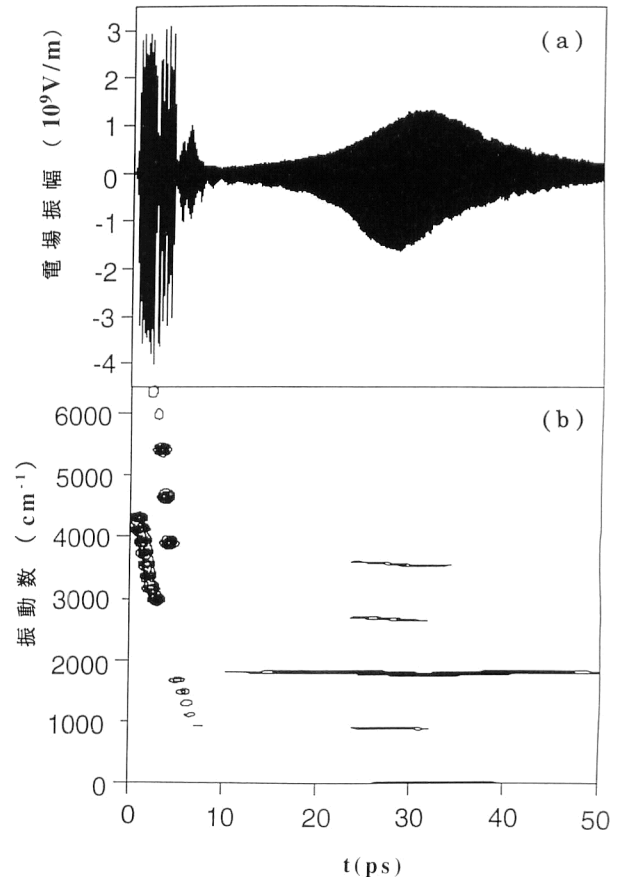


図7 (a) 最適制御パルス光波形. (b) パルスの時間分解パワースペクトル.

が示される。それぞれのパルスの中心の振動数は時間とともに1次で減少している1次チャープパルスからなっている。その理由は、遷移は共鳴多光子吸収を指示し、非調和項のために基底状態と第1励起状態とのエネルギー差、第1励起状態と第2励起状態のエネルギー差、...それぞれのエネルギー差が大きくなっていくためである。したがって、もしも場のエネルギーが時間とともに1次で効いてくるなら、非共鳴状態から共鳴状態への移行が行われることが理解される。

$20 \sim 40 \text{ ps}$ 領域では、解離限界に近い高振動励起状態からターゲットの連続状態へ遷移が起こっている。図7(a)の非対称なパルス光波形は低周波数成分が寄与しているためである。

図8は制御パルスによって得られた解離核波束の時間と速度依存性を表す。平均エネルギー 10.1 cm^{-1} 、エネルギーの広がり 0.95 cm^{-1} である。これらは始めに目的のターゲットとして設定した値にほぼ等しい。また、計算された解離の収率は95%であった。以上の結果は制御の目的が達せられたことを示している。

光解離反応は分子のポーズ凝縮の主要な過程である光会

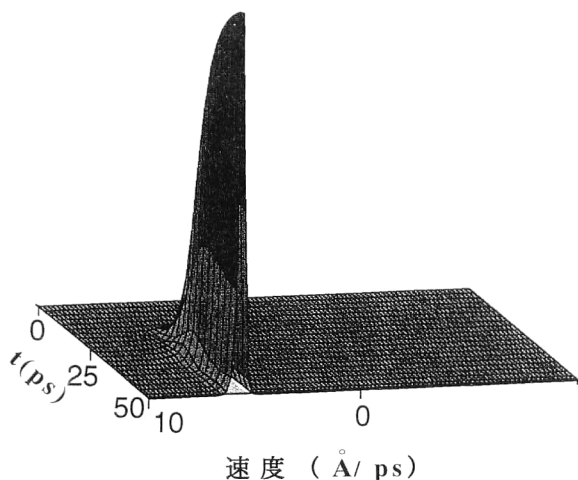


図8 解離波束の時間-速度依存性。

合の逆反応である。H と F の光会合にここで扱った量子制御を適用することは興味深い。

5. 将来の展望

化学反応の量子制御について、理論を中心に、その概要を簡単に紹介した。赤外領域の光波による反応制御の実験は、可視・紫外領域の光波による場合と比較して、遅れている。赤外領域の光波シンセシスの技術開発が急務である。これにより理論の検証が可能となる。

今後、対象とする反応系として、気相反応では衝突反応や会合反応があげられる。特に、ポーズ・アインシュタイン凝縮と直接関係する会合反応の量子制御には興味がある。凝縮相では、ラセミ体から鏡像異性体の選択・分離^{16,17)}、電子移動や、光合成の初期過程の制御があげられる。また、表面・界面での触媒反応の制御も対象となる。特に、ラセミ体から鏡像異性体の選択・分離は、生理活性・薬理作用物質を得るために重要である。それは、われわれ人間はアミノ酸のラセミ体(D体, L体)のうち、L体アミノ酸のみからつくられているからである。従来、光学活性な環境場を用いて選択・分離がなされてきた。

得られた量子制御研究の成果は、化学のさまざまな領域、例えば、ナノスケール機能分子合成における、核酸塩基の光組織化や分子モーターなどの研究に貢献するばかりでなく、ポーズ・アインシュタイン凝縮など物性研究や量子計算機的设计に、大きなインパクトを与えるであろう。このような成果をあげるためには、もちろん、光波シンセシスの技法がレーザー化学で広く応用されることが大前提であることはいままでもない。そのためにレーザー化学と光学の学際的交流を深め、お互いの研究成果がフィードバックできるようになることを望む。

文 献

- 1) B. Kohler, J. L. Krause, F. Raksi, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, R. M. Whitnell and Y. J. Yang: "Controlling the future of matter," *Acc. Chem. Res.*, **28** (1995) 133-140.
- 2) 藤村勇一: "パルスレーザーを用いる化学反応の量子制御: 理論的取扱い", *レーザー研究*, **27** (1999) 393-398.
- 3) "Quantum control of molecular reaction dynamics," *Advances in Multiphoton-processes and Spectroscopy*, Vol. 14, eds. R. Gordon and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001).
- 4) J. C. Polanyi and A. H. Zewail: "Direct observation of the transition state," *Acc. Chem. Res.*, **28** (1995) 119-132.
- 5) A. H. Zewail and R. Bernstein: "Real-time laser femtochemistry," *The Chemical Bond, Structure and Dynamics*, ed. A. H. Zewail (Academic Press, San Diego, 1992) pp. 223-279.
- 6) D. J. Tannor and S. A. Rice: "Coherent pulse sequence control of product formation in chemical reactions," *Adv. Chem. Phys.*, **70** (1988) 441-523.
- 7) P. Brumer and M. Shapiro: "Control of unimolecular reactions using coherent light," *Chem. Phys. Lett.*, **126** (1986) 541-545.
- 8) S. -P. Lu, S. M. Park and R. J. Gordon: "Coherent laser control of bound-to-bound transitions of HCl and CO," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6613-6620.
- 9) S. Shi, A. Woody and H. Rabitz: "Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules," *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 6870-6883.
- 10) R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. J. Tannor: "Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses," *Chem. Phys.*, **139** (1989) 201-220.
- 11) Y. Fujimura: "Coherent control of unimolecular reaction dynamics based on a local optimization scheme," *Structure and Dynamics of Electronic Excited States*, eds. J. Laasen, H. Takahashi and A. Bandrauk (Springer, Berlin, 1998) pp. 214-230.
- 12) Y. Ohtsuki, H. Kono and Y. Fujimura: "Quantum control of nuclear wave packets by locally designed optimal pulses," *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 9318-9331.
- 13) D. Goswami and A. Sandhu: "Modern perspective on coherent control," *Adv. Multi-Photon Processes Spectrosc.*, **13** (2001) 131-221.
- 14) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber: "Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses," *Science*, **282** (1998) 919-922.
- 15) M. Sugawara and Y. Fujimura: "Control of quantum dynamics by a locally optimized laser field: Application to ring puckering isomerization," *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 5646-5655.
- 16) Y. Fujimura, L. Gonzalez, K. Hoki, J. Manz and Y. Ohtsuki: "Selective preparation of enantiomers by laser pulses: Quantum model simulation for H₂POSH," *Chem. Phys. Lett.*, **306** (1999) 1-8.
- 17) K. Hoki, Y. Ohtsuki and Y. Fujimura: "Locally designed pulse shaping for selective preparation of enantiomers from their racemate," *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 1575-1581.

(2001年5月2日受理)