

【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拡大させた。電子的に非共鳴な低振動数($\sim 800\text{nm}$)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($I > 10^{13}\text{W/cm}^2$)に達すると(水素原子の $1s$ 軌道の電子が原子核から受ける引力は光強度 $3.5 \times 10^{16}\text{W/cm}^2$ に相当)、分子の電子波動関数は光の半周期($\sim 1\text{fs}$)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、このような強光子場化学とも呼ぶべき研究領域は、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ると考え、 $\mathcal{E}(t)$ と相互作用する分子の電子と核の波束(時間変化する波動関数)ダイナミクスを解く計算法の開発に携わってきた。現在、 H_2 のような少数粒子系に対しては、その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。ここでは、電子・核波束動力学の立場から得られた強光子場化学の研究成果を概説し、最先端レーザー技術がもたらす新たな化学の展開における理論化学の役割についても議論する。

【電子波束計算法の開発と強レーザー場中の分子の電子ダイナミクス】クーロン系の波束をグリッド空間表示で精度よく時間発展させる Dual Transformation 法を開発した⁴⁾。まず、フェムト秒の強レーザー場と相互作用する H_2^+ に適用し、その電子も核も含めた全クーロン系の波束計算を Born-Oppenheimer 近似など一切の近似無しに行った(ab initio 動力学)⁵⁾。さらに、2電子系分子の電子波束ダイナミクスに適用し、強レーザー場中の2電子の相関を時間領域で見ることに成功した⁶⁾。 H_2 では、光サイクルの半周期の間に電子が核間を移動し、局在イオン結合性状態 H^+H^- と H^-H^+ が交互に生成し、不安定なイオン結合性状態からトンネルイオン化することを明らかにした。つまり、強レーザー場中では実効電荷の大きい電子対が容易に生成し、局所励起よりも大域的な核間の電子移動が起こる。このような電子の動きはレーザー電場 $\mathcal{E}(t)$ の時間変化に追従する時間依存断熱電子状態($\mathcal{E}(t)$ との相互作用も含めた瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数)とそれらの間の非断熱遷移の考えによって記述できる。全系の波動関数を時間依存断熱状態に射影することによって、トンネルイオン化が平衡核間距離よりずっと長い核間距離で促進される現象(Enhanced Ionization と呼ばれ、クーロン爆発を誘発する)を定量的に解明した^{6,7)}。

現在では、自然軌道の時間発展に基づいた新しい Multi-reference time-dependent Hartree-Fock 法を開発し、多原子分子の多電子ダイナミクスを計算することができつつある。この方法により、多原子分子のイオン化過程や反応過程を支配している強レーザー電界誘起分子内電子移動のダイナミクスをより詳細に記述することができるであろう。

【強電場中の分子の電子状態計算と強光子場化学】 H_2 などの厳密波束計算から、強い光の場

の中でも核が時間依存断熱電子状態のポテンシャル面上を動くという考えが成立することを示した⁵⁻⁷⁾。分子軌道法に電場を取り込むことによって時間依存断熱状態を求めることができる⁸⁾、さらに、時間依存断熱状態間のレーザー電界誘起非断熱遷移確率も計算することができる⁹⁾。このような手法で、強光子場中の多原子分子のダイナミクスの特徴（多価イオン生成や分子構造変化）を明らかにした。例えば、電子的に非共鳴な 800nm の光と相互作用する CO₂ では、2 価カチオンの段階で、屈曲しながら 2 つの C-O 結合が同時対称的に伸びる過程が存在することを見出した⁹⁾。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し、強レーザー場中での反応制御の可能性を理論的に明らかにした。このような特異な反応ダイナミクスは、実験的に同定されたクーロン爆発する瞬間の CO₂ 多価カチオンの変形構造を説明する¹⁰⁾。

また、エタノールの選択的解離反応も解析した。中性では C-C 結合と C-O 結合はほぼ等しい結合エネルギーを持つが、山内・神成ら¹¹⁾、C-C 結合の方が C-O 結合より切れやすいという実験結果を報告している。計算結果によれば、中性のエタノールが構造変化する前に、まずイオン化が起こる。生成した 1 価カチオンの段階で、C-C 結合が選択的に解離するという結果を得た。最低断熱状態とより高い断熱状態の時間依存ポテンシャルが短い C-C 結合距離で交差し、2 つの状態間の非断熱遷移により解離が促進されている。

【制御】Levis¹²⁾らは高強度の波形整形パルスによってアセトフェノンの組み替え反応の収率を大きく変えることに実験的に成功した。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。今後は、時間依存断熱電子状態法をそのような強レーザー場による化学反応制御の問題にも適用していきたい。また、我々は、電子的に共鳴した波長領域の位相制御された 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ことを見出している。アト秒時間スケール (10⁻¹⁸ s) の電子運動の理解に基づいた化学反応の極短時間・局所空間制御ももはや夢ではない。

「電子運動の法則」の確立は、電子状態の理論に動力学の視点を導入するという意味に限っても理論化学に新たな潮流をもたらすものと考えられる。また、「電子・核量子波束動力学」は、現在開発が進行しているアト秒パルス¹³⁾が拓くフロンティア「分子中の電子運動の実時間追跡とその化学反応への応用」の中心的な理論として、その重要性はさらに増していくはずである。

- 1) K. Yamanouchi, *Science* **295**, 1659 (2002); 2) H. Hasegawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 57(2001); 3) Y. Ohtsuki, M. Sugawara, H. Kono, and Y. Fujimura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 1167 (2001); 4) H. Kono *et al.*, *J. Comput. Phys.* **130**, 148 (1997); I. Kawata and H. Kono, *J. Chem. Phys.* **111**, 9498 (1999); 5) I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **110**, 11152(1999); 6) K. Harumiya, I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **113**, 8953(2000); *Phys. Rev. A* **66**, 043403 (2002); 7) H. Kono, Y. Sato, Y. Fujimura, and I. Kawata, *Laser Phys.* **13**, 883 (2003); 8) Kono *et al.* *J. Phys. Chem.* **105**, 5627 (2001); 9) Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019 (2003); 10) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999); 11) R. Itakura *et al.*, *J. Chem. Phys.* in press.; 12) R. J. Levis *et al.*, *Science* **292**, 712 (2001). 13) M. Hentschel *et al.*, *Nature* **416**, 511 (2001).