

Press Release

強レーザー場トンネル現象を用いて、光吸収する分子の様子を可視化

名古屋大学物質科学国際研究センターおよび同大学大学院理学研究科の遠藤 友随（えんどうともゆき）博士研究員，菱川 明栄（ひしかわあきよし）教授，電気通信大学量子科学研究センターの森下 亨（もりしたとおる）准教授，放送大学の安池 智一（やすいけともかず）准教授らの共同研究チームは，モスクワ物理工科大学と共同で，強レーザー場におけるトンネル現象を利用した新しい計測法を用い，光吸収する分子の様子を電子分布の変化として可視化することに成功しました。

分子内の電子の運動は，化学結合の切断や生成を決定づける働きをしています。このため，分子内を動き回る電子の「動画」を撮影し，その詳細を実時間で捉えることは，化学反応の深い理解を目指す上で重要なマイルストーン（一里塚）の一つです。

今回研究グループは，強いレーザー光を照射した際に起こる光の強い電場によるイオン化，すなわち「トンネルイオン化」を利用して，一酸化窒素分子の光吸収過程を観測しました。その結果，光吸収の前後で分子内の電子分布がクローバー型から楕円型に大きく変化する様子が，生成イオンの画像から読み出せることがわかりました。これは，光吸収を分子内の電子の動きとして可視化した初めての研究成果です。

分子内での電子の動きは化学反応で重要な役割を果たし，様々な物質の合成を通じて私たちの生活に大きな関わりをもっています。今回の研究で用いた手法を発展させることによって，反応途中の分子において電子がどのように動いているかを撮影することができるようになり，化学反応過程のより深い理解とその高精度な制御に向けた新たな指針が得られるものと期待されます。

本研究成果は，平成 28 年 4 月 22 日発行の米国科学誌「Physical Review Letters」のオンライン版に公開されました。

なお，本研究の一部は，独立行政法人 日本学術振興会 科学研究費助成金の助成を受けて行われました。

【ポイント】

- 光吸収する分子の様子を電子分布の変化として可視化することに成功
- 強レーザー場トンネルイオン化現象を利用することで，様々な系に適用可能な手法を開発
- 化学反応の深い理解と高精度な制御への新たな指針獲得に寄与

【研究の背景】

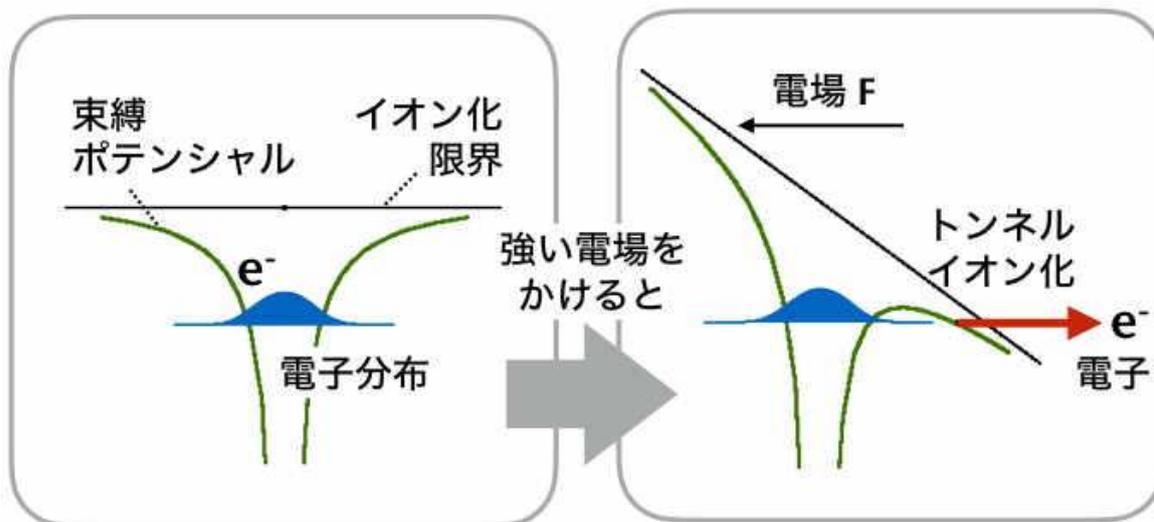
分子は様々な原子によってできており，原子同士を結びつける化学結合の切断や生成（＝化学反応）を通じて，多様な変化を見せます。化学結合を支配するのは電子の動きであるため，分子内を動き回る電子の「動画」を撮影し，その詳細を捉えることは，化学反応の深い理解を目指す上で重要です。その一方，分子の大きさはナノメートルサイズで，反応は数ピ

コ秒（1兆分の1秒）程度の短い時間で進行します（※1）。このため、反応途中で電子が分子内をどのように運動しているかを捉えることは、これまで極めて困難とされてきました。

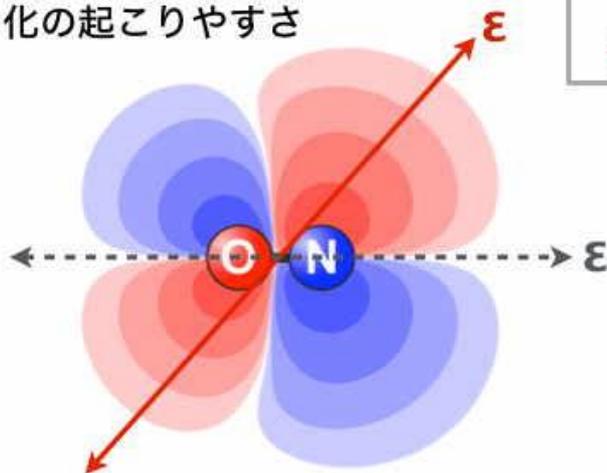
【研究手法と成果】

超高速で分子内を運動する電子の姿を観測するためには新しいマイクロスコプ（顕微鏡）の開発が必要です。今回研究グループは、強いレーザーパルスを分子に照射した際に起こる「トンネルイオン化」を利用することで、光吸収する分子の様子を電子分布の変化として捉えることに成功しました。

トンネルイオン化は分子に強い電場をかけた際に、束縛ポテンシャルが歪んでできた障壁を電子がトンネル効果（※2）によって透過することで起こる現象です。走査型トンネル顕微鏡（STM）などで実証されているように、トンネルイオン化の起こりやすさは電場方向の電子の存在確率によって決まるため、これを利用して分子内の電子分布形状（※3）を高い精度で調べることができます。トンネルイオン化は強いレーザー場でも起こすことができ、超短パルスレーザーを用いることで、反応追跡に必要なフェムト秒（1000兆分の1秒）程度の極めて高い時間分解能が期待できます。



レーザー電場方向(ϵ)とイオン化の起こりやすさ



イオン化
起こりやすい

イオン化
起こりにくい

図1：トンネルイオン化の概念図（上）と分子内の電子分布とイオン化の起こりやすさの関係（下）。

強レーザーパルスによるトンネルイオン化イメージングは、これまで分子の基底状態を用いて検証が進められ、原子核から離れた位置での電子分布が可視化できることが示されてきました。一方で、例えば光反応などで重要な役割を果たす電子励起状態にこの手法が適用できるかどうかは自明ではありません。これは、エネルギーの高い励起状態は実効的なイオン化ポテンシャルが著しく低いため、可視化に必要なトンネル過程だけでなく、多光子吸収によるイオン化の寄与が大きくなることが予想されるためです。

今回研究グループは、10フェムト秒以下の極めて短い時間幅をもつ強レーザーパルス（波長 800 nm）と3次元イオン画像計測システムを用いた実験を行いました（※4）。一酸化窒素（NO）分子を対象として、紫外光（波長 226 nm）吸収の前後で電子分布変化を調べたところ（図 2）、光照射前の電子分布はクローバー型、照射後は楕円型であることがわかりました。この結果は基底状態と励起状態の分子軌道（※5）に基づく理論計算からの予想と良い一致を示し、極めて短い間だけ存在する励起分子の電子分布形状を捉えると同時に、光吸収によるその変化を可視化することに成功しました。これは、レーザートンネルイオン化イメージングが化学反応過程における電子の動画を撮影する手法として有用であることを示す成果です。

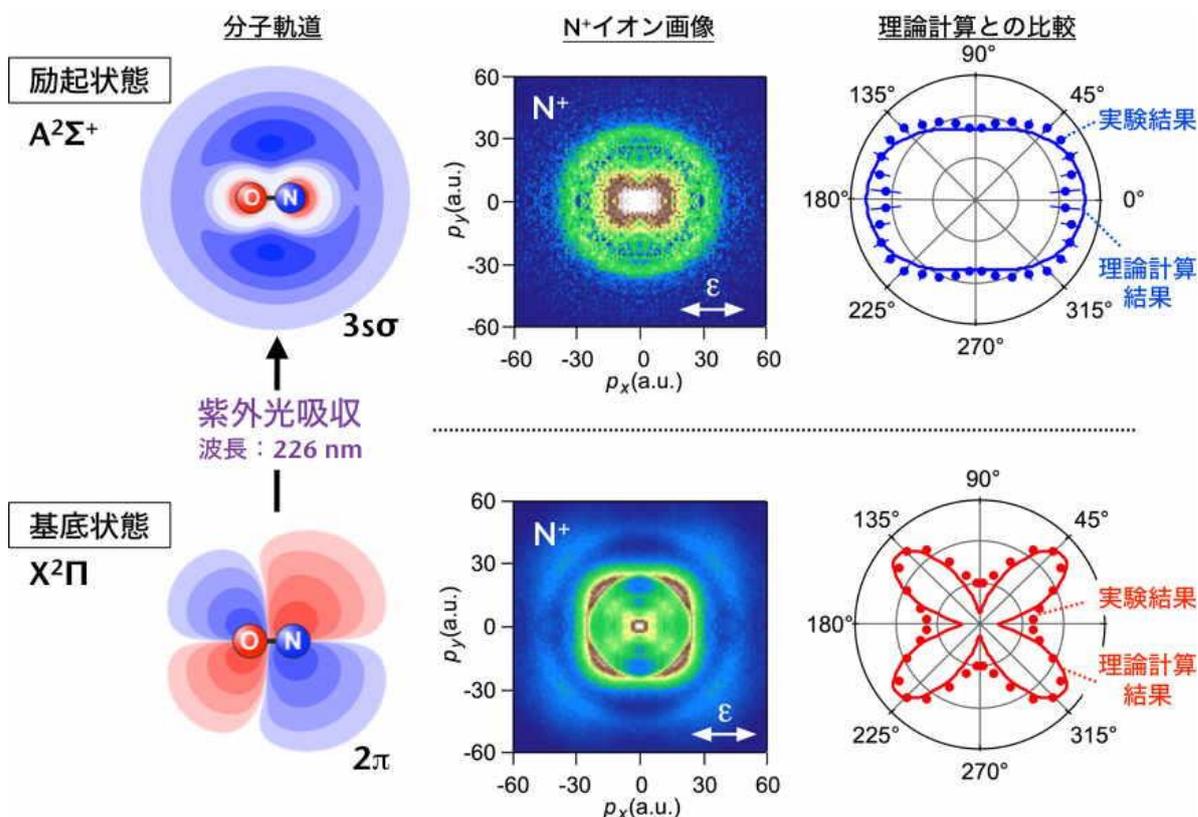


図 3：光吸収による電子分布形状の変化とイオン画像計測による読み出しの結果

【今後の期待】

今回の研究で用いた手法は、反応を開始させる光の波長や強度を変えることで様々な分子の反応過程への応用が可能です。本研究をさらに発展させることによって、反応途中の分子において電子がどのように動いているかを実時間で撮影できるようになり、これを通じて化学反応のより深い理解とその高精度なコントロールに向けた新たな指針が得られるものと期待されます。

【用語解説】

※1 フェムト（ピコ）：

単位の接頭辞を表す。たとえば，1フェムト秒は1000兆分の1秒，1ピコ秒は1000倍長い1兆分の1秒を表す。

※2 トンネル効果：

電子のような微視的な粒子は，自身のもつエネルギーより高いエネルギー障壁があっても，その高さおよび厚さが有限であれば障壁を透過することができる。これをトンネル効果と呼ぶ。

※3 電子分布：

電子存在確率密度の空間分布。ここでは特に分子座標系での分布を指す。原子核から離れた位置での電子分布が化学反応で重要な役割を果たす。

※4 3次元イオン画像計測：

高速位置敏感型検出器を用いて生成イオンの検出を行い，検出位置と時間からその運動量を3次元計測する手法。

※5 分子軌道：

分子内のある一つの電子の状態を表す（一電子）波動関数。ここでは特に一番高いエネルギーをもつ電子のものを指す。この関数の絶対値（ノルム）の2乗は軌道を占有する電子の存在確率密度を表す。

【論文情報】

掲載誌：

Physical Review Letters（フィジカル・レビュー・レターズ，米国物理学会）

論文：

Imaging electronic excitation of NO by ultrafast laser tunneling ionization
（超高速レーザートンネルイオン化によるNO分子の電子励起過程イメージング）

DOI:10.1103/PhysRevLett.116.163002

著者：

遠藤 友随，松田 晃孝，伏谷 瑞穂，安池 智一，Oleg. I. Tolstikhin，森下 亨，菱川 明栄