

平成30年12月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻811号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

DECEMBER
2018
Vol.73

12

特別解説 • Special reviews

ノーベル賞を読み解く

2018年 化学賞, 物理学賞, 生理学・医学賞

研究物語 • Research story

カチオン性ラジカル重合
開始剤の開発



2018年ノーベル賞を読み解く 物理学賞

革新的な光技術をもたらした “光ピンセット”と“高強度超短パルスレーザー”

増原 宏¹・中島信昭²¹台湾 国立交通大学理学院・²大阪市立大学大学院理学研究科

2018年のノーベル物理学賞は、「レーザー物理の分野における革新的な発明」という授賞理由で、Arthur Ashkin 博士、Gérald Mourou 博士、Donna Strickland 博士の3氏に授与されることが決まった。Ashkin 博士は「光ピンセットとその生物システムへの応用」の研究が、Mourou 博士と Strickland 博士は「高強度超短光パルスを発生する手法」の研究が評価されたものである。

広がるレーザー科学

今回受賞したアメリカの Ashkin 博士は現在 96 歳、ノーベル賞の栄誉に輝いた人物として史上最高齢となった。カナダの Strickland 博士は Marie Curie (1903 年)、Maria Göppert-Meyer (1963 年) に次いで史上 3 人目の女性のノーベル物理学賞受賞者になるが、彼女が大学院生のときに共同受賞者であるフランス人の Mourou 博士とともに行った研究の成果が今回の受賞につながった。

T. H. Maiman がルビーロッドを光励起し、レーザー発振にはじめて成功したのが 1960 年のことである。その二十数年後、Ashkin 博士が光ピンセットの提案を実証し、Mourou 博士、Strickland 博士がチャープパルス増幅法を考案して高強度超短光パルスを発生させることに成功した。レーザーの

まずはら・ひろし ● 台湾・国立交通大学講座教授、大阪大学名誉教授、1971 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了、〈専門〉光化学、光ピンセットの化学、〈趣味〉旅、モーツァルト聞き流し

なかしま・のぶあき ● 大阪市立大学客員教授、大阪市立大学名誉教授、1974 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了、〈専門〉光化学、高強度レーザー化学、〈趣味〉ジョギング

誕生から約 60 年を経た今日、レーザーを駆使した科学技術はますます広がりを見せている。ここでは、化学ともかかわりが深い今回の物理学賞について解説する。

光ピンセットの原理と Ashkin 博士の貢献

光ピンセットの開発者である Arthur Ashkin 博士は、1960 年代には非線形光学、フォトリフラクティブ材料などの研究をしていたが、1970、1971 年に集光レーザービームが微粒子に誘起する光圧に関する論文を立てつづけて発表し¹⁾、それをもとに 1986 年、光ピンセットのアイデアを実証した²⁾。すなわち、水溶液中に高分子微粒子を分散させ、連続発振レーザーを開口径の大きいレンズで顕微鏡下に集光すると、微粒子は焦点に捕捉されるというアイデアである。その原理を図 1 に示す。光が微粒子の界面で屈折するとき、光の進む方向が変わって運動量が変化するが、運動量保存則

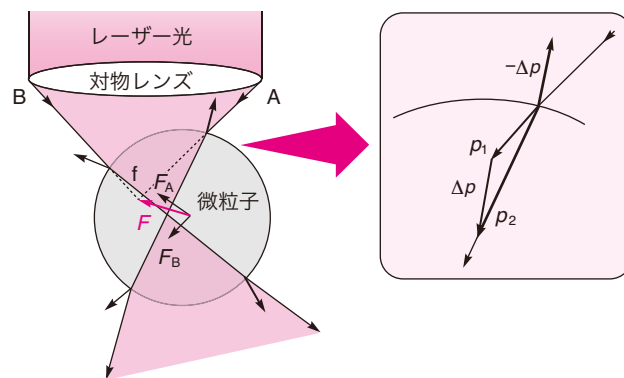


図 1 集光したレーザー光を用いた微粒子のレーザー捕捉の原理 p_1 , p_2 = フォトンの運動量, $\Delta p = p_1 - p_2$, F_A = 光線 A の光子が発生する光圧, F_B = 光線 B の光子が発生する光圧。微粒子の屈折率が周囲の媒質より高い場合、放射圧はレーザー光の焦点位置 (f) の方向を向く。

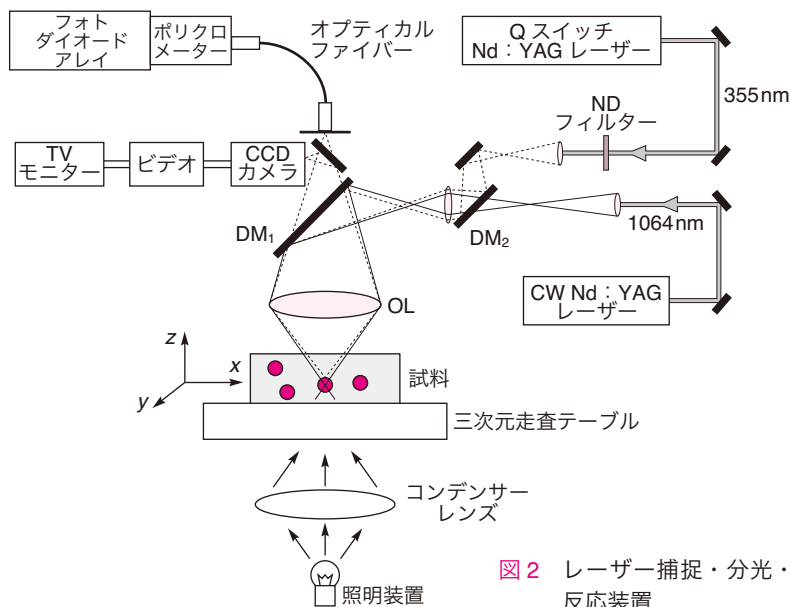


図2 レーザー捕捉・分光・反応装置

に従いその変化分は微粒子に力を与える。光が入射、屈折、透過する全界面でその力を総和すると、その力は焦点に向いており、勾配力と呼ばれる。実際には微粒子は水よりも重いので、焦点より少し下で保持される。この光捕捉には、微粒子について光を吸収しないこと、球形であること、屈折率が水より大きいことなどの条件が必要である。ここでは幾何光学的に説明したが、一般的には微粒子のサイズは光の波長より大きいときには Mie 散乱として、波長の 10 分の 1 より小さいナノ粒子の場合は Rayleigh 散乱として説明される。

この力は歴史的には放射圧（現在は光圧・輻射圧とも）と呼ばれ、これにより気体や液中の微粒子を非接触・非破壊的に捕捉する手法が開発された。Ashkin 博士は、この「光ピンセット」を使うことでバクテリアやウイルス、細胞などを三次元的に捕捉・操作・観察できることを報告し、生命科学へのポテンシャルを示した。また化学においては単一微粒子・単一液滴の物性、化学特性についてその 1 粒ごとにサイズ、形状の関数として調べる道が開かれた。

光ピンセットの化学への応用と最近の成果

1988年に ERATO 増原プロジェクト〔新技術開発事業団（現 JST）の創造科学推進事業〕が発足したが、その研究トピックの一つがこの光ピンセットを駆使した化学の研究であった。筆者らは光学顕微鏡に複数のレーザー光を導入し、モニターで観察しながら各種の分光測定を行った。その測定装置の基本形の一つを図 2 に示す。溶液中の単一微粒子・単一液滴を 1 粒ずつ焦点に保持し、時間分解蛍光分光、時間分解可

視吸収分光、レーザー発振、電気化学的酸化還元反応、接着、微細加工、光重合、パターンニングなどの研究を展開した。光ピンセットの化学研究は世界に先駆けて日本で行われ、その成果は『マイクロ化学』（化学同人、1993 年）³⁾にまとめられている。

プロジェクトの成果がではじめた 1990 年に、研究員だった喜多村昇、三澤弘明、笹木敬司の 3 博士（いずれも現北海道大学教授）が Ashkin 博士をアメリカ・ホルムデルにあったベル研究所に訪問し、直接議論する機会があった（写真 1）。Ashkin 博士にはいていねいに対応していただき、また筆者らの成果に対して有益なコメントをいただいた。1997 年に彼は自分の光ピンセットの仕事を総説としてまとめているが⁴⁾、光ピンセットの化学研究については増原 ERATO プロ

ジェクトが行ったとして、筆者らの成果集⁵⁾を引用してくださっている。さらに Ashkin 博士は光ピンセットの将来として、マイクロテクノロジー、マイクロマシン、分子モーター、遺伝子工学、生物コンピュータなどへの応用をあげていたが、まさにそのとおり光ピンセットの科学技術はバイオメディカルへの応用を中心に展開がなされてきた。

1990 年代中ごろから、光ピンセットの化学研究の対象は、単一微粒子・単一液体から溶液中のナノ粒子、高分子、生体分子、分子クラスターに移行した。これらは集光レーザービームのサイズより小さいために多数捕捉され、ポテンシャル内で集合、会合、組織化・結晶化を示すようになる。これにより、光圧特有の相転移、析出、配列などのダイナミクスを、高分

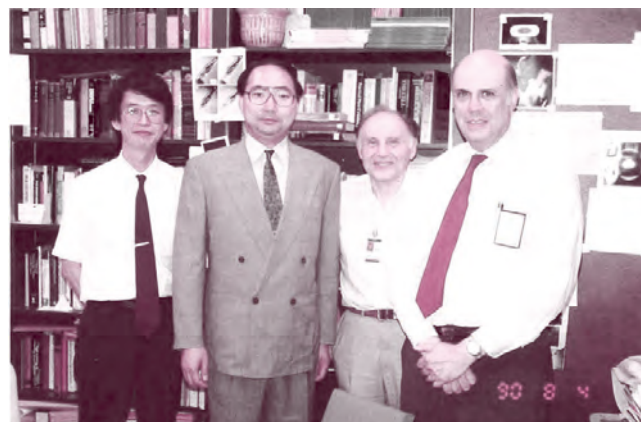


写真1 Ashkin 博士を囲んで（1990 年）

左から、喜多村昇博士、三澤弘明博士、Ashkin 博士、E. A. Chandross 博士〔筆者（増原）の友人、当時、ベル研究所の光化学者であったため、Ashkin 博士を紹介してくれた〕。笹木敬司博士撮影。

子やナノ粒子のサイズ、構造と関連づけて化学的に論ずることができるようになった。また光ピンセットの実験は、通常、液中で行われてきたが、最近では溶液表面、固体・溶液の界面、液液界面における光捕捉現象が調べられている。たとえば、アミノ酸の結晶化は不飽和溶液でも誘起され、多形も制御可能であり、同様にタンパク質の結晶化やアミロイド形成へも展開されている。また、光圧に誘起される分子現象を力学計測、物理計測、分光計測しながら分子論的・電子論的に解明する物理化学的研究や、分子やナノ粒子の集合によって構造が形成されるダイナミクスを調べ、材料化への展開を図る研究がさかんになっている。

高強度超短パルスレーザーの原理と Mourou 博士, Strickland 博士の貢献

先述したように、レーザーの発明は1960年であるが、当時からレーザー光を増幅して高強度にすれば、基礎・応用に限らず、科学は大きく発展するだろうと考えられていた。しかし、それから10年も経ないうちに高強度化の研究は壁にぶつかった。もともとレーザー光はほぼ平行な光線であるか

ら、高いレーザーエネルギーを得て、それを凸レンズで絞れば高強度にできる。さらに、カメラのフラッシュのように短い時間(光パルスという)だけ発振するようにすれば、瞬間的ではあるがもっと高強度にすることも可能である。しかしそのまま増幅を続けると、レーザーを発振する媒体自身が自己破壊を起こしてしまう。なぜなら、物質の屈折率は非線形光学効果によって高い強度の光のもとでは大きくなり、集光してますます屈折率が高くなってしまふからである。この自己収束が高強度化の壁であった。高強度化していくと、レーザービームは凸レンズを経たようになり、その果てはレーザー媒体の自己破壊である⁶⁾。これを避ける第一の方法は、レーザービームの口径を大きくすることである。大きいシステムでは直径35 cmサイズのレーザーもある。しかし、それだけでは限界は目に見えている。高強度化は十数年の停滞期間のち、今回のノーベル物理学賞の授賞対象になったチャープパルス増幅(chirped pulse amplification; CPA)方式の登場により一気に解決された⁷⁾。

Mourou 博士と Strickland 博士が提案した CPA 方式では、パルス幅を広げてレーザー光強度をいったんは小さくし、

受賞者略歴 (『化学』編集部調べ)

Arthur Ashkin (アーサー・アシュキン)

元ベル研究所研究員、アメリカ科学アカデミー会員

PHOTO: Reused with permission of Nokia Corporation.



1922年アメリカ・ニューヨーク州ブルックリン生まれ。ブルックリンのJames Madison High Schoolを1940年に卒業したのち、1947年にコロンビア大学で物理学の学士を、1952年にコーネル大学で核物理学の博士号を取得する。その間、1942～1945年にかけて軍隊に入り、コロンビア放射線研究所に勤務する。1952年にベル研究所に入所し、マイクロ波分野の研究を経て、レーザー研究へ転換する。1992年にベル研究所を引退。

Gérard Mourou (ジェラルド・ムル)

フランス・エコール・ポリテクニク名誉教授、アメリカ・ミシガン大学 A. D. Moore Distinguished University Professor Emeritus

PHOTO: © École polytechnique - J. Barande.



1944年フランス・アルペールヴィル生まれ。グルノーブル大学を卒業後、1967年に同大学で物理学の修士号を取得する。ピエール・マリー・キュリー大学(パリ第6大学、現在はパリ第4大学と合併し、ソルボンヌ大学)へ進学してルビーレーザーの周波数変動の研究に取り組む。さらにカナダ・ラヴァー

ル大学で短パルスレーザーの研究を行い、1973年にピエール・マリー・キュリー大学の博士号を取得。博士号取得後はアメリカに渡り、カリフォルニア大学サンディエゴ校で博士研究員として研究し、1974～1977年にかけてパリのエコール・ポリテクニクのスタッフとして勤務する。その後アメリカ・ロチェスター大学のレーザーエネルギー研究所のスタッフになり、1987年に同大学光学研究所教授、のちにロチェスター大学教授。1990年にはロチェスター大学超高速光学科学センターの創立理事長となる。1996年よりミシガン大学 A. D. Moore Distinguished University Professor、2004年に引退し現職。

Donna Theo Strickland (ドナ・テオ・ストリックランド)

カナダ・ウォータールー大学准教授

PHOTO: Laurence L. Levin work-for-hire for The Optical Society.



1959年カナダ・オンタリオ州ゲルフ生まれ。1981年、マックマスター大学で工学物理学の学士号を取得し卒業。アメリカ・ロチェスター大学のレーザーエネルギー研究所で博士課程の研究を行い、1989年に博士号を取得。1988～1991年カナダ国立研究所研究員、1991～1992年ローレンスリバモア国立研究所のレーザー部門に勤務し、1992年に先端光技術・光電子センターに技術スタッフとして勤める。1997年にウォータールー大学物理学の助教授に着任し、2002年より現職。

増幅ののちパルス幅をもとにもどす(図3)。チャープは「小鳥・虫のさえずり」という意味があるが、レーダーの分野では「周波数が時間とともに連続的に変化する」という意味を表している。レーザー光はまったくの単色ではないので、たとえば、ファイバーを通すと赤い(周波数の低い)光は屈折率がより小さいので先に進み、青い(周波数の高い)光が遅れ、結果としてチャープパルスが得られる。最初の実験では1.4 kmのファイバーが用いられ、広がりはいずれも2倍程度であった⁷⁾。現在では波長により幾何学的な光路差をつくる専用の回折格子が開発され、5000倍まで広げることができる。このパルスは、自己収束(ダメージ)を避けて増幅することができる。最後に引き延ばされたパルスをもとの幅にもどすと高強度レーザーパルスが得られる。すなわち、最初は7 nJ、0.35 MWの光が最後は15 mJ、0.5 TWになるのだから、発振器からの光が140万倍増強されたことになる。これがテーブルトップの装置で実現できたのである。

高強度超短パルスレーザーの化学への応用と最近の成果

CPA方式で得られた安定なフェムト秒パルスは、化学反応の初期過程の研究、とくに光化学反応の初期反応のエネルギー・電子移動の研究に利用されている。さらにCPAレーザーの発展は進み、アト秒(1秒の1兆分の1のさらに10万分の1)オーダーのパルス幅をもつ光を発生できるようになった。現在では、数十アト秒のパルスも発表されている。水素原子の電子が1周する時間は百数十アト秒であるから、原子・分子の電子の動きを捉えることができつつある⁸⁾。集光された高強度レーザーは多光子励起やイオン化を簡単に起こせるため、多光子顕微鏡に利用され皮下の像(経細胞活動や血流)も観察できるようになった。表面はもとより、ガラスやプラスチックなど透明材料の内部に精密加工を施すことも可能で、この技術は眼の顕微鏡下手術(LASIK)にとって必須である。さらには高密度の星の内部の条件を人工的につくりだす一方、レーザー核融合における核反応の点火の研究に使用され、新しい科学分野が開かれつつある⁹⁾。

レーザーを駆使した化学研究の展望

今回のノーベル物理学賞の授賞対象となった光ピンセツ

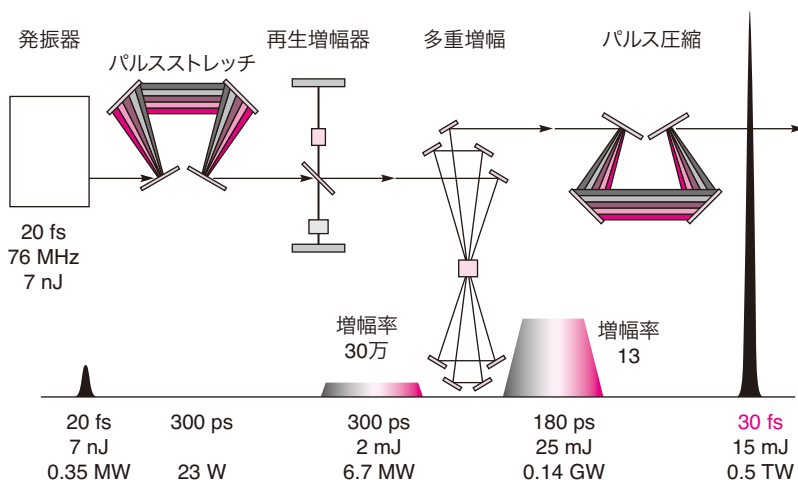


図3 チャープパルス増幅などの模式図

ト、高強度超短パルスレーザーの開発は、今まで人間が夢見るだけであった物理現象を実現した、まさに驚異の発明といえる。これにより光に関する科学技術の大きな発展が現在も進行中であるが、いずれも光と物質の相互作用の基本に立った革新的な発想に基づいている。分子あるいは原子の電子状態と光が相互作用して光の吸収発光を起こすが、強い光電場のもとでは容易に多電子イオン化を誘起する。また、電子遷移を起こさなくても、分子の電子状態は歪み、屈折率も非線形的に増加し、光の伝搬状態は変化する。さらに強い光により分極した微小物質は、電場勾配に従い力学的運動を引き起こす。Ashkin博士、Mourou博士、Strickland博士らが行ったこれらの研究は、この原点に立った新しい科学技術と捉えることができる。分子と光の相互作用の研究、それを駆使した材料化の研究は化学者の得意とするところである。光ピンセットの化学、高強度超短パルスレーザーの化学はさらに広く深く展開され、新しい概念、方法論、そして物質創成が次々と生まれ、可能になると期待される。

参考文献

- 1) A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 156 (1970); A. Ashkin, J. M. Dziedzic, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 283 (1971).
- 2) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Opt. Lett.*, **11**, 288 (1986).
- 3) 増原極微変換プロジェクト編,『マイクロ化学——微小空間の反応を操る』,化学同人(1993).
- 4) A. Ashkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 4853 (1997).
- 5) H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai eds., "Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains," North-Holland, Amsterdam (1994).
- 6) 日本化学会編,中島信昭,ハッ橋知幸著,『化学の要点シリーズ4 レーザーと化学』,共立出版(2012).
- 7) D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.*, **56**, 219 (1985).
- 8) 日本化学会編,『CSJ カレントレビュー 18 強光子場の化学——分子の超高速ダイナミクス』,化学同人(2015).
- 9) G. A. Mourou, N. J. Fisch, V. M. Malkin, Z. Toroker, E. A. Khazanov, A. M. Sergeev, T. Tajima, B. Le Garrec, *Opt. Commun.*, **285**, 720 (2012).