

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成7年度採択研究代表者

山内 薫

(東京大学大学院理学系研究科 教授)

「フェムト秒領域の光反応コントロール」

1. 研究実施の概要

本プロジェクトでは、「化学反応の経路をフェムト秒レーザー光によって選択的にコントロールし、特定の生成物の生成を可能とするための具体的な方法確立すること」を目指している。具体的には、多原子分子の光解離反応の「現実的な制御」を念頭においており、反応生成物への経路に分岐がみられる系、すなわち、 $ABC \rightarrow AB+C$ と $ABC \rightarrow A+BC$ の2つの経路が存在するとき、その一方のみを選択的に進行させることを目指すものである。特に、2つ以上の超高速（フェムト秒領域）レーザー光パルスの「時間差」、「位相」、「波長」、「輝度」をコントロールすることによって、化学反応制御のための最適な方法を探索し提案することがねらいである。

平成10年度には、本プロジェクトの具体的な成果が出始め、そして、それを踏まえた次の展開のための提案を行いつつ、現在のプロジェクトを推進するという新しいフェーズに入った。主な成果は、大別して、(1) 強光子場の光反応制御、(2) 短パルス真空紫外 (VUV) 域光源の開発、(3) 摂動領域における IVR 制御のための分光実験および理論の3つに分類される。

2. 研究実施内容

2-1 強光子場中の超高速原子・分子ダイナミクス

強光子場の光反応制御の研究では、すでに本プロジェクトにおいてわれわれが開発した「質量選別運動量画像 (MRMI) 法」を用いることによって、強光子場中においては、多原子分子の幾何学的構造が、100 フェムト秒という極めて短い時間の間に大きく変化することを明らかにした。すなわち、変角型の NO_2 分子は直線に、そして、直線型の CO_2 分子は大振幅振動を行いながら変角構造にまたがる広い構造分布を持つことが明らかとなった。このことは、分子内のポテンシャル面が光によって「ドレスト状態」を形成することによって混ざりあうこと、そして、強光子場中において分子構造や反応経路の制御が可能であることを示したという意味において重要である。また、 H_2O のクーロン爆発過程についても、顕著な超高速構造変形が観測された。

一方、NO および N_2 分子については、その MRMI 図から、単一の経路の MRMI 図を抽出することに成功した。その結果、強光子場中においては、多価イオン生成の異方性は、いわゆる分子の分極率の異方性に基づく分子配向のメカニズムのほか、電場イオン化による多価イオンの生成過程が重畳されたものであることが明らかとなった。さらに、強光子場中のクーロン爆発の機構における光の波長の役割についても検討を開始した。また、理論では、リユードベリ状態にある原子と強光子場との相互作用を研究し、新しいスケールリング則を見出すことができた。

2-2 真空紫外領域短波長レーザー光源の開発と光イオン化への応用

強レーザー光子場を利用することによって、高い次数の高調波の生成が可能である。本プロジェクトにおいては、高次光高調波を利用して 200-50nm 真空紫外域の広い波長領域をカバーする超短パルスレーザー光源の開発を行った。モードロックフェムト秒レーザーからの光を、再生増幅器および多重経路増幅器によって増幅し 1 mJ 程度の高輝度フェムト秒光パルス (100fs, 795nm) を発生させた。これを高真空チャンバー内に集光し強光子場 ($\sim 1 \text{ PW/cm}^2$) を生成し、Ar ガスと相互作用させた。これによって高次高調波によって生成した短波長光を瀬谷・波岡型分光器を用いて観測し、第 15 次高調波 (53nm) までの短波長光の発生が確認された。これを飛行時間 (TOF) 型質量分析チャンバー内に導入し、試料分子 N_2O と相互作用させた。分光した高次高調波 (9 次、11 次、13 次) によってイオン化された親分子イオン N_2O^+ 、解離生成分子イオン N_2^+ 、 NO^+ が検出された。

2-3 摂動領域における IVR 制御

分子内振動エネルギー再分配 (IVR) の解明と制御という観点からは周波数領域の分光実験が行われるとともに、変角分子や直線型分子を統一的に扱うことができる「代数的振動力場展開法」と呼ばれる新しい代数アプローチを提案した。この方法を SO_2 分子や CO_2 分子に応用し、それに基づく波動関数の構築を行った。また、波束計算による振動励起 H_2O 分子の異性化反応の解明を通じて、IVR の初期波束依存性を利用した反応制御の方法を検討した。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

○Mass-resolved VUV Laser Spectroscopy of XeAr: Predissociation in the C 1 State

S. Liu, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi

J. Chem. Phys. 108, 5330-5337 (1998)

○ Ω -type Doubling Reversal in the $B^3 \pi_1$ State of $^{200}\text{HgAr}$ as a Probe of the Long-range Potential of the $A^3 \pi_{0+}$ State

A. Hishikawa, H. Sato, and K. Yamanouchi

- J. Chem. Phys. *108*, 9202-9205 (1998)
- Coulomb Explosion Dynamics of N₂O in Intense Laser Field: Identification of New Two-body and Three-body Fragmentation Pathways
A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi
 Res. Chem. Intermed. *24*, 765-784 (1998)
- New $\tilde{A}-\tilde{X}$ Vibronic Bands of Laser-vaporized C₃
M. Izuha and K. Yamanouchi
 J. Chem. Phys. *109*, 1810-1818 (1998)
- Vibrational Propensity in Predissociation Rate of SO₂ \tilde{C}^1B_2 by Two-types of Nodal Pattern in Vibrational Wavefunctions
T. Sako, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi
 Chem. Phys. Lett. *294*, 571-578 (1998)
- Probing Intramolecular Vibrational Energy Re-distribution by Using a Pair of Femtosecond Laser Pulses: A Theoretical Model
N. Hashimoto, K. Someda, and K. Yamanouchi
 Chem. Phys. Lett., *291*, 130-136 (1998)
- Algebraic Force-field Hamiltonian Expansion for a Strongly Anharmonic Potential Application to the \tilde{C} State of SO₂
T. Sako, K. Yamanouchi and F. Iachello
 Chem. Phys. Lett. *299*, 35-41 (1999)
- Ultrafast Deformation of the Geometrical Structure of CO₂ Induced in Intense Laser Fields
A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi
 Phys. Rev. Lett, *83*, 1127 (1999)

他 2 件