

「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を確立すること」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11年度には、これまでの本プロジェクトの具体的な成果をもとに具体的な光反応コントロールのための研究を展開した。主な成果は、大別して、(1)強光子場の光反応および分子構造制御、(2)短パルス極端紫外(XUV)域光源の開発と反応制御への応用、(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。特に、強光子場中の光反応制御に関しては、「タンデム型質量分析装置」、「超光子場発生のための光コンプレッサー」、「パルス電子回折装置」の製作を完成させ、強光子場中での分子の偏向、変形、爆発などの様々な現象を系統的に調べ、コントロールの具体化への準備を整えることができた。

### 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、 $CO_2$  や  $NO_2$  などの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。平成11年度には、 $H_2O$  分子について、異なる2つの波長(800nmと400nm)において、MRMI法によって研究を行ったところ、いずれの波長においても、 $H_2O$  の骨格構造が直線を中心とし、幅広い変角分布を持つことが示された。すなわち、 $H_2O$  の場合も、

強光子場中において、超高速構造変形が起こることが示された。そして、フラグメントイオンの運動量分布には、波長による反応過程の違いが見出された。

一方、強光子場中の  $O_2^+$  のドレスト状態を経由した解離ダイナミクスについても詳細な検討を行い、2重項および4重項の電子励起状態のポテンシャル曲線がそれぞれドレスト状態を形成し越閾解離が起こることを示すことに成功した。さらに、この越閾解離に顕著な波長依存性とパルス形状依存性があることが明らかとなった。また、理論では、リュードベリ状態にある  $O_2$  分子と強光子場との相互作用を研究し、新しいイオン化経路を見出すことができた。

以上の研究から、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、その程度が光の波長によって異なることが示された。このことは、強光子場中においてレーザーパルスの強度、波長、パルス形状を最適化させることによって、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な成果である。

## 2.2 極端紫外領域短パルスレーザー分光実験システムの製作

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。すでに発生が確認されている真空紫外から極端紫外領域の超短パルス高次光高調波 (200 - 50 nm) を主真空チェンバーに導入し、さらに、高次高調波を分光モニターする分光実験システムの製作を行った。主真空チェンバーでは、イオン化された分子や分子フラグメントを飛行時間型質量分析によって検出することが可能である。このシステムの完成により、極端紫外領域の光反応制御への第一歩が印された。

## 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を行うとともに、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法による研究を展開した。そして、この代数的振動力場展開法を  $SO_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$  などの基本的3原子分子の振動準位に応用し、その波動関数の構築を行った。また、 $OCS$  や  $XeKr$  などのリュードベリ状態における解離メカニズムや、 $OCS^+$  イオンの光解離反応過程に関する研究を行い、それらの電子励起状態における振動運動の特異性を明らかにし、摂動領域の光反応制御のための基礎研究を展開した。

## 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

Sako, K. Yamaouchi and F. Iachello

"Algebraic force-field Hamiltonian expansion for a strongly anharmonic potential application to the C state of  $SO_2$  "

Chem. Phys. Lett. 299, 35-41 (1999)

A. Hishikawa, A. Iwamae and K. Yamanouchi  
"Ultrafast deformation of the geometrical structure of CO<sub>2</sub> induced in intense laser fields"  
Phys. Rev. Lett., 83, 1127 (1999)

A. Hishikawa, A. Iwamae and K. Yamanouchi  
"Ultrafast structural deformation of NO<sub>2</sub> in intense laser fields studied by mass-resolved momentum imaging "  
J. Chem. Phys., 111, 8871-8878 (1999)

H. Hasegawa and K. Someda  
"Derivative state analysis of intramolecular vibrational energy re-distribution of acetylene"  
J. Chem. Phys. 110, 11255-11263 (1999)

A. Iwamae, A. Hishikawa and K. Yamanouchi  
"Extraction of molecular dynamics in intense laser fields from mass-resolved momentum imaging maps: application to Coulomb explosion of NO"  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 33, 223-240 (2000)

星名賢之助、山内薫  
「分子およびクラスターの超高速ダイナミクス」  
季刊化学総説 No.44 「超高速化学ダイナミクス」  
山内薫、寺嶋正秀編、学会出版センター、53-66 (2000)

菱川明栄、山内薫  
「強光子場中の分子ダイナミクス」  
季刊化学総説 No.44 「超高速化学ダイナミクス」  
山内薫、寺嶋正秀編、学会出版センター、232-243 (2000)

K. Yamanouchi, A. Hishikawa, A. Iwamae and S. Liu  
Ultrafast molecular processes in intense laser fields in "Proceedings of the First Symposium on Advanced Photon Research",  
Japan Atomic Energy Research Institute, pp.75-78 (2000)

K. Yamanouchi, A. Hishikawa, A. Iwamae and S. Liu  
"Ultrafast structural deformation of polyatomic molecules in intense laser fields"  
Phys. Elec. At. Col., AIP 182-191 (2000)

菱川明栄、山内薫  
「強光子場における超高速分子動力学」  
分光研究 No.49, 62-71 (2000)