

フェムト秒領域の光反応コントロール

研究代表者 東大 理学系研究科 教授 山内 薫
共同研究者 東大 総合文化研究所 助教授 染田 清彦

[ポスター発表]

- 1) タンデム型質量分析装置の開発と強光子場中分子ダイナミクスへの応用
板倉隆二[○]、渡辺純、菱川明栄、山内薫
- 2) 超短パルス電子回折装置の開発と強光子場科学への応用
星名賢之助[○]、加藤景子、山内薫、大島卓、小瀬洋一、戸所秀男
- 3) 強光子場中の酸素分子イオン O_2^+ のドレスト状態解離ダイナミクス
菱川明栄[○]、劉世林、岩崎純史、山内薫
- 4) 準定常フロケ法による強光子場中の水素分子イオンの波束ダイナミクス
山内薫[○]、丸山義巨、佐甲徳栄
- 5) 質量選別運動量画像法によるアセチレンの強光子場中解離ダイナミクス
長谷川宗良[○]、菱川明栄、山内薫
- 6) 超短パルス極端紫外レーザー分光実験装置の設計と開発 岩前敦[○]、山内薫
- 7) 高次高調波の発生と解離性イオン化ダイナミクス研究への応用
福田祐仁[○]、岩前敦、穂坂綱一、星名賢之助、菱川明栄、山内薫
- 8) 振動力場展開法によるアセチレンの変角振動ダイナミクス
天野崇[○]、星名賢之助、佐甲徳栄、山内薫
- 9) OCS^- の振電相互作用と解離ダイナミクス
古川裕介[○]、福田祐仁、星名賢之助、菱川明栄、山内薫
- 10) 強光子場中の原子分子の準安定状態 安池智一[○]、染田清彦
- 11) 古典力学から見た分子の Born-Oppenheimer 描像 淵上壮太郎[○]、染田清彦
- 12) Wigner 変換による高振動励起状態の解析 金井政宏[○]、染田清彦



Control of Photochemical Reaction in Femtosecond Time Domain

Kaoru Yamanouchi

Professor, University of Tokyo

When molecules absorb ultraviolet light with short wavelength or interact with strong light fields, their chemical bonds are broken in most cases, leading to atomic fragments and/or smaller size molecular fragments. Therefore, in order to control chemical reactions by light, it would be a crucial step to understand fundamental mechanisms of these dissociation processes. In the present project, we aimed to (i) clarify the mechanism of intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) processes in the relatively weak laser light fields and (ii) understand essential aspects of a mixed state of light and molecules in the strong laser light fields whose magnitude is as large as that of the Coulombic field within a molecule. On the basis of the intensive experimental and theoretical studies, we clarified the mechanism of IVR processes in detail for some small polyatomic molecules and proposed an ideal way to control them, and discovered and probed the molecular structural deformation process in intense laser fields. Furthermore, we were able to identify that processes such as alignment, structural deformation, and ionization in the intense laser light fields compete with each other, and afford a guide line for controlling chemical reaction in laser light fields by treating (i) intensity, (ii) wavelength, and (iii) temporal pulse width of short pulsed laser fields, and (iv) temporal difference between two short laser light pulses as major control parameters. In the course of these investigations, we developed successfully new research equipment such as a short-pulsed extended ultraviolet laser light source, a short-pulsed gas electron diffraction apparatus, and new experimental and theoretical methods such a mass-resolved momentum imaging map method, and an algebraic force field expansion method.

フェムト秒領域の光反応コントロール

山内 薫

東京大学大学院理学系研究科 教授

[1] 研究の概況

分子が波長の短い紫外線を吸収したり、強い光子場と相互作用すると、その化学結合が切断され、よりサイズの小さい分子や原子に解離する。したがって、この解離過程を理解することは、化学反応を光でコントロールするための貴重な第一歩である。本プロジェクトは、光の強度が比較的低い場合における分子内振動エネルギー再分配 (IVR) の機構を解明するとともに、光の強度が分子内のクーロン場の大きさ匹敵する場合における光と分子の混合状態の理解を目指した。そして、光パルスの持つ強度、波長、パルス幅、2つのパルス間の時間差をパラメータとして取り扱い、実験と理論の両者の立場から、IVR の詳細な解明とそのコントロール法の提案、強い光子場における分子の変形現象の発見と追跡、さらには、光子場による分子配向、変形、イオン化の競合過程の同定を行い、光による反応コントロールへの指針を与えた。その過程において短パルス極端紫外レーザー光源、短パルス電子回折装置、質量選別運動量画像法、代数論的振動力場展開法など新しい実験装置や実験手法の開発に成功した。

主な成果は、大別して、(1) 強光子場中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」、「パルス電子回折装置」、「極端紫外域分光システム」、「超光子場発生のための光コンプレッサー」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た。そして、「準定常フロケ法に基づくドレスト状態ダイナミクス」に関する理論計算や「代数アプローチによる振動ダイナミクス」、「強光子場中における分子内電子・核ダイナミクス」に関する理論研究を展開した。

[2] 研究成果の図解

2. 1. 強光子場中の分子過程

強い電場中に原子や分子を置けば、その電子状態は著しく乱され、分子の場合には、そのポテンシャル面と幾何学的構造が大きく変形すると考えられる。このように強い光子場の中で分子の振舞いを研究することは、「光と物質の相互作用の本質を理解する」という基礎的な問題に答えるばかりでなく、分子の内部状態を外部から激しく攪乱することによって、ポテンシャル面を変形させ、光によって分子制御するという「分子の光マニピュレーション」という応用的な観点からも極めて重要である。その様子を図1に模式的に示した。強光子場中では、2枚のポテンシャル面

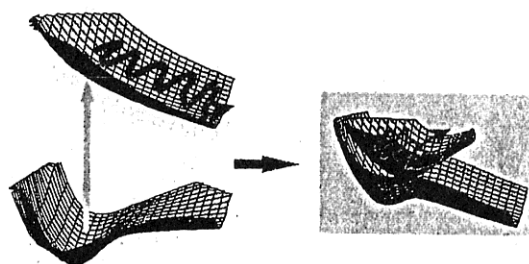


図1 光子場によるポテンシャル制御

が光によって強く結合し混ざり合うため、新しい束縛ポテンシャルが生成されるので、光によって化学結合の解離経路をコントロールすることが可能となる。本プロジェクトでは、強光子場を短パルスレーザー光によって生成し分子の強光子場中での振る舞いを研究するとともに、高次高調波や短パルス電子線の発生にも強光子場が積極的に利用し、「強光子場中の原子・分子科学」と呼ばれる物理、化学、量子光学にまたがる新しい研究分野の発展に貢献した。

光子場強度を摂動領域から大きくしていくと、図2示すように、分子はレーザー光の偏光方向に「配向」する。また、

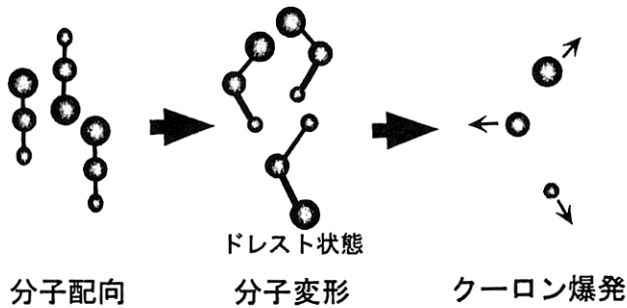


図2 光子場における分子ダイナミクス

10^{13} W/cm² 程度では、分子の電子状態が光子場と結合した結果、光の衣をまとった状態（ドレスト状態）が形成され、分子の核のダイナミクスは、ドレスト状態の断熱ポテンシャル上での波束の運動という考え方で記述されから多重イオン化が促進され、多価分子イオンが生成されるようになる。さらに、光子場強度が強くなると、電子がトンネルによって放出され、多価イオンが生成される。この多価分子イオンは、クーロン爆発によって原子フラグメントイオンに解裂する。

2. 2. 準定常フロケモデルによる H₂⁺の強光子場中のダイナミクス

ドレスト状態とは、光子場の光子数 N と、結合光子数 n 、分子の電子状態 a を用いて、 $|a, N-n\rangle$ と指定される状態で、もともとの分子の電子状態のポテンシャルを結合光子数だけエネルギーが低い方向へずらした状態として記述される。このようなドレスト状態を用いて系のダイナミクスを表す考え方をフロケ描像と呼ぶ。

このフロケの枠組みでは、図3に破線で示された水素分子イオン H₂⁺ のポテンシャル曲線のように、何枚ものポテン

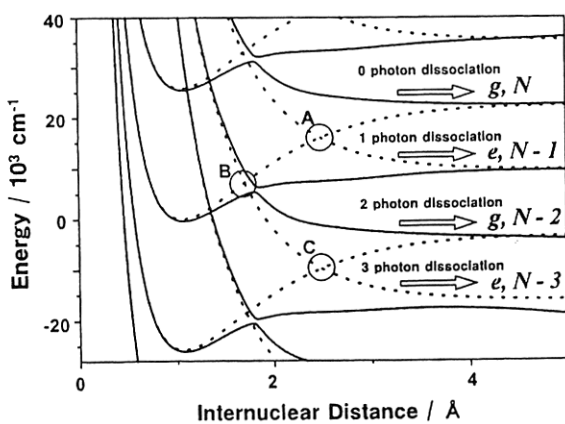


図3 強光子場中における H₂⁺ のドレストポテンシャル

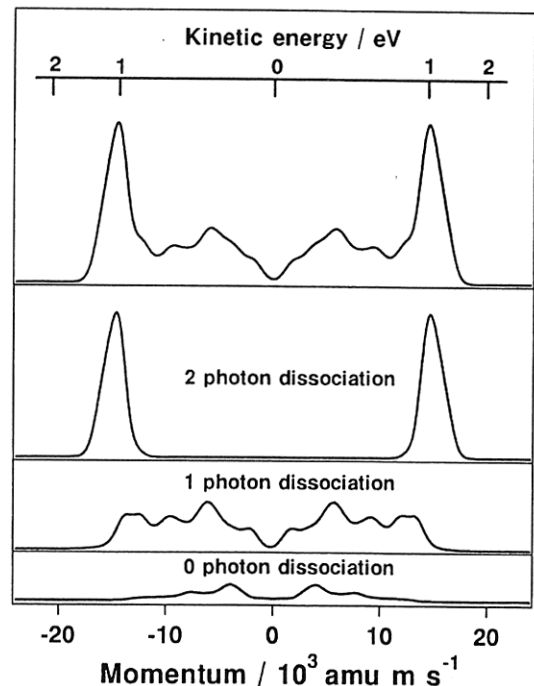


図4 準定常フロケモデルによる H⁺フラグメントの運動量分布

シャルが光のエネルギーの個数をユニットとしてずらされており、交差領域では、相互作用の大きさによって反発交差が起こる。反発交差のギャップの大きさは、光子場の強度が大きくなるほど大きくなり図中の実線のようになる。図中のAは、1光子交差点、Bは3光子交差点となる。これまで、フロケモデルで議論されてきた H_2^+ の主な解離経路は、いわゆる交差無しで起こるゼロ光子解離、1光子交差点で1光子ドレスト状態に沿って解離していく1光子解離、3光子交差点で3光子ドレスト状態に移り、その後、交差点Cにて2光子ドレスト状態のポテンシャルに移行して解離する2光子解離経路の3つである。

実験においては、解離の結果得られる H^+ の運動量が観測される。たとえば、 H_2 の振動基底状態を初期状態として、 H_2^+ がフランク・コンドンの原理にしたがって生成した場合、その強光子場中での解離の結果として得られる H^+ の運動量の分布は図4のように計算される。これは、800 nm で幅 100 fs のガウシアンパルスで光子場強度 5×10^{13} W/cm² で照射した場合のものである。

結合軟化、結合硬化ということばを用いて語られてきたダイナミクスを、この準定常フロケモデルに基づいて説明すれば、ゼロ光子解離は結合硬化によってドレストポテンシャルにトラップされた波束が、そのポテンシャルの形状のゆるやかな変化に追従し、電子基底状態の解離限界よりエネルギーの高い状態に押し上げられた結果として起こるものである。また、1光子解離は、まさに、1光子交差点における反発交差に伴う結合軟化によって大きく開いたポテンシャルの隙間から波束が逃げていく過程である。また、2光子解離とは、3光子交差点において3光子ドレスト状態に遷移した波束が、2光子ドレストポテンシャルと3光子ドレストポテンシャルの反発交差点において2光子側の曲線に乗り移り(ここで光子を1つ吐き出して)2光子ドレスト状態として解離する経路である。

2. 3. 強光子場中での分子配向と構造変形 — 電子回折法によるアプローチ

強光子場中での分子の配向を最も直接的に観測する方法は、レーザー偏光方向に配向している分子の集団の電子回折像を観測することであろう。気体電子回折法は、古くから分子の幾何学的構造を精密に決定する方法として知られてきたが、分子が特定の方向に配向している場合には、それは回折像に鋭敏に反映する。われわれはパルス電子回折法を導入することによって、 CS_2 分子が空間的に配向する様を回折像として観測することに成功した。実験装置の概略を図5に示した。この装置は、紫外域のパルスレーザー光を電子銃の陰極表面に照射し、生じる電子パルスと交差

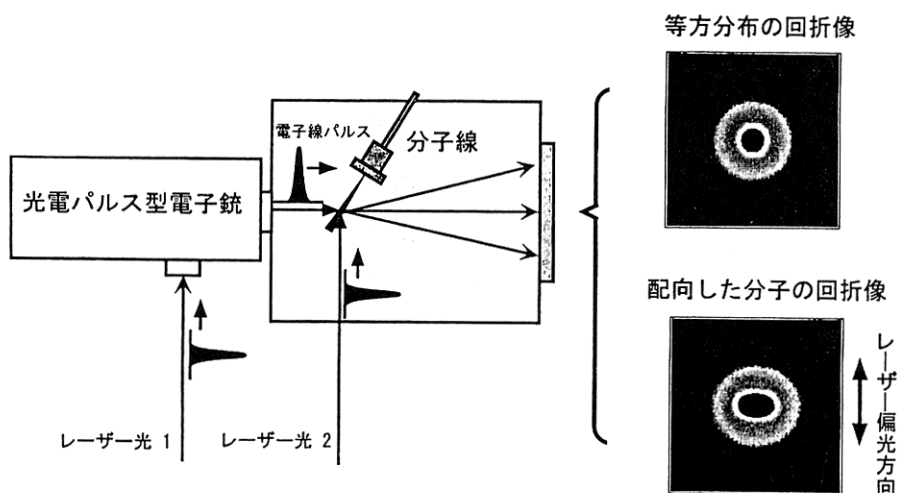


図5 パルス電子回折法による配向した分子の電子回折像

させることによって、その回折像を観測するものである。電子パルスの時間幅は、用いるレーザー光のパルスの時間幅によって決まるので、超短パルス光を用いれば、超短パルス電子線を発生させることが可能となる。この装置では、1 ps 程度の極めて短い電子線パルスによる電子回折実験が可能であり、時々刻々変化する分子の構造を、まさに実時間で、回折像として直接観測することが可能となる。

また、レーザーの偏光方向に配向した分子について回折像を観測すると、その回折像は、等方分布を持つ分子の回折像とは大きく異なる。例えば、CS₂分子の場合、等方分布をしている場合には、図5の上の方の回折像のように同心円状のハローとなって観測される。ところが、レーザーの偏光方向に分子が配向すると、その円状の回折パターンが偏光軸の方向に押しつぶされた楕円形のハローを構成する。実際、CS₂の場合、10 TW/cm²の光子場下で電子回折像を測定したところ、分子配向が起こることが回折像によって確認された。ハローの間隔は分子構造に鋭敏に変化するので、このような回折像を解析することによって、分子の配向の程度ばかりでなく、光子場中での分子構造についても明らかにすることができる。

4. 強光子場中の分子のクーロン爆発 - MRMI 法によるアプローチ

サブピコ秒のパルス幅の超短パルスレーザー光により作られた強光子場に分子を晒すと、多重イオン化を経てクーロン爆発にいたる。この現象は、光子場強度が 0.1 PW/cm² を越え電子のトンネルイオン化が促進されるころから顕著になる。2原子分子や3原子分子の場合には、クーロン爆発直前の構造が、生成する原子フラグメントイオンの運動量ベクトル分布に鋭敏に反映される。われわれは、運動量ベクトル分布を2次元表示した、質量選別運動量画像 (Mass-resolved momentum imaging: MRMI) 法によって、NO, N₂, SO₂, CO₂, NO₂, H₂O, C₂H₂ などの分子について、強光子場中での分子構造変化を明らかにした。

図6にMRMI図の一例を示した。これは、NO分子のクーロン爆発過程、NO^{(q++)(q+)} → N^{q+} + O^{q+}、によって生成したN²⁺フラグメントイオンの運動量ベクトル分布を2次元および3次元に表示したものである。このようなMRMI図を解析することによって、2原子分子、3原子分子に共通に、クーロン爆発が起こる臨界核間距離が、親分子のイオン価数が増加する毎に、中性分子の電子基底状態の核間距離よりも、1.4~2.7倍に増加すること、そして、その増加には、イオン価数偶奇による交替が見出されることが明らかとなった。また、さらに

顕著な現象は、図7に示すように、3原子分子における変角方向への構造変形である。CO₂の場合には、直線型から変角方向へと変角分布が広がり、平均振幅で表せば、40°にもおよぶ広がりを持つことが示された。また、屈曲型のNO₂の場合には、直線型の付近の構造をとる割合も大きくなること、また、同じく屈曲型のH₂Oの場合には、直線型を中心とした平均振幅が60°にも広がる変角分布を持つことが明らかとなった。このように、MRMI法は、3原子分子の構造が、強光子場においては変角方向に大きく変化することを明らかにするために極めて強力な手法であることが示された。

このような、顕著な構造変形は、分子の電子状態どうしが光子場により結合し、ドレスト状態を形成し、その時々刻々

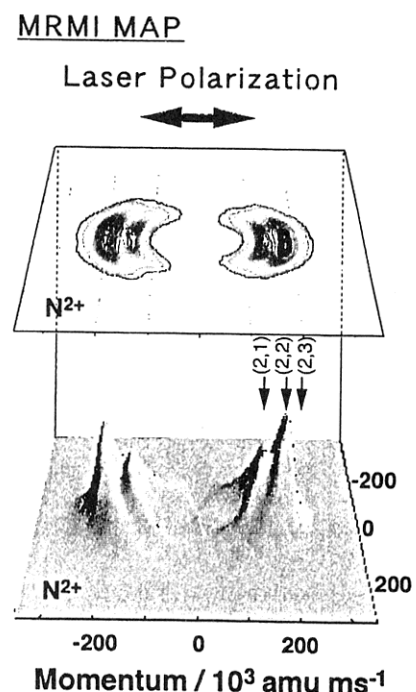


図6 NO分子のMRMI図

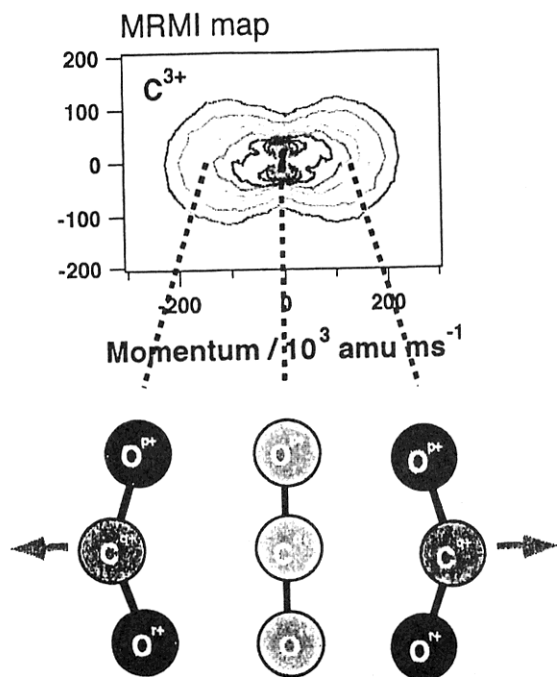


図7 CO₂ の変角方向への構造変形

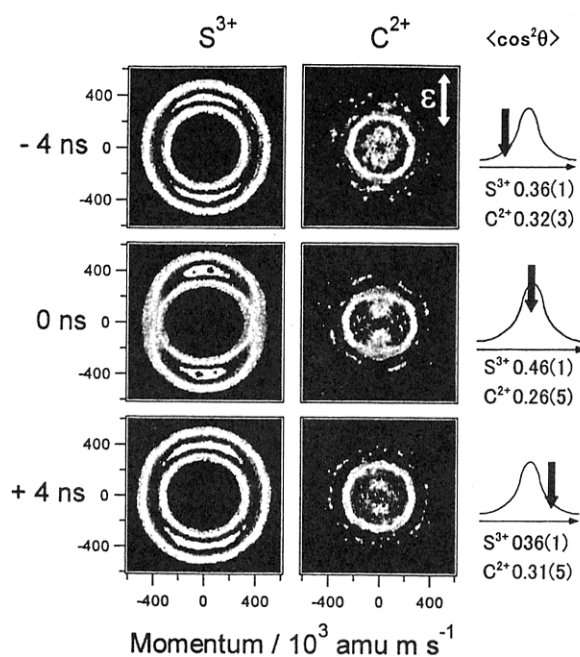


図8 CS₂ の配向と変角構造変形

変化するドレスト状態ポテンシャル上を核の波束が運動すると考えることによって説明することができる。すなわち、直線型のポテンシャルを持つ電子状態は、変角型のポテンシャルをもつ電子状態とドレスト状態を生成し、直線状態にある波束は、光子場強度の増加に伴い、変角方向に運動を起こし、高速分子構造変形を誘起することになる。

それでは、そのような超高速分子構造変形がどの電荷状態で起こったのであろうか。実際、イオン化はドレスト状態の形成とともに競合して起こるので、中性でのドレスト状態の生成がダイナミクスを決定付けたのか、それとも、1価のイオンでのドレスト状態か、さらに多価のイオンでのドレスト状態がダイナミクスを支配したのかについては区別して観測することが困難である。そこで、タンデム型質量分析装置を開発し、あらかじめ分子をイオン化し、特定のイオンの価数をもつ分子のみを質量選別し、それを強光子場と相互作用させることにも成功した。

多原子分子の場合、分子配向と競合する過程として、分子構造変形が存在する。分子配向と分子構造変形が同時に進行するか、それとも、段階的に進行するかについては知られていなかった。われわれは、CS₂ 分子をナノ秒レーザー場において配向させるとともに、100 fs のパルス幅を持つ超短レーザーパルスによって、その配向過程を実時間で追跡した。図8に示すように、ナノ秒パルスの立ち上がり ($\tau = -4$ ns) および、立ち下がり ($\tau = +4$ ns) では、S³⁺ および C²⁺ の運動量分布はほぼ等方的であった。一方、ナノ秒パルスの強度ピーク ($\tau = 0$ ns) においては S³⁺ はナノ秒レーザー偏光方向に対して強い異方性を示した。一方、C²⁺ は偏光方向に対して垂直方向に偏った運動量分布を示した。このことはレーザーパルス強度の変化に追従して、分子配向とともに分子構造変形が起きていることを意味しており、分子配向と構造変形がナノ秒レーザーパルス内において同時に進行することが明らかとなった。

[3] 研究内容の要旨

(1) タンデム型質量分析装置の開発と強光子場分子ダイナミクスへの応用

○板倉隆二、渡辺 純、菱川明栄、山内 薫

レーザーパルス内にて多重イオン化、高速構造変化を起こす強光子場中の分子に関する研究は、これまで、中性基底状態を初期状態としたものに限られている。そこで、イオン価数、振動準位の電子を初期状態として選別するために、質量選別を2段階行うタンデム飛行時間型質量分析器を開発した(図9)。ベンゼンについて、電荷を持たないベンゼンと1価のベンゼンイオンをそれぞれ強光子場と相互作用させたところ、光子場の波長が400 nmの場合、強光子場との強い結合が、ベンゼンの1価のイオンにおいて起こることが明らかとなった。また、化学反応経路を決定付ける分子内振動エネルギー再分配が、光子場中での分子においても、そのダイナミクスを決定付ける要因であることが示唆されている。しかし、波長が800 nmの場合には、2価の親イオンの生成が主たる生成物であり、電子状態間の強い結合による現象は見出されていない。このことは、強光子場といっても、その波長によって分子の応答が大きく異なることを示しており、強光子場を利用した分子制御に指針を与えるものである。

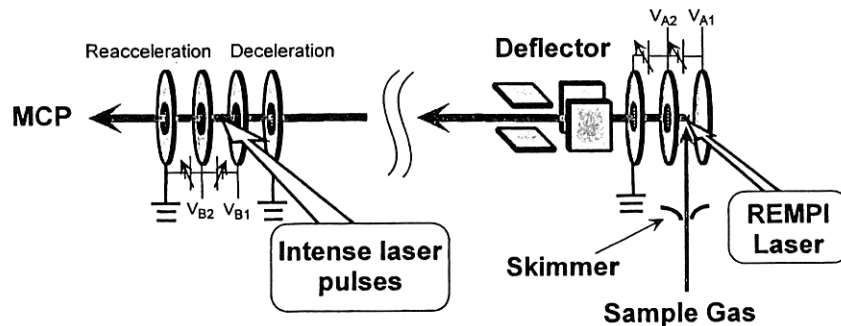


図9 タンデム飛行時間型質量分析器

(2) 超短パルス電子回折装置の開発と強光子場科学への応用

○星名賢之助、加藤景子、山内 薫、大島卓、小瀬洋一、戸所秀男

分子系的高速過程を電子線散乱法によって直接観測することを目的として、超短パルス電子線回折装置を開発した。実験装置の概略を図10に示した。この装置は、紫外域のパルスレーザー光を電子銃の陰極表面に照射し、生じる電子パルスを加速し、分子線と交差させることによって、その回折像を観測するものである。電子パルスの時間幅は、用いるレー

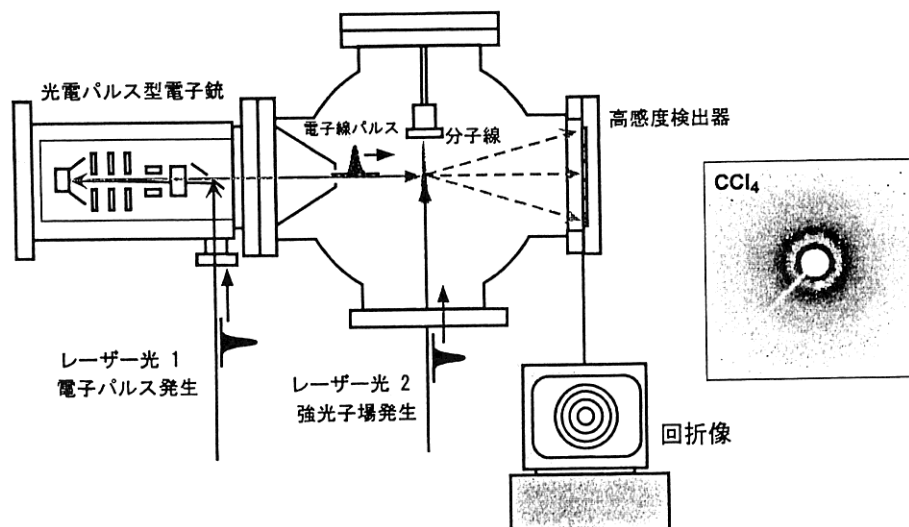


図10 超短パルス電子回折装置

レーザー光のパルスの時間幅によって決まるので、超短パルス光を用いれば、超短パルス電子線を発生させることが可能となる。この装置では、1 ps 程度の極めて短い電子線パルスによる電子回折実験が可能であり、時々刻々変化する分子の構造を、まさに実時間で、回折像として直接観測することが可能となる。われわれはパルス電子回折法を導入することによって、強光子場中において CS_2 分子がレーザーの偏光方向に空間的に配向する様を回折像として観測することに成功した。 CS_2 分子の配向度および分子構造を決定した。

(3) 強光子場中の酸素分子イオン O_2^+ のドレスト状態解離ダイナミクス

○菱川明栄、劉 世林、岩崎純史、山内 薫

強光子場 (1 PW/cm^2) における解離過程 $\text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{O}$ を質量選別運動量画像法によって調べた。解離生成した O^+ イオンの運動量画像には運動エネルギーの異なった複数のピークが観測され、それぞれレーザー偏光方向に強い空間異方性を示すことが明らかとなった。このことは強光子場において生成した光ドレスト状態が、主として同じ電子対称性を持つ少数の電子状態間の結合によって生成することを示唆している。また、解放運動エネルギーはレーザー波長 (400 および 800 nm) に依存して大きく変化することが見いだされ、強光子場における O_2^+ 分子の解離過程が 4 重項電子状態間の結合によって生成したドレスト状態の形状を鋭敏に反映していることが明らかとなった。この結果、複数の電子を持つ系においてもドレスト状態が強光子場における分子ダイナミクスに重要な役割を果たしていることが初めて明らかとなった。

(4) 準安定フロケ法による強光子場中の水素分子イオンの波束ダイナミクス

○山内 薫、丸山義巨、佐甲徳栄

強光子場中における分子の核の運動を解明するために、準定常 Floquet モデルを提案した。従来、強光子場中における核ダイナミクスは定常フロケに基づくドレストポテンシャル曲面によって理解されてきた。しかし、定常フロケはレーザーの強度振幅が一定という仮定があるために、実際の実験と直接対応しないという問題点があった。本研究のモデルでは、時間依存ドレストポテンシャルを導入することによって、レーザー強度振幅一定という従来の定常フロケモデルの仮定を取り払い、実験条件と直接対応した計算を行うことができる。このモデルを H_2^+ に応用した結果、ガウス型レーザーパルス中における結合硬化・結合軟化現象を、時間依存核波束の多チャンネル Floquet 状態間の遷移として理解することが可能となった。

(5) 質量選別運動量画像法によるアセチレンの強光子場中解離ダイナミクス

○長谷川 宗良、菱川明栄、山内 薫

電子基底状態では直線型であり、電子励起状態において様々な平衡構造を持つアセチレンについて、その強光子場中における超高速構造変形を明らかにした。フェムト秒レーザー (800nm, 100fs) をレンズで集光し強光子場を生成し、アセチレンの $(l, m, n, 1)$ クーロン爆発過程、 $\text{C}_2\text{H}_2(m+n+2)^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}^{n+} + \text{C}^{n+} + \text{H}^+$ から生成する原子フラグメントイオンの運動量ベクトル分布を質量選別運動量画像 (Mass Resolved Momentum Imaging: MRMI) 法によって測定した。 C^{2+} , H^+ フラグメントイオンはレーザー偏光方向に強い異方性を持って放出されることが分かった。そして、 $(1, 2, 2, 1)$ 経路においては、角度分布の半値全幅は C^{2+} では $22(1)^\circ$ 、 H^+ では $17(1)^\circ$ と求められ、 H^+ の方が C^{2+} に比べて異方性が大きいことが示された。そこで、トランス変角構造と直線構造のそれぞれにおいて、イオン化を起こさせるレーザー強度のしきい値を古典モデルによって計算した。その結果、CC 軸とレーザー偏光軸が平行の時は、直線構造の方が低いレーザー強度でイオン化するが、CC 軸とレーザー偏光軸が平行でないときは、トランス変角構造の方がイオン化のために必要なレーザー強度が低く

なることが明らかとなった。この変角構造におけるイオン化の促進がH⁺の角度分布をC⁺に比べて狭いものとしたと考えられる。

(6) 超短パルス極端紫外レーザー分光実験装置の設計と開発

○岩前 敦、山内 薫

フェムト秒の光パルスを用いた極端紫外領域のパルス光源の開発を行った。この装置は、真空中においてフェムト秒の光パルスを希ガス中に集光することにより高次高調波を生成させる「高次高調波生成部」、生成した高次高調波を波長選別する「波長選別部」、波長選別された高次高調波を集光する「集光部」、および、高次高調波を検出する「検出部」から成っている。このうち、波長選別部では、真空紫外から極端紫外領域にわたる広い波長領域(200~5nm)において波長選別が可能であり、波長領域に応じて、(i) 200~40 nm では、瀬谷波岡型分光器、または、金属薄膜フィルターを用いて波長選別を行い、(ii) 40~5 nm では、斜入射分光器を用いて波長選別を行う。この装置と飛行時間型質量分析装置や蛍光検出装置を組み合わせたポンプ-プローブ実験を行うことにより、分子の超励起状態における光解離・自動イオン化のダイナミクスに関する研究が可能となった。

(7) 高次高調波光の発生と解離性イオン化ダイナミクス研究への応用

○福田祐仁、岩前 敦、穂坂綱一、星名賢之助、菱川明栄、山内 薫

超短パルス極端紫外レーザー分光実験装置(図11)で発生させた波長選別された極端紫外パルス光を用い10.9~23.3 eVのエネルギー領域にわたって、1,3-ブタジエン(C₄H₆)の解離性イオン化質量スペクトルを測定し、その高励起状態における解離機構について検討した。図12に波長選別した高次高調波(9~15次)を照射して得られた1,3-ブタジエン

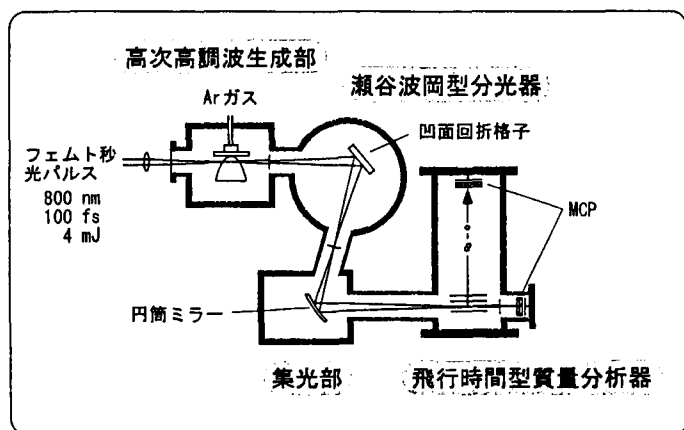


図11
超短パルス極端紫外レーザー分光装置

の解離性イオン化質量スペクトルを示した。主要な4つの解離生成物イオン(C₄H₅⁺, C₃H₃⁺, C₂H₄⁺, C₂H₃⁺)のうち、C₄H₅⁺, C₃H₃⁺, C₂H₄⁺は、光励起後1,3-ブタジエンイオン(C₄H₆⁺)の分子構造が変化し、分子内で水素原子の移動が起ったのち解離生成したイオンである。C₂H₃⁺の生成経路としては、C₄H₆⁺のC-C結合が切断される過程、C₄H₆⁺ → C₂H₃⁺ + C₂H₃, あるいはC₄H₆から水素原子が切断されて生成したC₄H₅⁺を経由した解離経路、C₄H₆⁺ → C₄H₅⁺ + H、C₄H₅⁺ → C₂H₃⁺ + C₂H₂も考えられる。これら4つの解離生成物イオン対して解離イオン生成量の比を求め、高次高調波の次数に対してプロットした結果、次数が9次から11次になりC₂H₃⁺の生成経路が開くとC₄H₅⁺とC₃H₃⁺の生成比が減少し、C₂H₄⁺の生成比が増加することが分

かる。これは、異性化の結果として生じる $C_3H_3^+$ と $C_2H_4^+$ が別々の異性化経路を経由することを示唆している。実際、これまでの研究から、 $C_3H_3^+$ は基底状態から統計的に解離し、 $C_2H_4^+$ は励起状態から解離することが示されており、上記の結果はそれを裏付けるものである。また、次数の増加とともに $C_4H_5^+$ 、 $C_3H_3^+$ 、 $C_2H_4^+$ の生成比が減少し、 $C_2H_3^+$ の生成比が増加することは、(i) エネルギーの増加とともに、直接解離反応が優勢となること、そして、(ii) 親分子イオンから H 原子が 1 つぬけた $C_4H_5^+$ を経由して起こる異性化反応経路が存在することを示している。

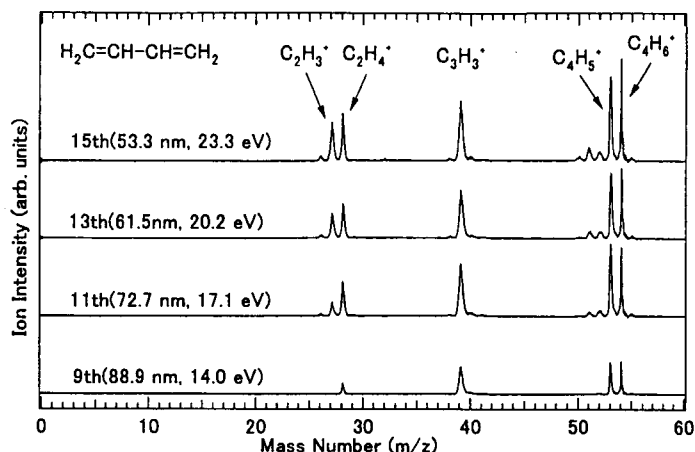


図 12 1,3-ブタジエンの解離性イオン化質量スペクトル

(8) 振動力場展開法によるアセチレンの変角振動ダイナミクス

○天野 崇、星名賢之助、佐甲徳栄、山内 薫

アセチレン基底状態の高振動励起状態における複雑な変角振動ダイナミクスは多くの研究者の注目を集めてきた。近年のレーザー分光学の発展により、高振動励起状態のスペクトルが高い分解能で観測されるようになり、実測の振動準位のエネルギーを Dunham 展開項と非調和共鳴項から構成される「有効ハミルトニアン」を用いて表す努力がなされてきた。しかし、現象論的なモデルである「有効ハミルトニアン」においては、高次の展開パラメータの物理的意味は不明瞭である。そこで、本研究では二つの変角振動 (v_4 : トランス変角、 v_5 : シス変角) の分子内座標に基づいた「振動力場展開法によるモデルハミルトニアン」を構築し、変角振動準位構造の記述を試みた。15 個の展開パラメータを含むモデルハミルトニアンを用いて赤外分光および高分解能分散蛍光分光スペクトルのデータを最小二乗フィットした結果、10000 cm^{-1} 以下における 95 個の実測のエネルギーを平均残差 $\sigma = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ で再現することができた。また、15 個の展開パラメータを用いた「有効ハミルトニアン」を用いたフィットも行い、同程度の平均残差 ($\sigma = 0.22 \text{ cm}^{-1}$) を得た。今回決定された「振動力場展開ハミルトニアン」および「有効ハミルトニアン」から振動波動関数を構築し、その形状を比較したところ明らかな差異が認められた。これは「振動力場展開ハミルトニアン」ではポリアッド ($N_6 = v_4 + v_5$) 間の相互作用を含むが、「有効ハミルトニアン」では、それを含まないという点である。したがって、ポリアッド間の相互作用が 9000 cm^{-1} 付近 ($N_6 = 14$) から無視できない効果を与えることを示している。

(9) OCS^+ イオンの振電相互作用と解離ダイナミクス

○古川裕介、福田祐仁、星名賢之助、菱川明栄、山内 薫

超音速ジェット中の OCS にイオン化レーザー光を照射し、異なるリュードベリ状態を共鳴中間状態として用いた (2+1) REMPI 法によりスピン軌道状態、振動状態を指定した $\tilde{X}^2\Pi_1$ 状態の OCS^+ を生成した。次に、解離レーザー光を照射し、 OCS^+ を $\tilde{X}^2\Pi_1$ 状態へ励起し、前期解離の後生成する S^+ をリフレクトロン型飛行時間型質量分析器をもちいて検出した。そして、解離光を波長掃引することによって、 OCS^+ の $\tilde{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_1$ 遷移の光解離励起スペクトルを測定した。スペクトルにおいて CO 伸縮振動のプログレッションを初めて観測し、帰属した振動準位から得られた振動エネルギーをもちいて $\tilde{B}^2\Sigma^+$ 状態の振動数、非調和パラメータを決定した。また、 OCS^+ $\tilde{X}^2\Pi_1$ 状態のスピン軌道状態、振動状態の状態分布が異なるスペクトルの比較から Renner-Teller 効果によって分裂した $\tilde{X}^2\Pi_1$ 状態の (0, 1, 0) 変角振動準位のエネルギーを決定した。

(10) 強光子場中の原子分子の準安定状態 光誘起状態とその起源

○安池智一、染田清彦

強光子場が原子分子に新しい状態（光誘起状態）をつくり出す可能性について検討し、光誘起状態の形成条件および光電子スペクトルによる観測可能性について議論した。原子分子のモデルとして、 -0.5 (原子単位) に束縛状態をただ一つ持つような1次元ポテンシャルの中に電子を置き、そこに光子場を印可した系を考える。このような系の準安定状態は、複素エネルギー平面における Floquet Hamiltonian のグリーン関数の極、すなわち共鳴状態に対応する。複素座標法により極を求め、光子場の強度を変化させた際の極の軌跡をプロットし、ponderomotive 半径 α の増加とともに、光誘起状態の安定化現象が起こり、それが光電子スペクトルに反映されることを示した。

(11) 古典力学から見た分子の Born-Oppenheimer 描像

○淵上壮太郎、染田清彦

電子まで含めた分子のダイナミクスを古典力学で取り扱うことによって、分子系における電子のダイナミクスが果たす役割を明らかにすることを目指した。特に、非断熱遷移に対応する古典力学系のダイナミクスを抽出し、そこに含まれる電子のダイナミクスを明らかにすることによって、非断熱遷移をより深く理解することを目的とする。具体例として1電子2核からなり最も簡単な分子である水素分子イオンを取り上げた。核の運動として核間振動のみを考慮し、分子軸まわりの角運動量をゼロとすることにより系は3自由度となる。この系の古典軌道を数値計算によって求めた。核間振動の時間発展データに対し「時間遅れ座標系への埋め込み」という手法を適用することによって、相空間の構造を再構成した。その結果電子のダイナミクスを表す非断熱過程を抽出することができた。この電子のダイナミクスはカオス的であるが、同時に近似保存量が存在することもわかった。このことは、電子のダイナミクスの全自由度が非断熱過程を担っているのではなく、「非断熱自由度」と呼ぶべき特定の自由度が存在することを示している。

(12) Wigner 変換による高振動励起状態の解析

○金井政宏、染田清彦

励起されたノーマルモードのエネルギーが非調和共鳴によって他のモードへ分配されていく過程 (IVR) では、多原子分子においては IVR が時間の経過とともに段階的に起こる場合がある。このとき、各段階で有限の寿命を持つ擬固有状態 (feature state) が存在し、低分解能のスペクトルのピークに対応している。このような IVR ダイナミクスの理論的解釈の基礎の一つに自己相関関数とスペクトルの関係がある。自己相関関数をフーリエ変換すると、時間領域の情報はすべてエネルギー領域の情報に変換されスペクトルになる。本研究では、自己相関関数を用いて時間とエネルギーの両方の情報を同時に表示するために Wigner 表示を導入した。本来 Wigner 表示は、波動関数を位相空間内の分布関数として表すために導入されたものであるが、ここではそれをエネルギーと時間の関係に応用した。そして、確率密度の表示に基づき、feature state を表すピークが、IVR 過程のために減衰する様子が明らかとなった。

[4] 文献

A. Original Papers

[1] "Rotational predissociation dynamics of $\text{H}_2\text{O}(^1\text{B}_1)$ by VUV laser-induced photofragment fluorescence spectroscopy"

S. Liu, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 355-362 (1998).

[2] "Mass-resolved two-dimensional momentum imaging of Coulomb explosion of N_2 and SO_2 in intense laser field"

- A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 283-291(1998).
- [3] "Coulomb explosion dynamics of N₂ in intense laser field by mass-resolved momentum imaging"
A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys.* **231**, 315-329 (1998).
- [4] "Mass-resolved VUV laser spectroscopy of XeAr: Predissociation in the C1 state"
S.Liu, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **108**, 5330-5337 (1998).
- [5] "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, *Research on Chemical Intermediates*, **24**, 765-784 (1998).
- [6] "Ω-type doubling reversal in B³Π₁ state of ²⁰⁰HgAr as a probe of long-range potential of A³Π₀₊ state"
A.Hishikawa, H.Sato, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9202-9205 (1998).
- [7] "New vibronic bands of laser-vaporized C₃", M.Izuha and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **109**, 1810-1818 (1998).
- [8] "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).
- [9] "Vibrational propensity in predissociation rate of SO₂ C¹B₂ by two types of nodal-pattern in vibrational wavefunctions"
T.Sako, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 571-578 (1998).
- [10] "Algebraic force-field Hamiltonian expansion for strongly anharmonic potential: Application to the state of SO₂"
T.Sako, K.Yamanouchi, and F.Iachello, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 35-41 (1999).
- [11] "Ultrafast deformation of the geometrical structure of CO₂ induced in intense laser fields"
A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127-1130 (1999).
- [12] "Derivative state analysis of intermolecular vibrational energy re-distribution of acetylene"
H.Hasegawa and K.Someda, *J.Chem.Phys.*,**110**,11255-11263(1999).
- [13] "Ultrafast structural deformation of NO₂ in intense laser fields studied by mass-resolved momentum imaging"
A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8871-8878 (1999)
- [14] "Extraction of molecular dynamics in intense laser fields from mass-resolved momentum imaging maps: Application to Coulomb explosion of NO", A.Iwamae, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *J. Phys.B: At. Mol. Opt.*, **33**, 223-240 (2000)
- [15] "Light-dressed states of H₂O in intense laser fields", S.Liu, A.Hishikawa, A.Iwamae, and K.Yamanouchi, *Advances in Multiphoton Processes and Spectroscopy* **13**, Y.Fujimura and R.J.Gordon Eds., pp.189-202, World Scientific (2000).
- [16] "IR-UV double resonance spectroscopy of acetylene in the A¹A₂ 2ν₃+ν₄/ν₆' and 3ν₃+ν₄/ν₆' ungerade vibrational states"
M.Mizoguchi, N.Yamakita, S.Tsuchiya, A.Iwasaki, K.Hoshina, and K.Yamanouchi, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10212-10219 (2000).
- [17] "Algebraic force-field Hamiltonian expansion approach to linear polyatomic molecules"
T.Sako, D.Aoki, K.Yamanouchi and F.Iachello, *J. Chem. Phys.* **113**, 6063-6069 (2000)
- [18] "Resonance-state selective photodissociation of OCS (2¹Σ⁺): Rotational and vibrational distributions of CO fragments"
R.Itakura, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **113**, 6598-6607 (2000)
- [19] "Inter-multiplet interactions in normal and local mode molecules in the algebraic force-field expansion approach"
T.Sako, K.Yamanouchi, and F.Iachello, *J. Chem. Phys.* **113**, 7292-7305 (2000).
- [20] "Severely perturbed vibrational structure in the 266-310 nm electronic transition of C₃"
M.Izuha and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **113**, 10999-11008 (2000).

- [21] "Stabilization of diatomic molecules against ionization in intense laser fields: Effects of overlapping resonance", M.Hiyama and K.Someda: *Phys. Rev. A* **61** 023411 (2000).
- [22] "Ionization and fragmentation dynamics of benzene in intense laser fields by tandem mass spectroscopy" R.Itakura, J.Watanabe, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *J.Chem.Phys.* **114**,5598-5606 (2001)
- [23] "The infrared-ultraviolet dispersed fluorescence spectrum of acetylene: New classes of bright states" K.Hoshina, A.Iwasaki, K.Yamanouchi, M.P.Jacobson and R.W.Field,, *J. Chem. Phys.* **114**,7424-7442 (2001)
- [24] "Classical-limit analysis of the normal to local mode transition by the algebraic effective Hamiltonian approach" T.Sako, K.Yamanouchi, and F.Iachello, *J. Chem. Phys. in press.*
- [25] Light-induced multiple electronic-state coupling of O_2^+ in intense laser fields A.Hishikawa, S.Liu, A.Iwasaki, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys. in press.*
- [26] "Real time probing of alignment and structural deformation of CS_2 in intense laser fields" A.Iwasaki, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.

B. Review Articles

- [27] 「クラスターの精密構造解析と大振幅振動」山内 薫、季刊化学総説、**38**, 21-37、学会出版センター (1998).
- [28] 「分子・クラスターの超高速ダイナミクス」星名賢之助、山内 薫、季刊化学総説、**44**, 53 - 66 学会出版センター (2000).
- [29] 「強光子場中の分子ダイナミクス」菱川明栄、山内 薫、季刊化学総説、**44**, 232-243 学会出版センター (2000).
- [30] "Ultrafast structural deformation of polyatomic molecules in intense laser fields", K.Yamanouchi, A.Hishikawa, A.Iwamae, and S.Liu, *Physics of Electronic and Atomic Collisions, AIP Conference Proceedings* **500**, edited by Itikawa et al., pp.182-191 (2000).
- [31] 「ノーベル化学賞」山内 薫、パリティ、第 14 巻(12 号), **29** - 31 (1999) (丸善)。
- [32] 「1999 年ノーベル化学賞、超短パルスレーザーによる化学反応の実時間観測 A. H. Zewail 教授の業績」山内 薫、現代化学、**346**, 31-36 (2000) (東京化学同人)。
- [33] 「強光子場における超高速分子動力学」菱川明栄、山内 薫、分光研究、**49**(2), 62-71 (2000).
- [34] "Ultrafast molecular processes in intense laser fields", K.Yamanouchi, A.Hishikawa, A.Iwamae, and S.Liu, *Proceedings of the First Symposium on Advanced Photon Research*, Japan Atomic Energy Research Institute, pp.75-78 (2000).
- [35] 「強光子場中の分子 - 配向、変形、爆発」菱川明栄、山内 薫、日本物理学会誌、**56**, 2-7 (2001)。
- [36] "Photodissociation processes of polyatomic molecules by ultrashort-pulsed XUV light", Y.Fukuda, A.Iwamae, K.Hosaka, K.Hoshina, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *Proceedings of the Second Symposium on Advanced Photon Research*, Japan Atomic Energy Research Institute (2001), *in press.*
- [37] 「強光子場中の分子ダイナミクス研究の新展開」山内 薫、レーザー研究、**29**(4), 243-250 (2001).

C. Editing

- [38] 季刊化学総説第 44 巻「超高速化学ダイナミクス：フェムト・ピコ秒領域の化学」山内 薫、寺嶋正秀編集、学会出版センター (2000)。
- [39] 「物性研究所短期研究会報告」山内 薫、渡部俊太郎、小森文夫、吉信 淳、中嶋信昭、河野裕彦、染田清彦、池田研介、物性研だより **42**,41 (2000).