

東京大学大学院理学系研究科 教授

山内 薫

「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

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) 振動領域における 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。

ここでは特に、強光子場中の分子過程の研究の重要性について説明する。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。強光子場中では、2枚のポテンシャル面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。

光子場強度を振動領域から大きくしていくと、分子はレーザー光の偏光方向に「配向」する。また、 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。

本プロジェクトでは、分子の強光子場中での特徴ある振る舞い、すなわち、配向、ドレスト状態でのダイナミクス、多重イオン化、そして、クーロン爆発にいたる機構について、実験および理論の面から総合的に取り組み、この極めて新しい分野の研究がさらに大きく開けていくことを示すことができた。

2. 主な研究成果

(1) 論文発表 (国内 8 件、海外 35 件)

A. Original Papers

1. "Photodissociating Small Polyatomic Molecules in the VUV Region: Resonances in the ${}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ Band of OCS"
K.Yamanouchi, K.Ohde, and A.Hishikawa, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 789-797 (1997).
2. "Femtosecond Transition State Dynamics of Photodissociating OCS on the Excited ${}^1\Sigma^+$ potential energy surface"
A.Hishikawa, K.Ohde, R.Itakura, S.Liu, K.Yamanouchi, and K.Yamashita, *J. Phys. Chem.* **101A**, 694-704 (1997).
3. "Algebraic Approach to the Vibrationally Highly Excited SO_2 : Vibrational Wavefunctions from Spectroscopy"
T. Sako and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 403-410 (1997).
4. "PHOFEX Spectroscopy of HgNe and HgAr: Determination of the Dissociation Energies of the $X^1\Sigma^+$, $A^3\Pi_0^+$, and $B^3\Pi_1$ States"
T. Tasaka, K. Onda, A. Hishikawa and K. Yamanouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 1039-1045 (1997)
5. "Experimental and Theoretical Exploration of Photodissociation of SO_2 via the 1B_2 State: Identification of the Dissociation Pathway"
H. Katagiri, T. Sako, A. Hishikawa, T. Yazaki, K. Onda, and K. Yamanouchi, *J. Mol. Struct.* **413**, 589-614 (1997)
6. "Rotational predissociation dynamics of $\text{H}_2\text{O}({}^1B_1)$ by VUV laser-induced photofragment fluorescence spectroscopy"
S. Liu, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 355-362 (1998).
7. "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).
8. "Coulomb explosion dynamics of N_2 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).
9. "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).
10. "Coulomb explosion dynamics of N_2O 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).
11. " σ -type doubling reversal in B Π state of ${}^{200}\text{HgAr}$ as a probe of long-range potential of A Π_{0+} state"
A.Hishikawa, H.Sato, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **108**, 9202-9205 (1998).
12. "New A-X Vibronic bands of laser-vaporized C_3 "
M.Izuha and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **109**, 1810-1818 (1998).
13. " 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).
14. "Vibrational propensity in predissociation rate of SO_2 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).
15. "Algebraic force-field Hamiltonian expansion for strongly anharmonic potential: Application to the state of SO_2 "
T.Sako, K.Yamanouchi, and F.Iachello, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 35-41 (1999).
16. "Ultrafast deformation of the geometrical structure of CO_2 induced in intense laser fields"
A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127-1130 (1999).
17. "Ultrafast structural deformation of NO_2 in intense laser fields studied by mass-resolved momentum imaging"
A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8871-8878 (1999)

- 18 "Derivative State Analysis of Intermolecular Vibrational Energy Re-distribution of Acetylene"
H.Hasegawa and K.Someda, *J. Chem. Phys.*, **110**,11255-11263(1999)
19. "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)
20. "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).
21. "IR-UV double resonance spectroscopy of acetylene in the $A^1A_2 2\nu_3'+\nu_4'/\nu_6'$ and $3\nu_3'+\nu_4'/\nu_6'$ ungerade vibrational states"
M.Mizoguchi, N.Yamakita, S.Tsuchiya, A.Iwasaki, K.Hoshina, and K.Yamanouchi, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10212-10219 (2000).
22. "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)
23. "Resonance-state selective photodissociation of OCS ($2^1\Sigma^+$): Rotational and vibrational distributions of CO fragments"
R.Itakura, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **113**, 6598-6607 (2000)
24. "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).
25. "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).
- 26 "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).
27. "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)
28. "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)
29. "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.* **114**,9441(2001)
30. "Light-induced multiple electronic-state coupling of O₂⁺ in intense laser fields"
A.Hishikawa, S.Liu, A.Iwasaki, and K.Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **114**,9856(2001)
31. "Real time probing of alignment and structural deformation of CS₂ in intense laser fields"
A.Iwasaki, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, in press

B. Review Articles

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).

5. ノーベル化学賞
山内 薫、パリティ、第 14 巻(12 号), 29 - 31 (1999) (丸善)
 6. 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)
 7. 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).
 8. 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).
 9. 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).
 10. 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), p.288
 11. 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).
 12. "Ultrafast dynamics of molecules in intense laser-light fields: New research directions"
K.Yamanouchi, in "Laser Control and Manipulation of Molecules", American Chemical Society Volume, in press
- C. Editing
1. 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).

(2) 口頭発表

招待、口頭講演 (国内 18 件、海外 8 件)

1. 山内 薫：国際会議「第 17 回国際分子線シンポジウム」にて招待講演
(平成 9 年 6 月 1 - 6 日、パリ)
講演タイトル：“Ultrafast Photodissociation Dynamics of Highly Excited Small Polyatomic Molecules”
2. 山内 薫：国際会議「光化学と反応ダイナミクスに関する新展開」にて招待講演
(平成 9 年 7 月 20 - 23 日、千葉)
講演タイトル：“Intense Field Spectroscopy of Coulomb Exploding Molecules”
3. 山内 薫：国際会議「第 18 回国際光化学学会」にて招待講演
(平成 9 年 8 月 3 - 8 日、ワルシャワ)
講演タイトル：“Intense Field Photochemistry of Coulomb Exploding Molecules”
4. 山内 薫：総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」にて依頼講演
(平成 9 年 8 月 20 - 21 日、葉山)
講演タイトル：強光子場中での化学反応コントロール：ベタワット場におけるクーロン爆発
5. 山内 薫：国際会議「分子の電子状態分光とダイナミクスに関するゴードン会議」にて招待講演
(平成 9 年 9 月 1 - 4 日、オックスフォード)
講演タイトル：“Intense Field Spectroscopy of Small Polyatomic Molecules: Molecular Coulomb Explosion”
6. 山内 薫：国際会議「分子ダイナミクスに関する日台会議」にて招待講演
(平成 10 年 3 月 18 - 20 日)
講演タイトル：“Ultrafast Dynamics of Atoms and Molecules in Intense Laser Fields”
7. 山内 薫：九州大学理学部にて招待講演
(平成 10 年 6 月 19 日、福岡)
講演タイトル：「強光子場中の化学」
8. 山内 薫：高エネルギー研究所 (物質構造科学研究所) にて招待講演

- (平成 10 年 7 月 24 日、筑波)
講演タイトル: 「強光子場中の化学」
9. 山内 薫: 国際会議 “Chemistry of Small Manybody System” にて招待講演
(平成 10 年 12 月 4 - 6 日、東京)
講演タイトル: “Fast and slow vibrational dynamics of highly excited molecules”
 10. 山内 薫: 分子科学研究所共同研究セミナーにて招待講演
(平成 10 年 12 月 10 日、岡崎)
講演タイトル: 「強光子場の化学」
 11. 山内 薫: 東京大学工学部弥生研究会「極短ビームポンプ&プローブ分析」にて招待講演
(平成 11 年 3 月 1 日、東京)
講演タイトル: 「強光子場の化学」
 12. 山内 薫: 国際会議 “Nuclear Theory Program on Algebraic Methods in Many Body Physics (INT-99-1)” にて招待講演
(平成 11 年 5 月 18 日、米国シアトル)
講演タイトル: “Algebraic Analysis of High-resolution Dispersed Fluorescence Spectrum of Polyatomic Molecules”
 13. 山内 薫: 分子科学研究所「分子及び分子小集団の超高速ダイナミクスに関する研究会」にて招待講演
(平成 11 年 6 月 7 日、岡崎)
講演タイトル: 「強光子場の化学」
 14. 山内 薫: 国際会議 “XXI- International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions” にて招待講演
(平成 11 年 7 月 22 - 25 日、仙台)
講演タイトル: “Mass Resolved Momentum Imaging of Coulomb Exploding Molecules in intense Laser Field”
 15. 菱川 明栄: 国際会議 “Photo-dynamics and Reaction Dynamics of Molecules” にて招待講演
(平成 11 年 7 月 31 日、岡崎)
講演タイトル: “Dynamics of Light-dressed Molecules in Intense Laser Fields”
 16. 山内 薫: “Symposium in Molecular Physics Group of Max-Planck-Institute”
(平成 11 年 8 月 19 - 20 日、ミュンヘン)
講演タイトル 1: “Ultrafast Structural Deformation of Diatomic and Triatomic Molecules in Intense Laser Fields by Mass Resolved Momentum Imaging”
講演タイトル 2: “Ultrafast Photodissociation Dynamics of OCS in VUV region”
 17. 山内 薫: 「先端分光物性研究の現状と将来展望」にて招待講演
(平成 11 年 10 月 27 日、柏)
講演タイトル: 「強光子場中の化学: 新しい分子光科学の展開」
 18. 山内 薫: 「第一回光量子科学研究会シンポジウム」にて招待講演
(平成 11 年 11 月 9 日、奈良)
講演タイトル: “Ultrafast Molecular Processes in Intense Laser Fields”
 19. 山内 薫: “International Conference on Lasers '99, Quebec” にて招待講演
(平成 11 年 12 月 14 日、ケベック)
講演タイトル: “Structural Deformation of Polyatomic Molecules in Intense Laser Fields by Mass-resolved Momentum Imaging”
 20. 山内 薫: 国際会議 “The 8th JST International Symposium on Molecular Processes in Small Time and Space Domains” にて招待講演
(平成 12 年 3 月 4 日、奈良)
講演タイトル: “Control of Molecular Dynamics in Intense Laser Fields”
 21. 山内 薫: 日本化学会第 78 回春季年会にて招待講演
(平成 12 年 3 月 30 日、千葉)
講演タイトル: 「強レーザー光子場中の分子制御: 分子の配向と構造を操る」
 22. 山内 薫: 茅コンファレンス「光化学の新しい展開とその応用」にて招待講演

(平成 12 年 11 月 5 日、裏磐梯)
講演タイトル:「光で分子を爆発させる」

23. 山内 薫: 国際会議「環太平洋化学会議 (Pacifichem 2000)」にて招待講演
(平成 12 年 12 月 14 日、ハワイ)
講演タイトル: “Ultrafast structural deformation of small polyatomic molecules in intense laser fields”

24. 山内 薫: 国際会議 “Gordon Research Conference on Molecular Energy transfer” にて招待講演
(平成 13 年 1 月 16 日、?)
講演タイトル: “Ultrafast structural deformation of small polyatomic molecules in intense laser fields”

25. 山内 薫: レーザー学会 第 21 回年次大会にて招待講演
(平成 13 年 1 月 30 日、東京)
講演タイトル: 「強光子場中の分子科学」

26. 山内 薫: “Workshop on compact high intensity short-pulse lasers: Future directions and applications (OECD Global Science Forum)” にて招待講演
(平成 13 年 5 月 28 日、奈良)
講演タイトル: “Dynamics of molecules in intense laser-light fields: New research directions”

(3) 特許出願 (国内 2 件)

国内

1. 山内 薫 高次高調波発生・分光システム
(出願番号 2000-144747) 平成 12 年 1 月 31 日
2. 山内 薫、星名賢之助 超短パルス電子回折装置
(出願番号 2000-289154) 平成 12 年 5 月 10 日

(4) 受賞等

受賞

1. 山内 薫 平成 12 年 12 月 第 14 回日本 IBM 科学賞
「光子場における超高速分子ダイナミクスの研究」
2. 菱川明栄 平成 12 年 8 月 原子衝突協会 第 1 回若手奨励賞
「レーザー場における超高速ダイナミクス」
3. 菱川明栄 平成 13 年 5 月 日本分光学会論文賞
「強光子場中における超高速分子ダイナミクス」