

# QUANTUM CHEMISTRY

## Annual Research Review

### Chemistry in Intense Laser fields

In intense laser fields, electronic states of molecules are mixed excessively and a variety of characteristic processes such as structural deformation, multiple ionization and Coulomb explosion are induced. We have investigated dynamics molecules in intense laser fields by developing new experimental techniques such as pulsed-gas diffraction, coincidence momentum imaging and tandem-type mass spectroscopy.

#### (1) Alignment dynamics of CS<sub>2</sub> in intense laser fields probed by pulsed gas electron diffraction

The anisotropic two-dimensional (2D) electron diffraction pattern of jet-cooled CS<sub>2</sub> in an intense nanosecond Nd:YAG laser field was measured by a short-pulsed 25 keV electron beam packet generated by irradiating a tantalum photocathode with the 4th harmonics of another nanosecond pulsed YAG laser radiation. The 2D diffraction image appearing as an illumination pattern on the screen was transferred through a camera lens onto an ICCD detector. In the observed 2D diffraction pattern of CS<sub>2</sub> in the intense laser field, a small but significant anisotropy was identified, and an interference amplitude along the direction parallel to the laser polarization direction was found to be larger than that along the perpendicular direction, indicating that the observed anisotropy was induced by an alignment of the S-C-S molecular axes along the laser polarization direction. The results showed that the molecular alignment process in an intense laser field can be probed directly by the pulsed gas electron diffraction method.

#### (2) Correlated nuclear dynamics of CS<sub>2</sub> in intense laser fields

The coincidence momentum imaging (CMI) maps were measured for CS<sub>2</sub> in intense laser fields. The momentum vectors  $p_1(S^+)$ ,  $p_2(S^+)$ , and  $p_3(C^+)$  of the fragment ions produced through the three-body Coulomb explosion, CS<sub>2</sub><sup>3+</sup> → S<sup>+</sup>+C<sup>+</sup>+ S<sup>+</sup>, were determined by the triple coincidence momentum imaging method. From the

obtained CMI maps,  $p_1(S^+)$ ,  $p_2(S^+)$ , and  $p_3(C^+)$  for the (1,1,1) Coulomb explosion pathway, CS<sub>2</sub><sup>3+</sup> → S<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + S<sup>+</sup>, two characteristic features of the nuclear dynamics of CS<sub>2</sub> were identified, i.e. (i) the two dimensional distribution with respect to the two internuclear distances,  $r_1(C-S)$  and  $r_2(C-S)$ , of CS<sub>2</sub><sup>3+</sup> just before the Coulomb explosion has a ridge along the straight line of  $r_1(C-S) = r_2(C-S)$ , and (ii) the smaller S-C-S bond angle is preferred for longer internuclear distances. These observations indicate that the geometrical structure of CS<sub>2</sub><sup>3+</sup> evolves in a correlated manner so that the internuclear distance increases while the bond angle decreases. In the CMI maps, a pair of curved arms corresponding to the sequential process was identified in addition to the main feature corresponding to the concerted process. These characteristic arm-like features were interpreted well in terms of a classical model for the sequential three-body explosion in which the CS<sub>2</sub><sup>2+</sup> fragment is treated as a free rotor.

A-1) *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 57-63 (2001).

#### (3) Size-dependent decomposition of aniline-ammonia and aniline-water cluster cations in intense laser fields

In order to investigate dynamics of size-selected cluster cations in intense laser fields, a tandem-type time-of-flight mass separation technique was adopted. When aniline-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) cluster cations were exposed to the resonant intense laser fields, aniline cations were formed dominantly after the evaporation of ammonia and C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> fragments were produced with a small yield. In the case of aniline-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1,2) cluster cation, only aniline cations were detected, indicating that the relative yield of the C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup> formation was much smaller. These observations indicate that the decomposition process of the aniline cation moiety through the resonant light coupling between the electronically excited state and the electronic ground state is suppressed significantly when the aniline cation forms the hydrogen-bonded clusters either with ammonia or with water. This suppression was interpreted in terms of the rapid dissipation of the excess energy for the decomposition of the aniline moiety through the intermolecular hydrogen bonding.

A-6) *J. Chem. Phys.*, **114**, 5598-5606 (2001).

## 研究レビュー

分子が強光子場中に置かれると、複数の電子状態が著しく混合し、新たな状態を形成する。その結果、分子配向、構造変形、多重イオン化、クーロン爆発など様々な興味深い現象がおこる。我々の研究室では、そのような強光子場中における分子の動的挙動を調べるため、超短パルス電子線回折法、コインシデンス画像計測法、タンデム質量分析法という3種類の新しい実験法を開発し、強レーザー光子場における分子ダイナミクスに関する新しい知見を見出した。

### (1) パルス電子回折法による強光子場中分子配向の直接観測

強光子場中で起こる分子配向や分子構造の変化は、これまで、クーロン爆発や光解離によって生じたフラグメントイオンの運動量を観測するという間接的手法によって行われてきた。しかし、強光子場中にさらされた分子の電子回折像を測定することによって、より直接的に観測することが可能となる。

超音速ジェット中において回転冷却された  $\text{CS}_2$  分子へ、直線偏光した YAG レーザー (1064 nm; 10 ns; 500 mJ/pulse) を集光し、平均光子場強度を  $0.64 \text{ TW/cm}^2$  とした。この YAG レーザーに同期させたパルス電子線 (25 keV; 7 ns;  $1.5 \times 10^5$  電子/pulse) を用いて、強光子場中  $\text{CS}_2$  の 2 次元電子回折像を測定した。

得られた分子散乱強度における干渉パターンは、レーザー偏光軸に平行方向の方が、垂直方向よりも強く観測された。このような回折像の異方性は、 $\text{CS}_2$  の分子軸がレーザー偏光方向へ配向したことを直接的に観測したことに相当する。

### (2) コインシデンス画像測定による $\text{CS}_2$ の強光子場中核相関ダイナミクス

強光子場によって誘起されたクーロン爆発から生成した原子イオンの運動量分布は、中性基底状態における分子構造から予想したものとは大きく異なることが示され、強光子場における分子構造の変形が明らかとなった。一方で、これまでの運動量測定は個々の解離生成原子イオン種に着目して行われているため、その運動量分布には複数の異なる解離経路の寄与が重畳されている。そこで、コインシデンス画像法によって、単一分子から生成するすべてのイオンの運動量を同時に測定し、強光子場における分子ダイナミクスの詳細を明らかにした。ここでは、 $\text{CS}_2$  のクーロン爆発過程、 $\text{CS}_2^{3+} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}^+ + \text{S}^+$  に

着目した。

このようなクーロン爆発過程から、生成した2つの  $\text{S}^+$  イオン、1つの  $\text{C}^+$  イオンの持つ運動量ベクトル  $p_1(\text{S}^+), p_2(\text{S}^+), p_3(\text{C}^+)$  の相関を解析した結果、以下の2点が明らかになった。(i)クーロン爆発直前の2つの C-S 結合距離は、対称的に伸びており、 $r \sim 2.5(1) \text{ \AA}$  となる。これは、 $\text{CS}_2 \text{ X}^1\Sigma_g^+$  状態の  $r_0 = 1.555 \text{ \AA}$  よりも 1.61 倍長い。(ii) S-C-S 結合角の平均値として  $\langle \gamma \rangle = 150(1)^\circ$  が得られた。これは変角零点振動を考慮に入れた  $\text{CS}_2 \text{ X}^1\Sigma_g^+$  状態の値  $\langle \gamma \rangle = 174.5^\circ$  と比べて小さく、クーロン爆発直前の  $\text{CS}_2^{3+}$  が屈曲座標方向に大きく変形した構造を持つ。また、C-S 結合距離が伸びるとともに C-S-C 結合角が小さくなるという運動相関を伴って協奏的なクーロン爆発に至ることが明らかになった。

A-1) *Chem. Phys. Lett.* **349** (2001) 57.

### (3) サイズ選別されたアニリン - アンモニア、アニリン - 水クラスターイオンの強光子場中解離反応

クラスターカチオンの強光子場中における動的挙動を調べるためにタンデム飛行時間型質量分析器を用いて、クラスターイオンのサイズ選別を行い、強光子場中におけるクラスター内反応のサイズ依存性に着目した。

アニリンカチオンに、 $\lambda \sim 400 \text{ nm}$  の高強度レーザー光 ( $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) を照射すると、トンネルイオン化を起こすのに十分なレーザー強度にも関わらず、親分子の多価イオンは観測されず、シクロペンタジエニルカチオン ( $\text{C}_5\text{H}_6^+$ ) を生成する分解反応が優勢となった。これは、電子基底状態  ${}^2\text{B}_1$  と励起状態  ${}^2\text{B}_1$  の間の大きな遷移モーメントによる結合が誘起されたためと考えられる。

次に、アニリンにアンモニアを付加させてクラスターイオン  $[\text{aniline}-(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n = 1, 2$ ) を生成した後、サイズ選別した上で、 $\lambda \sim 400 \text{ nm}$  の高強度レーザー光を照射した。このとき、モノマーでは優勢に見られたアニリンの分解反応は抑制され、アニリンカチオンとアンモニア分子との間の水素結合の切断が主たる反応経路であった。その傾向は、アンモニアの代わりに水を付着させた  $[\text{aniline}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n = 1, 2$ ) の場合、より顕著であり、アニリンの分解反応は観測できない程に抑制された。

これらの結果は、強光子場からアニリンカチオンに与えられた余剰エネルギーが、水素結合を経由してクラスター内へと散逸されていることを示している。

A-6) *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 5598.

## A. Original Papers

- 1) H.Hasegawa, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi: "Coincidence imaging of Coulomb explosion of CS<sub>2</sub> in intense laser fields", *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 57-63 (2001).
- 2) (A.Iwasaki), A.Hishikawa, and K.Yamanouchi: "Real-time probing of alignment and structural deformation of CS<sub>2</sub> in intense nanosecond laser fields", *Chem. Phys. Lett.*, **346**, 379-386 (2001).
- 3) A.Hishikawa, (S.Liu), (A.Iwasaki), and K.Yamanouchi: "Light-induced multiple electronic-state coupling of O<sub>2</sub><sup>+</sup> in intense laser fields", *J. Chem. Phys.*, **114**, 9856-9862 (2001).
- 4) (T.Sako), K.Yamanouchi, and (F.Iachello): "Classical-limit analysis of the normal-to-local transition by the algebraic effective Hamiltonian approach", *J. Chem. Phys.*, **114**, 9441-9452 (2001).
- 5) K.Hoshina, (A.Iwasaki), and K.Yamanouchi: "The infrared-ultraviolet dispersed fluorescence spectrum of acetylene: New classes of bright states", *J. Chem. Phys.*, **114**, 7424-7742 (2001).
- 6) R.Itakura, J.Watanabe, A.Hishikawa, and K.Yamanouchi: "Ionization and fragmentation dynamics of benzene in intense laser fields by tandem mass spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **114**, 5598-5606 (2001).

## C. Proceedings

- 1) (Y.Fukuda), (A.Iwamae), K.Hosaka, K.Hoshina, A.Hishikawa, K.Yamanouchi : "Photodissociation Processes of Polyatomic Molecules by Ultrashort-Pulsed XUV Light" *Proceedings of the First Symposium on Advanced Photon Research*, **2001-011**, 288-291 (2001).

## D. Books

- 1) 山内 薫、 岩波講座現代化学への入門 4 「分子構造の決定」、岩波書店 (2001).