

QUANTUM CHEMISTRY

Annual Research Review

Chemistry in Intense Laser fields

When molecules are exposed to an intense laser-light field having field strength comparable to the strength of the Coulomb field within a molecule, the electron cloud of molecules are strongly deformed through the coupling with the photon field, resulting in the formation of new quantum states called *light dressed states*. We have studied new and exotic dynamical processes of molecules occurring under such an extreme laser field in order to establish the framework of molecular science in intense laser-light fields.

(1) Dissociative ionization of ethanol in chirped intense laser fields

The dissociative ionization of ethanol C_2H_5OH in an intense laser field is investigated with linearly chirped laser pulses. From the sensitive dependence of the relative yields of the fragment ions on the absolute value of the linear chirp rate, it is shown that the light-dressed potential energy

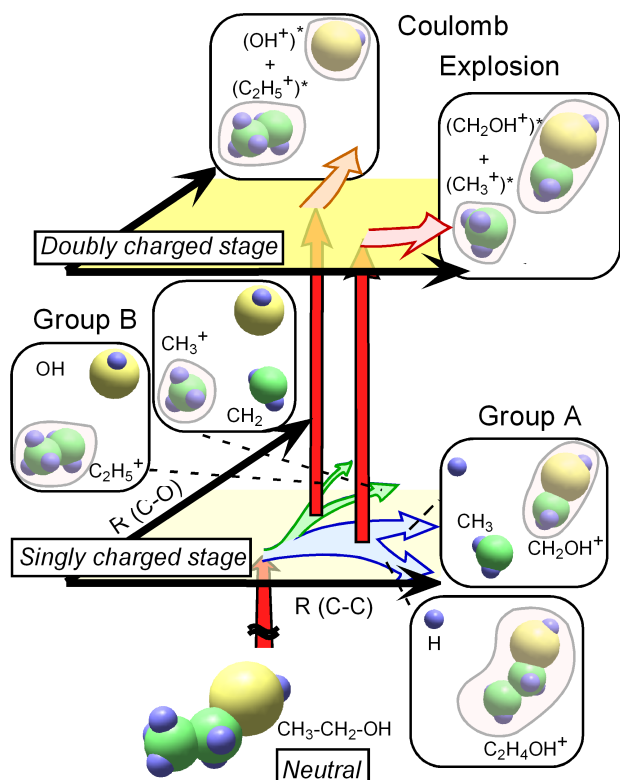


Fig. 1: The schematic drawing of the dissociative ionization of ethanol induced by chirped intense laser pulses.

surface (LDPES) at the singly charged stage governs the nuclear dynamics before the system proceeds into the Coulomb explosion channels. As illustrated schematically in Fig. 1, the nuclear wavepacket on the singly charged LDPES flows into the valley guiding it into either of the C-C or C-O skeletal bond breaking with their respective characteristic time scales. When the laser-pulse duration, characterizing the holding time of the dressed potential surfaces, is longer than the characteristic time scale of the nuclear wavepacket flow, an efficient enhanced ionization followed by the Coulomb explosion occurs at the critical elongated bond distance region.

(2) Real-time probing of structural deformation of CS_2 in intense laser fields by pulsed gas electron diffraction

An ultrashort pulsed gas electron diffraction apparatus was developed and applied to investigate a structural deformation process of molecules in intense laser fields. A two-dimensional electron diffraction pattern of jet-cooled CS_2 in an intense laser field (1064 nm, ~ 0.64 TW/cm², 10 ns) was recorded using pico-second ultrashort electron beam packets by changing the delay time with respect to the nano second intense laser pulse.

The observed anisotropic 2D diffraction pattern was analyzed quantitatively by taking into account the spatio-temporal distributions of the laser pulses, the electron beam packets, and the molecular beam, thorough the numerical simulation of the observed diffraction patterns.

The temporal variation of the 2D diffraction patterns clearly shows that the amplitude of the banding vibration of CS_2 rightly traces the temporal variation of the intensity of the YAG laser field.

A-4) *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 27.

A-5) *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 33.

研究レビュー

分子内クーロン場と同程度の強さを持つ強レーザー光子場中においては、分子の電子雲は大きく歪み、「光子の衣をまとった」ドレスト状態が形成される。その結果、化学反応を支配するポテンシャルエネルギー曲面はレーザー場によって作り変えられる。我々のグループでは、このような強レーザー光子場中において起こる新奇な現象の機構を探るために、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新しい実験方法を開発し、「強光子場分子科学」の確立を目指して研究を進めている。

(1) チャープパルスを用いた強レーザー光子場中エタノール分子の選択的結合解離

超短パルスレーザーの重要なパラメータである「位相」を変化させることによって、光解離反応は如何に変化するのか、という光と分子の相互作用の本質を探るために、位相変調(チャープ)された強光子場中でのエタノール分子の解離過程を調べた。

エタノール分子にフーリエ限界パルス (800 nm; 32 fs; 4 PW/cm²) を照射し、イオン解離生成物を質量

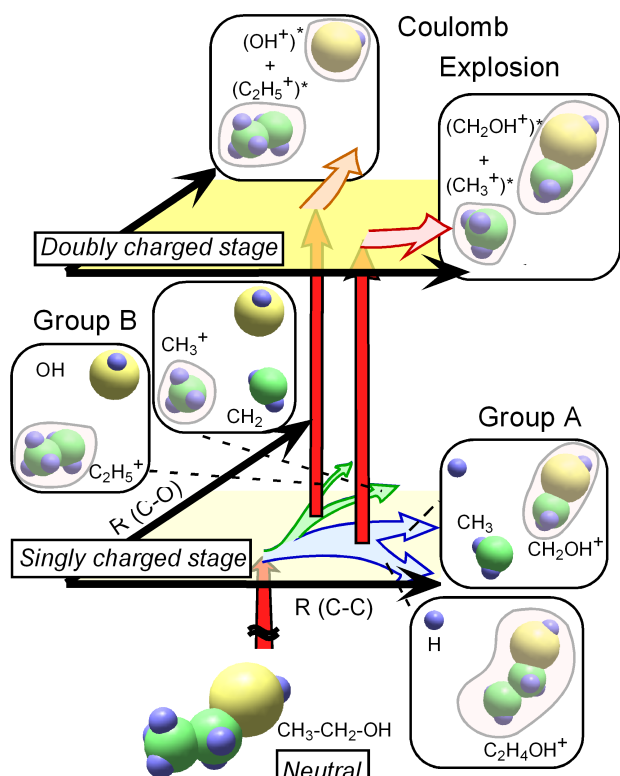


図 1. チャープパルスによって駆動される強光子場中エタノール分子の解離経路図

選別測定した。その結果、レーザーパルスのチャープ度を上げるに従って、エタノール一価イオンから、より小さなフラグメントへの解離性イオン化が促進されること、そして、この過程はチャープの正負方向に依存しないことが示された。また、C-C 結合骨格および C-O 結合骨格が解離する割合もチャープ度に大きく依存することが示された。例えばチャープ度を $9.5 \times 10^{-3} \text{ ps}^2$ に上げると、 $[\text{C}_2\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ のイオン生成比はチャープ度が零の場合の 4 倍に上昇する。

イオン生成比がチャープの正負方向に依存しないことから、これらの顕著なチャープ度依存性は、チャープ度の変化に伴うレーザーパルス幅の変化、すなわち強光子場によって生成したドレスト状態が保持される時間幅が原因であると考えられる。この様子を模式的に図 1 に示す。レーザーパルスの立ち上がりでエタノールの一価イオンが生成する。光子場強度の増大に従って一価イオンはドレスト状態を形成し、解離性ポテンシャル曲面を持つ電子状態との結合によって、エタノールの C-C 結合距離および C-O 結合距離は増大する (Group A および Group B)。結合距離が十分増大したところでイオン化が有効に促進され、クーロン爆発によりフラグメントが生成する。すなわち、C-C 結合および C-O 結合が伸びる時間スケールと、レーザーパルス幅との大小によって解離生成比が支配されることが示された。

(2) パルス電子回折法による強光子場中分子構造変形の直接観測

強光子場中で起こる分子の構造変形は、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し、運動量分布から爆発直前の構造を再構成するという間接的な手法によって研究されてきた。一方、超短パルス電子線を用いて、強光子場中にさらされた分子の電子回折像を時々刻々測定することによって、構造変形に伴う核座標の変化そのものを、直接追跡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 CS_2 分子に、直線偏光した YAG レーザー (1064 nm; 10 ns; 500 mJ/pulse) を集光照射した。この YAG レーザーに同期させてピコ秒パルス電子線を照射し、遅延時間を変えて、強光子場中 CS_2 の 2 次元電子回折像を測定した。

得られた回折像の分子散乱強度干渉パターンの変化から、YAG レーザー強度の時間プロファイルに従って、 CS_2 変角振動の振幅が大きくなり、そして小さくなる様子が明らかとなった。

A-4) *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 27.

A-5) *Chem. Phys. Lett.* **353** (2002) 33.

A. Original Papers

- 1) J. Watanabe, R. Itakura, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi
"Suppression of decomposition of aniline cation in intense laser fields by cluster formation with ammonia molecules", *J. Chem. Phys.* **116** 9697-9702 (2002).
- 2) M. Kono, K. Hoshina, K. Yamanouchi,
"Photofragment emission yield spectroscopy of acetylene in the $\tilde{D}^1\Pi_u$, \tilde{E}^1A , and $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$ states by vacuum ultraviolet and infrared vacuum ultraviolet double- resonance laser excitations", *J. Chem. Phys.* **117** 1040-1046 (2002).
- 3) T. Sako, K. Yamanouchi, and (F. Iachello),
"Algebraic effective resonance Hamiltonian approach to highly excited SO_2 (\tilde{X}^1A_1): Effect of bending excitation on local-mode bifurcation", *J. Chem. Phys.* **117** 1641-1648 (2002).
- 4) K. Hoshina, K. Yamanouchi, (T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro),
"Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction I: observation of anisotropic diffraction image", *Chem. Phys. Lett.* **353** 27-32 (2002).
- 5) K. Hoshina, K. Yamanouchi, (T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro),
"Direct observation of molecular alignment in an intense laser field by pulsed gas electron diffraction I: analysis of anisotropic diffraction image", *Chem. Phys. Lett.* **353** 33-39 (2002).
- 6) A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi,
"Sequential three-body Coulomb explosion of CS_2 in intense laser fields appearing in momentum correlation map", *Chem. Phys. Lett.* **361** 245-250 (2002).

B. Reviews

- 1) K. Yamanouchi,
"The next frontier", *Science* **295** 1659-1660 (2002)
- 2) 星名賢之助, 山内 薫,
"パルス電子線回折法による気相分子ダイナミクスの実時間直接観測", *化学* 3月号 60-61 (2002).

C. Proceedings

- 1) K. Yamanouchi,
"Dynamics of Molecules and Clusters in Intense Laser-Light Fields", Superstrong fields in plasmas, AIP conference proceedings **611** 3-8 (2002).
- 2) K. Yamanouchi,
"Ultrafast Dynamics of Molecules in Intense Laser-Light Fields: New Research Directions", Laser Control and Manipulation of Molecules, ACS Symposium Series **821** 251-266 (2002).
- 3) K. Yamanouchi,
"Exotic Behavior of Molecules and Clusters in Intense Laser Light Fields", Laser Control and Science of Superstrong field interactions, AIP conference proceedings **634** 66-70 (2002).