

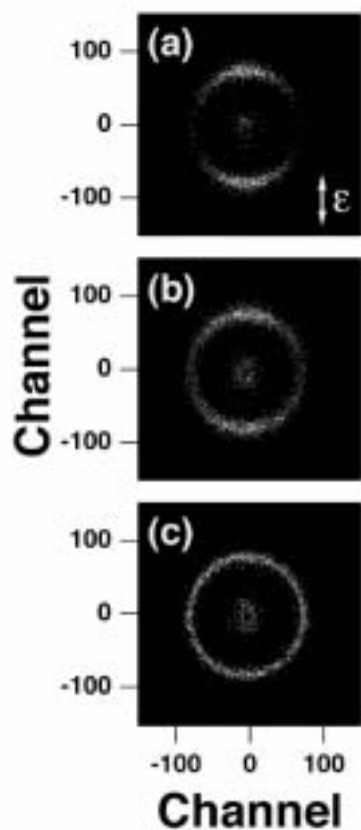
# QUANTUM CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

When molecules are exposed to an intense laser field whose magnitude is comparable to that of the Coulomb field within atoms and molecules, their electronic states are coupled strongly with the photon field, and a new class of states called *light dressed states* are formed. We have developed new experimental and theoretical methods to investigate ultrafast dynamical processes of molecules in intense laser fields. The followings are our research highlights in 2003.

### (1) Hydrogen migration in acetonitrile in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging

The two-body Coulomb explosion of acetonitrile,  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{3-n}^+ + \text{H}_n\text{CN}^+$  ( $n = 0-2$ ), in an intense laser field (800 nm, 0.15 PW/cm<sup>2</sup>, 70 fs) is studied by the coincidence momentum imaging technique developed in our group in order to understand how a rapid migration of hydrogen atoms from one site to another, which is known to proceed when a polyatomic molecule containing hydrogen atoms is energized either through reactive collisions or photoabsorption, is induced through the coupling with the intense light field.



**Fig. 1:** The two-dimensional coincidence momentum imaging maps of (a)  $\text{CH}_3^+$ , (b)  $\text{CH}_2^+$ , (c)  $\text{CH}^+$  produced through the two-body Coulomb explosion of  $\text{CH}_3\text{CN}_2^+$ .

imaging displayed Fig. 1, the fragment ions tend to be ejected in the laser polarization direction for the  $n = 0$  pathway (a), while the anisotropy for the  $n = 1$  pathway is less pronounced (b) and a nearly isotropic distribution is observed for the  $n = 2$  pathway (c). This result indicates that the lifetime of the precursor parent ion for the  $n = 0$  pathway should be much shorter than the period of the molecular rotation, while that for the  $n = 1$  pathway may be of the same order of the rotational period and that for the  $n = 2$  channel could be much longer.

### (2) Photodecomposition reaction of trapped aniline cation by photofragment excitation spectroscopy

A photofragment excitation spectrum of aniline cation is measured in the wavelength range of 450 - 400 nm by ion-trap mass spectroscopy. It is found that the trapped cations exposed to a nanosecond laser field ( $\sim 1$  MW/cm<sup>2</sup>, 10 ns) absorb two photons and decompose into  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  efficiently in the 427 - 417 nm range.

From an analysis of the broad peak profile in the excitation spectrum centered at 423 nm and the dependence of the signal intensity on the laser, it is identified that the photodecomposition of aniline cation into  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  proceeds via the second electronically excited ( $\tilde{\text{B}}^2\text{B}_1$ ) state followed by a further excitation into a dense manifold of highly excited dissociative states.

### (3) Time-dependent nuclear wavepacket dynamics of $\text{H}_2^+$ by quasi-stationary Floquet approach

Dynamical processes of molecules in an intense laser field can be treated by the Floquet method in which a laser field is treated as an oscillating stationary electric field with the constant amplitude. In order to describe the dynamics of molecules in a short-pulsed laser field whose amplitude varies largely during the short period of time, a *quasi-stationary Floquet approach* is proposed.

The dissociation dynamics of  $\text{H}_2^+$  in an intense ultrashort-pulsed laser field (800 and 1200 nm, 100 fs,  $10^{12}\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) is investigated by the quasi-stationary Floquet approach. It is shown that the momentum distribution of the  $\text{H}^+$  fragment ions can be decomposed into the three Floquet channels having the three different dressed photon numbers ( $n = 0, 1, 2$ ). Thanks to this quasi-stationary Floquet method, it becomes possible to assign securely dressed photon numbers to the observed profiles in the momentum distribution of  $\text{H}^+$ .

# 量子化学研究室

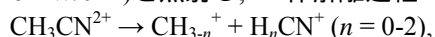
## 研究ハイライト

分子内クーロン電場と同程度の強さを持つ強光子場中において、分子は分子と光が混ざり合った新しい状態、すなわち、「光子の衣をまとった状態」を形成する。我々の研究室では、このような強光子場中において起こる分子過程の機構を探るために、新しい実験および理論の手法を開発し、「強光子場分子科学」の研究を進めている。2003年のハイライトは以下の通りである。

### (1) コインシデンス運動量画像法による強レーザー場中アセトニトリルの水素移動反応

水素を含む多原子分子において、光吸収あるいは反応衝突によって誘起される「分子内水素移動反応」が、強光子場による励起に伴いどのように進行するかを調べるために、我々の研究室で開発した「コインシデンス運動量画像法」を用いてアセトニトリルの強レーザー光子場中におけるクーロン爆発解離過程を調べた。

アセトニトリル分子に強レーザーパルス(800 nm; 70 fs; 0.15 PW/cm<sup>2</sup>)を照射し、二体解離過程



のイオン解離生成物を、水素数の異なる解離経路を

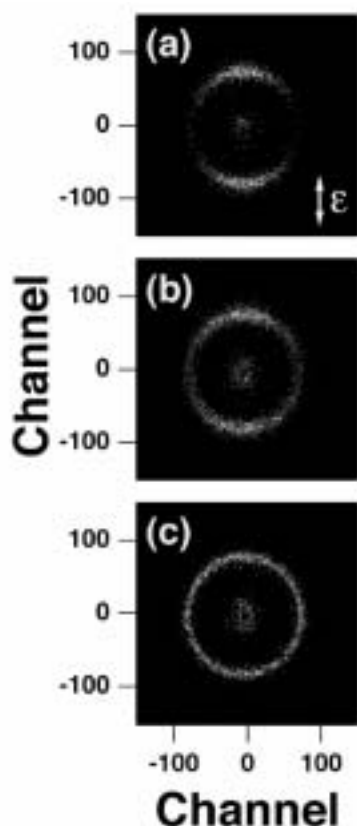


図 1.  $\text{CH}_3\text{CN}^{2+}$  の 2 体クーロン爆発過程から生成した (a)  $\text{CH}_3^+$ , (b)  $\text{CH}_2^+$ , (c)  $\text{CH}^+$  の 2 次元運動量画像。

分離して運動量画像として観測した。図 1 に得られた 2 次元運動量画像を示す。水素移動がない解離経路(a)は大きな異方性を示すのに対し、水素移動を伴う経路(b)および(c)においては、水素移動度の増加とともに運動量分布は等方的な分布に近づくことが示された。この結果から、 $\text{CH}_3$  から  $\text{CN}$  への水素移動過程は、分子の回転周期と同程度、もしくはそれ以上の時間スケールで起こることが明らかとなった。

### (2) イオントラップ質量分析法によるアニリンカチオンの光解離反応

強光子場中においては、イオン分子種が反応過程に重要な役割を果たすことが知られている。我々はイオントラップ質量分析装置を開発し、特定の質量数を持つイオン種を中性親分子から分離することによって、イオン分子の解離ダイナミクスの詳細を追跡した。

アニリン中性分子にレーザーを照射し、電子基底状態のアニリンカチオンをイオントラップ内に単離した。トラップしたアニリンカチオンに可視領域の色素レーザー (400 - 450 nm, 10 ns,  $\sim 1 \text{ MW/cm}^2$ ) を照射し、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6^+ + \text{HNC}$  の光解離反応から得られる  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  の生成量をモニターすることによって、アニリンカチオンの解離フラグメント励起スペクトルを得た。

励起スペクトルに見られる 423 nm 付近の幅の広い( $\sim 14 \text{ nm}$ )ピークプロファイルと解離生成物のレーザー強度依存性の解析から、アニリンカチオンは電子基底状態から第 2 電子励起状態を共鳴状態として経由し、さらに高励起状態へ遷移することによって  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  へ解離することが明らかとなった。

### (3) 準定常フロッケ法による強光子場中 $\text{H}_2^+$ の核波束ダイナミクス

強光子場中において生成するドレスト分子状態は、フロッケ描像に基いて、異なる光子数チャンネル間の結合として理解される。一方、フロッケ法では定常レーザー場を仮定しているために、超短パルスレーザーを用いた実験結果を説明するためには、そのままの形では適用できないという問題点がある。我々は、「準定常フロッケ法」を開発し、従来のフロッケ法を、レーザー振幅が時間とともに変化する場へ拡張した。そして、高強度超短パルスレーザー場における  $\text{H}_2^+$  の解離波束の時間発展のシミュレーションを行った。

典型的な実験条件に対応するレーザーパルスのパラメータを用いて、 $\text{H}_2^+$  の解離経路をフロッケの光子数チャンネル別の波束として追跡するとともに、解離フラグメントの運動量分布を計算した。その結果、実測の運動量分布に見られる特徴的なピークプロファイルを、結合光子数の異なる解離経路に分解して説明できることが明らかとなった。

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari,  
“Dissociative ionization of ethanol in chirped intense laser fields”,  
*J. Chem. Phys.* **119**, 4179-4186 (2003).
  
- 2) T. Amano, T. Sako, K. Hoshina and K. Yamanouchi,  
“New vibrational force-field expansion of coupled linear benders: application to the  $\tilde{X}$  state of acetylene”,  
*Chem. Phys. Lett.* **375**, 576-582 (2003).
  
- 3) R. Itakura, T. Asano, and K. Yamanouchi,  
“Suppression of decomposition of aniline cation in intense laser fields by cluster formation with  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ”,  
*J. Photochem. Photobiol. A* **158**, 77-81 (2003).
  
- 4) K. Hoshina, K. Yamanouchi, T. Ohshima, Y. Ose, and H. Todokoro,  
“Alignment of  $\text{CS}_2$  in intense nano-second laser fields probed by pulsed gas electron diffraction”,  
*J. Chem. Phys.* **118**, 6211-6221 (2003).

## 4. その他

- 1) 2003年10月 産学連携の懇談会「強光子場研究懇談会」を設立