

大 島 康 裕 (教 授) (2004 年 9 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子分光学、化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- b) 非断熱相互作用による量子固有状態分布移動の実現
- c) 気相芳香族クラスターにおける分子間相互作用の精密決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 非調和性の高い大振幅な振動のうち、単結合軸周りのねじれ運動はコンフォーマー間の異性化や電荷移動反応と緊密に関連している。この数年、ねじれ運動のプロトタイプとしてメチル基の内部回転を取り上げ、振動量子波束の実時間観測に取り組んでいる。本年度は、2次の非線形光学過程を利用する TRFD (Time-Resolved Fluorescence Depletion) 法によって、各種のトルエン置換体における内部回転波束の観測を行った。この一連の系統的な研究から、電子励起状態・基底状態における波束生成の効率が、励起波長によって大きく変化すること、そのため、電子基底状態のみに選択的に波束を生成させることが可能なこと、また、特定の波長では、両状態ともに波束の生成が抑制されること、が明らかになった。さらに、内部回転の波動関数の対称性によって、波束の緩和時間が顕著に異なることも明らかとなった。この結果は、内部回転と分子全体の回転とのカップリングに起因すると考えられ、波束ダイナミクスに対する振動・回転相互作用の重要性を示したものである。
- b) 昨年度より、高強度な極短パルス電場と分子とのインパルスな相互作用によって量子固有状態分布を非断熱的に移動する手法の開発を開始した。既に、最も基本的な系である2原子分子のNOを対象として、非断熱回転励起の観測に成功している。本年度は極短パルス光強度に対する回転状態分布の依存性を詳しく検討した。最低準位 ($J = 0.5$) のみに制限された初期回転分布から、現時点で、最高で $J = 8.5$ まで分布を移動することが可能になっている。非断熱励起後の分布は非 Boltzman 的であり、特に、 $J = 2.5, 4.5, 6.5$ が相対的に大きい。この傾向性は、NO のように縮重した電子基底状態を有する分子に特有のものであることを、時間依存 Schrödinger 方程式の数値解法によるモデル計算によって確認した。さらに詳細な検証を行うために、適当な遅延時間をつけた2つの極短パルスを用いた実験も行った。各回転状態の分布は遅延時間に対して特徴的なピークを示し、そのピーク強度の解析から、初期状態から高励起回転状態への分布移動の経路を実験的に特定できることを明らかにした。
- c) 芳香環の関与する分子間相互作用ポテンシャルを精密に研究する目的で、TOF 質量選別法と組み合わせたレーザー分光によってベンゼンクラスターの電子遷移の観測を行っている。特に、電子基底状態における分子間振動準位構造について幅広いエネルギー領域で高精度のデータを得るために、高分解能非線形コヒーレント分光の適用を計画している。本年度は、そのために不可欠なフーリエ限界ナノ秒パルス光源の開発を進めた。1 MHz 程度の分解能を持つ連続発振のリングチタンサファイアレーザーをシード光源として、その光をパルス的に増幅するシステムを導入した。この装置により、発振波長は 800 nm、 ~ 5 ns の時間幅、 ~ 200 MHz の周波数幅のパルス出力が得られ、必要とされるコヒーレンスは十分実現されている。現在、ベンゼンの電子遷移に適合するための3倍波発生用セットアップを完了したところである。

B-1) 学術論文

Y. SUMIYOSHI, I. FUNAHARA, K. SATO, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “Three-Dimensional Potential Energy Surface of the Ar-OH($^2\Pi_i$) Complex,” *J. Chem. Phys.* **125**, 124307 (13 pages) (2006).

H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Decoding the State Distribution in a Nonadiabatic Rotational Excitation by a Nonresonant Intense Laser Field,” *Phys. Rev. A* **74**, 061401 (4 pages) (Rapid Communication) (2006).

K. FURUSAWA, T. OKINO, T. SHIMIZU, H. HASEGAWA, Y. NABEKAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Photoelectron Spectroscopy of Two-Photon Ionization of Rare-Gas Atoms by Multiple High Order Harmonics,” *Appl. Phys. B* **83**, 203 (9 pages) (2006).

Y. NABEKAWA, T. SHIMIZU, T. OKINO, K. FURUSAWA, H. HASEGAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Conclusive Evidence of an Attosecond Pulse Train Observed with the Mode-Resolved Autocorrelation Technique,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 083901 (4 pages) (2006).

Y. NABEKAWA, T. SHIMIZU, T. OKINO, K. FURUSAWA, H. HASEGAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Interferometric Autocorrelation of an Attosecond Pulse Train in the Single-Cycle Regime,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 153904 (4 pages) (2006).

B-4) 招待講演

Y. OHSHIMA, “Quantum-state manipulation of molecular motions,” Symposium on Recent Topics in Molecular Spectroscopy and Dynamics, Kyoto (Japan), March 2006.

Y. OHSHIMA, “Nonadiabatic rotational excitation by intense fs laser pulses,” Photo Molecular Science Forum, Okazaki (Japan), May 2006.

Y. OHSHIMA, “Quantum-state manipulation of molecular motions,” Sendai International Symposium on Molecular Cluster Spectroscopy, Sendai (Japan), May 2006.

大島康裕, 「クールな原子・分子の科学(ディスカッションリーダー)」分子科学研究会シンポジウム, 岡崎, 2006年6月.

大島康裕, 「高強度コヒーレント光による分子運動の量子制御」エクストリームフォトニクス研究会(第4回)蒲郡, 2006年11月.

長谷川宗良, 「短パルスレーザーによる非断熱回転分布移動: 励起過程の解明および状態分布制御」先端的レーザー分光の若手シンポジウム, 横浜, 2006年12月.

B-6) 受賞、表彰

大島康裕, 分子科学研究奨励森野基金 (1994).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会装置部会企画委員 (1995-1999).

日本化学会近畿支部幹事 (2001-2003).

日本化学会東海支部幹事 (2005-).

分子科学研究会委員 (2004-2006).

分子構造総合討論会運営委員 (2004-2006).

分子科学会運営委員 (2006-).

日本分光学会先端レーザー分光部会幹事 (2006-).

学会の組織委員

The East Asian Workshop on Chemical Reactions, Local Executive Committee (1999).

分子構造総合討論会実行委員 (2002-2003).

化学反応討論会実行委員 (2005-2006).

学会誌編集委員

日本化学会誌(化学と工業化学) 編集委員 (2001-2002).

その他

総研大アジア冬の学校実行委員 (2006-).

B-10)外部獲得資金

一般研究(B), 「溶媒とクラスター内エネルギー散逸過程の実時間領域測定」, 大島康裕 (1996年-1997年).

三菱油化学研究奨励基金, 「分子配置の量子波束制御と化学反応コントロール」, 大島康裕 (1998年).

基盤研究(B), 「微視的溶媒和による無輻射過程の制御機構の解明」, 大島康裕 (1998年-2000年).

日本証券奨学財団研究調査助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

旭硝子財団研究助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

日本原子力研究所黎明研究, 「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).

住友財団基礎科学研究助成, 「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).

基盤研究(B), 「孤立少数自由度系における構造相転移の実験的探索」, 大島康裕 (2002年-2004年).

光科学技術振興財団研究助成, 「コヒーレント光による分子運動の量子操作」, 大島康裕 (2003年-2004年).

特定領域研究(強光子場分子制御)(公募)「強光子場による分子配列・変形の分光学的キャラクタリゼーション」, 大島康裕 (2003年-2005年).

基盤研究(A), 「高輝度コヒーレント光によるコンフォメーションダイナミクスの観測と制御」, 大島康裕 (2006年-2009年).

三菱財団自然科学研究助成, 「量子準位分布制御を利用した分子間相互作用の精密決定」, 大島康裕 (2006年-2007年).

若手研究(B), 「気相分子の回転固有状態の波動関数イメージング」, 長谷川宗良 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

極短パルス光を用いるa), b)の研究については, 方法論の開発や原理検証はほぼ終了したと考えている。今後は, ターゲットとする運動状態のさらなる効率的な生成を目指して, 利用する光パルスの最適化を行う。そのために, フェムト秒レーザーシステムのより高出力・短パルス化, さらに, 波形整形技術の導入を進める予定である。その上での展開として, a)では, より多様な大振幅振動への適応を図り, 振動波束の制御から分子内異性化反応の誘起へと繋げる方向を模索したい。b)では, 様々な分子への非断熱回転分布移動の適用により, 回転量子数・方位量子数が特定の値に制限された(非等方な)分子集団を用いた, 光解離などの化学反応ダイナミクス研究を行う。c)に関しては, 利用するレーザー光源の開発が終了したので, 至急にクラスターの分光学的研究に着手する。それと平行して, 実験データを再現するモデルポテンシャルの構築を目指して, 国内外の理論研究者との共同研究の道を探る。