

位相制御したフェムト秒光パルスによる 多原子分子の配向分子選択イオン化

(産総研 計測フロンティア研究部門¹、さきがけ²) ○大村英樹^{1,2}、齋藤 直昭¹

【はじめに】

レーザーのコヒーレントな性質を利用することによって、物性制御や光化学反応制御の可能性を探索するコヒーレント制御または量子制御と呼ばれる研究が近年勢力的に行われている。我々はこれまでに基本波 (800nm) と第二高調波 (400nm) を重ね合わせ、その相対位相差を精密に制御したフェムト秒パルス (130fs, $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$) によって気体分子を励起した場合、イオン化された分子の光解離生成物は非常に強い位相依存性を示し、その振る舞いは (頭と尻尾を区別した) 配向分子から光解離生成物が検出されていると考えれば理解できることを報告してきた [1, 2]。気体分子の配向制御は、分光計測においてランダム配向による情報の平均化を除去できるため応用上非常に重要である。

これまでに、分子の配向方向と永久双極子との相関 [1, 2]、分子の配向方向と最外殻軌道形状 (HOMO 軌道) との相関 [3]、非対称な無極性分子 (1-ブロモ-2-クロロエタン) [4] を対象とした分子配向のコヒーレント制御の実験を行ってきた。その結果、位相制御光の非対称電場と分子の非対称な HOMO 軌道との相互作用によるトンネルイオン化によって引き起こされる配向分子選択効果として説明できることを報告してきた。

一般に、炭素の2重結合は大きく広がった π 軌道を持つため、それを含む分子の HOMO 軌道は π 軌道によって構成されることが多い。そこで今回は、炭素の2重結合を一つ持つアリルハライド分子 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を対象として分子配向のコヒーレント制御の実験を行い、配向分子選択イオン化と2重結合系の HOMO 軌道との相関を調べたので報告する。

【実験方法】

励起光には、フェムト秒レーザー (Ti:Sapphire laser, peak power : $10^{13} \sim 10^{14} \text{W/cm}^2$ 時間幅 : 130fs、繰り返し : 20Hz) の基本波 (800nm) とその第二高調波 (400nm) を用いた。第二高調波を非線形光学結晶によって発生させた後、Mach-Zehnder 干渉計にて励起光を基本波と第二高調波に分離する。第二高調波の光路に石英板 (厚さ : 3mm) を挿入することにより位相差を加え、基本波と第二高調波を再び重ね合わせる。

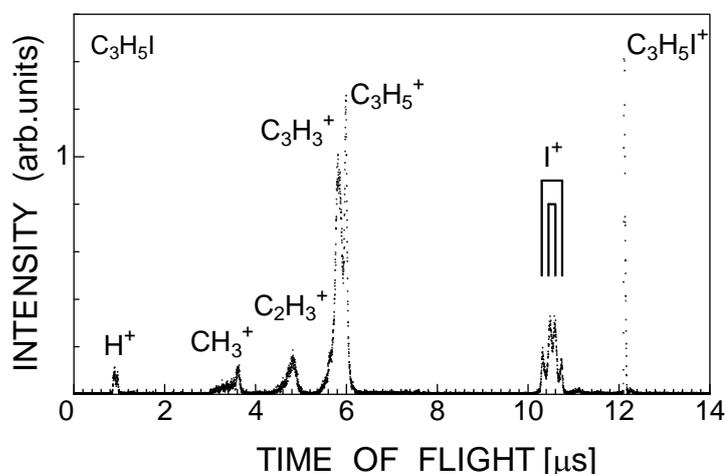


図1

石英板を回転させることによって基本波と第二高調波の位相差を 40 アト秒の精度で変化させた。これらのフェムト秒光パルス対を、He で希釈した試料分子の超音速分子線に照射して光イオン化を起し、その光解離生成物を運動量分解飛行時間型質量分析装置にて観測した。

【結果および考察】

基本波のみを照射した時に観測されるヨウ化アリル (C_3H_5I) の TOF スペクトルを図 1 に示す。フェムト秒光パルスによって引き起こされる解離性イオン化反応によって、親分子と様々な光解離生成物が観測される。(なお強度を上げると 2 価の親分子イオンとその光解離生成物イオンが観測されるため、2 価イオンが発生しないように励起強度を調節した)。光解離生成物である I^+ は光解離時における運動量分布を反映したピークの対 (forward peak, backward peak) として観測された。その他のフラグメントは運動量が小さいためピークの対としては観測されず、ブロードなピークとして観測された。

基本波と第二高調波を時間遅延ゼロで同時に照射し、その相対位相を変化させると、ヨウ化アリルの光解離生成物は位相に強く依存する振る舞いを示した。図 2 は光解離生成物の forward peak と backward peak の比 (I_f/I_b) を基本波と第二高調波との相対位相差の関数としてプロットしたものである。運動量が小さいためピークの対としては観測されず、ブロードなピークとして観測された光解離生成物に対し

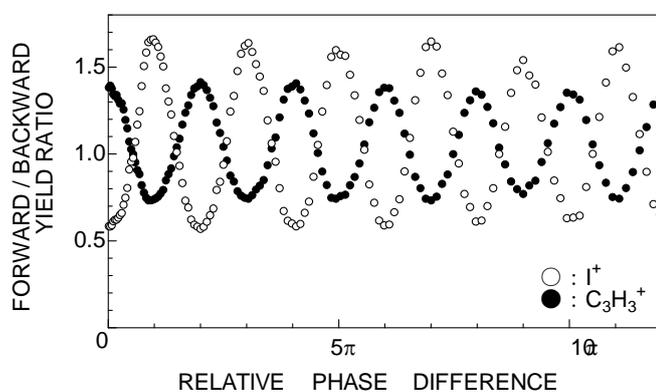


図2

ては、ピークに前半部分と後半部分の面積の比をプロットした。すべての光解離生成物は、明瞭な 2π の周期の振動が観測された。図 2 に示すように I^+ と $C_3H_3^+$ がお互いに逆位相であることから、配向したヨウ化アリル分子が検出されたといえる。

講演では、4 つアリルハライド分子 (C_3H_5X ; $X=F, Cl, Br, I$) を対象とした分子配向のコヒーレント制御の実験結果をもとに配向分子選択イオン化と 2 重結合系の HOMO 軌道との相関について考察する予定である。

- [1] H. Ohmura, T. Nakanaga and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **92**, 113002(2004).
- [2] H. Ohmura and T. Nakanaga, J. Chem. Phys. **120**, 5176(2004).
- [3] H. Ohmura, F. Ito, M. Tachiya, Phys. Rev. **A74**, 043410(2006)
- [4] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **96**, 173001(2006)