

位相制御光による分子操作技術を用いた 分子構造を解析できる質量分析装置の開発

(産総研 計測フロンティア研究部門)

大村英樹、齋藤 直昭

【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量子制御または位相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、その相対位相差を制御したフェムト秒パルス (130fs , $1 \times 10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$) によって気体分子を励起した場合、永久双極子を持つ分子は (頭と尻尾を区別した) 分子配向が誘起されることを報告して来た [1,2]。また、比較的強い位相制御光 (パルス幅: 130fs , 励起光強度: $10^{13} \sim 10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$) では、(頭と尻尾を区別した) 配向分子の選択イオン化が起こることなどを報告してきた [3]。

これらの位相制御光による分子配向操作技術の応用として、質量と分子構造を同時に決定できる配向分子質量分析装置の開発を行っている [4]。通常の質量分析では、気体分子の配向はランダムであるためその構造情報が平均化され分子構造に関する情報が失われてしまう。そこで、位相制御光を用いて気体分子を配向整列させる、または配向分子を選択的にイオン化して分子の立体構造の情報を保ったまま光解離を行えば、その光解離生成物の放出角度分布から質量だけでなく分子の構造決定まで行うことができる。今回は、構造の簡単な分子を対象として立体構造の非経験的決定を目指した質量分析技術の原理実証を試みた。

【実験方法】

励起光には、フェムト秒レーザー (Ti:Sapphire laser, peak power: $10^{13} \sim 10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ 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。第二高調波を発生させた後、励起光を Mach-Zehnder 干渉計にて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。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 20 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 で希釈した超音速分子線に照射して光イオン化を起こし、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。

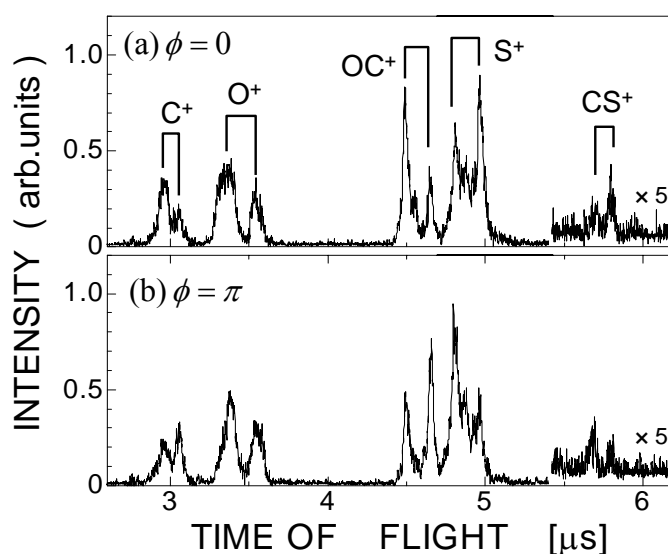
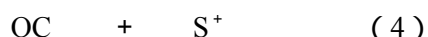
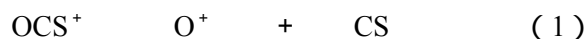


図1

【結果および考察】

基本波と2倍波を同時に照射した時に観測される硫化カルボニル(OCS)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、様々な光解離生成物が観測されるが、これらの生成物はフェムト秒光パルスによって1価の親分子イオンが生成し、以下の4つの解離経路



によって生成されたと考えられる。解離経路の分岐比に差があるため、信号強度に差があるがすべての光解離生成物のイオンが観測された。(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。)すべての光解離生成物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。

個々の光解離生成物に着目すると、図1(a)に見られるように相対位相差0では、 OC^+ はforward peakがbackward peakより大きく観測された。他方、 S^+ は OC^+ とは逆にbackward peakの方が大きく観測されていることがわかる。相対位相差を π にすると、それぞれのスペクトルの非対称性が反転して観測された。これは配向した分子がイオン化され、OCとSがお互いに逆方向に放出されている

ことを示唆している。その他の光解離生成物でも位相に強く依存する振る舞いが観測された。

図2は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。すべての光解離生成物において明瞭な2の周期の振動が観測される。さらに、 O^+ と CS^+ 、 OC^+ と S^+ がお互いに逆位相であることから、位相制御光によってOCS分子が配向整列、または配向分子を選択的にイオン化されたといえる。

講演では、それぞれの光解離生成物の相対位相差に対する振る舞いを分類することにより、分子構造に関する情報を得られることを示し、立体構造の非経験的決定を目指した質量分析技術開発の今後の展開について議論する予定である。

[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] 日本化学会第85回年会、2005年3月28日神奈川大学3G2-01.

[4] 大村英樹 配向分子質量分析装置 特願2004-157488.

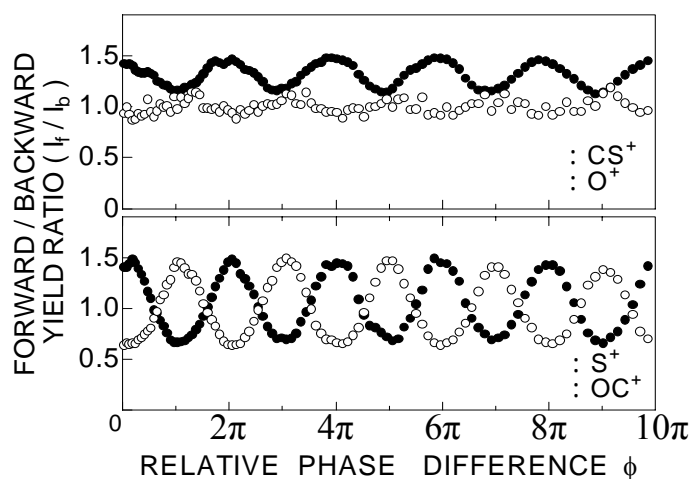


図2