

非断熱的に配列した 3 原子分子の構造変形の観測

(東大院理) 峰本紳一郎、金井恒人、酒井広文

【序】近年、配列、配向などの分子操作技術が進展してきたのに伴い、気相中の分子についても、レーザー光の偏光と分子軸とのなす角に依存するような現象を調べることができるようになってきた。例えば、時間依存偏光パルスによる多光子イオン化ダイナミクス [1] や分子からの高次高調波発生 [2]、あるいはイオン化確率の配列依存性 [3] などが挙げられる。一方、高強度レーザー場中の分子科学の研究で興味深い現象の一つに多原子分子の構造変形がある [4]。高強度レーザー電場下で分子のポテンシャル面は大きくゆがめられるが、そのゆがみ方は偏光の向きに強く依存するため、分子変形の程度も偏光の向きによって変化すると予想できる。今回、多原子分子の例として CO_2 分子に着目し、非断熱的に配列した CO_2 分子の屈曲の様子を調べた。

【実験】配列した試料分子を用いるため、ポンプ-プローブ法を用いた。Ti:sapphire レーザー (パルス幅 ~ 50 fs) の出力の一部 (ピーク強度 $1 \sim 7 \times 10^{13}$ W/cm²) をポンプ(配列)光とし、一定時間後、プローブ光 ($1 \sim 8 \times 10^{14}$ W/cm²) を照射した。多光子イオン化によって生成されたフラグメントイオンは velocity map 型イオン画像化法によってその運動エネルギーと角度分布を測定した。

【結果と考察】まず、 CO_2 分子の配列度 $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$ (θ_{2D} はポンプ光の偏光方向と分子軸のなす角を検出器平面に射影したもの) を調べるため、 CO_2^{2+} から生成される CO^+ イオンの角度分布を測定した。図 1 にその遅延時間 τ 依存性を示す。配列度は 10.5 ps ごとに大きく変化している。これは中性 CO_2 分子の回転周期 (42.7 ps) の 1/4 に相当し、プローブ光照射前には分子は変形していない、すなわち直線のままであることを示している。

続いて、遅延時間 τ を 20.9 ps にし、このときの C^+ イオンの運動エネルギー分布を測定した。以下述べるように、分子軸と垂直方向に出てくる C^+ イオンの運動エネルギーは分子変形(屈曲)の様子を反映している。

図 2(a)に、(解離直前の)分子の a 軸と屈曲角 σ との関係を示す。ここでは、 CO_2^{3+} からの解離 ($\rightarrow \text{C}^+ + 2\text{O}^+$) のみを考える。また、分子の a 軸の向き

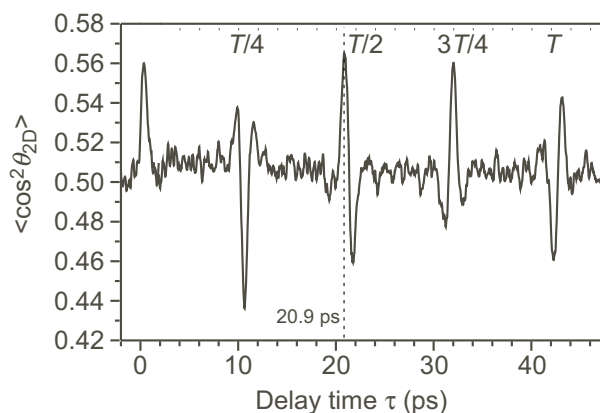


図 1: 偏光方向への配列度 $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$ のポンプ-プローブ遅延時間 τ 依存性。 CO_2 分子の回転周期 T は 42.7 ps である。

はプローブ光の照射によって変化していないと仮定する。このとき、C原子は分子の中心に位置するため、C⁺イオンの運動エネルギーは屈曲の度合 σ を反映したものとなる。特に、2つのO⁺イオンがほぼ同じ運動エネルギーを持つとき、C⁺イオンはa軸と垂直方向に放出され、運動量保存から屈曲角 σ は

$$\sin \sigma = \frac{m_{C^+}}{2m_{O^+}} \cdot \frac{v_{C^+}}{v_{O^+}} \quad (1)$$

と表される。ここで、 m_x と v_x (x は O⁺ と C⁺)はそれぞれフラグメントイオンの質量と速度である。 v_{O^+} としては、CO₂³⁺から生成したO⁺の測定値の平均を用いた。

図2にポンプ光の偏光方向から垂直方向(90°±15°)に放出されたC⁺イオンの運動エネルギー分布を示す。プローブ光の偏光がポンプ光に平行な時[図2(a)]、運動エネルギーは最大約6 eVに達している。このとき、(1)式から最大屈曲角 σ は24°と推定される。一方、ポンプ光とプローブ光の偏光が直交している時[図2(b)]、運動エネルギーは最大4.3 eV程度であり、最大屈曲角 σ も17°程度と平行なときより大分小さい。

偏光方向に依存する屈曲角の違いは、近赤外高強度レーザー電場による励起状態のポテンシャル変形の様子が偏光方向に強く依存することを示唆している。SatoらはCO₂分子が最も屈曲しやすいのは2価の分子イオンCO₂²⁺であることを理論的に指摘している[5]。特に低エネルギーの励起状態上では、核間距離が平衡核間距離より長いところで屈曲方向のポテンシャルが浅くなり、屈曲運動が誘起される。分子のa軸と偏光方向が平行なときには、レーザー電場によってポテンシャルがゆがみ、核間距離が長くなりやすいのに対し、偏光方向が直交している時にはそのゆがみが小さく、核間距離も大きく変わらないため、屈曲運動も抑制されていると推察される。分子の屈曲運動は、励起状態ポテンシャル表面のダイナミクスを顕著に反映するものであるが、今回配列した分子試料を用いることにより、そのダイナミクスの偏光方向依存性を初めて明らかにすることができた。

[1] T. Suzuki, S. Minemoto, T. Kanai, and H. Sakai, Phys. Rev. Lett. **92**, 133005 (2004).

[2] T. Kanai, S. Minemoto, and H. Sakai, Nature **435**, 470 (2005).

[3] I. V. Litvinyuk *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 233003 (2003).

[4] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, Phys. Rev. Lett. **83**, 1127 (1999).

[5] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, J. Am. Chem. Soc. **125**, 8019 (2003).

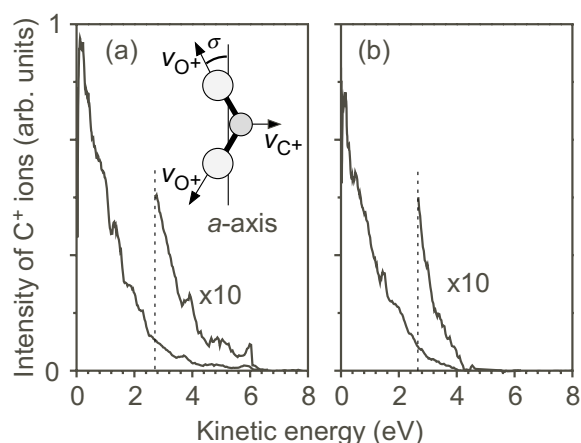


図2: ポンプ光の偏光方向から垂直方向に放出されたC⁺イオンの運動エネルギー分布。遅延時間は20.9 psである。プローブ光の偏光はポンプ光に(a)平行、および(b)垂直である。分子のa軸と屈曲角 σ の関係を(a)に示す。