

位相制御レーザーパルスを用いた 無極性非対称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 , $1 \times 10^{12}\text{W}/\text{cm}^2$)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。これまでに検出された分子の配向方向と永久双極子[1,2]や分子の最外殻軌道形状[3]との相関について調べてきた。しかしながら、検出された配向分子は動的に配向したもののなか配向分子だけが選択的にイオン化されたものなのか、議論の余地が残されていた。

今回は、非対称な無極性分子(1-ブロモ-2-クロロエタン)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の効果だけを強制的に観測することに成功したのでその結果について報告する[4]。

【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。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。

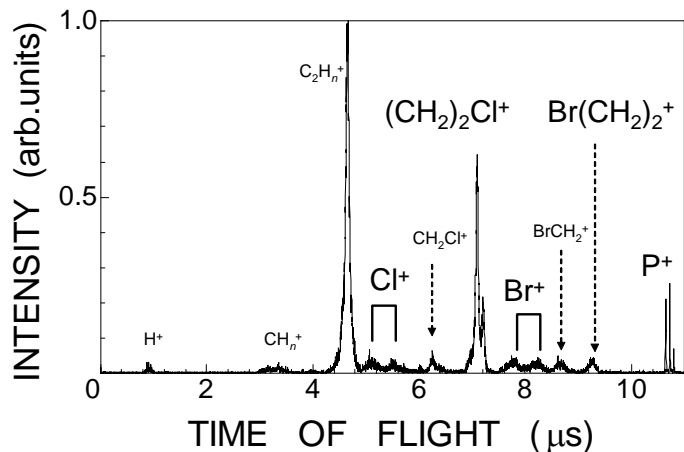
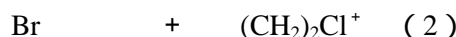


図1

【結果および考察】

基本波のみを照射した時に観測される 1-ブロモ-2-クロロエタン (BCE) 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、主に以下の 4 つの解離経路



によって生成されたと考えられる (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)。Br⁺と Cl⁺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。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。上記の反応経路からさらに解離したことによるフラグメントも観測された。

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、BCE 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 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は、明瞭な 2 の周期の振動が観測された。Br⁺と(CH₂)₂Cl⁺、Cl⁺とBr(CH₂)₂⁺がお互いに逆位相であり、さらに Br⁺と Cl⁺がお互いに逆位相であることから、位相制御光

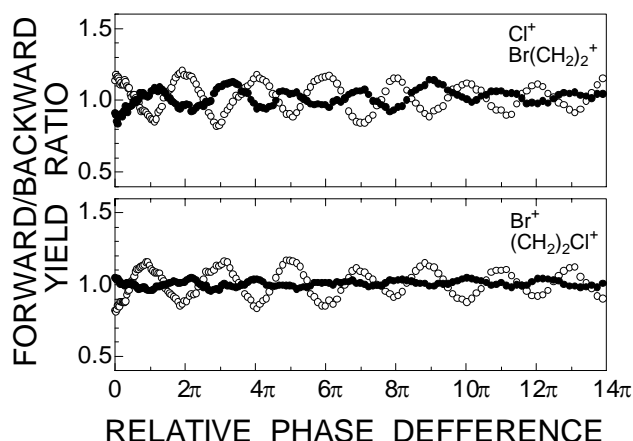


図2

によって配向した BCE 分子が検出されたといえる。BCE 分子はほとんど無極性であることから永久双極子によって動的に配向する可能性がないため、観測された実験結果はランダムな分子集団の中で配向分子だけが選択的にイオン化されたと結論できる。

講演では、位相制御光による配向分子選択イオン化は分子の最外殻軌道形状により説明できることを示す予定である。

[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] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, Phys. Rev. Lett. **96**, 173001(2006)