位相制御レーザーパルスによる配向分子選択イオン化

大 村 英 樹^{*1}

Selective Ionization of Oriented Molecules by Phase-controlled Laser Fields

Hideki OHMURA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8565, Japan

(Received June 30, 2010, Accepted August 7, 2010)

Intense (10^{12} – 10^{13} W/cm²) phase-controlled laser fields consisting of a fundamental light and a second-harmonic light induce the directionally asymmetric tunneling ionization and the resultant selective ionization of oriented molecules. It is demonstrated that selective ionization of oriented molecules induced by phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields reflects the geometric structure of the highest occupied molecular orbital. This method was robust, being free of both laser wavelength and pulse-duration constraints, and thus can be applied to a wide range of molecules.

1. はじめに

気体や液体の物性計測において、分子はランダムな速度、配向で飛び回っているため、測定結果は速度分布や配向分布の影響を伴うことは避けられない。分子の運動状態（並進、振動、回転）を単一化できれば解析可能な情報量は飛躍的に増え、高度な計測が可能となる。反応制御や物質合成についても状況は類似しており、現行プロセスの低収率、低選択性の原因は分子の運動状態の分布によるところが大きい。分子の運動状態の単一化操作は、状態選択型のプロセス技術を用いた機能性材料の創生にとってのキーテクノロジーとなる。

超音速分子線は、断熱膨張により並進エネルギーが単一化しており、気相反応、固体表面反応の研究ツールとして広く利用されてきた。最近では、電場、磁場、レーザー光、分子衝突効果等を利用することにより、並進エネルギーのみならず、分子の配向方向も単一化した配向分子線の発生とそれを用いた化学反応の研究が精力的に進められてきた¹⁻⁴⁾。反応機構、反応速度、反応分岐比は、化学種のどの部分が互いに接して化学結合を形成するかという分子配向依存性に基づく「立体効果」に大きく依存し、それらを研究する分野は立体化学とよばれている。配向分子線の発生技術が進展したことにより、化学反応の多様性を量子力学的な精密さで解明する道が開けた。超音速分子線を外場と相互作用させることによって、いくつかの配向分子線発生法が進展している。(1)分子と六極不均一電場との相互作用の利用^{1,2)}：不均一電場によるシュタルク効果によって引き起こされる回転量子状態の分裂とその選別に基いており、高い配向度状態の定常的な実現が可能である。適用可能な分子が対称コマ分子に限定される等の制約がある。(2)強い静電場と分子との相互作用の利用：強い静電場中で分子が振り子運動することを利用したもので、原理的には、回転温度の低い極性分子に広く適用可能で定常的な配向状態の実現が可能である。配向状態は分子線の回転温度に敏感であり、実際に得られる配向度が低く測定される立体効果は僅かであることが多い。(3)強いレーザー場と分子との相互作用を利用⁴⁾：分子の分極と非共鳴の高強度

レーザー光による光電場との相互作用によって分子にトルクがかかり、分子がレーザーの偏光方向に配向するというものである。分子の回転周期とレーザーの時間幅との大小関係で分子配向の物理的状況が異なる。分子の回転周期に比べてレーザーの時間幅が十分に長い場合、分子配向はレーザーパルスの包絡線に追従してゆっくり断熱的に発展していく（断熱分子配向）。分子の回転周期にくらべてレーザーの時間幅が十分短い場合、回転波束が形成され、レーザーパルスの通過後、回転周期の整数倍または分数倍の時刻で分子が配向する（非断熱分子配向）。レーザーの集光された極微小領域においてパルスの時間幅程度の極短時間しか配向を保持できないため、超高速光化学反応過程や軟 X 線アト秒パルスや高調波発生において利用されているが、衝突をとまなう立体効果の研究への適応は限られている。

気相分子の分子配向に関する一般論として、分子を担持してその配向を揃えるという方法が取れない気相分子集団に対して、高い配向度でしかもその配向状態を非接触で定常的に保持することは、原理的、技術的に極めて困難である。さらに立体化学の分野において、単純な系での量子力学に基づく精密実験と同様に重要な対象は、酵素などの生体分子の立体効果に代表される 3 次元的な分子配向に関する立体効果であろう。ある程度大きな分子の化学反応の多様性を解明するためには、異方性のある分子を対象とした 3 次元のかつ配向度の高い配向分子線が必要となる。しかしながら 3 次元的な分子配向は、配向制御が容易な分子軸に加え、制御が困難な分子軸も対象となるため、それぞれ単一の配向分子線発生法では配向度の高い 3 次元分子配向は原理的、技術的に非常に困難である場合が多い。したがって、新しい原理に基づく汎用性のある配向制御法、または原理の異なる配向分子線発生技術の組み合わせによる配向度の高い 3 次元分子配向制御技術が期待される。

最近、筆者はレーザー光の基本波と第二高調波から構成される強い (10^{12} – 10^{13} W/cm²) 位相制御レーザーパルスによる気体分子の（頭と尻尾を区別した）配向分子選択イオン化に成功した⁵⁻¹²⁾。通常のレーザー光では困難であった頭と尻尾を区別した分子操作が位相制御レーザーパルスを用いることによって可能となり、配向分子の向きを基本波と第二高

^{*1} 産業技術総合研究所（〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1）

調波の相対位相差によって反転できることを明らかにした。あとで説明するように分子の最外殻軌道 (HOMO) と位相制御レーザーパルスの異方的光電場との高次非線形相互作用によって引き起こされる異方性光トンネルイオン化に基づく光による空間領域での波動関数選択による分子操作である。いくつかの制約はあるが新しい原理に基づく分子操作技術であるため、従来の配向分子線発生技術と組み合わせることが可能である。本稿では、位相制御レーザーパルスの特徴、異方性光トンネルイオン化と配向分子選択効果、実験方法と実験結果について述べる。

2. $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる異方性トンネルイオン化と配向分子選択効果

レーザー光の基本波 (周波数: ω) と第二高調波 (周波数: 2ω) を重ね合わせて、その相対位相差 ϕ を精密に制御した位相制御レーザー光 $E(t)$ (以下 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光) $E(t) = E_1 \cos(\omega t) + E_2 \cos(2\omega t + \phi)$ を考える。ここで E_1, E_2 はそれぞれ基本波と第二高調波の光電場振幅である。Fig. 1(a) に示すように相対位相差 ϕ がゼロまたは π の場合、その光電場波形は正負の振幅が異なるために非対称な形状となる。 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は正負を区別できない通常の光電場とは異なり静電場的な方向性が生じる。この非対称性は、位相差をゼロから π に変えると反転する。このように $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザー光は非対称光電場で特徴付けられ、従来の光とは本質的に異なる性質を示す。

原子や分子が強いレーザー光によって励起された場合、イオン化ポテンシャルよりも十分小さい光子エネルギーでも非共鳴イオン化される。レーザー強度を I , イオン化ポテンシャルを I_p , レーザー波長を λ , 光速を c とすると, Keldysh パラメータ $\gamma = 2\pi c / \lambda (2I_p / I)^{1/2}$ によってイオン化過程は 2 つの領域に分類される¹³⁾。 $\gamma > 1$ の領域では光学遷移の概念が有効であり、イオン化過程は分子が複数の光子を吸収する多光子イオン化によって記述できる。さらにレーザー強度が大きくなり $\gamma < 1$ の領域になると、光学遷移の描像よりは光電場によって駆動される電子や分極といった古典力学的な描像の方が物理現象を理解しやすくなる。このレーザー強度領域では原子や分子はトンネルイオン化することが知られている。束縛電子のポテンシャルが光電場で歪むことによってその障壁が下がり、電子がポテンシャル障壁をトンネルすることによりイオン化する。分子のトンネルイオン化を記述する分子 Ammosov-Delone-Krainov (ADK) モデルによると、分子の最外殻軌道 (HOMO) から電子が引き抜かれイオン化が起こるが、波動関数の空間的に広がったところから電場に沿って電子が引き抜かれる確率が高くなる¹⁴⁻¹⁶⁾。その結果、イオン化確率において分子と光電場との角度依存性が生じるため、光解離生成物の放出角度分布は HOMO の空間形状を反映したものになることが理論的に示されており^{14,15)}、実験でも実際に観測されている¹⁶⁾。例えば、 σ 軌道の HOMO をもつ窒素分子では HOMO の形状を反映したダンベル型の放出角度分布が、 π 軌道の HOMO を持つ酸素分子では HOMO の空間形状を反映したバタフライ型の放出角度

Fig. 1 (a) Waveforms of phase-controlled two-color $\omega + 2\omega$ laser fields at relative phase differences (1) $\phi=0$ and (2) $\phi=\pi$. (b) Molecular structure and isocontour of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of (left) CH_3X ($X=F, Cl, Br, I$) and (right) C_3H_5X ($X=F, Cl, Br, I$) as determined by *ab initio* calculations using the Gaussian 03W software package (method: MP2; basis sets: 6-31++G(2df, p) for CH_3F , CH_3Cl , C_3H_5F , C_3H_5Cl and LanL2DZ augmented by polarization functions and diffuse functions for CH_3Br , CH_3I , C_3H_5Br , C_3H_5I). The shadings indicate the signs of the wave functions.

分布が観測されている¹⁶⁾。

Fig. 1(b) に示されるハロゲン化メチル (CH_3X ; $X=F, Cl, Br, I$) やハロゲン化アリル (C_3H_5X ; $X=F, Cl, Br, I$) のような非対称な HOMO と $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場が高次非線形相互作用を起こすと、非対称な波動関数において空間的に広がった方から非対称光電場の最大方向に異方的なトンネルイオン化が起こる確率が高くなるため、ランダム配向の気体分子集団の中から (頭と尻尾を区別した) 配向分子だけが選択的にイオン化される。最近、高強度レーザーによる光トンネルイオン化の時間領域での精密な実験が行われ、トンネルイオン化は光の 1 周期の中で光電場の最大付近のアト秒領域で電子が引き抜かれていることが報告されている^{17,18)}。非対称電場をもつ位相制御レーザーパルスを用いることによって、光トンネルイオン化の特徴であるアト秒時間領域での現象が空間異方性を伴って発現する。異方性光トンネルイオン化による配向分子選択効果は、ある意味で時間、空間領域での分子制御の結果であると言える。

3. 実験方法

実験装置については、詳細は文献 [11] に譲りここでは簡単に紹介するにとどめる。実験装置は、(1)光源、(2)マッハーツェンダー干渉計、(3)質量分析用真空チェンバーから構成される。光源は再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spectra-Physics, Hurricane, 波長; 800 nm, 強度; 10^{14} W/cm², パルス幅; 130 fs) を使用した。その出力の一部を非線形光学結晶 (BBO) で第 2 高調波に変換したあと、基本波と第二高調波の相対位相差 ϕ はマッハーツェンダー干渉計で制御される (位相精度; 0.05π , 時間精度; 20 アト秒)。

マッハーツェンダー干渉計は、振動を遮断するために防振台の上に設置されている。また大気揺らぎを抑制するため容器の中に設置されている。マッハーツェンダー干渉計にて、基本波と第二高調波が分離されそれぞれ別の経路を通り、第二高調波の経路には相対位相差 ϕ を制御するための位相板が挿入されている。位相板を回転させ入射角を変化させることにより相対位相差 ϕ を精密に制御することができる。その後、基本波と第二高調波は再び重ね合わせられる。その際、基本波と第二高調波は空間的に精密に重ね合わせることが要求されるが、基本波と第二高調波は干渉縞を形成しないのでそのままでは空間的な重なりを評価することができない。そこで、評価用の第二の非線形光学結晶をマッハーツェンダー干渉計の後に挿入し、基本波の第二高調波を発生させる。第一の非線形光学結晶で発生させた第二高調波と第二の非線形光学結晶で発生させた第二高調波の干渉縞を観察することにより、空間的な重なりを評価することができる (測定時には評価用の第二の非線形光学結晶は取り除かれる)。He ガスで希釈した気体試料は、超音速分子線として質量分析用真空チェンバーに導入され、位相制御された光パルスが照射される。

気体分子の分子配向の観測には、解離性イオン化反応を利用する。光強度が $10^{12} \sim 10^{13}$ W/cm² 程度に達すると、分子は非共鳴で光イオン化し解離生成物イオンを生成する解離性イオン化反応を起こす。生じた光解離生成物イオンを飛行時間型質量分析装置にて検出する。解離性イオン化反応が分子の回転周期よりも十分短い時間で起こる場合、ある結合が切断されて分子が 2 つの部分に分離して (2 体解離) 生じた光解離生成物イオンは結合軸に沿って放出されるため、光解離時の分子の配向方向と相関がある。通常の気体分子はランダム配向であるので、その光解離生成物の放出方向もランダムである。しかし特定の配向方向の分子だけが光解離した場合、光解離生成物の放出角度分布は、配向方向を反映した特徴的なものとなる。二原子分子の配向方向を Fig. 2(a) に示されるようにイオン検出器の方向にとった場合、光解離生成物は飛行時間 (time of flight; TOF) の関数としてプロットすると (TOF スペクトル)、イオン検出器に直接向かう成分 (前方放出成分; I_f) とイオン検出器から一度遠ざかった後、引き出し電極によってイオン検出器に導かれる成分 (後方放出成分; I_b) のピークの対として観測される。分子の頭と尻尾を区別しない分子軸だけの整列の場合 (分子整列)、 I_f と I_b は等しくなるが頭と尻尾を区別した分子配向の場合、 I_f と

(a)

(b)

Fig. 2 (a) Schematic of the detection of the oriented molecular ions. We define the relative phase difference as $\phi = 0$ when the electric field maxima point toward the detector (forward direction) and as $\phi = \pi$ when the electric field maxima point away from the detector (backward direction). (b) TOF spectra of the singly-charged ions produced by dissociative ionization of CH_3F molecules irradiated with phase-controlled $\omega + 2\omega$ laser fields at the relative phase difference (1) $\phi = 0$ and (2) $\phi = \pi$. The solid lines indicate pairs of forward and backward peak.

I_b が異なりピーク対は非対称な形状となる。このピーク対の非対称性から、気体分子の配向状態を計測することができる^{*1}。

Fig. 2(b) はフッ化メチルに $(\omega + 2\omega)$ 位相制御フェムト秒光パルスを照射した時の TOF スペクトルである⁸⁾。光解離生成物イオンであるフッ素イオンとメチルイオンが観測される。両者は I_f と I_b の対として観測され、ピークの間隔は光解離時の運動エネルギーを反映している。基本波と第二高調波との相対位相差 $\phi = 0$ の場合、フッ素イオンでは I_f が、メチルイオンでは I_b が大きく観測される。一方、相対位相

^{*1} ここで報告する実験結果は、2 価の親分子および 2 価のフラグメントが観測されるレーザー強度近傍かそれより少し低い強度 ($10^{12} \sim 10^{13}$ W/cm²) で実験を行った。最近、精力的に行われている高強度極短パルスレーザーによる解離性イオン化反応の研究によると、分子がイオン化した後、分子イオンは強いレーザー電場にさらされることにより非断熱解離が誘起され、分子の回転周期より十分短い光パルスの時間幅内で解離することが指摘されている^{19,20)}。したがって、イオン化から解離おこるまでのダイナミクスが観測データに影響を与える影響は小さいと考えられる。またクーロン爆発の光解離生成物への寄与も小さいと思われる。

差 $\phi = \pi$ の場合, それぞれのイオンにおいて, I_f と I_b の大小関係が完全に逆転していることわかる. この実験結果は, 頭と尻尾を区別して配向したフッ化メチル分子がイオン化, 検出されており, 位相制御レーザーパルスの相対位相差を 0 から π にすることによって検出された分子の配向方向が反転することを示している.

4. 実験結果と考察

4.1 ハロゲン化メチル (CH_3X ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

強い $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスによる非共鳴イオン化によって引き起こされる配向分子選択効果について系統的に調べるため, 波動関数が系統的に変化する分子系 (ハロゲン化メチルとハロゲン化アリル) を用いた実験を行った⁸⁾.

四つのハロゲン化メチル (CH_3X ; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は Fig. 1(b) 左列に示されるように π 型の HOMO を持つ⁸⁾. ハロゲン原子のイオン化ポテンシャル (F ; 17.42 eV, Cl ; 12.97 eV, Br ; 11.81 eV, I ; 10.45 eV) を反映して, CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl ではハロゲン側の波動関数の振幅が大きく, CH_3F のみメチル基側の波動関数の振幅が大きくなる (ちなみに CH_3 のイオン化ポテンシャルは 9.843 eV). Fig. 1(b) に示されるようにこの分子系は CH_3I から CH_3F へ HOMO の非対称性が系統的に移り変わるという特徴を持つ. 一方, 永久双極子はハロゲン原子からメチル基に向いており, おおよそ同じ大きさを示す (CH_3F ; 1.858D, CH_3Cl ; 1.896D, CH_3Br ; 1.820D, CH_3I ; 1.641D). CH_3X 分子に単色のフェムト秒光パルス

(130 fs, 800 nm, 10^{12} – 10^{13} W/cm²) を照射した時の TOF スペクトルを Fig. 3(a) に示す. TOF スペクトルには解離性イオン化反応によって, 主にハロゲンイオン, メチルイオン, 親分子イオンが観測される. CH_3X 分子に $(\omega + 2\omega)$ 位相制御フェムト秒光パルスを照射すると光解離生成物イオンの前方成分と後方放出成分に非対称性が観測された. Fig. 1(a) で示したように位相制御レーザーパルスの相対位相を変化させると, 光電場の非対称性が 0 と π で反転し, その振る舞いが 2π の周期で繰り返される. 位相制御レーザーパルスの光電場の非対称と相関のある配向分子がイオン化されたならば, 光解離生成物イオンはその配向方向を反映して, 放出方向が 0 と π で反転し, その振る舞いが 2π の周期で繰り返されることが期待される. また 2 体解離においてある結合に関する光解離生成物の対は, その結合に沿ってそれぞれ逆方向に放出されることを反映して, 放出方向がお互いに逆位相の振る舞いをするのが期待される. Fig. 3(b) はそれぞれの光解離生成物の I_f/I_b を相対位相差 ϕ の関数としてプロットしたものである. 解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示し, ハロゲンイオンとメチルイオンがお互いに逆位相の関係にあることがわかった. この実験結果は, 4 つの CH_3X 分子で配向分子が検出され, 相対位相差を 0 から π にすることによって検出された分子の配向方向が反転することを示している⁸⁾.

さらに, これらの分子の配向方向を決めるために, 混合気体による測定を行った. CH_3I を基準とした混合気体の測定を行い, 4 つ分子の位相関係を確定する実験を行った. その

Fig. 3 (a) TOF mass spectra of ions generated by dissociative ionization of (1) CH_3F , (2) CH_3Cl , (3) CH_3Br , and (4) CH_3I irradiated with single frequency laser pulses (800 nm, 130 fs, 10^{12} – 10^{13} W/cm²). The solid lines indicate the pairs of forward and backward peaks. (b) Forward/backward yield ratio (I_f/I_b) as a function of relative phase difference ϕ : (open circles) halogen ion; (closed circles) CH_3^+ cation.

結果, CH_3F のフッ素イオンは $\cos$ 型, CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I のハロゲンイオンは, マイナス $\cos$ 型の振る舞いをする事がわかった (Fig. 3 (b) の白丸). この実験結果は, 4 つの CH_3X 分子の中で CH_3F のみ逆向きの配向方向の分子が検出されていることを意味している. したがって, 検出された配向分子の向きは HOMO の非対称性に相関があることを示しており, 配向分子検出のメカニズムは, $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化が主要な効果であると結論づけられる⁸⁾. このように $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスは波動関数のレベルで分子の頭と尻尾を識別することが可能である.

ここでひとつ注意したいのは, 分子のトンネルイオン化を記述する分子 ADK モデルによると, 光解離生成物の放出角度分布は HOMO の空間形状を反映したものになるため¹³⁾, ハロゲン化メチルの系のように HOMO が π 軌道の場合, その空間形状を反映したバタフライ型の放出角度分布が予想されることである. 実際に酸素分子でバタフライ型の光解離生成物の放出角度分布が 8 フェムト秒の極短光パルスを使用することによって観測されている¹⁶⁾. さらに 35 フェムト秒以上の時間幅の光パルスでは, 強い光電場とそれによって誘起された分子分極との相互作用によって生じた動的な整列 (分子の頭と尻尾を区別しない分子軸だけの整列) 効果によって, HOMO の空間形状を反映した光解離生成物放出角度分布から分子軸に偏った光解離生成物放出角度分布へ移り変わることが報告されている¹⁶⁾. 今回の筆者の行った実験

は, 光解離生成物の前方放出成分と後方放出成分しか区別していないため放出角度分布に関する情報は得られないが, 使用したフェムト秒パルスは 130 fs であることから動的な分子整列効果も含んでいると考えられる. したがって, 本研究で得られた結果は, ランダム配向の気体分子における配向分子選択イオン化というよりは, レーザー電場により動的に整列した気体分子における配向分子選択イオン化である可能性が高い.

4.2 ハロゲン化アリル ($\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

四つのハロゲン化アリル ($\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は Fig. 1 (b) 右列に示されるように, 炭素の 2 重結合を一つもち, HOMO は 2 重結合の周辺で波動関数の振幅が大きい. ハロゲン化メチル分子と同様に, ハロゲン原子のイオン化ポテンシャルを反映して $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$ から $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ に移り変わるにつれて, ハロゲン原子の波動関数振幅が系統的に大きくなる. ハロゲン化アリルは, 2 重結合の部位とハロゲン原子で波動関数の相対振幅が競合して系統的に変化する興味深い分子系である. $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 分子に単色のフェムト秒光パルス (130 fs, 800 nm, 10^{12} – 10^{13} W/cm²) を照射した時の TOF スペクトルを Fig. 4 (a) に示す. 解離性イオン化反応によって, TOF スペクトルにはハロゲン化メチルと比較して様々な解離生成物イオンと親分子イオンが観測される. $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 分子に $(\omega + 2\omega)$ 位相制御フェムト秒光パルスを照射すると C_3H_5^+ を除く光解離生成物イオンの前方成分と後方放出成分に非対称性が観測された. Fig. 4 (b) は光解離生成物の I_f/I_b を相対位

Fig. 4 (a) TOF mass spectra of ions generated by dissociative ionization of (1) $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$, (2) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, (3) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, and (4) $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ irradiated with single frequency laser pulses (800 nm, 130 fs, 10^{12} – 10^{13} W/cm²). The solid lines indicate the pairs of forward and backward peaks. (b) Forward/backward yield ratio (I_f/I_b) as a function of relative phase difference ϕ : (open circles) halogen ion; (closed circles) C_3H_5^+ cation.

相差 ϕ の関数としてプロットしたものである。解離生成物イオンは明瞭な 2π の振動を示しハロゲンイオンと C_3H_3 イオンがお互いに逆位相の関係にあることから、4つの $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 分子で配向分子が検出されることがわかった⁹⁾。ハロゲン原子の結合の相手である C_3H_3^+ に位相依存性が観測されなかった理由は以下のように推論できる。最近の高強度極短パルスレーザーによる解離性イオン化反応の研究によると、分子がイオン化した後、分子イオンは強いレーザー電場にさらされることにより非断熱解離が誘起され、分子の回転周期より十分短い光パルスの時間幅内でイオン化時の配向方向を保存したまま解離し、解離生成物イオンは配向方向に放出される^{19,20)}。 C_3H_3^+ の I_f/I_b が位相に依存することから、イオン生成時に光パルスの時間幅内でハロゲン-炭素間の結合切断に加え、水素が2個取れる反応も促進されるようである。観測された C_3H_3^+ は、光パルス通過後に親分子イオンがイオン化時の配向方向を保存していない時間領域で生成したものか、試料ガス中に C_3H_5 ラジカルとして存在していたものがイオン化されたものと考えられる。

さらに、これらの分子の配向方向を決めるために、ハロゲン化メチルと同様に、混合気体による測定を行った。 $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ を基準とした混合気体の測定を行い、4つ分子の位相関係を確定する実験を行った。その結果、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$ のフッ素イオンは $\cos$ 型、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ の塩素イオンは、微弱な位相依存性であるがマイナス $\cos$ 型、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ のハロゲンイオンもマイナス $\cos$ 型の振る舞いをするということがわかった (Fig. 4(b) の白丸)。この実験結果は、4つの $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ 分子の中で $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$ のみ逆向きの配向方向の分子が検出されていることを意味している。したがって、ハロゲン化メチル分子と同様、検出された配向分子の向きは波動関数の非対称性にある程度相関があることを示しており、配向分子検出のメカニズムは、 $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの異方的光トンネルイオン化に基づく配向分子選択イオン化が主要な効果であることが示唆される。ハロゲン化アリル分子のような対称性の低い分子でも配向分子選択イオン化が可能であるということが実験的に示すことができたが、対称性が低いため異方性トンネルイオン化による配向分子選択イオン化の予測はそれほど単純ではなく、今後、理論計算との比較が必要である^{14,15)}。

5. ま と め

基本波と第二高調波を重ね合わせその相対位相を精密に制御した強い位相制御レーザーパルスによる気体分子の配向分子選択イオン化について述べた。この手法は非対称な波動関数と $(\omega + 2\omega)$ 位相制御レーザーパルスの非対称光電場との相互作用によって引き起こされる異方性光トンネルイオン化に基づく空間領域での分子操作技術であることが明らかとなった。その特徴は以下のとおりである。(1)通常のレーザー光では困難であった分子の頭と尻尾を区別した分子操作が位相制御レーザーパルスによって可能であり、配向分子の向きを相対位相差 ϕ の符号 ($0, \pi$) によって反転させることができる。光電場の非対称性という位相制御レーザーパルスの持つ新しい光の本質に基づく分子操作技術である。(2)共鳴遷移を必要としないため光の波長を変える必要がなく分子の種類

に依存しない。(3)分子の極性や大きさの制約を受けない適応範囲の広い汎用的な手法となる可能性がある。(4)分子の回転温度にそれほど敏感でなく、回転温度の高い分子線に対して、高い配向選択率が実現できる。

配向分子線の生成およびその応用という観点からは、配向分子選択イオン化は以下の点で不十分である。(1)外場のない状態での中性の配向分子線を供給する手法ではない。(2)配向分子選択イオン化はランダム配向の気体分子の一部をイオン化して制御しているに過ぎず、また強い位相制御レーザーパルスでイオン化した分子は壊れることがある。したがって立体化学等への適応場面は制限を受ける。

一方、配向分子選択イオン化は分子と六極不均一電場との相互作用を利用した配向分子線発生法やレーザー電場による断熱および非断熱分子配向制御とはメカニズムが異なるため、これらと組み合わせれば、3次元の分子配向操作技術へ展開できることが期待される。例えば、六極不均一電場や強いレーザー電場によって生成した配向分子線に対して、配向方向とは異なる方向で位相制御レーザーパルスによる配向分子選択イオン化を行えば、配向度の高い3次元の配向分子選択イオン化が実現できる可能性があるため、実効的に3次元の配向依存性に基づく立体効果を計測することのできる手法への展開が期待される。

〔文 献〕

- 1) H. Ohoyama: BUTSURI, **62** (2007) 360.
- 2) M. Okada: BUTSURI, **63** (2008) 205.
- 3) Y. Yamauchi, M. Kurahashi and T. Suzuki: OYO BUTURI, **71** (2005) 1346.
- 4) H. Sakai: BUTSURI, **64** (2009) 544.
- 5) H. Ohmura, T. Nakanaga and M. Tachiya: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 113002.
- 6) H. Ohmura and T. Nakanaga: J. Chem. Phys., **120** (2004) 5176.
- 7) H. Ohmura, N. Saito and M. Tachiya: Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 173001.
- 8) H. Ohmura, F. Ito and M. Tachiya: Phys. Rev. A, **74** (2006) 043410.
- 9) H. Ohmura and M. Tachiya: Phys. Rev. A, **77** (2008) 023408.
- 10) H. Ohmura, N. Saito, H. Nonaka and S. Ichimura: Phys. Rev. A, **77** (2008) 053405.
- 11) H. Ohmura: LASER KENKYU, **37** (2009) 16.
- 12) H. Ohmura: HIKARIKAGAKU, **40** (2009) 2.
- 13) L. V. Keldysh: Sov. Phys. JETP, **20** (1965) 1307.
- 14) X. M. Tong, Z. X. Zhao and C. D. Lin: Phys. Rev. A, **66** (2002) 033402.
- 15) C. D. Lin and X. M. Tong: J. Photochem. Photobio. A: Chem., **182** (2006) 213.
- 16) A. S. Alnaser, S. Voss, X.-M. Tong, C. M. Maharjan, P. Rani-tovic, B. Ulrich, T. Osipov, B. Shan, Z. Chang and C. L. Cocke: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 113003.
- 17) M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Raushenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: Nature, **446** (2007) 627.
- 18) P. Eckle, A. N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dörner, H. G. Muller, M. Büttiker and U. Keller: Science, **322** (2008) 1525.
- 19) R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto and F. Kannari: J. Chem. Phys., **119** (2003) 4179.
- 20) H. Kono and Y. Sato: Chem. Phys., **304** (2004) 203.