

フェムト秒レーザーパルスのポンプ・プローブ法によるエタノール分子イオンの非断熱遷移制御 (レーザー波長の効果)

Control of Non-Adiabatic Transition of Vibrational Wavepacket of Ethanol Molecule with Intense Femtosecond Pump-Probe Excitation (Laser Wavelength Effect)

矢澤洋紀(D2), 橋本博(B4)

H. Yazawa and H. Hashimoto

Abstract

We experimentally investigated how the laser wavelength affects on the wavepacket evolution and LD-PES deformation for ethanol molecules using a pump-probe scheme with various intense femtosecond laser pulses (40-fs ~ 70-fs, $\lambda = 400$ nm and 800 nm). It was experimentally confirmed that the non-adiabatic transition probability of wavepacket at PES crossing point dramatically increases with shorter laser wavelength, whereas the LD-PES formation dose not strongly depend on the laser wavelength.

1 はじめに

レーザー電界場における分子の反応は、励起された振動核波束が反応ポテンシャル (Potential Energy Surface: PES) 上をいかにして進行するかで決定される。高強度フェムト秒レーザーパルスにより実現される高強度レーザー場 ($> \sim 10^{13}$ W/cm²) では、原子の電子準位はレーザー電場と強く結合して「ドレスト状態」を形成する。この「ドレスト状態」という考え方を適応すると、PESは光によって変形する Light Dressed-PES (LD-PES) で表現されるようになる[1]。原理的に LD-PES の形成はパルスレーザーの波長や強度波形に大きく依存するため[2]、これらのパラメータを適切に変化させることで、自由度高く LD-PES 形成の操作が可能となり、結果として特定の化学反応を選択的に発生させることができる可能性が高まる。現在までに、フィードバック型最適化制御やポンプ・プローブ励起法を用いて、分子の選択的結合解離反応や結合再配置反応などの制御が達成されている[3-6]。

これまでに、我々は高強度レーザー場における気相エタノール分子(C₂H₅OH)の解離性イオン化反応を調査してきた。結果として、単純にレーザーパルス幅を伸張

させることで、C-C 結合解離反応に対する C-O 結合解離反応の割合を高めることができることを示してきた[7-8]。また、我々は波長依存性も調査しており、波長 400 nm のレーザーパルスを用いると、波長 800 nm のレーザーパルスと比較して、相対的 C-O 結合解離反応が 1.5 ~ 2.5 倍まで高まることを明らかとした[9]。しかしながら、これらの解離性イオン化反応に関連する振動核波束ダイナミクスは実験的には明確に解明されておらず、レーザーパルス幅や波長といったパラメータが LD-PES 変形や核波束発展に具体的にどのように影響してくるかという疑問が残っている。この課題を解決するためには、ポンプ-プローブ励起法が有効である。なぜならば、ポンプパルスにより励起されて進行する反応 (PES 上の核波束の動き) が、プローブパルスによって時間分解されるからである。

今回、我々は、様々なタイプの高強度フェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ-プローブ励起法によって、レーザーパラメータの気相エタノール分子の解離性イオン化反応に関する LD-PES 変形や核波束ダイナミクスへの影響を明らかにしようとして試みた。本論文では、レーザーパラメータのうち、波長による効果に着目する。

2 実験

実験は、チャープパルス増幅器(CPA)によって得られる高強度フェムト秒レーザーパルスを用いた。中心波長 800 nm, スペクトル幅 25 nm, 最短パルス幅 40 fs, パルスエネルギー 0.34 mJ/pulse である。ポンプ-プローブパルスはマツハツエンダー干渉計により生成する。400 nm プローブパルスを用いる実験では、プローブラインに厚さ 0.5 mm の Type-1 β -BBO 結晶を挿入し、2 次高調波発生によって 400 nm パルスを用意する。ポンプ-プローブパルスは軸外し放物面鏡($f = 200$ mm)によって飛行時間質量分析器 (Time-of-Flight Mass Spectrometer: TOF-MS)内に集光される。TOF-MS 内に

はマイクロシリンジを通して気相エタノールが封入されている。解離イオン化反応プロセスによって発生した親イオン($C_2H_5OH^+$)や解離イオンは、TOF フライトチューブ上に設置されているマイクロチャンネルプレート(Micro-Channel Plate: MCP)によって測定される。

3 実験結果

今回の研究では、C-O 結合解離反応によって生成する $C_2H_5^+$ および CH_3^+ と、C-C 結合解離反応によって生成する CH_2OH^+ に着目してゆく。

Figs.1 は、800 nm ポンプパルス(40-fs, 4.5×10^{13} W/cm²) と 800 nm プローブパルス(40-fs, 2.0×10^{13} W/cm²)を用いたときの、各時間遅延(τ)におけるイオン量である。なお、プローブパルスによる中性エタノール分子のイオン化反応をできるだけ避けるため、LD-PES が形成される範囲内でプローブパルスのピーク強度を低下させている。Fig.1 を見ると、 $\tau = +160$ -fs ~ +200-fs において、 CH_2OH^+ は急激に減少してゆく一方で、 $C_2H_5^+$ および CH_3^+ はエンハンスメントを示していることがわかる。

これらの実験結果は、ポンプパルスによって親イオン $C_2H_5OH^+$ の基底 PES 上に励起された振動核波束は、約 180-fs 後に、プローブパルスによって形成される C-O 結合軸方向の PES クロスポイント(基底準位と解離性準位のクロスポイント)に到達し、そこで核波束の解離性準位への非断熱遷移が最も高い確率で起こり、C-O 結合解離が促進されることを示している。このとき C-O 結合解離方向に振動核波束が大きな確率でフローするため、それに伴い C-C 結合解離や親イオンのイオン量が減少すると考えられる。ただし、親イオン量がその後の時間遅延においても減少したままであることは、議論の余地が残る。

次に、波長 400 nm プローブパルス(70-fs, 2.3×10^{13} W/cm²)を用いて、同様の実験を行った。Figs.2 (□プロット) は各時間遅延における各解離イオン量である。比較のために、Figs.1 の結果も示してある(○プロット)。全てのイオン量は、ポンプパルスによって得られるイオン量で規格化されている。波長 400 nm プローブパルスを用いると、振動核波束の C-O 結合軸方向の解離性準位への効率的な非断熱遷移が起こる時間は、800 nm プローブパルスの場合と比較して遅れ、約 240-fs 程度である。しかし、その C-O 結合解離反応の促進量

は、800 nm プローブパルスの場合と比較して 1.5 ~ 2.0 倍も上昇していることがわかる。今回、400 nm プローブパルスのパルス幅は 70-fs であり、800nm プローブパルスと比較して長いが、800nm プローブパルス幅を 70-fs にして同様の実験をおこなっても、結果は Figs.1 と大きく変わらなかった(本レポートに別途記した)、これらは明らかに波長による効果である。

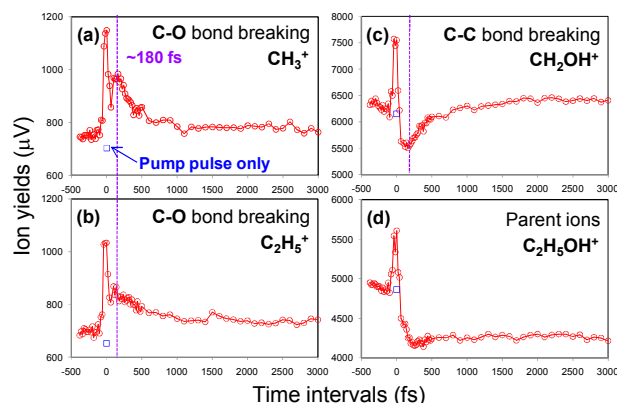


Fig.1. Fragment ion yields (a) CH_3^+ , (b) $C_2H_5^+$, (c) CH_2OH^+ and (d) parent ion $C_2H_5OH^+$ at each time interval when 800 nm pump (40-fs, 4.5×10^{13} W/cm²)- 800 nm probe (40-fs, 2.0×10^{13} W/cm²) excitation was performed.

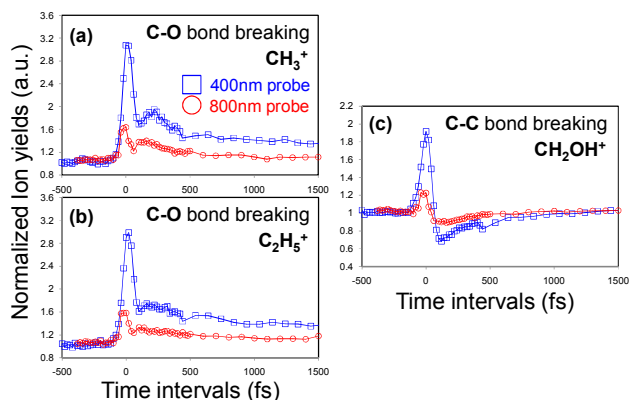


Fig.2. Square (□) plots: Fragment ion yields (a) CH_3^+ , (b) $C_2H_5^+$, (c) CH_2OH^+ at each time interval when 800 nm pump (40-fs, 3.5×10^{13} W/cm²)- 400 nm probe (70-fs, 2.3×10^{13} W/cm²) excitation was performed. Circular (○) plots: Results of Figs.1. All ion yields are normalized by the value obtained when only the pump pulse was irradiated.

これらの実験結果は、PES クロスポイントにおける振動核波束の非断熱遷移確率はレーザー波長に強く依存し、レーザー波長が高周波(時間あたりのサイクル数が多い)であるほど、その確率が上昇することを示している。C-O結合解離反応が促進される時間が、800 nmプローブと400 nmプローブで僅かに異なる点は、PES クロスポイントが変化したと考えることが妥当であり、するとLD-PES変形も波長に依存するといえる可能性はある。しかし、非断熱遷移確率への影響に比べると小さなものである。よって、レーザー波長に解離性イオン化反応が依存する理由は、振動核波束の非断熱遷移確率への影響がメインファクターであると明確に言えるだろう。つまり、波長400 nmのレーザーパルスを用いると、波長800 nmのレーザーパルスと比較して、相対的C-O結合解離反応が1.5~2.5倍まで高まる[9]という以前の結果は、LD-PES変形を操作したのではなく、核波束の非断熱遷移確率を大きく制御した結果であると明確に述べることができる。

4 結論

ポンプ-プローブ励起法を用いて、高強度レーザー場における気相エタノール分子の解離イオン化反応に関する振動核波束ダイナミクスと、レーザー波長が及ぼす影響を調査した。以下の3点が新たに得られた見識である。

①800nmレーザー場においては、基底PES上に励起された振動核波束は、約180-fs後にC-O結合軸方向のPESクロスポイントに到達し、そこで最も高い確率で核波束の解離性準位への非断熱遷移を起こす

②400nmレーザー場においては、約240-fs後にC-O結合軸方向のPESクロスポイントに到達し、そこで最も高い確率で核波束の解離性準位への非断熱遷移を起こす

③PESクロスポイントにおける非断熱遷移確率はレーザー波長に強く依存し、400nmでは800nmと比較して1.5~2.0倍程度上昇する

今回の結果は、レーザー波長によって振動核波束の非断熱遷移確率を大きく制御できるという事実を明確に示している。これは、その反応メカニズムが核波束の

非断熱遷移に支配される、比較的大きな骨格を有する分子であれば適応してゆくことができると考えられ、ポンプ-プローブスキームにより反応制御を狙う場合は、そのプローブ波長を変えてゆくことによって、より効率的な反応制御を達成できる可能性を示している。

References

- [1] K. Yamanouchi, *Science*, **295**, 1659 (2002).
- [2] J. H. Posthumus: *Rep. Prog., Phys.* **67**, 623 (2004)
- [3] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
- [4] R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz, *Science*, **292**, 709 (2001).
- [5] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov and A. Stolow: *Science*, **314**, 278 (2006)
- [6] H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum: *Phys. Rev. A.*, **73**, 021402 (2006)
- [7] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003).
- [8] H. Yazawa, T. Tanabe, T. Okamoto, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 204314 (2006).
- [9] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006).