

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の非断熱遷移確率制御 (パルス幅の効果)

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

橋本博(B4), 矢澤洋紀(D2)

H.Hashimoto and H.Yazawa

Abstract

Dynamics of vibrational wavepacket in the singly ionized ethanol is studied using a femtosecond laser pump-probe scheme. Non-adiabatic transition efficiently takes place in the light dressed potential surface generated by the probe pulse when the wavepacket reaches to a level cross point at ~ 180 fs after pumping. In the same time, a fraction of wavepackets flowing along the C-C axis also turn to the C-O coordinate. Thus, longer probe pulses always attain higher C-O/C-C bond breaking ratios.

1 はじめに

レーザーを用いた光化学反応の制御手法には、様々なものが考案されてきた。位相差をもった2つの光を用いて、2つの反応経路間の物質波の波動関数を干渉させて制御する手法[1]が最初に提案された。しかし、CWレーザーを使用している点で共鳴周波数域が狭く汎用性に欠けていた。その後、分子反応制御の実現に向けて様々な研究がされてきたが、原子や分子の反応時間というのはフェムト秒($\sim 10^{-15}$ s)という超短領域であるので、その現象を捉える事は極めて困難であった。その困難な状況を打開したのが、レーザー分野から生まれたフェムト秒レーザーパルス技術である[2]。フェムト秒レーザーパルスの特徴として挙げられる超短パルス性により、フェムト秒で起こる現象を観測できるようになった事はもとより、その広帯域性から幾つもの分子振動準位(または回転準位)をコヒーレントに励起し、分子のポテンシャル上に核波束を生成してその運動を制御できる可能性を示した点でフェムト秒レーザーパルスの有用性が倍増した。超短パルスを用いた分子制御手法として有名なものはポンプ・プローブ法[6]であるが、遺伝的アルゴリズムに代表される最適化制御を利用することにより、解を求められない複雑な分子系にまでも制御できる手法[7]も登場している。さらに、フェムト秒レーザーパルスの増幅技術[3]の発達

により、 $>10^{13}$ W/cm²の強電界場の生成が可能となり、このような強電界場では分子の反応ポテンシャル曲面(Potential Energy Surface: PES)は激しく変形し、新しいPESが誕生する[4]。この強電界場によって変形されたPESはLight Dressed-PES(LD-PES)と呼ばれ、分子の結合解離反応などはこのLD-PES上の時間的な振動核波束ダイナミクスによって決定される[5]。このようなフェムト秒スケールで起こる現象を解明する領域は「フェムト化学」と呼ばれ、多くの研究者の注目を集めている。今まで研究されている分子試料は主に単原子分子や二原子分子である。そこで、単原子分子や二原子分子での分子反応制御技術は多原子分子の反応制御にも当然応用できると考えられる。

これまで、我々は、高強度フェムト秒レーザーを用いて気相エタノール分子のC-C結合およびC-O結合の結合解離反応制御を調査し、レーザーパルスの時間幅と波長というシンプルな2つのパラメータのみで結合解離反応の制御が実現できることを示してきた。[8]しかしながら、レーザーパルスの強度波形や波長というパラメータが解離反応を決定するLD-PES形成と核波束ダイナミクスへどのように影響するかを示す直接的なデータが得られていない。そこで、今回我々は、時間幅40 fs \sim 70 fs ($\lambda=800$ nm, 400 nm)および10 fsの高強度フェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ・プローブ法によってエタノール分子の結合解離反応を時間分解することにより、レーザーパルスパラメータと核波束ダイナミクスとの相関を詳細に調査した。本レポートでは、レーザーパルスのパルス幅がLD-PES形成と核波束ダイナミクスへ及ぼす影響について述べる。

2 実験

2.1 ポンプ[40 fs]-プローブ[40 fs]実験

フェムト秒レーザーパルスをチャープパルス増幅器(CPA)によって0.4 mJ/pulseまで増幅する(繰り返し周波数1 kHz)。このとき、ポンプ・プローブパルスのパルス幅は40 fsである(中心波長800 nm、スペクトル

幅 25 nm)増幅後, マッハツェンダー干渉計によって時間遅延 τ だけ離れたポンプ, プローブパルスを生成する. ポンプ, プローブパルスは凹面鏡($f = 200$ mm)により $\sim 10^{-8}$ Torr に保たれた飛行時間選別質量分析器 (TOF-MS) 中の気相エタノール分子線 (圧力 1.0×10^{-5} Torr) へと集光する. ポンプパルスとプローブパルスの集光強度はそれぞれ 4.5×10^{13} W/cm², 2.0×10^{13} W/cm² と見積もられ, プローブパルスのピーク強度を LD-PES のモデルを適用できる範囲で, できる限り親イオン生成を起こさないように設定している. 発生した種々の解離イオンは TOF-MS 内のマイクロチャンネルプレート (MCP) により測定する. なお, ポンプ, プローブパルスの偏光は直線方向で, 偏光方向は TOF-MS の測定軸に平行になるようにしてある.

2.2 ポンプ[40 fs]-プローブ[12 fs]実験

CPA で増幅されたフェムト秒レーザーパルスを, ビームスプリッターで二つに分割した. 一方は, $f=400$ mm のレンズで集光し, ガラス管に入ったコア径 125 μ m, 長さ 44 cm の中空ファイバ内にカップリングされ, 白色光を発生させた. その後, ビームを平行に伝搬するように $f=800$ mm の凹面鏡に入射させてコリメートした. また, 中空ファイバ内伝搬により生じる分散を補償するために, チャープミラーを 12 回反射して負分散をつけて白色光がフーリエ限界パルスになるようにした. その際に TOF 内でフーリエ限界パルスになるように TOF 窓 (石英 8 mm) 分の分散も考慮して分散補償した. また, ビームスプリッターで分かれたもう一方に, 時間遅延 τ をつけて, 再びビームスプリッターで結合して同軸伝搬させた. TOF 前で $f=200$ mm の凹面鏡に入射し TOF 内で集光させる. 本実験では, ポンプ・プローブレーザーパルスの集光強度は 4.5×10^{13} , 2.4×10^{13} W/cm² と見積もられる.

2.3 ポンプ[40 fs]-プローブ[70 fs]実験

ポンプ[40 fs]-プローブ[40 fs]実験で用いた実験系において, マッハツェンダー干渉計のプローブパルスの光路に 2 cm の石英板を挿入してプローブパルス幅を 70 fs になるようにして実験を行った. 本実験では, ポンプ・プローブパルスの集光強度はそれぞれ 3.7×10^{13} , 1.77×10^{13} W/cm² と見積もられる.

3 実験結果

40 fs レーザーパルスのダブルパルス実験はすでに本研究室でもこれまでに進行していた. その際の実験

結果を Fig.3.1 に示す. 集光強度は 1.4×10^{14} W/cm² である.

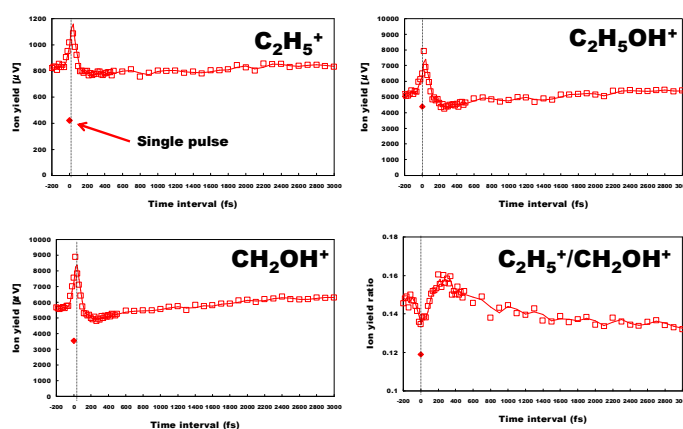


Fig.3.1 Double pulse excitation by 800 nm pulses. Peak intensity of the double pulse is 1.4×10^{14} W/cm².

この 40 fs ダブルパルス実験では, エタノール分子の光解離反応を制御する事が目的であったために, 前後のレーザーパルスの集光強度をできるだけ高くしていた. そのために, 後に照射されるレーザーパルスでもエタノールの親イオン生成が起きてしまうために, 正確に最初のレーザーパルスで生成された振動核波束のみの動きをプローブできていないと考えられる.

そこで, 今回のポンプ・プローブ実験では, プローブパルスのピーク強度を 2.0×10^{13} W/cm² として実験を行った. その実験結果を Fig.3.2 に示す.

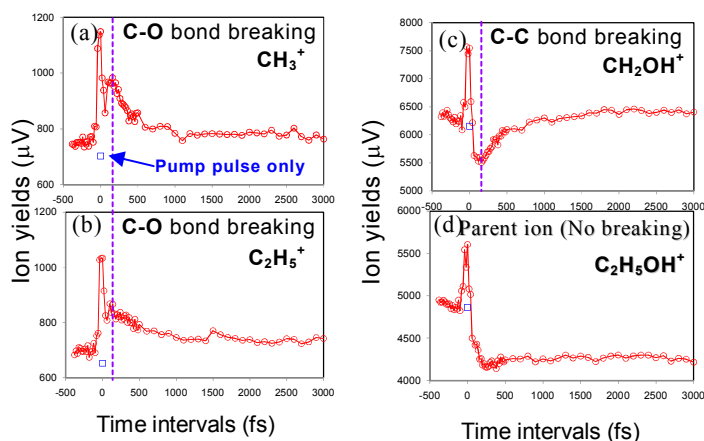


Fig.3.2 40 fs-40 fs pump-probe experiment. (a) CH_3^+ ion yield (b) C_2H_5^+ ion yield (c) CH_2OH^+ ion yield. (d) parent ion yield. Peak intensity of the probe pulse is $\sim 2.0 \times 10^{13}$ W/cm² and that of pump pulse is $\sim 4.5 \times 10^{13}$ W/cm².

この実験結果から、ポンプパルスとプローブパルスの相対時間差が 160 fs~200 fs 付近で C-O 結合解離が促進される一方で、同じ相対時間差で C-C 結合解離は抑制されていることがわかる。つまり、ポンプパルスで生成された振動核波束がプローブパルス入射におけるポテンシャルの変形によって、解離準位に非断熱遷移するというモデルで考えた場合、ポンプパルスで生成された振動核波束が 160 fs~200 fs 後に、C-O 結合解離準位とのレベルクロスポイントにたどりつくということである。また、同じタイミングで C-C 解離方向に進展していた振動核波束がポテンシャルの変形によって、C-O 方向に引っ張られるようにして移動するために C-C 解離量が減ると解釈できる。

次に、ポンプ[40 fs]-プローブ[12 fs]の実験結果を Fig.3.3 に示す。プローブパルスのピーク強度は $2.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ と見積もられる。

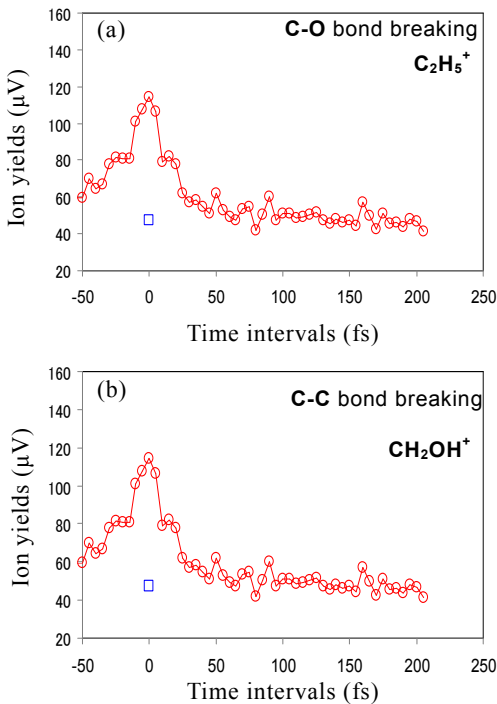


Fig.3.3 Ion yields of 40 fs-12 fs pump-probe experiment. (a) C₂H₅⁺ ion yield (b) CH₂OH⁺ ion yield. Peak intensity of the probe pulse is $\sim 2.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ and that of pump pulse is $\sim 4.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

C-O 結合解離量、C-C 結合解離量ともに 40 fs ポンプ-プローブ実験と比べて大幅に減っていることから、プ

ローブパルス幅を 40 fs から 12 fs と短くした結果、ポンプで励起された振動核波束がレベルクロスポイントにたどり着いても遷移に十分な時間プローブパルスが持続しないので、遷移量が少なくなっていると考えられる。また、Fig.3.3 の実験結果から、40 fs ポンプ-プローブ実験で確認されたような C-O 結合解離の促進ポイントと C-C 結合解離の抑制ポイントが判別できなくなっている。しかしこれも、プローブパルスを 12 fs にした結果、TOF 信号が小さくなり、実験系によって生じるノイズ(ガス圧やレーザー強度の揺れ)に埋もれてしまったと考えるべきであろう。

次に、ポンプ[40 fs]-プローブ[70 fs]の実験結果を Fig.3.4 に示す。Fig.3.4 は 40 fs ポンプ-プローブ実験と比較する際に、各イオン収量で比較すると実験環境(ガス圧やレーザー電界の揺れ)によって大きく影響されてしまうので、データが見つらなくなってしまう。そこで、各実験が行われた時のポンプパルスのみで発生する各イオン収量で規格化している。

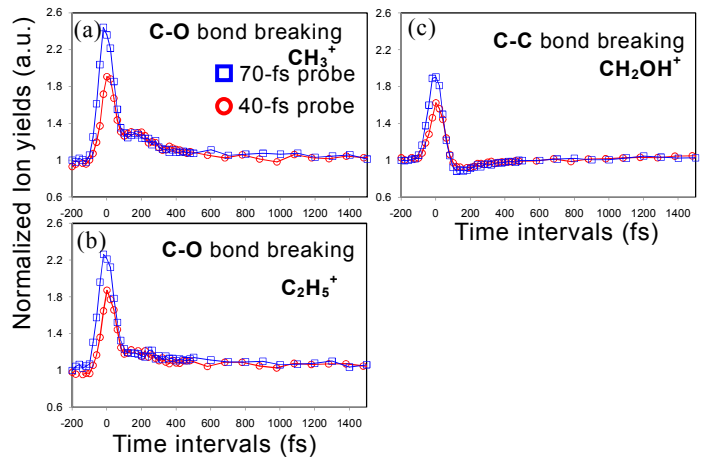


Fig.3.4 Comparison of 40 fs-40 fs pump-probe experiment with 40 fs-70 fs pump-probe experiment. (a)CH₃⁺ ion yield (b)C₂H₅⁺ ion yield (c)CH₂OH⁺ ion yield. Peak intensity of the probe pulse(40 fs) is $\sim 1.24 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ and that of probe pulse(70 fs) is $\sim 1.26 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

この実験結果からは、プローブパルス幅を 40 fs から 70 fs に伸ばして、プローブパルスによるポテンシャル曲面の変形の持続時間を長くしても核波束の非断熱遷移量はほとんど変化していないように見えるが、これは変化の量が少ないために見えにくくなっていると考

えるべきである。この実験結果を,以前に行われたシングルパルス照射時のイオン生成比=[C-O 結合解離量]/[C-C 結合解離量]のパルス幅依存性の実験結果(Fig.3.6)から解釈する。

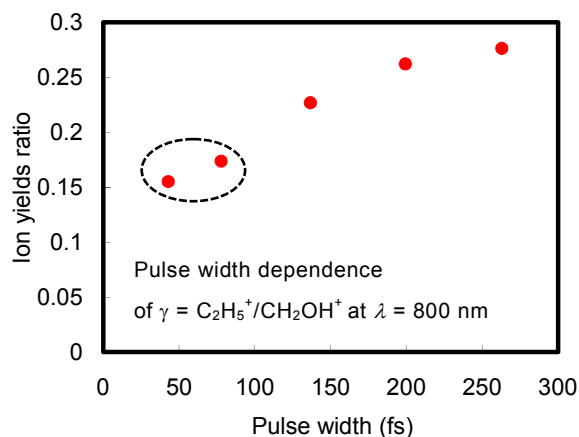


Fig.3.6 Pulse width dependence of $\gamma = \text{C}_2\text{H}_5^+/\text{CH}_2\text{OH}^+$ at $\lambda = 800 \text{ nm}$.

この実験結果から,シングルパルス照射時では,パルス幅を 40 fs から 70 fs に変えてもイオン生成比変化が小さいことがわかる。つまり,本実験でパルス幅を伸ばした効果を見るにはパルス幅をさらに伸ばす必要があると考えられる。逆に言えば,プローブパルス幅が 40 fs と 70 fs の場合では,振動核波束の非断熱遷移確率に大きな変化が無いことは妥当な結果であると言える。

4 結論

本研究では,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の解離性イオン化反応制御において,プローブパルスのパルス幅を 10 fs,40 fs,70 fs と変えて実験を行い,エタノール分子制御におけるフェムト秒レーザーパルスのパルス幅の効果を調査した。その結果,ポンプパルスによって生成された振動核波束は,プローブのパルス幅を変えても C-O 軸方向に 160 fs~200 fs 電界フリーの状態を進展して C-O 解離準位とのレベルクロスポイントにたどり着くことが分かった。また,振動核波束の非断熱遷移確率がプローブパルス幅の長短によって,高低が制御できることが実証された。このことから,エタノール分子の光解離反応制御において,パルス幅のファクターが LD-PES の変形に寄与しているのではなく,振動核波束の非断熱

遷移確率に寄与しているという考えが正しいと言える。

References

- [1] M. Dantus and V.V. Lozovoy, Chem. Rev. 104, 1813(2004).
- [2] A.J. DeMaria, D.A. Stetser, and H.Heynau, Appl. Phys. Lett. 8, 174(1966).
- [3] P. Maine, D. Strickland, P. bado, M. pessot, and G. Mourou, IEEE J. Quantum Electron. 24, 398(1988).
- [4] K. Yamanouchi, Science. 295, 1659(2002).
- [5] J.H. Posthumus, Rep. Prog. Phys. 67, 623(2004).
- [6] D.J. Tanor and S.A. Rice, J. Chem. Phys. 83, 5013(1985).
- [7] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber,Science. 282, 919 (1998).
- [8] 矢澤洋紀,神成文彦,板倉隆二,山内薫, レーザ研究. 710(2007).