

光電子コインシデンス計測法を用いたフェムト秒UVレーザー励起エタノールの解離性イオン化反応過程の解析

Photoelectron-photoion coincidence imaging for dissociative ionization of ethanol in intense femtosecond laser fields

生田朋也 (M2),
Tomoya Ikuta

Abstract

The dissociative ionization of ethanol in intense UV laser fields (400 nm, 96 fs) was investigated, and the correlation between the ionization and dissociation processes, and electronic excitation mechanism were elucidated based on channel-specific coincidence photoelectron images.

1 はじめに

これまで、高強度なレーザーパルスを用いた化学反応制御は、さまざまな研究が行われている。現在までに、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[1-3]。これまでに、高強度レーザー場における気相エタノール分子(C_2H_5OH)の解離性イオン化反応を調査してきた[4-6]。しかし、これまでの研究は、エタノール分子にレーザーパルスを照射した際に生成されるイオンのみを観測し、その情報から物理現象を考察してきた。そのため、解離反応における詳細なメカニズムが明らかにされていなかった。そんな中、最近、エタノールの解離性イオン化反応において光電子・光イオンの同時計測による反応過程の詳細な解析が進展してきた[7]。この研究では、近紫外領域の高強度フェムト秒レーザーパルスをエタノール分子に照射し、解離イオンチャンネルごとに相関する光電子の運動量画像を計測し、光電子スペクトルを取得している。そして、照射するパルスの強度・パルス幅を変化させた時に観測された光電子スペクトルからイオン化メカニズムの変化を示した。

我々は、高強度な紫外領域のフェムト秒レーザーパルスを用いて、エタノール分子に関して光電子・光イオン同時計測を行い、400 nm パルス特有のイオン化機構を明らかにした。今回、計測された各生成イオンに相関した光電子スペクトルをより定量的に解析することで、400 nm パルスにおけるエタノール分子のイオン化機構および電子励起機構を明確に示すことができた。また、

400 nm パルスにおいて、強度を変化させていった際のイオン化機構及び電子励起機構を明確に示すことで、強度変化に応じたイオン化メカニズムの変化を定量的にはじめて明らかにした。

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 796 nm, パルス幅 38-fs, パルスエネルギー 1.8 mJ/pulse のレーザーパルスである。そして、CPA 後に 0.1 mm の BBO 結晶に入射することで、中心波長 400 nm, パルス幅約 96 fs の第2高調波を発生させ、紫外領域パルスとする。今回、紫外領域パルスは、Self-Diffraction Frequency Resolved Optical Gating (SD-FROG)を用いることで、パルス幅を測定した。測定された紫外領域レーザーパルスは、 $f = 200$ mm の集光レンズを用いて光電子光イオン運動量画像同時計測装置内に集光した。今回の光電子光イオン同時計測実験においては、Fig.1 に示したような装置を用いた。

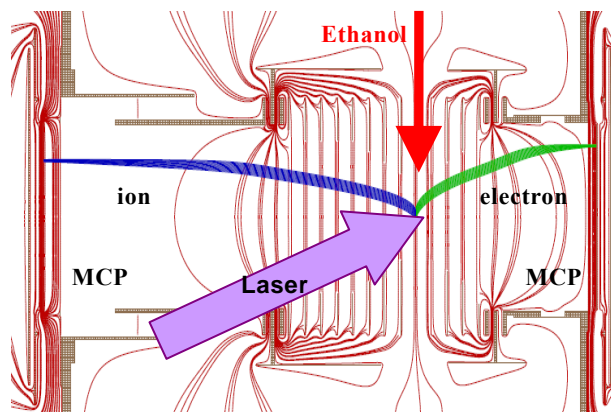


Fig.1 Photoelectron-Photoion Coincidence Imaging Apparatus is shown.

真空チャンパー内にエタノールの気体分子を注入し、そこへ、高強度紫外領域レーザーパルス（400 nm パルス）を集光した。そこで、イオン化反応が起き、生成される光イオンとイオン化の際に剥ぎ取られる光電子をチャンパー内の高電圧によって マイクロチャンネルプレート (Micro-Channel Plate: MCP) へ飛ばし検出した。このとき検出される光電子の検出時刻と検出位置から、3次元の光電子運動量画像が取得され、その運動量から光電子のエネルギーが導かれるので、最終的に光電子スペクトルが取得される。真空チャンパー内は、1 レーザパルスに対して、1 分子以下が反応するような真空度を保つ。照射する紫外領域レーザーパルスの強度を変化させ、その変化に応じた解離チャンネルごとの光電子スペクトルを計測し、イオン化及び電子励起機構の詳細を観測した。

3 実験結果

まず、以前に行われた近赤外領域レーザーパルス（783 nm, 35 fs, 1 kHz, 9.3 TW/cm²）によるエタノール分子の解離チャンネルごとの光電子スペクトルを解説する[7]。親イオン C₂H₅OH⁺、親イオンから水素が脱離したイオン C₂H₄OH⁺に相関する光電子スペクトルにおいては、周期的な構造が現れる。これは、ATI (Above Threshold Ionization) 構造という。それに対して、C-C 結合解離に対応するイオン CH₂OH⁺、C-O 結合解離に対応するイオン C₂H₅⁺に相関する光電子スペクトルは、構造がなく全体として広がったスペクトルを示す。ここで、照射する近赤外レーザーパルスの強度を強くしていったとき、解離イオンに相関した光電子スペクトルにおいて、ATI 構造が現れてくるのが確認されている。強度が 24 TW/cm² のとき、解離イオンに相関する光電子スペクトルは、親イオンの ATI 構造にはほぼ一致することが分かっている。これは、親イオンもしくは水素が脱離したイオンの状態を経由して解離イオンへイオン化していることを意味している。つまり、強度を強くすることによって、それまで解離イオンへは直接的な 1 価イオンの励起準位への遷移によるイオン化が支配的であったものが、親イオンもしくは水素脱離イオンの電子基底状態を経由した段階的なイオン化が非常に大きくなるということである。こういった結果を踏まえ、今回、紫外領域レーザーパルス（400 nm, 96 fs, 1 kHz）を用いて、光電子スペクトルを観測した。まず、強度が最も弱い 1.3 TW/cm² における光電子スペクトルを Fig.2 に示す。

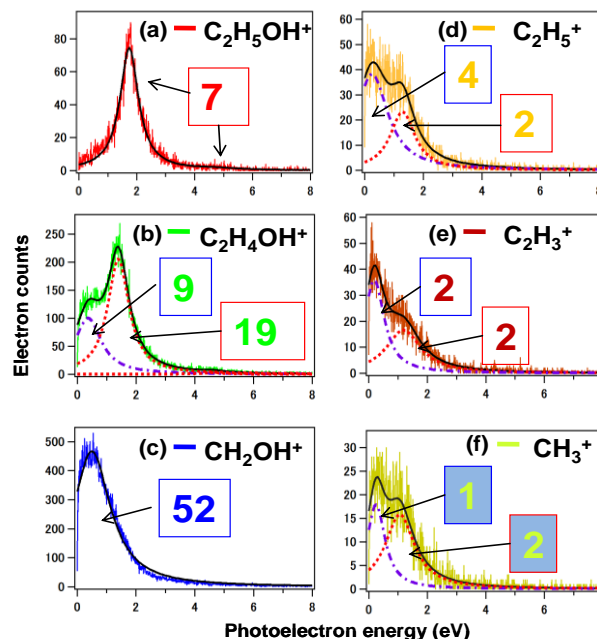


Fig.2 Photoelectron spectra correlated with the formation of (a) C₂H₅OH⁺, (b) C₂H₄OH⁺, (c) CH₂OH⁺, (d) C₂H₅⁺, (e) C₂H₃⁺, and (f) CH₃⁺ measured with intense UV laser pulses ($\lambda \sim 400$ nm, $I = 1.3$ TW/cm², $\tau = 96$ fs). These spectra are reproduced well with a combination of Lorentzian functions (solid black line). The spectra are deconvoluted into the peaks corresponding to the four photon and five photon ionization to the electronic ground state (dotted line) and the four photon ionization to the first electronically excited state (dash-dotted line).

今回、取得した各生成イオンに相関した光電子スペクトルは、それぞれ、1 価の電子基底状態へイオン化した成分と 1 価の電子励起状態へイオン化した成分の 2 つによって説明することができる。そこで、それぞれの光電子スペクトルに対して、ローレンツ関数によるフィッティングを行った。フィッティングした赤色と紫色のローレンツ関数のピーク面積がそれぞれ 1 価の電子基底状態と 1 価の電子励起状態へのイオン化の分岐比を表す。その足し合わせによるフィッティング結果が黒のラインである。さらに生成された各イオンのイオン収量比を面積比と対応させてグラフの中に数値として記した。親イオンに相関した光電子スペクトルは、4, 5 光子励起による 1 価の電子基底状態へのイオン化を表す 2 つのピークが観測され、2 つのローレンツ関数によってフ

イットティングされた。CH₂OH⁺の解離イオンに相関する光電子スペクトルは、親イオンの4光子励起に対応したピークよりも～1.25 eV 低エネルギー側にシフトしたブロードなピークが観測され、1つのローレンツ関数によってフィッティングされた。このエネルギーシフトは、1価の電子基底状態と1価の第一電子励起状態のエネルギー差に対応しているため、このスペクトルのピークは、4光子励起による1価の第一電子励起状態へのイオン化を表す。イオン収量比を見ると、全体の52%が1価の電子励起状態へイオン化し、CH₂OH⁺を生成したことになる。水素脱離イオンに相関した光電子スペクトルは、まず4,5光子励起による1価の電子基底状態へのイオン化を表す2つのピークが観測された。ここで、注目すべきなのは、0 eV 付近にブロードなピークが現れていることである。これは、CH₂OH⁺に相関した光電子スペクトルで観測された、4光子励起による1価の第一電子励起状態へイオン化する成分に対応している。つまり、3つのローレンツ関数によってフィッティングされていて、水素脱離イオン生成には、1価の電子基底状態へイオン化する経路と、1価の電子励起状態へイオン化する経路が存在することになる。残りのC₂H₅⁺、C₂H₃⁺、CH₃⁺（炭化水素イオン）は、どれも類似していて、約1.5 eV 付近に鋭いピークがあり、0 eV 付近にブロードなピークが存在している。まず、ブロードなピークは、CH₂OH⁺に相関した光電子スペクトルに類似していることから、4光子励起による1価の第一電子励起状態へイオン化する成分を表している。次に、約1.5 eV 付近の鋭いピークは、水素脱離イオンに相関した光電子スペクトルの鋭いピーク位置にほぼ一致していることから、1価の電子基底状態（の振動励起状態）へイオン化する成分を表している。よって、3つの炭化水素イオン生成に相関した光電子スペクトルは、どれも2つのローレンツ関数によってフィッティングされていて、3つの炭化水素イオン生成には、1価の電子基底状態へイオン化する経路（その後、段階的に電子励起する）と、1価の電子励起状態へイオン化する経路（その後、段階的に電子励起する）が存在することになる。生成されたイオン全体で見ると、約7割の解離イオンが生成されているが、そのほとんどが、1価の電子励起状態へイオン化する経路から生成されていることが明らかとなった。

次に、強度が最も強い18.1 TW/cm²における光電子スペクトルを Fig.3 に示す。

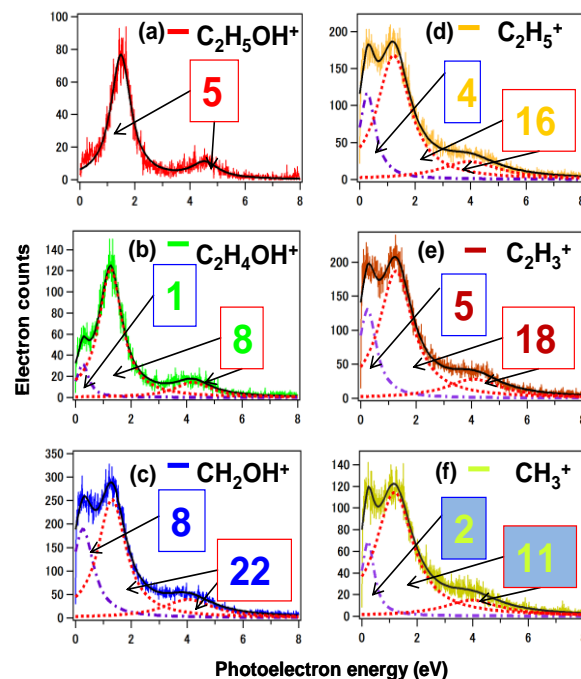


Fig.3 Photoelectron spectra correlated with the formation of (a) C₂H₅OH⁺, (b) C₂H₄OH⁺, (c) CH₂OH⁺, (d) C₂H₅⁺, (e) C₂H₃⁺, and (f) CH₃⁺ measured with intense UV laser pulses ($\lambda \sim 400$ nm, $I = 18.1$ TW/cm², $\tau = 96$ fs).

親イオンに相関した光電子スペクトルは、4,5光子励起による1価の電子基底状態へのイオン化を表す2つのピークが観測され、2つのローレンツ関数によってフィッティングされた。水素脱離イオンに相関した光電子スペクトルは、まず4,5光子励起による1価の電子基底状態へのイオン化を表す2つのピークが観測された。そして、0 eV 付近にブロードなピークが観測され、これは、4光子励起による電子励起状態へイオン化する成分に対応する。よって3つのローレンツ関数によってフィッティングされていて、水素脱離イオン生成には、強度が弱い時と同様に1価の電子基底状態へイオン化する経路と、1価の電子励起状態へイオン化する経路が存在することになる。そして、CH₂OH⁺、C₂H₅⁺、C₂H₃⁺、CH₃⁺は、どれも類似した構造を示した。まず、約1.2, 4.0 eV 付近に鋭いピークがあり、それぞれ4, 5光子励起して1価の電子基底状態へイオン化した成分を表す。一方、0 eV 付近にブロードなピークが存在し、これは、4光子励起して1価の第一電子励起状態へイオン化する成分を表す。よって、どれも3つのローレンツ関数によってフィッティングされていて、1価の電子基底状態へイオン化する経路と、1価の電子励起状

態へイオン化する経路が存在することになる。イオン収量比を見ると、1 価の電子基底状態へイオン化した後に段階的な電子励起をして、 CH_2OH^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_2H_3^+ 、 CH_3^+ がそれぞれ全体の 2.2%、1.6%、1.8%、1.1% ずつ生成されている。全体で見ると、約 9 割の解離イオンが生成されるが、その多くが、1 価の電子基底状態へイオン化した後に段階的に電子励起する経路から生成されていることが明らかとなった。

本実験では、1.3 ~ 18.1 TW/cm^2 において、5 つの集光強度で得られた光電子スペクトルに、ローレンツ関数によるフィッティングを行い、強度に依存したイオン化経路を解析した。強度に依存した電子基底状態もしくは電子励起状態へのイオン化経路の比率を Fig. 4 に示す。

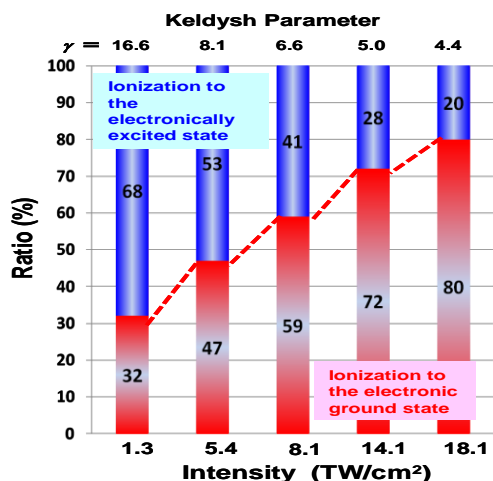


Fig.4 The intensity dependence of the branching ratio between the electronic ground state and the electronically excited state upon the ionization is shown.

集光強度が 1.3, 5.4, 8.1, 14.1, 18.1 TW/cm^2 であるのに対して、それぞれケルディッシュパラメータが 16, 8.1, 6.6, 5.0, 4.4 となっている。最も強度が弱い時は、電子励起状態へのイオン化が支配的であるが、強度を強くしていくことによって、徐々にイオン化の経路が変化し、電子基底状態へのイオン化の比率が増えていくことがわかる。この要因として考えられるのがトンネルイオン化である。トンネルイオン化領域では、イオン化ポテンシャルが急激に高くなるので、電子励起状態へのイオン化はほとんど起こらなくなり、基本的に電子基底状態へのイオン化が中心に起こる。つまり、強度を強くすることで多光子イオン化からトンネルイオン化の領域へと移行したと考えることができる。

4 結論

今回、紫外領域レーザーパルス (400 nm, 96 fs, 1 kHz) を用いて、気相エタノール分子の光電子光イオン同時計測実験を行い、生成されるイオンチャンネルごとに相関した光電子スペクトルを計測した。そこから、紫外レーザー特有のイオン化及び電子励起機構を定量的に解析し、以下のことが明らかとなった。

- ①400 nm パルスを照射し、強度が 1.3 TW/cm^2 の時、1 価の電子励起状態へのイオン化が支配的に起こり、それによって主に解離イオンが生成される。
- ②強度が 18.1 TW/cm^2 の時、1 価の電子基底状態へのイオン化が支配的に起こり、その後、段階的な電子励起によって主に解離イオンが生成される。
- ③強度を強くしていくことで、イオン化のメカニズムが多光子イオン化からトンネルイオン化へと移行していく。

5 謝辞

本研究は、独立行政法人日本原子力研究開発機構関西光科学研究所光量子科学ユニットにおける実験環境で、研究員板倉隆二博士のご指導を受け行われました。厚く御礼申し上げます。また、共同研究者である穂坂綱一博士、赤木浩博士にも厚く御礼申し上げます。

References

- [1] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
- [2] R. J. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz, *Science*, **292**, 709 (2001).
- [3] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov and A. Stolow: *Science*, **314**, 278 (2006)
- [4] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003).
- [5] H. Yazawa, T. Tanabe, T. Okamoto, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 204314 (2006).
- [6] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006).
- [7] K. Hosaka et al., *Chem.Phys.Lett.* 475, 19 (2009)

