

フェムト秒レーザーによるクーロン爆発を用いたエタノール分子の振動核波束運動イメージング

Imaging of Vibrational Wave Packet of Ethanol Molecule via Coulomb Explosion by Femtosecond Laser pulse

矢澤洋紀(D1), 江角禎宏(B4)

H. Yazawa and Y. Esumi

Abstract

Applying a Coulomb explosion imaging technique with 40fs pump-probe laser pulse to visualize the vibrational wave packet in dissociating ethanol molecules, we observed the real-time evolution of wave packet at each main chemical bond axis simultaneously. In addition, the angular distribution of Coulomb explosion at each internuclear separation leads us to interpret that double ionization of ethanol proceeds different processes depend on the location of vibrational wave packet.

1 はじめに

原子・分子の反応時間スケールに匹敵する極短時間性を有するフェムト(アト)秒パルスレーザー技術の発展により、ここ数十年間を通して高速光化学は反応システムの制御と観測の両面から大きな進展を見せている。特に観測の方面でいえば、分子全体の核波束の時間発展を電子波干渉を通してイメージする電子回折法[1]、光反応に伴う解離イオン(もしくは放出電子)のエネルギー相関をマッピングする運動量画像法[2, 3]、電界1サイクル以内に起こる電子再衝突を用いてアト秒スケールで振動核波束を捕らえる分子時計法[4, 5]、さらにはアト秒パルスを利用した内殻電子(オージェ電子)の緩和時間の測定[6]など、分子内の複雑な量子システムの時間発展が、実験サイドから明らかにされつつある。一方、光解離反応中の分子については、振動核波束の構造と時間発展をダイレクトに観測する手法として、ポンプ・プローブ励起法とクーロン爆発を組み合わせたクーロン爆発イメージング法が提案されている[7, 8]。分子システムの核運動をダイレクトに可視化することによって、初期状態からの分子システムダイナミクスの時間発展をより直感的かつリアルタイムに知ることができる。近年、この手法は、最もシンプルな2原子分子である H_2 、 D_2 分子について、時間スケール数

十フェムト秒で進行する振動核波束の時間発展の観測に適応され[9-11]、解離準位を進行する振動核波束運動に加え、基底準位にトラップされた核波束のリバイバル構造、さらには回転核波束の構造まで明らかにできることが示された[11]。これらの研究結果は、分子内量子システムのコヒーレント制御において、大変重要な基本的知見を与える。しかしながら、この手法を用いた核波束の観測例は、現在のところ、振動核運動の進行が一次元方向である2原子分子でしか報告されていない。この観測手法は、当然ながら、多くの結合軸を有する有機分子へと適応され、多次的に発展する核波束の時間発展の観測へと拡張されるべきである。

そこで、本研究では、2つの主な反応軸(C-C結合軸およびC-O結合軸)を有するエタノール分子(C_2H_5OH)にクーロン爆発イメージング法を適応することで、多次的に発展する振動核波束の時間発展の観測を試みた。

2 実験

Fig.1(a)に実験セットアップを示す。光源から発生したフェムト秒レーザーパルスをマッハツェンダ干渉計によって時間遅延 Δt だけ離れたダブルパルス(ポンプ・プローブパルス)とする。その後、チャープパルス増幅器(CPA)によって0.34mJ/pulseまで増幅する(繰返し周波数1kHz)。このとき、ポンプ・プローブパルスのパルス幅は40fsである(中心波長800nm, スペクトル幅25nm)。ポンプ・プローブパルスは集光レンズ($f = 150\text{mm}$)により $\sim 10^{-8}\text{Torr}$ まで真空引きさ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 $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$)へと集光する。集光強度は $3.4 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ と見積もられる。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方向はTOF測定軸と水平になるようにセット

した。ただし、角度放射実験においては、集光レンズ前に設置している $\lambda/2$ 波長板を回転させることで TOF 測定軸に対するポンプ・プローブパルスの偏光方向を変化させた。

TOF 質量スペクトルはサンプリングレート 2.0 G/s, アナログ帯域 500MHz のデジタルオシロスコープによって測定した。TOF-MS 中にはイオン加速部に 10mm 径のアーチャが設置されており、これによって TOF 測定軸に沿った運動量ベクトルを持つ解離イオンが許容角 10.0deg の範囲で測定されることになる。

解離イオンの到達飛行時間 t は、以下の式に従って運動量 P へと変換される。

$$P = qF(t_0 - t) \quad (1)$$

ここで、 F はイオン加速部の電極間電圧、 t_0 はゼロ運動量に対応する中央ピークの飛行時間である。

クーロン爆発イメージング法は以下のスキームに従う。Fig.1 に示す様に、ポンプパルスによって振動核波束が 1 価のエタノール分子 $C_2H_5OH^+$ の基底準位に形成される。このとき、ポンプパルスの電界時間が基底準位の構造で決定される振動核波束の振動周期よりも長いとき、振動核波束は強光子場 ($>10^{13} W/cm^2$) によって形成される光子場ポテンシャル(Light-Dressed Potential Energy Surface: LD-PES)[12]上を反応軸に沿って進み、基底状態と励起(解離)準位が交差する準位交差点において解離準位へと遷移する(Fig.1(a))[13, 14]。その後、振動核波束は、時間遅延 Δt の間、非電界場中の $C_2H_5OH^+$ の C-C 結合軸および C-O 結合軸方向へそれぞれ進行する。プローブパルスにより解離準位を進行する核波束がクーロンポテンシャルへ励起されると(ただし、このときも LD-PES は形成される)、2 価のエタノール分子 $C_2H_5OH^{2+}$ が生成し、ただちにクーロン反発による解離反応(クーロン爆発)が起こる(Fig.1(b))。クーロン爆発によって発生した解離イオンはクーロンエネルギーに相当する大きな運動量を持つ。この運動量はクーロン爆発が起こる直前の核間距離におおよそ反比例しているため、解離イオンの運動量スペクトル分布から振動核波束の平均位置とその構造を再構築できる。時間遅延 Δt を変化させつつ運動量スペクトルを取得することで、解離準位を進行する振動核波束の時間発展を捕らえることができる。

3 実験結果

Fig.2(a), (b)はシングルパルス励起 ($3.4 \times 10^{14} W/cm^2$, 40fs)における解離イオン CH_3^+ および OH^+ の質量スペクトルである。図に示すように、中央ピークの両サイドに 2 つのピークが確認できる。ゼロ運動量に対応する中央ピークは 1 価親イオン $C_2H_5OH^+$ からの解離性イオン化反応に相当し、両サイドピークが 2 価親イオン $C_2H_5OH^{2+}$ からの C-C 結合 ($CH_3^+ \cdots CH_2OH^+$) および C-O 結合 ($C_2H_5^+ \cdots OH^+$) のクーロン爆発に相当する [15]。我々の実験条件の下 ($10^{13} \sim 10^{15} W/cm^2$, $\lambda = 800nm$) では、3 価以上のエタノール分子は生成しないことを確認している。

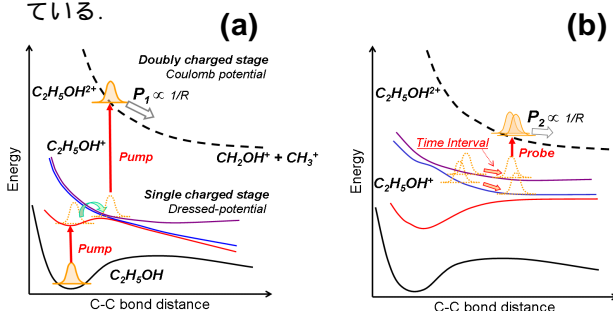


Fig.1: Schematic of Coulomb explosion imaging technique using pump-probe excitation.

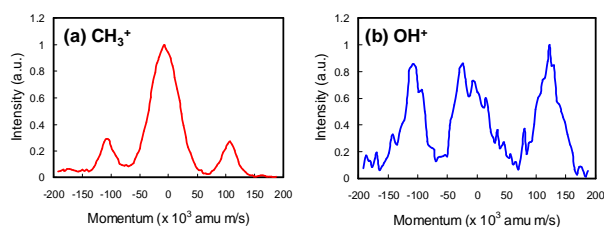


Fig.2: Momentum scaled TOF mass spectra of fragment ions (a) CH_3^+ and (b) OH^+ obtained by single pulse excitation at $2.0 \times 10^{14} W/cm^2$, 40fs.

次に、ポンプ・プローブ励起において、各時間遅延 Δt における CH_3^+ および OH^+ の質量スペクトルを Fig.3 に示す。図に示すように、運動量スペクトルが P_1 と P_2 の 2 つの信号に分裂していることがわかる。 P_1 は Fig.2 に示したポンプパルスによるクーロン爆発の信号である。一方、シングルパルス励起では決して測定されない P_2 は、 Δt の増加とともに運動量が減少してゆく。この運動量 P_2 の時間に依存した信号が、解離準位を進行

する振動核波束の時間発展を示している[9-11]. C-C 結合解離に対応する CH_3^+ , および C-O 結合解離に対応する OH^+ にそれぞれ運動量 P_2 が確認されることから, クーロン爆発イメージング法によって, 有機分子システムのような多次元構造の振動核波束の時間発展も観測可能であることが明らかにされた.

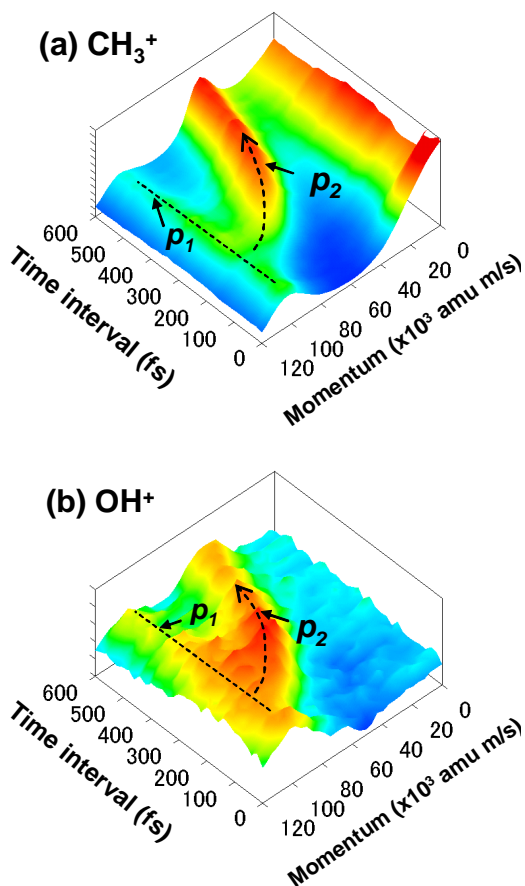


Fig.3: The momentum release spectra of (a) CH_3^+ generated at C-C explosion ($\text{CH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+$) and (b) OH^+ generated at C-O explosion ($\text{C}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{OH}^+$) of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as a function of the time interval between the pump and probe pulses. P_1 signal indicates Coulomb explosion generated by pump pulse. The evolution of the dissociative wave packet on the repulsive potential of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ is described as P_2 .

この振動核波束運動から光解離反応中の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ の時間発展を議論するために, 全ての Δt における TOF 質量スペクトルデータからシングルパルス励起のデー

タ (Fig.2) を差し引くことで, 解離準位を進行する振動核波束の確率密度関数 $|\Psi(R)|^2$ を再構築した. また, 運動量 P_2 から核間距離 R への変換は 2 原子分子の場合と同様に以下の式 (クーロンポテンシャル) に従った.

$$\frac{|P_2|^2}{2\mu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} e^2 \quad (2)$$

ここで, μ は換算質量, ϵ_0 は真空誘電率, e は電荷量, q_1, q_2 は解離イオンの価数である ($q_1 = q_2 = 1$).

各時間遅延における $|\Psi(R)|^2$ の平均位置を, C-C 結合軸方向および C-O 結合軸方向それぞれについて Fig.4 (a) に示す. 式(2)は多原子分子においては荒いモデルであるため, 計算された核間距離は完全に正しい値を反映してはいないが, 各結合軸方向において僅かに異なった時間発展を見せていることがわかる. 振動核波束は等速運動を展開しており, それぞれの結合軸方向への平均速度 $v(\text{\AA}/\text{ps})$ は,

$$v_{\text{C-C}} = 15.4 \pm \text{\AA}/\text{ps} \quad (\text{C-C 結合軸})$$

$$v_{\text{C-O}} = 13.2 \pm \text{\AA}/\text{ps} \quad (\text{C-O 結合軸})$$

と見積もられる.

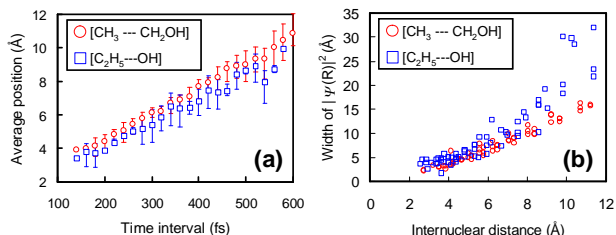


Fig.4: (a) The average position of wave packet at each probe delay and (b) the width of wave packet as a function of internuclear distance along the C-C bond axis and C-O bond axis estimated from reconstructed internuclear wave function.

我々は, ポンプ・プローブパルスの集光強度を 53% 低下させて ($1.8 \times 10^{14} \text{W}/\text{cm}^2$) 同様の実験を行ったが, この平均速度は 10% の範囲 (エラーバーの範囲) 内でしか変化しなかった. また, ポンプ・プローブパルスの偏光方向を TOF 測定軸と垂直にして実験を行ったが, 同じ平均速度を示した (ただし, 後述するように, P_2 のイオン収量は減少する). すなわち, この振動核波束の時間発展は励起レーザーの電界強度および解離イオ

ンの放出方向には大きく依存しないことが確認された。この各結合軸方向への平均速度は20%程度の差しか示さない一方で、通常、 $C_2H_5OH^+$ の解離性イオン化反応[15]は、C-C結合解離反応がC-O結合解離反応よりも3~4倍程度高い確率で起こる。よって、解離反応を決定する解離準位への振動核波束の各結合軸方向への分岐確率は、その振動核波束自身の平均速度はほとんど寄与せず、レーザー電界の強度、時間波形および光子エネルギーによって形成されるLD-PES構造のみが分岐確率を決定すると推察できる。

Fig.4(b)は各核間距離における $|\Psi(R)|^2$ の半値全幅 ΔR を、C-C結合軸方向およびC-O結合軸方向それぞれについてプロットしたデータである。 $R = 6.0\text{\AA}$ 付近からC-O結合軸方向の $|\Psi(R)|^2$ の広がりがC-C結合軸方向よりも大きくなってゆき、 $R = 10\text{\AA}$ までにC-C結合軸およびC-O結合軸それぞれの方向に $\Delta R = 16\text{\AA}$ 、 30\AA 程度の広がりを示している。一方で、群速度(平均速度)は先に示した通り v_{C-O} の方が v_{C-C} よりも0.85倍程度遅い。核波束の分散は群速度とスペクトル成分によって決まることを考慮すると、Fig.4(b)の結果は、ポンパルス($\lambda = 800\text{nm}$)によって励起される(解離反応に寄与する)振動モードの数がC-O結合軸の方が多ということを示していると推察される。

最後に、平均核間距離とイオン化確率について議論する。Fig.5(a)は各核間距離における $|\Psi(R)|^2$ のピーク強度をC-C結合軸方向およびC-O結合軸方向それぞれについてプロットしたデータである(最大値で規格化している)。C-C結合軸は $R_{C-C} = \sim 6.5\text{\AA}$ 近辺で最大値に達する一方、C-O結合軸は $R_{C-O} = 4.0\sim 5.0\text{\AA}$ で最大値に達する。これは、各結合軸方向について、ある決定的な核間距離に至ることで2価イオン $C_2H_5OH^{2+}$ へのイオン化確率が上昇することを示している。この振る舞いを議論するために、 P_2 の放出角度分布を測定した。解離イオンの放出角度分布は反応過程を反映するため、反応ダイナミクス解明のためによく利用される[13, 16-17, 19]。ここで、角度 θ をTOF測定軸とポンパルス・ブローパルスの偏光との角度とし、角度放射の度合いを示す値として $\gamma = [\theta=0\text{ deg}$ におけるイオン量]/ $[\theta=90\text{deg}$ におけるイオン量]と定義する。Fig.5(b)は各核間距離における γ を、C-C結合軸方向およびC-O結合軸方向それぞれについてプロットしたデータである。両結合軸について、 $|\Psi(R)|^2$ のピーク強度が最大値に達する R_{C-C} 、 R_{C-O} 付近において、角度放射 γ も呼応する

ように最大値を示す(レーザー電界方向への2価イオン化率が高い)ことがわかる。 10^{13}W/cm^2 以上の強光子場においては、一般的に2価へのイオン化はトンネルイオン化と多光子励起過程が考えられており、前者はレーザー電界に沿った(分子軸)方向へ高いイオン化確率を持ち、後者は分子軸に対しておおよそ等方的な確率をもつ[16-17]。また、 R_{C-C} および R_{C-O} は $C_2H_5OH^+$ のC-C結合およびC-O結合平衡核間距離 2.0\AA 、 1.8\AA [15]のそれぞれ ~ 3.25 倍、 ~ 2.5 倍に相当している。以上を踏まえると、これらの振る舞いは、平衡核間距離の2~3倍程度の核間距離に至ることでトンネルイオン化確率が劇的に上昇するエンハストイオン化[18, 19]が起こっていると考察される。また、角度放射が比較的等方的である平衡核間距離付近においては、シーケンシャルイオン化等の複数のイオン化過程が競合していると考えられる[16-17]。ただし、 R_{C-C} および R_{C-O} 以降もイオン化率が減少しない(Fig.5(a))点については、非常に反直感的であり、議論の余地が残る。

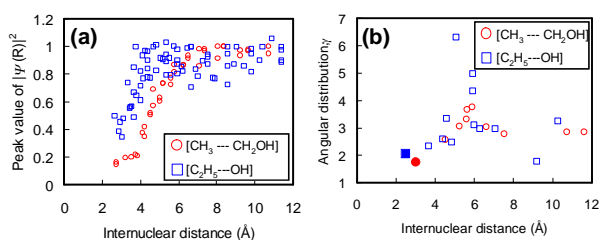


Fig.5: (a) The peak value and (b) angular distribution of internuclear wave function as a function of internuclear distance along the C-C bond axis and C-O bond axis.

4 結論

クーロン爆発イメージング法を適応することで、エタノール分子(C_2H_5OH)内を多次元的に発展する振動核波束の時間発展の観測が可能であることを示した。この結果から、C-C結合およびC-O結合それぞれの反応軸の解離準位を進行する核波束の平均速度と分散を明らかにした。加えて、ある核間距離における2価イオン化率と角度放射から、多原子分子におけるエンハストイオン化の存在も実証した。

今回はTOF-MSによる測定のため、運動量分解能や種々の反応が複合しているといった問題が残るが、これは、より高い運動量分解能を持ち、反応イベントの選択が可能なコインシデンス測定法[3]と組み合わせ

ることによって多原子分子の時間発展のより詳細な議論が可能となるだろう。

References

- [1] R. Srinivasan, J. S. Feenstra, S. T. Park, S. Xu, A. H. Zewail: *Science*, **307**, 558 (2005)
- [2] O. Geßner, et al.: *Science*, **311**, 219 (2006)
- [3] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi: *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 1 (2004)
- [4] H. Niihara, F. Le´gare´, R. Hasbani, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum: *Nature*, **421**, 826 (2003)
- [5] S. Baker, J. S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. A. Smith, C. C. Chirila, M. Lein, J. W. G. Tisch, J. P. Marangos: *Science*, **312**, 424 (2006)
- [6] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann and F. Krausz: *Nature*, **419**, 803 (2002)
- [7] H. Stapelfeldt et al. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3780 (1995)
- [8] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 426 (1998)
- [9] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schro¨ter, R. Moshhammer, and J. Ullrich: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 093001 (2005).
- [10] A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. V. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, R. Ali, S. Ghimire, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke: *Phys. Rev. A.*, **72**, 030702 (2005)
- [11] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schroter, R. Moshhammer and J. Ullrich: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 193001 (2006).
- [12] K. Yamanouchi: *Science*, **29**, 243 (2001)
- [13] J. H. Posthumus: *Rep. Prog. Phys.* **67**, 623 (2004)
- [14] H. Kono and Y. Sato: *Chem. Phys.*, **304**, 203 (2004)
- [15] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto and F. Kannari: *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003)
- [16] F. Le´gare´, I.V. Litvinyuk, P.W. Dooley, F. Que´re´, A. D. Bandrauk, D.M. Villeneuve, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 093002 (2003).
- [17] A. S. Alnaser, X.M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C.M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 0183202

(2004).

[18] T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum: *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2819 (1995)

[19] D. Pavićić, A. Kiess, T.W. Ha¨nsch and H. Figger: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 163002 (2005)