

フェムト秒レーザーパルスによる 1-プロパノール分子の解離性イオン化反応と振動核波束観測

Dissociative Ionization of 1-Propanol and Real-Time Observation of Vibrational Nuclear Wave Packet

by Femtosecond Laser Pulses

江角禎宏(B4), 矢澤洋紀(D1)

Y. Esumi and H. Yazawa

Abstract

Dissociative ionization of 1-propanol molecules under intense laser field at $\lambda = 800\text{nm}$ and $\lambda = 400\text{nm}$ was investigated. Ion fragment yield of C-O bond breaking relative to that of C-C bond breaking exhibited significant increase at 400nm. At 800nm, the relative C-O bond breaking increases with the temporal width of the laser field as the similar to ethanol molecules. In addition, the time evolution of vibrational nuclear wave packet along each reaction axis was also observed with Coulomb explosion imaging technique.

1 はじめに

分子にフェムト秒パルスレーザーを分子に照射するとフェムト秒パルスレーザーが持つ広帯域性から各々の周波数に応じた固有振動モードがポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)上に励起される。それらがコヒーレントに重ね合わさることによって分子間距離の平均位置に局在した振動核波束が生成される[1]。また、 $\sim 10^{13}\text{W/cm}^2$ を超える高強度光電場では、その分子のポテンシャルが大きく歪み摂動理論では取り扱うことのできない領域になる。このような高強度場では、分子内のクーロン場と光子場強度が同程度になり、ドレストポテンシャル(Light-Dressed Potential Energy Surface: LD-PES)という新しいポテンシャル曲面を形成させることができるようになる[2]。

振動核波束は LD-PES 上でのポテンシャル交差点において、非断熱遷移[3]によりポテンシャル間を移動することによって、様々な反応方向へと進行してゆく。この LD-PES は、照射する光パルスの時間波形・電界強度・光子エネルギー(スペクトル成分)によって自在

に変形させることができるため、光パルスの波形整形技術やポンプ プロブ励起法を用いることによって核波束運動をより効率よく制御できる可能性がある。

我々はこれまでに高強度フェムト秒レーザーパルスを用いてエタノール分子の C-C 結合および C-O 結合解離に着目した解離性イオン化反応を調査した。その結果 LD-PES を持続させる光パルス幅と周波数によって振動核波束運動の制御が可能であることを明らかにした[4]。また、クーロン爆発法によって解離準位上を進行する振動核波束の運動をリアルタイムに実測することも成功している[5]。

本研究ではエタノール分子よりも反応軸(C-C 結合)が 1 つ多い 1-プロパノール分子において解離性イオン化反応を調査することで、エタノール同様に電界のパラメータを変化させることで振動核波束制御が可能であるかどうかを検討する。さらにクーロン爆発イメージング法を用いることにより、1-プロパノールの光解離反応中の振動核波束の時間発展を観測することが可能であることも示す。

2 プロパノール分子の解離イオン化反応

2.1 実験

光源から発生したフェムト秒レーザーパルスをチャープパルス増幅器(CPA)によって約 0.4mJ/pulse まで増幅する。増幅された 800nm パルスのスペクトル幅は約 25nm であり、フーリエ限界パルス幅は 40fs となる。

400nm 実験では、厚さ 0.5mm の Type-1 BBO(変換効率 約 10%)により 800nm パルスを 2 次高調波($\lambda = 400\text{nm}$)へと変換する。 800nm パルスは 2 枚のダイクロイックビームスプリッターにより 400nm パルスと完全に分離する。 400nm パルスのスペクトル幅は 4nm (FWHM)であり、フーリエ限界パルス幅は 60fs , pulse energy は 0.04mJ/pulse である。 800nm パルスまた

は 400nm パルスは集光レンズ($f=150\text{mm}$)により飛行時間選別質量分析器(MS-TOF)の中へ集光させる。800nm パルスの集光スポットは $40\ \mu\text{m}(1/e^2)$ であり、フーリエ限界パルス照射時で集光強度は $7.2 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ に至る。400nm パルスの集光スポットは $33\ \mu\text{m}(1/e^2)$ であり、パルス幅は TOF 窓 (8mm 石英) の分散により約 80fs まで広がる。このとき、集光強度は $5.5 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$ に至る。MS-TOF 内は $\sim 10^{-8}\text{Torr}$ まで真空引きされており、この中に 1-プロパノール分子を $10\ \mu\text{m}$ 径のマイクロシリンジを通して $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ まで連続的に導入する。MS-TOF 内集光点において、光解離反応が起こる。なお、レーザーの偏光は直線偏光であり、偏光方向は MS-TOF の測定軸に平行になるように半波長板によってセットした。発生した解離イオンは MS-TOF により検出し、その信号を直接、デジタルオシロスコープ (Lecroy, 2.0G/s, 500MHz) を用いて測定する。

パルス幅依存実験では、800nm パルスでは再生増幅器(CPA)のパルスコンプレッサ内のグレーティングペアもしくは、CPA 前に構築した 4 f 波形整形器により、2 次分散を付加させることで 200fs~900fs までのパルス幅で測定を行った。また、400nm パルスでは正の 2 次分散を付加させるために石英ロッドを用いた。この石英ロッドの長さは 4cm であり、1 本で 400nm パルスに付加される正の 2 次分散量は $+4.0 \times 10^{-3}\text{ps}^2$ であり、1 本~4 本まで使い 60fs~1000fs までのパルス幅で測定を行った。

2.2 実験結果

Fig.1 は 800nm(40fs, $7.2 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$)および 400nm パルス(80fs, $5.5 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$)をそれぞれ単独照射したときの 1-プロパノール分子の TOF 質量スペクトルである(イオン生成量 $[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ で規格化している)。800nm と 400nm パルスにおいて、主反応である C-C 結合解離と C-O 結合解離の反応率を比較するために、C-O 結合解離からの生成イオンである $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2^+ - 4\text{H}(m=39)$ に注目すると、 $\lambda=400\text{nm}$ 場合 $\lambda=800\text{nm}$ に比べ約 2 倍程度生成している。この他にも C-O 結合解離からの解離イオン($m=40 \sim 43$)までの解離イオン生成量が 1.5 倍程度~2 倍程度増えている。よって、 $\lambda=400\text{nm}$ では $\lambda=800\text{nm}$ と比較して、電界強度が 1 ケタ低いにもかかわらずエタノールと同様に効率的な C-O 結合解離を導くことが可能であることがわかる[4]。これは 800nm パルスに比べ 400nm パルスの光子エネルギーが高いため

LD-PES の交差が十分に強くなり、C-O 結合解離ポテンシャルへ比断熱遷移を起こす確率が高くなるためだと考えられる。

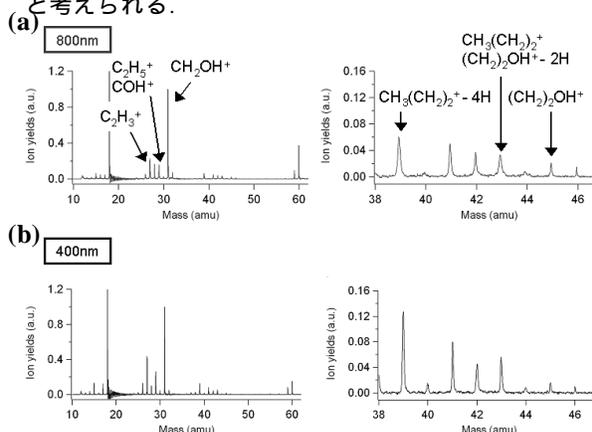


Fig.1: The TOF mass spectra obtained for 1-propanol molecules with intense laser pulse at (a) $\lambda = 800\text{nm}$ ($7.2 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$, 40fs) and (b) $\lambda = 400\text{nm}$ ($5.5 \times 10^{13}\text{W/cm}^2$, 80fs), respectively.

次に、1-プロパノールにおける解離性イオン化反応のパルス幅の効果を調査するため、800nm と 400nm におけるパルス幅依存性を調査した。Fig.2(a)に $\lambda=800\text{nm}$ および $\lambda=400\text{nm}$ におけるイオン生成比 $[\text{C}_3\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ のグレーティングペアによって負分散をかけたときのパルス幅依存性を示す。この生成比 $[\text{C}_3\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ は、C-C 結合に対する C-O 結合の切断の割合を示している。 $\lambda=800\text{nm}$ ではパルス幅の伸張により、相対的な C-O 結合解離が 50fs~1000fs までで 0.05~0.12 と 2 倍以上高められている。一方で $\lambda=400\text{nm}$ ではパルス幅に対して 10 数%程度の変化しか示していない。ただし、この実験ではパルス幅伸張の効果ではなく、集光強度の低下による効果を反映している可能性がある。そこで解離性イオン化反応における強度依存性も調査した。Fig.2(b) はイオン生成比 $[\text{C}_2\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ における強度依存性である。800nm パルス(40fs)、400nm(80fs)パルスともに集光強度の減少に関わらずイオン生成比は一定である。したがって、パルス幅依存性実験における解離イオン生成比の振る舞いは集光強度の低下によるものではなく、パルス幅の効果であることが確認された。このパルス幅依存性はエタノール同様に LD-PES 上の核波束の動きから説明することができる。LD-PES によるレベルクロスの核間距離が C-C 結合に比べ C-O 結合の方が遠くなっ

ているため、 $\lambda = 800\text{nm}$ ではパルス幅を伸ばし LD-PES を持続させることによって効率よく C-O 結合解離反応を導くことができる。ただし、 $\lambda = 400\text{nm}$ においては、Fig.2(a)からわかるように、イオン生成比は $\lambda = 800\text{nm}$ と比較して増加するものの、パルス幅伸張の効果がほとんど見られない。これは $\lambda = 400\text{nm}$ において C-O 結合方向の LD-PES の交差点が十分に強く、80fs という短時間において、核波束が C-O 結合軸方向にすでに十分通過してしまっただけのため、イオン生成比の変化が 10 数%程度になると考えられる。エタノール分子と比べ $\lambda = 800\text{nm}$ では非常に良く似た振る舞いをするが、 $\lambda = 400\text{nm}$ ではパルス幅依存性の飽和するパルス幅が異なっている[4]。これは LD-PES の構造が分子によって異なるためである。この結果、解離性イオン化反応が振動核波束の動きと LD-PES の形成によって説明でき、振動核波束運動が重要な役割を示すことが確認された。

ここで Fig2(a) $\lambda = 800\text{nm}$ において、600fs 付近において生成比の一時的低下がみられる。これを詳細に調査するために波形整形器を用いてより細かな正負の分散をかけ、パルス幅依存実験を行った(Fig2(c))。その結果、正分散ではパルス幅伸張にしたがってイオン生成比が上昇しているが、負分散をかけたときに 700fs($1.0e^{-2}\text{ps}^2$)付近において生成比が極小値を示している。この結果は非常に興味深く、生成比を最小にする特殊解が存在する可能性を示している。これは適応制御を行うことで明らかにすることができる。

3 振動核波束観測

3.1 実験

この実験ではダブルパルス励起によるクーロン爆発イメージング法を用いた[6]。ポンプパルスによって振動核波束は一価の基底準位に励起され、一価の 1-プロパノール分子の基底準位から LD-PES 上運動し、一価解離準位に非断熱遷移を起して解離準位上を運動する。さらにクーロンポテンシャルに励起され 2 価の 1-プロパノールイオンが生成された後、クーロン爆発によって大きな運動量をもって解離していく Fig.3(a)。一方で、ポンプパルスによってクーロンポテンシャルに励起されなかった振動核波束は解離方向に運動していく。その後、振動核波束がプローブパルスによってクーロンポテンシャルに励起される。クーロン爆発に

よって生成する解離イオンが持つ運動量は核間距離に反比例するので、プローブパルスの相対時間遅延に依存して運動量が変化してゆく(Fig.3(b))。核間距離に依存して変化する運動量から核間距離分布を算出することによって振動核波束の時間発展を観測することができる。

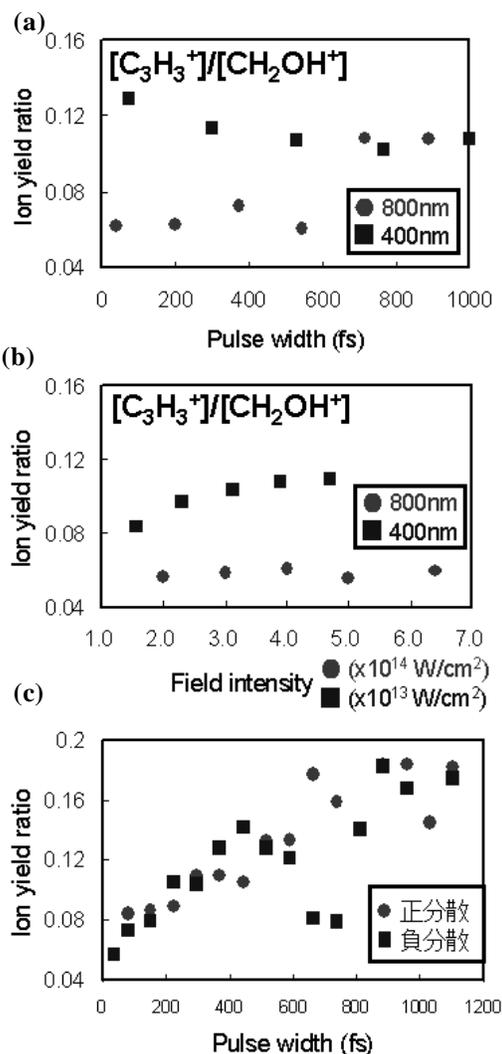


Fig.2: The dependence of the dissociative ionization of 1-propanol at $\lambda = 800\text{nm}$ and $\lambda = 400\text{nm}$ on the (a) temporal width and (b) intensity of laser field. (c) The dependence of the ion yield ratio $[C_3H_3^+]/[CH_2OH^+]$ on the positive (plot) and negative (plot) 2nd order dispersion (added by 4-f pulse shaper) of the laser pulse at $\lambda = 800\text{nm}$.

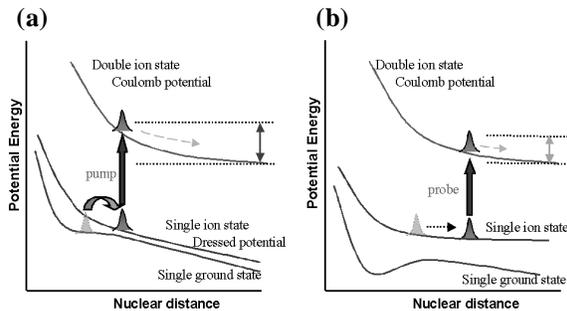


Fig3: The schematic of the Coulomb explosion imaging.

実験は以下の手順で行った。光源からのフェムト秒レーザーパルスを分割比 1:1 のビームスプリッターを用い干渉計を構築し、ダブルパルスを生成する。その後チャープパルス増幅器(CPA)によって約 0.4mJ/pulse まで増幅する。本システムの特徴は CPA 前に干渉計を構築したことによって CPA 後に干渉計を構築した場合に比べ、干渉計によるロスがない高いレーザー強度のダブルパルスを生成することができることである。その後、ダブルパルスを集光レンズ($f=150\text{mm}$)により MS-TOF の中へ集光させる。このときのシングルパルスのパルス幅は 40fs(フーリエ限界パルス $\approx 800\text{nm}$)であり、集光スポットは $40\mu\text{m}(1/e^2)$ 、このときファーストパルス(ポンプパルス)およびセカンドパルス(プローブパルス)の集光強度は $3.4 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ に至る。なお、ダブルパルスの偏光は直線偏光であり、TOF 軸と平行になるように固定した。

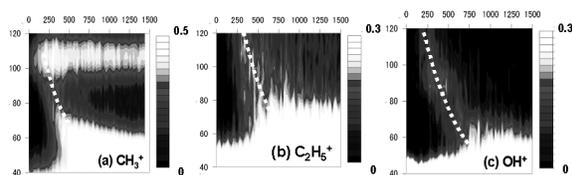


Fig.4: Momentum release spectrum of (a) CH_3^+ generated at C-C bond explosion [$\text{CH}_3^+ \text{---} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}^+$], (b) C_2H_5^+ generated at C-C bond explosion [$\text{CH}_3\text{-CH}_2^+ \text{---} \text{CH}_2\text{-OH}^+$] and (c) OH^+ generated at C-O bond explosion [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+ \text{---} \text{OH}^+$] of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (1-propanol) recorded at different time intervals between the pump and probe pulse.

3.2 実験結果

Fig.4 に 1-プロパノール分子の C-C-C-O 骨格の各結合軸における振動核波束の時間発展を観測した結果を示す。 CH_3^+ は端の C-C 結合 [$\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$], C_2H_5^+ は真中の C-C 結合 [$\text{CH}_3\text{-CH}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{-OH}$], OH^+ は C-O 結合 [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+ \text{---} \text{OH}^+$]における振動核波束の時間発展を観測している。各結合軸において相対時間遅延に依存した運動量の信号が観測され、相対時間遅延の増加とともに運動量が低下してゆくことがわかる。この振る舞いこそが解離準位を進行する核波束の運動を示している[6]。ただし、信号強度が非常に弱く S/N 比が低いためエタノールのように詳細な議論が難しい[5]。しかし少なくとも時間遅延に依存した運動量の変化は観測されているので、エタノールよりもさらに多い反応軸をもつプロパノール内の振動核波束の多次元構造も観測可能であることが確認できる。信号強度の問題については、レーザー強度をさらに高くすることに加えて、さらに高感度なイオン検出器を用いることで解決できると考えられる。

4 結論

高強度フェムト秒レーザーパルスを用いることで、1-プロパノール分子の解離性イオン化反応を調査した。その結果エタノール分子とよく似た振る舞いを示し、800nm パルスに比べ 400nm パルスを照射した場合の方が C-O 結合解離を 2 倍程度高く引き起こすことができる。また、パルス幅依存性、強度依存性から、LD-PES 中の振動核波束の動きによって解離性イオン化反応が説明でき、振動核波束運動が重要な役割を示すことが確認された。一方、クーロン爆発イメージング法により 1-プロパノール分子における振動核波束の観測を試みた。結果、振動核波束の観測に成功した。

TOF 信号強度が弱いため光パルスを自由に形成し詳細な調査を行うことは難しいが、信号強度を高くすることによってより高い制御性や振動核波束運動に関する知見を得ることができるであろう。

References

- [1] J. Manz, and L. Woste: Verlag Chemie, Weinheim, 1,2, (1995).
- [2] K. Yamanouchi: SCIENCE, 295, 1659(2002).
- [3] H. Kono, Y. Sato: Chem. Phys., 304, 203 (2004).

- [4] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, and F. Kannari:
J. Chem. Phys., **125**, 184311 (2006).
- [5] 矢澤洋紀, レーザー学会学術講演会第 27 回
年次大会, A4-18p 8
- [6] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai and P. B.
Corkum: Phys. Rev. A, **58**, 426(1998).