

# 光電子コインシデンス計測法を用いたフェムト秒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 (M1),

Tomoya Ikuta

### Abstract

The dissociative ionization of ethanol in intense UV laser fields (400 nm, 100 fs) was investigated, and the correlation between the ionization and dissociation processes 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、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[1-4]。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。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られることが示されてきた[5-6]。また、波長依存性も調査されており、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[7]。さらに、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を実験的に明確に解明するため、ポンプ-プローブ励起法を用い、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調査も行われた[8,9]。しかし、これまでのこれらの研究は、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、解離反応において実際どのようなメカニズムが起こっているのかということ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[10]。この研究では、近赤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、そこから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、光電子スペクトルの形状の変化を観測し、強度やパルス幅によってイオン化メカニズムが変化していくことが示された。

これまで、我々は、波長400 nmパルスを用いることで、エタノール分子の解離反応が促進されることを、光イオンのみの測定から確認している。そこで、今回は、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、800 nmパルスでのイオン化機構と比較することで、照射する波長に依存した解離性イオン化機構の違いを考察した。また、400 nmパルスにおいて、強度を変化させていった際の解離性イオン化機構の変化も800 nmパルスの場合と比較し、メカニズムの違いを明らかにした。

### 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795 nm、パルス幅50-fs、パルスエネルギー1.6 mJ/pulse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100 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。真空チャンバー内にエタノールの気体分

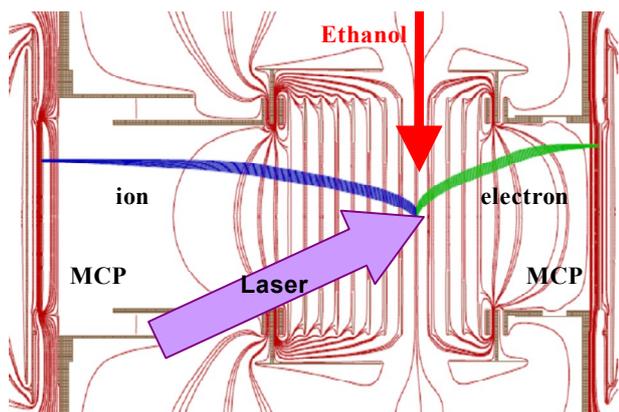


Fig.1 Photoelectron-Photoion Coincidence Imaging Apparatus is shown. Laser pulse was 400 nm , 100 fs , 1 kHz.

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,照射した.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バ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.これまでの研究では,生成される光イオンのみを検出していたが,今回は生成される光イオンに相関した光電子を同時に計測した.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る.さらに,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.真空チャンバー内は,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っている.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,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/cm<sup>2</sup> ) 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 Fig.2 に示す[10]. 親イオン C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>,親イオンから水素が脱離したイオン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>に相関する光電子スペクトルにおいて,周期的な構造が現れている.これは, ATI (Above Threshold Ionization) 構造という.エタノール分子において,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>が生成されるときイオン化閾値というのは,幅を持っていないため,ある特定の閾値にイオン化する可能性が高い.そのため,イオン化閾

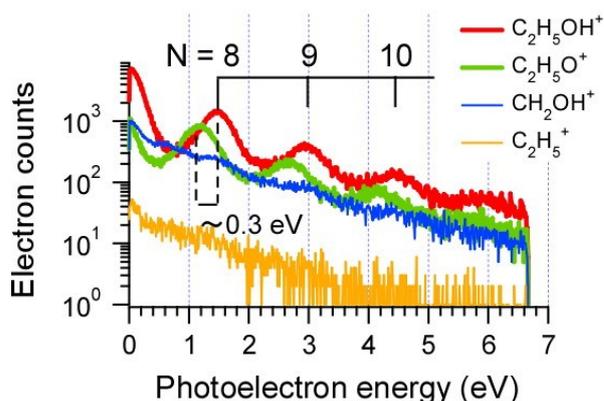


Fig.2 Channel-specific photoelectron spectra correlated with C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (from the top) at the peak intensities of 9.3 TW/cm<sup>2</sup> with the 35 fs pulses (783 nm). ATI peaks in the spectra are assigned with the absorbed photon number N. [10]

値を超え,複数光子を吸収しイオン化する際に放出される光電子のエネルギーは特定の値においてピークをもつことになる.つまり,親イオンもしくは水素が脱離したイオンの準位へイオン化する際は,光電子スペクトルに ATI 構造が現れる.それに対して, C-C 結合解離に対応するイオン CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>,C-O 結合解離に対応するイオン C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>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.これは,解離イオンのイオン化閾値に幅が大きく存在するため,様々な閾値にイオン化しやすく,解離イオンへイオン化する際,光電子のエネルギーが様々な値をとることを意味している.つまり,C-C もしくは C-O 解離イオンの準位へイオン化する際は,光電子スペクトルに ATI 構造が現れない.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 構造が現れてくることが確認されている.強度が 24 TW/cm<sup>2</sup> 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 , 100 fs , 1 kHz) を用いて,光電子スペクト

を観測した。まず、強度が弱い  $9.3 \text{ TW/cm}^2$  における光電子スペクトルを Fig.3 に示す。

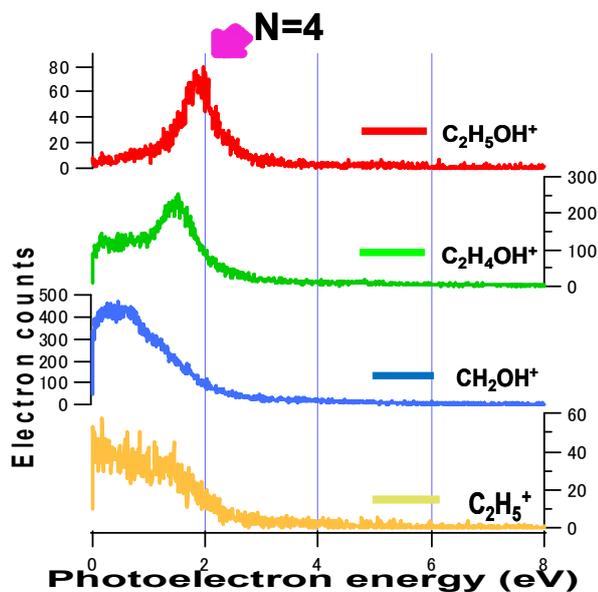


Fig.3 Channel-specific photoelectron spectra correlated with  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ , and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (from the top) at the peak intensities of  $10.4 \text{ TW/cm}^2$  with the 100 fs pulses (400 nm). ATI peaks in the spectra are assigned with the absorbed photon number  $N$ .

紫外パルスの場合、親イオン、水素脱離イオンに related した光電子スペクトルは、近赤外パルスの時と同様に ATI 構造が現れる。紫外パルスなので、ピークの位置が 4 光子励起に対応している。 $\text{C-C}$  結合解離に対応したイオン  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  に related する光電子スペクトルは、構造がなく 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化が支配的であり、近赤外パルスの時と同様な結果である。しかし、 $\text{C-O}$  結合解離に対応したイオン  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  に related する光電子スペクトルは、親イオンで観測できるピークのエネルギー値付近に若干のピークを観測することができた。つまり、紫外パルスで弱い強度を用いた場合、 $\text{C}_2\text{H}_5^+$  のイオン化は、1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化のみではなく、若干の 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化が含まれるということである。さらに強度を強くしていったときの光電子スペクトルを Fig.4.(a),(b) に示す。まず、Fig.4.(a) から、強度を強くすると、今まで観測できていなかった 5 光子励起に対応した ATI 構造が光電子スペクトルに現れた。さらに、 $\text{C-C}$  結合解離に対応したイオン  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  に related する光電子スペクトルにも ATI 構造が現れ、強度を強く

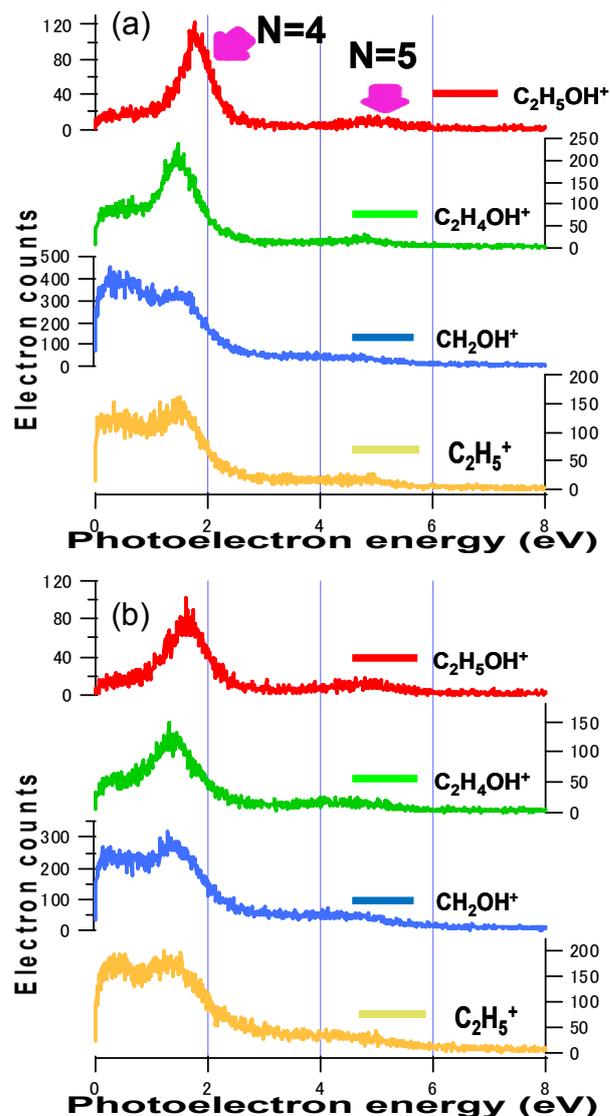


Fig.4 Channel-specific photoelectron spectra correlated with  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ , and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (from the top) at the peak intensities of (a)  $18.8$  and (b)  $31.9 \text{ TW/cm}^2$  with the 100 fs pulses (400 nm). ATI peaks in the spectra are assigned with the absorbed photon number  $N$ .

していくことで、1 価の電子基底状態を経由した段階的な励起が増えていくことが分かる。同様に、 $\text{C-O}$  結合解離に対応したイオン  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  に related する光電子スペクトルでも 1 価の電子基底状態を経由した段階的な励起が増えていることが分かる。そして、Fig.4.(b) のように、最終的に強度を  $31.9 \text{ TW/cm}^2$  まで強くしていったとき、 $\text{C-C}$  結合解離に対応したイオン  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  に related する光電子スペクトルにおいて、1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化と 1 価の電子基底状態を経

由した段階的なイオン化の割合がほぼ 1 対 1 になることが分かった. この比率は, Fig.3 における  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルが 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化のみを表すと考え,さらに, Fig.4.(b)における  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルが 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化のみを表すと考え,これらを規格化しそれぞれ係数を掛けて足し合わせることで, Fig.4.(b) における  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルにフィッティングを行い求めた.これによって, 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化と 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化の割合を算出した.

## 4 結論

今回,紫外領域レーザパルス (400 nm, 100 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,紫外レーザ特有の電子励起機構を明らかにした.

①400 nm パルスを照射し,強度が  $10.4 \text{ TW/cm}^2$  の時,C-C 結合解離に対応したイオン  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルは,構造がなく  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ イオン生成には 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化が支配的であることが分かった.

C-O 結合解離に対応したイオン  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ に相関する光電子スペクトルは,親イオンで観測できるピークのエネルギー値付近に若干のピークがあり  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ イオン生成には,1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化のみでなく,若干の 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化が含まれることが分かった.

これは, C-C,C-O 結合解離において,どちらも 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化が支配的であった 800 nm パルスの弱い強度  $9.3 \text{ TW/cm}^2$  の場合とは異なる 400 nm パルス特有の結果である.

②強度が  $31.9 \text{ TW/cm}^2$  のとき, C-C 結合解離に対応したイオン  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルから,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ イオン生成には 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化と 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化の割合がほぼ 1 対 1 になることが分かった.これも, 800 nm パルスの場合とは異なる 400 nm パルス特有の結果である. 800 nm で強度が強い  $24 \text{ TW/cm}^2$  の場合,C-C 結合解離に対応したイオン

$\text{CH}_2\text{OH}^+$ に相関する光電子スペクトルから,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$ イオン生成には, 1 価の電子基底状態を経由した段階的なイオン化の割合が非常に大きくなっていった.つまり, 400 nm パルスの場合,4 光子励起で 1 価の電子励起状態への直接的な遷移によるイオン化が非常に起こりやすいので,強度を強くしていったときでも,その割合が残りやすいということである.

## 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] H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum: *Phys. Rev. A.*, **73**, 021402 (2006)
- [5] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003).
- [6] H. Yazawa, T. Tanabe, T. Okamoto, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 204314 (2006).
- [7] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006).
- [8] 矢澤洋紀,神成文彦,板倉隆二,山内薫, " 波形整形されたフェムト秒レーザーパルスによるエタノール分子の解離イオン化反応制御および振動核波束観測" レーザ研究. 11, 710 (2007).
- [9] 橋本博, 神成文彦, "フェムト秒ポンププローブレーザーによるエタノール分子の解離イオン化反応制御" 卒業論文 (2008)
- [10] K. Hosaka et al., *Chem.Phys.Lett.* 475, 19 (2009)