

光電子光イオン同時運動量画像法による 高強度 UV レーザー場中エタノールの解離性イオン化観測

(原子力機構¹、慶大理工²、東大院理³) ○生田朋也^{1,2}、板倉隆二¹、穂坂綱一¹、赤木浩¹、
山内薫^{1,3}、神成文彦²、横山淳¹

【序】近年、高効率な反応制御法の開発を目指し、高強度レーザーパルスによって誘起される化学反応の研究が盛んに行われている。これまで、我々は、複数の反応経路を持つエタノールの解離性イオン化を対象に、レーザーパルス波形に対する反応分岐比の変化を明らかにしてきた。特に、紫外 (UV) 領域 ($\lambda \sim 400$ nm) のレーザー波長においては、近赤外領域のレーザー波長による結果と比較して解離が促進されることを見出した [1]。本研究では、光電子・光イオン同時計測 (PEPICO) 運動量画像法[2]によって、高強度 UV レーザー場中エタノールの解離性イオン化過程を観測し、イオン化および電子励起機構の解明を目指した。解離生成イオンと親イオンの電子・振動状態の対応関係は He(I) を用いた PEPICO による観測結果[3]を基に、生成イオン種から最終的な電子状態の情報を得るとともに、光電子エネルギーからイオン化直後の電子状態を同定することができる。すなわち、イオン化によって生成した電子状態と解離に至る最終的な電子状態の相関を明らかにする。

【実験】チタン・サファイアフェムト秒レーザー増幅器の出力パルス (50 fs, 1.5 mJ) を BBO 結晶 (Type I, 0.1 mm 厚) に照射し、第 2 高調波 ($\lambda \sim 400$ nm) を発生させ、集光レンズ ($f = 200$ mm) によって、超高真空チャンバー内のエタノール分子に集光した。UV パルスのパルス幅 (半値全幅) は、Self-Diffraction Frequency Resolved Optical Gating (SD-FROG) 法により測定し、約 100 fs であった。イオン化によって生成した光電子と光イオンは、複数の電極板で構成される静電レンズを用いて、それぞれ異なる位置敏感計測器へと誘導し、光電子と光イオンの同時運動量計測を行った[2]。15 ~ 33 TW/cm² のレーザーピーク強度範囲において、相関するイオン生成物を分離した光電子運動量画像を測定した。

【結果と考察】ピーク強度 15 TW/cm² の UV レーザーパルスを用いて得られた光電子運動量画像および光電子エネルギースペクトルを Fig. 1 に示す。(a)から(d) は、それぞれ、生成イオン C₂H₅OH⁺、C₂H₄OH⁺、CH₂OH⁺、C₂H₅⁺ に相関したものである。本研究では、主に、光電子エネルギースペクトルについて議論する。

親イオン(C₂H₅OH⁺) 生成に相関した光電子スペクトルにおいては、電子基底状態への 4 光子イオン化に対応する鋭いピークが 1.8 eV に観測された。過剰に 1 光子を吸収した 5 光子イオン化も高エネルギー側 5 eV 付近の強度の弱いピークとして確認できる。水素脱離イオン(C₂H₄OH⁺) 生成に相関した光電子スペクトルには、親イオンに相関したスペクトルと同様な鋭いピークに加え、ブロードな成分が存在することが確認された。鋭いピークは、親イオンに相関したスペクトルに現れるピークに比べ、約 0.4 eV 低エネルギー側に観測されている。親イオンの電子基底状態において、0.4 eV 以上の振動エネルギーが与えられると、主生成物が親イオンから水素脱離イオンになることが知られている [3]。したがって、観測された鋭いピークは、振動励起状態の親イオンが生成し、その後、水素脱離が起きることを意味する。また、低エネルギー側に現れるブロードな成分は、電子基底状態ではなく、電子励起状態への 4 光子イオン化が起こり、その後、水素脱離が起こることを示している。

一方、CH₂OH⁺ に相関した光電子スペクトルにおいては、ブロードな成分のみが観測された。

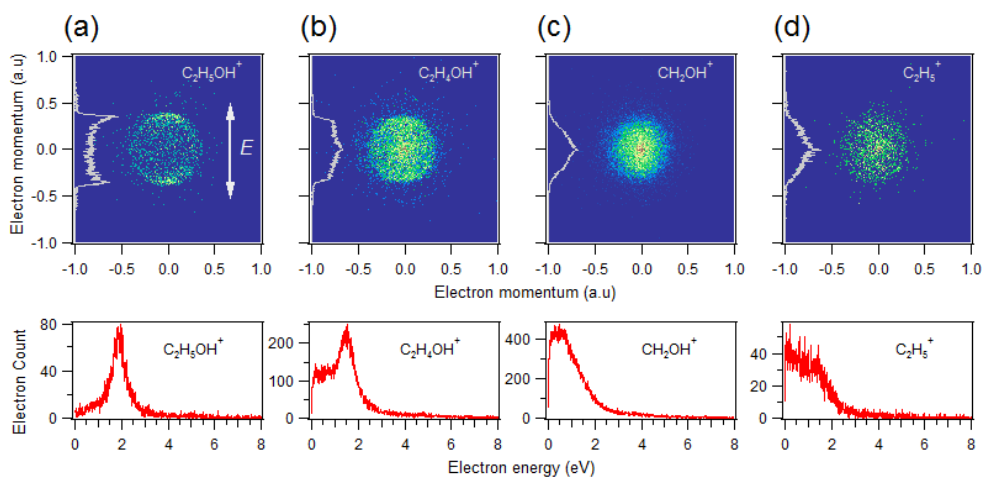


Fig. 1 紫外レーザーパルス（ピーク強度：15 TW/cm²，パルス幅：100 fs，中心波長：400 nm）を用いて得られた生成イオン (a)C₂H₅OH⁺，(b)C₂H₄OH⁺，(c)CH₂OH⁺，(d)C₂H₅⁺ に相関した光電子 3 次元運動量投影図(上)、および光電子エネルギースペクトル(下)。偏光軸は投影面に含まれ、上下方向である。

このブロードなピークの中心位置が、親イオンの光電子スペクトルにおいて観測されたピーク的位置より約 1.3 eV 低エネルギー側にシフトしている点から、このブロードなピークはエタノールカチオンの第 1 電子励起状態への 4 光子イオン化に対応していると考えられる。また、スペクトルの広がりについては、初期状態である中性エタノールの電子・振動基底状態とカチオンの第 1 電子励起状態との間の Franck-Condon 重なりによるものと解釈できる。

C₂H₅⁺ に相関した光電子スペクトルは、CH₂OH⁺ と同様に第 1 電子励起状態へのイオン化に由来するブロードな成分が主であるが、電子基底状態へのイオン化に起因する 1.5 eV 付近の成分もピークの肩として観測された。C₂H₅⁺ は、エタノールカチオンの第 2 電子励起状態、もしくはそれより上のエネルギー準位から生成することが知られているが、イオン化には、最低 5 光子のエネルギーが必要である。観測された光電子スペクトルには、第 2 電子励起状態への 5 光子イオン化に由来する構造はなく、電子基底状態、第 1 電子励起状態に由来するものが観測された。この結果は、イオン化において電子基底状態、もしくは第 1 電子励起状態のエタノールカチオンが生成し、その後、同じレーザーパルス内で電子励起が誘起されることによって、C₂H₅⁺ 生成へ解離が進行することを示している。第 2 電子励起状態と電子基底状態のエネルギー差は、UV (400nm) 1 光子エネルギーに相当し、共鳴的に電子励起が起こると考えられる。第 1 電子励起状態についても、1 光子エネルギー（約 3 eV）上のエネルギー準位には、電子励起状態が密に存在している。

生成イオンの収量比を見ると、エタノールカチオンの第 1 電子励起状態へイオン化して生成する CH₂OH⁺ は全イオン収量の 40 % を占める。他の解離イオンについても、電子基底状態へのイオン化を経由する経路と第 1 電子励起状態へのイオン化を経由する 2 つの経路があり、光電子スペクトルの形状をデコンボリューションすることによって、2 経路の分岐比を求めることができる。親イオン生成も含め、4 種の生成イオンにおける分岐比を合計すると、第 1 電子励起状態へのイオン化が優勢であり、電子基底状態へのイオン化確率に比べ、3 倍程度のイオン化確率を持つことが明らかとなった。レーザーピーク強度を 33 TW/cm² まで増加すると、フラグメントイオン生成 (C₂H₄OH⁺，CH₂OH⁺，C₂H₅⁺) において、電子基底状態へのイオン化を経由した段階的な電子励起の寄与が増えることもわかった。

【参考文献】

- [1] H. Yazawa *et al.* J. Chem. Phys. **125**, (2006) 184311. [2] K. Hosaka *et al.* Chem. Phys. Lett. **475**, (2009) 19.
 [3] Y. Niwa *et al.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **42** (1982) 91.