

4P003

高輝度近赤外フェムト秒レーザーパルスによる エタノールの解離性イオン化過程の観測

(東大院理¹、日本原子力研究開発機構²) 大和田成起¹、岡野泰彬^{1,*}、沖野友哉¹、青山誠²、
山川考一²、山内薫¹ (* 現所属:分子科学研究所)

【序】 近年、炭化水素分子の強光子場中における解離性イオン化について、集光強度、パルス幅、パルスの時間波形、波長などのパラメーターを変化させた研究が行われてきた。エタノール分子においては、分子内の C-C 結合と C-O 結合は、その結合エネルギーが両者ともに 3.4 eV 程度であるにもかかわらず、C-C 結合切断を経由する光解離過程生成物と C-O 結合切断を経由する光解離過程生成物の収率の違いが、パルス幅や波長に依存することが報告されている[1,2]。本研究では強光子場中でのエタノール分子の多光子解離過程に着目し、多光子モデルに適した 800 nm より長波長領域において、レーザーの中心波長によってエタノールの光解離過程の変化を調べた。波長可変近赤外パルス光源として光パラメトリック増幅器 (Optical Parametric Amplifier; OPA) の製作を行い、得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。得られた近赤外レーザーパルスを実験に用いた。

【実験】 本研究では、BBO 結晶を用いて OPA による近赤外波長可変光源を製作し、ドライブレザーにはチタンサファイアレーザー (中心波長 806 nm、1 kHz、~1 mJ) を使用した。その結果、1250 nm から 1500 nm の波長域でパルスエネルギー 100 μJ 以上、FWHM パルス幅 70 fs の近赤外レーザーパルスを得た。得られた OPA 出力光は、集光強度が $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ でほぼ一定になるように保ちながら波長を変化させ、真空チェンバー内で、エタノールをサンプルガスとする分子線に集光した。生じたフラグメントイオンをマイクロチャンネルプレートで検出し、TOF 質量スペクトルを得た。OPA 出力光の偏光方向は TOF 軸と平行とした。

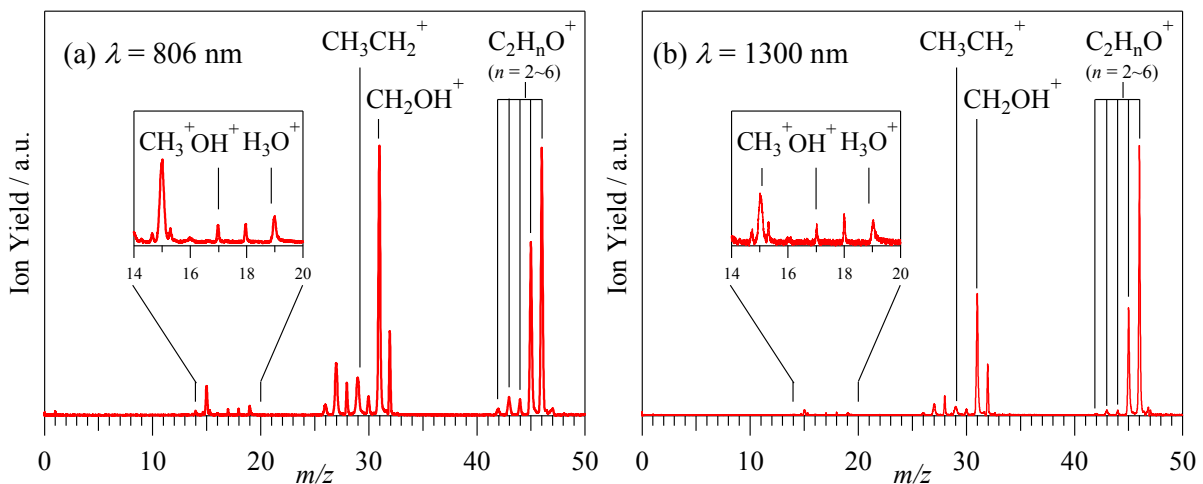


図 1. エタノールの TOF 質量スペクトル : (a) $\lambda = 806 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 1300 \text{ nm}$

【結果と考察】 図 1 は、それぞれ 806 nm、1300 nm のパルス照射時のエタノール分子の TOF 質量スペクトルである。二つの波長において、各フラグメントイオンの収率を比較すると、1300 nm の場合には、フラグメントイオンの収率が低いことがわかった。次に、C-C 結合の切断と C-O 結合切断に着目し、フラグメントイオンの生成比 $\gamma = [\text{C}_2\text{H}_5^+]/[\text{CH}_2\text{OH}^+]$ を計算した。806 nm の場合は生成比 $\gamma = 0.23$ であるのに対し、1300 nm の場合は生成比 $\gamma = 0.12$

であり、1300 nm の場合において、C-O 結合が C-C 結合に比べ切断されにくくなることがわかった。さらに、1250 nm から 1500 nm の波長領域での生成比 γ の波長依存性を解析した結果、図 2 に示したように長波長になるにつれて、生成比 γ が小さくなる、すなわち、長波長になるにつれ C-O 結合切断よりも C-C 結合切断が優勢となる。

図 3 に 806 nm と 1300 nm のそれぞれの場合において、 CH_3^+ と CH_2OH^+ の持つ運動量分布図を示す。二つの波長において、 $\pm 83 \times 10^3$ amu m/s 付近に確認されるピークは、二価の親イオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{2+}$ のクーロン爆発によるものである。 CH_3^+ に着目すると、二つの波長でピークの位置はともに $83(8) \times 10^3$ amu m/s であり、半値全幅は $20(1) \times 10^3$ amu m/s であった。このことは、二つの波長における解離チャンネルが同じであることを示唆している。さらに、 CH_3^+ のクーロン爆発が確認された 1250 nm から 1450 nm の波長領域において、同様の結果を得ることができた。フラグメントイオンの運動量の解析から、クーロン爆発直前における CH_3^+ と CH_2OH^+ の電荷中心間の距離は、 $4.0(8)$ Å と計算され、基底状態のエタノールの $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ 重心間の距離 2.0 Å の約 2 倍の値となっていることがわかった。このことは、一価の親イオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ の原子間距離が伸びることによって増強イオン化により 2 価の親イオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{2+}$ が形成された後、クーロン爆発によって各フラグメントイオンが生成したことを示唆している。

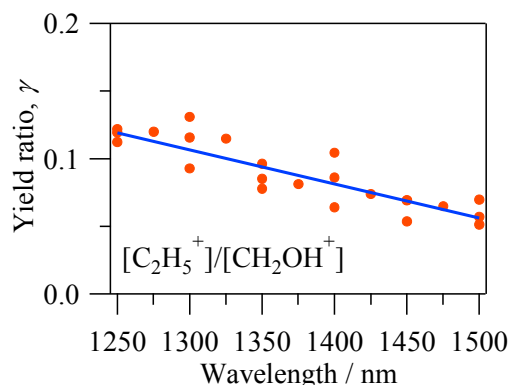


図 2. C-O/C-C 結合切断比の波長変化

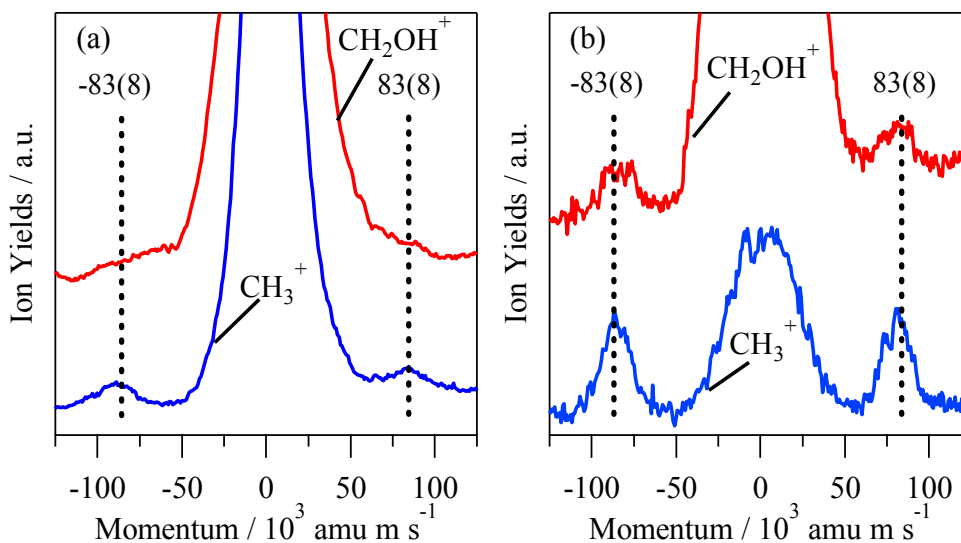


図 3. CH_3^+ , CH_2OH^+ の運動量分布 : (a) $\lambda = 806$ nm, (b) $\lambda = 1300$ nm

【参考文献】

- [1] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, F. Kannari, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003).
- [2] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006).

【謝辞】 本研究は文部科学省グローバル COE プログラム（理工連携による化学イノベーション）及び文部科学省特別推進研究「超高速水素マイグレーション」の支援を受けて行われた。