

3A05

強レーザー場中エタノールの解離性イオン化ダイナミクス： 光電子と解離イオンのエネルギー相関

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

Dissociative ionization dynamics of ethanol in intense laser fields: Energy correlation between photoelectron and fragment ion

(JAEA¹, Keio Univ.², Univ. of Tokyo³) Ryuji Itakura¹, Tomoya Ikuta^{1,2}, Kouichi Hosaka¹, Hiroshi Akagi¹, Atsushi Yokoyama¹, Kaoru Yamanouchi^{1,3}, Fumihiko Kannari²

【序】 強レーザーパルスを照射された分子は、光電子を放出し、分子内励起を起し、複数の反応経路へと進む。これまで、生成物イオンの生成比やそれらの3次元運動量分布を観測し、それらのレーザーの波長、強度、パルス幅、パルス波形に対する応答が調べられてきた。しかし、最終的な反応生成物に至る励起過程の詳細、つまり、イオン化およびイオン化後の電子・振動励起の機構については、まだよくわかっていない。強レーザー場によって誘起される化学反応を深く理解する上で、励起機構を明らかにすることは、極めて重要である。これまでに、我々は、エタノール (C_2H_5OH) を対象として、光電子分光によって、イオン化直後の状態を帰属するとともに、光電子と同時計測された生成イオン種から、最終的な電子状態についても分離して同定した。つまり、イオン化直後の電子状態と解離を引き起こす最終的な電子状態の相関について知見を得た[1, 2]。本研究では、さらに、解離生成イオンの運動エネルギーに着目し、光電子スペクトル上では隠れていた詳細を抽出する。解離フラグメントイオンの並進運動エネルギーの違いから、励起経路を明確にし、そのエネルギーの定量的な違いについて議論する。

【実験】 強レーザーパルスとして、チタン・サファイア再生増幅器からの出力パルス (783 nm, 35 fs (FWHM)) および、 β -BBO 結晶を用いた第2高調波 (400nm, 96 fs) を集光し、エタノール分子から生成した光電子とイオンを同時計測した。同時計測条件を満たすため、光電子・イオンの観測確率は約 0.3 イベント/レーザーショットとした。光電子と生成イオンは、複数枚の穴あき電極板により構成されたイオンレンズによって、超高真空チャンバー両端に設置された2組の高速位置敏感検出器に3次元収束された。到着時間および位置の3次元情報から電子・イオンの3次元運動量ベクトルを、1イベント毎に計測した。

【結果と考察】 レーザー波長 $\lambda = 400$ nm, ピーク強度 $I_0 = 1$ TW/cm² の時に得られた CH_2OH^+ および $C_2H_5OH^+$ 、 $C_2H_4OH^+$ と同時計測した光電子スペクトルを図 1a に示す。 CH_2OH^+ 生成チャンネルに関しては、0.5 eV 付近をピークに、幅の広いスペクトル構造を示し、4光子吸収による $C_2H_5OH^+$ の電子励起状態へのイオン化と帰属される。 $C_2H_5OH^+$ と $C_2H_4OH^+$ の生

成チャンネルについては、それぞれ、1.8 および 1.4 eV 付近にピークを示し、4 光子過程による $C_2H_5OH^+$ の電子基底状態へのイオン化と帰属される。この 2 つのピークのエネルギーの違いは振動準位の違いに相当する。

CH_2OH^+ 生成チャンネルに関して、さらに詳細を調べるため、 CH_2OH^+ の運動エネルギーと光電子エネルギーの相関図 (図 1b) を作成した。 CH_2OH^+ の運動エネルギー分布を、特定の光電子エネルギー E_{elec} で切り出して見てみると、光電子エネルギーに依らず、指数関数、つまり、ボルツマン分布でよく再現できることがわかった。これは、解離における分子内エネルギー再分布が統計的に進むことを示している。ボルツマン分布の指標となる kT は、図 1c に示すように、 E_{elec} に依存して変化する。 CH_2OH^+ に関連した光電子スペクトルは、幅広く構造がなく、2 つの成分を読み取ることは難しいが、 kT の E_{elec} 依存性を見ると $E_{elec} \sim 1.5$ eV を境に、2 つの成分の寄与がわかる。 $E_{elec} < 1.3$ eV の領域において、 kT は 60 ~ 80 meV の値を示すが、 $E_{elec} = 1.3$ eV 付近から増加し、1.8 eV において最大値、約 120 meV を示す。

$C_2H_5OH^+$ から CH_2OH^+ は、エネルギー的に $C_2H_5OH^+$ が電子励起しなければ生成できない。電子励起状態への経路として、経路(1)：イオン化の際に、電子励起状態へ、直接、遷移する経路と、経路(2)：まず、基底状態へイオン化した後、励起状態へとさらに光励起される段階的な経路の 2 つの経路を取りうる。 $C_2H_5OH^+$ 生成と関連した光電子スペクトルに現れる 4 光子イオン化のピーク位置 ($E_{elec} = 1.8$ eV) を考慮すると、 $E_{elec} > 1.5$ eV の領域では、基底状態から励起が起きる経路(2)の寄与と考えられる。光電子スペクトルでは幅広い 1 つのピークであっても、 kT の E_{elec} 依存性では、2 つ経路の存在が区別でき、イオンの基底状態経由の経路(2)の方が、 $C_2H_5OH^+$ が獲得する内部エネルギーが大きくなること明らかとなった。

レーザー強度を $I_0 = 18$ TW/cm² まで増やすと、経路(2) の分岐比が増えると同時に、 E_{elec} に依存した運動エネルギー kT は、経路(1), (2) ともに約 20 meV の増加が観測された。

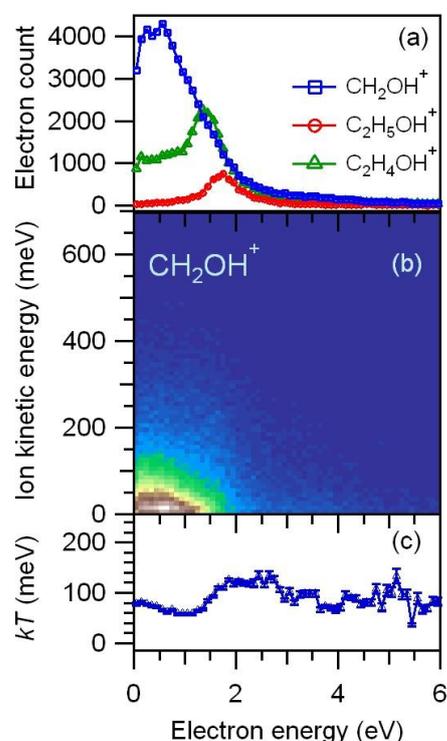


図 1. (a) CH_2OH^+ , $C_2H_5OH^+$, $C_2H_4OH^+$ 生成と同時計測した光電子スペクトル. (b) CH_2OH^+ 並進運動エネルギーと光電子エネルギーの相関マップ. (c) CH_2OH^+ の運動エネルギー分布として、ボルツマン分布を仮定した時、光電子エネルギーに依存した並進エネルギー kT .

【参考文献】

- [1] K. Hosaka, R. Itakura, K. Yokoyama, K. Yamanouchi, A. Yokoyama, *Chem. Phys. Lett.* **475** (2009) 19.
- [2] T. Ikuta, K. Hosaka, H. Akagi, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, F. Kannari, R. Itakura, *J. Phys. B* **44** (2011) 191002.