

4P004

強レーザー場中メタノールの解離性イオン化における光電子とフラグメントイオンの運動量相関

(東大院理*, 原子力機構・関西**) ○深堀 信一***, 中野 元善**, 山内 薫*, 板倉 隆二**

Momentum correlation between photoelectrons and fragment ions in dissociative ionization of methanol in intense laser fields

(Univ. of Tokyo*, JAEA-KPSI**) ○S. Fukahori***, M. Nakano**, K. Yamanouchi*, R. Itakura**

【序】 クーロン爆発や高次高調波発生など、強レーザー場中の原子・分子によって引き起こされる現象の多くは、原子・分子のイオン化過程に起因している。強レーザー場中における分子のトンネルイオン化確率はイオン化エネルギーに対して指数関数的に減少することが理論的に示されており、最高被占分子軌道 (HOMO) の電子が放出されると考えられてきた。しかし、近年の高次高調波発生¹やトンネルイオン化²に関する研究から、HOMO だけでなく、より大きなイオン化エネルギーが必要な内側の分子軌道からの光電子放出の寄与、すなわちイオン化に伴う電子励起状態の生成も無視できないことがわかってきた。

分子イオンの解離には、電子励起状態の生成が不可欠である。近年の我々の研究³から、強レーザー場中におけるエタノールの解離性イオン化が、光電子・光イオン同時運動量計測法を用い調べられ、生成イオン種毎に分離したチャンネル分解光電子スペクトルや光電子と光イオンの並進エネルギー相関から、「光電子放出の時点で直接電子励起状態が生成する経路」と、「光電子放出の時点では電子基底状態が生成するがさらに光子を吸収して電子励起を起こす経路」の2つの経路があることが明らかにされた。

本研究では、メタノールの解離性イオン化について調べ、電子励起状態の生成には上記の2つの経路があることを「チャンネル分解光電子スペクトル」と「光電子と光イオンのエネルギー相関」をもとに確認した。さらに、 CH_3^+ の生成については、光電子エネルギー分解した光電子と CH_3^+ の放出角度との相関について明らかにし、その相関に基づいて、イオン化・解離機構の詳細を議論する。

【実験】 Ti:S 再生増幅器から得たレーザーパルスの第2次高調波である紫外フェムト秒パルス (398 nm、70 fs、1 kHz) を超高真空チャンバー内のメタノール漏れ出し分子線に集光した。集光点のレーザー強度は $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ と見積もった。単一メタノール分子から生成した光電子と光イオンを、静電レンズにより逆方向に引き出し、それぞれを別の高速位置敏感型検出器上に3次元速度収束させた。検出器における到着時間と位置から光電子と光イオンの3次元運動量を算出した。

【結果と考察】 図1(a)に CH_3OH^+ 、 CH_2OH^+ 、 CHOH^+ 、 CH_3^+ および、これらと同時計測された光電子スペクトルを示した。図1(b)に示したように、 CH_3OH^+ はH脱離のエネルギー閾値以下の電子基底状態でのみ安定であるため、 CH_3OH^+ 生成に伴う光電子スペクトルに現れるピークは電子基底状態XのH脱離閾値よりも低い振動準位に帰属される。したがって、 CH_3OH^+ 生成の光電子スペクトルにおける光電子エネルギー E_{elec} ~ 1.2 eV と 4.4 eV におけるピークは、それぞれX状態への4光子及び5光子イオン化に対応している。

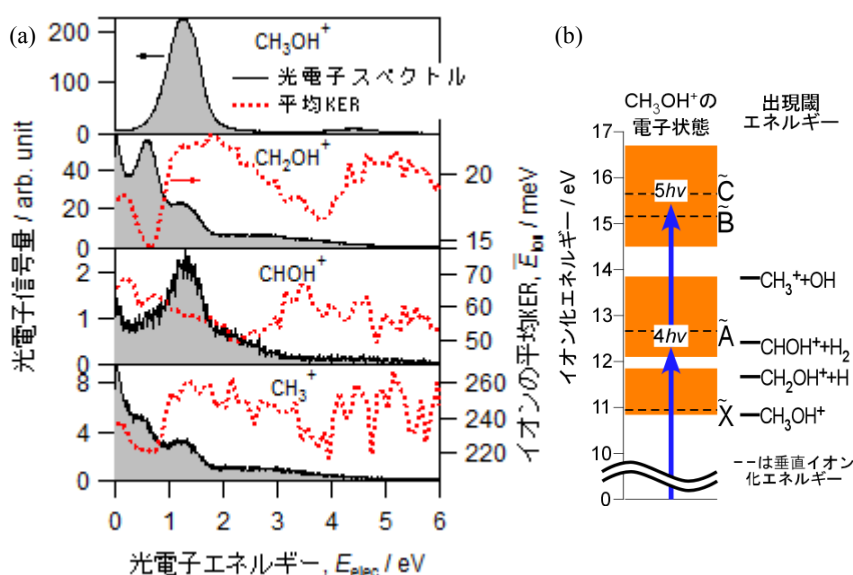


図1(a)上から CH_3OH^+ 、 CH_2OH^+ 、 CHOH^+ 、 CH_3^+ 生成のチャンネル分解光電子スペクトル。フラグメントイオンの平均運動エネルギー放出も光電子エネルギーの関数として示した (赤点線)。(b) CH_3OH^+ のエネルギーダイアグラム^{4,6}。

CH_3OH^+ の生成と同様に、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ に主要なピークを示していることは、光電子放出時に CH_3OH^+ の $\tilde{\text{X}}$ 状態が生成し、引き続いて進行する電子励起によって解離が誘起されたことを示している。 CH_2OH^+ と CH_3^+ 生成の光電子スペクトル中にも $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ に小さなピークが見いだされる。これは、光電子放出時に $\tilde{\text{X}}$ 状態の親分子イオン CH_3OH^+ が生成していることを示している。解離が起きるためには、光電子放出後に電子励起状態が生成されなければならない。一方、これとは別に、 $E_{\text{elec}} \sim 0 \text{ eV}$ と $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ にもピークが観測された。 $E_{\text{elec}} \sim 0 \text{ eV}$ のピークは「第1電子励起状態 $\tilde{\text{A}}$ への4光子イオン化」、または、「第2電子励起状態 $\tilde{\text{B}}$ への5光子イオン化」の2つの経路によるものと考えられる。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ のピークについても2つのイオン化経路、すなわち、「高振動励起した $\tilde{\text{X}}$ 状態への4光子イオン化」、または、「 $\tilde{\text{B}}$ 状態への5光子イオン化」が考えられる。

図 1(a) に示したフラグメントイオンの平均運動エネルギー放出 $\bar{E}_{\text{ion}}$ が光電子エネルギー E_{elec} に依存して変化することは、レーザー場から得られる内部エネルギーが光電子放出直後の電子状態・振動状態に依存することを示している。 CH_2OH^+ と CH_3^+ 生成における $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の大きな $\bar{E}_{\text{ion}}$ は、 CH_3OH^+ の $\tilde{\text{X}}$ 状態が生成した後、さらに電子励起に伴ってより高いエネルギーを持つ状態が生成することを示している。 CH_2OH^+ の出現閾エネルギーを考えると、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の時、 CH_2OH^+ の生成には、 CH_3OH^+ の $\tilde{\text{X}}$ 状態を経由して、さらなる光励起が必要となる。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ の時は、光電子放出時に $\tilde{\text{B}}$ 状態ではなく、主に高振動励起した $\tilde{\text{X}}$ 状態が生成し、そのまま解離するため、 CH_2OH^+ の $\bar{E}_{\text{ion}}$ が小さくなると考えられる。 CH_3^+ 生成に関しては、 $E_{\text{elec}} \sim 1.2 \text{ eV}$ の時、つまり $\tilde{\text{X}}$ 状態が生成した時、 CH_3^+ の出現閾エネルギーを越えるためには、2光子以上吸収したエネルギー準位に到達する必要がある。 $E_{\text{elec}} \sim 0.6 \text{ eV}$ の時は、「4光子イオン化によって $\tilde{\text{X}}$ 状態の高振動励起状態が生成し、さらに1光子吸収して解離する経路」も、「5光子イオン化によって直接 $\tilde{\text{B}}$ 状態が生成し、そのまま解離する経路」のどちらの経路の場合でも、最終的に到達するエネルギー準位には大きな違いがないため、これらの2つの経路を区別することは困難である。

光電子角度分布 (PAD) からは、エネルギー相関とは異なる視点が得られる。図 2(a) は CH_3OH^+ と CH_3^+ の生成の $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ および $1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$ における実験室系の PAD である。 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ の時、 CH_3^+ の生成は CH_3OH^+ の生成とは異なり、偏光と垂直な方向にピークを示す成分が顕著となる。図 2(b) は CH_3^+ 放出方向を基準とした PAD、すなわち CO 結合軸についての分子座標系 (MF-PAD) である。 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ における MF-PAD は CO 軸に垂直な方向に最大値を持つが、 $E_{\text{elec}} = 1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$ では CO 軸に平行な方向に最大値を持つ。この2つのエネルギー領域における MF-PAD の違いは、それらの電子が、異なる分子軌道からの光電子放出に伴うものであること示している。このことは、 CH_3^+ 生成において、 $E_{\text{elec}} = 1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$ は、 $\tilde{\text{X}}$ 状態への4光子イオン化に伴うものであるのに対し、 $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ においては、 $\tilde{\text{B}}$ 状態への5光子イオン化の寄与が大きいことを示している。

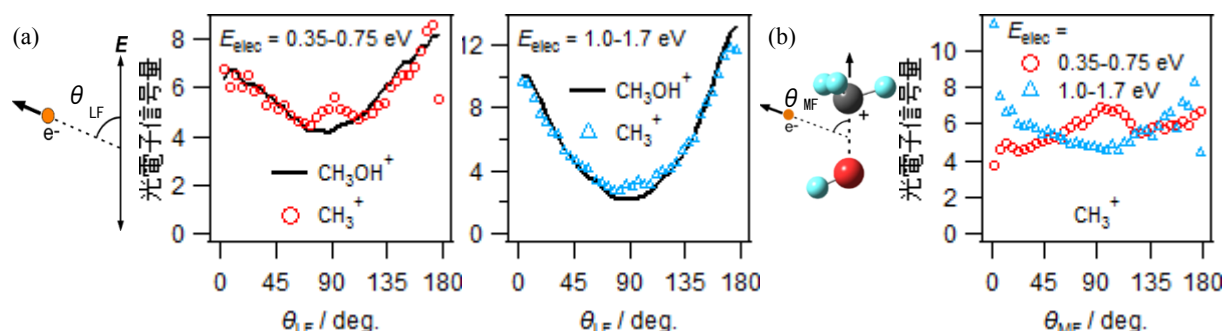


図 2 (a) $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ 及び $1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$ における CH_3OH^+ (黒線) と CH_3^+ (それぞれ赤丸及び青三角) 生成のレーザー偏光方向から見た光電子角度分布。(b) $E_{\text{elec}} = 0.35\text{--}0.75 \text{ eV}$ (赤丸) と $1.0\text{--}1.7 \text{ eV}$ (青三角) における CH_3^+ 生成の CH_3^+ 放出方向から見た光電子角度分布。

- [1] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum, and M. Guhr, *Science* 322, 1232 (2008).
- [2] H. Akagi, T. Otake, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Science* 325, 1364 (2009).
- [3] K. Hosaka, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, and R. Itakura, *J. Chem. Phys.* 138, 204301 (2013).
- [4] P. Wameck, *Z. Naturforsch. A* 26, 2047 (1971).
- [5] J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 69, 3044 (1978).
- [6] K. Kimura, et al, *Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules* (Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981).