

強レーザー場中エタノールの反応チャンネル・配向分解イオン化確率

量研・関西研

○赤木 浩, 乙部 智仁, 板倉 隆二

Channel- and Orientation-resolved Ionization Probability Measurement of Ethanol in Intense Laser Fields○Hiroshi Akagi, Tomohito Otobe, Ryuji Itakura
Kansai Photon Science Institute, QST, Japan

【Abstract】 We experimentally derive molecular frame photoelectron angular distribution (MFPAD) of dissociative ionization channels of ethanol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ induced by an intense ($I_0 \sim 8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) near-infrared ($\lambda \sim 800 \text{ nm}$) laser field. We use circularly polarized light, which singly ionizes an unaligned molecule. The ejected electron drifts in the direction perpendicular to the electric field direction at the moment of ionization. The recoil direction of a fragment ion reflects the orientation of the parent molecule. We detect an electron and a fragment ion in coincidence to measure the angle between their recoil vectors. The MFPAD of the CD_2OH^+ production channel shows the enhancement toward the CH_3 side of $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$, while the MFPAD of the CH_3CD_2^+ production channel is almost isotropic. Comparing with our DFT calculated MFPADs, we identify the electronic states of $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}^+$ prepared at the moment of ionization for the dissociative channels.

【序】 強レーザー場中分子のイオン化は、電子が放出される分子軌道の束縛エネルギーと空間的広がり依存すると理解されている。これまで、 N_2 、 CO_2 、 HCl など、2、3 原子で構成される分子に対するイオン化の分子配向・配列依存性測定で、電子を放出する分子軌道の形状を反映したイオン化確率が得られており[1-4]、その理解を裏付けている。一方、より大きな分子に対する測定で、分子軌道形状だけでは説明できない結果が報告された[5]。分子サイズが大きくなると、分子軌道のエネルギー間隔が狭くなるため、複数の分子軌道がイオン化に寄与できる。特に非対称な分子系では、各分子軌道がレーザー電場方向に依存して異なる応答を示すため、特徴的なイオン化異方性が現れる可能性がある。

本研究では、比較的サイズが大きく、かつ非対称な分子であるエタノール $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ を対象とした。エタノールの HOMO から HOMO-2 の 3 つの軌道は、2.6 eV の狭いエネルギー範囲に存在する。これらの軌道からの電子放出により異なるイオン種が生成することが、He(I)ランプを用いた電子イオン同時計測実験から示されている[6]。即ち、生成イオン種を同定すれば、イオン化軌道を推定することが可能である。

【実験方法】 同質量数の異なるイオン種が生成することを避けるため、部分重水素置換体 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ をサンプルとして使用した。真空チャンバー内の $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ 分子ビームに、円偏光レーザー光 ($\lambda \sim 800 \text{ nm}$ 、 $\Delta \tau \sim 60 \text{ fs}$ 、 $I_0 \sim 8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) を集光照射した。生成する解離イオンおよび電子に対し、2 組の位置敏感計測器を用いて 3 次元運動量を同時計測した[7]。分子ビーム中の親分子が持つ初期速度分布の影響が無視できるように、親イオンの速度に比べて十分に大きな反跳速度を持つ解離イオン ($v > 2 \times 10^4 \text{ a.u.}$) を選別した上で、イオンと電子の相対放出角度分布を求めた。解離イオンの放出方向からイオン化前の親分子の配向を決定することで、分子配向を分解したイオン化確率を決定した[2,3]。

【結果・考察】 Fig. 1A および 1B は、 CD_2OH^+ および CH_3CD_2^+ と同時に計測された放出電子の分子固定座標系における運動量分布、1C および 1D はそのデータを同径方向に積算して得られた光電子角度分布である。トンネルイオン化の場合、光電子放出方向はレーザー電場の負の向きと一致する。 CD_2OH^+ 生成チャンネル (Fig. 1A および 1C) では CH_3 側 (上側) からの電子放出が優勢であるのに対し、 CH_3CD_2^+ 生成チャンネル (Fig. 1B および 1D) では等方的である。

He(I) ランプによる実験結果[6]は、親イオンの第 1 電子励起状態からは CD_2OH^+ が、親イオンの第 2 電子励起状態からは CH_3CD_2^+ が生成することを示唆している。そこで、密度汎関数理論計算を用いて、HOMO-1 および HOMO-2 からのトンネルイオン化確率の分子配向依存性を算出し (Fig. 1E および 1F) [8]、実験結果と比較した。HOMO-1 に対する計算 (Fig. 1E) では、 CD_2OH^+ と同時計測された光電子角度分布 (Fig. 1C) と同様に、 CH_3 側 (上側) からの電子放出が優勢であった。即ち、実測された CH_3 側優勢の光電子角度分布は、主に HOMO-1 からの電子放出によって親イオンの第 1 電子励起状態が直接的に生成していることを示している。一方、HOMO-2 の計算では OH 側 (下側) からの電子放出が優勢であり (Fig. 1F)、 CH_3CD_2^+ と同時計測された電子の等方的な角度分布 (Fig. 1D) とは異なる。親イオンの第 2 電子励起状態は、HOMO-2 からの電子放出によって直接的に生成する経路だけでなく、HOMO や HOMO-1 からの電子放出によって生成した親イオンが、さらに電子励起して第 2 電子励起状態となる経路があり[7]、それらが同程度寄与していることを示唆している。

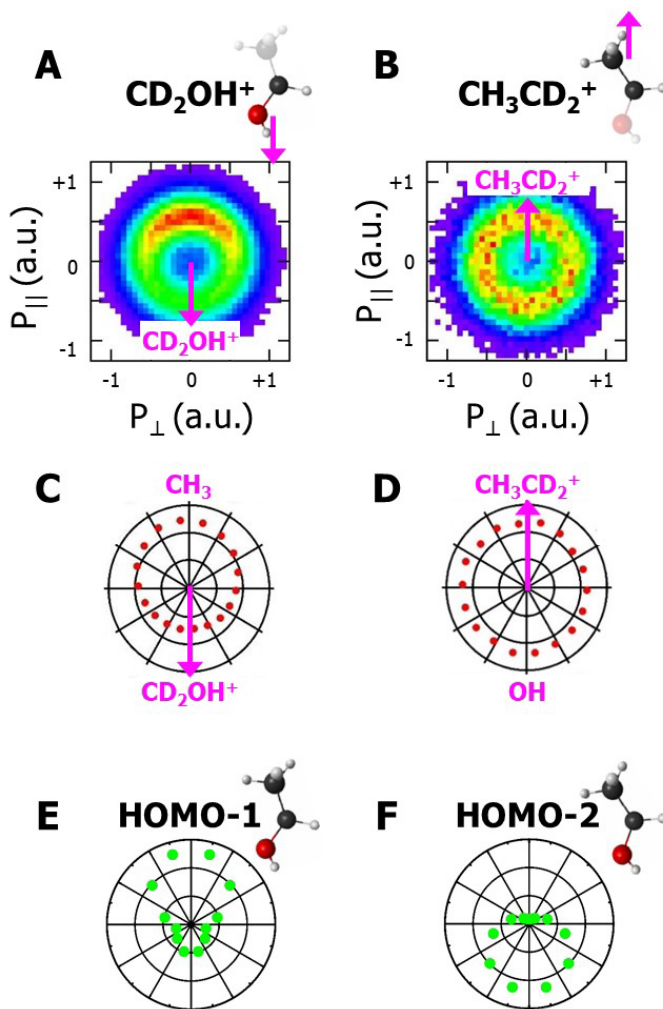


Fig. 1. (A and B) Electron momentum distribution in the molecular frame for the CD_2OH^+ and the CH_3CD_2^+ channels, respectively. (C and D) MFPADs derived from (A) and (B). (E and F) DFT calculated MFPADs of HOMO-1 and HOMO-2 convoluted with the experimental angular uncertainty ($\pm 45^\circ$).

【参考文献】

- [1] D. Pavičić, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 243001 (2007).
- [2] A. Staudte *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 033004 (2009).
- [3] H. Akagi, T. Otobe *et al.* *Science* **325**, 1364 (2009).
- [4] L. Holmegaard *et al.* *Nature Phys* **6**, 428 (2010).
- [5] B. Jochim *et al.* *Sci. Rep.* **7**, 4441 (2017).
- [6] Y. Niwa, T. Nishimura, T. Tsuchiya, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* **42**, 91 (1982).
- [7] K. Hosaka, A. Yokoyama, K. Yamanouchi, R. Itakura, *J. Chem. Phys.* **138**, 204301 (2013).
- [8] 乙部智仁、赤木浩、板倉隆二、分子科学討論会概要 3A02 (2017).