

# フェムト秒 Ti:Sapphire レーザの 3 次高調波を用いたエタノール分子の解離性イオン化反応

## Dissociative Ionization of Ethanol Molecule using Third Harmonic Wave of Femtosecond Ti:Sapphire Laser

矢澤洋紀(D1), 江角禎宏(B4)

H. Yazawa and Y. Esumi

### Abstract

Dissociative ionization of ethanol molecules under intense laser field at  $\lambda = 269\text{nm}$  was investigated. The overall C-H bond breaking is enhanced at  $\lambda = 269\text{nm}$  compared with  $\lambda = 800\text{nm}$  and  $400\text{nm}$ , whereas the branching ratio between C-C bond and C-O bond breaking does not exhibit the dependence on the laser pulse width which was seen at  $\lambda = 800\text{nm}$  and  $400\text{nm}$ . These distinct dynamics may attribute to the different field-induced potential structure and excitation of high vibration level because of the high photon energy of  $269\text{nm}$ .

### 1 はじめに

フェムト秒レーザ技術の発展により、レーザ場による分子の化学反応制御は素晴らしい進歩を遂げた。分子内エネルギーの散乱・緩和が起こる前に反応を決定させる超高速性( $10^{-12}\sim 10^{-15}$ 秒)と、振動モードの重ね合わせ状態である振動核波束(核間距離の局在性)形成を実現させる広帯域性が主たる要因である。一方で、電界強度が高くなり( $> 10^{13}\text{W/cm}^2$ )、ラビ周波数が分子振動周期を超えはじめると、摂動論では取り扱うことのできない分子固有状態から大きく変形した新しい分子ポテンシャル構造(LD-PES)が誕生する[1]。この分子構造の変形は電界場を構成する全てのパラメータ(強度、偏光、周波数、位相)に依存するため[2]、電界場を適切にシンセサイズすることによって、分子固有状態に制限されない新しい反応を導くことが可能である。こうして、「超高速・高強度場光化学」という新しいフロンティアが開拓され、ポンプ・プローブ励起法や自己学習型最適化制御法によって、所望とする化学反応経路を高い収率をもって制御することが可能であることが示されてきた[3-7]。

我々も、これまでに高強度場( $> 10^{13}\text{W/cm}^2$ ,  $40\text{fs}\sim 1\text{ps}$ )

におけるエタノール分子の C-C 結合および C-O 結合の解離性イオン化反応を調査した結果、その解離分岐比は LD-PES を持続させる光パルス幅が重要であることを明らかにし、相対的な C-O 結合解離を 3 倍から 5 倍程度まで制御することができることを示した [8-11]。なかでも興味深い現象として、電界の基本周波数( $\lambda=800\text{nm}$ )を 2 次高調波へと変換( $\lambda=400\text{nm}$ )すると、電界強度が低下するにもかかわらず、相対的 C-O 結合解離が $\lambda=800\text{nm}$ と比較して 2 倍程度上昇するという結果がある[10]。これは以下のように解釈される。電界場の包絡線関数  $E(t)$  の時間的変化が電界周波数  $\omega_0$  にくらべて十分遅い場合( $dE(t)/dt \ll E(t)\omega_0$ )、LD-PES の構造変化は、電界場の光子エネルギー分だけ励起準位がエネルギーシフトして基底準位と反発交差したものであると近似的に描写される(フロケ描像および断熱状態)[2]。準位交差点において振動核波束が励起準位(解離性準位)に遷移し、反応を起こす(結合軟化)。この描像は電界が連続波である場合によく適応される一方で、フェムト秒レーザのような短時間電界場において適切であるかどうかは明確な答えが示されていない。しかし、少なくとも  $20\text{fs}$  程度までであるならば、フロケ描像で説明される LD-PES 構造に沿った現象が実験的に数多く示されている[2, 12-15]。よって、我々の研究結果も、フロケ描像を適応した場合に、光子エネルギーの高い $\lambda=400\text{nm}$ によって $\lambda=800\text{nm}$ よりも強い準位交差を創り出した結果、より効率的な相対的 C-O 結合解離を発生させたと考えられる。このような解釈のもとでは、2 次高調波よりもさらに高い周波数(光子エネルギー)を持つ 3 次高調波における振る舞いを調査することが非常に重要であり、また興味深い。

そこで、本研究では、Ti:Sapphire フェムト秒レーザの 3 次高調波におけるエタノール分子の解離性イオン化反応を調査した。

## 2 実験

Fig.1(a)に実験セットアップを示す。光源から発生したフェムト秒レーザーパルスチャーブパルス増幅器(CPA)によって約0.4mJ/pulseまで増幅する(繰り返し周波数1kHz)。出射光パルスは、中心波長800nm、スペクトル幅25nmであり、フーリエ限界パルス幅は40fsである。その後、3倍波への変換効率を上昇させるため、凸レンズ( $f = 150\text{mm}$ )と凹レンズ( $f = -75\text{mm}$ )で構成される望遠鏡によりビーム径を4mm ( $1/e^2$ )から2mm ( $1/e^2$ )へと縮小し、厚さ0.5mmのType-1  $\beta$ -BBO結晶( $\theta_c = 29.2^\circ$ )へ入射させ2次高調波( $\lambda=400\text{nm}$ )を発生させる(変換効率 $\sim 20\%$ )。このとき、2次高調波のスペクトル幅は4nm、パルス幅は60fsである。その後、基本波と2次高調波をダイクロイックビームスプリッタにより分離し、基本波ラインの遅延ステージにより適切な相対時間遅延を加え、 $\lambda/2$ 波長板によって2次高調波と偏光方向を揃えた後、再び合成し、厚さ0.2mmのType-1  $\beta$ -BBO結晶( $\theta_c = 64.7^\circ$ )へ入射させ3次高調波を得る。基本波と2次高調波は2枚のダイクロイックビームスプリッタにより除去する。3次高調波のパルスエネルギーは12 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 、スペクトル幅は1.5nmであり(Fig.1(b))、フーリエ限界パルス幅にして70fsである。

3次高調波は石英集光レンズ( $f = 170\text{mm}$ )により飛行時間選別質量分析器(TOF-MS)の中へ集光する。厚さ8mmのTOF入射窓(石英)による材料分散により3次高調波のパルス幅は90fsまで広がる。TOF-MSの中には圧力 $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の気相エタノール分子線がレーザー進行方向と垂直方向から流れており、その交差点(集光点)において反応が起こる。発生した種々の解離イオンはTOF-MS内のマイクロチャンネルプレート(MCP)により測定する。なお、3次高調波の偏光方向はTOF測定軸と水平になるようにセットした。

パルス幅依存性実験においては、石英窓を集光レンズ前に挿入することによって3次高調波のパルス幅を伸張させた。石英窓1cmあたり付加される分散量は $3.8 \times 10^{-4}\text{ps}^2/\text{cm}$ である。本研究では、石英窓の厚さを1.1cmから8.0cmまで変化させることで、パルス幅を170fsから530fsまで伸張させた(ここで示したパルス幅は実測結果ではなく、実測スペクトルと理論的分散値から計算した値である)。なお、石英窓の非線形効果によるスペクトル変調は起こっていないことは確認済

みである。

## 3 実験結果

Fig.2(b)は3次高調波( $\lambda=269\text{nm}$ )を照射したときのエタノール分子のTOF質量スペクトルである。比較のため、2次高調波( $\lambda=400\text{nm}$ )によるフラグメントスペクトルもFig.2(a)示す。このとき、3次高調波および2次高調波の集光強度はそれぞれ $1.0 \times 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $2.2 \times 10^{13}\text{W}/\text{cm}^2$ と見積られる。2つのフラグメントスペクトルは大きな差異を見せることはなく、よく似ていることがわかる。これは、 $\lambda=800\text{nm}$ と $\lambda=400\text{nm}$ を比較した場合に、後者において相対的C-O結合解離が大きく促進された結果と対照的である[10]。

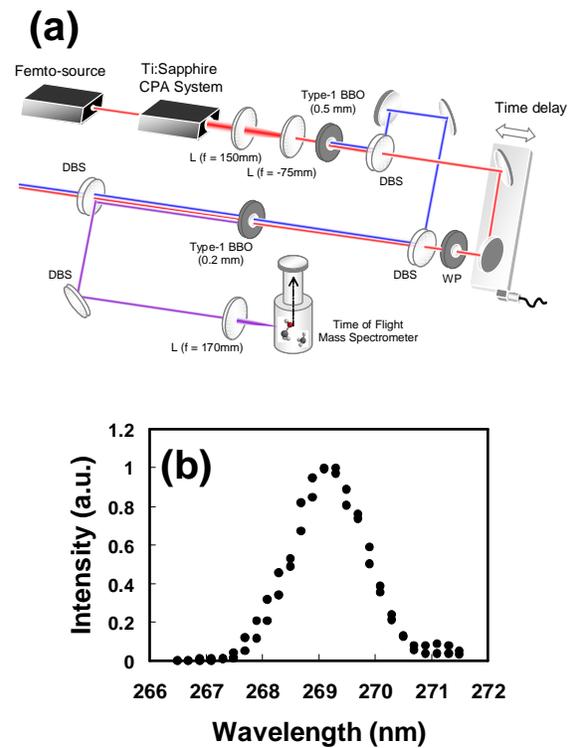


Fig.1: (a) Experimental setup for dissociative ionization of ethanol molecules using third harmonic wave of femtosecond Ti:Sa laser. L; lens, DBS; dichroic beam splitter, WP; wave plate. (b) Spectrum of the third harmonic wave.

ここで、C-C結合解離に対するC-O結合解離の割合を

示すイオン生成比 $[C_2H_5^+]/[CH_2OH^+]$ に着目すると、 $\lambda=400\text{nm}$ においては0.34である一方、 $\lambda=269\text{nm}$ では0.27となる。よって、 $\lambda=269\text{nm}$ においては、むしろ相対的 C-O 結合解離は抑制されている。ところが、相対的な C-H 結合解離を示すイオン生成比 $[C_2H_3^+]/[C_2H_5^+]$ 、 $[C_2H_4OH^+]/[C_2H_5OH^+]$ に着目してみると、 $\lambda=400\text{nm}$ においては1.60、1.53である一方、 $\lambda=269\text{nm}$ では1.86、2.72となる。以上の結果から、 $\lambda=269\text{nm}$ により、 $\lambda=400\text{nm}$ と比較して、解離反応全体として C-H 結合解離が促進されたということが確認される。

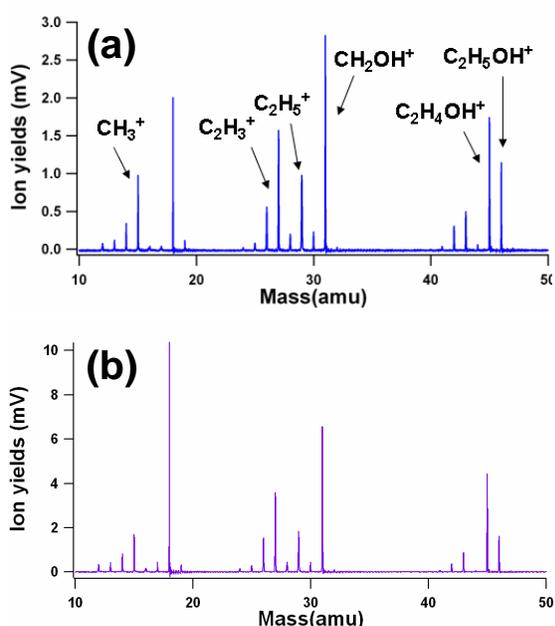


Fig.2: The TOF mass spectra obtained for ethanol molecules with intense laser pulse at (a)  $\lambda=400\text{nm}$  ( $2.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , 80fs) and (b)  $\lambda=269\text{nm}$  ( $1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , 90fs), respectively.

次に、以前、 $\lambda=800\text{nm}$ ,  $400\text{nm}$ で行った解離イオン化反応のパルス幅依存性[10]を $\lambda=269\text{nm}$ についても調査した。本実験は、3次高調波のパルスエネルギーが  $12\mu\text{J/pulse}$  および  $8\mu\text{J/pulse}$  の2つの場合で行った。比較のため、 $\lambda=400\text{nm}$  によるパルス幅依存性も示す(パルスエネルギーは  $40\mu\text{J/pulse}$ で行った)。Fig.3(a), (b) は各パルス幅におけるイオン生成比 $[C_2H_5^+]/[CH_2OH^+]$  (プロット)および $[C_2H_3^+]/[CH_2OH^+]$  (プロット)をプロットしたデータである。 $\lambda=400\text{nm}$ については、500fsまでのパルス幅の広がりに伴ってこれらのイオン生成

比が2.5倍程度上昇している(Fig.3(a))。これは $\lambda=800\text{nm}$ と同じ特性であり、先に述べたように、LD-PESを持続させるとにより、準位交差点が C-C 結合軸よりも遠い C-O 結合軸方向に振動核波束を効率的に導くことができることを示している[8, 10, 16]。一方で、 $\lambda=269\text{nm}$ については、イオン生成比 $[C_2H_5^+]/[CH_2OH^+]$ がパルス幅に対して僅か15%程度の範囲でしか変化していない(Fig.3(b))。これは C-C 結合解離および C-O 結合解離に対して LD-PES の持続効果が現れていないことを示している。しかしながら、イオン生成比 $[C_2H_3^+]/[CH_2OH^+]$ に着目すると、500fsまでのパルス幅の広がりに伴って0.47倍程度減少している。つまり $\lambda=269\text{nm}$ では、C-H 結合解離において強いパルス幅依存性が現れている。これらの振る舞いは、 $\lambda=800\text{nm}$ ,  $400\text{nm}$ と比較して大きな差異である。

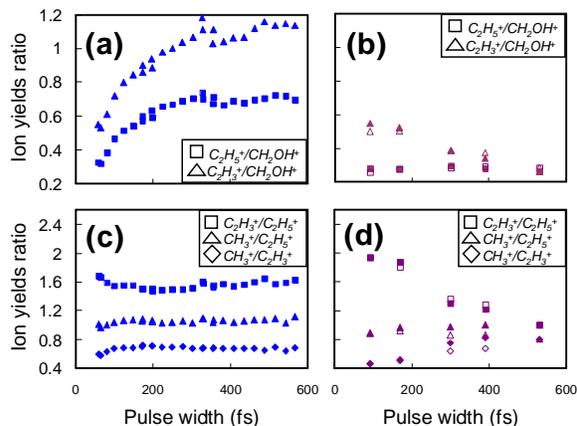


Fig.3: The dependence of the ion yield ratio at (a), (c)  $\lambda=400 \text{ nm}$  and (b), (d)  $\lambda=269 \text{ nm}$  on the temporal width of linearly-chirped laser pulses. The pulse energies of laser pulses at 400 nm and 269 nm pulse were  $40 \mu\text{J/pulse}$ ,  $12 \mu\text{J/pulse}$  (open) and  $8 \mu\text{J/pulse}$  (filled), respectively.

Fig.3(c), (d) は各パルス幅におけるイオン生成比 $[C_2H_3^+]/[C_2H_5^+]$  (プロット)、 $[CH_3^+]/[C_2H_5^+]$  (プロット)および $[CH_3^+]/[C_2H_3^+]$  (プロット)をプロットしたデータである。特に顕著な差は $[C_2H_3^+]/[C_2H_5^+]$ の振る舞いであり、500fsまでのパルス幅の広がりに対して、 $\lambda=400\text{nm}$ では8%程度の変化である一方、 $\lambda=269\text{nm}$ では0.5倍程度減少している。これらの結果からも、 $\lambda=269\text{nm}$ と C-H 結合解離の強い相関を確認することができる。

以上の実験結果から、以下のことが推測できる。

$\lambda=269\text{nm}$ ではC-C結合解離およびC-O結合解離に対してLD-PESの持続効果が現れていないことから、 $\lambda=800\text{nm}$ ,  $400\text{nm}$ よりもさらに強い準位交差を創り出した結果、振動核波束は短い電界時間でもC-O結合軸方向に十分に遷移できると考えられる。ただし、大変興味深いことに、そのLD-PESはC-O結合軸方向への遷移が支配的である構造をとるわけではなく、反応は主にC-C結合解離が支配する。これは、1価のエタノール分子の基底準位[16]において、より深いポテンシャル井戸を持つ(振動準位のエネルギー間隔が広い)C-C結合軸方向において、 $\lambda = 269\text{ nm}$ によって準位交差下のポテンシャルバリアよりも高い振動準位を励起した結果、解離準位への遷移確率が上昇したためと考えるのが適切であるように思われる。このような効果は、特に水素分子に限っては、振動トラップもしくは結合軟化と呼ばれる現象を引き起こす効果としても知られている[2, 13]。  $\lambda = 269\text{ nm}$ においてC-H結合解離が促進された理由も、おそらく同じ考察が適用できると考える。すなわち、高い振動準位の励起によって、振動核波束がポテンシャルバリアを越えやすくなったと解釈するものである。パルス幅の広がりによる相対的C-H解離結合の減少(Fig.3(b), (d))は、単純に電界強度の減少に伴う励起確率の減少であると考えられる。(以上の考察は、あくまでも著者らの推測であり、理論的検証はない。)

## 4 結論

Ti:Sapphire フェムト秒レーザの3次高調波を用いることで、 $\lambda = 269\text{ nm}$ におけるエタノール分子解離性イオン化反応を調査した。実験結果から次の知見が得られる。 $\lambda = 800\text{ nm}$ ,  $400\text{ nm}$ と比較して、わずか90fs以内という短い電界時間で、エタノールの主な骨格であるC-C結合とC-O結合の解離分岐比が決定される。解離反応は主にC-C結合解離が支配する。 $\lambda = 800\text{ nm}$ ,  $400\text{ nm}$ と比較して全体的にC-H結合解離が促進される。

これらは、 $\lambda = 269\text{ nm}$ の高い光子エネルギーによる寄与であるものと推測される。エタノール分子の選択的解離反応制御という点では、 $\lambda = 269\text{ nm}$ は有効であるとはいえないが、今回の実験結果は、「単に強い準位交差を創り出せば良いというわけではなく、適切な準位交差と電界時間が系の解離反応をセンシティブ

に決定する」という、分子結合解離反応制御における大変重要な事実を明確に示している。

## References

- [1] K. Yamanouchi: *Science*, **29**, 243 (2001)
- [2] J. H. Posthumus: *Rep. Prog. Phys.* **67**, 623 (2004)
- [3] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber: *Science*, **282**, 919 (1998)
- [4] R. J. Levis, Menkir and H. A. Rabitz: *Science*, **292**, 709 (2001)
- [5] H. Niikura, D. M. Villeneuve and P. B. Corkum: *Phys. Rev. A.*, **73**, 021402 (2006)
- [6] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge and R. J. Dwayne Miller: *Science*, **313**, 1257 (2006)
- [7] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov and A. Stolow: *Science*, **314**, 278 (2006)
- [8] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto and F. Kannari: *J. Chem. Phys.*, **119**, 4179 (2003)
- [9] H. Yazawa, T. Tanabe, T. Okamoto, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura and K. Yamanouchi: *J. Chem. Phys.*, **124**, 204314 (2006)
- [10] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, F. Kannari, R. Itakura, K. Yamanouchi: *J. Chem. Phys.*, **125**, 184311 (2006)
- [11] "Control of Dissociative Ionization of Ethanol molecule by 800nm and 400nm Two-Color Femtosecond Laser Pulses", H. Yazawa et al., (投稿準備中)
- [12] A. Talebpour, K. Vijayalakshmi, A. D. Bandrauk, T. T. Nguyen-Dang and S. L. Chin: *Phys. Rev. A*, **62**, 042708 (2000)
- [13] K. Sändig, H. Figger and T.W. Hänsch: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4876 (2000).
- [14] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schroter, R. Moshammer and J. Ullrich: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 093001 (2005).
- [15] A. Staudte, et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 073003 (2007).
- [16] H. Kono and Y. Sato: *Chem. Phys.*, **304**, 203 (2004)