

## 論文の内容の要旨

論文題目    Dissociation and ionization dynamics of state-selected  
                  OCS and benzene in laser fields

( 状態選別された OCS およびベンゼンのレーザー場による解離・イオン化ダイナミクス )

氏名    板倉 隆二

### I. 序.

光によって誘起される単分子反応の研究は、レーザー技術の進歩とともに著しく発展してきた。本研究では、可視・紫外レーザーを摂動的に用いた従来の研究から、さらに進んで、(i) レーザー光のエネルギーを大きくし、真空紫外光を用いた場合と、(ii) レーザーの強度を非摂動領域まで上げた場合の 2 通りについて、分子の解離・イオン化ダイナミクスを調べた。真空紫外領域、または、強光子場中の分子の解離過程には、ともに、数多くのチャンネルが存在するため、各チャンネルを分離することが見通しを良くする。そこで、複数の状態の中から、初期状態を選択し、実験を行ったことが本研究の特色である。

(i) 化学結合のエネルギーに比べ、十分なエネルギーをもつ真空紫外レーザー光を用いると、解離限界をはるかに超えたエネルギー準位へ分子は励起され、高速解離が起こる。そのような速い解離過程は、統計的なエネルギー分配とならないため、分子内エネルギー移動過程を理解する上で重要である。本研究では、OCS の  $2^1\Sigma^+$  状態に着目した。この状態は準束縛な振動による特徴ある共鳴を示す孤立した電子状態であり、親分子の準束縛共鳴振動状態から解離フラグメントの並進・振動・回転へのエネルギー分配を調べるには理想的な系である。

(ii) 一方、レーザー強度を増大させ、レーザー場の電場強度が分子内のクローン場と同程度になると、分子は、レーザーパルス時間内に構造を変形させながら、多重イオン化を起こす。光を介して分子固有の電子状態が混合した結果、光の衣をまとったドレスト状態が形成され、

このようなポテンシャルが高速構造変形にとって重要な役割を果たしていると考えられている。ここでは、1970年代以来、様々な波長・強度・レーザーパルス幅にて研究が行われてきたベンゼンのイオン化・解離ダイナミクスについて着目した。特に、中性ベンゼンだけでなく、ベンゼンカチオンを初期状態とすることによって、強い光子場中におけるベンゼンのイオン化・解離過程の経路について明らかにした。

## II. 共鳴状態を選択した OCS ( $2^1\Sigma^+$ ) の高速解離

これまで、140–160 nm の波長領域に存在する OCS の  $2^1\Sigma^+$  状態については、S ( $^1S$ ) 原子フラグメントの収量をモニターした光解離フラグメント励起 (PHOFEX) スペクトルの測定が行われてきた。[1] その PHOFEX スペクトルにおいて観測された 5 本の鋭いピークからなるプログレッションは Franck-Condon (FC) 領域近傍の準束縛振動 (振動量子数、 $v^* = 0-4$ ) によるものと帰属され、ピークの幅と非対称な形状に基づいて FC 領域近傍における高速ダイナミクスが議論された。しかし、これらの FC 領域近傍の準束縛振動が、FC 領域より先の領域におけるエネルギー分配過程にどの様に反映されるかについては研究例がなく、解明すべき興味深い問題である。本研究では、準束縛振動状態 ( $v^* = 0-2$ ) を経由した光解離生成物 CO の振動・回転状態分布を測定するため、差周波 4 波混合法による 2 本の波長可変 VUV レーザー光を用いたポンプ・プローブ実験を行った。

試料ガス(OCS (10%) / Ar) は、パルスバルブにより真空チェンバー内に超音速分子線として導入した。ポンプ光およびプローブ光に用いた高分解能波長可変 VUV レーザー光は、Xe を非線形媒質とした 2 光子共鳴差周波 4 波混合法によって発生させた。ポンプ光とプローブ光は互いに直交するように真空チェンバー内に導入され、分子線はポンプ光とプローブ光の交点を通り、両方のレーザー光軸に対して 45 度の角度となるようにした。

CO フラグメントの回転状態分布を調べるために、一方の VUV レーザー光の波長を励起スペクトルのピーク、 $64745\text{ cm}^{-1}$  ( $v^* = 0$ )、 $65595\text{ cm}^{-1}$  ( $v^* = 1$ )、 $66380\text{ cm}^{-1}$  ( $v^* = 2$ ) に合わせ、もう一方の VUV レーザー光を用いて CO フラグメントの  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (0, 0) および、(1, 1) バンドのレーザー誘起蛍光励起 (LIF) スペクトルを測定した。

さらに、CO の振動状態分布を調べるため、プローブ光として UV レーザー光を用い、その波長を S 原子の  $^3D^o - ^1S$  遷移 (219 nm) 付近について掃引し、もう一方のフラグメント S ( $^1S$ ) のドップラープロファイルを測定した。ここで、ドップラー効果が顕著になるように、ポンプ (解離) 光の偏光方向をプローブ光の進行方向に平行とした。

II. 1. CO ( $X^1\Sigma^+$ ;  $v_{CO} = 0, 1$ ) の回転状態分布： LIF スペクトルにおける各回転遷移の強度から、準束縛振動状態 ( $2^1\Sigma^+$ ;  $v^* = 0-2$ ) を経由して解離した CO ( $X^1\Sigma^+$ ;  $v_{CO} = 0, 1$ ) の回転状態分布が求められた。ボルツマン分布を仮定して回転温度を求めたところ、表 1. のような結果

が得られた。 $v_{CO} = 0$  の CO を生成するチャンネルでは、回転温度は  $2^1\Sigma^+$  状態における準束縛振動状態によらず、一様に  $\sim 100$  K である。一方、 $v_{CO} = 1$  の CO を生成するチャンネルでは、 $v_{CO} = 0$  チャンネルに比べてかなり高い

回転温度を示し、準束縛振動量子数が  $v^* = 0$  から 2 へ増加するに伴って、回転温度は減少する。

変角運動によるトルクがフラグメントに全く加わらないという“回転 FC モデル”によると、CO フラグメントの回転分布は 380 K のボルツマン分布で表される。この温度を基準に実測の回転温度について考えると、 $v_{CO} = 0$  チャンネルについては回転が抑制される解離経路を通り、 $v_{CO} = 1$  チャンネルについては回転が促進される解離経路を通ると示唆される。

PHOFEX スペクトルにおける共鳴の幅、非対称性といったピーク形状は、 $v^*$  によって大きく異なる。それにも関わらず、 $v_{CO} = 0$  チャンネルについて回転分布に  $v^*$  依存性が見られないことは、FC 領域から解離漸近領域において出口チャンネル相互作用が大きく、共鳴の記憶が解離過程の間に失われてしまっていることを示している。一方、 $v_{CO} = 1$  チャンネルについては、 $v^*$  が 0 から 2 へと増えるに従い、CO の回転が抑制されて行く。このことは、共鳴の特性の一部が、CO の回転分布の違いとなって反映している可能性を示している。

II. 2. CO ( $X^1\Sigma^+$ ) の振動状態分布：  $v^* = 0$  より解離した  $S(^1S)$  のドップラープロファイルを図 1 に示す。CO の振動状態分布を仮定して、エネルギーおよび運動量保存則に基づいて、 $S(^1S)$  の運動量分布を決定し、ドップラープロファイルのシミュレーションを行った。その結果、振動分布が  $T_{vib} = 7000 \pm 2000$  K のボルツマン分布の時、実測をよく再現する事がわかった。また、 $v^* = 1$  と 2 についても、同様に、 $T_{vib} = 7000 \pm 2000$  K の振動分布が得られた。このように、準束縛振動状態による違いが CO の振動分布に反映しないことは、FC 領域より先の解離ポテンシャル上の領域において、異なる振動状態の CO を生成するチャンネル間の結合が強く、高速で起きる解離過程にも関わらず、振動非断熱性が非常に強いことを示している。

表 1. OCS( $2^1\Sigma^+$ ;  $v^*$ ) から生成した CO( $X^1\Sigma^+$ ;  $v_{CO} = 0, 1$ ) の回転温度 (K).

$v^*$	$v_{CO} = 0$	$v_{CO} = 1$
0	95(10)	2210(280)
1	100(30)	940(120)
2	90(15)	810(65)

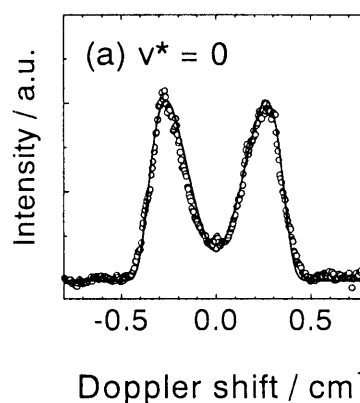


図 1. OCS ( $2^1\Sigma^+$ ;  $v^* = 0$ ) より生成した  $s(^1S)$  のドップラー・プロファイル。(円: 実測、実線: 計算)

### III. 質量選別されたベンゼンカチオンの強光子場中イオン化・解離ダイナミクス

以前の研究 [2] から、 $\lambda \sim 800$  nm のフェムト秒強レーザー場 ( $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) を照射されたベンゼンは、 $C_6H_6^+$  に加え、多価イオン ( $C_6H_6^{2+}$ ,  $C_6H_6^{3+}$ ) を生成するが、波長が  $\lambda \sim 400$  nm の場合には、 $C_6H_6^+$  の他は、フラグメントイオンの生成が優勢となることが知られている。このように、光子場強度が同程度であっても、波長によって強光子場中の分子の振る舞いが大きく異なることは、光子場の役割を理解する上で明かにしなければならない問題である。

本研究では、この強光子場中におけるベンゼンの波長依存性の起源が、中性からカチオンへのイオン化過程にあるのか、あるいは、カチオンの状態自体にあるのかを明確にするために、タンデム型飛行時間質量分析器を用いて、電子基底状態の  $C_6H_6^+$  カチオンを初期状態として選択した。カチオンは、ナノ秒色素レーザーを用いた共鳴 (1+1) 光子イオン化により生成した。第 1 段目の飛行時間型質量選別の後、 $C_6H_6^+$  カチオンのみに強レーザーパルス ( $\sim 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>) を照射した。さらに、第 2 段目の飛行時間型質量選別によって強光子場との相互作用により得られた生成物を観測した。その結果、図 2 に示すように、 $\lambda \sim 395$  nm の場合には、 $C_4H_x^+$  型のフラグメントが観測されるが、 $C_6H_6^{2+}$  へのイオン化はほとんど起こらないことが明らかとなった。一方、 $\lambda \sim 790$  nm の場合には、 $C_6H_6^{2+}$  が大きな強度で観測されるものの、フラグメントイオンは観測されなかった。

波長が 395 nm の場合には、カチオンの電子状態間に強い結合が起こり、光子場との強い相互作用の後、励起状態に生成された  $C_6H_6^+$  が解離することを示している。このことは、電子基底  $\tilde{X}(^2E_g)$  状態から解離性  $\tilde{C}(^2A_{2u})$  状態への遷移波長が  $\sim 395$  nm であるため、これらの状態が強く結合し、ドレスト状態が形成されたことを示している。また、2 価イオンへのイオン化が抑制されたことは、振動自由度の大きい分子におけるドレスト状態の生成が、電場イオン化を抑制するという新しい機構の存在を示している。レーザー波長が 790 nm の場合には、1 光子分のエネルギーが電子遷移に一致しないために、ドレスト状態が形成されず、電場イオン化が支配的となったと考えられる。

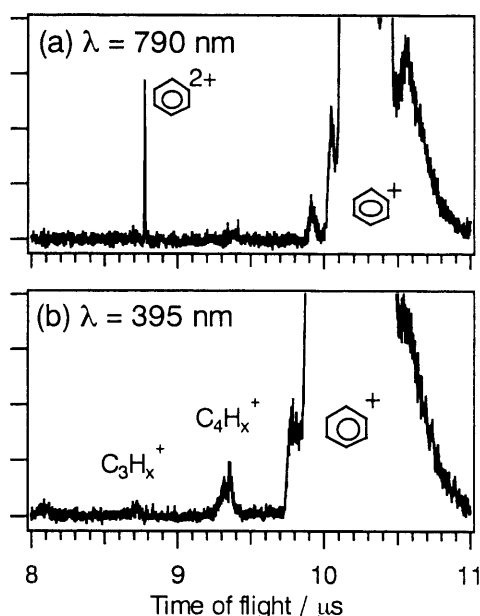


図 2. 質量選別されたベンゼンカチオンに強レーザーパルス照射した場合の TOF スペクトル。(レーザー波長: (a) 790 nm, (b) 395 nm)

- [1] A. Hishikawa, K. Ohde, R. Itakura, S. Liu, K. Yamanouchi, and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 694. [2] D. J. Smith *et al.* *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 813 (1998).