

## 論文内容の要旨

論文題目 Ultrafast dissociative ionization of small polyatomic  
molecules in intense laser fields:  
Ejection of protons and hydrogen molecular ions

( 強光子場における簡単な多原子分子の超高速解離性イオン化  
過程：プロトンおよび水素分子イオンの放出 )

氏 名 古川 裕介

### 【序】

これまでレーザー分光学は、光学遷移を用いた様々な測定法の開発により、分子の振動準位構造から紫外領域に見られる解離ダイナミクスを明らかにしてきた。レーザー光を用いた真空紫外光発生法や多光子共鳴励起法を用いることによって分子リユードベリ状態・イオン化過程に関する実験が行われてきたが、その一方で、超短パルスレーザー技術の進歩によってレーザー光を集光することによって振動領域を超える電場強度を持つ強光子場を発生させることができるようになった。この強光子場を用いることによって分子を容易に多重イオン化させることが可能となり、多価分子イオンのクーロン爆発ダイナミクス、また強光子場と分子ポテンシャルの強い相互作用によって非定常的な光ドレドポテンシャルが形成されることによる分子イオンの構造変形などの解明が行われている。本研究では、1) 強光子場におけるアセトンイオンおよびメタノールイオンの解離性イオン化過程において水素分子イオン脱離を観測し、メタノール同位体  $\text{CD}_3\text{OH}$  における  $\text{CD}_3$  基と  $\text{OH}$  基間での分子内水素マイグレーションを水素分子イオンの同位体種によって検出し、分子内水素原子交換ダイナミクスの解明を試みた。さらに近年の超短パルスレーザー光の短パルス化技術によって電場周期を数サイクルしか持たない sub10-fs 超短パルスの発生が可能となった。この短いパルス幅の時間に起こる核波束の時間発展を実験的に観測することができるようになり、分子がクーロン爆発に至るまでの多重励起ダイナミクスの理解が期待されている。そこで、2) 水分子  $\text{H}_2\text{O}$  にこの超短パルス光を照射し、イオン化に伴って生成する  $\text{H}^+$  フラグメントの運動エネルギー分布を測定した。照射する超短パルスの時間幅を変えながらその運動エネルギー分布のパルス幅依存性を求め、超短パルス強光子場下での  $\text{H}_2\text{O}$  の解離性イオン化ダイナミクスの解明を試みた。

## 【実験】

本研究は飛行時間型 (TOF) 質量分析器とフェムト秒レーザー光を組み合わせる実験を行った。アセトンおよびメタノールの解離性イオン化過程の測定においては、TOF 質量分析器の真空チャンバー内 ( $5 \times 10^{-8}$  Pa) に超短レーザーパルス光 (86 fs, 800 nm, 10 Hz, 0.3 mJ) を集光して  $0.2 \text{ PW/cm}^2$  のレーザー場強度を発生させ、試料分子 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CD}_3\text{OH}$  またはアセトン) に照射した。試料イオンおよびそのフラグメントイオンは TOF 質量スペクトルとして検出した。また、フラグメントイオンの放出角度分布を、レーザー光の偏光を  $1/2$  波長板を用いて回転させることで偏光の TOF 軸に対する角度を約  $16^\circ$  ずつ変えながら、TOF スペクトルを測定する質量選別運動量画像 (MRMI) 法によって測定した。

水分子  $\text{H}_2\text{O}$  の sub-10 fs 強光子場の発生には、フェムト秒レーザーシステムのレーザー出力を非線形媒質 (Ne) を封入した中空ファイバーに導入することによって、そのスペクトル成分を広帯域化した。中空ファイバー内の Ne の圧力を変えることによってスペクトル帯域を調整し、チャープミラー対を用いた再圧縮後のパルス幅を 6-20 fs の間で可変な超短パルス光を発生させた。この超短パルス光を凹面鏡によって TOF チャンバー内に集光し、超短パルス強光子場によって生成した  $\text{H}_2\text{O}^+$  イオンおよびフラグメントイオン ( $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^+$ ) を TOF スペクトルとして検出した。超短パルス幅を変えて TOF スペクトルを測定することによってフラグメントイオンの運動エネルギー分布のレーザーパルス幅依存性を調べた。

## 【結果と考察】

### 1) メタノールおよびアセトンにおける水素分子イオンの放出

#### (i) 水素分子イオン $\text{H}_2^+$ および $\text{H}_3^+$ の検出

強レーザー場 ( $10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) によって  $\text{CH}_3\text{OH}$  から生成したフラグメントの質量スペクトルには  $\text{H}_m^+$  ( $m = 1-3$ ) が観測された (図 2.a) )。また、 $\text{CD}_3\text{OH}$  では  $\text{H}_m\text{D}_n^+$  ( $m = 0-1$ ,  $n = 0-3$ ,  $m+n = 1-3$ ) フラグメントが観測された (図 2. b) )。

フラグメントが持つ運動量は到達飛行時間の分布から求められ、 $\text{CH}_3\text{OH}$  から生成した  $\text{H}_2^+$  の運動エネルギー分布は図 3 のように 3 つのピークがみられ、それらのピーク値は  $E_{\text{kin}} = 0.5(2)$ 、 $4.0(2)$ 、 $7.2(2)$  eV であった。また、 $\text{H}_3^+$  フラグメントの運動エネルギー分布には 2 つのピークがみられ、それらのピーク値は  $E_{\text{kin}} = 0.0(2)$ 、 $4.1(2)$  eV であった。一方、 $\text{CD}_3\text{OH}$  を試料としたときに検出された  $\text{DH}^+$ 、 $\text{D}_2^+$ 、 $\text{D}_2\text{H}^+$ 、 $\text{D}_3^+$

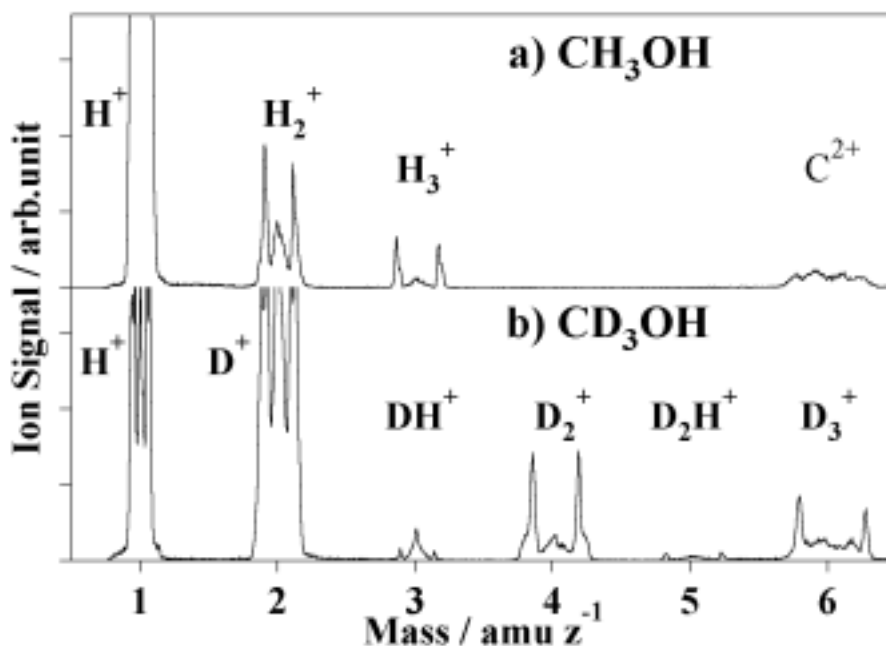


図 2. a)  $\text{CH}_3\text{OH}$  または b)  $\text{CD}_3\text{OH}$  の強レーザー場による解離性イオン化によって生成した水素分子フラグメントイオンの TOF 質量スペクトル。

の運動エネルギーのピークは、3.7(2), 3.9(2), 3.6(2), 3.7(2) eV であった。D<sub>2</sub><sup>+</sup> のみ 6.8(2) eV にピークを持つ成分がみられた。

### (ii) H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> の異方性パラメータ

水素分子イオンフラグメントの運動量ベクトルの角度分布について異方性を求めた(図 4)。水素分子イオンフラグメントの角度分布は C<sub>0</sub>P<sub>0</sub>(cosθ)と C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(cosθ) を用いて良く再現することができたため、異方性パラメータβ=C<sub>2</sub>/C<sub>0</sub>のみで角度分布を表現した。H<sub>2</sub><sup>+</sup> フラグメントの 4.0 eV のピークについて異方性パラメータ β がβ = 0.51(3) と求められた。同様に 7.2 eV にピークを持つ成分については β = 1.15(1) と求められた。一方、4.1 eV にピークを持つ H<sub>3</sub><sup>+</sup> フラグメントは β = 0.44(3) の異方性を示した。

同様にして DH<sup>+</sup>, D<sub>2</sub><sup>+</sup>, D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, D<sub>3</sub><sup>+</sup> フラグメントについても、4 eV 付近の運動エネルギーを持つ成分について運動量ベクトルの角度分布を求め、その角度分布の異方性 β を求めた。OH 基の H 原子を含む DH<sup>+</sup> と D<sub>2</sub>H<sup>+</sup> の角度分布の異方性は β(DH<sup>+</sup>) = 0.18(3)、β(D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>) = 0.13(3) と求められ、CD<sub>3</sub> 基の D 原子のみから構成される D<sub>2</sub><sup>+</sup> と D<sub>3</sub><sup>+</sup> の異方性 β(D<sub>2</sub><sup>+</sup>) = 0.46(4)、β(D<sub>3</sub><sup>+</sup>) = 0.52(4) よりも小さいことが示された。

### (iii) H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> の生成と水素原子交換反応

メタノール親イオンの生成によって CD<sub>3</sub> 基と OH 基の水素原子の分子内水素移動が誘起され、D 原子と H 原子の配置交換が生じた後に CD<sub>2</sub>HOD<sup>2+</sup> の CD<sub>2</sub>H 基から DH<sup>+</sup> または D<sub>2</sub>H<sup>+</sup> が脱離していると考え、D<sub>2</sub>H<sup>+</sup> と D<sub>3</sub><sup>+</sup> の角度分布の異方性の違いは、親イオンが回転運動する間に D 原子と H 原子の配置交換が起きていることを示している。DH<sup>+</sup>, D<sub>2</sub><sup>+</sup>, D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, D<sub>3</sub><sup>+</sup> の生成分岐比 I を TOF スペクトルから I(D<sub>2</sub><sup>+</sup>): I(D<sub>3</sub><sup>+</sup>): I(DH<sup>+</sup>): I(D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>) = 7.7(8): 3.5(3): 1.4(2): 1 と求めた。この生成分岐比を用いて、H/D 水素原子交換の反応速度 k<sub>ex</sub> を見積もった。解離が起こるまでに親分子が回転することによってフラグメントの異方

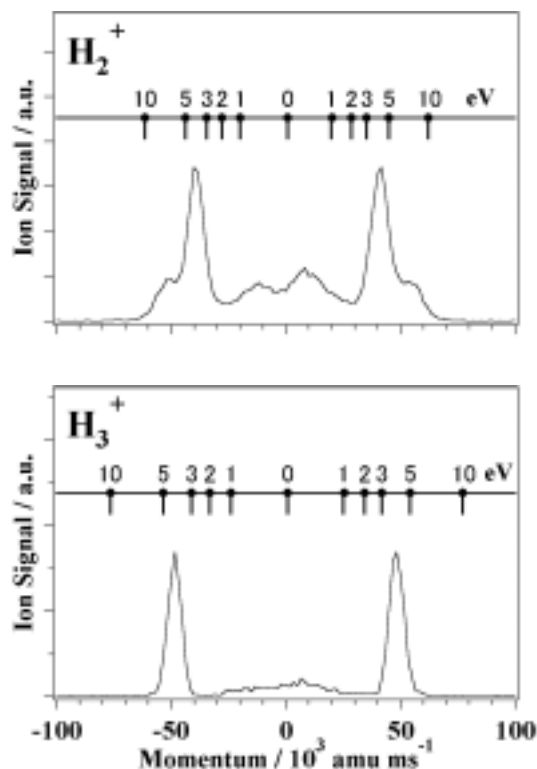


図 3. CH<sub>3</sub>OH から生成した H<sub>2</sub><sup>+</sup> および H<sub>3</sub><sup>+</sup> フラグメントの運動量分布。

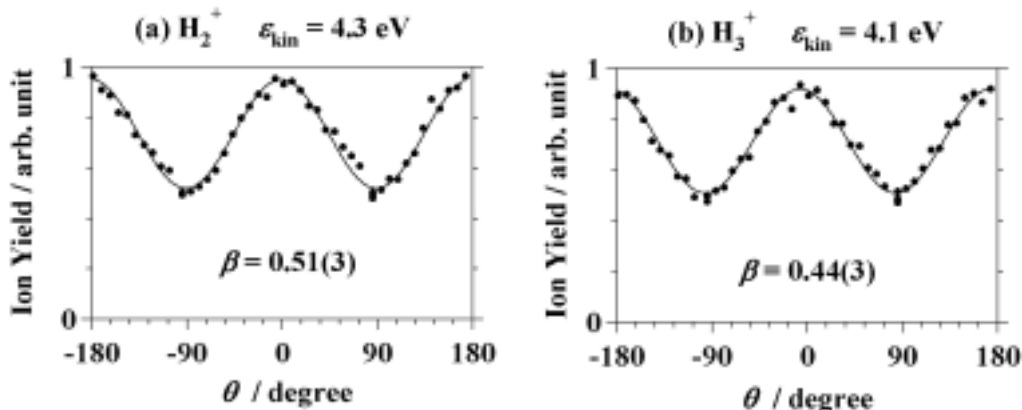


図 4. CH<sub>3</sub>OH から解離した H<sub>2</sub><sup>+</sup> と H<sub>3</sub><sup>+</sup> フラグメントの運動量角度分布

性が低下すると考え、メタノール親イオンの平均回転周期を用いて水素原子交換の反応速度  $k_{ex}$  を  $k_{ex}=0.13(3) \text{ ps}^{-1}$  と見積もった。

## 2) 水分子 $\text{H}_2\text{O}$ 解離における超短パルス強光子場のパルス幅依存性

レーザー偏光方向に放出された  $\text{H}^+$  フラグメントの運動エネルギー分布にはパルス幅に依存して変わるピーク構造が観測された。例えば、8 fs のパルス幅の場合に、運動量  $45 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  に観測されるピークは、パルス幅を 20 fs に広げた場合には、ピーク幅が広がるとともに低い運動エネルギー側にピークが  $4 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  シフトすることが示された。このことは、

パルス幅が長くなるほど O-H の核間距離が伸長し、構造変形を起こしてからクーロン爆発に至ることを示している。また、運動量  $20\text{--}30 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  に観測されたピークも同様にパルス幅に依存して運動量分布が変化し、8 fs のパルス幅の場合に、運動量  $26 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  にピークが観測され、20 fs のパルス幅の場合には、運動量のピークは  $3 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  低エネルギー側にシフトして観測された。また、超短パルスのパルスエネルギーを  $150 \text{ }\mu\text{J}$  に保ったままパルス幅を変えると、パルス幅が長くなるほど、レーザー電場のピーク強度は低下しているが、このピークはパルス幅が長くなるほど相対信号強度が強くと観測されている。これらの測定結果から、このピークは超短レーザー場との相互作用によって O-H 結合の伸長が誘起された後に解離した  $\text{H}^+$  フラグメントであると考えられる。

一方、 $32.7 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  に観測されたピークは 8 – 20 fs の間のパルス幅に依存しないピークであり、レーザー偏光方向に対して等方的な角度分布を持つと推測される。この  $\text{H}^+$  の運動量の値  $32.7 \times 10^3 \text{ u ms}^{-1}$  は、 $\text{H}_2\text{O}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^+$  を解離経路と仮定すると、全運動エネルギー解放は 5.9 eV (FWHM 0.9 eV) と求められる。 $\text{H}_2\text{O}^{2+}$  のポテンシャル面から超短レーザーパルスとの最初の相互作用による  $\text{H}_2\text{O}^+$  の生成から核の動きがほとんどない非常に短い時間に  $\text{H}_2\text{O}^{2+}$  に 2 重イオン化された後に  $\text{H}^+ + \text{OH}^+$  に解離した  $\text{H}^+$  フラグメントであると考えられる。

### 【結論】

超短パルスレーザー光を集光することによって発生する強光子場を用いた分子のクーロン爆発過程の研究において、クーロン爆発に至るまでの分子の構造変形が解明されてきた。本研究では、この強光子場を用いた単分子反応へのアプローチとしてアセトンおよびメタノールイオンの水素マイグレーションおよび水素分子イオン脱離ダイナミクスを解明した。また、短パルス化技術によって実現された超短パルスレーザー光を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  のイオン化解離過程のパルス幅依存性を測定し、 $\text{H}_2\text{O}$  にレーザーパルスのパルス幅の変化に構造変形が見とめられるイオン化およびパルス幅に依らない超高速なイオン化の 2 つの二重イオン化過程が存在することを明らかにした。

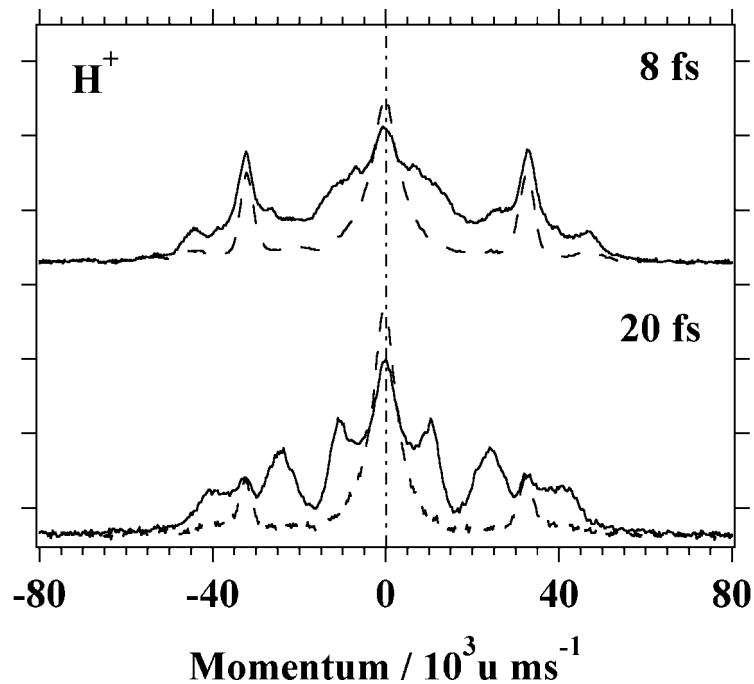


図 5. 8 fs のパルス幅 (上) と 20 fs のパルス幅 (下) の超短パルス光 ( $200 \text{ }\mu\text{J}$ ) を照射した場合に  $\text{H}_2\text{O}$  から生成したフラグメント  $\text{H}^+$  の運動量分布。それぞれ、(実線)レーザー偏光方向に放出された  $\text{H}^+$  の運動量分布と(破線)レーザー偏光方向に垂直に放出された  $\text{H}^+$  の運動量分布。