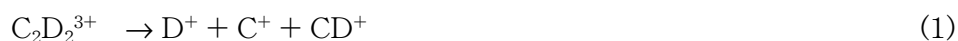


4C17 レーザークーロン爆発イメージングによる水素マイグレーション過程の実時間追跡

(分子研¹, 総研大², JST さきがけ³) ○菱川明栄^{1,2,3}, 松田晃孝¹, 伏谷瑞穂^{1,2}, 高橋栄治^{1,2}

【序】炭化水素などの多原子分子の高励起状態においては、分子内水素移動が高速で進行し、競合する他の過程を抑圧することによって反応過程の主経路を決定づける役割を果たすことが知られている[1]。本研究では、高強度レーザーパルス対によるクーロン爆発イメージング(図1)を用いて、重水素化アセチレン2価イオンにおけるアセチレン-ビニリデン異性化反応の実時間可視化を行い、「水素原子が分子内でどのように動き回るか」を分子構造の変化として捉えることを目的とした。

【実験】一対の高強度極短レーザーパルス(9 fs, 0.13 PW/cm²)をそれぞれポンプ光およびプローブ光として用いた。ポンプ光との相互作用によってC₂D₂から生成したC₂D₂²⁺におけるダイナミクスは、時間遅延Δtにおいて導入したプローブ光によるC₂D₂³⁺へのイオン化およびそれに伴うクーロン爆発過程:



をモニターすることによって調べた(図1(a))。特に、D⁺およびC⁺の運動量ベクトルのなす角θ₁₂が分子内におけるD原子の位置を鋭敏に反映する(図1(b))ことに着目し、その時間発展から水素移動過程の様子を調べた。

フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムからの出力を(波長800 nm, パルス幅<32 fs, 繰り返し1 kHz)を、Arガス(~0.05 MPa)を充填した中空ファイバーとチャープミラーを用いてパルス圧縮し、サブ10フェムト秒領域の高強度極短レーザーパルス(エネルギー0.4 mJ/pulse)を得た[2]。高精度マイケルソン干渉計を用いてポンプ・プローブ計測に必要なレーザーパルス対を生成し、超高真空チャンバー内においた銀コート凹面鏡でC₂D₂分子線に集光した。生成した解離イオンは位置敏感型粒子検出器(PSD)を用いたコインシデンス運動量画像法[3]を用いて検出した。これによって、単一の親分子から生成するすべての解離生成イオンを同時に検出し、さらにPSDにおける到着位置(x,y)および到着時間tからそれぞれのイオンの持つ運動量をベクトルとして決定した。

【結果・考察】Δt = 30 fsにおいて得られた非解離性C₂D₂²⁺に対する運動量角θ₁₂の分布P_{uds}⁰(θ₁₂)はθ₁₂ = 30°にピークを示し、時間遅延が十分小さい場合ポンプ光によって生成したC₂D₂²⁺はアセチレン構造を保っていることがわかった。その後P_{uds}⁰(θ₁₂)はΔtの増加に伴って大きなθ₁₂の方向にシフトし、Δt = 90 fsで高角度側に急峻なエッジを持つピークがθ₁₂ ~ 120°に観測された。更に時間遅延Δtを大きくしたところ、P_{uds}⁰(θ₁₂)はアセチレン構造に向けて移動し、Δt = 280 fsでθ₁₂ = 30°にピークを持ちθ₁₂ = 120°まで裾を持つ広い分布が観測された。このことは、水素原子が片方の炭素サイトから他方へ極めて高速(~90 fs)

にシフトした後、元の炭素サイトへ再移動することを意味しており、強レーザーパルスによって生成したアセチレン 2 価イオンにおける水素移動反応が再起的に起こることが明らかとなった。アセチレン 2 価イオンの 3 重項 ($X^3\Sigma_g^-$) および 1 重項 ($a^1\Delta_g$) 最低電子状態における水素移動過程は、いずれも比較的高い反応障壁 (~ 2 eV) を持つことから、ピコ秒程度の時間スケールで起こると予想されている[4]。一方、 $1^3\Pi_g$ などの電子励起状態においてはビニリデン構造がより安定であることから、今回観測された極めて高速な水素移動反応は、強レーザーパルスとの相互作用によって生成した電子励起状態におけるダイナミクスを反映していると考えられる。

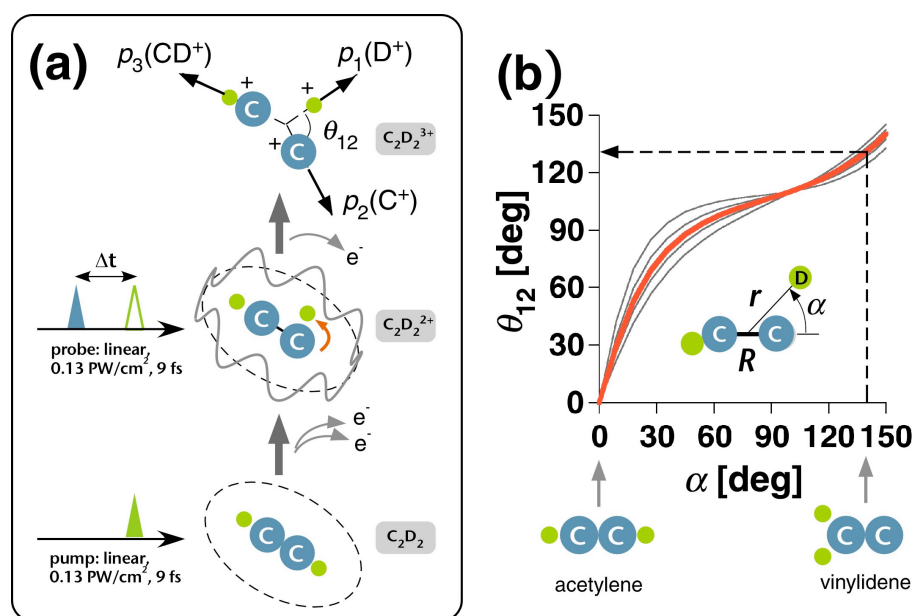


図 1 : (a) ポンプ・プローブクーロン爆発イメージングの概要。ポンプ光によって $C_2D_2^{2+}$ の生成および水素移動反応の誘起を行い、プローブ光による $C_2D_2^{3+}$ からのクーロン爆発によって生成した D^+ , C^+ , CD^+ イオン運動量に基づいて分子座標系における水素原子の位置を決定する。(b) 3 体クーロン爆発過程 (式(1)) に対する古典シミュレーションによって得られた、水素原子位置方位角 α に対する運動量角 θ_{12} の依存性。

【参考文献】

- [1] H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **12**, 288 (1979).
- [2] A. Hishikawa, E. J. Takahashi, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 243002 (2006).
- [3] H. Hasegawa, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **349**, 57 (2001).
- [4] T. S. Zyubina *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 134320 (2005).