

## クーロン爆発イメージングによる強光子場中のエタノール およびプロパノールの核波束追跡

(慶大・理工<sup>1</sup>, 東大院・理<sup>2</sup>, 原子力機構・関西研<sup>3</sup>)

○矢澤 洋紀<sup>1</sup>, 塩山 正真<sup>1</sup>, 神成 文彦<sup>1</sup>, 板倉 隆二<sup>2,3</sup>, 山内 薫<sup>2</sup>

**【はじめに】**原子・分子の反応時間スケールに匹敵する極短時間性を有するフェムト(アト)秒パルスレーザー技術の発展により, ここ数十年間を通して高速光化学は反応システムの制御と観測の両面から大きな進展を見せている. 特に観測の方面でいえば, 分子全体の核波束の時間発展を電子波干渉を通してイメージする電子回折法, 光反応に伴う解離イオン(もしくは放出電子)のエネルギー相関をマッピングする運動量画像法など, 分子内の複雑な量子システムの時間発展が実験サイドから明らかにされつつある. 一方, 光解離反応中の分子については, 振動核波束の構造と時間発展をダイレクトに観測する手法として, ポンプ・プローブ励起法とクーロン爆発を組み合わせたクーロン爆発イメージング法が提案されている. 分子システムの核運動をダイレクトに可視化することによって, 初期状態からの分子システムダイナミクスの時間発展をより直感的かつリアルタイムに知ることができる. 近年, この手法は, 最もシンプルな2原子分子である  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $I_2$  分子について, 時間スケール数十フェムト秒で進行する振動核波束の時間発展の観測に適応され, 解離準位を進行する振動核波束運動に加え, 基底準位にトラップされた核波束のリバイバル構造, さらに回転核波束の構造まで明らかにできることが示された. これらの研究結果は, 分子内量子システムのコヒーレント制御において, 大変重要な基本的知見を与える. しかしながら, この手法を用いた核波束の観測例は, 現在のところ, 振動核運動の進行が一次元方向である2原子分子でしか報告されていない. この観測手法は, 当然ながら, 多くの結合軸を有する有機分子へと適応され, 多次的に発展する核波束の時間発展の観測へと拡張されるべきである. そこで, 本研究では, 2つの主な反応軸(C-C結合軸およびC-O結合軸)を有するエタノール分子( $C_2H_5OH$ )およびにクーロン爆発イメージング法を適応することで, 多次的に発展する振動核波束の時間発展の観測を試みた. また, さらに複雑な構造をとる1-プロパノール分子についても同様の実験を行い, その拡張性について調査した.

**【実験】**実験は シンプルなポンプ・プローブ励起法によって行った. ポンプ・プローブパルスのパルス幅は 40fs である. ポンプ・プローブパルスは集光レンズ( $f=150\text{mm}$ )により $\sim 10^8\text{Torr}$  まで真空引きされた飛行時間選別質量分析器(TOF-MS)中の気相エタノール分子線(圧力  $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ )へと集光する. 集光強度は  $3.4 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$  と見積もられる. 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.

**【結果と考察】**Fig.1(a), (b)はシングルパルス励起( $3.4 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ , 40fs)における解離イオン  $CH_3^+$  および  $OH^+$  の質量スペクトルである. 図に示すように, 2つのピークが確認できる. ゼロ運動に対応するピークは1価親イオン  $C_2H_5OH^+$  からの解離性イオン化反応に相当し, 大きな運動量を持つサイドピークが2価親イオン  $C_2H_5OH^{2+}$  からの C-C 結合( $CH_3^+ \cdots CH_2OH^+$ ) および C-O 結合( $C_2H_5^+ \cdots OH^+$ ) のクーロン爆発に相当する. 次に, ポンプ・プローブ励起において, 各時間遅延  $\Delta t$  における  $CH_3^+$  および  $OH^+$  の質量スペクトルを Fig.2 に示す. 図に示すように, 運動量スペクトルが  $P_1$  と  $P_2$  の2つの信号に分裂していることがわかる.  $P_1$  は Fig.1 に示したポンプパルスによるクーロン爆発の信号である. 一方, シングルパルス励起では決して測定されない  $P_2$  は,  $\Delta t$  の増加とともに運動量が減少してゆく(核間距離の伸長に相当する). この  $P_2$  の時間に依存した信号が, 解離準位を進行する振動核波束の時間発展を示している. C-C 結合解離に対応する  $CH_3^+$ , および C-O 結合解離に対応する  $OH^+$  にそれぞれ  $P_2$  が確認されることから, クーロン爆発イメージング法によって, 有機分子システムのような多次元構造の振動核波束の時間発展

も観測可能であることが明らかにされた。本講演では、この振動核波束運動から解析した解離準位を進行する振動核波束の平均速度や群速度分散について詳細に議論する。また、核間距離とイオン化確率の相関についても報告する。

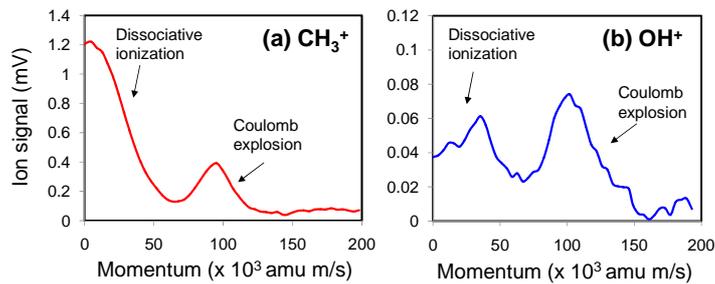


Fig.1. Momentum scaled TOF mass spectra of fragment ions (a)  $\text{CH}_3^+$  and (b)  $\text{OH}^+$  obtained by single pulse excitation at  $3.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 40fs.

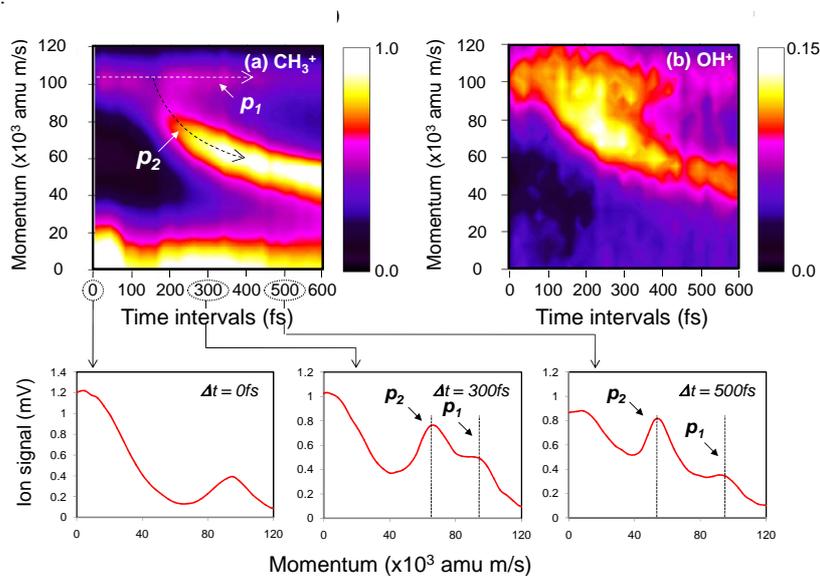


Fig.2. The momentum release spectra of (a)  $\text{CH}_3^+$  generated at C-C explosion ( $\text{CH}_3^+ \text{---} \text{CH}_2\text{OH}^+$ ) and (b)  $\text{OH}^+$  generated at C-O explosion ( $\text{C}_2\text{H}_5^+ \text{---} \text{OH}^+$ ) of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{2+}$  as a function of the time interval between the pump and probe pulses.

次に、1-プロパノールにおける実験結果を Fig.3 に示す。主結合軸のクーロン爆発に対応する解離イオン  $\text{CH}_3^+$  ( $\text{CH}_3^+ \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{OH}^+$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  ( $\text{C}_2\text{H}_5^+ \text{---} \text{CH}_2\text{OH}^+$ ),  $\text{OH}^+$  ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{OH}^+$ ) それぞれのスペクトルに核波束運動を示す信号( $p_2$ )が現れていることが確認される。従って、このクーロン爆発イメージング法は、エタノール分子と比較してより複雑な構造をとる有機分子においても適応できることが示された。

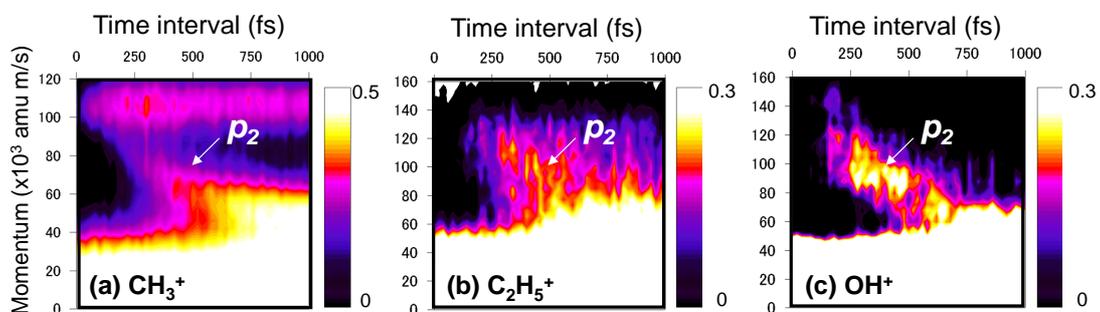


Fig.3 The momentum release spectra of (a)  $\text{CH}_3^+$  generated at C-C explosion [ $\text{CH}_3^+ \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{OH}^+$ ], (b)  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  generated at C-C explosion [ $\text{C}_2\text{H}_5^+ \text{---} \text{CH}_2\text{OH}^+$ ] and (c)  $\text{OH}^+$  generated at C-O explosion [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{OH}^+$ ] of  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  as a function of the time interval between the pump and probe pulses.