

強光子場におけるアレンとメチルアセチレンからの H_3^+ 放出

(東大院理) 森岡 嗣人, 佐藤 堯洋, 沖野 友哉, 山内 薫

【序】強光子場下 ($I \sim 10^{14}$ - 10^{15} W/cm²)において, 分子は多価イオンとなり, クーロン爆発等の解離過程によって複数のイオンまたは中性原子・分子へと解離する. 近年の我々の研究からメタノール等の炭化水素分子の場合には, 分子解離に先立って 60 fs 以下の極めて短い時間で水素原子が分子内を移動することが知られるようになった^{1,2}. またメチル基を持つ多くの分子からは H_n^+ ($n = 1-3$)といった水素分子イオンが放出されることも明らかとなった^{2,3}. さらにメチル基を持たないアレン ($CH_2=C=CH_2$)からも多くの H_3^+ イオンが放出されることが確認された. 今回の実験では H_3^+ イオンをはじめとするフラグメントイオンの生成過程が, レーザーの波長によってどのように変化するか注目して, アレンとその構造異性体であるメチルアセチレン(プロピン, $CH_3-C\equiv CH$)の2つの試料について, 解離過程を飛行時間型質量分析法によって調べた.

【実験】高真空 (10^{-7} - 10^{-8} Torr)に保ったチャンバー内にパルスバルブから試料を分子線として導入した. その分子線に対してフェムト秒パルスレーザー(中心波長 800 nm, パルス幅 50 fs, 繰り返し周波数 10 Hz)を集光 ($I \sim 2 \times 10^{14}$ W/cm²)した. 生じたフラグメントイオンを飛行時間(TOF)型質量分析計を用いて測定した. またレーザー偏光方向を $\lambda/2$ 波長板により変化させ, 質量選別運動量画像(MRMI)を測定することによって, 解離フラグメントイオンの異方性を求めた. 同様の実験を BBO 結晶を用いてレーザーの波長を 400 nm ($I \sim 1 \times 10^{14}$ W/cm²)として行った.

【結果・考察】図 1 に偏光方向を TOF 軸と平行にした場合に得られた水素分子イオンの TOF 質量スペクトルを示す. アレン ($CH_2=C=CH_2$)について H_3^+ イオンがどちらの波長の場合でも観測されている. これは, 一方のメチレン基 ($-CH_2$)の水素原子が他方のメチレン基に移動して, メチルアセチレンと同等

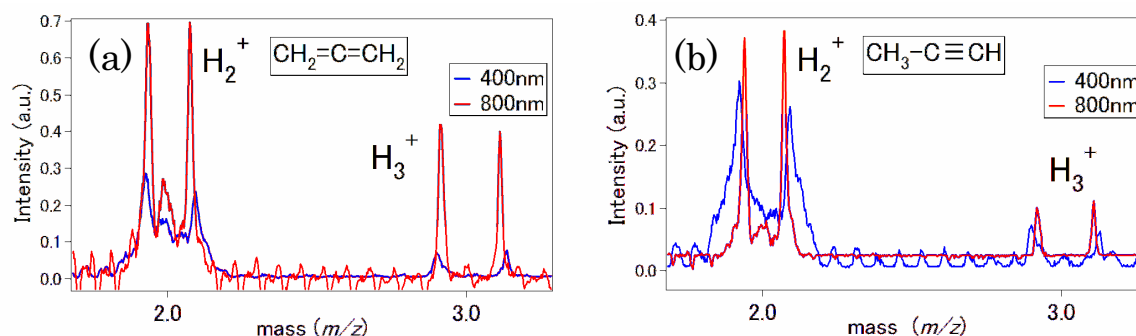


図 1 (a)アレンと(b)メチルアセチレンにおける H_2^+ , H_3^+ の TOF スペクトル

の構造を生成したのち、 H_3^+ イオンが生成したものと考えられる。しかし H_3^+ イオンと H_2^+ イオンの生成比は、800 nm の時(生成比 $H_3^+/H_2^+ = 0.60$)に比べて 400 nm の時(生成比 0.28)は半分程度となっている。コインシデンス運動量画像計測によって、 H_3^+ イオンは 2 価の前駆体イオンから生じることが報告されている²。400 nm の場合には、多価(3 価以上)の親イオンが生成し、 H_3^+ イオンを生じる準安定な 2 価の前駆体イオンが少ないためと解釈できる。

400 nm の場合には C^{m+} ($m = 2, 3$)といった高次の原子フラグメントイオンが多く生じているので、多重イオン化により多価の親イオンが生成していることを反映している。図 2 にメチルアセチレンにおける C^{2+} イオンの MRMI 図を示す。図中に示した矢印がレーザー偏光方向を表している。400 nm の図中にはレーザー偏光方向と垂直な方向に生じる中央の C 原子に由来するフラグメントが示されている。中央の C 原子から C^{2+} イオンが放出されるには、少なくとも 4 価以上の親イオンが生成しているものと考えられる。またイオンの運動量に注目すると 400 nm の場合のほうがより大きくなっている。これは、今回の 400 nm における光子場強度の場合、多光子イオン化過程のほうが支配的になるので、原子間距離が伸びたところで多価イオン化が進むのではなく、比較的原子間距離が短い状態で多価イオン化が起こり、クーロン爆発に至るためと考えられる。

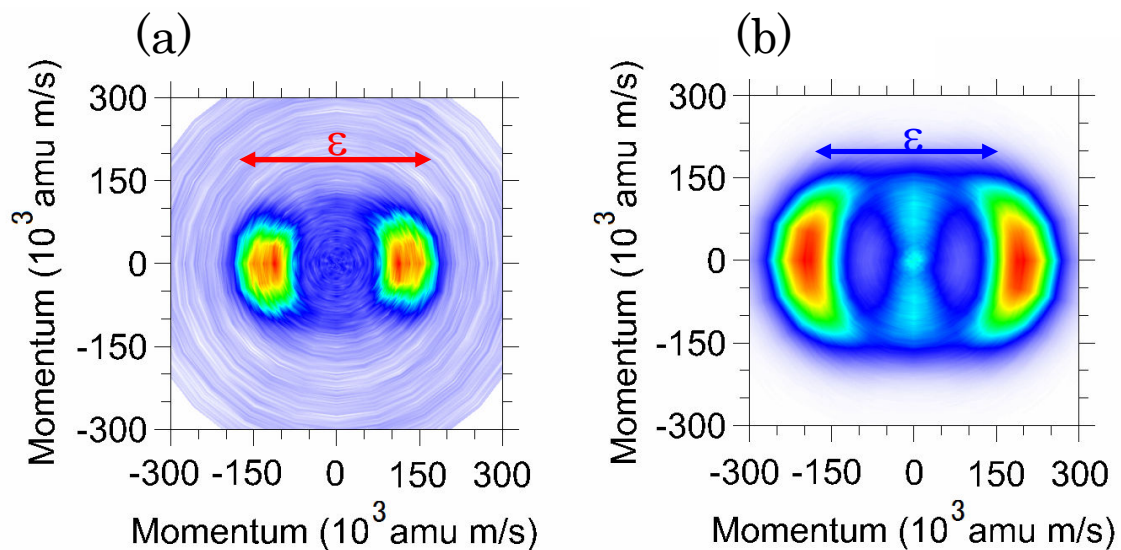


図 2 (a) 800 nm と(b) 400 nm においてメチルアセチレンから生じた C^{2+} の MRMI 図。

【参考文献】

- ¹ Y.Furukawa, K.Hoshina, K.Yamanouchi, H.Nakano, Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 117.
- ² T.Okino, Y.Furukawa, T.Ichikawa, R.Itakura, K.Hoshina, K.Yamanouchi, H.Nakano, Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 223.
- ³ J.H.D.Eland, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1560.