

4P071

9 fs高強度レーザーパルスによる $C_6D_6^{3+}$ の多重解離ダイナミクス

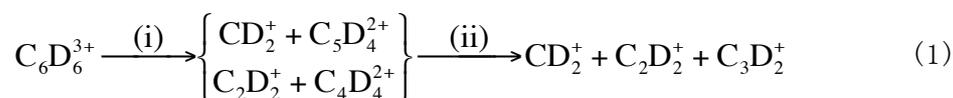
(分子研¹, 総研大², スtockホルム大³, JST さきがけ⁴) ○松田晃孝¹, 伏谷瑞穂^{1,2},
Richard D. Thomas³, Vitali Zhaunerchyk³, 菱川明栄^{1,2,4}

【序】 ベンゼンに代表される芳香族分子は、強レーザー場中分子における電子と核ダイナミクスの相関が顕著に現れる系の一つとして注目を集め、解離生成物の生成比やその運動エネルギーに基づいて研究が進められてきた[1]。一方、このような多原子分子では、多くの解離経路が重畳して観測されるため、解離イオンの同定だけではそのダイナミクスを理解することは容易ではない。本研究ではベンゼンの多価イオンから生成した解離イオンのコインシデンス運動量画像計測を行なうことで解離経路を同定し、フラグメントイオンの運動量相関から強レーザー場におけるダイナミクスを明らかにすることを目指した。特にここでは、イオン化過程における核ダイナミクスを抑制するためにサブ10フェムト秒領域の極短レーザーパルスを用い、強レーザー場との相互作用によって生成した多価イオン($C_6D_6^{3+}$)からの単分子反応の追跡を行った[2]。

【実験】 再生増幅チタンサファイアレーザーの出力 (800 nm, 35 fs, 1 kHz) を光学レンズ ($f = 1200$ mm) を用いて、アルゴンガス (0.7 気圧) を封入した中空ファイバー (直径 500 μm , 長さ 800 mm) に導入した後、チャープミラー対による分散補償を行ない、時間幅 9 フェムト秒のパルスを得た。このレーザーパルスを超高真空内 ($\sim 10^{-8}$ Pa) に設置した凹面銀ミラー ($f = 75$ mm) を用いて、重水素化ベンゼン (C_6D_6) 分子線に集光した。相互作用領域で生成したフラグメントイオンを4枚の電極板によって引き出し、位置敏感型粒子検出器 (PSD) を用いて検出した。解離イオンの PSD における位置 (x, y) および飛行時間 (t) をもとに、解離イオンの運動量を3次元ベクトル (\mathbf{p}_i) として、イオン化事象ごとに決定した。得られた解離イオン (質量, m_i) の運動量ベクトルより、全解離運動エネルギー ($E_{\text{kin}} = \sum_i |\mathbf{p}_i|^2 / m_i$) を求めた。

【結果と考察】 光子場強度 1×10^{15} W/cm² における C_6D_6 の飛行時間質量スペクトルには 1-3 価のベンゼン親イオンとともにフラグメントイオン $C_nD_m^{q+}$ ($n \leq 6, m \leq 5, q = 1, 2$) が観測された。これらの可能な組み合わせのうち $C_6D_6^{3+}$ からは 8 種の 3 体クーロン爆発過程がコインシデンス計測によって同定された。一例として 3 体クーロン爆発過程 $C_6D_6^{3+} \rightarrow CD_2^+ + C_2D_2^+ + C_3D_2^+$ によって生成したフラグメントイオンの 3 次元運動量相関図を図 1 に示す。相関図には 2 種の

異なる成分が明瞭に観測されるが、free-rotor モデル[3]を用いた解析の結果これらは2価分子イオン $C_5D_4^{2+}$ および $C_4D_4^{2+}$ を経由した2つの異なる段階的な過程、



によって起きていることが明らかとなった。同様の結果は観測されたすべての3体過程において見いだされ、 $C_6D_6^{3+}$ からの3体クーロン爆発過程が中間生成物を経由した段階的過程によって進行していることが明らかとなった。

解析の結果、第1段目の2体解離過程(i)に対する解放運動エネルギーは、非経験的分子軌道計算によって得られた $C_6H_6^{3+}$ のポテンシャル曲面[4]から予想される値と良い一致を示した。一方、このポテンシャル曲面を用いたRRKM計算[4]から得られた各経路に対する分岐比は実験結果と大きく異なり、 $C_6D_6^{3+}$ からの解離過程が統計的ではないことが明らかとなった。

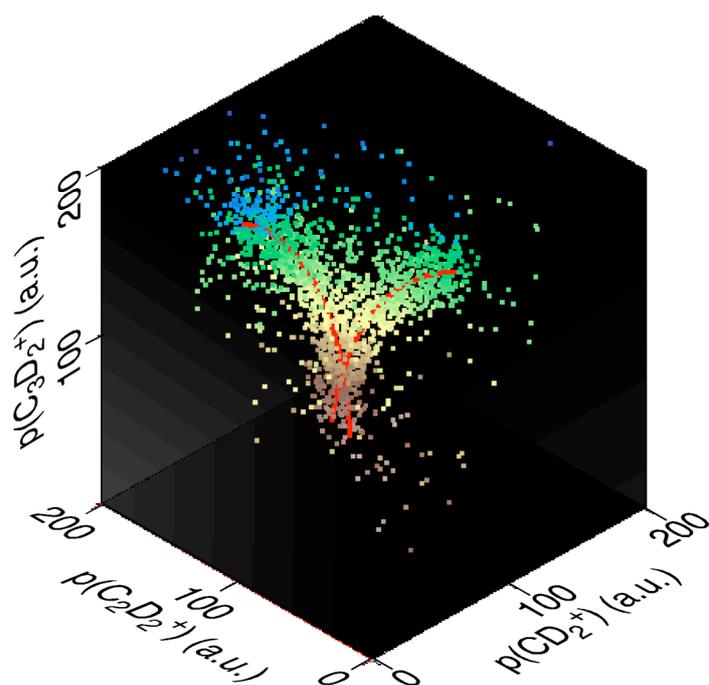


図1 : 3体クーロン爆発過程 $C_6D_6^{3+} \rightarrow CD_2^+ + C_2D_2^+ + C_3D_2^+$ に対する3次元フラグメントイオン運動量相関図。各点は単一のクーロン爆発事象に対応する。2つの異なる分布は、段階的解離過程において中間生成2価分子イオンの違いを反映している。実線は、free-rotor モデル[3]による解析の結果を示す。この解析から、ステップ(i)および(ii)で解放された運動エネルギーが求められる。

【参考文献】

- [1] 例えば, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, S. M. Smith, and R. J. Levis, Phys. Rev. Lett. **92**, 063001 (2004).
- [2] A. Matsuda, M. Fushitani, R. D. Thomas, V. Zhaunerchyk, and A. Hishikawa, J. Phys. Chem. A *submitted*.
- [3] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, Chem. Phys. Lett. **361**, 245 (2002).
- [4] T. S. Zyubina, G.-S. Kim, A. M. Mebel, S. H. Lin, and A. D. Bandrauk, J. Theor. Comput. Chem. **2**, 205 (2003).