

4A17 強光子場中におけるメチルアセチレンの三体クーロン爆発過程

(東大院理) ○渡部 愛理、Xu Huailiang、沖野 友哉、山内 薫

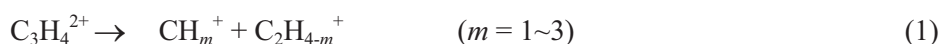
【序】強光子場では分子内で水素が高速で移動する水素マイグレーションという現象がメタノールやアレンなどの炭化水素分子で観測されている。アレン分子($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)を用いた研究では、レーザーパルス幅(40 fs)内で炭素骨格の端から端まで 4 Å 以上も高速で移動してから C-C 結合が解離する解離過程の存在が示されている[1]。またアレンは左右対称で等価な二重結合を有するが、強光子場においては、水素マイグレーションが起こるために二つの C-C 結合はもはや等価でないことが示されている。本研究ではアレンの構造異性体であり、2 つの C-C 結合が非等価なメチルアセチレン($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)を用いた場合の水素マイグレーションの過程を調べることを目的とし、コインシデンス運動量画像法を用いた観測を行った。

【実験】フェムト秒レーザー光 (790 nm, 40 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 40 fs, 5 kHz) を超高真空のチャンバー (3×10^{-10} Torr) 内でメチルアセチレンの分子線に集光照射し、強光子場 (2×10^{13} W/cm²) 中のメチルアセチレンのクーロン爆発過程を観測した。クーロン爆発で生じたフラグメントイオンは velocity mapping の条件を満たす 3 枚の電極で引き出し、2 次元位置敏感型検出器で検出した。コインシデンス運動量画像法により単一分子に由来するフラグメントの組を選び出し、2 次元位置情報と飛行時間の遅れから各フラグメントイオンの運動量を決定した。

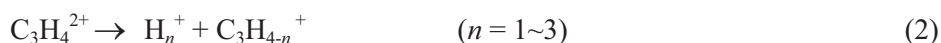
【結果と考察】

[1] 2 体クーロン爆発過程

3 種類の C-C 結合の解離を伴う解離過程：



と 3 種類の C-C 結合の解離を伴わない解離過程：

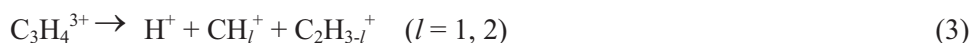


の計 6 種類の 2 体クーロン爆発過程が確認された。

これらのうち CH_2^+ と C_2H_2^+ を放出する(1) $m=2$ の過程の存在は、メチル基側の水素原子が隣、あるいはその隣の炭素原子付近にまで移動してから C-C 結合が解離したことを示唆しており、水素マイグレーションが起きたことを示している。

[2] 3 体クーロン爆発過程

2 種類の C-C 結合の解離を伴う解離過程：



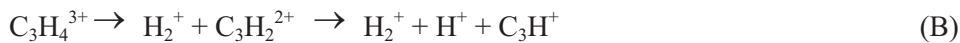
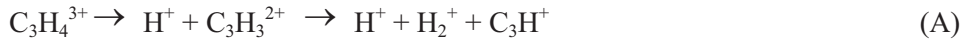
と 1 種類の C-C 結合の解離を伴わない解離過程：



の計 3 種類のクーロン爆発過程が観測された。

解離過程(3)： CH_l^+ および $\text{C}_2\text{H}_{3-l}^+$ の運動量ベクトルの差($\mathbf{p}(\text{CH}_l^+) - \mathbf{p}(\text{C}_2\text{H}_{3-l}^+)$)と、 H^+ の運動量ベクトル $\mathbf{p}(\text{H}^+)$ の成す角度 χ が、 $l=1$ では $\chi = 79 \sim 157^\circ$ 、 $l=2$ では $\chi = 17 \sim 89^\circ$ と幅広い分布をとることが示された (図 1)。このことは、C-C 結合が解離する前に水素原子が分子内の広い領域にわたり分布していることを意味している。つまり分子が光と相互作用を始めてからクーロン爆発が起きる前までの極めて短い時間(≈ 20 fs)以内に、水素原子が分子中を超高速でマイグレーションしたことを示している。

解離過程(4): コインシデンス運動量画像 (図 2) と χ - θ 運動量相関図 (図 3) から、二つの異なる解離過程の存在が示唆される。すなわち、図 2(a), 2(b) では、ともに二重のリングが観測されており、異なった 2 種類の運動量分布を持つ過程の存在を示している。そして、図 3 では、分布の密度の高い部分が 2 つに分かれている。図 3 において、 θ は H^+ の運動量ベクトル ($\mathbf{p}(H^+)$) および H_2^+ の運動量ベクトル ($\mathbf{p}(H_2^+)$) の成す角度であり、 χ は H^+ および H_2^+ の運動量ベクトルの差 ($\mathbf{p}(H^+) - \mathbf{p}(H_2^+)$) と、 C_3H^+ の運動量ベクトル $\mathbf{p}(C_3H^+)$ の成す角度である。また、角度 ϕ, ϕ' は第一段階で生成するフラグメントの運動量ベクトルが、次の段階で 2 体解離する場合のフラグメントの放出方向と成す角度である。また、段階的解離過程であると仮定した場合、 H^+ が先に放出される過程(A)と H_2^+ が先に放出される過程(B)のシミュレーションが、各々の実験から得られた各々の運動量相関図を再現することから、(4)は以下の段階的解離過程を経て進むものと考えられる。



以上より、メチルアセチレンの 2 体クーロン爆発過程においては、水素マイグレーションの存在が、3 体クーロン爆発過程では H^+ が先に放出される 2 段階解離過程と H_2^+ が先に放出される 2 段階解離過程の存在が明らかとなった。

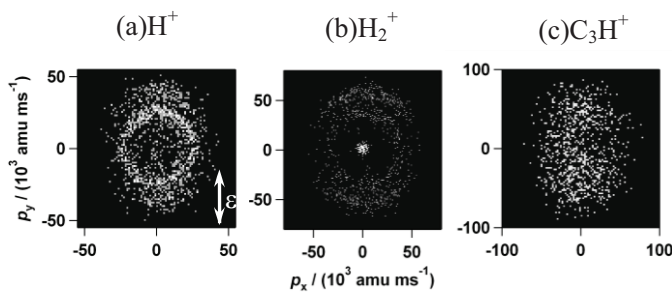


図 2 : 解離過程(4)において $C_3H_4^{3+}$ から放出された (a) H^+ , (b) H_2^+ , (c) C_3H^+ のコインシデンス運動量画像。白い矢印 ε はレーザー偏光方向。

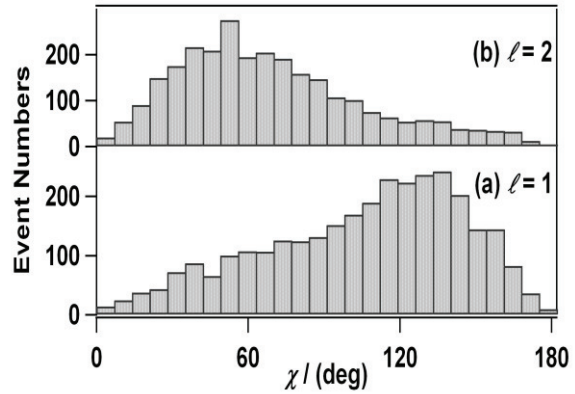


図 1 : 解離過程(3)における H^+ の運動量ベクトル $\mathbf{p}(H^+)$ と、 CH_3^+ および $C_2H_3^+$ の運動量ベクトルの差 ($\mathbf{p}(CH_3^+) - \mathbf{p}(C_2H_3^+)$) の成す角度 χ の分布。

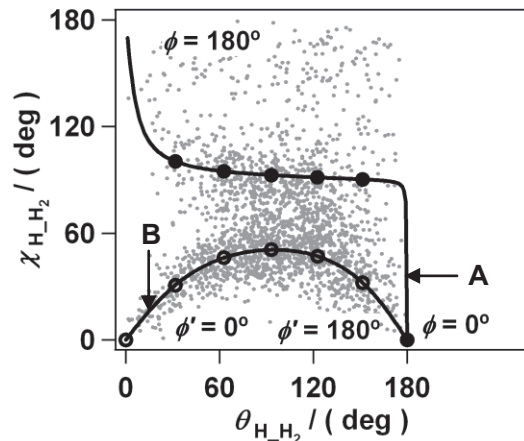


図 3 : 解離過程 (4) の χ - θ 相関図。実線はシミュレーション結果。図中のおよびはそれぞれ ϕ と ϕ' が 0° から $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ$