

4A05

強光子場中におけるメチルアセチレン分子中水素原子の超高速協同運動

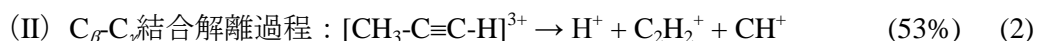
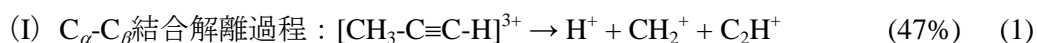
(東大院理) ○沖野友哉、渡部愛理、Xu Huailiang、山内 薫

【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($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)を用いた最近の研究では、レーザーパルス幅 (40 fs) 内で水素原子 (またはプロトン) が炭素骨格の端から端まで 4\AA 以上もの距離を高速で移動してから $\text{C}=\text{C}$ 結合が解離する解離過程の存在が示されている[1]。また、アレン分子は左右対称で等価な $\text{C}=\text{C}$ 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誘起され、その結果として二つの $\text{C}=\text{C}$ 結合が等価でなくなるため、水素原子移動を利用した選択的結合解離の可能性が議論されている[2]。さらに、1,3-ブタジエン分子においては、解離前に 2 個の水素原子が移動する解離過程が確認されている[3]。本研究ではアレンの構造異性体である、メチルアセチレン分子 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) およびその重水素置換分子 ($\text{CD}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) 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 3 体クーロン爆発過程の観測を行った。

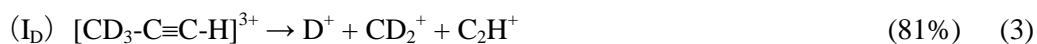
【実験】フェムト秒レーザー光 (790 nm, 40 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, 40 fs, 5 kHz) を超高真空のチャンバー (3×10^{-10} Torr) 内でメチルアセチレン ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) および重水素置換メチルアセチレン ($\text{CD}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) の分子線に集光照射し、強光子場 (2×10^{13} W/cm^2) におけるクーロン爆発過程を観測した。クーロン爆発で生じたフラグメントイオンは 3 枚の電極で引き出し、2 次元位置敏感型検出器で検出を行った。2 次元位置情報と飛行時間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】

メチルアセチレン分子 ($\text{C}_\alpha\text{H}_3-\text{C}_\beta\equiv\text{C}_\gamma-\text{H}$) からは、プロトン放出を伴う、3 体解離過程として、以下の 2 つの解離過程が確認された。



一方、重水素置換メチルアセチレンからは、プロトンおよび重水素イオン放出を伴う、3 体解離過程として、(I)、(II) の 2 種類にそれぞれ以下の 3 つの解離過程が確認された。



メチルアセチレンの場合の解離過程 (I)、(II) に対応するのが、重水素置換メチルアセチレンの場合では、(I_D)、(II_D) であることから、解離過程 (I)、(II) において放出されたプロトンは、主にメチル基由来であることが明らかとなった。

解離直前のプロトン（重水素原子イオン）の分布を明らかにするために、各フラグメントイオンの運動量情報から、クーロン爆発前のプロトン（重水素原子イオン）の分布の再構築を行った。その結果を図1に示す。いずれの分布についても角度 θ （プロトンと残りの化学種A-Bとのなす角度）全域にわたって分布が存在していることが分かる。各分布について、2つの高い分布 A_n, B_n ($n=1,2,3,6$)が存在する。分布 B_n の存在は、プロトン（重水素原子イオン）移動が解離前に起こっていることを示している。解離過程(I)の場合、放出されたプロトンの約77%が A_1 側(CH_2)側に存在することが明らかとなった。また、解離過程(II)の場合、放出されたプロトンの約65%が A_2 側(C_2H_2)側に存在することが明らかとなった。一方、解離過程(I_D)の場合、放出された重水素原子イオンの約84%が A_3 (CD_2)側に存在することが明らかとなった。また、解離過程(II_D)の場合、放出された重水素原子イオンの約80%が A_6 (C_2D_2)側に存在することが明らかとなった。解離過程(I)と(I_D)、解離過程(II)と(II_D)をそれぞれ比較すると、いずれも、重水素原子イオンの方がB側への分布が小さいことが明らかとなった。このことは、より軽いプロトンの方が重水素原子イオンと比べて広がった分布を取ることを示している。

低い確率で観測された解離過程(I_{HD})、(II_{HD})においては、H/D交換が観測された。同様に、解離過程(I_{SC})および(II_{SC})については、2個の重水素原子の移動過程に加えて、H/D交換と重水素原子移動の3つ以上の分子内の水素原子が移動する協同運動の存在が示唆された。

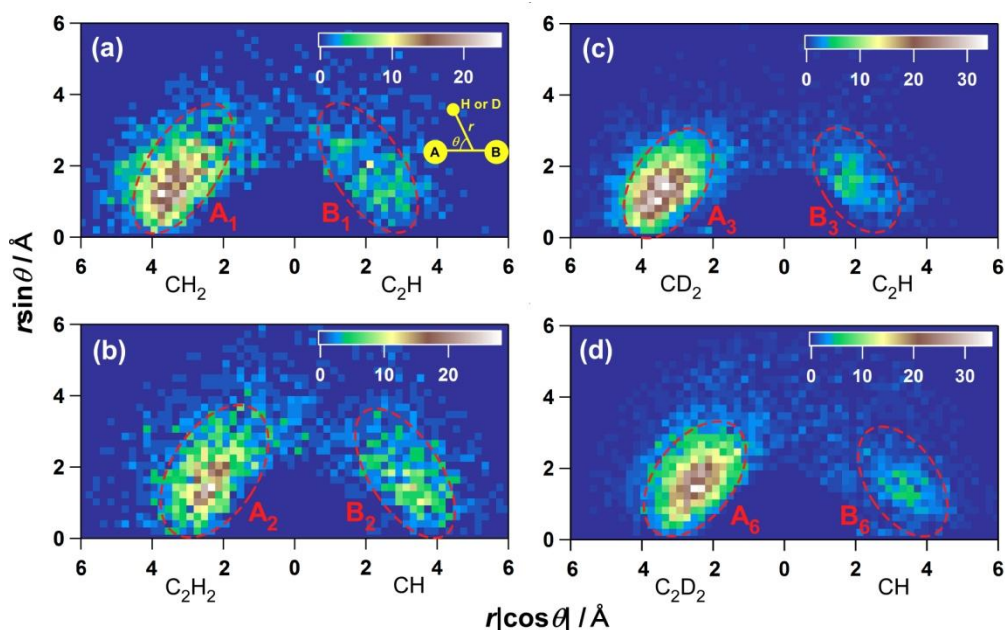


図 1: プロトン（重水素原子イオン）分布図

(a) $\text{H}^+ + \text{CH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^+$, r, θ の定義, (b) $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}^+$, (c) $\text{D}^+ + \text{CD}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^+$, (d) $\text{D}^+ + \text{C}_2\text{D}_2^+ + \text{CD}^+$

(参考文献)

- [1] H.L. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **469**, 255 (2009).
- [2] H.L. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **131**, 151102 (2009).
- [3] H.L. Xu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12939 (2010).