

## 4A09

アセチレン 2 価イオンにおける水素原子の相関運動：

時間分解 4 体クーロン爆発による可視化

(名大・理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>) ○松田晃孝<sup>1,2</sup>, 伏谷瑞穂<sup>1</sup>, 高橋栄治<sup>3</sup>, 菱川明栄<sup>1,2</sup>

**【序】** 超高速で進行する分子内水素移動は化学反応における最も重要な過程の一つである<sup>1</sup>。近年我々は、高強度極短レーザーパルス対を用いた時間分解クーロン爆発イメージング法によって重水素化アセチレン 2 価イオンにおいて分子内を大きく移動する水素原子を捉えることに成功した<sup>2</sup>。本研究では、これを発展させ、新たに 4 体クーロン爆発過程、 $C_2D_2^{4+} \rightarrow D^+ + C^+ + C^+ + D^+$ 、を用いることで水素原子が分子内でどのような相関をもって運動しているかを明らかにすることを目的とした<sup>3</sup>。

**【実験】** フェムト秒チタンサファイアレーザーシステムからの出力 (40 fs, 800 nm, 1 kHz, 1 mJ/pulse) を、Ar ガスを充填した中空ファイバーとチャープミラーを用いてパルス圧縮し、9 fs, 0.4 mJ/pulse の高強度極短レーザーパルスを得た。高精度マイケルソン干渉計を用いてポンプ・プローブ計測に必要なパルス対を生成し、超高真空チャンバー内に設置した銀コート凹面鏡を用いて  $C_2D_2$  分子線に集光した。まずポンプ光 ( $0.13 \text{ PW/cm}^2$ ) を  $C_2D_2$  に照射し、2 価イオン ( $C_2D_2^{2+}$ ) を生成させるとともに水素移動反応を誘起した。これに時間遅延  $\Delta t$  をおいてプローブ光 ( $0.13 \text{ PW/cm}^2$ ) を導入し、4 価イオン ( $C_2D_2^{4+}$ ) 状態へ更にイオン化した。水素移動過程に伴う  $C_2D_2^{2+}$  の構造変化は 4 体クーロン爆発、 $C_2D_2^{4+} \rightarrow D^+ + C^+ + C^+ + D^+$ 、をモニターすることにより調べた (図1(a))。4 体クーロン爆発によって生成した解離イオンは位置敏感型検出器を用いたコインシデンス運動量画像法を用いて検出した<sup>4</sup>。分子座標系における 2 つの重水素原子の相関運動を議論するために、2 つの炭素イオンの運動量ベクトルの差ベクトル、 $\mathbf{p}_{34} = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4$ 、を用いて C-C 結合の方向を近似的に求めた (図1(b))。分子座標系における 2 つの重水素イオンの角度分布を、それぞれの運動量ベクトルと差ベクトル  $\mathbf{p}_{34}$  のなす角  $\theta_1$  および  $\theta_2$  により定義した。また、 $\mathbf{p}_{34}$  と  $\mathbf{p}_1$ 、 $\mathbf{p}_{34}$  と  $\mathbf{p}_2$  により規定される 2 つの平面のなす角  $\varphi_{12}$  を用いることで 2 つの重水素原子の方位相関を定義した (図1(c))。運動量パラメータはクーロン爆発事象毎に決定し、単一分子についてこれらの運動量角 ( $\theta_1, \theta_2, \varphi_{12}$ ) を計算した。

**【結果・考察】** 時間遅延  $\Delta t = 30$  および  $90 \text{ fs}$  において得られた 2 つの重水素原子の運動量角  $\theta_1, \theta_2$  の相関を図1(d) および (e) に示す。短い時間遅延 ( $\Delta t = 30 \text{ fs}$ ) においては、 $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ)$  および  $(180^\circ, 0^\circ)$  近傍に強い分布が観測され、C-C 結合に沿って反対方向に運動量を持って重水素イオンが解離することがわかる。このことは、2 つの重水素原子が元の炭素原子近傍に存在し、アセチレン構造がほぼ保たれていることを示している。一方、 $\Delta t = 90 \text{ fs}$  においては  $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$  近傍に新しい成分が観測され、重水素原子が元の炭素原子から他方の炭素原子へと移動していることがわかる。この際、図には  $\theta_1$  の  $0^\circ$  からの増加に伴って  $\theta_2$  が  $180^\circ$  から減少する対角線上に強い分布が見られ、ビニリデン型への水素移動反応において 2 つの重水素原子が強い相関を持って移動していることが明らかとなった。

時間遅延 $\Delta t=90$  fs において観測された $\theta_1=\theta_2=90^\circ$ 近傍の新しい成分はビニリデン構造から予想される分布とはわずかに異なる。図 1(f) および (g)に示すように、 $\Delta t=90$  fs における方位角 $\varphi_{12}$  は $\Delta t=30$  fs に比べて $\varphi_{12}=0^\circ$ 方向へより広い分布が観測されることから、立体的な構造の寄与が有意であることを示しており、アセチレン 2 価イオンが分子内水素移動過程において平面配置以外の構造をとることが明らかとなった。

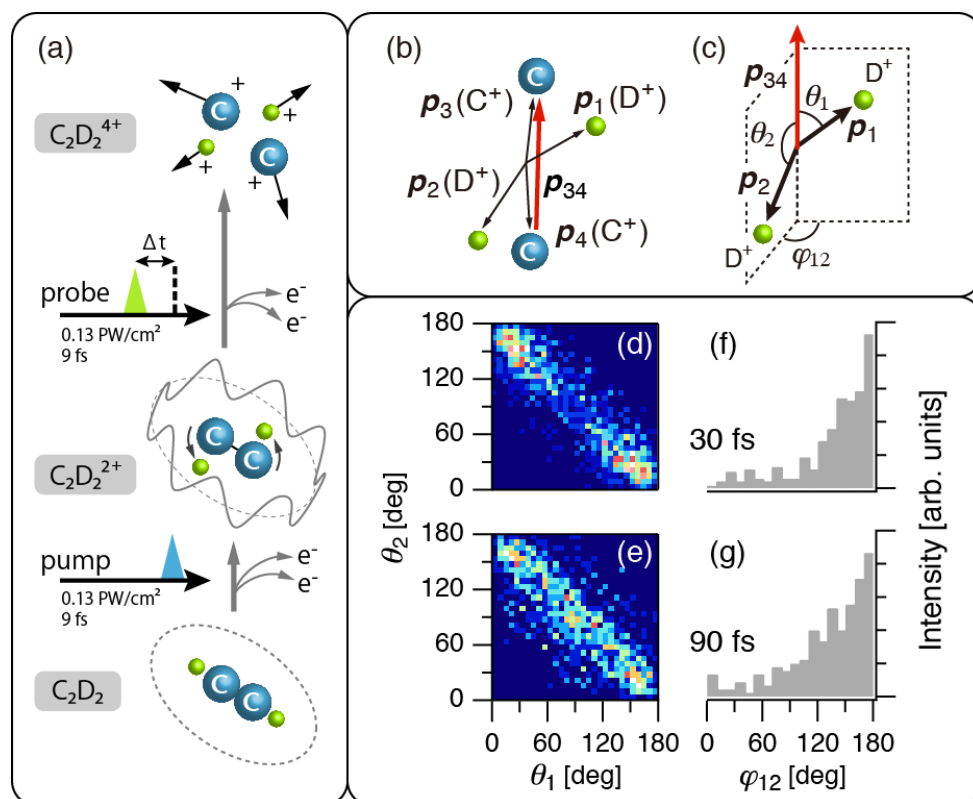


図 1 (a) ポンプ・プローブクーロン爆発イメージングの概要。ポンプ光によって  $C_2D_2^{2+}$  の生成および水素移動反応の誘起を行い、プローブ光による  $C_2D_2^{4+}$  からのクーロン爆発によって生成した  $D^+$ 、 $C^+$  イオンの運動量に基づいて分子座標系における重水素原子の位置を決定する。(b) 運動量差ベクトル  $p_{34}$  および (c) 運動量角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、および  $\varphi_{12}$  の定義。(d)  $\Delta t=30$  および (e) 90 fs における運動量角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  の相関図。(f)  $\Delta t=30$  および (g) 90 fs における方位角  $\varphi_{12}$  の分布。

### 【参考文献】

1. H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979).
2. A. Hishikawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 258302 (2007).
3. A. Matsuda *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 8697 (2011).
4. H. Hasegawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **349**, 57 (2001).