

数サイクル強レーザーパルスに誘起されたメタノールの解離過程の
ポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法による観測

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

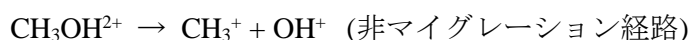
○安藤俊明, 三浦 瞬, 島本章弘, 岩崎純史, 大高一樹, Huailiang Xu, 山内 薫

**Fragmentation of methanol induced by few-cycle intense laser pulses
studied by pump-probe coincidence momentum imaging**

(Department of Chemistry, School of Science, University of Tokyo)

○Toshiaki Ando, Shun Miura, Akihiro Shimamoto, Atsushi Iwasaki, Kazuki Ootaka, Huailiang Xu,
Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場において、炭化水素分子内の水素原子またはプロトンがフェムト秒の時間スケールで移動することが知られており、超高速水素マイグレーションとして関心を集めている。本研究室において、パルス幅が 38 fs のフェムト秒パルスを用いて行われたメタノール分子についての研究 [1] により、C-O 結合が切断される、クーロン爆発過程



において、レーザー場中 (~40 fs) で起こる、極めて速い水素マイグレーション過程とともに、レーザーパルスが過ぎ去った後に起こる、比較的遅い水素マイグレーション過程 (~150 fs) の存在が明らかとなった。

本研究では、更に短い数サイクルパルスによって誘起されるメタノール分子内の水素マイグレーション過程を明らかにするために、数サイクル強レーザーパルスを用いたポンプ・プローブコインシデンス運動量画像法 (CMI) によって、上記 2 種類のクーロン爆発経路を観測した。

【実験】

図 1 に実験装置の概図を示す。フェムト秒レーザーパルス (800 nm, 5 kHz, 0.6 mJ, 30 fs) を Ar ガス (0.4 atm) を充填した中空ファイバー (内径 330 μm, 長さ 1.5 m) に集光し、スペクトル幅

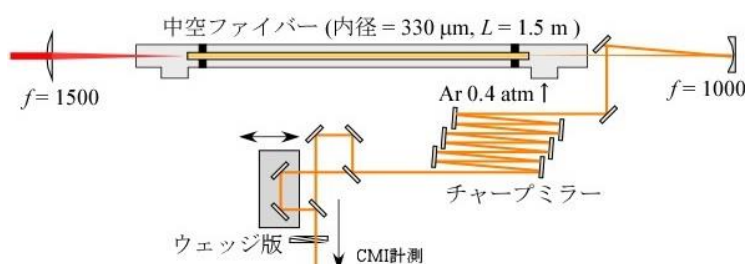


図 1. 実験装置

を広げた。スペクトル位相をチャープミラー (Ultrafast Innovations 製)、ウェッジ板を用いて補償し、数サイクルパルスが発生させた。スペクトル位相を 2DSI [2] を用いて測定した結果、パルス幅は 6 fs と求められた。マッハ・ツェンダー干渉計を用いてポンプパルス、プローブパルスを生成し、片側のアームのピエゾステージによって遅延時間 ($\tau = 10 \sim 500$ fs) を変化させた。ポンプパルス、プローブパルスを、CMI チャンバー内のメタノールの分子ビームに集光した ($I = 2.7 \times 10^{14}$ W/cm²)。遅延時間を 100 秒周期で連続的に変化させ、遅延時間をフラグメントイオンの運動量の情報とともに記録することによって、レーザーシステムの

長期不安定性によるポンプ・プローブ計測への影響を抑えた。

【結果と考察】

図2にクーロン爆発過程の運動エネルギー放出(KER)の遅延時間依存性、図3に遅延時間を430 fsに固定したときと、ポンプ光のみ、プローブ光のみの場合のKERスペクトルを示す。2つのクーロン爆発経路の両方において、遅延時間が増加するにつれてKERが減少する成分と、高いエネルギー放出を保つ成分が見られた。この傾向はパルス幅が38 fsの場合のポンプ・プローブ実験の結果と一致する[1]。

数サイクルパルスを用いた今回の計測では、水素マイグレーション過程において、周期的構造($T \sim 75$ fs)が見られた。これは、C-O振動に由来すると考えられる。

遅延時間に依存する成分は、ポンプ光によって生成したメタノールイオンのC-O核間距離が増加し、プローブ光によってさらにイオン化されクーロン爆発が起きたため、KERが減少したと考えられる。

遅延時間に依存しない高エネルギー成分(KER > 4 eV)は、図3から、非マイグレーション過程においては、ほぼ全て ($98.5 \pm 1.5\%$) が単パルスから生成されるのに対し、マイグレーション過程の場合、高エネルギー成分(KER > 4.0 eV)の約半分 ($47 \pm 1.4\%$) がポンプパルスとプローブパルスによって段階的にイオン化されたものであることが分かる。

KERが高く、段階的にイオン化した成分が水素マイグレーション経路にのみ現れることから、ポンプ光から430 fs後に存在しているメタノールイオンは、主に、C-O核間距離が伸びていないメタノールカチオンの最安定構造に近い、 $[\text{CH}_2\text{-OH}_2]^+$ 型の幾何学的構造を持っていると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S. L. Chin, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **133**, 071103 (2010).
[2] J. R. Birge, R. Ell, and F. X. Kärtner, *Opt. Lett.*, **31**, 2063 (2006).

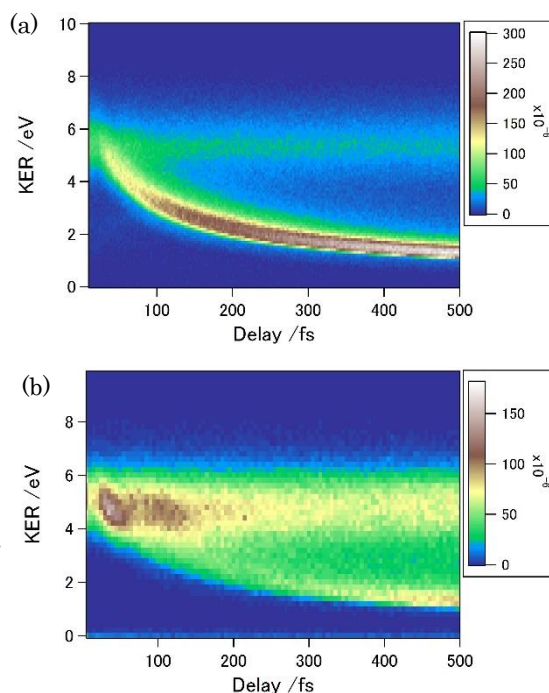


図2. KERの遅延時間依存性(a)非マイグレーション過程, (b)水素マイグレーション過程

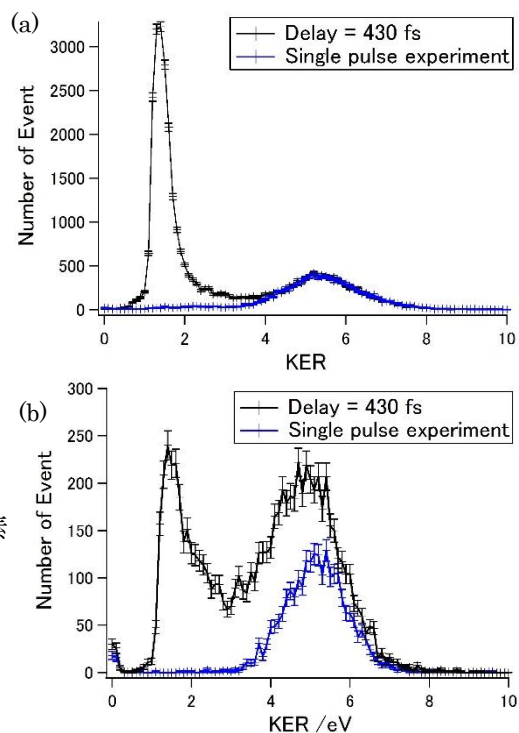


図3. ポンプ・プローブ計測($\tau = 430$ fs)と単パルス計測の比較(a)非マイグレーション過程, (b)水素マイグレーション過程