

数サイクル強レーザーパルスによるメタノール分子からの H_3^+ 放出

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

○安藤俊明, 三浦 瞬, 岩崎純史, 山内 薫

Ejection of H_3^+ from methanol induced by few-cycle intense laser pulses

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

○Toshiaki Ando, Shun Miura, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi

【序】炭化水素分子にフェムト秒強レーザーパルスを照射すると、 H_3^+ イオンが生成することが知られている[1]。レーザーの偏光方向に対する H_3^+ イオンの放出方向の異方性は分子によって異なり、これは H_3^+ 生成過程の時定数を反映していると考えられている。例えば、エタン分子から放出される H_3^+ イオンの異方性は低く、 H_3^+ を生成する前駆体 $[\text{C}_2\text{H}_6]^{2+}$ の寿命がエタン分子の回転周期よりも長いことを示していると考えられている。このことは、 CH_3CD_3 から放出する H_3^+ , H_2D^+ , HD_2^+ , D_3^+ の生成比が RRKM 理論によって予想される統計的分布と近い値をとることからも支持されている [2]。一方、パルス幅 ~ 100 fs のフェムト秒レーザーパルスを用いて励起した場合、メタノールジカチオンから放出される H_3^+ イオンは、その異方性が高いことが知られている[3]。

本研究では、メタノール分子からの H_3^+ イオン生成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) を用いて、クーロン爆発過程 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CH}_{4-n}\text{O}^+ + \text{H}_n^+$ ($n = 1 \sim 3$) を観測した。

【実験】中空ファイバー(内径: $330 \mu\text{m}$, 長さ: 1.5 m , Ar ガス: 0.4 atm)を用いたパルス圧縮法によって、フェムト秒レーザーパルス (800 nm , 0.6 mJ , 30 fs) から数サイクルパルス(770 nm , 0.2 mJ , 6 fs)を生成した。マイケルソン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 ($\tau = 0 \sim 500 \text{ fs}$) を変化させた。ポンプパルスとプローブパルスを、CMI チャンバー内のメタノールの分子ビームに集光した ($I = 2.7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$)。生成したフラグメントイオンを静電場によって引き出し、位置敏感型検出器 (HEX120, Roentdek) によって観測し、フラグメントイオンの 3 次元運動量を求めた。

【結果と考察】図 1 にパルス幅 6 fs の単パルス計測によって得られた、 $n = 3$ の 2 次元運動量画像を示す。パルス幅 86 fs の単パルスを用いた先行研究では H_3^+ を生成する解離過程の異方性パラメータ β は $0.44(3)$ であるのに対し[3]、本研究で求められた β は $0.12(3)$ と低い異方性を示した。このことから、 H_3^+ 生成には時間スケールの違う 2 つの過程があり、数サイクルパルスを用いた場合は、速い生成過程が抑制され、その結果として異方性が低くなったと考えられる。

図 2 に $n = 1 \sim 3$ のクーロン爆発過程の開放運動エネルギー E_{KER} 分布の遅延時間依存性を示す。 $n = 1, 2$ には遅延時間の増加とともに

E_{KER} が減少する成分が観測された。この成分は、 CH_3OH^+ の結合の解離を観測していることに相当すると考えられる。図 3 にイオン収量の遅延時間依存性を示す。全てのクーロン爆発過程において、遅延時間 0 fs 付近のイオン収量が高くなっており、これはポンプ光とプローブ光が干渉し、イオン化確率が上昇したためだと考えられる。 $n = 1$ の解離過程では遅延時間の増加とともにイオン収量が増加しており、これは一価のメタノールイオンの解離過程($\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+ + \text{H}$) が遅延時間の経過とともに進んだためだと考えられ

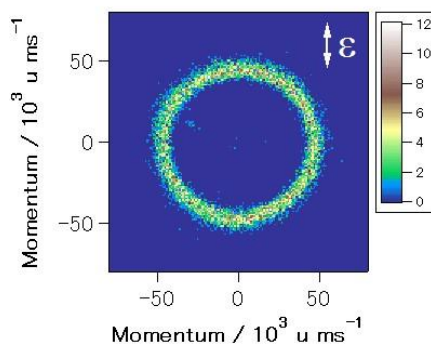


図 1. $n = 3$ ($\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_3^+$) の 2 次元運動量画像

る。 $n = 3$ の解離過程では、イオン収量に振動周期 39 fs の振動が観測された。

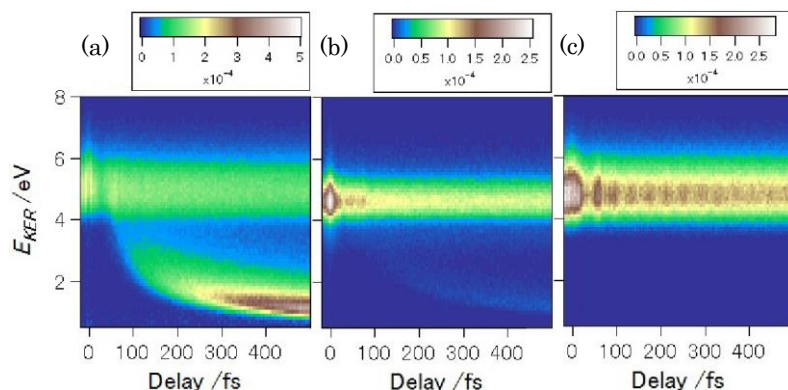


図 2. (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$ の E_{KER} 分布の遅延時間依存性

このイオン収量の振動の由来を調べるために、Gaussian09 (B3LYP/aug-cc-pVTZ)を用いてメタノールイオンの振動解析を行った。最も近い振動周期を持つ振動モードは CO 伸縮振動であり、振動周期は 35.6 fs (937 cm^{-1})であった。また、He(I)を光源とした CH_3OH の光電子分光においてエネルギー差 111 meV の 2 つのピークが観測され、 CH_3OH^+ の CO 伸縮振動に帰属されている[4]。このエネルギー差から予測される振動周期 37.3 fs であり、今回得られた振動周期と近い値となっている。これらのことから、 H_3^+ イオンの収量の振動はメタノールイオンの CO 結合の振動に由来するものと考えられる。

図 4 に、Gaussian09 (B3LYP/aug-cc-pVTZ)を用いて計算した、一価のメタノールイオンの最安定構造から CO 伸縮振動モードに沿って構造変形した場合の CH_3OH , CH_3OH^+ , $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を示す。 CH_3OH^+ の CO 結合の平衡核間距離は CH_3OH の平衡核間距離よりも短いため、ポンプ光によって生成した CH_3OH^+ の CO 結合距離は、振動周期の半整数倍のときには短くなっていると考えられる。振動周期の半整数倍のときに H_3^+ イオンの収量のみが増加したことから、CO 結合間距離が長くなると、プローブ光によって生成した $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ のエネルギーが高くなり、 H_3^+ を生成する解離経路の遷移状態だけでなく、それより高いエネルギーに位置する H^+ や H_2^+ を生成する解離経路の遷移状態のエネルギーを超えるため、その結果として、 H^+ や H_2^+ が H_3^+ よりも、より効率的に生成し、 H_3^+ の生成が抑制されたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Hoshina, et al., *J. Chem. Phys.*, **129**, 104302 (2008).
- [2] R. Kanya, et al., *J. Chem. Phys.*, **136**, 204309 (2012).
- [3] Y. Furukawa, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 204309 (2012).
- [4] L. Karlsson, et al., *Physica Scripta*, **16**, 225 (1977).

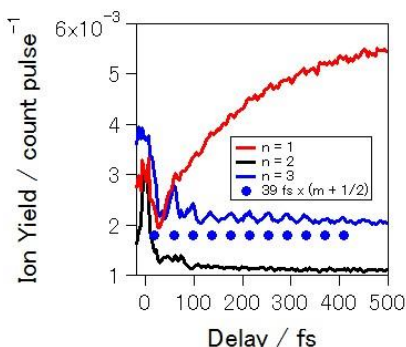


図 3. $n=1 \sim 3$ ($\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_3^+$) のイオン収量の遅延時間依存性

青点 : $39 \text{ fs} \times (m + 1/2)$ (m : 整数)

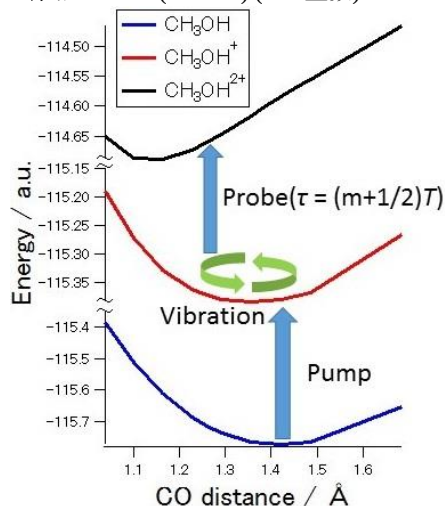


図 4. CH_3OH , CH_3OH^+ , $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面