

1P013

数サイクル強レーザーパルスによるメタノール分子と重水素置換体からの
3原子水素分子イオン放出

(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)

○安藤俊明, 岩崎純史, 山内 薫

Ejection of triatomic hydrogen molecular ion from methanol and deuterated methanol
induced by few-cycle intense laser pulses

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

○Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, Kaoru Yamanouchi

【序】炭化水素分子にフェムト秒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]。メタノール分子の場合、 H_3^+ イオンの生成はレーザーパルスの照射後に起こる解離過程と考えられており、その時間スケールは、メタノール分子の回転周期と同程度と見積もられている[2]。我々は、数サイクルパルス(6 fs, 2×10^{14} W/cm²)を用いてメタノール分子のポンププローブコインシデンス計測を行った結果、 H_3^+ イオン生成を伴うクーロン爆発過程：



の収量が遅延時間に対して振動することを見出した[3]。このイオン収量の振動はポンプ光によって生成した一価のメタノールイオンの分子振動に由来すると結論付けられた。

本研究では、この周期的な3原子水素分子イオンの生成に、同位体効果がどのように現れるかを調べるために、数サイクルパルス(4 fs, 3×10^{14} W/cm²)を用いて、メタノールの2種の部分重水素置換体(CH_3OD , CD_3OH)からの3原子水素分子イオン放出過程：



について、ポンププローブ計測を行った。

【実験】フェムト秒レーザーパルス(800 nm, 0.5 mJ, 30 fs)を中空ファイバー(内径: 330 μm , 長さ: 1.5 m, Ar ガス: 0.5 atm)に集光して伝播させ、スペクトル幅を広げた。チャープミラーを用いて負の二次分散、三次分散を与えた後に、厚さ 5 mm の水が入った石英セル中を伝播させ、石英ウェッジ板の厚みを調整することによって二次分散と三次分散を最適化した。2DSI を用いて計測したスペクトル位相と強度から、数サイクルパルスのパルス幅は、4.0~4.6 fs と求められた。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 ($\tau = -20 \sim 470$ fs) を変化させた。ポンプパルスとプローブパルスを、超高真空チャンバー内の CH_3OD 、または CD_3OH の分子ビームに集光した (集光強度: $2.9 \sim 3.2 \times 10^{14}$ W/cm²)。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、位置敏感型検出器によって観測した。コインシデンス運動量画像法によって H_3^+ 放出過程および D_3^+ 放出過程を抽出し、収量の遅延時間依存性を調べた。

【結果と考察】すでに求められているノーマル種 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ からの H_3^+ 放出過程(1)、および、本研究で求められた H_3^+ 放出過程(2)と D_3^+ 放出過程(3)のイオン収量の遅延時間依存性をフーリエ変換した結果を図 1(a)、(b)、(c)に示す。なお、フーリエ変換には、遅延時間 110~470 fs の時間領域のデータを用いた。

図 1(a) に示すように、ノーマル種の場合は、25 THz にピークが見出されており、この振動数は、 CH_3OH^+ の C-O 伸縮振動(ν_8)に帰属されている。図 1(b)に示すように、 CH_3OD 分子の場合も 25 THz にピークが表れている。基準振動解析(B3LYP/aug-cc-pVTZ)を行った結果、 CH_3OD^+ の C-O 伸縮振動(ν_8)の周波数は 28.3 THz であり、 CH_3OH^+ の C-O 伸縮振動(ν_8)の周波数(28.1 THz)とほとんど変わらないことが示された。したがって、図 1(b)に見出された 25 THz のピークは、 CH_3OD^+ の C-O 伸縮振動(ν_8)に帰属することができる。これに対し、図 1(c)に示されているように、 CD_3OH 分子の場合には 22 THz と 28 THz にピークが表れ、36 THz に肩のような構造が現れており、ノーマル種や CH_3OD の場合とは異なる。基準振動解析を行ったところ、 CD_3OH^+ の場合、C-O 結合長の変化を伴う基準振動としては ν_8 モード (C-O 伸縮振動) 以外にも、 ν_4 モード (CH_3 縮退変角振動)、 ν_5 モード (CH_3 対称変角振動)があり、それらの振動数はそれぞれ 22.5、35.4、30.7 THz である。このことから、22 THz、28 THz、36 THz の周波数は、いずれも CD_3OH^+ の C-O 伸縮運動に伴うものであると考えられる。すなわち、 CH_3OD と CD_3OH の場合においても、3 原子水素分子イオン放出の収量が、一価イオンの C-O 結合長の変化とともに増減していることが示された。

一方、今回得られたイオン収量のフーリエ変換 (図 1(b), (c)) には、20~40 THz の領域だけでなく、50 THz より高い周波数領域にもピーク構造が現れた。 CH_3OD の 72 THz、 CD_3OH の 100 THz に表れたピークは、基準振動解析の結果、それぞれ O-D 伸縮振動(ν_1) の 77.5 THz、O-H 伸縮振動(ν_1) の 106 THz に帰属できる。 CH_3OD の 85 THz、 CD_3OH の 60 THz に表れたピークは、基準振動解析によれば、それぞれ、一価イオンの C-H 伸縮振動と C-D 伸縮振動に帰属できる。しかしながら、この周波数のピークは全てのイオン収量の和をフーリエ変換した場合にも現れているため、ポンプ光によって中性メタノール分子の C-H、C-D 伸縮振動が誘起された可能性がある。このように、数サイクル強レーザーパルスによるイオン化に伴って分子の振動が励起される過程を、フーリエ変換ポンププローブ法によって調べることが可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, **129**, 104302 (2008).
- [2] Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 204309 (2012).
- [3] T. Ando, S. Miura, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, *The 8th Annual meeting of Japan Society for Molecular Science*, 4P006 (2014).

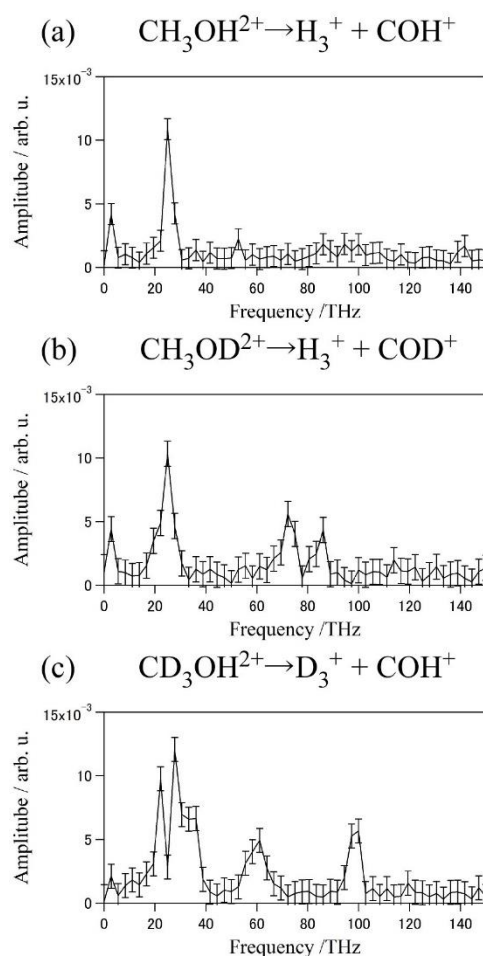


図 1. (a) $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ からの H_3^+ 放出過程、(b) $\text{CH}_3\text{OD}^{2+}$ からの H_3^+ 放出過程、(c) $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ からの D_3^+ 放出過程のイオン収量のフーリエ変換スペクトル