

3P010

数サイクルパルスによるメチルアセチレンの異性化反応の時間分解測定

(東京大院・理) ○外山 未琴, 安藤 俊明, 岩崎 純史, 山内 薫

Determination of time constant in ultrafast hydrogen migration in methylacetylene ion by pump-probe coincidence momentum imaging with few-cycle laser pulses

(Graduate School of Science, The University of Tokyo)

○Mikoto Toyama, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場にさらされた炭化水素分子では、分子内で水素原子がフェムト秒のスケールで高速に移動し、分子構造が大きく変化する。メチルアセチレンの場合には、高強度レーザーパルスの照射に伴って、イオン化とともに分子内水素移動が誘起されることが、三体クーロン爆発過程、



を短パルスレーザー（パルス幅 40 fs）を用いたコインシデンス運動量画像法によって調べることにによって明らかになった[1]。本研究では、数サイクルパルス（パルス幅 5 fs）を用いたポンプ-プローブコインシデンス運動量画像法によって、メチルアセチレンイオンの分子構造の変化を時間分解測定し、メチルアセチレンイオンがアレンイオンに異性化する反応の時間スケールを決定した。

【実験】実験装置の概要を図1に示す。フェムト秒レーザーの出力を Ar ガス (0.5 atm) を充填した中空ファイバーに集光し、スペクトル幅を広げた。その後、チャープミラーと石英ウェッジ板を用いてスペクトル位相を補償することによって、数サイクルパルスを

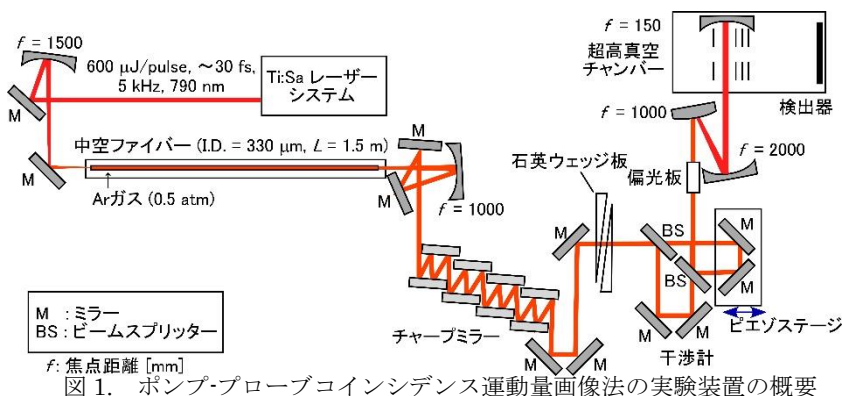


図1. ポンプ-プローブコインシデンス運動量画像法の実験装置の概要

を得た。これを干渉計によって遅延時間 Δt を持つ2つのパルス（790 nm、5 kHz、5 fs、13 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ ）に分割した。遅延時間 Δt は干渉計内のピエゾステージを連続的に動かすことによって、0 ~ 500 fsの間で変化させた。2つのパルスを超高真空チャンバーに導入し、メチルアセチレン分子に集光した（ $1 \times 10^{15} \text{ W}/\text{cm}^2$ ）。生成したフラグメントイオンを静電場で加速して2次元位置敏感型検出器で検出した。観測された位置情報と飛行時間から、三体クーロン爆発過程(1)、(2)によって生成したフラグメントイオンの3次元運動量ベクトルを求めた。

【結果と考察】三体クーロン爆発過程(1),(2)における放出運動エネルギー E_{kin} の遅延時間依存性を図3(a),(b)に示す。両過程ともに、遅延時間 Δt の増加に伴って E_{kin} が減少する成分と、遅延時間 Δt によらず E_{kin} がほぼ一定となる成分が観測された。遅延時間 Δt に依存する成分は、ポンプパルスによって1価または2価の親イオンが生成し、その後、プローブパルスによって3価にイオン化された後三体クーロン爆発が起こることを示している。この場合、遅延時間が長くなる程、1価または2価の親イオンにおいて核間距離が増加するため、プローブパルスによる3価へのイオン化に伴って放出される E_{kin}

が減少したと考えられる。また、遅延時間 Δt に依存せずに高い E_{kin} を持つ成分は、ポンプパルスによって1価または2価の親イオンが遅延時間によってその構造を大きく変えない状態に生成されたことを示している。

図2のように、3つのフラグメントイオンの3次元運動量ベクトルを \mathbf{p}_1 、 \mathbf{p}_2 、 \mathbf{p}_3 としたとき、 H^+ の放出角度 χ は、 $\Delta\mathbf{p} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3$ と \mathbf{p}_1 との内積を用いて、

$$\chi = \cos^{-1} \left\{ \left(\frac{\Delta\mathbf{p}}{|\Delta\mathbf{p}|} \right) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}_1}{|\mathbf{p}_1|} \right) \right\} \quad (3)$$

と表される。放出角度 χ は 90° より小さい場合、親イオンはメチルアセチレン型の構造をとると考えられるが、 χ が 90° より大きい場合には、親イオンは水素マイグレーションの結果、アレン型の構造をとると考えられる。図3(a),(b)の時間に依存しない成分($E_{\text{kin}} > 12 \text{ eV}$ の領域)のデータを用いて得られた放出角度 χ の遅延時間依存性をそれぞれ図3(c),(d)に示す。遅延時間の増加とともに放出角度 χ が大きくなる傾向が見られた。図3(c),(d)のデータの時間領域を110 fsごとに区切って放出角度の平均値 $\bar{\chi}$ を求めると、過程(1)では図3(e)に示す通り、0~20 fsにおいて $\bar{\chi} = 76^\circ$ であった平均放出角が、380~490 fsでは $\bar{\chi} = 83^\circ$ にまで増加した。過程(2)においても、図3(f)に示す通り、0~20 fsにおいて $\bar{\chi} = 81^\circ$ であった平均放出角が、380~490 fsでは $\bar{\chi} = 84^\circ$ にまで増加した。遅延時間 Δt の増加に伴って平均放出角が増加したことは、分子内水素移動に伴い、ポンプパルスによって生成された親イオンがアレン型構造へと異性化していることを示している。

この平均放出角の増加を、関数 $A - B \exp(-\Delta t/\tau)$ を用いてフィッティングしたところ、異性化反応の時間スケールはそれぞれ、 $\tau = 147(55) \text{ fs}$ 、 $\tau = 137(55) \text{ fs}$ と求められた。これは、いずれの経路においても、メチルアセチレンイオンの異性化反応の時間スケールが約140 fsであることを示している。

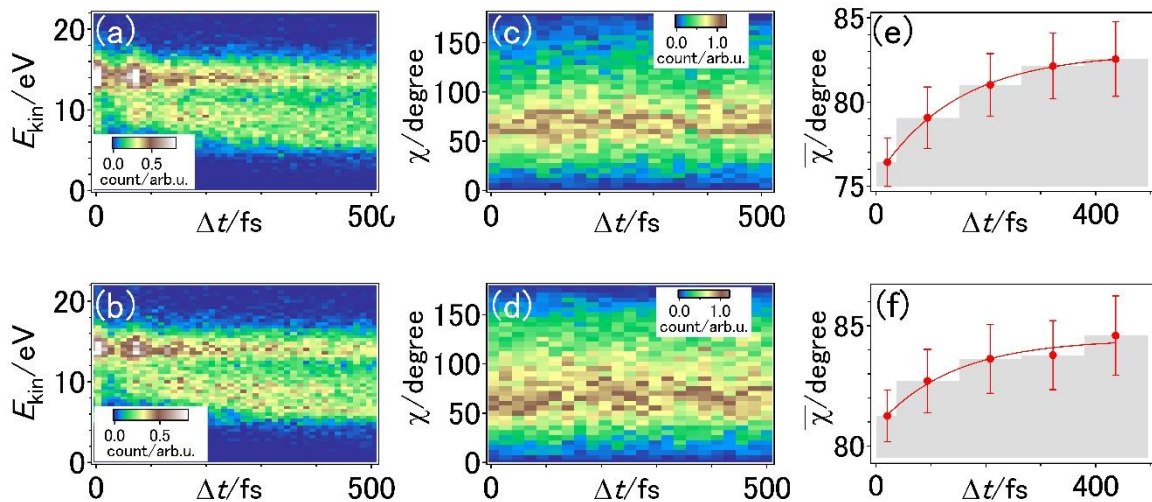


図3. 三体クーロン爆発過程(1),(2)についての E_{kin} の遅延時間依存性(a),(b)、 χ の遅延時間依存性(c),(d)、 $\bar{\chi}$ の遅延時間依存性(e),(f)。上段(a), (c), (e)が過程(1)の結果、下段(b), (d), (f)が過程(2)の結果を示す。

【参考文献】[1] T. Okino, A. Watanabe, H. Xu, and K. Yamanouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10640 (2012).