

2P012

コインシデンス運動量画像法によるアセトニトリルの水素マイグレーションの 実時間観測

(東大院・理) ○山田 明純、安藤 俊明、岩崎 純史、山内 薫

Real time observation of hydrogen migration in acetonitrile by coincidence momentum imaging

(Graduate School of Science, The University of Tokyo)

○Akizumi Yamada, Toshiaki Ando, Atsushi Iwasaki, and Kaoru Yamanouchi

【序】強レーザー場においては、分子内の水素原子が分子内を移動する水素マイグレーション過程が起こることが知られている[1,2]。近年、数サイクル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(CMI)法によって、メタノール分子1価イオンの水素マイグレーション過程が20 fs以下の極めて短い時間内に進行することが明らかになった[3]。本研究では、同様の方法によってアセトニトリル(CH_3CN)の二価カチオンからのクーロン爆発過程 (i) $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN}^+$ および (ii) $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CHN}^+$ の時間分解CMIを計測し、1価カチオンで進行する超高速水素マイグレーション過程、 $\text{CH}_3\text{CN}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{-CNH}^+$ 、を明らかにすることを目指した。また、遅延時間に対する1価の親イオン収量の周波数解析を行った。

【実験】中空ファイバーを用いたパルス圧縮法によって、チタンサファイアレーザーパルスから数サイクルレーザーパルスを発生し、干渉計によってポンプ光と遅延時間をもつプローブ光の2つのパルス(5 fs, 800 nm, 5 kHz, 9.6 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)に分割し、真空チャンバー内で CH_3CN の分子線に集光した(集光強度: $2.7 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$)。CMI法を用いて二つのクーロン爆発過程を遅延時間に対して抽出した。

【結果と考察】遅延時間に対する放出運動エネルギー E_k 分布を図1に示す。 E_k の時間変化は1価イオンにおけるC-C結合距離の変化を表している。図1(a), (b)において、遅延時間に対して E_k が変化しない4-8 eV付近の成分と減少する1-4 eV付近の成分は、それぞれ1価イオンのC-C結合の伸長が伴わない成分とC-C結合が伸長する成分を表している。

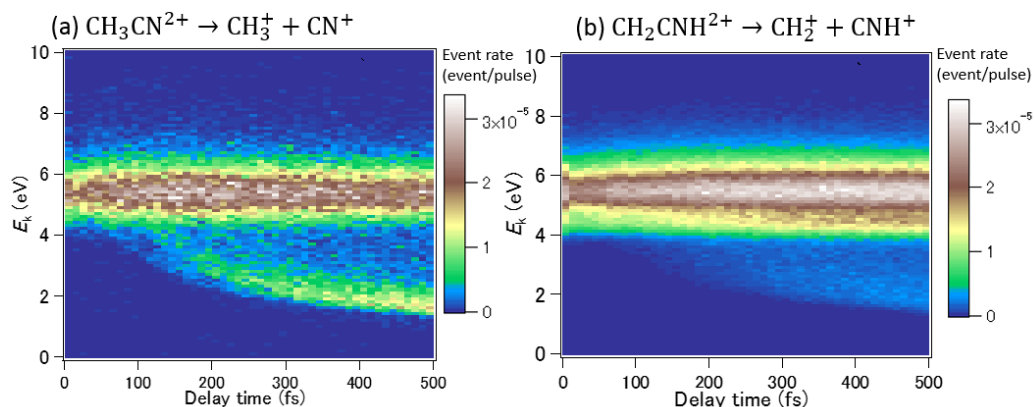


図1: プローブ光の遅延時間に対する E_k 分布(a) $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN}^+$ 、
(b) $\text{CH}_3\text{CN}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CHN}^+$ 。

$E_k=4\text{-}8\text{eV}$ のイベント数は、経路(i), (ii)において遅延時間が 0-100 fs の領域では増加した。これは、構造変形によって 2 価イオン化が促進されたためと考えられる。一方、遅延時間が 100 fs より大きい領域では、遅延時間の経過とともに経路(i) のイベント数の減少と経路(ii) のイベント数の増加がみられた。これは、 CH_3CN^+ において水素マイグレーションが進行したためと考えられる。

また、 CH_3CN^+ と水素が脱離した CH_2CN^+ の収量を遅延時間に対してプロットしたところ周期的成分が見られた。遅延時間に対するイオン収量をフーリエ変換した結果を図 2 に示す。周波数分解能は 70 cm^{-1} である。図 2(a)の CH_3CN^+ のフーリエ変換スペクトルに現れた、 900 cm^{-1} 、 1940 cm^{-1} 、 2240 cm^{-1} 、 2910 cm^{-1} のピークは、それぞれ CH_3CN の C-C 伸縮振動、 CH_3CN^+ の C-N 伸縮振動、 CH_3CN の C-N 伸縮振動、 CH_3CN の C-H 伸縮振動に帰属できる。また、図 2(b)の水素が脱離した CH_2CN^+ のフーリエ変換スペクトルに現れた、 900 cm^{-1} 、 1940 cm^{-1} 、 2910 cm^{-1} のピークは、それぞれ CH_3CN の C-C 伸縮振動、 CH_3CN^+ の C-N 伸縮振動、 CH_3CN の C-H 伸縮振動に帰属できる。このことはポンプ光によってコヒーレントに分子振動が誘起されることを示している。

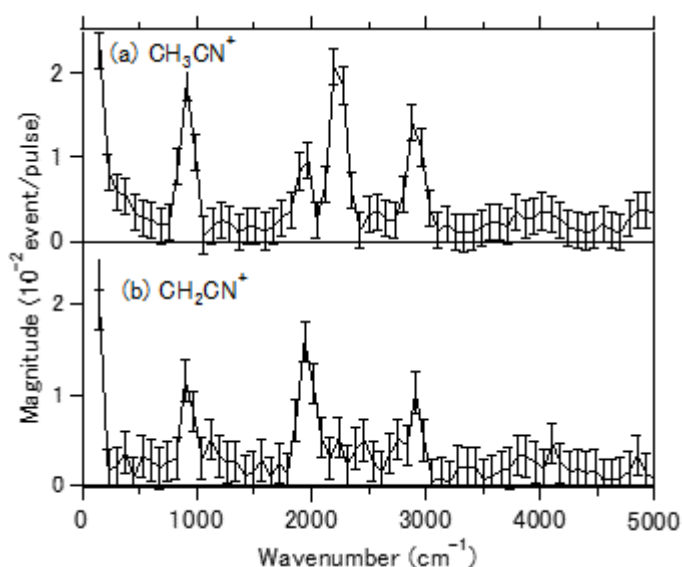


図 2: 遅延時間に対する (a) 親イオン CH_3CN^+ と、(b) 水素が脱離した CH_2CN^+ の収量のフーリエ変換スペクトル。

References

- [1] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 220-224 (2006).
- [2] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, *Phys. Scripta* **110**, 108-111 (2004).
- [3] T. Ando, A. Shimamoto, S. Miura, K. Nakai, H. Xu, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **624**, 78-82 (2015).