

3P113

メタノールにおける強レーザー場誘起超高速水素移動： レーザーパルス幅依存性

(原子力機構¹、東大院理²、NTT物性研³) 板倉隆二¹、Peng Liu²、古川裕介²、
沖野友哉²、山内 薫²、中野秀俊³

【序】

強レーザー場によって励起された炭化水素中において、親分子の多重イオン化に伴って、水素原子が極めて高速に分子内を移動し、その結果として、水素交換反応や、水素分子生成など、化学結合の切断と新たな生成を含む多岐にわたる反応が進行することが明らかとなってきた [1, 2]。本研究では、コインシデンス運動量画像法によって、光の周期を数サイクルしか含まない極短パルス (パルス幅: 7 fs) および、パルス幅を 21 fs へと長くしたパルスを、メタノール分子に照射し、強レーザー場の時間幅によって水素移動ダイナミクスおよび C-O 結合切断ダイナミクスが如何に影響を受けるかを調べた。

【実験】

チタン・サファイア増幅器からのレーザー出力 (0.8 mJ/pulse, 21 fs (FWHM), 1 kHz) を、Ne ガス (2 atm) が封入された中空ファイバーへ導入し、自己位相変調により広帯域化した。チャープミラーを用いて分散補償した後、7 fs (FWHM) までパルス圧縮し、放物面鏡を用いて、超高真空チャンバー内 ($\sim 10^{-10}$ Torr) に連続的に導入されたメタノール試料ガスに集光した。パルス幅 21 fs のパルスを得る時には、中空ファイバーに封入された Ne ガスを排気し、入射パルスのままの帯域が保たれるようにした。7 fs パルスおよび 21 fs パルスのピーク強度は同じになるように合わせ、集光スポットにおけるレーザー強度は 1.5×10^{14} W/cm² と見積もられた。単一分子から生成した複数のフラグメントイオンを、デレイライン型 2 次元位置敏感検出器 (RoentDek DLD80) を用いてコインシデンス計測し、各イオンの 3 次元運動量を測定した。

【結果・考察】

数サイクル (7 fs) レーザーパルスを用いると、観測されるイオンは、1 価の親イオンが支配的となる。コインシデンス運動量画像の解析から、以下に示す二つの 2 体のクーロン爆発過程が同定された。



反応(1) は、水素原子の移動を伴わずに C-O 結合が切断される経路、反応(2) は、水素原子が炭素側から酸素側へ移動した後に C-O 結合が切断される経路である。これは、極め

て時間幅の短い7 fs のレーザーパルスの場合においても、水素移動が誘起されることを示している。フラグメントイオン放出のレーザー偏光方向に対する角度分布は、反応 (1), (2) ともに、偏光方向から30 ~ 40° ずれたところにピークを持つ。これは、 \angle C-OH を含む平面を節にもつ a'' 対称性のHOMO 軌道のローブの向きがレーザー電場方向に向いている分子が優先的にイオン化され、しかも、レーザー場から分子に与えられる回転のトルクが小さいために、レーザー偏光方向に C-O 軸が配向することなく、クーロン爆発が起こったことを示している。

レーザーパルス幅が 21 fs の場合、反応(1) では、フラグメント放出の角度分布はレーザー偏光方向に大きく偏る。これは、クーロン爆発が起こるまでの時間内に分子軸がレーザー偏光方向へと回転できる程、レーザー場がメタノールに与えた回転のトルクの大きいことを示している。注目すべきことに、水素移動反応を伴う反応(2) の場合、反応 (1) に比べ、フラグメント放出の角度分布における偏光方向への偏りの度合いが小さいことが明らかとなった。このことは、水素原子の移動に伴って、誘起双極子モーメント D_a の大きさが時間とともに減少し、クーロン爆発以前に与えられる分子配向のトルクが小さくなったこと、あるいは、水素移動が起きる様に励起された場合には、C-O 結合の切断がより早く起こるということを示唆している。

パルス幅 60 fs のレーザーパルスを用いた以前の実験結果[3]では、フラグメント放出の角度分布はさらに偏光方向に大きく偏り、偏光方向と直交した方向の分布は極めて小さい。そして、反応(1) と反応(2) によらず、角度分布は、ほぼ同じものとなった。レーザーパルス幅が 60 fs のときの運動量分布は、パルス幅が 7 fs および 21 fs の場合に比べて、低運動量側にシフトしている。これは、レーザーパルス幅内において C-O 結合が伸張した後、クーロン爆発が起きたことを示唆している。

[参考文献]

- [1] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, J. Elec. Spectrosc. Related Phenomena. **141**, 195 (2004).
- [2] Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, Chem. Phys. Lett. **414**, 117 (2005).
- [3] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006).