

論文の内容の要旨

論文題目 : Ultrafast hydrogen migration in methanol by pump-probe coincidence momentum imaging method with few-cycle laser pulses
(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法によるメタノール分子の超高速水素マイグレーション)

氏名 : 安藤 俊明

1. 序論

炭化水素分子に強レーザーパルスを照射すると、水素マイグレーションや水素スクランブリングという、水素原子またはプロトンが分子内をフェムト秒スケールで移動する現象が誘起されることが知られている。さらに、この様なプロセスを経た後に H_3^+ 放出などのピコ秒の解離過程が進行する。本研究では、メタノール分子における水素マイグレーションのダイナミクスを明らかにするために、パルス幅が 6 fs の数サイクル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によってメタノール分子の水素マイグレーションを観測した。数サイクルパルスによって生成された CH_3OH^+ は 25 fs 程度で CH_2OH_2^+ へと水素マイグレーションを起こし、C-O の振動を伴いながら解離性振動波束と結合性振動波束が空間的に分かれる様子が観測された。また、遅延時間が 50~500 fs において、 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ から H_3^+ が生成する解離過程の収量に周期的な増減が観測された。このイオン収量の振動は、プローブ光によって生成した $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の振動エネルギーが、 CH_3OH^+ の C-O 伸縮振動に伴って変化するためであると考えられる。超短パルスレーザーによってどのように水素原子またはプロトンの運動が誘起され、その後どのように解離過程が進行するかについて議論した。

2. 実験装置

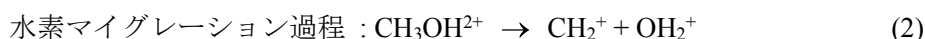
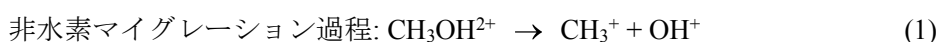
実験装置は、(i)フェムト秒チタンサファイア CPA レーザーシステム、(ii)数サイクルパルス生成のためのパルス圧縮器、(iii)コインシデンス運動量画像 (CMI) 法のための超高真空チ

チャンバーから構成されている。フェムト秒 CPA レーザーシステムの出力 (800 nm, 5 kHz, 0.6 mJ, 30 fs) を、Ar を 0.4 atm 導入した中空ファイバーに集光し、自己位相変調を誘起した。中空ファイバー伝播後のスペクトルの 1/10 値全幅は 300 nm、中心波長は 770 nm となった。得られた白色光のスペクトル位相をチャープミラーとウェッジ板を用いて補償することにより、数サイクルパルス (パルス幅 6.0(5) fs) を得た。数サイクルパルスをマイケルソン干渉計に導入し、ポンプ光とプローブ光を生成した。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を干渉計内のピエゾステージを用いて -20 fs から 500 fs まで変化させた。超高真空チャンバー中に導入したメタノールの漏れ出し分子線にポンプ光とプローブ光を集光ミラーを用いて集光し、集光強度 $2.1(2) \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ を得た。

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、2次元検出器によって検出した。飛行時間と検出位置からフラグメントイオンの3次元運動量を求めた。遅延時間 (Δt) 毎に $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ のクーロン爆発過程を CMI 法によって抽出し、各クーロン爆発過程の放出運動エネルギー E_{kin} の遅延時間依存性を得た。

3. メタノール分子における超高速水素マイグレーション

以下の2つのクーロン爆発過程



を観測した。クーロン爆発過程 (1) と (2) の E_{kin} の遅延時間依存性を図 1(a) と (b) にそれぞれ示す。クーロン爆発過程 (1) には遅延時間が増加するにつれて E_{kin} が減少する成分が観測された。クーロン爆発過程 (2) には E_{kin} が減少する成分と、遅延時間 35 fs, 120 fs 付近にピークを持つ、4.5 eV 程度の高い E_{kin} を保つ成分が観測された。

クーロン爆発過程 (1) に観測された E_{kin} が減少する成分は、ポンプ光によって生成された CH_3OH^+ の解離性振動波束が、C-O 結合に沿って伸長 ($\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}$) することを表している。この振動波束の C-O 核間距離は遅延時間の増加とともに長くなるため、プローブ光によって2価イオンの反発型のポテンシャルに生成された後に得られる E_{kin} は、遅延時間の増加とともに小さくなると考えられる。

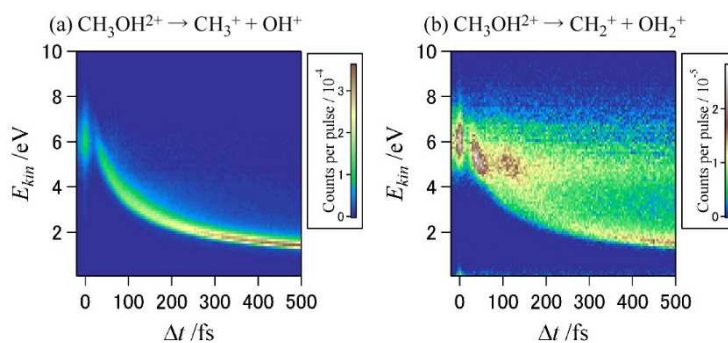


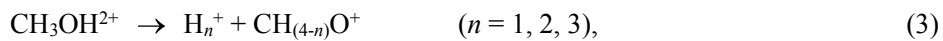
図 1. (a) 非水素マイグレーション過程と (b) 水素マイグレーション過程の E_{kin} の遅延時間依存性

これに対して、クーロン爆発過程(2)には、 CH_2OH_2^+ の解離性振動波束の C-O 結合の伸長を表す E_{kin} が減少する成分の他に、高い E_{kin} を保つ成分が観測された。高い E_{kin} を保つ成分に現れた 2 つのピークを詳しく見ると、遅延時間の増加とともに E_{kin} が減少している。35 fs 付近のピークは、25 fs 付近から 6.0 eV の E_{kin} を持って始まり、60 fs 付近では E_{kin} は 4.9 eV へと減少している。また、120 fs 付近のピークも同様に傾いた形状をしている。この 120 fs 付近のピークは、150 fs 付近において、遅延時間とともに E_{kin} が減少していく成分と高い E_{kin} を保つ成分に分岐している。この特徴的な構造は、25 fs 付近で水素マイグレーションの結果 CH_3OH^+ から CH_2OH_2^+ へと構造変形が起こり、60 fs 程度まで C-O 核間距離が伸び、その後、C-O 核間距離が縮んだ後に、再び C-O 核間距離が伸び、150 fs 付近で C-O 結合の解離性振動波束と、結合性の振動波束に分岐するという CH_2OH_2^+ の振動波束の運動を反映していると考えられる。

本実験では、パルス幅 6 fs とパルス幅の短いレーザーパルスを用いて CH_3OH^+ の振動波束を生成しており、生成した CH_3OH^+ の幾何学的構造は CH_3OH とは大きくは変わらないと予想される。そのため、 CH_3OH^+ の C-O 結合の切断 ($\text{CH}_3\text{OH}^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{OH}$) は、1 光子イオン化によって生成した CH_3OH^+ と同様に、 CH_3OH^+ の第 2 励起状態から第 1 励起状態への内部転換が起きた後に、第 1 励起状態のポテンシャル上で起こり、それを観測していると考えられる。また、 CH_2OH_2^+ の電子基底状態は C-O 結合に対して結合性であることが知られており、 CH_2OH_2^+ の C-O 伸縮方向に動く振動波束が観測されたことは、水素マイグレーション過程を経て CH_2OH_2^+ が電子基底状態に生成したことを示している。

4. $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ からの周期的な H_3^+ 放出

クーロン爆発過程、



の E_{kin} の遅延時間依存性を図 2(a)-(c) に示す。 $n = 1, 2$ のクーロン爆発過程においては、遅延時間の増加とともに E_{kin} が減少する成分が観測された。これは、ポンプ光によって生成した CH_3OH^+ から H 原子または H_2 が生成し、プローブ光によってそれらがイオン化した過程を表している。また、全ての解離過程において、高い E_{kin} を保つ成分が観測された。これらは、ポンプ光によって束縛状態に生成した CH_3OH^+ がプローブ光によってイオン化されて $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ となり、その後、クーロン爆発した過程を表している。 $n = 3$ のクーロン爆発過程においては、イオン収量が周期的に増減する様子が観測された。イオン収量は $\Delta t = 58$ fs において極大となり、振動は 500 fs を越えて続いている。このイオン収量の振動の振動数を求めるために、高い E_{kin} を保つ成分のイオン収量のフーリエ変換を行った (図 2(d)-(f))。 $n = 3$ の解離過程に、振動数 26 THz のピークが現れた。また、 $n = 1$ の過程にも振動数 26 THz にピークが現れた。解析を行った結果、 $n = 1, 3$ のイオン収量は同位相で振動していることが示された。

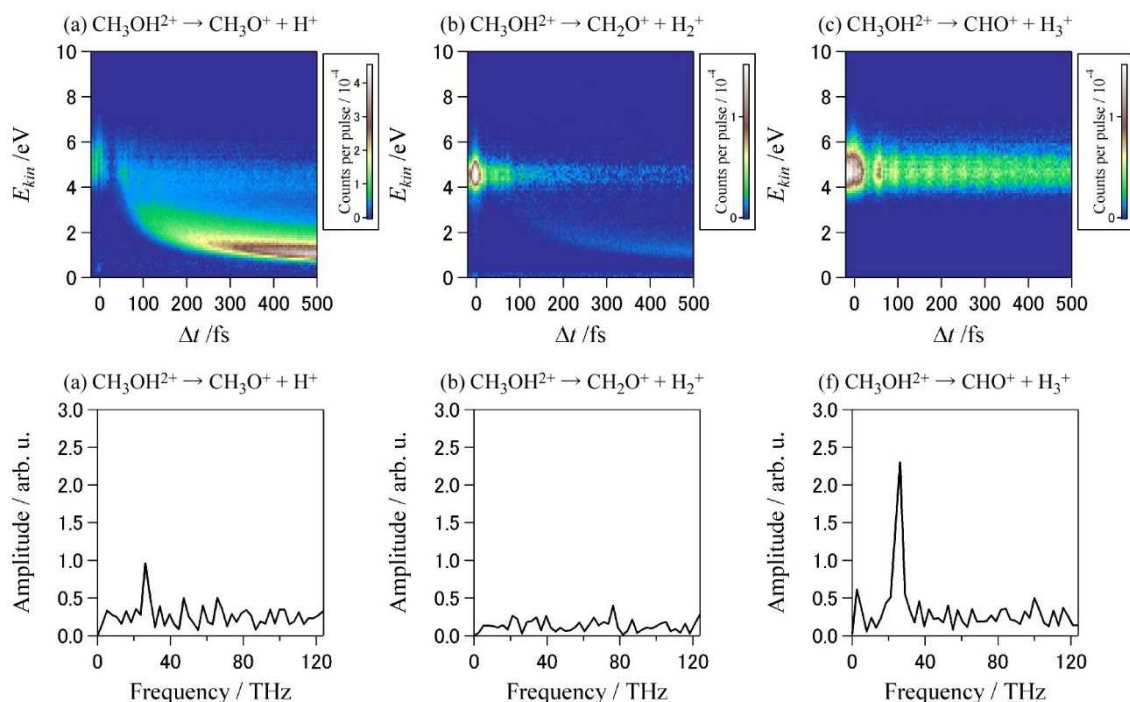


図 2. クーロン爆発過程($n = 1 \sim 3$)の E_{kin} の遅延時間依存性(a)-(c)と $3.5 \text{ eV} < E_{\text{kin}} < 10.0 \text{ eV}$, $120 \text{ fs} < \Delta t < 500 \text{ fs}$ の領域のイオン収量のフーリエ変換(d)-(f)

イオン収量の振動はポンプ光によって生成された CH_3OH^+ の振動を反映していると考えられる。 CH_3OH^+ の C-O 伸縮振動の振動数は光電子分光の研究から 26.8 THz であることが知られており、イオン収量の振動数 (26 THz) に近いことから、イオン収量の振動は C-O 伸縮振動に由来すると解釈された。また、 $n = 1, 3$ のクーロン爆発過程は $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の解離過程の中で最も低い閾値エネルギーを持つことが知られている。このイオン収量の振動は、プローブ光によって生成した $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の内部エネルギーが振動したために現れたと考えられる。

CH_3OH の C-O 平衡核間距離 (1.42 Å) は CH_3OH^+ (1.36 Å) よりも長いため、ポンプ光によって生成した CH_3OH^+ の C-O 核間距離は平衡核間距離より長いと予想される。このため、遅延時間が C-O 伸縮振動の半整数倍のとき ($t = 19 \text{ fs}, 57 \text{ fs}, \dots$) には C-O 結合の短い $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ が生成し、遅延時間が C-O 伸縮振動の整数倍のとき ($t = 38 \text{ fs}, 76 \text{ fs}, \dots$) には C-O 結合の長い $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ が生成すると考えられる。また、 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の平衡核間距離 (1.19 Å) は CH_3OH^+ よりもさらに短い。そのため、遅延時間が C-O 伸縮振動の半整数倍のときに生成した $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ は C-O 核間距離が短く、内部エネルギーが低くなると予想される。このとき、 $n = 1, 3$ のクーロン爆発過程のみがエネルギー的に可能となるため、 $n = 1, 3$ のイオン収量が増加したと考えられる。これに対し、C-O 結合距離が伸びた場合、 $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の内部エネルギーが上がり、 $n = 1, 3$ 以外の解離過程もエネルギー的に可能となるために $n = 1, 3$ のイオン収量が減少したと解釈できる。このように、遅延時間の変化によって $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ の内部エネルギーが周期的に増えたり減ったりしたために、その変化に応じて H^+ と H_3^+ のイオン収量が周期的に減ったり増えたりしたと考えられる。