

QUANTUM CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Ejection of hydrogen molecular ions and hydrogen migration of methanol in intense laser fields by mass-resolved momentum imaging and coincidence momentum imaging”

In order to clarify ultrafast dynamical processes of hydrogen atoms within hydrocarbon molecules in an intense laser field, we have investigated ejection of diatomic and triatomic hydrogen molecular ions from methanol as well as hydrogen migration induced by an intense laser field using the techniques of mass-resolved momentum imaging (MRMI) and coincidence momentum imaging (CMI).

The ejection of a triatomic or diatomic hydrogen molecular ion (Fig. 1) from methanol (CH_3OH and CD_3OH) in intense laser fields (86 fs, 800 nm, $\sim 10^{14}$ W/cm^2) has been investigated by the MRMI technique. From the relative yields of D_3^+ , HD_2^+ , D_2^+ and HD^+ ejected from $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ and the anisotropic distributions of their momentum vectors, (i) the rates of the formation of triatomic (D_3^+ and HD_2^+) and diatomic (D_2^+ and HD^+) fragment ions, $k_t = 0.15$ ps^{-1} and $k_d = 0.31$ ps^{-1} , respectively, and (ii) the rate of the H/D exchange, $k_{\text{ex}} = 0.13$ ps^{-1} , have been derived.

The ejection of H_3^+ from $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ in an intense laser field (0.2 PW/cm^2 , 60 fs) has also been investigated by the CMI method, and the hydrogen ejection processes, $\text{CH}_3\text{OH}^{2+} \rightarrow \text{H}_m^+ + \text{CH}_{(3-m)}\text{OH}^+$ ($m = 1 \sim 3$) have securely been identified. From the anisotropy in the angular distributions of the fragment ions, the lifetimes of the corresponding precursor ions $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ have been estimated to be 70 ~ 290 fs for the H^+ ejection, 110 ~ 550 fs for the H_2^+ ejection, and much longer than 1.4 ps for the H_3^+ ejection.

The two-body explosion processes of $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ in which the C–O bond is broken have also been investigated by the CMI method. The dissociation pathways with hydrogen/deuterium migration or hydrogen/deuterium exchange prior to the C–O bond

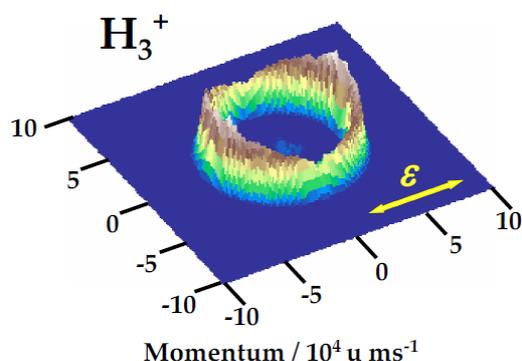


Fig. 1 3D MRMI map of H_3^+ ejected from $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ in an intense laser field (0.2 PW/cm^2)

breaking have securely been identified. From the anisotropic angular distributions and the relative yields of the fragment ions, it has been revealed that the hydrogen migration process is terminated within the period of an intense ultrashort laser pulse. A comparison of the results obtained for CH_3OH with those for the isotopomers have shown that the hydrogen migration is decelerated by the isotope substitution.

(2) “Dissociative ionization of H_2 and D_2 in an intense soft X-ray field”

The dissociative ionization processes of H_2 and D_2 in an intense soft x-ray field ($\lambda = 29.6$ nm, 3×10^{12} W/cm^2 , 15 fs) generated as the 27th high-order harmonic of a Ti:sapphire laser has been investigated by time-of-flight mass spectrometry. The H^+ fragment ions ejected from H_2 are distributed in the kinetic energy range of 3~20 eV peaked at 10.0 eV, and the yield exhibits the nonlinear dependence of the order of 1.7(1) on the light field intensity of the 27th harmonic. Similarly, the D^+ fragment ions from D_2 are distributed in the 3~20 eV range peaked at 10.3 eV, and the yield exhibits the nonlinear dependence of the order of 1.6 ± 0.2 . The kinetic energy distributions of H^+ and D^+ and the nonlinearity in their yields have been interpreted well by the two coexisting ionization processes: (i) one-photon dissociative ionization and (ii) two-photon dissociative above-threshold-ionization into the repulsive $2p\pi_u$ state.

(3) “Open-loop and closed-loop control of dissociative ionization of ethanol in intense laser fields”

The relative yield of the C–O bond-breaking with respect to the C–C bond-breaking in ethanol cation has been maximized in intense laser fields by open-loop and closed-loop optimization procedures. In the open-loop optimization, a train of intense laser pulses have been synthesized so that the temporal separation between the first and last pulses becomes 800 fs, and the number and width of the pulses within a train have systematically been varied. When the duration of 800 fs is filled with laser fields by increasing the number of pulses or by stretching all pulses in a triple pulse train, the relative yield of the C–O bond breaking becomes significantly large. In the closed-loop optimization using a self-learning algorithm, the four dispersion coefficients or the phases of 128 frequency components of an intense laser pulse have been adopted as optimized parameters. From these optimization experiments it has been revealed that the yield ratio of the C–O bond breaking is maximized as far as the total duration of the intense laser field reaches as long as ~ 1 ps, and that intermittent disappearance of the laser field within a pulse does not affect the relative yields of the bond breaking pathways.

研究ハイライト

(1) 強光子場中におけるメタノール分子からの水素分子イオン発生と分子内水素マイグレーション：質量選別運動量画像法およびコインシデンス運動量画像法による観測

強光子場によって誘起される炭化水素分子中の水素原子の超高速ダイナミクスを明らかにすることを旨とし、特に、強光子場中のメタノール分子の超高速水素ダイナミクスを質量選別運動量画像法およびコインシデンス運動量画像法を用いて調べた。

強光子場中 (86 fs, 800 nm, $\sim 10^{14}$ W/cm²) において、メタノール分子 (CH₃OH, CD₃OH) からの水素分子イオン H₂⁺ および H₃⁺ の放出過程を質量選別運動量画像 (図 1) を測定することによって調べた。CD₃OH²⁺ から放出されるフラグメントイオン、D₃⁺, HD₂⁺, D₂⁺ と HD⁺ の相対収量と、それらの運動量ベクトル分布の異方性から、3 原子 (D₃⁺, HD₂⁺) フラグメントイオンと、2 原子 (D₂⁺, HD⁺) フラグメントイオンの生成速度がそれぞれ、 $k_t = 0.15$ ps⁻¹ と $k_d = 0.31$ ps⁻¹ であること、そして、H/D 交換速度が $k_{ex} = 0.13$ ps⁻¹ であることが明らかとなった。

さらに、コインシデンス運動量画像法を用いて強光子場中 (0.2 PW/cm², 60 fs) のメタノール分子の 2 体クーロン爆発過程を調べた。その結果、水素放出過程 CH₃OH²⁺ → H_m⁺ + CH_(3-m)OH⁺ (m = 1~3) の存在が明確に確認された。フラグメントの角度分布の異方性から前駆体 2 価イオン CH₃OH²⁺ の寿命は、それぞれ、H⁺ 放出の場合が 70~290 fs、H₂⁺ 放出の場合が 110~550 fs、そして H₃⁺ 放出の場合が 1.4 ps よりもかなり長いと見積もられた。

メタノール分子の 2 体クーロン爆発過程からは、H/D マイグレーションもしくは H/D 交換を伴う C-O 結合の解離過程についても確認された。

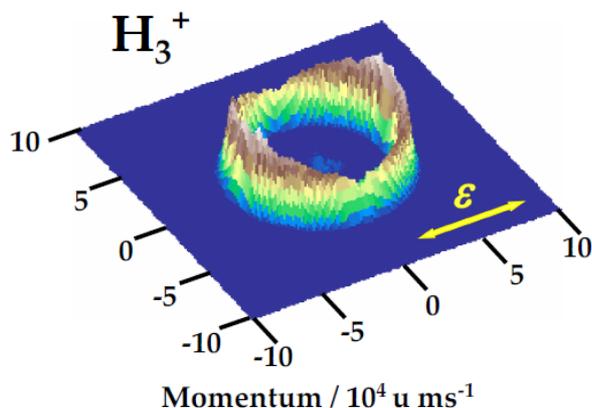


図 1 強光子場中 (0.2 PW/cm²) におけるメタノール分子から生成した H₃⁺ の質量選別運動量画像。図中の矢印 (ε) はレーザーの偏光方向を表す。

コインシデンス運動量画像から得られるフラグメントイオンの異方性および相対収量より、水素マイグレーションが強レーザーのパルス時間幅の間で起こることが明らかとなった。また、メタノールと同位体置換メタノールの結果の比較から、水素マイグレーションが同位体置換によって減速されることが明らかとなった。

(2) 軟 X 線強光子場における H₂, D₂ の解離性 ATI

Ti:Sapphire レーザーの 27 次高次高調波として発生させた軟 X 線強光子場 ($\lambda = 29.6$ nm, $\sim 3 \times 10^{12}$ W/cm², ~ 15 fs) による H₂ および D₂ 分子の解離性イオン化過程を飛行時間型質量分析器を用いて調べた。水素分子 H₂ より生成した H⁺ フラグメントイオンはピークを 10.0 eV として、3~20 eV に分布し、その生成量は、27 次の高調波強度に対して 1.7(1) 次の非線形の依存性を示した。同様に、重水素分子 D₂ より生成した D⁺ フラグメントイオンについては、ピークを 10.3 eV として、3~20 eV に分布し、その生成量は、27 次の高調波強度に対して 1.6(2) 次の非線形の依存性を示した。観測された H⁺ と D⁺ の運動エネルギー分布およびその生成量の非線形性については、2 つの協奏するイオン化過程、すなわち、(i) 1 光子解離性イオン化と (ii) 主に解離性 2p π_u 状態への 2 光子吸収 1 価イオン化によって解釈できることが示された。

(3) 強光子場によるエタノールの選択的結合切断

オープンループとクローズループを用いた最適化によって、強光子場中のエタノールイオン C₂H₅OH⁺ における C-O 結合解離の収率の C-C 結合解離の収率に対する比率の最大化となるように制御した。オープンループによる最適化においては、強レーザーパルス列を最初と最後のパルスの時間差が 800 fs となるように生成し、パルス列の中のパルス数およびパルス幅を系統的に変化させた。パルス数を増やすか、あるいは、3 本のパルスから構成されるパルス列内の全てのパルス幅を引き延ばすことによって、C-O 結合解離の比率が増大することが示された。一方、自己学習アルゴリズムを用いたクローズループによる最適化においては、強レーザーパルスの 4 つの分散係数、あるいは隣り合う 128 個の周波数成分を最適化パラメーターとして採用した。これらの最適化実験から、C-O 結合解離の割合は強光子場の幅が約 1 ps に到達すれば最大となること、そして、パルス内での間欠的なレーザー場の消滅は結合解離過程の比率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) M. Ueyama, H. Hasegawa, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, "Concerted and sequential Coulomb explosion processes of N₂O in intense laser fields by coincidence momentum imaging", *J. Chem. Phys.*, **123**, 154305-1-8 (2005).
- 2) Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, "Ejection of triatomic hydrogen molecular ion from methanol in intense laser fields", *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 117-121 (2005).
- 3) A. Hishikawa, M. Ueyama, K. Yamanouchi, "Probing the ultrafast nuclear motion in CS₂²⁺ in intense laser field", *J. Chem. Phys.*, **122**, 151104-1-4 (2005).
- 4) H. Okutsu, T. Sako, K. Yamanouchi, G.H.F. Diercksen, "Electronic structure of atoms in laser plasma: a Debye shielding approach", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 917-927 (2005).

2. 総説・解説

- 1) 山内 薫、「序章：強光子場科学への誘い」、『強光子場科学の最前線 1』（強光子場科学研究懇談会編）、pp 1-3、強光子場科学研究懇談会 (2005).
- 2) 山内 薫、「強光子場分子科学」、『光科学研究の最前線』（「光科学研究の最前線」編集委員会編）、pp 204-205、強光子場科学研究懇談会 (2005).
- 3) 山内 薫、「強光子場の化学」、『レーザーハンドブック（第2版）』（レーザー学会編）、第 36.3 節、pp 905-910、オーム社 (2005).

3. 著書

- 1) 山内 薫、『光科学研究の最前線』、加藤義章らと共編、強光子場科学研究懇談会 (2005).
- 2) 『強光子場科学の最前線 1』、強光子場科学研究懇談会編集担当として共編、強光子場科学研究懇談会 (2005).