

(東北大院理) 中井 克典, 河野 裕彦, 前田 理, 大野 公一

【序】 超短高強度レーザーの出現は、物質加工などの応用分野のみならず、原子・分子科学などの基礎科学にも新たなインパクトをもたらした。 10^{13} W/cm² 以上の光の場は、クーロン力と拮抗する強い力を電子に及ぼすため分子中の電子は大きく揺すぶられ、原子核が感じる有効ポテンシャルが変わる。それに伴い分子の構造変化が進み、結合解離等の化学反応が起こる。このような強いレーザー光は結合選択的な分子反応の制御の道具としても大きな可能性を秘めている。

化学反応のなかでも水素移動を伴う反応は水素原子が軽いいため、超高速に反応が進むことが知られている。例えば、強光子場 ($\lambda = 800$ nm, $I = 10^{14}$ W/cm², パルス長 $\tau = 60$ fs) 中におけるメタノール分子において、パルス電場の存在下で水素が分子内で移動し、その後解離したと考えられる分解物が観測されている [1]。

しかしこのような短時間で起こる水素原子の移動の様子を実験的に補えることは非常に困難であり、新たな分子制御のシナリオを構築していく上で理論が果たすべき役割は大きいと考えられる。ところが、これまでは分子内で起こる水素移動の反応経路を探索することは非常に難しく、自由度を制限する等の系のモデル化は多く行われているが、そのモデルの精度に依存した結果を与えるという欠点があった。そこで本研究では化学反応の経路を探索する強力な方法である超球面探索 (SHS) 法を用い、メタノールカチオン内で起こる水素移動の経路、ならびに各価数における解離経路について調べた [2]。

さらに強レーザー場中における核の運動を記述する方法である時間依存断熱状態法の枠組みに、第一原理分子動力学計算の手法を取り込むことで、レーザー電場中で起こるメタノールカチオン内の水素移動、ならびにその後の解離過程に関して調べた [3]。

【反応経路探索】 SHS 法を組み込んだ GRRM 1.0 を用いて 1 価, 2 価のメタノールカチオンにおける水素移動反応経路ならびに解離経路を探索した。計算は B3LYP/6-31G(d) で

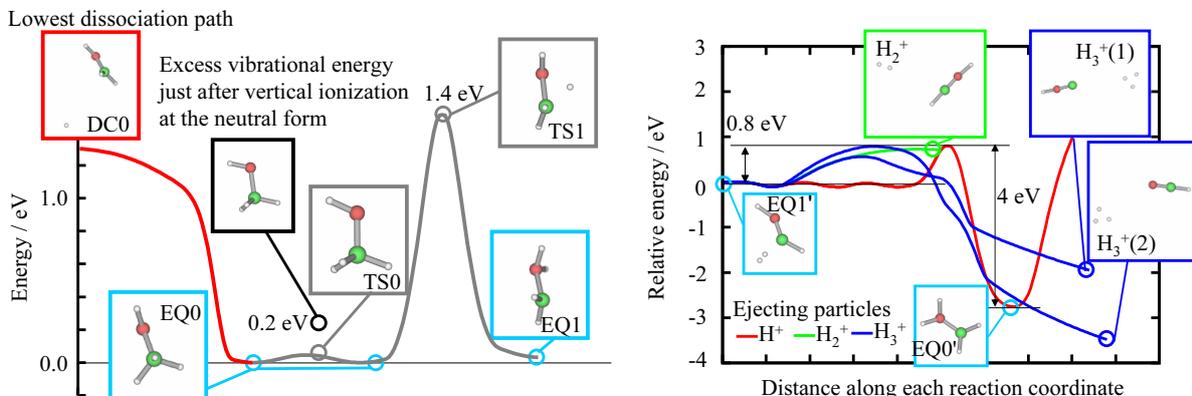
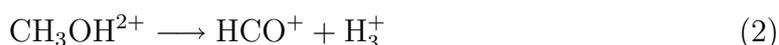


図 1: (左) 1 価メタノールカチオンの最安定構造 (EQ0), 安定構造 (EQ2) と遷移状態 (TS1). EQ0 から最も低いエネルギーで解離することのできる経路 (DC0). (右) 2 価メタノールカチオンの反応経路 (一部). EQ1' から EQ0' へと構造変化する水素移動が起こるために必要な活性化エネルギーが, H₃⁺ が脱離する際の活性化エネルギーとほぼ等しい。

行った．各価数において水素移動の反応経路ならびに多数の解離経路が明らかになった．結果の一部を図 1 に示す．

1 価メタノールカチオンにおいて水素移動が起こるための活性化エネルギーは約 1.4 eV であり，中性の安定構造から垂直イオン化することによって獲得できる余剰振動エネルギー 0.2 eV に対して非常に大きかった．このことは，1 価カチオンにおいては外部電場の影響を考慮しない限り，水素移動反応は起こりにくいと考えられる．

一方，2 価メタノールカチオンでは中性安定構造から垂直イオン化によって得られる余剰振動エネルギー (6.3 eV) が非常に大きく，水素移動が起こる経路における最大の活性化エネルギー (0.8 eV 程度) に比べ十分に大きいことが明らかになった．また，解離経路においては， H^+ や H_2^+ のみならず H_3^+ も放出する経路が見つかった． H_3^+ の脱離経路には化学反応式 (1), (2) で表せる 2 種類が見つかった．



これらの経路の活性化エネルギーも 0.8 eV 程度であり，分子内水素移動反応と競合する可能性があることが明らかになった．

【第一原理分子動力学計算】 反応経路探索によって見つかった水素移動反応ならびに水素分子イオンが起こる時間スケールについての知見を得るために，第一原理分子動力学法によるトラジェクトリ計算を行なった．計算には Gaussian 03 の ADMP を用い，汎関数と基底は B3LYP/6-31G(d) を用いた．

まず，始めにレーザー電場により垂直イオン化を起こした場合を考え，2 価のポテンシャル面上で 1000 本のトラジェクトリを走らせた．この時 2 価のポテンシャル上では電場の効果を無視した．実験で用いられている重水素化メタノール (CD_3OH) についても同様の計算を行った．初期構造ならびに初期運動は中性メタノールを 300 K においてメトロポリス法によりサンプリングした．

トラジェクトリの計算結果を表 1 に示す．解析の結果，300 fs 以内に SHS 法によって予測された経路を通り水素移動反応ならびに解離反応が起こり得ることが示された．また重水素化メタノールにおいて水素移動反応が促進されている結果も得られている．

本発表では，さらに各原子が外部電場によって受ける力も考慮したトラジェクトリの結果とともに，イオン化のタイミングと超高速で起こる分子内水素移動，ならびにそこからの解離反応について議論を行う．

表 1: 観測されたトラジェクトリの重み付き確率．脱離する粒子がある場合はその種類毎に分類した．300 fs 後も解離が見られないものはその他としている．

	水素移動	$H_3^+(1)$	$H_3^+(2)$	H_2^+	H_2+H^+	H^+	その他
CH_3OH^{2+} (%)	0.2	7.0	0.4	20.0	0.2	69.3	2.8
CD_3OH^{2+} (%)	1.1	4.2	0.1	12.4	0.3	78.3	3.4

【参考文献】 [1] Y. Furukawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 117; T. Okino et al., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 223. [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [3] H. Kono et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 196; H. Kono et al., *Chem. Phys.* **2004**, *304*, 203; H. Kono et al., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5627; K. Nakai et al., *Chem. Phys.* **2007**, in press.