

強輻射場中のメチルアルコール分子の電子励起動力学と化学動力学
(東大院・総合文化) ○米原 丈博・高塚和夫

[研究背景及び内容]

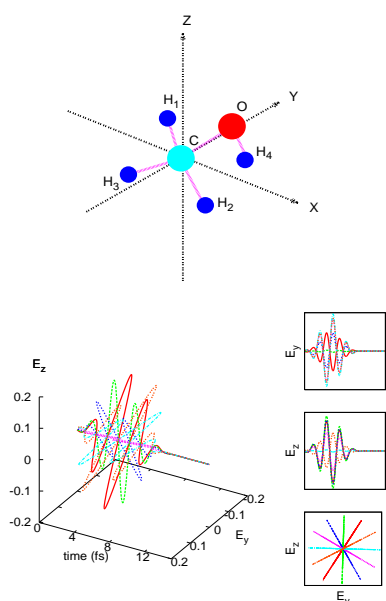


図1：基底状態面での平衡構造/
分極方向毎の光パルス。

近年の光波整形技術の進展により得られるようになった高強度短パルスを照射することで、複数の電子励起状態を経由した化学反応に代表される、新奇な動力学の出現が確認されている。この背景を受け、強い輻射場の下に置かれた分子が示すであろう複雑な電子励起状態動力学と化学反応についての理論的研究を行っている。原子核の運動は、輻射場の影響を受けた電子動力学に強く支配される。このような状況で輻射場を介して強く結合する電子・原子核の運動の特質を明らかにしたい。強度、方向、周波数、パルス幅等を含む、輻射場の時間変動のタイプに応じ、分子の電子空間分布、分子の極性はどのように変化するか、それらを受け、どのような違いが化学反応動力学に生み出されるかについての知見を得ようとしている。本発表では、極性分子であるメチルアルコールを対象に選ぶ(図1上)。電子基底状態面上の安定構造がもつCs対称面に沿う向きに様々な角度から、ガウス幅が5fs、波長800nmのレーザーパルスを当て(図1下)、出現する電子動力学と分子構造変化を考察する。加えて、化学反応制御の可能性についても検討する。

[理論計算方法]

半古典平均場法を使用する。電子を量子的に原子核は古典力学で取り扱う。電子と輻射場の相互作用の記述は速度形式で行う。電子波束 $|\Phi\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$ の時間発展には、 \mathbf{A} を電磁ベクトルポテンシャルとして、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I = \sum_J \left([\mathcal{H}^{(el)}(\mathbf{R}|\mathbf{A})]_{IJ} - i\hbar \sum_k \dot{R}_k X_{IJ}^k \right) C_J. \quad (1)$$

を用いる。 k は全原子核自由度を走る。一方、原子核 a に働く力の i_a 成分は一般的に、 $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ 、 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ として、

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \ddot{\mathbf{R}}^{i_a} | \Phi \rangle = & - \sum_{I,J,K} C_I^* (X_{IK}^{i_a} [\mathcal{H}^{(el)}(\mathbf{R}|\mathbf{A})]_{KJ} - [\mathcal{H}^{(el)}(\mathbf{R}|\mathbf{A})]_{IK} X_{KJ}^{i_a}) C_J \\ & - \sum_{IJ} C_I^* (\partial_{i_a} [\mathcal{H}^{(el)}(\mathbf{R}|\mathbf{A})]_{IJ}) C_J + q_a e \left(\mathbf{E}_a + \dot{\mathbf{R}}_a \times \mathbf{B}_a \right)_{i_a} \end{aligned} \quad (2)$$

で与えられる¹。本研究では輻射場に長波長近似を適用し、 $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ とする。また、電子諸量は、CIS/RHF6-31G(d)レベルの計算で得る。

¹T. Yonehara and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **128** 154104 (2008)

[解析結果及び考察]

基底状態平衡構造における分子全体の双極子モーメントの向きを $\theta = 0^\circ$ とし、yz 平面内で $30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ だけ回転させた輻射分極方向を用意した。図には、主として強度 $E=0.1(3.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2)$ のパルスについての結果を示す。イオン化は考慮していない。図2からほぼ CO 軸方向である $\theta = 120^\circ$ の場合が CO 結合の解離を最も誘導し、CO 長が大きくなるにつれ、ほぼ同調して $\text{CH}_{(1)}$ 及び $\text{CH}_{(4)}$ 長が緩やかに伸びる傾向が確認される。一方、 $\text{CH}_{(2)}$ 、 $\text{CH}_{(3)}$ の長さの変化は小さい。図3から、CO 解離に伴い、 CH_3 フラグメントの傘の反転運動が起こっていることがわかる。図5からは、電子動力学由来の細かく小さい振動をのぞけば、ほぼ輻射場由来のローレンツ力に $\text{H}_{(1)}$ は従っていることがわかる。このことは、例えば、CO 解離性断熱ポテンシャル面上に UV パルス等で電子遷移させた後、更に周波数の小さい IR パルスを位相を調整しながら当てることで、 CH_3 フラグメント側の $\text{H}_{(1)}$ を O 側に意図的に寄せることができる可能性を示している。図5からは、パルスピーク時付近で、 $\text{H}_{(1)}$ 原子から C 原子の上部へ、また、C 原子の $z < 0$ 側から O 原子側へに電子が流れ込んでいる様子を読み取ることができる。ここで、赤、水色、青の点はそれぞれ、酸素、炭素、水素原子を表し、上側パネルの青矢印は各原子核にかかる加速度ベクトルを示す。議論の詳細は当日発表する。

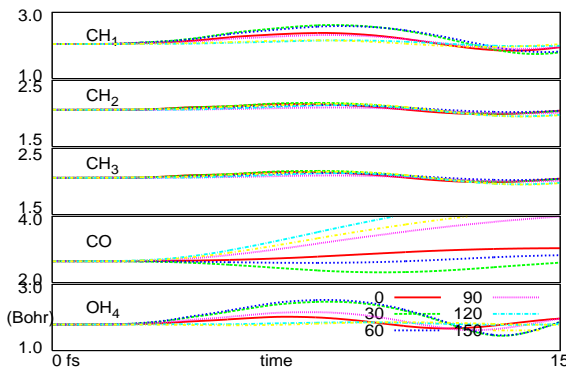


図2：結合距離の時間変化

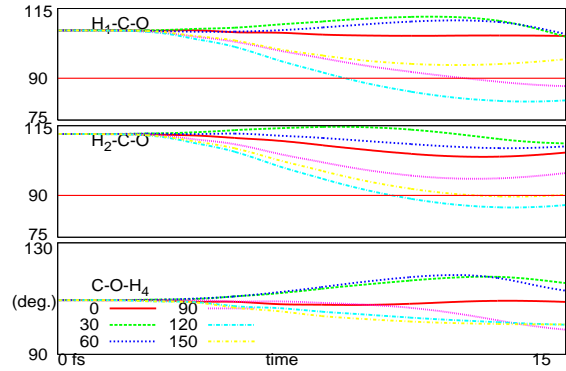


図3：結合角の時間変化

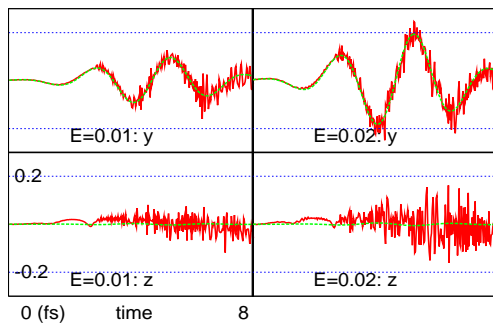


図4： $\text{H}_{(1)}$ ：平均場力(赤)/外部輻射電場(緑)

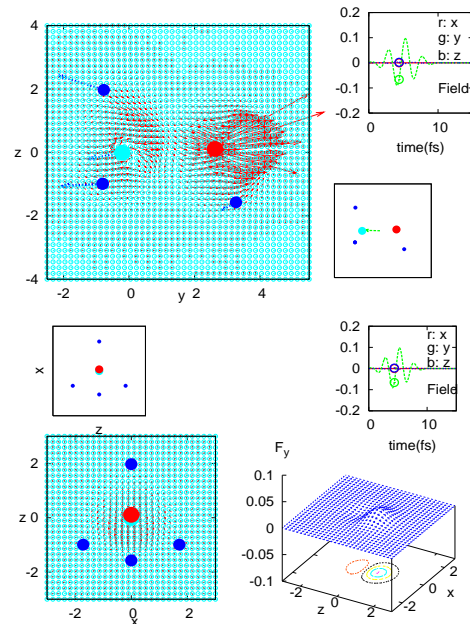


図5：yz/zx 面上での電子流(赤矢印)