

エタノール分子の選択的解離反応のシミュレーション

(¹ 東北大院理、² 阪府大総合科学) ○佐藤幸男¹、小関史朗²、河野裕彦¹、藤村勇一¹

【序】 電子的に非共鳴な強レーザー場($I > 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$)中の分子は非摂動的なダイナミクスを示すことが知られている。例えば、 CO_2 分子では 2 つの C-O 結合が同時に伸張し、変角振動が誘起される現象(分子変形)が見出されている¹⁾。また、Levis らによるアセトフェノン分子の解離反応の制御の実験²⁾やエタノール分子のほぼ同じ結合エネルギーをもつ CC 結合と CO 結合の選択的解離の実験(山内ら)のように強レーザー場は反応制御の道具として大きな可能性を持っている。山内らの実験ではパルス面積が一定の条件下で、パルス長が短いときは CC 結合が相対的に解離しやすく、パルス長が長いときは CO 結合が相対的に解離しやすくなることが示されている。本研究では強レーザー場中のエタノール分子のダイナミクスを理論的に解析し、その選択的解離反応の機構を明らかにする。

【計算方法】 $\lambda = 800 \text{ nm}$ の強レーザー場中の分子ダイナミクスはレーザー電場の変化に追従する時間依存断熱電子状態 $\{\phi_1(t), \phi_2(t), \dots\}$ 上の核波束ダイナミクスとして記述できる(時間依存断熱状態解析法)³⁾。時間依存断熱状態は光との相互作用まで含めた瞬間的な電子ハミルトニアン $\hat{H}_e$ の固有関数として定義される。対応する断熱エネルギーを $\{E_1(t), E_2(t), \dots\}$ とする。断熱面の計算は *ab initio* 分子軌道法を用いた [Gamess、6-311G(d), First Order CI]。

【結果】 エタノール分子では分子変形が見られるようになる電場強度に達する前にイオン化するため、イオン化した後の 1 価カチオンを解析した。

分子は空間にランダムに配向していると考え、レーザーの偏光方向が (I) CC 結合に平行、(II) CO 結合に平行という 2 つの場合について計算した。(I)、(II) ではそれぞれ CC 結合長、CO 結合長に自由度を与えた。Fig1 は (I) の計算結果である。(a),(b) はそれぞれ最低エネルギーの断熱面 $E_1(t)$ 上、1 つ上の断熱面 $E_2(t)$ 上の核波束の時間変化である。短い核間距離では核波束は最低断熱面 $E_1(t)$ 上を動き、レーザーの振動数が分子振動の振動数よりもはるかに大きいため $E_1(t)$ を光学サイクルについて平均化したポテンシャル面に支配される(サイクル平均ポテンシャルはパルスの envelope の関数になっている)⁴⁾。Fig2 に示すように、結合が伸び電子状態間のエネルギー差が小さくなったときに解離性のポテンシャル形状を持つ E_2 上への非断熱遷移が起きる。(I) の場合は短い核間解離で交差が起きるため短いパルス長で非断熱遷移が起きて解離が起きる。一方(II)では交差が起こる核間距離が長くなる。そのため、波束が交差の位置まで移動するまでに時間がかかり、長いパルス長でないと解離が促進されない。

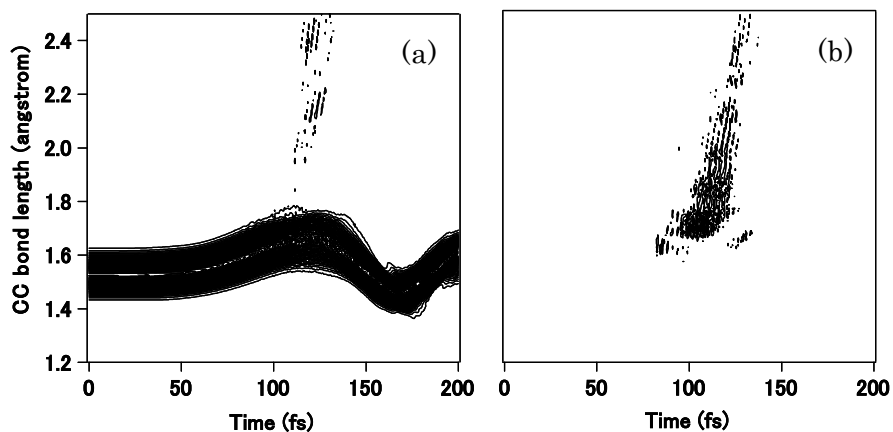


Fig1. CC 結合長を自由度に取ったときの核波動関数の確率振幅の時間発展
(a)と(b)はそれぞれ最低断熱電子状態 $E_1(t)$ 、1 つ上の断熱電子状態 $E_2(t)$ の波束の動きを示している。解離する成分は E_1 から非断熱遷移を起こして E_2 に乗り移ったものである。パルス長は 200 fs、ピーク強度は $5.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ である。

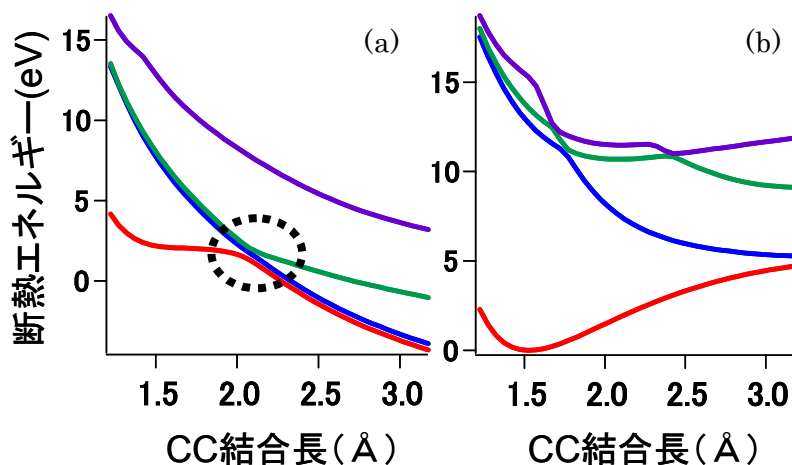


Fig2. エタノールカチオン分子の断熱エネルギーの CC 結合長依存性
(a)および(b)はそれぞれ電場強度が -0.1 a.u. , 0 a.u. のときの断熱面である。ここで CH_3 から CH_2 へ向かう方向を正にとっている。図中の点線で囲んだ領域で断熱面の交差が起きていて、波束がこの位置に達すると上の断熱面へ乗り移り、解離する。

- 1) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- 2) Levis, R. J., Menkir, G.M., and Rabits, H., *Science*, **292**, 709 (2001).
- 3) H. Kono, Y. Sato, Y. Fujimura, and I. Kawata, *Laser Physics*, **13**, 883, (2003).
- 4) H. Kono, S. Koseki, M. Shiota, and Y. Fujimura, *J. Phys. Chem.* **105**, 5627 (2001).;
Y.Sato, H.Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8019 (2003).