

4Pa101 強レーザー場中におけるイオン化と 解離過程の競合 ～モデル分子による研究～

(東北大院理) ○須藤雅彦・保木邦仁・河野裕彦・藤村勇一

【序】

一般に、強レーザー場中では、分子内電子移動が起こり、その結果、核運動が誘起される。このような電子-核相関を光で調整することにより、化学反応を制御することが考えられる。このような問題では、イオン化と解離反応がどのような因子により支配されているのかを知ることは極めて重要である。現在、一般に入射光の振動数が1価のカチオンの吸収帯に入っていれば、イオン化よりも解離が起こると主張する報告¹⁾と、それに反して、そのような相関はみられないとの報告²⁾がなされている。本研究では、分子結合軸方向の電子運動だけを許した水素分子をモデルとし(分子振動も、Born-Oppenheimer 近似を導入せずに取り扱う)、イオン化過程と解離過程の競合の支配因子について議論する。

【イオン化と解離の相関】

まず電子間反発を調節し、2光子で解離、3光子でイオン化するようなモデルを用いた。Fig.1は、ピーク強度 $5.6 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ 、パルス長 7.26fs のレーザーパルス照射した場合の電子-核波束計算の結果である。図中に吸収スペクトル(H_2 のX-B遷移の共鳴振動数に対応)、イオン化確率、及び解離確率を示す。ここで、振動数 0.40 a.u.は 波長 114nm に相当する。イオン化確率は共鳴振動数付近で抑制される傾向があり、これは共鳴振動数付近で解離のピークがあるためであると考えられる。同じ条件下で、核を固定すると、共鳴振動数付近でのイオン化確率は増加し、解離存在下でイオン化が抑制されていたことがわかる。核が動いたことによるイオン化の抑制の機構は、X状態とB状態の重なりによって生じた電子密度の空間的偏りが、核が動くことにより小さくなっていくためだと考えられる。電子密度の空間的偏り(イオン結合性状態)が大きいほどイオン化しやすい。また、パルス強度を上げると、この振動領域での(イオン化確率)/(解離確率)は増加し、顕著なイオン化の抑制がみえなくなった。これは、解離よりもイオン化の方がパルス強度依存項の次数が高いためであると考えられる。

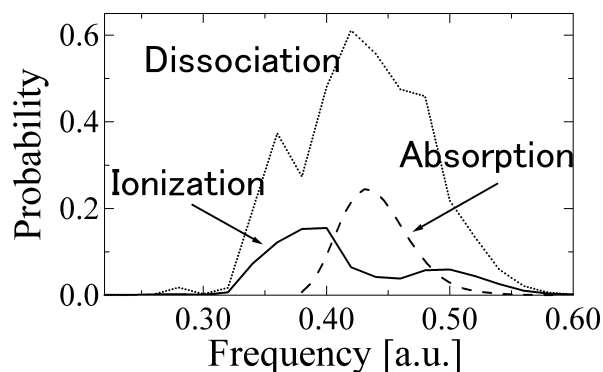


Fig.1 ピーク強度 $5.6 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ 、パルス長 7.26fs のレーザーパルス照射したときの各振動数におけるイオン化・解離確率と吸収スペクトル

【2パルスによるイオン化の制御】

以上より、電子密度の偏りがイオン化に影響していることがわかった。次に2つの時間差を持つパルスを照射し、電子の動きを制御することによってどのようにイオン化確率が変わるかを調べた。この計算に用いたモデル分子の共鳴波長は129.2nm、核間距離は1.22 Åに固定した。1つ目のパルスのピーク強度は $1.4 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ 、2つ目のパルス強度は $5.6 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ で、波長は両パルスとも122.3nmである (Fig.2 中の実線参照)。また、サイクル数は両パルスとも5サイクルである。2つのパルスの時間差によって Fig.3 のようなイオン化の変化が見られた。この図は横軸が2つのパルスの時間差で縦軸がイオン化確率である。イオン化確率の周期は0.365fsで、X-B 共鳴振動数から導かれる周期は0.431fsである。イオン化確率が極大をとる時間差(例えば、1fs)におけるパルスと電子運動の関係を調べると Fig.2 のような図が得られた。この図では、2つ目のパルスを照射したときに、電子は瞬間的な静電ポテンシャルの低い核の方に向かっている。このようなタイミングで2つめのパルスを照射すると、イオン化は促進されると考えられる。実際 Fig.2 での極小値にあたるパルス時間差の場合、2つ目のパルスを照射したときに、電子は静電ポテンシャルの高い核の方に向かっている。

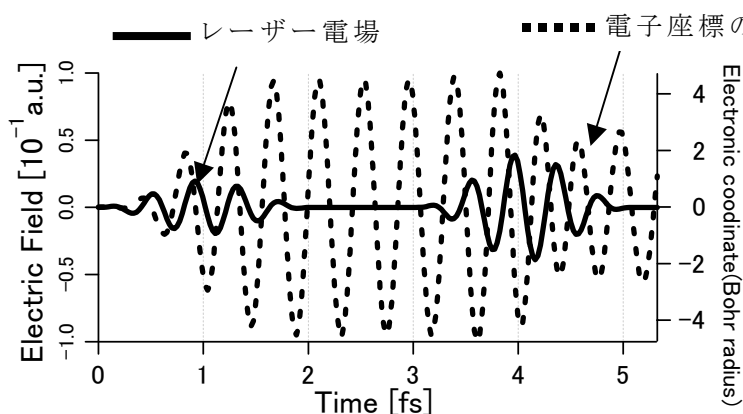


Fig.2 パルスの時間差が1.0fsのときのレーザー電場と電子座標の期待値の振動。実線は2つのレーザーパルス、破線は電子の運動を示している。

光強度

$$I(t) = 3.5 \times 10^{16} \times \varepsilon^2(t) \text{Wcm}^{-2}$$

$\varepsilon(t)$: 電場強度 [a.u.]

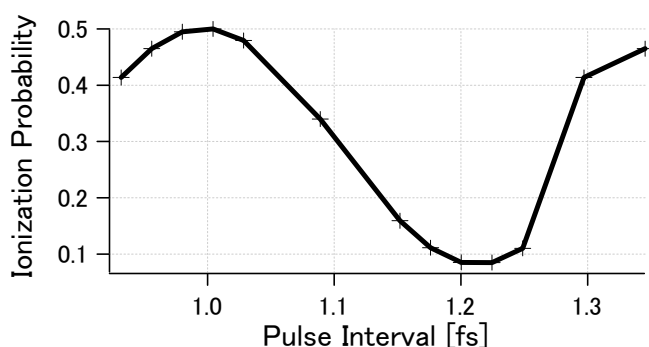


Fig.3 強度 $1.4 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ と、強度 $5.6 \times 10^{13} \text{Wcm}^{-2}$ の2つの5サイクルレーザーパルスを照射したときの各時間差におけるイオン化確率。

- 1) H. Harada *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 342, 563 (2001); R. Itakura *et al.*, *J. Chem. Phys.* 114, 5598 (2001).
- 2) L. Robson *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 360, 382 (2002).