

2B16 強レーザー場中におけるエタノール分子解離反応の パルス長依存性の理論的研究

(東北大院理¹・阪府大総科²) ○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($I > 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$)中の分子は特異的なダイナミクスを示すことが知られている。例えば、パルス面積が一定の条件下で、エタノール分子にレーザーを照射したときに、パルス長が短いときはC-C結合が相対的に解離しやすく、パルス長が長いときはC-O結合が相対的に解離しやすくなることが示されている[1]。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、解離割合のパルス長依存性と解離反応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)[2,3]。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】 エタノールでは中性分子の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)C-C結合に平行、(II)C-O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C-C結合長、C-O結合長に自由度を与え、それぞれの結合の解離割合を計算した。このとき、分子の対称性は点群Csであると仮定した。Fig1にチャープレートに対してC-C結合の解離割合とC-O結合の解離割合の比を対数でプロットしたものを示す。

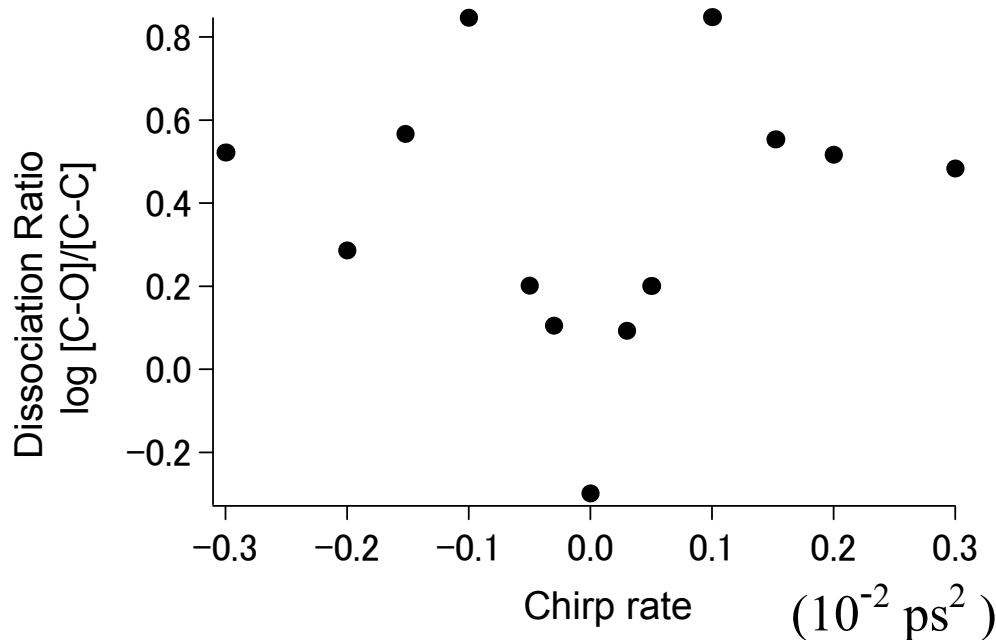


Fig 1. C-C結合とC-O結合の解離割合のチャープレート依存性

チャープレートが0の時の電場のピーク強度は $4.24 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、パルス長が10.4 fsである。

【結果】 Fig 1. から以下の傾向が読み取れる。

(1)解離割合はチャープレート of 符号には依存しない。

(2)チャープレート of 絶対値が増大する、つまりパルス of ピーク強度が低下し、パルス長が長くなると CO の相対的な解離割合が増大する。

このような結果が得られた理由は時間依存断熱ポテンシャル面を用いて説明することができる。Fig 2. に電場ゼロおよび電場印加時の時間依存断熱ポテンシャル面を示す。

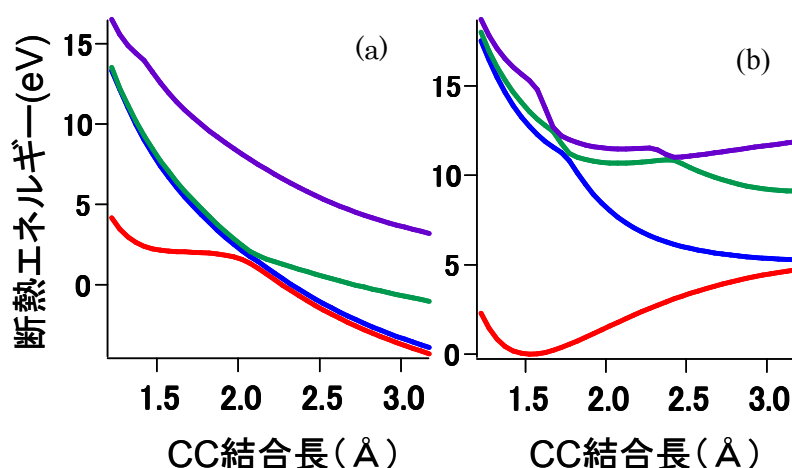


Fig 2. エタノールカチオン分子の断熱エネルギーの CC 結合長依存性

(a)および(b)はそれぞれ電場強度が -0.1 a.u., 0 a.u. のときの断熱ポテンシャル面である。ここで CH_3 から CH_2 へ向かう方向を正にとっている。

C-C 結合、C-O 結合とも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)では交差が起き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。

ここまでは解離フラグメントが C_s の対称性を持つと仮定して議論してきた。発表では解離フラグメントの対称性がより低い反応経路の場合についても言及する。また、C-C 結合長と C-O 結合長の 2 つの自由度を同時に考慮した場合についても言及する予定である。

参考文献

- [1] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, F. Kannari, *J. Chem. Phys.* **119**, 4179 (2003)
- [2] H. Kono, Y. Sato, Y. Fujimura, and I. Kawata, *Laser Physics*, **13**, 883, (2003).
- [3] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8019 (2003).;
- H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, Y. Fujimura, *Chem. Phys.*, in press.