

1B16 強レーザー場中のエタノール分子解離反応のパルス波形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($I > 10^{13}$ W/cm², $\lambda = 800$ 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、エタノール分子にチャープのかかったレーザーを照射したときに、パルス長が短く(~ 32 fs)ピーク強度が高い場合はC-C結合が相対的に解離しやすく、逆にパルス長が長く(> 760 fs)ピーク強度が低い場合はC-O結合が相対的に解離しやすくなる。チャープパルスでは時間に対して線形に振動数が変化する。各結合の解離割合が振動数の時間変化には依存しないということが報告されている[1]。我々はこれまで時間依存断熱状態法[2]を用いて解離反応機構を理論的に解明[3]してきた。さらに解離割合がレーザーの波長にはほとんど依存せず、結果として解離割合がチャープレートの符号に依存しないことを明らかにしてきた。

神成らによってC-C結合とC-O結合の解離割合が2次周波数チャープに対して非対称、つまりチャープの符号に依存するという結果が報告された。サイクル平均の考えに基づくと、電子的に非共鳴な波長領域のレーザー電場中では分子の振動はレーザー電場の oscillation には追従できず、envelope 関数のみに依存する。つまりチャープがかかってもチャープレートの絶対値が同じであれば envelope 関数の形状そのものは同じで、向きが逆になる。両者にはパルスが緩やかに立ち上がるか、急激に立ち上がるかの違いがあり、これが解離割合を左右すると予想される。実際に核波束の時間発展を計算して検証した。

【計算方法】 $\lambda = 800$ 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 $\{ \psi_1(t), \psi_2(t), \dots \}$ 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]。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 $H(t)$ 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 による、基底は 6-311G(d), First Order CI 計算]。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()C-C結合に平行、()C-O結合に平行という2つの場合について計算した。(), ()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。

【結果】 次の式のようなレーザー電場を用いた。

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp(-i\phi(\omega)) \exp(-i\omega t) d\omega$$
$$E(\omega) = E_0 \exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2(\omega - \omega_0)^2\right], \phi(\omega) = \frac{1}{6}A(\omega - \omega_0)^3$$

A の値がゼロの時がチャープのかかっていない場合となる。図1に(a) $A = -10000$ fs³、(b) $A = 10000$ fs³の場合のレーザー電場 $E(t)$ の envelope 関数 $f(t)$ を示す。 $E_0 = 0.13 E_h/ea_0$ (6.68×10^{10} V/m)、 $\tau = 0$ fs²、 $\omega_0 = 0.0574$ a.u. (波長換算 800 nm)、 $\tau = 12.1$ fs である。

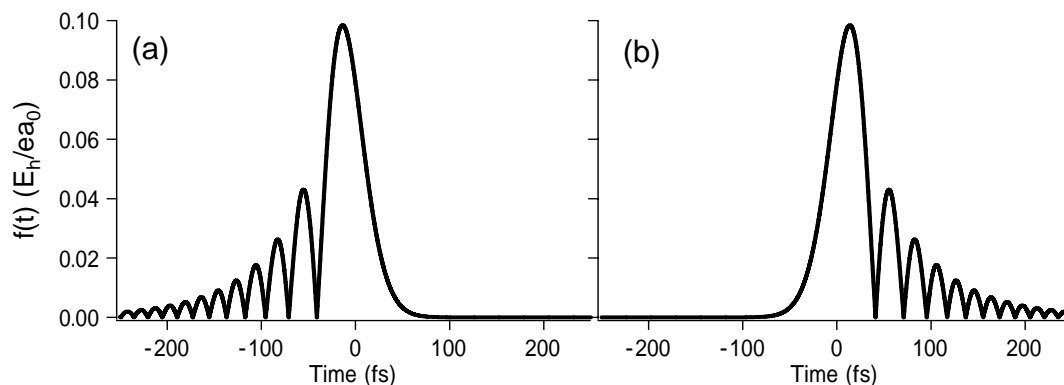


図1 レーザー電場の envelope 関数の時間変化(3次分散 $A = \pm 10000 \text{ fs}^3$)

このようなレーザー電場が入射されたときに(a)と(b)では(b)の場合の方が C - C 結合に対する C - O 結合の相対的な解離割合がより大きくなることを確認できた。envelope 関数が分子のダイナミクスに与える影響を見るために図2のようなレーザー電場を用いて C-C 結合と C-O 結合の解離割合を計算した。envelope 関数は時間に対して線形に増大(減数)する部分と \sin^2 乗で減衰(増大)する部分からなる。A と B は向きが逆になっているだけで envelope 関数の形状は同じである。また、電場の波長も等しくなっている($\lambda = 800 \text{ nm}$)。

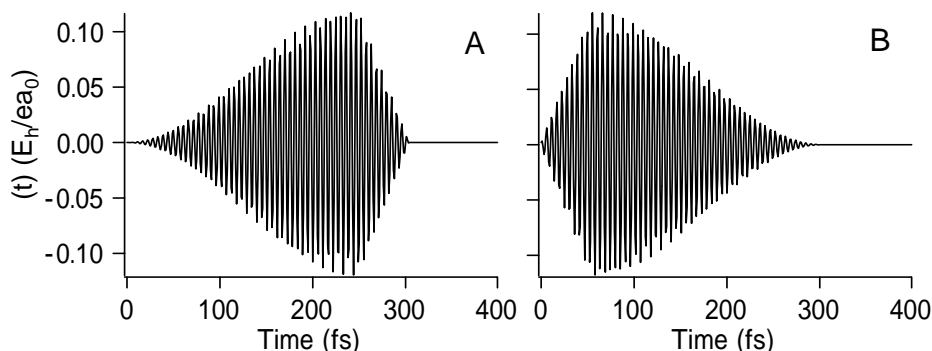


図2 振動数一定で envelope の立ち上がりと減衰の早さを変えた電場

図3に図2のレーザー電場を印可した場合の各結合の解離割合の図を示す。Aの場合にC-O結合の解離割合がBに比べて少ない。その結果相対的なC-O結合の解離割合がBの場合よりも小さいことが分かる。これはC-O結合がポテンシャル面の交差点に到達するまでに時間がかかるためである。上記のチャープパルスも同様の考察が可能である。

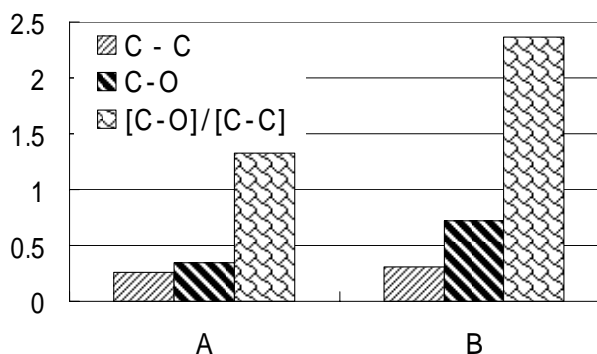


図3 C-C結合、C-O結合の解離割合

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] H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, Y. Fujimura, *Chem. Phys.*, **304**, 203(2004)