

強レーザー場中でのプロパノール解離反応機構の理論的研究

(東北大院理 1・阪府大総科 2) 佐藤幸男¹, 小関史朗², 中井克典¹, 新津直幸¹, 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)中の分子は分子内の大規模な電子移動に起因する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、パルス長が短い(~32 fs)場合はC-C結合の解離割合多く、パルス長が長い(> 760 fs)場合はC-O結合の解離割合が増大する[1]。我々はこれまで時間依存断熱状態法[2]を用いてエタノール分子の解離反応機構を理論的に解明してきた[3]。エタノール分子ではレーザー電場中でOHからイオン化し1価カチオンとなる。その後レーザー電場によってCH₃とOHの間で大規模な分子内電子移動が誘起され、最終的には結合伸張や非断熱遷移、増強イオン化が起きる。エタノール分子のみならずプロパノール分子などの他のアルキルアルコールでも同様の機構で解離反応が起きると考えられる。そこで本研究では1-プロパノール分子の強レーザー場中での解離反応機構解明を目的とした。

【分子の配座と電場の偏光方向】 我々のエタノール分子の研究では図1のように最も解離が起きやすい配置としてC-C結合あるいはC-O結合と平行な方向に電場の偏光方向を仮定し、なおかつそれぞれの結合長のみを自由度にとっていた。CCOの結合角が90度に近いため、エタノール分子では定性的には解離反応機構を説明できた。

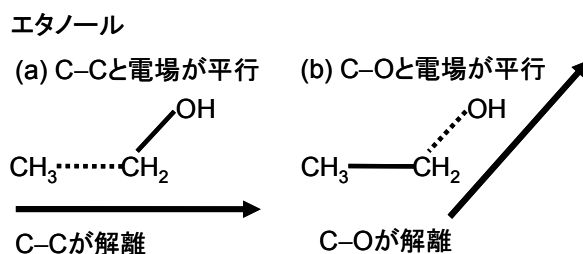


図1. レーザー電場の偏光方向と分子の方向(エタノール分子)

ところが、1-プロパノール分子では図2(b)のように分子の配座によってはC-C結合とC-O結合が同時にレーザー電場の偏光方向に対して平行となる場合が出てくる。

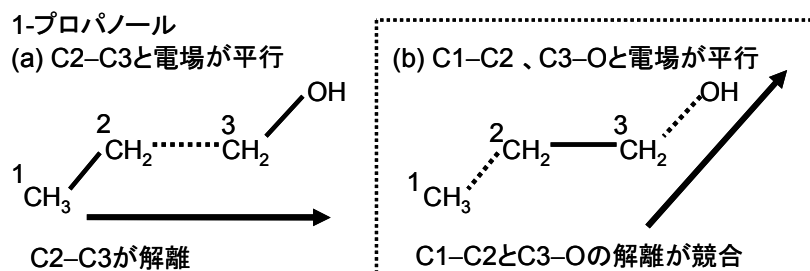


図2. レーザー電場の偏光方向と分子の方向(1-プロパノール分子)

図2では末端の炭素原子から順に1、2、3と番号を付けている。またC-C-C-O原子は同一平面上に固定されていると仮定している。

また図 3 に C1-C2 間の結合長と C3-O 間の結合長に対してプロットした断熱ポテンシャル面を示す。図 3(b)は図 2(b)の場合に対応し、電場強度 1.0×10^{10} V/m 時のポテンシャル面と電場強度 -1.0×10^{10} V/m 時のポテンシャル面の平均をとったものである。電場強度が正の時のポテンシャル面と負の時のポテンシャル面の平均をとることで実際に核が感じる有効ポテンシャルを見積もることができる。

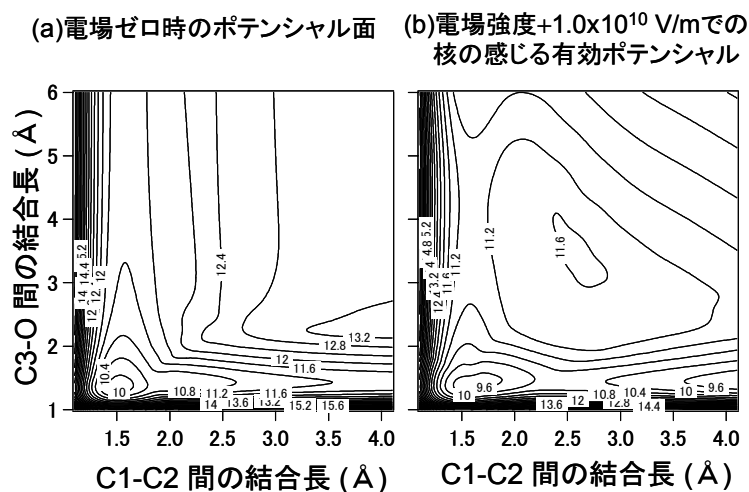


図 3. 電場ゼロ時と電場印加時の断熱ポテンシャル面

図 3(b)から C1-C2 の解離が C3-O の解離よりも起きやすいと予想できる。つまり末端 C-C 結合の解離の方が C-O 結合の解離よりも起きやすいと言える。ここまでの議論では分子の骨格をなす C-C-C-O 原子が同一平面上に固定されていると仮定しているが、実際には C2-C3 を軸として分子内の回転を考慮する必要がある。しかし取り扱う振動モードの数が多すぎるため、次に述べるように時間依存断熱状態法を核の古典トラジェクトリ計算に適用する。

【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。これまでは時間依存断熱状態 $E_1(t), E_2(t), \dots$ 上で核波束の運動を計算していたが、ポテンシャル面の計算が計算実行時のボトルネックとなるため、核の運動を古典力学で計算することにする。力の計算には分子の構造が微小に変化したときの構造のエネルギーがあれば十分であるため、核波束動力学よりも計算時間を大幅に短縮可能である。

発表では強レーザー場中で 1-プロパノール分子がどのような配座をとるか、分子内の回転運動がレーザー電場によって誘起・抑制される様子やどの結合が伸張するのかについて議論する。

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