

1P117 高強度フェムト秒レーザーによる C₆₀ の解離と超多価カチオンの生成に関する理論的研究

(東北大院理, 核融合科学研*) 中井克典, 田中基彦*, Riadh Sahnoun, 廣瀬剛史, 河野裕彦, 藤村勇一

【序】 C₆₀ の分子線がパルス長 70 fs, 波長 ~1600 nm, 強度 ~ 10¹⁵ W/cm² の高強度近赤外パルスレーザー光と相互作用すると, +12 価までの超多価親カチオン C₆₀ 分子が生成することが P. Corkum らによって報告されている. [1] その際にはクーロン爆発などによる分子の分解はほとんど起きていない. 一方, 800 nm チタンサファイアレーザーによるイオン化では炭素が 2 つずつ外れたフラグメントが観測されるなど, 対照的なイオン化を起すことが知られている. [2] 一般に光の周波数が 1 価親カチオンの吸収スペクトル帯に含まれている場合には解離過程が支配的になると報告されているが, レーザー電場の形を整形することによって C₆₀ の解離とイオン化の分岐が変化するなど, イオン化と解離の競合の機構には未知の部分が多い. 本研究では, C₆₀ の解離と超多価カチオン親分子の生成の機構について明らかにする.

【結果】 まず, 何価の多価カチオンまで安定に存在し得るかを調べるために, 密度汎関数法を用いた電子状態計算を行った (B3LYP/6-31G(d)). 分子振動解析の結果, +14 価までの多価カチオン親分子が安定な分子構造を持つという結果が得られた. また, 各カチオンの垂直遷移イオン化ポテンシャルと断熱遷移イオン化ポテンシャルの差を計算したところ, +14 価であっても最大で 4 eV と, 非常に小さなエネルギー差しか持たないことが明らかとなった (図 1).

このエネルギー差はイオン化に伴いカチオンが得る分子振動エネルギー ΔE_{vib} に対応していると考えられる. したがって, このエネルギーが小さいことから, イオン化にともなう解離は困難であることが予想される.

しかしながら, 多価カチオンの状況においては小さな振動励起が生じることによって解離が促進されることも考えられた. そこで次に C₆₀ の解離ポテンシャルを 3 種類の解離について求めた. まず, C 原子一つを動径方向に解離させた場合のポテンシャルを求めた. ポテンシャルバリアは中性において 17.8 eV, +10 価では 11.2 eV と見積もられた. このバリアの高さは明らかにイオン化に伴う振動励起では越えることは困難であると言える. 次に実測において炭素が 2 つ外れたフラグメントが多く観測されていることを考慮し, 動径方向に 2 つ炭素を外した場合のポテンシャル面の計算を行った. 解離極限においては炭素が一つ解離するよりも C₂ の形で解離するほうが 2.8 eV 程度低いエネルギーを与え, 脱離する際には C₂ として外れるほうが熱化学的には良いことが示された.

しかしながら, ポテンシャルは依然として高く, イオン化に伴う解離が起こるとするには無理がある結果であった. そこで, C₆₀ を構成している炭素間結合のうち, 一ヶ所が分子の振動とレーザーの影響により変化した場合を考え, そのポテンシャル面を求めた. そ

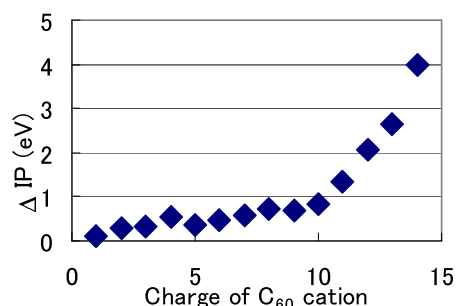
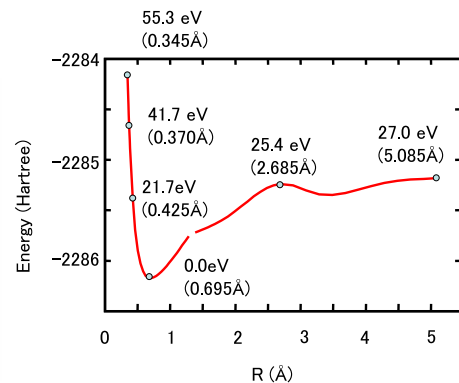
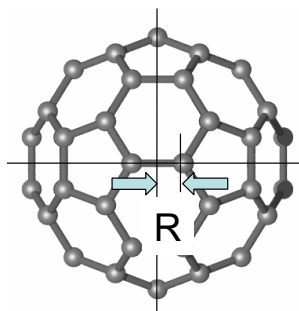


図 1: 各カチオンの垂直遷移と断熱遷移のイオン化ポテンシャルの差

の結果を図 2 に示す．ポテンシャル面は動径方向に炭素を 2 つ引きぬいた場合に比べ，炭素間の結合を解離するのに必要な程度高くなっていた．これらの結果よりポテンシャルの計算からは，動径方向に炭素を二つ引き抜く場合が最も解離しやすいと考えられる．

これらのポテンシャルの結果を元に，第一原理分子動力学法を用いて C_{60} の解離過程を調べた．その結果，炭素 2 つを動径方向に解離させるには 60 eV ものエネルギーが必要であるのに対し，炭素間距離を変化させた場合には，40 eV 程度で解離する様子が観測された．このことは C_{60} における分子の解離を考える際には，



電子状態によるポテンシャルのみを考慮するのではなく，分子動力学的な手法を合わせて考える必要があることを示唆している．

図 2: 左図の炭素間距離 (R) を変化させた場合の中性 C_{60} のポテンシャル形状．図中の数値は I_h 構造の基底状態を基準としたときのエネルギーと距離．

さらに，レーザー場による影響を考えるために，外部電場の存在下における解離ポテンシャルの計算をおこなった．その結果を図 3 に示す．

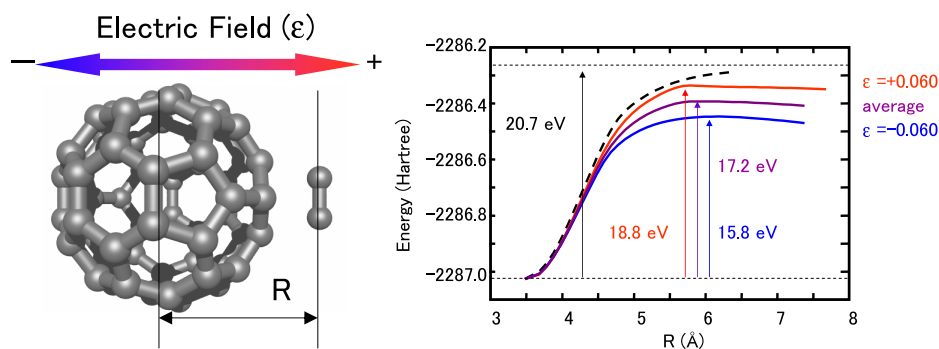


図 3: 外部電場 ($\epsilon = 0.060$ a.u.) 存在下のポテンシャルとそのサイクル平均のポテンシャル．対比のため破線で電場無しの時のポテンシャルの形状を示した．

外部電場によりそのポテンシャルは歪み，特に R が大きくなる部分においてその変化の様子が大きい．このポテンシャルの歪みによってポテンシャル障壁が低くなる様子が中性分子において見られ，その歪みの大きさは外部電場の大きさにより大きくなる傾向が示された．当日は，さらに分子の振動構造を考慮した分子動力学計算の結果とともに，レーザーの強度，振動数の違いによるイオン化と解離の分岐比の違いについての詳細な考察を行い， C_{60} の解離とイオン化の機構について明らかにする．

[1] Bhardwaj, V. R.; Corkum, P. B.; Rayner, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 203004.

[2] Boyle, M.; Laarmann, T.; Shchatsinin, I.; Schulz, C. P.; Hertel, I. V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 181103.