

### 3C16 強レーザーにより生成した超多価フラレンカチオンの解離ダイナミクスに関する理論的研究

(東北大院理, 核融合科学研\*) 中井克典, 佐藤幸男, Riadh Sahnoun, 新津直幸, 河野裕彦, 藤村勇一, 田中基彦\*

【序】 化学において望みの物質を高い反応収率で得ることは非常に有用であり、特にレーザー光の位相コヒーレンスという特徴的な性質を用いて反応制御を行うことは高い可能性を秘めていると考えられる。特に強いレーザー光を用いることにより、光は単なる摂動として働くのではなく、光と分子とが強く相互作用する状態を生成し、様々な反応経路を生じさせることが可能となる。

例えば、約 800 nm のチタンサファイアレーザーを  $C_{60}$  に照射する場合は炭素が 2 つずつ外れたフラグメントが観測されることが知られている<sup>1)</sup>。一方、 $C_{60}$  の分子線がパルス長 70 fs、波長約 1800 nm、強度約  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> の高強度近赤外レーザー光と相互作用する場合、ほとんど解離することなく +12 価までの超多価親カチオン  $C_{60}$  を生成できることが Bharadwaj らによって報告されている<sup>2)</sup>。このような現象が  $C_{60}$  のみならず、他の大きさのフラレン ( $C_{20}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  等) においても見られるかどうかは興味深い。

本研究では密度汎関数法を用いてフラレンカチオンの静的な安定性を求めた。さらに、イオン化に伴って獲得される余剰分子振動エネルギーを持つカチオンの安定性、ならびにレーザー電場で誘起される分子振動励起と解離について調べた。

【静的な安定性】  $C_{60}$  において何価の多価カチオンまで安定に存在できるかを調べるために、密度汎関数法を用いて安定構造を求め振動数解析を行った (図 1)。

$C_{60}$  は中性ならびに +10 価で  $I_h$  の点群に属する構造を示した。+14 価まで虚の振動数が現れなかったことより、 $C_{60}$  親多価カチオンは +14 価まで安定に存在し得ることがわかった。 $C_{60}^{14+}$  において C-C 結合 1 本あたりのクーロン反発エネルギーを求めたところ 3.7 eV であり、 $C_{60}$  の平均の C-C 結合エネルギー (4.6 eV) に比べてやや小さい値であった。 $C_{60}^{14+}$  の C-C 結合の長さは中性  $C_{60}$  に比べて約 0.05 Å 伸びているだけであった。

同様に、 $C_{20}$  においても多価カチオンの安定性について調べた。 $C_{20}$  は +2 価ならびに +12 価で  $I_h$  の点群に属する構造になった。振動数解析の結果、+12 価までは虚の振動数が現れず、親多価カチオンが存在できる可能性を示した。 $C_{20}^{12+}$  においては、C-C 結合 1 本あたりのクーロン反発エネルギーは 11.3 eV と大きく、また C-C 結合の長さは中性  $C_{20}$  と比べ約 0.2 Å も伸びており興味深い結果が得られた。

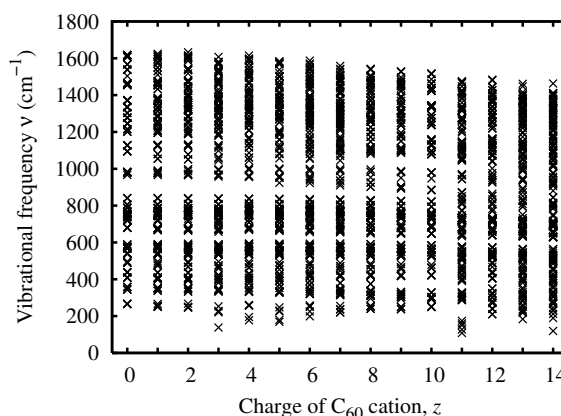


図 1:  $C_{60}^{z+}$  の振動数分布。構造最適化、振動数解析は Gaussian03 B3LYP/6-31G(d) で行った。

【余剰分子振動エネルギーを持つカチオンの安定性】 パルス長 70 fs、強度約  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> の強いレーザー電場によるトンネルイオン化を考えると、構造変化が起こる前に多価の親

カチオンが生成すると仮定できる．その際には垂直イオン化エネルギーと断熱イオン化エネルギーとの差 ( $\Delta I_p$ ) が生成するカチオンの分子振動のエネルギーとなる．+10 価まで  $\Delta I_p$  は非常に小さく ( $\sim 1$  eV) , Martín らによって報告されている解離障壁 (+12 価で 2.5 eV) を越えるのは +12 価よりも大きな価数のものに限られた<sup>3)</sup> ．

実験条件で分子が持つ熱エネルギー ( $T = \sim 800$  K) と  $\Delta I_p$  からなる余剰分子振動エネルギーを持つカチオンが,  $\sim \mu s$  程度の時間内において解離する割合を RRKM 理論を用いて見積もると, +12 価までの多価親カチオンは解離が起らずに観測され得るとの結果を得た．

【強レーザー場による分子振動励起と解離】 さらにレーザー電場によって直接的に分子振動が誘起される影響を調べるために時間依存断熱状態法を用い, 波束計算ならびに古典トラジェクトリ計算を行った<sup>4)</sup> ．

時間依存断熱状態は電場との双極子相互作用を含んだ, 各時刻における瞬間的な電子ハミルトニアン固有状態として定義されている．一次元の振動モードに対応した時間依存断熱状態をレーザー電場の一周期で平均化して得られるポテンシャル (サイクル平均ポテンシャル) に対して  $C_{60}$  の分子振動は完全には追従することができず, パルスのピークから約 30 fs 程度遅れて最も変形し, 外部電場が切れた後も振動を続けた (図 2) ．これは  $C_{60}$  の最低振動状態  $h_g(1)$  の振動周期 (125 fs) がパルス長 (70 fs) よりも長いためであると考えられる．また,  $C_{60}^{12+}$  においても同様の振動が誘起されることが示された．

複数の振動モードを考慮した中性  $C_{60}$  及びそのカチオンの運動の様子を見るために, パルス長 70 fs, 波長 1800 nm, 強度  $10^{15} \text{ W/cm}^2$  のガウス型パルスの外部電場を導入した古典トラジェクトリ計算を行った．電場の方向に対して分子が伸びるように変形し, 主に最低振動  $h_g(1)$  モードが励起される様子が観測された．また, パルスが切れた後も振動を繰り返す様子が見られた．

さらにレーザー強度を強くした場合には, まず電場方向に伸びた分子の方向に  $C_2$  が 2 つ脱離する様子が見られ, その後に炭素が次々と脱離していく様子が見られた．

#### 【参考文献】

- [1] Boyle, M.; Laarmann, T.; Shchatsinin, I.; Schulz, C. P.; Hertel, I. V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 181103.
- [2] Bhardwaj, V. R.; Corkum, P. B.; Rayner, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 203004.
- [3] Díaz-Tendero, S.; Alcamí, M.; Martín, F. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 013401.
- [4] Sato, Y.; Kono, H.; Koseki, S.; Fujimura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8019.

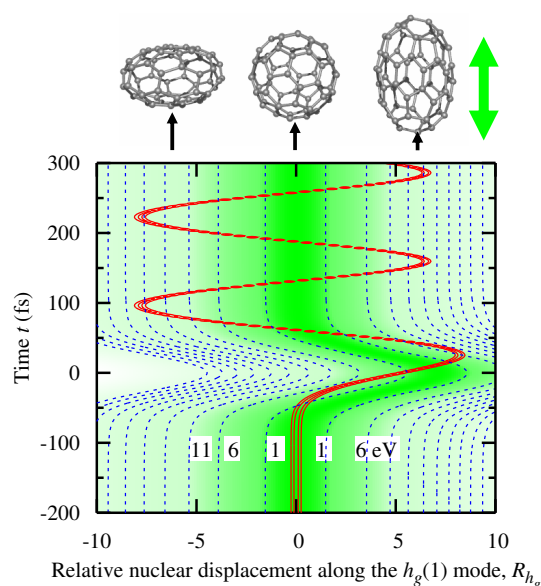


図 2: 70fs,  $10^{15} \text{ W/cm}^2$  のレーザーパルスによる中性  $C_{60}$  の  $h_g(1)$  振動波動関数の時間発展の様子．実線は波動関数の絶対値．破線はサイクル平均されたポテンシャルの等高線プロット．上段は変位による構造の様子と外部電場のかかる方向．