強レーザー場中の超高速分子ダイナミクスの理論

河野 裕彦¹, 中井 克典¹, 佐藤 幸男²

¹東北大学大学院 理学研究科 (〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-3)

²アドバンスソフト(株) (〒107-0052 東京都港区赤坂1-9-20)

Theoretical Investigation of Ultrafast Dynamics of Molecules in Intense Laser Fields

Hirohiko KONO,¹ Katsunori NAKAI,¹ and Yukio SATO²

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578

²Advancesoft Corporation, 1-9-20 Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052

(Received July 24, 2007)

We developed a time-dependent (TD) adiabatic state approach to investigate the electronic and nuclear dynamics of molecules in intense laser fields. We applied the approach to reveal the mechanism of the selective dissociation of C-O and C-C bonds of ethanol by intense near-infrared (IR) laser pulses. The results indicate that field-induced nonadiabatic transition plays a decisive role in the reaction of molecules in intense laser fields. We also investigated the stability of highly charged C₆₀ cations produced with an ultrashort near-IR pulse. The effects of nonlinear interactions with pulses are taken into account by combining classical molecular dynamics with the TD adiabatic state approach. The results indicate that large-amplitude vibration with energy of > 30 eV is induced in the delocalized *h_g*(1)-like mode of C₆₀ or C₆₀^{z+}. The vibrational energy deposited and mode selectivity can be controlled by a pulse train, i.e., by changing the intervals between pulses.

Key Words: Intense laser field, Ab initio molecular dynamics, Fullerene, Nonadiabatic transition

1. はじめに

超短高強度レーザーの出現は、物質加工などの応用分野のみならず、原子・分子科学などの基礎科学にも新たなインパクトをもたらした¹⁾。水素原子の1*s*軌道の電子が原子核から受ける引力は 5.1×10^{11} V/mの電場に対応し、光強度に換算すると、 3.5×10^{16} W/cm²となる。10¹³ W/cm²以上の光の場合は、クーロン力と拮抗する強い力を電子に及ぼす。強い光によって分子中の電子は大きく揺さぶられ、原子核が感じる有効ポテンシャルが変わってくる。それに伴い、分子の構造変化が進み、結合が切れる(解離)、あるいは、結合の組み替え(化学反応)が起こる。

このような強いレーザー光は、結合選択的な分子反応の制御の道具としても大きな可能性を秘めている^{2,3)}。一般に、分子に注入されたエネルギーは、振動エネルギー再分配過程(Intramolecular Vibrational Energy Redistribution, IVR)⁴⁾によって、複数の結合にピコ秒程度で急速に流れ込むため、光励起によって結合選択的な反応を起こすことは困難とされている。強レーザー場中では、多光子吸収や大きなシュタルクシフトの効果によって、弱い光の場合に比べて、さらに多くの反応チャンネルが開く。しかしながら、強度が大きいと、パルス長を変えることや

光の位相の制御による波形整形によって、電子状態を短時間で大規模に“操作”しポテンシャル面を変形させて、IVRの“方向”を調整できる可能性がある。実際、遺伝的アルゴリズム(Genetic Algorithm, GA)に基づいた波形整形技術を用いて、Gerber²⁾やLevis³⁾らは10¹³ W/cm²程度の光で多原子分子の分解反応を起こし、各種解離生成物の収率や分岐比を大きく変えることに成功した。これらの実験は、高強度領域でも、光位相が化学反応の制御因子として重要であることを示している。

このようにGAを用いた方法は汎用的であるが、制御の機構についてはわからない場合が多い。さらに選択性を上げるためには、どのような波長領域での制御が最も効率的かなど多くの基本的な問題に答える必要がある。また、どの親イオンの段階で反応が起こっているかを特定することは、容易でない場合が多い。中島⁵⁾や板倉⁶⁾らは、一般に、入射光の振動数が1個のカチオンの吸収帯に入っていれば、イオン化よりも分解が起こると主張しているが、例外もある⁷⁾。イオン化と分解過程の競合を制御する方法を確立することは、分析化学的な応用面からも注目される。

以上のように、分子制御の機構に関しては未知の部分が多く、新たな分子制御のシナリオを構築していく上で理論が果たすべき役割は大きい。本稿では、強レーザー場中の

分子の動力学理論の現状を、著者らの研究を中心に解説する。

2. H_2^+ と H_2 のダイナミクス

研究代表者らは、強レーザー場中の分子の電子や核の動きが、レーザー電場 $\epsilon(t)$ の変化に追従する時間依存断熱電子状態 $|\epsilon(t)\rangle$ との双極子相互作用も含めた瞬間的な電子ハミルトニアン固有関数とそれらの間のレーザー場誘起非断熱遷移の確率を使って説明できることを、 H_2^+ や H_2 を例として明らかにしてきた⁸⁻¹¹⁾。

分子軸と光の偏光方向が平行であると仮定し、電子座標 $\{\mathbf{r}\}$ に加え、分子振動を表す核間の距離 R も量子力学の変数として扱う。開発したクーロン系に対する時間依存Schrödinger方程式の数値的解法を用いて、電子と分子振動の全体を記述した厳密な波動関数 $|\Psi(\mathbf{r}, R, t)\rangle$ を求めた¹⁰⁻¹²⁾。

照射する光の波長 λ を760 nm、光強度 I を $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ とした場合の結果を説明する^{9,13,14)}。 H_2 からの垂直イオン化により H_2^+ の基底電子状態 $1s\sigma_g$ が生成し、この時刻 $t=0$ での初期状態の振動波動関数は H_2 の最低振動状態(平衡核間距離 $=0.7 \text{ \AA}$)とする。 H_2^+ と H_2 の平衡核間距離が異なるため、垂直イオン化直後から H_2^+ の核間距離が伸びる。 $t=5 \text{ fs}$ で $R=2 \text{ \AA}$ 程度まで伸び、急激にイオン化が始まる。その後、さらに有効ポテンシャルが光の力によってひずみ、核間距離が伸びていく。 $t=10 \text{ fs}$ で50%程度イオン化する。

イオン化の確率は R に大きく依存し、平衡核間距離に比べて、 $R=2.5 \text{ \AA}$ の中間領域ではイオン化速度が3-4桁増大する^{9,13,14)}。この平衡核間距離より2倍程度の長い核間距離でイオン化が促進される現象は増強イオン化(Enhanced Ionization)と呼ばれ、一般に多原子分子でも起こり、強レーザー光によって分子が多価イオンになる主要な機構と考えられている¹⁵⁾。

全波動関数の電子状態の成分は電子の連続状態(イオン化成分)と2つの核の周辺に大きな存在確率を持つ束縛電子状態からなる。束縛電子状態の主成分は $1s\sigma_g$ と $1s\sigma_u$ の最も低い2つの電子状態である。束縛されている電子は、 $R < 2 \text{ \AA}$ では、2つの核間を電場の周期に応じて断熱的に行き来するが、 $R > 2 \text{ \AA}$ の伸びた領域では、電子が核間に行き来することができなくなり、どちらかの核に電子が局在する^{9,13,14)}(非断熱遷移領域あるいは透熱領域^{16,17)})。

イオン化直前までの核の動きは上記の束縛電子状態によって決まっている。レーザー電場の振動サイクルに応じて束縛された電子の状態が変わるが、光の一周周期が数fsと非常に短いにもかかわらず、 R が短いところでは電場の時間変化に断熱的に追従している。このような状態は、ある時刻 t における電場 $\epsilon(t)$ と分子中の荷電粒子(電子と核)との電気双極子相互作用を含んだ瞬間電子ハミルトニアンの固有関数で定義することができ、時間依存断熱状態と呼ばれている^{13,14,18)}。

H_2^+ の場合は、一番低い2つの束縛電子状態 $1s\sigma_g$ と $1s\sigma_u$ を基底として $H(R, t)$ を対角化すると、2つの固有関数、つま

り、2つの時間依存断熱状態と(電子の座標は省略)、及び、その対応する固有値 $E_1(R, t)$ と $E_2(R, t)$ を得る^{8,9,13,14)}。

$$E_{2,1}(R, t) = \frac{1}{2} \left[E_g(R) + E_u(R) \pm \sqrt{\Delta E_{ug}^2 + 4 | \langle g | z | u \rangle \epsilon(t) |^2} \right] \\ \approx \frac{1}{2} [E_g(R) + E_u(R) \pm R |\epsilon(t)|] \quad (R \gg 1 \text{ \AA}) \quad (1)$$

ここで、すべての量は原子単位であり、 $E_g(R)$ と $E_u(R)$ は、Fig. 1の破線で示されている $1s\sigma_g$ と $1s\sigma_u$ の断熱エネルギーである。 $\langle g | z | u \rangle$ は両状態間の遷移双極子モーメントである。 H_2^+ の電子が感じるポテンシャルは一つ一つのプロトンの周りに深い井戸を持つ。 $\epsilon(t) \neq 0$ の瞬間は、一つの井戸の静電的なポテンシャルは下がり、他方のポテンシャルは上がる。 $|1(R, t)\rangle$ と $|2(R, t)\rangle$ はそれぞれ低い井戸と高い井戸に電子が局在した状態である。従って、式(1)で与えられるように、 $E_1(R, t)$ と $E_2(R, t)$ はFig. 1の実線のように R の関数として変化する。 $\epsilon(t) = 0$ の瞬間は、 $|1(R, t)\rangle$ と $|2(R, t)\rangle$ はそれぞれ $1s\sigma_g$ と $1s\sigma_u$ に一致する。

イオン化も含んだ電子と分子振動の全体を記述した $|\Psi(\mathbf{r}, R, t)\rangle$ を、 $|1(R, t)\rangle$ と $|2(R, t)\rangle$ に射影して得られる係数 $\chi_1(R, t)$ と $\chi_2(R, t)$ が、2つの時間依存のポテンシャル面 $E_1(R, t)$ と $E_2(R, t)$ の上を動く振動波動関数を表すことになる^{9,13,14)}。得られた $\chi_1(R, t)$ と $\chi_2(R, t)$ を用いると、 H_2^+ のダイナミクスを以下のように解釈することができる。 $\epsilon(t)$ が0から大きくなるにつれて、 $E_1(R, t)$ のポテンシャル面のエネルギーが下がり、 $E_2(R, t)$ が上がる。電場が0に戻ってくると、2つのポテンシャル面が再び接近し、光の半サイクル周期で、ポテンシャル面間のavoided crossing(反発交差あるいは交差回避)が起こる。2つのポテンシャル面がある程度接近すると、 $E_1(R, t)$ 上の $\chi_1(R, t)$ の一部が $E_2(R, t)$ 面へ乗り移り、 $\chi_2(R, t)$ 成分が生じる(逆も起こり得る)。これは光電場誘起の非断熱遷移と呼ばれ、電子の局在に

Fig. 1 Potential energies $E_1(R, t)$ and $E_2(R, t)$ of the lowest two time-dependent adiabatic states $|1(R, t)\rangle$ and $|2(R, t)\rangle$ of H_2^+ (denoted by solid lines) at $0.053 E_h/ea_0$, i.e., at light intensity $I = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ as a function of R . The broken lines denote the Born-Oppenheimer potential of $1s\sigma_g$ and $1s\sigma_u$. The dotted lines denote the heights of the inner and outer barriers for tunnel ionization. The internuclear repulsion $1/R$ is included in the energy.

対応している。\$R\$の長いところでは(\$R > 2 \text{ \AA}\$), 反発交差のエネルギーギャップが小さくなるので, 光電場誘起非断熱遷移の確率が大きくなる。このように生成した\$|2(R, t)\rangle\$の状態からイオン化が起こることも\$\chi_2(R, t)\$の減少から判り, 増強イオン化の機構を同定することができる。\$|2(R, t)\rangle\$の電子波動関数が局在している高い井戸からイオン化が起こるためには, 2つのポテンシャル井戸間の障壁 (Inner barrier) と低い井戸の外側にある障壁 (Outer barrier) を電子が抜けていく必要がある。\$R = 4\text{--}10 a_0\$ (2.5 \AA) の領域で, \$E_2(R, t)\$がFig. 1の点線で示された両障壁より高いことから, この領域で\$|2(R, t)\rangle\$からイオン化しやすいことがわかる¹⁹⁾。この障壁越えイオン化では, 電子波動関数の10-20 %が光電場の半周期の間に連続状態に移る。

多電子系のプロトタイプと見なせる\$H_2\$でも, 全系の波動関数を時間依存断熱状態に射影して, 光サイクルの半周期 (~1.3 fs) ごとに局在イオン結合性配置\$H^+H\$と\$HH^+\$が交互に生成し, これらの配置から電子間反発によって増強イオン化が起こることを明らかにした^{10,11)}。

3. 時間依存断熱状態法

時間依存断熱状態を基底とした取扱いは, 上記のような解析だけではなく, 一般の多原子分子の振動(反応)ダイナミクスの記述にも適用できる^{13,14,18)}。静電場\$\epsilon(t)\$中の多原子分子の瞬間電子ハミルトニアン\$H_e\$の固有値問題を分子軌道法や密度汎関数を用いて解いて, 時間依存断熱状態\$\{|n(\{R_j\}, t)\rangle, n=1, 2, \dots\}\$とエネルギー\$\{E_n(\{R_j\}, t)\}\$を求め, ここで, \$R_j\$は複数の核座標あるいは分子内座標の集まりを表している。電子と核の全系の波動関数\$|\Psi(\{r_j\}, \{R_j\}, t)\rangle\$を次のように\$N\$個の時間依存断熱状態で展開する。

$$|\Psi(\{r_j\}, \{R_j\}, t)\rangle = \sum_{n=1}^N \chi_n(\{R_j\}, t) |n(\{R_j\}, t)\rangle \quad (2)$$

この展開式を全系の時間依存Schrödinger方程式に代入すれば, \$\{\chi_n(\{R_j\}, t)\}\$が従う時間依存結合方程式を導ける。異なった断熱状態\$|n(\{R_j\}, t)\rangle\$と\$|n'(\{R_j\}, t)\rangle\$との間には一般に光電場誘起の非断熱遷移を引き起こす結合項\$\langle n(t)|\partial/\partial t|n'(t)\rangle\$で結ばれている。このような結合項も両状態間の電気双極子遷移モーメントから計算できる。結合方程式は数値的に解け, 各時間依存断熱状態の上の核波束の動きが求まり, 強いレーザー場中の振動波束ダイナミクスを求めることができる。

4. 多原子分子への応用

時間依存断熱状態法は多原子分子に適用可能であり, まず, 800 nmの光と相互作用する\$CO_2\$分子に適用した¹⁸⁾。2価カチオンの段階で, 2つのC-O結合が同時対称的に伸びて屈曲する過程が存在することを見出した。結合が伸びると増強イオン化が起こり, クーロン爆発を起こす。このような特異なダイナミクスを解明することによって, 山内ら²⁰⁾によって報告されているクーロン爆発直前のカ

チオンの構造を説明することができた。

ここではエタノール分子\$CH_3-CH_2-OH\$の強レーザー光による解離について取り上げる。分子骨格のC-C結合とC-O結合はほぼ同じ3.5 eVの解離エネルギーを持つが, \$10^{14} \text{ W/cm}^2\$程度の強度をもつ強レーザー光の場合, 短いパルスではC-C結合がC-O結合に比べて圧倒的に切れやすいという実験結果が報告されている^{21,22)}。チャージングによってパルス長を30 fsから800 fsまで伸ばしていくと, C-O結合の解離確率\$P_{C-O}\$のC-C結合の解離確率\$P_{C-C}\$に対する相対比\$P_{C-O}/P_{C-C}\$は, 1/10倍から1/2まで約5倍増大する。この実験結果は, 強レーザー光の単にパルス長を変えることによって解離などの化学反応を制御できる可能性を示している。著者等は時間依存断熱状態法をこのエタノールの骨格結合の解離の問題にも適用し, \$P_{C-O}/P_{C-C}\$のパルス長依存性がレーザー電場誘起の非断熱遷移と密接に関連していることを明らかにした。理論的取り扱いの結果を以下にまとめる^{13,14)}。

気相中のエタノール分子は空間にランダムに配向しているため, C-C結合が光の偏光方向と平行な配置となっている場合と, C-O結合が光の偏光方向に平行な配置となっている場合の2つを考える。前者は, C-C結合が最も切れやすい配置で, 後者はC-O結合が最も切れやすい配置である。時間依存断熱状態法を適用して, 前者の配置においてC-C結合が切れる確率と, 後者の配置においてC-O結合が切れる確率とを比べる。

通常, 中性の分子では, 大きな構造変化が起こる前にイオン化し, エタノールの場合も同じである。従って, まず1価のエタノールカチオンにおいて, 解離のダイナミクスに注目する。1価カチオンのポテンシャルをC-C結合の長さの関数としてFig. 2 (a)にプロットした(C-C結合が偏光方向に平行になっている配置)。レーザー電場\$\epsilon(t)\$がかかると, 光強度が増すにつれ, 時間依存断熱状態は次第に大きなシュタルクシフトを呈するようになる。\$\epsilon(t) < 0\$の瞬間は(電場の向きは中央のC原子から末端のC原子に向いている), Fig. 2 (b)に示されているように, ポテンシャル間に反発交差が起こる。\$H_2^+\$の場合と同じように交差があると, 別の断熱面に乗り移ることが起こり, その後の振動ダイナミクスは全く異なったものとなる。

実際にどのように核が動いているかをFig. 3に示す。縦軸がC-C結合の距離で, 横軸が時間を指している。最もエネルギーの低い2つの断熱状態に対応する2つの振動波束だけを示している。まず, 一番エネルギーが低い断熱状態の核振動波束が, C-C結合間の平衡核間距離\$R_{C-C}^0 = 1.5 \text{ \AA}\$辺りから徐々に伸びていく。ポテンシャル反発交差が起こるC-C結合距離\$R_{C-C}\$が1.8 \AA 辺りに振動波束が近づくと, 上の断熱状態に振動波束が移り, そのような高い時間依存断熱状態を経由し, C-C結合が解離することが分かる。

一方, C-O結合解離について調べると, やはり反発交差があるが, 平衡核間距離とこの交差点との核間距離差がC-C結合に沿った場合に比べて0.5 \AA ほど長くなる。つまり, 解離が促進される交差点に到達するに要する時間がC-C結合解離の場合に比べて長くなる。従って, 30 fs程度の短いパルスでは, C-O結合は相対的に切れ難く, この理

Fig. 2 Adiabatic potentials of lowest four adiabatic states (A'' -symmetry of the point group C_s) of $C_2H_5OH^+$ as a function of R_{C-C} . The polarization direction of $\epsilon(t)$ is assumed to be parallel to the C-C bond axis. The field strength in each panel is chosen as follows: (a) $\epsilon(t) = 0$ and (b) $\epsilon(t) = -0.1 E_h/ea_0$. The value of $\epsilon(t)$ is chosen to be positive when the field vector points from the end C atom to the middle C atom. The lowest three adiabatic states cross each other around $R_{C-C} = 2.0 \text{ \AA}$ when $\epsilon(t) < 0$, as shown in (b): Field-induced avoided crossings occur in a range not far away from the equilibrium C-C distance ($\sim 1.5 \text{ \AA}$).

論的考察は報告されている実験結果に一致する。また、 P_{C-O}/P_{C-C} がチャープ率の正負には依存せず、パルス長だけに依存するという点においても実験結果と合っている。

しかしながら、実験では P_{C-O}/P_{C-C} はパルス長とともに増え、パルス長が800 fsあたりから飽和して一定値をとるが、上記の理論的取り扱いでは、200 fsではほぼ横ばいになってしまう。これは、それぞれの結合を独立に扱った簡単な一自由度モデルを使っているためであり、実験より1/5程度短い時間スケールで結合が切れてしまうことに起因している。実際、この解離に要する時間は、他の振動モードとの結合を組み込むことによって長くなる(例えば、C-O-Hの変角振動を加えると、 P_{C-O}/P_{C-C} は400 fsで飽和する)。このことは、直接レーザー光で励起された振動モードと他の振動モードとの間のIVRを考慮することが多原子分子ダイナミクスの定量的な議論には欠かせないことを示している。

5. C_{60} の光誘起の振動・解離ダイナミクス

C_{60} に800 nmの強い光を照射すると、+5価あたりまでの親イオンに加えて、 C_{60} から C_2 単位で炭素が脱離したフラグメントカチオン C_{60-2n}^{z+} も検出される²³⁾。一方、Corkumらは、波長 $\sim 1800 \text{ nm}$ (パルス長70 fs, 強度 $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$)の長波長の光を用いて、+12価までの多価親カチオン C_{60}^{z+} を飛行型質量分析器(TOF)で検出した²⁴⁾。その際 C_{60-2n}^{z+} などのフラグメントはほとんど検出されなかった。一般に、大きな分子では電子緩和やIVRがサブピコ秒のオーダーで速く、光制御が困難と考えられている。ここでは、 C_{60}^{z+} 多価カチオンの安定性に関する理論的取り扱いを概説し、 C_{60} の様な大きな分子の強レーザー光による振動・解離ダイナミクスの制御可能性について考察する。

Fig. 3 C-C bond wave packets for the lowest two A'' -symmetry adiabatic states $|1\rangle$ and $|2\rangle$ in a near-IR field of $\omega = 0.0574 E_h/\hbar$ ($\lambda = 795 \text{ nm}$): (a) $|\chi_1(R_{C-C}, t)|^2$ and (b) $|\chi_2(R_{C-C}, t)|^2$. The pulse envelope has the following parameters: peak strength $f_0 = 0.12 E_h/\hbar$ ($5.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) and pulse length $T_p = 75 \text{ fs}$. The initial state is the lowest vibrational state of the field-free ground electronic state of $C_2H_5OH^+$. The wave packet $\chi_1(R_{C-C}, t)$ ramifies to the upper adiabatic states at $R_{C-C} \approx 1.8 \text{ \AA}$ because of field-induced nonadiabatic transitions near the pulse peak. Field-induced nonadiabatic transitions at $R_{C-C} \approx 1.8 \text{ \AA}$ occur only when $\epsilon(t) < 0$ (i.e., when field-induced avoided crossings occur). Once transferred to the upper adiabatic states, dissociation is promoted because the potentials of the upper adiabatic states averaged over one-optical cycle are dissociative.

C_{60} の様な大きな分子のダイナミクスは光との相互作用を取り込んだ多自由度の分子場の上で議論しなければならないが、まず、 C_{60}^{z+} カチオンが何価まで安定構造を持っているかを調べる必要がある。密度汎関数法(B3LYP or UB3LYP/6-31G(d))を用いて、安定構造を探索し、分子振動解析によって+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ことを確認した^{25,26)}。 C_{60}^{14+} まで安定構造が存在するのは、すべての結合がネットワークでつながっていること(中性 C_{60} では C_2 脱離の解離エネルギー $D(z)$ がイオン化エネルギーより高いという特異な性質を持つ)と高い対称性のため電荷が各炭素原子にほぼ均等に配分され、 C_{60}^{z+} の特定の結合にクーロン反発エネルギーが局在しないことによる。

次に、1800 nm励起の場合は、800 nm励起と比較すると励起電子状態が生成する確率が一桁以上減少するので、多光子吸収による励起電子状態経路のイオン化や解離は無視できるとする。この条件の下で解離に使われ得る余剰振動エネルギーは、イオン化に伴って C_{60}^{z+} カチオンが得る分子振動エネルギー $\Delta E_{vib}(z)$ と熱エネルギー E_T (800 Kの条件で5 eV程度)の和である。核が動く前にトンネルイオン化あるいは障壁越えイオン化が起これるとすると、 $\Delta E_{vib}(z)$ は C_{60} から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 $\Delta E_p(z)$ と見なせる。 $\Delta E_p(z)$ とともに、価数 z の各カチオンの段階での $E_T + \Delta E_p(z)$ をFig. 4に示した。 $z > 10$ の場合、 $E_T + \Delta E_p(z)$ は急激に増大するのに対して、 $D(z)$ は急激に減少し²⁷⁾、 C_{60}^{z+} の安定性が急激に低下する。

以上のデータなどを使って統計的な解離の速度を見積

もることができるRice-Ramsperger-Kassel-Marcus理論²⁸⁾から見積もった寿命は、11, 12, 13個の親カチオンに対して、それぞれ、1 s, 1 μ s, 100 psのオーダーであり、 C_{60}^{12+} までTOFで検出された実験結果を裏付けることができた^{25,26)}。一般に、大きな分子が μ s以内にIVRを経て統計的に解離するためには、余剰振動エネルギー $E_T + \Delta E_p(z)$ が $D(z)$ とキネティックシフトと呼ばれるエネルギー $S(z)$ ²⁹⁾の和より大きくなければならない。 C_{60}^{z+} の場合、 $z=0-3$ に対して $S(z) = 30-25$ eVもある($S(z=12) \sim 4$ eV)^{23,29,30)}。

次に、高強度近赤外光によって、 C_{60}^{z+} のどの分子振動モードにどの程度のエネルギーが注入されるかを第一原理分子動力学計算によって調べた³¹⁾。本手法では、量子力学的に計算した時間依存断熱状態の上で古典動力学的にすべての核を動かして、古典的ではあるがすべての振

Fig. 4 Variation of energies relevant to the stability of C_{60}^{z+} : (□) denotes the difference between the energy of C_{60}^{z+} at the equilibrium structure of C_{60} and the energy of C_{60}^{z+} at its equilibrium structure, i.e., $\Delta E_p(z)$; (○) the lowest barrier for C_2 -loss dissociation, i.e., $D(z)$ ²⁷⁾; (■) the sum of $\Delta E_p(z)$ and the thermal energy E_T (~ 5 eV).

動モードの間の結合を考慮する。Fig. 5はパルス長 $T_p = 70$ fs, $\lambda = 1800$ nm (ピーク光強度 $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$ W/cm²)の近赤外光と相互作用する中性 C_{60} のスナップショットである(パルス振幅のピークを時刻の原点 $t=0$ とする)。動力学計算に必要な時間依存断熱面はB3LYP/3-21Gを使って求めた。このシミュレーションでは、分子の電荷は変わらないとしている。実際はイオン化するが、その効果を取り込んでも下記の議論は定性的には変わらない。

$T_p = 70$ fsのパルスとの相互作用によって、振動エネルギーが30 eV程度増える。その50%は偏長と扁平の構造変化を繰り返す $h_g(1)$ モードに局在し、このモードがおおよそ1000量子も励起されていることになる($a_g(1)$ モードには ~ 4 eV)。非線形的に大きく励起(Impulsive Raman Excitation)される振動モードの条件は、その振動モード座標に沿って分極率が大きく変化し、振動周期 T_{vib} の半分が T_p 程度の場合である。 $h_g(1)$ モードの周期は $T_{\text{vib}} = 125$ fsであり、 $T_p = 70$ fsに対して、 $T_p \approx T_{\text{vib}}/2$ が確かに成り立っている。 $T_p = 30$ fsの場合は、注入されるエネルギーは20 eVとなり、その内訳は $h_g(1)$ に8 eV, $a_g(1)$ に5 eVである。 $T_p = 70$ fsの場合と比べると、67 fsの短い周期を持つ $a_g(1)$ モードが相対的に励起されている。

30 eVもの大きな振動エネルギーが C_{60} に注入されているが、ピコ秒の時間範囲では、調和的な振動が続き解離は起こらない。従って、大きな C_{60} に対しても、パルス列を用いた振動ダイナミクス制御が可能である。一例として、時間差 τ だけずらした $T_p = 30$ fs ($I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$ W/cm², $\lambda = 1800$ nm)の2つのパルスを C_{60} に照射したシミュレーションの結果を述べる。 $\tau = 125$ fs ($h_g(1)$ モードの周期)とすると、2つのパルスとの相互作用によって振動エネルギーは60 eV増え(単パルスの場合は ~ 20 eV)、主に $h_g(1)$ モードが励起される。他方、 $\tau = 201$ fsのように $a_g(1)$ モードの周期(67 fs)の奇数倍とすると、獲得するエネルギーは単パルスの場合と変わらないが、主要な励起モードを $h_g(1)$ から $a_g(1)$ に変えるモードスイッチングが可能であることがわかった。

Fig. 5 Snapshots of the dynamics of the nuclei of C_{60} obtained by combining the time-dependent (TD) adiabatic state approach with a classical molecular dynamics method. The applied pulse is a Gaussian of $T_p = 70$ fs centered at time $t = 0$ ($\lambda = 1800$ nm and peak intensity $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$ W/cm²). All the nuclei are moved classically on the potential of the lowest TD adiabatic state. C_{60} acquires ~ 30 eV as a vibrational energy through impulsive Raman excitation. The $h_g(1)$ mode is mainly excited. The line with up and down arrows indicates the polarization direction of light. The temporal profile of the applied electric field is sketched in the upper left corner of each snapshot of C_{60} ; a dot in the field profile denotes the field amplitude at t .

800 nmの波形整形パルスによっても、 C_{60} の解離フラグメントの生成量の割合を大きく変えることがI. V. Hertelらによって報告されており³²⁾、多自由度の C_{60} でも光の位相によって振動・解離ダイナミクスを制御できることが明らかとなった。彼らの実験結果によれば、特定の解離を促進する最適制御パルスが一定の時間間隔を持つパルス列になっており、初めに $h_g(1)$ や $a_g(1)$ などの振動モードが大きく励起されている可能性が高い。今後は、 $h_g(1)$ モードのような非局在振動に注入されたエネルギーが局在的なC-C結合を切る解離過程に流れる機構や解離に要する時間を明らかにし、制御機構を解明する必要がある。

6. おわりに

本稿では、時間依存断熱状態法に基づいたシミュレーションの結果から、強いレーザー光による分子制御の機構について考察した。分子の反応を決定づけるレーザー電場誘起非断熱遷移の確率がパルス長や強度などによって大きく変わることが明らかとなり、この機構によってアルキルアルコールの選択的解離反応を定性的には説明することができた。また、 C_{60} においても波形整形パルスによる解離制御が可能であるが、これは調和的分子振動がピコ秒の領域で保持されているためであることが理論的に明らかになった。

現実の制御実験の定量的説明や新たな分子制御シナリオの構築に対しては、現状の理論の力量不足は否めないが、最近では光のスペクトル幅などの実験条件をより良く反映した最適制御理論³³⁾(目的生成物の収率を最大にするレーザー電場を設計する理論³⁴⁾)も開発され、時間依存断熱状態法や第一原理計算との融合³⁵⁾も進んでいる。光反応制御を第一原理的に提案する制御理論の誕生が待たれる。

参考文献

- 1) K. Yamanouchi: *Science* **295** (2002) 1659.
- 2) T. Brixner and G. Gerber: *Chem. Phys.* **48** (2003) 418.
- 3) J. R. Levis, G. M. Menkir, and H. Rabitz: *Science* **292** (2001) 709.
- 4) J. Jortner and R. D. Levine: in *Mode Selective Chemistry*, ed. J. Jortner, R. D. Levine, and B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1991) p. 535.
- 5) H. Harada, M. Tanaka, M. Murakami, S. Shimizu, T. Yatsushashi, N. Nakashima, S. Sakabe, Y. Izawa, S. Tojo, and T. Majima: *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 6580.
- 6) R. Itakura, J. Watanabe, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi: *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 5598.
- 7) L. Robson, K. W. D. Ledingham, A. D. Tasker, P. McKenna, T.

- McCanny, C. Kosmidis, D. A. Jaroszynski, D. R. Jones, R. C. Issac, and S. Jamieson: *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 382.
- 8) I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura: *J. Chem. Phys.* **110** (1998) 11152.
- 9) H. Kono, Y. Sato, Y. Fujimura, and I. Kawata: *Laser Physics* **13** (2003) 883.
- 10) K. Harumiya, I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura: *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 8953.
- 11) K. Harumiya, H. Kono, Y. Fujimura, I. Kawata, and A. D. Bandrauk: *Phys. Rev. A* **66** (2002) 043403.
- 12) I. Kawata and H. Kono: *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 9498.
- 13) H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, and Y. Fujimura: *Chem. Phys.* **304** (2004) 203.
- 14) H. Kono, Y. Sato, M. Kanno, K. Nakai, and T. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79** (2006) 196.
- 15) A. D. Bandrauk and H. Kono: *Molecules in Intense Laser Fields: Nonlinear Multi-Photon Spectroscopy and Near-Femtosecond to Sub-Femtosecond (Attosecond) Dynamics* (Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy Vol. 15, ed S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura, World Scientific, Singapore, 2003) p. 147.
- 16) H. Nakamura: *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 555.
- 17) Y. Kayanuma: *Phys. Rev. A* **50** (1994) 843.
- 18) Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura: *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 8020.
- 19) $|2(R, t)\rangle$ からイオン化は実験的にも証明されている。例えば、A. Staudte, D. Pavicic, S. Chelkowski, D. Zeidler, M. Meckel, H. Niikura, M. Schöffler, S. Schössler, B. Ulrich, P. P. Rajeev, Th. Weber, T. Jahnke, D. M. Villeneuve, A. D. Bandrauk, C. L. Cocke, P. B. Corkum, and R. Dörner: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 073003.
- 20) A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1127.
- 21) R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari: *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 4179.
- 22) H. Yazawa, T. Tanabe, T. Okamoto, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi: *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 204314.
- 23) I. V. Hertel, T. Laarmann, and C. P. Schulz: *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **50** (2005) 219.
- 24) V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D. M. Rayner: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 203004.
- 25) R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, and M. Tanaka: *Chem. Phys. Lett.* **430** (2006) 167.
- 26) R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, and M. Tanaka: *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 184306.
- 27) S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, and F. Martín: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 013401.
- 28) W. Forst: *Unimolecular Reactions* (Cambridge, Cambridge, 2003).
- 29) C. Lifshitz: *Int. J. Mass. Spectrom.* **198** (2000) 1.
- 30) A. Reinköster, U. Werner, N. M. Kabachnik, and H. O. Lutz: *Phys. Rev. A* **64** (2001) 023201.
- 31) K. Nakai, H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, and Y. Fujimura: *Chem. Phys.* **338** (2007) 127.
- 32) T. Laarmann, I. Shchatsinin, A. Stalmashonak, M. Boyle, N. Zhavoronkov, J. Handt, R. Schmidt, C. P. Schulz, and I. V. Hertel: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 058302.
- 33) J. Werschnik and E. K. U. Gross: *J. Opt. B* **7** (2005) S300.
- 34) 藤村 勇一, 大槻 幸義: 化学総説 44「超高速化学ダイナミクス・フェムト・ピコ秒領域の化学」(学会出版センター, 2002) p. 221.
- 35) G. G. Balint-Kurti, F. R. Manby, Q. H. Ren, M. Artamonov, T. S. Ho, and H. Rabitz: *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 084110.

レーザーワード

非断熱遷移(nonadiabatic transition)

系を記述する座標が2種類ある系を考える(R と r で代表させる)。座標 R の運動が他方 r に比べてはるかに遅い場合には、 R を固定して r に関する波動方程式を解き、 R を断熱パラメータとして定義した断熱状態が R の運動を記述する良い近似となる。 R を原子間距離、 r を電子座標として得られる分子の断熱ポテンシャルが最も典型的な例である

が、本稿のように R が時間である例もある。実際には、断熱パラメータ R は有限の速さで変化しているので、そのために断熱状態間の乗り移りがおこる。これが非断熱遷移であり、断熱状態が互いに近づいているところ(擬似交差)で起こりやすい。(河野 裕彦)