

平成 21 年 4 月 22 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066002

研究課題名（和文） レーザー場における複合電子系分子のダイナミクスとその制御

研究課題名（英文） Dynamics of molecules of multiple electronic properties  
in laser fields and their control

研究代表者

河野 裕彦 (KONO HIROHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70178226

研究分野：化学

科研費の分科・細目：

キーワード：①原子・分子科学 ②動力学理論 ③レーザー ④フラウンホーフ ⑤電子波束

## 1. 研究計画の概要

レーザー場に置かれた分子の「電子と核の運動法則」を量子レベルで理論的に解明し、さらに、レーザー場中反応の現実的な設計・制御を行う。第一原理的な電子・核波束量子動力学理論を開発し、実験で観測されている強レーザー場中の分子ダイナミクスが関与する以下の現象を解明する。

(1)  $C_{60}$  などの大きな分子のフェムト秒近赤外光による解離とイオン化の制御シミュレーション

(2) 強レーザー場によって生成する励起状態とその超高速非断熱ダイナミクス

開発した電子・核動力学計算法と目的生成物の収率を最大にするレーザーパルス波形の設計理論を結びつけて、光反応制御の機構を解明する。さらに、反応制御理論と第一原理動力学法を組み合わせ、光反応制御の現実的な実験スキームを提案する。

## 2. 研究の進捗状況

(1)  $C_{60}$  のフェムト秒近赤外光によるイオン化と解離の第一原理シミュレーション

波長約 1800 nm の高強度近赤外レーザーパルスを用いれば、 $C_{60}$  の 12 価までの超多価カチオンがほとんど解離を伴うことなく生成する。研究代表者等は、レーザー場によって歪んだ断熱ポテンシャルを取り込んだ第一原理分子動力学計算（時間依存断熱状態法）によって、このような  $C_{60}$  の安定性を利用すると、パルス列を使って振動励起を制御できることを示した。例えば、2 つのパルス（光

強度  $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、パルス長 30 fs）を照射した場合、その時間差  $\tau$  を変えることによって、数 10 eV のエネルギーを持つ大振幅振動を  $h_g(1)$  や  $a_g(1)$  モードに選択的に誘起できる。次に、このように励起された  $C_{60}$  がどのように解離するかをナノ秒のスケールの追跡ができる密度汎関数緊密結合法を用いて調べた。まず 2 つの 5 員環が直接繋がる Stone-Wales 転位が起こり、その後  $C_2$  や  $C_4$  が連続的に脱離していく。解離までの時間や解離の特徴について、注入されたエネルギーや励起振動モードとの関係を調べた。ケージ構造を保持しての解離や、振動の一周期内の解離など、その特徴ごとに解離速度が段階的に変化するという結果が得られ、解離制御実験の機構を説明する非統計的な解離が起こることが見出された。

また、 $C_{60}$  のイオン化の機構についても調べた。10 fs より短いパルスと相互作用する場合、一つずつ電子がはぎ取られる逐次イオン化モデルでは  $C_{60}$  の多価イオンの生成効率を説明できない実験結果が報告されている。時間依存密度汎関数法を jellium モデルに適用して、この新規な現象が多く電子が非断熱的に同時に励起され、パルス照射後 20 fs 以内にさらに電子が放出される機構によることを明らかにした。

(2) 強レーザー場によって生成する励起状態とその超高速非断熱ダイナミクス

多電子系ダイナミクスを評価するために、多配置電子波動関数が時間とともにどのように変化するかを記述する電子動力学運動方程式を導出した (MCTDHF 法)。この方法で

は、各電子配置を表すスレーター行列式の係数とグリッド基底を使った分子軌道関数の双方を時間発展させる。まず、分子軸方向に偏光したレーザー場中の $H_2$ に対して適用し、レーザー電場に断熱的に電子が追従できないことによって生成（非断熱励起）する励起状態が高強度近赤外レーザー場中のイオン化ダイナミクスを支配していることを明らかにした。

### 3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。

上記自己評価の主な理由は次のとおりである。研究代表者等は時間依存断熱状態法を使って、近赤外レーザーのパルス列の時間差を制御すれば $C_{60}$ の特定の振動モードに大振幅振動を誘起できることを理論的に明らかにした。これは波形整形パルスを使った実験で行われている解離制御の鍵となるプロセスと考えられる。現在、解離に至る過程のシミュレーションから得られる解離フラグメントの種類と初期振動励起との相関を調べることが出来るようになっており、研究計画の主要部分(1)が順調に進んでいる。

### 4. 今後の研究の推進方策

$C_{60}$ の解離制御の本質と考えられる非統計的解離の存在を明確にすべく、解離フラグメントの種類と初期振動励起との相関を詳細に調べる。また、800 nmの波長との相互作用では、非断熱的に生成した励起状態からの解離が起こるが、その経路探索のため $C_{60}$ の電場存在下での励起状態のポテンシャル面を計算する。10 fsより短いパルスによる非逐次イオン化に関しては、その放出電子の角度分布を求め、実験による検証が可能かを検討する。

また、MCTDHF法をより電子数の多い $N_2$ や $O_2$ へ適用し、種々の光源に対してそのイオン化や励起状態ダイナミクスを1電子描像を越えて詳細に解明することを目指す。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① M. Yamaki, S. Nakayama, K. Hoki, H. Kono and Y. Fujimura, Quantum dynamics of light-driven chiral molecular motors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 1662-1678 (2009), 査読有。

② T. Kato and H. Kono, Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in intense laser fields: A description in terms of numerical orbital functions, *J. Chem. Phys.* 128, 184102 1-8 (2008),

査読有。

③ K. Nakai, H. Kono, Y. Sato, N. Niitsu, R. Sahnoun, M. Tanaka, and Y. Fujimura, Ab initio molecular dynamics and wavepacket dynamics of highly charged fullerene cations produced with intense near-infrared laser pulses, *Chem. Phys.* 338, 127-134 (2007), 査読有。

④ R. Sahnoun, K. Nakai, Y. Sato, H. Kono, Y. Fujimura, M. Tanaka, Theoretical investigation of the stability of highly charged  $C_{60}$  molecules produced with intense near-infrared laser pulses, *J. Chem. Phys.* 125, 184306 1-10 (2006), 査読有。

⑤ M. Kanno, H. Kono, and Y. Fujimura, Control of  $\pi$ -Electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules by Nonhelical Laser Pulses, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 7995-7998 (2006), 査読有。

[学会発表] (計 5 件)

① H. Kono, Theoretical investigation of the electronic and nuclear dynamics of molecules in intense laser fields:  $H_2$  and  $C_{60}$ , 237th ACS National Meeting & Exposition, Attosecond Science: The Next Frontier, 2009年3月26日, Salt Lake City, USA.

② H. Kono, New aspects of intense-field ionization of  $C_{60}$  and  $H_2$ : Theoretical investigation by TDDFT and time-dependent multiconfiguration theory, 17th International Laser Physics Workshop, 2008年7月3日 Trondheim, Norway.

③ H. Kono, Dynamics and control of  $C_{60}$  in intense laser fields, International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 2007年7月27日, 京都大学桂キャンパス.

④ H. Kono, Ab initio molecular dynamics of highly charged fullerene cations in intense near-infrared laser fields Molecules in intense laser fields, ICONO/LAT 2007 (International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, International Conference on Lasers, Applications and Technologies), 2007年5月30日, Minsk, Belarus.

⑤ H. Kono, Molecules in intense laser fields, The ICQC2006 Satellite Symposium in Sendai "Recent Advances in Theoretical and Spectroscopic Studies on Electron Dynamics and Related Phenomena," 2006年5月16日, 松島, 宮城.

[図書] (計 1 件)

① H. Kono, K. Nakai, M. Kanno, Y. Sato, S. Koseki, T. Kato, and Y. Fujimura, Springer, Progress in Ultrafast Intense Laser Science, Springer Series in Chemical Physics, 2009, 総ページ266 (pp. 41-66).