

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810002

研究課題名(和文) 電子系の偏光レーザーパルス駆動非断熱電子ダイナミクスの制御理論

研究課題名(英文) Control theory of nonadiabatic electron dynamics in general pi-conjugated systems driven by polarized laser pulses

研究代表者

菅野 学 (Kanno, Manabu)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：30598090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：代表者が開発した芳香族分子における光誘起環電流と分子振動の制御理論を一般電子系へ拡張した。複数の光学禁制状態を経由する可能性が示唆されたピラジンの無輻射失活が、最低禁制状態への直接的な非断熱遷移を経ること、およびその遷移速度が実験から推定されていた値よりもはるかに速いことを見出した。また、理論を多光子励起へと展開し、C60などの球対称系の多光子イオン化の偏光依存特性を決める主要な因子が電子状態間の遷移モーメントの大きさであることを示した。更に、近赤外光に晒されたポリヒドロキシフラーレンが脱水やCO脱離を経て壊れ、グラフェン様ナノフレークからカーボンナノチューブへと成長する反応機構を提案した。

研究成果の概要(英文)：The control theory of laser-induced ring currents nonadiabatically coupled with skeletal vibration in aromatic molecules has been extended to general pi-conjugated systems. Contrary to a recent semiclassical study that suggested the participation of several optically dark states in ultrafast internal conversion of pyrazine, quantum dynamical calculations demonstrated that the nonadiabatic transition to the lowest dark state occurs directly after optical excitation, and that the transition rate is much faster than previously estimated in experiments. The present theory was also applied to C60 and its derivatives. The decisive factor of ellipticity-dependent multiphoton excitation probability in spherical systems such as C60 is transition moment magnitudes. Polyhydroxy fullerenes heated by near-infrared lasers undergo H2O and CO evaporations. The cage structure is then broken into a graphene-like flake form, leading to coalescence into larger nanocarbons such as carbon nanotubes.

研究分野：化学

キーワード：超短レーザーパルス 偏光 電子系 非断熱ダイナミクス 無輻射遷移 多光子イオン化 光解離 動力学計算

## 1. 研究開始当初の背景

20 世紀末から続く著しいレーザー技術の発達には化学反応の扱いをより「動的」なものへと変化させた。超短レーザーパルスが瞬間的に生成する分子のコヒーレント状態を利用した化学反応制御が可能となりつつある。分子の光励起において、種々のレーザー変数はそれぞれ特有の役割を果たす。例えば、光強度は励起される分子の割合を、中心周波数は吸収される平均エネルギーを決定する。その中で、多原子分子のダイナミクスを制御する新しい因子としてレーザーの偏光が注目を集めている。偏光は、光の電場ベクトルが一定方向に振動する「直線偏光」、時間と共に円を描いて回転する「円偏光」、楕円を描く「楕円偏光」に分類される。これらの電場が規則的に変化する特性を生かし、従来は主にピコ秒のパルス長を持つ偏光レーザーを用いた分子の回転状態（分子整列・配向）の制御が盛んに行われてきた。最近になって、電子励起を誘起する可視・紫外光領域の偏光制御されたフェムト秒レーザーが実現可能になってきたことに伴い、超短偏光レーザーパルスを利用した多原子分子の振電ダイナミクス（分子内の価電子の運動や分子振動など）の制御が期待されている。

ベンゼンに代表される芳香族分子の環全体に非局在化した  $\pi$  電子は、原理的に可視・紫外光を用いて制御できる。 $\pi$  電子が環に沿って一定方向に回転する「環電流」の制御は、多原子分子における電子運動制御のモデルケースと言える。Barth らは量子シミュレーションを行い、円偏光紫外レーザーパルスにより Mg ポルフィリンの環電流を誘起できることを示した。Mg ポルフィリンには縮退した  $\pi$  電子励起状態が存在し、円偏光がそれらのコヒーレントな重ね合わせ状態を生成することで環電流が発生する。一方、代表者は官能基の導入などによって励起状態の縮退が解けた（擬縮退  $\pi$  電子励起状態を持つ）芳香族分子では、直線偏光紫外レーザーパルスを用いても環電流を誘起できることを明らかにした。

これ以降、同様の環状分子における電子運動制御の理論的研究が複数報告されたが、それらは全て原子核の自由度を無視していた。そこで、代表者は波束シミュレーションによって世界で初めて芳香族分子の光誘起環電流と分子振動の非断熱結合を解析し、分子振動の振幅が  $\pi$  電子の芳香環に沿った回転方向に著しく依存することを見出した。更に、代表者は楕円偏光を含む任意の偏光を扱える形式に理論を拡張し、環電流と分子振動の偏光依存特性を一般的に予測した。上記の研究成果は、偏光レーザーパルスに駆動されて分子内を超高速で運動する電子が分子振動に支配的に影響することを示している。

代表者が開発した芳香族分子の環電流と分子振動の非断熱結合を超短レーザーパルスによって精密に制御する理論は、多様な光励起過程を扱うための更なる拡張・一般化の可能性を秘めている。また、その理論形式は芳香族に留まらず、フラレン  $C_{60}$  に代表されるナノカーボン類およびそれらの誘導体に至るまで多くの  $\pi$  電子系に適用可能である。偏光レーザーが誘起する振電相互作用を分子の立体的・電子的性質から評価できれば、 $\pi$  電子系の新規な電子物性や化学反応の開拓につながる。

## 2. 研究の目的

本研究は、代表者が開発した芳香族分子における光誘起環電流と分子振動の制御理論の一般  $\pi$  電子系への拡張とその具体的な  $\pi$  電子系化合物への適用を目指して行われた。3 年間で以下の様な研究を遂行した。

- (1) ヘテロ芳香族分子ピラジンの超高速無輻射失活過程の動力学解析
- (2)  $\pi$  電子コヒーレント励起状態の分布・位相同時制御法の構築と多光子励起過程への更なる拡張： $C_{60}$  の多光子イオン化に現れる偏光依存性の解明
- (3) フラレン誘導体の光化学反応の探索：ポリヒドロキシフラレン（PHF）からカーボンナノチューブへの成長

## 3. 研究の方法

(1) ピラジンはヘテロ芳香環を有する生体分子のプロトタイプとして古くから注目され、超高速無輻射失活を起こす典型例として盛んに研究されてきた。ピラジンには光学許容  $S_2$  状態と光学禁制  $S_1$  状態の間に円錐交差が存在し、無輻射失活はこの円錐交差を経由して進行すると考えられている。上記の 2 状態描像に基づき、時間分解分光実験によって  $S_2$  の励起寿命は 22 fs と測定された。しかし、最近になって電子状態間の非断熱遷移を半古典的に取り扱う surface hopping 計算から無輻射失活の初期段階では光学禁制  $S_3$  および  $S_4$  状態への遷移が支配的である可能性が示唆された。代表者は ab initio 量子動力学計算に基づき、ピラジンの超高速無輻射失活において  $S_2$  状態と 3 つの光学禁制励起状態の間の円錐交差が果たす役割を調べた。各円錐交差の分岐面を成す振動モードを決定し、高精度な多配置電子相関理論（MRCI 法）を用いて励起状態ポテンシャル曲面を計算した。更に、非断熱結合を取り込んだ核波束動力学計算を実行し、励起波束の挙動を追跡した。

(2) Hertel らは高強度近赤外フェムト秒レーザーによる  $C_{60}$  の多光子イオン化実験を行い、 $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> 以下の光強度では円偏光パルスで生成するカチオンの収量が直線偏光パルスの場合と比べておよそ 2/3 となることを見出した。上記の実験結果を説明するために、彼らは 1 つの電子が全ての光子を吸収する単一

活性電子モデルを採用した。そして、光子から電子への角運動量移行に着目し、電子励起状態のエネルギーと状態間の遷移モーメント（動径成分）の方位量子数  $l$  に関する依存性を無視して  $N$  光子吸収断面積を導いた。これらの仮定の下では、 $N = 2$  の場合に断面積比（円偏光/直線偏光）が  $2/3$  になることを示し、収量の違いをイオン化の過程で経由すると推定される  $1^1T_{1u}$  状態への 2 光子励起過程の偏光依存性に起因すると結論付けた。しかし、彼らのモデル解析には、摂動論の適用限界や導入された仮定の妥当性など検証すべき点も多い。代表者は  $\pi$  電子コヒーレント励起状態の分布と位相の両方を同時に制御できるように自らの理論を改良し、更に多光子励起過程を扱える形式へと拡張した。 $C_{60}$  などの球対称性を持つ原子・分子の電子構造を図 1 のようにモデル化し、摂動論を使わずに時間依存 Schrödinger 方程式を解いて多光子イオン化確率の偏光依存性を調べた。

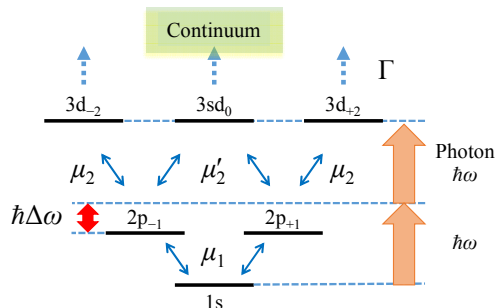


図 1 球対称性を持つ原子・分子の 2 光子励起を想定した 6 状態モデル（始状態：1s）、3s と 3d のエネルギー差は無視し、3s と 3d の実効的な重ね合わせ状態として  $3s_{d_0}$  を定義した。1 光子共鳴からのずれ ( $\Delta\omega$ ) および遷移モーメントの大きさ ( $\mu_1, \mu_2, \mu'_2$ ) をパラメータ化し、終状態 ( $3s_{d_0}, 3d_{-2}, 3d_{+2}$ ) に速度定数  $\Gamma$  を付加してイオン化を考慮した。

(3) PHF に近赤外定常レーザーを照射すると、低強度 ( $< 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) でも高温 ( $> 2600 \text{ K}$ ) に達し、衝突や連続的な崩壊を経てカーボンナノチューブや多層フラレンへと成長することが知られている。この反応は高強度材料や半導体などへの応用が期待されるカーボンナノチューブの新しい合成法としても興味深い。 $C_{60}$  や他の官能基を持つ誘導体では同様の反応は見られず、ヒドロキシ基 OH が  $C_{60}$  の反応性を高めている可能性が示唆されるが、詳しい反応機構は解明されていない。この反応の初期段階を調べるため、定常レーザーによって加熱された PHF の挙動を評価した。まず簡単なモデルとして  $C_{60}(\text{OH})_2$  や  $C_{60}(\text{OH})_4$  を採用し、温度  $1700\text{--}3000 \text{ K}$  の範囲で密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた古典トラジェクトリ計算を実行した。確認された反応の遷移状態を DFTB 法と密度汎関数 (DFT) 法により求めた。また、 $C_{60}(\text{OH})_{24}$  の計算においても同様の反応が見られるかを検証した。

#### 4. 研究成果

(1) 図 2 は MRCI/6-311++G\*\* レベルの計算から得られたピラジンのチューニングモード  $Q_{6a}$  に沿った励起状態ポテンシャル曲線である。 $S_2$  状態と  $S_4$  状態の間の円錐交差は Franck-Condon 領域の外に位置し、エネルギー的にも高いために、無輻射失活における  $S_4$  状態の寄与は小さいと考えられる。

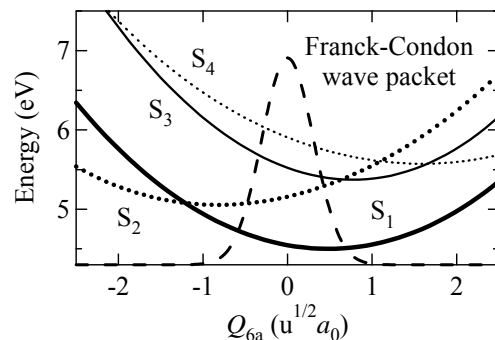


図 2 ピラジンのチューニングモード  $Q_{6a}$  に沿った励起状態ポテンシャル曲線と Franck-Condon 波束の確率分布。

$S_3$  状態の寄与を定量的に評価するために、チューニングモード  $Q_{6a}$  に加えて  $S_2$  状態と  $S_3$  状態のカップリングモード  $Q_4$  または  $Q_5$  を考慮した 2 次元核波束動力学計算を行った。 $Q_{6a}\text{--}Q_4$  空間と  $Q_{6a}\text{--}Q_5$  空間のいずれの場合においても、 $S_3$  状態に生じた分布は最大で 0.03 程度であり（図 3）、半古典的 surface hopping 計算の結果を否定するものであった。非断熱遷移を量子力学的に取り扱った代表者の計算は、ピラジンの超高速無輻射失活が主に  $S_1$  状態と  $S_2$  状態の間の円錐交差を経由して進行することを裏付けた。

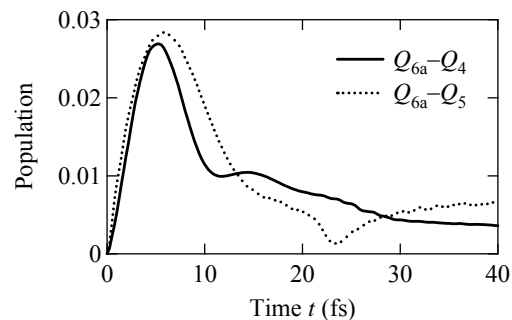


図 3  $Q_{6a}\text{--}Q_4$  空間と  $Q_{6a}\text{--}Q_5$  空間における  $S_3$  状態の分布の時間変化。

$S_1$  状態と  $S_2$  状態のカップリングモード  $Q_{10a}$  を考慮した  $Q_{6a}\text{--}Q_{10a}$  空間における核波束動力学計算から得られた  $S_2$  状態の分布の時間変化を図 4 に示した。これを指数関数近似して算出された励起寿命は実験値を再現する  $19.4 \text{ fs}$  であるが、分布変化は指数関数的減衰とは大きく異なる。分布と核波束の挙動を解析することにより、励起波束が円錐交差へ到達するまでに  $10 \text{ fs}$  を要し、円錐交差を経由する  $S_1$  状態への遷移速度は寿命に換算して  $7 \text{ fs}$  と実験から推定されていた値よりもはるかに速いことを見出した。

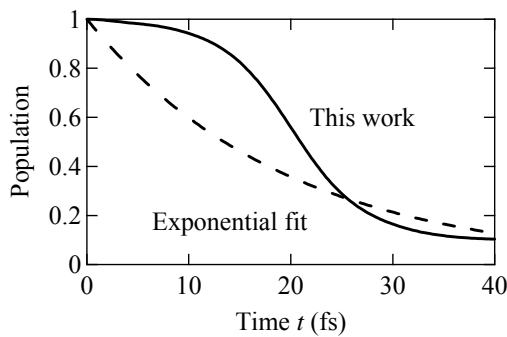


図4  $Q_{6a}-Q_{10a}$  空間における  $S_2$  状態の分布の時間変化。

(2) 系の電子波動関数を図1の6状態で展開したときの展開係数の運動方程式を解き、全分布の減少分として連続状態の分布を評価した。レーザー電場(連続波)の光子エネルギーは6.0 eV、光強度は  $3.5 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> と設定した。図5aは遷移モーメントの動径成分の  $l$  依存性を無視した場合 ( $\mu_1 = 2.54$  D,  $\mu_2 = \mu'_2 = 1.27$  D) の連続状態の分布比(円偏光/直線偏光)を速度定数  $\Gamma$  に対してプロットしたものである。共鳴 ( $\Delta\omega = 0$ ) と非共鳴 ( $\Delta\omega = 3.0$  eV) のどちらの条件でも、 $\Gamma$  の全領域で比がほぼ2/3になった。電場が弱いときには、連続状態の分布比と終状態の分布比は等しいとみなすことができ、 $\Delta\omega$  に依らず

$$\mu_2^2 / [(\mu_2/2)^2 + (\mu'_2)^2]$$

と導かれる。 $\mu_2 = \mu'_2$  と仮定すれば2/3が得られる。一方、水素原子Hの遷移モーメントを用いた場合(図5b)、連続状態の分布比は2/3にならず、上式から予測される値1.43に近い。遷移モーメントの大きさがイオン化確率の偏光依存性を決める主要な因子である。

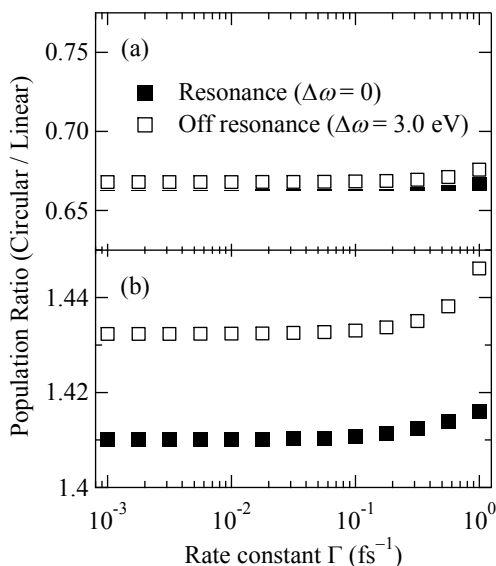


図5 光強度  $3.5 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> において(a)遷移モーメントの動径成分の  $l$  依存性を無視した場合 ( $\mu_1 = 2.54$  D,  $\mu_2 = \mu'_2 = 1.27$  D) と(b)水素原子Hの遷移モーメントを用いた場合 ( $\mu_1 : \mu_2 : \mu'_2 = 0.25 : 1 : 0.45$ ) の連続状態の分布比(レーザー照射から8-12 fsの平均値)。

レーザーの光強度が高くなると、 $C_{60}$  のイオン収量比の実測値は2/3から増加して1に近づく。Hertelらはこの傾向をイオン化の飽和に起因するものと推測した。図6は図5aの計算条件から光強度を  $3.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> へ上げたときの結果である。 $\Gamma$  が小さい領域では飽和が起こらないにも関わらず、連続状態の分布比は2/3より大きい。光強度の上昇に伴う  $C_{60}$  のイオン収量比の増加は、イオン化の飽和を考えなくても説明できることを明らかにした。また、高強度では  $\Delta\omega$  (つまり系の詳細なエネルギー構造) がイオン化確率の偏光依存性に寄与することが分かった。

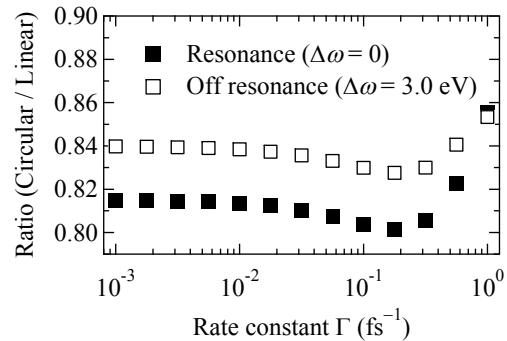


図6 光強度  $3.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> における連続状態の分布比。他の計算条件は図5aと同じ。

少数電子原子の電子状態計算の文献データから類推して、遷移モーメントの動径成分が  $l$  に依存しないというHertelらの仮定は多電子系では成り立つと予想される。しかし、セシウム原子Csの2光子イオン化実験におけるイオン収量比が2/3とは異なることなどから、Hertelらの断面積公式は吸収光子数  $N$  が小さいときには断面積比の下限値を与えると考えられる。この解釈に基づき、 $C_{60}$  の近赤外レーザー誘起イオン化は  $1^1T_{1u}$  状態への2光子励起ではなく、 $3^1T_{1u}$  状態への3光子励起を経て進行する可能性を提案した。

(3)  $C_{60}(OH)_2$  や  $C_{60}(OH)_4$  において、一方のOHから隣のOHへHが移動し、水分子  $H_2O$  が脱離する様子が複数のトラジェクトリで確認された。生成物として酸素原子Oが6員環と6員環を結ぶ単結合上に倒れ込むエーテル(図7上)と、5員環を結ぶ二重結合上に倒れ込むエポキシド(図7下)が得られた。それらの生成比は1700-3000 Kのトラジェクトリ全体でおよそ5:2であった。反応時間からアレニウスプロットを作成すると、エーテル生成とエポキシド生成の活性化エネルギーはそれぞれ2.3 eVと1.8 eVであった。DFTB法とB3LYP/6-31G\*\*レベルの遷移状態計算を行ったところ、いずれの計算においても反応障壁の値は上記の活性化エネルギーとほぼ一致した。更に脱水反応の生成物から一酸化炭素分子COが脱離する反応が見られ、3000 K以上の温度では10 ps程度の時間スケールで起こった。CO脱離の反応障壁は6 eV程度と見積もられた。

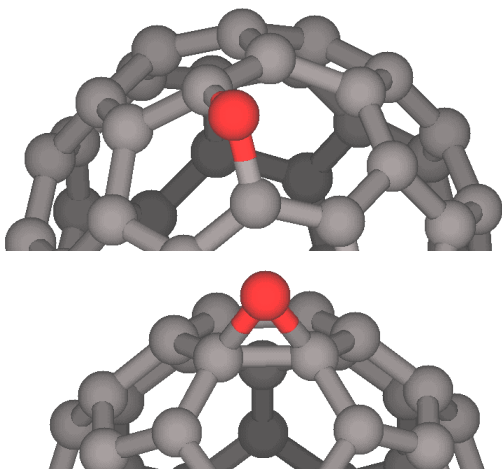


図7  $C_{60}(OH)_2$  や  $C_{60}(OH)_4$  の脱水反応の生成物エーテル(上)とエポキシド(下)

$C_{60}(OH)_{24}$  の計算(約 2500 K)においても、 $C_{60}(OH)_2$  や  $C_{60}(OH)_4$  と同様の脱水反応が起こった。その後、炭素骨格のケージ構造がつぶれ、CC 結合が切れ始めた。初期時刻から約 6 ps 後にはアルデヒド基 CHO が過渡的に生成し(図 8 上)そこから近傍の酸素原子(図 8 上で O と示したもの)への水素移動を経由して CO が脱離した。部分的な欠落が生じた炭素骨格は不安定化してやがて解離し、多環芳香族の小さなグラフェン様シートが形成される様子が確認された(図 8 下)。

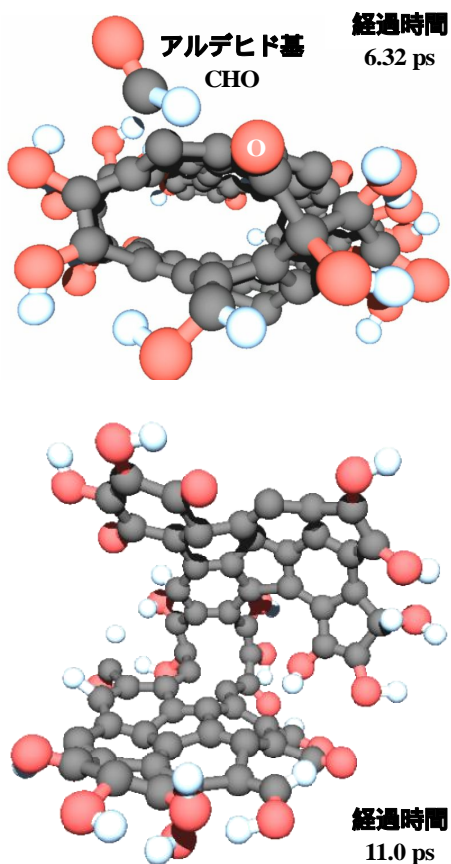


図8 約 2500 K に加熱された  $C_{60}(OH)_{24}$  の反応ダイナミクス(白球:水素 H、黒球:炭素 C、赤球:酸素 O)

過渡的なアルデヒド生成を伴う CO 脱離は  $C_{60}(OH)_2$  や  $C_{60}(OH)_4$  では起こり得ない機構である。 $C_{60}(OH)_2$  や  $C_{60}(OH)_4$  の CO 脱離と比べて短時間で進行することから、この機構の活性化エネルギーは 6 eV より低いと考えられる。 $C_{60}$  が起こす反応で最も障壁の低い Stone-Wales 骨格転位の活性化エネルギーは 7.4 eV であり、脱水から CO 脱離へと続く一連の反応が PHF の解離を促進していると言える。ヒドロキシ基 OH の存在によって PHF は高い反応性を有し、ピコ秒の時間スケールで解離してナノフレーク状になることをきっかけとして、ナノフレーク同士の衝突・結合を経て様々な大型ナノカーボンへと成長するシナリオが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(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 1 件)

Manabu Kanno, Yuta Ito, Noriyuki Shimakura, Shiro Koseki, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Ab initio quantum dynamical analysis of ultrafast nonradiative transitions via conical intersections in pyrazine, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, Vol. 17, 2015, pp. 2012-2014

DOI: 10.1039/C4CP04807E

[学会発表](計 11 件)

Manabu Kanno, Nobuyoshi Inada, Hirohiko Kono, Single-active-electron analysis of laser-polarization effects on atomic/molecular multiphoton excitation, The 77th Okazaki Conference Series: International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences, 2017年3月6日, 岡崎コンファレンスセンター(愛知)

Manabu Kanno, Yusuke Sato, Shu Ohmura, Hirohiko Kono, Shiro Koseki, Noriyuki Shimakura, Yuichi Fujimura, Ultrafast electron dynamics in nonadiabatic transitions: Correlation between the spatial change and energy exchange in time-dependent molecular orbitals, Ultrafast Imaging of Photochemical Dynamics: Faraday Discussion, 2016年9月1日, エディンバラ(イギリス)

菅野 学, 擬交差領域を通過する化学反応における電子ダイナミクスのエネルギー解析、理論分子科学・分子非線形科学のこれまでとこれから、2016年3月5日、東京大学生産技術研究所(東京)

Manabu Kanno, Nobuyoshi Inada, Hirohiko Kono, Laser-polarization dependence of atomic/molecular multiphoton excitation within a single-active-electron model of

spherical symmetry, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), 2015年12月16日, ホノルル(アメリカ)  
菅野 学、芳香族分子の光誘起環電流と骨格振動の結合: レーザーの偏光がもたらす量子効果、研究会「非断熱量子動力学とその周辺」、2015年9月20日、東京大学駒場キャンパス(東京)  
稲田裕允、菅野 学、河野裕彦、原子・分子の多光子吸収過程の偏光依存性球対称モデルに基づく動力学的解析、第9回分子科学討論会、2015年9月18日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)  
菅野 学、河野裕彦、小関史朗、島倉紀之、藤村勇一、ピラジンの超高速無輻射失活過程における光学禁制  $n\pi^*$  励起状態の寄与、日本化学会第95春期年会、2015年3月26日、日本大学船橋キャンパス(千葉)  
菅野 学、河野裕彦、小関史朗、島倉紀之、藤村勇一、フェムト秒パルス光励起ピラジンの超高速無輻射過程: 核波束動力学解析、2014年光化学討論会、2014年10月13日、北海道大学札幌キャンパス(札幌)  
池田旭伸、菅野 学、Wilfredo Credo Chung、時子山宏明、山門英雄、大野公一、Stephan Irle、河野裕彦、ポリヒドロキシフラレンからカーボンナノフレークへの超高速転換 密度汎関数法および密度汎関数強束縛法による理論計算、第8回分子科学討論会、2014年9月22日、広島大学東広島キャンパス(広島)  
Manabu Kanno, Yuta Ito, Noriyuki Shimakura, Shiro Koseki, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Ab Initio Quantum Dynamical Study on Ultrafast Nonradiative Transition Pathways of Pyrazine, 19th International Conference on Ultrafast Phenomena, 2014年7月7日、沖縄コンベンションセンター(沖縄)  
Akinobu Ikeda, Manabu Kanno, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Koichi Ohno, Stephan Irle, Hirohiko Kono, Near-infrared induced ultrafast conversion from polyhydroxy fullerenes to graphene nanoflakes, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2014年6月5日、イーグレ姫路(兵庫)

〔図書〕(計 2 件)

菅野 学、分子シミュレーション研究会、分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル、2016、pp. 220-223  
Manabu Kanno, Yuta Ito, Noriyuki Shimakura, Shiro Koseki, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Springer, Ultrafast Phenomena XIX: Springer Proceedings in

Physics, 2015, pp. 176-179

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 学 (KANNO, MANABU)  
東北大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 30598090

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )