

## 高強度近赤外パルス列により誘起される C<sub>60</sub>の振動ダイナミクスに関する理論的研究

(東北大院理) ○新津直幸, 中井克典, 河野裕彦

高強度レーザーによるC<sub>60</sub>の解離とイオン化の促進・抑制は、大きな分子の反応制御の可能性を探る上で、大変興味深い現象である。最近では、波長 800 nm のフェムト秒パルスを波形整形することにより、C<sub>50</sub><sup>+</sup>への解離を促進する実験が報告されており、この実験では高強度レーザーによってa<sub>g</sub>(1)モードが誘起されていることが示唆されている[1]。本研究では、高強度レーザーによるC<sub>60</sub>の振動ダイナミクスや解離機構を調べるため、波長 1800 nm の高強度近赤外光によって誘起されるC<sub>60</sub>の構造変化を、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動力学計算によって調べた。

まず、C<sub>60</sub>に対してパルス長 $T_p = 70$  fsと $T_p = 30$  fsの単パルスを照射した場合の振動ダイナミクス計算を行った。この場合には、どちらのパルス長においても図 1 にあるような、偏長と扁平の構造変化を繰り返すh<sub>g</sub>(1)モード(273 cm<sup>-1</sup>)が強く誘起されている様子が確認された。図 2 は、それぞれのパルス長での計算で得られたC<sub>60</sub>のポテンシャルエネルギーの時間変化に対して、フーリエ変換を行った結果を表したものである。この結果からも、それぞれのパルス長においてh<sub>g</sub>(1)モードが強く誘起されていることが確認できた。また、 $T_p = 30$  fsのパルスの場合、全対称の伸縮を繰り返すa<sub>g</sub>(1)モード(496 cm<sup>-1</sup>)が $T_p = 70$  fsの場合と比べて相対的に誘起されることも確認できた。70 fsの場合は、C<sub>60</sub>全体に 30 eV もの振動エネルギーを持つ大振幅振動であり、h<sub>g</sub>(1)に 14 eV、a<sub>g</sub>(1)に 4 eV のエネルギーが注入されている。30 fsの場合は、全体で 20 eV 程のエネルギーが注入されており、内訳はh<sub>g</sub>(1)が 8 eV、a<sub>g</sub>(1)が 5 eVであった。

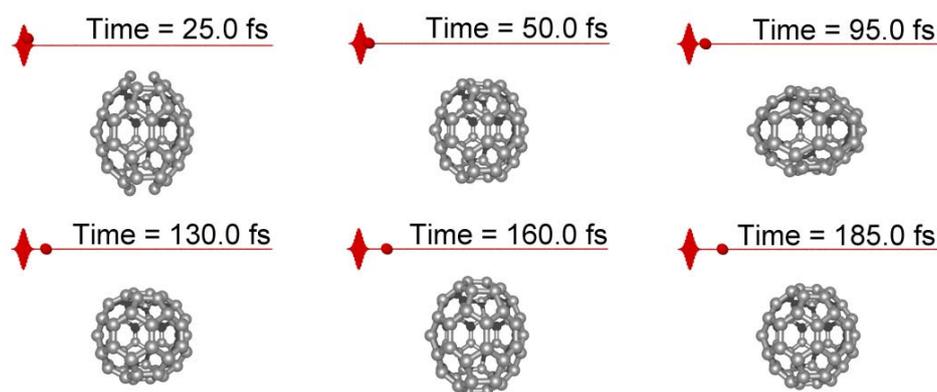


図 1 ガウス型の単パルス(波長 $\lambda = 1800$  nm, 光強度 $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,  $T_p = 30$  fs)と相互作用するC<sub>60</sub>の構造変化の様子。偏光方向は紙面の上下方向である。(Time = 0 はパルスのピーク時刻)

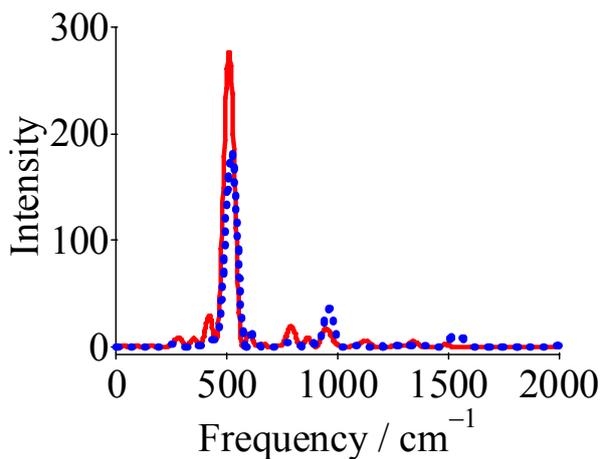


図2 単パルス( $\lambda = 1800 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ )照射後の $\text{C}_{60}$ のポテンシャルエネルギーの時間変化に含まれる振動数成分

(実線:  $T_p = 70 \text{ fs}$  破線:  $T_p = 30 \text{ fs}$ )

分子振動1回に対し、ポテンシャルエネルギーは2回振動するので、ここに表された振動数の半分が分子振動の振動数であると見ることができる。

次に、 $T_p = 30 \text{ fs}$ のパルスのパルス列を用いることで、より選択的に $a_g(1)$ モードの振動を誘起させることを試みた。用いたパルス列は2つのパルスからなり、各パルスのピーク間の時間差 $\tau$ が $a_g(1)$ モードの周期で2周期差( $\tau = 134 \text{ fs}$ )、3周期差( $\tau = 201 \text{ fs}$ )としたものである。

図3はパルス列照射後の $\text{C}_{60}$ のポテンシャルエネルギーの時間変化に対してフーリエ変換を行った結果を表したものである。この場合には、2つ目のパルスを入れるタイミングによって誘起される振動モードに大きな違いが見られた。 $\tau = 134 \text{ fs}$ の場合では、 $h_g(1)$ モードがより強く誘起されていることが確認できた。実際に、この場合には $\text{C}_{60}$ 全体では $60 \text{ eV}$ ものエネルギーを獲得していた。これに対して $\tau = 201 \text{ fs}$ の場合では、獲得したエネルギーの変化はほとんど見られなかったが、主要な振動が $a_g(1)$ モードに移行していることが確認された。

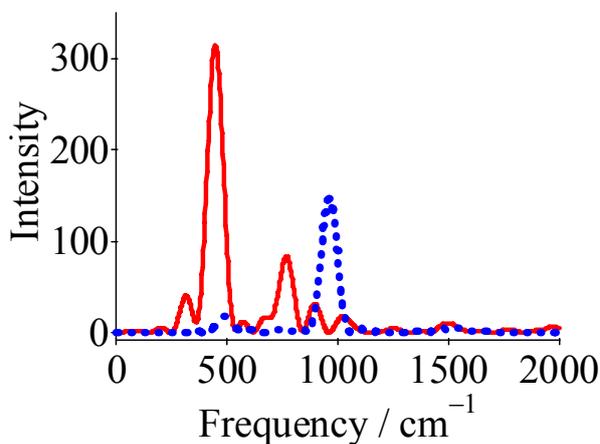


図3 パルス列( $\lambda = 1800 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $T_p = 30 \text{ fs}$ )照射後の $\text{C}_{60}$ のポテンシャルエネルギーの時間変化に含まれる振動数成分

(実線:  $\tau = 134 \text{ fs}$  破線:  $\tau = 201 \text{ fs}$ )

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)[2]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、光励起による結合選択的な反応を起こすことは困難とされている。しかし本研究結果は、大きな $\text{C}_{60}$ に対しても、パルス列の照射間隔を変えることによって振動ダイナミクスの制御が可能であることを示唆している。

[1] T. Laarmann et al. Phys. Rev. Lett., **98**,058302 (2007). [2] J. Jortner and R. D. Levine, in Mode Selective Chemistry, ed. J. Jortner, R. D. Levine and B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1991) p. 535.