

## 高強度レーザー誘起による C<sub>60</sub>の振動・解離ダイナミクスのシミュレーション

(東北大院理<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 東大院理<sup>3</sup>) ○新津直幸<sup>1</sup>, 池田隼人<sup>2</sup>, 中井克典<sup>3</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

光強度が  $10^{14}$  から  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> 程度の高強度レーザーパルスを C<sub>60</sub> に照射すると、様々な親カチオンや解離イオン種が現れる。最近の実験では、このような C<sub>60</sub> の解離とイオン化の競合過程をパルス長や波長を変えることで制御できることがわかってきた。例えば、波長 800 nm のレーザーパルスを用いた実験では、パルス長が 5 ps と長い場合には C<sub>60-2n</sub><sup>+</sup> や C<sub>2n</sub><sup>+</sup> といった解離生成物が得られる。これに対しパルス長が 25 fs と短い場合には、5 価までの多価カチオンが生成されるが、解離生成物は相対的に減少する[1]。一方波長 1800 nm のレーザーパルスでは、12 価までの超多価カチオンが生成され、解離はほとんど起こらない[2]。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って、C<sub>50</sub><sup>+</sup> のような特定の解離フラグメントの収率を増大させ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) モードの振動が誘起されていることが示唆されている[3]。一般に大きな分子の場合には、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へ急速に流れ込む。このため、C<sub>60</sub> では光励起による結合選択的な反応を起こすことが困難であると考えられており、上記のような制御が可能であることは大変興味深い。本研究では、高強度レーザーによる大分子の反応制御に関する知見を得るため、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> の振動・解離ダイナミクスを、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[5]。

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 ( $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) を照射した場合のダイナミクス計算を行った。どちらのパルス長においても、偏長と扁平の構造変化を繰り返す h<sub>g</sub>(1) モード(図 1) が最も強く誘起されていた。70 fs の場合には、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が励起され、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た。一方  $T_p = 30$  fs の場合には、全体で獲得した 20 eV 程のエネルギーのうち、h<sub>g</sub>(1) に 8 eV、a<sub>g</sub>(1) に 5 eV のエネルギーが注入されており、全対称の伸縮を繰り返す a<sub>g</sub>(1) モードが  $T_p = 70$  fs の場合と比べて相対的に誘起されていた。これにより、パルス長の 2 倍の振動周期を持つ特定のラマン活性モードが強く励起されることが明らかとなった。

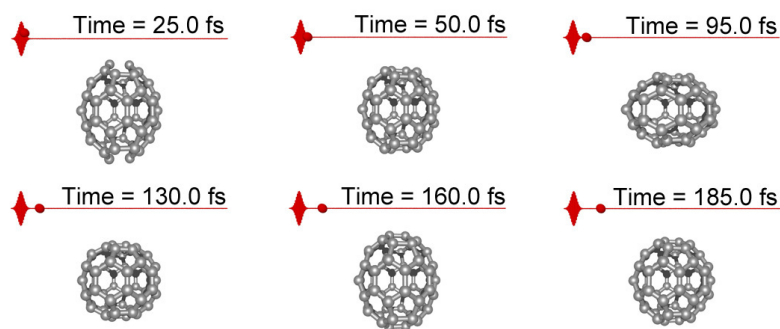


図 1 ガウス型の単パルス(波長  $\lambda = 1800$  nm, 光ピーク強度  $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,  $T_p = 30$  fs) と相互作用する C<sub>60</sub> の第一原理動力学シミュレーション。h<sub>g</sub>(1) モードの振動が強く励起される。偏光方向は紙面の上下方向、Time = 0 はパルスのピーク時刻である。

次に、2つのパルス ( $\lambda = 1800 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $T_p = 30 \text{ fs}$ ) を時間差  $\tau$  を  $a_g(1)$  モードの周期で2周期差 ( $\tau = 134 \text{ fs}$ ) および3周期差 ( $\tau = 201 \text{ fs}$ ) と変えて照射した場合のダイナミクス計算を行った。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、単パルスの場合と比べると、 $h_g(1)$  モードには4倍近くのエネルギーが注入された。これは、 $\tau = 134 \text{ fs}$  が  $h_g(1)$  の振動周期  $125 \text{ fs}$  に近いからである。このとき  $C_{60}$  全体では  $60 \text{ eV}$  ものエネルギーを獲得していたが、ピコ秒領域では調和振動が持続し、解離はしなかった。 $\tau = 201 \text{ fs}$  の場合は、獲得した総エネルギーは単パルスの場合とほとんど変わらなかったが、主要な振動が  $a_g(1)$  モードにスイッチされており、パルス列を用いることで、振動励起の制御が可能であることが示された。

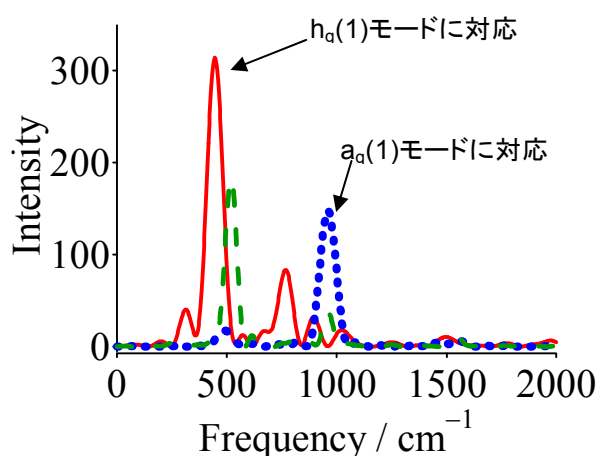


図2 パルス ( $\lambda = 1800 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $T_p = 30 \text{ fs}$ ) 照射後の  $C_{60}$  のポテンシャルエネルギーの時間変化に含まれる振動数成分。パルス間隔  $\tau$  によって励起される振動モードが変わることが確認できた。実線:  $\tau = 134 \text{ fs}$ , 点線:  $\tau = 201 \text{ fs}$ , 破線: 単パルス。

光強度を上げ、 $I_{\text{peak}} = 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  の単パルスを照射した場合には、レーザーパルス照射中に解離が起きた(図3)。生成されたフラグメントは主に  $C$  または  $C^+$  であり、分子フラグメント  $C_2$  も確認された。また、大きな解離種の炭素数は偶数個であり、これらの特徴は非統計的解離の実験結果と一致している。

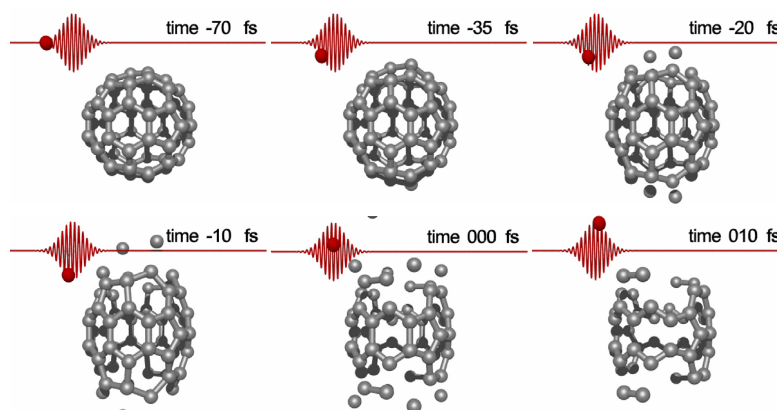


図3  $I_{\text{peak}} = 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  の単パルス ( $\lambda = 1800 \text{ nm}$ ,  $T_p = 30 \text{ fs}$ ) と相互作用して分解する  $C_{60}$ 。レーザーパルス照射中に  $C_1$  や  $C_2$  フラグメントが生成している。

今後は、フェムト秒の時間スケールにおける初期振動励起とナノ秒程度の長時間スケールで起こる解離との関係を調べていく。詳細は当日報告する。

[1] I. V. Hertel et al. Adv. At. Mol. Opt. Phys. **50**, 219 (2005).

[2] V. R. Bhardwaj et al. Phys. Rev. Lett., **91**, 203004 (2003).

[3] T. Laarmann et al. Phys. Rev. Lett., **98**, 058302 (2007).

[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] K. Nakai et al. Chem. Phys. **338**, 127-134 (2007).