

高強度近赤外レーザーによる C₆₀のモード選択的励起と解離制御に関する理論的研究

(東北大院理¹, 東大院理², 阪大院理³, 奈良女大理⁴)

○新津直幸¹, 中井克典², 池田隼人³, 戸田幹人⁴, 河野裕彦¹

光強度が 10^{13} から 10^{15} W/cm² 程度の高強度レーザーパルスで C₆₀ に照射すると、多価の親カチオンや様々な解離種が現れる。このような C₆₀ の解離とイオン化の競合過程は、パルス長や波長を変えることによって制御できる。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_{60-2n}⁺ や C_{2n}⁺ 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、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、C₅₀⁺ 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いる。この実験では高強度レーザーによって全対称の伸縮振動である a_g(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が[3]、一般に C₆₀ のような大きな分子では、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再分配され、反応が入力されたエネルギーにのみ依存すると考えられている。このため、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、このような光励起による C₆₀ の反応制御の機構解明を目的とし、波長 1800 nm の高強度近赤外レーザーパルスによって誘起される C₆₀ の振動ダイナミクスを、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(時間依存断熱状態法)によって[5]、振動励起後の長時間ダイナミクスは密度汎関数緊密結合(Density-Functional Tight-Binding: DFTB)法を用いて求め、C₆₀ の振動と解離の制御機構について調べる。

まず、時間依存断熱状態法によって得られた結果をまとめる。C₆₀ 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/cm²) を照射した場合には、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_g(1) モード(振動周期 $T_{\text{vib}} = 125$ fs) が最も強く誘起されていた(図 1)。 $T_p = 70$ fs の場合には、全体で獲得した 30 eV のエネルギーのうち、h_g(1) に 14 eV、a_g(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 20 eV 程のエネルギーを獲得し、h_g(1) に 8 eV、a_g(1) に 5 eV のエネルギーが注入されており、a_g(1) モード($T_{\text{vib}} = 67$ fs) 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。

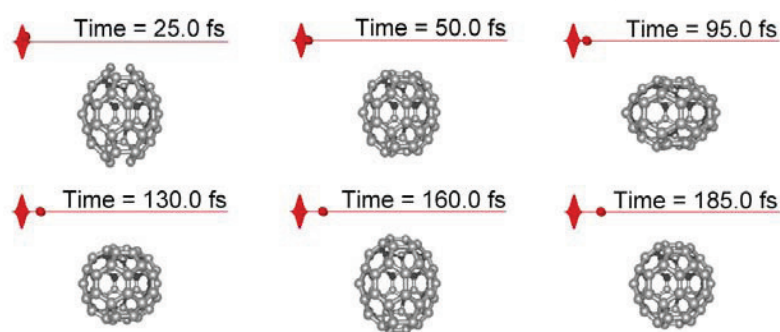


図 1 ガウス型の単パルス(波長 $\lambda = 1800$ nm, 光ピーク強度 $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14}$ W/cm², $T_p = 30$ fs) と相互作用する C₆₀ の第一原理動力学シミュレーション。h_g(1) モードの振動が強く励起される。偏光方向は紙面の上下方向、Time = 0 はパルスのピーク時刻である。

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 τ を変えて C_{60} に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、図 2 に示すように、2つ目のパルスを照射す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。 $\tau = 134 \text{ fs}$ の場合には、単パルスの場合と比べて $h_g(1)$ モードがより強く励起された。これは、 τ が $h_g(1)$ の振動周期 125 fs に近いためである。このとき C_{60} 全体では 60 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。

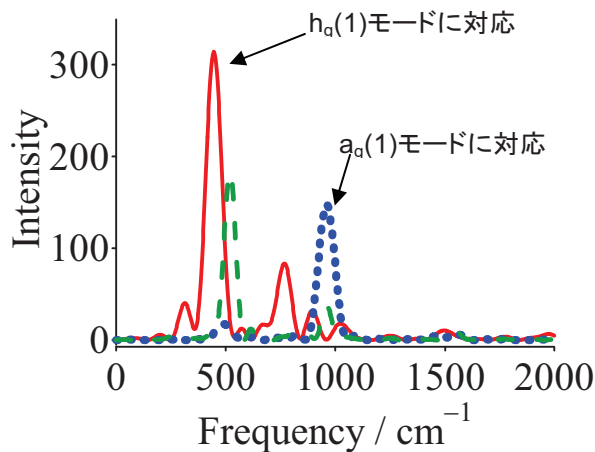


図 2 パルス ($\lambda = 1800 \text{ nm}$, $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, $T_p = 30 \text{ fs}$) 照射後の C_{60} のポテンシャルエネルギーの時間変化に含まれる振動数成分。パルス間隔 τ によって励起される振動モードが変わることが確認できた。実線(赤) : $\tau = 134 \text{ fs}$, 点線(青) : $\tau = 201 \text{ fs}$, 破線(緑) : 単パルス。

続いて、レーザーパルスで $a_g(1)$ や $h_g(1)$ の振動モードが励起されたと仮定し、解離までの時間および解離の特徴について、注入されたエネルギーとの関係を調べた。 $a_g(1)$ モードを励起した場合には、解離速度が統計理論に従う傾向を見せたのに対し、 $h_g(1)$ モードを励起した場合には、ケージ構造を保持しての解離や、振動の 1 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、解離速度の初期励起振動依存性が見出された。また、解離の過程において Stone-Wales 転位[6]による C_{60} のネットワーク構造の変化が確認された(図 3)。複数回の Stone-Wales 転位によって複雑にネットワーク構造が変化するほど、解離速度が遅くなる傾向が見られ、解離速度にネットワーク構造の変化が影響していることが明らかとなった。

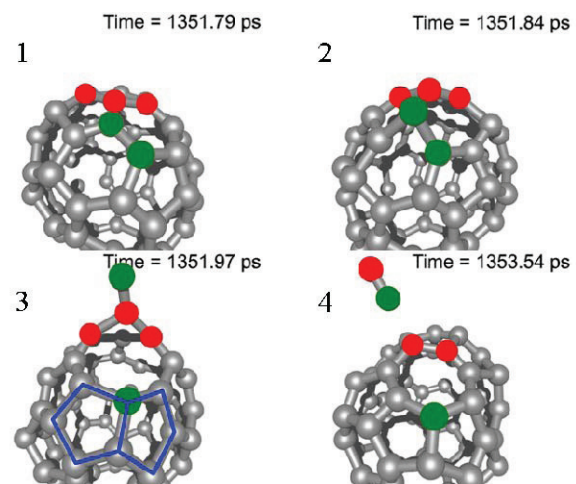


図 3 $a_g(1)$ モードの振動に 63 eV を注入したシミュレーションで得られた Stone-Wales 転位およびそれに伴う解離の様子。緑の炭素間結合が回転し、左下図の青色線で示したような 2 つの 5 員環が直接隣接した構造が生じる。

- [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). [6] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501-503 (1986).