

## C<sub>60</sub> の転位・解離のナノ秒シミュレーション — 分子内超高速振動エネルギー移動により誘起されるダイナミクス —

(東北大院理<sup>1</sup>, 東大院理<sup>2</sup>, 阪大院理<sup>3</sup>, 奈良女大理<sup>4</sup>)

○新津直幸<sup>1</sup>, 中井克典<sup>2</sup>, 池田隼人<sup>3</sup>, 菊池美裕<sup>1</sup>, 戸田幹人<sup>4</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

光強度が  $10^{13}$  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、多価の親カチオンや様々な解離種が現れる。このような C<sub>60</sub> 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可能であることが知られている。例えば、波長  $\lambda = 800$  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のに対し、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、より長波長である  $\lambda = 1800$  nm のレーザーパルスを用いた実験では、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、 $\lambda = 800$  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<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が[3]、一般に C<sub>60</sub> 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、反応が注入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。

我々は、光励起による C<sub>60</sub> の反応制御の機構解明を目的とし、これまでに  $\lambda = 1800$  nm の高強度近赤外レーザーパルスと相互作用する C<sub>60</sub> のダイナミクスを第一原理動力学計算により求め、パルス長やダブルパルスの間隔を変えることで a<sub>g</sub>(1) や h<sub>g</sub>(1) モードの振動を選択的に励起できることを明らかにした。本研究では、レーザーパルスによって C<sub>60</sub> に a<sub>g</sub>(1) または h<sub>g</sub>(1) モードの振動が励起されると仮定し、解離に至るまでの基底電子状態のポテンシャル面上のダイナミクスを密度汎関数緊密結合 (Density-Functional Tight-Binding: DFTB) 法を用いて求め、励起された振動モードや注入されたエネルギーと解離までの時間や解離の特徴との関係および解離に至るまでの振動エネルギーの流れを調べた。

a<sub>g</sub>(1) モードの振動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。これに対し h<sub>g</sub>(1) モードの場合には、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、解離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た。余剰エネルギーが 70 eV を超える領域では、h<sub>g</sub>(1) モードを励起した場合に a<sub>g</sub>(1) モードの場合よりも解離速度が速くなり、初期励起の振動モードに依存した非統計的な解離が起きている可能性が見出された。

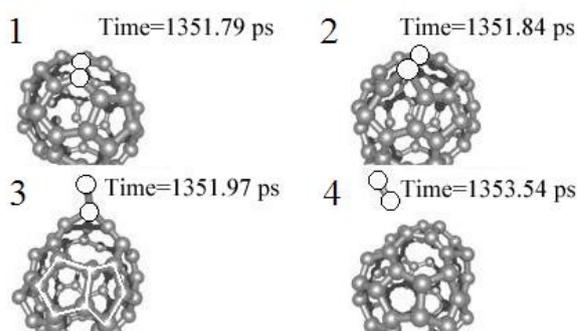


図 1 a<sub>g</sub>(1) モードの振動に 63 eV を注入したシミュレーションで得られた Stone-Wales 転位およびそれに伴う解離の様子。白抜きで示した炭素間の結合が回転し、左下図の白線で示したような、2 つの 5 員環が直接隣接した構造が生じる。

$a_g(1)$ 、 $h_g(1)$ いずれの振動を励起した場合にも、余剰エネルギーが 70 eV 以下の場合には、解離までに図 1 のような Stone-Wales 転位[5]が起きていた。この転位によって、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR)を破るネットワーク構造が生じ、その歪みから  $C_2$ が脱離することを確認した。 $h_g(1)$ モードの振動を励起した場合には、振動の 1 周期内に Stone-Wales 転位が起きており、 $a_g(1)$ と比較して速い解離はこれによるものであると考えられる。また、複数回の転位によって複雑にネットワーク構造が変化するほど、転位から解離までにかかる時間が短くなる傾向見られ、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。

鍵となる Stone-Wales 転位が起こる機構を明らかにするため、Fourier 変換および wavelet 変換による解析を行った。初期に励起された  $a_g(1)$ や  $h_g(1)$ モードの振動エネルギーは、数ピコ秒程度で再分配され、その後はピコ秒以下の時間スケールで多数の振動モード間を移動していた。これは、局在化した振動エネルギーが  $C_{60}$  のネットワーク内を高速で移動していることを示唆していると考えられる。

この様子を明らかにするために、Stone-Wales 転位を起こす炭素原子を中心とした 6 つの炭素からなるユニット(図 2)30 個について運動エネルギーの時間変化をモニターした。その結果、ピコ秒以下の時間スケールで運動エネルギーがユニット間を移動していることが明らかとなった。また、この大きなエネルギーの流れとは別に、5 eV 以上の運動エネルギーが 100 fs 程度の短い時間で急速に流入出している様子も見られた。Stone-Wales 転位が起こるユニット(転位ユニット)においても、転位が起こる時刻直前にこのような急速な運動エネルギーの増大が起きていた。増大した運動エネルギーはすぐさま減少し、それに対応してポテンシャルエネルギーの増大、転位の進行が起きており(図 3)、運動エネルギーの減少分が転位の活性化エネルギーを越えるために使われたことを示している。これらの結果から、転位の遷移状態方向への運動に対し、急速なエネルギーの流入があった場合にだけ Stone-Wales 転位が起きると考えられる。当日は、転位が起きた場合と起きなかった場合の運動の違いについても報告する。

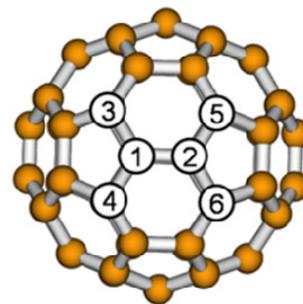


図 2 ユニットの構成する 6 つの炭素原子  
①-②の結合が回転して Stone-Wales 転位が起きる

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

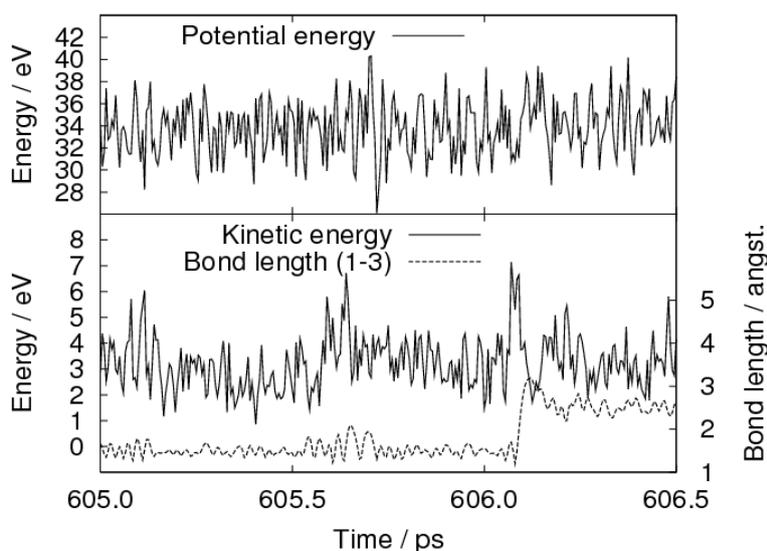


図 3 Stone-Wales 転位前後の  $C_{60}$  のポテンシャルエネルギー (上図)と転位ユニットの運動エネルギーおよび転位時に伸びる結合の結合長(下図)