

3P004

高強度レーザー誘起による C_{60} のナノ秒解離ダイナミクス - 超高速振動エネルギー移動と Stone-Wales 転位 -

(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, 菊池美裕¹, 戸田幹人⁴, 河野裕彦¹

高強度のレーザーパルスによって誘起される C_{60} 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が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_{60-2n}^+ や C_{2n}^+ 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、 $\lambda = 1800$ nm のレーザーパルスを用いた実験では、12 価までの超多価の親カチオンが生成されるが、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り、 C_{50}^+ 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。最適パルスは一定の間隔を持ったパルス列になっており、その間隔に対応する周期を持つ全対称伸縮振動の $a_g(1)$ モードの振動が最初に励起されていると考えられる[3]。しかし、一般に C_{60} 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るため、反応は入力されたエネルギーにのみ依存す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。

我々は、光による C_{60} の反応制御機構の解明を目的とし、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_{60} のダイナミクスを第一原理動力学計算により求め、単パルス照射におけるパルス長やダブルパルス照射におけるパルス間隔を変えることで、 $a_g(1)$ や $h_g(1)$ モードの振動を選択的に励起できることを明らかにしてきた。本研究では、レーザーパルスによって C_{60} に $a_g(1)$ または $h_g(1)$ モードの振動が励起されたと仮定し、解離に至るまでの基底電子状態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によって解離パターンがいかに変化するかを調べた。

$a_g(1)$ モードの振動を励起した場合には、解離速度はエネルギーの増大と共に単調に増加し、RRKM 理論などの統計理論によく合う傾向を見せた。これに対し $h_g(1)$ モードの場合には、ケージ構造を保持しての解離、ケージ構造を崩してから解離、振動の 1 周期内に起こる解離など、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、ケージ構造を崩してから解離が起きており、 $h_g(1)$ モードを励起した場合に $a_g(1)$ 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。

一方、余剰エネルギーが 70 eV 以下の場合には、 $a_g(1)$ 、 $h_g(1)$ いずれの振動を励起した場合にも、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

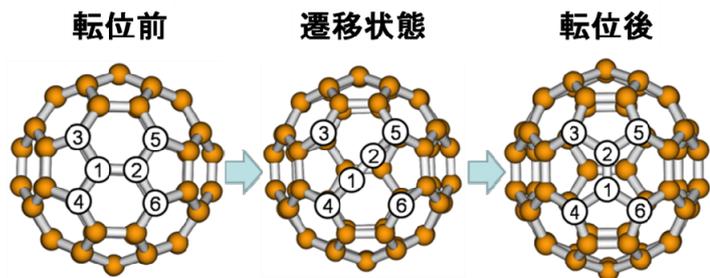


図 1 Stone-Wales 転位
- の結合が回転して Stone-Wales 転位が起きる

確認した(図2)。 $h_g(1)$ 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振動エネルギー移動の観点から明らかにするため、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、IVR によって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おり、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(図1の ~)からなるユニット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。図3は Stone-Wales 転位が起こるユニット(転位ユニット)における結果(下図)と対応する時刻の C_{60} のポテンシャルエネルギー(上図)を示したものである。これを見ると、運動エネルギーがユニット間で素早く移動していることがわかる。加えて、図3下図に印で示したように、約500 fsに1回の頻度で、それぞれ4 eVを超える運動エネルギーが100 fs程度という短い時間で急速に流入出している様子も見られた。このうち606.1 psのエネルギー増大では、直後に Stone-Wales 転位が起きている。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、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。

[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).

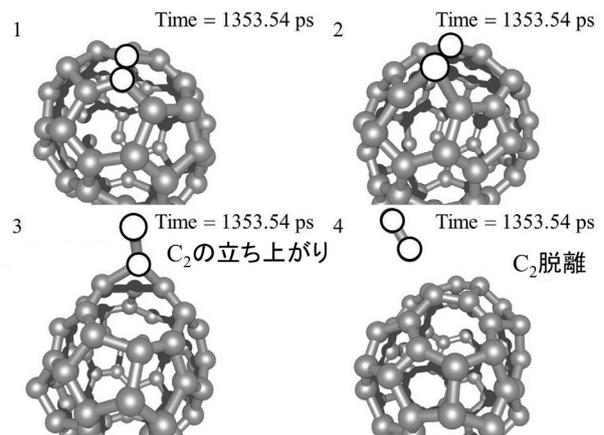


図2 シミュレーション($a_g(1)$ モード, 63 eV)で得られた Stone-Wales 転位に伴う解離の様子

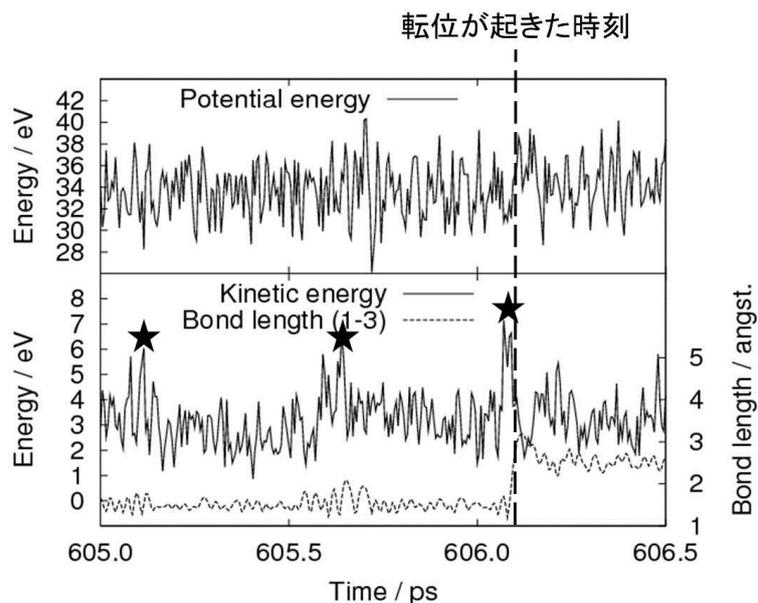


図3 Stone-Wales 転位前後の C_{60} のポテンシャルエネルギー(上図)と転位ユニットの運動エネルギーおよび転位時に伸びる結合の結合長(下図)