

氏名・(本籍)	にい つ なお ゆき 新 津 直 幸 (
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第2717号
学位授与年月日	平成24年6月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	高強度レーザー励起C <sub>60</sub> における転位・解離反応の動力学シミュレーション
論文審査委員	(主査) 教授 河野 裕彦 教授 美齊津 文典 教授 上田 潔 准教授 大槻 幸義

## 論 文 目 次

第1章：序論	3
1.1 強レーザー場中における分子ダイナミクス	3
1.2 C <sub>60</sub> フラレンの性質と反応	6
1.3 本研究の目的	12
第2章：高強度近赤外レーザーと相互作用するC <sub>60</sub> の振動ダイナミクス	13
2.1 計算手法および条件	13
2.2 逐次イオン化モデル	18
2.3 結果と考察—単パルス照射した場合—	21
2.3.1 逐次イオン化モデルと中性C <sub>60</sub> モデルの比較	21
2.3.2 パルス長を変化させた振動励起のシミュレーション	26
2.3.3 振動励起の条件	30
2.4 結果と考察—パルス列照射した場合—	32
2.4.1 パルス間の時間差を変化させた振動励起のシミュレーション	32
2.4.2 振動励起の条件	35
2.4.3 偏光方向の異なるパルス列照射した場合	35
2.5 結論	37
第3章：初期振動励起後の転位・解離ダイナミクス	39
3.1 導入	39
3.2 計算方法と計算条件	39
3.2.1 密度汎関数緊密結合法	39
3.2.2 初期励起振動	42
3.3 結果と考察	42
3.3.1 Stone-Wales 転位を経由する解離ダイナミクス	42

3.3.2 Stone-Wales 転位が起きるメカニズム	• • • 44
3.3.3 Stone-Wales 転位後の解離ダイナミクス	• • • 49
3.3.4 初期励起振動モードによる違い	• • • 50
3.3.5 統計的解離と非統計的解離	• • • 52
3.3.6 $h_g(1)$ モード励起と $a_g(1)$ モード励起の比較	• • • 54
3.4 結論	• • • 60
3.5 高次フラーレンおよびフラーレン誘導体への適用	• • • 61
第4章：総括	• • • 65
謝辞	• • • 68
参考文献	• • • 69

## 論文内容要旨

光強度が  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> を超えるような高強度のレーザーパルスを分子に照射すると、電子は分子内クーロン力に匹敵するような力を及ぼされ、トンネルイオン化や分子結合の切断・組替など、様々な興味深い反応が引き起こされることが知られている。これらの反応の経路や収率は、遺伝的アルゴリズムに基づいた波形整形技術を用いることによって変化することができる。

$C_{60}$  の解離とイオン化の競合過程においても、パルス長や波長を変えることによってその制御が可能であることが報告されている。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 フェムト秒 (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ことが知られている。一方、Corkum らの  $\lambda = 1800$  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かった。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の詳細が Hertel らによって報告されている。報告された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示唆されている。

レーザー励起  $C_{60}$  の解離に至るプロセスでは、 $C_{60}$  に注入された電子エネルギーが 100 fs 程度で振動エネルギーへと変換され、その振動エネルギーが振動エネルギー再分配過程 (Intramolecular Vibrational Energy Redistribution; IVR) によってピコ秒 (ps) 程度の時間スケールで複数の結合へ再分配される。その後、ナノ秒 (ns) からマイクロ秒という時間をかけて段階的な脱離を起こすと言われており、これを理解することは炭素数数百の大きな炭素クラスターから  $C_{60}$  フラーレンが生成するシナリオの理解にも重要である。

本研究では、光励起された  $C_{60}$  の振動励起から解離に至るプロセスの理解を目的とし、高強度近赤外レーザーパルスと相互作用する  $C_{60}$  の振動ダイナミクス (Impulsive Raman excitation) を時間依存断熱状態法に基づいた第一原理動力学計算により求め、分子振動の選択的励起の条件を調べた。また、レーザーパルスによって振動励起された  $C_{60}$  の解離に至るまで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。つまり、解離の確率が余剰の振動エネルギーだけで決まる統計的解離に加えて、非統計的な解離が存在しうることについても議論した。

まず、第2章では、高強度近赤外パルスと相互作用する  $C_{60}$  に誘起された振動ダイナミクスに対する第一原理動力学計算の結果をまとめた。 $C_{60}$  に光強度  $I_{\text{peak}} = 7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 、波長  $\lambda = 1800 \text{ nm}$  の単パルスを照射すると、主に偏長と扁平の構造変形を繰り返す  $h_g(1)$  モード(振動周期  $T_{\text{vib}} = 125 \text{ fs}$ )の振動が励起されていることが確認された。得られた振動ダイナミクスからフーリエ変換を用いて注入された振動エネルギーの解析を行ったところ、パルス長  $T_p = 70 \text{ fs}$  の場合には  $h_g(1)$  モードに  $14.8 \text{ eV}$ 、全対称伸縮振動の  $a_g(1)$  モード( $T_{\text{vib}} = 67 \text{ fs}$ )には  $3.5 \text{ eV}$  が注入されていた。これに対し  $T_p = 30 \text{ fs}$  の場合には、 $h_g(1)$  モードに  $12.6 \text{ eV}$ 、 $a_g(1)$  モードに  $5.4 \text{ eV}$  と、 $T_p = 70 \text{ fs}$  の場合と比較して相対的に  $a_g(1)$  モードが励起されていた。これらの結果から、 $T_p = T_{\text{vib}}/2$  の条件を満たすラマン活性モードがより強く励起されることが明らかとなった。

また、励起された振動モードから他のモードへの IVR には数ピコ秒を要することがわかった。つまり、一定の時間差で2つのパルス(ダブルパルスと呼ぶ)を照射することによって、振動モードのさらなる選択的励起が可能であることが明らかとなった。パルス間隔  $\tau = 134 \text{ fs}$ ( $\approx h_g(1)$  モードの振動周期)のダブルパルスを照射した場合には、 $h_g(1)$  モードの振動が単パルスの場合と比較してより強く励起され、 $C_{60}$  全体では  $60 \text{ eV}$  ものエネルギーを獲得していた。一方、 $\tau$  を  $a_g(1)$  モードの振動周期の3倍となる  $201 \text{ fs}$  とした場合には、主要な振動が  $h_g(1)$  から  $a_g(1)$  に変化(モードスイッチング)していた。一般に、パルス間隔をラマン活性モードの振動周期の整数倍に設定すれば、その振動モードに大きなエネルギーを注入できることがわかった。これらの結果から、波形整形近赤外パルスによる  $C_{60}$  の解離制御実験において、励起直後のピコ秒領域で、パルス列によって特定の振動モードが選択的に励起されていることが理論的に明らかになった。

第3章では、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、解離までのナノ秒ダイナミクスを DFTB 法により調べた。余剰エネルギーがおおよそ  $70 \text{ eV}$  以下の場合には、いずれの振動モードを励起した場合にも、解離までに  $C_{60}$  の5員環と5員環を結ぶ炭素原子間の二重結合が回転する Stone-Wales(SW)転位が起きていた。SW 転位は  $C_{60}$  の結合ネットワーク構造を変化させ、孤立五員環則(Isolated Pentagon Rule: IPR)を破る不安定構造を生み出す。この SW 転位が起こる機構を明らかにするため、結合ネットワーク上の振動エネルギー移動の観点から解析を行った。SW 転位により回転する炭素-炭素結合を中心とした6つの炭素からなるユニットの運動エネルギーの時間変化をモニターした結果、約  $500 \text{ fs}$  に1回の頻度で、それぞれ  $4\text{--}6 \text{ eV}$  程度の運動エネルギーが数十フェムト秒の短い時間で急速に流入出している様子が見いだされた。それらの流入出のうち特定の時刻(数百 ps から ns の領域)のエネルギー増大で、直後に SW 転位が起きる。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。このようなエネルギーの流入出はすべてのユニットで様々な時刻に起こっていたにも関わらず、実際に SW 転位が起きたのはごく一部であった。これは、このエネルギーの流入出がおおよそ数十 fs と非常に速く、エネルギーの流出前に SW 転位を起こすためには、急速なエネルギーの流入によって誘起される運動が転位の遷移状態方向にある必要があるためである。

SW 転位によって、 $C_{60}$  の結合ネットワーク構造は変化し、IPR 則を破る不安定な部分構造が生じる。最も典型的な脱離である  $C_2$  脱離はその局所構造の歪みから起きていることを確認した。1回の SW 転位で生じる非 IPR 構造は IPR 構造と比較して  $1.7 \text{ eV}$  程不安定となる。これは IPR を破る部分構造の歪みによるもので、 $C_2$  脱離の活性化エネルギーも同程度低下すると考えられる。この  $1.7 \text{ eV}$  という値は局所的なエネルギーの流入出量  $4\text{--}6 \text{ eV}$  に対しても無視できない大きな値であり、SW 転位によって解離が促進されていると考えられる。

励起振動モードが解離にどのような影響を及ぼすかを調べた結果、 $a_g(1)$  モード励起の場合は、解離速

度やフラグメントの運動量分布が反応の統計理論 (RRK 理論など) に従うことがわかった。これに対し、 $h_g(1)$ モード励起の場合は、解離速度やフラグメントの運動量分布が反応の統計理論に従わず、複数の SW 転位を経由したナノ秒スケールでの非統計的解離の存在が示された。余剰エネルギーが 70 eV から 90 eV の範囲では、 $h_g(1)$ モード励起の  $C_2$  脱離速度は統計理論より 2 桁程度速かった。 $C_2$  脱離直前の非 IPR 構造について、 $a_g(1)$ モード励起と  $h_g(1)$ モード励起の場合を比較したところ、同程度の余剰エネルギーの場合には  $h_g(1)$ モードの方がより複雑な非 IPR 構造となっていた。異なる非 IPR 構造を持つということは実効的な解離エネルギーが異なることを意味しており、 $a_g(1)$ モード励起と  $h_g(1)$ モード励起で異なった解離生成物が得られる可能性が見出された。以上、 $C_{60}$  のような大きな分子でも波形整形パルスによりナノ秒スケールの解離が制御可能であることを理論的に裏付けることができた。

## 論文審査の結果の要旨

様々な非線形現象を引き起こすことができる高強度の近赤外フェムト秒レーザーパルスは、結合選択的な化学反応の道具としても注目されている。現在ではその有用性は初期の予想を越えており、I.V. Hertelらは、波形整形近赤外パルスによって、 $C_{60}$ などの大きな分子の解離種の分岐比も一桁程度は変化させることができることを報告している。しかしながら、制御の機構についてはわからない場合が多く、どのような制御が最も有効かなど多くの問題に答える必要がある。このように強レーザー場中の多原子分子ダイナミクスの理論的研究が求められる状況にあって、本研究では、レーザー電場の時間変化に追従する時間依存断熱電子状態とそれらの間の時間依存電場誘起非断熱遷移の概念に基づいて、強レーザー場中の $C_{60}$ の振動ダイナミクスを第一原理的に求め、Stone-Wales 転位反応やナノ秒スケールの解離反応の機構を詳細に調べている。

序論に続き、第2章では、まず、近赤外パルスによって振動励起された分子の原子核の動きを、レーザー電場によるポテンシャルの歪みを取り込んだ時間依存断熱状態法に基づいて追跡する手法を説明している。電子状態計算の部分には、通常密度汎関数法を適用し、強い近赤外パルス列と相互作用する $C_{60}$ の振動ダイナミクスのシミュレーションを行った。近赤外パルス列を使うことにより、 $a_g(1)$ 全対称振動モードや偏長と扁平の形状を交互にとる $h_g(1)$ モードなどを選択的に励起できることを理論的に明らかにしている。特に、パルス長やダブルパルスの場合2つのパルスの間隔をどのように設定すれば、特定のラマン活性モードを励起することができるかを示している。この結果は、Hertelらの波形整形近パルスによる $C_{60}$ の解離制御実験において、励起直後の段階で、そのパルス列によって特定の振動モードが選択的に励起されていることを理論的に明らかにしたものである。

第3章では、Stone-Wales 転位から解離に至るまでのナノ秒オーダーの長時間分子ダイナミクスの詳細を詳しく述べている。ピコ秒の振動励起後から解離に至るまでのナノ秒オーダーの長時間分子ダイナミクスには密度汎関数レベルの計算を高速で行うことができる密度汎関数緊密結合法(DFTB法)を用いている。同じ余剰振動エネルギーであっても、励起モードに依存して、 $C_2$ 脱離などの解離につながるStone-Wales 転位の回数が異なり、異なった解離パターンを生み出すことを見いだしている。 $h_g(1)$ モード励起の場合、解離フラグメントの運動量分布は統計解離理論に従わず、ナノ秒領域の解離における非統計的解離の存在を明らかにした。

以上、本論文は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、新津直幸提出の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。