

TSUBAME 共同利用 平成 30 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 時間依存密度汎関数法による原子内包フラーレン $X@C_{60}$ の励起状態研究英文: Time-dependent density-functional study of excited states of $X@C_{60}$

利用課題責任者 吉村 太彦

First name Surname Motohiko Yoshimura

所属 岡山大学 異分野基礎科学研究所

Affiliation Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University

URL <http://www.riis.okayama-u.ac.jp/>

時間依存密度汎関数理論のシミュレーションを行った結果、異種原子内包フラーレン $X@C_{60}$ 系 ($X = \text{Xe}, \text{Cu}$, および Au) において、外殻の C_{60} に吸収・散乱されない共鳴エネルギーで内包原子 X の電子状態を励起させることが明らかとなった。これらの系では、 X の電気双極子遷移のピークが C_{60} 吸収ピークと異なるエネルギーを持つことから、 $X@C_{60}$ の吸収スペクトルに独立したピークが現れ、選択的な励起が可能であると考えられる。とくに、 $\text{Cu}@C_{60}$ は紫外レーザーの波長領域で励起が可能であることから、量子干渉性による低頻度反応確率の増幅が可能な疑似孤立原子集団としての応用が期待される。

We found that the electronic states of X in endohedral fullerenes $X@C_{60}$ ($X = \text{Xe}, \text{Cu}$, and Au) can be selectively excited by laser radiation with resonance frequencies that are not absorbed or scattered by the C_{60} cage. Time-dependent density-functional theory calculations predict the splitting of absorption peaks in these systems. The result suggests that $X@C_{60}$ would be promising candidate to realize microscopic assembly of pseudo-isolated atoms, where the possibility of rare events can be magnified by utilizing quantum coherency.

Keywords: endohedral fullerenes, time-dependent density functional theory, optical absorption spectra

背景と目的

籠状構造を持つフラーレン C_{60} に異種原子 X を内包させた $X@C_{60}$ では、適切な X の原子種を選択することで孤立原子的な電子状態を実現することができる。そのため、 $X@C_{60}$ を集積させ巨視的な数量の疑似孤立原子集団を形成することができれば、量子干渉性を用いることにより、これまで観測が不可能だったニュートリノ対放出などの低頻度反応現象の発生確率を増幅させることができると期待される。本研究課題では、疑似孤立原子集団としての応用に適した原子種 X を定量的な理論計算を用いて予測することを目的とする。

本研究では、外殻の C_{60} を含む 61 原子系の電子状態を計算し、基底状態のスピンの分極を考慮した光吸収スペクトルの定量的な計算が必要となる。このような計算は世界的にも例が少ない挑戦的な課題である。我々は時間依存密度汎関数法のソフトウェアである

SALMON[1]と Octopus[2]を用いて計算を行った。

概要

疑似孤立原子集団として $X@C_{60}$ に求められる性質のうち重要なのは、内包原子 X の電子状態の光学的な励起が可能であることである。すなわち、外殻の C_{60} に吸収・散乱されない波長領域で内包原子 X の電子状態を励起させられなければならない。そこで、本研究課題では、 $X = \text{Xe}, \text{N}, \text{Cu}, \text{Au}$ を候補として選び、 $X@C_{60}$ の光学吸収強度の予測を行った。その結果、 $X = \text{Xe}, \text{Cu}$, および Au の場合に選択的な励起が可能であることがわかった。

結果および考察

まず、 $X@C_{60}$ ($X = \text{Xe}, \text{N}, \text{Cu}$, および Au) について基底状態の電子状態計算を行い、原子構造の最適化を行った。その結果、いずれの場合も、 X はフラーレン

ン C_{60} の中心に安定に位置することがわかった. 次に, 基底状態で最適化した構造を用いて時間依存密度汎関数理論計算を行い, 双極子型のパルス電場を印加した後の電子状態の時間発展のシミュレーションを行い, 振動子強度スペクトルを計算した. これは, 電気双極子遷移による光学吸収スペクトル強度の理論予測に相当する.

まず, $Xe@C_{60}$ の結果を図 1 に示す. Xe の最も低い吸収ピークは 7.5 eV 付近に現れ, このエネルギー帯には C_{60} の吸収ピークが存在しないことがわかった. $Xe@C_{60}$ の吸収ピークを計算すると, Xe と C_{60} のそれぞれのピークが互いに分離したスペクトルが得られた. そのため, $Xe@C_{60}$ では, 7.5 eV 付近の共鳴エネルギーを用いることにより, Xe の電子状態を選択的に励起することができるかと期待される. また, このピークのエネルギーは独立原子の場合に比べて, 0.05 eV ほど高エネルギー側にシフトすることも予測された.

同様に $X = N, Cu$, および Au の場合の結果を, それぞれ, 図 2, 3, および 4 に示す. $X = N$ の場合, N の吸収ピークは C_{60} のピークと重なってしまい, 選択的な励起は困難であると予想される. 一方, Cu の 4.2 eV 付近のピークと, Au の 5.3 eV のピークは C_{60} のピークとエネルギー的に近いものの, $Cu@C_{60}$ と $Au@C_{60}$ の吸収ピークは 0.2–0.3 eV 程度の分裂を示しており, 選択的な励起が可能であることを示唆している.

また, $Cu@C_{60}$ の 4.2 eV 付近のピークは, 300 nm 程度の紫外レーザーで励起が可能であり, $Cu@C_{60}$ が擬似孤立原子集団としての応用に利用可能であると考えられる.

まとめ、今後の課題

$X@C_{60}$ の光学吸収スペクトルのシミュレーションを行い, 内包原子の電子状態の選択的な励起の可能性を調査した. 異種原子の候補として $X = Xe, N, Cu$, および Au を選び, X の孤立原子, C_{60} , および $X@C_{60}$ の光学吸収強度を計算したところ, $X = Xe, Au, Cu$ では選択的な励起が可能であり, とくに Cu の場合は紫外レーザーの波長領域で励起が可能であることが分かった.

今後の課題として, 吸収スペクトルのピークが X の励起によるものか, C_{60} の励起によるものかの区別するために, C_{60} の結合長を変えた場合のスペクトルの変化を調べる.

- [1] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B, **54**, 4484 (1996); G. F. Bertsch et al., Phys. Rev. B, **62**, 7998 (2000); K. Yabana et al., Phys. Rev. B **85**, 045134 (2012).
- [2] X. Andrade et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 31371 (2015); A. Castro et al., Phys. Stat. Sol. B **243**, 2465 (2006); M.A.L. Marques et al., Comput. Phys. Commun. **151**, 60 (2003).

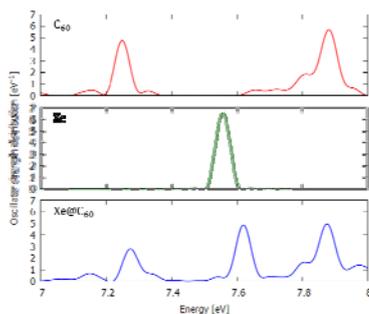


図 1. C_{60} , Xe , および $Xe@C_{60}$ の振動子強度.

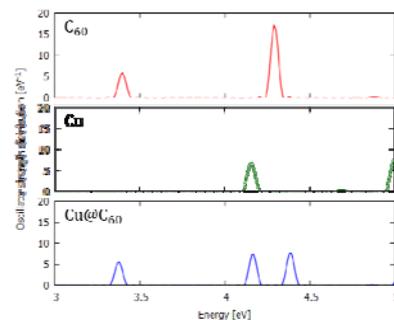


図 3. C_{60} , Cu , および $Cu@C_{60}$ の振動子強度.

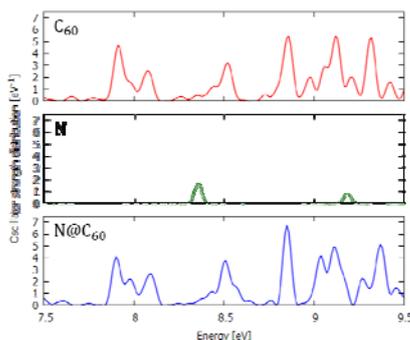


図 2. C_{60} , N , および $N@C_{60}$ の振動子強度.

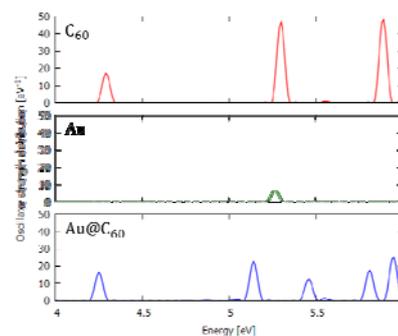


図 4. C_{60} , Au , および $Au@C_{60}$ の振動子強度.