

光励起による C_{60} フラーレンの解離ダイナミクスのシミュレーション
(東北大院理¹, 東北大多元研²) 中村 堯祉¹, 新津直幸¹, 菅野学¹, 河野裕彦¹, 上田潔²

Simulation of the fragmentation dynamics of photoexcited
 C_{60} fullerene

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, Institute of Multidisciplinary Research for
Advanced Materials, Tohoku University²) Takashi Nakamura¹,
Naoyuki Niitsu¹, Manabu Kanno¹, Hirohiko Kono¹, Kiyoshi Ueda²

【序】 近年、高強度レーザーパルスを用いて分子の反応を制御する実験が行われている。フラーレン C_{60} では光子エネルギーやパルス長を変化させることにより、イオン化と解離などの過程を制御できることが実験的に知られている。例えば、波長800 nm程度の近赤外レーザーを用いた場合、パルス長が5 psでは様々な解離生成物が得られるが、パルス長が25 fsと短い場合は多価カチオンが生成し、解離は抑制される [1]。一方、X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた場合は内殻軌道から電子がイオン化され、その後の電子再配置によってオーグジュイオン化が起こり、多価イオン化すると考えられている。さらにイオン化後の親カチオンは余剰振動エネルギーを持つため、近赤外レーザーでは観測できなかった12価を超える超多価カチオンの解離が観測できるようになると考えられている。近赤外レーザーによる励起の場合とは異なり、XFELでは親カチオンの余剰エネルギーを見積もることができる。本研究では、XFELにより高い余剰エネルギーを持った C_{60} の多価カチオンからフラグメントが解離する動力学過程を理論計算により調べた。

【手法】 C_{60}^{8+} , C_{60}^{10+} , C_{60}^{12+} を構造最適化し、様々な余剰振動エネルギーに対して計算を行い、解離ダイナミクスの価数・エネルギー依存性を調べた。また、XFELによるイオン化を想定して C_{60}^{8+} に40, 80 eV、 C_{60}^{10+} に50, 100 eV、 C_{60}^{12+} には60, 120 eVの初期エネルギーを与え同様に計算を行った。これらのダイナミクス計算には密度汎関数緊密結合(Density-Functional Tight-Binding; DFTB)法を用いた。

【結果・考察】 いずれの価数においても初期エネルギーに依存した数種類の解離パターンが確認された。低いエネルギー(40~60 eV)を与えた場合、振動励起に伴うStone-Wales(SW)転位(Fig. 1) [2]及びその後の C_2 の脱離が観察された。 C_2 の脱離には数百ps~数nsの時間を要した。 C_{60}^{n+} ($n=8, 10, 12$)の安定構造とSW転位後の構造のエネルギー差は数eV程度であり、余剰エネルギーは十分に大きい。 C_2 の脱離までにSW転位は複数回起こっており、頻度が高いほど脱離が早かった。通常、フラーレンの五員環は孤立五員環則により隣り合わないが、SW転位が起こることによりこの束縛が破れ構造

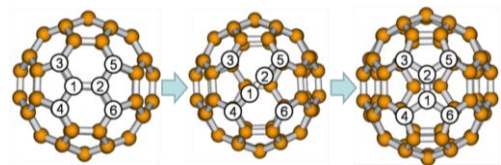


Fig. 1 低エネルギー時(40~60 eV)に見られたStone-Wales転位. ①-②の結合が90°回転し、構造が変化する.

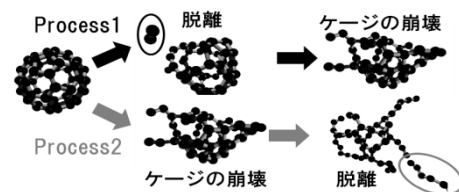


Fig. 2 高エネルギー時(80~120 eV)に見られた C_{60}^{n+} ($n=8, 10, 12$)の2パターンの解離過程

に歪みが生じ不安定化する。脱離時間とSW転位の頻度に相関が見られるのはこのためと考えられる。

高いエネルギー(80~120 eV)を与えた場合、フラグメントの脱離に加え低エネルギー時には見られなかった球形ケージの崩壊が確認された。Fig. 2のように脱離→崩壊と、崩壊→脱離の2種類の解離プロセスが観察され、ケージの崩壊は中性C₆₀に70 eV以上のエネルギーを与えた場合においても確認されている [3]。ケージの崩壊は数ps~数十ps程度で起こった。崩壊時間はエネルギーの上昇に伴い短くなっていったが、価数への依存性は見られなかった。今後クーロン反発の効果により正確に見積もれる計算方法を用いることで、崩壊の価数に対する依存性を評価する。

高エネルギーを与えた場合、いずれの価数・エネルギーにおいても主な解離生成物はC₂であった。フラグメントの脱離時間はエネルギーの上昇に伴い短くなる傾向にあった。また脱離時間の分散もエネルギーの上昇に伴い小さくなっていくことが確認された。より高いエネルギーを与えた場合、解離がFig. 2のProcess2に偏るため、このような結果が得られたものと思われる。またFig. 3にC₆₀ⁿ⁺(n=8, 10, 12)から最初に脱離したフラグメントの分布を示した。エネルギーと価数が大きくなるにつれて、フラグメントサイズの分布に広がりが生じていることが分かる。これは球形ケージの崩壊後に脱離が起こった場合、大きなフラグメントが脱離しやすいことが原因であると思われる。C₆₀、C₇₀等のフラーレンに大きなエネルギーを与えた場合、エネルギーの上昇に伴いC₂~C₅程度の小さなフラグメントの生成量が増大することが確認されている [4]。多段階の解離も確認されており、本研究においても解離後の親カチオンやフラグメントのダイナミクスを追跡する。

当日の発表ではエネルギーや価数を変えた結果についても報告し、それらへの依存性について詳細に議論する。また、フラグメントの持つエネルギー等についても報告する。

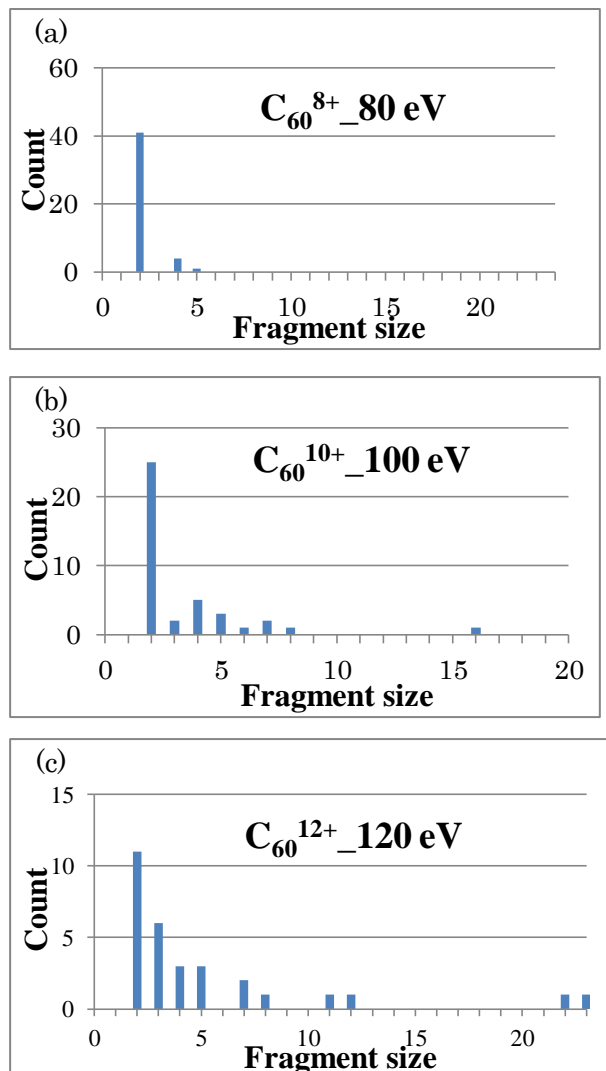


Fig. 3 C₆₀ⁿ⁺ (n = 8, 10, 12)に 80, 100, 120 eV を与えた際のフラグメント分布. (a) C₆₀⁸⁺に 80 eV, (b) C₆₀¹⁰⁺に 100 eV, (c) C₆₀¹²⁺に 120 eV を与えた。

- [1] I. V. Hertel et al., *Adv. At.Mol. Opt. Phys.* **50**, 219 (2005).
 [2] A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
 [3] N. Niitsu et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012)
 [4] T. A. Beu et al., *Phys. Rev. B* **83**, 024103 (2011).