

## ポリヒドロキシフラーレンの近赤外光による振動励起と

## 反応ダイナミクスに関する理論的研究

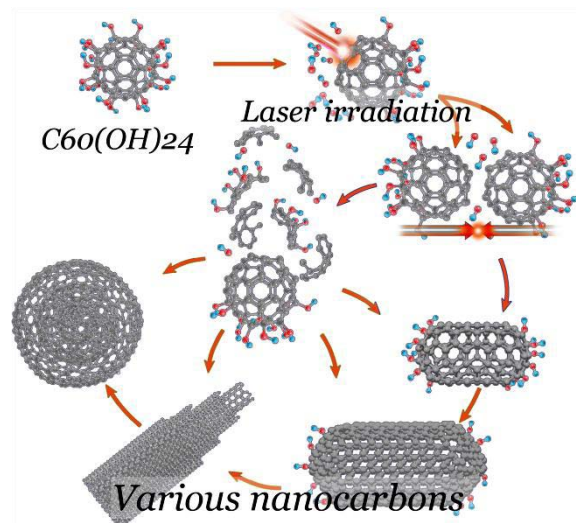
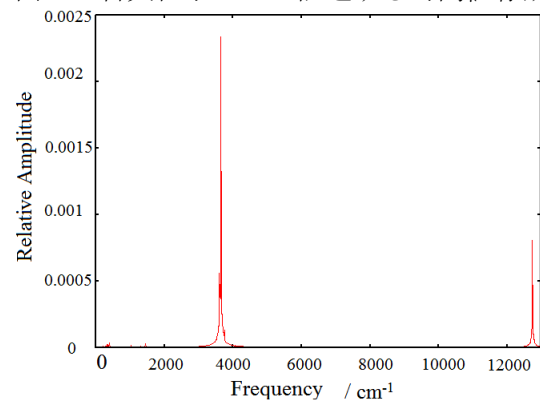
(東北大院理<sup>1</sup> 名古屋大院理<sup>2</sup>) 池田旭伸<sup>1</sup>, 新津直幸<sup>1</sup>, 菅野学<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>2</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

## Theoretical study on vibrational excitation and reaction dynamics of polyhydroxy fullerene induced by near-infrared light

(Tohoku Univ.<sup>1</sup> Nagoya Univ.<sup>2</sup>) Akinobu Ikeda<sup>1</sup>, Naoyuki Niitsui<sup>1</sup>, Manabu Kanno<sup>1</sup>, Stephan Irle<sup>2</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>

【序】水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{24}$ に定常レーザー(785 nm)を照射すると、低強度( $<10^3$  W/cm<sup>2</sup>)でも高熱を持ち衝突や連続的な崩壊を経て、カーボンナノチューブや多層のフラーレンになることが知られている(Fig. 1)[1]。カーボンナノチューブは優れた強度や弾性を持ち、構造により伝導性が変化するため、高強度材料や半導体などへの応用が期待されており、この反応はナノチューブの新しい合成法として興味深い。フラーレン $C_{60}$ や他の官能基を持つ誘導体では同様の反応は見られず、詳しい反応機構は解明されていない。この反応の初期段階を調べるため、定常レーザー中によって加熱された水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{24}$ の挙動を理論計算により評価した。

【手法】定常レーザー中の $C_{60}(OH)_{24}$ の挙動を調べるためにDFTB(Density Functional based Tight Binding)法によりダイナミクス計算を行った。DFTB法とは、ヒュッケル法のような緊密結合法に密度汎関数理論を近似的に取り入れた高速で精度の良い電子状態計算を行う手法である。用いたレーザーは785 nmの波長を持つ矩形波である。原子核の運動は、各時刻のレーザー電場を静電場として求められた時間依存断熱ポテンシャル面上の古典粒子として記述する時間依存断熱状態法[2]により評価した。低強度レーザーによる長時間ダイナミクスの計算は困難であるため、本研究では光強度を $10^9$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>として $C_{60}(OH)_{24}$ に積算される電場の効果を評価した。さらに、光エネルギーにより振動励起した様子を調べるために、 $C_{60}(OH)_{24}$ とより簡単なモデル系である $C_{60}(OH)_4$ に高い余剰エネルギーが注入されたと仮定して、その後のダイナミクスを計算した。両方の計算で見られた脱水反応を調べるため、B3LYP/6-31G\*\*レベルの密度汎関数法(DFT)により $C_{60}(OH)_2$ の遷移状態計算を行った。

Fig. 1 水酸化フラーレン  $C_{60}(OH)_{24}$  からナノチューブへの反応過程Fig. 2  $C_{60}(OH)_{24}$  の OH 伸縮振動の周波数スペクトル ( $I = 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>)

【結果】定常レーザー中の  $C_{60}(OH)_{24}$  において水酸基の振動励起がみられた。伸縮振動の強度を見積もるために、水酸基の結合長の時間変化 (0-2 ps) をフーリエ変換し、スペクトルを計算した (Fig. 2)。すると、伸縮振動に相当する  $\sim 3800\text{ cm}^{-1}$  のピーク (Peak 1) とレーザーの周波数に相当する  $12740\text{ cm}^{-1}$  のピーク (Peak 2) が得られた。さらに、ピークの光強度依存性を見てみると (Table 1)、Peak 2 の高さが電場の強さ  $E$  に比例していることから水酸基が非共鳴電場の力により強制振動していることが分かる。Peak 1 についても電場に依存して大きく変化することが読み取れる。

さらに  $C_{60}(OH)_{24}$  の運動エネルギーから求めた温度の時間変化を出力したところ、 $\sim 10\text{ps}$  の周期で大きな振幅が観測された (Fig. 3)。この振幅は分子全体の回転に対応している。 $C_{60}$  ではこのような反応は見られないため、分子全体の双極子モーメント

が関係しているのではないかと予想される。当日の発表ではより詳しい解析の結果を発表する。

高熱状態の  $C_{60}(OH)_{24}$  ( $\sim 2000\text{ K}$ ) において隣り合った水酸基から脱水反応が起こることが確認された。この反応を詳しく調べるため、隣り合った水酸基を二箇所もつ  $C_{60}(OH)_4$  のダイナミクスを計算したところ、同じ反応機構と考えられる脱水がみられた。まず片方の水酸基と炭素の結合長 ( $R_{C-O}$ ) が伸び ( $\sim 2.0\text{ \AA}$ )、もう片方の水酸基の水素が隣の酸素へ移動し水分子を形成する (Fig. 4)。

水分子の脱離後、水素を失った酸素は一時的に直立し ( $\sim 100\text{ fs}$ )、隣の単結合や二重結合に倒れこむことにより安定化する。倒れる方向により生成物がそれぞれエーテルとエポキシドとなり生成比は 5 : 3 程度であった。DFT 計算からポテンシャル曲面を求めると、 $R_{C-O}$  の伸長によりもう片方の水酸基の水素が移動しやすくなることが分かり、この機構は妥当といえる。 $C_{60}(OH)_4$  のアレニウスプロットと DFT の遷移状態計算から脱水反応の活性化エネルギーは生成物によらず  $2\text{ eV}$  程度と見積もられた。 $C_{60}$  の解離の初期段階として起こる  $C_2$  脱離の活性化エネルギーは約  $10\text{ eV}$  であることが知られており [3]、得られた値はこれに比べて十分に小さい。このことから、実験においても反応の初期段階として脱水が起きることが予想される。

[1] V. Krishna, N. Stevens, B. Koopman, and B. Moudgil, *Nature Nanotechnology* **5**, 330 (2010).

[2] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8020 (2003).

[3] S. Matt, O. Echt, P. Scheier, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 194 (2001).

Table 1 Fig. 2に見られる周波数スペクトル現れる 2本のピークの光強度依存性

| $I(\text{W/cm}^2)$ | $E(\text{V/m})$    | Peak 1                | Peak 2                 |
|--------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| $10^{13}$          | $8.68 \times 10^9$ | $2.34 \times 10^{-3}$ | $0.811 \times 10^{-3}$ |
| $10^{11}$          | $8.68 \times 10^8$ | $2.17 \times 10^{-4}$ | $0.816 \times 10^{-4}$ |
| $10^9$             | $8.68 \times 10^7$ | $2.90 \times 10^{-5}$ | $0.815 \times 10^{-5}$ |

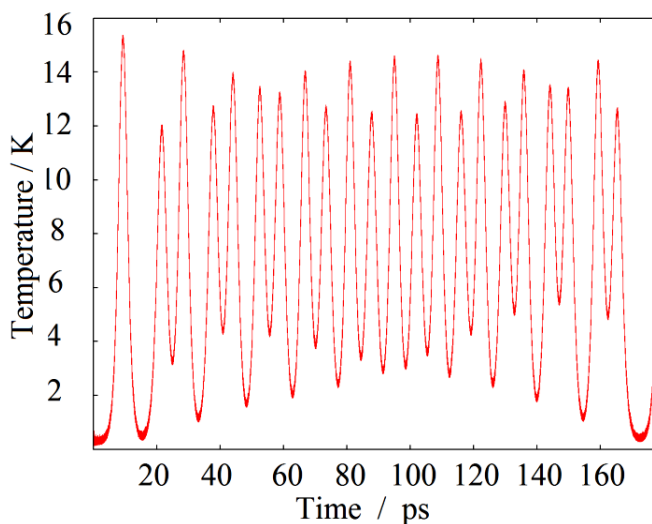


Fig. 3 定常レーザー中の  $C_{60}(OH)_{24}$  の温度変化 ( $I = 10^{13}\text{ W/cm}^2$ )

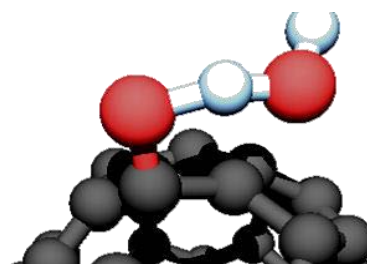


Fig. 4  $C_{60}(OH)_4$  の脱水反応の様子