

ポリヒドロキシフラーレンの近赤外レーザーによる  
振動励起と反応に関する理論的研究

(東北大院理<sup>1</sup>, 東北大理<sup>2</sup>, 和歌山大院システム工<sup>3</sup>, 和歌山大システム工<sup>4</sup>, 量子化学探索研究所<sup>1,5</sup>)

池田旭伸<sup>1</sup>, 北條和彩<sup>2</sup>, 菅野学<sup>1</sup>, 時子山宏明<sup>3</sup>, 山門英雄<sup>4</sup>, 大野公一<sup>1,5</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

Theoretical study on the vibrational excitation and reaction processes of  
polyhydroxy fullerenes induced by near-infrared lasers

(Tohoku Univ<sup>1</sup>, Wakayama Univ<sup>2</sup>, Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>3</sup>)

Akinobu Ikeda<sup>1</sup>, Kazusa Hojo<sup>1</sup>, Manabu Kanno<sup>1</sup>, Hiroaki Tokoyama<sup>2</sup>, Hideo Yamakado<sup>2</sup>,

Koichi Ohno<sup>3</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、定常レーザーによって加熱された水酸化フラーレンの挙動を理論計算により評価した。

【手法】 $C_{60}(OH)_{24}$ の簡単なモデルとして $C_{60}(OH)_2$ を用いて密度汎関数緊密結合(Density Functional based Tight Binding; DFTB)法により動力学計算を行った。温度1700~3000 Kの範囲で $C_{60}(OH)_2$ の動的挙動を調べた。そこで見られた反応を解析するために密度汎関数(Density Functional Theory; DFT)法により遷移状態計算を行った。

【結果】一方の水酸基から隣の水酸基へ水素原子が移動し、水分子が移動する様子が複数のトラジェクトリで見られた。その結果、

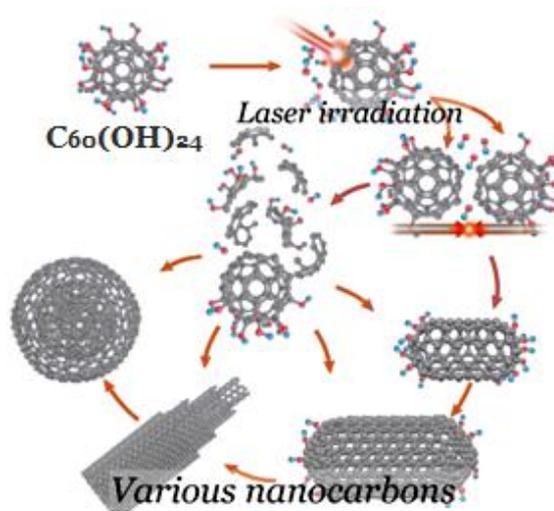


Fig. 1 水酸化フラーレン  $C_{60}(OH)_{24}$  からナノチューブへの反応過程

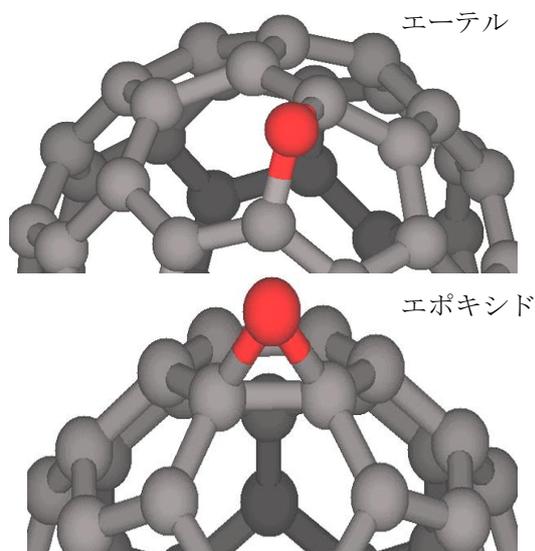


Fig. 2 脱水反応の生成物: エーテルとエポキシド

生成物として酸素が6員環と6員環を結ぶ単結合上に倒れこむエーテルと、酸素が5員環を結ぶ二重結合上に倒れこむエポキシドが得られた(Fig. 2)。それらの生成比は1700~3000 Kのトラジェクトリ全体でおおよそ5 : 3であった。Fig. 3は脱水に要する時間を $t$ としたときのアレニウスプロットである。傾きから、エーテルが生成する反応の活性化エネルギーは2.0 eV、エポキシドの場合は1.4 eVであることが読みとれた。また、B3LYP/6-31G\*\*レベルの遷移状態計算を行ったところ、前者の活性化エネルギーは2.32 eV、後者は2.21 eVであり、競合して起こる反応であると予想される。

脱水後のC<sub>60</sub>Oの挙動をDFTB法で計算すると、エポキシドからエーテルへの転位やその逆の転位が見られた。B3LYP/6-31G\*\*レベルの遷移状態計算の結果、活性化エネルギーはそれぞれ2.28 eVと2.19 eVであると見積もられた。温度2800 Kにおいてこれらの転位は1~15 psの間隔で見られ、脱水反応と同程度の時間スケールで起こる反応である。

さらに2800 K以上のトラジェクトリにおいて、C<sub>60</sub>OからCOが脱離する反応が見られた。B3LYP/6-31G\*\*レベルの構造最適化により、CO脱離の中間体として2つの構造が得られた (Fig. 4)。これらの構造のエネルギーをFig.5に示した。中間体BからCOが脱離する反応の遷移状態であるTS 2のエネルギーは5.44 eVと高いが、C<sub>60</sub>からC<sub>2</sub> が脱離する反応の活性化エネルギーは10 eV程度であり [2]、水酸化フラレンはC<sub>60</sub>より容易に崩壊すると考えられる。DFTB計算のトラジェクトリを解析すると、中間体Aから中間体Bを経由せずにCOが脱離する経路や、反応物から中間体Bに直接転位する経路が確認された。これらの反応経路の詳細は当日発表する。

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

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

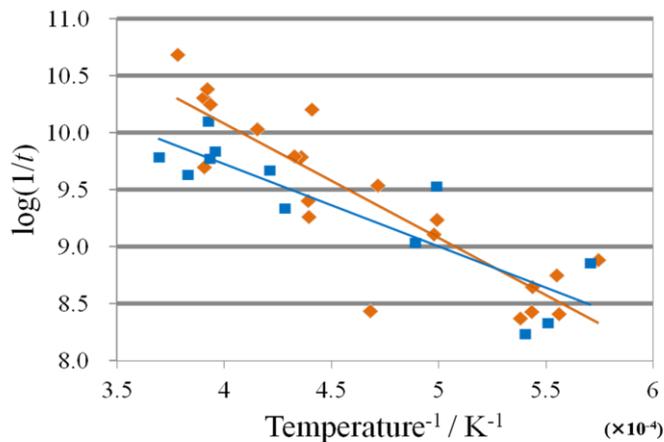


Fig. 3 脱水反応のアレニウスプロット  
 ◆:生成物がエーテル ■:生成物がエポキシド

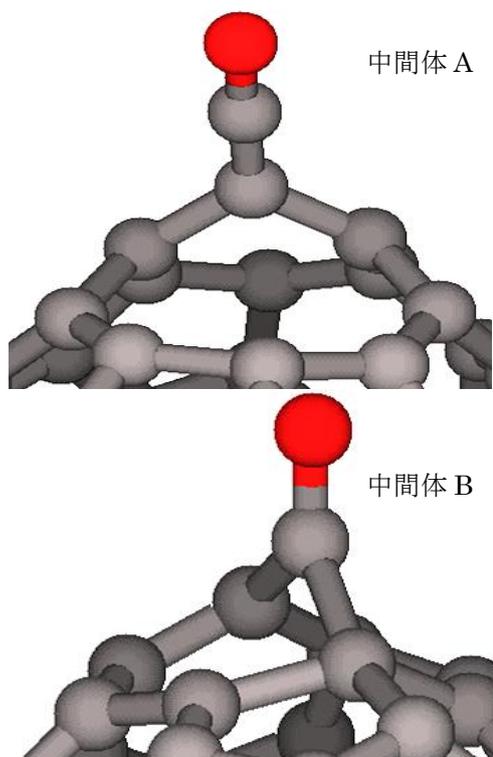


Fig. 4 CO 脱離の 2 種類 の 中間体

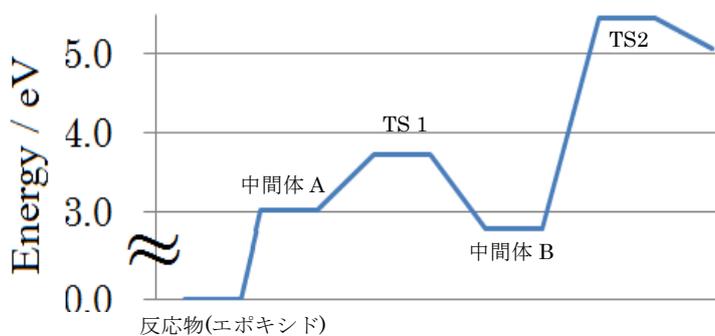


Fig. 5 CO 脱離のエネルギーダイアグラム