

ポリヒドロキシフラーレンからカーボンナノフレークへの超高速転換 —密度汎関数法および密度汎関数強束縛法による理論計算—

(東北大院理¹, DLSU-Manila², 和歌山大院システム工³, IQCE 特別研究員⁴,
和歌山大院システム工⁵, 量子化学探索研究所⁶, 名大院理⁷)
池田 旭伸¹, 菅野 学¹, Chung Wilfredo Credo^{1,2}, 時子山 宏明^{3,4},
山門 英雄⁵, 大野 公一⁶, Irle Stephan⁷, 河野 裕彦¹

Ultrafast conversion from polyhydroxy fullerenes to carbon nanoflakes: DFT and DFTB study

(Tohoku Univ.¹, DLSU-Manila², Wakayama Univ.³,
IQCE Research Fellow⁴, Institute for Quantum Chemical Exploration⁵, Nagoya Univ.⁶)
Akinobu Ikeda¹, Manabu Kanno¹, Wilfredo Credo Chung^{1,2}, Hiroaki Tokoyama^{3,4},
Hideo Yamakado³, Koichi Ohno⁵, Stephan Irle⁶, Hirohiko Kono¹

【序】 ポリヒドロキシフラーレン (PHF) $C_{60}(OH)_{24}$ に波長 785 nm の定常レーザーを照射すると、低強度 ($< 10^{13} \text{ W/cm}^2$) でも高温 ($> 2600 \text{ K}$) に達し、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フラーレンへと成長することが知られている (図 1) [1]。この反応は高強度材料や半導体などへの応用が期待されるカーボンナノチューブの新しい合成法としても興味深い。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、ヒドロキシ基 OH が C_{60} の反応性を高めている可能性が示唆されるが、詳しい反応機構は解明されていない。本研究では、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 PHF の挙動を理論計算により評価した。

【手法】 PHF が起こす反応の基本的な機構を理解するために、まず簡単なモデルとして $C_{60}(OH)_2$ や $C_{60}(OH)_4$ を採用した。温度 1700 – 3000 K の範囲で密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた古典トラジェクトリ計算を実行した。確認された反応の遷移状態を DFTB 法と密度汎関数 (DFT) 法により求めた。また、 $C_{60}(OH)_{24}$ の計算においても同様の反応が見られるかを検証した。

【結果】 $C_{60}(OH)_2$ や $C_{60}(OH)_4$ において、一方の OH から隣の OH へ水素原子 H が移動し、水分子 H_2O が脱離する様子が複数のトラジェクトリで確認された (図 2)。その結果、生成物として酸素原子 O が 6 員環と 6 員環を結ぶ単結合上に倒れ込むエーテル (次頁図 3 上) と、5 員環を結ぶ二重結合上に倒れ込むエポキシド (次頁図 3 下) が得られた。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 : 2 であった。反応時間からアレニウスプロットを

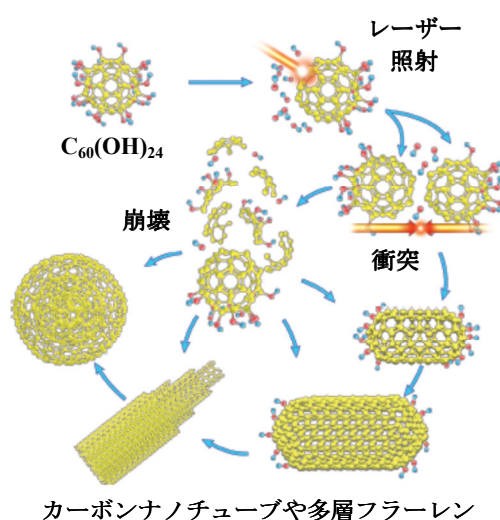


図 1 ポリヒドロキシフラーレン $C_{60}(OH)_{24}$ から様々なナノカーボン類への成長過程の概念図[1]。

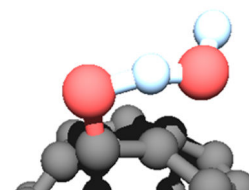


図 2 $C_{60}(OH)_4$ の脱水反応 (白球: 水素 H、黒球: 炭素 C、赤球: 酸素 O)。

作成すると、エーテル生成とエポキシド生成の活性化エネルギーはそれぞれ 2.3 eV と 1.8 eV であった。また、化学反応経路自動探索プログラム GRRM [3] を用いて DFTB 法と B3LYP/6-31G** レベルの遷移状態計算を行ったところ、いずれの計算においても反応障壁の値は上記の活性化エネルギーとほぼ一致した。

更に脱水反応の生成物から一酸化炭素分子 CO が脱離する反応が見られ、3000 K 以上の温度では 10 ps 程度の時間スケールで起こった。B3LYP/6-31G** レベルの遷移状態計算から CO 脱離の反応障壁は 6 eV 程度と見積もられた。

$C_{60}(OH)_{24}$ の古典トラジェクトリ計算 (約 2500 K) においても、 $C_{60}(OH)_2$ や $C_{60}(OH)_4$ と同様の脱水反応が起こった。その後、炭素骨格のケージ構造がつぶれ、CC 結合が切れ始めた。初期時刻から約 6 ps 後にはアルデヒド基 CHO が過渡的に生成し (図 4 上)、そこから近傍の酸素原子 (図 4 上で O と示したもの) への水素移動を經由して CO が脱離した。これによって部分的な欠落が生じた炭素骨格は不安定化してやがて解離し、多環芳香族の小さなグラフェン様シートが形成される様子が確認された (図 4 下)。過渡的なアルデヒド生成を伴う CO 脱離は $C_{60}(OH)_2$ や $C_{60}(OH)_4$ では起こり得ない機構である。 $C_{60}(OH)_2$ や $C_{60}(OH)_4$ の CO 脱離と比べて短時間で進行することから、この機構の活性化エネルギーは 6 eV より低いと考えられる。 C_{60} が起こす反応で最も障壁の低い Stone-Wales 骨格転位の活性化エネルギーは 7.4 eV であり、脱水から CO 脱離へと続く一連の反応が PHF の解離を促進していると言える。結論として、ヒドロキシ基 OH の存在によって PHF は高い反応性を有し、ピコ秒の時間スケールで解離してナノフレーク状になることをきっかけとして、ナノフレーク同士の衝突・結合を経て様々な大型ナノカーボンへと成長するシナリオが期待される。

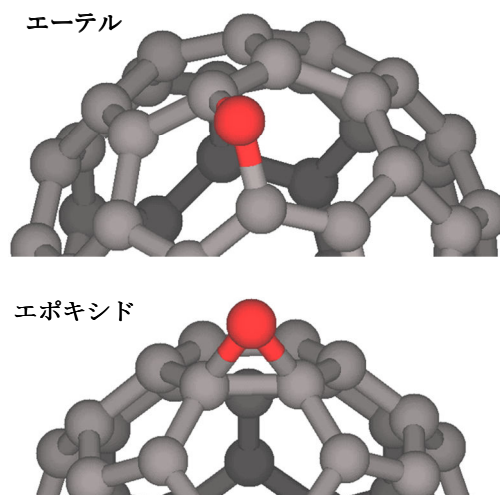


図 3 $C_{60}(OH)_4$ の脱水反応の生成物エーテル (上) とエポキシド (下)。

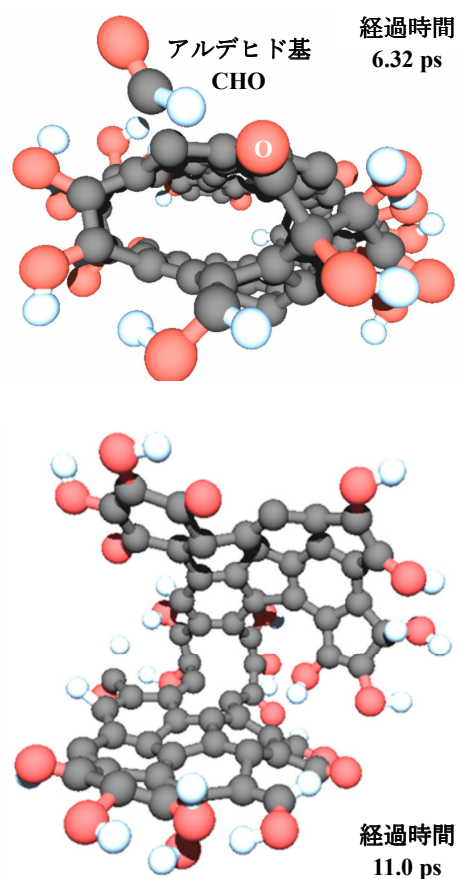


図 4 約 2500 K に加熱された $C_{60}(OH)_{24}$ の反応ダイナミクス。

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

[2] M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998).

[3] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004); *J. Phys. Chem. A*, **110**, 8933 (2006).