

ポリヒドロキシフラーレンからグラフェンフレークへの 近赤外光誘起転換反応

(東北大院理) 菅野 学

manabu.kanno.d2@tohoku.ac.jp

C_{60} は頑強なケージ型構造を有する一方、その外側表面においては多様な官能基が付加した誘導体が存在する。化学修飾が C_{60} の特異的な構造安定性に与える影響は、ナノカーボン化学の興味深い問題である。Krishna らは数種類の C_{60} 誘導体の粉末に室温で低強度 (10^2 Wcm^{-2}) の近赤外 (785 nm) 定常発振レーザーを数 10 秒間照射する実験を行った[1]。その結果、ポリヒドロキシフラーレン (PHF) でのみ、カーボンナノチューブ (CNT) などの生成が確認され、系の温度は 2600 K を超えた。彼らはこの反応が電子基底状態で進行すると説明した。本研究では、低強度ながらも長時間のレーザー照射によって、PHF から CNT への成長反応の過程で電子励起が起こる可能性を検証した。

主要な PHF の 1 つである $C_{60}(\text{OH})_{24}$ を対象とし、実時間 TDDFTB 法[2]を用いて $C_{60}(\text{OH})_{24}$ の Ehrenfest (平均場) ダイナミクスを追跡した。実時間 TDDFTB 法では、時間依存 Kohn-Sham 方程式を直接解いて時刻 t における非定常な電子状態を求め、電子が形成する平均ポテンシャルに沿って原子核の古典軌道を走らせて $t + \Delta t$ の分子構造が得られる。実験条件に沿った秒オーダーの計算は困難なので、光強度と分子が得るエネルギーの間に線形応答を仮定し、高強度 (10^{12} Wcm^{-2}) のピコ秒近赤外レーザーパルスで照射する計算を行った。計算コストの都合からフルエンス (光強度とパルス長の積) を実験条件より低く設定したにも関わらず、直接的な振動・回転励起と比べて電子励起の寄与がはるかに大きいことを示す結果が得られた。電子緩和を経た振動・回転励起によって $C_{60}(\text{OH})_{24}$ が加熱されると考えられる。 C_{60} では同様の計算を行ってもエネルギーは増えず、PHF の加熱はヒドロキシ基に起因することが明らかになった。

次に、電子緩和が完全に進行したと仮定し、通常の DFTB 法を用いた分子動力学計算と GRRM によって、高温 (2600 ~ 3600 K) に達した PHF の電子基底状態における反応経路を探索した。高温の PHF では、 H_2O と CO の脱離をきっかけに炭素骨格が解離してグラフェンフレーク状になり得ることが分かった (図 1)。そして、グラフェンフレーク同士の衝突・結合を経て CNT を含む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。

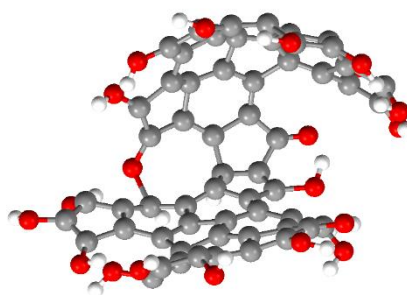


図 1 $C_{60}(\text{OH})_{24}$ が開裂して生じたグラフェンフレーク。

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

[2] F. P. Bonafé *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 4454 (2020).