

研究奨励事業報告書

(理学研究科・研究科長裁量経費)

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、 C_{60} に多数のヒドロキシ基 OH が付加した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などの生成が確認され (図 1), 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主張したが、低強度レーザーでも長時間照射することで電子励起の確率が増えると考えられる。本研究では主要な PHF の 1 つである $C_{60}(\text{OH})_{24}$ を対象とし、PHF の近赤外光誘起成長反応の初期過程である加熱機構を調べた。特に、直接的な振動励起と比べて、電子励起後の緩和による振動励起の効果を評価した。

密度汎関数 (DFT) 法であっても大規模な系の長時間におよぶ動力学計算は困難であるため、DFT 法に近い精度で高速計算が可能な密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた。通常の DFTB 法は静的な電子基底状態を求めるのに対し、本研究では電子ダイナミクスを計算できる実時間 TDDFTB 法[2]を使用した。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、 $C_{60}(\text{OH})_{24}$ の安定構造 (図 2) に光強度 $4.8 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ 、波長 785 nm、パルス長 20 ps の直線偏光パルス (図 3a) を照射する計算を行った (偏光軸は紙面垂直方向)。

図 3b は励起した電子数 (最高被占軌道より高い分子軌道に生じた占有数の総和) の時間変化である。パルスが消失する 20 ps までに約 5 電子が励起したことが分かる。それによって図 3c に示した $C_{60}(\text{OH})_{24}$ の平均ポテンシャル (電子エネルギー) が急増し、電子励起の寄与が大きいことを示している。原子核の運動エネルギーの増加量は少なく、直接的な振動・回転励起の効果は小さい。しかし、運動エネルギーはパルス消失後も少しずつ増えており、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。電子基底状態へ完全に遷移すると、系の温度は約 4500 K に達する。 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。

本事業の奨励費 (総額 50 万円) から購入したデスクトップ PC を使用することで、実時間 TDDFTB 動力学計算の結果を効率的に解析できた。また、上述の研究成果を日本化学会第 104 春期年会にて広く発信できた[3]。本事業の支援に深く感謝する。

[1] V. Krishna *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 330 (2010).

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

[3] 本開真皓, 菅野学, 美齊津文典, 河野裕彦, 日本化学会第 104 春期年会, 日本大学船橋キャンパス, 2024 年 3 月 20 日, 口頭発表 H937-3pm-12.

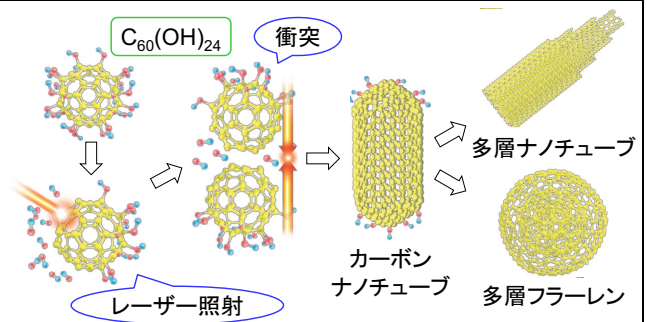


図 1 PHF が光照射による分子間の衝突を経てカーボンナノチューブへと成長する概念図[1].

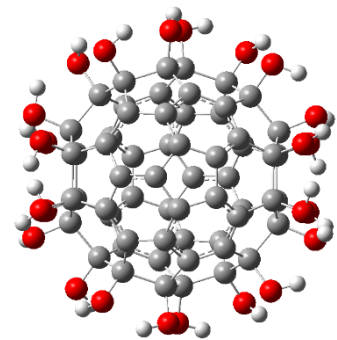


図 2 $C_{60}(\text{OH})_{24}$ の安定構造.

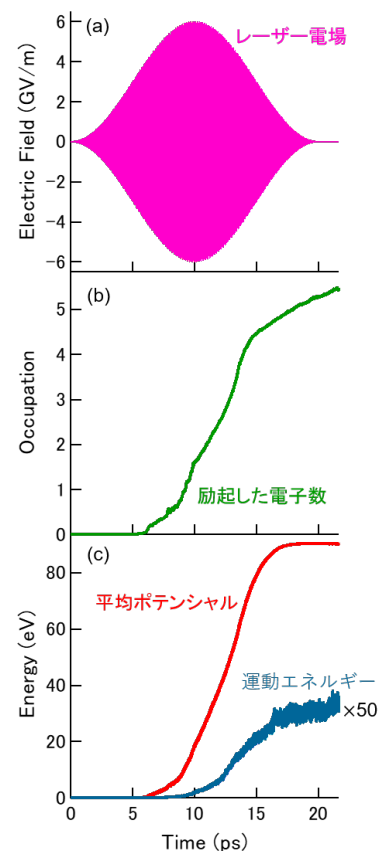


図 3 (a) レーザー電場. (b) $C_{60}(\text{OH})_{24}$ の励起した電子数. (c) 平均ポテンシャルと運動エネルギーの時間変化.