

(東北大院理) ○山崎 馨・新津 直幸・河野 裕彦

図 1 に示すような Stone-Wales 転位 (SWR) は, グラフェン・カーボンナノチューブ・フラーレンなどのナノカーボンにおける主要欠陥生成機構の一つである[1]. この反応は, グラフェンからのフラーレン生成反応における鍵反応の一つである[2]とともに, グラフェンやカーボンナノチューブの電磁気学的特性を大きく変えることが知られている [1]. Tight-binding 法に基づく非断熱分子動力学法を使用して, Valencia らは, 超短レーザーパルスによってグラフェンとカーボンナノチューブの逆 SWR が誘起できることを理論的に示した [3,4]. また, Mayer らは, 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたグラフェンの非弾性電子散乱によって SWR が誘起されることを実験的に示した[5]. これは, グラフェンにおける SWR において, 電子励起状態経由の反応経路が存在することを実験的に示唆するものである. しかしながら, 電子励起状態経由の SWR における State-specific な反応経路 (遷移状態など) に関する知見は皆無である.

それでは, グラフェンにおける SWR にはどのような電子励起状態経由の反応経路が存在するのだろうか. 電子励起状態を経由する反応経路の性質を明らかにすれば, SWR による欠陥生成の制御につながる. このことは, グラフェンの物性とグラフェンからのフラーレン生成が光化学的に制御可能になることを意味する.

そこで本研究では, (TD)-(U)B3LYP 法と[6,6]-MR-MS-CASPT2 法を用いて, 電子基底状態  $S_0$ ・三重項第一励起状態  $T_1$ ・一重項第一励起状態  $S_1$  のそれぞれの電子状態を経由する SWR の反応経路を探索した. モデル分子としてはピレンを用いた. UB3LYP/6-31+G(d)法を用いた構造最適化によって求められた  $T_1$  における活性化エネルギー $\Delta E^\ddagger(\text{Opt})$ は 7.21 eV と計算され,  $S_0$  における  $\Delta E^\ddagger(\text{Opt})$  (8.42 eV) よりも低い値を示した[6].

また,  $T_1$  において UB3LYP/6-31+G(d)法を用いて得られた intrinsic reaction coordinate (IRC) 上における  $S_1$  状態のポテンシャルエネルギー局面 (PES) を TD-RB3LYP/6-31+G(d) 法と [6,6]-MR-MS-CASPT2/cc-pVDZ 法を用いて計算した.  $T_1$  状態の IRC は, 分子の平面性がほぼ保持されたまま分子中央の C=C フラグメントが回転している反応経路である. そのため, C=C フラグメントの回転に関するポテンシャルエネルギーの変化を調べる反応座標として適していると考えられる. この際, 非断熱遷移の可能性を調べるために,  $S_0$  と  $S_2$  状態の PES も同時に計算した.

表 1: 各電子状態における Stone-Wales 転位の活性化エネルギー  $\Delta E^\ddagger$

State	$\Delta E^\ddagger(\text{Scan})/\text{eV}$	$\Delta E^\ddagger(\text{Opt})/\text{eV}$
$S_0$	9.76	8.42
$T_1$	7.14	7.14
$S_1$	7.20	—

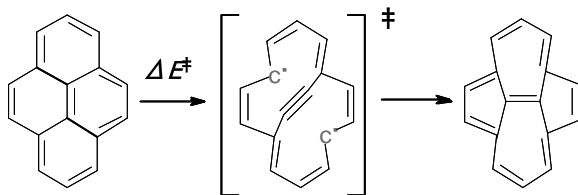


図 1: ピレンにおける Stone-Wales 転位

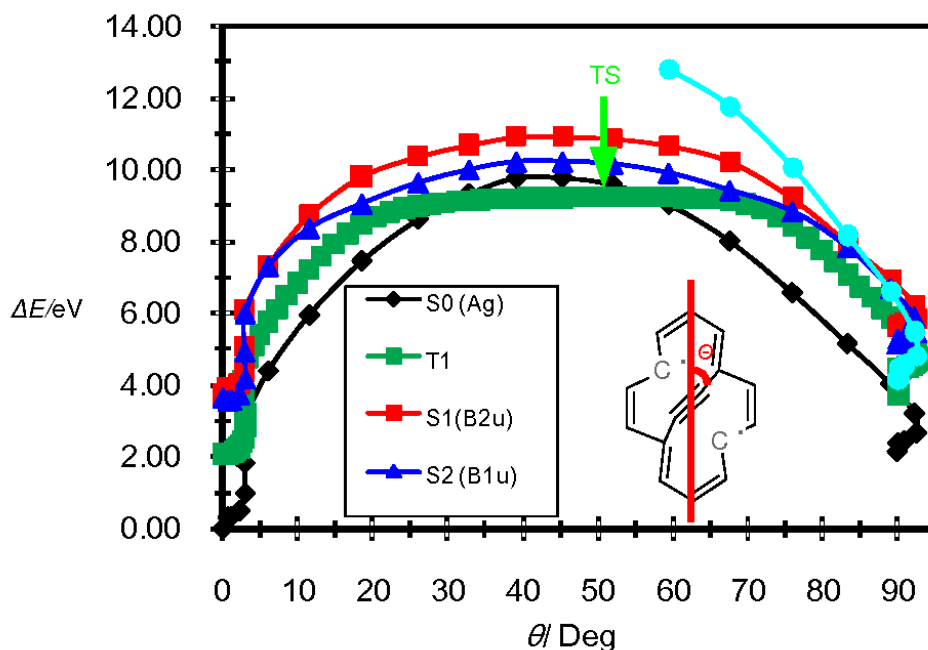


図 2 UB3LYP/6-31+G(d)法によって求められた  $T_1$  状態の IRC 上における  $S_0$ - $S_2$  状態のポテンシャルエネルギー曲線 (TD-RB3LYP/6-31+G(d)法による結果)

$T_1$  状態において、TD-RB3LYP/6-31+G(d) 法を用いて得られた IRC 上における  $S_0$ - $S_2$  状態のポテンシャルエネルギー局面 (PES) を図 2 に示す. これより、 $S_1$  状態における  $\Delta E^\ddagger$  (Scan) は 7.20 eV と見積もられた. (表 1)[6].  $T_1$  状態の遷移状態は  $\theta \sim 52^\circ$  に位置しているのに対して、 $S_1$  状態の PES 曲線は  $\theta \sim 39^\circ$  に位置している. これは、反応経路の障壁の位置が電子状態によって異なることを示している.

また、SWR の始状態 ( $\theta < 20^\circ$ ) においては、 $S_1$  状態の PES と  $S_2$  状態の PES はほぼ縮退しており、遷移状態領域 ( $20^\circ < \theta < 70^\circ$ ) においては、ほぼ平行となっている. [6,6]-MS-MR-CASPT2/cc-pVDZ 法を用いてこの遷移状態領域の PES を構築したところ、 $S_1$  状態と  $S_2$  状態の最小エネルギー差は 0.06 eV と計算された ( $\theta \sim 39^\circ$ ). これは、遷移状態領域において  $S_1$  状態と  $S_2$  状態が非断熱的に強くカップルしている可能性を示唆している. また、生成物領域 ( $\theta > 70^\circ$ ) においては、 $S_1$  状態・ $S_2$  状態の PES と  $S_n$  状態 ( $n < 2$ , 図 2 の水色の曲線) との交差がみられている. 以上のことから、一重項電子励起状態経由の SWR においては、非断熱遷移が重要な役割を果たしていることが示唆される.

#### 参考文献:

- [1] Neto, C. *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162. [2] Chuvilin, A. *et al.*, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 450-452. [3] Valencia, F. *et al.*, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 075409. [4] Romero, H. *et al.*, *Nano. Lett.* **2005**, *5* (7), 1361-1365. [5] Mayer, J. *et al.*, *Nano. Lett.* **2008**, *8* (11), 3582-3586. [6] Yamazaki, K. *et al.*, in preparation.