

ピレンにおける電子励起状態經由 Stone-Wales 転位の非断熱反応経路

(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 (CNT)・フラーレンなどのナノカーボンにおける主要な構造欠陥生成反応の一つである[1]. この反応によって, ナノカーボンの電気伝導性[2]や励起子寿命[3]などの電磁気学的・光学的特性が大きく変わることが知られている. つまり, SWR の制御が可能になれば, ナノカーボンの物性制御が可能になることが期待される. Valencia らは, Tight-binding 法に基づく非断熱分子動力学法を使用して可視領域フェムト秒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 [4,5]. これは, グラフェンにおける SWR において, 電子励起状態經由の反応経路が存在することを理論的に示唆するものである. しかし, 電子励起状態經由 SWR における State-specific な反応経路 (中間体など) に関する知見は皆無である. また, SWR は複数の C-C 結合の開裂・再形成を伴う反応である (図 1). この様な反応が電子励起状態において起きるときには, ポテンシャルエネルギー局面 (PES) の擬交差による非断熱遷移がしばしば生じる. この非断熱遷移が反応経路の分岐など, SWR の反応経路に大きな影響を与えることが予想される.

それでは, 電子励起と非断熱遷移は SWR の反応経路にどのような影響を与えているのであろうか. 我々は最低電子励起一重項状態 (S_1 状態) 經由 SWR の反応経路を計算し, 電子基底状態 (S_0 状態) 經由の反応経路と比較した. モデル分子にはピレンを用いた. ピレンモデルにおける S_0 断熱経路の反応障壁 $\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0)$ は B3LYP 法で 8.21 eV と見積もられ, グラフェンナノリボン ($\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0) = 8.0$ eV)[5]及び単層 CNT ($\Delta E_{\text{DFT}}^{\ddagger}(S_0) = 8.5$ eV) [6]における過去の DFT 計算の値と良い一致を示している. なお, 今回の計算には [6,6]-MS-CASPT2/6-31G(2d,p)//[6,6]-SA-CASSCF/6-31G(2d,p)法 (MS-CASPT2//SA-CASSCF 法) を用いた. 本計算方法は, 反応前のピレンと反応後のアズピレンにおける S_0 状態から S_1 状態と S_2 状態への垂直励起エネルギーの実験値をよく再現した(表 1).

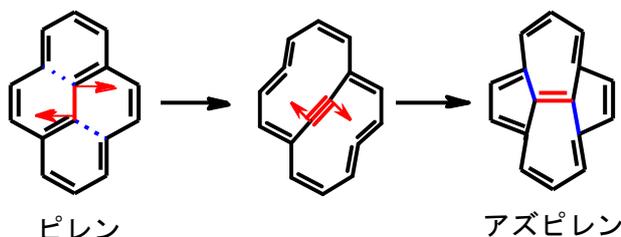


図 1: ピレンにおける Stone-Wales 転位.

青色の C-C 結合が結合の開裂・再形成に関与する

表 1: MS-CASPT2//SA-CASSCF 法を用いて計算されたピレンとアズピレンにおける S_0 状態から S_1 状態と S_2 状態への垂直励起エネルギーと実験値との比較.

分子構造	手法	S_1 /eV	S_2 /eV
ピレン	計算*	3.32	3.91
	実験[6]	3.38	3.87
アズピレン	計算*	1.77	2.39
	実験[7]	1.61	2.57

*本研究による結果

図 2 に、ピレンにおける SWR の反応エネルギーダイアグラムを示す[8]. S_1 状態に励起された分子は、 S_1 状態と S_1 状態間の擬交差 1 (擬交差 1) において、 S_0 状態に非断熱遷移する反応経路 (S_1/S_0 非断熱経路) とそのまま S_1 状態の PES 上で反応する反応経路 (S_1 断熱経路) に分岐することが分かった (図 2).

S_1/S_0 非断熱経路の実質的な「遷移状態」は擬交差 1 であり、一旦擬交差 1 を通過すると、 S_0 状態の中間体から S_1/S_0 擬交差 2 を経由して反応が進行すると考えられる (図 2). この反応経路における実効的な反応障壁 ΔE^\ddagger は 6.15 eV (基準点は S_1 状態におけるピレンの平衡構造) と計算された (表 2). 一方、 S_1 断熱経路においては S_2 状態と S_1 状態間の擬交差 (S_2/S_1 擬交差 3) が実質的な「遷移状態」の役割を果たしていると考えられる ($\Delta E^\ddagger = 8.93$ eV, 表 2). この擬交差を通過した分子は、擬交差 2 において S_0 状態へと非断熱遷移してアズピレンに至ると考えられる [8].

また、 S_1/S_0 非断熱経路における反応機構がラジカル的であるかイオニック的であるかを判別するために、各擬交差領域・中間体及び安定構造における CI 係数を比較した. その結果、ピレンから擬交差 1 に至るまでの C-C 結合の解離 (図 2) はラジカル的機構であったのに対して、擬交差 1 から S_0 中間体に至る C-C 結合の解離 (図 2) はイオニックな機構であることが分かった [8]. これは、ピレンから擬交差 1 に至るまでの多配置波動関数の主配置が開殻配置であったものが擬交差 1 から S_0 中間体に至る区間では閉殻配置へと変化していることに相当する.

現在、 S_1/S_0 非断熱経路と S_1 断熱経路の PES を MS-CASPT2//SA-CASSCF 法によって計算中である. より詳細な反応機構については当日報告する.

以上より、電子励起と非断熱遷移による反応経路の分岐を組み合わせることによって、SWR において新たな非断熱反応経路が開けることが明らかになった.

参考文献：

- [1] Neto *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162; [2] Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11939-11945; [3] Habenicht *et al.*, *Phys. Rev Lett.* **2008**, *100*, 197402; [4] Valencia *et al.*, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 075409; [5] Romero. *et al.*, *Nano. Lett.* **2005**, *5* (7), 1361-1365; [6] Mangle *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (5), 802-807; [7] Anderson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (2), 2993-2994; [8] Yamazaki *et al.*, in preparation.

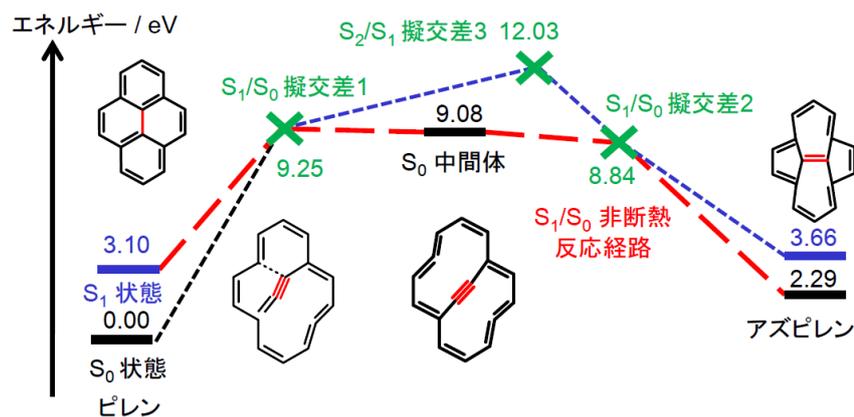


図 2：ピレンにおける電子励起状態經由 Stone-Wales 転位の反応エネルギーダイアグラム.

表 2: 電子基底状態経路と電子励起状態経路における Stone-Wales 転位の反応障壁 ΔE^\ddagger の比較

反応経路	ΔE^\ddagger /eV
S_0 断熱	9.25
S_1 断熱	8.93
S_1/S_0 非断熱	6.15