

論文内容要旨

氏 名	山崎 馨	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	ナノカーボンの転位・解離反応の動力学理論		

論文目次

1. Introduction

2. Electronic Excited State Paths of Stone-Wales Rearrangement in Pyrene: Roles of Conical Intersections

3. Redox Properties of Corannulene and Sumanene: Assignments of Ultraviolet Photoelectron Spectra and Quantum Chemical Investigations

4. Two-Step Explosion Processes of Highly Charged Fullerene Cations C_{60}^{q+} ($q = 20-60$)

5. Femtosecond Coulomb explosion imaging of near-IR induced vibrational dynamics of C_{60}

6. Conclusions

Acknowledgements

Appendix A: The full assignments of the ultraviolet photoelectron spectra of corannulene and sumanene

Appendix B: Supplemental figures and tables for Chapter 4

1

6

37

52

72

89

93

94

97

論文内容要旨

1. 序論

適切なサイズと形状に加工してバンドギャップを調整したナノカーボンは、様々な物性を発現する。このためナノカーボンの物性制御や微細加工を行うことを目指して、光誘起欠陥生成・解離反応に関する動力学研究がフラーレン C_{60} を中心に進められてきた。Hertel らによる近赤外および可視領域のフェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ・プローブ実験や片柳・見附による極端紫外領域のシンクロトロン放射光を用いた動力学実験では、光との相互作用によって電子的・振動的に励起された中性 C_{60} および電荷 $q < 10$ の低電荷 C_{60}^{q+} カチオンにおいて C_2

フラグメントが複数回脱離する反応が観測されている．この反応の動力学を明らかにするために、我々は中性 C_{60} のナノ秒反応動力学シミュレーションを実行した．その結果、光との相互作用によって電子的・振動的に励起された C_{60} では、ピコ秒程度の時間スケールでの分子内振動エネルギー再分配過程と、それに続いて起きる C-C 結合が 90 度回転する転位反応である Stone-Wales 転位 (SWR) を経由してナノ秒からマイクロ秒程度の時間スケールで C_2 フラグメントが統計的に脱離する経路が主要であることが明らかになった．

しかし近年、電子励起やイオン化などの電子状態の変化によって非統計的な解離チャネルが開けることを示唆する実験が報告された．例えば Hertel らは、波長 800 nm の近赤外フェムト秒パルスを波形整形することによって HOMO から LUMO+1 への電子励起と $a_g(1)$ 全対称呼吸振動を制御し、 C_{50}^+ などの特定の解離生成種の収量を選択的に増大させることに成功している．また Murphy らは、 C_{60} に X 線自由電子レーザー (XFEL) パルスを照射することによって生成する $q \sim 100$ 程度までの C_{60}^{q+} 超多価カチオンが、炭素カチオン間の強いクーロン反発によってフェムト秒の時間スケールで爆発していくことを報告した．

本研究では電子状態の変化によって非統計的な解離チャネルが開けるかどうかを検証するために、電子励起状態および超多価カチオン状態を経由するナノカーボンの転位・解離反応機構を理論的に研究した．まず、解離動力学および物性制御の基盤となるナノカーボンの価電子構造を解明するために、グラフェンナノフレイクの電子励起エネルギーや C_{60} の部分構造分子コラニレン・スマネンのイオン化エネルギーを量子化学計算に基づいて研究した．次に量子化学計算に基づいて、電子励起状態を経由する SWR の反応経路を見だし、非断熱遷移を活用した SWR の光制御法を提案した．さらに、 C_{60}^{q+} 多価カチオン ($q = 20-60$) のクーロン爆発反応機構を分子動力学 (MD) 計算に基づいて解明し、クーロン爆発の非統計性を利用したナノ分子のイメージング法を開発することに成功した．

2. ピレンにおける非断熱 Stone-Wales 転位の反応経路探索

第 2 章では、フラーレン・グラフェン・カーボンナノチューブなどのナノカーボンにおける主要な欠陥生成反応の一つである SWR の電子励起状態経由反応経路を多配置分子軌道法 (MS-CASPT2/SA-CASSCF 法) に基づいて探索した．モデル分子にはグラフェンやカーボンナノチューブの部分構造分子であるピレンを用いた．

まず、C-C 結合が 1 本ずつ開裂・形成する多段階機構の反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を計算したところ、 S_0 状態のみを経由する断熱反応経路においては炭素結合の開裂に伴う円錐交差 1 が最初の反応障壁となっていることが分かった．また反応障壁 ΔE^\ddagger は 9.54 eV と見積もられた． S_1 状態経由の反応経路に関しては、円錐交差 1 において S_1 状態から S_0 状態に非断熱遷移する非断熱経路 ($\Delta E^\ddagger = 9.54$ eV) の方が S_1 状態のみを経由する断熱経路 ($\Delta E^\ddagger = 14.56$ eV) エネルギー的に圧倒的に有利であることが分かった．また、より高い電子励起状態に励起されたとしても、最終的には円錐交差 1 を経由する非断熱経路をとることが示唆された．一方、2 本の C-C 結合が同時に開裂・形成する協奏機構では S_1 - S_0 状態間に円錐交差は見られなかった．よって S_1 - S_0 間の非断熱遷移は協奏機構では起こりにくいと推論される．

また、円錐交差 1 における非断熱結合ベクトル g , h を解析したところ、 g と h のどちらも

SWR の 反応座標となる C—C 結合の回転方向に主成分成分を持っていることが分かった。このことから、非断熱反応経路による SWR 促進には転位時に回転する C—C 結合の横揺れ振動を波形整形近赤外 パルスによって誘起すればよいという反応制御方針を見出した。

3. フラーレンの部分構造分子コラニユレン・スマネンの紫外光電子スペクトルの帰属

コラニユレン($C_{20}H_{10}$)・スマネン ($C_{21}H_{12}$) などの C_{60} フラーレンの部分構造を持つお椀型分子は新たな有機半導体素子の原料として期待されている多環芳香族分子である。しかし、光・電子物性を決定 するフロンティア軌道のエネルギー準位に関する知見は非常に限られており、有用な誘導体を 設計・合成する上で大きな障害となっていた。そこで第 3 章では、光・電子物性を決定する価電子 領域の電子構造を明らかにするために、価電子領域におけるコラニユレンとスマネンの紫外光電子 スペクトル(UPS)を第一原理グリーン関数法 (OVGF 法)により帰属した。

その結果、OVGF 法による気相における第一イオン化エネルギー(IE)は 7.74 eV と計算され、Seider らによる実験値 7.89 eV と良い一致を示した。そして、Seider らと Bauert によってそれぞれ測定された 気相中と薄膜における UPS の全てのバンドを帰属することに成功した。また、同様の計算をスマネンについても行い、OVGF 法による理論 UPS(IE = 7.3 eV)は共同研究である城西大学の見附孝一郎教授が 測定した薄膜における実験スペクトルの形状をよく再現し、実験において観測された全てのバンドを 帰属することができた。

4. フラーレン超多価カチオン C_{60}^{q+} ($q = 20-60$) の爆発的解離機構の解明

第 4 章では、XFEL パルス照射によって生成する超多価カチオン C_{60}^{q+} ($q = 20-60$) の解離機構を Self-consistent charge density functional based tight-binding (SCC-DFTB) 法と MD 計算を組み合わせ て 動力学的に研究した。本研究では反応機構の電荷 q 依存性に着目するため、XFEL による C_{60} から C_{60}^{q+} の 電子基底状態への多重イオン化が瞬間な垂直遷移として起きると仮定し、振電相互作用によって イオン化過程で注入されると考えられる初期余剰エネルギー $E_{ex} \geq 100$ eV を Maxwell-Boltzmann 分布に 従うようにランダムに加えた。

その結果、 q や E_{in} に関係なく多価原子カチオンの非統計的なクーロン爆発と小分子フラグメントの統計的脱離という 2 段階機構で 1 ps 以内に解離していくことを見いだした。この機構では、多価の原子カチオン C^{z+} ($z = 2-4$)がクーロン反発によって 10-20 fs 程度で放出された後に、解離せずに残っている 炭素クラスターから C_n^{z+} ($n \geq 1, z = 1, 2$)が統計的に脱離する。なお、 q が小さくなるにつれて放出される分子カチオンのサイズが大きくなり、中性の原子・分子フラグメントも放出されるようになることも 見いだした。

5. C₆₀ における近赤外誘起振動ダイナミクスの時間分解クーロン爆発イメージング

第 5 章では、クーロン爆発過程が解離直前の分子構造を鋭敏に反映することを利用してナノ分子の構造変化を 10^{-15} 秒程度の時間分解能でイメージングする手法を開発した。この手法ではまず、波形整形した近赤外レーザーパルスをポンプ光として C₆₀ の $h_g(1)$ 偏長・扁平振動を誘起し、XFEL パルスをプローブ光として $q \geq 60$ までイオン化・クーロン爆発させる。次に、偏長構造からのクーロン爆発によって生成したフラグメントの 2 次元運動量分布と XFEL のみを照射した場合の球状構造における 2 次元運動量分布との自己共分散を我々が独自に開発した Temporal autocovariance imaging 法で計算する。本研究では特に、TACI 法を C⁺ と C²⁺ の高速成分に適用することで C₆₀ の形状が大振幅振動によって変化する様子を 10 fs 程度の遅延時間で観察できることを MD シミュレーションによって示した。以上の計算には、時間依存断熱状態 MD 法と SCC-DFTB 法とを組み合わせで用いた。

さらに、本研究で提案した C₆₀ における近赤外誘起振動ダイナミクスの時間分解クーロン爆発イメージングに必要な C₆₀⁶⁰⁺ を生成できる XFEL プローブパルスのパラメータを B3LYP/6-31G(d) レベルの密度汎関数法による光電子・オージェ電子の運動エネルギー計算などから見積もった。その結果、 $h\nu = 1 \text{ keV}$, フルエンス $1.2 \times 10^{11} \text{ photons}/\mu\text{m}^2$ の硬 X 線をパルス幅 10 fs 以下の超短パルスとして照射すれば良いことが明らかになった。このスペックの XFEL パルスは米国の Linac Coherent Light Source で既に実用化されており、我々が本研究で提案しているイメージング法は、現在でも既に実現可能であると考えられる。

6. 結論

本研究では、電子励起状態および超多価カチオン状態を経由するナノカーボンの転位・解離反応機構およびそれに関連する電子物性を量子化学計算および分子動力学計算に基づいて研究した。その結果、ナノカーボンは電子励起および多重イオン化によって非統計的な解離チャネルを通して転位・解離していくことが明らかになった。そして、この非統計性を活用することによって、ナノカーボンの解離・転位反応の制御や形状変化の実時間イメージングを行えるようになることを示した。

論文審査の結果の要旨

山崎馨氏は、ナノカーボンの物性制御や微細加工を行う上で鍵となる欠陥生成・転位反応・解離反応の反応機構を、 C_{60} やグラフェンナノシートなどを対象に、量子化学計算とナノ秒スケールの実時間動力学計算に基づいて理論的に研究した。光によって誘起される C_{60} の振動ダイナミクスや反応はレーザー電場の時間変化に追従する時間依存断熱電子状態を基底とする手法を、さらに長時間のナノ秒ダイナミクスには半経験的手法ながら密度汎関数 (DFT) 法の精度を有する密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を使うハイブリッド的な方法を開発した。また、同氏はナノ・バイオ分子の化学反応のイメージングを目指して、X 線自由電子レーザー (XFEL) による超多価カチオン生成を利用した新規なクーロン爆発イメージングの方法を提案し、 C_{60} の近赤外光誘起の大振幅振動のイメージングに適用して、その実効性を明らかにした。

同氏は、まず、ナノカーボンにおける主要な欠陥生成反応の一つである Stone-Wales 転位の光励起経路を多配置分子軌道法を用いて探索した。 S_1 - S_0 状態間の円錐交差を経由して S_0 状態に非断熱遷移する多段階の反応経路が電子励起状態経由の SWR 経路として有力であることを示した。次に、ナノカーボンの基本電子構造を調べるため、 C_{60} の部分構造分子であるコラニユレン・スマネンの価電子構造の解明と紫外光電子スペクトルの帰属を第一原理グリーン関数法を用いて行った。

さらに、同氏は、XFEL の光とナノカーボンの相互作用にも研究対象を広げ、内殻励起によって生成する超多価カチオン C_{60}^{q+} ($q = 20-60$) の解離機構も解明した。電荷 q によらず、正電荷間のクーロン反発によって多価原子カチオンが 10-20 fs 程度で非統計的に放出されるクーロン爆発が起こり、続いて中性・1 価分子フラグメントの統計的脱離が起こるという 2 段階機構を明らかにした。また、クーロン爆発過程が解離直前の分子構造を鋭敏に反映することを利用してナノ分子の構造変化を 10^{-15} 秒程度の時間分解能でイメージングする手法を開発した。本研究では、時間の異なる 2 つの 2 次元フラグメント運動量分布の共分散を計算することで分子形状の変化を抽出する新たな方法を開発することに成功した。

以上、本論文は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、山崎馨氏提出の博士論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。