総説

炭素フラグメント“表面”の電子構造

田中一義

(平成10年12月7日受理, 平成10年12月10日採択)

Electronic Structures of "Surface" of Carbon Fragments

Kazuyoshi Tanaka

Electronic structures of carbon fragments somewhat differs from that of ideal graphite due to existence of edge or "surface", which are of importance in consideration of the electronic properties and/or chemical reactivities etc. for these finite systems. In this summary a broad outlook of such researches covering analyses of this kind of electronic structures is introduced. One of the most important factors would be the "shape" of the surface.

KEYWORDS : Carbon fragment, Electronic structures, Surface state, One-dimensional graphite

1. はじめに一表面を考えるということ

グラファイトにおける反応性や物性を考える場合, その平面を覆っている π 電子雲を考えなければならないことはいうまでもないが, この平面は無限に続いているわけではない。つまり端があるわけで, 特に炭素フラグメントのようにそれほどサイズの大きくない物質の場合には, この端の部分に起因する性質を同様に考えることも重要となる。このような平面の端のことを, ここでは特に"表面"と呼ぶことにする。

グラファイトのように非常に大きな平面の場合には, "表面"に並ぶ原子の数は平面内のそれに較べて圧倒的に小さく, 性質の大半は平面を構成する原子に基づく2次元的な電子構造によって決まると思われるかも知れない。しかし一方で, "表面"原子のエネルギー準位は結構不安定で, フェルミ準位に近い場合もあり, 言い換えれば反応性が高いものである。この意味において, やはり"表面"の電子構造を考える意義が出てくる。

しかし, 以上のような"表面"の電子構造をあらわに考えた研究は必ずしも多くはない。本小稿では, このようなことを考えるヒントになるかも知れない話題を提供するつもりである。

2. 1次元グラファイトの場合

グラファイトの一部分を切り出してきた形をもつものに, Fig.1に示すようなポリアセンなどの1次元グラファイト群がある。これらの"表面"にあたる炭素原子は, 通常水素で終端されており, その意味では水素に比べて炭素の数が多い炭化水素ポリマーといってもよい。

Fig.1 One-dimensional graphite group : (a) polyacene, (b) polyacenacene, (c) polyphenanthrene, (d) polypnenanthrophene, (e) poly (p-phenylene), and (f) polyperinaphthalene.

さてこの群は, Fig.2のようにトランス型ポリアセチレンおよびシス型ポリアセチレンが発物質となつて, 脱水素架橋してできて行くものと考えれば分かりやすいであろう¹⁾。ここで, トランス型ポリアセチレン n 本がもとになってできたものをPA(n)系列, シス型ポリアセチレン n 本がもとになったものをPPh(n)系列と呼ぶことにする。このPA(n)系列もPPh(n)系列も, 最終的に n が無大になると, グラファイトに至ることは自明である。ところで, フロンティア軌道理論²⁾によれば, 一般に分子や高分子の電子状態の発現に当たって最も影響力の強いのは, 最高被占分子軌道(HOMO)あるいは最高被占結晶軌道(HOCO)である。PA(n)系列とPPh(n)系列のHOCO(これは π 型である)を描いて見ると, Fig.3のようになる¹⁾。外部から飛来した電子を受け取るのに最も重要な寄与をする最低空軌道(LUMO)あるいは最低

京都大学工学研究科分子工学専攻: 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University : Honmachi, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Fig.2 Generation of one-dimensional graphite series. (CH)_x denotes polyacetylene.

Fig.3 HOCO's of PA(4) and PPh(4) (top) and LUCO's of those (bottom). All of these are of π -nature: The white and black circles imply the signs of the atomic orbital coefficients and the radii the absolute values of their magnitudes (similar to Figs.5 and 14).

空結晶軌道 (LUCO) についても同様に示した。これを見ると、PA (n) 系列のHOCOおよびLUCOは、ともに両端のみに存在している。すなわち、最も反応性の高い軌道 (フロンティア軌道) は“表面”に存在する。一方PPh (n) 系列では、内部にも万遍なく存在している。また、nが大きくなるに連れて、価電子帯と伝導帯間のエネルギーの距離 (エネルギーギャップ) はPA (n) 系列、PPh (n) 系列ともにゼロに近づくが、その近づき方にもFig.4のように差異がある。これらは何を意味するのであろうか?

このようなPA (n) 系列とPPh(n) 系列におけるフロンティア結晶軌道の存在場所の違いは、後者の方が芳香族性が高いことの現われであると解釈されている³⁾。高い芳香族性のものは、HOMO-LUMOギャップ (言い換えればエネルギーギャップ) が大きく、そのフロンティア軌道は構造全体に広

Fig.4 Change in the band-gap values (ΔE_g) of PA (n) and PPh (n) series depending on n.

Fig.5 Orbital interaction scheme between pyrene and hexatriene on the way of formation of polyacenacene (PAA) and polyphenanthrophenanthrene (PPhP). The HOMO and the LUMO are completely in-phase (same signs) for the direction of PPhP, showing that PPhP will be more aromatic than PAA.

がっていることが特徴である。これはFig.5のように、ポリアセノアセンと、その異性体で、より芳香族性が高いとされるポリフェナンスロフェナンスレンが生成する途中の反応解析を比較すれば類推できることである³⁾。一方、PA (n) 系列におけるような“表面”に存在する電子状態は、まさにバルク固体の表面準位と同様に解釈できよう。

以上からわかることは、“表面”の形状によって、電子構造は非常に異なることである。上記の解析では π 電子のみ取り扱っているが、 σ 電子を考慮した解析でも本質的に同じである

ことが分かっている^{3), 4)}。また、これらの物質において、端の炭素の結合が満たされていない（すなわち終端が起こっていない）ときには、いわゆる σ ラジカル（あるいは σ 性ダングリングボンド）が残存することになるが、このことは不安定な反応中間体を除けば実質的にはほとんど起こらない。したがって上記のように、“表面”炭素は水素原子などによって終端されているとして取り扱う方が自然である。 σ ラジカルについての考察は第5節で行う。

3. 半無限グラファイトの場合

1次元グラファイトの考え方によく似ているものに、半無限グラファイトがある⁵⁾。これは、無限グラファイト平面を2分割して、その片側だけにグラファイト平面が存在すると考える仮想的な物質である。直線を引いてグラファイト平面を分割するといっても、そのやりかたにはちょうど上記のPA(n)系列とPPh(n)系列の端が現われるような2通りがある（Fig. 6参照）。それぞれジグザグ型とアームチェア型と呼ばれているが、Fig. 2のトランス型ポリアセチレンおよびシス型ポリアセチレン出発と同様に考えて良い。

さて以上の2種類の半無限グラファイトの π 電子構造の解析⁹⁾によれば、Fig. 7のように、ジグザグ型ではエッジ状態と呼ばれる、鋭い状態密度がフェルミ準位のところに現われる。一方、アームチェア型ではこのような状態は現われず、上記の1次元グラファイトの場合と同様に、芳香族性が残っているような挙動をすることが分かっている。

4. 炭素フラグメントの場合

いわゆるスス（カーボンブラック）、木炭、石炭等の構造中には、さしわたしが数nm-数10nm程度のグラファイトのかげら（フラグメント）が多く存在する。これらの表面の炭素は水素、水酸基、カルボニル基などで終端されていることが多い。これらの電子構造も興味深いものである。すべて水素で終端されている場合の炭素フラグメントは、縮合芳香環炭化水素と同様に考えられる。したがって、この場合の炭素フラグメントの π 電子構造は、Fig. 8のようなモデル化合物を用いて調べることができる。

このときも、表面の形状によって、HOMO, LUMOなどの分布は大きく異なる。すなわち、第2節におけるPA(n)と同様の表面を持つアームチェア型である場合と、PPh(n)と同様のジグザグ型によって、分布はFig. 8のように異なり、これはちょうど1次元グラファイトのときとはほぼ同一傾向を示す^{6), 7)}。したがって、反応性や物性を調べる場合、アームチェア型ではフラグメント全体を見ておく必要があり、またジグザグ型では、表面の炭素原子のみに着目すればよい。

Fig. 6 Mode of cutting for semi-infinite graphite : (a) armchair-and (b) zigzag-types.

Fig. 7 Density of states ($D(E)$) of zigzag-type graphite ribbon with two different widths suggesting edge state. (a) for the ribbon with 20 layers of benzene rings and (b) with 50 layers.

Fig. 8 Electron densities of the HOMO's (π -type) of carbon fragments with "surfaces" of (1) zigzag-type and (2) armchair-type. The radii imply the magnitudes of densities.

5. 炭素フラグメントの物性

炭素フラグメントは、いくつかの特徴的な物性を示す。これは言い換えれば、非晶質炭素についての特徴ともいえるが、それは構造および電子構造に起因している。例えば、石炭⁸⁾あるいは1000℃以下で有機高分子を熱処理した低温処理炭

Fig.9 (from left) Optimized structures of coronene, hexabenzocoronene, and circumcoronene (bond length in Å).

Fig.10 E_{2g} vibration modes and frequencies near 1580cm^{-1} of the model molecules in Fig.9.

Fig.11 A_{1g} vibration modes and frequencies near 1360cm^{-1} of the model molecules in Fig.9.

(典型的な非晶質炭素)⁹⁾では、 g 値が 2.0020 – 2.0027 程度の細くて鋭い電子スピン共鳴 (ESR) ピークを与えるが、一般にこのピークは永年にわたって安定で、 π ラジカルスピンによるものと帰属されている。また、純粋なグラファイトに対してラマン散乱測定を行うと、 1580cm^{-1} における鋭い振動ピークのみを与えるが、非晶質炭素ではこのピーク強度が減少し、 1360cm^{-1} 付近のピーク強度が現われ、非晶性が増すほど増加する。したがって、これら2つのピークの強度比を、それぞれの炭素材料の非晶性の度合を示す尺度とすることもできる¹⁰⁾。

ここでは、特徴的な 1360cm^{-1} と 1580cm^{-1} における振動構造、および電子スピン共鳴 (ESR) を測ったときに現われる π ラジカルスピンの起源について考察した例¹¹⁾を紹介する。Fig.9のような、炭素フラグメントのモデルとなる D_{6h} 対称性をもつ種類の分子を考え、分子軌道法によるその振動解析を行ったところ、ちょうど 1360cm^{-1} と 1580cm^{-1} 付近に対応

する、ラマン活性のC-C伸縮振動が出てくることが分かった。これらはそれぞれ A_{1g} と E_{2g} モードに対応するものである。それらの振動モードをFig.10, Fig.11に示す。前者のモードは、フラグメント端のC-H変角振動をわずかに含む。さらに、 1580cm^{-1} のバンドを与えるC-C伸縮振動は炭素フラグメントのサイズにほとんど影響されないが、 1360cm^{-1} に対応する振動は、グラファイトフラグメントの半径方向へのC-C伸縮振動を含んでいてフラグメントサイズの影響を受けることが明らかになった。したがってフラグメントサイズが不規則に大きくなって、半径という意味がぼやけて、むしろ無限平面的なグラファイトに推移するに連れて、 1360cm^{-1} に対応するバンドの強度は小さくなると推測されるが、実際、非晶性の低下に連れてこのピークが減少することは上述のとおりである。

次にラジカルスピンの起源についてであるが、およそ炭素フラグメントにおけるスピンの発生源にはFig.12のような3通りが考えられよう¹¹⁾。すなわち、脱水素型 σ ラジカル (a),

Fig.12 Possible origins of radical spins in carbon fragments (see text).

Fig.13 A model of carbon fragment with various ending groups.

脱水素型 π ラジカル (b), および奇数炭素から成るフラグメントにおける π ラジカル (c) であり, これらのモデル分子に対する分子軌道解析が行われている。まず脱水素型 σ ラジカルは, 当該の炭素原子上にほぼ完全に局在しており, 反応性が非常に高いと考えられるので, 現実にはFig.13に示すように速やかに終端されてしまい, 数年間もこのスピンの種が観測されることはまずないであろうことが分かった。次にFig.12 (b) の脱水素型 π ラジカルは, (a) の σ ラジカル分子軌道に π 電子が一つ移って, σ 型ローンペアと π 性のカチオンラジカルが生成するものであるが, この σ 型ローンペアでは強い局在性のために電子間反発が極端に大きくなる。したがってこのようなケースはやはり不安定で考えにくい。

(c) の奇数炭素から成るフラグメントでは, 必然的に発生するボンドフラストレーションに基づいた π ラジカルが存在するが, これはフラグメント全体に非局在化し (すなわち動き回り), エネルギー的に安定化している。例えば, Fig.14のように, $C_{57}H_{19}$ という分子における π ラジカルスピンは, SOMO (半占分子軌道) に収容されるが, このSOMOはほぼ分子中に広がっているので, スピン電子も広い範囲に非局在化するこ

Fig.14 Schematic illustrations of the π -SOMO, HOMO, and stabilization of a delocalized π -radical spin in $C_{57}H_{19}$.

とが理解できる。したがって, 非晶質炭素が示すESRピークは, 適当な比率で含有されている, 奇数炭素原子から成るフラグメントにおける π ラジカルスピンと考えれば理解しやすいことが分かった。

6. おわりに

炭素フラグメント “表面” の電子構造を調べることは, そのこと自身の興味のほかに, 炭素化の反応過程における反応機構, 地球の上空大気中におけるススと種々の分子の反応解析^{(12), (13)}, 炭素材料の表面酸化⁽¹⁴⁾, さらに最近興味を持たれているリチウムイオン電池における非晶質炭素負極におけるリチウムインターカレーションの機構⁽¹⁵⁾ などに関連して非常に興味深い問題となりつつある。本稿ではその最も基本になる考察を述べたところで紙数がつきってしまった。いつかまた機会が与えられれば, このような各論にもふれてみたい。

いずれにしても, 炭素の問題というのは, その電子構造一つにしても奥行きが広く, 興味がつきないという認識を今一度深めて頂ければ幸いである。

文 献

- 1) K. Tanaka, S. Yamashita, H. Yamabe and T. Yamabe, *Synthetic Metals* **17** (1987) 143-148.
- 2) 例えば, 藤本 博, 山辺信一, 稲垣都士, “有機反応と軌道概念” 化学同人 (1986) .
- 3) K. Tanaka, T. Koike, K. Ueda, K. Ohzeki and T. Yamabe, *Synthetic Metals* **11** (1985) 61-73.
- 4) K. Tanaka, K. Ohzeki, S. Nankai and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 1069-1075.

- 5) 中田恭子, 藤田光孝, 表面 **34** (1996) 237-244 およびその中の諸文献
- 6) T. Yamabe, S. Yamashita, H. Yamabe, K. Fukui and K. Tanaka, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* **53** (1988) 1881-1889.
- 7) K. Tanaka, M. Kobashi and T. Yamabe, *Intern. J. Quantum Chem. : Quantum. Chem. Symp.* **23** (1989) 641-649.
- 8) 例えば, 豊田貞治, 資源技術試験所報告, 第74号, 1969.
- 9) K. Tanaka, T. Koike, T. Yamabe, J. Yamauchi, Y. Deguchi and S. Yata, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8368-8373.
- 10) F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126-1130.
- 11) K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Sato, K. Tanaka and T. Yamabe, *Carbon* **32** (1994) 1517-1522.
- 12) D. M. Smith, M. S. Akhter, J. A. Jassin, C. A. Sergides, W. F. Welch and A. R. Chughtai, *Aerosol Sci. and Tech.* **10** (1989) 311-325.
- 13) D. M. Silver, N. deHaas, R. M. Fristrom and M. J. Linevsky, *Aerosol Sci. and Tech.* **10** (1989) 332-336.
- 14) U. Zielke, K. J. Hüttinger and W. P. Hoffman, *Carbon* **34** (1996) 983-998 および続報.
- 15) H. Ago, K. Nagata, K. Yoshizawa, K. Tanaka and T. Yamabe, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **70** (1997) 1717-1726.