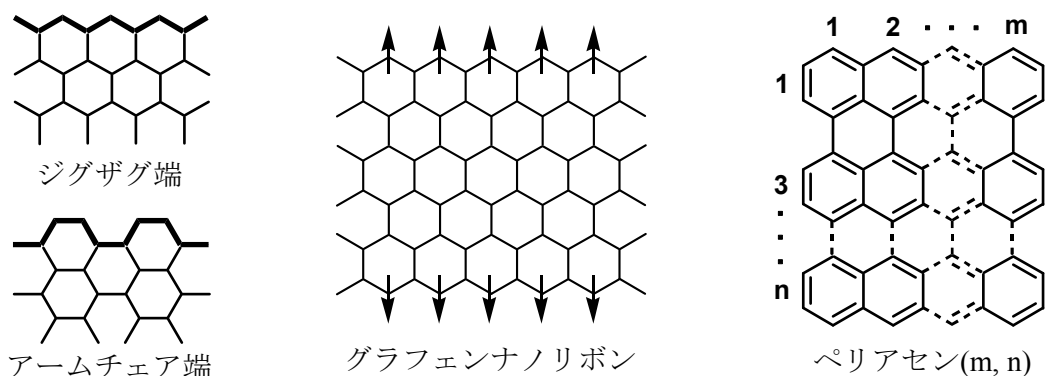


## ジグザグ端を有するナノグラフェンの合成と電子構造解明

(阪大院理\*, 阪大院基礎工\*\*) ○平尾泰一\*, 清水章弘\*, 小西彬仁\*, 松本幸三\*, 蔵田浩之\*, 久保孝史\*, 中野雅由\*\*

【序論】 グラファイトの1層のみを取り出したグラフェンは炭素原子をハチの巣格子状に結合したシート状物質であり、新しい2次元電子系として近年注目を浴びている。特に我々が実際に扱うことになる有限幅をもつグラフェンでは興味深い物性が発現する可能性が理論的考察から示唆されており、新たな研究分野が生まれつつある。有限サイズのグラフェンを考えた場合、端構造としてジグザグ端とアームチェア端が存在する。このうちジグザグ端ではフェルミレベル近傍に非結合性 $\pi$ 軌道が現れることが予測されている<sup>[1]</sup>。事実、榎木らは超高真空走査型トンネル顕微鏡を用いたトンネルスペクトルから局所状態密度分布の解析を行い、ジグザグ端における非結合性 $\pi$ 軌道の存在を実験的に明らかにしている<sup>[2]</sup>。さらに、上下にジグザグ端をもつ有限幅のグラフェンナノリボンを想定した場合、電子間の相互作用によりジグザグ端にスピン分極が誘起され、それぞれのジグザグ端に反平行のスピンの揃うことが理論的に予測されている。このスピン偏極状態はスピントロクスデバイスへの応用が期待され、そのため電子構造の本質を解明することは極めて重要である。こうした状況に鑑みて、我々は化学的アプローチとして、比較的小さなナノグラフェン（以下ペリアセン分子）の合成を行い、そのスピン電子状態を実験化学的および計算化学的手法を用いて明らかにすることとした。本研究ではジグザグ端とアームチェア端からなるモデル化合物、ペリアセン(m, n) (m: 1-7, n: 1,3,5,7)の電子構造について量子化学計算を用いた議論を行い、さらにペリアセン(3, 3)、(3, 5)について合成を検討したので報告する。



【計算手法】 分子軌道計算には Gaussian 03 プログラムを使い、スピン分極したような電子状態を考慮するために開殻一重項状態を表現する broken-symmetry (BS) 法を用いた。構造最適化は  $D_{2h}$  対称の構造について BS UB3LYP/6-31G\* レベルで行った。また自然軌道(NO)解析(BS UB3LYP/6-31G\*)から得られる占有数をもとに開殻構造の寄与を見積もった。後述の共鳴構造を用いた考察ではペリアセン分子に含まれる6員環それぞれの芳香属性について評価するた

め Nucleus-Independent Chemical Shift (NICS)<sup>[3]</sup>の値を参考にした。

【結果と考察】ペリアセン(m, n)について、 $m + n \geq 7$ ,  $m \geq 3$  においてスピン非制限型の非対称 (BS) 解を与えた。このときジグザグ端にはスピン分極が誘起され、それぞれのジグザグ端で反平行のスピンが揃う開殻一重項の電子構造をとった (Figure 1a)。さらに m または n が大きくなるにつれて、スピンのジグザグ端に集まっていく様子が見られた。NO 解析からは LUMO および (LU+1)MO の占有数が増加する傾向がみられ、m または n が大きいほどビラジカル性さらにはテトララジカル性を伴う開殻一重項状態をとることが示唆された。

一方、ペリアセンに含まれる 6 員環のうち NICS 値 (Figure 1b) から芳香属性が高いと評価されたものについて環状セクステット電子構造を用いて構造式を描いた場合、例えばペリアセン(3, 5)では Figure 1c のようにジグザグ端に不対電子が 2 つ残り、開殻 1 重項状態をとることが予想された。この構造はペリアセン分子の共鳴構造の一つとして表すことができるが、通常の開殻ケクレ構造と比較すると環状セクステット電子構造の芳香族安定化の効果が大きいため安定構造となることが考えられる。これらの計算から導かれる結果はすべて同じ傾向を示しており、分子サイズのグラフェンについてもスピンのジグザグ端に現れ、開殻一重項状態をとることが見出された。

一方、ペリアセン(3, 3)については Brockmann らの手法に従い合成を行なった<sup>[4]</sup>。ペリアセン(3, 3)は定性的な光学スペクトルデータ等は既に得られているものの、結晶構造など未知な部分が多く、単離を現在試行中である。当日の発表ではペリアセン(3, 5)の合成についても報告する予定である。両分子は量子化学計算から開殻一重項、開殻一重項状態の境界領域となることが示唆されており、それらの電子構造を比較することは興味深い。

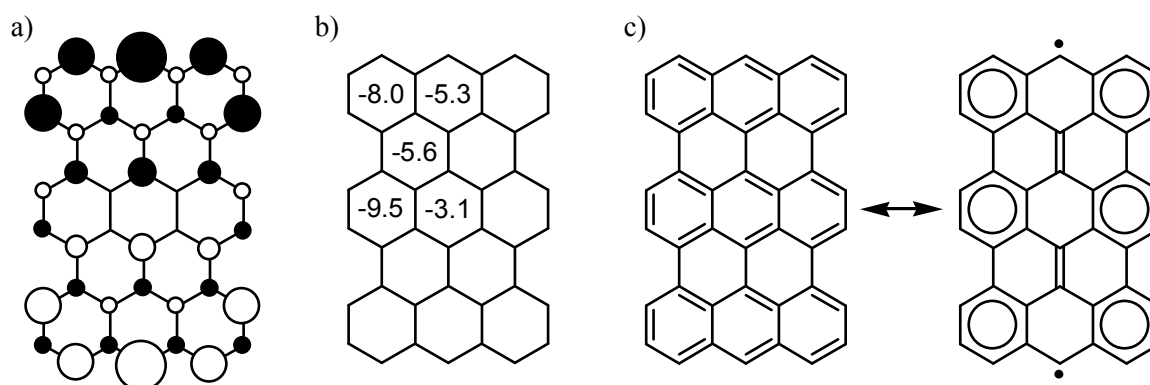


Figure 1. ペリアセン(3, 5)における a) スピン密度分布, b) NICS 値, c) 共鳴構造式.

#### 【参考文献】

- [1] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 1920.
- [2] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125415.
- [3] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [4] H. Brockmann, R. Randebrock, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 533.