

## 4P096

### ナノグラフェンのスピン分極と分極率についての理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>) ○永井 広梓<sup>1</sup>, 福井 仁之<sup>1</sup>, 米田 京平<sup>1</sup>, 南 拓也<sup>1</sup>,  
岸 亮平<sup>1</sup>, 高橋 英明<sup>1</sup>, 清水 章弘<sup>2</sup>, 久保 孝史<sup>2</sup>, 中野 雅由<sup>1</sup>

【緒言】近年、単層グラファイトであるグラフェン(多環式芳香族炭化水素, PAHとも呼ぶ)が実験により観測され[1]、従来の2次元電子系と異なる特異な電子輸送特性を示すことが明らかにされた[2]。これらの報告以降、その特異な電子特性を利用した電子デバイスなどの応用に関する研究が精力的に行われている。一方、単層グラフェンの部分構造であるナノグラフェンについては、第一原理計算等の理論的研究により、グラフェンのジグザグ端に不対電子が分布する一重項マルチラジカル状態を持つことが示唆されている[3]。

我々はこれまで、開殻系一重項分子におけるジラジカル性と光学および磁気的特性の関係を理論的に研究[4]しており、この視点からナノグラフェンはいよいよ興味深い。そこで本研究では、開殻一重項分子系の様々な物性のジラジカル因子依存性の解明の一環として、種々のナノグラフェンモデルにおける、スピン分極、ジラジカル因子、静的分極率( $\alpha_{jj}$ ,  $j=x,y$ )などを量子化学計算から求め、これらの相関および構造依存性を検討する。

【モデル系と計算法】図1に考慮した多環式芳香族炭化水素(PAH[ $N,M$ ],  $N$ : ジグザグ端( $x$ 方向)のベンゼン環の数,  $M$ : アームチェア端( $y$ 方向)のベンゼン環の数)の構造を示す。構造最適化はB3LYP/6-31G\*法により行った。ジラジカル因子 $y_i$ は、UHF計算から求められた自然軌道(UHF natural orbital; UNO)の占有数( $n_{\text{HOMO}-i}$ ,  $n_{\text{LUMO}+i}$ )を用いて以下の式により算出した[5]。

$$y_i = 1 - \frac{2T_i}{1+T_i^2}, \quad \text{ただし、} T_i = \frac{n_{\text{HOMO}-i} - n_{\text{LUMO}+i}}{2} \quad (i=0,1,\dots) \quad (1)$$

式(1)において、 $y_i = 0, 1$ はそれぞれ閉殻および完全開殻状態を表している。互いに直交する分極率成分 $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ は、UBHandHLYP法を用いた有限場法(finite field method)により算出した。今回、計算に用いるUBHandHLYP法は、様々なジラジカル因子をもつ開殻分子の(超)分極率を半定量的に算出できることがわかっている[6]。すべての計算は、6-31G\*基底関数系を用い、Gaussian03により実行した。

【結果】各多環式芳香族炭化水素モデルにおけるジラジカル因子 $y_i$ および静的分極率 $\alpha_{jj}$ の計算結果を表1に、PAH[3,3], PAH[5,5]におけるスピン密度分布(UBHandHLYP/6-31G\*)を図2に示す。 $y_i$ ( $i \geq 1$ )はすべてのモデルにおいて0.1以下の値であり、これら各モデルにおいては、マルチラジカル性の寄与は小さく、一重項ジラジカル性の寄与が支配的であることがわかる。ジラジカル性の傾向は総じて分子内に存在するジグザグ端の増加に伴い、増大していることがわかる。ジグザグ端が比較的短いPAH[1,1]からPAH[3,1]についてはジラジカル性が低く、ほぼ閉殻構造を示している。その一方、PAH[3,3]は中間ジラジカル状態、PAH[5,5]はほぼ純粋なジラジカル状態であることがわかる。スピン密度については、ジグザグ端が比較的短く、小さなジラジカル因子を与えるPAH[1,1]からPAH[3,1]には、スピン分極は生じなかった(BHandHLYP/6-31G\*法)。一方、中間から大きなジラジカル因子を示すジグザグ端の比較的長いPAH[3,3], PAH[5,5]においては両端のジグザグ端に大きな局在したスピン分布(互いに反平行スピン分布)が見られる。一方、PAH[5,5]では中心部にスピン分布がほぼ見られないがPAH[3,3]ではわずかに認められる。これらの結果から、ジラジカル性の増大に伴い、徐々にスピン分極が分子全体に発生し、純粋なジラジカル状態に近づくるとスピン分極がジグザグ端に局在化することが期待される。静的分極率 $\alpha$ については、分子サイズが大きくなるに伴い、値の著しい増大が確認できる。しかし、ジラジカル性などとの相関ははっきりしなかった。その他の詳細は当日にて報告する。

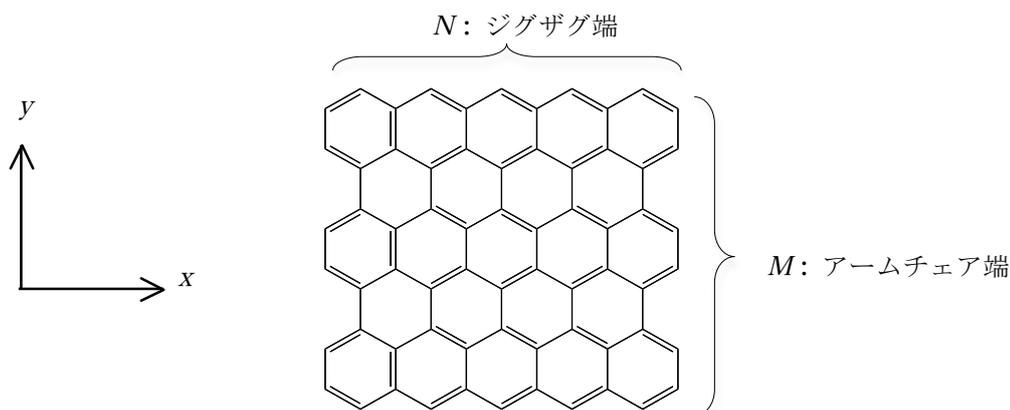


図1 多環式芳香族炭化水素構造 (この場合は PAH[5,5])

表1 各分子のジラジカル因子  $y_i$  [-] および分極率  $\alpha_{ij}$  [ $\times 10^2$  a.u.]

System	$y_0$	$y_1$	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$
PAH[1,1]	0	0	0.70	0.70
PAH[1,3]	0.037	0.012	1.26	1.92
PAH[2,1]	0.050	0.016	1.50	1.09
PAH[2,3]	0.217	0.022	2.62	3.30
PAH[3,1]	0.282	0.034	2.60	1.48
PAH[3,3]	0.510	0.053	4.34	4.35
PAH[5,5]	0.998	0.071	12.6	11.4

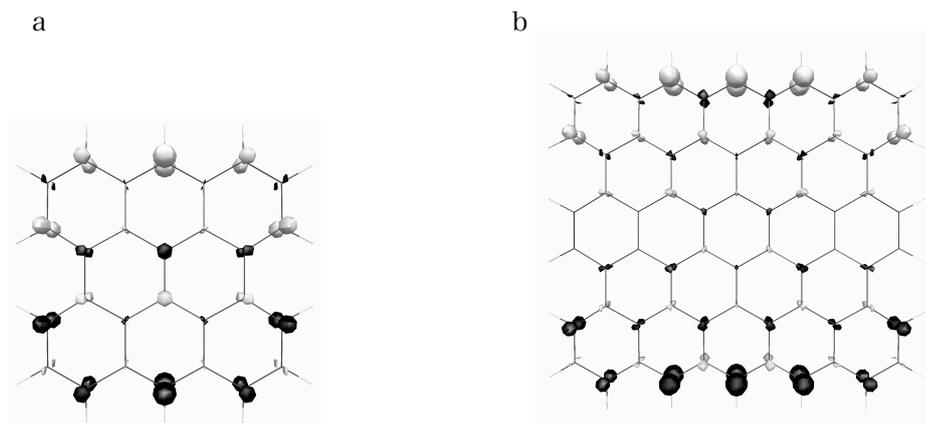


図2 PAH[3,3] ( a ) と PAH[5,5] ( b ) のスピンドensity分布

【参考文献】

- [1] K. S. Noboselov, A. K. Geim et al., *Science* 306, 666 (2004).
- [2] K. S. Noboselov, A. K. Geim et al., *Nature* 438, 197 (2005).
- [3] J. Hachmann, J. J. Dorando et al., *J. Chem. Phys.* 127, 134309, (2007), D.-E. Jiang, S. Dai et al., *J. Phys. Chem. A* 112, 332 (2008) ; *J. Chem. Phys.* 127, 124703 (2007).
- [4] M. Nakano, R. Kishi et al., *Phys. Rev. Lett.* 99, 033001 (2007) ; *J. Chem. Phys.* 125, 074113 (2006). H. Fukui, R. Kishi et al., *J. Chem. Phys. A.*, in press.
- [5] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990, p. 727.
- [6] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Chem. Phys. A.*, 109, 885, (2004).