

## 2P143

### ジグザグおよびアームチェア端をもつ

#### 六角形グラフェンナノフレークにおける非線形光学現象の理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>, FUNDP<sup>4</sup>) ○永井 広梓<sup>1</sup>,  
米田 京平<sup>1</sup>, 福井 仁之<sup>1</sup>, 南 拓也<sup>1</sup>, 岸 亮平<sup>1</sup>, 高橋 英明<sup>1</sup>, 久保 孝史<sup>2</sup>,  
鎌田 賢司<sup>3</sup>, 太田 浩二<sup>3</sup>, Benoit Champagne<sup>4</sup>, Edith Botek<sup>4</sup>, 中野 雅由<sup>1</sup>

#### 【緒言】

将来のフォトニクスデバイスの基本物質が持つべき重要な特性である非線形光学 (NLO) 効果について、これまで数多くの有機分子からなる物質が理論・実験両面から盛んに研究されてきた。このような有機材料は通常、分子性結晶として利用されるが、その NLO 特性は、構成分子の NLO 特性を反映するため、第一段階として分子レベルでの NLO 特性を解析し、大きな NLO 特性を持つ分子の設計指針を提案することが重要である。三次 NLO 効果については、その起源となる第二超分極率  $\gamma$  について、これまで多くの設計指針が提案されてきた。しかし、これまで対象とされてきた系の多くは閉殻分子系であった。我々は理論的解析に基づき、新たな NLO 系として開殻分子系を提案してきた。これまで、一重項ジラジカル有機分子系の  $\gamma$  値が系のジラジカル因子  $y$  に顕著に依存すること、中間のジラジカル性を持つ系は閉殻系や完全開殻系に比べて大きな  $\gamma$  値を示すことを見出し、その機構を理論的に解明した[1]。

一方、単層グラファイトであるグラフェンが実験により観測され[2]、シリコンなど従来の 2 次元電子系とは異なる独特な電子輸送特性を示すことが明らかにされた[3]。これらの報告以降、その特異な電子輸送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。他方で、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おり、この結果は我々の提案した開殻分子系の NLO 理論の立場からも非常に興味深い[4]。すでにグラフェンの一種である正方形グラフェンナノフレーク (ペリアセン系) については量子化学計算を行い、ジラジカル性および  $\gamma$  の構造特性相関を明らかにしている[5]。本研究では、開殻一重項分子系であるナノグラフェン物性のジラジカル因子依存性の解明の一環として、サイズがほぼ同じであり、端の構造がジグザグ端、あるいはアームチェア端のみで構成される六角形グラフェンナノフレーク (Z-HGNF: ジグザグ端のみ, A-HGNF: アームチェア端のみ) について、スピン分極、ジラジカル因子、スピン状態、静的 (超) 分極率 ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ) などの物性を量子化学計算に基づき算出し、これらの相関および構造、スピン状態依存性を検討する[6]。

#### 【モデル系と計算法】

図 1 に考慮したジグザグ端あるいはアームチェア端のみで構成される六角形グラフェンナノフレークの構造を示す。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[7]。

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

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。 $\alpha$ ,  $\gamma$  は、UBHandHLYP 法を用いた有限場法 (finite field method) により算出した。今回、計算に用いた UBHandHLYP 法は、これまでの研究から、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判明している[8]。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】

各分子モデルにおけるジラジカル因子および静的  $\gamma$  の計算結果を図 1 に、スピン分密度分布および  $\gamma_{yyy}$  密度分布 (UBHandHLYP/6-31G\*) を図 2 に示す。ジグザグ端のみで構成される Z-HGNF は中間ジラジカル性を持つことがわかる。また、Z-HGNF は HOMO, HOMO-1 が縮退してジラジカル因子が  $y_0=y_1=0.410$  となっており、一重項テトララジカル性の寄与が支配的であることがわかる。ジグザグ端の数が同じ長角形グラフェンナノフレークで Z-HGNF とほぼ同じサイズの分子のジラジカル性 ( $y_0=0.988$ ) と比較して約半分くらいのものであることがわかった。このことから Z-HGNF はジグザグ端の数 (サイズ) の割には低い開殻性を持つ系であることがわかる。一方、アームチェア端のみで構成される A-HGNF については閉殻構造であることがわかる。中間ジラジカル性をもつ Z-HGNF についてはジグザグ端に大きなスピン分極 (up, down スピンが各辺ごと交互に局在) が見られた (図 2)。静的  $\gamma$  については中間ジラジカル性を持つ Z-HGNF が閉殻構造の A-HGNF の約 3 倍の大きさを与えることがわかり、我々の開殻 NLO 物質の示す構造特性相関と一致した。図 2 の  $\gamma_{yyy}$  密度の分布から、主寄与はジグザグ端間で生じていることが判明した。詳細な計算結果については当日に報告する。

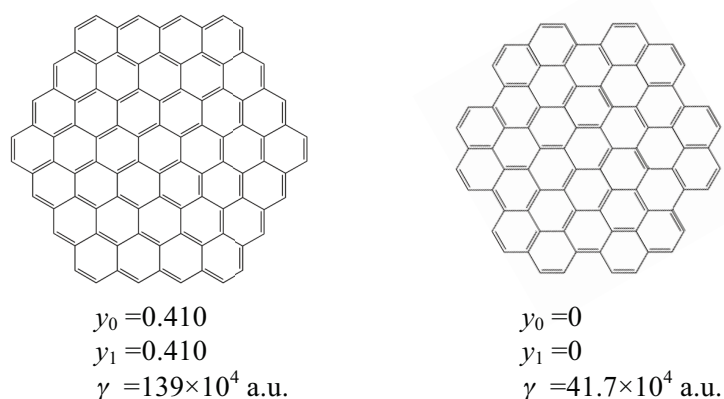


図 1 ZGNF (左) と AGNF (右)

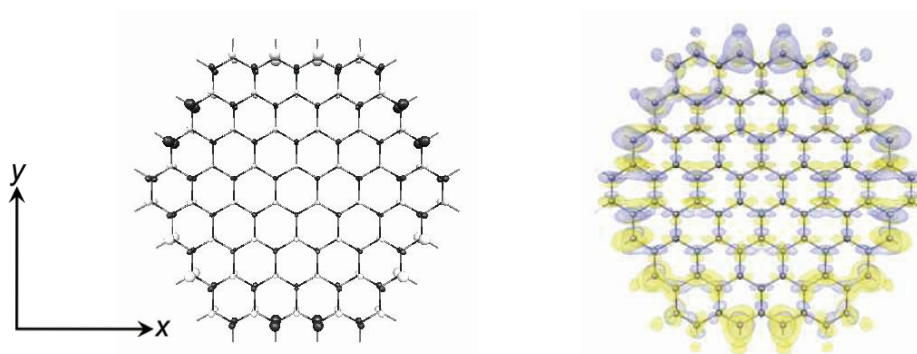


図 2 Z-HGNF のスピン密度分布と  $\gamma_{yyy}$  密度分布

## 【参考文献】

- [1] M. Nakano, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007)., H. Fukui, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 8423 (2008). [2] K. S. Novoselov et al., *Science* **306**, 666 (2004). [3] K. S. Novoselov et al., *Nature* **438**, 197 (2005). [4] J. Hachmann et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 134309, (2007), D.-E. Jiang, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 332 (2008); *J. Chem. Phys.* **127**, 124703 (2007). [5] M. Nakano, H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008). [6] H. Nagai, M. Nakano et al., *in press*. [7] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; *Elsevier: Amsterdam*, 1990, p. 727. [8] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 885, (2004).