

1E17

## 六角形グラフェンナノフレークの開殻性と三次非線形光学特性の アンチドット構造依存性に関する理論研究

(阪大院基礎工)

○ 米田京平、元村脩人、井上雄大、乾智也、重田育照、中野雅由

【緒言】非線形光学 (NLO) 物性は将来のエレクトロニクス、フォトンクスにおける非常に重要な基本物性の1つであり、より高い特性をもつNLO物質の機構解明や物質設計を目指した研究が実験・理論両面から数多く行われている。しかしながら、従来研究対象とされてきたNLO物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。近年我々は新規NLO物質として、未開拓領域である開殻分子系に着目し、その構造-特性相関の解明を進めてきた。特に、一重項ジラジカル分子系に関しては、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率  $\gamma$  が開殻性の指標であるジラジカル因子 ( $y$ ) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系において、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ  $\gamma$  が著しく増大すること、が明らかになった[1]。

一方、単層グラファイトであるグラフェンが、新たな電子デバイスの基本物質として注目され、中でも有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) の物性の構造やサイズ依存性が近年盛んに研究されている。GNFのジグザグ端に不対電子が局在分布することが理論研究により予測されている[2]が、これはジグザグ端を持つGNFが開殻分子系であることを示唆している。実際、我々のこれまでの研究より、いくつかのGNFが一重項開殻状態を持つこと、中間ジラジカル因子を持つGNFが  $\gamma$  の増大を示すことが計算から確認された[3]。GNFの開殻性がジグザグ端の長さに強く依存することはよく知られているが、我々はジグザグ端の長さが同程度の系であっても、幾何構造の変化によってマルチラジカル性も含めた開殻性が大きく変化し、それに伴い  $\gamma$  が特異な変化を示すことを理論的に予測した[4]。これらの結果から、開殻性をもつGNFは、化学修飾により顕著な特性制御が可能な新規NLO物質として非常に興味深い対象であると考えられる。

近年、アンチドット (欠損) 構造を持つGNFが、外縁部だけでなくアンチドットのジグザグ端に由来する開殻性を発現することが予測され、またいくつかのGNFにおいて、アンチドット部分のサイズの変化により系の磁気特性が大きく変化することが報告されている[5]。そこで本研究では種々のサイズのアンチドット構造を有する六角形GNF (HGNF) を対象とし、量子化学計算によりその開殻一重項状態におけるジラジカル因子やスピン分極、第二超分極率  $\gamma$  を計算・解析し、それらのアンチドット構造依存性について検討した。

【計算方法】図1に考慮した各GNFの構造を示す。各分子はUB3LYP法により構造最適化を行い、ジラジカル因子および第二超分極率  $\gamma$  の計算は、LC-UBLYP法にて行った。ジラジカル因子を自然軌道解析による非占有軌道  $LUMO+i$  ( $i=0,1,\dots$ ) の占有数  $n_{LUMO+i}$  と定義し、系

の開殻性を複数のジラジカル因子  $y_i$  に基づき解析した。また  $\gamma$  の値は電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。今回用いた LC-UBLYP 法に関してはこれまでの研究により、より高精度な計算手法である UCCSD(T)法の結果を半定量的に再現することが確かめられている。全ての計算において、基底関数は 6-31G\*を用いた。

【結果と考察】一重項状態における各分子の  $y_i$  と  $\gamma$  の計算結果を表 1 に示す。HGNF はその構造対称性から HOMO、HOMO-1 が縮退するため  $y_0 = y_1$  となり、また全分子において  $i \geq 2$  の  $y_i$  はほぼ 0 近い値となった。これらの系においては、アンチドットのサイズが増大す

るごとに系のジラジカル因子が交互に増減を示すことが判明した。また、それに伴い  $\gamma$  値にも著しい変化が見られた。特に中間開殻性を有する分子 **c** ( $y_0 = y_1 = 0.658$ ) は、アンチドット構造に起因する  $\pi$  電子数の減少にも関わらず、より閉殻に近い分子 **a** ( $y_0 = y_1 = 0.315$ ) に比べて、1.7 倍近い  $\gamma$  値の増大を示した。以上の結果から、GNF 系の開殻性と  $\gamma$  値がアンチドット構造に対し顕著な依存性を示すことが明らかになり、アンチドット構造制御に基づく新たな NLO 物質の設計および物性制御指針が得られた。

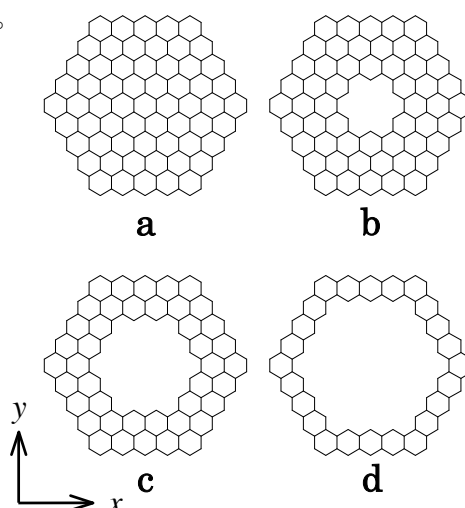


図 1. 六角形グラフェンナノフレークの構造。b-d が Antidot 型。

表 1. 各分子（一重項）のジラジカル因子  $y_i$  [-] と第二超分極率  $\gamma_{yyyy}$  [ $\times 10^4 \text{a.u.}$ ]

| 分子       | $y_0 = y_1$ | $\gamma$ |
|----------|-------------|----------|
| <b>a</b> | 0.315       | 285      |
| <b>b</b> | 0.180       | 205      |
| <b>c</b> | 0.658       | 487      |
| <b>d</b> | 0.000       | 144      |

【参考文献】[1] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007) [2] 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) [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **489**, 212 (2011) [4] K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2010); *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011). [5] B. Hajgató, M. S. Deleuze, K. Ohno, *Chem. Eur. J.* **12**, 5757 (2005).