IV族ホモ六員環から成るナノリボン, ナノリング, ナノチューブの基底状態におけるスピン多重度安定性

松永 雄樹, 武田 京三郎

早稲田大学理工学術院, 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

(Received: December 5, 2018; Accepted for publication: January 7, 2019; Online publication: April 4, 2019)

We systematically investigate the molecular and electronic structures of the group-IV (C, Si, Ge) nano-systems such as nanoribbons (NRBs), nanorings (NRGs) and nanotubes (NTBs). The present calculation reveals that C nano-system has a planar structure whereas Si and Ge ones have a non-planar structure. Focusing on the electron correlation, we further investigate the planarity/non-planarity of these nano-systems, and study the energetics of the singlet-triplet (ST) crossover in the ground state. We then extend our study to the infinite NRB and NTB systems and find that these nano-systems have the ground-state spin singlet.

Keywords: IV group, Nanostructures, Electronic and Molecular Structure, First-principles calculation, Electron correlation

1 序

近年, ナノテクノロジー技術の急速な進歩により, 特異な構造を有する物質群が合成され, その物性が注目されている. その代表は, IV族ホモ六員環を単位とした一次元カーボンナノチューブ(CNT)類やグラフェン並びにシリセン等の二次元物質群である. 本研究では, IV族ホモ六員環連結構造に着目し, その一次元直鎖構造を有するポリアセン型ナノリボン(NRB)並びにその閉環構造となるナノリング(NRG), さらにNRGを一次元方向に積層させたナノチューブ(NTB)に対し, 分子構造, 電子構造, そしてエネルギー論を第一原理電子論を用いて理論的に検討する. 構成原子種としては, IV族元素である炭素(C), 珪素(Si), ゲルマニウム(Ge)を想定し, 電子相関が基底状態における分子構造の平面/非平面性並びにスピン多重度安定性に及ぼす影響に着目した.

2 方法

Gaussian09に実装された密度汎関数(DFT)法, Hartree-Fock (HF)法, そしてMøller-Plesset (MP)法を用いて, 分

子軌道および結晶軌道計算を実行した. 一重項状態については閉殻および開殻系を考慮した. 上記三種の計算における基底関数は何れも6-31g (C系, Si系)及び6-311g (Ge系)を用い, 分子面の平面/非平面性を議論する為に分極関数は敢えて取り入れない. またDFT法における交換相関汎関数はB3LYPを使用した. Berny法による構造最適化が必ずしも全ての計算法で収束しなかった為, 系統的結果が得られたDFT法における最適安定構造を利用したエネルギー計算をHF, MP2, そしてMP4各計算法に適用して, 体系的な結果を得る努力を行った.

3 分子構造

Figure 1には, 上記3方法で算出した5連鎖を有するC, Si及びGe NRBの閉殻一重項状態及び三重項最安定構造を例として示す. スピン多重度の違いに関わらずC-NRBは平面構造を示すのに対し, Si-NRBやGe-NRBは座屈波打ち非平面構造を示す(DFT並びにMP2法). しかしながらHF計算におけるSi-NRBはC-NRBと同様に平面構造を示している. この結果は, DFT計算やMP2計算において特徴的であるNRBの平面性・非平面性が, 電子相関

Figure 1. Molecular structure of NRBs (reproduced from [1])

Figure 2. MP2 expansion coefficients of NRBs having a spin singlet (reproduced from [1])

に寄与している可能性を示唆している。

そこで我々は、C-NRB及びSi-NRBのMP2法における二電子励起配座に着目した。Figure 2 (数字(赤/青)は(占有/非占有)軌道番号)には、2連鎖を有するC-NRB及びSi-NRBの二電子励起配座展開係数と励起エネルギー差の関係を示す。非平面Si-NRBの方が平面C-NRBよりも σ 軌道混成が顕著である(Figure 2中の広い緑帯)。このSi-NRBの σ^* 軌道混成の容易性は、Si-NRBのHOMO-LUMOギャップがC-NRBのそれと比較して小さいことに起因する。Si-NRBの σ 軌道混成の中でも最も係数の大

きい二電子励起配座(1,4 $\rightarrow$ 1,7)に着目しよう。非占有軌道7の電子状態は π^* 軌道に加えて σ^* 軌道を有している。 π^* 軌道から pp σ 結合、 σ^* 軌道から pp π 結合が抽出される事から明らかなように、この $\sigma^*\pi^*$ 混成軌道は平面性を崩壊させることによって系のエネルギーを安定化する。この様にSi-NRBでは、電子相関により σ^* 軌道を有する電子励起配座が混成され、系のエネルギー安定化に伴い非平面構造が誘発された。

続いて、NRBの端と端を繋げて丸めることで形作られるNRGの分子構造を検討する。Figure 3には、8連鎖

Figure 3. Molecular structure of NRGs (reproduced from [1])

を有する C-NRG, Si-NRG 及び Ge-NRG の閉殻一重項状態及び三重項最安定構造(DFT 計算)を示す. C-NRG 環側面は平面, Si-NRG 及び Ge-NRG 環側面は非平面を呈している. つまり NRG においても NRB の特徴である平面性・非平面性が IV 族元素種に従って保存されている. この結果は NRG を主軸方向に積層させた NTB においても認められ, 結局 C 系の平面性及び Si, Ge 系の非平面性は保存されるという知見を得た.

4 基底状態一重項—三重項交差

続いてエネルギー論の観点から, 平面構造を有する C-NRB, 非平面構造を有する Si-NRB 及び Ge-NRB の基底状態スピン多重度安定性を議論する. 我々は一重項

(S) 及び三重項(T) 状態のエネルギー差 ΔST として

$$\Delta ST = E_T - E_S \quad (1)$$

を定義する (E_S : 一重項状態全エネルギー, E_T : 三重項状態全エネルギー).

Figure 4 には, HF, DFT, MP2 の 3 法を用いた際の各 NRB の連鎖数 n に対するスピン多重度エネルギー差 ΔST を示す. 平面性を有する C-NRB は, いずれの計算手法においても連鎖数が小さい領域では一重項状態が安定となる. しかしながら, 連鎖数増大に伴い一重項状態は不安定化し, HF 法では 5 連鎖, DFT 法では 9 連鎖で ST 交差が生じ, 基底三重項状態となる. 一方 MP2 法では連鎖数が増えても, ST 交差は生ぜず, 基底一重項状態となる. このような傾向は, 非平面構造を有する Si-NRB 及び Ge-NRB でも同様に認められる. 即ち, 電子相関は NRB における長鎖化に伴う一重項安定性に寄与している.

そこで我々は, 電子相関をより定性的に議論すべく, 式の書き換えを行う. HF レベルのスピン多重度エネルギー差 ΔST_{HF} , 一重項状態並びに三重項状態での電子相関エネルギーをそれぞれ ξ_S , ξ_T と定義すると, 一重項状態と三重項状態の厳密なスピン多重度エネルギー差 ΔST_{exact} は

$$\Delta ST_{\text{exact}} = \Delta ST_{HF} + (\xi_S, \xi_T) \quad (2)$$

と与えられる. 今 HF レベルにおけるスピン多重度エネルギー差 ΔST_{HF} を横軸, 一重項状態及び三重項状態の相関エネルギー差 (ξ_S, ξ_T) を縦軸にとる (Figure 5 (a)). 黄色

Figure 4. Energy difference of spin multiplicity in NRBs (reproduced from [1])

Figure 5. ST crossover mapping (a) and ST crossover in C-NRBs (b), Si-NRB (c) and Ge-NRB (d) (reproduced from [1])

で示した領域は $(\xi_S - \xi_T) > -\Delta ST_{HF}$, つまり, エネルギー差は $\Delta ST_{exc} > 0$ となり, 一重項状態が安定となる. 一方で, 青色で示した領域はスピン多重度エネルギー差 $\Delta ST_{exc} < 0$ となり三重項状態が安定となる. 第一象限域内は, HF エネルギー差 $\Delta ST_{HF} > 0$ であり, かつ相関エネルギー差も $(\xi_S - \xi_T) > 0$ であるため $\Delta ST_{exc} > 0$ となり, 本質的に一重項状態安定性を有する. 第三象限域は HF エネルギー差 $\Delta ST_{HF} < 0$ であり, また相関エネルギー差も $(\xi_S - \xi_T) < 0$ であるため, $\Delta ST_{exc} < 0$ となり本質的に三重項状態安定性を有する. 興味深いのは, 対象 b が存在する領域である. この領域は HF エネルギー差 $\Delta ST_{HF} < 0$ であるため, HF レベルでは三重項状態が安定である. しかしながら, その HF レベルの三重項安定性を凌駕する相関エネルギー差のため $(\xi_S - \xi_T) > 0$, 結果的に $\Delta ST_{exc} > 0$ となり一重項状態が安定となる. 従って, この領域内物質は相関によって基底一重項状態安定となる.

Figure 5(数字は各 NRB の連鎖数)には, 各 NRB の MP2 法におけるエネルギー差 ΔST_{MP2} を示す. いずれの NRB においても, 連鎖数が小さい領域では本質的な一重項状態安定性を示すが, 長鎖 NRB での基底一重項は電子相

関によってもたらされている事が読み取れる. この結果は無限連鎖 NRB も電子相関により基底一重項状態となる事を示唆する.

これまでの議論を NRG および NTB に拡張する. Figure 6 (a)-(c)(数字は各 NRG の連鎖数)には, 各 NRG の ST エネルギー差 ΔST_{MP2} を示す. NRG 系には, 短連鎖数 NRB 系に見られた本質的基底一重項状態は存在しない. これは, NRG は環状化の為, NRB と比較して 6MR 連結数が多いためである. しかしながら, 全ての NRG 系においても電子相関により, 連鎖数に関わらず一重項状態が安定となることが明らかとなった. この特徴は NRG をチューブ軸方向に複数積層させた NTB 系についても同様であり, 積層数に関わらず電子相関による一重項状態が安定となる知見を得た (Figure 6 (d)). この結果より, NRG が無限積層された NTB も基底一重項状態と予測される.

上記のスピン多重度安定性の議論から, 長連鎖 NRB 系や多積層 NRG 系も基底一重項状態安定性を有する事が理解できる. 従って, 我々は無限連鎖 NRB および無限積層 NTB のバンド構造を基底一重項状態において議

Figure 6. ST crossover in C-NRGs (a), Si-NRG (b), Ge-NRG (c) and NTBs (d) (reproduced from [1])

Figure 7. Band structure of NRBs (reproduced from [1])

論する。Figure 7には、周期的境界条件下で構造最適を行った無限連鎖のC, Si, Ge各NRBに対するバンド構造を示す。これらの無限系NRBはいずれも螺旋操作や映

進操作を持たないシンモルフィックな系であるため、X点での縮退は生じない。また、平面構造を有する無限系C-NRBは Δ 軸上で π バンド交差による金属性を示すのに

Figure 8. Band structure of NTBs (reproduced from [1])

対して、非平面構造を有する無限系Si及びGe-NRBは、X点で僅かなバンドギャップを開く、半導体と成る事が明らかとなった [1].

同様に、8連鎖NRGを単位胞に持つ無限積層NTBの基底一重項状態のバンド構造を調べる (Figure 8). いずれのNTBも、価電子帯上端と伝導帯下端がΓ点に位置する直接遷移型バンド構造を示す. また無限連鎖NRBとは異なりNTBは非シンモフィック性の為、X点でのバンド縮退が生じている. いずれのNTBも直接バンドギャップ値が十分小さく、且つ電子および正孔共にその有効質

量が小さいため、半導体的バンド電気伝導が期待できる.

有益な議論を賜りました早稲田大学中井浩巳先生に感謝致します. 本論文の内容は著者らの既報[1]をRoyal Society of Chemistryの許可の基に纏めました.

参考文献

- [1] Y. Matsunaga, K. Takeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 24353 (2018). PMID:30215061, DOI:10.1039/C8CP04566F

Molecular and Electronic Structures of Group-iv Nanoribbons, Nanorings and Nanotubes

Youkey MATSUNAGA and *Kyozauro TAKEDA

Department of Electrical Engineering and Bioscience, Faculty of Advance Science and Engineering, Waseda University, Okubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555