



Title	開殻一重項分子系の化学修飾による電子物性の変化に関する理論的研究
Author(s)	木下, 啓二
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56059
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

開殻一重項分子系の化学修飾による
電子物性の変化に関する理論的研究

木下啓二

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

謝辞

この研究は著者が大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程在籍中に奥村光隆教授の指導のもと、量子化学研究室で行ったものである。

研究を行うに当たり、東京工業大学の榎敏明名誉教授、法政大学生命科学部環境応用化学科の高井和之准教授、理化学研究所の佐藤慶明博士、愛知工業大学大学院工学研究科材料化学専攻の森田靖教授、大阪大学理学研究科化学専攻の久保孝史教授には実験のアプローチからのご意見をいただくなど大変お世話になりました。

熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました奥村光隆教授に心より感謝申し上げます。多くの場面で助言を頂いた川上貴資助教に深く感謝いたします。そして、貴重なご意見、ご指導を頂いた山中秀介准教授、齋藤徹助教にも深くお礼申し上げます。

また、最後に、研究においてご指導、ご協力いただいた大阪大学大学院理学研究科化学専攻量子化学研究室の先輩方、後輩たちに心より感謝いたします。

目次

1.序	6
2.理論.....	12
2.1 Schrödinger 方程式	12
2.2 変分原理	13
2.2 Hückel 法.....	14
2.3 Hartree-Fock 法	15
2.3.1 クーロン演算子、交換演算子	16
2.3.2 Restricted Hartree-Fock.....	17
2.3.3 Unrestricted Hartree-Fock.....	20
2.4 Hybrid DFT によるジラジカル性の決定	21
2.5 Heisenberg ハミルトニアン	23
2.6 拡張 Hubbard モデル	24
2.7 弾性散乱グリーン関数法.....	26
2.8 非平衡 Green 関数理論.....	29
3.グラフェンおよび閉殻芳香族炭化水素	30
3.1 Benzene への酸素分子の吸着.....	30
3.2 Naphthalene と Pyrene への酸素分子の吸着.....	41
3.3 閉殻系のまとめ	41
4.開殻芳香族炭化水素	42
4.1 Phenalenyl.....	43
4.2 Zethrene	46
4.2.1 Through-bond 相互作用のモデルとしての zethrene への酸素分子の吸着	46
4.2.2 既定関数と汎関数への依存性	53
4.2.3 Zethrene 系列の電子的性質とジラジカル性	56
4.2.4 拡張したゼトレンの系列への 2 つの酸素分子の吸着	58
4.3 Through-space 相互作用のモデルとしての TOT.....	62
4.3.1 TOT 誘導体の結晶構造とスタッキング	62
4.3.2 Br ₃ TOT ラジカル対の間の J_{ab} 値の決定.....	66
4.3.3 J_{ab} 値からの実効パラメータ (U_{eff} , t_{ab}) の算出	71
4.3.4 最適化構造と van der Waals 相互作用の効果.....	72
4.3.5 カラム間の相互作用による磁性.....	78

4.3.6 (t-Bu) ₃ TOT の磁氣的相互作用	80
4.3.7 分子対の安定性	83
5.4 開殻芳香族炭化水素のまとめ	84
5.開殻芳香族炭化水素の電気伝導性	86
5.1 弾性散乱 Green 関数法による Zethrene 分子の電気伝導性.....	86
5.1.1 チャネル分子の構造.....	86
5.1.2 金電極の接続と電気伝導	89
5.1.3 酸素吸着の影響	93
5.2 非平衡 Green 関数法による Br ₃ TOT、(t-Bu) ₃ TOT の <i>I-V</i> 特性	94
5.2.1 モデルの構築.....	94
5.2.2 電気伝導性	96
5.2.3 電極に対するチャネル分子のずれ	99
5.2 開殻一重項分子系の電気伝導性のまとめ	101
6.総括	102
7.参考文献.....	105
8.付録.....	109

1.序

広く知られているように graphene は sp^2 混成した炭素原子から成る 6 員環が縮合してできた一原子の厚さを持つシート状の物質である。最も簡単な作成方法は Geim と Novoselov によって提案されたスコッチテープで graphite から剥離する方法である[1、2]。この卓越した進歩は graphene の電子的性質の可能性を開拓した。過去の理論的研究によれば、電子構造は質量のない Dirac 電子によって記述できる[1-13]。これは新しい現象や新しい材料としての可能性が期待できる。一方、ナノスケールの小さい場合にはエッジが電子構造に寄与することで新たな興味も生まれている。ナノサイズ graphene のエッジはアームチェアとジグザグ端に分類することができ、磁氣的性質に深くかかわっている。フェルミ準位付近にエッジ状態が存在するため、エッジ状態を修飾すると nanographene の電子構造を制御することができる。

実験面からの報告によると、graphene の電子構造は導入された気体分子の影響を受ける[14-17]。この目的のために、多くのガス吸着実験がなされていた。通常酸素ガス吸着エネルギーは 0.1eV 程度と見積もられている[18, 19]。一方、多くの第一原理分子軌道計算を用いた理論研究も報告がある。例えば PW91 を用いた計算では三重項酸素と一重項酸素について吸着エネルギーを見積もっている[20]。それぞれ 0.89、 - 50.35 kcal/mol となった。

近年 Enoki らによって、固体表面の電子物性を化学吸着によって制御しようというアプローチから、ガス吸着状態の graphene の電気伝導性を調べる研究がなされた。酸素ガスを吸着した物のみが奇妙な振る舞いをする事が報告されている。酸素と graphene 間で起こる電荷の授受によって I - V カーブがシフトするのである[21]。

一方で開殻分子という観点では、有機強磁性体と磁性金属材料が数十年にわたって注目され続けている。加えて、強い相互作用や中間の領域において電気伝導体として振る舞う分子磁石は益々興味深くなっている。特異な系の裏にあるメカニズムを解明するために多くの実験および理論的研究が実施されてきた。ラジカル間のスピンの整列規則や可能な相互作用、遍歴などが実験や理論の視点から議論されてきた。特に Yamaguchi らのグループでは、実在の分子結晶系と様々なモデル系について分子軌道計算に基づく理論的研究を行ってきた。これまで、スピン分極した Hartree Fock 理論や密度汎関数理論 (DFT)、hybrid DFT を磁性体に適用してきた[81, 82]。有効交換積分値 J_{ab} や関連するパラメータ (t : transfer integral、 U : on-site Coulomb、 D 、 E : zero-field splitting constant、 d : Dzyaloshinskii-Moriya interaction) は系の性質を表す指標となる。これらの計算は理論的に磁氣的メカニズムを解明するのに役立つ。例えば、有効交換積分値に関する単純だが重要な法則として二つのラジカル分子間の強磁性的および反強磁性的相互作用の経路のタイプによって分類する方法を提案した。グループの過去の文献で示されているように[83- 87]、半占有分子軌道 (SOMO) 同士の直接の相互作用は、軌道の対称性と電子に励起状態によるスピン分極の効果のような磁氣的相互作用に関する重要な法則が示された。これらの効果は多くの磁性体の系をうまく説明することができ、実在分子結晶における分子間の磁氣的相互作用を理解するのに使われる。特に前者の相互作用は分子間の磁氣的相互作用に大きな影響を及ぼす。例えば Rassat らによって合成され[88]、磁性体と仮定された TMAO (1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diazaadamantane N,N'-dioxy) は分子間の接近により、SOMO-SOMO の直接的な相互作用のために強磁性体的な結合をすることが示された[89]。

安定なラジカル分子は有機磁性体のスピンネットワークを形成するのに便利である。

例えば nitroxide や nitronylnitroxide のグループはそれらが持っているスピン特性のために TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl)[90]や NPNN (nitrophenyl nitronyl- nitroxide) [91,92]の誘導体に磁性をもたらす。NO・や NN・のようなラジカルを含む多くの分子が実験的に合成され、その性質が調査されてきた。これらのラジカル種は電氣的に中性で、そのため互いに近い配置でもカウンターイオンなしに存在することができる。また carbene(CH:)は強磁性的相互作用をした二つの直行した軌道の中にスピン電子を持っている。m-phenylene bis(methylene(HC:-φ-:CH)は benzene の 2 つの末端にそれぞれ carbene を持ち、through-bond 相互作用のために強磁性的相互作用を持つことが確認されている。

一方で、多くの有機分子系は磁性と同じぐらい頻繁に電気伝導性についての報告がなされている。このような系では BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene), BETS (bis (ethylenedithio) tetraselenafulvalene), TMTTF (tetramethyl tetrathiafulvalene), TMTSF (tetramethyl tetraselenafulvalene)のようなドナー分子が機能的に重要な役割を果たしている。BETS や BEDT-TTF などでは分子はダイマーを作り、どのダイマーも 2 次元ネットワークの中に含まれている。TMTTF と TMTSF 分子は面同士のスタッキングによる擬一次元鎖状に並んでいる。二つの分子の面同士の接触はπ軌道の重なりによって形成され、BEDT-TTF/BETS と TMTTF/TMTSF の間の違いは前者は硫黄原子を含んでいるのに対して、後者はセレン原子を持つところにある。これは分子間の軌道の重なりに影響する。このような面同士の接触は軌道の重なりを大きくするうえで非常に重要で、分子系の電気伝導性を決定する上でも重要である。

フェナレニルは非常に特異な性質を持ち、有機強磁性体の探索において重要

である。通常のラジカル種は $\text{NO}\cdot$ 、 $\text{NN}\cdot$ や $\text{CH}\cdot$ のようにスピン電子が局在化しているが、フェナレニルはラジカル電子が骨格全体に広がっている。磁気的相互作用におけるスピン電子の非局在化によってその特異な性質が発現する。フェナレニル骨格の平面構造は短い距離における分子間のスタッキングにおいて有利に働く。多くのフェナレニル誘導体の結晶は広範な研究がなされている。特に Morita らはフェナレニルラジカルは open-shell graphene の良いモデルとなることを指摘し[93, 94]、その誘導体の系列を合成してきた。これらの実験的な研究によるとフェナレニルラジカルがダイマー状のペアを形成し、強い反強磁性的な相互作用を示す[95-97]。こうした分子のペアの存在は結晶における電子物性において興味深い寄与をする。例えば、純粋な有機系としては最初に σ と π ダイマーの共存によるサーモクロミズムが報告されている。また Yamaguchi らが電磁気的な性質についての高精度な第一原理分子軌道計算を行っている[99-106]。

これらに加えて Morita らは trioxotriangulene (TOT) ラジカルについても平面状のラジカルソースとして研究を行っている。TOT 分子は分子中に一つのスピン電子を持つ安定ラジカルである。TOT 分子は金属原子をふくまず、純粋な C、O、H 原子からなり有機化合物である。Phenalenyl や TOT は graphene シートの三角形の部分構造としてみることができ、より一般的には open-shell graphene の一員とみなすことができる。Phenalenyl や TOT およびそれらの誘導体のような π 電子系をもつ分子の多くは bottom-up のプロセスで次々と合成される。それらの分子のスピン密度は分子の骨格全体にわたって非局在化し、中心部よりは主に分子の端の部分に帰属される。ラジカル電子は化学的には不安

定性の原因になりダイマー化や酸素との化学反応を起こしてしまうが、高度な化学的手法によって克服することができる。特異な電子物性は新たな応用の可能性をもたらす。それ故に、phenalenyl や TOT ラジカル of 単一成分から成る結晶を調べることは非常に大きな意味がある。Phenalenyl も TOT もその電子物性は、磁氣的性質も含めて調節することが可能である。Morita らの報告では 2 通りの TOT 誘導体が合成されている。2,6,10-tribromo-12-hydroxy-4H,8H-dibenzo [cd,mn] pyrene- 4,8-dione (Br_3TOT) と 2,6,10-tri-*t*-butyl-12-hydroxy-4H,8H-dibenzo [cd,mn] pyrene-4,8-dione ($(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$)である[107]。X 線構造解析では 3 つの異なる結晶のピークが現れる。 Br_3TOT の平行なスタッキングは切れ目のない一次元鎖を形成する。一方で、 $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ は反平行の結晶構造を持つ。

TOT 誘導体結晶に関するさらに発展的な研究では、これらの結晶が多様な電子物性を持つことが指摘されている。例えば、 Br_3TOT 結晶の磁氣的性質を測定した結果、興味深い磁氣的相互作用を持つことが明らかになった。さらに高い電気伝導性を持つことも報告されている。これに対して $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶では反強磁性的な相互作用を持つ絶縁体になる。よって本研究では Br_3TOT 結晶について、また比較のために $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶に関しても多面的な解析を行った。

電気伝導性に関しても長年にわたって興味を持たれている物性であり、多くの実験、理論両側面からの研究が行われてきた。特に、分子軌道計算に基づく理論的な研究は様々なモデル系に関して先行研究がなされている[108- 113]。高い電気伝導性が現れるかどうかを探る上で、いくつかのシンプルで重要な法則が提案されている。計算的な結果からは分子と電極の間の全ての軌道エネルギーと重なり積分のバランスが取れていることが重要である。

2 章では本研究で用いた理論的な手法について紹介する。3 章から 5 章が研究結果について述べた章である。3 章はまず開殻分子に先立って、基本的な閉殻分子への酸素吸着による化学修飾の可能性を検討した。続く 4 章で本格的な開殻分子の議論へと入っていく。ここでは phenalenyl を骨格とするラジカル系および TOT を骨格とするラジカル系が化学修飾によって受ける電子状態への影響の解析を行った。そして最後の 5 章でそれらが具体的に電気伝導性にどのような影響を及ぼすのかを検討した。

2.理論

2.1 Schrödinger 方程式

量子化学では量子力学に基づく理論により原子・分子系を扱い化学現象を解明する。

この場合に扱う時間に依存しない Schrödinger 方程式は原子単位を用いて次のように記述できる。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (2.3)$$

ここで、式(2.2)の各項はそれぞれ電子の運動エネルギー、核の運動エネルギー、電子-核引力、電子-電子反発、核-核反発を表わしている。原子核を構成する核子が電子に比べて約 1800 倍重いので、原子核の運動は無視できるとする近似を導入する。すなわち第二項をゼロ、第五項を定数とみなす。これを Born-Oppenheimer 近似(断熱近似)といい、総エネルギーを核反発と電子のエネルギーの和で表わすことができる。

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.5)$$

$$E_{nuc} = \sum_A \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.7)$$

このようなハミルトニアン固有値問題を解くことで、系のエネルギーと波動関数が固有値と固有関数としてそれぞれ求めることができる。多電子波動関数 Ψ はそれ自体を直

接観測することはできないが、その自乗は電子が同時にある位置に存在する確立密度に比例するものと解釈される。通常は全空間のどこかに粒子が存在する確率は厳密に 1 になるので、全空間での積分が 1 になるように係数をかける。これを規格化という。また、電子は互いに区別することができないので粒子の交換に対して確立密度は不変でなければならない。このことから、粒子の交換に対して波動関数は対称か反対称になる。電子のように $1/2$ のスピンをもつ粒子は反対称性を示し、このような粒子はフェルミ粒子という。この性質から Pauli の排他原理は容易に説明される。

2.2 変分原理

基底状態の波動関数を Ψ_0 とエネルギーを E_0 は次の Schrödinger 方程式を満足する。

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (2.8)$$

式(2.8)の左から Ψ_0^* を掛けて全空間で積分すると

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau}{\int \Psi_0^* \Psi_0 d\tau} \quad (2.9)$$

となる。 $d\tau$ は体積素片である。 Ψ_0 を他の関数 ϕ に置き換えて

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.10)$$

とすると、 E_ϕ と E_0 には次の関係が成り立つ。

$$E_\phi \geq E_0 \quad (2.11)$$

等号は $\phi = \Psi_0$ のときのみ成り立つ。変分原理によれば、試行関数を用いて E_0 の上限を計算することができる。試行関数に変分パラメータを導入し、エネルギーが最小化するようにパラメータを決定すれば、その試行関数を使って求められる最良のエネルギーを決定することができる。

2.2 Hückel 法

本研究では全電子の分子軌道計算に先立つ方針決定に Hückel 法による計算結果を用いた。芳香族炭化水素化合物においては π 軌道は分子面に対して反対称であるため、分子面に対して対称である σ 軌道とはまじりあわない。したがって π 軌道だけを抜き出して分子軌道を記述する近似が成り立つ。 π 電子数を N 個とするとこの系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_c(i) + \sum_{i>j}^N r_{ij}^{-1} \quad (2.12)$$

$$\hat{H}_c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_c(i) \quad (2.13)$$

となる。第二項の電子反発を有効ポテンシャルの和

$$\sum_{i=1}^N V(r_i) = \sum_{i>j}^N r_{ij}^{-1} \quad (2.14)$$

で置き換える。と他電子問題が一電子問題に還元される。分子面の垂直方向を z 軸に取り

り、 π 電子系が m 個の $2p_z$ 軌道の線形結合で構成される場合を考えると分子軌道は

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (2.15)$$

となる。変分法により c_{μ} を決定すればよい。すなわち

$$\sum_{v=1}^m (h_{\mu v} - \epsilon S_{\mu v}) c_v = 0 \quad (2.16)$$

$$h_{\mu v} = \int \chi_{\mu} \hat{h} \chi_v dv \quad (2.17)$$

$$S_{\mu v} = \int \chi_{\mu} \chi_v dv \quad (2.18)$$

を解けばよい。ここで、次の近似を用いてこの式を簡略化する。

(1) $h_{\mu\mu}$ は全ての炭素原子に対して同じ値をとるとして、これを α とする。これを

Coulomb 積分という。

(2) $h_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) は原子 μ と ν が直接結合している時は β とし、それ以外は 0 とする。これを結合積分という。

この(1)、(2)の近似を Hückel 近似という。式(2.16)を書きかえると

$$(\mathbf{h}_{\mu\mu} - \epsilon \mathbf{S}_{\mu\mu}) \mathbf{c}_{\mu} + \sum_{\nu(\neq\mu)} (\mathbf{h}_{\mu\nu} - \epsilon \mathbf{S}_{\mu\nu}) \mathbf{c}_{\nu} = 0 \quad (2.19)$$

となり、式(2.17)、(2.18)を代入すると次式を得る。

$$(\alpha - \epsilon) \mathbf{c}_{\mu} + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} \beta \mathbf{c}_{\nu} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (2.20)$$

ただし $\nu(\mu \rightarrow \nu)$ は ν と直接結合している原子 μ を表わす。ここで、

$$-\lambda = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} \quad (2.21)$$

とおくと、

$$-\lambda \mathbf{c}_{\mu} + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} \beta \mathbf{c}_{\nu} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (2.22)$$

となる。ここからできる永得年方程式を解けばよい。

2.3 Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 法では全電子の反対称波動関数に対する試行関数としてスピン軌道の規格直交系 $\{\chi_{\alpha}\}$ を用いた Slater 行列式を用いる。

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_{\alpha} \chi_{\beta} \cdots \chi_N\rangle \quad (2.23)$$

これは電子 Hamiltonian で記述される N 電子系の基底状態に対する可能な最良の近似である。変分原理によればエネルギー E_0 を最小化することでスピン軌道を最適化できる。

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle \quad (2.24)$$

$$= \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \{[aa|bb] - [ab|ba]\} \quad (2.25)$$

ここで $\{\chi_a\}$ が規格直交性を保つように、エネルギーが最小になるように変化させると、最良のスピン軌道の組を得ることができる。この最良の軌道に対する微積分方程式が

Hartree-Fock 方程式

$$\begin{aligned} h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) \\ = \epsilon_a \chi_a \end{aligned} \quad (2.26)$$

ただし

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.27)$$

2.3.1 クーロン演算子、交換演算子

式(2.14)の第二項は二電子演算子 r_{12}^{-1} を反対称化した Hartree 積に作用させることで現れる項である。Hartree-Fock(HF)近似ではスピン軌道 $\chi_a(1)$ に入っている電子は一電子ポテンシャル

$$v_a^{\text{coul}}(1) = \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) \quad (2.28)$$

を感じるようになる。電子 1 がある瞬間にある位置にある電子 2 から感じる二電子ポテンシャルを一電子ポテンシャルで置き換えるのである。すなわち、電子 1 と電子 2 の相互作用 r_{12}^{-1} を電子 2 の全空間とスピンについて積分することで平均化するのである。

$b(\neq a)$ についての $N-1$ 個の和をとれば $\chi_a(1)$ の中の電子に働くポテンシャルの総和となる。これを

クーロン演算子

$$J_b(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b(\mathbf{2}) r_{12}^{-1} \chi_b(\mathbf{2}) \right] \chi_a(\mathbf{1}) \quad (2.29)$$

と定義する。

式(2.14)の交換項は波動関数の反対称性から現れる項であり、クーロン項のように古

典的に解釈することができない。ここから交換演算子を次のように定義する。

$$K_b(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{2}) r_{12}^{-1} \chi_a(\mathbf{2}) \right] \chi_b(\mathbf{1}) \quad (2.30)$$

これらの演算子を用いて HF 方程式を次のように書くことができる。

$$\left[h(\mathbf{1}) + \sum_{b \neq a} J_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} K_b(\mathbf{1}) \right] \chi_a(\mathbf{1}) = \varepsilon_a \chi_a \quad (2.31)$$

さらに Fock 演算子

$$f(\mathbf{1}) = h(\mathbf{1}) + \sum_{b \neq a} J_b(\mathbf{1}) - \sum_{b \neq a} K_b(\mathbf{1}) \quad (2.32)$$

を定義すれば HF 方程式は

$$f(\mathbf{1})\chi_a(\mathbf{1}) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{1}) \quad (2.33)$$

と書くことができる。

3.1.2 Restricted Hartree-Fock

Restricted Hartree-Fock(RHF)法では α スピンと β スピンに対して同じ空間軌道を用いる。

$$\chi_{i(x)} = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.34)$$

ただし、空間軌道部分は規格直交系とする。このとき HF 方程式は次のように書ける。

$$f(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) \quad (2.35)$$

$$f(\mathbf{x}_1)\psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.36)$$

ここで、 $f(x_1)$ が閉殻の Fock 演算子であれば、次のように書くことができる。

$$f(r_1) = \left[\int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) \right] \quad (2.37)$$

したがって、HF 方程式は

$$\begin{aligned} f(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) + \sum_c d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_c d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &= \varepsilon_j \psi_j(r_1) \alpha(\omega_1) \end{aligned} \quad (2.38)$$

さらに、スピン軌道についての和を α 部分と β 部分に分けると

$$\begin{aligned} f(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad + \sum_{\frac{c}{2}} d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(x_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad + \sum_{\frac{c}{2}} d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(x_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_{\frac{c}{2}} d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(x_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &\quad - \sum_{c/2} d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(x_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \end{aligned} \quad (2.39)$$

となり、スピン座標で積分すれば

$$\begin{aligned} f(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) + \left[2 \sum_{\frac{c}{2}} d\psi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \psi_j(r_1) \right] \\ &\quad - \left[\sum_{\frac{c}{2}} dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \psi_c(x_2) \psi_j(r_2) \right] \\ &= \varepsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned} \quad (2.40)$$

が得られる。Coulomb 演算子と exchange 演算子を使って

$$f(1) = h(r_1) + \sum_a^{N/2} [2J_a(1) - K_a] \quad (2.41)$$

よって、閉殻の Slater 行列式に対する基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &= 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b [2(aa|bb) - (ab|ba)] \\ &= 2 \sum_a h_a + \sum_a \sum_b [2J_{ab} - K_{ab}] \end{aligned} \quad (2.42)$$

となる。このように、閉殻系に対してスピン関数部分は消去することができた。さらに空間軌道を数値的に取り扱うために基底関数の概念を導入する。既知の K 個の原子軌道 $\{\phi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ の線形結合で分子軌道を表現する。

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, \quad (2.43)$$

これにより HF 法により分子軌道を求める問題は軌道の展開係数 $c_{\mu i}$ を求める問題に置き換えられる。これを式(2.40)に代入し、 $\phi_\mu^*(1)$ を左から掛けて積分すると

$$\sum_v c_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) = \epsilon_i \sum_v c_{vi} \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_v(1) \quad (2.44)$$

となる。そして両辺を積分すれば両辺は二次元の正方行列の成分で表わすことができ、微積分方程式の問題は行列方程式に帰着することができる。それらの正方行列を次のように定義する。

1. 重なり (overlap) 行列 $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (2.45)$$

2. Fock 行列 $F_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad (2.46)$$

これらを用いると HF 方程式は

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.47)$$

と書くことができる。さらに簡潔に行列方程式

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.48)$$

となる。

次にこの行列方程式を解くことを考える。分子系の計算では規格直交化されていない基底を用いる。

$$\int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) = S_{\mu\nu} \quad (2.49)$$

変換行列 $\mathbf{X}$ を用いて直交化する。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SXX}^{-1}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}$$

$$\mathbf{X}^{-1}\mathbf{FC} = (\mathbf{X}^{-1}\mathbf{SX})\mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}$$

$$(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{FX})(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}) = (\mathbf{X}^{-1}\mathbf{C})\boldsymbol{\epsilon}$$

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\epsilon}$$

2.3.3 Unrestricted Hartree-Fock

RHF 法はフェナレニルのような開殻系の計算には適用できない。そのような系を記述する手法として非制限 Hartree-Fock 法(UHF)がある。RHF で空間軌道に課した制限をなくし、 α 軌道と β 軌道で異なる空間軌道を持つことを許す。

$$\chi_i = \begin{cases} \psi_j^{\alpha}(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^{\beta}(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.51)$$

これを一般の HF 方程式に代入すると、

$$f(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.52)$$

$$f(1)\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j^\beta(r_1)\beta(\omega_1)$$

左からスピン関数を掛け、スピン座標で積分すると次式を得る。

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j\psi_j^\alpha(1) \quad (2.53)$$

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_j\psi_j^\beta(1)$$

ここで、Fock 演算子は次のように定義できる。

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \quad (2.54)$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1) \quad (2.55)$$

ただし、Coulomb 演算子と exchange 演算子は次のように定義する。

$$J_a^\alpha(1)\psi_i^\alpha(1) = \int dr^2 \psi_a^{\alpha*}(2)r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(2)\psi_i^\alpha(1) \quad (2.56)$$

$$K_a^\alpha(1)\psi_i^\alpha(1) = \left[\int dr^2 \psi_a^{\alpha*}(2)r_{12}^{-1}\psi_a^\alpha(1) \right] \psi_i^\alpha(2) \quad (2.57)$$

$$J_a^\beta(1)\psi_i^\beta(1) = \int dr^2 \psi_a^{\beta*}(2)r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(2)\psi_i^\beta(1) \quad (2.58)$$

$$K_a^\beta(1)\psi_i^\beta(1) = \left[\int dr^2 \psi_a^{\beta*}(2)r_{12}^{-1}\psi_a^\beta(1) \right] \psi_i^\beta(2) \quad (2.59)$$

これらを用いると HF 方程式は

$$F^\alpha C^\alpha = S^\alpha C^\alpha \varepsilon^\alpha \quad (2.60)$$

$$F^\beta C^\beta = S^\beta C^\beta \varepsilon^\beta \quad (2.61)$$

となる。

2.4 Hybrid DFT によるジラジカル性の決定

開殻一重項状態のジラジカル性 (y) は二つの異なるスピンを持つラジカル間の結合

の度合いによって求めることができる。この y 値は二重励起の配置の寄与を表している。占有自然軌道から空自然軌道への電子対の励起は電子対の相関の尺度となる。ここでいう自然軌道は他配置計算における自然軌道解析によって得られる。CAS-CI (complete active space - configuration interaction) や CAS-SCF (complete active space - self-consistent field approximation) はこれらの縮退系を扱う上で望ましいが、大きな系ではこれらの手法では膨大な計算機資源が必要になるため実行が困難である。この問題を回避するために、ここでは山口らによる UHF 法や UDFT 法を用いた、少ない計算コストで十分信頼できる結果が得られる方法を採用した。UHF 法や UDFT 法の自然軌道は一次密度行列の対角化によって得ることができる。そして y 値は次の式によって定義することで、系のラジカル性を決定することができる[81, 82]。

$$y = 1 - \frac{2T}{1 + T^2} \quad (2.62)$$

ここで T は関連する軌道の重なりで、最高占有自然軌道 (HONO) と最低非占有自然軌道 (LUNO) の占有数を用いて次のように表すことができる。

$$T = \frac{(n_{\text{HONO}} - n_{\text{LUNO}})}{2} \quad (2.63)$$

化学結合が強くスピン局在化した領域に存在するなら、この値は 1 に近づき、非磁性的な領域では 0 に近づく。 y 値 HONO と LUNO の重なりのみを用いて表したのに対して、系全体の平均の y 値は HONO- i と LUNO+ i の重なり T_i から計算される y_i の和によって定義することができる。

$$n_{\text{HONO}-i}(\text{UHF}) = 1 + T_i \quad (2.64)$$

$$n_{\text{LUNO}+i}(\text{UHF}) = 1 - T_i \quad (2.65)$$

$$y_i = 1 - \frac{2T_i}{1 + T_i^2} \quad (2.66)$$

$$y_{\text{sys}} = \frac{\sum_i y_i \times n_i}{\sum_i n_i} \quad (2.67)$$

本研究では平均の y 値を用いた。この指標は非磁性、磁性およびその中間領域において結合の特性を表す指標として有用である[114]。非磁性領域では通常の DFT 法を用いて求めた J_{ab} 値が post-HF 法で求めたものとよく一致することは既に確認されている[115]。中間領域では hybrid DFT 法で post-HF 法によく似た値を得ることができる。

ジラジカル性の指標は開殻一重項分子を記述する上で非常に便利である。UHF 法による y 値は最も基本的な指標である一方で、スピン混入誤差のためにスピン分極を過大評価する傾向がある。一方、hybrid DFT 法は二つのラジカルスピンの間の磁気的な結合において合理的な値を得ることができる。UB3LYP[116]は HF と BLYP の交換相互作用を 20%と 80%で混合した手法であり、非常に良い結果を得ることができる。よって UB3LYP によって得た y 値は開殻一重項分子系のジラジカル性を定性的に記述するのに適している。加えて、他に二つの化学的な指標も導入する。不対電子と情報エントロピーである。

2.5 Heisenberg ハミルトニアン

有機分子の磁性は Heisenberg ハミルトニアンによって記述できる。

$$H_{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{\text{Orbital Average}} J_{ab} S_a \cdot S_b \quad (2.68)$$

ここで J_{ab} は a 番目と b 番目のラジカルサイト間の平均有効交換積分値で、 S_a と S_b は総スピン演算子である。近年の第一原理計算の技術の進歩によって有機ラジカルクラスタ

一の J_{ab} の計算が可能になった。これらの計算手法は二つのタイプに分類することができる。つまり、スピン対称性を満たした摂動 (SA) や配置換相互作用による方法と broken-symmetry (BS) 法によるアプローチがある。SA 法は J_{ab} の成分を定量的に見積もる上では望ましいが、大きな計算コストのために巨大な有機分子系には適さない。一方、BS 法は低い計算コストなので、大きな有機分子に適していることが多い。しかし、低スピン状態ではスピン混入が起こる。それ故にスピン射影をしたり、別の方法でこれを取り除く試みがなされてきた[81, 82]。

$$J_{ab}^{(1)} = \frac{^{LS}E(X) - ^{HS}E(X)}{^{HS}\langle S^2 \rangle - ^{LS}\langle S^2 \rangle} \quad (2.69)$$

$$J_{ab}^{(2)} = \frac{^{LS}E(X) - ^{HS}E(X)}{4(N-1)S_a S_b} \quad (2.70)$$

ここで、 $^Y E(X)$ と $^Y \langle S^2 \rangle (X)$ は総エネルギーと総スピン角運動量を表す。Y はスピン状態を、X は計算手法である。計算手法には UHF や hybrid DFT を用いる。2 スピン系では N の値は 2 である。

2.6 拡張 Hubbard モデル

Hubbard ハミルトニアンは通常銅酸化物、有機超伝導体などの強相関電子系の電子状態を解析する際に用いられる。さらに拡張した Hubbard ハミルトニアンはスピンが局在化したような場合にも有効である。軌道について平均化した a 番目と b 番目のラジカルサイトの間の相互作用は次のように表すことができる。

$$H_{Hubbard} = \sum_{\langle i,j \rangle \in \{a,b\}} t_{ij} (c_i^\dagger c_j + \text{H.c.}) + \sum_{i \in \{a,b\}} U_{ii} c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + \sum_{\langle i,j \rangle \in \{a,b\}} V_{ij} c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j \quad (2.71)$$

ここで $c_a^\dagger (c_a)$ と $c_b^\dagger (c_b)$ は a 番目と b 番目のサイトにおける生成 (消滅) 演算子のことである。演算子 $c_a^\dagger$ 、 c_a はサイト a における数演算子である。 U_{aa} 、 U_{bb} はサイト a および b

における on-site クーロン反発である。 T_{aa} と t_{ab} は軌道エネルギーと transfer 積分を表している。強相関電子系では Hubbard モデルは度々 Heisenberg スピンハミルトニアンや t - J ハミルトニアンに縮約される。Hubbard モデルにおける一重項と三重項の CI 行列を厳密な体格化 (full CI) すると J_{ab} が導出できる。

$$2J_{ab} = \frac{1}{2} \left[(U_{aa} - V_{ab}) - \sqrt{(U_{aa} - V_{ab})^2 + 16t_{ab}^2} \right] \quad (2.72)$$

ラジカルクラスター間の有効交換積分値が小さければ、これは摂動理論によって近似できる。

磁氣的相互作用があるクラスターについては、 J_{ab} のように拡張 Hubbard モデル[117-119]のパラメータ (U_{aa} 、 V_{ab} 、 t_{ab}) も様々な実験データから決定することができる。本研究では、第一原理計算によってこれらのパラメータの値を算出した。実効的な値を出すためにはパラメータフィッティングを行う。ここでは実効パラメータとして U_{eff} を $U_{aa} - V_{ab}$ として定義した。これを用いて上式を次のように書き直すことができる。

$$J_{ab} \cong \frac{1}{4} \left[U_{\text{eff}} - \sqrt{U_{\text{eff}}^2 + 16s_{ab}^2\beta^2} \right] \quad (2.73)$$

パラメータ t_{ab} は SOMO 間の重なり積分 s_{ab} を用いて、

$$t_{ab} = \beta s_{ab} \quad (2.74)$$

と表すことができる。ここで β はフィッティングパラメータである。この方法では U_{eff} と β の値は J_{ab} と s_{ab} を用いて見積もることができる。ジラジカル系における J_{ab} の値は式によって容易に決定することができ、 s_{ab} も分子軌道の全ての組における重なりの総和を取ればよい。このスキームは強力かつ計算コストも低いため、様々なジラジカル系におけるこれらのパラメータの決定に広く用いられる。

2.7 弾性散乱グリーン関数法

分子デバイスのような微視的な伝導体において、電気伝導度はランダウアーの公式で記述される。Luo は閉殻系において弾性散乱理論を用いてこれを扱う方法を開発した[71,72]。さらに Nakanishi らはスピンを、考慮することで開殻系へと拡張した[73]。この弾性散乱グリーン関数理論において遷移演算子は次式で表される[74-76]。

$$T = U + UGU \quad (2.75)$$

ここで U はチャネルの間に挟まれた分子と電極の間の相互作用を表す。

$$U = \sum_i \gamma_{i1\sigma} |i\rangle \langle 1| + \sum_j \gamma_{Nj\sigma} |N\rangle \langle j| + c.c. \quad (2.76)$$

ここでは分子 (M) が 1 番目のサイトで左側の電極 (L) と、N 番目のサイトで右側の電極 (R) と相互採用している複合体を拡張分子 (EM : L.....1-(M)-N.....R) として定義する。サイト 1 と n は電極上のサイトを表している。ここで電極と分子が接続サイトのみで相互作用していると仮定すると、遷移演算子の要素を T_σ は次のように表すことができる[77,78]。

$$T_\sigma(z) = \gamma_{L1,\sigma} G_{1N,\sigma}(z) \gamma_{NR,\sigma} \quad (2.77)$$

$$\gamma_{L1,\sigma} = \sum_i \gamma_{i1,\sigma}, \quad \gamma_{NR,\sigma} = \sum_j \gamma_{Nj,\sigma} \quad (2.78)$$

$$G_{1N,\sigma}(z) = \sum_p \langle 1 | \frac{1}{z - H} | \phi_{p,\sigma} \rangle \langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle \quad (2.79)$$

$$= \sum_p \frac{\langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle \langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle}{z - \varepsilon_{p,\sigma}} \quad (2.80)$$

ここで二つの添え字の i と j はそれぞれ左右の電極の電子状態を表している。また、

$\{|\phi_{p,\sigma}\rangle\}$ は EM の固有関数である。パラメーター z はグリーン関数で定義される

$z = E + i\Gamma_p$ であり、 E は散乱過程が観測されるエネルギー、 $1/\Gamma_p$ は脱出頻度である。独

立した分子を終端するどちらの原子もすでに述べたように、大きな軌道の重なりを持ついくつかの固有状態 p がグリーン関数の行列要素には重要な寄与をする。ゆえに固有関数は Kohb-Sham 方程式から得られた分子軌道のうち重要なもののみに絞ることができる。線形応答理論を用いると[80]、電極 L と R の間に電圧 V_D を印加したチャネル分子における電流密度 i_σ^{LR} は次式で与えられる。

$$i_\sigma^{LR} = \frac{1}{2} \frac{e m k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{eV_D}^{\infty} dz |T_\sigma(E)|^2 f_\sigma(E) \quad (2.81)$$

$$f_\sigma(E) = \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_{F,\sigma} + eV_D - E}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_{F,\sigma} - E}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (2.82)$$

ここで $\varepsilon_{F,\sigma}$ はフェルミエネルギーを表し、有限系である EM では HOMO と LUMO の中間のエネルギーとして定義する。遷移行列の要素は次のようになる

$$T_\sigma(E) = \gamma_{L1,\sigma} \gamma_{NR,\sigma} \sum_p \frac{\langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle \langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle}{z - \varepsilon_{p,\sigma}} \quad (2.83)$$

$|T_\sigma(E)|^2$ は遷移確率を表す。

$$|T_\sigma(E)|^2 = \gamma_{L1,\sigma}^2 \gamma_{NR,\sigma}^2 \sum_p \frac{|\langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle|^2 |\langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle|^2}{(E - \varepsilon_{p,\sigma})^2 + \Gamma_{p,\sigma}^2} \quad (2.84)$$

$$\Gamma_{p,\sigma}^2 = \frac{\gamma_{L1,\sigma} \langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle + \gamma_{NR,\sigma} \langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle}{2} \quad (2.85)$$

$\langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle$ と $\langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle$ はサイト上での軌道の重なり行列の成分を表している。またこれらを用いて次の量を定義する。

$$\langle \text{site} \rangle_p = |\langle 1 | \phi_{p,\sigma} \rangle|^2 |\langle \phi_{p,\sigma} | N \rangle|^2 \quad (2.86)$$

二つのサイト上での軌道の重なり積は EM における分子軌道の非局在化を表す。電気伝導に寄与する軌道として HOMO-9 から LUMO+9 までを採用することにする。

パラメータ γ は I - V 特性を決定するのに大きく寄与し、遷移確率に比例する。DCD モデル[65,66]による仮定の上でパラメータ γ を決定するために Luo らは電極の占有軌道が

主にチャネル分子の LUMO と相互作用をするモデルを採用した[72,79]。

$$\gamma_{L1,\sigma}(\text{LUMO}) = V_{L,\sigma}(\text{LUMO})d_{1,\sigma}(\text{LUMO}) \quad (2.87)$$

$$V_{L,\sigma}^2(\text{LUMO}) = \frac{(\Delta\varepsilon_{\sigma,\text{HOMO-LUMO}} - \Delta\varepsilon_{\sigma,\text{LUMO}})\Delta\varepsilon_{\sigma,\text{LUMO}}}{2} \quad (2.88)$$

$$d_{1,\sigma}^2(\text{LUMO}) = \frac{\sum_l c_{1,l,\sigma}^2}{\sum_{a,m} c_{a,m,\sigma}^2} \quad (2.89)$$

$\Delta\varepsilon_{\sigma,\text{HOMO-LUMO}}$ は EM 系の HOMO-LUMO ギャップ、 $\Delta\varepsilon_{\sigma,\text{LUMO}}$ は電極の HOMO とチャネル分子の LUMO のエネルギーギャップである。 $d_{1,\sigma}^2(\text{LUMO})$ はチャネル分子の終端サイトにおける軌道係数の総和である。軌道係数 $c_{1,l,\sigma}$ は原子 1 からの寄与を表し、 l は原子軌道を表している。分母の $c_{a,m,\sigma}$ は a 番目の原子の m 番目の原子軌道の係数である。対象にしている系の LUMO が縮退していなければこれらをそのまま使えばよい。しかし、縮退系では次のように拡張する必要がある。

$$\gamma_{L1,\sigma}(\text{LUMO}) \approx V_{L,\sigma}d_{1,\sigma}^* \quad (2.90)$$

$$V_{L,\sigma} \approx V_{L,\sigma}(\text{LUMO}) \quad (2.91)$$

$$d_{1,\sigma}^*(\text{LUMO}) = \frac{\sum_k \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{\text{LUMO}+k} - \varepsilon_{\text{LUMO}})}{RT}\right] d_{\text{LUMO}+k}}{\sum_k \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{\text{LUMO}+k} - \varepsilon_{\text{LUMO}})}{RT}\right]} \quad (2.92)$$

$$= \frac{\sum_k \exp B_k d_{\text{LUMO}+k}}{\sum_k \exp B_k} \quad (2.93)$$

ここで k は LUMO の近くで縮退している軌道の数、 B_k はボルツマン分布から算出する

パラメータである。最終的な電流値 $I_\sigma^{LR} = Ai_\sigma^{LR}$ となる。ここで $A \approx \pi r_\sigma^2$ [71]、

$r_\sigma = [3/(4\pi N_\sigma)]^{1/3}$ 、 $N_\sigma = (2mE_{\sigma,F})^{3/2}/(3\hbar^3\pi)$ である。

2.8 非平衡 Green 関数理論

積層した TOT 誘導体を 2 つの金電極で挟んだモデルデバイスの構造における電気伝導性の計算には、DFT に基づく非平衡 Green 関数理論 (NEGF-DFT) を用いた。DFT 計算による電子状態と NEGF による電場のバイアスがかかることによる効果を自己無撞着に解くことで分子系の電気伝導性を計算することができる[120-122]。これによって遷移確率や I - V 特性を決定した。分子デバイスのモデルにおける電子の遷移確率は散乱理論によって記述できる。

$$I(V_b) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] T(E, V_b) dE \quad (2.94)$$

ここで μ_L, μ_R と V_b は左右の電極中の電子の化学ポテンシャル、電極間に印加された電圧である。 f_L と f_R は左右の電極中の電子の Fermi-Dirac 分布関数を表している。前遷移確率 $T(E, V)$ は次式により決定できる。

$$T(E, V) = \text{Tr} \left[\text{Im} \sum_l (E, V) G^R(E, V) \text{Im} \sum_r (E, V) G^A(E, V) \right] \quad (2.95)$$

ここで $G^R(E)$ 、 $G^A(E)$ は中央の分子における遅延、先進 Green 関数である。

3. グラフエンおよび閉殻芳香族炭化水素

本研究では小さなナノ graphene のモデルとして 3 つの小さな芳香族炭化水素分子を用いてその酸素吸着状態の電子構造を調べた。多くの理論研究では平面波基底を採用しているが、LCAO 規定を用いた第一原理計算によって graphene を計算した。数値的に行列を体格化することで導けることで軌道の描像を厳密な軌道の構造を理解するために、LCAO 基底は非常に有効である。

Graphene の重要性に加えて酸素分子も重要な役割を担っている。三重項スピン状態の酸素分子は π^* 軌道に 2 つの電子を持っており、一重項酸素に比べて安定である。これまでの一連の研究では三重項酸素と一重項酸素の graphene への吸着が物理吸着によって 4Å 付近で起こることが分かっている。一方で化学吸着の可能性があったら、三重項酸素ではなく、一重項酸素が炭素原子に吸着する。この性質は一重項酸素とエチレンのジオキセタン化反応と関連している [22]。三重項酸素について反応経路を特定することはできなかった。

3.1 Benzene への酸素分子の吸着

酸素分子の graphene への吸着現象を調べるに当たり、化学反応がどこで起こるのが重要である。図 1 に示した 3 つの可能性を考えた。もし graphene が無限に広がっていて、欠陥のない綺麗な表面を持っているとするなら気体の吸着現象を扱うのは非常に容易である。吸着サイトの候補は graphene 表面に限定される。しかし、通常はナノサイズの欠片であり、エッジ構造が現れる。graphene エッジへの攻撃も考慮した。さらに、より現実的な graphene を考えるならハニカム構造の表面にいくつかの種類の欠陥も現れる。例えば炭素原子の欠損、不純物の混入、Stone-Walse 転移による 5-7 員環の存在で

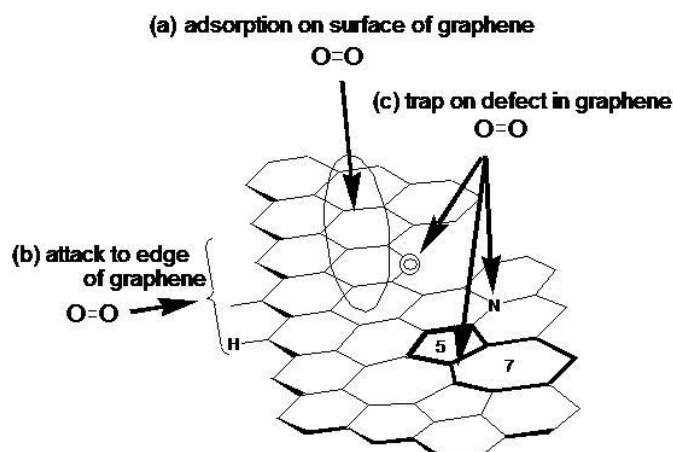


図1 ここでは graphene に対する酸素分子の吸着サイトの候補として3つの構造を考えた。Graphene が無限に広がっており、格子欠陥が存在しないとするならば、(a)に示した表面が最も数が多い吸着サイトの候補である。しかし、実際の graphene はナノメートルサイズの破片であり、端の構造が存在する。(b)はそういった端の部分に酸素が吸着する場合である。さらに、より現実的な系では(c)のような種々の格子欠陥を考慮しなければならない。[主要論文 1 Fig. 1]

ある。graphene の欠陥におけるトラップは不運にもこの研究を複雑にする。これらの場所では予期しない反応が起こり得る。そして、調査が非常に複雑なものになる。この調査では、表面への吸着のみを扱う。

単純な吸着のみを扱うなら、すなわち graphene 表面と酸素分子の相互作用を扱うなら、多くの中間線維状態を考慮しなければならぬ。ここでは3つのパターンを考えた。

O-C と C-O-C と C-O-O-C の構造をとる場合である。一つ目の配位では酸素原子の一つが直接、垂直に炭素原子に接近する。この構造は最も単純な吸着モデルである。芳香環 HOMO の π 軌道と酸素分子の π 軌道は相互作用する。しかし、フェルミ準位付近での軌道の重なりが小さいためこれらの graphene 表面に対する垂直方向の接近は graphene の電子的な性質には影響しないだろう。次に考える C-O-C の配位は三角形の構造を持つ (図 2A)。このパターンでは一つ目の場合と同様の電子的な相互作用が考えられる。最後の C-O-O-C の配置では、遷移状態において2つの C-O 結合と O-O 結合が形成される。

この構造は

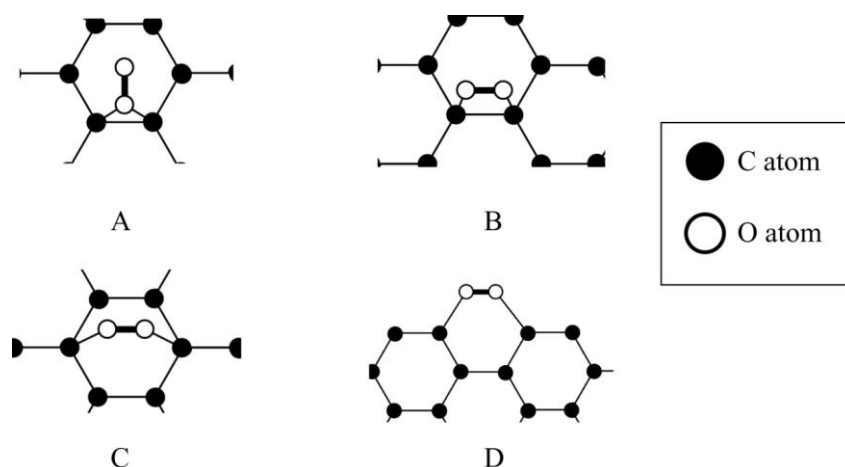


図2 酸素分子と相互作用する graphene 上のサイトのモデルを示した。ここで●はC原子、○はO原子を表している。(A) graphene の π 軌道と酸素分子の σ 軌道が相互作用することによって、酸素が垂直に引き寄せられる。(B) 二つの C-O 間で相互作用が起こり、四員環を形成する。O-O 結合は弱くなり引き延ばされる。この構造は酸素分子の解離にも起こりうるジオキセタン構造として興味深い。(C) O-O が六員環の 1,4 位と結合を作ることによって吸着する形である。(D) 酸素分子が graphene に横から吸着する形であり、端の形状によって様々な候補となる構造が存在する。例えば水平な dioxetane 様の付加である。[主要論文 1 Fig. 2]

graphene 酸素の軽以外でも化学発光現象でも非常に興味深い系である。図 2B のように酸素分子の解離過程はジオキセタン状の構造をとる。このモデルでは graphene の炭素原子の sp^2 軌道の共役によってできる芳香族 π 軌道と酸素分子の π^* 軌道が結合を作るために相互作用をする。例えば、ベンゼンと三重項酸素の軌道の相互作用は図 3 のように表すことができる。ベンゼンの π 軌道の電子は好んで酸素の π^* 軌道と相互作用をする。活性の順番は π^* (垂直) $>$ σ^* $>$ π^* (水平) である。分子間距離が小さいうちは二つの π^* 軌道は異なるエネルギー準位を持つが、解離極限では軌道が縮退するため多配置の取り扱いが重要である。過去の高精度の MO 計算では、エチレン-酸素の系における[2+2]の反応でジオキセタン構造を経由することが確認されている[23]。よって、この論文でもジオキセタン構造を採用した。図 2C のように別の O-O の架橋構造の候補として、分子

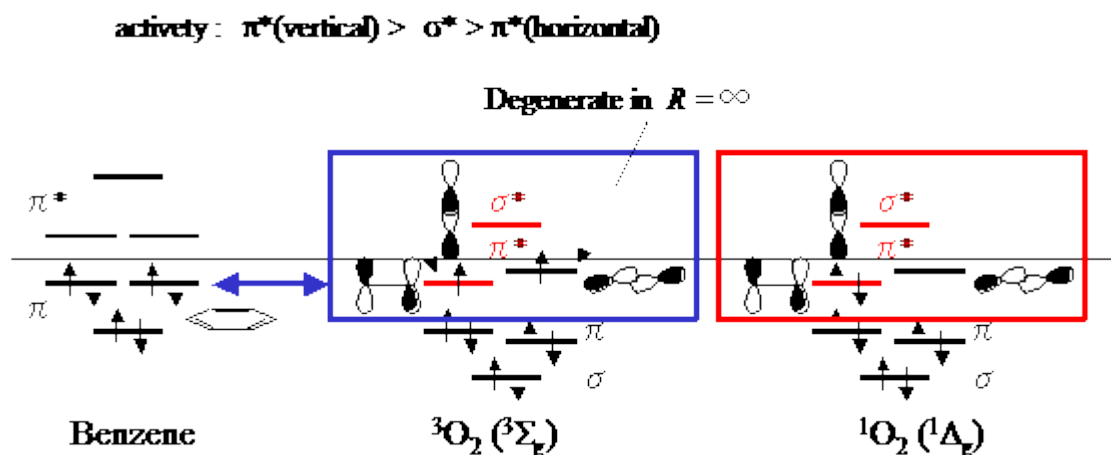


図3 Benzeneと三重項酸素($^3\Sigma_g^-$) および一重項酸素($^1\Delta_g$)が dioxetane 構造を形成する際の軌道相互作用の模式図である。Benzene の π 軌道の電子は酸素の π^* 軌道と相互作用をする。これらの活性は $\pi^*(\text{vertical}) > \sigma^* > \pi^*(\text{horizontal})$ の順となっている。分子間距離が短い間は酸素分子の二つの π^* 軌道のエネルギーが割れているが、解離極限では縮退するため多配置での取り扱いが必要になる。.[主要論文 1 Fig. 3]

軌道の考察から 1,4 環状付加もジオキセタン構造と同じ理由で興味深い。

無限系としての graphene シートに加えて、図 1 (b) の終端とエッジの形状を考えるなら、前述の表面での相互作用に加えてより多くのパターンを考えなければならない。例えばエッジに対して側面から吸着するような場合である (図 2D)。こうした場合には graphene と酸素分子の軌道の相互作用は表面の場合とは異なる(図 2B)。

巨大な系でこれらを高精度の手法で計算することは膨大な計算コストのために困難である。そこで、まずは最も単純な sp^2 炭素の 6 員環を持つ分子であるベンゼンから始める (図 4A)。より現実に近いモデルとしてナフタレンやピレンも考える (図 4B、C)。

吸着によってエネルギー的にどの程度安定化するのかを議論に当たりまず吸着エネルギーを定義しておく必要がある。分子間の距離が非常に大きい解離極限における総エネルギーを吸着エネルギーの基準とした。これらの値は各分子のエネルギーを個別に算出したものの和として求めることができる。分子間距離が小さくなり、分子同士が相互

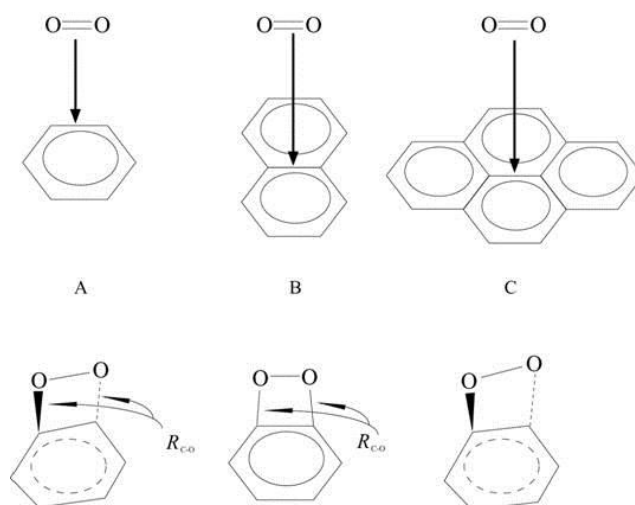


図4 十分大きな系では計算コストが膨大になるため、高精度な手法を適用することは困難である。そこで(A)benzene を C6 構造から成る graphene の最も単純なモデルとして採用した。さらに実在の graphene に近いモデルとして二つの芳香族炭化水素分子を考えた。(B) naphthalene と(C) pyrene molecules である。次に benzene と酸素分子の相互作用を示した。二つの酸素原子は benzene の炭素原子の上に位置し、長方形型の構造を成している。ここでは C 原子と O 原子の距離を表すパラメータ R_{C-O} に着目した。三段階の構造最適化を行った。： (D) "relaxed model"、(E) "constrained model"、(F) "full relaxed model" [主要論文 1 Fig. 4]

作用をするとき総エネルギーは変化し、安定化もしくは不安定化する。ここで吸着エネルギーを次のように定義した。

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{meta-stable}}(\text{hydrocarbon} + \text{gas}) - \{ E(\text{hydrocarbon}) + E(\text{gas}) \} \quad (3.1)$$

分子間距離が小さい領域では、分子間に相互作用が生じて興味深い電子的性質が現れる。

ポテンシャルエネルギー表面の概略を図5に示した。解離極限では2つの反応物は完全に隔たった状況で分子間相互作用は存在しない。一般的に通常の化学反応は、分子間距離が小さい領域にエネルギーが最小になる点が存在するような(i)の曲線に従う。最終的な生成物が非常に安定であれば1-1.5Åのあたりにある最小値の谷が発熱反応による反応生成物を表している。このような深いポテンシャルの谷存在すれば不可逆反応となるため、ここで考えている吸着過程においては考慮から外す。一方、他の2つの曲線はそれぞれ化学吸着と物理吸着に対応し、大きな安定点は持たず、1.5Åと4Å付近に2つの

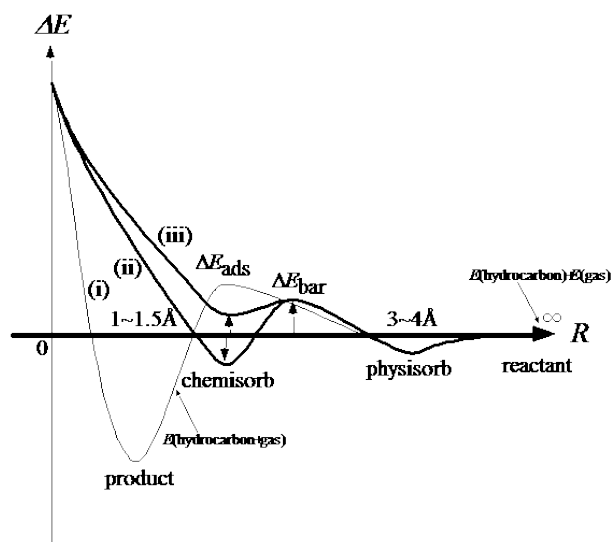


図 5 二つの分子の間の距離とポテンシャルエネルギー曲線 (PES) の概要を示した。解離極限では二つの反応物は完全に隔離された状態にあり、相互作用することはない。一般に普通の化学反応では分子間距離が小さい領域に最安定点が存在する(i)の曲線を描く。一方、(ii)と(iii)の曲線は解離極限と比較して大きな安定点は存在しない。それぞれ 1.5 Å と 4 Å 付近に局所安定点を持つが化学吸着と物理吸着を表している。前者は弱い化学結合、後者は van der Waals 力に由来する。[主要論文 1 Fig. 5]

極小値の浅い谷をもつ。これら二つの吸着はそれぞれ電子の相互作用と化学反応と van der Waals 相互作用によるものである。加えて反応障壁も次式によって定義する。

$$\Delta E_{\text{bar}} = E_{\text{local maximum}}(\text{hydrocarbon} + \text{gas}) - \{ E(\text{hydrocarbon}) + E(\text{gas}) \} \quad (3.2)$$

障壁は線維状態と反応物のポテンシャルエネルギーの差である。

全ての計算は graphene 系の電子構造の議論を可能にする全ての計算は 6-31G**基底で行った。密度汎関数理論と post Hartree-Fock 法を Gaussian03 用いて実行した。スピン制限法は構造最適化や電子構造を求める上では強力だが、Broken symmetry 理論を用いたスピン非制限計算はスピン分極した系に有効である。酸素分子は安定な三重項状態において 2 つの α スピンをもち、graphene のスピン分極を誘起する。BS 法はこのような系を扱う上で重要であり、この論文では主にこちらを用いる。

反応の中間領域において BS 解は肺スピン状態のスピン混入を含む。この影響を除去するために近似スピン射影法を用いる。AP 法はハイゼンベルグハミルトニアン of the 局所スピンに基づいている。 J_{ab} は S-T ギャップを表している。スピン混入がハイスピン状態では無視できるものとする、スピン射影した BS 状態の総エネルギーは次のように導くことができる。

酸素分子を吸着したベンゼン分子を実験的な graphene の最小モデルとして用いた。以後の計算では酸素分子のスピン状態が三重項に限定されず、一重項についても考える必要がある。ベンゼンと酸素の反応の概略を図 4D に示した。ここで 2 つの酸素原子は 2 つの炭素原子の上に位置し、長方形の構造をとっている。ここでは主に構造の原子間距離への依存性を扱うために、この距離以外の全原子のパラメータを最適化した。ここではこれを緩和モデルと呼ぶことにする。 R_{C-O} を変化させた計算結果を得た。 R_{O-O} も含めた構造最適化を行っているため、酸素分子の解離も記述することが可能である。さらに、ベンゼンと酸素の配向についても自由に取ることができる。まず、UB3LYP/6-31G**の結果をみた。ポテンシャルエネルギーを図 6 に示した。ポテンシャルエネルギー曲線は benzene と O_2 の分子間距離に依存していることが分かる。結果は表 1 にまとめた。分子間距離 1.5Å 付近に極小値が存在し、そのエネルギーは 19.26 kcal/mol となった。また約 1.9Å に障壁が存在しそのエネルギーは 58.24 kcal/mol であった。

次に得られた構造を用いてスピン制限法、非制限法で密度汎関数理論 (B3LYP、BLYP) と post Hartree-Fock 法 (CCSD、BD) で極小と極大のエネルギーを見積った。基底関数は全て 6-31G**を用いた。結果は表 1 にまとめた。一般にスピン制限法は分子の解離状態を記述することはできないため、吸着状態と線維状態のエネルギーは過大に評価してしまっている。したがってこれらの手法はこの吸着過程を記述する上で十分ではない。

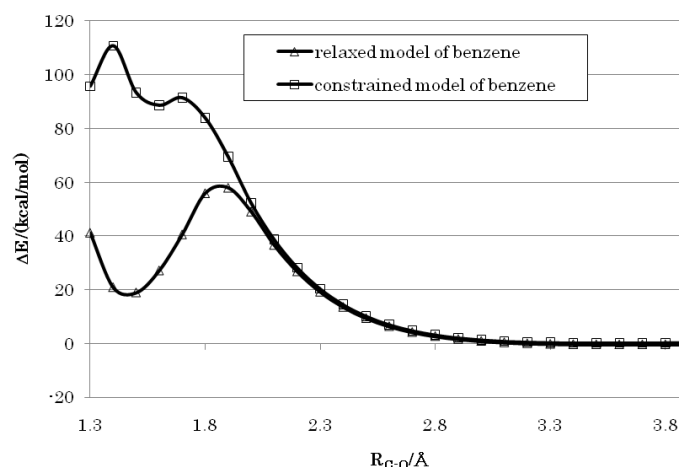


図 6 Benzene と一重項酸素分子の相互作用を調べた二つのモデル、"relaxed model of benzene"と"constrained model of benzene"におけるポテンシャルエネルギー曲線の計算結果。[主要論文 1 Fig. 6]

表 1 ベンゼンと一重項酸素分子の相互作用に関する ΔE_{ads} と ΔE_{bar} の値を DFT と post HF 法で計算した。それぞれポテンシャルエネルギーの局所安定点と障壁を表している。いずれ手法でもスピン制限 (R)、非制限 (U)、近似スピン射影 (AP) 法を適用した。また、酸素原子上の電荷とスピン密度の結果もまとめてある。[主要論文 1 Table 1]

	Unrestricted methods (U)				
	UHF	UB3LYP	UBLYP	UCCSD	UBD
$\Delta E_{\text{ads}}/(\text{kcal/mol})$	30.92	19.26	21.02	13.73	14.43
$\Delta E_{\text{bar}}/(\text{kcal/mol})$	74.77	58.24	69.50	85.53	72.60
charge of O1	-0.35	-0.30	-0.28	-0.32	-0.31
charge of O2	-0.35	-0.30	-0.28	-0.31	-0.31
spin density of O1	-0.21	0.00	0.00	0.08	0.00
spin density of O2	-0.20	0.00	0.00	-0.08	0.00

	Restricted methods (R)			
	RB3LYP	RBLYP	RCCSD	RBD
$\Delta E_{\text{ads}}/(\text{kcal/mol})$	-9.16	-7.12	-8.38	-8.13
$\Delta E_{\text{bar}}/(\text{kcal/mol})$	56.39	42.69	79.37	87.26
charge of O1	-0.30	-0.28	-0.32	-0.31
charge of O2	-0.30	-0.28	-0.31	-0.31

	AP methods (AP)	
	AP-UB3LYP	AP-UBLYP
$\Delta E_{\text{ads}}/(\text{kcal/mol})$	9.27	11.48
$\Delta E_{\text{bar}}/(\text{kcal/mol})$	52.38	75.54

一方、スピン非制限法は分子間距離が長くなるような場合の解離エネルギーも評価することができるので、UB3LYP、UBLYP、UCCSD、UBD が目的に適している。しかし、UCCSD や UBD のような post Hartree-Fock 法では電子相関を取り入れることができるためスピン混入を一部取り除くことができるが、一般に非制限の方法ではスピン混入誤差を含む。これらを取り除くために近似スピン射影 (AP-) を用いる[25]。AP-UB3LYP と AP-UBLYP の結果も表 1 に示した。その結果は吸着状態と障壁におけるエネルギーが安定化していることが分かる。

ここで得られたポテンシャル曲線は共通して正の極小値を持っていることが分かる。どの距離においても解離極限と比較して安定になる構造は存在しない。この結果は一重項酸素がボルツマン分布に酔て極小点にトラップされる可能性を示唆している。言い換えると酸素が吸着したり脱離したりする可逆的な過程が起こり得るということである。

C-O 間の距離を固定した緩和モデルに加えて、完全な構造最適化も行った。これを”full relaxed model”と呼び、図 4F に示した。得られた構造は図 7A、詳細は表 2 のとおりである。UB3LYP での吸着エネルギーと活性化障壁はそれぞれ 18.14 kcal/mol と 88.59kcal /mol となった。得られた構造の結合距離は O-O、2 つの O-C、C-C でそれぞれ 1.495Å、1.461Å 、1.464Å、1.534Å となり、さらに 2 つの $\angle_{\text{OCC}}$ は 89.1°、88.9°となった (図 7A)。このジオキセタン型の準安定構造を形成するために共役したベンゼンの sp^2 混成軌道と酸素の π 軌道が相互作用している。この過程でベンゼンの平面上に並んだ 6 つの sp^2 軌道が壊れ、新たに sp^3 混成軌道を生じることで構造が歪んでいる。

この相互作用によってベンゼンから酸素分子への電荷移動も起こる。Mulliken の電荷解析の結果から酸素原子の電荷移動は-0.3 程度である (表 1)。このような電荷移動は graphene において新たな電子物性を生むことが期待できる[14-16]。加えて吸着による分

表 2 UB3LYP による full relaxed model と constrained models の ΔE_{ads} 値。ここでは benzene、naphthalene、pyrene と一重項酸素の相互作用を取り扱った。 ΔE_{strain} は二つモデルのエネルギーの差として定義した。[主要論文 1 Table 2]

Energy / (kcal/mol)	Benzene	naphthalene	pyrene
ΔE_{ads} (full relaxed model)	18.14 ^{a)}	45.47	50.13
ΔE_{ads} (constrained model)	88.59	125.55 ^{b)}	122.58
ΔE_{strain}	70.10	80.85 ^{b)}	72.45

a) The energy for “relaxed model of benzene” in **Table 1** is modified into “full relaxed model”.

b) Though stable meta-stable structure could not be found, stable energy was estimated by similar structure.

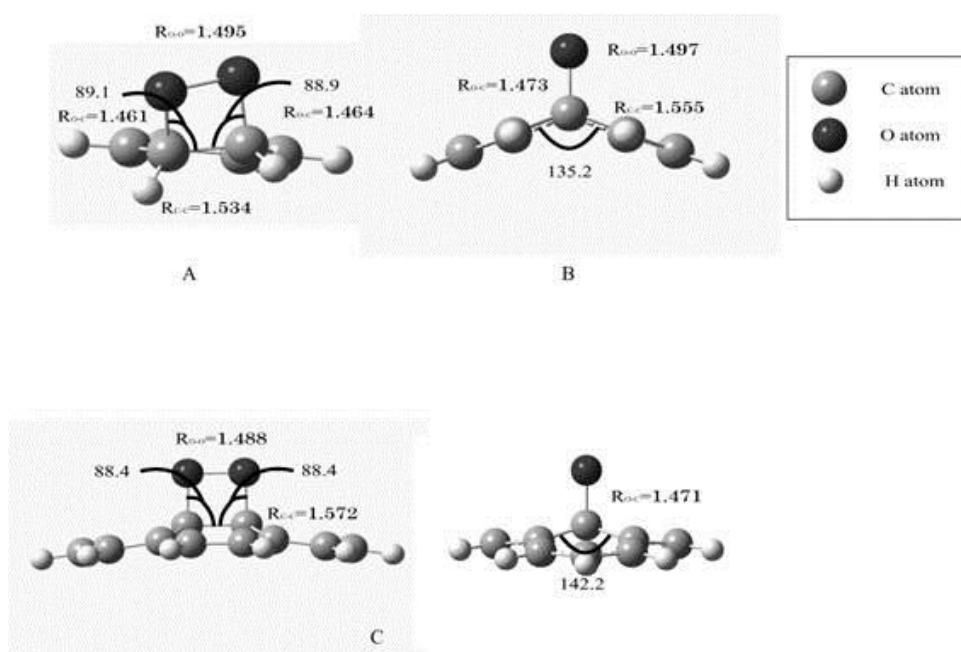


図 7 UB3LYP を用いた酸素分子の芳香族炭化水素への吸着状態の構造最適化("full relaxed model") の構造を示した。これら全ての構造は元々平面状に並んでいた C 原子が酸素分子との相互作用によって sp^2 混成から sp^3 混成に変化するためにひずんでいる。[主要論文 1 Fig. 7]

子間の接触がスピン密度の誘起を引き起こす。スピン密度の大きさは計算手法に大きく依存する。一重項酸素を用いているため、二つの酸素原子上に誘起されたスピン密度は UB3LYP では 0 である。UBD では高計算コストの電子相関を取り込む手法であり、これの結果についても表 1 に示した。一般にスピン密度は UHF では大きく、UDFT では

小さくなる傾向にある。ポスト HF 法ではこの HF 法に電子相関を取り込むことでこのことによる誤差を低減する。準安定構造の探索の目的では UB3LYP/6-31G**が成功しているなのでこの後の計算はこの手法を用いる。

構造緩和の際に議論したように、graphene の平面構造は壊される。ベンゼンへの酸素吸着における全緩和は graphene の場合と比べて過剰に構造をゆがめてしまっていることが考えられる。次に、構造に厳しい制限を加えた状態での最適化を試みた。ベンゼンの C-O 間距離を固定してこれを constrained model として、図 7A に示した。構造の全てを緩和させると酸素吸着下の graphene とは構造が異なってしまうかもしれない。次に平面を壊さないように構造を固定した benzene の構造最適化を行った。これを”constrained model”と呼び、図 4E に示した。構造最適化には UB3LYP を用いた。ここでは酸素分子の解離の可能性を検討するために酸素原子間の距離を緩和させる。また、分子間の配向の変化も縛っていない。この条件で得られた C-O 間距についてのポテンシャル曲線は relaxed model と同様に図 6 に示した。この場合も準安定構造が存在し、そのエネルギーは 88.59 kcal/mol、C-O 間距離は表 2 にまとめたように 1.6Å である。full relaxed model と constrained model のエネルギーにおける違いは構造の結合によるものだと考えられる。そのエネルギーは次の式で見積もることができる。

$$\Delta E_{\text{strain}} = \Delta E_{\text{ads}}(\text{constrained model}) - \Delta E_{\text{ads}}(\text{full relaxed model}) \quad (3.3)$$

これらの準安定構造の吸着エネルギーの比較によって、ベンゼンの構造の緩和によるエネルギーは 70.10kcal/mol となる。これは非常に大きな値であり、小さな芳香族化合物では無視することができず、より大きな系に拡張して議論する必要がある。

3.2 Naphtharene と Pyrene への酸素分子の吸着

この節ではベンゼンからナフタレンやピレンに系を拡張する。これらの物質の構造を図 4B に示した。この場合も UB3LYP を用いてベンゼンの full relaxed model の過程と同様に酸素の吸着構造を考えた。これらの芳香族分子と酸素の関係は benzene の場合と似ており、dioxetane 型の構造を作る (図 7B)。ナフタレンでは平面状の分子が大きく曲げられるような構造をとる。この時の面間の角度は 135.2° である。O-O 間距離、2 つの C-O 間距離、C-C 間距離は $1.497\text{\AA}$ 、 $1.473\text{\AA}$ 、 $1.473\text{\AA}$ 、 $1.555\text{\AA}$ である。ピレンの場合では分子全体が曲がった構造になる。また O-O、C-O、C-C 間距離は、 $1.488\text{\AA}$ 、 $1.471\text{\AA}$ 、 $1.471\text{\AA}$ 、 $1.572\text{\AA}$ となる。

また吸着エネルギーについても計算を行った (表 2)。ナフタレンの準安定構造は見つけることができなかった。一方、ピレンでは見つける事ができ、その吸着エネルギーは 80.85kcal/mol となった。

3.3 閉殻系のまとめ

閉殻構造を持つ benzene に対する酸素分子の吸着構造を調べたところ、一重項酸素で準安定な吸着構造を見つけることができた。その構造は芳香族炭化水素の π 軌道と $^1\text{O}_2$ の π^* 軌道による π - π 相互作用によって dioxetane 型の 4 員環構造をなし、C 原子は sp^2 混成から sp^3 混成へと変化し歪んだ構造を取る。さらに酸素側へ -0.3 程度の電荷移動が起こる。より大きなモデルである pyrene へと系を拡張した際にも同様の結果を得ることができたことから、閉殻構造であれば graphene のような巨大な系についても同様の結果を得ることが期待できる。

4.開殻芳香族炭化水素

Graphene が酸素ガス雰囲気下にさらされたら酸素分子が吸着することで非常に興味深い現象が観測できる。この過程では 3 種類の相互作用を考える必要がある。一つ目は理想的な graphene、つまり無限に広がった単層シートであり、欠陥がないものである。よってガス吸着サイトは表面上の活性部位に限られる。過去の研究では一重項酸素についての化学吸着をピレンをモデルとして考察したが、吸着の可能性を示唆する結果が得られている。一方三重項酸素では吸着しにくいことが分かっている[30]。

二つ目は有限の、ナノスケールサイズの graphene が持つエッジの構造である。より現実的な系であり、エッジ構造も酸素分子が吸着する候補として有力である。エッジは炭素骨格からなる zigzag と armchair の 2 通りの構造で表現することができ、その終端は sp^2 炭素の p 軌道が直線状に並んだ形をしており、スピンの現れる。このエッジ状態の性質に関しては数多くの報告がなされている。炭素の p 軌道由来の不対電子がラジカルの最も可能性が高い起源である。不対電子は高い活性を持つことから graphene のエッジがもつラジカル性は酸素分子との間の相互作用に寄与する可能性がある。

3 つ目はハニカム構造の表面に生じる様々な種類の欠陥構造である。理論的な取り扱いにおいてはこれらは非常に複雑である。例えば、格子を成す原子の欠損や Stone-Wales 転移による欠陥がある。また B や N と言った原子が不純物として含まれる場合にはラジカル性に重要な寄与をすることもある。いくつかの欠陥はラジカルスピンを生じ、結果として分子をトラップする効果を持ちうる。こうした欠陥上では予期しない反応が起こりうるため、吸着現象を考察する上では複雑さを増すことになる。これらの欠陥についてはこの論文では扱わないことにする。

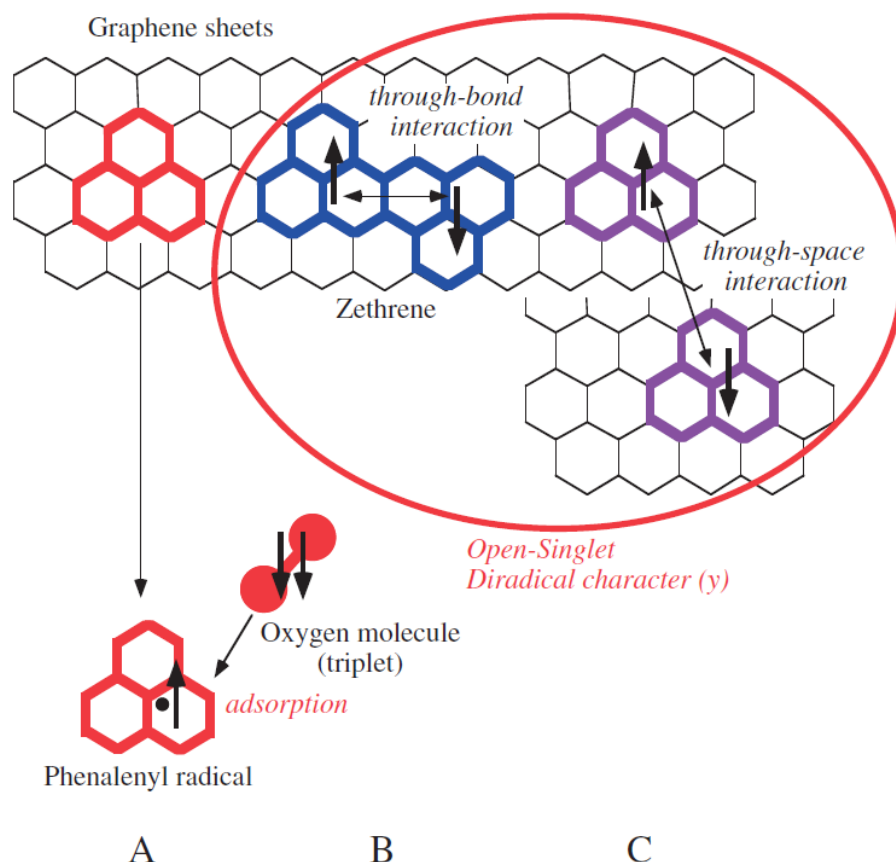


図 8 Graphene は sp^2 炭素原子の六員環から成る単原子の厚みを持つシート状の物質である。無限に広がる honeycomb 構造においてはラジカル性の発現は見込めないが、三重項酸素が近接することによって誘起され得る。(A) graphene シート中からは phenalenyl 骨格を取り出すことができる。Phenalenyl ラジカルは最も単純な開殻分子の一つである。(B) zethrene は二つの phenalenyl 骨格を持ち、芳香族に属する分子である。六個の benzene 間から成る骨格は graphene シート中に見出す事ができる。この分子は through-bond 相互作用を持つ open-singlet の候補である。(C) through-space 相互作用の候補としては graphite の層間における phenalenyl 骨格部分の相互作用が考えられる。[主要論文 2 Fig. 1]

4.1 Phenalenyl

このようなエッジや欠陥に由来するラジカルスピンを調べることは有意義ではあるが、graphene 表面の開殻電子構造に焦点を当てる。ここでは開殻軌道の酸素吸着における影響を調査する。三重項酸素分子の化学吸着の可能性を特に議論する。一般に無限に

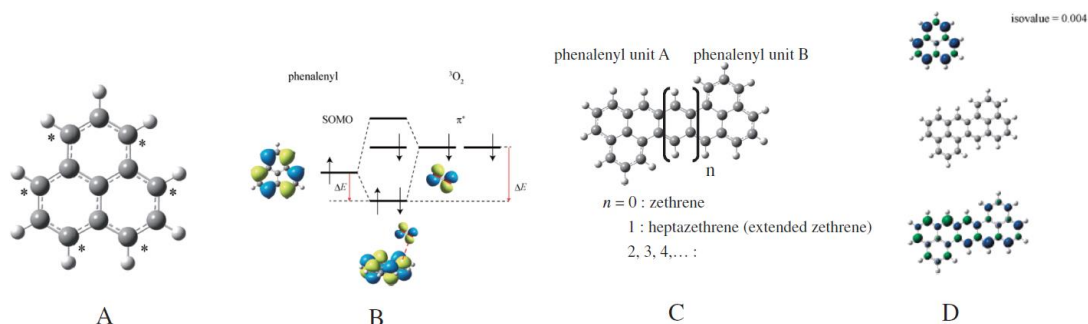


図9 (A)phenalenyl ラジカルは三つの芳香環が縮合した構造を持つ。*でマークした C 原子 SOMO において大きな係数を持つ部位であり活性サイトとなる。(B) phenalenyl ラジカルの SOMO と三重項酸素の π^* 軌道の図である。結合性軌道は二つの電子で満たされ、総エネルギー($\Delta E + \Delta E'$)は安定化する。(C) zethrene は二つの phenalenyl 骨格を持つ分子である。Zethrene 系列の分子として phenalenyl 骨格の間に n 個の芳香環が挿入された分子も存在する。例えば $n = 0$ は通常の zethrene、 $n = 1$ は heptazethrene となる。(D)UB3LYP によって得られた phenalenyl、zethrene、heptazethrene のスピン密度を示した。

Phenalenyl ラジカルは通常の状態では α -電子由来のスピン分極が見られる。普通の zethrene はスピン分極が起らないが、heptazethrene ではスピン密度波が現れる。二つの phenalenyl 骨格上において逆符号のスピン密度が現れる、open-singlet の電子構造を持つ。[主要論文 2 Fig. 2]

続く graphene 表面は閉殻構造のためにラジカル性は現れないと考えられる。しかし、図 8A のようにラジカルスピンは三重項酸素の接近によって誘起され得る。フェナレニル骨格は graphene シートの中に見ることができ、そのネットワークから取り出すことができる。フェナレニルラジカルはダングリングボンドを取り除き、水素原子を付加することで構築することができる。この調査は炭化水素に限る。(第一原理分子軌道法で得られる電子物性についての興味) フェナレニルラジカルは最も簡単な開殻分子のモデルであり、graphene 表面にスピンが誘起された部分構造の表現として良い候補である。ここでは O_2 -graphene の相互作用を扱うに当たり、graphene のエッジでの相互作用より、表面での相互作用に焦点を絞ることにする。

フェナレニルラジカルは3つの芳香環から成り、13個の sp^2 炭素を含んでいる(図9A)。

ここではこれを最も単純な開殻芳香族炭化水素のモデルとして用いる。フェナレニルラジカルと三重項酸素分子の間の分子軌道の相互作用は図 9B に示した。Hückel 法のような簡単な分子軌道計算で近似的に求めた軌道エネルギー図である。占有軌道と空軌道の間にはただ一つの電子に占有された分子軌道 (SOMO) が存在する。これは酸素分子の π^* 軌道と相互作用し、結合を形成する。図 9A の * を付けた炭素原子は SOMO への寄与が大きい炭素原子であり高い活性サイトとなる。相互作用をして遷移状態になったときの構造では、分子間の C-O 結合が形成され O-O 結合は弱くなり引き延ばされる。二つの π^* 軌道のエネルギー準位は 2 分子が解離極限にある時は縮退しているが、短い分子間距離のときに分裂する。フェナレニルの SOMO は、酸素分子がもつ垂直に配向した π^* 軌道と相互作用しやすい。この相互作用によって結合性と反結合性軌道を形成する。一方、水平の π^* 軌道は吸着過程に寄与しない。この相互作用をした構造の安定性は吸着エネルギーの見積もりによって定量的に議論することが可能である。これは軌道エネルギーと核間反発から求めることができる。軌道エネルギーからの寄与は新しく形成された結合性軌道に 2 電子が入ることで系を安定化させる。一方で核間反発からの寄与はあらゆる場合に反発する効果があり、その大きさは原子核の空間的な配置のみで決まる。よって、吸着エネルギーを定量的に求めるためには高い精度を持つ第一原理分子軌道計算を行った。加えて、 π 電子のひとつが芳香環の化学結合に関与しているため、フェナレニルラジカルの構造は二つの分子が相互作用をする領域において敏感である。この過程の間、 sp^2 軌道の共役によってつくられるフェナレニルラジカルの π 軌道は sp^3 的な共役に変化する。それによって平面構造は破壊される。この構造の変化は吸着エネルギーへの寄与によって予測できる。したがって構造最適化も理論的な分子軌道計算によって実行した。実際の軌道の相互作用はより複雑なものであるが、吸着領域の MO を図 9B

にしめした。C-O 結合を形成する反応経路の詳細を一般的な量子化学的方法を用いて調べた。

4.2 Zethrene

4.2.1 Through-bond 相互作用のモデルとしての zethrene への酸素分子の吸着

前の節ではフェナレニルラジカルをラジカル性の炭化水素と三重項酸素分子の相互作用について議論する目的で用いた。この調査は二つのフェナレニル骨格を有するゼトレン分子に拡張する。図 8B に示したように 6 個のベンゼン環は **graphene** 表面にも見出すことができる。ゼトレン分子は全てのエッジ炭素原子が水素で終端されている。フェナレニル骨格のラジカルスピンは弱い反強磁性相互作用をしており、非磁性体であると考えられる。しかし、ラジカル性は外部磁場によって容易に誘起することができる。ゆえにこの分子はスループンドの相互作用を持つ開殻一重項時ラジカルの良いモデルとなる。スループンドに加えて二つのフェナレニル骨格間のスルースペースの相互作用も考えられる (図 8C)。フェナレニルダイマーが面同士でスタッキングしている場合にも、興味深い開殻一重項としての性質が現れることが期待できる。この構造は 2 層 **graphene** に見られるが、層間の相互作用は通常理解するのが難しい。過去の研究では、フェナレニルダイマーのモデル系の理論計算から特異な磁氣的性質が現れることが報告されている [34-36]。異なるタイプの **chemical index** (ジラジカル性を定量的に評価する指標) を定義し、分子軌道法や **DFT** を用いて求めた。こうしてこの系が開殻一重項の性質を持っていると結論付けることができた。分子同士の関係が変化することで二つのラジカルスピンの磁氣的相互作用は変化し、明らかに位置関係に依存することが示される。面間のスタッキングにおける反強磁性的相互作用は一定の分子間の配列を持つ

とき非常に近い分子間距離であっても強磁性的に変化する。

ゼトレンは二つのスピン源が最も短い距離で相互作用する基本的な分子であるが、ベンゼン環をフェナレニル骨格の間に挿入することでゼトレンを拡張した一連の分子についても考慮する (図 9C)。芳香環が挿入されていない普通のゼトレン分子は $n=0$ 、ベンゼン環が $n=1, 2, \dots$ 個の場合は *heptazethrene*、*octazethrene* などと呼ばれる。このゼトレンを拡張した系列はジラジカル系の電子的な性質を調べる上で良い系である。芳香環の挿入が少ないときにはラジカルスピンは消失してしまうが、 n の増加と共にジラジカル性は明らかに増加する。**Chemical index** の n への依存性は理論的な扱いで見積もることができる。ゆえに、これらの開殻一重項系の量的予想は従来の閉殻系と比べて多くの情報を得ることができる。それゆえ芳香族炭化水素と酸素分子の間の吸着現象は適している。

UB3LYP のような分子軌道計算で軌道エネルギー図を作れば、偽縮退した HOMO と LUMO がフェルミ準位の近くに存在することが分かる。用いた BS 法は DODS

(different orbital for different spin) で取り扱うため α -と β -スピンで互いに異なる軌道を与える。スピン対称性を満たした解からの電子占有数の逸脱はスピン密度の誘起によって起きる。UB3LYP を用いた BS アプローチを通してスピン密度が得られる (図 9D)。フェナレニルラジカルは余分な α 電子のために自然にスピン密度が現れる。ヘプタゼトレンでは注目に値するスピン密度波が現れるが普通のゼトレンはスピン分極しない。逆符号のスピン密度がフェナレニル骨格の上に現れ、開殻一重項の特異な電子物性を得る。このラジカル性の効果は三重項酸素の外部からの影響によってより興味深い効果を得ることができるだろう。

フェナレニルラジカルと三重項酸素分子から最終生成物までの反応経路中の中間構

造についてのエネルギープロファイルは炭化水素と酸素分子の相互作用過程を理解する上で有効である。解離極限によいて、二つの分子はどんな分子間の相互作用をするともなく完全に分離した状態である。一般に普通の吸着はポテンシャル曲線中の $1.5\text{\AA}$ と $3.0\sim 4.0\text{\AA}$ 付近の二つの極小点において起こる。これらはそれぞれ化学吸着と物理吸着である。吸着が起こるためには安定化エネルギーが正になることが重要である。これらの二つの吸着は弱い化学反応と **van der Waals** 相互作用によるものである。これらのポテンシャルの谷における安定化が小さく、可逆的であることが望ましい。一方、二つの分子が化学反応について活性であるなら、大きな熱を発生して非常に安定な最終生成物が得られる。このような深いポテンシャルの谷は可逆反応を阻害する。ポテンシャルの谷に加えてポテンシャルエネルギー曲線の障壁は吸着や化学反応を制御する重要な役割を果たす。遷移状態において大きな活性化エネルギーを持つ場合、ポテンシャルの谷に向かう化学反応は阻害される。しかし、状態のエネルギーが適度な大きさならこれは自発的に進行する。**graphene** における酸素吸着の可逆性については **Enoki** らによって報告があり適度に安定な吸着状態を持つことが示唆されている。

これまでの節で導入したように、フェナレニルラジカルは開殻 **graphene** のモデルとして最も小さい芳香族炭化水素である。この節の目的はフェナレニルラジカルと三重項酸素分子の吸着状態を見つけることである。ラジカル種が通常は他のラジカル種と反応を起こしやすいことが良く知られているように、この場合も **1-phenalenon** と $\text{OH}\cdot$ を生成する。この研究では反応経路の中の全ての状態（吸着状態、反応生成物、遷移状態）において相対的なエネルギー準位を求め、フェナレニルラジカルの電子状態を調べた。反応経路上の **TS** のいくつかの候補は **UB3LYP/6-311++G**** による構造最適化で求めた。基底関数の分散関数はフェナレニルから酸素への電子移動を正確に記述するのに重要

である。全ての電子構造の計算はスピン非制限法による構造最適化で得られた構造を用いて行った。誘起されたスピン密度を記述するのに BS 法は望ましい。また、スピン混

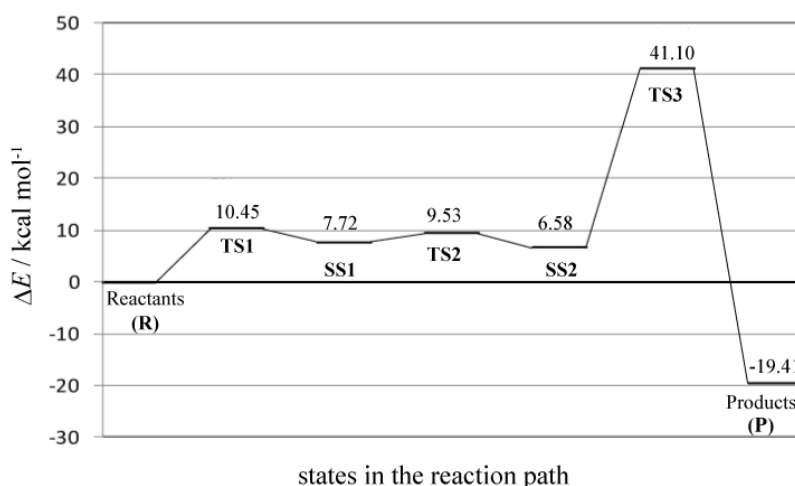


図 10 UB3LYP/6-311++G**によって計算した phenalenyl と三重項酸素分子の相互作用のエネルギープロファイルである。解離極限の総エネルギーを基準として、反応エネルギーは式によって定義できる。解離極限から最終的な生成物までのポテンシャルエネルギー曲線の中に化学吸着状態(SS1,2)、遷移状態(TS1,2,3)を見出した。TS3の活性化エネルギーは非常に高いため、室温でこの反応が最期まで進行することは困難である。[主要論文 2 Fig. 3]

入誤差を取り除くのに $\langle S^2 \rangle$ の値をもとに高スピン状態から底スピン状態へエネルギーを外挿するスピン射影法を用いる。

図 10 のようにポテンシャル曲線から中間体として準安定な二つのエネルギーの谷と三つのエネルギー障壁を見つけることができる。この図には BS と AP の両方の結果を示している。ここからはスピン混入の影響が比較的小さいことが分かる。これらの中間体構造を SS1、SS2 と呼ぶ。加えて、これらの状態の間に存在する障壁は遷移状態を表しおり、それぞれ TS1、TS2、TS3 とする。これらの構造とパラメータはそれぞれ図 11A と図 11B に示した。

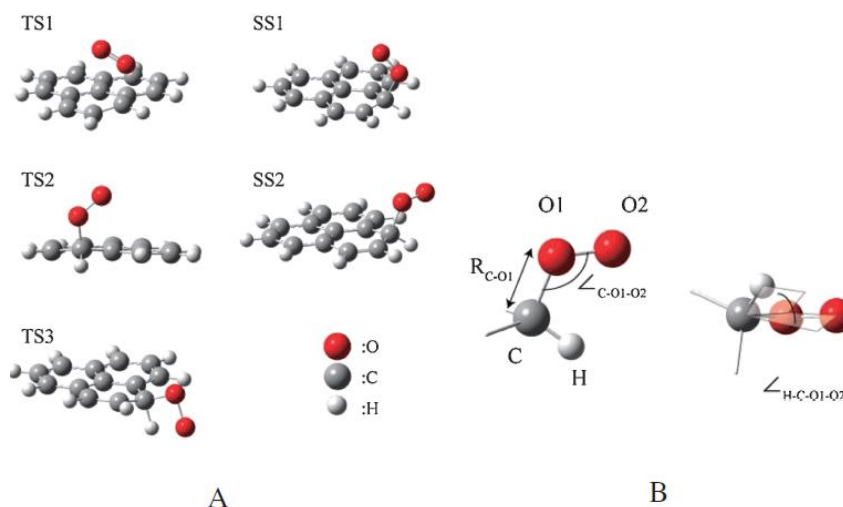


図 11 (A) 反応経路に沿って現れる遷移状態(TS1,2,3) と吸着状態 (SS1,2)。(B)高い活性を持つ炭素原子の周りの構造を示した。ここで定義した重要な構造パラメータは表 3 でも用いる。[主要論文 2 Fig. 4]

図 10 は反応の各段階ごとのポテンシャルエネルギープロファイルを表している。反応物から生成物までの全ての遷移状態と吸着状態から相互作用を見ることができる。全ての構造の総エネルギーはフェナレニルラジカルと酸素分子の解離極限のエネルギー、すなわち個別に求めたそれぞれの総エネルギーの和を基準として用いた。

一般的な取り扱いではエネルギーの変化量の取り扱いは相互作用における電子状態の変化の指標となり、

$$\Delta E = E_{\text{interacting}} - E_{\text{dissociation}} \quad (4.1)$$

で表される。分子間の距離が小さくなれば分子は相互作用により総エネルギーが増加、もしくは減少する。すなわち不安定化か安定化を起こす。三重項酸素分子のフェナレニルラジカルへの吸着過程の研究において、相互作用している状態はゲスト分子とホスト分子によって吸着構造を形成するのによく似ていると仮定できる。中間状態のエネルギーはポテンシャル曲線の極小点にあたり、三重項酸素のフェナレニルラジカル上への吸

着状態である。この構造では分子間相互作用が起こり、電子状態が変化すると考えられる。加えて遷移状態のエネルギー、すなわち反応障壁はどの遷移状態についても重要である。正の値なら準安定なポテンシャルの谷が存在することになる。

第一段階は反応物同士が接触する際のフェナレニルラジカルの π 型の SOMO と酸素分子の π^* 軌道の相互作用を調べた。その結果、化学吸着状態の構造が決定できた。TS1 の構造において R_{C-O1} は 1.93Å、 $\angle_{C-O1-O2}$ は 112.8°、 $\angle_{H-C-O1-O2}$ は -159.8 となった。このときの活性化障壁は 10.45kcal/mol となる (図 10)。これを超えると到達するのは SS1 である。ここでは R_{C-O1} は 1.54 Å と短くなる。これは通常の C-O 結合よりは長い。この結合長の变化は完全な結合を形成してはいないことを示している。これは弱い化学結合と考えることができる。二つの角度のパラメータは C 原子が平面構造から崩れ、四面体構造になったことを表している。C 原子の結合は sp^2 から sp^3 に変化する。また全ての構造の電子分布を表 3 に示した。酸素分子上のスピン密度は孤立した三重項の状態では 2.000 だが、吸着状態では 1.010 である。このことは π 型 SOMO と垂直な π^* 軌道に入っている二つのラジカルスピンが結合し、水平な π^* 軌道の非結合性は残っていることを示している。電荷密度の総量の変化は小さいから、フェナレニルラジカルから酸素分子への電荷移動は無視できる。

次の段階では、SS1 から TS2 を経由して SS2 へと反応を進めていく。この時に二面角は -179.4° から 31.7° まで回転する。つまり、 O_1-O_2 の向きがフェナレニルの中心から外側に変化する。SS2 の総エネルギーは 6.85kcal/mol となり、SS1 よりも安定である。TS2 の相対エネルギーは 9.53kcal/mol で活性化障壁は SS1 と TS2 の間の 1.81 及び TS2 と SS2 の間の 2.95kcal/mol と小さい。SS2 の電子状態は酸素分子の配向を除いて SS1 に似ている。スピン密度は酸素分子上に局在し、その値は 1.002 である。また電荷移動もほとんど

表 3 Pphenalenyl へ酸素分子が吸着した最適化構造の重要なパラメータをまとめた。結合長と角度は図 11B のように定義した。電荷とスピン密度も求めている。電荷密度は分子間の電荷移動が起きていることを表している。[主要論文 2 Table 1]

Reactants(R)		TS1	SS1	TS2	SS2	TS3
$R_{C-O1} / \text{\AA}$		∞	1.93	1.54	1.57	1.54
$\angle_{C-O1-O2} / \text{degree}$		112.8	113.3	115.3	112.4	92.1
$\angle_{H-C-O1-O2} / \text{degree}$		-159.8	-179.4	121.6	31.7	0.0
charge density	phenalenyl radical	0.000	0.118	0.047	0.038	0.038
	triplet oxygen molecule	0.000	-0.118	-0.047	-0.038	-0.038
spin density	phenalenyl radical	-1.000	-0.273	-0.010	-0.011	-0.011
	triplet oxygen molecule	2.000	1.273	1.010	1.011	1.011

で見られない。

最終段階では、吸着した酸素分子が水素原子に接近し、化学結合を形成する。以後の反応は発熱を伴ってフェナレニル-酸素の吸着構造から OH・ラジカルが解離していく過程である。最終生成物には OH・ラジカルと 1-フェナレノンが得られ、-19.41kcal/mol と安定である。しかし、この反応は活性化障壁、特に TS3 における障壁が 41.10kcal/mol と非常に高いため起こりにくい。以上の計算結果から、最終段階の反応は室温では起こりにくいことが分かる。これらの結果は Enoki ら真空中での反応が最後まで進まないことと対応している。しかし、溶媒分子が十分にある状況ではこの障壁は容易に越えうる。

以上の結果から酸素分子はフェナレニルラジカルと吸熱的で弱い化学吸着状態、SS1 と SS2 を形成することができる。そして、線維状態 TS1、TS2 は非常に低いエネルギー障壁となる。フェナレニルのラジカル性は三重項酸素との相互作用を容易にする。この吸着状態では酸素分子の水平な π^* 軌道が相互作用できないため、一つのラジカルスピンの残ったままになる。この結果から、SS1 と SS2 が準安定な化学吸着状態として存在し得ると結論付けることができる。

4.2.2 既定関数と汎関数への依存性

分子軌道計算における基底関数と汎関数の選択は三重項酸素のフェナレニルラジカルに対する吸着過程において重要かもしれない。そこで吸着エネルギーや活性化障壁の既定関数や汎関数への依存性を詳細に検証する。そのために反応経路上の各構造ごとの構造最適化を再度行った。まず全ての SS と TS について UB3LYP で基底関数を変えて (6-31G、6-31G**, 6-31++G**, 6-311G、6-311G**) 構造最適化を行った。この結果得られたエネルギーを表 4 に示した。加えて、SS2 における構造パラメータも載せている。

表 4 UB3LYP を用いて計算した 全ての SS、TS 構造の基底関数依存性 ((6-31G, 6-31G**, 6-31++G**, 6-311G and 6-311G**) を調べた。エネルギーへの依存性をまとめた表である。分極関数と分散関数及び split-valence について検討した。[主要論文 2 Table 2]

	ΔE				
	TS1	SS1	TS2	SS2	TS3
6-31G	5.85	3.51	4.68	2.22	38.13
6-31G**	10.30	6.81	8.13	5.46	39.93
6-31++G**	9.86	6.58	8.32	5.42	39.21
6-311G	6.20	4.12	5.34	2.75	36.88
6-311G**	10.94	8.09	9.55	6.79	41.76
6-311++G**	10.45	7.72	9.53	6.58	41.10

6-311++G**についても一番下の行に示した。分極関数と分散関数の有無と価電子を表現する関数の数に着目する。6-31G、6-31++G**、6-311G**と 6-311++G**の比較からは近い値を持つことが分かる。これに対して 6-31G と 6-311G ではエネルギーを過小評価してしまっていることが分かる。価電子の基底関数の分裂がダブルゼータでもトリプルゼータでも同程度のエネルギーを与え、分散関数はわずかししか影響しない。しかし、分極関数は反応エネルギーの記述において重要な役割を果たしている。どの構造も分極関数に対して敏感である。これらのことから 6-31G**が計算精度とコストのバランスが最も良い基底関数である。

汎関数の影響についても調査した。基底関数には 6-31G**を用いて BS 法による SS と TS の総エネルギーを汎関数ごとに求めた (表 5)。参照するエネルギーとして UCCSD(T)/cc-pvDZ//UB3LYP/6-31++G**の結果を用い、ここからのずれによって汎関数の妥当性を検討した。ほとんどの DFT 法では CCSD(T)に比べてエネルギーを過小評価する。こうしたずれを定量化するために二乗平均誤差を用いた。これは統計上の偏差を見積もる標準的な方法である。

表 5 反応エネルギーの DFT の汎関数への依存性をまとめた。全ての計算は 6-31G**で行った。高精度手法である UCCSD(T) / cc-pvDZ の結果と比較することでその妥当性を検討した。 E_{mean} と E_{max} は式 (4.2) と (4.3) で定義したずれの平均と最大値である。

[主要論文 2 Table 3]

functional	ΔE					E_{mean}	E_{max}
	TS1	SS1	TS2	SS2	TS3		
B3LYP / 6-31G**	10.30	6.81	8.13	5.46	39.93	3.44	-6.87
B1B95	12.03	6.65	8.57	5.34	40.04	2.73	-5.15
B1LYP	12.69	7.88	9.34	6.62	42.26	2.12	-4.49
B3PW91	11.61	7.58	9.37	6.29	40.32	2.61	-5.57
B971	9.32	5.20	6.55	3.84	38.11	4.47	-7.86
B972	12.77	8.93	10.80	7.68	42.82	2.01	-4.41
BHandH	10.14	-3.35	-0.47	-4.52	32.92	9.45	-11.66
BMK	12.07	1.11	3.80	-0.15	36.79	5.99	-7.28
CAM-B3LYP	12.97	3.89	6.34	2.68	40.41	3.91	-4.45
LC-BLYP	14.69	-0.79	2.22	-1.94	38.93	6.98	-9.10
M06	7.28	1.50	4.19	0.77	36.12	6.75	-9.90
M062X	11.04	-0.67	1.29	-1.54	36.98	7.52	-9.45
M06HF	13.51	-9.11	-5.78	-9.82	29.52	13.24	-17.42
mPW1LYP	11.04	6.13	8.17	4.86	40.42	3.29	-6.14
mPW1PW91	12.36	6.73	5.87	5.54	40.43	3.22	-4.87
O3LYP	13.51	12.45	13.79	11.09	45.25	3.33	4.14
PBE1PBE	11.40	5.78	7.82	4.53	39.41	3.32	-5.77
PBEh1PBE	11.28	5.80	7.84	4.57	39.57	3.35	-5.90
tHCTHhyb	8.43	6.14	7.37	4.82	37.80	4.42	-8.75
TPSSh	7.67	5.95	7.31	4.63	37.47	4.78	-9.51
□B97	14.92	3.71	6.52	2.57	44.48	3.60	-4.60
□B97X	13.98	3.44	6.15	2.32	42.65	3.95	-4.87
□B97XD	11.91	3.42	5.90	2.46	40.57	4.40	-5.27
X3LYP	10.10	6.01	7.87	4.68	39.42	3.73	-7.07
UCCSD(T) / cc-pvDZ	17.18	8.31	10.74	7.13	43.30		

$$E_{\text{mean}}(X) = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{n=\text{TS1,2,3,SS1,2}} \left(DE_n^X - DE_n^{\text{Reference}} \right)^2} \quad (4.2)$$

ここで n は反応経路上の構造 (TS1、TS2、TS3、SS1 と SS2) を表している。加えて誤差が最大になる時の値も次のように定義した。

$$E_{\text{max}}(X) = \pm \max_{n=\text{TS1,2,3,SS1,2}} \left| DE_n^X - DE_n^{\text{Reference}} \right| \quad (4.3)$$

正負の値はそれぞれ参照する手法に対してエネルギーがどれだけ過大評価、過小評価されているかを意味する。この系に適した汎関数は $E_{\max}$ と E_{mean} の両方が小さくなる。

UB972、B1PLYP、B3PW91 はこの系を扱う上で B3LYP と同程度に適した汎関数である。

4.2.3 Zethrene 系列の電子的性質とジラジカル性

Zethrene 系列はスピン源としてのフェナレニル骨格二つを有している点で非常に興味深い系である。開殻一重項においてジラジカル性の指標となる y は二つのラジカルスピンの結合の度合いを示している。二重励起した配置の寄与を表現する。多配置の手法を用いると二重に占有された自然軌道から対応する空軌道への電子対の励起から対の相関を測ることができる。この方法は縮退した系においては非常に強力だが、大きな系になると計算量が急激に増加する問題のために実際に実行することは困難である。そこでここでは十分な精度を担保しつつ計算量を抑えられる UHF や UDFT を用いた代替となる方法を用いる。UHF や UDFT の結果から求めた NO は一次の密度行列を体格化したものである。これを用いてジラジカル性のインデックス[44,45]は次のように定義できる。

$$y = 1 - \frac{2T}{1 + T^2} \quad (4.4)$$

磁性領域では 0 に近くなる領域では、化学結合が強くスピン分極した領域にあればこの値は 1 に近くなる。パラメータ T はスピン軌道の重なりを表しており、最高被占有自然軌道と最低非占有自然軌道の占有数から求めることができる。

$$T = \frac{(n_{\text{HONO}} - n_{\text{LUNO}})}{2} \quad (4.5)$$

このジラジカル性の指標は普通過大に評価され、定量的な評価のためにはより精度の高い議論が必要になる。これまでの理論計算に基づけば、UB3LYP は種々の性質を調べるのに適しており、磁氣的相互作用の計算においてバランスのとれた手法であると考えられている[46,47]。この汎関数を用いて以降の計算を行った。基底関数は、ゼトレンの計算には 6-311++G**を、拡張した分子では 6-31G**を用いた。得られた電子的性質を図 9C、表 6 に示した。二つのフェナレニル骨格のスピンの有効交換積分値は非常に大きな負の値 (-5825K) となるため、フロンティア軌道の二つの電子は強く結合していることになる。この二つのラジカル電子の非局在化は最高占有自然軌道の占有数が 2.000 となっていることから確認できる。非常に強い結合のためにラジカル電子の反応性は打ち消され、ラジカル性も消えてしまう。ゼトレンのラジカル性の指標は $y=0.00$ であり、安定な開殻一重項とはならないことを示しているが、酸素分子との相互作用をする可能性はある。安定な三重項状態にある酸素分子がフェナレニル骨格中の特定の炭素原子に接近した時、この炭素原子上に分極したスピンの誘起され、ゼトレンのラジカル電子間の結合が弱まる。よって、吸着過程における分子間の接触がゼトレンを電子的に活性化するのに寄与する。さらに、ラジカル間の結合が弱まることで酸素分子と接触したのと反対側の unit B ではラジカルスピンの現れる。つまり、酸素吸着によって消えていたラジカルスピンの復活するのである。これは二つ目の酸素分子の吸着を促進することにもつながる。

スピン源の間の距離が非常に短いゼトレンではラジカル性が消失してしまったので、調査をさらにゼトレンをより長いラジカル間の距離を持つ系に対しても行った。フェナレニル骨格の間のベンゼン環の数を n として $n=1$ から 4 まで (図 9C) の電子的性質についても表 6 に示してある。ゼトレンを拡張した系におけるジラジカル性は n が増加す

表 6 通常の zethrene と拡張した分子($n = 0, 1, 2, 3, 4$)における有効交換積分値(J)と diradical character (y)を求めた。どの分子でも二つのスピン源の間の J 値が大きい負の値になるので、これらのフロンティア軌道の電子は強く結合した状態にあることが分かる。Zethrene ($n=0$) ではジラジカル性が 0 となるが、系列の分子では中央部分の長さが増加するにしたがって大きくなる。これらに対する O_2 分子の吸着エネルギーもまとめた。Zethrene の吸着エネルギーは phenalenyl の場合と比較すると若干多くのエネルギーが必要なことが分かる。これに対して分子中央の芳香環の数 n が大きいと、吸着エネルギーは小さくなる。さらに 2 つ目の O_2 分子を吸着させる際には 1 つ目の O_2 が吸着するときよりも小さいエネルギーで良い。[主要論文 2 Table 4]

n	0	1	2	3	4
Effective exchange integral (J) / K	-5825	-3788	-2885	-2457	-2398
Diradical character (y)	0.00	0.01	0.10	0.23	0.32
ΔE / kcal mol ⁻¹ for first O_2 adsorption	12.76	5.38	2.08	1.02	0.85
ΔE / kcal mol ⁻¹ for second O_2 adsorption	3.72	-0.64	-1.70	-1.53	-0.83

るにしたがって 0.01、0.10、0.23、0.32 と増加していく。ラジカルサイト間の距離が大きくなると、サイト間の相互作用が弱くなるためである。これらの孤立化したラジカルスピンは酸素分子との化学反応に寄与する。

4.1.4. 拡張したゼトレンの系列への 2 つの酸素分子の吸着

この節では拡張したゼトレンに対して酸素分子を吸着させることを考える。ゼトレンの骨格において酸素分子が攻撃するサイトについて議論する。拡張したゼトレンの DODS における HOMO が UB3LYP によって得られた (図 12)。この図は分子軌道の広がりがどの程度 n に依存するかを表している。大きい n のときにはより広く非局在化しているのが分かる。この傾向はジラジカル性がゼトレン骨格のサイズに依存することによる (表 6)。2 つの炭素原子上で α と β 電子のラジカルがそれぞれ活性化されている (図 12 の*) ため、酸素の吸着サイトの候補になる。ゆえに安定な三重項酸素分子がこれら

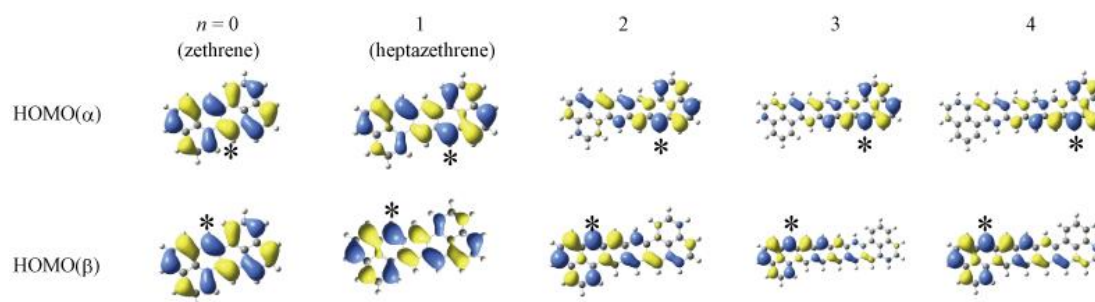
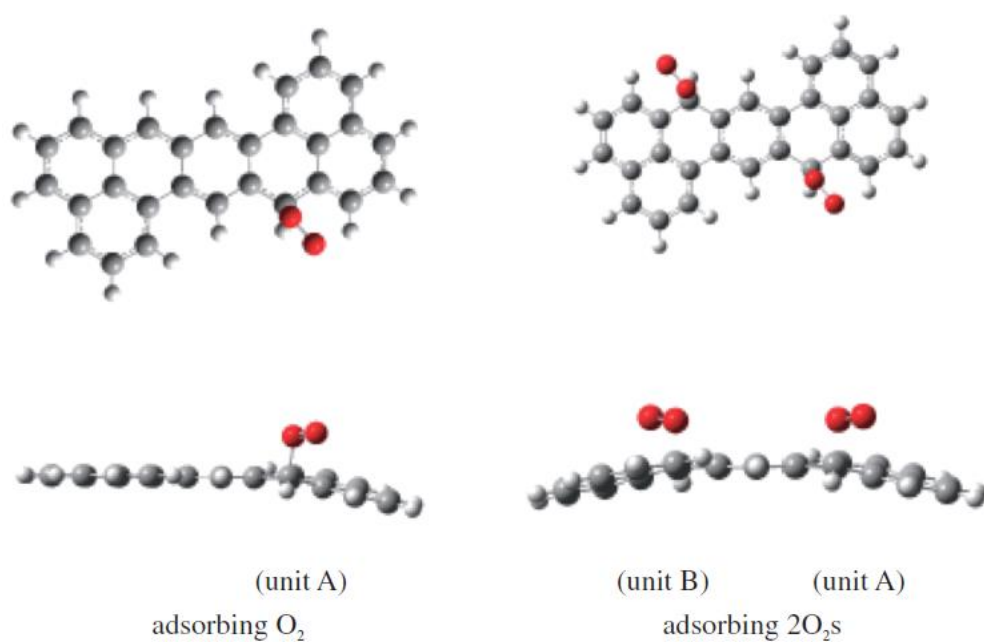


図 12 UB3LYP で求めた zethrene 系列($n = 0, 1, 2, 3, 4$)の HOMO を示した。図から n の変化による軌道の広がりやどのように変化するかが分かる。ラジカル α -電子と β -電子は*でマークした二つの炭素原子をそれぞれ活性化する。この部位が吸着サイトの候補となる。[主要論文 2 Fig. 5]



A

B

図 13 酸素が吸着した heptazethrene の最適化構造を示した。Heptazethrene と酸素分子が接するサイトは HOMO の形から粗浴した物である。(A)一つ目の酸素分子の化学吸着である。C-O 間の結合長は $1.52 \text{ \AA}$ となった。(B) 二つ目の酸素分子が heptazethrene のもう一方の活性炭素原子上に攻撃した際の構造である。[主要論文 2 Fig. 6]

のサイトを攻撃することでフェナレニル骨格上に広がった π 軌道と酸素上の π^* が相互作用をして σ 結合を形成することが予測できる。ゼトレン類似の化合物がこのサイトで選択的に置換反応を起こすという実験の報告からもこの仮説を支持することができる[48-49]。

酸素が吸着したヘプタゼトレンの構造最適化構造を図 13A に示した。ヘプタゼトレンと三重項酸素分子が接触するサイトは HOMO の形から予測することができる。この時形成される結合の距離は $1.52\text{\AA}$ である。二つのスピン電子が結合を形成して、不完全な化学結合が形成されていると考えられる。したがってこれも弱い化学吸着状態であると考えることができる。また、平面状だった構造は酸素が吸着した炭素原子の付近で折れ曲がることから、炭素原子が sp^2 混成から四面体状の結合を作る sp^3 混成へと変化したことが分かる。

吸着エネルギーは $n=0,1,2,3,4$ のときにそれぞれ 12.76 kcal/mol 、 5.38 kcal/mol 、 2.08 kcal/mol 、 1.02 kcal/mol 、 0.85 kcal/mol となった (表 6)。フェナレニルの場合と比較すると、ゼトレンの場合は少し大きな吸着エネルギーとなる。より大きな n の場合には吸着エネルギーはより低くなる。ここでの吸着過程は吸熱的であるから、大きな n になるとより吸着しやすくなるということである。また非常に大きなゼトレン骨格に対しては発熱的な吸着反応となることも期待できる。これは系を拡張していくとラジカル性が増大していくことが理由である。

裸のゼトレンとヘプタゼトレンおよびそれらに酸素が吸着した状態の電子的性を表 7 に示した。酸素上のスピン密度は吸着前の 2.000 から吸着構造では 1.020 ($n=0$)、1.013 ($n=1$) まで減少する。このことは三重項酸素分子の垂直な π^* 軌道のラジカル電子が消失して化学結合を作ることの意味している。しかし水平な π^* 軌道のラジカル電子はその

表 7 Zethrene と heptazethrene ($n=0, 1$) およびそれらに酸素分子が吸着した状態のスピン密度を計算した。酸素分子吸着前の zethrene では unit A に含まれるスピン密度の和が 0.000 となっている。このことはジラジカル性が 0 になることと関連している。ジラジカル性が $y=0.01$ となる Heptazethrene のスピン密度波 unit A 上で 0.338 となっている。酸素分子の吸着の際には、もともと酸素分子上に 2.000 のスピン密度があったものが、およそ 1 にまで減少してしまう。Unit A 上と酸素のラジカル電子は結合する。注目すべきはこの時 unit B 状のスピン密度が増加することである。二つ目の酸素の吸着によってこのスピン密度は減少する。[主要論文 2 Table 5]

		spin density			
		unit A	unit B	O ₂ -1	O ₂ -2
$n = 0$ zethrene	bare	0.000	0.000		
	absorbing O ₂	0.029	0.951	1.020	
	absorbing 2O ₂ s	0.120	-0.120	0.996	-0.996
$n = 1$ heptazethrene	bare	0.338	-0.338		
	absorbing O ₂	0.046	0.897	1.013	
	absorbing 2O ₂ s	-0.001	0.001	1.001	-1.001

まま残る。この機構はフェナレニルラジカルへの吸着と共通している。吸着前のフェナレニルユニットの炭素原子上のスピン密度は 0.000 であり、これは $y = 0.00$ の状態に対応する。一方、一重項ジラジカル種であるヘプタゼトレン ($y = 0.01$) は分極したスピン密度波の解を持ち、フェナレニル骨格 A 上のスピン密度は 0.338 となる。酸素が結合した状態では、吸着サイトの炭素が sp^2 から sp^3 混成となり、ラジカル性は吸着している間変化する。フェナレニルユニット A の上のスピン密度の減少がみられる (図 13A)。ラジカル電子は酸素分子を繋ぎとめると、スピン密度を消失する。一方、ユニット B の上ではスピン密度が増大する。骨格 B 上の電子はラジカル性において重要な役割を果たす。この共役系のスピン密度波が変化する。

2 つ目の酸素の吸着についても議論した。数値的な予測からは酸素分子がフェナレニル骨格 B 上のスピン電子にも引き寄せられることが予想できる。このことは

heptazethrene 分子に 2 つ目の酸素分子を吸着させる場合の構造最適化によって示唆される (図 13B)。2 つ目の酸素分子の吸着サイトは phenalenyl 骨格 B の上で HOMO の係数が大きくなる場所から予測することができる (図 12)。この共役系はスピン密度波を変化させる。フェナレニル骨格間のベンゼン環の数 $n=1$ と 2 の場合で吸着エネルギーはそれぞれ 3.72kcal/mol と -0.64kcal/mol である。詳細は表 6 に示した。この表は一つ目の酸素分子が吸着した状態に、二つ目の酸素が吸着するときに必要なエネルギーを示している。特にゼトレンを拡張した系では二つ目の吸着エネルギーが負の値になり、自然に起こる過程であることを意味している。一度酸素分子の吸着が起これば、二個目は容易に吸着し得る。加えて、ゼトレン系が大きい程必要なエネルギーは小さくなる。この結果から、ゼトレン系列や、類似した物質の電子的性質は酸素のような分子の吸着によって制御することが可能であると結論付けることができる。

4.3 Through-space 相互作用のモデルとしての TOT

4.3.1 TOT 誘導体の結晶構造とスタッキング

Morita らは TOT 誘導体分子から成る特異な性質を持つ結晶について報告している。その中で phenalenyl と TOT 類似の分子が安定な有機ラジカルとなり、これらのラジカル鎖が面同士のスタッキングによって延長できると述べている。また、X 線回折による単結晶の構造についても報告があり、これらの平面状ラジカルの配置や配向を決定している。Br₃TOT と (t-Bu)₃TOT は結晶中で 1 次元のカラムを形成するように整列する。またカウンターイオンを含まない単一成分の結晶であり、TOT の分子面同士が直接接する構造を取っている。TOT ラジカルの鎖は一次元のスピンネットワークを形成する。この周期構造は注目に値する異方性に基づく電子物性を発現させる。

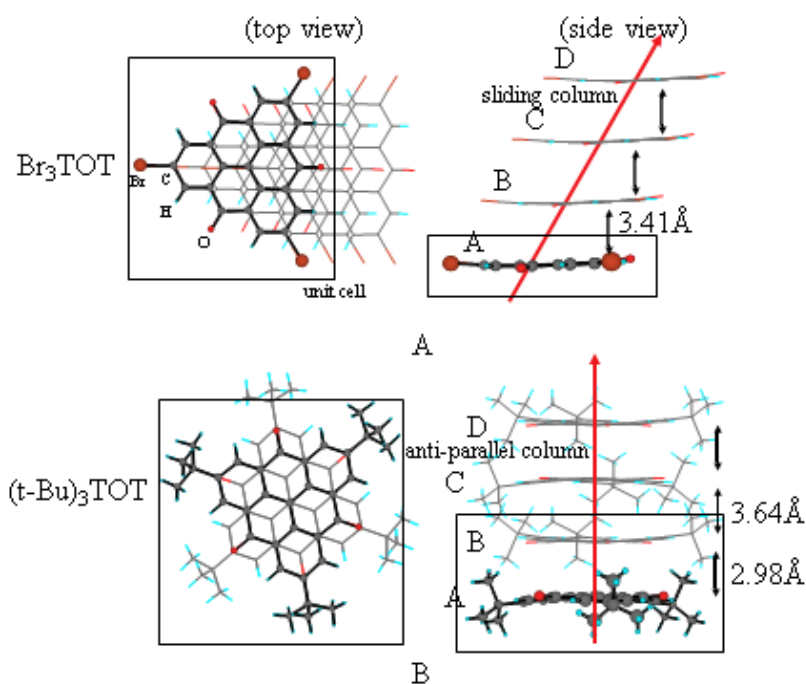


Fig. 1

図 14 (A) Br_3TOT 、(B) $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶を真上および側面から見た際のコラム構造である。異なる分子間のスタッキングをしている。計算においては格子中の TOT 誘導体を A、B、C、D として区別する。[主要論文 3 Fig. 1]

既に述べたように、3 種類の結晶 A、B、C が特定されている。Morita らの報告によると A と B の結晶は安定な有機ラジカルの純粋な結晶で、特異な電子物性を示す。色は黒く、それぞれ針状と板状の結晶である。それぞれ 200K と 93K で X 線構造解析を行って得られた最も精密な構造データは Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) のデータベースで取得できる。結晶 A は溶媒も含まず空間群は P21/m (monoclinic) に分類され、単位セルのパラメータは $a = 3.8925(3) \text{ \AA}$, $b = 14.2589(7) \text{ \AA}$, $c = 14.7372(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 97.240(2)^\circ$ である。結晶 B も溶媒は含まず、そのパラメータは $a = b = 25.163(9) \text{ \AA}$, $c = 6.620(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (図 14A、B2-1B) となっている。単位セルを上方および側面から見た様子を図に示した。隣接するセルは鎖の方向に延びている。分子間のスタッキングも隣接するセルと同じ方向であることが見て取れる。図に示した枠は Br_3TOT と $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ の結晶における鎖の単位構造を表している。それぞれ

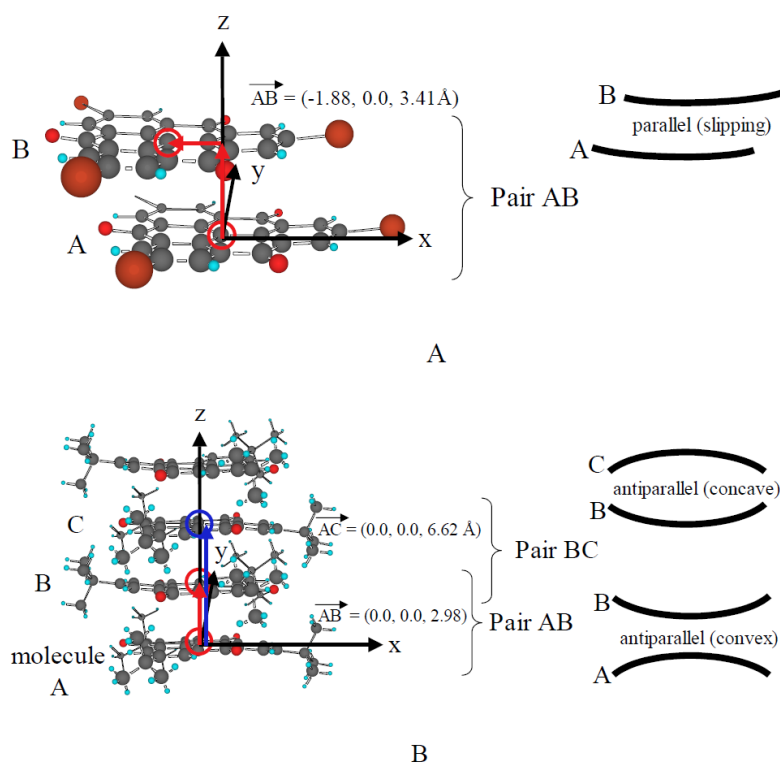


図 15 (A) Br₃TOT 結晶中の最も基本的な分子対 AB をカラムから抜き出したものである。(B) (t-Bu)₃TOT では A-B-C の四分子を抜き出したものが基本単位として考える。分子間の電子的性質を考えるに当たりこれらの分子対に座標の原点と軸を設定する。分子 A の中心の C 原子をデカルト座標系の原点とした。さらに z 軸を分子面の法線ベクトル、B 分子方向を向くように設定した。右側の湾曲した分子の図は TOT 分子の位置関係を簡略化して示したものである。[主要論文 3 Fig. 2]

の単位セルは 1 個および 2 個の TOT ラジカルを含んでいる。分子間距離は Br₃TOT で 3.41 Å、(t-Bu)₃TOT で 2.98 Å と 3.64 Å となっている。カラム構造における電子物性を理解するためにはいくつかのセルを含んだ超格子を考える必要がある。この図においてどちらの TOT 誘導体も A、B、C、D の記号を付けることで、理論計算の際の区別をつけることができる。加えて、どの結晶においても TOT カラム間の相互作用が存在する。2 つのカラム内の分子同士の side-by-side や step-by-step のように、様々な種類の相互作用を考える必要がある。分子軌道法に基づく詳細な理論計算によってこれらについても議論を行った。

図 15A のように Br_3TOT 結晶における最も基本的なダイマー AB を結晶のカラム構造から抜き出した。分子間の相互作用が電子物性に及ぼす影響を評価するために、まずこのダイマー座標の原点と軸を固定して考える。分子 A の中央の炭素原子をデカルト座標の原点に設定した。次に全ての原子の平面からのずれの平均二乗の誤差が最小になるように座標軸を取った。全ての原子が平面の近傍に位置し、わずかに湾曲した構造をしていることが分かる。 Br_3TOT 分子の骨格の湾曲の度合いは、同様に見積もった $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ の場合（詳細は後述）と比べて小さい。このアーチの曲線はこのような分子の湾曲を視覚的に表現するのに適している。この平面は TOT 分子の広がりを見せる。すなわち、TOT 分子の三角構造である。z 軸は平面の法線ベクトル方向に設定し、分子 B を正方向に置いた。さらに x 軸を一つの Br 原子の方向に設定した。分子 A から分子 B の中心炭素原子間の変位をシフトパラメータとして定義すると、その値は $(-1.88 \text{ \AA}, 0.00 \text{ \AA}, 3.41 \text{ \AA})$ となる。滑り変位を考慮しなければ、2 つの分子間の距離は $3.41 \text{ \AA}$ の一定値となる。このように、結晶構造は高い対称性を持つカラム構造によって一様のスタッキングを有している。横方向に $1.88 \text{ \AA}$ という一定の変位を持つ階段状に整列し、無限に続くカラムが平行に並び、相互作用をしている。また屈曲した分子の間には重なりが生じる。

一方 $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ では、最も単純な単位構造はカラムから抜き出した A-B-C を含む部分構造である。（図 15B）この構造において、 Br_3TOT の場合と同様に座標の原点と軸を設定する。分子 A の中心の炭素をデカルト座標の原点に設定し、t-Bul 基を除くすべての原子の x-y 平面からのずれの 2 乗平均が最小になるように軸を取る。平面からのずれを見るとこちらの分子は比較的大きく湾曲していることが分かる。 $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶の A-B 分子間のシフトパラメータは $(0.00 \text{ \AA}, 0.00 \text{ \AA}, 2.98 \text{ \AA})$ となる。さらに、A-C 分子間

では (0.00 Å, 0.00 Å, 6.62 Å) と大きく開いている。ここから B-C の面間距離が 3.64 Å と決定することができる。この A-B、B-C の構造を交互に繰り返すようにカラム構造を形成している。(t-Bu)₃TOT の場合も湾曲した分子の間に重なりが現れる。

TOT 分子間の接触の様子を理解するために視覚的に表した。Br₃TOT は図 15A のように結晶 A の平行に並んだ二つのアーチを単純化した TOT ラジカル骨格によって表した。(t-Bu)₃TOT の A-B と B-C のシフトパラメータが異なるペアも同様に図 15B のように表した。この屈曲は非常に興味深い性質を持っており、既にいくつかの研究報告がなされている。例えば、Morita らは π -ラジカルをベースにした化学種を合成し、それらの電子物性についての議論を行っている[123- 129]。一方、結晶 B において反平行のカラムの中で長短異なる距離のスタッキングは凸同士、凹同士の面が向かい合っている。二つの異なる分子間距離を持つペアの繰り返しのスタッキングは完全な反平行のスタッキングによって起こっている。t-Bu 基が嵩高い構造を避けるように交互に重なる。TOT 骨格の曲がった構造は異なる層間距離を convex (2.98 Å) と concave (3.64 Å) の 2 種類の対を形成する。

4.3.2 Br₃TOT ラジカル対の間の J_{ab} 値の決定

有機ラジカル源を含む磁性結晶において、二つのスピン電子間の磁氣的相互作用は経験的および理論的方法で決定することができる。磁性パラメータ (J , t , U) は第一原理分子軌道法によって、高い精度で決定することができる。本研究ではこの第一原理分子軌道法のスキームを用いてこれらのパラメータを決定する。TOT 結晶の構造を図 15A に示した。 J 値は Br₃TOT の AB 対について計算した。その結果を表 8 に示した。一般に、強く相関した系の電子構造を記述するには電子相関を取り込むことができる

表 8 Br₃TOT と (t-Bu)₃TOT 結晶の磁気パラメータ (J_{ab} , U_{eff} , t_{ab}) の計算結果。
[主要論文 3 Table 1]

	Br ₃ TOT			(t-Bu) ₃ TOT	
	AB			AB(convex)	BC(concave)
	UB3LYP	UBLYP	UHF	UB3LYP	UB3LYP
J_{ab} / cm^{-1}	-33.3	-111	403	-2068	-733
s_{ab}	0.00829	0.0073	0.00934	0.0627	0.0274
U_{eff} / cm^{-1}	167	253		2040	1710
β / cm^{-1}	7510	22200		40000	38600
$t_{ab} / \text{cm}^{-1} (= \beta s_{ab})$	62.3	162		2510	1060
error χ^2	7.63	30.4		3020	348
R	0.998	0.999		1	1
ratio t_{ab} / U_{eff}	0.373	0.64		1.23	0.62

post-HF 法が求められる。CC、CAS-CI、CAS-SCF といった手法があるが、これらの計算コストは膨大なものになる。Yamaguchi らの系統的な研究によって hybrid DFT に基づく対称性の破れた方法でスピン特性を正確に見積もることができる。[130]。

UB3LYP/6-31G**式を用いて計算した J 値は -33.3 cm^{-1} と反強磁性的相互作用をしている。UB3LYP-D 法[131]でも同様の結果を得ることから、磁氣的相互作用において分散力は影響しないと言える。カラム構造内の分子間距離分子間距離は完全に一定であり、TOT カラムはスピンパイエルスによるダイマー化は見られない。図 16A の一重項状態のダイマーAB に誘起されたスピン密度は 0.004 のカットオフで示している。ラジカルサイトが直接反強磁性的相互作用をしている系ではスピン密度は消失してしまうが、適度な相互作用であればこれを誘起することは容易である。分子 A、B はそれぞれ α と β -スピン密度を持つ。定スピン状態に対して反符号のスピン密度を持つというのは妥当な結果である。一方、カラム方向に沿って交互のスピンがみられる。反磁性相互作用の強

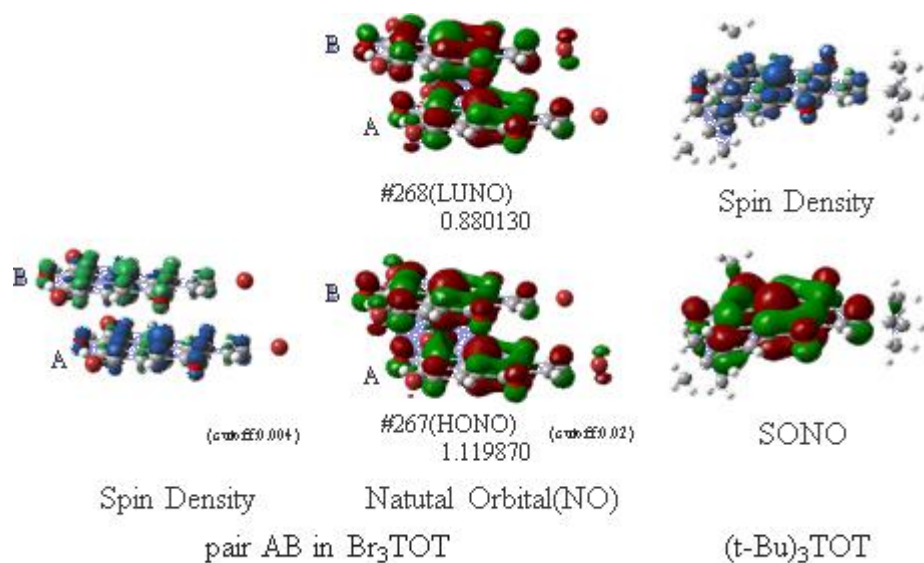


図 16 (A) LS 状態の Br_3TOT の AB 対におけるスピン密度をカットオフ 0.004 で示した。(B) HONO(#267)の形状を示した。LUNO および HONO の占有数はそれぞれ 0.880130、1.119870 である。同位相、逆位相はそれぞれ結合性、反結合性軌道であることを表している。(C) $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ のスピン密度と SONO である。 Br_3TOT と $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ のスピン密度をこの図から比較する。[主要論文 3 Fig. 3]

度は他のラジカルダイマーと比較して小さい。例えば、有名な系のダイマー間の J 値は $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ 、 $\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$ 、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_4$ 、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_4$ の結晶中でそれぞれ -690、-820、-570、-990 cm^{-1} (UB3LYP) と報告されている[117- 119、132]。 Br_3TOT 結晶における適度な相互作用は特異な電子物性を可能性にし得る。一般に J 値は電子からの様々な寄与によって分析することができる。運動エネルギー、交換ポテンシャル、スピン分極や、より高次の項である[83- 87]。TOT 鎖に沿った運動エネルギーと交換ポテンシャルはそれぞれダイマー間の SOMO-SOMO の直接の重なり (s_{ab}) や分子間の交換積分 (K_{ab}) から近似的に算出することができる。スピン分極の項はスピン分極によるスピン誘起の効果である。通常、電子の寄与が対象とする系の磁氣的性質を決定する。一般に、短いラジカル間距離のダイマーでは大きな重なり積分を持ち、大きな運動エネルギーを伴って強い反強磁性相互作用を観測する。しかし、 Br_3TOT 結晶の場合は比較

表 9 Br₃TOT および(t-Bu)₃TOT 結晶の HONO-5 から HONO までの占有数とそこから産出したラジカル性(y , y_{sys})、不対電子性、情報エントロピー。

[主要論文 3 Table 2]

	Br ₃ TOT		(t-Bu) ₃ TOT	
	AB		AB(convex)	BC(concave)
	UB3LYP		UB3LYP	UB3LYP
Occ. of HONO	1.11987	1.02721	1.98074	1.45694
Occ. of HONO-1	1.99535	1.71893	1.99982	1.99646
Occ. of HONO-2	1.99558	1.72934	1.99982	1.99646
Occ. of HONO-3	1.9961	1.74153	1.99983	1.99702
Occ. of HONO-4	1.99637	1.74965	1.99983	1.99702
Occ. of HONO-5	1.99749	1.81422	1.99988	1.99773
y	0.76	0.95	0	0.24
y_{sys}	0.73	0.26		
U	0.99			
I	1.26			

的短いラジカル間距離を持つにも関わらず弱い反強磁性相互作用が観測される。ゆえに長い鎖状に連なった状態では運動エネルギーと交換ポテンシャルの間に適度なバランスが保たれていると考えることができる。このように大きな交換ポテンシャルの効果を簡単に達成することはできず、Br₃TOT 分子同士の面間の配向が良く制御されていなければならない。交換ポテンシャル項はラジカル電子の非局在化に関係し、強磁性相互作用を強める。Fermi 準位付近のラジカル電子の非局在化は強磁性や電気伝導といった電子物性を実現する。

例えば、式で定義されるパラメータ y は注目する電子的性質を理解するのに有効な指標となる。もし化学結合が強くスピン分極した領域にあるなら、 y の値は 1.0 に近くなる。反対に非磁性領域では 0.0 に近づく。この y 値を UB3LYP/6-31G**で算出したとこ

ろ、Br₃TOT のダイマー間では 0.76 となった。この結果は表 9 にまとめた。適度な y の値は外場を印加した状態でのスピントロニクスや非線形光学における超分極といった電子の機能を発現させる。この計算には LUNO (#268、 $n=0.880130$) と HONO (#267、 $n=1.119870$) という二つのフロンティア軌道を用いた。これらの自然軌道の形状を図 16B に示した。分子 A の HONO と LUNO は同じ形をしているが、B においては逆の位相で現れている。通常、このような交互に現れる位相は同位相か逆位相の接続で現れ、前者は結合性軌道、後者は反結合性軌道を形成する。この結合性及び反結合性の NO が良く似ていることは非常に興味深い。HONO と LUNO は三重項状態がもつ二つの SONO と等しくなっていると考えることができる。

式を用いると $y(\text{UHF})$ と $y_{\text{sys}}(\text{UHF})$ を計算することができ、その値は 0.95 と 0.26 となる。これらのパラメータを用いて純粋な HF 法によって系の磁氣的性質を理解することができる。UHF 法で算出して y 値は UB3LYP によるものと比較して大きくなることが分かる。 y 値は HONO と LUNO の占有数のみから計算されるから、二つのラジカル間の隔たりを過大に見積もる UHF 法では y 値も大きくなってしまう。 y_{sys} の場合には他の全ての軌道からの寄与を考慮するため、 u 値は小さくなる。また HF 法では DFT 法では考慮される電子相関の効果を取り込んでいないために y 値は過小評価される。スピン混入によって起こったスピン分極も無視することはできない。一方で、hybridDFT 法は磁氣的パラメータのより正確な値を計算することができる。最も汎用的に用いられている UB3LYP は交換相互作用において pure DFT 成分 80% に対して 20% の HF 成分を含んでいる。この比を y_{sys} の値からこの両者の交換相互作用から検討すると 26% の HF 成分が妥当な値となるが、UB3LYP のものと近い。それ故にこれらの系の計算において UB3LYP を採用する。 U_1 を UB3LYP を用いて、式で計算するとその値は 0.99 となった。系の波

動関数は単一 Slater 行列式から大きく逸脱する。同じように式で計算される I_1 についても 1.26 となる。定義からこれらのパラメータにおいて大きな値は 2 (閉殻) となる。よって、Br₃TOT のラジカルペアは完全なラジカル対と閉殻の状態の中間の状態にあると結論付けることができる。

4.3.3 J_{ab} 値からの実効パラメータ(U_{eff} , t_{ab})の算出

スピン対間の J_{ab} に加えて、他の磁氣的性質に関する実行パラメータ (s_{ab} , t_{ab} , U_{eff}) も導くことが可能である(表 8)。分子 A、B が持つ SONO 同士の重なり積分 s_{ab} は 0.00829 となる。A-B ペアについての多くの s_{ab} や J_{ab} の値のセットを得るために、分子を z 軸方向に 0.0 Å から 10.0 Å (元の値は $z=3.41$ Å) まで平衡移動させた (図 15A)。図 17 はこの時の s_{ab} (x 軸)、 J_{ab} (y 軸) の値をプロットしたものである。この曲線は式を用いてフィッティングすることで得ることができ、それらの $\dots U_{\text{eff}}$ ($U_{aa}-V_{ab}$) と t_{ab} ($=\beta s_{ab}$) の最適化した値はそれぞれ 167、 62.3cm^{-1} ($=7510\text{cm}^{-1}\times 0.00829$) となった (表 8)。統計的に得られる $\dots$ と R は 7.63 と 0.998 となる。パラメータの上限や下限を見積もるために UB3LYP-NO に加えて UBLYP-NO(pure-DFT)による U_{eff} と t_{ab} の計算も行った。UBLYP-NO による結果はそれぞれ 253、 162cm^{-1} ($=22200\text{cm}^{-1}\times 0.00730$) となった。二つの手法によって得られた s_{ab} の値は非常に近く、その比は 0.881 となったのに対して、 U_{eff} と t_{ab} の UBLYP による結果は UB3LYP の場合よりも大きく、その比は 1.51 (U_{eff})、2.60 (t_{ab}) となった。磁気相の検証をする上で t_{ab}/U_{eff} は非常に重要な値である[117、119]。この値は 0.383 (UB3LYP)、0.640 (UBLYP) となった。この系では強い電子相関が働いているので、これらの値から磁氣的相互作用をする系の性質を予測することができる。

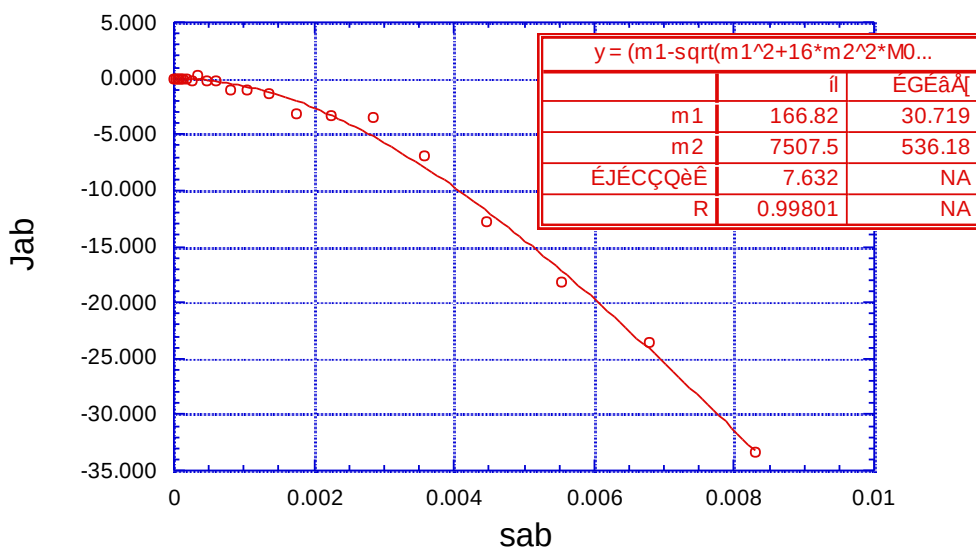


図 17 UB3LYP/6-31G** で計算した Br₃TOT の AB 対における重なり積分 s_{ab} と J_{ab} の関係をプロットした図である。このデータを式にフィッティングすることで $U_{\text{eff}} = U_{aa}$ 、 V_{ab} 、 $t_{ab} = \beta s_{ab}$ の値を得ることができる。[主要論文 3 Fig. 4]

4.3.4 最適化構造と van der Waals 相互作用の効果

一般に van der Waals (vdW) 力による二つの分子間の結合では、化学結合を形成するわけではないので小さいエネルギーの弱い結合をしている。TOT 系において π - π 相互作用は平面分子の面同士の相互作用である。このような弱い分子間相互作用の精密な定量は実行可能な理論計算手法の性質上非常に困難である。特に、DFT 法でよく用いられる汎関数は分散項を取り込んでおらず、そのためこれらを用いた分子間相互作用の計算は誤りを含んでいる。例えば、あらゆる分子の間に生じる引力である vdW 力は非常に重要な効果であるが、磁性の計算に適した UB3LYP では考慮されていない。そのため結合エネルギーや結合距離などの見積もりが不十分となり、わずかな構造の違いが磁性に影響を及ぼす場合には評価を誤ってしまう。一方 UB3LYP-D はこのような場合の取り扱いに適している。UB3LYP-D は UB3LYP に経験的な vwD ポテンシャルを足しこむ簡便な方法である[131]。加えて、M062X[133]という汎関数も vdW 力を取り込むことがで

きる手法として知られている。結合エネルギーは次の式を用いて定義する。

$$\Delta E = E(ab) - \{E(a) + E(b)\} \quad (4.6)$$

ここで $E(ab)$ はダイマーの総エネルギーを、 $E(a)$ 、 $E(b)$ はそれぞれ孤立した分子 A と分子 B のエネルギーである。 ΔE の正負の値はそれぞれ不安定化、安定化を意味する。

UB3LYP による Br_3TOT ダイマーでは ΔE は 6.17 kcal/mol となり不安定となる。またその他の特性についても表 10 に示した。このことから、 Br_3TOT のカラム構造の取り扱いに UB3LYP を用いるのは不十分ということになる。一方で、UB3LYP-D、M062X によって分子間の結合エネルギーを計算したところそれぞれ -32.1、-24.4 kcal/mol となり安定化することが分かる。このことから Br_3TOT のカラム構造におけるスタッキングは分子の間に働く vdW 力による面間には引力が働いた結果であると説明することができる。ここでは 6-31G** 基底関数を用いたが、 ΔE は基底関数の選択に対する大きな依存性がないためである。続いて、エネルギーの安定化の結果として形成されるカラム構造を検討するために、2 分子間のエネルギープロファイルの変化を計算した。分子間のあらゆる構造的な変位のパラメーターを考慮することは分子対の電子的性質を決定する上で有効である。それぞれの構造は固定した二つの分子間の自由度は 6 となる。(6N-3-3=6, N=2) 全体の平衡移動と回転は考慮せず、分子間の動きのみを考慮している。一般に多次元座標において、電子的性質の解析やエネルギー曲面の計算は不可能である。さらに TOT の結晶内ではもともとの分子構造からの変形も起こるため、その複雑さは爆発的に増加する。そのため、非常に多くの自由度を考慮しなければならなくなり種々の特性を精密に求め系の性質を包括的に調べることは困難である。

これに対して、分子軌道計算における振動数解析は非常に強力な方法である。X 線構造解析によって得られた構造を用いて UB3LYP-D/6-31G** の計算結果から、6 個の正の

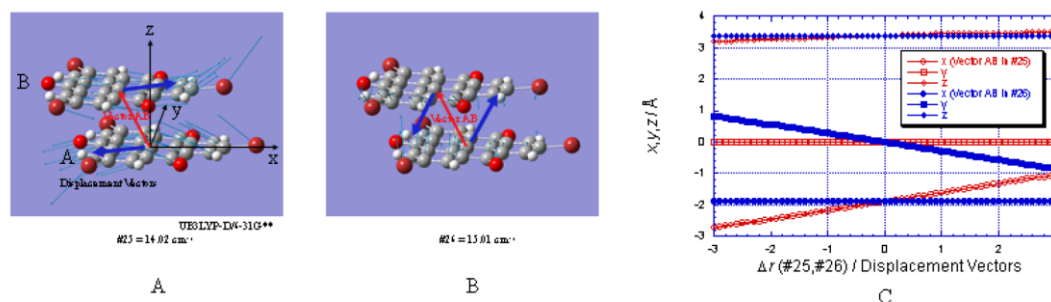


図 18 UB3LYP-D / 6-31G**を用いて求めた、最小の振動数を持つ二つのモード(A) #25 = 14.02 と(B) #26 = 15.01 cm⁻¹ についての解析結果である。近接した分子の間の変位ベクトルに沿ったスライドの結果を示している。(C)ベクトル A および B の x、y、z 成分である。この変位において二分子は面間距離を保ったまま x 方向と y 方向のみにスライドすることが分かる。[主要論文 3 Fig. 5]

振動数を持つモードが得られた (#25 = 14.02、#26 = 15.01、#27 = 27.59、#28 = 38.46、#29 = 41.40、#30 = 42.32 cm⁻¹)。これに加えて 24 の虚数振動数のモード(#1 = -1068.38、#2 = -1067.19、...、#24 = -167.35 cm⁻¹)を持っている。これらの虚数モードは C、O、Br 原子の変形を伴わない H 原子の運動を示していた。このような H 原子の運動は注目している特性には影響しないのでここでは考慮しない。振動数解析からは対称性に依存する運動に関する知見を得ることができる。一般に全ての振動モードの小さな値は系全体の並進運動を意味する。ゆえに、この結果から二つの振動モード(#25 = 14.02、#26 = 15.01) は面間距離が変わらない、図 18A、B2-5B に示したような y 軸方向への滑りを示す重要なものである。加えて、これらのモードの運動においてベクトル AB の x、y、z 成分がどのように変化するかを図 18C に示した。これらの図から#25 のモードが分子間の距離を保った x 軸方向のみへの移動を示していることが分かる。一方、#26 のモードは y 方向への移動である。しかし、無限に連なる構造から 2 分子のみを取り出して得られた結果なので、分子面のわずかな湾曲は無視することができない。実験でも非常に小さな振動数の解析が可能である。分子系全体の運動はノイズに紛れてしまうが、スペクトルの

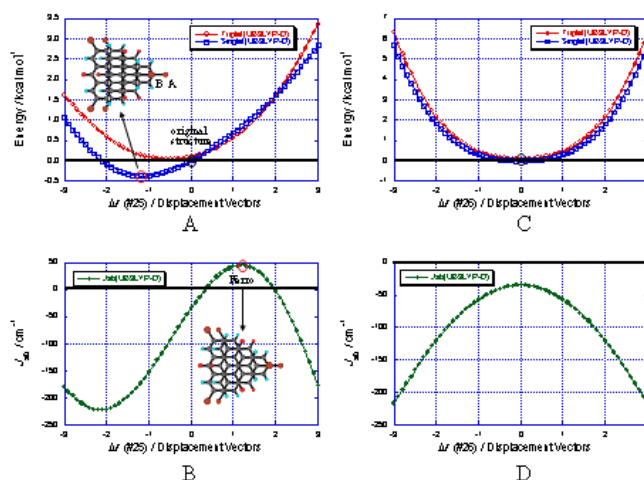


Fig. 6

図 19 (A) 振動モード#25 に沿って変形させた際のエネルギーの変化を示した。(B) その変形に有効交換積分値がどのように依存するかを表している。最大で 44.8cm⁻¹ と強磁性的相互作用をする領域があることが分かる。振動モード#26 に沿って変形させた際のエネルギーの変化と J 値の変化はそれぞれ(C)、(D) に示した。

[主要論文 3 Fig. 6]

解析結果を最適化することで全てのシグナルを取り出すことができる。特徴的なシグナルは分子間の電荷移動や電荷密度波・スピン密度波の情報を含んでいる。残りの振動モード (#27 、#28、#29、#30) は TOT 分子内部の変形を表している。結論として、Br₃TOT ダイマー間の変位において考慮すべき自由度は削減することができ、基準振動の中の重要な変位に分類することができる。このずれを理解することはダイマーの性質を理解する上で非常に重要であり、外部の刺激による x 方向、y 方向の変位についての理解につながる。

まず、通常の結合エネルギーについての詳細な理論計算を行った。振動モード#25 に関する変形の全ての結合エネルギーを UB3LYP-D/6-31G**を用いて求めた。どの変形も $\Delta r \times v$ (#25 の変形ベクトル) によって定義する。重要な変位はほとんどが x 方向に沿ったものである。双方の分子の x 方向に沿った変位を決定するために、中心炭素原子間の位置関係を指標として用いた。X 線構造から求めた値を基準に総エネルギーの変化を図

表 10 Br₃TOT および(t-Bu)₃TOT 結晶中の重要な分子対の結合エネルギー(ΔE)。負の値は安定化を、正の値は不安定化を示している。[主要論文 3 Table 3]

	Br ₃ TOT		(t-Bu) ₃ TOT	
	AB (3.41Å)		AB (2.98Å)	BC (3.64Å)
	original	x = -2.22 Å	UB3LYP	UB3LYP
UB3LYP	6.17 ^a			
UB3LYP-D	-32.1	-32.5	-54	-58.7
M062X	-24.4			

^a : Units of All ΔE values is kcal / mol.

19A に示した。正負の値は結晶構造からの不安定化と安定化を表す。低スピン (LS) 状態の曲線はダイマーが安定化することを示している。さらに、安定化を示す図 18C における $\Delta r = -2.1 \sim -1.91$ Å の領域は元の構造からはずんだ構造であることが分かる。エネルギーが最小になるのは $\Delta r = 0.12$ Å のところである。結合エネルギーは -32.5 kcal/mol となる (表 10)。二次曲線状のエネルギーの谷は x の負方向に大きく移動している (図 19A)。結果として、2 分子のみを含む系の相対的な安定構造は実現可能である。4 分子を含むより大きなについてはより詳細な計算が求められるが、電子的物性と言う観点では基本的な A-B ダイマーから十分な情報が得られた。

高スピン (HS) 状態に対する振動モード #25 の変形のエネルギー変化についても同様の考察を行う。HS 状態はスピン反転の励起である。元の構造 ($\Delta r = 0.00$ (x = -1.88 Å)) では、その差は 0.0977 kcal と小さいが TOT のカラム構造における強磁性的なスピンの並びは反強磁性の場合よりも不安定である。そのため LS の場合とは異なるエネルギー曲線を持つ。HS 状態でもエネルギー曲線の変化はみられ、最小値は $\Delta r = -0.5$ Å (x = -0.02 Å) のときに 0.0429 kcal/mol とこちらの方が小さい。驚くことに HS 状態のエネルギーの安定化は LS 状態 ($\Delta r = 0.4 \sim 1.9$ Å (x = -1.77 ~ -1.35 Å)) よりも大きいのである。両者のエネルギー曲線の最も大きな違いは $\Delta r = 1.2$ Å ($\Delta x = -1.55$ Å) の所にある。図 19B

に示したように、HS 状態の最安定化は片方の TOT ラジカルがスライドして C 原子同士の重なるところにおいて起こる。安定構造の総エネルギーは基準状態 ($\Delta r = 0.0 \text{ \AA}$ 、LS) よりも 0.717 kcal/mol だけ大きい、この構造はスピントスオーバーを起こすことから非常に重要である。この領域では TOT ラジカル同士は強磁性的に相互作用し、スピンはカラム構造に沿って平行に配列する。ゆえに TOT ラジカルのはずれによる J 値の変化は磁性を考える上で非常に興味深い。HS 状態と LS 状態の総エネルギーの違いは J 値を決定する要因である。図 19B に示したように J 値の分子の平行移動に対する依存性が見られる。分子間のフロンティア軌道の相互作用の運動エネルギー、交換ポテンシャル、スピン分極の効果はサインカーブ状に現れる。これらの磁性に関する項は分子強磁性体の磁気的相互作用を理解するために用いられる。最も強い強磁性的相互作用は 44.8 cm^{-1} で、これは新しいタイプの純粋な有機強磁性体としての TOT ラジカルにも拡張し得る。有機結晶において特徴的な配向は実験的に作り出すことができる。例えば液体中で外部から力を加えて圧縮し、高圧条件にするなどである。もしくは TOT ラジカルを修飾して化学的なドーピングをしたり、カウンターイオンを導入することも考えられる。こういった物理的、化学的な条件を付加しての磁気測定で様々な電子物性を明らかにできる可能性がある。

また、同じ手順で振動モード #26 に対する変形による結合エネルギーも決定した。変形を $\Delta r \times v$ (#26 の変位ベクトル) で定義した。これは y 軸に沿ったものである。図 18C, B2-6C に示したように総エネルギーをオフセット ($\Delta r = 0.0$ ($y = 0.00 \text{ \AA}$)) を用いて計算した。この結果から LS、HS 状態の最小値は元々の構造となることが分かった。そこからどちらの方向に変位させても総エネルギーは放物線状に上昇していく。またどの領域でも LS 状態は HS よりもエネルギーが小さい。結果として J 値は図 19D に示したよう

に負の値となり反強磁性的相互作用しか起こらないことになる。このようなエネルギーの挙動からは重要な知見を得ることはできない。

4.3.5 カラム間の相互作用による磁性

これまでの節では Br_3TOT 結晶中のカラム構造から取り出した AB ペアの面間スタッキングを考えてきた。カラム構造は TMTTF や TMTSF といった誘起伝導体のような結晶においてしばしば見られる。スピン源の鎖状構造は主に擬一次元の磁性を発現させる。しかし、カラム間の接触は結晶の対称群を考える上で重要である。図 20A のように Br_3TOT 結晶の単位セルのスタッキングを調べる際、分子は軸方向に沿って接触する。ここで、ある Br_3TOT 分子を A とし、鎖中の分子を A-B-C- $\cdots$ と表す。さらに他の二つの鎖についても a-b-c- $\cdots$ 、1-2-3- $\cdots$ などと表すことにする。二つの隣合う鎖の詳細な特性を A-B-C- $\cdots$ 鎖とそれに隣り合う鎖との間の相互作用と言う観点から考えた。カラム構造の中で隣接した A と B の Br_3TOT 分子は面同士で接触している。カラム内の分子間距離は一様で、これは B と C についても同様であった。これに加えて、カラム間の重要な分子対を取り出して考える。いくつかの重要な相互作用をしている部分構造を図 20B に示した。ここから分かるように、まず 1-C、A-a、A-b、1-B の side-by-side 構造で接触している。これらの分子対は Br_3TOT 分子の端における重なりによって相互作用をしている。普通、分子軌道の重なりが小さくなるため、このような接触による分子間の相互作用は弱い。しかし、このような弱い相互作用もしばしば全体の磁性に補助的に影響する。数値誤差が存在すればこのような弱い相互作用の定量的な議論は困難になるため、これらの相互作用を十分な精度の理論計算によって評価する。

強い磁氣的相互作用をしている Br_3TOT 結晶中の AB 対についてのみ取り扱ってきた

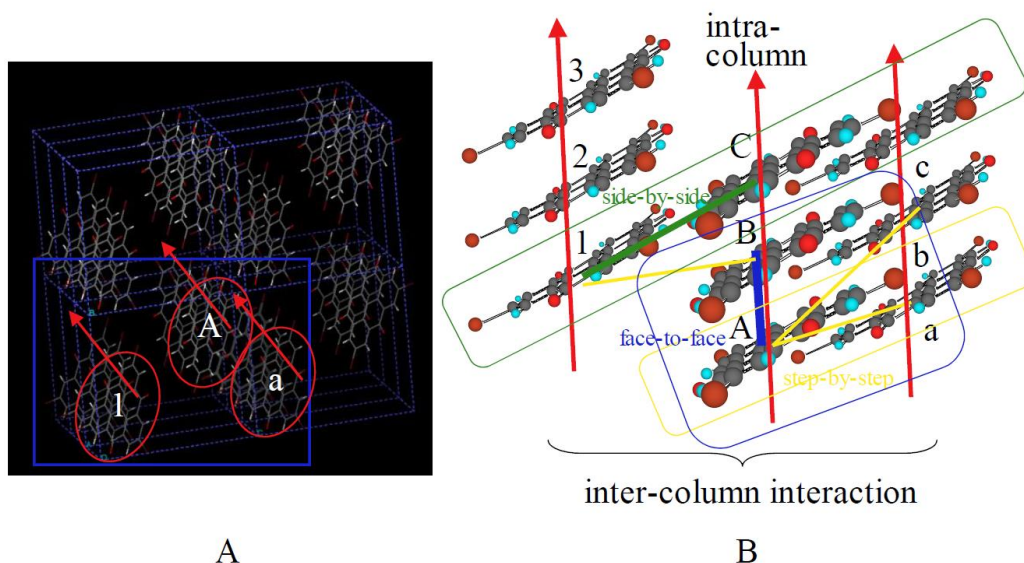


図 20 (A) は単位セル中の Br_3TOT 結晶の分子のスタッキングを、(B)は詳細に議論するための分子の記号の割り当てを表している。まず一つのカラム内の分子を $\text{A-B-C}\cdots$ とする。そして隣り合う二つのカラム内の分子を $\text{a-b-c}\cdots$ 、 $\text{1-2-3}\cdots$ とする。[主要論文 3 Fig. 7]

表 11 Br_3TOT の結晶中の近接するに分子間の有効交換積分値(J_{ab})と重なり積分(S_{ab})および結合エネルギー(ΔE)をまとめた。[主要論文 3 Table 4]

	face-to-face	side-by-side		step-by-step	
	AB(=BC)	1C	Aa	Ab	1B
$J_{\text{ab}} / \text{cm}^{-1}$	-33.3	-2.1	-0.11	0.022	-0.18
S_{ab}	0.00829	0.00083	0.00067	0.000087	0.00051
(UB3LYP)					
$\Delta E / \text{kcal/mol}$	-32.1	-11.1	-14.4	-10.4	-7.52
(UB3LYP-D)					

が、ここでは他の分子対にも目を向ける。他の分子対におけるの J 値の UB3LYP による計算結果を表 11 に示した。ここまでに議論してきたように AB 対に続いてはどの Br_3TOT 分子でも π ラジカル間の直接の相互作用は -33.3cm^{-1} と大きな値だった。加えて、最も小さな分子間距離を持つ 1C の side-by-side による接触はカラム間の相互作用を考える上で非常に重要になる。この対の J 値の大きさは相対的に大きい -2.1cm^{-1} であった。

この 10 分の 1 程度の相互作用の強さは Morita らの実験に合致する。一方、step-by-step 型の分子対 A-a、A-b、1-B は二つの π 軌道間の重なりが大きくなるようにずれた構造を持っている。しかし、分子間距離が離れていることが強く相互作用をする障害になるため、磁氣的相互作用は 1C に比べて弱い。結論として、カラム間の磁氣的相互作用の最大値は 1C 対が持つ -2.1cm^{-1} ということが分かった。UB3LYP による計算からこの構造では分子間の SOMO 同士の重なり積分は小さく、 $s_{ab}=0.00083$ である。これに対して AB 対では $s_{ab}=0.00829$ と約 10 倍の差がある。一方、Aa 対は $s_{ab}=0.00067$ であり、1C の場合と近い値である。その他の構造については J 値が 1C 対よりも 10 倍以上小さくなるためカラム間の相互作用にはほとんど影響しない。これらのことから結晶全体として一次元方向に強い反強磁性的相互作用を持ち、これらが隣り合うカラムと 1 桁小さい規模で相互作用をしているということが分かった。すなわち、 Br_3TOT 結晶は擬一次元の相互作用を持つ結晶である。

加えて、これらの分子対における結合エネルギーはカラム間の結合の強さを見積もる指標として用いることができる。既に述べたように UB3LYP-D 法は結合エネルギーを評価する上で有効である。表 11 に kcal/mol 単位で ΔE をまとめた。AB 対の結合エネルギーは -32.1kcal/mol であり、これが結晶内での鎖状の配列を可能にしていることが分かる。同様に 1C、Aa、Ab、1B の結合エネルギーはそれぞれ -11.1 、 -14.4 、 -19.4 、 -7.52kcal/mol である。全ての値が負（安定化）であり、鎖間には引力が働いている。これによって鎖同士が寄り集まっている。

4.3.6 (t-Bu)₃TOT の磁氣的相互作用

この節では(t-Bu)₃TOT の電子的特性を考察し、 Br_3TOT との比較を行う。どちらも TOT

誘導体であるため有機ラジカル源の主骨格は共通しているから、空間的な配向がこれらの磁氣的相互作用の違いの主な要因になると考えられる。 J 、 t 、 U のような様々な種類の磁気パラメータは前の節で示したのと同様に求めることができる。ここでは $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶中の AB 及び BC 対についてこれらを求める。 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ 結晶の構造を図 15B に示した。TOT の平面ラジカルは長短 2 通りの分子間距離を持ち相互作用している。表 8 に示している通り、UB3LYP/6-31G**を用いて式から求めた J 値は-2068 (AB 対)、 -733cm^{-1} (BC 対) と共に反強磁性的相互作用だった。これらはカラム内に二種類の磁氣的相互作用を持つから、スピン密度波はスピンパイエルス転移を起こしている。

図 16C に $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ のスピン密度と SOMO を示した。 Br_3TOT と $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の結晶のスピン密度は全ての原子上のスピン密度の値の和を使って比較することができる。 Br_3TOT は TOT ラジカル骨格の広い部分に広がっているのに対して、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の場合はスピン密度 (98.2%) のほとんどすべてが中心に現れている。ここで次式の比を考える。

$$r = \frac{\sum_{i \in \text{atoms in TOT}} |\rho_i|}{\sum_{j \in \text{all atoms}} |\rho_j|} \quad (4.7)$$

スピン分極は共通して TOT 骨格上に非局在化しており、Br-や t-Bu 基の寄与は小さい。一方、置換基の電荷密度をみると、ラジカル中心から置換基への電荷移動が Br_3TOT と $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ でそれぞれ-0.316、-0.094 だけ起こっていることが分かる。これらの結果は Br は電子親和力が強いことを考えれば自然なことである。SOMO の図から、置換基からこの軌道への影響は小さいのに反して、TOT 骨格の炭素原子からは重要な影響を受けていることが分かる。一方、t-Bu 基は嵩高く、結晶中の二つの分子間の SOMO が接近するのを大きく制限している。これらの置換基は空間的な配向にも影響している。空

間的な位置関係は全体の磁氣的資質を決定する上で非常に重要となり、Br₃TOT の AB 対と(t-Bu)₃TOT の AB 対および BC 対の J 値の違いから重要な情報を得ることができる。そして磁氣的結合を制御することがスピンネットワークを形成するために非常に重要な要因となる。分子の配向を調節することは他のパラメータ値を調節する上でも重要である。例えば y は J と同様に有用な値である。UBLYP/6-31G**によって決定した y 値は表にまとめた。(t-Bu)₃TOT の AB 対 ($n=1.980740$ 、HONO#267) および BC 対 ($n=1.456940$ 、HONO#267) の y 値はそれぞれ 0.0、0.24 となった。よって結晶中のどちらの(t-Bu)₃TOT 対でも y 値は Br₃TOT の場合よりも非常に小さい。特に AB 対は y 値が完全に消えてしまっていることから非磁性領域となる。

(t-Bu)₃TOT の場合も磁氣的パラメータ s_{ab} 、 t_{ab} 、 U_{eff} をこれまでと同様に計算した[134]。UBLYP/6-31G**による計算結果は表 9 に示した。この結果から、AB 対、BC 対の SOMO 間の s_{ab} はそれぞれ 0.0627、0.0274 となった。これは(t-Bu)₃TOT の面間スタッキングによる重なり積分が Br₃TOT の場合よりも大きいことを示している。これは J_{ab} 値の計算結果から得られた反磁性スピンの結合と合致する。次に、AB 対と BC 対の t_{ab} と U_{eff} を求めるために、 s_{ab} と J_{ab} 値の値のセットを計算した。図 15B に示したように分子間の距離を $\Delta z=0.0$ から 10.0 Å まで動かしたときの値を式でフィッティングした。このフィッティングは、曲線の数値的な誤差を最小にするようにパラメータを決定する。AB 対では U_{eff} と t_{ab} ($=\beta_{ab}$) はそれぞれ 2040、2510cm⁻¹ ($=40000\text{cm}^{-1}\times-0.0627$) となった。同様に BC 対では $U_{eff}=1710$ 、 $t_{ab}=1060\text{cm}^{-1}$ ($=38600\text{cm}^{-1}\times-0.0627$) となった。 T_{ab}/U_{eff} 比はスピンの電子相関を決定する指標として用いることができる。AB 対、BC 対でそれぞれ 1.23、0.620 となった。それ故に、(t-Bu)₃TOT 面間スタッキングの t_{ab}/U_{eff} 比は Br₃TOT よりも大きいことになる。結果として、(t-Bu)₃TOT 系はスピン特性としては興味深い。

Br₃TOT の AB 対、(t-Bu)₃TOT の AB 対、BC 対の t_{ab}/U_{eff} 比は非常に重要な結果である。既に述べたように U 値と t 値は on-site 電荷移動の安定性や移動性に影響する。これらの値を用いて TOT ラジカル対の違いを比較すると、(t-Bu)₃TOT の電流は Br₃TOT よりも大きいということになる。しかし、この結論は Morita らの実験結果とは反するものである。Hubbard ハミルトニアンを用いたスピン格子の系統的な解析が Hotta らによってなされている[138]。これによれば擬二次元系の有機伝導体は対称群によって分類することができる。これらの結果は多くの有機塩結晶の磁性や超伝導特性といった電子物性を理解する上で有効である。バンドの半分が満たされた系についても U (on-site クーロン) と W (転送積分) を軸に取った相図が得られている。特に[138]では反強磁性絶縁体や金属になる領域について議論されている。Hotta らの議論は擬二次元系についてなされたものであるが、種々の変数の大小関係は一次原型にも共通して用いることができる。よって、TOT 系について求めた U と t を適切な単位変換によって解釈することができる。ここから、相対的に小さな U 値と t 値のために Br₃TOT の AB 対は金属になる。一方、(t-Bu)₃TOT の AB 対と BC 対は大きな U 値と t 値を持つので絶縁体となる。これは Morita らの実験と一致する結果である。

4.3.7 分子対の安定性

この節では(t-Bu)₃TOT の結合エネルギーと π - π 相互作用の面間相互作用への寄与について考える。結合エネルギーの計算は分散力を考慮する UB3LYP-D を用いて計算すると、AB 対で-54.0、BC 対で-58.7kcal/mol となった (表 10)。これら負の値は安定化を表している。このような面同士の間引力が(t-Bu)₃TOT 分子のカラム構造の形成を可能にする。AB 対の結合エネルギーの大きさは BC 対よりわずかに小さい。図 14B、B2-2B

に示したように AB 対の convex 型の結合はラジカル間の距離が BC 間の concave 型の結合よりも短い、同程度の強い安定化を示す。(t-Bu)₃TOT 系のどちらの対の結合エネルギーも Br₃TOT 系のそれと比べて大きい。二つの TOT 誘導体の結合エネルギーに関するこの傾向は大きな反強磁性結合をするという J_{ab} 値の観点とも一致する。Br₃TOT 分子の x-y 平面上の変位の計算は TOT ラジカル種の性質を明らかにしたが、(t-Bu)₃TOT で同じ手順を踏むことはできない。嵩高い t-Bu 基が分子の変位を妨げるからである。この (t-Bu)₃TOT の特殊な形は反強磁性スタッキングにも影響する。例えば、カラム構造中では t-Bu 基を避け合うように分子面が交互に 180°違う向きでスタッキングしている。一方、Br₃TOT では大きな立体障害が無いいため同じ向きでのスタッキングが可能で、少しずれた階段状のカラム構造を持つ。

5.4 開殻芳香族炭化水素のまとめ

開殻芳香族炭化水素について、phenalenyl と zethrene 系列の分子について三重項酸素分子の吸着可能性を示すことができた。Phenalenyl は開殻芳香族炭化水素としては最小のモデルであり、ラジカル性の素となる軌道の分布が大きくなる C 原子上が吸着サイトとして機能する。吸着する際の詳細なメカニズムについて検討した結果、2つの中間体と 3つの遷移状態を経て 1-phenalenone を生成する反応経路が見つかり、最後の遷移状態の活性化エネルギーが高いことから、その過程で現れる中間体が吸着構造となり得ると結論付けた。続いて zethrene では phenalenyl 骨格部分において上述の吸着構造を得ることができた。このことはより巨大な phenalenyl 骨格を部分構造として持つ分子に対する酸素分子の吸着可能性へと発展させられることが期待できる。さらに芳香族炭化水素が持つラジカル軌道と酸素分子の π^* 軌道が吸着の原動力となっていることは、

phenalenyl 骨格に依らない開殻分子にも議論を拡張できる可能性を示すものである。

また、酸素吸着とは異なる化学修飾の例として 2 つの TOT 誘導体、 Br_3TOT と $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ について、結晶構造から取り出したダイマーの構造と電子状態を検討した。どちらもスピンソースとしての TOT 骨格は共通だが、SOMO は置換基の違いによって Br 体では骨格全体に広く、t-Bu 体では中心に局在化した分布を持つ。さらに、置換基の立体的な効果によって結晶構造に大きな違いが生じている。

Br 体はカラム内の π - π スタッキングによる面間距離が一様であるため、1 種類のダイマーを主に考えた。 J 値は -33.3cm^{-1} と弱い反強磁性となることが分かった。さらに振動モードを解析し、重要なベクトルの方向に構造を変化させると強磁性相互作用をする領域を見つけることができた。このことは圧力をかけることによって強磁性状態が発現することを意味している。さらに、Hubbard ハミルトニアン の U_{eff} と t_{ab} の解析では金属相となることが示された。

一方、t-Bu 体は J 値が AB 対で -2068cm^{-1} 、BC 対で 733cm^{-1} となった。共に強い反強磁性的な結合をしていることを表している。 U_{eff} と t_{ab} の観点からは絶縁体になることも示された。

5.開殻芳香族炭化水素の電気伝導性

5.1 弾性散乱 Green 関数法による Zethrene 分子の電気伝導性

図 21A に示すように phenalenyl ラジカルは三つの芳香環から成り、半占有分子軌道 (SOMO、図 21B) を持つ。このラジカルは 200℃の水素存在下でも非常に安定である。しかし、酸素を導入すると 1-phenalenon を生成する[127]。SOMO の最も大きな成分は 1 位の炭素上にあるので、この結果は分子軌道の観点からも妥当である。より大きな系に議論を広げるために、zethrene 分子も考える。これはフェナレニル様の部分構造を二つ持ったため (図 21C)、7 位と 14 位の C 原子が活性部位となる。さらに HOMO (図 21D) の最も大きな寄与が原子上にある。電子デバイスとしての zethrene 分子の *I-V* 特性を調べるために、zethrene 4,11-dithiol (図 22A) と zethrene 5,12-dithiol (図 22B) をチャネル分子として取り上げる。アルカンチオール分子などが Au(111)表面で自己組織化した物が STM を用いて広く研究されている。電極の Au(111)面のモデルとして、ここでは扱える計算機環境で可能な大きさを持つ Au₇ クラスターを用いる。二つの電極と zethrene 分子が結合したこれは molecular break junction と類似のモデル系を用いる。S 原子と Au クラスターの結合は hollow と on-top の 2 通りの形式を考えた。また O₂ ガスの電気伝導性に対する影響を考えるために、酸素の吸着構造についても検討した。まず、Type1、2 の分子とその酸素吸着構造を構造最適化によって得た。次に thiol 基の H 原子を取り除き、Au 電極に接続した。Au-S の結合距離は 2.4Å に固定した[128]。

5.1.1 チャネル分子の構造

まずは zethrene 4,11-dithiol と zethrene 5,12-dithiol の最も安定な構造を UB3LYP/ 6-31 G**による構造最適化で求めた。Zethrene 分子とその誘導体は二つの phenalenyl 構造を持つ。得られた構造とその HOMO を図 22 に示した。どちらの分子の最適化も少しねじれ、スピン分極した電子構造を持つ。この図に示したように α -と β -スピンの HOMO は 7-位と 14-位に最も大きな振幅を持つ。フロンティア軌道論から二つの炭素原子が置換反応の活性部位になることがわかる。そのため、基底状態 (三重項) の O₂ 分子のガス吸着過程では分子はこの部位を攻撃すると考えられる。³O₂ 分子の π^* 軌道が SOMO と相互作用をするためである。このことは実験によって zethrene 類自体がこの部位に置換基を持っていることから妥当である[67, 68]。よって、次の構造最適化では³O₂を 7 位の C 原子上での吸着を仮定する (図 23)。ここで吸着エネルギーを次式で定義する。

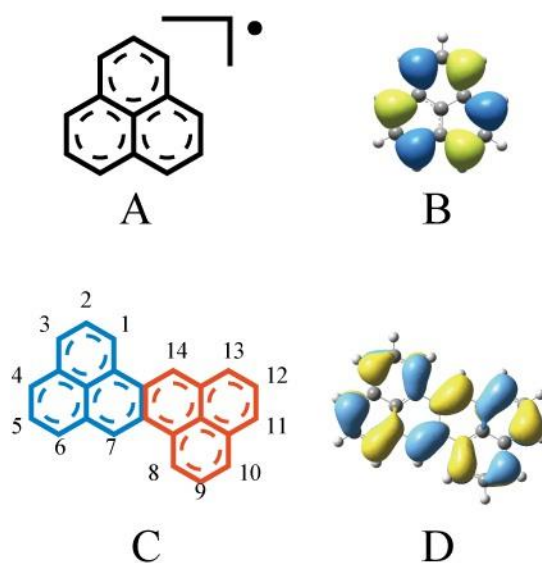


図 21 (A)三つの芳香環から成る phenalenyl ラジカルと(B)半占有軌道 (SOMO)。1-位の C 原子上に SOMO の振幅が大きく現れているため、ここが活性部位となる。(C) 二つの phenalenyl 骨格 (青は unit A、赤は unit B) をもつ zethrene 分子と(D)zethrene の HOMO を示している。この HOMO は phenalenyl の SOMO と同じ部位 (7-位の C 原子) に大きな振幅を持つ。

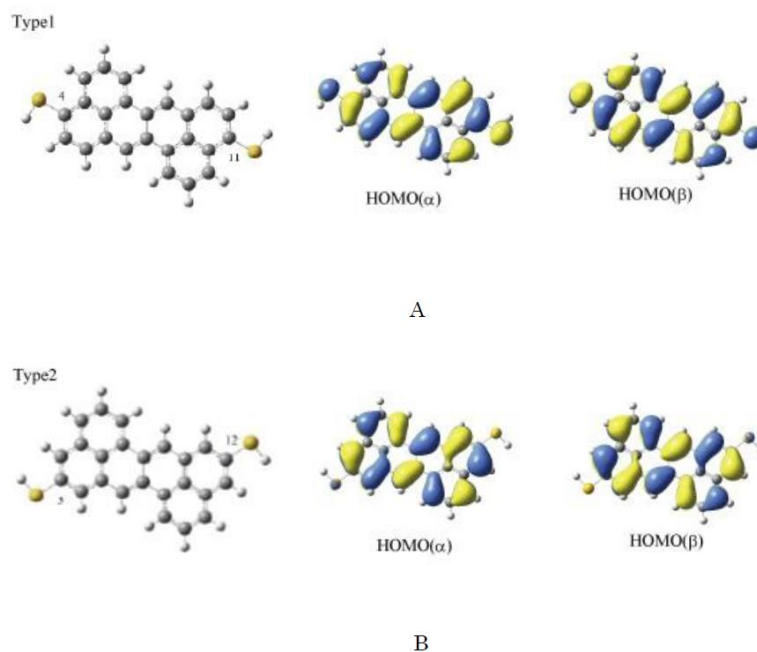


図 22 Au 電極と接続してデバイスを形成するために zethrene 分子の H 原子二つを thiol 基で置換した。(A : Type 1) zethrene 4,11-dithiol と(B : Type 2)zethrene 5,12-dithiol の構造を示した。平面状だった zethrene の構造は SH の影響で少しねじれた形になる。また、HOMO は α 電子と β 電子でわずかに異なる広がりを持つ。

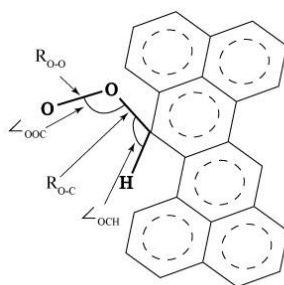


図 23 zethrene dithiol の 7-位の C 原子に O_2 分子が吸着する様子の模式図を示した。Types 1 と 2 のどちらの場合も O_2 と相互作用することで 7-位の炭素原子が sp^2 混成から sp^3 混成に変化する。

表 12 Zethrene dithiol 上の 3O_2 吸着部位周辺の重要な構造パラメータを示した。パラメータの定義は図 M3 のとおりである。

	Type1- O_2	Type2- O_2
R_{OO} (Å)	1.314	1.314
R_{OC} (Å)	1.538	1.536
$\angle_{OOC}$ (degree)	111.39	111.48
$\angle_{OCH}$ (degree)	102.25	102.61
$\angle_{OOCH}$ (degree)	-29.16	-36.22

表 13 チャンネル分子の電荷密度解析の結果をまとめた。図 M1C に示したように青と赤の部分構造を phenalenyl unit A および B として定義した。ここでは unit A と B ごとに含まれる原子の電荷とスピン密度の総和を表している。

	charge density			spin density		
	unit A	unit B	O_2	unit A	unitB	O_2
Type 1	0.10	0.10		-0.08	0.08	
Type 2	0.10	0.10		-0.13	0.13	
Type 1-O_2	0.24	0.14	-0.34	0.14	1.00	1.02
Type 2-O_2	0.38	0.13	-0.33	0.17	1.00	1.02

$$\Delta E_{ads} = E_{zethrene\ dithiol-O_2} - (E_{zethrene\ dithiol} + E_{O_2}) \quad (5.1)$$

得られた構造はエネルギー的には不安定で+12.51 (Type1)、+13.28 (Type2) kcal/mol となった。詳細な構造のパラメータの設定を図 23 に、値を表 12 に示した。zethrene の π 軌道と 3O_2 の π^* 軌道は 7 位で相互作用をしているとき、C 原子は sp^2 混成から sp^3 混成の四面体型に変形する。結果として zethrene 分子はこの C 原子の位置で折れ曲がる。C 原子と O 原子の間の結合長は Type1 も 2 もとも 1.54 Å となった。 3O_2 の π 軌道にあった電子が π^* 軌道へと移動するため、O-O 間距離は 1.21 Å から 1.31 Å へと長くなった。吸着前の zethrene dithiol の電子的性質を表 13 にまとめた。どちらのタイプの zethrene dithiol も phenalenyl 部分構造上の Mulliken 電荷の和は 0.10 となった。これが 0 にならない理由は中心の二つの C 原子上の電荷を両方の phenalenyl 部分構造にカウントしているからである。また弱いスピン分極が起こっており、phenalenyl 骨格上の Type1 では -0.08 と 0.08、Type2 では -0.13 と 0.13 となっていた。

吸着のために O_2 から zethrene への電荷移動が起こり、スピンも誘起される。一つの酸素分子が吸着するとき、C 原子は sp^2 混成から sp^3 へ変化する間はラジカル性を持っている。表 13 では吸着 O_2 のスピン密度は 2.00 から 1.02 へと減少している。結合の向きに垂直な π^* 軌道の電子はそのまま残るが、 3O_2 の π^* 軌道中の一つのラジカル電子は消え化学結合を形成する。Phenalenyl 骨格 A 上でもラジカル電子が結合に寄与する。一方、注目すべきことに phenalenyl 骨格 B 状のスピン密度は Type1、2 ともに 1.00 に上昇した。

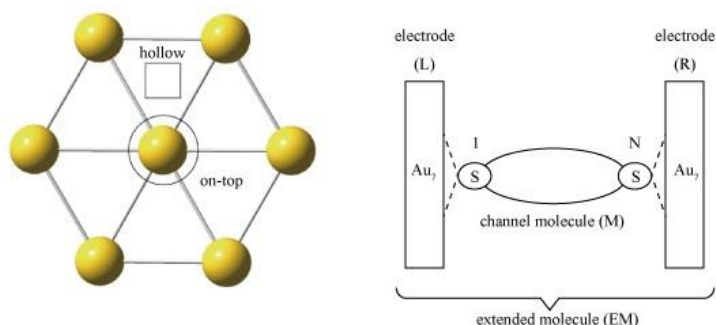
5.1.2 金電極の接続と電気伝導

この節ではまず金電極と 4,11-, 5, 12-zethrene dithiol の接続について示す。ここでは S 原子と Au クラスターの結合を hollow サイトと on-top サイトの 2 パターンで考える (図 24)。どちらの場合にも二つの S 原子が反対側の Au クラスターと結合を作る。

S 原子が分子を挟むように配置された二つの Au クラスターの hollow サイトへの接続する場合を考える。まず S 原子と Au クラスター間の距離を決定するために、総エネルギーの距離依存性を調べた (図 25)。この結果から Type1 と Type1- O_2 は 2.7 Å でエネルギー的に最も安定になった。Type2 と Type2- O_2 では 2.4 Å とより短い距離で最も安定となった。

次にこの構造を用いて I - V 特性を検討する。Type 1 と Type2 の $\Delta\epsilon_{HOMO-LUMO}$ 、 ϵ_F 、結合定数(γ)を表 14 に、軌道の固有値と重なりを表 A1 に示した。弾性散乱法では電気伝導の過程を、ソース電極からの電子が分子の非占有軌道に入る過程で散乱され、最終

的にドレイン電極へと流れていくものとして考える。フロンティア軌道論からは主に分



A

B

図 24 (A)Au(111)面が露出した電極表面のモデルとして Au7 クラスタを採用した。四角と○はそれぞれ hollow サイトと on-top サイトである。(B) チャネル分子の左右にクラスタを接続した拡張分子 (EM) である。サイト 1 及びサイト N の S 原子がクラスタの hollow または on-top 位に接続している。

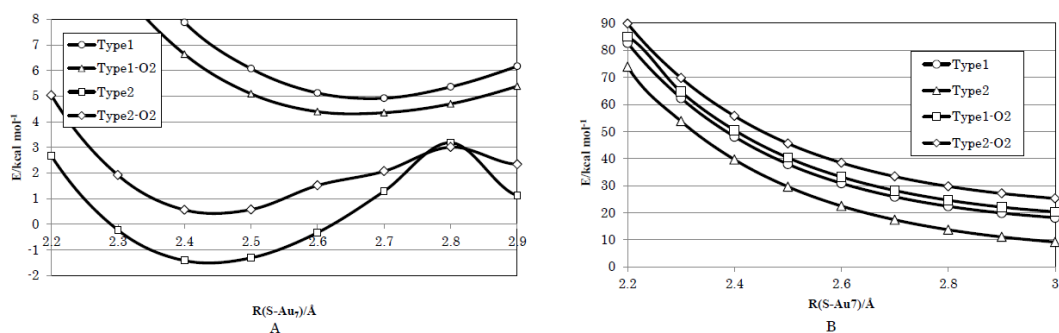


図 25 S 原子と Au7 クラスタの間の距離と総エネルギーの関係を示している。(A) は S 原子が hollow サイトに接続する場合の Type1、Type2 およびそれらに O₂ 分子が吸着した場合の PES である。Types 1、1-O2 では 2.7 Å のあたりに、Types 2 と 2-O2 は 2.4 Å に局所安定点が存在している。(B)は on-top 位での接続の場合である。この場合はいずれも反発的な相互作用となる。

子の LUMO が占有軌道と相互作用する。これに加えて α 、 β -スピンの異なる軌道を持っていることも考慮する。図 26A と B は I - V 特性の結果を示している。赤線は α -軌道、青線は β -軌道、緑線はこれらの和を表している。図 26A は α -スピンの電流が 0 から 0.8V の間でほとんど 0 のままを維持していることを示している。しかし、 β -スピンは全ての領域で 0 である。図 A2A ではこの I - V 特性を分析するために、式の遷移確率を表して

表 14 Au7 クラスターの hollow サイトに接続した際の $^3\text{O}_2$ 吸着前の zethrene の電気伝導特性や関連する重要なパラメータを示した。

	Type 1(hollow)		Type 2(hollow)	
	α	β	α	β
$\Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}}/\text{eV}$	0.129	0.708	0.463	0.499
$\varepsilon_{F,\sigma}/\text{eV}$	-4.561	-4.479	-4.490	-4.500
$\gamma_{\text{L1},\sigma}/\text{eV}$	0.051	0.024	0.027	0.030
$\gamma_{\text{NR},\sigma}/\text{eV}$	0.044	0.009	0.005	0.005

いる。 α -スピンの遷移確率は 1.14×10^{-4} と 0.975×10^{-4} のピークをそれぞれ 0.8 と 1.9eV の位置に持っている。電流が増加するのは 0.8V 以上のときであり、その原因が遷移確率の 0.8eV のピークであると考えることができる。加えて、1.9eV の二つ目のピークが I - V 曲線の傾きをわずかに増加させている。最初のピークは LUMO と LUMO+1 から、二つ目のピークは HOMO-2、HOMO-3 から導かれたものである。式からこれらの軌道の重なりが大きく、バイアスが軌道エネルギーに近いとき、遷移確率が増加する。表 14 の γ_{L1} 、 γ_{NR} ($\gamma_{\text{L1},\square\square}: 0.051$, $\gamma_{\text{NR},\alpha\square}: 0.044$, $\gamma_{\text{L1},\beta}: 0.024$, $\gamma_{\text{NR},\beta}: 0.009$) は遷移確率を増加させるのに十分な値である。式によると、LUMO と LUMO+1 が縮退しているため、大きな $\square$ 値になるためには $d_{1,\sigma}^*(\text{LUMO})$ が大きくなる必要がある。加えて、表 A1 の重なる成分から、HOMO-3、HOMO-2、HOMO-1、LUMO、LUMO+1 が伝導性に大きく寄与していることも分かる。一方、Type2 の方は遷移確率が小さいためにほとんど電流が流れない (図 26B、M7B)。こちらは $\langle \text{site} \rangle_p$ の値は大きい γ_{L1} と γ_{NR} の積が Type1 の場合と比べて非常に小さいためである。

さらに on-top に接続する場合についても検討した。こちらの場合は電極とチャネル分子が全ての電極-分子間距離で反発的な相互作用しかせず、局所安定点を見出すことが

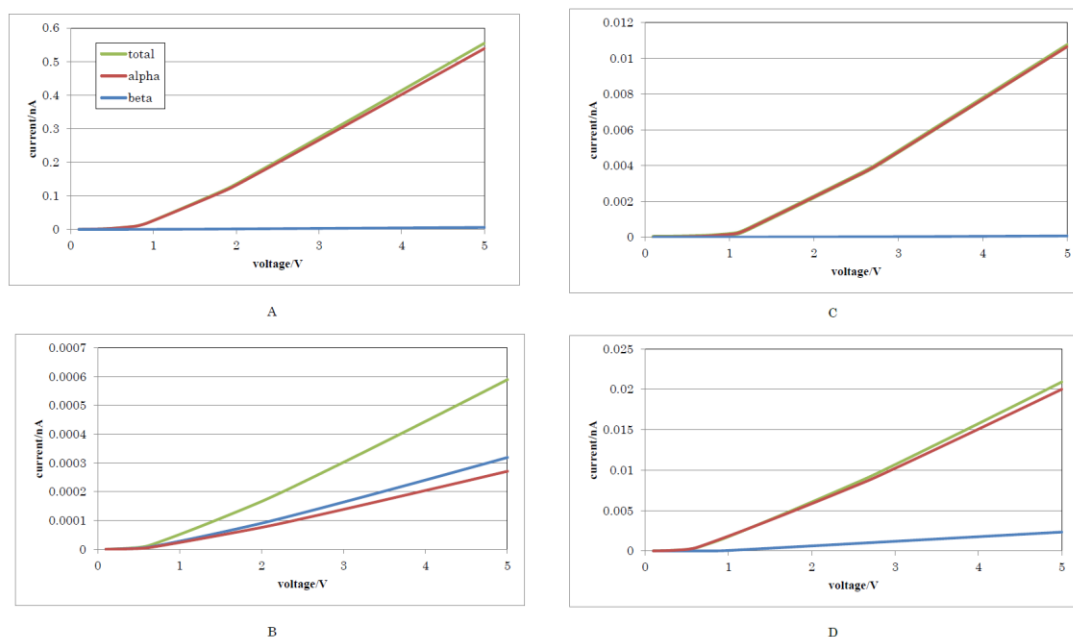


図 26 チャンネル分子を hollow サイトに接続した際の I - V 曲線である。A から D はそれぞれ Type1、2、1- O_2 、2- O_2 を示している。赤線と青線はそれぞれ α - および β -スピンの電流値を、緑線はそれらの和を表している。

できなかった (図 25B)。接続の形式の違いが電気伝導に与える影響を考慮するために、hollow サイトに接続した時と同じ電極面-S 原子間距離 (Type1 : 2.7、Type2 : 2.4Å) を用いて I - V 特性を計算した。図 A3A に示したように Type1 では I - V 曲線はどちらのスピンでも 0.1V から立ち上がり始め、さらに 1.3V から傾きが増加した。こうした挙動は遷移確率の二つのピーク (0.1eV と 1.3eV) によるものである (図 A4A)。 α -スピン (β -スピン) は 0.1V と 1.3V の所にそれぞれ 1.3×10^{-3} (0.66×10^{-3}) と 0.49×10^{-3} (0.218×10^{-3}) のピークを持っている。表 16 にまとめたように、 γ_{L1} 、 γ_{NR} ($\gamma_{L1,\alpha}$: 0.059、 $\gamma_{NR,\alpha}$: 0.059、 $\gamma_{L1,\beta}$: 0.041、 $\gamma_{NR,\beta}$: 0.040) は大きな値を持っている。また LUMO+1 to LUMO+4 and HOMO-1 の $\langle \text{site} \rangle_p$ はいずれも非常に大きい (表 A2)。これらの軌道が電気伝導に関与していることが分かる。最初のピークは HOMO-1 に、二つ目のピークは他の軌道に由来する。一方、Type2 の電流値 (図 A3B) は Type1 と比べて非常に小さいが、これは図 A4B に示した

表 15 酸素吸着状態の電気伝導性に関する重要なパラメータをまとめた。

	hollow				on-top			
	Type 1-O ₂		Type 2-O ₂		Type 1-O ₂		Type 2-O ₂	
	α	β	α	β	α	β	α	β
$\Delta\epsilon_{\text{HOMO-LUMO}}/\text{eV}$	0.099	0.873	0.399	1.137	0.152	0.151	0.158	0.159
$\epsilon_{F,\sigma}/\text{eV}$	-4.638	-5.025	-4.526	-4.876	-4.521	-4.516	-4.523	-4.513
$\gamma_{\text{LL},\sigma}/\text{eV}$	0.006	0.001	0.254	0.083	0.007	0.003	0.003	0.112
$\gamma_{\text{NR},\sigma}/\text{eV}$	0.168	0.072	0.031	0.013	0.004	0.024	0.003	0.057

ように遷移確率が極端に小さいためである。さらにその原因は γ 値の積が小さいことである。

5.1.3 酸素吸着の影響

同様の手順で zethrene 骨格の 7 位に O₂ 分子が吸着した場合の電気伝導性への影響を調べた。³O₂ 分子は異なるスピンに対して異なる軌道を持っているので、O₂ を含めたデバイスモデルはスピンによって異なる電流値を示す。Type1-O₂ および Type2-O₂ が hollow サイトで Au₇ クラスタに接続した場合の I - V 曲線をそれぞれ Fig26C と D に示した。Type1 について O₂ の吸着前後を比較すると、電流値は減少していることが分かる。Type1 と同様に 0 から 1.1V まではほぼ 0 nA を維持しているが、ここを超えると増加し始める。しかし、 $\gamma_{\text{LL},\sigma}$ と $\gamma_{\text{NR},\sigma}$ の積が小さい (表 15) ために相対的な値は非常に小さくなってしまっている。加えて、Fermi エネルギー付近ではどの軌道の重なり値もほとんど 0 になっている (表 A3)。また Type2 と Type2-O₂ の比較も行った。重要なパラメータは図 A2D、表 15 と 8 に示した。この場合は γ 値が大きくなるが、重なり積分は減少している。結果

表 16 電極の on-top サイトに接続した際の裸の分子の電気伝導性をまとめた。

	Type 1(on-top)		Type 2(on-top)	
	α	β	α	β
$\Delta\varepsilon_{\text{HOMO-LUMO}}/\text{eV}$	0.148	0.151	0.849	0.850
$\varepsilon_{F,\sigma}/\text{eV}$	-4.427	-4.426	-4.610	-4.609
$\gamma_{\text{L},\sigma}/\text{eV}$	0.059	0.041	0.002	0.144
$\gamma_{\text{NR},\sigma}/\text{eV}$	0.059	0.040	0.145	0.002

として伝導性はわずかに上昇する（図 26D）。

酸素吸着後の分子が電極面の on-top に接続する場合の結果を図 A3C（Type1-O₂）と D（Type2-O₂）に示した。Type1-O₂ ではいずれの γ 値も小さく（表 15 右）、 $\langle\text{site}\rangle_p$ の値のほとんどが非常に小さい（表 A4）。遷移確率の最大のピークは 0.6V の所にある 6×10^{-7} である（図 A4C）。また Type2-O₂ の *I-V* 特性を図 A3D に示した。これは本研究で行った zethrene 誘導体の電流としては最大の値を持つ。理由として β -スピンの γ 値が非常に大きいことである（表 15）。また $\langle\text{site}\rangle_p$ と併せて 0.2V における遷移確率のピークを形成している（図 A4D）ため、大きな電流値を示している。

5.2 非平衡 Green 関数法による Br₃TOT、(t-Bu)₃TOT の *I-V* 特性

5.2.1 モデルの構築

これまでの計算結果を実験から得られているデータと比較するために、break junction 構造を持つ TOT デバイスの電気伝導の詳細な検討を、非平衡グリーン関数法（NEGF）により行う。対象の分子は二つの Au 電極の間に接続される。このような二端子系は *I-V* 特性を調べるために一般的に用いられる。加えて、透過スペクトルや状態密度（DOS）についても調べた。

対象の分子を図 27 に示した。これまでに扱ってきた構造の中で最も基本的な構造である三つの分子対（A：Br₃TOT の AB 対；B：(t-Bu)₃TOT の AB 対、C：(t-Bu)₃TOT の

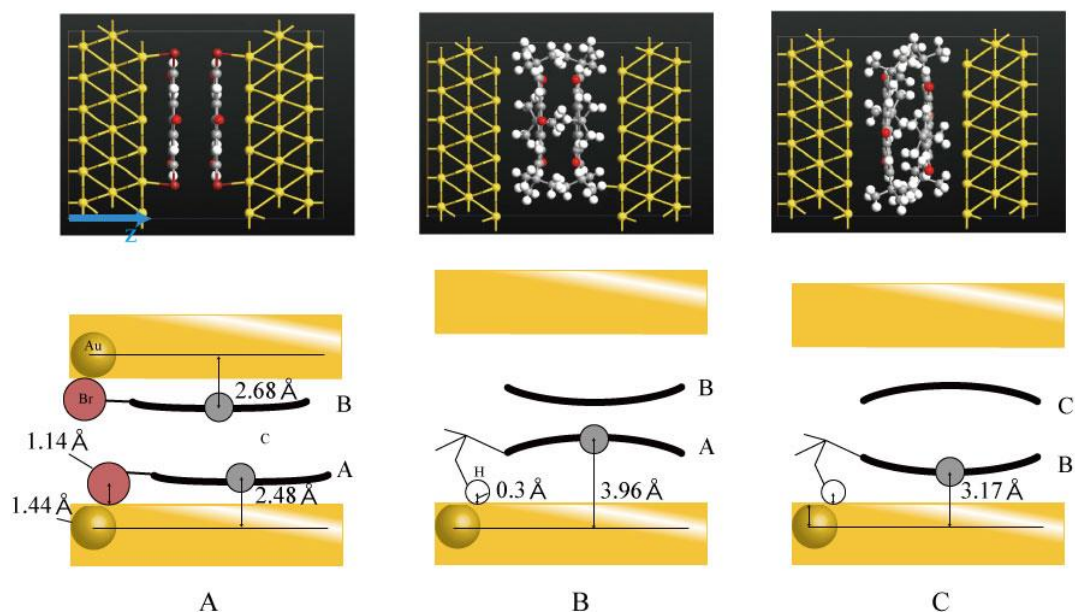


図 27 TOT 誘導体の分子デバイスモデルの模式図を示した。(A) : Br₃TOT の AB 対、(B) : (t-Bu)₃TOT の AB 対、(C) (t-Bu)₃TOT の BC 対を表している。二つの Au 電極は共に(111)面が分子と接触するようになっている。[主要論文 3 Fig. 8]

BC 対) を考えた。加えて、二つの Au 電極は表面に(111)面が露出した 3 層の構造を考えた。ここでは電極と分子の接触面では分子よりも大きくとっている。この端子系は電極と分子が相互作用する散乱領域を含んでいる。また、分子は電極面に垂直に接続する物と仮定している。しかし、表 11 に表したようなカラム間の弱い相互作用は電流への影響は少ないものと考え、考慮から外した。

結晶全体の電気伝導性を考えるに当たり、三種類の分子対を分子対を取り扱う。分子間距離 3.41 Å をもつ Br₃TOT 結晶の単位構造を図 27A に示した。また図 27B、B2-8C には(t-Bu)₃TOT 中の 2.98 Å (AB 対)、3.64 Å (BC 対) の分子間距離を持つ分子対を示した。一般に詳細な計算はより 3 から 4 分子を含む大きな系で考える必要があるが、計算量が膨大なものになってしまい実行が困難になる。そのためここでは基本的な分子対から重要な情報を取り出すことにした。Br₃TOT は分子が単純に同じ方向で重なり、少しずつ

るようにスタッキングしている。これに対して、(t-Bu)₃TOT は嵩高い t-Bu 基がもつれるように逆向きにスタッキングしている。

次に電極を考える。対象の分子対と相互作用する 3 原子層の Au(111)表面が露出している。これに加えてそれぞれ左 (-z) 右 (+z) に半無限に伸びている。十分大きな Au 電極を考えることで真空から受ける予期しない影響を取り除くことができる。xy 方向について周期境界条件を課している。対象分子のと電極表面の距離は *I-V* 特性を正確に評価するために次のように設定した。Au は 1.44 Å の金属結合半径を持つことから、表面の Au 原子の中心から 1.44 Å の面に分子が接するものとした。Br₃TOT 分子内で大きな原子半径をもつ Br 原子 (1.14Å) が電極表面に接するように配置すると、中心の C 原子と電極の距離は 2.48 Å 、2.68 Å となった (図)。一方、(t-Bu)₃TOT では t-Bu 基中の原子が Au 電極と最も接近することから慎重に考える必要がある。(t-Bu)₃TOT は t-Bu 基の H 原子で電極と接することになり、その原子半径は 0.3 Å である。最も電極に接近する H 原子が電極面に接するように(t-Bu)₃TOT 分子を配置すると、中心の炭素原子と電極との距離は AB 対 (convex) で 3.96 Å、BC 対 (concave) で 3.17Å となる (図 27B、B2-8C)。(t-Bu)₃TOT 分子対は高い対称性を持っているので、反対側の接続についても同様である。

5.2.2 電気伝導性

ATK パッケージを用いてこれらの系の NEGF-DFT による電気伝導特性の計算を行った。この手法はバイアス電圧を印加した状態の電極-分子-電極の接合を自己無撞着に扱うことができる。Perdew-Burke-Ernzerhof による GGA 汎関数 (PBE) を用いて電子相関を考慮した計算を行った。Au 以外の全ての原子に数値基底による double ζ 基底関数

表 17 Br₃TOT および(t-Bu)₃TOT ダイマーに 1.0V のバイアス電圧を印加した際の電流値の計算結果を示した。[主要論文 3 Table 5]

Model		<i>I</i> / nA (at 1.0 V)
Br ₃ TOT	AB	15075
(t-Bu) ₃ TOT	AB(convex)	3678
	BC(concave)	1086

(DZP) を用いた。H、C、O、Br 原子では TOT 誘導体と Au 電極の相互作用を取り入れられるよう分極関数を用いている。Au 原子は double ζ 基底関数 (DZ) を用いた。

TOT 誘導体の *I*-*V* 曲線を計算し、その特性を定量的に評価した。特に、相対的な伝導性の違いを考慮することで電気伝導のメカニズムを理解することができる 1.0V での数値計算の結果は表 17 にまとめた。バイアス電圧を上げると電流値は増加する。Br₃TOT の電流は 15075nA となった。結晶中のカラム内で分子間相互作用が一様であることから、この結果は明らかに Br₃TOT が伝導体となることを示している。一方、1V における(t-Bu)₃TOT では AB 対、BC 対の電流値はそれぞれ 3678、1086nA となった。(t-Bu)₃TOT のほうが対象となる原子数が多いため、計算に費やした時間は Br₃TOT よりも長い。Br₃TOT における電流は(t-Bu)₃TOT の 4 から 14 倍と大きい。このことは自明とは言えない計算結果である。なぜなら表 8 に示した通り Br₃TOT 分子間の重なり積分は(t-Bu)₃TOT と比較しても決して大きいとは言えないからである。このことから Br₃TOT の高い電気伝導性には重なり積分以外にも重要な効果が寄与していることが分かる。

Br₃TOT の高い電気伝導の起源を調べるために、透過確率を計算した (図 28)。ここまで議論してきたように透過確率 $T(E, V)$ は式から数値的に計算できる。図のグラフの赤線は Br₃TOT ラジカルの AB 対の透過確率を表している。式のように、電流は透過確率の効果を含む関数を電極間の電気化学ポテンシャル ($\mu_L \sim \mu_R$) について積分すること

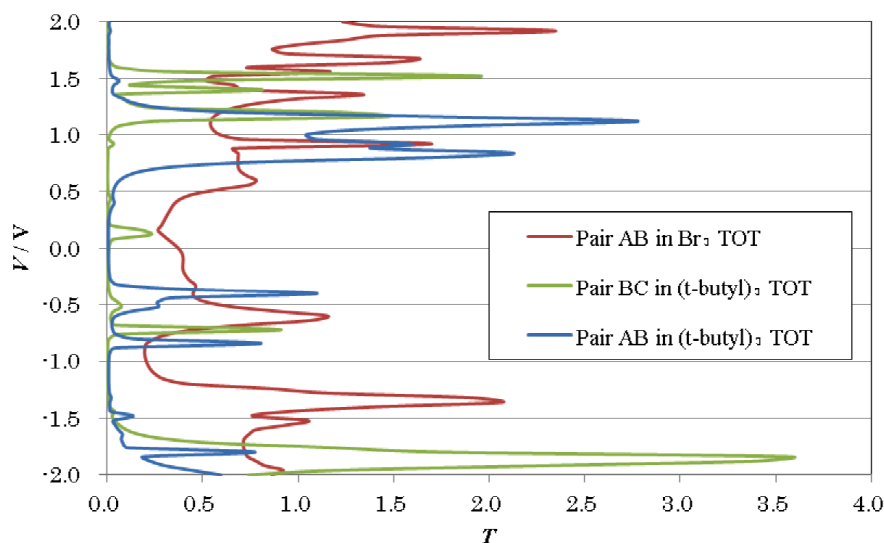


図 28 式によって求めた透過確率 $T(E, V_b)$ のグラフである。全ての電圧領域で大きな T の値は電流に寄与する。 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ は Br_3TOT よりも透過確率が大きく、電流が大きい原因となっている。[主要論文 3 Fig. 9]

で得られるから、印加したバイアス電圧は図 28 の横軸に深く関係している。よって電流は全てのバイアス電圧における T の実効値が大きければ電流の値も大きくなる。一方、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の AB 対と BC 対の透過確率はそれぞれ図の青線と緑線で示している。この場合はどのバイアス電圧でも T の値が Br_3TOT よりも非常に小さくなっている。 T の多くのピークは系の電子構造に依存しており、伝導確率に等しい。電流値 I は印加したバイアス電圧について積分することで得られ、 T が小さければ I も小さな値になる。透過確率のどのピークも電圧を上げていけば I に寄与する。

次に電流のバイアス電流と I - V 曲線への依存性について議論する。 I - V 曲線の計算は対称の分子の性質を定量的に示すものである。異なる対象の伝導性の相対的な違いを解析することは電子伝導のメカニズムを理解する助けになる。ATK プログラムを用いて得られた数値計算の結果を図 29 に示した。曲線から、カラム構造の中でどの分子も一様な相互作用をしている Br_3TOT が伝導性の物質に分類できることは明らかである。

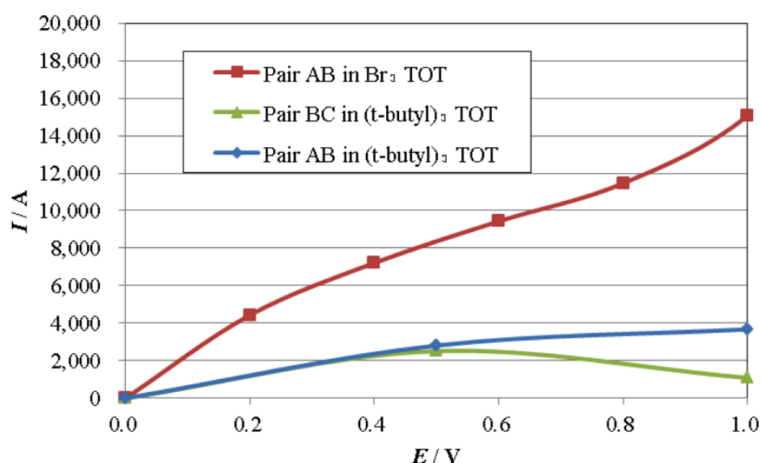


図 29 各バイアス電圧を印加した際の I - V 曲線を示した。曲線から Br_3TOT は導体、 $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ は絶縁体とみなすことができる。[主要論文 3 Fig. 10]

バイアス電圧は 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0V の 5 点を計算した。バイアス電圧が上昇するにつれて、0.2 と 0.8V の点を変曲点としながら電流値も上昇していく。1.0V の電圧を印加した時には電流は約 $1.5 \times 10^4 \text{ nA}$ となった。一方で $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ のどちらの分子対でも大きな電圧を印加しているときでも電流値は小さな値となった。 $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ の場合には系に含まれる原子数が多く計算量が増加するため、計算機環境の都合上バイアス電圧は 0.0、0.5、1.0V の 3 点に絞った。計算において Au-TOT-TOT-Au 系についての大きな電流は Br_3TOT についてのみ現れることが分かった。この時の電流の値は $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ のものと比べて 4 倍 (AB 対 (convex)) から 14 倍 (BC 対 (concave)) の大きさとなる (表 8)。

5.2.3 電極に対するチャネル分子のずれ

計算結果の信頼性を担保するためには電極とその間の領域の扱いは非常に重要である。Au 電極の選択は I - V 特性の決定のために十分な大きさを確保できている。過去に他の研究者が行った研究によると、 I - V 特性の定量的な評価においては大きなサイズの Au 電極を採用すれば十分である。一方、中間の領域では電極と分子の相対的な位置関

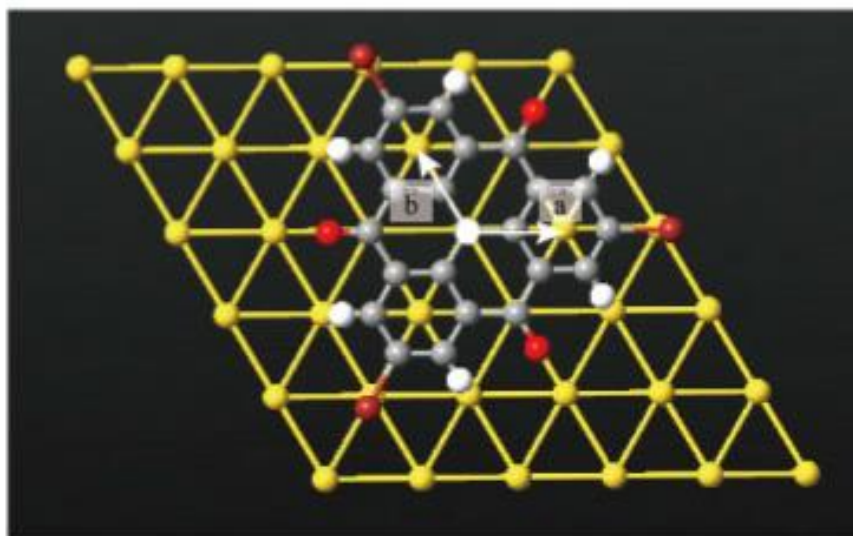


図 30 電極に対して分子をずらした構造から、電極と分子の位置関係が電流値に与える影響を考えた。ベクトル $\vec{a}$ に沿って $0.2\vec{a}$ 、 $0.4\vec{a}$ 、 $0.6\vec{a}$ 、 $0.8\vec{a}$ だけ TOT 分子をずらした場合の電流を計算した。 [主要論文 3 Fig. 11]

表 18 Br_3TOT ダイマーにおける I - V 特性の詳細をまとめた。 [主要論文 3 Table 6]

shift Δx	I / nA^a
0	15075
0.2	16875
0.4	14944
0.6	12610
0.8	12613

a : at 1.0 V of bias voltage

係の扱いを慎重に行う必要がある。この領域の詳細を図 30 に示した。上述の計算では TOT 中心の C 原子を Au 原子の真上に配置した on-top モデルで考えたがこれは C-Au 原子間距離を最小にするように設定した物である。しかし、TOT の構造は Au(111)面の格子とは重ならないため、この構造からずれた配置を取る可能性が考えられる。このずれの影響を考えるためにいくつかのずれが生じた構造でも計算を行った。ここで、原点の Au 原子から隣の Au 原子までの位置ベクトル $\vec{a}$ を導入する。対象の分子対 $0.2\vec{a}$ 、 $0.4\vec{a}$ 、 $0.6\vec{a}$ 、 $0.8\vec{a}$ だけ動かした構造を考慮した。より確実な議論のためには $\vec{b}$ に沿った平衡移動や $\vec{a}$ と $\vec{b}$ の線形結合についても考慮する必要があるが、計算時間の都合で $\vec{a}$ のみに絞った。

これらの構造の電流値 I 決定は印加電圧を 1.0V として行った (表 18)。これらの結果から電流は電極面に平行な分子のずれにはほとんど影響しないことがわかる。よって Au 金電極と TOT ダイマー系の位置関係は重要ではないと結論付けることができる。これらの傾向は SOMO の形状が関係していると考えられる。TOT 骨格の全体に非局在化した SOMO は、分子の位置に依らずに Au 電極の原子と十分な相互作用できる。電気伝導が対象の分子と電極の間の位置関係に鈍感であることは TOT の電気伝導特性の理解を簡単にしてくれる。結論として、二つの TOT 誘導体の異なるスタッキングの形が電気伝導特性はの違いを生み出している。

5.2 開殻一重項分子系の電気伝導性のまとめ

開殻一重項分子系として through-bond の相互作用を持つ zethrene と through-space の相互作用を持つ TOT 誘導体の電気伝導性を理論計算により検討した。

Zethrene は金電極との接続のために 2 か所の H 原子を S 原子で置換したものを 4,11-位と 5,12 位の置換体で考えた。弾性散乱 Green 関数法によって電気伝導性を調べたところ、単分子デバイスとしては前者は伝導体、後者は絶縁体となることが分かった。さらに 5 章で議論した酸素吸着による影響を考慮したところ、この傾向が反転することも示すことができた。このことは化学修飾によって分子の電気伝導特性を制御することができる可能性を示唆している。

また TOT 誘導体ダイマーの電気伝導性を非平衡 Green 関数法で調べたところ Br 体は伝導体に、t-Bu 体は AB および BC どちらのダイマーでも絶縁体となることが分かった。これは化学修飾によるダイマー間の相互作用の違い、結晶構造の違いが電気伝導性に影響することを表している。

6.総括

本研究で得られた結論をまとめると次のようになる。

- ・閉殻構造を持つ benzene に対する酸素分子の吸着構造を調べたところ、一重項酸素で準安定な吸着構造を見つけることができた。その構造は芳香族炭化水素の π 軌道と $^1\text{O}_2$ の π^* 軌道による π - π 相互作用によって dioxetane 型の 4 員環構造をなし、C 原子は sp^2 混成から sp^3 混成へと変化し歪んだ構造を取る。さらに酸素側へ-0.3 程度の電荷移動が起こる。より大きなモデルである pyrene へと系を拡張した際にも同様の結果を得ることができたことから、閉殻構造であれば graphene のような巨大な系についても同様の結果を得ることが期待できる。

- ・開殻芳香族炭化水素について、phenalenyl と zethrene 系列の分子について三重項酸素分子の吸着可能性を示すことができた。Phenalenyl は開殻芳香族炭化水素としては最小のモデルであり、ラジカル性の素となる軌道の分布が大きくなる C 原子上が吸着サイトとして機能する。吸着する際の詳細なメカニズムについて検討した結果、2 つの中間体と 3 つの遷移状態を経て 1-phenalenone を生成する反応経路が見つかり、最後の遷移状態の活性化エネルギーが高いことから、その過程で現れる中間体が吸着構造となり得ると結論付けた。続いて zethrene では phenalenyl 骨格部分において上述の吸着構造を得ることができた。このことはより巨大な phenalenyl 骨格を部分構造として持つ分子に対する酸素分子の吸着可能性へと発展させられることが期待できる。さらに芳香族炭化水素が持つラジカル軌道と酸素分子の π^* 軌道が吸着の原動力となっていることは、phenalenyl 骨格に依らない開殻分子にも議論を拡張できる可能性を示すものである。

また、酸素吸着とは異なる化学修飾の例として 2 つの TOT 誘導体、 Br_3TOT と $(\text{t-Bu})_3$

TOT について、結晶構造から取り出したダイマーの構造と電子状態を検討した。どちらもスピンソースとしての TOT 骨格は共通だが、SOMO は置換基の違いによって Br 体では骨格全体に広く、t-Bu 体では中心に局在化した分布を持つ。さらに、置換基の立体的な効果によって結晶構造に大きな違いが生じている。

Br 体はカラム内の π - π スタッキングによる面間距離が一様であるため、1 種類のダイマーを主に考えた。 J 値は -33.3cm^{-1} と弱い反強磁性となることが分かった。さらに振動モードを解析し、重要なベクトルの方向に構造を変化させると強磁性相互作用をする領域を見つけることができた。このことは圧力をかけることによって強磁性状態が発現することを意味している。さらに、Hubbard ハミルトニアン の U_{eff} と t_{ab} の解析では金属相となることが示された。

一方、t-Bu 体は J 値が AB 対で -2068cm^{-1} 、BC 対で 733cm^{-1} となった。共に強い反強磁性的な結合をしていることを表している。 U_{eff} と t_{ab} の観点からは絶縁体になることも示された。

・開殻一重項分子系として through-bond の擁護作用を持つ zethrene と through-space の相互作用を持つ TOT 誘導体の電気伝導性を理論計算により検討した。

Zethrene は金電極との接続のために 2 か所の H 原子を S 原子で置換したものを 4,11-位と 5,12 位の置換体で考えた。弾性散乱 Green 関数法によって電気伝導性を調べたところ、単分子デバイスとしては前者は伝導体、後者は絶縁体となることが分かった。さらに 4 章で議論した酸素吸着による影響を考慮したところ、この傾向が反転することも示すことができた。このことは化学修飾によって分子の電気伝導特性を制御することができる可能性を示唆している。

また TOT 誘導体ダイマーの電気伝導性を非平衡 Green 関数法で調べたところ Br 体は

伝導体に、t-Bu 体は AB および BC どちらのダイマーでも絶縁体となることが分かった。

これは化学修飾によるダイマー間の相互作用の違い、結晶構造の違いが電気伝導性に影響することを表している。

以上の結果から開殻一重項分子の電子物性、特に電気伝導性が化学修飾によって制御できる可能性を示すことができた。今回の研究では through-bond および through-space の相互作用を別個に扱った。後者の相互作用を持つ TOT 誘導体では電気伝導に関与し得る相互作用が一つを考えればよかった。一方で through-bond の相互作用で考えた zethrene 系列の結晶は through-space の相互作用も有している。開殻一重項分子系一般の電気伝導のという観点からはこれらの双方を取り扱うスキームの確立が今後の課題となる。

7.参考文献

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* 438 (2005) 197.
- [3] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, Philip Kim, *Nature* 438 (2005) 201.
- [4] Y. Zheng, T. Ando, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 245420.
- [5] C.L. Kane, E.J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 226801.
- [6] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* 313 (2006) 951.
- [7] Y. Zhang, Z. Jiang, J.P. Small, M.S. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J.D. Chudow, J.A. Jaszczak, H.L. Stormer, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 136806.
- [8] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* 315 (2007) 1379.
- [9] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature* 446 (2007) 60.
- [10] P.G. Silvestrov, K.B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 0106802.
- [11] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 206805.
- [12] X. Wang, Y. Quyang, X. Li, H. Wang, J. Cuo, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 206803.
- [13] A. Lherbier, B. Beil, Y.-M. Niquet, S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 036803.
- [14] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.* 8 (2008) 173.
- [15] G. U. Sumanasekera, G. Chen, K. Takai, J. Joly, N. Kobayashi, T. Enoki and P. C. Eklund, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 334208.
- [16] V. Yu. Osipov, A. I. Shames, T. Enoki, K. Takai, M. Endo, Y. Kaburagi and A. Ya. Vul', *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 492.
- [17] V. L. Joseph Joly, K. Takai, T. Enoki, *J. Phys. and Chem. of Solids* 71 (2010) 575.
- [18] K.M. Hock, J.C. Barnard, R.E. Palmer, H. Ishida, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 641.
- [19] C. Janiak, R. Hoffmann, P. Sjövall, B. Kasemo, *Langmuir* 9 (1993) 3427.
- [20] Dan C. Sorescu, Kenneth D. Jordan, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 11227.
- [21] in private communications.
- [22] T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 168.
- [23] T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 7967.
- [24] M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [25] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in: V.H. Smith, H.F. Schaefer III, K. Morokuma (Eds.), *Applied Quantum Chemistry*, D. Reidel, Boston, MA, 1986, p.155.
- [26] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature* 446 (2007) 60.
- [27] T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Fukui, *Inter. Rev. Phys. Chem.*, 26 (2007) 609.
- [28] Y. Sato, K. Takai, T. Enoki, *Nano Lett.* 11 (2011) 3468.
- [29] T. Vikramaditya, K. Sumithra, *Comp. Mat. Sci.* 79 (2013) 656.
- [30] K. Kinoshita, T. Saito, A. Ito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura, *Polyhedron* 30 (2011) 3249.
- [31] Yasushi Morita, Junya Kawai, Naoki Haneda, Shinsuke Nishida, Kozo Fukui, Shigeaki Nakazawa, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Takashi Kawakami, Kizashi Yamaguchi and Kazuhiro Nakasuji, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 7991.
- [32] Y. Takano, T. Taniguchi, H. Isobe, T. Kubo, Y. Morita, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11122.
- [33] Y. Takano, T. Taniguchi, H. Isobe, T. Kubo, Y. Morita, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Kakui, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 358 (2003) 17.
- [34] T. Ukai, K. Nakata, S. Yamanaka, T. Kubo, Y. Morita, T. Takada, K. Yamaguchi, *Polyhedron* 26 (2007) 2313.
- [35] K. Goto, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Kubota, T. Kobayashi, K. Yakushi, J. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1619.
- [36] K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Itoh, K. Gotoh, T. Kubo, K. Yamamoto, K. Nakasuji, A. Naito, *Synth. Met.* 103 (1999) 2257.
- [37] K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Itoh, T. Kubo, K. Gotoh, K. Yamamoto, K. Nakasuji, A. Naito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 334 (1999) 49.
- [38] M. Nakano, R. Kishi, A. Takebe, M. Nate, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, *Comput. Lett.* 3 (2007) 333.
- [39] S. Markovic, S. Radenkovic, Z. Markovic, I. Gutman, *Russian J. Phys. Chem. A* 85 (2011) 2368.
- [40] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09 Gaussian, Inc.: Wallinford, CT, 2009.
- [41] J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill (1970). p111-112.
- [42] T. Kawakami, T. Taniguchi, Y. Kitagawa, T. Matsumoto, Y. Kamada, T. Sugimoto, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* 100 (2004) 907.

- [43] T. Kawakami, T. Taniguchi, T. Hamamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* 105 (2005) 655.
- [44] M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Polyhedron* 28 (2009) 1898.
- [45] M. Okumura, Y. Nishimura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Polyhedron* 28 (2009).
- [46] R. Umeda, D. Hibi, K. Miki, Y. Tobe, *Org. Lett.* 11 (2009) 4104.
- [47] T.-C. Wu, C.-H. Chen, D. Hibi, A. Shimizu, Y. Tobe, Y.-T. Wu, *Angew. Chem.* 122 (2010) 7213.
- [48] Z. Sun, K.-W. Huang, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11896.
- [49] Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. L. Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14913.
- [50] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science*, 278, 252 (1997).
- [51] S. J. Tans, R. M. Verschuren, C. Dekker, *Nature (London)*, 393, 49 (1998).
- [52] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science*, 280, 1744 (1998).
- [53] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science*, 271, 1705 (1996).
- [54] R. P. Andres, J. O. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science*, 273, 1690 (1997).
- [55] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science*, 286, 1550 (1999).
- [56] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5687 (1988).
- [57] J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Ed. Engl.* 29, 1304 (1990).
- [58] D. L. Allara, T. D. Dunbar, P. S. Weiss, L. A. Bumm, M. T. Cygan, J. M. Tour, W. A. Reinert, Y. Yao, M. Kozaki, L. Jones II, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 852, 349 (1998).
- [59] J. M. Tour, *Chem. Rev.*, 96, 537 (1996).
- [60] S. J. Tans, R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, 474, 474 (1997).
- [61] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science*, 280, 1744 (1998).
- [62] H. Nejd, M. Ueda, M. Aono, *J. Appl. Phys.* 32, 1480 (1993).
- [63] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* 74, 2102 (1995).
- [64] M. Dorogi, J. Gomez, R. G. Osifchin, R. P. Andres, R. Reifenberger, *Phys. Rev. B* 52, 9071 (1995).
- [65] Y. Sato, K. Takai, T. Enoki, *Nano Lett.* 11, 3468 (2011).
- [66] V. Mujica, G. Doyen, *Int. J. Quantum Chem.* 48, 687 (1993).
- [67] C. -K. Wang, Y. Fu, Y. Luo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5017 (2001).
- [68] Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 4, 366 (2011).
- [69] R. Umeda, D. Hibi, K. Miki, Y. Tobe, *Org. Lett.*, 11 (2009) 4104-4106.
- [70] T.-C. Wu, C.-H. Chen, D. Hibi, A. Shimizu, Y. Tobe, Y.-T. Wu, *Angew. Chem.*, 122 (2010) 7213-7216.
- [71] E. Clar, K. F. Lang, H. Schulz-Keisow, *Chem. Ber.* 88, 1520 (1955). T. Wu, *Angew. Chem.*, 122 (2010) 7213-7216.
- [72] Y. Luo, C. -K. Wang, Y. Fu, *J. Chem. Phys.* 117, 10283 (2002).
- [73] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin, 1990.
- [74] J. R. Taylor, *Scattering Theory of Nonrelativistic Collisions*, Wiley, New York, 1972.
- [75] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics*, NEO, Ann Arbor, 1966.
- [76] D. M. Newns, *Phys. Rev.* 178, 1123 (1969).
- [77] T. Dittrich, P. Hänggi, G. -L. Ingold, B. Kramer, G. Schön, W. Zwerger, *Quantum Transport and Dissipation*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [78] Y. Yamada, A. Matsumura, T. Kondo, K. Ukegawa, E. Nakamura, *Liquid Fuels Technology*, 2, 165 (1984).
- [79] M. Kondo, T. Tada, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem.* 108, 9143 (2004).
- [80] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- [81] Yamaguchi, K.; Kawakami, T.; Takano, Y.; Kitagawa, Y.; Yamashita, Y.; Fujita, H. *Int. J. Quantum Chem.* 2002, 90, 370.
- [82] Kawakami, T.; Taniguchi, T.; Kitagawa, Y.; Matsumoto, T.; Kamada, Y.; Sugimoto, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *Int. J. Quantum Chem.* 2004, 100, 907.
- [83] Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Mori, W.; Yamaguchi, K.; Kajiwar, A.; Kamachi, M. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 235, 414.
- [84] Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Nagao, H.; Mori, W.; Kamachi, M.; Yamaguchi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995, 272, 117.
- [85] Kawakami, T.; Takeda, S.; Mori, W.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 261, 129.

- [86] Kawakami, T.; Oda, A.; Mori, W.; Yamaguchi, K.; Inoue, K.; Iwamura, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996, 279, 29.
- [87] Kawakami, T.; Oda, A.; Takeda, S.; Mori, W.; Ishida, T.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Nogami, T.; Yamaguchi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997, 306, 141."
- [88] Chiarelli, R.; Novak, M. A.; Rassat, A.; Tholence, J. L. *Nature* 1993, 363, 147.
- [89] Kawakami, T.; Oda, A.; Takeda, S.; Mori, W.; Yamaguchi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999, 335, 697.
- [90] Nogami, T.; Tomioka, K.; Ishida, T.; Yoshikawa, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Iwamura, H.; Takeda, N.; Ishikawa, M. *Chem. Lett.* 1994, 29.
- [91] Kinoshita, M.; Turek, P.; Tamura, M.; Nozawa, K.; Shiomi, D.; Nakazawa, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Awaga, K.; Inabe, T.; Maruyama, Y. *Chem. Lett.* 1991, 1225.
- [92] Kinoshita, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, 33, 5718.
- [93] Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nature Chemistry* 2011, 3, 197.
- [94] Morita, Y.; Nishida, S. "Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds" (edited by Hicks, R.) John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2010, pages 81-145.
- [95] Suzuki, S.; Morita, Y.; Fukui, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2530.
- [96] Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Angew. Chem.* 2009, 121, 5590.
- [97] Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1619.
- [98] Morita, Y.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Kitagawa, H.; Kishida, H.; Okamoto, H.; Naito, A.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Shiro, M.; Sasaki, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Nature Materials* 2008, 7, 48.
- [99] Takano, Y.; Taniguchi, T.; Isobe, H.; Kubo, T.; Morita, Y.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Takui, T.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* 2002, 358, 17.
- [100] Takano, Y.; Taniguchi, T.; Isobe, H.; Kubo, T.; Morita, Y.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Takui, T.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11122.
- [101] Ukai, T.; Nakata, K.; Yamanaka, S.; Kubo, T.; Morita, Y.; Takada, T.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* 2007, 26, 2313.
- [102] Zhong, R.-L.; Zhang, J.; Muhammad, S.; Hu, Y.-Y.; Xu, H.-L.; Su, Z.-M. *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 11773.
- [103] Taniguchi, T.; Kawakami, T.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* 2005, 24, 2274.
- [104] Itkis, M. E.; Chi, X.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *Science* 2002, 296, 1443.
- [105] Pal, S. K.; Itkis, M. E.; Tham, F. S.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Haddon, R. C. *Science* 2005, 309, 281.
- [106] Kinoshita, K.; Kawakami, T.; Yoshimura, S.; Saito, T.; Kitagawa, Y.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88, 149.
- [107] Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nature Materials* 2011, 10, 947.
- [108] Staykov, A.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 3481.
- [109] Koga, J.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20607.
- [110] Tawara, A.; Tada, T.; Watanabe, S. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2010, 8, 38.
- [111] Mine, M.; Tsutsui, T.; Miyoshi, E. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47, 8033.
- [112] Kaun, C.-C.; Seideman, T. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 033414.
- [113] Solomon, G. C.; Andrews, D. Q.; Goldsmith, R. H.; Hansen, T.; Wasielewski, M. R.; van Duyne, R. P.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17301.
- [114] Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Takano, Y.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, 71, 2097.
- [115] Kawakami, T.; Kitagawa, Y.; Matsuoka, F.; Yamashita, Y.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* 2001, 20, 1235.
- [116] Beche, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- [117] Kawakami, T.; Taniguchi, T.; Kitagawa, Y.; Takano, Y.; Nagao, H.; Yamaguchi, K. *Mol. Phys.* 2002, 100, 2641.
- [118] Kawakami, T.; Kitagawa, Y.; Taniguchi, T.; Nakano, S.; Takeda, R.; Yamaguchi, K. *Synth. Met.* 2003, 133-134, 565.
- [119] Kawakami, T.; Taniguchi, T.; Nakano, S.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* 2003, 22, 2051.
- [120] Atomistix ToolKit version 13.8.0, QuantumWise A/S (www.quantumwise.com)
- [121] Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejon, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 165401.
- [122] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. *J. Phys. Condens. Matter* 2002, 14, 2745.
- [123] Morita, Y.; Ueda, A. "Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry" (edited by Petrukhina, M. A.; Scott, L. T.) John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, 2012, pages 95-134.
- [124] Ueda, A.; Wasa, H.; Suzuki, S.; Okada, K.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 6691.
- [125] Ueda, A.; Ogasawara, K.; Nishida, S.; Fukui, K.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y. *Aust. J. Chem.* 2010, 63, 1627.
- [126] Ueda, A.; Ogasawara, K.; Nishida, S.; Ise, T.; Yoshino, T.; Nakazawa, S.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6333.
- [127] Ueda, A.; Nishida, S.; Fukui, K.; Ise, T.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1678.

- [128] Nishida, S.; Morita, Y.; Ueda, A.; Kobayashi, T.; Fukui, K.; Ogasawara, K.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 14954.
- [129] Morita, Y.; Ueda, A.; Nishida, S.; Fukui, K.; Ise, T.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2035.
- [130] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 319, 223.
- [131] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* 2006, 27, 1787.
- [132] Kawakami, T.; Taniguchi, T.; Nakano, S.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K. *Synth. Met.* 2003, 137, 1259.
- [133] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account* 2008, 120, 215.
- [134] Ikabata, Y.; Nakai, H. *Chem. Phys. Lett.* 2013, 556, 386.
- [135] Ikabata, Y.; Akiba, K.; Nakai, H. *Chem. Lett.* 2013, 42, 1386.
- [136] Zimmerman, P. M.; Bell, F.; Goldey, M.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 164110.
- [137] Buimaga-Iarinca, L.; Floare, C. G.; Morari, C. *Chem. Phys. Lett.* 2014, 598, 48.
- [138] Hotta, C. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2003, 72, 840.

主要論文リスト

1. “Theoretical study on singlet oxygen adsorption onto surface of graphene-like aromatic hydrocarbon molecules”
K. Kinoshita, T. Saito, A. Ito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura, *Polyhedron* 30 (2011) 3249.
2. “Theoretical Study of Electronic Properties of Phenalenyl Radical and Zethrene Diradical Species: Possibility of Triplet Oxygen Adsorption onto Graphene Surface”
K. Kinoshita, T. Kawakami, S. Yoshimura, T. Saito, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2015, 88, 149.
3. “Theoretical studies on magnetic and conductive properties in several crystals of trioxotriangulene (TOT) radical as stable open-shell molecules”
K. Kinoshita, T. Kawakami, Y. Morita, T. Saito, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, DOI:10.1246/bcsj.20150322.

8.付録

5 章 Zethrene 分子の電気伝導性の解析の詳細

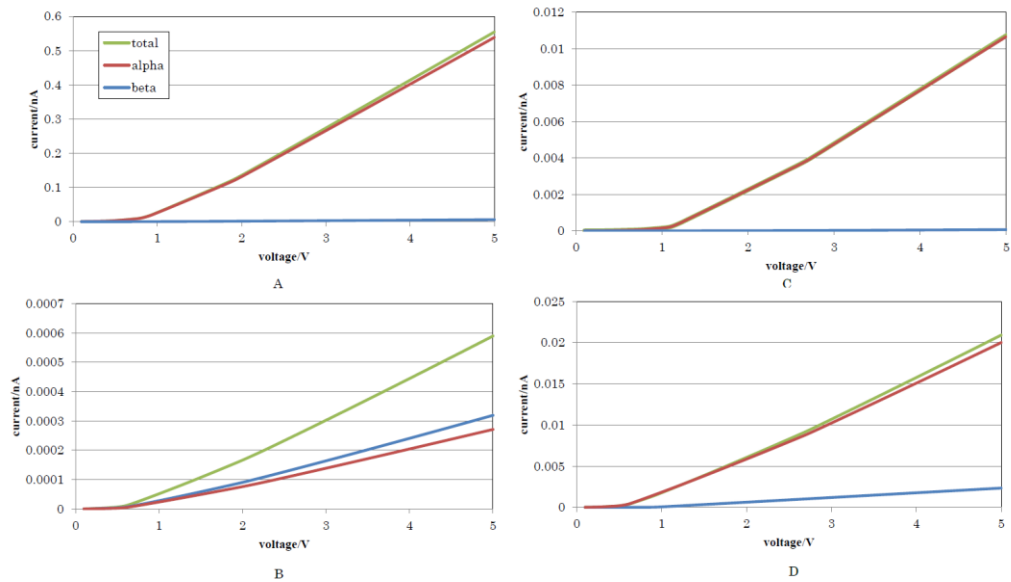


図 A1 チャンネル分子を hollow サイトに接続した際の I - V 曲線である。A から D はそれぞれ Type1、2、1-O₂、2-O₂ を示している。赤線と青線はそれぞれ α - および β -スピンの電流値を、緑線はそれらの和を表している。

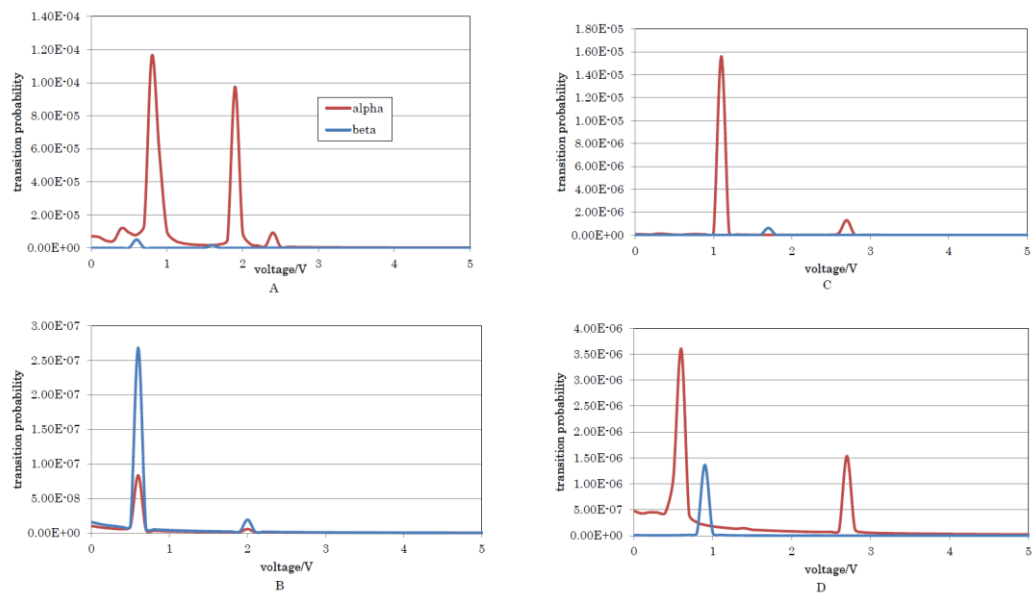


図 A2 Hollow サイトに接続した場合の遷移確率を示した。A-D は Type1、2、1-O₂、2-O₂ を示している。

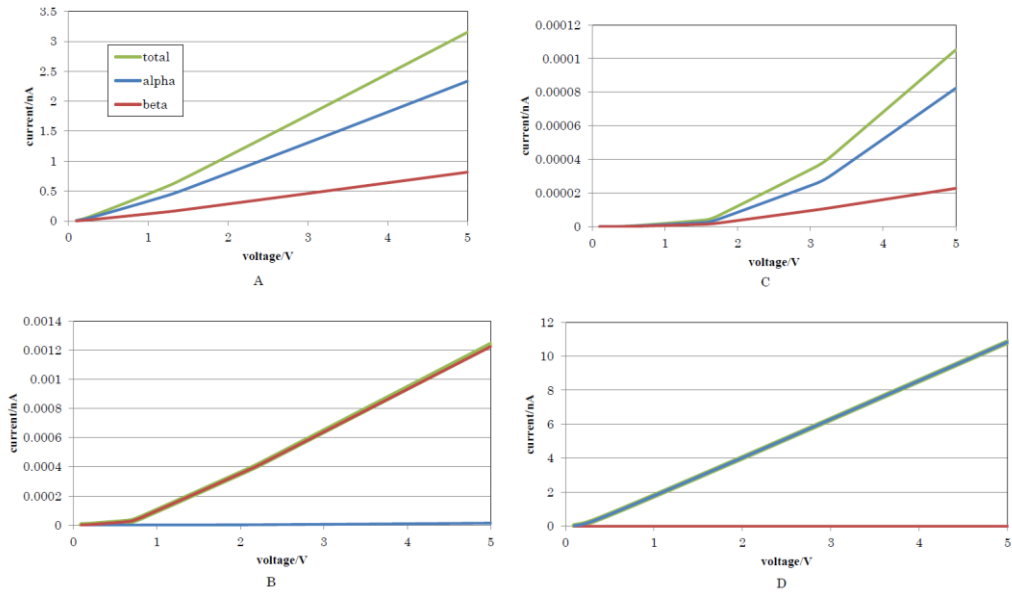


図 A3 On-top に接続した場合の I - V 特性の結果である。A-D は Type1、2、1-O₂、2-O₂ を表している。

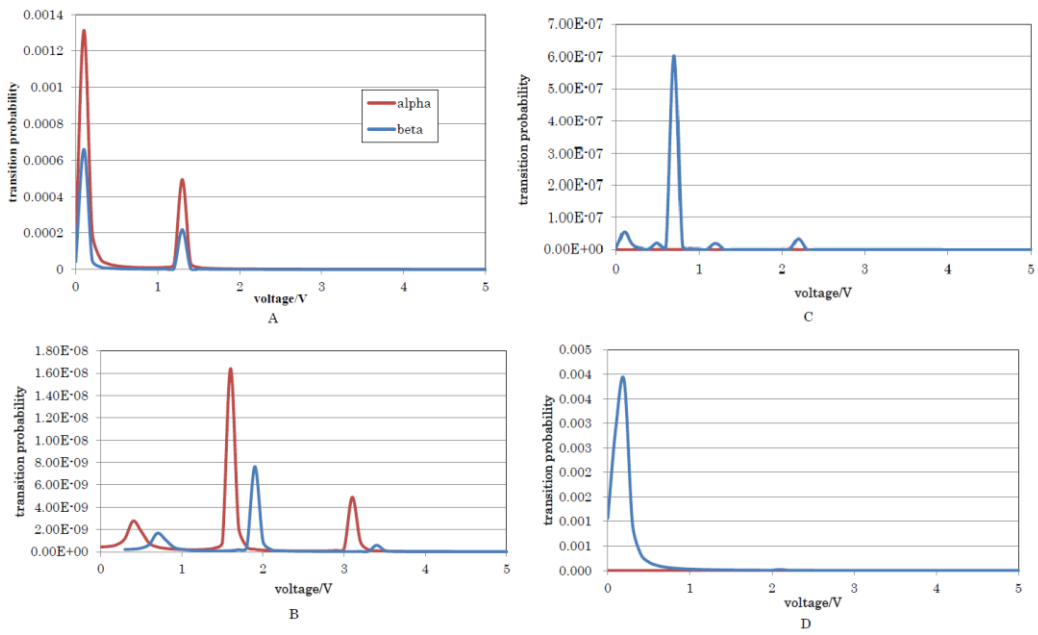


図 A4 On-top に接続した場合のスピン別の遷移確率の結果を示した。A-D はそれぞれ Type1、2、1-O₂、2-O₂ に対応している。

表 A1 molphys4 電極の hollow サイトに接続した際のチャネル分子の HOMO、LUMO 付近の軌道エネルギーと重なり ($\langle \text{site} \rangle_p$) である。

p	Type 1(hollow)				Type 2(hollow)			
	α		β		α		β	
	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$
LUMO+9	-6.971	0.007	-6.942	0.012	-6.953	0.000	-6.948	0.000
LUMO+8	-6.921	0.000	-6.885	0.000	-6.915	0.000	-6.925	0.000
LUMO+7	-6.818	0.004	-6.851	0.000	-6.709	0.000	-6.710	0.000
LUMO+6	-6.805	0.003	-6.773	0.002	-6.670	0.000	-6.666	0.000
LUMO+5	-6.717	0.000	-6.743	0.002	-6.429	0.000	-6.437	0.000
LUMO+4	-6.085	0.413	-6.255	0.358	-6.099	0.000	-6.092	0.000
LUMO+3	-5.926	0.067	-5.898	0.006	-6.050	0.000	-6.062	0.000
LUMO+2	-5.822	0.037	-5.807	0.006	-5.611	0.295	-5.616	0.365
LUMO+1	-5.475	0.565	-5.636	0.635	-5.463	0.242	-5.485	0.303
LUMO	-4.626	0.001	-4.833	0.064	-4.721	0.000	-4.750	0.000
HOMO	-4.497	0.001	-4.124	0.000	-4.258	0.000	-4.251	0.000
HOMO-1	-4.118	0.003	-4.052	0.000	-4.213	0.000	-4.203	0.000
HOMO-2	-3.942	0.000	-3.952	0.001	-3.946	0.000	-3.941	0.000
HOMO-3	-3.722	0.046	-3.872	0.007	-3.899	0.000	-3.905	0.000
HOMO-4	-3.134	0.000	-3.098	0.000	-3.138	0.000	-3.142	0.000
HOMO-5	-3.097	0.000	-3.043	0.000	-3.100	0.000	-3.090	0.000
HOMO-6	-2.642	0.012	-2.895	0.010	-2.477	0.000	-2.492	0.000
HOMO-7	-2.200	0.000	-2.140	0.000	-2.277	0.000	-2.283	0.000
HOMO-8	-2.167	0.000	-2.080	0.000	-2.244	0.000	-2.227	0.000
HOMO-9	-1.442	0.000	-1.433	0.000	-1.473	0.000	-1.475	0.000

表 A2 Table molphys6 電極の on-top サイトに接続した際のチャネル分子の HOMO、LUMO 付近の軌道エネルギーと重なり ($\langle \text{site} \rangle_p$) である。

p	Type 1(on-top)				Type 2(on-top)			
	α		β		α		β	
	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$	$\varepsilon_{pd}/\text{eV}$	$\langle \text{site} \rangle_p$
LUMO+9	-7.176	0.000	-7.176	0.000	-7.156	0.000	-7.159	0.000
LUMO+8	-6.939	0.004	-6.940	0.005	-7.144	0.000	-7.140	0.000
LUMO+7	-6.924	0.014	-6.924	0.012	-7.001	0.000	-7.002	0.000
LUMO+6	-6.872	0.006	-6.872	0.005	-6.991	0.000	-6.992	0.000
LUMO+5	-6.801	0.002	-6.800	0.002	-6.858	0.000	-6.856	0.000
LUMO+4	-6.359	0.202	-6.360	0.202	-6.342	0.008	-6.348	0.002
LUMO+3	-5.850	0.741	-5.850	0.742	-6.146	0.000	-6.142	0.000
LUMO+2	-5.848	0.777	-5.848	0.776	-5.890	0.000	-5.892	0.000
LUMO+1	-5.678	0.560	-5.678	0.560	-5.409	0.001	-5.409	0.000
LUMO	-4.501	0.000	-4.501	0.000	-5.035	0.000	-5.034	0.000
HOMO	-4.353	0.001	-4.350	0.000	-4.185	0.000	-4.183	0.000
HOMO-1	-4.317	0.154	-4.319	0.174	-4.039	0.000	-4.039	0.000
HOMO-2	-3.914	0.000	-3.914	0.000	-3.991	0.000	-3.991	0.000
HOMO-3	-3.913	0.000	-3.913	0.000	-3.982	0.000	-3.982	0.000
HOMO-4	-3.118	0.025	-3.118	0.025	-3.205	0.000	-3.205	0.000
HOMO-5	-3.059	0.000	-3.059	0.000	-3.048	0.000	-3.048	0.000
HOMO-6	-3.058	0.000	-3.059	0.000	-2.984	0.000	-2.984	0.000
HOMO-7	-2.069	0.000	-2.070	0.000	-2.257	0.000	-2.257	0.000
HOMO-8	-2.067	0.000	-2.066	0.000	-2.016	0.000	-2.016	0.000
HOMO-9	-1.772	0.000	-1.772	0.000	-1.480	0.000	-1.480	0.000

表 A3 Table molphys8 電極の hollow サイトに接続した際の酸素吸着状態の軌道エネルギーと重なりである。

Type 1-O ₂ (hollow)					Type 2-O ₂ (hollow)				
α			β		α			β	
p	ϵ_{pa}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pa}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pa}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pa}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pa}/eV
LUMO+9	-7.062	0.000	-7.071	0.000	-7.005	0.000	-6.950	0.000	-6.950
LUMO+8	-7.056	0.000	-7.014	0.000	-6.973	0.000	-6.876	0.000	-6.876
LUMO+7	-6.761	0.004	-6.969	0.000	-6.793	0.000	-6.794	0.000	-6.794
LUMO+6	-6.630	0.000	-6.640	0.017	-6.729	0.000	-6.731	0.000	-6.731
LUMO+5	-6.465	0.040	-6.535	0.001	-6.141	0.000	-6.647	0.000	-6.647
LUMO+4	-6.129	0.000	-6.401	0.034	-6.083	0.000	-6.126	0.000	-6.126
LUMO+3	-5.872	0.001	-6.112	0.004	-6.050	0.012	-6.082	0.000	-6.082
LUMO+2	-5.751	0.009	-5.896	0.002	-5.697	0.003	-5.901	0.003	-5.901
LUMO+1	-5.519	0.002	-5.834	0.115	-5.447	0.000	-5.495	0.000	-5.495
LUMO	-4.688	0.000	-5.462	0.003	-4.726	0.000	-5.444	0.001	-5.444
HOMO	-4.589	0.000	-4.588	0.000	-4.327	0.000	-4.307	0.000	-4.307
HOMO-1	-4.294	0.000	-4.289	0.000	-4.262	0.000	-4.258	0.000	-4.258
HOMO-2	-3.885	0.000	-3.850	0.000	-4.031	0.000	-4.000	0.000	-4.000
HOMO-3	-3.530	0.001	-3.721	0.000	-3.957	0.000	-3.960	0.000	-3.960
HOMO-4	-3.486	0.000	-3.490	0.000	-3.192	0.000	-3.196	0.000	-3.196
HOMO-5	-2.936	0.000	-3.323	0.001	-3.137	0.000	-3.135	0.000	-3.135
HOMO-6	-2.573	0.000	-2.861	0.000	-2.341	0.000	-2.891	0.000	-2.891
HOMO-7	-2.048	0.000	-2.821	0.000	-2.289	0.000	-2.587	0.000	-2.587
HOMO-8	-1.960	0.001	-2.579	0.000	-1.809	0.000	-2.343	0.000	-2.343
HOMO-9	-1.767	0.000	-1.938	0.000	-1.514	0.000	-2.284	0.000	-2.284

表 A4 Table molphys9 電極の on-top サイトに接続した際の酸素吸着状態の軌道エネルギーと重なりである。

Type 1-O ₂ (hollow)					Type 2-O ₂ (hollow)				
α		β			α		β		
p	ϵ_{pd}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pd}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pd}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pd}/eV	$\langle \text{site} \rangle_p$	ϵ_{pd}/eV
LUMO+9	-7.062	0.000	-7.071	0.000	-7.005	0.000	-6.950	0.000	-6.950
LUMO+8	-7.056	0.000	-7.014	0.000	-6.973	0.000	-6.876	0.000	-6.876
LUMO+7	-6.761	0.004	-6.969	0.000	-6.793	0.000	-6.794	0.000	-6.794
LUMO+6	-6.630	0.000	-6.640	0.017	-6.729	0.000	-6.731	0.000	-6.731
LUMO+5	-6.465	0.040	-6.535	0.001	-6.141	0.000	-6.647	0.000	-6.647
LUMO+4	-6.129	0.000	-6.401	0.034	-6.083	0.000	-6.126	0.000	-6.126
LUMO+3	-5.872	0.001	-6.112	0.004	-6.050	0.012	-6.082	0.000	-6.082
LUMO+2	-5.751	0.009	-5.896	0.002	-5.697	0.003	-5.901	0.003	-5.901
LUMO+1	-5.519	0.002	-5.834	0.115	-5.447	0.000	-5.495	0.000	-5.495
LUMO	-4.688	0.000	-5.462	0.003	-4.726	0.000	-5.444	0.001	-5.444
HOMO	-4.589	0.000	-4.588	0.000	-4.327	0.000	-4.307	0.000	-4.307
HOMO-1	-4.294	0.000	-4.289	0.000	-4.262	0.000	-4.258	0.000	-4.258
HOMO-2	-3.885	0.000	-3.850	0.000	-4.031	0.000	-4.000	0.000	-4.000
HOMO-3	-3.530	0.001	-3.721	0.000	-3.957	0.000	-3.960	0.000	-3.960
HOMO-4	-3.486	0.000	-3.490	0.000	-3.192	0.000	-3.196	0.000	-3.196
HOMO-5	-2.936	0.000	-3.323	0.001	-3.137	0.000	-3.135	0.000	-3.135
HOMO-6	-2.573	0.000	-2.861	0.000	-2.341	0.000	-2.891	0.000	-2.891
HOMO-7	-2.048	0.000	-2.821	0.000	-2.289	0.000	-2.587	0.000	-2.587
HOMO-8	-1.960	0.001	-2.579	0.000	-1.809	0.000	-2.343	0.000	-2.343
HOMO-9	-1.767	0.000	-1.938	0.000	-1.514	0.000	-2.284	0.000	-2.284