

# グラファンクラスタにおける安定構造への不純物の影響

中央大学大学院理工学研究科物理学専攻 13N2100004K 伊藤達也

## 1 はじめに

2次元電子系として注目されているグラフェンに水素を付加した物質(グラファン)を Elias らが 2009年に合成した [1]。グラファンの水素は付加と放出が可逆的であるため、水素貯蔵材料として期待されている。

本研究ではグラファンをナノクラスタで考える。量子化学計算ソフト Gaussian09 を使い、グラファンクラスタ及びグラファンクラスタに不純物を添加したものの安定構造、励起エネルギー、振動状態を計算して、光励起による構造緩和、吸収エネルギー及び発光エネルギーの性質を調べる。

## 2 グラファンとは

グラファンは炭素平面に対してほぼ垂直な向きに水素原子が付くという構造を持っている。またグラファンには炭素平面への水素の付き方によって、C-グラファン、B-グラファン、W-グラファンの3種類の構造異性体がある。その模型図が図 2.1 である。この中でC型(図 2.1(b))が一番エネルギーが低いこと

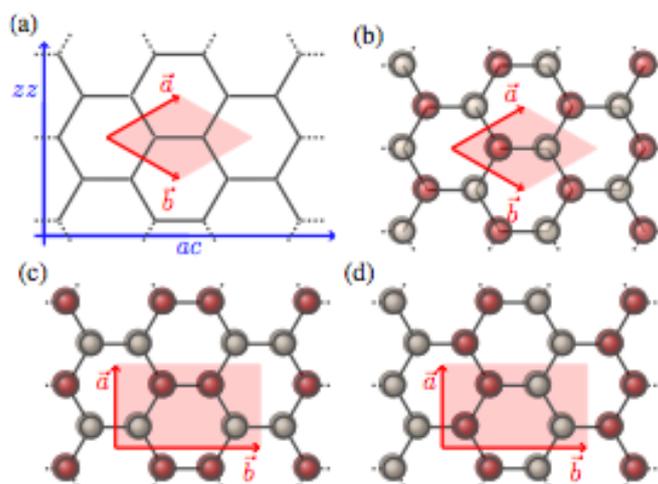


図 2.1: グラファンの構造。(a) グラファンの骨格、(b) C-グラファン、(c)B-グラファン、(d)W-グラファンの模型図。赤い丸は炭素平面に対して上に付いた水素原子、白い丸は炭素平面に対して下に付いた水素原子を表している。影は格子ベクトルによって定義された単位格子を表している。

がわかっている [2]。今回は C 型グラファンのナノスケールクラスタ  $C_{16}H_{26}$  を取り扱う。

## 3 計算方法

分子は複数の原子からなり、原子は複数の電子と原子核から構成される。分子のエネルギーを計算するには、Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (3.1)$$

を解く必要がある。ここで、 $\hat{H}$  は分子のハミルトニアン、 $\Psi_i$  は  $\hat{H}$  に対応する固有関数で、 $E_i$  は  $\Psi_i$  の固有エネルギー、 $i$  は状態を表す添字である。断熱近似を用いると、電子に対する方程式 (3.2) と核に対する方程式 (3.3) が得られる。

$$[K_e(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_i(\mathbf{R})\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.2)$$

$$[K_n(\mathbf{R}) + \varepsilon_i(\mathbf{R})]\phi_i(\mathbf{R}) = E_i\phi_i(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

## 4 グラフアンクラスタの緩和構造

分子が光を吸収すると、電子状態はより高いエネルギー準位に遷移する。基底状態にある分子が光を吸収した直後では、電子は励起状態に遷移するが原子核は電子よりも動きが遅いため基底状態の構造のままであると考えられる。このような励起を垂直励起という。

図 4.1 に計算によって得られたグラフアンクラスタ  $C_{16}H_{26}$  のエネルギー準位を示す。図で左側は基底状態安定構造でのエネルギー準位、右側は第 1 励起状態安定構造での準位である。電子基底状態での安定構造は図 4.2 のようになっている。ここで、白い玉が水素で灰色の玉が炭素を表す。図 4.3 に示したのは第 1

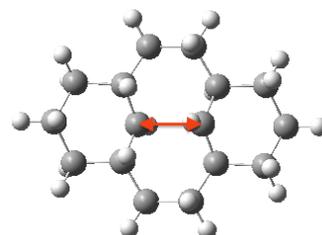
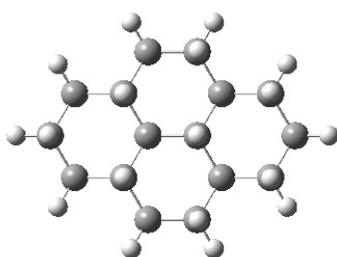
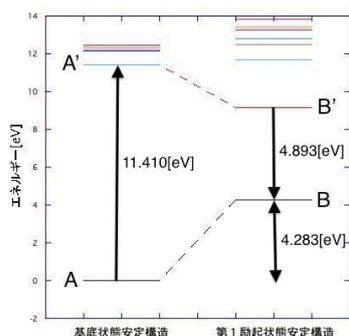


図 4.2: グラフアンクラスタ  $C_{16}H_{26}$  図 4.3: 第 1 励起状態の安定構造の電子基底状態安定構造

図 4.1: グラフアンのエネルギー準位

励起状態で構造緩和して得た安定構造である。赤の矢印で示した炭素間の距離が  $0.8[\text{\AA}]$  伸びている。

## 5 不純物効果

グラフアンクラスタ  $C_{16}H_{26}$  は第 1 励起状態までのエネルギーが約  $11[\text{eV}]$  と大きかったので、不純物を付加してその影響を調べた。

炭素とそれに 1 つ結合している水素を窒素に変えた場合、窒素ではなくホウ素に変えた場合、炭素に付いている 2 つの水素をとり酸素を付加した場合、水素 1 つを OH 基に変えた場合について安定構造、励起エネルギー、振動状態を調べた。OH 基はクラスタの付き方に、炭素に 2 つ付いている水素の片方を変えたもの (OH 基 1) と炭素に 1 つ付いている水素を変えたもの (OH 基 2) の 2 つのパターンがある。

これらについて基底状態安定構造、第 1 励起状態安定構造、エネルギー準位が得られたので以下に結果を示す。

炭素を窒素原子に変えた場合、第 1 励起状態安定構造への構造緩和の傾向がグラフアンクラスタと似て

いて、窒素と炭素の間の距離が  $0.6[\text{\AA}]$  伸びる。グラファンクラスタと比べ、吸収エネルギーは約  $1[\text{eV}]$  小さく、発光エネルギーも約  $1[\text{eV}]$  小さい。



図 5.1: 不純物が窒素の場合の基底状態安定構造 図 5.2: 不純物が窒素の場合の第1励起状態安定構造

一方、ホウ素原子に変えた場合も同様に、構造緩和によってホウ素と炭素の間の距離が変化し、 $0.3[\text{\AA}]$  伸びる。グラファンクラスタと比べ、吸収エネルギーが約  $5[\text{eV}]$  小さく、発光エネルギーが約  $1.4[\text{eV}]$  小さい。

水素2つをとり、酸素を付加した場合、図 5.3、図 5.4 のように基底状態安定構造では  $33^\circ$  だった角度  $\theta$  が励起状態安定構造では  $3^\circ$  に変化する。グラファンクラスタと比べ、吸収エネルギーが約  $6[\text{eV}]$  小さく、発光エネルギーが約  $1[\text{eV}]$  小さい。



図 5.3: 不純物が酸素原子の場合の基底状態安定構造 図 5.4: 不純物が酸素原子の場合の励起状態安定構造

OH 基1の場合、OH 間の距離が構造緩和によって  $0.3[\text{\AA}]$  離れる。グラファンクラスタと比べ、吸収エネルギーは約  $5[\text{eV}]$  小さく、発光エネルギーは約  $1.5[\text{eV}]$  小さい。

OH 基2の場合は基底状態安定構造で  $22^\circ$  の角度  $\phi$  が励起状態安定構造で  $89^\circ$  に広がる。グラファンクラスタと比べ、吸収エネルギーが約  $1[\text{eV}]$  小さく、発光エネルギーは  $3[\text{eV}]$  小さい。

図 5.7 に遷移エネルギーが添加不純物の種類によってどのように変わるのかを示す。左図が基底状態安

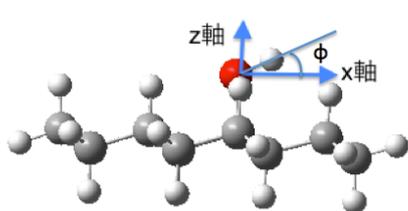


図 5.5: OH 基2の基底状態安定構造

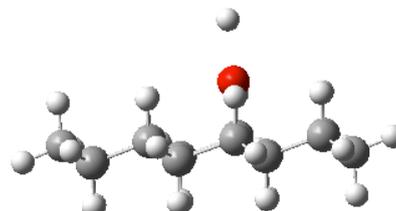


図 5.6: OH 基2の第1励起状態安定構造

定構造での基底状態  $g$  から第1励起状態  $1st$  への遷移エネルギー、右図が第1励起状態安定構造での第1励起状態  $1st$  から基底状態  $g$  への遷移エネルギーである。左図のエネルギーの値は、グラファンクラスタ

$C_{16}H_{26}$  が 11.140[eV]、窒素原子を付加した場合が 10.194[eV]、ホウ素原子を付加した場合が 6.620[eV]、酸素を付加した場合が 4.849[eV]、OH 基 1 の場合が 9.635[eV]、OH 基 2 の場合が 9.907[eV] であった。右図のエネルギーの値は、グラファンクラスタ  $C_{16}H_{26}$  が 4.893[eV]、窒素原子を付加した場合が 3.856[eV]、ホウ素原子を付加した場合が 3.489[eV]、酸素を付加した場合が 3.788[eV]、OH 基 1 の場合が 3.380[eV]、OH 基 2 の場合が 1.370[eV] である。

これらのエネルギーは振動状態のエネルギーが含まれていない。虚数振動を除く全振動状態の合計の工

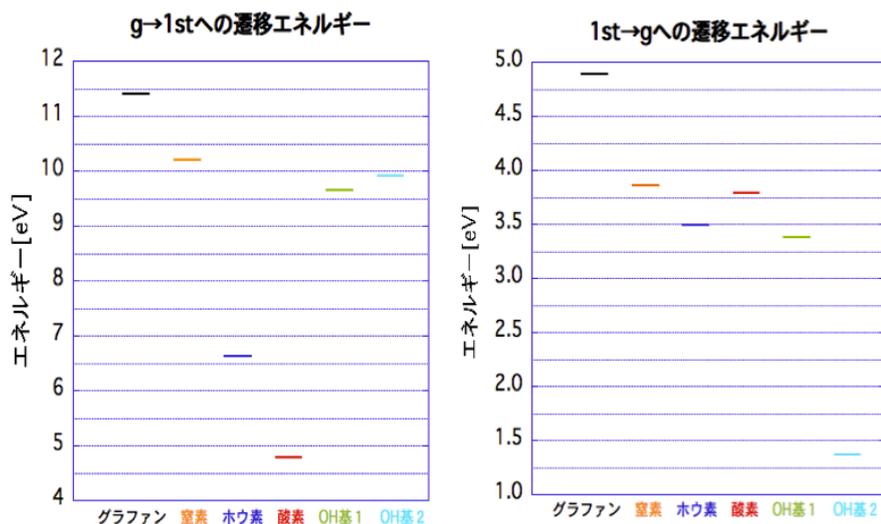


図 5.7: 遷移エネルギーの比較

エネルギーをゼロ点振動エネルギーという。得られた準位のエネルギーにゼロ点振動エネルギーを足した値が全エネルギーであるから、図 5.7 のエネルギーは多少上下する。グラファンクラスタの場合はゼロ点振動エネルギーを含めた発光エネルギーは 4.772[eV] で、紫外線領域の発光素子としての可能性がある。不純物が窒素の場合には発光エネルギーは 3.815[eV]、ホウ素の場合は 3.453[eV]、酸素の場合は 3.740[eV]、OH 基 1 の場合は 3.354[eV]、OH 基 2 の場合は 1.590[eV] である。

## 6 まとめ

垂直励起によって電子状態が第 1 励起状態になると、構造緩和して第 1 励起状態安定構造になる。この安定構造で電子状態が基底状態が変わると再び緩和が起こって基底状態安定構造に戻る。このようなサイクルがいずれのクラスタの場合にも見いだされた。また、グラファンクラスタは不純物を混ぜることによって発光エネルギーがかなり変化するので、適度な不純物を選ぶと可視光の発光素子となる可能性もあることがわかった。

## 参考文献

- [1] D.C.Elias,R.R.Nair,T.M.G.Mohiuddin,S.V.Morozov,P.Blake,M.P.Halsall, A.C.Ferrari,D.W.Boukhalov,M.I.Katsnelson,A.K.Geim,and K.S.Novoselov,Science 323,610(2009)
- [2] Y.kodera:中央大学修士論文